解説

熱分析手法によるバイオマス炭化物の VOC 吸脱着特性評価

猪股 尚也, 西本 右子

神奈川大学 理学部

(受取日:2015年5月25日,受理日:2015年6月29日)

VOC Adsorption and Desorption Properties of Carbonized Biomass by Thermal Analysis

Naoya Inomata and Yuko Nishimoto

Kanagawa University

(Received May. 25, 2015; Accepted June 29, 2015)

The volatile organic compounds (VOC) adsorption and VOC desorption properties of charcoals, woodceramics and steam activated charcoals prepared from various source biomasses were characterized by thermal analysis. VOC adsorption properties were evaluated by the rapid method for VOC evolved from wood materials using TG and headspace GC. VOC desorption properties were evaluated by EGA-Ion Attachment-MS. A wide range in VOC adsorption and VOC desorption properties was observed, and was correlated with source materials and carbonized temperatures.

Keywords: evolved gas analysis, VOC, carbonized biomass, headspace GC, adsorption properties, desorption properties



猪股 尚也 Naoya Inomata E-mail: r201470043fw@kanagawa-u.ac.jp



西本 右子 Yuko Nishimoto E-mail: y24moto@kanagawa-u.ac.jp

1. はじめに

VOC (Volatile Organic Compounds) は揮発性有機化合物 の略称として用いられる。世界保健機関 (WHO) は沸点範 囲から VOC を分類して定義しており,沸点の低い方から VVOC (Very Volatile Organic Compounds; 沸点 0 ℃以下~ 50-100 ℃), VOC(Volatile Organic Compounds; 沸点 50-100 ℃ ~240-260 ℃), SVOC (Semi Volatile Organic Compounds; 240-260 ~ 380-400 ℃), POM (Particulate Organic Matter; 380 ℃以上) としている。VOC にはメタン及びフロン類を 除く多くの有機化合物が含まれる。バイオマスは"動植物 に由来する化石資源以外の資源"であり,バイオマスの種 類ごとの特性に応じて最大限に利用されることが求められ ている。我々は廃棄物系バイオマスに着目し,建築発生木 材やおが屑,リンゴ搾汁残さ等の炭化物を VOC 吸着材と して有効利用することを目的とし,熱分析手法を用いた吸 着特性の評価法を検討している。

2. VOC 吸着特性の評価法

室内や収蔵庫内の VOC 低減には、VOC 発生量の少ない 建材・木材の使用が有効である。建材として VOC 発生量 の少ない木材を迅速に評価できる手法の開発を検討した。 粉砕した木材を赤外分光光度計(IR)を用いた発生気体分 析(EGA)の1手法である熱重量分析-赤外分光法(TG-IR) によって 40 ℃から 150 ℃まで昇温測定したところ,発生 気体の IR スペクトルには主に水蒸気のピーク, CO2のピー ク,炭化水素のピークが観測されるが, 3000 cm⁻¹ 付近の炭 化水素由来のピークは形状が変化せず,40 ℃から 150 ℃ までに木材から揮発する VOC 成分はほぼ等しいことがわ かった。そこで建材・内装材の測定法としても用いられる ヘッドスペース法を応用し、粉砕した木材をバイアルに密 閉し, 120 ℃に1時間及び40 ℃に10週間保持後、それぞ れの気相をガスクロマトグラフ (GC) によって測定した。 両者のクロマトグラムは検出されたピークの保持時間及び 各ピークの強度比が一致し、特に木材抽出成分と同定され たピークの強度比は一致した。クロマトグラムにおけるピ ーク面積の比較から40 ℃で10週間保持した試料に比較し て, 120 ℃で 1 時間保持した試料を使えば各木材で 8~20 倍程度は加速して、試験が行えることがわかった。1-3)

