

ゼオライトを用いたエタノール混合ガソリン燃料の吸着分離

栗原瞭輔^{*1}・向山昂^{*2}・浦崎浩平^{*3}・山崎章弘^{*4}・里川重夫^{*5}

Adsorptive Separation of Ethanol-Blended Gasoline Fuel by Zeolites

Ryosuke KURIHARA^{*1}, Takashi MUKOYAMA^{*2}, Kohei URASAKI^{*3},
Akihiro YAMASAKI^{*4}, Shigeo SATOKAWA^{*5}

(Received October 5, 2011)

1. はじめに

1. 1 研究の背景

21世紀へ引き継がれた大きな問題として「エネルギー問題」と「地球環境問題」がある。この2つの問題は、ともに緊急性を有しており、それぞれ深く関わっている。「エネルギー問題」でその対処を急がれているのが化石燃料の枯渇である。石油や天然ガスは21世紀半ばに、石炭もそれほど遠くない未来に使い果たしてしまうと予測されている。一方、「地球環境問題」では、特に人類の活動に起因した膨大な温室効果ガスの排出により温暖化が加速し、地球環境保全に深刻な影響を与え始めている。このようなことから環境にやさしい代替エネルギーの開発が求められている¹⁾。

1. 2 バイオ燃料の種類

現在、バイオマス由来の燃料が世界的に注目されている。バイオマスとは植物由来の資源のことである。植物は光合成によって大気中の二酸化炭素を吸収して炭素を固定化しているため、燃焼してエネルギーを利用しても地球上の二酸化炭素量を増加させたことにならない²⁾。

欧州や米国ではこのような植物起源の燃料（バイオ燃料）の導入に積極的に取り組んでおり、導入目標が設定されるとともに政策的な支援も行なわれ、様々な側面からバイオ燃料に対する期待が高まっている³⁾。欧州では、燃費の良さからディーゼル自動車の導入が積極的に行な

われてきたので、バイオ燃料としてはディーゼル燃料（軽油）と性状の近いバイオディーゼル燃料（植物油を原料とした脂肪酸メチルエステル）の導入が盛んに行なわれている。一方、北米ではガソリン自動車が多く利用されていることから、ガソリン燃料に性状の近いエタノール混合ガソリン（ガソリンに植物由来のエタノールを一定割合加えたもの）燃料の利用が進められている。

1. 3 バイオエタノール燃料の利用動向

エタノールは一般に発酵法で製造され、サトウキビ、大麦、トウモロコシ、大豆といった植物資源に含まれるグルコースなどの糖を発酵させて生成する。このような方法で製造するエタノールは植物由来の燃料であることからバイオエタノール燃料と呼んでおり、酒類に含まれるアルコールと同様の製法である。

北米ではトウモロコシを主原料として製造したエタノールを用いたエタノール10%混合ガソリン（E10）が主流であるが、さまざまな濃度のエタノール混合ガソリンが使用可能なフレキシブル燃料自動車（FFV）も普及しつつあり、エタノール85%混合ガソリン（E85）も燃料として使用されている。一方、中南米ではサトウキビを主原料としたバイオエタノールを用いており、ブラジルの一般車両は全てエタノール25%混合ガソリン（E25）対応となっている。また、一般車両の他、100%エタノールを燃料とするエタノール専用車も利用されている。

欧州では、ディーゼル車が多いことから自動車用バイオ燃料としてはバイオディーゼル燃料のほうが主流であるが、バイオエタノールの利用も増加している。しかし、混合割合は北米や中南米と比べると低く、フランスやスペインではバイオエタノールそのものではなく、石油由来の原料であるイソブテンと反応して得たETBE（エチルターシャリーブチルエーテル）を用いることが特徴

*1：理工学研究科理工学専攻博士前期課程学生

*2：理工学研究科理工学専攻博士前期課程修了生

*3：物質生命理工学科助教

*4：物質生命理工学科教授

*5：物質生命理工学科教授（satokawa@st.seikei.ac.jp）

である。尚、日本も同様の方式を採用している。アジア各国においてもバイオエタノールの導入は盛んであり、中国ではトウモロコシや小麦を、東南アジア諸国やインドにおいてはサトウキビを原料とするバイオエタノールがガソリンと混合されて利用され、混合割合については10%が主流になっている。表1に各国におけるバイオエタノール混合ガソリンの混合比率を示す⁴⁾。

