

木質系バイオマスの直接液化による液体燃料の製造 —地球に優しい代替エネルギーの開発を目指して—

小 木 知 子¹⁾

1. はじめに

我々が石油・石炭・天然ガスなどの化石燃料を長期にわたって使用してきたその結果、地球全体での物質循環のバランスが崩れ、NO₂、SO₂に起因する酸性雨や、大気中 CO₂ 濃度の増大による温室効果などの重大な環境問題が生じてきている。今、化石資源偏重依存型の産業・技術体型の改革が必要とされ、エネルギー源の多様化、未利用資源の有効利用が強く望まれている。このような状況を背に、バイオマスが注目を集めるようになってきている。

バイオマス (Biomass) とは、化石燃料を除くすべての生物有機体を総称し、その中には農林、水産資源はもちろんのこと、広くには有機性の都市ゴミや下水汚泥までも含まれる。地球的規模で考えた場合、バイオマスエネルギーの年間生産量は現状のエネルギー年間消費量の約10倍とも見積られ、莫大な賦存量を有するが、一方その分布が広くかつ希薄であるという状況から、全面的に石油エネルギーにとってかわる代替エネルギーの主流とは考えにくい。しかし何よりもバイオマスは唯一の再生可能 (renewable) な有機資源であり、また地球規模での生態系の CO₂ バランスを破壊することがない、というその特性から、補完的、あるいは局地的な代替エネルギー源として今後の大いなる発展が期待される。

木材、林産廃棄物、製材工場の廃材などを含む、いわゆる木質系バイオマスの変換利用に関しては、そのまま燃料として用いたり、木炭として燃焼したりする一次利用を除けば、生物化学的変換法と熱化学的変換法に大別できる。前者は、加水分解と発酵法によるエタノール製造やメタン発酵により代表されるもので、有史以来の長い歴史を持つ。一方、後者は熱分解、化学的抽出、ガス化、ガス化によって得られた合成ガスからメタノールなどを合成する間接的液化、合成ガスを經由しない直接的液化を含み、その歴史は前者に比べるとはるかに浅い。

木材の液化については、すでに半世紀以上も前に Fierz-David (1925) や Lindblad (1931) により報告がなされており、一連の研究は今日に至るまで続けられている。

るが、これらの研究は、木材のパルプ化とその関連技術、たとえば木材の脱リグニン化や得られたリグニンからのフェノールの製造等、を主眼においたものである。バイオマスから液体燃料を製造することを主たる目的とした研究は、1960年代後半に入ってから米国鉱山省の Appell 等を中心としたグループによって開始されたといつてよい。Appell 等は、木材チップ、セルロース、都市ゴミなどを炭酸ナトリウム水溶液中、約 280 気圧の CO で加圧、350℃ で反応させて、液状物質を 40~50% の収率で得た。彼らの開発した方法は、当初研究の行われた Pittsburgh Energy Research Center の頭文字をとって PERC 法と呼ばれる。一方1970年代に入りカリフォルニア大学のローレンスバークレイ研究所 (Lawrence Berkely Laboratory) では、前処理として木材を硫酸で加水分解し、得られたスラリー状の化合物を PERC 法と同じ条件で液化する方法が試みられた。この Ergun や Davis 等のバークレイ研究所のグループにより開発された方法は LBL 法と呼ばれる。以来、バイオマスの液化について、Boocock や Elliott 等により様々の試みがなされているが、多くは液化に当たり CO や H₂ を用いるものである。その一方で、高価でかつ危険な CO や H₂ のかわりに安価で安全な窒素やアルゴンを用いて液化する方法も、Molton, Yu や Schuchardt 等により探索されてきた。

筆者の研究室においても、木材、樹皮などの木質系バイオマスを、これらの還元性ガスを用いることなく熱化学的方法により変換し、重油状の液体燃料を得ることを目的とし、1985年度より1990年度までサンシャイン計画の一環として研究を行ってきた。ここにこれまでの一連の研究についてまとめて報告する。

