

熱分解バイオディーゼル燃料製造プロセスの基礎検討

Basic study on pyrolysed biodiesel production process

○森田峻平¹, 斉藤寛延², 平野勝巳³*Shunpei Morita¹, Hironobu Saito², Katsumi Hirano³

Abstract: The reaction kinetics of triacylglycerol pyrolysis was analysed using tristearin for a conceptual design of the biodiesel production process. As a result of analysis divided into the first step of fats decomposition yielding fatty acids and the second step of fatty acids decomposition yielding aliphatic hydrocarbons, the pyrolysis of triacylglycerol was proved to be shown by a primary reaction. Furthermore, it became clear that the reaction velocity and its temperature-dependency of the first step is different from that of the second step, so that the fats decomposition should be performed in a high temperature short time, and yielded fatty acids should be reacted under a different condition afterwards, in order to produce aliphatic hydrocarbons effectively.

1. 緒言

植物油脂を原料としたバイオディーゼル燃料 (BDF) 製造は、欧米で一部実用化されている。一方、日本は欧米に比べて耕地面積が狭く原料となる植物油脂を食用輸入に頼っているため、廃食油を原料とした BDF 製造が検討されている。このうち家庭系廃食油には不飽和脂肪酸を主成分とする植物油脂が多く含有されており、事業系廃食油には飽和脂肪酸を多く含有する廃動物油脂が混在している。BDF は一般的に油脂の主成分であるトリグリセリドとメタノールを塩基性触媒下でエステル交換して得られる脂肪酸メチルエステル (FAME) を指すが、動物油脂由来 BDF は飽和脂肪酸に起因する凝固開始温度 (目詰まり点) の上昇が問題であり、寒冷地での利用が困難で実用化されていない。

当研究室では、熱分解法による BDF 製造について検討してきた。これにより、原料油脂の脂肪族鎖構造に関係なく脂肪族炭化水素を生成でき、FAME に比べて単位発熱量の高い燃料が得られる。先行研究より、熱分解過程で脂肪酸の過分解が生起し、目的とする軽油留分より短鎖の炭化水素が生成することが判明した^[2]。

そこで、本年度は油脂のモデル物質としてトリストアリンを用い、熱分解反応を油脂～脂肪酸の 1 段階、脂肪酸～脂肪族炭化水素の 2 段階目の 2 段階に分けて整理し、それぞれの速度論解析を行った。

2. 実験

単蒸留装置 (内容積 300ml) を改造した反応装置にトリストアリンを 90 g 投入し、窒素ガスを 10ml/min. で 30min. 流した。その後、内容物を 150rpm で攪拌しながら所定温度まで加熱し、所定時間保持して反応させた。反応終了後は直ちに常温まで空冷し、ガスはテ

ドラーバッグに回収して GC-TCD による組成定量分析を行った。反応装置内の釜残 (スラリー) は直接回収し、固液分離操作により固相と液相に分画した。このうち液相については、FT-IR による官能基分析を行った。さらに、反応装置からの留出分と反応装置内の液相をカラムクロマトグラフィーにより炭化水素 (HC)、ケトン、トリグリセリド (TG)、脂肪酸 (FA)、ジグリセリド、モノグリセリドに分画した。また、留出分についてはカールフィッシャー水分計を用いた水分測定を行った。各生成物の重量を反応速度式に代入し、反応速度定数を算出した。

3. 結果と考察

3. 1. 熱分解反応速度の推算

Fig. 1 に 410°C におけるトリストアリンの熱分解反応速度を、Fig. 2 にアレニウスプロットを示す。なお、 $[TG]_{液}$ は液相中の TG 画分の重量、 $[TG]_0$ は仕込み重量を示す。

Fig. 1 より、回帰直線の決定係数が 0.9362 となり、トリストアリンの分解反応は一次反応で示されることがわかる。また、回帰直線を延長して X 切片から算出した反応時間は、保持時間 + 12.82 分で表せることが判明した。

1 : 日大理工・院 (前)・応化 2 : 日大理工・学部・応化 3 : 日大理工・教員・応化

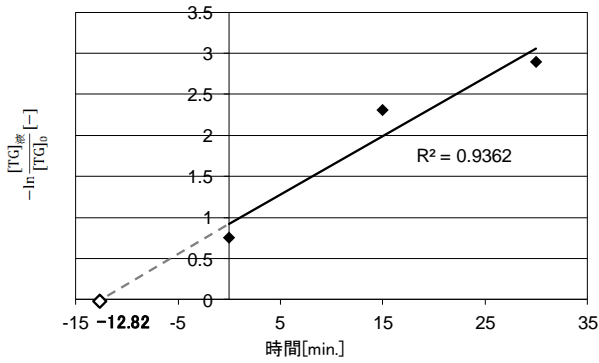


Fig. 1 トリステアリンの熱分解反応速度

Fig. 2 より, トリステアリン~FA 間の分解速度定数 k_1 は FA~HC 間の分解速度定数 k_2 に比べて絶対値と傾きの両方とも大きく, 反応速度が速いだけでなく温度依存性が高いことがわかる. これより, FA を高収率で回収しつつ過分解による短鎖 HC の生成を抑制するためには, 油脂~FA の分解を高温短時間で行った後に, FA のみを取り出してさらに分解させるべきと考えられる.

