

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：37401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360390

研究課題名（和文）次世代バイオディーゼル合成プロセスの統合型研究

研究課題名（英文）INTEGRATED RESEARCH ON ADVANCED BIODIESEL SYNTHESIS PROCESS

研究代表者

草壁 克己（KUSAKABE KATSUKI）

崇城大学・工学部・教授

研究者番号：30153274

研究成果の概要（和文）：アルカリ触媒を用いた廃食用油からのバイオディーゼル油の合成では油中に含まれる遊離脂肪酸と水分がエステル交換反応を阻害する。本研究では固体 CaO 触媒を用いた気液固トリクルベッドリアクターを用いると、メタノールの沸点以上の温度で操作することで反応速度が向上し、生成物の分離が容易であった。2 段階マイクロチューブリアクターを用いると高効率でバイオディーゼル油合成が進むことがわかった。

研究成果の概要（英文）：Free fatty acids and water in waste cooking oil prevents a transesterification of triglyceride with an alkaline catalyst. In this study, the high reaction rate and the easy separation of products was realized by using CaO particulate catalyst at the reaction temperature above the boiling point of methanol in a gas-liquid-solid trickle bed reactor. High efficient synthesis of biodiesel was achieved at two-step process with an acid and an alkaline catalyst in microtube reactors.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：反応工学・プロセスシステム

キーワード：反応装置

1. 研究開始当初の背景

石油価格の高騰に伴いバイオエネルギー油(BDF)に関する研究開発が世界的に活発化しているが、わが国では BDF に関する研究は十分とは言えない。地方公共団体を中心とした廃食用油のリサイクル事業として BDF の合成は行われているが、広く分散した廃食用油の回収、運搬、集積が問題となる場合が多い。ここでは少量の湯油をその場で処理できる合成システムの構築と、大量の原料油を

処理するときに高効率な合成プラントを提案する必要がある。

2. 研究の目的

廃食用油は油が酸化によって劣化している以外に、不純物として遊離脂肪酸や水を含んでいる場合が多く、アルカリ触媒を用いたエステル交換法ではこれらの物質による反応阻害が問題である。そこで遊離脂肪酸や水を含む低品質油からの BDF 合成を行うため

に(1)マイクロチューブリアクターによる BDF 合成プロセスを提案する。また、水の影響を受けない新規 BDF 合成法として電解法を開発したので、マイクロチューブリアクターを用いた電解プロセスについて検討する。次に BDF の大量合成を目的として、気液固系トリクルベッドリアクターを用いた BDF の高温合成を行う。

3. 研究の方法

(1) 液液系 BDF 合成における界面挙動の解析

BDF 合成反応は液液 2 相反応であり、液液 2 相界面における物質移動および反応挙動を明らかにする必要がある。これまでの検討から反応中に界面で生成したグリセロールが油相中で微細液滴を形成し、抽出されることで収率の増大に寄与することを明らかにした。そこで、トリグリセリドのメタノールによるエステル交換反応における液液 2 相界面の反応挙動を明らかにするために懸垂液滴法を用いた。懸垂液滴法は KOH 触媒を溶解したメタノール溶液中に、毛細管から油滴を押し出し、その形状から界面張力を決定する方法である。また、本研究ではこの方法を利用し、エステル交換反応を行っている状態での液滴の体積変化と界面張力の測定を同時に行い、これらの現象を明らかにした。

(2) マイクロチューブリアクターを用いた BDF 合成

電解法による BDF 合成では電極として高価な白金電極を用いる必要があり、また、非水溶媒系の電解であるために電極間の電圧が高いことが問題である。ここでは初めにマイクロチューブリアクターを用いた低品質油の BDF 化について検討した。

バイオディーゼル油の高効率連続合成を行うために図 1 に示すようにマイクロチューブリアクターを使用し、第 1 段のチューブリアクターでは酸触媒による遊離脂肪酸のエステル化を行い、リアクター後段に小型分離器を設置して、この分離器で油相と酸触媒

