Original Paper

Preparation of CaO Catalyst from Calcined Limestone
by Mechanical Grinding for Biodiesel ProductionHirochika MORIYASU^{*1}, Kentaro KOSHI^{*1}, Ayu SATO^{*2}, Tadanori SUZUKI^{*2},
Atsuko NAKAGAITO^{*3}, and Masato KOUZU^{*3}

(Received February 8, 2012)

機械的粉碎によるバイオディーゼル合成反応用 CaO 触媒の活性化
守安弘周^{*1}, 越健太郎^{*1}, 佐藤亜悠^{*2}, 鈴木忠典^{*2}, 中垣内敦子^{*3}, 高津淑人^{*3}

For the purpose of studying manufacture of CaO catalyst for biodiesel production, a calcined limestone of commercial availability was ground in the presence of biodiesel and the resultant CaO-biodiesel mixture was employed for transesterification of vegetable oil with methanol. Biodiesel, which used as the grinding solvent, allowed surface oxide phase of CaO catalyst to be guarded against atmospheric CO₂ and H₂O, because the wet-grinding was much more effective in activating CaO catalyst than the atmospheric dry-grinding. Then, the wet-grinding was carried out with the industrial machines of media-agitating type for preparation of CaO catalyst consisting of fine particles. The prepared CaO catalyst was so fine that its average particle diameter reached 0.5 μm . The activity measuring tests provided data indicating that the transesterifying activity of CaO catalyst was enhanced by reducing its average particle diameter. Moreover, a small amount of water contained in biodiesel, which was used as the grinding solvent, seemed to enhance the transesterifying activity of CaO catalyst. Finally, we discussed a way to recycle CaO catalyst collected after the transesterification, for verifying that CaO catalyst consisting of fine particles is feasible for biodiesel production process.

Key Words

Biodiesel, Solid base catalyst, Calcium oxide, Limestone, Mechanical grinding

1. 緒言

植物油は再生可能なバイオマス資源の一つであり、メタノールとのエステル交換によって脂肪酸メチルエステル (Fatty Acid methyl esters: 以後, FAMEと略す。) から成る軽油代替燃料へと変換される¹⁾。この軽油代替燃料はバイオディーゼルと呼ばれ、メタノールに溶かした苛性アルカリがエステル交換を促進する触媒に用いられている。苛性アルカリの均一触媒作用は反応効率の向上に極めて有効であり、大豆油とメタノールの混合物を常圧下 333 K で5分程度加熱するだけで90%を超えるFAME生成率が得られるとの報告がある²⁾。しかし、アルカリ含有廃液の発生が避けられず、その処

理に多大なコストを要する。

上記の問題を解決するため、苛性アルカリに替わる固体塩基触媒が注目されており、酸化カルシウム (以後, CaOと略す)³⁾⁴⁾、ハイドロタルサイト焼成物⁵⁾⁶⁾、およびイオン交換樹脂⁷⁾⁸⁾の触媒活性が研究されている。我々は、安価な石灰製品から得られるCaOに着目し、大気接触による塩基点の失活を防止すると、メタノール還流下1wt%程度の添加で大豆油からのバイオディーゼル合成が2時間で完結に至ることを明らかにした⁹⁾。また、炭酸カルシウムを主成分とする様々な石灰製品からCaOを調製し、触媒原料に好適なものを検討した¹⁰⁾。大気との接触を防止して高活性なCaO触媒を調製するため、

* 1 Maeda Road Construction Co., Ltd.
1-11-3, Osaki, Shinagawa-ku, Tokyo 141-8565, Japan
* 2 Nippon Eirich Co., Ltd.
1210, Kichioka, Narita-shi, Chiba 287-0225, Japan
* 3 Research Center of Fine Particle Science and Technology,
Doshisha University
4-1-1, Kizugawadai, Kizugawa-shi, Kyoto 619-0225, Japan

* 1 前田道路(株)
〒141-8665 東京都品川区大崎1-11-3
* 2 日本アイリッヒ(株)
〒287-0225 千葉県成田市吉岡1210
* 3 同志社大学微粒子科学技術研究センター
〒619-0225 京都府木津川市木津川台4-1-1

