

## 塩化ナトリウムを利用したバイオディーゼル油の電解合成

草壁 克己

崇城大学工学部ナノサイエンス学科

**概要** 支持電解質として塩化ナトリウムを用い、白金を電極とする無隔膜電解槽で油脂に含まれるトリグリセリドのエステル交換反応を行った。原料がコーン油とメタノールの時には2相となり、電気伝導性が低下するので共溶媒としてテトラヒドロフランを加え、さらに少量の水を加えて電解液とした。電解開始と共に共存する水の電解が起こり、反応後 5 分で電解液の pH が 12 以上となり、同時にエステル交換反応が進み、カソードの電極面積がアノードの電極面積よりも大きい条件では、主生成物である脂肪酸メチルエステル (FAME) の収率が反応開始後 120 分でほぼ 100%に達した。

次に通常のアルカリ触媒によるエステル交換反応では石ケン化により反応阻害が起こるオレイン酸をコーン油中に 0.5、1および 5 wt%添加して電解バイオディーゼル化を行ったところ、遊離脂肪酸については 1 wt%程度の含有量であれば、高い FAME 効率を達成できることがわかり、これらの結果から、無隔膜電解槽による電解バイオディーゼル化は廃食用油に適用できることがわかった。

また、コーン油のかわりに原料としてオレイン酸(100%)を用いて、オレイン酸のエステル化反応が同様の電解法で可能であるかについて検討したが、この場合 FAME は検出できず、初期において電極表面上に石けんの被膜が形成することがわかった。このことから電解バイオディーゼル化に関与する主な化学種はメタノールから直接生成する  $\text{CH}_3\text{O}^-$  でなく  $\text{OH}^-$  と考えられる。

電解バイオディーゼル法では、メタノールと油脂を含む液を用いるために槽内の電気抵抗が大きいと、電解電圧が大きいことが問題であり、電極間距離を短くすることが効果的であることがわかった。そこで、陽イオン交換膜を用いて固体高分子電解質 (SPE) 形電解槽とし、コーン油およびオレイン酸を原料とする電解バイオディーゼル化を試みた。カソード室、アノード室にコーン油とメタノールを入れた場合には電流が流れなかった。陽イオン交換膜への水の補給を考慮して、カソード室側に塩化ナトリウム水溶液を加えて電解を行ったが、アノード側で生成する  $\text{H}^+$  イオンが酸触媒となるために、アルカリ触媒に比べて反応速度が遅く、120 分の電解で FAME 効率は 2.6%に過ぎなかった。また、SPE 電極を用いた実験では、共溶媒である THF が膜劣化を引き起こすので、油/メタノールの 2相懸濁系で反応を行った。そのため、電極近傍における液の混合状態に問題があり、反応が進まなかったと考えられる。

$\text{OH}^-$  イオンの生成を期待して陰イオン交換膜を用いて電解実験を行ったが、この場合には集電極として使用したステンレス製電極の腐食が起こるために実験ができなかった。

### 1. 研究の目的

石油、石炭、天然ガスに代表されるエネルギー資源の利用は、緊急の課題としては地球温暖化の問題、長期的には資源枯渇の問題があり、これらの化石資源の有効利用を進めると共に再生可能エネルギーの利用拡大に向けて技術開発を続けなければならない。わが国では再生可

能エネルギーであるバイオディーゼル油はリサイクル廃食用油を原料とした小規模生産が多く、廃棄物削減としての環境面の寄与は大きいと、代替エネルギーとしての研究開発は十分でない。バイオディーゼル油は油脂であるトリグリセリドに  $\text{NaOH}$  や  $\text{KOH}$  などのアルカリ触媒を加えてメタノールとのエステル交換によって合成されるが、石ケン

