

博士論文

論文題目

廃木材を原料としたバイオエタノールの
蒸留における有機不純物の挙動に関する研究

Study of the behaviors of organic impurities in distillation
column for bioethanol production plant from waste woods

横浜国立大学大学院

工学府

川原正人

MASATO KAWAHARA

2016年9月

目 次

第1章 緒 論

1.1 バイオエタノールの背景	1
1.2 バイオエタノールの現状	6
1.3 バイオエタノールの製造プロセスと特徴	9
1.4 本論文の目的と構成	15
1.5 参考文献	20

第2章 製品品質評価項目の制定

2.1 緒言	21
2.2 製品分析方法の留意点	24
2.2.1 pH測定実験方法	24
2.2.2 実験結果と考察	25
2.3 結言	27
2.4 参考文献	28

第3章 蒸留プロセスの有機不純物の同定と挙動

3.1 緒言	29
3.2 実プラントの有機不純物の同定と挙動	30
3.2.1 実プラントの概要と特徴	30
3.2.2 実プラントデータ分析方法	33
3.2.3 実プラントの蒸留供給液の考察	33
3.2.4 実プラントの運転管理項目の考察	35

3.3	製品品質の改善	39
3.3.1	製品品質の改善方法と考察	39
3.3.2	有機不純物の挙動と考察	41
3.3.3	蒸留塔フーゼル油抽出成分の挙動と考察	46
3.4	蒸留シミュレーション	48
3.4.1	蒸留シミュレーション解析と考察	48
3.4.2	フーゼル油抽出シミュレーションと考察	51
3.5	有機不純物の特徴	53
3.5.1	有機不純物分析実験方法	53
3.5.2	実験結果と考察	54
3.5.3	有機不純物の化学反応の考察	55
3.6	結言	58
3.7	参考文献	59

第4章 気液平衡実験による有機不純物の蒸留塔内挙動

4.1	緒言	61
4.2	有機不純物の相対揮発度の測定	62
4.2.1	気液実験方法	62
4.2.2	実験結果と考察	65
4.2.3	実プラントデータとの比較と考察	74
4.3	蒸留塔内分布シミュレーション	76
4.3.1	蒸留塔内分布計算と考察	76
4.3.2	実プラントデータとの比較と考察	82
4.4	蒸留塔 pH 制御改善による NaOH 添加	83

4.4.1	NaOH 添加気液平衡実験方法	83
4.4.2	実験結果と考察	83
4.5	結言	87
4.6	参考文献	88

第5章 化学反応による有機不純物の蒸留塔内挙動

5.1	緒言	90
5.2	蒸留塔における有機不純物の化学反応	91
5.2.1	気液実験方法	91
5.2.2	実験結果と考察	93
5.3	結言	103
5.4	参考文献	104

第6章 総括

	謝辞	110
--	----	-----

第1章 緒論

1.1 バイオエタノールの背景

燃料用バイオエタノールは、環境問題特に地球温暖化対策の有効な手段の一つとして注目され始めてから国内で展開される様になってきた。バイオエタノールは、石油代替としての価値として見直されている。また、昨今のエネルギー問題についても、再生可能エネルギーの一つとして有効であると考えられる。ただ、直ぐに実用化されるものではなく、燃料用バイオエタノールの製造販売には、原料、生産技術、流通等の課題や法律の規制もあり、容易に行えるものではなかった。しかしながら、1997年のCOP3京都議定書目標達成計画の中で、輸送燃料におけるバイオマス由来燃料を原油換算50万kL導入が盛り込まれ、2006年3月のバイオマス・ニッポン総合戦略では、輸送用燃料利用としてバイオエタノール燃料に関する記述がされた。また、同年5月の新・国家エネルギー戦略では、輸送部門の石油依存をほぼ100%から2030年までに80%程度まで縮減することを目指し、バイオマス由来燃料の混合を進めることが発表された。これらにより、主に環境省、経済産業省、農林水産省により、原料の検討、生産技術の開発が急速に進められてきた。また、2003年6月に揮発油等の品質確保等に関する法律の改正によりガソリンに対して3%のエタノールの混入が認められ、2006年4月にアルコール事業法の改正により民間でもアルコールの製造、販売等が可能となった。

これらの状況の中、環境省は、2004年度からバイオエタノールの製造及び利用に関する技術開発事業やビジネスモデル開発事業、実証事業を実施しており、その一環で、バイオエタノール・ジャパン・関西株式会社（現株式会社DINS堺）が廃木材由来のバイオエタノール製造施設を建設した。また、平成18年

5月に「輸送用エコ燃料の普及について」によりガソリン自動車におけるエコ燃料普及ロードマップ¹⁻¹⁾ **Figure 1.1**を公表し、流通整備の対応、混合ガソリン供給により本格的にエタノール混合ガソリンが市場に流通することとなった。

海外においては、石油産出国の政情不安や途上国における石油消費の上昇によりエネルギー政策の転換が図られたり、地球環境問題への対策等によりバイオエタノールの導入が進んできた。燃料用エタノール生産量世界第2位のブラジルは、1990年代後半からエタノール市場が自由化されており、ガソリンへのエタノール20～25%混合が義務化されている。自動車もガソリン車は全てエタノール25%対応車となっており、エタノール専用車やフレキシブル燃料自動車も普及してきた。また、燃料用エタノール生産量世界第1位の米国は、2005年8月成立のエネルギー政策法により、ガソリンへのエタノール混合が普及、拡大している。さらに、欧州各国、アジア各国でもバイオ燃料導入目標が立てられ、普及が進んできた。平成21年1月に環境省から発表された「輸送用エコ燃料の普及拡大について（補遺版）の海外における主なバイオ燃料導入状況¹⁻²⁾を**Figure 1.2**に示す。また各国においてもバイオエタノール製造施設、技術開発への支援措置や免税措置等の支援を行っている。これらガソリンへのエタノール混合は、世界的に導入が進んでいるものである。

国内のバイオエタノール導入の取組みは、環境省、経済産業省、農林水産省等の支援により、全国各地域で行われてきた。各事業の原料、生産方式、生産量、ガソリン添加方式等は、様々である。特に原料について、北の地域では、主に小麦等、新潟県では、米、都市部では、建築廃材や食品廃棄物、南の地域では、サトウキビ等地域毎の特性を生かしたものとなっていた。2008年11月末時点での国内の主なバイオエタノール生産・利用の主な取組み状況¹⁻²⁾を**Figure 1.3**に示す。また、利用についてのガソリン添加方式は、ガソリンに直接混合す

(参考) ガソリン自動車におけるエコ燃料普及ロードマップ (平成18年5月「輸送用エコ燃料の普及拡大について」より引用)

	2006年度	2007年度	2008年度	2009年度	2010年度	2020年度	2030年度
エタノール供給体制の整備	国内エタノール生産施設の整備 バイオマスの調達	一部地域での実証	生産拠点の段階的整備拡大 建設発生木材の利用拡大 食品系副産物(糖蜜、規格外小麦等)の利用拡大 他の廃棄物(生ゴミ、農業残さ等) エタノール資源(米、ソルガム等) 森林資源(未利用材、間伐材)	国内バイオマスによるエタノール供給の最大限確保			
	輸入エタノール	スポット購入等による拡大 輸入に必要な物流能力確保					
流通設備の対応	給油所向け出荷ポイント(製油所・油槽所)での対応 ・混合システム対応 ・エタノール貯蔵タンク確保	地域でのモデル事業の実施	エタノール生産拠点に近接する製油所での対応の段階的拡大 エタノール生産拠点に近接する油槽所での対応	出荷ポイントの全面E10対応			
	給油所での対応 ・事前点検、タンク清掃 ・日常点検管理	地域でのモデル事業の実施	出荷ポイント周辺地域からの対応拡大 全国給油所に展開	給油所の全面E10対応			
混合ガソリン供給	(導入量・ガソリン供給量に対する割合) 直接混合	対応手法の標準化 E3実証	レギュラーE3供給拡大 レギュラーE3/E7混合 レギュラーE3/E10混合	レギュラーE10供給拡大 プレミアムE10供給拡大			
	ETBE混合	リスク評価					
車両対応	E10対応車の導入	E10排ガス対応技術開発 一部地域でのE10車実証	モデルエンジンにあわせてE10対応	新車E10全面対応化			

Fig. 1.1 ガソリン自動車におけるエコ燃料普及ロードマップ

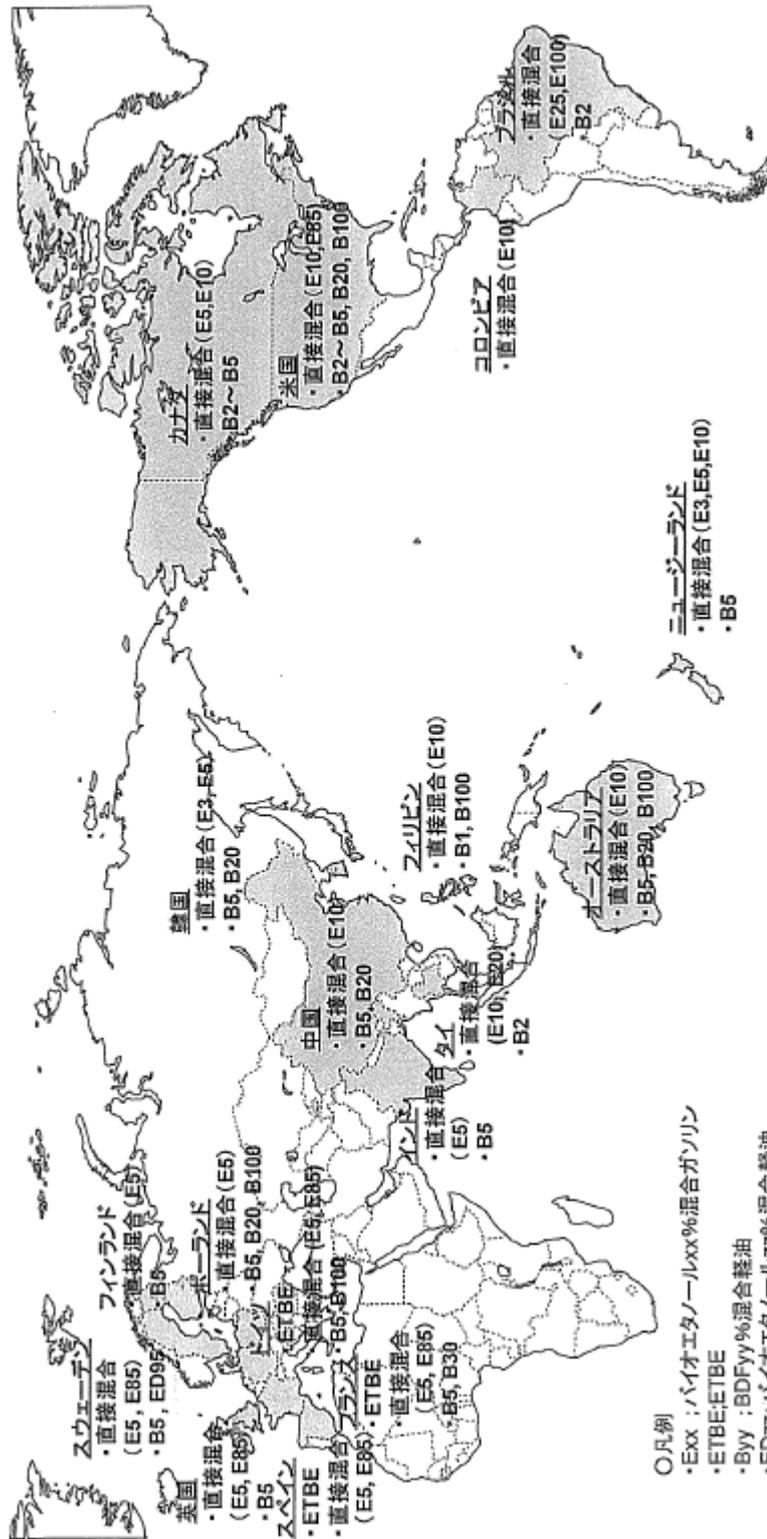


Fig. 1.2 海外における主なバイオ燃料導入状況

るE3(エタノール3%混合ガソリン)とバイオエタノールと石油系ガスのイソブテンを混合したETBE(エチル・ターシャル・ブチルエーテル)をガソリンに混合する方式に分かれている。

エタノールの製造に当たっては、原料を何にするか、どこから調達するかによって製造施設の立地場所や生産方式も変わってくる。現在、国内の工業用エタノールのほとんどが輸入エタノールを精製して製造されており、新たに原料からエタノールを製造するとなるとその原料調達から製造までの仕組み作りも必要となる。また、ガソリンへ添加して販売するに当たっても、誰が、どの工程ないしは場所で行うか、エタノール添加されたガソリンをどの様に販売するかこれらもまた仕組み作りが必要となる。これらソフトとハードの両面の課題を解決していくには1企業では非常に困難であり、様々な企業、事業者や国の協力のもと進めていくことが必要となる。その場合、各地域や事業形態により、原料、製造、製品流通の方式も様々となってきた経緯がある。

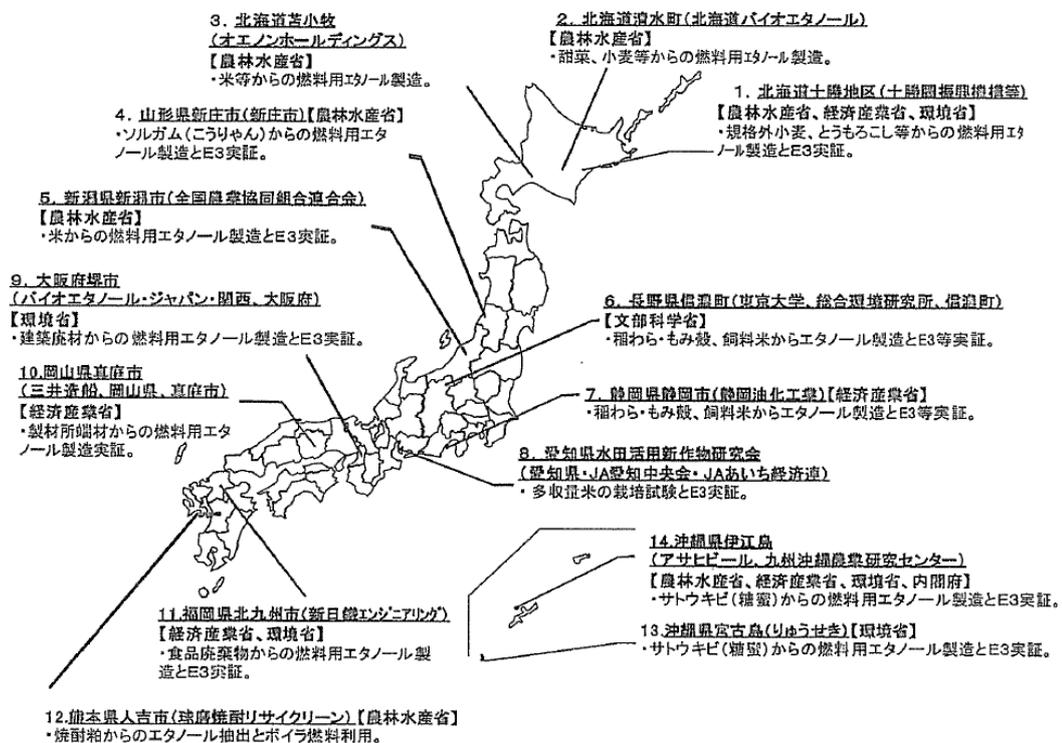
この状況下で、エタノール混合ガソリンが流通している主な取り組みは、**Figure 1.3**の北海道バイオエタノール、オエノンホールディングス、全国農業協同組合連合会、バイオエタノール・ジャパン・関西(現株DINS 堺)・大阪府、りゅうせきの5事業であった。甜菜、小麦等からの燃料用エタノール製造(北海道バイオエタノール)は、15,000kL/年の製造能力で、平成21年4月から操業開始し、ETBE方式で主に関東圏への供給を行っていた。米等からの燃料用エタノール製造(オエノンホールディングス)も、15,000kL/年の製造能力で、平成21年4月から操業開始し、ETBE方式で主に関東圏への供給を行っていた。休耕田の米からの燃料用エタノール製造とE3実証(全国農業協同組合連合会)は、1000kL/年の製造能力で、平成21年7月から操業開始し、E3方式で新潟県内で供給を行っている。サトウキビ(糖蜜)からの燃料用エタノール

製造とE3実証（りゅうせき）は、750kL/年の製造能力で、平成18年4月から操業開始し、E3方式で宮古島にて供給を行っていた。本稿の施設である建設廃材からの燃料用エタノール製造とE3実証（バイオエタノール・ジャパン・関西（現株DINS 堺）・大阪府）は、1,400kL/年の製造能力で、平成19年から操業開始し、E3方式で関西圏及び関東圏への供給を行っていた。

1.2 バイオエタノールの現状

最近の国内バイオエタノール事業は、各補助事業が縮小・終了するに伴って、各所のバイオエタノールの製造、流通、販売も縮小・終了している。現在、日伯エタノール株による沖縄本島でのE3及びE10実証事業が主な事業¹⁻³⁾となっている。これらの縮小・終了状況は、製造、流通、販売コストが下がらなかったこと、流通網の整備や社会的な認知が進まなかったことが主な原因である。

しかしながら昨今、紙ごみ・生ごみを原料としたバイオエタノール製造実証試験¹⁻⁴⁾が始まったり、デンプンからエタノール生産までの能力を持つ酵母が発見されたり¹⁻⁵⁾、みかんの搾りかすからのエタノール生産の研究¹⁻⁶⁾が行われている。また、NEDOによるじゃがいもの搾りかすからバイオエタノール製造の実証¹⁻⁷⁾を中国で、タピオカ残渣からのバイオエタノール製造の実証¹⁻⁸⁾が、タイで開始されている。平成24年9月6日に、バイオマス活用推進会議による「バイオマス事業化戦略」による技術ロードマップ¹⁻⁹⁾ **Figure 1.4**により今後も液体燃料としてバイオエタノール技術が注目されている。また、2005年エネルギー政策法を定めて、石油輸入依存脱却からバイオエタノール政策を進めてきた米国は、最近のガソリン需要の減少や石油価格の低下、とうもろこしの生産高による在庫増により、バイオエタノール需要の伸び悩みとなっているが、EPA（米国環境庁）のRFS（再生可能燃料基準）の目標をが注目されている。



※ 2008年11月末現在

Fig. 1.3 国内の主なバイオエタノール生産・利用の主な取組み状況

主要なバイオマス利用技術の現状とロードマップ②

技術	原料	製造物	技術レベル 現状 → 実用 → 普及	技術の現状	技術的な課題
熱化学的変換	急速分解液化	液体燃料 (バイオオイル、 BTL等)、 化学品	研究・実証 実用化	本質的バイオマスは500℃～600℃直前に加熱して急速に分解・脱水反応し、炭化生成物を得る技術。生成物により水・揮発性の有機物と炭素が、炭化燃料として燃料発電に利用可能ほか、水素化等による用途別燃料や化学原料を製造することも可能。副産物には炭酸、骨灰、メタンガスなどの利用もされる。長期的には実証・実証段階。	<ul style="list-style-type: none"> 熱分解の効率向上 液体生成物の変換・利用技術の開発 高付加価値製品の製造技術の開発
	水素化	液体燃料 (バイオオイル、 BTL等)	研究・実証 実用化	本質的バイオマスは高圧高温度の熱水で処理することにより揮発性成分を揮発させる技術で、生成物は高い熱性が特徴性である。長期的には研究・実証段階。	<ul style="list-style-type: none"> 製造コストの削減 貯蔵する際の安全性・利用技術の開発 液体生成物の変換・利用技術の開発
	水素化分解	軽質炭化水素燃料 (バイオオイル、 BTL、軽油等)	実証 実用化	水ガスを原料とする水素化反応を利用し、高圧高温度の熱水で処理し、炭化・水素化、炭化・水素化、炭化等の化学反応を行う。シエラ燃料、灯油などの軽質炭化水素を製造する技術で、長期的には実証段階。	<ul style="list-style-type: none"> 製造コストの削減 水素製造技術の向上
生物化学的変換	メタン発酵 (湿式、乾式)	ガス・熱・電気	実用化 (一部実証)	下水汚泥、家畜排せつ物、食品廃棄物等を原料として、嫌気性微生物の作用によりメタンガスと有機酸を生成する技術。長期的には実証段階。	<ul style="list-style-type: none"> 原料の安定供給 メタンガス等の貯蔵・輸送技術の開発 有機酸等の付加価値向上(肥料、飼料等) メタンガス等の貯蔵・輸送技術の開発
	水素発酵	ガス・熱・電気	研究 (一部実証)	食品廃棄物のバイオマスと水素を原料として、嫌気性微生物の作用によりメタンガスと有機酸を生成する技術。長期的には実証段階。	<ul style="list-style-type: none"> 原料の安定供給 メタンガス等の貯蔵・輸送技術の開発
	糖質発酵	食品廃棄物等	実用化	糖質発酵のバイオマスと水素を原料として、嫌気性微生物の作用によりメタンガスと有機酸を生成する技術。長期的には実証段階。	<ul style="list-style-type: none"> 原料の安定供給 メタンガス等の貯蔵・輸送技術の開発
生物化学的変換	発酵・有機酸発酵 物・食品廃棄物 (甜菜、米、小麦 等)	エタノール、 化学品	実用化	糖質発酵のバイオマスと水素を原料として、嫌気性微生物の作用によりメタンガスと有機酸を生成する技術。長期的には実証段階。	<ul style="list-style-type: none"> 原料の安定供給 メタンガス等の貯蔵・輸送技術の開発
	セルロース系発酵 (第2世代)	①/②/アセトール (燃料油等) ②/ハートセルロース (飼料等)	研究・実証 実用化	糖質発酵のバイオマスと水素を原料として、嫌気性微生物の作用によりメタンガスと有機酸を生成する技術。長期的には実証段階。	<ul style="list-style-type: none"> 原料の安定供給 メタンガス等の貯蔵・輸送技術の開発
	フタノール 発酵	燃料・有機酸、 草草等	研究・実証 実用化	糖質発酵のバイオマスと水素を原料として、嫌気性微生物の作用によりメタンガスと有機酸を生成する技術。長期的には実証段階。	<ul style="list-style-type: none"> 原料の安定供給 メタンガス等の貯蔵・輸送技術の開発

Fig. 1.4 「バイオマス事業化戦略」による技術ロードマップ

1.3 バイオエタノールの製造プロセスと特徴

バイオマスからのバイオエタノール生産の一般的な製造フロー¹⁻¹⁰⁾を Figure 1.5 に示す。製造プロセスは、原料の種類によって糖化プロセスが異なってくる。原料は、サトウキビ等の糖質原料、トウモロコシ・米等のデンプン質原料、稲わら・木材等のセルロース系原料に分けられている。従来は、糖質原料やデンプン質原料が主流であったが、燃料用エタノールの製造において、食料との競合問題により、セルロース系原料が注目される様になった。さらに、セルロース系原料において、稲わらや間伐材は、収集する方法やコストに課題があるが、建設廃材は、現在収集されており、また廃棄物として有償で原料を入手できる利点がある。

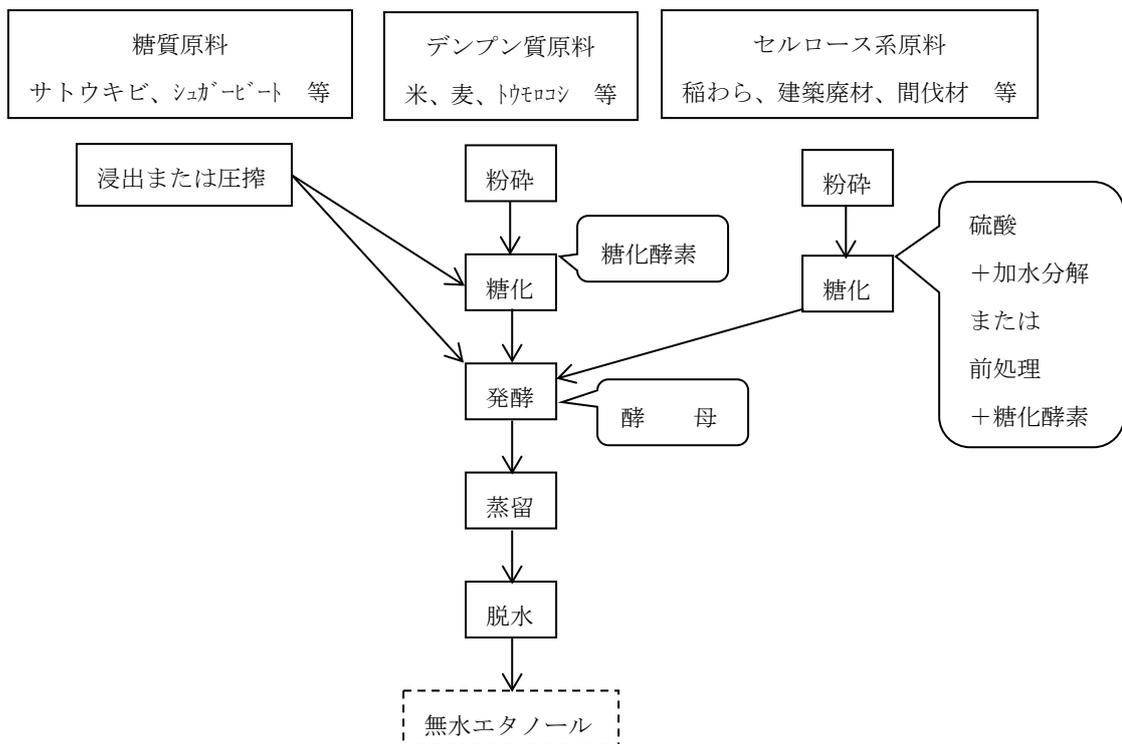


Fig. 1.5 バイオマスからのエタノール製造プロセス

しかしながら、セルロース系原料を用いる場合、主に糖化技術、経済性の課題があった。糖化技術は、物理的処理、化学的処理、生物化学的処理等多くの研究がなされているが、酸処理と酵素処理が主流となっている。酸処理は、技術確立が進んでおり比較的安価であるが、機械設備の材質や硫酸回収の課題が残されている。酵素処理は、常温・常圧による容易な反応条件であるが、経済性の課題が残されている。

本論文の研究対象である株式会社D I N S 堺バイオエタノール事業所は、木くずから加水分解、発酵、蒸留処理を行い、燃料用エタノールを製造しており、そのプラントの処理フロー¹⁻¹¹⁾を Figure 1.6 に示す。

