研究論文

セルロースを効率よく分解する触媒組成の探索（第2報）
―触媒反応効率の簡易な定量的評価―

笠原　勝次*　渡邉　亮*

Research for Composition of Catalyst for Catalytic Thermal Decomposition of Cellulosic Materials (II)
－Simplified Quantitative Assessment for Reaction Efficiency of Catalysis－

KASAHARA Katsuji* and WATANABE Ryo*

抄　録

筆者らは昨年度，「セルロースを効率よく分解する触媒組成の探索[1)]」として，セルロースの迅速熱分解法にある種の金属塩を適用することにより，10数種類におよぶ分解生成物がフルフラール(Furfural)単一の生成物になることを報告した。今回，筆者らは基質のセルロース材料に適用する触媒量と，反応温度を適宜調整することにより，Furfuralへの変換が完了せず，熱分解物との混合物になる条件を検討し，前回報告した$ZnCl_2$に加えて，$ZnSO_4$および$FeCl_3$を触媒として用いた時のセルロースからFurfuralへの変換効率を比較した。

1.　緒　　言

セルロースを主体とする木質バイオマスの熱分解によって得られる「バイオオイル」は石油など化石資源に代わる代替資源として期待されており，燃料などエネルギー資源のみならず，化成品原料としての期待も大きい。「バイオオイル」を得る手段としては，「迅速熱分解法」（Fast Pyrolysis）が検討されている[2)]が，微量生成物を含む十数種類以上の複雑な生成物系と，それら生成物間の反応や物性の多様性により，品質が安定せず，このことが普及を滞らせる一因となっている。この点では，従来より一部普及している「バイオエタノール」や「バイオディーゼル燃料」のほうが優位性があるかもしれない。だが，このことは，逆にいえば，「バイオオイル」からは多様な化成品が得られる可能性を含んでいるということでもあり，生成物から有用な物質のみを分離して取り出したり，選択的な反応を行わせることで，目的物質を高純度に得ることができれば，従来，化石資源から複雑な工程を経て得られていた化成品を単純なプロセスで得られるようになるかもしれないということでもある。

木質バイオマスから得られる「バイオオイル」から，単一の物質を作り出す試みとしては，「迅速熱分解法」の分解条件をコントロールすることで行う方法もあるが，これは，プラントを新造するごとに，新たに条件探索を行う必要があり，非常に煩雑といえる。一方，「迅速熱分解法」に触媒，または反応助剤を加えて行うことで生成物の組成を制御する方法がある。こちらは，熱分解を促進する触媒，目的物質へ変換する触媒などを目的に合わせて適宜選択することで，目的の生成物を効率よく得られる可能性がある。

そこで，筆者らは，昨年度「セルロースを効率よく分解する触媒組成の探索」を行い，いくつかの金属塩がセルロースからFurfuralを選択的に生成するという知見を得た[1)]が，基質セルロースに対する触媒添加量や反応温度などの反

＊ 下越技術支援センター

応条件の検討が不十分であるため，活性があるかどうかを確認するのみにとどまった。今回，筆者らは，「セルロースを効率よく分解する触媒組成の探索」にて活性があることを確認した$ZnCl_2$について，反応条件を検討し，いくつかのその他の触媒の反応効率を定量的に評価することを試みた。また，簡易に実験室スケールの実験装置で試作実験を行い，反応効率の評価を行ったので報告する。

2. 実験

2.1 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置による触媒の反応効率測定試験

2.1.1 機器および測定条件

・ダブルショットパイロライザ -（フロンティア・ラボ（株）製）搭載 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置（py-GC/MS）：JMS-AMII50 型ガスクロマトグラフ質量分析装置（日本電子（株）製）

・熱分解条件

熱分解炉温度：300℃

インターフェース温度：300℃

・ガスクロマトグラフ（GC）条件

インレット温度：280℃

キャリアガス：He を用いた。また，熱分解炉の流量を 85mℓ/min とし，GC のインレットで 1/50 にスプリットし，カラムの流量を 1.7 mℓ/min とした。

カラム：アジレント・テクノロジー（株）製溶融シリカキャピラリーカラム HP-5（微極性，固定相 crosslinked 5% Phenyl Methyl Siloxane, length=30m, ID=0.25mm, Film Thickness=0.25μm）