表1 各国のエタノール混合比率とその原料⁴⁾

地域	国	混合率 / %	原料
北米	アメリカ	10、85	トウモロコシ
	カナダ	5~10、85	トウモロコシ、小麦、大麦
中南米	ブラジル	20~25、100	サトウキビ
	コロンビア	10	サトウキビ
ヨーロッパ	スウェーデン	5、10、85	小麦
	スペイン	3~7(ETBE)	小麦、大麦
	フランス	6~7(ETBE)	甜菜、小麦
	ドイツ	低率	ライ麦、小麦
	イギリス	5	トウモロコシ、小麦
アジア	インド	5	サトウキビ
	中国	10	トウモロコシ、小麦
	タイ	10	キャッサバ、サトウキビ
	フィリピン	10	サトウキビ
オセアニア	オーストラリア	10	サトウキビ
	ニュージーランド	3、5、10	乳糖

1.4 燃焼制御による燃費向上

近年、内燃機関はさらなる燃焼効率の向上や排ガスクリーン化を要求されている。そのキーテクノロジーとして予混合圧縮着火（以下 HCCI）エンジンの研究開発があり、実用化が期待されている。しかし、この HCCIエンジンは低負荷領域においては失火、高負荷領域ではノッキングが起こるといった重大な課題を抱えている。これらの問題を解決する手段としてエタノールの利用が検討されている。エタノールは高オクタン価燃料であるため、エンジンの負荷が高いときはエタノール割合を増してオクタン価を増大させ、負荷が低いときはエタノールの割合を減らしオクタン価を減少させて燃焼させることができる。このような制御を行うことができれば、広範囲での HCCIエンジンの利用ができ、高い効率と超低 NOx が実現できるとされている⁵⁾。

しかし、このような燃焼制御を実現するためにはエタノールとガソリンを別々のタンクに貯蔵する必要があり、自動車に2種類の燃料タンクが必要になるほか、エタノールの供給インフラを新たに構築する必要がある。これまで述べてきたエタノール混合ガソリン燃料はエタノールとガソリンを直接混合して供給・利用する手法であり、別々に供給するのは難しいとされている。そこで車両に供給されたエタノール混合ガソリンを車上で分離して燃焼に利用する方法が考えられる。燃料タンクに供給されたエタノール混合ガソリンを走行中に分離してエンジン

に供給できれば走行モードに応じてエタノールとガソリンの燃焼割合を制御することが可能となる。

1.5 分離技術の検討

混合されたエタノールとガソリンを分離する方法としては蒸留、抽出、吸着、膜による分離が考えられる。車上での利用を考えると、できるだけ簡易な装置で必要なときだけ分離できる方法が望ましく、上記方法のうち膜分離が最も適当と考えられ、我々の研究グループでも有機高分子膜を利用した浸透気化分離法の検討を行ってきた⁶⁾。しかし、有機高分子膜を利用した方法では十分な流速が得られないため、無機膜を利用した分離法の開発が必要となっている。一方、吸着を利用した分離法も車上搭載が可能な分離法である。吸着分離法の場合は、吸着工程及び脱着工程が必要なため膜分離に比べると設備の大型化は避けられないが、高性能な吸着剤が見出せれば無機膜素材としての応用も考えられ、実用化が期待される研究分野といえる。そこで、本研究では吸着剤であり、無機膜素材としても研究の進められているゼオライトに着目した。

1.6 ゼオライト

ゼオライトは1756年に発見された細孔内にガスを取り込むことのできる天然鉱物の一種で、現在は結晶性多孔質アルミノケイ酸塩の総称として定義されている。構造の基本単位は正四面体構造 (SiO_4)⁴⁻ であるが、その一部が (AlO_4)⁵⁻ に置換されることで骨格構造に負電荷を生じる物質である。ここでは SiO_4 及び AlO_4 を総称して TO_4 と呼ぶ。各 TO_4 単位はそれぞれ隣接した4つの TO_4 単位と頂点酸素を共有することにより、3次元的に連結した骨格構造を形成する。その形成過程で他の分子が入り込むことのできる細孔構造を生成するのが特徴である。主なゼオライトの細孔直径は0.4 ~ 0.8 nmであり、細孔直径より小さい分子は細孔内に侵入できるが、大きな分子は侵入できないという分子ふるい作用を持つ。

