(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月6日(06.02.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/026883 A1

(51) 国際特許分類:
*C10G 1/00* (2006.01)　*C10G 11/05* (2006.01)
*C10G 3/00* (2006.01)　*C10G 11/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/028774

(22) 国際出願日：　2019年7月23日(23.07.2019)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-146408　2018年8月3日(03.08.2018)　JP

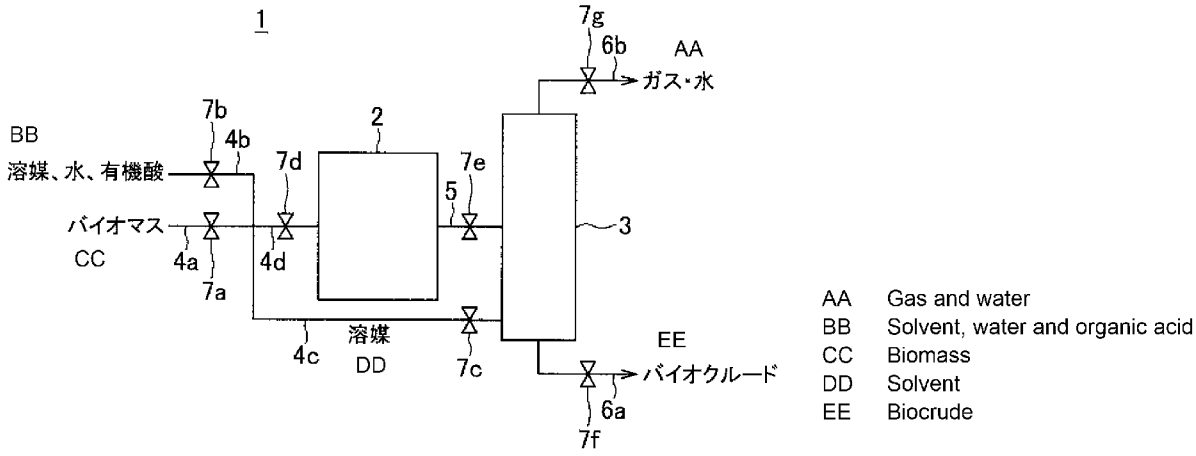
(71) 出願人: 国立大学法人信州大学 (**SHINSHU UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目１番１号 Nagano (JP). 株式会社ユーグレナ (**EUGLENA CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目２９番１１号 Tokyo (JP). 千代田化工建設株式会社 (**CHIYODA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目６番２号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 嶋田　五百里 (**SHIMADA, Iori**); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目１５番１号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 太田 晴久 (**OHTA, Haruhisa**); 〒2300046 神奈川県横浜市鶴見区小野町７５－１ リーディングベンチャープラザ１号館４階 株式会社ユーグレナ内 Kanagawa (JP). 松本 拓也 (**MATSUMOTO, Takuya**); 〒2300046 神奈川県横浜市鶴見区小野町７５－１ リーディングベンチャープラザ１号館４階 株式会社ユーグレナ内 Kanagawa (JP). 高塚 透 (**TAKATSUKA, Toru**); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目６番２号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP).

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING HYDROCARBON AND METHOD FOR PRODUCING BIOCRUDE

(54) 発明の名称： 炭化水素の製造方法およびバイオクルードの製造方法

［図1］




(57) **Abstract:** Provided are: a method for producing a hydrocarbon whereby the hydrocarbon can be efficiently produced using a biomass while minimizing a loss in a carbon source; and a method for producing a biocrude. A method for producing a biocrude, said method comprising: a mixing step for mixing a biomass with a solvent containing an oxygen-containing aromatic compound to give a mixture; and a solvolysis step for heating the mixture to 190-250°C to thereby solvolyze the mixture.

(57) 要約：バイオマスを用いて、炭素資源の損失を抑制して、効率よく炭化水素を製造することができる炭化水素の製造方法およびバイオクルードの製造方法を提供する。 バイオマスと、含酸素芳香族化合物を含む溶媒を混合して混合物を得る混合工程と、前記混合物を１９０～２５０℃に加熱して、当該混合物を加溶媒分解する加溶媒分解工程と、を含む、バイオクルードの製造方法。

WO 2020/026883 A1

［続葉有］

(74) 代理人：瀧野 文雄，外(**TAKINO, Fumio** et al.)；〒1040061 東京都中央区銀座五丁目１３番１６号 ヒューリック銀座イーストビル４階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

## 炭化水素の製造方法およびバイオクルードの製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素の製造方法およびバイオクルードの製造方法に関するものである。

## 背景技術

[0002] 近年、石油等の化石資源の枯渇が懸念されていることや、エネルギー需要が増大していることを背景として、代替資源の開発が求められており、例えば、植物等のバイオマスを原料として、石油に代替する輸送用燃料の合成手法が種々提案されている。

[0003] 石油に代替する燃料の合成手法として、植物等のバイオマスを原料として液体燃料を製造する方法が研究開発されている（例えば、特許文献１参照）。特許文献１に記載の液体燃料の製造方法は、木質バイオマスと有機溶媒とを混合して、２５０℃～４００℃にて熱分解することにより液化処理し、この分解物を分離して液体燃料を得るものである。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００６－０６３１０号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１に記載の従来の熱分解プロセスや、亜臨界水処理プロセスまたは臨界水処理プロセスを用いてバイオマスから炭化水素を製造する場合、バイオマスの酸素含有率が高いこと、また、バイオマスを高温処理することから、一酸化炭素（ＣＯ）や二酸化炭素（$CO_2$）等の無機ガスが多く発生して、バイオマスに含まれる炭素資源の損失が大きいという問題があった。

[0006] 従って、本発明は、上記のような問題点に着目し、バイオマスを用いて、炭素資源の損失を抑制して、効率よく炭化水素を製造することができる炭化水素の製造方法およびバイオクルードの製造方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、本発明のバイオクルードの製造方法は、バイオマスと、含酸素芳香族化合物を含む溶媒を混合して混合物を得る混合工程と、前記混合物を１９０～２５０℃に加熱して、当該混合物を加溶媒分解する加溶媒分解工程と、を含む。

[0008] 前記混合物は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸または酪酸の少なくともいずれかを含む有機酸を含んでもよい。

[0009] 前記混合物は水を含んでもよい。

[0010] 前記含酸素芳香族化合物を含む溶媒は、両親媒性の含酸素芳香族化合物であり、前記混合物は、酢酸または酢酸を主成分とする有機酸を含んでもよい。

[0011] 前記混合工程の前に、前記バイオマスを粉砕する粉砕工程と、粉砕後の前記バイオマスを篩分けする篩分け工程と、を含み、前記混合工程は、前記篩分け工程後のバイオマスを混合してもよい。

[0012] 前記混合物中の前記バイオマスの含有量が１０～３０質量％であり、水の含有量が５～４０質量％であってもよい。

[0013] バイオクルード中の分子量１０００未満のバイオクルードの含有量が、３８質量％以上であってもよい。

[0014] また、上記課題を解決するために、本発明の炭化水素の製造方法は、前記バイオクルードの製造方法により得た前記バイオクルードを、水素供与体を用いて流動接触分解する流動接触分解工程を含む。

[0015] 前記流動接触分解に、ゼオライト格子定数が２４．２０Å～２４．４５Åのゼオライトを触媒として用いてもよい。

## 発明の効果

[0016] 本発明のバイオクルードの製造方法によれば、バイオマス、所定の溶媒、および有機酸を混合して所定温度で加溶媒分解することにより、従来の熱分解や亜臨界水処理または超臨界水処理する方法よりも低温でバイオマスを液化させることができる。

[0017] また、本発明の炭化水素の製造方法によれば、本発明の方法により得られたバイオクルードを、水素供与体を用いて流動接触分解する工程において、バイオクルードを水素供与体とともに接触分解した時に、水素化脱酸素反応により脱酸素が行われて、多くの酸素が水として除かれるため、一酸化炭素や二酸化炭素の生成が抑制され、炭素資源の損失を少なくすることができる。これにより、バイオマスから効率よく炭化水素を製造することができる。

## 図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の一実施形態にかかるバイオクルードの製造方法を実施することのできる製造装置の模式図である。

[図2]本発明の第１の実施形態にかかる炭化水素の製造装置の模式図である。

[図3]本発明の第２の実施形態にかかる炭化水素の製造装置の模式図である。

[図4]本発明の第３の実施形態にかかる炭化水素の製造装置の模式図である。

[図5]本発明の実施例における熱重量分析の結果を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の具体的な実施形態について、図面を参照しつつ説明する。

[0020] ［バイオクルードの製造方法］

本発明のバイオクルードの製造方法は、混合工程と、加溶媒分解工程とを含む。

[0021] （バイオクルード）

バイオクルードは、バイオマスを加溶媒分解して得られる液体生成物である。例えば、木質バイオマスを加溶媒分解して得られたバイオクルードには、リグニン由来のメトキシフェノールおよびアルキルフェノール等、セルロースまたはヘミセルロース由来のフラン等の含酸素芳香族化合物と、これらが多数（２～８０個程度）共重合した高分子化合物等が含まれている。

[0022] 〈混合工程〉

混合工程は、バイオマスと、含酸素芳香族化合物を含む溶媒を混合して混合物を得る工程である。混合工程によりこれらの材料を予め混合しておけば、混合物を加熱することでバイオマスを加溶媒分解できるため、バイオクルードの製造が容易となる。

[0023] （バイオマス）

バイオマスは、生物由来の有機性資源であり、化石資源を除いたものである。バイオマスの種類には、廃棄物系バイオマス、未利用バイオマス、および資源作物（エネルギーや製品の製造を目的に栽培される植物等）等がある。廃棄物系バイオマスは、廃棄される紙、家畜排せつ物、食品廃棄物、建設発生木材、製材工場残材、下水汚泥等が挙げられる。また、未利用バイオマスとしては、稲わら、麦わら、もみ殻等が挙げられ、資源作物としては、さとうきびやトウモロコシ等が挙げられる。

[0024] 本発明では、特に、廃棄物系バイオマス、未利用バイオマス、および資源作物のうち、木材からなるバイオマス（「木質バイオマス」）を好適に使用することができる。具体的には、樹木の伐採や造材のときに発生した枝、葉などの林地残材、製材工場などから発生する樹皮やおがくず等、固形または液状のパーム油やオリーブ油等の植物油や目的とする成分を取り除いた後に残る絞り粕、住宅の解体材や街路樹の剪定枝等が、木質バイオマスとして挙げられる。

[0025] 本発明に用いるバイオマスは、予め粉砕されて固体粒子となっていることが好ましい。粉砕されていることにより、バイオマスの比表面積が大きくなるので、粉砕されていないものと比べてより効率的に加溶媒分解反応が進み、バイオクルードの収量を向上させることができる。

[0026] 特に木質バイオマスの場合には、細胞壁は植物ごとに特徴的な構造をしており、植物の細胞内に後述する溶媒や有機酸を供給して加溶媒分解反応を進行させることが困難な場合がある。

[0027] 例えば、セルロースの最小単位であるセルロース結晶性微繊維は、数十本

のグルカン分子が同一方向に並んで水素結合している束状の会合体であり、さらにその会合体の周りをヘミセルロースがまとわりついて結束した形状と予想されている。グルカンは一分子としては小さいものの、各分子がずれながら束ねられている。そのため、セルロース結晶性微繊維の繊維長の全長は大きくなる。このような形状であると、セルロース結晶性微繊維へ水分子や溶媒が入り込む余地が少ないため、加溶媒分解され難くなるおそれがある。

[0028] そのため、木質バイオマスでは、粉砕によりセルロース結晶性微繊維へ水分子や溶媒が入り込む余地ができるため、加溶媒分解され易くなる結果、バイオクルードの収量を向上させることができる。

[0029] 粉砕の程度は、粉砕にかかるコストと加溶媒分解時にかかるコストとを考慮して、適宜設定すればよい。例えば、これらのコストやバイオクルードの収量を考慮すると、粉砕後に７５μｍと１０６μｍの篩の間に入ったバイオマスを用いることが好ましい。７５μｍの篩を通過するバイオマスは、粒子状のバイオマスが凝集してしまい、実質的には比表面積が大きくならないため、加溶媒分解反応の効率化が期待できないおそれがある。また、１０６μｍの篩を通過しないバイオマスは、バイオクルードの収量の向上が期待できる程度に比表面積が大きくない場合がある。

