

令和 3 年 6 月 28 日現在

機関番号：51201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04829

研究課題名(和文) 擬似移動層を用いた複数の反応プロセスの同時化によるバイオディーゼルの高効率合成

研究課題名(英文) Efficient Synthesis of Biodiesel Fuel through Simultaneous Multiple Reactions Using a Simulated Moving Bed Reactor

研究代表者

福村 卓也 (Fukumura, Takuya)

一関工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：50360326

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：擬似移動層型クロマト反応器を用いたエステル交換反応とアセタール化反応の同時化により、グリセリドからバイオディーゼルの高効率合成プロセスの構築を試みた。モデルグリセリドとしてモノアセチンを用いアセトンを追加して擬似移動層型クロマト反応器内で反応を行わせるところ、エステル交換反応の副生成物であるグリセリンはアセトンとのアセタール化反応によりソルケタールに変換され、かつ燃料添加剤として期待されているソルケタールはモデル生成物である酢酸エチルと同じ出口より溶出した。本研究の方法論により、バイオディーゼルの高効率合成とグリセリンの高付加価値化を同時に実現できる可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果により、バイオディーゼルの高効率合成とともに、バイオディーゼル合成時の副生成物であり用途開発が望まれていたグリセリンの有効利用も同時に達成できる可能性が示された。また、グリセリンのアセタール化により生じるソルケタールは燃料添加剤としての可能性もあり、バイオディーゼルとソルケタールを混合状態で得ることができる本研究のプロセスは環境調和型社会の構築に大いに貢献すると考える。

研究成果の概要(英文)：The novel efficient synthesis process of biodiesel fuel through the simultaneous transesterification and acetalization using a simulated moving bed reactor was proposed. The raw feed of monoacetin as model glyceride and acetone was fed to the simulated moving bed reactor. Byproduct of transesterification glycerol was effectively converted to solketal with a promising fuel additive through acetalization with acetone and solketal eluted together with a model desired product ethyl acetate. It was concluded that the proposed reaction system has a promising potential to achieve the simultaneous efficient production of biodiesel and glycerol-derived compound, solketal.

研究分野：反応工学

キーワード：擬似移動層 反応分離 ソルケタール グリセリン バイオディーゼル

様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年環境問題やエネルギー問題解決の観点から世界的にバイオディーゼル燃料の生産量が増大している。バイオディーゼルは高級脂肪酸と低級アルコールのエステル化合物であり、植物油や動物油などの主成分であるトリグリセリドから可逆的なエステル交換反応により合成される。従来バイオディーゼルの量産化を目指して、固体塩基触媒を用いた合成研究が数多く行われているが、触媒安定性の観点から実用化には高い障壁が存在する。

2. 研究の目的

本研究では、固体塩基触媒を充填した単純な流通式反応器と、反応と分離を同時に行う擬似移動層型クロマト反応器(Simulated Moving Bed Reactor)を組み合わせた新規で安定性の高いバイオディーゼル連続生産システム(図1)を構築する。

3. 研究の方法

擬似移動層型クロマト反応器内で、2つの可逆反応、すなわちグリセリドのエステル交換反応とその副生成物であるグリセリンとアセトンとのアセタール化反応を行わせ、エステル交換反応を効率的に促進することが本研究のオリジナリティである。図2にクロマト反応器の原理を $A + B \rightleftharpoons C + D$ の可逆反応を例として示す。反応物 A と B の混合物を固体触媒を充填したクロマト反応器に一定量注入したのち、溶離液を連続的に供給する。反応器内で A と B が反応して生成物 C と D が生成する。このとき触媒との吸着力が C と D で差がある場合には、C と D の反応が抑制され生成物側への反応が優勢となる。このクロマト反応器を連続操作に展開したものが擬似移動層型クロマト反応器である。擬似移動層型クロマト反応器は、複数の触媒充填カラムからなり、図3に示すように溶離液と原料混合物の供給口と Raffinate と Extract と呼ばれる2つの溶液出口を周期的に溶液流れ方向にシフトさせ、可逆反応の反応分離が行われる。この操作により、反応流体の流れと触媒充填層間の擬似的な向流接触が実現する。生成物のうち、触媒との吸着力が弱い成分は Raffinate から、強い成分は Extract から連続的に溶出する。

本研究では、図1の2段目のプロセスである固体酸触媒を用いた擬似移動層型クロマト反応器を用いた方法論の検証を重点的に実施した。グリセリンとアセトンの環状アセタール化合物(図1参照)であるソルケタールは燃料添加剤としての価値もある。このため、本反応プロセスの特長は、複数の工業的価値があることである。本研究では、グリセリンとアセトンからのソルケタール合成反応、モノアセチンとアセトンを原料としたエステル交換反応とアセタール化反応の同時化を行った。

