

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5668469号
(P5668469)

(45) 発行日 平成27年2月12日 (2015. 2. 12)

(24) 登録日 平成26年12月26日 (2014. 12. 26)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 7 C 37/00 (2006. 01)

B O 9 B 3/00 (2006. 01)

C O 7 C 39/04 (2006. 01)

C O 7 C 39/07 (2006. 01)

C O 7 D 307/38 (2006. 01)

C O 7 C 37/00

B O 9 B 3/00 3 O 2 Z

B O 9 B 3/00 Z A B

C O 7 C 39/04

C O 7 C 39/07

請求項の数 5 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-292630 (P2010-292630)
 (22) 出願日 平成22年12月28日 (2010. 12. 28)
 (65) 公開番号 特開2012-140346 (P2012-140346A)
 (43) 公開日 平成24年7月26日 (2012. 7. 26)
 審査請求日 平成25年5月2日 (2013. 5. 2)

(73) 特許権者 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 100091096
 弁理士 平木 祐輔
 (74) 代理人 100118773
 弁理士 藤田 節
 (74) 代理人 100101904
 弁理士 島村 直己
 (74) 代理人 100135909
 弁理士 野村 和歌子
 (72) 発明者 本間 信孝
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 植物系バイオマスの熱分解方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

植物系バイオマスを熱分解することにより フェノールとクレゾールを主とする分解物 を得る方法であって、

バイオマスを 4 0 0 以下の第 1 の加熱温度で加熱してガス化物を取り出す第 1 加熱工程と、

第 1 加熱工程で得られたバイオマス残渣を、5 0 0 ~ 6 0 0 の範囲の第 2 の加熱温度で加熱してガス化物を取り出す第 2 加熱工程と、

第 2 加熱工程でさらに生じたバイオマス残渣を 6 0 0 以上の第 3 の加熱温度で加熱して フェノールとクレゾールを主とする分解物を得る第 3 加熱工程を含む、前記方法。

【請求項 2】

第 3 の加熱工程で得られる分解物が、フェノールおよびクレゾールを、得られたガス化物を凝集させた後の全体の重量に対して 5 0 重量 % 以上含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

植物系バイオマスを熱分解することにより少なくともフランを含むヘミセルロース由来の分解物を得る方法であって、

バイオマスを 2 8 0 ~ 3 2 0 の範囲の第 1 の加熱温度で加熱する第 1 加熱工程と、

第 1 加熱工程で得られたガス化物を、6 0 0 ~ 8 0 0 の範囲の第 2 の加熱温度で加熱してヘミセルロース由来の分解物を得る第 2 加熱工程

を含む、前記方法。

【請求項 4】

植物系バイオマスを熱分解することにより、少なくともフェノールまたはクレゾールを含むリグニン由来分解物と、少なくともフランを含むヘミセルロース由来の分解物とを得る方法であって、

バイオマスを 280 ~ 320 の範囲の加熱温度で加熱する加熱工程 A と、

加熱工程 A で得られたガス化物を、600 ~ 800 の範囲の加熱温度で加熱してヘミセルロース由来の分解物を得る加熱工程 B と、

加熱工程 A で得られたバイオマス残渣を、500 以上の加熱温度で加熱してリグニン由来分解物を得る加熱工程 C と

を含む、前記方法。

【請求項 5】

加熱工程 C における加熱温度が 500 ~ 600 の範囲であり、加熱工程 C でさらに生じたバイオマス残渣を 600 以上の加熱温度で加熱してリグニン由来分解物を得る加熱工程 D をさらに含む、請求項 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は植物系バイオマスを熱分解することにより有用な有機化合物を得るための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

植物系バイオマスを熱分解すると、植物系バイオマスに含まれるセルロース、ヘミセルロース、リグニンおよび油脂などに由来する分解物が多く生成する。この熱分解物の中にはフェノールなどの有用な有機化合物が含まれる一方、それ以外の有用性に乏しい物質も多く含まれる。そのような雑多な混合物から特定の化合物のみを抽出するにはかなりの労力が必要となり工業的応用には適していない。このような問題を解決するために、例えば植物系バイオマス原料を前処理することによりセルロースのみを取り出して熱分解することも考えられるが、その前処理自体にも労力がかかり、やはり工業的応用には適していない。

【0003】

非特許文献 1 には、ブナ木材を 600 ~ 900 K で熱分解した際に生じる化合物について記載されており、熱分解温度の違いによって得られる化合物が異なることなどが開示されている。特許文献 1 には、植物系バイオマスから得られる熱分解油から分離、濃縮、水素化などの工程を経て有用な化合物を取り出す工程が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特表 2009 - 536237 号

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】Ind. Eng. Chem. Res., 2003, vol. 42, pp. 3190-3202

