

3-01-2.固定床反応器を用いた油脂の接触分解における触媒作用について

(北九州市立大学) ○村上 弥生、谷 春樹、田中 文昭、朝見 賢二、藤元 薫

Solid catalysis of catalytic cracking of oils and fats on the fixed-bed reactor

○Yayoi MURAKAMI, Haruki TANI, Fumiaki TANAKA, Kenji ASAMI, Kaoru FUJIMOTO

(The University of Kitakyushu)

SYNOPSIS

The present study is related to the new solid catalysts and the catalytic process of oil to make middle aliphatic hydrocarbons and CO₂. To clarify the reaction mechanism of the oil and decarboxylation reaction mechanism of MgO the experiment that changed the W/F of model compound was done on the fixed bed reactor. This study was able to explain the product distribution of this reaction reasonably and decarboxylation reaction mechanism of MgO.

1. 諸言

石油高騰問題に代わる代替燃料としてバイオマス为原料としたバイオマス液体燃料の重要性が近年高まっている。特に、油脂生産型植物から採取される油脂を用いてディーゼルエンジン用の液体燃料を製造する研究は盛んに行われている。現在の技術として FAME、BHD があるが、双方副原料を必要とし、FAME では製造工程や品質に問題が多く、副生成物の処理問題がある。BHD は高圧下で大量の水素を要するために、高コストである問題がある。このため本研究室では副原料を用いずに油脂類に固体触媒を用いた接触分解によって脱炭酸することにより炭化水素を得る新しいバイオディーゼル製造法の開発を行った。この技術の反応プロセスを図 1 に示す。

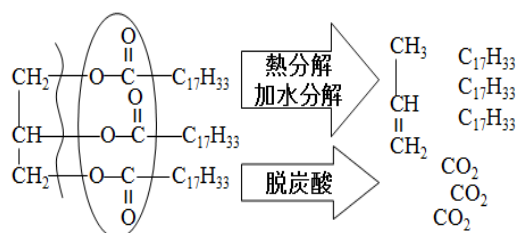


図 1：本研究室の反応プロセス

これまでの研究から本プロセスにおいては活性炭や SiO₂ に MgO を担持した触媒が高い活性を示し、理論値の約 80wt% の、図 2 に示すように灯軽油分に富む分解油が得られることが分かっている⁽¹⁾。いずれの原料(パームは C₁₆、その他は C₁₈ が主成分)を用いても、脱炭酸反応により原料に多く含まれる脂肪酸より炭素数が 1 つ少ない C₁₅ または C₁₇ が多く生成するが、実際の分解油の炭素数分布は図 1 の反応とは異なり幅広い

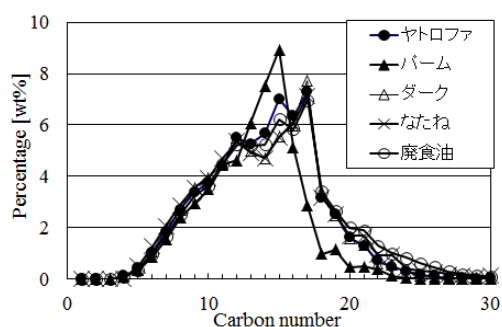


図 2：各原料の分解油の炭素数分布分布を示す。

これらのことから本プロセスにおいて MgO がどのように関与しているのかを明確にするため、油脂に類似した脂肪酸エステルをモデル化合物として用いることで反応機構の解明を行った。

2. 実験

原料には、油脂のモデル化合物として、オクタン酸とグリセリンのトリグリセライドであるトリカプリリンを用いた。触媒には、調製した MgO/SiO₂ を用いた。触媒は、固定床流通式反応器に投入し、原料は液体ポンプ、キャリアーガスはマスフローコントローラーにて流量を制御し、原料:キャリアーガス=3:2 (体積比)、反応温度 430°C の常圧下で実験を行った。生成した気体成分は GC-FID、GC-TCD にて、トラップで回収した液体成分は GC-MS にて分析した。

3. 結果及び考察

3.1 トリカプリリンによる試験

トリカプリリンを原料として用いて、触媒接触時間

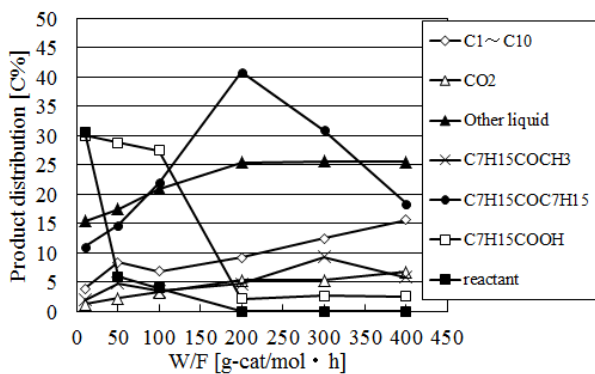


図 3：主成分の生成物変化

(W/F)を変化させた際の主成分の生成物変化を図 3 に示す。反応の初期段階において、原料由来であるオクタン酸が生成した。オクタン酸は、触媒接触時間の増加に伴って減少し、 C_{15} のケトン($C_7H_{15}COC_7H_{15}$)が増加していることが分かる。このことから 2 分子のオクタン酸が、脱水と脱炭酸することで C_{15} ケトンを生じたと推測される。また CO_2 の生成量は、 C_{15} ケトンの増加に伴って増加し、その後一定値になったことも、この反応の存在を示唆している。さらには、直接脱炭酸により脂肪酸の炭素数-1 である C_7H_{16} の生成も考えられる。

