

木質系バイオマス組成成分の熱分解特性*

加 藤 貴 史**
大 原 聖 美**

Pyrolysis Characteristics of Woody Biomass Components

Takafumi KATO and Kiyomi OHARA

A mixture of cellulose, xylan, and lignin was pyrolyzed at 600 °C in an argon atmosphere using a cylindrical reactor equipped with an infrared gold image furnace. The reactor was operated at heating rates of 1, 10, and 30 °C/s, and the evolved pyrolytic gases, including H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, and C₂H₆, were analyzed by gas chromatography. Although the influence of heating rate on char yield was found to be insignificant, the yields of hydrogen and total gas showed a maximum at a heating rate of 30 °C/s. It was suggested that the distribution of pyrolysis products is closely related to the heating conditions and the interaction among the woody biomass components. Catalytic pyrolysis was also performed using activated clay, activated alumina, or cerium oxide as a catalyst. The use of activated clay reduced the amount of char formed and enhanced the production of H₂ and CO at a heating rate of 10 °C/s.

Key Words: Woody biomass, Pyrolysis, Cellulose, Xylan, Lignin

1. 緒 言

地球温暖化の進行や化石燃料の枯渇が懸念されているなか、動・植物起源の有機性物質であるバイオマスに様々な化学的処理を加え、気体あるいは液体の燃料として、または化学原料として再利用する試みがなされている。例えば、小麦、オリーブ、ナッツ、ヤシ、砂糖キビ、ブドウ、米などに由来する農業残渣や、竹、ブナ、松、杉、コナラ、ラワンなどの木質系バイオマスを適切な条件下で熱分解することによって、有用なガス成分や油分を採取する研究が多数行われている^{(1)–(11)}。

熱化学プロセスによるバイオマスのガス化ではH₂、CO、CH₄などを含むガスが得られ、これらは燃料ガスや化学原料ガスとして利用することができる。特に近年では、環境問題への意識の高まりからH₂を用いたクリーンエネルギーシステムの構築が注目されており、バイオマスからのH₂製造技術に対する期待も大きい^{(12)、(13)}。

ガス化プロセスでは、タールや熱分解の残渣であるチャーの生成を抑えてガス収率をあげるために、水蒸気の下、800°C以上の高温度を用いることが多い。また、活性白土、活性アルミナ、カオリナイト、酸化セリウムなどの触媒を利用することで、ガス収率の向上を試みた報告もなされている^{(9)、(14)–(18)}。

これまで本研究室では、杉、ラワン、コナラなどの熱分解実験を種々の条件下で行ってきた。木材の熱分解特性は樹種ごとに異なり、なかでもラワンは、粘土鉱物系触媒と混合して1000°Cで急速熱分解すれば、H₂収率を2～3倍に向上させることができた⁽¹¹⁾。本論文では、より低温でのガス収率の向上を目的として、木質系バイオマスの主成分であるセルロース、リグニン、キシランと、これらを物理的に混合した木質系バイオマスのモデル物質の急速熱分解実験を行ったので報告する。

2. 実 験

2.1 熱分解試料の調製

森林に由来する木質系バイオマスは、樹種によってその成分組成に変動があるものの、一般にセルロースが40

*平成18年11月30日受付

**化学システム工学科

～50%，ヘミセルロースが10～30%，リグニンが20～40%の範囲で分布することが知られている⁽¹⁹⁾。本実験では、市販のセルロース (Merck 製)，リグニン (関東化学製)，ヘミセルロースにはその主成分であるキシラン (東京化成工業製) を用いた。これらを重量比でそれぞれ4：3：3となるように量り取り、乳鉢でよく混合したものを木質系バイオマスのモデル物質とし、単独、あるいは触媒と混合したものを実験に供した。触媒には市販の活性アルミナ (石津製薬製)，酸化セリウム (IV) (和光純薬工業製)，活性白土 (石津製薬製) を用いたが、活性白土は予め1 mol/L の塩酸水溶液に3時間浸して吸引濾過後、50℃で乾燥する処理を行った。試料粉末と触媒は重量比で1：1となるように混合し、その混合物1.0g を6MPa の圧力で10分間加圧成型して直径13mm、高さ4～5mm のタブレット状試料とした。触媒なしの場合には、試料粉末のみ0.5g を同様に加圧成型した。