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

植物系バイオマスの熱分解物には有用な有機化合物が多く含まれているにもかかわらず、そこから所望の化合物を取り出すのに簡便かつ有効な方法は知られていない。植物系バイオマスの有効利用を図るため、植物系バイオマスから所望の有機化合物を取り出すことを可能する、工業的応用に適した簡便な方法が求められている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者は、検討の結果、少なくとも２段階の加熱工程により植物系バイオマスを熱分解することにより、加熱処理のみで植物系バイオマスに含まれるリグニンやヘミセルロースなどの各成分のそれぞれに由来する一群の化合物あるいは特定の化合物を分けて取り出すことが可能であることを見出した。本発明の要旨は以下のとおりである。

【 0 0 0 8 】

(1) 植物系バイオマスを熱分解することにより有用な有機化合物を得る方法であって、バイオマスを第 1 の加熱温度で加熱する第 1 加熱工程と、第 1 加熱工程で得られたガス化物またはバイオマス残渣のいずれかを、第 1 の加熱温度よりも高い第 2 の加熱温度で加熱する第 2 加熱工程を含む、前記方法。

10

【 0 0 0 9 】

(2) 第 1 加熱工程で植物系バイオマスを 4 0 0 以下の第 1 の加熱温度で加熱し、第 2 加熱工程でバイオマス残渣を 5 0 0 以上の第 2 の加熱温度で加熱してリグニン由来分解物を得る、(1) に記載の方法。

【 0 0 1 0 】

(3) 第 2 加熱工程で、第 1 加熱工程で得られたバイオマス残渣を加熱し、さらに生じたバイオマス残渣を第 2 の加熱温度よりも高い第 3 の加熱温度で加熱する第 3 加熱工程をさらに含む、(1) または (2) に記載の方法。

20

【 0 0 1 1 】

(4) 第 1 の加熱温度が 4 0 0 以下、第 2 の加熱温度が 5 0 0 ~ 6 0 0 の範囲であり、第 3 加熱工程でバイオマス残渣を 6 0 0 以上の第 3 の加熱温度で加熱してリグニン由来分解物を得る、(3) に記載の方法。

【 0 0 1 2 】

(5) リグニン由来分解物が少なくともフェノールまたはクレゾールを含む、(1) ~ (4) のいずれかに記載の方法。

(6) 第 1 加熱工程でバイオマスを 2 8 0 ~ 3 2 0 の範囲の第 1 の加熱温度で加熱し、第 1 加熱工程で得られたガス化物を 6 0 0 ~ 8 0 0 の範囲の第 2 の加熱温度で加熱してヘミセルロース由来の分解物を得る、(1) ~ (5) のいずれかに記載の方法。

(7) ヘミセルロース由来の分解物が少なくともフランを含む、(6) に記載の方法。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明の方法によれば、加熱処理のみにより植物系バイオマスに含まれるリグニンやヘミセルロースなどの各成分のそれぞれに由来する一群または特定の化合物を分けて取り出すことが可能となる。従って、本発明によれば、植物系バイオマスから有用な化合物をある程度の純度で取り出すことができ、石油などを利用せずにフェノール類などの有機化合物を調製することが可能となる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 本発明の方法の概要を示すフローチャートである。

