

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 16 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23658273

 研究課題名（和文） 中性エステルを用いた油脂からの  
新規な超臨界バイオディーゼル製造の試み

 研究課題名（英文）  
Preliminary Approach for New Supercritical  
Biodiesel Production from Plant Oils with Neutral Esters

研究代表者

坂 志朗 (SAKA SHIRO)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：50205697

研究成果の概要（和文）：

中性エステルとして炭酸ジメチルを用いた油脂からの一段階超臨界 BDF 製造法について検討し、脂肪酸メチルエステル (FAME) とグリセロールカーボネートが副生成物として得られる反応条件を明らかにした。さらに二段階超臨界 BDF 製造法の最適条件も明らかにした。得られた FAME は、日本、米国などの燃料規格を満足した。他の炭酸ジアルキルについても検討し、種々の脂肪酸アルキルエステルが得られることを明らかにし、世界初の炭酸ジアルキルによる無触媒超臨界 BDF 製造法が確立された。

研究成果の概要（英文）：

One-step supercritical BDF production method from plant oils was studied with dimethyl carbonate as one of the neutral esters, and its reaction condition to produce fatty acid methyl esters (FAME) and glycerol carbonate as by-products were classified. In addition, optimum condition of two-step supercritical BDF production method was also classified. The obtained FAME could satisfy the BDF fuel standard requirements in Japan, US etc. The other dialkyl carbonates were also studied, and various fatty acid alkyl esters were found to be produced. Thus, non-catalytic supercritical BDF production method was first in the world established with dialkyl carbonates.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：境界農学・環境農学

 キーワード：(1)油脂 (2)超臨界中性エステル (3)炭酸ジメチル (4)バイオディーゼル(BDF)  
(5)グリセロールカーボネート

## 1. 研究開始当初の背景

温室効果ガス削減の一方策として、廃油を含む油脂資源を高効率でバイオディーゼル (BDF) に変換し、自動車燃料として利用することが望まれている。そのため現在、ヨーロッパを中心に世界各地でアルカリ触媒法による油脂とメタノールからの脂肪酸メチルエステル (バイオディーゼル, BDF) が製造され、利用されている。しかしながら、副産するグリセリンの世界市場は年間 70-80 万トンと少ない。一方、BDF の増産により、2006 年には年間 150 万トンの生産量となって過剰な状況にあり、今なお増え続けている。今後、グリセリンの新規用途が開発されない限りこの状況は解決されない。

## 2. 研究の目的

上記のような背景のもと、研究代表者らはメタノールに替わる溶媒として炭酸ジメチルなどの中性エステルを用いた新規な超臨界 BDF 製造法の開発を目的に実験を開始した。これによって、資源量に限りのある油脂からグリセリンを副生しない BDF 燃料を得、同時にバイオマス起源の有用ケミカルスを副産する新規製造法を確立することを目的に予備的検討を行った。

## 3. 研究の方法

中性エステルを用いた油脂からのエステル交換反応による一段階超臨界 BDF 製造法及び、油脂の亜臨界水による加水分解と得られた脂肪酸のエステル化反応からなる二段階超臨界 BDF 製造法の確立。

### (1) 超臨界反応条件の最適化

一段階及び二段階超臨界 BDF 製造法の最適な超臨界処理条件の検討。中性エステルとして、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジブチル、炭酸メチルエチルなどの溶媒を使用。

### (2) 反応物の分離精製技術の検討及び副産物の特性・有用性評価

得られた反応物に対し、副産物と BDF の分離精製の技術の検討。得られた副産物の特性並びに有用性を評価し、マーケット調査を通して副産物の有用ケミカルスとしてのポテンシャルの評価。

### (3) 高品位 BDF 燃料創製のための燃料品質の評価

種々の中性エステルを用いて得られた BDF の燃料品質評価。

### (4) BDF 燃料特性の評価

密度、動粘度、セタン価、引火点、流動点、目つまり点、酸化安定性などの測定と、BDF 燃料としての特性評価。

### (5) 一段階及び二段階超臨界処理条件にて調製した BDF の特性比較

一段階及び二段階超臨界処理条件にて調製した BDF について、その燃料品質及び特性の比較を行い、より良い性能の BDF の調製法の開発。

### (6) 中性エステルを用いた新規な超臨界 BDF 製造法の検討

上記の一連の研究を通して、メタノールに替わる中性エステルを溶媒とした油脂からの新規な超臨界 BDF 製造法 (一段階及び二段階超臨界 BDF 製造法) の確立。

## 4. 研究成果

### 中性エステルを用いた油脂からの一段階及び二段階 BDF 製造法

メタノールに代わる中性エステルとして超臨界炭酸ジメチル (臨界点 ;  $T_c=275^{\circ}\text{C}$ 、 $P_c=4.6\text{MPa}$ ) を用いた一段階無触媒 BDF 製造法について検討した。その結果、 $350^{\circ}\text{C}/20\text{MPa}/12$  分の反応条件で原料油脂が脂肪酸メチルエステル (FAME) に変換され、高付加価値のグリセロールカーボネート及びシトラマル酸が副生成物として得られることを明らかにした。

