

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：37401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289281

研究課題名(和文)未利用油脂資源からのゼロエミッションバイオ燃料合成

研究課題名(英文)Zero-emission synthesis of biofuel from unused oil source

研究代表者

草壁 克己 (KUSAKABE, Katsuki)

崇城大学・工学部・教授

研究者番号：30153274

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：ラバーシードからのバイオディーゼルと活性炭の併産プロセスを提案した。ラバーシードをn-ヘキサンで抽出すると同時にエステル交換反応を行うと、ラバーシードからの遊離脂肪酸の溶出が抑制されるので、15分の反応で脂肪酸メチルエステル(FAME)の収率が98%になった。ラバーシード残さとKOHを含むグリセリンの混合物では共炭化によりメチレンブルー吸着性を持つ多孔質炭素が得られた。最後に合成直後のパーム油の精製法として高温水による洗浄を行うと、飽和FAMEが選択的に除去され、最適温度50℃で曇り点が6℃まで低下した。

研究成果の概要(英文)：A co-production process of biodiesel and activated carbon from rubber seed was proposed. Biodiesel was synthesized by in-situ transesterification of the oil extracted from rubber seed in n-hexane. The fatty acid methyl ester (FAME) yield reached 98 % after 15 min-reaction due to the low extraction of free fatty acids (FFA) from the rubber seed in n-hexane. Co-carbonization of the rubber seed residue after the in-situ transesterification and the crude glycerin containing KOH improved the pore properties of activated carbon product, which indicated methylene blue adsorption ability. Water washing treatment of the synthesized crude palm oil based biodiesel was carried out at 303-343 K to remove saturated FAME selectively. When the ratio of saturated FAME to unsaturated FAME in the biodiesel became the minimum value at the washing temperature of 323 K, the minimum temperature of the cloud point was 279 K.

研究分野：反応工学

キーワード：バイオディーゼル トリグリセリド エステル交換反応 溶媒抽出 反応分離 共炭化 脂肪酸メチルエステル 洗浄処理

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーであるバイオ燃料を化石燃料の代替燃料として利用するには、十分な原料供給が確保ができる必要がある。東南アジア諸国はバイオマス資源の宝庫である。しかしながら、インドネシアやマレーシアでは、最も安価なパーム油でさえも、軽油より高い価格で販売されており、バイオディーゼル油の原料には適さない。東南アジアにはパーム油と並んでゴムのプランテーションがあり、このゴム樹木から採取可能なラバーシードは食用に適さないために廃棄される未利用油脂資源である。ラバーシードには30-40%の油脂が含まれているが、油中にエステル交換反応を阻害する多量の遊離脂肪酸が含まれているので、新しい合成プロセスを構築する必要がある。また、バイオディーゼル油合成では、搾油後にラバーシードの固体残さと、触媒として使用した水酸化カリウムを含む粗グリセリンが副生する。そのため、これらの副生成物の有効利用法を開発しなければならない。

2. 研究の目的

未利用油脂資源であるラバーシードからのバイオ燃料製造プロセスとして、油脂分からバイオディーゼル油を合成し、副生する水酸化カリウムを含む粗グリセリンを触媒としてラバーシード固体残さからのバイオマスガス化を同時に行うゼロエミッションプロセスを構築することを目的とした。

- (1) ラバーシードの搾油はエネルギー消費プロセスである。そこで、固体ラバーシードからの油分の抽出と、抽出したトリグリセリドのエステル交換反応を同時に行う新規反応・分離法を検討し、最適な抽出溶媒および反応条件を明らかにした。
- (2) (1)で排出されるラバーシード固体残さと、副生する水酸化カリウムを含む粗グリセリンをガス化触媒として共炭化反応について検討し、生成した炭化物の細孔特性、吸着性を明らかにした。
- (3) 合成したバイオディーゼル油に含まれる飽和脂肪酸メチルエステルは低温での流動性が劣り、粘度が上がる原因となる。そこで、合成直後の粗バイオディーゼル油の精製法として高温水による洗浄について検討した。

