

林地残材を原料とするバイオ燃料の製造技術の開発（プロジェクト研究成果シリーズ573）

地域資源を活用した再生可能エネルギー等の利活用技術の開発

誌名	林地残材を原料とするバイオ燃料の製造技術の開発
ISSN	
著者名	
発行元	農林水産省農林水産技術会議事務局
巻/号	573号
巻号補足	
掲載ページ	p. 1-62
発行年月	2017年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター

Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



地域資源を活用した再生可能 エネルギー等の利活用技術の開発 —林地残材を原料とする バイオ燃料の製造技術の開発—

Research and development for production and utilization
of renewable energy in rural areas
— Development of technologies for production of biofuel
from forest residue —

農林水産技術会議事務局

地域資源を活用した再生可能 エネルギー等の利活用技術の開発 —林地残材を原料とする バイオ燃料の製造技術の開発—

Research and development for production and utilization
of renewable energy in rural areas
—Development of technologies for production of biofuel
from forest residue—

2017年3月

序 文

研究成果シリーズは、農林水産省農林水産技術会議事務局が研究機関に委託して推進した研究の成果を、総合的かつ体系的にとりまとめ、研究機関及び行政機関等に報告することにより、今後の研究及び行政の効率的な推進に資することを目的として刊行するものである。

この第 573 集「地域資源を活用した再生可能エネルギー等の利活用技術の開発－林地残材を原料とするバイオ燃料の製造技術の開発－」は、農林水産省農林水産技術会議事務局の委託プロジェクト研究として、2012 年度から 2015 年度までの 4 年間にわたり、明和工業株式会社を中心に実施した研究成果をとりまとめたものである（2012 年度は「農山漁村におけるバイオ燃料等生産基地創造のための技術開発」、2013 年度は「地域資源を活用した再生可能エネルギーの生産・利用のためのプロジェクト」の中で実施）。

我が国農林業は、化石燃料に大きく依存しているため、卓越した先端的環境エネルギー技術により、エネルギー需給の効率化と燃料転換を図ることが重要である。また、農山漁村の活性化を図るためには、農山漁村で豊富に得られるバイオマスを活用し、エネルギーの地産地消を進める技術を開発することが必要とされている。

本研究は、林地残材を原料とした林内でのバイオ燃料製造を目的に、木質バイオマスである林地残材を原料として、バイオオイルの製造と品質の改良を連続で行うことができ、かつ、林内に持ち込んで利用することのできる可搬式システムの開発・実証と、このシステムにより製造したバイオオイルの石油代替燃料としての性能評価及びチャー等の副産物利用の検証を実施した。

この研究の成果は、地域での資源循環システムの構築と農山漁村の活性化に貢献するとともに、今後の農林水産関係の研究開発及び行政を推進する上で有益な知見を与えるものと考え、関係機関に供する次第である。

最後に、本研究を担当し、推進された方々の労に対し、深く感謝の意を表する。

2017 年 3 月

農林水産省農林水産技術会議事務局長

西郷 正道

目 次

研究の要約	1
第1章 改質システム連結に適した急速熱分解システムの研究開発	9
1 改質システム連結に適した急速熱分解システムの研究開発	9
2 急速熱分解プロセス解析・研究	13
第2章 改質システムの研究開発	16
1 改質システムの研究開発	16
2 触媒の高機能化研究開発・物性評価	18
3 触媒のキャラクタリゼーション	25
4 改質プロセス解析・研究	29
5 触媒の局所構造解析	31
第3章 可搬型急速熱分解・改質トータルシステムの研究開発	34
1 可搬型急速熱分解・改質トータルシステムの研究開発	34
2 トータルプロセス解析・評価	37
3 オイル安定性向上技術の開発	41
第4章 バイオオイル・チャー利用技術の研究開発	48
1 バイオオイル・チャー利用技術の研究開発	48
2 バイオオイルの分析	54
3 バイオオイル・チャー利用プロセス解析・研究	59

研究の要約

I 研究年次・予算区分

研究年次：2012 年度～ 2015 年度

予算区分：農林水産省農林水産技術会議事務局

「地域資源を活用した再生可能エネルギー等の利活用技術の開発－林地残材を原料とするバイオ燃料の製造技術の開発－」

II 主任研究者

主査：明和工業株式会社

研究開発責任者：北野 滋

研究者氏名：

木村 修二（2012～2015 年度）

清水 浩之（2012～2015 年度）

畑中 祐樹（2013～2015 年度）

上野 兼太朗（2013～2015 年度）

担当機関 1：国立大学法人東京大学

研究実施責任者：

大山 茂生（2012～2015 年度）

研究者氏名：

高垣 敦（2012～2015 年度）

阪東 恭子（現国立研究開発法人産業技術総合研究所）（2012～2013 年度）

担当機関 2：国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学

研究実施責任者：

海老谷 幸喜（2012～2015 年度）

研究者氏名：

西村 俊（2012～2015 年度）

担当機関 3：国立研究開発法人産業技術総合研究所

研究実施責任者：

鈴木 善三（2012～2015 年度）

研究者氏名：

細貝 聡（2013～2015 年度）

III 研究担当機関

明和工業株式会社

国立大学法人東京大学

国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学

国立研究開発法人産業技術総合研究所

（注）機関名は、2015 年度における名称を使用。

IV 研究目的

1 改質システム連結に適した急速熱分解システムの研究開発

林地残材から得られるバイオオイルを高品位化するための改質システムとの連結に適し、林内への持込み、可搬化に適した小型化・簡易化が可能な急速熱分解によるバイオオイル製造システムの研究開発を行う。

急速熱分解法については、世界で様々な型式の技術が開発されており、主な反応器型式としては流動層が挙げられる（流動層、循環流動層）。だが、流動層タイプは、スケールアップには適しているものの小型化には向かず、レイアウトや装置形状の面でも一定の高さが必要（特に循環流動層）であるなど可搬化にも不向きである。こうした点から、本技術開発では小型化・簡易化に適していると考えられるスクリュウ型（オージェ（auger）型、以下本呼称による）を採用し、可搬型を想定した前処理（粉碎・乾燥）及び急速熱分解システム（急速熱分解、バイオオイル回収システム）の研究開発を行う。

2 改質システムの研究開発

熱分解直後あるいは凝縮後のバイオオイルを改質し高品位化するために用いる触媒の研究開発を行う。一般に、バイオオイル（熱分解油）は、多くの酸素含有化合物を含むため、低品質で安定性に乏しい。そのため触媒により、これらから酸素を除去することが重要となる。重油代替・軽油代替利用を想定し、水素化脱酸素反応に活性を有する触媒を開発する。また、高分子化合物が多く含まれる熱分解生成物を低分子化する水素化分解、及びそれらの反応のために必要となる水素を熱分解生成物中から効率的に得るためのシフト反応のそれぞれの活性も重要となる。水素化脱酸素に活性を有する触媒の水素化分解、シフト反応の活性も併せて追究する。

さらに、これらの機能が複合化されかつプロセス適合性が高い触媒を開発する。

3 可搬型急速熱分解・改質トータルシステムの研究開発

「改質システムの連結に適した急速熱分解システムの研究開発」の成果に基づき、林地に持込み可能な可搬型の急速熱分解・改質のトータルシステムを開発する。

急速熱分解システムと改質システムを連結・統合した全体システムを構築し、スキッド上に積載し可搬となるようレイアウトする。

前処理システム・急速熱分解システム・改質システムを複数のスキッド内にレイアウトして、それら複数台の車両やコンテナとして移動・回送することを想定し、必要なユーティリティ等も林地内で確保できることを考慮したプロセス・システムを構成、確立する。

4 バイオオイル・チャー利用技術の研究開発

生成したバイオオイル及び副産物であるチャーの利用技術を開発する。

バイオオイルについては、熱源用燃料（工業炉等、産業レベルの大型燃焼機器、及び温水器や農業用ハウス等の小型燃焼機器での利用）を対象として、試験等を通じた利用技術開発を行う。また、利用法においては単独利用、混合利用（予混合、併用）を想定する。

チャーについては、1) 燃料用（バーナー燃焼、バイオオイルとの混焼）、2) 資材用を対象とし、試験等を通じた利用技術開発を行う。

V 研究方法

1 改質システム連結に適した急速熱分解システムの研究開発

急速熱分解を行うに当たり、原料の破碎・乾燥が必要となる。それらの前処理システムを開発し、急速熱分解システムと連結する。

- その開発・連結においては、
- ・種類・性状・形状にばらつきがある林地残材の受入に適したシステム化
 - ・急速熱分解処理に適した原料調製が可能なシステム化
 - ・急速熱分解処理と連動して適切な稼働制御が可能なシステム化
 - ・可搬化が可能な小型・簡易化とレイアウト検討

・林地での運転が可能な動力・熱の供給方法の確立（排熱利用等）

といった点をポイントとして実施する。

オージェ型の急速熱分解反応器を基本としながら、反応条件・要素機構を林地での林地残材等を原料とするバイオ燃料製造に適するよう最適化・高度化する。また、原料の性状（水分率等）・形状（粒度等）によっても急速熱分解反応の態様が変わるため、原料の破碎と乾燥を連結して実施する前処理システムも踏まえて最適条件を追究する。可搬化仕様の構築においても同様に前処理システムと一体的にレイアウトを検討する。さらに、生成物の性状向上のために反応条件の制御や改質システムとの連結についても考慮する。

急速熱分解システムの最適化においては、

・原料性状（水分・粒度）と反応条件の関係把握と最適化

・反応条件（滞留時間、反応温度、チャー濃度等）と熱分解反応（生成物性状等）の関係把握とシステムの最適化（熱媒体粒子仕様・循環、チャー分離、加熱方法等）

・可搬化が可能な小型・簡易化とレイアウト検討

・林地での運転が可能な動力・熱の供給方法の確立（オフガス循環利用）

・バイオオイル回収システム（急速熱分解生成物の急速冷却）の最適化

・改質システムの組込みを見据えたプロセス構築といった点をポイントとして実施する。

これらを総合して「改質システム連結に適した急速熱分解システムの研究開発」「急速熱分解プロセス解析・研究」の2つの課題に取り組み、林内への持込み、可搬化に適した急速熱分解によるバイオオイル製造システムを開発する。

2 改質システムの研究開発

バイオオイルは分子量・酸素含有量が高いことから高粘度、低発熱量、低 pH であるといった特徴があり、燃料としての品位が高くない。そこで、触媒を用いて脱酸素・低分子化を図ることで燃料性状を改善する。

基礎となる反応としては、低分子化、脱酸素、及びそれらの改質反応に利用される水素濃度を高める反応（シフト反応）が挙げられる。また、触媒を用

いた改質の実施方法としては、熱分解反応器内で触媒を用いる方法や熱分解生成物（チャー除去後）を処理する方法、また、凝縮後のバイオオイルを改質する方法とが考えられる。これらの各々の改質方法を検討し最適な改質方法を開発する。

反応温度や滞留時間、チャー濃度、原料性状といった反応条件を制御することによってもバイオオイルの性状の改善が見込める。主な反応条件のパラメーターと製品性状との関係を把握し、製品性状の改善（特に低粘度化）を主眼とした反応条件の最適化を行う。

これらを総合して、「改質システムの研究開発」「触媒の高機能化研究開発・物性評価」「触媒のキャラクタリゼーション」「改質プロセス解析・研究」「触媒の局所構造解析」の5つの課題に取り組みバイオオイルの改質技術を開発する。

3 可搬型急速熱分解・改質トータルシステムの研究開発

改質システム連結に適した急速熱分解システム及び改質システムを連結統合して可搬型の急速熱分解・改質トータルシステムを構築する。また、全体連結運転と林地現場に持ち込んでの製造実証試験を行う。「可搬型急速熱分解・改質トータルシステムの研究開発」「トータルプロセス解析・評価」の課題により、それらの相互フィードバックにより最適なトータルシステムを開発する。

急速熱分解システムと改質システムとを連結・統合した全体システムをスキッド上にレイアウトし車両上に積載する。また、車載した設備を林地現場に持ち込み、バイオオイルの製造実証を行う。レイアウト検討・可搬化、それらの試験と改善・改良を通じて、全体システムの最適化を図る。

可搬型急速熱分解装置より製造されるバイオオイルの安定性向上のための研究開発を行う。これまでに開発してきた触媒を利用しながら検証と解析を行いながら可搬型システムとの適合性を考慮した、脱酸素、脱水等の改質反応を促進する触媒材料を特定、実証と評価を行う。

可搬化した全体システムにおける物質収支・熱収支等の指標の解析と評価（収率、エネルギー回収率、エネルギー収支、製造コスト等）を行う。これらのデータを関連する開発にフィードバックするこ

とで80円/L等の目標達成を図る。

想定されるトータルシステムにおける単位操作として、1) 乾燥、2) 粉碎、3) 熱分解、4) 改質、5) チャー燃焼、6) ガス燃焼が挙げられる。これらの各単位操作における熱・物質収支を初年度より関連する分担機関の開発等から収集し、プロセス設計及び解析を行い、各関連分担機関にフィードバックする。また、最終的にコスト分析を含めたトータルプロセス解析を行い、バイオオイル価格80円/L実現に向けた方策を追究する。

なお、想定しているトータルシステムの前後の資源収集、生成物輸送においても協力を得る能登森林組合から情報提供を受けるなどして分析し、原料収集から生成物流通までの全体システムでのコスト、物質収支、エネルギー収支等の評価を行う。

4 バイオオイル・チャー利用技術の研究開発

急速熱分解により得られる生成物としてはバイオオイルとチャーが挙げられるので、その実用化のためにそれぞれの利用技術の確立を図る。

バイオオイルは、石油代替燃料として1) 熱源用や2) ディーゼル用としての利用が考えられる。利用に際しては、原料や反応条件、製造法等の違いによりバイオオイルの性状が変化することが考えられるほか、液体燃料としての利用方法においても代替利用、混合利用、併用が考えられ、これらの各々の条件を検証し最適かつ確実な利用技術を確立する。

チャーについては、急速熱分解では、バイオオイルとともに高収率で得られ、その有効利用が実用化に際し重要となる。チャーの利用方法としては、主に1) 燃料利用、2) 資材利用とが考えられる。

以上を総合してバイオオイルについては「ボイラー利用技術開発」、「ディーゼル利用技術開発」、チャーについては「燃料利用技術開発」、「資材利用技術開発」の課題に取り組む。

分析については、バイオオイルは多数の化合物からなる複雑な組成で、原料や反応条件の違いにより性状が変化しやすいので、利用に当たりその性状を詳しく把握する。反応条件や製造方法、保存方法等の異なる各種バイオオイルのサンプルを分析し、製造・利用方法とバイオオイルの性状及びその利用特性の関係を把握する。

基礎性状として、元素分析、pH、総酸量（TAN）、

粘度、密度、含水率、発熱量を評価する。また詳細分析として、分子量分布、含有成分の定性・定量をNMR、赤外分光、質量分析計を用いて行う。

そして、バイオオイル及びチャーの利用に係るプロセス解析を行い、利用技術開発にフィードバックする。

研究計画表（研究室別年次計画）

研究課題	研究年度				担当研究機関・研究室	
	12	13	14	15	機関	研究室
1 改質システム連結に適した急速熱分解システムの研究開発						
(1) 改質システム連結に適した急速熱分解システムの研究開発	←			→	明和工業	営業技術部
(2) 急速熱分解プロセス解析・研究	←			→	産業技術総合研究所 (AIST)	創エネルギー研究部門
2 改質システムの研究開発						
(1) 改質システムの研究開発	←	→			明和工業	営業技術部
(2) 触媒の高機能化研究開発・物性評価	←	→			東京大学	工学部化学システム工学科
(3) 触媒のキャラクタリゼーション	←	→			北陸先端科学技術大学院大学 (JAIST)	マテリアルサイエンス研究科
(4) 改質プロセス解析・研究	←	→			AIST	創エネルギー研究部門
(5) 触媒の局所構造解析	←	→			AIST	創エネルギー研究部門
3 可搬型急速熱分解・改質トータルシステムの研究開発						
(1) 可搬型急速熱分解・改質トータルシステムの研究開発	←			→	明和工業	営業技術部
(2) トータルプロセス解析・評価	←			→	AIST	創エネルギー研究部門
(3) オイル安定性向上技術の開発			←	→	東京大学	工学部化学システム工学科
4 バイオオイル・チャー利用技術の研究開発						
(1) バイオオイル・チャー利用技術の研究開発	←			→	明和工業	営業技術部
(2) バイオオイルの分析	←			→	JAIST	マテリアルサイエンス研究科

(3) バイオオイル・チャー利用プロセス解析・研究					AIST	創エネルギー研究部門
---------------------------	--	--	--	--	------	------------

注) 文中の図、表に付した番号は、上記研究課題番号とその中の一連番号を組合せて表示してある。(例：1-(1)の課題の1番目の図の場合は、図 11-1 と表示)

VI 研究結果

1 改質システム連結に適した急速熱分解システムの研究開発

装置の耐用、運用特性を図るためベンチ装置の長時間運転を実施した。

バイオオイル回収機構の一つであるスクラバー部で閉塞が多く発生し、長時間運転の阻害要因となっていた。これは冷却時に析出するタールとガス中の粉塵が堆積するものであるが、改良と試作及び試験を重ねた結果、冷却部閉塞は軽減され、メンテナンス頻度、メンテナンス性も向上した。

前処理部についても連続運転を実施したところ、大きな問題や劣化は見受けられず順調だった。

粒子シミュレーションを用いて、オージェ内部でのバイオマス粒子加熱速度の予測が可能になった。

粒子シミュレーションによって、オージェ内部の挙動を予測し、粒子充填量によって粒子の搬送挙動が異なることを示した。

2 改質システムの研究開発

ガス組成が活性に与える影響について検討した。反応活性評価には、担持ニッケルリン化合物触媒を用い、反応物には、バイオマスの熱分解油のモデル化合物として2-メチルテトラヒドロフラン(2-MTHF)を用いた。水素分圧による転化率及び生成物分布の変化を追跡したところ、水素分圧が低いとき、転化率が高いことが分かった。一方、生成物分布をみると、最終生成物である n-ペンタンの選択率は水素分圧が高い方がよく、水素分圧が低い場合は、中間生成物のペンタノンの選択率が高いことが分かった。また、熱分解ガスに含まれる水蒸気が活性に与える影響についても検討した。水蒸気を含む条件において水素化脱酸素反応を試験したが、転化率、生成物選択率共に、水蒸気による低下は全く見られなかった。リン化合物触媒は耐水蒸気性が高いことが分

かった。

また、担持ニッケルリン化合物触媒の耐久性評価を行った。2-MTHF の転化率、水素化脱酸素選択率及び触媒寿命について評価した。反応温度 450℃にて、転化率 98%以上かつ水素化脱酸素選択率 95%以上を達成し、その触媒活性は再生処理することなく 30 時間維持した。その後、しばらく室温、空气中に暴露した触媒試料を再生処理し、活性試験を実施したところ、転化率は徐々に低下し、10 時間後(合計 40 時間後)の転化率は 30%、水素化脱酸素選択率は 60%であった。

キューリーポイントパイロライザー反応器を用い、熱分解時に共存する種々の固体酸化物触媒の性質について、GC-MS 分析によるスクリーニング評価を実施した。その結果、酸化アルミニウム、硫酸化ジルコニア、ゼオライト等の酸性質を有する触媒(固体酸触媒)が脱炭酸・脱酸素に効果的であることが分かった。次いで、オージェ型急速熱分解システムを模した試験装置を使用し、代表的な固体酸触媒共存下における熱分解生成物の分析・比較を行った。その結果、固体酸触媒の中でも特に MFI 型ゼオライトが熱分解生成物中のメトキシ種の存在割合に大きく影響し、実機中での熱分解反応におけるクラッキングの促進と水素を用いない脱酸素反応にも効果が期待できることが示された。

担持ニッケルリン化合物触媒 (Ni₂P/SiO₂) の局所構造の解明を X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により行った。不動態化処理を行った Ni₂P/SiO₂ (passivated Ni₂P/SiO₂) の XANES スペクトルは、Ni₂P が酸化ニッケル同様に、酸化されていることを示した。水素雰囲気下にて昇温還元を行ったところ、還元温度の上昇とともに、XANES スペクトルに明確な変化が見られた。再還元には 450℃で 6 時間以上が必要なことが分かった。また、2-MTHF を含むガス雰囲気下での in situ XAFS 測定を実施

した。水素雰囲気下と不活性ガス雰囲気下において XAFS スペクトルに明確な差異が見られた。

3 可搬型急速熱分解・改質トータルシステムの研究開発

「能登町木の駅プロジェクト」（能登町木の駅プロジェクト実行委員会が運営する森林整備と地域経済の活性化を目的とした事業）で予め集約された間伐材を対象とし実証試験を行った。また、金沢市森林組合の協力もあり河北郡津幡町内及び付近の間伐材が集約されている土場においても実証試験を実施した。

前処理設備（破碎・粉碎・乾燥）からベンチ装置までの連結実証試験には問題はなく、人の昇降回数を減らす、作業スペースを広く設けるなど安全性を考慮して試験を実施できた。

プロセス解析及びコスト試算を行い、80 円 /kg を確保できる原料収集コストの許容範囲を明らかにした。林地残材価格が 0 円 /kg の場合は、およそ 6 t/day 規模の処理量を超えると 80 円 /kg を達成可能であり、林地残材価格が 10 円 /kg の場合は、10 t/day 規模の処理量でも 80 円 /kg の達成が困難であることを示した。

オイルの劣化の大きな原因となるカルボン酸の除去、化学的変換を 2 つの手法で行った。350 ～ 400℃ において塩基性酸化物（MgO）、両性酸化物（TiO₂）を用いるとカルボン酸同士の脱炭酸を含む縮合が進行し、増炭したケトンが高選択的（>70%）に得られた。また、水素雰囲気下にて担持金属リン化物を用いると、水素化脱酸素が進行し、アルケンが得られた。また水素化により生成するアルコールとカルボン酸との縮合により、増炭したエステルが高選択的に得られた。このように、酸化物あるいはリン化物を用いることで、カルボン酸を除去し、有用な化合物へと変換できることが分かった。

凝縮後オイルの品質向上について、各種担持貴金属触媒を用いて水素添加のもと試行したが、再加熱によるオイルの重合が優先的に進行し、いずれの場合においても高品位化は困難であった。

オイルの安定性評価としてエージングによる加速劣化試験を行った。2015 年度に得られた回収方法改善油は従来の軽質油、重質油とは特性が異なり、エージングによる粘度上昇がほとんどなく、保存安

定性が向上したことが分かった。

4 バイオオイル・チャー利用技術の研究開発

廃油バーナーを用いてベンチ装置で得られたバイオオイルの累積燃焼試験を実施した結果、配管経路をコンパクトにすることで、低温時の粘度低下による閉塞を軽減した。また、開発中のオージェ型急速熱分解装置により生成されるバイオオイルについて、異なる凝縮機構により回収したオイルを分析・比較し、装置性能の向上に向けた凝集機構の技術改善に向けてフィードバックを行った。

チャー燃焼バーナーを試作し、ベンチ装置で得られたチャーを利用し燃焼試験を実施したところ、10 kg/h で燃焼することが確認できた。チャー燃焼炉でチャーの未燃は確認できず、1 時間の連続運転を数回繰返したがクリンカ発生の傾向は見られなかった。チャーの燃焼特性を、文献値を用いて予測し、チャーの燃焼利用に必要な条件を明らかにした。また、土壌資材利用法を確立するために植害試験を行ったところ、別方式の装置で製造されたチャーと比較して有効な生育効果は見られなかった。

VII 今後の課題

急速熱分解システムのベンチ試験装置では、熱負荷による劣化、歪曲が所々に見受けられ、熱負荷対策を考慮した基本構造設計の見直しが挙げられる。

供給部は木質系チップを対象に設計されており、バーク、麻等比重の小さい原料に関しては搬送に支障をきたす。林地には幅広い木々が存在しているため、多種の原料を処理できるように構造の見直しが必要である。

現行のベンチ装置で処理量を増加させる場合には、オージェ内部に攪拌機構の導入が必要となるが、一方で、攪拌機構の導入は、チャーの粉碎を促進し、オージェからのチャー排出を促進してしまうことが予測できる。チャーの排出を抑制しつつ、加熱が阻害されない装置の構造及び運転条件の把握が必要である。

装置のスケールアップを検討する上で、高所作業がいない構造、屋外仕様等基本構造設計を見直し、装置のコンパクト化を図ることにより運搬、設置を簡易化する構造への検討が必要である。

ベンチ装置の処理規模の増加と、林地残材の収集

可能量の見積もり、及びその場合の収集コストのバランスによって、プロセスがエネルギー及びコストの面から維持できる範囲を見積もる必要がある。

オイルの安定性の向上及び発熱量の向上のためには、触媒を用いたオイルの高品位化が求められる。脱酸素等に効果的な固体触媒の選定、基礎データは本研究によって得られており、今後再生処理を含めた触媒の長期安定性評価等が必要となる。

バイオオイル燃焼試験の結果、バイオオイル燃焼装置の基本構造見直しが挙げられる。現行の配管経路やバーナーノズルチップでは高粘度の場合、多少の異物混入がある度にメンテナンス頻度が増大する。

チャー燃焼バーナーシステムでは灰堆積の対処方法を検討し、チャーを自立で燃焼させることで、ベンチ装置の熱供給源を灯油から生成物のチャーに置き換える方法を確立する必要がある。

木材の急速熱分解により得られるバイオオイルは、多様な化合物の混合成分であるがゆえに、規格設定が困難であった。例えば、本研究のオージェ型反応装置においても、針葉樹原料と広葉樹原料では異なる物性のバイオオイルが生成され、規格範囲の設定が難しい。

工業製品としてスタンダード化を図るためには規格設定がいまだに課題であり、この課題解決のためには、様々な装置・原料から製造されているバイオオイルの物性をより広範囲に評価・統合し（マザーデータの作成）、効果的な指標を導ける体系づくりが必要である。また、逆方向のアプローチとして、燃料や工業製品の基礎化成品としての用途開拓から、そのニーズに合わせたバイオオイルの均質化技術の確立・規格値の設定も望まれる。

発熱量の観点からは、未改質バイオオイルの発熱量は 20 MJ/kg 程度と既存化石燃料（発熱量 42-55 MJ/kg 程度）の半分に留まるため、触媒を用いたアップグレーディング技術の開発等による更なる高品位燃料化技術の開発も課題である。

チャーのプロセス内部における粉碎方法の検討も必要である。

VIII 研究発表

- 1) Cho A., Kim H., Iino A., Takagaki A. and Oyama S. T. (2014) Kinetic and FTIR studies of 2-methyltetrahydrofuran hydrodeoxygenation on

$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$. Journal of Catalysis. 318: 151-161.

- 2) Oyama S. T., Onkawa T., Takagaki A., Kikuchi R., Hosokai S., Suzuki Y. and Bando K. K. (2015) Production of Phenol and Cresol from Guaiacol on Nickel Phosphide Catalysts Supported on Acidic Supports. Topics in Catalysis. 58: 201-210.
- 3) Nishimura S., Miyazato A. and Ebitani K. (2016) Properties of bio-oil generated by a pyrolysis of forest cedar residuals with the movable Auger-type reactor. AIP Conference Proceedings. 1709: 020026 (8 Pages).
- 4) Oyama S. T. (2013) Hydrodeoxygenation of Bio-oil Model Compounds with Transition Metal Phosphides. 触媒学会バイオマス変換触媒研究会 第 13 回バイオマス変換触媒セミナー
- 5) 西村俊・海老谷幸喜 (2013) キューリーポイントパイロライザーを用いた木材の熱分解反応中に共存する固体触媒の効果に関する検討 石油学会 第 43 回石油・石油化学討論会
- 6) 高垣敦・飯野彩子・恩川立基・小池夏萌・菊地隆司・S. Ted Oyama (2014) 卑金属リン化合物触媒を用いた熱分解油モデル化合物の水素化脱酸素反応 日本エネルギー学会バイオマス部会 第 9 回バイオマス科学会議
- 7) 細貝聡・陳玉蓮・松岡浩一・倉本浩司・鈴木善三 (2014) バイオオイルの簡易物性推算方法 日本エネルギー学会 第 9 回バイオマス科学会議
- 8) 清水浩之・北野滋・木村修二・畑中祐樹・上野兼太郎・鈴木善三・細貝聡 (2014) 可搬型急速熱分解装置によるバイオオイル製造技術の開発 日本エネルギー学会 第 9 回バイオマス科学会議
- 9) 西村俊・海老谷幸喜 (2014) 林地残材を原料とした急速熱分解油（バイオオイル）の性状評価 日本化学会 第 94 春季年会
- 10) 西村俊・海老谷幸喜 (2015) オージェ式熱分解システムにより生成したバイオオイルの性状と課題 石油学会第 64 回研究発表会
- 11) Nishimura S. and Ebitani K. (2015) Auger-type movable reactor for bio-oil production from forest cedar residuals -Concept and bio-oil properties- Interdisciplinary Research And global outlook The Irago Conference 2015.
- 12) Nishimura S. and Ebitani K. (2015) Elucidation

of the biooil properties produced by the developing Auger-type movable reactor Chemical Networking: Building bridges Across The Pacific PACIFICHEM 2015.

- 13) Hosokai S., Matsuoka K., Kuramoto K. and Suzuki Y. (2016) Modification of Dulong's formula to estimate heating value of gas, liquid and solid fuels. Fuel Processing Technology, available on line (<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.06.040>).

