

# 廃糖蜜を原料とする燃料油製造技術の開発

大谷武人\*, 神園純子\*, 安藤浩毅\*

## Technology of Converting from Molasses to Fuel Oil

Taketo OTANI, Junko KAMIZONO and Hiroki ANDO

カリウム含量の高い廃糖蜜を原料として、水熱反応により廃糖蜜に含まれるショ糖を5-ヒドロキシ-2-メチルフルフラール (5-HMF) に変換し、ゼオライト触媒を用いて高品質燃料の製造を試みた。5-HMFを含む廃糖蜜由来含酸素化合物を触媒に吸着させ、改質実験を行った結果、ナフタレンを主成分とする、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物を含む液体燃料が得られることが確認された。また、触媒反応で指摘されているカリウムの触媒被毒について調べた結果、10~100mg/Lのカリウム含有量において、カリウムフリー (カリウムを全く含まない) に対し6割程度の炭素収率であった。

**Keyword :** 廃糖蜜, カリウム, ゼオライト, BTX, 燃料油

### 1. 緒言

地球温暖化や循環型社会が世界で議論されている中で、今まで未利用であったバイオマスを用いたエネルギー生産が注目されている<sup>1)</sup>。その中には、食品を製造する際に発生する残渣や、副産物も含まれている。

日本における石油の一次エネルギーに占める割合は41.4% (2014年) と最も高い割合を占めている<sup>2)</sup>。鹿児島県内の離島も例外ではなく<sup>3)</sup>、石油火力発電で電力需要をまかなっており、石油供給が滞った際にエネルギー供給の影響を受けやすい。

鹿児島県の離島の特徴として、島内で生産されるサトウキビを原料とする製糖業が基幹産業であり、製糖工程で排出される廃糖蜜は飼料等として安価に利用されており、より付加価値の高い利用が求められている。廃糖蜜は、40wt%程度の糖濃度 (主成分はショ糖) で<sup>4)</sup>、無機成分が多く、なかでもカリウム含量が6~7wt%と多い。

廃糖蜜をバイオマスエネルギーとして利用する場合には、そのまま燃焼することが可能である。しかし、固形バイオマスの熱量は一般的に15,000~24,000J/g程度と低く<sup>5)</sup>、またカリウム等の無機成分によるボイラーの閉塞が問題となっている。

一方、グルコース (ブドウ糖) などの糖類を水熱反応により、5-HMFを主成分とする含酸素化合物に変換し<sup>6)</sup>、さらに5-HMFをゼオライト触媒 (以下、触媒という) を用いて触媒反応に供することで、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物が得られることが知られている<sup>7)</sup>。しかし、廃糖蜜を原料として、水熱反応により含酸素化合物

に変換し、さらに触媒反応により芳香族化合物を得たという報告はない。

そこで、廃糖蜜中のショ糖から水熱処理を経て得られる5-HMFに着目し、廃糖蜜の水熱処理、触媒反応による高品質燃料の製造方法について検討した。また、廃糖蜜に高濃度で含まれるカリウムについて、その触媒被毒の影響<sup>8)</sup>についても検討したので併せて報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試試料

本研究では、廃糖蜜を原料とする燃料油の製造を確認するためのサンプル溶液と、触媒反応におけるカリウムの影響を確認するモデル溶液の2つを供試試料とした。その調製方法を以下に示す。

##### 2.1.1 サンプル溶液の調製

南西糖業(株)製の廃糖蜜を用いて、水/廃糖蜜比を0.5 (原料の廃糖蜜に対する希釈倍率1.5倍、水分50wt%) に調整した廃糖蜜100gに対して、硫酸 (日産化学工業(株)製) 4g、酢酸カルシウム (大東化学(株)製) 4gを加え、攪拌した後に2時間静置した。その後、固液分離装置 ((株)宮本製作所製, VR-25-B特) を用いて液部を回収し、カリウムを75%程度除去した26wt%の糖を含む廃糖蜜を調製した。

糖およびカリウム濃度を調製した廃糖蜜は、本研究の共同研究先である(国研)産業技術総合研究所(産総研)において、水熱処理により5-HMFを主成分とする含酸素化合物 (以下、含酸素化合物とする) に変換し、さらに含まれている余剰の糖類およびカリウムをエーテル抽出により除去したサンプルを調製した。