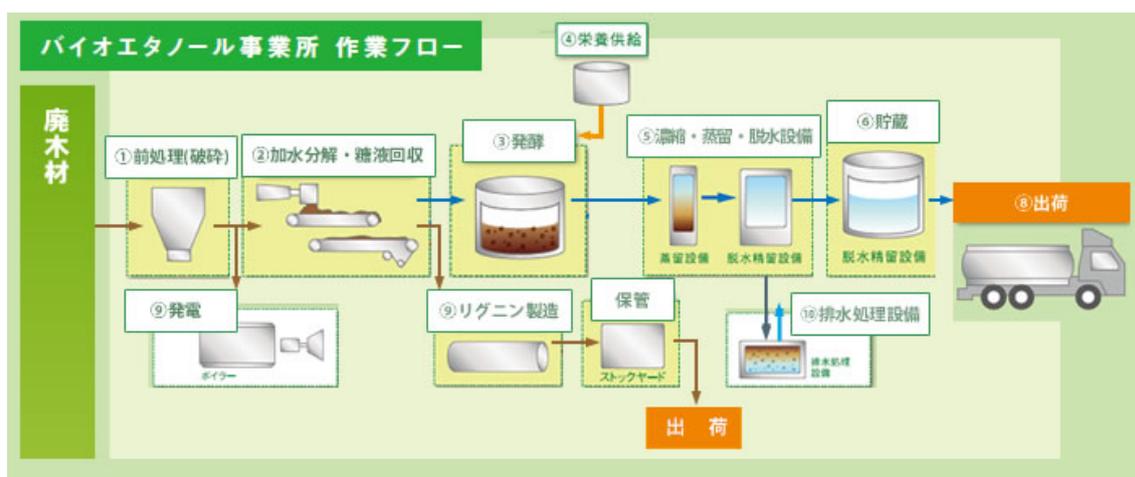


Fig. 1.6 エタノール製造プラントフロー図

本プラントの糖化技術は、希硫酸処理を採用しているため、耐食性・耐熱性の高い基材と表面処理を施した機械設備となっている。また、主に経済性を考慮して、木くずを原料としたバイオマス発電設備を併設し、エタノール設備に必要な蒸気、電気を賄ない、環境性を考慮して、水の循環システムを構築し、本プラントからのプラント排水を0としている。さらに、エタノール設備からの木くず残渣を、ボイラー廃熱を利用して乾燥し、バイオマス燃料として有効利

用を図っている。

本プラントは、前処理設備、エタノール製造設備、ボイラー・発電設備、排水処理設備で構成されており、以下にその設備概要を示す。

1) 前処理設備概要

前処理設備は、原料の木くずを粒径 12mm 以下に破碎処理する設備である。搬入された木くずは、大きさや形状が様々であるため、2 段の破碎機と篩器で処理される。また、金属等の異物も混入されてくるため、磁力選別機、磁界式金属除去機、比重差選別機もあり、これらが、エタノール製造プラントにおいて、非常に重要なものとなっている。

また、本施設にはプラント全体の電気、蒸気を供給するためにボイラー・発電設備が備わっており、原料として木くずを利用している。そのため、ボイラー用の木くずも前処理設備で、破碎、選別を行っている。ボイラー用は、50mm 以下に破碎処理をしている。また、エタノール製造設備、ボイラー・発電設備へは、木くずを 24 時間安定供給するために、サイロを備えている。

2) エタノール製造設備概要

エタノール製造設備は、12mm 木くずチップからエタノールを製造するプラントであるが、加水分解設備、糖液回収設備、中和設備、培養・発酵設備、濃縮・蒸留設備、脱水・精留設備、リグニン乾燥設備で構成している。

①加水分解設備

加水分解は、木くずチップから糖を抽出する工程である。糖化工程は、化学的処理である希硫酸方式である。加水分解の条件は、5%硫酸液を混合し 160℃ の蒸気加圧による糖化を行っている。また、加水分解は、エネルギー消費やプラントスケールを考慮した処理効率の高い連続処理を行っている。ここでは、原料の木くずの種類や形状、含水率が様々であるため、加水分解後の状態によ

り、加水分解条件を変える等の管理が重要となっている。

②糖液回収設備

糖液回収は、加水分解後のスラリー液から糖分を回収する設備となる。加水分解後のスラリー液には、抽出された糖、リグニンを主体とする固形物、硫酸、蒸気からの凝縮水等の混合物となっており、形状や大きさ等様々な状態となっている。ここでの機能は、糖液とリグニン固形物に分離することである。分離する方式は、真空式ベルトフィルターにより行い、またリグニン固形物側に硫酸が極力混入しない様にするため、ベルトフィルター上で、リグニン固形物を水洗浄する機能も有している。この水は、排水処理後の再利用水を使用している。ここでは、スラリー液の性状によりベルトフィルター上のケーキの構成や層圧を監視することが重要となっている。

③中和設備

回収された糖液は、硫酸が残存しているため、中和処理する工程が必要となる。本施設では、消石灰による中和を行っている。硫酸と消石灰による化学反応により石膏を生成することとなる。従って、石膏を分離するため、沈降分離させるシクナー及び石膏固形物を分離させる遠心分離機も備わっている。さらに中和処理に当たっては、発酵阻害物質も沈降分離させるデトキシ効果もある。また、中和前の糖液は、pH が低いため雑菌も抑えられているが、中和後の糖液からは、雑菌が混入しない様に、配管、タンク等の密閉性、清浄空気による陽圧管理や定期的な設備滅菌管理が重要となる。

④培養・発酵設備

木くずからの糖液は、C6 糖であるグルコース、ガラクトース、マンノースと C5 糖であるキシロース、アラビノースで構成されており、これらの糖をエタノール化することが必要である。このため、本施設では、遺伝子組換え菌を使用

してエタノール発酵を行っている。この遺伝子組換え菌は、C5糖もエタノール化する特徴を持っている。遺伝子組換え菌は、分析室で凍結保存され、発酵バッチ毎に植菌、前々培養、前培養、培養をして、発酵使用している。発酵は、微好気で、pHは6～7、温度は35℃、発酵時間は46時間で管理されている。ここでは、配管、タンク等のバッチ毎の洗浄、滅菌管理が非常に重要となっている。

⑤濃縮・蒸留設備

発酵後の2～3%エタノール溶液から不純物を取り除き、エタノール純度を上げる分離・精製工程が濃縮・蒸留設備である。まず、発酵残渣等の固形物を除去するのが、濃縮設備となっている。その濃縮設備は、省エネルギー化を考慮した四重効用缶による蒸発分離方式である。第1缶目に蒸気を供給し、そこで蒸発した蒸気を第2缶目の熱源にし、第3缶、第4缶と同様に蒸発、凝縮を繰り返し、105℃、80℃、70℃、60℃となっている。またここでは、遺伝子組換え菌の熱による死滅管理も行っている。次に、濃縮設備で蒸発したエタノール水溶液を蒸留設備に送り、蒸留分離を行う。蒸留設備は、55段のトレイで構成され、上部は熱効率を重視したスリットトレイ式、下部は、スケール固着の低減を重視したシーブトレイ式となっている。この蒸留分離で、数%のエタノールが、90%のエタノールまで純度を上げている。またここでは、発酵液に様々な有機物が混入しているため、運転管理が非常に重要となっている。

⑥脱水・精留設備

90%のエタノールを燃料用エタノールJIS規格の製品エタノールまで精製するのが、脱水・精留設備となっている。蒸留分離されたエタノールには、10%程度の水分があるため、ゼオライト結晶によるモレキュラシーブ方式で脱水を行っている。JIS規格の0.7wt%以下の0.2wt%程度以下まで水分を低減してい

る。モレキュラシーブは、吸着、脱水工程が必要であるため、2系列での連続式で構成されている。次に、エタノール溶液に残存した低沸点有機分を除去するため、精留分離を行っている。この精留塔は、プラントスケールを考慮して充填方式となっている。この工程で、J I S規格を満足した製品エタノールを生産しているが、ここでも、脱水設備、精留設備の運転管理が非常に重要となっている。

⑦リグニン乾燥設備

木くずからエタノールを製造する際、残渣物となるリグニンの処理も重要となる。糖液回収設備で、分離されたリグニン残渣物は、含水率が60%程度あり、有効利用することは困難であり、そのままでは廃棄物となり処理コストが必要になる。そこで、乾燥することにより、有効利用を図っている。乾燥は、場内の焼却設備の排ガスの熱を利用して行っている。リグニンは、含水率45%程度に下げることにより、バイオマス原料として販売している。

3) ボイラー・発電設備

エタノール製造施設は、電気、蒸気が必要であるため、ボイラー・発電設備を併設している。また、原料である木くずを集める上では、様々な木くずが混入されている。特に、木くずは、廃棄物としているので、腐ったもの、土砂が多く混入しているもの、ペンキ等の塗装されているもの等がある。これらは、加水分解や発酵において悪影響するものであるため、これらの除去処理が必要となる。よって、エタノール化に不適な木くずを焼却処理し、ボイラーより蒸気を発生し、タービン発電による電気をプラント全体に供給し、また加水分解や蒸留工程に蒸気を供給している。また、前項のリグニン乾燥設備への熱風もボイラー設備の排ガスから熱交換して供給している。蒸気発生量は14t/h、発電能力は1950kwの能力である。これは、プラント全体の必要量を全てまかなって

いる。

4) 排水処理設備

エタノール製造施設からは、主に蒸留排水が多く排出される。また、前述の糖液回収設備での水洗浄用の水や硫酸や消石灰等の薬品の濃度調整のため水が必要となる。これらより、排水処理設備を有し、プラントからの排水を処理し、再利用水とし、プラントへ供給している。従って、本施設からの場外へのプラント排水は0としている。排水処理の方法は、主にBOD負荷が多いため、生物曝気処理と沈殿処理としている。しかしながら、プラント全体の水バランスが重要であるため、常時各設備での消費量、排水量、水質の管理が必要である。

1.4 本論文の目的と構成

研究対象とした本プラントは、関西圏の建設廃材が混ざって搬入され、ペンキが付着した木材や腐った木材が混じり、発酵に影響があるので、選別後搬入することとした。それでも、品質のばらつきがある。日々廃木材の組成や異物等の品質や量が変動するため、糖化工程において連続的に最適な運転条件に制御することは技術的・経済的に困難であった。この変動は、次工程の発酵工程も同様の結果であった。これらの変動は、糖化および発酵後の組成の変動を引き起こすこととなった。従って、最終的に規格に合致した製品にするためには、従来技術である蒸留・精留工程でこれらの変動に対応する技術が必要と考えられた。これらの経緯を **Figure 1.7** に示す。そこで、廃木材からのバイオエタノール製造における蒸留・精留工程の稼働データを解析した。その結果、エタノール製品品質の pH、酸度、硫黄分に課題があることがわかった。この課題に対して、蒸留液への NaOH 添加による改善を行ない、またエタノール製品に含まれる有機不純物の同定を行った結果によれば引続き、それらの挙動は変動し、物

質収支も合わなかった。そこで、蒸留において重要な気液平衡関係に着目し、同定した有機不純物による気液実験を行い、蒸留塔内の有機不純物の化学反応についてシミュレーションを用いて解析した。また、製品の評価項目である燃料用エタノールの品質規格（2011年制定）についても比較・検討した。

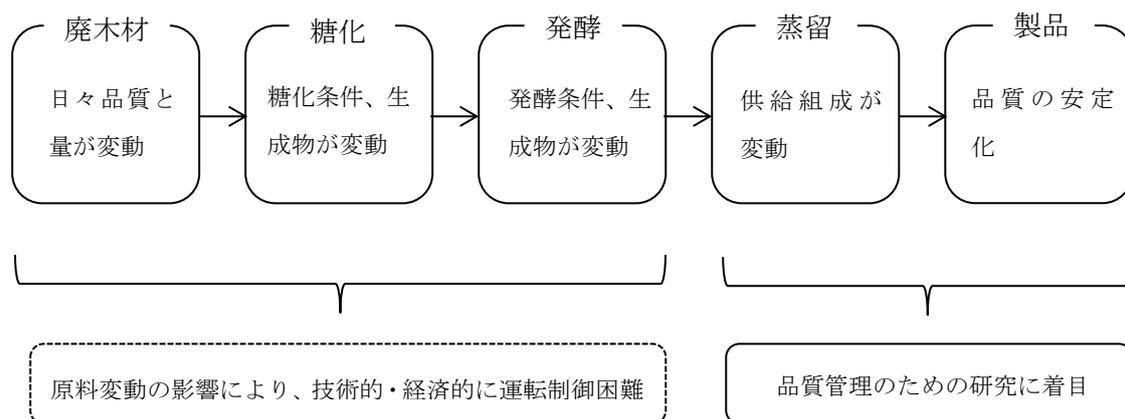


Fig. 1.7 バイオエタノール製造における研究の経緯

本論文は、全6章からなり、各章の概要は以下の通りである。Figure 1.8 に本論文の研究の流れをフローシートとして記した。

[第1章] 緒論

本論文の背景と研究の目的および概要について述べている。

[第2章] 製品品質評価項目の制定

燃料用エタノールの品質規格 JIS K 2190 が 2011 年 11 月に制定されたが、エタノール濃度 99.5vol%以上のサンプル液で、pH を測定する際、留意点があった。留意される測定方法について、比較実験を行い、それらを評価した。

[第3章] 蒸留プロセスの有機不純物の同定と挙動

廃木材からのバイオエタノール製造プラントの2年間の分析データを基に、蒸留・精留プロセスの運転管理項目（pH、酸度、電気伝導率、水分、硫黄分）の挙動と特徴をまとめた。運転管理項目のうち、pH、酸度、硫黄分が製品規格を逸脱することがわかった。

そのため、その特徴から、蒸留塔還流液を pH 制御するシステムを強化し、製品品質の改善を行った。これらの改善の結果を運転管理項目と比較したところ、pH、酸度、硫黄分が改善されたことがわかった。また、エタノール製品に含まれる有機不純物の同定を行い、その特徴を解明した。同定した有機不純物を基に、蒸留シミュレーションを行い、実プラントデータと比較し、その特徴を評価した。さらに、同定された個々の有機不純物と pH、酸度との関連や化学反応について解析した。しかしながら、改善された詳細なメカニズムの解明には至らなかった。

[第4章] 気液平衡実験による有機不純物の蒸留塔内挙動

実プラントで同定した有機不純物のモデル液による気液平衡実験を行い、各有機不純物のエタノールに対する相対揮発度を算出し、それらの特徴を評価した。また、実プラント液による気液平衡実験も行い、モデル液との比較も行った。

気液平衡実験で求められた平衡比、相対揮発度を使用して、MacCabe-Thiele 法および Thiele-Geddes 法により、蒸留塔内の有機不純物濃度分布を計算予測した。その結果、各有機不純物が、塔頂、塔内上段、塔内中段から下段の3グループに分類されることがわかった。また、実プラントの蒸留塔排出割合と計算結果を比較し、評価をした。

実プラントの製品品質改善の機構を解明のために、NaOH 添加気液平衡実験を行った。NaOH 添加による pH、酸度および相対揮発度を比較し、評価した。その結果、酪酸、1-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2-ブタノールの相対揮発度が下がることがわかった。

[第5章] 化学反応による有機不純物の蒸留塔内挙動

第2章で、まとめた有機不純物の化学反応が蒸留塔内で、実際に生じることを検証するために、特定の有機不純物による気液平衡実験を行なった。その結果、エタノールと酸類とのエステル化やアセトアルデヒド、アセタールの化学分解が発生することがわかった。

[第6章] 総括

本研究の総括を述べている。

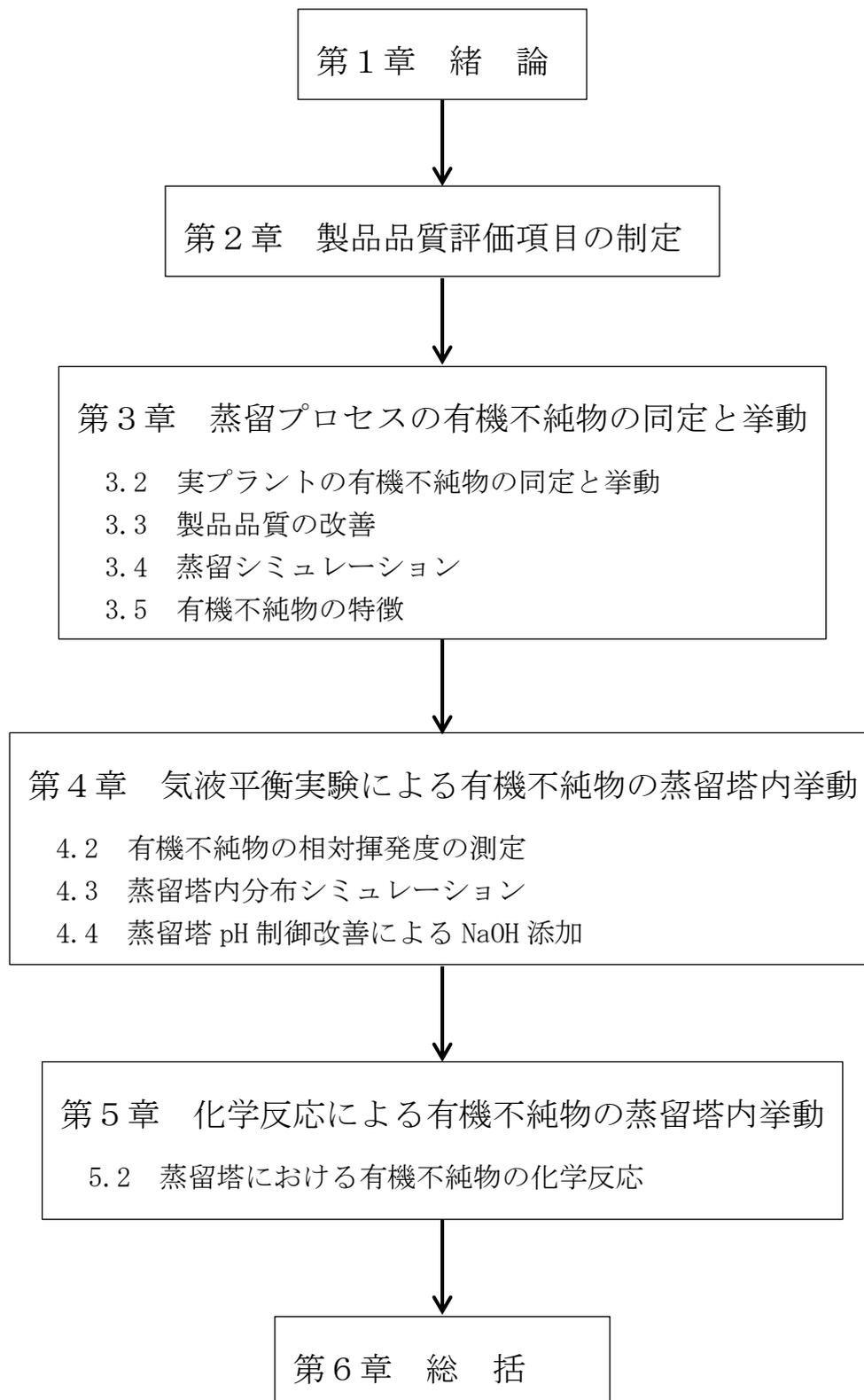


Fig. 1.8 本論文の構成

1.5 参考文献

1-1) 環境省ホームページ

http://www.env.go.jp/earth/ondanka/biofuel/materials/rep_h1805.html

1-2) 環境省ホームページ

http://www.env.go.jp/earth/ondanka/biofuel/materials/rep_h2101.html

1-3) 環境省委託 | バイオ燃料利用体制確立促進事業ホームページ

<http://eco-biofuel.go.jp/>

1-4) 一般財団法人新エネルギー財団ホームページ

http://www.asiabiomass.jp/topics/1110_02.html

1-5) Ayumi T., Minako K., Shino Y., Shigenobu K., Jun O., Jun S.; Direct ethanol production from starch using a natural isolate, *Scheffersomyces shehatae*: Toward consolidated bioprocessing, *Scientific Reports* 5, Article number, 9593 (2015)

1-6) 環境省; 廃棄ミカンを宝の山に, エコジン 02・03月号, VOL. 5, 29 (2015)

1-7) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構ホームページ

http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100434.html

1-8) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構ホームページ

http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100270.html

1-9) 農林水産省ホームページ

http://www.maff.go.jp/j/shokusan/biomass/b_kihonho/

1-10) 横山伸也; 非食料系・セルロース系原料からのバイオエタノール製造技術における現状と課題, セルロース系バイオエタノール製造技術—食料ク
ライシス回避のために—, 株式会社エヌ・ティー・エス, 5 (2010)

1-11) 株式会社D I N S 堺ホームページ

http://www.dinsgr.co.jp/dins_sakai/business/baio_business/index.html

第2章 製品品質評価項目の制定

2.1 緒言

本論文では、規格を遵守した製品エタノールを製造するための蒸留プロセスの研究を行うが、本章でその製品規格の規格値、規格の分析方法についての留意内容について研究を行った。2011年11月に JIS K 2190 として制定された燃料用エタノールの製品規格を **Table 2.1** に示す。この規格の制定において、評価項目の分析方法については、多くの議論がなされた²⁻¹⁾。特にエタノールの純度が、99vol%と高い状態での pH、酸度、電気伝導率の分析は慎重に行わなければならない。製品エタノール中の微量有機不純物の状態変化や空気の影響があるからである。特に、エタノール 99vol%以上の pH 測定を行う場合、精度の高い測定器が少ない。そこで、JIS K 2190 において純水を 50%加えて測定することとなっており、これらについて研究がなされている²⁻²⁾。これらの留意点を踏まえて、エタノール製品の分析方法について研究を行った。

また、製品エタノールの pH 測定について、日本、米国、ブラジルの規格の比較を **Table 2.2** に示した。pH について、pHe はほぼ 100%の高純度エタノールを直接分析する場合に、pH はエタノール以外の成分（純水等）が含まれているものを分析する場合に表現されている。日本では、直接測定する pHe と純水を 50%加えて測定する pH の両方がある。米国は、pHe となっているが、製品エタノールの純度が少し低く、ブラジルは、無水エタノールの規格がないこととなっている。これらから、高純度の無水エタノールの pH 測定の統一が図られてないことがわかる。また、pH 計の電極は、汎用型、微量用型、高粘度用型、超精密用型、非水用型、食品用型等多くの種類があり、また pH 計製造メーカーによっても相違がある。そこで、本研究において pH 測定について、純水添加によるいくつかの測定方法について比較検討を行った。

Table 2.1 Fuel ethanol quality standard (JIS K 2190)

Item	Unit	Standard
Appearance	[—]	clear or light yellow and free of impurities
Alcohol	[volume %]	≥ 99.5
Methanol	[g/L]	≤ 4.0
Water	[mass %]	≤ 0.7
Organic impurities	[g/L]	≤ 10
Electrical conductivity	[$\mu\text{S/m}$]	≤ 500
Non volatile matter	[mg/100ml]	≤ 5.0
Copper	[mg/kg]	≤ 0.10
Acidity(as acetic acid)	[mass %]	≤ 0.0070
pH	[—]	by agreements between delivery parties
Sulfur	[mg/kg]	≤ 10

Table 2.2 燃料用エタノール pH 規格比較

	JIS K 2190 (日本)	ASTM4806-04a (米国)	ANP 省令 No.2 (ブラジル)
性状	pH または pHe	pHe	pH
規格値	受渡当事者間の合 意による	6.5-9.0	無水：無し 含水：6.0-8.0
分析方法	pH メーター法（純水 50%混合液）及び pHe メーター法	pH メーター法	pH メーター法
エタノール含有量	99.5vol%以上	92.1vol%以上	無水：99.3wt%以上 含水：92.6~93.8wt%

2.2 製品分析方法の留意点

2.2.1 pH 測定実験方法

バイオエタノール、試薬用特級エタノール、イオン交換水を使用して、各々を混合したサンプルを作成し、pH 測定を行なった。測定時間は、測定開始時、30 秒後、2 分後、5 分後の値を測定した。また、バイオエタノールとイオン交換水は、窒素置換雰囲気状態での測定も行った。サンプル条件を **Table 2.3** に示した。バイオエタノールは、本プラントにて製造されたものを使用した。試薬用特級エタノールは、和光純薬製 99.5 を、イオン交換水は A4 レベルを使用した。また、窒素置換雰囲気は、JIS K 8101 7.6 酸測定 (7.7 塩基) の要領に従った。pH 計は、堀場製作所製 F-51 型式、ガラス電極 6377 を使用した。

Table 2.3 サンプル条件表

No.	バイオエタノール	試薬用特級エタノール	イオン交換水
1	100%	0	0
2	80%	0	20%
3	50%	0	50%
4	0	100%	0
5	0	80%	20%
6	0	50%	50%
7	0	0	100%
8	100% (窒素置換)	0	0
9	0	0	100% (窒素置換)

2.2.2 実験結果と考察

バイオエタノール、試薬用特級エタノール、イオン交換水の混合液による pH 測定結果を **Figure 2.1** に示した。pH 値が時間経過により変化するパターンは、3 種類にわけられた。

I グループは、時間経過と共に上昇し、試薬用特級エタノールの割合が多い成分のものである。試薬用特級エタノール 100%は、最初の値から大きく上昇し、5 分を超えてもなお上昇が継続していた。

II グループは、最初の 30 秒間で多少上がるが、その後ほぼ安定した値を示し、バイオエタノールの割合が多い成分のものである。バイオエタノール 100%に対して、イオン交換水を 20%加えたものとは、約 1.0 の差があった。また、窒素置換雰囲気と大気開放では、ほぼ同じ値であった。

III グループは、時間経過とともに減少し、イオン交換水の割合が多い成分のものである。バイオエタノール 50%は、30 秒間で下がったがその後ほぼ安定した値を示した。しかし、バイオエタノール 100%と比べて、約 1.5 低い値となった。また、イオン交換水は、窒素置換雰囲気によって、約 1.5 の差があった。

これらから、試薬用の高純度エタノールを測定する場合は、純水 50%を加えた方法の方が安定した測定ができると考えられた。しかしながら、燃料用バイオエタノール 100%を直接測定する pHe と純水 50%を加えた pH 値では異なる結果となり、取扱いに十分注意する必要があると考えられた。

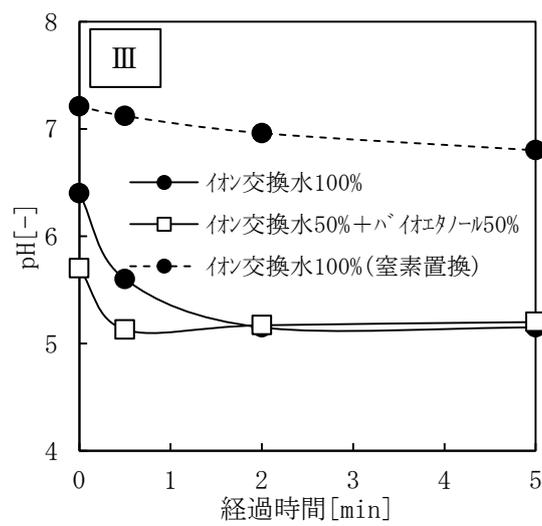
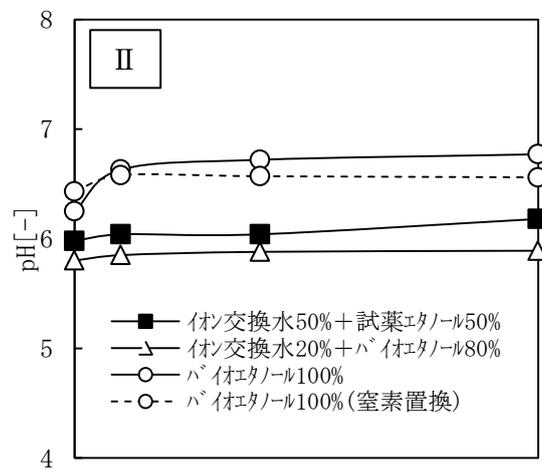
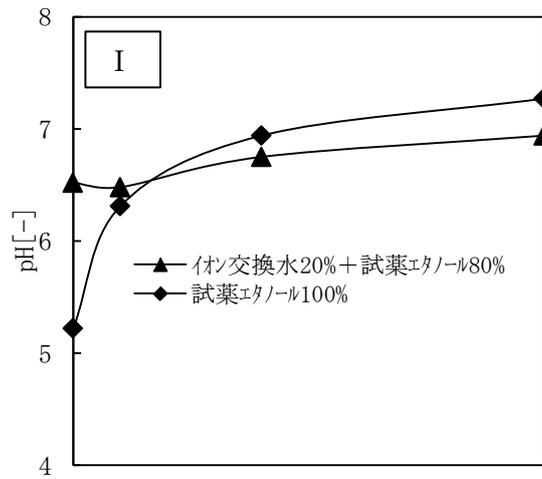


