粉粒流動層を用いた木質系チップの接触熱分解における 軽質芳香族炭化水素収率に及ぼす触媒や流動化ガスの種 類, 運転操作条件などの影響†

王 昶・中川紳好・加藤邦夫

群馬大学工学部 生物化学工学科**

粉粒流動層を用いた木質系チップの接触熱分解において, より高いベンゼン, トルエン, キシレンとナフタレン (BTXN) の収率を得るために, 常圧下で BTXN の収率に対する触媒種類, 雰囲気ガス, 熱分解温度と触媒静止層高などの影響を調べた. 触媒静止層高 0.08 m, 熱分解温度 863 K の最適な条件で 6.3 wt%, dry の BTXN の収率が得られた. 非常に活性の高い CoMo-A 触媒と活性の低いアルミナを 50 vol% ずつ混合した触媒を用いた場合の BTXN の収率は活性アルミナだけの場合のそれと比べて, 約 3.5 倍大きくなった. NiMo-A 触媒は一次分解成分に対する接触分解の活性が強すぎるので, 723 K でも, 炭化水素生成物の大部分はメタンで, その収率は約 45 wt%, dry に達した. 流動化ガス中の水素濃度が 50 vol% 以上では, 軽質芳香族炭化水素 BTXN の収率はほとんど変わらなかったことから, 熱分解の雰囲気ガスとして熱分解生成ガスの循環ガスや工業用コークス炉ガスの使用の可能性がある.

緒 言

森林樹木, 農産物などの陸上バイオマスの熱化学的変換には, 熱分解, ガス化, 液化などがある. その歴史は浅く, 本格的な研究がされるようになったのはここ数十年のことである. ガス化技術では, とうもろこしの穂軸 (Zhen, 1993) や木材廃材 (Alves and Figueiredo, 1986) を原料にして, 燃料ガスを作るプロセスを開発した報告がある. 液化技術では, 木粉を原料に還元性ガスをいわずに行う液化において, 温度, 圧力, 触媒の種類, のオイル収率への影響とともにアルコール添加による流動性の改善が報告された (Ogi and Yokoyama, 1993). 広葉樹のグリコールリグニンを原料としてテトラリン存在下で, 液化生成物に対する温度と反応時間の影響についても調べられている (Overend, 1993). 熱分解に関する研究では, 熱天秤を用いて, もみがらを熱分解した場合の揮発分への温度, 昇温速度の影響 (Williams and Besler, 1993) およびバガスの熱分解過程中的動力学的挙動 (Alman and Stubington, 1993) の報告がある. 急速熱分解により得られたオイルの非フェノール成分を, HZSM-5 触媒を用いて, 第二反応器 (第1反応器温度: 618K~673K, 第2反応器温度: 623K~723K)

で改質した場合の分解生成物に対する反応条件の影響が報告されている (Sharma and Bakhshi, 1993). CoMo と NiMo の触媒をそれぞれ用いて, 松の熱分解により得られたオイルの水素化処理による生成物分布と収率の影響を調べた報告 (Sheu and Anthony, 1988) がある. 以上のように, ガス化による燃料ガスの製造, 液化および熱分解による低分子の液状物質と炭化水素ガスの生成についての研究は多いが, 水素雰囲気下でのバイオマスを接触熱分解して有用化学物質に効率よく転化する目的とした連続操作のプロセスについての研究はまだ少ない.

