

油脂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

(北九州市立大) 〇谷 たい はるき はせがわ たけし しもうち まこと あさみ けんじ ふじもと かおる
春樹、長谷川 毅、下内 真、朝見 賢二、藤元 薫

【1. 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、水素化精製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。

本研究室では、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プロセスの開発を目標に最適な触媒、反応方式などを検討した。

【2. 実験】

Fig. 1 に反応装置の概略図を示す。反応器に触媒を充填し、攪拌しながら反応器を反応温度まで加熱し、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。低沸点成分を深冷トラップ(-80°C)により回収し、軽質炭化水素やCO、CO₂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。得られた分解油、軽質油の分析はGC-FID、GC-MSにて分析を行った他、酸価とヨウ素価は電位差適定法を用いて定量を行った。

反応は、反応温度 430°C、常圧下、LHSV=0.3h⁻¹、キャリアガス流量 50ml/minの条件で行った。

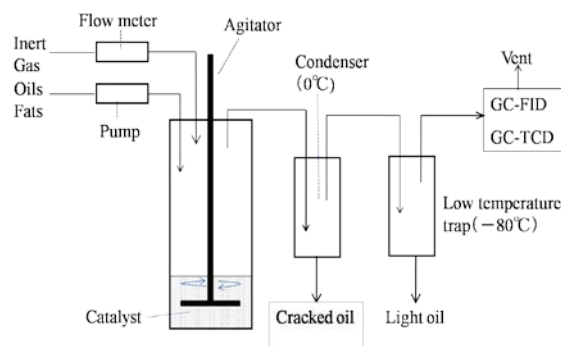


Fig. 1 : 縦型攪拌式反応装置概略図

【3. 結果および考察】

Fig.2 にパーム油を原料として用い、様々な触媒を用いて分解を行った結果を示す。触媒担体を比べると、SiO₂、Carbon、Al₂O₃に比べ廃FCC触媒を用いると分解油収率が低くなり、軽質分及び残渣が増加する傾向が見られた。これは、廃FCC触媒はゼオライトを含有する固体酸触媒であるため、炭化水素が二次的に反応することで分解やコーキングが進行したと考えられる。その他の担体は、分解油収率が高く、残渣も少ないため、それぞれ有効であるといえるが、Carbonが最も良い結果を与えた。分解油の炭素数分布は、どの担体を用いてもC₁₅炭化水素を中心とした分布となった。パーム油にはC₁₆の飽和脂肪酸であるパルミチン酸を約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C₁₅成分が最も多く回収されたものと考えられる。グリセリン部分に

についてはエステル結合が切れ、軽質炭化水素ガスとして回収される。Fig.3 にはMgO/SiO₂の分解油の炭化水素の構造を示した。これから分かるように、直鎖状の構造であるである油脂からイソ体が多く生成している事がわかる。これは、分解により生成するオレフィン分が二次的に反応し異性化したものと考えられ、MgO-SiO₂が形成する弱い酸点の働きによるものである事が考えられる。

得られた分解油の酸価は、酸化のニート規格の基準値である 0.5KOHmg/gをいくつかの系でクリアした。また、全体的に担体のみでは酸価が高いもののそれらにMgOを添加することにより担体の場合に比べ酸価は低い値を示し、同時にCO₂の発生量が増加した。この事から、MgOが脂肪酸エステルからの脱炭酸を促進する効果がある事が伺える。また、酸価と共に重要視される、分解油のヨウ素価は、すべての系でニート規格の基準値である 120 以下の値を示している。

MgO/SiO₂とMgO/Carbonを触媒に用いた各原料の実験結果をFig.4, Fig.5 に示す。どの原料を用いてもマテリアルバランスに大きな違いは見られず、分解油の収率は約65%で、理論値の約8割が得られた。また、その分解油は、原料に多く含まれる脂肪酸炭素数よりも1つ小さい炭素数の成分が多く生成している。パーム油にはC₁₆の飽和脂肪酸であるパルミチン酸を多く含んでいるが、他の油種はC₁₈の不飽和脂肪酸を70%ほど含んでおり、C₁₇の成分を多く多く生成している。しかし、不飽和結合部分の解裂が起こりやすいため、パーム油ほど傾向が顕著でないと考えられる。