バイアルに粉砕した木材を密閉し120 ℃で1時間保持後 の気相を GC で測定することで、木材中の VOC の迅速測定 が行えるため、バイアル内に木炭等を共存させて測定すれ ば VOC 吸着特性が評価できると考えられる。木質系バイ オマスとしてウッドセラミックスを取り上げた。ウッドセ ラミックスはおが屑やリンゴ搾汁残さ、鶏糞等にフェノー ル樹脂をしみ込ませて無酸素条件で炭化させた多孔質炭素 材料である。⁴⁾ 鶏糞を原料とするウッドセラミックスでは 臭気はなく,⁵⁾高い水銀吸着特性を示す⁶⁾など未利用バイ オマスの有効利用が期待される技術である。7,8) そこでスギ ウッドセラミックス (CWC) について香料原料であるメン トン,シトロネロール,カルボンまたはシトラールと共に バイアルに密閉し、110 ℃で1時間保持後気相を GC 測定 し、バイアルを室温まで冷却してウッドセラミックスを取 り出して TG 測定を行った。Fig.1 に CWC とメントンを吸 着させた CWC の TG 曲線をあわせて示した。メントンの 脱離による質量減が70~100 ℃に観測される。脱離が終了 している 110 ℃における質量減と GC 測定で求めた TVOC 値²⁾(ガスクロマトグラムのピーク面積から求まり,値が 大きいほど吸着率が小さい)の関係を Fig.2 に示した。

110 Cのバイアル内で VOC を吸着した CWC は、室温まで 冷却後にバイアルよりとりだして、TG 測定すると 100 C付近までに吸着した VOC を脱離することがわかった。 110 Cにおける質量減が多いほど脱離量が多い。吸着後完 全に脱離するメントンのような香料では、吸着後の脱離量 と吸着されずにバイアル内に残存している VOC の量には 負の相関が認められた。バイアルを 40 Cで3 週間まで保 持し、同様に TG 及び GC 測定した結果と、バイアルの保 持温度及び保持時間の検討から、ウッドセラミックス数十 mg と香料等の VOC 0.1~0.5 μ L をバイアルに密閉し、110 Cに 1 時間保持後の気相を GC 測定したピーク面積から VOC 吸着特性が評価できることがわかった。⁹⁻¹¹⁾ 少量の試料で 評価できるため、有害な VOC への応用など安全面で有用 と考えられる。



Fig.1 TG curves of Cedar based WC and menthone-adsorbed Cedar based WC.



Fig.2 Relationship between the mass loss at 110° C and TVOC values for perfume-adsorbed CWC.

3. VOC 脱離特性の評価

Fig.1 に示したように、VOC 吸着特性評価後にバイアル から取り出したウッドセラミックスは、昇温すれば吸着し た VOC が脱離するので、質量分析計(MS)を用いた EGA によって脱離過程の評価が可能であると考えられた。複数 の VOC 成分が共存する実環境への適用を考え、フラグメ ンテーションを生じにくいソフトイオン化法である IA(イ オン付着)法を用いることとした。また脱離過程で発生し た VOC 成分を効率よく MS へ導入するにはインターフェ ースが重要である。津越が開発して、セラミックス製造過 程の *in situ* モニタリングにも用いられているスキマーイン ターフェースを用いた EGA IA-MS を応用した。¹²⁻¹⁴⁾

Table 1	Adsorption ratio of VOC
Table 1	Ausorption ratio of VOC

VOC	Adsorption	(n=3)		
	Bamboo Bamboo Bam		Bamboo	Bincho
	charcoal A	charcoal B	charcoal C	charcoal
carvone	89 (5.5)	92 (16)	89 (28)	98 (30)
citronellol	99 (12)	96 (21)	97 (31)	100 (30)
menthone	81 (27)	60 (15)	82 (35)	95 (20)
pulegone	88 (40)	58 (39)	91 (4.1)	98 (19)
benzene	98 (17)	88 (39)	91 (30)	93 (20)
<i>p</i> -xylene	100 (44)	100 (36)	100 (36)	100 (31)

Table 1 に備長炭と3種の竹炭に対する VOC 吸着率を示した。炭10~50 mg と各香料 0.5 μL をバイアルに密閉し, 110℃に保持後のヘッドスペース GC のピーク面積と炭を 添加しない場合のピーク面積との比から吸着率を得た。炭 の量を変化させて複数測定することで,吸着量の定量性を 確認している。

Fig.3 には備長炭に吸着したカルボン,メントン,ベンゼ ン及び *p*-キシレンの EGA-MS 測定結果を, Fig.4 には竹炭 C に吸着した EGA-MS 測定結果をそれぞれ示した。各図は VOC の脱離特性の相違がわかるように,それぞれの質量数 について得られたマスクロマトグラムを重ねて示してある。 吸着率は備長炭の方が大きいが脱離量は少ない。またカル ボンやメントンは昇温後すぐに脱離するのに対し,ベンゼ ンや *p*-キシレンは 60 ℃以上にならないと脱離しない。吸 着材の違いや VOC によって脱離過程が異なることがわか り,この方法が VOC 脱離特性の評価法として有効と考え られた。¹⁵⁾



Fig.3 MS chromatogram of (A) Carvone, (B) Menthone, (C) Benzene and (D) *p*-Xylene desorbed from Bincho charcoal manufactured from naturally grown *Quercus phillyraeoides* in Wakayama.



