

コーヒー粕由来の A 重油代替燃料製造プロセスに関する基礎検討

Basic examination about A-type heavy oil alternative production process derived from coffee extraction residue

○木村健太郎¹, 川上葵², 平野勝巳³*Kentaro Kimura¹, Aoi Kawakami², Katumi Hirano³

Abstract: The influence of reaction pressure for pyrolyzing coffee extraction residue was examined to make a small size and low pressure process. Furthermore, liquefaction under several reaction conditions was carried out to make an A-type heavy oil alternative of a high yield and the high calorific value. As a result, it was proved that yield of the A-type heavy oil alternative rose by adding hydrolysis to pyrolysis under high pressure, but the unit calorific value decreased. Furthermore, it was cleared that yield and unit calorific value of the A-type heavy oil alternative rose with rising the reaction temperature and the unit calorific value rose by nitrogen flow quantity increase.

1. 緒言

近年、コーヒーの消費量増加によりコーヒー粕の排出量は 78 万 t に達している¹⁾。しかし、これらは不均一な固体であり、含水率が高くエネルギー密度が低いことや構成成分のうちリグニンが 28 [wt%-有機質基準]、脂質が 22 [wt%-有機質基準] と難分解性成分の割合が高いことが問題であり、有効的な再利用方法は確立されていない。

当研究室ではこれらの問題を解決するため、加水分解を加えた熱分解法(加水分解+熱分解法)を用いたコーヒー粕由来の A 重油代替燃料の製造について検討を行ってきた。加水分解を加えることで供試材を事前に低分子化し、高収率で A 重油代替燃料を製造できる可能性がある。密閉型反応装置である電磁誘導攪拌式オートクレーブを用いて加水分解+熱分解法を行うと、熱分解法より液化率が向上することが判明した。しかし、このとき反応圧力が 9.6MPa と高くなることが判明した。このため、本法の適用は大規模な工場に限定される。

そこで本報では、高圧ガス関連法規の規制範囲外である 1.0MPa 以下で実施可能な小規模燃料製造反応装置の作成を目指し、反応装置に改造型単蒸留装置を用いて反応圧力の影響を把握すると共に、高収率かつ高発熱量の A 重油代替燃料が得られる反応条件を検討した。

2. 実験

2.1 供試材調整

コーヒー粕を 110°C で 3h 減圧乾燥し、これらを供試材とした。

2.2 反応

2.2.1 密閉系反応

内容積 300ml の電磁誘導攪拌式オートクレーブに 2.1 項で調整した供試材を 15g、溶媒として鉱油を 45g または鉱

油 45g に純水 22g を加えた混合溶媒を投入し、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反応温度 350°C、保持時間 0min. の条件で反応させ、直ちに室温まで空冷した。スラリーに対しては ASTM-D-1160 に準拠した常圧~減圧単蒸留により、i.b.p. ~130°C 留分、b.p.130°C~350°C 留分(A 重油代替燃料)、釜残に分別した。さらに、釜残にヘキサンを用いた抽出操作を行い、ヘキサン可溶分(b.p.350°C+)、ヘキサン不可溶分(残渣)に分離した。

2.2.2 開放系反応

内容積 300ml の改造型単蒸留装置に 2.1 項で調整した供試材を 15g、溶媒として鉱油を 45g または鉱油 45g に純水 22g を加えた混合溶媒を投入し、窒素ガスを 10、50ml/min. で流した。その後、内容物を 200rpm で水平攪拌しながら反応温度 350、400°C、保持時間 0min. の条件で反応させ、直ちに室温まで空冷した。得られた留出分に対しては ASTM-D-1160 に準拠した常圧~減圧単蒸留により、i.b.p.~130°C 留分、b.p.130°C~350°C 留分(A 重油代替燃料)、b.p.350°C+に分離した。釜残に対してはヘキサンを用いた抽出操作を行い、ヘキサン可溶分(b.p.350°C+)と、ヘキサン不可溶分(残渣)に分離した。

2.2.3 分析

生成ガスは GC-TCD による組成分析を、i.b.p.~130°C 留分はカールフィッシャー水分計による水分測定を、b.p.130~350°C 留分は GC-MS による定性分析を、残渣は FT-IR による官能基分析を行った。

3. 結果

3.1 反応装置変更

各反応装置における「熱分解法」と「加水分解+熱分解法」の生成物収率の差を Fig. 1 に、「加水分解を加えた

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

熱分解法」で得られた A 重油代替燃料の GC-MS スペクトルの変化を Fig. 2 に示す。

Fig. 1 より、電磁誘導攪拌式オートクレーブを用いた密閉系反応では、加水分解を加えることにより残渣収率が低下し、b.p.350°C+留分、水の収率が上昇することがわかる。一方、改造型単蒸留反応装置を用いた開放系反応では、水、b.p.350°C+留分の収率が低下し、残渣、A 重油代替燃料、i.b.p.~b.p.130°C留分の収率が上昇した。Fig. 2 より、密閉系反応では A 重油代替燃料中に脂質の分解物であるグリセリンのピークが検出され、リグニンの分解物であるフェノールのピークが増大することがわかる。一方、残渣の FT-IR スペクトルの結果より、開放系反応は密閉系反応に比べて 1600cm⁻¹ 付近のベンゼンのピークが減少することが判明した。

