

## 過熱水蒸気を用いる炭水化物の炭化特性

鈴木寛一<sup>†</sup>, 伊藤 剛, 羽倉義雄

広島大学大学院生物圏科学研究科

## Carbonization Characteristics of Hydrocarbons Treated in Superheated Steam

Kanichi SUZUKI<sup>†</sup>, Tsuyoshi ITO, and Yoshio HAGURA

*Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University  
1-4-4 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8528, Japan*

Three types of hydrocarbon (potato starch, glucose and cellulose) were carbonized by superheated steam treatment, and their carbonization characteristics and reaction kinetics were investigated. To minimize the influence of the rate of heat transfer into the materials, fine powdery samples were used. Carbonization temperatures ranged from 498 K (225°C) to 548 K (275°C). Potato starch melted and swelled at around 225°C, and carbonization proceeded with foaming of the sample. Glucose melted and swelled within a few minutes after treatment, and carbonization proceeded in a foamy state. Cellulose was carbonized without melting, and a powdery charcoal product was obtained. The carbonization rates of the three samples obeyed a first-order rate equation. The activation energies for carbonization, evaluated from the rate constants, were in the range 133~167 kJ/mol, which is almost the same as the activation energies for thermal decomposition of starch and cellulose under nitrogen gas.

**Keywords:** superheated steam treatment, carbonization, hydrocarbons, rate constant, activation energy

### 1. 緒 言

最近、各種産業分野で過熱水蒸気を用いる熱処理に関心が高まっている。過熱水蒸気は、操作圧力で沸騰気化した水、即ち飽和水蒸気をさらに加熱して沸点以上の温度とした完全に気体状態の水である。過熱水蒸気中に含まれる酸素濃度は、蒸発前の水に溶存している酸素 [1] に由来する ppm オーダであるとみなせる。したがって、過熱水蒸気だけで満たされた空間は、ほぼ無酸素状態の高温気体雰囲気となる。伝熱面では、過熱水蒸気は高温気体としての対流伝熱に加え、放射伝熱に関する吸収係数を有すること、水の沸点以下の温度の物体に触れると水蒸気が凝縮し、その際に凝縮量に応じた凝縮伝熱が起こるなどの特徴がある。食品

加工の分野では、過熱水蒸気はこれまで主に湿潤材料や粉粒体の乾燥や殺菌、焼成などの加熱操作に利用されてきた [2-8]。これは、過熱水蒸気中での熱処理によって、加熱空気中での乾燥や他の熱処理とは異なる性状の製品が得られるが期待されることによる。さらに最近、これまでは主に焼却処分されていた廃棄バイオマスやプラスチックなどの資源・エネルギーおよび環境対策に関する技術開発への社会的要求の高まりを反映して、過熱水蒸気を用いた食品廃棄物を含むバイオマスの分解・炭化処理が注目されるようになった。

過熱水蒸気処理室へ外部からの空気の混入がなく、炭化に必要な温度と伝熱速度を保つことができれば、バイオマスは無酸素状態の過熱水蒸気中で容易に炭化する。1週間以上の長時間を要する伝統的な炭焼き釜方式の炭の製造に比べて、過熱水蒸気を用いる炭化では連続式の装置化も可能である。しかし、過熱水蒸気を用いる炭化に関する研究は、これまでは主に過熱水蒸気の生成装置と材料性状に対応した装置構造の開発ま

(受付 2006 年 11 月 27 日, 受理 2007 年 1 月 30 日)

〒739-8528 広島市鏡山 1 丁目 4 番 4 号

Fax: 082-424-7937, E-mail: suzukan@hiroshima-u.ac.jp

たは炭化物の特性の検討に力が注がれてきた感があるが [9], 材料性状と炭化特性の関係, とくに炭化温度と炭化速度の関係を定量的に検討した例はない。

そこで本研究では, 過熱水蒸気を用いて食品廃棄物の炭化処理を行うことを前提とし, 植物系廃棄物の成分であるセルロースやデンプンなど炭水化物の炭化速度に与える温度の影響を検討することを目的とした。炭化速度に与える材料サイズの影響を無視するために, この研究では粉末状の材料を用いた。過熱水蒸気を用いるバイオマスの炭化では, 過熱水蒸気の生成エネルギーを含めた炭化コストと炭化物の付加価値のバランスの問題を解決することが重要であるが, 本研究は, 炭化コストの低減と最適炭化条件を設定するための基礎研究として計画した。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置

