

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12266

研究課題名(和文) バイオオイルのin-situ改質によるグリーン基幹化学原料への高選択的転換

研究課題名(英文) Highly selective conversion of volatiles derived from biomass fast pyrolysis into green platform chemicals

研究代表者

則永 行庸 (Norinaga, Koyo)

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

研究者番号：00312679

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：リグノセルロース系バイオマス主要成分の一つであるセルロースは、急速熱分解によって生じる揮発成分を、ゼオライトを用いて改質することで、芳香族化合物へと転換可能である。我々は、アルキンやジエン炭化水素化合物が芳香族化合物生成反応の重要な中間体であることを見出している。より高い選択性を得るためには、熱分解温度および改質温度に関する検討が必要である。本研究では熱分解温度および接触改質温度を制御可能な、熱分解部/接触改質部独立制御型二段反応器をGCにオンラインで接続した分析系を開発した。急速熱分解温度が、HZSM-5上での改質特性に及ぼす影響を詳細な生成物分析を通じて明らかにし、反応機構を提案した。

研究成果の概要(英文)：The effect of pyrolysis temperatures on the product distribution in reforming of nascent volatiles derived from cellulose fast pyrolysis over HZSM-5 was studied. A two stage tubular reactor at which first and second stages were designed for fast pyrolysis of cellulose and catalytic reforming of volatiles, respectively, was originally developed. Significant features of the experimental setup include that the temperatures of the two stages can be controlled independently and that the products can be analyzed exhaustively by the direct injection of analytes into gas chromatographs. At low pyrolysis temperature, cellulose produced oxygenated compounds that were converted almost completely over HZSM-5 accompanying dehydration and formations of important precursors of aromatic hydrocarbons such as alkyne and dienes. When pyrolyzed at high temperature, the oxygenated compounds are no longer produced, indicating that olefins such as ethylene are dominant precursors of aromatic hydrocarbons.

研究分野：反応工学

キーワード：バイオマス 熱分解 反応機構

1. 研究開始当初の背景

IPCC 第 5 次評価報告書 (2014 年 11 月) には、今世紀末までに温室効果ガス排出をゼロにすべきとの提言が遂に盛り込まれた。言うまでもなく、化石資源から太陽光、水力、風力、バイオマスなどのカーボンニュートラルなエネルギー源へのシフトが人類社会の持続可能な発展において、より一層重要となっている。2012 年の国際エネルギー機関 (International Energy Agency : IEA) のレポートによると、世界の一次エネルギーにおける再生可能エネルギーのシェアは 13% である。そのうち 77% がバイオマスエネルギー由来であり、さらにその 9 割近くを草本・木質バイオマス (Lignocellulosic Biomass) が占めている。IEA のシナリオでは、バイオマスエネルギー供給量は今後も増加し続け、2035 年には世界一次エネルギーの 11% を占めると予想されている。このような現状を踏まえると、草本・木質バイオマスが再生可能エネルギー源の本命であることに疑いはない。加えて、現在石油から供給されているオレフィンや芳香族などの基幹化学原料を代替できる再生可能エネルギー源は、有機物資源であるバイオマス唯一つである。

バイオマスの急速熱分解により得られるバイオオイルは重油の代替燃料として利用することが期待されている。リグノセルロース系バイオマス主要成分の一つであるセルロースは、急速熱分解によって生じる揮発成分を、ゼオライト (HZSM-5) を用いて改質することで、化成品としての価値が高い芳香族化合物へと高効率で転換可能である。私たちのこれまでの研究で、アルキンやジエン炭化水素化合物が HZSM-5 上において芳香族化合物生成反応の重要な中間体であることを見出している。

より高選択的に芳香族化合物へ転換するには、熱分解温度および改質温度に対する検討が必要である。なぜなら、バイオマス急速熱分解生成物分布は熱分解温度に依存し、改質温度は触媒活性に影響を及ぼすからである。しかし、レボグルコサン (LGA) やフルフラールなど多種多様な化学種の混合物であるセルロース初期熱分解生成物を、チャーと分離して触媒に供給し、接触改質特性に及ぼす急速熱分解温度の影響を検討した報告はこれまでにない。これを実現するためには、熱分解温度と接触改質温度をそれぞれ独立に制御できる実験系を構築する必要がある。

