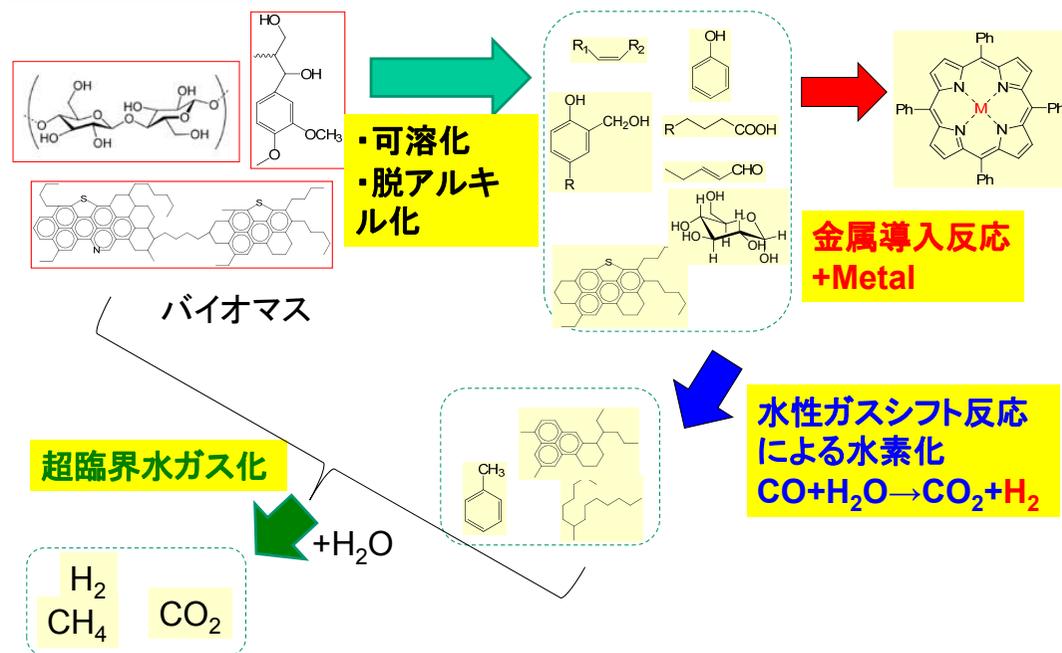


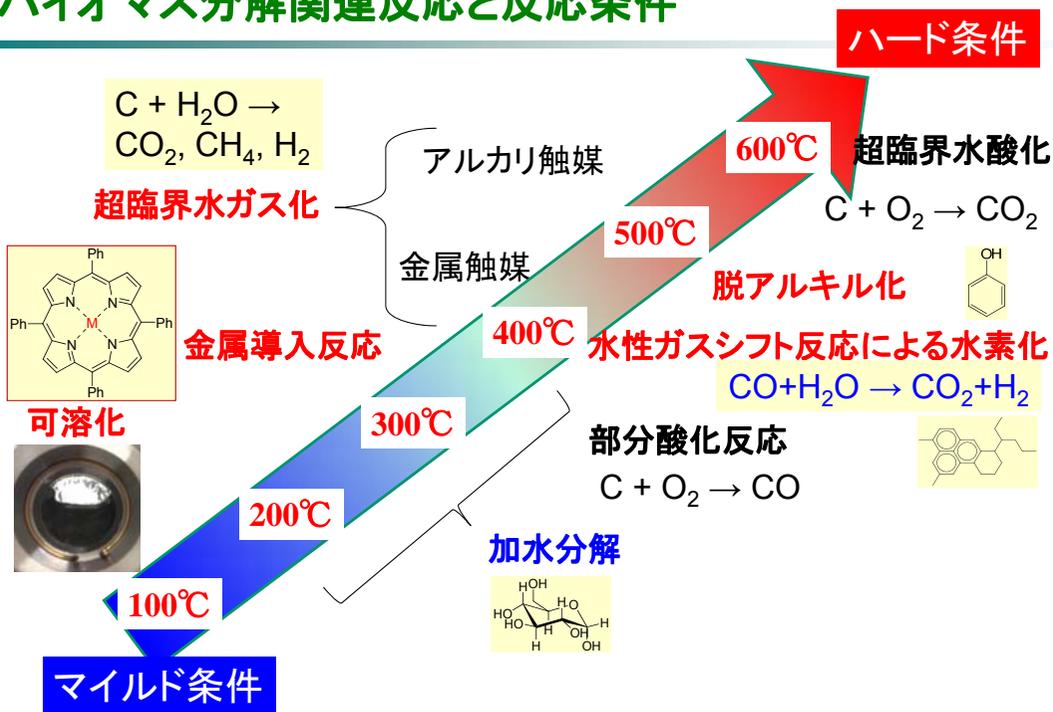
高温高圧水中での加水分解・水素化・ガス化のバイオマス改質反応への応用

宇都宮大学 大学院工学研究科 物質環境化学専攻
佐藤剛史(さとうたかふみ)

バイオマス分解反応の全体像(本講演内容より)



バイオマス分解関連反応と反応条件



本講演の内容

1. バイオマス可溶化関連反応

- 1.1 おからの可溶化
- 1.2 脱アルキル化(少し)
- 1.3 ポルフィリン骨格への金属導入反応

・可溶化の実態
・金属導入反応機構

2. 水性ガスシフト反応を利用した水素化

- ・重質油のコークレス改質

水素化反応の主要因子

3. バイオマスのガス化

- ・担持金属触媒を用いたおから、リグニンのガス化

昇温過程・触媒劣化

1. バイオマス可溶化関連反応

1.1 おからの可溶化*

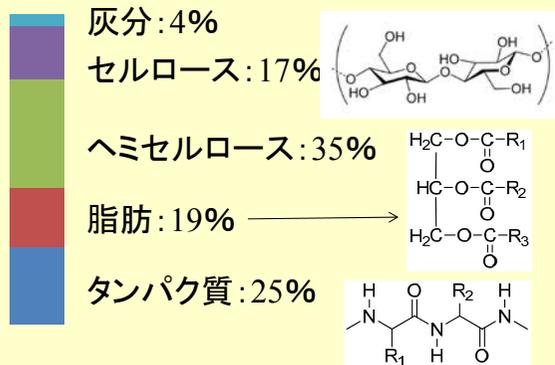
*T. Sato et al., J. Chem. Eng. Jpn, 47, 416-423 (2014)

豆腐製造時の副産物



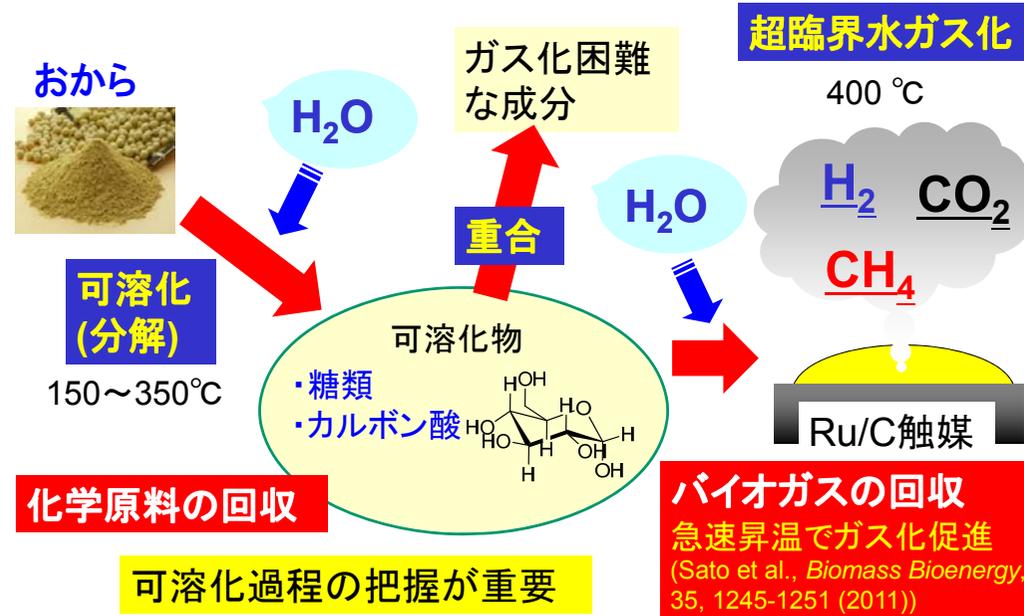
- ・80wt%以上の高い含水率
- ・国内で年間約80万トン発生(栃木県内:一日数十トン)
- ・腐りやすい

