Original Paper

Effect of Hydrogen Donation of Palladium on Active Carbon on Woody Biomass Pyrolysis Using Diesel Oil as a Solvent

Kentaro KIMURA^{*1†}, Syuhei NIISAKA^{*1}, Yusuke KAKUTA^{*2}, and Kiyohumi KURIHARA^{*2}

(Received July 11, 2019)

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

木村健太郎^{*1†}, 新坂周平^{*1}, 角田雄亮^{*2}, 栗原清文^{*2}

Hydrogen donation is important to produce liquefied oil from woody biomass by pyrolysis using diesel as solvent. However, when tetralin was used as a hydrogen donor, some physical properties of the diesel soluble fuel did not conform to the JIS standards, because the physical properties of tetralin are different from those of diesel oil. Therefore, the catalytic effect when palladium on carbon was used as the hydrogenation catalyst was examined because it was easily separated from the liquefied oil. As a result, effect of hydrogen donation of palladium on carbon suppressed residue formation and increased the liquefied oil. In the reaction process, it was suggested that palladium on carbon uses the hydrogen produced by dehydrogenation of the diesel oil and by the water gas shift reaction using CO and H₂O derived from woody biomass. Hence, adding water examination was carried out for promotion of the water gas shift reaction. As a result, the water gas shift reaction was promoted by adding water and the amount of liquefied oil was increased. Furthermore, some physical properties of the diesel soluble fuel were improved and approached the JIS standards.

溶媒を軽油とした木質バイオマスの熱分解反応において、木質バイオマスから液化油を生成するためには水素供与が必要である。しかしながら、テトラリンのような液体の水素供与体を使用すると、軽油と分離できず、性状が異なるため軽油混合燃料の物性がJIS規格を満たさない問題が生じた。そこで、燃料と分離可能な固体水素化触媒であるパラジウム活性炭触媒を添加した検討を行った。その結果、パラジウム活性炭触媒の水素化効果によって残渣の生成が抑制され、液化油の生成が促進された。このとき、触媒は軽油の脱水素反応により生成される水素とセルロースの分解過程で生じる一酸化炭素と水との水性ガスシフト反応により生成される水素を使用し、水素供与することが示唆された。そこで、水を添加し水性ガスシフト反応の促進を試みた。その結果、木質バイオマス由来の水素生成が促進され、液化油の量が増加した。さらに、軽油混合燃料の物性が向上し、JIS規格に近づくことが判明した。

Key Words

Wood, Pyrolysis, Diesel oil, Palladium on carbon, Water gas shift reaction

^{*1} Department of Materials and Applied Chemistry,
Graduate School of Science and Technology,
Nihon University
1-8-14, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308, Japan

^{*2} Department of Materials and Applied Chemistry,
College of Science and Technology, Nihon University
1-8-14, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308, Japan

[†] Corresponding author: kentarokimura1991@gmail.com

^{*1} 日本大学大学院理工学研究科物質応用化学専攻
〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

^{*2} 日本大学理工学部物質応用化学科
〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

1. 緒 言

現在、一次エネルギーの大部分が石油等の化石資源に依存しているが^{1) 2)}、利用時に排出される二酸化炭素による地球温暖化や化石資源の枯渇が危惧されており、石油に代わる燃料の開発が求められている^{3) 4)}。その中で、持続発展可能な社会構築のため再生可能かつ安価なバイオマスの有効利用が有望視されており、急速熱分解を用いた木質バイオマスの液体燃料化が検討されている^{5) ~7)}。この方法では、バイオマスを400 ~ 600 °C 程度で熱分解すると液化油が70 ~ 80%ほど得られるため、高収率でバイオマスの液体燃料化が可能である⁷⁾。しかしながら、得られる液化油は酸素を含む化合物が300以上存在し、低発熱量、腐食性、高粘度、炭化水素に混和しにくいなど問題が多く^{8) 9)}、既存の発電機関への使用が困難である。そのため、液化油の改質が多く研究されているが^{10) ~14)}、製造コストが高むことが懸念される。