\* 食品・化学部

なお、含酸素化合物はアルデヒド系の不安定物質を多く含む<sup>9)</sup>ことから、アセトン溶液中に保存した。含酸素化合物は、減圧下でアセトン除去後、所定濃度の5-HMF濃度になるように純水で希釈した。この水溶液（以下、サンプル溶液とする）を触媒反応試験に供した。

### 2. 1. 2 モデル溶液の調製

表1に示す混合比で0, 10, 50, 100mg/L濃度のカリウムを含有する5wt%の5-HMF水溶液（以下、モデル溶液とする）を調製した。なお調製には5-HMF（和光純薬工業(株)製）および硫酸カリウム（関東化学(株)製）を用いた。

## 2. 2 触媒反応

### 2. 2. 1 サンプル溶液の触媒反応

反応に用いる触媒はZSM-5（Zeolyst社製，Si/Al=27）をバインダーによりペレット化したもの（1.5mmφ×3~8mm）を用いた。

あらかじめ250℃で24時間以上乾燥した触媒1.8gを蒸留水に浸漬し、図1に示すように、アスピレーターを用いて脱気しながら100minかけて空気と蒸留水との置換を行った。続いて、蒸留水から触媒を取り出し、表面に付着した水分を拭き取った後、5-HMFの濃度を5wt%に調整したサンプル溶液18g（20gを調製し、分析用に2gを分取）中に移し、6時間以上かけてサンプル溶液中の5-HMFおよび含酸素化合物を触媒に吸着させた。

次に、5-HMFおよびその他の含酸素化合物を吸着させた触媒を内径4mm、全長37cmのステンレス反応管の上部15cmの位置から充填し、触媒の上下をガラスウールで固定した後、電気炉（ULVAC社製，RHL）にセットした（図2）。触媒反応条件は、反応管中のキャリアガス（N<sub>2</sub>）流量が35mL/min、常温からの加熱速度は225℃/min、およそ2分で470℃に到達し、保持時間は20minとした（図3）。

反応終了後、反応管下部に取り付けたコールドトラップ及び反応管下部に凝縮した油状成分を回収し、コールドトラップ上部から分岐したガスバックを用いて触媒反応で生成したガスを回収し、体積を測定した。また、反応管内の触媒はガラスウールと分別して回収し、粉碎した後にコーク重量を測定した。最終的に、コールドトラップ、ガスバック、触媒からの回収物に含まれる各成分の炭素量から炭素収率を求めた。

### 2. 2. 2 モデル溶液の触媒反応

調製したカリウムを含有するモデル溶液についてもサンプル溶液と同様、アスピレーターを用いて脱気し、乾燥処理を行った触媒（ZSM-5ペレット）を用意した。これを、モデル溶液の重量に対して1/10重量添加し、6時間以上をかけて、モデル溶液中の5-HMFを触媒に吸着させ、サンプル溶液と同条件で触媒反応実験を行った。

表1 カリウム濃度の異なるモデル溶液の調製

成分名	カリウム添加量(mg/L)			
	0	10	50	100
5-HMF(g)	1.0	1.0	1.0	1.0
硫酸カリウム(g)	0	$1.19 \times 10^{-3}$	$5.95 \times 10^{-3}$	$11.9 \times 10^{-3}$
超純水(g)	19.0	18.9	18.9	18.9
合計(g)	20.0	20.0	20.0	20.0

