

氏名	辻 崇裕
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成22年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)化学工学専攻
学位論文題目	イオン交換樹脂を不均相固体触媒とした新規なバイオディーゼル燃料製造プロセスに関する研究
指導教員	東北大学教授 米本 年邦
論文審査委員	主査 東北大学教授 米本 年邦 東北大学教授 猪股 宏 東北大学教授 塚田 隆夫

論文内容要旨

バイオディーゼル燃料(BDF)となる脂肪酸エステルは、動植物の油脂(トリグリセリド)と低級アルコールとのエステル交換反応によって合成される。現行プロセスでは、安価な均相塩基触媒が用いられるが、原料油に含まれるトリグリセリドの分解物である遊離脂肪酸と触媒塩基との副反応ケン化が生じ、燃料の収率や品質を低下させる石ケンを生じるため、安価な遊離脂肪酸高含有油を使用できない、グリセリン中に触媒が混入する、などの問題がある。このような背景から、各国において BDF の厳格な品質基準が定められている。この基準を満たすため、現在稼働中の均相塩基触媒法のプロセスでは、主反応であるエステル交換自体が単純な操作であるにも拘らず、その前後に、水分除去や遊離脂肪酸除去などの前処理とアルコール回収や温水洗浄などの後処理の工程が必要とされる。これらの付加的な処理は、多量のエネルギー消費や廃棄物排出という別の問題を引き起こす。このため、現行の BDF 製造法は、環境に優しい燃料を環境に負荷を与えて製造するという矛盾のある技術となっている。

本研究では、生成物との分離が容易で石ケンを生成しない不均相固体触媒としてイオン交換樹脂触媒を用い、遊離脂肪酸高含有油をも原料として利用可能な新規なバイオディーゼル燃料製造プロセスの構築を目的とする。まず、主反応となる陰イオン交換樹脂を触媒としたトリグリセリドのエステル交換の前処理として、陽イオン交換樹脂を触媒とした遊離脂肪酸のエステル化を組み合わせたプロセスを構築し、遊離脂肪酸の含有量が高い米糠原油とエタノールを原料とした BDF 連続製造を行う。次に、現行プロセスで用いられるメタノールを用いた系で陰イオン交換樹脂触媒によるエステル交換に及ぼす反応物モル比の影響を検討し、均相塩基 NaOH 触媒を用いた場合と比較する。最後に、メタノールを過剰添加しない BDF 製造プロセスを構築するため、メタノール系で主反応エステル交換の適切な操作条件を検討して製造装置をスケールアップし、廃食油とメタノールを原料とした BDF の連続製造を行い、得られた BDF の品質評価、触媒の再生処理条件の適切化を行う。

第1章 緒論

BDF の有用性と現行製造プロセスの問題点を述べるとともに、BDF 製造法に関する研究の現状を紹介した。また、本研究の目的および概要を述べた。

第2章 遊離脂肪酸高含有油を原料とした BDF 製造プロセスの開発

動植物油から搾油した原油や廃食油は、脂質分解酵素リパーゼや高温加熱によるトリグリセリドの加水分解によって生成した遊離脂肪酸を含有することが多い。遊離脂肪酸は、塩基触媒と副反応ケン化を生じ、BDF の収率や品質を低下させる石ケンを生成する。含有量が 0.5wt% 以下の油を原料とすれば、石ケンの影響が小さいという報告があることから、現行プロセスでは、原料油に含まれる遊離脂肪酸を 0.5wt% 以下まで除去する前処理プロセスが必要となる。しかし、実際にはコスト高のため、この操作は行われておらず、含有量 0.5wt% 以下の原料油の

みが用いられている。つまり、安価で食と競合しない遊離脂肪酸高含有油を利用できない。

本章では、安価な遊離脂肪酸高含有油を原料とした簡便な BDF 製造プロセスの構築を目的とし、まず主反応となる陰イオン交換樹脂を触媒としたトリグリセリドのエステル交換の適切な操作条件を探索するため、モデルトリグリセリドとエタノールを原料とした連続エステル交換実験を行い、反応挙動に及ぼす樹脂性状の影響、溶液供給流れ方向の影響、再生処理の影響を検討した。その結果、架橋度が 3% と低い I 型(官能基が 4 級アンモニウム基)の OH 型陰イオン交換樹脂 XPA306 がイオン交換容量の 20 倍という高いエステル交換活性を示すことを明らかにした。液流れ方向の検討では、上昇流の方が下降流よりも同じ樹脂量で合成できる BDF が多いことがわかった。また、触媒活性が消失するまで連続エステル交換実験を行った後に再生処理を行った場合でも触媒活性を完全回復でき、繰り返し利用可能であることを示した。次に、米糠原油とエタノールからなる混合溶液を、各樹脂を充填した 2 つの反応器に連続的に供給することで、BDF の連続製造を行った。得られた流出溶液の遊離脂肪酸残存率は零、トリグリセリド、ジグリセリドの残存率は 1.4% 以下となり、高純度の BDF を合成できた。従って、本プロセスは、遊離脂肪酸高含有油を原料として高品質の BDF を製造可能であることが明らかになった。

