2023年10月26日(木)

E会場

バイオマス利用技術

[1E01] バイオマス利用技術 (1)

座長:田中 晴也(コスモ石油(株))
10:00 ～ 10:45 E会場 (7F-702号室)

[1E01] 再生可能資源としてバイオマスの果たす役割

○長谷川 功[1]（1. 関西大学）

10:00 ～ 10:45

バイオマス利用技術

[1E02-1E04] バイオマス利用技術 (2)

座長:本倉 健(横浜国立大学)
10:45 ～ 11:30 E会場 (7F-702号室)

[1E02] Pt担持触媒を用いた廃棄物バイオマスから軽質炭化水素への直接転換

○山岡 昌希[1]、上田 忠治[1]、関根 泰[2]、恩田 歩武[1]、小河 脩平[1]（1. 高知大学、2. 早稲田大学）

10:45 ～ 11:00

[1E03] ハイドロキシアパタイト触媒による乳酸からのアクリル酸合成に及ぼす調製法の影響

○乾 桃佳[1]、松浦 友輝[1]、小河 脩平[1]、今村 和也[1]、恩田 歩武[1]（1. 高知大学理工学部）

11:00 ～ 11:15

[1E04] 担持金属触媒を用いた脱水素水素化反応による糖類縁体のエピ化反応

○山本 純平[1]、藪下 瑞帆[1]、中川 善直[1]、冨重 圭一[1]（1. 東北大学）

11:15 ～ 11:30

バイオマス利用技術

[1E05-1E07] バイオマス利用技術 (3)

座長:杉森 大助(福島大学)
13:00 ～ 13:45 E会場 (7F-702号室)

[1E05] 油脂を用いたバイオディーゼル製造における油種の影響

○清藤 尚太[1]、朝見 賢二[1]、谷 春樹[2]、村上 弥生[3]、藤元 薫[3]（1. 北九州市立大学 、2. 環境エネルギー（株）、3. 一般社団法人 HiBD研究所）

13:00 ～ 13:15

[1E06] ジェット燃料粗油製造における触媒の劣化挙動

○佐野 凌大[1]、朝見 賢二[1]、谷 春樹[2]、藤元 薫[3]、村上 弥生[3]（1. 北九州市立大学 朝見研究室、2. 環境エネルギー株式会社、3. 一般社団法人HiBD研究所）

13:15 ～ 13:30

[1E07] 膜結合型メタンモノオキシゲナーゼと光化学系II再構成脂質二分子膜を用いた光駆動メタン/メタノール変換

○伊藤 栄紘[1]、能戸 湧太[1]、関戸 崚太[1]、杉本 航[1]、蒲池 利章[1]（1. 東京工業大学）

13:30 ～ 13:45

バイオマス利用技術

[1E08-1E09] バイオマス利用技術 (4)

座長:小河 脩平(高知大学)
14:00 ～ 14:30 E会場 (7F-702号室)

[1E08] カシューナッツ殻由来カルダノールの側鎖の選択的な水素化/水素化分解

○長澤 瑠奈[1]、神谷 憲児[1]、銭 衛華[1]（1. 東京農工大学）

14:00 ～ 14:15

[1E09] バイオオイルの水蒸気改質における Ni#Al_2O_3/SBA-15コーティング触媒の開発

○申 蒙[1]、神谷 憲児[1]、銭 衛華[1]（1. 東京農工大学生物応用システム科学府）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 石油学会

バイオマス利用技術

[1E01] バイオマス利用技術 (1)

座長:田中 晴也(コスモ石油(株))

2023年10月26日(木) 10:00 〜 10:45 E会場 (7F-702号室)

[1E01] 再生可能資源としてバイオマスの果たす役割

○長谷川 功[1] （1. 関西大学）

10:00 〜 10:45

©公益社団法人 石油学会

再生可能資源としてバイオマスの果たす役割

（関西大学環境都市工学部）○長谷川（はせがわ） 功（いさお）

1. 緒言

筆者が卒業研究に取り組んでいたころのバイオマス研究の位置付けとしては、化石資源の枯渇への対応策としてのものがメインだったように思われる。近年では、温室効果ガス排出の抑制のためのカーボンニュートラル性の観点からのものがほとんどであろう。それほどまでに、人為的な化石資源の大量消費、燃焼が昨今の気候変動へ影響を及ぼしていることについて、世界的にほぼ確定であり喫緊の課題と認識されるようになったためとも言える。このような状況の中で、再生可能資源であるバイオマスの果たす役割について再確認していきたいと思う。

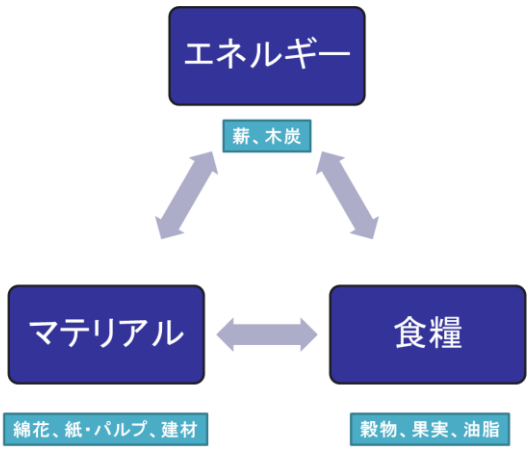


図１　バイオマスの利用形態

図１に人類のバイオマスの利用形態を示す。大きく分けてエネルギー、マテリアル、食糧の３種類であるが、どれも古来より利用してきたものである。産業革命以降の化石資源の利用により、エネルギーと物質の多くが化石資源由来となった。食糧はバイオマス由来とみなされるものの、間接的には多量のエネルギーや肥料が投入されている。したがって、三つの利用形態の全てにおいて、再生不可能であるが安価で使いやすい化石資源に全面的に頼ってきたといっても過言ではない。現に国際情勢によるエネルギー価格の上昇は、食糧をはじめとした全ての物の価格高騰を招いている。ここでエネルギー分野において、著しく増大したエネルギー消費速度を完全にカバーできるほどのバイオマスの成長速度（炭酸ガス吸収速度）に期待できるかといえば、答えは「否」であることは誰の目にも明らかであろう。再生可能エネルギーとしては、風力や太陽光発電などが今後の主役にならざるをえないと考えられる。そもそも、バイオマスはまさにバイオ（生物）由来であるために、油脂類を除けば元素組成において酸素を多く含有し水とも親和性が高い。よって、このまま燃料として使用するには不利な特性を有している。バイオマスがエネルギー形態で消費の一部を補うとすると、廃棄物が対象になり、そうした不利な特性を克服できる技術が求められる。

一方で、物質・マテリアルの形態での利用については、生分解性プラスチックに代表されるように石油由来だった化成品をバイオマス由来物質で置き換える利用法がとられるようになってきている。機能的には難分解性が求められるプラスチックは今後も必要であり、そこでも部分的にバイオマスの炭素で代替していくことになるだろう。以上のように、バイオマスの欠点である高含水率・低発熱量を不利にしない技術の一つとして水熱ガス化法と、熱硬化性樹脂の原料化を目的としたオルガノソルブ法について、当研究室が取り組んでいる二つのテーマについて以下で紹介したい。

