

水熱処理とゼオライト触媒反応によるバイオ燃料製造プロセスの研究開発 — 廃糖蜜からの燃料油製造技術の開発 —

食品・化学部 ○大谷武人, 安藤浩毅, 神園純子

1. はじめに

サトウキビ由来の廃糖蜜は、そのまま燃料として利用可能であるが、廃糖蜜に含まれる灰分が15wt%程度と多く、また、水分も20wt%程度含まれているため、燃料としての価値は低い。廃糖蜜を原料とした液体燃料の代表的なものに、発酵法によるバイオエタノールがある。海外では生産プラントのスケールメリットによりバイオエタノールは石油代替燃料としての競争力はあるが、国内では難しい。

そこで本研究では、新たな試みとして、廃糖蜜に含まれる蔗糖の水熱反応で得られる5-ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF)に着目し、廃糖蜜由来5-HMFの触媒改質反応による燃料油（主成分：芳香族炭化水素）の製造可能性について検討したので報告する。

2. 実験

2.1 供試試料

(国研)産業技術総合研究所より提供された、5-HMFを主成分とする廃糖蜜由来の含酸素化合物（以下、実液とする）を試料として触媒改質反応に供した。

2.2 改質実験

図1に示されるように、①ZSM-5 (Si/Al=27) のゼオライト触媒2.0gに蒸留水を含浸させた後（脱気操作）、②5wt%の5-HMF濃度になるように調整した実液を蒸留水と置換し（吸着操作）、内径4mmのステンレス反応管に5-HMFを吸着させた触媒1.8~2.0gを充填した後、③改質反応器（電気炉）に反応管をセットし、N₂ガス流通下（35mL/min）で、常温から470℃の急速昇温（470℃/min、保持時間20min）の反応条件で改質反応（非定常状態）を行った。また、5-HMFの濃度が20wt%になるように調整した実液を、470℃に保持した③の改質反応器の上部より連続的に供給する改質反応を行った（定常状態）。この時の実液の供給速度は、0.04mL/min、供給時間は30minとした。

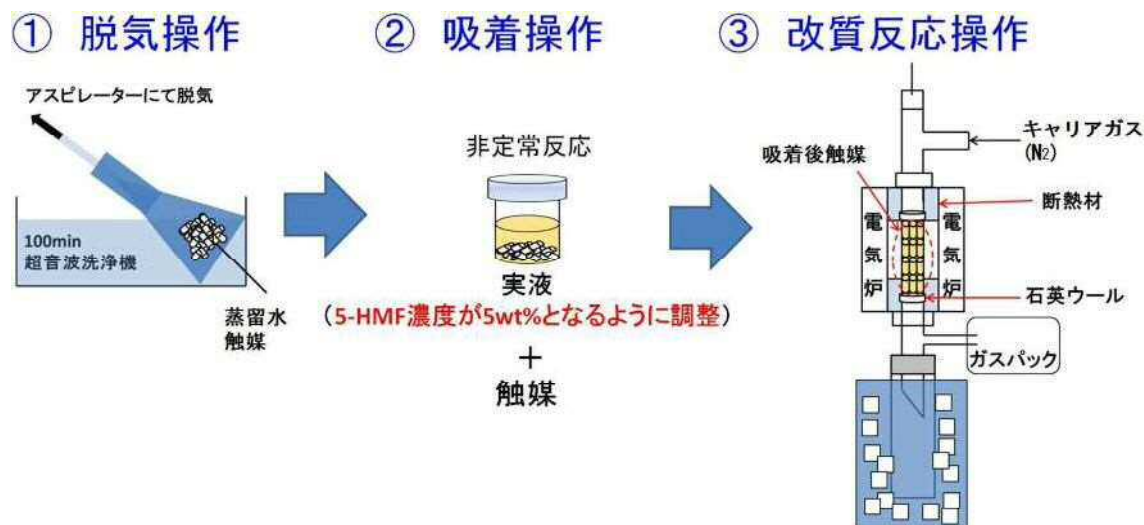


図1 改質反応試験の流れ

2. 3 成分分析

実液に含まれる5-HMF含有量はHPLCを用い、残存するカリウムはイオンクロマトグラフを用いて分析を行った。また、生成した燃料油（炭化水素）およびガス成分は各種GCおよびGC-MSを用いて分析を行った。触媒上に堆積したコーク量は、TOC（全有機炭素）より算出した。

3. 結果

3. 1 実液の成分分析

実液に含まれる5-HMFおよびカリウムの含有量を調べた結果、5-HMFが約60wt%、カリウムが50ppm程度であった。カリウムは触媒被毒に影響するため、なるべく除去した方が好ましい。

3. 2 非定常反応による改質反応

表1に示されるように、全体の24.3%の油状成分（全芳香族化合物+軽質オイル+重質オイル）が得られた。油状成分のなかでは、全体の7.1%であるナフタレン類が主成分であることが確認された。また、全体の36.8%をコークが占めていた。

3. 3 定常反応による改質反応

表2に示されるように、定常反応では全体の19.4%の油状成分が得られた。油状成分の中では、ナフタレン類が全体の7.4%を占めており、主成分であることが確認された。またコークは全体の33.4%を占めていた。

表1 非定常状態での転化反応の結果

反応温度(°C)	470°C	
カリウム濃度	50ppm	
変換率	100%	
生成物の収率(Cwt%)		
ベンゼン	0.4	CO 14.8
トルエン	0.2	CO ₂ 10.4
キシレン+C ₈	0.7	C ₂ H ₄ 2.1
TMB+C ₉	0.5	C ₃ H ₆ 1.2
インダン類	2.2	C ₄ H ₈ 3.4
その他の芳香族類	1.3	C _{2~4} オレフィン 3.7
ナフタレン類	7.1	C _{2~4} パラフィン 1.1
全芳香族化合物	16.7	アセトン 0.0
軽質オイル	2.7	フラン 0.0
重質オイル	4.9	その他、酸素化合物 12.5
コーク(炭化物)	36.8	合計 24.3

表2 定常状態での転化反応の結果

反応温度(°C)	470°C	
カリウム濃度	50ppm	
変換率	100%	
生成物の収率(Cwt%)		
ベンゼン	0.2	CO 20.5
トルエン	2.1	CO ₂ 11.1
キシレン+C ₈	3.8	C ₂ H ₄ 4.8
TMB+C ₉	1.1	C ₃ H ₆ 4.1
インダン類	1.1	C ₄ H ₈ 0.9
その他の芳香族類	1.5	C _{2~4} オレフィン 9.9
ナフタレン類	7.4	C _{2~4} パラフィン 4.3
全芳香族化合物	17.2	アセトン 0.5
軽質オイル	0.8	フラン 0.0
重質オイル	1.4	その他、酸素化合物 1.0
コーク(炭化物)	33.4	合計 19.4

4. おわりに

廃糖蜜由来の5-HMFを用いて触媒改質による燃料油の製造を検討した。その結果、触媒被毒の原因とされるカリウムが溶液中に50ppm程度含まれていても、ナフタレンを主成分とする燃料油が製造できることが分かった。これらの結果から、廃糖蜜をバイオマス液体燃料の原料の一つとして利用できる可能性が示唆された。今後、燃料油の収率向上を図るためには、水熱処理条件、改質反応条件をさらに詳しく検討していく必要がある。

なお、本研究は、平成24~27年度NEDO事業（バイオマスエネルギー技術研究開発/戦略的次世代バイオマスエネルギー利用技術開発事業）で実施した。