第 3 章 回分エステル交換の反応挙動に及ぼす反応物モル比の影響

BDF が真にカーボンニュートラルな燃料となるためには、副原料として発酵で製造されるエタノールが使用されるべきである。しかし、発酵エタノールが均相塩基触媒の活性を阻害する水を含む点とプロセスの採算性の点から、現行の BDF 製造プロセスでは、化石資源から合成されるメタノールが使用されている。これまでの研究から、反応の化学量論比であるトリグリセリド：メタノール=1：3 では高い BDF 収率を得ることができず、1：6 以上とメタノールを過剰に添加することで 95% 以上の収率を得ることができると報告されている。そして、量論モル比条件では、エステル交換の反応平衡が生成物側にないため、反応率増大に過剰なアルコール添加が必須であるという共通の知見が確立しており、1：6 というモル比は、均相塩基触媒を用いた現行の製造プロセスでも採用されている。しかし、このモル比条件では、常圧下で反応溶液が油水二相系を形成し、反応速度が相間物質移動に制限され、また、化学量論比以上に添加されたメタノールは当然生成物中に残存する。また、製品燃料中の残存メタノール量は 0.20wt% 以下と定められているため、この基準を満たし、かつ未反応メタノールを有効利用するために、現行プロセスではエステル交換後にメタノールの減圧回収操作が行われており、エネルギー負荷を生じている。

本章では、現行プロセスの副原料であるメタノールを用いた系で陰イオン交換樹脂によるエステル交換挙動を明らかにすることを目的とする。まず、モデルトリグリセリドとメタノールからなる反応溶液の相状態に及ぼすメタノール添加量の影響を検討した。その結果、反応溶液が均一相を形成する最もメタノール添加量が大い条件はモル比 1：3.9 であり、エステル交換の化学量論モル比 1：3 よりも幾分大きいメタノール比まで相互溶解することがわかった。次に、廃食用油とメタノールを原料とし、均相塩基触媒として NaOH を用いて回分エステル交換実験を行い、反応挙動に及ぼすモル比の影響を検討した。トリグリセリドとメタノールのモル比を 1：6、1:3.9 とした場合、どちらもトリグリセリド残存率が速やかに減少し、3 時間でほぼ零、すなわち反応がほぼ 100% 進行した。また、トリグリセリド残存率は、わずかに 1：3.9 の方が 1：6 よりも早く減少した。これは、1：3.9 では均一相が形成され、油水界面の物質移動抵抗がなくなるためと考えられる。また、モル比が変化しても、反応挙動は影響を受けないことから、反応平衡が関与しないと考えられる。量論比 1：3 までメタノールを減少させた場合、反応は 100% 進行せずに停止した。これは、反応平衡ではなく、副反応ケン化による触媒枯渇によって反応の進行が停止したと考えられる。さらに、新規な不均相固体触媒である陰イオン交換樹脂を用いて同様の実験を行い、均相塩基触媒を用いた場合と反応挙動を比較した。樹脂触媒を用いた場合、化学量論モル比 1：3 でも、トリグリセリド転化率は 99.7% と高い値となった。樹脂触媒では、均相塩基に比べて触媒消費が生じにくく、量論比でも触媒活性が存在したため、反応がほぼ 100% 進行したと考えられる。これより、樹脂触媒を用いると、メタノールを過剰添加せずに、高いトリグリセリドの転化率で高品質の BDF を製造可能であることが明らかになった。

第4章 アルコールを過剰添加しないBDF製造プロセスの開発

3章の検討により、陰イオン交換樹脂を触媒とした場合、エステル交換の化学量論モル比であるトリグリセリド：メタノール=1：3の条件で、反応が100%進行することが明らかとなった。このことは、アルコールを過剰添加しないBDF製造プロセスが構築可能であり、生成物中に未反応アルコールが残存しないため、エネルギー負荷を与えるアルコール回収操作を省略できると考えられる。一方、陰イオン交換樹脂は、副反応によって触媒活性が消失するため、定期的な再生操作が必要となる、2、3章では、触媒活性を完全に回復させることを目的としたため、再生処理溶液を大過剰に使用しており、このことが製造コストや環境への負荷を与えていると考えられる。

