廃油脂及び未利用油脂を用いたバイオディーゼル燃料化技術* (混相状態での製造課題克服に向けた超臨界流体の魅力)

Biodiesel Production Technology with Waste and Unused Oils
(Supercritical Fluid to Overcome Multiphase Flow Production Problems)

坂 志 朗**
SAKA Shiro

Abstract Biodiesel as fatty acid methyl esters is an alternative for fossil diesel that is commercially produced by transesterification of oils with methanol under vigorous stirring with an alkaline catalyst. This is because oils and methanol cannot be miscible each other to have two phase reaction system. For further dissemination, waste oils and unused plant oils with toxic substances should be efficiently used as biodiesel. However, the alkali-catalyzed method is not simply applicable to the lower-grade waste oils, because such oils contain not only triglycerides as major component but also free fatty acids as minor component, the latter of which reacts with alkaline catalyst to produce saponified products. Therefore, non-catalytic supercritical methanol methods such as one-step supercritical methanol method (Saka Process) and two-step supercritical methanol method (Saka-Dadan Process) have been developed. By these methods, transesterification of triglycerides and esterification of free fatty acids proceed simultaneously without any catalysts, because the ionic products of methanol is increased in its supercritical condition, while a dielectric constant of methanol is decreased such that triglycerides and methanol can become miscible each other in its supercritical state and its reactivity can be tremendously enhanced. After completion of its reaction, however, fatty acid methyl esters as biodiesel can be phase-separated from methanol in an ordinary condition. Thus, pure biodiesel can be readily achieved. Such attracting behaviors of supercritical fluid technology were discussed to overcome problems in two-phase reaction system in the alkali-catalyzed method.

Keywords: Waste oil, Biodiesel, Fatty acid methyl esters, Supercritical fluid, Multiphase flow

1. 緒 言

油脂は他のバイオマス資源と比較して発熱量が高く、その多くは常温で液体である。これらの特徴は自動車燃料として有望であるが、このままでは動粘度 ($>30\text{mm}^2/\text{s}$ (40°C)) や引火点 ($>300^\circ\text{C}$) が高いため利用できない。そこで、油脂の主成分であるトリグリセリドをエステル交換反応により脂肪酸メチルエステルに変換することで、動粘度 $3\sim5\text{mm}^2/\text{s}$ (40°C)、引火点 160°C 程度、セタン価 $50\sim60$ の軽油代替燃料として利用することが可能となる。この脂肪酸メチルエステ

ルをバイオディーゼル燃料と呼ぶ。

バイオディーゼル燃料の排気ガスは酸性雨の原因となる硫黄酸化物や黒煙が軽油に比べて少なく、浮遊粒子状物質の発生が少ないため、比較的クリーンである。さらにバイオマス資源由来であるため、地球上の炭素バランスを崩さない。

わが国では、京都市において1997年11月より100%バイオディーゼル燃料 (B100) を用いた220台のゴミ収集車による走行実験が開始された。2000年4月からは、市バス81台に対しバイオディーゼル燃料を20%添加した軽油 (B20) が利用

* 2011.4.22 受付

** 京都大学大学院エネルギー科学研究科 〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

TEL: (075) 753-4738 FAX: (075) 753-4738 E-mail: saka@energy.kyoto-u.ac.jp

され、年間 1,500 トンの使用量に達している[1,2]。さらに、生産規模 5,000ℓ/日のアルカリ触媒法によるバイオディーゼル燃料化プラントが、2004 年 6 月、京都に完成した。このように軽油の代替としてバイオディーゼル燃料が世界各地で利用されてきており、EU では 2008 年においてすでに 881 万トンの生産量に達し、バイオ燃料としての市民権を勝ち取りつつある。

そこで本稿では、省資源型社会に向けてのバイオマス資源の有効利用の視点から、油脂資源、特にその廃油脂及び未利用油脂を取り上げ、バイオディーゼル燃料としての有効利用の現状と課題、そして課題克服のための新たな技術として超臨界流体技術を紹介する。

2. 油脂資源と利用可能な油脂資源量

2.1 油脂資源の分類と化学

油脂は、一般家庭やレストラン等で用いられる菜種油や大豆油等の食用油から工業原料として用いられる桐油やヒマシ油等に至るまで多種多様であり、Fig. 1 に示すように分類されている。まず、常温で液体（油）であるか、固体（脂）であるかにより分類され、これらはそれぞれ植物油と動物油に分類される。植物油についてはさらに、乾性油、半乾性油および不乾性油に分類されている。また、油脂分子鎖の長さによっても分類されている。

Fig. 1 Classification of a variety of oils and fats available for biodiesel production [3].

