

P-8 木質バイオマスのニッケル、鉄触媒炭化による流体燃料の製造

(北見工大) ○川上大輔、中川健太郎、服部和幸、鈴木京子、鈴木勉

1. 緒言

賦存量が最大で高品質のバイオマスである木材は、石油代替の流体燃料だけでなくケミカルス、マテリアル資源としての役割、使命を担っている。このような認識から、当研究室ではニッケル及び鉄を担持した木材の 850~900°C炭化による高機能（導電性+高分子液相吸着能）炭素の製造を主眼とした流体燃料品質改善プロセスを開発中である¹⁻³⁾。炭化物が高機能を発揮するのは、500°C炭中の超微粒金属（量子ドット生成）[図 1(a)、(b)]が例示するように、金属

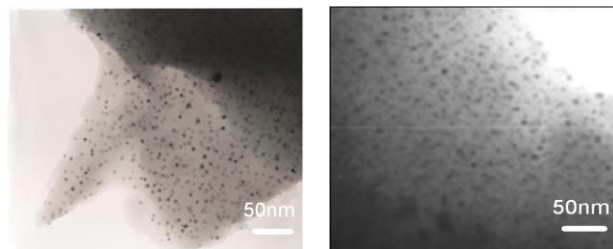


図1 Ni2wt%添加 500°C炭 (a)、Fe3wt%添加 500°C炭 (b) の TEM 像 (黒点に対応する金属粒子)

原料塩を水溶液含浸で添加すると木材細胞壁中に高分散するためである。このことが 500°C以下で留出する液体の品質向上やこの温度以上で発生する可燃気体成分（主に水素）の増加に有効であることは、先に酢酸塩 (Ace.)を Ni を 2wt%、Fe を 3wt%担持した針、広両樹木の 900°C炭化で明らかになった⁴⁻⁵⁾。今回は原料塩を硝酸塩(Nit.)に代えて液体、気体成分の留出、発生に及ぼす影響を調べた。

2. 実験操作

2.1 試料の調製

カラマツ（針葉樹、L）、ダケカンバ（広葉樹、B）の両木粉（粒径 0.50-1.40mm）に金属 Ni として 2wt% 含まれるように酢酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{Ni-Ace.}]$ 、硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Ni-Nit.}]$ を、金属 Fe として 3wt%含まれるように酢酸鉄 $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{Fe-Ace.}]$ 、硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, \text{Fe-Nit.}]$ をそれぞれ水溶液含浸で添加した。

2.2 炭化

減圧乾燥後、上記触媒添加試料 2g を平底のステンレス容器に採り、目皿付きの縦型石英反応管に移した後、キャリアの Ar を $23.2\text{mlSTPcm}^{-2}\text{min}^{-1}$ で上方送入しながら室温から $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 900°C まで昇温した。この温度を 1h 保持した後反応管を室温まで冷却し、残存炭化物を秤量した。この量は、含有金属割合を調べ、木材重量基準で表した。比較用に、両樹木の金属無添加木粉(None)も同様に炭化した。

2.3 液体、気体成分の分析

上記炭化中に生成した液体成分は、氷水トラップで捕集して全重量を測定し、無水 MgSO_4 で脱水した後クロロホルム (CF) で抽出した。CF 抽出分を油分、全量と油分の差を水分とし、油分については GC-MS クロマトグラム、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、CHON 割合、粘度、密度を測定した。油分の低位発熱量は、Dulong の式で求めた。気体成分は、5つの温度域（ $100\text{-}300^\circ\text{C}$ 、 $300\text{-}500^\circ\text{C}$ 、 $500\text{-}700^\circ\text{C}$ 、 $700\text{-}900^\circ\text{C}$ 、 900°C 保持）に分けてガスバッグで捕集し、容積を測定した後 TCD-ガスクロ（活性炭カラム）により H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 の組成を調べ、各温度域と 500°C 以上における累積発生量と低位発熱量を計算した。

