

平成 20 年度

リンゴ搾汁残渣の熱分解による
水素製造実験教材の開発

弘前大学大学院 教育学研究科

教科教育専攻 理科教育専修 化学分野

07GP210 山下慶祐

目次

第1章 緒言	2
1.1 学習指導要領改訂	2
1.1.1 学習指導要領改訂の基本的な考え方	2
1.1.2 学習指導要領改訂のポイント	3
1.1.3 教育課程の枠組み（中学校）	4
1.1.4 教育内容の主な改善事項	4
1.2 新しい中学校学習指導要領「理科」	6
1.2.1 標準授業時数	6
1.2.2 理科の目標	7
1.2.3 理科の内容と主な変更点	8
1.3 研究目的	11
第2章 水蒸気改質反応による水素製造プロセス	12
2.1 水素エネルギー	12
2.2 バイオマス	13
2.3 バイオマスの水蒸気改質	15
2.3.1 水蒸気改質反応	15
2.3.2 水蒸気改質実験	16
第3章 水素製造実験教材の開発	20
3.1 熱分解による水素製造	20
3.2 水素製造実験	20
3.2.1 触媒	20
3.2.2 バイオマス	21
3.2.3 実験装置	21
3.2.4 水素ガス検知	22
3.2.5 実験の操作手順	24
3.3 実験結果・考察	25
3.3.1 熱分解による水素ガス生成	25
3.3.2 リンゴ搾りかすのみとリンゴ搾りかすと Ni 触媒の混合物との比較	26
3.3.3 ガスバックを利用したガス採取方法の検討	26
第4章 まとめ	28
【参考文献】	30
【謝辞】	31

第 1 章 緒言 1)2)

1.1 学習指導要領改訂

1.1.1 学習指導要領改訂の基本的な考え方

平成 18 年 12 月に教育基本法が改正され、21 世紀を切り拓く心豊かでたくましい日本人の育成を目指すという観点から、これからの教育の新しい理念が定められた。また、平成 19 年 6 月の学校教育法の一部改正では、教育基本法改正を受けて新たに義務教育の目標が規定されるとともに、各学校段階の目的・目標規定が改正された。これら教育基本法や学校教育法の改正などを踏まえ、現学習指導要領から引き継がれる「生きる力」をはぐくむという理念を実現するため、その具体的な手立てを確立する観点から学習指導要領が改訂された。

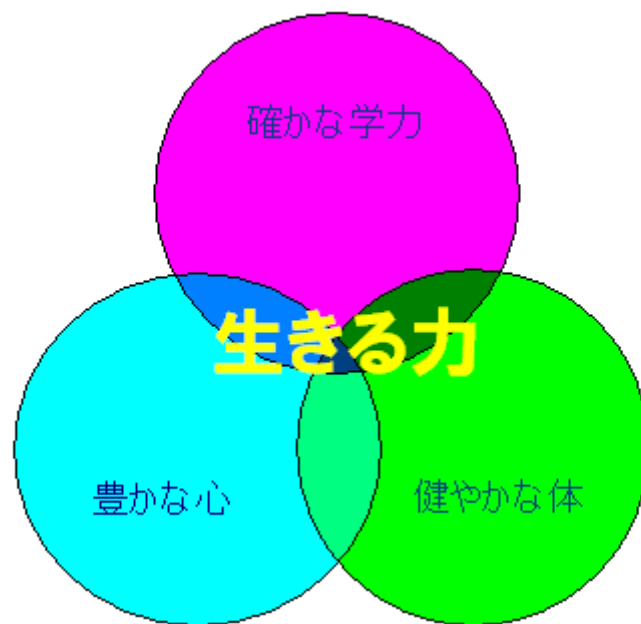


図 1-1 「生きる力」モデル

1.1.2 学習指導要領改訂のポイント

○教育基本法の改正等で明確となった教育の理念を踏まえ「生きる力」を育成
変化が激しく、新しい未知の課題への対応に必要な知識・情報・技術の重要性が増す「知識基盤社会」を担う子どもたちにとって、将来の職業や生活を見通して、社会において自立的に生きるために必要とされる力が「生きる力」である。そのため、「生きる力」という理念を継承し、それを支える「確かな学力」、「豊かな心」、「健やかな体」の調和を重視しなくてはならない。また、教育の理念として新たに規定された公共の精神、伝統や文化の尊重などを踏まえ、伝統や文化に関する教育や道徳教育、体験活動等を充実する必要がある。

○知識・技能の習得と思考力・判断力・表現力等の育成のバランスを重視
「自ら学び自ら考える力の育成」といった「生きる力」の理念は、各教科において基礎的・基本的な知識・技能の習得を重視した上で、観察・実験やレポートの作成、論述など知識・技能を活用する学習活動を充実し、思考力・判断力・表現力等をはぐくむことを目標としている。また、あらゆる学習の基盤となる言語の能力について、国語科のみならず、各教科においてその育成を重視する必要がある。

これらの取り組みや勤労観・職業観を育てるためのキャリア教育などを通じ、学習意欲を向上するとともに、学習習慣を確立していく必要がある。

○道徳教育や体育などの充実により、豊かな心や健やかな体を育成

子どもたちに、基本的な生活習慣を確立させるとともに、社会生活を送る上で人間としてもつべき最低限の規範意識を、発達段階に応じた指導や体験を通して、確実に身に付けさせることが重要である。また、体力は人間の活動の源であり、健康の維持のほか意欲や気力といった精神面の充実に大きく関わっており、「生きる力」の重要な要素である。子どもたちの心身の調和的発達を図るためには、運動を通じて体力を養うとともに、望ましい食習慣など健康的な生活習慣を形成することが必要である。

1.1.3 教育課程の枠組み（中学校）

中学校において、現行の 9 教科、道徳、総合的な学習の時間、特別活動で構成されている。教育課程の共通性を重視し、選択教科は標準授業時数の枠外で開設可としている。また、全体の授業時数は各学年で 35 単位時間の増加となった。

下表を見て分かるように、科学技術の土台である理数科目、英語科目の充実がうかがえる。また、体力の向上に加え、健康及び病気の予防、自然災害に伴う傷害の防止などに関する指導を充実することがうかがえる。

標準授業時数（中学校）

	第1学年	第2学年	第3学年	合計
国語	140	140 (+35)	105	385 (+35)
社会	105	105	140 (+55)	350 (+55)
数学	140 (+35)	105	140 (+35)	385 (+70)
理科	105	140 (+35)	140 (+60)	385 (+95)
音楽	45	35	35	115
美術	45	35	35	115
保健体育	105 (+15)	105 (+15)	105 (+15)	315 (+45)
技術・家庭	70	70	35	175
外国語	140 (+35)	140 (+35)	140 (+35)	420 (+105)
道徳	35	35	35	105
総合的な学習 の時間	50 (-20～-50)	70 (0 ～-35)	70 (0 ～-60)	190 (-20～-145)
特別活動	35	35	35	105
総授業時数	1015 (+35)	1015 (+35)	1015 (+35)	3045 (+105)

1.1.4 教育内容の主な改善事項

主な改善事項として、以下の 6 つのことが挙げられた。

○言語活動の充実

言語は、知的活動やコミュニケーション、感性・情緒の基盤である。具体的には、国語科において読み書きなどの基本的な力を定着させた上で、各教科等において記録、説明、論述、討論といった学習活動が多く取り入れられた。

○理数教育の充実

科学技術の土台である理数教育の充実を図るため、国際的な通用性、内容の系統性、小・中学校での学習の円滑な接続を踏まえた指導内容が充実された。

○伝統や文化に関する教育の充実

国際社会で活躍する日本人の育成を図るため、各教科等において、我が国や郷土の伝統や文化を受け止め、それを継承・発展させるための教育が充実された。具体的には、国語科での古典、社会科での歴史学習、音楽科での唱歌・和楽器、美術科での我が国の美術文化、保健体育科での武道の指導等が充実された。

