

木炭を固体塩基触媒として用いるバイオディーゼル燃料合成

日大生産工 ○古川 茂樹、今村 幸、山崎 博司

1 まえがき

バイオディーゼル燃料（以下BDF）合成用固体塩基触媒として木炭の利用を検討した。木炭は木由来のミネラルを含むため、固体塩基触媒となりうると考えた。さらに、比較的多孔質であり表面積が大きいいため、原料油あるいは廃食用油中の不純物を吸着除去できる可能性がある。その上、触媒の廃棄においても固体燃料として利用することができる(Fig.1)。したがって、バイオマス由来の低環境負荷型の触媒となりうる。ところが、木炭触媒に関する研究例は非常に少ない。今回は、市販の木炭および各種材木から調製した木炭の炭化（あるいは焼成）温度が、触媒活性点と推測される代表的なミネラル分のBDF合成触媒活性に与える影響を検討した。

2 実験方法および測定方法

2.1 木炭調製

試料として、3種類の市販の木炭、さらに竹、松、杉、ヒノキ、白樺、桜等の木材10種類を使用した。市販の木は、事前に873K~1073Kで焼成したものを触媒とした。各木材は磁製ルツボに入れ、電気炉で炭化させた。炭化条件は、昇温速度7K/minで到達温度を873K~1173Kで焼成時間6時間とした。得られた木炭について灰分含有量、および各種金属含有量、ハメット法による塩基強度測定、CO₂-TPD測定等を行った。

2.2 BDF合成

原料油には、菜種油(日新オイリオ社製、日清キャノーラ油ヘルシーライト)と廃食用油を用いた。反応は、オイルバス中で333 K に保温した反応容器に油とメタノールのモル比1:15で混合させた溶液を加え、攪拌しながら木炭触媒を30wt%/oilを添加した。この時点ゼロ分とし

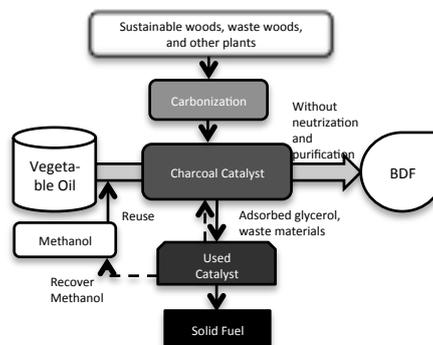


Fig. 1 Illustration of BDF synthesis using charcoal catalysts.

Table 1 Analytical results of Charcoals

Charcoals	Ash (wt%)	Elements (mg/g-Charcoal)			
		Na	K	Ca	Mg
Muramatus	9.57	2.35	2.86	8.15	0.48
For gardening	9.75	8.50	4.27	7.17	0.56
For camping	3.90	5.89	5.78	9.21	2.23
Bamboo	4.15	1.43	14.36	0.29	0.21
Pine	1.60	0.53	0.67	1.44	0.10
Japanese Cedar	1.54	0.62	1.62	4.04	0.62
Hinoki	0.67	0.19	0.66	0.59	0.42
Hemlock	3.04	1.23	2.38	3.71	1.09
White birch	14.13	0.03	0.10	0.13	0.05
Cherry	1.58	0.33	0.14	6.55	0.90

Calcination temperature 1173 K

て反応時間60分行った。反応後氷水中で直ちに冷却した。混合溶液は遠心分離して触媒を分離させた。この時液相中にはBDF（あるいは油）相中にごくわずかメタノール-グリセリン相と思われる液滴が観察される時があった。油相のみを回収しその組成はガスクロマトグラフにより分析した。