3. 結果と考察

3-1. 液体、気体成分の生成状況

表 1 に各木材試料の生成物分布を示した。ここでロスには主に反応管に付着した非低分子化液体の固化物に相当し、 $100 - (\text{炭化物} + \text{油分} + \text{水分} + \text{気体})$ として表した。Ace.、Nit.共に Fe、Ni 添加では None より炭化物と気体が増加し、油分と水分が減少した。また、Fe-Nit.では両樹木共に Fe-Ace.より炭化物と気体が増加して油分と水分が減少した。

表 1 900°C炭化における生成物分布

試料	炭化物(%)	油分(%)	気体(%)	水分(%)	ロス(%)
L-None ①	23.50	26.70	18.88	25.80	5.12
L-Fe-Ace. ②	23.85	24.35	26.85	22.11	2.84
L-Fe-Nit. ③	24.65	20.90	31.34	20.63	2.48
L-Ni-Ace ④	23.60	25.59	27.03	22.19	1.59
L-Ni-Nit ⑤	24.27	22.67	28.45	22.09	2.52
B-None ⑥	20.63	28.77	17.81	27.54	5.25
B-Fe-Ace. ⑦	21.03	27.57	24.48	23.64	3.28
B-Fe-Nit. ⑧	21.78	23.20	30.47	21.96	2.59
B-Ni-Ace ⑨	20.75	28.10	25.78	23.40	1.97
B-Ni-Nit ⑩	21.64	25.20	27.46	23.17	2.53

3-2. 液体成分(油分)の性状と燃料品質

表 2 に各木材試料由来油分の特性をまとめた。Fe-Nit.の粘度、密度、発熱量は Ni-Nit.と同等で、Nit.では Fe は Ni と同程度の改質効果を備えていることが確認された。また、Fe-Nit.では Fe-Ace.より発熱量が小さく、粘度が高く、密度はほぼ同等であり、燃料品質は Ace.に劣ることがわかった。これらの両油分は、GC-MS によれば、構成成分の種類や量に大きな違いはなかったが、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルによる芳香族水素やリグニンのメトキシル基の分解程度は Nit.<Ace.であり(図 2)、このことが上記した品質の違いの主因と考えられる。なお、脂肪族アセチル基水素はカラマツでは Fe-Nit.<Fe-Ace.であり、ダケカンバではほぼ同等となった。油分の色はダケカンバでは Fe-Nit.と Fe-Ace.は共に赤褐色であったが、カラマツでは Fe-Nit.は黄褐色、Fe-Ace.は赤褐色であり、ヘミセルロースの分解程度が異なることが示唆された。

