

N-19

## バイオディーゼル燃料製造におけるメトキシド型陰イオン交換樹脂失活機構の検討

### Study on the deactivation mechanism of the methoxide type anion exchange resin in the biodiesel production

○森本陽亮<sup>1</sup>, 島田裕也<sup>1</sup>, 竹内元紀<sup>1</sup>, 伊藤拓哉<sup>2</sup>, 角田雄亮<sup>3</sup>, 平野勝巳<sup>3</sup>\*Yosuke Morimoto<sup>1</sup>, Yuya Shimada<sup>1</sup>, Motoki Takeuchi<sup>1</sup>, Takuya Ito<sup>2</sup>, Yusuke Kakuta<sup>3</sup>, Katumi Hirano<sup>3</sup>

Abstract: The deactivation mechanism of the resin in the biodiesel production process using the fixed bed reactor which filled the anion-exchange resin of the methoxide type was investigated. As a result, it was clarified that glycerins of the byproduct physisorbed in pores of the resin, so that the contact of the resin with triglycerides of the reactant was obstructed. It was suggested that increasing the linear velocity in the reactor could obstruct the adsorption of glycerins and control the deactivation of the resin.

#### 1. 緒言

石油の枯渇が危惧される中でバイオディーゼル燃料が注目されている。一般にバイオディーゼル燃料とは、動植物油脂の主成分であるトリグリセリドをメタノールと塩基触媒存在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。原料の動植物油脂は持続再生可能で、二次エネルギー変換時の環境負荷が低い特長を有する。しかし、従来法 (アルカリ触媒法) でバイオディーゼル燃料を製造すると、触媒分離工程においてアルカリ廃液を排出する問題がある。

そこで当研究室では、固体触媒法の検討を行ってきた。これは、固体塩基触媒として陰イオン交換樹脂を固定床式反応装置に充填して用い、有害な廃液を排出することなく連続的にバイオディーゼル燃料を製造する方法である。陰イオン交換樹脂は耐久性が低いことが課題であったが、先行研究にてバッチ型反応装置を用いて検討した結果、イオン交換基をメトキシドイオンで交換してメトキシド ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) 型とすることで耐久性が向上することを明らかにした<sup>[1]</sup>。ただし、固定床式反応装置を用いて長時間連続運転を行うと従来と異なる原因で樹脂が失活することが判明した。

そこで、本年度は固定床式反応装置を用いた連続運転中のイオン交換基の変化に着目し、失活要因の解明および抑制法の検討を行った。

#### 2. 実験操作

##### 2. 1. 触媒調製

陰イオン交換樹脂 (オルガノ製; IRA904C1) 400ml をメタノールで膨潤させ、ガラスフィルター付きカラムに充填した。これに 1mol/l ナトリウムメトキシド-メタノール溶液 4l を SV=4 で通液し、さらに流出液が pH=7 となるまでメタノールを通液した。得られた樹脂を  $\text{CH}_3\text{O}$  型樹脂とした。

#### 2. 2. エステル交換反応

内容積 400ml, L/D=5 または 15 の反応管を備えた固定床式反応装置に  $\text{CH}_3\text{O}$  型樹脂 400ml を充填した。原料タンクに試料として大豆油、溶媒としてメタノールを大豆油に対して 90wt%, これらの均相化溶媒としてオレイン酸メチル 200wt% を装入した。これを滞留時間が 520min. となるように流速 0.5ml/min. で反応管へ流通させる運転を 60 時間連続して継続した。反応開始後は 1 時間ごとに生成物を回収し、メタノール留去後に <sup>1</sup>H-NMR にて FAME を定量した。反応終了後の樹脂については、カラムクロマトグラフィーおよび GC-MS にて吸着したジグリセリド、モノグリセリドおよびグリセリンを定量した。

#### 3. 結果および考察

##### 3. 1. 失活要因の特定

L/D=5 の反応管を用いた際の運転時間延長に伴う樹脂吸着物質質量の変化を Figure 1. に示す。なお、比較のため反応に用いた  $\text{CH}_3\text{O}$  型樹脂の活性点数、および FAME 生成量から算出したグリセリンの生成量を Figure 1. に併記した。

これより、ジグリセリドおよびモノグリセリドの吸着量は活性点数に比べて少なく、グリセリンの吸着量は運転時間とともに増加することがわかる。運転時間 60h におけるグリセリン吸着量は約 90%であった。 $\text{CH}_3\text{O}$  型樹脂を用いたエステル交換反応では、ジグリセリド、モノグリセリドおよびグリセリンが順次樹脂の活性点に化学吸着するが、その後これらがメタノールとイオン交換してメトキシドイオンが樹脂活性点上に再生される反応機構が報告されている<sup>[1]</sup>。このとき、極性の高いジグリセリド、モノグリセリドおよびグリセリンがメタノールとイオン交換せず、活性点上に化学吸着したまま残存して再生を阻害する可能性がある。しか

1: 日大理工・学部・応化 2: 日大理工・その他・応化 3: 日大理工・教員・応化

し、主な吸着物質はグリセリンであり、その量は活性点数に比べて非常に多いことから、生成した極性の高いグリセリンが樹脂細孔に物理吸着し、極性が低いトリグリセリドの触媒活性点への接近を阻害して樹脂の失活が生起すると考えられる。

