

N-20

木質バイオマスとプラスチックの溶媒循環型共液化プロセスに関する検討

Study on the co-liquefaction process between wood biomass and plastics with solvent circulation

○川上葵¹, 貫井秀平¹, 笹川翔太², 伊藤拓哉³, 角田雄亮⁴, 平野勝巳⁴*Aoi Kawakami¹, Shuhe Nukui¹, Shota Sasagawa², Takuya Ito³, Yusuke Kakuta⁴, Katsumi Hirano⁴

Abstract: The economical co-liquefaction process of wood biomass and plastics can be built by circulating a part of the liquefaction oil as a solvent. It was investigated that the influence of change of the solvent properties with circulation gave to the liquefaction properties. As a result, it was clarified that a condensation reaction caused between wood biomass, plastics and the solvent fraction. Then, it was recognized that liquefaction oil was formed from wood biomass and plastics via the solvent, because the solvent decomposed with circulation.

1. 緒言

現在, 新たな石油代替資源として木質バイオマスが注目されている. しかし, 木質バイオマスはハンドリング性が悪く単位発熱量が低いため, そのままではエネルギー資源として効率よく利用できない^[1].

上記の問題を解決するため, 当研究室では直接液化法を用いた高発熱液体燃料の製造について検討してきた. ここで, 製造された液体燃料の一部を次循の溶媒として循環利用することにより, 外部副原料が不要となり溶媒コストが削減できる.

これまで, 木質バイオマス由来液体燃料を従来型の液体燃料である軽油と混合して使用することを想定し, 初期溶媒として鉱油を用いて, 木質バイオマスに鉱油と同様に石油由来の脂肪族直鎖構造を有するプラスチックを加えることにより, 軽油との混合性が高い低極性脂肪族化合物が液体燃料として得られることが判明した. しかし, 溶媒は循環に伴って木質バイオマス由来成分と置き換わって性状が変化し, 溶媒性状の変化に伴って液化特性そのものが変化する可能性があることが問題である.

そこで, 木質バイオマスにスギ, プラスチックにポリプロピレン (PP) を用いた共液化循環試験を行い, 循環に伴う溶媒性状および液化特性の変化について検討した.

2. 実験

2. 1. 供試材調整

粒径が 150 μm 以下まで粉碎したスギと PP を重量比 8 : 2 の割合で混合したものを供試材とした.

2. 2. 熱分解反応

内容積 100 または 200 または 300ml の電磁誘導攪拌式オートクレーブに供試材と鉱油を重量比 1:3 の割合

で合計 40 または 80 または 120g 投入し, 窒素ガスを 0.5MPa 充填した. その後, 内容物を 200rpm で水平攪拌しながら 400°C まで昇温し, 60 分間温度を保持して反応させた. 反応終了後は直ちに室温まで空冷し, 生成ガスはテトラバッグに回収して GC-TCD によるガス組成分析を行った.

2. 3. 単蒸留および抽出

2. 2. 項より得られたスラリーに対して ASTM-D-1160 に準拠した常圧~減圧蒸留を行い, i. b. p. ~b. p. 125°C, b. p. 125~220°C, b. p. 220~350°C の留分に分別した. i. b. p. ~b. p. 125°C 留分は静置分離後, 下層についてカールフィッシャー水分計で水分量の測定を行った. b. p. 125~220°C 留分, b. p. 220~350°C 留分については, GC-MS による定性分析を行った. また, 蒸留後の釜残分はトルエンを用いた抽出操作を行い, トルエン可溶分 (溶媒留分) とトルエン不溶分 (残渣) に分離した. さらに, 溶媒についてはカラムクロマトグラフィーにより, 無極性成分, 中性極性成分, 極性成分に分画した. 残渣については, FT-IR を用いて官能基分析を行った.

3. 結果と考察

循環に伴う生成物収率の変化を Figure 1. に, 溶媒留分の組成割合を Figure 2. に, 循環に伴う反応前後における組成変化を Figure 3. に示す.

Figure 1. より, 1 循目と比較して 2 循目には溶媒留分の収率が低下するが, それ以降は変化しないことがわかる. また, 循環回数によらず原料の転化率 (100-残渣収率) と水の収率はほぼ一定となることがわかる.

Figure 2. より, 循環回数の増加に伴い若干無極性成分の割合が低下して中性極性成分の割合が上昇するものの, スギ由来と想定される極性成分の割合は上昇し

1 : 日大理工・学部・応化 2 : 日大理工・院(前)・応化 3 : 日大理工・その他・応化 4 : 日大理工・教員・応化

ないことがわかる。

Figure 3. より, 1 循目の反応後では, 鉱油や PP 由来と想定される無極性成分の割合とスギ由来と想定される極性成分の割合が低下し, それに伴って中性極性成分の割合が上昇することがわかる. また, 極性成分の割合は循環回数によらず反応後で低下し, 2 循目以降では無極性成分の割合が上昇することがわかる.

