添加物ウィンタリゼーションによる
バイオディーゼル燃料低温流動性の改善方法の開発

阿部　雅弘

目次

Page

要旨 1

第 1 章　緒論

1-1. バイオディーゼル燃料の社会的背景 3

1-2. バイオディーゼル燃料の低温流動性における既往の研究とその課題

2-1. 低温流動性について 5

2-2. 原料選定法 7

2-3. 希釈法 8

2-4. 減圧蒸留 8

2-5. 添加物改質法 9

2-6. ウィンタリゼーション 10

1-3. 本研究における問題提起とその解決策の提案 10

1-4. 本研究の目的と論文構成 14

参考文献 16

第 2 章　疑似バイオディーゼル燃料の結晶化挙動および固体形状に及ぼす添加物の影響

2-1. 緒言 25

2-2. 実験方法 26

2-3. 結果と考察 29

2-4. 結言 31

参考文献 32

第 3 章　Span を用いた添加物ウィンタリゼーションによる飽和 FAME の分離性能

3-1. 緒言 41
3-2. 実験方法 42
3-3. 結果と考察
3-1 飽和 FAME－Span 間の同一脂肪酸基系
1-1. パルミチン酸メチル－オレイン酸メチル－Span40 系 47
1-2. ステアリン酸メチル－オレイン酸メチル－Span60 系 51
1-3. ラウリン酸メチル－オレイン酸メチル－Span20 系 53
3-2 飽和 FAME－Span 間の異脂肪酸基系 56
3-3 脂肪酸およびソルビトールの結晶化挙動に及ぼす影響 58
3-4. 総括 62
参考文献 64

第 4 章 ウィンタリゼーションの分離性能に及ぼす機械的操作の影響

4-1. 緒言 91
4-2. 機械的撹拌の影響 92
2-1. 実験方法 93
2-2. 結果と考察 95
4-3. W/O エマルションの影響 99
3-1 実験方法 100
3-2 結果と考察 103
4-4. 総括 106
参考文献 107

第 5 章　研究成果の総括および今後の研究課題と展望 122
謝辞 125

要旨

軽油代替燃料であるバイオディーゼル燃料（BDF : Bio Diesel Fuel）の低温流動性改善方法の開発を行った。BDF の低温流動性に影響を与える要因は高融点成分の飽和脂肪酸メチルエステル（FAME : Fatty Acid Methyl Esters）の結晶粒子の凝集過程において、低融点成分である不飽和 FAME を含んだ液体が凝集体に取り込まれることである。本研究では、食品添加物として広く利用され、安価かつ安定入手可能な非イオン性界面活性剤のソルビタン脂肪酸エステル（製品名 Span）を添加物として固体粒子形状を改質し、BDF 低温流動性を改善することを研究構想とした。BDF に含まれる代表的な飽和 FAME と不飽和 FAME を混合した FAME 混合物を疑似 BDF とし、結晶化開始温度を表す曇り点（CP:Cloud point）を低温流動性改善方法の評価項目として改善方法の評価を行った。

第一に、添加物の FAME 混合物の CP および固体粒子形状への影響を飽和 FAME のパルミチン酸メチルと不飽和 FAME のオレイン酸メチル混合物に Span40（ソルビタンモノパルミテート）やアルコール類の添加物を加えた疑似 BDF 三成分系について理論的・実験的に検証した。FAME 混合物の CP を熱力学的モデルに基づく結晶化開始温度予測式によりシミュレーションし、目視観察による添加物の固体粒子形状に対する影響を調査した。疑似 BDF の CP 改善に最も影響を及ぼすのはアルコールのような低分子量添加物であり、これは添加物による希釈効果によって高融点成分の飽和 FAME のモル分率が低下したことで凝固点降下が起きたためであった。さらにアルコール類の添加は疑似 BDF の固体粒子形状にほとんど影響がなく、固体による液体取り込みが改善された様子は見られなかった。一方で、Span40 は脂肪酸基による相互作用により疑似 BDF の固体粒子形状を劇的に変化させ、固体による液体取り込みが抑制される傾向を示した。これらの結果から、Span をウィンタリゼーションに活用する新たな飽和 FAME を結晶化・分離する方法を着想した。

