

木質バイオマス熱分解油の製造方法に関する基礎検討

境 徹浩・鈴木千裕・丸屋英二

木質バイオマスを熱分解して製造する液体燃料（熱分解油、あるいはバイオオイル）は、石油資源の代替として、実用化が期待されている。その製造方法については、急速加熱処理を基本とした技術が既に確立されており、高い収率を得る高度なプロセスも公知となっている。一方、セメント工場でこのような熱分解油を製造する場合、熱分解残渣の炭化物（チャー）が利用可能であるという利点を活かし、急速加熱にこだわらない安価な製造条件を見出せる可能性がある。そこで本研究では、セメント工場での生産を想定した熱分解油の合理的な油化プロセスを検討するため、昇温速度を変えた条件で生成物の性状の違いを調査した。

キーワード：カーボンニュートラル、木質バイオマス油化、熱分解油、バイオオイル、急速熱分解

1 緒言

木質バイオマス由来の液体燃料は、大気中の二酸化炭素を増加させない「カーボンニュートラル」として注目の燃料であり、将来の脱炭素社会の実現に向けて、有望な熱エネルギー源としての活用が推進されている。特に木質バイオマスの熱分解油化は、固形燃料（炭化）や気体燃料（ガス化）と比べると検討例が少ないものの、石油資源の代替としての実用化が期待される技術である。近年では、熱分解油を高収率で得る方法として、急速熱分解（急速加熱）が試みられており^{(1)・(4)}、オランダやカナダ等で実用プラントの稼働が報告されている⁽²⁾。急速熱分解は油化に特化した高度なプロセスであり、反応時間等をシビアに制御したものである。

一方セメント工場では、石炭、廃油、廃プラスチックなどの多様な熱エネルギー源を使用しており、木質バイオマス熱分解油の製造時に発生する油化残渣の炭化物も利用可能である。従って、セ

メント工場に木質バイオマス熱分解油化の製造プラントを併設した場合、残渣の炭化物を減らして油の高収率化を目指した高度な急速加熱プロセスが、必ずしも必要ではない。加熱条件に極端な制約がなければ、原材料及び製造設備の仕様は、より低コストで汎用的なものを選択できる可能性がある。

本検討では、セメント工場における木質バイオマス熱分解油化の実用プロセスを検討するために、3水準の昇温速度の熱処理条件を比較評価し、生成物の性状への影響を調査した。

2 実験概要

2.1 本検討における加熱条件の定義

本検討では昇温速度の条件を比較評価するために、流動層炉と管状炉を用いた方法を採用した。各条件は表1に示すとおり、昇温速度 50°C/sec 以上（反応時間 10 秒以下程度）を急速加熱、0.7～3.0°C/sec（反応時間 10 分）を中速加熱、8°C/min（反

表1 本検討における加熱条件の定義

条件	昇温速度	想定される加熱炉の一例	備考
急速加熱 (1)～(4)	50°C/sec 以上	・循環式流動層 ・オージェ式加熱炉	循環式流動層型は、オランダやカナダで実用化 ⁽²⁾ 。 木チップ粒度を 2mm 以下とし、加熱した熱媒体と接触させて極めて短時間で加熱する方法 ⁽¹⁾ 。
中速加熱	0.7～3.0°C/sec	・キルン炉等 (一般的な加熱設備)	—
低速加熱	8～10°C/min	・木炭製造用窯	伝統的な木炭の製造では数日かけて昇温する場合もある

応時間 70 分、その内昇温時間は約 60 分) を低速加熱と定義した。また、急速加熱には図 1 の流動層炉型の装置、低速及び中速加熱には図 2 の管状炉型を用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 原材料

木質バイオマスとして、スギ材を粉碎した平均粒径 (D50) 2mm の木チップを 105°C で乾燥して用いた (写真 1、表 2)。



写真 1 木チップ

表 2 木チップの粒度分布

粒度 (mm)	割合 (wt.%)
4~8	6.2
2.36~4	42.5
1~2.36	37.7
0.5~1	9.2
0.5 未満	4.4

2.2.2 急速加熱方法

急速加熱で使用した流動層炉は、縦方向に配置した反応管に砂 (6 号珪砂) を入れ、下部から 500°C に予熱した窒素ガスを 4L/min (標準状態) で流して流動化させ、流動化した砂が 500°C になるように管状炉 (電気炉) で加熱して制御した。そこに、木チップを 1g/min、砂を 5g/min の速度で供給し、熱分解後のチャーと砂は、反応管側面に開けた排出口からオーバーフローして排出するようにした⁽³⁾。

