

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 17 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630494

研究課題名(和文) 植物油のミスト化とパルス放電によるバイオディーゼル合成の高速化

研究課題名(英文) Acceleration of biodiesel fuel synthesis by introducing oil mist with pulsed electrical discharge

研究代表者

関口 秀俊 (Sekiguchi, Hidetoshi)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：50226643

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：この研究では、バイオディーゼル燃料製造プロセスにおいて、植物油をミスト化してパルス放電下、メタノール気流中にて触媒粉体と共に反応させるという気液固の3相反応場を導入し、高速かつ高効率にバイオディーゼル燃料を製造できるプロセスの開発を試みたものである。研究の結果、放電の導入は効果が見られたが副生成物も生成するため、この導入は適切ではないこと、一方、トリオレインと触媒をミスト化して噴霧する場合には、反応界面の増加や反応温度をメタノールの沸点以上に上げられることから、反応速度の向上が確認され、常圧下、高温でバイオディーゼル高速合成を実現する方法として有望であると結論された。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the research is to accelerate biodiesel fuel synthesis with high efficiency by introducing oil mist with pulsed electrical discharge to provide three phases reaction field including methanol vapor, oil mist and heterogeneous catalyst. The results showed that the pulsed electrical discharge showed positive results, however the introduction of the discharge was not suitable due to by-product formation. The injection of the oil mist including the catalysts into methanol vapor indicated high performance for the synthesis because of the increase in the interface between the oil and methanol vapor as well as high temperature over methanol boiling point, concluding that the proposed method using the mist was promising for rapid biodiesel fuel synthesis under atmospheric pressure at high temperature.

研究分野：工学

キーワード：バイオマス バイオディーゼル ミスト

1. 研究開始当初の背景

石油の代替エネルギーの一つとして、植物油等がエステル交換反応して生じる脂肪酸メチルエステル(FAME)からなるバイオディーゼル燃料(BDF)が開発されている。現在 BDF の合成には均一触媒法が広く用いられているが分離精製が困難なため、分離精製の容易な不均一触媒法が注目されている。しかしながら、不均一触媒法は均一触媒法に比べ反応速度が遅いという問題がある。このため、我々はこれまで反応場へ活性種を生成する液中放電や攪拌能力に優れた超音波照射を導入し、その反応促進効果を明らかにしてきた。特に後者の超音波照射では、 CH_3OH 液滴がトリオレインや FAME からなる油層に分散し、固体触媒はその液滴表面に付着、そしてそのサイズを小さくする効果で反応促進が図られることが示された。

2. 研究の目的

この研究では、これまでの研究成果に基づき、植物油のエステル交換反応によるバイオディーゼル燃料製造プロセスにおいて、植物油をミスト化してパルス放電下、メタノール気流中にて触媒粉体と共に反応させるという気液固の3相反応場を導入し、高速かつ高効率にバイオディーゼル燃料を製造できるプロセスの開発を行うものである。ミスト化により莫大に広がる反応表面積に触媒微粒子を付着させて不均一反応場を構築し、ここに放電により反応場を活性化させながらエステル交換反応を進行させる。加えてメタノールの沸点以上の高温場により、通常の液相反応と比較して格段の促進が可能と期待される。反応の機構解明や最適化を通し、ミスト3相不均一反応場としての基礎的知見を得て、実用を目指したプロセスを提案することを目指す。

3. 研究の方法

この研究では、(1)バイオディーゼルである脂肪酸メチルエステル (FAME) 合成におけるパルス放電効果の検証と(2)ミスト噴霧による FAME 合成実験に大きく分けられる。これは、これまでの研究成果を踏まえ、放電による効果を改めて検証し、ミスト噴霧に導入可能かを調べるためである。共に実験装置を作成すると共に、得られた実験結果を解析し、反応機構の考察、条件の最適化を進め、プロセスの提案を行う。

パルス放電効果の検証実験の装置の概略図を Fig. 1、実験条件を Table 1 に示す。電極には中空針とステンレス針を用い、電極間にパルス状高電圧を印加することでプラズマを発生させた。この時、中空針から Ar ガスをバブリングして放電を発生しやすくした。反応原料としてトリオレインとメタノール、触媒として酸化カルシウムを用いた。高速液体クロマトグラフィーで各成分を分析し、電極間距離、電圧、電界強度、消費電力が反応に与える影響を調べた。また、触媒の結晶構造の分

析に XRD、元素分析に SEM-EDS、液滴径の観察に光学顕微鏡を用い、放電が及ぼす影響を調べた。なお、Fig. 2 には、想定した放電および超音波照射の効果を示す。実験を通し、これらの効果が現れるか検証を進めた。