化やグリセリンの分離・有効利用など多くの課題が残されている<sup>1)</sup>。

バイオディーゼル油合成には NaOH やメタノールなどの危険物を用いることも課題のひとつである。これまでに新しいバイオディーゼル合成法として、塩化ナトリウムを支持電解質として電解エステル交換法によるヒマワリ油からのバイオディーゼル油合成を提案した<sup>2)</sup>。その結果、常温で容易に反応が進行し、油中に含まれる水分は反応初期に電解によって消失するので、水分を多く含む廃食用油に適した方法であることを明らかにした。また、バイオディーゼル油の原料としては廃食用油以外にもラバーシード油がある。東南アジアでは現在でも広大なプランテーションで天然ゴムを生産しているが、その実は食用に向かないのでプランテーション内に放置されている。このラバーシードオイルには油中に 30% もの遊離脂肪酸を含んでおり、従来の方法では石ケン化が起ってバイオディーゼル油の合成が阻害される。

本研究では、はじめに、電解エステル交換法は電解電圧が大きいことが問題であり、これを解決するために従来の塩化ナトリウムを支持電解質とした無隔膜型電解法から固体高分子電解質 (SPE) 電解槽を用い、油脂のエステル交換反応によるバイオディーゼル油合成について検討した。また、塩化ナトリウムを支持電解質として電解により遊離脂肪酸のエステル化反応を行い、バイオディーゼル油の合成を試みた。これにより安全で高効率のバイオディーゼル油合成プロセスが構築できる。

## 2. 研究方法

### 2.1 無隔膜電解槽を用いたバイオディーゼル油の合成

ビーカーに所定量のコーン油、コーン油にオレイン酸 (濃度 0.5%, 1% および 5%) あるいはオレイン酸を入れ、これにメタノール、NaCl、H<sub>2</sub>O を加えた。また油脂とメタノールの共溶媒としてテトラヒドロフラン (THF) を加えた。溶液に Fig. 1 に示すようにコイル状白金電極を中心とし、その周囲に網状白金電極を設置した。これらの電極を直流電源に接続し、攪拌子で攪拌しながら定電圧電解を行った。所定時間ごとに液をサンプルして、pH と導電率を測定し、さらに液クロで生成物である脂肪酸メチルエステル (FAME) の濃度を決定し、次式を用いて FAME 収率を決定した。

$$\text{FAME 収率} = C_{\text{FAME}} / 3C_{0,\text{TG}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{FAME 収率} = C_{\text{FAME}} / 3C_{0,\text{OA}} \times 100 \quad (2)$$

ここに、C<sub>FAME</sub> は溶液中の FAME 濃度、C<sub>0,TG</sub> と C<sub>0,OA</sub> はそれぞれ反応開始時のトリグリセリド濃度およびオレイン酸濃度である。

