

尿素-油脂包接体に関する最適調製条件の検討

日大生産工(院) ○林 祐弥 日大生産工 古川 茂樹
日大生産工 坂本 恵一

1 緒言

バイオディーゼル燃料(以下BDF)は軽油の代替燃料として知られている。BDFとは油脂類の主成分であるトリグリセリドをエステル交換反応することにより脂肪酸メチルエステルに変換したもので、再生可能でありカーボンニュートラルであることから地球温暖化を軽減することができる¹⁾。しかし、トウモロコシなどを原料とするBDFは原料調達における食料との競合等が指摘されている。そのため、廃食油を原料としたBDFの研究が注目されているが、品質の悪い廃食油を使用するため燃料性状が一定せず、実用化するには適していない。仮に、廃食油から原料であるトリグリセリドを選択的に分離回収することが可能であれば廃食油の再利用とともに高品質なBDFの生成が可能となる。

そこで、注目したのが尿素複合体(以下UC)である。しかし、尿素はオレイン酸のような単鎖型の脂肪酸²⁾や直鎖アルカン³⁾を包接することができるが、トリグリセリドのような複鎖型の物質を包接した例はまだ報告されていない。

UC形成は、エタノール等の溶媒中でゲスト分子と尿素(ホスト分子)を65℃程度で融解後、冷却することで結晶化させることで得られる。その構造は尿素同士の水素結合により螺旋状に並び六角柱を形成する。ゲスト分子は形成された六角柱の空孔にファンデルワールス力により包接されている²⁾。また包接体は水を加えることで簡単に分解するため油脂の回収も容易である。

本研究では、トリグリセリドのモデル化合物としてトリオレインを使用し尿素と油脂の包接体(以下TG-UC)形成の最適調製条件を各種溶媒を用いて検討した。

2 実験

2-1 TG-UCの合成

アイボトルに尿素5.41g, トリオレイン4.00g, 各種溶媒(エタノール, 2-ブタノール, *tert*-ブチルアルコール, 2-メチル-1-プロパノール, *n*-ペンチルアルコール, 2-ペンタノール, 3-ペンタノール, *tert*-ペンチルアルコール)150mlを加え, 70~90℃のウォーターバスで1時間攪拌溶解した。その後, 氷水中に静置し2時間冷却し, 結晶を析出させた。得られた結晶はデシケーター内で乾燥させた。ろ液はエバポレーターで溶媒除去後, 包接しなかったトリオレイン量を求め, 仕込み量から差し引くことによって包接量及び包接率を算出した。

2-2 分析

熱重量分析および示差熱分析は, Rigaku社製示差熱天秤Thermo plus EVO II/TG-DTAシリーズ(以下TG-DTA)を使用した。昇温速度5.0℃/minで400℃まで昇温させた。また, 粉末X線回折は理学電気株式会社製, 湾曲結晶モノクロメーター付きRAD-Bシステム(以下XRD)でスキャンスピード4°/min スキャンステップ0.01° 走査軸2 θ / θ 走査範囲2~70°で結晶構造の解析を行った。

3 結果および検討

尿素とトリオレインのモル比を20:1にし, 溶媒を変更して合成した結果を表1に示す。

包接率は, 添加したトリオレインに対する包接されたトリオレインの割合である。包接に寄与した尿素とは, TG-UCのトリオレイン一分子に対する尿素である。

Study on Optimam Preparation Conditions for formation of Urea-Oil Clathrates

Yuya HAYASHI, Shigeki FURUKAWA and Keiichi SAKAMOTO

表 1 TG-UC のトリグリセリド包接率と包接に寄与した尿素

溶媒	包接率[%]	包接体に寄与した尿素 [mol/mol-TG]
エタノール	-	-
2-ブタノール	43.75	18.36
<i>tert</i> -ブチルアルコール	-	-
2-メチル-1-プロパノール	64.25	15.09
<i>n</i> -ペンチルアルコール	-	-
2-ペンタノール	57.18	14.68
3-ペンタノール	44.42	18.28
<i>tert</i> -ペンチルアルコール	-	-