40

【 図 2 】 スギを 5 0 0 で熱分解した際に生じた揮発成分の G C / M S 測定により得られたチャートである。

【 図 3 】 5 0 / 分で昇温し、 3 7 0 でホールドした際のスギ試料の重量減少率の推移を示すチャートである。

【 図 4 】 スギを 3 7 0 5 0 0 の２段階の温度で熱分解した際に生じた揮発成分の G C / M S 測定により得られたチャートである。

【 図 5 】 ヒノキを 5 0 0 で熱分解した際に生じた揮発成分の G C / M S 測定により得られたチャートである。

【 図 6 】 ヒノキを 3 7 0 5 0 0 の２段階の温度で熱分解した際に生じた揮発成分の G C / M S 測定により得られたチャートである。

50

【図 7】ヒノキを 270 または 330 で熱分解した際に生じた揮発成分の GC / MS 測定により得られたチャートである。

【図 8】実施例 2 - 2 で使用した 2 つの加熱ゾーンを有する装置の概略図である。

【図 9】ヒノキを 300 で熱分解し、生成したガス化物を 600 ~ 800 で再加熱して得られた分解物を GPC 分析した結果得られたチャートである。

【図 10】ユーカリを 370 500 600 の 3 段階の温度で熱分解した際に生じた揮発成分の GC / MS 測定により得られたチャートである。

【図 11】パーム核殻を 500 600 の 2 段階の温度で熱分解した際に生じた揮発成分の GC / MS 測定により得られたチャートである。

【図 12】パーム核殻を 350 500 600 の 3 段階の温度で熱分解した際に生じた揮発成分の GC / MS 測定により得られたチャートである。

10

【発明を実施するための形態】

【0015】

図 1 は本発明の概略を示したフローチャートである。本発明の方法をこのフローチャートに沿って説明する。

【0016】

本発明の方法は、植物系バイオマス（第 1 の加熱温度で加熱する第 1 加熱工程（A）と、第 1 加熱工程で得られたガス化物（a1）またはバイオマス残渣（a2）のいずれかを第 1 の加熱温度よりも高い第 2 の加熱温度で加熱する第 2 加熱工程（B または C）を含む。また、本発明の方法は、第 1 加熱工程で得られたバイオマス残渣（a2）を加熱する第 2 加熱工程（C）において生じたバイオマス残渣（c2）を、第 2 の加熱温度よりも高い第 3 の加熱温度で加熱する第 3 加熱工程（D）を含んでいてもよい。

20

【0017】

本明細書において「植物系バイオマス」とは、セルロース、ヘミセルロース、リグニンなどを含む植物由来原料を意味し、木質系バイオマスおよび草本系バイオマスの双方がこれに含まれる。木質系バイオマスには、スギ、ヒノキ、マツ、クヌギ、サクラ、タモ、ケヤキ、ブナ、ナラ、カエデ、イチョウ、キリ、カシ、クリ、ユーカリ、チーク、マホガニー、ヒバ、ポプラ、アカシア、モミ、カバ、ワラン、ウォールナット、サワラ、カヤ、イチイ、オーク、カツラ、モミ、ヤトロファなどの日本国産材、北米材、ロシア材（北洋材）、南洋材、アフリカ材、南米材、オセアニア材、中国材、欧州材を例とする木質化した幹組織を有する植物に由来する材料が含まれる。草本系バイオマスには、イネ、ムギ、サトウキビ、トウモロコシ、アブラナ、ダイズ、ヤシ、ヨシ、ササ、タケ、テンサイ、イモ類、マメ科植物、藻類などの木質化した幹組織を有しない植物に由来する材料が含まれる。当然ながら、上記の木質系バイオマスおよび草本系バイオマスの残渣、例えばバガス（サトウキビの搾りかす）やダイズ、アブラナ、パームヤシなどの搾油後の残渣なども植物系バイオマスに含まれる。本発明の方法で用いる植物系バイオマスとしては、リグニンを多く含む木質系バイオマスが、後述するフェノール類を多く製造するためにはより好ましい。

30

【0018】

本発明の方法において「有用な有機化合物」とは、化学工業における原料として、あるいはエンジンや燃料電池用の燃料などとして有用な有機化合物を意味する。有用な有機化合物の具体例としては、1 価フェノール類、2 価フェノール類、3 価フェノール類、フラン類、レボグルコサン、セロピオースなどが挙げられる。植物系バイオマスの熱分解により得られる有用な有機化合物としては、特にフェノール、クレゾールおよびフランを挙げることができる。

40

【0019】

本発明の方法における各加熱工程（A ~ D）では、加熱に供される原料（バイオマス、ガス化物またはバイオマス残渣）を熱分解する。従って、加水分解反応を極力少なくし、熱分解反応を進行させるために、加熱を行う際には系中に過剰な水が存在しない方がよい。各加熱工程は、例えば不活性ガスの存在下、原料に元来含まれている以外の水分が存在

50

しない状態で行うのが好ましい。必要に応じて、原料を加熱工程に供する前に乾燥させ、予め水分を除去してもよい。

【 0 0 2 0 】

本発明の方法は、各加熱工程（A～D）の後に、熱分解により生じたガス化物と、ガス化せずに残った残渣とを分離することを含む。分離は当業者に知られた通常の方法、例えば加熱を行う炉の排気系に凝縮器を設けて排気に含まれるガス化物を液化させて回収し、加熱後に炉に残った残渣を別途回収することにより行われる。

【 0 0 2 1 】

第1加熱工程（A）では、植物系バイオマスを400 以下、特に380 以下の温度で加熱することが好ましい。これは、植物系バイオマスに含まれる成分のうちセルロースおよびヘミセルロースは比較的低い温度でも熱分解を起こすという知見に基づく。そのような温度であれば、植物系バイオマスを構成する成分のうち、リグニンは殆ど分解せず、セルロースおよびヘミセルロースのみが熱分解してガス化物（a1）へと変化する。ただし、温度が低すぎると熱分解が進行しないため、植物系バイオマスの加熱は275 以上、特に280 以上の温度で行うことが好ましい。

【 0 0 2 2 】

第1加熱工程（A）における最適な加熱温度（第1の加熱温度）は、植物系バイオマスの種類によって異なるが、通常400 以下の範囲である。例えば植物系バイオマスがスギまたはヒノキなどの木質系バイオマスに由来するものである場合、第1の加熱温度は380 以下、特に375 以下、とりわけ370 以下の温度が好ましい。また、ヘミセルロース由来のガス化物を主として得ることを目的とするのであれば、セルロースと比べてヘミセルロースはより低い温度で熱分解し始めるため、第1の加熱温度は例えば275～325、特に280～320 の範囲とするのが好ましい。