### 2.2 SPE 電解槽を用いたバイオディーゼル油の合成

Fig. 2 に本実験で使用した SPE 電解槽を示す。固体高分子

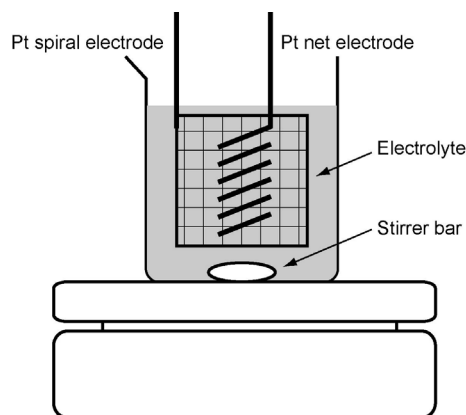


Fig. 1. Electrolyte cell for biodiesel synthesis

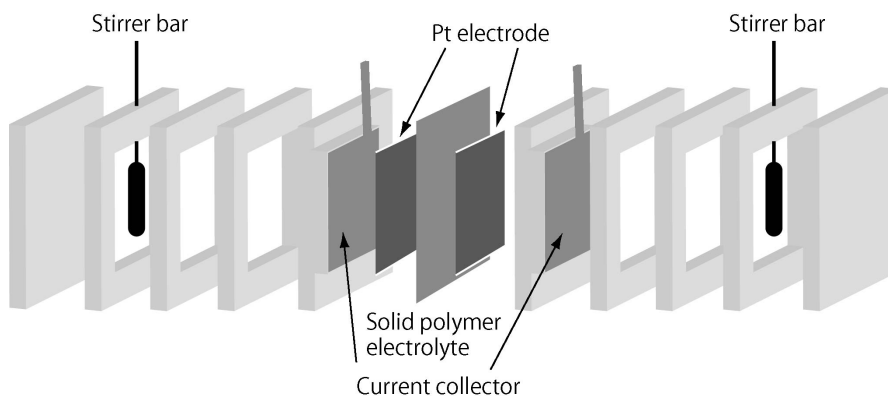


Fig. 2. SPE electrolysis cell

子電解質として陽イオン交換膜 Nafion117 を使用し、その両側に穴あきの板状白金電極さらに集電極として穴あきステンレス板を用い、これらの板でイオン交換膜を挟んだ。テフロン製の各パーツをボルトナットで固定し電解槽とした、溶液は攪拌棒で攪拌した。反応液は2. 1と同様にコーン油、コーン油、オレイン酸、メタノール、NaCl、H<sub>2</sub>O を用いたが、共溶媒の THF はイオン交換膜が劣化するので使用しなかった。したがって反応系は2相となる。

### 3. 研究結果

#### 3. 1 電解バイオディーゼル油合成に及ぼすオレイン酸の影響

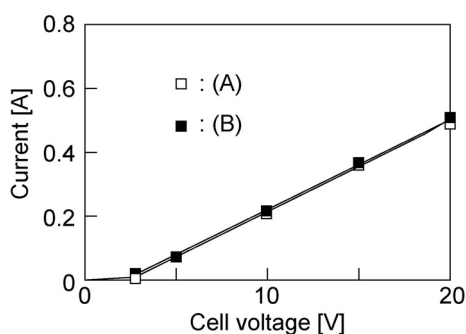
**Fig. 3** は電解バイオディーゼル油合成における電流—電極間電圧の関係を示す。(A) は中心コイル状電極をカソード、外側網状電極をアノードとした場合で、その逆の場合は(B)である。標準的な電解液組成を以下に示す。

MeOH/コーン油 モル比=25、THF/MeOH モル比=0.25、NaCl/コーン油質量%=0.56%、H<sub>2</sub>O/電解液質

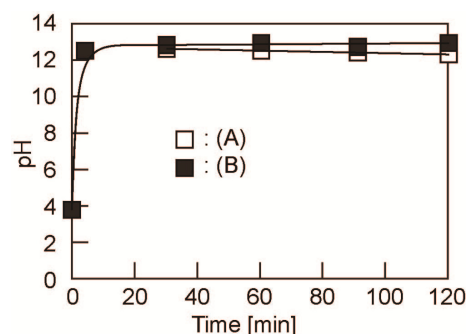
量%=0.4%

電流—電極間電圧は約 3V で電解が始まり、その後ほぼ電圧の増加と共に電流が直線的に増加していることから、この反応系がメタノール溶媒なので電解液伝導度が低いために電解液抵抗の影響が大きいことがわかった。

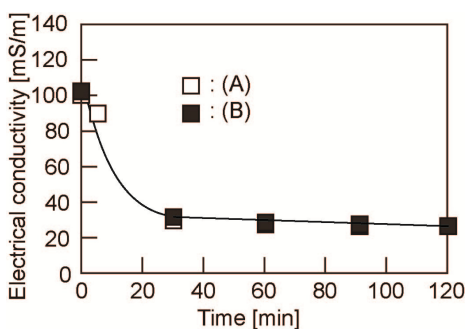
**Fig. 4、5** および **6** は電極間電圧 20V で定電圧電解した場合の電気伝導度、pH および FAME 収率の経時変化をそれぞれ示す。電気伝導度は電解開始から低下し、30分経過後にはほぼ一定となった。一方、pH は電解開始後、5分後にはすでに pH12 以上となった。また、電流値および pH は電極の配置には影響されなかった。FAME 収率については(B)の配置では30分後に、(A)の配置では60分後にはほぼ一定値に達した。また、FAME 収率は配置依存性があり、表面積の小さいコイル状電極をアノードとした(B)の配置が高い収率を示した。このことからアノード側の電流密度が高いほど有利であることがわかった。以上の結果から、以降の実験では(B)の配置で実験を行った。