表1から、包接率を算出できた溶媒のいずれも43%以上包接することを確認できた。中でも2-メチル-1-プロパノールを用いたTG-UCは包接率64%以上であり最も多くトリオレインを包接した。このとき、トリオレイン1molあたり、尿素は15.09molの尿素が包接に関わっていると推察された。

使用した溶媒の内、エタノール、*tert*-ペンチルアルコール、は結晶を回収できず、*n*-ペンチルアルコール、*tert*-ブチルアルコールは包接率及び包接体形成に寄与した尿素を算出することはできなかった。

次に、得られた包接体の熱分析を行った。図1は各包接体と尿素のみのDTAを示したものである。

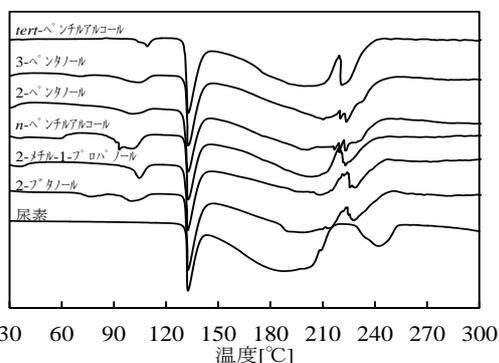


図 1 TG-UC と尿素の DTA 曲線

図1から、尿素単体の融点に由来する吸熱ピークが135°Cのみであるのに対し、TG-UCは100°C付近にも吸熱ピークを確認できた。さらに、3-ペンタノールと2-ブタノールを用いて調製したTG-UCには75°C付近にも吸熱ピークを確認した。いずれの吸熱ピークも包接体に由来するピークであると推察し、これは包接体が尿素とトリオレインに解離する際の吸熱ピークであると考えられる。したがって、包接率が上がるほど、100°C付近あるいは75°C付近の吸熱

ピークが大きくなると推察した。この結果から、TG-UCは複数の結晶構造を持つ可能性がある。

図2に尿素と、各種TG-UCのXRDパターンを示す。本研究で調製したTG-UCは*tert*-ペンチルアルコールを使用したTG-UCを除き、試料の回折線は、尿素-ポリエチレン包接化合物(PDFカード:No.00-034-1766)の構造に類似していた。したがって、結晶構造は六角柱であり、脂肪酸を包接したUCとも一致する³⁾。そのためトリオレインと尿素の包接にたいしても脂肪酸やポリエチレン包接体と同様に、トリオレインのアルキル鎖が1本ずつ尿素によって包接されていると推察される。しかしながら、図1および図2の結果から上記以外の包接構造も存在していることが推察される。

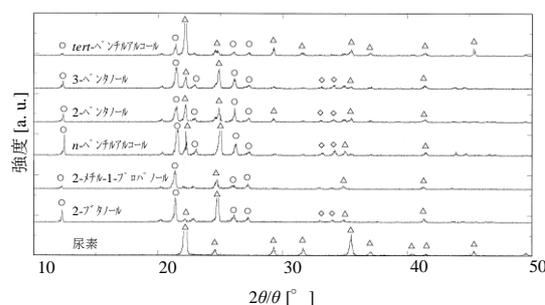


図 2 TG-UC と尿素の XRD パターン

△ : 尿素 ◇ : TG-UC
○ : 尿素-ポリエチレン包接化合物

4 まとめ

本研究から得られた主な成果は、尿素によるトリオレインの包接は可能であることがわかり、これは同様の操作を行う事により尿素が廃食用油中からのトリグリセリドの抽出の可能性を示すものである。また、TG-UC形成に対する最適な溶媒は、最も包接率が高かった2-メチル-1-プロパノールであると考えられる。

参考文献

- 1) 坂 志郎, バイオディーゼルのすべて, 2006, P183
- 2) Kuei-Jen, Wayne L. Mattice, Rbert G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, 96, 9138-9143, 1992
- 3) Douglas G. Hayes, Ylva C. Bengtsson, James M. Van Alstin, Fredrik Setterwall, *JAACS*, 75, 1403-1409, 1998