

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
東京大学 大学院新領域創成科学研究科	講師	秋月 信

### 研究テーマ

超臨界メタノールを溶媒とした固体塩基触媒によるバイオディーゼル合成

### 研究報告

#### 1. 研究の背景と目的

油脂をメタノールと反応させることで得られるバイオディーゼル燃料は、植物油などの再生可能資源を原料としており、化石燃料の代替燃料の一つとして注目されている。バイオディーゼル燃料は、油脂の末端のグリセリンをメタノールでエステル交換する化学反応で合成する。近年注目されている合成手法の一つに、固体塩基触媒を利用する手法があり、触媒の分離やリサイクルが容易という利点を持つ一方、一般的な低温のプロセスでは反応物質が固体触媒に存在する細孔内の表面に移動する過程が律速となり反応が遅いことが課題である。別の注目されている手法として、超臨界メタノールを溶媒とする手法があり、触媒を用いない条件でも高速に反応が進行する一方、典型的な反応温度が300～350°C程度と高いことが課題である。

本研究では、これらの既存手法の課題を解決する手法として、固体塩基触媒と超臨界メタノールを相補的に組み合わせて利用する手法の検討を行った。超臨界状態のメタノールは、粘度が低温と比較して一桁以上小さいために反応物質の拡散速度が大きくなり、既存の固体触媒プロセスで問題となる物質移動過程が律速とならない、高速な反応を行うことが期待される。また超臨界メタノールプロセスから見ても、その課題である反応温度を、反応速度を犠牲にせず低温下することに期待が持たれる。

超臨界メタノール中の固体塩基触媒を利用したエステル交換反応の報告例は少なく、特に本反応場の特徴である物質移動過程の影響について検討を行うことが求められる。そこで本研究では、固定床の流通式反応装置を利用した実験によって反応速度を実測し、その結果を速度論的に解析することで、物質移動過程をはじめとした超臨界メタノールが反応に与える影響を明らかにすることを目的とした。

#### 2. 研究成果および考察

##### 2. 1 超臨界メタノール中の固体塩基触媒の化学的安定性検討

反応実験に先立ち、超臨界メタノール中での反応に適した固体塩基触媒を検討するため、固体塩基触媒を超臨界メタノールで所定時間処理し、その安定性を確認した。具体的には、ステンレス製の回分式反応器（図1）にメタノールと固体塩基触媒を封入し、所定温度の恒温槽で加熱することで、メタノールを超臨界状態とした。処理後は反応器を水浴で冷却し、触媒を回収して分析を行った。

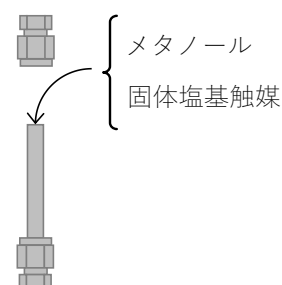


図1 回分式反応器の概略

まず気相中や低温の溶媒中で高い塩基活性を示すことが知られている酸化カルシウム (CaO) について検討を行った。250°C、10 MPaで処理後の触媒のX線回折 (XRD) 測定の結果を図2に示す。CaOのピークは確認されない一方、他の多数のピークが生じており、これらは水酸化カルシウム (Ca(OH)<sub>2</sub>) や炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) のピークであることがわかった。この結果は、CaOの反応性が高いため、反応器の空隙部やメタノール中の水や二酸化炭素と反応してしまったためと考えられる。

そこで続いて、CaO等のアルカリ土類金属の酸化物よりも塩基活性は低いとされるものの、塩基触媒活性を持つことが知られている、アルカリ土類金属の水酸化物として、Ca(OH)<sub>2</sub>と水酸化マグネシウム (Mg(OH)<sub>2</sub>) について検討を行った。処理前、及び250°C、10 MPaで処理後の触媒のXRD測定結果を図3に示す。Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>共に処理前のピークは小さい一方、処理後は顕著に