3. 研究の方法

(1) ラバーシード油の反応分離によるバイオディーゼル油の合成

マレーシア産のラバーシードの皮を剥いた後、粉砕機を用いて微粉とした。ラバーシード中の油分量は n-ヘキサンを溶媒としてソクスレー抽出器を用いて6時間抽出後に決定した。抽出した油分は n-ヘキサンを揮発させた後、その酸価は滴定法(EN1405)で、水分含有量はカールフィッシャー水分計で決定

した。

ラバーシードからの油分抽出の予備試験には、n-ヘキサン以外にアセトン、ジエチルエーテル、メタノールを使用した。バイオディーゼル油合成に及ぼす抽出溶媒の影響を調査するために、モデル反応物としてコーン油のエステル交換反応を、抽出溶媒(1.5mL、n-ヘキサン、アセトンあるいはジエチルエーテル)と KOH のメタノール溶液(2wt%、5mL)を加えて室温で行った。この実験ではアセトンとジエチルエーテルはメタノールに一部可溶であるために、KOH 濃度は低下した。一方、n-ヘキサンはメタノールにほぼ不溶であった。反応開始時にはどの有機溶媒を用いた場合も液液2相反応であった。

ラバーシード残さの同時抽出・エステル交換反応は 60 でフラスコ中攪拌しながら行った。約 5g の粉碎したラバーシードを 10mL の KOH のメタノール溶液(2wt%)と 10mL の n-ヘキサンを加え、反応時間 15 分、30 分及び 60 分後にサンプルを採取し希酢酸水溶液で反応を停止後、遠心分離をして油相を回収した。サンプル中の未反応トリグリセリド濃度及び脂肪酸メチルエステル濃度は液クロで分析した。

(2) ラバーシード残さと粗グリセリンの共炭化実験

粗グリセリンは廃食用油を原料としたバイオディーゼル油製造工場から入手した。粗グリセリン中の水酸化イオン濃度は逆滴定法で決定した。(1)の同時エステル交換後にろ過したラバーシード残さは水洗した後、353Kで一晩乾燥した。共炭化の原料は 0.6g のラバーシード残さと 6mL の粗グリセリンを混合して用いた。熱重量分析は窒素気流下 10K/min の昇温速度で室温から 1073K まで昇温して行った。また、ラバーシード残さ、粗グリセリンおよびそれらの混合物の炭化は水平管状電気炉で加熱し、窒素気流下、773K で 1 時間行った。炭化物の細孔特性は自動比表面積細孔分布測定装置を用い、BET 比表面積、細孔容積及び平均細孔径を決定した。炭化の収率は次式より求めた。

$$\text{炭化収率} = \frac{\text{炭化反応物の質量}}{\text{原料物質の質量}} \times 100$$

炭化生成物の吸着性はメチレンブルーの液相吸着で評価した。炭化生成物 0.03g を 0.25mol/m³ メチレンブルー水溶液 30mL に浸して、3 時間経過後のメチレンブルー濃度を UV/Vis 分光光度計で決定した。

(3) バイオディーゼル油からの飽和脂肪酸メチルエステルの選択除去

純脂肪酸メチルエステル(パルミチン酸メチル(C16)、ステアリン酸メチル(C18)、オレイン酸メチル(C18:1)、リノール酸メチル(C18:2)の溶解性試験はセブタムラバー試験管を用い、3mL の水に脂肪酸メチルエステルを 1mL 加え、30-70 で 1 時間攪拌して平衡

とした。水相 0.1mL を採取し、2mL のヘキサンで希釈した後、ガスクロで脂肪酸メチルエステル濃度を決定した。

パーム油のエステル交換反応を KOH の 2wt%メタノール溶液を用い、60 で 1 時間行った。重力分離法でグリセリン層を除去した後、粗バイオディーゼル油を 30-70 の水で 10 分間洗浄した。

