

木質系バイオマス由来熱分解タールの流動層  
in situ水素化分解による炭化水素製造

(課題番号 04660173)

平成6年度科学研究費補助金  
(一般研究C)  
研究成果報告書

平成7年4月



00008621734

研究代表者

邇 木 勉

(北見工業大学工学部助教授)

574  
S496 官庁刊行物

00008621734

北見工業大学

特別資料室

## 序 論

1973年の第一次石油危機を契機として植物資源とりわけ蓄積量が豊富な木質系バイオマス（木材）は再生産可能な化学工業原料源、流体燃料源として再評価され、その熱化学的流体エネルギー化（液化、ガス化）研究が欧米諸国を中心として世界各国で開始された。爾来20余年、基礎試験からプロセス開発技術に及ぶ広範囲な研究活動が展開され、公表された成果は今日では膨大な数に達している。しかしながら、木質系バイオマスのエネルギー転換、特に液化プロセス実現の見通しは現時点でも決して明るいものではなく、提唱されたプロセスの多くは操業経済性の改善を迫られている。液化法の抱える課題と今後の目標が明らかになった今、既存の技術の改善も必要ではあるが、従来のプロセス概念とは異なった新しい視点、観点からのアプローチが求められているように思える。

研究代表者は、木材の熱分解特性を考慮した場合、完全流体化を目指すのではなく分解残渣の木炭を高機能炭素材料へ転換、利用するという立場で実施するのが合理的、経済的と考えている。この構想に従って、これまで熱分解残渣炭化物のガス化、特にニッケル、鉄を用いる低温接触水素ガス化を行い、低触媒量で高い反応性を有するガス化用炭化物の調製に成功しているが、従来のプロセス概念では熱分解液体の高品質燃料やケミカルスへの転換が困難となれば、これを容易に達成できる熱分解ステップを新たに考案、開発する必要がある。本研究では、こうした背景から固体（炭化物）、液体（高品質燃料）、気体（炭化水素）の同時生産を目指す新しい分解法、水素化熱分解—in situ流動触媒床による水素化分解を開発し、この方式の実用可能性を検討した。

### 研究組織：

研究代表者 北見工業大学化学システム工学科（旧環境工学科）  
助教授 鈴木 勉 （研究者番号 20125389）  
研究分担者 北見工業大学機能材料工学科（旧環境工学科）  
助教授 射水雄三 （研究者番号 10125388）

### 研究経費：

平成4年度	1,300千円	
平成5年度	400千円	
平成6年度	400千円	合計 2,100千円

### 研究発表：

#### (1) 学会誌等

- 1) Suzuki, T., Tanaka, M., Yamakawa, M., Yamada, T.: Hydropyrolysis followed by in situ fluidized-bed catalytic hydrogenolysis for liquid fuel production from lignocellulosic biomass, Energy and Fuels, in press.

- 2) Suzuki, T., Sato, Y., Ozaki, S., Imizu, Y.: High catalytic activity of ion-exchanged nickel on carboxymethylated wood char in methanation of carbon monoxide, Chemical Letters, under-submission.

その他準備中

(2) 口頭発表

- 1) 鈴木 勉、田中正貴、山田哲夫、本間恒行、木質系バイオマス由来熱分解タールの流動触媒床を用いる in situ 水素化分解、第43回日本木材学会、1993年8月、盛岡
- 2) 田中正貴、山川雅臣、山田哲夫、鈴木 勉、木質系バイオマスの流動触媒床を用いる in situ 水素化分解、日本化学会北海道支部1994年冬季研究発表会、1994年2月、札幌
- 3) 南 博、佐藤義信、山田哲夫、鈴木 勉、ニッケル担持木材チャーの気相水素化用触媒としての性能：CO水素化における触媒効果、日本化学会北海道支部1994年冬季研究発表会、1994年2月、札幌
- 4) 山川雅臣、柴田崇之、田中正貴、熊谷美幸、山田哲夫、鈴木 勉、水素化熱分解-in situ 接触水素化分解による木材の流体燃料化、日本化学会北海道支部1995年冬季研究発表会、1995年2月、札幌
- 5) 佐藤義信、尾崎 直、南 博、山田哲夫、鈴木 勉、ニッケル担持木材炭化物の気相水素化用触媒としての性能-CO水素化における触媒効果(2)、日本化学会北海道支部1995年冬季研究発表会、1995年2月、札幌

## 目 次

### 第一部 水素化熱分解-In situ接触水素化分解による木質系バイオマスの流体燃料化

1.	緒 言	---	1
2.	実 験	---	2
2.1	木材原料と水素化用触媒		
2.2	木材原料の化学的前処理		
2.3	反応装置と分解操作		
2.4	生成物の分析		
2.5	比較用の分解系		
3.	結果と考察	---	4
3.1	In situ流動層接触水素化分解の効果		
3.2	生成物分布に及ぼす分解条件の影響		
3.3	生成物分布に及ぼす触媒量と化学改質の影響		
4.	結 言	---	26
5.	文 献	---	26

### 第二部 ニッケル担持熱分解炭化物のCO水素化における触媒性能

1.	緒 言	---	29
2.	実 験	---	29
2.1	木材のカルボキシメチル化		
2.2	カルボキシメチル化木材及び他の基質へのニッケル添加		
2.3	ニッケル触媒の調製とキャラクタリゼーション		
2.4	触媒活性の測定		
3.	結果と考察	---	30
3.1	N-CMの触媒活性に及ぼす熱処理温度とカルボキシメチル化程度の影響		
3.2	H-CMの触媒活性と耐久性		
4.	結 言	---	42
5.	文 献	---	42

## 第一部 水素化熱分解—in situ接触水素化分解による木質系バイオマスの流体燃料化

### 1. 緒言

リグノセスローズ系バイオマスの熱化学的流体燃料製造は、これまで主に2つのアプローチ、低圧熱分解と高圧接触分解、で実施されてきた。どちらのアプローチでも、本格的な操業を目指して数多くの大規模プロセスが開発されている<sup>1-3)</sup>。しかし、こうした精力的な活動研究にもかかわらず、現在の技術では直接高品質液体燃料（ガソリン）を製造することは困難である。即ち、得られた液化油（一次）は高酸素、高粘度、高酸性であり、ガソリン留分増加のための接触水素化処理<sup>4-12)</sup>やゼオライトクラッキング<sup>13-16)</sup>によるアップグレーディング（二次改質）を必要とする。IEAワーキンググループの報告<sup>2, 3)</sup>によれば、低圧熱分解法では通常高圧接触分解法より一次液化油を高収率で安く生産出来、酸素含有量は高いが粘度が低く、二次改質では低圧熱分解油の高い酸素含有量が特別不利とはならない。従って、プロセスの総合経済性の点で、低圧熱分解の方が高圧接触液化より有利と結論されている。この報告では、また各プロセス技術の経済性評価も行われており、フラッシュ熱分解<sup>17-22)</sup>が最も有望であると述べている。しかしながら、この方式でも商業ベースでの液化油生産を実現するには二次改質の負担を出来るだけ軽減できるような技術的改良、改善が必要であろう。

このような背景から、我々は水素化熱分解—in situ流動触媒床水素化分解法（この連続処理を以後Hp-Hg,Fと記す）を提案し、この方法による流体燃料化を検討した。この方式は図1に示すような概念に基づいている。即ち、第一段の熱分解で完全流体化は不要である、何故なら木炭として得られる熱分解残渣は固体燃料としてだけでなく機能性炭素材料（吸着剤、活性炭、触媒担体等）へ転換利用できるからである。この木炭の意図的共生産によって水素化熱分解はそれほど苛酷な条件を必要としなくなる。熱分解で生じた液体、気体成分だけが改質用の流動触媒層へ送られ、このin situ水素化分解によってタール状の重い液体成分は効率よく低分子化されると予想される（ラジカルの分裂で生じた高分子量液体フラグメントは反応器から抜き出されると縮重合によって不活性化する）。水素化分解における触媒の流動化は分解能力を高め、固定床より低沸点生成物を多量に与えると考えられる。それ故、Hp-Hg,Fでは後処理がなくても高品質の液体、気体燃料、プラス木炭の同時生産が可能となり、低コストの流体燃料化プロセスとして操業できるであろう。SERI<sup>13, 14)</sup>やWaterloo大学<sup>23)</sup>の研究は、改質処理の基本概念は本方式と類似であるが前者は水素を用いない固定床ゼオライトクラッキングであり、後者では単一反応器中で気体炭化水素の製造を目指したものであり、上記のプロセス概念によるHp-Hg,Fは初めての試みである。

本研究の目的は、Hp-Hg,Fのバイオマス流体エネルギー転換法、特に液化法としての有望性を実証することである。分解法としての性能は、オイル成分や気体炭化水素の生成量を他のいくつかの分解系と比較することで評価した。これに関係して水素流量、最高反応温度、昇温速度、触媒量、触媒種を変えて生成物分布がどのように変化するかを調べた。ま

た、Hp-Hg,Fは上記のように水素化熱分解残渣（固体炭化物）を高機能性炭素材料の転換利用を目的として実施されるのがもう一つの特徴である。水素化熱分解（Hp）後の炭化物は通常（不活性ガス中）の熱分解で得られる炭化物より高いガス化反応性を有することが知られており<sup>28)</sup>、これはHpで得られる炭化物がガス化原料として有望であることを示唆するが、本研究では触媒を添加して高反応性を有する低温ガス化用原料<sup>29-32)</sup>や気相水素化用触媒の調製<sup>33)</sup>を目指している。特に後者の問題は、新規な高活性金属担持炭素触媒法の開発という点で興味深く、これを実現するための前処理、ニッケル添加とカルボキシメチル化（CM）木材へのイオン交換的ニッケル担持、の影響についても検討した。なお、後者のイオン交換法は酸脱灰を伴うのでその影響も併せて調べた。

## 2. 実験

### 2.1 木材原料と水素化用触媒

カラマツ (*Larix leptolepis* Gord) チップをワイレーミルで粉碎し、60から80メッシュ (0.25-0.50mm) 部分を集めて木材原料とした。この木粉の水分は9.8%であり、その元素組成は炭素 50.5、水素 6.3、灰分 0.2、酸素 (差とした) 43.0%であり、化学的成分組成は、ホロセルロース 68.8、 $\alpha$ -セルロース 35.3、リグニン 26.8、アルコールベンゼン抽出物 3.9%であった。触媒にはNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiMg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた。これらの性状は表1に与えた。なお、NiMg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除く他の3種の触媒は、バイオマス一次液化油の水素化改質にしばしば使用されている<sup>6-9, 24-27)</sup>。

### 2.2 木材原料の前処理

木材にこれまでと同様にニッケル（原料塩はNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O）を水溶液含浸法（Impと記す）で所定量添加した<sup>29-32)</sup>。CM化は中野らの方法<sup>34)</sup>（ClCH<sub>2</sub>COOH+NaOH/80% EtOH、60℃、2h）に従って行った。カルボキシル基量を増加させたCM化木材をガラスカラムに充填し、0.1N-HClで洗浄後0.01MのNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O水溶液を通し、蒸留水、脱イオン水で洗浄してニッケルのイオン交換（Ion）担持を行った。脱灰木材（Dem）は未処理木材（Raw）を上と同様の酸洗浄を行って調製し、水溶液含浸でニッケルを添加した。表2は未処理、脱灰、CM化木材（CM）の灰分とカルボキシル基量を示しており、後2者について回収率（未処理木材を100%とした）も付記した。Dem、CMはその後60℃で真空乾燥を行い、反応に供した。なお、ニッケル添加量はHp-Hg,F後のチャコールに対して表示した。

### 2.3 反応装置と分解操作

Hp-Hg,Fの反応装置を図2に示した。反応器はU字型ステンレス製で左右対称L字管を組み合わせたもので、接合部には100メッシュのステンレス金網を置いて仕切り、左、右管それぞれに木材試料と触媒を充填した。すべての実験で木材は絶乾量で4g、触媒量は10-20g（通常は10g使用）とした。木材、触媒充填後のU字反応器をルツボ型電気炉に入れ、所定の昇温スケジュール（プログラム型温度調節器使用）で加熱した。加熱中の反応器温度は、木材層にCA熱電対を挿入して測定した。温度プログラムは加熱速度（3.8、7.5、15℃/min）と最高反応温度（400、500、600℃）での20分保持という組合せから成る。通常の実験で使

用した昇温速度、最高反応温度は7.5°C/min、500°Cであり、この組合せを以後標準プログラムと呼んだ。加熱中ボンベから純度99%の水素を木材層上部から種々の速度で流入した。この水素流れにより、木材のHpは固定床で行われ、生じた熱分解液体、気体成分はある量以上の水素流入量で流動化している触媒層を通過する。これが本研究のHp-Hg,Fのやり方である。触媒の種類にかかわらず水素流速およそ80ml(STP)/cm<sup>2</sup>・minで触媒の最小流動化速度(U<sub>mf</sub>)に達した。触媒の流動化は反応中反応器入口と出口の圧力差をマンメーターで測定して確認された。反応器を離れた生成ガス流は導入管(ヒーティングテープを巻き付けておよそ200°Cに保持)と水冷のリービッヒコンデンサーを通り、凝縮物は2つのガラストラップ(氷水、冷エタノール)に捕集された。全非凝縮ガスは反応温度に応じて流路を切り換え、連続する3つのゴム製バックに集めた。再現性のある生成物分析データを得るために同一実験を2回以上行った。

#### 2.4 生成物の分析

反応終了後、左L管に生成したチャコールと右L管の未反応物としてのコークス状炭素が沈着した触媒を取り出して重量を測定した。沈着コークスの重量は、同じ条件で触媒だけを処理した時の重量を基準とし、その増加量から計算した。配管系に付着した黄色ないしは黄褐色のタール状物質は塩化メチレンで洗い出し、溶媒蒸発後重油(HO)として回収した。冷却トラップ中の淡黄色もしくは無色の液体については全重量を測定し、適量の塩化メチレンを加えて有機層と水層に分離した。その有機層を軽油(L0)と呼び、その量は全重量と水層の差として与えた。木材中の水分と上記の触媒の単独処理で生成した水を合計し、それを水層から差し引いた残りを反応水として表した。いずれの実験でも水層中には水可溶有機物(Aq.0r)が存在し、その主成分は後述のGC-MS(Shimazu GC-17A/QP 5000)による水層の分析によればアルコール、エーテル、カルボン酸等であった。従って、反応水はAq.0rを含むが、その量は水層の水をガスクロ(GC)で定量(1.5mPEG1000/Flusin Tステンレスカラム使用、TCD検出器付きHITACHI 164)した結果から計算すると極めて少なかった(通常木材に対して0.1%以下)。即ち、反応水の大部分は水であり、水と有機物に区別して表示する必要はないと判断した。