【 0 0 2 3 】

第2加熱工程（BまたはC）では、第1加熱工程で生じたガス化物（a1）またはバイオマス残渣（a2）のいずれかを、第1の加熱温度よりも高い第2の加熱温度で加熱する。ここで、バイオマス残渣とは、加熱に供した材料から熱分解により生じたガス化物が離脱した後の残渣物を意味する。第2の加熱温度は、例えば450 以上、特に500 以上の温度に設定することが好ましい。

【 0 0 2 4 】

第1加熱工程（A）で植物系バイオマスを400 以下の第1の加熱温度で加熱し、第2加熱工程（C）でバイオマス残渣（a2）を500 以上の第2の加熱温度で加熱すると、ガス化物（c1）としてリグニン由来分解物が得られる。リグニン由来分解物には、フェノール、クレゾール、グアヤコール、ヒドロキシメトキシトルエン、ヒドロキシメトキシエチルベンゼン、ヒドロキシメトキシビニルベンゼン、ヒドロキシメトキシプロピルベンゼン、ジメトキシフェノール、ヒドロキシジメトキシトルエン、ヒドロキシジメトキシエチルベンゼン、ヒドロキシジメトキシプロピルベンゼン、ピロカテコール、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、バニリンなどのフェノール類が含まれる。これらのフェノール類のうち、フェノールおよびクレゾールは工業上特に重要な化合物である。ここで得られるリグニン由来分解物には、少なくともフェノールまたはクレゾールが含まれる。ここで得られるリグニン由来分解物におけるフェノールおよび/またはクレゾールの含有量は、得られたガス化物（c1）を凝集させた後の全体の重量に対して20重量%以上であることが好ましい。より好ましくは、ここで得られるリグニン由来分解物は実質的にフェノールおよび/またはクレゾールからなる。ここで「実質的に - からなる」とは、対象に含まれる目的物以外の不純物が5重量%未満、特に3重量%未満、とりわけ1重量%未満であることを意味する。

【 0 0 2 5 】

第2加熱工程（C）でバイオマス残渣（a2）を加熱し、ガス化物（c1）が離脱した後にさらに生じたバイオマス残渣（c2）は、第3加熱工程（D）に供してもよい。第3加熱工程（D）では、第2加熱工程（C）における第2の加熱温度よりも高い第3の加熱

10

20

30

40

50

温度で加熱する。第3の加熱温度は、例えば550 以上、特に600 以上の温度に設定することが好ましい。ただし、あまりに温度を高くするとバイオマス残渣(a2)が炭化してしまうため、第3の加熱温度は650 以下にすることが好ましい。

【0026】

第1加熱工程(A)で植物系バイオマスを400 以下(より好ましくは380 以下、特に370 以下)の第1の加熱温度で加熱し、第2加熱工程(C)でバイオマス残渣(a2)を500~600 の範囲(より好ましくは500~550 の範囲)の第2の加熱温度で加熱し、さらに第3加熱工程(D)で600 以上(より好ましくは620 以上)の第3の加熱温度でバイオマス残渣(c2)を加熱することにより、分解されず残っていたリグニンが熱分解され、ガス化物(d1)としてリグニン由来分解物が得られる。ここで得られるリグニン由来分解物は上記と同様であり、少なくともフェノールまたはクレゾールが含まれる。ここで得られるリグニン由来分解物におけるフェノールおよび/またはクレゾールの含有量は、得られたガス化物(d1)を凝集させた後の全体の重量に対して50重量%以上であることが好ましい。より好ましくは、ここで得られるリグニン由来分解物は実質的にフェノールおよび/またはクレゾールからなる。第3加熱工程(D)で生じるバイオマス残渣(d2)は、もはや有用な化合物は含んでいないため、通常は熱源原料として利用される。

10

【0027】

第1加熱工程(A)で植物系バイオマスを280~320 の範囲(より好ましくは300~320 の範囲)の第1の加熱温度で加熱し、第2加熱工程(B)でガス化物(a1)を600~800 の範囲(より好ましくは630~660 の範囲)の第2の加熱温度で加熱することにより、生成物(b1)としてヘミセルロース由来分解物が得られる。ヘミセルロース由来分解物には、フラン、フルフラールなどのフラン類が含まれる。ここで得られるヘミセルロース由来分解物には、少なくともフランが含まれる。ここで得られるヘミセルロース由来分解物におけるフランの含有量は、得られた生成物(b1)を凝集させた後の全体の重量に対して30重量%以上であることが好ましい。より好ましくは、ここで得られるヘミセルロース由来分解物は実質的にフランのみからなる。