乾燥ベースの組成

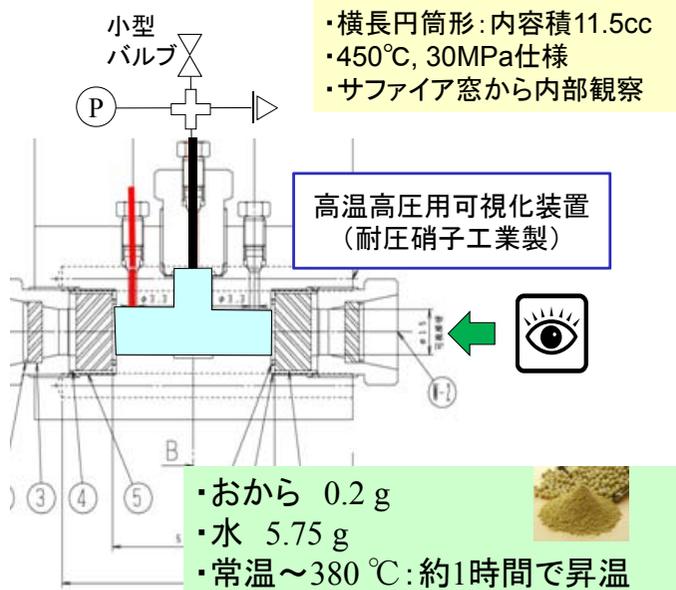


- ・約70% : 産業廃棄物処理業者に委託処理
- ・その他 : 乾燥後、飼料や肥料(腐敗したものは使えない)

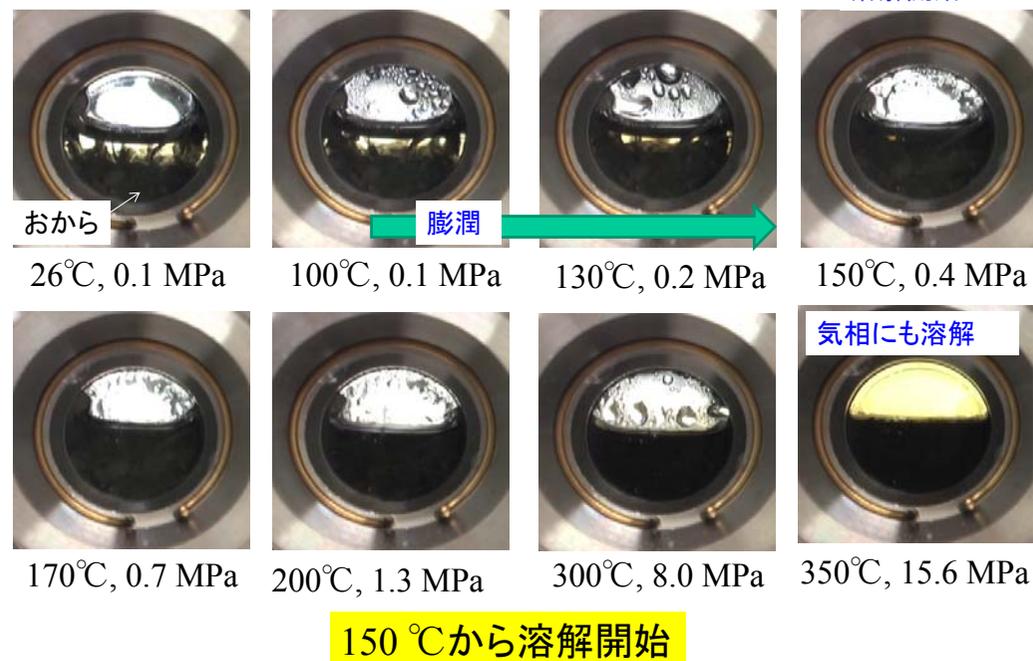
水熱分解を利用したおからからの化学原料・エネルギー回収



可溶化過程の観察方法



可溶化過程の観察



おからの可溶化処理実験

反応器

ステンレス316製回分式反応器
(6 cm³)



仕込み

乾燥おから: 0.1g
(C_{0.28}H_{0.51}O_{0.19}N_{0.02})
水: 3.0 g

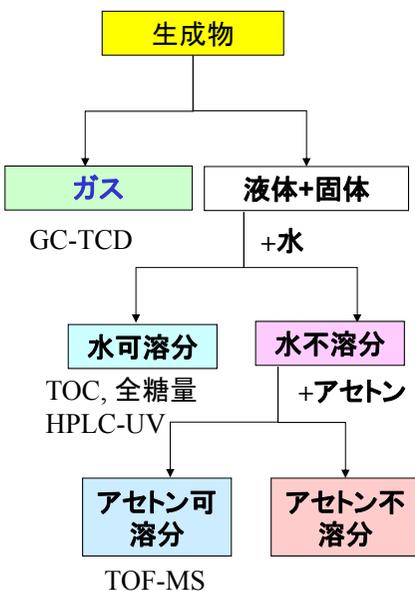


反応

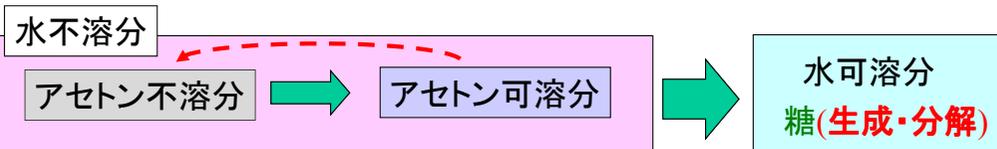
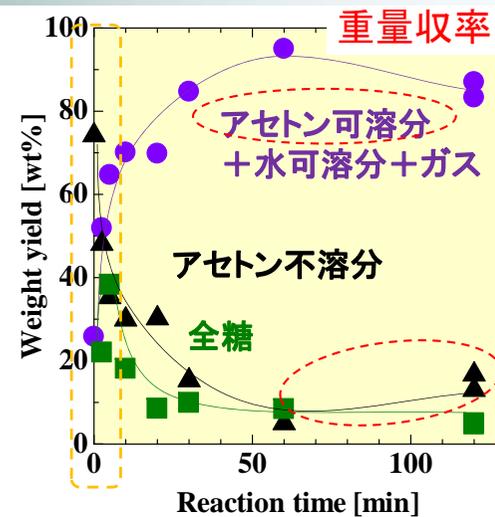
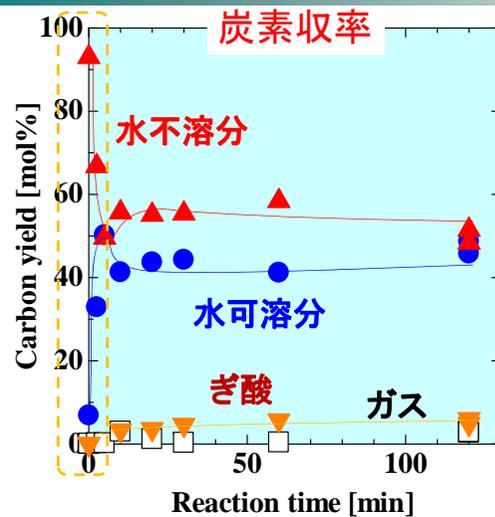
90回/minで振とう、
サンドバスで加熱
(昇温時間 4 minを含む)



分析・評価

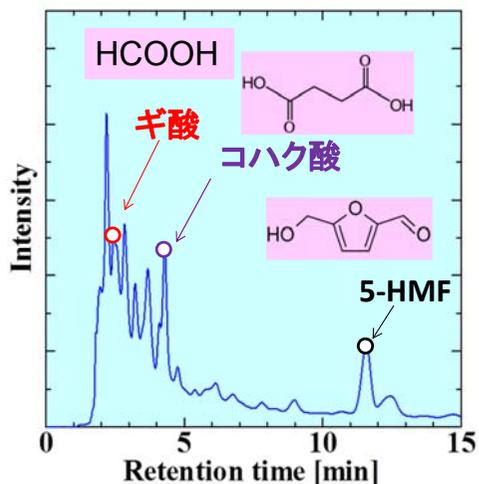


おから可溶化の進行 (200 °C, 水/おから比=30)



