

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760728

研究課題名（和文）ドライ系バイオマスの多段熱分解を利用した選択的物質回収

研究課題名（英文）Selective recovery of chemicals by multi-step pyrolysis of dry biomass

研究代表者

長谷川 功（HASEGAWA ISAO）

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：20346092

研究成果の概要（和文）：木質バイオマスの熱分解において、有効利用が容易なタール成分を選択的に生成することを目的として熱分解手法の検討を行った。その結果、熱分解操作を二段階に分けることにより、キシラン由来の成分としてフランを高選択率で回収することができ、リグニン由来の芳香環を含有するタールの生成量を減少させる一方でリグニンと同等のチャーとして固定することができた。また、リグニンは溶剤により抽出したうえで熱分解することで、そのタールが樹脂原料にできることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Pyrolysis method was investigated for the selective recovery of tar which can be converted into valuable chemicals easily. As a result, furan was recovered from xylan in woody biomass with a high yield suppressing devolatilization of lignin by the two-step pyrolysis. On the other hand, extracted lignin was converted into the resin materials by pyrolysis.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：反応工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：バイオマス、熱分解、ヘミセルロース、リグニン

## 1. 研究開始当初の背景

バイオマスはカーボンニュートラルであり、またクリーンなエネルギー資源であることから近年注目を集めている。しかしながら、バイオマスには、集積の困難さから既存の大型インフラへの利用は難しく、オンサイトでの利用手段を考えていく必要がある。この場合、経済的に変換していくには、バイオマスの持つ欠点である高含水率、低発熱量を克服し、付加価値の高い出口生成物を製造していく小型変換装置の開発が必須となる。また、誰でも容易に操作でき、負荷変動にも対応できメンテナンスがほとんど不要な技術が重要となる。

さて、バイオマスを市町村単位で容易にエ

ネルギー・有用物質に変換する有望なアプローチの一つとして熱分解が挙げられる。熱分解によって生成した揮発成分、特に合成ガスは、ガスタービンやガスエンジン、ボイラーなどでオンサイト発電用燃料として利用することができる。さらに、合成ガスは条件を整えばクリーンな液体燃料などの化学原料ともなり得る。水蒸気などの活性ガスが同伴されるとガス化も進行するがその反応速度は熱分解速度に比べ非常に遅いので、バイオマスの場合、熱分解が主として起こるため、大きな吸熱反応で多量の反応性の悪い重質タール（主にリグニン由来）を生成し、化学原料にもならず、エネルギー利用するにはさらに別な触媒のもとガス化する必要がある

という状況にある。また、市町村の集落レベルで水蒸気の供給設備を準備し、高圧ガスなどの法令に準拠して維持管理していくことはかなりの負担になる。

ところが、現実のバイオマスの新技術開発は、ユーティリティのインフラが揃っているという前提での技術が専らである。また、簡易な空気吹きでのオンサイトで熱や電力を得る熱分解炉も開発されているが、これらの炉でも、多量のタールの発生は抑制できず、バイオマスのエンタルピーのほとんどが利用用途のないタールになっており、タールトラブルに加えてエネルギー効率の著しい低下を招いている。今後、バイオマス利用を経済的に成立させるには、オンサイトで容易に重質タールを大幅に抑制し  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  などのガスと選択率の高い軽質物質を得るとともにエンタルピーの高い固体として回収することが求められる。

このような要求に対して、我々はこれまでのバイオマス構造と熱分解挙動の関連性に関する一連の研究で、 $300^\circ\text{C}$ 程度までの低温でセルロースの分子間水素結合を脱水架橋させると同時にアモルファスな構造に変化できれば、タール収率を大幅に減少でき固体収率を増加できることを明らかにしてきた。また、これを促進する手段として、 $\text{Ca}$  などの金属を担持する方法、水熱処理する方法、昇温速度を制御する方法が有効であることを示してきた。これらの知見に基づき、簡便に低温での不活性化（タール重質化）を避ける方法として、 $300^\circ\text{C}$ までの適切な温度まで迅速に加熱し、バイオマス中のヘミセルロース由来のタールのみを気相改質することが有用ではないかとの着想に至った。実際に熱重量測定装置にて予備実験した結果、ヘミセルロース由来の多糖タールとその分解物であるフランが得られ、このバイオマス構造の化学という学術的な発想から考案した多段熱分解を基本に、効率的な有用化学物質の回収法という着想が可能であることがわかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、多段熱分解と気相改質を組み合わせた新熱分解法を提案し、その有効性をバイオマス構造に立脚した反応工学的観点から明確にするとともに、提案概念をベースにしたドライ系バイオマス熱分解法の開発を行う。ロードマップとしては、反応部を大きく2つに分けて（1）ヘミセルロース分解法とヘミセルロース由来タールの二次気相反応の解明、（2）リグニンタールからの樹脂原料製造を目的とする。