カラム温度：測定開始後 40℃で 3 分間保持後，10℃/min で 280℃まで昇温後，3 分間保持して，終了とした。

検出部の質量分析装置は 70eV の電子衝撃イオン化イオン源を用いた四重極型質量分析装置である。

2.1.2 試料および触媒

試料は，触媒機能の評価ということで，組成を単純化するため，籾殻や木粉などの天然材料ではなくて，リグニンを含まない，セルロース純度の高いものとして，分析用濾紙（東洋濾紙（株）製 ADVANTEC 定性濾紙 No. 1）を用いた。なお，試料は約 0.5mg の細片に裁断して用いた。触媒は，$ZnCl_2$（和光純薬工業（株）製試薬特級 $ZnCl_2$），$ZnSO_4$（和光純薬工業（株）製試薬特級 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$）および $FeCl_3$（和光純薬工業（株）製試薬特級 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$）をそれぞれ無水塩換算で 1wt%の濃度の水溶液を調製して，熱分解直前に 5μℓ を試料 0.5mg に浸透させて用いた（触媒添加量：試料重量に対して 10wt%）。

2.2 ビーカースケールでの試作実験

2.2.1 試料

試料は大判分析用濾紙（東洋濾紙（株）製 ADVANTEC 定性濾紙 No. 1）を用いた。また，試料は事務用シュレッダー（明光商会（株）製 MS-F2 型：クロスカット方式 細断寸法 4.0mm ×25.0mm）を用いて細断し，触媒は $ZnCl_2$ を無水塩換算で 10wt%の濃度の水溶液に調製して，5mℓ を試料 5g に浸透させて用いた。

2.2.2 試作実験装置の検討

触媒性能の評価は py-GC/MS を中心に行ったが，py-GC/MS では，気化した成分の評価しかできず，測定に使用する試料が約 1mg と微量であるため，残った Char（コゲ状炭化物）などの固形成分については，目視で有無を確認する程度しかできない。そのため，反応前後のトータルの収支を確認するためにも，試作実験との比較を行う必要があった。

そのため，試作実験を行うための実験装置をいくつか検討した。

2.2.2.1 開放系還流留去式試作実験装置（以下装置 I）

試作実験を簡易に行う装置として，図 1 に示すように，ステンレス製セパラブルフラスコを反応容器として，パイレックスガラス製還流管を取り付け，さらに，揮発した生成物を留去

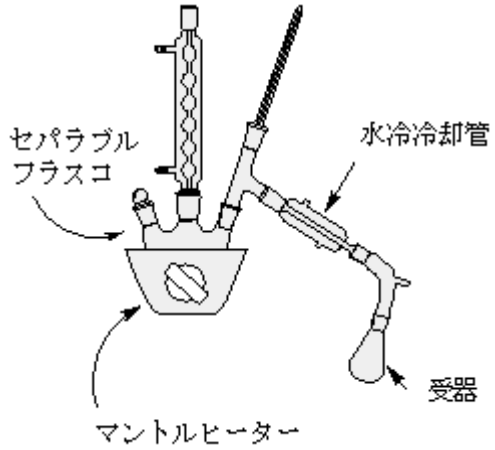


図 1　開放系還流留去式実験装置（装置 I ）

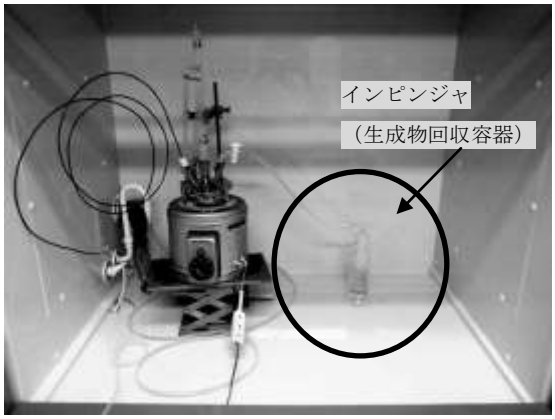


図 2　改良型不活性ガス吹込み式開放系還流留去式実験装置（装置 IV）

し，水冷管付側管を経て反応系からとりだして先端に取り付けたナスフラスコに回収する装置を実験装置とした。反応は 300℃で 1 時間行った。

2.2.2.2　不活性ガス雰囲気下開放系還流留去式実験装置（装置 II）による試作実験

前項の装置は開放系であり，反応雰囲気は大気であったが，大気中の酸素による生成物の酸化分解の影響を排除するため，不活性ガス（アルゴンガス）を吹き込めるように装置を改造し，反応系を不活性ガス雰囲気にして試作実験を行った。

