

エステル交換反応に用いるアルコールの炭素数の 違いによる反応性の変化

岡島 俊哉*, 嶋 建傑**

On the Difference of the Reactivity of Ester-exchange reaction
by the Number of Carbon atoms of Alcohols

Toshiya OKAJIMA*, Takeru SHIMA**

要 旨

バイオディーゼル燃料 (BDF) は中性脂肪とアルコールからエステル交換反応を用いて合成される。本報告では通常用いられているメタノールのほか、エタノール、プロパノールおよびブタノールという比較的炭素数の少ないアルコールを用いてエステル交換反応を行った。収率は、どのアルコールもほぼ7割であった。副生成物のグリセリンとの分離の容易さは、メタノールとエタノールが反応終了状態で二層に分離しており、その後の精製が容易であることがわかった。一方、プロパノールとブタノールについては、反応終了段階で主生成物と副生成物の分離 (二層分離) が見られず、抽出操作が必要であった。このことは炭素数が少ないほどグリセリン層の水溶性が高く、BDF (生成した脂肪酸エステル) との分離が容易であることを示した。

1. 緒 言

地球温暖化やエネルギー問題を改善するエネルギー源の一つとして、バイオエタノールやバイオディーゼル燃料 (biodiesel fuel, BDF) がある。^{1,2)} 植物や廃食用油を原料として利用すれば、新たな二酸化炭素の発生源にはならない、あるいは廃棄物の有効利用になると考えられているためである (カーボンニュートラル)。実際、佐賀市では廃食用油再生工場において、家庭から廃棄された食用油を原料としてBDFを合成し、佐賀市営バスや廃棄物収集車の燃料として利用している。

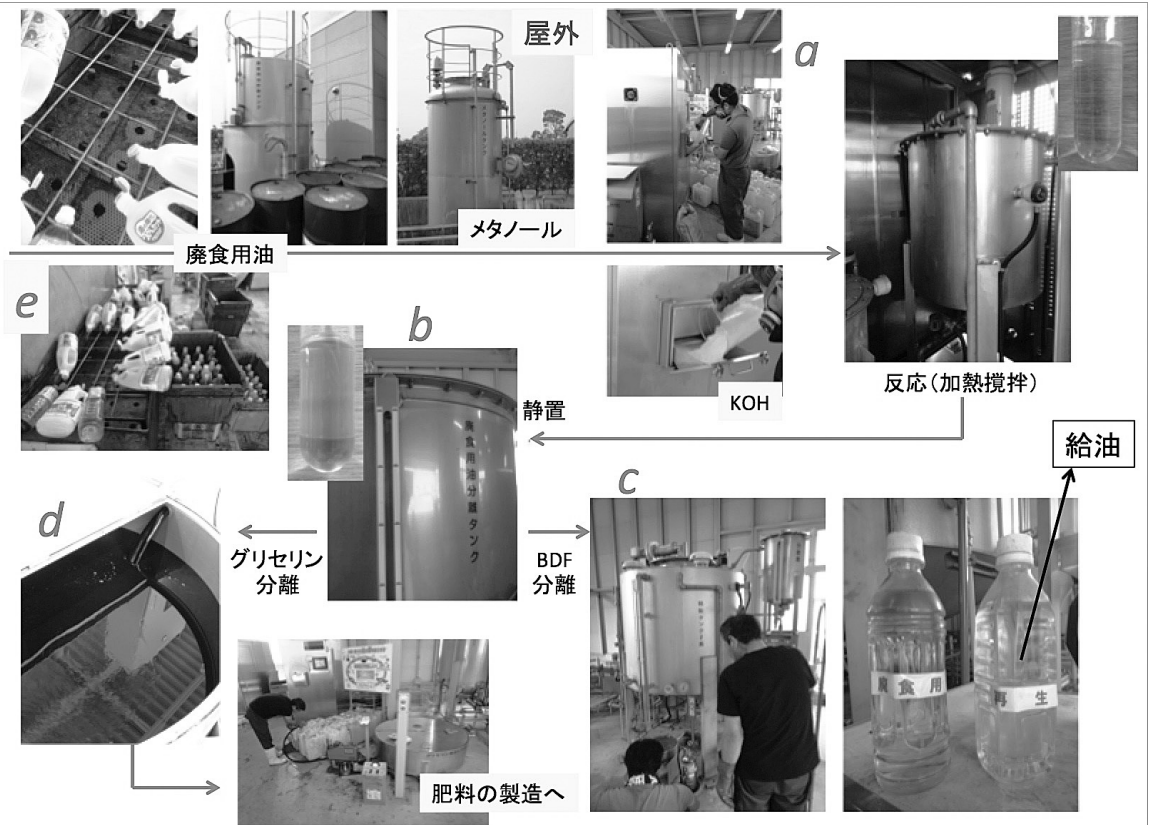
BDFの主成分は脂肪酸のメチルエステルである。原料である廃食用油の主成分はトリグリセリド (TGと略する、中性脂肪などはTGの例) であり、TGは脂肪酸とグリセリンから成っている。脂肪酸の種類としてはステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などがある。

