

## 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 4 月 25 日現在

機関番号：12201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760593

研究課題名（和文） 太陽光を光源とする新規 CaO 触媒内包型マイクロカプセルを用いた BDF の製造

研究課題名（英文） Biodiesel fuel production with microcapsule contained CaO catalyst under the irradiation of xenon lamp

研究代表者

古澤 毅 (FURUSAWA TAKESHI)

宇都宮大学・工学研究科・助教

研究者番号：50375523

研究成果の概要（和文）：CaO/活性炭内包型マイクロカプセルを新規に調製し、キセノンランプ照射下での BDF 合成反応を試みた結果、反応溶液温度 35°C において 6 時間で FAME 収率 70% を達成した。また、キセノンランプの光波長領域依存性を検討した結果、可視および近赤外領域の光を選択的に活性炭が吸収し、熱へと変換することでカプセル内部が局所的に高温となり、高い FAME 収率を示すことが分かった。太陽光は可視および赤外領域の光を大部分占めることから太陽光を光源とする BDF 合成用カプセル型マイクロリアクターの構築に成功したと結論付けた。

研究成果の概要（英文）：Novel microcapsule encapsulated CaO powder and active carbon powder was developed as a catalyst for the biodiesel fuel production from the methanolysis of rapeseed oil. This new catalyst system could be operated under the irradiation of xenon lamp, and 70% of FAME yield could be obtained even at 35°C after 6 h of reaction time. Moreover, it was found that active carbon powder contained in microcapsule was selectively absorbed the light of Visible and Near-Infrared ranges in xenon lamp and provided the heat for trans-esterification reaction of rapeseed oil. These obtained results indicated that the development of microcapsule with a heterogeneous catalyst operated under the irradiation of sunlight was succeeded in the present study.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒資源化学プロセス

キーワード：エネルギー変換プロセス、バイオディーゼル、マイクロカプセル

## 1. 研究開始当初の背景

バイオマス資源(植物油・廃食用油等)からのバイオディーゼル燃料(BDF)製造は、地球環境への負荷を低減する観点で、近年注目されている。バイオマス資源とメタノールから BDF の主成分である脂肪酸メチルエステル

(FAME)を合成するエステル交換反応には触媒が必要であり、現行プロセスでは安価で反応速度が大きい NaOH や KOH 等の均一系触媒が用いられている。しかしながら、触媒除去用の洗浄設備を必要とする結果、大量のアルカリ排水を発生し、石鹼の副生に伴う

FAME 収率の低下などの問題点がある。

このような問題点を解決するため、固体塩基触媒や固体酸触媒等の不均一系触媒が提案されており、触媒除去洗浄設備を不要とし、遠心分離・濾過によって触媒を回収することが可能となった。しかしながら、触媒を分離回収するためには、成型あるいは担体への固定化などの処置が不可欠である点や、これらの処置を行っても活性種が溶出してしまう問題が新たに生じる結果となった。

このような背景から本研究グループでは、活性種の溶出を抑制し、触媒の完全分離回収を可能とするマイクロカプセルに着目した。マイクロカプセルの利用によって、内部の微小空間を反応場とする連続的に生成物を合成する系を構築できるとともに、活性種がカプセル外へ溶出するのを抑制し、カプセル自体を回収することで、内包された触媒も完全に分離回収することが可能となる。このような CaO 内包型マイクロカプセルを調製し、エステル交換反応の一般的な条件で FAME 合成反応を試みた結果、CaO 粉末を直接導入する場合よりも誘導期が短縮し、最高転化率を達成する時間が早くなる知見を得た。また、同じカプセルの繰り返し実験を検討した結果、3 回に亘って特殊な処理を施す必要なく、FAME 合成活性を維持することも分かった。さらに、反応中の系内への Ca 溶出も大幅に抑制されていることを見出した。これらの結果よりカプセルの有用性が示唆された。

## 2. 研究の目的

上述の検討結果より、(1) FAME 合成反応条件を最適化する、(2) カプセル内の触媒物性を評価する、(3) バッチ式反応から流通式反応へ転換する、(4) 熱源を外部加熱から太陽光へ転換する、以上の 4 点が課題として見出された。これらの課題を解決し、太陽光を光源とする新規 CaO 触媒内包型マイクロカプセルを用いた BDF の製造を達成することを目的とした。