装置は基本的には装置 I のとおりであるが，新たに，セパラブルフラスコの蓋部にシリコーンチューブをつなぎ，アルゴンガス吹込み口を設けたものである。

反応は 2.2.2.1 と同様に 300℃で 1 時間行い，アルゴンガスの吹き込みは 5ℓ/min で 15 分間系内を置換した後，反応時間を通して 5ℓ/min でガスを吹き込み続けた。

2.2.2.3　密閉型試作実験装置（装置 III）による試作実験

密閉型実験装置として，オートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製 TAS-065 型反応装置　パイレックスガラス製内筒使用）を用いて，試作実験を行った。反応容器内が 100℃になるまで，排気バルブを開放し，触媒を溶解して添加するのに用いた水が蒸発して発生した水蒸気で反応系内の空気を置換した後，排気バルブを閉じて，最終的に反応温度 300℃で 1 時間反応を行った。なお，この時反応容器内圧力は最大 70kgf/cm^2 であった。

2.2.2.4　改良型不活性ガス雰囲気下開放系還流留去式実験装置（装置 IV）による試作実験

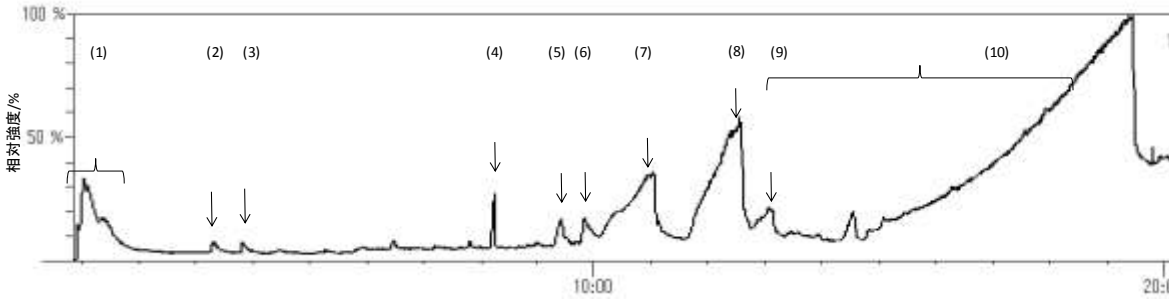
2.2.2.2 項で検討した装置 II において，生成物の回収効率を向上させるため，生成物を含む蒸気を水冷管で冷却・回収する方式に代えて超純水 50mℓ を吸収液として使用するインピンジャを回収装置として使用する方式を採用した（図 2）。

3.　結果と考察

3.1　熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置による触媒の反応効率測定試験

まず，比較のために，原料の濾紙の熱分解物のガスクロマトグラム（パイログラム）を取得し（図 3），セルロースの熱分解物を特定した。その結果，単糖の無水生成物であるレボグルコサンをはじめ，いくつかの単糖の脱水生成物，および，各種アルデヒド，ケトンなどが生成することが確認できた。

