

# 油脂類の接触分解

(北九州市立大) <sup>たに</sup>○谷 <sup>はるき</sup>春樹、<sup>しもうち</sup>下内 <sup>まこと</sup>真、<sup>はが</sup>芳賀 <sup>ひろゆき</sup>裕之、<sup>ふじもと</sup>藤元 <sup>かおる</sup>薫

## 【緒言】

バイオマスは動植物に由来する有機物であり、エネルギーとしての利用時に排出される二酸化炭素はカーボンニュートラルであると考えられており、バイオマスの実用化には大きな期待が寄せられている。そのバイオマスの技術の一つとして、油脂生産型植物から採取される油脂を用い、エネルギーを製造する研究は昔から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)を回収する方法と、水素化分解によりパラフィンに富んだバイオディーゼルを得る方法が盛んに行われている。しかし、製造時のコストや触媒、あるいは分解油の性状の問題がある。

本研究では、メタノールを用いず、固体触媒を用い接触分解を行うことで、脂肪酸に含まれる酸素分の脱炭酸による除去とグリセリン生成の抑制、さらに残りの炭素鎖部分を高セタン価の炭化水素として高収率で回収することを試みた。本研究では、原料に融点が高いためにFAMEとしての利用が困難なパーム油や、有毒成分を含み食用とされないため食料との競合がないヤトロファ油、普段の生活より廃棄物として排出される廃食用油を用いて実験を行った。

また、オクタン酸エチルを油脂のモデル化合物として、固定床反応器を用いて反応を行い、原料からの生成物を把握することで、エステル結合の解裂、脱炭酸、炭化水素の生成など油脂の分解反応の反応機構の解明を試みた。

## 【実験】

Fig. 1 に反応装置の概略図を示す。縦型反応器の中に触媒を充填し、攪拌棒で攪拌しながら反応器を反応温度まで加熱し、投入部から原料である油脂を連続的に投入し、反応を行った。触媒との接触分解

により分解し蒸気圧を持つようになった生成物は、キャリアガスにより系外に排出され、冷却器で冷却され液体して回収される。その後、低沸点成分を深冷トラップ(-80℃)により軽質油として回収した。分解油、軽質油の分析はGC-FID、GC-MSにて分析を行った。深冷トラップでも回収できない軽質炭化水素やCO、CO<sub>2</sub>などのガス成分はGC-FIDとGC-TCDを用い分析した。また、反応前後の触媒重量の増減を残渣とした。

モデル反応の実験には、固定床反応器を用いて行った。原料のオクタン酸エチルは液体の状態でポンプにて反応器まで供給し、反応器内で気体となるように設置し、キャリアガスを同伴させた。回収した生成物は縦型反応器と同じ方法で分析を行った。

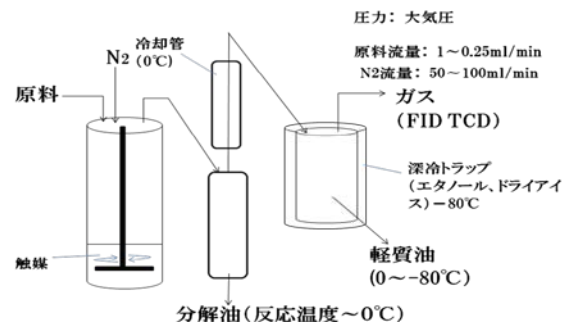


Fig. 1 : 縦型攪拌式反応装置概略図

## 【結果および考察】

### 異なる原料による生成物

パーム油、ヤトロファ油、廃食用油を原料に実験を行った結果をTable1に示す。分解油の各原料における生成物の収率は、ヤトロファでは63%、廃食用油、パーム油では70%程度の高い収率を得た。分解油は、油脂からグリセリンが外れることで脂肪酸が生成し、生成した脂肪酸のエステル基部分が主にCO<sub>2</sub>として取り除かれ、残りの炭素鎖の部分が分解油として回収されると推定している。この推定から

脂肪酸の炭素鎖に対する分解油の量を理論収率とすると、油脂の脂肪酸の炭素鎖がすべて分解油として回収されれば、原料に対して約 80%回収できることになる。このことから本研究で得られた分解油の収率は、高い収率であると言える。

