

## K101

## 超臨界水を用いた高濃度グリセリンからのアクロレイン合成における副生成物除去

(日立・エネ研) ○(正)近藤健之\*・(正)松尾俊明・(日立プラントテクノロジー) 丹藤順志・佐世康成・伊藤博之

## 1. 緒言

ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)は、高級繊維向けポリエステルとして近年注目されている。PTTの工業生産は、原料の一つである1,3-プロパンジオール(1,3-PDO)の製造プロセス確立が鍵となる。

Watanabe<sup>[1]</sup>らは、バイオディーゼル製造の副生成物であるグリセリンから1,3-PDOの前駆体であるアクロレインを超臨界水を用いて合成し、グリセリン濃度1%程度の条件で74%の反応収率を得ている。筆者らは、グリセリン高濃度化による運転コスト低減を目的として、反応時間および触媒である硫酸の濃度を適正化し、グリセリン濃度15%の条件で70%を超える収率を達成した<sup>[2]</sup>。本報では原料高濃度化に伴い発生量が増加するタールや炭素粒子の分離除去システムを考案し、その効果を実験的に検証した。

## 2. 実験方法

既報で使用した実験装置では400℃、35MPaの反応液を10℃に間接冷却して反応を停止していたが、冷却温度が低いため高粘度のタールにより冷却器や減圧弁が閉塞した。また、タールが接着剤として機能して炭素粒子が粗大化することによる配管閉塞も生じた。そこで、図1に示す反応液を段階的に適正温度に冷却可能な実験装置を用いて炭素粒子とタールを分離除去する試験を行った。

本装置では550℃の超臨界水と250℃のグリセリンの希硫酸溶液を35MPaで混合して、瞬時に400℃に昇温し反応を開始する。所定の反応時間経過後に冷却水を混合して反応を停止する。その後、フィルタでタールと炭素粒子を分離して、炭素粒子のみをフィルタで回収するが、フィルタでの閉塞を防止するため、タール粘度が低い状態を維持できるろ過温度を設定した。次に2段目の冷却器では、減圧後の水の体積膨張防止とタールの流動性確保を目的として、反応液を80℃程度に冷却する。その後、3段目の冷却器においてアクロレイン沸点以下である50℃に冷却し反応液を回収した。

フィルタ孔径とろ過温度をパラメータとした反応実験を行い、フィルタでの炭素粒子の捕捉効率、エレメント差圧が上限値(6MPa)に到達するまでの運転時間、およびフィルタのケーキ組成を評価した。

## 3. 結果・考察

図2に炭素粒子の捕捉効率とフィルタ孔径の関係を示す。フィルタ孔径を40μm以下にすることで炭素粒子を99%以上捕捉することができた。図3に連続運転時間のフィルタ孔径およびろ過温度依存性を示す。孔径の増大お

よびろ過温度の高温化により連続運転時間が長くなった。特に、孔径40μmの結果に着目すると、ろ過温度が250℃の場合は、10℃に比べて運転時間を約100倍に延長できた。また、ろ過温度が200℃の場合にはフィルタケーキのタール含有率は30%であるのに対し、ろ過温度250℃でケースでは10%であった。この結果から、ろ過温度が高いほどタール粘度が低下し、フィルタを通過しやすくなるため、ケーキ中のタール含有量は低下し、ケーキが疎になり、フィルタ差圧上昇が遅くなると考える。

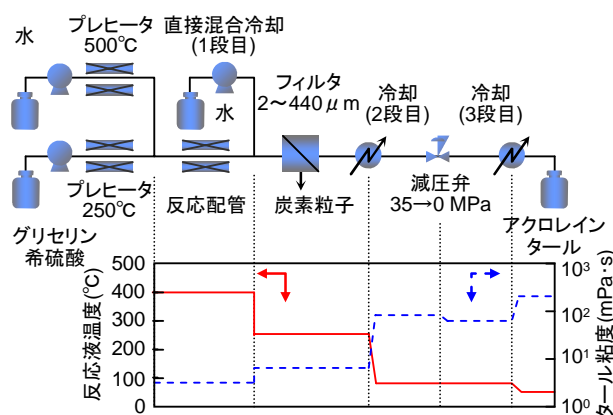


図1 多段階冷却式超臨界水反応装置の概要

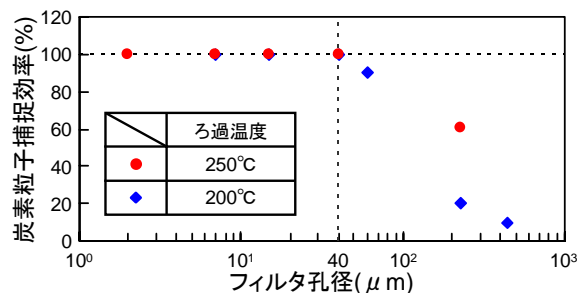


図2 炭素粒子除去率のフィルタ孔径依存性

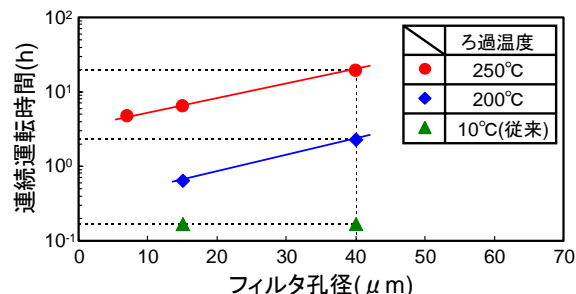


図3 連続運転時間のフィルタ孔径・ろ過温度依存性

## 【参考文献】

- [1] M.Watanabe et al./Bioresour Technol 98 (2007) 1285  
 [2] 近藤ら、化学工学会第74年会(2009)、J108

\*E-mail:takeyuki.kondo.gf@hitachi.com