2. 木質系バイオマスの液化反応

(1) 木材の性質

液化反応に先だち、まず原料である木材の化学的性質について少しふれたい。木材は多数の高分子成分が不均一に配合した複雑な物質であるが、大きく分類して三つ

1) 資源環境技術総合研究所：〒305 茨城県つくば市
小野川16-3

の構成要素, すなわちセルロース, ヘミセルロース, リグニンより成っている。セルロースは, d-グルコースを基本単位とし, これが規則正しく数千から数万にも重合した結晶性物質である。ヘミセルロースは 種々の5炭糖や6炭糖を基本単位とし, これらが数百ほど重合したもので, セルロースほど規則性がないために結晶しない。リグニンは, アルキルフェノールを構造単位とするきわめて複雑な三次元構造を持つ高分子である。いずれの基本構造単位も構成元素として酸素を多く含んでおり, それらがエーテル結合により重合しているために, 木材の酸素含有率も大変高くなっている。木材を他の化石系燃料, たとえば石炭などと比較すると, 酸素の含有率とH/C比がきわめて高いのが特徴となっている。(酸素含有率は石炭では数%~10数%であるのに対し, 木材では40~50%, H/C比は石炭では0.8~0.9であるのに対し, バイオマスでは1.5前後である) 従って, 木材を液化して高カロリーの液体燃料を製造するにあたっては, できるだけ炭素の損失を少なくしながら脱酸素をすることが反応のキー・ポイントとなる。

(2) 液化プロセスの概要

筆者の研究室で行った液化法を第1図に示す。原料には, 広葉樹のコナラを用いた。その組成を第1表に示す。

粉碎したコナラ木粉, 反応溶媒として木材重量の5~10倍相当の水, 触媒として木材重量の2~5wt%のアルカリ金属塩を高温高圧反応装置(オートクレーブ)に入れ懸濁させ, 窒素ガスで加圧する。その後, 加熱(250~350

℃), 所定温度到達後一定時間(0~60分)保持した後反応容器を冷却する。

反応容器を開けたときの様子は実験条件により様々であるが, 一般的には茶褐色の溶液の中にタール状の油が混じりあっている。この反応混合溶液から, アセトンやジクロロメタンなどの有機溶媒を用いて分離・抽出を行い, 重油状の液体燃料を得ることができる。この方法は

① 水素, あるいは一酸化炭素などの還元性ガスを必要としないので安価であり, かつ安全性に優れる。

② 反応が水相で進行するため, 原料である木材の脱水, 乾燥が不要で, この工程に要するエネルギーを節約できる。

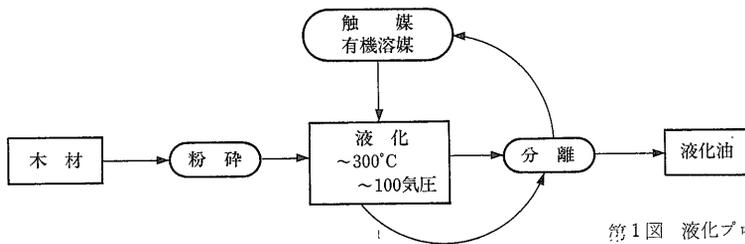
③ 木材は, 主として炭素, 水素, 酸素より構成され窒素, 硫黄, 重金属をほとんど含まないため, 得られる液体燃料も環境汚染物質を含まずクリーンである。などの特長がある。

液化の反応機構については, 種々の高分子が様々の反応が絡み合う中で分解するために不明な点も多いが, (i)アルカリによるセルロースやヘミセルロースの加水分解, (ii)分解生成物の縮合, 環化, (iii)反応の途中で発生して来るCOの作用による, 炭酸塩の蟻酸塩への転化, その蟻酸塩とセルロースの反応によるエステル形成とそれに引き続く脱炭酸反応, などの複雑な反応が組み合わさって進行して行くと推測される。

(3) 液化における最適反応条件の探索

① 反応パラメーターの影響

まず本液化反応に及ぼす圧力, 温度, 滞留時間, 木粉



第1図 液化プロセスの概要。

第1表 木粉(コナラ)の分析

化 学 組 成 (wt%)			
Cellulose and Hemicellulose	Lignin	Alcohol and Benzene Soluble Extracts	Ash
77.89	21.27	2.08	0.38
元 素 分 析 (wt%)			
C	H	O	N
46.65	5.83	47.31 ^a	0.21

a 酸素は差し引き計算で求めた。

／触媒／水の比の影響を調べ、液化の最適反応条件を求めた。第2表に代表的な結果を掲げる。得られた液化油の収率については、

$$\text{収率(\%)} = \frac{\text{生成液化油の重量}}{\text{木粉の重量}} \times 100$$

と定義した。

まず圧力の影響であるが、表中に示した圧力とは初圧のことで、初圧が20気圧でも温度の上昇にともない水の蒸気圧により圧力は増大し、温度300℃では圧力は110気圧程度になる。初圧については、20～40気圧が最適であり、高圧にしすぎると水相と油相がエマルジョンを形成して、溶媒抽出ができなくなるなどの不都合が生じた。

反応温度は250～400℃について検討したが、収率的には300℃前後が最適であった。350℃以上では収率は低くなるが、得られた液化油中の酸素含有率も低くなり、単位重量当りの発熱量は増大した。