[0030] バイオマスを粉砕して７５μｍと１０６μｍの篩の間に入ったものを用いるためには、例えば、混合工程の前に、バイオマスを粉砕し（粉砕工程）、粉砕後のバイオマスを篩分け（篩分け工程）するという各工程をとることができる。そして、混合工程において、篩分け工程後のバイオマスを混合することができる。なお、篩分け工程後に粗大なバイオマスが混入するような場合には、篩分け工程後に７５μｍと１０６μｍの篩の間に入ったバイオマスを選別する工程（選別工程）を行ってもよい。

[0031] バイオマスの粉砕には、ボールミル、ロッドミルやジェットミル等、通常用いることのできる粉砕機を用いることができる。また、篩分けや選別についても、手動や自動の篩機等を用いることができる。

[0032] （含酸素芳香族化合物を含む溶媒）

溶媒は、バイオマスの加溶媒分解反応を促進させるために用いるものである。そのためには、バイオマスの組織中へ溶媒が侵入し易くなるように、炭化水素および水の両方に親媒性（両親媒性）を示すことが重要であり、そのために含酸素芳香族化合物を含む溶媒を使用する。

[0033] また、溶媒に含酸素芳香族化合物が含まれることにより、バイオマスおよびその分解生成物への溶解性が高くなり、これらを溶媒中に高濃度で溶解できる。そのため、ラジカルが溶媒中に希釈分散されてバイオマスの分解生成物の再重合が抑制され、バイオマスの液化反応（加溶媒分解）を促進させることができる。

[0034] 含酸素芳香族化合物としては、セルロース、ヘミセルロース、リグニンおよびその分解生成物に対して溶解性のある物質であり、具体的にはグアイアコール（２－メトキシフェノール）等のメトキシフェノール類、アルキルフェノール類、植物油または油脂等を用いることができる。

[0035]（有機酸）

本発明において、混合物はさらに有機酸を含んでもよい。有機酸としては、水溶液中で酸性を示す有機酸、例えば、カルボン酸や炭素数１～６の有機酸等を使用することが好ましい。具体的にはギ酸、酢酸、プロピオン酸または酪酸の少なくともいずれかを含む有機酸を用いることができる。有機酸が酸触媒として加溶媒分解反応に作用するので、バイオマスの液化反応をより促進させることができる。

[0036] 混合物として、バイオマスおよび含酸素芳香族化合物と共に、有機酸が含まれることにより、加溶媒分解工程においてバイオマスの加溶媒分解が促進される。そのため、熱分解や亜臨界水処理または超臨界水処理よりも低温でもバイオマスが分解することができ、液化が可能となってバイオクルードを得ることができる。

[0037] 特に木質バイオマスを用いる場合には、混合物に含酸素芳香族化合物を含む溶媒と、ギ酸、酢酸、プロピオン酸または酪酸の少なくともいずれかを含む有機酸を含めることで、これらがｐＨ２～３程度の弱酸性溶液となって、

セルロース、ヘミセルロースおよびリグニン等で構成されるバイオマスの細胞壁を酸加水分解することができる。

[0038] （水）

本発明において、混合物はさらに水を含んでもよい。後述する加溶媒分解工程では、多量の水を必要とせずに加溶媒分解反応を進めることができる。ただし、混合物中に水が含まれていることにより、水が酸触媒となる有機酸をバイオマスの組織の内部へ運ぶことができるため、加溶媒分解によるバイオマスの液化を効率よく進行させることができる。

[0039] なお、バイオマスに水が適量含まれる場合、水を添加して混合物としなくても、バイオマスに含まれる水により加溶媒分解反応を進めることができる。そのため、混合工程では、水を添加しない場合がある。

[0040] また、本発明において、含酸素芳香族化合物を含む溶媒は、両親媒性の含酸素芳香族化合物であり、有機酸は、酢酸または酢酸を主成分とする有機酸であってもよい。加溶媒分解反応は、混合物が特に水と両親媒性の含酸素芳香族化合物、および酢酸または酢酸を主成分とする有機酸を含むことにより、促進すると考えられる。両親媒性の含酸素芳香族化合物であれば、炭水化物であるバイオマスと有機酸を運ぶ水の両方との相性が良いため、加溶媒分解反応が起こる反応場へ酸触媒が運ばれ易くなる。また、酢酸または酢酸を主成分とする有機酸であれば、酸触媒としての高い機能が期待できる。

[0041] 混合物中の水の含有量は、５質量％以上であることが好ましい。５質量％以上の水が含まれていることにより、加溶媒分解によるバイオマスの液化を効率よく進行させることができる。また、加溶媒分解の反応系内の水分量を増加させると、酸触媒の解離が進むために加溶媒分解反応の促進が期待できる。

[0042] 特に、水の含有量を１５質量％以上とすることで、加溶媒分解反応によるバイオマスの液化率が高くなり、より高収率でバイオクルードを得ることができる。

[0043] ただし、水の含有量が多すぎると、それに応じて混合物中のバイオマスや

含酸素芳香族化合物、有機酸の含有量が少なくなってしてしまうことで、反応が抑制されるおそれがある。そのため、混合物中の水の含有量は、４０質量％以下とすることが好ましい。

[0044] そして、バイオクルードの収量や製造コストを考慮すると、混合物中のバイオマスの含有量は１０～３０質量％であることが好ましい。バイオマスの含有量が少ないと、バイオクルードの生産性が低下するおそれがある。また、バイオマスの含有量が多いと、それに応じて混合物中の含酸素芳香族化合物や有機酸の含有量が少なくなってしてしまうことで、加溶媒分解反応が十分に進行せず、製造時間が長くなるおそれやバイオクルードの収量が低下するおそれがある。

[0045] また、混合工程では、上記のバイオマス、溶媒および有機酸を混合して混合物を得ればよいため、溶媒や有機酸に加えて、または、これらに代えて、本発明の製造方法によって以前に製造したバイオクルードを用いることができる。すなわち、得られたバイオクルードの一部を取り置いておき、このバイオクルードを、次にバイオマスを用いてバイオクルードを製造する際に溶媒として用いてもよい。また、バイオクルードを溶媒に添加して得られたバイオクルードを、次にバイオクルードを製造する際に用いることができる。すなわち、本発明の製造方法で得られたバイオクルードを、次の製造において溶媒として用いることができる。

[0046] このようにバイオクルードを原料として用いることができるのは、本発明の製造方法により得られたバイオクルードには、例えば、原料として木質バイオマスを用いた場合、含酸素芳香族化合物としてグアイアコール等のメトキシフェノール類、アルキルフェノール類や、酢酸等の有機酸が含まれているからである。そのため、含酸素芳香族化合物や有機酸を個別に加えなくても、バイオマスへバイオクルードを添加して、バイオマスの加溶媒分解反応を促進させることができる。

[0047] （混合方法）

バイオマスと、溶媒および有機酸の混合方法には特に制限は無く、一般的

な混合方法に基づいて混合物を得ることができる。例えば、これらの原料と反応せず、加溶媒分解に影響しない容器中に、室温条件下でこれらの原料を順次投入する方法や、予め溶媒と有機酸を混合しておき、そこへバイオマスを投入する方法等が挙げられる。また、加溶媒分解させる反応容器へこれらの原料を投入して混合してもよく、別の容器で混合した混合物を反応容器へ投入してもよい。

[0048] 〈加溶媒分解工程〉

加溶媒分解工程は、混合工程により得られた混合物を、１９０～２５０℃に加熱して、当該混合物を加溶媒分解する工程である。混合工程により、バイオマスの組織中に酸触媒が運ばれ、また、液化したバイオクルードにバイオマスが溶解可能な状態となっている。この状態で、混合物をより反応が進行しやすい１９０～２５０℃に加熱することにより、酸触媒によるバイオマスの液化と、溶媒による液化したバイオクルードのバイオマス中から外への運搬の相乗効果によって、加溶媒分解反応が速やかに進行し、短時間で高収率のバイオクルードを得ることができる。

[0049] 混合物の加熱が１９０℃未満の場合には、加溶媒分解反応が不十分となり、バイオマスの液化が進行せずにバイオクルードの収量が低下するおそれがある。また、混合物の加熱が２５０℃を超えると、加溶媒分解反応が進行しやすくなるものの、熱分解反応も進行しやすくなり、バイオマスから一酸化炭素（ＣＯ）や二酸化炭素（$CO_2$）が生成するとともに、コーキングも進行して、気体や固体となって炭素が失われることで、バイオクルードの収量が低下するおそれがある。

[0050] すなわち、加溶媒分解工程の温度条件を適切に設定することにより、加溶媒分解反応を十分に進行させることができるとともに、一酸化炭素、二酸化炭素およびコークの生成を抑制することができるため、バイオクルードの収量を向上させることができる。

[0051] （バイオクルードの製造方法の具体例）

例えば、バイオマス、溶媒および有機酸を、加溶媒分解反応ように反応器

内で混合して、反応器を１９０～２５０℃まで昇温させた後、この温度を所定時間（例えば１～４時間）保つことで、加溶媒分解反応を進行させる。加溶媒分解工程後、反応器より液体生成物を回収し、これをバイオクルードとする。

[0052] バイオクルードの製造装置としては、設定した温度および時間で混合物を加熱して加溶媒分解をすることができれば、どのような装置を用いてもよい。例えば、オートクレーブや管型反応器等を用いることができる。また、加溶媒分解工程において、反応中に液体が気化してバイオクルードの収率が低下することを抑制するため、加圧して反応させることが好ましい。

[0053] 図１に、バイオクルードの製造装置の模式図を示す。図１により、以前の製造によって得たバイオクルードを利用し、これをバイオマスと混合して混合物を得て、加溶媒分解することによりバイオクルードを製造することのできる、バイオクルードの製造方法のプロセスフローの一例について、説明する。

[0054] バイオクルードの製造装置１は、加溶媒分解反応を行う反応器２と、反応後の生成物を蒸留してバイオクルードとガスおよび水に分離する蒸留塔３を備える。さらに、バイオクルードの製造装置１は、原料を導入する導入ライン４ａ～４ｄ、生成物を反応器２から蒸留塔３へ導入する導入ライン５、蒸留塔３からバイオクルードを排出する排出ライン６ａ、および蒸留塔３からガスおよび水を排出する排出ライン６ｂを備える。各導入ラインおよび排出ラインは、ラインの途中にバルブ７ａ～７ｇを備えており、導入や排出を制御することができる。

[0055] この製造装置１を用いてバイオクルードを最初に製造する場合には、バイオマスを反応器２へ導入する導入ライン４ａに、導入ライン４ｂを介して含酸素芳香族化合物を含む溶媒、ギ酸、酢酸、プロピオン酸または酪酸の少なくともいずれかを含む有機酸、および必要に応じて水を混合したものを導入し、混合物を得る（混合工程）。

[0056] 混合物は、導入ライン４ｄによって反応器２へ導入され、ここで１９０～

２５０℃に加熱されて、加溶媒分解される（加溶媒分解工程）。

[0057] 加溶媒分解反応により得られた生成物は、導入ライン５によって蒸留塔３に導入され、そこで蒸留される。蒸留により分留されたガスおよび水は、排出ライン６ｂにより蒸留塔３の上部から排出される。また、液体の生成物は、バイオクルードとして蒸留塔３の下部より排出ライン６ａにより排出されて回収される。

[0058] ２回目以降の製造の場合には、導入ライン４ｃを介して、前回の製造で得たバイオクルードを導入ライン４ａへ導入してバイオマスと混合し（混合工程）、導入ライン４ｄを介して混合物を反応器へ導入して加溶媒分解することで（加溶媒分解工程）、バイオクルードを得ることができる。また、導入ライン４ｄを介して、溶媒、水、または有機酸を適量混合して補充することができる。

[0059] なお、１回目の製造で得たバイオクルードを溶媒として用いることなく、１回目と同様に、バイオマス、溶媒および有機酸を混合して加溶媒分解することにより、バイオクルードを製造することができる。

[0060] バイオクルードの製造装置１であれば、同じ装置を用いてバイオクルードを初めて製造することや、繰り返し製造することが可能であり、汎用性が高い。また、製造したバイオクルードを原料として再利用することで、バイオクルードに残留する溶媒、有機酸、水等を繰り返し用いることができるため、製造コストを抑えることができる。

[0061] ［炭化水素の製造方法］

次に、本発明の炭化水素の製造方法について説明する。炭化水素の製造方法は、上記のバイオクルードの製造方法により得たバイオクルードを、水素供与体を用いて流動接触分解する流動接触分解工程を含む。

[0062] （流動接触分解）

流動接触分解とは、石油精製技術の一つであり、粉末状の固体触媒を流動層状態で使用して対象物と接触させ、触媒の作用によって対象物を化学反応により分解する。ＦＣＣ（Ｆｌｕｉｄ　Ｃａｔａｌｙｔｉｃ　Ｃｒａｃｋｉ