油脂の主成分はトリグリセリドであるが、トリグリセリドはグリセリン 1 分子と脂肪酸 3 分子がエステル結合した化合物である。その一例として 3 つのエステル結合を構成する脂肪酸がいずれも

オレイン酸であるトリオレインを Fig. 2 の化合物 1 に示す。実際には、脂肪酸としてオレイン酸（化合物 2）以外にリノール酸やリノレン酸などの不飽和脂肪酸や、パルミチン酸、ステアリン酸などの飽和脂肪酸がグリセリンとエステル結合してトリグリセリドを構成している。

これが何らかの理由により加水分解するため、遊離した脂肪酸（化合物 2）が油脂に副成分として含まれている。たとえば、アブラヤシからとれるトリグリセリドはリパーゼ酵素により分解されて一部が脂肪酸になったり、廃油脂では揚げ物の野菜などに含まれる水によりトリグリセリドが加水分解してできた遊離脂肪酸を油脂中に含んでいる。

結果として、油脂は主成分のトリグリセリドと副成分の脂肪酸の混合物であり、その比率は油脂の種類によって異なる。廃油では脂肪酸が 2～5% 程度含まれ、特に製油工場からの残渣油であるダーク油はほとんどが脂肪酸からなっている。したがって、これら種々の油脂資源を原料としてバイオディーゼル燃料を得るためには、トリグリセリドと脂肪酸いずれをもバイオディーゼル燃料に変換する技術が不可欠である。

Fig. 2 Examples of triglyceride (compound 1, triolein) as major component and fatty acid (compound 2, oleic acid) as minor component to compose oils and fats.

油脂が液体であるか、固体であるかは温度に依存しているが、これは主成分であるトリグリセリドを構成する脂肪酸組成の飽和度によるもので、より飽和脂肪酸の多い油脂ほど融点が高く、常温で固体状となる。一方、より不飽和脂肪酸の多い油脂では融点が低く、常温で液体状となる。

この原料油脂の性質はバイオディーゼル燃料に変換しても受け継がれるため、冬季の寒冷地での使用を考える場合、不飽和脂肪酸組成の高い油脂の方が固化しにくく、液体燃料の原料として適

している。しかしながら、不飽和度が高すぎると酸化安定性を損なうため、燃料製造時や長期保存時の劣化を招くことになる。このため、バイオディーゼル燃料の脂肪酸組成には適度なバランスが必要である。

2.2 わが国における廃油脂量と東南アジアの未利用油脂資源

わが国の油脂全体の消費量は年間で約 300 万トンであるが、内訳は食用が約 250 万トン、非食用が 45 万トン、輸出用が 5 万トンである[4]。このうち、輸出用についてはわが国での廃油とならないため本稿では除外する。また、非食用としては主に潤滑油等の工業用途が挙げられるが、これらから生ずる廃油は本来の油脂性状から著しく乖離しているため、バイオディーゼル燃料の原料として対象外となる。

その結果、平成 16 年でのわが国の年間国内需要 253 万トンからの廃油脂発生量は Fig. 3 に示す通り計 45～57 万トンであり、うち一般家庭からの廃油は 12～24 万トンと推定された[5]。一般家庭からの廃油はその大部分が一般ごみとして廃棄されているものと考えられる。一方、家庭廃油以外の廃油は計 30 (＝2+8+20) 万トンである。廃油脂回収業者の推計[6]によれば、これらのうち約 90%が飼料や工業用途に利用されていると見積もられている。したがって、有効利用されずに廃棄されている廃油は残りの約 3 万トンであり、これにダーク油 (3 万トン) および一般家庭からの廃油 (12～24 万トン) を加えると、結局、わが国で利用可能な廃油脂量は年間 18～30 万トンと推定される[5]。

一方、Fig. 3 での未回収量は 15～27 万トンであり、上記の利用可能な廃油脂量に近い値となっている。仮に、この 15～27 万トンの廃油脂がすべて利用できるとすると、後述する適切な変換技術により、最大で約 30 万 kℓ (27 万トン) のバイオディーゼル燃料が製造できる。これはわが国の軽油販売量 4,000 万 kℓ の約 0.8%程度に相当する。

一方、軽油に 5%バイオディーゼルの混合する B5 の場合、200 万 kℓ (質量換算 180 万トン) のバイオディーゼルが必要となるが、最大 27 万トン程度の未回収廃油脂では原料として不十分である。

Fig. 3 Annual estimation of various waste oils in Japan in 2004 [5].