滞留時間とは設定温度に達してからの時間であるが、本反応装置はその構造上、加熱開始より設定温度に到達するまでに約30分かかり、この間にも反応はすでに進行していると考えられる。滞留時間について0（設定温度に到達後、ただちに冷却）から3時間まで検討したところ、滞留時間は短いほうがよいことが判った。滞留時間が長くなるにしたがって、一旦生成した液化油は再重合して固体残渣に変化していき、そのため液化油収率が低下してしまう。このことは液化反応がきわめて短時間内（フラッシュ的）に進行していることを意味する。

触媒の添加効果については、無添加の場合は収率は非

常に低かったが、2%程度添加すると顕著な効果がみられ、添加率2～20%の間では液化油収率にほとんど差異が見られなかった。

これら一連の実験から、木材の液化反応は水素や一酸化炭素が存在しなくとも、初圧20気圧（終圧100気圧）、温度～300℃、滞留時間0～30分で十分進行することが判った。第2表の下段に示したように、適当な反応条件を組み合わせることにより、50%近い収率で液化油を得ることができた。

② 触媒種の影響

次に上記で求められた反応条件下で、触媒としてアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、計9種類を用いて液化を試み、その液化に及ぼす影響を調べた。結果を第3表に示す。液化における触媒の添加効果はここでも顕著に現れ、触媒を添加した場合は液化油の収率は約50%と、触媒を添加しない場合に比べ倍以上になった。用いた9種の触媒の内、NaClを除く他の8種については、種による差異はほとんど見られなかったが、NaClを添加した場合のみ、収率は触媒無添加時のそれを下回ってしまい、負の添加効果がみられた。以後、取扱が容易できわめて安価な K_2CO_3 や Na_2CO_3 を触媒として用いることとした。

③ 樹種の影響

本液化法が、コナラ以外の他の樹種、樹皮、あるいはバガス（砂糖キビの絞り糟）等に対しても適用でき得るかを調べるべく液化を行い、その影響を検討した。その結果を第4表に示す。木材に関しては、収率は約50%

第2表 液化油収率におよぼす反応パラメーターの影響

初 圧 (atm)	反 応 温 度 (℃)	滞 留 時 間 (min.)	木粉／触媒／水 比 (g/g/ml)	生 成 液 化 油	
				収 率 (%)	発 熱 量 (MJ/kg)
5	350	30	5/ 1 /30	5.9	35.5
20	350	30	5/ 1 /30	16.4	33.8
100	350	30	5/ 1 /30	19.6	31.6
20	250	30	5/ 1 /30	20.3	17.4
20	300	30	5/ 1 /30	28.4	29.1
20	375	30	5/ 1 /30	23.3	32.7
20	400	30	5/ 1 /30	15.0	35.5
20	350	0	5/ 1 /30	24.6	30.3
20	350	180	5/ 1 /30	14.7	35.8
20	350	30	5/ 0 /30	5.0	28.9
20	350	30	5/0.1/30	21.4	30.4
20	350	30	5/0.5/30	26.2	32.0
20	350	30	5/ 2 /30	24.6	33.4

20	300	0	5/0.2/30	47.6	24.4
20	300	0	5/0.2/30	43.8	25.6

触媒： K_2CO_3

第3表 液化油収率におよぼす触媒の影響

	触 媒 (%)	生 成 液 化 油	
		収 率 (%)	発 熱 量 (MJ/kg)
None	—	22.2	28.1
CaCO ₃	0.290	39.6	25.3
Ca(OH) ₂	0.215	48.5	25.2
Na ₂ CO ₃	0.154	50.8	27.7
NaOH	0.119	50.7	27.7
HCOONa	0.198	50.4	24.6
NaCl	0.169	15.9	26.7
K ₂ CO ₃	0.200	47.6	24.4
KOH	0.161	51.0	27.5
HCOOK	0.244	52.1	26.8

