

補助事業番号 2023M-298

補助事業名 2023年度 パーム酸油の燃料化性能を向上するための触媒設計と反応条件の最適化 補助事業

補助事業者名 岡山大学 野毛宏文

1 研究の概要 (<https://sites.google.com/view/noge/jka>)

パーム酸油を効率的に高品質な第2世代バイオディーゼル(BDF)に変換するための実験条件と触媒の最適化を行った。

はじめに、1. 固定床流通式反応装置にMgOやZrO+Coなどの卑金属触媒を設置し、反応を行った。大気圧下、約3.5hかけて20ml程度のパーム酸油を軽油の直鎖飽和炭化水素成分に変換することができ、さらに、酸価も1%以下に抑えることができた。次に、2. 回分式反応装置によりNi+Moの酸価した卑金属触媒を用いると酸価を72%程度低減できることを示唆した。しかし、1. では長時間かかり、回収率が質量比で最大60%程度であること、2. では酸価の低下が十分ではなく、多量の溶媒が必要で、さらに、軽油成分の炭化水素が発生しない問題が残った。そこで、2段反応を考案し、2. 回分式反応装置によってある程度酸価を減少させた後、1. 固定床流通式反応装置で反応させることで、すべての工程で反応時間を1.5h程度に短縮することができ、使用する溶媒の量も減らすことができた。ただし、最終の燃料の回収率は大きくは変わらず、最終の遊離脂肪酸(FFA)は4%程度であった。

2 研究の目的と背景

地球温暖化を防止する観点からバイオマス燃料はカーボンニュートラルを実現するための貴重なエネルギー資源として考えられている。近年、実用化のため、国内外で研究が盛んに行われている。このような状況の中、パーム油の生成量が急速に増加している。そのため、パーム油の精製時に排出されるパーム酸油も増加する。パーム酸油は、現在、肥料ならびに石鹼の原料として使用されているが、需要がなければポンドに放置されて異臭を放ち、人間生活や環境に悪影響を与える。また、パーム酸油は酸価が30~40%(長期放置後は60%にも及ぶ)と非常に高く、アルカリ触媒法による第一世代のバイオディーゼル燃料、すなわち脂肪酸メチルエステルを効率的に作製することは難しい。本研究では複合卑金属触媒を担持した固体酸触媒を用いてパーム酸油を第2世代バイオディーゼル燃料に変換することを目的とする。パーム酸油の主成分であるパルミチン酸やオレイン酸のような単一成分を変換する研究例は数多く報告されているが、天然の多成分燃料の変換例は極めて少ない。また、触媒の担持体にはゼオライトや活性炭のような粉体またはシリカゲルのような粒子が用いられており、用いる触媒によって、単成分の変換に対する反応条件さえも様々である。そのため本研究では、試行錯誤によりパーム酸油の改質条件を最適化する。

3 研究内容

パーム酸油を効率的に高品質な第2世代バイオディーゼル(BDF)に変換するための実験条件

と触媒の最適化を行う。

(1) 固定床流通式反応装置による接触分解反応

触媒担持体にはシリカゲル粒子、金属にはMgOやZr、Co、Ni、Pなどの金属を含む水溶液を調整し、incipient wetness含浸法ならびに焼成によって卑金属触媒を作製した。

どの触媒を用いても生成する液体炭化水素燃料の重量は、投入したパーム酸油(PAO)の重量の60%程度である。しかし、ZrO

+CoやNi+Pのように複合卑金属触媒を用いた場合、MgOのように単一の卑金属触媒と比較すると、生成する液体炭化水素燃料の酸価を50~90%程度低減することができ、最も酸価の低い条件で、FFAを1%以下に抑えることがわかった。ただし、接触分解反応は350℃以上の高温、大気圧下で行っており、傾向として酸価を下げるためには、3.5h~8h程度の長い時間をかけて、実験を行う必要があり、一方で反応時間を長くすると、液体炭化水素燃料の回収割合も減少傾向にあることが分かった。(図1参照)

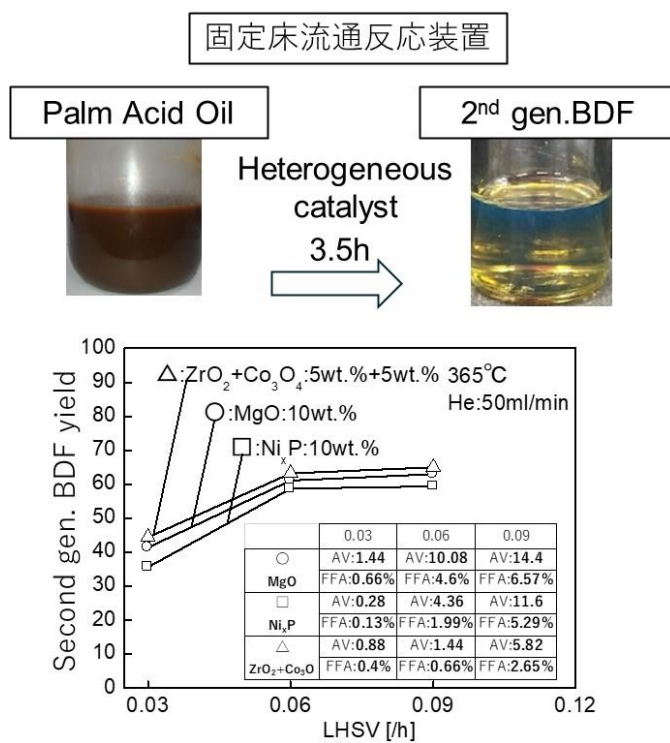


図. 1 燃料化の様子と触媒と反応時間の調整

(2) 回分式反応装置による水素化脱酸素反応

回分式反応装置はしばしば、高温高压化で水素化脱酸素反応を実現するために用いられている。ただし、現在、水素化脱酸素反応が成功しているのはパルミチン酸やオレイン酸などの単一試料のみであり、PAOのように天然の多成分燃料で実験を行った報告は見られない。本研究では、シリカゲル粒子を担持体とし、Zr、Co、Ni、Pを含む複合卑金属触媒を(1)と同様の方法で作製し、触媒濃度、初期水素圧力、溶剤の種類と量、反応温度等を変数