2. 炭素担持ニッケル触媒による水熱ガス化

有機物を含む廃水の従来からの処理方法は焼却が多くの場合にとられている。このとき、黒液のような自燃限界以上の有機物濃度であれば燃焼熱としてエネルギーを回収できるが、自燃限界未満の希薄濃度では燃料を投入しなければならない。木質バイオマスの構成単位は前述の通り多くの場合に水溶性であり、ここからエネルギーを回収するには一工夫必要である。水熱ガス化では、水の飽和蒸気圧以上に加圧していると蒸発熱は必要ない。また、有機物の改質反応によりメタンや水素といった燃料ガスも得られる。このように開発が期待されているが、可能な限り穏和な条件にするために触媒が必須である。ここでは、ニッケルの担体として炭素を検討した。先行研究ではイオン交換樹脂を用いて高分散にニッケルを担持して活性を高めている。その手法に対して、バイオマスの構造を用いてニッケルを分散させようという発想である。

触媒の作製は、硝酸ニッケル六水和物(硝)とセルロース(セ)またはデンプン(デ)を原料として以下の方法で調製した。まず、硝酸ニッケル六水和物に純水を加えて撹拌し、そこにセルロースまたはデンプンを硝酸ニッケル六水和物との重量比で1:1になるように加えてよく撹拌した後、一晩120 ℃で真空乾燥させた。乾燥後、それぞれの試料を窒素流量300 mL/min、昇温速度5 ℃/min、炭化温度600 ℃、 保持時間60 min で炭化させた。

作製した触媒をエルレンマイヤーフラスコに入れ、そこに10 %硝酸を加えて撹拌した後、室温で振とう器を用いて一晩振とうした。振とう後、吸引濾過を行い、得られた試料を一晩60 ℃で真空乾燥させた。

水熱ガス化反応実験は、触媒反応器内に作製した触媒を約0.200 g 入れた。そして、エタノール水溶液の流量を0.4 mL/min、反応器内の圧力を背圧弁にて約12 MPa に設定した後、加熱器を200 ℃に設定し、温度が目標値に達してから定常状態になるまで約20 min 放置

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

した後、反応器から出てくる液体を約20 min 採取した。また、これと同様の操作を250 ℃から350 ℃においても行い、採取した溶液は TOC 測定器にて全有機体炭素濃度を測定した。作製した触媒を X 線回析装置に入れ、X 線回析で得られたピークの半値幅より、シェラーの式を用いて Ni 結晶子径を求めた。また、作製した触媒を SEM を用いて触媒の表面状態を観察し、比較した。まず、作製した触媒の Ni 担持率を図２に示す。両方の試料において酸処理を行うことで、Ni 担持率が減少した。このことより、酸処理の過程で一部のニッケルが溶解・除去されることが確認できた。

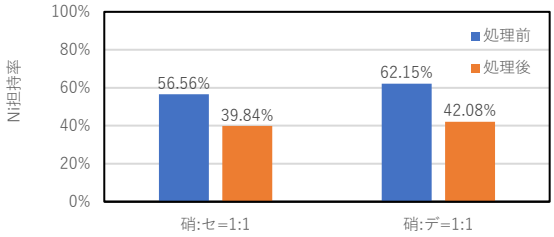


図２ 炭素担持ニッケル触媒のNi担持率

次に全有機体炭素濃度より、各設定温度での全有機体炭素除去率（ガス化率）を図３に示す。図中の凡例は Ni 担持率と担体炭素源、*は酸処理をしていない触媒を表している。両方の試料において酸処理を行うことで、処理前の TOC 除去率を上回ることが確認できた。このことより、酸処理を行うことで Ni 担持率が減少したにも関わらず、触媒活性が向上することが確認できた。

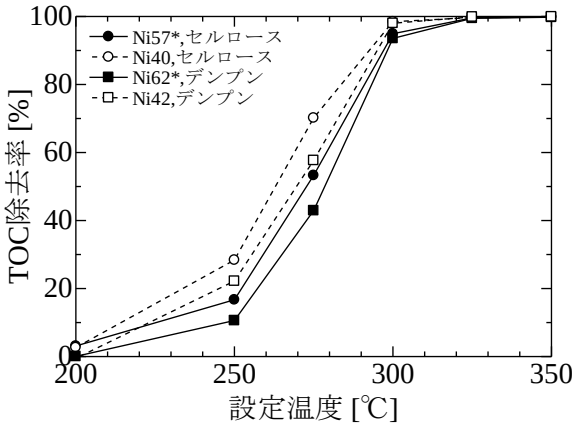


図３　各設定温度におけるTOC除去率

酸処理を行った触媒では、炭素表面上のニッケルが抜けているように SEM 画像から確認できた。このことより、活性に寄与しないニッケルが除去されて触媒上の活性点が増加し、ニッケル粒子が高分散になることと併せて触媒活性が向上したと考えられる。

3. オルガノソルブ法抽出リグニンの樹脂原料化

オルガノソルブ法は一般的な工業リグニンと比較して、低分子で変性が少なく、多種の溶剤に溶解するリグニンが得られるため、バイオマス構成成分のリグニンの高度利用化への高いポテンシャルを秘めている。また、フェノール樹脂は化石原料から植物原料への転換が求められている。ここでは、オルガノソルブ法で用いる溶剤とオルガノソルブリグニンを使用した際の樹脂化反応性との関係について検討する。

乾燥スギ0.3 g に純水と有機溶剤(均相系:アセトン、二相系:2-ブタノン)をそれぞれ3 mL 加え、回分反応器を用いて水熱処理(200℃, 1 h)を行った。放冷後に吸引濾過を行い残渣(主成分:セルロース)と濾液(主成分:リグニン, ヘミセルロース)を分離し、残渣に真空乾燥(80℃, 20 h)を行った。均相系の場合、濾液に加熱(120℃, 4 h)を行った後に純水3 mL を加えた。放冷後に吸引濾過にて油溶性成分(主成分:リグニン)と水溶性成分(主成分:ヘミセルロース)を分離し、真空乾燥(80℃, 20 h)を行った。二相系の場合、濾液に分液漏斗を用いて油溶性成分(主成分:リグニン)と水溶性成分(主成分:ヘミセルロース)を分離し、真空乾燥(80℃, 20 h)を行った。

得られた各成分の原料収率、リグニンの原料基準収率を図４に示す。図より、2-ブタノンを用いたオルガノソルブ法はアセトンを用いた場合と比べ、油溶性成分から得られたリグニンの収率は17.7%から21.6%に向上した。一方で油溶性成分中の油溶リグニンの割合は89.7%から73.5%と大きく減少した。この値はオルガノソルブリグニンの純度に直結すると考えられ、減少の要因はヘミセルロース由来成分の混入であると考えられる。