しかしこの一段階法は高温・高圧条件が不可欠で、不飽和脂肪酸の熱分解を招く。そこで、超臨界炭酸ジメチルを用いた二段階超臨界 BDF 製造法の処理条件を検討した。一段階目では、 $270^{\circ}\text{C}/27\text{MPa}/25$  分の条件で油脂を亜臨界水処理して脂肪酸とし、二段階目では  $300^{\circ}\text{C}/9\text{MPa}/15$  分の条件で脂肪酸を超臨界炭酸ジメチル処理して FAME (収率 97%) とする最適条件を明らかにした。

一段階目で得られたグリセリンは別途、超臨界炭酸ジメチルと反応させ、付加価値の高いグリセロールカーボネートへと変換し得ることも見出した。

### (1) 反応物の分離精製技術の検討

得られた反応物に対し、副産物と BDF の分離精製の技術を検討し、純度の高い BDF 及び副産物としてグリセロールカーボネートを得た。

### (2) 高品位 BDF 燃料創製のための燃料品質の評価

種々の中性エステルで得られた BDF に対し、燃料品質評価を行い、高品位の BDF を得る方策を明らかにした。得られた副産物 (グリセロールカーボネート及びシ

トマル酸)の特性並びに有用性を評価し、マーケット調査を通して有用ケミカルとしての位置付けを明確にした。

### (3) BDF燃料特性の評価

密度、動粘度、セタン価、引火点、流動点、目つまり点、酸化安定性などを測定し、BDF燃料としての特性評価を行ない、日本、米国及びEUの燃料品質規格を満足することを明らかにした。

### (4) 中性エステルを用いた新規な超臨界BDF製造法の検討

上述のように超臨界炭酸ジメチルを用いた一段階及び二段階 BDF 製造法では、本来の目的物 FAME を製造するのみならず、同時に有用なケミカルをも生産し得ることが判明した。炭酸ジメチル以外の炭酸ジアルキルエステルについても検討し、種々の脂肪酸アルキルエステルが得られることを明らかにした。これら一連の研究結果から、世界初の炭酸ジアルキルを用いた無触媒超臨界法による BDF の製造法が確立された。これによって、資源量に限りのある油脂から BDF 燃料を得、同時にバイオ起源の有用ケミカル(副産物)を製造する新規の超臨界法の可能性を見極めることができた。

## 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 4 件)

(1) Zul Ilham, Shiro Saka, Reactivity of triglycerides and fatty acids in sub/supercritical dialkyl carbonates for biodiesel production, Zero-Carbon, 査読有、No. 4、2013、97-104.

DOI:10.1007/978-4-431-54264-3\_10

(2) Zan Win Moh Moh Phoo, Zul Ilham, Fadjar Goembira, Luis Razon, Shiro Saka, Physico-chemical properties of biodiesel from various feedstocks, Zero-Carbon, 査読有、4 巻、2013、113-121、

DOI:10.1007/978-4-431-54264-3\_12

(3) Zul Ilham, Shiro Saka, Optimization of supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production, Fuel 197、査読有、2012、670-677.

DOI:10.1016/j.fuel.2012.02.066

(4) 坂 志朗、液体バイオ燃料の次世代革新技術 (Innovation technologies of the next generation for liquid biofuels)、環境バイオテクノロジー学会誌、査読無、12(2)、2012、87-95、まだ公開されていないが、

URL:www.jseb.jp/jeb\_main\_all.html

[学会発表] (計 14 件)

(1) Shiro Saka、Country report, Japan、IEA Bioenergy Task 39 Business Meeting (日本代表)、2013 年 03 月 24 日、Spier Estate, Stellen bosch (南アフリカ)

(2) Shiro Saka、Recent progress in lignocellulosic biorefinery by supercritical/subcritical fluid science and technology、15th International Biotechnology Symposium and Exhibition(IFS 2012) (招待講演)、2012 年 09 月 19 日、EXCO(韓国)

(3) Zan Win Moh Moh Phoo, Luis Razon, Zul Ilham, Fadjar Goembira, Susan Roces, Shiro Saka、Influence of oil properties on physico-chemical properties of biodiesel from various feedstocks、27th International Scientific and Engineering Forum、2012 年 08 月 09 日~2012 年 08 月 10 日、Cagayan de Oro city(フィリピン)