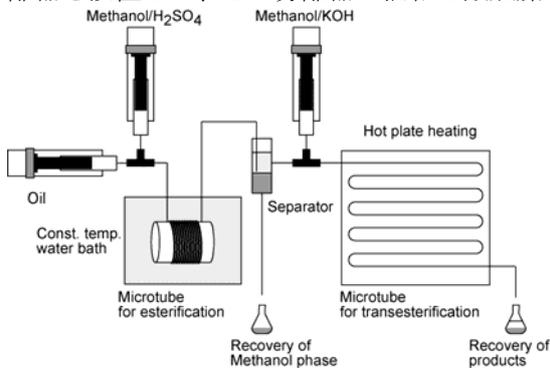


図 1 マイクロチューブリアクターによる 2 段階バイオディーゼル合成

およびエステル化で生成する水を含むメタノール相を分離した。連続的に分離回収した油相にアルカリ触媒を加えたメタノールを加えて第 2 段のチューブリアクターでトリグリセリドのエステル交換反応を行った。

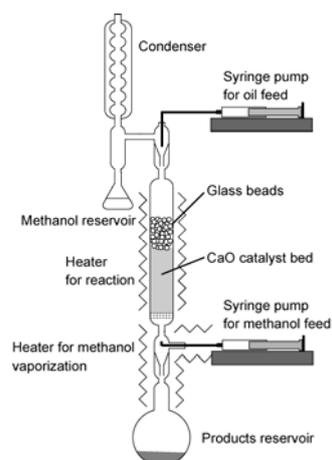


図 2 気液固トリクルベッドリアクター

(3) 気液固系トリクルベッドリアクターによる BDF 合成

アルカリ触媒を用いた BDF 合成では副生するグリセロールがアルカリ触媒と強く結合するので、その処理が問題である。固体塩基触媒である CaO を用いれば、純度の高いグリセロールが得られるので工業原料として利用できる。CaO 触媒は KOH などの均相アルカリ触媒に比べて活性が低いのが欠点である。BDF 合成はメタノールの沸点以下である 60°C で行われているが、ここでは、図 2 に示すように触媒である固体 CaO 粒子を充填した状態で、メタノールの沸点以上の温度で操作することでメタノール蒸気と液体の原料油を CaO 触媒上でエステル交換することで BDF を合成する。