IX 特許取得・申請

- 1) 「燃料製造装置及び燃料製造方法」(特開 2015-105344) 細貝聡、鈴木善三、北野滋、清水浩之、畑中祐樹

X 研究担当者

1 改質システム連結に適した急速熱分解システムの研究開発

明和工業株式会社

北野 滋、木村修二、清水浩之*、畑中祐樹、上野兼太郎*

国立研究開発法人産業技術総合研究所

鈴木善三、細貝 聡*

2 改質システムの研究開発

明和工業株式会社

北野 滋、木村修二、清水浩之*、畑中祐樹、上野兼太郎*

国立大学法人東京大学

大山茂生*、高垣 敦*、阪東恭子(現国立研究開発法人産業技術総合研究所)

国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学

海老谷幸喜*、西村 俊*

国立研究開発法人産業技術総合研究所

鈴木善三、細貝 聡*

3 可搬型急速熱分解・改質トータルシステムの研究開発

明和工業株式会社

北野 滋、木村修二、清水浩之*、畑中祐樹、上野兼太郎*

国立研究開発法人産業技術総合研究所

鈴木善三、細貝 聡*

国立大学法人東京大学

大山茂生*、高垣 敦*

4 バイオオイル・チャー利用技術の研究開発

明和工業株式会社

北野 滋、木村修二、清水浩之*、畑中祐樹、上野兼太郎*

国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学

海老谷幸喜*、西村 俊*

国立研究開発法人産業技術総合研究所

鈴木善三、細貝 聡*

(*執筆者)

XI 取りまとめ責任者あとがき

2012年度から「農山漁村におけるバイオ燃料等生産基地創造のための技術開発」で掲げられたテーマの一つとして採択され、2012年8月24日に契約を締結してから約3年7か月にわたり、研究指導、係る資金についてご支援賜り、今ここに研究成果報告書として上梓することができました。

研究指導においては、岩間和人先生、大島一史先生、小俣達男先生、木谷収先生、兒玉徹先生、坂西欣也先生、富田文一郎先生、森川康先生、横山伸也先生から、時には激しい議論、厳しいご指摘を交えながら多岐多様にわたりご指導、ご鞭撻を賜ることにより研究の推進を図ることができました。

今回の研究開発事業を振り返りますと、所期の目的を達したものの、到達寸前だったものの、新たに課題が浮上したもの等混在しておりますが、「バイオオイル」を核としたバイオマス資源の今後の可能性の一つを示すとともに事業化の基盤を構築できたものと確信していますので今後は、「木質バイオマスからバイオオイルの製造と改質」「林内で利用することのできる可搬式のシステム」「石油代替燃料の製造コストの目標は80円/L」の目標実現に向けて、実機の開発及び検証を共同で研究開発に携わった東京大学、北陸先端科学技術大学院大学、産業技術総合研究所の先生方と進めていく所存です。

最後に、専門の先生方、農林水産技術会議事務局、他関係者の皆様方に深甚の敬意と謝意を表します。

(研究開発責任者：北野 滋)

第1章 改質システム連結に適した急速熱分解システムの研究開発

1 改質システム連結に適した急速熱分解システムの研究開発

ア 研究目的

林地残材から得られるバイオオイルを高品位化するための改質システムとの連結に適し、林内への持ち込み、可搬化に適した小型化・簡易化が可能な急速熱分解による林地残材からのバイオオイル製造システムの研究開発を行う。

急速熱分解法については、世界で様々な型式の技術が開発されており、主な反応器型式としては流動層が挙げられる（流動層、循環流動層）。だが、流動層タイプは、スケールアップには適しているものの小型化には向かず、レイアウトや装置形状の面でも一定の高さが必要（特に循環流動層）であるなど可搬化にも不向きである。こうした点から、本技術開発では小型化・簡易化に適していると考えられるスクリュウ型（オージェ（auger）型、以下本呼称による）を採用し、可搬型を想定した前処理（粉碎・乾燥）及び急速熱分解システム（急速熱分解、バイオオイル回収システム）の研究開発を行う。想定するオージェ型の急速熱分解システムのブロックフロー例を図に示す（図 11-1）。

本研究開発では、以下に述べるように「前処理システムの研究開発」「急速熱分解システムの研究開発」の細部課題に取り組むことで林地残材の利用、林内での利用、生成物の改質に適したバイオオイル製造システムの開発を行う。

イ 研究方法

（ア）前処理システムの開発

林地残材は、素材生産残材の端材のほか、小径木や枝葉・梢端部等の幹部以外の部位も多く含まれる。急速熱分解に当たり、これらの雑多な形状・性状の原料を粉碎・乾燥する必要がある。それらの各前処理工程に適したシステムを開発する。また、可搬化に適した小型化・自立化やレイアウト、急速熱分解システムとの連携・連結を図る必要がある。これらの点を踏まえて、以下の事項に取り組む。

a 粉碎システムの開発

林地残材は、原料条件の点で以下のように幅広い

ケースが考えられる。

- ・ 処理径（小径木（末口約 ϕ 14 mm 以下、元口 18 mm 程度以下）の受入が可能）
- ・ 種類（枝葉、梢端部、端材、小径木）
- ・ 部位（枝葉、樹皮、幹部）
- ・ 樹種（スギ、ヒノキ等）

これらの幅広い原料を受入れられる粉碎システムを開発する。また、最終的な可搬化を見据えてコンパクトな設備・レイアウトとし、乾燥システムとの連結や受入方式（ホッパ、搬送）においても自動化・省力化を図る必要がある。乾燥システムの開発とも相互フィードバックしながらこれらの条件を満たす粉碎システムを開発する。

b 乾燥システムの開発

林地残材は、生木や枝葉等水分率が高い（50%前後）ケースが多いと考えられる。これらの高含水率の原料から急速熱分解に適した水分率（15%以下程度）に乾燥する必要がある。また、乾燥熱の供給や可搬化を見据えたレイアウトにも配慮する必要がある。aの粉碎システムからの原料を受け入れ、副生するオフガスや生成物から熱源を得る乾燥システムを開発する。また、前工程の粉碎及び後工程の急速熱分解と連結して稼働可能で可搬なレイアウトとする。

（イ） 小型・簡易化に適したオージェ型熱分解反応器による急速熱分解システムの開発

オージェ型反応器では、原料は循環する熱媒体粒子の経路に原料を装入してそれらの熱媒体粒子と原料を接触させながら熱分解反応器に押し込み熱分解反応器内で熱分解する。原料と熱媒体粒子の関係（粒子径や量等）、原料の性状（水分率・組成等）、形状（粒子径）、搬送方法（原料と熱媒体粒子の搬送機構や機器形状、接触方法（強度・頻度）等）、滞留時間（反応器の形状等）、チャー濃度（チャー分離方法等）といった指標により熱分解条件が制御され、収率や生成物性状等の性能指標が変化する。また、熱分解反応器の前後の工程である原料装入工程（原料調製（粉碎・乾燥）・投入）、バイオオイル回収工程（サイクロン等によるチャー分離、チャー分離後の熱分解生成物の冷却によるバイオオイル回収）との連結や付帯設備（加熱設備（オフガス・

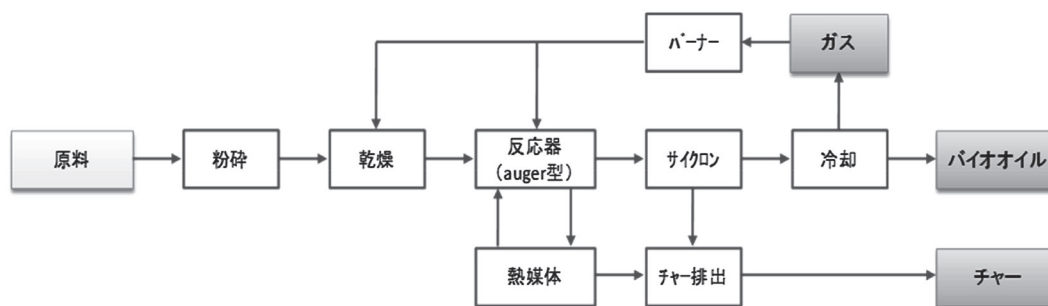


図 11-1 オージェ型システムブロックフロー

チャーの利用)、オフガス循環、電気・制御設備等)の仕様も重要となる。

本研究開発では、オージェ型反応器の既存のベンチモデルに基づき、前処理工程や改質装置との連結、可搬化を見据えた仕様を追加したベンチ試験装置を設計・製作し、そのベンチ試験装置を用いた反応条件・性能指標の関係把握とそのフィードバックによる改造・改良を中心とした開発を行う。第1章-2「急速熱分解プロセス解析・研究」とも連携して、反応器形状や熱媒体粒子仕様、生成物のハンドリング等の最適化により、原料条件への対応や収率・効率等の性能向上を図る。

また、原料条件については、高度化すればするほどそれらの前処理に係るコスト等の指標が悪化するため、前処理システムの開発との相互フィードバックを通じてそれらの最適条件を追究する。その他、可搬・自立化において加熱方法・動力確保が重要となる。エネルギー収支や物質収支のデータを踏まえてオフガス循環やチャー利用による加熱システム等の要素機構を開発する。なお、熱・動力は前処理システムにも配分する必要があることから、前処理システムと連結・連携したシステムとする。また、前処理システムと同様、可搬化にも配慮した前処理との連結や設備レイアウト、生成物動線とする。

生成した熱分解生成物は、チャー除去後に急速冷却することで凝縮されバイオオイルとして回収される。熱分解反応器以降のこれらの要素機構についても最適化・高度化する。チャーは、熱媒体に付着するものと熱分解生成物中に同伴されるものとがある。熱分解中にチャーが存在すると熱分解生成物の分解・重合といった二次反応が起こり生成物性状や収率が変化する。チャーの回収方法としては、サイクロンやスクリーン及びそれらの組合せが考えられ

る。熱分解生成物を凝縮するバイオオイル回収工程では、水冷、空冷、バイオオイルとの熱交換及びそれらの組合せ等の方法が考えられる。これらの各種条件を試験検証して最適なシステムとする。

ウ 研究結果

(ア) 前処理システム

ベンチ試験装置との連結を想定して 50 kg/h 級で 4 t 車に積載可能なレイアウト上の条件を満たす仕様の破碎及び乾燥の試験装置を設計・製作した。

前処理部の乾燥機、破碎機、粉碎機については技術的に確立されており、ベンチ試験装置と連結して使用できることを確認した。

単体運転は特に問題無く、消耗部品についてもメーカー指定の耐用時間は過ぎておらず、指定部品以外に特に大きな劣化は見受けられなかった。

(イ) 急速熱分解システムの開発

既存のベンチモデル装置の運転を行い、オフガス循環機構の付加、それらに伴う制御系の見直し、可搬型を見据えたレイアウト等仕様検討を行い、ベンチ試験装置の設計・製作を実施した。

a オイル精製部

当初の機構(図 11-2)では、スクラバーの入口部で冷却による閉塞が頻繁に発生、運転を妨げる結果になっていた。

急速熱分解ベンチ試験装置購入時当初のスクラバー－間接冷却の機構から、改良スクラバー－ミストコレクター－間接冷却－ミストコレクターといった機構に変更した。急速熱分解ベンチ試験装置機構変更後のフローを図に示す(図 11-3)。

新たにスクラバー入口にヒーターを設置して冷却を防止、スクラバーも循環水が閉塞しないようジェット型から緩慢な噴流接触型とした。

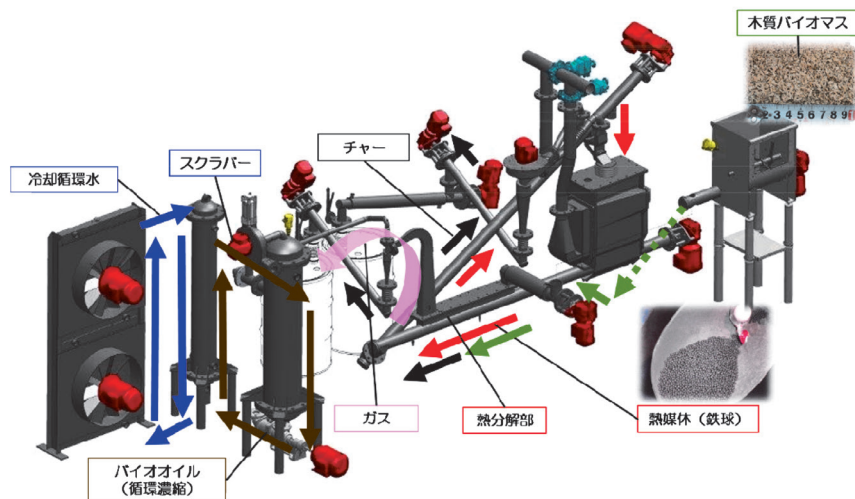


図 11-2 従来フロー

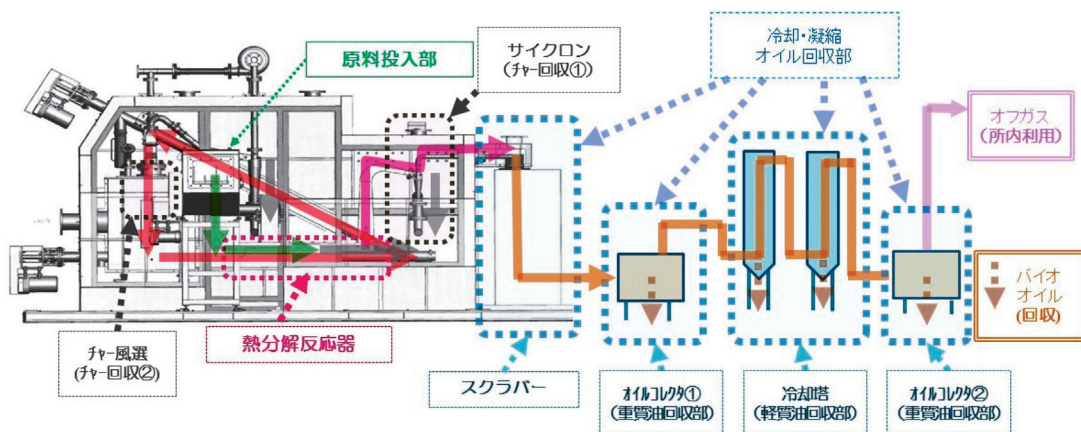


図 11-3 機構変更後フロー

また、ミストコレクターを設置してミスト分を冷却と衝突で捕集、オイル分の捕集効率向上を図った。

装置の耐用、運用特性を図るためベンチ装置の長時間運転を実施した。

スクラバー入口の冷却をヒーターで防止、閉塞によるトラブルは軽減したものの、ヒーター後の冷却部が広いため凝固物や付着物が多くメンテナンス頻度は多かった。凝固物や付着物といった生成物がスクラバー内に混入、循環オイルポンプで閉塞を起こし長時間運転の妨げになった結果、16 時間で運転は終了となる。

スクラバー入口ヒーター後の生成物付着を上部からシャワーすることで閉塞を軽減できないか検証を行った結果、冷却部閉塞は軽減され、メンテナンス頻度、メンテナンス性も向上した。

b 水平スクリーユ攪拌能力試験

産業技術総合研究所におけるシミュレーション計

算結果と連動させて、スクリーユの一部にパドルを設置して木質原料とショットとの混合促進試験を実施した。

シミュレーション計算では閉塞等の不具合が予想されたが、実際の冷間試験（熱負荷無し）ではパドル無しと比較して視覚的には攪拌混合が行われているような状態だった。

またシミュレーションではショットの量が多いほど攪拌が効率よく行われると予想されたが、実際の流動を観察した結果、ショット量の多少にかかわらず攪拌は行われていると推測した。

シミュレーションでは摩擦力が考慮されておらず今後その点を反映するとともに、ショット量の多少による交換熱量増減の確認や、熱負荷試験を実施して熱分解効率の増大、処理量の増加についても追求課題となった。

c バーク処理試験

本装置は、もともと木質系チップを対象として設計されており、バーク材を投入した場合、供給部付近での閉塞、繊維状粉塵の飛散による後段における閉塞等が発生し、長時間運転を妨げられた。

バーク材を処理する場合、供給機構及びガス吸引の最適化を図る必要があり、構造と運転ソフトの検討が必要となる。

工 考 察

多くの時間を費やし運転調整を行い、その結果木質バイオマス（粒系：2～3 mm、含水率：10％）の処理能力として 50 kg/h、連続処理時間として 10 時間を確認した（最長で 16 時間）。

長時間連続安定運転作業を優先に行ったので、熱分解温度として最も安定していると推定している 450℃～500℃ 近傍を目安に固定した他は、回転

数、熱媒体（鉄球）量・径、木質バイオマス径等も変えていないが、バイオオイル収率 60％、製造能力 20 kg/h を達成し、安定運転を確認できた。2015 年度林地実証試験で得た採集物量を日付別で示す。（図 11-4）

精製されたバイオオイル物性値を図に示す（表 11-1）。

オ 今後の課題

熱負荷による劣化、歪曲が所々に見受けられ、熱負荷対策を考慮した基本構造設計の見直しが挙げられる。

供給部は木質系チップを対象に設計されており、バーク、麻等比重の小さい原料に関しては搬送に支障をきたす。林地には幅広い木々が存在しているため、多種の原料を処理できる構造の見直しが必要で

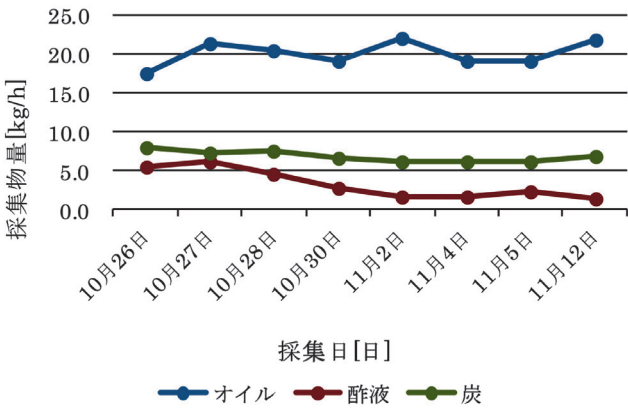


図 11-4 日付別採集物量

表 11-1 2015 年バイオオイル物性値

	①MAFFオイル (バイオオイル)	②MAFFオイル (酢液)	
C	57.0 wt%	2.8 wt%	下限0.1wt%
H	7.3 wt%	1.6 wt%	下限0.1wt%
N	0.2 wt%	0.1 wt%	下限0.1wt%
S	0 wt%	0 wt%	下限0.1wt%
O	35.5 wt%	95.4 wt%	差分
H ₂ O	11.7 wt%	84.2 wt%	カールフィッシャー
pH	2.50	2.70	電極法
比重	-	-	
酸度	<0.3 wt%	2.0 wt%	水中NaOH滴定、酢酸換算
粘度	0.974 Pa・s (25℃) 0.373 Pa・s (50℃)	<3.3 mPa・s (25℃) <3.3 mPa・s (50℃)	下限3.3mPa・s
動粘度 at 50℃ ・比重=1.1(仮)	339 cSt	<3 cSt	
高位発熱量	23.1 kJ/g (再計算値)	燃焼しない	IKAカロリーメーター
低位発熱量	21.6 kJ/g		

ある。

カ 要 約

小型化・簡易化に適していると考えられるオージェ型を採用し、可搬型を想定した前処理システム（粉碎・乾燥）及び急速熱分解システム（急速熱分解、バイオオイル回収システム）を確立した。

第1章-2と連携して相互フィードバックを行い、システムの最適化を図った。運転時間の累積、長時間運転を目標としオイル精製部の改善、改造を重ねた結果、現行のベンチ装置でメンテナンス頻度を抑えた長時間運転が可能となり、バイオオイル収率60%、製造能力20 kg/hを達成できた。

研究担当者（清水浩之*、畑中祐樹）

2 急速熱分解プロセス解析・研究

ア 研究目的

オージェ装置内部では、熱媒体となる鉄球がスクリューによって搬送・循環している。その搬送中にバイオマス粒子が鉄球上に供給されることにより、バイオマス粒子と加熱された鉄球が接触し、バイオマス粒子を急速に熱分解し、バイオオイルの蒸気及びチャーを生成する。搬送されている鉄球がどのように動いているのか、というのは装置の外部から観察することは極めて困難であり、熱分解装置内部において、鉄球及びバイオマス粒子がどのように搬送され、混合されているのか、あるいは混合されていないのか、という情報を外部からの観察によって得るのは困難である。近年、計算機の処理機能が向上したことにより、CFD（Computational Fluid Dynamics）を用いた数値計算による流体解析が広く用いられるようになっているが、これらは有限の体積を規定し、その有限域の微小区間に対して計算を行うものである。有限体積内部の流体や粉体の解析が可能であるが、それら流体や粉体が存在可能な体積を全て計算領域として規定する必要がある、開放系の計算では計算負荷が大きくなる傾向がある。一方で、離散要素法（Discrete Element Model: DEM）は¹⁾、特に粒子の解析に用いられ、粒子一つ一つを計算要素として、各粒子の運動をそれぞれ計算する事により、粒子同士の接触力等も考慮した詳細な運動解析が可能

となっている。また、粒子自体が計算要素であるため、計算領域を区切る事なく計算が可能であり、粒子の運動計算に適している。したがって、DEMを用いることにより、オージェ装置内部における粒子の運動を計算によって予測し、鉄球及びバイオマス粒子の混合状況を把握することが可能である。

本研究の目的は、急速熱分解プロセス内部の粒子の運動をDEMによって解析し、鉄球及びバイオマス粒子の搬送・混合挙動を明らかにする事により、装置の安定運転及び効率向上に資する知見を得る事である。

イ 研究方法

計算機シミュレーションによるオージェ熱分解反応期内部の粒子搬送挙動を予測するため、汎用ソフトウェアであるプロメテックソフトウェア製のParticleworksを用いてDEMによるオージェ装置内部の粒子運動計算を行った。計算に必要な構造体は3D-CAD（Computer Aided Design）により作成した。構造体であるシリンダー及びスクリューの大きさ、内径、ピッチ等は、ベンチ装置の値と一致させ、計算負荷を低減させるために、シリンダー及びスクリューの長さを1700 mm程度とした。図12-1に示す様に、シリンダーにはバイオマス供給口及び鉄球入口を設け、それぞれに鉄球とバイオマスの流入口を設置し、所定の流入速度にて鉄球及びバイオマス粒子を流入させて、ベンチ装置と同様の定常状態を模擬した。熱媒体となる鉄球の粒子径及びスクリューの回転数をベンチ装置の操業条件と合わせ、鉄球の循環量及びバイオマスの供給量を変化させてオージェ内部の粒子充填量、及び、鉄球の循環速度とバイオマス供給速度の比を変えて、それぞれの粒子の搬送挙動及び攪拌挙動に対する影響を調べた。

ウ 研究結果

図12-2は、粒子充填量がスクリューのシャフト高さよりも低くなる粒子循環量を想定した条件における、粒子の搬送挙動の経時変化を示している。黄色い粒子はバイオマスを示し、黒及び灰色の粒子は、流入した鉄ショット及び初期に配置した鉄ショットの粒子をそれぞれ表している。時間の経過によらず、黄色のバイオマス粒子が鉄ショット粒子の表面を鉄ショット粒子と混合することなく平行に

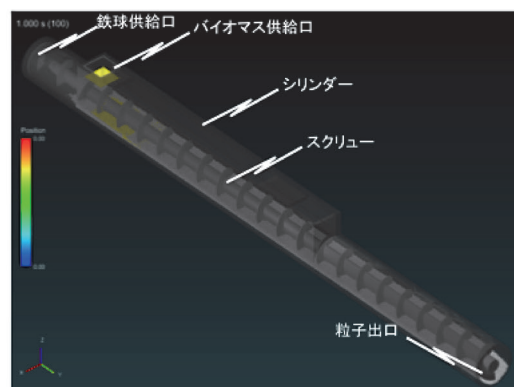


図 12-1 計算に用いた構造体及び流入・流出口の設置位置関係

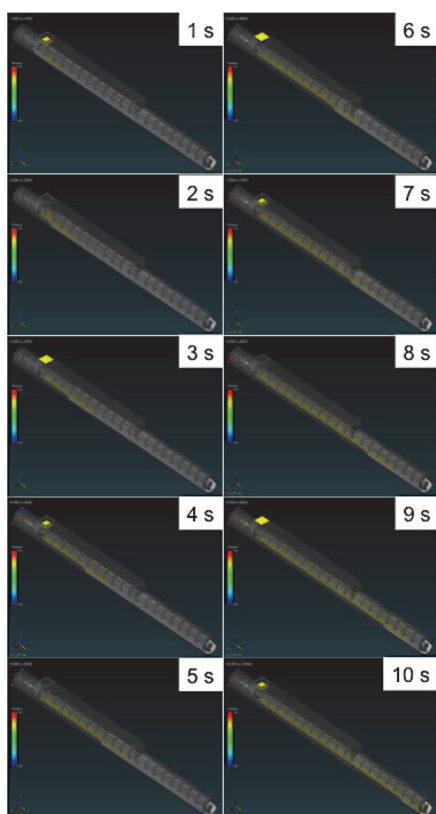


図 12-2 鉄球充填量が少ない場合の粒子搬送挙動



図 12-3 鉄球充填量が多い場合の粒子搬送挙動

移動していることが分かる。したがって、粒子充填量がスクリューのシャフト高さを超えない場合は、攪拌が全く起こらない。

図 12-3 は、粒子充填量がスクリューのシャフト高さよりも高くなる粒子循環量を想定した条件における、粒子の搬送挙動の経時変化を示している。シミュレーション開始直後の 1 秒後では、粒子が鉄ショットの上部にとどまっているが、時間を経過し、鉄ショットがスクリュー高さを越えてくると、粒子が一部搬送方向に対して垂直な方向に移動、また一部の粒子はスクリューに沿って鉄ショットの下

にもぐりこむ様な挙動を確認した。したがって、鉄ショットがスクリュー高さを越える場合には、搬送方向に対して垂直方向に粒子の移動が起こり、搬送に伴い粒子の攪拌が起こることが確認できた。

図 12-4 は、粒子充填量がスクリューのシャフト高さよりも低くなる粒子循環量を想定した条件において、バイオマスの供給量が 2 倍になった場合の、粒子の搬送挙動の経時変化を示している。供給量を増すと、攪拌が進行する条件であっても、バイオマス粒子が集まる領域があり、熱分解ガス出口までに混合が十分でないことが確認できる。

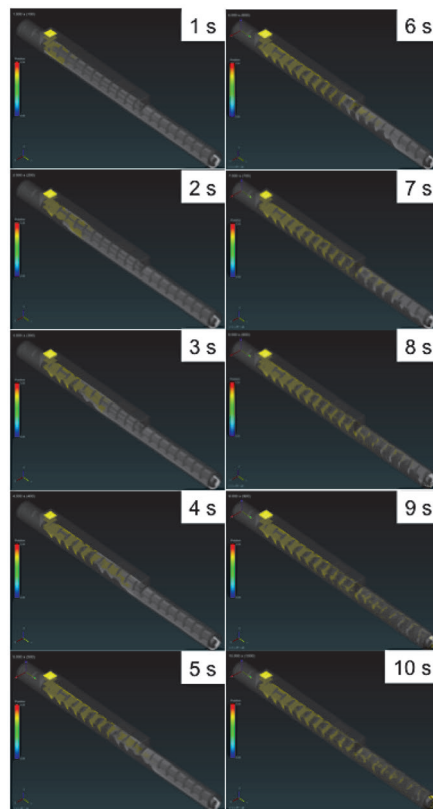


図 12-4 バイオマス供給量が多い場合の粒子搬送挙動

エ 考察

粒子充填量が多くなり、充填高さがシャフト高さを超える場合には、搬送方向に対して垂直方向に粒子の移動が起こり、攪拌が発生する。ただし、攪拌の強度は大きくなく、バイオマスの供給量が大きくなってくると、攪拌が十分ではなく、バイオマス粒子が鉄球と接触する事なく熱分解部分から排出され、熱分解反応に必要な伝熱が阻害されることが予測される。粒子出口付近では、バイオマス粒子が十分に攪拌されていることが確認でき、搬送距離が長いほど、攪拌は促進されることが分かる。現実的には、搬送距離を延ばすと、装置の大型化や熱分解時間の延長に伴うオイル収率の現象が懸念されるため、攪拌が起こる条件であっても、バイオマスの処理量を増加させる場合は、機械的な攪拌機構を加える必要がある。

オ 今後の課題

現行のベンチ装置で処理量を増加させる場合には、オージェ内部に攪拌機構の導入が必要となるが、一方で、攪拌機構の導入は、チャーの粉碎を促進し、オージェからのチャー排出を促進してしまう

ことが予測できる。チャーの排出を抑制しつつ、加熱が阻害されない装置の構造及び運転条件の把握が必要である。

カ 要約

離散要素法を用いた計算機シミュレーションによって、熱分解装置内部でスクリーによって搬送される粒子の運動を予測した。装置内部の熱媒体となる鉄球粒子の充填量によって、搬送挙動が異なり、粒子の充填量がスクリーのシャフト高さを超えると、搬送とともに攪拌が発生する。ただし、攪拌の強度は大きくなく、バイオマスの処理量増大に対応できるものではなく、バイオマスの処理量増大には機械的攪拌機構の導入が必要であることが示唆された。

キ 引用文献

- 1) 酒井幹夫 (2012) 粉体の数値シミュレーション 丸善出版、東京

研究担当者 (細貝 聡*、鈴木善三)

第2章 改質システムの研究開発

1 改質システムの研究開発

ア 研究目的

石油代替燃料としての利用が可能なレベルのバイオオイルが得られ、林内に持込み可能な可搬型システムへの組み込みが可能な改質システムを開発する。触媒開発に係る他の課題と連携して、触媒を用いた改質に適したプロセス・システムを構築し急速熱分解システムに組み込む。さらに、可搬型システムへの組み込みを図る。

イ 研究方法

急速熱分解により得られるバイオオイルの石油代替燃料としての利便性・汎用性を高めるため、急速熱分解システムへの改質システムの組み込みを図る。バイオオイルの改質の手段としては、(ア) 触媒を利用する方法、(イ) 触媒を用いない方法とが考えられ、ポイントとしては以下が挙げられる。

(ア) 触媒を利用する方法

バイオオイルは分子量・酸素含有量が高いことから高粘度、低発熱量、低 pH であるといった特徴があり、燃料としての品位が高くない。そこで、触媒を用いて脱酸素・低分子化を図ることで燃料性状を改善することが考えられる。

基礎となる反応としては、低分子化、脱酸素及びそれらの改質反応に利用される水素濃度を高める反応（シフト反応）が挙げられる。また、触媒を用いた改質の実施方法としては、熱分解反応器内で触媒を用いる方法や熱分解生成物（チャー除去後）を処理する方法、また凝縮後のバイオオイルを改質する方法が考えられる（図 21-1）。これらの各々の改質方法を検討し最適な改質方法を開発する必要がある。

(イ) 触媒を用いない方法

反応温度や滞留時間、チャー濃度、原料性状といった反応条件を制御することによってもバイオオイルの性状の改善が見込める。主な反応条件のパラメーターと製品性状との関係を把握し、製品性状の改善（特に低粘度化）を主眼とした反応条件の最適化を行うことが考えられる。

ウ 研究結果

(ア) 触媒を利用する方法

第2章における他の課題の分担機関（東京大学、北陸先端技術大学院大学、産業技術総合研究所）の試験等より設計データを得て、各改質システムの概念設計検討・比較を行った。触媒利用方法として図 21-1 に記載の①、②、③案について方法を示す。

「触媒機能粒子媒体」：熱媒体であるアイアンショットと混合、反応器内での接触による改質を目指す。装置形式については、あらかじめショットと混合しておき、随時原料バイオマスに付加しながらチャーからの排出分を補う。

①「触媒改質器」：別途、カートリッジ式の接触層を経路中に設置し、気固接触による改質を目指す。原則、触媒機能を測りながら取り替えていくものとする。設計を完了しているベンチ試験装置に対しては、パッケージと冷却機構の中間に設置する計画である。

②バイオオイル自体のアップグレードについてはオンラインで行う場合と、別の場所で大量処理する場合のメリット・デメリットを検討した。

③触媒担体通過システムを検討し、急速熱分解システムベンチ試験装置の熱分解部と冷却部の中間に触媒担体を充填したカートリッジ型触媒塔（筒）を設置し、カートリッジを入れ替え可能な様式としたものを試作し、単体運転を実施した。カートリッジ型触媒塔（筒）の施工外観図を図 21-2 に示す。

カートリッジ型触媒塔（筒）の施工図を図 21-3 に示す。

(イ) 触媒を用いない方法

オージェ型の急速熱分解反応器では、チャーが比較的長い時間反応器内に滞留し熱分解生成物と接触する状態となり、この状態が生成物の性状に影響を及ぼしていると考えられる。急速熱分解のベンチ試験装置試験運転を通じて、反応条件最適化、チャー分離の高度化を図ることで生成バイオオイルの品質向上を図った。

