Short Paper

Improvement of Fixed Bed Reaction System
for the Production of the New Bio-diesel HiBD

Yayoi MURAKAMI, Haruki TANI, Kenji ASAMI, and Kaoru FUJIMOTO

(Received December 10, 2014)

新バイオディーゼル HiBD の製造プロセスのための固定床反応システムの改良

村上弥生, 谷 春樹, 朝見賢二, 藤元 薫

Improvement of reaction system for the fixed bed high quality biodiesel (HiBD) production has been investigated. When the HiBD production, catalytic cracking of waste cooking oil over a MgO/SiO_2 catalyst, was conducted with a conventional down flow type fixed bed reactor, yield of oil ($\text{C}_4\text{-C}_{18}$ hydrocarbons) obtained at 450°C was 55% with a large amount of C_{19+} oxygenated compounds (about 30%). On the other hand, the oil yield at 430°C with an up flow type reactor was higher (above 60%), and the oxygenates yield decreased. Addition of water to the reactant oil in the form of emulsion was found to promote the hydrolysis of triglycerides to free fatty acids and the oil yields also improved for both down flow and up flow reactors. In the latter case, although yield of oxygenates increased compared without water, acid value did not increase. These findings show that the up flow type reactor is suitable for the formation of HiBD using a fixed bed reaction system.

固定床による高品質なバイオディーゼル (HiBD) の製造技術の開発を行ってきた。従来のダウンフロー方式の固定床を用いて、 MgO/SiO_2 触媒上で 450°C における廃食油の接触分解を行うと、炭素数4から18の炭化水素の生成油収率は約55%、炭素数19以上の含酸素化合物の収率は約30%となる。一方、アップフロー方式の固定床を用いて、 430°C における廃食油の接触分解を行うと、ダウンフロー方式よりも生成油の収率は60%以上と高くなり、含酸素化合物の収率は減少する。また、原料油に水を加え、エマルジョン状態で反応させると、トリグリセリドから脂肪酸への加水分解反応が促進することにより、ダウンフロー方式とアップフロー方式の両方において生成油の収率が改善されることを見出した。アップフロー方式において、水が存在する場合、水が存在しない場合より生成油の含酸素化合物の収率はわずかに増加したものの、酸価は増加しなかった。以上のことから、アップフロー方式の固定床反応を用いることはHiBDの製造に適していることがわかった。

Key Words

HiBD, Biodiesel fuel, Fixed bed, Reactor system

1. 緒言

石油高騰問題に代わる代替燃料としてバイオマスを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。現行の技術として脂肪酸メチルエステル (FAME) 法^{1)~5)}と水素化バイオディーゼル (BHD) 法¹⁾があるが、双方ともメタノールや水素などの副原料を必要とし、FAME法で

は製造工程や品質に問題が多く、副生するグリセリンの処理問題もある。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。このため筆者らは、副原料を用いることなく、固体触媒を用いた接触分解によって油脂類を脱炭酸分解し、混合炭化水素燃料を得る新しいバイオディーゼル燃料 (High Quality Bio-diesel, HiBD) の製造法の開発を進めている^{6)~8)}。この技術の反応プロセスを Fig. 1 に示す。

攪拌層型反応器を用いたこれまでの研究では、 SiO_2 や活

Dept. of Chemical and Environmental Engineering,
The University of Kitakyushu
1-1 Hibikino, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 808-0135,
Japan

北九州市立大学国際環境工学部
〒808-0135 福岡県北九州市若松区ひびきの1-1

Fig. 1 Reaction scheme of the HiBD production from triglycerides

性炭に担持した MgO 触媒がこの反応に高い活性を示し、高い収率で灯油油分に富む生成油が得られることを明らかにしている^{6) 7)}。また、反応プロセスと反応器をシンプルにするために、固定床反応器による検討も行い、種々の原料油に対応可能なこと、触媒の再生が容易であることなどを報告している⁸⁾。しかし固定床の場合、生成油中に分解不十分な高沸点化合物が多量に含まれるようになった。この原因として、攪拌層反応器においては、高沸点生成物はさらに分解されて揮発しないと反応器外に流出しないのに対し、固定床反応器では、そのまま反応器外へ流出されることがあげられる。また、原料油が反応条件下で液体であるため、触媒層ではいわゆる吹き抜けが起こり、触媒と接触せずに触媒層を通過する油や、油に触れることのない触媒が存在する不均一な触媒層となり、十分な接触効率が得られていないことも理由に挙げられる。この問題は生産性を向上させるためにより高い空間速度 (Liquid hourly space velocity : LHSV) で運転を行う場合に重大な障害になるものと考えられる。