○道徳教育の充実

道徳教育は、道徳の時間を要(かなめ)として学校の教育活動全体を通じて行うものであることを明確化し、発達段階に応じて指導内容を重点化し、体験活動が推進された。道徳教育推進教師(道徳教育の推進を主に担当する教師)を中心に、全教師が協力して道徳教育を展開することを明確化、また先人の生き方、自然、伝統と文化、スポーツ等、児童生徒が感動を覚える教材の活用が図られた。

○体験活動の充実

子どもたちの社会性や豊かな人間性をはぐくむため、その発達段階に応じ、集団宿泊活動や自然体験活動(小学校)、職場体験活動(中学校)が重点的に推進された。

○外国語教育の充実

小学校においては、積極的にコミュニケーションを図る態度を育成し、言語・文化に対する理解を深めるために、小学校高学年に外国語活動が導入された。中学校においては、コミュニケーションの基盤となる語彙数(ごいすう)を充実するとともに、聞く・話す・読む・書くを総合的に行う学習活動が充実された。

1.2 新しい中学校学習指導要領「理科」

今回の学習指導要領改訂の主な項目の一つとして「理数教育の充実」が挙げられ、新しい中学校学習指導要領「理科」は、量的にも質的にも変化が見られた。

1.2.1 標準授業時数

中学校理科において、標準授業時数は、第1学年が105単位時間、第2学年が140単位時間、第3学年が140単位時間に変更され、週当たりのコマ数では第1学年が3コマ、第2学年と第3学年が各4コマとなった。現行の学習指導要領と比べると第2学年と第3学年の時数が増えたことになる。（下表参考）3年間のトータル授業時数では外国語に次いで国語、数学と並ぶ2番目に多い教科となった。大幅な量的増加が図られ、理数教育の充実ということがうかがえる。

標準授業時数「理科」

理科	第1学年	第2学年	第3学年	合計
授業時数	105	140	140	385
週当たりのコマ数	(3)	(4)	(4)	
現行からの増加	0	+35	+60	+95

1.2.2 理科の目標

現行学習指導要領

自然に対する関心を高め、目的意識をもって観察、実験などを行い、科学的に調べる能力と態度を育てるとともに自然の事物・現象についての理解を深め、科学的な見方や考え方を養う。



新学習指導要領

自然の事物・現象に進んでかかわり、目的意識をもって観察、実験などを行い、科学的に探究する能力の基礎と態度を育てるとともに自然の事物・現象についての理解を深め、科学的な見方や考え方を養う。

平成 10 年告示の学習指導要領と今回の教科の目標の文言を比較すると、観察・実験の重視、科学的に調べる能力と態度という理科教育が本来有している普遍的方法や態度・能力については引き継がれている。平成 10 年告示のものでは、単に「科学的に調べる能力と態度を育てる」とされていた部分が、「科学的に探究する能力の基礎と態度を育てる」と変更された。今回の改訂では、より探究的活動を強調していることがうかがえる。理科教育の最終的な目標については、「科学的な見方や考え方を養う」という表現は変わらず、基本的な目標に関する部分には大きな変更は見られない。

1.2.3 理科の内容と主な変更点³⁾

今回の改訂における改善の基本方針では、「子どもたちの発達の段階を踏まえ、小・中・高等学校を通じた理科の内容の構造化を図る方針で改善する」と述べられている。基本的な枠組みは、第1分野（物理的領域、化学的領域）、第2分野（生物的領域、地学的領域）を維持し、内容面では次のような改善が図られた。第1分野では「エネルギー」「粒子」、第2分野では「生命」「地球」などの科学の基本的な見方や概念を柱として内容を構成し、科学に関する基本的概念の一層の定着を図る。また、第1分野では科学技術と人間、エネルギーと環境など総合的な見方を育てる学習になるよう内容を構成し、第2分野では生命、環境、自然災害など総合的なものの見方を育てる学習になるよう内容を構成している。

・第1学年

第1分野では、「圧力」内容で、以前は扱わないとされていた水圧に関する記述があり、実験の実施やその結果を水の重さと関連付けるようになった。

第2分野では、「種子をつくらない植物の仲間」が新設され、これはシダ植物やコケ植物に関する内容である。

第1分野 物質・エネルギー	第2分野 生命・地球
○力と圧力 ・力の働き（ 力とばねの伸び、質量と重さの違い を含む） ・圧力（ 水圧、浮力 を含む） ●光と音 ○物質のすがた ・身の回りの物質とその性質（ プラスチック を含む） ・気体の発生と性質 ●水溶液 ●状態変化	●植物の体のつくりと働き ○植物の仲間 ・種子植物の仲間 ・ 種子をつくらない植物の仲間 ●生物の観察 ●火山と地震 ●地層の重なりと過去の様子

* **赤字**は新規項目。**青字**は移行項目。**緑字**は選択から必修とする科目。

* ○は変更がある単元。●は変更がない単元。

・第2学年

第1分野では、「電気とそのエネルギー」では内容の取り扱いにおいて、新たに「電力量も扱うこと。その際、熱量にも触れること」とされた。また、「酸

化と還元」「化学変化と熱」については第 3 学年から移行された内容である。第 2 分野では、「無脊椎動物の仲間」と「生物の変遷と進化」が新設された。ここでは、無脊椎動物の観察を通してその特徴を調べたり、現存の生物や化石の比較などを基に、現存の生物は過去の生物が変化して生じてきたものであることを体のつくりと関連付けて学習する。

物質・エネルギー	生命・地球
<ul style="list-style-type: none"> ○電流 <ul style="list-style-type: none"> ・回路と電流・電圧 ・電流・電圧と抵抗 ・電気とそのエネルギー（電力量、熱量を含む） ・静電気と電流（電子を含む） ○電流と磁界 <ul style="list-style-type: none"> ・電流がつくる磁界 ・磁界中の電流が受ける力 ・電磁誘導と発電（交流を含む） ○物質の成り立ち <ul style="list-style-type: none"> ・物質の分解 ・原子・分子（周期表を含む） ○化学変化 <ul style="list-style-type: none"> ・化合 ・酸化と還元（中 3 から移行） ・化学変化と熱（中 3 から移行） ●化学変化と物質の質量 	<ul style="list-style-type: none"> ●植物の体のつくりとはたらき ○生物と細胞 <ul style="list-style-type: none"> ・生物と細胞（中 3 から移行） ○動物の仲間 <ul style="list-style-type: none"> ・脊椎動物の仲間 ・無脊椎動物の仲間 ○生物の変遷と進化 <ul style="list-style-type: none"> ・生物の変遷と進化 ●気象観測 ○天気の変化 <ul style="list-style-type: none"> ・霧や雲の発生 ・前線の通過と天気変化 ・日本の天気の特徴 ・大気の動きと海洋の影響

・第 3 学年

第 1 分野では、「水溶液の電気伝導性」「原子の成り立ちとイオン」はそれぞれ新設された内容であり、「水溶液に電流を流す実験を行い、水溶液には電流が流れるものと流れないものがあること」や「電気分解の実験を行い、電極に物質が生成することからイオンの存在を知ること。また、イオンの生成が原子の成り立ちに関係することを知ること」などを取り扱う。第 2 分野では、「遺伝の規則性と遺伝子」は新設で、「交配実験の結果などに基づいて、親の形質が子に伝わる時の規則性を見いだす」学習である。