参考までに，Nist98 ライブラリからの検索で各ピークの質量スペクトルから簡易にピークを



保持時間/min

図 3　濾紙のパイログラムの例

表 1　濾紙のパイログラム（図 3）の各ピークの帰属

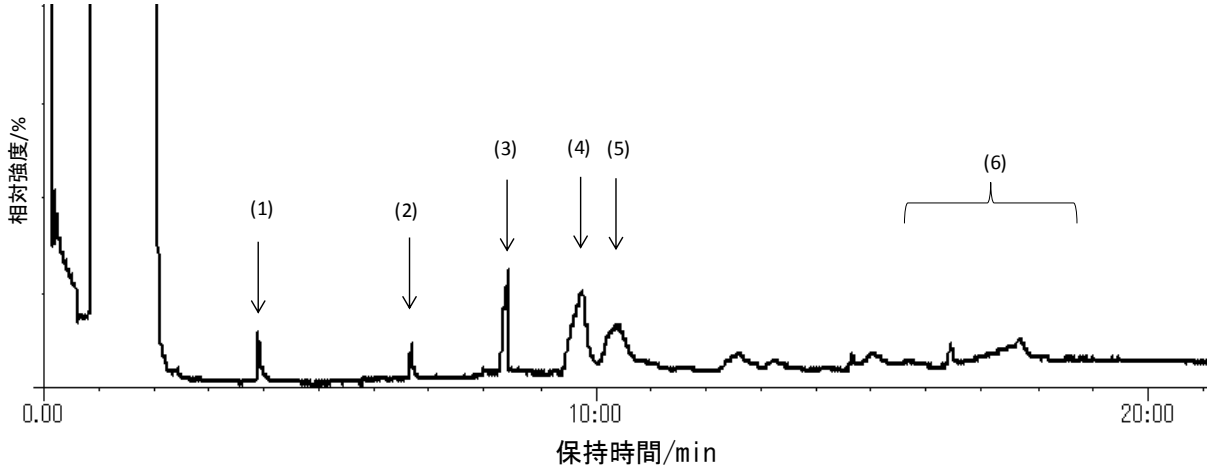
ピーク№	推定される物質名
(1)	H_2O, CO_2, Acetaldehyde etc.
(2)	2,5-cyclohexadiene-1,4-dione etc.
(3)	Furfural
(4)	Dihydro-3-methylene-2(3H)-furanone
(5)	Heptanal etc.
(6)	1,4:3,6-dianhydro-α-glucopyranose
(7)	Tridecanone
(8)	Tetradecanol etc.
(9)	1-O-Methyl-D-fructose
(10)	Levoglucosan, α-Glucopyranose etc.

帰属した結果を表 1 に示す。

なお，検索結果の類似度(SI:Similarity Index)が 600 以上のものを採用した（数字が大きいほど，質量スペクトルが似ている）。

表 1 の生成物のうち，(2)から(9)までの生成物は前報で実施したような 600℃以上（前報では 700℃）の迅速熱分解条件では，全く見られないか，あっても痕跡程度の極微量生成物である。

触媒として，$ZnCl_2$ を原料濾紙に対して 60%という高濃度で迅速熱分解条件で使用した場合，生成物のほとんどが Furfural に変換され，その他の生成物が得られないことは前報 [1)]で報告したとおりであるが，今回，$ZnCl_2$ の濃度を試料に対して 10%まで低減して，反応温度を迅速熱分解条件である 600℃以上から，300℃まで落として熱分解することで，Furfural 以外の反応生成物のピークが確認できるレベルまで増大することを確認した。また，迅速熱分解条件で反応した場合，触媒添加量にかかわらず Char 状の固形残渣は確認できなかったが，300℃での反応では，触媒組成によっては Char 状の黒色固形残渣が残ることを確認した。図 4 に $ZnCl_2$ を触媒として使用した時のパイログラムを示す。なお，このパイログラムについては，保持時間 2 分以前に触媒の添加に用いた水が巨大なピークを形成するので，水のピークを故意



保持時間/min

図 4　$ZnCl_2$ を触媒として使用した時のパイログラム

表 2　$ZnCl_2$ を触媒として使用した時のパイログラム（図 4）の各ピークの帰属

ピーク№	推定される物質
(1)	Furfural
(2)	Pentanal
(3)	Dihydro-3-methylene-2(3H)-furanone
(4)	Heptanal etc.
(5)	1,4:3,6-Dianhydro-α-glucopyranose
(6)	Levoglucosan，α-Glucopyranose etc.

に振り切らせてパイログラムを拡大している。

また，これについても，参考までに Nist98 ライブラリからの検索で各ピークをそれぞれの質量スペクトルから簡易に帰属した結果を表 2 に示す(これも，SI が 600 以上のものを採用した)。

ピーク(1)よりも早い保持時間で確認できる巨大なピークは大部分が触媒を添加するために用いた水であり，その他に CO_2 などの低沸点生成物などを含む。また，触媒を用いた場合も，(2)から(5)までに低温熱分解に特有と思われる生成物が見られているが，前報 [1]で行ったような迅速熱分解条件での反応ではほとんど見られなくなる生成物であるため，本報では，これらの生成物について議論しないこととし，前報 [1]でも扱った Furfural と Levoglucosan について定量的評価を行うこととした（表 3）。

触媒として $ZnSO_4$ を加えたのは，$ZnCl_2$ は濃厚水溶液では均一な水溶液として得られるが，希釈の程度によっては容易に水酸化物の沈殿を生じ，不均一な白濁液となってしまうことから，実用上の濃度管理を考慮すると，広い濃度範囲で安定なものを検討する必要があると考えたためである。

表 3　各触媒の生成物の比較

触媒	クロマトグラムのピーク面積比/%	
	Furfural	levoglucosane
Control	0.16	13.55
$ZnCl_2$	3.17	13.50
$ZnSO_4$	1.70	26.70
$FeCl_3$	0.77	47.97