2.2.3 低速及び中速加熱方法

低速加熱では、水平に配置した管状炉 (Φ60mm) の加熱帯中心部に木チップ 20g を乗せたボートを配置し、窒素ガスを 1L/min の流量で流しながら、8°C/min で昇温し、所定温度 (500°C) で 10 分間保持して加熱した。

中速加熱では、試料を乗せたボートは、加熱帯

から外れた位置に配置し、窒素ガスを流して管状炉を所定の温度 (350~700°C) に加熱保持した後、試料を乗せたボートを加熱帯中心部に移動させて 10 分間保持して加熱した。

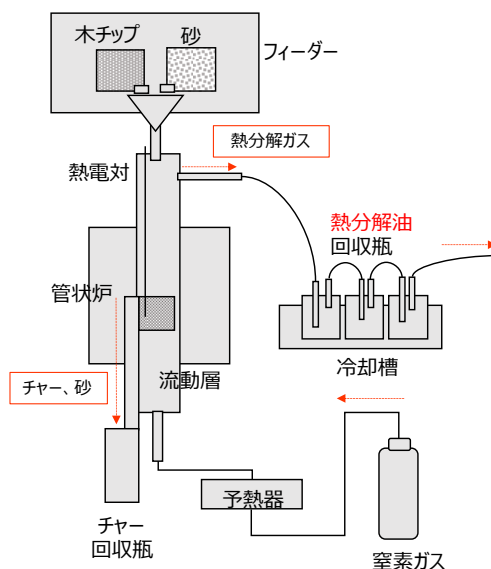


図 1 流動層炉型 急速加熱実験装置

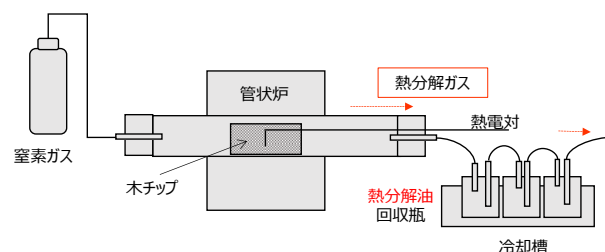


図 2 管状炉型 低速及び中速加熱実験装置

2.2.4 評価方法

熱分解ガスは 0°C の水浴で冷却した回収瓶 (フラスコを 3 個以上連結) を通して、ガス中の液体成分を凝縮させて熱分解油を回収した。回収した熱分解油と熱分解後の残渣 (以降、チャーと呼称) の重量を測定し、投入した木チップ量で除して収率を求めた。熱分解油の水分量はカールフィッシャー水分計 (日東精工アナリテック社製、容量滴定法水分測定装置 KF-31 型) を、発熱量は燃研式デジタル熱量計 (小川サンプリング社製、OSK200、助燃剤として安息香酸を使用) を用いて測定した。また、熱分解油の発熱量は水分を含んだものであるため、水分を補正したものを有機成分の発熱量とした。

3 結果及び考察

3.1 加熱温度の影響

油化時の最適な加熱温度を確認するため、中速加熱条件の350℃～700℃に熱分解油の収率を調査した。図3に熱分解油の収率を示す。

いずれの温度でも回収後しばらく静置すると熱分解油は写真2に示すような色の薄い上層部と色の濃い下層部の2層に分離した。

熱分解油の下層部の収率、及び上層部と下層部を合わせた収率は500℃で最大となり、熱分解油生成には500℃が適すと確認できた。なお、急速加熱の条件でも、500℃程度が最適な温度であるとの報告⁽¹⁾があるため、以降は最高加熱温度を500℃として、昇温速度の影響などの検討を進めた。