物質・エネルギー	生命・地球
<ul style="list-style-type: none"> ○運動の規則性 <ul style="list-style-type: none"> ・力のつり合い（力の合成・分解を含む） ・運動の速さと向き ・力と運動 ○力学的エネルギー <ul style="list-style-type: none"> ・仕事とエネルギー（衝突（小5から移行）、仕事率を含む） ・力学的エネルギーの保存 ○エネルギー <ul style="list-style-type: none"> ・様々なエネルギーとその変換（熱の伝わり方、エネルギー変換の効率を含む） ・エネルギー資源（放射線を含む） ○水溶液とイオン <ul style="list-style-type: none"> ・水溶液の電導性 ・原子の成り立ちとイオン（電子、原子核を含む） ・化学変化と電池 ○酸・アルカリとイオン <ul style="list-style-type: none"> ・酸・アルカリ（中1から移行） ・中和と塩（中1から移行） ○科学技術と人間 <ul style="list-style-type: none"> ・科学技術の発展（科学技術の発展の過程、科学技術と人間生活とのかかわり） ・自然環境の保全と科学技術の利用〈第2分野と共通〉 	<ul style="list-style-type: none"> ●生物の成長と殖え方 ○遺伝の規則性と遺伝子 <ul style="list-style-type: none"> ・遺伝の規則性と遺伝子（DNAを含む） ●生物と環境 ●天体の動きと地球の自転・公転 ○太陽系と恒星 <ul style="list-style-type: none"> ・太陽の様子 ・月の運動と見え方（日食、月食を含む） ・惑星と恒星（銀河系を含む） ○自然と人間 <ul style="list-style-type: none"> ・自然の恵みと災害 ・自然環境の保全と科学技術の利用〈第1分野と共通〉

特に、第3学年で新設された「自然環境の保全と科学技術の利用」では、自然がもたらす恵みと災害を多面的、総合的にとらえて、自然と人間のかかわり方を考察し、自然環境の保全と科学技術の利用の在り方を考え、持続可能な社会をつくる人材の育成を目指している。

1.3 研究目的

新学習指導要領理科では、第3学年の内容に「自然環境の保全と科学技術の利用」が新設された。ここでは、自然環境の保全と科学技術の利用の在り方を考え、持続可能な社会をつくる人材の育成を目指している。

これに対し、現在、自動車排ガス処理やダイオキシン類除去に代表されるような触媒技術が、環境保全に関して高い関心がある⁴⁾。

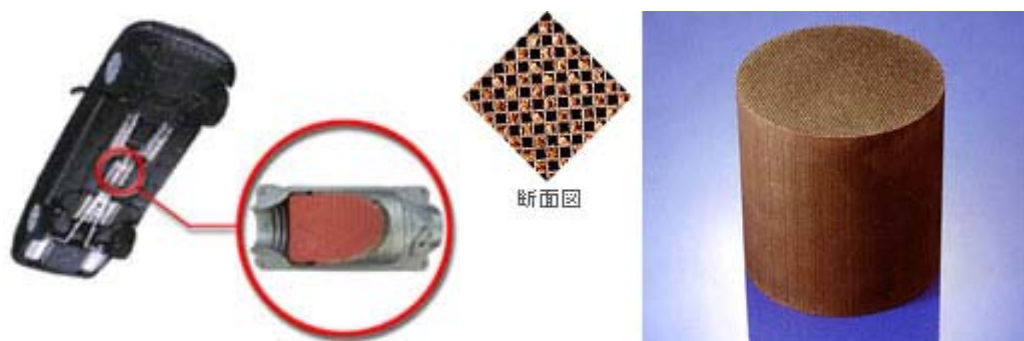


図1-2 自動車排ガス処理触媒

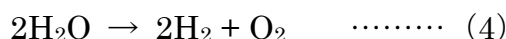
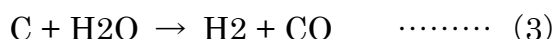
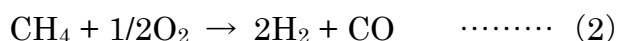
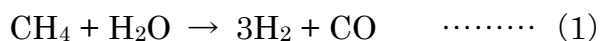
そこで、環境保全と科学技術の観点から、触媒技術と、枯渇が心配されている石油資源ではなく、再生可能なエネルギー資源であるバイオマス的一种であるリンゴ搾汁残渣を用いて、水素を製造する実験用教材の開発を目的とした。

第2章 水蒸気改質反応による水素製造プロセス

2.1 水素エネルギー⁴⁾⁵⁾

現在、次世代のエネルギー源として、水素エネルギーが最も実現性のあるものとして注目されている。水素エネルギーを利用した燃料電池は、主な温室効果ガスである CO₂ を大気中に放出することなく、電気と熱の両方を供給することが出来る。しかし、燃料電池システムは、H₂ を得るための出発物質として石油や天然ガス等の炭化水素を用いており、必ずしも完全にクリーンな技術とは言えない。

H₂ の製造は、CH₄ やナフサの水蒸気改質（式 1）や部分酸化（式 2）、石炭のガス化（式 3）、水の電気分解（式 4）により行われるが、現在では主に水蒸気改質により製造される。



一方で、CH₄ やナフサなどの石油資源は枯渇が心配され、それを使用することにより CO₂ が発生するため、環境破壊につながっている。そのため、H₂ 生成の段階で CO₂ を抑制する技術の開発が重要である。

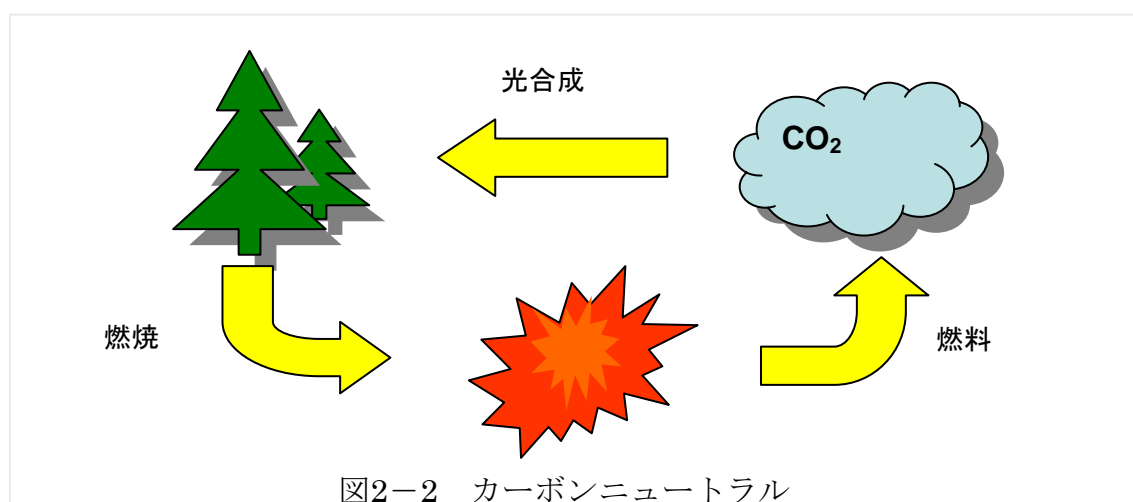
2.2 バイオマス

バイオマスとは「再生可能な生物由来の有機性資源で化石資源を除いたもの」と定義されており、食品廃棄物、家畜排泄物、農業廃棄物、木材系廃材等が挙げられる⁶⁾。近年、これらのバイオマスからエネルギーを取り出すことや、工業原料への利活用についての研究が進められている⁷⁾。ブラジルでは、さとうきびの収穫時に廃棄物として発生する穂先、葉等からエタノールを製造し、ガソリン代わりに使用している例⁸⁾もあり、バイオマスエタノールなど各種のバイオマス燃料の利用も拡大している。



