令和6年度若手研究者による研究成果発表会



1/22

3RF-2102

油脂産業で大量発生するフーツの完全循環を目指す コルベ電解システムの開発

東北大学 大学院工学研究科 化学工学専攻 助教 廣森浩祐

令和6年11月29日

研究背景-フ-ツの発生-



1)C. Echim *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **2**,1131(2009) 植物油の製造 2) M.Dumont et al., Food Res. Int., 40,957(2007) 植物油 油糧作物 搾油 粗油 脱ガム 脱酸 脱臭 (油脂) OIL ~ 質 スカム油 《脱酸》 $R-COOH + NaOH \longrightarrow R-COONa + H_2O$ (1)・フーツは製油工程で最も大量に 苛性ソーダ 游離脂肪酸 石鹸 лk 発生する副生物の一つ ・価値がほとんどなく多くが廃棄2) フーツの組成 [%]1) 10 - 28 石鹸 油脂 12 - 13有効利用する技術が切望 水 32 - 67 その他 6 - 10 国内で年に数十万t発生

フーツ処理の現状



3/22



1)Echim C., *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 1131(2009) 2)T. Kawamoto *et al.*, JP2016-79289A

(熱利用^{2)》} 熱回収のためにボイラーで直接燃焼

Na+によるボイラーの損傷や閉塞

有効利用には<u>脂肪酸</u>だけでなく<u>Na+</u>の処理が重要 油成分 無機成分

フーツを有効利用するためのアイデア





1)H.Kolbe,*Ann.Chem.Pharm.*, **64**, 339 (1848)







5/22

《反応物》

脂肪酸 ・カプリル酸 (C8)

石鹸 ・カプリル酸ナトリウム (C8) ・カプリン酸ナトリウム (C10) ・ラウリン酸ナトリウム (C12)



Schematic diagram of experimental apparatus

《分析》

・pH ・反応物と生成物: GC-FID

《電極》

Pt (25×35 mm, 80 mesh)

反応挙動の確認



6/22

《反応挙動(C8)》



Concentration profile during electrolysis with R-COONa $(C_{\text{RCOO}^-,0}=0.12, V=20, T=20)$

〈反応初期〉 塩でもコルベ電解が進行 ⇒既往のコルベ電解と同じメカニズムで生成¹) 反応に伴いpHが増加 ⇒NaOHが生成

〈反応後期 (2000C以降)〉

コルベ電解 pHの増加 } 反応が頭打ち

1)HJ,Schater et al.,Electrochemistry,5,91-151(2005)



7/22

《目的》フーツを完全利用するための電解システムの構築



- ・電解装置の設計
- ・電解システムの技術評価
- ・実サンプル利用の際の課題抽出

電解挙動の把握



8/22



Conceptual diagram of reaction mechanism at anode

水系:

OH⁻ の移動速度は十分に速い²⁾ ⇒物質移動速度の影響なし

1) K,Hiromori et al., *JCEJ*,**57**,2332621(2024) 2) N.Agmon,*Chem.Phys.Lett.*,**319**,247(2000)

〈電流効率〉



 • <u>高電圧</u> e⁻ 移動(電極内)が速い ⇒電極表面でRCOO⁻ が枯渇

副反応のO2発生が促進



モデル式の導出



〈吸着〉

$$K_{i} = \frac{q_{i}}{C_{i}q_{s}} \begin{pmatrix} i = RCOO^{-}, R \cdot, \\ R - OH, OH^{-} \end{pmatrix}$$
(6)
$$q_{s} = \frac{q_{\text{total}}}{1 + \sum_{\text{all } j} K_{j}C_{j}}$$
(7)

〈反応速度〉

$$r_{1} = k_{1} q_{\text{RCOO}^{-}} (8) \qquad r_{2} = k_{2} C_{\text{R}} \cdot ^{2} (9)$$

$$r_{3} = k_{3} q_{\text{R}} \cdot C_{\text{OH}^{-}} (10) \qquad r_{4} = k_{4} q_{\text{R}} \cdot C_{\text{OH}^{2}} (11)$$

$$r_{5} = k_{5} q_{\text{OH}^{-}} (12) \qquad r_{6} = k_{6} C_{\text{H}_{2}\text{O}} (13)$$

〈電化収支〉

 $r_1+r_3+2r_4+4r_5=2r_6$ (14)