20

【0028】

なお、フランをより高純度で得ることを目的とするならば、第2の加熱温度は700 以上、特に750 以上の温度とすることが好ましい。この場合、得られるヘミセルロース由来分解物におけるフランの含有量は、得られた生成物(b1)を凝集させた後の全体の重量に対して50重量%以上であることが好ましい。また、純度の面ではやや劣っても、フランを高収率で得ることを目的とするならば、第2の加熱温度は630~660 の範囲、特に640~660 の範囲の温度とすることが好ましい。

30

【0029】

ヘミセルロース由来分解物に加えてセルロース由来分解物も得るのであれば、第1加熱工程(A)における第1の加熱温度を320 以上、例えば320~400 の範囲(より好ましくは350~380 の範囲)の温度としてもよい。セルロース由来分解物には、ヒドロキシメチルフルフラール、レボグルコサン、セロビオースなどが含まれる。

【0030】

40

上述した各手順、すなわち

(i) 植物系バイオマスから第1加熱工程(A)を経てバイオマス残渣(a2)を得て、それを第2加熱工程(C)に付してガス化物(c1)を得る手順、

(ii) 植物系バイオマスから第1加熱工程(A)を経てバイオマス残渣(a2)を得て、それを第2加熱工程(C)に付してさらに生じたバイオマス残渣(c2)を第3加熱工程(D)に付してガス化物(d1)を得る手順、および

(iii) 植物系バイオマスから第1加熱工程(A)を経てガス化物(a1)を得て、それを第2加熱工程(B)に付して生成物(b1)を得る手順

は、全てを並行して行ってもよく、あるいは1つまたは2つの特定の手順のみを行ってもよい。

50

【 0 0 3 1 】

各手順の全てを並行して行うとは、第 1 加熱工程 (A) で生じたガス化物 (a 1) を上記 (i i i) の手順に利用する一方、バイオマス残渣 (a 2) を上記 (i) の手順に利用し、さらに生じたバイオマス残渣 (c 2) も上記 (i i i) の手順に利用することを意味する。各手順の全てを並行して行うことにより、バイオマスに含まれる有用な有機化合物を無駄なく取り出すことができる。

【 0 0 3 2 】

一方、各手順のうち 1 つの手順のみを行うとは、例えば上記 (i) の手順のみを行い、第 1 加熱工程 (A) で生じたガス化物 (a 1) および第 2 加熱工程 (C) で生じたバイオマス残渣 (c 2) にはそれ以上の処理を行わず、雑多な混合物のまま燃料などとして利用するか廃棄処分することを意味する。同様に、2 つの手順のみを行うとは、例えば上記 (i) と (i i i) の手順のみを行い、第 2 加熱工程 (C) で生じたバイオマス残渣 (c 2) にはそれ以上の処理を行わないことを意味する。特定の手順のみを行うことにより、所望の有機化合物 (例えばフェノールやクレゾール) が優れた純度で、および / または最大の収率で得られる条件 (加熱温度など) を選択することが可能となる。

【 0 0 3 3 】

各手順で得られる生成物 (b 1 、 c 1 、 d 1) は、必要に応じてさらに精製してもよい。本発明の方法によれば、これらの生成物に含まれる化合物は、単に植物系バイオマスを 1 段階で熱分解した際に得られる熱分解物と比較して種類がかなり少ないため、精製には特に困難を伴わない。精製は従来知られた方法、例えば蒸留などにより行うことができる。

【 実施例 】

【 0 0 3 4 】

以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【 0 0 3 5 】

1 - 1 . スギの熱分解揮発成分の分析 (5 0 0)

スギを 5 0 0 で熱分解し、生じた揮発成分の G C / M S 測定を行った。使用した測定装置は以下のとおりである。

パイロライザー : P Y - 2 0 2 0 i D (フロンティアラボ製)

G C / M S : G C M S - Q P 2 0 1 0 (島津製作所製)

カラム : D B - 1 7 (アジレント・テクノロジー製)

【 0 0 3 6 】

5 0 0 に設定したパイロライザーの加熱炉 (ヘリウム雰囲気) にスギ試料を 5 分間入れ、生成した揮発成分を G C / M S にて測定した (熱分解開始後 1 . 5 分 ~ 3 0 分)。測定により得られたチャートを図 2 に示す。図中に示したように、5 0 0 での熱分解により得られた揮発成分には、セルロース、ヘミセルロースおよびリグニンのそれぞれに由来する分解物が多数含まれていた。

【 0 0 3 7 】

なお、今回使用した装置および測定条件を用いた G C / M S 測定における主な化合物の保持時間 (Retention Time) は下記の表 1 のとおりである (以降の G C / M S 測定において同様)。