著者らはこれまでに軽油を溶媒とした熱分解反応による木質バイオマスの液体燃料化について検討してきた^{15) 16)}。その結果、酸素を含有しない炭化水素である軽油を溶媒として使用することで木質バイオマスの構成成分であるセルロースやリグニンからそれぞれの単位構造に由来する化合物が液化油として生成されることを明らかにした¹⁵⁾。生成される液化油は溶媒である軽油と完全混合した状態で回収され、最終的に必要となる軽油混合プロセスや蒸留工程を削減することができる。ただし、木質バイオマス由来の残渣量が多く、液化油量が少ないことが確認された。このとき、水素供与体として知られるテトラリンを軽油に添加すると木質バイオマスの不安定な熱分解フラグメントの縮合が抑制され、液化油の収率が上昇することがわかった¹⁶⁾。ただし、添加したテトラリンが液化油に混合した状態で回収されるため、生成油は密度およびセタン指数が基準値を満たさないことが確認された。そこで、本報告では液化油と分離可能な水素供与能を有する活性炭に担持したパラジウム触媒(Pd/C)を使用し、木質バイオマスの構成成分であるセルロースとリグニン、または木質バイオマスに対するPd/Cの添加効果について検討した。

2. 実 験

建築材用のスギ芯材を粉碎後ふるい、粒径が150 μm以下のものを110 °Cで3 h減圧乾燥させ、試料とした。また、構成成分を用いた実験ではセルロース(Sigma-Aldrich社製、粒径20 μm) およびリグニン(東京化成工業株式会社製、脱アルカリ)を試料とした。この各試料の元素分析値はTable 1に示す。なお、触媒にはパラジウムが5.0 wt% 担持されたパラジウム-活性炭(富士フィルム和光純薬製、以降Pd/Cと記載する)を使用した。これを添加する場合は試料に対して5 wt%, 10 wt%, 15 wt% あるいは20 wt%, 水を添加する場合は触媒添加により消費された水分量の2倍相当(2.7 g)を添加した。溶媒には2号軽油を用いた。

溶媒 60 g, 触媒 1.2 g または試料 12 g, 溶媒 60 g, 触媒

Table 1 Atomic ratio of raw material used in this experiment

Raw material	H	C	N	O	Ash
	wt%				
Cellulose	6.22	41.86	0.00	49.85	2.07
Lignin	4.40	51.80	0.00	31.90	11.90
Cedar	4.89	48.04	0.00	45.49	1.49

所定量を内容積300 mLの電磁誘導攪拌式オートクレーブに装入し、内部を窒素ガスで置換後、窒素ガスを充填した。内容物は1000 rpmで水平攪拌を行いながら外部電気炉にて300 °Cまたは400 °Cまで加熱し、60分間温度を保持して反応させた。反応終了後、直ちに室温まで空冷し、生成ガスはテドラーバックに回収した後、生成されたガスの組成割合を熱伝導度型検出器付ガスクロマトグラフ(GC-TCD: 島津製作所製 GC-14B)により絶対検量線法にて定量した。また、得られたスラリーは直接回収し、常圧単蒸留操作により初留点から沸点120 °Cまでの留分(i.b.p. ~ b.p.120 °C留分)と釜残分に分別した。このうち釜残分は固液分離を行い、固体分と液体分(溶媒である軽油と木質バイオマス由来の液化油が混合された状態の液体。以下、軽油混合燃料と記載)に分別した。なお、固体分の量から投入した触媒量を差し引いて残渣量を、軽油混合燃料分から溶媒として投入した軽油量を差し引いて木質バイオマス由来の液化油量を算出した。i.b.p. ~ b.p.120 °C留分に対してカールフィッシャー水分計により水分割合を定量し、差分を有機物の量(以下、水溶性成分と記載)とした。なお、窒素ガスにおいては不活性ガス雰囲気下で反応を行い、かつ分析用のガスを捕集するために使用し、0.5 MPaまで充填した。水を添加した実験においては反応後に回収された水分量から投入した水を差し引き、試料から生成した水分量とした。また、反応後に回収された水分量が投入した水分量に満たない場合は反応して他の成分収率に含まれたと仮定し、100%を超えた生成物収率として記載した。セルロースと軽油、Pd/Cを使用した反応に限り、軽油混合燃料に対して純水による抽出操作を行い、初留点120 °C以上の水可溶分を抽出後、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS: 島津製作所製 GCMS-QP2010)にて定性分析を行った。さらに、軽油混合燃料はJIS規格(JIS K 2204)に準拠して密度、動粘度、体積90%留出温度、セタン指数を測定し、軽油混合燃料の元素分析値により発熱量を算出した。