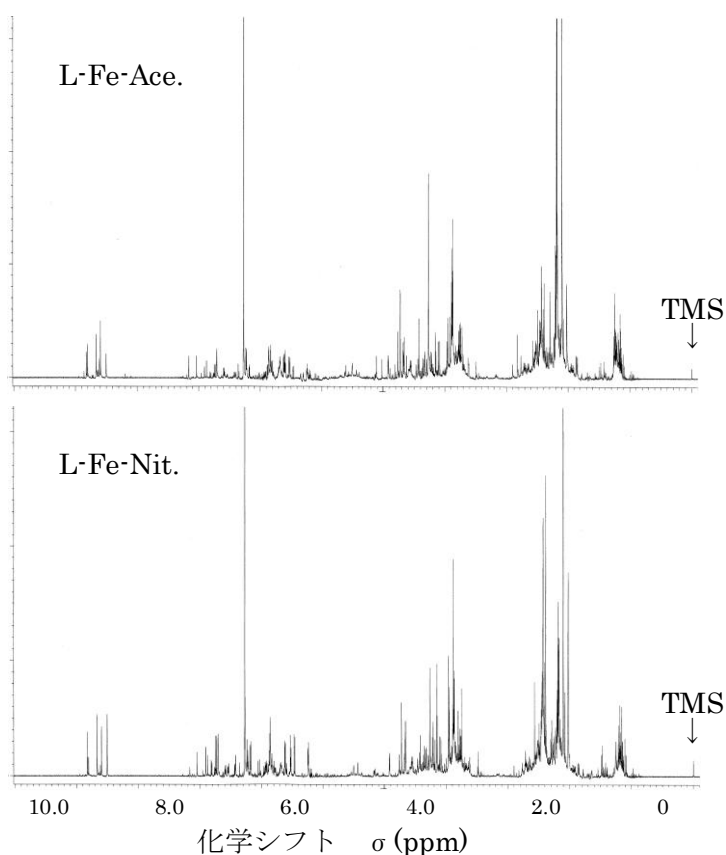


図 2 油分の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

表 2 各木材試料由来油分の特性

試料	密度 (g/cm ³ , 20°C)	粘度 (Pa·s, 20°C)	元素組成(%)				低位発熱量 (kJ/g-Oil)
			C	H	N	O ^{a)}	
L-None	1.260	0.921	59.5	6.28	0.76	33.5	20.42
L-Fe-Ace.	1.230	0.471	62.5	6.14	0.58	30.8	21.46
L-Fe-Nit.	1.232	0.797	60.8	6.08	0.84	32.3	20.86
L-Ni-Ace	1.225	0.347	62.3	6.15	0.77	30.8	21.40
L-Ni-Nit	1.230	0.605	60.7	6.09	0.84	32.4	20.82
B-None	1.226	0.431	59.3	6.30	0.67	33.7	20.35
B-Fe-Ace.	1.200	0.237	61.6	6.14	0.50	31.8	21.14
B-Fe-Nit.	1.209	0.341	60.5	6.07	0.78	32.7	20.75
B-Ni-Ace	1.193	0.180	61.2	6.17	0.59	32.0	21.01
B-Ni-Nit	1.203	0.223	60.4	6.10	0.79	32.7	20.72

^{a)}100-(C+H+N)

3-3. 気体成分の性状と燃料品質

図 3 に各温度域におけるガス発生量を示した。Fe-Nit. では両樹木共に Ni-Nit と同じく 500°C 以上で H₂ 発生量が顕著に増加し、発熱量でも遜色は無かった(表 3)。また、Fe-Nit. は Fe-Ace. に比べて 500°C 以下での CO、CO₂ 発生量が多く H₂ 発生量は少なかったが、700-900°C の H₂ 発生量は上回った。その結果 Fe-Nit. の総 H₂ 発生量、発熱量は Fe-Ace. と同等となった。同じ状況がダケカンバでも観測された。