4. 研究成果

擬似移動層型クロマト反応器は10本の反応カラム(内径6mm, 長さ150mm)からなり(図4)、その中に固体触媒として水素型強酸性陽イオン交換樹脂触媒 Amberlyst 16WET(公称径0.6-0.8mm)を充填した。10本の反応カラムは流路一括切り替え式のマルチチャンネルロータリーバルブ(FLOM製)にチューブを介して繋げた。この特殊ロータリーバルブを用いることで、反応カラムを固定したまま溶液流れと触媒充填層間の擬似向流接触を実現し、かつ2つの出口流れも固定ポートから溶出させることが可能となる。

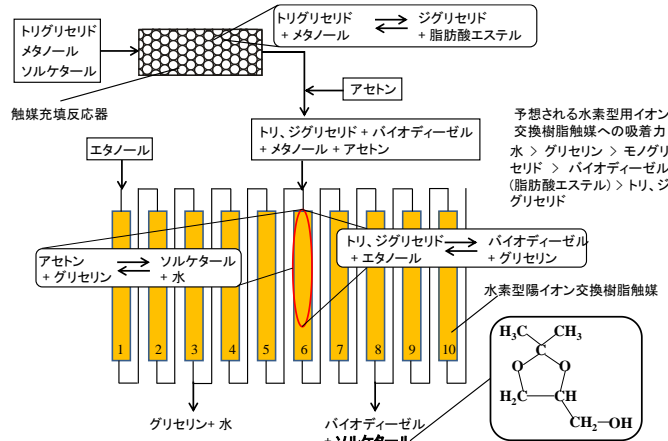


図1 提案した多段バイオディーゼル合成システム

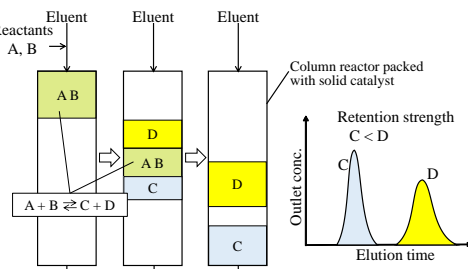


図2 クロマト反応器の原理

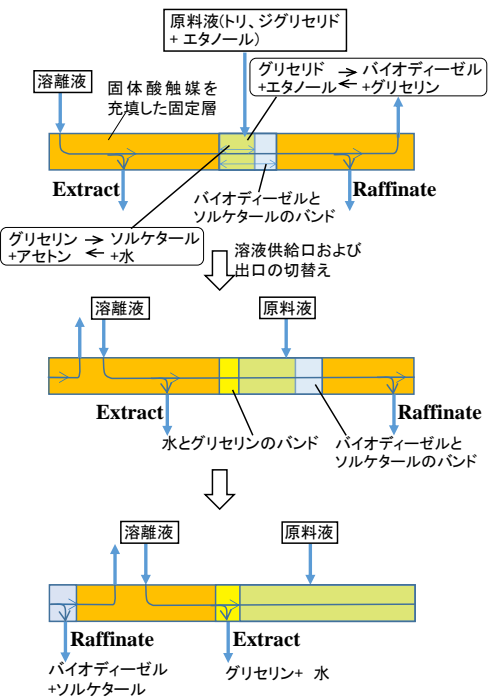


図3 擬似移動層型クロマト反応器内の濃度分布

モデルグリセリド反応物としてモノアセチン(和光純薬製, 純度 65.4%)を用いた。当初は炭素鎖が比較的短いグリセリドを反応物として種々の検討を行ったが十分な反応速度が得られなかったため, 方法論の有効性の実証を優先して酢酸とグリセリンとのエステル化合物であるモノアセチンをモデルグリセリドとして採用した。このため酢酸エチルをモデルバイオディーゼルと見なした。原料混合物の溶媒と溶離液として脱水エタノール(富士フィルム和光純薬製)を用いた。溶離液供給用ポンプとして日立ハイテクノロジーズ製の L-6200 を, 原料供給用ポンプとして東京理化学機械製の SP-22-13 をそれぞれ用いた。原料供給用流量を $0.12 \text{ cm}^3/\text{min}$, 溶離液供給流量を $1.83 \text{ cm}^3/\text{min}$ とし, 反応温度を 313 K , 流路切り替え間隔を 260 s とした。

