[Regular Paper]

New Hydrocarbon Biodiesel Fuel and Its Production through Catalytic Decarboxylation of Triglycerides with Fixed Bed Reactor

Kenji ASAMI*, Yuichi KOMATSU, Keiji ONO, Takeshi HASEGAWA, Yayoi MURAKAMI, Haruki TANI, and Kaoru FUJIMOTO

Dept. of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, Hibikino 1-1, Wakamatsu-ku, Kitakyushu 808-0135, JAPAN

(Received November 27, 2014)

Production of new hydrocarbon biodiesel, which can be synthesized from various vegetable oils by catalytic decarboxylation, was investigated with a fixed bed reactor. The diesel fraction oils of C₁₀–C₂₀ aliphatic hydrocarbons as the major products were obtained smoothly with the reactor using waste cooking oil, jatropha oil, dark oil, and palm oil. Higher yields of C₂₁+ compounds, compared to the case of the agitating reactor, show that heavier products could flow out from the catalyst bed before decomposition to the lighter hydrocarbons. An MgO/SiO₂ catalyst was found to be more effective than an active carbon-supported catalyst. In particular, cracked oil with a lower acid value (AV) was obtained with the former catalyst. Influence of reaction temperature and the feed rate of the reactant was examined to find that optimal conditions are 450 °C and LHSV = 0.3 h⁻¹. Although catalyst activity was maintained for about 24 h at LHSV = 0.3 h⁻¹, deactivation by carbon deposition, especially for an increase in AV, was observed thereafter. However, the activity could be regenerated by a simple calcination with air.

Keywords

Biodiesel, Fixed bed reactor, Hydrocarbon fuel, Triglyceride

1. 緒 言

近年、化石燃料の燃焼による炭酸ガス排出量の増大に伴う地球温暖化が問題となっており、その発生量を抑制するために、再生可能エネルギーの開発が盛んに行われている。特に、輸送用燃料の分野においては、石油系燃料からカーボンニュートラルなバイオ燃料に転換することに注目が集められている。ガソリン代替燃料としてバイオエタノールが¹⁾、ディーゼル代替燃料としては植物油脂（脂肪酸トリグリセリド）から脂肪酸メチルエステル（FAME: fatty acid methyl ester）が製造され、既に実用化されている^{1)–5)}。FAME製造は安価なアルカリ触媒を用い温和な条件で行われるが、化石資源由来のメタノールが必要なこと、製品と触媒や副生物の分離回収にエネルギーやコストを要すること、副生するグリセリンの用途に乏しいことなどの問題がある。また、単独での使用が難しく石油系の軽油との混合使用が必要で、混合比率にも限界（多くても10%程度）があること、さらにFAMEは現在普及を始めている新型のコモンレール式ディーゼルエンジンには適合しづらいことが明らかとなっている。第2世代のバイオディーゼルとして、トリグリセリドを高圧下で水素化精製するBio Hydrofined Diesel (BHD)

法も開発されている¹⁾。この方法で得られる燃料は、基本的に石油系燃料同様の炭化水素であり、混合燃料として用いる場合は任意の割合で混合できるので、燃料性能には問題がない。油脂に含まれる不飽和結合も水素化されるので、酸価安定性にも優れている。しかし、高圧水素を使用するので、製造コストが非常に高く、BHD製造のための単独プラントの建設は困難である。これらの製造法のほか、バイオマスガス化とFischer-Tropsch (FT) 合成を組み合わせた炭化水素製造、いわゆるBiomass to Liquid (BTL) 法についても盛んに研究開発が行われている。

一方、筆者らは、固体触媒を用いたトリグリセリドの改質により炭化水素燃料に合成する技術を開発し^{6),7)}、この方法で得られる新しいディーゼル燃料をHiBD (High Quality Bio-Diesel) と名付けた⁸⁾。HiBDはBHDと同様、基本的に炭化水素の混合物であり、軽油に類似したブロードな炭素数分布を有し、さらに分岐体も含んでいるので、低温流動性に優れ、沸点範囲も広い。軽油とも任意の割合で混合可能である。酸価 (AV) 値やヨウ素価 (IV) 値はバイオ燃料のニート規格をほぼクリアしており、簡単な処理を施せば⁹⁾、ディーゼル燃料として単独使用が可能であり、コモンレール式エンジンにも適用可能である。これまでの研究では、HiBDの合成反応には、シリカや活性炭に担持した酸化マグネシウム触媒が有効であること、原料油としては、パーム油、ヤトロファ油など多様な植物油や廃食用油のほか、牛脂、豚脂などの動物油に対しても適用可能であ