そこで、本研究では熱分解温度および接触改質温度をそれぞれ制御可能な、熱分解部/

接触改質部独立制御型二段反応器を GC にオンラインで接続した新規分析系を開発した。セルロース急速熱分解を 550 及び 900 °C で実施し、熱分解温度が、550 °C における HZSM-5 上での改質特性に及ぼす影響を詳細な生成物分析を通じて調査し、反応機構について検討した。

2. 研究の目的

バイオマス急速熱分解によるバイオオイル製造は、バイオマスの 2 次エネルギーへの転換技術の中でも、高効率かつ簡便という利点がある。本研究では、バイオオイルのこれまでにない改質法による基幹化学原料 (グリーンプラットフォームケミカルズ、GPC) への転換反応系の確立を目指す。私たちは、バイオマス急速熱分解生成物を一旦冷却・凝縮するのではなく、その顕熱を利用して in-situ で酸触媒と接触させることで、化成品や水素を一切投入せずに高選択的に芳香族化合物 (ベンゼン、トルエン、スチレン、キシレン、ナフタレン) が生成する接触分解反応系を最近見出した。改質特性に及ぼす温度、接触時間、触媒種の影響の調査と反応機構解明を独自開発した 2 段反応器とガス分析装置を直結した装置を駆使して行う。さらに原料バイオマスを前処理し、マクロ分子構造を部分分解重合することで GPC 収率の最大化を狙う。

3. 研究の方法

熱分解部/接触改質部独立制御型二段反応器を用いたセルロース急速熱分解生成物の in-situ 接触改質実験の概略を図 1 に示す。セルロース約 1 mg を SUS ワイヤメッシュに包み、反応器上部に固定し、電気炉によりあらかじめ所定の温度に加熱した熱分解部へと落下させ、急速熱分解した。急速熱分解によって生じた揮発成分は、充填した石英ウールによってチャーと直ちに分離され、反応器下流に設けた接触改質部へと導入した。改質ガスはオンラインで GC に直接導入し、複数のカラムと検出器を用いて分析・定量を行った。

4. 研究成果

初めに、触媒を用いずにセルロースを 550, 900 °C でそれぞれ熱分解し、得られる生成物分布を比較した。550 °C でセルロースを熱分解して得られる揮発成分中には、アルデヒドやアセトンなどの含酸素化合物が多量に含まれている。一方、900 °C では、含酸素化合物はほとんど検出されず、CO や炭化水

素化合物が高収率で得られた。これは、高温で熱分解することで、セルロース初期熱分解主要生成物が非常に短い時間で二次的に分解されたためである。以上のようにそれぞれ組成の異なる熱分解生成物を 550 °C に加熱した HZSM-5 で接触改質した。

低温 (550 °C) セルロース熱分解生成物を接触改質した場合、含酸素化合物収率は著しく減少し、炭化水素化合物および芳香族化合物の収率が増加した。これは、セルロース初期熱分解生成物が HZSM-5 上で脱水反応によって分解されたためであると考えられる。高温 (900 °C) セルロース熱分解生成物を接触改質した場合も同様に炭化水素化合物、および芳香族化合物収率は増加した。熱分解時に得られる炭化水素化合物の収率は、高温で熱分解した際の方が高いにもかかわらず、低温セルロース熱分解生成物を改質した方が、芳香族化合物を高収率で得ることができた。これは、HZSM-5 上での改質反応が異なる反応経路であることを示唆している。低温熱分解生成物の接触改質では、熱分解によって生じるレボグルコサンやフルフラールなどが HZSM-5 に供給され、芳香族化合物の前駆体であるアルキンやジエン炭化水素化合物へ転換することで、芳香族化合物を生成している。