SiのAlへの置換により生じる骨格構造の負電荷を中和するため、骨格構造外に交換性の陽イオンを取り込むことができる。交換性陽イオンはイオン交換反応によりその種類を変えることができるので、イオン交換により細孔内の吸着分子への親和力を変化させることも可能である。さらに、骨格のSi/Al比を変えることにより親疎水性を制御できる。このように合成および合成後の修飾により、吸着特性を大幅に制御することが可能なのがゼオライトの特徴である。主なゼオライトの構造を図1に示す。

ゼオライト細孔の大きさは、一般に出入り口の酸素環

の酸素数(員数)によって分類される。大まかな分類としては小細孔の 8 員環 (0.22×0.40~0.37×0.51nm), 中細孔の 10 員環 (0.26×0.49~0.53×0.56nm), 大細孔の 12 員環 (0.42×0.42~0.74×0.76nm) となる。員数と孔径が一定ではないのは、環を構成する面の形状が異なる場合や、平面からのずれがある場合があるからである。また、一般に結晶学的細孔径よりも実効吸着細孔径のほうが大きいと考えられている。細孔径を制御する方法の 1 つが交換性陽イオン種を変化させることである。LTA 型ゼオライトがその典型例であるが、LTA 型ゼオライトの実効細孔径は、陽イオンが Na⁺イオンの場合は約 0.4nm, K⁺イオンに交換すると小さくなり約 0.3nm, 逆にCa²⁺イオンに交換すると約 0.5nmになる⁷⁾。

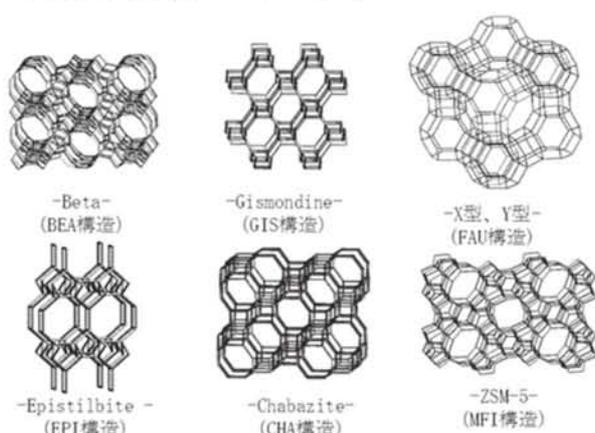


図1 ゼオライトの骨格構造⁸⁾

ゼオライトと吸着分子の親和力の大きさの違いによって吸着量は大きく変化する。Si/Al比が低いほど強い親水性を示し、極性吸着剤として作用する。LTA 型(Si/Al=1.0), 低 Si/Al比の FAU 型(Si/Al=1.0~1.5)ゼオライトは典型である。Si/Al 比が高くなるに従って静電場強度が低下して、極性分子に対する相互作用が弱くなり、疎水的・親油的性質が現れる。

1. 7 本研究の目的

本研究ではゼオライトの持つ多様な性質(細孔形状, 細孔径, 交換性陽イオン種, 表面の親疎水性の相違)を利用し, これらがガソリン成分とエタノールの吸着性能にどのような影響を与えるかを検討した。また, 分離能を評価するため, ゼオライト中に吸着された成分の脱離条件に関する検討も行った。

2. 実験方法

2. 1 試料

吸着剤としては表2に示す市販の粉末状のゼオライトを用いた。表2には吸着剤として用いた各試料の結晶構造, 交換性陽イオン種, 製造元, Si/Al 比の違いを示している。前処理として 400°C, 2 時間, 空気中で加熱処理して細孔内にある水分等を除去した。

表2 使用した吸着剤一覧

吸着剤	構造	製造先	Si/Al比
K-LTA-1	LTA	東ソー	1
Na-LTA-1	LTA	東ソー	1
Ca-LTA-1	LTA	東ソー	1
H-FAU-2.65	FAU	触媒化成工業	2.65
H-FAU-2.75	FAU	東ソー	2.75
Na-FAU-2.75	FAU	東ソー	2.75
H-FAU-192.5	FAU	東ソー	192.5
H-FAU-375	FAU	東ソー	375
H-MFI-12	MFI	東ソー	12
H-MFI-45	MFI	東ソー	45
H-BEA-12.5	BEA	東ソー	12.5
H-BEA-75	BEA	東ソー	75