水酸化カリウム (KOH) を触媒として原料の廃食用油 (TG) をメタノールと反応させるとエステル交換反応が起こり、脂肪酸のメチルエステルが生成する (再生工場ではこれを精製油と呼んでいる)。³⁾

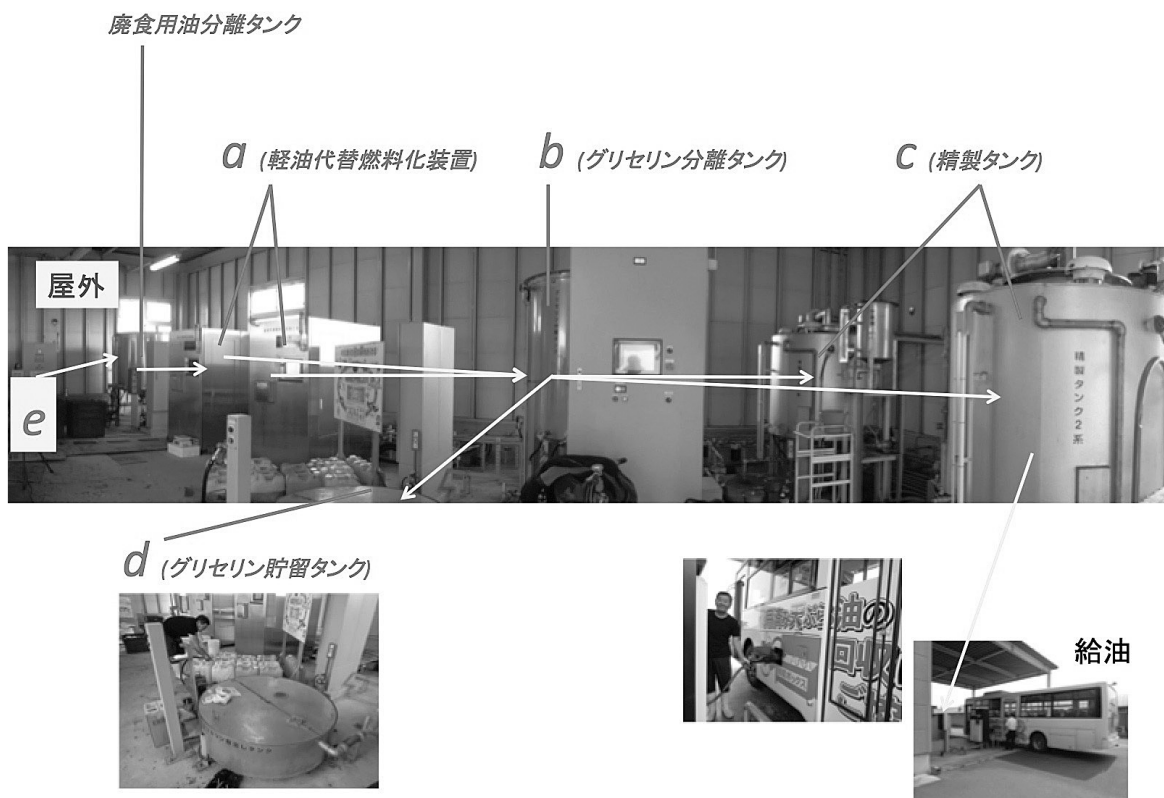
* 佐賀大学 文化教育学部 環境基礎講座

** 佐賀大学 文化教育学部 環境・技術選修4年生

図は、佐賀市の廃食用油再生工場で行われている BDF 合成プラントである。図 1 は工程の概要、図 2 はプラントを示している。図 2 の矢印は反応が左側の装置から右側の装置に送られ、その過程で反応物の前処理から後処理まで図 1 に示した一連の操作が進むことを示している。図中のアルファベットの a~e はそれぞれ図 1 と図 2 の工程と装置を対応づけている。



(図 1) 廃食用油からバイオディーゼル燃料 (BDF) 合成の工程



(図2) 廃食用油再生工場内部全景 (バイオディーゼル燃料 (BDF) 合成設備)

2. エステル交換