3. 結果および考察

3.1 軽油に対するPd/Cの影響把握

溶媒である軽油に対するPd/Cの影響を把握するため、軽油にPd/Cを添加し、反応温度400 °Cにて実験を行った。この反応で生成したガスの物質量をTable 2に示す。Table 2より、溶媒の軽油にPd/Cを添加すると水素量が増加することがわかる。このとき、いずれの場合も内容物として固体分は生成しなかった。パラフィン系は活性炭に担持された金属触媒において脱水素されることが確認されている¹⁷⁾。これらの

Table 2 Gas quantity on diesel oil pyrolysis (Pd/C: 10 wt%)

	without Pd/C	with Pd/C
H ₂ [mmol]	0.02	30

ことから、Pd/C は溶媒に炭化水素である軽油から水素を引き抜き、水素ガスが生成することが考えられる。

3.2 木質バイオマス構成成分に対する Pd/C の添加効果

軽油にセルロースおよび Pd/C を添加し、セルロースの熱分解反応を行った。セルロースの熱分解反応における生成物収率の変化を Fig. 1 に、生成ガスの物質量を Table 3 に、水性ガスシフトの反応経路を Fig. 2 に示す。なお、本実験においては水性ガスシフトの生起の有無を把握するために、ガス量に関しては以降、物質表記とした。Fig. 1 より、Pd/C が無添加の場合、反応温度を上昇させると残渣収率が低下し、液化油とガス収率が上昇することがわかる。この反応に Pd/C を添加すると、いずれの反応温度においても残渣と水収率が低下し、液化油とガス収率が上昇した。Table 3 より、Pd/C を加え反応温度を上昇させると H₂、CO、CO₂ の量が上昇することがわかる。また、Pd/C を加えたセルロー

Fig. 1 Product yields on cellulose pyrolysis (Pd/C: 10 wt%)

Table 3 Gas quantity on cellulose pyrolysis (Pd/C: 10 wt%)

	without Pd/C		with Pd/C	
	300 °C	400 °C	300 °C	400 °C
H ₂ [mmol]	0.0	0.5	2.6	22.4
CO [mmol]	1.2	8.3	36.3	57.4
CO ₂ [mmol]	3.9	12.6	16.7	31.5

