

Micro Review

## 低炭素社会に向けての有用資源の高度エネルギー転換

Advanced Energy Conversion of Useful Resources toward Low-Carbon Society

福岡女子大学人間環境学部 草壁 克己、  
孫 誠模、Mohammad F. Irfan

Fukuoka Women's University Katsuki Kusakabe,  
SungMo Son and Mohammad F. Irfan

The numerous actions for reduction of carbon dioxide concentration in air and for saving of energy supply from fossil fuel resources have been considered and developed to realize a low-carbon society. In our laboratory, advanced biodiesel synthesis from waste recycle oils such as an electrolysis method and a rapid catalytic method in microtube reactor were investigated. Basic research of CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gasification of coal was started as a subject of Novel Carbon Resources Sciences.

### 1. はじめに

将来の環境やエネルギーと人間との係わり合いをどのようにするべきかという選択が21世紀に暮らす私たちに悩ましい問題として投げかけられている。この問題を人類共通のものとして単純化し、さらに数値として突きつけられているのが、大気中の温室効果ガスである二酸化炭素濃度である。わが国では2007年に、地球温暖化に関する総理のイニシアティブ「クールアース50」が発表され、この中で世界全体の温室効果ガス排出量を現状に比して2050年までに半減するという長期目標が提案されている。全世界でこの計画を達成するためには、先進国では80%の削減が必要であるとして、2009年夏には環境大臣から80%削減ビジョン<sup>1)</sup>が報告されている。目標達成のためのシナリオのオリジナルデータとしては2008年に経済産業省が発表した「クールアース—エネルギー革新技術計画」<sup>2)</sup>があり、この中で報告されている大幅な二酸化炭素削減を達成するための重点的に取り組むべきエネルギー革新技術は以下のとおりである。

(発電・送電部門)

- 高効率天然ガス火力発電
- 高効率石炭火力発電
- 二酸化炭素回収・貯留技術(CCS)
- 革新的太陽光発電
- 先進的原子力発電
- 超電導高効率送電

(運輸部門)

- 高度道路交通システム(ITS)
- 燃料電池自動車
- プラグインハイブリッド自動車・電気自動車
- バイオマスからの輸送用代替燃料製造

(産業部門)

- 革新的材料・製造・加工技術
- 革新的製鉄プロセス

(民生部門)

- 省エネ住宅・ビル
- 次世代高効率照明
- 定置用燃料電池
- 超高効率ヒートポンプ
- 省エネ型情報機器・システム
- HEMS/BEMS/地域レベルのEMS  
(部門横断的な技術)
- 高性能電力貯蔵
- パワーエレクトロニクス
- 水素製造・輸送・貯蔵

地球温暖化という大病に対して、施される即効性のある外科的治療として、原子力発電の普及、CCS技術、革新的製鉄プロセスなどが考えられるが、リスクや立地などの状況で2050年までの手術は不可能である。薬を中心とした内科的治療としては、太陽光発電、電気自動車への転換、バイオマス利用、次世代高効率照明などが考えられ、これらは分散型であり、資源量、二酸化炭素削減効果、遅効性などの点を再点検する必要がある。この病気は生活習慣病のようなものであり、わが国における民生用エネルギー消費量の増大を考えれば、生活者への教育によるエコ意識の向上が最も効果的な治療法であるような気がする。新しい目標の大々的な喧伝により、影が薄くなりつつある京都COP3における二酸化炭素削減目標であるが、最終ゴールである2012年までに少し時間的余裕はあるとはいえ、目標は達成できないとみられている。さらにインパクトの大きな2050年までの削減目標は無謀の感はあるが、科学技術者は不可能を可能にするために、日夜努力をするほかにすべはない。

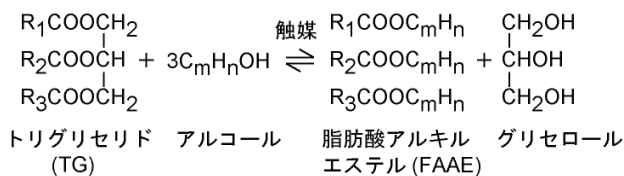
新炭素資源学COEでは、炭素資源の有効利用と地球環境保全を学構築の中心として教育が進められ、多様な分野で革新技術の探求が行われている。筆者らの研究室では、石炭ガス化複合発電とCCS技術とを組み合わせたゼロエミッション石