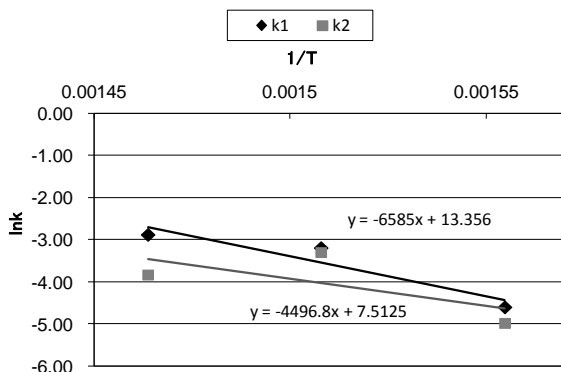


Fig. 2 トリステアリンの分解反応におけるアレニウスプロット

(k_1 : トリステアリン~FA 間の反応速度定数, k_2 : FA~HC 間の反応速度定数)

3. 2. 生成物の解析

Fig. 3 に 410°C における生成物収率の経時変化を, Fig. 4 に液相の FT-IR スペクトルの変化を示す.

Fig. 3 より, 炭酸ガスは反応時間によらずほとんど生成しないが, 反応時間の延長に伴って FA と HC の収率が上昇することがわかる. このことから, HC は FA から脱炭酸して生成するだけではなく, FA の脂肪酸鎖の過分解によって生成されることが確認された. このうち FA の脱炭酸による HC の生成は時間依存性が低く, FA の過分解による HC の生成は時間依存性が高いため, 反応時間を延長して HC 収率を上昇させても, 目的とする軽油留分の収率は上昇しないと考えられる.

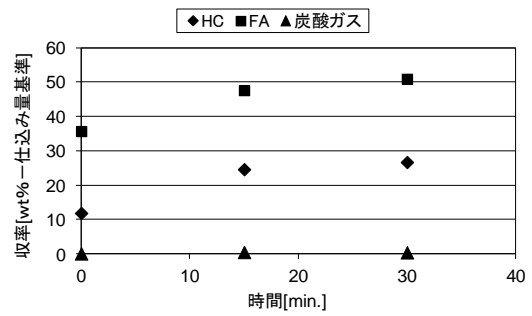


Fig. 3 反応時間による生成物収率の変化

Fig. 4 より, 390°C 以上で 1700 cm⁻¹ 付近にケトンのピークが検出され, 反応温度の上昇に伴って増大することがわかる. ケトンは FA の脱水縮合により生成すると想定されるため, FA は脱炭酸による HC の生成以外に脱水縮合する可能性があると考えられる. これより, FA~HC の分解反応については FA の過分解だけではなく, 脱水縮合を考慮する必要があると考えられる.

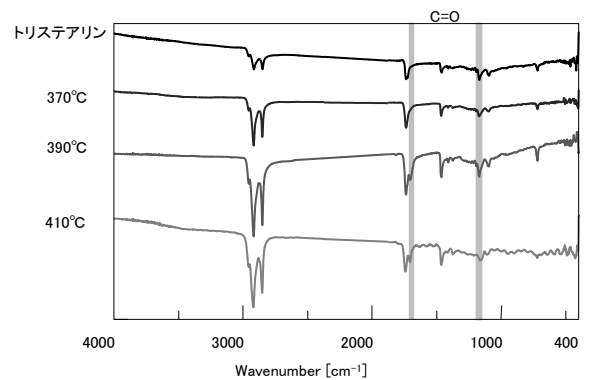


Fig. 4 液相の FT-IR スペクトル (保持時間 0min.)

4. 結言

トリステアリンの熱分解反応を油脂~脂肪酸, 脂肪酸~脂肪酸炭化水素の二段階に分けて整理し, それぞれの速度論解析を行った結果, 以下のことが判明した.

- ① トリステアリンの分解反応は一次反応で示される.
- ② 油脂~脂肪酸と脂肪酸~脂肪酸炭化水素の反応速度および温度依存性に差異があるため, 油脂~脂肪酸の分解を高温短時間で行った後に, 脂肪酸のみを取り出してさらに分解させるべきである.
- ③ 脂肪酸は脱炭酸により脂肪酸炭化水素を生成するだけではなく, 脱水縮合によりケトンを生じ生成する可能性があるため, それらを考慮した条件設定が必要である.

5. 参考文献

- [1] 櫻井祐輔, 「熱分解法による動物油脂由来バイオディーゼルの製造」, P13~17, 2012.