

H321

バイオマス由来の有機酸の化学原料化

(鹿大院 理工) ○(正)筒井俊雄*・(学)毛利雅裕美・皆吉直文・(正)伊地知和也

1.緒言 最近の石油価格の高騰や温暖化回避の必要性から、再生可能なエネルギーや資源に関心が高まっている。バイオマスは再生可能な資源として有用であるが、石油に代わる役割を担うにはまだ転化技術の開発が十分とは言えない。

本研究は、バイオマスを原料として、燃料よりも付加価値の高い化学原料へ転換する触媒反応技術の開発¹⁾を目的としている。これまで、バイオマス原料の酸発酵(たとえばメタン発酵の第1段階)により、酢酸、乳酸、酪酸などの有機酸に高収率に転化できることが知られている。しかし、この有機酸混合物では必ずしも有用な化学品とは言えない。

そこで、本研究ではゼオライト触媒を用い、有機酸から芳香族への転化反応の検討を行った。

2.実験

2-1 原料 乳酸、酢酸、酪酸の3種類を用いた。

2-2 実験方法 Pre-Heaterで予熱された原料が反応管へ供給される装置と、原料が直接反応管に供給される二種類の装置を使用した。反応部は、内径6mmのsus製反応管にZSM-5触媒(ペレット)を1.25g充填した固定層反応を用いた。原料をシリンジポンプで2g/hずつ供給し、生成物は2時間毎に回収した。液状生成物は0°CのCold Trapで凝縮させて回収し、ガス状生成物はGas Bagで回収した。反応温度は400°C, 450°C, 500°Cとした。

2-3 分析 液状生成物はFID-GC、ガス状生成物はTCD及びFID-GC、触媒コーク量はTOCを用いた。

3.結果と考察

3-1 有機酸のZSM-5触媒反応の結果

ZSM-5 (Si/Al=27)を用いて各有機酸を反応温度450°C、予熱温度300°Cで反応させた結果をFig.1に示す。どの有機酸も転化率は93%程度であり、BTX類の収率は30%前後であった。含酸素生成物としては、酢酸はCO₂、乳酸と酪酸はCOを選択的に生成する傾向があった。また乳酸は未回収分が多く(約50%)、触媒上のコーク生成または装置内へのタール付着が原因ではないかと思われた。しかし、乳酸のコーク量は触媒の3.3%、原料の0.2%程度であり、未回収分はタールになったと考えられる。

3-2 乳酸転化に対する反応温度、予熱温度の影響

乳酸の回収率が低いため、予熱温度300°Cで、反応温度を400°C, 450°C, 500°Cと変化させ実験を行った

が、収率の変化はほとんどなかった。

次に反応温度は400°C一定で予熱温度を300°C, 450°Cとして反応結果を比較した。予熱温度を上げると450°Cでは回収率が約90%まで増加した。COの収率が増加したことから乳酸の分解が進んでいることが示されたが、BTX類の増加は回収率の増加に比べ小さかった。この結果は乳酸の分解に予熱温度が影響することを示している。

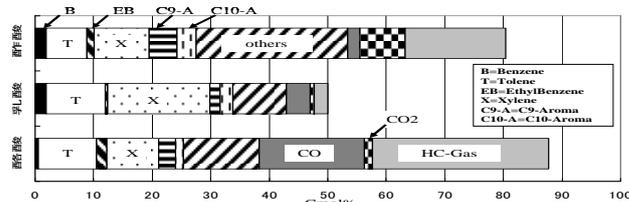


Fig.1 有機酸の回収率(反応温度450°C、予熱温度300°C)

3-3 予熱のない装置での実験

次に予熱部のない装置で実験を行った。昇温と触媒接触を同時に行うことで熱的な副反応(重合、コーキング、分解等)を抑制することが目的である。その結果をFig.2に示す。Fig.1と比較しBTX類の収率は全体的に増加しており、特に乳酸では予熱無しで50%まで増大した。予熱温度を上げたときのように回収率のみが上がるのではなくBTX類の収率も共に増加している。予熱をかけないことで乳酸の結果が変化した理由を以下のように考えている。

乳酸は触媒層に到達するまでの予熱条件で二量化、三量化し、ZSM-5の細孔に入ることが出来ず熱的に重合物となる。また高い予熱温度をかけると、副反応である熱分解を促進し目的生成物であるBTX類の生成を妨げる。これらの結果から、酢酸、酪酸はさほど予熱温度の影響を受けないのに対して、乳酸は収率への影響が出ることがわかった。

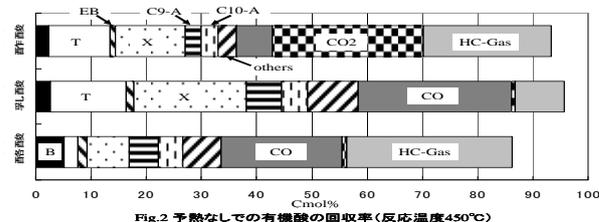


Fig.2 予熱なしでの有機酸の回収率(反応温度450°C)

引用文献

1) T. Tsutsui *et al.*, Proc. of 2nd World Biomass Conference, vol.2, pp.1927-1930, Rome (2004)

*ttsutsui@cen.kagoshima-u.ac.jp