生成ガスとチャーは合成ガスやエネルギー源などとして利用されているが、重質タールは有効利用法がほとんどない。また、重質

タールはプロセスのトラブルにもつながる。多糖類由来のタールは脂肪族性であり改質も容易でケミカルズへの転換も期待できる。一旦、構成成分に分離したのち熱分解することで生成物の選択性が高まると考えられるが分離法の多くは水溶液を使用し、消費エネルギーの観点から乾燥バイオマスには不適である。そこで本研究の（1）では、構成成分の分解温度域に着目し、熱分解を二段階で実施することでリグニン由来の重質タールの生成を抑え、有効利用しやすい軽質タールを回収する方法の検討を行った。

一方、リグニンはフェニルプロパン誘導体を骨格とし三次元的に複雑に結合した化学構造ゆえに特定の有用物質への選択的な転換が困難とされ、現状ではエネルギー回収程度しか行われていない。経済的に成立する資源としてバイオマスを普及するには、利用用途のなかったリグニンのフェノール類構造を上手に利用して、付加価値の高い化学原料を収率よく回収することが鍵になる。本研究の（2）では主としてリグニン樹脂の原料への転換を目的に、熱分解をはじめ、各種低分子化法を試みた。

## 3. 研究の方法

（1）試料として、微粉碎した後に  $70^\circ\text{C}$  で一昼夜真空乾燥させたヒノキおよび、バイオマスの主な構成成分であるセルロース、リグニンとキシランを用いた。各試料の熱分解挙動を調べるために TG を用い、 $\text{N}_2$  ガス中で  $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  の昇温速度で熱分解した。

ガス流通型反応器を用いて  $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  の昇温速度、 $\text{He}$  ガス流量  $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  の条件下で各試料を熱分解させた。生じたタールはアセトンを用いて回収して GPC（検出器は RID 及び PDA）により分析を行い、ガス・チャーはそれぞれ microGC・元素分析計により分析した。また、管型加熱炉を固体初期熱分解用の後段にも設置することにより、生成した揮発物に対して高温で二次分解反応を行い、タール及びガスの変化を調べた。

（2）試料として、抽出リグニンを用いた。今回試みた低分子化法は大きく2つに分けられる。1つは熱分解によりタールを得る方法と、もう1つは一段目に酸化分解をしてリグニン水溶液を得る方法である。熱分解手順としては、石英管に試料  $0.14\text{g}$  を量りとり  $300^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  の電気炉内にスライドすることで急速に熱分解した（分解法1）。反応管壁や冷却トラップに凝縮したタールはアセトンに溶解させ回収した。一方、酸化分解手順は、試料  $10\text{g}$  に 30%過酸化水素水  $30\text{g}$  を加え、 $24\text{h}$  常圧下  $60^\circ\text{C}$  で反応後、固液分離を行った。ろ液中の未反応の過酸化水素は二酸化マンガンを消費させた。ここで得られた液を  $300^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  の石英管内に  $0.25$

mL・min<sup>-1</sup>の流量で直接導入し分解した（分解法2）。あるいは、得られた液を回分反応器か流通反応器を用いて300℃の水熱条件下、所定の反応時間分解した（分解法3）。上記の反応中に発生した気体はガスバッグに捕集しガスクロを用いて定量した。得られた液への可溶化成分とタールについては、GPCにより分子量分布の測定を行った。水溶液中の炭素量はTOCにより測定した。

各分解法で得られた低分子リグニンの一部は、以下に示す硬化反応を確認することで、樹脂原料としての適性の有無を判断した。低分子リグニンの乾燥粉末に10wt%のヘキサミンと溶剤を加え一旦ワニスにし、再度乾燥粉末にしたのち200℃まで加熱することで、その間の硬化反応の様子の外観観察とDTAによる硬化反応熱測定を実施した。