また、Fig.2 より分解油の炭素数分布は原料により異なることが明らかである。パーム油には  $C_{16}$  の飽和の脂肪酸を約 40%含んでおり、カルボキシル基が脱炭酸するため分解油は炭素数 15 成分が最も多く回収される。同様に、廃食用油やヤトロファ油は  $C_{18}$  の不飽和の脂肪酸を多く含むため、 $C_{17}$  成分が多く生成する。また、不飽和脂肪酸を多く含むため、二重結合部分の開裂により分解反応が進行し、飽和脂肪酸の多いパーム油に比べ炭素数が小さいものにシフトしている。グリセリン部分についてはエステル結合が切れ、軽質炭化水素ガス(主にプロピレン)として回収される。

本研究では、従来法では利用が難しいとされてきた動物系油脂の分解についても検討を行った。ここでは、食肉加工工場より排出された豚脂及び牛脂について分解を行った。その分解生成物を Fig.3 に示す。豚脂を用いた試験では、分解油収率約 70%と植物系油脂と程同等の高い収率を得られた他、分解生成物も原料に含まれる脂肪酸の炭素数に依存するという植物系油脂と同様の傾向が見られ、本プロセスが動物系油脂についても有効である事が分かった。

Table1 : 油脂類の分解のマテリアルバランス

原料	廃食用	パーム	ヤトロファ
原料投入量 [ml]	75.0		
原料比重 [g/ml]	0.87	0.89	0.9
原料投入量 [g]	65.25	66.75	67.5
触媒	セラミック触媒		
分解油 [g]	46.1	47.7	42.6
軽質油[g]	3.3	1.9	3.0
軽質炭化水素 [g]	3.3	5.3	4.9
CO,CO <sub>2</sub> [g]	4.5	3.4	5.1
残渣 [g]	7.4	6.2	8.0
水性分 [g]	1.8	2.0	0.5
分解油収率[wt%]	70.7	71.5	63.1

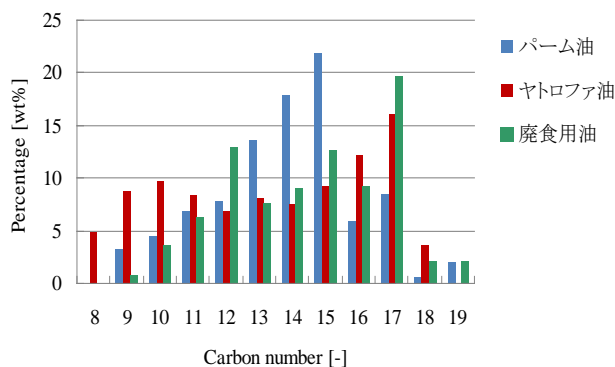


Fig. 2 : 油脂分解油の炭素数分布

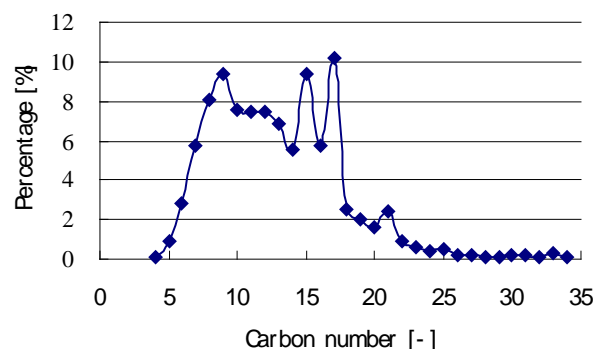


Fig. 3 : 豚脂の分解物の炭素数分布

### モデル反応による反応機構の解明

ここでは、固定床反応器を用いモデル化合物であるオクタン酸エチルを、触媒接触時間を変化させ反応を行った。この反応により、触媒接触時間が大きくなるにつれて、オクタン酸、 $C_{15}$  のケトン、エチレン、 $CO_2$  が多く生成される傾向が見られた。

このことから、油脂類の接触分解では、油脂が一旦カルボン酸もしくはケトンへと分解し、これらから脱炭酸することにより炭化水素と  $CO_2$  へと分解が進行することが示唆された。さらに生成した炭化水素が二次的に分解することで Fig.2 のような幅広い炭化水素生成物を与えるものと考えられる。

### 【まとめ】

本研究のプロセスにより、油脂を直接脱炭酸分解することにより、高効率で高品質の軽油成分の炭化水素燃料を回収できることを明らかにした。このプロセスは、現在のバイオディーゼルには利用されていないヤトロファ油やパーム油、動物油においても有効であり、今後新たなバイオディーゼルとして利用できる可能性を見出した。