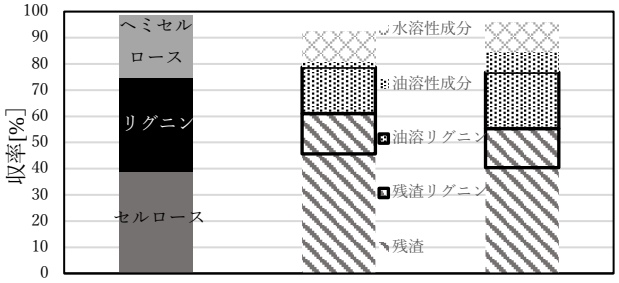


図４ スギに対する各有機溶剤を用いたオルガノソルブ法での各成分、クラソンリグニンの収率

得られた各樹脂原料の DTA 測定を行った。樹脂化反応による発熱が見られる温度域110から200℃のピーク面積を測定したところ、2-ブタノンから得られたオルガノソルブリグニンを原料としたリグニン樹脂原料はアセトンからのものと比べ、ピーク面積が1.76倍に増加した。このことから、2-ブタノンを使用した方が、リグニン樹脂の樹脂化反応においてより活性であることが確認できる。別に実施した HPLC 分析の結果から、2-ブタノンから得られたオルガノソルブリグニンには、ヘミセルロース由来の低分子かつ樹脂化反応を起こす成分が混入していると考えられる。

以上の実験条件において、2-ブタノンはアセトンと比べ、リグニンの回収量、及び低分子量の点で優れていた。また 2-ブタノンから得られたオルガノソルブリグニンはリグニンの純度の観点からは課題が残っているものの、作成したリグニン樹脂原料は、樹脂化反応がアセトンを用いたものより活性であることが確認できた。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

バイオマス利用技術

[1E02-1E04] バイオマス利用技術 (2)

座長:本倉 健(横浜国立大学)

2023年10月26日(木) 10:45 ～ 11:30 E会場 (7F-702号室)

[1E02] Pt担持触媒を用いた廃棄物バイオマスから軽質炭化水素への直接転換

○山岡 昌希[1]、上田 忠治[1]、関根 泰[2]、恩田 歩武[1]、小河 脩平[1] （1. 高知大学、2. 早稲田大学）

10:45 ～ 11:00

[1E03] ハイドロキシアパタイト触媒による乳酸からのアクリル酸合成に及ぼす調製法の影響

○乾 桃佳[1]、松浦 友輝[1]、小河 脩平[1]、今村 和也[1]、恩田 歩武[1] （1. 高知大学理工学部）

11:00 ～ 11:15

[1E04] 担持金属触媒を用いた脱水素水素化反応による糖類縁体のエピ化反応

○山本 純平[1]、藪下 瑞帆[1]、中川 善直[1]、冨重 圭一[1] （1. 東北大学）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 石油学会

Pt 担持触媒を用いた廃棄物バイオマスから軽質炭化水素への直接転換

(高知大*・早稲田大**)
○山岡昌希*・上田忠治*・関根 泰**・恩田歩武*・小河 脩平*

1. 緒 言

製紙スラッジとは，製紙工程でできる廃棄物で，水分を多く含みセルロースを主成分としている。現在, 製紙スラッジは全国で年間約 470 万トン発生し，その内の 94%が焼却処分されている。しかし，これを有用化合物に転換できれば意義が大きい。先行研究において，Pt 担持ゼオライト触媒を用いた水熱反応により，セルロースから C3, C4 の軽質炭化水素に直接転換できることが報告されている [1-2]。この時，ゼオライト担体が主にセルロースの加水分解を促進し，Pt が炭化水素生成を促進する [1]。そこで本研究では，セルロースを主成分とする廃棄物バイオマスである製紙スラッジの転換に，この水熱反応技術を適用し，軽質炭化水素を高い収率で得られる触媒及び反応条件の検討を行った。

2. 実 験

触媒担体には Al_2O_3，H-USY 型ゼオライト（SiO_2/Al_2O_3 比 ＝5.9, 以下 H-USY(5.9)），活性炭（以下 AC）を用いた。$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ を前駆体として用い，担持量が 1 wt%となるように含浸法で Pt を担持した。Pt/Al_2O_3 と Pt/H-USY(5.9)は空気中で，Pt/AC-H_2 は水素気流下で，Pt/AC-N_2 は窒素気流下でそれぞれ焼成した。Pt 担持触媒 0.25 g, 製紙スラッジ（含水率: 72.4 wt%）1.00 g，水 60 mL をオートクレーブに充填し，容器内のガスを N_2 で置換した後，反応温度 200℃で活性試験を行った。気体生成物はサンプリングバッグに捕集し，メタナイザーを付属した GC-FID を用いて定量した。

3. 結果および考察

種々の Pt 担持触媒を用い，製紙スラッジの水熱反応を 200℃で 3 h 行った時の気体生成物の収率を Fig. 1 に示す。この反応において，触媒担体は炭化水素の収率・選択率に大きな影響を及ぼした。Pt/Al_2O_3 触媒の場合は，CO_2 と C2 炭化水素（C2-HC）の収率が高く，Pt/H-USY 触媒の場合は，C3 炭化水素（C3-HC）の収率が高かった。Pt/AC 触媒を使用した場合は他の触媒に比べて全炭化水素収率は低いものの，C4 炭化水素（C4-HC）の生成が確認された。また，C3+C4 炭化水素収率は，Pt/AC-H_2 < Pt/Al_2O_3 < Pt/AC-N_2 < Pt/H-USY(5.9)の順に増加した。

次に Pt/AC-N_2 触媒を用いて反応時間を変えた時の結果を Fig. 2 に示す。反応時間の増加に伴い，ガス収率が増加した。また, C3+C4 炭化水素収率は 0.41 C-%（3 h）から 1.59 C-%（24 h）に増加した。まだ収率は低いものの，製紙スラッジから有用な C3, C4 軽質炭化水素に直接転換できることを示した。

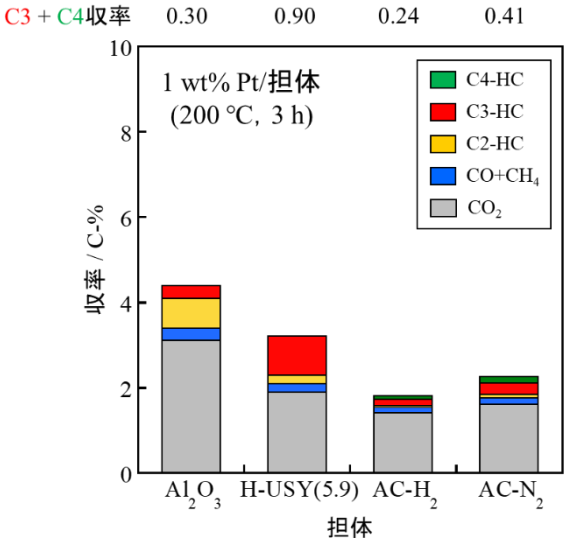


Fig. 1 種々の Pt 担持触媒を用いて水熱反応を行った時の気体生成物の収率（200℃，3 h）.

