

平成 21年 6月 16日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560824

研究課題名(和文) 海産廃棄物から調整した貝殻系複合金属酸化物を触媒とするバイオディーゼル燃料の合成

研究課題名(英文) Biodiesel Production Using Mechanochemically Prepared CaO-MgO Catalyst

研究代表者

二階堂 満 (NIKAIDO MITSURU)

一関工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：30218094

研究成果の概要：機械的エネルギー負荷による原子・分子レベルでの固体-固体複合化が可能なメカノケミカル効果を利用して、貝殻より容易に得られるCaOとMgOの複合金属酸化物触媒を調製し、得られた触媒を用いて菜種油とメタノールを原料とするバイオディーゼル燃料(BDF)合成実験を行った。CaO-MgO複合金属酸化物触媒は従来のCaOのみを用いた場合の触媒と比較して高い活性を有することがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：バイオディーゼル、メカノケミカル、固体触媒

## 1. 研究開始当初の背景

廃食油や植物油を出発原料として合成される高級脂肪酸エステルは、バイオディーゼル燃料(BioDiesel Fuel, 以下BDF)と呼ばれ、古くより石油系ディーゼル燃料(軽油)の代替燃料として利用できることが知られている。近年になりBDFは従来の石油系軽油と比較して、1)硫黄分が著しく少ない、2)黒煙およびCO<sub>2</sub>の発生量が少ない、等の優れた特長を有することが明らかとなり、21世紀に適した環境調和型クリーン燃料として脚光を集めている。

一般に、BDFはトリグリセリド(油)と低級アルコールに、NaOHやKOHなどの強アルカリ

均相触媒を作用させたエステル交換反応により合成されている。しかしこの方法は、1)劇物である強アルカリの取り扱いが面倒である、2)回分操作ゆえ処理量が低い、3)反応終了後に溶液中からの触媒除去工程(酸による中和)が必要である、などの問題が存在する。これらの操作性および効率の低さがBDFの販売価格の高さに反映し、BDF普及の阻害要因となっている。このような背景の下、量産が可能な充填層型反応器への利用に適した高活性固体触媒の開発が求められている。

## 2. 研究の目的

本研究では、海産廃棄物として厄介視され

てきた貝殻を原料とし、環境汚染物質を排出しない Fig.1 に示すメカノケミカル(MC)法を利用して安価で高活性な CaO-MgO 複合金属酸化物触媒を合成し、バイオディーゼル高効率生産プロセスの構築を試みる。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 触媒の調整法

CaO 粉末 4 g あるいは CaO と MgO の所定モル比からなる混合粉 4 g をジルコニアボール Φ15(10.6 g) 7個と共にジルコニア製の円筒状ポット(内容積 45 mL)内に投入した。ポットに上蓋をして内部を密閉した後、遊星ボールミル(Fritsch 製、P-7)の回転台座にセットし、回転数 590 rpm で所定時間 MC 処理を行った。遊星ボールミルとは Fig.2 に示すように公転と自転の二つの遠心力が組合わさることで強力な媒体ボールの運動エネルギーを作り出しそのエネルギーを粉体物に付加する装置である。本研究で用いた遊星ボールミルは、回転台座上にポットを軸中心を対象として 2 箇所設置することができる。

#### 3.2 BDF 合成実験

モデル基質として菜種油(MP chemical 製)とメタノール(和光純薬工業(株)製)を取り上げた。菜種油は代表的な植物油の一種であり、一般的に構成脂肪酸残基として、オレイン酸を 65%程度、リノール酸を 20%程度有することが報告されている。トリグリセリドとメタノールの初期モル比が 1:12(化学量論比の 4 倍)となるように、基質混合溶液を 40 mL 調整し、反応器として用いる三角フラスコに投入した。なお、菜種油は種々の高級脂肪酸から構成されており、その正確な分子量の値は存在しない。そこで、モル比は菜種油の分子量をトリオレインの分子量 884 とみなして算出した。三角フラスコ中の基質混合溶液に反応溶媒として n-ヘキサン(和光純薬工業(株)製)10 mL を加え、全反応体積 50 mL となるようにした。その三角フラスコを 50℃ に設定した恒温振とう器(TOYO SEISAKUSHO CO.,LTD.製 TS-300)に設置し、振とう速度 120 spm で約 30 分間溶液を反応温度になるまで加温した。その後粉末触媒を反応器に 20 g/L あるいは 80 g/L となるよう投入し、反応実験を開始した。Fig.3 に装置の概略図を示す。実験開始後、所定時間ごとに反応溶液をマイクロピペットを用いて 0.1 mL サンプルングした後、フィルターで濾過したのち、この濾液を示差屈折率検出器を備えた HPLC を用いて各脂質成分の重量分率を測定した。