DOI: dx.doi.org/10.1627/jpi.58.293

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: asami@kitakyu-u.ac.jp

ることなどを明らかにしている。以上の結果は、攪拌槽型反応器を用いて得られたものである。HiBD 製造のプロセスを簡略化し、装置をより簡便なものにするために、本研究では固定床装置による反応挙動を調べ、触媒、反応条件、原料油種の影響を明らかにすることを目的とした。さらに、触媒の耐久性や再生の効果についても検討した。

2. 実験方法

2.1. 原料油

接触分解反応に用いた原料油は、パーム油 (P)、ヤトロファ油 (J)、米ぬか油の製造時に副生するダーク油 (D) および廃食油 (W) である。パーム油はパルミチン酸 ($C_{15}H_{31}COOH$)、オレイン酸 ($C_{17}H_{33}COOH$) のグリセリンエステルが主成分である。金田油店より市販のものを入手して実験に用いた。ヤトロファ油はオレイン酸およびリノール酸 ($C_{17}H_{31}COOH$) のエステルを主成分とする。ダーク油は米ぬか油に由来するオレイン酸、リノール酸エステルとこれらの遊離脂肪酸を多く含むことが特徴である。これらの試料は、研究用サンプルとして研究機関および廃棄物処理業者から提供を受けた。廃食油は北九州学術研究都市内の食堂より提供されたものである。菜種油 (主成分はオレイン酸エステル)、大豆油 (主成分はリノール酸エステル) を原料とするサラダ油で、1週間程度揚げ物用に使用されたものを実験に用いた。廃食油では、ロットの異なる試料 (Lot A ~ E) を数回に分けて提供を受けたため、同一条件の実験結果でもロットにより実験値にばらつきがみられた。

使用したパーム油、ヤトロファ油、ダーク油それぞれの酸価 (AV) は 0.05, 7.3, 165 mg-KOH/g-oil, ヨウ素価 (IV) は 50, 95, 108 g-I/100 g-oil である。廃食油の AV, IV はロットにより変化するが、それぞれ概ね 0.7 mg-KOH/g-oil, 100 g-I/100 g-oil 前後である。

2.2. 触媒調製

接触分解反応には、シリカゲル (SiO_2 (G), 富士シリシア Q-10, 比表面積 313 m^2/g , 粒径 0.85 ~ 1.70 mm), コロイダルシリカ (SiO_2 (C), 日産化学工業スノーテック N, 比表面積 130 ~ 280 m^2/g , 粒径 20 ~ 30 nm), および活性炭 (AC, 三井鉱山活性炭ークス, 比表面積 1100 m^2/g , 粒径 0.85 ~ 1.70 mm) に担持した酸化マグネシウム触媒を用いた。 SiO_2 (G) 担持触媒は, $Mg(NO_3)_2$ (和光純薬, 純度 > 99.0 %) の水溶液を用いた incipient wetness 含浸法で調製し, 150 $^{\circ}C$, 1 h 乾燥, 500 $^{\circ}C$, 3 h 空気焼成して反応に使用した。 MgO 担持量は 10 wt% とした。 SiO_2 (C) 担持触媒は, コロイダルシリカ溶液 (20 wt%- SiO_2) に粉末状の MgO 試薬 (和光純薬, 純度 > 99.0 %) を加えて混練した後, 押し出し成型機で造粒, 120 $^{\circ}C$, 1 h 乾燥, 450 $^{\circ}C$ 6 h 空気焼成して用いた。 MgO 担持量は 85 wt% である。AC 担持触媒は, 前述の MgO 試薬を用い, カルボキシメチルセルロースアンモニウム (和光純薬, NH_4 4 ~ 6 %) ペーストを用いたコーティング法で調製し, 120 $^{\circ}C$, 1 h 乾燥後, 窒素雰囲気下 500 $^{\circ}C$, 3 h 焼成して触媒とした。 MgO 担持量は 10 wt% である。

2.3. 反応実験

反応は固定床常圧流通式装置を用いて行った。反応器は内径 30 mm, 長さ 600 mm のガラス管で、触媒の充填量は 200 mL である。原料油は液体ポンプで供給し、マスフローコントロー

