(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2016-69577
(P2016-69577A)
(43)公開日　平成28年5月9日(2016.5.9)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C10G 1/00	(2006.01)	C10G	1/00	C	4H129

審査請求 未請求　請求項の数 3　ＯＬ　（全 12 頁）

(21)出願番号　特願2014-202290 (P2014-202290)
(22)出願日　平成26年9月30日 (2014.9.30)

特許法第３０条第２項適用申請有り　（１）平成２６年０８月１７日に掲載された化学工学会第４６回秋季大会の学会予稿集のウェブサイト（主催者：公益社団法人化学工学会）にて発表（ウェブサイトのアドレスｈｔｔｐ：／／ｗｗｗ３．ｓｃｅｊ．ｏｒｇ／ｍｅｅｔｉｎｇ／４６ｆ／ｐｒｏｇ／ｒｏｏｍ＿Ｓ２．ｈｔｍｌ）　（２）平成２６年０９月１７日から平成２６年０９月１９日にかけて開催された化学工学会第４６回秋季大会（主催者：公益社団法人化学工学会）において、平成２６年０９月１８日に口頭で発表

(71)出願人　000004444
ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社
東京都千代田区大手町二丁目６番３号
(71)出願人　504180239
国立大学法人信州大学
長野県松本市旭三丁目１番１号
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100175802
弁理士　寺本　光生
(74)代理人　100106909
弁理士　棚井　澄雄
(74)代理人　100161506
弁理士　川渕　健一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】木質バイオマススラリー、木質バイオマス加水分解生成物、有機化合物の製造方法

(57)【要約】
【課題】流動接触分解の反応器の原料導入管内を閉塞することなく、流動接触分解によって、木質バイオマスから有機化合物を生成可能とする木質バイオマススラリー、これを加水分解してなる木質バイオマス加水分解生成物、および、有機化合物の製造方法を提供する。
【解決手段】本発明の木質バイオマススラリーは、流動接触分解の原料として用いられ、木質バイオマスと、酸性基を有する分散媒と、を含む。本発明の木質バイオマス加水分解生成物は、本発明の木質バイオマススラリーを加水分解処理して得られたものである。本発明の有機化合物の製造方法は、木質バイオマスと、酸性基を有する分散媒と、を含む木質バイオマススラリーを加水分解処理して、木質バイオマス加水分解生成物を生成する工程と、前記木質バイオマス加水分解生成物を流動接触分解して、有機化合物を生成する工程と、を有する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
流動接触分解の原料として用いられ、木質バイオマスと、酸性基を有する分散媒と、を含むことを特徴とする木質バイオマススラリー。
【請求項２】
請求項１に記載の木質バイオマススラリーを加水分解処理して得られたことを特徴とする木質バイオマス加水分解生成物。
【請求項３】
木質バイオマスと、酸性基を有する分散媒と、を含む木質バイオマススラリーを加水分解処理して、木質バイオマス加水分解生成物を生成する工程と、
前記木質バイオマス加水分解生成物を流動接触分解して、有機化合物を生成する工程と、を有することを特徴とする有機化合物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、木質バイオマススラリー、木質バイオマス加水分解生成物、有機化合物の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、石油の代替燃料として持続利用可能なカーボンニュートラルな燃料が求められている。石油の代替エネルギーの１つとして、木質バイオマスエネルギーの開発が進められている。
石油精製において、重油留分を触媒の作用によって分解し、低沸点の炭化水素に変換する方法として、流動接触分解（Ｆｌｕｉｄ　Ｃａｔａｌｙｔｉｃ　Ｃｒａｃｋｉｎｇ、ＦＣＣ）　という技術がある（例えば、非特許文献１参照）。
この流動接触分解は、石油精製においては完成された技術であるが、木質バイオマスに適用した場合の特徴は明らかになっていなかった。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【非特許文献１】石油学会編　新版　石油精製プロセス、第５章、ｐ１２５－１６５、２０１４、講談社
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
本発明者等は、流動接触分解に木質バイオマスに適用することを検討した結果、前処理を施さずに、流動接触分解の反応試験装置の反応器に、木質バイオマスを投入すると、木質バイオマスが熱分解し原料導入管内を閉塞してしまうだけではなく、そのままでは接触分解触媒の反応場へ拡散することが出来ず流動接触分解が継続できないということを見出した。
【０００５】
本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、熱分解しやすい構造を持つ原料バイオマスを前処理することによって、流動接触分解の反応器の原料導入管内を閉塞することなく、接触分解でのバイオマスからの液収率を上げられるようにすることを目的とする。
熱分解に連鎖する熱分解重合を抑制しないと、原料バイオマスがもはや接触分解できない構造（（１）触媒細孔へ拡散できるサイズまでに予備分解できない、（２）分子構造として酸点での接触分解が出来ない）に変化してしまい、生成コークの収率が高くなり、最も望ましいバイオマスの液化が阻害されることになることをここで忌避している。さらに、ゼオライト細孔内での反応が優勢となると、水素移行反応による水素化脱酸素が進行し