4. 研究成果

(1) 界面特性の変化

図 3 に BDF 合成用の原料油としてヒマワリ油と廃食用油を用いた場合の KOH を含むメタ

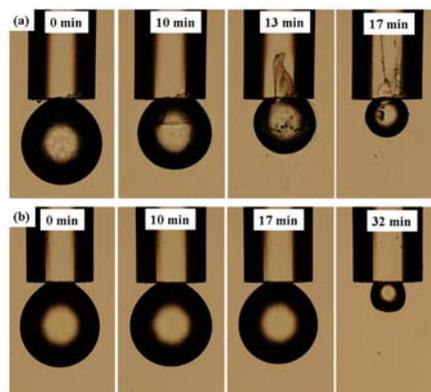


図 3 懸垂液滴法による液滴形状の変化 (a)ヒマワリ油、(b)廃食用油

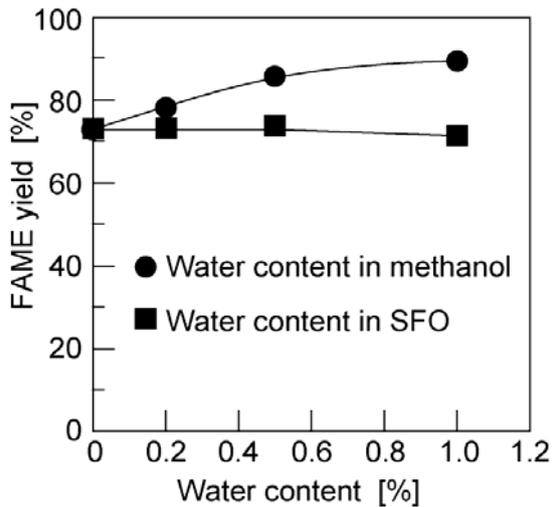


図4 トリクルベッドによるバイオディーゼル合成時の反応収率に及ぼす水分の影響

ノール中の油滴の状態を示す。ヒマワリ油滴は反応と共に生成する脂肪酸メチルエステルとグリセロールがメタノールに溶解するために体積が減少し、油滴中に生成したグリセロールの一部が微小液滴として混入することがわかった。一方、廃食用油では、反応初期には廃食用油中の遊離脂肪酸のケン化反応が進むことで、エステル交換反応が阻害されるために、反応初期に体積減少がなく、またグリセロール微小液滴の生成はみられなかった。

ヒマワリ油に廃油中の不純物としてオレイン酸、生成物として1-オレイルグリセロール、オレイン酸メチルおよびグリセロールを0-4wt%加えて界面張力を測定したが、これらのどの化合物もメタノール-油界面では界面活性を示さないことを明らかにした。そこで、次に、ヒマワリ油-メタノール-オレイン酸メチルの相図を作成し、2相分離したオレイン酸メチル濃度の異なる3種の油相とメタノールとの界面張力を測定したところ、界面張力は脂肪酸メチル濃度の増加と共に減少することから、バイオディーゼルの合成反応時には反応の進行と共に界面近傍の脂肪酸メチルエステル濃度が増大することで、界面張力が低下することを明らかにした。

(2) 気液固系トリクルベッドリアクター

KOH 触媒に比べて、反応後の分離精製で利点のある固体 CaO 触媒を利用するために、CaO 触媒を用いたヒマワリ油の高温バイオディーゼル(BDF)合成を行った。はじめにメタノールの沸点以上の温度で操作できるように凝縮管を備えた回分反応器で実験を行った結果、120°Cで最も高い収率で BDF が合成できた。次に、CaO 触媒を充填した反応器を高

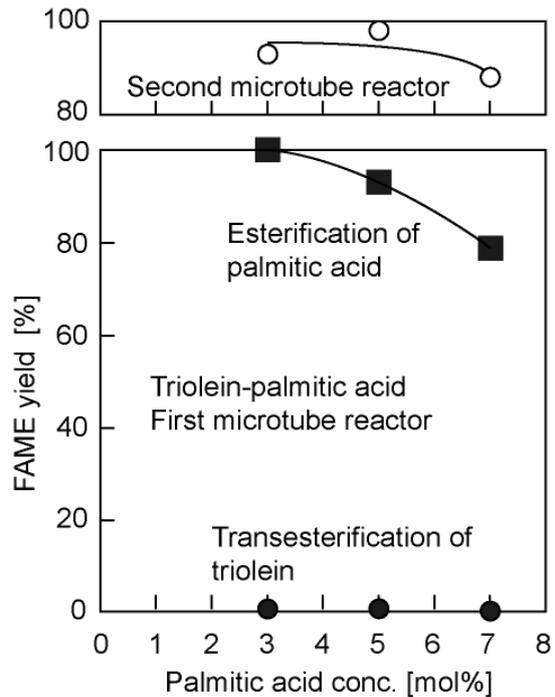


図5 2段階合成におけるエステル化およびエステル交換反応の反応収率

温にした状態で、メタノールを下から供給し、気化して CaO 触媒を通過する条件で、ヒマワリ油を上部から滴下して反応を進めた。そのため、この反応器は向流気液固3相反応器となる。この場合も気液固間の界面で反応が進行することがわかった。また、反応温度が100°Cで最も高い収率となった。高温で収率が減少するのは、油の粘度および界面張力が温度と共に低下するので、CaO 触媒層内を落下する速度が速くなるために、滞留時間が短くなるためであった。