炭ガス化複合発電プロジェクト<sup>3)</sup>の基礎研究として、石炭のO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>ガス化反応の反応機構の解明と反応速度の評価に関する研究を行っている。これは、まさに新炭素資源学COEの中核研究であり、迅速な成果が求められている。もうひとつ取り組んでいる研究テーマは高効率高速バイオディーゼル合成法の開発である。バイオ燃料の研究としては、わが国では二酸化炭素排出量の大きいガソリン車が普通車として普及していることや、発酵技術の優位性からバイオエタノールの研究開発が主流である。一方、すでに廃食用油から生産を行っているバイオディーゼルではあるが、それゆえに経産省のエネルギー革新技術の中では全く取り上げられていない。バイオ燃料の普及には食糧資源との競合という点や現状における1次エネルギーとしての寄与を考えると、エネルギー問題としては22世紀あたりを目標とした研究開発であるかもしれない。化石資源から得られる1次エネルギーの高価格化は進み、価格の急騰化なども避けられない。化石資源の枯渇が近づくのは間違いない。22世紀以降で利用できるエネルギーを想定すればバイオ燃料の比重が高くなると予想されるので、バイオディーゼル油(Biodiesel fuel, BDF)の開発という革新的ではないローテク技術を持続、発展させることは重要である。

本稿では、O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>ガス化反応に関する研究については昨年度から開始した研究であり、研究を総括するまでの成果は出ていないので、本研究室のG-COE特別研究員Irfan博士のリサーチレポートを参照されたい。ここではBDF合成に関する最新の成果を報告する。

## 2. バイオディーゼルの高効率高速合成

BDFは植物起源のため生分解性があり、環境に優しい再生可能エネルギーなので代替ディーゼル油として注目されている<sup>1-3)</sup>。一般的なBDF合成では油脂に含まれるトリグリセリド(TG)をアルコールと触媒存在下でエステル交換反応を行い、生成する脂肪酸アルキルエステルをBDFとして利用する。



触媒としてはアルカリ触媒と酸触媒があるが、実プロセスでは反応速度が速いという理由からアルカリ触媒が用いられている。酸触媒は遊離脂肪酸(Free fatty acid; FFA)を多く含む原料油を使用する場合に、アルカリ触媒によるエステル交換を行う前の処理としてFFAのエステル化反応に用いられる。酵素触媒法の開発が進められているが、現状では酵素が高価で、活性が不安定である。無触媒プロセスである超臨界法は高BDF収率、短い反応時間、副生するグリセロールが高純度などの利

点を持つが、高温高压操作のためエネルギー消費が大きくや装置コストが高いなどの問題がある。

石油系ディーゼル油に比べBDF生産コストは高く、生産コストの約70-80%を原料費が占める<sup>4)</sup>。EUやアメリカにおける最近のBDFの増産によって植物油の価格が高騰しており、コスト低減のために原料油を植物油から廃食用油、動物性脂肪、微生物由来油、非食用油のような低質油へとシフトしつつある。日本国内では廃食用油からのBDF合成が盛んであるが、今後、製造コストの削減、新規BDF合成プロセスの開発が必要である。

アルカリ触媒を用いたバイオディーゼル(BDF)合成では、界面での物質移動抵抗などが問題となる<sup>1,2)</sup>。そこでBDF合成の高速化を行うには界面積の増大あるいは界面の消失による均相反応化が有効である。福岡女子大学ではマイクロチューブリアクターを用いることで界面積増大を、また、共溶媒としてジメチルエーテル(DME)を用いることで均相化を行い、FAMEの高効率高速合成を実現したので報告する。

### 2-1. マイクロリアクターを用いたBDF合成<sup>3-5)</sup>

マイクロリアクターによるBDF合成はT字型ジョイントとマイクロチューブを組み合わせた流路を用いて、出口におけるFAME収率、反応率を決定した。さらに、メタノールを赤色色素で着色し、実体顕微鏡を用いてチューブ内部の流動状態を詳細に観察した。図1に示すように回分反応器では反応時間600秒でヒマワリ油のエステル交換反応が終了するが、同じ条件でマイクロリアクターを用いると240秒で反応率がほぼ100%となった。これはチューブ内にスラグ流となり界面積が増大し、加えて各スラグ内に形成される内部循環流によって物質移動が促進されるからである。図2はマイクロリアクターによるBDF合成における反応率に及ぼすチューブ径およびメタノール/油モル比の影響を示す。この実験ではすべて滞留時間を28秒とした。チューブ径が小さいほど、線流速の増加による物質移動の促進により反応率は向上した。エステル交換反応時の流動状態を観察したところ、チューブの入口領域では油相とメタノール相からなるスラグ流が形成された。反応が進行すると共に

