

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 4 月 9 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06203

研究課題名(和文) バイオディーゼル燃料のメタセシス触媒反応による軽質化と能動的組成制御

研究課題名(英文) Lightening of Biodiesel Fuel by Metathesis Reaction and Active Control of Fuel Composition

研究代表者

山根 浩二 (Yamane, Koji)

滋賀県立大学・工学部・教授

研究者番号：10210501

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、通称、バイオディーゼル燃料と呼ばれている脂肪酸メチルエステルFAMEをオレフィンメタセシス反応によって改質し、軽油と同等の蒸留特性を得ることである。そのために、触媒量、反応温度、オレフィンの種類などの反応条件によって、得られる生成物を任意に制御できることを実験的に明らかにする。

実験では、マイクロ波反応装置を用いて、瞬時に反応温度が一定温度になるように制御し、その反応温度、メタセシス触媒濃度、攪拌速度、オレフィンの種類や異性体の影響を系統的に調査した。また、FAMEの脂肪酸組成割合の影響についても明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

FAMEはバイオマス由来のため、軽油に代替することで二酸化炭素による地球温暖化防止に繋がる。また、我が国では、FAMEの原料油脂は多様な油脂が混在した廃食油を用いているため、海外の菜種油、大豆油、パーム油のような食糧油と競合しない。さらに、メタセシス反応によって廃食油由来FAMEの組成を低分子化し組成を制御することは、FAMEによるエンジン潤滑油の希釈や低揮発性の課題を解決できるため、FAMEの普及に大きく貢献するばかりでなく、工業的な意義として、既存のFAME製造施設のポスト処理を可能とする新規な提案につながる。

研究成果の概要(英文)：Biodiesel fuel (Fatty acid methyl esters: FAME) have lower volatility than petro-diesel fuel due to the larger molecular size of FAME. Recent studies report that the distillation temperature of biodiesel fuel can be lowered by the cross-metathesis reaction with short-chain olefin using ruthenium catalyst. In this study, the effect of cross-metathesis reaction conditions on the distillation characteristics of reformulated biodiesel fuel is investigated to reveal the reaction conditions for fitting the distillation curve of biodiesel fuels to that of petro-diesel fuel. Furthermore, the reactivity of typical biodiesel fuels such as RME (rapeseed oil), SME (soybean oil), and WME (waste cooking oil) for crossmetathesis reaction were examined to reveal the reaction conditions appropriate for their fatty-acid compositions.

研究分野：内燃機関工学

キーワード：バイオディーゼル メタセシス反応 オレフィン 蒸留特性 反応温度 触媒

1. 研究開始当初の背景

石油の代替燃料として、トリグリセライドである植物油をメタノールとエステル交換反応を行わせて得られる脂肪酸メチルエステル(Fatty Acid Methyl Ester: 以下FAME と称す)、通称バイオディーゼル燃料が、主に軽油との混合により利用されている。菜種油、大豆油などを原料とするFAME は、オレフィン酸メチルエステル(C18:1)やリノール酸メチルエステル(C18:2)など脂肪酸炭素数18の炭素二重結合を持つ分子を主成分とするため、軽油に比べて沸点が高く酸化しにくいという課題がある。そのため、高濃度のFAME を用いてディーゼル機関を長時間運転すると、エンジン筒内に噴射された燃料の一部が未燃のままシリンダライナに付着し、その燃料がピストンリングによって掻き落とされてオイルパン内の潤滑油に混入する、いわゆる潤滑油の燃料希釈が生じる。

FAME による潤滑油の燃料希釈を改善するためには、FAME の酸化性を良くする、つまり、FAME の蒸留特性を軽油に近づける必要がある。その一つに、沸点の低い中短鎖のFAME へ低分子化させるために、長鎖のFAMEをオレフィンとクロスメタセシス反応させ改質する方法がある。この反応は、Grubbs 触媒に代表される、ルテニウムカルベン錯体などを触媒に用いることで、分子どうしを炭素二重結合部で切断、組み換え、再結合させるものである。

著者らはこれまでに、1-hexene (炭素数6) とのクロスメタセシス反応により、種々のFAME の蒸留曲線が軽油に近づくことを明らかにした。しかし、潤滑油の燃料希釈と関連の強い90%蒸留温度の低減が課題であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、通称、バイオディーゼル燃料と呼ばれている脂肪酸メチルエステルFAMEをオレフィンメタセシス反応によって改質し、軽油と同等の蒸留特性を得ることである。そのために、触媒量、反応温度、オレフィンの種類などの反応条件によって、得られる生成物を任意に制御できることを実験的に明らかにする。