## 3. 研究の方法

まず、CaO 内包型マイクロカプセルを用いた FAME 合成反応における好適条件を見出すために、既報を参照し、メタノール/菜種油比、触媒導入量、反応温度、総カプセル量、カプセル内部 CaO 濃度を変化させ、FAME 合成反応活性を最大とする条件を選出することとした。次に、カプセル内の触媒物性評価に関しては、活性種として報告されている Ca ジグリセロキシドの存在を証明するとともに、活性種がカプセルから溶出しない理由などを考察する。

その後、バッチ式反応装置から流通式反応装置へ転換する。既往の研究で報告されている循環流通式反応装置を基に、本研究グルー

プでも作製する。菜種油/メタノール懸濁液を容器へ導入して攪拌しながら擬一相を形成し、送液ポンプにより原料を反応器に充填したカプセル型触媒へ通液し、FAME 合成を行う。ここまでの実験は外部加熱方法(マントルヒーター)による FAME 合成を試みるが、カプセル内に CaO 触媒以外に光エネルギーを熱エネルギーへ変換する光熱変換物質(活性炭)も内包し、キセノンランプ照射下での FAME 合成反応も試みる。また、CaO/活性炭内包型マイクロカプセルを用いたキセノンランプ照射下での BDF 製造における光波長領域依存性も検討する。

## 4. 研究成果

### (1) CaO 内包型マイクロカプセルを用いた FAME 合成反応の好適条件 (バッチ式)

背景でも述べたように、一般的な反応条件(メタノール/菜種油比=12, 反応温度 60°C, 攪拌速度 150 rpm, カプセル量 4.8 g, CaO 内包濃度 10 wt.%)において、CaO 粉末(未処理)を直接反応系内へ導入する場合よりも、CaO 内包型マイクロカプセルを用いた方が高活性かつ初期誘導期が短縮することが分かっている。これは、(1) 合成した FAME がメタノール・菜種油の両溶媒として働く、(2) 副生グリセリンと CaO の複合体が形成しやすく、活性種として働く、というマイクロカプセル内部の微小空間を反応場とすることの利点が現れたと考えた。しかしながら、ここで用いた反応条件は好適な条件はいえない。そこで、同カプセル型触媒を用いた場合の好適条件を模索することとした。

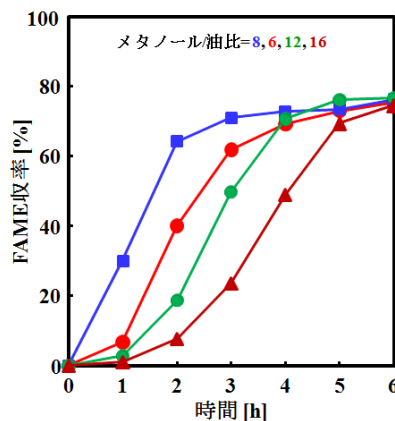


図1 メタノール/菜種油比の影響

まず、図1にメタノール/菜種油(=M/O)比を変更した場合の FAME 合成反応結果を示す。M/O 比=4~16 の範囲で変化させると、M/O=8 において初期誘導期が最も短縮し、最高転化率を達成する時間が短くなることが分かった。M/O=8 までは M/O 比の増加に伴い、活性が向上するのに対し、更に増加すると活性が低下することも分かった。これは、M/O=8

までは化学量論係数比(=3)よりも大きくすることで化学平衡を生成物側にシフトする効果が顕著であるのに対し、更に増加するとカプセル内のメタノール濃度が高く、菜種油と触媒の接触障害を生じ、カプセル内外の濃度勾配も生じず原料が透過し難くなるためと考えている。また、本報告書に結果は示さないが、カプセル量・CaO 内包濃度・攪拌速度・反応温度に関しても同様に検討した結果、CaO 触媒内包型マイクロカプセルを用いた場合の好適条件は、カプセル量 2.4 g, CaO 内包濃度 20 wt.%, 攪拌速度 150 rpm, 反応温度 65°C であることが分かった。

