

酸触媒バイオディーゼル燃料合成反応における反応性の支配因子

日大生産工 (院) ○上原嘉泰
日大生産工 古川茂樹

【緒言】

バイオディーゼル燃料(BDF)は軽油の代替燃料として利用可能かつクリーンなエネルギーとして注目されているが、このようなバイオマスを利用する際の問題点として、食品との競合問題が懸念されている¹⁾。

BDF とは油の主成分であるトリグリセリド(TG)と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であり、原料に精油ではなく、通常廃棄されているような廃油を用いて BDF を製造することで食品との競合を避けることができる。

BDF 合成における酸触媒法は、廃油中に含まれる不純物の影響を受けることなく合成が可能であり、廃油からの合成に適した合成法であるが、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²⁾。

そこで本研究室では酸触媒を用いた BDF 合成において反応性を支配している因子を明確にすることで、酸触媒法による合成をより効率的に行うことを目的として研究を行っている。

Lilja 等は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報告している³⁾。

本研究室では、この反応は油とメタノールという分相する液-液系の反応であり、なおかつ触媒であるプロトン化は TG 相ではなくメタノール相に溶解しやすいため、TG のプロトン化が起こりにくくなり、反応性が低くなっていると考え、二液間の物質移動に着目し研究を行った。

【実験】

1, 界面活性剤添加による収率への影響

二液間の接触面積増加による物質移動の誘起を目的とし、界面活性剤を BDF 合成プロセスに添加した実験を行った。

実験はスクリー管を用いたバッチ式で行い、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 2h 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

油-メタノール混合溶液をスターラー、超音波洗浄機、超音波ホモジナイザーを用いて乳化させ、油-メタノールの乳化状態が 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し、油中におけるメタノール粒子の粒径分布を測定した。

3, ジグリセリド(DG)の反応性

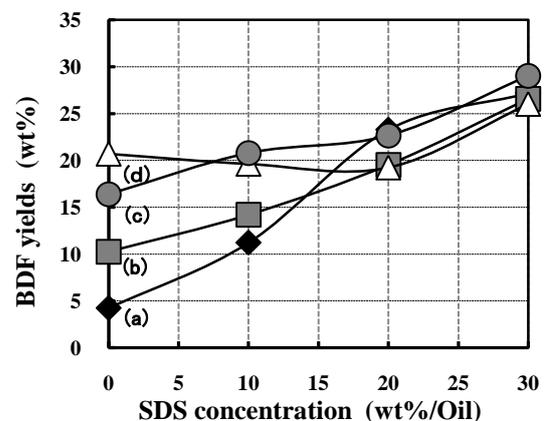
ジグリセリド(DG)が主成分であるエコナ油(花王株式会社製)を用いてその反応性を検討した。

また、比較として TG にテトラヒドロフラン(THF)溶媒を用いた均一系 BDF 合成を行い、動力学的パラメーターを算出した。

【結果および考察】

1, 界面活性剤添加による収率への影響

Fig.1 に界面活性剤添加による BDF 収率の影響を示す。今回用いた触媒は、2,4-DMBS ($pK_a = -1.98$) > *p*-TS ($pK_a = -2.14$) > BS ($pK_a = -2.36$) > 硫酸 ($pK_a = -3.03$) 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。しかしながら、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。この結果から *p*-TS が最も親油性と酸強度



Catalysts : (a) Sulfuric acid , (b) BS , (c) 2,4-DMBS , (d) *p*-TS

Fig.1.BDF yield by each acid catalysts with added SDS.

Dominant Factors in Reactivity of Acid-Catalyzed Biodiesel Fuel Synthesis

Yoshihiro UEHARA and Shigeki FURUKAWA

のバランスが適した触媒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%では全ての条件で BDF 収率が 25~30 wt%に収束した。反応終了後、油相の H⁺量を測定したところ、SDS 添加に伴って H⁺量が mol 分率で約 13%に収束した。これらの結果から SDS がメタノール相から油相へのプロトン移動を促進し、さらに接触面積の増加によって反応性が向上し、BDF 収率が収束したものと考えられる。

2. 各乳化法における BDF 収率の比較

Fig.2 に各乳化法によって得られたエマルジョンの顕微鏡観察写真から算出した面積とその際の BDF 収率の関係を示す。それぞれの乳化法を用いて得られる油-メタノール接触面積は、スターラー、超音波、ホモジナイザーの順に 127 cm², 184 cm², 209 cm² となり、接触面積増加に伴った BDF 収率の増加が確認でき、ホモジナイザーを使用した系では最大で 53.2 wt%まで増加した。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増大させることで BDF 収率が指数関数的に上昇することがわかる。