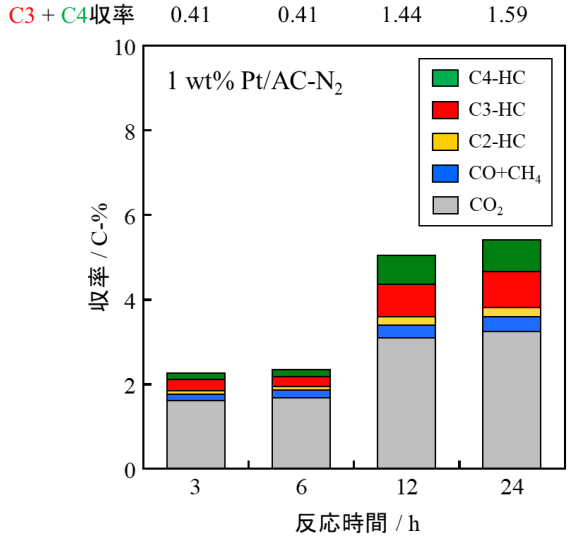


Fig. 2 1 wt% Pt/AC-N_2 触媒を用いた水熱反応における経時変化（200℃）.

謝辞：本研究は環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」の一環として実施されたものである。製紙スラッジは高知県立紙産業技術センターに提供いただいた。

1) S. Ogo *et al.*, *Fuel Process. Technol.*, 141, 123 (2016).
2) S. Ogo *et al.*, *ChemistrySelect*, 2, 6201 (2017).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

ハイドロキシアパタイト触媒による
乳酸からのアクリル酸合成に及ぼす調製法の影響

（高知大学）○乾 桃佳・松浦友輝・小河 脩 平・今村和也・恩田歩武

1. 緒言

近年，SDGs や地球温暖化の課題から，バイオマスの利活用や石油代替が注目されている．本研究室では，バイオマス資源から容易に得られる乳酸を原料としてアクリル酸を生産する触媒プロセスを検討し，ハイドロキシアパタイト(HAP)触媒が，乳酸からアクリル酸の変換に対して高い選択性を示すことを初めて明らかにした[1]．また，HAP 触媒の水熱合成において pH 制御のためのアルカリ源として NaOH を用いた場合に，アンモニア水を用いた場合よりアクリル酸収率が高いこと，及び，水熱合成時に HAP 触媒に含有される Na 量とアクリル酸収率の間に強い相関性があることを見出した．ただし，これまでの研究において，HAP 触媒のアクリル酸収率は約 80%が最高でそれ以上にできず，また，HAP 触媒の活性サイトについてもわからないことが多い。一方，本研究では，水熱法など湿式法以外の方法で HAP 触媒を調製し，乳酸から高いアクリル酸収率を示す触媒の開発をめざした。調製法として，水熱法（100-200℃程度）と同程度の合成温度で HAP 粒子を得られるリン酸水素カルシウムを用いた固相法を検討し，そのキャラクタリゼーション及び乳酸変換に対する触媒特性を比較検討した．

2. 実験

本研究で行った固相法に基づいた HAP 触媒の合成法を以下に記す．代表的には，$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ と $Ca(OH)_2$ と NaOH を((Ca+Na)/P=1.67)の原子比で，エタノールとともに遊星型ボールミルに導入し，200 rpm, 30 min で撹拌した．得られたスラリーを乾燥，成型し，100℃で水蒸気処理した．そして，触媒反応前に，窒素気流中 500℃で熱処理した．触媒粉末は XRD, ICP, BET, TEM を用いて分析した．

触媒反応は，固定床流通式反応装置を用い，38 wt% 乳酸水溶液，反応温度 350℃，N_2 雰囲気下(30 cm^3 min^{-1})で行った．生成物は HPLC，GC を用いて分析した．

3. 結果および考察

本研究で行った固相法により得られた Na を含まない HAP 触媒（CaHAP_固相）と Na を 1.8wt%含む 1.8NaHAP_固相触媒の XRD パターンを図 1 に示す．また，水熱法で合成した 1.8NaHAP_水熱は，先行研究においてもっとも高いアクリル酸収率を示したが，これも比較として図 1 に示した．固相法により合成した HAP 触媒は，いずれもハイドロキシアパタイトのピークが単相でみられ，水熱法と同程度の結晶で副生成物を含まない HAP 触媒が生成したことが確認された．

合成した HAP 触媒を用いた乳酸変換の結果及び比表面積と元素組成を表 1 に示す．Na を含まない CaHAP_固相触媒は，アクリル酸（AA）収率が 47 %で主生成物であったがアセトアルデヒド（AD）も多く生成した．一方，Na を含む 1.8NaHAP_固相触媒では，アクリル酸収率が 75 %に向上して得られた．これは水熱法で調製した 1.8NaHAP_水熱とほぼ同じアクリル酸収率であった．また，固相法で合成した HAP 触媒は，水熱合成法よりも比表面積が約半分程度であり，触媒試験では 2 倍量用いて同程度の乳酸転化率であった．以上より，触媒調製法によらず，Na を HAP に導入することによりアクリル酸選択性が高まることを明らかにした．

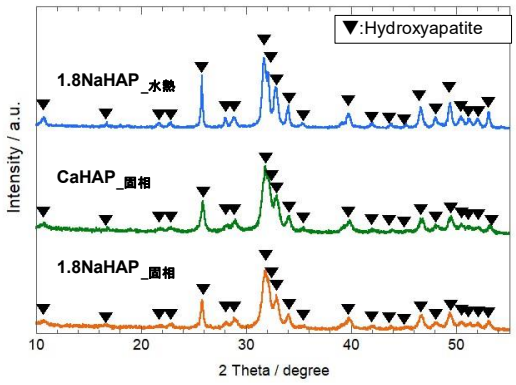


図 1. 合成した HAP 触媒の XRD パターン.

表 1.各種 HAP 触媒の触媒活性および触媒評価

Catalyst	LA Conv. (%)	Yield(C-% AA	AD	S.S.A (m^2g^{-1})	Na (wt%)	Ca/P ratio
1.8NaHAP-100_水熱	90	78	6	49	1.8	1.55
CaHAP-100_固相	81	47	23	25	0	1.67
1.8NaHAP-100_固相	91	75	6	27	1.8	1.54

(AA:アクリル酸, AD: アセトアルデヒド)

1) Y. Matsuura, A. Onda, K. Yanagisawa, *Catal. Comm* **2014**, *48*, 5.

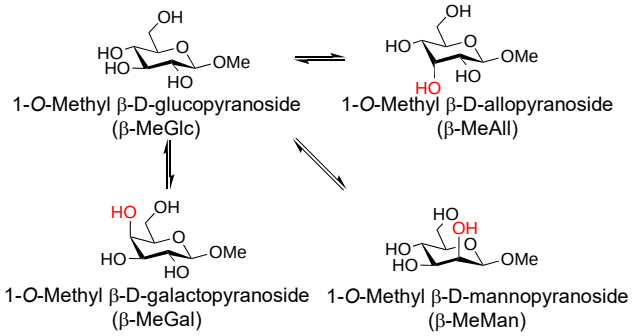
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

担持金属触媒を用いた脱水素水素化反応による糖類縁体のエピ化反応

(東北大)○山本 純平（やまもと じゅんぺい）・藪下 瑞帆（やぶした みずほ）・中川 善直（なかがわ よしなお）・冨重 圭一（とみしげ けいいち）

1. 緒言

希少糖は生態への作用から機能性食品や医薬品としての利用が期待されている。現在、天然型単糖から希少糖への異性化は酵素を用いる方法[1]が報告されているが、多段階の反応が必要となる。そこで我々は、担持金属触媒の水素活性化能に着目し、脱水素化+水素化反応による天然型単糖のワンポットエピ化反応を着想した。本研究では、D-グルコースから誘導可能な 1-*O*-メチル β-D-グルコピラノシド(β-MeGlc)のエピ化を検討した(Scheme 1)。