既存ベンチ試験装置の試験運転が安定して行えるシステムの構築を実施できたので、各種パラメーターを変更し、バイオオイルをサンプリングした。

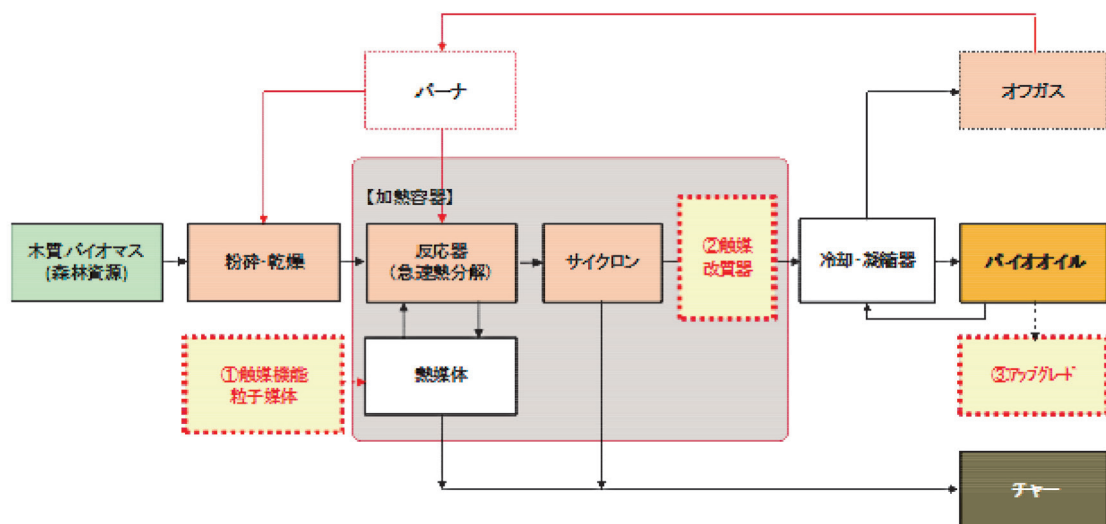


図 21-1 触媒を利用する改質システムの概念図



図 21-2 カートリッジ型触媒塔施工外観図

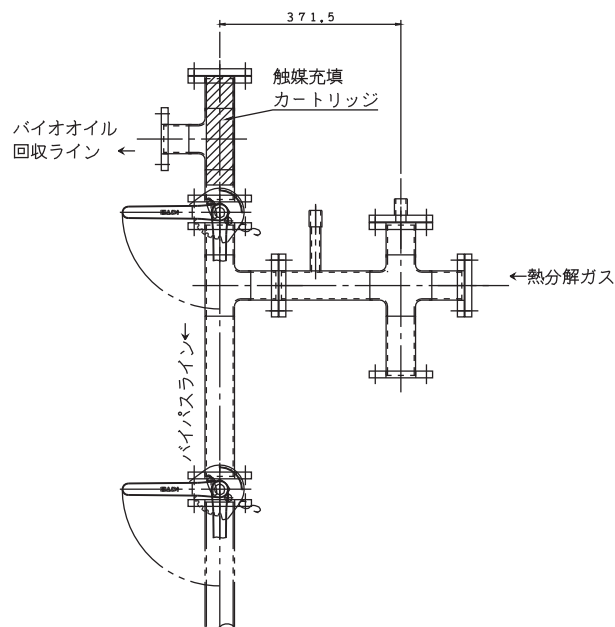


図 21-3 カートリッジ型触媒塔施工図

それらバイオオイルについて逐次分析を行っており、その成分、性状等の分析結果とパラメーターの相関について解析を行った。軽質バイオオイルの性状測定結果を表 21-1 に、重質バイオオイルの性状測定結果を表 21-2 に示した。

変更が容易なパラメーターとして、温度を変化させて実施したが、短時間で運転の不調が繰り返された。

当初の急速熱分解ベンチ試験装置のオイル精製部機構は、熱分解温度を 500℃ 前後とすることで最適処理されているようになっており、その温度を大きく上回る、あるいは、下回る場合にはスクラバー

の入口部で冷却による閉塞が頻繁に発生し、運転を妨げる傾向が見られた。

工 考 察

(ア) 触媒を利用する方法

単体運転の確認を実施した。組込みについては今後の触媒改質工程と合わせていく必要がある。

(イ) 触媒を用いない方法

温度制御、スクリュウの回転数、バイオマスの供給量についても数値の変更を行ったが効果を確認できなかった。

表 21-1 温度変化による軽質バイオオイルの性状測定結果

樹種		針葉樹	針葉樹	針葉樹	広葉樹
温度	℃	425	475	500	450-500
C	wt%	31.1	26.3	25.8	33.6
H	wt%	6.1	5.6	6.2	7.8
N	wt%	0.1	<0.1	<0.1	0.2
S	wt%	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
O	wt%	62.8	67.9	67.8	58.3
H ₂ O	wt%	42.1	45.0	47.0	35.5
pH	-	2.56	2.56	2.59	1.59
比重	g/ml	1.15	1.13	1.13	1.17
酸度	wt%	8.3	8.3	7.9	11.3
発熱量	kJ/g	7.9	7.4	7.0	10.2

オ 今後の課題

(ア) 触媒を利用する方法

テーマの統廃合により組込み運転の確認は実施しなかったがいくつか課題が想定される中、運転中における触媒性能劣化に対する対策が挙げられる。運転中に水素等を注入して性能回復を促す、触媒流通回路を複数系統設け性能劣化とともに経路を切り替える、劣化した触媒は交換し別の専用機で性能回復を施す、などとなる。危険度や難易度から検討すると、複数系統を設置した使い切り方式が良いと考える。

(イ) 触媒を用いない方法

バイオオイル性状の改善のため、今回実施した試験で温度制御、スクリーンの回転数、バイオマスの供給量以外にも変更できるパラメーターとして、熱媒体である鉄球径の変更、スクリーン形状の変更（羽根型からパドル型）、スクリーン径の拡大等が課題としてあげられる。

改質の主目的である脱酸素といった面を考えると、そのパラメーター変更によるメリット・デメリットとその変更により製造されたバイオオイルの性能を比較し、有用性について検討が必要である。

カ 要 約

(ア) 触媒を利用する方法

急速熱分解システムベンチ試験装置の熱分解部と冷却部の中間に触媒担体を充填したカートリッジ型触媒塔（筒）を設置し、入れ替え可能な様式としたものを試作し、単体運転を実施した。

(イ) 改質を用いない方法

現行の急速熱分解ベンチ試験装置で、温度を変化

表 21-2 温度変化による重質バイオオイルの性状測定結果

樹種		針葉樹	針葉樹	針葉樹	広葉樹
温度	℃	425	475	500	450-500
C	wt%	60.0	59.7	57.9	57.4
H	wt%	7.8	7.4	7.5	7.5
N	wt%	0.1	<0.1	<0.1	0.1
S	wt%	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
O	wt%	32	32.7	34.4	34.9
H ₂ O	wt%	17.6	11.5	14.1	-
発熱量	kJ/g	15.9	16.7	18.0	-

させてバイオオイルのサンプリングを実施した。温度条件の違いにより流通管内に閉塞が発生し長時間の測定を行うことが不可能だったが、バイオオイル品質向上のための改良案を示すことができた。

研究担当者（清水浩之*、畑中祐樹）

2 触媒の高機能化研究開発・物性評価

ア 研究目的

熱分解直後あるいは凝縮後のバイオオイルの改質（高品位化）に用いる触媒の研究開発を行う。一般に、バイオオイル（熱分解油）は、多くの酸素含有化合物を含むため、低品質で安定性に乏しい。そのため触媒により、これらから酸素を除去することが重要となる。重油代替・軽油代替利用を想定し、水素化脱酸素反応に活性を有する触媒を開発する。また、高分子化合物が多く含まれる熱分解生成物を低分子化する水素化分解及びそれらの反応のために必要となる水素を熱分解生成物中から効率的に得るためのシフト反応のそれぞれの活性も重要となる。水素化脱酸素に活性を有する触媒の水素化分解、シフト反応の活性も併せて追究する。

さらに、これらの機能が複合化されかつプロセス適合性が高い触媒を開発する。

イ 研究方法

(ア) 触媒調製

金属リン化合物触媒としてニッケルリン化合物 Ni₂P を種々の担体に担持し合成した。触媒の調製には incipient wetness 法（IWI）を用いた。Ni（NO₃）₂・

6H₂O と (NH₄)₂HPO₄ を所定量含む水溶液を乾燥した担体に含浸させ、乾燥後、500℃にて焼成した。次に、水素雰囲気下、昇温還元法により還元し、Ni₂P 触媒を得た。なお、還元直後は反応性が高いため、0.5%の酸素/ヘリウムガスを流通させることにより、不動態化処理を行った。担体には高表面積アモルファスシリカ (EH-5, Cab-o-sil)、USY ゼオライト、カリウム USY ゼオライト (KUSY)、ZSM5 ゼオライト、シリカアルミナ、FCC 触媒を用いた。

(イ) 触媒のキャラクタリゼーション

調製した触媒の物性評価を種々の測定方法により実施した。窒素吸着により BET 比表面積を得た。また、X 線粉末回折により結晶構造の評価を行った。CO パルス法により Ni₂P 触媒の活性サイト数の評価を行った。さらに、X 線吸収微細構造 (XAFS) により触媒の局所構造を観察した (第 2 章-5 参照)。

(ウ) 水素化脱酸素反応

熱分解油のモデル化合物として 2-メチルテトラヒドロフラン (2-MTHF) を使い、温度 240 ~ 350℃、2-MTHF/H₂ = 3/97 mol %、1 ~ 5 気圧にて水素化脱酸素反応を行った。反応は固定床流通系反応装置にて実施し、得られた生成物等はオンラインのガスクロマトグラフにより定性・定量を行った。

(エ) 水性ガスシフト反応

リン化合物触媒の水性ガスシフト活性を評価した。反応は 450℃、S/C = 3, GHSV=10,000 h⁻¹ にて行った。触媒には、Ni₂P/SiO₂、Ni₂P/ZSM5、NiFeP/KUSY、Pd/Al₂O₃ 及び工業用 Cu/Zn/Al₂O₃ を用いた。

ウ 研究結果

(ア) Ni₂P 触媒のキャラクタリゼーション

粉末 X 線回折より、調製した試料では、バルクの Ni₂P と同じ角度に回折ピークを有していることが分かり、Ni₁₂P₅、NiP 等の別のニッケルリン化合物及び金属 Ni の結晶構造はいずれも見られなかった (図 22-1)。また Ni₂P/USY については、低担持量では回折ピークが弱く、高分散に担持されていることが示唆された。一方、高担持量では、Ni₂P の明瞭な回折ピークが見られ、シェラー式より結晶子径は 10 nm 程度と見積もられた。また、担体の構造に変化はなく Ni₂P が担持されていることが確認された。リン化合物担持後の BET 比表面積は、Ni₂P/SiO₂ では 214 m² g⁻¹ (担持前は 273 m² g⁻¹)、Ni₂P/USY では、582 m² g⁻¹ (担持前では 704 m² g⁻¹) であった (表 22-1)。担持前後により表面積の減少が見られるものの、いずれも高い表面積を維持しており、特に Ni₂P/USY では 500 m² g⁻¹ 以上であった。

CO 吸着測定により、調製したリン化合物触媒の活

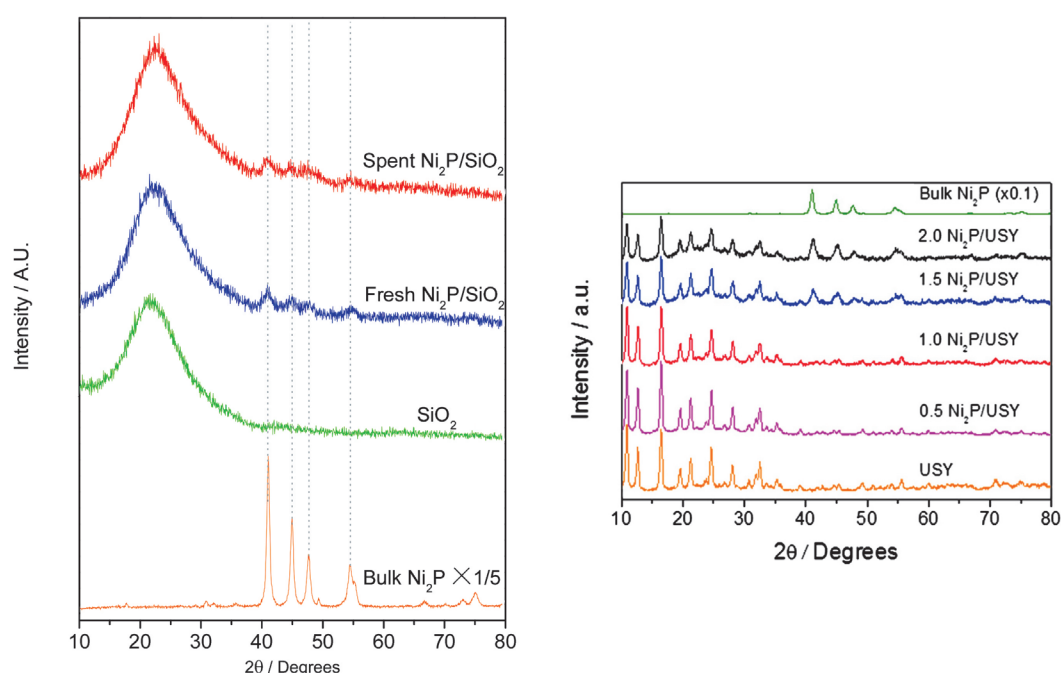


図 22-1 Ni₂P/SiO₂ 及び Ni₂P/USY の粉末 X 線回折パターン

表 22-1 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{KUSY}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$ の CO 吸着量、比表面積

Catalyst	CO uptake $/\mu\text{mol g}^{-1}$	BET surface area $/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	55	214
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{KUSY}$	64	504
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$ (1.0 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$)	75	582

性サイト数を見積もった (表 22-1)。同量の Ni (約 8 wt. %) にて調製した $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{KUSY}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$ の CO 吸着量を測定したところ、 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ では $55 \mu\text{mol g}^{-1}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$ では $75 \mu\text{mol g}^{-1}$ となり、30%向上した。

(イ) 水素化脱酸素反応

これらの各種担持リン化合物触媒の水素化脱酸素反応活性を評価した。モデル化合物として、2-メチルテトラヒドロフラン (2-MTHF) を用い、反応温度 240 ~ 350℃、2-MTHF/ H_2 = 3/97 mol %、0.4 MPa にて行った (図 22-2)。 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ は 350℃ にて転化率ほぼ 100%、275℃ では約 15% であった。これに対し、 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$ では同反応条件において、280℃ でも転化率 95% 以上を示した。280℃ 以上の高転化率の範囲において、 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$ は高い水素化脱酸素選択率 (90% 以上) を示した。クラッキングがなく脱酸素化されたペンタンの選択率は 80% 以上、クラッキングが起き脱酸素化されたブタンの選択率は 15% 以下であった。 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$ は高い転化率、高い HDO 選択率を示し、C-C 結合の開裂なく、選択的に脱酸素化できることが分かった。

工業用担体 (シリカアルミナ、ZSM5 ゼオライト、FCC 触媒) を担体として用い、 Ni_2P を担持し、これらの水素化脱酸素反応活性を評価した (図 22-3)。 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{FCC}$ 触媒では活性が低かった。また、強酸性の ZSM5 ゼオライトを担体とした場合、初期活性は高かったものの、時間とともに転化率が低下していき、安定性に乏しかった。反応試験は 320℃ → 280℃ → 240℃ → 260℃ → 300℃ と温度を変化させて行ったが、280℃ と 300℃ での転化率が逆転していることから分かる。シリカアルミナが安定で最も活性が高いことが分かった。

次に、活性の高かった $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$ について、その Ni_2P 担持量を変化させ (Ni 量として 0.5 ~ 2.0 mmol/g-support) た触媒を調製し分担機関に提供

し、その水素化脱酸素活性及び活性サイトの局所構造を明らかにするために X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定結果を得てその評価を行った (図 22-4)。低担持量 (0.5 及び 1.0 mmol) の場合、高い HDO 活性を示した。一方、高担持量 (1.5 及び 2.0 mmol) の場合は、触媒活性が低下した。CO 吸着量から活性サイト数を見積もり、これより算出したターンオーバー速度においても、低担持量の方が 2 倍以上の活性を示した。高担持量では、バルク Ni_2P と同様な EXAFS スペクトルであったのに対し、低担持量では、ピーク強度が低く (特に Ni-Ni)、 Ni_2P が微粒子化し高分散されていることが分かった。このように、高表面積、高い細孔容積を有する担体に、 Ni_2P を高分散することが水素化脱酸素反応において極めて重要であることが分かった。

a ガス組成が触媒活性に与える影響

(a) 水素分圧

担持ニッケルリン化合物 (Ni_2P) を触媒として用い、2-メチルテトラヒドロフラン (2-MTHF) を反応物として用いた水素化脱酸素反応では、次のような反応機構で最終生成物 n-ペンタンが得られることをこれまでの研究により明らかにしている (図 22-5)。フラン環の開環によりカルボニル化合物 (2-ペンタノン、1-ペンタナール) が生成し、その後アルコール (2-ペンタノール、1-ペンタノール)、アルケン (2-ペンテン、1-ペンテン) へと変換され、最終的に n-ペンタンとなる。なお、ブタンはペンタナールからの脱カルボニルにより CO とともに生成する。リン化合物触媒 (Ni_2P) では、下記反応以外はほとんど進行しない。一方、貴金属触媒 (Ru、Pd) や Ni 触媒では、クラッキング (C-C 開裂) が顕著に併発し、メタンが主生成物となる。

水素分圧による 2-MTHF の転化率及び生成物選択率の変化を示す (図 22-6)。(反応条件: 触媒 0.05 g、2-MTHF 分圧 9 kPa、全圧 500 kPa、反応

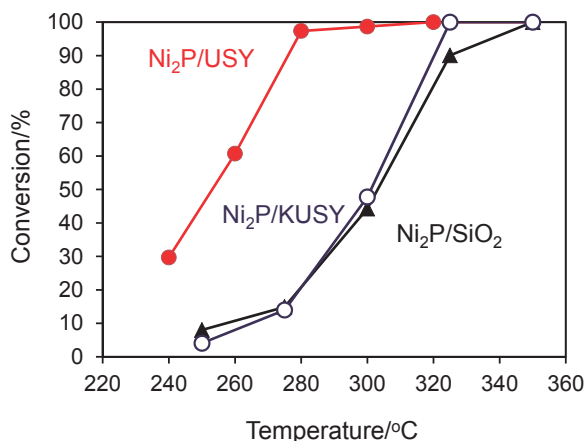


図 22-2 Ni₂P/SiO₂、Ni₂P/USY 及び Ni₂P/KUSY による 2-メチルテトラヒドロフラン転化率の温度依存性 (触媒量 0.3 g、0.5 MPa)

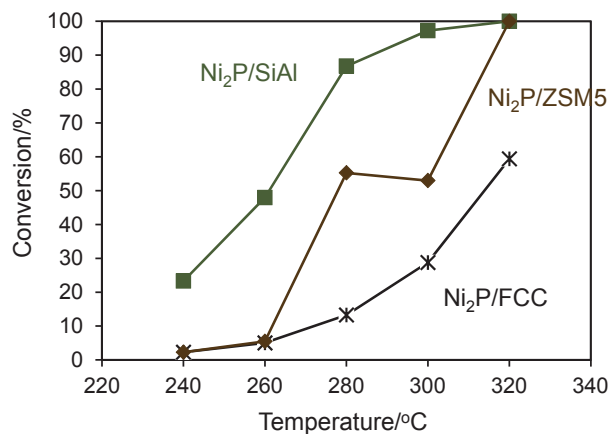


図 22-3 Ni₂P/SiAl、Ni₂P/ZSM5 及び Ni₂P/FCC による 2-メチルテトラヒドロフラン転化率の温度依存性 (触媒量 0.25 g、0.2 MPa)

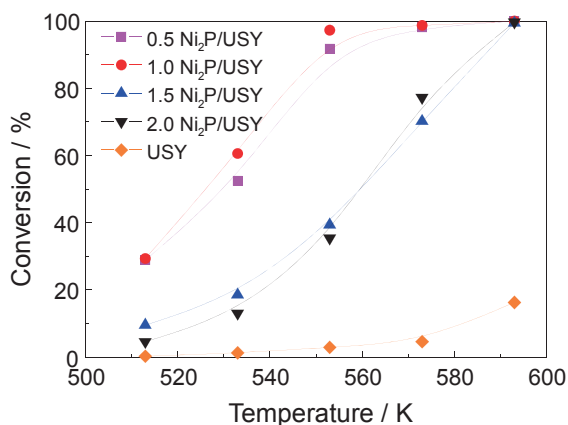


図 22-4 異なる Ni₂P 担持量の Ni₂P/USY による 2-メチルテトラヒドロフラン転化率の温度依存性

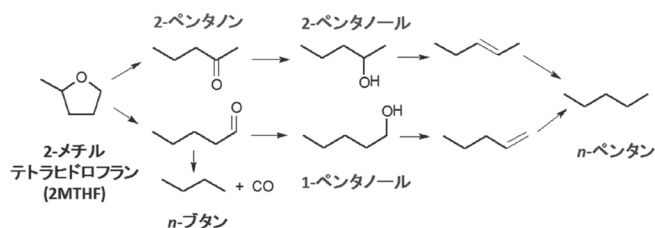


図 22-5 2-メチルテトラヒドロフランの水素化脱酸素反応における反応機構

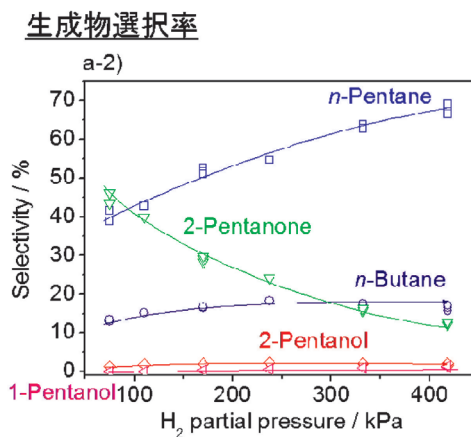
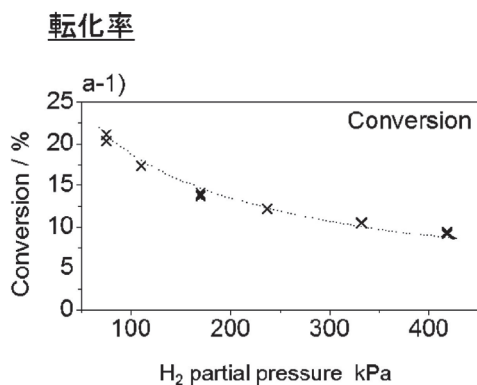


図 22-6 2-メチルテトラヒドロフラン水素化脱酸素反応における転化率及び生成物選択率の水素分圧依存性

温度 300°C)。

水素分圧が増加するに伴い、転化率は低下した。生成物の選択率を見ると、最終生成物である n-ペンタン及び n-ブタンの選択率は水素分圧の増

加とともに向上した。一方、中間生成物である、2-ペンタノンの選択率は減少した。水素分圧が低い場合、2-MTHF の転化率は高く、フラン環が開環し、最初の生成物である 2-ペンタノンが生成するもの

の、その後の水素化の過程が進まないことが分かる。目的の脱酸素化合物まで変換させるためには、ある程度の水素分圧が必要となることが明らかとなった。

また、水素分圧と反応物 (2-MTHF) 分圧の結果より、水素と 2-MTHF は Langmuir-Hinshelwood 機構 (LH モデル) により触媒活性サイトに競争的に吸着することが分かった (図 22-7)。この LH モデルにより、2-MTHF 及び水素の触媒活性サイトとの吸着平衡定数を算出したところ、 $K_{2\text{-MTHF}}$ は $31 [\text{kPa}^{-1}]$ 、 K_{H_2} は $1 \times 10^4 [\text{kPa}^{-1}]$ と求められた。この数値より、水素の平衡定数が圧倒的に 2-MTHF よりも高いことが分かった。つまり、活性点には水素が多く被覆していることが明らかとなった。

b 水蒸気による影響

熱分解ガス中には、水蒸気が多く含まれている。そのため、水蒸気が触媒活性に与える影響について調査した。水蒸気の有無における 2-MTHF の転化率及び生成物分布を以下に示す (図 22-8)。触媒には $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ を用いた。反応温度は 250°C から 350°C までの範囲とした。2-MTHF と水との比は、 $2\text{-MTHF}:\text{H}_2\text{O} = 88:12 (\text{mol}\%)$ とした。その結果、水蒸気による触媒活性の低下は全く見られなかった。むしろ、水蒸気添加により、活性の向上が見られた。例えば、水蒸気なしの場合、反応温度

300°C における転化率は 44%、n-ペンタン選択率は 78%であった。一方、水蒸気ありの場合、同温度における転化率は 62%、n-ペンタン選択率は 82%となった。この結果より、担持ニッケルリン化合物触媒が水蒸気耐性を有することが分かった。

(a) 触媒の耐久性評価

実機での運転で想定される反応温度 450°C における、触媒の長時間反応試験を行った。触媒にはシリカ担持ニッケルリン化合物触媒 ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$) 0.3 g を用い、2-MTHF $3.14 \mu\text{mol/s}$ 、水素 136 sccm 、2-MTHF: $\text{H}_2 = 3:97$ (モル比) の条件にて試験を行った。なお、水素圧力は 1 気圧 (大気圧) である。

結果を以下に示す (図 22-9)。反応を実施した 30 時間にわたり、安定した高活性及び高選択性を示すことが分かった。具体的には、2-MTHF 転化率は反応初期から 30 時間後まで 98% 以上を保ち、最終生成物である n-ペンタン選択率は 87% 以上、n-ペンタンとブタンの選択率の合計で求めた水素化脱酸素率は 95% 以上を示した。

30 時間反応をした後、 450°C にて窒素パージし、降温させ、最終的に触媒は室温にて空気中に長時間暴露させた。後日 (1.5 か月後)、触媒を再び反応器にセットし、 450°C 水素雰囲気下にて還元再生処理を行い、再び同条件にて反応活性試験を実施した。その結果を以下に示す (図 22-10)。反応活性は、元の活性には戻らず、初期から転化率 80% を下回っ

$$TOF[s^{-1}] = \frac{k K_{\text{MTHF}} P_{\text{MTHF}} \sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}}{(1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} + K_{\text{MTHF}} P_{\text{MTHF}})^n}$$

$K_{\text{MTHF}} [\text{kPa}^{-1}]$	31
$K_{\text{H}_2} [\text{kPa}^{-1}]$	1.0×10^4
$k [s^{-1}]$	2.5
n	2.1
R^2	0.9

図 22-7 平衡定数の算出した結果

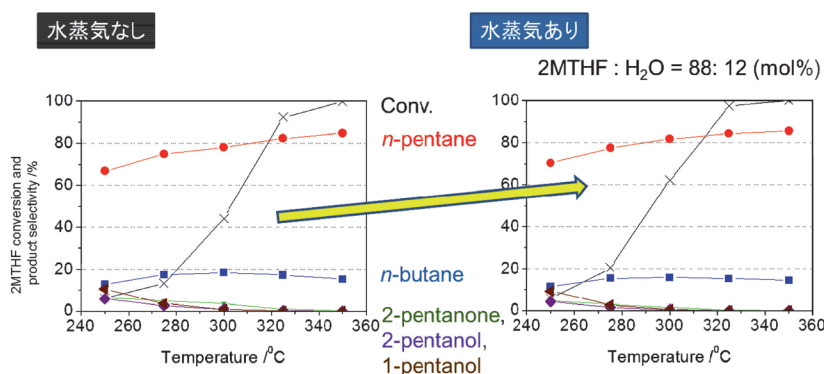


図 22-8 2-メチルテトラヒドロフラン水素化脱酸素反応における水蒸気の影響

た。その後、転化率は時間とともに徐々に低下し、10 時間後（合計 40 時間後）における転化率は約 30% であった。生成物分布についても、前回とは異なる挙動を示した。初期では n-ペンタンの選択率が高いが、時間の経過とともに、n-ペンタンの選択率は低下し、二重結合を有するペンテンの選択率が高くなっていった。その結果、10 時間後（合計 40 時間後）の転化率は 30%、水素化脱酸素選択率（n-ペンタン+ペンテン）は 60% であった。n-ペンタンの選択率が低く、ペンテンの選択率が高いことは水素化能が低下したことを意味している。

このように 2 回目の活性が低下したことの原因として考えられるのは、再還元が不十分であったことが挙げられる。Ni₂P/SiO₂ 触媒を合成するには、始め 590℃ にて還元処理を行い、不動態化処理を行う。ごく薄い酸化物層を Ni₂P 表面に形成させることで、空气中で安全に保管できる。反応試験直前に水素にて再還元を行うが、通常は 450℃ で十分に再

還元されると考えられてきた。しかしながら、保管時間の経過とともに、Ni₂P の酸化は進行してしまうため、より高い温度（例えば 500℃）での水素還元が必要であったと考えられる。

(ウ) 水性ガスシフト反応

リン化物触媒の水性ガスシフト活性を評価した（図 22-11）。反応は、S/C = 3、GHSV = 10,000 h⁻¹ にて行った。反応温度は想定される使用条件の 450℃ にて行った。Ni₂P 及び NiFeP 触媒は活性を示すものの、貴金属触媒や Cu 系触媒よりもはるかに低かった。ただし、空間速度が低い場合は、Ni₂P/SiO₂ においても有意な CO シフト活性を示すことが分かった。今後、担持量、担体、分散性等更なる検討により、Ni₂P 触媒単独でも高活性化の可能性があることが示唆された。

工 考 察

水素化脱酸素反応においてニッケルリン化物触媒

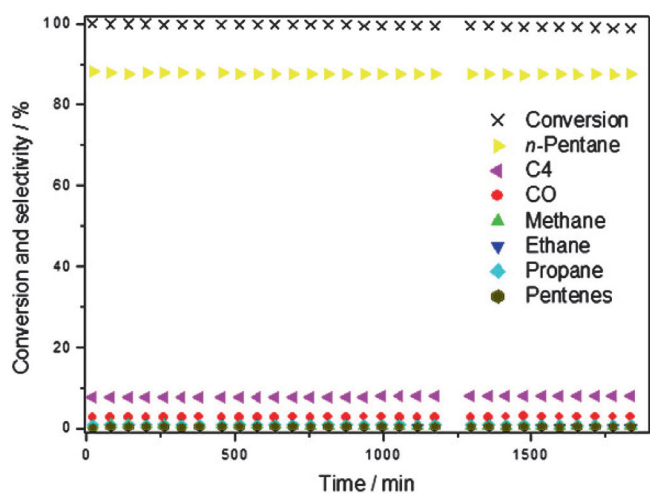


図 22-9 2-メチルテトラヒドロフラン水素化脱酸素反応の経時変化（1 気圧水素）

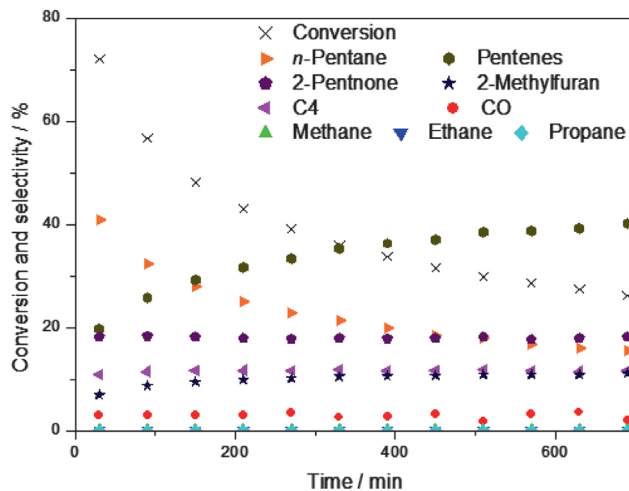


図 22-10 繰り返し反応の結果

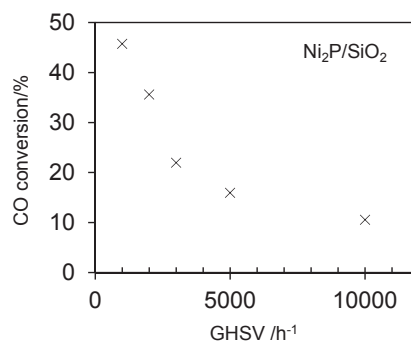
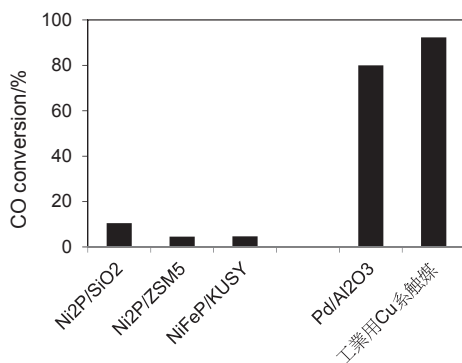