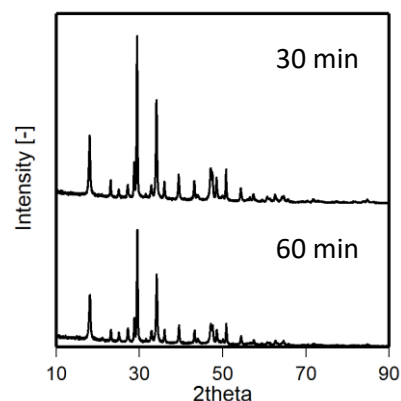


図2 超臨界メタノール処理後のCaOのXRD測定結果

大きくなっていることがわかる。超臨界メタノールは、金属酸化物や水酸化物の粒子を結晶性を高く合成できるソルボサーマル法の場合として知られており、処理前の時点では結晶性が低かったものが、処理によって周囲の粒子間で溶解・再析出または癒合を繰り返す結晶成長が起き、結晶性が高くなったためと考えられる。またピークの位置については処理前後で変わっておらず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は超臨界メタノール中で一定の化学的安定性を持った触媒であることがわかった。

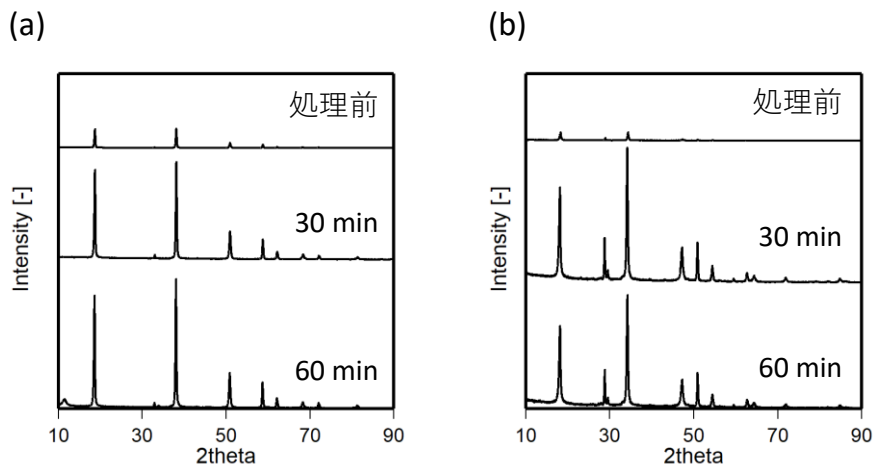


図3 処理後の(a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、(b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のXRD測定結果

## 2. 2 流通式反応装置による反応速度の解明と物質移動過程の影響評価

流通式反応装置の概略を図4に示す。高圧ポンプでメタノールと油脂溶液を別々に送液し、メタノールについては予熱後に、両者を混合することで所定の温度に急速昇温する。混合後の溶液は、恒温槽に設置した触媒充填部を通過し、その間に固体塩基触媒反応が進行する。反応後の溶液は、冷却部で冷却し、背圧弁を通して常圧に戻し、サンプリングする。サンプル中の油脂と生成物はガスクロマトグラフィーで分析した。なお、バイオディーゼル燃料に典型的に用いられる直鎖の部分と比較的長鎖の油脂は、常温でメタノールに溶解しにくく、また粘性が高いため、実験室スケールの検討に用いる高圧ポンプでは油脂の送液が困難であった。そこで今回の実験では、直鎖の部分が $\text{C}_4$ のトリブチリンをモデル物質として用いて実験を行った。触媒には、前節の検討で安定性を持つことが確認された $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いた。触媒は原料粉末をプレスして粉碎することで顆粒状にし、粒径0.30-0.50 mmと0.50-0.71 mmに分級してそれぞれ用いた。なお、装置が定常に達するまで $250^\circ\text{C}$ 、10 MPaにて30 min以上保持していることから、前節で確認した結晶成長は反応開始時まで十分に進行していると考えている。