Fig. 2.1 pH 経時変化

2.3 結言

- 1) 燃料用バイオエタノールの製品規格である pH 測定は、国内外とも直接測定する pHe と純水 50%加えて測定する pH があり、十分留意する必要がある。
- 2) 高濃度エタノールの pH 測定は、時間経過に伴い変化するので、測定方法を明かにし、取扱いに充分注意する必要がある。

2.4 参考文献

2-1) JISC 日本工業標準調査会ホームページ

http://www.jisc.go.jp/newstopics/2011/20111121_fuel_ethanol.pdf

2-2) 古谷博秀, 貝塚昌芳, 広津敏博、小熊光春, 後藤新一 ; バイオエタノールの品質規格の研究, 第 22 回内燃機関シンポジウム講演論文集, 85-89 (2011)

第3章 蒸留プロセスの有機不純物の同定と挙動

3.1 緒言

本プラントは、廃木材を発酵原料とし、エタノール発酵を行い、蒸留・精留工程にて、エタノールを燃料用エタノール規格まで精製している。廃木材は、収集される場所が日々異なり、木材の種類によりセルロースおよびヘミセルロース割合や含水率の変動する。含水率は、数〜数十%の変動がある。これらの変動により、発酵工程において生成される有機不純物も変動するため、蒸留・精留工程の供給液の組成も発酵バッチごとに変動する。分離精製プロセスの供給液中の不純物の変動は、製造されるエタノールの品質に影響するため、製品がバイオエタノールの品質規格を満たすようにプロセスや運転条件を調整する必要がある。

通常発酵アルコールは、水、フーゼル油、エステル類、アルデヒド類、有機酸類を含有しており、蒸留装置の濃縮塔、抽出塔、精留塔等で不純物が分離除去される。製品品質を上げるために、精留塔を増やしたり、各塔の還流量、不純物カット量の増大等の操作が行われている。分離困難であるプロパン-1-オール等のフーゼル油成分の中・高沸点不純物は、塔中央部からのフーゼル油拔出し操作により、その濃度の低減を行うことができる³⁻¹⁾。また、蒸留における微量成分の挙動を明らかにすることは、蒸留の操作や蒸留塔の設計の上で大変有用である³⁻²⁾。エタノール発酵液の蒸留は、古くから醸造分野で多くの研究がなされている。芋および米製焼酎醪の蒸留実験では、蒸留液の pH は 4.0–5.9 の範囲で挙動し、酸度は酢酸等の揮発性低級脂肪酸が主体であること、電気伝導率はアルコール濃度が低いと上昇すると報告されている³⁻³⁾。米製焼酎熟成醪の蒸留において、蒸留液中のフーゼル油、エステル、アルデヒドの組成や挙動の

報告がある³⁻⁴⁾。不純物の挙動研究では、単式蒸留実験による10種類の微量成分の不純物挙動³⁻⁵⁾や18種類の微量成分の蒸留実験による挙動解析³⁻⁶⁾があり、また回分精留による3つの不純物挙動計算解析が報告されている³⁻⁷⁾。フーゼル油分離の研究では、蒸留塔温度とフーゼル油組成の関係が報告されている³⁻⁸⁾。さらに海外では、バイオエタノール蒸留において、エタノール以外の有機物の抽出等の研究が報告されている³⁻⁹⁾³⁻¹⁰⁾³⁻¹¹⁾。最近の燃料用エタノールの研究では、連続式蒸留精留システムの紹介³⁻¹²⁾があり、また蒸留実験による着色成分の除去の報告³⁻¹³⁾や脱水膜システムにおける不純物調査の報告がある³⁻¹⁴⁾。実プラントにおけるバイオエタノール蒸留分離工程に関する品質管理の報告はほとんどない。

本報告では、廃木材を原料とするバイオエタノール製造プラントの分離精製プロセスにおけるエタノールの品質管理のため、プラントの立上げから約2年間の運転管理項目(pH、酸度、電気伝導率、水分、硫黄分)の変動を解析した。蒸留液の酸度および硫黄分の低減のため、新たに蒸留工程でpH制御を行い品質の向上を図った。さらに有機不純物の低減のため、プロセス中の有機不純物の同定およびその挙動を解析し、フーゼル油抽出の有効性について検討を行った。また、同定した個別の有機不純物のpHと酸度に対する特徴と化学反応に関する検討を行った。

3.2 実プラントの有機不純物の同定と挙動

3.2.1 実プラントの概要と特徴

実プラントにおけるエタノール発酵液からのエタノール分離・精製は、濃縮工程、蒸留工程、脱水工程、精留工程で構成されている。各工程の概要図を **Figure 3.1** に示した。

①の濃縮塔は、蒸気加熱四重効用缶式により発酵液からエタノールを含む液相成分を蒸発させ、発酵菌等の発酵残渣物を濃縮・分離する設備である。次に、蒸留工程は、濃縮工程で蒸発分離されたエタノール水溶液を③の蒸留塔で、濃度 90wt%以上のエタノールに分離濃縮する。蒸留塔の設計条件は、理論段数 25 段、供給段 15 段、還流比 5、処理量 2.8m³/h である。また、蒸留塔は 0.13MPa の加圧式で、熱源のリボイラーは、サーモサイホン式となっており、蒸留塔 14 段目からフーゼル油を抽出し、④のフーゼル油分離タンクにてフーゼル油を 2L/h 排出している。蒸留塔制御は、塔頂圧力一定制御で、塔頂温度の変動により、還流量を調整する運転を行っている。また、続いて脱水工程は⑦の吸着塔を用いて、蒸留液中の水分約 10wt%を 0.7wt%以下にする。吸着塔には、ゼオライト結晶によるモレキュラシーブが充填され、2 系列で吸脱着を切り替えて運転している。モレキュラシーブは細孔径 4Åの細孔を有し、分子サイズ 3Åである水は吸着され、分子サイズ 5Åであるエタノールは通過することにより、エタノールと水を分離する。⑧の精留塔は、脱水エタノールに混入している低沸点不純物を分離除去して、製品とする。

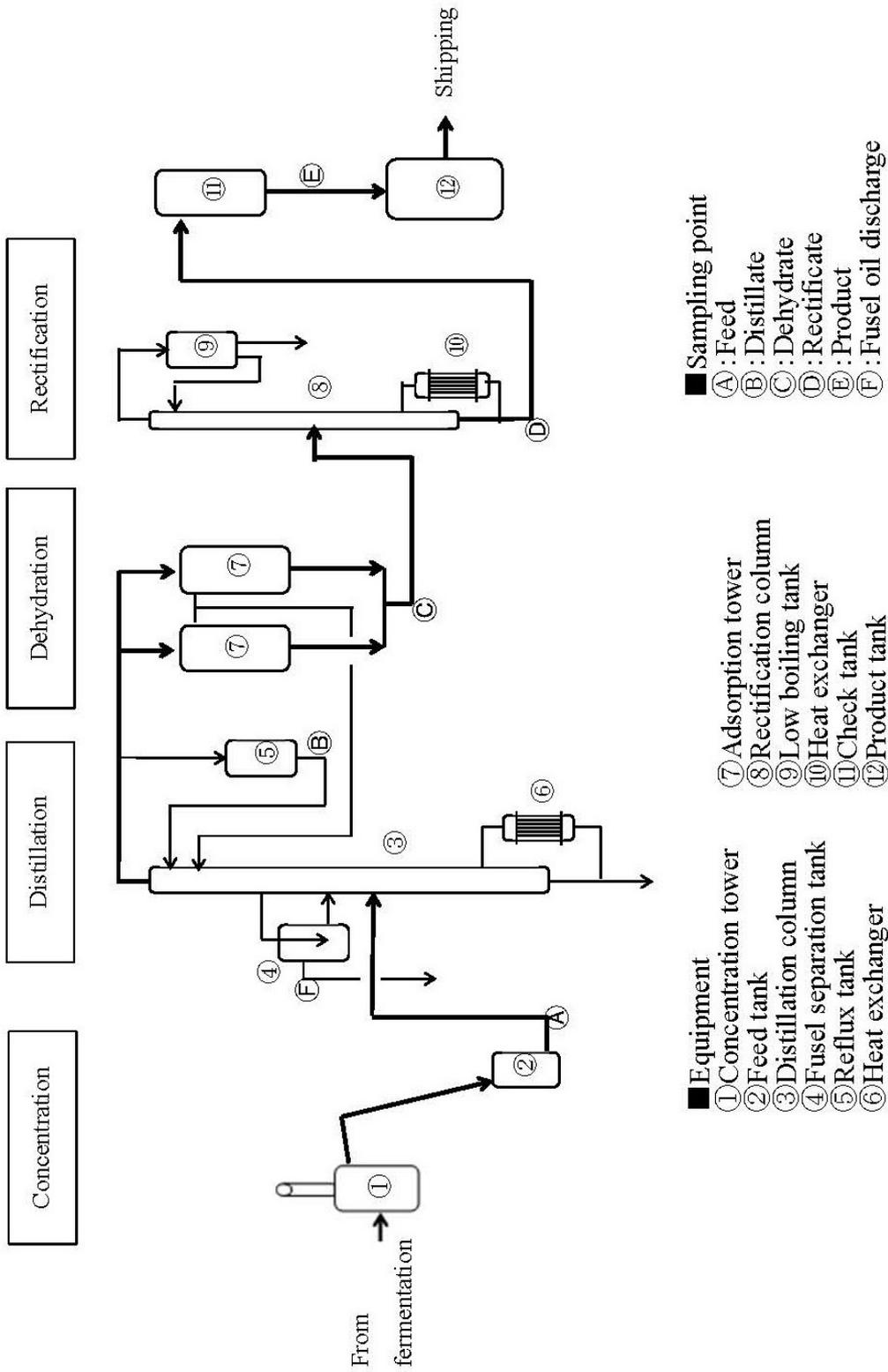


Fig. 3. 1 The flow of the distillation and refining process

3.2.2 実プラントデータ分析方法

分離精製プラントの蒸留、脱水、精留処理毎の性状および不純物挙動を把握するためサンプリング分析を行った。サンプリング箇所は、**Figure 3.1**に示した。蒸留供給液は、蒸留塔への供給タンク出口①、蒸留液は還流槽（②、脱水供給液と同成分）、脱水液は、吸着塔出口③、精留液は、精留塔出口④、製品は、精留後検査のため一時貯留するチェックタンク⑤、フーゼル油拔出液は、フーゼル油分離タンク出口⑥からの採取を行った。

分析項目は、JIS K2190 燃料用エタノールに規定されている項目の中で、日常的にプロセス管理する項目 pH、酸度、電気伝導率、水分、硫黄分である。サンプル液の分析方法は、pH を pH 計（堀場製作所：6377）、酸度を自動滴定装置（平沼製作所：COM-1600MD）、電気伝導率を電気伝導率計（堀場製作所：3551-10D）、水分をカールフィッシャー水分計（平沼製作所：AQV-300）、硫黄分を紫外蛍光硫黄分析計（堀場製作所：SLFA-UV21）で行った。酸度の自動滴定装置は、試料を NaOH により中和し、中和に必要な NaOH 溶液の分量にて酸度を求めるものである。さらに有機不純物の同定および濃度分析を、GC(カラム：Agilent Technologies：DB-WAXETR 125-7362)で行った。

3.2.3 実プラントの蒸留供給液の考察

発酵 51 バッチ分の蒸留供給液の運転管理項目の分析結果を **Table 3.1** に示す。分析結果の標準偏差の値から、酸度、電気伝導率、硫黄分の変動の幅が大きいことがわかった。

また、発酵 10 バッチ分の蒸留供給液のサンプル分析を行い、検出された代表的な有機不純物の分析結果を、**Table 3.2** に示した。主な有機不純物として、酢酸、酪酸、メタノール、プロパン-1-オール、1-ブタノール、酢酸エチル、酪酸エチル等が含まれていることがわかった。また、標準偏差の値から、各有機不純物は、変動が大きいことがわかった。

Table 3.1 The average properties of feed solution for distillation and refining process with standard deviation

	pH	Acidity	Electrical conductivity	Sulfur
	[-]	[wt%]	[μ S/m]	[mg/kg]
Measurements	3.93 \pm 0.6	0.274 \pm 0.158	83,000 \pm 73,800	21 \pm 41

Table 3.2 The average organic impurities in the feed solution for the distillation and refining process with standard deviation

	Boiling point	Concentration
	[$^{\circ}$ C]	[g/L]
Acetic acid	118	1.117 \pm 1.305
Ethyl butyrate	121.3	0.701 \pm 0.295
Butyric acid	163.5	0.521 \pm 0.359
1-Butanol	118	0.145 \pm 0.287
Acetaldehyde	20.2	0.051 \pm 0.074
2-Propanone	56.5	0.001 \pm 0.001
Ethyl acetate	77.1	0.014 \pm 0.012
2-Butanone	80	0.036 \pm 0.049
Propan-2-ol	82.5	0.002 \pm 0.002
2-Methyl-1-Butanol	128	0.006 \pm 0.007
Methanol	64.5	0.664 \pm 0.267
2-Butanol	99.5	0.004 \pm 0.003
Acetal	102	0.050 \pm 0.025
Propan-1-ol	97.2	0.097 \pm 0.066

3.2.4 実プラントの運転管理項目の考察

Table 3.1 に示した発酵 51 バッチ分の蒸留供給液の変動に対して、本エタノール分離精製プラントの各サンプリングポイントにおける運転管理 5 項目の分析結果を Figure 3.2 の白棒グラフに示した。Figure 内破線は、各項目の品質規格値を示す。

また、各工程の変動を、白棒グラフ上エラーバーで示した。

- 1) pH は、蒸留供給液と蒸留液では変化がなく、脱水工程で低くなりその後若干上昇した。
- 2) 酸度は、蒸留、脱水、精留工程で下がる傾向を示した。各工程共、変動が大きいことが示された。最終製品においては、製品規格を上回っており、改善が必要であることがわかった。
- 3) 電気伝導率は、蒸留工程で約 1/200 に減少し、その後多少減少していた。製品の平均値は、 $197 \mu\text{S/m}$ で、規格値 $500 \mu\text{S/m}$ を満たしていた。但し、変動は各工程共大きいことがわかった。
- 4) 水分は、脱水工程で製品規格値を満たし、その後若干上昇した。製品の平均値は、0.3wt% で、規格値 0.7wt% を満たしていた。また、脱水以降変動が大きいことが示された。
- 5) 硫黄分は、蒸留、脱水工程で上昇し、精留工程で減少する傾向を示したが、製品の平均値は、製品規格値を上回り、改善が必要であることがわかった。

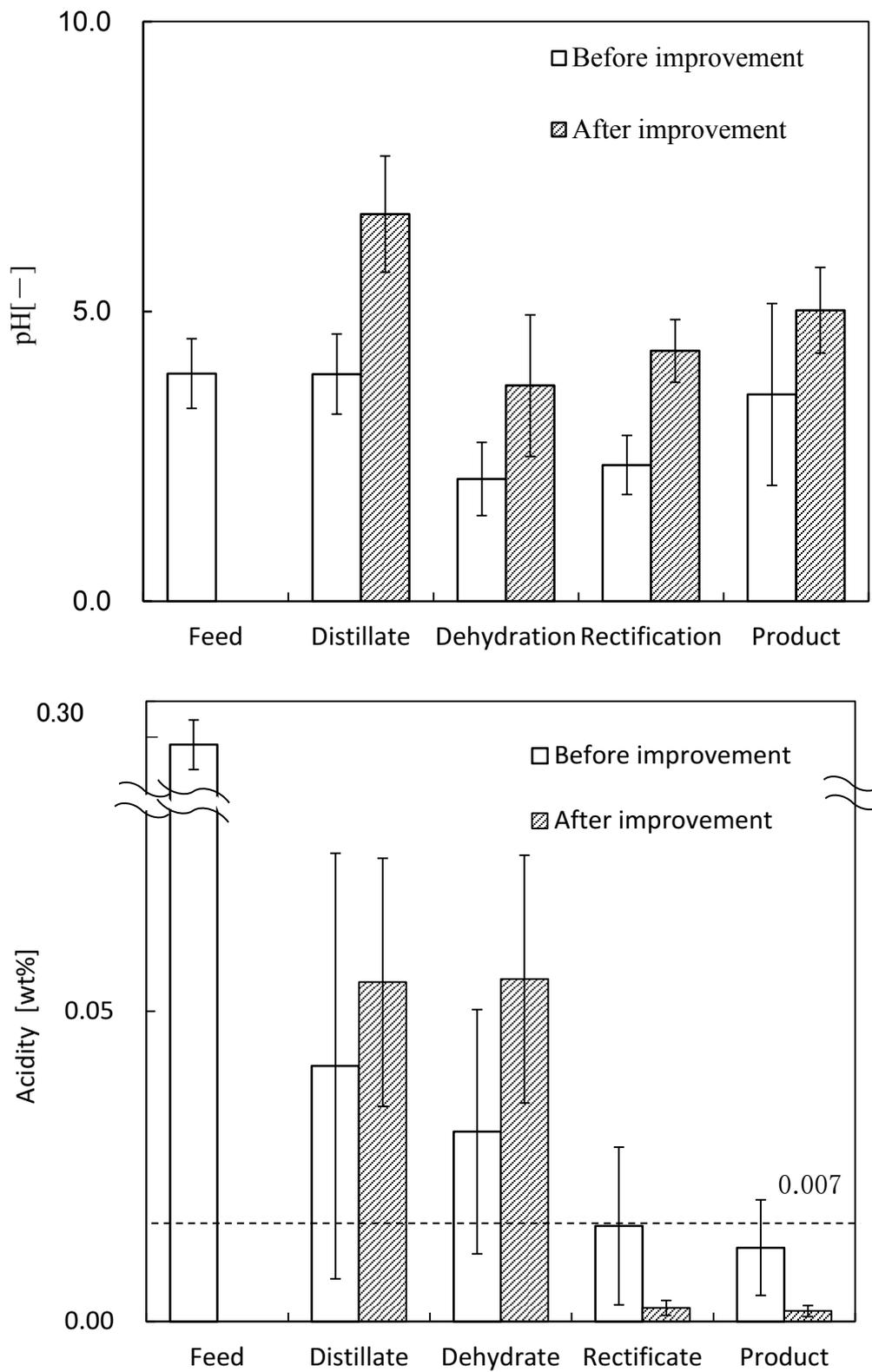


Fig. 3.2 Changes in pH, Acidity, Electric conductivity, Water concentration, Sulfur concentration in the distillation and refining process. White bars show the data before the improvement and bars with a slash mean the data after the improvement

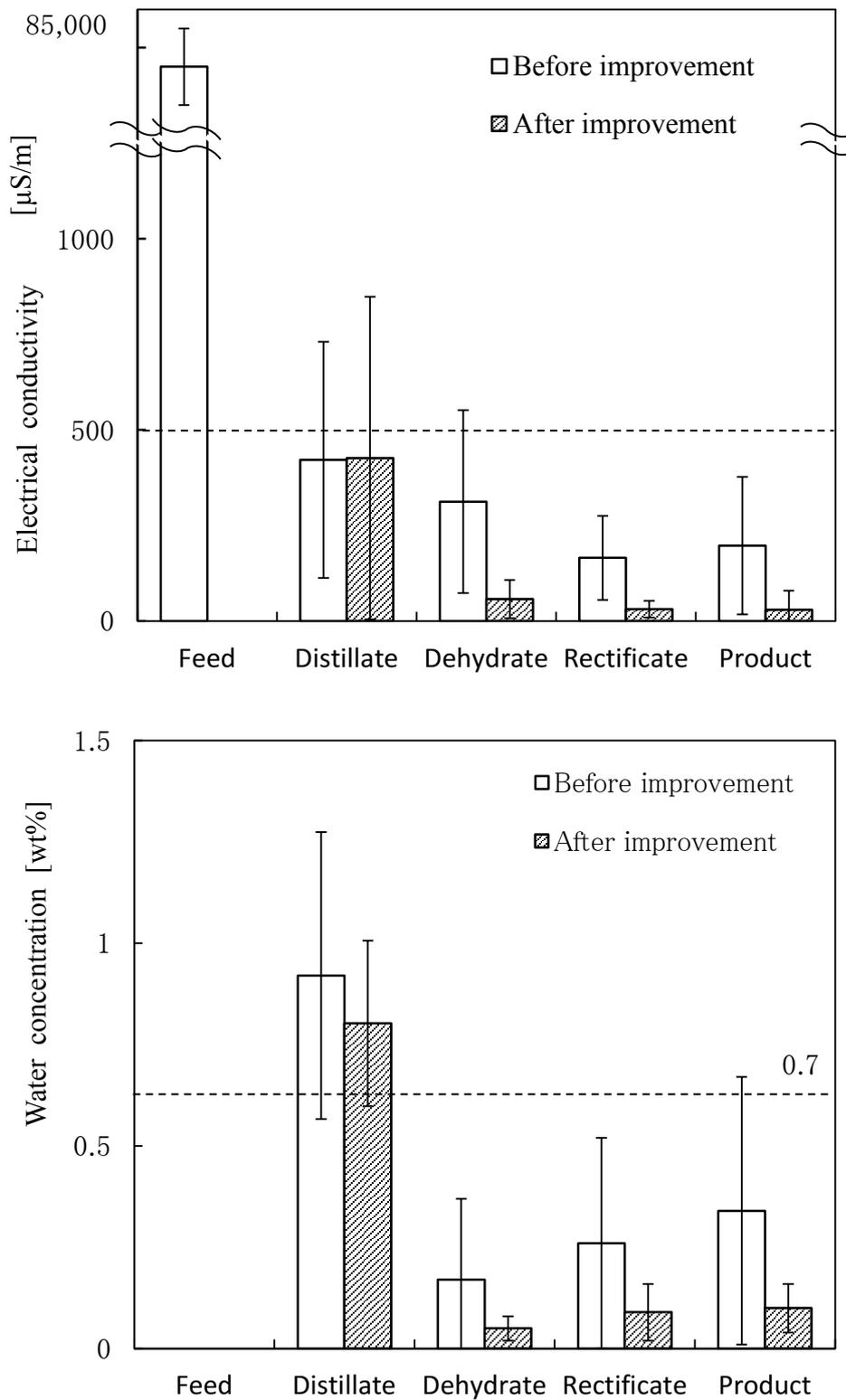


Fig. 3.2 Changes in pH, Acidity, Electric conductivity, Water concentration, Sulfur concentration in the distillation and refining process. White bars show the data before the improvement and bars with a slash mean the data after the improvement

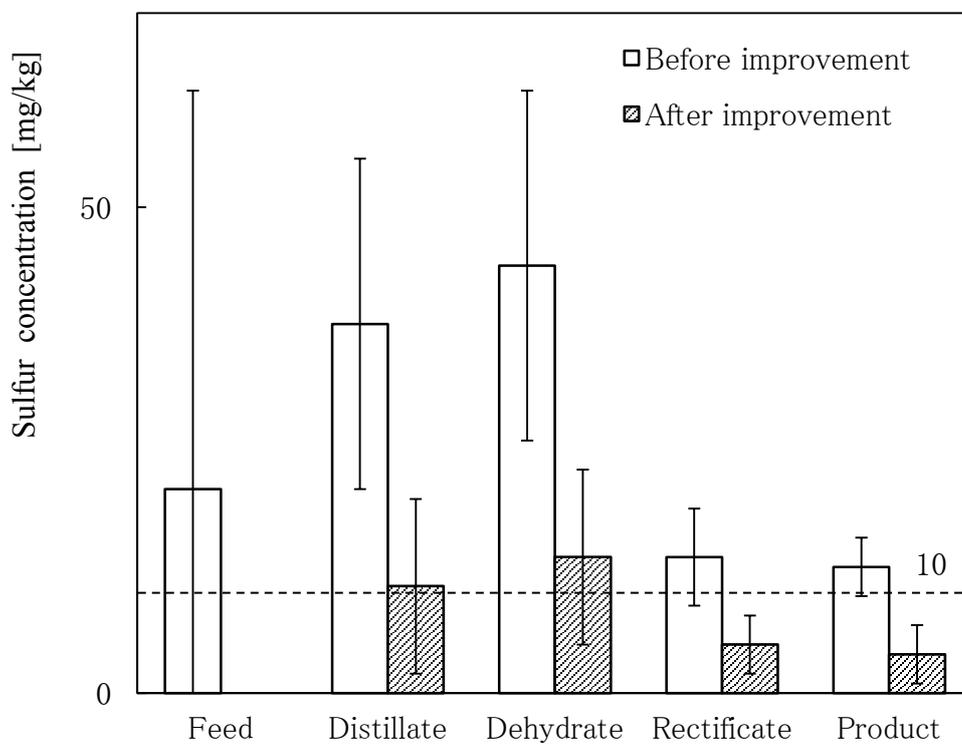


Fig. 3.2 Changes in pH, Acidity, Electric conductivity, Water concentration, Sulfur concentration in the distillation and refining process. White bars show the data before the improvement and bars with a slash mean the data after the improvement

3.3 製品品質の改善

3.3.1 製品品質の改善方法と考察

酸度低減のため、還流液に NaOH を添加する制御システムについて検討した。この操作により、蒸留液中の酸度に寄与する成分を中和することを目的とした。pH 制御システムの概要を **Figure 3.3** に示す。還流液タンクの循環ラインに pH 計を取付、pH が低い場合電動弁を制御して NaOH 添加することとした。

プロセス改善後の 13 バッチ分の運転管理 5 項目の分析結果を **Figure 3.2** の斜線棒グラフに示した。各項目について改善前に比べて以下の様な変化がみられた。

- 1) pH は、各工程で約 1.0 上昇した。
- 2) 酸度は、蒸留脱水工程で上昇したが、精留工程で下がった。
- 3) 電気伝導率は、蒸留工程では変わらなかったが、脱水工程以降で下がった。
- 4) 水分は、蒸留工程では変わらなかったが、脱水工程以降で下がった。これは、有機不純物が減少し、脱水のゼオライトの性能が向上したと考えられた。
- 5) 硫黄分は、全工程で下がった。