た生成物が得られるので、CO_2、COの生成による脱酸素が抑制され、高い炭化水素製品収率が得られる。このように流動接触分解によって、木質バイオマスから有機化合物を生成可能とする木質バイオマススラリー、これを加水分解してなる木質バイオマス加水分解生成物、および、有機化合物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】

【０００６】

［１］流動接触分解の原料として用いられ、木質バイオマスと、酸性基を有する分散媒と、を含むことを特徴とする木質バイオマススラリー。

［２］［１］に記載の木質バイオマススラリーを加水分解処理して得られたことを特徴とする木質バイオマス加水分解生成物。

［３］木質バイオマスと、酸性基を有する分散媒と、を含む木質バイオマススラリーを加水分解処理して、木質バイオマス加水分解生成物を生成する工程と、前記木質バイオマス加水分解生成物を流動接触分解して、有機化合物を生成する工程と、を有することを特徴とする有機化合物の製造方法。

【発明の効果】

【０００７】

本発明によれば、流動接触分解の反応器の原料導入管内を閉塞することなく、反応器内に続けて、原料を供給することができる。また、接触分解によって得られる生成物（気体生成物、液体生成物、反応器内に付着した固体生成物）の合計量を、原料供給量の９８質量％以上とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【０００８】

【図１】実験例１において、木質バイオマススラリーの熱重量測定の結果を示す図である。

【図２】実験例１において、木質バイオマススラリーの熱重量測定の結果を示す図であり、図１の部分拡大図である。

【図３】実験例４において、木質バイオマススラリーの加水分解生成物を用いて、流動接触分解反応を行って得られた生成物の収率とC_{16}^{+}転化率との関係と、オレイン酸を用いて、流動接触分解反応を行って得られた生成物の収率とC_{16}^{+}転化率との関係とを示す図である。

【図４】実験例５において、木質バイオマススラリー、木質バイオマススラリーの加水分解生成物、および、加水分解生成物を流動接触分解して得られた液体生成物に関する赤外吸収スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

