廃グリセリンの熱分解による合成ガス製造

Syngas Production from Waste Glycerol through Thermal Decomposition

河崎 澄

公立大学法人滋賀県立大学工学部
機械システム工学科

〒522-8533
滋賀県彦根市八坂町 2500

Kiyoshi KAWASAKI
The University of Shiga Prefecture,
School of Engineering
Hassaka-cho 2500, Hikone, Shiga,
522-8533, Japan

山根 浩二

公立大学法人滋賀県立大学工学部
機械システム工学科

〒522-8533
滋賀県彦根市八坂町 2500

Koji YAMANE
The University of Shiga Prefecture,
School of Engineering
Hassaka-cho 2500, Hikone, Shiga,
522-8533, Japan

論文要旨: バイオディーゼル燃料 (FAME) 製造過程の副生物であるグリセリンを熱分解することにより、合成ガスを製造する研究を行った。ガス化に及ぼす反応条件の影響を、グリセリン試薬を用いた熱分解実験、および化学平衡計算により調査した。実験の結果、反応温度 800 K 以上において、グリセリンは H_2 , CO , および $C1 \sim C2$ 炭化水素からなる可燃性ガスに分解されることを示した。さらに、水添加を行うことにより、主に 1000 K 以下の温度条件におけるガス化率が向上することや、FAME 製造過程において得られた廃グリセリンも、グリセリン試薬と同様に熱分解できることなどを示した。

Abstract: The aim of this study is to clarify the appropriate reaction condition for the thermal decomposition of glycerol to a syngas in order to utilize wasted glycerol derived from biodiesel production. The effect of reaction temperature on gaseous products were examined by the experiment and the chemical equilibrium simulation. The experimental results show that a glycerol is decomposed to H_2 , CO , and $C1 \sim C2$ hydrocarbons under the reaction temperature beyond 800 K. In addition, the effects of water addition on decomposition temperature is also investigated. The results show that the water addition is effective to improve the gasification efficiency with relatively low reaction temperature below 1000 K. Furthermore, it is found that the composition of gaseous product obtained from an actual wasted glycerol is similar to that from a reagent glycerol.

Key words: bio fuel, glycerol, FAME, gasification, alternative energy

1 まえがき

植物油をエステル交換反応することにより、ディーゼル機関用の脂肪酸メチルエステル燃料 (Fatty acid methyl ester; FAME, 通称 バイオディーゼル燃料) を製造すると、副生物としてグリセリン (廃グリセリン) が生じる。FAME に対するグリセリンの生成量は、質量比で約 10%, エネルギー比で約 4.7% である (Fig. 1)。グリセリンは食品添加物や医薬品、化粧品の原料となる有用な化学物質である。しかし、一般的な FAME 製造工程では、エステル交換反応の触媒として水酸化カリウム KOH などのアルカリ触媒が用いられる。そのため、廃グリセリンはアルカリ金属を含有しており、そのまま

	Triglyceride	MeOH	FAME	Glycerol
Mass	1kg	0.1kg	1kg	0.1kg
Energy	37MJ	2MJ	38MJ	1.8MJ

Fig. 1 Theoretical mass and energy balance in FAME production from vegetable oil.

では化学原料として利用することができない。このような背景から、廃グリセリンを他の有用な化学物質に変換して用いる方法が検討されている。

例えば Jaecker-Voirol らは、廃グリセリンからアセタールやエーテルを合成して、ディーゼル燃料に混合して燃料として利用する方法を提案している¹⁾。また、グ

連絡者: 河崎 澄
E-mail: kawasaki@mech.usp.ac.jp

Fig. 2 Utilization of waste glycerol through a synthesis gas.

リセリンから H_2 や H_2 -CO 混合ガス（合成ガス）を製造する方法も検討されている。Fig. 2 に示すように、合成ガスは、ガスエンジンや燃料電池の燃料として直接利用することができるほか、F-T 合成を経由すれば軽油・ガソリンと同等の液体燃料（Biomass to Liquid: BTL）や、FAME の原料であるメタノールを製造することができる。

グリセリンからの合成ガス製造に関しては、水溶液相下での改質法²⁻⁴⁾や、水蒸気改質法^{5, 6)}が検討されている。一方、著者らはグリセリンを熱分解することにより、合成ガスを得る方法の検討を行ってきた。本報では、グリセリンの熱分解反応における反応温度、水添加量の変化がガス組成および熱・物質収支に及ぼす影響を、ガス化実験および化学平衡計算により調査した研究^{7, 8)}について解説する。

