

バイオマスの水熱反応生成物の化学原料化 に関する研究

満吉 修二* 井上 和也** 筒井俊雄***

Research on Conversion of a Hydrothermal Reaction Product from Biomass into Chemicals

Shuuji MITSUYOSHI*, Kazuya INOUE**, Toshio TSUTSUI***

Catalytic conversion of levulinic acid was conducted in a fixed bed reactor. Main products were aromatic hydrocarbons such as toluene and xylene. The maximum yield of BTX was obtained at 450°C. For obtaining maximum recovery, vapor-liquid equilibrium of condensing fraction in a cold trap and suppression of thermal cracking at feed nozzle were found important.

Keywords : Levulinic acid, biomass, ZSM-5, aromatic hydrocarbons

1. 緒言

現在エネルギー資源は、化石燃料に大きく依存している。化石燃料は将来枯渇するリスクがあること、また CO₂ の排出による地球温暖化の原因と考えられていることから、再生可能な資源の活用が重要課題となってきた。再生可能エネルギー資源として、太陽光、太陽熱、風力、波力、地熱、水力などが指摘されている中、バイオマスの利用も注目されている¹⁾。バイオマスの利点はカーボンニュートラルな性質にある。カーボンニュートラルとは、ライフサイクルの観点で CO₂ の排出と吸収がプラスマイナ

スゼロのことを言い、例えば、図-1 に示すように、植物の成長過程において光合成による二酸化炭素の吸収量と植物の燃焼による二酸化炭素の排出量が相殺され、実際に大気中の二酸化炭素の量に影響を与えないことを意味する。

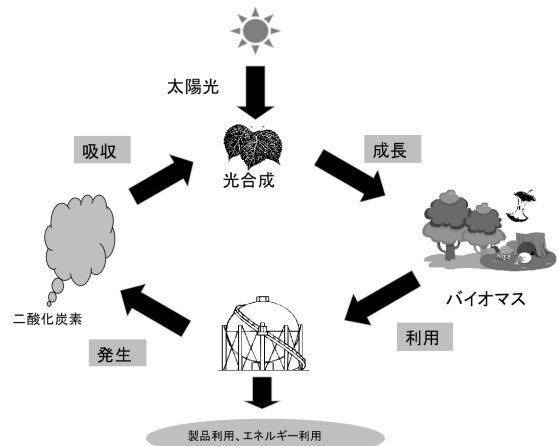


図-1 カーボンニュートラル

2011 年 8 月 17 日受理

* 技術部システム情報技術系第二技術班

** 博士前期課程化学生命・化学工学専攻

*** 化学生命・化学工学専攻

本研究では、ゼオライト触媒（ZSM-5）を活用して、バイオマスの水熱反応²⁾で得られる含酸素分解物からの芳香族・ケトンへの転化反応の研究（図-2参照）^{3, 4)}の一環として、レブリン酸からBTX類を生成することを目的としている。ここでBTX類は、ベンゼン・トルエン・m-キシレン・p-キシレン・o-キシレン・トリメチルベンゼン類・テトラメチルベンゼン類を示す。

2. 実験方法

図-3に実験装置概略図を示す。

反応管（内径8mm、肉厚1mm、長さ700mm、SUS316製）にZSM-5触媒（Si/Al=27ペレット状）を2.5g充填し、電気炉内に設置した。実験開始前にZSM-5触媒に付着した水分を除去するため500℃で2時間加熱し蒸発させた。次に反応温度でキャリアガス（H₂）を約20分流した。実験開始後原料（レブリン酸50wt%水溶液）をシリンジポンプにより供給すると同時にキャリアガスを30ml/min流した。生成物をコールドトラップにより冷却し、液状生成物として回収し、またガス状生成物は回収袋（テドラーバッグ）で回収した。

反応時間は2時間とし、実験終了後は反応管を始め各部分に付着した液体を回収するため、キャリアガス（H₂）を更に1時間流した。供給原料に対する触媒比 cat/oil=1.0(g/g)とし、反応温度を、400℃、450℃、500℃、550℃と変えてそれぞれ実験を行った（表-1参照）。

