

令和3年度環境研究総合推進費応募課題 (革新型研究開発(若手枠))



課題番号: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 (JPMEERF20213R02)

重点課題

主: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
副:⑪ライフサイクル全体での徹底的な資源循環に関する研究・技術開発

研究代表機関:東北大学大学院工学研究科

研究代表者名:廣森浩祐

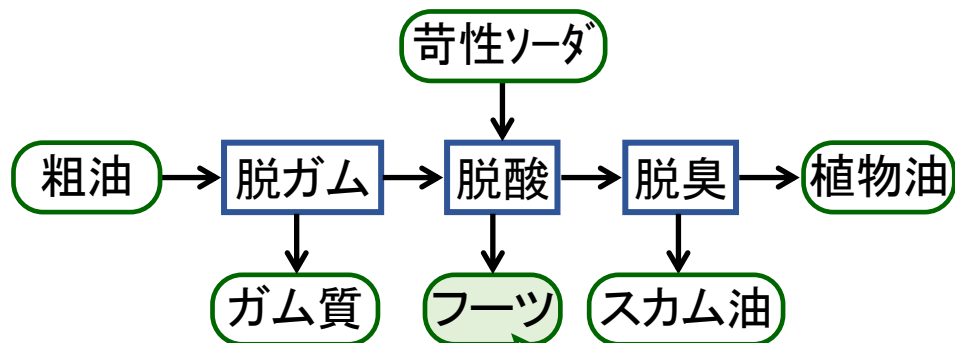
研究実施期間:令和3年度～令和5年度

令和4年9月9日

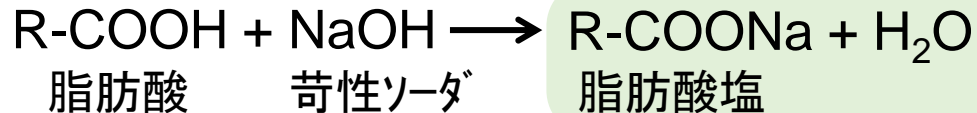
研究背景:フーツの発生量

発生過程

植物油の精製工程で発生



〈脱酸〉



フーツ



脂肪酸塩:50%
水 :40%
他(油脂) :10%

発生量

植物油生産量の10~20%

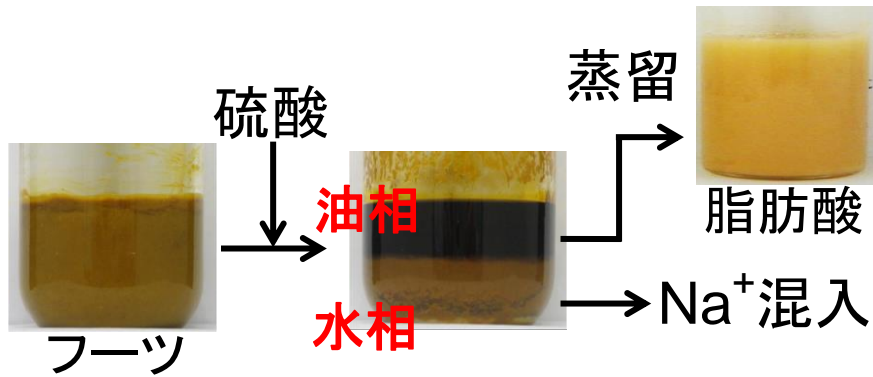
{ 世界: 約2,000万t
日本: 20万t
↳ 全国で発生



精製工場の分布図

利用法

《酸分解による回収》



課題: Na⁺を含む水相残渣の処理

《燃料利用》

フーツを直接ボイラーで燃焼



課題:

Na⁺がボイラーを閉塞、損傷

処理法

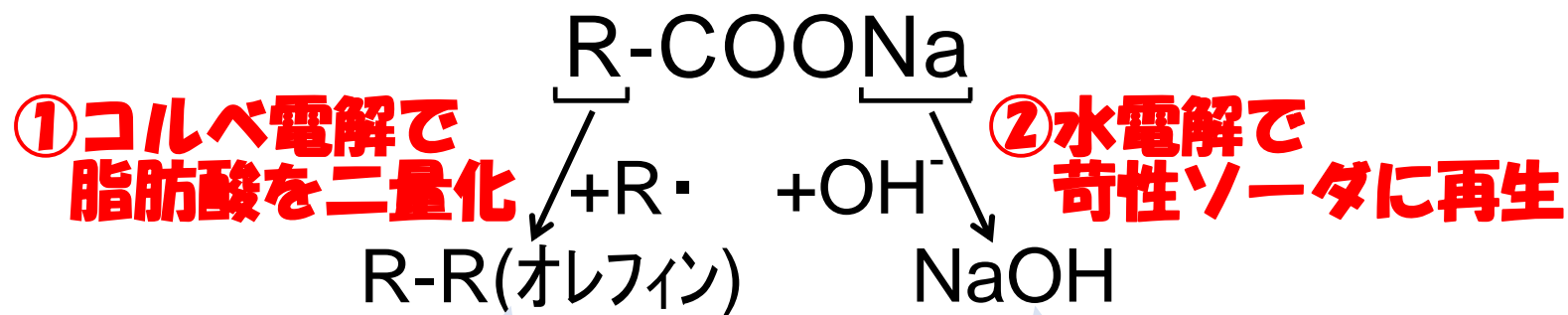
大半が活性汚泥法による廃水処理
⇒有機物濃度が高く、余剰汚泥の発生量大

有効利用には脂肪酸とNa⁺の両方の処理が重要

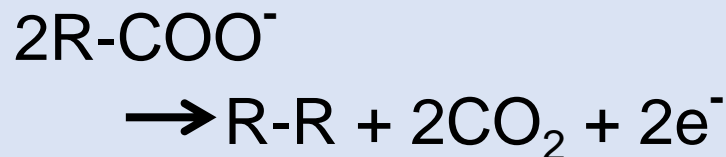
本提案:フーツの再資源化

新たな電解システムの構築

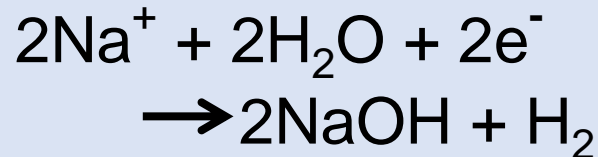
2つの電解反応を統合



《コルベ電解》



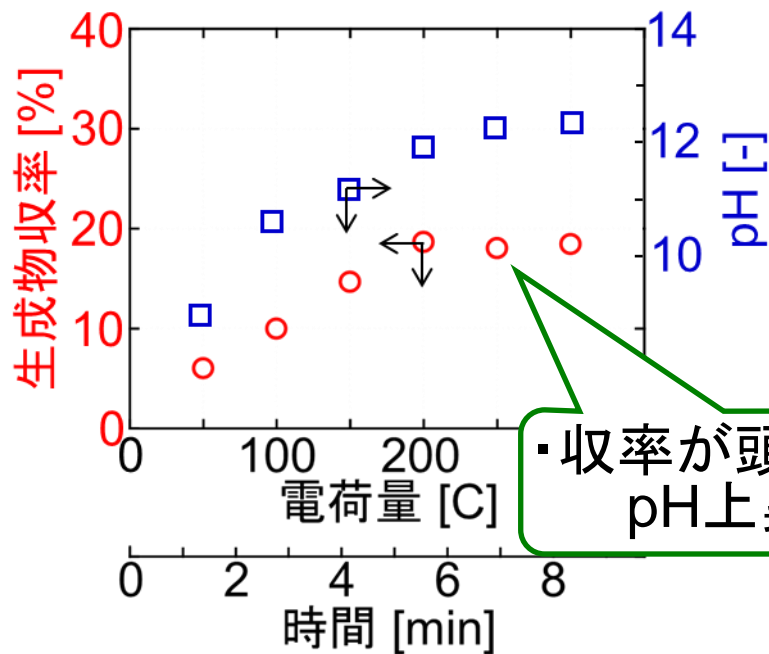
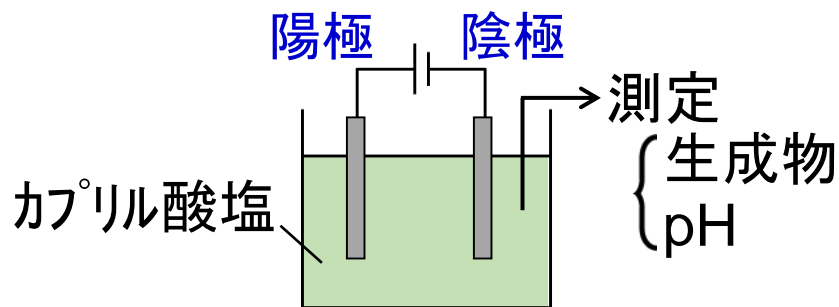
《水電解》



課題と解決法

《予備検討》

市販の電解槽を利用

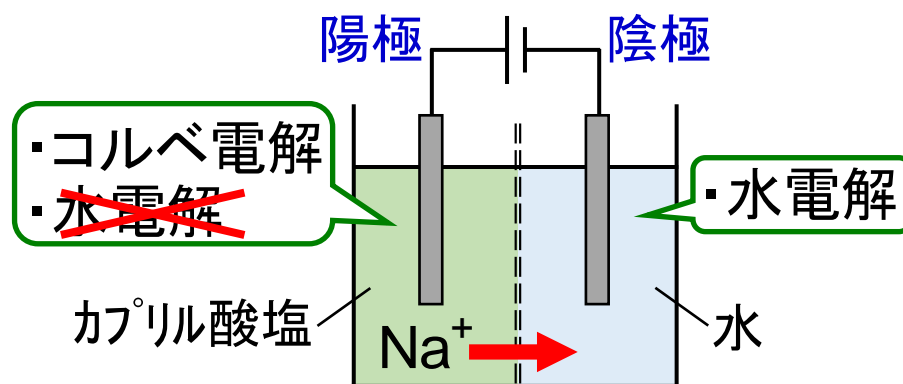


・収率が頭打ち
pH上昇⇒陽極でも水電解が進行

《解決法》

イオン交換膜を導入

↳工業的なNaOH製造で利用



Na⁺移動の適切化(pHの制御)
⇒陽極槽での水電解抑制

目標:フーツの再資源化を達成するコルベ電解システムの構築

達成目標	2021年度	2022年度	2023年度
1.ラボスケールのイオン交換隔膜装置の試作と改良	→	→	→
	電解槽の製作	電解槽の改良	電解槽の設計方針の決定
2.モデル原料系で脂肪酸塩収率60%以上を達成する操作条件の探索	→		
	実験による検討	計算による検討	安価な電極の探索
3.実原料系で検討、モデル系と比較し、課題を抽出・解決策を検討			→
		不純物成分の特定	実サンプルでの実験