洗浄したバイオディーゼル油の雲り点は冷却させながら、肉眼で決定した。

4. 研究成果

(1) 同時抽出・エステル交換反応

ラバーシードからの油分の予備抽出試験の結果、アセトン、ジエチルエーテルおよび n-ヘキサンを用いた場合には、約 40%の油分が抽出できた。一方、親油性に乏しいメタノールでは、油分の抽出率は 10%であった。抽出したラバーシード油の組成は、パルミチン酸(9.9%)、ステアリン酸(9.3%)、オレイン酸(23.8%)、リノール酸(39.2%)、リノレン酸(17.9%)であった。ラバーシード油の酸価は 34.0mg-KOH/g-oil と高い値であり、遊離脂肪酸が多く含まれている。

図 1 は抽出溶媒と KOH の 2wt%メタノール溶液の混合液を用いたコーン油のエステル交換反応における脂肪酸メチルエステル収率を示す。反応時間 15 分では n-ヘキサンを用いた場合に最も高い反応収率となった。ジエチルエーテルでは反応時間 30 分で、アセトンでは反応時間 60 分で n-ヘキサンと同等の反応収率を示した。この結果からラバーシードを用いた同時抽出・エステル交換反応の溶媒として n-ヘキサンを用いた。

ラバーシードからの同時抽出・エステル交換反応を室温で行ったところ、反応収率は反応時間 15 分で 65%となり、その後反応とともに収率が増加したが、反応時間 60 分で 74%となった。反応温度を室温から 60 まで上げると、反応時間 15 分後には反応収率は 98%であった。n-ヘキサンはラバーシードに含ま

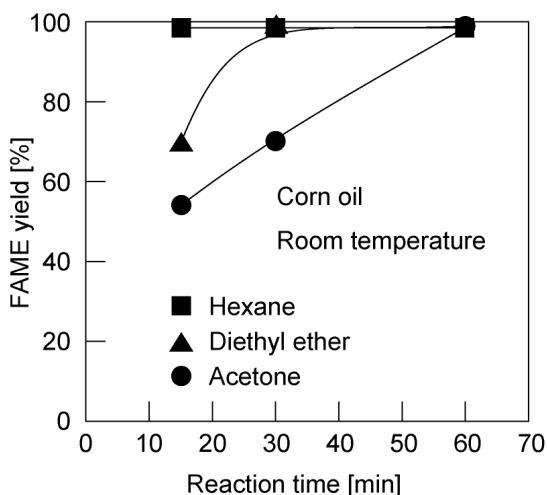


図 1 室温でのエステル交換反応時の反応収率に及ぼす溶媒の影響

れる遊離脂肪酸や水分の抽出を抑制するために、エステル交換反応を阻害する石ケン化などの反応が起こらないために高い収率となったと考えられる。

(2) ラバーシード残さと粗グリセリンの共炭化

図 2 に粗グリセリンとラバーシード残さの混合物の加熱時の質量損失を示す。純グリセリンでは 100 から 176 で質量が低下している。グリセリンの沸点は 290 であるが、水を含むグリセリンは沸点が低下することが知られている。また、グリセリンは低温で熱分解して CO, アセトアルデヒド、アクロレインを生成することも知られており、本研究の質量損失は揮発と熱分解が同時に起こっているものと考えられる。一方、粗グリセリンは純グリセリンと同様に、この温度範囲では揮発と熱分解により質量損失しているが、170 から 520 では合成反応で生成した重合物の熱分解が起こったと考えられる。0.6g のラバーシード残さに 6mL の粗グリセリンを加えると、共炭化が 687 まで続き、800 では炭化物と無機物が 5.5%残留した。

水平管状電気炉を用いて共炭化を行った結果、ラバーシード残さ単独および粗グリセリン単独の炭化収率は、表 1 に示す様にそれぞれ 21.3%および 7.5%であった。0.6g のラバーシード残さに 6mL の粗グリセリンを加えると、収率は 10%となり、それぞれの収率から計算した値(8.6%)より高かった。