〈モデル式〉

$$\frac{dC_{RCOO^{-}}}{dt} = -r_{1} \quad (15) \quad \frac{dC_{R-R}}{dt} = r_{2} \quad (16)$$

$$\frac{dC_{R-OH}}{dt} = r_{3} - r_{4} \quad (17) \quad \frac{dC_{R'-COH}}{dt} = r_{4} \quad (18) \quad \frac{dC_{OH^{-}}}{dt} = r_{1} \quad (19)$$

$$t = 0; \quad C_{i} = \begin{cases} C_{i,0}(i = RCOO^{-}, OH^{-}) \\ 0(i = R^{-}, R^{-}, R, R^{-}, OH, R^{-}, CHO) \\ 0(i = RCOO^{-}, R^{-}, R^{-}, OH, R^{-}, CHO, OH^{-}) \end{cases}$$
(20)
$$q_{i} = 0(i = RCOO^{-}, R^{-}, R^{-}, OH, R^{-}, CHO, OH^{-})$$

〈モデル定数〉

$$j=1,3,4: \begin{cases} k_j = A_j \exp\left(-\frac{\Delta G_{E,j}}{RT}\right) & (21) \\ \Delta G_{E,j} = \Delta G_{0,j} - \alpha F nE & (22) \end{cases}$$
$$j=2 \qquad k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{\Delta G_{0,2}}{RT}\right) & (23)$$

⇒実験結果に適用し推算

[Numerical] A_j : frequency factor, C_i : concentration, E: voltage, ΔG : activation energy, q_i : active site concentaration, R: gas constant, T: reaction temperature, a: charge-transfer coefficient

実験結果への適用





11/22

モデルの妥当性の確認



<u>Simulated condition</u> reaction volume[dm³] 0.10

temperature[°C]	20
voltage[V]	20
feed conc.[mol/dm ³]	0-0.3





被覆率のシミュレーション



тоноки

目的: 電極表面の化学種分布の可視化



13/22

膜反応器の設計



《膜反応器》

陽イオン交換膜

生成したOH-と陽極の接触を抑制

→・コルベ電解の促進 ・生成NaOHの分離 」が期待



OH⁻⁻ が吸着しにくい仮想条件をシミュレート



効率の向上が示唆

膜反応器を用いた実験1)



15/22

《実験》



《結果 @500C》

Effect of membrane in anode chamber						
membrane	Conv.	Yield [%]				
	[%]	R-R	R-OH	R'-CHO	R-COOH	
without	26.7	21.8	2.5	2.3	n.d.	
with	71.9	26.3	1.6	1.5	42.5	

NaOH conc. in cathode chamber					
	before	after			
NaOH conc. [mol/L]	0.12	0.23			

膜の導入により収率が改善

1)K.Hiromori,WO2022/185975(2022)

流通装置への拡張



16/22

《モデル概念》



未知定数は膜透過の回分実験を基に推算

《シミュレーションと実験結果の比較》



モデルに基づき設計と製作を達成

プロセスシミュレーションによる評価



тоноки



《仮定》

・転化率: ワンパスで10% (プロセス全体で100%) ・生成物:コジェネレーション発電 (燃料利用) ・48% NaOH aq. (製油で再利用)

LHV > エネルギー投入量

本プロセスによりエネルギー の産生が期待



電極材料の検討





安価な材料でも目的の反応が進行

18/22

実際のフーツでの反応挙動



19/22



《コルベ電解》



繰り返し利用により転化率 が増大:

使用毎に表面が多孔化 ⇒電極が劣化







耐性の高い炭素電極の探索





《電極の劣化》 ・電極表面が多孔化 ・EDX観察 「O/Cの増加 しリンによる被毒はなし

炭素電極 CO_{2} 酸化 CO_2 Conceptual diagram of oxidative deterioration on carbon electrode

⇒酸化耐性の高い電極を探索







21/22



推進戦略

- 重点課題⑩:「地域循環共生圏形成に資する廃棄物処理システムの構築に 関する研究・技術開発」
- **重点課題④:**「環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用」

第五次環境基本計画

重点戦略③:「地域資源を活用した持続可能な地域づくり」





22/22

本研究は(独)環境再生保全機構(ERCA)の環境研究総合推進費 (JPMEERF20213R02) により実施した。

ご清聴ありがとうございました。