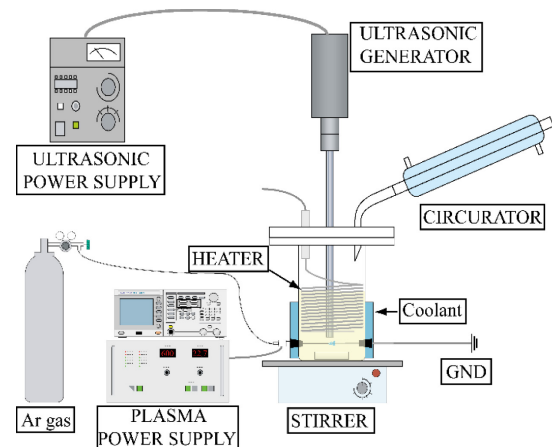


Fig. 1 Experimental setup for electrical discharge reactor

Table 1 Experimental conditions

Reaction Temperature [°C]	60±1
Triolein [ml]	30
Methanol [ml]	15
Catalyst amount [wt%]	3
Frequency of pulse voltage [Hz]	320
Applied voltage [kV]	2.0-3.6
Distance of electrodes [mm]	0.3-2
Stirring rate [rpm]	700
Flow rate of Ar [ml/min]	30

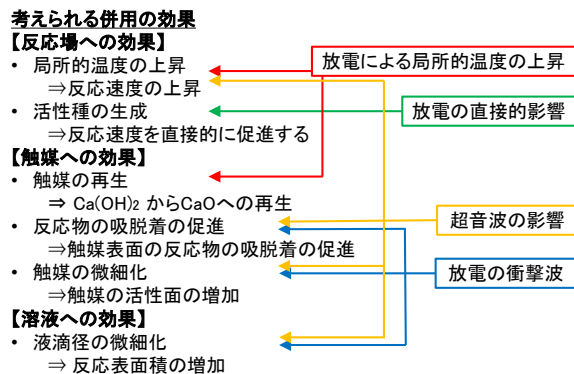


Fig. 2 Expected effects on electrical discharge and ultrasound irradiation

一方、ミスト化の実験装置を Fig. 3 に示す。三口フラスコを反応器に使い、それぞれの口には、メタノール蒸気の導入と反応基底部に貯まる反応溶液のリサイクル、メタノール蒸気の排出、そしてセンターは超音波スプレーによる触媒微粒子を含んだトリオレイン溶液の噴霧の機器、配管を取り付けた。リサイクル液量、触媒量、反応温度を変化させて、反応挙動を調べた。なお、後述するが、上述のパルス放電の導入は促進効果が見られる一方で副生成物の問題が大きく、このためミスト導入実験では放電は見合わせることにした。

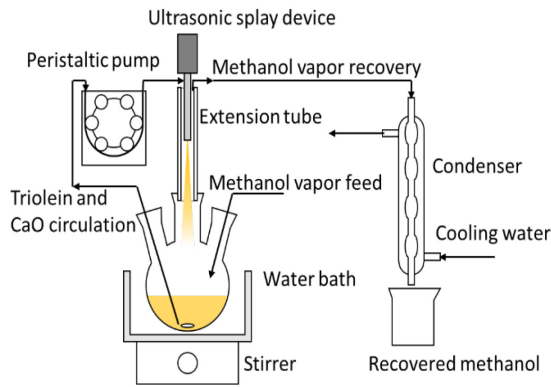


Fig. 3 Experimental setup for mist reactor

4. 研究成果

(1) パルス放電実験

Fig. 4 に FAME の収率と消費電力の関係を示す。図のパラメータは放電距離である。これより、低い電力を与えた条件では FAME の収率が向上し、放電の効果が見られたのに対し、高い電力を与えた条件では変化がなかった。また、トリオレインの転化率は高電力で減少した。この時、放電による反応物の炭化、触媒の変性、液滴の微細化が観察された。これらの結果から放電の効果を検討し、放電による高温、活性種の生成、衝撃波が触媒の活性化、炭化物の生成、液滴径の変化、触媒粒子径の変化、選択率に及ぼす影響を Table 2 にまとめた。図中の赤字が放電の負の効果、青字が正の効果を表す。放電による高温は負の効果を示す一方、活性種の生成と衝撃波は正の効果を示す傾向があった。高温は熱分解により炭化物を生成していると考えられる。一方、活性種は放電によりメトキシドイオンが生成し、反応を促進すると推測される。また、超音波の効果に加え、放電の衝撃波が液滴を微細化することで混合が進み、反応速度が増加すると考えられた。従って、適度な放電投入電力が好ましいことが示された。しかしながら、負の効果が大きいことを考慮し、パルス放電は次に述べるミスト実験には導入しないこととした。