表 1 は共炭化した生成物の細孔特性を示す。ラバーシード残さの炭化物あるいは粗グリセリンの炭化物の BET 比表面積が 3-10m²/g と小さい一方で、共炭化物は粗グリセリン中に含まれる KOH が、ラバーシード残さの炭化時のガス化触媒として作用するために細孔構造が発達したと考えられ、BET 比表面積は

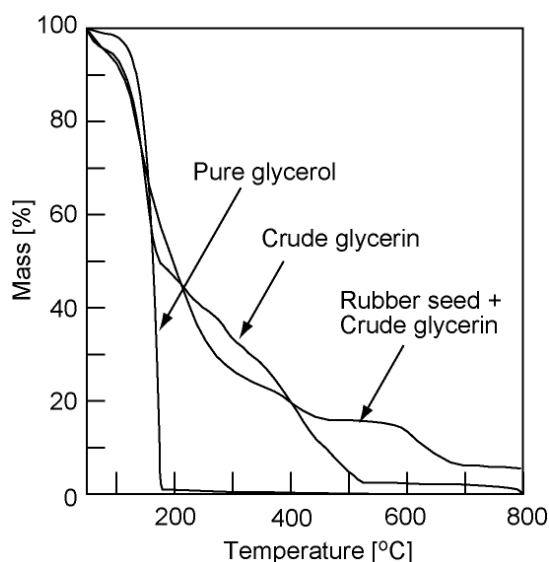


図 2 熱重量分析による純グリセリン、粗グリセリンおよび粗グリセリンとラバーシード残さの混合物の質量損失

表1 500、1時間の炭化による生成物の細孔特性

試料	BET比 表面積 [m ² /g]	細孔容積 [cm ³ /g]	平均 細孔径 [nm]	炭化 収率 [%]
ラバー シード 残さ	3.0	0.004	5.0	21.3
粗グリ セリン	10.2	0.009	3.4	7.5
混合物	217.6	0.128	2.4	10.1

217.6m²/gとなった。

共炭化生成物へのメチレンブルーの液相吸着特性を調べたところ、1g炭化物当たり30.6mgのメチレンブルーを吸着することができたが、市販の活性炭のメチレンブルー吸着量(300-400mg/g)に比べて小さな値であり、共炭化条件を最適化する必要がある。

(3) 高温水洗浄によるバイオディーゼル油からの飽和脂肪酸メチルエステルの選択除去

予備実験として脂肪酸メチルエステルの水への溶解性に及ぼす温度の影響を調べたところ、不飽和脂肪酸(C18:1、C18:2)は飽和脂肪酸(C18)に比べて溶解性は高かったが、パーム油中に最も多く含まれるパルミチン酸メチル(C16)については温度を30から40に上げると、40で極大となり不飽和脂肪酸に匹敵する溶解性を示した。その後温度を上げると水への溶解性が下がる傾向にあった。そこでパーム油から合成したバイオディーゼル油について30-70の水で洗浄した後に、含有する脂肪酸メチルエステル濃度を測定し、それらの値から脂肪酸メチルエステルの飽和/不飽和比を決定した。洗浄温度との関係を図3に示す。未洗浄のパーム由来バイオディーゼル油の飽和/不飽和比は1.2に近い値であったが、水洗を行うと飽和/不飽和比が減少し、50-60で極小となり70で