図4に示すようにヒマワリ油中の水分は上部から滴下する途中で蒸発して反応場から除去されるので反応収率は変化しない、一方メタノールと共に水蒸気を供給した場合には、CaO 触媒が活性化して脂肪酸メチルエステル収率が向上することを明らかにした。さらにこれらの実験を4回繰り返したが、収率が低下せず、触媒の劣化がないことがわかった。

(3) マイクロリアクターによる BDF 合成

バイオディーゼル油の高効率連続合成を行うためにマイクロチューブリアクターを使用し、第1段のチューブリアクターでは酸触媒による遊離脂肪酸のエステル化を行い、リアクター後段に小型分離器を設置して、この分離器で油相と酸触媒およびエステル化で生成する水を含むメタノール相を分離した。連続的に分離回収した油相にアルカリ触媒を加えたメタノールを加えて第2段のチューブリアクターでトリグリセリドのエステル交換反応

を行った。

第1段のエステル交換反応では長さ5000mmのマイクロチューブを用いると、滞留時間23.5分でオレイン酸が5%含まれている場合には95%の収率で脂肪酸メチルエステルを生成することを明らかにした。エステル化反応が進行している間、トリグリセリドのエステル交換反応は起こらなかった。連続分離器では未反応の脂肪酸および水を完全に油相から連続的に分離できることを明らかにした。この連続分離器における液の滞留時間は18分であった。第2段のエステル交換反応は長さ1000mmのチューブ、滞留時間4.7分で廃食用油のエステル交換反応が進むことがわかった。トリオレインにパルミチン酸を加えて2段階合成を行った結果を図5に示す。

マイクロチューブリアクターを用いた2段階反応を利用すれば表1に示すように廃食用油に10%のオレイン酸を加えた場合でも、全滞留時間47分で反応収率は99%に達した。本法は低質原料油からの高速高効率バイオディーゼル合成に適していることがわかった。

表1 BDF2段合成における反応収率
(廃食用油には水分0.1wt%、遊離脂肪酸5.2mol%が含まれる。)

トリオレイン+3mol%パルミチン酸	93.0%
コーン油+3mol%オレイン酸	97.0%
廃食用油	100%
廃食用油+0.1wt% H_2O	99.0%
廃食用油+0.3wt% H_2O	100%
廃食用油+0.5wt% H_2O	100%
廃食用油+5wt%オレイン酸	96.6%
廃食用油+10wt%オレイン酸	99.3%

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

- ① S.M. Son, K. Kusakabe, Transesterification of sunflower oil in a countercurrent trickle-bed reactor packed with a CaO catalyst, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol.50, 2011, 650-654, 査読有,
DOI: 10.1016/j.cep.2011.04.0001
- ② S.M. Son, H. Kimura, K. Kusakabe, Esterification of oleic acid in a three-phase, fixed bed reactor packed with a cation exchange resin catalyst, *Bioresource Technology*, Vol.102, 2010, 2130-2132, 査読有,
DOI: 10.1016/j.biortech.2010.08.089
- ③ S.M. Son, K. Kusakabe, G. Guan,

Biodiesel synthesis and properties from sunflower and waste cooking oils using CaO catalyst under reflux conditions, *Journal of Applied Sciences*, Vol.10, 2010, 3191-3198, 査読有,
<http://www.doaj.org/>