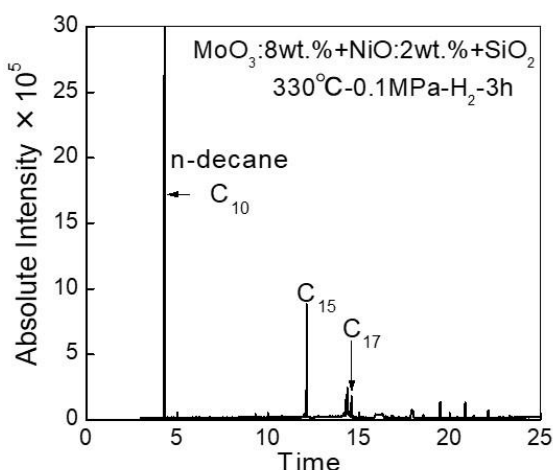


図. 2 回分反応後の燃料性状

として、水素化脱酸素反応を確認するため、実験を行った。結果として、図2に示すように得られる軽油成分が非常に低濃度であったことから、水素化脱酸素反応は十分に進行していな

いことを明らかにした。一方で、卑金属触媒を用いると3h程度の低圧下で酸価を72%程度低減できることを示唆した。

(3) 回分式反応装置と固定床流通式反応装置による2段階反応

(1)で長時間を要すると、液体炭化水素燃料の収率が減少傾向にあること。(2)では酸価の低下が不十分、反応時に試料よりも多くの溶媒を必要とすること、さらに、軽油成分の炭化水素がほとんど発生しないことが問題として残されていた。そこでまずは、反応時間を減少させる目的で、回分式反応装置と固定床流通式反応装置による2段階反応を考案した。回分式反応装置によってある程度、酸価を減少させておくと、少なくとも固定床流通式反応装置での反応時間は短縮されるだろうと考えた。結果として、回分式反応装置でも、固定床流通式反応装置でもどちらも50%以上の反応時間を減らし、すべての工程で反応時間を1.5h程度に収め、さらに、回分式反応装置で使用する溶媒の量も従来のPAO:溶媒=1:2からPAO:溶媒=5:1という比率に大きく減少させた上で、最終的な燃料の収率を保持しつつ、酸価を4%程度まで低下させることができた(図3参照)。

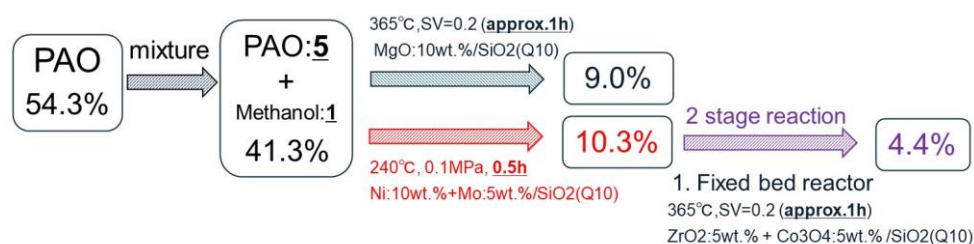


図3 2段階反応による酸価低減過程

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究は天然の高酸価油であるパーム酸油の燃料化を目指している。その上で、ひとつは、燃料性状に問題のない燃料をつくること。また、低コストでの生産を念頭におき、工業的にも実現可能なプロセスになるよう試行を繰り返している。本研究の知見は、高酸価試料にも石鹼以外の使用方法があることを示すものであり、具体的には、軽油の代替燃料となる第2世代バイオディーゼル燃料を生産する際に役立つことになる。今後ますます、炭素循環やグリーンエネルギーが求められるなか、人間の生産活動の中で排出された未利用エネルギーを活用することは持続可能な社会を構築していく上で必要不可欠である。まずは、パーム油生産大国のインドネシアやマレーシアなどの国々を中心に、パーム酸油が燃料化され、地産地消されることが望まれる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

ここ数年、パーム酸油の燃料化に関する研究を行っており、実験条件を変更することで、生成される燃料の質や見た目が随分異なることを明らかにした。今回の研究では、低コストの卑金属触媒等を適用して固定床流通式反応装置ならびに回分式反応装置において、生成燃料にPAOの残りが最も少なくなる実験条件を一旦整理した。また、生成燃料の成分と酸価を明

らかにした。

実験条件の組み合わせは無数にあり、すべてのパターンを試行することは現実的ではない中で、現在の実験条件の組み合わせの中からさらなる効率化を目指すため、2段反応を提案し、現在2段反応の工業プロセスにおける可能性と限界を見定めている。

6 本研究にかかわる知財・発表論文

第34回環境工学総合シンポジウム2024での発表原稿

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

1. 第34回環境工学総合シンポジウム2024での発表原稿(未発表につき、紙ベースで添付)
2. ホームページ(<https://sites.google.com/view/noge>)
3. ポスター
4. 評価表

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 岡山大学教育学部(オカヤマダイガクキョウイクガクブ)

住 所: 〒700-8530

岡山市北区津島中三丁目1番1号

担 当 者: 准教授 野毛宏文(ノゲヒロフミ)

担 当 部 署: 技術教育講座(ギジュツキョウイクコウザ)

E - m a i l: noge@okayama-u.ac.jp

U R L: <https://sites.google.com/view/noge/home>