ｎｇ）プロセスとも称される。本発明では、バイオクルードを触媒の作用によって分解する。

[0063]（炭化水素）

炭化水素としては、炭素原子と水素原子でできた化合物であり、鎖式炭化水素や環式炭化水素が挙げられる。例えば、酸素を含まないＤｒｏｐ－ｉｎ燃料（既存のエンジンやインフラを利用可能な燃料）や、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の芳香族化合物、エチレン、プロピレンまたはブタジエン等のオレフィン類といった燃料や化合物が挙げられる。これらの燃料や化合物は、一般的には原油より精製等され、石油化学製品として用いられており、本発明ではバイオマスよりこれらの燃料や化合物等を製造する。ただし、本発明における炭化水素は、バイオクルードや水素供与体が分解した炭化水素であれば、これらに限定されない。

[0064]（水素供与体）

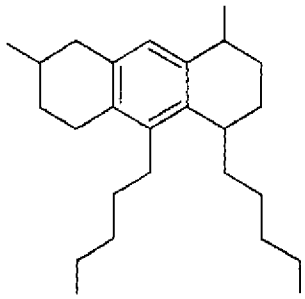
水素供与体は、流動接触分解工程において水素を供与することができる物質およびそのような物質が含まれるものである。水素供与体は、Ｈ／Ｃ（化合物内の炭素と比較した水素の比率）が大きく、流動接触分解反応で容易に分解反応が進行し、同時に進行する水素移行反応によって水素を供与できる有機化合物である。例えば、減圧軽油、常圧残渣油に代表される重質油等が挙げられる。

[0065] これらの重質油等は、アルキルテトラリンやアルキルナフタレンのような多環芳香族に直鎖のアルカン置換基が発達した構造（例えば、下記の化合物１）、あるいはヘキサデカン、エイコサンに代表される直鎖アルカン構造（例えば、下記の化合物２）を含んでいる。

[0066]

[化1]

**化合物１**



**化合物２**



[0067] 流動接触分解に用いる触媒としては、ゼオライトまたは適度な酸性質を有する非晶質シリカ－アルミナを用いることができる。ゼオライトでは、特に、原料の分子サイズを考慮するとゼオライトの中でも大きな細孔を有するＦＡＵ型ゼオライトを好適に用いることができる。また、ＦＡＵ型ゼオライトは、水素移行反応活性が高いことから、水素供与体中に含まれる水素が、バイオクルードに含まれるヒドロキシル基（－ＯＨ）、エーテル結合（－Ｏ－）、またはカルボキシル基（－ＣＯＯＨ）等の構造を持つ含酸素成分に受け渡されて、水素化脱酸素反応が進行して水が生成される。これにより、バイオマス中の炭素資源を一酸化炭素（ＣＯ）あるいは二酸化炭素（$CO_2$）として損失することを抑制して、効率的に炭化水素へと変換することができる。さらに、バイオクルード中に生成している多環芳香族が水素化分解することにより、単環芳香族化合物が生成されると推測される。

[0068] 流動接触分解には、ゼオライト格子定数が２４．２０Å～２４．４５Åのゼオライトを触媒として用いることが好ましい。ゼオライト格子定数は、結晶格子の大きさを示すものであるが、ゼオライト格子定数が大きいほど、触媒活性が高くなり、流動接触分解後の生成物中の含酸素化合物やＣＯ、$CO_2$の含有量が減り、炭化水素をより多く生成することができる。ゼオライト格

子定数が２４．２０Å～２４．４５Åのゼオライトを用いることで、特にこの効果を得ることができる。

[0069] （その他の工程）

炭化水素の製造方法としては、流動接触分解工程以外の工程を含んでもよい。例えば、流動接触分解により触媒表面に付着するコークを燃焼により除去して触媒を再生する触媒再生工程や、流動接触分解により得た分解生成物を分離精製する工程等が挙げられる。

[0070] ［炭化水素の製造装置］

次に、本発明の炭化水素の製造方法を実施することのできる炭化水素の製造装置のいくつかの例について、説明する。

[0071] （第１形態）

図２に模式図として示す炭化水素の製造装置１００は、流動接触分解工程に用いられるものであり、原料を貯蔵する原料貯蔵タンク１０と、原料をライザー反応管３０に供給する原料供給手段である原料供給管２０と、流動接触分解が行われる反応器であるライザー反応管３０と、コークが付着した触媒を再生する再生塔４０と、ライザー反応管３０で得られた炭化水素を蒸留して各成分に分留する蒸留塔５０と、を備える。

[0072] また、原料供給管２０とライザー反応管３０との間には、原料の供給量を調整するバルブ２１が設けられている。第１形態においては、原料であるバイオクルードと水素供与体とが予め混合されて原料スラリーとして原料貯蔵タンク１０に貯蔵されている。

[0073] 流動接触分解反応の反応系（原料の分解及び触媒再生）において、原料および蒸気がライザー反応管３０に供給されて、原料は４５０℃～６５０℃程度の温度において、ゼオライトまたは適度な酸性質を有する非晶質シリカ－アルミナを微粉末状にした微粉状固体酸触媒（図２において白丸（〇）で示す）と接触して分解される。

[0074] まず、重質油等の水素供与体が、固体酸触媒のマイクロポア又はメゾポアに散在する活性点である酸点において分解され、中間体であるカルベニウム

イオンを経てオレフィンが生成される。さらに、環化反応や水素移行反応が進行することにより、バイオクルードに含まれる化合物中の酸素が水として除去されるとともに分解が進行する。

[0075] この原料の分解反応において触媒上にはコークが生成されるため、反応後のコークが付着した触媒（図２において黒丸（●）で示す、コーキング触媒）は、再生塔４０において６００℃～８００℃程度の高温で燃焼されてコークが除去されることにより再生され、再生触媒（図２において白丸（○）で示す）としてライザー反応管３０に再び供給される。このとき、再生塔４０の下部からは空気が送られ、コークの燃焼とともに再生塔４０の上部から一酸化炭素、二酸化炭素、および水が放出される。また、触媒の活性を一定に保つために、再生された触媒の一部が抜き出され、新しい触媒が補給される。以上のようにして流動接触分解反応の反応系が進行する。

[0076] ライザー反応管３０において得られた反応物は、蒸留塔５０に送られて各成分に分留される。蒸留塔５０の上部からはプロピレン、ブテン、またはガソリン等の軽質留分、中間部からは軽質サイクル油（ＬＣＯ）、または軽油等の中間留分、下部からは重質サイクル油（ＨＣＯ）、またはスラリーオイル（ＣＳＯ）等の重質留分が得られる。

[0077] このような流動接触分解反応により、原料中の水素の再配分によりバイオクルードの脱酸素反応と分解反応が進行して、高エネルギー燃料を得ることができる。また、流動接触分解プロセスは、固定層での反応プロセスではなく、希薄流動層で構成される反応プロセスであることから、バイオクルード中に固形物が僅かながら含まれている場合であっても、反応器が詰まる等の不良を起こさずに、運転を継続することができる。

[0078] （第２形態）

次に、炭化水素の製造装置の第２形態について、図３を参照して説明する。なお、前述した実施形態と同じ構成については、同じ符号を用いて説明を省略する。

[0079] 炭化水素の製造装置２００は、原料を貯蔵する原料貯蔵タンク２１０と、

原料をライザー反応管３０に供給する原料供給手段である原料供給管２２０と、流動接触分解が行われるライザー反応管３０と、コークが付着した触媒を再生する再生塔４０と、ライザー反応管３０で得られた炭化水素を蒸留して各成分に分留する蒸留塔５０と、を備える。

[0080] 原料貯蔵タンク２１０は、バイオクルードを貯蔵するバイオクルード貯蔵タンク２１１と、水素供与体を貯蔵する水素供与体貯蔵タンク２１２と、を有して構成されており、第２形態の炭化水素の製造装置２００においては、バイオクルードと水素供与体とが別々の貯蔵タンクに貯蔵されている。また、原料供給管２２０は、バイオクルード貯蔵タンク２１１に接続されたバイオクルード供給管２２２と、水素供与体貯蔵タンク２１２に接続された水素供与体供給管２２３と、バイオクルード供給管２２２と水素供与体供給管２２３とが合流してライザー反応管３０に接続される混合供給管２２４と、を有する。

[0081] すなわち、第２形態の炭化水素の製造装置２００においては、バイオクルードと水素供与体とが別々に貯蔵され、混合供給管２２４内で混合されて、ライザー反応管３０に供給される。また、混合供給管２２４とライザー反応管３０との間には、原料の供給量を調整するバルブ２２１が設けられている。なお、本実施形態において、バイオクルード貯蔵タンク２１１は水素供与体貯蔵タンク２１２よりも上流に設けられていたが、水素供与体貯蔵タンク２１２の方が上流に設けられていてもよい。

[0082] （第３形態）

次に、炭化水素の製造装置の第３形態について、図４を参照して説明する。なお、前述した実施形態と同じ構成については、同じ符号を用いて説明を省略する。

[0083] 炭化水素の製造装置３００は、原料を貯蔵する原料貯蔵タンク３１０と、原料を後述するライザー反応管３０に供給する原料供給手段である原料供給管３２０と、流動接触分解が行われる反応器であるライザー反応管３０と、コークが付着した触媒を再生する再生塔４０と、ライザー反応管３０で得ら

れた炭化水素を蒸留して各成分に分留する蒸留塔５０と、を備える。

[0084] 原料貯蔵タンク３１０は、バイオクルードを貯蔵するバイオクルード貯蔵タンク３１１と、水素供与体を貯蔵する水素供与体貯蔵タンク３１２と、を有して構成されており、第３形態の炭化水素の製造装置３００においては、バイオクルードと水素供与体とが別々の貯蔵タンクに貯蔵されている。また、原料供給管３２０は、バイオクルード貯蔵タンク３１１に接続されたバイオクルード供給管３２２（バイオクルード供給部）と、水素供与体貯蔵タンク３１２に接続された水素供与体供給管３２３（水素供与体供給部）と、を有する。

[0085] すなわち、第３形態の炭化水素の製造装置３００においては、バイオクルードと水素供与体とが別々に貯蔵され、別々の供給管によりライザー反応管３０に供給される。また、バイオクルード供給管３２２とライザー反応管３０との間には、バイオクルードの供給量を調整するバルブ３２１ａが設けられ、水素供与体供給管３２３とライザー反応管３０との間には、水素供与体の供給量を調整するバルブ３２１ｂが設けられている。

[0086] 第３形態の炭化水素の製造装置３００のように、本発明の流動接触分解工程において、バイオクルードと水素供与体とが、別々に供給されてもよい。また、原料供給手段として、バイオクルードを供給するバイオクルード供給部と、水素供与体を供給する水素供与体供給部と、を別々に有していてもよい。

[0087] バイオクルードと、重質油等の水素供与体とを材料として流動接触分解するときに、バイオクルードと水素供与体とがほとんど相互溶解しない場合には、水素供与体スラリー中にバイオマスが安定して分散するように、第１形態の炭化水素の製造装置１００や、第２形態の炭化水素の製造装置２００のように構成することができる。

[0088] すなわち、図２に示された炭化水素の製造装置１００のように、バイオクルードと水素供与体とを混合した原料スラリーを、流動接触分解反応が行われるライザー反応管３０の下部に供給するように構成したり、図３に示され

た炭化水素の製造装置２００のように、バイオクルードと水素供与体とを別々のタンクに貯蔵しておき、混合供給管２２４内で混合された原料をライザー反応管３０に供給するように構成したりすることができる。

[0089] 一方、バイオクルードと水素供与体との一部が相互溶解すると、バイオマスを分散させていたバイオクルード中の溶媒が水素供与体に逆抽出されてバイオマスが析出することがあり、原料の供給管や供給ノズルが閉塞する可能性がある。このような場合には、図４に示された炭化水素の製造装置３００のように、バイオクルードと水素供与体とが別々のタンクに貯蔵され、ライザー反応管３０まで別々の供給管（バイオクルード供給管３２２と水素供与体供給管３２３）を介して供給されるように構成されていることが好ましい。バイオクルードと水素供与体とが別々に供給されることにより、バイオクルードと水素供与体とが供給管内で混合することがないため、バイオマスの析出を防ぐことができる。これにより、原料の供給管や供給ノズルの閉塞を防止することができる。なお、ライザー反応管３０の中では固体粒子である触媒が高流速で流れており閉塞は起こらない。