### 4. 研究成果

#### 4.1 MC 処理効果の検討

粉末 CaO と粉末 MgO を用いて MC 処理の効果について検討した結果を Fig.4 に示す。なお、

縦軸の重量百分率は示唆屈折率検出計で検出された脂質類のピークに関する面積百分

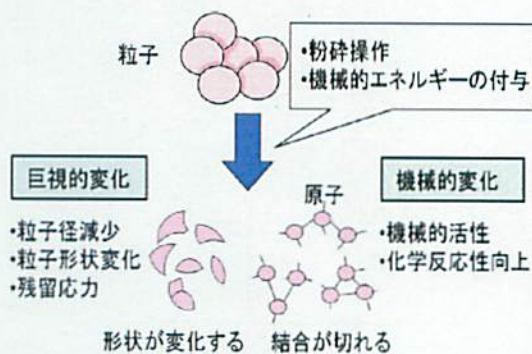


Fig.1 メカノケミカル効果の原理

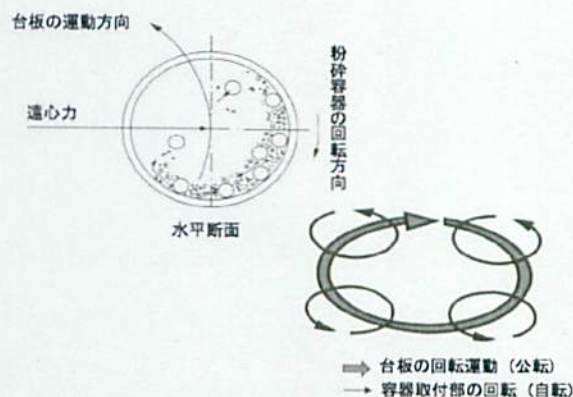


Fig.2 遊星ボールミルのエネルギー負荷の原理

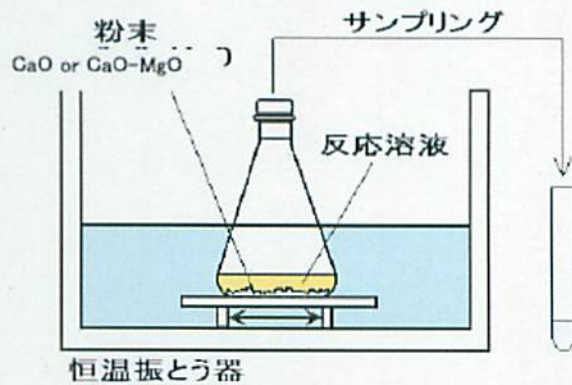


Fig.3 反応実験の模式図

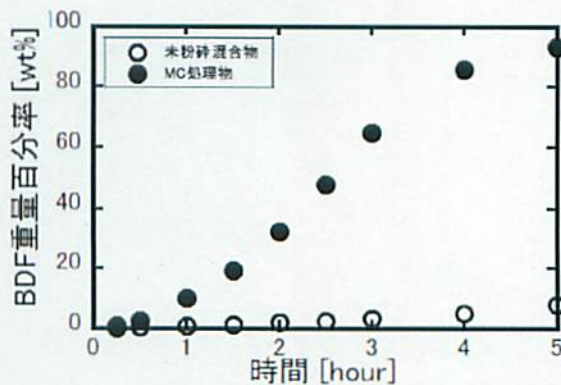


Fig.4 反応挙動に及ぼす MC 処理効果の検討

率として算出した値である。黒丸のプロットが試薬の粉末  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$  を1時間 MC 処理した混合粉末触媒、白丸は  $\text{CaO}$  純品と  $\text{MgO}$  純品の混合物を用いた場合の結果である。なお、いずれの条件も  $\text{CaO}$  と  $\text{MgO}$  のモル比は 1:4 である。各反応挙動を検討してみると、MC 処理したものは 1 h を経過したあたりから反応が始り 5 h で 90 % を越したのに対し、MC 処理を施していない混合粉では 5 h に至るまではほとんど反応しておらず、両条件で顕著な差異が顕れた。これは MC 処理をしたものは MC 効果により触媒表面が粗くなり触媒活性点が多く出現したことや強塩基点である  $\text{CaO-MgO}$  複合金属酸化物が生成したためと考えられる。未 MC 処理物で反応がほとんど起こらなかった理由として、 $\text{CaO}$  と  $\text{MgO}$  が凝集したことによって  $\text{CaO}$  の触媒活性点へのメタノールの移動が抑制されたためと考えられる。