このような状況のもと、将来的にはわが国だけではなく、東南アジアの豊かな油脂資源にも目を向ける必要がある。たとえば、アブラヤシ (*Elaeis guineensis*) からのパーム油は大豆油に次ぐ生産量を誇り、近年マレーシアやインドネシアでそのプランテーションが拡大している。ただ、これらは食用油としての利用価値が高いため、まずは食用に利用し、その廃油をバイオディーゼル燃料として利用する多段階利用を心掛ける必要がある。

一方、ナンヨウアブラギリ (*Jatropha curcas*)、スナバコノキ (*Hura crepitans*)、ミフクラギ (*Cerbera manghas*) 等の熱帯広葉樹は、種子に多くの油脂を含んでいるにも関わらず油脂中に毒性物質が含まれているため、未利用のままであったが、近年これらは食用と競合することなくバイオディーゼル燃料の原料として利用できることが認識され注目されてきている。特に、ナンヨウアブラギリは乾燥した荒れ地でも栽培が可能であるため、バイオディーゼル燃料の原料資源として世界各地でそのプランテーションが試みられている (Fig. 4)。

結局、わが国でバイオディーゼルの普及を目指すには、わが国で排出される廃油脂を使いこなすとともに、東南アジアでの未利用の油脂資源を考慮した原料の確保を進めていくことが重要である。特に東南アジアの各種油脂資源に目を向け、その性状を明らかにし、バイオディーゼル燃料の原料としての可能性を明らかにしていかなければならない[5]。

Fig. 4 Plantation (30ha) of *Jatropha curcas* in Pakuwon, West Java, Indonesia and its seeds containing oil with toxic substance, phorbol ester [12-Deoxy-16-hydroxyphorbol-4'-[12',14'-butadienyl]-6'-[16',18',20'-nonatrienyl]-bicyclo[3.1.0]hexane-(13-*O*)-2'-[carb-oxylate]-(16-*O*)-3'-[8'-butenoic-10']ate].

3. バイオディーゼル燃料の現状と課題

これらの油脂のバイオディーゼル燃料への変換には種々の技術が提案されているが、大別すると、アルカリ触媒法、酸触媒法及びリパーゼ酵素法が挙げられる。

アルカリ触媒法[2]では、油脂にメタノールと塩基性触媒を加えて、エステル交換反応を行うことによりバイオディーゼル燃料を得る。しかし、油脂は疎水性で、触媒が溶解したメタノールは親水性であるため、反応系は触媒を用いた液液二相系となり、両者の界面での反応性を向上させるために、攪拌が必要となる。工業的には、Fig. 5 に示すように、常圧下、常温～60℃にて反応が行われ、塩基性触媒として水酸化ナトリウムや水酸化カリウムが用いられる（反応 1）。穏やかな温度・圧力条件で反応が進行するものの、用いたアルカリ触媒は溶媒のメタノールのみならず、油脂が変換された脂肪酸メチルエステル相にも溶解している。したがって、反応完了後、触媒除去のための複雑な精製プロセスが必要となり、環境への負荷が避けられない。

また、廃油脂には水や遊離脂肪酸が含まれるが、前者は触媒機能を低下させ、後者は触媒と反応してアルカリセッケン（反応 2）となり、いずれも脂肪酸メチルエステルの収率の低下を招く。このため、本手法ではアルカリセッケンの除去も必要となり、多種多様な廃油脂への応用は必ずしも容易でない。

Fig. 5 Chemistry of oils (triglyceride and free fatty acid) as applied by alkali-catalyzed method [1,2].

