

|           |                                  |
|-----------|----------------------------------|
| 氏 名       | は せ がわ いさお<br>長 谷 川 功            |
| 学位(専攻分野)  | 博 士 (工 学)                        |
| 学 位 記 番 号 | 論 工 博 第 3962 号                   |
| 学位授与の日付   | 平 成 19 年 3 月 23 日                |
| 学位授与の要件   | 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当          |
| 学位論文題目    | バイオマスの高効率転換のための新規前処理と熱分解制御に関する研究 |

|        |                                          |
|--------|------------------------------------------|
| 論文調査委員 | (主 査)<br>教 授 前 一 廣 教 授 三 浦 孝 一 教 授 田 門 肇 |
|--------|------------------------------------------|

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、バイオマスの新規前処理と熱分解制御法に関する研究で、6章、緒論、総括からなっている。

まず緒論では、これからの環境調和型社会へむけた取り組みのなかで、バイオマスをエネルギー源、化学原料源として有効利用していくことの重要性を述べたのち、既往のバイオマス前処理法、転換法を概観し、厳密な成分分離、水分、低カロリー、熱分解時のタール発生などの課題を解決する必要性を論じている。以上の観点に基づき、新しい前処理法の開発、水分除去、高カロリー化手段の提案、セルロース構造に立脚した熱分解挙動の把握とタール抑制法の提案を本論文の目的としている。

第1章では、オイルパームシェルの構成成分を分離しながら、有用化学物質を回収する新規転換法として、水熱処理と過酸化水素水酸化を組み合わせた前処理法を提案している。本法により、180℃水熱処理により、灰分除去、ヘミセルロースを加水分解で二糖として回収し、続く過酸化水素水による第一段酸化で、リグニンを水溶性成分へと酸化分解させ漂白されたセルロース固体を回収できることを示している。さらに、第一段酸化での生成水溶液は、フェントン反応による第二段酸化を施すことでさらに低分子化し、低級脂肪酸収率を0.28 kg・kg<sup>-1</sup>まで増加させることが示し、本法の有用性を明らかにしている。

第2章では、前章で提案した前処理法で得られた水溶性の酸化リグニンのガス化反応性について速度解析を行うことで検討し、液相酸化によって改質されたリグニンは芳香環が開環された構造に改質されるため、ガス化反応速度が原料バイオマスの500倍以上にまで達することを見出ししている。これより、第一章で提案した前処理法が成分分離のみならず反応改質にも効果的であることを明らかにしている。

第3章では、上述の前処理法では、固体セルロースの酸化が起こるという欠点を解消するために、50wt%のアセトン水溶液を用いた200-230℃での処理による脱リグニン法を提案している。このとき、有機酸が共存している場合は200℃まで処理温度を低減できることも示している。本法により、バイオマス中のヘミセルロース、セルロース、リグニンを完全に単離できることを明らかにしている。

第4章では、バイオマス利用の障壁となっている高含水、低発熱量を克服する手段として、食品廃棄物であるコーヒー抽出残さを例に高含水バイオマスのカロリー調整と脱水のための前処理法を提案している。脱水は130℃程度の油により水分を置換する方法で高効率な脱水法である。また、230℃水熱処理を行うことで、バイオマスの官能基の脱水反応を促進し、酸素含有率を低減する方法も開発している。さらに、水酸化カルシウムをバイオマス保有水で高分散担持する前処理法も提案し、この処理で得られた原料はガス化反応性が飛躍的に向上することを明らかにしている。

第5章では、バイオマス利用の主な転換法の一つである木質バイオマスの迅速熱分解を多種多様なバイオマスに対応させるために、熱分解収率、生成固体の元素組成と原料バイオマスの元素組成のみから推定する方法を提案している。十数種に及ぶバイオマスの迅速熱分解実験を実施し、その主分解温度域、生成物収率、生成物性状などと原料元素組成の関連性を詳細に検討し、原料バイオマスの元素分析値のみから、中温度域で熱分解したときの生成物収率と、生成物の性状を予測する

チャートを確立し、その有用性を示している。

第6章では、バイオマスの熱分解時の最大の問題であるセルロースからのタールの大量生成を抑制することを目的に、まずセルロースの分解反応をグリコシド開裂反応と脱水反応の両面から精査し、この二つの反応はセルロースの結晶性と水酸基量に密接に関連しており、熱分解における構造変化を記述する指標として非常に有用であることが示している。次に、前章まで提案してきた前処理によって官能基構造の変化を積極的に利用することで、チャー収率の増加やタール生成の抑制などに有効な熱分解制御法であることを明らかにしている。

最後は総括であり、本論文で得られた成果について要約している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、バイオマスをオンサイトエネルギー源のみならず化学原料源として捉え、湿潤系バイオマスを対象に、その構成成分を合理的に分離する方法、高効率エネルギー利用のための新規水分除去・カロリー制御法について検討し、品質制御されたエネルギー、化学原料源へと改質する数種の前処理法を提案・確立することを目的とした研究の成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. バイオマスの構成成分を分離しながら、有用化学物質を回収する新規転換法として水熱／過酸化水素水処理法を提案し、セルロースを固体として回収するとともに、低級脂肪酸を28%もの高収率で得ることに成功した。
2. 上述の方法で得られたリグニンのガス化反応速度が原料バイオマスのその500倍以上にまで達することを見出し、反応改質にも有効であることを明らかにした。
3. 上述の前処理法を発展させて、セルロースの構造を壊さないマイルドな成分分離法として、アセトン水処理法を提案した。200-230℃での処理によって、リグニンとセルロースを完全に単離できることを示した。
4. バイオマス利用の障壁となっている高含水、低発熱量を克服する前処理法として、カルシウム担持／油中脱水前処理法を提案した。130℃程度の油により経済的に脱水でき、得られた固体はガス化反応性に優れていることを明らかにし、有効な手段であることを示した。
5. バイオマス利用の主な転換法の一つである木質バイオマスの迅速熱分解を多種多様なバイオマスに対応させるために、熱分解収率、生成固体の元素組成と原料バイオマスの元素組成のみから推定する方法を提案し、その有用性を熱分解実験から明らかにした。
6. バイオマスの熱分解時の最大の問題はセルロースからのタールの大量生成である。これを抑制することを目的に、まずセルロースの分解反応をグリコシド開裂反応と脱水反応の両面から精査し、熱分解における構造変化を記述する指標を新たに提案した。この結果に基づき、上述の水熱処理、Ca 担持前処理法によって官能基の構造を制御し、チャー収率の増加やタール生成を抑制する方法を新たに提示した。

以上、本論文は、これまで高効率利用に種々の課題のあったバイオマス転換に対して、新前処理法の提案、セルロース凝集構造に立脚した熱分解法の解明など、新規で有用な知見を多く含んでおり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。