図 2-1 バイオマスのエネルギー変換

バイオマスは、太陽のエネルギーと土・水・空気を使用して生物により自然循環の中で作られる資源で、石油、天然ガス等の化石燃料とは異なり、適正に使用すれば枯渇することはない。バイオマスは、地球温暖化の原因である CO_2 を増加させないため、カーボンニュートラル（図 2-2）な資源と呼ばれる。また、化石燃料に比べ、有機物質が少ない等の多くのメリットを有する。



しかし、バイオマスを原料に H_2 を生成し、利用するには多くの解決すべき課題がある。バイオマスは様々な性質を持った有機物の混合物であり、セルロースのような素性の明確な物質に比べ反応性が低く、変換効率の向上が課題である。また、原料の発生源は点在しており、これらを捕集し、輸送するコストの問題もある。それゆえに、その地域でバイオマスを利用できることが好ましいと考えられる。

2.3 バイオマスの水蒸気改質

2.3.1 水蒸気改質

石油資源の代替物質として、カーボンニュートラルな材料と呼ばれているバイオマスを用いた、水蒸気改質による水素製造について多くの研究が行われている。弘前大学理工学部の森研究室では、リンゴ搾汁残渣をバイオマスとして用いた水蒸気改質の研究が行われていた。

森研究室の高橋は、工業用 Ni 触媒を用い、バイオマス試料としてリンゴ搾汁残渣を用いた水蒸気改質を行い、 H_2 製造が可能であることを確認した⁹⁾。その反応は図 2-3 に示した反応イメージのように起こると提案した。

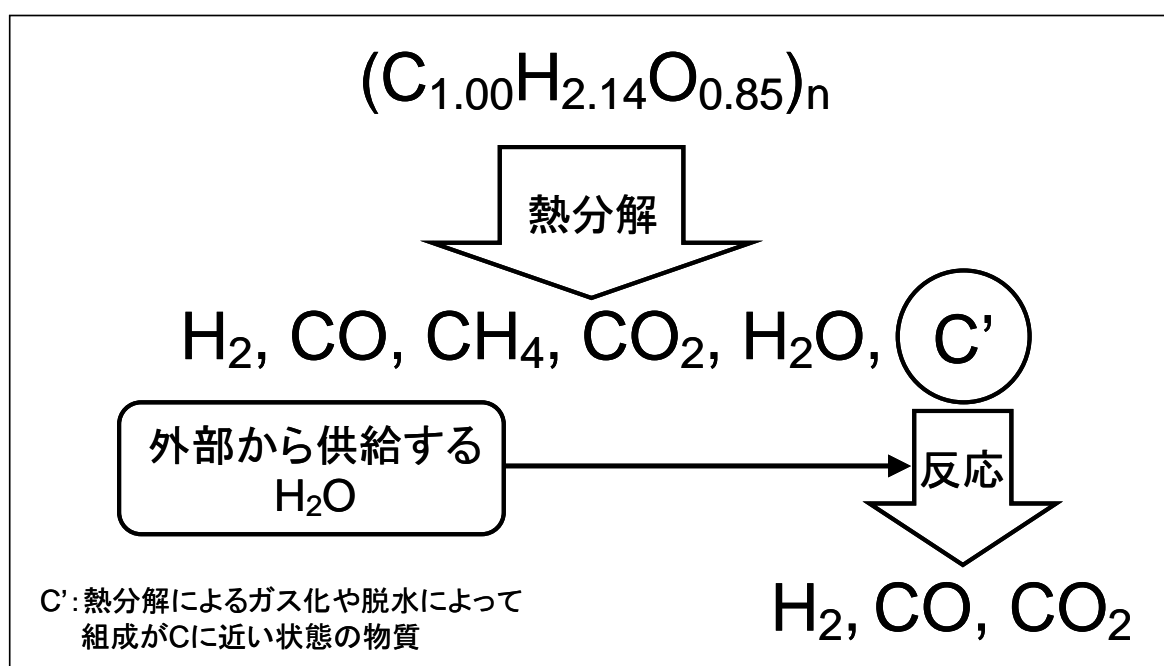
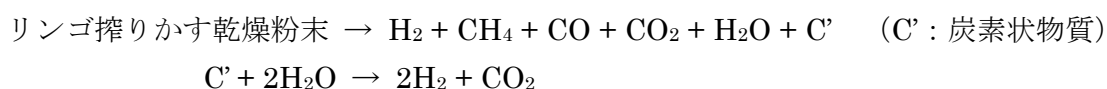


図 2-3 反応イメージ図

リンゴ搾汁残渣の乾燥粉末は、熱分解により水素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素、水、炭素状物質に分けられる。この熱分解の段階でも水素が生成するのだが、熱分解により分けられた炭素状物質を水蒸気と反応させることにより、さらに水素を生成させる。この反応は、熱分解と水蒸気反応の 2 段階で進行する。森研究室の関口は、提案された反応モデルを明確なものとするためにリンゴ搾汁残渣の熱分解反応と、熱分解により生成した炭素状物質と水蒸気の反応の詳細、およびそれらの反応への助触媒の影響について検討を行った。



2.3.2 水蒸気改質実験

○触媒

Ni 触媒は、ブードケミー触媒㈱から提供された工業用 Ni 系水蒸気改質触媒($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$)を用いた。

○バイオマス試料

バイオマス試料として、リンゴ搾りかす粉末(示性式: $\text{C}_{1.00}\text{H}_{2.14}\text{O}_{0.85}$)を用いた。

○水蒸気改質反応装置

実験に用いた水蒸気改質反応装置を図 2 に示す。管状炉中に固定した反応管中央部に触媒を充填する。反応管下部からは流動媒体として N_2 を供給し原料と触媒を流動化させ、反応に供する水蒸気も共に供給する。原料は反応管上部から圧入用 N_2 と共に供給し、原料の供給を補助するためにバイブレーターを用いて原料供給部に振動を加えた。触媒層で反応により生成したガスはガスバッグに捕集される。

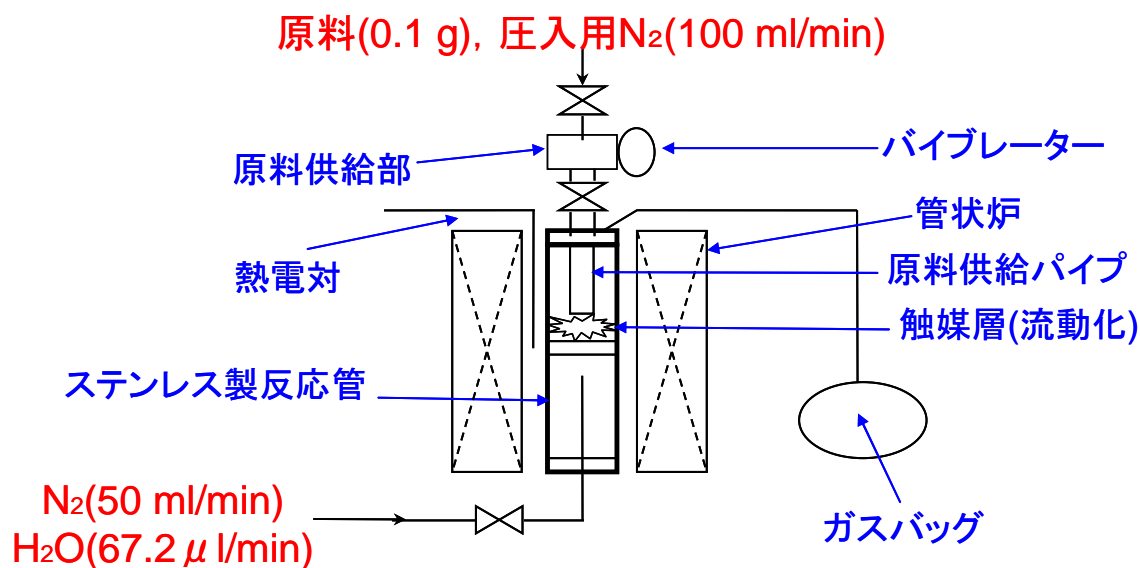


図 2-4 流動床水蒸気改質装置

ガス供給量は試料圧入用 N_2 を 100 mL/min、流動化用 N_2 を 50 mL/min とし、圧入用 N_2 は反応開始 1 分後に供給をストップした、また H_2O 供給量は 67.2 $\mu\text{L}/\text{min}$ (3.73 mmol/min) とした。原料 0.1 g (3.53 mmol) は実験開始後約 20 秒で全てが触媒層に供給される。反応温度は 700 $^{\circ}\text{C}$ 、750 $^{\circ}\text{C}$ とした。実験データにはある程度のばらつきが見られたため、同じ条件下で 2 回以上実験を行い、平均値をデータとして用いた。