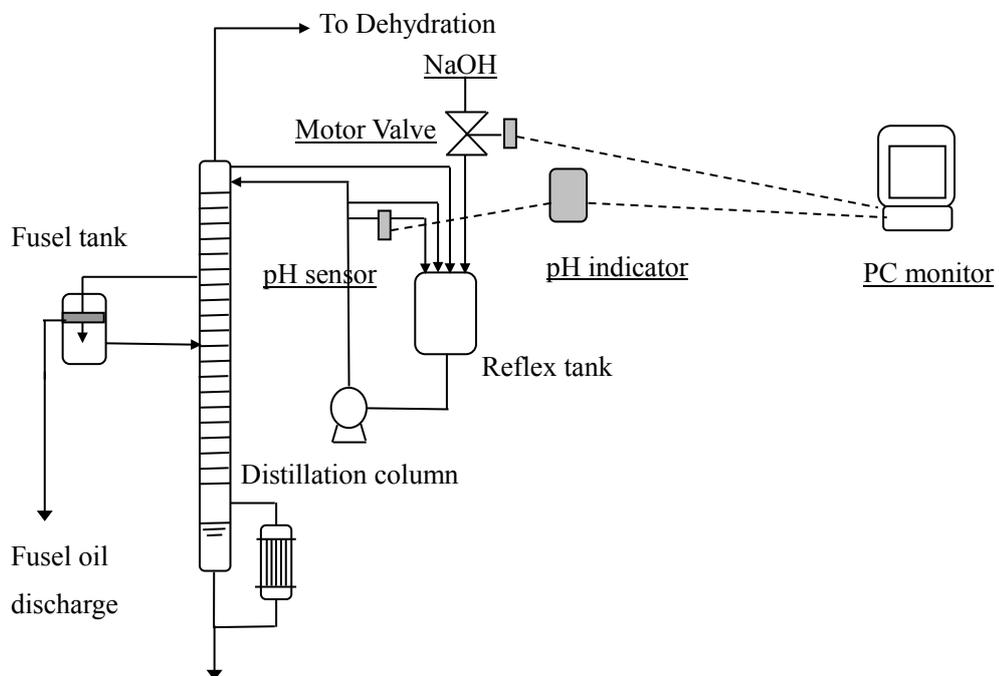


Fig. 3.3 The pH control system in the distillation process for improving the product quality

各項目の改善前後の値を Table3.3 にまとめた。

Table3.3 運転管理項目の製品品質の改善比較

運転管理項目		製品の改善前	製品の改善後	評価
pH	平均値	3.57	5.02	40%上昇
	[-] 標準偏差	±1.57	±0.74	50%に減少
酸度	平均値	0.0119	0.0017	14%に減少
	[wt%] 標準偏差	±0.0077	±0.0009	11%に減少
電気伝導率	平均値	197	29	15%に減少
	[μ S/m] 標準偏差	±180	±50	28%に減少
水分	平均値	0.34	0.10	30%に減少
	[wt%] 標準偏差	±0.33	±0.06	18%に減少
硫黄分	平均値	13	4	30%に減少
	[mg/kg] 標準偏差	±3	±3	変化無し

ほとんどの項目で、改善前に比べて改善後の値が、10～50%に低減し向上することができた。

また、NaOH を添加することによって、酢酸ナトリウム等の新たな不純物は検出されなかったため、促進される反応は無いと考えられた。

これらの変化のメカニズムの詳細は明確となっていないが、pH 制御が製品品質の改善に有効であることがわかった。

また、品質改善方法として、イオン交換樹脂を検討したが、コストが高く採用しなかった。

3.3.2 有機不純物の挙動と考察

製品エタノール中の有機不純物を測定結果は、 $5.0 \pm 2.0 \text{ g/L}$ であり、変動があった。そのため、分離精製プロセス中の有機不純物の分析を行い、挙動について検討した。

分離精製プラントの各工程での有機不純物の分析結果をその挙動から 4 つのグループに分けて **Figure 3.4** に示した。

I のグループは、水より沸点の高い有機不純物である酢酸、酪酸エチル、酪酸、1-ブタノールで、主に蒸留工程で分離除去された。

II のグループは、エタノールより沸点の低いアセトアルデヒド、酢酸エチル、メタノールで、蒸留工程で濃度が高くなるが、精留工程で分離除去された。

III のグループは、2-プロパノン、2-ブタノン、プロパン-2-オール、2-メチル-1-ブタノールで、低濃度であり、製品品質に大きくは影響しないが、若干蒸留工程で高く、精留工程で低くなった。

IV のグループは、中沸点のプロパン-1-オール、2-ブタノール、アセタールで、蒸留工程で濃度が高くなり、その後も分離除去されず、上昇した。これらが、製品中の主な有機不純物であることがわかった。

これらのグループ分類において、各有機不純物の分子量、化学構造式、蒸留で重要な特徴の沸点をまとめたものを **Table 3.4** に示した。特に化学構造特性による分類の特徴は見られなかった。また、分子量と沸点の関係を **Figure 3.5** に示した。I グループは、分子量と沸点がエタノールと水より高い物質、II グループは、沸点がエタノールより低い物質、III グループは、特異な挙動を示す物質、IV グループは、沸点が水と同じ 100°C 程度の物質を示すものではないかと考えられた。

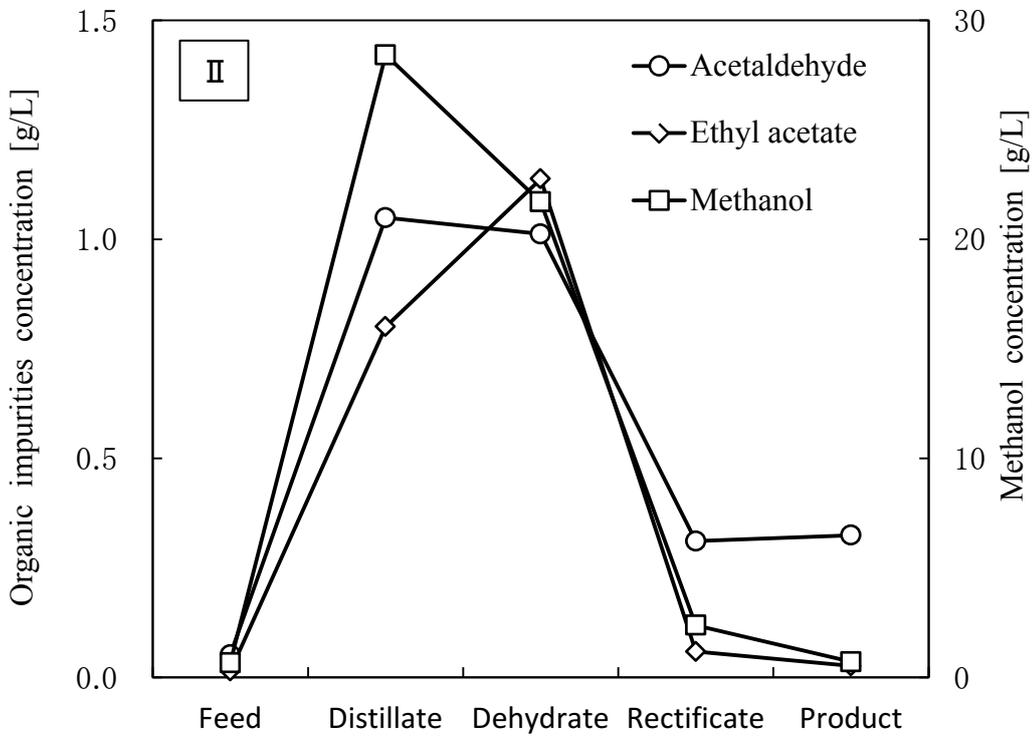
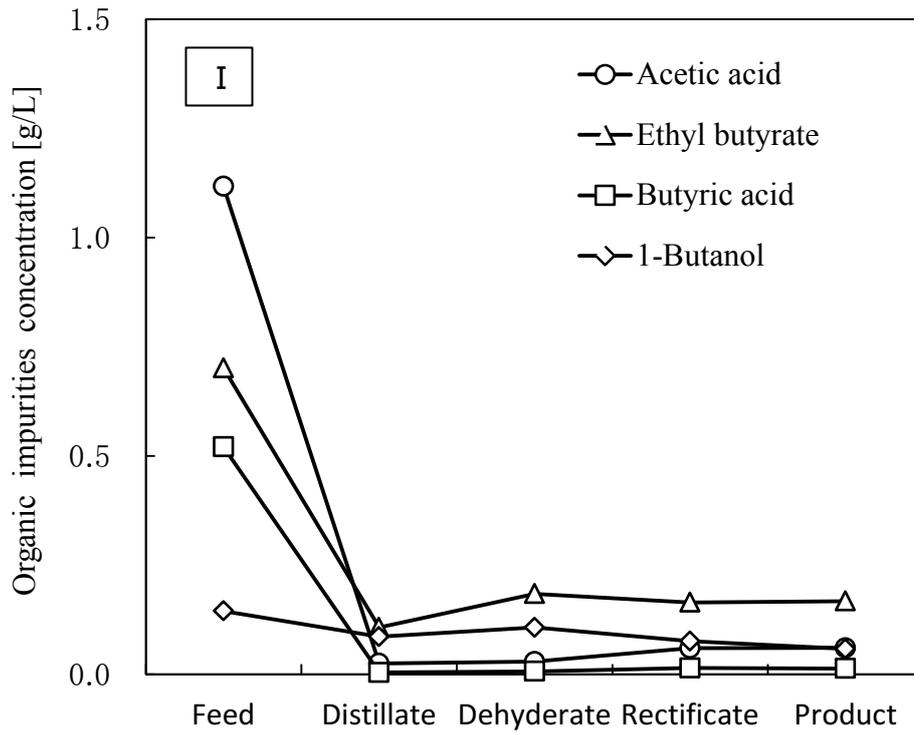


Fig. 3.4 The behaviors of organic impurities in the distillation and refining process

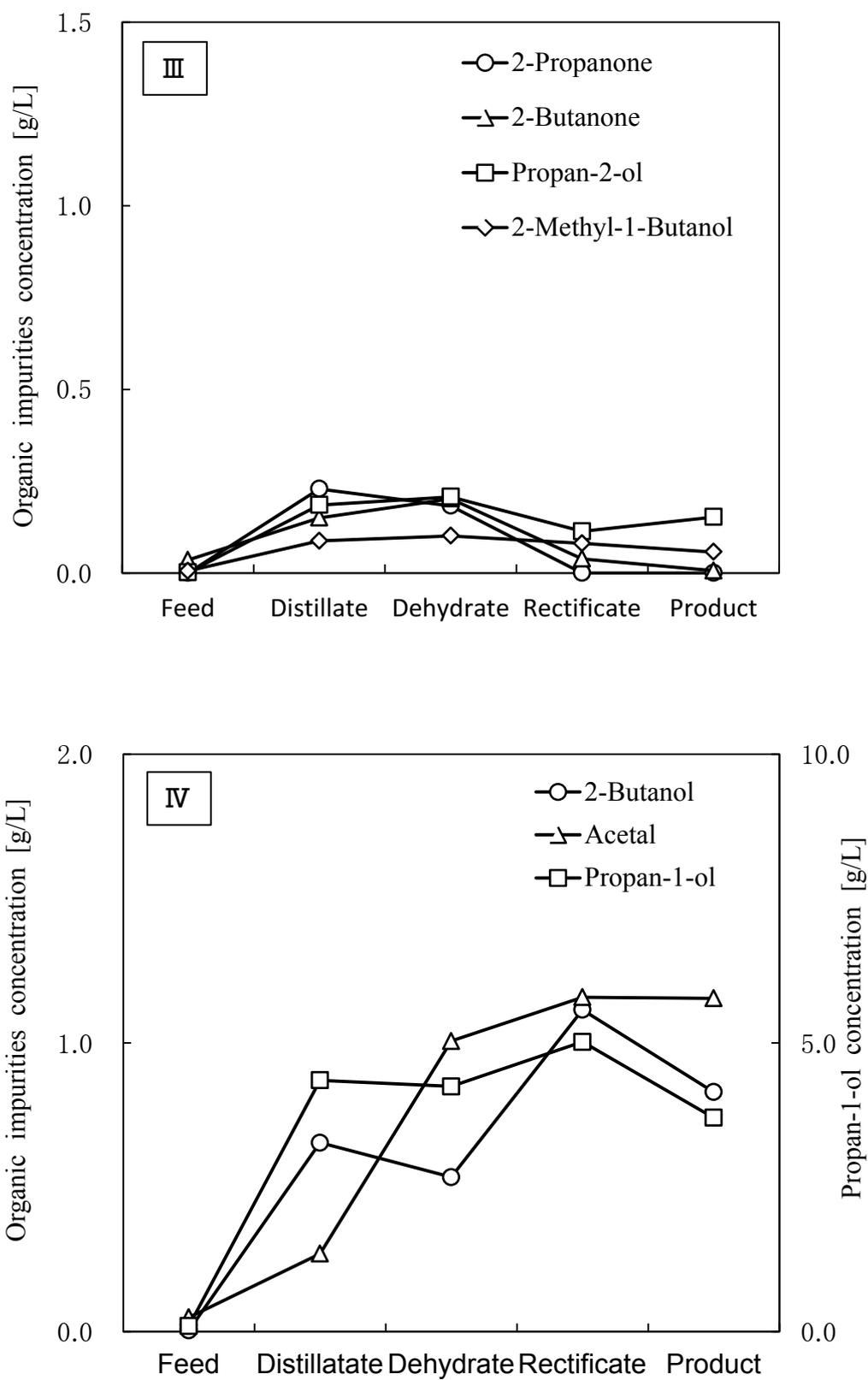


Fig. 3.4 The behaviors of organic impurities in the distillation and refining process

Table 3.4 有機不純物グループ分類の特性

Fig3.4 グループ	物質名	分子量	化学構造式	沸点
I	酢酸	60.05	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	118.0
	1-ブタノール	74.10	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	118.0
	酪酸	88.11	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	164.0
	酪酸エチル	116.16	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	121.3
II	メタノール	32.04	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	64.7
	アセトアルデヒド	44.06	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	20.2
	酢酸エチル	88.11	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	77.1
III	2-プロパノン	58.08	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	56.5
	プロパン-2-オール	60.10	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{O}-\text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	82.4
	2-ブタノン	72.11	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	79.5
	2-メチル-1-ブタノール	88.20	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}-\text{C}-\text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	128.0
IV	プロパン-1-オール	60.10	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	97.2
	2-ブタノール	74.12	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O}-\text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	99.0
	アセタール	118.20	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O} \\ \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	102.0

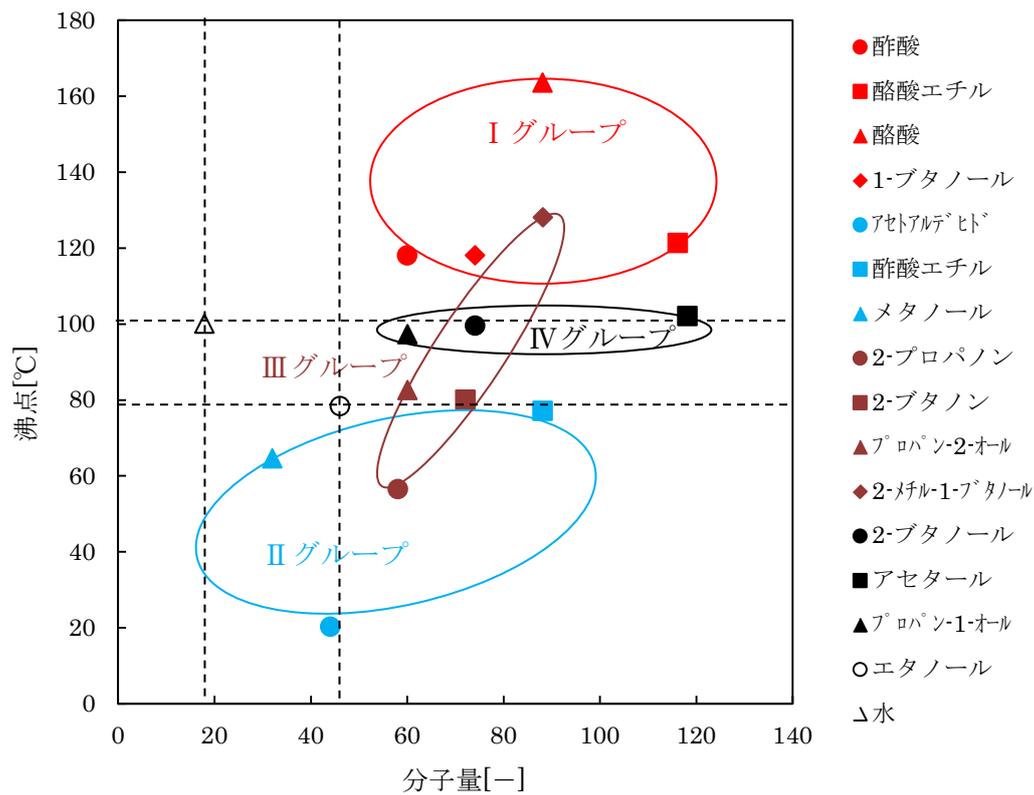


Fig. 3.5 有機不純物グループ分類と分子量、沸点の関係

3.3.3 蒸留塔フーゼル油抽出成分の挙動と考察

3.3.2 から、製品中の有機不純物プロパン-1-オール、2-ブタノール、アセタールは、中沸点成分であることから、フーゼル油抽出の検討を行った。発酵 4 バッチ分のフーゼル油抽出成分分析を行い、その結果を **Table 3.5** に示した。フーゼル油抽出しは、蒸留塔設計段数 14 段で、フーゼル油である不純物を集め、濃縮されて抜き出されるものである。サンプリング箇所は、**Figure3.1** の⑥の箇所である。アセタール、酪酸、酪酸エチル等が、主に抜き出されており、中・高沸点のフーゼル油抽出は有効であることがわかった。

これらのフーゼル油抽出し条件を最適化するためには、より多くのデータを蓄積して、それらの変動を踏まえた解析が必要である。

Table 3.5 Average concentration of organic impurities in the discharged

fusel oil with standard deviation	[g/L]
Concentration	
Acetic acid	0.535±0.547
Ethyl butyrate	5.211±8.051
Butyric acid	56.361±112.625
1-Butanol	1.549±2.058
Acetaldehyde	0.075±0.128
2-Propanone	0.000±0
Ethyl acetate	1.002±1.283
2-Butanone	0.011±0.006
Propan-2-ol	0.023±0.028
2-Methyl-1-Butanol	1.487±2.295
Methanol	1.127±0.365
2-Butanol	0.299±0.383
Acetal	6.319±7.302
Propan-1-ol	1.507±1.004

3.4 蒸留シミュレーション

3.4.1 蒸留シミュレーション解析と考察

製品の有機不純物は、平均値としては JIS K2190 に規定されている 10g/L 以内となっているが、ばらつきも大きく、発酵バッチによっては規格外となることもある。前述のよう I グループおよび II グループに分類した有機不純物はそれぞれ蒸留工程および精留工程で良好に分離されている。一方で、IV グループの不純物が製品中不純物の 7 割以上を占めており、これらを系内から効率よく除去することができれば、原料変動にともない不純物濃度が高くなった発酵液にも対応可能であると考えられた。これらは、エタノールより沸点が高いため、蒸留以降の工程で分離することが困難であり、蒸留塔で除去することが望ましい。そこで、蒸留塔での除去を検討するため、蒸留供給液の分析データを基にプロセスシミュレータによる蒸留シミュレーション解析を行った。シミュレーションソフトは、プロセスシミュレータ Pro/II を使用した。解析条件は、蒸留供給液流量の実際の運転条件である 2.8m³/h、エタノール濃度 2wt% を条件とし、還流液量 1350kg/h、フーゼル油排出量 2L/h、後段の脱水工程からの含水エタノールの返送量 0.1 m³/h、蒸留排水におけるエタノール含有量 50ppm を固定値とした。蒸留のシミュレーションによる計算結果と実績値を **Table 3.6** に示す。

I グループである酢酸、酪酸エチル、酪酸、1-ブタノールは、シミュレーションでは 0wt% となると計算されたが、実際は僅かに検出された。但し、蒸留供給液から蒸留工程で大幅に低減する傾向はシミュレーションを再現していると考えられる。

II, III グループのうち、アセトアルデヒド、2-プロパノン、メタノール、プロパン-2-オールについては、シミュレーションを再現する結果となった。2-ブタノンについては、濃縮傾向は見られたもののシミュレーションより低い値と

なった。酢酸エチルはシミュレーションより実績値の方が大幅に高くなり、2-メチル-1-ブタノールは逆に大幅に低くなる結果となった。

IVグループのプロパン-1-オールとアセタールは、シミュレーションの通り濃縮傾向が確認されたが、2-ブタノールについては実績値の方が大幅に高い結果となった。

酢酸エチルは全量が蒸留液から抜き出された場合よりも実績値では高い値となっており、蒸留塔内でエステル化が起きていると考えられた。IVグループのプロパン-1-オール、2-ブタノール、アセタールはエタノールより沸点が高く、後段での除去が困難であるため蒸留塔で除去することが望ましいが、水との気液平衡関係から缶出液から抜けず、蒸留液に同伴してしまう結果となったと考えられた (Sugama *et al*l, 1969; Honda, 1942)。2-ブタノールについては、シミュレーションでは蒸留液では低濃度になっているにも関わらず、実績においては濃縮されている。実プラントにおいては様々な微量成分を含んでおり、2-ブタノールがフーゼル油として排出されにくい組成になっていることが考えられた。

Table 3.6 The organic impurities concentration of the simulation analysis and Plant

data	[wt%]			
	Feed	conc.	Simulation distillate	Plant distillate
Acetic acid		0.0973	0	0.0025
Ethyl butyrate		0.0777	0	0.0107
Butyric acid		0.0486	0	0.0002
1-Butanol		0.0097	0	0.0086
Acetaldehyde		0.0077	0.1628	0.1049
2-Propanone		0.0012	0.0243	0.0229
Ethyl acetate		0.0003	0.0061	0.0800
2-Butanone		0.0038	0.0794	0.0150
Propan-2-ol		0.0014	0.0283	0.0186
2-Methyl-1-Butanol		0.0079	0.1512	0.0088
Methanol		0.1432	2.9539	2.8416
2-Butanol		0.0032	0.0001	0.0655
Acetal		0.0050	0.1051	0.0270
Propan-1-ol		0.0242	0.3876	0.4354
Total			3.8988	3.6419

3.4.2 フーゼル油拔出シミュレーションと考察

蒸留液側に同伴している蒸留塔で除去することが望ましい不純物の低減を図るためフーゼル油拔出量の検討を行った。3種類目の不純物に加えて、シミュレーションにおいて濃縮傾向が示された 2-ブタノン、プロパン-2-オール、2-メチル-1-ブタノールを加えた6種類の不純物を対象とした。実プラントでは、蒸留供給液の変動が大きく詳細な検証が困難なため、シミュレーションにて検討を行った。

フーゼル油拔出量を現状の 2L/h から少なくした場合と多くした場合の蒸留液中濃度変化結果を **Figure 3.6** に示す。フーゼル油拔出量を 2L/h から 3L/h に増加させることにより、最も高かったプロパン-1-オールが 35%低減されることが確認でき、適正な運転条件の設定およびフーゼル油拔出が重要であることが分かった。実プラントにおいて、製品中のプロパン-1-オールは不純物の約 50%を占めている。シミュレーションと同等の低減効果を見込むと、製品中の不純物は 18%程度低減されることとなる。このような検討を実プラントで実施することにより、原料の変動に関わらず、不純物濃度が規格を満たすことが可能になると考えられる。

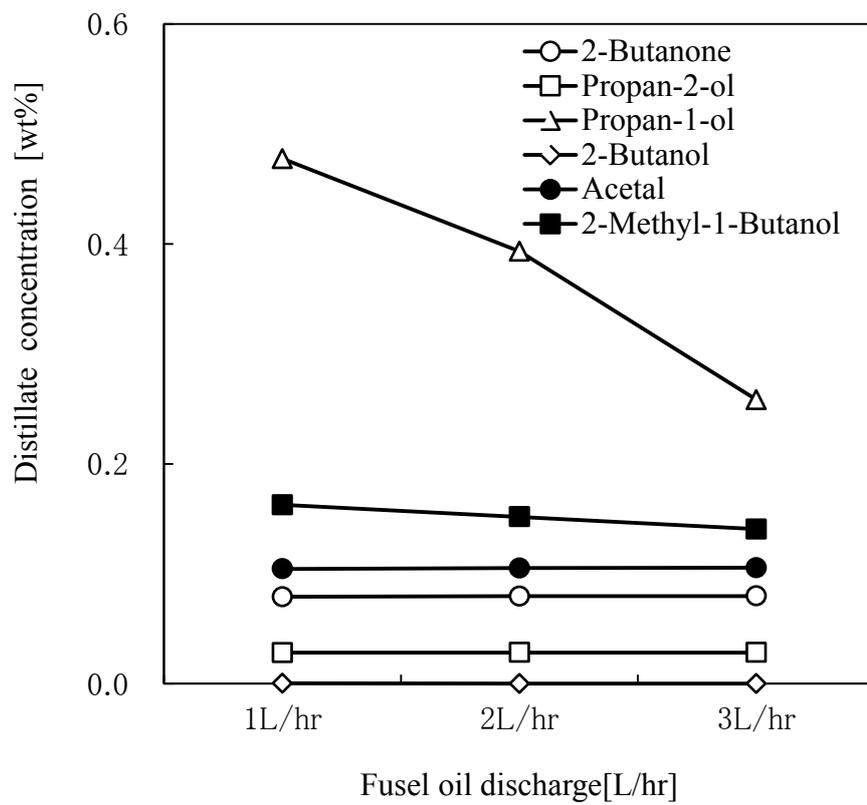


Fig. 3.6 The simulation for the impurities fusel separation

3.5 有機不純物の特徴

3.5.1 有機不純物分析実験方法

本研究で特定された有機不純物を個別に製品エタノール中の濃度に調製して、各々pHおよび酸度を測定した。有機不純物の濃度条件を **Table 3.7** に示す。

エタノールは、和光純薬製の試薬用特級エタノール 99.5 を、各有機不純物は、特級試薬を使用した。pH計は、堀場製作所製 F-51 型式、ガラス電極 6377 を酸度計は、自動滴定装置（平沼製作所：COM-1600MD）を使用した。

Table 3.7 有機不純物濃度と酸度の関係

	Concentration [ppm]	Acidity [wt%]
Methanol	900	0.0007
Propan-1-ol	4,000	0.0007
Propan-2-ol	150	0.0009
2-Butanol	1,000	0.0008
Acetal	1,000	0.0009
Acetaldehyde	350	0.0009
Acetic acid	70	0.0129
Ethyl acetate	1,000	0.001
Ethyl butyrate	200	0.0009
1-Butanol	124	0.0007
Butyric acid	132	0.0119
2-Methyl-1-butanol	113	0.0006
2-Butanone	92	0.0007
Special ethanol	999,900	0.0009

3.5.2 実験結果と考察

有機不純物と酸度測定結果を Table 3.7 に示す。酸度に影響する有機不純物は、酢酸と酪酸であり、他の有機不純物は、影響しないことが明確になった。

有機不純物と pH 測定結果を Figure 3.7 に示す。酢酸と酪酸は、pH を低下させることが明確になった。他の有機不純物は、エタノールとほぼ同様の変化を示し、pH への影響はほとんど無いことがわかった。