実験研究では不活性雰囲気下での焼成が行われている⁹⁾。しかし、CaOの工業生産は大気下でハンドリングされているので¹¹⁾、不活性雰囲気下での焼成によってCaO触媒を量産することは極めて難しい。本研究では、高活性なCaO触媒を量産する方法に生石灰の機械的粉碎を検討した。生石灰はCaOを主成分とする石灰製品であり、大きさが数mmから数十mmの破砕片形状を呈する。大気下でハンドリングされているために表面の大部分が炭酸化・水和されているものの、破砕片塊の内部は酸化物の状態を保っている。従って、生石灰を機械的に粉碎すると清浄な酸化物が表面に露出し、バイオディーゼル合成反応に対する優れた触媒活性が期待される。適当な疎水性有機溶媒の存在下で機械的粉碎を行えば、触媒活性な酸化物表面を大気から遮断することができるので、実用に耐えうるCaO触媒が得られるはずである。

上述の考えに基づき、バイオディーゼルの溶媒に用いる湿式粉碎によって生石灰からCaO触媒を調製した。調製したCaO触媒は、植物油とメタノールをエステル交換する反応実験に用いた。この結果を、大気下の乾式粉碎および粉末石灰石（重質炭酸カルシウム）の焼成から得たCaO触媒による反応実験と比較することで、湿式粉碎による活性化効果を検証した。続いて、産業用粉碎機を用いてCaO触媒を試作し、粒子微細化による触媒活性の向上を調べた。また、湿式粉碎の効果を詳しく調べるため、性状の異なるバイオディーゼルの浸漬したCaO触媒を反応実験に用いた。機械的粉碎から得たCaO触媒をバイオディーゼル合成へ実用することを念頭に、本研究では反応後のCaO触媒をリサイクルする方法についても言及した。

2. 実験

2.1 触媒調製

機械的粉碎による活性化効果を検証する実験では、石灰石破砕片を大気焼成した後に乳鉢で湿式粉碎することでCaO触媒を調製した。石灰石破砕片は純度が98%以上、粒の大きさは5mm前後であった。大気焼成は1273Kで行い、主成分が炭酸カルシウムからCaOに変わったことを粉末X線回折（以後、XRDと略す）によって確認した。大気焼成した石灰石の破砕片3.0gを10mLの粉碎溶媒と共に5分間粉碎し、直ちに活性評価試験へ供した。粉碎溶媒にはバイオディーゼルを用いた。これは、アルカリ触媒法によって使用済み天ぷら油から調製したものである。水分と酸価は、それぞれ0.067wt%と0.24mg-KOH/gであった。また、焼成後の石灰石破砕片を大気下で乾式粉碎し、上述の湿式粉碎から得たCaO触媒の比較サンプルに用いた。さらに、石灰石破砕片を乳鉢で粉碎後に焼成したものも比較サンプルとして活性評価試験へ供した。

粒子微細化による活性向上の検討では、上述の石灰石破砕片から生産されている市販の生石灰を産業用粉碎機で微細化した。実験に使用した産業用粉碎機は、日本アイリッヒ製タワーミルNE008型とBuhler製DCP-SF12型であり、両者とも媒体攪拌方式の粉碎機である。タワーミルでは大きさが数mm程度のボール（ステンレス鋼製）を粉碎媒体に用いるの

で、粗い塊状物質の粉碎に適している。一方、DCPミルは大きさが1mm以下のビーズ（ジルコニア製）によって粉碎することから、微粒子の生成に有利である。このような2種類の装置を組み合わせた粉碎方式によって微粒子状の触媒を効率良く得られることが報告されている¹²⁾。本実験では、最初にタワーミルを用いて大きさが5mm程度の市販生石灰を湿式粉碎した。6mmのボールを充填したタワーミルへ生石灰2.5kgとバイオディーゼル7.5kgを投入し、投入した生石灰の全てが粒子径20 μ m以下の粒子になるまで機械的粉碎を行った。その後、タワーミルで得た粉碎物スラリーをDCPミルのヘッドタンクへ移し、DCPミル本体とヘッドタンクの間で粉碎物スラリーを循環させながら二次粉碎を行った。この二次粉碎には粒子径1mmのジルコニア製ビーズを粉碎媒体に用いた。産業用粉碎機の操作によって得られた粉碎物スラリーは、活性評価試験へ供するまで密閉容器で保管された。