そこで本研究では、従来よりも高い LHSV 条件下で、接触効率を改善するための反応形式および反応器の改良を検討した。

2. 実験方法

2.1 反応システムと反応器

反応には常圧固定床流通式反応装置を用いた。反応器は内径 3 cm、高さ 65 cm、容量 460 mL である。Fig. 2 に反応器のシステムイメージを示す。従来型の反応器はダウンフロー方式で、原料油はラシリング層の約 1 cm 上部より供給されて加熱、分散される。これがさらに触媒層へ流下して、分解、低分子化を受け反応器の下部から流出する。一方改良型の反応器はアップフロー方式で、原料油を触媒層下部より供給し、未反応油や液体の中間生成物の液面が触媒層を上昇していき、揮発したものが反応器上部より回収される。反応器の詳細な構造を Fig. 3 に示す。

触媒は、かさ密度 0.58 g/mL である 5 wt% MgO + 5 wt% CaO + 5 wt% ZrO₂/SiO₂ 触媒^{9) ~11)}を用いた。ダウンフロー方式の場合には反応器に触媒を 50 mL 充填し、触媒層の上部にラシリング(円筒形, 5φ × 5 H × 1.0 t) を 50 mL (40 g) 充填した。アップフロー方式の場合には、触媒が流動しないこ

Fig. 2 Images of down-flow and up-flow reaction systems

Fig. 3 Reactor configuration of the down-flow and up-flow systems ((a) down-flow, (b) up-flow, cooling system after the trap was the same as that of down-flow)

とを考慮し、原料との接触効率を上げるため、触媒 100 mL を充填した。

2.2 反応試験

原料油には廃食油を用い、そのまま、もしくは 10 wt% の水を混合し、超音波照射してエマルジョン状態となったものを使用した。LHSV は原料、触媒共に体積で算出しており、原料は液体ポンプにて供給した。エマルジョン原料の場合の LHSV は水を含んだ値である。ダウンフロー方式の実験条件は、以前の固定床での条件^{10) ~12)}をもとに、450℃, 1.2 h⁻¹とした。これは、これまでの攪拌層における実験の 3 ~ 6 倍の値である^{6) 7)}。アップフロー方式では、450℃での液相維持が困難であること、また反応温度を高くすると、多くの高沸点の中間生成物も系外へ流出してしまうため、反応温度を 400 ~ 430℃と低くし、それを考慮して滞留時間が 4/3 倍

に長く (0.9 h^{-1}) 設定した。同一の条件ではないため厳密な比較はできないが、これらの差はあまり大きなものでないと考え、実験結果の違いを両方式の差として議論した。ガス状の生成物はキャリアガス (He , 50 mL/min) により反応器外へ流出させて回収し、生成した気体成分は GC-FID, GC-TCD で、トラップで回収した液体成分は GC-FID にて分析した。生成物の収率は、原料油の重量基準で表示した。

2.3 キャラクターゼーション

生成油の酸価値は JIS 2501-2003 に従って測定した。反応終了後の触媒は、ダウンフロー方式の場合、 450°C で He 50 mL/min を 1 h 流通させ、アップフロー方式の場合、 430°C で He 100 mL/min を 4 h 流通させて残留する油分を除去した後、室温まで冷却して取り出した。触媒上に析出したコーク量は熱重量分析 (TGA) により測定した。試料 10 mg を空気流通下 (100 mL/min)、室温から 650°C まで昇温速度 10°C/min の条件で行った。

3. 結果と考察

3.1 反応器形式の影響

反応方式の影響は、生成物のマテリアルバランス及び酸価、触媒のコーク析出量で検討した。また、アップフロー方式では反応中の液面の上昇があるため、供給と流出のバランスも検討項目に含めた。

マテリアルバランスを Fig. 4 に示す。ダウンフロー方式の 450°C において $\text{C}_4 \sim \text{C}_{18}$ の炭化水素収率は約 55% 、 C_{19} 以上の含酸素化合物収率は約 30% であり、高 SV 下では、分解が不十分であることが分かる。反応温度を下げた場合、ダウンフロー方式では油脂の分解率がさらに下がり、それがそのまま回収されることになるので、含酸素化合物もいっそう増加することが予想される。アップフロー方式における 400°C では、炭化水素収率がダウンフロー方式より約 10% 増加し、含酸素化合物収率は大幅に減少した。アップフロー