Fig.4 MS chromatogram of (A) Carvone, (B) Menthone, (C) Benzene and (D) *p*-Xylene desorbed from Bamboo charcoal manufactured from naturally grown bamboo at Hiratsuka.

4. 活性炭の VOC 吸脱着特性と原料

各種のバイオマスを原料とし、水蒸気賦活処理によって 生成した活性炭の VOC 吸脱着特性を市販の活性炭である クラレコール®GG (GG) 及び Norit 製 Darco®G-60 (G60) と比較した。用いた活性炭はコットンリンターの炭化物 (Cotton C) を原料とし1時間賦活 (Cotton AC1), 2時間 賦活(Cotton AC2), オガ炭(Oga C)を1時間賦活(Oga AC), リンゴ炭 (Apple C) を1時間賦活 (Apple AC), 650℃焼成 のアップルファイバー(AF650 C)を1時間賦活(AF650 AC), 700℃焼成のアップルファイバー(AF700 C)を1時間賦活 (AF700 AC) の6種である。Table 2 に使用した活性炭及 び賦活処理前の炭化物の比表面積・細孔径・細孔容積を示 した。Cotton AC2 と GG, AF700 AC と G-60 が比較的近い 表面特性を示している。またリンゴ(搾汁残さ)を原料と する場合, 賦活処理によって著しく比表面積が増大するこ とがわかる。Fig.5 には本実験で用いた各 VOC の化学式を 沸点、分子量と共に示した。

Table 2 Specific surface area, pore diameter and pore volume of the activated carbon and carbonized biomass.

	BET	Langmuir	Pore	Pore volume
	specific surface area (m ² /g)	specific surface area (m ² /g)	diameter (Å)	(cm ³ /g)
Cotton C	308	444	9.5	0.15
Cotton AC1	483	698	9.5	0.24
Cotton AC2	918	1312	9.9	0.46
Oga C	304	436	5.4	0.15
Oga AC	477	684	5.3	0.23
Apple C	95	137	8.2	0.047
Apple AC	718	1030	5.2	0.35
AF650 C	10.2	16.0	24.0	0.004
AF650 AC	748	1076	11.0	0.37
AF700 C	1.9	2.8	21.0	0.002
AF700 AC	666	958	10.0	0.33
GG	936	1338	9.8	0.45
G-60	653	877	10.2	0.30





Fig.5 Chemical structures, molecular weights and boiling points of VOC used in this experiment.

Table 3に単位面積あたりの VOC 吸着分子数を示した。 比表面積・細孔径・細孔容積は Cotton AC2 と GG, AF700 AC と G-60 がそれぞれ比較的近い値を示している。単位面 積あたりの吸着分子数で比較すると Cotton AC2 と GG は類 似した傾向を示すのに対し, AF700 AC は G-60 より少なく,

	number of molecules ($\times 10^{17}$ /m ²)							
	carvone	pulegone	menthone	citronellol	geraniol	benzene	toluene	<i>p</i> -xylene
Cotton C	0.2	0.4	0.3	0.2	0.2	1.2	1.4	0.8
Cotton AC1	0.7	0.6	0.7	0.6	0.6	1.3	1.1	0.9
Cotton AC2	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	1.3	1.2	0.8
Oga C	0.4	0.3	0.4	0.2	0.2	1.1	1.1	0.4
Oga AC	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	1.2	1.1	1.0
Apple C	1.2	0.8	1.2	0.9	0.8	3.0	1.5	1.3
Apple AC	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.9	0.8	0.6
AF650 C	5.2	8.6	12.9	15.1	7.8	-	8.6	5.1
AF650 AC	0.4	0.4	0.6	0.6	0.4	0.8	1.3	0.2
AF700 C	20.6	52.2	82.1	91.6	55.6	-	10.5	33.1
AF700 AC	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.9	0.8	0.6
GG	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	1.1	1.1	0.7
G-60	0.6	1.0	1.1	1.0	0.6	1.5	1.6	0.6

 Table 3
 The number of the adsorbed molecules to the activated carbon.

