

N-4

炭化水素油中におけるセルロースの接触水素化に対する炭素担持ニッケル触媒の添加効果 Effect of addition of carbon-supported nickel catalyst on hydrogenation of cellulose in hydrocarbon oil

○大野 起男¹, 木村 健太郎², 角田 雄亮³
*Takeo Ohno¹, Kentaro Kimura², Yusuke Kakuta³

Our research group suggested that liquefied oil was produced by catalytic hydrogenation of cellulose using a carbon-supported palladium catalyst (Pd/C). However, transition metals such as nickel or copper are preferable to use as a catalyst which is cheaper than noble metal such as palladium. Therefore, a carbon-supported nickel catalyst (Ni/C) was prepared and the effect of addition was examined. The result indicated that oxygen concentration of liquefied oil from cellulose was decreased because dehydration was promoted by adding Ni/C. In addition, the deoxygenation effect of Ni/C was higher than that of Pd/C.

1. 緒言

近年、化石資源の代替としてバイオマスが注目されており、接触水素化による液体燃料化が注目されている¹。この方法では、バイオマスの水素化を伴う接触分解によって脱酸素反応が促進され、酸素含有濃度の低い液体燃料を生成することができる。既存の方法では、水素源として水素ガスまたはアルコール等の水素供与性の溶媒が使用されており、いずれも高圧反応となる²。そこで、本研究では溶媒に高沸点で水素を多く保有する直鎖の炭化水素油を選定し、アルカン類に対して脱水素活性があるパラジウム活性炭素(Pd/C)を使用した木質バイオマスの接触水素化を試みた³。その結果、バイオマスから生成される含酸素化合物の水素化合物が促進され、高収率で酸素含有濃度の低い液体燃料が生成されることが判明した。しかし、貴金属であるパラジウムは高価であることから卑金属等の安価な金属触媒への代替が求められる。

そこで、パラジウムの代替金属として安価かつ水素化作用を有するニッケルに着目し、バイオマスの主成分であるセルロースの接触分解における炭素担持ニッケル触媒(以下、Ni/Cと表記)の添加効果をPd/Cと比較しながら検討した。

2. 実験

2.1 触媒調製

活性炭3gに対して1.5M硝酸ニッケル水溶液を5.0mL、メタノールを3.0mL添加し、70℃で12h乾燥させた。また、この操作で担持されたNi量は一回毎に5wt%であり、Niを10、20wt%担持させる際はこの操作を繰り返して調製した。乾燥後、管状炉を用いて水素雰囲気下で500℃まで昇温し、3h温度を保持して還元処理した。

2.2 物性評価

触媒の表面積はBET法を使用し、全細孔容積および平均細孔径はN₂ガス脱着法により算出した。また、触媒の結晶構造の回折パターンはX'Pert Pro MPDを用いてCuK α 放射線を45kVおよび40mAの条件で行った。

2.3 反応操作

内容積300mLの電磁誘導攪拌式オートクレーブにセルロースを12g、Ni/CまたはPd/Cを1.2g、溶媒としてテトラデカンを60g封入し、窒素ガスを0.5MPa充填した。内容物は1000rpmで水平攪拌しながら外部電気炉で400℃まで加熱し、温度を保持して60min反応させた。反応後は空冷し、テドラーバックに生成ガスを回収し、ガス成分の定量をGC-TCD、GC-FIDにて行った。回収後、減圧濾過し、炭化水素可溶分(液化油)と炭化水素油不溶分に分離した。炭化水素不溶分に対してメタノールを用いた抽出操作を行い、メタノール可溶分(MS)、メタノール不溶分(残渣)に分離した。また、メタノール可溶分に対してカールフィッシャー水分計による水分測定を行い、水分割合を算出した。

3. 結果および考察

3.1 Ni/Cの物性評価

Niを10および20wt%担持させた際のNi/Cの比表面積、**Table 1 Textural properties of Activated carbon, Ni/C(10) and Ni/C(20) by N₂ adsorption at 77.3K**

Catalyst	Surface area [m ² /g]	Total pore volume [cm ³ /g]	Average pore size [nm]
Activated carbon	1543	1.56	4.08
Ni/C(10)	1005	1.47	4.86
Ni/C(20)	658	0.85	5.14

1: 日大理工・院(前)・応化 2: 日大理工・院(後)・応化 3: 日大理工・教員・応化

全細孔容積、平均細孔径を Table 1 に、XRD パターンを Fig.1 に示す。なお、比較のため活性炭の結果を併記した。Table 1 より、活性炭に Ni を担持させると比表面積および全細孔容積が低下するが、平均細孔径が拡大することがわかる。これらの現象は、Ni を担持させたことで活性炭への表面被覆率が高くなり、細孔に対してニッケルの占有率が高くなるとともに、比較的微小な細孔が埋まったためと考えられる。一方、Fig. 1 よりいずれの担持割合の場合も NiO のピークは見られず、Ni および C 由来のピークが確認された。これらのことから、還元処理が充分であったことが示唆された。