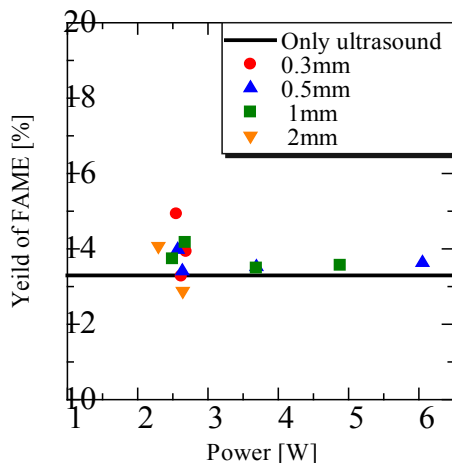


Fig. 4 Effect of discharge power on yield of FAME

Table 2 Effect of discharge

	High temperature	Active species	Shock wave
Activity of catalyst	• Change of CaO to Ca(OH) ₂ and Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ • Adhesion of Carbon	• Creation of C ₃ H ₉ O ₃ ⁻	-
Carbonization	• Carbonization of FAME and triolein	-	-
Active species in liquid	-	• Creation of CH ₃ O ⁻	-
Droplet size	• Miniaturization	-	• Miniaturization
Catalyst size	-	-	• Ineffective
Selectivity	• Consumption of glyceride • Change of catalyst	• Consumption of glyceride	-

(2) ミスト実験

Fig. 5 にトリオレインと触媒の混合物の循環流量に対する FAME 収率の影響を示す。横軸は反応時間である。反応温度は 80°C、触媒量は 1wt% である。これより、循環量には最適値があることがわかる。循環量の 3 条件における液滴径の顕微鏡写真を Fig. 6 に示す。これからわかるように、3 条件のうち流量が最大の場合には液滴径が大きくなっていることが示され、すなわち循環量が増えても、液滴径が大きくなることにより、結果的に気液接触面積が減少することとなり、このため循環量に最適値があることが示唆された。Fig. 7 は、導入する触媒量に対する収率の変化である。これより、この範囲の導入量では量が多いほど収率が高くなることがわかる。反応温度の影響を調べた結果が Fig. 8 である。この実験では、メタノールの沸点以上での反応が可能であり、温度が高い方が、収率が高くなっている。このように提案したミスト反応器により FAME を高温で合成できることが示された。

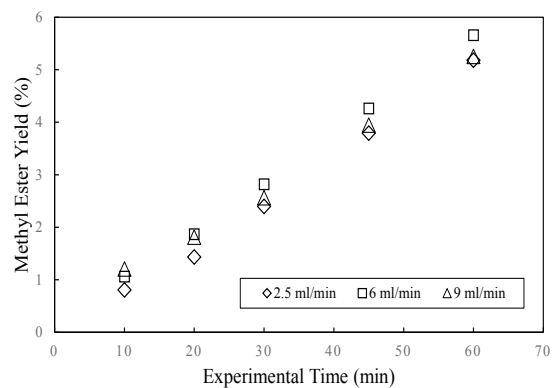


Fig. 5 Effect of triolein and CaO flow rate on FAME yield

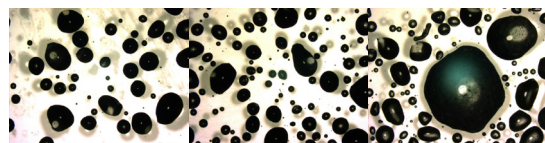


Fig. 6 Microscope images (100x) of triolein droplets at flow rate 2.5, 6.0 and 9.0 ml/min