【 0 0 3 8 】

【表 1】

保持時間 (分)	化合物
3.9	フルフラール
6.4	フェノール
7.3~8.9	クレゾール *1
9.8	グアイアコール
15.7	ヒドロキシメチルフルフラール
18.5	シリンゴール
20.6	バニリン
23.4	レボグルコサン

*1 オルト、メタ、およびパラ-クレゾールを含む

10

【 0 0 3 9 】

1 - 2 . スギの熱分解挙動の分析 (3 7 0)

スギの熱分解挙動を分析するために熱重量測定 (T G 測定) を行った。5 0 / 分で昇温し、3 7 0 でホールドした際のスギ試料の重量減少率の推移を図 3 に示す。スギ試料の重量は約 2 8 0 付近から減少を開始し、3 7 0 に到達したのち約 2 分程度で減少速度が低下し、この時点で残渣重量は当初重量の 3 割程度であった。このことから、スギ試料の熱分解では約 5 分間で揮発成分が殆ど抜けることがわかった。

20

【 0 0 4 0 】

1 - 3 . スギの熱分解揮発成分の分析 (3 7 0 5 0 0)

スギの熱分解を 2 段階の温度で行い、生じた揮発成分の G C / M S 測定を行った。使用した測定装置は上記 1 - 1 と同じである。3 7 0 に設定したパイロライザーの加熱炉 (ヘリウム雰囲気) にスギ試料を 5 分間入れた。その後、スギ試料を一旦加熱炉より引き上げて室温に戻した。加熱炉を 5 0 0 にセットし、試料を再び加熱炉に入れ、5 分間保持した。それぞれの温度で生じた揮発成分を G C / M S で測定した。得られたチャートを図 4 に示す。3 7 0 で揮発した成分にはヘミセルロース由来およびセルロース由来の分解物が多く含まれていた。一方、5 0 0 で揮発した成分にはリグニン由来の分解物 (フェノール類) が多く含まれていた。図 4 のチャートを図 2 のチャートと比較すると、直接 5 0 0 に加熱した場合と比較して、3 7 0 で保持した後 5 0 0 で加熱した場合では、ヘミセルロース由来およびセルロース由来の分解物が減少しているのがわかる (図 4 中、破線で囲んだ領域 A および B を参照) 。

30

【 0 0 4 1 】

1 - 4 . ヒノキの熱分解揮発成分の分析 (5 0 0)

試料をヒノキに変えた以外は上記 1 - 1 と同様にして、生成した揮発成分を G C / M S にて測定した。測定により得られたチャートを図 5 に示す。スギ試料と同様に、セルロース、ヘミセルロースおよびリグニンのそれぞれに由来する分解物が多数含まれていた。

【 0 0 4 2 】

1 - 5 . ヒノキの熱分解挙動の分析 (3 7 0 5 0 0)

試料をヒノキに変えた以外は上記 1 - 3 と同様にして G C / M S 測定を行った。3 7 0 と 5 0 0 のそれぞれの温度で生じた揮発成分を G C / M S で測定し得られたチャートを図 6 に示す。スギ試料と同様に、3 7 0 で揮発した成分にはヘミセルロース由来およびセルロース由来の分解物が多く含まれていた。一方、5 0 0 で揮発した成分にはリグニン由来の分解物 (フェノール類) が多く含まれていた。図 6 のチャートを図 5 のチャートと比較すると、直接 5 0 0 に加熱した場合と比較して、3 7 0 で保持した後 5 0 0 で加熱した場合では、ヘミセルロース由来およびセルロース由来の分解物が減少しているのがわかる (図 6 中、破線で囲んだ領域 A および B を参照) 。

40

【 0 0 4 3 】

2 - 1 . ヒノキの熱分解試験 (2 7 0 、 3 3 0)

50

ヒノキを 270 または 330 で熱分解し、生じた揮発成分の GC / MS 測定を行った。測定条件等は上記 1 - 1 と同様とした。測定により得られたチャートを図 7 に示す。270 では温度が低すぎるため熱分解物のピークは観測されなかった。一方、330 ではヘミセルロース由来の熱分解物のみならず、セルロース由来のヒドロキシメチルフルフラールまで生成していることがわかった。ヘミセルロース由来の熱分解物を得る温度域としては 280 ~ 320 が好適であることがわかった。

【0044】

2 - 2 . ヒノキの熱分解によるガス化物の再加熱 (300 600 ~ 800)

2つの加熱ゾーンを有する管状炉 (図 8 参照) の前段部にヒノキ試料 (約 0.1 g) をセットし、300、ヘリウム雰囲気下で加熱した際に生成したガス化物を、後段部の加熱部 (二次分解反応炉) で更に加熱 (600、650、670 または 800) して熱分解させ、得られた分解物を GPC により分析した。GPC 分析により得られたチャートを図 9 に示す。チャート中の「300 - 600」の表示は、前段部の加熱を 300で行い、後段部の加熱を 600で行った場合のチャートであることを意味する (他にも同様)。チャート中、フランおよび水に対応するピークは、それぞれ、「300 - 800」のチャートにおいて矢印で示した位置に出現している。フラン量論生成量に対する回収率は下記表 2 のとおりであった。

