

炭素系触媒を用いた油脂の接触分解プロセスの開発

(北九州市立大) たに はるき むらかみ やよい あさみ けんじ ふじもと かおる
○谷 春樹、村上 弥生、朝見 賢二、藤元 薫

【1. 緒言】

バイオマスは、化石燃料に代わる新たなエネルギー源の一つとして実用化が期待されており、その利用技術の一つとして、油脂からディーゼル燃料を製造する研究が様々な方法で試みられている。現在は、油脂とメタノールをエステル交換する事により脂肪酸メチルエステル (FAME) を得る方法と、水素化精製によりパラフィンを得る (BHD) 方法が主流であるが、製造時のコストや触媒、あるいは分解油の性状の課題がある。

本研究室では、固体触媒を用い接触分解を行うことで、Fig.1 に示すように脂肪酸に含まれる酸素分を脱炭酸反応により除去し、炭素鎖部分を炭化水素として高収率で回収するプロセスの検討を行っており、その成果は過去報告している。⁽¹⁻²⁾

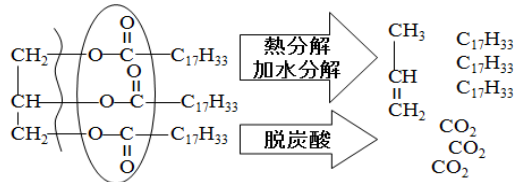


Fig.1 : 本プロセスの狙い

本プロセスでは、SiO₂ 及びカーボンを担体とし、それらに MgO を担持した触媒が有効であることが分かっている。それにより、脱炭酸反応が促進され、原料油脂中に含まれる脂肪酸に由来する C₁₅ 及び C₁₇ を主成分とする分解油を得る事ができる。しかし、分解油の炭素数分布は幅広く、灯軽油留分の選択性の向上が課題であった。その後の検討で、MgO と ZrO₂ や CaO などの他の固体塩基触媒を組み合わせる事で活性が向上する事を明らかとしているが、金属担持量や担持法、触媒担体であるカーボンの種類及び物性の与える影響についての評価が不十分であった。

そこで、本研究では原料の異なるカーボンを担体とし、触媒担体が反応へ与える影響、担持法や担持量の与える影響について評価を行った。

【2. 実験】

反応には、内部攪拌式反応装置を用い、反応温度 430°C、常圧下で行った。原料には、パーム油を用い、液体ポンプを用いて連続的に触媒層に投入した (LHSV=0.3h⁻¹)。接触分解により分解・ガス化された生成物はキャリアガスにより系外へ排出し、2 段の冷却器を用いて分解油を回収、ガス成分はオンライン GC を用いて定量した。分解油の分析は GC-FID、GC-MS を用いて分析を行い、分解油中の酸価及びヨウ素価は自動電位差滴定装置を用いてそれぞれ測定した。触媒担体には、石炭系の活性コークス、ヤシガラ活性炭、水処理用活性炭、グラファイトを用いた。また、反応には含浸法により MgO を 10~50wt% 担持したものを使用し、担持法の比較対象として MgO をスラリー状にして担体を浸し、乾燥させたコーティング触媒を調製し使用した。

【3. 結果および考察】

3.1 担持量と担持法の影響

MgO/Carbon 触媒における MgO の担持量を 10~50wt% と変化させた場合、Fig.2 に示すように、いずれも分解油収率は 65% 以上であり、CO₂ の収率は同程度であった。が、MgO 担持量を増加させると水の生成がやや増加し、分解油に含まれる C₂₀ 以上相当 (含酸素化合物) の生成が抑制された。炭素数分布も MgO による脱炭酸作用の促進により C₁₈ 以上の生成が抑制され、C₁₅ や C₁₇ といった原料油脂の側鎖の脂肪酸由来のものが増加した他、C₁₀~C₁₃ の生成も増加したことから、ケトン

を經由した脱炭酸反応も促進されたと考えられるが、担持量の増加の効果がみられたのは 30wt% 程度までであった。

含浸法による担持方法は、コーティング法に比べ H₂O や CO₂ の生成が促進され C₂₀ 以上相当の生成が抑制された。これは、含浸法により、担体の細孔内部まで MgO が存在することで、分散度が上がり活性が高まったと考えられ、本反応の触媒としては含浸法の方が適していると言える。