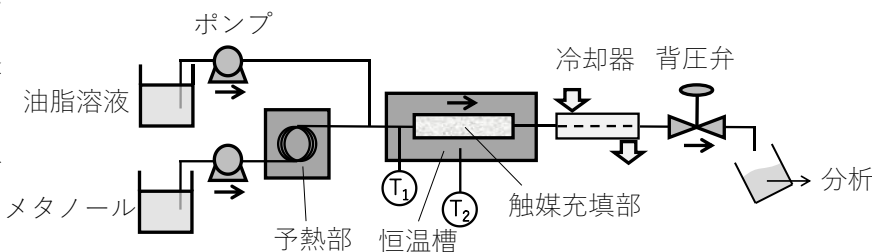


図4 流通式反応装置の概略

$250^\circ\text{C}$ 、10 MPaの条件で反応を行った際のトリブチリンの反応率(a)と酪酸メチルの収率(b)を図5に示す。反応時間の指標としては、触媒充填量(0.58 g)を反応条件における流体の体積流量で除した $W/F$ を用いた。ここで触媒充填部の体積を体積流量で除した空間時間は、4~15 sに相当するため、反応が高速に進行していることがわかる。また各条件について、トリブチリンの反応率と酪酸メチルの収率はほぼ等しくなっており、エステル交換反応が主要な反応として進行していることが示された。なお滞留時間が最も大きい点については、流量が小さいため装置の安定性に課題があり、ばらつきが大きくなっていると考えられ、今後流量を下げずに触媒充填量を増やすといった実験の改善が必要と考えている。

続いて図5の結果の触媒粒径依存性を見ると、触媒粒径が大きい方が反応が遅いことがわかる。これは、反応に物質移動過程が影響していることを示している。そこで、メタノール中のトリブチリンの拡散速度を見積もり、反応速度と比較することによって物質移動過程が反応速度に与える影響を定量評価した。まず触媒粒子外表面の物質移動過程の影響について、溶液バルク中のトリブチリン濃度( $C_b$ )と外表面での濃度( $C_s$ )を比較することで評価を行った。結果を表1に示す。両者の差は高々数%であり、触媒粒子外表面の物質移動過程の影響は無視できることが示された。続いて、触媒粒子内の細孔における物質移動過程の影響について、粒子内の反応速度と拡散速度の比に関わるThiele数( $\phi$ )を見積もることで評価を行った。結果を同じく表1に示す。 $\phi$ が0.4より小さいと完全な反応律速、4より大きいと完全な拡散律速とみなせることが知られているが、いずれの粒径においても $\phi$ の値は遷移域に入っており、完全な拡散律速にはなっていない一方で、細孔内の物質移動過程の影響が無視できないこと