温度 300℃, 初圧 20 atm, 滞留時間30分, 木粉 5g/水 30ml

第4表 液化油収率におよぼす樹種の影響

原 料	原 料 の 組 成				生 成 液 化 油	
	C & H	L	A & B	Ash ^{a)}	収 率 (%)	発 熱 量 (MJ/kg)
WOOD						
Japanese oak (<i>konara</i>)	76.36	23.81	0.80	0.44	47.60	24.4
Japanese cottonwood (<i>doronoki</i>)	80.99	22.34	1.80	0.53	52.26	23.9
Japanese beech (<i>buna</i>)	83.18	23.77	1.20	0.61	53.62	21.7
Japanese cear (<i>sugi</i>)	77.14	32.22	1.37	0.31	43.84	26.7
Japanese hemlok (<i>tsuga</i>)	72.21	32.43	3.13	0.28	50.40	24.4
Spruce (<i>tohi</i>)	73.93	27.54	1.67	0.33	47.66	25.0
Japanese larch (<i>karamatsu</i>)	72.67	28.40	1.26	0.25	37.30	28.2
Japanese red pine (<i>akamatsu</i>)	66.21	28.09	2.69	0.30	39.26	23.9
Red lauan (<i>nanyo-zai</i>)	61.89	33.67	1.42	0.21	47.48	26.0
Kapur (<i>nanyo-zai</i>)	72.81	35.30	1.16	0.78	52.88	22.7
Kamerere (<i>nanyo-zai</i>)	75.61	33.38	1.50	0.84	54.50	24.1
BARK						
Japanese larch (<i>karamatsu</i>)	56.70	47.51	7.72	4.46	21.76	28.4
Japanese red pine (<i>akamatsu</i>)	46.55	44.94	9.00	2.16	19.50	26.1
Yezo spruce (<i>ezomatsu</i>)	54.38	39.47	8.60	3.84	27.10	28.3
BAGASSE						
Sugar cane bagasse	73.61	23.80	1.90	2.54	49.16	27.7

a) C & H: セルロース, ヘミセルロース L: リグニン A & B: アルコール, ベンゼン抽出物
温度 300℃, 初圧 20atm, 滞留時間 30分, 木粉 5g/水 30ml

であり、カラ松と赤松がやや低い値を示したが、全体としては樹種による顕著な相違は認められなかった。バガスはほとんど木材と同じ収率であったが、樹皮の場合は20~27%と低収率であった。

樹皮が木材に比べて低収率なのは、樹皮のリグニン含有量が木材のそれと比較して高いためと考えられる。リグニンは前にも述べたように、アルキルフェノールを基本構造単位とする非常に複雑な3次元架橋高分子であるが、200℃以上ではフェノキシラジカルを生成することが知られている。このラジカルは非常に不安定で、生成しても速やかに再重合してしまうため、反応時間が長くなると一旦生じた液化油は再重合して固体残渣になってしまう。

樹皮については、反応時間の長いことが液化油収率低下の原因と考えられたので、樹皮についてのみこれまで述べてきたオートクレーブ法とは異なる爆砕法(高温、高圧の水蒸気を導入することにより急速に加圧、加熱し、次に圧力を大気圧解放することにより瞬時に減圧、冷却するという急速加熱・急速冷却システムを取り入れた方法)による液化を試みたところ、液化油収率を50%向上させることができた。

(4) 有機溶媒を添加した系での液化反応

① 有機溶媒の添加効果

上記のオートクレーブによる方法で木粉より液体燃料が得られたが、これは空气中に放置すると粘重性を増したり、あるいは一部固化したりして取り扱いが困難になる。将来の液化反応の連続運転の実現に当たり、分離が容易でより流動性に富む液化油を得ることが望ましい。そこで反応系に有機溶媒を添加し、その液化反応に及ぼす影響を検討した。添加有機溶媒としては、木の分解生成物として従来からよく知られている低分子アルコールやケトンとその類縁体、すなわちアセトン、メチルエチルケトン(MEK)、酢酸エチル、1-,2-プロパノール、1-ブタノール、メタノール、エタノールの8種について試みた。その結果を第5表に示す。

媒体としてアセトンだけを用いて反応を行うと、液化油の収率は高いが、固体残渣の収率も同様に高く、この両者で収率100%を越えてしまい、アセトン自身が反応してしまうことが示唆された。またこの場合、得られた液化油は半固体状態で固体残渣と混じりあい、分離が困難であった。水/有機溶媒=1:1では流動性に富む油が得られた。ケトンやエステル、C₃-, C₄-アルコールを20%ほど添加した場合、触媒が存在すると、生成する固体残渣の量も少なく、油水分離のよい流動性に富む油が得られた。しかしアルコールの中でメタノール、エタノール添加の場合は、液化油の収率も低く、またその生成油