これに対して、高温熱分解生成物の改質では、熱分解によって生じる炭化水素化合物を芳香族化合物へと転換している。ナフタレンに注目すると、ナフタレンは熱分解温度が高いほど高収率で得られるのに対して、低温熱分解生成物を改質した場合の方が高温熱分解生成物の改質よりも収率が高い。これは、HZSM-5 が低温熱分解時に得られるセルロース初期熱分解生成物を、ナフタレンの前駆体であるアセチレン、プロピン、およびシクロペンタジエンに転換していることを示唆している。高温熱分解時には、熱分解によってプロピンやシクロペンタジエンが少量しか生成されないため、ナフタレンの収率が低い結果となったと考えられる。

以上の結果より、HZSM-5 に供給される化合物によって、芳香族化合物を生成する反応経路は大きく異なり、初期熱分解生成物である LGA やフルフラールなどが芳香族化合物生成の重要な前駆体であることを見出した。

熱分解部/接触改質部独立制御型二段反応器を用いて、セルロース熱分解生成物を HZSM-5 上で in-situ 改質し、得られた生成物を詳細に分析した。熱分解温度及び改質温度がともに 550 °C の場合、芳香族化合物の収率は 17 wt% であった。これに対し、熱分

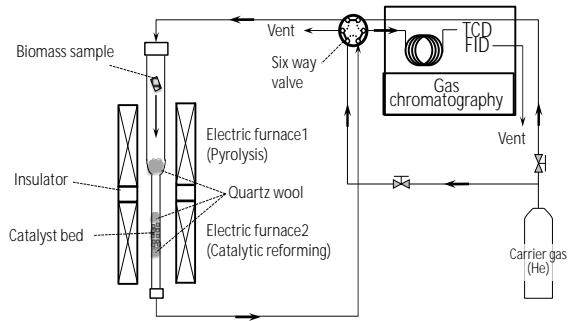


図 1 熱分解/改質温度独立制御反応器を用いたセルロース急速熱分解生成物の接触改質実験装置

表 1 HZSM-5 を用いたセルロース急速熱分解生成物 *in-situ* 接触改質における各生成物分布

Sample Catalyst	Cellulose Non catalyst		Cellulose HZSM-5		
	550	900	550	900	
Pyrolysis Temp., °C	550	900	550	900	
Reforming Temp., °C	-	-	550	550	
Species	Columns	Yield, wt%-cellulose fed			
CO	GP	18.50	54.25	22.77	56.34
CO ₂	GP	4.07	7.05	9.03	5.84
H ₂ O	GP	13.26	11.45	28.54	9.46
Metahne	GP	0.89	7.28	0.34	8.08
Acetylene+Ethylene	GP	0.98	7.33	2.55	2.35
Ethane	GP	0.24	0.45	0.12	0.55
Propene	GP	0.89	0.23	1.05	0.52
Propane	GP	0.05	0.01	0.23	0.38
propadiene	PB	0.18	0.13	0.63	1.27
Propyne	PB	0.02	0.04	0.13	0.51
Methanol	GP	0.70	0.00	0.00	0.00
Acetaldehyde	GP	3.24	0.02	0.03	0.04
1-butene-3-yne	PB	0.00	0.07	0.02	0.00
1,3-butadiene	PB	0.08	0.23	0.03	0.15
Butene	GP	0.39	0.27	0.10	0.05
Iso-butane	GP	0.04	0.00	0.02	0.00
Ethanol	GP	0.01	0.01	0.00	0.00
Furan	GP	1.21	0.00	0.00	0.00
Acetone	GP	1.84	0.00	0.01	0.00
Iso-propanole	GP	0.36	0.00	0.00	0.00
Acetic acid	GP	1.37	0.00	0.06	0.00
Cyclopentadiene	PB	0.88	0.00	0.00	0.00
2-methylfuran	GP	0.38	0.00	0.00	0.00
2,3-butanedione	GP	1.24	0.00	0.00	0.00
Hydroxy acetone	GP	1.52	0.00	0.26	0.00
Benzene	GP	0.27	1.41	3.77	4.05
3-pentanone	GP	0.15	0.00	0.00	0.00
Toluene	GP	0.14	0.22	4.10	3.95
Furfural	GP	0.00	0.00	0.00	0.00
Styrene	PB	0.02	0.01	1.55	0.91
Xylene	PB	0.02	0.19	0.47	0.08
Cresol	PB	0.02	0.02	0.06	0.14
Indene	PB	0.01	0.01	0.11	0.15
Naphthalene	PB	0.00	0.47	3.26	0.93
Phenanthlene	PB	0.00	0.00	2.54	0.66
Anthracene	PB	0.00	0.00	1.03	0.57
Char		2.13	1.96	3.39	2.02