2. 2 吸着試験

吸着実験は図2に示すような水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ(島津製作所 GC-8A)に接続されたパルス式反応装置を用いて行った。反応器内径は4 mm φで, この中に粉末状の吸着剤を 20mg 充填して石英ウールで固定した。反応器を一定温度(60~100°C)に保持した後, エタノール混合ガソリンのモデル燃料として調整したノルマルヘプタン(*n*-C₇H₁₆; 関東化学)とエタノール(EtOH; 関東化学)の混合物をマイクロシリンジで 2 μL 注入した。混合比率は *n*-C₇H₁₆:EtOH=1:1(重量比)の条件で行った。吸着率はブランク実験と吸着実験で得られた各成分のピークエリアの比率から求めた。ガスクロマトグラフのカラムには GL サイエンス製の BX-10(4 mm φ×3m)を用いた。

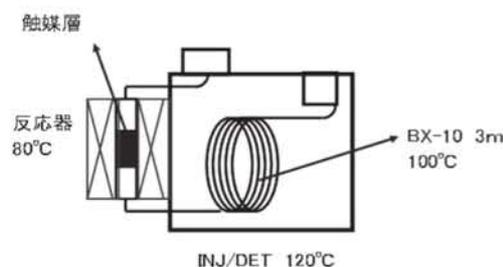


図2 パルス式反応装置

2. 3 脱離試験

脱離試験は触媒分析装置 (BEL-CAT 日本ベル製) を用い、昇温脱離法により行った。試料をヘリウム気流中で 400°C で前処理した後、 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ と EtOH の 1:1 混合液 (重量比) を気化させた蒸気を 60°C で試料管に流通して飽和吸着させ、気相中のガスをヘリウムでパージした後、10°C/min で昇温しながら脱離してきた成分を質量分析計で分析した。

3. 結果と考察

3. 1 ゼオライトの種類による影響

図 3 に各種ゼオライトを用いた場合の $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ と EtOH の吸着率の違いを示す。

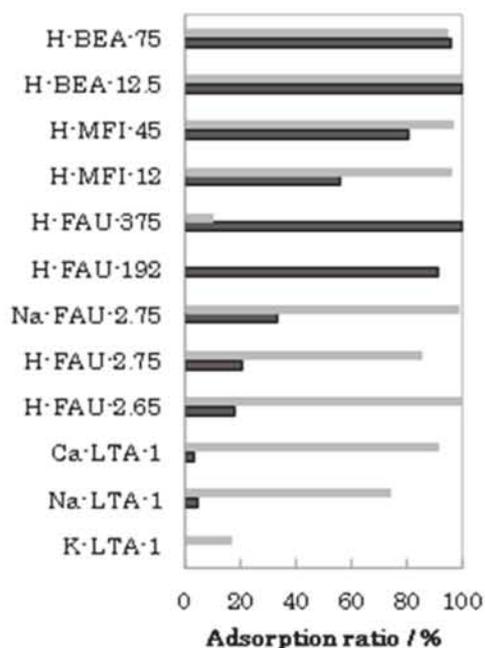


図 3 各種ゼオライトに対する $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 吸着率 (黒) と EtOH 吸着率 (グレー)

同一構造を有するゼオライトの性能の比較として、交換性陽イオン種の異なる LTA 型ゼオライト (K-LTA-1, Na-LTA-1, Ca-LTA-1) を用いた吸着実験を行った。供給したエタノール混合溶液の混合比は 1:1 とした。K-LTA-1 の $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 吸着率はほぼ 0% であり、EtOH 吸着率は 17% であった。Na-LTA-1 の $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 吸着率は 4.8% であり、EtOH 吸着率は 74.1% であった。Ca-LTA-1 の $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 吸着率は 3.2% であり、EtOH 吸着率は 91.5% であった。以上の結果から LTA 型ゼオライトはいずれも $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ をほとんど吸着しないが、EtOH 吸着率に関しては Ca-LTA-1 が高い吸着率を示すことがわかった。従

って、交換性陽イオン種の違いが LTA 型ゼオライトの吸着性に大きく影響を及ぼしていることがわかった。一般に交換性陽イオン種のイオン半径が大きいほどゼオライトの細孔径が小さくなるため、カルシウムイオンに比べてイオン半径の大きいナトリウムイオンやカリウムイオンの場合は、どちらの吸着質も細孔内部に侵入しにくくなったためだと考えられる。