図3にエステル交換反応の反応式を示す。中性脂肪の主成分はトリグリセリド (TG) であり、エステル基という官能基を有する (エステルと呼ばれる化合物群である)。この TG に水酸化カリウム (KOH) に代表されるアルカリ性の水溶液を加えて加熱すると加水分解が起こり (けん化)、その生成物である脂肪酸カリウムを主成分とする石鹸がつくられる。このとき、水の代わりにアルコールに KOH を溶かすなどした混合液に TG を加えて加熱すると (水が存在しないので) 加水分解は起こらず、代わりにアルコールが反応してエステル交換反応と呼ばれる反応により使用したアルコールに応じたエステルが生成する。脂肪酸のメチルエステルは、この際のアルコールとしてメタノールを用いて合成されたエステルである。

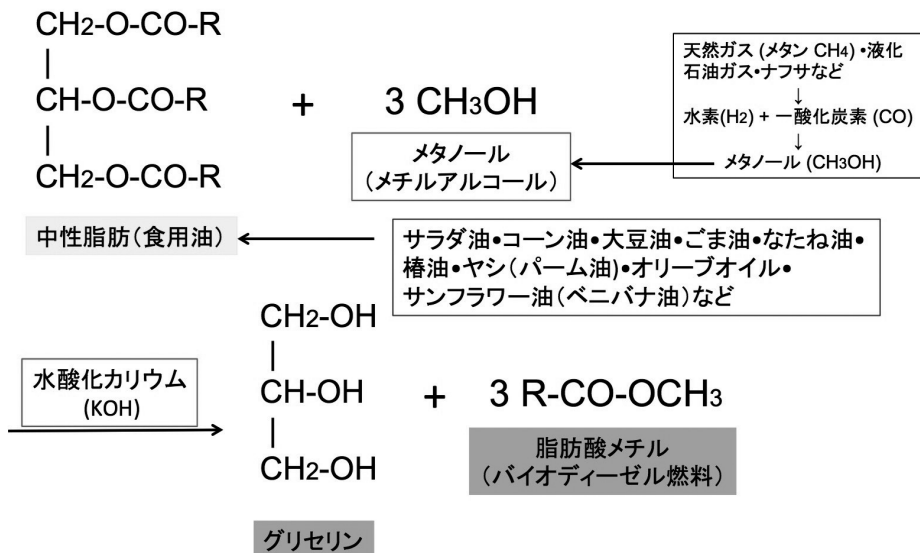
今回の報告では、メタノール (炭素数1) の代わりにエタノール (炭素数2)、プロパノール (炭素数3) およびブタノール (炭素数4) を用いてエステル交換反応を行うとどのような結果になるのかに興味を持ち実験を行った。プロパノールについては構造異性体として1-プロパノールと2-プロパノールがあるので、両者について行った。ブタノールについては1-ブタノールのみ行った。