【0045】

【表 2】

二次分解温度 (°C)	600	650	670	800
フラン回収率 (%)	29.2	62.3	35.2	39.6

【0046】

フランは二次分解温度が 600 の場合でも生成しており、二次分解温度を 650 とした時に生成量がピークとなっていた。また、二次分解温度を 800 とした時、分解物を凝集させることにより得られた生成物にはフランと水のみが含まれていた。このことから、フラン回収率に最も優れた二次分解温度は 650 であり、フランの選択的回収に最も優れた二次分解温度は 800 であることがわかった。

【0047】

3 - 1 . ユーカリの熱分解揮発成分の分析 (370 500 600)

ユーカリの熱分解を 3 段階の温度で行い、生じた揮発成分の GC / MS 測定を行った。使用した測定装置は上記 1 - 1 と同じである。370 に設定したパイロライザーの加熱炉 (ヘリウム雰囲気) にユーカリ試料を 5 分間入れた。その後、ユーカリ試料を一旦加熱炉より引き上げて室温に戻した。加熱炉を 500 にセットし、試料を再び加熱炉に入れて 5 分間保持した。同様に、ユーカリ試料を一旦引き上げた後、加熱炉を 600 にセットし、試料を再び加熱炉に入れて 5 分間保持した。それぞれの温度で生じた揮発成分を GC / MS で測定した。得られたチャートを図 10 に示す。370 500 600 と 3 段階の温度で熱分解した場合、600 ではフェノールおよびクレゾールを主成分とする熱分解物が生成することがわかった。

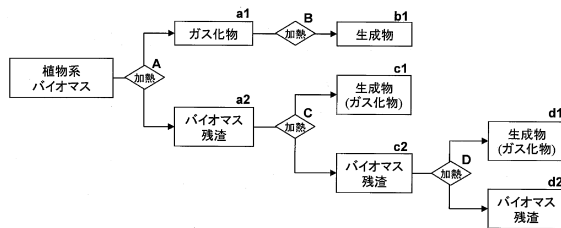
【0048】

3 - 2 . パーム核殻の熱分解揮発成分の分析 (500 600 / 350 500 600)

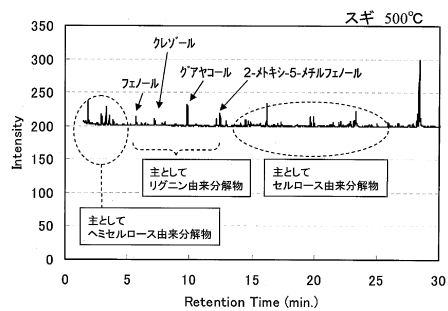
パーム核殻の熱分解を 2 段階の温度 (500 600) または 3 段階の温度 (350 500 600) で行い、生じた揮発成分の GC / MS 測定を行った。使用した測定装置は上記 1 - 1 と同じである。2 段階または 3 段階の温度による熱分解の手順は上記 1 - 3 および 3 - 1 と同様である。得られたチャートを図 11 および図 12 にそれぞれ示す。500 600 の 2 段階で熱分解を行い、低温での熱分解工程を経なかった場合、600 での熱分解でフェノールおよびクレゾールのピークが殆ど観測されなかった。一方、比較的低温である 350 での熱分解を含む 350 500 600 の

