

# 各種ゼオライト触媒を用いたバイオディーゼル燃料の合成に関する研究

日大生産工 (院) ○西座弘明  
日大生産工 岡田昌樹・古川茂樹・鈴木庸一

## 【緒言】

バイオディーゼル燃料(BDF)は、カーボンニュートラルの特性を持ち、また硫黄酸化物やPMなどの有害物質の排出を大幅に低減できる事から、地球温暖化抑制や大気汚染防止といった環境政策から、その利用が重視されている<sup>1)</sup>。

現在、BDFの工業的な製造には、NaOHなどの均一系の塩基触媒を用いた方法が主に利用されている<sup>2)</sup>。しかし、この方法は反応後の触媒回収が困難であり、また生成物の中和や洗浄といった工程が多く存在する事から、近年では固体触媒の利用が注目されている。そこで本研究では、ゼオライトを固体塩基触媒として利用する事を検討している。これまでに固体塩基触媒であるモルデナイト触媒のBDF合成に対する有効性を確認しており、ゼオライト触媒が従来までの均一系塩基触媒の活性に匹敵する非常に高活性な触媒として利用する事ができる可能性を見出している。

これまでの研究で、様々なSi/Al比や結晶構造を有するゼオライトをNa<sup>+</sup>イオン交換すると、ゼオライトの種類によってBDF合成に対する活性が異なり、モルデナイトとフェリエライト、モレキュラーシーブス5Aなどが高い触媒活性を示し、最も安価であるモレキュラーシーブス5AがBDF合成に最適である事を確認している。また、ゼオライトの塩基点量と塩基強度が、触媒活性に影響を与える因子である事を確認している。今回は、ゼオライトの触媒作用の発現機構の解明の為、Na<sup>+</sup>イオン交換に用いている水酸化ナトリウム水溶液の濃度を変化させる事によって、各種ゼオライトの触媒活性とゼオ

ライトの塩基点量への影響を検討した。

## 【実験】

### <触媒調製>

各種ゼオライト5gに0.5, 1.0, 2.0 Mの水酸化ナトリウム水溶液50mlをそれぞれ添加し、24時間攪拌させ、メタノールで洗浄乾燥後、減圧下、673 Kで2時間焼成し、BDF合成触媒とした。なお、実験に用いたゼオライトは、Wako社製のモレキュラーシーブス3A(3A)、モレキュラーシーブス4A(4A)、モレキュラーシーブス5A(5A)、モレキュラーシーブス13X(13X)、HS-642モルデナイト(MOR)、HS-720フェリエライト(FER)、HS-500L型ゼオライト(L)、HS-320Y型ゼオライト(Y)、Mobil社製のZSM-5(ZSM-5)、東ソー社製のHSZ-940HOA Beta型ゼオライト(BEA)の10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。Table.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30 wt%/oil、油とメタノール添加量のモル比1:15、反応温度333 K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

### <ゼオライトの塩基点量測定>

減圧下、673 Kで2時間焼成したゼオライト0.3gに純水100ml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。

## 【結果及び考察】

各種ゼオライトをイオン交換した時の水酸

## Study on Synthesis of Biodiesel Fuel Using Various Zeolite Catalysts

Hiroaki NISHIZA, Shigeki FURUKAWA, Masaki OKADA and Yohichi SUZUKI

化ナトリウム水溶液濃度と BDF 収率の関係を Fig.1 に示す。ほぼすべてのゼオライトにおいて、BDF 収率は水酸化ナトリウム水溶液濃度の上昇とともに増加し、MOR, FER, 5A 触媒が特に高い BDF 収率を示した。また、3A, 4A, 5A は LTA 型の結晶構造をもつ同系のゼオライトでありながら、 $3A < 4A < 5A$  の順で BDF 収率が向上する事を見出した。活性点はゼオライト細孔内に存在する事から、細孔径は触媒活性に関与する非常に重要な因子であると推察している。今回、最も高活性であった MOR, FER などはストレート状の細孔をもつ結晶構造をしており、また細孔径が比較的大きな事から、細孔内から反応場である細孔外へと、活性種であるメトキシドイオンの移動が起こりやすいと推察している。

