

## Introduction of Research Group

北見工業大学工学部バイオ環境化学科  
炭素変換工学研究室

バカボンで地球をチェンジ!

## 1. はじめに

“バイオマス(木材)炭素にニッケル、鉄粒子が高分散担持すれば、700℃以下の低温で迅速にガス化される”と考へて研究を開始したのは1980年代初めである。当時からエネルギー変換のスタンスは異色であった。これは私が木材化学(今はバイオマス変換工学と称している)を専門とするので、木材の性状や熱分解特性を重視しているためである。私なりの木材の賢い利用法は、目下二段

触媒炭化によるエネルギー+マテリアル同時転換プロセス(図1)として進展中である。以下に本プロセスの要素技術を概説し、研究グループの紹介とさせて頂く。

## 2. ニッケル、鉄触媒炭化による木炭の機能化

## 2.1 背景

木材を500℃炭化すると、20%が気体(木ガス)、50%が液体(木酢液30%+木タール20%)、30%が固体(木炭)となる。古くからよく知られているこの熱分解挙動は、木材の7割は簡単に流体化し、炭素リッチな残渣をガスに転換すれば完全流体化が達成することを教示する。従って、この完全流体化プロセスは前段を炭化、後段を触媒ガス(炭はもはや分解しにくいので、触媒の助けを借りる)とする二段法となり、この方式による実操業を目指すには、後段の負担軽減から低いガス化温度と少ない触媒量が必至となる。少量の触媒が大きな効果を発揮するには炭素基質に均一に分散する必要があり、この高分散担持は炭素相手では至難の技であるが、木粉(いわゆるおが粉、おが屑)では容易である。触媒原料塩水溶液に浸漬すると、炭水化物を主体とする木材(粉)細胞壁は膨潤してその原料塩分子は細胞組織内部に浸透、拡散し、炭化後も細胞壁内に微粒金属として安定に存在するからである(図2)。触媒原料塩を担持した木粉は、引き続き触媒担持木炭の用途に応じて500-900℃で炭化さ

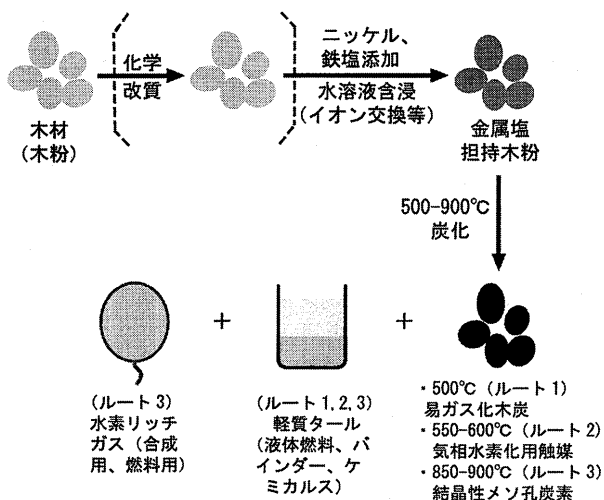


図1 触媒炭化によるエネルギー+マテリアル同時変換

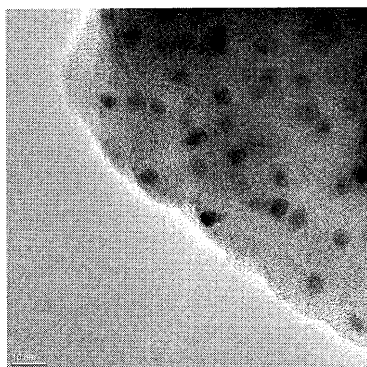


図2 500°Cニッケル触媒炭化木炭のTEM像  
(黒点がニッケル粒子)

れる。

## 2.2 易ガス化木炭 (図1, ルート1)

木炭に担持した微粒金属が発揮するガス化促進効果の大きさは、図3<sup>1)</sup>に例示される。すなわち、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Ace) や  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Nit) を水溶液含浸添加 (Pre-imp) した後500°C-1h炭化して得た木炭 (Ni量は2.5-3.0 wt%) の600°C水素ガス化におけるメタン転換率は、無添加炭 (None) にAceを同量添加したPost-imp炭などよりはるかに高く、満足しうる反応性を呈した。鉄塩でも $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  は良好な効果を発揮し、ガス化温度を650°C、炭中のFe量を5 wt%に増加することでNitに匹敵する反応レベルに達した。これら易ガス化木炭ではニッケル、鉄の対木材添加量はそれぞれ0.6, 1.5 wt%と僅かであり、より強調したいのは木炭をガス化するのでタールは非発生で生成ガスの発熱量も高いことである。ガス化は木材のエネルギー転換技術の本命と目され、欧米では大規模発電プロセスの実証試験が続いている。最大の技術課題は生成ガス中のタール除去であり、この工程の簡素化に苦慮している現状は何とも気の毒である。