著者ら (Wang, et al., 1995) は有用化学物質への転化のために, 温度のコントロールがし易く, 昇温速度が速く, 微粒子と粗い固体触媒粒子との分離が容易にできる粉粒流動層 (Kato, et al., 1991) を用いて木質系チップ及びもみがらの接触熱分解を連続的に行った. 粉粒流動層ではチップなどの一次熱分解成分 (タールなど) を水素雰囲気ガスのもとで, NiMoA, CoMo-A, CoMo-B の3種類の触媒を用いることによって, 二次熱分解を行い, ベンゼン, トルエン, キシレンとナフタレン (BTXN) などの付加価値の高い軽質芳香族炭化水素化合物に転化することが可能であった. その結果として, 木材チップの熱分解における軽質芳香族炭化水素 BTXN の収率は CoMo-B 触媒, 水素雰囲気下で, 863 K の時に 6.3 wt%, daf [BTX 収率: 5.5 wt%, daf, ナフタレン収率: 0.8 wt%, daf] に達した. 粃殻の場合には,

† 1994年9月21日受理; 化学工学会つくば大会 (つくば, 1994年7月) にて発表

** 〒376 桐生市天神町1-5-1

Table 1 Analyses of the samples

Sample	Ultimate analysis [wt%, dry]					Proximate analysis [wt%, dry]			
	C	H	N	S	O	Mois.	V. M	Ash	F. C.
Chip-1	51.74	6.09	0.20	0.16	41.81	7.6	79.6	0.7	12.1
Chip-2	50.80	6.21	*	*	42.99	9.2	79.2	0.3	11.3

*Undetermined

Table 2 Properties of the Medium-Particles

Medium-Particles	d_p [μm]	ρ_p [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	S [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]	U_{mf} * [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	U_t * [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	Components [wt%]
NiMo-A	250~500	1349	160	0.025	2.06	NiO: 4 MoO ₃ : 14 S: 0.0
CoMo-A	250~500	1247	224	0.023	1.96	CoO: 4 MoO ₃ : 13 S: 0.0
CoMo-B	250~500	1167	236	0.021	1.87	CoO: 4 MoO ₃ : 13 S: 0.5
Al ₂ O ₃	297~500	1152	260	0.024	1.98	Al ₂ O ₃ : 100
SiO ₂	278~538	2699	<1	0.58	3.57	SiO ₂ : 100

*Atmosphere gas: Air, Temperature: 863K.

その BTXN 収率は YL 炭のものより高く、TH 炭より低かった。いずれの試料の場合でも、CoMo-B と水素雰囲気下での炭化水素ガスの収率と軽質芳香族炭化水素の収率との比はほぼ 2.5 で一致している。チップなどの熱分解過程は十分に複雑なのに加えて、接触熱分解の場合には、操作因子が多く、操作因子の影響は複雑になるので、その温度依存性や触媒の静止層高（接触時間）の影響についてはまだ明らかになっていない。一方、NiMo-A、CoMo-A は活性が非常に高く、生成物の炭化水素ガス収率は多く、BTXN 収率は非常に少なかった。そこで、これらの触媒については、温度を下げたり、触媒の濃度を下げることによって BTXN の収率はを増加させられる可能性があると考えられる。実際のプロセスでは、水素ガスの使用量を減らしたいので、水素濃度が生成物分布と収率に及ぼす影響を明らかにすることは重要である。

本研究では粉粒流動層を用いて、熱分解温度（723 K - 883 K）、触媒静止層高（0.02 m - 0.10 m）、そして、水素とメタンの混合ガスおよび非常に活性の高い CoMo-A と活性の低いアルミナ混合触媒が生成物分布と収率に及ぼす影響を調べた。

1. 実験

実験装置と実験方法は先の報告（Wang, et al., 1995）のものと同様であるので、ここでは簡単に記述する。実験装置はチップ供給装置、熱分解反応器（内径 25 mm、高さ 300 mm）、サイクロン、ガスバッグ、コールドトラップからなる。実験方法は以下のように行った。触媒或いは不活性粒子を充填している反応器等

のプロセス全体を真空排気した後、窒素気流中で設定温度まで加熱する。設定温度に達した後、熱分解雰囲気ガスに切り替える。系内の温度、流動化状態が安定した後、流動層内に乾燥チップを供給装置より熱分解雰囲気ガスに同伴させて連続供給し、熱分解を行った。流動層から飛び出したチャー粒子はサイクロンで捕集された。チップ供給開始後、実験終了まで、生成ガスをガスバッグ及びトラップに導き、サンプリングした。ガス状生成物（C₁~C₈、CO、CO₂）、軽質芳香族炭化水素（BTXN）はガスクロマトグラフィーにより分析した。

