

令和 5 年 5 月 25 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04333

研究課題名（和文）植物油の交差メタセシス変換による炭化水素燃料基材の選択的生成

研究課題名（英文）Selective formation of hydrocarbon fuel substrates by cross-metathesis conversion of vegetable oils

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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、植物油の交差メタセシス反応によって、任意の炭化水素燃料基材を選択的に得ることを最終目標としている。まず、第一段階として反応物である植物油を構成する脂肪酸とオレフィンとの組み合わせにより、どのような組成の生成物が得られるのかを明らかにするため、単一組成の脂肪酸メチルエステルFAMEとオレフィンとのメタセシス反応実験をおこなった。

つぎに、不飽和度の高いトリグリセリド成分で構成されているアマニ油と1-オクテンを用いて、Grubbs触媒を介した交差メタセシス変換反応実験を行った。その結果、炭素数C7の炭化水素成分が多く生成することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、カーボンニュートラス燃料として重要度および要求が極めた高いバイオ燃料の中でも、既存の熱機関に利用できるバイオ炭化水素液体燃料の新規な製造方法を示すものであり、社会的インパクトは大きいと言える。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study is to selectively obtain an arbitrary hydrocarbon base material from vegetable oil, a triglyceride, using a cross-metathesis reaction with olefins. In this paper, the effects of the number of unsaturated double bonds, the number of olefin carbons, and the position of carbon double bonds in the vegetable oils used as reactants on the composition of the hydrocarbons produced were investigated. As a result, it was found that the higher the number of unsaturated double bonds, the lighter the hydrocarbon base material is.

研究分野：熱工学

キーワード：バイオ炭化水素燃料 オレフィンメタセシス変換 量子化学

## 1. 研究開始当初の背景

バイオエタノールやバイオディーゼルは炭化水素燃料ではないため、現行のガソリン機関やディーゼル機関の燃料として未だに国内では普及していない。そのため、現行の熱機関で利用可能な液体炭化水素燃料が必要であり、さらにカーボンニュートラル資源からの製造が必須となってきた。そこで、カーボンニュートラル資源である植物油に着目し、それを原料に炭化水素基材を製造する新規な方法に着目した。その中でも、炭素二重結合を有する植物油の特性を逆に利用して、オレフィンとの交差メタセシス変換を適用する研究に至った。

## 2. 研究の目的

植物油からオレフィンメタセシス変換によって選択的に炭化水素基材を得る新規な方法を提案することを目的とした。本方法は、炭素二重結合を有する長鎖脂肪酸トリグリセリドから構成される植物油に1-ヘキセンなどの低分子量オレフィンを、ルテニウム触媒下で交差メタセシス反応させ、長鎖脂肪酸を中鎖の複数のオレフィンとトリグリセリドに変換するものである。

## 3. 研究の方法

### 3.1 反応条件が反応生成物の組成に及ぼす影響の実験的研究

研究では、どのような種類のオレフィンが、どの長鎖脂肪酸と反応しやすいかなどを実験的に見出し、新たなオレフィンなどの炭化水素を選択的に得る反応スキームを明らかにする。

実験には、図1に示すようなマイクロ波加熱器(四国計測工業株式会社,  $\mu$  Reactor EX)を用い、ナス型フラスコ内に秤量した植物油、オレフィン、触媒、および攪拌子を入れ、その後、反応実験中の植物油の酸化劣化を防ぐために、ナス型フラスコ内を窒素で充填した。そのフラスコをマイクロ波加熱器内に装填し、フラスコ内を磁気攪拌機で攪拌しながら30分間反応させる。この間、放射温度計によって反応温度が所定温度になるように制御を行った。反応終了後、シリンジフィルターで反応生成物から触媒を取り除き、サンプルを採取して、反応生成物の炭化水素組成をFID付きガスクロマトグラフ(島津製作所製GC-2010, キャピラリーカラムSH-MetalX-1)で分析した。

実験では、まずトリグリセリドにおける脂肪酸の不飽和度が反応生成物組成に及ぼす影響を調べるため、一価不飽和脂肪酸のオレイン酸(18:1)を主成分としているトリオレイン、多価不飽和脂肪酸で炭素二重結合を2つ持つリノール酸(18:2)を主成分としているベニバナ油、炭素二重結合を3つ持つリノレン酸(18:3)を主成分としているアマニ油に対して、1-オクテン( $C_8H_{16}$ )を反応させた。反応にはGrubbsメタセシス反応触媒の一種であるUmicorreM51触媒を用いた。

### 3.2 量子化学を用いた反応経路の推定

量子化学計算によって、反応物、遷移状態、生成物のエネルギーを計算し、もっとも起こりうる反応経路の推定を試みた。使用した量子化学計算ソフトは、GAMESSを組み込んだWinmostar<sup>(1)</sup>