## 2.3 気相水素化用触媒 (図1, ルート2)

木炭中の触媒金属をより高分散させるとガス化反応性はさらに向上し、超微粒金属 (粒径10nm以下) -炭素複合体 (FMCCと略) としての利応用が可能となる。FMCCは'90年当時磁性材料、電子電気材料、酸化還元触媒等として機能する新しい炭素材料として注目を集めていたが、有機金属ポリマーや高分子錯体を出発原料とするので高価であった。この難点は、木材中のセルロースOH基をカルボキシメチル化 (CM) し、イオン交換 (Ion) で目的金属を導入した後550°C前後で炭化するという我々の工程では解消される。図4はFMCCとしての性能を評価するために行なったCO水素化 ( $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) の結果<sup>2)</sup>であり、Ni量を7 wt%として450°C水素処理 (H) したCM-Ion炭 (H-CMHとH-CML, 接尾語H, Lは木材中のCOOH量の高, 低を表す) の触媒活性が対応する市販のY-ゼオ

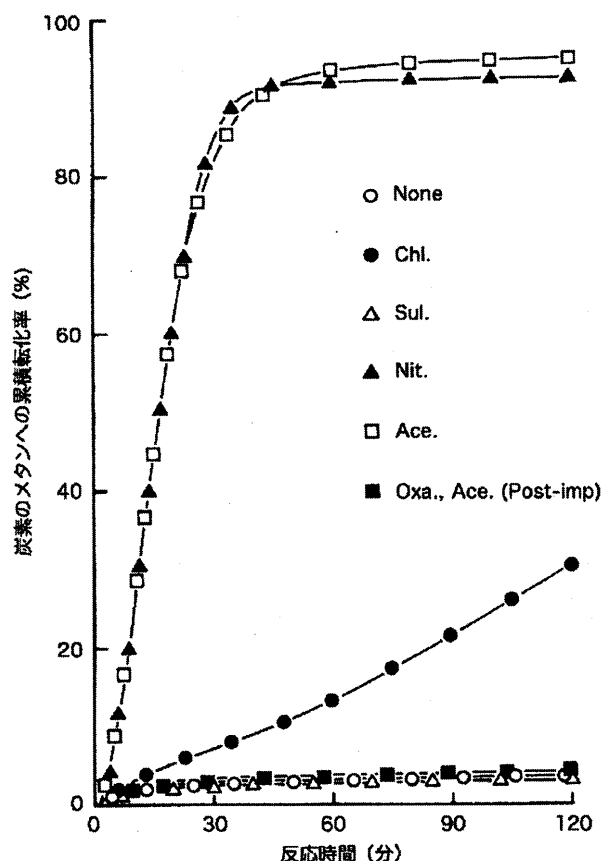


図3 種々のニッケル塩を担持した木炭の600°C水素ガス化反応性

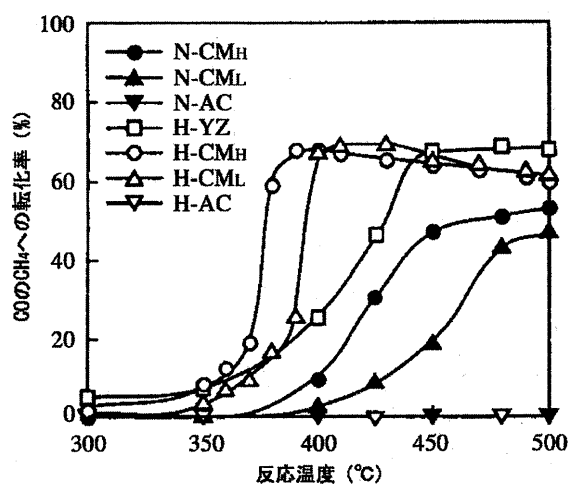


図4 各種ニッケル担持物のCO水素化活性

ライト (YZ) を上回ったことを示している。H-が水素無処理のN-より高活性であることは、金属ニッケルの還元度も重要な因子であることを示すが、活性炭 (AC) へのPost-impではH-でも触媒活性は現われず、大きなBET表面積 (約1,000 $\text{m}^2/\text{g}$ ) はニッケル粒子の高分散には無益であった。化学改質が容易な木材は、金属を分子レベルで複合化できる優れた炭素前駆体である。