○生成ガスの分析

ガスバッグ内に捕集した生成ガスの分析には、ガスクロマトグラフ (SHIMADZU GC-8APT) を使用した。H₂ の分析には N₂ を、CO、CO₂、CH₄ の分析には He をキャリアガスとした。共に分離カラムには活性炭 (ジーエルサイエンス) を用い、カラム温度は 60 °C に設定した。ガスバッグ内のガス濃度を均一にするために、生成ガスを捕集したガスバッグは約 30 秒間攪拌した後、炭素含有ガス分析用 GC、H₂ 分析用 GC の順に半分ずつ注入し分析を行った。

○反応性評価

反応性を評価するためにガス化率を以下のように定義した。

ガス化率 (%) =

$$\{ (\text{CO} [\text{mol}] + \text{CO}_2 [\text{mol}] + \text{CH}_4 [\text{mol}]) / \text{バイオマス中の炭素量} [\text{mol}] \} \times 100$$

○熱分解反応による生成ガス量の時間変化

触媒として Ni 触媒を用い、反応開始時からの生成ガスを捕集し分析した結果を図 2-5 に示した。グラフから、リング搾りかすは供給後すぐに熱分解を始め、 H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 を生成することがわかる、2 分におけるガス化率は 700°C で 33%、 750°C では 51%であり、リング搾りかすに含まれる炭素のそれぞれ 67%、49%は炭素状物質になったと考えられる、また、 CO 、 CH_4 は 2 分以降ではほとんど増加が見られず、 H_2 、 CO_2 は 2 分以降も増加が見られた、反応温度を 750°C とした場合では CO の生成量が増加した。これは CO から CO_2 を生成する反応である水性ガスシフト反応が発熱反応であるので、化学平衡上、高温では CO_2 の生成が不利になるためであると考えられる

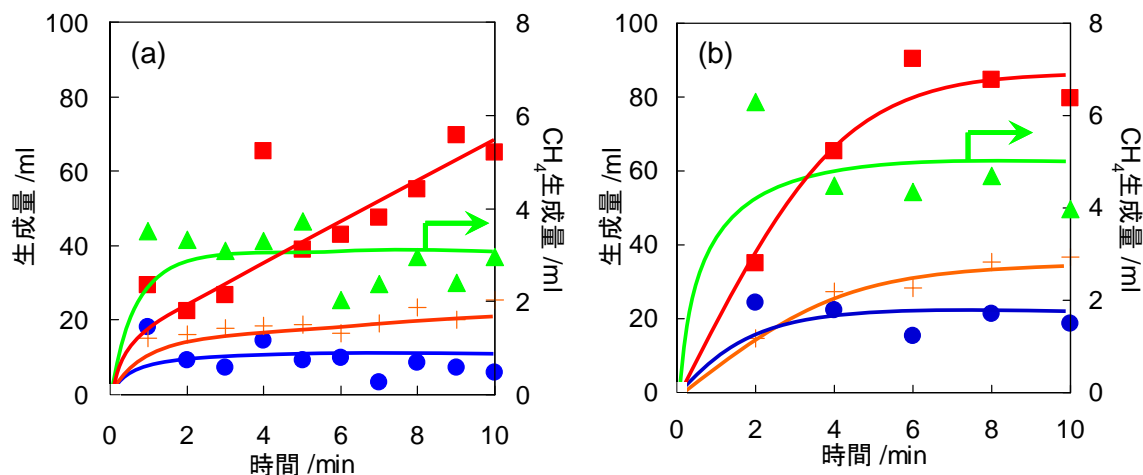


図 2-5 リング搾りかすの熱分解挙動による生成ガス量の時間変化
(a) 700°C , (b) 750°C . 触媒: $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. ■: H_2 , ●: CO , +: CO_2 , ▲: CH_4 .

これらの結果から、リング搾りかすの水蒸気改質では反応イメージの通り、リング搾りかすの熱分解が先行して H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 および炭素状物質が生成することがわかった。また、 CH_4 の増加が見られないことから、リング搾りかすの熱分解は 2 分以内に完結していることがわかった、熱分解後は H_2 、 CO_2 のみの増加が見られたので炭素状物質と水蒸気の反応が起こると予想される。そこで、炭素状物質と水蒸気との反応の開始を 2 分と定義し、それらの反応による生成ガス量の時間変化を測定した。

○炭素状物質と水蒸気の反応による生成ガス量の時間変化

前節と同様に Ni 触媒を用い、反応開始 2 分後からの生成ガスを捕集し分析した結果を図 2-6 に示した。グラフから、 H_2 、 CO_2 、微量の CO が生成し、 CH_4 の生成は確認できなかった、このことから、反応開始から 2 分以降は炭素状物質と水蒸気の反応であり、水性ガス反応(式 2)と水性ガスシフト反応(式 3)の 2 つの反応であると結論付けることができる。

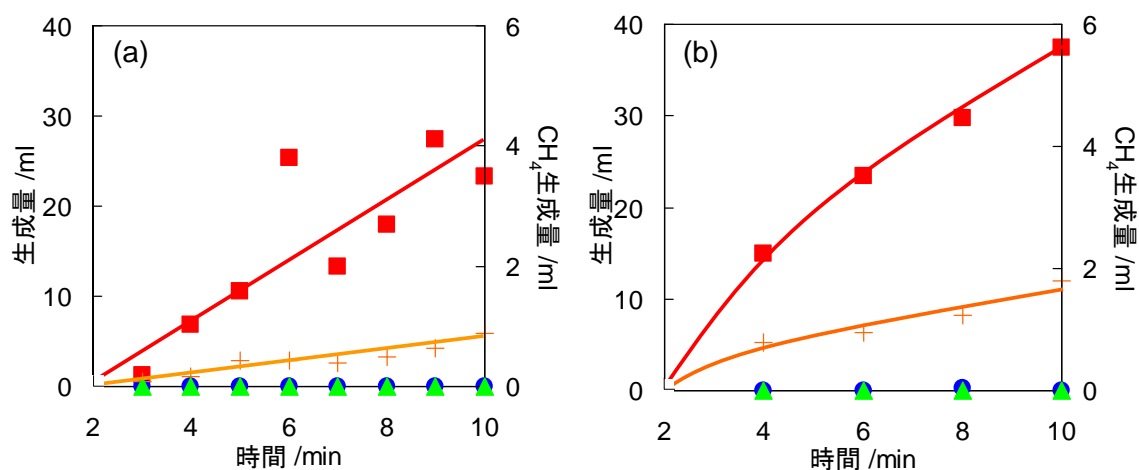


図 2-6 炭素状物質－水蒸気反応による生成ガス量の時間変化

(a)700°C, (b)750°C. 触媒: $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. ■: H_2 , ●: CO , +: CO_2 , ▲: CH_4 .