生成物の分析は、液状生成物はFID/GC（ガスクロマトグラフ：カラムDB/1=60m）で分析し、生成ガスはTCD/GC（Molecularsive 13X及びPorapak-Q）を用いて行った。

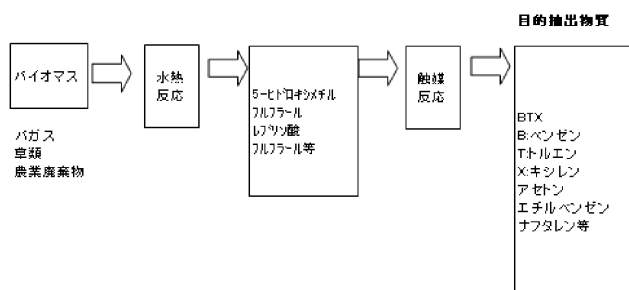


図-2 バイオマスの化学原料化の流れ

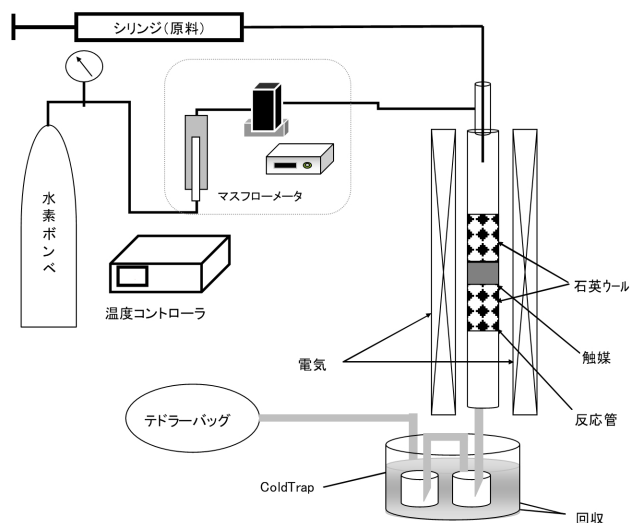


図-3 実験装置

表-1 反応条件

原料	レブリン酸 2g
キャリアガス	水素 (30ml/min)
圧力	常圧
触媒	ZSM-5 (Si/Al=27) ペレット状 2.5g (ZSM-5: 80wt%)
Cat (ZSM-5) / oil 比	1.0 (g/g)
反応時間	2 時間
反応温度	400、450、500、550℃

3. 実験結果と考察

3.1 ZSM-5 によるレブリン酸転化への反応温度の影響

原料に含まれる炭素量 (Cmol) に対する回収された物質の炭素量 (Cmol) の炭素収率 (C%) の式を以下に示す。以下これを収率と表記する。

$$\text{炭素収率 (C\%)} = \frac{\text{回収された物質の炭素量 (Cmol)}}{\text{原料に含まれる炭素量 (Cmol)}} \times 100 (\%)$$

レブリン酸の転化率は、いずれの温度でもほぼ

100%であった。表—2及び図—4に示すように本実験においては、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等のBTX類、ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン等のナフタレン類(N類)、インダン、インデン類を含むその他C9、C10芳香族が液状生成物として得られた。また、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブテン等の炭化水素ガス(C1~C4ガス)、CO₂及びCOのガス状生成物が得られた。酸素を含む生成物としては、ほとんどがCOであり、CO₂生成は少なかった。また反応温度が低いときはその他芳香族中にフェノール類(クレゾール等)が少量みられた。また触媒上にコークが生成した。400~500°Cで液状生成物の収率は約30~40C%であり、C1~C4ガスは約1~6C%、COは10~20C%であった。しかし550°Cになると液状生成物の収率は低下し、CO収率が増加した。