実験に用いた自作の過熱水蒸気処理装置を Fig. 1 に示す。過熱水蒸気は, 電熱式の蒸発缶 (1) で生成した飽和水蒸気を電熱式のスーパーヒータ (2) で所定の温度の過熱水蒸気とし, 処理室 (4) に送り込まれる。処理室の内寸は, 150 mm (H) × 150 mm (W) × 150 mm (L) であり, 過熱水蒸気の入口および出口には, 内径 27.4 mm の円管を用いている。装置はすべてステンレス鋼を使用して作製し, 必要部分はセラミック断熱材で断熱してある。過熱水蒸気生成速度は, 蒸発缶 (1) の電力を測定して制御するが, 蒸発缶 (1) に流入させる水の流量を流量計 (3) で確認する。処理室での過熱水蒸気の平均流速は, 気体法則の適合を仮定して, 過熱水蒸気生成速度から所定温度での水蒸気体積を求めて算出した。処理室を

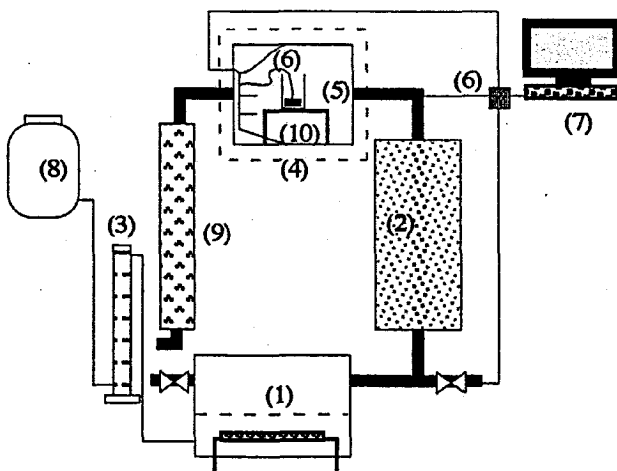


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

(1) Boiler, (2) Super heater, (3) Flow meter of water, (4) Test chamber, (5) Sample pan, (6) Thermocouples, (7) Personal computer, (8) Water tank, (9) Condenser, (10) Stand

出た過熱水蒸気は, 水冷式の凝縮器 (9) で凝縮させて排出する。装置内所定箇所の温度は, K 型熱電対 (6) で測定し, パソコン (7) に記録させた。(5) は, 試料容器である。処理室の上下内壁温度と過熱水蒸気温度および試料温度は, シース外径 0.5 mm の熱電対を用いて測定したが, それ以外の箇所の温度測定には, シース外径 1 mm の熱電対を使用した。

### 2.2 試料

炭化速度に与える試料サイズの影響をできるだけ小さくするために, 試料には粉末状のパレイショデンプン, グルコースおよびセルロース (いずれも片山化学工業 (株) 製) を用いた。各試料は, 105°C の乾燥器で 24 時間乾燥させ, 絶乾状態としたものをさらに乳鉢で粉砕してして実験に供した。各試料の粒径分布は測定していない。

### 2.3 方法

試料 1 g を直径 20 mm, 高さ 40 mm のアルミニウム製の容器に秤量し, 225~275°C の温度範囲で炭化を行った。各炭化温度での過熱水蒸気の平均流速 (過熱水蒸気の体積流速を処理室断面積で除した値) は, 一定値 (本実験では 1.85 m/s とした) となるように過熱水蒸気生成速度を制御した。試料を入れたアルミニウム容器は, 処理室の中央に位置するように置いた。初期試料高さ (約 1 mm) に対して容器が高いのは, 過熱水蒸気による飛沫同伴で試料粉末が系外に出てしまうことを防ぐためと, 馬鈴薯澱粉およびグルコースが, 加熱溶解後に膨化して容器から溢れ出るのを防ぐためである。