2 実験および計算方法

2・1 熱分解装置

Fig. 3 は、グリセリンの熱分解実験に用いた装置の概略を示す。グリセリンは、動粘度を下げるために 65°C に予熱されたのち、定量注入ポンプにより連続的に圧送され、キャピラリーステンレスパイプを通り、チューブ型電気炉で加熱された石英炉心管（内径 46 mm、長さ 750 mm）の内部に供給される。炉から流出したガスは水槽で冷却したのち、サンプルバックに捕集し、ガスク

Fig. 3 Experimental apparatus.

ロマトグラフにより組成を分析した。熱分解により発生するガスの希釈およびパージには窒素を用いた。グリセリンの供給量は 0.88 g/min 、窒素の流量は 1.0 L/min とした。すなわち、グリセリンと窒素のモル比は $1:4.7$ 、空間速度は 58 h^{-1} である。

2・2 評価指標の計算方法

ガスクロマトグラフにより求めた熱分解ガスの組成と、グリセリンおよび窒素の流量から、ガス成分 i の単位時間あたりの流出量 $\dot{n}_i$ (mol/min) を計算し、 $\dot{n}_i$ を基にしてガス化率 η_G および発熱量増加割合 η_H を以下のように計算した。

η_G は、単位時間あたりに炉に流入するグリセリン中の炭素原子数と、熱分解ガス中の炭素原子数の比と定義し、以下の式に従って求めた。

$$\eta_G = \frac{\dot{n}_{\text{CO}} + \dot{n}_{\text{CO}_2} + \dot{n}_{\text{CH}_4} + 2\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_6}}{3\dot{n}_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}} \quad (1)$$

さらに、 η_H はグリセリンの発熱量に対する熱分解ガスの発熱量の比と定義し、以下の式に従って算出した。ここで、 $H_{L,i}$ はガス成分 i の低位発熱量である。

$$\eta_H = \frac{\sum \dot{n}_{\text{CO}} H_{L,i}}{\dot{n}_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} H_{L,\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}} \quad (2)$$

2・3 化学平衡組成の計算方法

グリセリンの熱分解ガス組成に及ぼす反応温度、および水蒸気添加の影響を化学平衡計算により予測した。計算にはフリーソフト GASEQ Ver.0.79⁹⁾ を用い、グリセリンの熱化学データには、A. Burcat¹⁰⁾ らのデータを用いた。

3 結果および考察

3・1 反応温度の影響

Fig. 3 に示した装置を用い、 $800\sim 1200\text{ K}$ の反応温度で、市販のグリセリン試薬（純度 99.0%）の熱分解を行い、物質および熱の収支を解析した。Fig. 4 はグリセリ

Fig. 4 Variation in gas composition with reaction temperature (experimental results).

ン1 molあたりの各種ガス成分の発生量を示す。Fig. 4より、グリセリンを熱分解して合成ガスを得るためには、800 K以上の温度が必要であることがわかる。発生するガスの組成に着目すると、最も発生量の多いガスはCOであり、次いで H_2 、 CH_4 がほぼ同量ずつ発生する。C2以上の炭化水素についてみると、 C_2H_4 は CH_4 の半分程度発生するが、 C_2H_6 はほとんど発生しない。C3の炭化水素の発生量は温度によらず検出限界以下であった。 CH_4 、 C_2H_4 の発生量は1000 Kまでは増加するが、それ以上の温度では分解が進み減少する。このとき、 H_2 は増加するが、COはかえって減少する結果となった。このCOの減少は、温度の上昇による熱分解の促進効果よりも、炉内での熱膨張すなわち体積流量増加にともなう反応時間の短縮の影響の方が強く現れた結果と推察される。

Fig. 5は、化学平衡計算により求めた熱分解ガスの平衡組成と温度の関係を示す。Fig. 5によると、反応温度を約1100 K以上に高めれば固形炭素C (solid)の析出がほぼ0となり、COと H_2 以外の成分はほとんど生成されないことがわかる。実験結果とは異なりCOよりも H_2 発生量の方が多いため、実験では CH_4 、 C_2H_4 が分解されずに流出するのに対して、平衡計算ではこれらはほぼ0となるためである。