3.2 カーボン種の影響

カーボン担体の場合では、原料が石炭もしくは植物由来であるか、グラファイト構造を有するか否かは、Fig3 に示すようにマテリアルバランスには大きな影響を与えなかった。しかし、カーボン担体が有する比表面積が与える影響は大きく、比表面積の大きなヤシガラ活性炭や水処理用活性炭などでは、MgO を担持していない担体のみでの反応でも高い分解油収率と CO、CO₂ 収率を与えた。また、原料中の脂肪酸に由来する C₁₅ 成分が選択的に生成した他、芳香族やナフテン類が生成していた。これらの結果は、これまで明らかにしてきた固体塩基によるものではない別の脱炭酸反応ルートが存在する事を示唆しており、活性炭表面上でのラジカル反応により脱炭酸が進行して炭化水素化し、その後芳香族化や環化していることが想定される。そのため、比表面積の大きなカーボン種ほどその傾向が顕著に表れたものと考えられる。

3.3 滞留時間の影響

これまで、固定床反応器を用いて温度や原料供給量などの影響については検討してきたが、滞留時間の影響については検討が不十分であった。そこで、キャリアガス流量を 100~500ml/min まで変化させ、反応器内での滞留時間が与える影響についても検討を行った。その結果、キャリアガス流量が大きくなるにつれ、分解油の流動性が著しく低下した他、含酸素化合物の含有量が増加し、酸価値も高くなった。逆に、キャリアガス流量が小さくなると脱炭酸はよく進行するが、同時に過分解反応も進行しナフサ留分が多く生成してしまった。この事から、滞留時間が反応へ与える影響が大きい事が明らかとなった。

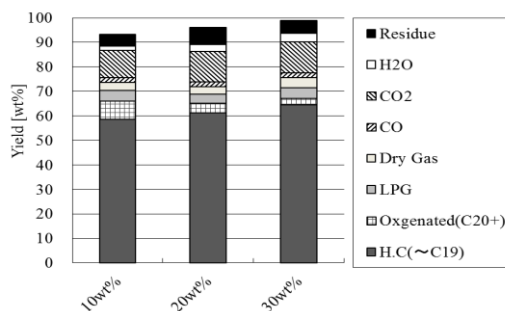


Fig.2 : MgO の担持量の影響 (含浸法)

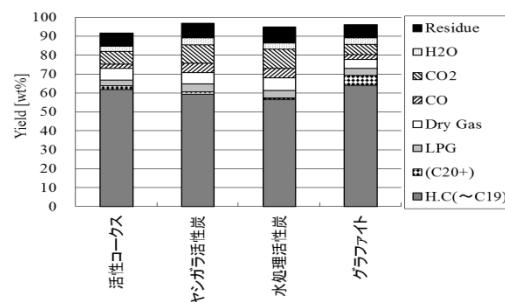


Fig.3 : カーボン担体のみでの反応結果

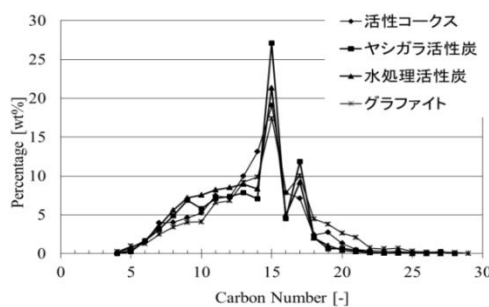


Fig.4 : 分解油の炭素数分布

【4. 結論】

MgO の担持は、含浸法が適している他、30wt% 程度までであれば担持量を増加させることで脱炭酸効率を高めることができる。カーボン担体は、原料の違いによる影響は小さく、様々なカーボン種を利用できることが明らかとなったが、比表面積の大きなカーボン種はそれ自身が触媒活性を示すことが明らかとなった。

参考文献

- (1). 谷ほか、油脂類からの接触分解を用いたバイオディーゼル製造プロセスの開発、第40回石油・石油化学討論会講演予稿集、p.197-198
- (2). Haruki TANI et al. "Development of Direct Production Process of Diesel Fuel from Vegetable Oils", J. Jpn. Inst. Energy, 90, p.466-470 (2011)