ラーで 50 mL/min に流量調整したキャリアーガスの He とともに、電気炉で所定の温度に加熱された触媒層へ導入して反応を行った。反応器からの流出物を 0 $^{\circ}C$ の凝縮器で捕集し、油相部分を分解油、水相部分を水とした。この後、-80 $^{\circ}C$ の凝縮器で液化した液体を回収し、これを通過するガス生成物はオンラインの GC-FID (gas chromatograph-hydrogen-flame ionization detector, 島津 GC-2014, Inert cap1 カラム) および GC-TCD (gas chromatograph-thermal conductivity detector, 島津 GC-8A, 活性炭カラム) で分析して、 $C_1 \sim C_5$ の軽質炭化水素および CO , CO_2 の生成量を求めた。分解油の成分はオフラインの GC-FID (島津 GC-17A, Inert cap1 カラム) および GC-MS (gas chromatograph-mass spectrometer, 島津 QP-5050, Inert cap1 カラム) で分析した。生成物の収率は原料油の重量基準で算出した。また、分解油のバイオ燃料としての品質 (酸性度, 酸価安定性) を評価するために、酸価 (AV) およびヨウ素価 (IV) を測定し、ニート規格と比較した。測定方法はそれぞれ JIS K 2501-2003 および JIS K 0070-1992 に従った。

3. 結果と考察

3.1. 触媒種の影響

MgO/SiO_2 (G), MgO/AC , MgO/SiO_2 (C) の 3 種の触媒を用い、廃食油で反応を行った。Fig. 1 に、反応開始から 6 ~ 7 時間後までに得られた各生成物の収率を示す。いずれの触媒を用いた場合も分解油 (Oil), 軽質炭化水素 ($C_1 \sim C_5$), CO , CO_2 , 水分 (H_2O) の収率に大きな違いは見られなかった。 CO_2 が 3 ~ 5 % 生成しており、脱炭酸分解が進行していることが分かる。HiBD の製造反応では、油脂のアルキル基部分が炭化水素に、グリセリン部分が軽質ガスにそれぞれ転化するの、原料油脂の重量基準では炭化水素油の理論収率は約 80 % である。分解油の収率は 75 ~ 80 % であり、この理論収率に近い値が得られ

Feed, waste cooking oil (A); Temp., 430 $^{\circ}C$; LHSV, 0.3 h^{-1} .

Fig. 1 Influence of Support of MgO Catalyst on the Product Yield of Waste Cooking Oil

Fig. 2 GC-MS Chromatogram of C₁₁-C₁₈ Fraction of the Cracked Oil Obtained over MgO/SiO₂ (G) Catalyst

た。

MgO/SiO₂ (G) 触媒については、回収した分解油を GC-MS で分析した。**Fig. 2**に炭素数11から18の部分の GC-MS チャートを示す。主成分は炭化水素であり、少量のケトン類、カルボン酸類、アルコール類が含まれていることが分かる。また **Fig. 2**には示していないが、炭素数21以上の高沸点成分を濃縮した試料では、メチルケトン、エチルケトンなどケトン類が主成分であった一方、モノ、ジ、トリグリセリド類は検出されなかった。

HiBDの製造反応では、トリグリセリドが遊離脂肪酸に分解し、これが脱炭酸反応により直接、あるいは2量化したケトンを経て炭化水素へ転化する¹⁰⁾。これらの反応過程でアルキル鎖の分解、異性化も同時に進行し、幅広い炭素数分布を与えたものと考えられる。

Fig. 3に、反応開始後から2hごとに分解油をサンプリングし、AV値(a)およびIV値(b)を測定した結果をそれぞれ示す。担体は(a),(b)両方に共通である。AV値については、SiO₂担持触媒では、G,C両者とも反応初期にはニート規格の0.5 mg-KOH/g-oilを下回っており、時間が経過しても2 mg-KOH/g-oil以下に抑えられていることから、良好な結果といえる。AV値がこのレベルであれば、簡便な吸着剤処理により、ニート規格をクリアすることが可能である⁹⁾。AC担持触媒では、時間経過とともに急激に上昇しており、固定床反応に用いる触媒の担体としては、SiO₂の方が優れていることが分かる。AV値の大小は、上の反応過程におけるMgO触媒の脂肪酸からの脱炭酸能力を反映するものと考えられ、両者の差を明らかにするためには、MgOの分散性や表面塩基性などの物性を調べる必要がある。一方、IV値は、いずれの触媒の場合も、反応の時間経過によらず80~100 g-I/100 g-oilであり、バイオディーゼルのニート規格である120 g-I/100 g-oil以下をクリアしていた。IV値はアルキル鎖の不飽和度の指標であり、原料よりも生成物の方がいくらか小さくなる傾向を示しているため、アルキル鎖の脱水素や酸化脱水素による新たな不飽和結合の生成は起こっていないと考えられる。もともと存在する不飽和結合が起点となって解裂が起こり、IV値を低下させているのかもしれない。