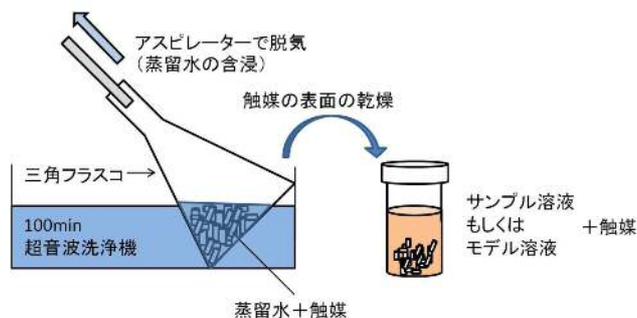


図1 サンプル溶液およびモデル溶液の吸着

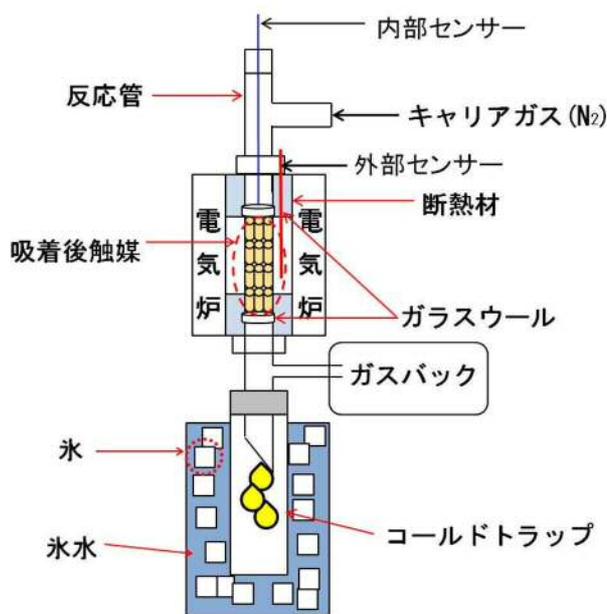


図2 触媒反応装置の模式図

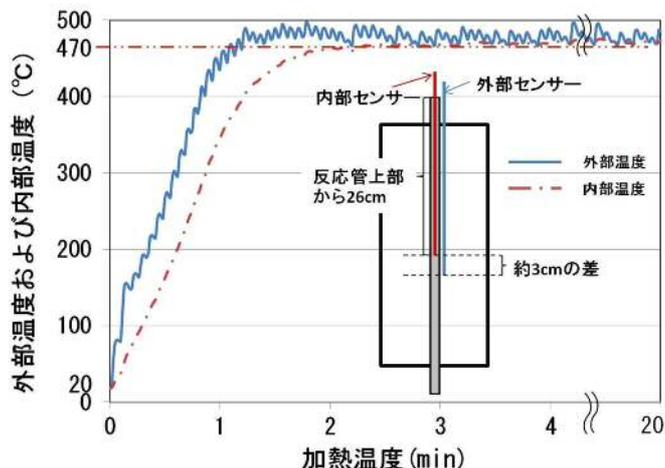


図3 反応管の昇温速度コントロール

2. 2. 3 分析方法

含酸素化合物に含まれる5-HMF、酢酸およびアルデヒド類等はHPLC (Agilent社製, Series II) により測定を行い、サンプル溶液およびモデル溶液中のカリウム濃度についてはイオンクロマトグラフ (ThermoFisher製, DX-500) により測定を行った。

また、触媒反応後の油状成分については、内部標準試薬として、1-プロパノール (和光純薬工業(株)製) および溶媒としてエタノール (和光純薬工業(株)製) を加え、GC-FID (Agilent社製, 5975C) により分析し、ガス成分については、ガスバック中の気体の体積を測定後、GC-TCD ((株)島津製作所製, GC-8A) により分析を行った。触媒上に蓄積したコークは、触媒を粉碎後、TOC測定装置 (analytikjena製, multiN/C 3100) によって炭素分測定を行った。

3. 結果および考察

3. 1 含酸素化合物の分析結果

廃糖蜜を水熱処理したサンプル溶液をHPLC分析にかけ、含酸素化合物の含有比率の結果を表2に、またその時のクロマトグラムを図4に示す。含酸素化合物には67%の5-HMFが含まれており、他の成分として、酢酸、グリコールアルデヒド、グリセルアルデヒドなどの成分が検出された。5-HMF以外に検出された成分はショ糖の熱分解によって生成したものと推察される<sup>7)</sup>。また、天然物を使用しているため未同定成分が21.6wt%と全体の約1/5を占めているが、これは色素などの重合体と推察される。

また、含酸素化合物に含まれるカリウムをイオンクロマトグラフで分析した結果、6500mg/Lであった。

表2 含酸素化合物のHPLC分析結果

成分名	濃度 (wt%)
5-HMF	67.3
酢酸	4.9
グリセルアルデヒド	2.6
グリコールアルデヒド	3.6
その他未同定成分	21.6

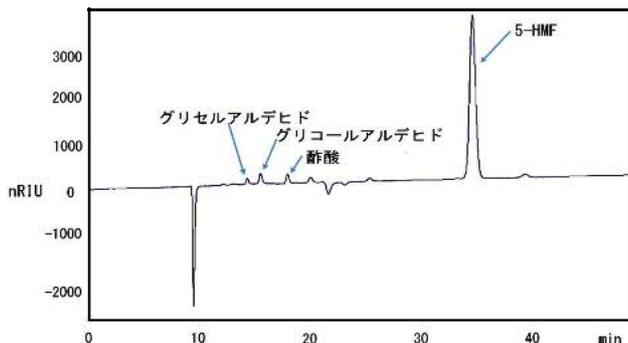


図4 含酸素化合物のHPLCクロマトグラム

3. 2 触媒反応の結果

サンプル溶液には5-HMF以外の含酸素化合物も多く含まれており、触媒に吸着した含酸素化合物の量を正確に把握できない。そのため、含酸素化合物に含まれる各成分の触媒反応の前後で重量による物質収支を求めることは難しい。したがって、本報告書では、下記に示す炭素収率計算式を用いて、触媒反応後の炭素収率および成分組成について考察した。

$$\text{炭素収率 (C\%)} = \frac{\text{回収された物質の炭素量 (Cmol)}}{\text{原料物質の炭素量 (Cmol)}} \times 100$$

