

N-11

## 低圧力下における農業系未利用バイオマスの液体燃料化に関する検討 Production of liquid fuel from agricultural biomass waste under low pressure reaction

○小関辰明<sup>1</sup>, 木村健太郎<sup>1</sup>, 佐藤美珠<sup>2</sup>, 伊藤拓哉<sup>3</sup>, 角田雄亮<sup>4</sup>  
Yoshiaki Koseki<sup>1</sup>, Kentaro Kimura<sup>1</sup>, Misuzu Sato<sup>2</sup>, Takuya Ito<sup>3</sup>, Yusuke Kakuta<sup>4</sup>

Abstract: The agricultural biomass waste has been desired to convert to the fuel for a fossil alternative fuel. Then, liquefaction conditions (especially, reaction pressure) of the agricultural biomass waste by hydrolysis and pyrolysis, and nitrogen concentration of the liquefied oil were examined. As a result, it was considered that the open type reaction was difficult to hydrolyze compared with the semi-batch type reaction because the moisture included in the biomass evaporated if the open type reaction was performed. In addition, Nitrogen concentration was over the standard value using semi-batch type reactor. It was suggested that the protein was decomposed during retention time extension. Therefore, the reaction conditions about hydrolysis and pyrolysis should be investigated further to reduce the nitrogen concentration.

### 1. 緒言

バイオマスはカーボンニュートラルであることから化石資源の代替資源として注目されている。特に、農業系未利用バイオマス（農作物非食用部）は日本国内で年間約 1400 万トン排出されているが、約 7 割が再利用されずに焼却処分されている<sup>[1]</sup>。その要因として、農業系未利用バイオマスは含水率が高いため乾燥工程が必要であること、不均一固体のためハンドリング性が悪いことが挙げられる。

そこで当研究室では、加水分解と熱分解を組み合わせた農業系未利用バイオマスの液体燃料化について検討を行ってきた。本法は加水分解を加えることで供試材の低分子化を促進させた後、熱分解させることで液体燃料収率の上昇が期待できる。また、含水分を加水分解に利用するため乾燥工程が不要となり、液体燃料製造コストの削減も期待できる。先行研究より、密閉系反応装置を用いて反応すると液体燃料収率が向上することが判明した<sup>[2]</sup>。しかし、このとき反応圧力が 7.5MPa と高くなるため高压ガスを取り扱うことのできる工場等に限定されることが判明した。

そこで、高压ガス関連法規の規制外である 1.0MPa 未満で液体燃料化が実施できる装置の概念設計を目指し、常圧反応装置、または圧力調整可能な半開放系反応装置を用いて反応圧力の影響を把握すると共に、液体燃料の性状について検討した。

### 2. 実験

#### 2. 1 開放系反応

粒径 100 $\mu$ m 以下に粉碎したトマト非食用部を 110 $^{\circ}$ C、180h 減圧乾燥したものを供試材とした。内容積 300ml

の常圧反応装置に供試材を 10g、溶媒として鉱油を 30g、含水分として純水 10g を投入し、窒素ガスを 10ml/min. 流通した。内容物を 200rpm で水平攪拌しながら反応温度 300 $^{\circ}$ C まで昇温し、保持時間 0min. または 60min. にて反応させた。反応後、直ちに室温まで空冷し、内容物は固液分離した。得られた固相はヘキサンを用いた抽出操作により残渣と液体燃料（付着分）に、液相は 2 層に分離している場合は液体燃料と水＋有機質（水溶性成分）に分離した。なお、水溶性成分中の水分はカールフィッシャー水分計により定量し、液体燃料は付着分を合算して表記した。生成ガスは GC-TCD による組成分析を行った。

#### 2. 2 半開放系反応

半開放系反応装置に供試材を 20g、溶媒として鉱油 60g、含水分として純水を 20g 投入し、窒素ガスを封入し、0.8MPa に調圧した。その後、内容物を 200rpm で水平攪拌しながら加水分解温度 175 $^{\circ}$ C まで昇温し、保持時間 0min. または 60min. にて加水分解させた。その後、熱分解温度 300 $^{\circ}$ C まで昇温させ、保持時間 60min. にて熱分解させた。反応後、直ちに室温まで空冷し、内容物を回収して固液分離した。固液分離後の操作は 2. 1 項と同様とした。

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 開放系反応

開放系反応における生成物収率の経時変化を Fig. 1 に示す。なお、比較のため密閉系反応における生成物収率を併記した。

Fig. 1 より、保持時間を延長させると残渣および液体燃料収率が低下し、水およびガス収率が上昇するこ

1: 日大理工・院(前)・応化 2: 日大理工・学部・応化 3: 成蹊大学理工学部・教員・物質生命理工学科

4: 日大理工・教員・応化

とがわかる。また、密閉系反応に比べて残渣収率が高く、液体燃料収率が低いこともわかる。これらのことから、開放系反応では保持時間の延長により熱分解が進行するが、昇温過程において水が揮発して順次系外に排出されたため、密閉系反応の様な加水分解による供試材の低分子化が進行せず、液体燃料が生成しなかったと推察される。