また、反応前後の CaO 粉末、および反応前後の内包 CaO の XRD 測定結果を図 2 に示す。

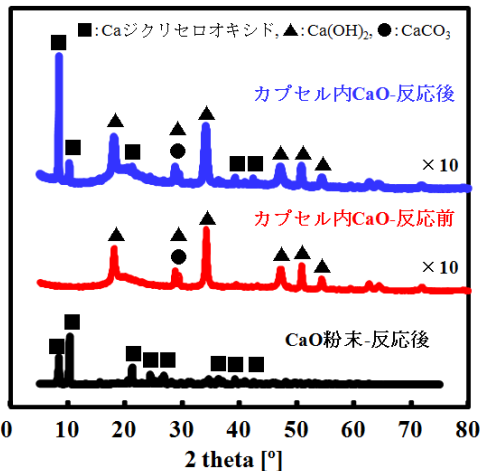


図 2 反応前後 CaO の XRD 測定結果

直接反応系に投入した場合には、反応後に全ての CaO 相が Ca ジグリセロキシドへ転換しているのに対し、カプセル内の CaO 粉末は反応前に Ca(OH)<sub>2</sub> 相が主であり、反応後に Ca ジグリセロキシドおよび Ca(OH)<sub>2</sub> が共存する結果となった。すなわち、活性種と考えられる Ca ジグリセロキシドの形成は確認したが、CaO 粉末を直接用いる場合に比べ、程度は小さい。さらに、FAME 相およびグリセリン相への Ca 溶出率(量)を ICP 測定した結果、CaO 触媒内包型カプセルで溶出率が低い(約半分になる)ことも分かった。これは、(1) カプセル内部で溶出 Ca 分がカプセル壁膜に残存する Na とイオン交換し、カプセル膜に吸収される、(2) Ca ジグリセロキシドの形成が FAME 相およびグリセリン相へ溶出する Ca 種の生成へ寄与しているため等が考えられる。この点に関しては後述する。

最後に、好適条件下での繰り返し実験結果を図 3 に示す。1 回目の実験終了後、カプセルを回収し、表面に付着した原料・生成物を軽く落とし、カプセルを再度原料に投入して FAME 合成反応を行うことを繰り返した。図より、3 回に亘って活性を維持し、4 回目ではカプセルの破損により活性低下を観測し

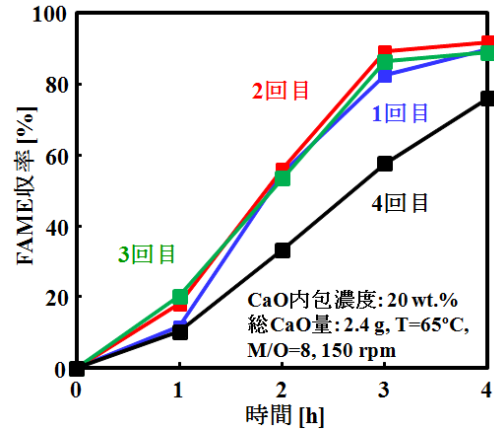


図 3 好適反応条件下での繰り返し実験結果

た。この点に関して、カプセル膜の強度向上を目的として従来用いていたアルギン酸一重膜からアルギン酸二重膜+オルトケイ酸テトラメチル(TMOS)+ブチルトリエトキシシラン(BTMS)へと変更した結果、反応 1 回終了時の破損率を 30% から 3% 以下へと大幅に低下させるのに成功し、繰り返し実験においても十分に耐えることを確認した。膜強度を改良した同カプセル型触媒を用いた更なる検討が今後の課題となる。

## (2) 循環流通式反応装置の作製および FAME 合成反応

既報を参考に、我々の研究グループにおいても図 4 に示す循環流通式反応装置を作製した。メタノール+菜種油を容器に入れ、攪拌(攪拌速度 400 rpm)しながらマントルヒーターで 40°C に加温し、擬一相を形成する。流路を 55°C に保温し、送液ポンプを用いて原料を CaO 触媒内包型マイクロカプセル充填反応器内へ供給する。反応器内を通液後、サンプリングバルブで試料を所定時間ごとに採取

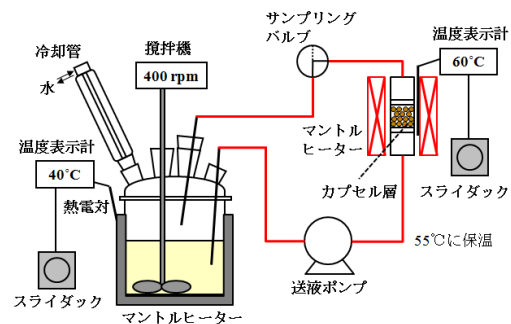


図 4 循環流通式反応装置図

し、再度原料容器に戻る循環流通式である。

まず、カプセル充填量(W)と原料供給速度(F)の関係(W/F)を最適化するため、同装置を用いて様々な充填量および供給速度で実験を行い、W/F=4 が最適であることを見出した。