表3にサンプル溶液およびモデル溶液の触媒反応の結果を各成分の炭素収率として示す。ここで、サンプル溶液をS、カリウム濃度0, 10, 50, 100mg/Lのモデル溶液をそれぞれA (以後カリウムフリーとする)、B, C, Dで表す。

この結果から、触媒反応によりサンプル溶液で回収できた99.8C%のうち、20.63C%を油状成分(単環芳香族5.23C%+ナフタレン類7.12C%+軽質油2.71C%+重質油5.57C%)として得た。

サンプル溶液およびモデル溶液のいずれも触媒反応により、ナフタレン類を主成分とする芳香族炭化水素 (ナフタレン類+単環芳香族) を生成することが確認された。

軽質油はC5, 6脂肪族およびC7, 8脂肪族で構成されている。脂肪族の構成成分にカリウムの影響は確認されなかったが、脂肪族の合計値はカリウム濃度が高くなるに従い、減少する傾向にあった。重質油に関しては、生成する成分組成に傾向は確認できなかったが、カリウムフリー(A)と比較すると、B, C, Dでは炭素収率が低くなっていた。

ガス成分では、サンプル溶液およびモデル溶液においても一酸化炭素が最も多く生成され、次いで二酸化炭素、エチレン、プロピレン、ブテンの順に生成していた。

コークは全体の約3割を占め、本実験条件においては、5-HMFはコークになりやすい成分であることが示唆された。また、サンプル溶液(S)でのコーク生成量が、カリウムフリー(A)と比べて増えており、5-HMF以外の成分でコークになりやすい物質の存在が示唆された。

カリウム存在時の油状成分の炭素収率は、24.06C%のカリウムフリー (A) の6割程度 (B : 15.43, C : 15.69, D : 16.99C%) であり、カリウムの影響を受けていた。また、触媒表面に付着したコークの量もカリウムフリー (A) の31.18C%に対して34.79~35.54C%に増加していたことからカリウムの影響はあるものの、今後、触媒反応条件やカリウム除去等の前処理条件を検討することにより、改善できるものと考えられる。

表3 サンプル溶液およびモデル溶液の触媒反応での炭素収率 (%)

分類	供試試料		S	A	B	C	D
	成分名						
単 環 芳 香 族	ベンゼン		0.40	0.77	1.15	0.81	0.25
	エチルベンゼン		0.15	0.16	0.15	0.00	0.09
	トリメチルベンゼン		0.25	0.43	0.25	0.52	0.24
	プロピルベンゼン		0.08	0.11	0.07	0.06	0.00
	トルエン		0.17	0.53	0.28	0.15	0.41
	エチルトルエン		0.21	0.11	0.09	0.09	0.00
	キシレン		0.52	1.36	0.65	0.56	0.47
	インダン		0.20	0.27	0.21	0.19	0.17
	インデン		0.40	0.35	0.33	0.32	0.36
	メチルインダン		0.20	0.26	0.20	0.19	0.20
	メチルインデン		0.72	0.55	0.43	0.46	0.51
	ジメチルインダン+ジメチルインデン		0.65	0.46	0.53	0.34	0.67
	C9,10系芳香族		1.28	0.50	0.55	1.15	0.60
	小計		5.23	5.86	4.89	4.84	3.97
ナ フ タ レ ン 類	ナフタレン		2.16	2.62	1.55	1.88	2.38
	1-メチルナフタレン		0.50	0.75	0.36	0.47	0.68
	2-メチルナフタレン		2.61	3.03	1.99	2.35	2.82
	2-エチルナフタレン		0.29	0.34	0.24	0.27	0.32
	ジメチルナフタレン		1.23	1.82	1.05	1.19	1.57
	トリメチルナフタレン		0.33	0.34	0.12	0.12	0.25
	小計		7.12	8.90	5.31	6.28	8.02
軽質油	C5,6脂肪族		0.47	5.71	0.81	0.72	2.30
	C7,8脂肪族		2.24	0.34	3.13	2.39	0.00
	小計		2.71	6.05	3.94	3.11	2.30
重質油	ジメチルインダン		0.65	0.46	0.54	0.34	0.67
	フェナントレン		0.82	0.50	0.56	0.28	0.52
	メチルフェナントレン		1.00	0.59	0.19	0.40	0.74
	C11芳香族		3.10	1.70	0.55	0.44	0.77
	小計		5.57	3.25	1.84	1.46	2.70
油状成分 合計			20.63	24.06	15.98	15.69	16.99
ガ ス 成 分	一酸化炭素		14.78	18.96	19.78	17.40	18.18
	二酸化炭素		10.40	11.35	12.16	11.22	10.92
	エチレン		2.39	1.94	1.59	1.72	3.25
	プロピレン		1.84	1.09	0.71	1.64	2.42
	ブテン		0.52	0.40	0.08	0.24	0.32
ガス成分 合計			29.93	33.74	34.32	32.22	35.09
コーク	触媒コーク		36.77	31.18	34.81	35.54	34.79
含酸素 化合物	アセトアルデヒド		0.31	0.15	0.41	0.42	0.65
	メチルエチルケトン		11.44	5.09	8.53	10.01	5.92
	フラン		0.76	0.16	0.01	0.14	0.15
含酸素化合物 合計			12.51	5.40	8.95	10.57	6.72
総 計			99.84	94.38	94.06	94.02	93.59