[0090] 以上のように、炭化水素の製造装置をどのように構成するかは、原料であるバイオクルードと水素供与体の性質等に合わせて選択することができる。

[0091] 以上のような本発明のバイオクルードの製造方法によれば、バイオマスを加溶媒分解することで、熱分解や亜臨界水処理または超臨界水処理よりも低温でバイオマスの分解反応が進行する。

[0092] また、本発明の炭化水素の製造方法によれば、流動接触分解工程においてバイオクルードを水素供与体とともに接触分解した時に、水素化脱酸素反応により脱酸素が行われて、多くの酸素が水として除かれるため、一酸化炭素や二酸化炭素の生成を抑制し、炭素資源の損失を少なくすることができる。これらの製造方法により、バイオマスから効率よく炭化水素を製造することができる。なお、バイオマスを構成する多環芳香族化合物が水素化分解されることにより、単環芳香族化合物が生成されると推測される。

[0093] ［炭化水素の製造システム］

次に、本発明のバイオクルードの製造方法および炭化水素の製造を利用することのできる、炭化水素の製造システムについて説明する。

[0094] 炭化水素の製造システムは、本発明のバイオクルードの製造方法および炭化水素の製造方法を用いたものである。このシステムでは、バイオクルードの製造と、炭化水素の製造と、が近接した場所において行われてもよく、互いに離れた場所において行われ、バイオクルードの製造方法により得られたバイオクルードを輸送して、炭化水素の製造方法の流動接触分解工程に供給されてもよい。バイオクルードの製造と、炭化水素の製造と、を近接した場所で行うか、または、互いに離れた場所において行うかは、バイオマスの生産地や設備の立地条件等により、適宜選択することができる。

[0095] 例えば、バイオマスの生産地が山林地帯にあり、炭化水素の製造に用いる設備が湾岸地帯にある場合には、バイオクルードの製造に用いる設備を山林地帯に設けて、バイオクルードの製造と炭化水素の製造とを互いに離れた場所において行うことができる。この場合において、バイオクルードの製造方法において得られたバイオクルードは、タンクローリーやトラック、船や飛行機等で輸送できる。また、タンクローリーやトラック等が通行できないような、林道が利用できない山の中腹から裾野までの輸送では、輸送管によりバイオクルードを輸送してもよい。このように、バイオクルードの輸送は、輸送コストを考慮したうえで、車両による輸送だけではなく、その他の輸送手段を選択して行ってもよい。

[0096] ここで、「互いに離れた場所」とは、バイオクルードの製造設備と炭化水素の製造設備とを配管等で直接接続して反応物を輸送するのではなく、タンクローリーやトラック等のバッチ輸送を介して輸送される程度に離れていることを示すものである。バイオクルードの製造設備が、前述のように、タンクローリーやトラック等が通行できないような場所に設けられている場合には、通行可能な場所までは輸送管等を介して反応物を輸送し、その後バッチ輸送により反応物を炭化水素の製造設備が設けられている場所まで輸送してもよい。

[0097] バイオクルードの製造と炭化水素の製造とを互いに離れた場所において行う場合には、炭化水素の製造設備までバイオクルードを輸送することで、バイオクルードよりも嵩高いバイオマスを輸送する場合よりも、輸送コストを低くすることができる。

[0098] なお、バイオクルードの製造は、バイオマスの生産地において行ってもよい。例えば、バイオマスが木質バイオマスである場合には、バイオクルードの製造を、木質バイオマスの材料となる原木がある山の山元(a site nearby mountain)で行ってもよい。

[0099] 流動接触分解工程の操作を製油所の設備を利用して行う場合、木質バイオマスの生産地と製油所とが互いに離れた場所であることが多い。木質バイオマスはバイオクルードよりも嵩高いことから、木質バイオマスの生産地から炭化水素製造施設（バイオクルードの製造装置および炭化水素の製造装置を備えた施設）まで木質バイオマスを輸送すると、輸送コストが高くなる。そこで、バイオクルードの製造をバイオマスの生産地において行うことにより、バイオクルードよりも嵩高い木質バイオマスが液状のバイオクルードとなるため、タンクローリー等により輸送することができる。このことから、バイオクルードよりも嵩高い木質バイオマスをそのまま輸送するよりも、輸送コストを低くすることができる。

## 実施例

[0100] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。但し、本発明は、以下の実施例により限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、割合は質量割合を示すものとする。

[0101] ［実施例で使用するバイオマスについて］

バイオクルードの原料として、模擬スギ、スギチップおよびパーム核殻を使用した。以下、原料について、それぞれ説明する。

[0102] （模擬スギについて）

模擬スギは、スギの組成を模倣したモデル材料であり、セルロースとリグニンを質量比６：４の割合で混合した混合物である。なお、一般的には、ス

ギにおけるリグニンの含有量は３０質量％程度（原口隆英・他（１９９３）『木材の化学』文永堂出版）であるが、流動接触分解でのリグニンの分解が把握しやすいように、模擬スギではリグニンの含有量をスギよりも多くして４０質量％とした。また、セルロースとヘミセルロースは、構造的に分解特性が大きく違わないと想定されるので（セルロース＋ヘミセルロース）組成をセルロースで代替し、模擬スギでの含有量を６０質量％とした。模擬スギについて篩い分けを行い、７５μｍと１０６μｍの篩の間に入った模擬スギを原料として用いた。

[0103] （スギチップについて）

チップ状の国産スギを、予め、遊星ボールミル（フリッチュジャパン製、型番Ｐ－７）を用いて粉砕し、その後篩い分けを行って７５μｍと１０６μｍの篩の間に入ったスギチップを原料として用いた。また、スギチップ中の水分量は、約８質量％である。なお、バイオクルードの製造においては、スギチップの水分量を考慮して水の添加量を調整する等
により、反応容器中の水分量を制御している。

[0104] （パーム核殻チップについて）

パーム核殻（Ｐａｌｍ　Ｋｅｒｎｅｌ　Ｓｈｅｌｌ：ＰＫＳ）は、パーム椰子の果実中にある核殻であり、パームオイル工場でオイルを取り出された後の残渣である。パーム核殻チップ（以下、「ＰＫＳチップ」とする場合がある）としては、ＰＫＳを予め、衝撃式粉砕乾燥機（株式会社北川鉄工所製、Kds Micronex）を用いて粉砕し、その後篩い分けを行って７５μｍと１０６μｍの篩の間に入ったものを原料として用いた。また、ＰＫＳチップ中の水分量は、９～１２質量％である。なお、バイオクルードの製造においては、ＰＫＳチップの水分量を考慮して水の添加量を調整する等により、反応容器中の水分量を制御している。

[0105] 次に、スギおよび模擬スギの熱的挙動の比較を行うため、試料としてスギチップおよび模擬スギを用いて熱重量分析を行った。測定には、熱重量分析装置（島津製作所製、ＴＧＡ－５１）を用い、窒素雰囲気下（５０ｍｌ／ｍ

ｉｎ）で室温から８００℃まで１０Ｋ／ｍｉｎで昇温させた。図５に熱重量分析の結果を示した。縦軸に残留率（％、熱重量分析に供した試料の重量に対する残留物の重量割合を算出した値）を示し、横軸に温度を示した。図５中の破線はスギチップ、実線は模擬スギの分析結果を示している。この結果、セルロースおよびリグニンの熱分解挙動は、それぞれ大きく異なる挙動を示すことが知られている一方で、スギチップと模擬スギは、同様の熱分解挙動を示すことが確認された。また、スギチップを構成するリグニンやセルロース等の構成成分同士は、水素結合等により複雑な高次構造を有しているが、このような高次構造を有していない模擬スギとの比較の結果、構成成分間の水素結合等の有無は、熱分解挙動にほぼ影響しないことが確認された。

[0106] 以上のことから、模擬スギの分解挙動は、スギ等の一般的な木質バイオマスの分解挙動と同様であると考えられた。また、図５の結果から、スギチップおよび模擬スギは、２９０℃を超えると、熱分解反応が進行することが分かった。すなわち、模擬スギは、バイオクルードの材料として木質バイオマスであるスギと同様のものであることを確認した。

[0107] ［バイオクルードの製造］

〈加溶媒分解反応の反応温度および反応時間の検証〉

（模擬スギを使用した加溶媒分解反応の反応温度の検証）

本実施例では、模擬スギをバイオマスとし、加溶媒分解反応において反応温度が与えるバイオクルードの収量への影響を検証した。

[0108] 表１に示す割合で模擬スギ、グアイアコールおよび水を混合し（混合工程）、オートクレーブ（オーエムラボテック社製、ＭＭＪ－５００、内容積４３０ｍｌ）に供して加溶媒分解反応を行った（加溶媒分解工程）。反応条件は、試験例１～４について反応温度を１５０～３００℃とし、反応時間は１時間に固定した。

[0109]

[表1]

| | 混合物（質量%） | | | | 反応温度（℃） | 反応時間（h） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 模擬ｽｷﾞ | ｸﾞｱｲｱｺｰﾙ | 水 | 酢酸 | | |
| 試験例１ | 10 | 85 | 5 | 0 | 150 | 1 |
| 試験例２ | 10 | 85 | 5 | 0 | 200 | 1 |
| 試験例３ | 10 | 85 | 5 | 0 | 250 | 1 |
| 試験例４ | 10 | 85 | 5 | 0 | 300 | 1 |

[0110] 反応終了後は、オートクレーブを自然冷却して生成物を取り出し、液体生成物、気体生成物および固体生成物の炭素収率（質量%）を算出した。

[0111] 具体的には、生成した気体生成物（ガス）は、ガスバッグで捕集し、ガスクロマトグラフィー（島津製作所製、ＧＣ－８Ａ）を用いて分析した。検出は、熱伝導度型検出器により行った。

[0112] そして、液体生成物と固体生成物は、Ｎｏ．５Ｃの濾紙を用いた減圧濾過により固液分離した。濾過した後、固体生成物中や反応容器に残った液体生成物をアセトンにより洗浄、抽出した。アセトン抽出液は６０℃で保持することによりアセトンを蒸発させて、その残渣も液体生成物とした。

[0113] また、アセトン洗浄後の固体生成物は、デシケーターとアスピレーター（東京理化器械製、型番Ａ－３Ｓ）を用いて１晩、室温で減圧乾燥させた後、質量を測定した。乾燥させた固体生成物中の炭素分率を、ＮＣアナライザー（住化分析センター製、ＳＵＭＩＧＲＡＰＨ　ＮＣ－１０００）を用いて測定した。

[0114] 生成した気体中の炭素含有物質と固体中の炭素は、全て模擬スギ由来と仮定した。そこで、原料の模擬スギ中の炭素質量に対する気体生成物中の炭素質量を気体炭素収率、原料の模擬スギ中の炭素質量に対する固体生成物中の炭素質量を固体炭素収率として算出した。さらに、１００％から気体炭素収率と固体炭素収率を引いた値を液体炭素収率（バイオクルードの収率）とした。すなわち、以下に示す気体炭素収率、液体炭素収率、および固体炭素収率は、原料の模擬スギ中の炭素を基準としている。結果を表２に示す。なお、溶媒（グアイアコールおよび水）からの転化率は低く、炭素収率の結果に

は溶媒は大きく影響しないと考えられる。そこで、本実施例においては、溶媒からの転化は考慮していない。

[0115] [表2]

| | 液体炭素収率（ﾊﾞｲｵｸﾙｰﾄﾞの収率）（質量%） | 気体炭素収率（質量%） | 固体炭素収率（質量%） |
|---|---|---|---|
| 試験例１ | 52.8 | 1.5 | 45.7 |
| 試験例２ | 77.9 | 3.3 | 18.8 |
| 試験例３ | 70.7 | 11.4 | 17.8 |
| 試験例４ | 64.6 | 11.4 | 23.9 |

[0116] 模擬スギをバイオマスとして使用し、混合工程および加溶媒分解工程を行った結果、反応温度を２００℃～２５０℃とすることで、バイオクルードの収率が高くなった。この結果から、反応温度が高い方が、加溶媒分解反応が進行し易くなる傾向が認められた。その一方で、図５の熱重量分析の結果に示すように、３００℃の条件では熱分解反応が起こることで、バイオクルードの収率を低下させたものと考えられた。

[0117] 〈スギチップを使用した加溶媒分解反応の反応時間の検証〉

表３に示す割合でスギチップ、グアイアコール、水および酢酸を混合し（混合工程）、試験例１～４の場合と同様に加溶媒分解反応を行った（加溶媒分解工程）。反応条件は、試験例５～７について反応温度を２５０℃に固定、反応時間は１時間～４時間とした。