## 2.4 二元機能を有する結晶性メソ孔炭素 (図1, ルート3)

2.2, 2.3は木炭上に金属粒子が高分散した状態を利用する(静的利用)のに対し, より高温の炭化では高分散金属が発揮する炭素の改質作用を利用して新たな機能を付与できる(動的利用)。この動的利用の代表例が, ニッケルをPre-impした木材の900℃炭化による結晶炭素(乱層構造炭素T成分)の製造である。鉄系金属が1000℃前後で炭素の結晶化を促進することは触媒黒鉛化として知られる現象であるが, このことに注目して木材からT成分をつくり, 導電性フィラーとして実用するという試みは前例がなく, その成否は学術的に興味深い。図5<sup>3)</sup>に見られるように, 上記のニッケル900℃炭化炭(U-Ni900)ではT成分が効果的に生成し, 後処理として酸洗浄したA-Ni900は市販のアセチレンブラック(DB)を上回り, ケッチェンブラック(KB)並みのフィラー性能を発揮したが, T成分の生成は高分子物質の液相吸着サイトとして働くメソ孔(孔直径2-50nm)の発達と密接な関係を有することもわかった。従って, 木質炭素が結晶化するというより導電性と高分子吸着能の両方を備えた二元機能炭素(結晶性メソ孔炭素)が生成するという理解, 解釈がより妥当である。鉄をPre-impして調製した850℃鉄炭U-Fe<sub>850</sub>, その酸洗浄A-Fe<sub>850</sub>は対応するニッケル炭より結晶性が低く, メソ孔がより発達し, フィラー性能, 高分子吸着能<sup>4)</sup>はいずれも優っていた。結晶性メソ孔炭素の本体である

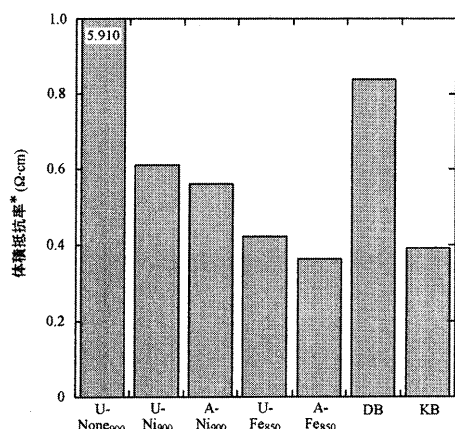


図5 触媒炭化木炭の導電性能  
\*体積抵抗率の逆数が導電性を表す

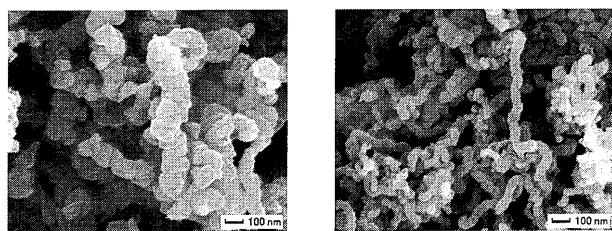


図6 酸化に観察される触媒炭化木炭の鎖状連結ナノシェル構造  
(左:900℃ニッケル炭, 右:850℃鉄炭)

鎖状連結ナノシェルは鉄炭の方がより細長く(図6), このことがニッケル炭より導電性に優る主因と考えられる。

## 3. 二段触媒炭化による木材のエネルギー+マテリアルの同時転換

### 3.1 液体成分の改質と水素リッチガスの増産 (図1, ルート3)

Pre-impニッケル, 鉄の有無にかかわらず, 木材の900℃炭化における液体成分生成は主に500℃以下で起こり, 気体成分は500℃以上で顕著に発生する。しかし, ニッケルの存在は液状成分の脱酸素と低分子量化反応を促進して生成量を減少させ, 気体成分については特に700℃以上の水素発生量を著しく増加させた。このような液体燃料の品質改善と高品質ガス燃料の増産は当初から予想されたことであり, ニッケル触媒炭化がエネルギー転換法としても十分に機能することが裏付けられた<sup>5)</sup>。鉄でも, 液体の品質改善はニッケルには及ばなかったが, 水素発生量の増加はほぼ同等であった。上記の2.4に照らせば, 高付加価値の炭素材製造に重点をおくことが, 効果的な流体エネルギー転換につながったことになる。コストパフォーマンスの低い流体燃料は副産物として回収する, という発想の切り換えの妙味である。