一方、酸触媒法では、遊離脂肪酸もエステル化反応により脂肪酸メチルエステルとなるため[7]、アルカリセッケンの生成は起こらない。しかしながら、油脂原料に水分が含まれると触媒機能を低下させるため、アルカリ触媒法と同様、廃食用油の利用が困難となる。さらに、反応速度が遅く、長時間（約 48 時間）の処理が必要であるため、酸触媒法単独では工業プロセスで利用されていない。

そこで、油脂原料中に遊離脂肪酸が含まれても比較的高い収率で脂肪酸メチルエステルを得る方法が Boocock [8]により開発され、Biox 社（カナダ）による 100 万 l/年のパイロットプラントがトロントで稼動している。このプロセスでは、不活性の共溶媒（テトラヒドロフラン）を混合することで植物油をメタノール中に均一に溶解させ、反応性を高めている。すなわち、液液二相の反応系に共溶媒を加えることで一相の反応系とし、反応性を高める工夫がなされている。

第一段階として酸触媒を加え、60℃で原料中の遊離脂肪酸を脂肪酸メチルエステルに変換する。次に共溶媒と共に水酸化ナトリウムとメタノールを加え、塩基性条件下でトリグリセリドを脂肪酸メチルエステルに変換する。このプロセスでは最大 25%の遊離脂肪酸を含む原料の処理が可能であり、全グリセリン量を ASTM（米国材料試験協会）規格以下の値（<0.24wt%）に抑えることが可能である。

油脂のバイオディーゼル燃料への反応は、リパーゼ酵素の触媒作用によっても進行する[9,10]。メタノリシス反応を触媒するリパーゼ酵素を生産する微生物種は、*Candida* 属、*Pseudomonas* 属など、数多く存在しており、微生物種の選択や培養条件の検討などがなされている。この酵素法で

は、生産物の中和が不要であり、原料中の遊離脂肪酸の影響を受けないなどいくつかの利点を有している。しかしながら、メタノール添加量の制御が不可欠であり、さらに反応速度が遅い、コストが高いなどといった欠点がある。

4. 超臨界流体によるバイオディーゼル燃料化技術

バイオディーゼル燃料製造のための既存のプロセスにおける様々な問題を解決するため、われわれは超臨界流体の持つ優れた特性に注目し、超臨界メタノールを用いた無触媒でのバイオディーゼル燃料製造技術を開発した。そこで、超臨界流体について簡単に説明した上で、以下に超臨界流体技術によるバイオディーゼル燃料の製造法を紹介する。

4.1 超臨界流体とは

物質は、温度と圧力条件により、気体、液体、固体で存在するが、物質固有の臨界温度 T_c および臨界圧力 P_c を共に超えると超臨界流体となる (Fig. 6)。超臨界流体は高密度かつ非凝縮性の流体であり、液体の $1/2 \sim 1/5$ 程度の密度を持つ一方、粘性率は気体なみである。したがって、気体分子と同等の大きな分子運動エネルギーを有し、液体に匹敵する高い密度を兼ね備えた高活性な流体といえ、その中では反応速度が大幅に増大する。

Fig. 6 Phase diagram of the pure substance.

超臨界水 ($T_c=374^\circ\text{C}$ 、 $P_c=22.1\text{MPa}$) では、水分子の構造に起因する特異性により、化学反応場の重要なパラメータである誘電率やイオン積を、温度、圧力により制御することができる。その結果、溶媒特性を連続的かつ大幅に変えることができるので、単一溶媒でイオンの反応場からラジカルの反応場までを実現することが可能となる

[11,12]。すなわち、常温・常圧の水の誘電率 (ϵ) は約 80 程度と非常に大きく、そのため種々の極性物質や電解質をよく溶解するが、無極性物質はほとんど溶解しない。しかし、誘電率は温度を上昇させると低下し、 200°C 付近ではメタノール ($\epsilon=32.6$)、 300°C ではアセトン ($\epsilon=20.7$)、さらに臨界点では無極性の有機溶媒であるクロロホルム ($\epsilon=5.0$) やエチルエーテル ($\epsilon=4.3$) と同程度の $5 \sim 10$ となる[13]。したがって、常温・常圧では水と油は溶け合わず液液二相を形成しているが、超臨界水 (または亜臨界水) では誘電率が小さく、水と油は互いに溶け合って一相となる。

一方、水のイオン積は常温・常圧下では $1 \times 10^{-14}(\text{mol/l})^2$ 程度であるが、高温・高圧下では増大し、 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 付近で $1 \times 10^{-12}(\text{mol/l})^2$ 程度となる。このとき、水素イオン濃度は $1 \times 10^{-6}\text{mol/l}$ となり、常温における値と比較して約 10 倍の増加が見られ、亜臨界水の加水分解能が発現される[14]。