L0についてはGC-MS分析(成分同定支援システムとしてコンピューター処理NIST検索ライブラリーが設置)により組成を調べ、望ましい成分として酸素を含まない単環芳香族(ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等、OMAと記す)を定量した。OMAの定量には内部標準としてアニソールを用いた。GCカラムは60m×0.26mm内径のDB-5溶融シリカキャピラリーであり、試料はスプリットして注入した。カラムは30から280°Cまで4°C/minの速度で昇温された。このGC行程で分離された成分はGC/MSインターフェイス(300°Cに保持)を通過して質量分析計のイオン室に入り、70eVの電子線照射を受ける。その電子衝撃イオン化質量スペクトルは全イオン化スペクトル(TIC)として記録された。なお、予備実験ではHOにはOMAが痕跡量しか含まれていないことがわかった。

気体生成物は2台のGC(HITACHI 164)で定量した。一方はTCD型で活性炭カラム(1.5m×2mm内径ステンレス)を使用して含酸素ガス(CO、CO<sub>2</sub>)を、他方はFID型でカラムにはVZ-

10 (2m×2mm内径) を装着してC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>炭化水素を分析した。

## 2.5 比較用の分解系

Hp-Hg,Fの性能を評価するために、ヘリウム中の熱分解(Py)、水素化分解(Hp)、固定床の水素化熱分解—in situ接触水素化分解(Hp-Hg,f)、水素化熱分解木タールの接触流動層水素化分解(Hg,F(L))を標準プログラムで行って比較した。水素、ヘリウムの流量はPy、Hp、Hg,F(L)では $U_{mf}$ かそれと等値、Hp-Hg,fでは $0.5U_{mf}$ とした。Hg,F(L)とHp-Hg,fで用いた触媒はNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、PyやHpでは右L管を空にして触媒による改質処理を行わなかった。Hg,F(L)用のタールは石英製反応管中でHpと同じ条件で木材を処理して調製した。この反応管を使用したのは、出来るだけ多くタール成分を回収するためであった。液化成分一部が反応管に付着したりコークス化するのである程度の損失は避けられないが、液体の全回収率は乾燥木材基準で約47%であり、U字管を用いる場合よりおよそ5%高かった。表3はこうして得られたHp液体の性状を示しており、塩化メチレン可溶部のTICは後の図4に与えた。Hg,F(L)はU字反応管を図3のように変更して行った。即ち、左L管を取り外してHp液体と水素が同時導入出来るようにステンレスアダプターを取り付け、横に穴を開けた電気炉を使って触媒を充填した右L管だけを加熱した。なお、熱電対は触媒層に挿入して反応温度を制御した。実際のHp-Hg,Fにおける液体生成状況に近似させるため、Hp液体の触媒層底部へのマイクロチューブポンプによる送入は150あるいは200℃から開始し、標準プログラムを用いて昇温し、20分500℃で保持した後Hpの送入を止めた。ポンプスピードは反応中一定とし、Hp液体の全送入量はHp-Hg,Fで得られる熱分解液体成分の量と等しくなるように調節した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 In situ流動層接触水素化分解の効果

種々の分解系における生成物分布を表4にまとめた。Hg,F(L)のデータは処理された水素化熱分解液体がHp-Hg,Fと等しいという理由から同じ乾燥木材量基準で表された。Hg,F(L)の150-500℃でのHp液体送入で得られたL0とNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を触媒として $U_{mf}$ で行ったHp-Hg,FのL0のTICが、Hp液体のそれと共に図4に示されている。こうしたクロマトグラムのすべては、5.0-5.2分に出現する溶媒の塩化メチレンのピークを除去して表されている。コンピューターによる成分同定支援システムの助けを借りて同定された主要成分が表5に一括され、それらの成分にはTIC上の番号と一致するように一連の番号を付けた。ピーク番号21以上は多環縮合芳香族成分でH0のみに検出された。

HpとPyとはチャコールに差がないが、Hpの方がL0や気体生成物を多く与えた。水素化熱分解が熱分解より有利であることは、H0や右L管で生じる沈着コークスがHpの方が少ないことでも証明される。 $U_{mf}$ のHp-Hg,FはHpよりL0、OMA、気体炭化水素(GHC)収率で上回り、H0や沈着コークスが少なかった。このことは後段の触媒処理の効果を示すものである。Hpではチャコールと気体生成物の和を100%から差し引くと53%となり、これが水素化熱分解で得られる液体の合計値と見なされる。この割合は $U_{mf}$ のHp-Hg,Fでも同じで、その値は木

材中の初期水分を考慮すると充填木材量の58%となる。これと同量のHp液体をHg,F(L)で処理すると150-500と200-500℃のどちらの液体送入でも $U_{mf}$ のHp-Hg,FよりL0、OMA、反応水の生成量は下回った。即ち、Hg,F(L)ではガス生成量が $U_{mf}$ のHp-Hg,Fより少ないのは元々熱分解ガスが取り除かれているためであるが、液体成分量が少ないのは触媒上の沈着コークスやアダプター出口付近に生じる炭化固体が多いためである。Hg,F(L)のHp液体送入は $U_{mf}$ のHp-Hg,Fにおける水素化熱分解液体の生成挙動を正しく再現してはいないが、これがHg,F(L)における大量の未反応生成物の直接の原因ではない。実際、200-500℃におけるHp液体の送入速度を半分にしても（全処理量も半分になる）、未反応固体やL0の効果的な減少、増加にはつながらなかった（それぞれ2倍すると、26、19%）。このように、Hg,F(L)でHp液体がうまく改質出来ないのは、予想されたように溶媒を共存させずに加熱すると一旦空气中に解放された熱分解液体フラグメントは激しく縮合重合を起こしてしまうためである。このことはin situ接触水素化分解の有効性を明示している。図4と表4の結果を合わせるとHg,F(L)と $U_{mf}$ のHp-Hg,FのL0は改質処理によってHp液体より脱酸素されていることがわかる。より注目すべき点は、しかしながら、Hg,F(L)のL0は保持時間53分以上に小さいが鋭いジメチルフェナントレン、ジメチルアントラセン、ピレン、メチルピレン等に帰属されるピークを有し、一方Hp-Hg,FのL0はこの領域に明瞭なピークがないことである。こうした組成の違いはHp-Hg,Fでは水素化熱分解液体がより効果的にアップグレードされたことを物語っている。

これも予想されたことではあるが、 $U_{mf}$ のHp-Hg,Fは $0.5U_{mf}$ のHp-Hg,fよりL0、OMA、GHCの収率が高く、チャコール収率は低かった。L0対沈積炭素の比はHp-Hg,Fでは2.4でHp-Hg,fの1.4より高いことは固定床より流動床の方がより大きな触媒作用を発揮することの証拠である。Hp-Hg,Fの水素流量を2倍にするとL0と気体成分が増加、沈積炭素が減少してL0対沈積炭素の比は3.4に増大したが、OMAは僅かに減少した。水素化分解反応の促進が必ずしもOMAに有利とならない理由は、水を除けばどの液体成分も中間生成物であるためである。この事実はOMAの選択的生成の難しさを説明するものである。

### 3.2 生成物分布に及ぼす最高反応温度、昇温速度、触媒種の影響

表6は標題における3つの因子の影響を例示している。この実験は前項(3.1)でOMA収率が最も高かったという理由からすべて $U_{mf}$ で行った。最高反応温度と昇温速度が重要であることを説明するために、それぞれNiMo触媒を用いて7.5℃/min、CoMo触媒を用いて500℃で得られたデータが引用された。触媒種の効果は500℃、7.5℃/minで比較された。CoMo、Pt、NiMo触媒を使って得られたL0のTICは図5に示した。図6は4つの触媒種について300℃以下、300-500℃、500℃保持の3つの期間で発生したガス量を示している。

通常の木材の熱分解で観測されるように、チャコールと気体生成物は最高反応温度の増加に伴ってそれぞれ減少、増加した。これと並行して沈積炭素が減少し、ガス特に500℃以上でのメタン量の増加につながっている。反応温度400から500℃への増加はまた、主に水素化熱分解液体が増加するためにL0生成に有益であった。しかし、500から600℃への増加はL0とOMAを減少させる結果となった。これは500℃保持期間中に生じるL0が600℃までの昇

温中に反応水や気体成分に分解したためと考えられる。TICでは500と600°CのL0の組成には大きな差は認められなかった。従って、600°Cという反応温度はメタン生成には有利ではあったがL0生成には利益はなかった。L0やOMAを増加させるには、500°C以下の水素化分解反応促進が重要と思える。

他方昇温速度の増加はチャコールの収量減少につながった。その傾向は木材の熱分解ではよく知られており、それはまた何故フラッシュ熱分解<sup>17-22)</sup>が好ましいかという理由でもある。しかし、それはHp-Hg,FによるL0製造には有利とはならなかった。この実験では昇温速度が反応温度に到達する時間に逆比例するので、温度勾配が大きければ熱分解液体や気体の生成が早く起こって触媒層を通過することになる。15°C/minという最大昇温速度でL0やGHCの収率が最も少なく沈着炭素が最大となるのは、触媒層での滞留時間が最も短いことから起こると考えられる。興味深いことに最小昇温速度3.8°C/minでは中間の7.5°C/minよりL0と気体生成物が少なかった。これは3.8°C/minでは反応水の生成量が多いことにも関係するかも知れない。つまり、一般に知られているように、生成した水が水素化脱酸素反応における金属触媒の毒物として働くことが考えられる。しかし、触媒の活性低下では3.8°C/minにおける沈着炭素の少なさを説明できない。3.8°C/minで得られた油は7.5°C/minの油より僅かではあるが低沸点成分に富んでおり、このことから前者の油は触媒との接触効率がよく脱酸素程度が高いことが分かった。7.5°C/minに比べて3.8°C/minでは含酸素ガスの発生に優先して水の生成が促進されることは、恐らくその水素化分解反応がより低温域で起こったことを反映している。しかし、L0とGHCの同時生産にとっては、7.5°C/minの方が良い結果を与えることから反応域をある程度高温側へ移すことが得策であろう。

触媒の活性と機能は生成物分布のコントロールの点で先のどの反応変数より重要な因子と考えられる。NiMg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は高い触媒活性を発揮して沈着炭素を僅か1%しか残さなかった。しかし、その触媒作用はL0を高収率で得るには強すぎた。300°C以下での著しいガス発生(図6)は液体生成物を消費して起こるのであろう。他の触媒に比べてメタンが多量に発生し、油がより低分子量成分で構成されたとしてもL0中のOMAが最も低濃度であることは本来の目的にはそぐわない。Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は300°C以下のガス発生量と沈着炭素量を考慮すると2番目に高い活性を持っている。4つの触媒のうちでは、この触媒が最も高い収率でL0とOMAを与え、GHCはNiMg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に次いで高かった。Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>油はTICプロファイルによればNiMg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の油より重いNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の油よりは保持時間8分以下の成分をより多く含んでいた。それ故、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の触媒作用はL0と気体炭化水素の同時生産の立場では最も望ましいと判断された。NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のL0とGHCの生成量はPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より低かった。これはNiMo触媒の活性が水素化熱分解で生じた液体フラグメントの解重合、水素化の両方の点で劣るためであり、このことは沈着炭素が多いで示される。CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の触媒作用はL0フラクションを選択的に分解して反応水を生成することで特徴付けられた。ガス発生が少ない穏やかな水素化分解は大量の沈着炭素とH0中に高度に縮合した多環芳香族成分を与えることになり、GHC生産には不十分な水素化能であることを示した。結局、Hp-Hg,F用の触媒は次の2つの機能を有するべきである、即ち重い液体フラグメントを適度に分解し、生じた低分子成分と

ともに沈着炭素を高度に水素化する能力である。従って、Hp-Hg,Fを成功させるには、通常のバイオマス一次液化油の接触水素化処理<sup>4-12)</sup>と同様に触媒の選択が鍵となろう。

### 3.3 生成物分布に及ぼす触媒量と化学改質の影響

図2のU字反応管では触媒量を10g以下に制限しなければ良好な流動化状態を維持できなかった。そこで容量の大きなU字反応管(図7)を新たに作製し、これを使って触媒量の影響を調べた。用いた触媒はNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、得られた結果を表7にまとめた。

触媒量増加によってU<sub>m,r</sub>は比例的に増加し、チャコール量は減少した。Hp反応が促進されて水素化分解後のガス生成量特にGHCが増加するという状況は3.1で述べた水素流量の影響に類似するが、液状生成物の分布や沈着炭素に関する状況は触媒量とU<sub>m,r</sub>両方の増加に関係すると思える。即ち、L0は5から15gまで減少して20gでは増加し、OMA収率は5から15gまで増加して15と20gでは差が見られなかった。沈着炭素が10と15gで極小値を与えてL0の変化と似ていることは、いったん触媒層に留まった重質液体フラグメントの分解がL0やOMAの増加に寄与する可能性を示しており、興味深い問題である。こうした結果から、触媒量を同時に増加させたHp-Hg,F反応の進行は次のようにイメージされる、水素流量の増加はより分子量の大きな液体フラグメントを触媒層に移すことを可能とし(その結果チャコールが減少し)、触媒量の増加はHpで生じた液体成分に長い滞留時間を与えて分解、低分子量化を促進させる。この状況は触媒5から15gへの増加によるL0の減少、H0とガス成分の増加によく当てはまる。しかし、20gでは余りに大きな液体フラグメントが生成し、それらのHg,Fにおけるそれほど効果的に起こらない分解はL0増加には寄与するもののガス生成量を増加させることなく未反応沈着炭素を増加させたと解釈される。このことはHp液体の分解効率の点でやはり適正な触媒量が存在することを意味している。図8はL0のGC-MSスペクトルを示しており、アニソールのピークを基準として代表的含酸素液体である2-メチルフラン(ピークA)の生成量を追跡すると触媒量5から15gまでは減少するが20gでは15gと大差はないことがわかる。OMAの変化と一致するこの様相はL0の全体的な脱酸素反応をよく現わしていると考えられ、15から20gへの増加はもはやL0の品質改善に有効ではなかったと判断される。高度な脱酸素反応は必然的にL0の収率低下を招くが、それをガス量、特にGHCの増加で補うことが出来れば理想的である。このような立場で判定すれば適正な触媒量は15gであった。

木材原料の化学改質(脱灰、水溶液含浸によるニッケル添加、カルボキシメチル(CM)化木材へのイオン交換法ニッケル添加)の影響も容量を増加させた図7の反応器を用いて調べた。表8は触媒としてNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を15g使用した場合の結果である。

DemはRawよりチャコール収率が低かった。一般に木材固有灰分の存在は熱分解で得られるチャコールの生成に有利と言われ<sup>35-38)</sup>、水素中の熱分解でも同様の事態が起こることがわかった。従って、Hpにおける液体や気体生成は有利になったと考えられるが、実際には水素化分解後のL0やC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>のGHCは減少してH0と沈着炭素が増加した。これは灰分除去によって高分子量液体フラグメントの生成が促進されたが、これらは触媒層中で効果的に分解されなかったためであろう。換言すれば、脱灰は熱分解による流体化の観点では本来好ましい効果を有するが、この条件ではそれを顕在化出来なかったと解釈される。Rawへの3

