

3-10-3. 油脂類の接触分解によるバイオディーゼル

製造プロセス用触媒の開発

(北九州市立大)○谷 春樹、長谷川 毅、小松 祐一、朝見 賢二、藤元 薫

Development of catalytic cracking catalyst for Bio-diesel production from vegetable oils and animal fats

○ Haruki TANI, Takeshi HASEGAWA, Yuichi KOMATSU, Kenji ASAMI, Kaoru FUJIMOTO
(The University of Kitakyushu)

SYNOPSIS

It was found that MgO supported catalysts gave selectively liquid hydrocarbons and CO₂ at around 430°C composed of paraffins and olefins composed of C₃ olefins and C₁₀-C₂₀ hydrocarbons whose peak located at C₁₅. Chemical structure of the product was the mixture of straight chain and branched chain hydrocarbons. Supported MgO promoted the carboxylation of triglyceride or free fatty acid.

【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の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行っており、本研究では接触分解用の触媒の開発を行った。本プロセスの触媒に求められる、高い収率で分解油を与えること、高い脱炭酸能力を持つこと高い耐久性を有する事を目標に様々な触媒を調製して実験を行い、収率や炭素数分布、酸価、ヨウ素価などから触媒を評価した。

【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、深冷トラップでも回収できない軽質炭化水素や 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(JIS K2501, JIS K 0070)を用いて定量を行った。

反応は、パーム油を原料とし、反応温度 430°C、常圧下、原料の投入速度 0.25ml/min、触媒は 50ml、キャリアガス流量 50ml/min の条件で行った。

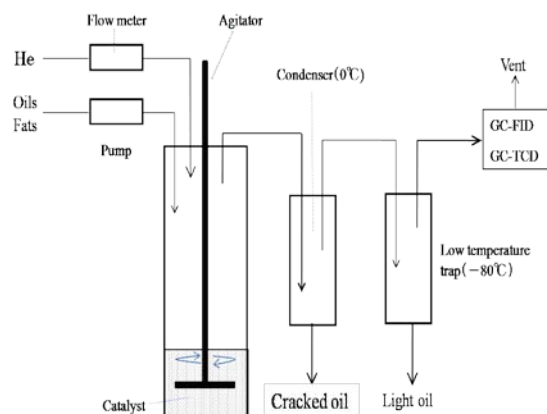


Fig. 1 : 縦型攪拌式反応装置概略図

【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、 SiO_2 、carbon、 Al_2O_3 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、過分解が進行することで生成した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。

また、Fig. 3 より分解油の炭素数分布を示す。どの担体を用いても C_{15} 炭化水素を中心とした分布となっていることがわかる。パーム油には C_{16} 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 C_{15} 成分が多く回収されたものと考えられる。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)として回収されている。Fig. 4 には MgO/SiO_2 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、 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 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。

Fig. 5 に得られた分解油の酸価と CO, CO_2 発生量の関係を示す。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みの場合に比べ酸価は低い値を示し、同時に CO_2 の発生量が増加していることが分かる。このことから、 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。

【4. 結論】

MgO を添加した SiO_2 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、本反応は油脂が熱エネルギーまたは、少量存在する H_2O による加水分解により脂肪酸が生成し、脂肪酸が MgO の効果により脱炭酸され炭化水素が生成し、オレフィン分はさらに二次的に異性化または分解されると考えられる。

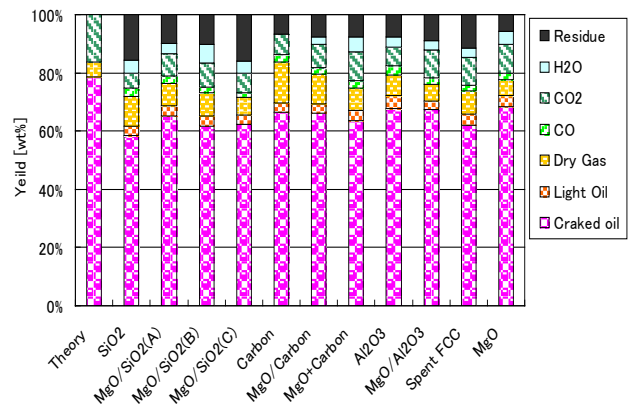


Fig. 2 : 各触媒系のマテリアルバランス

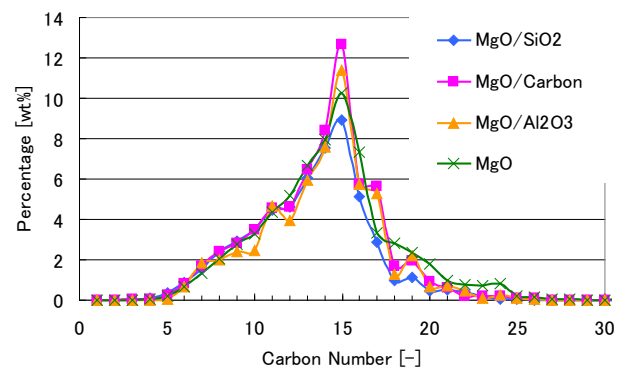


Fig. 3 : 分解油の炭素数分布

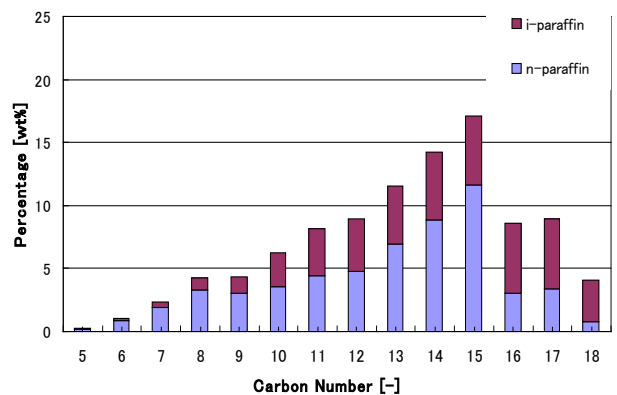


Fig. 4 : MgO/SiO_2 分解油の構造(水素化処理)

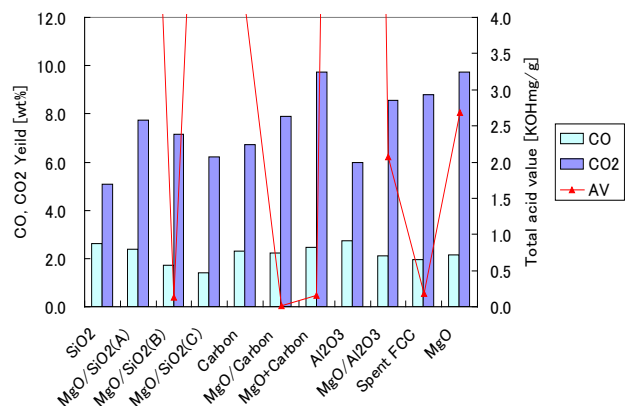


Fig. 5 : 各触媒系の酸価と CO, CO_2 収率の関係