

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23561028

研究課題名(和文) エマルジョン混合によるバイオディーゼル生成反応の促進に関する研究

研究課題名(英文) Study on Enhancement of Biodiesel Production Reaction by Emulsification Mixing

研究代表者

吉川 邦夫 (YOSHIKAWA, KUNIO)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：70134848

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：バイオディーゼルは、植物油とメタノールを種々の触媒存在下で反応させることによって生成される。本研究では、混合が困難な原料油とメタノールの混合を促進するために、スタティックミキサーを用いて、油中にメタノールを微粒化して均一に分散させ、エマルジョン化することで反応表面積を増加させて反応促進を図ることを目的としている。実験の結果、触媒の種類にはよらずに、エマルジョン混合法は、従来の機械的攪拌混合法に比べて、バイオディーゼル生成反応を促進する効果を有することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The main target of this research is to apply the static mixer to biodiesel production to enhance the reaction rate and reduce requirements for chemicals and energy in biodiesel production by emulsification mixing of reactants. The comparisons between conventional mechanical mixer and the static mixer were carried out on three different reactions. These reactions are the alkali-catalyzed transesterification reaction, the acid-catalyzed esterification reaction, and the transesterification reaction with heterogeneous catalyst. The evaluations of the conversion efficiency and the reaction kinetics were conducted to show that the performance of the static mixer was better than the conventional mechanical mixer for reaction enhancement.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：バイオディーゼル エマルジョン スタティックミキサー エステル交換反応 アルカリ触媒 酸触媒 固体触媒

1. 研究開始当初の背景

バイオディーゼル燃料（脂肪酸メチルエステル：FAME）は、トリグリセリドに代表される植物油 1 モルとメタノール 3 モルとのエステル交換反応によって生成され、同時に、グリセリンが副生成物として生成される。この反応を促進するために、現在、商用プラントとして稼働しているほとんどの設備では、KOH などのメタノールに可溶性アルカリ触媒を添加している。このエステル交換反応は、可逆反応であり、反応速度を高く維持するためには、反応器中の反応物の濃度を高めにし、60 程度の加熱条件下で反応させる必要があることから、通常は、バッチ式の反応槽内で機械的攪拌を行うことによって、植物油とアルカリ触媒を溶解させたメタノールとを反応させている。

バイオディーゼル燃料製造の原料となる植物油とメタノールは、親和性がなく、その界面でのみ反応が進行する。そのため、従来技術が採用している機械的攪拌による 2 液の混合では、設備が大型化するほど均一な混合が困難となり、FAME の収率を上げるためには、メタノールやアルカリ触媒を過剰に加え、かつ反応温度を上げる必要がある。そのため、現状の多くの商用プラントでは、植物油 1 モルに対して、メタノールを 6 モル程度、アルカリ触媒を 2% 程度添加しており、設備のランニングコストを低減させるためには、メタノール及びアルカリ触媒の使用量をいかに抑制するかが大きな課題となっている。また、反応温度が高いために、反応物の加熱にエネルギーを要し、生成された FAME の酸化が進みやすいという問題点がある。

一方で、研究代表者は、燃料油中に 10 ~ 20% 程度の水をエマルジョン化して混合させて燃焼させる「エマルジョン燃料」をボイラ燃料として利用する技術の研究開発

を行ってきており、混合後ただちに燃焼させることで、燃料油と水の分離を抑制する乳化剤の使用を不要とし、燃料油中の水分濃度と空燃比を適切に制御することで、窒素酸化物や煤塵の排出抑制と省エネルギーが同時に達成可能であることを実証した。

2. 研究の目的

本研究は、このエマルジョン化の技術をバイオディーゼル燃料製造に適用し、植物油中にアルカリ触媒を溶解させたメタノールをエマルジョン化して混合させ、従来の機械的攪拌混合と比べて、植物油中にメタノールをより均一に分散させ、同時に反応表面積の大幅な増大を図ることによって、飛躍的な反応促進を実現し、その結果として従来技術が持つ問題点の解決を図ることを目的とした。

3. 研究の方法

図 1 に植物油とメタノールによる、バイオディーゼル生成反応を示すが、本研究では、図 2 に示すように、従来の機械的攪拌法に比べて、エマルジョン化によって、設備の規模によらずに、2 液の均一な混合状態を実現し、コンパクトで高収率の画期的なバイオディーゼル製造プロセスの実現をめざした。

