

各種ゼオライトを塩基処理した BDF 合成触媒の活性評価に関する研究

日大生産工 (院) ○西座弘明
日大生産工 古川茂樹・岡田昌樹

【緒言】

バイオディーゼル燃料 (BDF) とは、油脂と低級アルコール (主にメタノール) のエステル交換反応によって得られる脂肪酸メチルエステルの事であり、軽油の代替燃料として利用できる再生可能なバイオ液体燃料の一つである。BDF は、大気中の CO₂ 量の増加を実質的に抑える事ができるカーボンニュートラルの特性を持ち、また排気ガス中に含有する硫酸化物や黒煙粒子などの有害物質の排出を大幅に低減する事ができる為、大気汚染防止や地球温暖化抑制といった環境政策からその利用が重視されている。現在、BDF の工業的な製造には、NaOH や KOH などの均一系アルカリ触媒を用いた方法が主に利用されている。しかし、この方法は、反応後の触媒の回収が困難であり、また生成物の中和や洗浄といった工程が多く存在し、生産コストが軽油に比べて高いといった問題を有する。そこで、本研究では連続的に、且つ繰り返し使用する事ができる固体塩基触媒の開発によって、低コスト化を目指した。これまでの研究により Na⁺イオン交換したモルデナイト系のゼオライト触媒が BDF 合成に高い活性を有する事を確認しているが、活性発現の詳細は未だ明確になっていない。今回は、様々な Si/Al 比や細孔径を有するゼオライトを Na⁺イオン交換する事によって、BDF 合成に対する活性を評価し、各種ゼオライトの物性と活性発現の関係について検討した。

【実験】

<触媒調製>

各種ゼオライト 5g に 1M 水酸化ナトリウム水溶液 50ml を添加し、24 時間攪拌させ、メタノールで洗浄乾燥後、減圧下、673K で 2 時間焼成し、BDF 合成触媒とした。なお、用いたゼオライトは、Wako 社製の HS-642 モルデナ

イト(MOR)、モレキュラーシーブス 5A(5A-W)、モレキュラーシーブス 13X(13X-W)、HS-720 フェリエライト(FER)、HS-500 L 型ゼオライト(L)、MERCK 社製の Molecular sieve 0.3nm(3A)、Molecular sieve 0.5nm(5A-M)、Molecular sieve 1.0nm(13X-M)、Mobil 社製の ZSM-5(ZSM-5)の 9 種類である。

<BDF 合成>

原料油には、菜種油 (日清オイリオ社製、日清キャノーラ油ヘルシーライト) を用いた。表 1 に菜種油の脂肪酸組成を示す。反応は、ゼオライト添加量 30wt%/oil、油とメタノール添加量のモル比 1 : 15、反応温度 333K で、30 分間反応させた。生成物の分析は、ガスクロマトグラフを用いて、定量分析した。

Table.1. Fatty acid composition of rapeseed oil

	number of carbon : unsaturation	composition(%)
palmitic acid	C16:0	3.9~4.6
stearic acid	C18:0	1.5~2.1
oleic acid	C18:1	58.2~63.8
linoleic acid	C18:2	18.9~21.0

<メタノール吸着量測定>

M.Yu らが報告した密度ボトル法¹⁾に従って測定した。

<塩基点量の測定>

減圧下、673K で 2 時間焼成したゼオライト 0.3g に、純水 100 ml を加え、0.01 M 塩酸を用いて中和滴定を行い、塩基点量を算出した。

<塩基強度の測定>

各種塩基用指示薬の呈色によって明らかにした。減圧下、673K で 2 時間焼成したゼオライト 0.01g に、トルエン 3ml と約 0.1wt/vol%の指示薬を加え、振り混ぜた後に 2 時間静置した。指示薬には、メチルエロー (pKa=+3.3)、プロモチモールブルー (pKa=+7.2)、フェノールフタレイン (pKa=+9.4)、2,4-ジニトロアニリン (pKa=+15.0)、4-ニトロアニリン (pKa=+18.4) を用いた。

Study on Catalytic Activity of Solid Base Catalyst for BDF Synthesis Using Various Zeolites