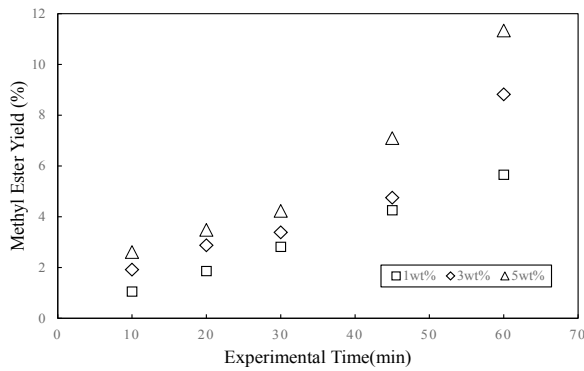


Fig. 7 Effect of wt% of CaO on FAME yield

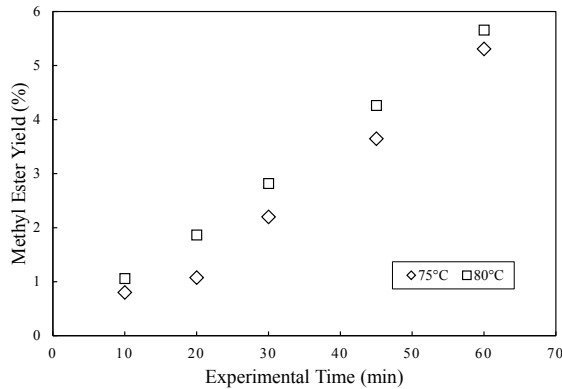


Fig. 8 Effect of reaction temperature on FAME yield

提案した反応器により FAME 合成に成功したが、ミスト反応器の場合、気液接触時間が長くないと効率が悪いと考えられ、気液接触部を長くした反応器、すなわちスプレインゾルの挿入部に約 13cm のエクステンションチューブを取り付け、接触時間の影響を調べた。その結果を Fig. 9 に示す。明確な差ではないものの、接触時間が収率に影響することが示された。なお、あまり差が出なかった理由には、径が小さく液滴がチューブ壁面に付着してしまうことが考えられ、既に改良した反応器では大幅な収率向上が見られている。

これまで収率の結果を示した図の横軸の時間スケールは従来法のものとはあまり変わらないか、逆に小さい値となっている。しかしながら、液滴がメタノール蒸気と反応する時間は噴霧されてから反応器底部に回収されるまでの時間である。そこで、観測された液滴径から終末速度を概算するとともに、トリオレインが循環に要する時間を求め、これより液滴のメタノール蒸気との接触時間を推算した。その結果、反応時間 60 分は約 2.3 分に相当することが示された。60 分での収率は約 5.5% であり、その比較を Fig. 10 に赤で示す。図中 P1, P2 はバッチ反応器によるもので、前者は攪拌のみ、後者は超音波照射を行った結果である。これよりミスト反応器の優位性がわかる。

以上、得られた結果を総括すると、まず当初想定していた放電の導入は効果が見られる一方で、副生成物の生成などのため、プロセス化を考えるとこの導入は適切ではないこと、

一方、もう一つの提案であったトリオレインを、固体触媒を含む形で超音波によりミスト化してメタノール蒸気中に噴霧する場合には、反応界面の増加や反応温度をメタノールの沸点以上に上げられることから反応速度を大幅に上昇させることができ、この提案の有効性を確認すると共に、循環量、触媒量、温度の条件の影響を明らかにした。そして本提案法は、バイオディーゼル合成において、常圧下で前例のない高温で高速合成を実現する方法として有望であるといえる。

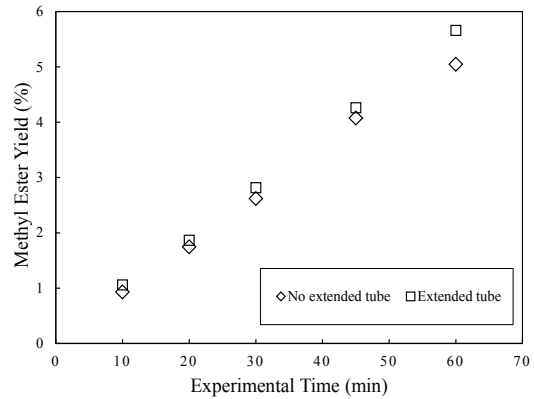


Fig. 9 Effect of extension tube on FAME

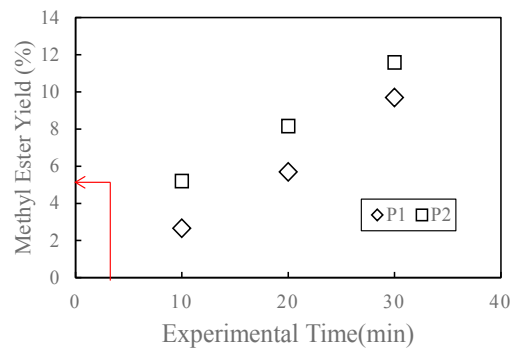


Fig. 10 Comparison between mist reactor and conventional reactors

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)

[学会発表] (計 1 件)

- ① R. Vitidsant, S. Kodama and H. Sekiguchi, "Transesterification of Triolein and Methanol on CaO in Three Phase Reactor", the 17th Congress, Asian-Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCCChE), 2017.8, Hong Kong (Accepted).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関口 秀俊 (SEKIGUCHI, HIDETOSHI)

東京工業大・物質理工学院・教授

研究者番号：50226643