

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25660279

研究課題名(和文)超(亜)臨界流体技術を用いた油脂からのバイオ軽油創製の試み

研究課題名(英文)Renewable diesel production from plant oils with sub- and supercritical fluid technology

研究代表者

坂 志朗 (Saka, Shiro)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：50205697

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：油脂の加水分解と水素添加を同時に行う目的で、Pd/C触媒及び水素存在下の亜臨界水中(270 /5MPa)で油脂を処理し、高収率で飽和脂肪酸が得られることを示した。次に、得られた飽和脂肪酸をPd/C及び水素存在下で脱炭酸反応(300 /1MPa)させ、高収率で飽和炭化水素が得られることを示した。得られた炭化水素の炭素数分布は油脂の脂肪酸組成に対応しており、各種油脂原料を組み合わせることでバイオ軽油としての炭化水素の炭素数分布を制御できることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：A new process for renewable diesel production from plant oils was studied, which involves hydrothermal hydrogenation and subsequent decarboxylation. As a result, the optimum condition of hydrothermal hydrogenation was found to be 270 /5MPa (H₂ pressure) in subcritical water with Pd/C catalyst for 1 hour. In this condition, triglycerides, main components of plant oils, were hydrolyzed and hydrogenated simultaneously into saturated fatty acids. Subsequently, saturated fatty acids were converted into hydrocarbons by decarboxylation reaction at 300 /1MPa (H₂ pressure) with Pd/C for 2 hours. Consequently, it was found that the composition of obtained hydrocarbons corresponded to the fatty acid composition of the plant oil used. The fact indicates that the composition of hydrocarbons can be changed to some extent by using various plant oils having different fatty acid composition.

研究分野：バイオマス化学

キーワード：バイオマス バイオ軽油 油脂 超(亜)臨界流体技術 水素添加 脱炭酸処理

1. 研究開始当初の背景

従来、植物油からの軽油代替燃料としてバイオディーゼルが知られている。しかし、これは油脂とメタノールのエステル交換反応による脂肪酸メチルエステルであり、軽油の主要成分である炭化水素とは化学構造が異なっている。そのため、軽油よりも酸化安定性が低い、低温流動性が低いなどという問題があった。そのため、近年では接触分解や水素化処理などによって、植物油から軽油と同等の炭化水素（バイオ軽油）を製造する方法が検討されている。しかし、既存の製造方法は反応条件が過酷で、生成物の炭素数分布にばらつきが生じるという課題があった。

一方、植物油からバイオディーゼルを生産する際、副産物としてグリセリンが得られる。しかし、グリセリンの世界市場は年間 70～80 万トンと少ない一方、2006 年には 150 万トンのグリセリンが生産され、生産過剰の状態にある。そのため、副生するグリセリンの有効利用も、植物油からのバイオ軽油生産においては重要な課題になっている。

2. 研究の目的

本研究では、植物油から選択的に炭化水素を得るため、加水分解、水素添加及び脱炭酸を組み合わせた新規プロセスを提案した。本プロセスでは、図 1 に示すように、まず植物油のトリグリセリドを亜臨界水処理によって加水分解し、脂肪酸へと変換する。その際、水素添加も同時に行うことで、生成物中の不飽和脂肪酸を飽和脂肪酸に転換する。その後、脱炭酸によって直鎖飽和脂肪酸から直鎖飽和炭化水素を得ることを狙いとしている。一般に使用されている植物油の脂肪酸組成は、主に炭素数 16 及び 18 の脂肪酸で構成されているため、本プロセスによって、炭素数 15 及び 17 の直鎖飽和炭化水素が選択的に得られることが期待される。本研究では、各プロセスの最適反応条件を検討し、植物油からのバイオ軽油製造のポテンシャルを明らかにすることを目的とする。

一方、グリセリンの有効利用については、各種中性エステルを溶媒とした超（亜）臨界流体処理により、より付加価値の高いグリセロールカーボネートへの変換を検討する。

3. 研究の方法

反応条件の最適化のため、植物油として菜種油を用いた。1 段目の加水分解・水素添加反応では、菜種油、水及び Pd/C 触媒を 5ml バッチ型反応器に入れ、 H_2 雰囲気下で 270 / 初期圧力 5MPa の亜臨界水処理を行った。得られた反応物をテトラヒドロフラン（THF）に溶解しながら回収し、濾過により Pd/C 触媒を除去した。その後、水相（グリセリンを含む）と THF 相を分離し、さらに THF 相からロータリーエバポレータで THF を除去することで、反応生成物を得た。