以上のことから、水分を保持するために一定量の圧力をかける必要があることが判明した。

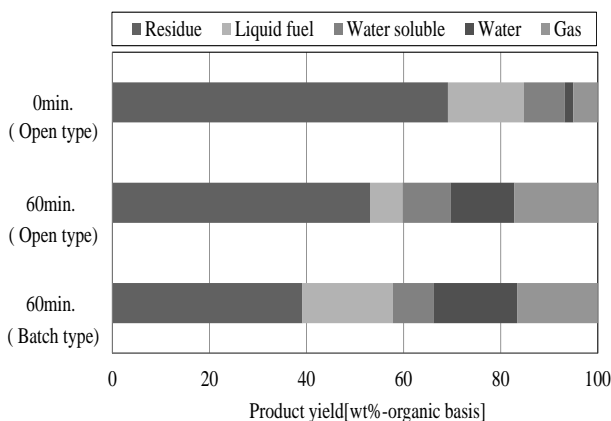


Fig.1 Product yields on hydrolysis using open type reactor (Reaction temp. : 300°C)

### 3. 2 半開放系反応

半開放系反応装置を用いた多段昇温反応による生成物収率の経時変化を Fig. 2 に、液体燃料の窒素濃度の変化を Table 1 に示す。

Fig. 2 より、加水分解温度域で保持時間を延長した後熱分解温度域まで昇温すると残渣収率に大きな変化はないが、液体燃料収率が上昇し、水収率が低下することわかる。また Table 1 より、加水分解温度域の保持時間を延長すると窒素濃度が上がり、基準値を超えることがわかる。これらのことから、半開放系反応装置を用いると加水分解が促進され、液体燃料を高収率で得られることが判明した。ただし、加水分解温度域で保持時間を延長すると供試材中のタンパク質の加水分解が進行し、その後熱分解することによって液体燃料中に窒素が混入するため液体燃料の性状が悪化すると考えられる。これを解決するためには、タンパク質の加水分解を抑制するか、タンパク質の熱分解を抑制した反応条件を検討する必要がある。

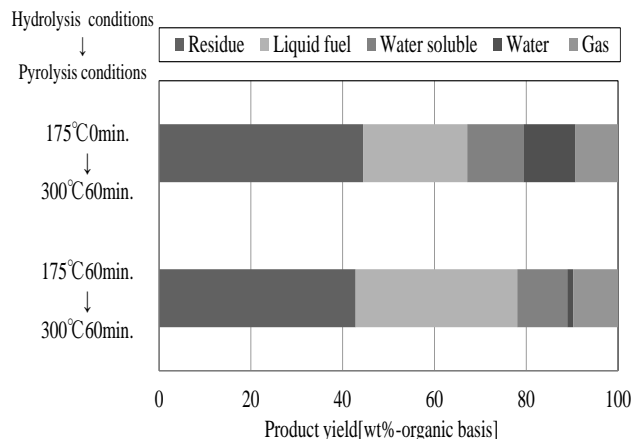


Fig. 2 Product yields of two step reaction (hydrolysis and pyrolysis) using semi-batch type reactor

Table 1 Nitrogen concentration in liquid fuel

	175°C 0min. ↓ 300°C 60min.	175°C 60min. ↓ 300°C 60min.	Fuel oil (A type)
Nitrogen concentration [wt%]	0.075	0.125	0.02

### 4. 結言

反応圧力 1.0MPa 以下で実施可能な燃料製造反応装置の作成を目指し、反応装置に常圧反応装置および半開放系反応装置を用いて反応圧力の影響を検討した結果、以下のことが判明した。

- ① 開放系反応では昇温過程において水が揮発して順次系外に排出されたため、密閉系反応の様な加水分解による供試材の低分子化が進行せず、液体燃料の生成量が少ない。
- ② 半開放系反応で行うと加水分解の進行により液体燃料を高収率で得られるが、タンパク質の分解が進行するため燃料性状が悪化する。
- ③ 半開放系反応により得られた液体燃料の燃料性状を向上するためには、タンパク質の加水分解もしくは熱分解を抑制した反応条件を検討する必要がある。

### 5. 参考文献

[1] 農林水産省, バイオマスをめぐる現状と課題 (2012)  
 [2] 川上葵, 平野勝巳ほか, 第 25 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演原稿, p.281-282 (2014)