水と同様、プロトン性溶媒であるメタノール ($T_c=239^\circ\text{C}$ 、 $P_c=8.09\text{MPa}$) の場合でも、高温・高圧下では温度と圧力を変化させることで溶媒特性を連続的に制御することができる。すなわち、常温・常圧下のメタノールの誘電率は約 32 程度と比較的大きく、種々の極性物質や電解質をよく溶かすが、水と違って極性の低い物質も溶解する。一方、臨界点では誘電率は 7 程度となつて[13]、非極性有機溶媒なみの値となり、超臨界状態では非極性の有機物質や無機ガスも溶解することになる。一方、メタノールのイオン積は、水と同様温度上昇と共に増大し、圧力を上げるとさらにイオン積が増大する。それにより、超臨界状態で加溶媒分解の反応場が得られる。

以上のように、水やメタノールなどの溶媒を温度、圧力をコントロールして常温・常圧から超臨界状態に変えることで物質の相状態を気液二相から液液二相、さらには誘電率を下げて一相へと変えることが可能となる。これによって本来触媒を用いる必要のあった反応系を無触媒系へと変えることが可能となり、効率的な加溶媒分解の反応場が実現する。

一例として超臨界水をサファイア窓から直接観察したものを Fig. 7 に示す。超臨界水 (右) では水の均一な流体状態が観察できる。次に、水の臨界点 (374°C 、 22.1MPa) (中央) では超臨界状

態からの相変化（両サイドからの陰の出現）が観察できる。さらに、液体〔水〕と気体〔水蒸気〕が共存する界面（左）では中央に黒色の気体相が液相中に存在している様子が観察できる。このように臨界点を境に相が大きく変化していることがわかる[15]。同様の現象は、メタノールにおいても観察できる。

Fig. 7 Direct observation through sapphire window of supercritical water, water in the critical point (374°C, 22.1MPa) and boundary between liquid and gas phases of water [15].

4.2 Saka（一段階超臨界メタノール）法による バイオディーゼル燃料製造技術

バイオディーゼル燃料の製造に用いられているアルカリ触媒法には上述の通り種々の問題があり、それに替わる新規技術の開発が不可欠であった。そこで、われわれは新規技術について鋭意検討し、10年前に一段階超臨界メタノール法（以下、Saka 法と呼ぶ。Fig. 8 参照）を開発した[1,2,16-21]。

超臨界状態のメタノールは、上述の通りイオン積の増大に起因したアルコリシスの機能を持つため、超臨界メタノール中では酸やアルカリ触媒を添加することなくエステル交換反応（反応3）が進行する。さらにメタノールの誘電率（常温・常圧下 32 程度）は臨界点（ $T_c = 239^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 8.09\text{MPa}$ ）では7程度まで低下するため、後述するように超臨界での適切な条件を選ぶことで、疎水性の油脂とメタノールが溶媒和し、一相での均一な反応が進行する。すなわち、超臨界メタノール中ではトリグリセリドのエステル交換反応が速やかに進行し、効率よく脂肪酸メチルエステルが得られる（反応3）。さらに、酸触媒法と同様、Saka 法では Fig. 9 に示すように、油脂原料中に遊

離脂肪酸が多く含まれていても、アルカリ触媒法のようにアルカリセッケンを産出することなくエステル化反応が進行し、高収率で脂肪酸メチルエステルが得られる（反応4）[20]。

Fig. 8 One-step supercritical methanol method (Saka Process) [1,20].

Fig. 9 A relation between free fatty acid content in the oil and fatty acid methyl ester content [20].

一方、Fig. 10 に油脂原料の含水率と脂肪酸メチルエステル収率の関係を示す。酸触媒法及びアルカリ触媒法では、数%程度の水が含まれると触媒機能の低下により脂肪酸メチルエステル収率が著しく減少する。これに対し、Saka 法では、原料に 20%程度の水が含まれていてもエステル収率に悪影響を与えることはない。むしろ数%程度

の水が含まれている方が、亜臨界水の高いイオン積による助触媒効果によりエステル交換反応が速やかに進行する傾向が見られる[20]。

以上の結果をまとめると、Fig. 11 のようになる。すなわち、Saka 法では、原料中の遊離脂肪酸や水の影響を受けることなく脂肪酸メチルエステルを製造できるため、バージン油脂だけではなく、廃油脂の有効利用も期待でき、多種多様な油脂を原料とすることが可能である。さらに、本手法では酸やアルカリ触媒を用いないため反応後の分離・精製が容易であり、簡潔なプロセスとなる。

Fig. 10 A relation between the water content in the oil and fatty acid methyl ester content [20].

