

J116

活性汚泥から製造したバイオオイルの水素化脱窒素反応とオイルの性状

(東農工大院) Shamsul Izhar・上原慧・(和歌山大) 吉田登・(大阪大) 山本祐吾・
(関西大) 盛岡通・○(正)(東農工大院) 永井正敏*

1. 緒言

近年、バイオマスからバイオオイルや化学製品への変換プロセスが注目されている。活性汚泥から製造したバイオオイルは従来の石油系重質油と異なり、酸素、窒素分を多く含み、触媒を著しく劣化する。そのため、窒素化合物の高度な除去技術の確立が重要となってくる。本研究では、リン添加NiMo/Al₂O₃ 硫化触媒を用いて、高い窒素および酸素化合物を含有するバイオオイルの水素化脱窒素反応を行い、バイオオイルの良質化を行った。使用したバイオオイルは、活性汚泥の熱分解から製造し、高い粘性と8%程度の窒素分、30%の酸素分を含み、炭化水素溶媒には全ては溶解しない。そのため、キシレン(BO/Xy)、メタノール(BO/MeOH)、およびジエチレングリコール(BO/DEG) およびそれらの混合液を用い、種々の反応条件下で反応実験を行い、用いた溶媒中のバイオオイルの反応性を研究した。水素化脱窒素率は窒素化合物の転化率から評価し、主な窒素化合物および生成した炭化水素はGC-MSを用いて分析した

2. 活性実験および計算方法

350°Cで硫化したリン添加NiMo/Al₂O₃を触媒として用いた。水素化脱窒素反応は、水素ガスシリンダーと高圧液体ポンプとが接続した固定床高圧流通式反応装置を用いて行った。反応は硫化NiMoP/Al₂O₃ (1.0 g)、全圧2.0 MPa、LHSV 5–10 h⁻¹、水素流量4 l/h、反応温度(250–370 °C)で行った。使用したバイオオイルは、活性汚泥60 g/h、水蒸気、窒素、空気の流動ガスを用い、500 °C、ガス滞留時間1秒で得られた生成物(収量40%)である。脱窒素率は反応前後のバイオオイルをCHN元素分析して算出した。原料バイオオイルおよび反応生成物のオイルはGC-MSにより分析を行い、バイオオイルの脱窒素率と窒素化合物の反応性との関係を検討した。

3. 結果および考察

バイオオイルはメタノールとジエチレングリコールに完全に溶解したが、キシレン(BO/Xy)の場合、バイオオイルの63 wt%しかキシレンに溶解しなかった。BO/Xy原料の水素化脱窒素反応から、脱窒素率は、反応温度250 °C以上では2hで100%になり、原料の窒素分は完全に脱窒素された。これらの結果は、350 °C

硫化NiMoP/Al₂O₃触媒がバイオオイルの脱窒素反応に対して活性を有することを示している。しかしながら、バイオオイル全量が溶解したBO/MeOHおよびBO/DEGでは、反応温度350 °C、6 h後では、脱窒素率はそれぞれ49%および2%であり、脱窒素はかなり低い。これはメタノールとジエチレングリコールがバイオオイルを形成するフラグメントを保護し、その結果、触媒に窒素が到達できないためと推測される。さらに多量の酸素化合物の存在は脱酸素反応を伴い、触媒の同一活性点上で脱窒素反応と競争反応し、触媒の脱窒素活性を低下させる。

BO/Xyの367°Cでの反応中の反応生成物の分析を行った。その結果、飽和炭化水素C₁₁–C₂₃は反応開始から2時間までに著しく増加し、その後6時間まではほぼ一定となった。これは硫化NiMoP/Al₂O₃触媒は窒素の除去とともに、飽和炭素水素を増加させ、バイオオイルの品質向上も可能であることを示している。以上の結果から、350°C硫化NiMoP/Al₂O₃触媒は、バイオオイルを脱窒素し、品質を向上し、脂肪族化合物にする活性を有している。さらに種々の反応生成物についても検討した。

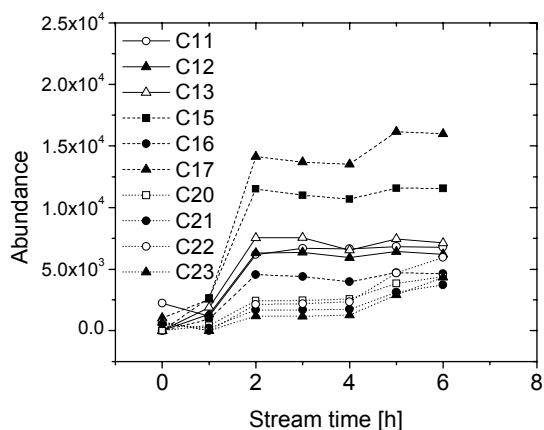


Figure 1. Increase of C₁₁–C₂₃ during HDN of BO/Xy-2 at 350°C, 2 MPa and LHSV = 10

文献

- A. V. Bridgwater, Appl. Catal. A 116 (1994) 5.
G. W. Huber, J. A. Dumesic, Catal. Today 111 (2006) 119.
M. Nagai, T. Masunaga, N. Nanaoka, J. Catal. 101 (1986) 284.

E-mail: tomi@cc.tuat.ac.jp; mnagai@cc.tuat.ac.jp