2.2 触媒性状

粉碎物スラリーに含まれるCaO触媒の粒子径は、レーザー回折・散乱法によって測定した。測定装置はCilas製1064型粒度分布計であり、イソプロパノールを試料分散用の溶媒に用いた。また、粉碎物スラリーから粉碎溶媒のバイオディーゼルの除去し、CaO触媒の性状を測定した。表面積は、77Kにおける窒素ガスの等温吸着データからBET法により求めた。測定装置は日本ベル製BELSORP-mini IIである。粒子形状は、日立電子製S-4300型走査型電子顕微鏡（以後、SEMと略す）によって観察した。SEMは、加速電圧5kV、エミッション電流2 μ Aで操作した。XRDにはリガク製MiniFlex-IIを用い、30V-15mAで発生するCuK α 線によって回折線を得た。走査速度とステップ幅は、それぞれ2deg./分と0.02degとした。赤外吸収スペクトルは、Agilent製フーリエ変換赤外分光光度計FTS-6000型により測定した。試料はKBrで錠剤化され、400~4000cm⁻¹のスペクトルを分解能4cm⁻¹で検出した。粉碎物スラリーから粉碎溶媒を除去する操作では、遠心分離とヘキサンによる試料洗浄を4回繰り返した後、回収した粉末を333Kで12時間減圧乾燥した。

2.3 活性評価試験

粉碎操作によって調製したCaO触媒の活性は、植物油とメタノールのエステル交換によるFAME生成率に基づいて評価した。使用した反応装置は、著者らが前報で用いたものと同じものである（バッチ方式）¹⁰⁾。

機械的粉碎による活性化効果を検証する反応実験では、食品用大豆油を原料油に用いた。3.0gのCaO触媒を含む乳鉢粉碎物スラリーを60mLのメタノールと混ぜ合わせてから120mLの大豆油を添加し（メタノール/オイルのモル比=12程度）、常圧下のメタノール還流状態を保持するように加熱攪拌を行った。メタノール還流状態を3時間保持する間、所定の時間間隔（0.5~1.0時間）で反応生成物をサンプリングした。

産業用粉碎機によって微細化したCaO触媒の活性評価試験については、実用を想定し、使用済み天ぷら油を原料油に用

Table 1 Properties of vegetable oils transesterified in the present experiment

	Acid value [mg-KOH/g]	Water [wt%]	Note
Soybean oil	< 0.1	< 0.01	Edible grade
Waste cooking oil	0.11	0.029	Household use

いた。Table 1に、使用済み天ぷら油の性状を示す。使用済み天ぷら油 150 mL とメタノール 45 mL の混合物（メタノール／オイルのモル比＝7 程度）へ、1.5 g のCaO触媒に相当する粉砕物スラリーを添加して反応実験を行った。反応温度は336 K で保持した。

反応生成物サンプルは、前報と同様にガスクロマトグラフで分析し、FAME 生成率を求めた¹⁰⁾。FAME 生成率を求める際には、反応へ供した粉砕物スラリーに含まれるバイオディーゼルの量を生成物から差し引いた。

3. 結果および考察

3.1 機械的粉砕による活性化効果

本研究の検討課題“機械的粉砕によるCaO触媒の活性化”は、Fig. 1で示すように、市販生石灰内部にある清浄な酸化物状態が大气と接触することなく表面に露出し、高い触媒活性を発揮することが特徴である。触媒活性な酸化物表面を大气との接触から守るため、生石灰の機械的粉砕は適当な疎水性有機溶媒の存在下で操作される。

上述の特徴を示すCaO触媒をメタノール還流状態の大豆油エステル交換反応に用いたときの結果をFig. 2に示す。バイオディーゼルの粉砕溶媒に用いて石灰石破砕片の大气焼成物を乳鉢で湿式粉砕することによって得られたCaO (CaO-GRD/BDF, ○)が上述の特徴を持つ触媒であり、これを用いると1時間で90%以上のFAMEを生成した。このFAME生成率は、大气との接触を防止するためにヘリウムガスを流しながら粉末石灰石を焼成することで得たCaO触媒 (CaO-CAL/He, △)に近いものであった。一方、大气下の乾式粉砕によって調製したCaO触媒 (CaO-GRD/Air, ●)は著しく活性が低下しており、1時間後のFAME生成率は10 %強に止まった。この触媒活性は、大气雰囲気下で粉末石灰石を焼成することによって得たCaO触媒 (CaO-CAL/Air, ▲)に近かった。大气との接触によるCaO触媒の活性低下は、炭酸ガスや水分が強く吸着することで表面の水和・炭酸化に至り、塩基性が低下したためである¹³⁾。大气下で焼成・ハンドリングされた市販生石灰の表面は炭酸ガスや水分に侵されて塩基性を著しく損ねて

Fig. 1 Conception of preparing CaO catalyst from calcined limestone of commercial availability with the help of mechanical grinding

Fig. 2 Activation of CaO catalyst by grinding calcined limestone with agate mortar in the presence of biodiesel used as the grinding solvent; CaO catalyst were tested by employing it for transesterification of soybean oil with refluxing methanol