3. 研究の方法

3.1 供試試料および触媒

FAME には、菜種油メチルエステル(RME)、大豆油メチルエステル(SME)、廃食油メチルエステル(WME)を用いた。図1は各FAMEの脂肪酸組成を示している。また、メタセシス反応触媒には、メタセシス反応の効果が高いGrubbs-II 触媒(CAS No. 246047-72-3)と同等かつ構造が類似のUmicore M51(CAS No. 1031262-71-1, Umicore 社製)を用いた。また、実験は、マイクロ波反応装置(四国計測工業株式会社, μ Reactor EX)を用いて、瞬時に反応温度が一定温度になるように制御し、その反応温度、メタセシス触媒濃度、撹拌速度、オレフィンの種類や異性体の影響を系統的に調査した。また、FAMEの脂肪酸組成割合の影響についても明らかにした。表1に使用したオレフィンの分子式と沸点を示す。なお、1-octeneについては、二重結合位置の影響を調べるために、2-octene, 4-octene も使用した。

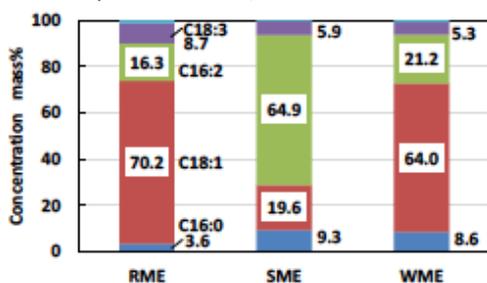


図1 供試FAMEの脂肪酸組成

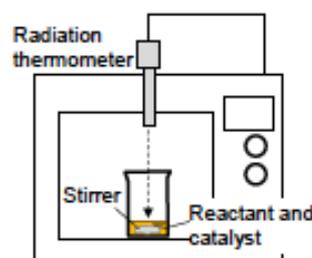


図2 マイクロ波反応装置

3.2 実験方法および反応条件

実験は、ビーカー100mlに、FAME、オレフィン、触媒、および磁気撹拌子を入れ、マイクロ波反応装置の中心位置に置いた後、放射温度計による温度計測値に基づいて昇温を行って反応を始めた。表2に反応条件を示す。反応終了後は、シリンジフィルターを用いて生成物から触媒を取り除いた後に、ガスクロマトグラフ(GC)による成分分析を行い、GC蒸留法に基づいて蒸留曲線を求めた。なお、GC分析に用いたカラムはSilicone OV-1である。

表1 使用したオレフィンの性状

Olefin	Chemical formula	Boiling point(°C)
1-Pentene	C ₅ H ₁₀	30
1-Hexene	C ₆ H ₁₂	63
1-Heptene	C ₇ H ₁₄	94
1-Octene	C ₈ H ₁₆	122
1-Nonene	C ₉ H ₁₈	147
1-Decene	C ₁₀ H ₂₀	171
1-Undecene	C ₁₁ H ₂₂	193

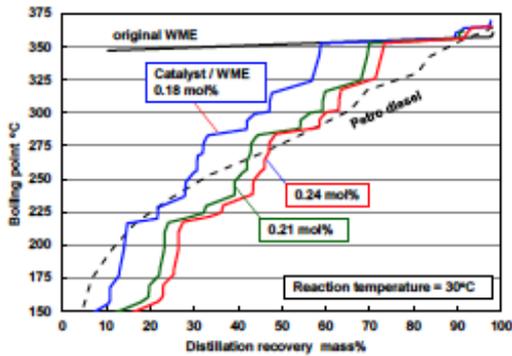
表2 反応条件

FAME (RME, SME, WME)	g	5.0
Catalyst/FAME	mol%	0.12-0.24
1-Hexene/FAME	mol/mol	1:1
Reaction temp.	°C	50
Stirring speed	rpm	100-600