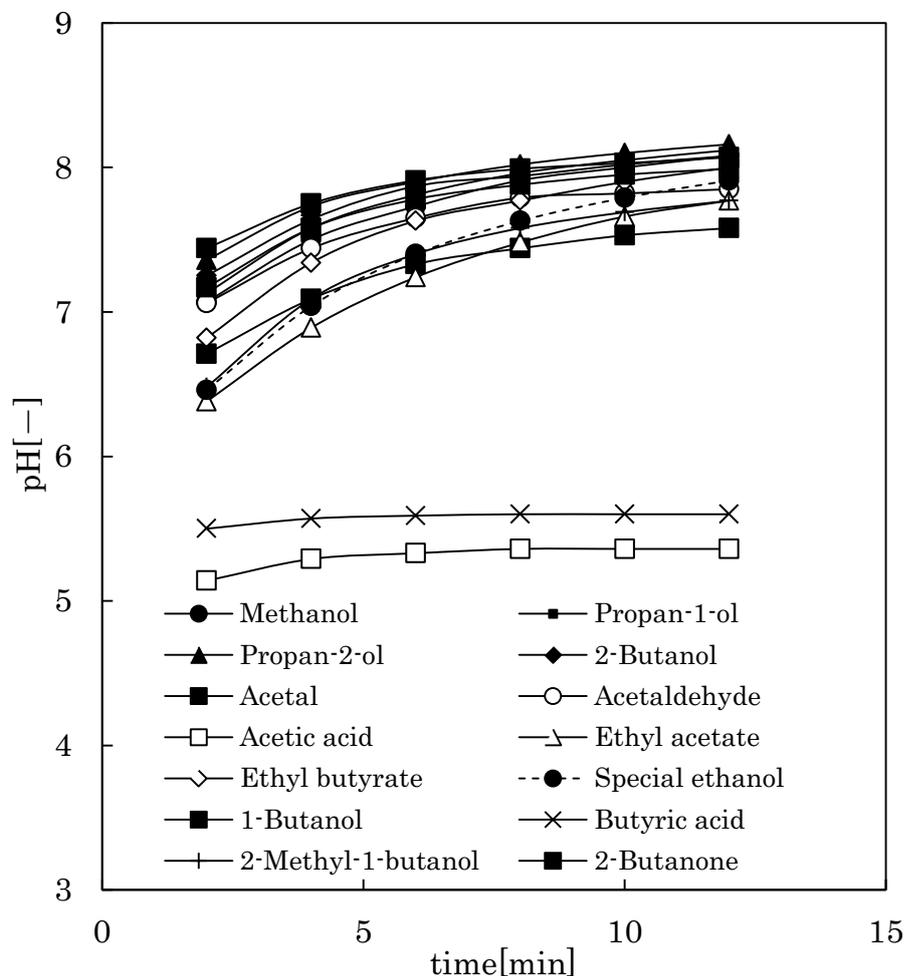


Fig. 3.7 有機不純物における pH 経時変化

3.5.3 有機不純物の化学反応の考察

これらの特定された有機不純物は、主にアルコール、アルデヒド、カルボン酸である。アルコールの主な反応は、エステル化、脱水反応、酸化、アルデヒドの主な反応は、酸化、還元、カルボン酸の主な反応は、エステル化、アルコールへの還元がある³⁻¹⁵⁾。また各有機不純物についても個別の化学反応があるので、これらまとめたものを **Table. 3.8** に示す。

また、**Table 3.8** の化学反応を有機不純物の相互関連図としてまとめたものを **Figure 3.8** に示す。特定された有機不純物は、相互に複雑な化学反応関係にあることがわかった。

エタノール、アセトアルデヒド、酢酸エチル、酪酸エチル、アセタールは、エステル化、酸化、脱水縮合の化学反応によって合成、分解されると考えられる。ブタノール類、酪酸、2-ブタノン、プロパノール類と 2-プロパノンも酸化により、合成、分解される。これらの化学反応は、酸化と加熱が主な化学反応の要因であることがわかった。蒸留塔内部での各有機物の濃度は、気液平衡関係から異なっており、発酵で発生する酢酸、酪酸や前段階の硫酸の残存が重要であると考えられた。また、メタノール、2-メチル-1-ブタノールは、比較的安定している物質であることがわかった。

Table 3.8 有機物の化学反応³⁻¹⁶⁾

有機物	化学反応内容
エタノール	<p>酸化剤を作用させる、または脱水素反応を施すとアセトアルデヒドに変わり、さらに強い酸化反応条件下では酢酸まで酸化される。</p> <p>酢酸とのエステル化反応があり、可逆である。</p>
アセトアルデヒド	<p>エタノール蒸気を加熱した金属触媒上を通すことで得られる。</p> <p>酢酸、酢酸エチル（ティシチェンコ反応）へ、さらにアルドールを経て1-ブタノールなどの原料となる。</p>
アセタール	<p>アルデヒドとアルコールを酸触媒の存在で反応されて得られる。</p> <p>アルカリに安定で、希鉍酸と加熱すれば容易にもとのアルデヒドにもどる。</p>
2-ブタノン	<p>2-ブタノールの酸化で得られる。</p>
2-ブタノール	<p>2-ブタノンの還元で得られる。</p>
プロパン-2-オール	<p>酸化により 2-プロパノンを生成。</p>
酢酸	<p>エタノールの発酵で得られる。</p> <p>アセトアルデヒドを触媒による酸化で得られる。</p>
酢酸エチル	<p>強酸存在下で、酢酸とエタノールを反応（エステル化）</p>
酪酸	<p>1-ブタノールの酸化で得られる。</p>
酪酸エチル	<p>酪酸を硫酸存在下、エタノールを加熱して得られる。</p>

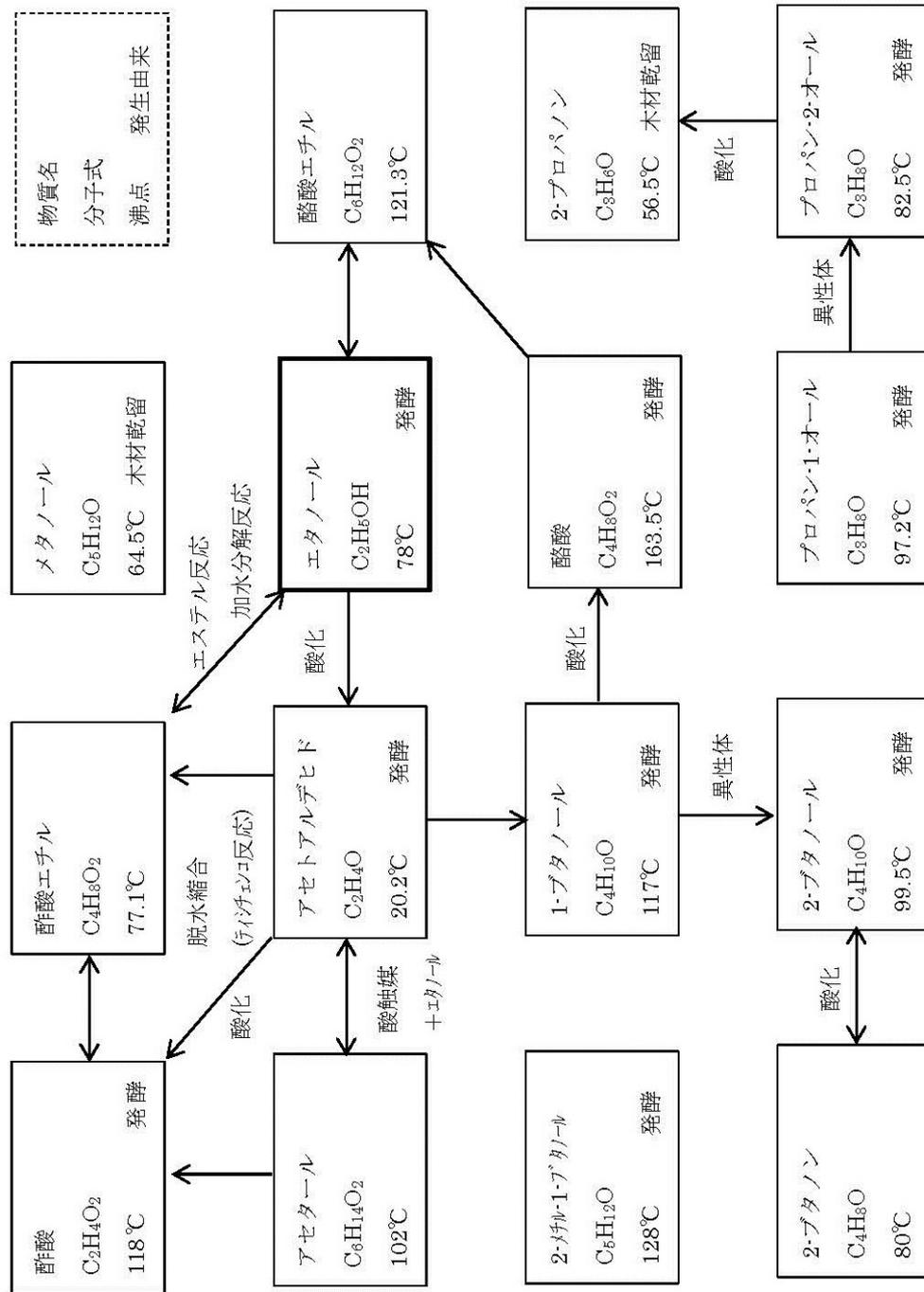


Fig. 3.8 有機不純物の化学反応関連図

3.6 結 言

- 1) 廃木材からのバイオエタノール 51 バッチ分の発酵液の分析をした結果、酸度、電気伝導率、硫黄分、有機不純物濃度がバッチ毎に変動が大きく、これらの変動を受け、製品品質管理項目のうち酸度、硫黄分が規格を上回ることもあり、対策が必要であることがわかった。
- 2) 還流液に NaOH を添加することにより、製品エタノールの pH、酸度、電気伝導率、水分、硫黄分が改善されることが明らかになった。しかしながら、改善されるメカニズムは明確となっていない。
- 3) プロパン-1-オール、2-ブタノール、アセタールは、蒸留・精留工程で分離困難であり、主な有機不純物であることが明らかになった。それらは、フーゼル油抽出が濃度低減に有効であることがわかった。
- 4) 蒸留シミュレーションでも実プラントと同様にエタノールより沸点の高い有機不純物も蒸留液に同伴する結果となった。また、シミュレーションによる検討の結果、フーゼル油抽出の効果が確認できた。
- 5) 同定された有機不純物のなかで、pH、酸度に影響するのは、酢酸と酪酸であることが明確になった。
- 6) 同定された有機不純物は、相互に化学反応が起こることがわかった。

3.7 参考文献

- 3-1) Japan Alcohol Association, Japan Bioindustry Association ; “Alcohol hand book,
“Gihodoshuppan 9th,255-278(2009)
- 3-2) Sakaguchi,M; “Alcohol Distillation,”*Separation Process Engineers Series*,
10,109-126(2010)
- 3-3) Kato, M., T. Nakao, J. Ushijima, T. Shimada, K. Shigaki, S. Kayashima and K.
Hisano ; “About the Quality and Component Variation of Each Fractionate
Solution at the old type Distillation of Shochu,” *J. Brew. Soc. Japan*,52(12) ,
32-40(1957)
- 3-4) Sugama, S, T. Shiiki and A. Suzuki ; “V Distillation,” *J. Brew. Soc.*
Japan,64(4) ,303-308(1969)
- 3-5) Ikari, A, Y. Hatate, G. Nishino and Y. Hamasaki ; “Behaivior of Flavor
Components in Aqueous Ethanol Distillation by a Pot Still,”*Kagaku Kogaku*
Ronbunshu, 16,652-659(1990)
- 3-6) Ikari, A, Y. Hatate, G. Nishino, S. Iiyama and Y. Hamasaki ;“Distillation Test of
Shochu Mash by a Pot-Still with Trays,”*Kagaku Kogaku Ronbunshu*,
17,22-28(1991)
- 3-7) Ikari, A ;“Behavior of Impurities in Batch Rectification of Aqueous Ethanol
Solution”*Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 19,69-75(1993)
- 3-8) Watanabe, S., M. Mitani, S. Teramoto; “Studies on the Separation of Fusel Oil in
the Commercial Scale Distillation Column,”*Journal of the Brewing Society of*
japan,41(12),667-675(1963)
- 3-9) Karen A. Canon-Rubio, Jairo A. Duran, Gerardo Rodriguez and Alvaro Orjuela;
“Simultaneous Esterification of Mixed Alcohols with Acetic Acid by Reactive

- Distillation,”*AIChE Annual Meeting* Oct.28-Nov.2(2012)
- 3-10) Prafull Patidar and Sanjay M. Mahajani; “Esterification of fusel oil using reactive distillation-Part I : Reaction kinetics,”*Chemical Engineering Journal*, 207-208,377-387(2012)
- 3-11) Marcela C. Ferreira, Antonio J. A. Meirelles, and Eduardo A. C. Batista ;“Study of the Fusel Oil Distillation Process,”*Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52,2336-2351(2013)
- 3-12) Saito, Y ;“Concentrating and Dehydrating of Bioethanol”*Bioethanol Correspondence of JARUS*, 7,33-42(2011)
- 3-13) Asahi Breweries, Ltd. .; “The Demonstrate Examination Work at Biomass ethanol Production Technic from Sugarcane for the Fuel Production in Okinawa”*NEDO Performance Report* , P02057(2009)
- 3-14) NITTO DENKO CORPORATION.; “Research and Development at the Concentrating and Membrane Dehydrating of Cellulosic Bioethanol with the polymer Membrane Method”*NEDO Performance Report* , P07015(2012)
- 3-15) B.D.PEARSON ; 要説有機化学, 東京化学同人, (1973)
- 3-16) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭 ; 化学大辞典
ENCYCLOPEDIA OF CHEMISTRY , 東京化学同人, (1989)

第4章 気液平衡実験による有機不純物の蒸留塔内挙動

4.1 緒言

廃木材からの製造プラントでは、原料の変動により、製品品質を満たすようにプロセスや運転条件を調整する必要があった。そこで、廃木材を原料としたバイオエタノール製造プラントの蒸留・精留プロセスにおける pH 制御による製品品質の改善と有機不純物の挙動を第3章で述べた。第3章は、プラントに含まれていた様々な有機不純物の同定を行い、また蒸留塔還流液で pH 制御を追加し、製品品質の改善をすることができた。さらに、プラント液の分析によりフーゼル油抽出が有効であることもわかった。しかしながら、有機不純物の気液平衡関係、化学反応と還流液への NaOH 添加による有機不純物の挙動が明確になっていなかった。

気液平衡データの文献は、ほとんどが、2液系であるため、商業的な蒸留分離の複雑な多成分系については、2液系平衡データから推算されている⁴⁻¹⁾。それらの推算式や実験による研究は、多く報告されている。4成分系以上の気液平衡式のモデル化ができること⁴⁻²⁾、3成分系気液平衡において微量成分の異様な挙動があること⁴⁻³⁾、3成分系の原料中に微量に含まれる不純物が、蒸留塔内で沸点の高い成分が塔頂に押し上げられること⁴⁻⁴⁾が報告されている。また、エタノール-水系における微量成分挙動の研究について、10種の微量成分を加えた調製液ともろみ液の単式蒸留実験値と計算値比較によると化学反応等の複雑な挙動があること⁴⁻⁵⁾、微量3成分の平衡比は文献値と一致すること⁴⁻⁶⁾、蒸留酒の単蒸留において微量不純物の挙動の数式モデルを作成して、製品品質の改善ができること⁴⁻⁷⁾が、報告されている。

これら特定の不純物の気液平衡関係は多く報告されているが、第3章のエタノール-水系に含まれる微量不純物の挙動は、実プラントのため、有機不純物

以外の金属類や硫黄化合物等が含まれ、かつ供給液濃度が変動することにより複雑な系であった。そこで、第3章で同定した微量の13有機不純物のモデル混合液を使用して気液平衡実験を行い、以下の内容について研究した。

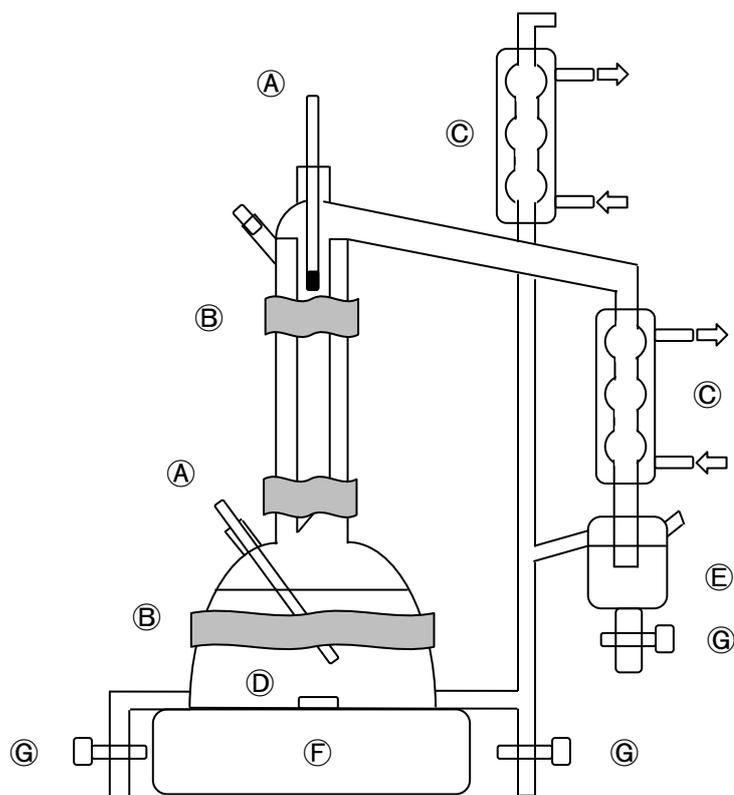
- 1) モデル混合液気液平衡実験から、相対揮発度を測定した。
- 2) 相対揮発度から有機不純物塔内分布をシミュレーションした。
- 3) 塔内分布から実プラントデータとの比較を行った。
- 4) NaOH 添加気液平衡実験から、相対揮発度を測定した。

4.2 有機不純物の相対揮発度の測定

4.2.1 気液実験方法

実験装置は、Figure 4.1, 4.2 に示す Othmer 型蒸留器を使用した。液相部①は、ポット容量 500ml で、加熱は底面にマントルヒーターと側面にリボンヒーターを巻くことにより行った。また、液相は、スターラーにより攪拌し、温度測定は、温度計②にて行った。実験の圧力は、冷却器③を通して開放し大気圧とした。気相部は、リボンヒーターを巻く保温を行い、温度測定は温度計②にて行った。また、蒸気は冷却器③にて凝縮し、凝縮ポット④に溜め、液相ポット①に循環する様にした。モデル液の仕込量は、400ml とした。サンプル採取は、気相部及び液相部の温度が一定になってからさらに 1 時間運転を続けて、液相と気相の試料を採取した。また、実験後に得られた気相側の組成を次の実験の仕込液組成とした。

最初のモデル混合液の組成は、第3章 Table 3.2 の蒸留塔供給液の13有機不純物の平均値とした。エタノール、13有機不純物は、特級試薬を、水は蒸留水を使用した。有機不純物の分析は、GC(カラム: Agilent Technologies: DB-WAXETR 125-7362) で、行った。



- Ⓐ Thermometer
- Ⓑ Ribbon Heater
- Ⓒ Condenser
- Ⓓ Distillation Still
- Ⓔ Distillate Collector
- Ⓕ Magnetic stirrer with Hot plate
- Ⓖ Cock for Sampling

Fig. 4.1 Experimental apparatus



Fig. 4.2 実験装置写真

4.2.2 実験結果と考察

モデル液による気液平衡実験の仕込液、液相、気相データを **Table 4.1** に示す。No. 1 の実験結果の気相組成を No. 2 の仕込液組成とし、No. 3、No. 6 の実験を順次行った。また、No. 4 と No. 5 は、No. 3 と No. 6 の中間値を得るために実験を行った。

今回の 13 有機不純物モデル液実験結果とエタノール-水系 2 成分系気液平衡文献データ⁴⁻⁸⁾を比較して、エタノールの気液平衡関係を **Figure 4.3** に示した。エタノールの気液平衡は、有機不純物の影響をうけないことがわかった。

モデル液による気液平衡実験で得られた、13 有機不純物の対エタノール比揮発度（以降、相対揮発度）の関係を **Figure 4.4** に示す。エタノール揮発度 1 を各々破線で示した。また、得られたデータは、既往の報告と比較した。水-エタノール-有機不純物の 3 成分系による相対揮発度として、プロパン-1-オール、プロパン-2-オール、1-ブタノール、メタノール⁴⁻⁸⁾をプロットし、ほぼ同じ傾向であった。また、水-エタノール-有機不純物の 4 成分系気液平衡データ⁴⁻⁹⁾とし、酢酸、酢酸エチル、メタノール、1-ブタノールを **Figure 4.5** に、水-エタノール-有機不純物の 3 成分系気液平衡データとして、アセトアルデヒド⁴⁻⁸⁾、プロパン-2-オール⁴⁻⁹⁾を **Figure 4.6** に示し、比較してもほぼ同じ傾向であった。これらから、13 有機不純物の挙動は、混合による影響は無視できることがわかった。

液相エタノール組成に対する相対揮発度の変化パターンは、5 グループに分類することができた。

I グループは、全体的にエタノールより高く、エタノール mol%が高くなるに従って、低くなるものである。この組成としては、アセトアル、酪酸エチル、酢酸エチル、2-ブタノン、プロパン-2-オールである。

IIグループは、全体的にエタノールより高く、エタノール mol%が高くなるに従って、少し高くなるものである。この組成としては、アセトアルデヒド、2-ブタノールである。

IIIグループは、エタノール mol%が低い領域では、エタノールより揮発度が低いが、高くなるに従ってエタノールより高くなるものである。この組成は、メタノールである。

IVグループは、エタノール mol%が低い領域ではエタノールより高いが、高い領域ではエタノールより低くなるものである。この成分は、2-メチル-1-ブタノール、1-ブタノール、プロパン-1-オールである。

Vグループは、全域で、比揮発度がエタノールより低いものである。この成分は、酢酸、酪酸である。

また、発酵醪成分の相対揮発度のグループ分けと挙動の報告⁴⁻¹⁰⁾と比較すると、ほぼ同様な傾向であった。

Table 4.1 The results of the VLE measurement (Charge=mole% of charge solution, x_i =mole% of liquid phase, y_i =mole% of vapor phase [mole%])

Experimental No.	Temp. [°C]	Ethanol	Acetic acid	Ethyl butyrate	Butyric acid	1-Butanol	Acetaldehyde	Ethyl acetate	2-Butanol	Propan-2-ol	2-Methyl-1-Butanol	Methanol	2-Butanol	Acetal	Propan-1-ol
No.1 Charge		0.596	0.034	0.011	0.011	0.004	0.002	0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.040	0.001	0.001	0.003
x_i	100	0.144	0.033	<0.001	0.010	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.017	<0.001	0	<0.001
y_i		2.460	0.017	0.037	0.012	0.015	0.008	0.010	0.005	0.002	0.002	0.147	0.007	0	0.016
No.2 Charge		2.454	0.018	0.037	0.012	0.015	0.008	0.010	0.005	0.002	0.002	0.148	0.007	0.001	0.016
x_i	97	0.827	0.010	0.003	0.012	0.003	0.001	0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.068	0.001	<0.001	0.004
y_i		6.980	0.001	0.029	0.005	0.041	0.041	0.032	0.015	0.005	0.006	0.396	0.022	0.001	0.050
No.3 Charge		6.726	0.002	0.029	0.005	0.039	0.040	0.031	0.014	0.004	0.006	0.380	0.021	0.002	0.049
x_i	91	3.910	<0.001	0.003	0.005	0.013	0.012	0.006	0.003	0.001	0.001	0.281	0.006	<0.001	0.025
y_i		56.635	<0.001	0.276	0.009	0.284	0.477	0.416	0.136	0.035	0.051	2.525	0.116	0.012	0.455
No.4 Charge		21.876	0.002	0.036	0.008	0.050	0.051	0.039	0.018	0.006	0.008	0.481	0.026	0.002	0.062
x_i	78	22.431	0.001	0.050	0.013	0.041	0.013	0.019	0.008	0.004	0.004	0.485	0.015	0.001	0.068
y_i		61.570	<0.001	0.205	0.025	0.067	0.405	0.262	0.086	0.015	0.003	1.232	0.063	0.015	0.154
No.5 Charge		31.308	0.003	0.043	0.008	0.056	0.065	0.045	0.020	0.006	0.009	0.584	0.029	0.002	0.071
x_i	78	33.424	0.002	0.068	0.017	0.052	0.019	0.024	0.010	0.005	0.009	0.467	0.024	0.005	0.082
y_i		62.470	<0.001	0.124	0.012	0.037	0.318	0.077	0.059	0.010	0.006	0.962	0.129	0.016	0.103
No.6 Charge		56.637	0.004	0.274	0.010	0.280	0.472	0.416	0.135	0.046	0.053	2.536	0.113	0.012	0.427
x_i	78	61.654	0.005	0.238	0.113	0.260	0.177	0.327	0.097	0.041	0.058	3.411	0.076	0.037	0.525
y_i		67.470	0.001	0.271	0.018	0.053	1.751	0.713	0.234	0.041	0.008	5.556	0.256	0.054	0.276

