

## 3-06-4. 油脂類の接触分解触媒の添加物の効果

(北九州市立大) ○長谷川毅、谷春樹、藤元薫、朝見賢二

### Effect of additive on the catalytic cracking catalyst of palm oil

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

(The University of Kitakyushu)

#### SYNOPSIS

Catalytic cracking of oil is one of the promising technologies for making bio-diesel fuel. We have found that some supported MgO catalysts were promoted decarboxylation and gave high yields of cracked oil, high selectivities of diesel fraction, low acid values and low iodine values. In the present study, we examined effects of some metals such as Pd, Ni, and Fe which suppressed secondary cracking of the products and to be effective in improving selectivities. Higher selectivity to diesel fraction, especially C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>, is obtained over metal-promoted catalyst, which is the hydrogenation of the double bonds in the alkyl groups derived from the oil such as oleic acid.

#### 1. 緒言

地球温暖化問題や石油代替燃料として、近年、再生可能資源でありカーボンニュートラルなバイオマスを原料とした燃料の製造には大きな期待が寄せられている。特に油脂を原料としたバイオディーゼルの製造は、欧州を始めとして盛んに行われている。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、水素化精製し水素化处理油 (BHD) を得る方法が実用化されている。しかし、分離工程の複雑化や高圧装置の設備など製造時のコストや副生成物であるグリセリンの処理、あるいは分解油の性状に問題がある。

本研究では、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いる。MgO 担持触媒では、脱炭酸により原料油脂の側鎖である脂肪酸由来の炭素数を主成分とする炭化水素が生成することがわかっている [1][2]。

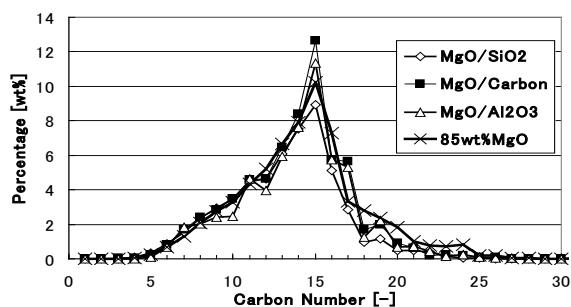


Fig.1 MgO 触媒の炭素数分布

しかし Fig.1 に示すように生成物は幅広い炭素数の分布をしており、更なるディーゼル留分の選択性の向上が課題である。そこで、添加物として水素化

機能を持つ金属を添加し、分解されやすい不飽和結合(C=C)を水素化し、安定な飽和結合にすることにより過分解を抑制し選択性の向上を試みた。

#### 2. 実験

本研究で用いた触媒は、含浸法にて調製した MgO/Carbon に、水素化機能を持つ金属である Pd、Fe、Ni の硝酸塩の水溶液を含浸法にて担持し焼成を行った。反応装置は、反応器に連続式攪拌槽型反応器を用いた。反応器の中に触媒 50ml 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、原料であるパーム油をポンプを用いて 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 CO<sub>2</sub>を分析した。得られた分解油はオフラインの GC-FID、GC-MS 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 [1][2]。

分解油は、Pd/C を触媒に用いてバッチ式の反応器にて 1.0MPa で 120°C、2h 水素と反応させた。生成物はオフラインの GC-FID にて分析した。

#### 3. 結果と考察

##### 水素化機能物質の添加

水素化機能を持つ Ni を Carbon(Active Cokes)に担持した触媒においては、脱炭酸反応による CO<sub>2</sub>の生成が減少し、また残渣が増加した。反応で得られた分解油の炭素数分布を Fig2 に示す。生成物の分布は、これまで同様に原料であるパーム油の側鎖に結合している飽和脂肪酸であるパルミチン酸由来の C<sub>15</sub> 成

分が最も多いが Ni を担持した触媒では、C<sub>17</sub>成分が多くなっている。これは、不飽和脂肪酸であるオレイン酸やリノール酸あるいは、脱炭酸されたC<sub>17</sub>が水素化され安定な飽和脂肪酸や飽和炭化水素になることにより、過分解が抑制されたと考えられる。

水素化機能を持つ Pd、Fe、Ni を MgO/Carbon(Active Cokes)に担持した触媒を水素雰囲気を用いた実験でのマテリアルバランスと分解油の炭素数分布を Fig.3、4 に示す。分解油の収率は約 60%であり、CO<sub>2</sub>の収率も MgO/Carbon と同程度で、マテリアルバランスは、残渣がやや増加しているが大きな違いが見られないことから、MgO による脱炭酸作用が損なわれていないことがわかる。分解油の炭素数分布は、MgO を含む触媒においても Ni/Carbon と同様に C<sub>15</sub>成分が最も多く、C<sub>17</sub>成分が増加した。