以上より, 本実験条件では以下の反応機構が考えられる. すなわち, スギの熱分解によって生成された極性成分は鉱油や PP の熱分解物と縮合し, 極性が低下した化合物を形成して一旦溶媒留分中に留まる. さらに循環を重ねると, これらの化合物が二次的に分解して燃料留分となり, 製品として系外へ排出される. このため, 溶媒の性状および液化特性は 2 循目以降大きく変化しないと考えられる.

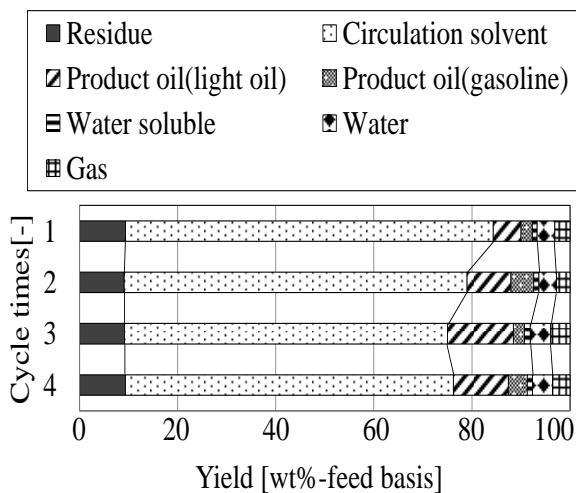


Figure 1. Change of product yields with solvent circulation

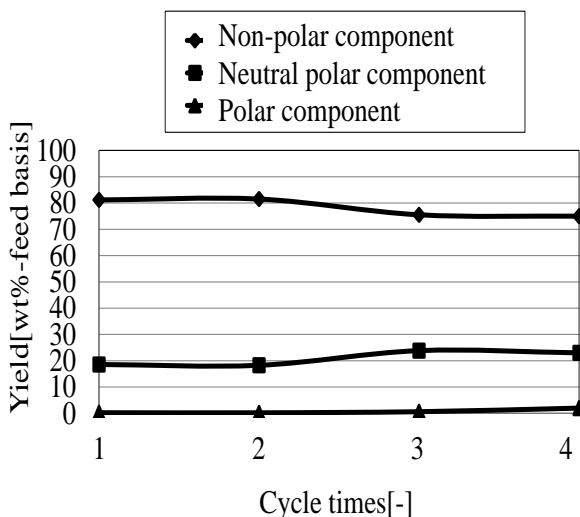


Figure 2. Constitution of circulation solvent

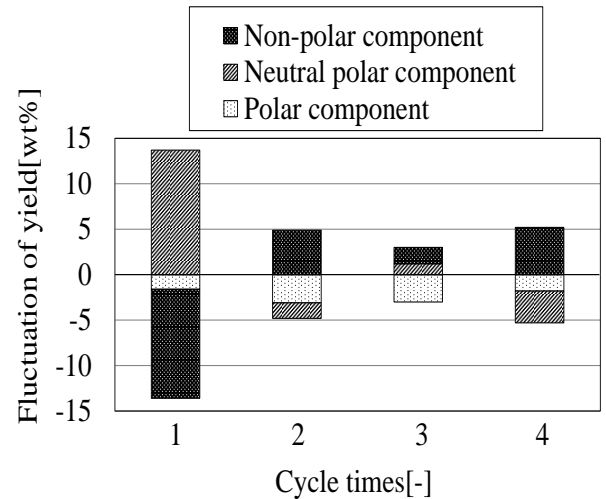


Figure 3. Fluctuation of solvent constitution before and after reaction

4. 結言

鉱油溶媒下で, 供試材としてスギとポリプロピレン (PP) を混合した循環共液化実験を行った結果, 以下のことが判明した.

- ① スギの熱分解生成物と溶媒 (鉱油) や PP の熱分解物が縮合して低極性化し, 一旦溶媒留分中に留まる.
- ② 循環を重ねるとこれらが二次分解して製品留分となり, 系外に排出される.
- ③ このため, 循環を重ねても溶媒および液化特性は大きく変化しない.

5. 参考文献

- [1] 社団法人 日本エネルギー学会, 「バイオマスの含有エネルギー量」, バイオマスハンドブック, pp.16~19, Year.2002