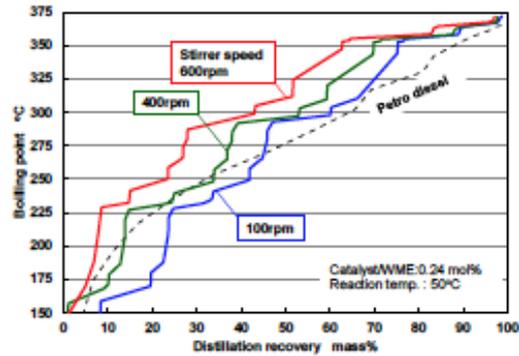
4. 研究成果

4.1 触媒濃度，攪拌速度，反応温度の影響

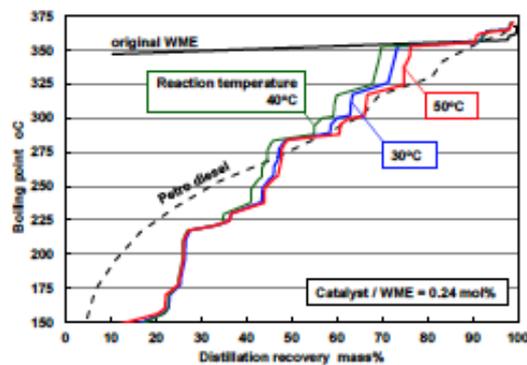
図 3(a)は，触媒濃度を WME に対して変化させた場合の蒸留曲線を示している．図のように触媒濃度が高いほど，低分子化反応が進行し，高沸点成分割合が減少することがわかる．



(a) 触媒濃度の影響



(b) 攪拌速度の影響



(c) 反応温度の影響

図 3 触媒濃度，攪拌速度，反応温度を変化させた場合の蒸留曲線

図 3(b)は，反応容器であるビーカー内の攪拌子の攪拌速度を 100～600rpm に変更した場合の結果を示している．図のように攪拌速度を遅くするほど，FAME の低分子化が進み，高沸点成分が減少することがわかる．これは，攪拌速度が高いと触媒がビーカー外周に飛ばされ，ビーカー中心部の反応が損なわれるためと考えられる．

図 3(c)は，反応温度を 30～50 に変化させた場合の結果を示している．図から，反応温度は高沸点成分に対して影響することがわかる．すなわち，沸点 225 以下の成分には反応温度の影響がほとんど無いが，300 以上の成分には影響がみられる．

4.2 FAME の脂肪酸組成の影響

実験は，触媒濃度 0.24mol%，反応温度 50 ，攪拌速度 100rpm として RME，SME，WME を反応させた．図 4 は，得られた結果を示している．図のように，どの FAME もほとんど差がないことがわかる．

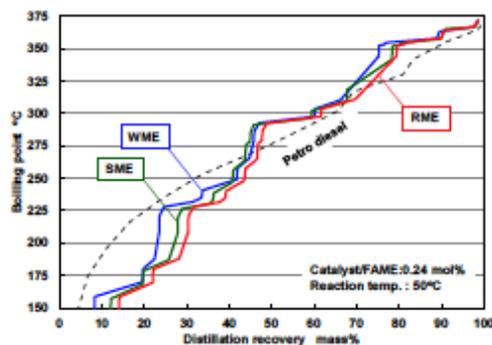


図 4 各 FAME のメタセシス反応後の蒸留曲線

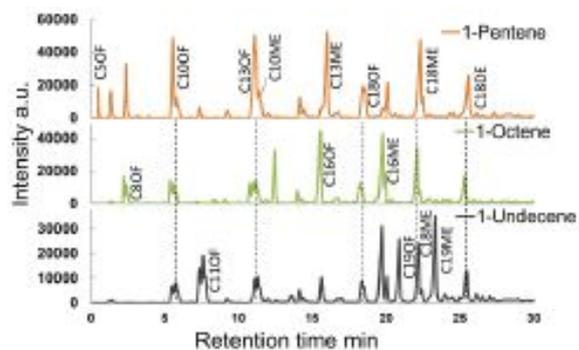


図 5 オレフィンの炭素数の影響 (RME を用いた場合)

4.3 オレフィンの炭素数の影響

図5は、RMEと表1に示すオレフィンを用いた反応後の生成物のGCクロマトグラムを、図6はその結果をもとにして得られた蒸留曲線を示す。図のように、反応させるオレフィンの炭素数が大きいほど、遅い時間帯にピークが現れていることから、相対的に高沸点の生成物が生じていることがわかる。この原因について考察する。