### 3.2 二段炭化への移行

高価値の結晶性メソ孔炭素と水素リッチガスを大量生産するシステムが構築できれば, 実操業は有望である。このシステムの実現を目指して最近提唱しているのが, 図7に描いた二段炭化である。この構想では, 原木材の生産地周辺で複数の小規模木炭製造所が触媒をPre-impした木材の500℃炭化(一次炭化)を行い, 次に各所の一次炭をトラック等が巡回, 収集して大規模の二次炭化(850-900℃)工場へと搬入する。一次炭化で副生する軽質タールは, 燃料油としてその場(in situ)利用する。製品生産(二次炭化)側から見て, 原料(500℃炭)の集荷, 搬送費が生木材の場合より軽減し, スケールメリットによる操業費の低減も見込まれる。二段炭化の普及は, 雇用の増加, 林地一帯のインフラ整備の点でも歓迎されよう。

## 4. おわりに

触媒炭化の実操業に向けての主たる課題は, ①原木材の安定確保, ②水溶液含浸に伴う熱供給, ③安価な触媒の調製, 調達である。①はバイオマスの宿命で, 全ての技術プロセスに共通し, 一方②は本プロセス特有の問題で, 基本的には製品(水素リッチガス)の一部燃焼を含むプロセスからの発生熱のやりくりで対応する。しかし, 我が国では妥当と思えるこの認識は, 先日共同研究で訪れたタイで一気に崩れた。日本では実感できないが, この国ではユーカリ材を使い, 太陽熱の直接利用(天日乾

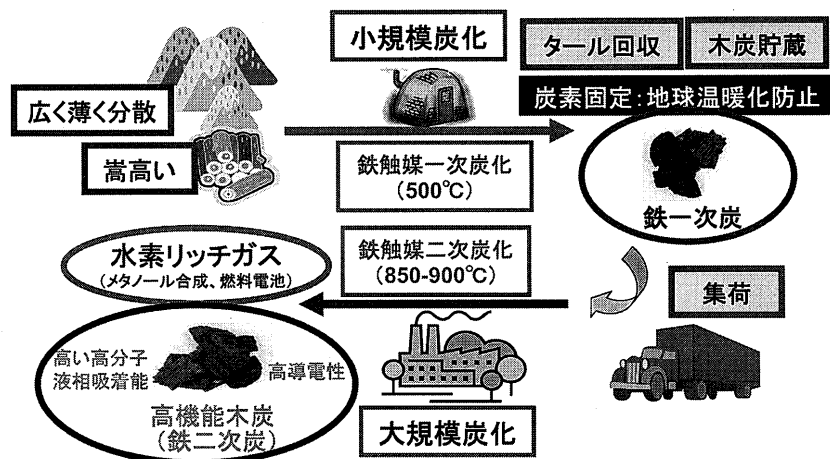


図7 鉄二段炭化による機能性炭素と水素リッチガスの生産

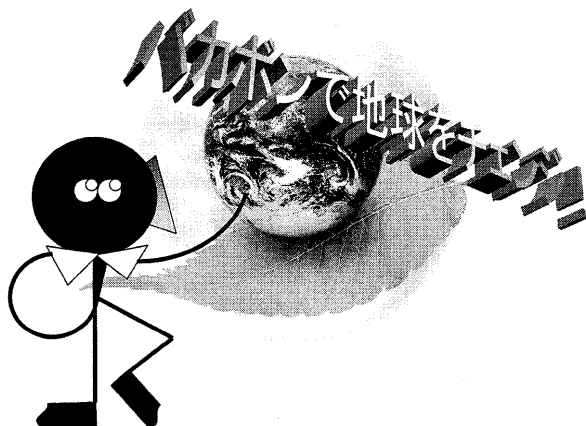


図8 バカボンで地球をチェンジ

イオマス・アジア構想の急推進派であり、我々のつくるバイオマスカーボン（通称バカボン、図8）がアジア圏から地球温暖化防止に向けて世界に羽撃く姿を夢見ている。

## 文献：References

- 1) 鈴木勉ら, 木材学会誌, 33, 423(1987)
- 2) Suzuki, T. et al., *Chem. Letters*, (8), 699(1995)
- 3) Suzuki, T. et al., *Chem. Letters*, 37(7), 798(2008)
- 4) 仲野参夫ら, 木質炭化学会第6回研究発表会(弘前)講演要旨集, p.15 (2008)
- 5) Suzuki, K. et al., *J. Wood Sci.*, 55, 60(2009)

燥)で簡単に解決する問題である。③はニッケルから鉄への移行を余儀なくさせ、鉄原料塩は媒染剤として知られる酢酸鉄が屑鉄と軽質タール(木酢液)から製造できることで目処がつく。この鉄塩の製造・調達法に気が付いたのもタイとの付き合いがきっかけである。私は今バ

連絡先：〒090-8507 北海道北見市公園町165番地  
北見工業大学工学部バイオ環境化学科  
鈴木 勉  
TEL：0157-26-9401  
E-mail：suzuki@serv.chem.kitami-it.ac.jp