次に同一の骨格構造を有しながら Si/Al 比の異なる場合の影響について検討した。ゼオライトには LTA 構造よりも細孔径が大きく、物理的にはどちらの吸着質も吸着可能な FAU 構造を有するゼオライトを用いた。骨格構造を形成する金属イオンの Si/Al 比は 2.65~375 の範囲で 4 種類の試料 (H-FAU-2.65, H-FAU-2.75, H-FAU-192.5, H-FAU-375) を用い、交換性陽イオン種はいずれも水素イオンタイプを用いた。供給したエタノール混合溶液の混合比は 1:1 とした。H-FAU-2.65 を用いた場合、EtOH は 100% 吸着したが、 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 吸着率は 17.7% であった。H-FAU-2.75 の場合は $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 吸着率が 20.8% であり、EtOH 吸着率は 81.8% であった。H-FAU-192.5 を用いた場合は $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 吸着率が 91.3% となり、EtOH は全く吸着しなかった。さらに、高 Si/Al 比の H-FAU-375 を用いた場合は $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 吸着率が 100% であるのに対し、EtOH 吸着率は 10.3% であった。以上の結果から、Si/Al 比が低い H-FAU-2.65 や H-FAU-2.75 は EtOH を、Si/Al 比の高い H-FAU-192.5 や H-FAU-375 は $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ を選択的に吸着する性質のあることが分かった。一般的にゼオライトは Si/Al 比が低いものは親水性、Si/Al 比が高いものは疎水性に富むことから $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ と EtOH の選択性に Si/Al 比が影響したと考えられる。

さらに、構造が異なった場合にどのような影響を起こすか調べることを目的とし、MFI 構造を有する H-MFI-12, H-MFI-45 や BEA 構造を有する H-BEA-12.5, H-BEA-75 を用いて吸着実験を行った。供給したエタノール混合溶液の混合比は 1:1 とした。MFI 構造を有する H-MFI-12 を用いた場合は $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 吸着率が 55.8% であり、EtOH 吸着率は 96.6% となった。同一構造で Si/Al 比の高い H-MFI-45 の場合は $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 吸着率が 80.9% で、EtOH 吸着率は 97.2% となった。MFI 構造でも Si/Al 比が高い H-MFI-45 のほうが疎水的になるので、H-MFI-12 に比べ $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ の吸着量が多くなることが確認できたが、FAU 構造や LTA 構造に比べると吸着率の差は小さかった。BEA 構造を有する H-BEA-12.5 を用いた場合、 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 吸着率は 99.9% で、EtOH 吸着率は 100% であった。同構造で Si/Al 比の高い H-BEA-75 を用いた場合は $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 吸着率が 96.2% で EtOH 吸着率は 95.2% であった。BEA 構造の場

合は、どのSi/Al比でも同じような吸着率となり吸着率の差はほとんど見られなかった。これはBEA構造の細孔径は12員環であることから n -C₇H₁₆とEtOHの両吸着質が細孔内に侵入しやすく、8員環細孔のLTA構造や10員環細孔のMFI構造よりも吸着質に対する選択性が小さかったためと考えられる。

吸着分離プロセスに用いる吸着材としては n -C₇H₁₆とEtOHの吸着率の差の大きな場合に選択性が高いと判断できる。これまでの検討結果からCa-LTA-1がEtOH選択性に優れた試料であり、H-FAU-375が n -C₇H₁₆選択性に優れた試料であるといえる。

3.3 吸着温度の影響

吸着材にCa-LTA-1とH-FAU-375を用いて、吸着温度による影響を調べた。Ca-LTA-1は60℃の場合は n -C₇H₁₆吸着率が13%であり、EtOH吸着率は100%であった。吸着温度を80℃にした場合、 n -C₇H₁₆吸着率は14%であり、EtOH吸着率は100%であった。さらに、100℃にした場合、 n -C₇H₁₆吸着率は6%であり、EtOH吸着率は80%であった。温度上昇により全体に吸着率は低下傾向にあるが、選択性に大きな変化はなかった。一方、H-FAU-375は、60℃の場合は n -C₇H₁₆吸着率は100%であり、EtOH吸着率は67%であった。温度を80℃にした場合は、 n -C₇H₁₆吸着率は100%のままであるが、EtOH吸着率は6%となった。100℃にした場合は、 n -C₇H₁₆吸着率は60%に低下し、EtOH吸着率は0%に低下した。こちらも温度上昇による吸着率の低下傾向は同じであるが、選択性への影響は大きいことが示唆された。