Scheme 1 MeGlc のエピ化

2. 実験

触媒は含浸法により調製し、卑金属の場合は 573 K、貴金属の場合は 373 K で H_2 流通下において還元処理を行った。グローブボックス(Ar)内で、還元した触媒、β-MeGlc、水、攪拌子をガラス内筒に投入し高圧反応器に封入した。H_2 1 MPa を充填した後、反応を行った。反応条件の詳細は各結果に併記した。生成物分析には HPLC と NMR を用いた。

3. 実験結果及び考察

様々な金属を Graphite 上に担持した触媒を用いて活性試験を行った(Table 1)。Ru を担持した触媒上で 3 位炭素上でエピ化反応が進行し、希少糖に分類される D-アロースの誘導体である 1-*O*-メチル β-D-アロピラノシド(β-MeAll)が生成した。次に、Ru を様々な炭素担体に担持して活性を評価した(Table 2)。活性炭(白鷺 M)、カーボンブラック(XC72)を担体とした場合にβ-MeAll 収率は高くなった。一方で、これらの場合にはメタノールおよびソルビトール(Sor)が副生成物として得られており、グリコシド結合の加水分解反応とそれに続く水素化反応の進行が示唆された。以上から副反応が起こらない Ru/Graphite を最適な触媒と判断し、373 K にて経時変化を調べたところ、β-MeAll が平衡収率 18%、選択率 64%で得られた。

また、α-MeGlc を基質として反応を行った場合には、α-MeMan とα-MeGal が生成し、α-MeAll は生成しなかった。α-MeAll 生成時には 1,3-ジアキシアル相互作用が大きくなるために、反応が起こらないと推測される。

Table 1. Screening of supported metal

Metal	Conv. [%]	Yield [%-mol]		
		MeAll	MeXyl[(a)]	MeOH
Fe	0	0	0	0
Co	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0
Ru	7.4	6.2	0.7	0
Rh	0	0	0	0
Pd	0	0	0	0
Ag	0	0	0	0
Re	0	0	0	0
Ir	0	0	0	0
Pt	0	0	0	0
Au	0	0	0	0

Conditions: M/Graphite (M = 5 wt%) 0.1 g, β-MeGlc 0.25 g, H_2O 5.0 g, H_2 1 MPa (r.t.), 373 K, 8 h. (a) 1-*O*-methyl β-D-xylopyranoside.

Table 2. Screening of support

Support	Conv. [%]	Yield [%-mol]			
		MeAll	MeXyl	Sor	MeOH
Graphite	7.4	6.2	0.7	0.0	0.0
Activated carbon	11	7.5	0.4	0.2	0.9
Carbon black (BP2000)	13	3.9	0.0	2.3	2.8
Carbon black (XC72)	15	10	0.6	0.7	1.3

Conditions: Ru/Support (Ru = 5 wt%) 0.1 g, β-MeGlc 0.25 g, H_2O 5.0 g, H_2 1 MPa (r.t.), 373 K, 8 h.

4. 参考文献

[1] T.B. Granström, G. Takata, M. Tokuda, K. Izumori, *J. Biosci. Bioeng.*, 2004, **97**, 89-94.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

バイオマス利用技術

[1E05-1E07] バイオマス利用技術 (3)

座長:杉森 大助(福島大学)

2023年10月26日(木) 13:00 〜 13:45 E会場 (7F-702号室)

[1E05] 油脂を用いたバイオディーゼル製造における油種の影響

○清藤 尚太[1]、朝見 賢二[1]、谷 春樹[2]、村上 弥生[3]、藤元 薫[3] （1. 北九州市立大学 、2. 環境エネルギー（株）、3. 一般社団法人 HiBD研究所）

13:00 〜 13:15

[1E06] ジェット燃料粗油製造における触媒の劣化挙動

○佐野 凌大[1]、朝見 賢二[1]、谷 春樹[2]、藤元 薫[3]、村上 弥生[3] （1. 北九州市立大学 朝見研究室、2. 環境エネルギー株式会社、3. 一般社団法人HiBD研究所）

13:15 〜 13:30

[1E07] 膜結合型メタンモノオキシゲナーゼと光化学系 II再構成脂質二分子膜を用いた光駆動メタン/メタノール変換

○伊藤 栄紘[1]、能戸 湧太[1]、関戸 崚太[1]、杉本 航[1]、蒲池 利章[1] （1. 東京工業大学）

13:30 〜 13:45

©公益社団法人 石油学会

油脂を用いたバイオディーゼル製造における油種の影響

（北九州市立大*・環境エネルギー**・HiBD 研***）
○清藤 尚 太*, 朝見賢二*, 谷春樹**, 村上弥生 ***, 藤元 薫 ***

1. 緒言

タイをはじめとする東南アジア諸国の経済発展が目覚ましいため、輸送用ディーゼルの需要が大きく増加している。ディーゼル燃料を確保するにあたって CO_2 の増加が大きな課題となっており、再生可能なバイオ燃料の導入が必要となっている。本大学が開発した独自の方法である化学合成法(HiBD 法)を用いて、菜種油のような天然油脂から、石油系のディーゼルと変わらない高品質のバイオ燃料(HiBD-High quality Bio Diesel)の製造を行う。

HiBD の特徴としては低温流動性に優れ、沸点範囲が広く、灯軽油留分の高い炭化水素の収率と選択率が得られ、燃料に定められた規格内での使用が可能であることが先行研究で分かっている。触媒のうち特に Mg/Al 系層状化合物である HT(ハイドロタルサイト)は HiBD 製造プロセスにおける脱炭酸反応を促進させる。[1] MgO/SiO_2 を触媒に、植物油脂を原料に用いた HiBD 法によるバイオディーゼル粗油製造を試みた先行研究に対し、本研究では HiBD 法において優れた特性をもつ HT 触媒を用いることで得られた生成物の分析を行い、バイオディーゼル粗油製造における評価を行うことを目的とする。

2. 実験

触媒は含浸法にて $MgO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の水溶液と Silica(Q-10)を用い 10wt%MgO/SiO_2 担持触媒を調製した。また HT 触媒は焼成前ものを用いた。実験装置に関しては攪拌式槽型反応器を用い、反応器に触媒を充填し、キャリアガスとして He(50mL/min)を流通させ、430℃に加熱後、原料を供給した。生成油の収率は反応終了後スクリュー管で回収し重量を測り取り、原料油全体における割合で求めた。炭化水素ガスや CO、CO2 は GC-FID、GC-TCD においてピーク面積から標準ガスのピーク面積をもとに算出し、捕集時間に流れた気体の総量を積算流量計から算出し収率を求めた。水は油と分離した水相をパスツールピペットで取り出し、重量を測定した。液体生成物はオフラインの GC-MS で分析した。