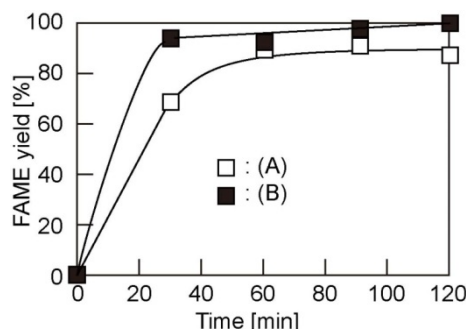
**Fig. 3.** Effect of arrangement of the electrodes on the relation between current and the total electrode voltage



**Fig. 5.** Effect of arrangement of the electrodes on pH during electrolysis



**Fig. 4.** Effect of arrangement of the electrodes on electrical conductivity during electrolysis



**Fig. 6.** Effect of arrangement of the electrodes on FAME yield during electrolysis

廃食用油中にはアルカリ触媒によるトリグリセリドのエステル交換反応を阻害する水と遊離脂肪酸が含まれる。廃食用油中の水は電解開始と共に水電解反応が起こって消費されるので、電解バイオディーゼル合成では水の混入は問題がない。そこで次に遊離脂肪酸 (Free Fatty Acid, FCA) の影響を明らかにするために、コーン油に対して 0.5、1.0 および 5.0 wt% のオレイン酸を加えた混合油 100% オレイン酸を用い、Fig. 4-6 と同じ条件で電解を行った。

Fig. 7 は電流－電極間電圧の関係に及ぼすオレイン酸の影響を、Fig. 8、9 および 10 は電気伝導度、pH および FAME 収率に及ぼすオレイン酸の影響を示す。Fig. 8 に示すように電解前の電解液の電気伝導度は、コーン油の場合の電気伝導度がオレイン酸よりも高かった。また、オレイン酸を 0.5-1 wt% 加えると電気伝導度が増大するが、

さらに 5 wt% では減少することがわかった。これらはコーン油とオレイン酸の電気伝導度よりも、むしろメタノール、THF、NaCl を加えたときの液の相溶性やオレイン酸が部分的に会合体を形成することなどが影響していると考えられる。コーン油にオレイン酸を 1 wt% 以上加えると Fig. 8 に示すように電気伝導度の低下が抑制され、Fig. 9 に示すようにコーン油にオレイン酸を 5 wt% 加えると pH が 10 で一定となる。その結果、Fig. 10 に示すように FAME 収率はコーン油だけでは 30 分後には 90% 以上となるが、オレイン酸を 0.5 wt% 加えると反応速度が低下し、90% 以上の FAME 収率になるには 60-90 分の時間が必要であった。オレイン酸を 1 wt% 加えると反応開始から約 20 分間、FAME 収率が低い。これはこの期間で遊離脂肪酸の石ケン化が進行しており、FAME 収率は 120 分の電解で 100%

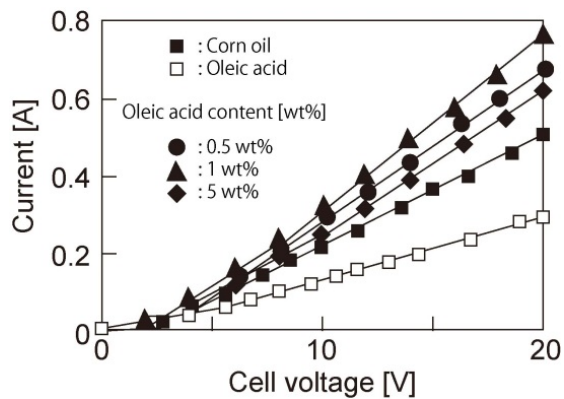


Fig. 7. Effect of oleic acid contents on the relation between current and the total electrode voltage