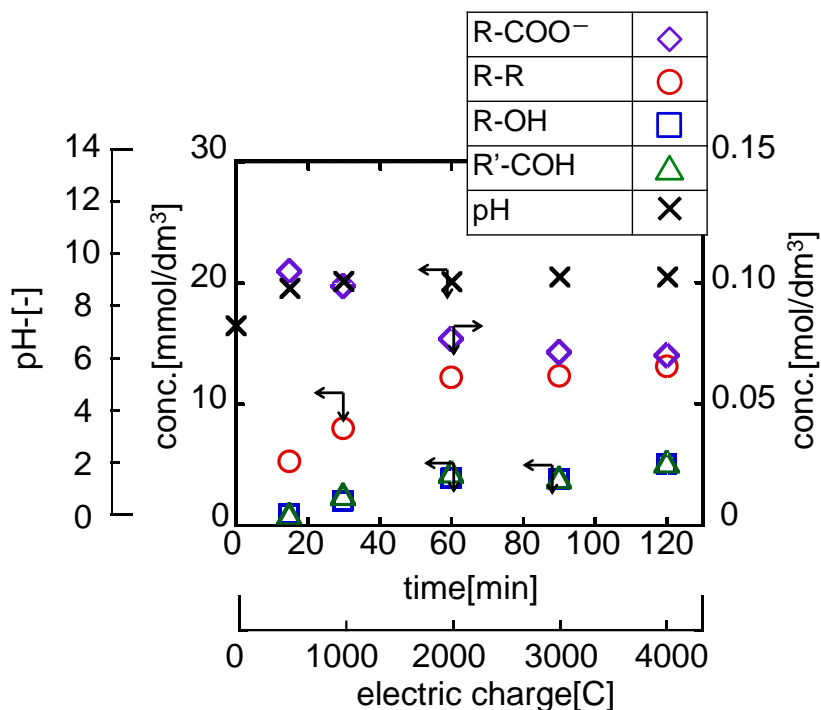
目標1, 2

- ・電解槽を作製し、モデル試薬系で電解反応実験を実施
⇒操作条件の影響を検討
- ・電解槽の設計方程式の導出
⇒「①各電極での反応」、「②イオン交換膜を介したNaイオンの移動」を表現できる速度論モデルを構築し、反応が優位に進行する条件の探索
- ・安価な電極の探索
⇒カソード、アノードそれぞれで実施

目標3

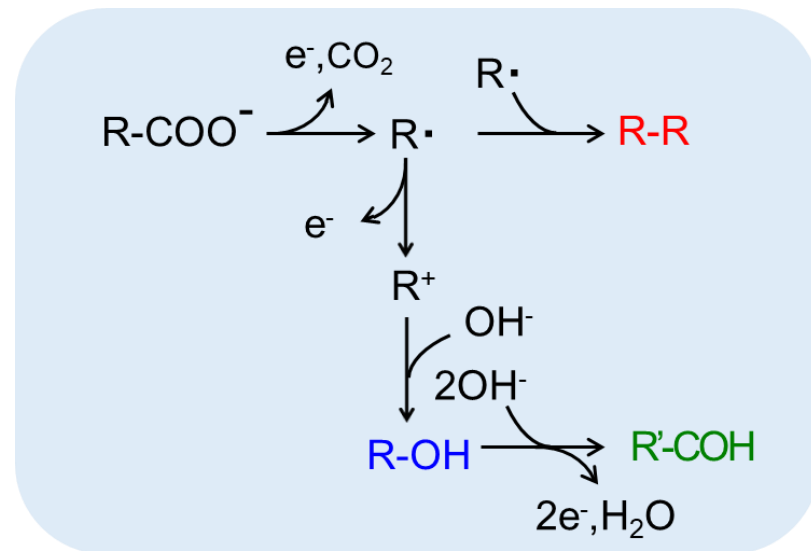
- ・不純物成分の影響の検討
⇒実際のサンプルを入手し成分分析を実施

電解挙動の把握



Profile of yield and pH during electrolysis experiments with R-COONa ($C_{R-COO^-} = 0.12$, $V=20$, $T=20$)