流動床水蒸気改質装置を用いた場合、リンゴ搾りかすの熱分解は原料供給後すぐに起こり、 H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 、および炭素状物質を生成することがわかった。熱分解反応後は炭素状物質と外部から供給した水蒸気の反応が起こり、 H_2 、 CO 、 CO_2 が生成することがわかった。

第3章 水素製造実験教材の開発

3.1 熱分解による水素製造

リンゴ搾汁残渣を用いた水蒸気改質では、リンゴ搾汁残渣の熱分解により生成された炭素状物質と、水蒸気を高温で反応させる必要がある。図 2-4 に示した流動庄水蒸気改質装置では、水蒸気を装置下部から送ることにより、高温での炭素状物質との反応を可能にしている。ただ、この流動庄水蒸気改質装置を教材として用いることは、設置方法やコストの面で非常に困難である。そのため、水素製造実験教材を開発にするにあたり、2.3.1 で記述した水蒸気改質の 2 段階で進行する反応システムのうち、前半の熱分解を利用した水素製造実験教材の開発を試みた。

熱分解反応

リンゴ搾りかす乾燥粉末 $\rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}'$ (C' : 炭素状物質)

上式や図 2-5 に示したように、リンゴ搾汁残渣の水蒸気改質では、水蒸気反応の前にリンゴ搾汁残渣の熱分解が先行しておこり、この熱分解のみでも水素が生成することがわかる。

3.2 水素製造実験

3.2.1 触媒

触媒には、Ni 触媒($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$)を使用した。本来なら、この Ni 触媒は水蒸気改質用の触媒とされているが、森研究室の菊池の研究で、熱分解にも活性を示すことがわかっている。

この Ni 触媒による反応上の触媒作用としては、吸着－脱離が考えられる。分子内の原子と原子との結合力より吸着力の方が強い場合には、分子が分解して吸着する解離吸着が起こる⁵⁾。リンゴ搾りかすは示性式が $\text{C}_{1.00}\text{H}_{2.14}\text{O}_{0.85}$ となっており、解離吸着により炭素原子、水素原子、酸素原子になり、Ni の表面上に吸着する。吸着により Ni の表面上が平衡状態になり、水素原子が離れる際に、水素分子として脱離する。この様に、Ni 触媒がリンゴ搾りかすの熱分解に作用する。

3.2.2 バイオマス

バイオマスとして、水蒸気改質で使用したものと同様のリンゴ搾りかす粉末(示性式: $C_{1.00}H_{2.14}O_{0.85}$)を使用した。

3.2.3 実験装置

実験用に作成した熱分解反応装置を図 3-1 に示す。試験管（穴の直径 2 cm、縦の長さ 22cm）に Ni 触媒とリンゴ搾りかすを充填し、2 本のガラス管を通したゴム栓でふたをする。試験管の奥まで伸びているガラス管から N_2 ガスを供給し、試験管内を N_2 ガスで満たす。ガスバーナーの熱により、2 分間触媒とリンゴ搾りかすを反応させ、生成したガスをガス検知官で濃度を測定する。

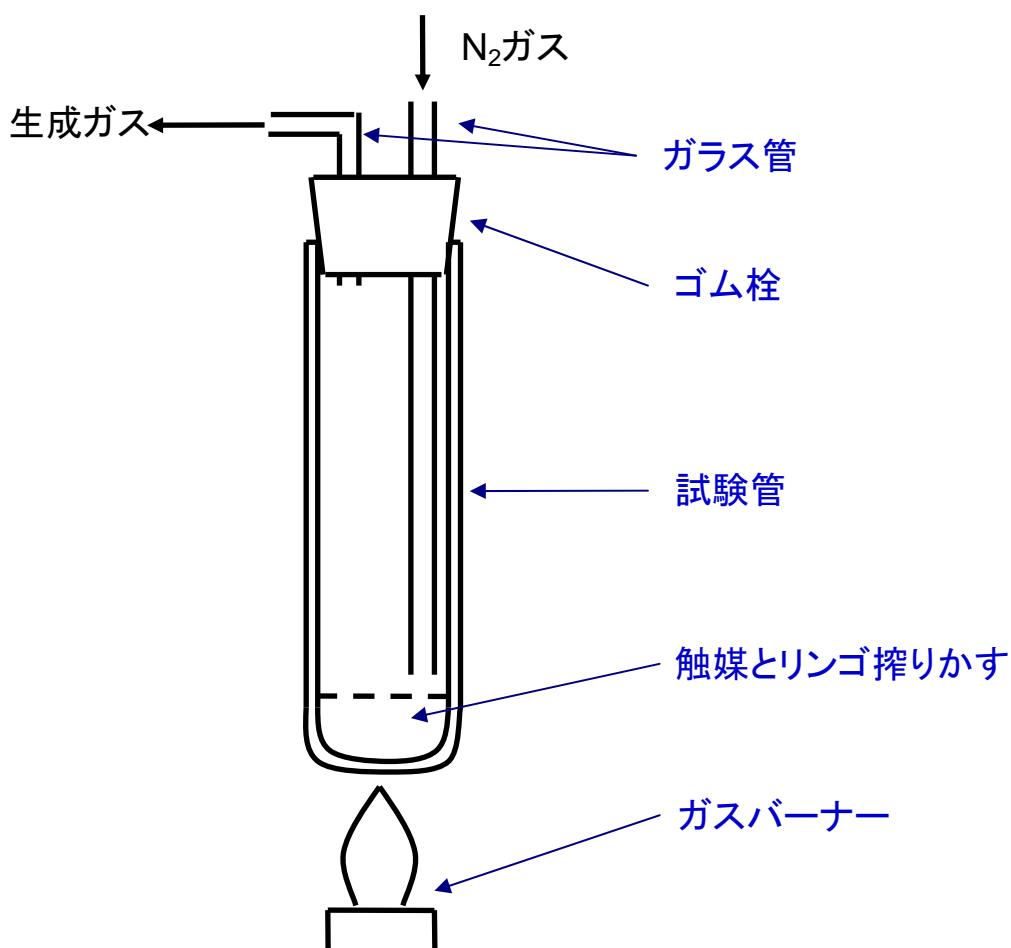


図 3-1 熱分解反応装置

3.2.4 水素ガス検知

生成したガスをガスバッグに捕集し、ガス検知官により水素の濃度を検出する。検出器には、光明理化学工業株式会社の北川式ガス採取機 AP-20、ガス検知官には、同社の北川式ガス検知官－水素を使用した。実物の写真と各部の名称は図 3-2、3-3 に示す。水素が検出されると、検知官内の検知剤(黄色)が黄色から青色や黄緑色に変化する。

○水素ガス検知官

測定範囲 … 0.05 ～ 0.8%

試料採取量 … 50mL

測定時間 … 30 秒間

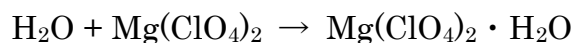
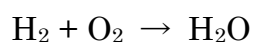
検知剤の変色… 黄色→青色(20℃、0.1%以上)
黄色→黄緑色(20℃、0.1%未満)

検知限度 … 0.03%

使用温度範囲… 0 ～ 40℃

湿度の影響 … なし

反応原理 … 反応原理としては、まず水素が酸素と反応して水蒸気を生成する。次に、この水蒸気が過塩素酸マグネシウムと反応し、指示薬が変色する。反応式を以下に示す。



○測定操作

- ①検知官の両端をチップカッタでカットする。
- ②検知官を採取器に取り付ける。
- ③シャフトとボトムケースの赤印を合わせる。
- ④ハンドルをシャフトの切り込みが見えるところまで引いてロックする。
- ⑤30 秒間放置し、試料を採取する。
- ⑥検知官を取り外し、変色層の先端で濃度を読み取ります。