メタノールは、バイオマスから熱化学変換 (低温ガス化) あるいは生物化学変換 (嫌気消化) によって得られる。エタノールはトウモロコシやサトウキビなどのバイオマスから発酵によって合成できる。社会でメタノールが用いられる大きな理由として、メタノールが天然ガス (LNG) や液化石油ガス (LPG) あるいはナフサなどの改質 (veforming) によってつくられる水素 (H₂) と一酸化炭素 (CO) を原料として工業的につくられているという背景があろう (CO + 2 H₂ → CH₃OH)。

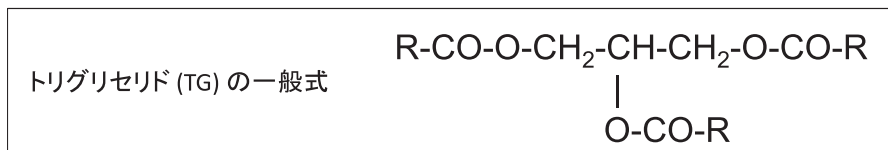
3. 実 験

3-1. 計 算

図3に示すように、食用油には菜種油、コーン油、大豆油など様々な種類がある。その食用油の構成成分をなす脂肪酸として図4に示すような脂肪酸が代表的である。



(図3) エステル交換反応の反応式



パルミチン酸(ヘキサデカン酸)

分子式 = C₁₆H₃₂O₂, 示性式 = C₁₅H₃₁CO₂H, F.W. = 256.43, m.p. = 62.9°C
 → (TG)トリパルミチンの分子式 = C₅₁H₉₈O₆, F.W. = 807.32

ステアリン酸(オクタデカン酸)

分子式 = C₁₈H₃₆O₂, 示性式 = C₁₇H₃₅CO₂H, F.W. = 284.48, m.p. = 69.6°C
 → (TG)トリステアリンの分子式 = C₅₇H₁₁₀O₆, F.W. = 891.48

オレイン酸

分子式 = C₁₈H₃₄O₂, 示性式 = C₁₇H₃₃CO₂H, F.W. = 282.47, m.p. = 16.3°C
 → (TG)トリオレインの分子式 = C₅₇H₁₀₄O₆, F.W. = 885.43

リノール酸

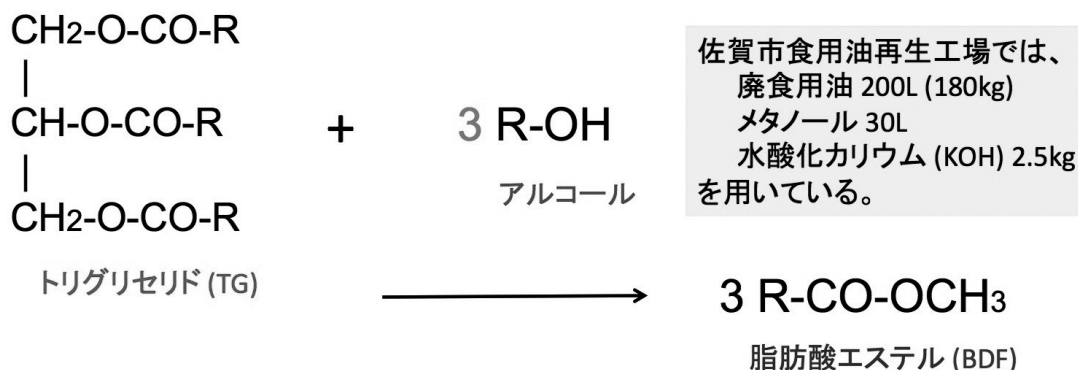
分子式 = C₁₈H₃₂O₂, 示性式 = C₁₇H₃₁CO₂H, F.W. = 280.45, m.p. = -5°C