《反応機構》

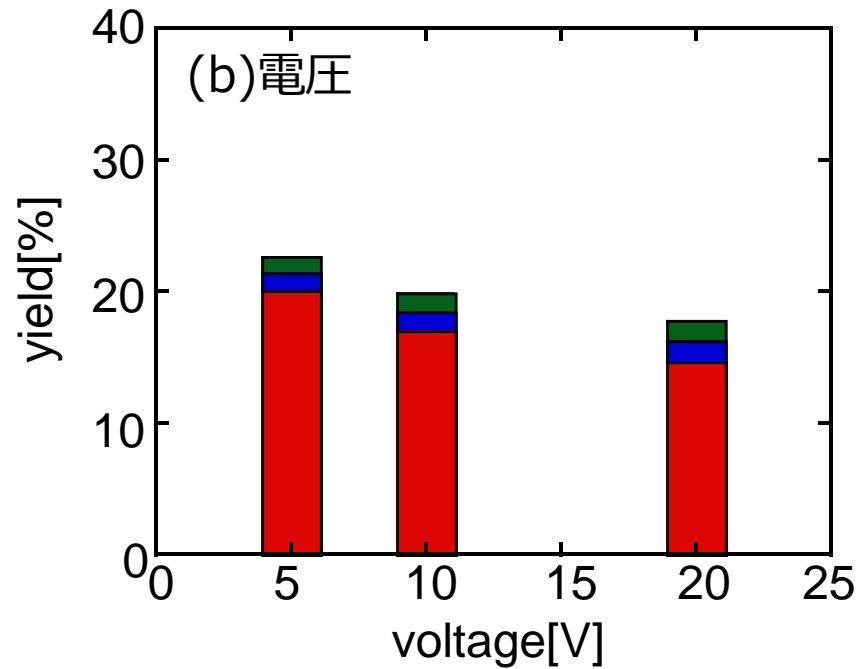
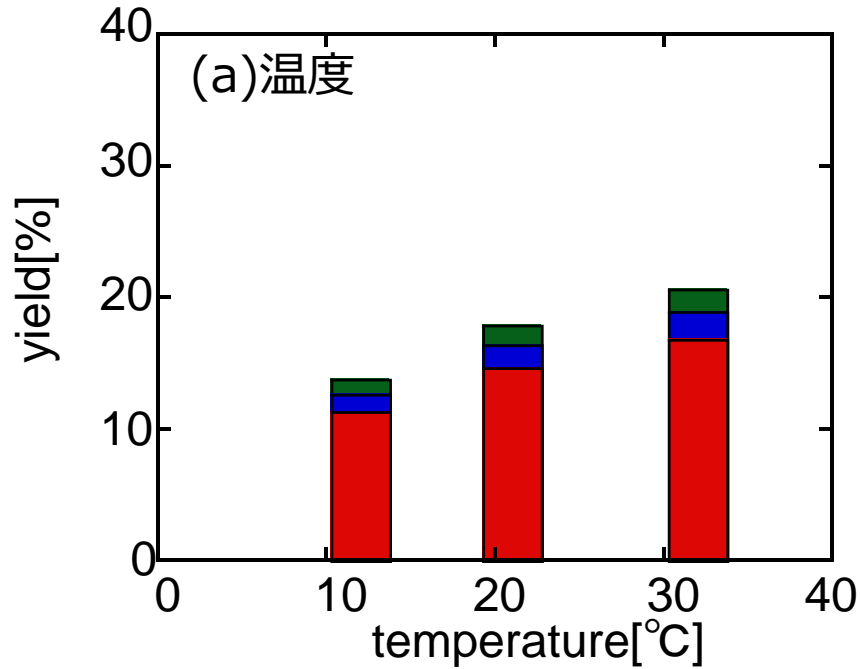


〈反応初期〉

- ✓ 各生成物濃度増加
⇒ コルベ電解が進行
- ✓ pHの増加
⇒ NaOHの生成

〈反応後期〉 (2000C以降)

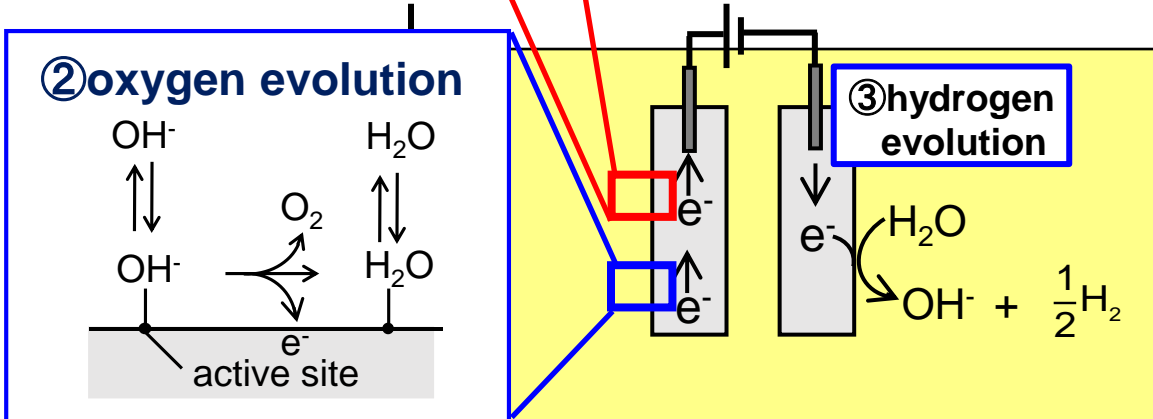
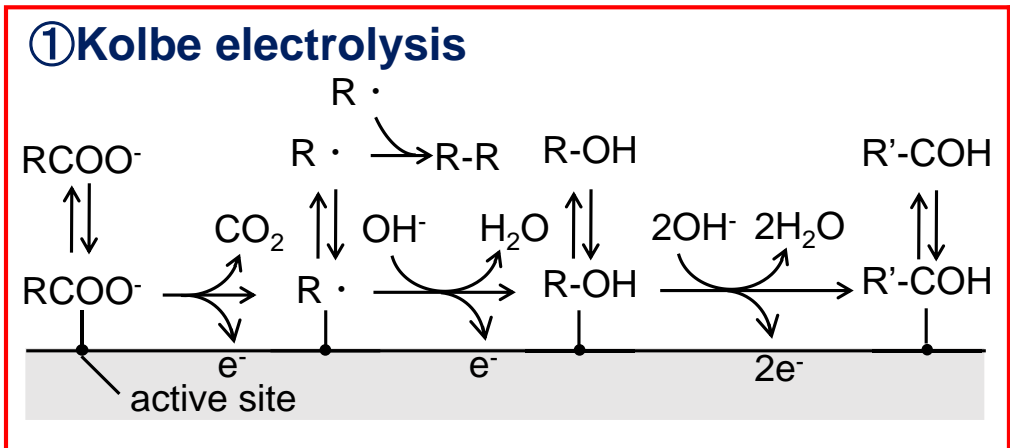
炭化水素濃度 }
pH } 頭打ち