%ニッケル添加では沈着炭素がかなり増加した。しかしチャコール収率は低下し、ニッケル無添加よりL0やH0が多くガス発生量特にメタン収率が大きく増加したことから、ニッケルの存在は熱分解液化成分の増加に有効であったことがわかる。即ち、ニッケル添加による沈着炭素の増加は脱灰の場合と類似の説明が当てはまる。一方、Demへのニッケル添加でもRawと同様の事態が観測されるが沈着炭素は大きく減少した。Rawに比べてL0は少ないが水生成量が増加したことからL0の脱酸素反応が進んでおり、実際この推測はL0のGC-MS分析においてフラン環生成物が少ないことから裏付けられた。この結果は、また、in situのHgにおいてニッケルの水素化脱酸素能は灰分共存下では低下することを示唆している。ニッケル量5%では3%よりL0が減少してGHCが増加し、沈積炭素量が顕著に増加した。このニッケル量ではL0に関してはさらに脱酸素が進んで品質が改善されたという利点は認められるが、3から5%への増加による利益は小さく熱分解液化促進という有利性を生かせることは出来なかった。このように、総合的な生成物収率を考えるとニッケル3%添加が良好な結果を与えた。ニッケル量増加に伴って望ましいL0成分であるOMAはL0と共に減少し、L0の脱酸素反応がOMAの分解と並行して起こることが明らかである。しかしOMAの減少程度はL0のそれより小さく、原料木材へのニッケル添加はL0組成の改善という点で有効であったと判断される。CM (Ion) のニッケル3%担持では、チャコール収率は同量のニッケルを添加したRaw (Imp) やDem (Imp) の場合より高かった。これはCM化がアルカリ性下で行われるため、熱分解しやすいヘミセルロース、低結晶性のセルロースが除去されたためである<sup>31, 32)</sup>。CM (Ion) からのL0やOMAの生成量はRaw (Imp) やDem (Imp) より少ないことは上記の炭化物成分の少なさからも納得できるが、L0とOMA収率がCM (Ion) < Dem (Imp) < Raw (Imp) であることは3者間でのニッケルの活性の違いが大きく影響していることを暗示する。即ち、図9はこれら3種の木材から得られたL0の組成を比較しており、フラン環化合物のピークが上記の序列とは逆に減少していることがわかる。これはニッケルの触媒活性が高いほどL0の脱酸素が進んで品質が改善されたことを物語っており、またCM (Ion) のメタン生成量は他の二つに比べてはるかに多かった。CM (Ion) の金属ニッケル粒子は炭化(熱分解)後高度に分散しており、極めて高い水素ガス化反応性を有する<sup>31)</sup> ことから気相水素化用触媒としての利用<sup>33)</sup> が有望である。ここで採用した分解条件が必ずしもニッケルを担持したCM (Ion) にとって適当とは限らないが、この改質原料を用いることの利益は明らかである。さらに高品質の炭化水素液体や気体を得るための好ましい条件が存在すると予想されるだけに、機能性炭素材料の併立生産を目指すこのHp-Hg,Fは木質系バイオマスの流体エネルギー化プロセスとして有望かつ実用的なものであろう。

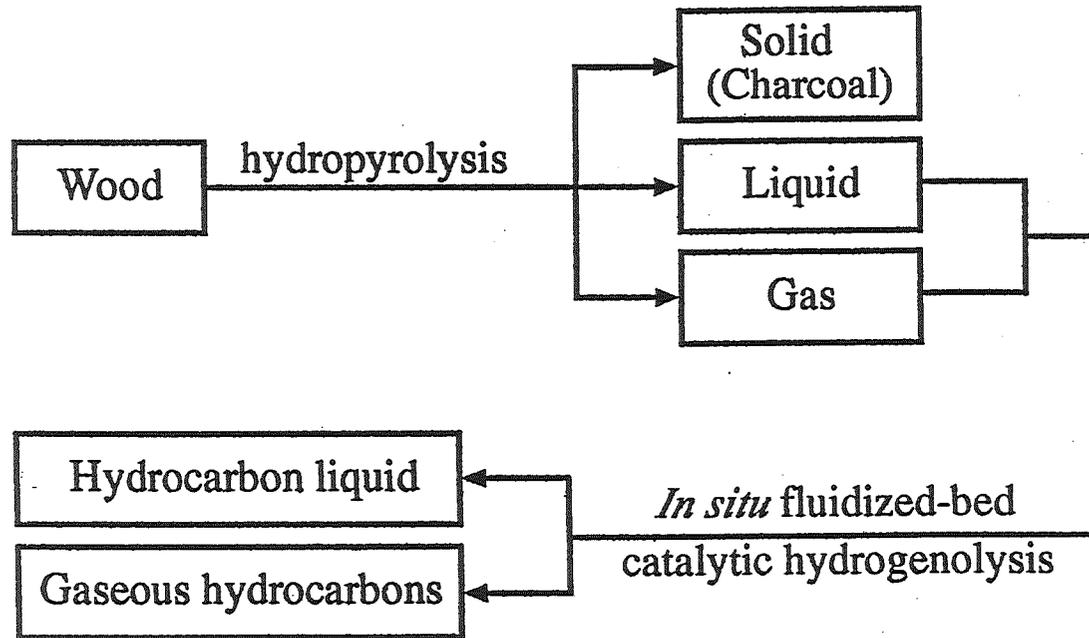


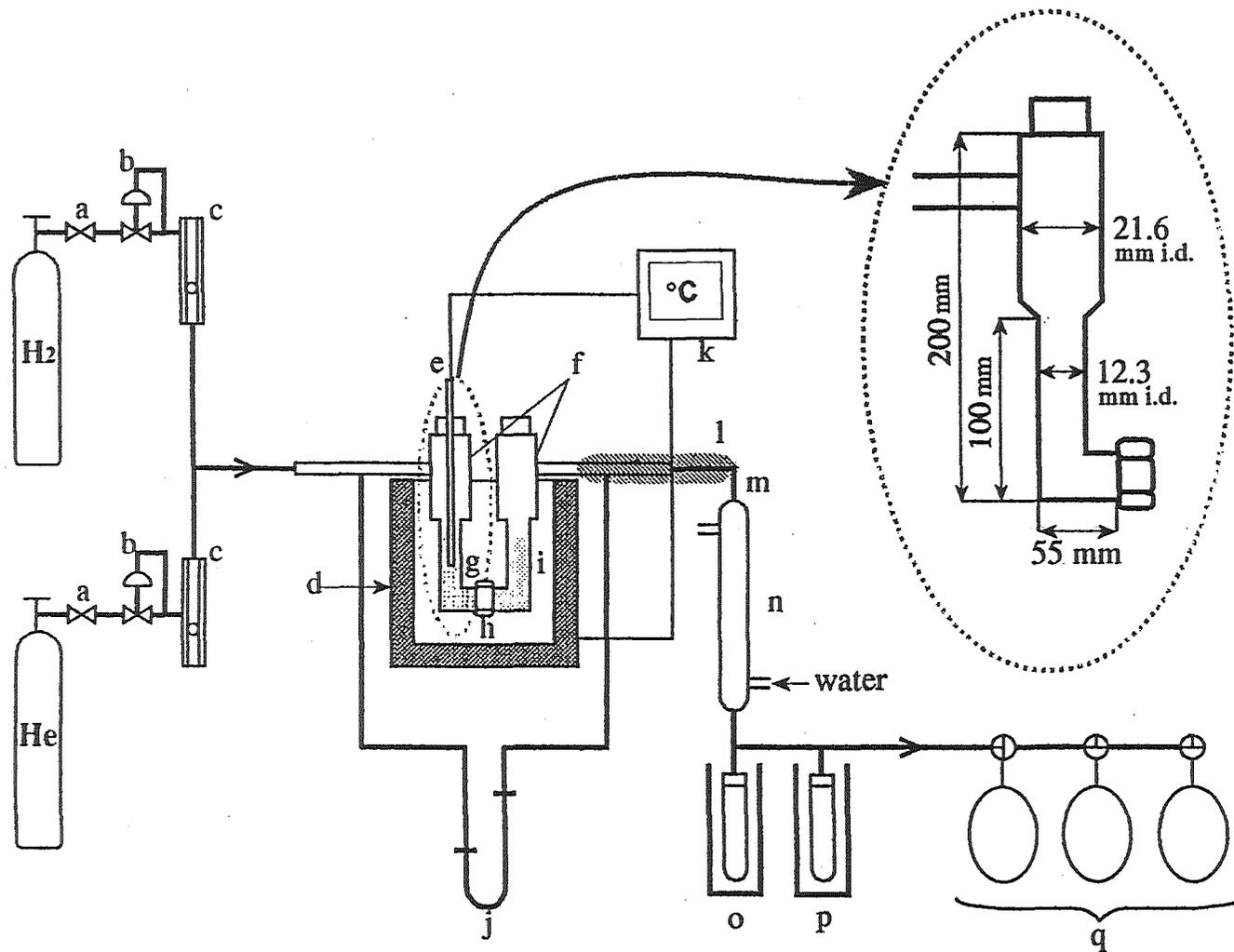
Figure 1. Conversion of lignocellulosic biomass into fluid energy by Hp-Hg,F.

Table 1. Catalysts used in *in situ* hydrogenolysis.

Catalysts	Manufacturer Trade name	Composition (wt %)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (ml/g)
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nippon Ketjen KF840-1.3Q	NiO; 19.6 MoO <sub>3</sub> ; 0.9	194	0.44
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nippon Ketjen KF707-1.5E	CoO; 4.3 MoO <sub>3</sub> ; 17.1	268	0.57
NiMg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nikki N168A	Ni; 36.3 MgO; 3.7	223	0.49
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nikki N1062Az	Pt; 0.5	120	0.40

Table 2. Ash and carboxyl contents and nickel loading for various wood samples.

Wood samples	Ash (wt %)	Carboxyl content (meq/100g)	Nickel loaded (wt %)
UT	0.18	8	0.0
UT/Ni 3%	0.18	8	2.6
DM	0.04	9	0.0
DM/Ni 3%	0.04	9	2.8
DM/Ni 5%	0.04	9	4.7
DM-CM/Ni 3%	0.04	180	3.6
DM-CM/Ni 5%	0.04	180	4.2



- a. Pressure-reducing valve
- b. Pressure regulator
- c. Flow controller
- d. Electric furnace
- e. Sheath thermocouple
- f. U-shaped reactor
- g. Wood
- h. Nut for connection
- i. Catalyst
- j. Manometer
- k. Temperature controller
- l. Heating tape
- m. Conducting pipe
- n. Liebig condenser
- o. Cold trap / Ice-water
- p. Cold trap / Cold ethylalcohol
- q. Gas bags

Figure 2. Reaction apparatus for Hp-Hg,F.

Table 3. Properties of raw hydroxyrolytic liquid.

Color	reddish brown
pH (at 20°C)	2.0
Density (g/ml at 20°C)	1.1
Limiting viscosity number (dl/g) <sup>a)</sup>	0.011
Ash (wt %) <sup>b)</sup>	< 0.1
Water (wt %) <sup>c)</sup>	55.9
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> soluble (wt %)	38.7
OMA (wt %) <sup>d)</sup>	trace
Average molecular weight <sup>e)</sup>	190

a) Solvent used was tetrahydrofuran.

b) Incombustible residue at 600°C.

c) Determined by gas chromatographic analysis using a column packed with PEG 1000/Flusin T.

d) Oxygen-free monoaromatics like benzene, toluene, xylenes, ethylbenzene, etc. Determined by GC-MS.

e) Calculated from a gel permeation chromatogram. Polystyrenes with different molecular weights were used as the calibration.

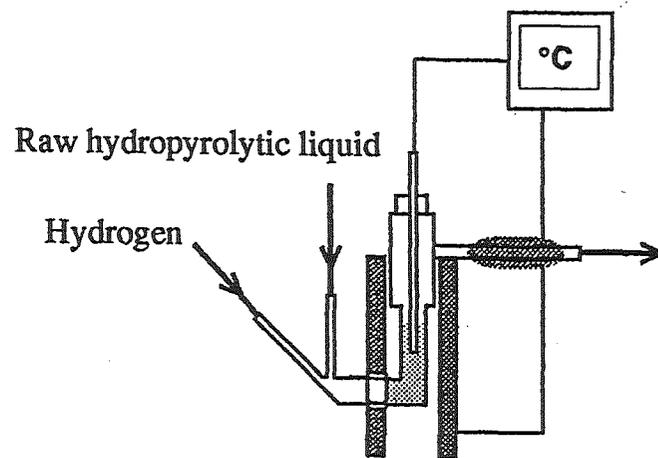


Figure 3. Modification of the U-reactor system for Hg, F(L).

Table 4. Product distribution for various systems.

Systems <sup>a)</sup>	Solid product (wt %) <sup>b)</sup>	Liquid products (wt %) <sup>b)</sup>				Gaseous products (wt %) <sup>b)</sup>					Unreacted (wt %) <sup>b)</sup>
	Charcoal	Heavy oil	Light oil	OMA <sup>c)</sup>	Reaction water	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>	Coke deposit or carbonized solid
Py	24	4	17	<0.1	16	6	15	1	<1	<0.1	15
Hp	24	2	20	0.1	21	9	11	2	1	0.1	11
Hg,F(L), 150-500°C <sup>d)</sup>	— <sup>e)</sup>	<1	18	0.3	7	2	2	1	1	<0.1	25
Hg,F(L), 200-500°C <sup>d)</sup>	— <sup>e)</sup>	<1	17	0.3	5	2	2	1	1	<0.1	28
Hp-Hg,f	26	1	20	0.4	20	6	12	2	1	0.1	14
Hp-Hg,F at $u_{mf}$ <sup>f)</sup>	24	1	22	1.0	21	8	11	4	2	0.1	9
Hp-Hg,F at $2u_{mf}$ <sup>f)</sup>	22	1	24	0.8	24	9	11	5	2	0.1	7

a) See the text.

b) Expressed on a dry, ash-free wood.

c) Oxygen-free monoaromatics, like benzene, toluene, xylenes, ethylbenzene, etc. present in light oil.

d) Temperature region for the feeding of raw hydro-pyrolytic liquid.

e) Not produced.

f) The symbol,  $u_{mf}$ , represents the hydrogen flow for the minimum fluidization velocity of catalyst.