図 22-11 Ni₂P 触媒による水性ガスシフト反応

が高い活性を有すること及びその触媒活性は担体により大きく異なることが分かった。中でも USY ゼオライト担持ニッケルリン化合物触媒が高い活性を示した。水性ガスシフト反応において、リン化合物触媒は活性を示すものの、その性能は貴金属触媒、Cu 系触媒と比べて低かった。そのため耐熱性銅系触媒との複合化、あるいはシフト用触媒と水素化脱酸素用触媒を別々に用いることをプロセスの観点から選択することが有効であることが示された。

また、高活性改質触媒の基礎物性について、リン化合物触媒については結晶性・形態に大きな変化がないことを確認した。ニッケルを担持した場合は、担持量が同じでも活性サイト数が異なり、担体の表面積、細孔容積が大きいほどニッケルリン化合物の活性サイト数が増加する傾向があることを確認した。

ガス組成が活性に与える影響について検討した。反応活性評価には、担持ニッケルリン化合物触媒を用い、反応物には、バイオマスの熱分解油のモデル化合物として 2-メチルテトラヒドロフラン (2-MTHF) を用いた。水素分圧による転化率及び生成物分布の変化を追跡したところ、水素分圧が低いとき、転化率が高いことが分かった。一方、生成物分布をみると、最終生成物である n-ペンタンの選択率は水素分圧が高い方がよく、水素分圧が低い場合は、中間生成物のペンタノンの選択率が高いことが分かった。また、熱分解ガスに含まれる水蒸気が活性に与える影響についても検討した。水蒸気を含む条件において水素化脱酸素反応を試験したが、転化率、生成物選択率共に、水蒸気による低下は全く見られなかった。リン化合物触媒は耐水蒸気性が高いことが分かった。

また、担持ニッケルリン化合物触媒の耐久性評価を行った。2-MTHF の転化率、水素化脱酸素選択率及び触媒寿命について評価した。反応温度 450℃ にて、転化率 98% 以上かつ水素化脱酸素選択率 95% 以上を達成し、その触媒活性は再生処理することなく 30 時間維持した。その後、しばらく室温、空气中に暴露した触媒試料を再生処理し、活性試験を実施したところ、転化率は徐々に低下し、10 時間後 (合計 40 時間後) の転化率は 30%、水素化脱酸素選択率は 60% であった。

これらの試験結果に基づき、改質システムの基礎設計データとして反応速度、転化率、選択率や物質

収支のデータを得て、改質システム開発にフィードバックした。

オ 今後の課題

本課題ではモデル化合物を用いて高性能触媒の選定、触媒作用の基礎データを取得したが、実バイオオイルに対する触媒への要求は高い。特に、可搬型熱分解装置においては水素供給の確保が困難である。そのため、リン化合物触媒は水素化脱酸素反応に極めて優れた触媒であるが、水素をその場で製造できる水性ガスシフト反応との組合せ等が必要となる。また、触媒の大量製造技術の確立も検討が必要と言える。

カ 要 約

(ア) バイオオイルの改質において最も重要な水素化脱酸素反応において、ニッケルリン化合物触媒が高機能触媒であることが分かった。また、その活性は担体によって大きく影響され、高表面積、高い細孔容積を有する担体へ高分散に担持することが重要であることが示された。モデル化合物の 2-メチルテトラヒドロフラン (2-MTHF) はペンタンとブタンに変換された。このニッケルリン化合物触媒は水蒸気耐性があり、再生処理することなく高い活性を 30 時間維持できた。

(イ) 水素化脱酸素反応に高活性を示すニッケルリン化合物触媒の水性ガスシフト反応活性は、既存の工業触媒や貴金属触媒と比べ活性は低くかった。そのため耐熱性銅系触媒との複合化、あるいはシフト用触媒と水素化脱酸素用触媒を別々に用いることをプロセスの観点から選択することが有効であることが示された。

(ウ) モデル化合物による反応試験より、反応速度、触媒接触時間、水素分圧依存性、物質収支等、改質システムの設計検討のための基礎データを取得した。担持ニッケル触媒による 2-MTHF の水素化脱酸素反応では、転化率は接触時間に比例した。また、接触時間とともに HDO 選択率は向上した。水素分圧依存性では、水素分圧とともに選択率は向上した。反応前後の物質収支はほぼとれている (100 ± 5%) ことが確認できた。

研究担当者 (大山茂生*、高垣 敦*)

3 触媒のキャラクタリゼーション

ア 研究目的

急速熱分解器内で熱媒体とともに用いる高温機能触媒を開発し、熱分解生成物の改質を促進する。熱分解反応器で機能するためには、高温での耐性が必須である。そのため、熱安定性に優れる種々のタイプの触媒（シリカアルミナ、ゼオライト、金属酸化物、酸性・塩基性酸化物、担持金属触媒等）の探索を行う。急速熱分解器内では、クラッキング、脱水、水素化脱酸素、水素化分解等の諸反応が総合的に作用することが想定される。熱分解生成物（バイオオイル）の分布・性質から、添加触媒の性能を評価し、高温機能触媒を選定する。

イ 研究方法

熱安定性に優れる種々の酸化物触媒（粉末）をそれぞれ国産杉粉（42 mesh 以下）と混合し、急速熱分解器を模した反応器（キューリーポイントパイロライザー：反応温度 500℃、熱分解時間 5 s）により熱分解反応を行う。種々の固体触媒¹²⁾を添加し、それぞれ得られた熱分解生成物（バイオオイル）を GC-MS により分析し、添加触媒の効果を明らかにする。さらに、2 種類以上の酸化物の同時添加や複合酸化物化（シリカ-アルミナ、タングステン-ジル

コニア、セリア-ジルコニア、スピネル構造体等）を用い、高機能な固体触媒の探求を図る。次いで、スクリーニングにより選定された高温機能触媒について、オージェ型急速熱分解システムを模擬した試験装置（回分式反応器 100 cc 容量）により、ラージスケールによる触媒作用についても、検証し最適化を図る。

ウ 研究結果

（ア）単一元素からなる固体酸塩基触媒（パイロライザー反応器）

触媒無し（None）、熱分解装置の汎用熱媒体であるシリカ（ SiO_2 ）、固体塩基である酸化マグネシウム（ MgO ）、固体酸である酸化アルミニウム（ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）を杉粉に接触させ、500℃にてキューリーポイントパイロライザーにより熱分解反応を行った。生成バイオオイルの GC 分析チャートを図 23-1 に示す。主だった 5 種類の化合物の構造と、全ピーク面積に対する当該化合物のピーク面積割合について、図中に記載した。

SiO_2 触媒及び塩基性 MgO 触媒を用いた場合、触媒なしの場合とほとんど変わらない GC チャートが得られた（特に、赤い数値で面積割合を示した 4 つの化合物の割合に、大きな変化は認められな

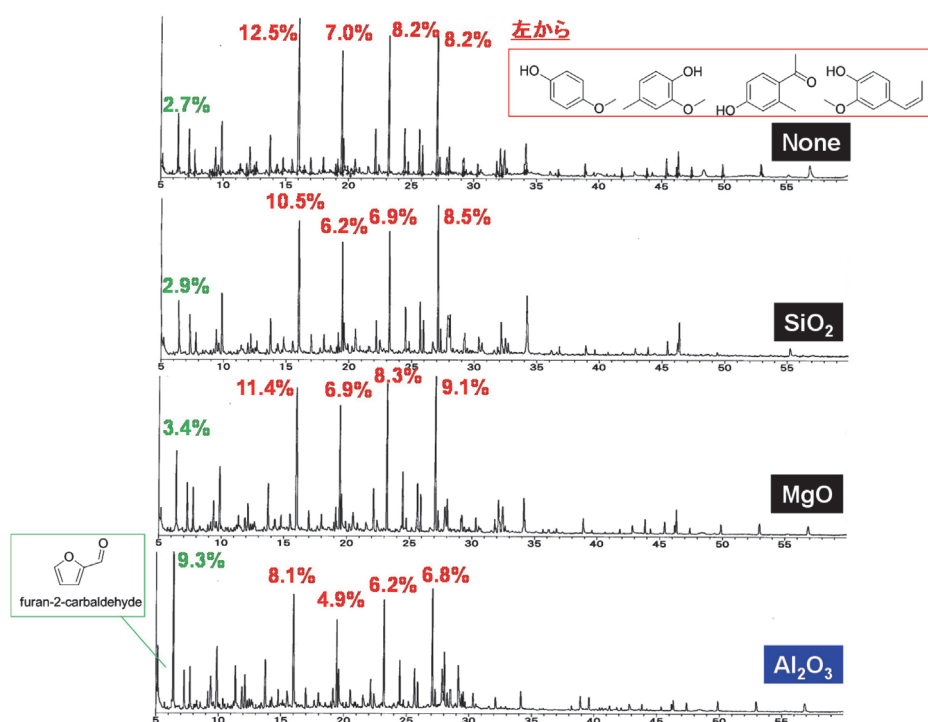


図 23-1 固体酸塩基触媒を用いた杉材の熱分解生成物のガスクロマトグラフの結果

かった)。一方、酸性の γ - Al_2O_3 触媒を用いた場合、furan-2-carbaldehyde（フルフラール）由来のピーク割合の増加が認められた（緑色の数値で示した化合物）。フルフラール類は、木材に含まれる多糖類の分解生成物の一つであることから、酸触媒を熱分解反応時に共存させることで、木材成分中の多糖類の熱分解反応が促進されたと予想される。

（イ） 2 元素からなる固体酸触媒（パイロライザー反応器）

固体酸触媒として、硫酸化ジルコニア（ SO_4/ZrO_2 ）、シリカアルミナ（ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）、シリカマグネシア（ $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ）をそれぞれ共存させて杉粉の

熱分解を実施した。得られた生成物の GC チャート及び代表的な化合物構造を図 23-2 に示した。いずれの場合にもフルフラールの生成が認められ、さらに、フルフラール 2 量体と類推されるピーク（図中、紫枠）の出現が確認された。また、この 3 種類の中では、 SO_4/ZrO_2 を共存させた際に、フルフラールの存在割合が最も増加することが分かった。

（ウ） ゼオライト型酸触媒（パイロライザー反応器）

3 種類のゼオライト（BEA, FAU, MFI）を杉粉と接触させ、熱分解した際の生成物の GC チャート及び代表的な化合物構造を図 23-3 に示した。この

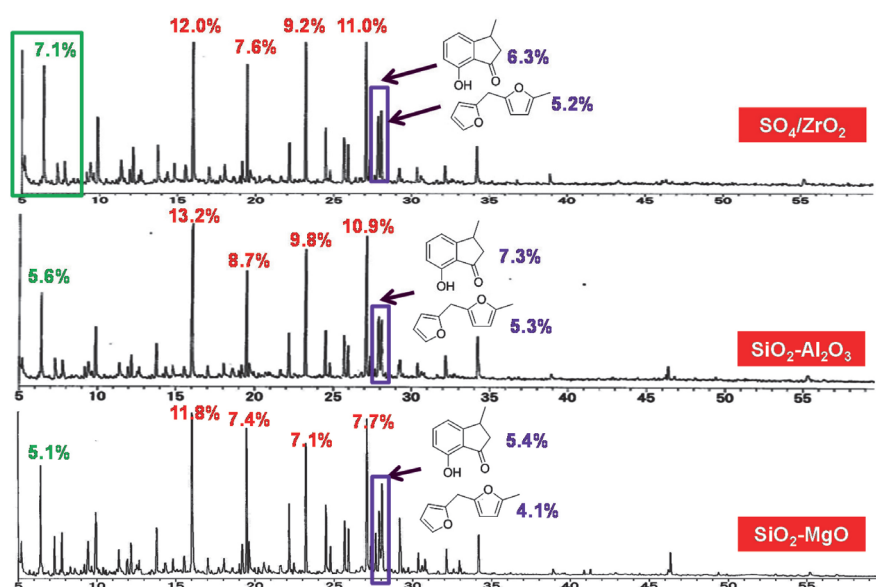


図 23-2 複合型固体酸触媒を用いた杉材の熱分解生成物のガスクロマトグラフの結果

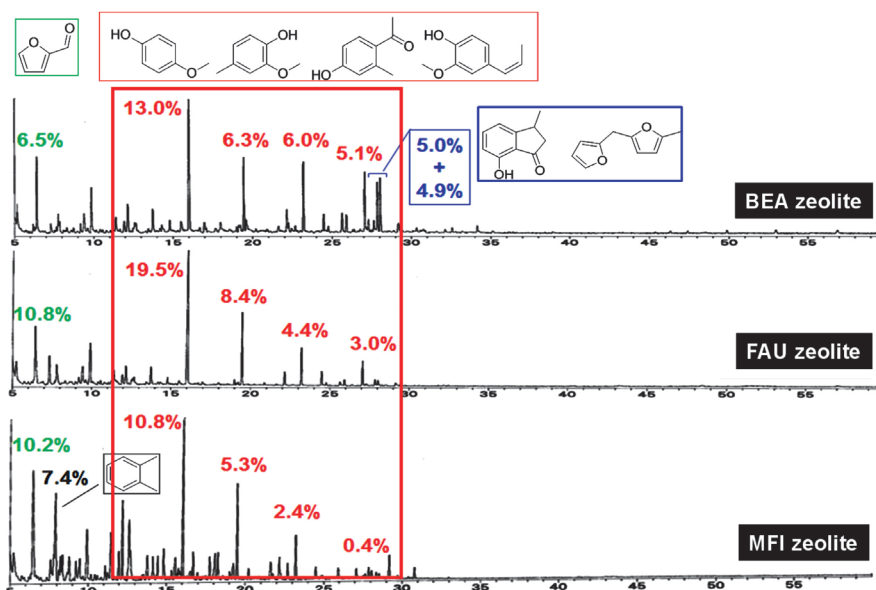


図 23-3 ゼオライト型固体酸触媒を用いた杉材の熱分解生成物のガスクロマトグラフの結果

場合、触媒未添加の条件と比較すると、リグニンの分解生成物に由来するメトキシフェノール化合物（図中、赤枠）の存在比に大きな変化が認められることが分かった。メトキシフェノール類は、木材中に分布するリグニンの主要骨格の構成単位であることから、リグニン成分の熱分解反応の促進が予想される。特に、MFI ゼオライトでは、GC チャート 20-30 分に現れるピークの減少が顕著であった（しかし、MFI ゼオライトを使用した際には、パイロライザー反応器での再現性が取りにくく、細孔内拡散の影響が大きく生成物分布に影響するものと推察された）。また、BEA ゼオライトでは、フルフラール 2 量体と類推されるピークの出現も認められた。

（エ） 固体酸触媒の効果（回分式反応器）

上記（ア）～（ウ）におけるキューリーポイントパイロライザーによる検討から、固体触媒の中で

も、特に酸性質を有する触媒（固体酸）が木材の熱分解に大きく影響することが予想された。そこで、 γ - Al_2O_3 触媒及びゼオライト触媒（BEA 及び MFI）について、オージェ型急速熱分解システムを模した回分式反応器を用い、更に比較検討を行い、得られた熱分解生成物の物性比較を GC-MS により実施した。この時、反応器の設計上、急速熱分解ではなく、450℃までおよそ 30 分かけて昇温し、生成ガスを急速冷却した後、メタノールに溶解した生成物を分析に使用した。

GC-MS 測定時の GC プロファイルを図 23-4 に示す（検出時間 40 分以上では、いずれの場合においても大きなピークが認められなかったので示さない）。無触媒、 γ - Al_2O_3 （ここでは γ - AlOOH 焼成体を使用）、 β -ゼオライトでは、いずれの場合にもフェノール系化合物（青）及びメトキシフェノール

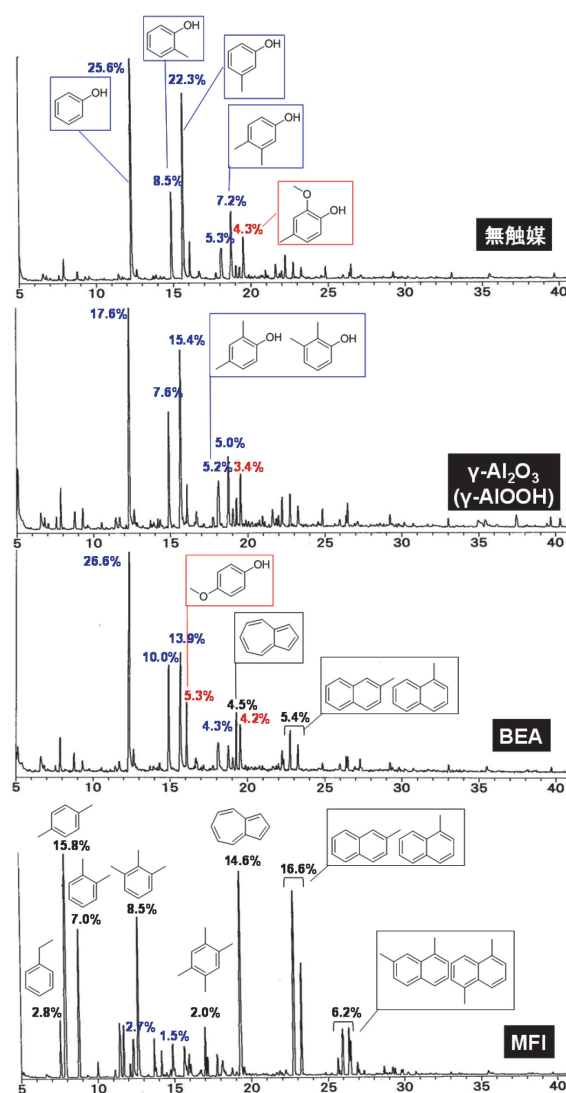


図 23-4 種々の固体酸触媒を用いた杉材の熱分解生成物のガスクロマトグラフの結果

系化合物（赤）の生成が確認された。また、 β -ゼオライトでは、ナフタレン環を有する化合物群も生成した。一方、MFI ゼオライトの結果は、他の結果とは大きく異なり、含酸素化合物の生成がほとんど認められず、メチルベンゼン系化合物やメチルナフタレン系の化合物が大部分を占めていることが分かった。このことから、固体酸触媒はメトキシ種のクラッキングや脱炭酸・脱酸素に効果があり、特に MFI ゼオライトを熱分解中に共存させることで、脱酸素反応ないしは脱炭酸の進行が促進できると考えられた。

エ 考 察

キューリーポイントパイロライザー反応器により得られた結果を、主な触媒系を例示して下記の表 23-1 にまとめた。効果が認められなかった SiO_2 及び MgO は、表から除外した。キューリーポイントパイロライザー反応器による検討結果から、適応した固体酸化物触媒には、「効果がない触媒」、「生成物中のフルフラール類の存在量を増加させる触媒」、「フルフラールの二量化生成物の存在量を増加させる触媒」、「メトキシ種の存在割合に影響する触媒」の 4 つの特徴を関連付けることができた。

フルフラールは主に糖類の脱水反応により得られることから、木材中に分布するヘミセルロースの加水分解及び逐次脱水反応が固体酸触媒により促進され、フルフラールの生成が起り、更に強い酸性質の触媒系では二量化生成物の増加が認められたものと推察される。また、メトキシフェノール化合物はリグニン骨格の分断により生じること、メトキシ種の脱酸素化合物の生成も認められることから、ゼオライト系固体酸触媒は、「クラッキング反応によるバ

イオオイル成分の低分子化」及び「脱炭酸・脱水反応による含酸素率の低減」に寄与できる可能性があることが明らかとなった。

オージェ型急速熱分解システムを模した試験装置による比較・検討から、特に「メトキシ種の存在割合に影響する触媒」に分類されたゼオライト触媒では、脱酸素化合物の形成が多く、実機中での熱分解反応におけるクラッキングの促進と水素を用いない脱酸素反応にも効果が期待できることが示唆された。

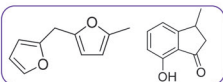
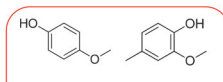
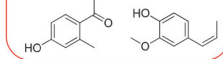
オ 今後の課題

キューリーポイントパイロライザー反応器（熱分解 500℃、5s）とオージェ型急速熱分解システムを模した試験装置（450℃ までおよそ 30 分かけて昇温）では、反応器の性質上、熱分解過程の制御が難しく、直接的には同様の生成物分布は得られなかった。しかし、各反応器の性質を考慮することで、改質触媒に関する一定の指針を得ることができた。プロジェクト後期の 2 年間は、本課題が廃止されたために実機搭載へ向けたプロセス検証が行えなかったが、今後、ゼオライト系固体酸触媒について、実機への搭載方法（カートリッジ式等）の他、最適な触媒量・交換時期（寿命）を検証し、最適化することが望ましい。

カ 要 約

高温での改質機能を発現できる固体酸化物触媒の開発に向けて、種々の固体酸化物を共存させた際の熱分解生成物（バイオオイル）の性質の関連について、パイロライザー反応器による比較・検討を行った。その結果、「未触媒添加と同様のスペクトルを

表 23-1 各種固体酸化物触媒による触媒効果（パイロライザー反応器）

触媒の種類	予想される触媒効果	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	フルフラールの生成	
SO_4/ZrO_2	フルフラールの生成 フラン類の二量化	
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2\text{-MgO}$	フラン類の二量化	
BEA zeolite MFI zeolite	フラン類の二量化 メトキシ種のクラッキング メトキシ種の脱炭酸や脱酸素	
FAU zeolite	メトキシ種のクラッキング メトキシ種の脱炭酸や脱酸素	

示す固体酸化物（効果が無い触媒）、「生成物中のフルフラール類の存在量を増加させる触媒」、「フルフラールの二量化生成物の存在量を増加させる触媒」、「メトキシ種の存在割合に影響する触媒」、の4種類に分類できることが分かった。次いで、オージェ型急速熱分解システムを模した試験装置（回分式反応器）により、「生成物中のフルフラール類の存在量を増加させる触媒」（固体酸）及び「メトキシ種の存在割合に影響する触媒」（ゼオライト）について、更なる比較・検討を行った。その結果、ゼオライトを用いた際に生成バイオオイル中の脱酸素反応が促進され、特にMFIゼオライトが低炭素数の脱酸素反応に効果的であることが示唆された。

キ 引用文献

- 1) Tanabe K., Misono M., Ono Y. and Hattori H. (1989) New Solid Acids and Bases -Their Catalytic Properties-. In Delmon B. and Yates J.T. (ed.) Studies in surface science and catalysis 51.
- 2) Ono Y. and Hattori H. (2010) Solid Base catalysis. In Castleman A.W., Jr. *et al.* (ed.) Springer Series in Chemical Physics 101. Springer Heidelberg Dordrecht London New York.

研究担当者（海老谷幸喜*、西村 俊*）

4 改質プロセス解析・研究

ア 研究目的

急速熱分解により生成するオイルのアップグレード方法として、第2章-2で開発した触媒による改質を想定し、触媒層設置によるベンチ装置運転条件の最適化及び効率の見積もりを行う事を目的とした。

イ 研究方法

熱物質収支計算による触媒改質反応期のプロセスシミュレーションを行った。第2章-2で開発した触媒は、水素を用いてバイオオイル中の酸素を除去する水素化脱酸素を促進するため、バイオオイルとともに水素を触媒改質器に供給する必要がある。したがって、本触媒改質反応器は図24-1に示す様な

全体のプロセスフローのうち、熱分解反応器に直列に連結された反応器を想定し、反応器の入り口からバイオオイルを含んだ揮発分とともに水素を供給し、水素化脱酸素反応を進行させるプロセスとなる。触媒改質器は、本提案プロセスが可搬型であるという特性上、取り替え式のカートリッジとして取り扱いが容易な充填層反応器を想定した。

本想定プロセスにおいて、熱及び物質収支に基づいたプロセスシミュレーションを行い、触媒改質器を含んだ全体のエンタルピーフローを計算した。また、プロセス全体の高効率化に必要なプロセスの改良案を検討し、改良による効率向上の効果がどの程度であるかを見積もった。

ウ 研究結果

図24-2に図24-1に示したプロセスフローに基づいたプロセス全体のエンタルピーフローを示した。バイオマスの処理量は乾燥重量で1 t/dayを想定し、供給する水素量は熱分解オイルに含まれる酸素を全て水素化脱酸素するのに必要な必要最低量を想定した。

図24-2から、改質オイルとして回収できるエンタルピーは投入エネルギーであるバイオマス及び水素を基準にすると、およそ72%程度であった。水素化脱酸素触媒は金属リン化合物触媒であることから、酸化雰囲気では触媒の性能が劣化してしまうことが予想されるが、仮に熱分解オイルの脱酸素に必要な水素の2倍量を供給したとしても、回収エネルギーはおよそ57%となり、水素投入量の増加によるエネルギー転換効率の低下はそこまで顕著ではない。

一般的に水素化脱酸素反応は発熱反応であるため、改質反応器の反応温度を一定に保つために、水冷による除熱が必要となり、改質器の出口からは蒸気の熱エンタルピーが排出される。

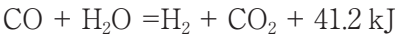
エ 考察

図24-2から、触媒層連結プロセスから排出される熱エンタルピーが利用されることなく系外に排出されるため、これらが、エネルギー回収率の減少に寄与していることは明らかである。したがって、これらの廃熱を有効利用することが、プロセスの効率向上に必要なものである。まず、本想定プロセスは、熱分解反応に必要な熱をチャーの燃焼により生成する熱

を、鉄球を熱媒体として供給するが、チャーが持つエンタルピーがバイオマスの熱分解に必要なエンタルピーよりも過剰であるため、過剰分を空気によって希釈することによって、系外に排出している。したがって、チャーを適正量燃焼することによって、効率の向上が可能である。また、改質器の除熱に利用した水から生成する水蒸気も利用できれば、更に効率の向上が可能である。この2つの排熱を利用する方策として、チャーの部分燃焼によりチャーの化学エンタルピーの一部をCOの化学エンタルピーとして回収し、改質器の除熱によって生成する水蒸気との水性ガスシフト反応によって、水素を生成するプロセスを提案する。提案プロセスのプロセスフローを図24-3に示した。

図24-3のプロセスフローに基づき熱及び物質収支に基づいたプロセスシミュレーションを行い、得られたエンタルピーフローを図24-4に示した。エンタルピーフローから、チャーの過剰燃焼分であった熱エンタルピー分をCOの化学エンタルピーとして回収し、シフト反応器において水素へと変換す

る。水性ガスシフト反応は、



と発熱反応であるため、改質器で発生する蒸気のエンタルピーは、化学エネルギーとして回収はできないものの、実質、蒸気を生成するための蒸発エンタルピー分、エネルギー投入量が少なく済むので、効率は向上する。チャーの部分燃焼によって生成するCOを原料とした水素の生成量は、熱分解オイルの水素化脱酸素に必要な量のおよそ3分の1程度であるが、この水素生成によって、プロセス全体の理論効率は78%まで向上可能である。

水素化脱酸素反応は、脱酸素反応及び水素化反応の2つの反応に大別できる。それぞれの反応に必要な水素の量は異なり、それぞれの反応の水素消費に対する寄与を計算すると、表24-1の様になる。脱酸素反応及び水素化のそれぞれに必要な水素量は表中の②及び⑤の量である。一方で、チャー燃焼によって得られる水素の最大量は、チャーの燃焼によって発生するCOとそのCOを用いた水性ガスシフト反応で求められ、0.37 mol/mol-C biomass と求

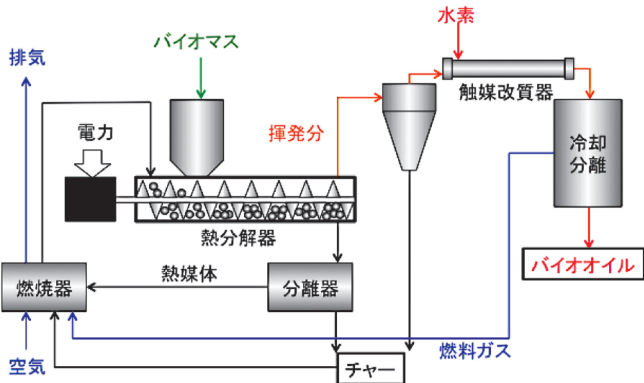


図 24-1 触媒改質器連結プロセスフロー

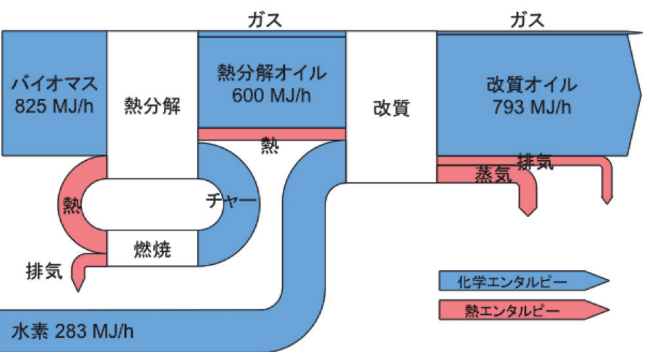


図 24-2 1 t/day 処理、触媒層連結プロセスにおけるエンタルピーフロー

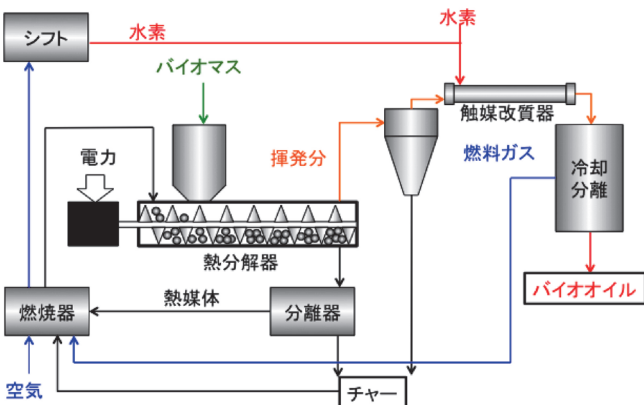


図 24-3 水素内部生成型の触媒改質プロセスフロー

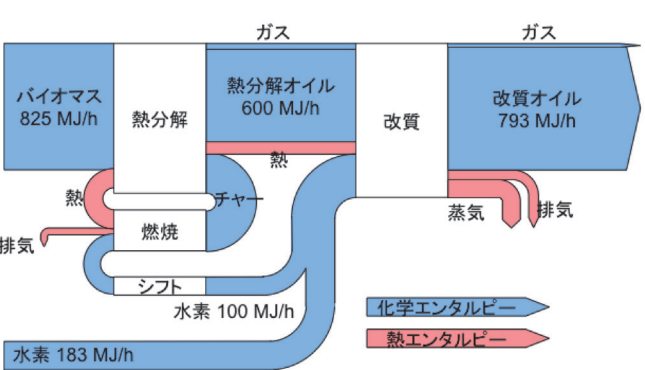


図 24-4 1 t/day 処理、水素内部生成型触媒改質プロセスにおけるエンタルピーフロー

表 24-1 チャー燃焼による水素製造可能量と水素化脱酸素必要量の比較

項目	値	単位
①粗バイオオイル酸素量	0.23	mol/mol-C biomass
②脱酸素用水素量(=①)	0.23	mol/mol-C biomass
③粗バイオオイル水素量	0.85	mol/mol-C biomass
④改質バイオオイル水素量	1.74	mol/mol-C biomass
⑤水素化用水素量 (④-③)	0.89	mol/mol-C biomass
⑥水素化脱酸素必要量 (②+⑤)	1.12	mol/mol-C biomass
シフト生成可能水素量	0.37	mol/mol-C biomass