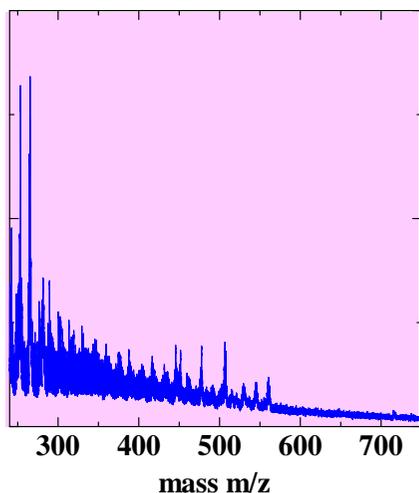
各生成物の分析

- ・微量のガス CO₂, N₂が主成分
- ・水可溶分: HPLC-UVチャートの例



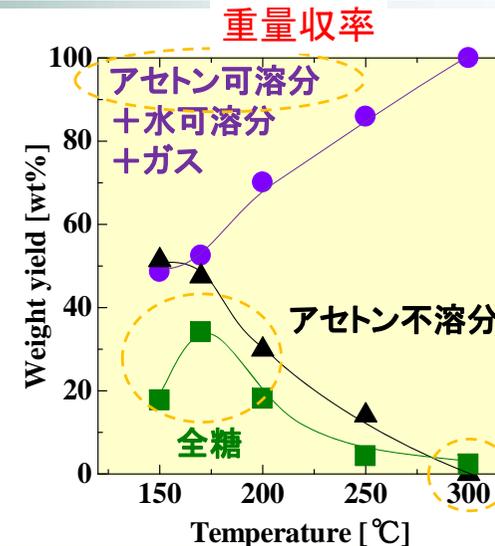
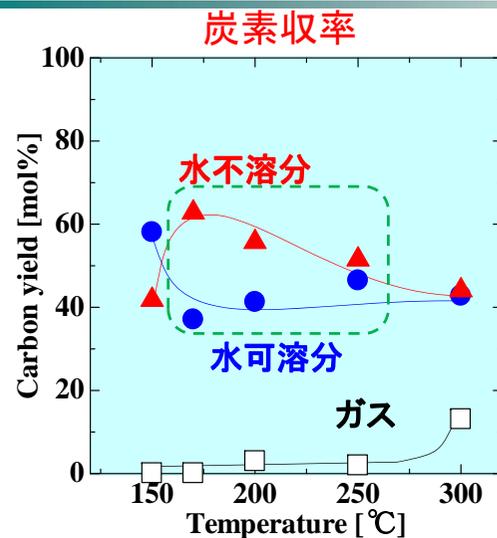
様々な化合物の混合物
ギ酸が数wt%、他は収率1wt%未満

- ・アセトン可溶分: TOF-MSスペクトルの例



分子量600未満の様々な成分

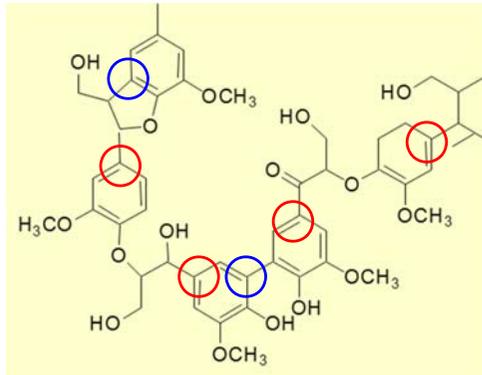
反応温度の影響 (水/おから比=30, 10 min)



- ・水可溶分は170 °C以上でほぼ一定(40~50%)
- ・170 °C~250 °C: 水可溶分→水不溶分への重合が進行
- ・300 °Cでアセトン不溶分が消失

1.2 脱アルキル化

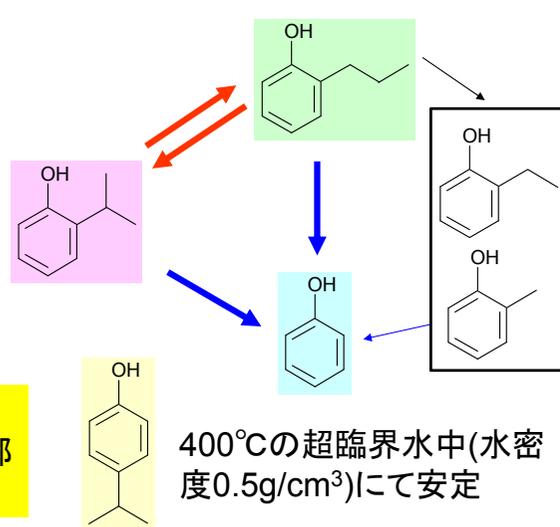
リグニン基本骨格



フェノール骨格のパラ位=芳香環とアルキル鎖の主要結合部の分解は困難

*T. Sato et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 3124-3130 (2002)
 T. Sato et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70, 735-746 (2003)
 T. Sato et al., *Chem. Eng. Sci.*, 70, 735-746 (2003)

アルキルフェノール分解経路*

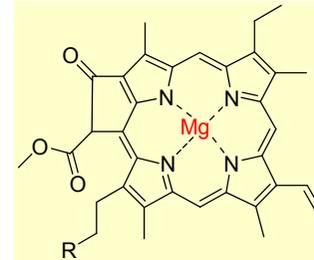


400°Cの超臨界水中(水密度0.5g/cm³)にて安定

-OH基が分解反応に関与

1.3 ポルフィリン骨格への金属導入反応

自然界のポルフィリン骨格



クロロフィル



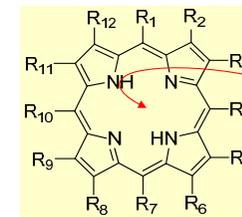
重質油中の重金属

特異な光学特性、酸化還元特性



中心金属が深く関係

ポルフィリン金属錯体の用途



金属 M
Cu, Ni, Coなど

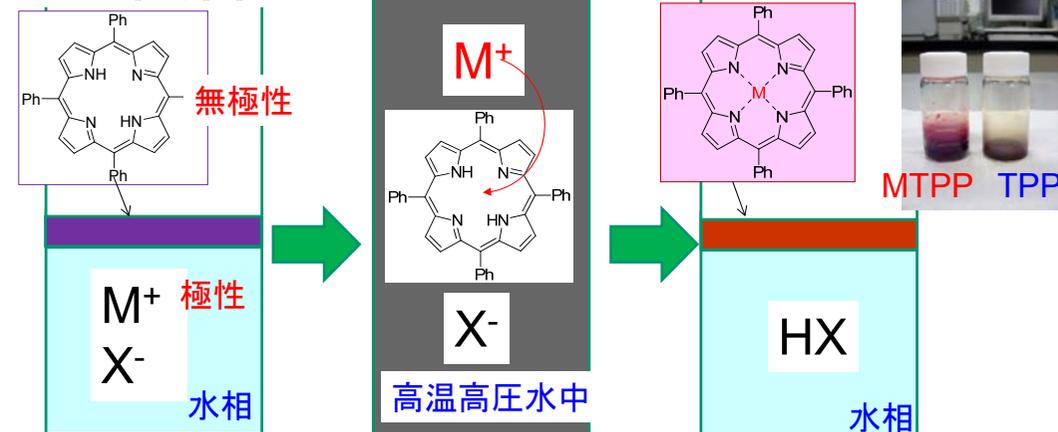
- ① 太陽電池材料 (塗布型、色素増感型)
- ② 高機能材料 (増感剤、化学センサー)
- ③ 医薬分野 (光線力学的療法)

水中での金属導入反応の概要*

*T. Sato et al., *Chem. Lett.*, 40, 1414-1416 (2011)
 T. Sato et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 13908-13914 (2012)

・通常の金属導入反応: 極性有機溶媒(DMF, DMSO)中、有機金属錯体使用
 反応前(常温) 反応中(200-400°C) 反応後(常温)