(4) Zul Ilham, Shiro Saka、無触媒超・亜臨界炭酸ジアルキルを用いたバイオディーゼル製造 (Non-catalytic sub/supercritical dialkyl carbonates for biodiesel production)、第 21 回日本エネルギー学会、2012 年 08 月 06 日~2012 年 08 月 07 日、東京

(5) 坂 志朗、「液体バイオ燃料の次世代技術」、環境バイオテクノロジー学会 2012 年度大会 (招待講演)、2012 年 06 月 26 日、京都大学宇治キャンパス宇治おうばくプラザ(京都府)

(6) 坂 志朗、「未来への架け橋 “バイオマス”」、平成 24 年度スーパーサイエンスハイスクール (SSH) コア SSH 講義 (招待講演)、2012 年 06 月 16 日、滋賀県立膳所高等学校(滋賀県)

(7) 坂 志朗、「バイオ燃料の次世代技術と展望」、バイオマスエキスポ 2012 バイオマスエキスポフォーラム 2012 バイオマス利用技術 今後の展開 ~バイオ燃料、バイオマスリフアイナリー、バイオマス発電で広がる未来~ (招待講演)、2012 年 05 月 30 日、東京ビッグサイト (東京都)

(8) Zul Ilham, Shiro Saka、Reactivity of triglycerides and fatty acids in supercritical dialkyl carbonates for biodiesel production, Energy Science in the Age of Global Warming - Toward CO2 Zero-emission Energy System、2012 年 05 月 23 日、Bangkok (タイ)

(9) Zul Ilham, Shiro Saka、Optimization of non-catalytic supercritical dimethyl carbonate for biodiesel production, Energy Science in the Age of Global Warming - Toward CO2 Zero-emission Energy System、2012 年 05 月 22 日~2012 年 05 月 23 日、Bangkok (タイ)

(10) Zan Win Moh Moh Phoo, Zul Ilham, Fadjar Goembira, Luis Razon, Shiro Saka, Physico-chemical properties of biodiesel from various feedstocks, Energy Science in the Age of Global Warming - Toward CO2 Zero-emission Energy System, 2012年05月22日～2012年05月23日、Bangkok (タイ)

(11) Zul Ilham, Shiro Saka, Production of biodiesel with glycerol carbonate by non-catalytic supercritical dimethyl carbonate, 10th International Symposium on Supercritical Fluids (ISSF2012), 2012年05月14日、Hyatt Regency, San Francisco(アメリカ)

(12) Zul Ilham, Shiro Saka, Optimization of non-catalytic supercritical dimethyl carbonate for biodiesel production, 10th International Symposium on Supercritical Fluids (ISSF2012), 2012年05月14日、Hyatt Regency, San Francisco(アメリカ)

(13) Shiro Saka, Technology innovation for the next generation biodiesel production, 10th International Symposium on Supercritical Fluids (ISSF2012) (招待講演), 2012年05月14日、Hyatt Regency San Francisco (アメリカ)

(14) Zan Win Moh Moh Phoo, Zul Ilham, Fadjar Goembira, Luis Razon, Shiro Saka, Evaluation of various plant oils as feedstocks for biodiesel, The Second Asian Conference on Sustainability, Energy and the Environment 2012 (ACSEE 2012), 2012年05月04日、大阪府

[図書] (計2件)

(1) 坂 志朗、シーエムシー出版、第3章 亜臨界、超臨界溶媒を用いたバイオマスからのケミカルス・バイオ燃料の製造、2012、46-66

(2) 坂 志朗、海青社、早生樹 産業植林と その利用 第6章 6.3 バイオエタノール、6.4 木質系バイオディーゼル、2012、183-203

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

(1) 名称：「脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法及び油脂類の処理方法」  
発明者：坂 志朗、ビン ズルキフリー ルベ ス ズル イルハム  
権利者：坂 志朗、豊田通商(株)  
種類：特許  
番号：特願 2008-200282 号  
出願年月日：2008/8/2  
国内外の別：国際 Shiro Saka、Zul Ilham Bin

Zulkiflee Lubes 「Process for producing fatty acid alkyl ester composition, and method for treating oil-and-fat」 Toyota Tsusho Corp., Shiro Saka, Zul Ilham Bin Zulkiflee Lubes (※国についてのみ)、PCT/JP2009/063670

(2009/7/31)、WO/2010/016441 (2010/2/11)

(2) 名称：「脂肪酸アルキルエステルの製造方法および油脂類の処理方法」

発明者：坂 志朗、ビン ズルキフリー ルベ ス ズル イルハム

権利者：坂 志朗、豊田通商(株)

種類：特許

番号：特願 2011-015869

出願年月日：2011/1/28

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂 志朗 (SAKA SHIRO)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：50205697