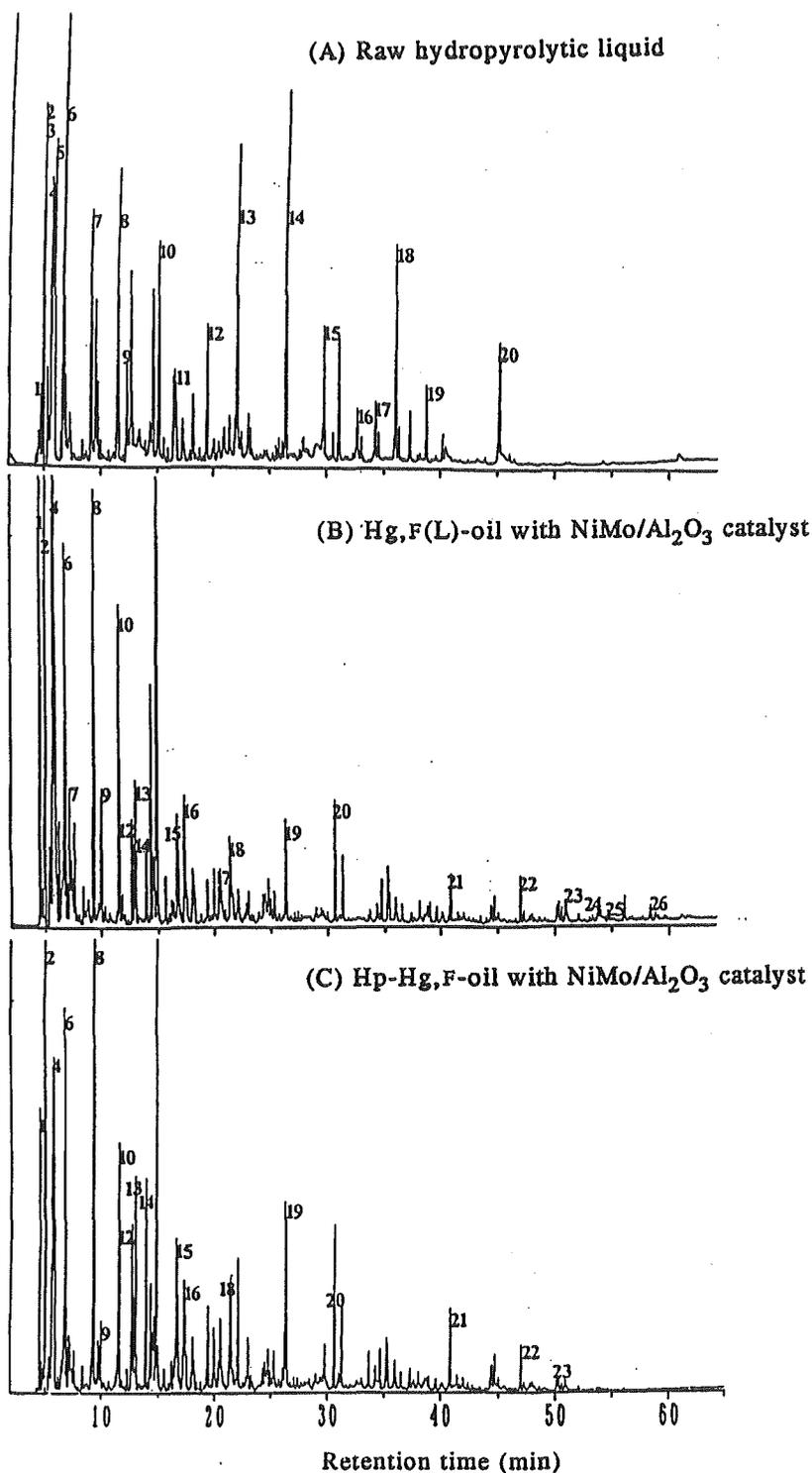


Figure 4. Total ion chromatograms of (A) raw hydrolytic liquid and mixed oils obtained by (B) Hg,F(L) and (C) Hp-Hg,F.

Table 5. Liquid components identified for raw hydroxyrolytic liquid and mixed oils.

Raw hydroxyrolytic liquid			Mixed oils		
Peak No	Formula	Compound	Peak No	Formula	Compound
1	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	isopropyl alcohol	1	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	vinyl formate
2	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	acetic acid, anhydride	2	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	acetone
3	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	acetone	3	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	3-methyl-pentane
4	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2,3-butanedione	4	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-butanone
5	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	acetic acid	5	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	3-methyl-butanone
6	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1-hydroxy-2-propanone	6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzene
7	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	acetic acid, 2-propenyl ester	7	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-pentanone
8	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	furfural	8	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	toluene
9	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	3-furylmethyl acetate	9	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	cyclopentanone
10	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	cyclohexanone	10	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	2,5-dimethyl-furan
11	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5-methyl-furfural	11	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	2-methyl-cyclopentanone or cyclohexanone
12	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	3-methyl-1,2-cyclopentanedione	12	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	ethylbenzene
13	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	guaiacol	13	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	<i>o</i> - or <i>p</i> -xylene
14	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	<i>p</i> -methyl guaiacol	14	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	<i>o</i> - or <i>m</i> -xylene
15	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	<i>p</i> -ethyl guaiacol	15	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5-methyl-furfural
16	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	isoeugenol or eugenol	16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	phenol
17	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	vanillin	17	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	<i>o</i> - or <i>m</i> -cresol
18	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	isoeugenol	18	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	<i>p</i> - or <i>m</i> -cresol
19	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	guaiacylacetone	19	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	naphthalene
20	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	<i>m</i> -methoxycinnamic acid(?)	20	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	2- or 1-methyl naphthalene
			21 <sup>a</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	fluorocnc
			22 <sup>a</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	anthracene or phenanthrene
			23 <sup>a</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	methyl-anthracene or -phenantherene
			24 <sup>a</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	dimethyl-anthracene or -phenantherene
			25 <sup>a</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	pyrene
			26 <sup>a</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	methyl-pyrene

<sup>a</sup> heavy oil components

Table 6. Influence of maximum reaction temperature, the heating rate, and catalyst species on the product distribution.

Reaction conditions <sup>a)</sup>			Solid product (wt %) <sup>b)</sup>	Liquid products (wt %) <sup>b)</sup>				Gaseous products (wt %) <sup>b)</sup>					Unreacted (wt %) <sup>b)</sup>
Catalysts	Maximum temp.(°C)	Heating rate (°C/min)	Charcoal	Heavy oil	Light oil	OMA <sup>c)</sup>	Reaction water	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>	Coke deposited
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	7.5	28	1	19	0.5	19	6	11	2	1	0.1	14
	500	7.5	24	1	22	1.0	21	8	11	4	2	0.1	9
	600	7.5	22	1	21	0.8	23	10	12	8	2	0.1	5
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	3.8	25	2	16	1.1	33	5	9	2	1	0.1	9
	500	7.5	24	1	18	1.2	28	6	10	3	2	0.1	13
	500	15	23	1	14	0.8	25	5	10	2	1	0.1	23
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	7.5	24	1	24	1.2	23	9	12	5	3	0.1	6
NiMg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	7.5	24	0	10	0.2	18	3	30	15	1	<0.1	1

a) Hydrogen flowed was set at  $u_{mf}$ .

b),c) Same as in Table 3.

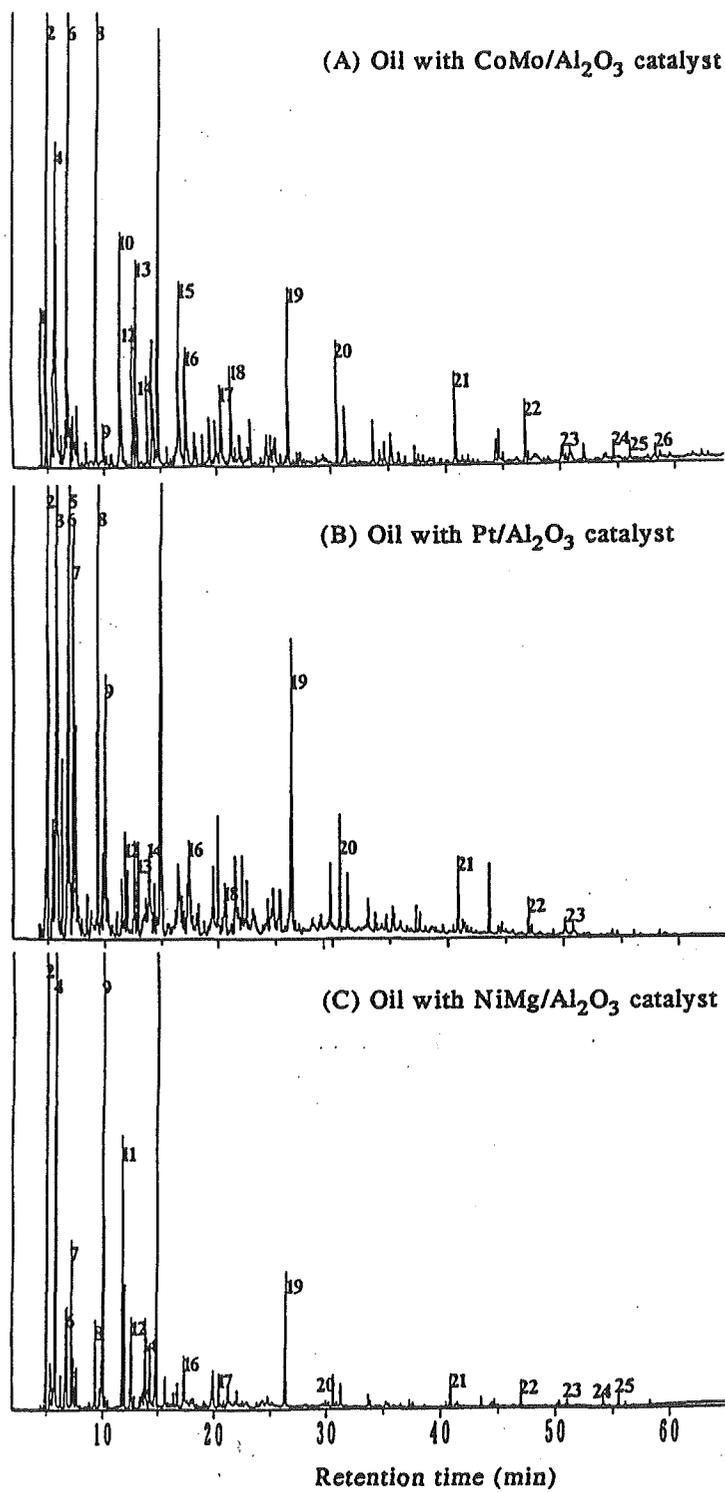


Figure 5. Total ion chromatograms of mixed oils obtained with (A) CoMo, (B) Pt, and (C) NiMg catalysts.

Conversion to gases (wt%, based on a dry, ash-free wood)

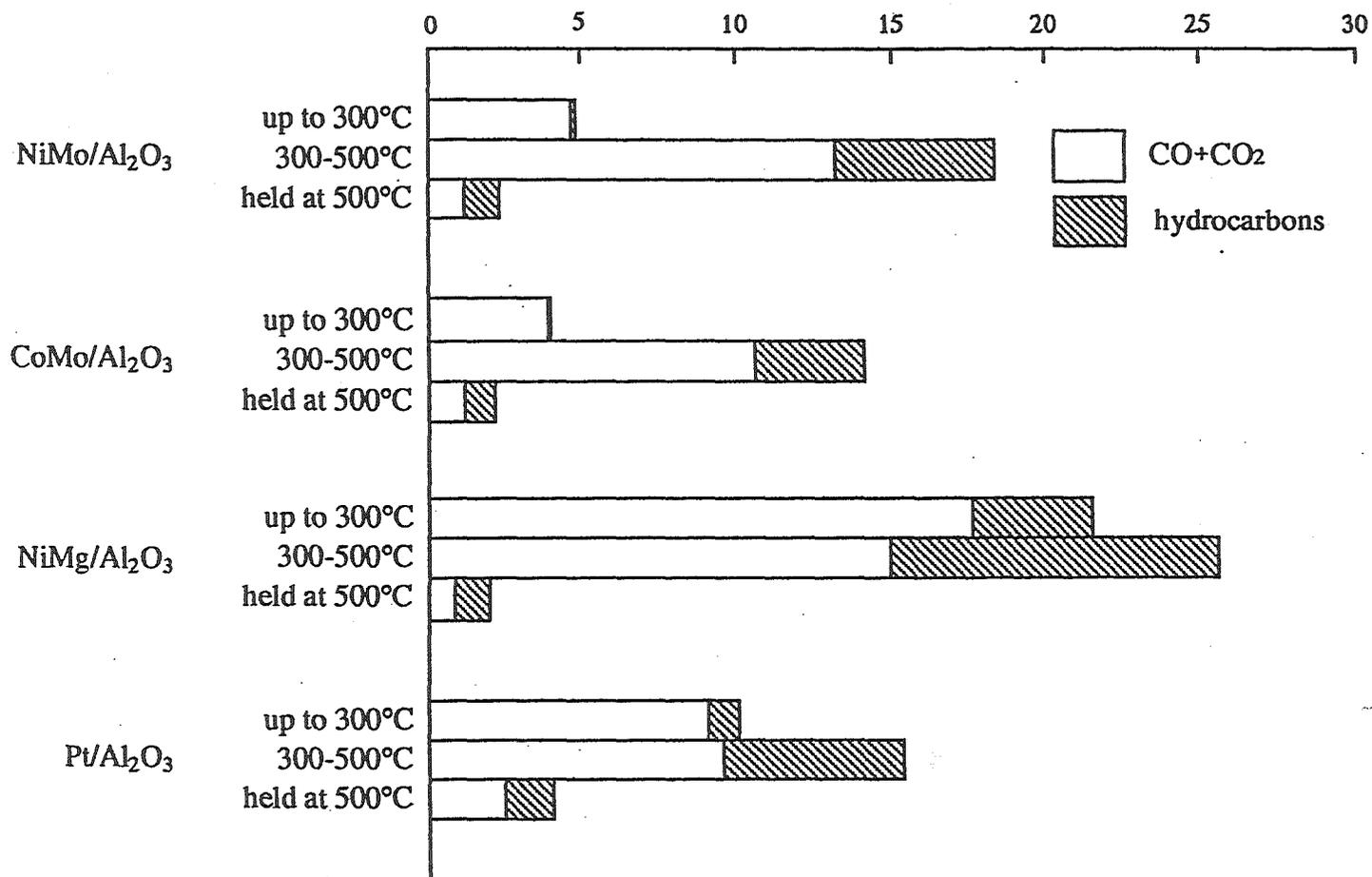


Figure 6. Gas evolution in the periods of below 300°C, 300-500°C, and the holding at 500°C.