2.2 熱分解実験

試料の急速熱分解には楕円面反射型管状集光方式の赤外線ゴールドイメージ炉 (アルバック理工製 RHL-E45N 型、有効加熱長140mm) を使用し、反応器には内径30mm、長さ40cm の石英管を用いた。タブレット状試料を石英管に入れ、試料が赤外線ゴールドイメージ炉の中央部に位置するように設置した。次に、Ar ガスを930mL/min の流速で流しながら熱分解温度600℃まで毎秒1、10、または30℃で昇温し、その温度を1分間保持することで熱分解を行った。タールなどの揮発性液状生成物は反応管出口に設置したコールドトラップで除去した。トラップには直径2mm のガラス球を充填し、これをドライアイスとエタノールを混合したスラリーに浸すことで冷却を行った。トラップを通過した生成ガスはフッ化ビニルフィルム製のサンプリングバッグに捕集した。ガス中のH₂、CO、CO₂ をTCD ガスクロマトグラフにより、C₂以下の低級炭化水素ガスはFID ガスクロマトグラフにて分析し、試料1g あたりの生成量を求めた。さらに、熱分解残渣であるチャーを回収してその収率を求め、生成物の分布を調べた。

3. 結果および考察

急速熱分解実験に先立って、セルロース、リグニン、キシランについて熱重量分析を行い、各試料の熱的性質を調べた。白金セルに試料を25mg 程度とり、熱天秤 (島津製作所製 TGA-50M 型) の電気炉内にセットした。He ガスを50mL/min の流速で流しながら毎分10℃で110℃まで加熱し、同温度を30分間保持することで水分を除去した。その後、800℃まで昇温しながら熱重量曲線を記録した。表1に熱重量曲線から求めた各試料の熱分解温度域を示す。セルロースは300℃付近から急激に

重量が減少し、370℃以降はほぼ一定の重量値を示した。一方、リグニンの熱重量曲線は500℃付近でその傾きに変化がみられたが、全体として緩やかな重量減少が800℃付近まで続いた。また、キシランは190℃付近から急激に重量が減少し、480℃以降はほぼ一定となり、3種の試料中では最も低い温度から分解を始めることが判った。

図1にセルロース、リグニン、キシランをそれぞれ単独で1、10、30℃/s の各昇温速度で600℃に加熱して分解したときのH₂とCOの収量分布を示す。H₂とCO以外の低級ガスとしてはCO₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₆が検出された。多糖類であるセルロースとキシランからはH₂の発生は少ないが、COはH₂のおよそ6～43倍程度多く発生している。対してリグニンはCOよりもH₂の発生量が多い。H₂とCOの生成に対する昇温速度の影響は成分ごとにその挙動が異なっており、特にセルロースとキシランは逆の傾向を示している。これはチャー収率に対しても同様であった (図2)。

図3はモデル物質の熱分解によって得られたH₂とCOの収量分布を示す。COの生成は昇温速度1℃/s のときに最も多く、H₂の生成は30℃/s で昇温した場合に最大となった。ここで、図1で示したH₂およびCO収量が、セルロース、リグニン、キシランの各成分を物理混合した後にも加成性が成り立つとして計算すれば、モデル物質から生成するH₂とCOの量は図3中の○のプ

