

3-10-4. 様々な油脂や油脂含有物からの接触分解による バイオディーゼル合成

(北九州市立大) ○長谷川毅、谷春樹、朝見賢二、藤元薫

Biodiesel synthesis through catalytic cracking from various vegetable oils and oil inclusion

○ Takeshi HASEGAWA, Haruki TANI, Kenji ASAMI, Kaoru FUJIMOTO

(The University of Kitakyushu)

SYNOPSIS

Catalytic cracking of FAT is one of the promising technologies for making bio-diesel fuel. The process requires neither methanol nor hydrogen. The yields of cracked oil were about 65-70wt%, which were 80-90wt% of the theoretical value. Decarboxylation reaction was promoted by MgO that gave low acid value of the product oil. This process is little influence by the difference of the raw material, and can correspond to various raw materials with the same catalyst.

1. 緒言

バイオマスとは化石燃料を除く生物に由来する有機物であり、その成長時に大気中の二酸化炭素を有機炭素に変換して内部固定化するためカーボンニュートラルである。また、再生可能資源でありその賦存量からバイオマスには温暖化効果ガスの方策として大きな期待が寄せられている。バイオマスの利用技術の一つとして、油脂から燃料油を製造する研究が盛んに行われており、現在は油脂とメタノールをエステル交換する事により FAME (Fatty Acid Methyl Ester) を回収する方法と水素化精製し、バイオディーゼルを得る方法が実用化されている。しかし、製造時のコストや副生成物であるグリセリンの処理などの問題、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、固体触媒を用いて油脂を接触分解することによってディーゼル留分を合成するプロセスの開発を行っており、本研究では同一の触媒で様々な原料に対応できることを目標とし、原料を変えて実験を行い、生成物の炭素数分布や酸価、ヨウ素などから原料の違いによる影響の評価を行った。

2. 実験

反応装置には Fig1 に示すような連続式攪拌槽型反応装置を用いた。反応器の中に触媒 23 g を充填し、攪拌と並行してキャリアガスを 50ml/min で流しながら反応温度の 430°C まで反応器を加熱しておき、原料である油脂をポンプを用いて 0.25ml/min で連続的に投入し反応を行った。生成物は、蒸気として系外に排出し、第 1 および第 2 冷却器にて分解油およ

び、軽質の分解油を回収した。残りのガス成分はオンラインの GC-FID にて低級炭化水素を、GC-TCD にて CO と CO₂ を分析した。得られた分解油はオフラインの GC-FID、GC-MS、酸価ヨウ素価滴定装置にて分析した。また、反応前後の触媒重量の増加分を残渣とした。

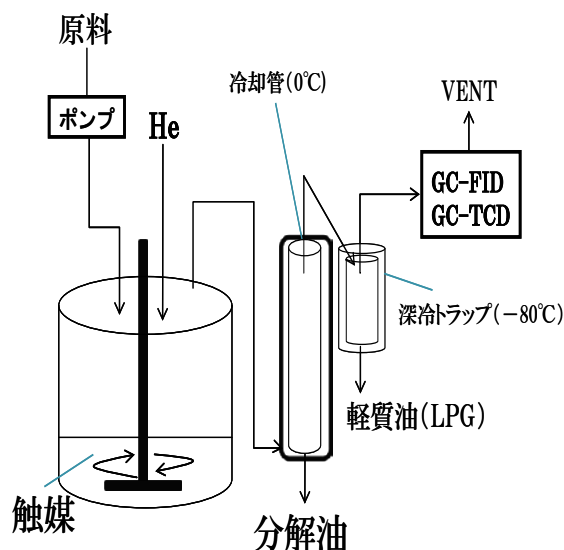


Fig. 1 連続式攪拌槽型反応装置

3. 結果と考察

MgO/SiO₂ と MgO/Carbon を触媒に用いた各原料の実験結果を Fig.2 から Fig. 7 に示す。どの原料をもち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 8 割得られた。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、さらに脱炭酸して生成すると考えられる。MgO を担持させる事により CO₂ の生成量が増え、

一方で酸価は低下している。この事は、MgO が生成した脂肪酸と反応して脱炭酸が起こったためと考えられる。

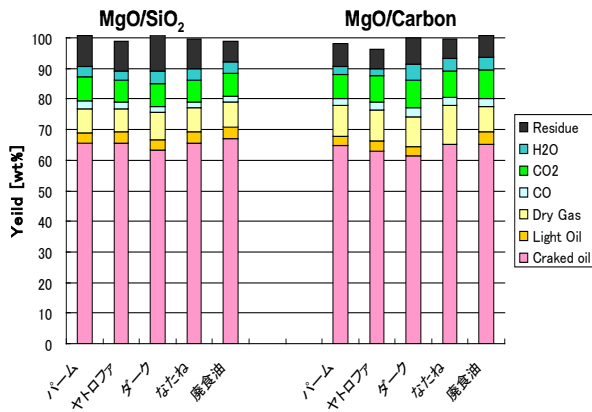


Fig.2 各原料のマテリアルバランス

パーム油は原料に C₁₆ の飽和脂肪酸であるパルミチン酸を 40%程度含んでおり、原料の脂肪酸炭素数から脱炭酸して1つ小さくなった C₁₅ の成分が多く生成している。他の油種は、C₁₈ のオレイン酸とリノール酸といった不飽和脂肪酸を 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おこるため、パーム油ほど傾向が顕著でないと考えられる。