$FeCl_3$ については，文献調査の結果，古くからインクとして使われている没食子酸鉄が Fe^{2+} および Fe^{3+} イオンの触媒作用によって紙の分解を促進する [3), 4)]という記述を発見したことから，利用できるかどうかを確認するため追加した。

表 3 から Furfural の生成比を見ると $ZnCl_2$ が最も多く，$ZnSO_4$ は $ZnCl_2$ の半分程度の変換能力があることがわかる。$FeCl_3$ については Furfural への変換能力は $ZnCl_2$ の 1/4 程度であるが，levoglucosan の生成能力は逆に 4 倍近く大きい。

実際，py-GC/MS による分析時に熱分解後の試料容器を回収して観察すると，$ZnCl_2$ および $ZnSO_4$ を触媒として使用したもの，触媒を使用していないもの(control)では，Char が確認できたが，$FeCl_3$ を触媒として用いたものでは Char は確認できなかったことから，$FeCl_3$ は $ZnCl_2$ よりも「Furfural への変換能力」には劣るが，「セルロースの熱分解」を促進する能力に優れていると考えられる。

熱分解プロセスによる Furfural の生成機構については，実は，まだ十分には解明されていないところが多い [5), 6)]が，Glucose，Levoglucosane や 1,4:3,6-Dianhydro-α-D-glucopyranose など単糖およびそれらの脱水生成物からのさらなる脱水反応や脱カルボニル，脱炭酸を経て生成すると考えられている [7),8)]ようである。したがって，Furfural を効率的に生成するには，Levoglucosane を効率よく生成する必要があると考えられ，反応条件的には，迅速熱分解条件で $ZnCl_2$ を用いるか，十分な反応温度が得られない場合には，$FeCl_3$ を併用する必要があるかもしれない。

3.2　ビーカースケールでの試作実験

それぞれの試作実験について，反応後に反応容器内に残った固形物を秤量し，得られた固形物の重量と仕込んだ濾紙重量(5g)の差の仕込んだ濾紙重量に対する割合を濾紙分解率とした。

3.2.1　装置Ⅰによる試作実験

淡黄色の油状物 0.05g を得た。GC/MS により組成を確認したが，大部分が水で，微量の Heptanal を含むのみで，Furfural の存在を確認できなかった。濾紙分解率は 8.0%であり，反応容器中に未反応の濾紙と Char 状の炭化物が残った。

3.2.2　装置Ⅱによる試作実験

装置 I による試作実験では，微量の油状物が得られたが，Furfural の生成を確認できなかった。Furfural は空気中の酸素により，容易に酸化分解されるので，反応系内の酸素による酸化分解を受けたものと考え，酸素の影響を受けない不活性雰囲気に置換する目的で，装置内に Ar ガスを吹き込み，反応を行った。前項の装置 I による分解時よりも，大量の黄色煙が発生したが，装置 I のものと異なり，液体生成物が得られなかった。一方，濾紙分解率は 21.8%であった。液体生成物が得られなかったのは，吹き込まれた Ar ガスにより生成物の蒸気分圧が下がり，水冷程度では凝集せず，回収できなかったものと考えられる。残留物は装置 I のものと同様に，未反応の濾紙と濾紙が部分的に炭化した Char であった。

3.2.3　装置Ⅲによる試作実験

装置 I および装置 II は，開放系でいったん揮発した生成物を冷却によって凝集し，回収する方式であったが，回収率が 10％に満たなかったので，生成物を気化させず，反応容器内にとどめておくことを考え，密閉系の反応装置として，オートクレーブによる反応を検討した。

濾紙分解率は 6.5%に留まったが，装置 I や II のものと異なり，ほとんど濾紙の繊維形状をとどめない，粉状の炭化物に液体が染み込んだ泥状物として得られた。静置して上清部分を回収し，残った固形物を清浄な濾紙で挟んで液体を吸い取り，風乾して秤量した。液体生成物は 0.5g が得られたが，GC/MS により組成を確認したところ，ほとんどが水であり，Furfural の生成を確認できなかった。反応系内の水が蒸発して生成する水蒸気で反応雰囲気を置換しようと試みたが，置換が不完全だったために，残留した酸素による酸化分解が起こった可能性がある。また，反応速度論的平衡状態を考えれば，反応系内から Furfural や水などの生成物を留去することで，セルロースから Furfural への変換反応が進むとも考えられ，セルロースの接触熱分解反応には，密閉系は適さないのかもしれない。