プレゴン,メントン,シトロネロール,トルエンで約1/2 の値を示した。Fig.6 及び Fig.7 には Cotton AC2 と GG, G-60 及び AF700 AC のカルボン及び *p*-キシレンの脱離過 程を示した。*p*-キシレンの脱離量は GG が多く,AF700 AC はほとんど脱離がみられず,G-60 は低温側から脱離して いるのがわかる。バイオマスを原料とする炭化物及び活性 炭の VOC 吸脱着特性は原料の特性が反映されていると考 えられた。均一な原料が入手できるアップルファイバーで は 650 ℃焼成と 700 ℃焼成の炭化物で吸着量が著しく異 なることが確認された。







Fig.7 MS chromatogram of p-xylene desorbed from (1) Cotton AC2, (2) GG, (3) G-60 and (4) AF700 AC.

5. スギウッドセラミックスの吸脱着特性に対する 焼成温度の影響

リンゴウッドセラミックスでは熱分解の活性化エネル ギーは 1200 ℃焼成が 105.6 kJ mol⁻¹ であるのに対し 800 ℃ 焼成は 94.8 kJ mol⁻¹ である。¹⁶⁾ スギウッドセラミックスの 表面構造は800 ℃以下で焼成した試料と1000 ℃以上の試 料で異なることが SEM, XPS より報告されている¹⁷⁾。各温 度で焼成したスギウッドセラミックスの VOC 吸脱着特性 と熱特性を検討した。400 ℃焼成 (CWC1), 600 ℃焼成 (CWC2), 800 ℃焼成 (CWC3), 1000 ℃焼成 (CWC4), 1200 ℃焼成(CWC5)の試料を使用した。Fig.8 には空気 中での TG 曲線を重ねて示した。400 ℃~600 ℃に質量減 が観測されるが、焼成温度800℃以上では90%以上の質 量減であるのに対し,600 ℃以下では60%程度と大きく 異なった。熱分解残さの蛍光 X 線分析より 600 ℃以下で 焼成した試料には Si が多く含まれていた。800 ℃以上で 焼成した試料はケイ酸塩が溶融後揮散したためと考えら れる。また粉末 X 線回折測定結果を Table 4 に示した。 2θ=23°付近のグラファイトの(002)面と2θ=44°付近 のグラファイトの(100)面に帰属される回折線の強度も 焼成温度 800 ℃以上で大きくなった。焼成温度 600 ℃と 800 ℃の間に構造が変化する温度域があることがわかっ た。これは Fig.9 に示した SEM 写真からも支持された。 比較的大きな鱗状のドメイン構造から,より小さな方向の そろった小片の配列構造に変化しているのがわかる。

 Table 4
 XRD data of cedar based woodceramics.

	graphite (002)			graphite(100)		
	2 θ	d	Intensity	2 θ	d	Intensity
	(°)	(Å)	(cps)	(°)	(Å)	(cps)
CWC1	22.8	3.9	638	42.2	2.1	155
CWC2	22.9	3.9	655	44.5	2.0	170
CWC3	23.1	3.9	1020	43.3	2.1	295
CWC4	23.2	3.8	1040	438	2.1	345
CWC5	23.2	3.8	1198	43.9	2.1	400



Fig.8 TG curves of cedar based woodceramics (CWC1, CWC2, CWC3, CWC4 and CWC5).



Fig.9 SEM photographs of CWC1, CWC2, CWC3, CWC4 and CWC5.

Fig.10には VOC 吸着率を示した。焼成温度 600 ℃まで はすべての吸着率が増加し,800 ℃で一旦減少した後増加 または一定の値を示した。Fig.11にはカルボンの脱離過程 を示した。脱離ピーク温度も焼成温度 600 ℃までは焼成 温度に伴って高温側へ移行するのに対し,800 ℃以上では 低温側に移行しており,脱離ピークも小さくなった。メン トン,ゲラニオール,シトロネロール及びプレゴンでも同 様の傾向を示した。*p*-キシレンは CWC2 以外ではほとん ど脱離しなかった。焼成温度 600 ℃と 800 ℃の間にウッ ドセラミックスの構造が変化し,あわせて VOC 吸脱着特 性も変化することがわかった。製造コストやエネルギーを 考慮すれば,低温で焼成できることが望ましい。CWC を VOC 吸着材として用いる際には 600 ℃焼成が有効と考え られる。



Benzene, ∇ Carvone, \Box Citronellol, Geraniol, \blacklozenge Menthone, \blacktriangle Pulegone, $\oiint p$ -Xylene

Fig.10 VOC adsorption ratio of cedar based woodceramics carbonized at various temperatures.