表1 木質系バイオマス組成成分の熱分解温度

試料	分解温度 [°C]
セルロース	300～370
リグニン	250～500
キシラン	190～480

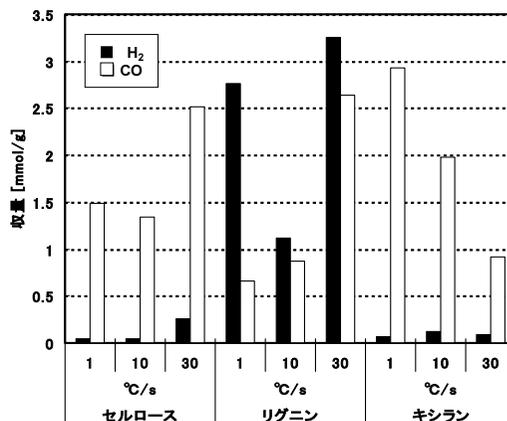


図1 H₂とCOの収量分布 (試料：セルロース、リグニン、キシラン)

ロットで表すことができる。実験値は昇温速度によらず計算値より大きくなっており、各成分の物理混合によって熱分解生成物の分布に変化が生じた。

図4には、モデル物質について H_2 を含めた C_2 以下のガス収率とチャー収率との関係を示す。図中の計算値は図3の場合と同様にして求めた。ガス収率は全ての昇温速度について実験値の方が増しており、 $30^\circ C/s$ で昇温したときが最も大きい。一方、チャー収率は $10^\circ C/s$ 以下の昇温速度では実験値の方が大きい。大坪ら⁽²⁰⁾はアカマツとスギの熱分解特性を調べ、木質系バイオマスの急速熱分解は生成ガスの低分子化に有効で、ガス収率の増加に寄与すると報告している。また、長谷川ら⁽²¹⁾は、セルロースとリグニンの物理混合物を熱分解すると成分間の相互作用により架橋構造の形成が促進され、チャー収率が増加すると指摘している。本実験の結果はこれらの報告とほぼ一致しているが、花岡ら⁽¹⁾のように、セルロース、リグニン、キシランを単に混ぜ合わせただけの物理混合物では各成分同士は化学結合を形成していないため成分間に相互作用は生じないとの説もある。また、Fushimi ら⁽²⁾は急速昇温がチャーの低減に有効であることを示唆しているが、本実験では昇温速度の違いによるチャー収率の差はほとんどなかった。バイオマスの熱分解過程は組成成分や加熱条件などと密接に関連して進行すると考えられ、今後、さらなる検討を要するといえる。

次に、モデル物質の熱分解を促進するために触媒とガス化剤の添加を行ってみた。ガス化剤には水を用い、モデル物質中の炭素重量と同等となるように、マイクロシリンジを用いて熱分解実験の直前にタブレット状試料に添加した。表2に H_2 と CO の収率に及ぼす触媒とガス化剤の効果を示す。表中では、収率向上に効果がみられた場合を○、効果がみられなかった場合を×で表した。活性白土、酸化セリウム、活性アルミナの三種の触媒のなかでは活性白土の作用が最も強いことが判る。対して、活性アルミナはガス化剤の水の有無に関わらずほとんど効果がみられなかった。

図5には、酸化セリウムと活性白土の添加によるモデル物質からのチャー収率変化を示す。また、図6には、 H_2 と CO の収率変化に及ぼす昇温速度と触媒の影響を、モデル物質を触媒なしで熱分解したときの収率を1とした相対値で表した。活性白土は、全ての昇温速度において、チャーの低減に極めて有効であった。 H_2 と CO の生成は加熱条件によって変動が大きい。 $10^\circ C/s$ での昇温が収率向上に有利となる傾向がみられる。特に酸化セリウムと水を併用した場合には H_2 の収率が大きく増しており、活性白土は CO の収率増加に対して寄与することが判った。

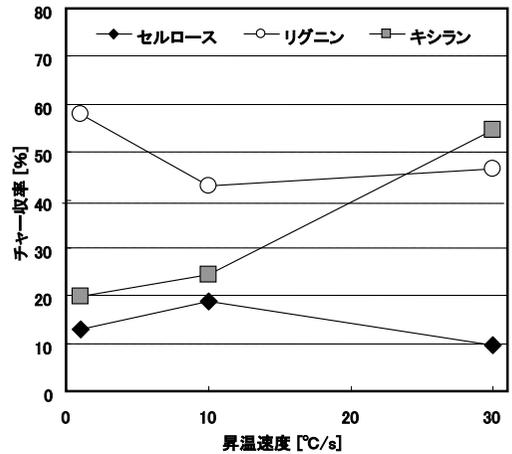


図2 昇温速度とチャー収率との関係 (試料：セルロース、リグニン、キシラン)