3. 実験結果及び考察

各触媒と植物油における生成物の物質収支について MgO/SiO_2 触媒を用いた結果を図 1 に、HT 触媒を用いた結果を図 2 に示す。

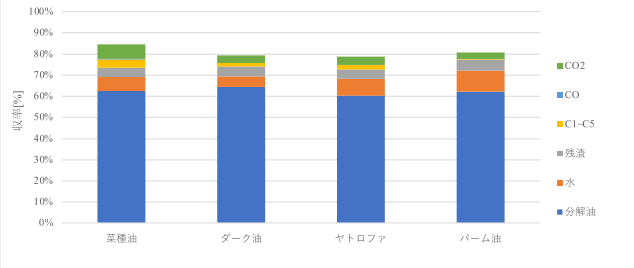


図 1. 生成物の物質収支(MgO/SiO_2 触媒)

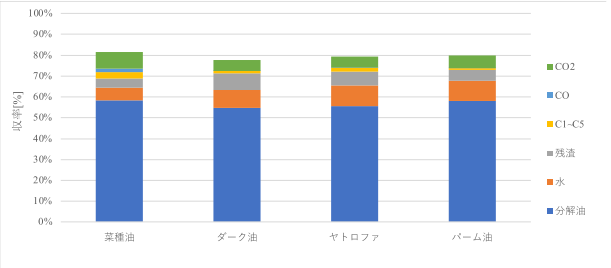


図 2. 生成物の物質収支(HT 触媒)

HT 触媒を用いた実験では従来の MgO/SiO_2 触媒による結果に比べ CO_2 の収率は増加した一方、分解油の収率は減少し、全体としての収率も減少した。原料の違いによる生成物への影響は、全体の収率としては菜種油が最も高く、MgO/SiO_2 触媒においてはダーク油、HT 触媒ではパーム油で分解油の収率が高かった。しかしこの生成物における物質収支の差は僅かであった。図 1、2 の結果より HT は MgO/SiO_2 を触媒に用いた場合に比べ CO_2 の収率が高いため、より脱炭酸反応を促進させていると考えられる。

バイオディーゼル製造においては、MgO/SiO_2 触媒、HT 触媒を用いた場合で CO_2 の収率が増加した。複数の植物油脂に対し、HT 触媒によって脱炭酸反応の進行が促進されたと考えられる。

[1] 平川、他、第 46 回石油・石油化学討論会、2B17 (2016).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

ジェット燃料粗油製造における触媒の劣化挙動

（北九大*・環境エネルギー**・HiBD 研***）
○佐野凌大*，朝見賢二*，谷春樹**，藤元 薫 ***，村上弥生***

1.緒 言

石油の代替燃料としてバイオマス液体燃料の重要性が近年高まってきている。我々は油脂類に固体触媒を用いて反応することにより炭化水素を得る HiBD(High quality Bio Diesel)法という新しいバイオディーゼル製造法を開発した。[1] そこで、この技術を応用し、廃食油からジェット燃料を製造する HiJET プロセスの開発を進めている。このプロセスは HiBD 法により粗油を製造し、次にこれを接触改質してジェット燃料油を得るという 2 段階からなっている。この粗油製造において、長時間反応を行うと触媒が劣化し目的生成物である炭化水素の収率が低下するという問題が生じている。

本研究では、粗油製造段階における触媒の劣化が及ぼす生成物への影響及び、触媒の劣化挙動について調査した。

2.実験

実験は固定床流通式反応器を用いて行った。還元は温度 450 ℃(3 h)、キャリアガス H_2(200 ml/min)で行った。反応条件は触媒 30 ml、温度 430 ℃、キャリアガス H_2(100 ml/min)、LHSV＝0.5 h^{-1}、圧力 0.9 MPa-G、反応時間 0～100 h で反応を行った。トラップで捕集した液体生成物を生成油として回収し GC-MS 分析によって各種成分の含有量を算出した。氷冷トラップにより凝縮しない気体成分はオンラインの GC-FID で炭化水素類を、GC-TCD で CO, CO_2 を分析し、生成量を算出した。

触媒は窒素ガス吸着法、TG-DTA 分析、SEM、XRD、ラマン分光法によって分析した。

3.結果と考察

反応時間を 0～100 h で変化させ生成物の収率を算出したものを Fig.1 に示す。液体生成物である生成油の収率はやや増加傾向であり、液体生成物の収率からは触媒劣化の影響は見受けられなかった。しかし、折れ線グラフで示される液体生成物に含まれる炭化水素の収率は時間とともに低下しており 10 h 反応後と 100 h 反応後を比較すると約 25 ポイント低下していた。炭化水素収率の低下から触媒が活性劣化していることが分かった。また、液体生成物の GCMS 分析から、反応時間が長くなるとともに生成物中のケトン類や脂肪酸の収率が増加しており、n-パラフィンの収率は低下していることがわかった。粗油製造における反応は逐次反応であり、原料油が熱分解し脂肪酸が生成されたのち、脱炭酸反応と水素化反応をすることで炭化水素が生成される。この反応機構と触媒劣化からケトン類や脂肪酸の収率増加は脱炭酸反応が抑制されていることが考えられ、n-パラフィンの収率低下は水素化反応が抑制されたことが原因であると考えられる。

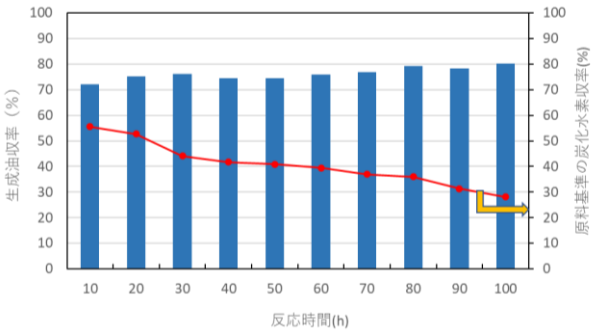


Fig.1　液体生成物収率と炭化水素収率

触媒の平均細孔径と比表面積を測定した結果を table.1 に示す。

Table.1　触媒の比表面積と平均細孔径

反応時間(h)	比表面積(m^2/g)	平均細孔径(nm)
0	142	12.5
20	116	9.13
100	37.3	7.80

反応時間が長い触媒ほど比表面積と平均細孔径が小さかった。これは反応中に炭素が析出し触媒表面上を覆ったためであると考えられる。SEM により触媒表面上に炭素が析出していることが観察され、TG-DTA 分析から反応時間が長い触媒ほど析出する炭素の量が増加していることが分かった。このことから触媒表面上に析出した炭素が触媒の活性点を覆うことで触媒の活性劣化が起こっていると考えられる。XRD の結果より反応前と反応後では触媒の結晶構造に変化は見られなかった。ラマン分光法より析出した炭素はカーボンブラックに似た構造であることが分かり、逐次反応が進行することで生成された環状化合物が炭素析出の原因であると推測される。

4.引用文献

[1] H. Tani, et al., Catal. Today, 164, 410 (2011).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