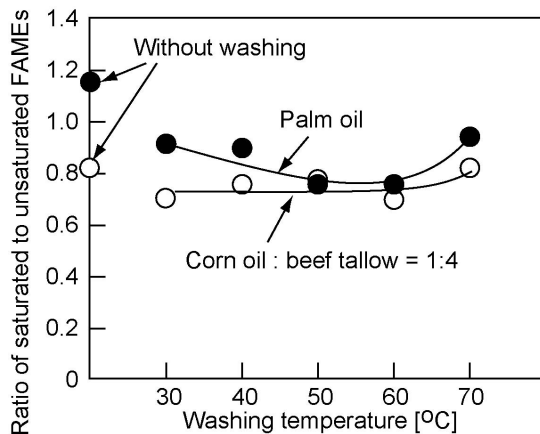


図3 バイオディーゼル油中の脂肪酸の飽和/不飽和比に及ぼす水洗温度の影響

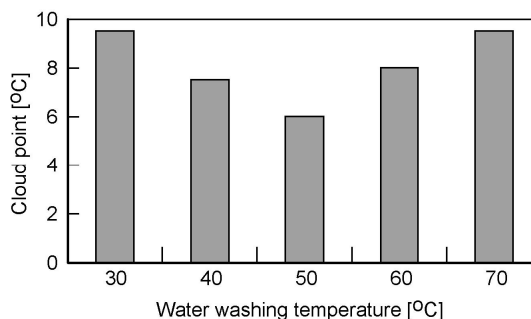


図4 パーム油から合成したバイオディーゼル油の曇り点と洗浄温度との関係

は再び飽和/不飽和比が増加した。飽和/不飽和比を低くすることで低温でのバイオディーゼル油の流動性が改善することが知られている。そこで、低温流動性の指標として曇り点を測定した結果を図4に示す。洗浄温度が30では曇り点が9.5であるが、洗浄温度を最適化して50とすることで曇り点が6まで低下することがわかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計9件)

S. Sirisomboonchai, M. Abuduwayiti, G. Guan, C. Samart, S. Abliz, X. Hao, K. Kusakabe, A. Abudula, Biodiesel production from waste cooking oil using calcined scallop shell as catalyst, Energy Conversion and Management, Vol.95, 2015, pp.242-247, 査読有、doi:10.1016/j.enconman.2015.02.044

K. Kusakabe, M. Ezaki, K. Akiyoshi, Y. Kawano, W. Michida, Y. Yamada, G. Guan, Y. Uemura, S. Yusup, Co-production of biodiesel and activated carbon from rubber seed, International Journal of Biomass & Renewables, Vol.4, 2015, pp.5-9, 査読有、http://ijbr.utp.edu.my/uploads/45_111_wva0n15-06-30.pdf

K. Kusakabe, M. Ezaki, M. Nishida, Selective Removal of saturated fatty acid methyl ester from biodiesel fuel by hot water treatment, International Journal of Biomass & Renewables, Vol.4, 2015, pp.1-47, 査読有、http://ijbr.utp.edu.my/uploads/44_111_xb8ri15-06-30.pdf

M. Kaewpnaha, G. Guang, Z. Wang, Y. Kasai, K. Kusakabe, A. Abdula, Steam co-gasification of brown seaweed and land-based biomass, Fuel Processing Technology, Vol.120, 2014, pp.106-112, 査読有、DOI:10.1016/j.fuproc.2013.12.013

B.A. Abdulkadir, Y. Uemura, A. Ramil, N. Osman, K. Kusakabe, T. Kai, Study on extraction and characterization of rubber seed oil, Australian Journal of Basic and Applied Science, Vol.83, 2014, pp.445-

457, 査読有、<http://ajbasweb.com/old/ajbas/2014/March/445-451.pdf>
M.F. Jamil, Y. Uemura, N. Osman, K. Kusakabe, S. Yusup, Review on extraction and characterization of castor seed oil, Applied Mechanics and Materials, Vol.625, 2014, pp.916-919, 査読有、DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.625.916
M. Yaacob, Y. Uemura, K.M. Sabil, T. Kai, K. Kusakabe, S.S.M. Affandi, S.M. Siti, N.B. Osman, Effects of reaction parameters on two-step alkali-alkali transesterification, Journal of Japan Institute of Energy, Vol.92, 2013, pp. 702-7067, 査読有、DOI:10.3775/jie.92.702
W.N.W.A. Rashid, Y. Uemura, K. Kusakabe, N.B. Osman, B. Abdullah, Transesterification of palm oil in a millichannel reactor, Journal of Japan Institute of Energy, Vol.92, 2013, pp.905-9087, 査読有、<https://www.jstage.jst.go.jp/article/jie/92/9/92-905/article>
H. Miyazaki, M. Ezaki, K. Kusakabe, G. Guang, Y. Uemura, Continuous production of biodiesel from waste cooking oil by a two-step process with microtube reactor, International Journal of Biomass & Renewables, Vol.2, No.1, 2013, pp.7-127, 査読有、<http://ijbr.utp.edu.my/view/article/continuous-production-of-biodiesel-from-waste-cooking-oil-by-a-two-step-process-with-microtube-reactor/31/>