Fig. 2 Water gas shift reaction pathway

スの熱分解反応で生成された水素量は軽油と Pd/C の反応で得られた量に比べ、減少することがわかる。これらのことから、水素化触媒である Pd/C はセルロース分解物に溶媒である軽油から引き抜いた水素を供与していることが示唆され、このことより液化油収率が上昇したと考えられる。それに加え、Pd などの貴金属を使用した触媒では Fig. 2 に示す反応経路で水性ガスシフトが生起することが報告されており^{18) ~ 21)}、本反応では CO 量の減少が確認されていないため、詳細に検証する必要があるが、生成した水分量が減少、H₂と CO₂量の増加が確認されたことから、水性ガスシフト反応が生起した可能性がある。一般的に、セルロースはグルコース、フラン類へと分解され、フラン類は固体成分であるフミン^{22) ~ 26)}や液化油の主成分である炭化水素に変換されることが知られており^{27) 28)}、Pd/C はこのフランの分解挙動に影響していると考えられる。そこで、軽油混合燃料に対して水抽出を行い、フラン類等の定性分析を行った。軽油混合燃料中の水可溶分の定性分析結果を Fig. 3 に、セルロースの反応挙動に及ぼす触媒効果を Fig. 4 に示す。Fig. 3 より、触媒無添加条件ではフラン類 (No.1, 2, 3) が、反応温度を上昇させるとシクロペンタノン類 (No.4, 5, 13)、ケトンや有機酸 (No.11, 12)、フェノール (No.14) が同定された。一方、Pd/C を添加するとシクロペンタノン類 (No.4, 5, 8, 10)、ケトン類やアルコール類 (No.6, 7, 9) が、反応温度を上昇させるとシクロペンタノン類 (No.4, 15) に加えて有機酸類 (No. 11, 16, 17, 18, 19, 20)、フェノール (No.14) が同定された。水素化によりフラン類はシクロペンタノン^{29) 30)}やテトラヒドロフルフリルアルコール³¹⁾に、開環によりシクロペンタノンはグルタル酸等の有機酸²⁹⁾、テトラヒドロフルフリルアルコールはレブリン酸²⁹⁾やペンタン等の炭化水素³¹⁾へ変換される。また、このレブリン酸は水素化によりペンタン酸等へ変換されると報告されている²⁹⁾。これらのことから、軽油溶媒下ではセルロースはフラン類に分解され、シクロペンタノン類に変化していくと考えられる。この反応に Pd/C を添加するとフラン類への水素化が促進され、シクロペンタノン類、有機酸類が生成する。このカルボキシル基を持つ有機酸類はカルボニル化合物に還元され、脱カルボニル反応が生起することで炭化水素が生成されるため³²⁾、フミン等の固体成分の生成が抑制され、液化油の生成が増加したと考えられる。

以上のことから、添加した Pd/C がセルロース分解物であるフラン類に水素供与し、シクロペンタノン類や有機酸類の生成が促進され、このとき生成される有機酸類が脱カルボ

Fig. 3 Qualitative analysis about water soluble in liquefied oil on GC-MS (1: 2-Furancarboxylic acid 2: 5-Methyl-2-furancarboxylic acid 3: 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentene, 4: 2-Methyl-2-cyclopentanone, 5: 3-Methyl-2-cyclopentanone, 6: 1-Hydroxy-2-pentanone, 7: Tetrahydrofurfuryl alcohol, 8: 2-Cyclopentenone, 9: 5-Hydroxyhexanone, 10: 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one, 11: Butyric acid, 12: 2,5-Hexanedione, 13: 2,3-Dimethyl-2-cyclopentenone, 14: Phenol, 15: 2-ethylcyclopentanone, 16: Propanoic acid, 17: Butanoic acid 18: 2-Methylbutanoic acid, 19: Pentanoic acid, 20: Hexanoic acid)

Fig. 4 Effect on reaction behavior of cellulose pyrolysis with Pd/C

ニル反応により、炭化水素を主成分とする液化油の生成が増加したと考えられる。そのため、この水素供与効果を向上させることで液化油収率がさらに上昇できると考えられる。

水性ガスシフト反応の確認と水素供与効果の向上を目的とし、水を添加させた実験を行った。水を添加した際のセルロースの熱分解反応における生成物収率の変化を Fig. 5 に、生成したガスの物質量を Table 4 に示す。Fig. 5 より、水を添加すると残渣と水収率が低下し、液化油とガス収率が上昇することがわかる。Table 4 より、水を添加すると CO 量が減少し、 H_2 と CO_2 量が増加することがわかる。これらのことから、水を加えることで水性ガスシフト反応が生起し、 H_2 量が増加、その結果、水素化触媒である Pd/C の水素供与効果が向上し、液化油収率が上昇したと考えられる。

Fig. 5 Product yields on cellulose pyrolysis adding water (Reaction temperature: 400 °C, Pd/C: 10 wt%)