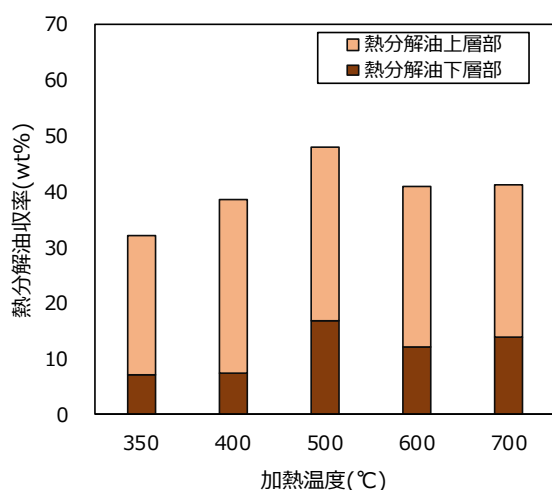


図3 管状炉を用いた中速加熱条件での加熱温度と熱分解油収率の関係



写真2 熱分解油上層部 (左)、下層部 (右)
※中速加熱 加熱温度500℃

3.2 収率及び発熱量への昇温速度の影響

加熱温度500℃とし、昇温速度を変えた場合の各種生成物の収率を図4に示す。いずれの昇温条件でも熱分解油は2層に分離し、昇温速度が大きくな

るほど熱分解油全体の収率は高くなり、特に下層部の収率の向上が大きかった。また、ガスの収率も高くなる傾向だった。一方で、熱分解油及びガスの収率が高まるに従い、チャーの収率は低くなる傾向を示した。

表3に熱分解油の含水率、有機成分収率、発熱量及び有機成分発熱量を整理した。熱分解油の含水率は、昇温速度が大きくなると、下層部では低くなり、上層部では高くなる傾向にあった。また、熱分解油中の有機成分の収率は、昇温速度が大きくなると高くなった。

熱分解油の発熱量は、上層部では大きな違いはなかったが、下層部では昇温速度が大きいと発熱量が低くなる傾向がみられた。有機成分の発熱量も上記と同様に、昇温速度が大きくなると低くなった。熱分解油には水分が含まれるため、発熱量は水分量の増減が影響するが、下層部の発熱量の変化は有機成分の発熱量の変化に起因することを確認した。

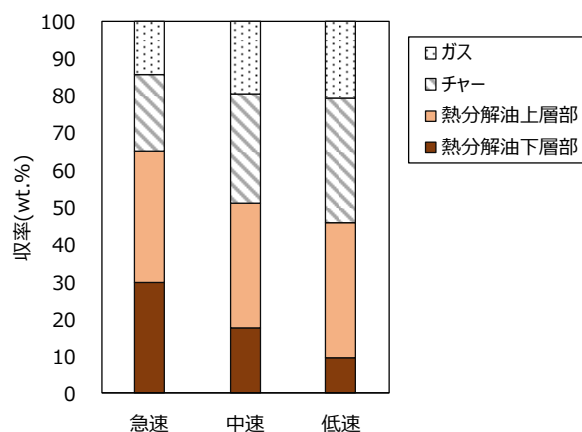


図4 加熱温度500℃における各昇温速度別の生成物の収率

表3 含水率、有機成分収率及び発熱量

項目		急速	中速	低速
含水率 (wt.%)	熱分解油 上層部	61.0	56.2	57.0
	熱分解油 下層部	17.0	23.1	23.5
有機成分収率 (wt.%)	熱分解油 (上層+下層)	38.5	31.2	23.0
発熱量 (MJ/kg)	熱分解油 上層部	8.7	8.2	9.7
	熱分解油 下層部	19.0	20.8	24.8
	チャー	29.3	34.6	33.4
有機成分発熱量 (MJ/kg)	熱分解油 上層部	22.3	18.7	22.6
	熱分解油 下層部	22.9	27.0	32.4

3.3 熱分解油の元素組成と含有化合物の違い

昇温速度によって発熱量に差が認められた熱分解油の下層部について、有機元素分析計（ジェイ・サイエンス・ラボ社製、マイクロコーダーJM10）を用いて炭素（C）、水素（H）、窒素（N）を測定した。なお、窒素が検出下限以下であったため、全体から炭素と水素を差し引いて酸素（O）量を求めた。表4のとおり、昇温速度が大きくなるほど炭素含有率が減少し、酸素及び水素含有率が増加する傾向が認められた。

更に、液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析計（LC-TOF/MS、Waters製、SYNAPT G2-S）を用いて熱分解油の下層部中の含有化合物の組成を分析したところ（図5）、急速加熱では、セルロースの熱分解の主生成物^{(6),(7)}であるレボグルコサンのピークが高くなった。