試料としては、松チップ（以下チップ-1）とアラスカ産のスプリースチップ（以下チップ-2）の 2 種類の木材チップを使った。これらのサンプルの工業分析値と元素分析値を Table 1 に示した。チップをそれぞれミキサーで粉碎し、150 mesh 以下に分級したものを熱分解試料とした。これらを 380 K の真空乾燥器に入れて、2 時間乾燥させたものを熱分解実験に用いた。

触媒粒子としては、市販の CoMo 触媒（東洋シーシーアイ社製、C 20-5）（以下 CoMo-B）、硫黄分を含まない CoMo 触媒（東洋シーシーアイ社製、特製）（以下 CoMo-A）、NiMo 触媒（東洋シーシーアイ社製、C 20-7）（以下 NiMo-A）、活性アルミナ（小沢化学工業社製）とシリカサンド（岩井化学薬品（株）社製）を一定の粒径に分級して用いた。これらの分析値と特性値を Table 2 に示した。

熱分解雰囲気ガスとしては、ヘリウム、水素および水素とメタンの混合ガスを使った。

Fig. 1 Effect of the pyrolysis temperature on HCG and HCL yields of the pyrolysis of Chip-1 for the catalyst of CoMo-B (H_2 , $u = 0.32 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $h_s = 0.08 \text{ m}$, $t = 40 \text{ min}$)

2. 結果と考察

2-1 熱分解温度の影響

Fig. 1 は媒体粒子として CoMo-B 触媒を流動化した場合の生成物収率に対する熱分解温度の影響を示すものである。実験条件はサンプル：チップ-1，触媒静止層高：0.08 m，雰囲気ガス：水素，流動化ガス速度：0.32 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ である。ガス状炭化水素収率及び軽質芳香族炭化水素収率とも分解温度に強く影響されることがわかる。ガス状炭化水素収率は熱分解温度と共に増加し，熱分解温度 883 K では 27 wt%，daf に達した。この収率の増加は主にメタン収率の増加によるものである。また，熱分解温度の上昇とともに，不飽和炭化水素ガスのエチレン，プロペンの収率が減少した。883 K の時は飽和炭化水素ガスのエタン，プロパンもほとんど得られなかった。つまり，水素化分解反応が進行すると，不飽和炭化水素ガスが水素化され，更に過酷な条件下では，飽和炭化水素ガスも分解され，最終的にはメタンを生成するものと考えられる。軽質芳香族炭化水素の BTXN 収率は 863 K までは，熱分解温度とともに増加し，この温度を超えると，急激に減少した。863 K での収率は 6.3 wt%，daf であるのに対し，883 K では 3.0 wt%，daf にまで低下し，ベンゼンとトルエンしか得られなかった。これらの生成物は熱分解過程の中間生成物であり，これらの収率を最大限にするためには，最適な温度で熱分解することが必要であることは一般に認められている。チップの

Fig. 2 Effect of the pyrolysis temperature on the products for the catalyst of NiMo-A (Chip-1, H_2 , $u = 0.32 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $h_s = 0.08 \text{ m}$, $t = 40 \text{ min}$)

熱分解過程で触媒を用いて揮発分を二次分解し，中間生成物である軽質芳香族炭化水素収率を増加させるためには，反応器内の温度を正確に制御することが重要であることがわかった。