Table 4 Gas quantity on cellulose pyrolysis adding water
(Reaction temperature: 400 °C, Pd/C: 10 wt%)

	without water	with water
H ₂ [mmol]	22.4	44.3
CO [mmol]	57.4	12.6
CO ₂ [mmol]	31.5	64.5

Fig. 6 Product yields on lignin pyrolysis (Pd/C: 10 wt%)

Table 5 Gas quantity on lignin pyrolysis (Pd/C:10 wt%)

	without Pd/C		with Pd/C	
	300 °C	400 °C	300 °C	400 °C
H ₂ [mmol]	0.0	0.2	0.0	3.6
CO [mmol]	0.1	0.6	0.0	0.0
CO ₂ [mmol]	0.9	5.1	0.9	8.1

次に、軽油にリグニンおよび Pd/C を添加し、リグニンの熱分解反応を行った。リグニンに Pd/C を添加した際の熱分解反応における生成物収率の変化を Fig. 6 に、生成したガスの物質量を Table 5 に示す。Fig. 6 より、反応温度を上昇させると残渣収率が低下し、液化油とガス収率が上昇することがわかる。Table 5 より、リグニンを熱分解反応させた時に回収された水素量は軽油と Pd/C で反応させたものに比べ、減少することがわかる。リグニンは熱分解によりメトキシフェノール類を生成するが³³⁾、これらの化合物は不安定な化合物に変化するため、縮合する傾向があると知られている^{34) 35)}。これらのことから、軽油溶媒下ではリグニンは分解する過程でメトキシフェノール類を生成し、この化合物が Pd/C により水素供与され、安定化することで液化油が生成したと考えられる。ただし、セルロースのように水性ガスシフト反応が生起しないため、メトキシフェノール類から生じる不安定な化合物を安定化させるための水素がセルロースの熱分解反応で生成される量に比べ少ない。そのため、木質バイオマスなどのセルロースとリグニンが共存した場合ではリグニンに対する水素供与が促進され、高収率で液化油が生成することが期待できる。

3.3 木質バイオマスに対する Pd/C の添加効果

Pd/C 添加割合を変更した際のスギの熱分解反応における生成物収率の変化を Fig. 7 に、生成したガスの物質量を Fig. 8 に、軽油混合燃料の物性評価（密度、動粘度、体積 90% 留出温度、セタン指数、発熱量）を Table 6 に示す。Fig. 7 より、Pd/C の添加割合を上昇させると残渣、水および水溶性成分収率が低下し、液化油、ガス収率が上昇することがわかる。ただし、Pd/C の添加割合が 10 wt% を超えると生成物収率がほとんど変化しなかった。Fig. 8 より、Pd/C の添加割合を上昇させると H₂ と CO₂ 量が増加することがわかる。ただし、10 wt% を超えるとガス組成はほとんど変化しなかった。一方、CO 量は 5 wt% までは増加し、10 wt% において減少、それ以降はほとんど変動が少なかった。また、Pd の表面上においてフラン類である HMF やフルフラールは脱カルボニル反応が生起し^{36) 37)}、カルボキシル基を持つ化合物はカルボニル化合物に還元され、脱カルボニル反応が生起する³²⁾。これらのことから、Pd/C の添加割合を上昇させるとセルロース分解物であるフラン類やシクロペンタノン類、有機酸の脱カルボニル反応が促進され、CO の生成が上昇したと考えられる。この CO と木質バイオマス中のセルロースの分解過程で生成された H₂O が水性ガスシフト反応により H₂ と CO₂ に変換されることが考えられる。ただし、セルロー

Fig. 7 Product yields on cedar pyrolysis changing Pd/C content (Reaction temperature: 400 °C)

Fig. 8 Gas quantity on cedar pyrolysis changing Pd/C content (Reaction temperature: 400 °C)

Table 6 The properties of diesel oil soluble fuel on cedar pyrolysis (Reaction temperature: 400 °C)