Hiroaki NISHIZA, Shigeki FURUKAWA and Masaki OKADA

【結果及び考察】

各種ゼオライトの Si/Al 比、細孔径、メタノール吸着量、塩基点量、塩基強度及び、各種ゼオライトを触媒として BDF 合成した時の BDF 収率の結果を表 2 に示す。なお、Si/Al 比と細孔径は文献値²⁾であり、ゼオライトは BDF 収率が高くなる順に並べてある。

まず、Si/Al 比について検討した。一般的にゼオライトは、Si/Al 比が低い (Si/Al < 10) と親水性を示し、Si/Al 比が高い (Si/Al > 10) と疎水性を示す為³⁾、油やメタノールとの接触効率に影響すると推察された。しかし、Si/Al 比が BDF 収率に与える影響は認められなかった。

次に細孔径について検討した。細孔径が大きい程、反応場が広がり、BDF 収率が高くなると推察されたが、細孔径の大きな 13X-M などよりも、3A など細孔径の小さなゼオライトにおける BDF 収率が高くなり、細孔径との相関は認められなかった。

次に各種ゼオライトに対するメタノール吸着量を検討した。メタノール吸着量が多い程、反応場へのメタノール供給量が増加し、より多くのメタノールが触媒内部で活性化すると考えられ、BDF 収率に影響すると推察される。その結果、一部例外が存在するが、メタノール吸着量が多くなる程、BDF 収率は高くなる傾向が確認された。

次に各種ゼオライトの塩基点量について検討した。塩基点量が多い程、BDF 収率が高くなると推察されたが、BDF 収率との関連は認められなかった。

次に各種ゼオライトの塩基強度について検討した。塩基強度が強い程、メタノールが活性化されやすく、BDF 収率が高くなると考えられる。表 2 より、BDF 収率は塩基強度が強い程、高くなる傾向が確認された。しかし、塩基強度が等しいゼオライトであっても、その種類によって BDF 収率が大きく異なる事も確認された。

これらの事より、主として BDF 収率に直接大きな影響を与える因子は、メタノール吸着量と塩基強度であると考えられるが、触媒活性の発現機構の解明には更なる検証を要する。

次にゼオライト触媒上でのエステル交換反応は油脂分子が大きい為に触媒表面で反応すると推察されている。メタノールは触媒内外に吸着し活性化している。そこで、ゼオライト細孔内に吸着したメタノールの BDF 合成に対する寄与を検討した。予め、メタノール吸着させたゼオライトを用い、細孔内には吸着しない大きな分子サイズのアルコールを用いて BDF 合成を行った。その結果、ゼオライト細孔内部で活性化したメタノールが触媒表面に移動し、反応している事が認められた。この事よりゼオライトを用いた BDF 合成において、ゼオライト内部に吸着されたメタノールが非常に重要であると言える。

【参考文献】

- 1) M.Yu, J.L.Falconer, R.D.Nobel, *Langmuir*, **21**, (2005), pp.7390-7397.
- 2) 八嶋建明, ゼオライトの最新応用技術, CMC, (1986), pp.12.
- 3) T.Wakihara, T.Okubo, *Chemistry Letters*, **34**, (3), (2005), pp. 276-281.

Table.2. BDF yield and properties of various zeolites

Zeolite	BDF yield (wt%)	Si/Al ²⁾	Pore size (nm) ²⁾	Amount of adsorbed MeOH (mmol/g)	Base site quantity (mmol/g)	Base strength
13X-M	0	1.2	1	3.20	0.96	+3.3 ≤ pKa < +7.2
13X-W	0	1.2	1	3.56	0.82	+3.3 ≤ pKa < +7.2
L	0	3	0.71	3.30	0.12	n/a
3A	1.8	1	0.3	4.93	1.05	+7.2 ≤ pKa < +9.4
ZSM-5	2.4	30	0.54	1.85	0.59	+9.4 ≤ pKa < +15.0
5A-M	5.6	1	0.5	4.81	2.01	+9.4 ≤ pKa < +15.0
5A-W	22.4	1	0.5	7.47	1.95	+9.4 ≤ pKa < +15.0
FER	44.3	18	0.43×0.55	4.41	0.43	+9.4 ≤ pKa < +15.0
MOR	83.3	5	0.67×0.7	4.71	0.52	+9.4 ≤ pKa < +15.0