リノレン酸

分子式 = C₁₈H₃₀O₂, 示性式 = C₁₇H₂₉CO₂H, F.W. = 278.44, m.p. = -11°C (α型)

(図4) 主な脂肪酸及びトリグリセリド(TG)の物性データ

食用油によって含有される脂肪酸のその割合には差がある。本報告では廃食用油ではなく未使用の菜種油を用いた。菜種油にはオレイン酸が6割程度含まれている。そこで、トリオレイン（脂肪酸がすべてオレイン酸であるトリグリセリド）の分子量が885であることを参考にして、およその分子量を880として反応に必要なアルコールの量を計算した（図5）。



食用油をアルコールでBDFに変換する：

$$\text{アルコールの体積 (mL)} = \frac{\text{TGの質量(g)} \times 3 \times 1.5 (\text{アルコールは理論量より多目})}{\text{TGの分子量}} \times \frac{\text{アルコールの分子量}}{\text{アルコールの密度}}$$

水酸化カリウム (KOH) ~150mg (2粒)

(図5) 用いるアルコール使用量の計算式

用いた食用油は9gである。菜種油の密度を0.9 (g/mL) とし、アルコールはTGの3倍 mol を要すること、アルコールを過剰に用いて反応をエステル生成の方向にシフトさせるため、理論量に1.5倍を掛けること、そしてそれぞれのアルコールの分子量と密度を調べて、図5に示す計算式に代入して用いるアルコールの体積を計算した。分子量 (F.W.) は、メタノール(CH₃OH) = 32、エタノール(C₂H₅OH) = 46、プロパノール(C₃H₇OH) = 60、ブタノール(C₄H₉OH) = 74である。密度は化学便覧および薬品ビン記載のデータから、小数点2桁目を四捨五入してすべてのアルコールについて0.8とした。これらのデータを図5の式に代入して、用いるアルコールの体積をそれぞれ、メタノール2.1mL、エタノール2.8mL、プロパノール3.6mL、ブタノール4.4mLと計算した。

3-2. 合 成

これらのアルコールをそれぞれ、試験管に量りとり、アルカリ触媒として水酸化カリウム (KOH) を2粒 (約150mg) を加えて溶解させる。この際、水酸化ナトリウム (NaOH) はアルコールに溶解しない。溶解して生成した混合液 (ほぼ透明) をアルコール性 KOH 溶液という。この溶液には水は含まれていないので、加水分解により石鹸 (脂肪酸のカリウム塩) が生成しない。

通常、極性の高い物質は極性の低い溶媒には溶解しないが、KOHは今回用いたすべてのアルコールに溶解した。この試験管にそれぞれ食用油 (9g) を加えて振り混ぜる。炭素数の小さいアルコールでは食用油とアルコールが溶けにくい室温 (加熱前) は濁っている。

