

バイオディーゼル燃料に含まれるエステル二量体の濃度と動粘度の関係

稲嶺咲紀* 久保喜信** 甲斐敬美*** 中里勉*** 高梨啓和*** 木下英二****

Relationship between Ester Dimer Contained in Biodiesel Fuel and Kinetic Viscosity

Saki INAMINE, Yoshinobu KUBO, Takami KAI, Tsutomu NAKAZATO,
Hirokazu TAKANASHI and Eiji KINOSHITA

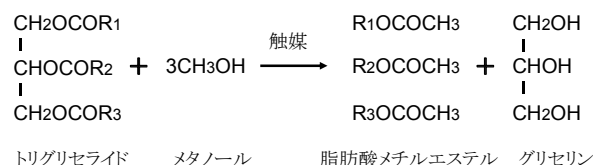
Dimers and trimers of triglycerides are produced when vegetable oils are heated in the atmosphere at high temperature during cooking. Dimers of methylesters are formed by the methylesterification of the dimers of triglycerides. These materials will affect the properties of biodiesel fuels. Since used vegetable oils are mainly used as raw materials of biodiesel fuels in Japan, it is important know the effects of the dimers on the fuel properties quantitatively. In this study, the relationship between the concentration of dimers of methylesters and the kinetic viscosity of biodiesel fuels are studied.

Keywords : Biodiesel fuel, Kinetic viscosity, Methylester, Ester dimer

1. 緒言

軽油の代替燃料として、植物油を原料とするバイオディーゼル燃料の製造と利用が、この 10 年の間に欧州を中心に広まってきた。第一世代のバイオディーゼル燃料は、ナタネ油や大豆油などの植物性油脂または動物性油脂を原料とした燃料であり、油脂の主成分であるトリグリセライドをアルコールとエステル交換反応させることにより得られる脂肪酸エステルのことである。トリグリセライドとメタノールより脂肪酸メチルエステルを生成する反応式を図—1 に示す。このように脂肪酸メチルエステルは油脂に比べ、分子量が約 1/3 に減少し、動粘度などの物性がディーゼルエンジンを動かすのに適した範囲となる。

バイオディーゼル燃料に関する研究は極めて多



図—1 脂肪酸メチルエステルの生成反応

く、レビュー^{1), 2), 3), 4)}も多いのがこの分野の研究の特徴である。廃食油から製造可能であることやカーボンニュートラル、低黒煙（排気ガス）、生分解性があるなどの特徴を持っていることから、軽油と比べると環境への負荷は小さい。最近では、第二世代のバイオディーゼル燃料として、油脂を水素化分解する方法なども提案されているが、製造プロセスが単純であることや製造規模とコストの関係などから、エステル交換反応による第一世代のバイオディーゼル燃料が商業的には主流である。

また、エステル交換の方法として、超臨界メタノール、リパーゼおよび固体触媒（酸触媒および塩基触媒）を利用した方法が多く研究されてきたが、

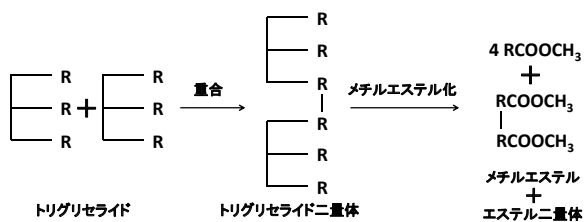
2012 年 8 月 17 日受理

* 技術部

** 博士前期課程化学生命・化学工学専攻

*** 化学生命・化学工学専攻

**** 機械工学専攻



図—2 油脂の重合による二量体の生成

ほとんどのプロセスが現在でも古くから利用されている KOH、NaOH および NaOCH_3 などのアルカリ触媒を使った均一法で運転されている。この方法の反応工程はかなり確立しているが、後工程として使用した触媒をメチルエステル相から除去するための工程が必要である。しかし、水洗による大量のさらに後処理を必要とする排水が出てくるなどの問題も多い。

メチルエステル製造の原料のひとつである油脂は空気雰囲気下で加熱されると、トリグリセライドの重合によって二量体をはじめオリゴマーなどの重合物を生成する。このような成分を含む原料を使ってメチルエステル化を行うと、図—2 に示すようにトリグリセライドの二量体からメチルエステルの二量体が生成される。