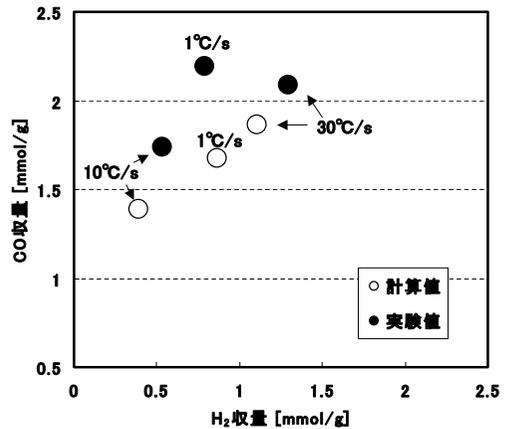


図3 H_2 と CO の収率分布 (試料：モデル物質)

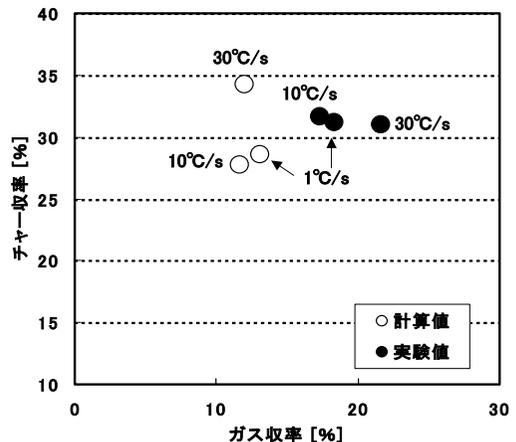


図4 ガス収率とチャー収率との関係 (試料：モデル物質)

表2 H₂ と CO の生成に及ぼす触媒の効果 (試料: モデル物質)

H ₂ O	昇温速度	活性白土		酸化セリウム		活性アルミナ	
	°C/s	H ₂	CO	H ₂	CO	H ₂	CO
なし	1	×	×	○	×	×	×
	10	○	○	×	×	×	×
	30	○	○	×	×	×	×
あり	1	×	×	○	×	×	×
	10	○	○	○	○	×	○
	30	×	○	×	×	×	×

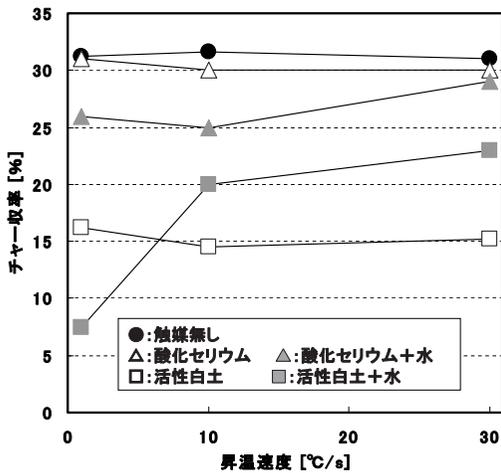


図5 チャー収率の変化 (試料: モデル物質)

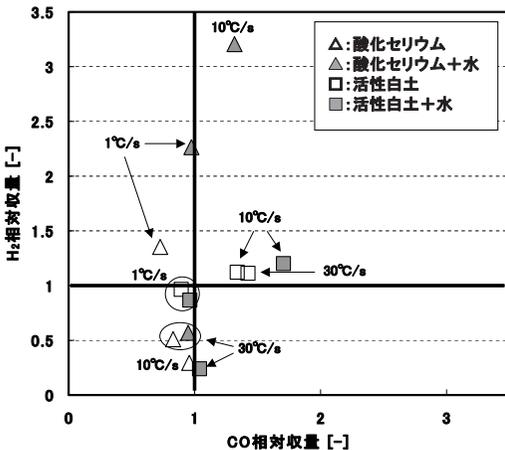


図6 H₂ と CO の収量変化に及ぼす昇温速度と触媒の影響 (試料: モデル物質)