Fig. 2 は，NiMo-A 触媒の場合の生成物収率に対する熱分解温度の影響を示すものである。実験条件はサンプル：チップ-1，触媒静止層高：0.08 m，雰囲気ガス：水素，流動化ガス速度：0.32 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ である。NiMo-A 触媒は活性が非常に強いため，一次熱分解からのタールは 863 K のとき，すべての結合が切断され，水素化されることによりメタンへ転化された。この場合には，メタンの収率は約 50 wt%，daf が得られた。一般的に言えば，温度を下げて行くと，触媒の活性も低下して行くことより，BTXN も増大する可能性がある。しかし，実際には，723 K においても，触媒活性はほとんど低下せず，メタンの生成量は 45 wt%，daf と大きく，BTXN の収率を著しく増加することはできなかった。また，チップの揮発成分はおおよそ 500 K から出始める。800 K 以上の温度では揮発成分の量は一定になる。しかし，723 K 以下では揮発成分の量は著しく減少していく

Fig. 3 Effect of the static bed height on HCG and HCL yields of the pyrolysis of Chip-2 for the catalyst of CoMo-B (H_2 , $u = 0.32 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 863 \text{ K}$, $t = 40 \text{ min}$)

(Wang, et al., 1995) ので、熱分解温度を 723 K 以下すると、触媒の活性を低下させる可能性があっても、揮発分の量の減少によって BTXN の収率の増加は難しいと思っている。NiMo-A はメタンを目的生成物としたときには、十分有用な触媒の一つであると考えられる。

2・2 触媒の静止層高の影響

チップの接触熱分解においては、層内でのガスの平均滞留時間が同じ場合は、熱分解によって分解生成物は大きく影響を受ける。また分解温度が同じ場合には、ガスの滞留時間の長さによって分解生成物は大きく影響を受ける。特に接触熱分解において中間生成物である BTXN のような化合物の収率は層内でのガスの平均滞留時間によっても大きな影響を受けるものと思われる。

生成物の炭化水素の収率に対する触媒粒子層高の影響を検討した結果を Fig. 3 に示す。実験条件はサンプル：チップ-2、触媒：CoMo-B、雰囲気ガス：水素、流動化ガス速度： $0.32 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ である。静止層高の増加は実際に触媒使用量の増加である。熱分解の生成物の分布と収率は触媒使用量によって変わる。軽質芳香族炭化水素収率は CoMo-B の触媒粒子層高の増加と共に増加し、静止層高 0.08 m では 6.0 wt%, daf (BTX 収率：4.9 wt%, daf, ナフタレン収率：1.1 wt%, daf) を得た。触媒層高をさらに上げ 0.10 m とした場合は収率が減少した。ガス状炭化水素の収率は層高につれて、単調に増加した。従って、層高の増加と共に炭化水素ガスと軽質芳香族炭

Fig. 4 Effect of atmospheric gases of H_2 and He on pyrolysis products of Chip-1 for system of CoMo-B and SiO_2 ($u = 0.32 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $h_s = 0.08 \text{ m}$, $T = 863 \text{ K}$, $t = 40 \text{ min}$)

化水素の収率が増加するのは揮発分の触媒層内での滞在時間（接触時間）が増加するためと考えられる。また、層高 0.10 m では、HCL の収率が減少したのは揮発分の二次分解が少し過度に進行したためと考えられる。中間生成物 BTXN の収率を最大にするには、一次分解成分の触媒粒子層内での最適な滞留時間が存在するはずである。触媒層の層高が低いときは、揮発分と触媒との接触時間が短くなり、タールの二次分解は十分行われな可能性がある。また触媒使用量が多すぎると、反応時間は長すぎて、熱分解は過度に起こり、ガス状生成物が増加するものと思われる。

2・3 雰囲気ガスの影響

Fig. 4 は CoMo-B とシリカサンド粒子における生成物収率に対するヘリウムと水素の雰囲気ガスの影響を示すものである。実験条件はサンプル：チップ-1、流動化ガス速度： $0.32 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、媒体粒子の静止層高：0.08 m である。シリカサンドを用いた場合には、ヘリウム雰囲気ガスと水素雰囲気ガスでのそれぞれの収率を比較して

