

# 廃油からのバイオディーゼル燃料の合成

## —ゼオライトの活性化—

日大生産工 (院) ○逢坂俊治

日大生産工

古川茂樹・岡田昌樹・鈴木庸一

### [緒言]

近年、石油の枯渇問題や環境問題が重要視されており、これに対応する実用的なクリーンエネルギーとしてバイオディーゼル燃料(BDF)が注目されている。BDFとは油脂の主成分であるトリグリセリドと低級アルコールのエステル交換反応により得られる脂肪酸エステルのことであり、軽油の代替燃料としてディーゼルエンジンを改良することなくそのまま使用することができる。BDFの排気ガスは酸性雨の原因となる硫黄酸化物や呼吸器障害を引き起こす黒煙が軽油に比べ大幅に削減でき、バイオマス由来の資源であるためカーボンニュートラルにより地球上の二酸化炭素を増加させないという利点がある。しかし、BDFは軽油に比べ生産コストが高く、不純物の除去が困難であり、さらに低温下ではエンジン内のフィルターで目詰まりを引き起こす可能性がある。そのため、現在の日本では一部の小規模団体がゴミ収集車や市バスに使用されている程度である。そこで、本研究ではBDF合成の低コスト化を目指し、固体塩基性触媒(ゼオライト)によるBDF合成の検討、ゼオライト触媒の活性化、及びBDFを連続的に合成できる流通式プロセスの開発を目的とした。

### [実験]

1M アンモニア水を用いて Na/X 型ゼオライ

トに  $\text{NH}_4^+$  を置換させ、空气中、573K で 2 時間焼成することにより H/X 型ゼオライトを合成した。これに 1M の NaOH 水溶液、KOH 水溶液を用いてイオン交換を行い、空气中、623K で 2 時間焼成した。

BDF の原料には菜種油を用い、Na/X 型ゼオライト添加量 30wt%/oil、油に対するメタノール添加量 1 : 15 (モル比) の割合で 348K のオイルバス中で攪拌し、アルコールを還流させながら所定時間エステル交換反応を行った。反応終了後、直ちに冷却し、純水を加えて遠心分離を行い、BDF 層を採取した。生成物の分析にはガスクロマトグラフを用い、BDF 組成中の主な 4 種類、リノール酸メチル、オレイン酸メチル、ステアリン酸メチル、パルミチン酸メチルについて n-デカンを標準試薬とする内部標準法により定量分析を行った。

### [結果及び考察]

#### (1) メタノール添加量及び触媒添加量の影響

BDF 合成における固体塩基触媒であるゼオライトを用いた反応性を検討した。図 1 にメタノール添加量、及び触媒添加量の影響について示した。Na/X 型ゼオライトを用いた BDF 合成はメタノール添加量の増加と共にエステル収率は増加し、また、メタノールの割合が多い条件下では、触媒添加量の増加と共にエステル収率は大きく上昇した。これはゼオライトの塩

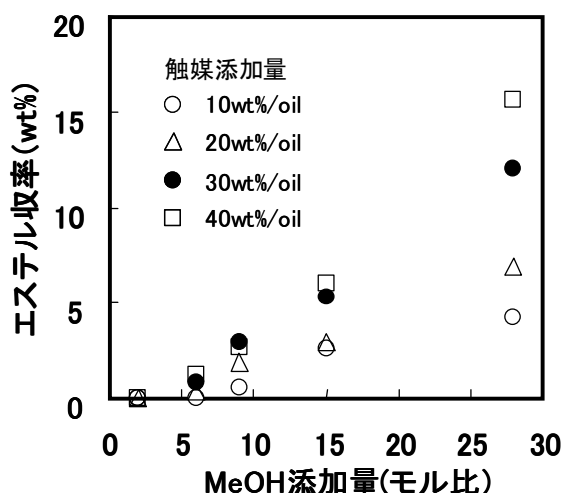


図1 MeOH添加量とエステル収率の関係

・反応温度 348K ・反応時間 120min

基点とメタノールの接触確率が高くなり、活性種となるメトキシドアニオンの生成量が増加したためであると考えられる。つまり、BDF合成に使用されるゼオライトの塩基点量を増加させることができれば反応性を向上させることができると考えられる。

## (2) 塩基点量の増加

ゼオライトをイオン交換容量以上のカチオンでイオン交換すると塩基点が増加することが知られている<sup>1)</sup>。H/X型ゼオライトにイオン交換容量以上のNaNO<sub>3</sub>水溶液、及びKNO<sub>3</sub>水溶液を用いてイオン交換を行い、BDF合成における反応性を検討した。その結果、BDFは合成されなかった。この原因としてNaNO<sub>3</sub>、及びKNO<sub>3</sub>の水溶液がわずかに酸性であり、イオン交換によりHNO<sub>3</sub>が生成されるためイオン交換があまり進行しなかったと考えられる。そこで、H/X型ゼオライトにイオン交換容量以上のNaOH水溶液、及びKOH水溶液でイオン交換を行い、BDF合成における反応性

を検討した。このとき、Na/X型ゼオライトとH/X型ゼオライトのイオン交換量からイオン交換処理前後の塩基点量を求めた。イオン交換処理前後の塩基点量、及びエステル収率を表1に示した。

表1 H/X型ゼオライトのイオン交換処理における塩基点量、及びエステル収率

	塩基点量 (mol/g)		エステル収率 (wt%)	
	処理前	処理後	処理前	処理後
NaOH	$2.44 \times 10^{-4}$	$1.37 \times 10^{-3}$	0.4	4.8
KOH	$1.88 \times 10^{-4}$	$1.17 \times 10^{-3}$	0.4	0

・菜種油:メタノールのモル比=1:15 ・反応温度 348K  
 ・触媒量 = 30wt%/oil ・反応時間 30min

NaOH水溶液を用いてイオン交換したゼオライトでは、イオン交換前後でのエステル収率は大幅に増加され、反応時間が30minであるにも関わらず120minの反応(図1)と同等の結果が得られた。これは、塩基点量とBDF合成における反応性には密接な関係があることを示している。しかし、KOH水溶液を用いてイオン交換したゼオライトではBDFが全く合成されなかった。このことについては現在検討中である。

ゼオライトのイオン交換容量以上のNa<sup>+</sup>でイオン交換すればBDF合成における反応性は大幅に増加することがわかったが、NaOHやKOHのような均一系触媒と比較すると反応速度は遅い<sup>2)</sup>。そのため、さらなるゼオライトの活性化が必要とされる。

## [参考文献]

- 1) *Journal of Japan Petroleum Institute*, **47**, (2), 67-81(2004)
- 2) *Gemma Vicente, Bioresource Technology*, **92**, 297-305(2004)