3.2.4　装置Ⅳによる試作実験

装置 II による試作実験の時と同様に，大量の黄色煙が発生している様子が観察された。反応容器内に残った固形残留物は 1.92g であったので，濾紙分解率は 61.7%であった。インピンジャ内には茶褐色の水溶液と黄褐色のペースト状水不溶物が回収された。そこで，水溶液に食塩を飽和するまで溶解し，酢酸エチルで抽出した。黄褐色のペースト状水不溶物はほとんど酢酸エチルに溶解し，水溶液部分は淡褐色でほぼ透明になって，淡黄色の酢酸エチル溶液が得られた。得られた酢酸エチル抽出物は無水硫酸ナトリウムで一晩乾燥し，窒素ガスを吹き付けて濃縮した，GC/MS で組成を確認して酢酸エチルのほかに水と Furfural のみを含むことを確認したので，さらに窒素を吹き付けて酢酸エチルと水を除き，得られた淡黄色の液体を秤量した。1.35g が回収された。GC/MS で組成を確認したところ，GC 面積比で Furfural 99.8％であった。次に，物質収支を計算すると，回収された固形物重量は 1.92g であったため，反応で失われた濾紙重量は 3.09g であった。ここで，Furfural : glucoe の分子量比は 96.08 : 180.16 であるから，変換効率が 100％であれば，理論収量は 3.09×(96.08/180.16)=1.65g である。回収された液体生成物の重量が 1.35g であることから，収率はほぼ 82.3%であった。100%に満たなかった分は吸収液として用いた超純水に溶解されたもの

が，酢酸エチルによる抽出操作で回収できなかったものと考えられる。

4. 結　　言

(1) $ZnSO_4$ は $ZnCl_2$ よりも濃度管理が容易と思われるが，セルロースから，Furfural への変換効率が $ZnCl_2$ の 1/2 程度であった。

(2)$FeCl_3$ を触媒として用いると，Furfural 生成の直接の基質と考えられる Levoglucosane の生成量が触媒を用いないときや触媒として同じ対セルロース重量比の $ZnCl_2$ を用いたときの 4 倍近くまで増大した。一方で，Furfural への変換効率は 1/4 程度であった。

(3)反応温度 300℃程度では，単糖の開環生成物である低分子量のアルデヒドやケトンのような Furfural 生成に直接つながらない物質の生成が増大するので，通常の迅速熱分解法と同様の 600℃以上での反応が望ましい。

(4)密閉系での反応では，生成物が反応系（反応容器）内から除去されないために反応が進まない可能性がある。開放系で生成物を留去しながら行う方法が望ましい。

参考文献

1) 笠原勝次ほか，“セルロースを効率よく分解する触媒組成の探索”，新潟県工業技術総合研究所　工業技術研究報告書，No. 41，(2012)，pp. 55-57.

2) Bridgwater, A. V., “Fast Pyrolysis of Biomass for Energy and Fuels,” in *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, M. Crocker, ed., RSC Publishing, (2010) pp.146-191.

3) Neevel, J. G., “Phytate: a Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion caused by Irongall Inks”, *Restaurator*, vol.16, Issue3, (1995) pp. 143-160.

4) Reissland, B., “Visible Progress of Paper Degradation caused by Iron Gall Inks”, *Postprint of the Iron Gall ink meeting*, September (2000) pp. 67-72.

5) Adam, J. etc., “Pyrolysis of Biomass in the presence of Al-MCM-41 Type Catalysts.” *Fuel*, vol. 84, Issue12-13, (2005) pp. 1494-1502.

6) Encinar, J. M. etc., “Pyrolysis/gasification of Agricultural Residues by Carbon Dioxide in the presence of Different Additives: Influence of Variables. *Fuel Procesing. Technoogy.*, vol. 55, Issue3, (1998) pp. 219-233.

7) Shafizadeh, F. & Lai, Y.Z., “Thermal Degradation of 1,6-Anhydro-β-D-Glucopyranose.” *J. Org. Chem.*, vol. 37, Issue2, (1972) pp. 278-284.

8) Shimada, N. etc., “Different Action of Alkali/Alkaline Earth Metal Chlorides on Cellulose Pyrolysis.” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*, vol. 81, Issue8, (2008) pp. 80-87.