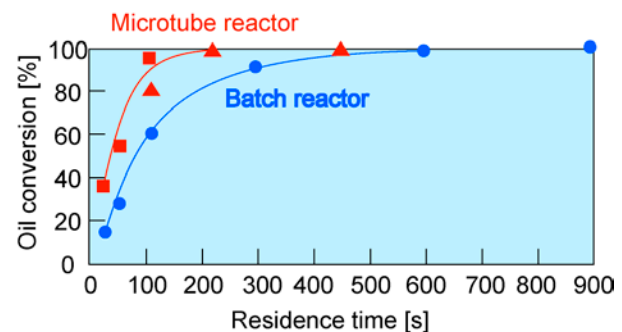


図1 マイクロリアクターによるBDF合成

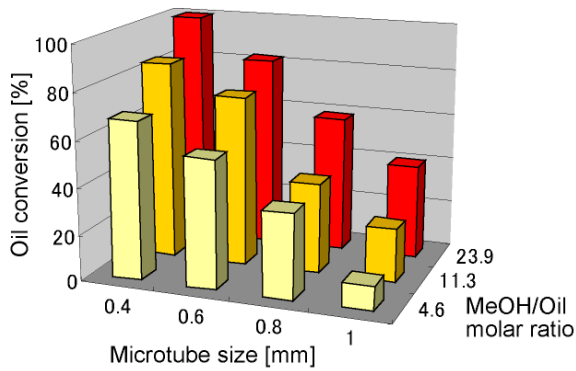


図2 マイクロリアクターによるBDF合成における反応率に及ぼすチューブ径およびメタノール/油モル比の影響

油相中にグリセロールと未反応メタノールからなる微小液滴が生成し、微小液滴がスラグ内を内部循環する様子が観察できた。反応が進むと油相中に微小液滴が分散した擬均相流が形成した。内径0.8mmのマイクロチューブを用い、60℃でメタノール/油モル比が23.9の条件では、擬均相流が形成する入口から300mm、滞留時間100秒で反応率がほぼ100%となった。これらの結果は中間生成物であるモノグリセリドやジグリセリドなどの界面活性が影響していると考えられる。同様の実験を油中に水分や遊離脂肪酸を多く含む廃食用油で行うと、油相中のグリセロールの微小液滴の生成が抑制されることがわかった。

### 2-2. 共溶媒を用いた均相BDF合成<sup>4,6-8)</sup>

油相とメタノール相は溶けないので、2相間の物質移動抵抗は反応速度に大きく影響する。本研究では共溶媒としてジメチルエーテル(DME)を使用した。DMEは安定で環境に優しい溶媒であり、かつ常温で気体なので反応は加圧下で行う。反応後に常圧にもどすとDMEが気化するので、分離が容易でリサイクル使用が可能である。DMEを用いた種々の植物油のエステル交換反応では、室温条件でも1分以内に反応率は100%に達した。また、マイクロチューブリアクターを用い、ジエチルエーテルを共溶媒とした場合にはチューブ入口付近では均相となり界面の物質移動抵抗が消失するが、反応が進むとグリセロールが相分離して、グリセロールの赤色微小液滴が形成し、大部分の微小液滴は凝集せずに連続相内に分散したが、一部の微小液滴は合一によって次第に大きくなり、最終的にはチューブ内でスラグを形成した。

### 2-3. 電解法によるBDF合成<sup>9)</sup>

アルカリ触媒を使用せずにBDFを合成する方法として電解法を用いた。コーン油とメタノールを共溶媒としてテトラヒドロフランを用いて均相化し、さらに支持電解質として塩化ナトリウム