#### 4. 研究成果

(1) 図1に各試料のTGを用いた熱分解にともなう重量変化曲線を示す。ヘミセルロースの主成分であるキシランは300℃までに熱分解が大きく進行している。それに対し、セルロースは350℃から急激に熱分解が進行し、リグニンは比較的低温から熱分解が始まるが、熱分解速度は遅いことがわかる。これは、リグニンが複数の構成ユニットから成り、結合エネルギーに分布があるためと考えられる。よって、比較的低温での分解操作でキシラン由来のタール成分の選択性を高めることが可能と示唆されるので、以下ではヒノキの低温での熱分解生成物について調べた。

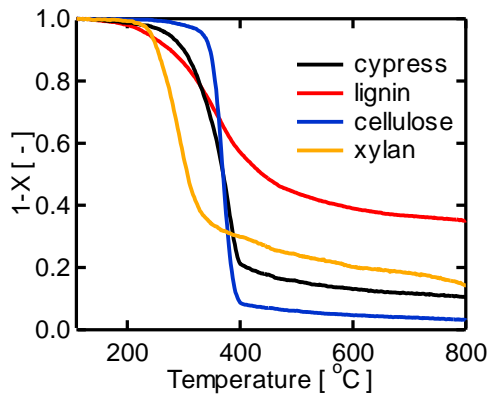


図1 10 K/minでの重量変化曲線

タール生成量削減を目的として、構成成分からの揮発物の二次分解反応による変化を調べたところ、キシランの熱分解を常温から800℃まで昇温、二次分解温度800℃で行った場合、タール成分がフランと水のみになった。これは、キシランが  $C_5H_8O_4 \rightarrow C_5H_4O_2 + 2H_2O \rightarrow C_4H_4O + CO + 2H_2O$  の反応式に従ってフルフラールを経てフランを生成したためと考えられる。このことより、キシランの主分解温度より少し高温の300℃でヒノキを熱分解し、揮

発物の二次分解反応を行うことでフランを選択的に回収できることがわかった。フランの量論生成量に対する回収率を上げるために、二次分解温度を変えてヒノキの熱分解実験を行った。その結果を表1に示す。670℃以上で回収率が大きく減少しているのは、フランも分解されているためと考えられる。このときのタールのGPC-RIDによる分析結果を図2に示す。なお、操作方法は、試料\_熱分解温度-二次分解温度のように表記した(例, xylan\_800-800)。これから、ヒノキ300-650の操作ではフランと水以外にも複数のピークが表れているが、300-800ではフランと水のみが測定された。これより、二次分解温度650℃でフランの回収率は最大となるが、800℃まで上げることで選択性の向上が認められた。

表1 フラン量論生成量に対する回収率

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

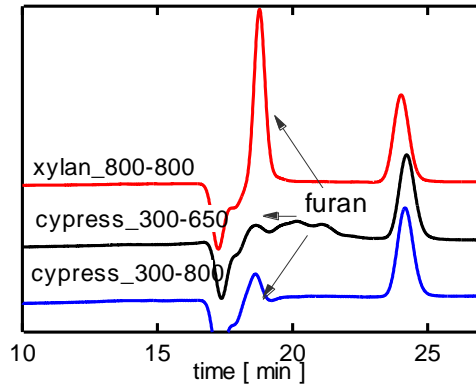


図2 GPCによるクロマトグラム比較

次に、二段目の熱分解操作として、ヒノキの300℃の熱分解で生じたチャーを再度370℃まで熱分解した。二段目の熱分解で生成したチャー組成がリグニンの組成にほぼ同じになった(表2)。また、生成したタールをPDAで分析したところ、リグニン由来の芳香環を有するタールの生成量が、ヒノキを800℃まで熱分解させた場合と比べて1/3に減少し、セルロース由来のレボグルコサンが確認された。

表2 各固体の元素分析値

sample	C [%]	H [%]	O [%]	N [%]
raw cypress	50.4	6.7	42.6	0.3
cypress_300°C char	52.1	6.3	41.3	0.3
cypress_370°C char	62.5	5.0	32.5	0.0
raw lignin	62.1	5.2	31.2	0.0

一段目の熱分解揮発生成物に二次分解反応を施すことで、量論生成量の 62.3%のフランを回収することができた。二段目の熱分解温度を 370℃にすることで、リグニンのタール化を抑制し、チャー内にリグニンをとどめることができた。これにより、多段熱分解操作を行うことでタール成分の選択性を高める可能性を見出した。