Fig. 3 SEM image of CaO catalyst prepared by grinding calcined limestone with agate mortar

いるが、バイオディーゼルのような疎水性有機溶媒を用いた湿式粉砕によって、生石灰内部の酸化物相が劣化することなく粒子表面に露出し、固体塩基触媒として利用できることがわかった。

湿式粉砕によって触媒活性な酸化物状態が表面に露出しているCaO-GRD/BDFは、Fig. 3が示すように数十μmの粒子を多く含んでおり、表面積も0.4 m²/gと小さい。この粒子特性は、乳鉢で粉砕したことを勘案すると妥当な結果だと考えられる。産業用粉砕機を用いて調製すればCaO触媒は微細化され、触媒活性な酸化物表面がさらに増加するだけでなく、反応条件下での分散性も向上し、より高い触媒活性を発現すると思われる。

一方、粉末石灰石をヘリウム雰囲気下で焼成することで得たCaO-CAL/Heは表面積が13.6 m²/gで、粉砕操作によって得たCaO-GRD/BDFと比べて、かなり微細な粒子特性であった。

それにもかかわらず、両者の間で触媒活性に大きな違いが認められなかったことは、興味深い結果である。バイオディーゼルはメタノールと植物油の相溶性をもたすが、粉碎溶媒に用いたバイオディーゼルの量 (10 mL) は反応実験に用いた大豆油 (120 mL) と比べて少なく、本実験で相溶性の効果があったとは考えにくい。ここでは、バイオディーゼルに含まれる微量の水分によってCaO触媒の酸化物表面に孤立した水酸基が生成し、これが新たな活性点となっていた可能性がある。Hattoriらの研究グループは、孤立した水酸基が中程度の塩基強度を持っており、様々な塩基触媒反応に活性であることを述べている¹⁴⁾ ¹⁵⁾。また、バイオディーゼル合成反応に対する孤立水酸基の触媒作用を議論した研究論文もある¹⁶⁾。CaO触媒の強い塩基点はバイオディーゼル合成反応に活性を示さないが¹⁰⁾、ここに孤立水酸基が生成すると考えれば、バイオディーゼルに含まれる微量な水分によって触媒活性が高まったことを説明できる。ただし、酸化物表面に対して過剰な水分が存在すると、孤立水酸基の生成から表面水和による活性低下へ至ることが危惧される。従って、湿式粉碎の効果を明らかにするためにも、焼成CaO触媒と同程度の微細な粒子特性を持つ粉碎CaO触媒を試作することが重要であると考えた。

3.2 微細化による触媒活性の向上

微細な粒子から成るCaO触媒を試作するため、産業用粉碎機によって市販の生石灰を湿式粉碎(粉碎溶媒:バイオディーゼル)した。Fig. 4は、得られた3種類のCaO触媒の粒度分布を示す。タワームルを用いる一次粉碎によって、破砕片形状の生石灰は全ての粒子が20 μm 以下の粒子径にまで粉碎された(以後、このCaO触媒をCaO-TWRと略す)。平均粒子径は2.2 μm であった。Fig. 5はCaO-TWRのSEM像を示してお

り、大きさが20 μm 以上の一次粒子は観察されず、レーザー回折法による粒度分布測定の結果と合致した。BET法による表面積は5.3 m^2/g であった。粉碎に要した時間は1時間で、0.1 kWh/kg-CaO程度の動力を消費した。

CaO-TWRから成る粉碎物スラリーを原料に、DCPミルによる機械的粉碎を行うことでCaO触媒のさらなる微細化を試みた。粉碎操作を開始して40分後に粉碎物スラリーをサンプリングすると、Fig. 4が示すように、CaO触媒の平均粒子径は1 μm にまで微細化されたことがわかる(以後、このCaO触媒をCaO-DCP-40Mと略す)。SEM像からも、CaO-TWRと比べてCaO-DCP-40Mにはサブミクロンサイズの粒子が多くなったことがわかる。BET表面積は9.2 m^2/g にまで増加した。さらに粉碎操作を2時間程度続けて0.5 kWh/kg-CaOの動力を追加投入すると、Fig. 4より、CaO触媒の平均粒子径は0.5 μm に達した(以後、このCaO触媒をCaO-DCP-150Mと略す)。粉碎操作の延長によってさらなる微細化に至ったことは、Fig. 5のSEM像を比較しても明らかである。このときのBET表面積は11.9 m^2/g であり、粉末石灰石の焼成によって得たCaO触媒 (CaO-CAL/He: 13.6 m^2/g) と同程度にまで増加した。