第5表 有機溶媒の添加効果

木 粉	触 媒 K ₂ CO ₃	水	有 機 溶 媒	生 成 液 化 油				
				取 率 (%)	発 熱 量 (MJ/kg)	液化油の性状		
(g)	(g)	(ml)	(ml)					
1	5.0	0	30	—	0	5.0	30.1	tarry lump
2	5.0	0.2	30	—	0	47.6	24.4	tarry lump
3	5.0	0.5	0	acetone	30	57.8	26.1	tarry lump
4	5.0	0.5	15	acetone	15	33.0	23.4	fluid
5	5.0	0	15	acetone	15	59.8	25.2	fluid
6	5.0	0.5	25	MEK	5	39.8	27.1	fluid
7	5.0	0	25	MEK	5	26.4	26.0	powdery
8	5.0	0.5	25	ethyl acetate	5	68.4	26.1	fluid
9	5.0	0	25	ethyl acetate	5	30.2	25.7	powdery
10	5.0	0.5	25	methanol	5	33.2	23.8	tarry lump
11	5.0	0.5	25	ethanol	5	36.8	27.8	tarry lump
12	5.0	0.5	25	1-propanol	5	50.1	26.9	fluid
13	5.0	0.5	25	2-propanol	5	51.6	26.5	fluid
14	5.0	0.5	25	1-butanol	5	33.0	24.7	fluid
15	5.0	0	25	1-butanol	5	40.6	25.2	powdery

温度 300℃, 初圧 20atm, 滞留時間 0分.

第6表 2-プロパノールの添加効果

	温 度 (°C)	圧 力 (atm)	触 媒 (wt%)	生成液化油		2-PrOH* ("Final")
				収 率 (wt%)	発 熱 量 (MJ/kg)	("Initial")
1	250	70	0	52.8	24.3	1.03
2	250	70	5.0	56.7	25.7	1.02
3	275	90	0	75.7	23.9	0.90
4	275	90	5.0	70.3	27.5	0.89
5	300	120	0	51.1	26.7	0.85
6	300	120	5.0	46.3	28.0	0.75

溶媒：水 (15mℓ)/2-プロパノール (15mℓ)，木粉；5.0 g，触媒；Na₂CO₃，滞留時間；60分。

* "Initial" 2-プロパノールに対する "Final" 2-プロパノールの存在量比

"Final" = 反応終了後，反応溶液中に残存する2-プロパノール量

"Initial" = 最初に添加した2-プロパノール量

は半固体状で，結果は望ましいものではなかった。

これらの溶媒は，酢酸エチルを除き木材の分解物として反応中に生成されており，溶媒の回収という観点からも望ましい結果を示すと考えられたので，特に良好な結果を示した2-プロパノールについて，さらに系統だてて実験を行った。

②プロパノールの添加効果

水/2-プロパノール=1:1の条件下での液化の結果を第6表に示す。いずれの場合も，水だけを反応溶媒として液化を行った場合に比べ収率は向上し，流動性に富む油が得られた。触媒の有無は得られる液化油の性状に大きな影響を及ぼし，触媒存在下で得られた油は，触媒のない場合で得られた油に比べ炭素含有率が高く，酸素含有率が低く，従って発熱量が大きい。また平均分子量も小さく，流動性に富む。表中，*で示した [2-PrOH ("Final"/"Initial")] は最初に反応系に添加した2-プロパノールに対する反応終了後の反応混合溶液中に存在する2-プロパノールの存在量比で，2-プロパノール回収の目安となるものである。今回の液化反応においてこの比は約0.8—1.0であった。比がほぼ1.0とは反応前後でプロパノールの量に見かけ上変化がない，すなわちプロパノールが消費されていず回収できることを意味する。この比は温度が上がるにつれ小さくなり，回収率は低くなる。

プロパノール（添加有機溶媒）の回収は，この液化反応の効率を考える上からも非常に興味のある問題である。そこで2-プロパノールとその転化物（2-プロパノールからは脱水反応によりプロピレンが，また脱水素反応によりアセトンが生じて来る）の反応前後における量を測定し，本液化反応におけるマスバランスを検討した。その結果，石炭液化反応におけるテトラリンなどの添加の場合とは異なり，本液化反応がプロパノールを水素供与体とする水素

化反応ではなく，添加プロパノールが反応中に消費されないことが示唆された。そこで，添加有機溶媒として水素供与性の異なるブタノールの異性体4種（1-, 2-, i-, t-ブタノール）を用いて液化を試み，添加アルコールの液化に及ぼす影響とその役割を検討した。

③ブタノール添加における異性体効果

水/ブタノール=1:1の条件下での液化の結果を第7表に示す。表中の [BuOH ("Final"/"Initial")] は，前出の第6表の [PrOH ("Final"/"Initial")] に準ずるもので，ブタノールの反応前後の存在状況を知る手がかりとなるものである。

Run 1-8は，木粉の存在しない水/ブタノール混合溶媒のみを反応させたブランクテストである。1-ブタノールが反応を通して安定であるのに対し，t-ブタノールは不安定であった。特に触媒が存在しない場合では，t-ブタノールの20%が脱水反応により分解してブテンになってしまい，反応後のブタノールの存在量比は0.3であった。