レボグルコサンは分子式 $C_6H_{10}O_5$ で示される物質で、同定された他の成分（例えば、 $C_{10}H_{10}O_3$ 等）に比べて、最も酸素含有率が高い成分である。レボグルコサンは液体状態では炭化や重合反応しやすすいが、気体状態では熱的に安定している。昇温速度が大きくなり、レボグルコサンが急激に気化すると、炭化や重合反応が抑えられ、熱分解後の生成物中に多く残存するようになることが報告されている^{(6),(7)}。急速加熱で、熱分解油中の酸素含有率が高くなる一因として、レボグルコサンが多く含有することが関係していると考えられる。

また、昇温速度が小さいと炭素数が10~15程度のいくつかのピークが低くなり、炭素数が20程度のいくつかのピークが高くなる傾向がみられた。昇温速度が小さいと、炭化や重合によって、炭素数が多い成分に変化する可能性が示唆された。

なお、細貝らは、木質バイオマスを熱分解して得られる熱分解油の元素組成から発熱量を求める修正 Dulong's 式を下記のとおり示している⁽⁵⁾。

$$J = 38.2mC + 84.9 (mH - mO/8) - 0.5$$

ここで J : 低位発熱量[MJ/kg]
 mC : 炭素の質量分率
 mH : 水素の質量分率
 mO : 酸素の質量分率

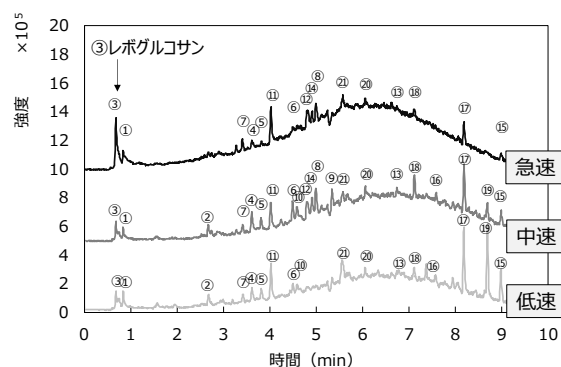
この式を用いて、発熱量を計算した結果、低速加熱では実測値と若干の差があるものの、急速、中速では計算値は実測値とよく対応することがわ

かった。熱分解油の有機成分の発熱量は元素組成から推定可能であり、酸素含有率の高い成分が増えると、発熱量が低くなる。昇温速度が大きくなる際の発熱量の低下が、元素組成の変化と関連していることが確認できた。

表4 熱分解油下層部の有機成分の元素組成

項目	急速	中速	低速	
元素組成 (wt.%)	炭素	56.6	62.3	64.3
	水素	5.6	6.4	6.5
	窒素	検出下限以下		
	酸素	37.7	31.4	29.3
有機成分 低位発熱量 (MJ/kg)	実測*	21.4	25.2	30.6
	計算	21.9	25.4	26.5

*低位発熱量=高位発熱量(測定値) - 【mH(水分子量/水素分子量) + 含水率】 × 水の気化熱 (2.4MJ/kg)



ピーク番号	分子式	ピーク番号	分子式
1	$C_5H_{10}O_4$	12	$C_{15}H_{12}O_4$
2	$C_5H_6O_7$	13	$C_{17}H_{16}O_4$
3	$C_6H_{10}O_5$	14	$C_{18}H_{22}O_5$
4	$C_7H_8O_2$	15	$C_{20}H_{22}O_2$
5	$C_7H_8O_2$	16	$C_{20}H_{26}O_2$
6	$C_8H_{10}O_2$	17	$C_{20}H_{28}O_2$
7	$C_8H_8O_3$	18	$C_{20}H_{26}O_3$
8	$C_8H_{10}O_2$	19	$C_{20}H_{26}O_3$
9	$C_8H_{12}O_7$	20	$C_{20}H_{28}O_3$
10	$C_{10}H_{10}O_2$	21	$C_{20}H_{24}O_5$
11	$C_{10}H_{10}O_3$		