※サンプル溶液をS，モデル溶液のカリウム濃度0 mg/LをA，10mg/LをB，50mg/LをC，100mg/LをDとする。

#### 4. 結 言

廃糖蜜からカリウムの分離を行い、水熱反応、触媒反応を経て、液体燃料の製造を検討した。また、触媒反応へのカリウムの影響について、カリウムを含有するモデル溶液を用いて検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 廃糖蜜の水熱処理で得られる含酸素化合物（主成分：5-HMF）から、ゼオライト触媒反応により芳香族炭化水素が得られることを確認した。また芳香族炭化水素の主成分はナフタレン類であった。
- (2) 10～100mg/Lのカリウム濃度を有する5-HMF溶液のモデル溶液を用いた触媒反応では、カリウムの影響はあるものの、油状成分はカリウムフリー（カリウムを全く含まない）に対して約6割を回収できた。このことから、廃糖蜜を原料とした燃料油製造の可能性が示唆された。

今後、触媒反応条件、水熱処理条件、燃料油製造プロセス設計などを総合的に検討することで油状成分の収率は向上すると考えられる。

#### 謝 辞

本研究は(国研)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の事業の一環として行いました。また試料として廃糖蜜を提供して頂きました南西糖業(株)、および含酸素化合物を提供して頂きました(国研)産業技術総合研究所の井上誠一様に感謝の意を示します。

また本研究を行うに当たり、実験に関するご助言を頂き

ました筒井俊雄特任教授（現：鹿児島大学客員教授）並びに鹿児島大学二井晋教授、福留健太様（現：千代田化工建設(株)）にも併せて感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) Journal of the Japan Institute of Energy, **93**, 838-839 (2014)
- 2) “エネルギー白書2016 第2部エネルギー動向”, (2016) p.143-144  
[http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2016pdf/whitepaper2016pdf\\_2\\_1.pdf](http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2016pdf/whitepaper2016pdf_2_1.pdf)
- 3) “鹿児島県の原子力行政” 資料**2**, 104  
[https://www.pref.kagoshima.jp/aj02/infra/energy/atomic/documents/24633\\_20130507203324-1.pdf](https://www.pref.kagoshima.jp/aj02/infra/energy/atomic/documents/24633_20130507203324-1.pdf)
- 4) 安藤浩毅, 古川郁子, 松永一彦, 向吉郁朗: 鹿児島県工業技術センター研究報告, **27**, 13-17 (2013)
- 5) 坂志朗: “バイオマス・エネルギー・環境” アイピーシー, (2001) p. 488
- 6) 筒井俊雄: “九州の新成長戦略に基づく事業化調査研究会 報告書”, (2012) p. 6
- 7) 満吉修二, 井上和也, 筒井俊雄: 鹿児島大学工学部研究報告, **53**, 25-29(2011)
- 8) 川瀬義矩: “はじめての脱臭技術” 東京電機大学出版局 (2011) p. 54