#### 4.2 MC 処理時間の影響

Fig.5 に種々の MC 処理時間で調製した粉末  $\text{CaO}$  触媒を用いた場合の BDF 重量百分率の経時変化を示す。MC 処理時間を長くすることで、反応の立ち上がり早く、反応速度も高くなった。各時間 MC 処理した触媒の反応挙動を検討してみると、MC 処理時間を増やすごとに反応が早くなっていることがわかる。しかし 3 h MC 処理、4 h MC 処理になると反応時間は変わらない。MC 効果により触媒表面が粗くなり触媒活性点が現れたためや  $\text{CaO-MgO}$  が生成したためと考えられる。

Fig.6 に種々の MC 処理時間で調製した  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$  触媒を用いた場合の BDF 重量百分率の経時変化を示す。1 h と 2 h の粉碎を比べると  $\text{CaO}$  のみの方が反応が速い。四角の 3 h MC 処理を比べてみると  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$  は  $\text{CaO}$  のみと同等の反応速度を示した。

#### 4.3 $\text{CaO/MgO}$ モル比の影響

種々の  $\text{CaO/MgO}$  モル比で調製した触媒を用いた場合の BDF 重量百分率の経時変化を Fig.7 に示す。調製した各モル比の触媒を比較してみると、1:2~1:16 の中で 1:4 の触媒が  $\text{CaO}$  と同等の反応速度を示した。これは、1:4 のモル比が一番  $\text{CaO}$  の分散性が良いのと  $\text{MgO}$  が被毒物質である油中の酸性物質を吸着するので、 $\text{CaO}$  にメタノールが到達しやすくなったためと考えられる。 $\text{CaO}$  が多すぎると被毒物質である酸性物質が  $\text{MgO}$  だけでなく  $\text{CaO}$  にまで吸着してしまうため反応速度が低くなると考えられる。誘導期がほとんど現れなかった原因としては、 $\text{CaO}$  のみに比べ  $\text{MgO}$  が混合されているため  $\text{MgO}$  が油中の酸性物質を吸着させているためと考えられる。この結果からモル比 1:4 で調製した  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$  触媒は  $\text{CaO}$  純品よりも少ない量で  $\text{CaO}$  触媒と同等の