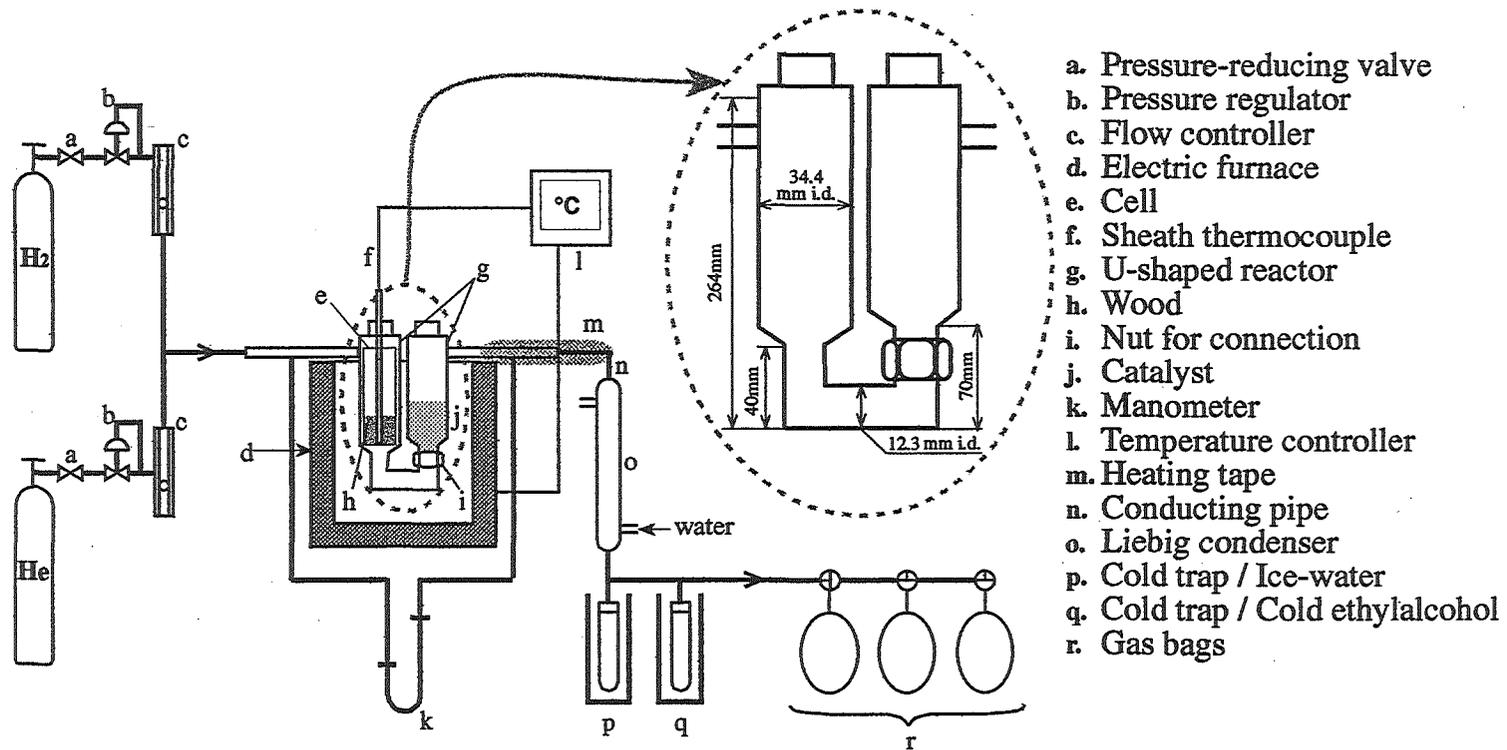


Figure 7. A scaled-up reaction apparatus for Hp-Hg,F.

Cat.weight	Char	HO	LO	OMA	Water	A.Or	Coke dep.
5	27	0.7	7.2	0.9	28	0.0	10
10	25	0.9	6.3	1.0	32	0.0	12
15	24	1.3	4.8	1.3	34	0.0	10
20	23	1.1	6.7	1.3	32	0.0	14
Cat.weight	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>		
5	5.6	13	1.9	1.1	0.7		
10	3.8	12	1.7	1.1	0.7		
15	6.0	13	1.9	1.6	1.1		
20	5.4	13	2.8	2.1	1.3		

値は原料木粉に対するwt%

(触媒: NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 分解最高温度: 500℃, 昇温速度: 7.5℃/min, 水素流量: Umf)

Table 7. Influence of catalyst amount on the product distribution.

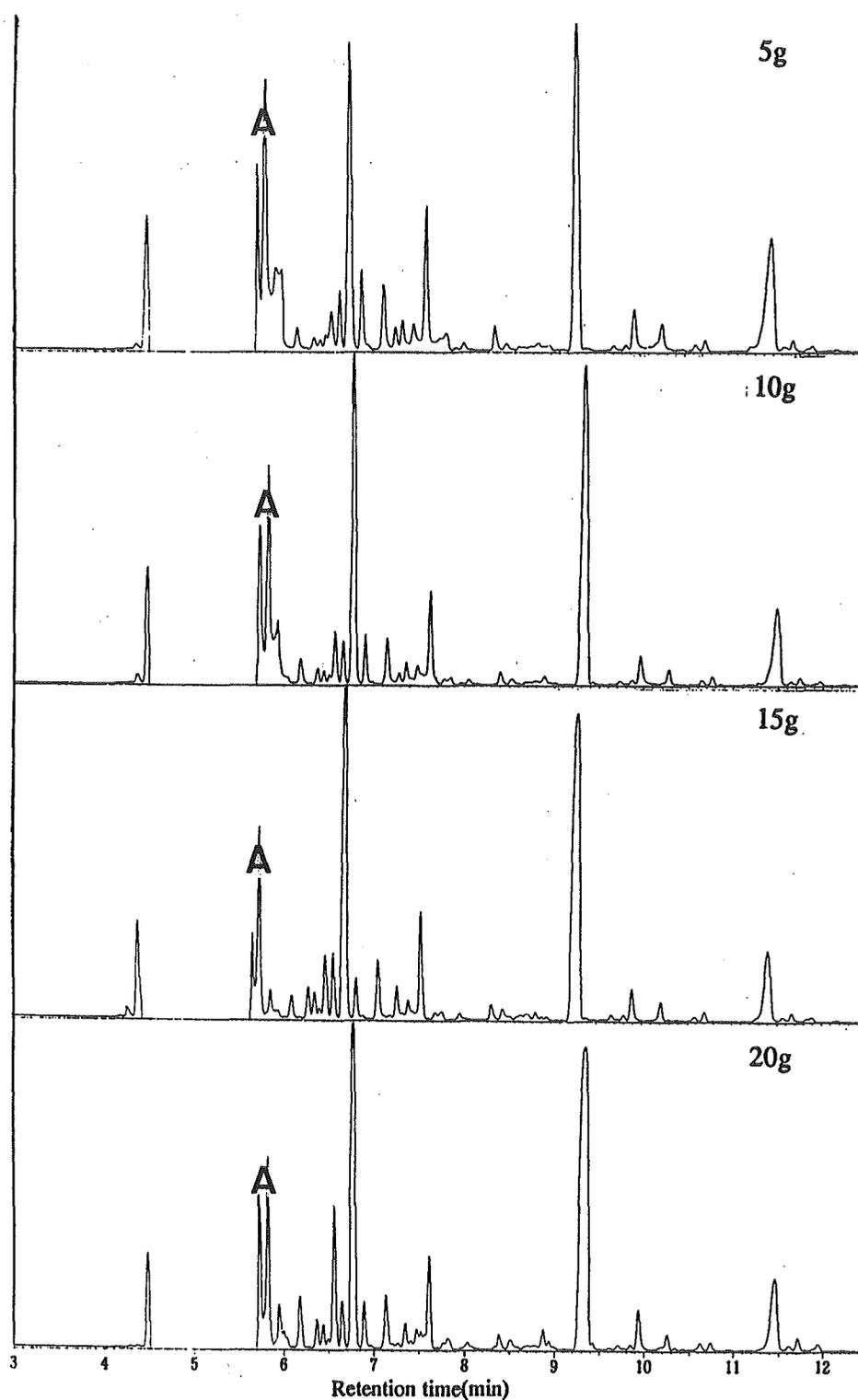


Figure 8. GC-MS spectra with different amounts of catalyst.

Table 8. Product distribution for various wood samples.

Wood samples <sup>a)</sup>	Solid product (wt %) <sup>b)</sup>	Liquid products (wt %) <sup>b)</sup>				Gaseous products (wt %) <sup>b)</sup>					Unreacted (wt %) <sup>b)</sup>
	Charcoal	Heavy oil	Light oil	OMA <sup>c)</sup>	Reaction water	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>	Coke deposit or carbonized solid
UT	25	<1	8	1.4	34	6	15	2.4	2.1	1.3	8
UT/Ni 3%	23	1	9	1.1	24	7	16	5.4	1.7	1.2	14
DM	24	1	5	1.3	34	5	14	2.4	1.8	1.0	10
DM/Ni 3%	22	1	6	1.0	40	5	13	5.6	1.8	1.2	4
DM/Ni 5%	22	1	4	0.8	35	7	15	6.6	1.8	1.3	4
DM-CM/Ni 3%	24	<1	5	0.7	33	8	15	8	1.2	0.7	7
DM-CM/Ni 5%	26	<1	3	0.6	30	10	19	9	1.3	0.7	8

a) UT; untreated, DM; dmineralized, CM; carboxymethylated.

b) Expressed on a dry, ash-free wood.

c) Oxygen-free monoaromatics, like benzene, toluene, xylens, ethylbenzene, etc. present in light oil.

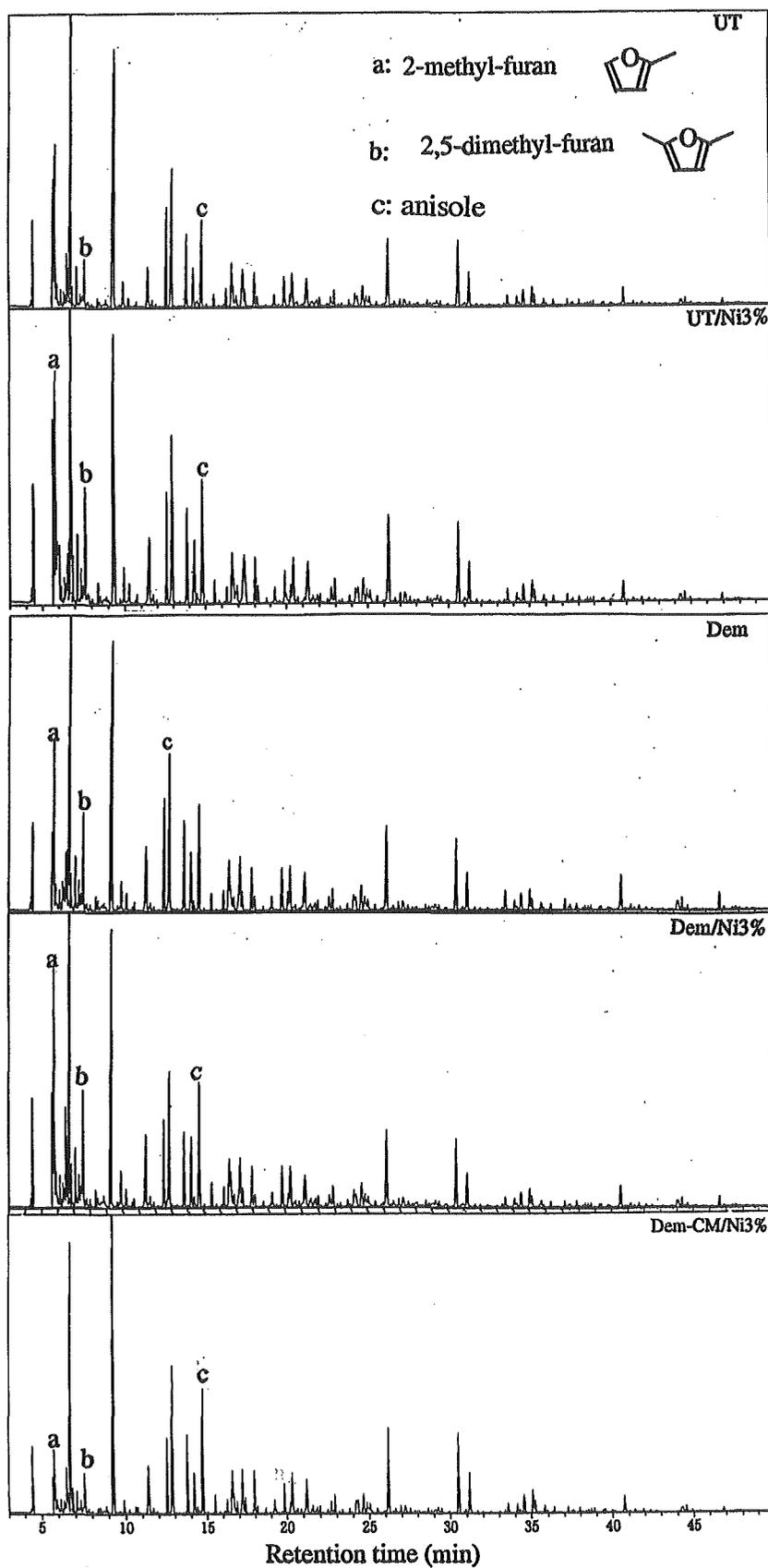


Figure 9. GC-MS spectra for light oils obtained from various wood samples.

#### 4. 結 言

本研究では木質系バイオマスの新しい熱化学的流体エネルギー法として水素化熱分解—in situ流動触媒床水素化分解 (Hp-Hg,F) を提案し、この分解法の有望性を実証するための基礎試験を行った。その結果、In situ方式では熱分解タールが効率よく分解されることが、固体 (チャコール)、液体 (軽質油とOMA)、気体 (主に炭化水素) 生成物の分布が水素流量、反応最高温度、昇温速度、触媒種、触媒量によって変化し、液体と気体生成物の収率や組成の点で適性条件が存在することが明らかとなった。このことはHp-Hg,Fが優れた流体転換法であることを示すものである。しかし、Hp-Hg,Fの最大の特徴は水素化熱分解残渣 (チャコール) の機能性炭素材料としての利用指向にある。高活性ガス化原料、気相水素化用触媒としての利用を想定したニッケル触媒の添加やカルボキシメチル化という原料木材の化学改質はむしろ水素化熱分解反応を促進して軽質油の品質向上、気体炭化水素の増加につながるということがわかった。このことは、Hp-Hg,Fでは付加価値の高い固体、液体、気体の3相生成物を同時に製造できることを明示しており、本法は非常に合理的な新規分解法として高く評価されるべきであろう。

なお、本研究の一部は 'Hydropyrolysis followed by in situ fluidized-bed catalytic hydrogenolysis for liquid fuel production from lignocellulosic biomass' と題してEnergy & Fuelsへ投稿された。

#### 5. 文 献

- 1) 横山伸也, 燃料学会誌, 64, 80 (1985), 日本エネルギー学会誌, 71, 122 (1992).
- 2) Elliot, D.C.; Beckman, D.; Bridgewater, A.V.; Diebold, J.P.; Gevert, S.B.; Solantausta, Y., Energy & Fuels, 5, 399 (1991).
- 3) Solantausta, Y.; Beckman, D.; Bridgewater, A.V.; Diebold, J.P.; Elliot, D.C.; Biomass Bioenergy, 2, 279 (1992).
- 4) Elliot, D.C., In Reserch in Thermochemical Biomass Conversion; Bridgewater, A.V., Kuester J.L., Eds.; Elsevier Applied Science: New York, 1988; pp. 1170.
- 5) Baker, E.G.; Elliot, D.C., In Reserch in Thermochemical Biomass Conversion; Bridgewater, A.V., Kuester J.L., Eds.; Elsevier Applied Science: New York, 1988; pp. 883.
- 6) Soltes, E.J.; Lin, S-C.K., Progress in Biomass Conversion, Academic Press: New York, 1984; Vol. V, pp. 1.
- 7) Churin, E.; Maggi, R.; Grange, P.; Delmon, B., In Reserch in Thermochemical Biomass Conversion; Bridgewater, A.V., Kuester J.L., Eds.; Elsevier Applied Science: New York, 1988; pp. 896.
- 8) Piskortz, J.; Majerski, P.; Radlein, D.; Scott, D.S., Energy & Fuels, 3, 723 (1989).