		JIS K 2204 (Diesel oil)	Pd/C content [wt%]				
			0	5	10	15	20
Density at 15 °C	[g/cm ³]	≤ 0.86	0.84	0.84	0.84	0.84	0.85
Kinematic viscosity at 30 °C	[mm ² /s]	≥ 1.7	3.74	3.84	3.69	3.29	3.98
Distillation temperature (90% point)	[°C]	≤ 350	366	367.8	363.2	365.1	367.6
Cetane number	[-]	≥ 45	52.4	52.6	50.6	51.2	50.5
LHV	[MJ/kg]	45.5	45.8	45.9	45.9	45.8	45.8
HHV	[MJ/kg]	48.6	48.9	49.0	49.0	48.8	48.9

スの分解により生成された CO と H₂O はある一定量以下になると水性ガスシフト反応が生起しづらくなり、生成される水素量の変動が少なくなると推察される。

一方、Table 6 より、触媒を添加すると密度、動粘度、セタン指数は基準値を満たし、軽油混合燃料の発熱量も高いことがわかる。しかしながら、体積 90% 留出温度は基準値を満たさなかった。このとき、触媒添加割合を上昇させると体積 90% 留出温度が一旦は低下するが、添加割合 10 wt% を超えると上昇した。これらのことから、Pd/C を添加することで脱酸素反応が促進され、高品質の液化油が生成したと考えられる。ただし、Pd/C の量が増加すると溶媒である軽油の脱水素が促進され、二重結合を保有するオレフィンが増加すると考えられる。このオレフィンが反応性が高いため、これらが環化および縮合を生起し、軽油混合燃料の重質化を起こしたと推察される。

以上のことから、本研究の条件では、溶媒を軽油とした木質バイオマスの熱分解反応において液化油収率を上昇させるためには Pd/C を 10 wt% 以上添加する必要があると判明した。ただし、水素供与に使用する水素は溶媒である軽油の脱水素反応とセルロース由来の CO と H₂O の水性ガスシフト反応から生成された水素であり、溶媒である軽油からの脱水素反応が促進すると軽油混合燃料の蒸留性状が低下することが懸念される。そのため、溶媒である軽油からの脱水素を抑制し、木質バイオマス由来の水素生成を促進する必要がある。

木質バイオマス由来の水素生成を促進するため水を加えて反応を行った。水を添加した際のスギの熱分解反応における生成物収率の変化を Fig. 9 に、生成したガスの物質量を Table 7 に、軽油混合燃料の物性評価（密度、動粘度、体積 90% 留出温度、セタン指数、発熱量）を Table 8 に示す。

Fig. 9 より、水を加えると残渣および水収率が低下し、液化油およびガス収率が上昇することがわかる。また Table 7 より、水を添加すると CO 量の変化は少なく、H₂ および CO₂ 量が増加することがわかる。これらのことから、木質バイオマスであるスギの熱分解反応において Pd/C と水を添加すると H₂ の生成量が増加することが判明した。なお、水性ガスシフトが促進されるだけでは CO 量が減少すると考えられるが、CO 量は大きく変化していなかった。そのため、添加した水により加水分解が生起し、カルボキシル基を持つ化合

Fig. 9 Product yields on cedar pyrolysis adding water (Reaction temperature: 400 °C, Pd/C: 20 wt%)

Table 7 Gas quantity on cedar pyrolysis adding water (Reaction temperature: 400 °C, Pd/C: 20 wt%)

	without water	with water
H ₂ [mmol]	24.8	31.3
CO [mmol]	11.9	12.0
CO ₂ [mmol]	56.9	69.9

Table 8 The properties of diesel oil soluble fuel on cedar pyrolysis adding water (Reaction temperature: 400 °C, Pd/C: 20 wt%)