なお、CaO-MMD-150Mのような微粒子を機械的粉碎によって得る際には、操作条件が不適切であると粉碎効率の低下によって目標とする粒子特性を達成できないことがある。そこで、本実験における粉碎特性を調べた。古典的粉碎理論では、投入した動力 (E) と粉碎物の粒子径 (x) は式(1)のような関係となる¹⁷⁾。

$$dE/dx = -A \cdot x^{-n} \quad (1)$$

Fig. 6は、本実験における粉碎物の平均粒子径と投入動力の関係を示している。両対数グラフにプロットされた粉碎データは直線で近似され、式(1)の関係になっていることがわか

Fig. 4 Particle size distributions of CaO catalysts prepared by grinding calcined limestone of commercial availability with the industrial machines in the presence of biodiesel

Fig. 5 SEM images of CaO catalysts prepared by grinding calcined limestone of commercial availability with the industrial machines

Fig. 6 Relation between average particle diameter of CaO catalyst and power added to the industrial grinding machines

る。従って、本実験では操作条件に応じた粉碎効率を保ちながら、CaO触媒が平均粒子径 $0.5\ \mu\text{m}$ まで微細化されたと言える。

続いて、産業用粉碎机によって試作した微細なCaO触媒の活性評価試験を336 Kで実施した。Fig. 7には乳鉢での湿式粉碎によって得たCaO触媒 (CaO-GRD/BDF) のデータも含めており、粒子を微細化することでCaO触媒の活性が高まることは明らかであった。1時間後のFAME生成率を比較すると、粒子の微細化によって表面積が $0.4\ \text{m}^2/\text{g}$ (CaO-GRD/BDF), $5.3\ \text{m}^2/\text{g}$ (CaO-TWR), $9.2\ \text{m}^2/\text{g}$ (CaO-DCP-40M), $11.9\ \text{m}^2/\text{g}$ (CaO-DCP-150M)へと大きくなるにつれて、1時間後のFAME生成率は33%, 51%, 60%, 89%へと高まった。触媒活性の向上は、表面に露出する酸化物相が多くなり、活性点が増えたためと考えられる。また、表面積の増加が触媒表面-反応物液相の境膜における物質移動を速めたことも触媒活性の向上をもたらしたはずである。バイオディーゼルの合成反応では原料の植物油とメタノールが互いに溶けあわず、物質移動を阻害する液-液界面を形成するが、表面積の増加が固-液境膜の物質移動を促進し、物質移動の総括速度が大きくなったのであろう¹⁰⁾。

Fig. 7 Effect of increase in surface area of CaO catalyst on its transesterifying activity that was measured by transesterifying waste cooking oil at 336 K

粉末石灰石の焼成によって得たCaO触媒 (CaO-CAL/He) の活性評価試験を336 Kで行い、同程度の表面積を有する湿式粉碎CaO触媒 (CaO-DCP-150M)の実験結果と比較した。Fig. 8で示されるように、CaO-DCP-150MはCaO-CAL/Heよりも高いFAME生成率をもたらしており、市販生石灰を原料に湿式粉碎することがCaO触媒の活性化に有利であることがわかった。粉碎溶媒は表面の酸化物相を保護する以外にも触媒活性の向上をもたらす役割を果たしていたと考えられる。なお、Fig. 8には乳鉢粉碎によって得たCaO触媒 (CaO-GRD/BDF)の活性評価試験を336 Kで実施した時の結果も示しており、メタノール還流状態で実施した反応実験の結果と比べて、CaO-CAL/Heとの違いが大きくなっていた。これは、反応条件が穏和になったこと (メタノール還流状態→336 K)で触媒活性の違いが顕著に表れたのであろう。

湿式粉碎によって得たCaO触媒の表面性状は、赤外吸収スペクトルを測定することで調べた。その結果をFig. 9に示しており、特徴的なピークは $3000\ \text{cm}^{-1}$ 付近に現れた。これは、炭化水素鎖のC-H伸縮振動によるものであり、清浄な酸化物

Fig. 8 Influence of way to prepare CaO catalyst on its transesterifying activity that was measured by transesterifying waste cooking oil at 336 K

Fig. 9 IR spectrum of CaO-MMD-150M, prepared by grinding calcined limestone of commercial availability with the industrial machines in the presence of biodiesel