○ガス検知官の主な使用上の注意事項

- ・本検知官は酸素が存在しないと測定できません。
- ・水素濃度が 12～16%の場合、化学反応により発熱しますので、検知官には手で触れられませんが着火源になることはありません。
- ・水素濃度が約 40%以上の場合、検知官指示値は 0.8%以下を示します(変色層の根元が濃い紫色に変色します)。



図 3-2 北川式ガス採取機 AP-20(上)、北川式ガス検知官－水素(下)

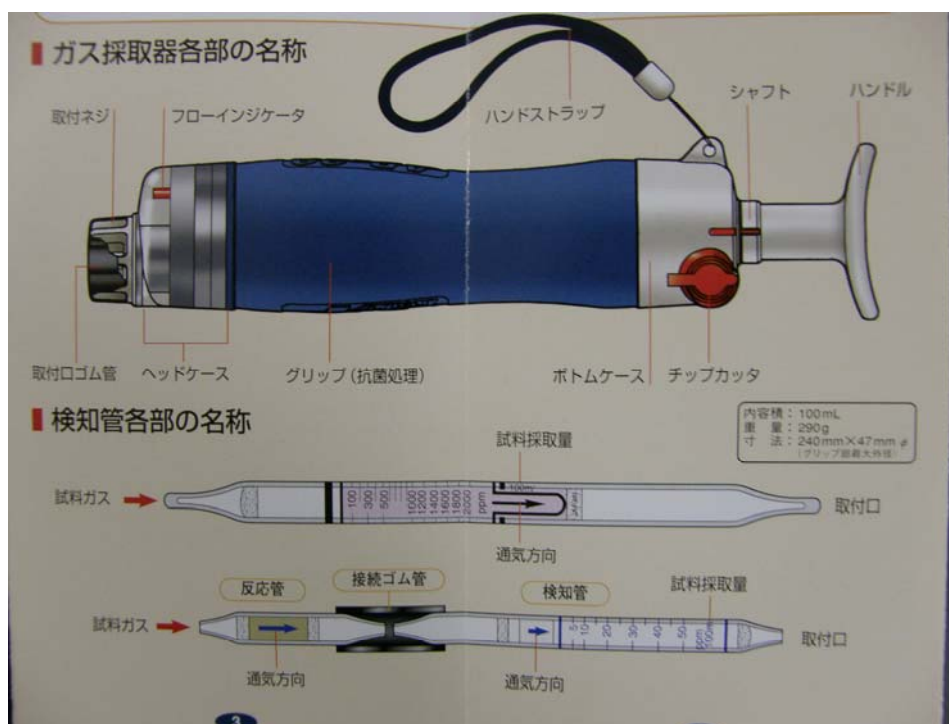


図 3-3 採取器、検知官の各部名称

3.2.5 実験の操作手順

熱分解反応実験の操作手順を以下に示す。

- ①Ni 触媒とリンゴ搾りかすを適量電子天秤で量り、試験管に充填する。
- ②ガラス管が 2 本通ったゴム栓で試験管にふたをし (図 3-4)、試験管内の触媒とリンゴ搾りかすの接触状態を良くするためにかるく振る。
- ③長い方のガラス管から N_2 を約 10 分間流す。(図 3-5)
- ④ N_2 を流している間に、ガス採取器に水素ガス検知官を取り付け、測定の準備をする。(図 3-6)
- ⑤10 分後、ガスバーナーを用いて、試験管を軽く振りながら触媒層を 2 分間加熱する。
- ⑥加熱している際にガスが生成するので、生成ガス流出口に水素ガス検知官を近づけ、生成ガスを採取する。(図 3-7)
- ⑦ガス採取器から水素ガス検知官を取り外し、濃度を測定する。(図 3-7)



図 3-4



図 3-5



図 3-6



図 3-7

3.3 実験結果・考察

3.3.1 熱分解による水素ガス生成

触媒として Ni 触媒を使用し、リンゴ搾りかすの熱分解を行った。1 回の実験で、リンゴ搾りかす 150 mg、Ni 触媒 300 mg 使用した。リンゴ搾りかすと Ni 触媒の質量比が 1 : 1 だと Ni 触媒の比重が大きいため、Ni 触媒の面積が小さくなり、リンゴ搾りかすと Ni 触媒の接触状態が良くない。そのため質量比を 1 : 2 とし、リンゴ搾りかすと Ni 触媒の接触状態を良好にした。リンゴ搾りかすの熱分解反応により生成したガスを、ガス検知官で測定した結果を図 3-8 に示す。図 3-8 から、約 0.15% まで黄緑色に変色していることがわかる。



図 3-8 生成ガスを採取した水素ガス検知官

第 2 章の図 2-5 で示した結果は、図 2-4 で示した流動庄水蒸気改質装置を用いて生成されたガスをガスクロマトグラフィーで測定した結果である。温度が 700℃と 750℃での、熱分解が終了したと考えられる実験開始 2 分後のデータによると、生成ガス全体の水素の割合は約 48%である(水素ガス生成量 / 生成ガス全体の量×100)。それに対し、本実験で用いた熱分解反応装置では、約 0.15%であった。

水素ガス濃度が大幅に減少した原因としては、まず反応官の加熱方法が考えられる。実験の際に反応官上部に多くの水滴が見られ、これは水素原子が水素ガスとしてではなく水 (H₂O) として生成したためと考える。そのため、水素ガス濃度の減少に関係したと考える。また、触媒層を加熱する際に、リンゴ搾

りかすと Ni 触媒の接触関係を良好にするために、反応官を振りながら加熱した。この際に、反応温度にばらつきが生じ、反応がスムーズに進行しなかったことも、水素濃度の減少に関係したと考える。次に、生成ガスの採取方法が、水素濃度減少に関係したと考える。本実験では、熱分解反応装置の生成ガス流出口にガス検知官を近づける方法をとった。これは、このガス検知官が酸素存在下ではないと測定できないためである。生成ガスが生成ガス流出口から流出する際に、生成ガスが空気中に舞ってしまい、ガス検知官に効率よくガス採取することができなかったと考えられる。

3.3.2 リンゴ搾りかすのみとリンゴ搾りかすと Ni 触媒の混合物との比較

同じ実験装置を用いて、リンゴ搾りかす(150 mg)のみと、リンゴ搾りかす(150 mg)と Ni 触媒(300 mg)を混合したものをを用いて実験を行い、その結果を比較した。その実験結果を図 3-9 に示す。図から、リンゴ搾りかすのみでは水素ガスが微量しか検出されなかった。リンゴ搾りかすのみでの熱分解を数回行ったが、水素ガスが全く検出されない場合もあった。微量な差ではあるが、リンゴ搾りかすのみよりもリンゴ搾りかすと Ni 触媒の混合物の方が、水素ガス濃度が大きかったのは、Ni 触媒の触媒活性によるものとする。



図 3-9 リンゴ搾りかすのみ(左)、リンゴ搾りかすと Ni 触媒の混合物(右)

3.3.3 ガスバックを利用したガス採取方法の検討

生成ガスを採取する際に、生成ガス流出口にガス採取器を近づける方法ではなく、生成ガスを一度ガスバックに捕集してから水素ガスを検知する方法を試みた。

始めに、反応官に充填した触媒層を加熱する際、生成ガス流出口にガスバックを取り付け、生成ガスが全てガスバックに捕集されるようにする(図 3-10)。

次に、今回使用するガス検知官は、酸素存在下で使用しないといけないので、ガスバッグがわずかに膨らむ程度の酸素を注入する。酸素を注入し終わったら、ガスバッグの先端にガス検知官を固定し、ガスを採取する（図 3-11）。