Fig. 11 Applicable range of biodiesel production methods for various oils as a function of free fatty acid and water contents.

Fig. 12 には、超臨界メタノール中でのエステル交換反応の反応速度のアレニウスプロットを示す。反応温度 270～300℃付近において反応速度が急激に増加しており、300℃での反応速度は270℃での値の約 10～20 倍となっている。したがって、270℃以下の低温域と 300℃以上の高温域では反応挙動が異なることが示唆されるが、この現象は油（トリグリセリド）とメタノールとの間の相分離状態で説明が可能である。すなわち、低温域ではメタノールの誘電率が比較的高いため、メタノールに疎水性の油が溶解しにくく不均一系（二相）での反応が進行するが、高温域ではメタノール分子間の水素結合の解裂によりメタノールの誘電率が低下し、均一系（一相）での反応が実現するものと考えられる。事実、Fig. 13 (下) の 240℃において、ノズルから吹き出す黒状の油はメタノールとは溶解していないが、280℃、340℃と昇温するにしたがって、両者がよく溶け合っていることがわかる。

Fig. 12 Transesterification [19] in Saka Process (One-step supercritical methanol method) and hydrolysis of oil in subcritical water followed by esterification of fatty acid with supercritical methanol in Saka-Dadan Process (Two-step supercritical methanol method) [22,23].

- : Transesterification (Saka Process), oil: methanol = 1:42 (mol ratio)
- △: Hydrolysis (Saka-Dadan Process), oil: water = 1:217 (mol ratio)
- : Esterification (Saka-Dadan Process), fatty acid: methanol = 1:14 (mol ratio)

このため、Saka 法では、300℃以上の反応温度が効果的であることが判明した。さらに反応条件を検討した結果、反応温度 350℃、反応圧力 20～40MPa、油脂に対するメタノールのモル比 42 が最適であることが明らかとなっている [1,2,16-21]。

Fig. 13 Reactants inserted from nozzle into the solvents in the reaction vessel observed through sapphire window from which phase condition can be seen [22,23].

(Upper; Hydrolysis) Oil inserted into subcritical water, (Middle; Esterification) Fatty acid inserted into supercritical methanol, (Lower; Transesterification) Oil inserted into supercritical methanol

4.3 Saka-Dadan (二段階超臨界メタノール) 法によるバイオディーゼル燃料製造技術

Saka 法に対し、より穏やかな反応条件でバイオディーゼル燃料を製造する方法として、Saka 及び Dadan は二段階超臨界メタノール法（以下、Saka-Dadan 法、Fig. 14）を提案した[20-23]。すなわち、油脂に水を加え、亜臨界条件にてトリグリセリドを加水分解（反応 5）し、反応溶液を静置分離する。油層には生成した脂肪酸が、水層には副産物であるグリセリンが含まれる。次に脂肪酸からなる油層にメタノールを加え、超臨界条件下で脂肪酸のエステル化反応を行うことで脂肪酸メチルエステルを得る（反応 6）。

水はメタノールよりもプロトン供与性が強く、さらに亜臨界域において高いイオン積を有している。このような条件下、亜臨界水と疎水性の油脂（トリグリセリド）は水和せず、二相の反応系

を形成しているが（Fig. 13（上））、亜臨界水は加溶媒分解効果が大きく、二相の反応場でも加水分解反応が効率的に進行する。また、加水分解で得られる脂肪酸はトリグリセリドよりもメタノールに溶解しやすいため、Fig. 13（中）に示すように一相の反応系を形成しており、トリグリセリドの場合よりも低い温度で均一なエステル化反応が進行する。

Fig. 14 Two-step supercritical methanol method (Saka and Dadan Process) [20-23].