Feed, waste cooking oil (A); Temp., 430 °C; LHSV, 0.3 h⁻¹.

Fig. 3 Influence of Support of MgO on the Acid Value and the Iodine Value

回収される分解油には、重質な成分も含まれているので、上述の収率がそのままディーゼル油のものというわけではないが、固定床反応器を用いても、HiBDの製造が可能であることが分かった。これらの結果より、以降の実験では、MgO/SiO₂ (G) 触媒を用いて検討を進めた。

3.2. 反応温度の影響

廃食油の固定床接触分解に及ぼす反応温度の影響を MgO/SiO₂ (G) 触媒を用いて行った。**Fig. 4 (a)**に、各温度で6h反応を行った際の生成物収率を示す。400 °Cでは、回収できた生

Catalyst, MgO/SiO_2 (G); Feed, waste cooking oil (B); LHSV, $0.15\ h^{-1}$.

Fig. 4 Influence of Reaction Temperature on (a) Product Yield and (b) Carbon Number Distribution

成物はトータルで約80%であり、分解油は60%に満たなかった。反応後の触媒には、油分が付着しており、またコークの生成も観察されたことから、残りの20%程度は触媒層に残留したものと考えられる。温度の上昇とともにトータルの収率は上昇し、450 °Cでは95%に達した。分解油の収率もこれに伴って増加し、70%以上に向上した。同時に CO_2 も10%程度生成しており、脱炭酸反応の進行が明らかである。さらに温度を上げると、トータル収率が減少したことから、コーキングの影響が大きいたことが示唆される。分解油の炭素数分布をFig. 4 (b)に示す。430 °C以下では、 C_{21} 以上の収率が高く、分解が不十分である。一方、470 °Cの高温では、高分子量の生成物は少ないものの、 C_9 以下のナフサ分が多く、分解が過度に進んでいることが分かる。 $C_{10} \sim C_{20}$ のディーゼル留分の収率は、450 °Cの時最大で、48%となった。分解油のAV値、IV値はいずれの温度においてもニート規格をクリアしており、良好な結果と

Catalyst, MgO/SiO_2 (G); Feed, waste cooking oil (C); Temp., 450 °C.

Fig. 5 Influence of Contact Time on (a) Product Yield and (b) Carbon Number Distribution

いえる。しかし、攪拌槽反応器の結果^{6,7)}と比較すると、 C_{21} 以上の生成が多いので、この点に対する改善が必要となろう。攪拌槽では、高沸点の生成物は分解、揮発しないと反応器外に排出されないのに対し、固定床では、未分解でも反応器外へ流出するためであろう。

3.3. 原料供給速度の影響

ディーゼル油の生成に有利であった450 °Cにおいて、原料供給速度、すなわち接触時間の影響を検討した。Fig. 5に、6 hの反応で得られた生成物の収率(a)と分解油の炭素数分布(b)をそれぞれ示す。接触時間の指標である1/LHSVを3.3 hから6.7 hの間で増加させても、トータルの収率に大きな変化はなかったが、分解油の収率は減少し、炭化水素ガス成分が増加した。また、 CO_2 も増加傾向を示した。この結果、ディーゼル留分の収率は、48%から45%に低下した。接触時間を長くすると、重質成分の脱炭酸反応が進むが、逐次的に進行する生成炭

Catalyst, MgO/SiO₂ (G); Feed, waste cooking oil (C); Temp., 450 °C; LHSV, 0.3 h⁻¹.