TPP: Tetraphenylporphyrin



安価な金属塩(MSO₄, MCl, MOH等)を利用

ポルフィリンと金属塩が溶解し反応

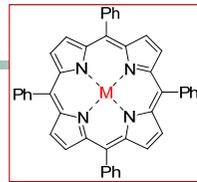
生成物と溶媒が容易に分離

TPPの水への溶解挙動の観察結果

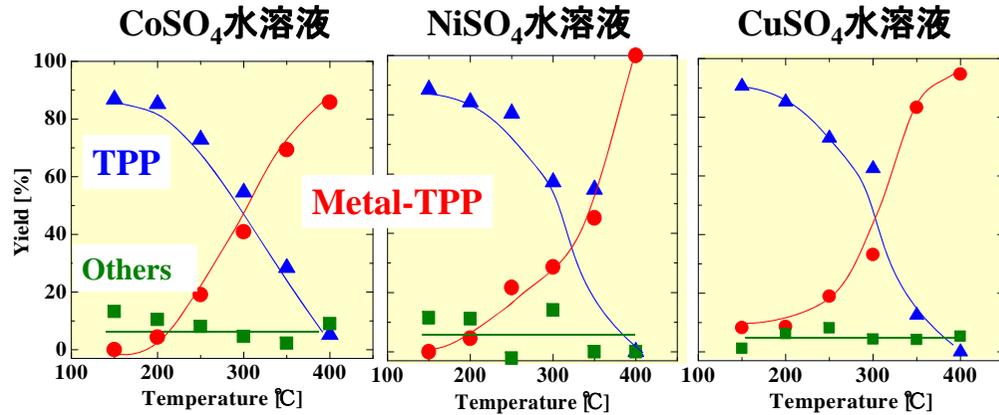
条件	50°C, 0.1MPa	150°C, 0.3MPa	200°C, 1.3MPa	250°C, 3.4MPa
状態	浮いているTPP	水相に少し溶解	水相に溶解	水相に溶解
条件	300°C, 7.8MPa	325°C, 11.2MPa	350°C, 16.0MPa	375°C, 21.3MPa
状態	水相に溶解	気相にも溶解	全体に溶解	全体に溶解

高温高压水にTPPが溶解→ポルフィリンと金属の反応場として有効

TPPへのCo, Ni, Cuの導入

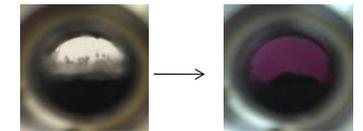
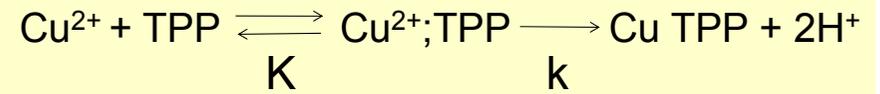


0.1 M $\text{MSO}_4\text{aq.}$ 3.0 g
 TPP 0.02 g
 Na_2CO_3 0.032g
 6 cm^3 回分式反応器, 60 min



- どの金属も高温ほど金属導入が促進→溶解性と関係
- 400°Cでは収率86%以上

高温高圧水中でのポルフィリンへの金属導入反応の特徴

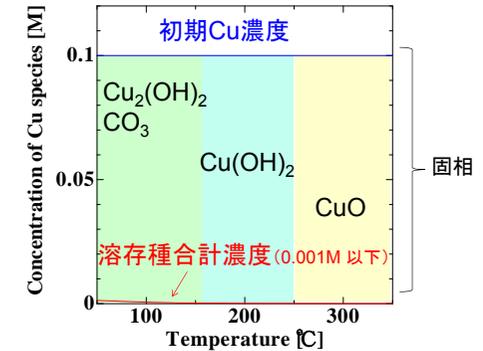


◎反応に関与するTPPが増大しやすく反応進行

→TPPの水への溶解が促進(高温域で顕著)

◎高温ではKがとても大きく(2×10^{17} kg/mol)、金属とTPPが結合しやすい

→金属はほとんど固相に存在



1. バイオマス可溶化関連反応のまとめ

1.1 おからの可溶化

- 150 °C付近で溶解開始
- 生成物は多種
- 300 °Cとすることで、アセトン可溶分までには分解する

1.2 脱アルキル化

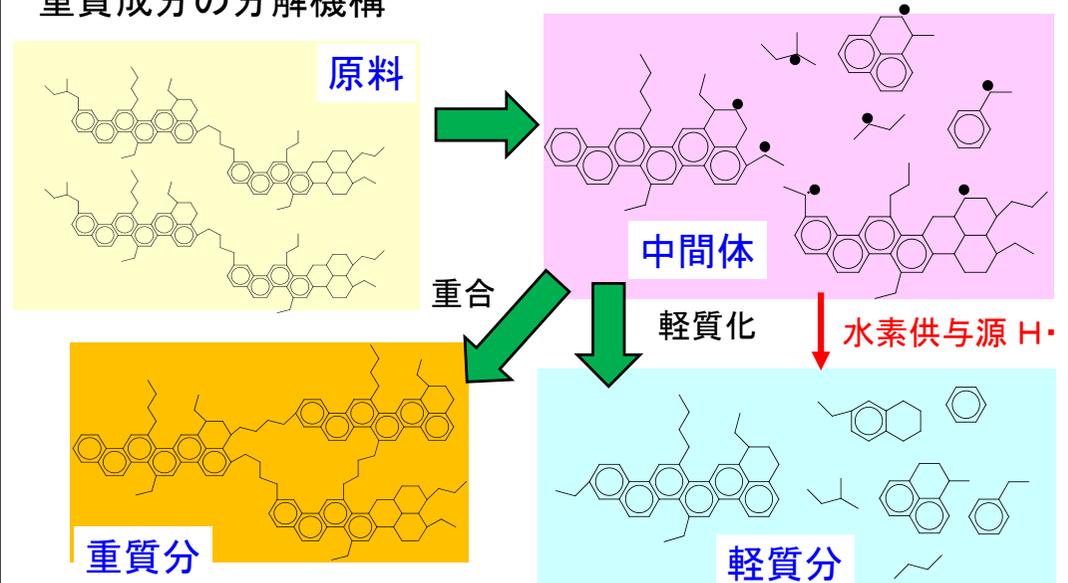
- フェノールのオルト位のアルキル鎖は分解し、パラ位は安定

1.3 ポルフィリン骨格への金属導入反応

- 温度350 °C以上の高温高圧水中にて、ポルフィリン骨格への金属導入が可能

2. 水性ガスシフト反応を利用した水素化反応

重質成分の分解機構



油化・重合抑制には水素供与が必要

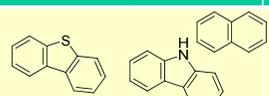
水性ガスシフト反応を利用した重質油水素化の原理

超臨界水中での水性ガスシフト反応を利用した水素化



CO導入で水を水素源 or CO₂導入で水素を活性化

既往の研究

	系	対象物	研究者
水素化触媒存在下	SCW+CO, CO ₂ +H ₂ , HCOOH		Adschiri et al., 1998, 2000
	SCW+CO	残渣油	Jian et al., 2005, 2006
無触媒	SCW+CO	オイルサンド	Berkowitz and Calderon, 1990
	SCW+HCOOH	石炭	Adschiri et al., 2000