第二に、BDF を冷却して固化させた飽和 FAME を分別する方法であるウィンタリゼーションに着目した。ウィンタリゼーションにより得られる液体分離物は低融点な不飽和 FAME に富んでおり、低温流動性が飛躍的に向上した BDF として利用できる。当然のことながら、ウィンタリゼーションにおいても固体による液体取り込みを原因とした相・成分分離性の低さが問題となる。この問題を解決する方法として Span によって結晶粒子の凝集を抑制することで液体取り込み問題を解決する添加物ウィンタリゼーションを提案し、この方法の有効性を検証した。実験方法は BDF の主成分となる様々な飽和 FAME とオレイン酸メチルによる FAME 混合物に対して、飽和 FAME と同等の脂肪酸基を有する Span を任意の量で添加し、試料の CP を基準とした冷却温度で定常化するまで 48 h 冷却した。結果として、BDF 中の飽和 FAME の主成分であるパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルとの構造類似性を有する Span40（ソルビタンモノパル

ミテート）と Span60（ソルビタンモノステアレート）を添加濃度 0.50 wt%程度添加することで固体による液体取り込みが劇的に改善され、静置冷却後にデカンテーションにより固液分離すると、約 70%の液回収率が得られた。液体回収物における飽和 FAME 濃度は初期濃度と比べて 30～40%減少し、CP は最も改善された場合で原料 CP の 282 K から 273 K まで 9 K 改善された。この結果は撹拌を必要とする従来のウィンタリゼーション方法の結果と比較して優れた改善効果を示したといえる。Span を用いた添加物ウィンタリゼーションによる FAME 混合物の分離性向上は、飽和 FAME－オレイン酸メチル－Span 混合物において、Span の凝集体が飽和 FAME の種晶として作用すること、さらには粒子表面に吸着することで凝集を抑制し、粒子間の間隙を減少させるためであると結論付けた。

第三に、Span の種晶としての効果を向上させるために、Span を利用した W/O エマルション化による添加物ウィンタリゼーション方法を提案し、この方法を検討した。W/O エマルション化は Span 分子同士の凝集を抑制し、飽和 FAME との親和性を有する Span 分子の脂肪酸基を油相である FAME 混合物相へ指向させることで、Span の種晶作用を向上させると予想した。実験方法は、FAME 混合物に Span40 を添加・混和させた試料を撹拌しながらイオン交換水を加えた。エマルション化させた試料を撹拌しながら原料FAME混合物のCPと同じ冷却温度で 48 h 冷却してウィンタリゼーションを行った。Span 添加濃度 2.0 wt%および水添加濃度 1.0 wt%の疑似 BDF において固化した固体の一部に飽和 FAME 濃度 90 wt%以上の粗大な粒子を回収することができた。この結果から、W/O エマルション化による Span の種晶としての効果を向上させることが可能なことが示唆された。一方で、液回収率は約 90%と高いが、液体回収物の飽和 FAME 除去率は約 7%にとどまり、他のウィンタリゼーションと比べて低い値となった。この方法の確立のためにはさらなる実験条件の検討が必要である。

本研究により、ソルビタン脂肪酸エステルである Span を用いた添加物ウィンタリゼーションによって、FAME 混合物から飽和 FAME を効率的に分離することが可能であり、疑似 BDF の低温流動性が飛躍的に改善されることが分かった。今後、これらの工程を実用化するためのさらなる検討が必要である。

第 1 章　緒論

1-1.バイオディーゼル燃料の社会的背景

近年、石油などの枯渇性資源への依存と温室効果ガスの発生を軽減するために、バイオマスのようなクリーンエネルギーの研究が活発に行われている。本研究では軽油代替バイオマス燃料であるバイオディーゼル燃料（BDF : Bio Disel Fuel）に注目した。BDF の利用サイクルのモデルを Fig. 1-1 に示す。一般的に BDF は植物油、動物油脂および廃食油を原料とし、アルカリ触媒下でメタノールと油脂中のトリグリセリドをエステル交換反応させて得られる脂肪酸メチルエステル（FAME : Fatty Acid Methyl Ester）を主成分とする [1]。BDF をディーゼル原動機で燃焼させた際に排出される CO_2 は油脂の原料となる植物の成長により消費されるため、その利用サイクル内で炭素が循環するカーボンニュートラルなクリーンエネルギーとして低炭素化社会実現のための手段として注目されている。特に非食用油や廃食油を原料にすると食用油との需要重複による原料の価格高騰を抑止しつつ未利用エネルギーの活用につながる。また、排気ガス特性としては、硫黄分を含まないため大気汚染物質である硫黄酸化物を排出せず、酸素含有燃料であるため燃焼温度が高く不完全燃焼による煤の原因となる粒子状物質の排出を抑制することが可能である[2]。さらに、BDF はディーゼルエンジン搭載車両での使用に際して特殊な改良をしなくとも使用することができるため、現在の軽油利用形態に対してスムーズに導入することができることが利点である。これらの特徴から、BDF は石油由来軽油の代替燃料として非常に適した再生可能かつクリーンなエネルギーとして、温室効果ガスによる温暖化問題、枯渇性資源への依存や排気による大気・環境汚染問題に対する適し