高温、低電圧ほど高収率
⇒電荷量一定なので高電流効率

《Eley-Rideal機構¹⁾》

化学種が活性点に吸着・反応した後に脱離
⇒電極反応に適用



Conceptual diagram of electrolysis R-COONa for the kinetic model

1)P.Urchaga,Langmuir,28,13094(2012)

モデル式の導出

〈吸着〉

$$K_i = \frac{q_i}{C_i q_s} \quad (1)$$

$$q_s = \frac{q_{\text{total}}}{1 + \sum_{\text{all } j} K_j C_j} \quad (2)$$

$$\left[\begin{array}{l} i = \text{RCOO}^-, \text{R}\cdot, \\ \text{R-OH}, \text{OH}^- \end{array} \right]$$

〈反応速度〉

$$r_1 = k_1 q_{\text{RCOO}^-} \quad (3) \quad r_2 = k_2 C_{\text{R}\cdot}^2 \quad (4)$$

$$r_3 = k_3 q_{\text{R}\cdot} \cdot C_{\text{OH}^-} \quad (5) \quad r_4 = k_4 q_{\text{R-OH}} C_{\text{OH}^-}^2 \quad (6)$$

$$r_5 = k_5 q_{\text{OH}^-} \quad (7) \quad r_6 = k_6 C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (8)$$

〈電荷収支〉

$$r_1 + r_3 + 2r_4 + 4r_5 = 2r_6 \quad (9)$$

〈モデル式〉

$$\frac{dC_{\text{RCOO}^-}}{dt} = -r_1 \quad (10) \quad \frac{dC_{\text{R}\cdot}}{dt} = r_2 \quad (11)$$

$$\frac{dC_{\text{R-OH}}}{dt} = r_3 - r_4 \quad (12) \quad \frac{dC_{\text{R}'\cdot\text{-COH}}}{dt} = r_4 \quad (13) \quad \frac{dC_{\text{OH}^-}}{dt} = r_1 \quad (14)$$

$$t=0; \quad C_i = \begin{cases} C_{i,0} & (i = \text{RCOO}^-, \text{OH}^-) \\ 0 & (i = \text{R}\cdot, \text{R-R}, \text{R-OH}, \text{R}'\text{CHO}) \end{cases} \quad (15)$$

$$q_i = 0 \quad (i = \text{RCOO}^-, \text{R}\cdot, \text{R-OH}, \text{R}'\text{CHO}, \text{OH}^-)$$

〈モデル定数〉

- 吸着平衡定数: $K_{\text{eq},j}$
- 速度定数: k

$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{\Delta G_{E,j}}{RT}\right) \quad (16) \quad (j=1,3,4)$$