[0118] [表3]

| | 混合物（質量%） | | | | 反応温度（℃） | 反応時間（h） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ｽｷﾞﾁｯﾌﾟ | ｸﾞｱｲｱｺｰﾙ | 水 | 酢酸 | | |
| 試験例５ | 10 | 84 | 5 | 1 | 250 | 1 |
| 試験例６ | 10 | 84 | 5 | 1 | 250 | 2 |
| 試験例７ | 10 | 84 | 5 | 1 | 250 | 4 |

[0119] 反応終了後は、オートクレーブを自然冷却して生成物を取り出し、試験例１～４の場合と同様に、液体生成物、気体生成物および固体生成物の炭素収

率（質量%）を算出した。また、液体生成物については、測定装置としてゲル浸透クロマトグラフィー（Ｇｅｌ　Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ：ＧＰＣ）を使用し、分子量を質量%で測定して、分子量が１０００未満の液体生成物の収率を算出した。結果を表４に示す。

[0120] [表4]

| | 液体炭素収率（ﾊﾞｲｵｸﾙｰﾄﾞの収率）（質量%） | 気体炭素収率（質量%） | 固体炭素収率（質量%） | 液体炭素収率（分子量<1000）（質量%） |
|---|---|---|---|---|
| 試験例５ | 74.6 | 1.8 | 23.6 | 45.5 |
| 試験例６ | 86.9 | 1.7 | 11.4 | 54.0 |
| 試験例７ | 93.3 | 2.0 | 4.7 | 62.7 |

[0121] 結果として、加溶媒分解反応の反応時間を長くすることで、バイオクルードの収率が上昇した（表４）。また、分子量１０００未満のバイオクルードの収率が増加したことから、反応時間を長くすることで、分解反応によるバイオクルードの低分子量化が進行することがわかった（表４）。

[0122] 〈パーム核殻を使用した加溶媒分解反応の反応温度および反応時間の検証〉

表５に示す割合でＰＫＳ、グアイアコール、水および酢酸を混合し（混合工程）、試験例１～４の場合と同様に加溶媒分解反応を行った（加溶媒分解工程）。なお、ＰＫＳは、チップ化する前の未粉砕品を使用した。試験例８～１１の反応温度および反応時間は、表５に示すとおりとした。

[0123] [表5]

| | 混合物（質量%） | | | | 反応温度（℃） | 反応時間（h） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | PKS（未粉砕） | ｸﾞｱｲｱｺｰﾙ | 水 | 酢酸 | | |
| 試験例８ | 20 | 74 | 5 | 1 | 200 | 2 |
| 試験例９ | 20 | 74 | 5 | 1 | 250 | 1 |
| 試験例１０ | 20 | 74 | 5 | 1 | 250 | 2 |
| 試験例１１ | 20 | 74 | 5 | 1 | 250 | 4 |

[0124] 反応終了後は、オートクレーブを自然冷却して生成物を取り出し、試験例５～７の場合と同様に、液体生成物、気体生成物および固体生成物の炭素収

率（質量%）を算出した。また、ＧＰＣを使用し、分子量を質量%で測定して、分子量が１０００未満の液体生成物の収率を算出した。結果を表６に示す。

[0125] [表6]

| | 液体炭素収率（ﾊﾞｲｵｸﾙｰﾄﾞの収率）（質量%） | 気体炭素収率（質量%） | 固体炭素収率（質量%） | 液体炭素収率（分子量<1000）（質量%） |
|---|---|---|---|---|
| 試験例８ | 35.6 | 1.1 | 63.3 | 19.2 |
| 試験例９ | 73.7 | 5.7 | 20.7 | 38.8 |
| 試験例１０ | 81.1 | 4.5 | 14.4 | 45.0 |
| 試験例１１ | 78.4 | 5.0 | 16.6 | 45.5 |

[0126] バイオマスとしてＰＫＳを使用した場合、反応温度を２５０℃まで高めることで、バイオクルードの収率が向上した（試験例８、１０）。しかし、反応温度を２５０℃とした場合、反応時間を２時間から４時間まで伸ばしても、バイオクルードの収率はやや高くなると共に、低分子量化がやや進行するにとどまった。

[0127] 試験例５～７および試験例９～１１の結果から、スギとＰＫＳでは、加溶媒分解反応の反応時間を長くした場合における液化および低分子化の進行が異なることが確かめられた。

[0128] 〈バイオマスの粉砕による液化および低分子量化の検証〉

木質バイオマスの細胞壁は、植物ごとに特徴的な構造体をなしている。また、セルロースの最小単位であるセルロース結晶性微繊維は、数十本のグルカン分子が同一方向に並び水素結合する束状の会合体であり、さらにその会合体の周りをヘミセルロースがまつわりついて結束されている。そのため、セルロース結晶の結晶領域内には水分子が入り込む余地が少なく、加溶媒分解作用を受けにくいことが植物生理・構造学の世界では知られている。すなわち、単に植物細胞内に有機酸等の弱酸水溶液を供給することで、加溶媒分解反応を進行させることは、容易ではない。

[0129] セルロース結晶性微繊維のような高次構造では、グルカン１分子は小さい

が、グルカンの各分子がずれながら束ねられているので、繊維長の全長は大きくなっている。よって、木質バイオマスに対して機械的な破砕操作を行うことで、セルロース結晶性微繊維の構造を破壊すること、加溶媒分解に対して効果的と考えられる。そこで、木質バイオマスとしてスギおよびパーム核殻を使用し、これらを粉砕することによるバイオクルードの収率や低分子量化への影響を、以下のとおり検証した。

[0130] （スギを使用した検証）

上記したように、遊星ボールミルで粉砕後に篩分けを行ったスギチップ（篩い分けを行って７５μｍと１０６μｍの篩の間に入ったもの）をバイオマスとしたものを試験例１２、遊星ボールミルで粉砕しないチップ状の国産スギをバイオマスとしたものを試験例１３とした。表７に示す割合でスギ、グアイアコール、水および酢酸を混合し（混合工程）、試験例１～４の場合と同様に加溶媒分解反応を行った（加溶媒分解工程）。試験例１２、１３の反応温度は２００℃、反応時間は１時間とした。

[0131] [表7]

| | 混合物（質量%） | | | | 反応温度 (℃) | 反応時間 (h) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ｽｷﾞ | ｸﾞｱｲｱｺｰﾙ | 水 | 酢酸 | | |
| 試験例１２ | 10 (ｽｷﾞﾁｯﾌﾟ) | 84 | 5 | 1 | 200 | 1 |
| 試験例１３ | 10 (未粉砕国産ｽｷﾞ) | 84 | 5 | 1 | 200 | 1 |

[0132] 反応終了後は、オートクレーブを自然冷却して生成物を取り出し、試験例５～７の場合と同様に、液体生成物、気体生成物および固体生成物の炭素収率（質量%）を算出した。結果を表８に示す。

[0133]

[表8]

| | 液体炭素収率（ﾊﾞｲｵｸﾙｰﾄﾞの収率）（質量%） | 気体炭素収率（質量%） | 固体炭素収率（質量%） |
|---|---|---|---|
| 試験例１２ | 90.2 | 6.5 | 3.3 |
| 試験例１３ | 85.7 | 6.5 | 7.8 |

[0134] バイオマスとしてスギを用いた場合、スギを粉砕することにより、バイオクルードの収率が高くなった（表８）。

[0135] （ＰＫＳを使用した検証）

上記したように遊星ボールミルで粉砕後に篩分けを行ったＰＫＳチップ（篩い分けを行って７５μｍと１０６μｍの篩の間に入ったもの）をバイオマスとしたものを試験例１５、１６、１８とし、未粉砕のＰＫＳを使用した試験例１４、１７として、バイオクルードの収率および低分子量化について比較した。表９に示す割合で、ＰＫＳ、グアイアコール、水および酢酸を混合し（混合工程）、試験例１～４の場合と同様に加溶媒分解反応を行った（加溶媒分解工程）。試験例１４～１６の反応温度は２５０℃、反応時間は２時間とした。また、試験例１７、１８の反応温度は２５０℃、反応時間は０．５時間とした。

[0136] [表9]

| | 混合物（質量%） | | | | 反応温度（℃） | 反応時間（h） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | PKS | ｸﾞｱｲｱｺｰﾙ | 水 | 酢酸 | | |
| 試験例１４ | 10（未粉砕） | 84 | 5 | 1 | 250 | 2 |
| 試験例１５ | 10（PKS ﾁｯﾌﾟ） | 84 | 5 | 1 | 250 | 2 |
| 試験例１６ | 10（PKS ﾁｯﾌﾟ） | 84 | 5 | 1 | 250 | 4 |
| 試験例１７ | 20（未粉砕） | 39 | 40 | 1 | 250 | 0.5 |
| 試験例１８ | 20（PKS ﾁｯﾌﾟ） | 39 | 40 | 1 | 250 | 0.5 |

[0137] 反応終了後は、オートクレーブを自然冷却して生成物を取り出し、試験例５～７の場合と同様に、液体生成物、気体生成物および固体生成物の炭素収率（質量%）を算出した。また、試験例１４については、ＧＰＣを使用し、分子量を質量%で測定して、分子量が１０００未満の液体生成物の収率を算出した。結果を表１０に示す。

[0138] [表10]

| | 液体炭素収率（ﾊﾞｲｵｸﾙｰﾄﾞの収率）（質量%） | 気体炭素収率（質量%） | 固体炭素収率（質量%） | 液体炭素収率（分子量<1000）（質量%） |
|---|---|---|---|---|
| 試験例１４ | 82.2 | 3.4 | 14.4 | 47.5 |
| 試験例１５ | 75.1 | 5.0 | 19.9 | 測定せず |
| 試験例１６ | 82.1 | 6.1 | 11.8 | 測定せず |
| 試験例１７ | 85.9 | 3.5 | 10.6 | 測定せず |
| 試験例１８ | 90.1 | 4.1 | 5.8 | 測定せず |

[0139] バイオマスとしてＰＫＳを用いた場合、混合物中の水の含有量が５質量%の場合には、ＰＫＳを粉砕することで液化が遅くなり、反応時間を長くすることでバイオクルードの収率を上げることが可能となった（試験例１４～１６）。ただし、混合物中の水の含有量を４０質量%とすることで、ＰＫＳを粉砕することによりバイオクルードの収率が高くなった（試験例１７、１８）。

[0140] 後に示す試験例３２のように、ＰＫＳの場合には混合物中の水の含有量を４０質量%とすることで、バイオクルードの収率が上がるのである。すなわち、スギやＰＫＳのいずれの場合も、液化が十分に進む水の仕込み量とする条件であれば、バイオマスを粉砕することで液化が促進され、バイオクルードの収率が上がることを確認することができた。

[0141] 本実施例における加溶媒分解の技術では、セルロースの構造体を崩すためにグアイアコール等の含酸素芳香族化合物溶媒が用いられる。含酸素芳香族化合物溶媒は、植物の構造強度を担うリグニンを溶解する能力を持つ一方、水への溶解度が高い。従って、含酸素芳香族化合物溶媒は、リグニンを溶解

することで植物細胞壁を破壊しながら有機酸等の弱酸水溶液を細胞内へ供給することで、セルロースやヘミセルロースの酸加水分解を進めている。

[0142] この場合において、加溶媒分解は木質バイオマスの植物構造に依存してその作用機構が異なり、加溶媒分解の最適条件は大きく異なってくる。例えば、スギチップを加溶媒分解する場合には、溶媒中の水の濃度は低くても酸溶媒分解を進行させることができるのに対して、ＰＫＳを用いた場合には溶媒中の水の濃度はスギチップの場合よりも高くすることが重要となる。

[0143] 試験例１２と１３を対比すると、微粒子に破砕されたスギチップの加溶媒分解では、溶媒中の水濃度が低くても酸加水分解が進行したが、その機構は以下のようなものであると予想される。すなわち、スギチップに含酸素芳香族化合物を含む溶媒が供給された時、スギチップはこの溶媒に溶解していた水を選択的に細胞へ吸収する構造を持っていたと想定される。溶媒と接触したスギチップの細胞壁が、水との水和性または親和性が強い構造を持っていたので、少量の水の添加であっても水が吸収されることにより溶媒から水が分離して、スギチップの細胞内に水相が出現し、ここで酢酸がｐＨ２～３程度に解離することで、セルロースやヘミセルロースの加溶媒分解が進行したものと理解できる。バイオマスとしてスギの場合は形成層が利用されるが、スギは根から吸収された栄養分を含む水分が導管を伝って形成層に効率的に輸送される機構を持っている。この高次構造としての導管が、含酸素芳香族化合物を含む溶媒と直接接触していない細胞へ、水を効率的に輸送配分したものと考えられる。

