

酸触媒を用いた BDF 合成における乳化状態の影響

日大生産工(院) ○上原嘉泰

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)は軽油の代替燃料として用いることができるクリーンなエネルギーである。

BDF のようなバイオマスの問題点としてはサトウキビやトウモロコシ、精製された油などを原料として用いるため、食料品との競合問題が起こってしまう点である。しかし、BDF に関しては、通常では廃棄されるような廃食油からでも合成が可能のため、食料品との競合問題をさけることができ、さらに廃食油のリサイクルも可能なエネルギーである。¹⁾

BDF 合成における酸触媒法は廃油中に含まれる遊離脂肪酸(FFA)をエステル化によって BDF にすることができるため汎用性の高い合成法であるが、通常行われる塩基触媒法と比較して反応速度が非常に遅いといった欠点がある。

そこで本研究室では酸触媒を用いた BDF 合成の反応性を向上させ、酸触媒法をより有用なものにすることを目的として研究を行っている。

BDF は油の主成分であるトリグリセリド(TG)と低級アルコールのエステル交換反応によって得られる脂肪酸アルキルエステルであり、酸触媒を用いたエステル交換反応では、触媒によって活性化した TG へメタノールが求核的に付加する反応が律速段階であるとされており、これは油と低級アルコールという混じり合わない 2 液系の反応であるため、求核的な付加反応が起こりにくくなっていると考え、二液間の界面面積増加による反応性の向上を目的として、油/メタノール系に界面活性剤を添加し Methanol in Oil(M/O)のエマルションを形成し BDF 収率への影響を検討した。また、界面活性剤を用いずに大きな接触面積を得る方法として超音波やホモジナイザーによる BDF 合成を行い、攪拌法との比較を行った。

【実験】

1, 界面活性剤添加による収率への影響

実験はスクリュ管を用いたバッチ式でこない、市販の菜種油とメタノールの mol 比を 1:15、触媒として硫酸、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-TS)、ベンゼンスルホン酸(BS)、2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸(2,4-DMBS)の 4 種を用い、触媒添加量を 5 wt%/Oil、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を所定量加え反応温度 60 °C、反応時間 2 h で反応させた。生成物は分離回収の後ガスクロマトグラフを用いて BDF 収率を算出した。

2, 各乳化法における BDF 収率の比較

スターラー、超音波、ホモジナイザーを用いて BDF 合成をおこなった。超音波による合成は、超音波洗浄機と超音波ホモジナイザーの 2 種類を用いて実験を行い、それぞれにおいて最適条件での乳化状態が BDF 収率に及ぼす影響を検討した。乳化状態は光学顕微鏡を用いて観察を行い、乳化状態と BDF 収率の関係について検討した。

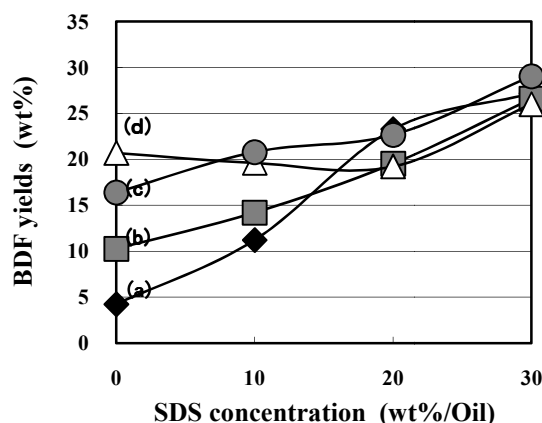
【結果および考察】

1, 界面活性剤添加による収率への影響

今回用いた触媒は、2,4-DMBS > *p*-TS > BS > 硫酸の順に油相に溶解やすく、2,4-DMBS が最も TG を活性化しやすいと推察される。

Fig.1 に界面活性剤添加による BDF 収率の影響を示す。**Fig.1** より、SDS 未添加の状態では推察とは異なり、2,4-DMBS よりも *p*-TS のほうが高い収率が得られた。これは 2,4-DMBS よりも *p*-TS の方が強い酸であり、結果的に油相中への H⁺ の放出量が *p*-TS の方が多くなったためであると考えられる。

また、SDS 添加に伴いすべての触媒において収率が向上し、SDS 30 wt%では収率が 25~30 wt%まで向上した。



Catalysts : (a) Sulfuric acid , (b) Benzenesulfonic acid , (c) 2,4-Dimethylbenzenesulfonic acid , (d) *p*-Toluenesulfonic acid.