Fig. 6およびFig. 7はそれぞれ、反応温度に対するガス化率 η_G 、および発熱量増加割合 η_H の変化であり、実験値と平衡計算による結果を比較して示す。Fig. 6, Fig. 7によると、 η_G および η_H の実験値はいずれも1000 Kで最大となり、それ以上の温度ではCO発生量が減少した影響で η_G 、 η_H ともに減少する。一方、平衡計算の結果によると η_G 、 η_H はいずれも温度に対して単調増加し、1100 K以上において $\eta_H > 1$ となる。また、約1200 K以上の条件では H_2 とCOのみが発生し、このとき得られる η_H の最大値は約1.15となる。以上の結果より、装置

Fig. 5 Variation in gas composition with reaction temperature (simulated results).

Fig. 6 Measured and simulated gas conversion efficiency.

Fig. 7 Measured and simulated heat value ratio.

および反応条件の改善によりガス化率を高めることができれば、ガス化のための投入熱量を生成物の反応熱として回収できる可能性が示唆される。なお、1000 Kよりも低温側において、実測のガス化率が計算値よりも低いのは、実験では化学平衡に達するだけの十分な反応時間が確保されていないためと考えられる。

3・2 水添加の影響

つぎに、水添加によるガス化率向上の可能性を、化学平衡計算により調べた。Fig. 8は、反応温度1000 Kにおける、グリセリン1 molあたりの水添加量 (mol/mol) に対する平衡組成の変化を示す。水添加量0～1 mol/molの範囲では、水蒸気改質反応 (3) によって炭素Cの割合が減少して、COおよび H_2 が増加する。

水添加量を1 mol/molよりも大きくすると、COおよび CH_4 の割合が減少して、 H_2 と CO_2 の割合が増加する。COの減少はシフト反応 (4)、 CH_4 の減少はメタンの改質反応 (5) によるものである。

Fig. 8 Variation in yield with mole ratio of added water (simulated results).

Fig. 9, Fig. 10 はそれぞれ、水添加量 x (mol/mol) を 0~4 mol/mol の間で変化させた場合の η_G および η_H と温度の関係を示す。Fig. 8 で示したように、 x を 1 mol/mol よりも大きくすれば、固形炭素の析出が抑制される。そのため、水添加を行うことにより、主に 1000 K 以下の低温条件における η_G が向上する。その結果、Fig. 10 に示すように、 $x=0$ の条件では η_H は約 1200 K で最大値 (約 1.15) に達するのに対して、 $x=4$ とすれば、 η_H は約 1000 K で最大値に達することがわかる。

平衡計算の結果より、グリセリンの熱分解に水添加を行うことによって、ガス化率を維持したまま分解に必要な温度を低減できる可能性が示された。そこで次に、グリセリンの熱分解に及ぼす水添加の影響を実験によって調査した。実験では、グリセリンに対する水の添加量を、モル比 0~4 mol/mol の間で変化させた。水添加グリセ

Fig. 9 The effect of H_2O addition on η_G .

Fig. 10 The effect of H_2O addition on η_H .

Fig. 11 Yield of gaseous products upon varying H_2O addition.

Fig. 12 Variation in gas conversion efficiency.

リンの反応管への供給量は 4.6 ± 0.3 mmol/min とし、空間速度を一定とした。

Fig. 11 は、反応温度 1000 K のもとの、種々の水添加量における各生成物量を示す。Fig. 11 より、水添加量が 1 mol/mol を超えると、CO および H_2 の生成量が、水を添加しない場合よりも大きくなる。その結果、Fig. 12 に示すように、ガス化率 η_G は水添加によって向上し、添加量 4 mol/mol において $\eta_G=0.8$ となった。

ここで、実験では CO_2 生成量は検出限界以下であったのに対して、Fig. 8 に示した平衡計算では、 CO_2 生成量は約 1 mol/mol であった。この違いが生じた理由として、添加した水は式 (4) に示す CO のシフト反応よりも、式 (3) に示す熱分解反応に主に関与したことが考えられる。

3・3 廃グリセリンの熱分解

最後に、アルカリ触媒法による FAME 製造過程において得られたグリセリン（廃グリセリン）の熱分解実験を行った。FAME の原料は食用大豆油とし、エステル交換反応の触媒には水酸化カリウム KOH を用いた。熱分解を行う前に、廃グリセリン中に含まれるメタノールを減圧蒸留により分離した。このメタノールは、エステル交換反応に与えた過剰分のメタノールである。