図7に示すように、RMEの主成分であるオレイン酸メチルとオレフィンとのクロスメタセシス反応による生成物には、モノエステル（ME）とオレフィン（OF）がある。また、オレイン酸メチルどうしのセルフメタセシス反応によりジエステル（DE）も生じ得る。したがって、図5中には、例えば脂肪酸炭素数 m のモノエステルと推定されるピークに C_mME と付記している。ここで、1-pentene（図3中の $M=0$ 、 $N=3$ ）とのクロスメタセシス反応では脂肪酸炭素数13のモノエステル（ $C_{13}ME$ ）が生じる。また、1-octene（ $M=0$ 、 $N=6$ ）との反応では $C_{16}ME$ が生じ、いずれの場合も元のオレイン酸メチル（ $C_{18}ME$ ）よりも低分子化される。一方、1-undecene（ $M=0$ 、 $N=9$ ）との反応では $C_{19}ME$ が生じ、元の $C_{18}ME$ よりも高分子となる。

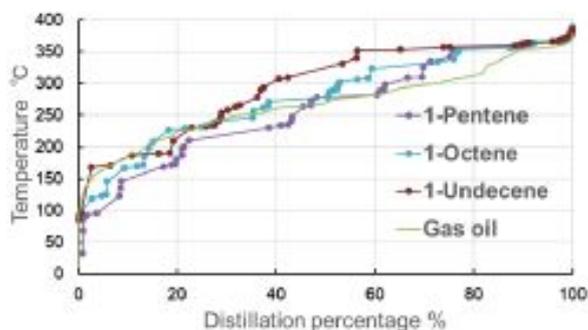


図6 図5の蒸留曲線

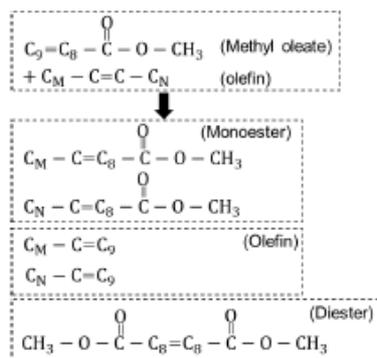


図7 オレイン酸メチルとオレフィンとのメタセシス反応

一方、オレフィンの生成物については、1-penteneを用いた場合は $C_{13}OF$ が生じ、それが1-octeneとの場合には $C_{16}OF$ 、1-undeceneとの場合には $C_{19}OF$ となる。このようなメカニズムによれば、オレフィンの炭素数を大きくすると、図5に示したようなピーク出現時間が遅い高沸点成分が生成されると考えられる。なお、ここでは二重結合位置がすべて1位のオレフィン（ $M=0$ ）を用いたため、前述の成分以外にも、図7に示すようにオレイン酸メチルの二重結合部が切れ、そこに炭素が1つ二重結合した $C_{10}ME$ および $C_{10}OF$ が、反応に用いたオレフィンの種類によらず生じる。また、セルフメタセシス反応により生じる $C_{18}DE$ は、生成物中でも最も高分子であり、これもオレフィンの種類によらず生じる成分である。

4.4 オレフィンの炭素二重結合位置の影響

図8のGCクロマトグラムは、オクテンの二重結合の位置が反応生成物の蒸留特性に及ぼす影響を示す。図から、4-octeneとの主要な反応生成物のピークの数、他の2つに比べて少ないことがわかる。これは、4-octeneは炭素鎖の中央に二重結合を持つため、図3において $M=N=4$ となり、オレイン酸メチルが互いの二重結合部で組み替え反応を起こした場合の主要な生成物は、 $C_{13}ME$ と $C_{13}OF$ の2つに限られるためである。また、4-octeneとの反応生成物においては、 $C_{8}OF$ のピークが比較的大きいことから、4-octeneは他の2つに比べて未反応のまま残存する割合が多かったと考えられる。一方、2-octene（ $M=1$ 、 $N=5$ ）は、二重結合部の両側の炭素鎖長が非対称であり、主な反応生成物は $C_{11}ME$ 、 $C_{15}ME$ 、および $C_{11}OF$ 、 $C_{15}OF$ の4つとなる。この場合、1-octene（ $M=0$ 、 $N=6$ ）に比べると、相対的に高沸点の成分が生成されることがわかる。図9のように、広い留出範囲で1-octeneと4-octeneは等しい沸点を示し、2-octeneだけが両者に比べて高沸点となることがわかる。また、300以上の高沸点成分割合に関しても、1-octeneと4-octeneは約40%であるのに対し、2-octeneでは約60%となった。