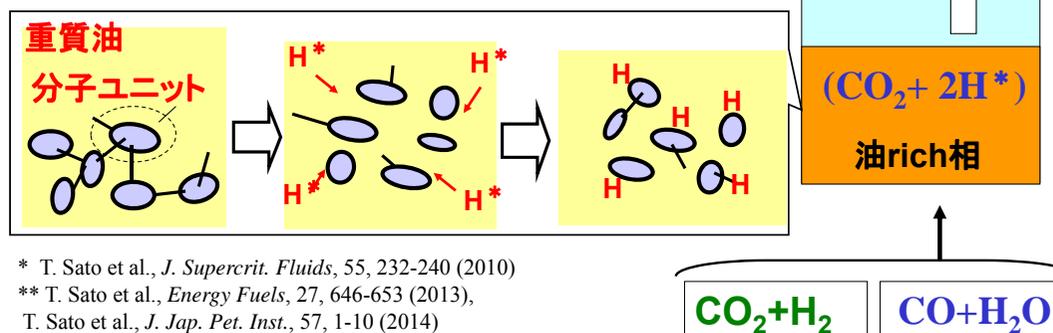
本講演の内容

無触媒下での重質油水素化における主要因子の評価

①水素化反応モデルの紹介*

②半回分式装置を用いた水素化**

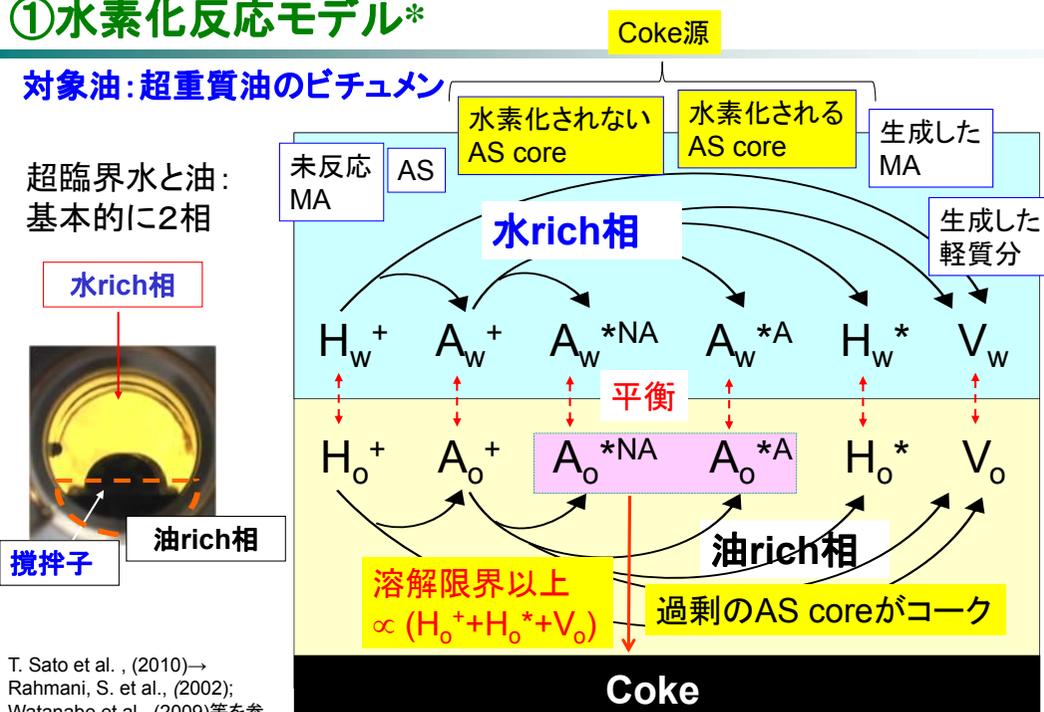
- ・水のコーク前駆体抽出効果
- ・重質成分アスファルテン(AS)の水素化



①水素化反応モデル*

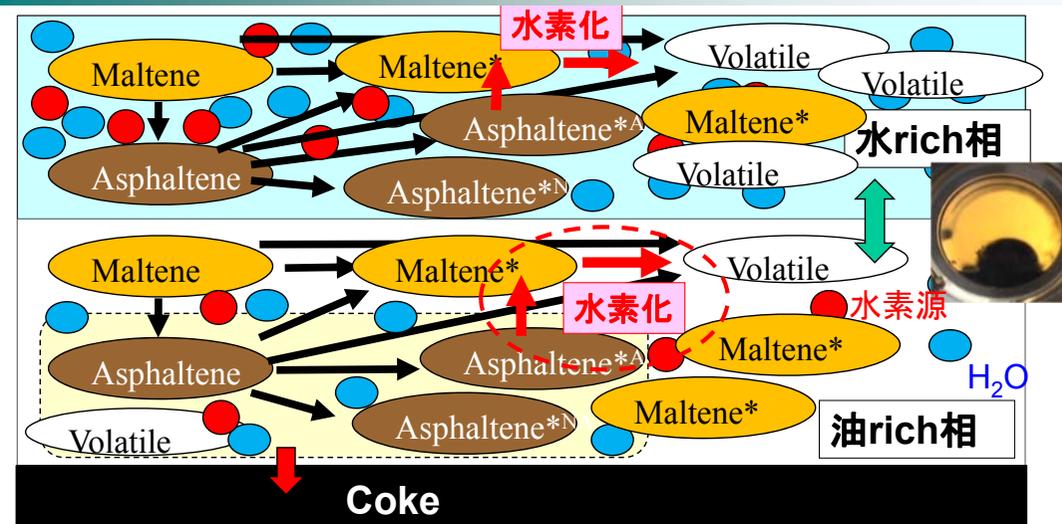
対象油: 超重質油のピチュメン

超臨界水と油:
基本的に2相



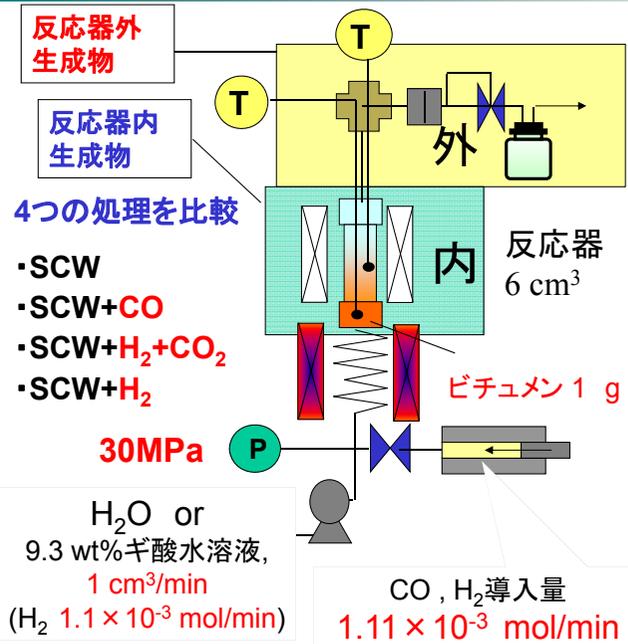
T. Sato et al., (2010)→
 Rahmani, S. et al., (2002);
 Watanabe et al., (2009)等を参考

水素化現象とコーク析出抑制



- ・コーク抑制のためには、コーク前駆体の水素化が重要
- ・SCW+HCOOH処理では高水/油比でコーク生成抑制・・・油rich相のコーク前駆体の水素化が促進

②半回分式反応器を用いた水素化



回収

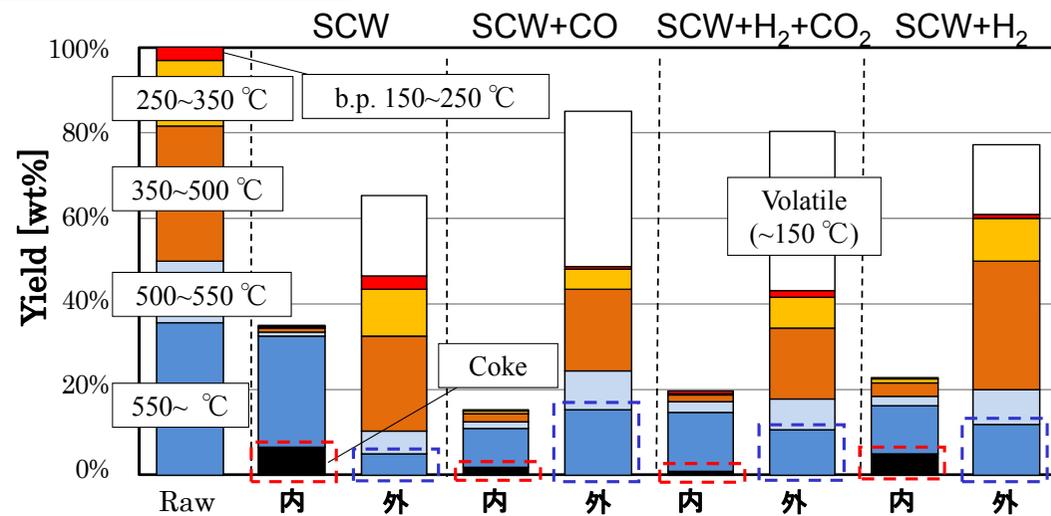
1. アスファルテン回収

- ・マルテン: *n*-ペンタン可溶
- ・アスファルテン: *n*-ペンタン不溶-トルエン可溶
元素分析, ¹H-NMR, GPC分析
- ・コーク: トルエン不溶

2. 油分全回収

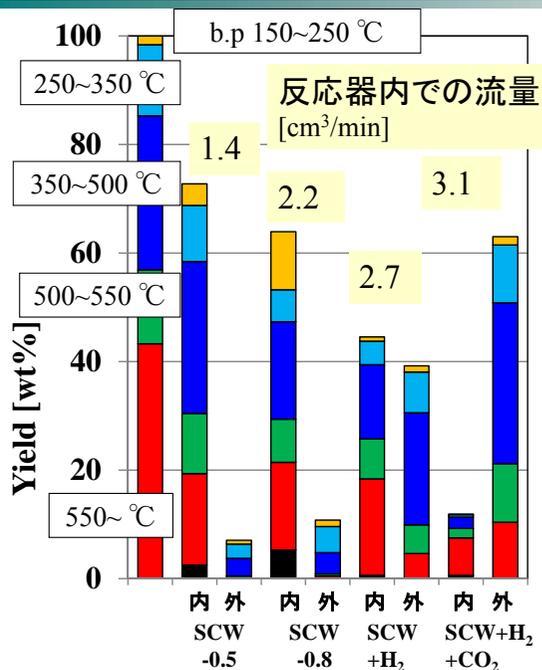
- ・油分: トルエン不溶
TGで沸点分布評価
- ・コーク: トルエン不溶

・抽出効果: 生成油の沸点分布 (400°C, 1 cm³/min, 30MPa, 60 min)