Fig. 6 Influence of Contact Time on Acid and Iodine Values of the Cracked Oil

化水素の過度の分解も促進されるためと考えられる。また、**Fig. 6**に示すように、この範囲ではAV値、IV値ともにニート規格の基準値を下回っていた。以上の結果や、分解不十分の高沸点分はリサイクル可能であることから、ディーゼル留分の収量を向上させるといふ点で、1/LHSV=3.3 h、すなわち LHSV=0.3 h⁻¹が好ましい条件と考えられる。

3.4. 原料油種の影響

先に述べたように、攪拌槽型反応器においては、多様な油脂から HiBD を製造できることが明らかとなっている^{6,7)}。そこで、固定床においてもこのことを確かめるため、ヤトロファ油、ダーク油、パーム油を用いて反応を行い、廃食油の結果と比較した。**Fig. 7**に、6 h の反応で得られた生成物の収率 (a) と分解油の炭素数分布 (b) を示す。油種によってガス成分などの収率に多少の違いがみられるが、いずれの原料を用いた場合も分解油の収率は 75 % 前後であり、CO₂ が 10 ~ 15 % 程度生成していることから、脱炭酸反応が進行していることが分かる。炭素数分布については、攪拌槽での結果⁶⁾と同様に、原料油脂の構造に依存して主生成物に違いが表れており、パルミチン酸 (C₁₆) エステルを多く含むパーム油では C₁₄、C₁₅ の炭化水素が、オレイン酸 (C₁₈) エステルを多く含む他の油種では C₁₆、C₁₇ の炭化水素が多く生成しているが、全体としては油種によらずディーゼル留分が主体となっている。これらの結果は、廃食油の場合とほぼ同等である。またこの条件下では、得られた分解油の AV 値および IV 値はいずれもニート規格を下回っており、固定床においても、多様な油種、特に酸価の高いダーク油に対しても対応可能なことが明らかとなった。

3.5. 触媒の耐久性と再生

まず、430 °C、LHSV=0.15 h⁻¹の条件で、24 h の連続試験を行った。この実験では特に、2 h ごとに分解油を分取し、生成油収率の経時変化を調べた。結果を **Fig. 8**に示す。反応初期を除き、分解油収率 (a) は約 80 % でほぼ安定していた。炭素数

W, waste cooking oil (D); J, jatropha oil; D, dark oil; P, palm oil. Catalyst, MgO/SiO₂ (G); Temp., 450 °C; LHSV, 0.3 h⁻¹.

Fig. 7 Influence of Feed Material on (a) Product Yield and (b) Carbon Number Distribution

分布 (b) については、反応の時間経過 (TOS) 2 時間目では高沸点分が少なく軽質分が多かったが、4 時間目以降は目立った変化はなかった。また、目視による分解油の観察においても顕著な違いは認められず、24 h の間では触媒の大きな活性劣化は起こっていないものと推測される。

次に、室温から 430 °C まで窒素中で昇温、その温度、LHSV=0.15 h⁻¹の条件で反応 6 h、原料供給停止、窒素中で室温まで冷却、という一連の操作を 1 日 1 回行い、これを繰り返す Daily Start Stop (DSS) 運転を 7 日間行い、その影響を調べた。**Fig. 9**に、生成物収率 (a) および分解油の炭素数分布 (b) の変化を示す。反応開始後の日数経過 (DOS: Days on stream) 1 日目では、分解油収率は 64 %、CO₂ 収率も 4.3 % と低く、軽質ガス収率が 14 % と高かった。分解油の炭素数分布については、C₂₁ 以上の高沸点成分が多く、C₉ 以下の低沸点成分が少なかった。

(a) Oil yield, (b) carbon number distribution. Catalyst, MgO/SiO₂ (G); Feed, waste cooking oil (C); Temp., 430 °C; LHSV, 0.15 h⁻¹.

Fig. 8 Durability of the Catalyst

た。これらのことから、反応初期には触媒の炭素鎖分解能が高く、原料油脂や分解生成油の脱炭酸反応よりも炭素鎖の分解が優先して起こっているものと推察される。このような結果は、**Fig. 8**において反応開始初期に分解油収率が低かったこととも対応している。運転日数の経過とともに分解油収率が増加し、3日目で最大 (74 %) となった。同時に CO₂ 収率も増加して 5.8 % になった。この間、分解油においては、ディーゼル留分の収率が向上した。これは、上述の炭素鎖分解能が低下し、脱炭酸能が効率よく発揮されるようになったためと考えられる。さらに、日数が経過すると、分解油収率は徐々に減少し、7日目には 65 % まで低下した。軽質ガス収率も4日目以降大きく低下し、全体の物質収支も減少していった。これは、コーキングによる活性劣化と考えられ、実際、反応後の触媒は、黒色に変色していた。DSS 運転における分解油の AV 値と IV 値の変化を **Fig. 10** に示す。分解油の IV 値は運転期間を通じてニ-

Catalyst, MgO/SiO₂ (G); Feed, waste cooking oil (E); Temp., 430 °C; LHSV, 0.15 h⁻¹.