本発明の木質バイオマススラリー、木質バイオマス加水分解生成物、有機化合物の製造方法の実施の形態について説明する。

なお、本実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

【００１０】

［木質バイオマススラリー］

本実施形態の木質バイオマススラリーは、流動接触分解の原料として用いられ、木質バイオマスと、酸性基を有する分散媒と、を含む。

本実施形態の木質バイオマススラリーは、酸性基を有する分散媒に、木質バイオマスが分散してなるスラリーである。

【００１１】

木質バイオマスとしては、特に限定されないが、一般的に木材として使用される針葉樹や広葉樹の木粉、木材チップ等が用いられる。

針葉樹としては、例えば、アカマツ・クロマツ、イチイ、イチョウ、イヌマキ、エゾマツ、カヤ、カラマツ、コウヤマキ、サワラ、スギ、ツガ、トガサワラ、トドマツ、ネズコ

、ヒノキ、ヒバ、ヒメコマツ、モミ等が挙げられる。
広葉樹としては、例えば、アオダモ、アオハダ、アカガシ、アサダ、イスノキ、イタヤカエデ、イヌエンジュ、エゴノキ、オニグルミ、カキ、カツラ、キハダ、キリ、クスノキ、クリ、ケヤキ、シイ類、サクラ、サワグルミ、シデ類、シナノキ、シラカシ、シラカバ、タブノキ、ツゲ、トチノキドロノキ、セアカシア、ハリハギ、ハルニレ、ハンノキ、ブナ、ホオノキ、マカンバ、ミズキ、ミズナラ、ミズメ、ヤチダモ、ヤナギ類、ヤマグワ等が挙げられる。
これらの中でも、芳香族炭化水素を多く含む有機化合物を得ることを目的とした場合、リグニンの含有量が多い針葉樹が好ましい。

【００１２】

酸性基を有する分散媒としては、極性を有し、加熱加圧条件下で液体となるものが用いられるが、例えば、カルボン酸が挙げられる。
カルボン酸としては、飽和脂肪酸、不飽和カルボン酸、ヒドロキシ酸、芳香族カルボン酸、ジカルボン酸、オキソカルボン酸、カルボン酸誘導体が挙げられる。
飽和脂肪酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸等が挙げられる。
不飽和カルボン酸としては、例えば、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸、ソルビン酸等が挙げられる。

【００１３】

ヒドロキシ酸としては、例えば、乳酸、リンゴ酸、クエン酸等が挙げられる。
芳香族カルボン酸としては、例えば、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、没食子酸、メリト酸、ケイ皮酸等が挙げられる。
ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。
オキソカルボン酸としては、例えば、ピルビン酸等が挙げられる。
カルボン酸誘導体としては、例えば、アコニット酸、アミン酸、ニトロカルボン酸等が挙げられる。
これらの中でも、液酸としてリグニンおよびセルロースの加水分解に対して均一系触媒として作用するだけでなく、親水性・疎水性の両方の特徴を併せ持ち、疎水性のリグニンおよび親水性セルロースをスラリーに分散する能力が高いという点から、オレイン酸が好ましい。

【００１４】

木質バイオマスとカルボン酸の混合比は、質量比で、１：５以下であることが好ましく、１：７以下であることがより好ましい。
木質バイオマスとカルボン酸の混合比が、１：５を超えると、スラリーの流動安定性が悪化する。

【００１５】

本実施形態の木質バイオマススラリーによれば、後述する加水分解処理（水熱処理）を施すことによって、流動接触分解の反応器の原料導入管を閉塞することがなく、流動接触分解の原料として有用な木質バイオマス加水分解生成物が得られる。

【００１６】

［木質バイオマス加水分解生成物］
本実施形態の木質バイオマス加水分解生成物は、本実施形態の木質バイオマススラリーを加水分解処理して得られた生成物である。
具体的には、本実施形態の木質バイオマス加水分解生成物は、木質バイオマスと、酸性基を有する分散媒と、を含む木質バイオマススラリーに、水を添加して、スラリー調製槽を用いて加水分解処理（水熱処理）を施すことによって得られた生成物である。

【００１７】

木質バイオマススラリーを加水分解処理するとき、木質バイオマススラリーに添加する

水の量（添加量）は、木質バイオマススラリーの全質量（１００質量部）に対して、２質量部～２０質量部であることが好ましく、３質量部～１０質量部であることがより好ましい。

水の添加量が２質量部未満では、木質バイオマススラリーの加水分解反応が十分に進行しない。一方、水の添加量が２０質量部を超えると、スラリーの流動安定性が悪化する。

【００１８】

木質バイオマススラリーの加水分解処理では、木質バイオマススラリーを１５０℃で１０時間、加熱することが好ましい。

【００１９】

本実施形態の木質バイオマス加水分解生成物は、液体生成物として含酸素アルキル多環（１環から４環）芳香族を含み、固体生成物として含酸素アルキル多環（２環以上）芳香族を含み、気体生成物として気体生成物としてＣ$_1$からＣ$_4$のパラフィンおよびオレフィン、ＣＯ$_2$、ＣＯ等を含む。