Raffinate と Extract からの溶出液をサンプリングして, 溶出液中の酢酸エチルの濃度を RSpak DE-413 カラム(Shodex 製)と UV-VIS 検出器(日立ハイテクノロジーズ製 L-4200)を備えた HPLC を用いて決定した。この HPLC 分析の溶離液としてアセトニトリルと水の 20:80 混合液を用い, HPLC 溶離液流量を $0.6 \text{ cm}^3/\text{min}$ とした。また, 溶出液中のグリセリンおよびソルケタールの濃度を GF-310HQ カラム(Shodex 製)と示差屈折率検出器(日立ハイテクノロジーズ製 L-2490)を備えた HPLC を用いて決定した。この HPLC 分析での溶離液としてアセトンを用い, HPLC 溶離液流量を $1.0 \text{ cm}^3/\text{min}$ とした。ソルケタールの標準試薬として富士フィルム和光純薬製の(S)-(+)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-methanolを用いた。なお, 本研究では反応に関与する成分であるアセトンと水の定量は行わなかった。

図 5 にグリセリンとアセトンの等モル混合物(それぞれの原料濃度は $2.0 \text{ mol}/\text{dm}^3$)を原料とした擬似移動層型クロマト反応器の実験結果を示す。図(a)と(b)はそれぞれ Extract と Raffinate の溶出曲線である。この実験での Extract 流量を $1.14 \text{ cm}^3/\text{min}$, Raffinate 流量を $0.81 \text{ cm}^3/\text{min}$ とした。実験条件は, 数値シミュレーション結果に基づき決定した。Extract および Raffinate とも反応物であるグリセリンの濃度は低かった。樹脂のスルホ基のプロトンが触媒するアセタール化反応で生じたソルケタールは Raffinate から溶出し, Extract の濃度は低い値であった。このことから, ソルケタールと水の触媒樹脂への吸着力に十分差があり, クロマト分離の効果により効率的にソルケタールが合成されたと考える。本研究では水濃度は測定しなかったが, 水は触媒樹脂のスルホ基と水素結合により相互作用し Extract から溶出したと推測する。

図 6 にモノアセチンを原料とした擬似移動層型クロマト反応器の実験結果を示す。この実験での Extract 流量を $1.10 \text{ cm}^3/\text{min}$, Raffinate 流量を $0.85 \text{ cm}^3/\text{min}$ とし, 原料のモノアセチン濃度を $1.30 \text{ mol}/\text{dm}^3$ とした。モデル生成物である酢酸エチルと副生成物であるグリセリンは Raffinate および Extract からそれぞれ溶出し, 所望の実験結果が得られた。グリセリンは, Extract から低濃度での溶出であったことから, グリセリンとアセトンのアセタール化反応は迅速に進行したと推測する。