Fig. 9 Influence of Daily Start and Stop Runs on (a) Product Yield and (b) Carbon Number Distribution

ト規格を満足するものであり、触媒表面に析出したコークによる脱水素反応、すなわち不飽和結合の生成は起きていないようである。一方、AV 値については、4日目まではニート規格と近い値であったが、5日目以降急激に上昇しており、コーキングの進行に伴い、表面塩基点が被覆されて脱炭酸能力も大きく低下したことが分かる。

以上の連続運転および DSS 運転の結果より、固定床反応器では高 LHSV 下においても、少なくとも 24 h 程度は触媒が有効に機能するものと考えられるが、長時間使用するとコーキングによる活性劣化が避けられないことが分かった。そこで次に、空気焼成による触媒の再生を試みた。前述のコーキングで黒色に変化した触媒を 450 °C で空気処理すると、色は淡いグレーになり、大部分の炭素分は除去されたようである。種々の原料油から生成したコークにより劣化した触媒に、このような再生

Catalyst, MgO/SiO₂ (G); Feed, waste cooking oil (E); Temp., 430 °C; LHSV, 0.15 h⁻¹.

Fig. 10 Influence of Daily Start and Stop Runs on Acid and Iodine Values

J, jatropha oil; W, waste cooking oil (D); P, palm oil; -aq, H₂O co-feed. Catalyst, MgO/SiO₂ (G); Reaction: Temp., 430 °C; LHSV, 0.3 h⁻¹; Regeneration: Temp., 450 °C; Air, 100 mL/min.

Fig. 11 Time Sequence of the Reaction-regeneration Cyclic Operation Run

処理が効果的であるかどうかを調べるために、Fig. 11に示すように、ヤトロファ油を原料として反応を開始し、間に450 °C、15 h 前後の空気焼成による触媒の再生処理をはさみながら、連続的に供給原料を換えて実験を行った。生成物収率および分解油の炭素数分布をFig. 12に、AV 値、IV 値の変化をFig. 13にそれぞれ示す。分解油の収率は空気再生処理によりダメージを受けることなく、炭素数分布についても原料油の特徴が表れているという点で、フレッシュに近い状態に戻っているように見える。分解油のIV 値はいずれもニート規格以下の値であり、再生処理による影響は観測されなかった。AV 値については、それぞれの原料による運転で、時間経過とともに値が上昇するが、再生処理によりニート規格以下に低減できることが明らかとなった。このように、簡便な空気焼成処理により、コーキング劣化した触媒を再生できることが判明した。しか

J, jatropha oil; W, waste cooking oil (D); P, palm oil; -aq, H₂O co-feed. Catalyst, MgO/SiO₂ (G); Reaction: Temp., 430 °C; LHSV, 0.3 h⁻¹; Regeneration: Temp., 450 °C; Air, 100 mL/min.

Fig. 12 Effect of Regeneration on (a) Product Yield and (b) Carbon Number Distribution in the Reaction-regeneration Cyclic Operation Run

し、回数を繰り返していくと、AV 値の上昇は早期から観察されるようになり、5回目の再生処理後には、運転再開当初より高い値となり、再生できていなかった。上で述べたように、空気焼成により大部分の炭素分は除去できるものの、ごく少量の強固なコークはMgO表面に残留し、活性を低下させる。再生を繰り返すと、このような除去できないコークが徐々に蓄積されて、脱炭酸反応の進行が阻害されたため、早期より高いAV 値を示したものと考えられる。今後、再生条件の最適化が必要となろう。

パーム油および廃食油については、この実験で水を同時に供給して反応に与える影響を検討した。水を加えた系(-aq)では、高分子量の生成物がやや増加している。これが水の影響が触媒劣化の影響かは不明であるが、いずれにしても劇的な違いでは

J, jatropha oil; W, waste cooking oil (D); P, palm oil; -aq, H₂O co-feed. Catalyst, MgO/SiO₂ (G); Reaction: Temp., 430 °C; LHSV, 0.3 h⁻¹; Regeneration: Temp., 450 °C; Air, 100 mL/min.