次に、充填量 16 g, 供給速度 4 ml/min で一定とし、メタノール/菜種油比=4~20 の範囲で変更して FAME 合成反応を試みた。なお、M/O 比=20 ではメタノール量が多く、蒸発してしまうため反応器内の温度を 50°C としたが、その他の条件では 60°C で一定とした。M/O 比の増加に伴い、初期誘導期が徐々に短縮し、最高転化率到達時間も短くなる。同 FAME 合成結果より、FAME 収率挙動を(a) カプセル内への原料透過律速段階、(b) カプセル内での反応律速段階の 2 つに大きく分けて、傾きから速度を算出した。また、比較対象としてバッチ式反応装置を用いて好適反応条件で得た FAME 収率挙動から算出した速度も合わせて図 5 に示す。

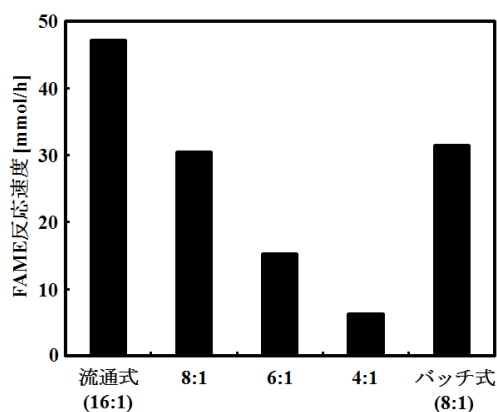


図 5 反応速度の比較

双方の装置において好適条件下での合成速度を比較すると、循環流通式反応装置が高い速度を示すことが分かった。これは、原料供給速度およびカプセル内から外への生成物の拡散速度を改善することで達成したと考えている。また、反応後、高い FAME 収率を達成する条件下では Ca ジグリセロキンドと Ca(OH)<sub>2</sub> を XRD 測定より確認し、バッチ式反応装置を利用した場合と同様の結果であった。しかしながら、FAME 相およびグリセリン相への Ca 溶出量を ICP 測定で確認した結果、バッチ式反応装置を用いた場合に比べ大幅に溶出率が減少(十数%から 1%以下)した。これは、充填したカプセル量がバッチ式(4.8 g)よりも多く(16 g)、カプセル膜で吸収される溶出 Ca 種が多くなるからだと考えているが、詳細は不明である。また、バッチ式反応装置(グリセリン相への溶出量が多い)と異なり、FAME 相への溶出量が多いことも分かった。

### (3) キセノンランプを光源とする FAME 合成反応

ここまではマントルヒーターの外部熱源を用いて反応器を加熱し、FAME 合成反応を検討してきたが、反応系内すべてを対流・伝

導加熱するため大幅にエネルギーをロスしていると考えられる。そこで、カプセル内部に光エネルギーを熱エネルギーへ転換する光熱変換物質も内包し、マイクロカプセル内部のみを局所的に加熱し、FAME 合成を試みることにした。

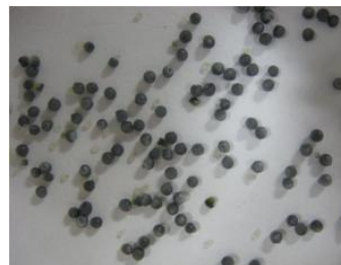


図 6 CaO/活性炭内包型マイクロカプセル写真

まず、各種物質の中からカプセル内部へ内包する光熱変換物質として活性炭が相応しく、内包濃度は 2 mg/mL で十分であることを確認した。次に、CaO/活性炭内包型マイクロカプセルを新規に作製し(図 6)、キセノンランプ照射下での FAME 合成を行った。その結果を図 7 に示す。CaO/活性炭内包カプセル, CaO 内包カプセル, 活性炭内包カプセル, CaO+活性炭粉末(直接系内)の 4 種類の実験結果であ