められる。したがって、チャーの燃焼によって得られる水素量は、バイオオイル中の酸素を取り除くには十分であるが、更に水素化を行うには、外部から水素を供給する必要がある。

オ 今後の課題

本研究の計算結果は、最も効率の良い場合を想定した計算であり、実際に触媒を用いて、実プロセスでの水素化脱酸素反応を行い、得られる改質バイオオイルの性状（発熱量等の燃料特性）や、水素の導入量がどの程度になるか、検証する必要がある。

カ 要 約

熱及び物質収支に基づいたプロセスシミュレーションを行い、熱分解プロセスに連結した改質反応器を用いる場合のプロセスの理論最大効率の推定を行い、最大効率を72%と見積もった。また、プロセス内部で発生する排熱や副生成物を利用することによって、最大効率は5%程度向上できることが示唆された。

研究担当者（細貝 聡*、鈴木善三）

5 触媒の局所構造解析

ア 研究目的

XAFS測定を行うことで触媒のナノ構造（配位数、酸化数）を解析することにより、触媒の構造変化や異なる反応条件下における触媒の挙動、劣化・再生機構等のデータを得る。それらを触媒開発にフィードバックする。

イ 研究方法

（ア）水素還元過程における触媒の局所構造変化測定

微粒子化して高分散に担持されている Ni_2P 触媒は、水素化脱酸素、水素化脱硫、水素化脱窒素反応等に非常に高活性を示す触媒であるが、空気中の酸素と容易に反応し、非常に酸化されやすい。そのため、実際に反応が起きている触媒の局所構造を把握するためには、専用の反応セル内に触媒を導入し、水素雰囲気下にて加熱還元を行い、その状態をそのまま分析する必要がある。そのため、加速器研究施設にて測定ができるように、測定セル、加熱装置、水素導入ライン、流量計等の設計及び準備を行った。次に、準備した測定システムを用い、 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 触媒の水素雰囲気下における還元挙動の観測を行った。室温より 450°C まで一定速度で昇温し、XANES スペクトルを測定した。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構内 Photon Factory におけるビームライン BL-9C にて行った。透過法にて Ni-K edge を測定した。時間変化が測定できるように、QXAFS モードにて測定を行った。

（イ）触媒のキャラクタリゼーション

上記の方法で還元を行ったサンプルを室温まで降温し、そのまま EXAFS スペクトルを測定した。第2章-2 にて使用した $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$ 触媒について行った。

（ウ）水素化脱酸素反応の観測（in situ XAFS）

図 25-1 のように装置をセッティングし、第2章-2 にて実施した 2-メチルテトラヒドロフランの水素化脱酸素と同じ反応条件にて、XAFS 測定を行った。

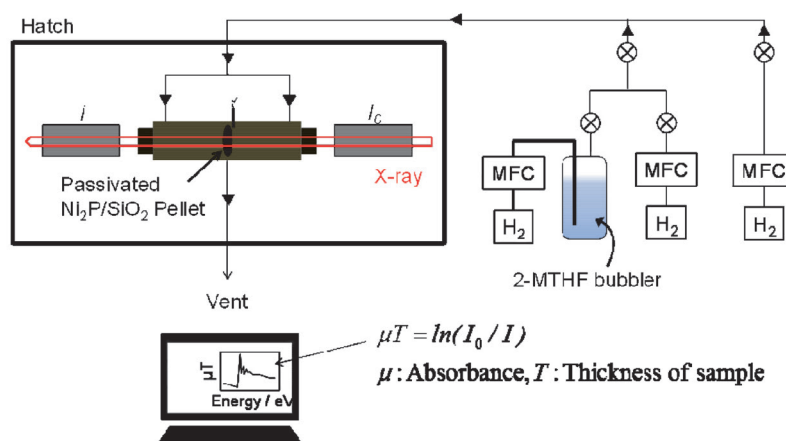


図 25-1 In situ XAFS of 2-MTHF HDO over $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ catalyst

ウ 研究結果

(ア) 水素還元過程における触媒の局所構造変化測定

水素還元過程における Ni-K edge スペクトルを図 25-2 に示す。室温や 50°C においては、 8349 eV に強い吸収が見られた。これは Ni 種が酸化されていることを示している。その後、温度の上昇とともに、ピークは減少していった。この 8349 eV の μT を測定時間に対してプロットしてみると 450°C 達成後、なおも、減少していくことが分かる。還元して Ni_2P 相を生成するには、 450°C にて 2 時間以上は必要であることが分かった。

(イ) 触媒のキャラクタリゼーション

第 2 章 -2 において特に高い活性が確認された触媒 ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$) について、その Ni_2P 担持量を変化させた試料 (Ni 量として $0.5 \sim 2.0\text{ mmol/g-support}$) の XAFS 測定を行った (図 25-3)。高担持量では、バルク Ni_2P と同様な EXAFS スペクトルであったのに対し、低担持量では、ピーク強度が低く (特に Ni-Ni)、配位数が小さく Ni_2P が微粒子化し高分散されていることが分かった。

(ウ) 水素化脱酸素反応の観測 (in situ XAFS)

反応物として 2-メチルテトラヒドロフランを導入したときの結果を示す (図 25-4)。温度は 300°C とした。水素雰囲気下では、XANES スペクトルに明確な変化が見られなかったのに対し、不活性ガス (ヘリウム) 雰囲気下では、XANES スペクトルに変化が観測された。水素と 2-メチルテトラヒドロフラン (2-MTHF) は Ni_2P の活性サイトに競争

吸着 (Langmuir-Hinshelwood 機構) し、なおかつ水素が優先的に吸着できることを考慮すると次のように解釈できる。水素雰囲気下では、脱酸素反応が実際には起きているが、 Ni_2P 活性サイトの多くには水素が吸着しているため、みかけ XANES スペクトルに変化がみられない。一方、不活性ガス (ヘリウム) 雰囲気下では、競争吸着する水素が存在せず、 Ni_2P 活性サイトには 2-MTHF がよく吸着するため、XANES スペクトルに変化が見られる (Ni-O)。

エ 考察

担持ニッケルリン化合物触媒 ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$) の局所構造の解明を X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により行った。不動態化処理を行った $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (passivated $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$) の XANES スペクトルは、 Ni_2P が酸化ニッケル同様に酸化されていることを示した。水素雰囲気下にて昇温還元を行ったところ、還元温度の上昇とともに、XANES スペクトルに明確な変化が見られた。再還元には 450°C で 6 時間以上が必要ながことが分かった。また、2-メチルテトラヒドロフランを含むガス雰囲気下での in situ XAFS 測定を実施したところ、水素雰囲気下と不活性ガス雰囲気下において XAFS スペクトルに明確な差異が見られた。Ni 活性サイトに水素が優先的に吸着することがこの要因と考えられた。

オ 今後の課題

水素化脱酸素の反応メカニズムの解明は、高機能触媒の設計指針を与える。そのため、実際に触媒反

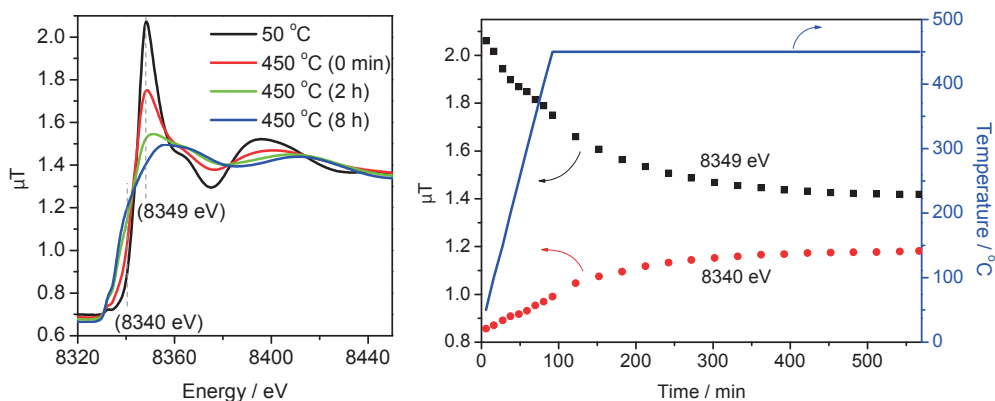


図 25-2 Ni-K edge spectra during temperature-programmed reduction

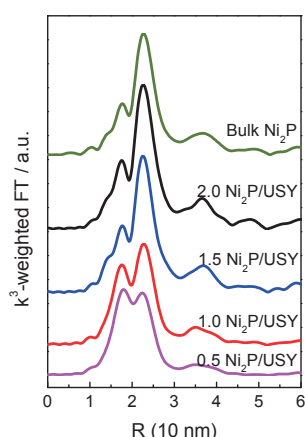


図 25-3 異なる Ni₂P 担持量の Ni₂P/USY の Ni K-edge EXAFS スペクトル

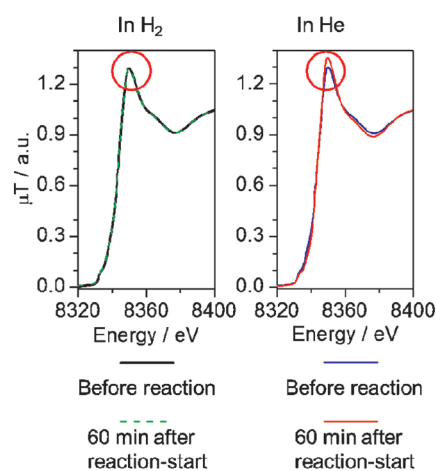


図 25-4 異なる雰囲気における XANES スペクトル

応が起こっている状態を分光学的手法でそのまま観測する in situ 手法は有力な分析手法であり、本課題ではその基礎的な知見を得ることができた。今後は種々の反応条件や異なる生成物選択性を与える触媒等を用いることで、より詳細な議論が可能になると思われる。

力 要 約

(ア) 水素化還元過程における Ni の局所構造変化を測定した。昇温とともに 8349 eV のピークが減少していき、還元過程を定量的に表現できた。Ni₂P/SiO₂ の再還元には 450°C 以上が必要なことが分かった。

(イ) 担持量の異なる Ni₂P/USY 触媒では、その

EXAFS スペクトルの形状も大きく異なることが分かった。担持量が 1.5 mmol g-support より多い場合は、バルクと変わらないスペクトルを示したが、担持量が少ないとき、Ni の配位数は小さくなり、高分散に微粒子化されていることが分かった。

(ウ) 水素化脱酸素反応の in situ 観測では、ガス雰囲気によって挙動が異なった。水素化反応が起こる水素中では、Ni-K edge スペクトルの変化はほとんど見えなかったが、一方、反応が起こらないヘリウム中では、スペクトルの変化 (Ni の酸化) が見られた。Ni 活性サイトに水素が優先的に吸着することがこの要因と考えられた。

研究担当者 (大山茂生*、阪東恭子、高垣 敦*)

第3章 可搬型急速熱分解・改質トータルシステムの研究開発

1 可搬型急速熱分解・改質トータルシステムの研究開発

ア 研究目的

前処理システムと急速熱分解システム、改質システムとを連結・統合した全体システムをスキッド上にレイアウトし車両上に積載する。また、車載した設備を林地現場に持ち込み、バイオオイルの製造実証を行う。課題として「レイアウト検討・可搬化」それらの試験と改善・改良を通じて全体システムの最適化を図る。

イ 研究方法

(ア) レイアウト検討・可搬化

急速熱分解システムと改質システムを連結・統合した全体システムのレイアウトを検討する。設備はスキッド上に積載してスキッド単位で車載することを想定する。また、1つのスキッドは、土場以降の規格の路網・道路の走行が可能（幅員 3.0 ～ 4.0 m 以上）な車両（4t 車、10t 車クラス）の荷台に積載できることを想定し W2.2 m × L6.0 m × H1.9 ～ 2.4 m 以内とし、前処理からバイオオイル回収までの全工程を複数台のスキッドに分割するレイアウトとする。ユーティリティ等も含めた全体システム・プロセスを検討し、実際に各スキッドへの架装、スキッドの車載を実施し、試運転・調整を行う。

(イ) 実証運転、改善・改良

車載したシステムを実際に林地に持ち込んで実証試験・バイオオイル製造運転を行う。実証試験は、能登森林組合（石川県）の協力を得て奥能登地域で行うことを予定する。

また、実証試験の結果や他の課題における要素技術の開発成果、プロセス解析等の結果を随時フィードバックして改善・改良を行う。

ウ 研究結果

(ア) 林地実証試験

可搬式・改質トータルシステムの概念設計を行い、4t 車・10t 車に積載することを想定して寸法等の仕様を決定した。「改質システム連結に適した急速熱分解システムの研究開発」で実施した各ベン

チ装置の実証試験結果、連結運転結果を踏まえて、実際にトラックに積載、林地での実証運転を実施した。トラック積載状況を図に示す（図 31-1、31-2）。

a 石川県穴水町での実証

石川県能登森林組合の協力を得て、2013 年度、林地で室内試験同様に破碎、粉碎、乾燥、バイオオイル製造を一連の流れで実施できることを確認した。

ただ、実証運転の実施を優先したので、各要素機構・プロセス、全体システムの最適化について検討を実施できなかった。

天候も悪く林地実証試験が初回だったこともあり、雨養生、ダクト据付等想定以上の工数がかかった。また室内試験で見受けられなかった寒冷地によるトラブルが発生し、実証試験に支障をきたした。2013 年度林地試験状況を図に示す（図 31-3、31-4）。

b 能登町木の駅プロジェクト

2013 年のトラブルや第 1 章で改善、改良を施した前処理システムから急速熱分解システムまでを連結し、2014 年 11 月に能登町の協力を得て「能登木の駅プロジェクト」林地で予め集約された間伐材を対象とし実証試験を行った。

改質システム連結に適した急速熱分解システムの研究で、オイル精製部の見直しにより寒冷地によるトラブルは改善され雨養生、ダクト経路を簡略化し工数の削減を確認した。

課題としては通路、作業用の足場がトラック荷台より高いため、昇降する際や移動、作業する際突起物に接触する事があり、安全性に欠けていた。2014 年度林地試験状況を図に示す（図 31-5、31-6）。

c 能登町木の駅プロジェクト・石川県津幡町土場

前年同様「能登町木の駅プロジェクト」で予め集約された間伐材を対象とし 9 月に実証試験を行った。10、11 月には県内森林組合の協力もあり津幡町の間伐材が集約されている土場にて試験を実施した。

前処理設備（破碎・粉碎・乾燥）からベンチ装置までの連結実証試験は問題なく、人の昇降回数を減らす、作業スペースを広く設けるなど安全性を考慮して試験を行った。



図 31-1 トラック積載状況



図 31-2 トラック積載状況



図 31-3 2013 年度林地試験状況



図 31-4 2013 年度林地試験状況



図 31-5 2014 年度林地試験状況



図 31-6 2014 年度林地試験状況

2013 年度の能登穴水町山間地や 2014、2015 年度の能登町実証試験で、装置の高所作業（雨養生や排気ダクト）を行う際は、地面が硬く装置の横に小型移動式クレーンが設置できたため作業は容易であったが、津幡町土場に関しては地面がバーク材で満たされており、小型移動式クレーンを装置付近に設置することができなかった。そのためラフテレークレーンを設置して高所作業を行う必要があった。2015 年度林地試験状況を図に示す（図 31-7、31-8）。

d 林地実証試験収支

2015 年度林地実証試験で得た採集物量を日付別で図 31-9 に示す。

ベンチ装置を用いた 2015 年度林地実証試験運転記録を、日付別で表 31-1 に示す。

工 考 察

2013 年度から 3 か年にわたり山間部、平地、貯木場と複数パターンで現地実証を実施した。

初回は設営までに多くの人数と日数を要し、連結システムも未完であったことから運転にも多くの人員を必要とし、また夜間の寒冷によりバイオオイル関係機器及び配管の固着といったトラブルが頻発、総じて多くの課題を残した。

2014 から 2015 年度にかけては、回を重ねながらそれら課題を克服していった。

人員の面では、設営は 4 人程度で 2 ～ 3 日間、運転は基本 2 人に対応、撤収は 4 人程度が 2 日間と、初回と比較して半分程度にまで削減できた。

一部の連結及び配線関係、足場等の機材関係一式が現場で施工されるため、出動前の連結及び配線作



図 31-7 2015 年度林地試験状況



図 31-8 2015 年度林地試験状況

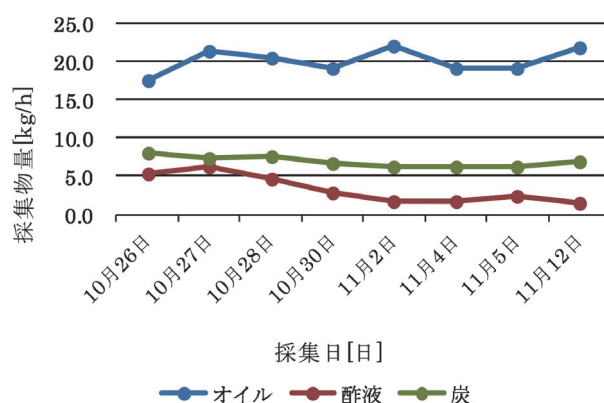


図 31-9 日付別採集物量

表 31-1 日付別運転記録

	10月26日	10月27日	10月28日	10月30日	11月2日	11月4日	11月5日	11月12日
バイオオイル総量[kg]	97.16	106.84	82	105.54	121.8	86.2	118.1	159
酢液総量[kg]	29.94	31.56	18.34	15.42	9.2	7.73	14.93	10.88
炭総量[kg]	44.14	36.84	30.24	36.24	34.32	28.31	39.24	50.74
原料供給時間[h]	5.5	5	4	5.5	5.5	4.5	6.2	7.25
昇温時間[h]	4	4	4	4	4	4	4	4
バイオオイルオイル量[kg/h]	17.7	21.4	20.5	19.2	22.1	19.2	19.0	21.9
酢液量[kg/h]	5.4	6.3	4.6	2.8	1.7	1.7	2.4	1.5
炭量[kg/h]	8.0	7.4	7.6	6.6	6.2	6.3	6.3	7.0
発電機軽油使用総量[kg]		27.14	24.22	28.34	29.08	24.7	30.16	37.42
灯油使用総量[リットル]		46.5	41.6	47.58	47.17	42.9	49.99	57.21
電力量[kWh]		75.72	66.65	80.86	81.85	69.27	84.89	111.28

業範囲の見直しと実施、機材関係を本システム専用に設計、組込みを容易にすることにより設営と撤収の人員減は4の1程度までは可能と考える。

運転人員については前処理とバイオオイル製造のそれぞれに人員配置が必要であるが、制御の自動化、連結システムの見直しにより単独対応の可能性を検討しコスト低減を検討しなければならない。

バイオオイル製造運転については工場内設置時運転とほぼ同様の結果だった。

春、夏、秋であれば気温変動による影響は少ないが、春先、晩秋の時期は昼夜の気温変動、特に夜間の冷え込みによる機器及び管内の固着が懸念され、その対策が必要である。

実証試験の実施場所が石川県だったので積雪が見込まれる冬場の検証を実施しなかったが、積雪がほぼ無い太平洋側、四国や九州地区では冬場の運転も考慮に入れる必要があり、先述同様の寒冷対策が必要となる。

オ 今後の課題

装置のスケールアップを検討する上で、高所作業がいない構造、屋外仕様等基本構造設計を見直し、装置のコンパクト化を図ることにより運搬、設置を簡易化する構造への検討が必要である。

カ 要 約

現行の前処理設備、ベンチ装置では林地連結実証試験を滞りなく行うことができるが、雨養生や高所作業が必要となり設置に工数がかかる。山間地、土場等据付場所の条件により重機等の費用も発生する。

また林地でのバイオオイル収率 60%、製造能力 20 kg/h 達成を確認した。

研究担当者（清水浩之*、畑中祐樹）

2 トータルプロセス解析・評価

ア 研究目的

可搬型の急速熱分解・改質システムに係わるプロセス解析を行い、それぞれの過程がどの程度プロセス全体に寄与するのかを解析することを目的とした。

可搬型急速熱分解システムにおける単位操作は、

- (1) 原料収集・装置運搬
- (2) 乾燥
- (3) 粉碎
- (4) 熱分解
- (5) オイル精製
- (6) 燃焼

に分けられ、それぞれの単位操作における熱・物質収支に基づき、トータルシステムのプロセス設計及び解析を行い、各関連分担機関に設計データをフィードバックする。また、最終的に、コスト分析を含めた、トータルプロセスの解析を行い、オイル価格 80 円 /kg 実現に向けた方策を検討する。

イ 研究方法

(ア) 熱物質収支計算によるベンチ装置のプロセスシミュレーション

第1章-1及び第3章-2で運転したベンチ装置の操業条件をもとに、熱物質収支をもとにしたプロセスシミュレーションを行い、ベンチ装置の評価を行った。また、得られた結果をもとに、改良点を提案し、改良による効果がどの程度であるかを見積もった。

ベンチ装置のプロセスフローを図 32-1 に示した。現行のベンチ装置は、バイオマスの熱分解に必要な熱を灯油の燃焼によって賄う。灯油の燃焼ガスと熱媒体である鉄球の関節熱交換によって、鉄球を加熱し、加熱された鉄球がバイオマスと接触することによって、バイオマスを急速熱分解してオイル蒸気を得て、凝縮して最終的なバイオオイルを得る。本ベンチ装置の運転データをもとに、林地内部で操業する場合をプロセス計算する。プロセス計算及び後述のコスト計算に用いた仮定は以下のとおりである。

- ・10tトラック2台に熱分解装置と乾燥・粉碎機器をそれぞれ積載し操業
- ・1年間の操業日数はメンテナンス等を除いて250日
- ・1tの林地残材を処理するのに必要な移動距離は

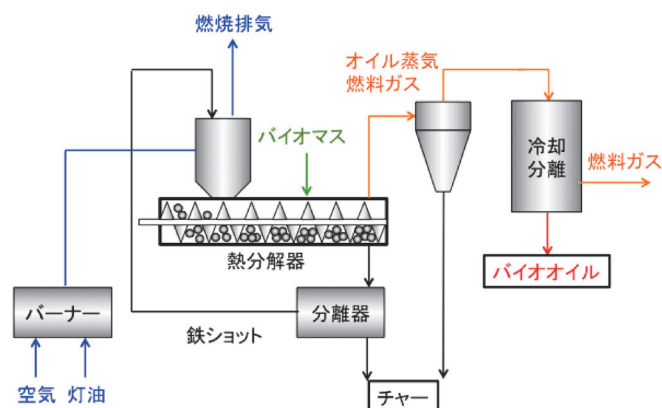


図 32-1 触媒改質器連結プロセスフロー

100 km

- ・ 操業は2名の3交代制で行い運転手を兼ねる
- ・ 林地残材の含水率は50%、乾燥後で10%
- ・ 装置の減価償却期間は10年
- ・ 動力はディーゼル発電によって賄い発電効率は30%
- ・ 基準となる林地残材価格は3円/kg

(イ) ベンチ装置の操業条件に合わせたコスト計算及び80円/kgのオイル価格を達成するための条件検討

ベンチ装置の林地内部での運転を想定し、それぞれの単位操作ごとに、コストがどれくらいかかるのかを解析し、運転コスト削減への対応策を検討した。また、オイル製造価格が80円/kgを達成するための条件を検討し、特にバイオマス処理量及び原料価格の影響を検討した。

ウ 研究結果

(ア) 図32-2に図32-1に示したプロセスフローに基づいたプロセス全体のエンタルピーフローを示した。バイオマスの処理量はベンチ装置と同じ乾燥重量1t/dayを想定した。

図32-2は化学エンタルピー、動力、熱に分けて示しており、それぞれのプロセス全体における割合が直感的に理解できる様になっている。動力に必要なエンタルピーは全体にかかるエネルギーに比べると非常に小さく、化学エンタルピー及び熱がプロセス内部のエンタルピーフローの主構成であることが分かる。乾燥及び熱分解に必要な熱を賄うために、灯油を燃焼させており、これによって投入エネ

ギーが増大していることが確認できる。本プロセス操業時のエネルギー回収率は、バイオマスのエンタルピー基準で53%。バイオマス、動力として投入する軽油及び熱源として利用する灯油の総エンタルピーを基準として26%。投入一次エネルギーである動力用の軽油、熱供給用の灯油を基準（すなわちエネルギー収支比）として0.5となり、現行のプロセスでは、生成するオイルのエンタルピーが投入一次エネルギーのエンタルピーを下回っている。

(イ) 表32-1にベンチプロセスのコスト計算結果例を示した。研究目的に示したように、プロセスを原料収集、粉碎、乾燥、熱分解、オイル精製、燃焼に分割し、さらに、人件費を項目として加えている。各プロセスの消費電力はベンチ装置の操業条件を参考に決定した。メンテナンスコスト及び租税公課は、計算の簡略化のため、それぞれ装置価格の10%及び7.7%とした。軽油及び灯油の単価はそれぞれ150円/L及び100円/Lとして計算した。

ベンチプロセスのオイル生産コストは380円/kgとなり、コストの構成は、人件費が最も多く、次いで熱分解、原料収集、乾燥が多くを占めていた。

エ 考察

(ア) ベンチプロセスのエンタルピーフローデータから、現行のベンチプロセスでは、生成するオイルのエンタルピーよりも投入する一次エネルギーのエンタルピーを下回っている。現行のベンチプロセスは試験装置であるため、これは当然の結果ではあるが、エネルギーの転換効率の向上とコストの低減には、一次エネルギーの投入量を減らす、あるいは

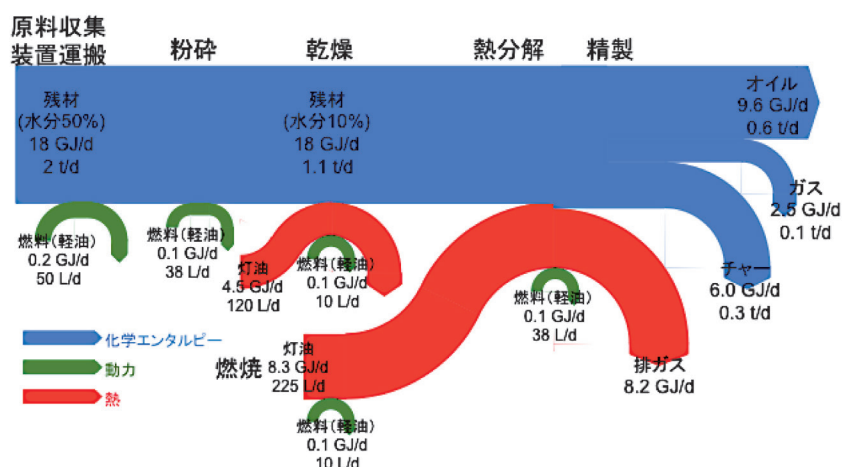


図 32-2 1 t/day 処理プロセスにおけるエンタルピーフロー

表 32-1 1 t/day 処理規模のコスト計算結果例

プロセス名	プロセス内訳	単価	年間量	年間費用	コスト	備考
人件費	人件費(2人×3交代)	3,500,000円/人/年	6人	21,000千円/年	140.円/kg	
	プロセスコスト(円/kg)			21,000千円/年	140.円/kg	
原料収集	原料	3円/kg	500t/年	1,500千円/年	10.円/kg	
	燃料(移動100km/d、燃費2km/L)	150円/L	12,500L/年	3,750千円/年	25.円/kg	移動距離100km 燃費2km/L
	減価償却(2台)	6,500,000円/台	2台/10年	1,300千円/年	8.67円/kg	耐用年数10年
	修繕費	650,000円/台	2台/10年	1,300千円/年	8.67円/kg	設備費の10%
	租税公課(自動車税・重量税・車検)	365,900円/台/年	2台/10年	732千円/年	4.88円/kg	10tトラック自動車税38,900円/台/年 10tトラック重量税27,000円/台/年 10tトラック車検300,000円/台/年
	プロセスコスト(円/kg)			8,582千円/年	57.21円/kg	
粉砕	燃料(動力)	150円/L	9,424L/年	1,414千円/年	9.42円/kg	定格5kW 効率30% 軽油熱量38.2MJ/L
	減価償却	3,675,000円/台	1台/10年	368千円/年	2.45円/kg	耐用年数10年
	修繕費	367,500円/台	1台/10年	368千円/年	2.45円/kg	設備費の10%
	租税公課(固定資産税)	282,975円/台/年	1台/10年	283千円/年	1.89円/kg	設備費の7.7%
	プロセスコスト(円/kg)			2,432千円/年	16.21円/kg	
乾燥	燃料(動力)	150円/L	1,885L/年	283千円/年	1.88円/kg	定格1kW 効率30% 軽油熱量38.2MJ/L
	燃料(乾燥)	100円/L	29,735L/年	2,974千円/年	19.82円/kg	必要最低熱量2.57MJ/kg 灯油発熱量36.7MJ/Nm ³ 効率50% 乾燥率85%
	減価償却	5,750,000円/台	1台/10年	575千円/年	3.83円/kg	耐用年数10年
	修繕費	575,000円/台	1台/10年	575千円/年	3.83円/kg	設備費の10%
	租税公課(固定資産税)	442,750円/台/年	1台/10年	443千円/年	2.95円/kg	設備費の7.7%
	プロセスコスト(円/kg)			4,849千円/年	32.33円/kg	
熱分解	燃料(動力)	150円/L	9,424L/年	1,414千円/年	9.42円/kg	定格5kW 効率30% 軽油熱量38.2MJ/L
	減価償却	36,750,000円/台	1台/10年	3,675千円/年	24.5円/kg	耐用年数10年
	修繕費	3,675,000円/台	1台/10年	3,675千円/年	24.5円/kg	設備費の10%
	租税公課(固定資産税)	2,829,750円/台/年	1台/10年	2,830千円/年	18.87円/kg	設備費の7.7%
	プロセスコスト(円/kg)			11,593千円/年	77.29円/kg	
オイル精製	燃料(動力)	150円/L	1,885L/年	283千円/年	1.88円/kg	定格1kW 効率30% 軽油熱量38.2MJ/L
	用水	300円/t	2,400t/年	720千円/年	4.8円/kg	
	減価償却	2,500,000円/台	1台/10年	250千円/年	1.67円/kg	耐用年数10年
	修繕費	250,000円/台	1台/10年	250千円/年	1.67円/kg	設備費の10%
	租税公課(固定資産税)	192,500円/台/年	1台/10年	193千円/年	1.28円/kg	設備費の7.7%
	プロセスコスト(円/kg)			1,695千円/年	11.3円/kg	
燃焼	燃料(動力)	150円/L	1,885L/年	283千円/年	1.88円/kg	定格1kW 効率30% 軽油熱量38.2MJ/L
	燃料(立上)	100円/L	2,815L/年	282千円/年	1.88円/kg	必要最低熱量0.207MJ/kg 灯油発熱量36.7MJ/Nm ³ 加熱材料重量5t 加熱効率50%
	燃料(運転)	100円/L	56,250L/年	5,625千円/年	37.5円/kg	必要最低量0.18kg/kg 比重 8kg/L
	減価償却	2,500,000円/台	1台/10年	250千円/年	1.67円/kg	耐用年数10年
	修繕費	250,000円/台	1台/10年	250千円/年	1.67円/kg	設備費の10%
	租税公課(固定資産税)	192,500円/台/年	1台/10年	193千円/年	1.28円/kg	設備費の7.7%
	プロセスコスト(円/kg)			6,882千円/年	45.88円/kg	
合計				36,033千円/年	380.22円/kg	