4.5 オレフィンの炭素数の影響

図10に、1-penteneと1-hexeneをそれぞれ単体および混合して用いた場合の反応生成物のGCクロマトグラムを示す。図より、2種類のオレフィンを混合して用いることで、単体で用いる場合に比べて多くの種類の分子を生成できることがわかる。例えば、図の16分前後にピークに着目すると、1-pentene単体の場合は $C_{13}ME$ が、1-hexene単体の場合は $C_{14}ME$ がそれぞれ生じており、両者を混合して用いた場合 $C_{13}ME$ と $C_{14}ME$ がほぼ同量ずつ生じていることがわかる。一方、ここでは二重結合位置がすべて1位のオレフィンを用いているため、 $C_{10}OF$ （約6分）、 $C_{10}MF$ （約11分）のように両者の混合の有無によらず生成される成りかもある。図11に、1-penteneと1-hexeneをそれぞれ単体および混合して用いた場合の、生成物の蒸留曲線を示す。今回の実験では、二重結合位置が1位のオレフィンどうしを混合したため、オレフィン混合物に対する反応生成物は、両オレフィンを単体で用いた場合の中間的な蒸留曲線を示すことがわかる。

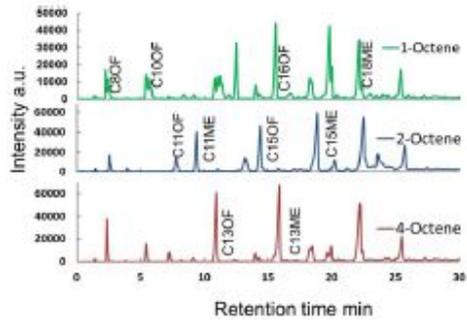


図8 オレフィンの二重結合位置の影響

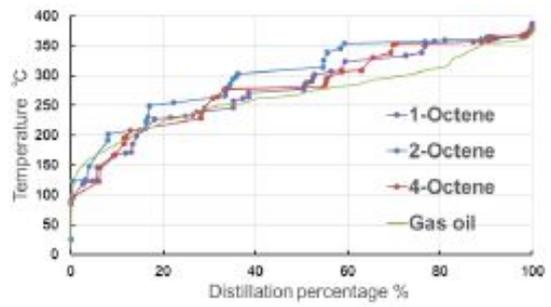


図9 図8の蒸留曲線

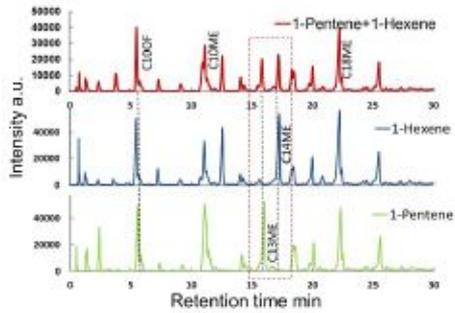


図10 オレフィンの混合の影響

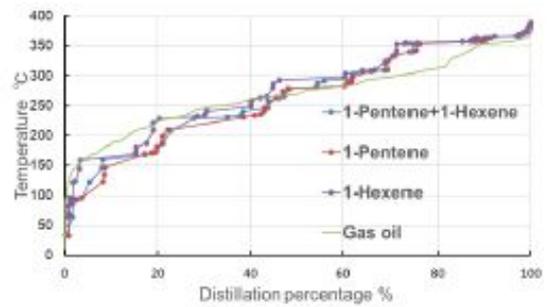


図11 図10の蒸留曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kiyoshi Kawasaki, Koji Yamane, Ryohei Umeno	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Control of the Distillation Curve of Biodiesel Fuel by Cross-Metathesis Reaction based on Fatty-Acid Composition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 SAE Technical Paper Series	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 梅野遼平, 山根浩二, 河崎澄
2. 発表標題 メタセシス反応を用いたバイオディーゼル燃料の低分子化処理における触媒消費量の低減
3. 学会等名 日本機械学会第22回動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	梅野 遼平 (Umeno Ryohei)		
研究協力者	大木 勇生 (Oki Yui)		
連携研究者	河崎 澄 (Kawasaki Kiyoshi) (90346099)	滋賀県立大学・工学部・准教授 (24201)	