Run 9-16が，木材液化の結果である。触媒存在下では液化油の収率は45~55%で，ブタノールの種類に関わりなくほぼ一定していた。それに対しブタノールの存在量比は，1-ブタノールで1.0と反応前のほぼ全量が残存しているのに対し，t-ブタノールでは0.03とほとんど残存しておらず，ブタノール種により大きく変化した。2-ブタノールは，ブタノール異性体4種のうち水素供与体として最も有効であると考えられたが，2-ブタノールを用いた場合の液化油の収率は45%で，t-ブタノールを用いた場合の液化油の収率とほぼ同じであった。

これらの結果や反応のマス・バランスの検討から，ブタノール異性体4種につき，水素供与性の違いは液化油の収率にほとんど影響を及ぼさず，液化反応がブタノ-

第7表 ブタノールの添加効果

木粉 (g)	触媒 Na ₂ CO ₃ (g)	ブタノール (g)	液化油収率 (wt%)	マス・バランス				Butanol* ("Final") ("Initial")	
				ガ ス (g)			固体残渣 (g)		
				計 (g)	CO ₂ (g)	C ₄ H ₈ (g)			
1	—	0.25	1-BuOH 12.10	—	0.02	0.02	trace	nil	0.98
2	—	—	1-BuOH 12.13	—	0.02	0.02	trace	nil	0.98
3	—	0.25	2-BuOH 12.16	—	0.16	0.13	trace	nil	0.81
4	—	—	2-BuOH 12.21	—	0.27	0.16	0.07	nil	0.82
5	—	0.25	i-BuOH 11.90	—	0.01	0.01	trace	nil	0.90
6	—	—	i-BuOH 12.08	—	0.02	0.02	trace	nil	0.86
7	—	0.25	t-BuOH 11.84	—	0.02	0.01	0.01	nil	0.81
8	—	—	t-BuOH 11.66	—	1.74	0.01	1.72	0.02	0.30
9	5	0.25	1-BuOH 12.17	54.8	0.78	0.69	trace	0.24	~1.0
10	5	—	1-BuOH 12.20	30.4	0.57	0.53	trace	1.17	0.81
11	5	0.25	2-BuOH 12.17	45.6	0.54	0.40	0.12	0.58	~0.8
12	5	—	2-BuOH 12.18	27.4	1.00	0.88	0.02	1.25	~0.7
13	5	0.25	i-BuOH 12.05	56.5	0.75	0.65	trace	0.16	0.86
14	5	—	i-BuOH 12.00	30.0	0.44	0.41	trace	1.40	0.86
15	5	0.25	t-BuOH 11.78	44.5	3.49	1.10	2.23	0.53	0.15
16	5	—	t-BuOH 11.80	7.4	5.47	0.68	4.76	2.50	0.03

温度 275°C, 圧力 90atm, 滞留時間 60分, 溶媒: 水 (15mℓ)/ブタノール (15mℓ)

* "Initial" ブタノールに対する "Final" ブタノールの存在量比

"Final" = 反応終了後, 反応溶液中に残存するブタノール量

"Initial" = 最初に添加したブタノール量

ルを水素供与体とする水素化反応によるものではないことが判明した. 添加ブタノールは, 抽出溶媒として作用し, 不安定なフラグメント中間体に対し希釈剤, 安定化剤として機能していると考えられる.

以上, 一連の有機溶媒を添加しての液化実験から, 低級アルコールなどの有機溶媒を添加すると, 流動性に富む液化油が収率良く得られること, しかもこの添加有機溶媒は反応中に消費されないことが判った. これは添加有機溶媒をリサイクルして液化が行える展望を示すものである. そこでさらなる展開として, 反応溶媒をリサイクルしながら準連続的の反応 (Extended Batch Reaction) を試み, その影響, 効果を調べた.