【００２０】

本実施形態の木質バイオマス加水分解生成物によれば、流動接触分解の原料として用いた場合、流動接触分解の反応器の原料導入管を閉塞することがない上に、流動接触分解によって得られる生成物（気体生成物、液体生成物、反応器内に付着した固体生成物）の合計量が、原料供給量の９８質量％以上となる。

【００２１】

［有機化合物の製造方法］

本実施形態の有機化合物の製造方法は、木質バイオマスと、酸性基を有する分散媒と、を含む木質バイオマススラリーを加水分解処理して、木質バイオマス加水分解生成物を生成する工程（第１の工程）と、木質バイオマス加水分解生成物を流動接触分解して、有機化合物を生成する工程（第２の工程）と、を有する。

【００２２】

木質バイオマス加水分解生成物を生成する第１の工程では、まず、木質バイオマスと酸性基を有する分散媒を所定の混合比で混合し、木質バイオマススラリーを調製する。

次いで、この木質バイオマススラリーに水を添加した後、スラリー調製槽を用いて、木質バイオマススラリーを加水分解処理（水熱処理）して、木質バイオマス加水分解生成物を生成する。木質バイオマススラリーの加水分解処理では、木質バイオマススラリーを１５０℃で１０時間、加熱することが好ましい。

好ましい温度範囲は、１２０℃から１８０℃である。温度範囲がこの範囲内であることが好ましい理由は、温度が１２０℃未満では反応が起きず、温度が１８０℃を超えると重合が起きるので好ましくないからである。

また、好ましい反応時間は、１時間から２０時間である。反応時間がこの範囲内であることが好ましい理由は、反応時間が１時間未満では反応が不十分となり、反応時間が２０時間を超えると生産性が著しく劣るためである。

【００２３】

有機化合物を生成する第２の工程では、第１の工程で得られた木質バイオマス加水分解生成物を流動接触分解して、有機化合物を生成する。

流動接触分解において、接触分解温度は、４００℃～６００℃が好ましく、４５０℃～５５０℃がより好ましい。

また、流動接触分解において、接触分解時間は、５ｈ$^{-1}$～２００ｈ$^{-1}$が好ましく、１０ｈ$^{-1}$～１３０ｈ$^{-1}$がより好ましい。

触媒と木質バイオマス加水分解生成物の割合（ＣＡＴ／Ｏｉｌ）は、１ｗｔ／ｗｔ～５０ｗｔ／ｗｔが好ましく、２ｗｔ／ｗｔ～３０ｗｔ／ｗｔがより好ましい。

【００２４】

本実施形態の有機化合物の製造方法によって得られる有機化合物としては、炭化水素、芳香族炭化水素等が挙げられる。

【００２５】

本実施形態の有機化合物の製造方法によれば、流動接触分解の反応器の原料導入管内で、原料の木質バイオマス加水分解生成物が閉塞することないので、反応器内に続けて、その原料を供給することができる。また、本実施形態の木質バイオマス加水分解生成物を流動接触分解するので、接触分解によって得られる生成物（気体生成物、液体生成物、反応器内に付着した固体生成物）の合計量が、原料供給量の９８質量％以上となる。