表面の強い塩基性と粉砕メディアから印加される衝撃エネルギーによって粉砕溶媒であるバイオディーゼルがCaO触媒へ強固に付着していたことを示唆する。同じCaO触媒を真空下で加熱すると、表面に付着したバイオディーゼルがその相当沸点を超える 673 K 程度で揮発したことを目視によって確認した。水酸化物に由来する 3644 cm^{-1} のピークと炭酸塩に由来する $1400 \sim 1500\text{ cm}^{-1}$ のピークは、原料の市販生石灰にも認められた。なお、付着したバイオディーゼルに由来する C-H 変角振動のピーク (1450 cm^{-1} 付近) と C=O 伸縮振動のピーク (1750 cm^{-1} 付近) は出現しなかった。CaO 触媒への付着が微量であったのかも知れない。また、化学的に活性なカルボニル炭素がCaO表面と強く相互作用し、C=O伸縮振動のピークが現れにくくなった可能性もある。上述の推論を確かめるデータを得ることが今後の重要な研究課題である。

3.3 粉砕溶媒が CaO 触媒に及ぼす影響

3.1節にて粉砕溶媒の存在がCaO触媒の活性に及ぼす影響を

言及したが、これを解明するための知見を前節で得ることはできなかった。そこで、バイオディーゼルに浸漬した焼成CaO触媒の活性評価試験 (336 K, 原料油は大豆油) を行い、粉砕溶媒の影響を調べた。

Table 2 に焼成 CaO 触媒を浸漬したバイオディーゼルの性状を、Fig. 10 に活性評価試験の結果を示す。BDF-1は上述の粉砕実験に用いたバイオディーゼルであり、これに焼成 CaO 触媒を浸漬することでFAME生成率は増加した。これより、粉砕溶媒に用いたバイオディーゼルはCaO触媒の活性点を大気との接触から守ること以外にも触媒活性の向上に寄与していたことが明らかである。

続いて、浸漬用溶媒のバイオディーゼルに含まれる水分の影響を調べた。BDF-2と-3は、BDF-1をロータリーエバポレータで真空加熱したものであり、水分が $0.067\text{ wt}\%$ (BDF-1) から $0.036\text{ wt}\%$ (BDF-2), $0.011\text{ wt}\%$ (BDF-3) へと減少した。実験では 1.5 g のCaO触媒を 6 mL のバイオディーゼルへ浸漬したので、CaO触媒に対する水分の当量はBDF-1, -2, -3のそれぞれで、 0.0042 , 0.0022 , 0.0007 であった。Fig. 10より、水分の多いバイオディーゼルに浸漬したCaO触媒を用いることでFAME生成率は増加したことがわかる。CaO触媒によるバイオディーゼルの合成反応では、無水メタノール(水分 $0.005\text{ wt}\%$ 以下) に替えて特級メタノール(水分 $0.025\text{ wt}\%$) を用いることでFAME生成率が増加したと報告されており¹⁸⁾、本実験と同様に少量の水分が触媒活性を高めていた。無水メタノールと特級メタノールを用いたときのそれぞれで、CaO触媒に対する水分の当量は 0.0039 以下と 0.0194 であった。これらの実験結果は、浸漬用溶媒のバイオディーゼルに含まれる少量の水分がCaOの表面に触媒活性な孤立水酸基の生成をもたらすとした仮説に合致する。また、 $0.1\text{ wt}\%$ 相当の水分を添加した特級メタノールがバイオディーゼルの合成反応に供されると、CaO触媒の活性は低下したことが明らかにされている¹⁸⁾。

Table 2 Properties of biodiesels used for immersion of CaO catalyst prepared by calcining limestone powder

	Acid value [mg-KOH/g]	Water [wt%]	Note
BDF-1	0.24	0.067	Used as a grinding solvent.
BDF-2	0.24	0.036	Prepared by drying BDF-1 on a rotary evaporator.
BDF-3	0.24	0.011	Prepared by drying BDF-1 on a rotary evaporator.
BDF-4	0.80	0.067	Prepared by adding oleic acid into BDF-1.

Fig. 10 Transesterifying activities of CaO catalysts immersed in biodiesel, which was measured by transesterifying soybean oil at 336 K

このときは、多量の水分 (CaO 触媒に対して約 0.1 当量) が存在することで孤立水酸基の生成に止まらず、酸化物表面の水和に至ったのであろう。なお、完全に水和された場合を想定し、水酸化カルシウム (表面積 $8.7 \text{ m}^2/\text{g}$) を用いて大豆油を 336 K でエステル交換すると、FAME 生成率は 30 分後で 4%、1 時間後で 10% にまで低下した。