3段階で熱分解を行った場合では、600℃での熱分解でフェノールおよびクレゾールのピークが観測された。

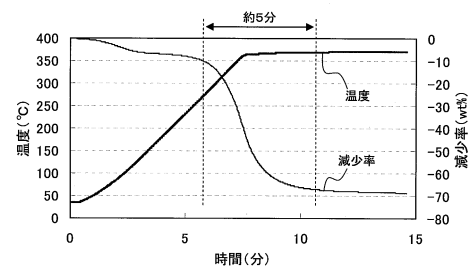
【図1】



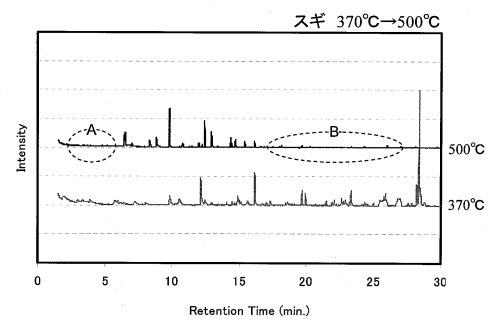
【図2】



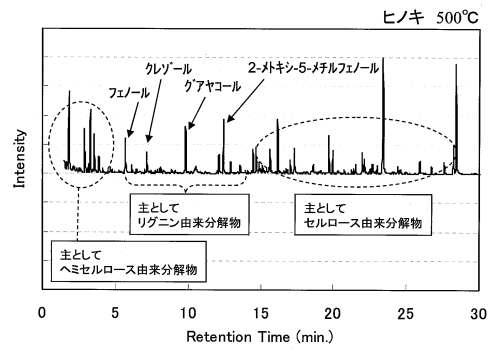
【図3】



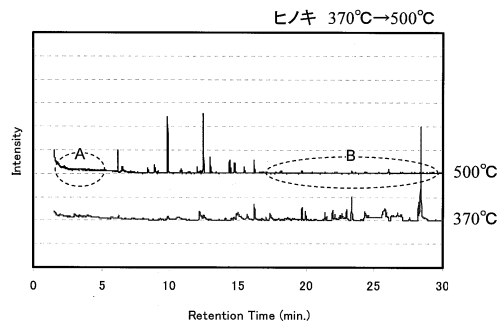
【図4】



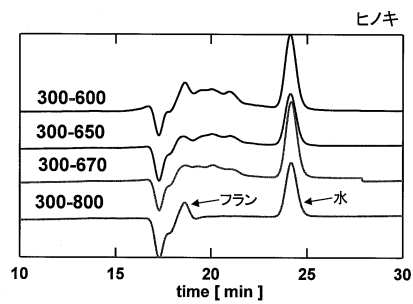
【図 5】



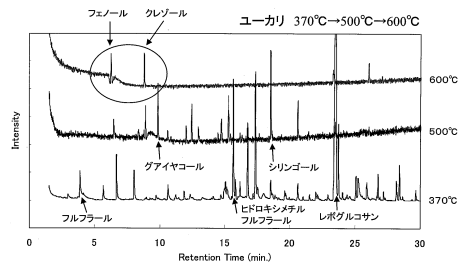
【図 6】



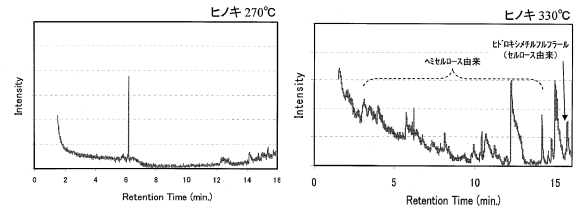
【図 9】



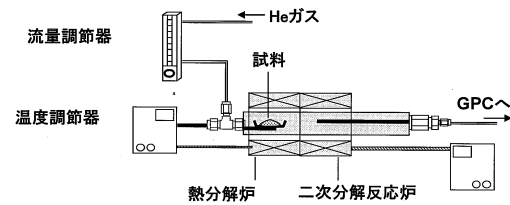
【図 10】



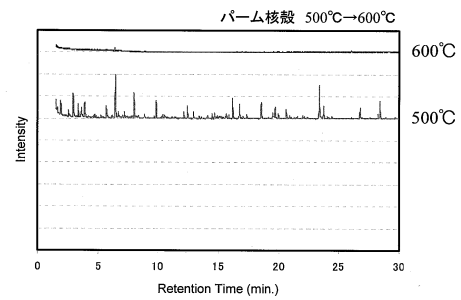
【図 7】



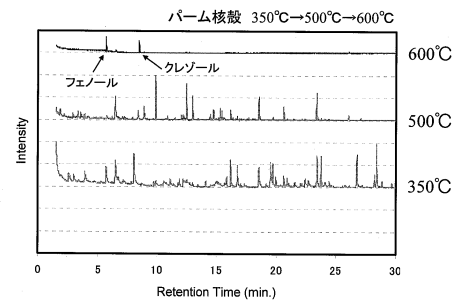
【図 8】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 307/38

審査官 増山 慎也

(56)参考文献 国際公開第2010/102145(WO,A1)
国際公開第2010/130988(WO,A1)
特開2003-147365(JP,A)
特開2003-212797(JP,A)
特開2004-300419(JP,A)
特開2005-272569(JP,A)
特表2002-530513(JP,A)
DE WILD P J ET AL, Biomass valorisation by staged degasification. A new pyrolysis-based thermochemical conversion option to produce value-added chemicals from lignocellulosic biomass, JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, ELSEVIER BV, 2009年 5月 1日, vol. 85, no. 1-2, pages 124-133
PRINS M J ET AL, More efficient biomass gasification via torrefaction, ENERGY, 2006年12月 1日, vol. 31, no. 15, pages 3458-3470

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 3 7 / 0 0
B 0 9 B 3 / 0 0
C 0 7 C 3 9 / 0 4
C 0 7 C 3 9 / 0 7
C 0 7 D 3 0 7 / 3 8
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)