【実施例】

【００２６】

以下、実験例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実験例に限定されるものではない。

【００２７】

「実験例１」

（水熱処理を行っていないスラリーの流動接触分解反応試験）

表１に示すように、セルロースまたはリグニンと、オレイン酸との混合比を変えて、スラリーを調製した。

また、オレイン酸に対する、セルロースまたはリグニンの分散性を向上するために、界面活性剤として、モノステアリンを添加した。

セルロースとしては、和光純薬工業社製のセルロース粉末３８μｍ（４００ｍｅｓｈ）を用いた。

リグニンとしては、東京化成工業社製のリグニン（脱アルカリ）を用いた。

オレイン酸としては、和光純薬工業社製のオレイン酸和光一級を用いた。

モノステアリンとしては、関東化学社製のモノステアリンを用いた。

【００２８】

これらのスラリーを加水分解処理することなく、流動接触分解反応試験を行った。

流動接触分解反応試験は、小型固定床反応試験装置（ＭＡＴ装置、ＡＳＴＭ　Ｎｏ．Ｄ３９０７－０２）を用いて行った。

試験装置の原料導入管は、ＳＵＳ３１６製であり、長さ６００ｍｍ、外径１．６ｍｍ、内径１．０ｍｍであった。

この試験装置では、原料のスラリーは、シリンジポンプによって供給され、付加ガスの窒素と混合した後、原料導入管を通って触媒を充填した反応器に到達する。

また、ヒーターにより原料導入管を通電加熱して、原料のスラリーを予熱した。

原料導入管の出口に熱電対が取り付けられ、原料導入管の出口温度を、反応器の温度よりも３０℃高くなるように温度調節器を用いて、ヒーター通電出力を制御した。

触媒としては、一般的な残油流動接触分解プロセスで使用される平衡触媒（ＵＳＹ型ゼオライト）を用い、この平衡触媒４ｇを反応器内に充填した。

反応試験条件を、以下の通りとした。

原料（スラリー）の供給速度：１ｇ・ｍｉｎ$^{-1}$

ＷＨＳＶ（時間当りの質量空間速度）：１６ｈ$^{-1}$

触媒とスラリーの質量比（触媒／スラリー）：３

通油時間：７５秒

通油量：１．３３ｇ

付加ガス流量：４０ｍＬ／ｍｉｎ

上記の条件において、スラリーが７５秒の通油を達成できるか否かを確認した。７５秒通油できた場合を○、７５秒通油できなかった場合を×と評価した。結果を表１に示す。

【００２９】

【表１】

セルロース（質量%）	6	10	0	0	0
リグニン（質量%）	0	0	3	5	6
オレイン酸（質量%）	90	86	93	91	90
モノステアリン（質量%）	4	4	4	4	4
75秒通油	○	×	○	×	×

【００３０】
表１の結果から、スラリーが７５秒の通油を達成できたのは、セルロースを６質量％含むスラリーとリグニンを３質量％含むスラリーであった。
セルロースを１０質量％含むスラリー、リグニンを５質量％含むスラリー、および、リグニンを６質量％含むスラリーは、原料導入管内で閉塞を生じ、スラリーが７５秒の通油を達成できなかった。これは、原料導入管内でセルロースまたはリグニンの熱重合によるコーキングが進行したことが原因であると考えられる。セルロースまたはリグニンを含むスラリーを原料に用いた流動接触分解反応試験において、原料導入管が閉塞する程のコーキングが進行するということは、実際の流動接触分解反応においても過剰なコークが生成することが予想される。すなわち、木質バイオマスの流動接触分解反応を達成するためには、木質バイオマスの熱重合を抑制することが必要である。そこで、木質バイオマスの熱重合を抑制するために、木質バイオマススラリーを前処理して、木質バイオマスの軽質化を促進しておくことが必要であると考えられる。
【００３１】
また、セルロースを６質量％含むスラリーとリグニンを３質量％含むスラリーを用いて、流動接触分解反応試験を行っても、スラリーに含まれる木質バイオマスの量が少ないため、木質バイオマスの反応機構の推察は困難である。また、実際の流動接触分解反応への応用を考慮すると、界面活性剤の大量使用は難しい。そこで、界面活性剤を用いずに、より多くの木質バイオマスをスラリー化する方法を検討した。
【００３２】
［実験例２］
（加水分解処理条件の影響の検討）
セルロース６質量％と、リグニン４質量％と、水４質量％と、オレイン酸８６質量％とを混合して、木質バイオマススラリーを調製した。なお、セルロースとリグニンの混合物を、模擬スギとして用いた。
この木質バイオマススラリーを、加熱温度および加熱時間を変えて、加水分解処理した。
それぞれの加水分解処理後の木質バイオマススラリーの熱重量測定（Ｔｈｅｒｍｏ Ｇｒａｖｉｍｅｔｒｙ Ａｎａｌｙｚｅｒ、ＴＧＡ）を行った。
熱重量測定の条件を、以下の通りとした。
熱重量測定装置：ＴＧＡ－５１、島津製作所社製
測定開始温度：室温
昇温速度：１０Ｋ・ｍｉｎ$^{-1}$
測定終了温度：８００℃
熱重量測定の結果を図１に示す。
【００３３】
図１の結果から、加水分解処理において、加熱温度および加熱時間を変えることにより、高温域（３００℃以上）における木質バイオマススラリーの分解率に差異が生じることが分かった。これにより、加水分解処理の条件によって、木質バイオマススラリーの軽質