[0144] 〈混合物中の各原料の含有量の違いによるバイオクルードの収率の検証〉

本実施例では、バイオマスとして模擬スギまたは未粉砕のＰＫＳを使用し、バイオマス、グアイアコール、水および酢酸の各原料の含有量を変えてバイオクルードを製造し、含有量の違いによるバイオクルードの収率について検証した。

[0145] （模擬スギを使用した検証）

表１１に示す割合で模擬スギ、グアイアコール、水および酢酸を混合し（

混合工程）、試験例１～４の場合と同様に加溶媒分解反応を行った（加溶媒分解工程）。試験例１９～２５において、反応温度は２００℃とし、反応時間は１時間とした。

[0146] [表11]

| | 混合物（質量%） | | | | 反応温度 (℃) | 反応時間 (h) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 模擬スギ | ｸﾞｱｲｱｺｰﾙ | 水 | 酢酸 | | |
| 試験例１９ | 10 | 84 | 5 | 1 | 200 | 1 |
| 試験例２０ | 10 | 89 | 0 | 1 | 200 | 1 |
| 試験例２１ | 10 | 79 | 10 | 1 | 200 | 1 |
| 試験例２２ | 10 | 74 | 15 | 1 | 200 | 1 |
| 試験例２３ | 20 | 74 | 5 | 1 | 200 | 1 |
| 試験例２４ | 30 | 64 | 5 | 1 | 200 | 1 |
| 試験例２５ | 40 | 54 | 5 | 1 | 200 | 1 |

[0147] 反応終了後は、オートクレーブを自然冷却して生成物を取り出し、試験例１～４の場合と同様に、液体生成物、気体生成物および固体生成物の炭素収率（質量%）を算出した。結果を表１２に示す。

[0148] [表12]

| | 液体炭素収率 (ﾊﾞｲｵｸﾙｰﾄﾞの収率) (質量%) | 気体炭素収率 (質量%) | 固体炭素収率 (質量%) |
|---|---|---|---|
| 試験例１９ | 92.7 | 6.5 | 3.3 |
| 試験例２０ | 63.6 | 2.9 | 33.5 |
| 試験例２１ | 91.8 | 5.2 | 3.1 |
| 試験例２２ | 89.3 | 4.0 | 6.6 |
| 試験例２３ | 90.4 | 5.0 | 4.6 |
| 試験例２４ | 90.0 | 5.2 | 4.8 |
| 試験例２５ | 80.7 | 3.7 | 15.5 |

[0149] 模擬スギの含有量を１０質量%とした条件において、水を含まない場合には、バイオクルードの収率は低い結果となったが（試験例１９、２０）、混合物中の水を５質量%以上とすることで、バイオクルードの収率が９０質量%前後まで上昇した（試験例１９、２１、２２）。なお、混合物中の水は５

質量％より増やしても、バイオクルードの収率はほぼ変わらなかった。また、バイオマスとして模擬スギの含有量を１０質量％から３０質量％まで増やしても、バイオクルードの収率を９０質量％以上の高い収率に維持することができた（試験例１９、２３、２４）。

[0150] ただし、模擬スギの含有量を４０質量％とした場合には、バイオクルードの収量が低下し、固体生成物の収量が増加した（試験例２５）。この結果から、バイオマスの含有量を増やしすぎると、それに応じてバイオマスに対する混合物中のグアイアコールや酢酸の含有量が少なくなることで、加溶媒分解反応が十分に進行しないことが予想された。ただし、試験例９、１０の結果からすれば、反応時間を長くすることで、バイオクルードの収量を増加させることは可能と考えられた。

[0151] （ＰＫＳを使用した検証）

表１３に示す割合で未粉砕のＰＫＳ、グアイアコール、水および酢酸を混合し（混合工程）、試験例１～４の場合と同様に加溶媒分解反応を行った（加溶媒分解工程）。試験例２６～３２において、反応温度は２５０℃とし、反応時間は２時間とした。

[0152] また、表１３には、混合物におけるＰＫＳに対するヒドロニウムイオン（$H_3O^+$：プロトンの１水和物）のモル数を示す。これは、加溶媒分解反応における触媒となるプロトン量を比較する目安となるものである。混合物中の水を増やすと、酢酸等の有機酸の解離量が増えるため、触媒作用のあるプロトンが増え、加溶媒分解反応が進みやすくなると考えられる。

[0153]

[表13]

| | 混合物（質量%） | | | | 反応温度（℃） | 反応時間（h） | $(H_3O^+)/(PKS)$（mol/g） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | PKS（未粉砕） | ｸﾞﾘｾﾛｰﾙ | 水 | 酢酸 | | | |
| 試験例２６ | 10 | 84 | 5 | 1 | 250 | 2 | $4.72\times10^{-6}$ |
| 試験例２７ | 20 | 74 | 5 | 1 | 250 | 2 | $2.36\times10^{-6}$ |
| 試験例２８ | 30 | 64 | 5 | 1 | 250 | 2 | $1.57\times10^{-6}$ |
| 試験例２９ | 20 | 64 | 15 | 1 | 250 | 2 | $3.85\times10^{-6}$ |
| 試験例３０ | 20 | 59 | 20 | 1 | 250 | 2 | $4.41\times10^{-6}$ |
| 試験例３１ | 20 | 49 | 30 | 1 | 250 | 2 | $5.36\times10^{-6}$ |
| 試験例３２ | 20 | 39 | 40 | 1 | 250 | 2 | $6.16\times10^{-6}$ |

[0154] 反応終了後は、オートクレーブを自然冷却して生成物を取り出し、試験例５～７の場合と同様に、液体生成物、気体生成物および固体生成物の炭素収率（質量%）を算出した。また、ＧＰＣを使用し、分子量を質量%で測定して、分子量が１０００未満の液体生成物の収率を算出した。結果を表１４に示す。

[0155] [表14]

| | 液体炭素収率（ﾊﾞｲｵｸﾙｰﾄﾞの収率）（質量%） | 気体炭素収率（質量%） | 固体炭素収率（質量%） | 液体炭素収率（分子量<1000）（質量%） |
|---|---|---|---|---|
| 試験例２６ | 82.2 | 3.4 | 14.4 | 47.5 |
| 試験例２７ | 81.1 | 4.5 | 14.4 | 45.0 |
| 試験例２８ | 77.3 | 3.7 | 19.0 | 41.9 |
| 試験例２９ | 89.2 | 5.1 | 5.7 | 52.3 |
| 試験例３０ | 93.2 | 5.3 | 1.6 | 54.4 |
| 試験例３１ | 92.7 | 4.4 | 2.9 | 51.5 |
| 試験例３２ | 92.5 | 4.2 | 3.3 | 52.3 |

[0156] バイオマスとして未粉砕のＰＫＳを使用した場合には、ＰＫＳの含有量を増やすとバイオクルードの収率および低分子量化がやや低下する傾向が認められた（試験例２６～２８）。また、水の含有量を１５質量%以上にすることで、バイオクルードの収率が約９０%となり、分子量１０００未満のバイ

オクルードの収率が５０質量％を越え、高い収率と低分子量化が認められた（試験例２９～３２）。

[0157] ＰＫＳは、含酸素芳香族化合物を含む溶媒への溶解性が高いので、粉砕して微細化しないままで、バイオクルードの製造を行った。その結果、低分子量化に関しては、約５５質量％が上限であり（試験例３０）、低分子量化の限度が示された。これは、ＰＫＳにおけるリグニンの組成値までしか分解が進行せず、セルロースやヘミセルロースの分解が進行していないようにも受け取れる結果であった。この結果は、パルプ製造で見られる結果と類似している。おそらく、リグニンが取り除かれた後であっても、セルロースやヘミセルロースの細胞壁での堆積状態が、水の拡散を阻害する形態をとっているものと予想される。ＰＫＳは、リグニンの含有量が多く、強度が高いので、ＰＫＳを粉砕するにはそれなりの技術が要求されると考えられる。ただし、ＰＫＳを粉砕した後は、セルロースおよびヘミセルロースの分解が進行することが期待され、より低分子量化が進むことが予想される。

[0158] 一方、ＰＫＳは粉砕しなくても容易に含酸素芳香族化合物を含む溶媒に溶解するが、加溶媒分解に際して要求される水分量が大きいことが分かった（試験例２９～３２）。含酸素芳香族化合物を含む溶媒としてグアイアコールを用いた場合では、この溶媒は水を１０質量％程度まで溶解するが、混合物中の水の含有量を、この溶解度以上にすると１０質量％以下のときに比べて、バイオクルードの収率が高くなった（試験例２９～３２）。

[0159] 混合物中の水の含有量が、含酸素芳香族化合物を含む溶媒の水の溶解度以下の場合は、反応場に水が形成されない。ただし、この溶解度以上に混合物が水を含有する場合は、混合物は２液相となり水相が形成される。水相が形成する前は、酢酸が水に溶解していないことで酢酸が解離状態でなかったのに対して、水相が形成された後は、水相において酢酸が解離できるようになったことで、加溶媒分解がより進行し易くなったことが予想される。ＰＫＳの表面は、撥水性の性状を持っているので、スギチップのように細胞への水の選択的な吸収をしないので、加溶媒分解反応を進めるためには、ＰＫＳの

細胞外で溶媒の２液相分離が重要であったものと推測される。さらに、このように高次構造において、ＰＫＳのように撥水性の表面を持つ木質バイオマスでは、細胞壁内への水の拡散が阻害されるために、加溶媒分解反応を進めるには含酸素芳香族化合物を含む溶媒への加水量を上げることが必要になっていたものと考えられる。なお、原料に対する酢酸量が同じだとしても、水の割合を増やすと加溶媒分解反応の反応系内で解離プロトン総量が増えるので（試験例２９～３２）、いわゆるcat/oilが大きくなることで加溶媒分解による低分子量化が進むものと考えられる。一方で、水の割合が少ないと、水が含酸素芳香族化合物を含む溶媒に溶解することで、酢酸が解離し易い水層が無くなり、低分子量化が進まないものと考えられる。

[0160] ここで、cat/oilは、バッチ型反応器内での原料（ｋｇ/ｍ$^3$）と触媒（ｋｇ/ｍ$^3$）の存在比、流通型反応器への原料供給量（ｋｇ/ｈｒ）と触媒供給量（ｋｇ/ｈｒ）の比、または、Catalyst触媒（ｋｇ）とoil原料（ｋｇ）の存在比を表すものである。例えば、反応器内に触媒量を多く存在させると、反応速度が大きくなる。cat/oilというパラメーターは、バイオクルードを炭化水素に転換させる、流動接触分解プロセスにおいて、主要な反応条件となっている。

[0161] ［炭化水素の製造］

〈ゼオライト触媒の格子定数が与える炭化水素の収率への影響〉

炭化水素を製造するにあたり、木質バイオマスを原料とする場合、木質バイオマスの酸素含有量は５０質量％程度である。そのため、効率的に酸素を取り除いて炭化水素を製造すれば、炭化水素の収率は原料に対して５０質量％になる。一般的には、バイオクルードを脱酸素するに際して、一酸化炭素（ＣＯ）や二酸化炭素（$CO_2$）が副生してしまい、その分炭化水素の収率は低下することとなる。理想的には、水素移行反応によって生成する水素によって、バイオクルードから脱酸素すれば、水が生成してＣＯや$CO_2$は生成しないため、炭化水素の収率は５０質量％に近い値が得られるはずである。

[0162] 本実施例では、バイオクルードを原料として流動接触分解により炭化水素

を製造する際に用いるゼオライト触媒の格子定数に着目し、この格子定数を変えることで炭化水素の収率を向上させることができるか、検証した。

[0163] （流動接触分解工程）

試験例１２で得たバイオクルードを原料とし、ゼオライト触媒および水素供与体としてエイコサンを用いて流動接触分解し、炭化水素を製造した。流動接触分解するための反応器として、ＡＳＴＭ　Ｄ３９０７－９２に準拠した固定床流通式反応器を用い、触媒としてＦＡＵ型ゼオライトを含有する工業用ＲＦＣＣ平衡触媒を用いた。工業用ＲＦＣＣ平衡触媒のＵＣＳ値（ゼオライト格子定数）は、試験例Ａ～Ｄにおいて２４．２７Å（２．４２７ｎｍ）～２４．４０Å（２．４４０ｎｍ）とした。また、工業用ＲＦＣＣ平衡触媒と、バイオクルードおよび水素供与体の合計質量との比はＣａｔ／Ｏｉｌ＝３とし、反応器に充填された触媒に対する原料供給量の重量比（Ｗｅｉｇｈｔ　Ｈｏｕｒｌｙ　Ｓｐａｃｅ　Ｖｅｌｏｃｉｔｙ：ＷＨＳＶ）はＷＨＳＶ＝１６$^{-1}$、流動接触分解反応の反応温度は５００℃とした。なお、実験方法はＡＳＴＭ　Ｄ５１５４－１０に規定の方法に従って行った。