図5 熱分解油下層部のLC-TOF/MS分析結果

3.4 熱分解油の性状

本検討で得られた熱分解油の性状の一例を重油と比較したものを表5に示す。まず、ハンドリング性状について、熱分解油の動粘度や流動点は、A重油またはC重油の規格値を満足した。一方で、引火点は、測定不可となり消防法における危険物には該当しないが、指定可燃物の可燃性液体類（消防法第9条の4）に分類される。引火点が測定不可となったのは、熱分解油に揮発する可燃性の成分が少ないためと考えられ、燃焼性に影響することが想定される。加えて、水分については、重油に比べると高い値であり、pHが2程度と低く、利用する上では設備の腐食が懸念される。

以上から、熱分解油を利用するうえでは重油との燃焼性の違い、水分が多いこと、及び低pHであることが問題となる懸念があり、燃焼設備の改善等が必要になる可能性がある。また、設備改善で対応できない場合は、熱分解油の改質を必要とする可能性があり、例えば、これまで熱分解油を触媒存在化で脱酸素化する等の様々な改質方法の研究が報告されている⁽²⁾。

に起因する問題の解決が必要になる可能性がある。

表5 熱分解油の性状の一例

項目	熱分解油の一例 ^{*1}	重油 JIS 規格 ^{*2}		
		A 重油 1号	C 重油 1号	
引火点	°C	測定不可	60 以上	70 以上
動粘度 (50°C)	mm ² /s	70.3	20 以下	250 以下
流動点	°C	-27.5	5 以下	-
水分	vol.%	11.7	0.3 以下	0.5 以下
灰分	wt.%	0.1 以下	0.05 以下	0.1 以下
硫黄分	wt.%	0.01 以下	0.5 以下	3.5 以下
pH	-	2 程度	中性	中性

※1： 中速加熱相当の条件で連続製造したオイルの温度を上げ、水を蒸発させて含水率を低減したサンプル

※2： JIS K 2205 (1991) を一部抜粋

4 結 言

昇温速度を変えた3条件（急速、中速、低速加熱）で生成物の収率の変化や熱分解油の性状を比較し、以下の知見を得た。今後は各条件の特性を踏まえて、セメント工場での実用化を想定し、実証プラントで合理的なプロセスを検討する。

- (1) 昇温速度が大きいと、熱分解油の収率が增大するが、熱分解油の発熱量が低くなり、また、チャーの収率が低くなる傾向が確認された。
- (2) 昇温速度が大きいと、熱分解油中の酸素含有率の増加や、レボグルコサンの含有率の増加といった元素組成や含有化合物への影響が認められた。
- (3) 昇温速度を変えても熱分解油の性状に極端な影響はなく、昇温速度が小さい条件であっても製造は可能であるとわかった。
- (4) 以上より、チャーをセメント生産に活用できるセメント工場では、汎用的なキルン炉で熱分解油を製造することが合理的と判断し、実証規模のプラントを検討する方針とした。
- (5) なお、いずれの条件でも熱分解油を重油等の化石燃料の代替として利用する場合、引火点の違いや水分が多いこと、低pHといった性状

参考文献

- (1) A.V.Bridgwater, D. Meier, D. Radlein : “An overview of fast pyrolysis of biomass”, Organic Geochemistry, 30, 1479-1493 (1999)
- (2) A.V.Bridgwater : “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading”, BIOMASS AND BIOENERGY 38 68-94 (2012)
- (3) 細貝聡ほか：バイオマス急速熱分解によるバイオオイル製造プロセス、第22回日本エネルギー学会大会講演要旨集 78-79 (2013)
- (4) 清水浩之ほか：林地内におけるバイオオイルの製造、日本エネルギー学会機関誌 えねるみくす、96 464-467 (2017)
- (5) S. Hosokai et al. : “Modification of Dulong’s formula to estimate heating value of gas, liquid and solid fuels” Fuel Processing Technology 152 399-405 (2016)
- (6) 河本晴雄、福留明日香、坂志朗：気相中でのレボグルコサンの特異的な熱安定性、第26回日本エネルギー学会大会講演要旨集 96-97 (2017)
- (7) T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka : “Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature” J. Anal. Appl. Pyrolysis, 78, 328-336 (2007)

境 徹浩・さかい てつひろ
 研究所 セメント研究室
 リサイクルグループ 研究員

鈴木千裕・すずき ちひろ
 研究所 セメント研究室
 リサイクルグループ 研究員

丸屋英二・まるや えいじ
 研究所 セメント研究室
 リサイクルグループ グループリーダー