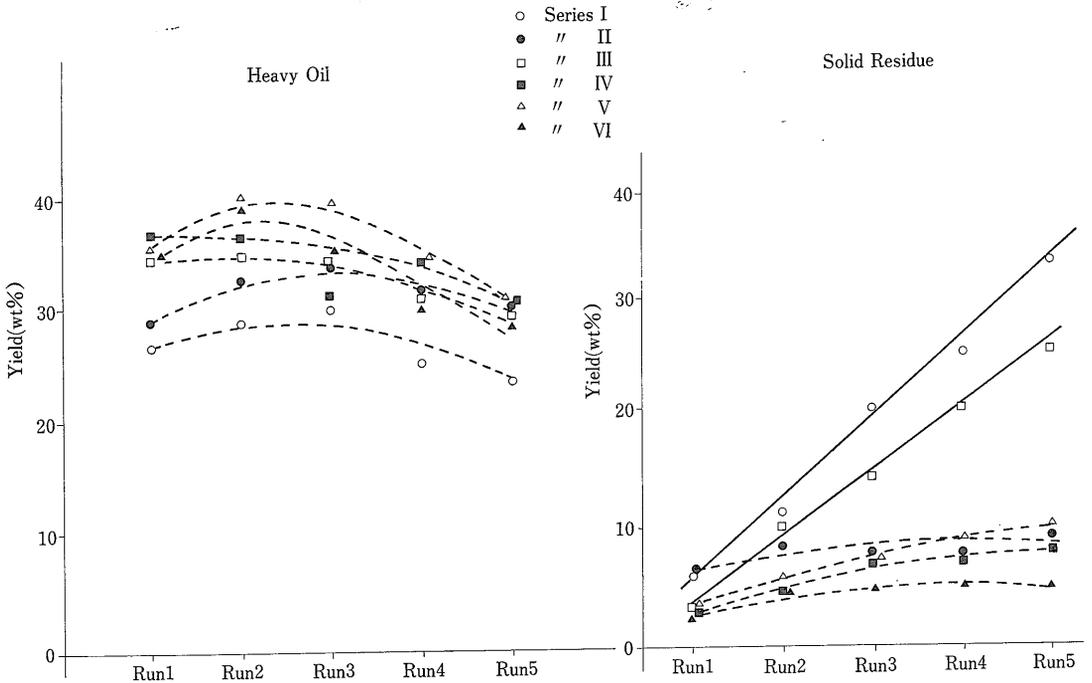
(5) リサイクル溶媒を用いた液化

実験にあたっては, 液化反応のパラメーター (初回時の触媒, プロパノールの有無, 中途での触媒, プロパノール補填の有無) を組合せ, 計6シリーズについて検討することとし, 1シリーズにつき実験5回を1セットとして準連続的に液化を行った. 各々の実験は, これまでに報告してきたのと同じ原料(コナラ), 装置(オートクレーブ)を用

い, 同じ手順で行った. 反応溶媒については, 5回1セットの実験の内, 初回のみ水(もしくは水/プロパノール混合溶媒)を用い, 2回目以降は, 前回の反応溶媒ほぼ全量とそれに水(もしくは水/プロパノール混合溶媒)少量を補填したものをを用い, 液化における溶媒リサイクルの効果を検討した.

実験の結果を第2図に示す. 全体を通して, 最初の条件の如何に係わらず, リサイクル溶媒を用いた場合, 初回と同程度, もしくはそれよりよい収率で液化油が得られた. 液化油の収率は, 2, 3回目にピークに達するケースが多く, いずれの場合も5回目になると収率はかなり低下した. 初回にプロパノールを添加したシリーズは, 添加しないシリーズに比べ全体を通じて液化油収率がよく, またプロパノールを初回にのみ添加したシリーズと, 毎回補填したシリーズの間には, それほど大きな差はみられず, 初回の有機溶媒の添加効果と反応溶媒のリサイクル効果が明らかになった.

触媒については, 途中の触媒の補填は液化油の収率に余り影響をあたえず, むしろ固体残渣の発生を抑えるの



反応パラメーターの組合せ

	初回時の 2-プロパノール 添加の有無	2回目以降の補填の有無	
		触媒	2-プロパノール
Series I	—	—	—
Series II	—	+	—
Series III	+	—	—
Series IV	+	+	—
Series V	+	—	+
Series VI	+	+	+

温度275°C、圧力90atm、滞留時間30分
 木粉(コナラ)20g、触媒(Na₂CO₃)1.0g
 初回時の反応溶媒、水(120ml)、もしくは水(100ml)/2-プロパノール(20ml)混合溶媒
 2回目以降の溶媒の補填、水(30ml)、もしくは水(23ml)/2-プロパノール(7ml)混合溶媒

第2図 溶媒をリサイクルした場合の液化油と固体残渣の収率。

に効果のあることが判明した。

以上の実験から、初回時に触媒と2-プロパノールを添加し、2回目以降は触媒か2-プロパノールのいずれかを反応の途中で補填してやれば、流動性に富む液化油が収率良く得られることが判り、リサイクル溶媒を用いて準連続的、さらには連続的に液化を行える可能性が大きく示唆された。