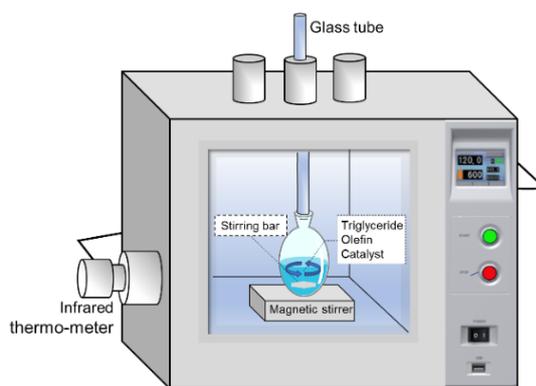


図1 交差メタセシス反応のためのマイクロ波加熱装置

で、本研究では、リノレン酸と1-オクテンとの反応に絞って調査した。

#### 4. 研究成果

##### 4.1 反応条件が反応生成物の組成に及ぼす影響

図2は、実験によって得られた生成物のクロマトグラム面積割合を質量比率として示している。また、それぞれのトリグリセリドおよび植物油と1-オクテンとの反応において得られる自己メタセシス生成物および交差メタセシス生成物の合計の割合を表1に示す。自己メタセシス反応(1-オクテン同士あるいはトリグリセリド同士)および交差メタセシス反応のそれぞれで生

表1 自己メタセシスおよび交差メタセシス生成物の比率

		Triolein (=C <sub>9</sub> )	Safflower oil (=C <sub>3</sub> =C <sub>6</sub> )	Linseed oil (=C <sub>3</sub> =C <sub>3</sub> =C <sub>3</sub> )
Self metathesis reaction	1-octene(C <sub>1</sub> =C <sub>7</sub> )	21	14	17
	Triglyceride	9	12	7
Cross metathesis reaction	1-octene and triglyceride	38	52	55

成される物質の同定は、トリグリセリドとオレフィンの分子構造から推定した。なお、図中の記号において、例えばC5は炭素数5のオレフィンを意味している。C2, C4といった低沸点成分は、実験中に揮発してしまうため、分析では検出されなかったと考えられる。

表1より、今回用いたトリグリセリドおよび植物油において1-オクテンとの交差メタセシス反応生成物の比率が高く、反応は交差メタセシスが優勢であることがわかる。また、図2より、トリグリセリドにおける脂肪酸の炭素二重結合数が増加すると、反応生成物の種類が多くなっている。これは、二重結合数の増加に伴い、分子構造の結合が切れる位置が増えたため、様々な炭素数の炭化水素が生成されたと考えられる。

次に、図2より、トリオレインではC16やC14、ベニバナ油ではC13やC7、アマニ油ではC7やC10が全生成物に対して大きな割合を占めている。このことから、トリグリセリドにおける二重結合数が多いほど、反応生成物における低沸点成分の割合が多くなると言える。これは、脂肪酸の炭素二重結合数の増加に伴い、結合が切れる位置が増え、炭素数の小さい炭化水素成分が生成されやすくなったと考えられる。

一般的にガソリンはC6~C10、灯油はC10~C15、軽油はC14~C20の炭化水素を主成分として

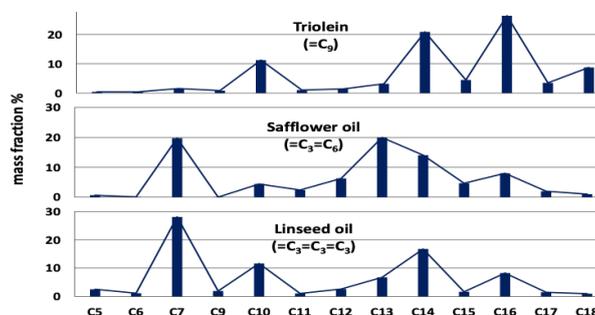


図2 種々のトリグリセリドと1-オクテンとの反応生成物の炭素数分布

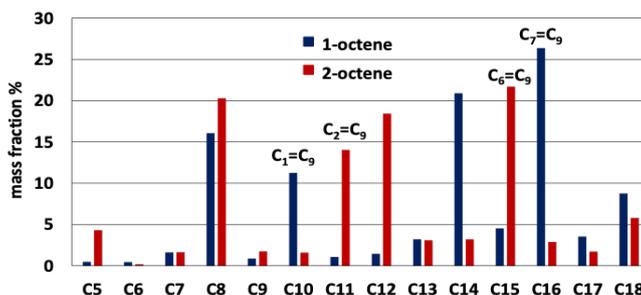


図3 トリオレインと1-オクテンおよび2-オクテンとのオレフィンメタセシス反応生成物の炭素数分布

おり、反応生成物割合の分布からトリオレインでは軽油、ベニバナ油では灯油、アマニ油ではガソリンの燃料としての基材を多く含んでいることがわかる。このことから、用途に応じて反応させる植物油やオレフィンを変化させることにより、任意の炭化水素成分を選択的に生成することができると言える。