炭化速度は, 時間経過に伴う試料質量の変化から求めた。所定時間経過後に試料容器を処理室から取り出し, アルミホイルで素早く容器に蓋をするように包んで空気を遮断し, デシケータ中で 30 分間冷却してから試料+容器の重量を計測した。各炭化温度で同様の実験を, パレイショデンプンとグルコース粉末については 7~10 点, セルロース粉末については 4~6 点, 炭化処理時間を変えて行った。

各試料の炭化率  $N$  [-] を以下の式で求めた。

$$N = \frac{(W_0 - W_t)}{[W_0 \{1 - (M_c / M_w)\}]} \quad (1)$$

ここで,  $W_0$  は試料の初期質量,  $W_t$  は  $t$  時間炭化処理後の質量,  $M_c$  は 1 分子中の炭素量,  $M_w$  は分子量である。パレイショデンプンとセルロースについては, 分子式を  $(C_6H_{10}O_5)_n$  として  $M_c / M_w = 72 / 162$ , グルコースの場合は分子式を  $(C_6H_{12}O_6)$  として  $M_c / M_w = 72 / 180$  として炭化率を算出した。炭化速度は, 未炭化率  $(1 - N)$  の経時変化から求めた。

3. 実験結果および考察

各試料の温度変化を Fig. 2 に、(1)式で求められる未炭化率 (1-N) の変化曲線を Fig. 3 に示す。Fig. 2 の温度は、便宜的にセ氏温度で示してある。試料温度は、それぞれの処理温度ごとに炭化実験に先立ち炭化温度の確認のために測定したが、試料の初期深さが 1 mm 程度と浅いため、シース外径 0.5 mm の熱電対の先 10 mm 程度をほぼ直角に曲げ、試料に斜めに挿入して先端が深さ約 1 mm の試料の中央部で容器底面に接するようにして測定した。このような測定法では、試料の温度履歴を正確に測定できないことが考えられるが、過熱水蒸気中での加熱処理では、水分を含まない試料や容器壁などの温度は、平衡状態では過熱水蒸気温度とほぼ等しくなるため、本実験では、試料厚さも考え

て測定温度は試料の温度変化を近似的に表しているものとした。測定結果から、どの処理温度でも試料が約 240 秒後には所定の処理温度に達していたものと考えた。また、Fig. 3 では炭化時間を便宜的に分単位で表しているが、未炭化率の対数値は、いずれの試料でも処理時間に対しよい直線性を示した。ただし、バレイショデンプンの炭化では、若干の立上りの遅れがあったが、炭化率 0.8~0.9 を境に勾配の異なる直線となり、グルコースでは低温での炭化で炭化率 0.97~0.98 付近から若干の炭化の遅れがみられた。また、炭化率の計算に (1) 式の適用が可能であったことから、実験に用いた過熱水蒸気処理装置では、空気混入に伴う炭化物の燃焼はなく、ほぼ無酸素状態での熱処理が可能であることも明らかとなった。バレイショデンプンでは、炭化率が 0.1 付近まで分解が進んだ後に、澱粉の急激な溶融と膨化が起き、炭化率が 0.8 付近までは泡立った状態で炭化 (分解) が進行し、それ以後は泡立ちが止まった膨化状態で炭化が進行した。また、グルコースの場合は、処理直後に急激な溶融と膨化が起こり、泡立ち状態で炭化 (分解) が進行した。したがって、バレイショデンプンとグルコースの炭化物は、発砲状態であり容器壁への付着も強かった。一方、セルロースは、溶融や膨化が起こらず、粉末状態のまま炭化が進行した。したがって、炭化物は微粉末状態であり、容器壁への付着もなかった。