Fig. 11 は、CaO 表面に生成した孤立水酸基の触媒作用を示す^{14)~16)}。孤立水酸基はメタノールと反応し、トリグリセリドの求核試薬となるメトキシドアニオンが生成すると考えられる。メトキシドアニオンが生成する際には水が副生し ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$)、この副生水が孤立水酸基の再生をもたらすことで触媒サイクルが完成する。なお、湿式粉碎 CaO 触媒の赤外吸収スペクトルに孤立水酸基を示すピークが現れなかったのは (Fig. 9)、粉碎溶媒の除去を開始してからスペクトルの測定を終えるまでに大気と接触することが多く、表面の水和・炭酸化が起こっていたためと考えられる。

浸漬用溶媒のバイオディーゼルに含まれる遊離脂肪酸の影響は、BDF-1 と -4 を用いたときの実験結果を比較することでわかる。BDF-4 は BDF-1 へオレイン酸試薬を添加したものであり、これによって酸価が 0.24 mg-KOH/g (脂肪酸含有率 $0.12 \text{ wt}\%$) から 0.80 mg-KOH/g (脂肪酸含有率 $0.40 \text{ wt}\%$) へと増加した。しかし、CaO 触媒を BDF-4、-1 のいずれに浸漬しても、反応実験での FAME 生成率に大きな違いはなかった (Fig. 10)。CaO 触媒に対する脂肪酸の当量は BDF-4、-1 のそれぞれで 0.0015 、 0.0004 であった。一方、 $1.5 \text{ wt}\%$ のオレイン酸 (CaO 触媒に対

して約 0.15 等量) を添加した大豆油をバイオディーゼル合成反応の原料に用いると CaO 触媒の活性が低下したとの報告がある¹⁹⁾。これらの結果から、浸漬用溶媒のバイオディーゼルに含まれる遊離脂肪酸は、CaO 触媒に影響を及ぼさない程度の微量であったといえる。

3.4 実用的な CaO 触媒のリサイクル

本研究の結果に基づく CaO 触媒をバイオディーゼルの合成で実用するには、微細な粒子特性を考慮した触媒のリサイクルが重要な課題となる。この課題を解決する手段として、著者らは舗装道路用アスファルト混合物の製造にリサイクルすることを提案する。Fig. 12 で示すように、舗装道路用アスファルト混合物は骨材となる砕石や砂利に石油アスファルトと粉末状炭酸カルシウムを混合することによって生産される²⁰⁾。粉末状炭酸カルシウムはフィラーとして用いられるものであり、これを使用済みの CaO 触媒で代替することが我々の提案である。具体的には、使用済み CaO 触媒とバイオディーゼル合成反応で副生するグリセリンの混合物を骨材乾燥用の加熱炉内部へ吹き込む。この加熱炉で発生する熱風が骨材を直接乾燥するので、吹き込まれた使用済み CaO 触媒は炉内の燃焼ガスによって炭酸カルシウムへと変わり、フィラーとして骨材に混ざる。これによって、使用済み CaO 触媒を舗装道路用アスファルト混合物へとマテリアル・リサイクルされる。また、使用済み CaO 触媒と共に加熱炉内部へ吹き込まれる副生グリセリンは、加熱炉用化石燃料 (重油) の一部を代替する

Fig. 11 Catalytic mechanism of hydroxyl groups isolated on CaO for transesterification of vegetable oil with methanol

Fig. 12 A schematic flow diagram of process to produce the road-making asphalt mixture

こととなる。従って、CaO 触媒をリサイクルする我々の提案によると、副生グリセリンを燃料としてリサイクルすることが可能である。従来の製法では、アルカリ触媒が副生グリセリンへ濃縮・溶解しているため、加熱炉燃料にリサイクルすることは炉材の急激な損傷をもたすために極めて難しい。なお、使用済みCaO触媒はバイオディーゼル合成反応後の静置操作によって沈降し、副生グリセリンとの混合物として容易に回収できる。

本研究のCaO触媒を実用するため、今後は効率良くバイオディーゼルの合成するための最適な反応条件、および使用済み触媒のリサイクルを円滑に進めるための骨材乾燥用加熱炉の最適な操作条件を検討し、これらの結果に基づいて実用可能なCaO触媒の仕様を決定することが重要な課題である。また、CaO触媒を量産するための機械的粉碎プロセスの確立を目指して、産業用粉碎機の粉碎特性を詳細に調べることも欠かせない。このような微粒子状CaO触媒は、国内で既に市販されているバイオディーゼル合成装置で容易に利用することができる。従って、触媒の実用化が直ちにバイオディーゼルの効率的な合成に繋がることを期待する。