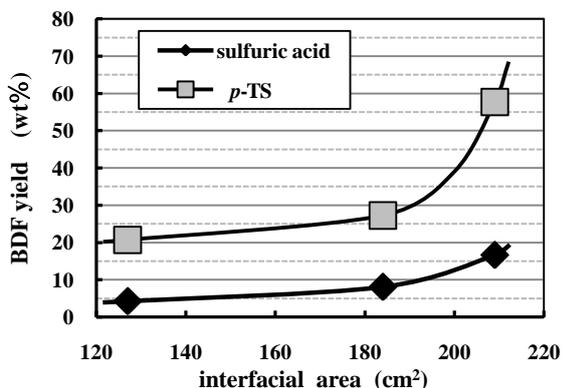


Fig.2. Relation between interfacial area of oil/MeOH and BDF yield.

3. ジグリセリド(DG)の反応性

試料油として TG-DG 混合油を調整し、DG 割合を変化させた際の BDF 収率を Fig.3 に示す。DG 割合の増加に伴って BDF 収率も増加していくことが分かる。これまでの結果と合わせて考えると、BDF 合成プロセスでは、TG の脂肪鎖が外れて生じる DG やモノグリセリド(MG) とメタノールが相互溶解を起こすため、プロトンやメタノールの物質移動が容易となり、全体として反応速度が指数関数的に向上したと考えられる。

また、TG 及び DG を試料油として BDF 合成を行ったときの反応速度定数と活性化エネルギーと頻度因子を

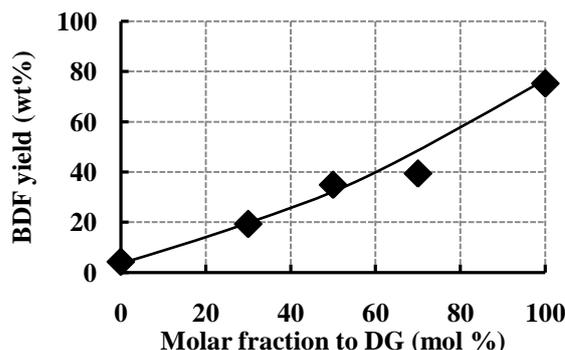


Fig.3. Change of BDF yield for differing molar fractions of DG in a TG/DG oil mixture.

Table.1. Kinetic parameters for the transesterification of DG and TG with MeOH.

Sample oil	Reaction Temp (K)	Solvent	k^* $\times 10^{-5}(\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1})$	E_a^{**} (kJ mol ⁻¹)	A^{***} (mol ⁻¹ min ⁻¹)
TG	323	-	1.22	50.7	2210
	333		3.33		
	343		3.65		
DG	323	-	10.2	49.6	9828
	333		13.7		
	343		30.2		
TG	323	THF	9.22	25.6	1.38
	333		15.0		
	343		16.0		

*: Rate constant calculated as a second order reaction. **: Activation energy.

***: Frequency factor

測定した結果を Table.1 に示す。

TG の反応速度定数は DG の約 10 分の 1 となり、THF 溶媒を添加することで DG に近い値となった。また TG 及び DG の活性化エネルギーはそれぞれ 50.7 kJmol⁻¹、49.6 kJmol⁻¹ と BDF 収率自体にはかなりの差が出ているにも関わらず、活性化エネルギーはほぼ同等であるのに対して、頻度因子が約 5 倍となった。したがってこの TG 及び DG の反応は活性化エネルギーに関わらず頻度因子に支配されていることが分かる。

【結言】

これまで過酷な条件化でしか反応が進行しないとされてきた酸触媒反応において、メタノールと相互溶解を示す DG を用いた反応では短時間で高い収率を得ることができた。さらに収率にかなりの差が存在する TG と DG においてもそれぞれの活性化エネルギーには大きな差がなく、その反応は頻度因子によって支配されていることが示唆された。

【参考文献】

1. OECD-FAO Agricultural Outlook 2008-2017 2008.
2. 松村 正利, サンファーフェューエル株式会社, バイオディーゼル最前線, 工業調査会, (2006), pp82-90.
3. J. Lilja et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 182-183, 555-63 (2002)