Fig.11 MS chromatogram of carvone desorbed from (1) CWC1, (2) CWC2, (3) CWC3, (4) CWC4 and (5) CWC5.

6. まとめ

廃棄物系バイオマスに着目し、建築発生木材やおが屑、 リンゴ搾汁残さ等の炭化物を VOC 吸着材として有効利用 することを目的とし、熱分析手法を用いた吸着特性の評価 法を紹介した。バイオマスの特性は原料によって異なり、 炭化物では焼成温度の影響が大きい。ウッドセラミックス は粉砕した試料を成型後焼成するため、様々な形態に加工 できることから、未利用バイオマスに有効な技術である。 VOC の吸着材には、吸着特性に加えて脱離過程の評価が 重要である。TGや EGA は吸着材に吸着した VOC の脱離 過程の評価法として有用である。現在約2時間を要してい る測定時間のさらなる短縮を図って研究を進めている。

謝 辞

本研究は21 あおもり産業総合支援センター 岡部敏弘 博士(近畿大客員教授)及び産業総合技術研究所 津越敬 寿 博士との共同研究の成果の一部をまとめたものです。 深謝いたします。

文 献

- 西本右子,竹ノ内威,大後知子,仲田鉄山,黒山英伸, 分析化学 69, 449-454 (2000).
- 2) 西本右子, ぶんせき 2000, 448-452 (2000).
- 3) 西本右子, 資源環境対策 34, 1269-1272 (1998).
- (第1章) (第1章) 内田老鶴圃 (1996).
- R. Ozao, T. Okabe, T. Arii, Y. Nishimoto, Y. Cao, N. Whitely, and W.-P. Pan, *J. Therm. Anal. Cal.*, **80**, 489-493 (2005).
- R. Ozao, T. Okabe, Y. Nishimoto, Y. Cao, N. Whitely, and W.-P. Pan, *Energy & Fuels* 19, 1729-1735 (2005).
- T. Okabe, K. Kakishita, H. Shimizu, K. Ogawa, Y. Nishimoto, A. Takasaki, T. Suda, M. Fushitani, H. Togawa, M. Sato, and R. Yamamoto, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 38, 191-194 (2013).
- 8) 岡部敏弘, 柿下和彦, 西本右子, 清水洋隆, 高崎明人, 佐藤稔, 須田敏和, 伏谷賢美, 山本良一, 日本 LCA 学会誌 10, 105-117 (2014).
- Y. Nishimoto, Y. Notsu, K. Nakamura, M. Yoshiizumi, R. Ozao, and T. Okabe, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 31, 937-940 (2006).
- R. Ozao, Y. Nishimoto, and T. Okabe, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 31, 925-928 (2006).
- R. Ozao, T. Okabe, T. Arii, Y. Nishimoto, Y. Cao, N. Whitely, and W.-P. Pan, *Mater. Trans.* 46, 2673-3678 (2005).
- 12) T. Tsugoshi, M. Furukawa, M. Ohashi, and Y. Iida, J. *Therm. Anal. Cal.* **64**, 1127-1132 (2001).
- 13) T. Tsugoshi, T. Nagaoka, M. Nakamura, Y. Shiokawa, *Anal. Chem.* **78**, 2366-2369 (2006).
- T. Tsugoshi, N. Ito, T. Nagaoka, and K. Watari, *Talanata*, 70, 186-189 (2006).
- 15) T. Tsugoshi, M. Yoshiizumi, Y. Nishimoto, and R. Ozao, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **32**, 1075-1078 (2007).
- 16) R. Ozao, Y. Nishimoto, W. -P. Pan, and T. Okabe, *Thermochimica Acta* 440, 75-80 (2006).
- Y. Sawada, S. Sezaki, R. Ozao, Y. Nishimoto, T. Okabe, M. Ide, and A. Shida, *Material Trans.* 46, 2685-2689 (2005).