*GP:Gaskuropack 54(Packed column), PB:PoraBOND Q(Capillary column)

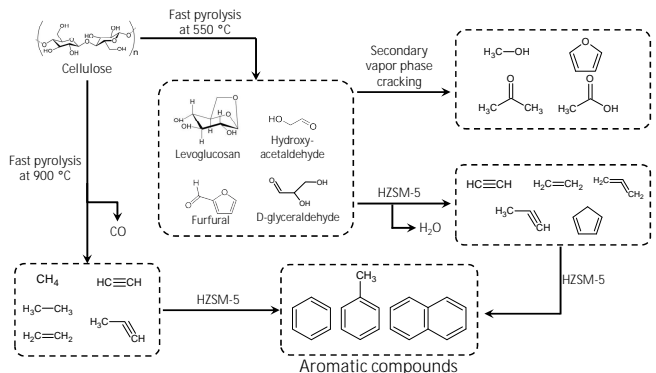


図 2 HZSM-5 上におけるセルロース急速熱分解生成物の芳香族化合物への物転換機構

解温度 900 °C、改質温度 550 °C の場合、芳香族化合物の率は 11 wt% であった。急速熱分解生成物に含まれるアルデヒドやケトンなどの含酸素化合物の分解が HZSM-5 上で容易に進行し、その結果生成するアルキンやジエンが芳香族の重要な前駆体となる。熱分解温度 900 °C の場合、含酸素化合物は熱分解の段階で分解し、このとき生成されるエチレンなどのオレフィンのみが芳香族の前駆体と考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Yuki Furutani, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi, and Koyo Norinaga,
Theoretical Study on Reaction Pathways Leading to CO and CO₂ in the Pyrolysis of Resorcinol,
Journal of Physical Chemistry Part A, ,
査読有、121 巻、2017、631 - 637
DOI: 10.1021/acs.jpca.6b05168
Huamei Yang, Yuki Furutani, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi, and Koyo Norinaga,
Experimental investigation of thermal decomposition of dihydroxybenzene isomers: catechol, hydroquinone, and resorcinol,
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis、査読有、120 巻、2016、321 - 329
DOI: 10.1016/j.jaap.2016.05.019

〔学会発表〕(計 4 件)

則永 行庸、バイオマス熱化学反応解析の深化と課題、第 53 回石炭科学会議(福山市) 依頼講演、2016 年 10 月 26-27 日 (ハイドロカーボノミクス分科会設立記念セッション)
Koyo Norinaga、Perspectives on Potential Process for Biomass Utilization、2016 International Symposium on Energy Technology and Strategy (ISETS 2016) Auditorium, Room 50102 (1F), Department of Urban Planning, Kuang-Fu Campus, National Cheng-Kung University、依頼講演、October 21st-24th, 2016、Tainan, TAIWAN
則永 行庸、炭素資源高効率転換に向けた反応速度モデルの高度化と課題、第 15 回気液固分散工学サロン(徳島市) 依頼

講演、2016 年 9 月 6 日

則永 行庸、バイオマス熱化学的転換反応の化学と速度論、化学工学会超臨界流体部会 第 15 回サマースクール 船橋 8 月 10 日(水)(2016) 依頼講演

6. 研究組織

(1) 研究代表者

則永 行庸 (NORINAGA, Koyo)
九州大学・先導物質化学研究所・准教授
研究者番号: 00312679

(2) 研究分担者 該当なし

(3) 連携研究者

林 潤一郎 (HAYASHI, Jun-ichiro)
九州大学・先導物質化学研究所・教授
研究者番号: 00312679

工藤 真二 (KUDO, Shinji)

九州大学・先導物質化学研究所・助教
研究者番号: 00312679