た解決手段である。

BDF は生産される地域によって多種多様な原料が用いられる。世界的に生産量が高く、BDF 原料として注目されている原料はパーム油、大豆油、菜種油である[3]。その中でもパーム油は近年マレーシアやインドネシアにおける生産量増加に伴い、世界的に生産量が最も多い。パーム油は食用としての用途が他の油脂と比べて少ないため、食用需要との競合が起きにくく、原料価格が最も安価な BDF 原料として期待されている[4-7]。また廃食油や非食用のジャトロファ（ヤシ科の有毒種）油や藻類、肉・乳製品廃棄物からの回収油脂を BDF の原料とするための研究がされている[7–10]。

BDF の主な製造方法は、アルカリ触媒法や酸触媒法、固体触媒法、酵素法、超臨界メタノール法がある。最も広く利用されている製法は反応が迅速かつ簡便なアルカリ触媒法である。これは原料油脂とメタノールを KOH または NaOH のアルカリ触媒下で反応温度 60～70 ℃、反応時間 1 h でエステル交換反応を行う。反応生成物から副生成物であるグリセリンを分離し、その後、残留グリセリンや未反応メタノール、アルカリ触媒を温水による洗浄で除去する。洗浄で混入した水分を減圧や加熱により脱水する。アルカリ触媒法の利点は操作が簡易的であり、反応条件が温和であることから、他の製造法に比べ製造規模に関わらず導入が容易な製造法として普及している。欠点は生成物からアルカリ触媒やグリセリンを除去するための洗浄廃水が多いこと、原料油の脱水が不十分であると鹸化反応が起きること、微量に含まれる遊離脂肪酸をエステル化できないことが挙げられる [1,11–14] 。

BDF は原料油の種類や生産時期、地域、製造方法によって大きく品質が変化するため、BDF の品質に関する規格が各国で定められている。日本では 2016 年に BDF100%の品質を定めた JIS K2390 が改訂され、この規格を満たす BDF を

5%混合した軽油は、「揮発油等の品質の確保等に関する法律」を満たす燃料として実用できる。アメリカでは America Society for Testing and Materials (通称 ASTM 規格)に定められた ASTM D6751(B100) と D7467(B6-20)が、欧州諸国では European Norm（通称 EN 規格）の EN14214(B100)と EN590(B7)が策定され、BDF100％と軽油混合用の BDF それぞれの品質規格が定められている[15–19]。現在の BDF 利用形態は軽油に対して BDF を 5～20％添加して使用することが一般的である。日本では、100%BDF を利用する場合には燃料タンクやエンジンに対して適切な処置を行い、軽油と混合されていない状態であれば課税対象外になる。

1-2. バイオディーゼル燃料の低温流動性に対する既往の研究とその課題

1-2-1. 低温流動性について

前述のように BDF 利用による利点は様々あるが、欠点も存在する。その利用において特に重大な問題である低温流動性に本研究では注目した。低温流動性とは液体燃料が流体としての性質を保持できる温度を評価するものである。BDF の低温流動性は一般的に曇り点(CP:Cloud Point)および流動点(PP:Pour Point)、目詰まり点(CFPP:Cold Filter Plugging Point)の 3 つの指標によって評価される。CP は燃料に含まれる高融点成分の飽和 FAME が結晶化することで燃料に濁りが視認される温度の指標である。PP は燃料が重力下で流動可能な限界温度の指標

である。CFPP は燃料を冷却しつつ減圧ろ過を行うことで、固体によるフィルター目詰まりが発生する温度の指標である。BDF は石油由来軽油と比較して低温流動性に乏しいことが問題となっている。BDF に含まれる代表的な飽和 FAME のパルミチン酸メチルと不飽和 FAME のオレイン酸メチルの混合物を示差走査熱量計（DSC）により分析した結果を Fig. 1-2 および Fig. 1-3 に示す。本来 FAME 混合物の結晶化では高融点成分である飽和 FAME が結晶化した後、低融点成分である不飽和 FAME が結晶化するため、固相において飽和 FAME と不飽和 FAME は完全に非混和状態である。しかしながら、実際の BDF では飽和 FAME の結晶化の初期段階である CP と流動性の下限を示す PP の温度にほとんど差がない場合がある。その原因は、飽和 FAME の結晶化により析出した結晶粒子の凝集過程において、飽和 FAME と構造類似性を有した低融点成分の不飽和 FAME が固体中に取り込まれるためである。例として、原料として注目されているパーム油と大豆油の BDF では、CP はそれぞれ 290 K と 274 K、PP はそれぞれ 288 K と 271 K となり、主要な油脂由来の BDF の低温流動性はこの温度範囲内に入る [5,6,22-24]。さらに、廃食油では調理過程における不飽和脂肪酸の酸化や遊離脂肪酸の発生により低温流動性がさらに低下する場合がある。このような性質は、ディーゼル機関で BDF を使用する際に、燃料供給系におけるラインの閉塞、エンジンへの燃料供給不足や燃料の不完全燃焼などの様々な問題を引き起こす。このような問題は BDF を寒冷地域で使用する際にエンジンの始動性や運転における不測の事態など致命的な問題の原因となる。これらのことから、BDF の低温流動特性を改善することは BDF の環境適応性を向上させ、需要拡大のために解決すべき重要な問題である。