調理において、油脂は 200°C に近い温度で空気に触れるため、廃食油から製造されたバイオディーゼル燃料はエステル二量体を含む可能性がある。また、日本国内でのバイオディーゼル燃料は、そのほとんどが廃食油を原料としているため、二量体がバイオディーゼル燃料の物性に及ぼす影響を知ることは重要である。

廃食油（オリーブ油とひまわり油の混合物）を原料として製造した燃料について、燃料の動粘度が EN14214 規格を満たすことができなかったという報告⁵⁾やナタネ油を加熱した原料を用いてメチルエステルを製造して、加熱時間が 16 時間を越えるとエステル二量体などの重合物が増加して動粘度が規格値を越えるという報告がある⁶⁾。これらのことからメチルエステル二量体などの重合物は燃料の動粘度に影響を与えられとされる。しかし、二量体濃度と動粘度との定量的な関係については未だ報告がない。

本研究においては、種々の植物油を加熱処理し、トリグリセライド二量体を含む原料から製造されたメチルエステルの動粘度について測定を行って、それらの濃度との関係について調べた。また、未

反応分であるトリグリセライドや中間生成物であるジグリセライドおよびモノグリセライドの動粘度に対する影響についても調べた。

2. 実験

植物油（新油）をフラスコに入れ、空気を吹き込みながら加熱し、加熱時間を変えることにより生成するトリグリセライド二量体の濃度を変化させた。このような酸化加熱処理した油脂とメタノールを原料として、KOH 触媒を用いてメチルエステルを製造した。

エステル交換反応の条件は未反応のトリグリセライド、ジグリセライドおよびモノグリセライドを合わせた濃度が 1wt%未満になるような条件⁷⁾を選択した。そのため、2 段階反応を採用し、 37°C に温度制御した攪拌槽にて 1 時間反応を行った後に生成したグリセリン相を分液ロートによって分離した。分液ロートで 1 時間静置して、エステル相とグリセリン相に分離させ、下相のグリセリン相を取り除いた。この操作で得られたメチルエステル相に新たに触媒とメタノールを加えて 1 段階目と同様の条件で反応を行った。使用したメタノールと触媒は 1 段階目で総使用量の 80%、2 段階目で 20% とした。反応後、分液ロートを使ってグリセリン相を取り除いてメチルエステル相を回収し、酸および水による洗浄、減圧加熱による水分除去を行った。

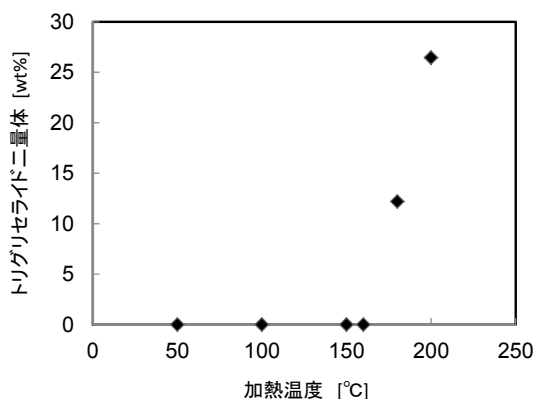
原料の油脂および生成したメチルエステル相の成分は GPC カラムを使用して HPLC で分析した。また、油脂およびメチルエステルの密度および動粘度は 40°C で測定した。粘度の測定には逆流型粘度計を用いた。

3. 結果と考察

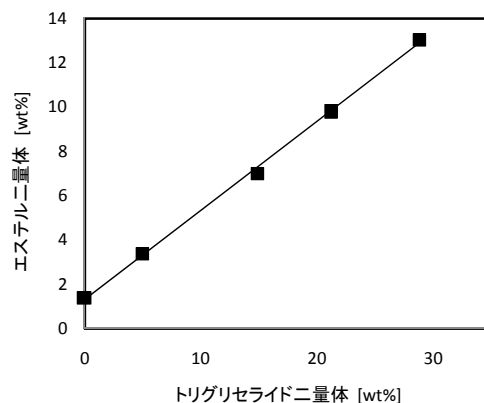
3. 1 トリグリセライド二量体の生成

図—3 はトリオレインを各温度で 1 時間の加熱処理した際に生成したトリグリセライド二量体の濃度を示している。加熱温度が 160°C を超えると二量体が生成し、温度上昇とともに生成量も増加した。一般的に揚げ物をする際の温度は約 $150\text{--}190^\circ\text{C}$ であることから、調理に用いた廃食油はトリグリセライド二量体を含んでいると考えられる。