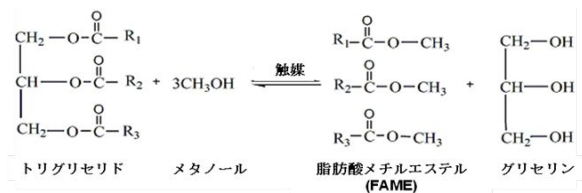


図 1 バイオディーゼル生成反応

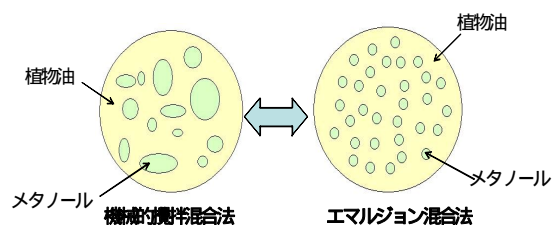


図 2 2液混合法の比較

図 3 に、本研究で実証した、KOH を所定量溶解させたメタノールをエマルジョン化させて原料油に混合させるエマルジョン混合設備（スタティックミキサー）の概念図を示す。個別に流量制御されながら供給される原料油とメタノールは、T 字形のインジェクタ部で混合された後に、直管内に交差する板が配置された長さ 30cm 程度のインランカッター(ミキサー)内を通過し、メタノールが粒径 10 μ m 程度に微粒子化されて原料油中に均一に分散するエマルジョン混合液が実現される。

本研究では、エマルジョン生成装置を購入して、原料油や触媒の種類を変えて、エマルジョン混合法と機械的攪拌混合法の詳細な比較を行った。

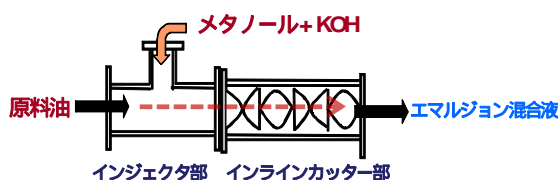


図 3 エマルジョン混合法の原理

4. 研究成果

(1) バッチ式バイオディーゼル生成プロセスでの機械的攪拌混合法とエマルジョン混合法の比較

最初に、アルカリ触媒存在下で、植物油とメタノールを反応させてバイオディーゼルを生成するエステル交換反応に対するスタティックミキサー利用の効果を調べるために、バッチプロセスにおける、機械的攪拌とスタティックミキサーの性能比較を行った。実験の結果、特に反応の初期段階において、スタティックミキサーは機械的攪拌に比べて、反応物である植物油とメタノールの良好な混合が得られることから、反応を促進する効果を持つことが明らかとなった(図 4)。また、原料の植物油として、未使用の植物油と廃食油の 2 種類について

