

## 各種木炭触媒を用いたバイオディーゼル燃料合成

日大生産工(院) ○小林 祐貴

日大生産工 古川 茂樹 山崎 博司

### 1. 緒言

近年、化石燃料の枯渇や温室効果ガスの増加による地球温暖化などの環境問題が懸念されている。そのため、バイオ燃料のひとつであるバイオディーゼル燃料（以下 BDF）が注目されている。

現存の BDF の製法は、水酸化ナトリウム等を用いたアルカリ触媒法により生産されている。しかしこの方法では、触媒除去や精製の過程などの煩雑な工程を必要とし、環境への負荷が大きいという問題がある<sup>1)</sup>。

この問題を解決するために不均一系触媒としての固体塩基触媒を用いた BDF 合成が研究されている。固体塩基触媒には、MgO・CaO などがあり、それらは触媒の分離・回収が可能で、触媒の再利用が可能である<sup>3)</sup>。

我々は市販の木炭に酸化マグネシウムを担持させた固体塩基触媒を調製し、BDF 合成用触媒としての可能性を検討してきた。ところが木炭の調製条件によっては酸化マグネシウムを担持しなくても触媒作用を示すことが確認された。これは木炭自身に含まれる無機成分中の固体塩基性が関与すると推察した。

木炭はバイオマスであり、使用済み木炭触媒は、固体燃料として使用することが可能であり、カーボンニュートラルが成立する。

本研究では、各種木炭を不均一系触媒として利用することを考え、調製条件の最適化を検討した。そして、それぞれの BDF 収率の変化とその原因を追及することを目的とした。

### 2. 実験

#### 2.1 木炭調整

試料として、白樺、竹、松、およびバーベキ

ユウ用木炭(以下 BBQ)を使用し、それらを磁器製のルツボに入れ、電気炉を用いて炭化させた。炭化させるために、400℃を1時間昇温で3時間保持した後、800℃、900℃を1時間昇温で3時間保持させた。

冷却後、試料を乳鉢ですり潰し、目の開き150μmのふるいにかけた。回収後、試料はデシケーター中に保存した。

#### 2.2 触媒

触媒として用いた各種木炭は、600℃で2時間焼成することによって得られた。焼成は窒素気流下で行い、冷却後はただちに触媒試料を BDF 合成へ供した。

#### 2.3 BDF 合成

上記の木炭触媒 1.5g を 5.0g の菜種油と 2.71g のメタノールと混合させ、BDF 合成を行った。実験は全て、常圧下で攪拌しながら、反応温度 60℃、反応時間 1 時間で行った。

反応生成物は反応終了後回収し、遠心分離により触媒と試料を分離させた。その後試料はガスクロマトグラフにより分析した。

#### 2.4 灰成分含有量測定

各種木炭触媒約 1.0g を磁器製のルツボに入れ、電気炉を用いて 800℃まで 1 時間昇温の 3 時間保持して、木炭触媒の灰化を行った。冷却後、ルツボと灰の全体の質量を測り、初期の重さとの質量変化から灰分含有率を算出した。

#### 2.5 木炭中の灰成分分析

各種木炭の灰 0.1g を、約 1M 硝酸 10ml に溶かした。その溶液をろ過し、100ml のメスフラスコでメスアップした後、その溶液をさらに 100 倍に希釈し、原子吸光分析により、灰中に

含まれる Na, Mg, K, Ca の金属量を測定した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 焼成温度における BDF 収率の変化

図 1 には、ムラマツ木炭触媒と園芸用木炭の焼成温度を変えて BDF 合成をおこなった結果を示す。また表 1 に各種木炭触媒の灰含有量とその組成の結果を示す。

触媒の焼成温度を上げることにより、高い触媒活性を示しており、800℃では、ほぼ 100% の BDF を合成することができた。また園芸用木炭触媒においても、ムラマツ木炭と同じ傾向が見られた。これは、ムラマツ木炭と園芸用木炭にアルカリ金属およびマグネシウムとカルシウムが多く含まれており、それらがメタノールをメトキシドイオンにし、それがトリグリセリドに求核置換反応を起こすため反応に影響していると考えられる。

#### 3.2 各種木炭触媒における BDF 収率

表 2 に、窒素気流下、600℃、2 時間焼成した木炭触媒を用いて BDF 合成を行った結果を示す。

多くの木炭触媒ではほぼ 80%以上の収率が得られるのに対して、白樺由来の木炭では収率が 30.38%であった。これは白樺木炭触媒中に含まれるアルカリ金属およびマグネシウム、カルシウムの含有量が著しく少ないためであると考えられる。

また、竹や BBQ は、Na, K, Mg, Ca が多く含まれているため高収率が得られたと考えられる。

#### 3.3 灰含有量とその組成成分

木炭試料のなかで白樺は最も灰の量が多いにも関わらず、BDF 収率は低かった。しかし竹の場合、灰の量は比較的少ないが、触媒活性は非常に高かった。これは竹に含まれる灰中の K 量が他と比べ非常に多いためと考えられる。また今回は焼成温度を 600℃で行っている。Ca が触媒活性を示すのは 900℃以上であると推察される<sup>2)</sup>。Ca 含有量が多い木炭については、

焼成温度を上げることによって、高活性な触媒になることが期待できる。

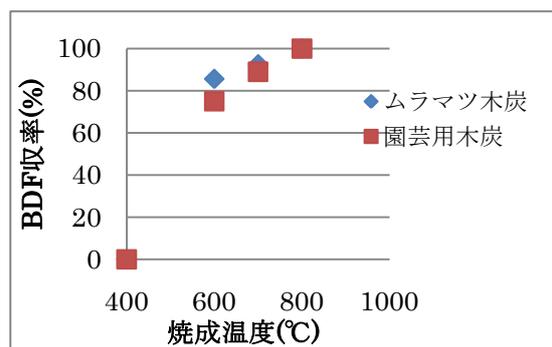


図 1 木炭触媒の焼成温度と BDF 収率の関係

表 1 各種木炭触媒の灰含有量とその組成

灰含有量と その組成	灰含有量 (%)	Ca (mg)	Na (mg)	K (mg)	Mg (mg)
ムラマツ	9.50	8.52	2.45	2.99	0.50
園芸用	9.66	7.36	8.72	4.38	0.58
白樺	14.00	0.09	0.02	0.07	0.04
竹	3.91	0.73	3.67	36.83	0.54
松	1.69	8.98	3.30	4.19	0.63
BBQ	4.25	22.20	14.18	13.93	5.36

表 2 各種木炭触媒を用いた時の BDF 収率

触媒	ムラマツ	園芸用 木炭	白樺	竹	松	BBQ
収率 (%)	85.65	75.12	30.38	95.57	88.29	87.75

## 4 参考文献

[参考文献]

- 1) Kouzu, M., Yamanaka, S., Hidaka, J.: "Heterogeneous catalysis of calcium oxide for a reaction to product biodiesel", *J. Inst. Energy*, 3,186-187(2008)
- 2) Kouzu, M., Tsunomori, M., Yamanaka, S Hidaka, J.: "Solid Base Catalysis of Calcium Oxide for a Reaction to Convert Vegetable Oil into Biodiesel", *J.Soc. Power Technol, Japan*, 46,408-415(2009)
- 3) Xuejun, L., P.: "Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst", *Fuel*, 87,216-221(2008)