は、処理規模を拡大するという2つの方策しかない。一次エネルギーの投入量を削減することは、燃料費そのものの削減効果はあるものの、装置価格や人件費の圧縮には効果がなく、装置価格や人件費の圧縮には、処理規模の拡大が必要となる。

まず、一次エネルギー投入量の削減であるが、第2章-4でも記述した様に、急速熱分解に必要な熱は、チャーの燃焼によって賄うことが可能であることが、既にプロセス計算によって明らかになっており、少なくとも、熱分解に必要な熱はチャーの燃焼による代替が可能である。また、熱分解に熱を供給した後のガスの温度は、500℃程度の熱レベルであることから、この排熱を乾燥に利用できれば、乾燥に必要な灯油の削減も可能である。ベンチプロセス

では、第2章-4の様に、水素を生成する必要もないため、チャーの持っているエンタルピーは全て熱として利用可能である。したがって、理想的には、熱供給に必要な一次エネルギーは全てチャーの燃焼によって代替が可能である。仮に、灯油が全てチャーの燃焼によって代替できたとすると、バイオマスのエンタルピー基準のエネルギー回収率は53%と変わらないが、バイオマス、軽油、灯油の総投入エネルギー基準のエネルギー回収率は約40%に向上し、投入一次エネルギーのエンタルピー基準(すなわちエネルギー収支比)で1.6に向上可能である。ただし、チャー燃焼にかかる動力は、灯油の場合と同等として計算しているため、これは精査が必要である。

(イ) 上述の様に、チャーの燃料利用によって、一次投入エネルギーの削減が可能であり、その場合のコスト計算結果を図 32-3 に示した。左からベンチプロセスのオイル製造コスト、チャーを燃料化した場合のオイル製造コストを示している。チャーの燃料化によって、オイル製造コストのうち、燃焼及び乾燥で用いていた灯油分が減少し、およそ 60 円/kg のコストが削減できることになる。これで、オイル製造コストは 322 円/kg であるが、これ以上の投入エネルギー削減は困難であるため、バイオマス処理規模の増大によるコスト削減効果を検証する。

現行のベンチ装置を用いた場合、実績として乾燥重量で 1.5 t/day までの処理が可能であることが確認できており、第 1 章-2 の結果と合わせると、装置の改善によっては 2 t/day 規模での操業も可能であると予想される。仮に現行のベンチ装置のまま 2 t/day 処理が達成できたとすれば、図 32-3 の 2 t/d 処理に示す様に、製造コストが全体として約半分に圧縮され、190 円/kg まで削減できる。現行のベンチプロセスはここまですが限界であり、これ以上のコスト圧縮には、スケールアップを伴う処理規模の増大が必要となる。

スケールアップを伴う処理規模の増大には、各装置の大型化が伴うため、それぞれの装置の装置価格をべき乗則¹⁾によって推算し、それらの価格を用いてコスト計算を行った。5 t/day の場合は、現行のベンチプロセスで 2 t/day が達成見込みである

ことを考慮し、ベンチプロセスの 2.5 倍のスケールアップになることを想定した。10 t/day の場合はベンチプロセスの 5 倍のスケールアップを想定した。また、人件費は、10 t/day までは 2 人で処理できると考え、処理規模にかかわらず一定とした。

処理規模が 5 t/day 及び 10 t/day の場合の製造コストの計算結果を図 32-3 に示した。処理規模の増大に伴い、コスト全体が圧縮され、10 t/day ではおよそ 71 円/kg となり、80 円/kg 以下が達成できることが確認できた。処理規模の増大によって、ほとんど圧縮できない項目が 1 つあり、原料収集、すなわち原料コストである。したがって、原料コストの製造コストに対する影響を別途評価する必要があるため、原料コストの影響を評価した。

図 32-4 には各原料価格における、処理規模のオイル製造コストに対する影響を示した。これまで示したコストは原料価格が 3 円/kg の場合の結果であったが、例えば、原料価格が 0 円/kg であれば、処理規模が 6 t/day 規模でオイル製造コストがおよそ 80 円/kg となることが分かる。一方で、原料価格が 10 円/kg の場合には、10 t/day 規模であっても、オイル製造コストはおよそ 100 円/kg であり、80 円/kg の達成には、更なる処理規模の増大が必要となる。

オ 今後の課題

(ア) ベンチプロセスでは熱分解及び原料の乾燥に灯油を使用した。これらをチャーの燃焼によっ

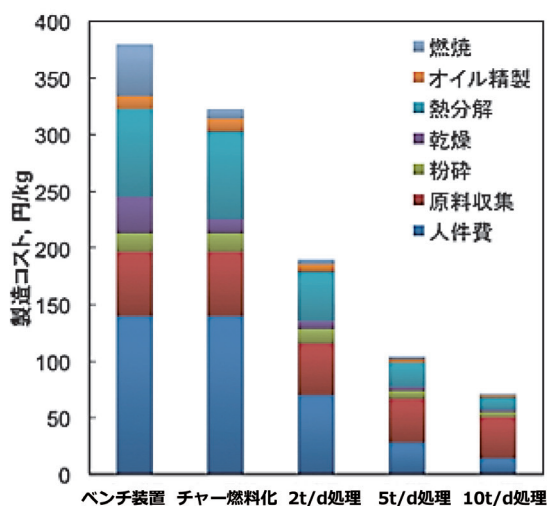


図 32-3 水素内部生成型の触媒改質プロセスフロー

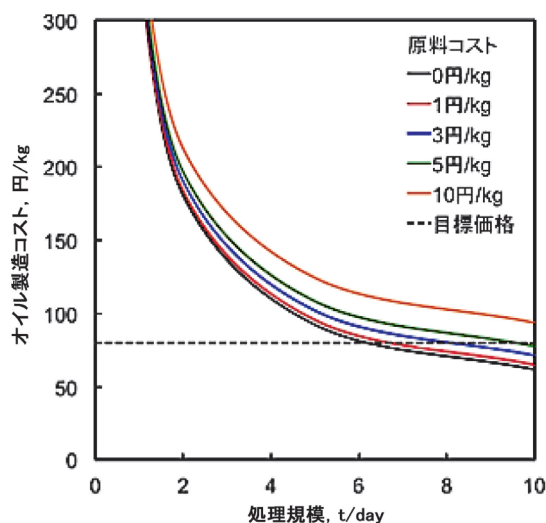


図 32-4 オイル製造コストに対する処理規模と原料コストの影響

て代替ができるのかを実証する必要がある、それらのデータをもとにプロセスシミュレーション及びコスト計算を行う必要がある。

(イ) 原料コストが製造コストに与える影響が大きく、損益分岐点が原料コストに大きく依存することから、林地残材の収集コストやその削減方法を調査・検討する必要がある。

カ 要 約

(ア) ベンチプロセスのデータをもとに、プロセスシミュレーションを行い、現行のプロセスのエネルギー転換効率及びエネルギー収支比が、26%及び0.5であることを示した。

(イ) プロセスの最適化によって、現行のプロセスであってもエネルギー転換効率及びエネルギー収支比はそれぞれ40%及び1.6まで向上可能であることを示した。また、コスト計算を行い、現行プロセスの処理量増大とスケールアップによって80円/kgを達成可能であることを示した。

キ 引用文献

- 1) Brigwater A.V. (2012) Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and Bioenergy 38 : 68-94.

研究担当者(細貝 聡*、鈴木善三)

3 オイル安定性向上技術の開発

ア 研究目的

可搬型急速熱分解装置より製造されるバイオオイルの安定性向上のための研究開発を行う。これまでに開発してきた触媒を利用しながら検証と解析を行う。そして、可搬型システムとの適合性を考慮した、脱酸素、脱水等の改質反応を促進する触媒材料を特定、実証と評価を行う。

イ 研究方法

(ア) 急速熱分解直後での品質向上

a 可搬型装置への適用を考慮し、水素添加が不要で、再生処理が比較的容易な固体酸触媒を用いた。触媒には、シリカアルミナ、ゼオライト(ZSM5)、FCC 触媒の3種類を用いた。これら3種

の固体酸によるモデル化合物2-メチルテトラヒドロフランの脱酸素反応を行った。反応は気相流通系装置を用いて行った。また、実バイオマスの急速熱分解後に触媒反応器を連結し、バイオオイルの性状向上について検討した。熱分解反応温度は550℃にて行った。生成物には、チャー(Char)、触媒への炭素析出(Coke)、重質油(d.p.110℃以上、Heavy oil)、軽質油(d.p. 110℃以下、Heavy oil)、水、ガス(CO、CO₂等)が含まれ、それぞれを定量した。

b バイオオイル中に含まれるカルボン酸はオイル劣化の大きな要因であり、これらの除去あるいは化学変換が求められる。そこで、固体触媒によるカルボン酸の化学変化を検討した。モデル化合物として、C5カルボン酸であるpentanoic acid(別名吉草酸)を用いた。250～400℃において、不活性ガス(窒素)雰囲気下(100 mL/min、pentanoic acid : N₂ = 6.7 : 93.3)にて各種酸化物と接触させた。酸化物には酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化鉄及び酸化アルミニウムを用いた。いずれにおいても500℃空気中にて焼成したものを0.3g用いた。オンラインのガスクロマトグラフ(GC-FID)にて生成物の定性・定量を行った。また、水素雰囲気下において担持金属リン化合物触媒を接触させた。リン化合物触媒には、WP/MCM-41(メソポーラスシリカ担体)を用いた。反応は350℃、水素5気圧にて行った。

(イ) 凝縮後オイルの品質向上

製造後のオイルに触媒を作用させることでオイルの品質向上を試みた。具体的には、凝縮後オイルに担持貴金属触媒を混合し、水素加圧下にて加熱した(凝縮後オイル25g、各種担持貴金属触媒1.0g(5 wt% Ru/C、Pd/C、Rh/C)、水素5気圧、200℃2時間)。加熱後に得られた液体成分の発熱量及び粘度を測定した。

(ウ) オイルの加速劣化試験

オイルの安定性評価には、粘度や平均分子量、密度、水分等が変化する指標であり、一方、pHや酸価(TAN)はほとんど変化しない指標であることが分かった。特に、粘度は安定性評価に適しており、保存温度により大きく変化する。室温や10℃付近では、オイルは劣化し、粘度は時間とともに上昇していくが、-17℃の保冷庫であればさほど顕著な変化は見られない。加速試験においては、80℃

にて24時間加熱すれば、室温で1年間に対応することが報告されており¹⁾、この知見をもとにエージングによる粘度の変化について検討した。

ウ 研究結果

(ア) 急速熱分解直後での品質向上

a 固体酸触媒による脱酸素反応試験

シリカアルミナ、ゼオライト (ZSM5)、FCC 触媒の3種類の固体酸触媒の表面積及び細孔容積を表33-1に示す。シリカアルミナは $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ を超える高い表面積及び約 1 mL g^{-1} の細孔容積を有する。これに対し、用いた ZSM5 ゼオライトは表面積、細孔容積共に低い ($92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 0.09 mL g^{-1})。これはバインダーが添加されているためである。FCC 触媒も同様にバインダーが添加されており、表面積は $236 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、細孔容積は 0.20 mL g^{-1} であった。

次に、これら3種の固体酸による、モデル化合物2-メチルテトラヒドロフランの脱酸素反応を行った。反応は気相流通系装置を用いて行った。結果を図33-1に示す。表面積が高くまた、細孔容積が大きいシリカアルミナ触媒が最も高い転化率を示した。活性の序列は表面積のそれと一致し、シリカアルミナ > FCC > ZSM5 となった。いずれの触媒においても、主生成物はペンタジエンであった。これは、加水分解によるフラン環の開裂及び水2分子の脱水反応により生じると考えられる。このように酸触媒反応により脱酸素が進行した。一方、水素雰囲気によるリン化合物触媒や貴金属触媒の水素化脱酸素の場合は、主生成物はペンタンであり、異なる反応機構により脱酸素が進行する。

実バイオマスの急速熱分解後に触媒反応器を連

結し、バイオオイルの性状向上について検討した。結果を図33-2に示す。熱分解反応温度は 550°C にて行った。生成物には、チャー (Char)、触媒への炭素析出 (Coke)、重質油 (d.p. 110°C 以上、Heavy oil)、軽質油 (d.p. 110°C 以下、Heavy oil)、水、ガス (CO 、 CO_2 等) が含まれる。このうち、チャーは熱分解により生じるものであり、熱分解温度が変化しない限り一定である。また、ガス化もある一定の割合で、熱分解のみでも生じる。このうち主なガスは CO 及び CO_2 である。また、軽質油の中には水が含まれており、カールフィッシャーにより水分量を測定し、水以外と別に表示した。

触媒を用いないときの重質油収率は 27 wt% であった。ZSM5 では重質油収率は 21 wt%、FCC 触媒では 10 wt%、シリカアルミナ触媒では 3 wt% と更に大きく減少した。この減少量に伴い、水の生成量が増加した。これら固体酸触媒により、脱水反応が進行したことが分かった。重質油において、元素分析を行った結果を表に示す。触媒がない場合、重質油中の含酸素率は 30 wt% であった。一方、ZSM5 や FCC 触媒を用いた場合の重質油中の含酸素率はそれぞれ 27 wt%、25 wt% と減少した。反応による水の生成量が最も多かったシリカアルミナ触媒の場合は、重質油中含酸素率は 17 wt% であり、おおよそ半分の脱酸素に成功した。

シリカアルミナによる重質油中の含酸素率の低減には顕著であった。そこで次に、反応条件の検討を行った。その結果を図33-3に示す。触媒量の増加、反応温度の上昇に伴い、水の生成量が増加しており、脱水反応が進行したことが分かった。また、重質油に含まれる酸素率も低減していくことが分かつ

表 33-1 各種固体酸触媒の表面積及び細孔容積

	表面積 ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	細孔容積 (mL g^{-1})	備考
Silica-alumina	633	0.98	
ZSM-5	92	0.09	バインダー入
FCC	236	0.20	バインダー入

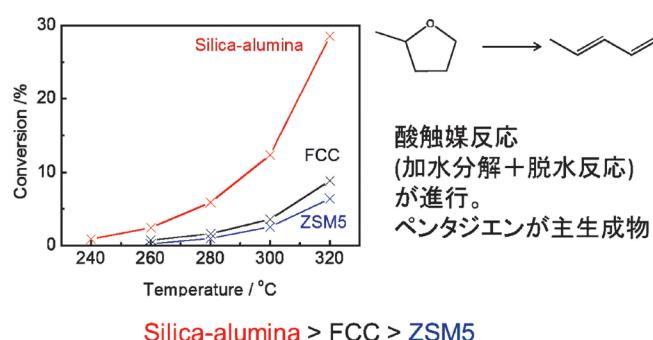


図 33-1 Deoxygenation of 2MTHF via hydration-dehydration over solid acid catalysts

た。しかしながら、一方で重質油収率及び軽質油収率共に減少した。CO の生成量は上昇しており、触媒量の増加、反応温度の上昇により、ガス化も加速化されていることが分かった。

各種固体酸触媒を用いたときの重質油収率と重質油中酸素含有率との関係を図 33-4 に示す。触媒なし、ZSM5、FCC 及びシリカアルミナ（含酸素 24 wt%）には、およそその相関関係が見られた。つまり、重質油の酸素含有率の低減と重質油収率はトレードオフの関係が見られた。

次に、重質油と軽質油を合計した液収率と含酸素率との関係をプロットした（図 33-5）。液収率が高く、なおかつ含酸素率が低いことが求められるため、図では右下の領域が望ましい。このプロットによると、ZSM5 が高い収率を維持しつつ、含酸素率が低い結果となった。

触媒によるアップグレードを適応する前から既

に、重質油と軽質油を合わせた収率は 27 wt% + 20 wt% = 47 wt% であり、この収率をあまり下げることなく、良質のオイルに変換できるかが重要となる。熱分解のみ（触媒なし w/o catalyst）における重質油の組成は C 63 wt%、H 7 wt%、O 30 wt% であった。これから、理想的に重質油中に含まれる酸素分が脱水反応により全て取り除かれたとあくまで単純に仮定した場合、重質油収率は、18 wt% まで減少する。ただし、実際には脱水反応以外にもガス化（脱炭酸含む）、炭素析出等の副反応が含まれるため、酸素含有率が低下しても、重質油収率も低くなることが多い。また、固体酸塩基触媒を用いる場合、対象とする化合物の有する官能基の種類、分子構造によっては、脱酸素できない。シリカアルミナ、ZSM5 等の固体酸触媒により、バイオオイルの品質が向上することが分かったが、液体収率の減少は少なからず起きるため、今後は、収率

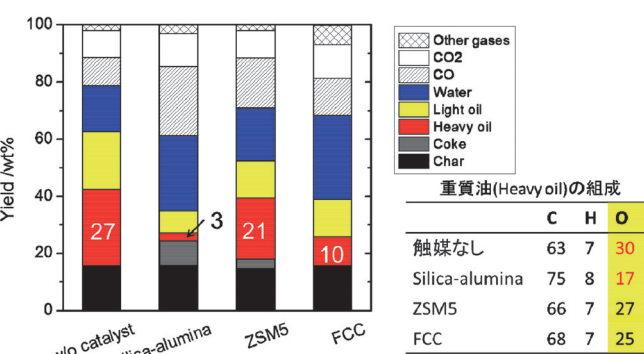


図 33-2 Product distribution after catalytic reforming of bio-oil

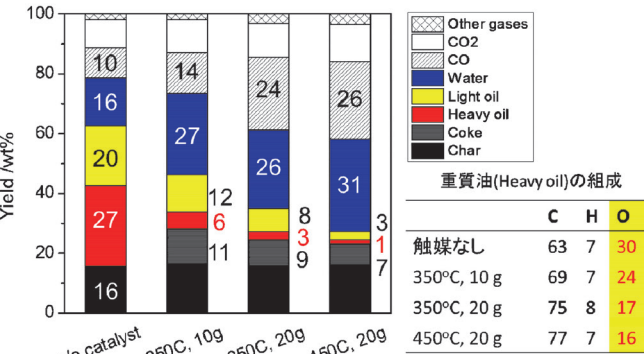


図 33-3 Product distribution after catalytic reforming of bio-oil using silica-alumina

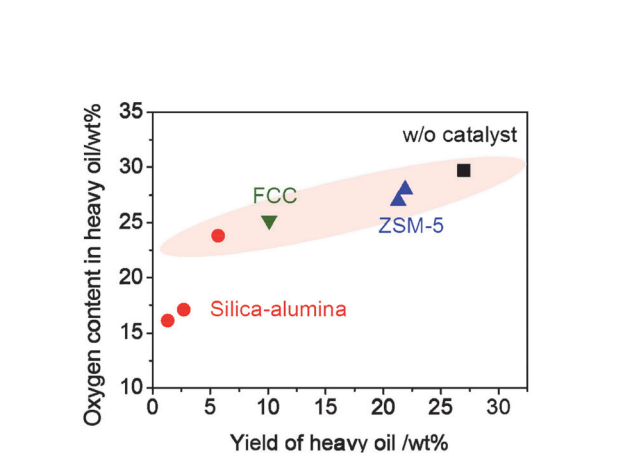


図 33-4 Relationship between yield of heavy oil and its oxygen content

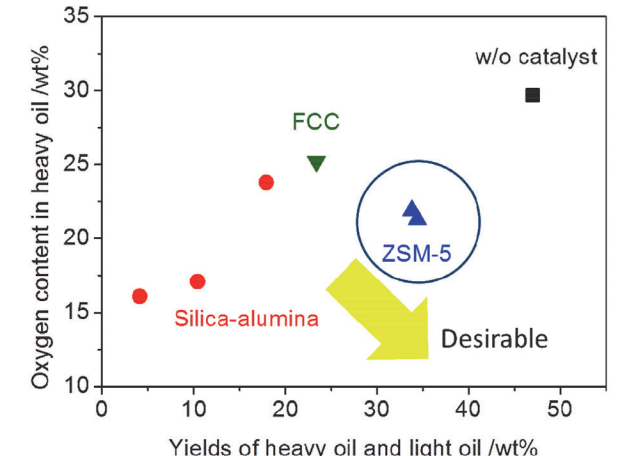


図 33-5 Relationship between liquid oil and oxygen content in heavy oil

と品質、オイル安定性、経済性等を総合的に判断することが重要である。

b 固体触媒によるカルボン酸の化学変換

カルボン酸として pentanoic acid を用い、各種酸化物と接触させたときの反応結果を図 33-6 に示す。5 種類の酸化物のうち、酸化マグネシウムと酸化チタンが活性を示した。酸化マグネシウム及び酸化チタンのときの主生成物は、カルボン酸 2 分子が脱炭酸、縮合したケトン（5-nonanone）であった。いずれも 5-nonanone が高選択的（> 70%）に得られた。5-Nonanone は C9 のケトンであり、酸化マグネシウムや酸化チタンを用いることでカルボン酸からの増炭反応が進行した。このカルボン酸からケトンへの反応（ketonization）は、カルボン酸の除去に加えて、炭素分布の調整に有効であると考えられる。この ketonization には少なくとも 300℃ 以上、好ましくは 400-450℃ 程度の温度が必要であり、後述の製造オイルの再加熱によるアップグレーディングには適さない。熱分解直後での改質には効果的な反応であることが示唆された。他の酸化物、酸化スズでは転化率 15% 程度を示すが、生成物の選択率が非常に低かった。また、酸化鉄、酸化アルミニウムでは活性が見られなかった。このように塩基性酸

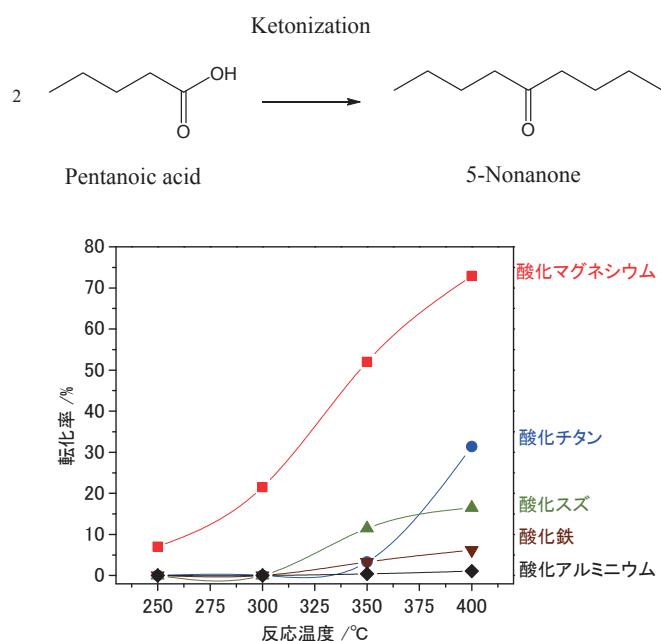
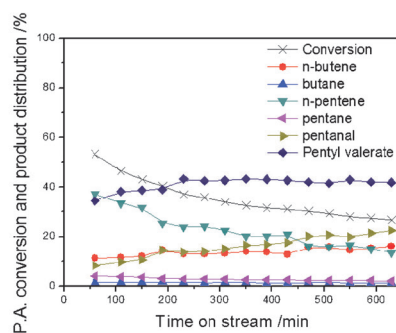


図 33-6 Ketonization of pentanoic acid over metal oxides

化物及び両性酸化物が ketonization に有効であることが分かった。なお、酸化マグネシウムにおいては、反応後は炭酸マグネシウムへと変化しており、酸化マグネシウムが反応中に分解し、炭酸塩へと構造変化していた。一方、酸化チタンは構造変化が見られなかった。

次に、同じ pentanoic acid を用い、水素雰囲気下において担持金属リン化物触媒を接触させた。リン化物触媒には、WP/MCM-41（メソポーラスシリカ担体）を用いた。反応は 350℃、水素 5 気圧にて行った。Pentanoic acid 転化率及び生成物分布の経時変化を図 33-7 に示す。酸化物触媒とは大きく異なり、リン化物触媒では、水素化脱酸素反応が進行し、アルカン（butane、pentane）、アルケン（n-butene、n-pentene）が得られた。アルデヒド（pentanal）も観測されていることから、カルボン酸→アルデヒド→アルケン→（アルコール）→アルケン→アルカンへと反応が進行していると考えられる。また生成物の中でエステル（Pentyl valerate）が多く得られた。このエステルは、水素化において得られるアルコール（ペンタノール）と基質の pentanoic acid が縮合して得られたものであり、リン化物触媒の有する金属及び酸の二元機能のため



Scheme 1. Transformation of pentanoic acid over WP catalysts

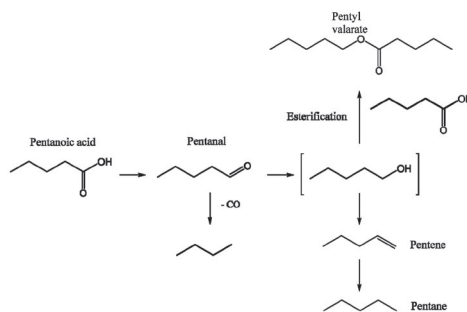


図 33-7 Transformation of pentanoic acid over WP/MCM-41 in the presence of hydrogen

と考えられる。転化率 53%において、主な生成物は n-ペンテンとエステルであり、それぞれ 37%、34%得られた。n-ペンテンが最も多く得られていることから、高い転化率においては、水素化脱酸素が進行していることが分かった。一方、転化率が低い場合（27%）、主生成物はエステル（42%）、次にペンタナールとなっており、炭化水素よりも増炭したエステルが多く得られる結果となった。このとき、上記酸化物の際に得られた 5-nonanone は見られなかった。このように、水素無しの場合、塩基性あるいは両性酸化物を用いることで、カルボン酸は増炭したケトンへと選択的に変換できること（ketonization）、水素有の場合は、金属リン化合物触媒を用いることで、カルボン酸から脱酸素した炭化水素や増炭したエステルへと変換できることが分かった。

（イ）凝縮後オイルの品質向上

製造後のオイルに触媒を作用させることでオイルの品質向上を試みた。具体的には、凝縮後オイルに担持貴金属触媒を混合し、水素加圧下にて加熱した（凝縮後オイル 25 g、各種担持貴金属触媒 1.0 g（5 wt% Ru/C、Pd/C、Rh/C）、水素 5 気圧、200℃ 2 時間）。反応中はオイルに含まれる水により

圧力が上昇し、最大 26.5 気圧まで上昇した。反応後、いずれの場合も液体と固体に分離しており、回収できた液体の量は約 7 g であり、回収率は元の 3 割程度であった（図 33-8、表 33-2）。触媒添加無しの場合でもバイオオイルは加熱後に液体と固体に分離しており、200℃加熱処理によって、オイルの重合が促進された。得られた液体成分について、発熱量と粘度の測定を行った結果を表 33-2 に示す。元のオイルの粘度は 58.5 mPa s、発熱量は 15.6 kJ/g であった。これに対し、触媒を用いず 200℃加熱した場合、粘度は非常に低くなり（<3 mPa s）、発熱量が低下した（5.3 kJ/g）。3 種類の異なる金属を用いた場合でも、液体成分の粘度及び発熱量はいずれも触媒無しの場合とほぼ変わらない結果となった。液体成分は低粘度、低発熱量であり、多くの水が含まれていたと考えられる。したがって、凝縮後のオイルを再加熱してアップグレーディングする手法は困難であった。高圧（100 気圧から 200 気圧）での水素化によるアップグレーディングは報告されているが、上記のように熱分解直後によるアップグレーディングの方が好ましいと考えられる。なお、元のオイルに対して、エバポレーターによって水分を除去すると、発熱量は 15.6 から 19.0 kJ/g へと向上し

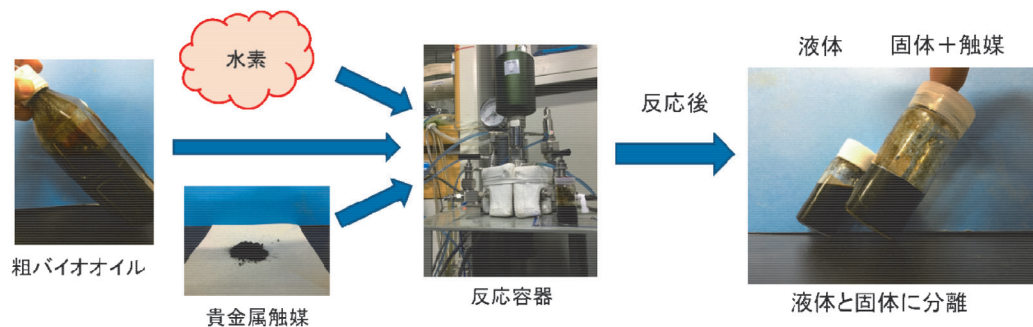


図 33-8 凝縮後オイルの水素化の試み

表 33-2 反応前後の液体成分の粘度と発熱量

200℃加熱	触媒	液体回収量 /g	粘度 /mPa s ^b	発熱量 /kJ g ⁻¹
なし	-	-	58.5	15.6
なし ^a	-	-	71.4	19.0
あり	なし	-	< 3	5.3
あり	Ru/C	7.6	< 3	5.6
あり	Rh/C	7.5	< 3	4.6
あり	Pd/C	7.3	< 3	5.2
あり ^a	Pd/C	4.1	< 3	6.6

^a エバポレーターで水分除去(40℃50分). ^b 室温

た。このとき粘度は 58.5 から 71.4 へと少し増加した。

(ウ) オイルの加速劣化試験

室温保存におけるオイルの特性変化において、最も懸念すべき事項は粘度の増加であると考えられる。室温保存 1 年間における粘度変化は、80℃ 24 時間加熱における粘度変化と対応するという調査結果より、80℃ 24 時間加熱（エージング）を加速劣化試験として実施した。これまでに製造されていたオイル（軽質油、重質油）の結果と、最終年度に回収方法を改善して得られたオイル（改善油）の結果を合わせて表 33-3 に示す。元素分析の結果から最終年度のオイルは炭素、酸素成分が軽質油、重質油のそれぞれ中間に当たる組成であった。エージング前における粘度は 58.5 cP であった。それに対し、エージング後は 78.0 cP となりほとんど変化がなかった。したがって、回収方法を改善することにより、安定性が向上した。また、発熱量の変化はなく、前後共に 16 kJ/g であった。

工 考 察

急速熱分解直後に、シリカアルミナ、ゼオライト、FCC 触媒を用いてオイルの品質向上を検討したところ、脱酸素反応が進行した。シリカアルミナが最も顕著であり、重質油に含まれる酸素含有率は 16 wt% まで低減した。重質油含酸素率と重質油収率にはトレードオフの関係があった。一方、軽質油と重質油の合計（液収率）で見ると、ZSM5 において、高い液収率を保持したまま、含酸素率が低減し

ており、良好な触媒であることが分かった。

オイルの劣化の大きな原因となるカルボン酸の除去、化学的変換を 2 つの手法で行った。350 ～ 400℃ において塩基性酸化物（MgO）、両性酸化物（TiO₂）を用いるとカルボン酸同士の脱炭酸を含む縮合が進行し、増炭したケトンが高選択的（>70%）に得られた。また、水素雰囲気下にて担持金属リン化物を用いると、水素化脱酸素が進行し、アルケンが得られた。また水素化により生成するアルコールとカルボン酸との縮合により、増炭したエステルが高選択的に得られた。このように、酸化物あるいはリン化物を用いることで、カルボン酸を除去し、有用な化合物へと変換できることが分かった。

凝縮後オイルの品質向上について、各種担持貴金属触媒を用いて水素添加のもと試行したが、再加熱によるオイルの重合が優先的に進行し、いずれの場合においても高品位化は困難であった。

バイオオイルは、室温で保存していると粘度が上昇し、劣化する。80℃、24 時間のエージングは室温 1 年間保存したときの粘度変化に匹敵する。軽質油は水分が多く、リグニン分解物をほとんど含まないため、エージングを行っても粘度の変化はなく安定であった。一方、重質油は、水分が少なく、リグニン分解物を多く含むため、エージングを行うと、粘度の著しい上昇が見られた。オイルの安定性評価としてエージングによる加速劣化試験を行った。最終年度に得られた回収方法改善油は従来の軽質油、重質油とは特性が異なり、エージングによる粘度上昇がほとんどなく、保存安定性が向上したこ

表 33-3 エージング前後の粘度変化

	軽質油	重質油	回収方法 改善油	文献値 ^[a]
C %	31.1	61.2	44.1	50.1
H %	6.1	8.7	6.8	6.7
O %	62.8	30.0	49.0	43.3
N %	0.1	< 0.1	<0.1	0.5
水分 /%	42.1	10.2	20.9	19.8
粘度 エージング前 /cP @25℃	11.1	4,800	58.5	16.4
粘度 エージング後 /cP @25℃	9.5	> 10,000	78.0	55.7

回収方法を改善した油は粘度の変化がほとんどなかった。
安定性が向上 発熱量も変化なし(16 kJ g⁻¹)。

[a] J. Meng, A. Moore, D. Tilotta, S. Kelly, S. Park "Toward Understanding of Bio-Oil Aging: Accelerated Aging of Bio-Oil Fractions", ACS Sustainable Chem. Eng. 2014, 2, 2011.