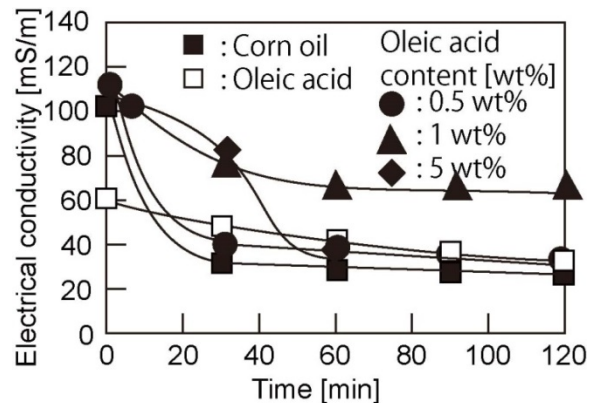


Fig. 8. Effect of oleic acid contents on electrical conductivity during electrolysis

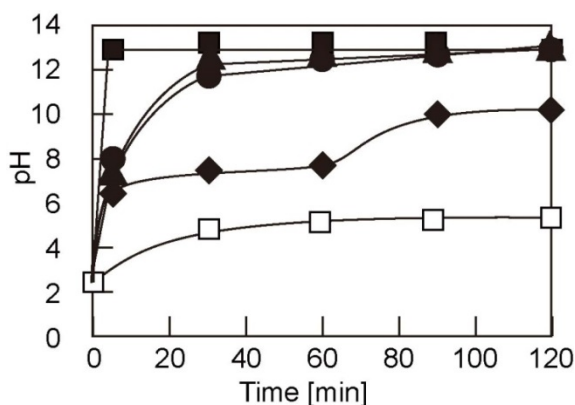


Fig. 9. Effect of oleic acid contents on pH during electrolysis. The symbols are the same as those in Fig. 8

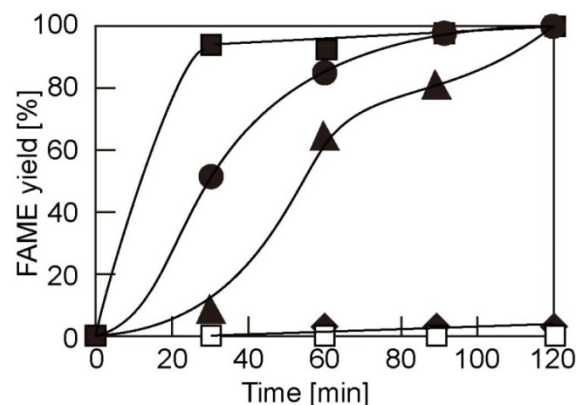


Fig. 10. Effect of oleic acid contents on FAME yield during electrolysis. The symbols are the same as those in Fig. 8

に近づく。オレイン酸濃度が5 wt%では120分間の電解を行っても、オレイン酸の石ケン化により FAME 収率は数%に過ぎず、オレイン酸 100 wt%では FAME を検出できなかった。このとき電極に石ケンの析出が観察できた。

遊離脂肪酸を1 wt%程度含む原料油からの電解バイオディーゼル油合成は実現性が高いが、電解バイオディーゼル油合成のもうひとつの課題は、電解電圧が高い点である。そこで、これまでの実験ではアノードとカソードとの電極間距離を0.6 cmとしたが、網状電極を変更して、電極間距離を1.5 cmとしてこれまでと同じ条件でコーン油の電解バイオディーゼル化を行った。電解時の pH 値と FAME 収率を比較して Fig. 11 および 12 にそれぞれ示す。電極間距離を短くすることで定電解電圧時の電流値が増