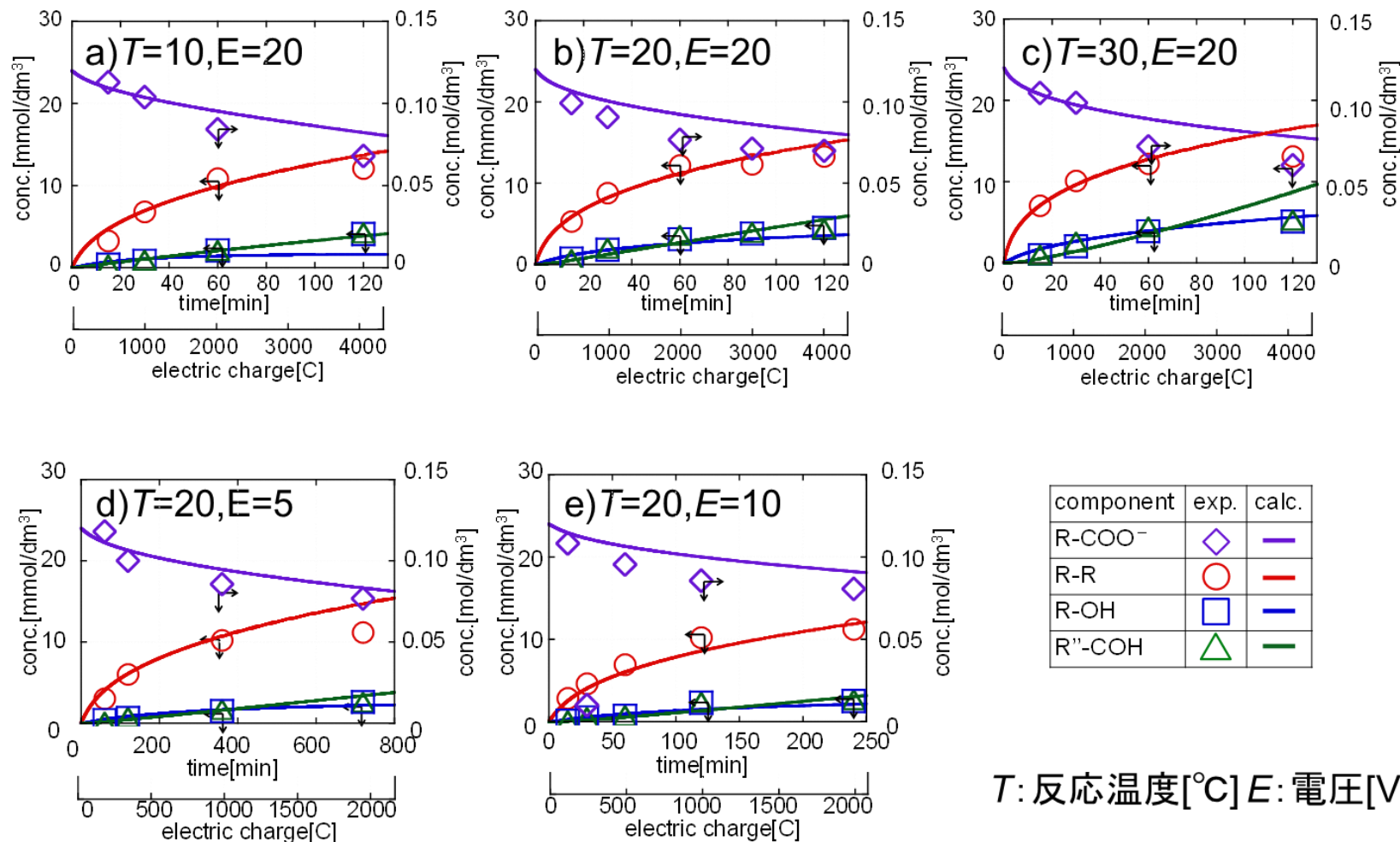
$$\Delta G_{E,j} = \Delta G_{0,j} - \alpha F n E \quad (17)$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{\Delta G_{0,2}}{RT}\right) \quad (18) \quad (j=2)$$

⇒ 温度や電圧を変化させた実験結果との
フィッティングにより推算

【記号】 A_j : 反応 j の頻度因子, C_i : 成分 i の濃度, E : 電圧, ΔG : 活性化エネルギー, K_{eq} : 吸着平衡定数, k_j : 速度定数, q_i : 活性点濃度, R : 気体定数, T : 反応温度, α : 電荷移動係数