BDF の低温流動性を改善する方法についての既往の研究結果の比較およびその評価を行う。BDF 低温流動性の改善方法と評価項についての概要を Table 1-1

に示す。BDF の低温流動性を改善する方法は以下のように分類される。

（1）原料選定法

（2）希釈法

（3）減圧蒸留法

（4）添加物改質法

（5）ウィンタリゼーション法

1-2-2. 原料選定法

原料選定法では飽和 FAME の含有量が少ない菜種油や大豆油などの特定の油脂を原料にすることで、JIS K2204 に定められた 2 号軽油に相当する実用可能な BDF を得るシンプルな方法である[5,22]。原料を未使用油に限定することで、調理過程の加熱による不飽和成分の二重結合の酸化による飽和成分の増加がないため、原料油脂の脂肪酸組成に基づく安定した品質の BDF が得られることが利点である。非食用のジャトロファ油では適した BDF 原料とするために植物の脂質生合成の最適化や収穫時期を調整することで油脂中の不飽和物であるオレイン酸基の割合を増加させる研究がある[23]。しかしながら、原料選定による低温流動性改善では、原料に適した油脂は菜種や大豆など食用油供給と需要が競合することが最大の問題であり、飽和 FAME が多いパーム油や組成が不明瞭な廃食油を大量に利用することが困難かつ、未使用油を使用することから原料コストが高くなることが欠点である。

1-2-3. 希釈法

希釈法では軽油や灯油または直鎖の低分子量アルコールといった可燃性液体で BDF を希釈し、混合燃料中の飽和 FAME 濃度を相対的に低下させることで飽和 FAME の結晶化を遅延させる低温流動性改善方法である[24,25]。現在において、軽油を用いた希釈法は各国の規格によって定められた BDF 利用において最も普及した方法である。しかしながら、BDF を利用する本来の目的である軽油の代替燃料という観点からすればBDF20 vol%ではそれを充分に果たしているとは言い難い。さらに日本における徴税制度では、BDF と軽油を混合することで、本来は課税対象外である BDF に対しても軽油取引税として 32 円/L が課税され軽油と同等あるいはそれ以上の価格になる問題がある。

1-2-4. 減圧蒸留法

減圧蒸留法は FAME の分解温度より低温で蒸留を行うために、減圧により沸点を低下させ成分分離する方法である。この方法は、燃料に含まれる低沸点成分の水分や残留メタノール、グリセリンを分離することを主目的として行われるが、減圧下であれば FAME 成分の分離が原理的には可能である。減圧蒸留は確立された分離技術であり、大規模処理を設計する際にスケールアップが容易なことが利点である。しかしながら、飽和 FAME の代表成分であるパルミチン酸メチルの沸点は 0.5 kPa の減圧下において 436.7 K である[26]。この温度では、減圧下でも不飽和 FAME の自動酸化による低温流動性の品質劣化の可能性があることが問題である[27]。さらに、飽和 FAME と不飽和 FAME の蒸気圧差が小さく、低温流動性悪化の原因である飽和 FAME 成分の分離には不向きである[28]。

1-2-5. 添加物改質法

添加物改質法は FAME の脂肪酸基の炭素鎖長と同等の炭素鎖を有する分子や界面活性を示す両新媒性物質、または軽油の低温流動性向上を目的とした流動点降下剤と呼ばれる添加物を添加することで、飽和 FAME の結晶粒子の凝集を抑制し、CFPP および PP を主に改善する方法である。この方法は、BDF に添加物を添加し、混和させるだけの非常に簡便な方法であるため、所要時間が短く、必要な設備が少ないことが利点である。そのため BDF の低温流動性改善方法として希釈法に次いで普及した方法である。添加物の選定では、理想的には BDF の燃料特性および排気ガス特性とディーゼル機関の部品に対して悪影響のない物質を選択する必要がある。選定条件には以下のような条件が挙げられる。