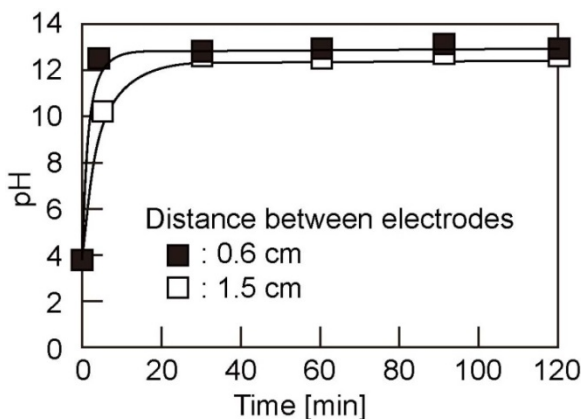


Fig. 11. Effect of distance between electrodes on pH during electrolysis

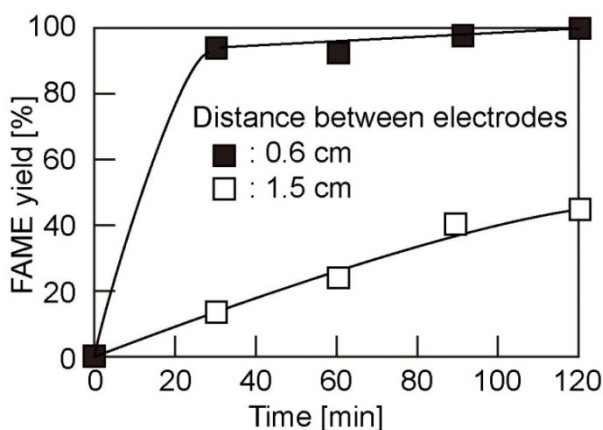


Fig. 12. Effect of distance between electrodes on FAME yield during electrolysis

大し、Fig. 11 に示すように pH 値は電解初期に急激に増大した。その結果、電極間距離 0.6 cm では反応速度が速く、FAME 収率は30分で90%以上となるのに対して、電極間距離 1.5 cm では30分経過した時点で12以上と高いにもかかわらず、FAME 収率は120分間の電解で45%に達するにすぎなかった。このように反応に及ぼす電極間距離の影響が大きいことから、固体電解質を用いた電極反応を試みた。

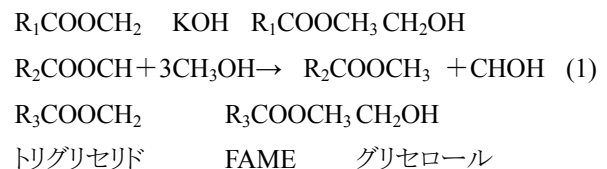
### 3. 2 SPE 電解槽を用いた場合の FAME 収率

陽イオン交換膜である Nafion117 を用い、カソード室とアノード室にコーン油とメタノールの懸濁液を入れて電解を行ったが、電流が流れなかった。固体高分子電解質膜への水の補給が必要と考え、次にアノード室にコーン油、カソード室に NaCl 水溶液を入れて電解を行った結果、カソード室で pH4.8、アノード室で pH5.6 となり、最大 FAME 収率が2.6%であった。次に支持電解質として NaCl を加えたコーン油 (オレイン酸) とメタノールの混合液をアノード室に、カソード室に NaCl 水溶液の条件で電解を行ったが、アノード室の pH が 1.8 まで低下したとき、オレイン酸を原料とすると FAME 収率が 5.1% であった。コーン油はほとんど反応しなかった。固体高分子電解質として OH<sup>-</sup> をキャリアとするために陰イオン交換膜 AMV を用いた場合には、ステンレス製集電極の腐食が進み実験ができなかった。

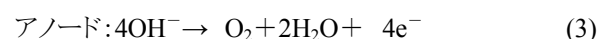
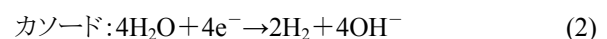
## 4. 考 察

### 4. 1 無隔膜電解槽を用いたバイオディーゼル油の合成

バイオディーゼル油製造の最も一般的な方法であるアルカリ触媒 (例えば KOH) を用いたトリグリセリドのエステル交換反応を以下に示す。



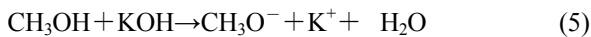
電解バイオディーゼル合成では、以下の電極反応が進むと考えられる。



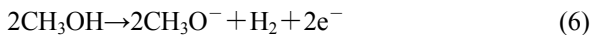
水電解 (反応式(2)および(3)) だけが起こる場合には、電解液を攪拌すれば理論上は槽内電解液の pH は変化