- 9) Soltes, E.J.; Milne, T.A. Eds.; ACS Symposium Series No. 376; American Chemical Society: Washington, DC, 1988, pp. 228, 290.
- 10) Gagnon J.; Kaliaguine, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1783 (1988).
- 11) Kallury, R.K.M.R.; Restivo, W.M.; Tidwell, T.T.; Boocock, D.G.B.; Crimi, A.; Douglas, J., *J. Catal.*, 96, 535 (1985).
- 12) Gevert, S.B.; Ottersted, J.-E., *Biomass*, 13, 105 (1987), 14, 173 (1987).
- 13) Soltes, E.J.; Milne, T.A. Eds.; ACS Symposium Series No. 376; American Chemical Society: Washington, DC, 1988, pp. 264, 311, 910.
- 14) Scahill, J.W.; Diebold, J.P.; Power, A.J., In *Reserch in Thermochemical Biomass Conversion*; Bridgewater, A.V., Kuester J.L., Eds.; Elsevier Applied Science: New York, 1988; pp. 927.
- 15) Prasad, Y.S.; Bakhshi, N.N., *Can. J. Chem. Eng.*, 64, 278, 285 (1986).
- 16) Furrer, R.M.; Bakhshi, N.N., In *Reserch in Thermochemical Biomass Conversion*; Bridgewater, A.V., Kuester J.L., Eds.; Elsevier Applied Science: New York, 1988; pp. 956.
- 17) Scott, D.S.; Piskortz, J.; Radlein, D.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 581 (1985).
- 18) Scott, D.S.; Piskortz, J.; Bergougnou, M.A.; Graham, R.; Overend, R.P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 8 (1988).
- 19) Piskortz, J.; Majerski, P.; Scott, D.S., *Can. J. Chem. Eng.*, 68, 465 (1990).
- 20) Graham, R.; Freel, B.A.; Bergougnou, M.A., In *Reserch in Thermochemical Biomass Conversion*; Bridgewater, A.V., Kuester J.L., Eds.; Elsevier Applied Science: New York, 1988; pp. 629.
- 21) Diebold, J.P.; Power, A.J., In *Reserch in Thermochemical Biomass Conversion*; Bridgewater, A.V., Kuester J.L., Eds.; Elsevier Applied Science: New York, 1988; pp. 609.
- 22) Soltes, E.J.; Milne, T.A. Eds.; ACS Symposium Series No. 376; American Chemical Society: Washington, DC, 1988, pp. 31.
- 23) Radlein, D.; Mason, S.L.; Piskortz, J.; Scott, D.S., *Energy & Fuels*, 5, 760 (1991).
- 24) Kallury, R.K.M.R.; Tidwell, T.T.; Boocock, D.G.B.; Chow, D.H.L., *Can. J. Chem.*, 62, 2540 (1984).
- 25) Gevert, S.B.; Ottersted, J.-E.; Massoth, F.E., *Appl. Catal.*, 31, 119 (1987).
- 26) Elliot, D.C.; Baker, E.G.; Piskortz, J.; Scott, D.S.; Solantausta, Y., *Energy & Fuels*, 2, 234 (1988).
- 27) Soltes, E.J.; Milne, T.A. Eds.; ACS Symposium Series No. 376; American Chemical Society: Washington, DC, 1988, pp. 129.

- 28) Slaghuis, J.H.; van der Walt, T.J., *Fuel*, 70, 831 (1991).
- 29) 鈴木 勉ら、*木材学会誌*, 31, 595 (1985), 32, 730 (1986), 33, 423 (1987), 34, 537 (1988), 36, 754 (1990).
- 30) Suzuki, T. et al., *Mokuzai Gakkaishi*, 38, 509 (1992), 40, 640 (1994).
- 31) Suzuki, T.; Minami, H.; Yamada, T.; Homma, T., *Fuel*, 73, 1836 (1994).
- 32) Suzuki, T.; Iwasaki, J.; Konno, H.; Yamada, T., *Fuel*, 74, 173 (1995).
- 33) Suzuki, T.; Satoh, Y.; Ozaki, S.; Imizu, Y., *Chem. Letters*, to be published.
- 34) T. Nakano, S. Honma, S. Ehata, and A. Matsumoto, *Mokuzai Gakkaishi*, 36, 193 (1990).
- 35) Beaumont; O; Schwob, Y., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23, 637 (1984).
- 36) Grey, M.R.; Corcoran, W.H.; Gavalas, G.R., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 646 (1985).
- 37) Degroot, W.F.; Shafizadeh, F.J., *Anal. Appl. Pyrol.*, 6, 217 (1984).
- 38) Kojima, E.; Miao, Y.; Yoshizaki, Y., *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*, 16, 1138 (1990).

## 第二部 ニッケル担持熱分解炭化物のCO水素化における触媒性能

### 1. 緒言

活性炭は触媒担体として古くから用いられている<sup>1-3)</sup>。これは表面積が大きいので触媒粒子を分散性よく担持できると考えられているためである。最近の研究では「分子ふるい効果」の点から活性炭の細孔分布により注目が集まっている<sup>1,4,5)</sup>が、触媒の高い活性を引き出すためにその固体炭素上に出来るだけ広く分布させることは依然として重要な問題である<sup>1,6)</sup>。通常、触媒前駆体の活性炭への添加は溶液含浸法で行われるが、この方法では固体炭素は本質的に疎水性かつ疎油性であるために触媒の分散性改善には限界がある。従って、より高い触媒の分散度を得るためには新規な方法が開発される必要がある。

我々は最近カルボキシメチル (CM) 化した木材炭化物上のイオン交換ニッケルは水素ガス化において非常に大きな触媒作用を示すことを報告した<sup>7)</sup>。即ち、このニッケル担持改質木材炭化物のガス化反応性は非常に高いので、図1に示すように僅か1%の添加量で700℃における反応率は90%以上に達する。この場合、イオン交換ニッケルはカルボキシル基量が大きく増加した改質木材に乾留前に導入され、これによって金属ニッケルの高い分散性が容易に得られる。Juntgen<sup>8)</sup>が述べているように、高いガス化反応性を有する炭素担持金属は適当な条件下でその反応の触媒として働く可能性がある。このイオン交換担持ニッケルCM炭化物が実際良好な触媒性能を有するならば、第一部のHp-Hg,Fにおいてニッケルを担持したCM (Ion) を木材原料として用いることの合理性が実証される。即ち、Hp-Hg,Fは新規な炭素担持金属触媒調製法としてもその価値を認められることになる。この研究では、こうした背景からCM化木材炭化物担持イオン交換ニッケル (Ni/CM char) の触媒挙動をCOの水素化反応を利用して調べ、活性に及ぼす乾留 (熱分解) 温度やその後の水素還元処理の影響等を明らかにした。またNi/CM charの活性や耐久性を活性炭やY-ゼオライト担持ニッケルのそれと比較し、実用可能性という立場で議論した。

### 2. 実験

#### 2.1 木材のカルボキシメチル化

粒径0.25-0.50mmのダケカンバ木粉を木材原料とし、Nakanoらの方法<sup>9)</sup>に従ってカルボキシメチル化した ( $\text{ClCH}_2\text{COOH} + \text{NaOH}$ の80% EtOH中、60℃、2h処理)。この反応は木材中の主要構成成分であるセルロースを例にとると図2のように表され、セルロースのグルコース単位当たり3個のOH基はすべて $\text{OCH}_2\text{COOH}$ に置換される。本研究では $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ 量を変えてカルボキシル基量が280、210、140meq/100gの3つのCM試料 (それぞれ $\text{CM}_{280}$ 、 $\text{CM}_{210}$ 、 $\text{CM}_{140}$ とする) を調製した。

#### 2.2 カルボキシメチル化木材及び他の基質へのニッケル添加

CM試料を1N-HClで洗い引き続き脱イオン水で洗浄した後、0.01M-酢酸ニッケル (4水塩) 水溶液を使ったパーコレーションによってイオン交換ニッケルを導入した。ニッケル添加

量は木材チャーに6-7wt%となるように調節した。比較のために、このニッケル塩を未処理木材 (UT)、市販活性炭 (AC: 和光純薬、クロマトグラフィー用活性炭素)、NaY-ゼオライト (東洋曹達工業) にも添加した。UTとACへの添加は水溶液含浸で行い (ロータリーエバポレーター中で40°C、 $4 \times 10^3$  Paで加熱)。NaY-ゼオライトには上に述べたイオン交換法で添加し、NiY-ゼオライト (NiY-Z) に転換した。

### 2.3 ニッケル触媒の調製とキャラクタリゼーション

50°Cの真空乾燥により残留水を除去した後、ニッケル添加CM、UT、ACを窒素気流中500-600°Cで1時間石英反応管中で熱処理した。得られたチャーはそれぞれN-CM、-UT、-ACと表した。NiY-Zは、Bajpaiら<sup>10)</sup>の方法に従って400°C、16時間焼成し、その後500°Cで同じ時間水素気流中で還元した。この500°C水素還元は処理時間を変えてN-CM、-UT、-ACについても行い、水素処理後のチャーはH-CM、-UT、-ACと表した。チャーの性状は、比表面積 ( $S_A$ )、ニッケル粒子の平均結晶子径 ( $L_{Ni}$ )、ニッケル量で特徴づけた。 $S_A$ はCO<sub>2</sub>を-78°Cで吸着させてBET法で測定した。 $L_{Ni}$ はCu-K $\alpha$ 線を用いるX線回折 (XRD) の $2\theta$ =約35°のピーク (金属ニッケルに対応) を使って計算した。これらの詳細は他の論文<sup>7, 11)</sup>に記してある。チャー中のニッケル量は600°Cの燃焼残渣を塩酸に溶解して原子吸光分析法で求めた。NiY-Zの $S_A$ 、 $L_{Ni}$ 、ニッケル量は還元処理後に測定し、ニッケル量は塩酸洗液について調べた。

### 2.4 触媒活性の測定

COのメタン化は図3に示した固定床流通系下方流れ反応装置で行った。反応管はパイレックス製 (内径8mm) で中央をガラス目皿で仕切っている。この反応管に石英ビーズ (粒径B mm)、石英ウール、触媒試料の順に充填し、さらに石英ウール、石英ビーズで覆った。見かけの触媒層高は1.8cmに揃え (チャー試料では0.12-0.13g、NiY-Zでは0.5g)、石英ビーズは上下部分とも1cmであり、石英ウール層の厚さは2-3mmとした。

触媒活性は反応器に水素 (純度99.99%) と一酸化炭素 (純度99.9%) の混合ガスを送って測定した。この反応ガスの水素/一酸化炭素比と全流量は3:1、120ml (STP)/minに調節した。生成ガス流は冷却トラップで凝縮水を除いた後、定期的にガスサンプラーで採取し、FID検出器とPorapak-Q充填カラムを取り付けたガスクロで分析され、メタン濃度が測定された。触媒性能は300-500°Cの温度域で昇温速度10°C/minの条件で追跡した。耐久性試験は450°Cで12時間行った。反応ガスの反応器への注入はどちらの実験計でも100°Cから開始した。ブランク試験は水素流量90ml/minで行い、触媒活性は補正後のCOのメタン転化率で表示した (実際のメタン生成曲線から対応するブランク試験のそれを差し引いて計算した)。すべての実験は2回行って再現性をチェックした。どのデータ点でも平均値は±10%以内であり、従ってそれを信頼性のある実験データとして用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 N-CMの触媒活性に及ぼす熱処理温度とカルボキシメチル化程度の影響

図4はN-CM<sub>280</sub>をそれぞれ熱処理温度500、550、600°Cで調製した場合のCOのメタンへの転化率を示している。活性試験測定後の試料の重量減少が僅か2-3%であることはN-CM自身から発生するメタンの寄与は殆ど問題にならないことを示している。これは他のN-CM試料で

も同様であった。N-CM<sub>280</sub>の触媒活性が550°Cで最大となる状況は、処理温度の増加が金属ニッケルへの還元程度の促進というプラスの効果とシンタリングというマイナスの効果を併せ持っていることで説明される。図5はカルボキシメチル基量が触媒活性に与える影響を反応温度450°Cで調べたものである。興味深いのは、N-CM<sub>210</sub>では最大活性が600°Cに移り、N-CM<sub>140</sub>の活性は処理温度の増加に伴って増大することである。これは触媒活性が金属ニッケルへの還元度とシンタリングの両方で決定されるという推論を裏付けている。またカルボキシル基量が多いものほど最大活性を与える熱処理温度が低いことは、イオン交換サイトの増加が金属ニッケルの還元促進に有利に作用することを示すものであり、これがカルボキシメチル基増加の効果である。図6は600°Cで調製したN-CMと他の触媒の触媒活性を比較したものである。表1はこれらの触媒試料の性状をまとめたもので、活性試験後の重量減少も付記した。触媒活性の序列は、NiY-Z > N-CM<sub>210</sub> > N-CM<sub>280</sub> > N-CM<sub>140</sub> > N-UT > N-ACであった。N-ACの活性は殆ど無視しうる程の小ささであり、S<sub>B</sub>の大きさは役立たないことがわかる。N-UTがN-ACより高い触媒触媒効果を示すのは、L<sub>Ni</sub>の違いで示されるようにN-UTの方が触媒の分散性が良好なためである。しかし、N-UTの活性はN-CMには及ばず、やはりニッケルの高分散を達成させるための前処理の効果が現れている。しかしながら、N-CMとN-UT間や3つのN-CM間の触媒活性の違いはL<sub>Ni</sub>からは説明できない。これは金属ニッケルへの還元程度も触媒の活性を大きく支配するためである。即ち、N-CMの触媒活性がN-UTのそれを上回るのは金属ニッケル生成量が多いためであり、L<sub>Ni</sub>には現れないとしてもN-CMの方がニッケルの高分散担持には有利で、金属への還元がより容易に進行すると考えられる。この推論は以前の結果からも妥当である。3種のN-CM間でCM<sub>140</sub>の活性が最も低いのはやはりカルボキシル基の少なさが金属ニッケルへの還元に不利なためである。N-CM<sub>210</sub>がN-CM<sub>280</sub>より大きな活性を示す理由は、図4や5から明かなように後者では既に深刻なシンタリングの影響を受けて活性が低下しているためである。このことは触媒活性の点でカルボキシメチル基量と熱処理温度の適正な組合せが存在することを改めて教示する。NiY-Zの活性が最も大きいことはL<sub>Ni</sub>の小ささというより、この触媒に含まれるニッケル量の多さで説明される。即ち、本実験では触媒の仕込み体積を一定にした結果、NiY-Zの充填重量は炭素試料の約4倍となった。このことは、単位ニッケル量当りの触媒活性で比較すればN-CM<sub>210</sub>やN-CM<sub>280</sub>はNiY-Zに劣っていないことを意味している。