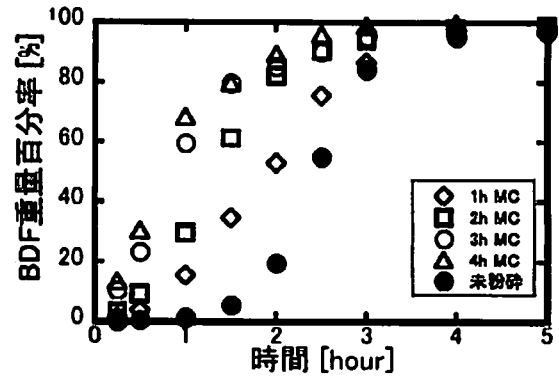


Fig.5 所定時間 MC 処理した粉末  $\text{CaO}$  触媒の BDF 重量百分率の経時変化

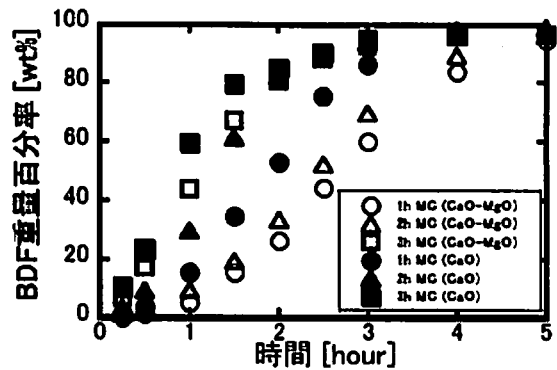


Fig.6 所定時間 MC 処理した粉末  $\text{CaO-MgO}$  触媒の BDF 重量百分率の経時変化

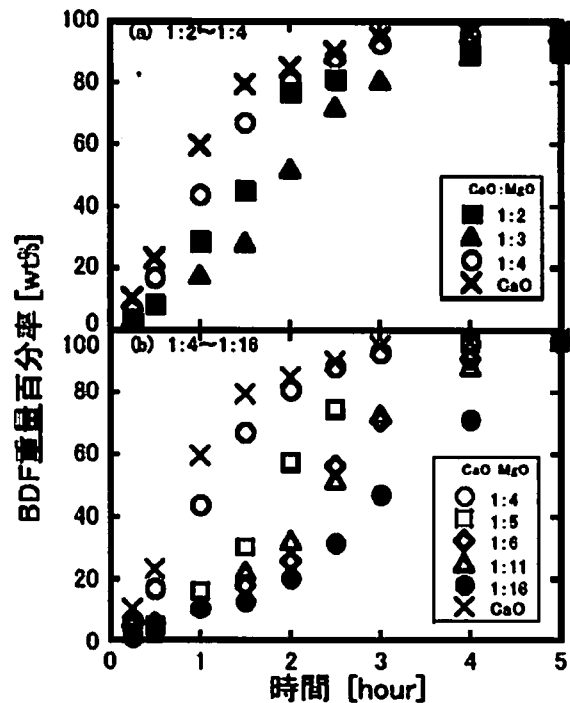


Fig.7 異なるモル比で調製した  $\text{CaO-MgO}$  触媒の反応挙動の比較 (MC 処理時間 3 h)

反応速度を示すことがわかった。

#### 4.4 焼結温度の影響

Fig.8 に異なる焼結温度で調整した CaO-MgO 触媒の反応挙動の比較を示す。Fig.9 には、FT-IR (日本分光(株)製、FT/IR-4100) を用いて各温度で焼結した触媒表面を観察した結果を示した。各焼結した触媒を比べてみると焼結温度 600 °C、700 °C の触媒は反応速度が高く、500 °C、800 °C の触媒は反応速度が低くなっている。Fig. 9 に示す FT-IR の結果と比較してみると FT-IR の CO<sub>2</sub> の存在を表す 1600 cm<sup>-1</sup> 付近のピークが低く、ブロードになるほど反応速度が高くなっていることが示された。ピークがブロードとなることはアモルファス領域の塩基点に吸着した CO<sub>2</sub> の特徴的赤外光吸収パターンと言われており、結晶性や表面構造が触媒活性に大きな影響を与えることが示唆された。600 °C、700 °C で反応速度が高い理由として、触媒を焼結温度 600~700 °C で調製したことによって触媒活性が高いとされている CaO-MgO 複合金属酸化物が生成されたと考えられる。500 °C、800 °C で反応速度が低い原因として、MC 処理物とは熱処理を行うと触媒活性が失われるという特性がある。そのため焼結温度 500 °C で調製した触媒は反応速度が低かったと考えられる。焼結温度 800 °C で調製した触媒は温度が高すぎたため焼結中に触媒同士が凝集したためと考えられる。

次に Fig.10 に異なる焼結時間で調製した CaO-MgO 触媒の反応挙動の比較を示す。グラフを見てみると、焼結時間を変えてもあまり変化はみられず焼結時間よりも焼結温度が反応に影響していることがわかった。

