
ペトロナス工科大学（マレーシア） 研修報告書

卵殻由来の不均一触媒を用いたゴム種子油のバイオディーゼル合成

工学研究科 機械物理工学専攻 菱田 賢吾

1. はじめに

2016年8月29日から同年9月23日の間、マレーシアのペトロナス工科大学において研究を行った。その報告を以下にする。

2. 共同研究課題の決定

本研究室ではバイオマスに関する様々な研究を行っており、バイオディーゼルを合成に関する研究も行っている。ペトロナス工科大学においてもバイオディーゼル合成に関する研究がなされており、マレーシアには EFB やゴム種子油 (RSO) などの産業副産物が多く、これらの利用が求められている。そこで本年度より、RSO を用いたバイオディーゼル合成に関する共同研究を行う。

3. 共同研究スケジュール

8月25日 出国

8月29日～9月23日 研究、プレゼンテーション

9月24日 帰国

4. 共同研究派遣先の概要

大学名: Universiti Teknologi PETRONAS

所在地: マレーシア ペラ州 セリ イスカンダール

指導教員: Assoc. Prof. Suzana Yusup, Assoc. Prof. Anita Ramli

5. 共同研究内容

5. 1 概要

今日、我々は化石燃料枯渇問題に直面している。石油、石炭はそれぞれ 60 年、110 年で枯渇するといわれており、これに対応するために再生可能エネルギーの利用が求められている。バイオディーゼル（以下 BDF）はその一つであり、油、メタノール、触媒しか使用しないクリーンなエネルギー資源である。BDF を合成するにあたり、当初は菜種油や大豆油などの食用油が用いられていたがこれらは食料と競合するため、非食用油の利用が求められている。今回はゴム種子油（Rubber seed oil、以下 RSO）を試料として、卵殻由来の不均一 CaO 触媒（以下 CaO 触媒）を触媒として BDF 合成を行った。RSO はマレーシアでは比較的簡単に調達することができる非食用油で、RSO と CaO 触媒を用いた BDF 合成は報告がなされていない。よって本共同研究では RSO を用いた BDF 合成において油に対するメタノール量、触媒添加量、反応温度、反応時間を変化させて CaO 触媒の効果を確認した。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 酸エステル化

エステル交換反応によって BDF 合成するには用いる油の酸価を 4 mg-KOH/g-oil 以下にしないといけない。今回使用した RSO は 78 mg-KOH/g-oil であったため、まずその酸価を下げるために酸エステル化を行った。1 L 三つ口フラスコに RSO を 400 g、RSO に対してモル比 10.0 のメタノール、硫酸 10 wt%、攪拌子を入れ、マグネティックスターラーで 60 °C、400 rpm、2 時間反応させた。その後、分液漏斗に移し、12 時間かけて油と水溶液を分離した。分離が終了した後、pH が 6～7 になるまで水で洗い、57 °C、110 rpm の条件で回転乾燥機にかけ、油分に含まれている水分を除いた。

5. 2. 2 酸価測定

5.2.1 で得られた油の酸価を各処理ごとに滴定によって測定した。滴定剤には 0.02 M KOH をイソプロパノールに溶かしたものを、溶媒にはイソプロパノールとトルエンを 1:1 に混合したものを、指示薬に 1 % フェノールフタレインのイソプロパノール溶液を用い、以下の式で算出した。

$$\frac{[(V_s - V_b) \times N \times 56.11]}{W} \quad (1)$$

V_s : サンプルに使用した滴定剤量、 V_b : ブランク測定に用いた滴定剤量

N : KOH の規定度=0.02、 W : サンプル質量

5. 2. 3 エステル交換

エステル交換反応により、我々は油に含まれるトリグリセリドから脂肪酸メチルエステル（以下 FAME）を得ることができる。今回は酸エステル化で得られた油 50 mL、条件ごとのメタノール、触媒、攪拌子を 500 mL の三つ口フラスコに入れ、これをマイクロ波照射装置 (MARS6, 1800 W, 2450 MHz, CEM corporation, USA) に入れ、反応温度、反応時間を入力しエステル交換を行った。いかにその実験条件を示す。