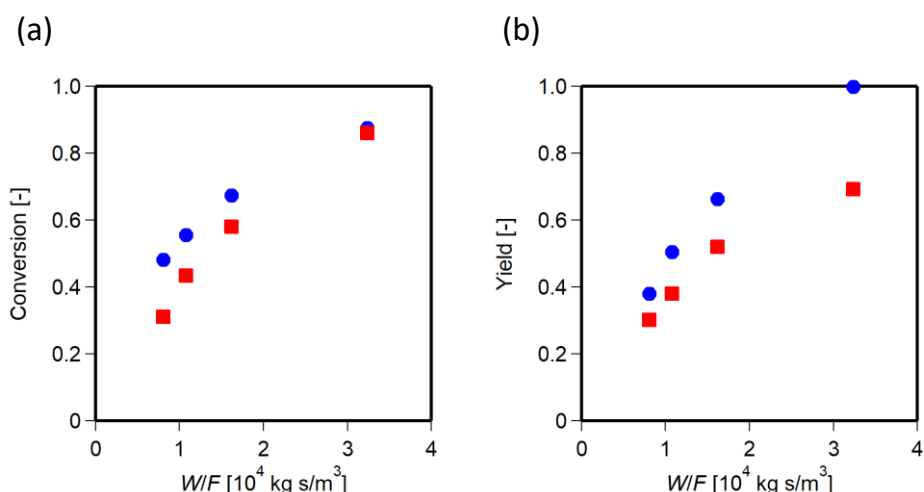


図5 250°C、10 MPaにおける(a)トリブチリン反応率と(b)酪酸エチル収率  
触媒粒径：(●) 0.30-0.50 mm、(■) 0.50-0.71 mm

が明らかになった。これは超臨界メタノール中のトリブチリンの拡散速度は大きい一方で、温度が高いために反応速度も大きく、表面での原料の消費に拡散が完全には追いつかなかったためと考えられる。表1には真の反応速度に対する見かけの反応速度で定義される触媒有効係数( $\eta$ )の値を併せて示した。今回利用した触媒より小さい粒径の触媒を利用することで、反応速度をさらに1.5~2倍程度向上させることが期待される。

表1 物質移動過程の影響の見積もり

平均粒径 [mm]	$(C_b - C_s)/C_s$ [%]	Thiele数 $\phi$	触媒有効係数 $\eta$
0.40	1.6-2.6	1.1	0.64
0.61	3.1-3.9	1.7	0.48

### 2. 3 触媒の繰り返し利用に関する検討

反応に一度使用した触媒について、装置の系内を一度常温常圧に戻した後、再度実験に用いた結果を図6に示す。2回目ではトリブチリンの反応率、酪酸エチルの収率ともに減少しており、触媒の劣化が生じていることがわかった。なお使用後の触媒は使用前で白色のまま変化しておらず、重合成分の析出等は起きていないと考えられる。今回の実験では、劣化が超臨界条件で経時的に起きたのか、または常温常圧に戻すことで起きたのか区別できず、今後劣化の要因を特定してその解決を行うことが必要である。

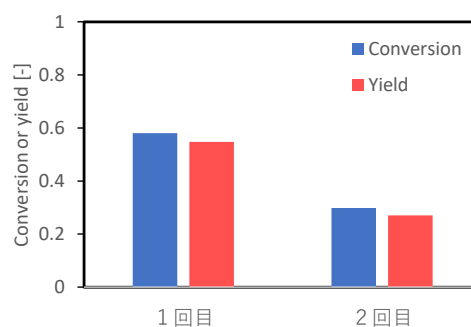


図6 触媒再利用によるトリブチリン反応率と酪酸エチル収率の変化  
(250°C、10 MPa、 $W/F=1.6 \times 10^4 \text{ kg s/m}^3$ )

### 3. 将来展望

本研究では、超臨界メタノールを溶媒とした固体塩基触媒による油脂のエステル交換反応を検討し、超臨界条件としては低温の250°Cにおいて高速に反応が進行することを示した。また原料の拡散速度が速い超臨界メタノール中であっても反応自体が高速であるために物質移動過程の影響が確認され、触媒の粒径を小さくすることでさらなる反応の促進が見込めるという反応制御における重要な知見を得た。今後本研究で得られた知見を基に、今回は実験装置の制約で困難であった実際のバイオディーゼル燃料に近い長鎖の油脂への展開を図ること、また劣化が生じにくい触媒種や反応条件の探索を行うことで、高速かつ低環境負荷なバイオディーゼル合成手法として利用可能になることが期待される。

### 4. 研究発表

・張 瑞子、秋月 信、大島 義人

「エステル交換反応をモデル反応とした超臨界メタノール中の固体塩基触媒反応の速度論」  
化学工学会第85年会、PE382、2020年3月15日-17日、大阪(オンライン開催)

・上記内容を化学工学会第51回秋季大会、2020年9月24日-26日、岩手にて再発表予定 (講演受理済み)