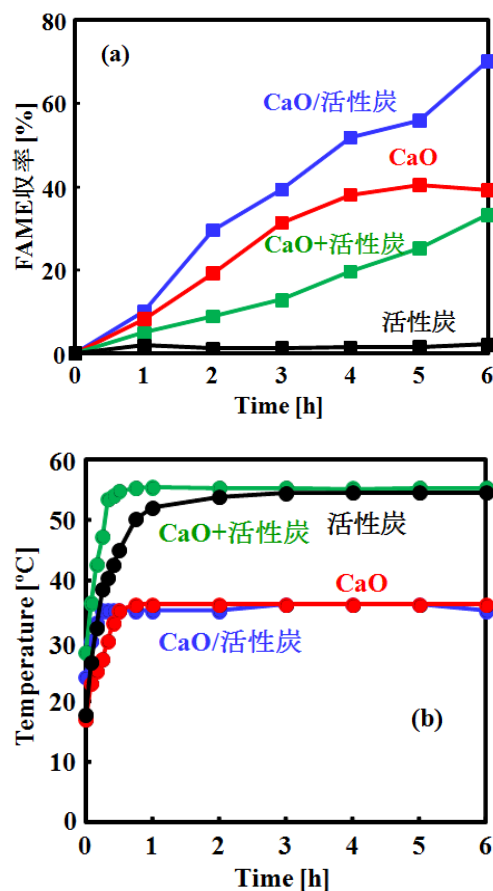


図 7 キセノンランプ照射下での FAME 合成反応; (a) FAME 収率, (b) 反応溶液温度



る。まず、CaO/活性炭カプセルと CaO カプセルを比較すると、溶液温度 35°C で一定としているにも関わらず、CaO/活性炭が 6 時間後に 70% と高い FAME 収率を達成した。これは、(i) 活性炭が光熱変換物質として機能し、カプセル内部を局所的に溶液温度よりも高温にする、(ii) 活性炭が FAME 合成反応活性を有するためと考えられる。しかし、活性炭のみを内包した系では活性を示さないことより、後者ではなく前者が原因と結論付けた。また、CaO+活性炭粉末を直接系内へ導入する場合、溶液温度 55°C と高く維持しても、CaO/活性炭内包カプセルよりも劣る結果となった。すなわち、カプセル内部の微小空間を反応場とすることの優位性を確認した。

続いて、FAME 相およびグリセリン相の Ca 溶出量を ICP 測定で確認した結果、総溶出率は 0.5% 以下と非常に低い値となった。また、前述の循環流通式反応装置を用いた場合と同様に、グリセリン相より FAME 相への溶出量が多いことが相違点である。一方、XRD 測定結果より高い FAME 収率を達成しても、Ca ジグリセロキシドの形成は少なく、主に Ca(OH)<sub>2</sub> が存在することが分かった。以上の結果より、反応途中で Ca ジグリセロキシドの形成を経由するが、カプセル内部で様々な Ca 種を生成しており、バッチ式反応装置を用いた場合ではグリセリン相へ溶出しやすい Ca ジグリセロキシドを多く生成し、循環流通式反応装置・キセノンランプ照射下では FAME 相へ溶出しやすい Ca 塩(遊離 Ca<sup>2+</sup>)が主に生成するのではないかと考えた。ここで、既報や当研究グループが得た結果を基に、以下のような反応式を考えた(図 8)。

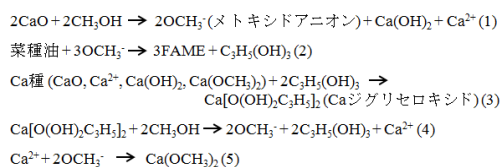


図 8 予想される FAME 合成中の Ca 種形成機構

図より、反応中には様々な Ca 種を生成すると予想でき、FAME 相あるいはグリセリン相へ溶出する Ca 種が異なることが示唆される。この予想される形成機構を基に、上述のような差が生じた理由は、(a) カプセル内部での FAME・グリセリンの滞在時間が異なる、(b) 溶液温度が Ca 種の溶出へ影響を与える等が考えられるが、詳細は不明であり、今後の課題である。

(4) キセノンランプ照射下での FAME 合成反応における光波長領域依存性

キセノンランプの全波長領域を照射した結果をここまで示してきたが、ここで特定波長領域の光のみを CaO/活性炭内包型マイク

ロカプセルへ照射した場合、FAME 合成が可能か否かを検討することとした。まず、様々なフィルターを用いることで、紫外光・可視光・近赤外光(+遠赤外光)・遠赤外光波長領域に分け、反応溶液(菜種油+メタノール+テトラヒドロフラン)へ活性炭を混合した場合の温度変化を検討した。その結果、近赤外および可視光を照射した場合のみ温度上昇を確認し、紫外光および遠赤外光では全く温度変化がなかった。また、FAME 合成を試みた結果、近赤外および可視光波長領域の光を照射した場合のみ FAME 合成活性を示した。以上の結果より、今回調製した CaO/活性炭内包型マイクロカプセルは近赤外および可視光波長領域のみを選択的に吸収し、熱エネルギーへ転換すると考えられる。特に、近赤外光を照射した場合、溶液温度は 60°C 程度に加温するが、70% の FAME 収率を 6 時間後に達成し、十分に FAME 合成反応が進行することが分かった。太陽光は主に可視光および赤外線領域の光エネルギーを含むことから、可視光および近赤外光波長領域を選択的に吸収する今回のカプセル型リアクターは非常に有用であると考えた。すなわち、太陽光を光源とする FAME 合成用カプセル型マイクロリアクターの構築に成功したと結論付けた。