見ると、あまり違いがないことがわかる。これは、シリカサンドに二次熱分解に対する触媒活性が殆どないため、一次熱分解しか起こっていないためである。ところが、CoMo-B 触媒については、各収率は雰囲気ガスの違いによって大きく変化していることがわかる。ヘリウム雰囲気の場合、CoMo-B 中の酸化金属の一部は一次熱分解で生じた炭化水素と水素によって還元される。サンプルを供給すると、触媒の色がすぐ青色から黒色に変わったことからわかる。40 分間の熱分解操作では管壁へのタール付着物やトラップの溶液の褐色変化などは全く観察されなかった。炭化水素ガスと軽質芳香族炭化水素は少なかったが、無機ガスが多量に生成した。この場合には、CO、CO₂ の収率は 43 wt%, daf に達した。CO、CO₂ の生成量が多かった原因としては、主にチップの熱分解による生成物の他に、CoMo-B 触媒の酸化金属はチップの熱分解からの水素と炭化水素によって還元されて、水が生じるので、この部分の水はまた熱分解からのチャーと水性ガス反応する可能性があるためであると考えられる。水素雰囲気の場合には、CoMo-B が雰囲気ガスの水素により十分還元されるので、タールへの水素添加による熱分解が進行し、炭化水素ガスおよび軽質芳香族炭化水素 BTXN の収率が増加した。なお、このことから、水素があって、触媒がない場合と触媒があって、水素がない場合には、中間生成物である BTXN の収率を高めにくくなる。軽質芳香族炭化水素 BTXN を高効率で得るには、水素と水素添加に作用する触媒の両方がともに欠かせないことになる。

Fig. 5 は流動化ガスとして水素とメタンの混合ガスを用いた場合の生成物分布と収率に及ぼす水素ガスの分圧の影響を示すものである。実験条件はサンプル：チップ-1，触媒粒子：CoMo-B，静止層高：0.08 m，流動化ガス速度：0.32 m·s⁻¹，熱分解温度：863 K である。メタンだけの雰囲気ガスの場合、炭化水素ガスと軽質芳香族炭化水素の収率は少なく、一酸化炭素と二酸化炭素の無機ガス収率は多かった。この結果は不活性ガス He での結果 (Fig. 4) と極めて類似している。水素とメタンの混合ガスの場合には、水素分圧の増加とともに、炭化水素ガスの収率は増加し、これとともに、不飽和炭化水素であるエチレンとプロペンの収率が減少していることがわかる。これは水素濃度の増加により水素添加の効果が増加したためと考えられる。軽質芳香族炭化水素 BTXN の収率も水素の分圧の増加につれて増加した。しかしながら、水素分圧が 0.5 気圧以上では、BTXN 収率はほとんど変わらなかった。このことは熱分解生成ガスの一部を再循環し、流動化ガスとして利用しても、十分高収率の BTXN が得られることを示している。あ

Fig. 5 Effect of the partial pressure of the hydrogen on pyrolysis products of Chip-1 for the system of H₂ and CH₄ (CoMo-B, $h_s = 0.08$ m, $u = 0.32$ m·s⁻¹, $T = 863$ K, $t = 40$ min)

るいは約 57% 水素、30% メタンの工業用コークス炉ガス (Colette, et al., 1992) の使用の可能性を示している。Fig. 5 より、水素の分圧は CO、CO₂ の収率に大きく影響を及ぼしていることがわかる。水素分圧の増加とともに、CoMo-B 触媒は水素雰囲気ガスにより十分に還元されていき、その活性は高められると思われる。同時に、活性化された触媒はタールの水素化熱分解を大いに促進するものと思われる。水素分圧が 0.5 以上では、熱分解で生じた一部の CO、CO₂ も触媒の作用により水素と反応してメタンを生じるものと思われるので、CO、CO₂ の収率が低下し、メタンの収率が増加するものと思われる。