4. 結 論

バイオディーゼル合成反応に高活性なCaO触媒の量産法に、市販生石灰の機械的粉碎を検討した。バイオディーゼルの溶媒に用いる湿式粉碎によって、表面が清浄な酸化物から成る高活性なCaO触媒を得た。続いて、産業用粉碎機を用いて平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ の微細な CaO 触媒を試作し、粒子の微細化によって触媒活性が向上することを明らかにした。また、粉碎溶媒に用いるBDFの水分が多いと試作したCaO触媒の活性が向上した。バイオディーゼル合成反応に使用した後のCaO触媒は、副生グリセリンと混ざった状態で舗装道路用アスファルト混合物の製造にリサイクルすることが可能である。

謝 辞

本研究は文部科学省の地域イノベーションクラスタープログラム「京都環境ナノクラスター」の一環として実施された。ここに記して感謝の意を表する。

文 献：References

- Mittelbach, M., Worgetter, M., Pernkopf, J., Junek, H., *Energy Agric.*, **2**, 369-373(1983)
- Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1638-1643(1984)
- Reddy, C. R. V., Oshel, R., Verkade, J. G., *Energy Fuels*, **20**, 1310-1314(2006)
- Lopez Granados, M., Poves, M. D. Z., Martin Alonso, D., Mariscal, R., Cabello Galisteo, F., Moreno-Rost, R., Santamaria, J., Fierro, J. L. G., *Appl. Catal. B: Environ.*, **73**, 317-326(2007)
- Cantrell, D. G., Gillie, L. J., Lee, A. F., Wilison, K., *Appl. Catal. A: Gen.*, **287**, 183-190(2005)
- Xie, W., Peng, H., Chen, L., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **246**, 24-32(2006)
- Shibasaki-Kitagawa, N., Honda, H., Kuribayashi, H., Toda, T., Fukumura, T., Yonemoto T., *Bioresour. Technol.*, **98**, 416-421(2007)
- 平野勝巳, 伊藤拓哉, 角田雄亮, 菅野元行, 日エネ誌, **89**, 36(2010) ; Hirano, K., Ito, T., Kakuta, Y., Sugano, M., *J. Jpn. Inst. Energy*, **89**, 36-41(2010)
- 高津淑人, 梅本満正, 糟野剛一, 田近正彦, 相原洋一, 杉本義一, 日高重助, 日エネ誌, **85**, 135(2006) ; Kouzu, M., Umemoto, M., Kasuno, T., Tajika, M., Aihara, Y., Sugimoto, Y., Hidaka, J., *J. Jpn. Inst. Energy*, **85**, 135-141(2006)
- 守安弘周, 越健太郎, 高津淑人, 日エネ誌, **91**, 34-40(2011) ; Moriyasu, H., Koshi, K., Kouzu, M., *J. Jpn. Inst. Energy*, **91**, 34-40(2011)
- 無機マテリアル学会編, セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, (技報堂出版), p. 449(1995)
- 平野勝巳, 鈴木喜夫, 三宅義輝, 高津淑人, 上田成, 小林正俊, 日エネ誌, **78**, 42-52(1999) ; Hirano, K., Suzuki, N., Miyake, Y., Kouzu, M., Ueda, S., Kobayashi, M., *J. Jpn. Inst. Energy*, **78**, 42-52(1999)
- 服部英, 石油学会誌, **47**(2), 67-81(2004) ; Hattori, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**(2), 67-81(2004)
- Zhang, G., Hattori H., Tanabe, K., *Appl. Catal.*, **36**, 189-197(1988)
- Iizuka, T., Hattori, H., Ohno, Y., Sohma, J., Tanabe, K., *J. Catal.*, **22**, 130-139(1971)
- Liu, X., He, H., Wang Y., Zhu, S., Piao, X., *Fuel*, **87**, 216-221(2008)
- 亀井三郎編, 化学機械の理論と計算, (産業図書), p. 399(1975)
- Kouzu M., Kasuno, T., Tajika, M., Yamanaka, S., Hidaka, J., *Appl. Catal. A: Gen.*, **334**, 357-365(2008)
- 高津淑人, 山中真也, 糟野剛一, 田近正彦, 相原洋一, 杉本義一, 日高重助, 石油学会誌, **50**, 79-86(2007) ; Kouzu, M., Yamanaka, S., Kasuno, T., Tajika, M., Aihara, Y., Sugimoto, Y., Hidaka, J., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **50**, 79-86(2007)
- 守安弘周, 山本博巳, 山地憲治, エネルギー・資源学会誌, **31**, 18-24(2009) ; Moriyasu, H., Yamamoto, H., Yamaji K., *J. Jpn. Soc. Energy and Resources*, **31**, 18-24(2009)