その他、分解油の酸価は、有利脂肪酸の多いダーク油を原料としても、他の原料を用いた時の酸価と同等の値を示した。分解油のヨウ素価は、どの油脂でもニート規格の120以下を下回り、原料の違いによる影響は見られなかった。

【4. 結論】

MgOを添加したSiO₂およびCarbon触媒は、高収率で灯軽油分多く含む分解油を与えるだけでなく、酸価とヨウ素価についてのニート規格を満たす高品質

な分解油を与える。

また、同一の触媒で動植物油脂や遊離脂肪酸を多く含むダーク油など様々な種類の原料に対応することができる。

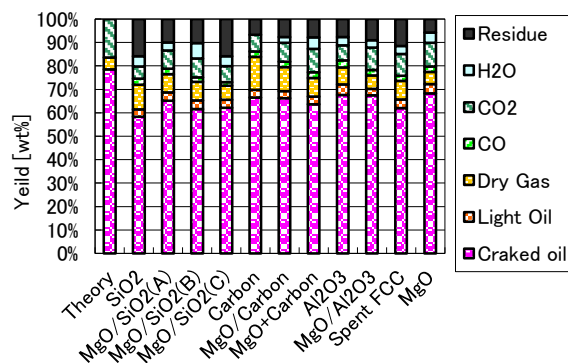


Fig. 2 : 各触媒系のマテリアルバランス

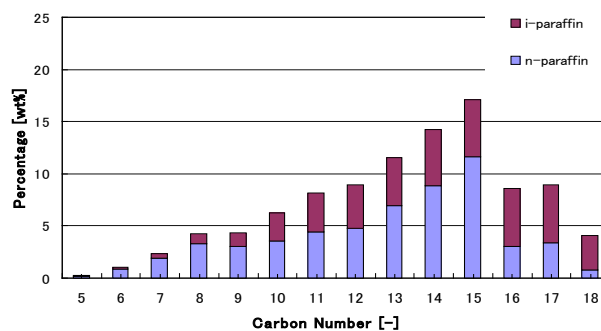


Fig. 3 : MgO/SiO₂分解油の構造(水素化処理)

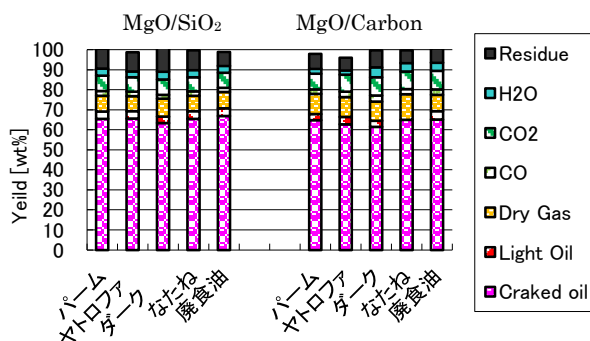


Fig. 4 : 様々な油脂原料の分解結果

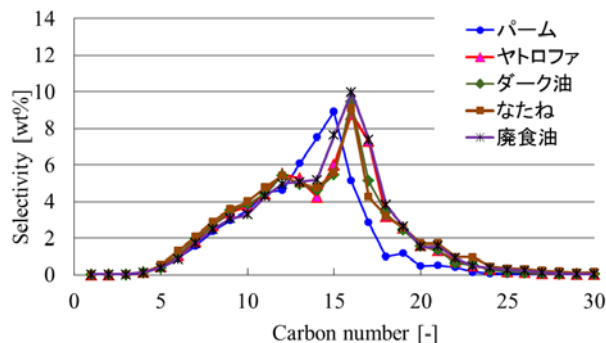


Fig. 5 : 様々な油脂原料の分解油の炭素数分布 (MgO/Carbon)