### 3.2 H-CMの触媒活性と耐久性

図7はH-CMの活性が約370-450°Cの温度域でNiY-Zを上回ることを示しており、金属ニッケルへの還元程度の増加が活性の増大に結び付くことを実証している。カルボキシル基量の多いものほど低温度で活性を発現しており、イオン交換容量の増加の効果が改めて確認される。水素還元処理に伴う各N-CMの重量減少は約4%であり、比表面積は減少してH-CM<sub>280</sub>で400、H-CM<sub>210</sub>で420、H-CM<sub>140</sub>で440m<sup>2</sup>/gとなったが、H-CMのニッケル量やL<sub>Ni</sub>は対応するN-CMと殆ど等しい値であった。H-CMの活性試験終了後の重量減少は約4%で、N-CMより大きかったがこれは触媒活性の増加の結果である。しかし、この重量減少も固体炭素の水素化によるメタン生成が重大であると見なす程の多さではなかった。L<sub>Ni</sub>は試験後いずれのH-C

Mでもやや減少傾向にあったが試験前と大差はなかった。従って、400℃以上で観測されるCOの転化率の減少はニッケル粒子のシンタリング（凝集）ではなく、逆反応による触媒上への炭素沈積が主因と考えられる。H-ACの活性はN-ACと変わらず、H-UTの活性はN-UTより僅かに大きい程度であった。これらの炭化試料で水素還元の影響が小さいのは、この反応に対しては初期のニッケル粒子の分散度が悪過ぎることを意味しており、CM化による分散性改善の効果の大きさを改めて認識させる。

図6はCM<sub>280</sub>チャーについて耐久性に及ぼす水素還元の影響を例示したものである。水素処理を行っていないN-CM<sub>280</sub>では反応時間の増加に伴って活性が著しく低下した。8時間処理では初期の活性が増加して耐久性も相当改善されたが、活性の微減傾向が認められた。16時間の処理ではさらに初期活性が向上し、12時間の反応でも活性は低下しなかった。こうした状況は他のCMチャーでも類似であり、金属ニッケルへの還元程度が触媒性能を大きく支配することが再確認された。図7には12時間水素還元した3種のH-CMの耐久性がNiY-Zのそれと比較された。CM<sub>280</sub>の活性や耐久性はNiY-Zに十分匹敵することがわかる。CM<sub>210</sub>のプロフィールは還元がまだ不十分であることを示しているが、CM<sub>140</sub>はCM<sub>280</sub>に比べて活性はやや劣るが耐久性は満足しうるものであった。CM<sub>140</sub>やCM<sub>280</sub>の本試験後の重量減少は5%以下であり、苛酷な条件であったことを考慮すればこれらの試料の熱安定性も良好と言える。以上の結果から、Ni/CM charは炭素担持ニッケル触媒として他の水素化反応においても十分利用できるかと推断される。

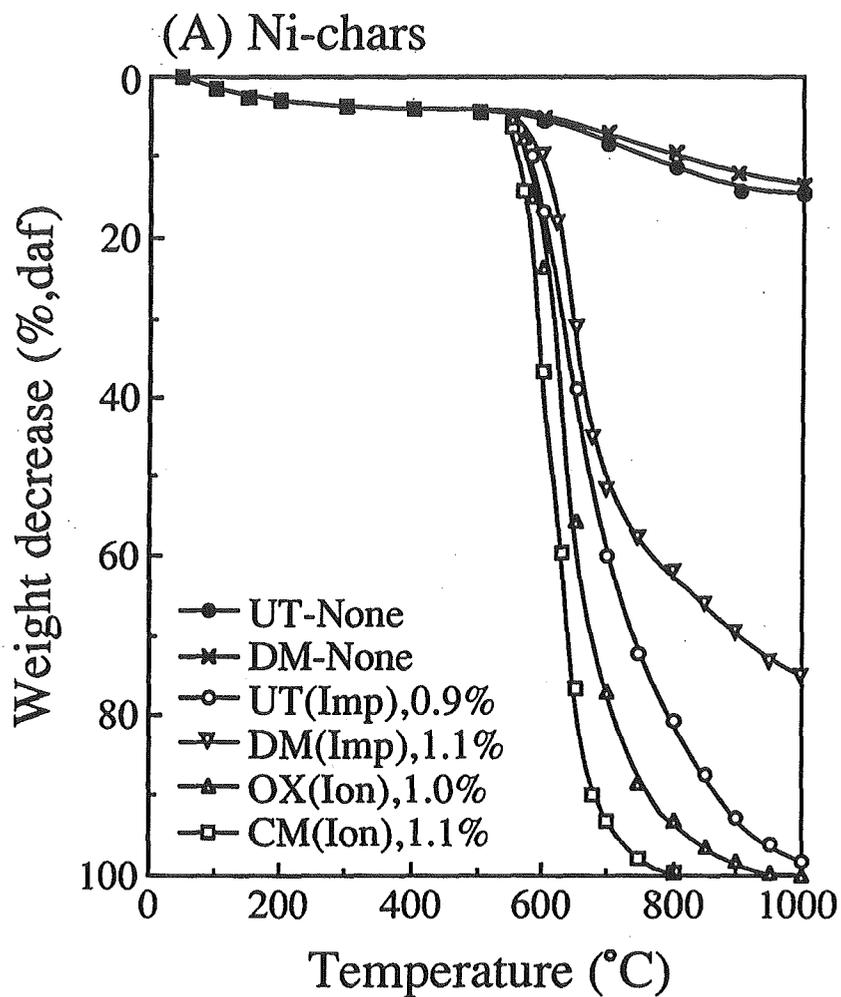
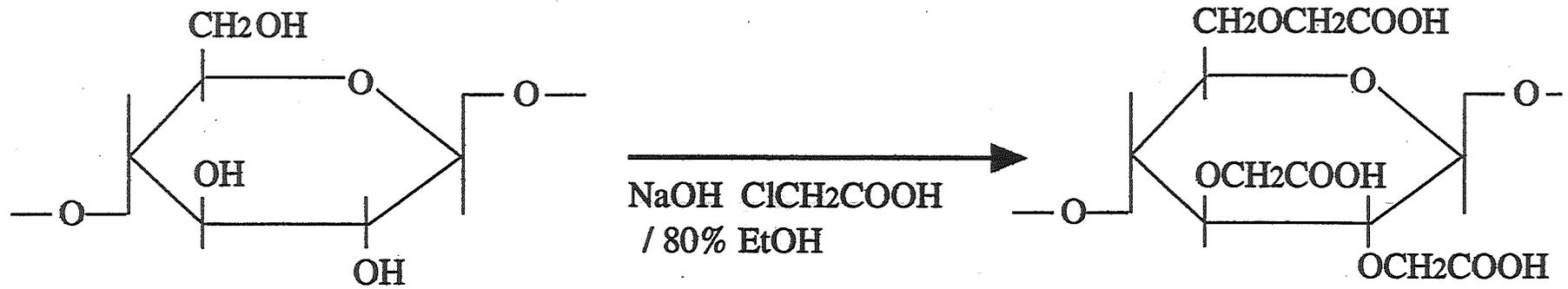
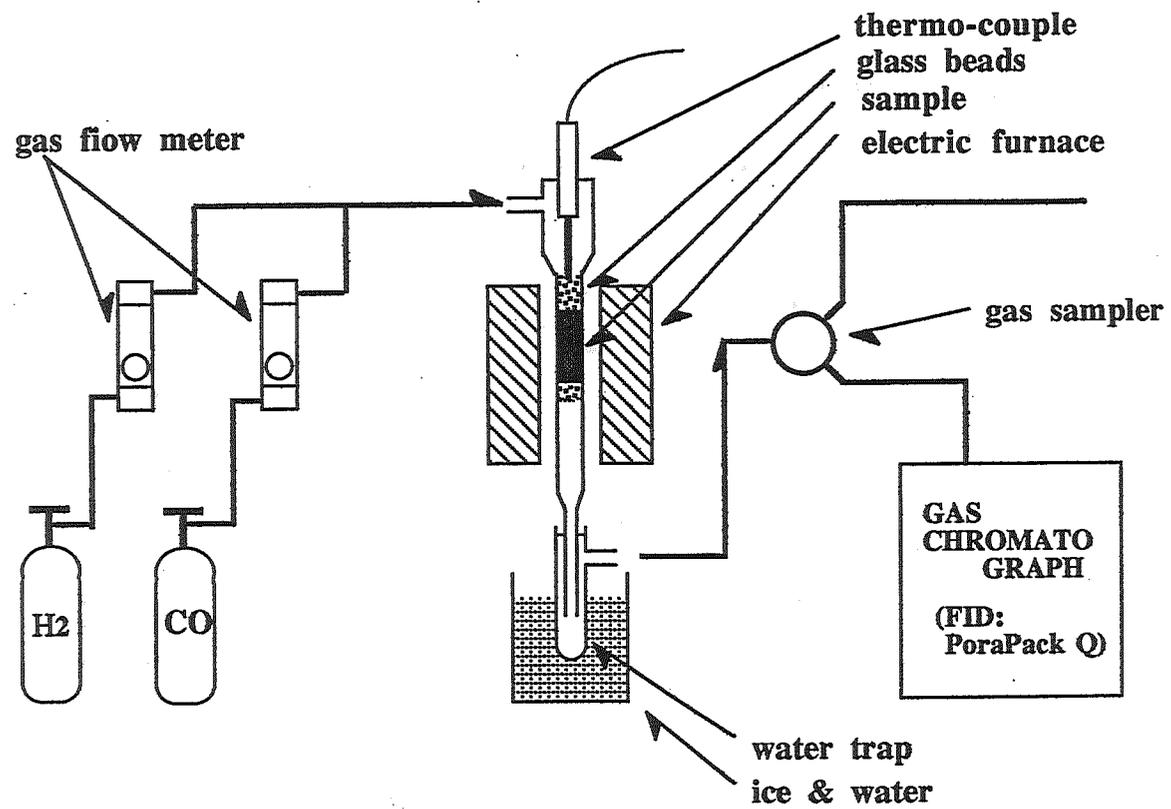


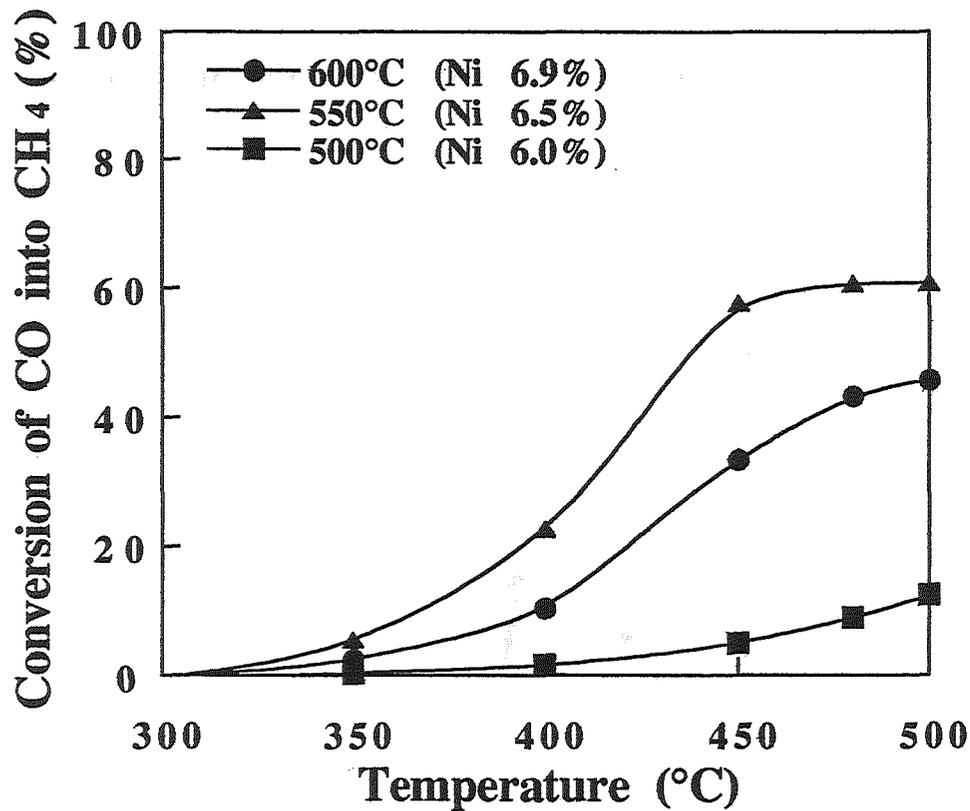
Figure 1. High gasification reactivity of carboxymethylated wood with ion-exchanged nickel, CM(Ion), char.