各生成物成分の収率に対する反応温度の影響については図—5に示した。BTX類の収率は450°Cで約21C%であり、550°Cになると極端に低下した。ナフタレン類の収率は500°Cで最大約11C%であり、コーク収率は400°Cのとき最大24C%で温度が高くなると減少した。

BTX類各化合物の詳細な収率を表—3及び図—6に示す。キシレン及びトルエンが主要生成物であることがわかった。反応温度が高くなるにつれ、キシレンよりもトルエンの割合が高くなるが、ベンゼンの収率はいずれの温度でも低かった。

3.2 生成物回収率向上のための検討

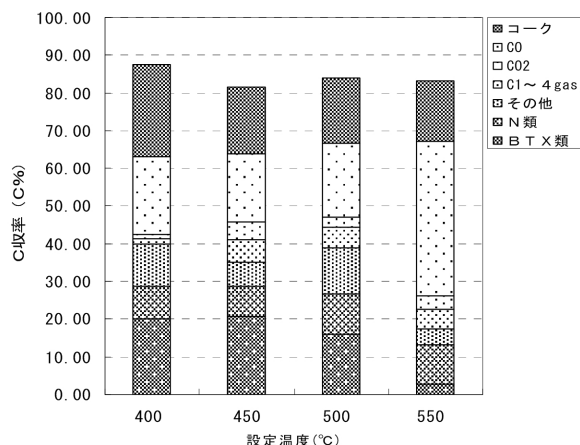
データの中には合計収率(回収率)の低い場合があり、配管に付着している液状生成物やコールドトラップでの非凝縮分がその原因であると

表—2 生成物収率

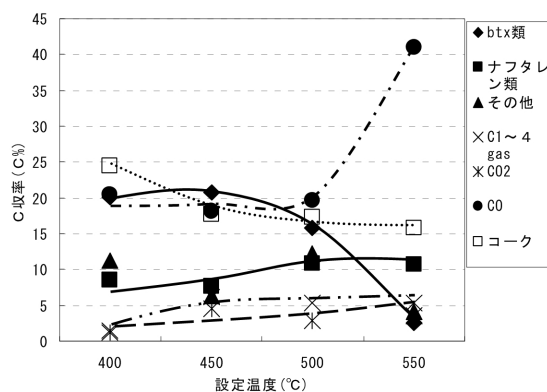
反応温度(°C)	400	450	500	550
BTX類	20.03	20.78	15.89	2.63
N類	8.49	7.77	10.81	10.70
その他	11.29	6.33	12.19	4.07
C1~C4ガス	1.55	6.21	5.33	5.31
CO ₂	1.17	4.58	2.87	3.58
CO	20.49	18.14	19.64	41.06
コーク	24.45	17.80	17.37	15.86
合計	87.47	81.61	84.10	83.21

※Nナフタレン

単位C%



図—4 各反応温度における収率



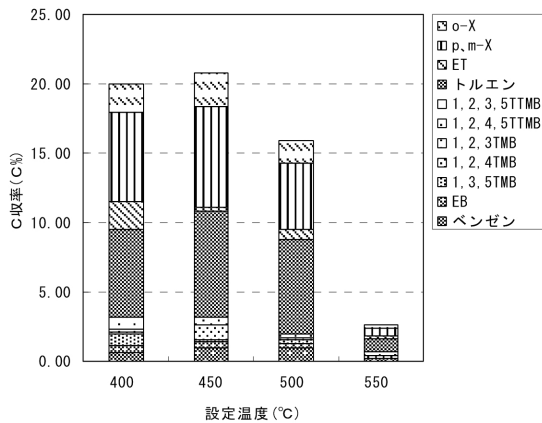
図—5 各反応温度による収率推移

表—3 BTX類収率

反応温度(°C)	400	450	500	550
ベンゼン	0.61	1.01	0.99	0.24
トルエン	6.33	7.69	6.82	0.93
EB	0.55	0.39	0.29	0.00
P,m-X	6.45	7.28	4.79	0.56
o-X	2.06	2.37	1.61	0.22
ET	1.98	0.27	0.71	0.22
1,3,5TMB	0.83	0.16	0.30	0.18
1,2,4TMB	0.13	1.03	0.12	0.00
1,2,3TMB	0.20	0.57	0.27	0.27
1,2,4,5TTMB	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,5TTMB	0.89	0.00	0.00	0.00
合計	20.03	20.78	15.89	2.63

