ノート

セルロース材料を効率よく熱分解する触媒組成の探索

笠原　勝次*　渡邉　亮*

Screening of Catalyst Composition for the Catalytic Pyrolysis of Cellulosic Materials

KASAHARA Katsuji * and WATANABE Ryo*

1. 緒　　言

セルロースを含むバイオマスから，ガソリンや軽油など，主要な化石燃料を代替できる液体燃料を製造する技術の開発を目的として，バイオマスの急速熱分解法に接触法を組み合わせた技法の文献調査と使用する触媒の機能評価の手法を確立するための予備実験を行った。

急速熱分解は液体燃料を得る場合，バイオマスを急速に 500~700℃程度まで加熱して熱分解した後，急激に室温付近まで冷却することで，狭い温度範囲で短時間にバイオマスを熱分解して，液化する技術である。[1)]この手法では，温度と，高温中への滞留時間のみで生成物の組成が制御され，短時間で反応が完了するため，熱分解生成物の縮合のような副次的な反応を抑制することができる。[1)]

一方，触媒を用いる接触法では触媒の種類が決まれば，バイオマスとの反応生成物は，ほぼ限定されるので，反応の制御という点では容易である上，反応温度の抑制が可能となるが，固体であるバイオマスに用いる触媒は十分な接触機会を確保するためには，液体，または気体に限定され，使用できるものが限られる。

本研究では，急速熱分解に接触法を組み合わせ，急速熱分解よりも低い温度でのバイオマスからの液体燃料の生成を目指した。

また，触媒として，文献調査の結果から，もっともセルロースの分解効率が高いものとして，塩化亜鉛[2),3)]を，比較対象として，セルロース炭化物の気中ガス化で銅の塩類が用いられる[4)]ことから研究室にあったものの中から硫酸銅をそれぞれ水溶液で用いた。

* 下越技術支援センター

原料となるバイオマスは基準となるセルロース材料として，純セルロースとみなすことのできる紙の中でも清浄な分析用濾紙を，また，新潟県に特有な未利用バイオマス資源として籾殻をそれぞれ用いた。

2. 実　　験

2.1 材料と装置

2.1.1 セルロース材料

セルロースの純物質として，市販の分析濾紙（東洋濾紙（株）社製 ADVANTEC 定量濾紙 5A）を細断して用いた。また，新潟県特有のセルロース材料として，県内産うるち米の籾殻を濾紙と同様に細断して用いた。

2.1.2 触媒

触媒として，試薬塩化亜鉛（和光純薬工業（株）社製試薬特級）および試薬硫酸銅(II)5 水和物（和光純薬工業（株）社製試薬特級）をそれぞれ純水に溶解して水溶液として用いた。触媒水溶液はそれぞれマイクロシリンジで秤量して試料カップに注入した。できるだけ水の投入量を減らし，触媒量を大きくしたかったので，高濃度のものを使うために，飽和溶液に近い濃度としたが，操作中に析出してシリンジを詰まらせない程度の濃度として，塩化亜鉛 20g，硫酸銅(II)5 水和物 5g をそれぞれ 50ml の純水に溶解して用いた。

2.1.3 装置

熱分解，および生成物の分析，評価は熱分解ガスクロマトグラフ質量分析システム（py-GC/MS;日本電子（株）社製 JMS-AMII50 型）を用いて，熱分解反応をシステムの熱分解炉

（フロンティア・ラボ（株）社製ダブルショットパイロライザーPY-2010D）内で行い，発生ガスを生成物の分離，回収を行わずに，そのまま GC/MS へ導入して分析を行った。

2.2　濾紙（セルロース）の熱分解

濾紙は特に乾燥，精製等の前処理をせずに用いた。濾紙を約 0.3mg の大きさに細断し，これをパイロライザー用試料カップに入れ，パイロライザーに投入した。熱分解温度は 700℃とした。熱分解生成物はガス化し，発生ガスはそのまま，分離・回収せずに直接 GC/MS へ導入して分析した。

2.3　籾殻の熱分解

濾紙と同様に，パイロライザーに投入し，700℃で熱分解を行った。発生ガスは，前項の濾紙の熱分解と同様に分析した。

2.4　触媒添加した試料の熱分解

試料は濾紙，または籾殻を前述と同様にパイロライザー用試料カップへ入れ，さらに，触媒として，塩化亜鉛，または硫酸銅の水溶液 5μℓをパイロライザー用試料カップ中の試料の濾紙，および籾殻にしみこませて，そのままパイロライザーに投入し，前項の濾紙だけ，および籾殻だけの場合と同様に発生ガスを分析した。