2 段目の脱炭酸反応では、上記で得られた

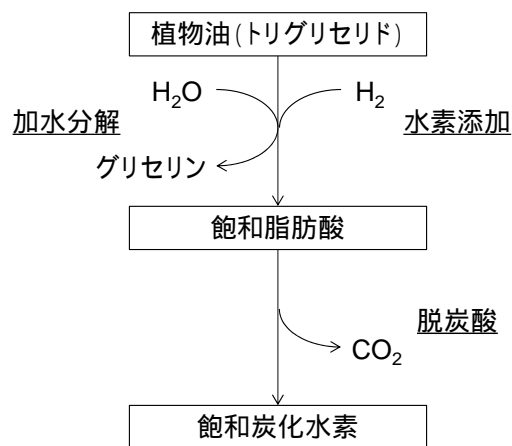


図 1 本研究による植物油からのバイオ軽油（飽和炭化水素）の製造プロセス

生成物及び Pd/C 触媒を 5ml バッチ型反応器に入れ、 H_2 雰囲気下で 300 / 初期圧力 1MPa で処理した。得られた反応物から、上記と同様にして Pd/C 触媒とグリセリンを除去し、最終生成物を得た。得られた生成物の分析は、高速液体クロマトグラフィー（島津 LC-10 システム、カラム：Cadenza CD-C18）及びゲル浸透クロマトグラフィー（島津 LC-10 システム、カラム：GF-310 HQ）によって行った。

さらに、得られたバイオ軽油の燃料特性として、密度（ASTM D1298）、引火点（ASTM D93）、曇り点（ASTM D6749）、目詰まり点（ASTM D637）、動粘度（ASTM D445）、酸価及びヨウ素価（ASTM D1959）をそれぞれ規格に準じて評価した。

一方、グリセリンのグリセロールカーボネートへの変換については、溶媒として炭酸ジメチル、炭酸ジエチルなどの炭酸ジアルキルを用い、5ml バッチ反応管中でこれらの超（亜）臨界条件下にて処理を行った。

4. 研究成果

表 1 に、菜種油の脂肪酸組成、加水分解・水素添加反応後の飽和脂肪酸収率、及び脱炭酸反応後の飽和炭化水素収率を示す。

加水分解・水素添加反応では、Pd/C と水素の存在下で菜種油を亜臨界水処理することにより、トリグリセリドの加水分解が進行して脂肪酸を生成すると同時に、不飽和脂肪酸の二重結合が水素添加され、飽和脂肪酸が得られることが確認された。また、反応条件は菜種油 1.09ml、水 3ml 及び Pd/C（油脂に対し 5wt%）、270 / 初期圧力 5MPa において 1 時間の処理が最適であることを見出し、このとき、97.7mol%の飽和脂肪酸が得られることが判った。表 1 に示すように、主成分のトリグリセリドは炭素数 16、18、20 の飽和・不飽和の脂肪酸で構成されているが、水素添加により飽和脂肪酸（パルミチン酸（C16:0）：ステアリン酸（C18:0）：アラキジン酸（C20:0））= 4.6 : 91.2 : 1.9（モル比））が得られる。

一方、菜種油の脂肪酸組成を炭素数 16、18、20 のものに分類すると、そのモル比は炭素数 16 : 18 : 20 = 4.5 : 94.0 : 1.5 となる。これは上記の加水分解・水素添加後の生成物のモル比とほぼ一致しており、菜種油から選択的な加水分解・水素添加反応が進行したことを示している。

一方、脱炭酸反応では、Pd/C と水素の存在下で飽和脂肪酸を処理することにより、CO₂ が脱離し、元の脂肪酸より炭素数が 1 少ない直鎖の飽和炭化水素が得られることが確認された。さらに、加水分解・水素添加工程で残った微量のグリセリド類も最終的に飽和炭化水素へと変換された。反応条件は Pd/C (原料に対し 50wt%)、300 / 初期圧力 1MPa において 2 時間の処理が最適であることを見出し、ほぼ定量的 (100mol%) に飽和炭化水素がバイオ軽油として得られることが判った。表 1 に示すように、各飽和脂肪酸に対応する *n*-ヘプタデカン、*n*-ペンタデカン及び *n*-ノナデカンがモル比 4.6 : 93.3 : 2.1 で得られるが、これは原料の脂肪酸組成とほぼ等量である。すなわち、本プロセスにより、原料油脂の脂肪酸組成に対応した炭素数分布のバイオ軽油が得られたことを示している。

さらに、クルカス油、ヤシ油、廃油などについても、それらの脂肪酸組成に対応したバイオ軽油が得られる。特に、ヤシ油は一般的な植物油とは異なり、炭素数 12 及び 14 の脂肪酸が多いことから、より炭素数の低い飽和炭化水素が得られることも確認している。このような脂肪酸組成の異なる様々な植物油を組み合わせることによって、バイオ燃料の炭素数分布を制御することが可能であり、これにより、燃料特性の制御も可能になることが期待される。

表 1 菜種油の脂肪酸組成、加水分解・水素添加反応後の飽和脂肪酸収率、及び脱炭酸反応後の飽和炭化水素収率 (反応条件は本文中に記載)