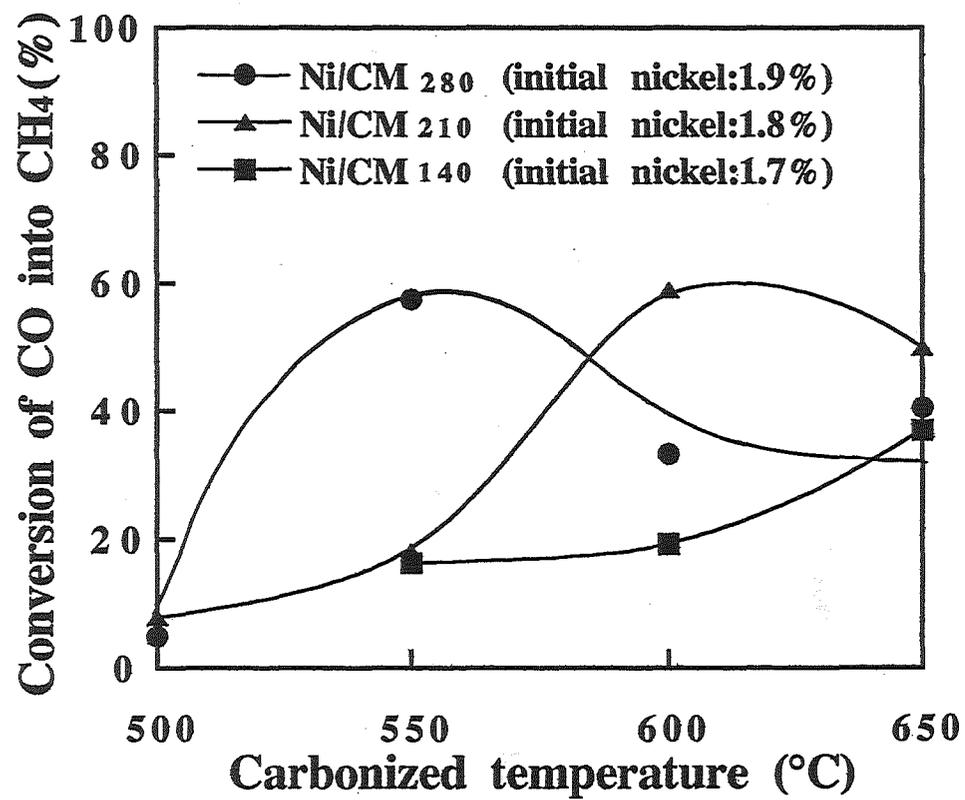
**Figure 2 Conversion into carboxymethyl cellulose**



**Figure 3 Reaction apparatus for methanation of CO**



**Figure 4** Influence of carbonization temperature on the catalytic activity of N-CM 280 chars



**Figure 5** Influence of the degree of carboxy-methylation on the catalytic activity

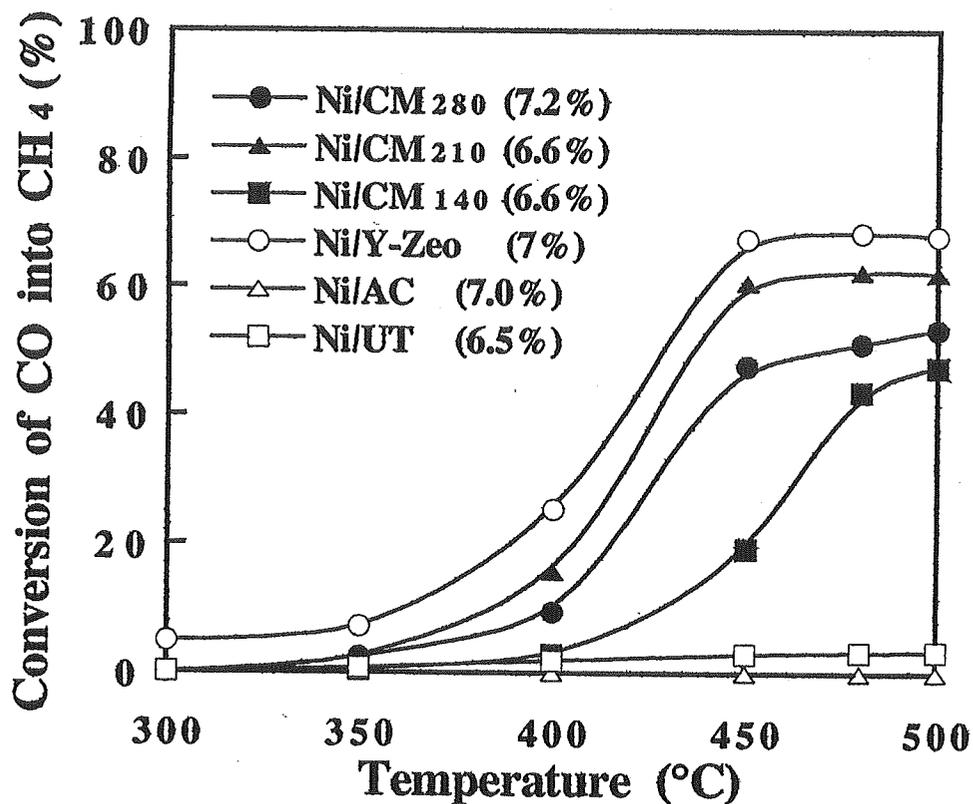
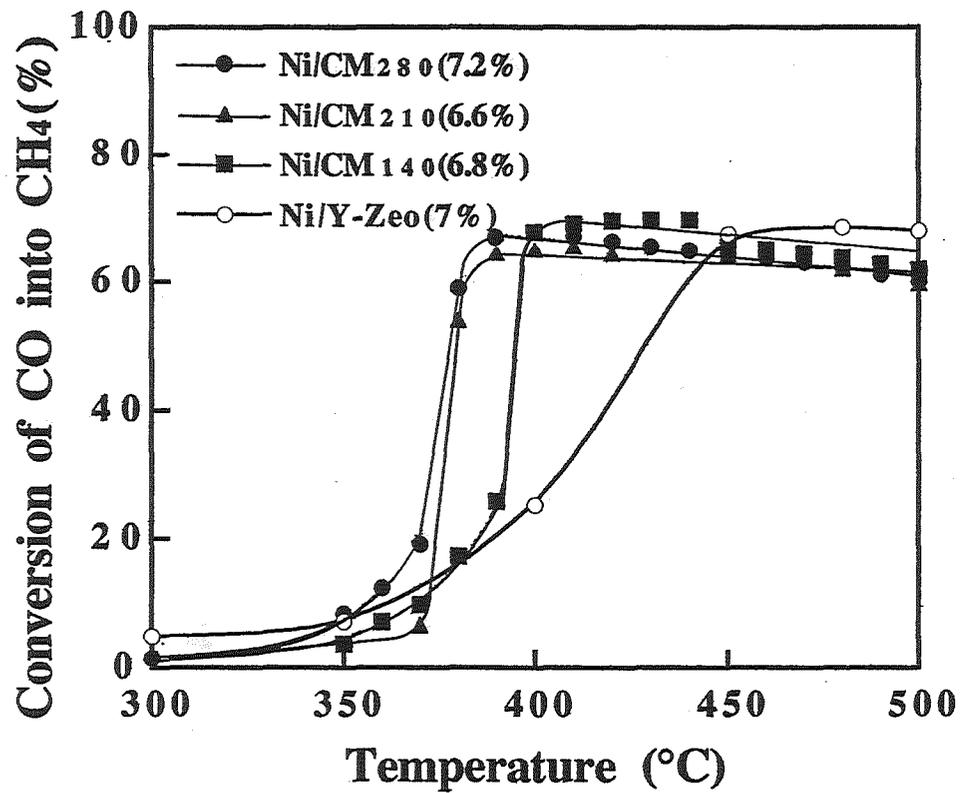


Figure 6 Catalytic activity for various nickel catalysts

Table 1 Properties of various nickel loaded catalysts

sample	char yield(%)	$L_{Ni}(\text{Å})$	surface area( $m^2/g$ )	weight loss(%)
Ni/CM280	24.8	50	440	2.0
Ni/CM210	23.4	40	443	2.9
Ni/CM140	24.8	50	451	2.2
Ni/Y-Zeo	—	—	461	10
Ni//AC	—	160	709	1.5
Ni/UT	18.5	50	434	2.3



**Figure 7** Increased catalytic activity of Ni/CM chars by reduction treatment

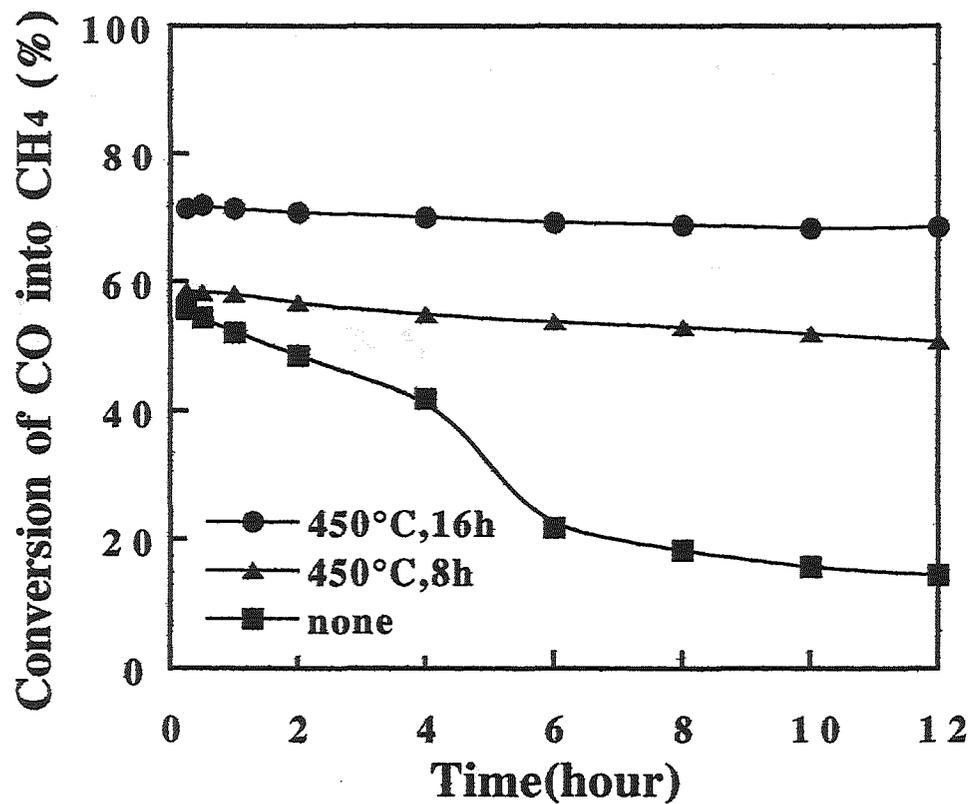
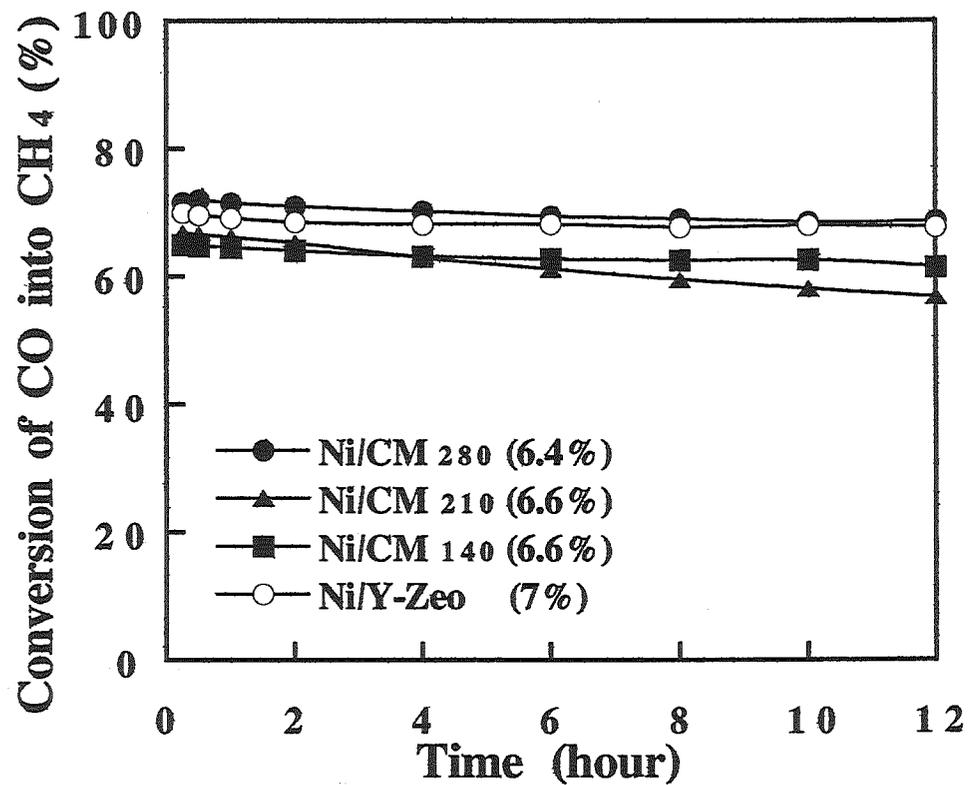


Figure 8 Effect of reduction in hydrogen for Ni/CM280 carbonized at 600°C



**Figure 9 Good durability of Ni/CM chars received hydrogen-treatment**

#### 4. 結 言

本実験ではカルボキシメチル化木材にイオン交換ニッケルを担持して熱分解を行い、得られたニッケル担持炭化物 (Ni/CM char) の触媒性能をCOの水素化を用いて調べた。その結果、触媒活性はカルボキシル基導入の程度や熱分解温度によって大きく異なり、カルボキシル基量の増加は適正熱分解温度を低下させることがわかった。また、Ni/CM charの触媒活性や耐久性はその後の水素処理によって著しく増大し、気相水素化の代表的実用触媒であるY-ゼオライト担持ニッケルの性能に十分匹敵する、もしくは優れていることがわかった。本法は従来の炭素担持金属 (ニッケル) 触媒調製法に比べて簡単であり、実用化の可能性が大きいと考えられる。本法の実用化によって少しでも木材の利用拡大が図られるとすれば、本研究の意義は大きい。さらに、この高性能ニッケル触媒は第一部で述べたHp-Hg,Fの固体生成物として得られるものであり、木質系バイオマスの流体エネルギー化プロセスは機能性炭素材料の開発をも考慮して展開されるべきであるという著者の主張の合理性を技術的に実証した点でも大きな意義を有している。

なお、本研究の一部は、'High catalytic activity of ion-exchanged nickel on carboxymethylated wood char in methanation of carbon monoxide' と題して *Chemistry Letters* に投稿された。

#### 5. 文 献

- 1) 田中栄治、触媒、34、270 (1992).
- 2) J. M. M-Martinez and M. A. Vannice, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2263 (1991).
- 3) H. Preiss, G. Lischeke, R. Eckelt, H. Miessner, and K. Meyer, *Carbon*, 32, 587 (1994).
- 4) J. M. Schmitt, *Carbon*, 29, 743 (1991).
- 5) S. K. Verma, *Carbon*, 29, 793 (1991).
- 6) 安田 源、宮永清一、表面、27、489 (1989).
- 7) T. Suzuki, H. Minami, T. Yamada, and T. Homma, *Fuel*, 73, 1986 (1994).
- 8) H. Juntgen, *Fuel*, 65, 1436 (1986).
- 9) T. Nakano, S. Honma, S. Ehata, and A. Matsumoto, *Mokuzai Gakkaishi*, 36, 193 (1990).
- 10) P. K. Pajpai, N. N. Bakhshi, and J. F. Mathews, *Can. J. Chem. Eng.*, 59, 715 (1981), 60, 4, 613 (1982).
- 11) T. Suzuki, J. Iwasaki, H. Konno, and T. Yamada, *Fuel*, 74, 173 (1995).