SCW+CO, SCW+H₂+CO₂: 水素添加によるコーク生成抑制
SCW+ガス: 油、特に高沸点成分(b.p 550 °C~) の抽出促進

抽出力の比較 (400 °C, 0.5 cm³/min, 30 MPa, 60 min)

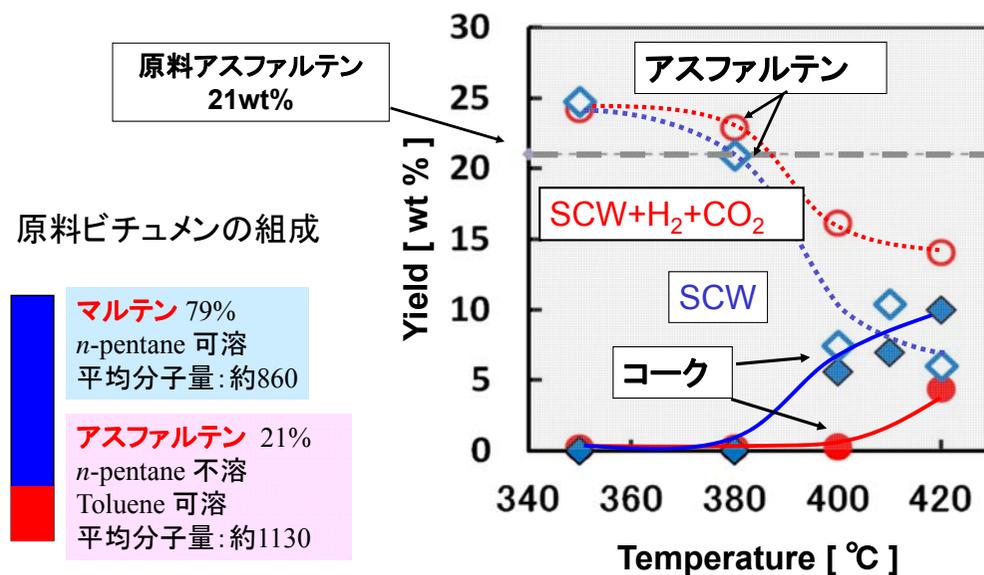


Hansen溶解度パラメータを考慮した、400°C、30 MPaの水へのビチューメン溶解度の大きさ

SCW < SCW+H₂ < SCW+H₂+CO₂

CO₂, H₂等のガスが、油rich相から水rich相へのコーク前駆体の抽出を促進

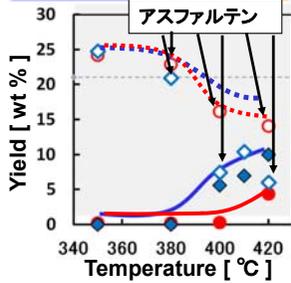
・重質成分の水素化: 水素供与源の効果 (1 cm³/min, 60 min)



SCW+ H₂ + CO₂: SCWよりコーク生成が抑制

アスファルテンの元素分析 (1 cm³/min, 30 MPa, 60 min)

	原料	SCW			SCW+H ₂ +CO ₂		
		380 °C	400 °C	420 °C	380 °C	400 °C	420 °C
C (wt%)	81.0	81.0	83.2	82.1	81.6	82.8	82.6
H (wt%)	8.3	7.2	8.0	9.1	8.5	9.2	9.6
N (wt%)	1.05	1.32	0.85	0.54	1.00	0.89	0.59
S (wt%)	7.85	7.23	5.32	5.88	6.12	4.28	4.46
H/C (モル比)	1.22	1.06	1.14	1.32	1.24	1.32	1.38



H/C モル比

- 同じ反応条件で SCW < SCW+H₂+CO₂
- SCW+H₂+CO₂: 原料よりも常に水素化された

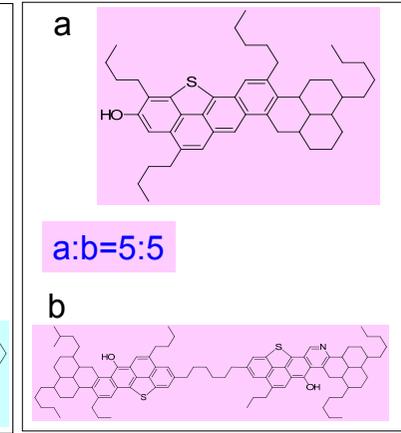
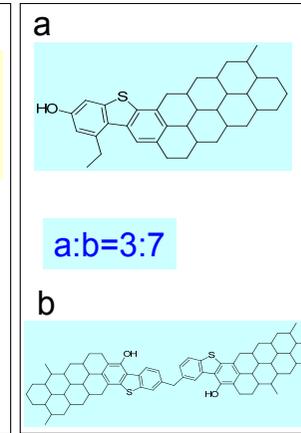
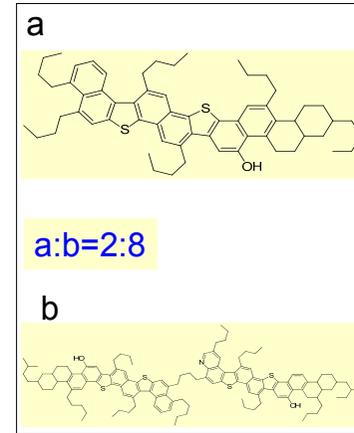
アスファルテン平均分子構造 (1 cm³/min, 30 MPa, 60 min)

元素分析、平均分子量、¹H-NMR分析結果より推算

*Sato (1997); Matsumura and Sato (2009)

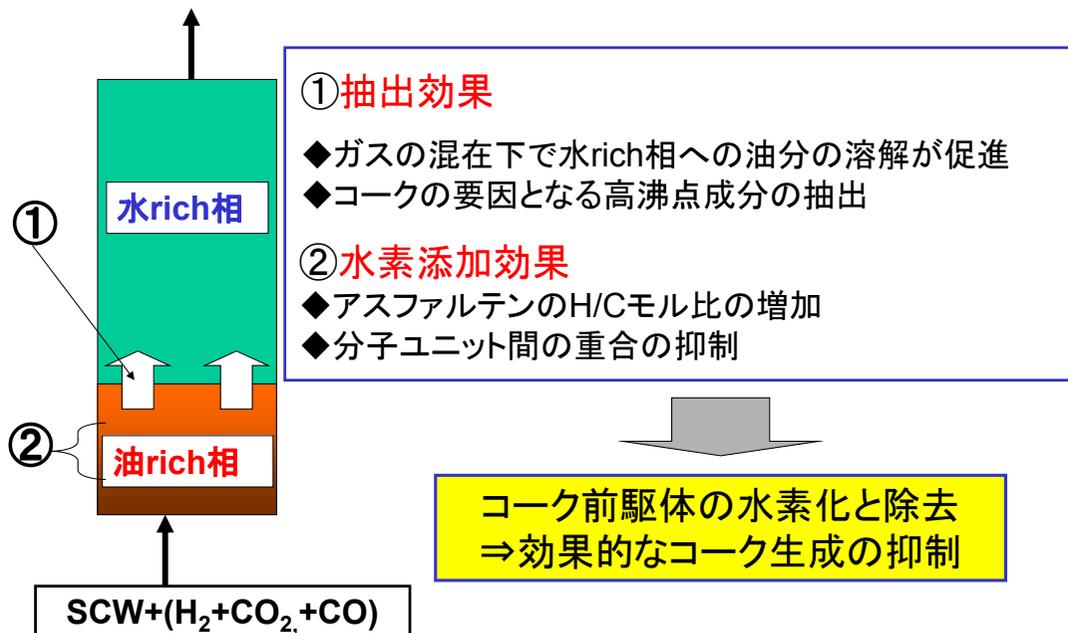
原料アスファルテン

SCW 処理 (400 °C) SCW + H₂ + CO₂ 処理 (400 °C)