Fig.1.BDF yield by each acid catalyst when added SDS.

Fig.2 に触媒として硫酸を用いたときの SDS 未添加と 30 wt%添加した時の粒子状態を示す。界面活性剤を添加することで粒子径が小さくなり、さらに添加量を増やすことでこの傾向は顕著となった。メタノール粒子の油相への分散性が向上し接触面積が大幅に増加した結果、相間の物質移動が起こりやすくなったために BDF 収率が向上したものと推察される。

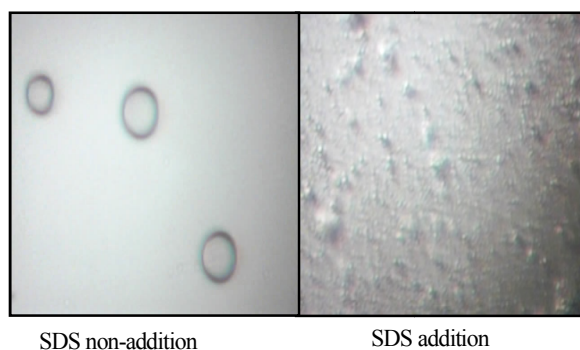


Fig.2. Change of Oil/MeOH emulsion.

2. 各乳化法における BDF 収率の比較

Fig.3, Fig.4 に攪拌法、超音波法、ホモジナイザー法を用いて合成した BDF 収率と、硫酸を用いたときの、それぞれの合成法で得られる二液間の接触面積と BDF 収率との相関を示す。

これらの結果から BDF 合成プロセスでは、二液間の接触面積を広げることで BDF 収率が格段に上昇することがわかる。これは BDF 合成プロセスでは、TG の脂肪鎖が一本ずつ外れていった結果生じるジグリセリドやモノグリセリドとメタノールが相互溶解を起こすため、物質移動が容易となり、全体として反応速度が向上し

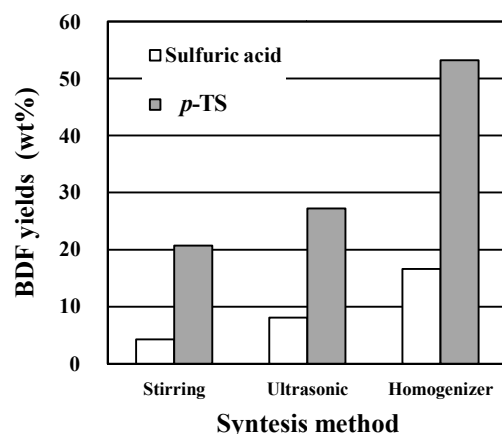


Fig.3.Comparison of BDF yield by synthesis methods.

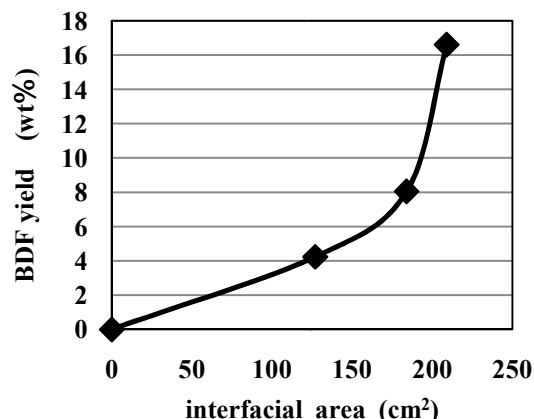


Fig.4.Correlation of interfacial area and BDF yield.

ためと考えられる。したがって初期のエステル交換反応をいかに効率よく進めるかが酸触媒法での課題であり、この超音波やホモジナイザーを用いた合成法によって作られる二液のエマルションは、超音波によって誘起されるキャビテーションによって作られるため、通常の攪拌法よりも高分散状態を作ることが可能であり、通常では反応しづらい TG の一本目の脂肪鎖を効率的に外すことができる。

したがって、接触面積を広げれば酸触媒を用いた合成法でも比較的穏和な条件での合成が可能であると考えられる。

【結言】

酸触媒を用いた BDF 合成反応では H^+ とメタノールの二種の物質移動によって反応が抑制されているが、二液間の接触面積を増加させることで比較的穏和な条件でも反応性の向上が期待できる。

【参考文献】

1. 松村 正利, サンファーフューエル株式会社, バイオディーゼル最前線, 工業調査会, (2006), pp82-90.