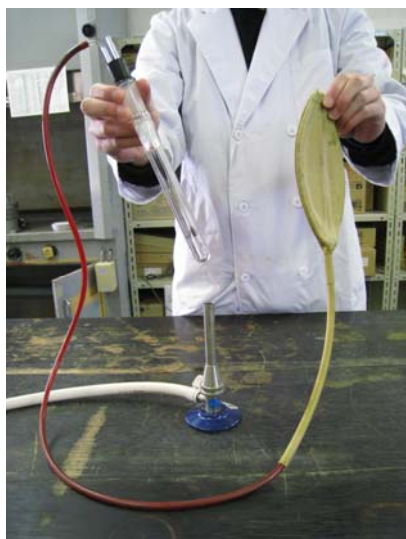


図 3-10

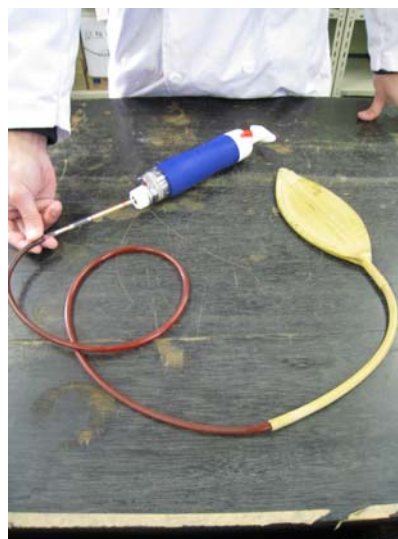


図 3-11

ガスバッグを用いて生成ガスを採取した結果を図 3-12 に示す。ガスバッグを使用した方法は、ガス検知官を生成ガス採取口に近づける方法と比較すると、水素濃度に変化は見られなかったが、ガス検知官が明確に変色した。本来なら、水素濃度が 0.1%を超えるとガス検知官が青色に変色するのだが、ガス検知官を生成ガス流出口に近づける方法では、0.1%を超えたが黄緑色の変色となった。これは、生成ガスが空気中に舞ってしまうので、安定した測定ができなかったためと考える。それに対し、ガスバッグを使用した方法は、はっきりとガス検知官が青色に変色したことから、安定した生成ガス採取方法だと考える。また、生成ガス採取方法は、水素ガス濃度に関与しないことも考えられる。

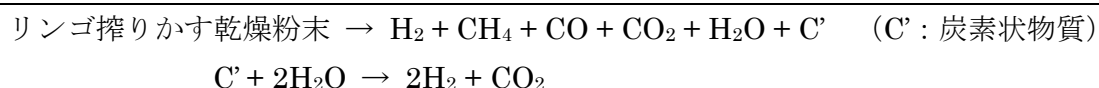


図 3-12 ガスバッグを用いた生成ガス採取

第4章 まとめ

今回の学習指導要領改訂では、中学校理科の標準授業時数が増加し、内容として多くの項目が新たに加えられた。新設された「自然環境の保全と科学技術の利用」は、一部選択であったものを統合・必修化し、環境教育に関する指導を充実させたものである。そこで、リンゴを加工する際に排出されるリンゴ搾汁残渣と触媒を用いた、水素製造実験教材の開発を試みた。

弘前大学理工学部森研究室の関口の研究により、リンゴ搾汁残渣による水蒸気改質反応は、熱分解と炭素上物質と水蒸気の反応の2段階で進行することが明確なものとなった。



また、リンゴ搾汁残渣の熱分解反応でも水素ガスが生成することがわかり、水素製造法として、リンゴ搾汁残渣の熱分解反応を利用した。

実験装置は、加熱するための菅状炉やガス分析のためのガスクロマトグラフィーなど、大学の実験室などで使用されるものではなく、中学校の実験室で行えるように工夫した。加熱はガスバーナーで行えるようにし、ガス検出には持ち運びできるガス採取器とガス検知官を使用した。ガスバーナーは中学校で行う実験で使用した経験があり、ガス採取器やガス検知官の扱いも中学生は十分に扱えるものだと考える。

リンゴ搾汁残渣の熱分解による水素ガス製造の実験結果は、ガス検知官が黄緑色に変色し、微量ながらも水素ガスを検知することができた。ただ、従来の水蒸気改質反応装置を使用しての熱分解挙動と比較すると、検出したガスの水素ガス濃度に大きな差が見られる結果となった。本研究で最も重要な、熱分解反応によりリンゴ搾りかすから水素ガスを生成することができるということは達成されているが、水素ガス採取方法向上の必要があると考える。反応物質として、リンゴ搾汁残渣のみとリンゴ搾汁残渣と Ni 触媒の混合を用いての水素ガス生成の比較を行ったところ、リンゴ搾りかすと Ni 触媒の混合のほうが水素ガス濃度は高かった。これは、Ni 触媒の触媒活性によるものと考ええる。また、リンゴ搾汁残渣と Ni 触媒の混合物の熱分解により生成したガスを、ガスバッグを用いて捕集しガス検知を行った。水素ガス濃度に変化は見られなかったが、ガス検知官が青色に変色した。生成ガス採取方法にガスバッグを用いることで、ガス検知官が明確に変色すること、生成ガスの採取方法に水素濃度は関係しないことがわかった。

実践に向けてガス採取方法に改良の余地はあるが、本研究で使用した水素ガス製造実験教材を用いて、リンゴ搾りかすから水素ガスを生成することができた。青森県に馴染み深いリンゴを加工する際に排出されるリンゴ搾りかすと触媒技術を利用した水素ガス製造実験教材を使用することで、環境保全と科学技術の関係性について意欲的に学習することができると考える。また、水蒸気改質に関してリンゴ搾汁残渣だけではなく様々なバイオマスについて研究されており、これを参考にその地域の特産物からでる廃棄物をバイオマスとして、今回開発した水素製造実験に応用することで、環境保全について強く興味を持たせることができると考える。

【参考文献】

- 1) 榑原保志、佐野金吾、押谷由夫、澁澤文隆、山口満共著 “これからの授業に役立つ新学習指導要領ハンドブック 中学校理科” 時事通信社
- 2) 文部科学省 “中学校学習指導要領解説 理科編”
- 3) ケニス株式会社 “平成 21 年度新学習指導要領対応 中学校理科教材 理科なび”
- 4) 菊地英一・瀬川幸一・多田旭男・射水雄三・服部英共著 “新しい触媒化学 第 2 版” 三共出版
- 5) 野村正勝・鈴鹿輝男／編 “最新工業化学 持続的社会に向けて” 講談社サイエンティフィク
- 6) <http://www.maff.go.jp/biomass/senryaku/senryaku.htm>
- 7) <http://www.nedo.go.jp/kaisetsu/egy/ey03/index.html> (サイト閉鎖)
- 8) http://www.nedo.go.jp/informations/koubo/161001_5/161001_5.html
- 9) http://www.pref.akita.jp/rinseika/info/148_4.htm
- 10) J.Takahashi, T.Mori “Hydrogen production from reaction of apple pomace with water over a commercial steam reforming Ni catalyst”, J.Jpn.Petrol.inst.

【謝辞】

本研究を行うにあたって、日頃よりご助言、熱心なご指導を賜り、主査を務めていただきました、弘前大学 教育学部 理科教育講座 長南幸安准教授に、深く感謝申し上げます。

そして、様々な場面で協力してくださった弘前大学 理工学部 設計分子工学講座の学生の皆様に心より感謝申し上げます。