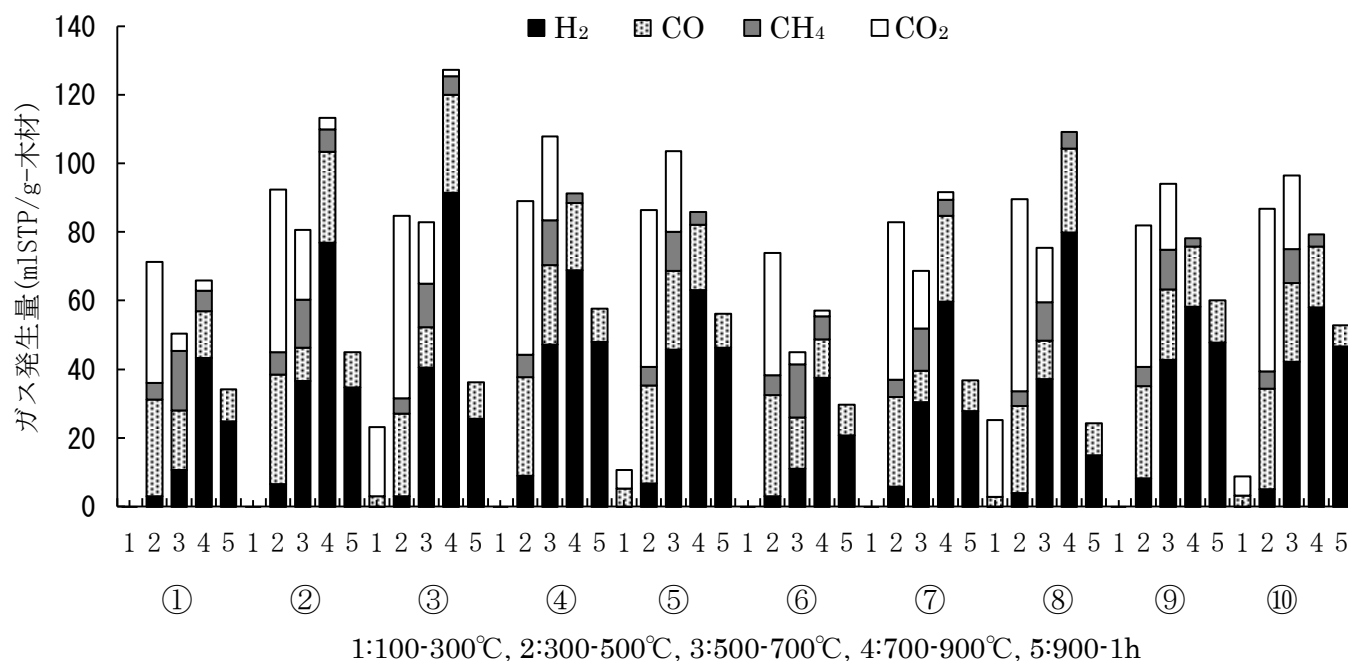


図 3 各温度域におけるガス発生量

表3 各木材試料由来気体の累積発生量と発熱量

試料	100-900°C(1h 保持)				500°C-900°C(1h 保持)				低位発熱量 (kJ/g-木材)
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	
	(mlSTP/g-木材)				(mlSTP/g-木材)				
L-None	82.0	68.8	28.1	43.1	79.0	40.6	23.3	7.8	2.45
L-Fe-Ace.	155.1	78.6	26.9	71.0	148.5	46.7	20.4	23.4	3.30
L-Fe-Nit.	160.9	79.0	23.7	93.2	152.7	51.0	19.2	19.8	3.31
L-Ni-Ace	173.4	81.4	22.4	69.3	164.2	52.7	17.9	24.4	3.40
L-Ni-Nit	166.2	85.6	20.4	74.7	159.3	51.9	15.0	23.6	3.29
B-None	72.6	64.7	27.9	40.9	69.5	35.2	22.2	5.3	2.22
B-Fe-Ace.	124.3	69.3	22.2	64.7	118.1	43.1	17.1	19.0	2.74
B-Fe-Nit.	136.5	72.9	20.3	94.4	132.3	44.8	16.1	16.0	2.90
B-Ni-Ace	154.4	77.1	19.1	60.4	149.1	50.2	14.2	19.1	3.11
B-Ni-Nit	152.4	79.0	18.9	74.3	147.1	46.7	13.6	21.3	3.01

4. 結言

原料塩を Ace. から Nit. に代えても Fe では油分及び気体の品質において Ni に特に大きく劣らなかったが、Fe、Ni 共に Nit. では Ace. より油分の品質がやや劣り、気体の品質は同等であった。陰イオン種の違いが主に油分に現れるのは、油分の留出温度域 500°C 以下で Nit. と Ace. の熱分解挙動が異なるためであるが、500°C 以上ではどちらの塩も金属として存在するので気体の発生状況には大きな差が現れなかったことになる。ただし、炭化物収率は Nit. が Ace. を上回り、油分のマイナス分をカバーした。従って、どちらの塩を選択するかは、得られる生成物からは決定されず、循環・再使用のための炭化物からの回収・再生行程に依存する。

参考文献

- 1) T. Suzuki et al., *J. Wood Sci.*, **53**, 54-60 (2007)
- 2) 鈴木勉, ケミカルエンジニアリング, **53**(2), 57-60 (2008)
- 3) 鈴木勉, 川上大輔, 鈴木京子, 服部和幸, 日本エネルギー学会誌, **90**(6), 541-546 (2011)
- 4) K. Suzuki et al., *J. Wood Sci.*, **55**, 60-68 (2009)
- 5) 川上大輔, 池田雄亮, 服部和幸, 鈴木京子, 鈴木勉, 第 20 回エネルギー学会大会講演要旨集, 64-65 (2011)