同様な実験を行った結果、原料油によらずに、スタティックミキサーは反応促進効果を持つことがわかった(図 5)。

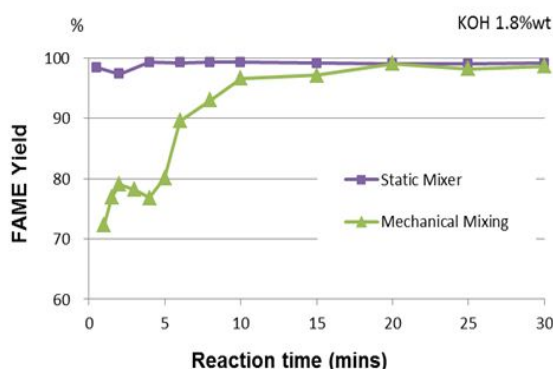


図 4 コーン油での両混合法の比較

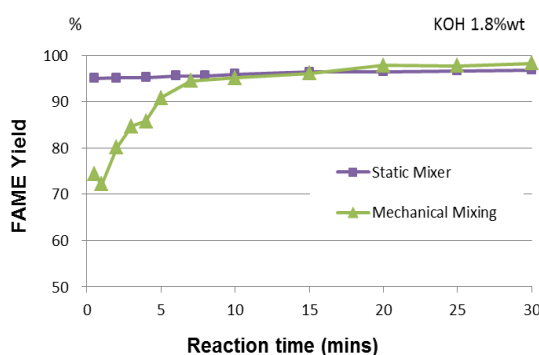


図 5 廃食油での両混合法の比較

(2) エマルジョン混合法がバイオディーゼル生成反応を促進するメカニズム

前節の結果を受けて、機械的攪拌に比べて、なぜ、スタティックミキサーはバイオディーゼル生成反応の促進効果を有するのかを検討した。反応速度を低下させ、この両者の攪拌法の違いがより明確になるようにするために、エステル交換反応は室温で行った。反応が進行する過程での反応速度を調べた結果、エステル交換反応は、初期の拡散律速段階とそれに引き続く反応律速段階、そして最後のゆっくりと化学平衡に向かう段階の 3 段階に分かれており、特に反応物の良好な混合が重要となるのは、最初の拡散律速段階であり、反応律速段階や、化学平衡に向かう段階では、攪拌の影響は少なくなることが明らかとなった。また、

原料油中に拡散しているメタノール微粒子の粒径を測定した結果、機械的攪拌に比べて、スタティックミキサーのほうが、より小さな粒径のメタノールが、均一に原料油中に分散していることがわかり(図6)、その結果として、反応時間が短くなり、同じバイオディーゼル収率を得るのに必要なメタノールや触媒の量を減らすことができることが示された。

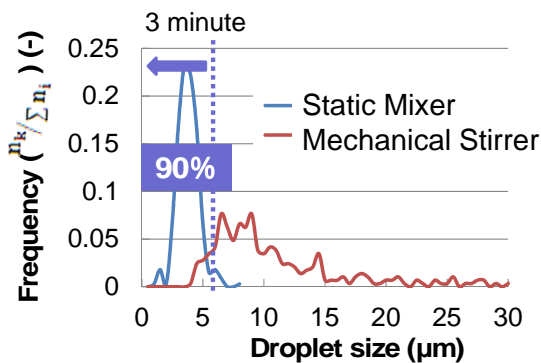


図6 反応開始3分後の両攪拌法でのメタノールの粒径分布の比較

(3) エステル化反応におけるエマルジョン混合の効果

遊離脂肪酸に起因するヤトロファ油の酸値を下げることを目的とする、酸触媒存在下での、遊離脂肪酸とメタノールとのエステル化反応に対する、スタティックミキサー利用の効果調べた。(1)で検討したアルカリ触媒存在下でのエステル交換反応に比べて、酸触媒存在下でのエステル化反応は、反応速度が遅いものの、機械的攪拌に比べて、スタティックミキサーを利用することによって、酸値を所定の値まで下げるのに要するメタノールと酸触媒の量を減らすことができることがわかり(図7および図8)。同時に、両者の攪拌法での反応速度の違いを検討した結果、スタティックミキサーは、酸触媒存在下でのエステル化反応の促進にも効果があることを明らかにした。