4. 結論

セルロース, キシラン, リグニンの各単成分と, これらを 4 : 3 : 3 の割合で物理的に混合した木質系バイオマスモデル物質の急速熱分解を 600°C で行った. モデル物質の熱分解は, その組成成分間に生じる相互作用の影響のため, 各成分を単独で熱分解する場合よりも複雑な挙動を示すと考えられた. 熱分解触媒に活性白土を用いて 10°C/s 程度の昇温速度で加熱を行えば, チャーの生成を抑え, H₂, CO の収率を高めることが可能であった.

謝辞

本研究を遂行するにあたり, 熱心な御協力を頂いた三浦正輝君, 進藤祐次郎君, 大園繁樹君に感謝の意を表します.

参考文献

- (1) 花岡寿明, 藤岡宏彰, 井上誠一, 小木知子, 美濃輪知朗, 日本エネルギー学会創立80周年記念大会要旨集, 150(2002).
- (2) C. Fushimi, K. Araki, Y. Yamaguchi, and A. Tsutsumi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 3922(2003).
- (3) C. Di Blasi, G. Signorelli, and G. Portoricco, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2216(1999).
- (4) C. Di Blasi, G. Signorelli, C. Di Russo, and G. Rea, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2571(1999).
- (5) 前一広, 長谷川功, 川下博司, 三浦孝一, 日本エネルギー学会誌, 80, 436(2001).
- (6) E. Biagini, F. Barontini, and L. Tognotti, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 4486(2006).
- (7) X. Wang, S. R. A. Kersten, W. Prins, and W. P. M. van Swaaij, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8786(2005).
- (8) K. Raveendran, A. Ganesh, and K. C. Khilart, *Fuel*, 74, 1812(1995).
- (9) 波岡知昭, 吉川邦夫, 幡野博之, 鈴木善三, 化学工

- 学論文集, 30, 762(2004).
- (10) P. T. Williams and S. Besler, *Renewable Energy*, 7, 233(1996).
- (11) 加藤貴史, 大原聖美, 化学工学会沖縄大会研究発表講演要旨集, D215(2004).
- (12) 伏見千尋, 堤敦司, ケミカル・エンジニアリング, 46, 699(2001).
- (13) 大崎廣二郎, 金内健, 野崎智洋, 伏信一慶, 岡崎健, 日本エネルギー学会創立80周年記念大会要旨集, 154(2002).
- (14) 栗田光暁, 伊藤知之, 野田怜治, 堀尾正鞠, 田中直, 化学工学会第34回秋季大会研究発表講演要旨集, B117(2001).
- (15) 伊藤知之, 栗田光暁, 野田怜治, 堀尾正鞠, 田中直, 化学工学会第67年会研究発表講演要旨集, H208(2002).
- (16) 宝田恭之, 山田章博, 森下佳代子, 化学工学会第35回秋季大会研究発表講演要旨集, W307(2002).
- (17) 富重圭一, アサドゥラ・モハマド, 小山俊太郎, 伊藤伸一, 国森公夫, 日本エネルギー学会誌, 82, 261(2003).
- (18) Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, and G. Brem, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 6911(2004).
- (19) 社団法人日本エネルギー学会編, バイオマスハンドブック, オーム社(2002).
- (20) 大坪伸也, 汲田幹夫, 森茂, 北野滋, 化学工学会第36回秋季大会研究発表講演要旨集, H2A06(2003).
- (21) 長谷川功, 神原啓則, 藤田己思人, 前一広, 化学工学会第35回秋季大会研究発表講演要旨集, W309(2002).