（1）FAME と同様の構成元素（C, H ,O）であること

（2）飽和 FAME との構造類似性を持つこと

（3）酸・塩基性物質でないこと

（4）粒子凝集抑制のための極性（親水性）や構造的立体障害を有すること

しかしながら、既往の研究では窒素原子を含む高分子やイオン性物質についても検討されており、ディーゼルエンジンにおける実用を念頭に置いているとは言い難い[29–32]。この方法では、流動性向上剤が飽和 FAME と比べて分子量の大きな分子であるため、混合物における高融点成分の濃度は変化せず、CP はほとんど改善されないことが欠点である。

1-2-6. ウィンタリゼーション

ウィンタリゼーションはBDFを撹拌下で冷却し、高融点成分を固体として析出させ、ろ過操作により液体と固体を分離する操作を繰り返すことで液体 BDFの低温流動特性を改善する方法である[20,21,33–36]。ウィンタリゼーションは、油脂の精製工程では“脱ろう”と呼ばれ、サラダ油の製造工程に用いられる[37–41]。減圧蒸留のように高温、減圧は必要とせず、BDF 中の高融点成分が固化する約293 K以下の温度で操作を行うため、安全性に優れた不飽和FAMEの酸化が起きにくい分別方法ということが利点として挙げられる。さらに、精製目的物の液体BDFは低温流動特性に優れたBDFとして寒冷な条件下での使用に特化し、分離物である固体 BDF は飽和 FAME を多く含むためセタン価が高く、燃料特性に優れた BDF として活用できることが利点として挙げられる。また、同じ分別法である減圧蒸留とは異なり大気圧下で操作するため、設備費用や運転費用も比較的安価になることが挙げられる。日本の各自治体などで行われている比較的小規模な BDF 利用形態への導入に適した分別方法である。しかし、BDFにおける実用的な分離プロセスは開発されていない。

1-3. 本研究における問題提起とその解決策の提案

本研究では、前節にて挙げたBDFの低温流動性改善方法を選定する上で、

1. 多種多様な原料油BDFに対して広く適用可能であること
2. 取り扱い規模に依らず、簡便かつ汎用性が高いこと

を評価の基準とした。1 つ目の基準は、BDF の利用を拡大させるために、パーム油や廃食油など原料油脂を限定することなく様々な油脂のBDF低温流動性を

改善可能であることが必要なためである。2 つ目の基準は、現在の BDF 利用規模が原料油脂を回収した地域で利用する地産地消の形態に適した小規模な施設・設備によって行う方法が好ましいためである。これらの観点に基づき、低温流動性改善方法の選定を以下のように行った。

<u>不適切と判断した方法</u>

・原料選定法

原料油が限定され、パーム油や廃食油のような賦存量の多い BDF 原料として適した油脂を利用できない。さらには、低温流動性に優れた油脂は菜種油や大豆油のような食用需要の高い油脂になるため需要の競合が発生し、油脂の価格高騰を誘発する問題を持つ。

・希釈法

軽油による希釈法は、現在の BDF 利用形態で最も普及した方法であるが、BDF の割合は最大でも 20 vol%である。この方法は化石燃料に対する依存を緩和する方法でしかなく、本質的な BDF 利用拡大のためには BDF 自体の低温流動性を向上させることが不可欠である。

・減圧蒸留法

減圧蒸留法は既に確立し、大規模処理に適した方法であるが、高温での加熱を行うため、優れた低温流動性を有する不飽和 FAME の酸化劣化を誘発する可能性があり、高温や減圧に耐えうる専用の装置が必要なため設備コストが高い。さらに、大規模処理を行うだけの BDF を収集するには、そのための収集システムの確立が必要であり、収集と再分配において輸送コストが掛かる。これらの

ことから、現在の BDF の地産地消型の比較的小規模な利用形態に適した方法ではない。

解決策として可能性を有すると判断した方法

ここまでの改善方法に対する考察から、BDF 利用拡大には、BDF の品質を保ちつつ、原料油脂種や取扱規模に依らない汎用性の高い方法が必要である。そのためには、原因物質である飽和 FAME の結晶化挙動および固体形成を制御することが最適であると判断した。その可能性を有するのは以下の方法である。