次に、水酸化ナトリウム水溶液濃度とゼオライトの塩基点量の関係を検討した。Fig.2 に結果を示す。水酸化ナトリウム水溶液の濃度の上昇とともに、塩基点量は増加し、MOR, FER, BEA, ZSM-5 のように、比較的類似したストレート細孔を持つゼオライトは、ほぼ同程度の塩基点量であったが、ZSM-5 のみ BDF 収率が著しく低かった。ZSM-5 は、これらのゼオライトの中で Si/Al 比が最も高く、表面の疎水性が強い事から、メタノールとの接触効率が低く、触媒活性が低下したと推察される。また、3A, 4A, 5A は、他のゼオライトに比べて塩基点量が多く、 $3A < 4A < 5A$  の順で、イオン交換後の塩基点量が多くなる傾向を見出した。

これらの結果より、イオン交換に用いる水酸化ナトリウム水溶液濃度の増加によって、ゼオライトの塩基点量は増加し、BDF 収率も増加する事が分かった。しかし、ゼオライトの種類によって、触媒活性と塩基点量が異なる事から、3A, 4A, 5A のように細孔径、そしてゼオライトの Si/Al 比など、それぞれのゼオライトが持つ物性によって、イオン交換後の触媒活性や塩基点量に大きな差が生じると

推察される。3A, 4A, 5A について、 $\text{Na}^+$ イオン交換後の XRD を測定した結果、すべて 4A と同一の結晶構造になっている事が分かった。つまり細孔径の差が消失しているにも関わらず、触媒活性や塩基点量が異なる事が分かった。そこで、3A, 4A, 5A 触媒の比表面積を測定したところ、 $\text{Na}^+$ イオン交換した触媒の表面積は、未処理のゼオライトに比較して、著しく低下している事が確認された。従って、イオン交換過程で、 $\text{Na}^+$ イオンの一部はゼオライト触媒表面に担持されている可能性が示唆された。

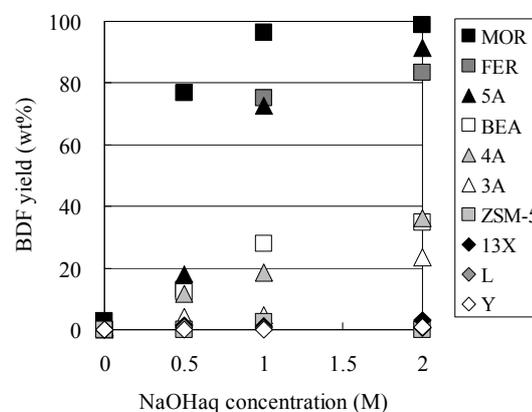


Fig.1: Relationship between NaOH concentration and BDF yield

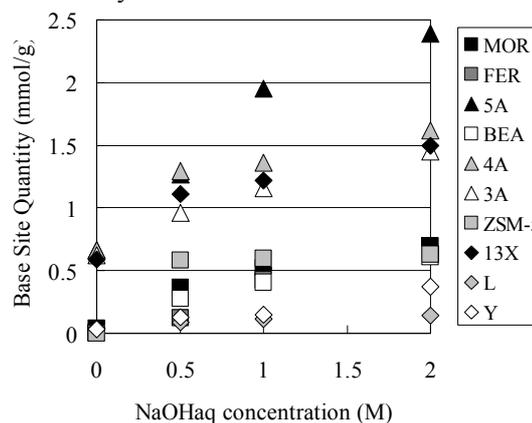


Fig.2: Relationship between NaOH concentration and base site quantity of zeolites

#### 【参考文献】

- 1) 松村正利, バイオディーゼル最前線, サンファフューエルズ, (2006), pp.8-18.
- 2) 坂志郎, バイオディーゼルのすべて, IPC, (2006), p.87