その後、 C_{15} ケトンは減少し、 C_9 メチルケトン($C_7H_{15}COCH_3$)と C_6 オレフィンを中心に生成していることが確認出来た。このことから、 C_{15} ケトンは C_9 ケトンと C_6 炭化水素化合物へ分解したと考えられる。この分解反応は、まず C_9 エノールを生成するが、エノールは不安定であるため、エノールケトン反応を起こし、より安定な C_9 ケトンを生じたものと考えられる。

また、 C_{15} のケトンの減少量と比べ、 C_9 のケトンと C_6 炭化水素化合物の増加量は少ない。この理由は、 C_{15} ケトンの反応において、エチルケトン、プロピルケトン等のさまざまなケトンを生じることや、 α 位の炭素の水素がとれ、 C_8 アルデヒド、エチレン、ペンタンが生成し、様々な炭素数を持つ化合物を生成することが考えられる。しかし、メインの反応としては、 C_9 ケトンと C_6 炭化水素化合物の分解反応である。

さらに反応が進むにつれ C_9 ケトンは、アセトンと C_6 オレフィンも生成すると考えられる。

これらの結果から、トリカプリリンは図 4 のような反応機構により分解されているものと推測される。

3.2 MgO の効果

トリカプリリンを MgO/SiO_2 と SiO_2 触媒を用いて反応させた。図 5 はオクタン酸、 C_{15} ケトン、 CO_2 の生成量変化を示す。 SiO_2 のみの場合では、 MgO 存在下と同様に速やかにトリカプリリンが分解しオクタン酸を生成するが、その後の減少量が少なく、 C_{15} のケトンの生成量も少ない。しかし、 MgO/SiO_2 ではオクタン酸

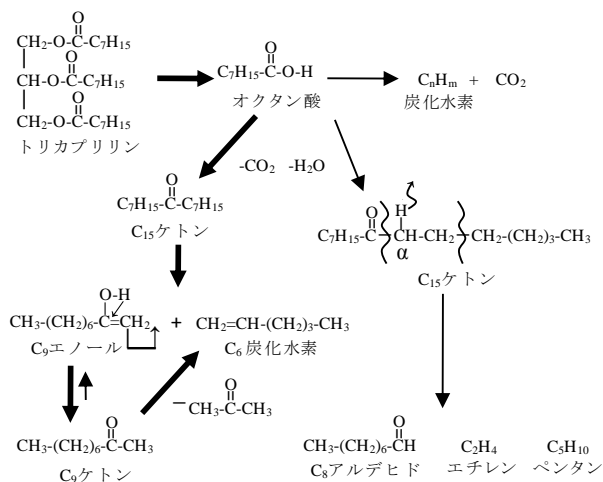


図 4：トリカプリリンの反応機構

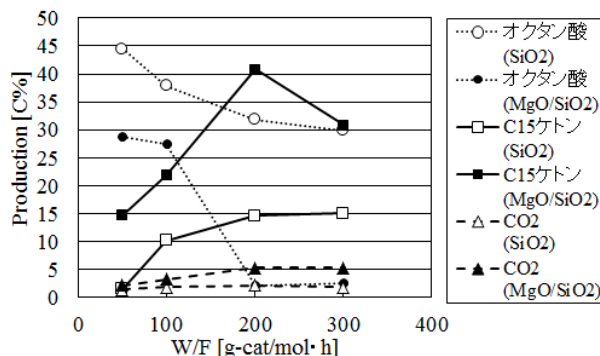


図 5：生成量変化

は急激に減少し、それに伴い C_{15} のケトンの生成量が増加した。また、図 5 の CO_2 の生成量も MgO 存在下で増加することから、 MgO はオクタン酸から C_{15} のケトンが生成する脱炭酸反応を促進する効果があることが考えられる。

以上のことから、本プロセスにおいては、油脂が分解し脂肪酸となってからの分解反応が律速段階と考えられるため、触媒開発ではより脱炭酸効果を高めることが重要になる。

4. 結論

本研究プロセスにおいて、油脂は主に熱エネルギーにより速やかに脂肪酸に分解される。脂肪酸は、直接脱炭酸することにより炭化水素を生成するが、二分子の脂肪酸が脱炭酸と脱水によってケトンを生じする。その後、ケトンは炭化水素とメチルケトンに分解され、さらにメチルケトンも分解により炭化水素へと変換されることが考えられる。また、 MgO は脂肪酸の直接脱炭酸及びケトンからの脱炭酸反応に関与する事が明らかとなった。

参考文献

- (1) Haruki TANI et al. "Development of Direct Production Process of Diesel Fuel from Vegetable Oils", J. Jpn. Inst. Energy, 90, p.466-470 (2011)