		JIS K 2204 (Diesel oil)	without water	with water
Density at 15 °C	[g/cm ³]	≤ 0.86	0.84	0.84
Kinematic viscosity at 30 °C	[mm ² /s]	≥ 1.7	3.61	3.31
Distillation temperature (90% point)	[°C]	≤ 350	362.8	354.8
Cetane number	[-]	≥ 45	52.2	50.7
LHV	[MJ/kg]	45.5	45.6	45.4
HHV	[MJ/kg]	48.6	48.7	48.4

物が増加することで脱カルボニル反応が促進したと可能性がある。一方 Table 8 より、水を添加すると密度、動粘度、セタン指数は基準値を満たしつつ、体積 90% 留出温度が低下することが確認された。このことから、水を添加して水性ガスシフト反応を促進すると軽油からの脱水素が抑制され、二重結合を保有するオレフィン種の炭化水素が生成されにくくなる、または水素化によりオレフィンからパラフィンへ変換されることが考えられる。

以上のことから、水を添加すると木質バイオマス中のセルロース由来の液化油収率が向上、また体積 90% 留出温度が低下し、JIS 規格に近づくことが確認された。木質バイオマスは回収時に水分を含んでおり、乾燥した後に利用することが一般的である。しかし、本プロセスでは水分を含んだ木質バイオマスであっても高収率かつ高品質の液化油が生成できる見通しを得たため、乾燥を省略した省エネルギープロセスによる木質バイオマスの液体燃料化が期待できる。

4. 結 言

液化油と分離可能な水素供与体としてパラジウム炭素触媒 (Pd/C) を使用し、木質バイオマスの構成成分であるセルロースとリグニン、および木質バイオマスに対する添加効果について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 炭化水素である軽油と Pd/C を反応させると水素ガスが生成する。
- 2) 本研究の条件下では木質バイオマスの熱分解反応においては液化油収率を向上させるにはスギに対して Pd/C を 10 w% 以上添加する必要がある。
- 3) 溶媒である軽油からの脱水素反応が促進すると軽油混合燃料の蒸留性状が低下することが懸念される。そのため、溶媒である軽油からの脱水素を抑制し、木質バイオマス由来の水素生成を促進する必要がある。
- 4) Pd/C とともに水を添加すると木質バイオマス由来の液化油収率が向上、また体積 90% 留出温度が低下し、JIS 規格に近づくことが判明した。