膜結合型メタンモノオキシゲナーゼと光化学系 II 再構成脂質二分子膜を用いた光駆動メタン/メタノール変換

（東工大生命理工）○伊藤栄紘・能戸湧太・関戸崚太・杉本 航・蒲池利章

1. 緒言

化学品原料だけでなく次世代燃料源として注目されているメタノールは、工業的な製造に高温高圧下、多段階の反応を必要とする。メタン資化細菌由来の膜結合型メタンモノオキシゲナーゼ(pMMO)は、常温・常圧でメタンを選択的にメタノールへ変換する。これまでに、pMMO と好熱性シアノバクテリア由来光化学系 II(PSII)を組み合わせて、光駆動メタン/メタノール変換反応（PSII-pMMO 膜画分）を達成した[1]。この反応は、光照射により PSII が水を酸化して得た電子が、膜中の機能を介して pMMO へ伝達されることで進行する。本発表では pMMO と PSII を再構成した人工脂質二分子膜を用いた光駆動メタン/メタノール変換を目指した。

2. 実験

pMMO を含むメタン資化細菌 *Methylosinus trichosporium* OB3b 膜画分と好熱性シアノバクテリア *Thermosynechococcus elongatus* BP-1 由来 PSII は、先行研究[1]に従って調製した。界面活性剤と OB3b 膜画分を窒素雰囲気下で撹拌後、超遠心分離で得た上清から可溶化 pMMO を得た。DMPC と CHAPSO を 2.6：1 で混合した溶液が透明になるまで加熱・冷却を繰り返し、人工脂質二分子膜のバイセルを得た。このバイセルに可溶化 pMMO と精製した PSII、デシルプラストキノンを再構成させて、PSII-pMMO 再構成バイセルとした。酵素反応溶液として、2.0 mg-protein/mL pMMO、30 μg-Chl/mL PSII 再構成バイセルを含む 25 mM MOPS - KOH buffer(pH 7.0)全量 300 μL を 3 mL スクリューキャップバイアル内に調製し、セプタム付きキャップで密栓した。反応溶液は 30 °C の恒温槽中で撹拌し、250 W メタルハライド光源を用いてロングパスフィルター(R66, 660 nm:35.2%T)を通した 20 μE/m^2・s の強度の光を照射した。基質のプロピレンまたはメタン 300 μL を気相に注入して、反応を開始した。一定時間毎に反応溶液を 6 μL ずつ採取し、5 μL をガスクロマトグラフで分析、定量した。

3. 実験結果および考察

バイセルへの再構成による pMMO の活性を測定した結果、可溶化 pMMO よりもバイセルへ再構成した pMMO の活性が高くなった。これは先行研究での報告通り[2]、再構成により pMMO の構造が安定化し、活性が回復したものと考えられる。PSII-pMMO 再構成バイセルを用いた光駆動メタン酸化反応を試みた結果、光照射時間に伴って生成物であるメタノールが増加した。遮光状態の反応溶液からはメタノールはほぼ検出されなかった。したがって、人工脂質二分子膜のバイセルを足場として、PSII が光エネルギーと水から得た電子を利用した pMMO によるメタン酸化反応系の構築に成功したと言える。

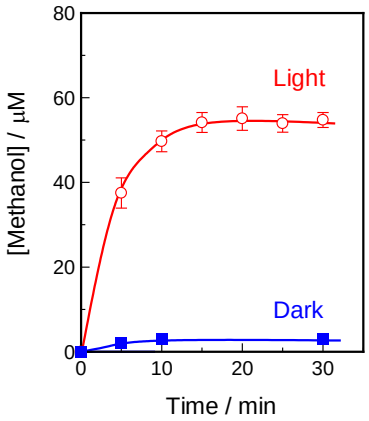


Fig.1 Photoinduced methane oxidation using PSII-pMMO reconstituted in bicelle with light irradiation (red) or dark (blue).

1) Ito, H.; Kamachi, T. *et al.*, *ChemBioChem,* **2018,** 19 (20), 2152-2155.

2) Rosenzweig, A. C. *et al*, *Journal of Biological Chemistry*, **2018**, 293, 10457-10465.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

バイオマス利用技術

[1E08-1E09] バイオマス利用技術 (4)

座長:小河 脩平(高知大学)

2023年10月26日(木) 14:00 〜 14:30 E会場 (7F-702号室)

[1E08] カシューナッツ殻由来カルダノールの側鎖の選択的な水素化/水素化分解

○長澤 瑠奈[1]、神谷 憲児[1]、銭 衛華[1] （1. 東京農工大学）

14:00 〜 14:15

[1E09] バイオオイルの水蒸気改質における Ni#Al_2O_3/SBA-15コーティング触媒の開発

○申 蒙[1]、神谷 憲児[1]、銭 衛華[1] （1. 東京農工大学生物応用システム科学府）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 石油学会

カシューナッツ殻由来カルダノールの側鎖の選択的な水素化/水素化分解

（東農工大）○長澤瑠奈（ながさわるな）・神谷憲児（かみやけんじ）・錢衛華（せんえいか）

1. 緒言

現在バイオマス利用に関する研究が盛んである．その中で年間 230 万 t 以上廃棄されるカシューナッツ殻から製造される Cashew Nuts Shell Liquid(CNSL)は成分の約 95 %がアルキルフェノールである cardanol($C_{21}H_{30}O$)混合物であり，有用な資源である．アルキル鎖を短く，飽和させる水素化分解や水素付加を行うことによりポリマー等の原料に変換できると考え，本研究では新規改質法における触媒開発を行う．触媒には C-C 結合を開裂させる固体酸担体に水素化活性金属を担持したものを用いた．固体酸の酸特性や水素化金属の担持量等を変更することで目的生成物である短鎖フェノール類への影響を調査した．

2. 実験

含浸法によって HY (SiO_2/Al_2O_3=4.8, 12)担体に Pt を 0, 0.3, 0.6wt%担持し，*y*Pt/HY(*x*)触媒を調製した．固定床流通式反応器を用いて 400 ℃ /3 h 水素化還元を前処理として行った後に cardanol の改質反応を行った．反応圧力 1 MPa，反応温度は 375-425 ℃とし，Gas/Oil 比は 500, LHSV は 6 /h とした．生成物を GC-FID, GC-TCD で分析した．触媒は NH_3-TPD 及び BET を行った．

3. 結果および考察

Fig. 1 に示すように，反応後には $C_{0\text{-}14}$ phenol, aliphatics, C_{15+} phenol, benzenes が生成した．Pt 担持により目的生成物である $C_{0\text{-}14}$ phenol 類の選択率が向上し，0.3Pt/HY(4.8)で 29.3%，0.3Pt/HY(12)で 22.4%と最大となった．0.6Pt/HY(4.8), 0.6Pt/HY(12)では水素化副生成物である benzenes や異性化物が検出された．よって Pt 0.6wt%では脱ヒドロキシ，異性化反応が優位であり，Pt 0.3wt%の場合，先の反応よりも脱アルキルが優位であり，最適担持量であることが推測される．