#### 4.5 まとめ

本研究では、モデル触媒の粉末触媒として CaO-MgO を取り上げ、メカノケミカル法により調製した各触媒を用いた回分反応実験を行い、反応挙動に及ぼす各種操作因子の影響を検討した。そして回分反応実験で得られた結果を基に、最適な CaO-MgO 触媒調製条件を検討した結果、以下のことが示された。

- (1) MC 処理を行うことによって触媒の活性点が現れ、反応速度が高くなる。
- (2) MC 処理によって CaO-MgO 表面に強塩基点が現れた可能性がある。
- (3) MgO の存在により CaO 活性点に酸性物質が吸着するのを防ぐ。
- (4) CaO-MgO 触媒は CaO 触媒より少ない CaO の量で CaO 触媒と同等の反応速度を示した。
- (5) CaO/MgO の最適モル比は 1:4 である。
- (6) 最適 MC 処理時間は 3 時間である。
- (7) 焼結温度に触媒活性が依存する。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 2 件)

- 1 粟野佑美、高嶋あつ也、福村卓也、二階堂 満、「メカノケミカル法で調製した複合金

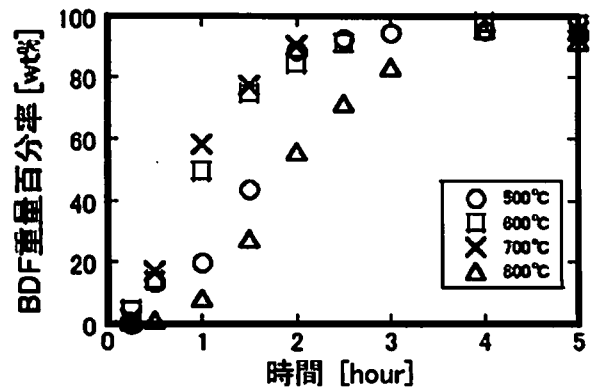


Fig.8 異なる焼結温度で調製した CaO-MgO 触媒の反応挙動の比較(MC 処理時間 3 h)

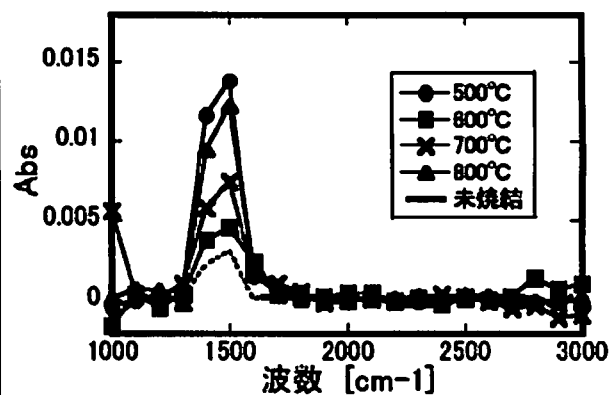


Fig.9 各焼結物の FT-IR チャートの比較

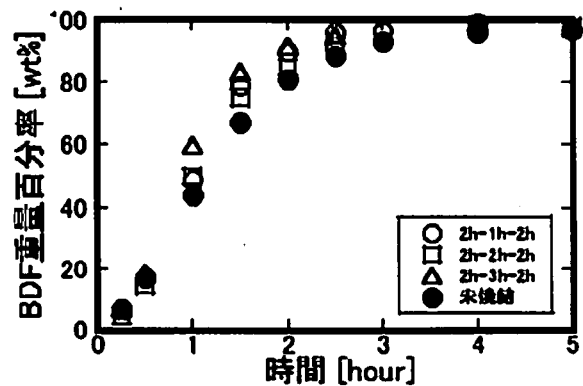


Fig.10 異なる焼結時間で調製した CaO-MgO 触媒の反応挙動の比較(MC 処理時間 3 h)

属酸化物触媒による高級脂肪酸エステルの合成」化学工学会第11回学生発表会

- 2 福村卓也、粟野佑美、高嶋あつ也、二階堂満、「メカノケミカル法で調製した固体塩基触媒による高級脂肪酸エステルの合成」化学工学会第41回秋季大会

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ichinoseki.ac.jp/che/fuku/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

二階堂 満 (NIKAIDO MITSURU)

一関工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：30218094

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者

福村 卓也 (FUKUMURA TAKUYA)

一関工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：50360326