

水素添加反応を利用した油脂からの BDF 合成と水素溶解度測定

日大生産工(院) ○大矢浩平 日大生産工 保科貴亮 辻 智也
(独) 国立環境研究所 倉持秀敏 大迫政浩

【緒言】 演者らは、食品工業や飲食業から廃出される泥状の脂肪酸・油脂混合物であるトラップグリースを石油化学工場の水素化反応炉に供給し、バイオ燃料 (Bio Diesel Fuel, BDF) を得る、いわゆる第二世代 BDF 合成法を検討してきた。Toba¹⁾らによれば、既存のニッケル-タングステン脱硫触媒を用いた場合、573.15 K、5 MPa において脂肪酸・油脂は C15-18 の直鎖パラフィンに転換されることを報告しているが、反応プロセスの最適化に必要な相挙動は不明なままである。そこで本研究では不飽和脂肪酸の 1 つであるオレイン酸に対して熱的に安定な温度・圧力領域の Henry 定数を得て、状態方程式により、反応条件の相平衡のみならず反応速度をも予測しうる手法を提案する。

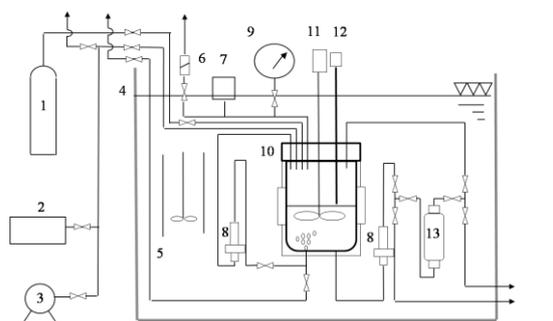
【実験】 Figure 1 に実験装置をしめす。装置は本研究のために設計した循環型装置のものである。セルは両側面に観察窓を有しており内容積 145 cm³ の SUS316 製であり、523 K において 15 MPa の耐圧性を有する。温度および圧力測定には、分解能がそれぞれ 0.001 K および 0.001 MPa の交流白金ブリッジ (ASL F252) および 20 MPa 圧力センサ (Kyowa PHB-A-20MPa) を使用した。また、シリコン恒温油槽は内容積 90 L のものであり、昇降機により装置全体を浸漬させることができる。

測定では配管内を十分に脱気後、水素をポンベ内の自圧で導入する。引続きオレイン酸を HPLC ポンプ (GL Science PU716) で充填し、所定の温度および圧力に設定する。攪拌翼および 2 つの循環ポンプを使用して、気相および液相を十分に攪拌した。数時間で温度、圧力が概ね一定値をしめすので、平衡温度および圧力を記録する。次に攪拌翼および 2 つの液相循環ポンプを停止させ、液相循環経路内の試料採取用ポンベに備え付けられているバルブを閉塞し、液体試料の一部を採取する。

試料採取用ポンベは市販の携帯ポンベ (Swagelok 304L-HDF4-150) を施工したものであり、内容積 150 cm³、耐圧 12.4 MPa である。試料採取後はシリコン恒温油槽を降下させ、試料採取用ポンベ取外後、内容量を最大 3.2 kg、最小感量 10 mg の天秤 (Shimadzu BX-3200) で秤量し、引続き水素放散システム内に試料採取用ポンベを接続する。放散システムの吐出口には湿式ガスメータ (Shinagawa W-NK-0.5A) が接続されており、放散する水素を 0.1 cm³ まで定量する。

【オレイン酸への水素溶解度】 はじめに 353.19 および 473.20 K におけるシクロヘキサンへの水素溶解度を測定したところ、Connolly らの文献値²⁾とよく一致し、得られるデータは健全なもののみとした。次に 353.19、413.20 および 473.19 K におけるオレイン酸に対する水素溶解度を測定した。Figure 2 にオレイン酸への水素溶解度をしめす。図より、水素溶解量は圧力に比例し、測定領域では少なくとも Henry 則に従うことがわかる。ただし、温度上昇に伴い水素溶解量は増大し、通常の気体とは異なる温度依存性が認められる。

一般に Henry 定数は次式で相関可能であることが知られている³⁾。



1: H₂ Cylinder 2: HPLC Pump 3: Vacuum Pump 4: Oil Bath 5: Heating Unit 6: Safety Valve
7: Pressure Sensor 8: Circulation Pump 9: Burdon tube Gauge 10: High Pressure Cell 11: Agitator
12: Pt resistance Thermometer 13: Liquid Sampler

Figure 1 循環型水素溶解度測定装置

BDF Synthesis from Fatty oil by use of Hydrogenation Reactor in Petrochemical Plants,
and Hydrogen Solubility Measurement for Estimation of Phase Equilibrium and Reaction Rate
Kohei OHYA, Taka-aki HOSHINA, Tomoya TSUJI,
Hidetoshi KURAMOCHI and Masahiro OHTAKO

$$\ln(H/H_0) = A(1 - T/T_0) + B \ln(T/T_0) \quad (1)$$

ここで T_0 および H_0 は基準温度および基準温度における Henry 定数であり、本研究では基準温度を 298.15 K とし、実測値から H_0 および定数 A 、 B は実測値から最適化し、次表の値を得た。