Fig. 13 Effect of Regeneration on (a) Acid Value and (b) Iodine Value in the Reaction-regeneration Cyclic Operation Run

ない。したがって、水の共存は HiBD の生成に大きな悪影響を及ぼさないと考えられる。FAME 製造においては、油脂原料中の混入水分は、メチルエステルの生成阻害による収率低下と、遊離脂肪酸の生成による酸価の上昇を招き好ましくない。これに対し本実験での結果は、水分を多量に含む油脂原料を炭化水素油に変換できるという点で興味深い。また、高温での反応であるため、製品の回収過程で容易に水分を分離でき、製品への混入の心配もない。

4. 結 論

固定床反応器を用いて廃食油、ヤトロファ油、ダーク油、パーム油など各種油脂から新バイオディーゼル HiBD の製造を行い、以下の結論を得た。固定床反応器においても、スムーズな運転が可能で、C₁₀ ~ C₂₀ のディーゼル留分を中心とする炭化水素が主生成物であった。固定床反応器用の触媒としては、MgO/SiO₂ 触媒が優れており、AV 値の低い分解油が得られた。反応条件としては、450 °C、LHSV=0.3 h⁻¹ が最適であり、触媒は 24 h 程度安定な活性を維持することが分かった。炭素析出により活性が劣化するものの、450 °C での空気焼成処理により、活性が回復することが明らかとなった。

謝 辞

本研究は、科学技術振興機構 (JST) と国際協力機構 (JICA) が実施する地球規模課題対応国際科学技術協力プログラム (SATREPS) および新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) より支援を受けて実施した。

References

- 1) Maeda, S., *Sci. Tech. Trend*, 11 (2007).
- 2) Marchetti, J. M., Miguel, V. U., Errazu, A. F., *Renew. Sust. Energy Rev.*, 11 (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 (2008).
- 4) Vicente, G., Martinez, M., Aracil, A., *Energy & Fuels*, 20, 394 (2006).
- 5) Saka, S., ed., "All about Biodiesel," IPC, (2006).
- 6) Tani, H., Shimouchi, M., Haga, H., Fujimoto, K., *J. Jpn. Inst. Energy*, 90, 466 (2011).
- 7) Tani, H., Hasegawa, T., Shimouchi, M., Asami, K., Fujimoto, K., *Catal. Today*, 164, 410 (2011).
- 8) Jpn. Trade Mark 5468299.
- 9) Fujimoto, K., Murakami, Y., Tani, H., Asami, K., Jpn. Pat. Appl. 2014-207519.
- 10) Tani, H., Tanaka, F., Murakami, Y., Asami, K., Fujimoto, K., submitted to *Appl. Catal. B: Environmental*.

要 旨

固定床反応器を用いた油脂類の接触脱炭酸反応による炭化水素系新バイオディーゼル燃料の製造

朝見 賢二, 小松 祐一, 小野 啓児, 長谷川 毅, 村上 弥生, 谷 春樹, 藤元 薫

北九州市立大学国際環境工学部エネルギー循環化学科, 808-0135 北九州市若松区ひびきの1-1

各種の植物油脂類からの脱炭酸反応による新しい炭化水素混合物バイオ燃料の製造について、固定床反応器を用いて検討した。固定床反応器でも廃食油、ヤトロファ油、ダーク油、パーム油など種々の原料油でスムーズに反応を行うことができ、ディーゼル留分の炭化水素を主体とする分解油が得られた。従来の攪拌槽型反応器と比べて C_{21} 以上の成分が多く、これは重質な生成物が軽質な炭化水素へ分解を受ける前に触媒層から流出するためと考えられる。用いる触媒としては、 MgO/SiO_2 触

媒が有効であり、活性炭担持触媒よりも酸価 (AV) 値の低い分解油を与えることが分かった。廃食油を用いて温度、原料供給速度の影響を調べ、最適化を行った結果、固定床反応器では 450°C , $LHSV=0.3\text{ h}^{-1}$ であることが分かった。触媒は $LHSV=0.3\text{ h}^{-1}$ の条件下で 24 h 程度の連続使用が可能であったが、その後はコーク析出による活性劣化、特に AV 値の上昇が観測された。しかし、簡便な空気焼成処理により、活性を回復させることができた。

.....