以上より、開放系反応は常圧下であるため、密閉系反応に比べて難分解性のリグニンや脂質を含む供試材の分解率が低下するものの、脱水縮合による生成物の重質化が生起しないため、加水分解を加えると A 重油代替燃料収率が上昇すると考えられる。ただし、このとき脱水反応が生起しないことから、得られる A 重油代替燃料の発熱量が低いことが予測される。

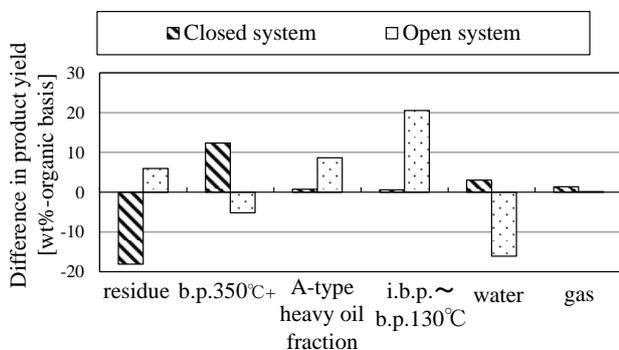


Fig. 1 Difference in product yields by hydrolysis plus pyrolysis and pyrolysis

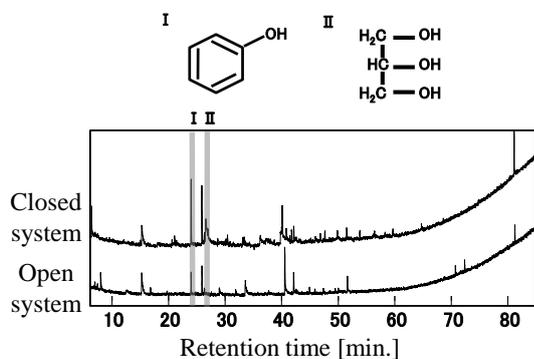


Fig. 2 Difference in GC-MS spectrum of A-type heavy oil fraction by hydrolysis and pyrolysis

3.2 反応条件変更

反応条件変更による「加水分解+熱分解法」の生成物収率の変更を Fig. 3 に示す。

これより、反応温度上昇や N₂ 流量上昇に伴って i.b.p~b.p.130°C留分の収率が低下し、水収率が上昇することがわかる。なお、反応温度を上昇すると残渣収率が低下し、A 重油代替燃料が上昇した。このとき A 重油代替燃料の GC-MS スペクトルより、リグニンの分解物であるフェノールのピーク増大が確認された。

以上より、反応温度上昇により分解率が向上すると共に脱水反応が生起するため、高発熱量の A 重油代替燃料が高収率で得られると考えられる。また、N₂ 流量を上昇すると液相中の水分が減少し、脱水反応を伴う熱分解反応が促進され、A 重油代替燃料の単位発熱量が上昇すると考えられる。

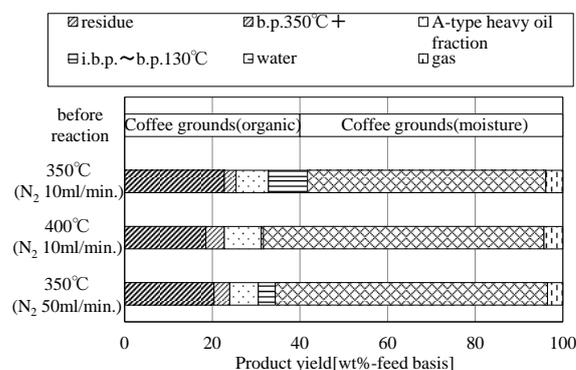


Fig. 3 Difference in product yields by reaction conditions

4. 結言

反応装置に改造型単蒸留装置を用いて、コーヒー粕から高収率かつ高発熱量の A 重油代替燃料が得られる反応条件を策定した結果、以下のことが判明した。

- 加水分解を加えた熱分解法により A 重油代替燃料収率は上昇するが、単位発熱量は低下する。
- 反応温度上昇により A 重油代替燃料の収率と発熱量が上昇し、N₂ 流量上昇により A 重油代替燃料の発熱量が上昇する。

5. 参考文献

- 1) 全日本コーヒー協会 輸入量推移(2007)