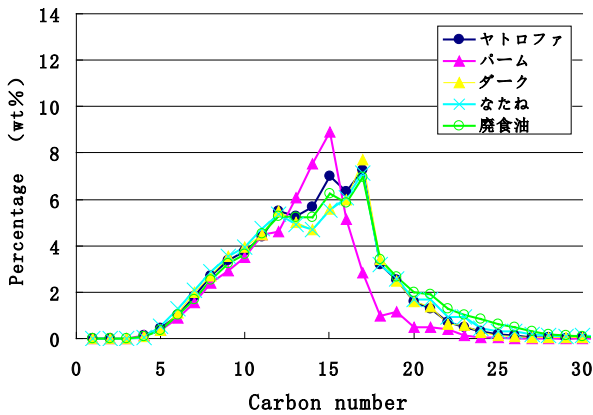


Fig.3 MgO/SiO₂ における分解油の炭素数分布

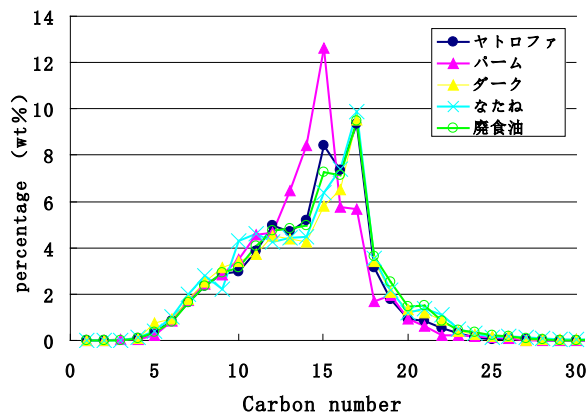


Fig.4 MgO/Carbon における分解油の炭素数分布

CO,CO₂の発生量と酸価の値に関しては大きな違いは見られない。酸価はニート規格の 0.5KOHmg/mg を下回っていないが、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い。

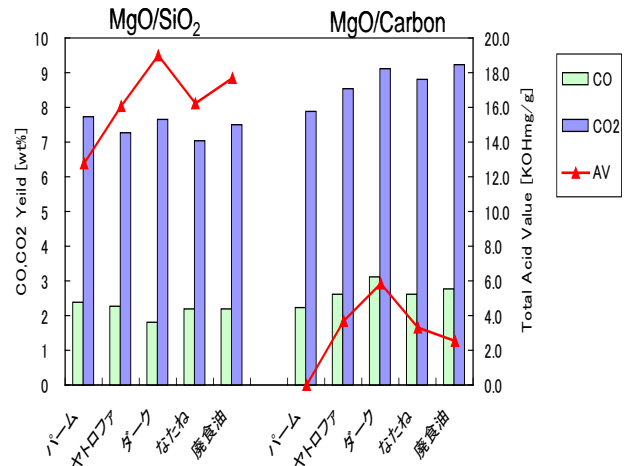


Fig.5 分解油の酸価

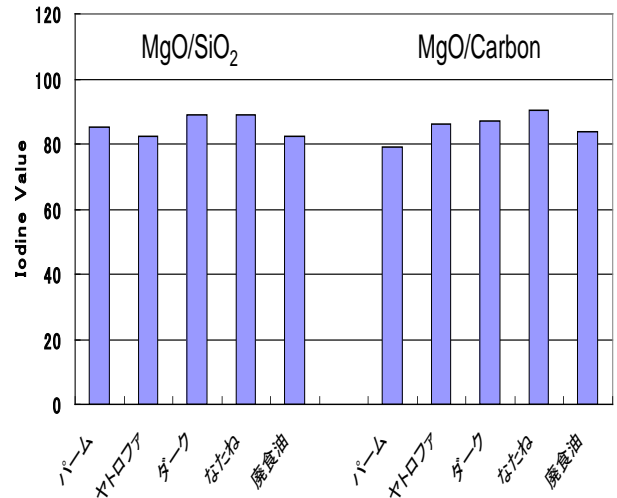


Fig.6 分解油のヨウ素価

4 結論

MgO/SiO₂ と MgO/Carbon における原料の違いによるマテリアルバランスや酸価、ヨウ素価へはほとんど影響しない。しかし、分解油の成分は原料の脂肪酸の組成に由来した影響がある。

本研究の方法は原料の違いによる影響があまり見られず、同一の触媒で様々な原料に対応できることがわかった。