速度論モデルの適用結果

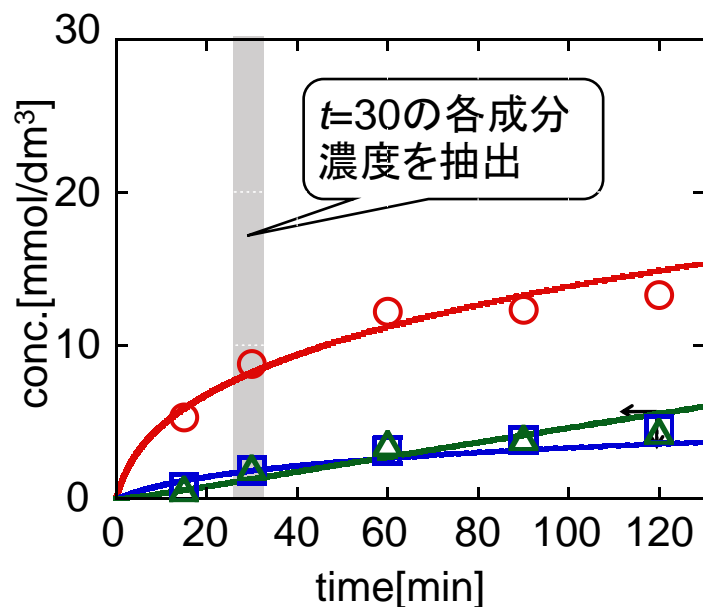


種々の条件の電解反応を定量的に表現可能

モデルの外挿性の検証

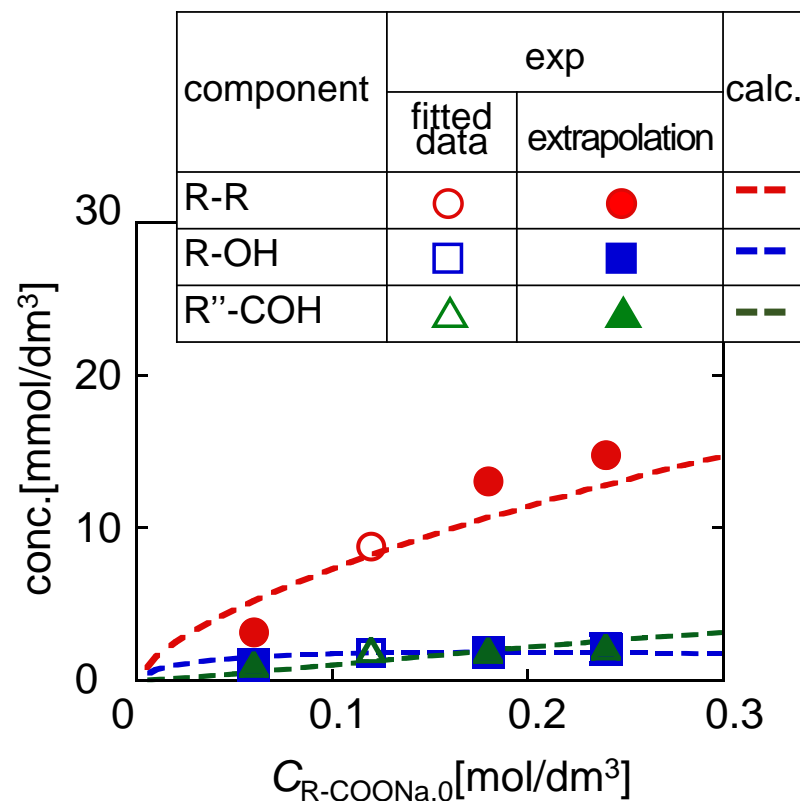
《原料濃度の影響のシミュレーション》

reaction volume[dm ³]	0.10
temperature[°C]	20
voltage[V]	20
reactant conc.[mol/dm ³]	0-0.3



Experimental and simulated results
($T=20^{\circ}\text{C}$, $E=20\text{V}$)

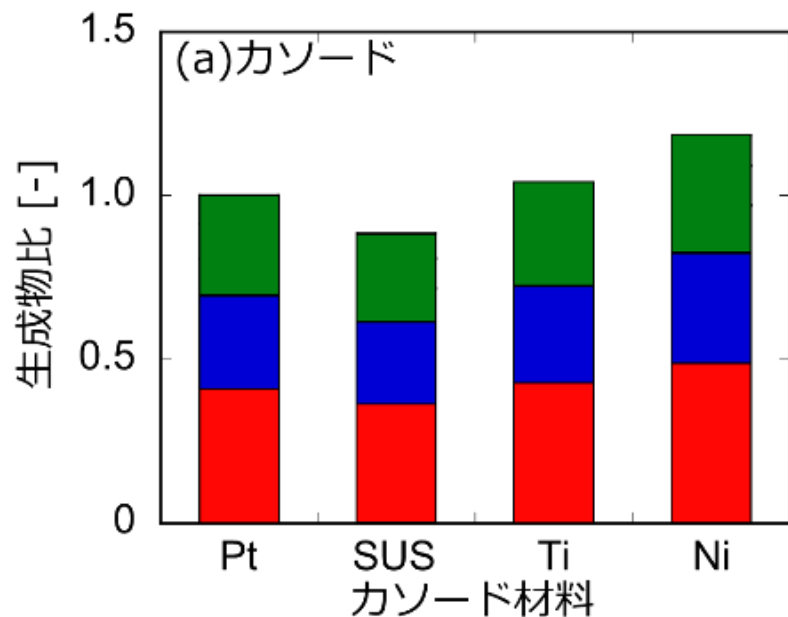
$C_{\text{RCOO}^{-},0}$:原料濃度,
 T :反応温度, E :電圧



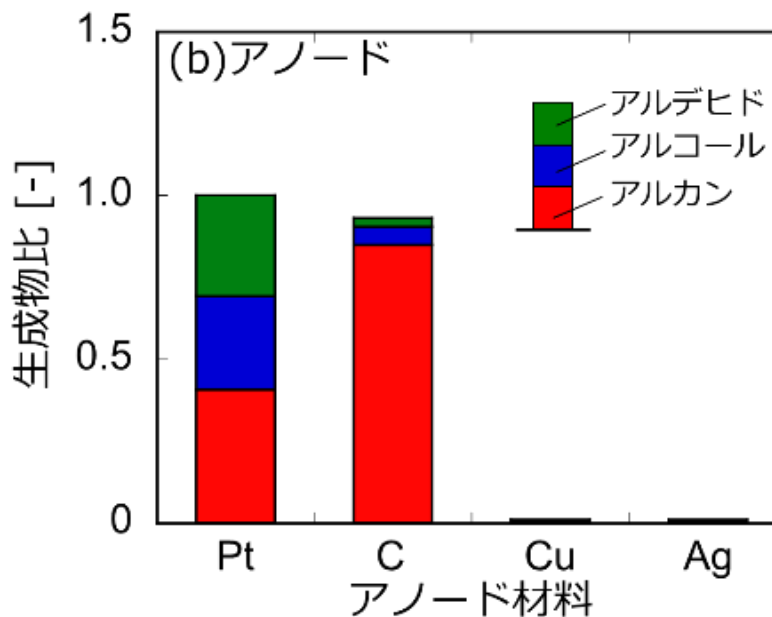
Experimental and simulated results
under various reactant
concentration($T=20^{\circ}\text{C}$, $E=20\text{V}$)

