次世代バイオディーゼル燃料製造プロセス構築に向けた

飽和高級脂肪酸+飽和炭化水素系の固液平衡測定および推算

日大生産工(院)〇市川貴啓 日大生産工保科貴亮,佐藤敏幸,岡田昌樹,日秋俊彦

【緒言】廃油脂から得られる飽和高級脂肪酸は. Ni-W 系脱硫触媒を用いる水素化脱炭酸反応 により飽和炭化水素に転換できる¹⁾。このとき 得られる飽和炭化水素がバイオディーゼル燃 料 (BDF) であり,図1 に反応経路を示す。こ の精製プロセスには、融点差の大きい飽和炭 化水素と飽和高級脂肪酸の正確な固液平衡関 係の把握が不可欠である。演者らは、これまで に炭素数n = 11, 13, 15 に対応する CnH_{2n+1}COOH + CnH_{2n+2} 系の固液平衡関係を 報告している2,3)。本研究では、冷却測温法に基 づく固液平衡測定装置を開発し,分離プロセ ス設計に必要な飽和高級脂肪酸+飽和炭化水 素系の2成分系固液平衡を大気圧条件下で測 定した。さらに,実験値に基づいて Redlich-Kister 式による相関および推算を行い, BDF 製造プロセスを検討した。

		Decarbonation
RCOOCH ₂	CH ₃ H ₂	H_{a} $R-H$ $+CO_{2}$
RCOOCH	$\overrightarrow{Cat.}$ CH ₂ +3 RCOOH	Cat.
RCOOCH ₂	CH ₃	$R-CH_2OH \xrightarrow{\Pi_2} R-CH_3 + H_2O$
(Triglyceride)	Propane+Fatty acid	Dehydration Cat.
	図 1 BDI	F 反応経路

【実験方法および測定方法】図 2 に本研究で 新たに開発した装置の概略図を示す。本装置は, 試料の組成を重量法で調製できるようセルの 容積を確保し,高精度温度計で融点を直接測 定できるようになっている。装置本体はガラス 製の内容積約 60 cm³の平衡セル (1),冷却ジ ャケット (2) および真空ジャケット (3) から なる。Gmehling ら⁴⁾ は類似の平衡セルを使用 しているが,内容積は 160 cm³ であり,今回 開発した装置は,よりコンパクトな設計にな っている。測定では,セルに試料溶液を約 20 cm³入れ,243.15 K ~ 353.15 K まで昇温・降温 可能な低温恒温水槽で冷却ジャケット内に加熱または冷却した熱媒を送液し,水槽とジャケット内を循環させ平衡温度を保持した。昇温・冷却速度はそれぞれ + 2.22 K/min および,-2.48 K/min である。平衡セル内の温度はデータ収集スイッチユニットに接続した白金測温抵抗体により,0.01 K の精度で測定し,デジタル値として, PC (8) に約 1 秒毎に取り込み,記録した。平衡セル内の試料温度の経時変化から図 3 に示す冷却曲線が得られ,極大,あるいは一定値を示した際の温度を融点 T_m とした。



1 : equilibrium cell 2 : cooling jacket 3 : vacuum jacket 4 : magnetic stirrer 5 : Pt resistance 6 : thermostat bath 7 : data logger 8 : computer





Measurement and prediction of solid-liquid phase equilibria of binary fatty acid + saturated hydrocarbon systems for the purpose of second generation BDF manufacturing process design Takahiro ICHIKAWA, Taka-aki HOSHINA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, and Toshihiko HIAKI

【結果と考察】水素化反応に対応する Dodecane + Lauric acid, Tetradecane + Myristic acid および Hexadecane + Palmitic acid 系の 固液平衡測定結果を図 4 に示す。全ての系に おいて脂肪酸の融点は炭化水素に比べて 50 K 程度高く, 脂肪酸に炭化水素を加えると固 体析出温度は緩やかに低下する。その傾向は 炭化水素モル分率 0.90 の高濃度になると急 激に低下している。溶液中の固相成分の分析 は難しいために、本研究では固液共存線の測 定のみを行っており, 単純共晶系あるいは連 続固溶系の判定は,炭化水素モル分率 0.90 以上の高濃度において固液共存線が急激に変 化することから, 単純共晶系と判断した。全 ての測定系は単純共晶系と仮定し実測値を式 (1) に示す Schroder-van Laar 式で相関した。 結果を図4に実線で示した。

$$\ln x_i \gamma_i = -\frac{\Delta h_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{mi}} \right) \tag{1}$$

式 (1) 中の Δh_i , T_{mi} は, それぞれ純物質の 融解エンタルピーおよび融点であり, 文献値 ⁵⁾を用いた。活量係数 γ_i は次式の Redlich-Kister 式を用い,実測値より最小二 乗法でパラメータA, B, C を決定した。決定 したパラメータを表 1 に示す。

$$\ln \gamma_{1} = [(A+3B+5C)x_{2}^{2} (2) -4(B+4C)x_{2}^{3}+12Cx_{2}^{4}]/RT \ln \gamma_{2} = [(A-3B+5C)x_{1}^{2} (3) +4(B-4C)x_{1}^{3}+12Cx_{1}^{4}]/RT$$

相関の結果,いずれの系においても絶対算 術平均偏差が 0.30 % 以内で実測値と良好に 一致した。Undecane + Lauric acid 系で決定 したパラメータを用いて 3 系について推算 を行ったところ,絶対算術平均偏差が 0.32 % 以内で実測値と良好に一致した。本研 究の相関結果を踏まえて BDF 反応プロセス を検討した場合,合成プロセスで反応率を上 げなくとも,生成した混合物を室温近傍まで 冷却することにより飽和炭化水素のモル濃度 を 90 % 以上に濃縮可能な事がわかった。

本研究の実験結果に基づいて新たに提案するBDFの製造プロセスを図5に示す。本プロ セスは、晶析と蒸留の複合プロセスを導入す るものであり、反応率の向上を図らなくとも 高純度のBDFが得られる事が示唆された。

表 1 Redlich-Kister 式のパラメータ

System	A [-]	B [-]	C[-]	
Dodecane + Lauric acid	2201.43	-590.04	780.14	
Tetradecane + Myristic acid	2047.31	-584.95	770.70	
Hexadecane + Palmitic acid	2069.30	-585.77	772.35	



図 4 飽和炭化水素(1) + 飽和高級脂肪酸(2) 系の固液平衡関係





【参考文献】

1) H. Kuramochi et al., Catalysis Today., 164,

pp. 533-537 (2011).

2) 市川ら, 分離技術会年会 2014, 講演要旨集 S1-P9 (2014).

3) 市川ら, 化学工学会第 47 回秋季大会 2015, 講演要旨集 H224 (2015).

4) Gmehling et al., *Fluid Phase Equilibria.*, **113**, pp. 117-126 (1995).

5) Domalski et al., J. Phys. Chem. Ref. Data., 25, pp. 175-379 (1996).