しないが、無隔膜電解槽の結果 (Fig. 4) に示すように、槽内電解液の pH は反応開始直後に pH12 まで上がることから、アノードでは(4)式の塩素ガス発生反応が起こるので、(3)式による OH<sup>-</sup> の消費が減ることで pH が上昇し、一定時間経過後は水電解が支配的になって pH が一定となったと考えられる。なお、アノードとカソードとの配置を変えた場合、電解と共に全体の液電導度と pH は変化しなかった。一方、カソードで発生した OH<sup>-</sup> によりエステル交換反応が進むことから、カソード側は電極面積に無関係に OH<sup>-</sup> イオンが生成するが、コイル状電極をアノードとすることで、電流密度が増大し結果的に塩素発生が優勢となったと考えられる、その結果 Fig.6 に示すように電極の配置で FAME 収率に差ができたと考えられる。これまでに行った研究結果から、(4)式で生成した反応性の高い塩素ガスは塩素酸イオンなどに変換されたと考えられ、発生した気体中には塩素ガスは検出されなかった。

メタノールと KOH を混合すると、次式によりその一部は CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> となると考えられる。



この CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> が実際には(1)式で示すエステル交換反応の反応種となると考えられる。本反応はメタノールを溶媒とする有機電解反応としてとらえると、高い電極電位の状態ではカソードでは



として、直接 CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> が生成することが考えられる。そこで本研究では、この CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> による脂肪酸とエステル化反応について検討した。



そこでオレイン酸の電解バイオディーゼル化を試みた。Fig. 9 に示すように pH は 120 分電解を行っても 5.5 まで上昇するにすぎなかった。これはカソードで生成する OH<sup>-</sup> イオンによって電極表面上で石ケンが生成することを示している。Fig. 10 に示すように FAME は全く生成しないので、本反応系では(6)式に示す電解による直接的な CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> の生成は困難で、大量に存在する OH<sup>-</sup> による脂肪酸の石ケン化のみが進行することがわかった。

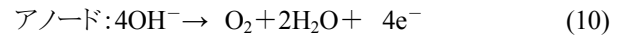
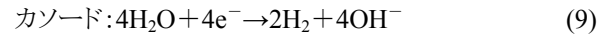


カソードにおける OH<sup>-</sup> 生成を抑えるためには、液中に Fe<sup>3+</sup> を加えることで Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup> の還元反応を主反応とすることが考えられるが、この場合にはアノード側で Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup> の

酸化反応が起こると、反応が停止することが問題である。

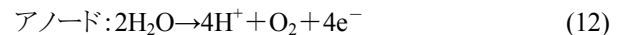
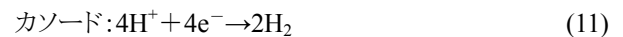
## 4. 2 SPE 電解槽を用いたバイオディーゼル油の合成

陰イオン交換膜を固体高分子電解質とした SPE 電解ではキャリアが OH<sup>-</sup> イオンとなるので、以下の水電解反応が進む。



この場合には、カソード室側の pH が高くなるので、カソード室でアルカリ触媒によるトリグリセリドのエステル交換反応が進むと考えられる。しかしながら、無隔膜電解槽と同様に石ケン化が起こる。

陽イオン交換膜を固体高分子電解質とした SPE 電解ではキャリアが H<sup>+</sup> イオンとなるので、以下の水電解反応が進む。



したがって、アノード室の電解液は酸性となるので、アノード室側では酸性触媒によるトリグリセリドのエステル交換反応あるいはオレイン酸のエステル交換反応が進行すると考えられる。一般に均相アルカリ触媒に比べて酸性触媒によるトリグリセリドのエステル交換反応は遅いと考えられる。理論的には両室に電解質を含まないコーン油を入れて電解しても電解が進むと考えられるが、イオン交換膜が保持する水の容量が小さいために、電解初期から電流が流れなかった。そこで、水の補給を考えてカソード室側に NaCl を支持電解質とする液を入れて電解を行ったが、120 分電解を行ってもエステル交換反応の FAME 効率が最大で 2.6%に過ぎず、非常に小さい値であった。無隔膜電解で使用した電解液をアノード室、NaCl 水溶液をカソード室に加えて電解を行った場合も結果は大きく改善しなかった。このように FAME 効率が低いのは、SPE 電解法では、共溶媒である THF を用いるとイオン交換膜が劣化するために実験を 2 相懸濁系で行ったため、電極近傍での液の均一性に問題があると考えられる。