・添加物改質法

添加物改質法は、BDF に対して添加物を加える単純な操作であり、原料油脂種に依らず低温流動性を改善可能な非常に汎用性に優れた方法である。既往の研究から、飽和 FAME の固化に対して影響性の高い添加物の特徴は、FAME との疎水性相互作用を持つ油脂に多く含まれる脂肪酸程度（C14~C22）の長い炭素鎖を有すること、その一方で、極性（親水性）あるいは構造的立体障害を有することが挙げられる。このような添加物を BDF に添加した場合、結晶化開始温度の指標である CP に大きな変化はないが、結晶粒子が微細になることで、流動性の指標である PP が改善される。このような傾向は、飽和 FAME 結晶粒子の凝集を抑制し、固体に取り込まれる液相が減少するためと考えられる。しかしながら、添加物改質法による低温流動性の改善効果は、BDF の飽和 FAME 濃度に大きく影響される。パーム油 BDF のように飽和 FAME 濃度が高く、PP が 285~288 K と高いものでは、添加物改質法による PP 改善効果では寒冷地域（氷点付近）での利用は困難である[29]。

・ウィンタリゼーション

分別法としての操作条件は、冷却中は大気圧下かつ低温（263~293 K）であり、固液分離のための減圧ろ過でもアスピレーターによる減圧操作といった簡便な操作である。飽和 FAME 濃度によって冷却温度を変化させることで飽和 FAME の固化および分離が可能であるため、様々な原料油脂 BDF に適用でき汎用性が高い。さらに油脂加工の分野における装置や設備を転用できることも利点である。しかしながら、BDF のウィンタリゼーションは、油脂におけるウィンタリゼーションを経験則的に適用している研究報告が多い。そのため、飽和 FAME の固体形成過程に注目した知見は少なく、より詳細な調査が必要である。

本研究では、ウィンタリゼーションにおける飽和 FAME の固体形成過程を添加物により制御する添加物ウィンタリゼーションに注目した[42]。従来のウィンタリゼーション（以降、攪拌ウィンタリゼーションと呼称する）は攪拌による機械的なせん断力により粒子の凝集抑制を行っている。添加物ウィンタリゼーションでは、攪拌および添加物を加えることで、飽和 FAME の結晶粒子の凝集抑制を機械的かつ化学的に行い、固体による液体取り込みを相乗的に防止することで液回収率を向上させる方法である。この方法により、大豆油 BDF の攪拌ウィンタリゼーションの 6 回操作により得られた液回収率が約 33%と低い値であったものが、軽油用の流動点降下剤を約 0.25 wt%添加することで約 80%に向上した。しかしながら、添加物ウィンタリゼーションを対象とした研究は皆無であり、添加物のウィンタリゼーションにおける固体形成制御に対する調査はほとんどない。そのため、本研究では添加物ウィンタリゼーションによる飽和 FAME 低温分離性を向上させるために適した添加物を選定し、添加物ウィンタリゼーションを新たな BDF 低温流動性改善方法として提案する。

飽和 FAME の固体形成を制御するための添加物には、界面活性剤であるソル

ビタン脂肪酸エステル（製品名：Span）を選択した。Span は親水基にソルビタン基、疎水基に脂肪酸基を有しているため、脂肪酸基による FAME との構造類似性および疎水性相互作用が起き、親水基であるソルビタン基は複数の OH 基による極性と環状構造の立体障害により粒子の凝集を抑制することができると考えられる。また、Span は食品や化粧品などの界面活性剤として大量に消費されているため、安価で入手が容易かつ安全性が高い添加物であることが利点として挙げられる。Span を添加物ウィンタリゼーションに用いることで飽和 FAME の固体形成を制御する新規的な低温流動性改善方法の開発が可能である。

1-4.　本研究の目的と論文構成

本研究の目的は、非イオン性の界面活性剤である Span 類（ソルビタン脂肪酸エステル）を新規的に利用することで、飽和 FAME の固体形成における機構を改質し、分別法である添加物ウィンタリゼーションの飽和 FAME の低温分離性を向上させることで、BDF の低温流動性改善方法を開発することである。
目的達成のために本論文は以下のように構成されている。

第 2 章では Span とアルコール類を添加物とし、添加物改質法に基づいた添加物の固体形成に対する影響を検討した。熱力学的モデル式に基づいた理論的予測を行い、実測結果と比較評価することでモデル式を用いた低温流動性の改善効果の推定と添加物の固体形成に対する影響を目視結果により調査した。

第 3 章では様々な油脂を原料油として想定した疑似 BDF 試料を用いた静置冷却によるウィンタリゼーションを行った。これにより、飽和 FAME と Span 間の分子構造に基づいた検討を行い、FAME 混合物における飽和 FAME の固体形成とその低温分離性能に対する Span の分子構造の影響を明らかにした。

第 4 章では Span を利用した添加物ウィンタリゼーションをより実用的なプロセスとするため、撹拌冷却操作の疑似 BDF の低温分離性能に与える影響を調査した。さらに添加物ウィンタリゼーションにおける飽和 FAME の固体形成を制御する方法として、Span の界面活性能を利用した W/O エマルションの形成によるエマルション化ウィンタリゼーションが疑似 BDF の低温分離性能に与える影響を検討した。

第 5 章は総括であり、本研究の成果と今後の展望についてまとめた。

参考文献

[1] María Jesús Ramos, et al. Infulence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. Bioresource Technology

[2] Gerhard Knothe, et al. Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methl esters, and Alkanes in a New Technology Engine. Energy & Fuels; 2006, 20, 403—408.