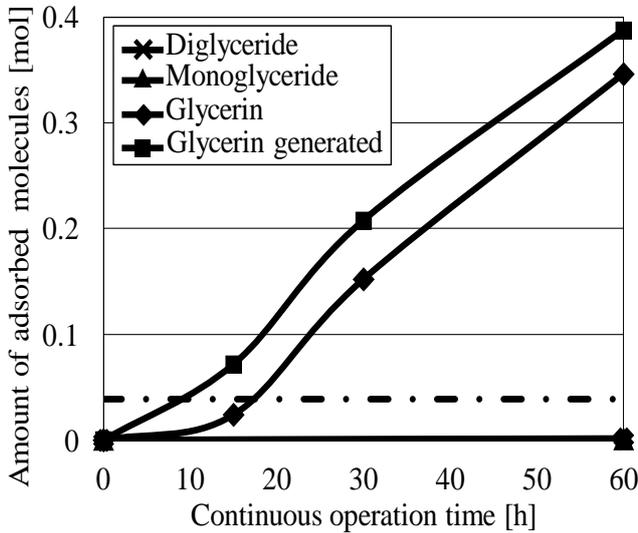


Figure 1. The amount of adsorbed molecules in the resin

### 3. 2. 失活抑制

L/D 変更による FAME 転換率の経時変化を Figure 2. に、運転時間 60 時間における L/D 変更によるグリセリン除去率の変化を Table 1. に示す。

Figure 2. より、L/D を上昇すると FAME 転換率の低下傾向が抑制され、一定値を維持することがわかる。Table 1. より、L/D=5 ではグリセリン除去率が約 10% と低いですが、L/D=15 に上昇すると約 45% となり、L/D=5 に比べ高いことがわかる。これらより、L/D を上昇し、反応管内の線速度を上昇させることで樹脂に対する物理的衝撃が増大し、物理吸着したグリセリンの脱着除去が促進され、樹脂の失活を抑制できる可能性がある。しかし、L/D=15 においても FAME 転換率が約 70wt% と、日本工業規格の FAME 含有率 96.5wt% を満たしていないため、さらに線速度を上昇させる必要がある<sup>[2]</sup>。

以上のことから、反応管内の線速度上昇が物理吸着したグリセリンの脱着除去促進に有効であることが判明した。しかし、線速度を上昇させるために L/D を上昇すると反応管が大型化するため実用的ではない。そこで、反応管に偏流板を設けて流路を狭め、線速度を上昇させる方法が、L/D の上昇に伴う反応管の大型化を抑制する実用化対策として有効と想定される。

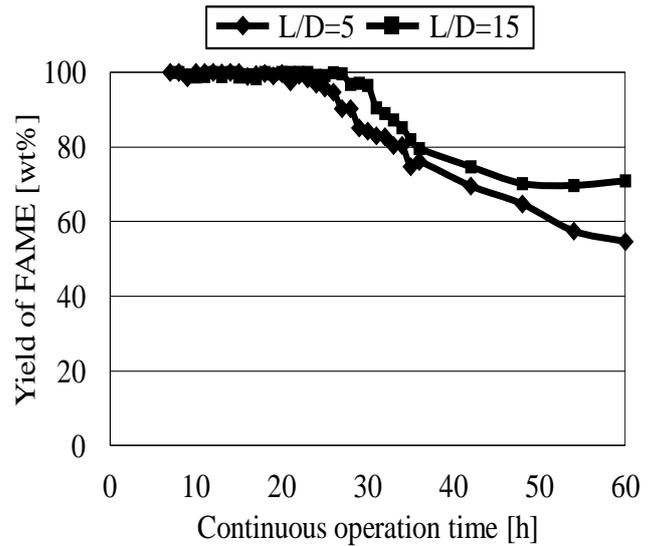


Figure 2. Effect of L/D on transesterification

Table 1. Removal ratio of glycerins

	L/D=5	L/D=15
Removal ratio [%]	9.86	43.87

### 4. 結言

固定床式反応装置における CH<sub>3</sub>O 型樹脂の失活要因の解明および抑制法の検討を行った結果以下のことが判明した。

- ① CH<sub>3</sub>O型樹脂の失活要因は副生したグリセリンの物理吸着による。
- ② L/D を上昇し、線速度を上昇させることで物理吸着したグリセリンの脱着除去を促進できる。
- ③ 反応管に偏流板を設けて流路を狭め、線速度を上昇させる方法が L/D 上昇に伴う反応管の大型化を抑制する実用化対策として有効と想定される。

### 5. 参考文献

- [1] 平野勝巳・伊藤拓哉・角田雄亮・菅野元行, 「固体触媒を用いた動植物油脂由来バイオディーゼル燃料製造の検討」, 日本エネルギー学会誌, Vol.89, No.1, pp.36-41, Year.2010
- [2] 社団法人自動車技術会, 「自動車燃料—混合用脂肪酸メチルエステル (FAME)」, 日本工業標準調査会, JISK2390, <http://www.jisc.go.jp/app/pager?id=74948>, pp.3, Year.2008