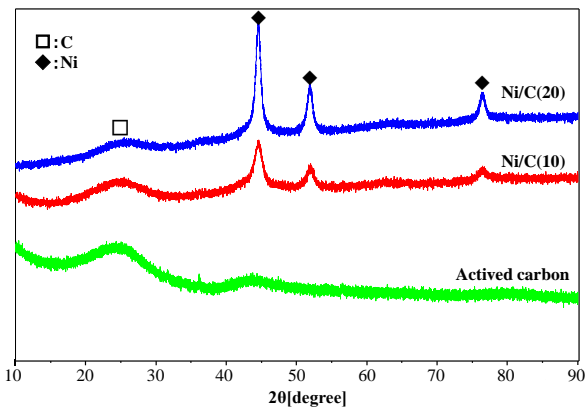


Fig. 1 XRD patterns of Active Carbon, Ni/C(10), and Ni/C(20)

3.2 Ni/C の効果

Ni 担持割合を変更した際の生成物収率の変化を Fig. 2 に示す。なお、比較のため Pd/C を添加した際の結果を併記した。Fig. 2 より、Pd/C を添加した場合に比べて Ni/C を添加すると残渣および水収率が上昇し、液化油および CO+CO₂ 収率が低下することがわかる。また、Ni 担持割合を 10 から 20wt% に上昇させると液化油収率が低下して CO+CO₂ 収率が上昇した。これらのことから、Pd/C と Ni/C の脱酸素経路が異なることが示唆された。そこで、反応生成物の元素分析結果からセルロース基準で炭素分布および酸素分布を算出し、Fig. 3 に示した。Fig. 3 より、Pd/C に比べて Ni/C を用いた方が液化油中の酸素割合が低減できており、Ni 担持割合の上昇に伴いさらに低下することがわかる。ただし、いずれの場合も残渣中の酸素割合は Pd/C の方が低かった。一方、炭素割合をみると Pd/C を用いた場合に比べて Ni/C を用いた方が残渣中の炭素割合が上昇し、液化油中の炭素割合が低下した。これらのことから、Pd/C は脱炭酸によって液化油中の酸素濃度を低下させるが、Ni/C は脱水反応によって液化油中の酸素濃度を低下させることが判明した。ただし、Ni/C では残渣が約 2 割存在し、残渣中に含まれる酸素割合も高いことか

ら、残渣を分解するために、触媒効果を向上させる必要がある。また、Ni/C の添加により炭素分が残渣に残留する割合が多いことや脱水反応がどのように生起するかを把握するため、本実験条件温度よりも低温度域の分解挙動を把握することが重要と考えられる。

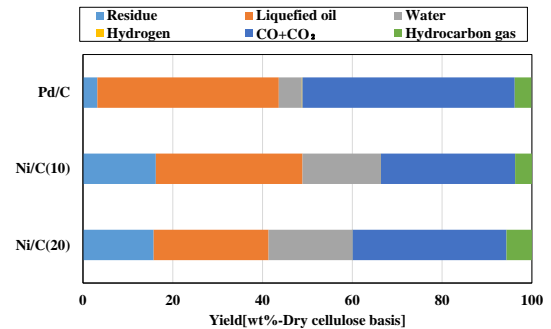


Fig. 2 Effect of Ni loading concentration on product yields

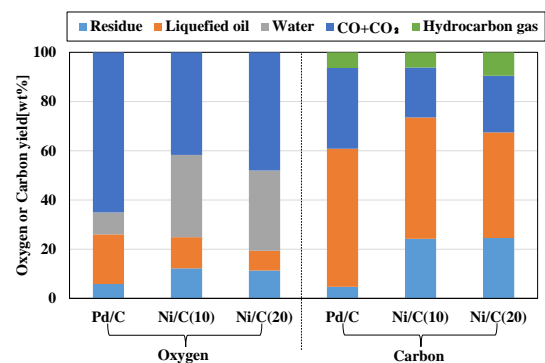


Fig. 3 Oxygen and carbon balance of products

4. 結言

Ni/C は脱水反応によって液化油中の酸素濃度を低下させることが判明した。ただし、Ni/C 添加により炭素分が残渣に残留する割合が多いことから、本実験条件温度よりも低温度域の分解挙動を把握することが必要である。

5. 参考文献

- 1) 農林水産省、「バイオマス利用技術の現状とロードマップについて」、
<https://www.maff.go.jp/j/press/shokusan/bioi/190527.html> (2019)
- 2) Yukihiro Matsumura 「バイオマスからの水素製造技術の現状と展望」、水素エネルギーシステム学会誌, Vol.29 7-12(2004)
- 3) 木村健太郎ら、「軽油を溶媒とした木質バイオマスの熱分解反応におけるパラジウム活性炭触媒の水素供与効果」、日本エネルギー学会誌, 9(1),8-15(2020)