※EB エチルベンゼン、TMB トリメチルベンゼン、TTMB テトラメチルベンゼン、ET エチルトルエン、X キシレン

単位C%



図—6 各反応温度におけるBTX類収率

考えられる。この場合、キャリアーガス量に対する原料供給量を増して生成物ベーパーの分圧を上げると、凝縮相がふえて回収率が上げられると考えられるので、原料を1.5倍供給する実験を行った。詳しい実験条件は表—4に示すとおりである。

原料供給量を変化させたときの生成物収率変化を表—5及び図—7に示した。

合計の生成物収率は約9C%近く高くなった。また、コーク収率も4C%近く減少した。BTX類については約5C%高くなった。BTX類の収率の詳細については表—6及び図—8に示した。

このように、生成物の気液平衡を考慮して冷却することにより、低沸点生成物の回収率が向上することがわかった。

しかし、まだ回収率は100%より低い。その原因として、冷却時のミスト生成や、原料成分が予熱されて触媒に接触するまでの段階で熱分解し、供給ノズル出口や管壁でタールやコークを生成してしまうことが考えられる。

この問題を解決するためには、原料供給ノズルの適切な設計が必要と思われる。図—9の写真は供給管の先端部分である。毎回実験後供給管の先端にコークが付着するため、C収率に影響があると推測できる。そこで、図—10のように供給管から反応管へ原料が供給される部分において、供給管部分の周りにキャリアーガスによるガスシールを形成して原料温度を低く保ち、熱分解を抑制できるように改良し、また原料が効率良く供給できるように供給管先端に角度をつけ、反応前の原料若しくは反応後にコークが付着しないように工夫する予定である。

表—4 反応条件

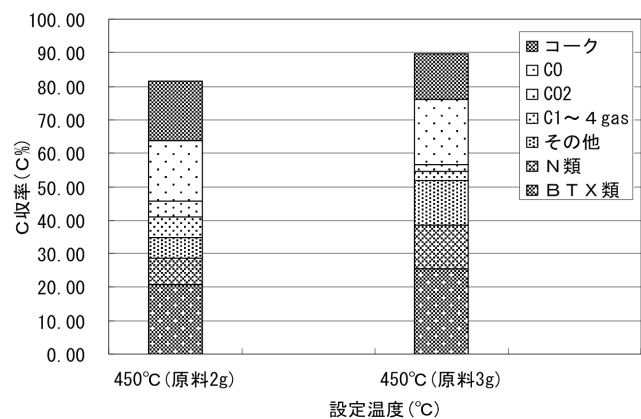
原料	レブリン酸 3g
キャリアーガス	水素 (30ml/min)
圧力	常圧
触媒	ZSM-5 (Si/Al=27) へレット状 3g (ZSM-5: 80wt%)
Cat (ZSM-5) / oil 比	0.8 (g/g)
反応時間	2 時間
反応温度	450°C

表—5 収率・回収率への原料供給量の影響

条件	450°C (原料 2g)	450°C (原料 3g)
BTX類	20.78	25.46
N類	7.77	13.05
その他	6.33	13.51
C1~C4gas	6.21	2.68
CO ₂	4.58	1.87
CO	18.14	19.44
コーク	17.80	13.91
合計	81.61	89.92

※Nナフタレン

単位C%



図—7 収率・回収率への原料供給量の影響

表—6 B T X類収率・回収率への原料供給量の影響

条件	450℃(原料 2g)	450℃(原料 3g)
ベンゼン	0.61	1.01
トルエン	6.33	7.69
EB	0.55	0.39
P,m-X	6.45	7.28
o-X	2.06	2.37
ET	1.98	0.27
1,3,5TMB	0.83	0.16
1,2,4TMB	0.13	1.03
1,2,3TMB	0.20	0.57
1,2,4,5TTMB	0.00	0.00
1,2,3,5TTMB	0.89	0.00
合計	20.03	20.78