2.4 触媒の混合比

Fig. 6 は生成物収率に及ぼす CoMo-A と活性アルミナ混合触媒の比率の影響を示すものである。実験条件はサンプル：チップ-1，触媒静止層高：0.08 m，雰囲気ガス：水素，流動化ガス速度：0.32 m·s⁻¹ である。100% の活性アルミナの場合は、タールの接触分解に対する活性は低いいため、ガス状炭化水素と BTXN の収率はいずれも低く、多くのタールがまだ二次熱分解しな

Fig. 6 Effect of the Blend ratio of CoMo-A and Al_2O_3 on pyrolysis products of Chip-2 ($h_s = 0.08 \text{ m}$, H_2 , $u = 0.32 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $t = 40 \text{ min}$)

かった。100%のCoMo-A触媒の場合には、タールの熱分解に対する活性が高すぎるため、過分解が起こり、多量的气体炭化水素が生じていることがわかる。その結果、BTXNの収率とCO、CO₂の収率は低かったが、メタンの収率は非常に高く、45 wt%, dafに達した。これらのメタンはタールの接触分解によって生じた場合のほか、COと水素によるメタン化反応によって生成されるものと考えられる。CoMo-Aと活性アルミナを50%ずつ混合した場合に、BTXNの収率は4.3 wt%, dafで、100%の活性アルミナと純粋なCoMo-A触媒の場合のそれよりそれぞれ約3.5倍と数十倍に増加した。また、CO、CO₂と炭化水素ガスの収率及びトラップで回収した溶液が黄色になったことから、未分解のタールがまだ残っているから、さらにCoMo-Aの混合量を減少させることや熱分解温度を低下させることでBTXNの収率を増加させることはできないと考えられる。しかし、70%のCoMo-Aと30%の活性アルミナの場合はCoMo-A 50 vol%の場合に比べれば、ガス状生成物の収率は増加し、BTXNの収率は3.8 wt%, dafと低下したので、タールの二次分解が過度に進行したものと思われる。混合触媒として、非常に活性の高いCoMo-Aと

活性の低いアルミナを混合させることによってBTXN等の熱分解生成物を大きく変えることができることがわかった。このことから、高活性触媒と低活性の触媒を適当に混合することは触媒の活性を調整し、中間生成物への転化の効果を高めるとともに、高活性触媒を生かすことができると考えられる。

結 言

粉粒流動層を用い、チップの連続接触熱分解を行い、熱分解生成物に及ぼす触媒の種類、触媒の静止層高、分解温度、雰囲気ガスなどの諸因子の影響を調べた結果以下のことがわかった。

1) 常圧、低温下でのチップの熱分解については、付加価値の高いBTXNをもっと多く得るために、水素と水素添加に作用する触媒の両方がともに欠かせない。

2) 中間生成物であるBTXN収率については、熱分解温度と触媒層内でのガスの平均滞留時間のコントロールが極めて重要である。

3) 比較的活性の高いCoMo-A触媒と活性の低いアルミナをそれぞれ50 vol%混合した触媒を水素で流動化した場合に、BTXNの収率は活性アルミナだけのもののにくらべて、約3.5倍大きくなった。

4) NiMo-A触媒はタールの二次熱分解に対する活性が強すぎるので、反応温度が723 Kでも、炭化水素生成物はほとんどメタンとなり、その収率は約45 wt%, dafに達した。メタンを目的生成物としたときには、十分有用な触媒の一つである。

5) 水素分圧が0.5から1気圧では、軽質芳香族炭化水素BTXNの収率はほとんど変わらなかったから、熱分解の雰囲気ガスとしての熱分解流出ガスの再循環あるいは工業用コークス炉ガスの使用の可能性がある。

Nomenclature

d_p	= mean diameter of particles	[μm]
h_s	= catalyst static height	[m]
L_{mf}	= minimum fluidized gas velocity	[$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
s	= specific surface area of the particles	[$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
T	= temperature	[K]
t	= feeding time of samples	[min]
u	= superficial gas velocity	[$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
u_{mf}	= minimum fluidizing gas velocity	[$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
u_t	= terminal velocity of particles	[$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
ρ_p	= density of particle	[$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