菜種油の脂肪酸組成 (mol%)	収率 (mol%)			
	加水分解・水素添加後の飽和脂肪酸	脱炭酸後の飽和炭化水素		
C16:0	4.3	4.6	4.6	C ₁₅ H ₃₂
C16:1	0.2	0.0	-	
C18:0	0.7	91.2	93.3	C ₁₇ H ₃₆
C18:1	66.4	0.0	-	
C18:2	19.4	0.0	-	
C18:3	7.5	0.0	-	
C20:0	0.5	1.9	2.1	C ₁₉ H ₄₀
C20:1	1.0	0.0	-	
合計	100	97.7*	100	

*: 残り 2.3% は反応中間体のグリセリド類である。

また、表 2 には得られたバイオ軽油の密度、動粘度、引火点、流動点、目詰まり点、酸価及びヨウ素価の評価結果を示す。バイオ軽油の密度や動粘度はほぼ軽油と同程度である。また、引火点は 130 以上であり、軽油規格の 52 以上よりも高く、バイオ軽油はより安全な燃料であると言える。また、バイオディーゼル燃料 (脂肪酸メチルエステル) の場合に問題となる酸価やヨウ素価は、バイオ軽油ではほぼゼロになっている。このことは、従来のバイオディーゼルとは異なり、本バイオ軽油は腐食性が少なく、酸化安定性が高いことを意味している。ただし、曇り点や目詰まり点は高めになっている。これは C15 及び C17 の直鎖炭化水素は、軽油としては炭素数が大きめであるためである。従って、低温流動性が問題になるような寒冷地で使用する場合には、上述のように原料にヤシ油を混ぜ、より炭素数の小さな炭化水素の割合を増やすことが望ましいと考えられる。

表 2 菜種油から得たバイオ軽油の各種燃料特性 (反応条件は本文中に記載)

燃料特性	単位	菜種油からのバイオ軽油	規格	
			軽油 (ASTM D975)	バイオディーゼル (ASTM D6751)
密度 (15°C)	g/cm ³	0.81	-	-
引火点	°C	>130	52	93
曇り点	°C	10	-	-
目詰まり点	°C	8	-	-
動粘度 (40°C)	mm ² /s	2.8	1.9-4.1	1.9-6.0
酸価	mg KOH/g	<0.01	-	0.50
ヨウ素価	g I ₂ /100g	<0.1	-	120

一方、副産物としてのグリセリンの中性エステル (炭酸ジアルキル) との反応についても検討を加え、有価物としてのグリセロールカーボネートに変換できることを確認できた。

以上、本研究を通じ、植物油から効率的に炭化水素燃料 (バイオ軽油) を製造するための最適条件を明らかにした。得られたバイオ軽油は、従来のバイオディーゼル (脂肪酸メチルエステル) とは異なり、酸化安定性が高く、腐食性も低いことが示唆された。さらに、原料油脂の脂肪酸組成に対応した飽和炭化水素が得られることも明らかになり、原料油脂の組み合わせによって、ある程度燃料特性を制御しうることが示された。一方、副生されたグリセリンも、より価値の高いグリセロールカーボネートへと変換できることが明らかになった。これらは、超 (亜) 臨界流体技術をベースとした、植物油の燃料及び有価物としての総体利用を実現するために有意義な成果である。

5. 主な発表論文等

助教

研究者番号：00649204

〔雑誌論文〕(計1件)

Z.W. Phoo, L.F. Razon, G. Knothe, Z. Ilham, F. Goembira, C.F. Madrazo, S.A. Roces, S. Saka: Evaluation of Indian milkweed (*Calotropis gigantea*) seed oil as alternative feedstock for biodiesel, *Industrial Crops and Products*, **54**, 2014, 226-232 (査読有) (DOI:10.1016/j.indcrop.2014.01.029)

〔学会発表〕(計5件)

S. Saka: High pressure/temperature treatment to produce bioethanol and biodiesel, 6th International Symposium on High Pressure Processes Technology, 8-11 Sep., 2013, invited, Belgrade (Serbia)

S. Saka: Biodiesel feedstocks and its production methods in Asia, 1st KORANET Biodiesel Workshop, 23-25 Sep., 2013, invited, Jeju (Korea)

S. Saka: Advanced biodiesel and bioethanol production by high pressure/high temperature treatment, 6th Regional Conference on Chemical Engineering, 2-3 Dec., 2013, invited, Manila (Philippines)

S. Saka: Advanced bioethanol and biodiesel production by high pressure/high temperature treatment, Priority Research Center Program, 26 Mar., 2014, invited, Gwangju (Korea)
洲上唯一、南英治、坂志朗: 水熱反応での水素添加と脱炭酸による菜種油からのドロップインディーゼルの創製, 第23回日本エネルギー学会大会, 7月19-20日, 2014, 九州大学(福岡)

〔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〕

無し

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

(2)研究分担者

南 英治 (MINAMI, Eiji)
京都大学・大学院エネルギー科学研究科・