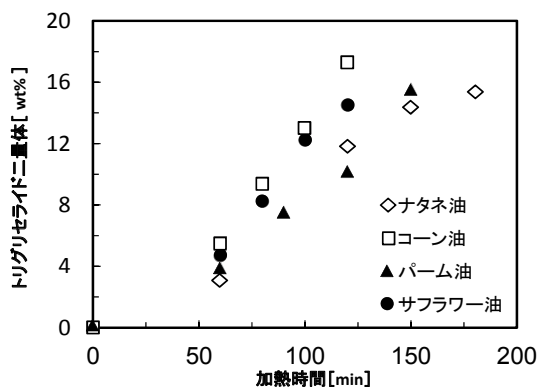
図—4 は加熱温度 200°C における油脂の加熱時間と生成したトリグリセライド二量体濃度との



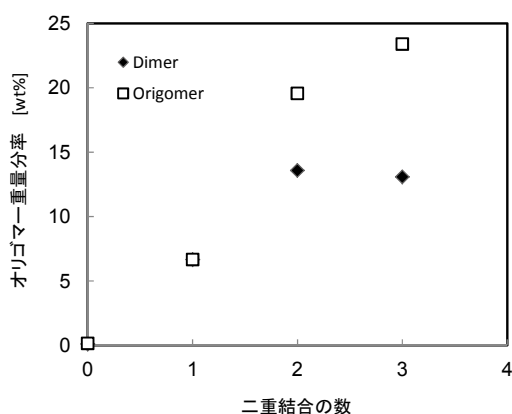
図—3 加熱温度と油脂二量体生成量との関係



図—6 油脂二量体の濃度とエステル二量体の濃度との関係



図—4 加熱時間と油脂二量体の生成量との関係



図—5 加熱時間と油脂二量体の生成量との関係

関係を示す。空気のバブリングを行ったため、空気は小さな気泡となり、油脂単位体積あたりの空気との接触面積は調理における油脂と空気との接触面積よりもかなり大きく、二量体の生成速度は調理における生成速度よりもかなり大きいと考えられる。つまり、短い時間で二量体濃度は上昇し

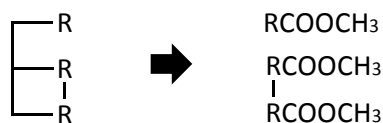
ている。

図を見ると、いずれの油脂でも加熱時間とともに生成量は増加しているが、パーム油ではやや生成速度は小さい。炭素炭素間のシス型二重結合を二つ持つリノール酸や三つ持つリノレン酸などのメチレン基は二重結合によって挟まれているため、反応性に富んで空気中の酸素に攻撃されやすい。生成した過酸化物が重合して二量体が生じる。したがって、パルミチン酸などの飽和脂肪酸成分が多いパーム油は二量体生成速度が小さくなったと考えられる。

ひとつの分子に同じ炭素数を持つがシス型二重結合の数が異なるステアリン酸、オレイン酸、リノール酸およびリノレン酸を加熱しながら空気酸化した結果を図—5に示す。この図から分かるように分子中の二重結合の数が多くほどオリゴマーは多く生成した。この結果からも上述した説明が裏付けられる。

図—6は油脂に含まれているトリグリセライド二量体濃度とこれをメチルエステル化した時のメチルエステルに含まれているエステル二量体濃度の関係を示す。この図から分かるように得られるメチルエステルの約 1/3 がメチルエステルの二量体となっており、図—2に示す反応式に一致している。

図—6においては、トリグリセライド二量体が存在しない場合でも、エステル二量体が少し生成している。これは、図—7に示すような分子内二量体の反応によって生じたと考えられる。分子内二量体は通常のトリグリセライドとはほぼ同じ分子量であり、GPC による分離はできないため、濃度