つぎに、添加するオレフィンの炭素二重結合位置を変化させ、交差メタセシス反応を行った場合の炭化水素生成物の影響を調べた。ここでは、トリオレインと1-オクテン( $C_1=C_7$ )に加え、二重結合を二位に持つ2-オクテン( $C_2=C_6$ )を用いた。図3には、トリオレインとそれぞれのオレフィンとの交差メタセシス生成物の組成を棒グラフ上部に示している。たとえば、 $C_1=C_9$ は1-オクテンの $C_1$ とトリオレインの脂肪酸部分の $C_9$ が結合して生成されたオレフィンを示す。図から、添加するオレフィンの二重結合位置を二位とした時でも交差メタセシス反応が優勢であることがわかる。

また、交差メタセシス反応により、1-オクテンを添加した場合 $C_{10}$ と $C_{16}$ が、2-オクテンを添加した場合 $C_{11}$ と $C_{15}$ が生成されていることから、添加するオクテンの二重結合位置が一位から二位に変わったことによって、交差メタセシス生成物の炭素数の範囲が狭くなる、すなわち、沸点範囲の狭い炭化水素が生成される。

#### 4.2 量子化学計算による反応エネルギーの計算の試行

図4は、リノレン酸と1-オクテンとの反応においてシス-3-デセンを生成する場合に、それぞれの反応物の遷移状態をA・BならびにC・Dとして計算したエネルギーを示している。これより、メタセシス反応に用いる触媒は、この活性化エネルギーを低下させる効果があるものとする、とくに遷移状態C・Dの活性化エネルギーを下げなければ、シス-3-デセンのような新たなオレフィンが生成しないと推察された。

なお、ここに示した計算結果は、あくまで試行結果であり、今後は詳細を詰めて進める必要があるため参考程度と考えている。

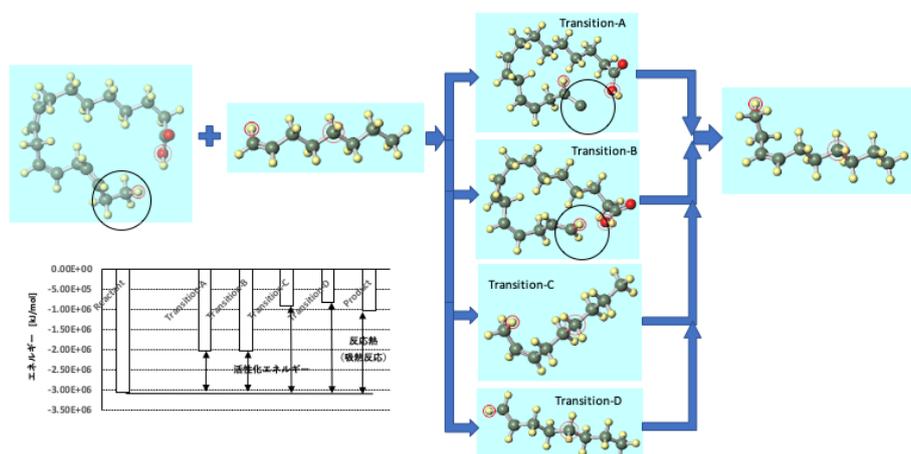


図4 量子化学によるリノレン酸からシス-3-デセンの生成に至る反応エネルギー計算結果

#### 参考文献

- (1) <https://winmostar.com/jp/>

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, Toru Inagaki, Koji Yamane, and Kazuhito Dejima	4. 巻 2021-01-1205
2. 論文標題 Improvement in Combustion Characteristics of Biodiesel by Reforming with Cross-Metathesis Reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SAE Technical Paper	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4271/2021-01-1205	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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 速田佳祐, 山根浩二, 河崎澄, 出島一仁
2. 発表標題 FAMEの交差メタセシス反応による炭化水素燃料基材生成に及ぼす反応物組成の影響
3. 学会等名 日本機械学会第25回動力・エネルギー技術シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河合 慎人, 速田 佳祐, 山根 浩二, 河崎 澄, 出島 一仁
2. 発表標題 植物油の交差メタセシス反応による炭化水素燃料基材生成に及ぼす反応物組成の影響
3. 学会等名 (公社)自動車技術会関西支部学生自動車研究会卒業研究発表講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金山翔太, 山根浩二, 河崎 澄, 出島 一仁
2. 発表標題 植物油の交差メタセシス変換による炭化水素基材生成
3. 学会等名 日本機械学会第26回動力・エネルギー技術シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

知のソース（研究者情報）

[http://db.spins.usp.ac.jp/html/295\\_ja.html#item\\_ronbn\\_2](http://db.spins.usp.ac.jp/html/295_ja.html#item_ronbn_2)

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------