3.3 脱離試験

K-LTA-1, Na-LTA-1, Na-FAU-2.75の場合は n -C₇H₁₆の脱離ピークは全く検出されなかった。これらの試料はいずれもパルス法でも n -C₇H₁₆の吸着が認められなかった試料であるので、どちらの試験でも n -C₇H₁₆はほとんど吸着していないものと思われる。EtOHは100~300℃の間で脱離ピークが観測され、加熱により脱離することが認められた。一方、H-FAU-2.75, Ca-LTA-1は n -C₇H₁₆の脱離ピークが検出されたほかに、EtOH由来の脱離ピークとしてエチレンに起因するピークも現れた。図4にH-FAU-2.75とNa-FAU-2.75のエチレン及びEtOHの昇温脱離スペクトルを示す。Na-FAU-2.75がEtOHの脱離ピークしか示さないのに対し、H-FAU-2.75の場合は180℃付近にEtOHの脱離ピークを示すだけでなく、250℃付近と400℃付近にエチレンに起因するピークが観察された。H-FAU-2.75は酸触媒としての性質を有するので、EtOHは単純に脱離するだ

けでなく、一部は脱水反応によりエチレンを生成してしまうものと思われる。

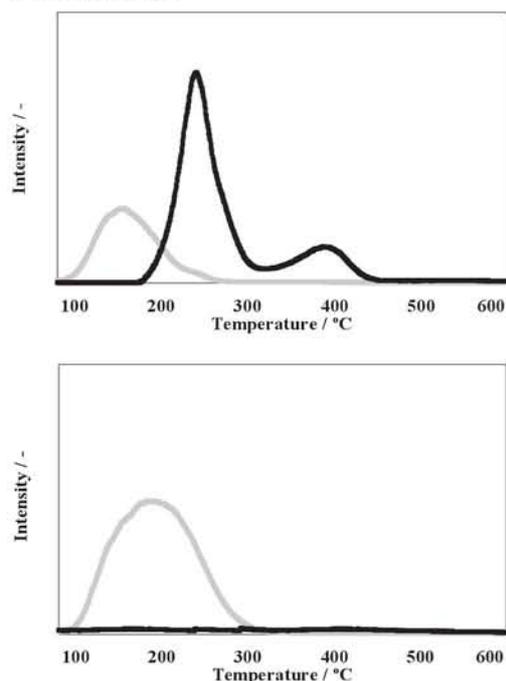


図4 Na-FAU-2.75 (上)とH-FAU-2.75 (下)の脱離試験結果 エチレン (黒), EtOH (グレー)

4. まとめ

エタノール混合ガソリンのモデル試料として n -C₇H₁₆とEtOHの混合物を用いてゼオライトによる吸着分離を試みた。ゼオライト構造、交換性陽イオン、Si/Alにより吸着性能は異なるが、低Si/AlのゼオライトではEtOHを、高Si/Alのゼオライトでは n -C₇H₁₆を吸着する傾向があった。Na型ゼオライトでは吸着したEtOHは300℃以下で脱離するが、H型ゼオライトではEtOHの他にエチレンの生成が認められ、脱水反応が進行することが分かった。

参考文献

- 1) E. S. Griffin, *Biomass Bioenergy*, 4, 227-242 (1993)
- 2) P. Bondioli, A. Gasparili, A. Lanzani, E. Fedeli, S. Veronese and M. Sala, *J. Am. Oil Chemists' Society*, 72, 699-702 (1995)
- 3) S. Morimoto and K. Miyamoto, *J. Jpn. Inst. Energy*, 88, 133-139, (2009)
- 4) 塩谷仁, 「バイオエタノール燃料の利用動向とその課題」, バイオ液体燃料, エヌ・ティー・エス, pp.191-203, (2007)
- 5) 郡司貴浩, 日本機械学会誌, 111, 1073 (2008)

- 6) Y. Ueda, T. Tanaka, A. Iizuka, Y. Sakai, T. Kojima, S. Satokawa, A. Yamasaki, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50(2), 1023-1027 (2011)
- 7) 富永博夫, ゼオライトの科学と応用, 講談社 (1987)
- 8) Database of Zeolite Structures, Structure Commission, International Zeolite Association,
<http://www.iza-structure.org/databases/>