Literature cited

- Aiman, S. and J.F. Stubington: "The Pyrolysis Kinetics of Bagasse at Low Heating Rates", *Biomass and Bioenergy*, **5**, 113–120 (1993)
- Alves, S.S. and J.L. Figueirido: "Fuel Gas from a Wood Waste Carbonization Reactor", *Fuel*, **65**, 1709–1713 (1986)
- Colette, B.D., C. Rene, F. Andre, L. Philippe and V.H. Michel: "Coal Hydromethanolysis with Coke-Oven Gas: 1. Influence of Temperature on the Pyrolysis yields", *Fuel*, **71**, 251–255 (1992)
- Kato, K., T. Takarada, N. Matsuo, T. Suto and N. Nakagawa: "Residence time Distribution of fine Particles in a Powder-Particle Fluidized Bed", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **17**, 970–975 (1991)
- Overend, R.P.: "Thermolysis of Glycol Lignin in the Presence of Tetralin", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **71**, 107–112 (February, 1993)
- Ogi, T. and S. Yokoyama: "Liquid Fuel Production from Woody Biomass by Direct Liquefaction", *Sekiyu Gakkaishi*, **36**, 73–84 (1993)
- Sharma, R.K. and N.N. Bakhshi: "Conversion of Non-Phenolic Fraction of Biomass-Derived Pyrolysis Oil to hydrocarbon Fuels over HZSM-5 Using a Dual Reactor System", *Bioresource Technology*, **45**, 195–203 (1993)
- Sheu, Y.H.E. and R.G. Anthony: "Kinetic Studies of Upgrading Pine Pyrolytic Oil by Hydrotreatment", *Fuel Processing Technology*, **19**, 31–50 (1988)
- Wang, C., H. Machida, N. Nakagawa, T. Takarada and K. Kato: "Catalytic Pyrolysis of Plant-Biomass in a Powder-Particle Fluidized Bed", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 531–539 (1995)
- Williams, P. and S. Besler: "The Pyrolysis of Rice Husks in a Thermogravimetric Analyser and Static batch Reactor", *Fuel*, **72**, 151–159 (1993)
- Zhen, F.: "A Biomass Pyrolysis Gasifier Applicable to Rural China", *Fuel Science and Technology INT'L*, **11**, 1025–1035 (1993)

Effect of Catalyst, Fluidized Gases and Operating Conditions upon Light Aromatic Hydrocarbon Yield for Catalytic Pyrolysis of Woody-Chip by Powder Particle Fluidized Bed

Chang Wang, Nobuyoshi Nakagawa and Kunio Kato

Dept. of Biological and Chem. Eng., Faculty of Eng.,
Gunma Univ., Kiryu 376

Key Words: Catalytic Pyrolysis, Fluidized Bed, Biomass Wood, BTX, Powder

In a process of catalytic pyrolysis of woody chip by a powder-particle fluidized bed (PPFB), the effects of catalyst fluidized gases, pyrolysis temperature and catalyst static height on the yields of the pyrolysis products were investigated at ambient pressure. The optimum operating condition was found for obtaining a high yield of light aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, xylene and naphthalene (BTXN). Under the optimum conditions of CoMo-B catalyst static height of 0.08 m and pyrolysis temperature of 863 K, BTXN yield was 6.3 wt%, (daf base). In the case of 50 vol% of highly active CoMo-A catalyst mixed with 50 vol% of low active alumina catalyst, the yield of BTXN was about 3.5 times larger than that in the case of activated alumina catalyst. As activity of NiMo-A catalyst is so high for the secondary reaction of the primary pyrolysis products, even at 723 K, most products of the pyrolysis were methane and the yield of methane was more than 45 wt%, dry base. If hydrogen content in the fluidized gas was higher than 50 vol%, the yield of BTXN was not affected by the hydrogen content. There is a possibility for using the pyrolysis-recovery gas or coke-oven gas as the fluidized gas for woody pyrolysis.