とが分かった。

オ 今後の課題

オイルの安定性の向上及び発熱量の向上のためには、触媒を用いたオイルの高品位化が求められる。脱酸素等に効果的な固体触媒の選定、基礎データは本事業によって得られており、今後再生処理を含めた触媒の長期安定性評価等が必要となる。

カ 要 約

(ア) 急速熱分解直後及び凝縮後オイルの品質向上の2種類の触媒プロセスを検討した。熱分解直後の品質向上においては、シリカアルミナ、ZSM5、FCC 触媒を用い、生成オイル収率、オイル含酸素率との相間を明らかにした。液成分収率を維持したまま、酸素含有量を減少するには、ZSM5 が好ましい触媒であった。また、オイルの劣化要因であるカルボン酸を除去し、有用な化合物へと変換するに

は、酸化マグネシウムや酸化チタンが効果的であること、水素雰囲気下では金属リン化物を用いるとアルケンまで脱酸素できることを示した。

(イ) 凝縮後オイルからのアップグレードは、オイル再加熱時に重合し粘度が著しく上昇するため困難であることが分かった。

(ウ) オイルの安定性はエージングによる粘度変化により評価できること、オイル製造時における回収方法を改善することで、室温保存が可能になることを示した。

キ 引用文献

- 1) J. Meng, A. Moore, D. Tillotta, S. Kelly, S. Park (2014) Toward Understanding of Bio-Oil Aging: Accelerated Aging of Bio-Oil Fractions. ACS Sustainable Chem. Eng., 2: 2011-2018.

研究担当者（大山茂生*、高垣 敦*）

第4章 バイオオイル・チャー利用技術の研究開発

1 バイオオイル・チャー利用技術の研究開発

ア 研究目的

急速熱分解により得られる生成物としてはバイオオイルとチャーが挙げられる。実用化のためには、それぞれの利用技術の確立を図る必要がある。

バイオオイルは、石油代替燃料として熱源用の利用が考えられる。利用に際しては、原料や反応条件、製造法等の違いによりバイオオイルの性状が変化することが考えられるほか、液体燃料としての利用方法においても代替利用、混合利用、併用が考えられ、これらの各々の条件を検証し最適かつ確実な利用技術を確認する必要がある。

チャーについては、急速熱分解では、バイオオイルとともに高収率で得られ、その有効利用が実用化に際し重要となる。チャーの利用方法としては、主に燃料利用、資材利用とが考えられる。

以上を踏まえて、以下の事項に取り組む。

イ 研究方法

(ア) バイオオイル利用技術開発

a ボイラー利用技術開発

バイオオイルの主たる用途として熱源用燃料が考えられる。熱源利用機器としては、工業炉等の大型ボイラーや業務用等で用いられる小規模なボイラー（ボイラー、温水器）、ハウス暖房用ボイラー（温風用）等が挙げられる。また、利用方法についても、単独利用、混合（予混合、併用）といったケースが考えられる。

これらのうち、工業用等の大規模なボイラーについては燃料性状の条件幅が比較的広いと考えられ、燃料性状がそれほど高品位でなくとも容易に利用できる可能性がある。一方、小型ボイラーでは、燃料の噴霧口が小さいなど利用条件が厳しく、燃料性状の向上（改質）や利用方法における工夫（混合等）が必要になることが考えられる。

それぞれ、急速熱分解装置の試験運転からバイオオイル利用試験用のサンプルを得て、そのサンプルを利用した試験検証を通じて利用技術を確認する。また、効率的な技術開発には、バイオオイルの性状と利用特性の関係の把握や燃焼過程の理解が重要と

なることから、バイオオイルの分析、バイオオイル・チャー利用プロセス解析・研究とも相互フィードバックを行いながら実施する。

b ディーゼル利用技術開発

改質したバイオオイルは、ディーゼル機関（軽油代替）としても利用できると考えられる。装置を林内で使用する際に、バイオオイルで所内用電力を供給できればより可搬型として利用しやすくなる。急速熱分解システム運転からバイオオイル利用試験用のサンプルを得て、そのサンプルを用いてディーゼル発電機への利用試験等による利用技術確認を目指す。

(イ) チャー利用技術開発

a 燃焼利用技術開発

オージェ型の急速熱分解で得られるチャーは、原料が熱媒体と接触を行いながら熱分解されるため、粒子径が細かく揃っている傾向がある。燃料として、固体バーナーによる噴霧燃焼利用やバイオオイルとの混合による利用に適していると考えられる。それらの利用特性の検証と具体的な利用プロセス、システムの開発を行う。また、固形燃料化利用についても試験検証する。なおこれらの開発は、急速熱分解装置の試験運転から得られる実チャーサンプルを用いて行う。

b 資材利用技術開発

チャーは、バイオマスの炭化物であり、一般的な炭の用途とほぼ同様の用途には問題なく利用できると考えられる。現在、バイオマス由来の炭化物は、土壌改良材や融雪剤、吸湿材といった資材用として既に広く利用されている。オージェ型システムより得られるチャーは、粒径が細かく揃っており、造粒等の成型・加工も容易なことから、農業用資材や環境浄化資材等として通常の炭化物より有利な利用ができる可能性がある。土壌改良資材（粉状、造粒）、環境浄化用（脱臭等の吸着用、水質浄化）としての利用方法を検討し資材としての利用試験と評価を通じて利用技術開発を行う。

ウ 研究結果

(ア) バイオオイル利用技術試験

a ボイラー利用技術試験

ベンチ装置で得られたバイオオイルを利用し、中央技研製バイオオイル燃焼システムを用いて燃焼試験の累積時間を重ねた。ベンチ装置で得られたバイオオイル物性値を図に示す（表 41-1）。

燃焼試験について、オイル循環、燃焼経路各所にドレンを設置、配管経路をコンパクトにすることで、低温時のバイオオイル粘度低下や微粉のチャーと予想できる異物の混入による閉塞を軽減、バイオオイル燃焼システムを改善した。バイオオイル燃焼システムを図に示す（図 41-1、41-2）。

バイオオイル燃焼量仕様は最大 20 L/h だが、限界能力測定のため試験を行った結果、2 倍の燃焼量でバイオオイルの燃焼確認ができた。

また燃焼排気について排気ガスの測定を行い、排気基準と比較した。

NO_x 計測平均値は 50 ppm であり、重油専焼及びガス液体混焼ボイラー排ガス基準値と比較しても基準値を下回る結果となった。

SO_x の組成大部分は SO₂ であり、既存測定器で SO₂ を測定した結果 0 ppm、排ガス基準を下回っていると推測できる。

b ディーゼル利用技術試験

バイオオイルの石油系燃料との混合試験については、バイオオイル以外にディーゼル燃料、バイオディーゼル、メタノールを使用して、その混合比率と温度、時間をパラメーターとして混合特性を検証した。

バイオオイルとバイオディーゼルの混合では、メタノールを添加することで混合状態が大きく改善されたが、バイオオイルとディーゼル燃料の混合ではメタノールを添加しても混合状態に大きな変化は見受けられなかった。

ディーゼル適用試験については、バイオオイルの石油系燃料との混合試験を反映、検討を行い、研究内容を見直す結果となった。

（イ）チャー利用技術試験

ベンチ装置から得たチャーを用いて各種実証試験

表 41-1 2015 年バイオオイル物性値

	②MAFFオイル (バイオオイル)	③MAFFオイル (酢液)	
C	57.0 wt%	2.8 wt%	下限0.1wt%
H	7.3 wt%	1.6 wt%	下限0.1wt%
N	0.2 wt%	0.1 wt%	下限0.1wt%
S	0 wt%	0 wt%	下限0.1wt%
O	35.5 wt%	95.4 wt%	差分
H ₂ O	11.7 wt%	84.2 wt%	カールフィッシャー
pH	2.50	2.70	電極法
比重	-	-	
酸度	<0.3 wt%	2.0 wt%	水中NaOH滴定、酢酸換算
粘度	0.974 Pa·s (25℃) 0.373 Pa·s (50℃)	<3.3 mPa·s (25℃) <3.3 mPa·s (50℃)	下限3.3mPa·s
動粘度 at 50℃ *比重=1.1(仮)	339 cSt	<3 cSt	
高位発熱量	23.1 kJ/g (再計算値)	燃焼しない	IKAカロリーメーター
低位発熱量	21.6 kJ/g		



図 41-1 バイオオイル燃焼システム（全体）



図 41-2 バイオオイル燃焼システム（バーナー部）

を行った。得られたチャーの物性値を図に示す（表 41-2）。またチャーの粒度分布を図に示す（図 41-3、41-4）。

a 燃焼利用技術試験
チャー燃焼バーナーのシステム設計を基に装置を製作、ベンチ装置で得られたチャーを利用し燃焼試

表 41-2 チャー物性値

分析対象	I	II	III	単位	分析方法
水分	<0.1	<0.1	0.7%		JIS M 8812 5.2 空气中乾燥減量測定方法
灰分	7.6	3.8	4.3%		JIS M 8812 6
揮発分	32.6	28.5	11.1%		JIS M 8812 7
固定炭素	59.8	67.7	84.6%		JIS M 8812 8
高位発熱量	27,000	30,500	32,500J/g		JIS M 8814 熱研式自動ポンプ熱量計による
炭素	69.7	65.2	58.1%		元素分析計による 熱伝導度法
水素	3.1	3.5	0.5%		元素分析計による 熱伝導度法
窒素	0.3	<0.1	0.5%		元素分析計による 熱伝導度法
酸素	16.8	13.9	0.9%		元素分析計による 赤外吸収法
全硫黄	<0.1	<0.1	<0.1%		JIS M 8813 附属書2.3 準拠 燃焼管式空気-イオンクロマトグラフ法
比表面積	28.8	6.1	120.1m ² /g		BET1点法
水素イオン濃度 (pH)	8.7	9.1	9.3-		ガラス電極法
I：ベンチ試験装置・サイクロン小（平成25年12月19日試験採取分）					
II：ベンチ試験装置・サイクロン大（平成25年12月19日試験採取分）					
III：アップドラフト方式（参考）					
※ 原料種は全て杉チップ材					

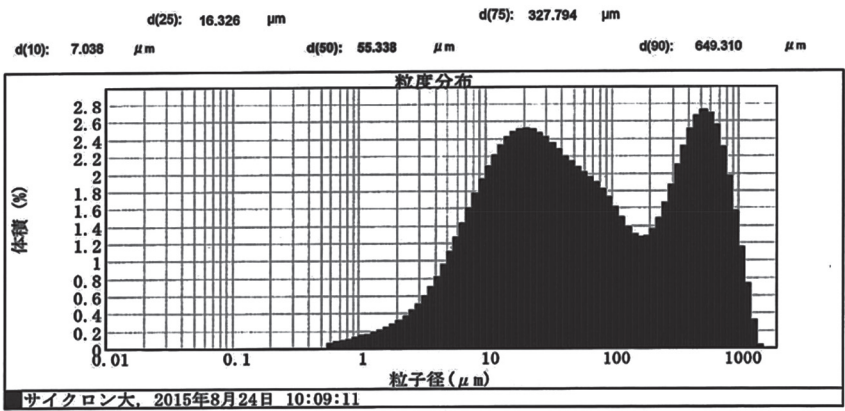


図 41-3 サイクロン大チャー粒度分布

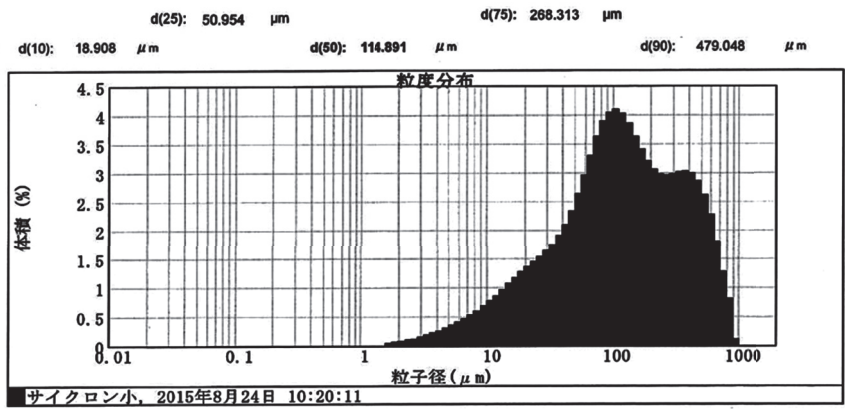


図 41-4 サイクロン小チャー粒度分布

験を実施した。チャー燃烧バーナーシステムを図に示す（図 41-5、41-6）。

チャーの供給量を 7 kg/h 以上にすると供給部でブリッジが発生し、安定してチャーを供給することが困難だったが、供給部の見直しにより 10 kg/h で燃烧することが確認できた。

また既存の定量供給機を利用したため、スクリュウの 1 ピッチの搬送量が多く、火炎長は不規則だった。

チャー燃烧炉でチャーの未燃は確認できず、1 時間の連続運転を数回繰返したがクリンカの傾向は見受けられない。現行のチャー燃烧バーナーシステムでは灰が徐々に堆積するのでその対処方法と、チャーを自立で燃烧させることが今後の課題となった。

b 造粒試験

造粒試験について、明和工業が所有している造粒試験機を利用し、チャーに水とポリビニルアルコールを添加、最適な割合を追究する形で実施した。

結果、最適な組合せを把握、造粒自体も問題無く生産できることを確認した。

造粒に要したエネルギー、造粒システムの電力量、乾燥に要したエネルギー量等を勘案、メリッ

ト・デメリットの収支計算が必要である。造粒試験を図に示す（図 41-7、41-8）。

c ガス吸着特性試験

ガス吸着特性試験について、まずは基本特性となるチャーの各種分析を実施した。

チャー物性値（表 41-2）に示すとおり、吸着能力の目安となる比表面積が 30 m²/g 未満であることが判明し、吸着材として利用するに足る性状を有していないことが判明した。

d 農業用資材利用試験

ベンチ装置で得られたチャーを利用し、植物に対する害に関する栽培試験を依頼分析により実施した。

コマツナの発芽率を比較するため、ベンチ装置で得たチャーと対照肥料、元肥のみを利用し栽培試験を行った。試験で得たチャーと対照肥料の分析成績を図に示す（表 41-3）。

供試土壌の土性を図に示す（表 41-4）。

施肥の設計及び試験区の名称を図に示す（表 41-5）。

チャーの施用と対照肥料の施用を 1 から 4 倍に設定し、生育状況を観察した結果、チャーが倍々に増えると生育は著しく低下した。試験結果を図に示す



図 41-5 チャー燃烧バーナーシステム

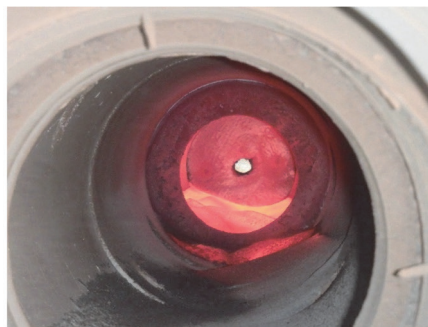


図 41-6 燃烧炉内



図 41-7 造粒試験機



図 41-8 造粒炭

表 41-3 肥料別分析成績

	肥料の種類	肥料の名称	肥料の成績 (%)			
			水分	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
供試肥料	MAFF 炭	なし	49.2	0.1	0.3	1.0
対照肥料	汚泥肥料	びったんこ	65.8	0.83	1.0	0.2

表 41-4 供試土壌の土性

土性	沖積土又は 洪積土の別	pH	置換酸度 mL/100g	電気伝導率 mS/cm	塩基置換量 Meq/100g	容積重 g/500mL	最大含水量 %
砂壤土 SL	洪積土	5.01	2.0	0.05	10.0	593.0	36

表 41-5 施肥の設計及び試験区

試験区No.		施用量(現物) (g/鉢)	成分量 (mg/鉢)			備考
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	
供試肥料	標準施用区 T1	100	125.0	325.0	1025.0	成分量は 元肥＋ 供試肥料 成分量
	2 倍施用区 T2	200	225.0	625.0	2025.0	
	3 倍施用区 T3	300	325.0	925.0	3025.0	
	4 倍施用区 T4	400	425.0	1225.0	4025.0	
対照肥料	標準施用区 S1	3.0	49.9	55.0	31.0	成分量は 元肥＋ 供試肥料 成分量
	2 倍施用区 S2	6.0	74.8	85.0	37.0	
	3 倍施用区 S3	9.0	99.7	115.0	43.0	
	4 倍施用区 S4	12.0	124.6	145.0	49.0	
標準区 B		-	25	25	25	元肥のみ

※元肥は硫安、過リン酸石灰、塩化カリウムを使用し、N、P₂O₅、K₂Oとして
各々25 mg相当量

(表 41-6)。

チャーの物性値図 41-4 で示すように、ベンチ装置で得られるチャーの揮発分が多いことから、発芽障害を引き起こしたと推測する。

工 考 察

(ア) バイオオイル燃焼試験

ベンチ試験から得られたバイオオイルは当初発熱量が低く、粘度も小さい軽質オイルであったことか

ら、安定して連続運転を行うのが困難だった。またバイオオイル精製部問題による異物の混入もあり連続運転の妨げとなっていた。

ベンチ装置精製部の改善、システムの構築により安定したバイオオイルが精製され、燃焼試験を連続的に行うことができた。

(イ) 農業用資材利用試験

生育が抑制される原因は、供試肥料中のリン酸とカリ成分量が多量施用となるからだと推測した。

表 41-6 生育試験結果

試験区 No.	ポット No.	発芽調査成績			生育調査成績				異常 症状
		平成27年11月16日	平成27年11月24日	平成27年12月1日	平成27年11月24日	平成27年12月1日			
		発芽率 (%)	発芽率 (%)	発芽率 (%)	葉長 (cm)	葉長 (cm)	生体重 (g/鉢)	生体重 指数	
供試肥料	T1	1	70.0	80.0	80.0	4.7	6.5	2.8	有
		2	75.0	80.0	80.0	4.3	6.0	2.7	
		平均	72.5	80.0	80.0	4.5	6.3	2.7	
	T2	1	15.0	15.0	30.0	2.5	2.8	0.2	有
		2	35.0	35.0	35.0	3.7	5.2	0.9	
		平均	25.0	25.0	32.5	3.1	4.0	0.6	
	T3	1	15.0	20.0	25.0	3.0	3.6	0.3	有
		2	20.0	20.0	20.0	3.0	3.3	0.4	
		平均	17.5	20.0	22.5	3.0	3.5	0.3	
	T4	1	25.0	35.0	40.0	2.5	3.0	0.5	有
		2	35.0	35.0	35.0	2.5	2.5	0.3	
		平均	30.0	35.0	37.5	2.5	2.8	0.4	
対照肥料	S1	1	95.0	95.0	95.0	5.8	7.0	4.9	無
		2	95.0	100.0	100.0	5.5	7.7	4.5	
		平均	95.0	97.5	97.5	5.7	7.4	4.7	
	S2	1	80.0	95.0	95.0	5.6	7.4	5.1	無
		2	90.0	95.0	95.0	6.3	7.5	4.7	
		平均	85.0	95.0	95.0	6.0	7.5	4.9	
	S3	1	75.0	95.0	95.0	5.0	7.5	4.8	無
		2	95.0	100.0	100.0	5.5	7.7	5.0	
		平均	85.0	97.5	97.5	5.3	7.6	4.9	
	S4	1	95.0	100.0	100.0	5.7	7.3	5.6	無
		2	100.0	100.0	100.0	5.8	7.7	5.6	
		平均	97.5	100.0	100.0	5.8	7.5	5.6	
標準区	B	1	95.0	95.0	100.0	5.5	6.0	4.0	無
		2	95.0	100.0	100.0	4.5	6.0	3.8	
		平均	95.0	97.5	100.0	5.0	6.0	3.9	

※生体重指数は、供試肥料が有機質肥料なので標準区Bの平均値を100.0とした。

使用に当たっては、このことを留意する必要がある。

オ 今後の課題

(ア) バイオオイル利用技術

バイオオイル燃焼試験を実施した結果を基に、バイオオイル燃焼装置の基本構造見直しがあげられる。現行の配管経路やバーナーノズルチップでは高粘度、多少の異物混入があるとメンテナンス頻度が増大する。

(イ) チャー利用技術

チャー燃焼バーナーシステムでは灰堆積の対処方法を検討し、チャーを自立で燃焼させ、ベンチ装置

の熱供給源を灯油から生成物のチャーに置き換える方法の検討が必要である。

カ 要 約

(ア) バイオオイル利用技術

a ボイラー利用技術試験

現行のバイオオイル製造装置で運転100時間以上を実施した。連続運転に必要な課題をバイオオイル燃焼システムに反映させ改善を行った。

ただ気温の変化に対応できる配管経路やバーナーノズルチップ等基本構造の見直しが必須である。

b ディーゼル利用技術試験

バイオオイルとディーゼル燃料の混合ではメタ

ノールを添加しても混合状態に大きな変化は見受けられず、結果を基に課題の検討を行い、研究内容を見直す結果となった。

(イ) チャー利用技術試験

a 燃焼利用技術試験

既存の定量供給機を利用したため、スクリュウの1ピッチの搬送量が多く、火炎長は不規則だったが、チャーの未燃やクリンカは確認できず、供給量 10 kg/h で連続運転を実証できた。課題として灰の堆積とチャーを自立で燃焼させることが挙げられる。

b 造粒試験

造粒することで容量を2～3分の1に圧縮できるので、エネルギーとして利用する場合はその効率を高めることができるが、造粒にかかるエネルギーコストの収支計算が必要となる。

c ガス吸着特性試験

吸着材として用途開発を図る場合、熱処理等による含有揮発分の除去、比表面積の拡大が必要であるが、処理に係るエネルギー、コスト分を用途先で十分に回収できるかの検証が必要であり、最低限それらコスト分を上回る用途開発が必要になる。

d 農業用資材利用試験

植物に対する害に関する栽培試験を行った結果、標準区、対照肥料区の発芽率は各区 100% に対し、ベンチ装置で得られたチャーを施用した区の発芽率は明らかに低く、発芽障害が観察された。

研究担当者（清水浩之*、畑中祐樹）

2 バイオオイルの分析

ア 研究目的

研究開発で製造された各種バイオオイルサンプルを分析し、反応条件との理論付け等のフィードバックを行うことで技術開発全体の推進を支える。各技術開発段階で得られたバイオオイル分析データを蓄積し、バイオオイルの評価指標を検討する。

イ 研究方法

生成したバイオオイルについて、「赤外吸収スペクトル (FT-IR) による官能基分析」、「核磁気共鳴スペクトル (^{13}C -NMR) による官能基の存在割合

の評価」、「マスマスペクトル (FTICR-MS 及び GC-MS) による化合物構造・マス分布評価、C 分布、O 分布、C-O 関連分布評価」、「カールフィッシャー指示薬による水分含有量の測定」、「元素分析計による C、H、N、S、O 含有量の測定」、「滴定法による酸度の測定」、「電極による水素イオン濃度の測定」、「熱重量測定装置による発熱量の測定」、「コーンプレート型粘度測定装置による動粘度の測定」等を行い、横断的な解析からバイオオイル性状の基礎性状評価を行う。

ウ 研究結果

ここでは、本プロジェクト最終年度に得られたバイオオイルの性状分析結果を基に、オージェ型開発装置により得られたバイオオイルの特性について報告する。

(ア) 物性値

炭素、窒素、水素、硫黄含有量の測定には Vario EL3 元素分析計 (Elementar) を用い、酸素含有量は差分により算出した。標準試料としては、スルファニル酸 (C:41.61 wt%, H:4.07 wt%, N:8.09 wt%, S:18.50 wt%) を使用した。水分量は、カールフィッシャー滴定法により、導出した。水素イオン指数の測定は pH 電極測定計 (堀場 D-52)、粘度測定にはコーンプレート型粘度計 (東機産業 TVE-35H) を用いた。発熱量はカロリーメーター (IKA C200) により測定し、標準試料には安息香酸 (26460 J/g) を使用した。酸度測定は、1.0 g のバイオオイルを 50 mL 蒸留水へ分散後、0.5 N 水酸化ナトリウム水溶液により pH = 8.30 – 8.50 に到達するまでに要した水酸化ナトリウム量から算出した。

表 42-1 に各測定により得られた物性値の結果を一覧として示す。バイオオイルの組成は、炭素 46.2 wt%、水素 6.5 wt%、窒素 0.5 wt%、硫黄 <0.1 wt% (検出限界以下) であり、高い酸素含有量 (酸素 46.8 wt%) を示した。硫黄分が含まれないことは、一般的なバイオオイルの優位性である。pH は 2.60 を示し、酸性溶液であった。水酸化ナトリウム滴定により算出された酸度は 4.66 (NaOH g/100 g oil) であり、これは酢酸換算では 7.0 wt% に相当する。粘度は 0.467 Pa・s (25℃)、0.019 Pa・s (50℃) であり、バイオオイルの比重を 1.1 g/cm³ と仮定すると、動粘度は 17 cSt (50℃) と算出できる。これは、

JIS 規格の A 重油（20 cSt 以下）に相当する値である。高位発熱量は 18.1 MJ/kg を示し、軽油、ガソリン、ディーゼル燃料の発熱量（42-45 MJ/kg）の半分程度だった。また、燃焼により生成される水分及び含水率から想定される潜熱が約 1.33 kJ/g となることから、低位反津熱量はおおよそ 16.8 MJ/kg と算出された。

（イ） 溶解性

図 42-1 に、各溶媒（4 mL）にバイオオイル（1 mL）を分散させた際の様子を示す。水溶媒中では、茶褐色の懸濁溶液と沈殿物の体積が確認された。一方、ヘキサン及び石油エーテル溶媒中には、全く混和しなかった。ベンゼン溶媒中では相分離が確認され、可溶性の淡茶黄色相と不溶性の濃褐色相の 2 相が認められた。アセトニトリルや THF 溶媒中では、一見、均一混合状態のように見られたが、結晶や不溶性沈殿物が観察された。比較溶媒の中では、メタノール溶媒が、唯一、バイオオイルを均質に分散・溶解できる溶媒だった。

（ウ） FT-IR スペクトル

FT-IR スペクトルでは、ATR アクセサリーを装着した Spectrum 100 分析計（ParkinElmer）により、4000-400 cm^{-1} の範囲を 123 回スキャンし

取得した。図 42-2 に結果を示す。各ピークと官能基成分の同定は、既報^{1,2)}に従った。この時、表 42-1 の結果から含有率が少ないことが予想された含硫黄化合物と含窒素化合物は候補から除外した。3000-3800 cm^{-1} のブロードなピークは、水、フェノール、アルコールに含まれる O-H 伸縮振動に由来する。バイオオイルは高含水率化合物（ H_2O ：18.4 wt%）であるため、このピークのほとんどは共存する水由来であると推察される。1713 cm^{-1} のピークは、カルボニル基（COOH）やケトン（C=O）に由来する伸縮振動である。また、アルケンの C-H 変角やアルコール・フェノールの O-H 変角振動 / C-O 伸縮振動が 1363-1452 cm^{-1} に観測された。後者の帰属は、1033-1073 cm^{-1} にも出現している。1270-1235 cm^{-1} のピークは、アリル化合物エステル（aryl-O-C）と予想される。芳香族化合物の C-C 多重結合の伸縮振動と置換ベンゼンの C-H 変角振動は、それぞれ 1600-1650 cm^{-1} と 860 cm^{-1} に認められた。1514 cm^{-1} 付近の大きなピークについては、様々な官能基が集中する領域であり、同定が難しかった。これらの結果から、バイオオイルは種々の芳香族化合物とアルコール及びカルボキシル化合物を多く含むことが分かった。

表 42-1 物性評価の結果

指標	結果	Note
C	46.2wt%	下限：0.1wt%
H	6.5wt%	下限：0.1wt%
N	0.5wt%	下限：0.1wt%
S	<0.1wt%	下限：0.1wt%
O	46.8wt%	差分
pH	2.60	
H_2O	18.4wt%	
酸度 (NaOH g/100 g oil)	4.66	
粘度	0.467 Pa·s (25°C) 0.019 Pa·s (50°C)	下限：3.33 mPa·s
動粘度 (50°C)	17 cSt	
発熱量	18.1 MJ/kg (高位) 16.8 MJ/kg (低位)	

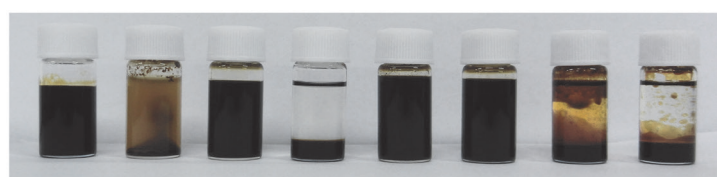


図 42-1 溶解性試験の結果。左から、バイオオイル自体、水中、メタノール中、ヘキサン中、アセトニトリル中、THF 中、ベンゼン中、石油エーテル中の状態を示す。

(エ) ^{13}C -NMR スペクトル

^{13}C -NMR 測定は、メタノール (d_4 , 99.8 atom % D) 中に分散させたバイオオイル溶液を、400 MHz Avance III 400 機 (Bruker) にて 5,000 回スキャンすることにより実施した。図 42-3 にバイオオイルの ^{13}C -NMR 測定結果を示す。化学シフトは、溶媒値を基に補正した (MeOH-d_4 ; 49.00 ppm³⁾)。構造群の同定はバイオオイル分析の既報に従った⁴⁾。積

分値による存在割合比較では、215-163 ppm 領域 (カルボニル化合物、C: 15.94%)、163-110 ppm 領域 (芳香族、C: 34.36%)、110-84 ppm 領域 (炭化水素、C: 12.65%)、84-53 ppm 領域 (メトキシ/ヒドロキシ種、C: 19.47%)、42-0 ppm 領域 (アルキル基、C: 17.58%) となった。この時、溶媒領域 (53-42 ppm) は割合から除外した。これらの結果から、芳香族化合物が主要な構成成分 (C:

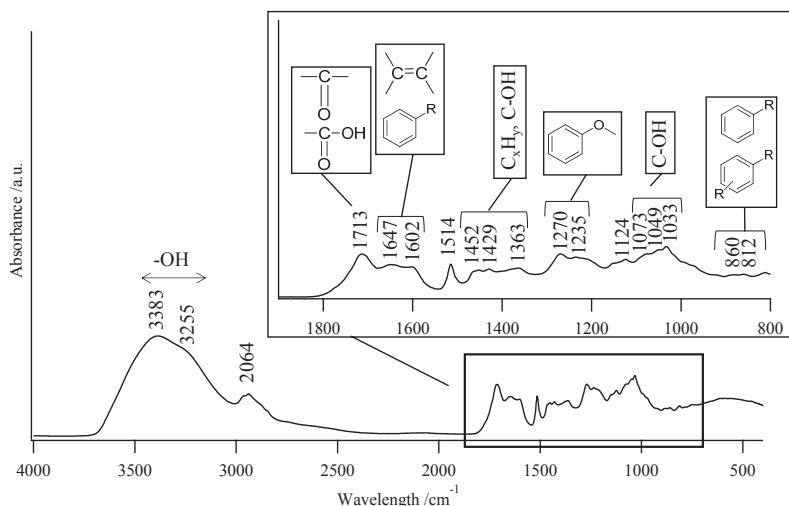


図 42-2 FT-IR (ATR) スペクトル測定の結果と想定される官能基構造

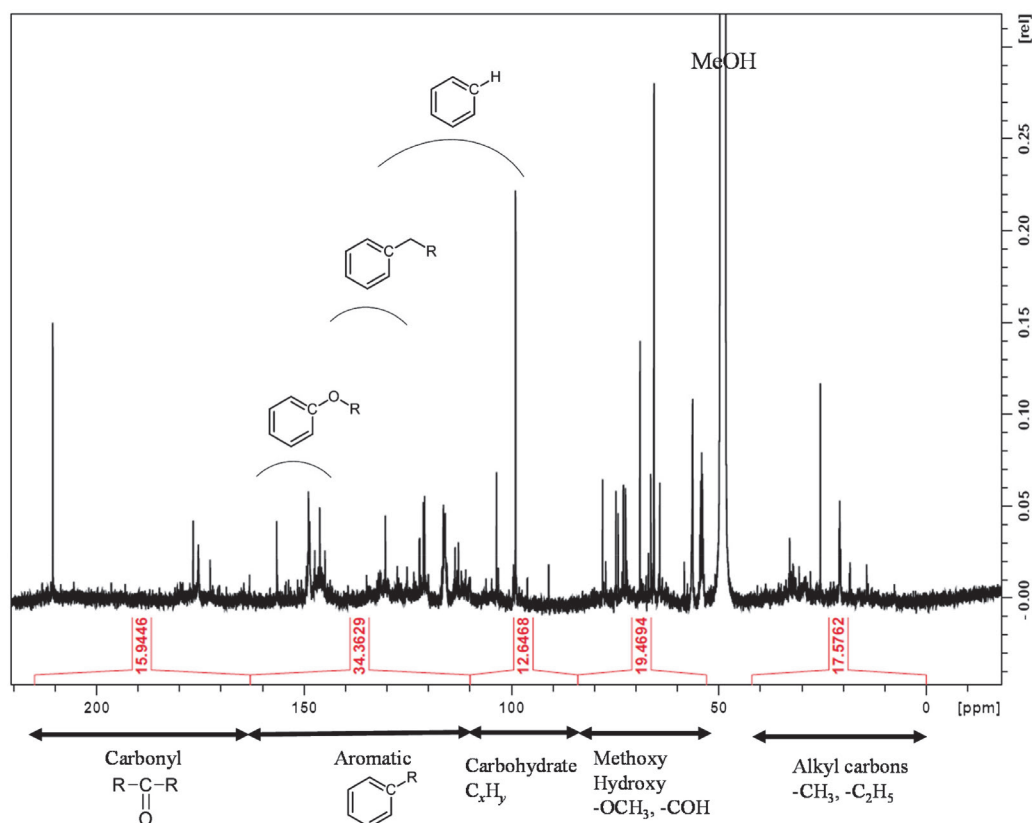


図 42-3 ^{13}C -NMR スペクトル測定の結果と想定される構造成分

34.36%) を占めていることが分かった。先行の研究⁵⁾では、芳香族由来の C-O、C-C 及び C-H 成分が、それぞれ 166.5-142.0 ppm、142.0-125.0 ppm、125.0-95.8 ppm に出現することが報告されている。したがって、芳香族化合物の中でも、特に芳香族 C-O や芳香族 C-H 由来成分が多いと推察される。メトキシ基 (-OCH₃) / ヒドロキシル基 (-COH)、カルボニル基、炭化水素由来成分は、各 C : 15-20% 程度であった。

(オ) GC-MS 分析

GC-MS 測定には、Shimadzu GC-QP-5000 を使い、NEUTRA ND-5 (0.25 mm ID × 30 m) キャピラリーカラムにて分別された化合物ピークを CLASS-5000 データベース (Shimadzu ver.2.22) により同定した。図 42-4 に、バイオオイルの GC チャート及び検出面積が大きい化合物上位 10 種の構造を示す。フェノール、カテコール、メトキシフェノール化合物が主要な構成成分であることが支持された (燈囲の化合物)。また、フラン誘導体やケトン・アルデヒド類も上位 10 種の化合物にリストアップされた (青囲の化合物)。検出時間 46 分付近に認められる構造体は、C₂₀H₃₀O の大きな組成式を有する化合物だった (黒囲の化合物)。一般に、木質バイオマスは、セルロース (40-50%)、ヘミセルロース (20-40%)、リグニン (18-35%) 及びその他 (1-4%) により構成されている⁶⁾。したがっ

て、熱分解条件下で容易に分解できるセルロースやヘミセルロースが、ガスやフラン、脂肪族アルデヒド / カルボン酸を生じ、剛直なりグニンは部分的に分解されてメトキシフェノール化合物としてバイオオイル中に検出されると予想した。これらの結果は、先行の研究報告とも類似する^{7,8)}。

(カ) FT-ICR MS 解析

近年、バイオオイルや重質油成分の詳細分析法の一つとして、FT-ICR MS 分析が利用されている^{9,10)}。ここでは、9.4 T マグネットを内蔵する Solarix (Bruker Daltonics) により FT-ICR MS を取得した。内部標準には、オレイン酸 (C₁₈H₃₃O₂; 281.24860 Da (Monoisotopic)) を使用し、イオン化には ESI 法 (4.5 kV) を適用した。図 42-5 には、バイオオイルの FT-ICR MS 広帯域スペクトルを示す。例えば、m/z = 129.01925 及び 143.0349 に確認されるピークは、精密質量からそれぞれ C₅H₅O₄ 及び C₆H₇O₄ の組成式を有する化合物であることが導かれた。同様に誤差 ± 1.0 ppm の範囲を満たす化学組成式 C_aH_bO_cN_d を導出したところ、720 種類が同定された。この算出結果を基に、バイオオイル中の酸素分布、炭素分布、酸素-炭素関連分布を描写した結果を図 42-6 に示す。炭素分布は C14 ~ C15、酸素分布は O8 ~ O9 を中心とする組成を示した。酸素-炭素関連分布から、バイオオイルの構成成分は、酸素数と炭素数の間に緩やかな相関関係があ

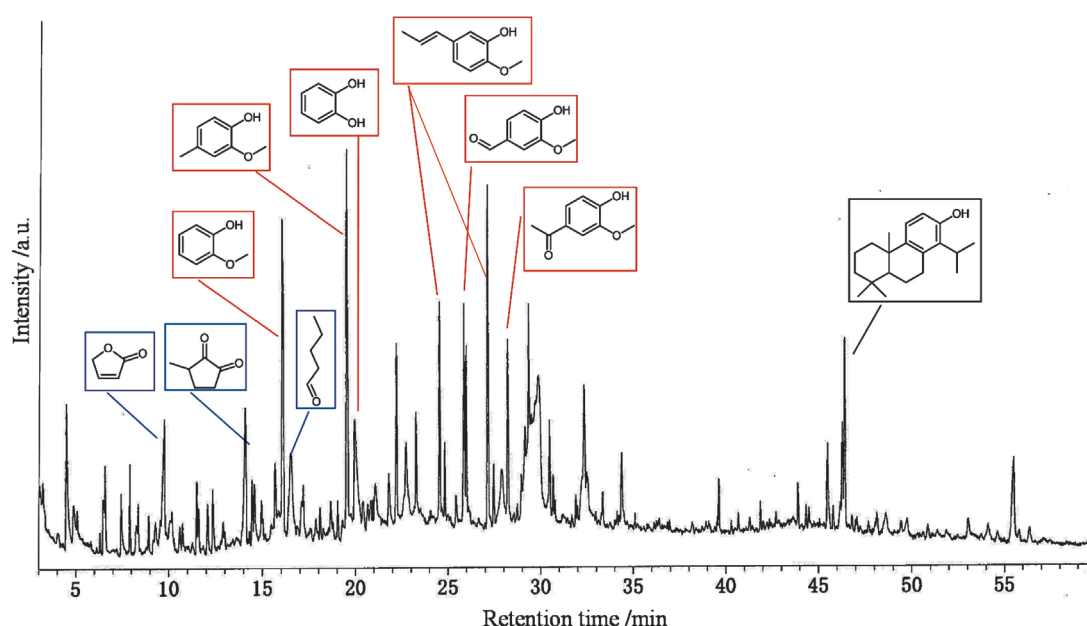


図 42-4 GC チャートと MS より予想される 10 大成分の構造式

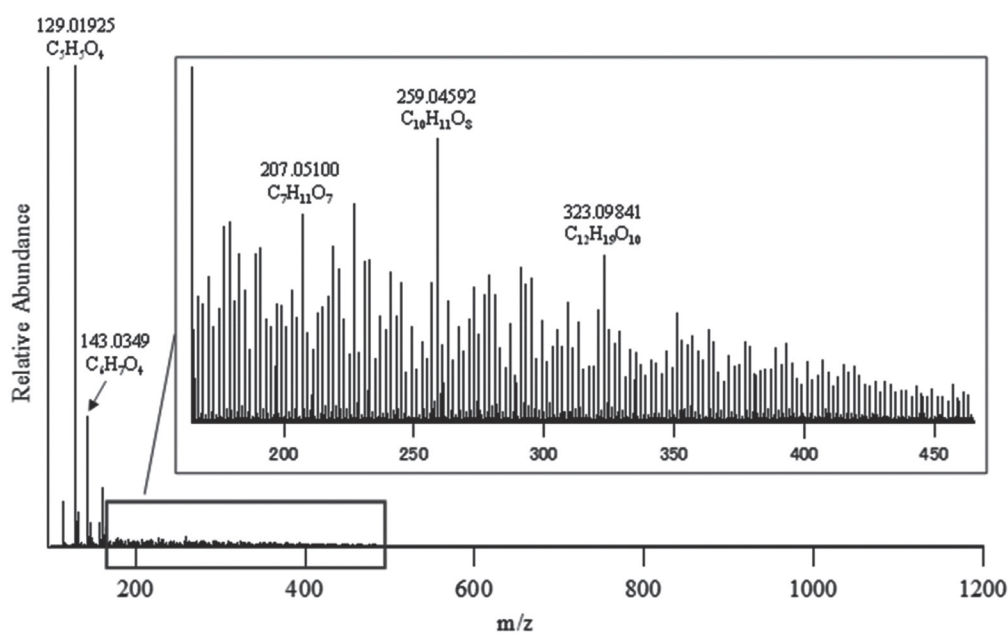


図 42-5 FT-ICR MS 広帯域スペクトル

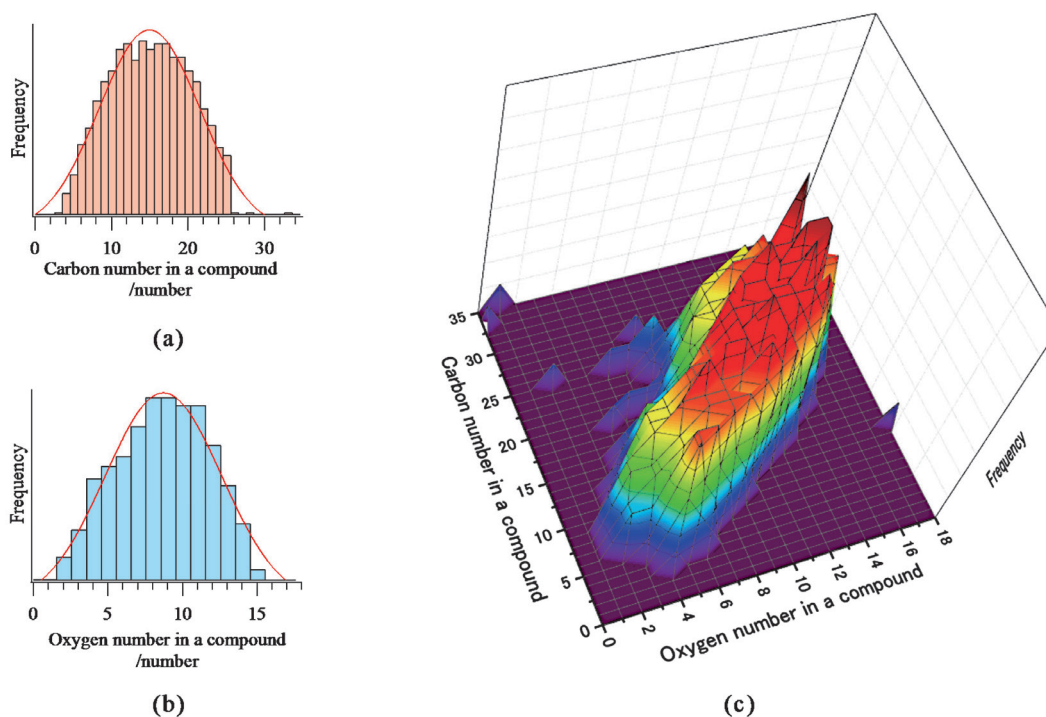


図 42-6 FT-ICR MS 解析の結果：(a) 酸素分布、(b) 炭素分布、(c) 酸素-炭素分布

り、大きなばらつきは認められなかった。

工 考 察

オージェ式熱分解装置で得られたバイオオイルの分析を実施し、最新の生成オイルが発熱量 18.1 MJ/kg を示す動粘度 17 cSt (50℃) の良流動性溶液であることが分かった。また、物性値及びスペクトル・MS 解析から、硫黄分の含有がなく、主に C、H、

O から構成される原料から成り、メトキシフェノール類及び種々のアルコール・カルボン酸が均質に混ざり合った混合物であることが分かった。

オ 今後の課題

木材の急速熱分解により得られるバイオオイルは、多様な化合物の混合成分であるがゆえに、規格設定が困難であった。工業製品としてスタンダード

化を図るための規格化に向け、様々な装置・原料から製造されているより多様なバイオオイルの物性を評価・統合し（マザーデータの作成）、効果的な指標を導く体系づくりが必要である。

発熱量の観点からは、未改質バイオオイルの発熱量は 20 MJ/kg 程度と既存化成燃料（発熱量 42-45 MJ/kg 程度）の半分に留まるため、触媒を用いたアップグレーディング技術の開発等による更なる高品位燃料化技術の開発も課題であることが分かった。

カ 要 約

当研究課題では、各技術開発段階で得られたバイオオイル分析データを蓄積し、反応条件との理論付け等のフィードバックを行うことで技術開発全体の推進を支えた。最新の生成バイオオイルについて、物性分析及びスペクトル・MS 分析を実施した結果、発熱量 18.1 MJ/kg を示す動粘度 17 cSt (50℃) の良流動性溶液であり、主にメトキシフェノール類及び種々のアルコール・カルボン酸が均質に混ざり合った混合物であることが分かった。

キ 引用文献

- 1) Coates J. (2000) Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In R. A. Meyers (ed.) John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- 2) 唐津孝・加藤明良・杉山邦夫・長谷川正・幸本重男・小中原猛雄 (1995) 構造解析学. 朝倉書店, 東京, pp. 24-55.
- 3) Flumer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H., Gottlieb H.E., Nudelman A., Stoltz B.M., Bercaw J.E. and Goldberg K.I. (2010) NMR Chemical Shifts of Trace Impurities : Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometal.* 29(9), 2176-2179.
- 4) Pittman C.U., Jr., Mohan D., Eseyin A., Li Q., Ingram L., Hassan E.M., Mitchell B., Guo H. and Steele P.H. (2012) Characterization of Bio-oils Produced from Fast Pyrolysis of Corn Stalks in an Auger Reactor. *Ener. Fuel.* 26(6), 3816-3825.
- 5) Ben H. and Ragauskas A.J. (2012) In Situ NMR Characterization of Pyrolysis Oil during

Accelerated Aging. *ChemSusChem* 5(9), 1687-1693.

- 6) Sun N., Rodriguez H., Rustafizur M. and Rogers R.D. (2011) Where are ionic liquid strategies most suited in the pursuit of chemicals and energy from lignocellulosic biomass?. *Chem. Commun.* 47, 1405-1421.
- 7) Ferrini P. and Rinaldi R. (2014) Catalytic Biorefining of Plant Biomass to Non-Pyrolytic Lignin Bio-Oil and Carbohydrates through Hydrogen Transfer Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53(33), 8634-8639.
- 8) Koike N., Hosokai S., Takagaki A., Nishimura S., Kikuchi R., Ebitani K., Suzuki Y. and Oyama S. (2016) Upgrading of Pyrolysis Bio-oil using Nickel Phosphide Catalysts. *J. Catal.* 333, 115-126.
- 9) Miyabayashi K., Naito Y. and Miyake M. (2009) Characterization of Red Pine Pyrolysis Bio-oil by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *J. Jpn. Pet. Inst.*, 52(4), 159-171 .
- 10) Liu Y., Shi Q., Zhang Y., He Y., Chung K.H., Zhao S. and Xu C. (2012) Characterization of Red Pine Pyrolysis Bio-oil by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Ener. Fuel.* 26 (7), 4532-4539.

研究担当者（海老谷幸喜*、西村 俊*）

3 バイオオイル・チャー利用プロセス解析・評価

ア 研究目的

生成したバイオオイル及び副産物であるチャーの利用技術開発の基礎となる燃焼過程の解析や燃焼機構の解明を行い最適な利用プロセスを提案することを目的とする。バイオオイル及び副産物のチャーの利用方法は以下の様な利用方法を想定する。

<バイオオイル>

- 1) 熱源用燃料（工業炉等の産業レベルの大型燃

焼機器、温水器やハウス暖房等の小型ボイラー)

2) ディーゼル用(林内で使用する発電機用)を想定、利用方法としては単独利用、混合利用(予混合、併用)

<チャー>

燃料用(バーナー燃焼、バイオオイルとの混焼)

イ 研究方法

(ア) バイオオイルの利用方法評価

第4章-2で得られたバイオオイルの評価結果をもとに、既存の液体燃料規格と照合し、どの燃料相当として利用することが妥当であるかを検証する。比較する液体燃料はガソリン(JIS-K2202-2012)、軽油(JIS-K2204-2007)及び重油(JIS-K2205-2006)とした。

(イ) チャーの利用方法評価

熱重量・示唆熱分析によって得られる速度データ(活性化エネルギー及び頻度因子)をもとに、チャーの燃焼速度を決定する因子を把握し、チャーの燃料利用に必要な条件を検討する。熱重量・示唆熱分析による速度データはAzharul Islamら¹⁾のデータを参照し、計算を行った。チャーの燃焼速度はArrhenius式を用いて以下のように表現できる。

$$\frac{dX}{dt} = A k_0 \exp(-\frac{E_a}{RT}) P_{O_2}^n (1-X)$$

ここでX、A、k₀、E_a、R、T、P_{O₂}、nはそれぞれチャーの転化率、チャーの表面積、頻度因子、活性化エネルギー、気体定数、絶対温度、酸素分圧及び酸素の反応次数である。酸素の反応次数は、酸素の乖離吸

着を仮定し0.5とした。Azharul Islamら¹⁾の速度データは比表面積及び酸素分圧の影響を考慮しない値であったため、酸素によるチャーの燃焼反応が十分早いと仮定し、未反応核モデルを仮定し、粒子径が以下の式により記述できるとして値を補正した。

$$r = r_0(1 - X)^{\frac{1}{3}}$$

ここで、r及びr₀はそれぞれ転化率Xにおける粒子径及び初期粒子径を示す。Azharul Islamら¹⁾が報告している速度データは転化率の関数として表現されるため、補正した頻度因子及び活性化エネルギーは転化率の関数として、多項式近似を行い、近似式を計算に用いた。得られた速度データをもとに、チャーの燃焼速度式を微分時間で計算し、それらを時間積分することによって、チャー転化率の時間変化を得た。粒子径及び燃焼温度を変数として、それぞれのチャー転化率に対する影響を評価した。

ウ 研究結果

(ア) 既存の液体燃料規格(ガソリン、軽油、重油)及びバイオオイルの性状を表43-1から3に示した。表左側にそれぞれの液体燃料に関する規格とその値を示しており、表右側にはバイオオイルの値と適合しているのかを○あるいは×で表示した。また、適合していない場合は、その原因と対応策を併記した。

(イ) チャー粒子径のチャー転化率に与える影響を図43-1、燃焼温度の影響を図43-2に示した。図43-1は燃焼温度が700℃とし、図43-2はチャー粒子

表 43-1 ガソリン規格とバイオオイル性状の比較

評価項目	ガソリン				値	評価	バイオオイル		備考
	ハイオク		レギュラー				原因	対策	
	1号	1号(E)	2号	2号(E)					
オクタン価(リサーチ法)	96.0以上		89.0以上		計測不能	×	低燃焼性(低発熱量、高含水率)	脱酸素処理、水分離(分留)	
密度(15℃)g/cm3	0.783以下				1.1程度	×	高含水率、高含酸素率	脱酸素処理、水分離(分留)	
高圧性状(減圧量加算)									
10%留出温度℃	70以下				100	×	高含水率、高含酸素率	脱酸素処理、水分離(分留)	文献値から類推(当事業バイオオイル未計測)
50%留出温度℃	75以上110以下	70以上105以下	75以上110以下	70以上105以下	200	×	高含水率、高含酸素率	脱酸素処理、水分離(分留)	文献値から類推(当事業バイオオイル未計測)
90%留出温度℃	180以下				300	×	高含水率、高含酸素率	脱酸素処理、水分離(分留)	文献値から類推(当事業バイオオイル未計測)
終点	220以下				300	×	高含水率、高含酸素率	脱酸素処理、水分離(分留)	文献値から類推(当事業バイオオイル未計測)
残油量容量%	2.0以下				5程度	×	高含水率、高含酸素率	脱酸素処理、水分離(分留)	文献値から類推(当事業バイオオイル未計測)
銅板腐食(50℃)	1以下				2以上	×	低pH(高含酸素率)	脱酸素処理	
硫黄分質量%	0.0010以下				0.0001以下	○			原料バイオマスが低含硫黄率
蒸気圧・1(37.8℃)kPa	44以上78以下				44以下	×	高含水率	水分離(分留)	
実在ガム・2 mg/100ml	5以下				5以上	×	高含酸素率	脱酸素処理	文献値から類推(当事業バイオオイル未計測)
酸化安定度min	240以上				未計測	×	高含酸素率	脱酸素処理	低安定性であり酸化しなくても劣化
ベンゼン容量%	1以下				1以下	△			ベンゼンはないが前駆体(フェノール類)を多量に含む
MTBE容量%	7以下				7以下	○			オイル分析で未検出
エタノール容量%	3以下	10以下	3以下	10以下	3以下	○			オイル分析で未検出
酸素分質量%	1.3以下	1.3超3.7以下	1.3以下	1.3超3.7以下	30程度	×	高含水率、高含酸素率	脱酸素処理、水分離(分留)	
色	オレンジ系色				黒・褐色	×	高含酸素率	脱酸素処理	
その他一般事項	水、沈殿物、メタノール、灯油を含まないこと					×	高含酸素率	脱酸素処理	
発熱量、MJ/kg	44程度				12-23程度	×	高含水率、高含酸素率	脱酸素処理、水分離(分留)	

JIS K2202-2012より抜粋

径を 2 mm として計算した結果である。酸素分圧は空気と同じ 0.2 atm とした。図は縦軸がチャーの転化率、横軸が時間を示しており、転化率が 1 になるとチャーが完全に燃焼することを示す。

工 考 察

(ア) 表 43-1 から表 43-3 の結果から、現状、バイオオイルが最もよく適合する液体燃料規格は重油の規格であった。したがって、改質していない、熱

分解直後のバイオオイルは、バーナー等で燃焼してボイラーや熱供給用途として利用するのが良い。また、第 2 章で開発した触媒を用いて水素化脱酸素が可能である場合には、軽油の規格にも適合可能であると推察できる。

(イ) チャー粒子径の影響を図 43-1、燃焼温度の影響を図 43-2 に示した。図から、粒子径が小さく、燃焼温度が高いほど短時間でチャーの転化率が向上し、チャーの燃焼速度が向上することが確認で

表 43-2 軽油規格とバイオオイル性状の比較

評価項目	軽油					バイオオイル			
	夏期用		冬期用			値	評価	原因	対策
	特1号	1号	2号	3号	特3号				
引火点℃	50以上	50以上	50以上	45以上	45以上	100℃以上	○		水の蒸発後着火の意味
高留性状90%留出温度℃	360以下	360以下	350以下	330以下*1	330以下	300	○		文献値から類推(当事業バイオオイル未計測)
流動点℃	+5以下	-2.5以下	-7.5以下	-20以下	-30以下	0以下	×	高含水率	脱酸素処理
目詰まり点℃	—	-1以下	-5以下	-12以下	-19以下	0以下	×	高含水率	脱酸素処理
10%残油の残留炭素分質量%	0.1以下					未計測	×		
セタン指数*2	50以上	50以上	45以上	45以上	45以上	計測不能	×	低燃焼性(低発熱量、高含水率)	脱酸素処理、水分離(分留)
粘度(30℃)mm2/s(cSt)	2.7以上	2.7以上	2.5以上	2.0以上	1.7以上	10程度	○		上限10以下
硫黄分質量%	0.0010以下					0.0001以下	○		原料バイオマスが低硫黄率
密度(15℃)g/cm3	0.86以下					1.1程度	×	高含水率、高含酸素率	脱酸素処理、水分離(分留)
発熱量, MJ/kg	44程度					12-23程度	×	高含水率、高含酸素率	脱酸素処理、水分離(分留)

JIS K2204:2007より抜粋

表 43-3 重油規格とバイオオイル性状の比較

評価項目	重油					バイオオイル			
	1種(A重油)		3種(C重油)			値	評価	原因	対策
	1号	2号	1号	2号	3号				
反応	中性					pH2-3程度	×	高含酸素率	脱酸素処理
引火点℃	60以上		70以上			100℃以上	○		水の蒸発後着火の意味
動粘度(50℃)mm2/s(cSt)	20以下	50以下	250以下	400以下	400を超過1000以下	10程度	○		含水率が高い程粘度低下、一方で発熱量が著しく低下
流動点℃	5以下*1	10以下*1	—	—	—				
残留炭素分質量%	4以下	8以下	—	—	—				
水分容量%	0.3以下	0.4以下	0.5以下	0.6以下	2.0以下	40程度	×	高含水率	水分離(分留)
灰分質量%	0.05以下	0.1以下				0.01以下	○		
硫黄分質量%	0.5以下	2.0以下	3.0以下	3.5以下	—	0.0001以下	○		原料バイオマスが低硫黄率
発熱量, MJ/kg	42-45					12-23程度	×	高含水率、高含酸素率	脱酸素処理、水分離(分留)

JIS K2205:2006より抜粋

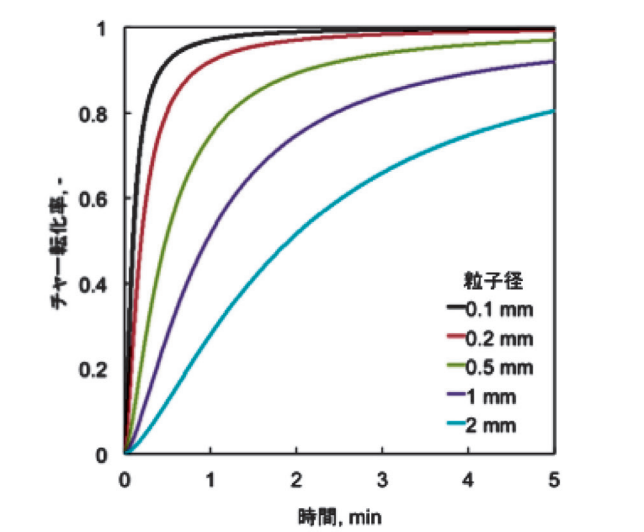


図 43-1 各粒子径におけるチャー転化率の時間変化。燃焼温度：700 度。

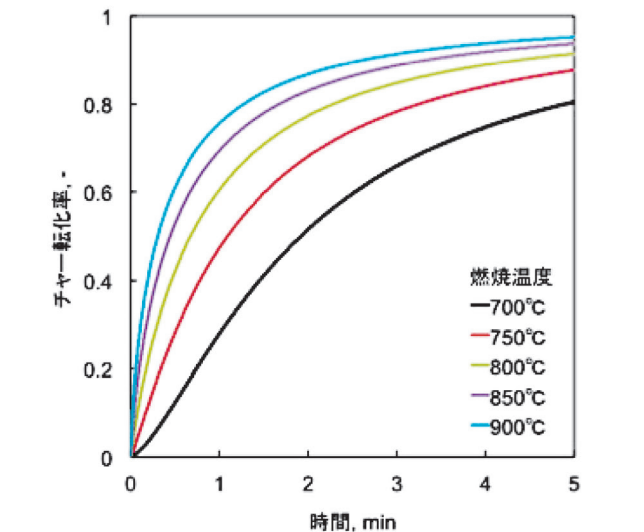


図 43-2 各燃焼温度におけるチャー転化率の時間変化。チャー粒子径 2 mm。

きる。また、図 43-1 及び図 43-2 を比較し、燃焼温度よりもチャーの粒子径の影響が、チャーの燃焼速度に大きく影響することが分かる。ベンチ装置の操業条件及びプロセス計算結果から、チャーの燃焼温度は 700℃ 以上にすることが困難であることから、チャーを燃焼で利用する場合には、チャー粒子径をより小さくすることが必要となる。

オ 今後の課題

(ア) 実際に生成したバイオオイルの燃焼特性を明らかにし、オイルバーナーでの燃焼条件の最適化を行う必要がある。

(イ) 実際に生成したチャーの燃焼速度解析による速度データの取得と、得られたデータを用いたチャーバーナーでの燃焼条件最適化を行う必要がある。

カ 要 約

バイオオイルの用途検討のため、軽油及び重油の規格との比較検討を行い、バイオオイルの用途としては重油相当が妥当であることを示した。また、チャーの燃焼速度解析から、チャーをプロセス内部で燃料として利用する場合には、0.1 mm 以下の粒子径にして利用する必要があることを示した。

キ 引用文献

- 1) Ismal A. M. et al. (2016) A thermogravimetric analysis of the combustion kinetics of karanja (*pongamia pinnata*) fruit hulls char. Bioresource Technology 200: 335-341.

研究担当者（細貝 聡*、鈴木善三）