Fig. 4 Comparison of the material balance obtained with the two systems

方式では Residue が増加しているが、後に示している反応後の触媒の熱重量分析結果から、この増加は触媒へのコーク析出ではなく、触媒層に残った原料や生成物によるものであると考えられる。また、アップフロー方式ではダウンフロー方式と比べ、 H_2O が増加している。プロパンやプロピレンのガスがダウンフロー方式よりアップフロー方式の方が増加していたことから、油脂のグリセリン部分の脱水により、水が得られたと考えられる。このことより、アップフロー方式により反応の進行度がより高まったものと推測できる。しかし 400°C では、反応中における未反応油及び高沸点生成物の触媒層への蓄積が著しかった。Table 1 に反応中の液面の位置を示す。液面の測定は、ガラス製の反応管及び電気炉に 1 cm 間隔の目盛を加え、その目盛りを読み取ることで行った。アップフロー方式、 400°C の場合、触媒層が 15 cm であるため、通油 4 h で液面の高さは触媒層の 2.5 倍となった。反応温度を 430°C にすると、含酸素化合物収率は 400°C より増えたがダウンフロー方式より低く、炭化水素収率は 60% 以上を維持していた。また、このときの液面の高さは 20 cm であり、全ての触媒が原料または生成物と接触している状態を保ちつつ、 400°C の時より液面が半減できた。以上のように、アップフロー方式を用いることで、含酸素化合物を減らし、炭化水素収率を増加させることに成功した。分解油の酸価値を Fig. 5 に示す。アップフロー方式の分解油の酸価はダウンフロー方式の場合より $1/2$ 以下程度に減少しており、 400°C では大きく減少している。この値はダウンフロー方式の構造上、達成は困難である。これは、触媒との接触効率が良くなり、脱炭酸反応が進行しやすくなったことと、反応器上部における高沸点化合物の還流効果によるものと推察される。触媒に析出したコーク量を TGA で分析した。結果を Fig. 6 に示す。 300°C 付近と 450°C 付近に重量減少が認められ、前者は油分除去の際に揮発せず、触媒表面に残留した

Table 1 Liquid level on Up-Flow system

Temperature [$^\circ\text{C}$]	400	430
Feed time		
2 h [cm]	not measure	15
4 h [cm]	40	20

Fig. 5 Comparison of the acid value of the product oil with the two systems

Fig. 6 TGA profiles of air oxidation of the spent catalysts (a) down-flow, 450 °C, (b) up-flow, 400 °C, (c) up-flow, 430 °C

Fig. 7 Estimation of the amounts of residual oil and coke and the spent catalysts

分解油の燃焼、後者はコークの燃焼に由来するものと考えられる。そこで、400 °C 以下での重量減少を残留油分、400 °C 以上でのそれをコーク分としてそれぞれの量を Fig. 7 に示した。Fig. 6 及び Fig. 7 の Up-Flow 400 °C における 25-400 °C に示す残留油分の数値が他に比べ著しく多く見えるが、これは反応温度が低く、装置の特性上、原料や中間生成物を分解して触媒層から完全に追い出すことができないからである。400-600 °C で示したコーク析出量に着目すると、コーク析出量はダウンフロー方式の場合よりアップフロー方式の方が減少していることが分かる。

以上のことより、アップフロー方式はダウンフロー方式に比べて本接触分解法に対し優れた特性を示すことが明らかとなった。

3.2 油脂—水エマルジョン供給の効果

HiBD 生成反応は、トリグリセリドから脂肪酸を経由して炭化水素へ転化するルートが主であると考えられるので^{12) ~ 14)}、最初のステップの速度を高めるために、原料に水を添加することを試みた。原料油と水をエマルジョン状態で供給して反応させた。このときのマテリアルバランスを Fig. 8 に、得られた分解油の酸価を Fig. 9 に示す。ダウンフロー方式ではエマルジョンを用いると、炭化水素収率はやや減少し、含酸素化合物収率が大きく増加し、分解油の酸価値も著しく増加した。これは、エマルジョンとして水を多量に供給することにより、油脂から脂肪酸への加水分解は促進されるも

Fig. 8 Influence of the water addition on the material balance

Fig. 9 Influence of the water addition on the acid value of the oil

の、脂肪酸の触媒層での滞留時間が短く、脱炭酸反応のための接触時間が不十分であることで、脂肪酸の状態で反応器外へ流出するからであると考えられる。このように、ダウンフロー方式では、エマルジョンの使用は加水分解反応の促進には効果があったが、分解油の性状には好結果を与えなかった。

一方、アップフロー方式においても、炭化水素及び含酸素化合物の収率については同様の傾向を示したが、生成油の酸価値は増加していなかった。これまでの研究から、本接触分解法では油脂→脂肪酸→炭化水素、または油脂→脂肪酸→ケトン→炭化水素の分解ルートがあることが示唆されている^{12) ~ 14)}。従って、増加した含酸素化合物は遊離脂肪酸類ではなく、ケトン類ではないかと推測される。触媒層への滞留時間が伸びたアップフロー方式ではダウンフロー方式と異なり、脂肪酸からケトンへ反応が進行し、ケトンの状態で生成物が反応器外へ流出してしまうと考えられるため、液体生成物は H.C. が減少し、Oxygenates (C₁₉₊) が増加したと考えられる。以上のことから、エマルジョンを用いると、水による酸への加水分解が促進されるが、脂肪酸からのケトン類への反応がアップフロー方式では優先されると考えられる。また、Table 2 に示す反応中の液面の位置から、触媒層