図 7 にモノアセチンとアセトンの混合物を原料と

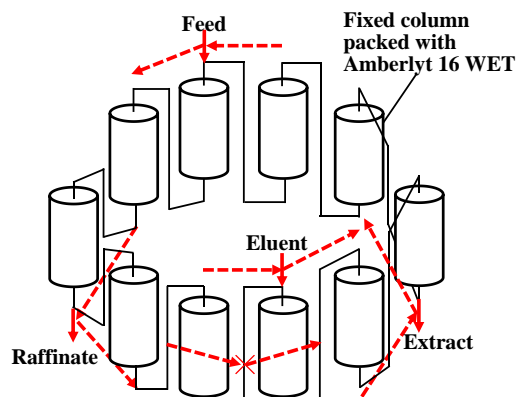


図 4 擬似移動層型クロマト反応器の模式図

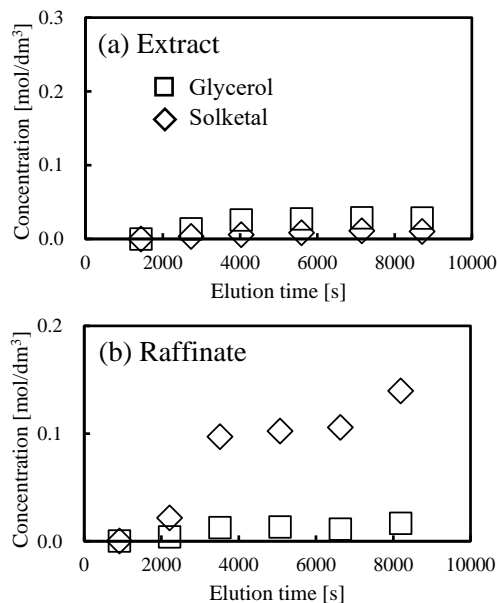


図 5 グリセリンとアセトンの等モル混合物を原料としたアセタール化反応実験の結果

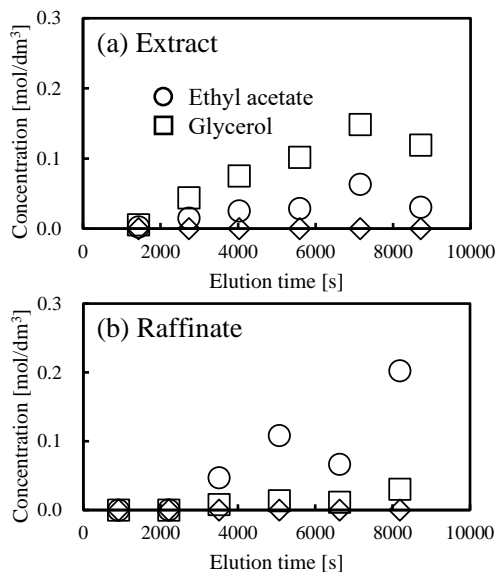


図 6 モノアセチンを原料としたエステル交換反応実験の結果

した擬似移動層型クロマト反応器の実験結果を示す。この実験での Extract 流量を $0.98 \text{ cm}^3/\text{min}$, Raffinate 流量を $0.97 \text{ cm}^3/\text{min}$ とし、モノアセチンおよびアセトンの原料濃度をそれぞれ $1.30 \text{ mol}/\text{dm}^3$, $0.50 \text{ mol}/\text{dm}^3$ とした。Extract より強吸着成分であるグリセリンが溶出したが、図 6 と比較すると濃度は低かった。一方 Raffinate からは酢酸エチルが溶出し、ソルケタールの溶出も確認された。図 7 の定常状態におけるグリセリンの流出モル流量は $8.73 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{min}$ であり、図 6 の $1.34 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{min}$ と比較して 3 分の 2 程度となった。エステル交換反応アセタール化反応の同時化によりエステル交換反応が効率的に行われたと考える。

本研究において、目的としていた擬似移動層型クロマト反応器を用いた方法論の有効性が実証された。今後高いエステル交換反応活性を示す固体触媒が開発されれば 1) バイオディーゼルの効率的な合成, 2) 副生成物グリセリンの排出量低減, 3) 燃料添加剤であるソルケタールを含むバイオディーゼル合成, が可能となることが示された。学術的にも、擬似移動層型クロマト反応器内で複数の可逆反応を融合した反応分離研究は数少なく、本研究成果は反応分離研究分野の一つのブレークスルーになると期待する。

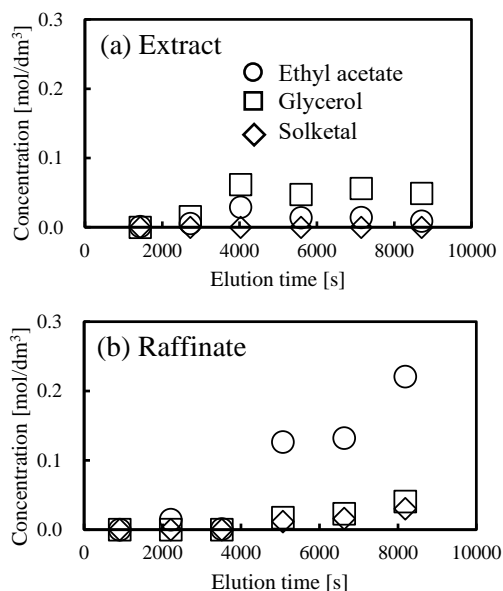


図 7 モノアセチンとアセトンの混合物を原料とした反応実験の結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 福村卓也・小野祐耶・長澤遼・千田勤・久保正樹・佐藤和久
2. 発表標題 擬似移動層を用いたグリセリンのアセタール化に関する反応分離挙動の解析
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長澤遼・福村卓也・佐藤和久
2. 発表標題 擬似移動層の反応分離場を利用したソルケタール合成プロセスの構築
3. 学会等名 平成30年度東北地区高専専攻科産学連携シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長澤遼・福村卓也・佐藤和久
2. 発表標題 擬似移動層型クロマト反応器を用いたソルケタールの高効率連続合成
3. 学会等名 第21回化学工学会学生発表会(東京大会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐藤 和久 (Sato Kazuhisa) (30215769)	一関工業高等専門学校・その他部局等・教授 (51201)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------