本モデルの妥当性および外挿性を確認

電極材料の検討








- ・材料によらず生成比は同じ
- ・Niで高い生成量



- ・CでPtと同等の生成量
- ・Cはアルカン選択性高

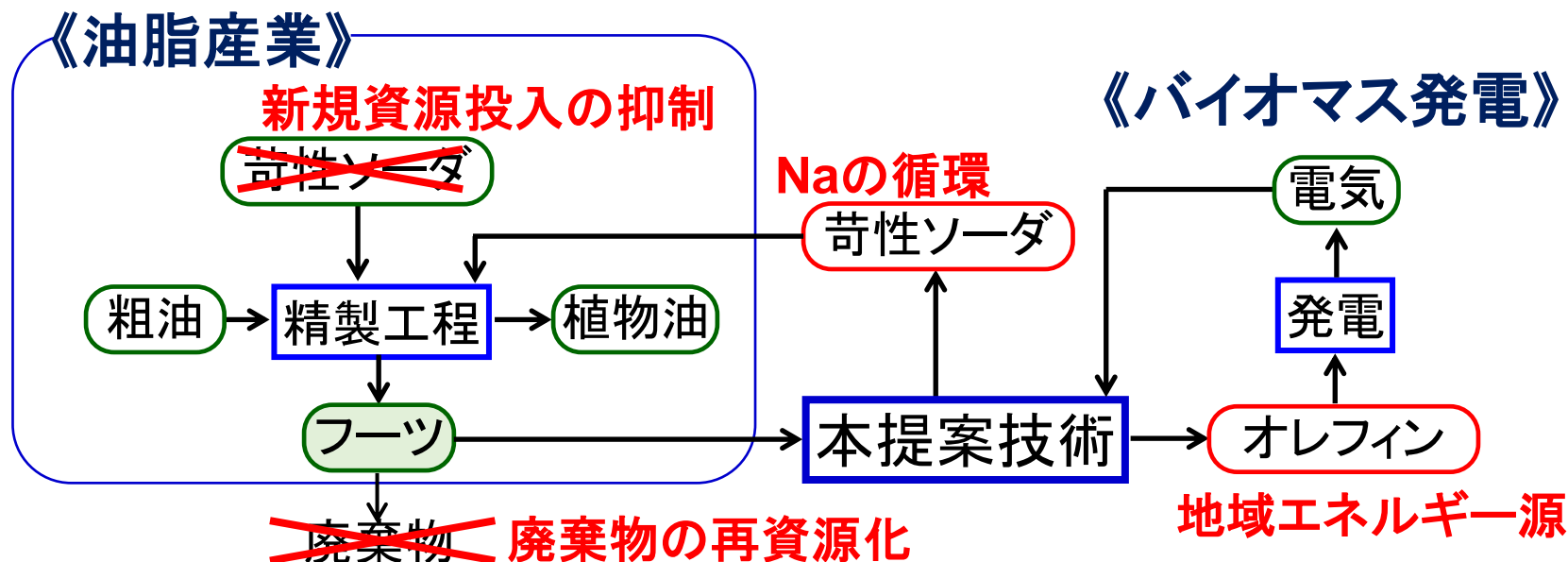
安価な電極でも問題なく反応が進行を確認

目標:フーツの再資源化を達成するコルベ電解システムの構築

達成目標	2021年度	2022年度	2023年度
1.ラボスケールのイオン交換隔膜装置の試作と改良			
	電解槽の製作 計画通りの進展	電解槽の改良 計画通りの進展	電解槽の設計 方針の決定
2.モデル原料系で脂肪酸塩収率60%以上を達成する操作条件の探索			
	実験による検討	計算による検討	安価な電極の探索 計画以上の進展
3.実原料系で検討、モデル系と比較し、課題を抽出・解決策を検討	計画以上の進展		
		不純物成分の特定	実サンプルでの実験 計画通りの進展

環境政策への貢献

本提案 フーツの再資源化 → {オレフィン(C30~C34): バイオマス発電原料
[NaOH: 脱酸の原料]



各工場での廃棄物処理で資源循環を達成可能
(炭化水素発熱量 ≧ 電解エネルギーは確認済)

- 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」に取り組む事例
- 重点課題⑪:** 「ライフサイクル全体での徹底的な資源循環に関する研究」に取り組む事例

**本システム：様々な植物油組成に適用可能
⇒世界中の油脂工場に展開**



- 7** エネルギーをみんなに
そしてクリーンに

- 9** 産業と技術革新の
基盤をつくろう

- 12** つくる責任
つかう責任

- 13** 気候変動に
具体的な対策を

- 14** 海の豊かさを
守ろう

- 15** 陸の豊かさも
守ろう


本提案技術は持続可能な油脂産業の発展に寄与

口頭発表(2件)

1) 片上佳祐、廣森浩祐、高橋厚、北川尚美

日本油化学会第60回年会(2021)

「フーツの有効利用のための新たな電解システムの開発」

2) Kousuke Hiromori, Keisuke Katagami, Atsushi Takahashi, Naomi Shibasaki-Kitakawa

2022 AOCS Annual Meeting

“Proposal of complete utilization system of soapstock by electrolysis.”

論文発表予定

Kolbe electrolysis system that enables recycling of waste fatty acid salts in the edible oil industry(執筆中)