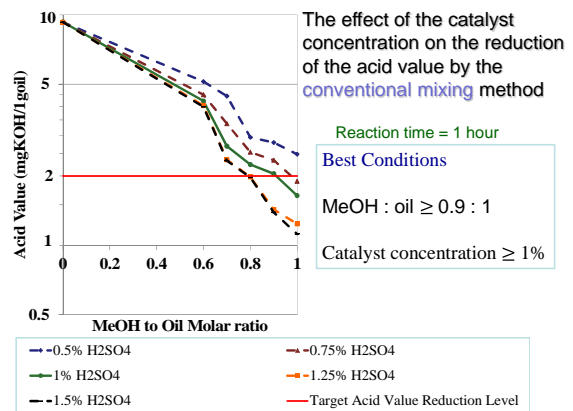


図7 機械的攪拌混合法の場合のヤトロファ油の酸値の変化

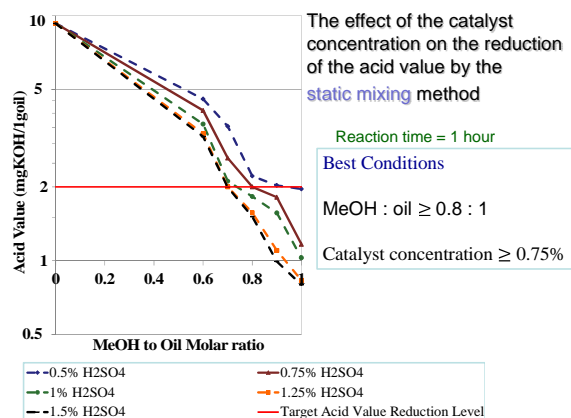


図8 エマルジョン混合法の場合のヤトロファ油の酸値の変化

(4) 固体触媒を用いたバイオディーゼル生成反応に及ぼすエマルジョン混合の効果

バイオディーゼルの製造コストの低減を目的として研究が行われている固体触媒を用いたエステル交換反応について、スタティックミキサーの反応促進効果を検討した。固体触媒として、活性炭と、より活性の高い酵素触媒の2種類を用いて実験を行った結果、酵素触媒の場合には、機械的攪拌に比べて、スタティックミキサーは、反応促進効果を有することがわかった(図9)。

• Bio-catalyst

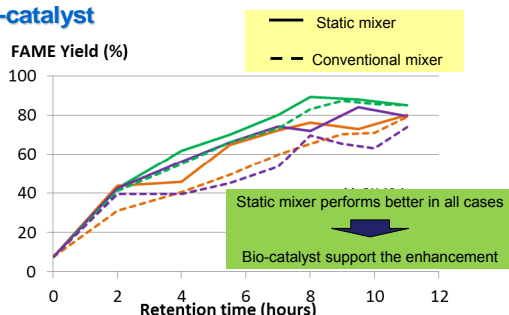


図 9 酵素触媒を用いた場合の両混合法の比較

(5) まとめ

以上の結果より、触媒の種類によらずに、エマルジョン混合法は、従来の機械的攪拌混合法に比べて、バイオディーゼル生成反応を促進する効果を有することが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

1. Paweetida Sungwornpatansakul, Junko Hiroi, Yuuki Nigahara, Kunio Yoshikawa, “Enhancement of Biodiesel Production Reaction Employing the Static Mixing”, Fuel Processing Technology, 2014 (印刷中) 査読有
2. Paweetida Sungwornpatansakul, Junko Hiroi, Kunio Yoshikawa, “Comparison of Biodiesel Production by Conventional Mechanical Mixer and Static Mixer”, British Journal of Applied Science & Technology, 2014 (印刷中) 査読有
3. Thumesha K. Jayasinghe, Paweetida Sungwornpatansakul, Yuuki Nigahara, Kunio Yoshikawa, “Enhancement of Pretreatment Process for Biodiesel Production from Jatropha Oil Having High Content of Free Fatty Acids”, International Journal of Energy Engineering, 2014 (印刷中) 査読有

〔学会発表〕(計5件)

1. Paweetida Sungwornpatansakul, Yuuki Nigahara, Thumesha Kaushalya Jayasinghe, Kunio Yoshikawa, “Biodiesel Production with Heterogeneous Catalyst via Continuous Process”, Korea-Japan-China Joint symposium, Jeju Island, South Korea, November 29 - December 1, 2012.
2. Paweetida Sungwornpatansakul, Yuuki Nigahara, Thumesha Kaushalya Jayasinghe, Ying Yuan, Kunio Yoshikawa, “Biodiesel production with heterogeneous catalyst by conventional stirrer and static mixer”, 19th Regional Symposium of Chemical Engineering, Bali, Indonesia. November 7-8, 2012.
3. Paweetida Sungwornpatansakul, Yuuki Nigahara, Thumesha Kaushalya Jayasinghe, Kunio Yoshikawa, “Effect of Different Catalysts for Biodiesel Production”, 2011 TITech/IPE/KIMM Joint Symposium, Hebei, China, November 30 - December 3, 2011.
4. Paweetida Sungwornpatansakul, Junko Hiroi, Yuuki Nigahara, Kunio Yoshikawa, 「スタティックミキサーを用いたコーン油からのバイオディーゼル製造のためのエステル交換反応の反応速度」, 第21回環境工学総合シンポジウム2011、東京、2011年6月30日～7月1日。
5. Kunio Yoshikawa, Paweetida Sungwornpatansakul, Junko Hiroi, Yuuki Nigahara, “Enhancement of Biodiesel Production Reaction Employing the Emulsification Mixing”, ICAE2011 Third International Conference on Applied Energy, Perugia, Italy, May 16-18, 2011.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

吉川 邦夫 (東京工業大学)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
教授

研究者番号 : 70134848