Table 1 最適化したパラメータ

H_0 [MPa]	A [-]	B [-]
153.6	2.898	-3.284

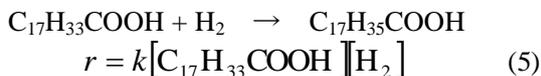
Figure 2 に(1)式による相関結果を併記した。図より相関結果は良好である。なお、Toba ら¹⁾によると脂肪酸・油脂の反応は 573.15 K 以上の高温で進行する。この温度における相平衡を調べるために 573.15 K における Henry 定数に合致するように状態方程式のパラメータを最適化し、相平衡関係を計算した。用いた状態方程式は次式に示す Peng-Robinson (PR) 式であり、(3)式中の異種分子間パラメータを Henry 定数から求めた。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2)$$

$$a = \sum_i \sum_j (1 - k_{ij}) (a_i a_j)^{0.5} x_i x_j \quad (3)$$

$$b = \sum_i \sum_j \frac{b_i + b_j}{2} x_i x_j \quad (4)$$

Figure 3 は最適化したパラメータを用いて計算した 573.15 K の水素+オレイン酸の気液平衡関係である。Toba ら¹⁾は水素/油脂体積比が 670 NL/L の条件で 5 MPa 反応炉に導入しており、これは、概ね $x=0.9$ の組成に相当する。すなわち、大部分が気相領域となり、水素化反応は次式に従い進行していると考えられる。



状態方程式を用いた気液平衡計算では、飽和気相および液相密度も同時に算出する。したがって、(5)式の各成分の濃度は次式で与えられる。

$$[\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}][\text{H}_2] = y_1 y_2 / (v^V)^2 \quad (6)$$

Figure 4 は標準大気圧 101.3 kPa で規格化した温度と反応速度の関係をしめした。見かけ上、圧力に対して擬一次反応となることがわかる。

【文献】1) 平成 22 年度循環型社会形成推進化学研究費報告書 2) Connolly et al., *J.Chem. Eng. Data*, 31, 396(1986) 3) 化学工学便覧改訂 6 版, 丸善(1999)

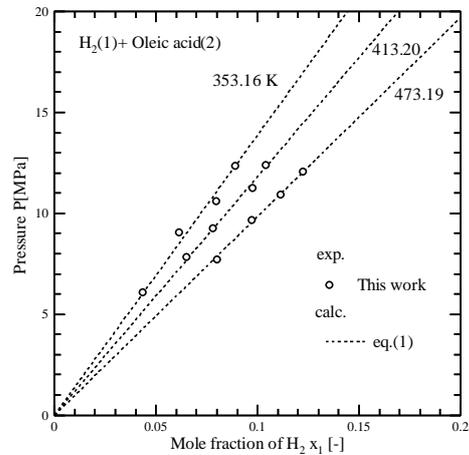


Figure 2 オレイン酸への水素溶解度

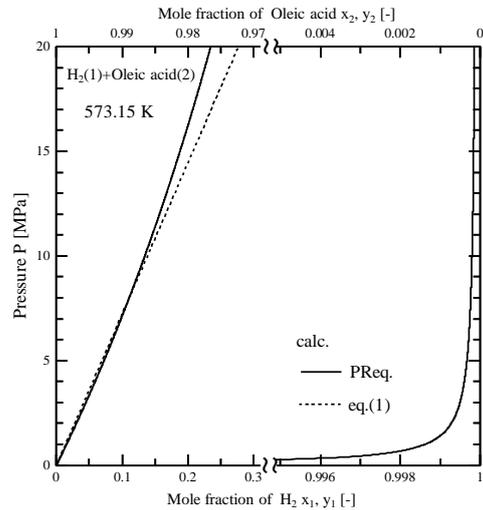


Figure 3 573.15 K における水素(1)+オレイン酸(2)の気液平衡関係の推算結果

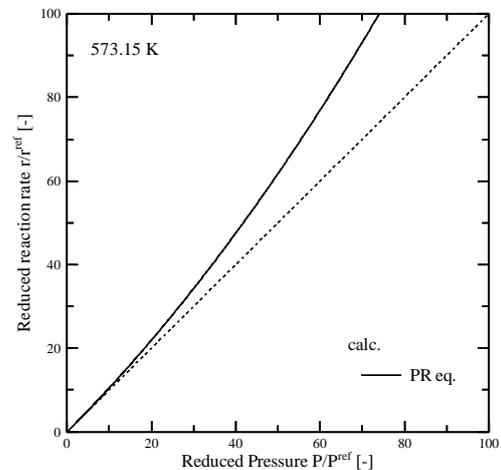


Figure 4 573.15 K における圧力変化に対する反応速度の推算