文 献 : References

- 1) REN21, Renewables2016 Global Status Report. Paris, REN21 Secretariat (2016)
- 2) Jensen, C. U.; Hoffmann, J.; Rosendahl, L. A., *Fuel*, **165**, 536-543 (2016)
- 3) El Khatib, S. A.; Hanafi, S. A.; Barakat, Y.; Al-Amrousi, E. F., *Egyptian Journal of Petroleum*, **27**, 1325-1331 (2018)
- 4) Kwon, K. C.; Mayfield, H.; Marolla, T.; Nichols, B.; Mashburn, M., *Renewable Energy*, **36**, 907-915 (2011)
- 5) Bridgwater, T., *J. Sci. Food Agric.*, **86**, 1755-1768 (2006)
- 6) Blin, J.; Volle, G.; Girard, P.; Bridgwater, T.; Meier, D., *Fuel*, **86**, 2679-2686 (2007)
- 7) Bridgwater, A. V.; Peacocke, G. V. C., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**(1), 1-73 (2000)
- 8) Czernik, S.; Bridgwater, A. V., *Energy Fuels*, **18**(2), 590-598 (2004)
- 9) Lehto, J.; Oasmaa, A.; Solantausta, Y.; Kytö, M.; Chiaramonti, D., *Applied Energy*, **116**(1), 178-190 (2014)
- 10) Auersvald, M.; Shumeiko, B.; Vrtiška, D.; Straka, P.; Staš, M.; Šimáček, P.; Blažek, J.; Kubička, D., *Fuel*, **238**(15), 98-110 (2019)
- 11) Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J.-D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K. G.; Jensen, A. D., *Applied Catalysis A: General*, **407**, 1-19 (2011)
- 12) Elliott, D. C.; Hart, T. R.; Neuenschwander, G. G.; Rotness, L. J.; Zacher, A. H., *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **28**(3), 441-449 (2009)
- 13) Wildschut, J.; Mahfud, F. H.; Venderbosch, R. H.; Heeres, H. J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**(23), 10324-10334 (2009)
- 14) Ardiyanti, A. R.; Khromova, S. A.; Venderbosch, R. H.; Yakovlev, V. A.; Melián-Cabrera, I. V.; Heeres, H. J., *Applied Catalysis A: General*, **449**, 121-130 (2012)
- 15) Kakuta, Y.; Mori, K.; Ito, T.; Hirano, K., *J. Jpn. Inst. Energy*, **93**, 1000-1004 (2014)
- 16) Kakuta, Y.; Takiguchi, K.; Ishizu, M.; Ito, T., *J. Jpn. Inst. Energy*, **95**, 897-901 (2016)
- 17) Fujimoto, K.; Toyoshi, S.; Asaoka, S.; Kunugi, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **23**(4), 262-267 (1980)
- 18) Bunluesin, T.; Gorte, R. J.; Graham, G. W., *Applied Catalysis B: Environmental*, **15**(1-2), 107-114 (1998)
- 19) Fu, Q.; Saltsburg, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M., *Science*, **301**(5635), 935-938 (2003)
- 20) Aranifard, S.; Ammal, S. C.; Heyden, A., *Journal of Catalysis*, **309**, 314-324 (2014)
- 21) LeValley, T. L.; Richard, A. R.; Fan, M., *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**(30), 16983-17000 (2014)
- 22) Horvat, J.; Klaić, B.; Metelko, B.; Šunjić, V., *Tetrahedron Lett.*, **26**(17), 2111-2114 (1985)
- 23) Chuntanapum, A.; Matsumura, Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**(22), 9837-9846 (2009)
- 24) Choura, M.; Belgacem, N. M.; Gandini, A., *Macromolecules*, **29**(11), 3839-3850 (1996)
- 25) Patil, S. K. R.; Lund, C. R. F., *Energy Fuels*, **25**(10), 4745-4755 (2011)
- 26) Patil, S. K. R.; Heltzel, J.; Lund, C. R. F., *Energy Fuels*, **26**(8), 5281-5293 (2012)
- 27) Huber, G. W.; Chheda, J. N.; Barrett, C. J.; Dumesic, J. A., *Science*, **308**(5727), 1446-1450 (2005)
- 28) West, R. M.; Liu, Z. Y.; Peter, M.; Dumesic, J. A., *ChemSusChem*, **1**(5), 417-424 (2008)
- 29) Shen, T.; Hu, R.; Zhu, C.; Li, M.; Zhuang, W.; Tang, C.; Ying, H., *RSC Adv.*, **8**, 37993-38001 (2018)
- 30) Hronec, M.; Fulajtarová, K., *Catalysis Communications*, **24**, 100-104 (2012)
- 31) Zhang, X. H.; Wang, T. J.; Ma, L. L.; Wu, C. Z., *Fuel*, **18**(2), 590-598 (2004)

- 89(10), 2697-2702 (2010)
- 32) Kim, S. K.; Han, J. Y.; Lee, H.; Yum, T.; Kim, Y.; Kim, J., *Appl. Energy*, **116**, 199-205 (2014)
- 33) Branca, C.; Giudicianni, P.; Di Blasi, C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3190-3202 (2003)
- 34) Dorrestijn, E.; Laarhoven, L. J. J.; Arends, I. W. C. E.; Mulder, P., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **54**, 153-192 (2000)
- 35) Kawamoto, H., *J. Wood Sci.*, **63**(2), 117-132 (2017)
- 36) Pang, S. H.; Medlin, J. W., *ACS Catal.*, **1**(10), 1272-1283 (2011)
- 37) Vorotnikov, V.; Mpourmpakis, G.; Vlachos, D. G., *ACS Catal.*, **2**(12), 2496-2504 (2012)
-