[3] U.S. Department of Agriculture; https://www.ers.usda.gov/webdocs/DataFiles/52218/Table47.xls?v=42823

[4] Dunn RO. Cold-flow properties of soybean oil fatty acid monoalkyl ester admixtures. Energy Fuels 2009;23:4082–91.

[5] Moser BR. Influence of blending canola, palm, soybean, and sunflower oil methyl esters on fuel properties of biodiesel. Energy Fuels 2008;22:4301–6.

[6] IvanaB B, et al. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. Renew Sust Energ Rev 2014;32:238–54.

[7] W.M.J. Achten, et al. Jatropha bio-diesel production and use. Biomass and Bioenergy, 32,12 (2008) 1063–1084.

[8] Eugenio Sánchez-Arreola et al. Biodiesel production and de-oiled seed cake nutritional values of a Mexican edible Jatropha curcas. Renewable Energy 76 (2015) 143–147.

[9] H.V. Srikanth, et al. Bio-based diluents improve cold flow properties of dairy washed milk-scum biodiesel. Renewable Energy 111 (2017) 168–174.

[10] P. Sivakumar, et al. Bio-diesel production by alkali catalyzed transesterification of dairy waste scum. Fuel 90 (2011) 147–151.

[11] Nasar Mansir, et al. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. Energy Conversion and Management 141 (2017) 171–182.

[12] Adeel Anwar, et al. Challenges and opportunities of enhancing cold flow properties of biodiesel via heterogeneous catalysis. Fuel 173 (2016) 189–208.

[13] Kazuhito Nagayama, et al. Fatty acid esterification catalyzed by *Candida rugose* lipase in lecithin microemulsion-based organogels. Biochemical Engineering Journal 12 (2002) 231–236.

[14] Ayhan Demirbas. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. Energy Conversion and Management 44 (2003) 2093–2109.

[15] 日本工業規格 JIS K2390(2016) 「自動車燃料－混合用脂肪酸メチルエステル（FAME）」

[16] ASTM D6751 [Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels]

[17] ASTM D7467 [Specification for Diesel Fuel Oil, Biodiesel Blend (B6 to B20)]

[18] EN 14214 [Automotive Fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines-requirements and test methods]

[19] EN 590 [Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods]

[20] Shubham Nainwa, et at. Cold flow properties improvement of Jatropha curcas biodiesel and waste cooking oil biodiesel using winterization and blending. Energy 2015;89:702–7.

[21] Doğan TH, et al. Effect of fractional winterization of beef tallow biosiesel on the cold flow properties and viscosity. Fuel 2013;108:793–6.

[22] Thomas Q. Chastek. Improving cold flow properties of canola-based biodiesel. Biomass and Bioenergy 35 (2011) 600–607.

[23] 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 平成 21 年度-平成 24 年度成果報告書　新エネルギー技術研究開発　バイオマスエネルギー等高効率転換技術開発　（先導技術開発）「バイオ燃料植物ヤトロファの油脂生産最適化技術の開発」

[24] B Paula, et al. Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. Biomass and Bioenergy, 35 (2011) 2861–2866

[25] R.O. Dunn. Low-Temperature Flow Properties of Vegetable Oil/Cosolvent Blend Diesel Fuels. Food & Industrial Oils Research, USDA, ARS, NCAUR, Peoria, Illinois 61604.

[26] NIST Standard Reference Database , Methyl palmitate,(2018.1.16) http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C112390&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase

[27] 池田 展雄ら, 不飽和脂肪酸メチルエステルの自動酸化 (第 2 報), 油化学　第 27 巻　第 1 号（1978）, p26－32.

[28] Jessica D. Haley, et al. Predicting the phase behavior of fatty acid methyl esters and their mixtures using the GC-SAFT-VR approach. Fluid Phase Equilibria 411 (2016) 43–52.

[29] Cheah Han Sern, et al. The effect of polymers and surfactants on the pour point of palm oil methyl esters. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 109 (2007) 440–444.

[30] Mohammad Monirul Islam et, al. Improvement of cold flow properties of *Cocos nucifera* and *Calophyllum inophyllum* biodiesel blends using polymethyl acrylate additive. Journal of Cleaner Production 137 (2016) 322–329.