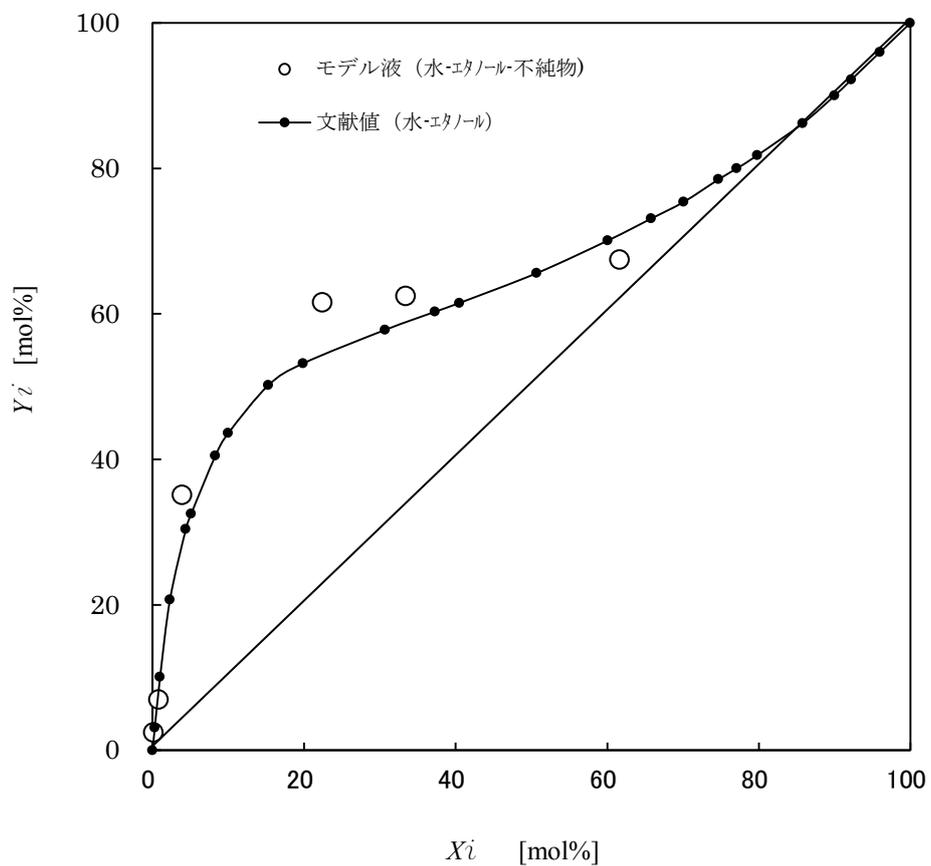


Fig. 4.3 モデル液と水-エタノール-2 成分系比較

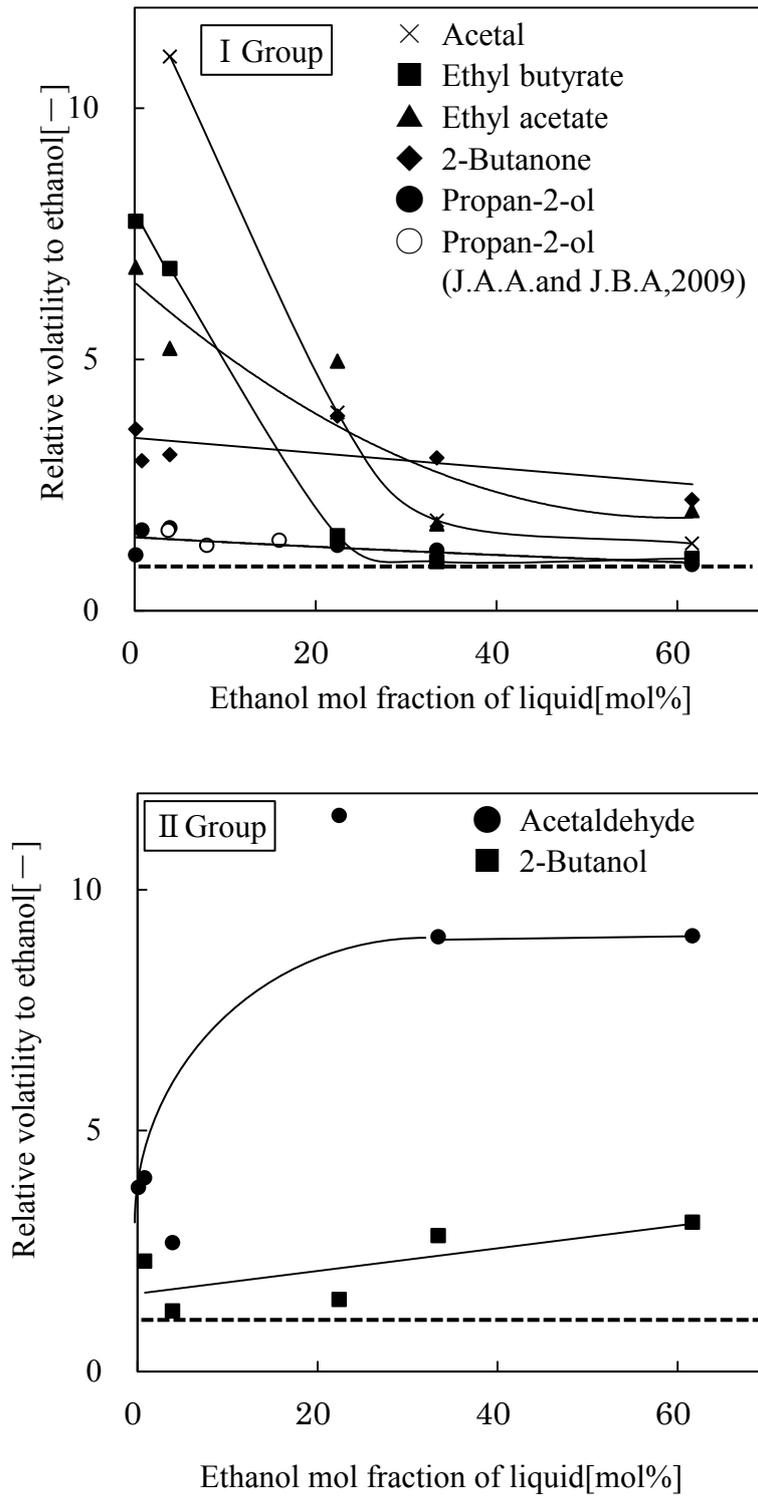


Fig. 4. 4 The relative volatility of the organic impurities

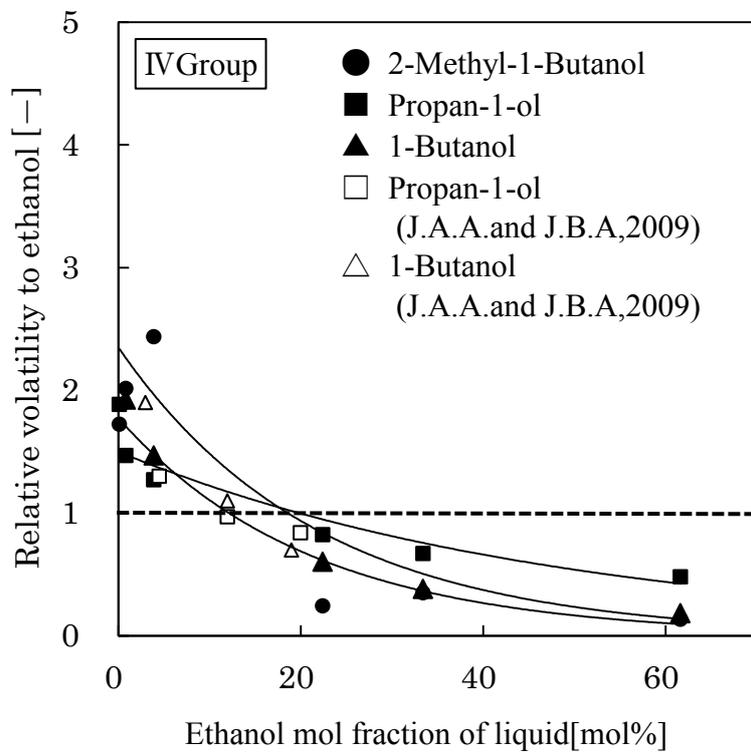
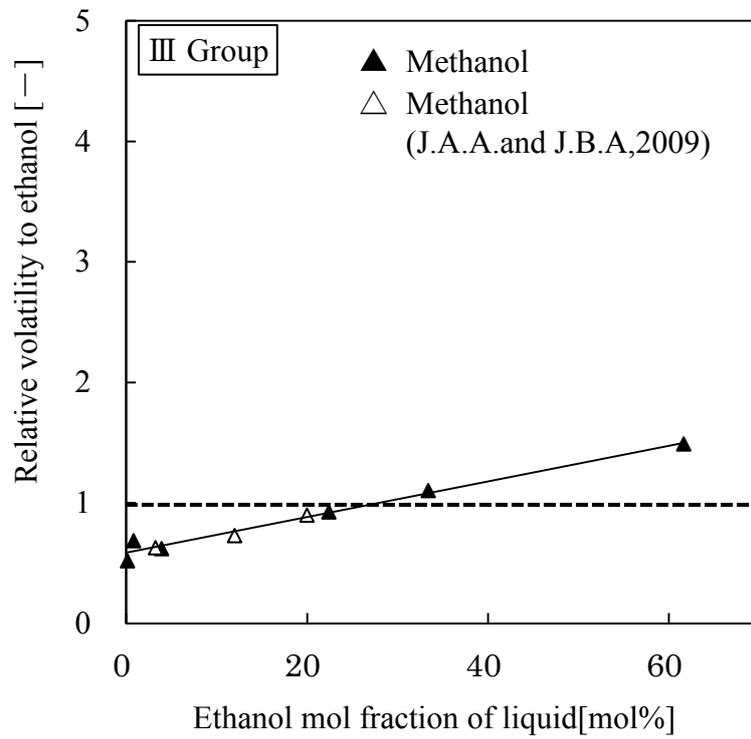


Fig. 4. 4 The relative volatility of the organic impurities

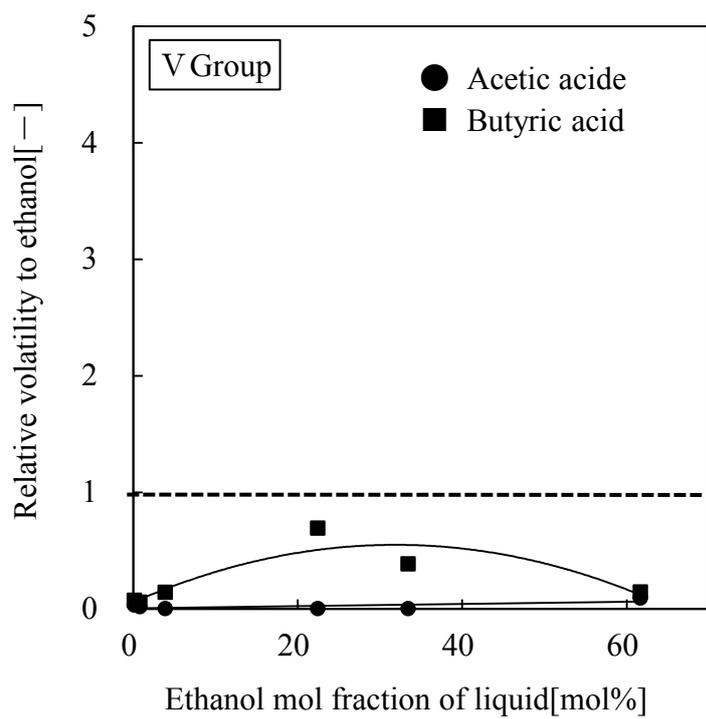
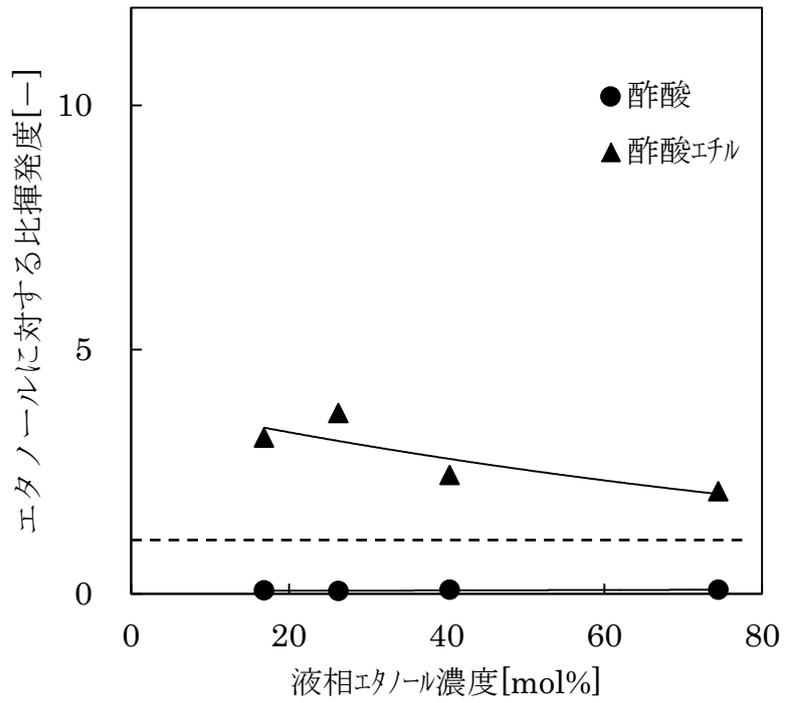


Fig. 4.4 The relative volatility of the organic impurities

(DDBST GmbH : 4成分系)



(DDBST GmbH : 4成分系)

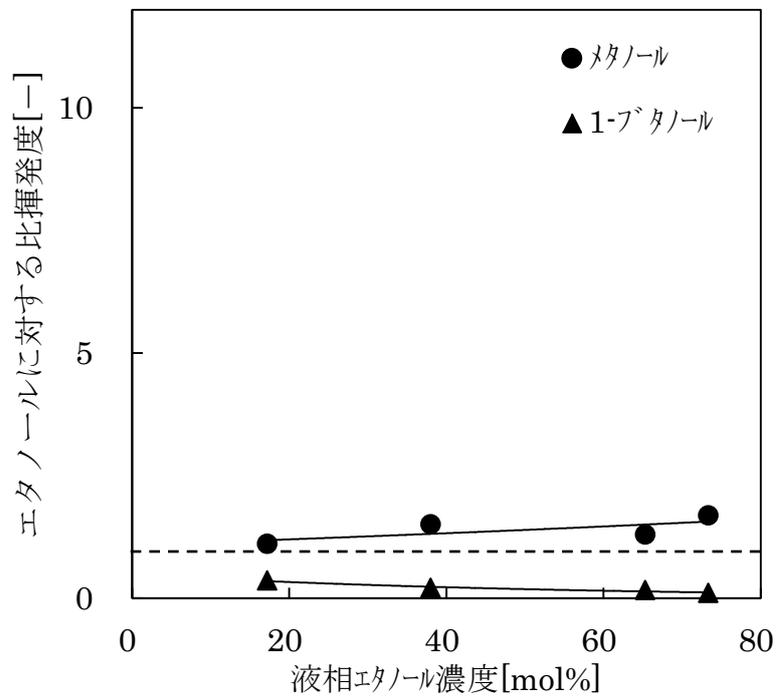


Fig. 4.5 4成分系気液平衡データ文献値

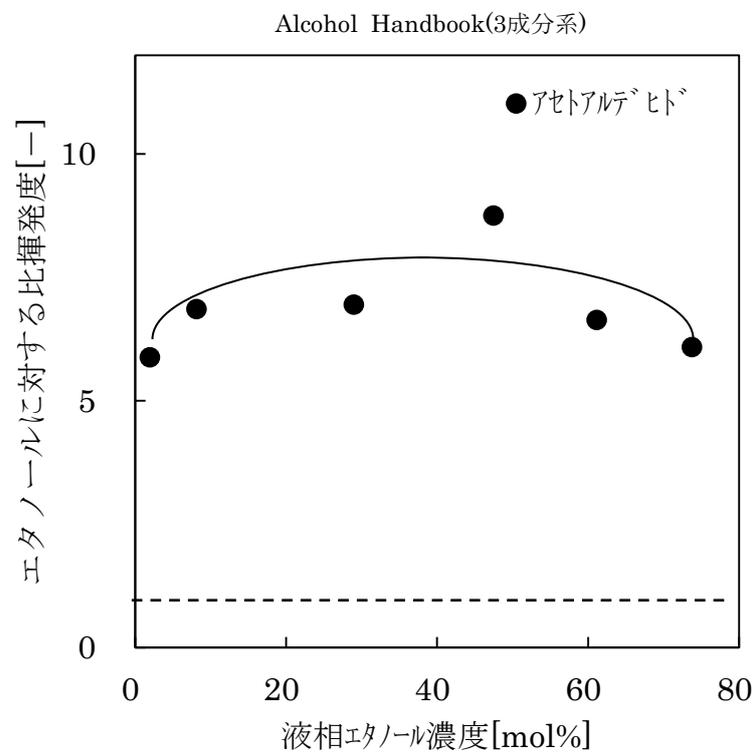
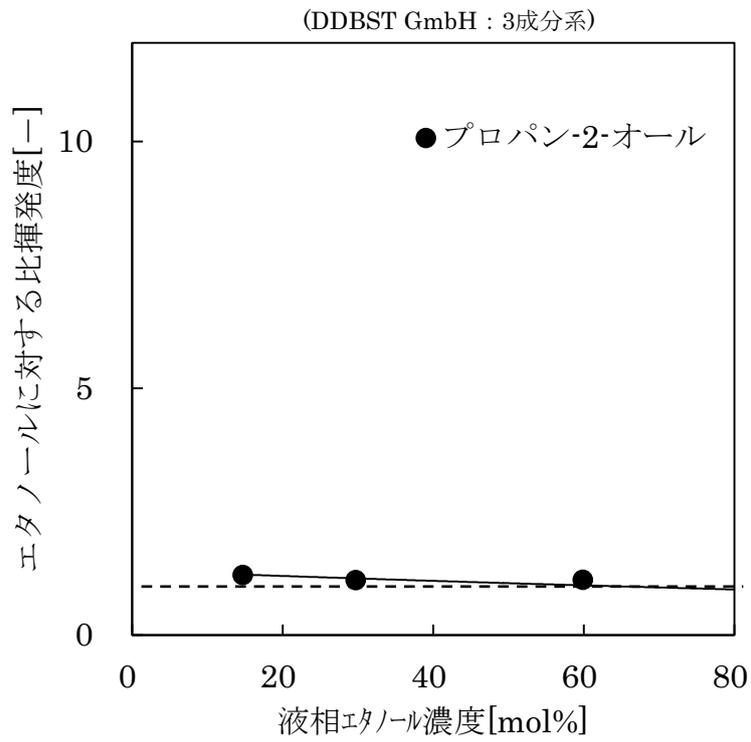


Fig. 4.6 3成分系気液平衡データ文献

4.2.3 実プラントデータとの比較と考察

実プラントの蒸留塔供給液と還流液を仕込液として、同様の気液平衡実験を行い、モデル液との比較を行った。液相エタノール濃度がほぼ同等のモデル液との比較を **Table 4.2** に示す。蒸留塔供給液で、ほとんど検出しなかった不純物は値を横棒とした。蒸留塔供給液では、ほとんどの有機不純物が低い値となった。また還流液は、酢酸が高く、2-メチル-1-ブタノールと 2-ブタノールは低くなった。実プラントでは、蒸留塔供給液中に硫黄、Al、Si、Fe 等の金属類や固形物等が検出されていた。蒸留塔供給段では、それらの揮発性有機不純物以外の不純物の影響をうけ、多くの有機不純物の挙動が複雑になり、また塔頂では、それらの不純物が減少し、既往の挙動に近くなるのではないかと考えられた。

Table 4.2 The relative volatility of model and plant solution in high and low concentration of ethanol

	Feed stage of distillation		Top stage of distillation	
	Model	Plant feed	Model	Plant reflux
Acetic acetate	0.030	0.027	0.090	0.320
Ethyl butyrate	7.748	0.447	1.042	0.816
Butyric acid	0.072	0.296	0.144	0.116
1-Butanol	5.067	—	0.185	0.154
Acetaldehyde	3.817	1.395	9.042	8.182
Ethyl acetate	6.835	2.035	1.991	1.394
2-Butanon	3.612	0.799	2.207	1.803
Propan-2-ol	1.108	0.388	0.916	1.169
2-Methyl-1-Butanol	1.724	1.308	0.134	0.031
Methanol	0.520	0.807	1.488	1.655
2-Butanol	16.563	—	3.097	1.016
Acetal	—	—	1.338	1.407
Propan-1-ol	1.886	2.030	0.481	0.393

4.3 蒸留塔内分布シミュレーション

4.3.1 蒸留塔内分布計算と考察

実プラントの蒸留塔諸条件をもとに McCabe-Thiele 法により、各段のエタノール濃度を計算した。蒸留塔諸条件を **Table 4.3** に示す。13 有機不純物によるエタノール—水系の 2 液気液平衡関係への影響がみられなかったことにより、有機不純物の含有は無いものとして計算を行った。**Figure 4.7** に蒸留塔の各段におけるエタノールモル分率を示す。

Table 4.3 Distillation condition of plant

Symbol	Item	unit	Value
N	Number of stages	—	25
Z	Feed stage	—	10
F	Feed rate	k-mol/h	154.13
D	Distillate rate	k-mol/h	1.21
W	Bottom rate	k-mol/h	152.92
X _Z	Ethanol mole fraction in Feed	—	0.006
X _D	Ethanol mole fraction in Distillate	—	0.747
X _w	Ethanol mole fraction in Bottom	—	0.00004
R	Reflux ratio	—	5.3
L	Liquid flow rate	k-mol/h	6.41
V	Vapor flow rate	k-mol/h	7.64
α_{av}	Geometric average of relative volatility of ethanol	—	3.29
q	Fractional, feed enters as part liquid and part vapor	—	1

さらに、Table 3.2 の蒸留塔供給濃度と Table 4.3 の蒸留塔諸条件から、Thiele Geddes 法⁴⁻¹⁰⁾⁴⁻¹¹⁾を使用して、13 有機不純物の蒸留塔内分布を計算した。計算に用いた式を以下に示す。濃縮部の計算は、式(1)(2)(3)を使用して、原料供給段までの y_{ij}/x_{iD} 、 x_{ij}/x_{iD} を決定した。回収部の計算は、式(4) (5)(6)を使用して、原料供給段までの y_{ij}/x_{iB} 、 x_{ij}/x_{iB} を決定した。式(7)、(8)、(9)を使用して、 x_{iD} 、 x_{iB} を決定した。これらより、各段の x_{ij} を計算した。 K_{ij} は、Figure 4.4 の傾向線から得られた値とした。

濃縮部：

$$\frac{x_{i1}}{x_{iD}} = \frac{1}{K_{i1}} \frac{y_{i1}}{x_{iD}} \quad (1)$$

$$\frac{y_{ij}}{x_{iD}} = \frac{L}{V} \left(\frac{x_{ij}}{x_{iD}} - 1 \right) + 1 \quad (2)$$

$$\frac{x_{ij}}{x_{iD}} = \frac{1}{K_{ij}} \frac{y_{ij}}{x_{iD}} \quad (3)$$

回収部：

$$\frac{x_{i25}}{x_{iW}} = \frac{\bar{V}}{L} (K_{iW} - 1) + 1 \quad (4)$$

$$\frac{x_{ij}}{x_{iW}} = \frac{V}{L} \left(\frac{y_{ij+1}}{x_{iW}} - 1 \right) + 1 \quad (5)$$

$$\frac{y_{ij}}{x_{iW}} = K_{ij} \frac{x_{ij}}{x_{iW}} \quad (6)$$

$$\frac{x_{ij}}{x_{iW}} = \left(\frac{y_{iF}}{x_{iW}} \right) \text{ Rectifier section} / \left(\frac{y_{iF}}{x_{iD}} \right) \text{ Stripping section} \quad (7)$$

$$x_{iD} = \frac{x_{iF}}{(D/F) + \{1 - (D/F)\}(x_{iW}/x_{iD})} \quad (8)$$

$$x_{iW} = \frac{x_{iF}}{(W/F) + \{1 - (W/F)\}(x_{iD}/x_{iW})} \quad (9)$$

X_{ij} : 有機不純物 i 成分の j 段における液中のモル分率

Y_{ij} : 有機不純物 i 成分の j 段における蒸気中のモル分率

K_{ij} : 有機不純物 i 成分の j 段における揮発度

蒸留塔内分布は、これらの計算結果から 13 有機不純物の蒸留塔各段の濃度を合計し、各段の分布割合をし、**Figure 4. 8** に示す。

蒸留塔内分布のパターンから 3 グループにわけた。

A グループは、蒸留塔内の 5 段から濃度が高くなり、塔頂に濃縮するものであった。これらは、**Figure 4. 4** の I、II、III グループの有機不純物であった。

B グループは、蒸留塔内の 3、4 段で濃縮するものであった。これらは、**Figure 4. 4** の IV グループの 1-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、プロパン-1-オールであった。

C グループは、濃縮部で若干高くなるが、全体的に分布しているのであった。これらは、**Figure 4. 4** の V グループの酢酸と酪酸であった。

これらのグループ分類から各有機不純物の分子量と沸点との関係を **Figure 4. 9** に示した。B と C グループは、分子量と沸点との傾向からも分かっていたが、A グループは、分散して特徴が見られなかった。

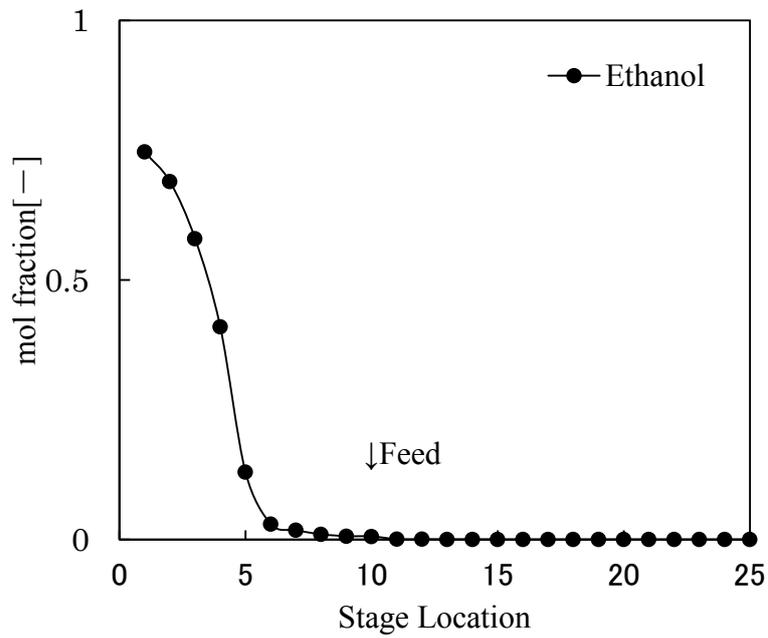


Fig. 4.7 The distribution of ethanol in liquid

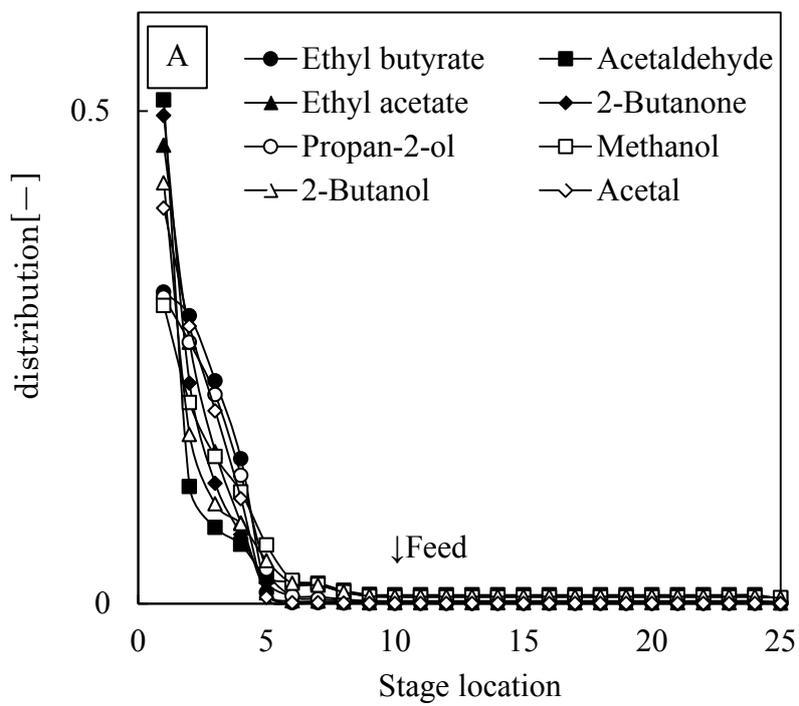


Fig. 4.8 The distribution of organic impurities in liquid

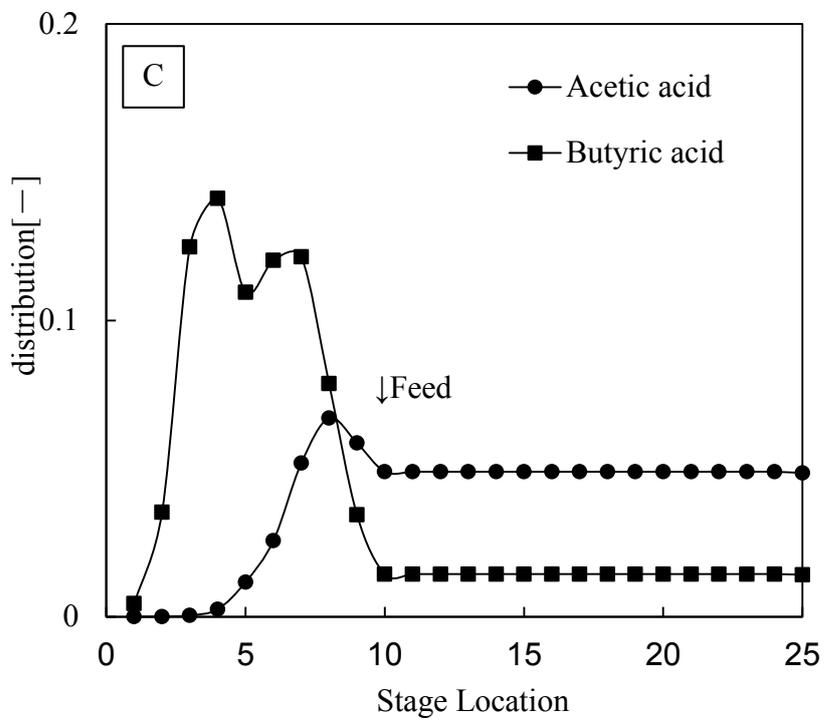
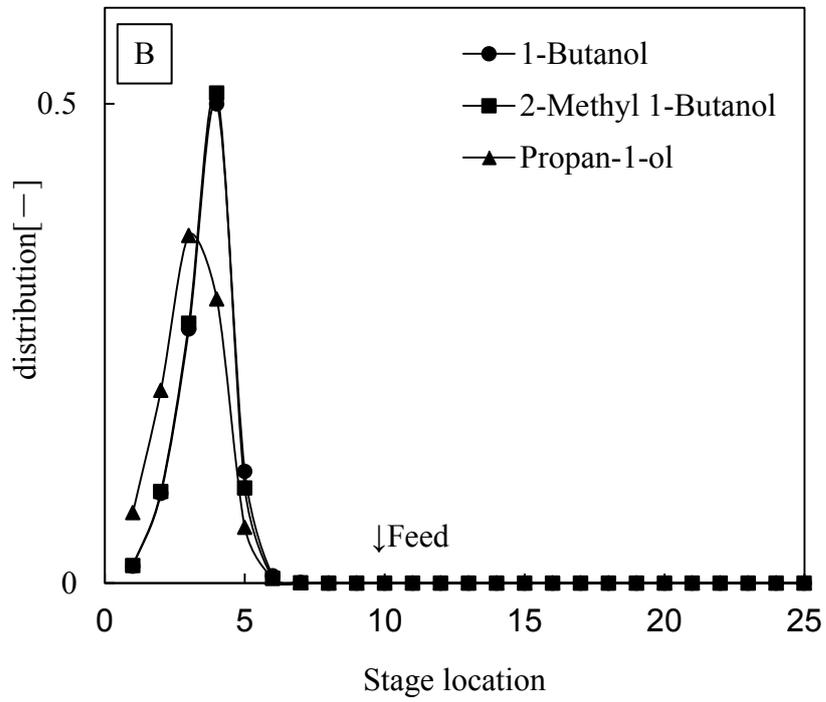