Table 1 Experimental conditions

Methanol to oil (molar ratio)	4:1, <u>6:1</u> , 8:1, 10:1, 12:1
Catalyst amount (wt.%)	<u>1.0</u> , 2.0, 3.0, 4.0, 5.0
Temperature (°C)	45, 50, 55, <u>60</u> , 65
Reaction time (min)	4, 6, <u>8</u> , 10, 12

Table 1 において赤で示されているのは基底条件で、ある条件を変化させて実験を行う場合、他の条件は基底条件で実験を行った。

エステル交換の後、サンプルは遠心分離によって固体と液体に分離し、ここで得られた液体サンプルを分析した。

5. 2. 4 分析

エステル交換で得たサンプルの分析には Agilent 7890A GC-FID を用いた。検出器には FID (水素炎イオン化検出器)、カラムには DB-23 を用いた。その後、得られたデータを式 (2) に入れ、FAME 含有量を得た。

$$C = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{W_{EI}}{W} \times 100 \quad (2)$$

C : FAME 含有量、 $\sum A$: メチルエステルの合計ピークエリア

A_{EI} : 内部標準のピークエリア、 W_{EI} : 内部標準の質量 (mg)、 W : サンプル質量 (mg)

5. 3 結果・考察

各条件で行った実験の結果を以下の Figs. 1, 2, 3, 4 に示す。

Fig. 1 より、油に対するメタノール量がモル比で 6.0 の時、80% の FAME 含有量を得ることができた。しかしそれより多く添加した場合、FAME が減少した。これは過剰なメタノールが副産物であるグリセロールの溶解度を上げたことによりグリセロールがエステル層に干渉し、このグリセロールがフォームを形成し、FAME が減少したと考えられる。

次に Fig. 2 より触媒添加量の増加に従い、わずかにではあるが FAME が増加していることが

わかる。今回の実験結果からではわからないが、触媒の添加量をさらに上げることでより多くの FAME が得られるのではないかと考えられる。

続いて Fig. 3 より反応温度が 60 °C の時、FAME は 70 % で最大であった。65 °C の時に FAME が減少したのはメタノールの沸点が 64.7 °C であるためフラスコ内で蒸発してしまい、油とうまく反応できなかったのではないかと考えられる。

最後に Fig. 4 より反応時間 8 分において FAME は 90 % で最大であったがそれ以降は FAME が減少した。これはより長い反応時間においてエステルの加水分解が起こり、脂肪酸が鹸化したためだと考えられる。