[0164] 流動接触分解工程により得られた生成物を以下のように分析した。まず、触媒槽を通過した反応生成物を氷浴で冷却し、気液分離した後に、気体生成物および液体生成物をそれぞれ回収した。そして、気体の回収は水上置換で行った。気体生成物中に含まれる水素、一酸化炭素、および二酸化炭素は熱伝導度型検出器付ガスクロマトグラフィー（島津製作所製、ＧＣ－８Ａ）で分析し、炭化水素は水素炎イオン化型検出器付ガスクロマトグラフィー（島津製作所製、ＧＣ－２０１４）で分析した。また、液体生成物中の炭化水素と含酸素化合物は水素炎イオン化型検出器付ガスクロマトグラフィー（島津製作所製、ＧＣ－２０１４）とガスクロマトグラフ質量分析計（島津製作所製、ＧＣＭＳ－ＱＰ２０１０　Ｐｌｕｓ）を用いて分析した。ここで、含酸素化合物には一酸化炭素、二酸化炭素および水は含まれない。

[0165] 次に、コークの生成量は反応前後での触媒槽の重量変化から求め、その成分はＮＣアナライザー（住化分析センター製、ＳＵＭＩＧＲＡＰＨ　ＮＣ－

１０００）を用いて分析した。ガスクロマトグラフィーによって検出できなかった成分をその他とした。なお、液体生成物中に水が含まれることを目視で確認しているが、ガスクロマトグラフィーでは定量が困難であるため、水はその他に含めることとした。さらに、その他には未分解の高分子含酸素成分も含まれると考えられる。流動接触分解工程により得られた反応生成物の組成を分析した結果を、表１５に示す。

[0166] [表15]

| | 触媒のUCS値（Å） | 生成物（質量%） | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 気体炭化水素 | 液体炭化水素 | コーク | 含酸素化合物 | COおよび$CO_2$ | その他 |
| 試験例A | 24.27 | 26.6 | 36.9 | 7.0 | 2.7 | 1.3 | 22.5 |
| 試験例B | 24.30 | 32.1 | 37.7 | 5.0 | 3.2 | 1.0 | 21.0 |
| 試験例C | 24.35 | 32.6 | 37.1 | 4.6 | 2.7 | 0.8 | 22.3 |
| 試験例D | 24.40 | 30.8 | 41.1 | 9.7 | 1.0 | 0.6 | 16.9 |

[0167] 結果として、水素移行反応性の高い触媒、すなわちＵＣＳ値の大きい触媒で脱酸素することで、含酸素化合物、一酸化炭素および二酸化炭素の生成量が低下し、炭化水素の収率が高くなることがわかった（表１５）。この結果から、バイオクルードを流動接触分解した際に、一酸化炭素や二酸化炭素が副生して脱酸素する割合が低下し、水素移行反応による影響で炭化水素の収率が高くなったと考えられる。

[0168] ［まとめ］

以上のように、本発明のバイオクルードの製造方法であれば、バイオマスを原料として加溶媒分解することで、高収率でバイオクルードを製造することができる。また、本発明の炭化水素の製造方法であれば、一酸化炭素および二酸化炭素の生成を抑制しつつ、バイオクルードを水素化脱酸素することで、高収率で炭化水素を製造することができる。

## 符号の説明

[0169] １　バイオクルードの製造装置

２　反応器

３　蒸留塔

４ａ、４ｂ、４ｃ、４ｄ　導入ライン

５　導入ライン

６ａ、６ｂ　排出ライン

７ａ、７ｂ、７ｃ、７ｄ、７ｅ、７ｆ、７ｇ　バルブ

１０　原料貯蔵タンク

２０　原料供給管

２１　バルブ

３０　ライザー反応管

４０　再生塔

５０　蒸留塔

１００　炭化水素の製造装置

２００　炭化水素の製造装置

２１０　原料貯蔵タンク

２１１　バイオクルード貯蔵タンク

２１２　水素供与体貯蔵タンク

２２０　原料供給管

２２１　バルブ

２２２　バイオクルード供給管

２２３　水素供与体供給管

２２４　混合供給管

３００　炭化水素の製造装置

３１０　原料貯蔵タンク

３１１　バイオクルード貯蔵タンク

３１２　水素供与体貯蔵タンク

３２０　原料供給管

３２１ａ、３２１ｂ　バルブ

３２２　バイオクルード供給管

３２３　　水素供与体供給管

# 請求の範囲

[請求項1] バイオマスと、含酸素芳香族化合物を含む溶媒を混合して混合物を得る混合工程と、

前記混合物を１９０～２５０℃に加熱して、当該混合物を加溶媒分解する加溶媒分解工程と、

を含む、バイオクルードの製造方法。

[請求項2] 前記混合物は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸または酪酸の少なくともいずれかを含む有機酸を含む、請求項１に記載のバイオクルードの製造方法。

[請求項3] 前記混合物は水を含む、請求項１または２に記載のバイオクルードの製造方法。

[請求項4] 前記含酸素芳香族化合物を含む溶媒は、両親媒性の含酸素芳香族化合物であり、

前記混合物は、酢酸または酢酸を主成分とする有機酸を含む、請求項３に記載のバイオクルードの製造方法。

[請求項5] 前記混合工程の前に、前記バイオマスを粉砕する粉砕工程と、

粉砕後の前記バイオマスを篩分けする篩分け工程と、を含み、

前記混合工程は、前記篩分け工程後のバイオマスを混合する、請求項１～４のいずれかに記載のバイオクルードの製造方法。

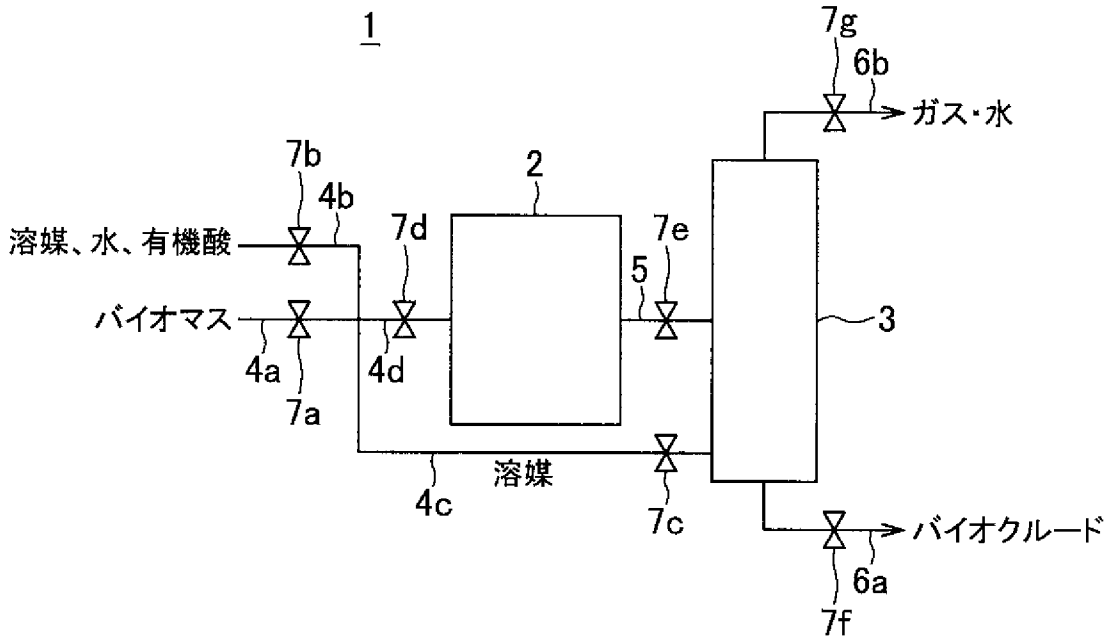
[請求項6] 前記混合物中の前記バイオマスの含有量が１０～３０質量％であり、水の含有量が５～４０質量％である、請求項３～５のいずれかに記載のバイオクルードの製造方法。

[請求項7] バイオクルード中の分子量１０００未満のバイオクルードの含有量が、３８質量％以上である、請求項１～６のいずれかに記載のバイオクルードの製造方法。

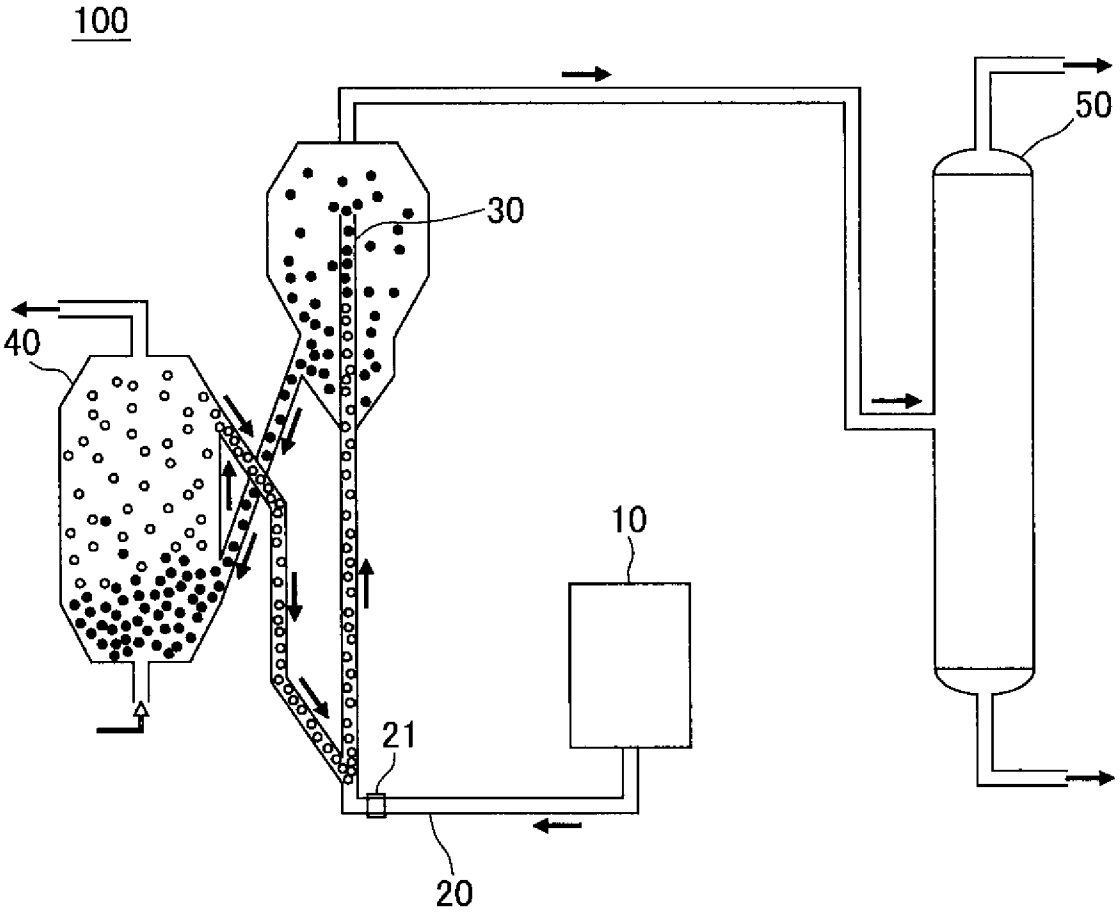
[請求項8] 請求項１～７のいずれかに記載のバイオクルードの製造方法により得た前記バイオクルードを、水素供与体を用いて流動接触分解する流動接触分解工程を含む、炭化水素の製造方法。