実験結果から、各試料の炭化速度が一次反応速度式で表わすことが可能であることが明らかとなったので、次式より各温度での反応速度定数  $k$  [1/s] を求めた。その結果を Table 1 に示す。

$$k = -\left(\frac{1}{t}\right) \ln(1-N) \quad (2)$$

バレイショデンプンでは、溶融・膨化状態と泡立ち

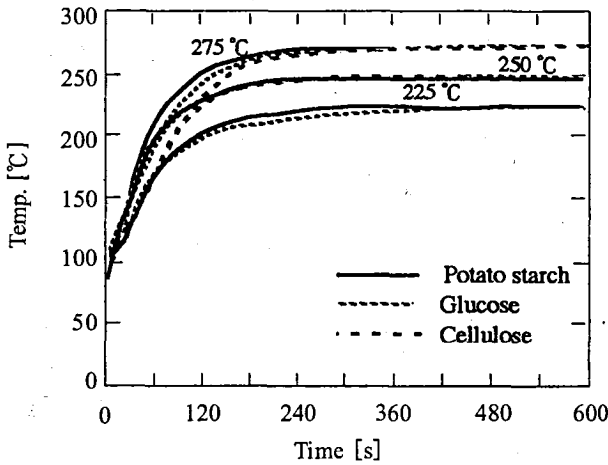


Fig. 2 Changes in temperature of samples during the superheated steam (SHS) treatment at three different treatment temperatures of SHS.

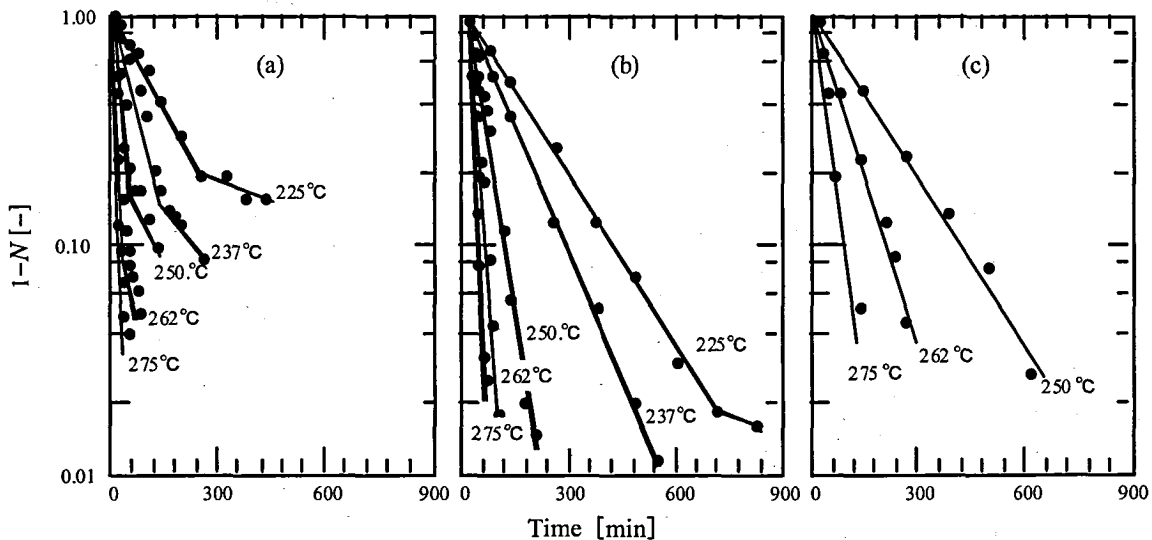


Fig. 3 Changes in uncarbonization ratio, 1-N, of potato starch (a), glucose (b) and cellulose powder (c) in temperature range from 225~275°C.

Table 1 Carbonization rate constant,  $k$ , frequency factor,  $A$ , and activation energy,  $\Delta E$ , of potato starch, glucose and cellulose powders calculated from the experimental results shown in Fig. 3.