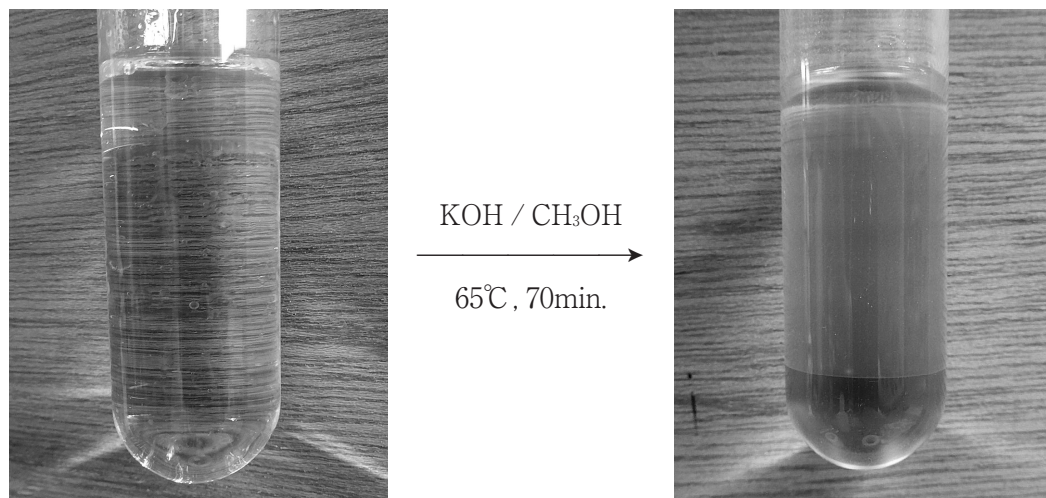
湯浴を用いて60~70℃に加温し反応時間70分の間振りまぜる。メタノールについては、反応の進行とともに試験管の底の部分にグリセリンが溜まってくる。エタノール、プロパノールおよびブタノールについては、反応中にはグリセリンが溜まる状況は観察できなかった。このことは、メタノールは極性が大きく生成してくるグリセリンとはよく混合するが食用油および生成物と混合しにくいいため、反応の途中で短時間で分離してきたものと推測される。一方炭素数が2~4のアルコールについては、グリセリンにも生成油にも溶解しやすいため反応の中途では分離しなかったと推測される。

図6は食用油とKOH/メタノール溶液を用いるエステル交換反応の反応前後の写真である。メタノールについては反応終了時間において溶液が明確に二層に分離した。左辺は反応前で上層がKOH/メタノール混合液、下層が食用油(淡黄色)である。この二層は振ると懸濁するが、加熱すると次第に均一透明な溶液となる。数分して試験管の底に反応により生成したグリセリンが溜まり始める。加熱しながら70分間攪拌する。反応終了後を示す右辺は、上層が生成した脂肪酸のメチルエステル、下層がKOHを含むメタノール+グリセリン混合液である。生成した脂肪酸メチルエステル(上層)はほぼ無色であり、極性の低い副生成物(不純物)を多量に混入することなくエステル交換反応が進行することが示唆された。一方、副生成物であるグリセリン層(下層)は黄色に着色していることから、極性の高い副生成物が生成していることがわかる(グリセリンは無色である)。これはアルカリ性の高いKOHがグリセリン層に溶け込むため、加熱中にグリセリン層内で様々な副反応が進行したためと推測される。

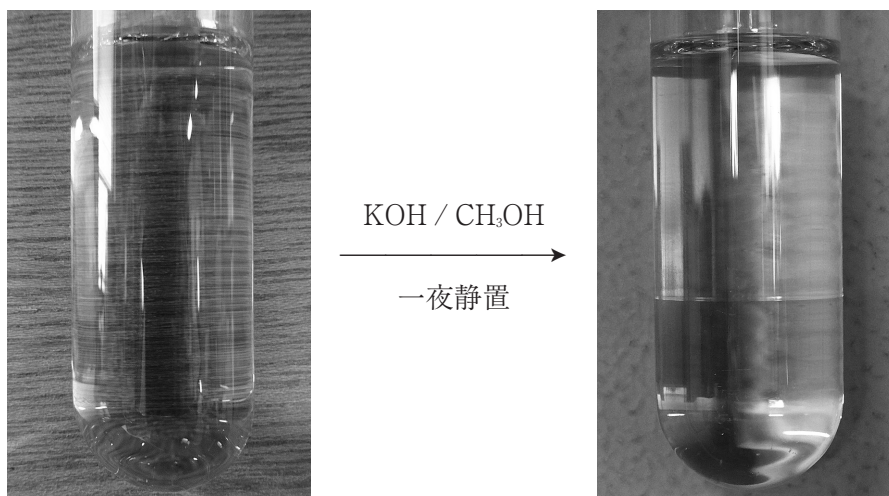
一方、エタノールは反応終了時点で分離しなかったが、一夜室温で静置することにより分離した(図7)。