- ④ G. Guan, M. Teshima, C. Sato, S.M. Son, M.F. Irfan, K. Kusakabe, N. Ikeda, T.-J. Lin, Two-phase flow behavior in microtube reactors during biodiesel production from waste cooking oil, *AIChE Journal*, Vol.56, 2010, 1383-1390, 査読有,
DOI: 10.1002/aic.12042
- ⑤ G. Guan, K. Kusakabe, K. Moriyama, N. Sakurai, Transesterification of Sunflower Oil with Methanol in a Microtube Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.48, 2009, 1357-1363, 査読有,
DOI: 10.1021/ie800852x
- ⑥ G. Guan, K. Kusakabe, Synthesis of Biodiesel Fuel Using an Electrolysis Method, *Chemical Engineering Journal*, Vol.153, 2009, 159-163, 査読有,
DOI: 10.1016/j.cej.2009.06.005
- ⑦ G. Guan, K. Kusakabe, S. Yamasaki, Tri-potassium Phosphate as a Solid Catalyst for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil, *Fuel Processing Technology*, Vol.90, 2009, 520-524, 査読有,
DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.01.008
- ⑧ G. Guan, N. Sakurai, K. Kusakabe, Synthesis of Biodiesel from Sunflower Oil at Room Temperature in the Presence of Various Cosolvents, *Chemical Engineering Journal*, Vol.146, 2009, 302-306, 査読有,
DOI: 10.1016/j.cej.2008.10.009
- ⑨ G. Guan, K. Kusakabe, N. Sakurai, K. Moriyama, Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Fuel Using Acid Catalyst in the Presence of Dimethyl Ether, *Fuel*, Vol.88, 2009, 81-86, 査読有,
DOI: 10.1016/j.fuel.2008.07.021

[学会発表] (計31件)

- ① 草壁克己、バイオディーゼル油合成プロセスの大型化を目指して、第4回化学工学会3支部合同福井大会、2011年12月8日、福井
- ② 草壁克己、マイクロチューブリアクターによるバイオディーゼル油の合成、

- INCHEM TOKYO 2011 産学官マッチングフォーラム、2011年11月17日、東京
- ③ 草壁克己、マイクロチューブリアクターを用いたバイオディーゼル合成、近畿化学協会フロー・マイクロ合成協会第25回公開講演会、2011年8月5日、大阪
- ④ K. Kusakabe, Transesterification of sunflower oil in a trickle-bed reactor packed with a CaO catalyst, 2011 KICChE Spring Meeting, 2011年4月28日, Changwon, Korea
- ⑤ S. Yamasaki, Reaction and Interfacial Behaviors during Biodiesel Synthesis, Pacificchem 2010 Congress, 2010年12月17日, Honolulu, USA
- ⑥ H. Kimura, Biodiesel Synthesis in a Fixed-bed Reactor Packed with Ion Exchange Resin Catalyst, 23rd International Symposium on Chemical Engineering, 2010年12月4日, Fukuoka
- ⑦ S. Yamasaki, Effects of By-products on Interfacial Behaviors in the Transesterification of Triglyceride, 23rd International Symposium on Chemical Engineering, 2010年12月4日, Fukuoka
- ⑧ K. Kusakabe, Biodiesel fuel production in Kyushu area, First FWU International Seminar, 2010年12月3日, Fukuoka
- ⑨ 草壁克己、地球温暖化とバイオディーゼル、九州大学G-COE「新炭素資源学」公開講座、2010年11月27日、福岡
- ⑩ 草壁克己、リサイクル廃油からのバイオディーゼル合成、平成22年度日本環境測定分析協会九州支部・技術研究発表会記念講演会、2010年11月25日、福岡
- ⑪ S.M. Son, Synthesis of BDF from Sunflower Oil in a Concurrent Trickle-bed Reactor Packed with a CaO Catalyst, 2010 AIChE Annual Meeting, 2010年11月10日, Salt Lake City, USA
- ⑫ H. Kimura, Biodiesel Fuel Production in a Three-phase Fixed-bed Reactor, 6th International Symposium on Novel Carbon Resources Sciences, 2010年11月12日, Fukuoka
- ⑬ 草壁克己、気液固3相充填層を用いたバイオディーゼルの合成、化学工学会第42回秋季大会、2010年9月8日、京都
- ⑭ H. Kimura, Biodiesel Synthesis in a Fixed-bed Reactor Packed with a Cation Exchange Resin Catalyst, The First Biofuel/Biochemical Center Seminar, 2010年8月6日, Ipoh, Malaysia
- ⑮ K. Kusakabe, Biodiesel Synthesis in FWU, The First Biofuel/Biochemical Center Seminar, 2010年8月6日, Ipoh, Malaysia
- ⑯ K. Kusakabe, Transesterification of Sunflower Oil in Countercurrent Trickle-bed Reactor Packed with CaO Catalyst, The 5th SBE International Conference on Bioengineering and Nanotechnology, 2010年8月2日, Biopolis, Singapore
- ⑰ 木村紘子、草壁克己、イオン交換樹脂充填層を用いたバイオディーゼルの合成、化学工学会第21回九州地区若手ケミカルエンジニアリング討論会、2010年7月18日、熊本
- ⑱ K. Kusakabe, Biodiesel synthesis and properties from sunflower and waste cooking oils using CaO catalyst under reflux conditions, International Conference on Process Engineering and Advanced Materials 2010, 2010年6月16日, Kuala Lumpur, Malaysia
- ⑲ K. Kusakabe, Biodiesel production from sunflower oil in counter current trickle bed reactor packed with CaO catalyst, 5th International Symposium on Novel Carbon Resources Sciences, 2010年4月21日, Parth, Australia
- ⑳ K. Kusakabe, Biodiesel Production from Various High-fat Food Products with Methanol, 4th International Symposium on Novel Carbon Resources Sciences, 2009年12月12日, Shanghai, China
- 21 K. Kusakabe, Biodiesel Production by Using Calcium Oxide Catalyst at High Temperature, 4th International Symposium on Novel Carbon Resources Sciences, 2009年12月12日, Shanghai, China
- 22 K. Kusakabe, Interfacial Behaviors in the Transesterification of Oils with Methanol, 22th International Symposium on Chemical Engineering, 2009年12月5日, Daejeon, Korea
- 23 草壁克己、CaO触媒を用いた還流条件下における廃食用油からのバイオディーゼルの合成、第46回石炭科学会議、2009年11月26日、鹿児島
- 24 K. Kusakabe, Synthesis of BDF From Sunflower Oil and Waste Cooking Oil Under Reflux Condition with CaO, 2009 AIChE Annual Meeting, 2009年11月10日, Nashville, USA