Fig. 4.8 The distribution of organic impurities in liquid

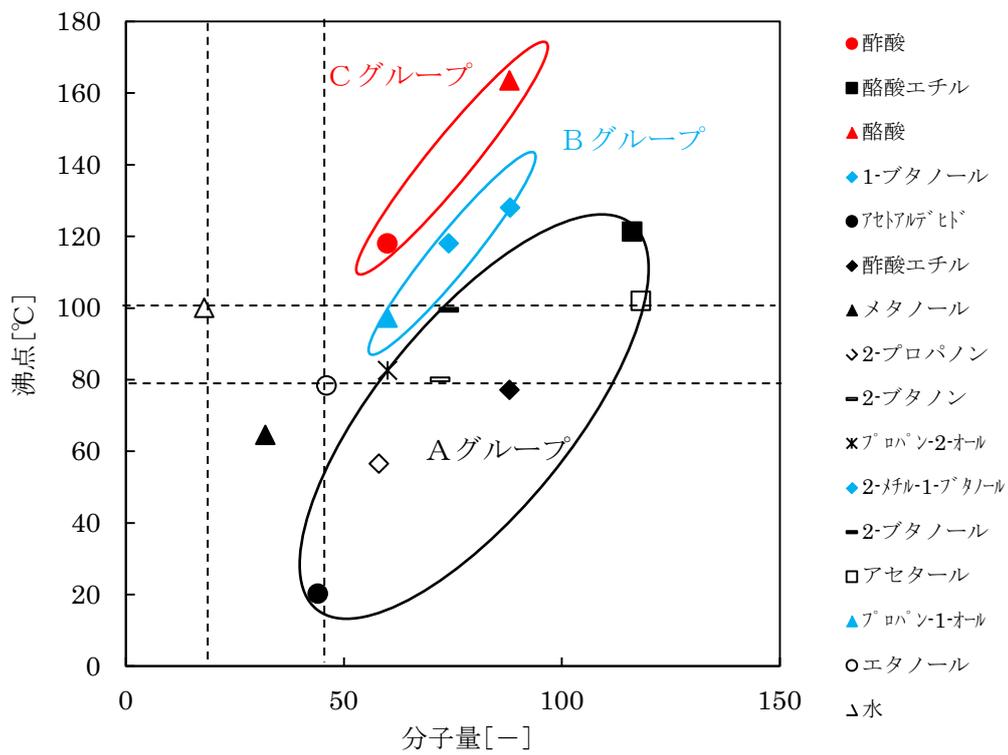


Fig. 4.9 有機不純物グループ分類と分子量、沸点との関係

4.3.2 実プラントデータとの比較と考察

実プラントデータ⁴⁻¹²⁾で示した有機不純物の蒸留塔からの排出割合を Figure 4.10 に示す。またグラフ上部に Figure 4.8 のグループ分けを示す。

A グループにおいて、特にアセタール、2-ブタノン、酪酸エチルは、計算と異なり実プラントで蒸留排水から多く排出されていることがわかった。

B グループにおいて、1-ブタノールは実プラントで蒸留排水から多く排出されていることがわかった。

C グループは、計算と実プラントの挙動がほぼ一致していることがわかった。

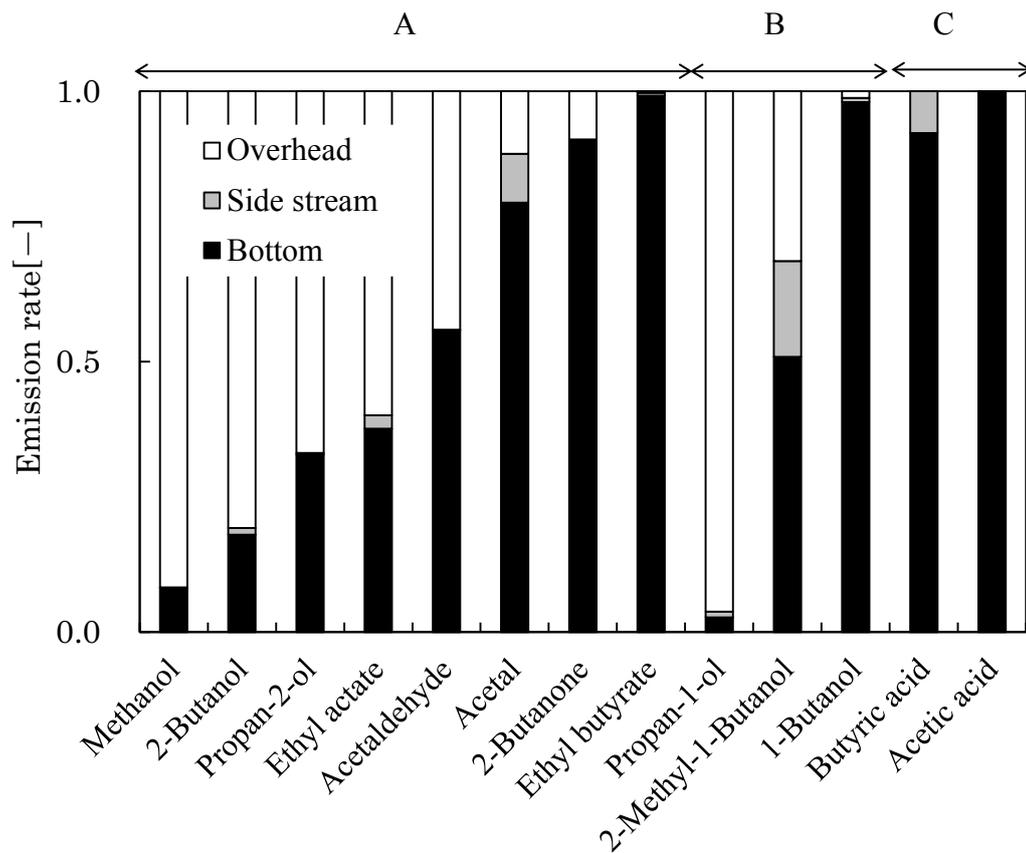


Fig. 4.10 The emission ratio from the distillation column in Plant

4.4 蒸留塔 pH 制御改善による NaOH 添加

4.4.1 NaOH 添加気液平衡実験方法

実験装置は、**Figure 4.11** に示す。実験方法は、4.2.1 気液実験方法と同様に進め、気相と液相が一定なった後、1 時間後に NaOH を添加し pH を 6.5 に調製した。その後継続し、1 時間後にサンプル採取を行った。仕込液組成は、実験 No.6 を基本とし、また酢酸、酪酸については、実プラントの値と同様に調製した。これらの仕込液組成で、NaOH 添加と添加無しの実験を行った。

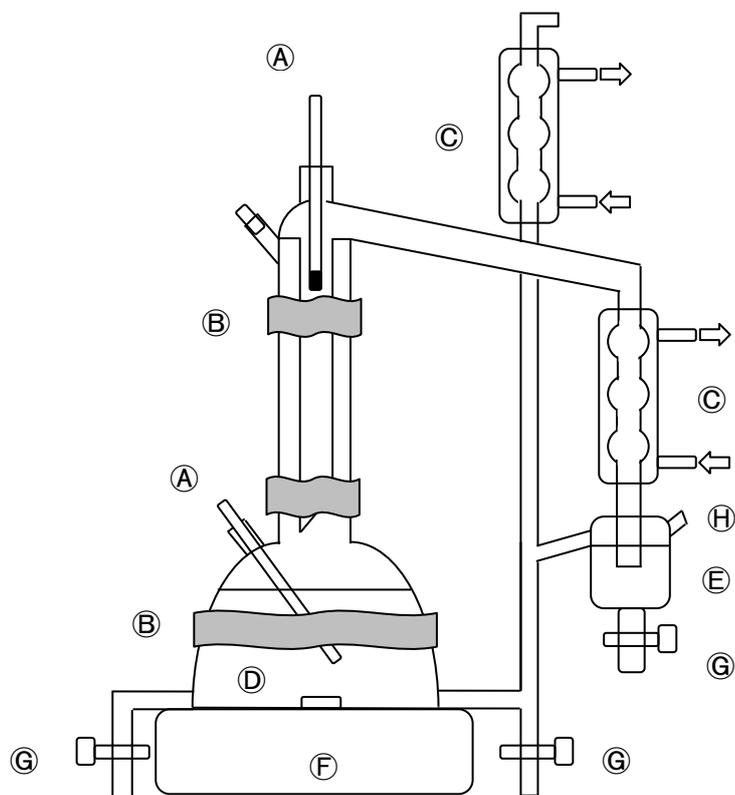
エタノール、13 有機不純物は、特級試薬を、水は蒸留水を使用した。

有機不純物の分析は、GC(カラム:Agilent Technologies: DB-WAXETR 125-7362) で、行った。また、pH を pH 計 (堀場製作所:6377)、酸度を自動滴定装置 (平沼製作所:COM-1600MD) で行った。

4.4.2 実験結果と考察

13 有機不純物モデル混合液による NaOH 添加気液平衡実験の仕込液組成、気相および液相組成結果を **Table 4.4** に示す。NaOH 添加の気相の pH は、NaOH 添加無しに比べて、約 1.0 高くなった。また、NaOH 添加の気相の酸度は、NaOH 添加無しに比べて、約 1/3 に低くなった。

また、有機不純物の相対揮発度の比較を、**Figure 4.12** に示す。NaOH 添加することにより、酪酸、1-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2-ブタノールの相対揮発度が減少した。相対揮発度の減少のメカニズムは不明であるが、NaOH 添加による実プラントの製品品質の改善は、これらの有機不純物の低減によるものと考えられる。



- | | |
|----------------------|-----------------------------------|
| Ⓐ Thermometer | Ⓔ Distillate Collector |
| Ⓑ Ribbon Heater | Ⓕ Magnetic stirrer with Hot plate |
| Ⓒ Condenser | Ⓖ Cock for Sampling |
| Ⓓ Distillation Still | Ⓗ <u>NaOH and pH sensor input</u> |

Fig. 4. 11 Experimental apparatus with NaOH addition

Table 4.4 The effect of NaOH addition on the VLE of the impurities [mole%]

	Charge	without x_i	NaOH y_i	with x_i	NaOH y_i
Temperature [°C]	—	78		78	
pH [-]	4.36	4.26	5.37	4.14	6.38
Acidity [wt%]	0.2605	0.3278	0.0209	0.3346	0.0064
Ethanol	59.251	65.642	70.132	53.830	65.262
Acetic acid	0.068	0.105	0.006	0.088	0.001
Ethyl butyrate	0.283	0.244	0.265	0.195	0.293
Butyric acid	0.085	0.102	0.027	0.117	0.016
1-Butanol	0.293	0.267	0.073	0.232	0.062
Acetaldehyde	0.455	0.157	1.076	0.124	1.269
Ethyl acetate	0.431	0.367	0.560	0.278	0.528
2-Butanone	0.139	0.102	0.218	0.078	0.216
Propan-2-ol	0.039	0.034	0.033	0.028	0.032
2-Methyl-1-Butanol	0.054	0.053	0.015	0.047	0.009
Methanol	2.646	2.454	3.702	2.036	3.451
2-Butanol	0.118	0.068	0.332	0.053	0.350
Acetal	0.014	0.103	0.185	0.052	0.120
Propan-1-ol	0.451	0.545	0.312	0.465	0.291

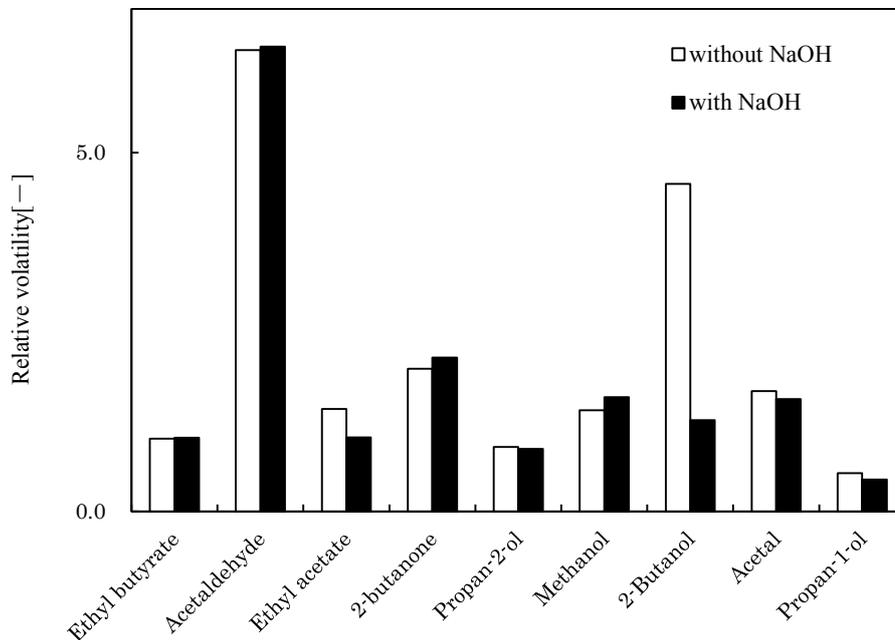
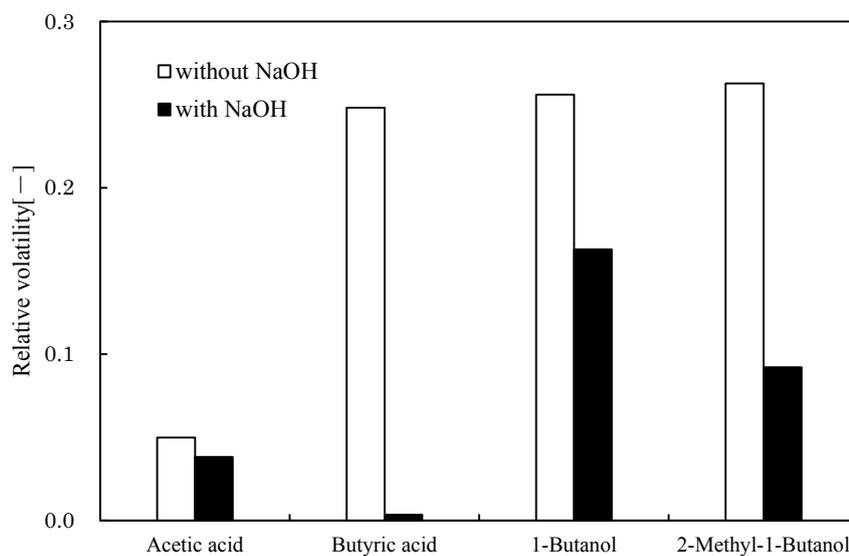


Fig. 4. 12 The effect of NaOH addition on the VLE of the impurities

4.5 結言

- 1) 13 種類の有機不純物と水-エタノール混合液の気液平衡実験から、エタノールに対する相対揮発度は、その特徴から 5 パターンにわけられ、2-4 成分系の文献データとほぼ同じあることがわかった。
- 2) 気液平衡実験から求めた相対揮発度をもとに蒸留塔内分布を計算すると、その特徴から 3 グループにわけられ、挙動が明らかになった。
- 3) 蒸留塔内分布計算結果と実プラントの挙動を比較した結果、アセタール、2-ブタノン、酪酸エチル、1-ブタノールは、実プラントで蒸留排水側に多く含まれる挙動を示すことがわかった。
- 4) 蒸留塔還流液での NaOH 添加は、pH、酸度を向上させ、酪酸、1-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2-ブタノールの相対揮発度を低下させることがわかったが、詳細は明確にならなかった。

4.6 参考文献

- 4-1) Jimmy, L.H. and G. E. Keller II; Separation Process Technology, McGraw-Hill, 24-25(1997)
- 4-2) Yamamoto, H.; “Vapor-Liquid Equilibrium Calculation for a Multi-component system,” *Kagaku Kogaku*,**20**,251-256(1956)
- 4-3) Hirose, Y.; “Vapor-Liquid Equilibrium and Distillation of the system involving Minute Amount Components” *Kagaku Kogaku*,**30**,315-322(1966)
- 4-4) Hirata, M.; “Distillation” *KAGAKU TO SEIBUTSU*,**2**,31-36(1964)
- 4-5) Ikari, A., Y. Hatate, G. Nishino and Y. Hamasaki; “Behavior of Flavor Components in Aqueous Ethanol Distillation by a Pot Still” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*,**16**,652-659(1990)
- 4-6) Ikari, A., Y. Hatate, K. Yanagida and M. Eta; “Vapor-Liquid Equilibria of a Minute Amount of n-Propyl, Isobutyl, and Isoamyl Alcohols in Aqueous Ethanol Solution under Reduced Pressure” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*,**16**,1101-1104(1990)
- 4-7) Ikari, A.; “Behavior of Impurities in Batch Rectification of Aqueous Ethanol Solution” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*,**19**,69-75(1993)
- 4-8) Japan Alcohol Association and Japan Bioindustry Association; Alcohol Hand Book, 9th ed.Gihodoshupan, 19-21, 31-33, 255-278(2009)
- 4-9) DDBST GmbH, Vapor-Liquid Equilibrium Data, (2015)
- 4-10) Sakaguchi,M.; “Alcohol Distillation” Separation Process Engineers Series, **10**, 109-126(2008)
- 4-10) Ohe, S.; Distillation Technology-from Experimental to Plant-, ed. Kodansya, 41-50(1990)
- 4-11) E.W. Theile and R.L. Geddes; “Computation of Distillation Apparatus for

Hydrocarbon Mixtures” *Ind. Eng. Chem.*,25,289-295(1933)

- 4-12) Kawahara, M., Mizuno, H., Yamada, M., Matuoka, E., Nakamura, K.;
“Improvement of Product Quality by pH Control and Behaviors of Organic
Impurities in the Distillation and Refining Process of A Bioethanol Plant from
Waste Wood” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **41**,1-6(2015)

第5章 化学反応による蒸留塔内の有機不純物挙動

5.1 緒言

有機不純物が混合されている場合の蒸留は多成分系で複雑であるが、化学反応を伴う気液平衡関係は、特に複雑である。第3章で、今回同定した有機不純物における発生が予測される化学反応関係について文献を参考にまとめた。有機不純物混合液における蒸留を研究するにあたり、それらの反応が実際に発生しているかを解明することが必要である。特定の反応を伴う蒸留については、いくつか報告されている。

反応を伴う蒸留の研究は、古くから行われている。反応を考慮した蒸留計算⁵⁻¹⁾について、Beleckの方法 ($A \rightleftharpoons B$)⁵⁻²⁾、Marekの方法 ($C \rightleftharpoons A+B$)⁵⁻³⁾⁵⁻⁴⁾、Othmerらの方法 ($A+B \rightleftharpoons C+D$)⁵⁻⁵⁾⁵⁻⁶⁾を紹介し、説明がされている。また、回分蒸留について、計算式をたて、酢酸-エタノール系の計算を行っている⁵⁻⁷⁾。酢酸-エタノール系エステル化反応を伴う蒸留実験を行い、逐次段計算を行い、塔内液濃度分布を検討したり⁵⁻⁸⁾、酢酸-エタノール-水-酢酸エチル系の気液平衡実験を行い、気液平衡比の近似式を得て、平衡蒸気組成を推算し実測の蒸気組成との比較を行い両者に充分なる一致の確認がなされている⁵⁻⁹⁾。酢酸とメタノールのエステル化気液平衡実験を行い、近似式により $x-y$ 関係の推測している⁵⁻¹⁰⁾。酢酸-イソプロパノール-水-酢酸イソプロピル系の気液平衡実験を行い、相関関係が確認されている⁵⁻¹¹⁾。酢酸-エタノール-イソプロパノール-水-酢酸エチル-酢酸イソプロピルからなる6成分系の気液平衡実験を行い、気液平衡の相互関係について、並発反応系も単一の反応の場合と同じ方法が適用されること⁵⁻¹²⁾が報告されている。これらの化学反応は、エステル化反応がほとんどであり、その他の化学反応およびこれらの併発における研究はほとんど報告されていない。また、エタノール水溶液に10種の微量成分を加えた調製液で単式蒸

留機による蒸留実験を行い、その微量成分の蒸留曲線はそれぞれ特有で複雑であり、加熱中に化学反応により生成したり、固形分から溶出したりしていることが考察されている⁵⁻¹³⁾。

今回、気液平衡実験において化学反応の発生状況が混合液では明確でないため、**Figure 3.8** で予測される反応について、関連する有機不純物のみでの気液平衡実験を行い、これらの化学反応の発生状況を確認し、物質収支による考察を行った。

5.2 蒸留塔における有機不純物の化学反応

5.2.1 気液実験方法

実験装置および実験方法は、第4章 4.2.1 気液実験方法と同様とした。

モデル混合液の組成は、第3章 **Figure 3.8** で考察された主な化学反応に関連した有機不純物とし、予測される反応を実験条件として **Table 5.1** に示す。また、これらの反応のなかで、酸性条件下の反応に関連するものは、比較として NaOH 添加も実験を行った。**Table 5.1** の Charge 欄に各々の仕込液組成を示す。また、有機不純物は、特級試薬を、水は蒸留水を使用した。

有機不純物の分析は、ガスクロマトグラフィー（島津製作製、GC-2014）で行った。微量成分を分析するため、ガスクロ条件を3種類にわけて分析を行った。各条件を **Table 5.2** に示す。また、あらかじめ作成した検量線により定量を行った。GCの測定値は、 $\pm 0.01 \text{ mg/L}$ とし、各測定値 (mg/L) を合計して、モル分率を算出した。モル分率は、 $\pm 0.001 \text{ mol\%}$ とした。但し、高濃度エタノールは、希釈してガスクロ分析を行った。

Table 5.1 実験条件

No.	仕込有機物質	化学反応	反応生成物
1	エタノール+酢酸	エステル化	酢酸エチル
2	No. 1 + NaOH 添加	エステル化	酢酸エチル
3	エタノール+酪酸	エステル化	酪酸エチル
4	エタノール+アセトアルデヒド	アセタール化	アセタール
5	エタノール+酢酸+アセトアルデヒド	エステル化+アセタール化	酢酸エチル+アセタール
6	No. 5 + NaOH 添加	エステル化+アセタール化	酢酸エチル+アセタール
7	2-ブタノール+酢酸	酸化	2-ブタノン
8	No. 7 + NaOH 添加	酸化	2-ブタノン
9	アセタール	分解	エタノール+アセトアルデヒド
10	アセトアルデヒド	分解	エタノール

Table 5.2 ガスクロ条件

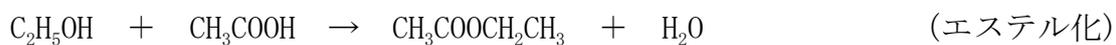
	A	B	C
	acetic acid, butyric acid acetaldehyde, methanol propan-1-ol, ethanol	ethyl butyrate, ethyl acetate 2-butanone, propan-2-ol, 2-methyl-1-butanol, 2-butanol, acetal	1-butanol
Carrier gas		N ₂	
Rate[mL/min]		18	
Column		Agilent, PORAPLOT Q-HT	Agilent, DB-WAXE TR
Vaporization temperature [K]	513	573	573
Detector temperature [K]	513	573	573
	373-423 (5K/min)	373-423 (4.8K/min)	323-373 (4K/min)
Column temperature [K]	423-473 (10K/min)	423-503 (10K/min)	373-503 (10K/min)
	473(3min)	503(6min)	503(3.5min)

5.2.2 実験結果と考察

化学反応が予測された気液平衡実験結果を **Table 5.3** に示す。また、**Table 5.3** の結果をもとに各有機不純物のモル数を **Table 5.4** に示す。第3章の有機不純物の化学反応の考察したアルコールのエステル化、脱水反応、酸化、アルデヒドの酸化、還元、カルボン酸のエステル化、アルコールへの還元等⁵⁻¹⁴⁾⁵⁻¹⁵⁾をもとに解析した結果を以下に示す。

実験 No. 1 は、エタノールと酢酸とのエステル化反応の発生実験を行った結果であるが、酢酸エステルが気相および液相にも検出されており、化学反応が起こっていることがわかった。また、気相にアセトアルデヒドも検出されており、エタノールからアセトアルデヒドへの化学変化も起こっていた。化学反応における物質収支について、**Table 5.4** の実験で得られたモル数（下線の値）から、化学反応式とモル数を以下に示す。

仕込組成モル数 C_2H_5OH : 4.60 CH_3COOH : 0.008



<0.0001 <0.0001 <0.0001 <0.0001



<0.0001 <0.0001 <0.0001 <0.0001

エステル化及びエタノールから酸化は、仕込液の組成モル数に対しては、僅かな割合で発生していた。

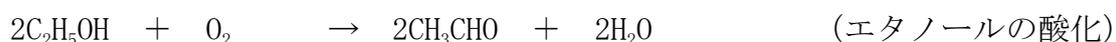
実験 No. 2 は、実験 No. 1 に NaOH を添加した時の影響についての結果である。エステル化及びエタノールの酸化はともにほぼ同じ割合で、発生していた。また、酢酸は気相側には検出せず、全量液相側に検出された。さらに、アセトアルデヒドは、気相側ではなく、液相側に検出された。

実験 No. 3 は、エタノールと酪酸によるエステル化の実験であるが、実験 No. 1 と同様に酪酸エチルとエタノールのアセトアルデヒド化が検出された。物質収支について、実験 No. 1 と同様に、化学反応式とモル数を以下に示す。