[学会発表](計 10 件)

M.F. Jamil, Y. Uemura, N.B. Osman, S.B. Yusup, K. Kusakabe, N.M.N.A. Majid, Characterization of castor seed plant (*Ricinus Communis* L.) as a potential feedstock for biodiesel production, 5th SOJO-UTP Joint Seminar on Nano and Bio Research, 2015.9.3, 崇城大学(熊本県熊本市)

草壁克己、マイクロを基盤としたバイオディーゼル油の研究、第 6 回マイクロ化学プロセス分科会討論交流会、2015.6.20、かんばんの宿竹原(広島県竹原市)

M.F. Jamil, Y. Uemura, N.B. Osman, N.M.N.A. Majid, K. Kusakabe, T. Kai, S. Yusup, Single step batchwise alkali transesterification of castor seed oil, 27th International Symposium on Chemical Engineering, 2014.12.5-6, Kuala Lumpur (Malaysia)

B. Abubakar、上村芳三、A. Ramli、N. Osman、草壁克己、甲斐敬美、ゴムの実の in situ トランスエステル化によるバイオディーゼル製造、化学工学会第 46 回秋季大会、2014.9.17-19、九州大学(福岡県福岡市)
草壁克己、道田航、バイオディーゼル油の

低温固化特性の改善、化学工学会第 46 回秋季大会、2014.9.17-19、九州大学(福岡県福岡市)

K. Kusakabe, K. Ohnishi, W. Michida, M. Ezaki, Selective removal of saturated fatty acid methyl ester from biodiesel fuel by hot water treatment, 4th SOJO-UTP Joint Seminar on Nano and Bio Research, 2014.8.21, Perak (Malaysia)

H. Miyazaki, K. Kusakabe, A Two-stage process for biodiesel production in microtube reactors, 26th International Symposium on Chemical Engineering, 2013.12.6-8, 釜山市(韓国)

B.A. Abdulkadira, Y. Uemura, A. Ramlia, N.B. Osman, K. Kusakabe, T. Kai, Effects of methane to oil ratio, temperature, and rubber seeds size on the FAME yield by in situ transesterification from rubber seeds (*Hevea brasiliensis*), 26th International Symposium on Chemical Engineering, 2013.12.6-8, 釜山市(韓国)

H. Miyazaki, K. Kusakabe, Biodiesel production into two serially connected microtube reactors, 2013 Joint of Taiwan/Japan/Korea Chemical Engineering Conference, 2013.11.9-10, 崇城大学市民ホール(熊本県熊本市)

甲斐敬美、古川博恵、中里勉、高梨敬和、草壁克己、陽イオン交換樹脂による遊離脂肪酸のエステル化反応の速度解析、化学工学会第 45 回秋季大会、2013.9.16-18、岡山大学(岡山県岡山市)

[その他]

<https://sites.google.com/site/katsukikusakabelab/home>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

草壁 克己 (KUSAKABE Katsuki)
崇城大学・工学部・教授
研究者番号：30153274

(2) 研究分担者

迫口 明浩 (SAKOGUCHI Akihiro)
崇城大学・工学部・教授
研究者番号：30196141

櫻木 美菜 (SAKURAGI Mina)
崇城大学・工学部・助教
研究者番号：90646829