本章では、環境調和型のBDF連続製造プロセスの構築を目的とし、まずメタノールを副原料とした連続エステル交換において、反応率100%を達成するための適切な反応器内滞在時間を探索した。原料油の種類、モル比に関係なく、滞在時間の増加と共に、トリグリセリド残存率は減少する傾向を示し、転化率100%でトリグリセリドを反応させるためには、滞在時間を170分以上に設定する必要があることがわかった。次に、連続反応装置を樹脂量で12.6倍にスケールアップし、廃食油とメタノールを原料とした系でBDF連続製造を繰り返し行い、生産性を検討すると共に、得られたBDFの品質評価を行った。樹脂量あたりの通液量を一定に保持した再生処理を行うことで、スケールアップしても反応器全体で樹脂を完全にOH型に置換できることが明らかになった。スケールアップした場合でも、樹脂体積あたり時間あたりのBDF生産量で表されるBDF生産性は変わらなかったことから、値を用いて必要生産量に応じた反応器の大きさを決定することができると考えられる。また、得られたBDFの品質評価を行った結果、メタノールを過剰添加していないため、残留メタノールは0.03wt%以下、未反応物のモノ、ジ、トリグリセリドも全て検出限界以下であった。グリセリンの分相操作を行っていないにも関わらず、遊離グリセリンは検出限界以下と、流出溶液に含まれていないことがわかった。これより、製造されたBDFの精製処理なしに廃食油から高純度のBDFを連続製造できると考えられる。最後に、再生操作時の流出溶液組成の分析を行い、再生処理条件の適切化に取り組んだ。この結果、樹脂量あたりの溶液使用量を最大で70%削減し、環境負荷を軽減させることができた。

第5章 総括

前章までの内容を各章毎にまとめ、本論文を総括した。

論文審査結果の要旨

バイオディーゼル燃料(BDF)は従来の石油系ディーゼル燃料である軽油に比べ、排ガスがクリーン、カーボンニュートラルなど多くの利点を有する。現行製造プロセスでは、安価な均相塩基触媒が用いられるが、原料油に含まれる油脂(トリグリセリド)の分解物である遊離脂肪酸と触媒塩基との副反応ケン化が生じ、燃料の収率や品質を低下させる石ケンを生じるため、安価な遊離脂肪酸高含有油を原料として利用できないという問題がある。著者は、生成物との分離が容易で石ケンを生成しない不均相固体触媒としてイオン交換樹脂触媒を用い、遊離脂肪酸高含有油をも原料として利用可能な新規なバイオディーゼル燃料製造プロセスの構築を行った。本論文はこれらの成果を纏めたもので、全編5章からなる。

第1章は、緒論である。

第2章では、遊離脂肪酸高含有油を原料として利用可能な製造プロセスの構築を目的とし、主反応となる陰イオン交換樹脂を触媒としたトリグリセリドのエステル交換の前処理として、陽イオン交換樹脂を触媒とした遊離脂肪酸のエステル化を組み合わせる連続BDF製造を行った。そして、従来法では利用できない遊離脂肪酸含有量14wt%の米糠原油とエタノールを原料として、高い転化率と純度でBDFを連続製造可能であることを実証した。

第3章では、一般的に用いられる副原料であるメタノールを用いた系での主反応のエステル交換挙動に及ぼす反応物モル比の影響の検討を目的とし、陰イオン交換樹脂や均相塩基を触媒として、廃食油とメタノールを原料とした回分エステル交換実験を種々の反応物モル比で行った。樹脂触媒を用いた場合、均相塩基触媒の場合と異なり、反応物モル比を化学量論比であるトリグリセリド：メタノール=1：3とした条件でも、高い転化率で石ケンを含まない高品質のBDFを製造可能であることを明らかにした。

第4章では、第3章の結果をもとに、廃食油を原料としたメタノールを過剰添加しないBDF連続製造プロセスの構築を行った。この結果、メタノールの減圧蒸留などの精製処理なしに廃食油から高品質のBDFを連続製造可能であることがわかった。さらに、樹脂触媒の再生処理の最適化を行い、樹脂量あたりの再生処理溶液使用量を最大で70%削減可能であることを実証した。

第5章は、本論文の総括である。

以上要するに本論文は、イオン交換樹脂を触媒とし、現行製造法で利用できない安価な遊離脂肪酸高含有油を原料とし、メタノールの使用量を削減した新規なBDF製造プロセスを開発したものであり、反応プロセス工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。