仕込組成モル数 C_2H_5OH : 4.33 $CH_3(CH_2)_2COOH$: 0.003



<0.0001 <0.0001 <0.0001 <0.0001



<0.0001 <0.0001 <0.0001 <0.0001

エステル化及びエタノールからアセトアルデヒド化は、実験 No. 1 とほぼ同じで僅かであった。

実験 No. 4 は、エタノールとアセトアルデヒドによるアセタール化の発生実験を行った結果であるが、気相および液相にアセタールが検出されており、アセトアルデヒドからアセタール化の化学反応が起こっていることがわかった。仕込組成のエタノールとアセトアルデヒドの物質収支について、実験後エタノールは、少し増加し、アセトアルデヒドは減少した。新たに発生したアセタールは、微量増加していた。これらについて、化学反応の化学式とモル数を以下に示す。

仕込組成モル数 C_2H_5OH : 4.60 CH_3CHO : 0.009

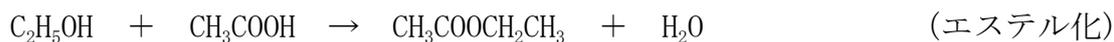


0.0015 0.0015 0.0005 0.001 0.001

アセトアルデヒドのアセタール化は、仕込液のアセトアルデヒドモル数に対して約 17%が反応していたと考えられた。

実験 No. 5 は、エタノール、酢酸とアセトアルデヒドによるエステル化とアセタール化の同時に反応するかである。実験結果から、エステル化とアセタール化は同時に発生した。物質収支について、化学反応式とモル数を以下に示す。

仕込組成モル数 C_2H_5OH : 4.44 CH_3COOH : 0.008 CH_3CHO : 0.009



<0.001 <0.001 <0.001 <0.001



<0.001 <0.001 <0.001 <0.001 <0.001

エステル化及びアセタール化は、仕込液組成の僅かな割合であった。

実験 No. 6 は、実験 No. 5 に NaOH を添加した時の影響についての結果である。酢酸エチルの気相側の mol% が減少していた。また、酪酸が液相側に僅か発生していた。

実験 No. 7 は、2-ブタノールに酢酸を加えての酸化反応の発生実験結果であるが、2-ブタノンには発生せず、エタノール、酪酸が発生した。物質収支について、化学反応式とモル数を以下に示す。

仕込組成モル数 $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$: 0.004 CH_3COOH : 0.008



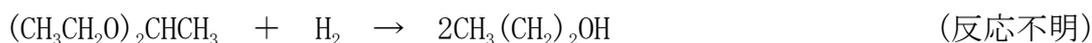
<0.0001 <0.0001 <0.0001

エタノール、酪酸の発生は僅かであったが、その詳細は明確にはならなかった。

実験 No. 8 は、実験 No. 7 に NaOH を添加した時の影響についての結果である。No. 7 で発生したエタノール、酪酸は検出されなかった。また、酢酸については、気相側には検出されなかった。

実験 No. 9 は、アセタールの化学分解反応の発生実験結果であるが、エタノール、酪酸エチル、酪酸、アセトアルデヒド、2-メチル-1-ブタノール、プロパン-1-オールが分解によって発生することがわかった。エタノールとアセトアルデヒドの発生は、アセタール化の逆反応であると考えられた。酪酸は、酸化反応ではないかと考えられたが、その他の酪酸エチル、2-メチル-1-ブタノール、プロパン-1-オールは、複雑で不明である。仕込液のアセタールモル数は、実験後 0 になり、新たに発生したものにおいて、エタノールが最も多かった。アセタール化の逆反応において、アセトアルデヒドの生成モルより、エタノール生成モル数が非常に多いことから、アセトアルデヒドからエタノール化も起きていることが考えられた。これらについて、化学反応式を以下に示す。

仕込組成モル数 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{CHCH}_3$: <0.001



実験 No. 10 は、アセトアルデヒドの化学分解反応の発生実験結果であるが、酢酸、メタノールが分解によって発生することがわかった。酢酸は、酸化反応であると考えられたが、メタノールの発生の詳細は不明である。仕込液のアセトアルデヒドモル数は、実験後に半分になり、発生した酢酸、メタノール以外にも反応物が発生しているのではないかと考えられたが、本分析方法では検出困難であった。これらについて、化学反応式を以下に示す。

仕込組成モル数 CH₃CHO : 0.009



アセトアルデヒドは、分解後モル数 0.0088 が 0.0041 とほぼ半分になったが、酢酸、メタノールへの分解モル数は、僅かであった。

これらの結果を、第3章 **Figure 3.8** 有機不純物化学反応関連図に反映したものを **Figure 5.1** に示す。実際に反応した反応を赤線で示した。これらから、蒸留塔内で、有機不純物の化学反応が発生することが、明確になった。特に、アセトアルデヒド、アセタールは、複雑な反応を示した。

また、NaOH 添加によって、一部化学反応や気相側への発生が抑制されることがわかった。

Table 5.3 The results of the VLE measurement (Charge=mol% of charge solution, x_i =mol% of liquid phase, y_i =mol% of vapor phase [mol%])

Experimental No.	Temp. [°C]	Ethanol	Acetic acid	Ethyl butyrate	Butyric acid	1-Butanol	Acetaldehyde	Ethyl acetate	2-Butanol	Propan-2-ol	2-Methyl-2-Butanol	Methanol	2-Butanol	Acetaldehyde	Propan-1-ol
No.1	Charge	31.961	0.052	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	x_i	26.709	0.064	0	0	0	0	0.001	0	0	0	0	0	0	0
	y_i	57.042	0.004	0	0	0	0.001	0.003	0	0	0	0	0	0	0
No.2	Charge	31.152	0.052	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	x_i	24.112	0.082	0	0	0	0.001	0.001	0	0	0	0	0	0	0
	y_i	56.653	0	0	0	0	0	0.002	0	0	0	0	0	0	0
No.3	Charge	30.971	0	0	0.017	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	x_i	27.383	0	<0.001	0.017	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	y_i	52.052	0	<0.001	0.001	0	0.001	0	0	0	0	0	0	0	0
No.4	Charge	31.544	0	0	0	0	0.059	0	0	0	0	0	0	0	0
	x_i	26.475	0	0	0	0	0.016	0	0	0	0	0	0	0	0.003
	y_i	56.046	0	0	0	0	0.347	0	0	0	0	0	0	0	0.024
No.5	Charge	30.988	0.053	0	0	0	0.062	0	0	0	0	0	0	0	0
	x_i	25.174	0.056	0	0	0	0.014	0.001	0	0	0	0	0	0.002	0
	y_i	62.347	0.001	0	0	0	0.353	0.006	0	0	0	0	0	0.020	0
No.6	Charge	28.993	0.051	0	0	0	0.060	0	0	0	0	0	0	0	0
	x_i	26.279	0.064	0	0.001	0	0.016	0.001	0	0	0	0	0	0	0.006
	y_i	53.793	0	0	0	0	0.438	0.001	0	0	0	0	0	0	0.027

Table 5.3 The results of the VLE measurement (Charge=mol% of charge solution, x_i =mol% of liquid phase, y_i = mol% of vapor phase [mol%])

Experimental No.	Temp. [°C]	Ethanol	Acetic acid	Ethyl butyrate	Butyric acid	1-Butanol	Acetaldehyde	Ethyl acetate	2-Butanone	Propan-2-ol	2-Methyl-1-Butanol	Methanol	2-Butanol	Acetal	Propan-1-ol
No.7	Charge	0	0.034	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.016	0	0
	x_i	0	0.040	0	<0.001	0	0	0	0	0	0	0	0.004	0	0
	y_i	<0.001	0.021	0	<0.001	0	0	0	0	0	0	0	0.067	0	0
No.8	Charge	0	0.034	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.016	0	0
	x_i	0	0.038	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.002	0	0
	y_i	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.072	0	0
No.9	Charge	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.001	0
	x_i	0.002	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	y_i	0.021	0	<0.001	<0.001	0	0.002	0	0	0	0.001	0	0	0	<0.001
No.10	Charge	0	0	0	0	0	0.040	0	0	0	0	0	0	0	0
	x_i	0	0.002	0	0	0	0.004	0	0	0	0	0.001	0	0	0
	y_i	0	0.002	0	0	0	0.122	0	0	0	0	0.002	0	0	0

Table 5.4 The mole of the VLE measurement (Charge=mole of charge solution, x_i =mole of liquid phase, y_i =mole of vapor phase) [mole]

Experimental No.	Ethanol	Acetic acid	Ethyl butyrate	Butyric acid	1-Butanol	Acetaldehyde	Ethyl acetate	2-Butanol	Prop an-2-ol	2-Methyl-1-Butanol	Methanol	2-Butanol	Acetal	Propan-1-ol
No.1														
Charge	4.60	0.008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
x_i	3.50	0.008	0	0	0	<0.001	<0.001	0	0	0	0	0	0	0
y_i	0.74	<0.001	0	0	0	0	<0.001	0	0	0	0	0	0	0
x_i+y_i	4.24	0.008	0	0	0	<0.001	<0.001	0	0	0	0	0	0	0
No.2														
Charge	4.46	0.008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
x_i	3.33	0.011	0	0	0	0	<0.001	0	0	0	0	0	0	0
y_i	0.76	0	0	0	0	<0.0001	<0.001	0	0	0	0	0	0	0
x_i+y_i	4.09	0.011	0	0	0	<0.0001	<0.001	0	0	0	0	0	0	0
No.3														
Charge	4.43	0	0	0.003	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
x_i	3.56	0	<0.001	0.002	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y_i	0.70	0	<0.001	<0.001	0	<0.001	0	0	0	0	0	0	0	0
x_i+y_i	4.26	0	<0.001	0.002	0	<0.001	0	0	0	0	0	0	0	0
No.4														
Charge	4.60	0	0	0	0	0.009	0	0	0	0	0	0	0	0
x_i	3.63	0	0	0	0	0.002	0	0	0	0	0	0	<0.001	0
y_i	0.73	0	0	0	0	0.005	0	0	0	0	0	0	<0.001	0
x_i+y_i	4.37	0	0	0	0	0.007	0	0	0	0	0	0	<0.001	0
No.5														
Charge	4.44	0.008	0	0	0	0.009	0	0	0	0	0	0	0	0
x_i	3.49	0.008	0	0	0	0.002	<0.001	0	0	0	0	0	<0.001	0
y_i	0.76	<0.001	0	0	0	0.004	<0.001	0	0	0	0	0	<0.001	0
x_i+y_i	4.25	0.008	0	0	0	0.006	<0.001	0	0	0	0	0	<0.001	0
No.6														
Charge	4.27	0.008	0	0	0	0.009	0	0	0	0	0	0	0	0
x_i	3.60	0.009	0	<0.001	0	0.002	<0.001	0	0	0	0	0	<0.001	0
y_i	0.68	<0.001	0	0	0	0.006	<0.001	0	0	0	0	0	<0.001	0
x_i+y_i	4.28	0.009	0	<0.001	0	0.008	<0.001	0	0	0	0	0	<0.001	0

Table 5.4 The mole of the VLE measurement (Charge=mole of charge solution, x_i =mole of liquid phase, y_i =mole of vapor phase) [mole]

Experimental No.	Ethanol	Acetic acid	Ethyl butyrate	Butyric acid	1-Butanol	Acetaldehyde	Ethyl acetate	2-Butanol	Propan-2-ol	2-Methyl-1-Butanol	Methanol	2-Butanol	Acetal	Propan-1-ol
No.7														
Charge	0	0.008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.004	0	0
x_i	0	0.008	0	<0.001	0	0	0	0	0	0	0	0.001	0	0
y_i	<0.001	0.001	0	<0.001	0	0	0	0	0	0	0	0.002	0	0
x_i+y_i	<0.001	0.009	0	<0.001	0	0	0	0	0	0	0	0.003	0	0
No.8														
Charge	0	0.008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.004	0	0
x_i	0	0.007	0	<0.001	0	0	0	0	0	0	0	<0.001	0	0
y_i	0	0	0	<0.001	0	0	0	0	0	0	0	0.002	0	0
x_i+y_i	0	0.007	0	<0.001	0	0	0	0	0	0	0	0.002	0	0
No.9														
Charge	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<0.001	0
x_i	<0.001	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y_i	0.001	0	<0.001	<0.001	0	<0.001	0	0	0	<0.001	0	0	0	<0.001
x_i+y_i	0.001	0	<0.001	<0.001	0	<0.001	0	0	0	<0.001	0	0	0	<0.001
No.10														
Charge	0	0	0	0	0	0.009	0	0	0	0	0	0	0	0
x_i	0	<0.001	0	0	0	0.001	0	0	0	0	<0.001	0	0	0
y_i	0	<0.001	0	0	0	0.003	0	0	0	0	<0.001	0	0	0
x_i+y_i	0	<0.001	0	0	0	0.004	0	0	0	0	<0.001	0	0	0

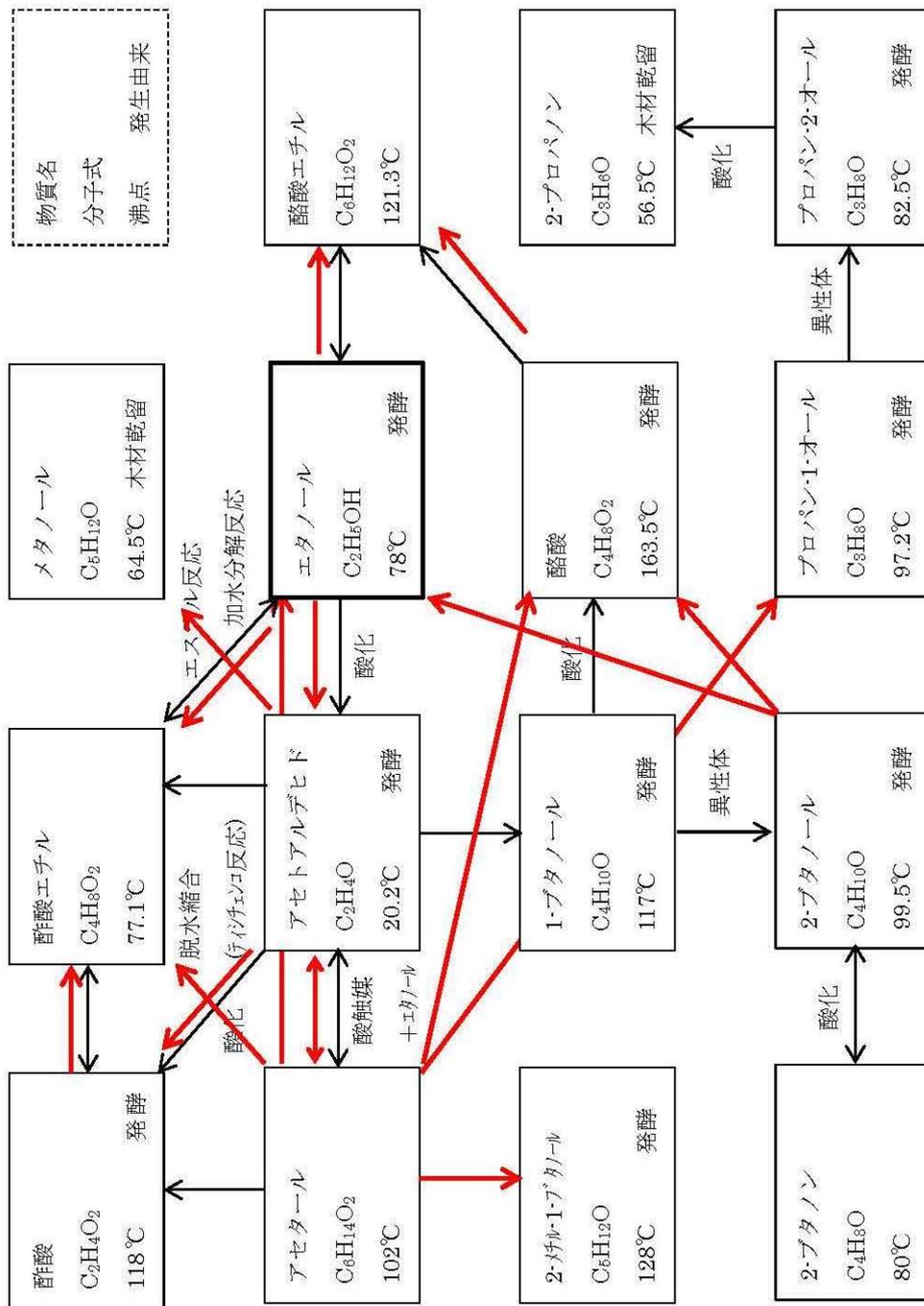


Fig. 5.1 有機不純物の化学反応関連図

5.3 結言

- 1) 同定した有機不純物は、蒸留によってエタノールと酢酸および酪酸によるエステル化、アセタールの可逆反応、エタノール、アセトアルデヒド、2-ブタノールの酸化還元反応が起こることがわかった。
- 2) アセトアルデヒド、アセタール、2-ブタノールは非常に複雑な化学分解反応が起こることがわかった。
- 3) NaOH 添加によって、一部化学反応や気相側への発生が抑制されることがわかった。

5.4 参考文献

- 5-1) 平田光穂, 小松弘昌 ; 反応を伴う蒸留における段数計算, 化学工学, 30, 605-610(1966)
- 5-2) Beleck, L.H. ; A. I. Ch. E. Journal, 1, 467(1955)
- 5-3) Marek, J.; Collection Czechoslov, Chem. Commun., 19, 1055(1954)
- 5-4) Marek, J.; Collection Czechoslov, Chem. Commun., 21, 1560(1956)
- 5-5) Othmer, D. F., et al ; Trans. Am. Inst. Engrs., 41, 159(1945)
- 5-6) Othmer, D. F., et al ; Ind. Eng. Chem., 40, 2139(1948)
- 5-7) 西泰英 ; 反応蒸留計算法, 化学工学, 35, 892-897(1971)
- 5-8) 小松弘昌, 鈴木功, 石川矯, 平田光穂 ; 酢酸-エタノール系エステル化反応を伴う蒸留, 化学工学, 34, 45-52(1970)
- 5-9) 平田光穂, 小松弘昌 ; 反応を伴う気液平衡関係-酢酸・エタノール・水・酢酸エチル系の気液平衡, 化学工学, 30, 989-997(1966)
- 5-10) 平田光穂, 小松弘昌, 身崎陽之介 ; 反応を伴う気液平衡関係の相関-酢酸、メタノール、水、酢酸メチル系の気液平衡-, 化学工学, 31, 1184-1190(1967)
- 5-11) 西泰英 ; 酢酸-イソプロパノール-水-酢酸イソプロピル系の気液平衡関係, 化学工学, 35, 1257-1262(1971)
- 5-12) 西泰英 ; 並発反応を伴う系の気液平衡関係, 化学工学, 36, 401-405(1972)
- 5-13) 碓醇, 幡手泰雄, 西野剛, 浜崎幸男 ; 単式蒸留機によるエタノール水溶液の蒸留における香味成分の挙動, 化学工学論文集, 16, 652-658(1990)
- 5-14) B.D.PEARSON ; 要説有機化学, 東京化学同人, (1973)
- 5-15) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭 ; 化学大辞典 ENCYCLOPEDIA OF CHEMISTRY, 東京化学同人, (1989)

第6章 総括

本研究では、変動する廃木材を原料としたバイオエタノールの蒸留における有機不純物の挙動を明らかにした。まず、実プラント稼働データの解析を行い、製品品質の改善を図った。また、有機不純物の同定を行い、蒸留・精留工程内の変動と挙動特性を明らかにした。次に、同定された有機不純物の混合液による気液平衡実験を行い、各有機不純物の気液平衡特性を整理し、蒸留塔内の濃度分布予測することができた。さらに、予測される化学反応を気液平衡実験により明らかにした。また、製品品質の改善を図った還流液への NaOH 添加についても気液平衡への影響や化学反応の抑制があることを明らかにした。以下に、各章におけるまとめを述べる。

第2章では、燃料用エタノールの品質規格 JIS K 2190 が 2011 年 11 月に制定されたが、エタノール濃度 99.5vol%以上のサンプル液で、pH を測定する際、留意点があった。留意される pH 測定方法について、比較実験を行い、それらを評価し、燃料用バイオエタノール 100%を直接測定する pHe と純水 50%を加えた pH 値では異なる結果となり、取扱いに十分注意する必要があるがわかった。

第3章では、廃木材からのバイオエタノール 51 バッチ分の発酵液の分析をした結果、酸度、電気伝導率、硫黄分、有機不純物濃度がバッチ毎に変動が大きく、これらの変動を受け、製品品質管理項目のうち酸度、硫黄分が規格を上回ることもあり、対策が必要であることがわかった。また、還流液に NaOH を添加することにより、製品エタノールの pH、酸度、電気伝導率、水分、硫黄分が改善されることが明らかになった。しかしながら、改善されるメカニズムは明確となっていない。さらに、プロパン-1-オール、2-ブタノール、アセタールは、蒸留・精留工程で分離困難であり、主な有機不純物であることが明らかになった。それらは、フーゼル油抽出が濃度低減に有効であることがわかった。蒸留シミュレーションでも実プラントと同様にエタノールより沸点の高い有機不純物も蒸留液に同伴する結果となった。また、シミュレーションによる検討の結果、フーゼル油抽出の効果が確認できた。同定された有機不純物のなかで、pH、

酸度に影響するのは、酢酸と酪酸であることが明確になった。同定された有機不純物は、相互に化学反応が起こることがわかった。

第4章では、13種類の有機不純物と水-エタノール混合液の気液平衡実験から、エタノールに対する相対揮発度は、その特徴から5パターンに分けられ、2-4成分系の文献データとほぼ同じあることがわかった。気液平衡実験から求めた相対揮発度をもとに蒸留塔内分布を計算すると、その特徴から3グループに分けられ、挙動が明らかになった。また、蒸留塔内分布計算結果と実プラントの挙動を比較した結果、アセタール、2-ブタノン、酪酸エチル、1-ブタノールは、実プラントで蒸留排水側に多く含まれる挙動を示すことがわかった。

さらに、蒸留塔還流液でのNaOH添加は、pH、酸度を向上させ、酪酸、1-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2-ブタノールの相対揮発度を低下させることがわかったが、詳細は明確にならなかった。

第5章では、同定した有機不純物は、蒸留によってエタノールと酢酸および酪酸によるエステル化、アセタールの可逆反応、エタノール、アセトアルデヒド、2-ブタノールの酸化還元反応が起こることがわかった。アセトアルデヒド、アセタール、2-ブタノールは非常に複雑な化学分解反応が起こることがわかった。NaOH添加によって、一部化学反応や気相側への発生が抑制されることがわかった。

これらから、本研究で同定した有機不純物の挙動のまとめを **Table 6.1** に示した。

Table 6.1 有機不純物挙動のまとめ

	[第2章] 実プラント 蒸留解析	[第3章] シミュレーション /NaOH 影響	[第4章] 化学反応 /NaOH 影響	評価
酢酸	I 減少	C 中下段	有 /NaOH で減	Cにより、排水へ
酪酸	I 減少、 フーゼル多	C 中下段 /NaOH で減	有 / NaOH で減	C、フーゼル、NaOH 添 加により排水へ
1-ブタノール	I 減少	B 上段 /NaOH で減	—	NaOH 添加により排 水へ
酪酸エチル	I 減少、 フーゼル多	A 塔頂	有 / NaOH で減	フーゼル多だが、蒸留 液で減少不明
メタノール	II 増加	A 塔頂	有	Aにより、蒸留液へ
酢酸エチル	II 増加	A 塔頂	有	Aにより、蒸留液へ
アセトアルデヒド	II 増加	A 塔頂	有 / NaOH で減	Aにより、蒸留液へ
プロパン-2-オール	III 微増	A 塔頂	—	Aにより、蒸留液へ
2-ブタノン	III 微増	A 塔頂	—	Aにより、蒸留液へ
2-メチル-1-ブタノール	III 微増	B 上段 / NaOH で減	有	Bにより蒸留液へ NaOH 影響無し
アセタール	IV 増加、 フーゼル多	A 塔頂	有	塔内化学反応で増 Aにより蒸留液へ
2-ブタノール	IV 増加	A 塔頂 / NaOH で減	有 / NaOH で減	Aにより、蒸留液へ NaOH 影響無し
プロパン-1-オール	IV 増加	B 上段	有	Bにより蒸留液へ フーゼル位置が課題

さらに、本研究の蒸留における有機不純物の挙動についてまとめてきたが、バイオエタノール製造プラント全体の計画、建設、稼働についての注意事項をまとめたので、Table 6.2 に示す。

Table 6.2 バイオエタノール製造プラントの注意事項

項目	注意事項
糖化工程	<ul style="list-style-type: none"> 原料の品質変動がある場合は、年間を通じて品質分析を行い、平均値、変動幅を解析し、糖化条件の柔軟性を考慮しておく必要がある。 原料品質と糖化条件により生成物組成が変動し、後工程での発酵や精製分離への阻害やプラント設備の閉塞や腐食等の影響が発生する。 可能な限り、原料の形状の統一化を図っておくことが望ましい。
発酵工程	<ul style="list-style-type: none"> プラント立上げ時に、糖液組成、糖液量の変動に対応した発酵条件（空気量、発酵時間等）を確立しておく。 発酵不良時に残存する糖分は、蒸留工程でプラントの閉塞や不純物発生の原因となる。 発酵液保管は、極力避ける。
蒸留・精留工程	<ul style="list-style-type: none"> 計画段階と実施段階で組成成分の解析を行い、不純物挙動を把握し、精製分離条件の見直しを行う。 分離・精製プロセスにおいて、不純物組成の挙動分析により、どの段階で、どの不純物を除去するかを明確にする。 製品の分析を十分行い、どの成分が変動しているかにより、どの工程にトラブルが発生しているかを把握できる様に解析しておく。
共通	<ul style="list-style-type: none"> 各工程において、プラントバッファ容量を確保しておく。 プラント全体の水バランスを十分計画をしておく。 糖化工程、発酵工程、蒸留・精留工程の品質管理者を組織化しておく。

最後に、バイオマス利用技術は、製造技術、低コスト化技術が課題である。その中で、本研究成果は、セルロース系原料エタノールの製造技術の精製プロセスにおける品質管理技術の確立をすることができた。今後の課題は、糖化、発酵プロセスにおける品質管理技術の確立や低コスト化技術である。また、バイオマス利用技術の普及には、原料の安定確保が非常に重要と考えられる。

さらに、廃木材以外の廃棄物からのバイオエタノールの製品品質管理に、本研究成果が、活用されることを望まれる。

謝辞

国立大学法人横浜国立大学大学院工学府 中村一穂准教授には、本論文の作成にあたって多大なるご指導、ご鞭撻を賜り、ここに心より感謝申し上げます。

また、本報告に適切なお助言、ご指導を賜りました国立大学法人横浜国立大学大学院工学府羽深等教授、奥山邦人教授、上ノ山周教授、武田穰准教授に深く感謝申し上げます。

本研究は、バイオエタノール・ジャパン・関西株式会社（現 DINS 堺）のバイオエタノールプラントの運転データや実験によって行われたものであり、現地で共にプラント立上げに苦勞した大栄環境株式会社下地正勝所長、山田眞副所長、松岡英司総括、（何れも当時）と月島機械株式会社水野秀明氏に深く感謝申し上げます。また実験にご協力して頂いた大栄環境株式会社仮屋慎吾氏、高橋裕紀氏に深く感謝申し上げます。

最後に、バイオエタノールプラントの稼働に際し共に苦勞した大成建設株式会社の皆様方に深く感謝申し上げます。そして、プラント立上げ時、本論文作成時に支えてくれた妻の有美、子の優奈、里穂に感謝します。