#### Pd/MgO/Carbon の分解油水素化処理

Pd/MgO/Carbon 触媒を水素雰囲気を用いた反応で得られた分解油を水素化処理したものの炭素数分布を Fig5 に示す。水素化処理で得られた生成物は、n-パラフィンを多く含むことから、接触分解で得られる生成物は、ディーゼル燃料のセタン価に有利な直鎖の炭化水素である n-パラフィンと n-オレフィンが主である。これは原料油脂に含まれる脂肪酸が直鎖であることに起因していると考えられる。しかし接触分解することにより 30%ほど異性化しており、異性化により流動点の低下が期待できる。

#### 4 結論

水素化機能を持った金属を添加することにより、原料側鎖である不飽和の脂肪酸や分解された不飽和の炭化水素の二重結合部分(C=C)を水素化し安定な飽和脂肪酸や飽和炭化水素にすることで、過分解を抑えディーゼル留分の選択性を向上できた。

生成物は一部異性化しており、流動点の上昇を抑えた分解油が得られた。

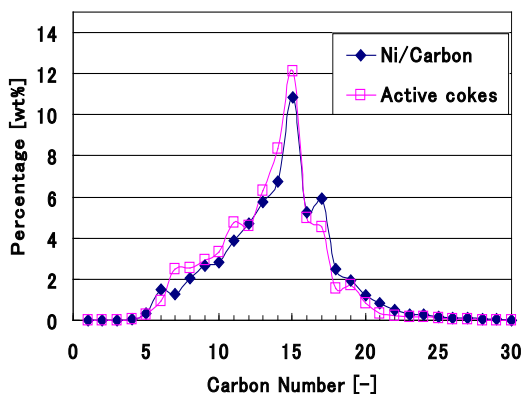


Fig.2 水素化金属添加の炭素数分布

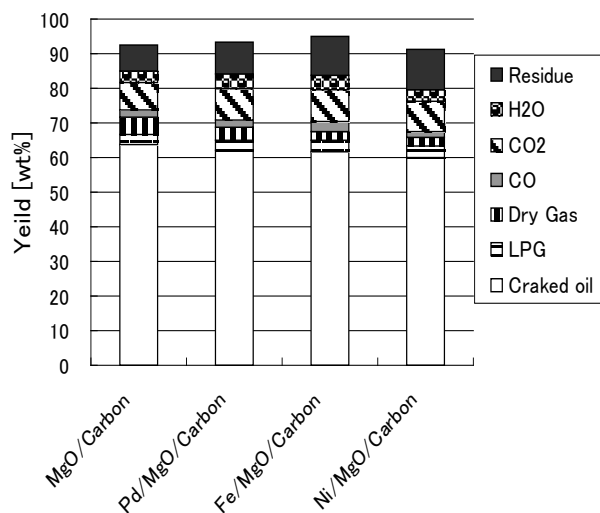


Fig.3 水素化金属添加のマテリアルバランス

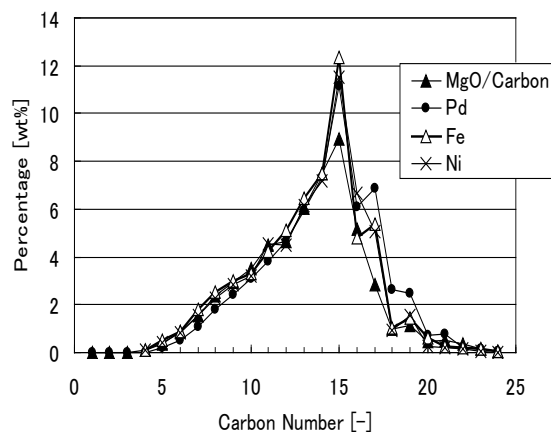


Fig.4 水素化金属添加の炭素数分布

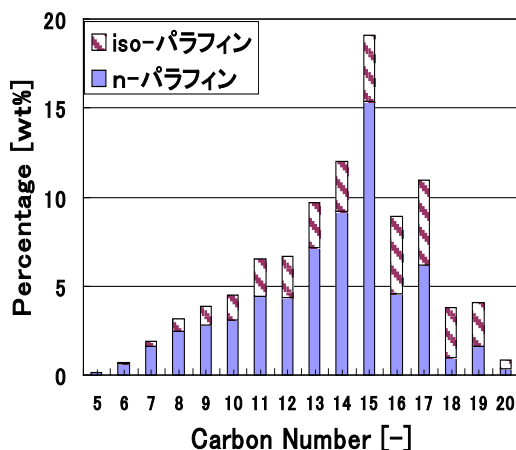


Fig.5 Pd 添加触媒の分解油水素化処理

#### 5.引用文献

- [1] H. Tani et al., J. Jpn. Inst. Energy.
- [2] H. Tani, et al., Catal. Today in press.