Fig. 13 に、廃グリセリンを熱分解した場合の生成物を、グリセリン試薬の場合と比較して示す。反応温度は 1000 K および 1200 K、水添加量は 4 mol/mol とした。Fig. 13 より、廃グリセリンもグリセリン試薬と同様に熱分解することが可能であり、 H_2 、 CO 、 CH_4 および C_2 炭化水素が生成することがわかる。ただし、廃グリセリンからのガス生成量は、グリセリン試薬を原料とした場合に比べて低い結果となった。

Fig. 13 において、各成分の発生量の差に着目すると、グリセリン試薬に対する廃グリセリンからの H_2 生成量の減少分に比べて、 CO および HC 生成量の減少分が大きい。また、廃グリセリンの方が CO_2 生成量が大きい。このように、廃グリセリンを原料とした場合に、生成物に占める H_2 および CO_2 の割合が大きくなった原因としては、式 (4) に示したシフト反応が優先的に進んだことが考えられる。

なお、廃グリセリンを熱分解した場合には、Fig. 14 に示すように黒鉛状の物質がグリセリン供給管の出口、

Fig. 14 Carbonaceous deposit on the inner surface of a reactor tube.

およびガラス製反応管の内壁に析出した。これらの析出物は、エステル交換反応の中間生成物である、モノグリセリド、ジグリセリド、未反応油脂（トリグリセリド）が廃グリセリンに含まれていたことに起因すると考えられる。これらの不純物は 500℃ 以上の高温下では容易に炭化するためである¹¹⁾。この他にも、エステル交換反応の触媒として加えたカリウムが廃グリセリンに残留し、それが熱分解過程において粒子となり、炭素凝集の核となった可能性も考えられる。

4 まとめ

以上、FAME 製造過程において得られた廃グリセリンを熱分解することにより、合成ガスを製造する研究について解説した。ガス化に及ぼす反応条件の影響を、グリセリン試薬を用いた熱分解実験、および化学平衡計算により調査した。実験の結果、反応温度 800 K 以上において、グリセリンは H_2 、 CO 、および $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ 炭化水素からなる可燃性ガスに分解されることを示した。また、化学平衡計算により、発熱量増加割合は最大で 1.15 まで改善できる可能性があることを示した。さらに、水添加を行うことにより、主に 1000 K 以下の温度条件におけるガス化率が向上することや、FAME 製造過程において得られた廃グリセリンも、グリセリン試薬と同様に熱分解できることを示した。

本研究の一部は、平成 21 年度 グリセリン新規用途開発研究助成制度（日本石鹸洗剤工業会）の補助を受けて実施した。

文 献

- 1) A. Jaecker-Voirol, I. Durand, G. Hilion, B. Delfort, and X. Montagne. *Oil & Gas Science and Technology*, **63**, 395 (2008).
- 2) R. D. Cortright, R. R. Davda and J. A. Dumesic. *Nature*, **418**, 964 (2002).
- 3) N. Luo, X. Fu, F. Cao, T. Xiao and P. P. Edwards. *Fuel*, **87**, 3483 (2008).

Fig. 13 Yields from crude and reagent glycerol.

- 4) N. Luo, X. Zhao, F. Cao, T. Xiao and D. Fang. *Energy Fuels*, **21**, 3505 (2007).
- 5) T. Hirai, N. Ikenaga, T. Miyake and T. Suzuki. *Energy Fuels*, **19**, 1761 (2005).
- 6) S. Adhikari, S. Fernando and A. Haryanto. *Energy Fuels*, **21**, 2306 (2007).
- 7) 河崎澄, 山根浩二, 森慶太, 日本機械学会論文集B編, **75**, 490 (2009).
- 8) K. Kawasaki and K. Yamane. *Proc. of the International Conference on Power Engineering-09 (ICOPE-09)*, 3-49 (2009).
- 9) <http://www.gaseq.co.uk>
- 10) A. Burcat and B. McBride. Technion Israel Institute of Technology, Aerospace Engineering Report, TAE 804, (1997), <ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/Thermodynamic>
- 11) 森慶太, 森田銀, 河崎澄, 山根浩二, 自動車技術会 2009 秋季学術講演会前刷集, No.132-09, 11 (2009).