Fig. 12 に Saka 法及び Saka-Dadan 法での反応速度を比較した。Saka 法では、350℃におけるエステル交換反応の反応速度 (k_{TE}) は $17.8 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ であったが、300℃以下では急激に低下し、270℃で $k_{TE} = 0.7 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ となった。一方、Saka-Dadan 法では、300℃以下でも油脂の加水分解反応及び脂肪酸のエステル化反応の反応速度 (k_H 及び k_E) は大幅には減少せず、270℃でそれぞれ $k_H = 2.6 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ 、 $k_E = 2.9 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ であった。このように、300℃以下の温度では Saka 法よりも Saka-Dadan 法の方が反応速度が大きいことが判明した。したがって、Saka-Dadan 法では Saka 法よりも大幅な反応条件の緩和が期待される。

さらに、Saka-Dadan 法による 270℃/20 分の超臨界メタノール処理における各種脂肪酸メチルエステルの熱安定性を調べた結果、350℃での処理で観察されたようなシス型からトランス型への異性化は起こらなかった (Fig. 15 参照)。この

ような Saka-Dadan 法での反応条件の緩和により、インコネルやハステロイ合金のような高価な材料に替わり、より安価なステンレス鋼が反応管として利用し得るようになった上、バイオディーゼル燃料の特性にも悪影響を受けないことが明らかとなった。

Fig. 15 FT-IR spectra of *cis*-type linolenic acid methyl ester as treated by supercritical methanol [24].

また、Saka 法では反応系内に常にグリセリンが存在するため、グリセリンが脂肪酸メチルエステルと反応してモノグリセリドに戻る逆反応が僅かながら起こる。このため、バイオディーゼル燃料の全グリセリン量を十分に抑制することが困難であった。これに対し、Saka-Dadan 法ではグリセリンが加水分解後の相分離により大部分除去されるため、エステル化反応工程にはほとんど持ち込まれず、上記のような逆反応は起こらない。その結果として、バイオディーゼル燃料中の全グリセリン量を低減することができる。

以上のように、Saka-Dadan 法では既存のプロセスでは達成し得なかった様々な問題を解決し得ることが明らかとなり、実用化に向けて期待が高まっている。

5. 結 言

水に油は溶けないため、液液二相を呈する。しかし、この現象はあくまでもわれわれの生活圏で

ある常温・常圧での世界のことである。水は分子量が 18 と小さいが、それでも常温・常圧下では液体で存在する。しかし、分子量が 44 と水よりも大きい二酸化炭素は気体で存在する。本来、分子量の小さい分子ほど気体になりやすいのに、水はなぜ液体なのか。これは水分子が相互に水素結合してクラスターをつくり、分子量が 100 以上の集合体として挙動しているためである。この水を超臨界状態 ($>374^{\circ}\text{C}$ 、 $>22.1\text{MPa}$) にすると、水素結合は解裂してクラスター構造が破壊され、水（超臨界水）はそれぞれ一分子で存在する。この超臨界水には、疎水性の油が溶ける。

同様の現象がメタノールなどのプロトン性溶媒でも起こることに注目したのが、超臨界メタノールによる無触媒での油脂からのバイオディーゼル燃料の製造である。すなわち、常温・常圧でのメタノールと油脂からなる二相の混相流を超臨界状態で一相の単相流からなる反応場へと変えることが可能となる。このことで、触媒を用いなくとも反応速度を格段に上昇した反応場が作られる。しかし、反応が完了して再び常温・常圧に戻すことで、一相の反応場は混相流に戻り、反応生成物と溶媒を効率的に二相分離することが可能となる。触媒が用いられていないためその分離・精製も不要となる。この超臨界流体のもつ魅力が本稿の原点であり、それを理解していただければ幸いである。

参考文献

- [1] Saka, S. ed., Biomass・Energy・Environment, 454-462, IPC, Tokyo (2001).
- [2] Saka, S., Applications of Post-Petrochemistry by Supercritical Fluid -Conversion of Vegetable Oil to Biodiesel by Supercritical Methanol- (in Japanese), Jasco Report, No.3, 28-31 (1999).
- [3] Saka, S. ed., All About Biodiesel, 1-34, IPC, Tokyo (2006).
- [4] The Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Food Industry Promotion Division, Present Situations of Oils and Fats in Japan (in Japanese), 78-97 (2005).
- [5] Imahara, H., Minami, E., Hattori, M., Murakami, H., Matsui, N. and Saka, S., Current Situations and Prospects of Oil/Fat Resources for Biodiesel Production, Energy and Resources, Vol. 28(3), 34-38 (2007).
- [6] The Institute of Energy Economics, Japan, Investigation of Renewability of Vegetable Oil Wastes as Substitute of Fossil Fuel Energy (in Japanese), 6-11 (1994).