4. おわりに

木材の液化技術は半世紀以上も前にその端緒が開かれ
 1992年1月号

たものの、それは主としてパルプ化に関連した化学的なものであった。しかしこの間エネルギー事情は大きく変動し、エネルギーの多様化が求められるこの時代に、renewableなバイオマスから液体燃料を製造するという古い技術が、新しい観点から見直されようとしている。これからは、エネルギー生産という立場からのみならず省エネルギー・環境保護の立場からも未利用バイオマスの資源化が一層重要性を増してくるものと思われる。

本研究は、1985年度よりサンシャイン総合研究「本質系バイオマスからの液体燃料の製造に関する研究」としてスタートし、6年間にわたる研究で上記の成果をあげ

て終了したが、これに終わることなく、今後は国際研究協力を基盤にし、よりスケールアップした方向での研究開発を押し進めて行きたいと願っている。

バイオマス・エネルギーの開発は、他の石油代替エネルギー（原子力、太陽エネルギー等）と比べると、まだ始まったばかりであり、これから実用化に向けて地道な努力を一步一步積み重ね、問題を解決していくことになろう。

文 献

- Appell, H. R., Fu, Y. C., Friedman, S., Yavorsky, P. M., and Wender, I. (1971): Converting Organic Wastes to Oil, Bureau of Mines Report of Investigations, 7560
- Boocock, D. G. B., Mackay, D., Franco, H., and Lee, D. (1980): The Production of Synthetic Organic Liquids from Wood Using Nickel Catalyst, *Can. J. Chem. Eng.*, **58**, 466.
- Davis, H., Figuerora, C., and Schaleger, L. (1982): Hydrogen or Carbon Monoxide in the Liquefaction of Biomass, U. S. DOE Report LBL-14018
- Ergun, S., and Yaghoubzadeh, N. (1982): Bench-Scale Studies of Biomass Liquefaction with Prior Hydrolysis, U. S. DOE Report LBL-12543
- Elliott, D. C. (1982): Biomass Liquefaction Product Analysis and Upgrading, U. S. DOE Report PNL-SA-10235
- Fierz-David, H. E. (1925): *Chem. Ind.*, (London), **44**, 942
- Lindblad, A. (1931): *Ind. Skapsakad. Handl.*, No. 137, 7
- 美濃輪智朗, 横山伸也, 小木知子, 土手 裕 (1991): 水蒸気爆砕によるアカマツ樹皮の直接液化反応, *化学工学論文集*, **17**, **4**, 816
- Molton, P. M., Donovan, J. M., and Demmitt, T. F. (1981): Effect of Pressure, Temperature, pH, and Carbon Monoxide on Oil Yields from Cellulose Liquefaction, *Fuel*, **60**, 898
- Ogi, T., Yokoyama, S. and Koguchi, K. (1985): Direct Liquefaction of Wood by Catalyst (Part I) Effects of Pressure, Temperature, Holding Time and Wood/Cat./Water Ratio on Oil Yield, *石油学会誌*, **28**, 239
- Ogi, T., Yokoyama, S., and Koguchi, K. (1985): Direct Liquefaction of Wood by Alkali and Alkaline Earth Salt in Aqueous Phase, *Chem. Lett.*, 1199
- Ogi, T., Yokoyama, S., and Koguchi, K. (1988): Effect of the Addition of Organic Solvent on Direct Liquefaction of Wood by Potassium Carbonate and Water, *公害資源研究所彙報*, **17**, 1
- Ogi, T., Yokoyama, S., Koguchi, K., and Minowa, T. (1989): Effects of the Addition of 2-Propanol on Direct Liquefaction of Wood, *石油学会誌*, **32**, 21
- Ogi, T., Yokoyama, S., Minowa, T., and Dote, Y. (1990): Effect and Role of Butanol on Direct Liquefaction of Wood, *石油学会誌*, **33**, 383
- Schuchardt, U., and Matos, F. A. (1982): Liquefaction of Sugar Cane Bagasse with Formate and Water, *Fuel*, **61**, 106.
- Yokoyama, S., Ogi, T., Koguchi, K., and Nakamura, E. (1984): Direct Liquefaction of Wood by Catalyst and Water, *Liquid Fuels Technology*, **2**, 155.
- Yokoyama, S., Ogi, T., Koguchi, K., Murakami, M., and Suzuki, A. (1986): Direct Liquefaction of Wood (Part 2) Effects of Variety of Wood on Yields and Properties of Heavy Oils, *石油学会誌*, **29**, 262.
- Yu, S.-M. (1982): Solvolytic Liquefaction of Wood under Mild Conditions, U. S. DOE Report LBL-14096.
-
- Ogi Tomoko (1992): Liquid fuel production by direct liquefaction of woody biomass.
-

<受付: 1991年8月3日>