図—7 分子内二量体からのエステル二量体の生成

の測定はできない。しかし、エステル交換によってエステル二量体は生成する。試薬のトリオレインを原料として合成したメチルエステルにもエステル二量体が含まれていた。これは、トリグリセライドの精製において分子内二量体を除去することが難しいことを示している。ただし、分子内二量体の存在については実験的な検討も行われている⁸⁾。

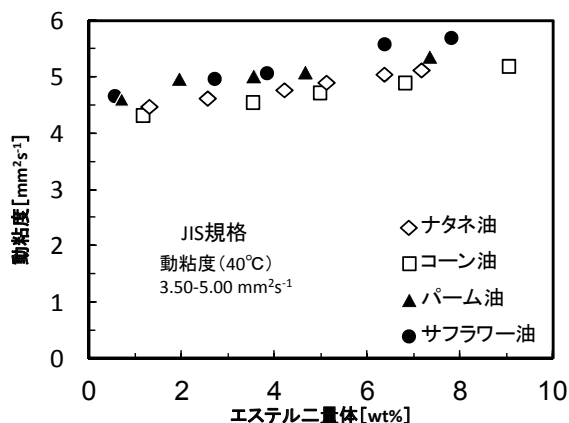
3. 2 エステル二量体と動粘度

バイオディーゼル燃料に含まれているエステル二量体の濃度と動粘度との関係を図—8に示す。原料となった油脂を構成している脂肪酸の種類によって二重結合の数が異なるため、二量体を含まない場合でもメチルエステルの粘度は原料となった油脂の粘度の影響を強く受けて、違いがでてくる。また、脂肪酸を構成していた炭素数によっても粘度は影響を受け、炭素数が多いほど動粘度も高くなる。炭素数が同じ場合には二重結合が少ないほど粘度は高くなる。炭素数は少ないが、二重結合が少ないパーム油から製造されたメチルエステルの粘度は高めになった。

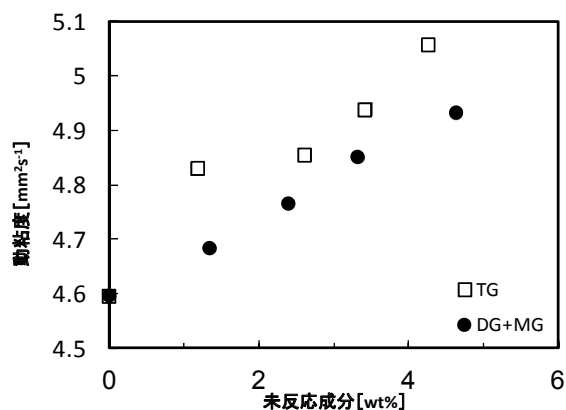
いずれの油脂を原料としてもエステル二量体濃度は動粘度にほぼ同じように影響している。二量体含有量がおおよそ 5 から 7wt%を越えると動粘度は JIS 規格の上限 $5.0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ を越えた。上述したように二重結合が少ない油脂ほど二量体は生成し難いが、二量体を含まない場合の粘度は基本的に高くなる。したがって、油脂の加熱時間と得られたメチルエステルの動粘度との関係においては油種の違いによる影響は小さくなるものと考えられる。

3. 3 未反応成分と動粘度

廃食油から製造されたメチルエステルは反応条件が不適当であると、未反応のトリグリセライドや中間生成物のジグリセライド、モノグリセライドを含む。規格では、これらの物質の含有量につい



図—8 エステル二量体と動粘度の関係

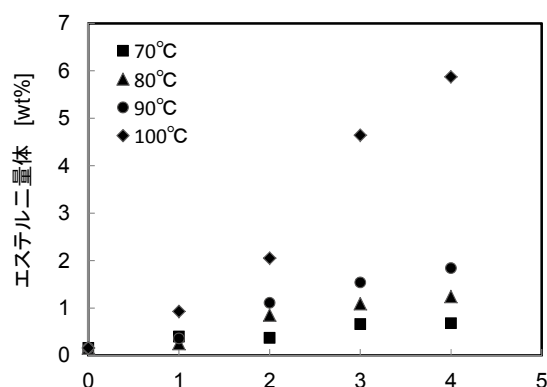


図—9 未反応成分と動粘度の関係

での基準があるが、ここでは粘度に対する影響について調べた。図—9にはオレイン酸メチルに

トリオレイン、ジオレインおよびモノオイレインを添加して動粘度を測定した結果を示す。ジオレインとモノオレインは混合物である。これらの添加量とともに動粘度は高くなり、トリオレインが 4wt%含まれると、動粘度に関しての規格を満たすことはできない。