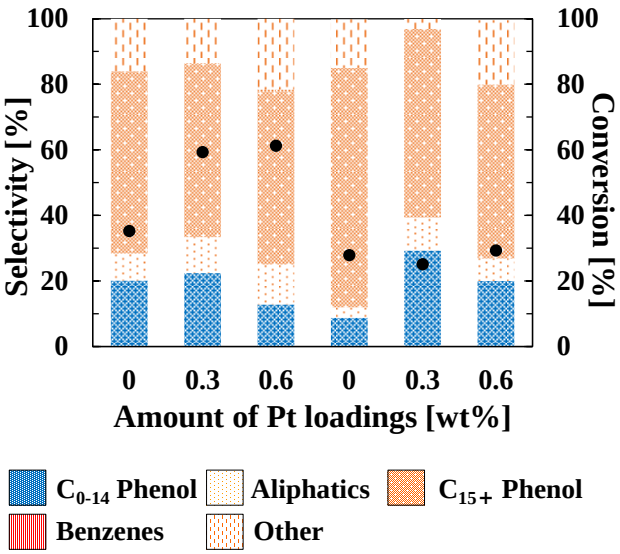


Fig. 1 Changes in conversion of and selectivity with Pt loading on HY(*x*): (a) *x*=12, (b) *x*=4.8

Fig. 2 に各温度での全 cardanols 中の飽和 cardanol の割合を示した．0.6Pt/HY(4.8)で最も高い飽和 cardanol 収率が得られた．だが，いずれの触媒でも温度上昇とともに飽和 cardanol の割合は減少した．これは分解反応の中間体である不飽和 cardanol が増加するためであると考えられる．

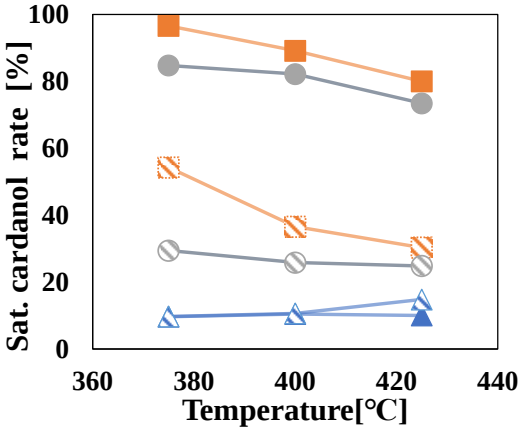


Fig. 2 Changes in rate of saturated cardanol in cardanols with reaction temperature on *y*Pt/HY(*x*): open symbols for *x*=12 and solid symbols for *x*=4.8

1) Rosemary Matias et all, *Quim. Nova*, Vol. 32(2009)
2) Yi Li et al, *Fuel*, 346 (2023)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

バイオオイルの水蒸気改質における Ni#Al_2O_3/SBA-15 コーティング触媒の開発

（東農工大*）○申蒙（しんもん）・神谷憲児（かみやけんじ）*・銭衛華（せんえいか）*

1. 緒言

近年、バイオマスの由来のバイオオイルを原料とした変換プロセスが着目されている。バイオオイルとすることでエネルギー密度が高く、輸送が容易であることから有望なプロセスになり得る。当該研究においてはバイオオイルの水蒸気改質を実施し、バイオオイルより水素の大量製造を試みる。ただし、バイオオイルにはカルボン酸由来の C-O 結合、C=O 結合を有しているため、結合切断のために触媒は不可欠であるものの、水蒸気改質では触媒劣化が大きな課題である。先行研究では、Ni@Al_2O_3 コアシェル触媒を用いることで Ni のシンタリングを抑制することが可能であった一方で、水素収率の向上が求められている。そこで当該研究では高い比表面積を持つ SBA-15 に Al_2O_3 をコーティングさせ、Ni ナノ粒子を包括させた Ni#Al_2O_3/SBA-15 を調製し、Ni 導入量と Al_2O_3 コーティング量が改質に与える影響を調査した。

2. 実験

Ni ナノ粒子の調製には、$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ を親水化剤(PVP)で修飾して水中で超音波処理し、$NaBH_4$ 水溶液で還元して Ni ナノ粒子を得た[1]。

Ni#Al_2O_3/SBA-15 の調製では、$Al[OCH(CH_3)_2]_3$ を無水エタノールに溶解させ、乾燥させた SBA-15 と Ni ナノ粒子を加え、ゆっくりとエタノールを除去した後に水で加水分解させ、焼成した。

モデル化合物酢酸の水蒸気改質反応は流通式反応器で行った。前処理として、600℃、3 h の H_2 還元を実施し、実験では反応圧力は 0.1 MPa とし、反応温度は 650, 700, 750℃とした。またキャリアガスは N_2 を使用した。得られた気体生成物は GC-TCD で分析し、未反応酢酸と液体生成物は GC-FID で分析した。また触媒評価として、XRD や BET、DTG による解析を実施した。

3. 結果および考察

Fig.1 に Ni ナノ粒子を 20wt%、Al_2O_3 を 10, 20wt%に変化させた Ni#Al_2O_3/SBA-15 の結果を示す。また当該反応における主な出口ガスは H_2、CO、CO_2、CH_4 であり液体生成物としては未反応原料およびアセトンが得られていた。Al_2O_3 担持量が多い程、水素収率が高く 8 時間後においても水素収率の低減は見られなかった。また Table 1 の BET による分析では、Al_2O_3 担持量 20wt%の方が、比表面積が小さいにも関わらず高活性であった。これは Al_2O_3 担持量が多いほど、Ni ナノ粒子のアンカー効果が強く Ni ナノ粒子の凝集が抑制されたためと推察される。

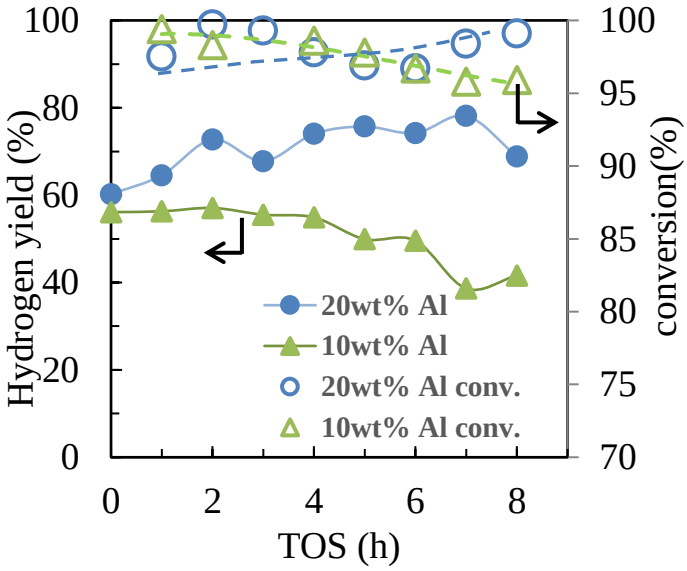


Fig. 1 Hydrogen yields of catalytic activity test of steam reforming of acetic acid for coated catalysts

Table 1 Physical properties of the prepared Ni/Al/SBA-15 catalysts

Catalyst	$a_s(m^2/g)$	$V_m(cm^3/g)$	d(nm)
20Ni/20wt% Al_2O_3/SBA-15	389	0.585	5.4
20Ni/10wt% Al_2O_3/SBA-15	442	0.610	5.5

[1] J. Pu et al., App.catal. B:Environ. , 224, (2018) 70

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.