また、反応後の CaO 相について XRD 測定で確認した結果、Ca(OH)<sub>2</sub> 相が主であり、一部 Ca ジグリセロキシドの形成を観測した。さらに、FAME 相およびグリセリン相への Ca 溶出量を ICP 測定で確認した結果、(1) グリセリン相よりも FAME 相への溶出量が多い点、(2) 総 Ca 溶出率は 0.5% 以下である点などが分かった。これらの結果に関する考察は前述通りである。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① F. Kurayama, T. Yoshikawa, H. Handa, T. Furusawa, M. Sato, N. M. Bahadur, N. Suzuki, Microcapsule with a heterogeneous catalyst as a microreactor for the methanolysis of rapeseed oil, *Appl. Catal. B*, 査読有, submitted.
- ② 古澤毅, CaO 触媒内包型マイクロカプセルを用いたバイオディーゼル燃料の合成, セラミックデータブック, 査読無, **39**(93), 101-105 (2011).
- ③ 倉山文男, 吉川朋美, 山田晴菜, 古澤毅, 佐藤正秀, 鈴木昇, CaO 粉末内包マイクロカプセルによるバイオディーゼル合成, 粉体工学会誌, 査読有, **47**(9), 594-599 (2010).

[学会発表] (計 10 件)

- ① 古澤毅, バイオディーゼル燃料合成用新規触媒システムの構築, 石油学会ジュニアソサイエティ北海道・東北地区講演会,

- 産総研東北センター, 2012年2月17日.
- ② 池内千紘, 古澤毅, 倉山文男, 佐藤正秀, 鈴木昇, 固体酸触媒および固体塩基触媒内包型マイクロカプセルを用いたバイオディーゼル燃料の合成, 第43回石油・石油化学討論会, 山口市教育会館, 2011年11月11日.
  - ③ 古澤毅, 半田浩亮, 佐藤晶, 倉山文男, 佐藤正秀, 鈴木昇, 連続流通式反応装置を用いたCaO内包型マイクロカプセルによるバイオディーゼル燃料の合成, 第108回触媒討論会, 北見工業大学, 2011年9月22日.
  - ④ 半田浩亮, 古澤毅, 倉山文男, 佐藤正秀, 鈴木昇, CaO/活性炭内包型マイクロカプセルを用いたキセノンランプ照射によるバイオディーゼル燃料の合成, 第108回触媒討論会, 2011年9月21日.
  - ⑤ 古澤毅, 岩崎純平, 半田浩亮, 倉山文男, 佐藤正秀, 鈴木昇, CaO 触媒内包型マイクロカプセルを用いたバイオディーゼル燃料の合成(2)-好適反応条件の模索, 第6回バイオマス科学会議, 大阪大学, 2011年1月12日.
  - ⑥ T. Furusawa, F. Kurayama, T. Yoshikawa, H. Handa, M. Sato, N. Suzuki, New approach for biodiesel production using microcapsules encapsulated a solid base catalyst, PACIFICHEM2011, Hawaii, 2010年12月17日.
  - ⑦ 半田浩亮, 古澤毅, 倉山文男, 吉川朋美, 佐藤正秀, 鈴木昇, 光熱変換物質を含むマイクロカプセルを用いたバイオディーゼル合成に関する基礎的検討, 第106回触媒討論会, 山梨大学, 2010年9月17日.
  - ⑧ 倉山文男, 吉川朋美, 半田浩亮, 古澤毅, 佐藤正秀, 鈴木昇, CaO 内包マイクロカプセルによるバイオディーゼル合成, 化学工学会関東支部大会, 宇都宮大学, 2010年8月20日.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

<http://www.chem.utsunomiya-u.ac.jp/lab/funtai/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

古澤 毅 (FURUSAWA TAKESHI)

宇都宮大学・工学研究科・助教