これらの未反応分の含有量が規格値の 1.2wt%を越えない場合であっても、図より最大で動粘度が $0.06 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 上昇することが分かる。未反応分について規格を満たすようなバイオディーゼル燃料であれば、未反応分が動粘度に及ぼす影響はさほど大きくはない。軽油と混合しない場合には規格は適用されないが、メチルエステルの製造条件は原料の酸価に応じて適切な条件を選択する必要がある^{9), 10)}。つまり、酸価が高い油脂の場合には、未反応分について規格を満たすためには、触媒も



図—10 メチルエステルの加熱時間とエステル二量体生成量の関係

しくはメタノールを新油の場合の条件よりも多く添加する必要がある。ただし、二量体の生成は反応条件に依存しないため、動粘度を規格値内に抑えるには使用する原料の品質に十分に注意する必要がある。

3. 4 バイオディーゼル燃料の重合

図—10にはナタネ油から製造したメチルエステルに空気を吹き込みながら加熱した場合のエステル二量体の生成量を示す。油脂よりもかなり低い温度で重合が進行し、70℃においても生成が認められ、100℃では生成速度もかなり大きくなる。製造されたバイオディーゼル燃料の保管においては酸素のない雰囲気下もしくはできるだけ低い温度での保存が重要である。

4. 結言

油脂のエステル交換反応によって油脂の熱酸化によって生じるトリグリセライドの二量体濃度に対応したメチルエステルの二量体が生成することが確認された。動粘度は脂肪酸の種類によって影響されるため、二量体を含まない場合でも、油種によって動粘度は異なるが、含まれるエステル二量体濃度による影響はほぼ同様であった。したがって、原料によって異なるが、バイオディーゼル燃料中のエステル二量体濃度が4–7wt%を越えると、動粘度はJIS規格の上限値である $5\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$ を越える可能性がある。したがって、規格を満たすためには、原料となる廃食油の品位を十分にコントロールしなければならない。

参考文献

- 1) S.P. Singh, D. Singh, Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review, *Renew. Sust. Energy Rev.* **14**, 200–216 (2010).
- 2) D.Y.C. Leung, X. Wu, M.K.H. Leung, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Appl. Energy* **87**, 1083–1095 (2010).
- 3) Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim, Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review, *Fuel Proc. Technol.* **90**, 1502–1514 (2009).
- 4) M. Balat, H. Balat, A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel, *Energy Conversion Manag.* **49**, 2727–2741 (2008).
- 5) M. Berrios, M.C. Gutiérrez, M.A. Martín, A. Martín, Obtaining biodiesel from Spanish used frying oil: Issues in meeting the EN 14214 bio-diesel standard, *Biomass Bioenergy* **34**, 312–318 (2010).
- 6) M. Mittelbach, H. Enzelsberger, Transesterification of heated rapeseed oil for extending diesel fuel, *JAOCs* **76**, 545–550 (1999).
- 7) T. Kai, Y. Mataka, T. Nakazato, H. Takanashi, Optimization of reaction conditions of two-step batch operation for biodiesel fuel production using KOH catalyst, *J. Chem. Eng. Japan* **43**, 90–94 (2010).
- 8) M.C. Dobarganes, M.C. Perez-Camino, Non-polar dimer formation during thermoxidation of edible fats, *Fat. Sci. Technol.* **89**, 216–220 (1987).
- 9) T. Kai, Y. Mataka, T. Nakazato, H. Takanashi, Reaction conditions of two-step batch operation for biodiesel fuel production from used vegetable oils, *J. Appl. Sci.* **10**, 1171–1175 (2010).
- 10) T. Kai, A. Kubo, T. Nakazato, H. Takanashi, Y. Uemura, Influence of the acid value on biodiesel fuel production using a two-step batch process with a homogeneous catalyst, *Int. J. Biomass Renew.* **1**, 15–20 (2012).