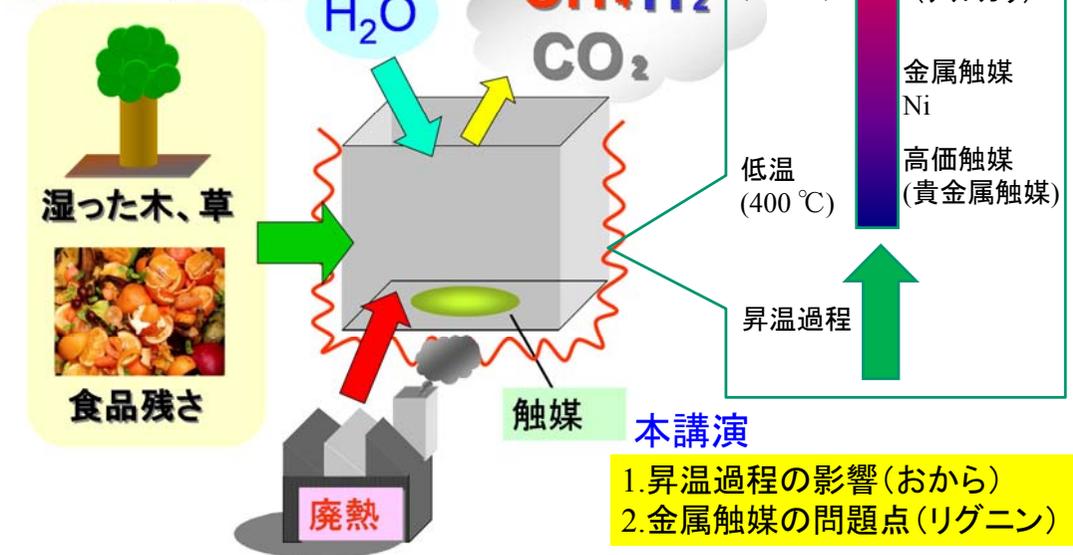
- 二量体の割合: 原料 ⇒ SCW ⇒ SCW + H₂ + CO₂ の順で減少
- SCW + H₂ + CO₂ は SCW よりも ユニット間の重合が抑制

2. 水性ガスシフト反応を利用した水素化のまとめ



3. バイオマスのガス化

超臨界水ガス化の特長
含水系バイオマス



バイオマスの超臨界水ガス化:最近の状況

(Y. Guo et al.のレビュー, 2010)

Table 1
Summary of the investigations on hydrogen production via catalytic supercritical water gasification in recent 5 years (arranged chronologically).

Target reactant	Catalyst	Reactor type	Experiment condition	Experimental results and comments	Reference
Glucose	Raney nickel and homogeneous organometallic catalysts	Union tee reactor constructed of 316 stainless steel	310-350 °C and 10-21 MPa	Raney nickel was a more effective catalyst compared to homogeneous Ni(acac) ₃ , Co(acac) ₃ , and Fe(acac) ₃ catalysts	[70]
Glucose	Ni/activated charcoal	Hastelloy C-276 packed bed reactor	575-725 °C; 28 MPa; feed concentration 0.3-0.9 M; LHSV 6-24h ⁻¹	Ni/C showed high hydrogen selectivity and stability; deactivated due to coke deposition at low temperatures and also due to sintering of nickel particles	[69]
Glycerol	Ru/TiO ₂	Tubular fixed-bed flow reactor	700-800 °C; reaction time 5-30 min; feed concentration 40 wt%	Ruthenium catalyst showed a high activity for C-C bond scission; Glycerol was completely gasified; H ₂ yield decreases with an increase in the feed concentration	[68]
Lignin	Ruthenium trivalent-salts supported on titanium oxide and charcoal	Sus 316 tube reactor	400 °C; 37.1 MPa; water density 0.5 g/cm ³	The order of gasification activity was Ru/C > Ru(NO) ₃ /NO ₃ /C > Ru(NO) ₃ /TiO ₂ > Ru/C > RuCl ₃ /TiO ₂ ; Small ruthenium metal particles were formed during the lignin gasification in supercritical water	[71]
Phenol	Ni/C	Fixed-bed reactor heated by fluidized sand bed	350 °C; 20 MPa; 50h ⁻¹ LHSV; feed concentration of 28.10C	The metal load after carbonization was about 47% and surface area was 178m ² /g; No effect of carbonization time on particle size was observed; Conversion or activity decreased as particle size increased	[73]
Lignin	Ru/CeO ₂	316 stainless-steel bomb	400 °C; 0.5 g of lignin; 0.1 g of catalyst	Phenol could be detected with the amount of carbon methanol in about 15 s; Such scheme is also suitable for lignin gasification	[72]
Lignin	Ni/MgO	Stainless steel tube bomb reactors	250-400 °C; water density 0.3 g/cm ³	The amount of gases produced increased with an increase in nickel loading on magnesium oxide; MgO decomposed lignin to reactive intermediates and nickel promoted reaction between intermediates and water to form gases; Water density affected the reaction kinetics	[65]
Methanol	Ni catalyst	Quartz tube	500 and 550 °C; methanol 10 wt.%; fluid density 0.079 g/ml	The conversion rates are greatly increased by added Ni catalyst; Ni metal is subject to deactivation with	[63]
Glycerol, glucose and wood	Ru/TiO ₂	Quartz capillary reactor	450-700 °C; 5-50 MPa; feedstock 1-20 wt%	Complete conversion of solutions with 1-17 wt% glucose is achieved by adding a 3 wt% Ru/TiO ₂ catalyst	[74]
Methanol	Wall of the reactor made of Inconel 600 (73% Ni, 18% Cr, 9% Fe, 0.04% C, 0.005% S, 0.005% Al)	Tubular reactor	700 °C; 27.6 MPa	The reactor made of Ni-Cu tubing minimizes the formation of CH ₄ ; Methanation can also be reduced with the addition of Ru/C	[47]
Cellulose	Ru/C, Pd/C, CeO ₂ particles, nano-CeO ₂ and nano-(CeO ₂) ₂	140 ml, high-pressure autoclave	650 °C; 35 MPa; 10 wt% cellulose or sawdust	Catalytic activities were Ru/C > Pd/C > nano-(CeO ₂) ₂ > nano-CeO ₂ > CeO ₂ particle in turn	[62]

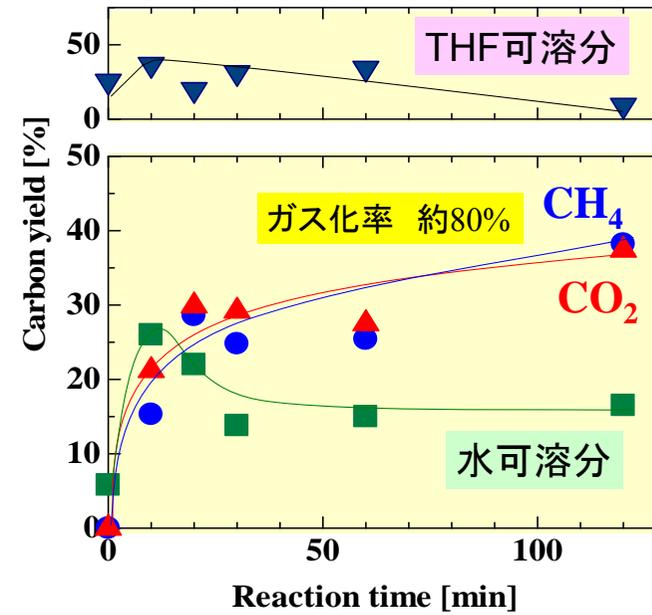
Ni

Ru

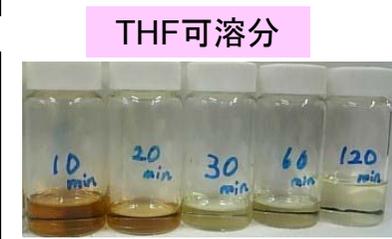
リグニンの超臨界水ガス化における触媒金属序列
(Yamaguchi et al., 2009)
(Metal/C) : Ru(良い) > Rh > Pt > Pd > Ni(安い)

おからのガス化挙動 (Ru/C触媒, 400 °C)