化や難分解化の進行が異なることが分かった。
高温域の熱重量測定の結果を拡大したものを図２に示す。図２の結果から、１５０℃で１０時間の加水分解処理を行うことにより、加水分解処理前と比較して、高温域における木質バイオマススラリーの分解率が向上していることが分かった。すなわち、木質バイオマスの軽質化が進行していることが分かった。
【００３４】
これに対して、２００℃で加水分解処理を行った場合、加水分解処理前と比較して、木質バイオマススラリーの分解率はほとんど変化しないことが分かった。また、２５０℃および３００℃で加水分解処理を行った場合、加水分解処理前と比較して、木質バイオマススラリーの分解率は低くなっていることが分かった。
以上の結果から、１５０℃付近では、木質バイオマスの加水分解による低分子化が進行するのに対して、温度が高くなるに従って、木質バイオマスの低分子化と、木質バイオマスの熱重合による難分解化とが並行して進行し、その難分解化により、木質バイオマススラリーの分解率が低くなると考えられる。
【００３５】
また、各加水分解処理の条件によって得られた生成物（液体生成物、固体生成物、気体生成物）の収率を表２に示す。なお、液体生成物を、ガスクロマトグラフ／水素イオン化検出器（ＧＣ／ＦＩＤ）（商品名（型式）：ＧＣ－２０１４、島津製作所社製）を用いて分析した。固体生成物を、ＮＣアナライザー（商品名（型式）：ＳＵＭＩＧＲＡＰＨ ＮＣ－１０００、住友分析センター社製）を用いて分析した。気体生成物を、ガスクロマトグラフ／熱伝導度検出器（ＧＣ／ＴＣＤ）（商品名（型式）：ＧＣ－８Ａ、島津製作所社製）およびガスクロマトグラフ／水素イオン化検出器（ＧＣ／ＦＩＤ）（商品名（型式）：ＧＣ－２０１４、島津製作所社製）を用いて分析した。ただし、気体生成物の収率は、加水分解処理を行った木質バイオマススラリーの質量から、液体生成物および固体生成物の質量を引くことにより算出した。
【００３６】
【表２】

セルロース（質量%）	6	6	6
リグニン（質量%）	4	4	4
水（質量%）	4	4	4
オレイン酸（質量%）	86	86	86
加水分解処理温度（℃）	150	250	300
加水分解処理時間（時間）	10	2	2
液体生成物の収率（質量%）	98.2	90.2	88.7
固体生成物の収率（質量%）	1.0	—	7.9
気体生成物の収率（質量%）	0.8	—	3.2

【００３７】
表２の結果から、１５０℃で１０時間の加水分解処理を行った場合、木質バイオマススラリーの大部分が液化されたことが分かった。
これに対して、２５０℃および３００℃で加水分解処理を行った場合、木質バイオマスの熱分解によるガス化やコーキングが進行し、液体生成物の収率が低下した。
以上の結果から、木質バイオマスの流動接触分解反応の前処理として、木質バイオマス