3.　結　　果

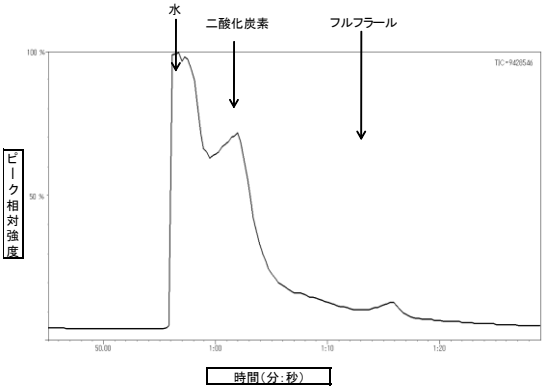
3.1　濾紙（セルロース）の熱分解

二酸化炭素や水等の他，セルロースの構成単位であるグルコース由来のレボグルコサンやグルコース，グルコフラノース等の糖類や脱水糖類，各種アルコールやアルデヒド類を確認した。クロマトグラムの各ピークは質量スペクトルから物質を同定した。

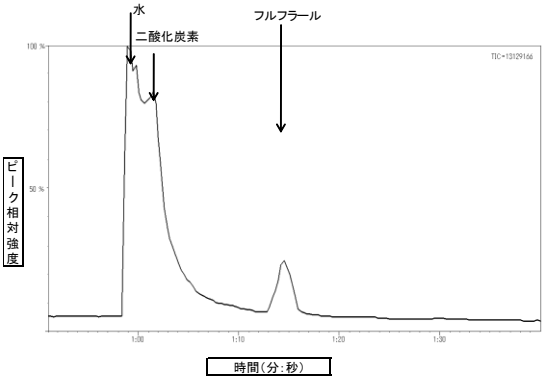
3.2　籾殻の熱分解

リグニン由来のグアヤコールやシリンゴール，バニリンなどの多数のフェノール類のピークを確認した。

セルロース由来のレボグルコサンのピークはリグニン由来の多数のフェノール類のピークに重なってしまい，識別できなかった。



(a) 濾紙のみ



(b) 塩化亜鉛を添加した濾紙

図 1　濾紙（セルロース）の熱分解クロマトグラム（フルフラールのピーク周辺部分のみ拡大）

3.3　触媒添加による熱分解

3.3.1　濾紙（セルロース）に塩化亜鉛添加

塩化亜鉛を添加した系ではフルフラールの生成が増大した。濾紙のみ熱分解したものは痕跡程度のピークしか見られなかった（図 1(a)）が，塩化亜鉛を添加して熱分解したものは，小さいが鋭いピークが確認できる（図 1(b)）。

3.3.2　濾紙（セルロース）に硫酸銅添加

硫酸銅水溶液をしみこませた濾紙の熱分解クロマトグラムで，15 分以降に小さいが鋭いピ

ークが 3〜5 本重なった形のピークを 5 個ほど確認した。質量スペクトルから，鎖状の炭化水素であることが確認できた。

3.3.3　籾殻に塩化亜鉛添加

濾紙と同様に，塩化亜鉛を添加した系ではフルフラールの生成が増大した。

3.3.4　籾殻に硫酸銅添加

濾紙で炭化水素と思われるピークが確認された位置には，リグニン由来の生成物のピークがあるため，クロマトグラムからは濾紙で確認できたような炭化水素の生成は確認できなかった。

4.　結　　言

(1) 籾殻を原料に用いるには，共存するリグニンの処理が課題となる。
(2) セルロースをそのまま熱分解すると，レボグルコサンや種々の糖，アルコール，アルデヒド類が生ずる。
(3) 塩化亜鉛を触媒として使用すると，生成物は，ほぼフルフラールのみとなる。
(4) 塩化亜鉛を用いない場合でも，痕跡量程度のフルフラールを生成していることは確認できるが，塩化亜鉛を用いることで，鋭いピークが確認できるほどに生成量が増大する。
(5) 硫酸銅の効果はセルロースの分解に寄与するものではなく，セルロースの分解生成物から二次的または三次的に炭化水素を生成するものと思われるが，塩化亜鉛はセルロースの分解反応そのものに寄与すると思われる。
(6) 塩化亜鉛のほか，リン酸やホウ酸等にもセルロースの熱分解を促進する能力がある[3]ようなので，これらについても検討する必要がある。

参考文献

1) A.V.Bridgwater, “Fast Pyrolysis of Biomass for Energy and Fuels,” Thermochemical Conversion of Biomass to Liqued Fuels and Chemicals, M. Crocker ed., RSC Publishing, 2010, p.146-p.191.
2) Xi-feng Zhu, and Qiang Lu, “Production of Chemicals from Selective Fast Pyrolysis of Biomass,” Biomass, M. Momba and F. Bux eds., Scyo, 2010, p.147-p.164.
3) C. Branca, C. Di Blasi, and A. Galgano, “Catalyst Screening for the Production of Furfural from Corncob Pyrolysis,” *Energy and Fuels*, Vol. 26, Issue 3, 2012, p.1520-p.1530.
4) T. G. Devi, M.P. Kannan, and G. N. Richards, “Copper Catalysis in the air gasification of cellulosic chars,” *Fuel*, Vol. 69,Issue 11, 1990, p.1440-p.1447.