

各種木炭を固体塩基触媒とするバイオディーゼル燃料合成に関する研究

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、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¹⁾。BDF 合成触媒として不均一系触媒の固体塩基触媒を用いた研究されている。固体塩基触媒には、ゼオライトや $\text{CaO}^{2)}, \text{Sr}^{3)}$ 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。

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、それぞれの BDF 収率の変化とその原因を追究することを目的とした。そして高活性であった竹炭に関して廃油を用いて合成を行い、菜種油との比較を行った。

2 実験**2.1 木炭調整**

試料として、市販のムラマツ社製木炭(以下ムラマツ)と園芸用木炭(以下園芸)、バーベキュー用木炭(以下BBQ)、さらに竹、松、杉、ヒノキ、白樺等の木材および、米ぬかを使用した。ムラマツ、園芸とBBQ以外の試料を磁器製のルツボに入れ、電気炉を用いて炭化させた。

木炭は、前処理として窒素雰囲気中 600℃～800℃で2時間焼成し、BDF 合成へ供した。

2.2 BDF合成

上記の木炭触媒1.5 gを5.0 gの市販の菜種油または家庭から出る廃食油(菜種油)を使用し、2.71 gのメタノールと1:15のモル比で混合させ、反応温度60℃、反応時間60分でBDF合成を行った。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。

2.3 灰成分と灰含有量測定

木炭試料を900℃で灰化させ、初期の重さとの質量変化から灰分含有率を測定した。

2.4 木炭中の灰の分析

木炭中に含まれている灰を硝酸で溶解させ、原子吸光法により、灰中に含まれるNa、Mg、K、Caの金属量を測定した。

2.5 塩基強度試験

市販の木炭および600℃～900℃で炭化した各種木炭触媒を600℃で2時間焼成し、0.01 g採取し10 mlの蒸留水を入れ、ハメット指示薬であるフェノールフタレイン、2,4-ジニトロアニリン、4-アニリンを入れ色の変化を観察し塩基強度を観察した。

3 結果及び考察

各種木炭触媒を用いて BDF 合成した結果を Table 1 に、木炭中の灰含有率と Na、Mg、K、Ca 量を Table 2 に示す。

Table 1よりほとんどの木炭触媒に関して炭化温度が700℃から800℃にかけてBDF収率が向上していることが分かる。特に、ベイツガや杉に関しては非常に大きな変化が見られた。そこで、塩基点強度を測定したところ、700℃では $\text{p}K_b$ が $4.6 < \text{p}K_b < 6.8$ だったのに対して、800℃の場合 $-1.0 < \text{p}K_b < 4.6$ であったため、炭化温度の上昇により塩基性がより強くなり収率が向上したと考えられる。そして竹、米ぬかと杉を900℃炭化した炭はBDF収率が、それぞれ95.57%、

Study on Synthesis of Biodiesel Fuel using Various Charcoal as Solid Base Catalyst.

Yuki KOBAYASHI, Shigeki FURUKAWA, and Hiroshi YAMASAKI

95.95%と96.16%と100%近いBDF収率を得ることができた。逆に、ヒノキや白樺の場合900℃炭化の炭でもBDF収率は1.56%と30.37%と著しく低かった。そして、全ての木炭触媒を用いた時のBDFの色を観察した。通常BDFは、黄色を呈するが竹炭触媒を用いた時に得られたBDFは明らかに透明なBDFを得られたことが確認できた。そこで、炭化温度の違いにおけるBDFの色の変化を見たところ、炭化温度が上がるにつれて、より透明なBDFを精製されていることが確認でき、900℃炭化の時の最も透明であったことが確認できた。そこで900℃で炭化した竹炭を用いて、家庭から提供された酸価3.43 mgKOH/gの廃油を用いてBDF合成を行った。その結果、廃食油特有の色を完全に吸着したが、BDF収率は36.77%と菜種油に比べて収率は著しく低下した。この原因は、廃油中に含まれる遊離脂肪酸によって、竹炭の活性点が中和されてしまい、失活したと考えられる。

次に木炭の灰分中に含まれるNa, K, Mg, Ca量を測定した。Table 2より、木材の種類によって各金属含有量にばらつきはあるものの、よりBDF収率高い触媒に関しては、カルシウムやカリウム等の固体塩基触媒となる金属が相対的に多く含まれていることが分かった。ヒノキと白樺は、その金属量、活性点共に少ないため、反応性が低かったと推察される。さらに木炭の塩基強度を測定したところ、アルカリ金属、土類金属量が多いほど塩基点強度がより強く、さらに炭化温度が高くなるとともに pK_b が向上した。

以上の結果から木炭は700℃から800℃にかけて塩基強度が向上しBDF合成に適した触媒となることを見出した。そして活性点として機能するのは、木炭中に含まれるNa, K, Mg, Ca等塩基性の金属が固体塩基として働くためであると推察した。これらのことから、バイオマスから得られる木炭は固体塩基触媒としての利用が可能であることを明らかにした。

Table 1 炭化温度における BDF 収率の変化

炭化温度(℃)	600	700	800	900
竹	65.44	74.55	95.57	100
松	23.10	19.11	44.25	49.17
杉	1.95	17.96	91.42	96.16
ベイツガ	9.47	9.12	74.70	73.61
白樺	10.43	3.71	1.74	30.37
ヒノキ	0.00	2.31	7.97	8.23
桜	4.32	56.46	86.29	100
米ぬか	0.00	0.00	0.00	95.95

Table2 各種木炭触媒の灰含有率と成分

木炭	灰分含有率 (wt%)	金属含有量 (mg/木炭 1.0g)			
		Na	K	Ca	Mg
ムラマツ	9.57	2.35	2.86	8.15	0.48
園芸	9.75	8.50	4.27	7.17	0.56
BBQ	3.90	5.89	5.78	9.21	2.23
竹	4.15	1.43	14.36	0.29	0.21
松	1.60	0.53	0.67	1.44	0.10
杉	1.54	0.62	1.62	4.04	0.62
ベイツガ	3.04	1.23	2.38	3.71	1.09
シラカバ	14.13	0.03	0.10	0.13	0.05
ヒノキ	0.67	0.19	0.66	1.59	0.42
桜	1.58	0.33	0.14	6.55	0.90
米ぬか	62.29	3.74	96.11	3.74	25.66

「参考文献」

- 1) Koutu, M., Yamanaka, S., Hidaka, J; *J. Inst. Energy*, 3,186-187(2008)
- 2) Koutu, M., Tsunomori, M., Yamanaka, S
Hidaka, : *J.Soc. Power Technol, Japan*,
46,408-415(2009)
- 3) Xuejun, L., Huayang, H., Yujin, W., Shenlin, Z.,
Xianglan, P: *Fuel*, 87,216-221(2008)