スラリーを１５０℃で１０時間の加水分解処理を行うのが有効であることが分かった。

【００３８】

［実験例３］

（木質バイオマススラリーの加水分解生成物の流動接触分解反応試験）

セルロース６質量％と、リグニン４質量％と、水４質量％と、オレイン酸８６質量％とを混合して、木質バイオマススラリーを調製した。

この木質バイオマススラリーを、１５０℃で１０時間または２００℃で６時間の処理条件で、加水分解処理した。

加水分解処理によって得られた木質バイオマススラリーの加水分解生成物を用い、実験例１と同様にして、流動接触分解反応試験を行った。結果を表３に示す。

【００３９】

【表３】

セルロース（質量%）	6	6
リグニン（質量%）	4	4
水（質量%）	4	4
オレイン酸（質量%）	86	86
加水分解処理温度（℃）	150	200
加水分解処理時間（時間）	10	6
接触分解温度（℃）	440、470、490	440
生成物の収率（質量%）	90～98	40

【００４０】

表３の結果から、実験例２において、加水分解処理による木質バイオマスの軽質化が確認された、１５０℃で１０時間の加水分解処理を行った木質バイオマススラリーの加水分解生成物を用いて流動接触分解反応を行った場合、７５秒の通油を達成することができ、原料導入管内で閉塞を生じなかった。また、この木質バイオマススラリーの加水分解生成物を用いた場合、生成物（液体生成物、固体生成物、気体生成物）の収率が９０質量％～９８質量％であった。

これに対して、木質バイオマスの軽質化が不十分な、２００℃で６時間の加水分解処理を行った木質バイオマススラリーの加水分解生成物を用いて流動接触分解反応を行った場合、７５秒の通油を達成することができなかった。また、この木質バイオマススラリーの加水分解生成物を用いた場合、生成物（液体生成物、固体生成物、気体生成物）の収率が４０質量％であった。これは、原料導入管内で閉塞を生じ、原料の一部しか、反応器内に供給されず、原料導入管内に加水分解生成物が残留したためである。

以上の結果から、木質バイオマスの流動接触分解反応の前処理として、木質バイオマススラリーを１５０℃で１０時間の加水分解処理を行い、木質バイオマスを軽質化するのが有効であることが分かった。

【００４１】

［実験例４］

実験例３で、１５０℃で１０時間の加水分解処理を行った木質バイオマススラリーの加水分解生成物を用いて、流動接触分解反応を行って得られた生成物（液体生成物（液体炭化水素）、固体生成物（コーク）、気体生成物（分解ガス））の収率とC_{16}^{+}転化率との関係と、オレイン酸を用いて、流動接触分解反応を行って得られた生成物（液体生成物（液体炭化水素）、固体生成物（コーク）、気体生成物（分解ガス））の収率とC_{16}^{+}

転化率との関係とを、図３に示す。

なお、C_{16}^{+}転化率とは、炭素数１６以上の炭化水素が、炭素数１５以下の生成物に転化した割合のことであり、流動接触分解反応の進行度を示す指標の１つである。

図３の結果から、C_{16}^{+}転化率が近い場合、木質バイオマススラリーの加水分解生成物を分解して得られる液体炭化水素の収率と、オレイン酸を分解して得られる液体炭化水素の収率とが、ほぼ同等であることが分かった。また、木質バイオマススラリー中の木質バイオマス（セルロースとリグニン）の炭素量は６．８質量％であるのに対して、コークの収率の増加は約３質量％である。このことから、木質バイオマス（セルロースとリグニン）の一部は、液体炭化水素成分に転化したものと考えられる。

【００４２】

［実験例５］

実験例３で調製した木質バイオマススラリー、この木質バイオマススラリーを１５０℃で１０時間、加水分解処理して得られた加水分解生成物、および、この加水分解生成物を流動接触分解して得られた液体生成物について、赤外吸収スペクトルを測定した。赤外吸収スペクトルの測定には、フーリエ変換赤外分光光度計（ＦＴ－ＩＲ）（商品名（型式）：ＦＴ／ＩＲ－４２００、日本分光社製）を用いた。結果を図４に示す。

図４の結果から、加水分解処理前の木質バイオマススラリー、および、加水分解処理後の木質バイオマススラリーの赤外吸収スペクトルには、エステル結合（Ｃ＝Ｏ）に由来する吸収ピークが１７５０ｃｍ$^{-1}$付近に観測され、エーテル結合（Ｃ－Ｏ）に由来する吸収ピークが１１６０ｃｍ$^{-1}$付近に観測された。これに対して、流動接触分解反応によって得られた液体生成物では、これらの吸収ピークが大きく減少しており、この液体生成物は酸素をほとんど含んでいないことが分かった。