プロパノールとブタノールについては、2~3日後でも分離しなかった。これは炭素数が3個以上になるとアルコールがグリセリンおよび生成油ともに混和性を持つようになるため、分離に至らなかったものと考えられる。後者の二種類のアルコールについては、分離操作が必要になったので、シリカゲルろ過クロマトグラフィー(簡易法)を行うことにした。

佐賀市再生工場では、メタノールを用いてBDFを合成しており、反応終了後に溶液が分離するため、上層のBDFのみを取出して精製タンクに送りさらに加温下静置して不純物をろ過して燃料として使用している。下層のグリセリンはその後別工程で堆肥に混ぜられて肥料として利用されている。



(図6) メタノールによるエステル交換反応(左は反応前, 右辺は反応後)



(図7) 脂肪酸のエチルエステルは反応終了後一夜静置後、二層に分離した。

3-3. 精 製

生成油を精製するために、まず、グリセリンを溶解する(しない)溶媒について調べておくことにした。調べた溶媒は11種類である。これらの液体にグリセリンを加えて振り混ぜた結果、グリセリンを良く溶かす溶媒はメタノールと水のみであった。他の溶媒は異なる液体が溶け合うときのゆらぎ(屈折率の違いによる)が見られず、ほとんど溶けないことがわかった(図8)。図8の左から3つ目と4つ目の溶媒(それぞれジクロロメタンとクロロホルム)はグリセリンよりも密度が大きいため、グリセリンは上層になっている。

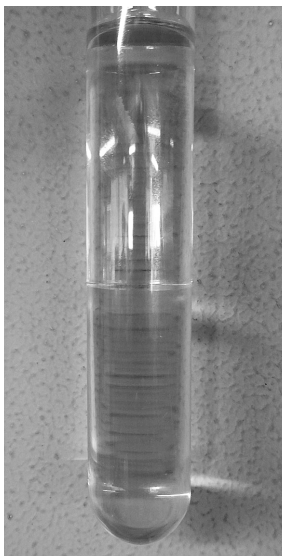


(図8) 各種溶媒によるグリセリンの溶解度試験 (左から、石油エーテル、n-ヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルム、ジエチルエーテル、酢酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、アセトン、メタノールである。右端のメタノールのみ二層ではない)

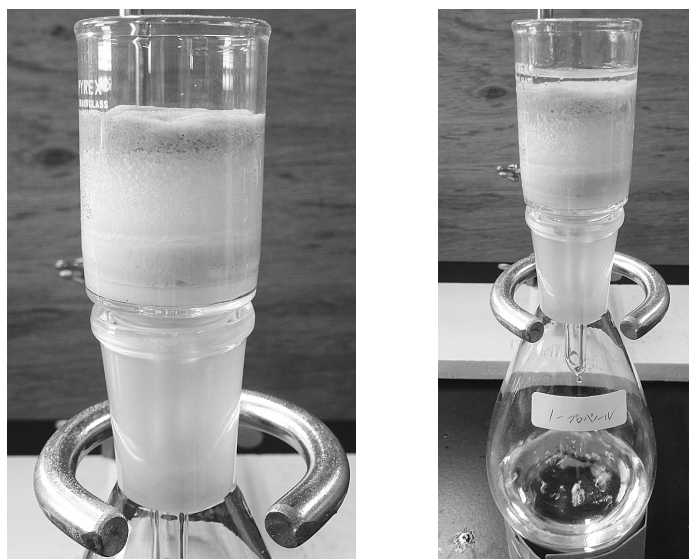
このようにほとんどの有機溶媒はグリセリンを溶解しないことがわかった。そこで、その後の操作の利便性(不純物のシリカゲルへの吸着性および最も濃縮が容易な溶媒)という二つの視点を考え、ジエチルエーテルを用いてろ過操作を行うことにした。