炭素収率



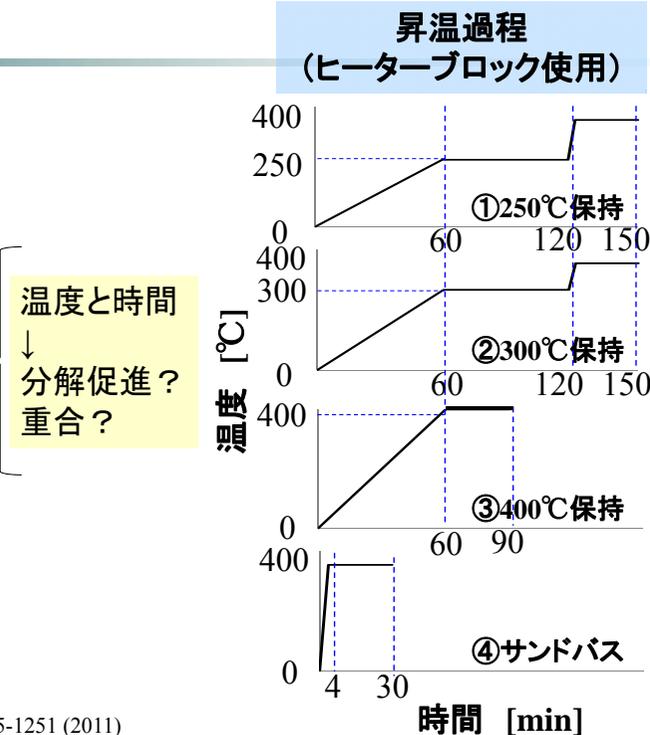
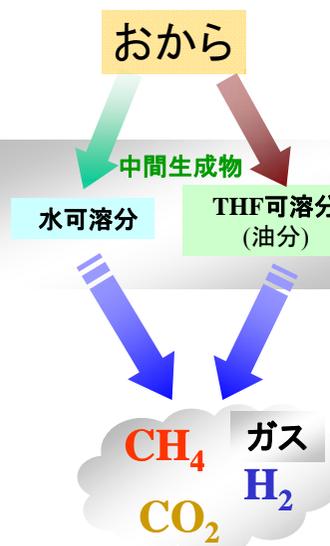
おから0.1g
5wt% Ru/C 0.1 g
水 3.0 g
400 °C
6cm³回分式反応器



THF可溶分
Reaction time
ガス組成
H₂ : CH₄ : CO₂ ≐
10 : 40 : 50

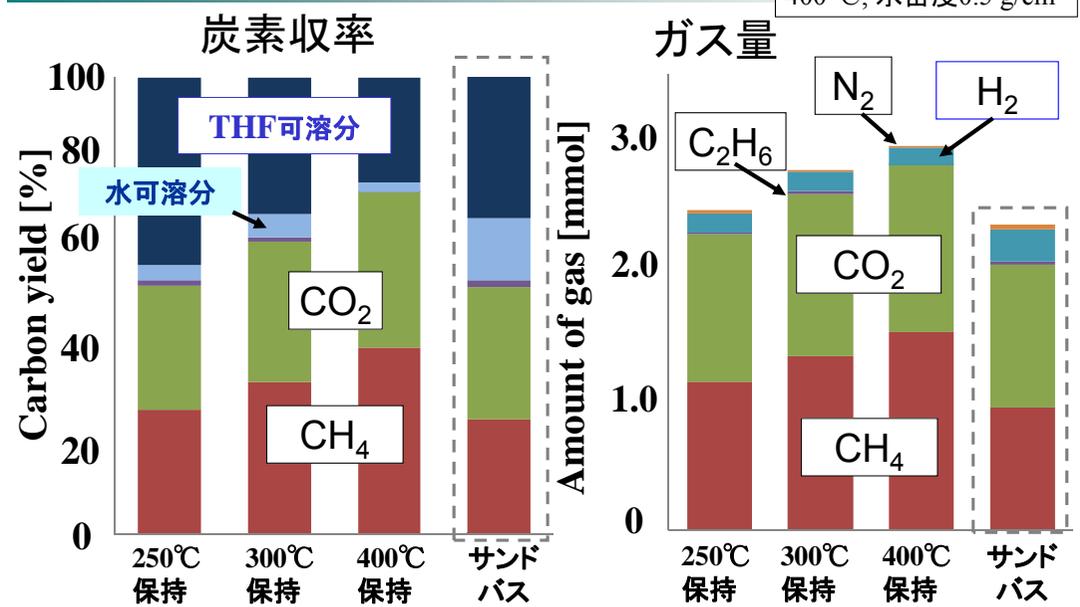
1. 昇温過程の影響*

おからの分解経路



* T. Sato et al., Biomass. Bioenergy, 35, 1245-1251 (2011)

昇温過程の影響



おから0.1g, Ru/C 0.1 g
400 °C, 水密度0.5 g/cm³

昇温が速いほどガス化が促進→遅いと中間生成物の重合が進行

2. 金属触媒の問題点*

・Ni/MgO: バイオマス由来タールの水蒸気改質に利用

触媒の繰り返し使用実験(Ni系触媒によるリグニンガス化)

(400 °C, 水密度0.3 g/cm³, 120 min, リグニン0.1 g, 20wt%Ni/MgO 0.1 g)

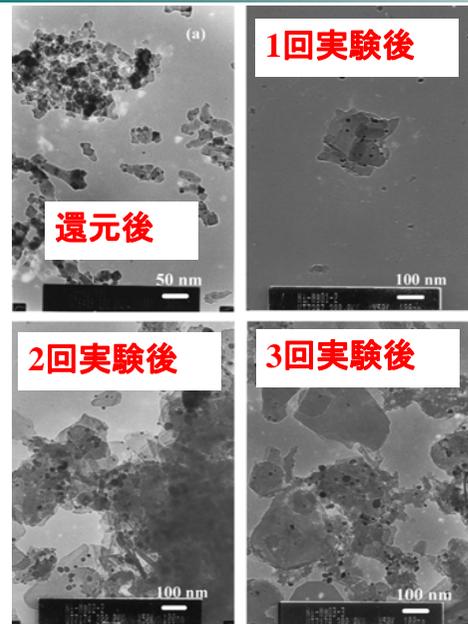
実験回数	Carbon yield [mol%]				Hydrogen yield [mol%]				THF insoluble
	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	Total C	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Total H	
1	19	15	1	35	12	74	2	88	50
2	10	15	1	26	10	39	2	51	59
3	8	14	1	23	9	32	2	43	69

触媒活性が徐々に低下

* T. Sato et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 615-622 (2006)

T. Furusawa et al., *Appl. Catal. A*, 327, 300-310 (2007)

Ni/MgO触媒の変化



反応後

- ・NiとMgの水への溶出無し
- ・反応後にMg(OH)₂が出現
- ・再生処理(酸化による炭素燃焼、還元)でも活性復活せず

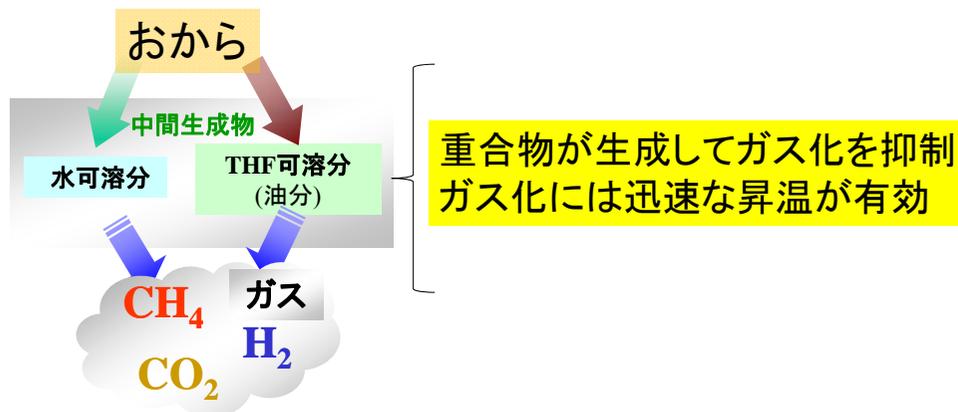
3回反応前後で

- ・担体粒子径 100 nm→300 nm (MgOからMg(OH)₂への変化もあり)
- ・Ni粒子径 12 nm→20 nm (Ni表面積の減少)

触媒活性低下の主因

3. バイオマスのガス化のまとめ

○昇温の影響



○金属触媒の活性低下

- ・金属種の粒径減少が主因

高温高圧水中での各種反応を利用したバイオマス改質