## 5. 今後の課題

支持電解質として塩化ナトリウムを用い無隔膜電解槽で油脂に含まれるトリグリセリドのエステル交換反応を行う場合、この反応を阻害する油中の水分は電解開始時に水電解によって分解され、石けん化による反応阻害に至る

遊離脂肪酸については1 wt%程度の含有量であれば、高い脂肪酸メチルエステル(FAME)効率を達成できることがわかり、無隔膜電解槽による電解バイオディーゼル化は廃食用油に適用できることがわかった。電解バイオディーゼル法では、メタノールと油脂を含む液を用いるために槽内の電気抵抗を大きく、電解電圧が大きいことが問題であり、電極間距離を短くすることが効果的であることがわかった。現在は電極としてカソード、アノード共に白金電極を使用しているが、カソードについては水素発生だけが起こる系なので炭素系電極とすることが可能である。一方、アノードは電解バイオディーゼル化に最適な電極の探索を行う必要がある。また、無隔膜電解槽の電極間距離を短くするために、マイクロ流路を反応場としたマイクロ無隔膜電解槽を使用して電極間距離を1 mm程度に下げる方法も有効であると考ええる。

次に、固体高分子電解質(SPE)形電解槽を用いて電

解バイオディーゼル化を試みたが、共溶媒である THF が膜劣化を引き起こすので、油/メタノールの2相系で反応を行った。そのため、電極近傍における液の混合状態に問題があり、反応が進まなかった。今後は固体電解質膜として使用したイオン交換膜への水の供給方法、均相系とするためにメタノールからブタノールなど相溶性の高いアルコールに切り替えて電解バイオディーゼル化を行う必要がある。

## 6. 文 献

- 1) G. Guan, K. Kusakabe, Development of Advanced Biodiesel Fuel production Process, J Japan Petroleum Inst., 55 (2012) 171-181.
- 2) G. Guan, K. Kusakabe, Synthesis of biodiesel fuel using an electrolysis method, Chem. Eng. J., 153 (2009) 159-163.



## Electrochemical Synthesis of Biodiesel Fuel by Using Sodium Chloride

Katsuki Kusakabe

Department of Nanoscience, Sojo University

### Summary

Transesterification of triglyceride was carried out in an electrolysis cell without membrane, with platinum electrodes and NaCl as the supporting electrolyte. The addition of tetrahydrofuran as a cosolvent of corn oil and methanol resulted in a significant increase in electroconductivity. In addition, a small amount of water was added into the electrolyte. Water decomposition occurred at the start of electrolysis. As a result, pH value of the electrolyte became above 12 in about 5 minutes. At the same time, transesterification progressed. When the electrode area of cathode was larger than that of anode, yield of fatty acid methyl esters (FAME) attained 100% in 120 minutes. Next, electrochemical transesterification of corn oil containing 0.5, 1 and 5 wt % oleic acid was performed. High FAME yields were obtained up to 1 wt % oleic acid content. It was found that the electrolysis cell without membrane could apply to the electrochemical transesterification of waste cooking oil containing water and fatty acid. However, no FAME was found in the electrolyte after the esterification of oleic acid due to the interference of saponification. It was found to be effective to narrow the distance between cathode and anode for reducing the total electrolysis voltage. Solid polymer electrolyte type electrolysis cell with cation exchange membrane was used for the electrochemical transesterification of corn oil. When the mixture of corn oil and methanol was filled in cathode and anode side, no current could flow. Even when aqueous NaCl solution was filled in the cathode side to supply water to cation exchange membrane, FAME yield was only 2.6 % in 120 minute. This is caused by the low reaction rate of the acid transesterification. In order to form the OH<sup>-</sup> ion during the electrochemical transesterification, anion exchange membrane was used. However, the electrolysis was halted due to the corrosion of the stainless steel feeder in the cell.