(2) 図3にいくつかの条件下で分解したときの各生成物への炭素転換率を示す。図より、抽出リグニンの急速熱分解では高収率でタールが生成することがわかる。一方、酸化溶解したリグニンを気相で分解すると(分解法2)、CO<sub>2</sub>を主体としたガスが多量に生成した。これはリグニンの酸化に伴ってカルボキシル基が付加されたためと考えられる。また、酸化リグニンを水熱分解すると(分解法3)、高圧下で縮合反応も進行し固体析出が確認された。次に、各分解法で得られた液成分中の分子量 1000 以下の物質を目標物質としてGPC から計算し、表3にその含有率を示す。熱分解タールでは、ほとんどが分子量 1000 以下に分解できていることがわかる。分解法2でも低分子成分の割合が高いが、ほとんどが脂肪族有機酸(酢酸)であった。よって、酸化分解ではリグニンの芳香環構造を変えるため、樹脂原料には適さないことも想定され、以下で検証した。

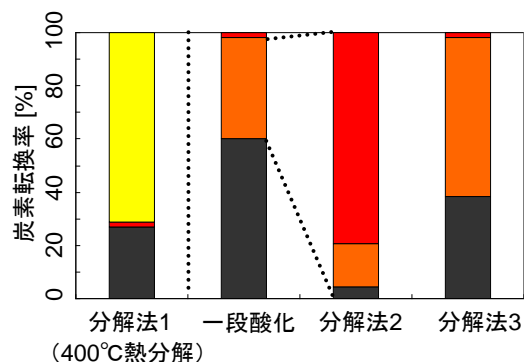


図3 各分解法による炭素基準の生成物分布

表3 分解生成液中の目標物質の割合

	分解法1	分解法2	分解法3
低分子化試料中の 目標物質の割合 [%]	95.6	80.2	66.6

低分子成分の収率を考慮して分解法1と分解法3の生成液について、ヘキサミンとの硬化反応により樹脂化を試みた。分解法3の低分子リグニンは、200℃まで軟化もせずヘキサミンと硬化反応も起こらなかった。これは、酸化分解によりカルボキシル基がリグニンに導入されると同時に、一部の芳香環が開環しているためと考えられる。他方、分解法

1の低分子リグニン(熱分解タール)は常温で軟化した。これをヘキサミンと混合し加熱した際のDTA分析した結果を図4に示す。低分子リグニンのみでは発熱は認められなかったが、ヘキサミンと混合したものは硬化による発熱が測定された。よって、抽出リグニンを熱分解して生成したタールは、低軟化点であり架橋剤により硬化反応を起こすことから、樹脂原料として適していることがわかった。

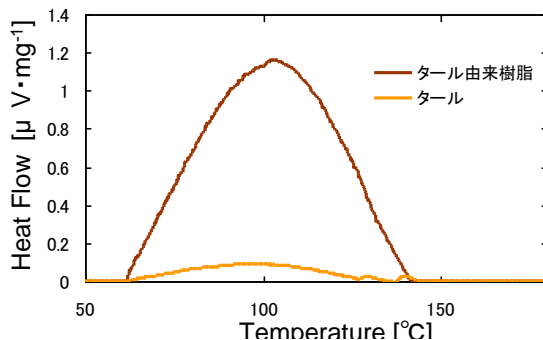


図4 熱分解タールの加熱に伴うDTA測定結果

抽出リグニンを 400℃で急速熱分解したときに得られる低分子タールを用いて、熱硬化性樹脂を作製することができた。また、酸化分解法によって得られた低分子リグニンは、官能基の付加や芳香環の一部開環のため、有機酸の回収が適していることが明らかになった。以上より、分解法を選択することでリグニンから芳香族あるいは脂肪族ポリマーの原料へ転換できることが示唆された。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Kenji Hashimoto, Isao Hasegawa, Junichi Hayashi, Kazuhiro Mae, Correlations of kinetic parameters in biomass pyrolysis with solid residue yield and lignin content, Fuel, 査読有、2011、90、104-112、DOI: 10.1016/j.fuel.2010.08.023

[学会発表] (計2件)

- ① Isao Hasegawa, Ryuichi Murata, Yusuke Inoue, Kazuhiro Mae, 244th American chemical society national meeting, Depolymerization of extracted lignin in hot compressed water for production of resin material, 2012年08月20日、米国フィラデルフィア
- ② 長谷川 功、井上 雄介、前一 廣、亜臨界条件下でのリグニンの加水分解による樹

脂原料化、化学工学会 第 43 回秋季大会、  
2011 年 09 月 16 日、名古屋市 名古屋工  
業大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/8koza/staff3.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

長谷川 功 (HASEGAWA ISAO)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：20346092