を用い、微量の水を加えた。電極には白金を使用した。図3に示すようにカソードでは水電解による水素発生と共にOH<sup>-</sup>が生成する。アノード側では酸素発生と塩素発生が共に起こる。塩素発生が進むと反応溶液は塩基性となるので、トリグリセリドのエステル交換反応が進行する。メタノール自体が電解反応に寄与することでCH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>が生成することも考えられる。

BDFの電解合成において一定時間電解を行った後に電解を中止して化学反応によるBDF合成を行い、電解を継続した場合と比較した。図4に示すように水を0.1wt%含む場合には、10分で電解を停止しても、その後FAME収率は電解を継続した場合と同様に増加し、1時間後にはFAME収率が96.8%に達した。一方、5分で電解を停止した場合には、溶液の塩基性が低いので反応速度は低下するが、60分後には電解を継続した場合と同じFAME収率となった。これらの結果は電解によって生成した塩基によってエステル交換反応が進行していることを示す。また、電解反応で発生した気体の塩素濃度を測定したが、塩素を検知することはなかった。

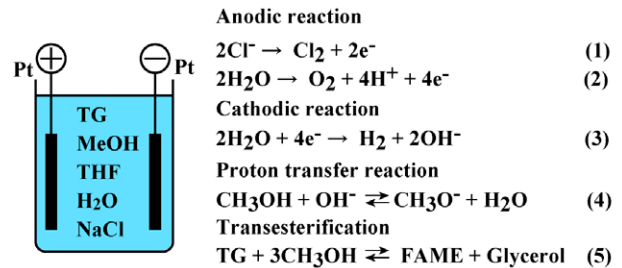


図3 電解法によるBDF合成における素反応

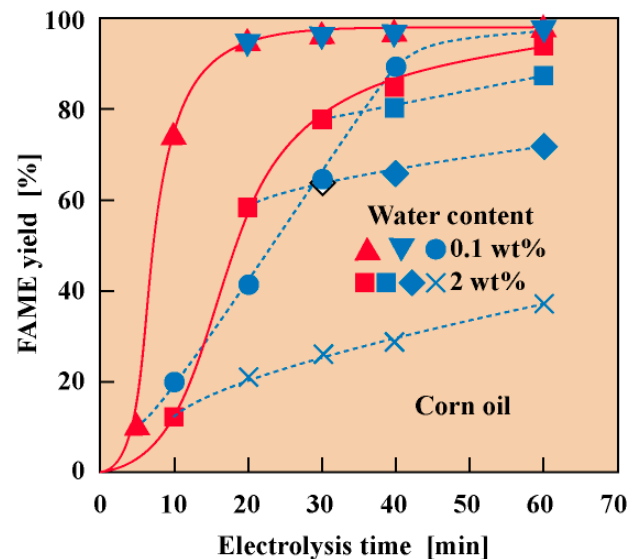


図4 電解中断後のFAME収率FAME

実線:連続電解、破線:電解後の触媒反応、電解電圧18V、メタノール/油モル比=24、THF/メタノールモル比=0.25

### 3. おわりに

バイオディーゼル燃料油の合成に関する研究は、ドイツを中心としたEU、中国、そして東南アジア諸国で活発に行われている。わが国では超臨界法や酵素法あるいは水素化処理を行う第2世代バイオディーゼルに関する研究が注目されているが、実際に行われている合成プロセスは触媒法である。今後、EUなどはプラントのスケールアップが進むと考えられるが、発展途上国では比較的小規模のプラント開発をする必要があり、高効率化、自動化に対応できる研究が必要になると考える。

### 参考文献

- 1) 官 国清ら, (2008) 化学装置10月号, pp.29.
- 2) 官 国清ら, (2009) 環境浄化技術7月号.
- 3) G. Guan et al., (2008) Chem. Eng. Trans., 14, pp.237.
- 4) G. Guan et al., (2009) Chem. Eng. J., 146, pp.302.
- 5) G. Guan et al., (2009) Ind. Eng. Chem. Res., 48, pp.1357.
- 6) G. Guan et al., (2007) Chem. Lett., 36, pp.1408.
- 7) G. Guan et al., (2009) Fuel, 88, pp.81.
- 8) G. Guan et al., (2009) Fuel Proc. Technol., 90, pp.520.
- 9) G. Guan et al., (2009) Chem. Eng. J., 153, pp.159.