以上の結果から、木質バイオマススラリーを１５０℃で１０時間、加水分解処理して加水分解生成物を生成し、この加水分解生成物を流動接触分解することにより、高発熱量の液体燃料が得られることが確認された。

【図１】

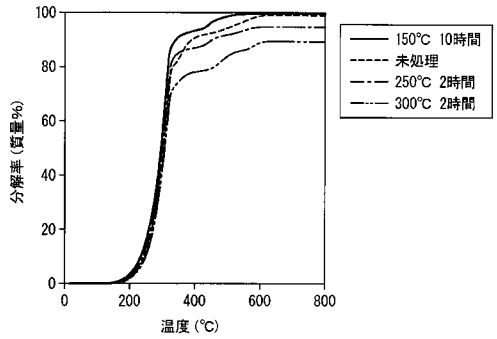

図１

【図２】

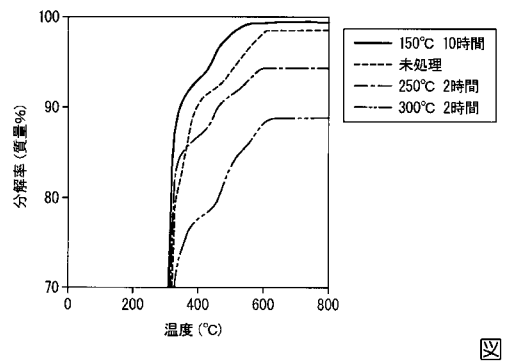

図２

【図３】

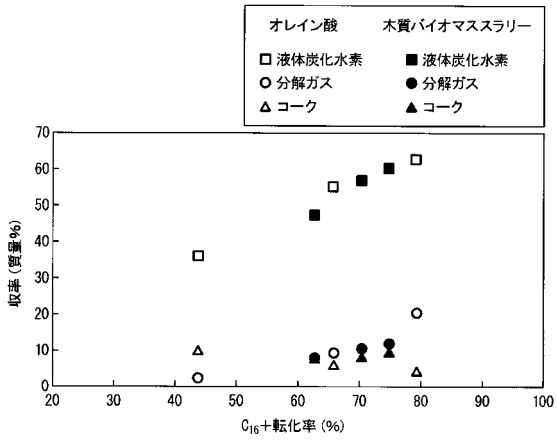

図３

【図４】

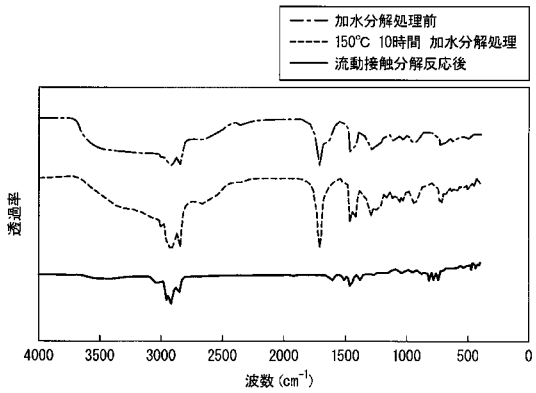
加水分解処理前
150℃ 10時間 加水分解処理
流動接触分解反応後
透過率
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
波数 (cm⁻¹)

図４

フロントページの続き

(72)発明者　嶋田　五百里
長野県上田市常田３－１５－１　国立大学法人信州大学繊維学部内
(72)発明者　高塚　透
神奈川県川崎市麻生区王禅寺西４－５－１９
(72)発明者　上田　巌
東京都千代田区大手町二丁目６番３号　ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内
(72)発明者　青木　信雄
東京都千代田区大手町二丁目６番３号　ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内

Ｆターム(参考) 4H129 AA01 BA03 BA09 BB04 BC13 KA14 KB02 KC15Y NA21 NA27