反応終了後に二層に分離しないプロパノールとブタノールについて、グリセリンを溶かすための水と、

生成油を溶解させるためのジエチルエーテルをほぼ同量ずつ加えてよく振り混ぜた後静置して、二層に分離させた(図9)。上層のジエチルエーテル層のみをパスツールピペットで吸い取って別に用意した三角フラスコに取り分けた。この操作をさらに1回繰り返した。このジエチルエーテル層は水を含んで透明ではないため、無水硫酸マグネシウム($MgSO_4$)の粉末を加えて脱水した。粉末は吸水して結晶化して、溶液は透明になり、多少粉末が残って振り混ぜると舞う状況になったらグリセリンを含む極性物質を除去するため、シリカゲルろ過クロマトグラフィーを行う。



(図9) 上層はジエチルエーテル層, 下層は水層



(図10) グラスフィルターによる簡易ろ過クロマトグラフィー装置(右)とろ過中

グラスフィルターにまずセライトを敷き、その上にシリカゲル(SiO_2 , 70~230mesh)を入れ、その上に海砂を薄く敷いた(図10)。ジエチルエーテルを用いてこの充填剤を湿らせ(エステル充填剤への吸着を防ぐため)、反応液をそそぎ流下させた。この際に用いるグラスフィルターは目の粗いものあるいは

直径の大きめのものが望ましい。流下をスムーズに進めるためである。充填剤の3倍の高さ分のジエチルエーテルを流下させて充填剤中に留まっている生成油をすべてフラスコに流し出す。フラスコはあらかじめ重量を測定しておき、濃縮後（溶媒除去後）にも重量を図りその差を生成油した脂肪酸エステルのおよその重量とみなした。

4. 考察と結論

プロパノールとブタノールについては、精製過程を経て濃縮された生成油の重量を量ったが、メタノールとエタノールについては二層に分離したので、上層のみを吸い取って重量を測定した。その結果、すべてのアルコールで収率が70%程度であることがわかった。

社会的には合成法の簡便さと経済面また、原料の入手のしやすさを考慮し、エステル交換反応におけるアルコールとしてメタノールが用いられている。表1に、今回のエステル交換反応で使用したアルコールの物性を示した。右端の欄には、いずれも500mLの価格を示しているが、反応終了後に二層に分離してその後の精製が容易であったメタノールとエタノールを比較すると、メタノールの方がかなり安価である。これは化石燃料から得られる水素と一酸化炭素を用いて工業的に合成することで、市場に大量に供給できるためと考えられる。一方、2-プロパノールはメタノールと同じ程度に安価であるが、プロパノールとブタノールは反応終了後に二層に分離しないため、反応終了後の精製に多くの手順と資材を要する。これらの総合的な結果としてメタノールが使用されていると考えられる。

ただし燃焼性の点では、メチルエステルが炭素数が最も少なく（未燃分が少なく）、エネルギーとしてはクリーンであると言える。一方で脂肪酸メチルエステルは重油なみの粘性を有し腐食性も示すこと、あるいはエンジンの調子や排ガスのクリーン化を保証する燃料とも言えない。今回の実験では、BDFを合成するためにメタノールが用いられる技術的な理由を明らかにできた。今後、分岐アルコールとの反応も行ってみたい。

表1. 使用したアルコールの物性

化合物名	化学式	密度(g/mL)	市販容量	価格(円)
メタノール	CH ₃ OH	0.79	500mL(99.8+%(GC))	740
エタノール	C ₂ H ₅ OH	0.80	500mL(99.5%)	2,150
1-プロパノール	C ₃ H ₇ OH	0.80	500mL(99.5+%(GC))	1,300
2-プロパノール	C ₃ H ₇ OH	0.79	500mL(99.7+%(GC))	870
1-ブタノール	C ₄ H ₉ OH	0.81	500mL(99+%(GC))	1,050

参考文献

- (1) エヌ・ティー・エス, バイオ液体燃料 (2007).
- (2) エヌ・ティー・エス, バイオマスからの気体燃料製造とそのエネルギー利用 (2007).
- (3) エヌ・ティー・エス, バイオ液体燃料, pp252-265 (2007).