[請求項9] 前記流動接触分解に、ゼオライト格子定数が２４．２０Å～２４．４５Åのゼオライトを触媒として用いる、請求項８に記載の炭化水素の製造方法。

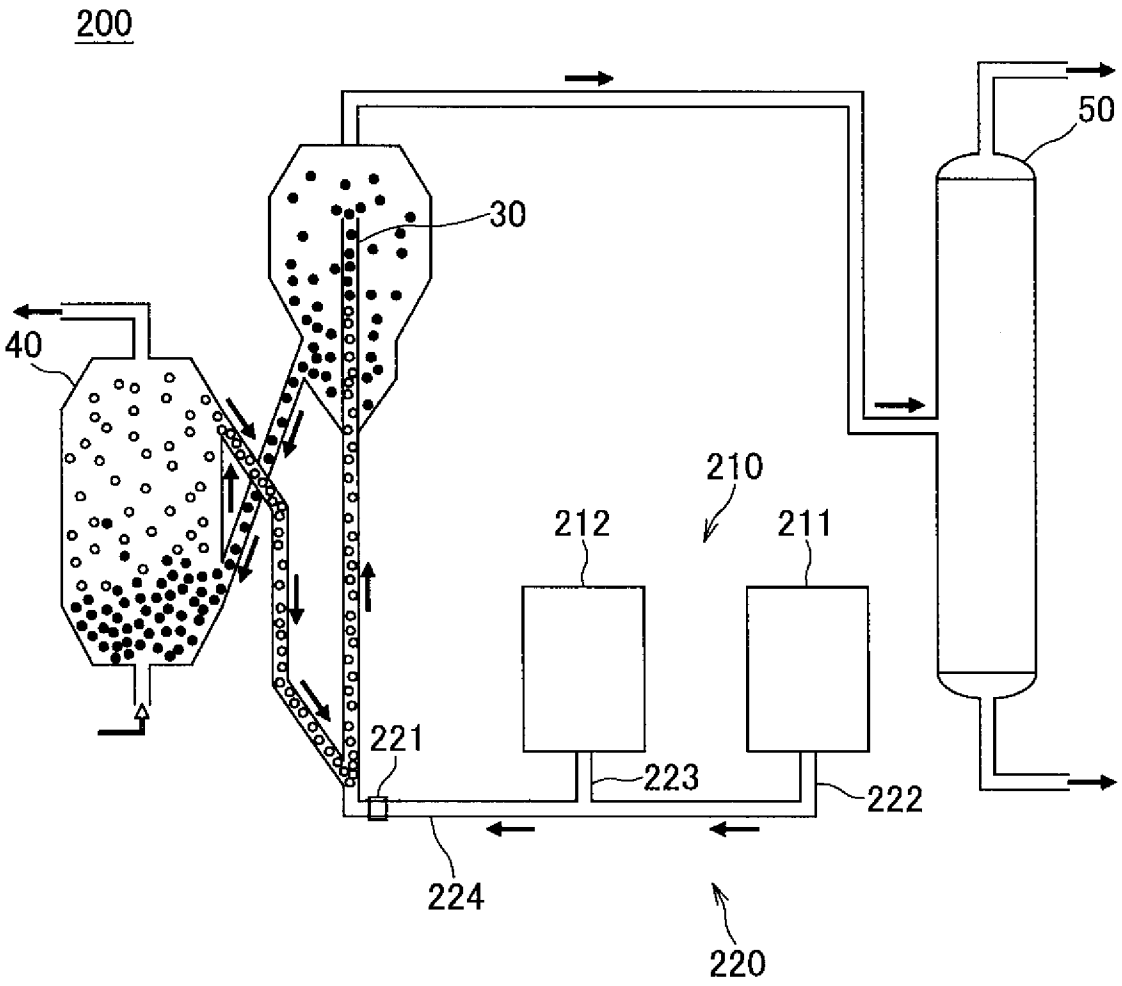
[図1]


1
7g
6b
ガス・水
7b
4b
2
溶媒、水、有機酸
7d
7e
5
バイオマス
3
4a
4d
7a
溶媒
4c
7c
バイオクルード
6a
7f

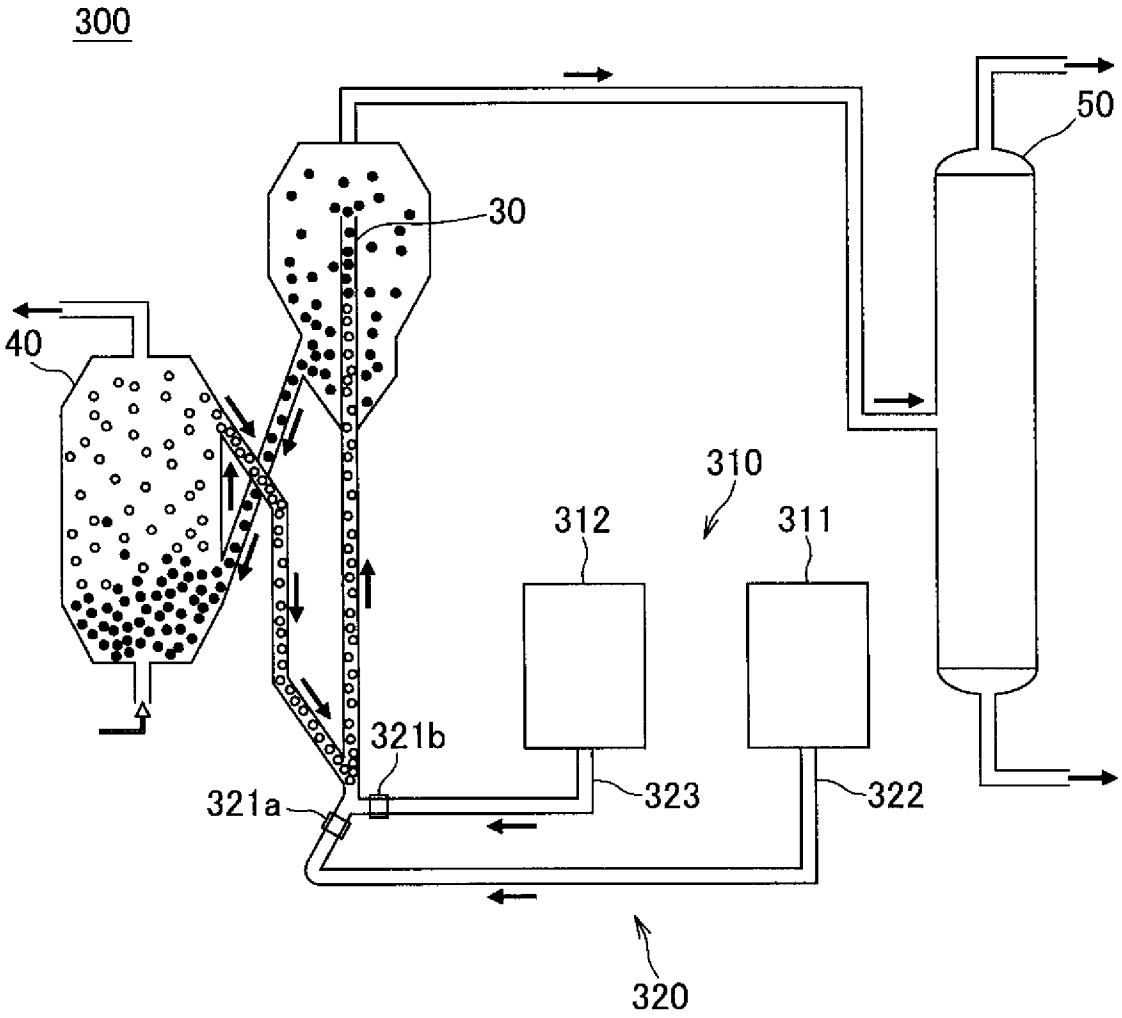
[図2]


100
50
30
40
10
21
20

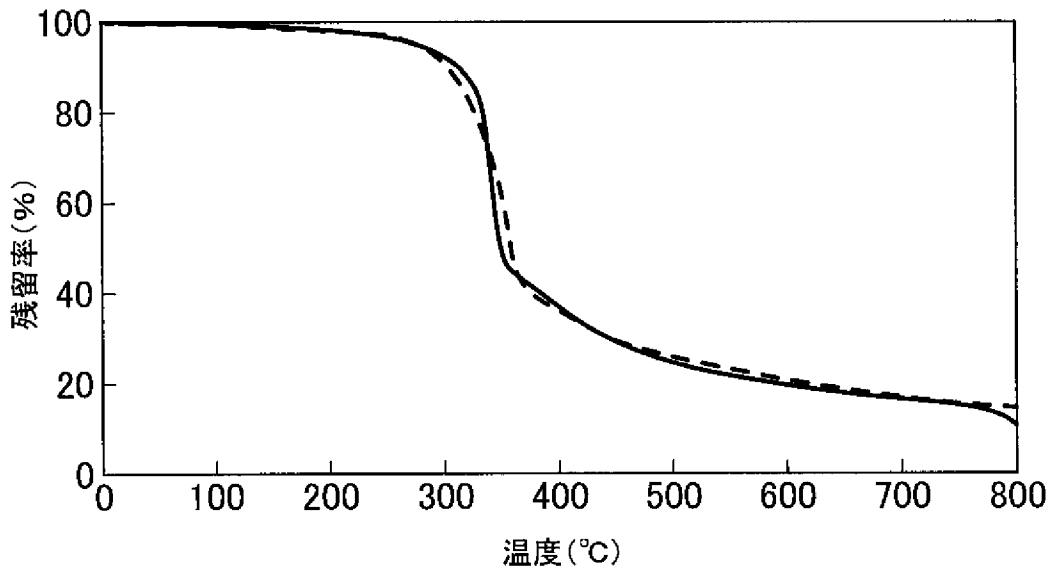
[図3]



[図4]


300
50
30
40
310
312
311
321b
321a
323
322
320

[図5]


100
80
60
40
20
0
残留率(%)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
温度(℃)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/028774

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C10G1/00(2006.01)i, C10G3/00(2006.01)i, C10G11/05(2006.01)i, C10G11/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C10G1/00, C10G3/00, C10G11/05, C10G11/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | |
|---|---|
| Published examined utility model applications of Japan | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 9-59519 A (SUMITOMO FORESTRY CO., LTD.) 04 March 1997, entire text<br>(Family: none) | 1-7<br>8-9 |
| X<br>Y | JP 63-17961 A (OJI PAPER CO., LTD.) 25 January 1988, examples<br>(Family: none) | 1, 3, 5-7<br>8-9 |
| X<br>Y | JP 5-179253 A (HISAKA WORKS LTD.) 20 July 1993, paragraph [0003]<br>(Family: none) | 1, 3, 5-7<br>8-9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| | |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search<br>22.08.2019 | Date of mailing of the international search report<br>03.09.2019 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2019/028774

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | JP 2010-500464 A (BIOECON INTERNATIONAL HOLDING N.V.) 07 January 2010, claims & US 2010/0222620 A1, claims & WO 2008/020047 A2 & EP 1892280 A1 & CA 2660755 A1 & KR 10-2009-0052363 A & CN 101558135 A | 8-9 |
| Y | JP 2017-88662 A (EUGLENA CO., LTD.) 25 May 2017, claim 1 (Family: none) | 9 |
| P, X | WO 2018/147281 A1 (SHINSHU UNIVERSITY) 16 August 2018, entire text (Family: none) | 1-9 |
| A | JP 2016-69577 A (JX NIPPON OIL AND ENERGY CORPORATION) 09 May 2016 (Family: none) | 1-9 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０２８７７４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10G1/00(2006.01)i, C10G3/00(2006.01)i, C10G11/05(2006.01)i, C10G11/18(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10G1/00, C10G3/00, C10G11/05, C10G11/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１９年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１９年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１９年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 9-59519 A（住友林業株式会社）1997.03.04, 全文<br>（ファミリーなし） | １－７<br>８－９ |
| X<br>Y | JP 63-17961 A（王子製紙株式会社）1988.01.25, 実施例<br>（ファミリーなし） | 1,3,5-7<br>８－９ |
| X<br>Y | JP 5-179253 A（株式会社日阪製作所）1993.07.20, ［0003］<br>（ファミリーなし） | 1,3,5-7<br>８－９ |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ２２．０８．２０１９ | ０３．０９．２０１９ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　９２６３
森　健一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Ｙ | JP 2010-500464 A（バイオイーコン インターナショナル ホールディング エヌ.ブイ.）2010.01.07, 特許請求の範囲<br>& US 2010/0222620 A1,Claims & WO 2008/020047 A2 & EP 1892280 A1 & CA 2660755 A1 & KR 10-2009-0052363 A & CN 101558135 A | ８－９ |
| Ｙ | JP 2017-88662 A（株式会社ユーグレナ）2017.05.25, 請求項１<br>（ファミリーなし） | ９ |
| Ｐ，Ｘ | WO 2018/147281 A1（国立大学法人信州大学）2018.08.16, 全文<br>（ファミリーなし） | １－９ |
| Ａ | JP 2016-69577 A（JX 日鉱日石エネルギー株式会社）2016.05.09<br>（ファミリーなし） | １－９ |