- [7] Fukuda, H., Kondo, A. and Noda, H., Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 92(5), 405-416 (2001).
- [8] Boocock, D.G.B., Biodiesel Fuel from Waste Fats and Oils: A Process for Converting Fatty Acids and Triglycerides, *Proc. of Kyoto University International Symposium on Post-Petrofuels in the 21st Century, Prospects in the Future of Biomass Energy*, 171-177 (2002).
- [9] Ban, K., Kaieda, M., Matsumoto, T., Kondo, A. and Fukuda, H., Whole Cell Biocatalyst for Biodiesel Fuel Production Utilizing *Rhizopus oryzae* Cells Immobilized within Biomass Support Particles, *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 8(1), 39-43 (2001).
- [10] Ban, K., Kondo, A. and Fukuda, H., Biodiesel Fuel Production by Immobilized Biocatalyst (in Japanese), *The Abstracts of the 12th Meeting of the Society for Bioscience and Bioengineering, Japan* (in Japanese), 279 (2000).
- [11] Tester, J.W., Holgate, H.R., Armellini, F.J., Webley, P.A., Killilea, W.R., Hong, G.T. and Barner, H.E., Supercritical Water Oxidation Technology: Process Development and Fundamental Research, *ACS Symposium Series*, Vol. 514, 35 (1993).
- [12] Sako, T., Sugeta, T. and Okajima, I., Recycling Technology of Waste Plastics by Supercritical Fluid, *Journal of Resources and Environment*, Vol. 34(12), 1147-1154 (1998).
- [13] Franck, E.U. and Deul, R., Dielectric Behavior of Methanol and Related Polar Fluids at High Pressures and Temperatures, *Faraday Discussions of the Chemical Society*, Vol. 66, 191-198 (1978).
- [14] Holzapfel, W.B., Effect of Pressure and Temperature on the Conductivity and Ionic Dissociation of Water up to 100 kbar and 1000°C, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 50, 4424-4428 (1969).
- [15] Saka, S., Biofuels Production by Supercritical Fluid Technologies, *Journal of the Combustion Society of Japan*, Vol. 49(148), 85-91 (2007).
- [16] Saka, S. and Kusdiana, D., Biodiesel Fuel from Vegetable Oil Wastes by Supercritical Methanol, *Resources Processing*, Vol. 47(2), 95-102 (2000).
- [17] Saka, S. and Kusdiana, D., Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil Prepared in Supercritical Methanol, *Fuel*, Vol. 80(2), 225-231 (2001).
- [18] Kusdiana, D. and Saka, S., Methyl Esterification of Free Fatty Acids of Rapeseed Oil as Treated in Supercritical Methanol, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 34(3), 383-387 (2001).
- [19] Kusdiana, D. and Saka, S., Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol, *Fuel*, Vol. 80(5), 693-698 (2001).
- [20] Kusdiana, D. and Saka, S., Effects of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment, *Bioresource Technology*, Vol. 91(3), 289-295 (2004).
- [21] Saka, S. and Kusdiana, D., Applications of Post-Petrochemistry by Supercritical Fluid (2) -Biodiesel from Oils and Fats by Two-Step Supercritical Methanol Chemistry- (in Japanese), *Jasco Report*, No.7, 10-13 (2003).
- [22] Kusdiana, D. and Saka, S., Two-Step Preparation for Catalyst-Free Biodiesel Fuel Production; Hydrolysis and Methyl Esterification, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 115, Ashok Mulchandani ed., Humana Press, NJ, U.S.A., 781-791 (2004).
- [23] Saka, S. and Kusdiana, D., Technologies and Applications of Bioenergy, 89-98, *CMC*, Tokyo (2003).
- [24] Tabe, A., Kusdiana, D., Minami, E. and Saka, S., Kinetics in Transesterification of Rapeseed Oil by Supercritical Methanol Treatment, *Proc. of Kyoto University 21COE 2nd Symposium on Bioenergy*, 43-51 (2003).