Biodiesel Fuel Synthesis using Charcoals as a Solid Base Catalyst

Shigeki FURUKAWA, Osamu IMAMURA and Hiroshi YAMASAKI

3 結果および考察

Table 1に今回使用した各種木炭の灰分含有率およびNa、K、Mg、Caの含有率を示した。なお、灰分含有率は1173 K炭化で得られた木炭の結果である。灰分含有率はいくつかの木炭で10%程度の比較的高い含有率を示したが、それ以外は概ね1~4%程度であった。各元素の含有量は木炭の種類により違いが認められ、市販の木炭は、特にNa、Kが多く、竹炭は特異的にKが多い。また、松、ひのき、白樺は全ての成分が少なかった。Caは比較的多くの木炭に含有されている反面、Mgは少ない事がわかった。なお、比較のため市販の活性炭について同様の実験を試みたところ、灰分は痕跡程度であった。Fig. 2は各木炭を触媒としてBDF合成を行った時の、木炭の炭化（または焼成）温度とBDF収率の関係を示したものである。これより、BDF収率は木炭の炭化温度の上昇とともに増加する傾向を示したが、特に973 K以上で急増し1173 Kで炭化した木炭触媒は一部を除き100% BDFへ変換できることが確認された。これらの結果から、973 K以上で塩基触媒として機能すると考えられるCaO等が触媒作用の中心的役割を担うと推察される¹⁾。ところが、市販の木炭と竹炭は873 Kでも他に比較して高い活性を有することが確認されたことから、Ca以外の成分に起因する触媒作用が存在する事を示唆している。そこで、次に各木炭触媒について、CO₂-TPDを測定した。その結果をFig.3に示す。多くの木炭において、373~473 Kの低温領域、473~873 K付近の中温領域、873 K以上の高温領域にCO₂の脱離ピークが認められ、塩基強度の異なる様々な塩基点の存在が確認できた。低温領域においてはNaやKの炭酸水素塩類が脱水、脱炭酸に帰属されると推察される。また、中温領域ではMg炭酸塩の脱炭酸に帰属され、高温領域ではKやCa炭酸塩の脱炭酸に帰属されると推察される。これらの結果から、市販の木炭はNa、Kに由来すると思われる低温領域の塩基点が相対的に多く、調製した木炭はCa等に由来すると思われる高温領域の塩基点が相対的に多い傾向が観察された。とりわけ、園芸用木炭中には非常に多くの低温領域の塩基点が存在することから、これらの塩基点もエステル交換反応に関与している可能性が推察される。Fig. 2およびFig. 3の結果より、炭化（焼成）温度が低い領域において触媒活性が高い木炭は、低、中温領域の塩基点量が相対的に多いと考えた。そこで、Fig. 3の結果を波形分離し、各領域

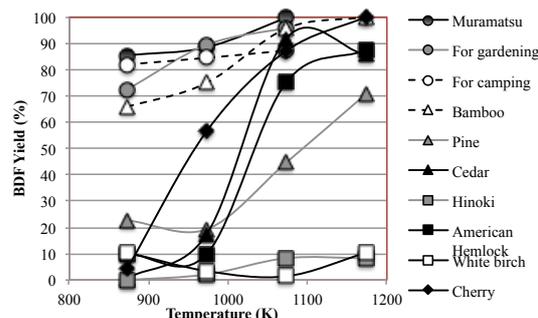


Fig. 2 Influence of Carbonization Temperature of Charcoals for BDF yields.

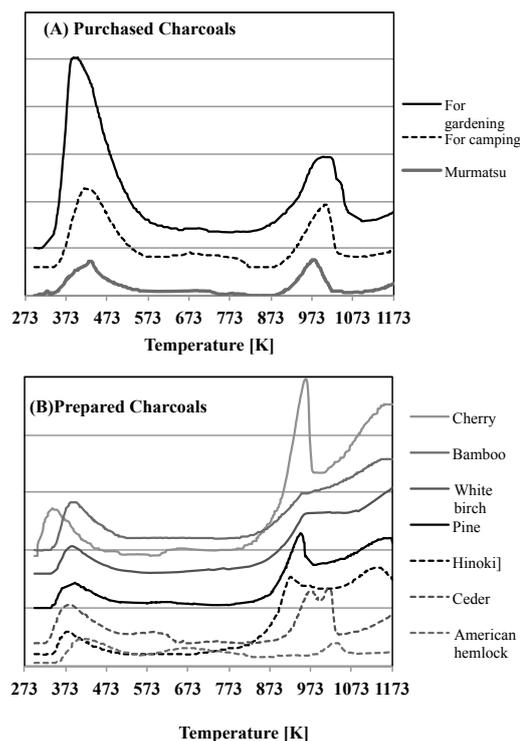


Fig. 3 Illustration of CO₂-TPD patterns for various charcoals.

に属する塩基点の割合を算出した。その結果、低い炭化（焼成）温度で活性が発現する触媒は、概ね低温領域と中温領域の塩基点量が全体の50%以上を占めることが明らかとなった。したがって、本実験における木炭の触媒反応は、973 K以下で炭化した木炭ではNa、K、Mg等による比較的塩基強度が弱い活性点が寄与し、973 K以上で炭化した触媒ではCa等による強い塩基強度を有する活性点が寄与すると推察した。

4 参考文献

- 1) M. López Granados, M.D. Zafra Poves, D. Martín Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R., Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, "Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide", Applied Catalysis B: Environmental 73 (2007), p.317-326