

## 熱分解バイオディーゼル燃料製造における反応速度論解析 Reaction kinetics analysis of triacylglycerol pyrolysis for biodiesel production

○齊藤寛延<sup>1</sup>, 森田峻平<sup>2</sup>, 平野勝巳<sup>3</sup>  
Hironobu Saito<sup>1</sup>, Shunpei Morita<sup>2</sup>, Katsumi Hirano<sup>3</sup>

Abstract: The pyrolysis reaction of triacylglycerol was divided into the first step of fats decomposition yielding fatty acids and the second step of fatty acids decomposition yielding aliphatic hydrocarbons, and analyzed each reaction kinetics, using tristearin. As a result, 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

石油等化石資源由来の燃料の大量消費により、大気中の二酸化炭素濃度上昇や酸性雨などの環境汚染が顕在化している。このような状況の下で、バイオディーゼル燃料 (BDF) が代替燃料として注目されている。

BDF は、一般的に植物油の主成分であるトリグリセリドをメタノールとエステル交換した脂肪酸メチルエステル (FAME) を指す。原料植物は硫黄や窒素をほとんど含まず、燃焼時に排出される二酸化炭素は成長時にほぼ同等量を吸収されるため (カーボンニュートラル)、BDF は環境負荷の低い燃料と言える。耕地面積が広い欧米では菜種や大豆などを栽培し、そのバージンオイルから BDF を製造している。一方、日本は耕地面積が狭いため、廃食油を BDF 原料として利用する必要がある。しかし、その大部分に長鎖の飽和脂肪族を有する動物油脂が混入しており、これを原料とすると BDF の低温物性が悪化して寒冷地で使用できないため、実用化されていない。

当研究室では、熱分解による 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<sup>1)</sup>。

そこで、本年度は油脂のモデル物質としてトリステアリンを用い、熱分解を油脂～脂肪酸、脂肪酸～炭化水素に分けて整理し、それぞれの反応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テアリンを 90 g 投入し、窒素ガスを 10ml/min. で流した。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。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 反応速度の推算

Fig.1 に 410°Cにおけるトリステ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、トリステ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、回帰直線の X 切片から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・学部・応化 2 : 日大理工・院 (前)・応化 3 : 日大理工・教員・応化

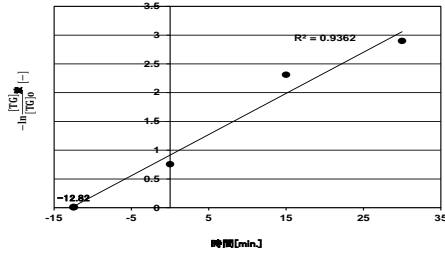


Fig. 1 トリステアリンの熱分解反応速度

Fig. 2 より, トリステアリン～FA の分解速度定数  $k_1$  は FA～HC の分解速度定数  $k_2$  に比べて絶対値も傾きも大きく, 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 の収率を高め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 のみを取り出して分解させるべきと考えられる.

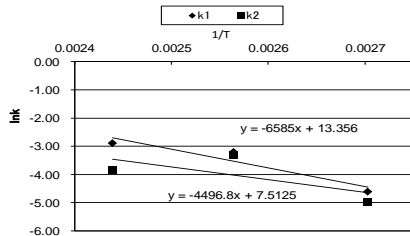


Fig. 2 トリステアリンの熱分解反応速度定数 ( $k_1$ : トリステアリン～FA,  $k_2$ : FA～HC)

### 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, 反応時間の延長に伴って FA と HC が増加することがわかる. このとき炭酸ガスはほとんど変化しなかった. これらのことから, 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 が増加しても, 目的とする軽油留分の収率は上昇しないと考えられる.

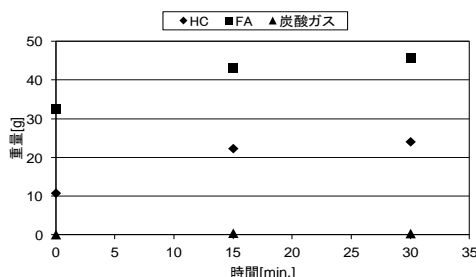


Fig. 3 反応時間による生成物収率の変化

Fig. 4 より, 390°C 以上で  $1700\text{cm}^{-1}$ ,  $1300\text{cm}^{-1}$  付近に酸無水物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. 酸無水物は FA の脱水縮合により生成すると想定されることから, FA は上記の脱炭酸を生起して HC を生成する以外に, 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, FA の脱水縮合を勘案した条件設定が必要と考えられる.

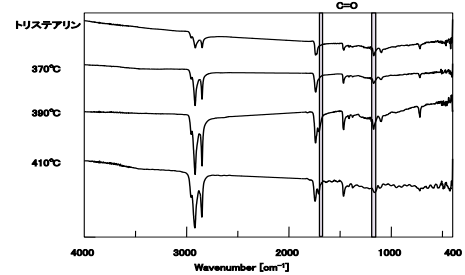


Fig. 4 液相の FT-IR スペクトル (保持時間 0min.)

### 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, それぞれの反応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, 脱水縮合により酸無水物を生成する可能性がある. このため, 脂肪酸の脱水縮合を勘案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, Year2010.