- 25 K. Kusakabe, Transesterification of Sunflower and Waste Cooking Oils Using CaO Catalyst Under Reflux Condition, 3rd International Symposium on Novel Carbon Resources Sciences, 2009年11月2日, Fukuoka
- 26 K. Kusakabe, Biodiesel Production from Sunflower Oil and Waste Cooking Oil in Microtube Reactors, World Congress on Oils and Fats 2009, 2009年9月28日, Sydney, Australia
- 27 N. Ikeda, K. Kusakabe, Interfacial Phenomena in the Processes of Biodiesel Productions from Sunflower Oil and Waste Cooking Oil in Alkaline Methanol Phase, World Congress on Oils and Fats 2009, 2009年9月28日, Sydney, Australia
- 28 草壁克己, K_3PO_4 触媒を用いたバイオディーゼル合成、化学工学会第41回秋季大会、2009年9月16日、広島
- 29 草壁克己、バイオディーゼル合成時の界面反応挙動、化学工学会第41回秋季大会、化学工学会第41回秋季大会、2009年9月16日、広島
- 30 草壁克己、FAMEの高効率高速合成、環境科学会2009年会、2009年9月10日、札幌
- 31 K. Kusakabe, Transesterification of waste cooking oil to biodiesel fuel using K_3PO_4 catalyst, 2009 KIChE Annual Meeting, 2009年4月22日, Gwanju, Korea

6. 研究組織

(1) 研究代表者

草壁 克己 (KUSAKABE KATSUKI)

崇城大学・工学部・教授

研究者番号：30153274

(2) 研究分担者

迫口 明浩 (SAKOGUCHI AKIHIRO) (H23 年度)

崇城大学・工学部・教授

研究者番号：30196141

池田 宜弘 (IKEDA NORIHIRO) (H21～H22 年度)

福岡女子大学・環境科学科・教授

研究者番号：30211030

吉村 利夫 (YOSHIMURA TOSHIO) (H21～H22 年度)

福岡女子大学・環境科学科・教授

研究者番号：20347686