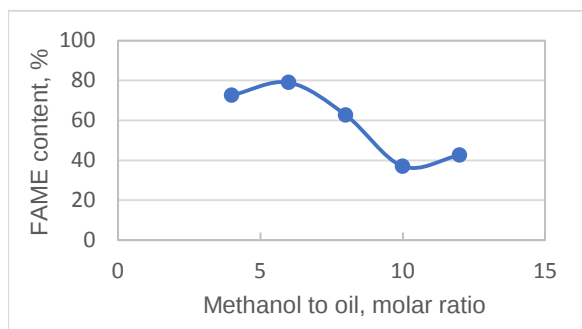


Fig. 1 Effect of methanol to oil ratio

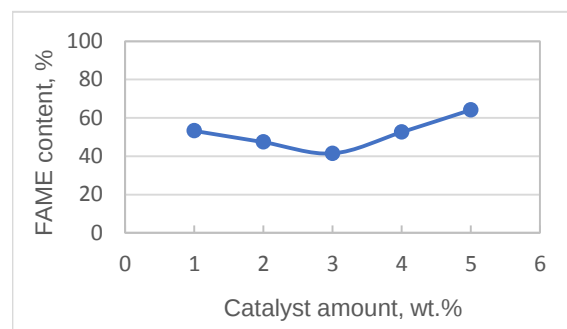


Fig. 2 Effect of catalyst amount

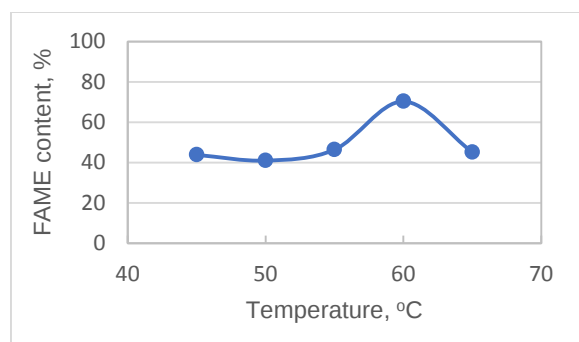


Fig. 3 Effect of Temperature

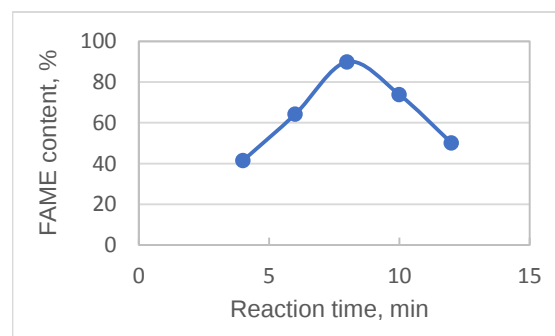


Fig. 4 Effect of reaction time

しかし、これらの実験結果にはすべて基底条件で行った実験（油に対するメタノール量 6.0、触媒添加量 1.0 wt%、反応温度 60 °C、反応時間 8 分）が Figs. 1-4 にそれぞれ含まれているが、それぞれ異なる FAME 量を示している。これは酸エステル化後の油の酸価の違いによって起きたものだと考える。すべて基底状態でエステル交換した結果を、横軸に酸価、縦軸に FAME 量にとり、まとめたものを Fig. 5 に示す。

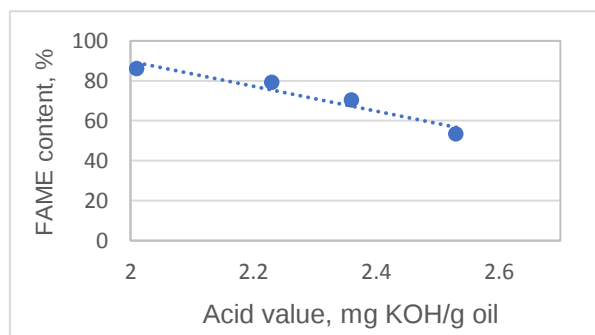


Fig. 5 Effect of acid value

6. まとめ

今回の派遣期間は約5週間と、未知な領域における一つの研究をまとめるにはとても短い期間ではありましたが、研究室ではもちろんのこと、日常生活においてもすべて英語でコミュニケーションをとらなければならない、滅多にない経験をさせていただいたと考えています。マレーシアの学生の多くは研究に対してとても真摯に取り組んでおり、見習うべき点がいくつもありました。

また、私は英語能力に関しては人並み以上だと自負しておりますが、今回の研修ではたまたコミュニケーションが取れない、相手の言っていることがわからないなど能力不足を実感したため、今後、グローバル化がますます進む社会でエンジニアとして活躍するためにもより一層、英語能力の上達を目指して努力したいと考えています。

7. 謝辞

本研究において、ご指導してくださった Suzana Yusup 准教授、Anita Ramli 准教授、上村芳三教授、研究面のみならず現地生活の手助けをして頂いた Biomass Processing Laboratory の学生の方々には、厚く御礼申し上げます。また、このような貴重な機会を与えて頂いた松村幸彦教授、井上修平准教授、神名麻智助教に厚く御礼申し上げます。最後に、海外共同研究プログラムをサポートしてくださいました実行委員会の諸先生方、学生支援グループ国際事業担当の皆様に深く御礼申し上げます。