T [K]	$k \times 10^4$ [1/s]					A [1/s]	$\Delta E$ [kJ/mol]	$r^2$
	498	510	523	535	548			
PS (m)	1.19	2.68	8.49	16.1	48.2	$3.62 \times 10^{13}$	167	0.993
PS (am)	0.254	0.959	1.54	3.93	9.75	$1.12 \times 10^{12}$	158	0.985
G	0.935	1.37	3.92	8.35	14.6	$6.46 \times 10^9$	133	0.999
C			0.934	1.97	4.24	$2.28 \times 10^{10}$	144	0.982

T [K]: Temperature  $r$ : Correlation coefficient PS (m): Potato starch (melting period) PS (am): Potato starch (after melting period) G: Glucose C: Cellulose

が止まった状態での炭化速度を算出した。これらの結果を Arrhenius プロットしたところ (Fig. 4), 各試料の炭化速度は, 温度の逆数に対してよい直線性を示し, ほぼ平行に変化したことから, いずれの試料の炭化も同じ機構で進行していることが推察された。Fig. 4の結果から, 過熱水蒸気処理による炭水化物の炭化速度定数は, Arrhenius の式に従うものとして, 各試料の炭化の活性化エネルギーと頻度因子を求めた。その結果を Table 1 に併せて示す。得られた活性化エネルギーは, 133~167 kJ/mol の範囲であり, 窒素ガス中での澱粉およびセルロースの熱分解反応の活性化エネルギー 140~150 kJ/mol [10] とほぼ一致した。このことから, 過熱水蒸気中での炭水化物の炭化は, 窒素ガス中での生体高分子の無酸素熱分解反応と同様の機構で起こっていることが推察される。

炭化速度は, バレイショデンプンの溶融・膨化状態が一番高く, 次いでグルコースの溶融・膨化状態, バレイショデンプンの泡立ちが止まった状態となり, セルロース粉末が一番低かった。この理由としては, バレイショデンプンとグルコースでは, 溶融・膨化した試料が泡立った状態で容器上部まで達したため, 容器壁や過熱水蒸気との接触面積が増加したことが一因と

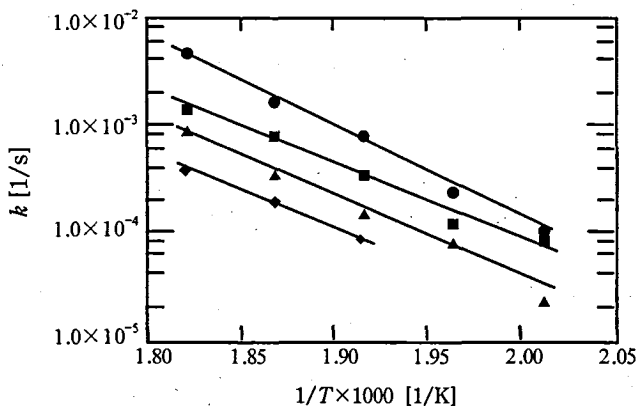


Fig. 4 Arrhenius plot of the carbonization rate constant.

●: Potato starch (melting period) ▲: Potato starch (after melting period) ■: Glucose ◆: Cellulose

考えられるが, 炭化処理中での両試料の溶融・膨化状態の差異については不明である。これに対して, 炭化速度が一番低かったセルロースは, 溶融・膨化を起こさなかったために炭化中の伝熱面積の変化はほぼなかったことに加えて, 分解したガスが容器内に滞留し, 炭化速度に何らかの影響を与えた可能性も考えられる。しかし, バレイショデンプンとセルロースでは, 同じ温度で炭化速度にほぼ1オーダーの差があること, 溶融・膨化が起こったバレイショデンプンとグルコースで頻度因子に約2オーダーの違いがあること, およびバレイショデンプンは溶融・膨化しながら炭化するのに対しセルロースは粉末のまま炭化することなどを考えると, 炭化速度に与える炭水化物の分子構造の影響が大きいことも考えられる。この点については本研究では検討していないため, 今後の課題である。

本実験では, 用いた装置能力の関係から, 275°C以上の高温での炭化速度を測定することができなかったが, 得られた炭化速度から実験温度以上の温度での炭化時間を推算した。Fig. 5には, 炭化率が99% ( $N=0.99$ )に達するまでの推算時間を示した。実験を行った温度