Table 2 Liquid level on Up-Flow system

Temperature [°C]	400	430
Feed time		
2 h [cm]	22	7
4 h [cm]	34	13

の液面上昇はエマルジョンの使用により大幅に抑制されていることが分かる。これは原料と共に供給した水がキャリアガスとして機能したため、エマルジョンを用いない場合と比べ、原料油脂や生成物が反応器外へ流出されやすくなっていたことにより液面上昇が大幅に抑制されたと考えられる。従って、アップフロー方式では、エマルジョンを使用することにより、好ましい結果が得られることが明らかとなった。

4. 結 論

固定床における HiBD の製造技術において、アップフロー方式により接触効率を改善することを試みた。その結果、アップフロー方式はダウンフロー方式より優れた特性を示すことが明らかとなり、得られる分解油の性状が向上した。また、加水分解反応を促進させるために原料の廃食油に水を混合したエマルジョンを用いた結果、加水分解を促進させることができることがわかった。脱炭酸反応も同時に促進されるという結果は得られなかったが、アップフロー方式において、エマルジョンの使用により触媒層の液面上昇を大幅に抑制できることが明らかとなり、効果的であるということが明らかとなった。

謝 辞

本研究は、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「戦略的次世代バイオマスエネルギー利用技術開発事業」および、(独)科学技術振興機構(JST)と(独)国際協力機構(JICA)の共同事業「地球規模課題対応国際科学技術協力プログラム」(SATREPS)の支援を受けて実施した。

文 献：Reference

- 1) Maeda, S., *Science & Technology Trends*, **11**, 2007: 前田征児, 科学技術動向研究, **11**, (2007)
- 2) Marchetti, J.M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F., *Renew. Sust.*

Energy Rev., **11**, 1300-1311 (2007)

- 3) Luque, R.; Herrero-Davila, L.; Campelo, J. M.; Clark, J. H.; Hidalgo, J. M.; Luna, D.; Marinas, J. M.; Romero, A. A., *Energy Environ. Sci.*, **1**, 542-564 (2008)
- 4) Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, A., *Energy Fuels*, **20**, 394-398 (2006)
- 5) Saka, S., Ed., ALL ABOUT BIODIESEL, Industrial Publishing & Consulting, Inc., 2006: 坂志朗 編, バイオディーゼルのすべて, アイビーシー, 2006
- 6) Tani, H.; Shimouchi, M.; Haga, H.; Fujimoto, K., *J. Jpn. Inst. Energy*, **90**, 466-470 (2011)
- 7) Tani, H.; Hasegawa, T.; Shimouchi, M.; Asami, K.; Fujimoto, K., *Catal. Today*, **164**, 410-414 (2011)
- 8) Asami, K.; Komatsu, Y.; Ono, K.; Hasegawa, T.; Murakami, Y.; Tani, H.; Fujimoto, K., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, submitted: 朝見賢二, 小松祐一, 小野啓, 長谷川毅, 村上弥生, 谷春樹, 藤元薫, 石油誌, 投稿中
- 9) Natewong, P.; Murakami, Y.; Tani, H.; Asami, K., *J. Jpn. Inst. Energy*, submitted
- 10) Murakami, Y.; Tani, H.; Asami, K.; Fujimoto, K., Annual Meeting of Japan Institute of Energy 22nd, 3-05-3, Aug. 5-6, 2013, Tokyo, Japan: 村上弥生, 谷春樹, 朝見賢二, 藤元薫, 第22回日本エネルギー学会大会講演要旨集, 3-05-3, 2013.8.5-6, 東京
- 11) Murakami, Y.; Tani, H.; Asami, K.; Fujimoto, K., 43rd Debate of Petroleum and Petroleum Chemistry, 2A12, Nov. 14-15, 2013, Kitakyushu, Japan: 村上弥生, 谷春樹, 朝見賢二, 藤元薫, 第43回石油・石油化学討論会講演要旨集, 2A12, 2013.11.14-15, 北九州
- 12) Tani, H.; Murakami, Y.; Asami, K.; Fujimoto, K., 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis, PB-040, May 12-15, 2013, Tokyo, Japan
- 13) Tani, H.; Murakami, Y.; Asami, K.; Fujimoto, K., TOCAT7, O-C41, June 1-6, 2014, Kyoto, Japan
- 14) Murakami, Y.; Tani, H.; Tanaka, F.; Asami, K.; Fujimoto, K., Annual Meeting of Japan Institute of Energy 20th, 3-1-2, Aug. 9-10, 2011, Osaka, Japan: 村上弥生, 谷春樹, 田中文昭, 朝見賢二, 藤元薫, 第20回日本エネルギー学会大会講演要旨集, 3-1-2, 2011.8.9-10, 大阪