※EB エチルベンゼン、TMB トリメチルベンゼン、TTMB テトラメチルベンゼン、ET エチルトルエン、X キレン 単位C%

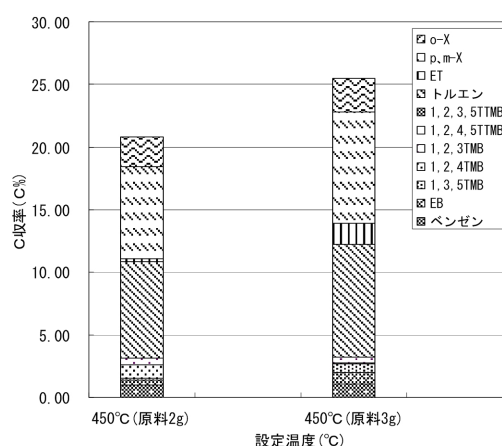
3. 結言

ZSM-5 を用いて、バイオマスの水熱反応で得られるレブリン酸から芳香族を主体とする炭化水素への転化反応を行い、450℃で液状生成物とくにB T X類の収率が最大となることがわかった。

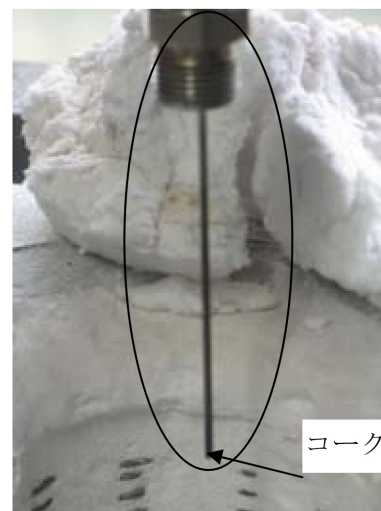
また、反応実験での回収率を高めるには、冷却回収部の気液へ行こう条件や、原料供給部での熱分解の抑制が重要であることがわかった。

参考文献

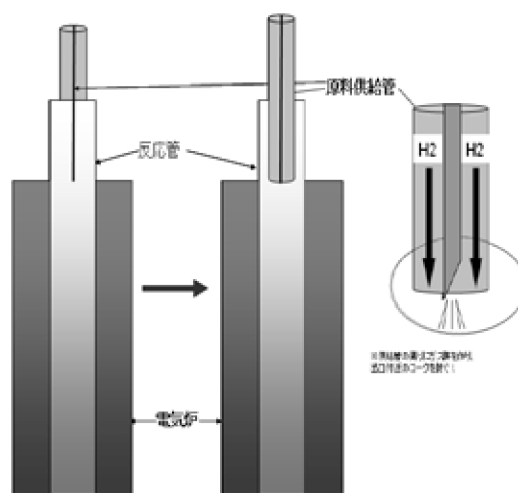
- 1) バイオマスハンドブック、日本エネルギー学会編、オーム社、pp.255-258 (2002).
- 2) Srokol, Z. et al., Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel; studies on some monosaccharide model compounds, Carbohydrate Research, pp.1717-1726 (2004).
- 3) 筒井俊雄、Setiadi、小島紀徳、増田隆夫、”バイオマス由来原料を用いた芳香族製造”、アロマティックス、55, pp.296-300 (2003).
- 4) Tsutsui, T., Ijichi, K., Endo, I., “Conversion of biomass derived intermediates into petrochemicals as a novel technology for biorefinery,” 15th European Biomass Conference & Exhibition, Berlin, Germany (2007) OA9.2.



図—8 B T X類収率・回収率への原料供給量の影響



図—9 供給管 (コークが付着した状態)



図—10 供給管の改善策