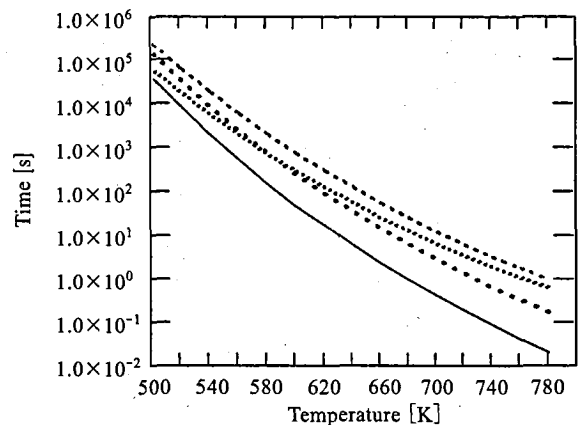


Fig. 5 Carbonization time at the carbonization ratio of 0.99 for each sample estimated from the carbonization rate constant shown in Fig. 4. —: Potato starch (melting period) - - - - : Potato starch (after melting period) ·····: Glucose - ·····: Cellulose

範囲では、グルコースの方がバレイショデンプンの泡立ちが止まった状態より炭化速度が高く炭化時間が短かったが、頻度因子と活性化エネルギーの値の関係で高温部ではグルコースの方が炭化時間は長く推算された。実際の炭化処理では、材料温度の立ち上がり時間の遅れがあり、高温条件では伝熱律速状態になることも考えられるが、材料が粉末状態で伝熱速度が高ければ、炭化の遅かったセルロース粉末でも 400°C (673K) では 1 分程度、500°C (773K) では数秒で 99% 程度まで炭化が進行するものと推算された。

### 引用文献

- [1] N. A. Lange : "Handbook of Chemistry, revised 10th ed.", McGraw Hill, New York, 1967, p.1099.
- [2] T. Yoshida, T. Hyodo; Evaporation of water in air, humid air and superheated steam. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **9**, 207-214 (1970).
- [3] 野邑奉弘, 西村伸也, 柏木孝雄夫; 過熱水蒸気中への水の蒸発特性. *日本機械学会論文集 (B 編)*, **55**(520), 3746-3752 (1989).
- [4] J. A. Khan, D. E. Beasley, B. Alatas; Evaporation from a packed bed of porous particles into superheated vapor. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **14**, 267-280 (1991).
- [5] 柴田弘道, 巖 由美子; 過熱水蒸気による高速乾燥プロセス. *福岡大学工学集報*, **57**, 123-127 (1996).

- [6] 野邑奉弘, 伊与田浩志; 過熱水蒸気乾燥法. *化学工学*, **66**, 409-413 (2002).
- [7] 寺山正典; "食品保存便覧". *クリエイティブジャパン*, 1992, pp.614-621.
- [8] 特公 2003-279248 など
- [9] 吉田弘之; "過熱水蒸気技術集成", エヌ・ティー・エス, 2005, pp.85-93.
- [10] P. Aggarwal, D. Dollimore, K. Heon; Comparative thermal analysis study of two bio-polymers, starch and cellulose. *J. Therm. Anal.*, **50**, 7-17 (1997).

### 要 旨

3 種類の炭水化物 (バレイショデンプン, グルコース, セルロース) を過熱水蒸気中で炭化させ, その炭化特性と炭化速度を検討した. 試料内部への伝熱速度の影響をできるだけ少なくするために, 試料を微粉末状にして実験に供した. 炭化は, 498K (225°C) から 548K (275°C) の温度範囲で行った. バレイショデンプンは, 225°C 付近で溶融・膨化し, 泡立ちながら炭化が進行した. グルコースは, 処理後数分で溶融・膨化し, 泡立ちながら炭化した. これに対してセルロースは, 溶融することなく, 粉末状態のまま炭化した. 各試料の炭化速度は, 一次反応速度式に従い, 速度定数から求めた炭化の活性化エネルギーは 133~167 kJ/mol の範囲であった. この値は, 窒素ガス中でのデンプンとセルロースの熱分解の活性化エネルギーとほぼ同じであった.