[31] Nestor U. Soriano, Jr. et al. Crystallization behavior of neat biodiesel and biodiesel treated with ozonized vegetable oil. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 107 (2005) 689–696.

[32] Gerhard Knothe. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. Fuel Processing Technology 86 (2005) 1059– 1070.

[33] Lee Inmok, et al. Reducing the crystallization temperature of biodiesel by winterizing methyl soyate. J Am Oil Chem Soc 73(1996) 631–636.

[34] Shubham Nainwal, et al. Cold flow properties improvement of Jatropha curcas biodiesel and waste cooking oil biodiesel using winterization and blending. Energy 89 (2015) 702–707.

[35] Kerschbaum S, et al. Winterization of biodiesel by micro process engineering. Fuel, 87 (2008) 2590–2597.

[36] M.E. González Gómez, et al. Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties. Fuel 81 (2002) 33–39.

[37] 藤原正雄ら，食用油脂（その２）加工，油化学　第 21 巻　第 10 号（1972），p.670–675.

[38] 岩永幸也, 界面活性剤を用いる油脂の分別, 油化学　第 26 巻　第 10 号（1977），p.683–690.

[39] 阿部島祀于，食用油脂の分別，日本油化学会誌　第 47 巻　第 6 号（1998），p.553–561.

[40] 加藤保春，油脂製造技術，オレオサイエンス　第 1 巻　第 7 号（2001），p.779–784.

[41] H.P. Kreulen. Fractionation and winterization of edible fats and oils. JAOCS 53 (1976) 393—396

[42] Robert Dunn. Winterized Methyl Esters from Soybean Oil:An Alternative Diesel Fuel With Improved Low- Temperature Flow Properties. SAE Technical Papers (1997).

Table. 1-1 Evaluation of improvement methods of low temperature flow property of BDF.

Evaluation point	Raw oil limitation	Dilution	Vacuum distillation	Additive reforming	Winterization
Flow properties	○	◎	○	△	◎
Operability	△	◎	△	◎	○
Cost	×	×	×	○	○
Propagableness	○	◎	△	○	×
Added values	×	×	×	×	○

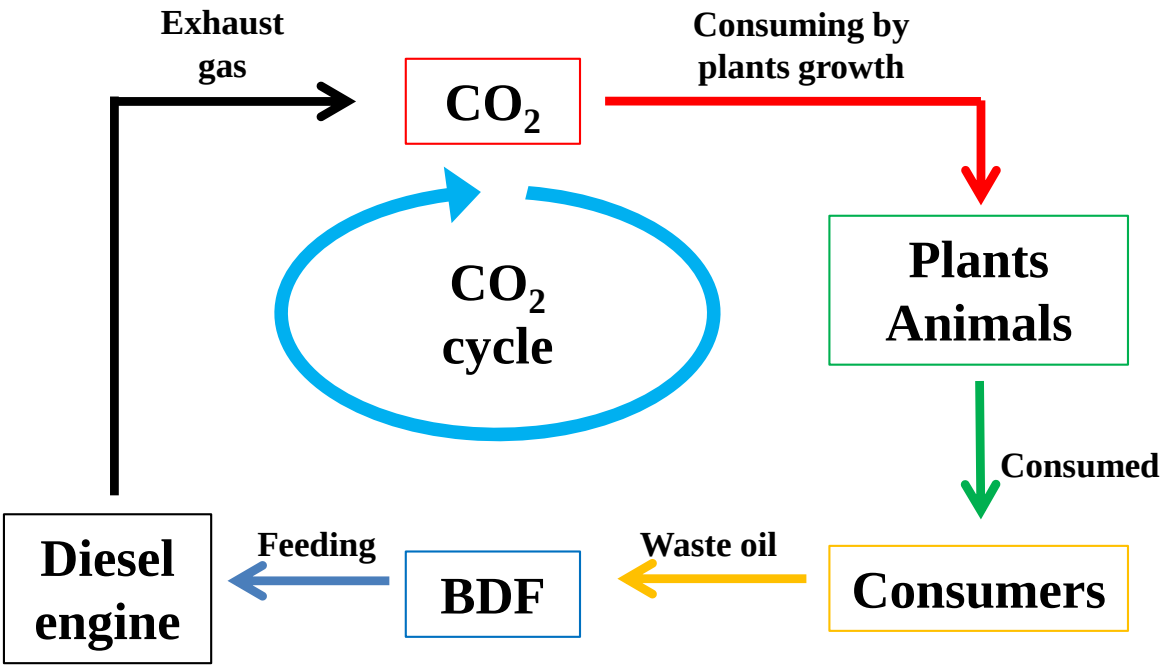


Fig.1-1 Ideal model of carbon neutral at BDF.

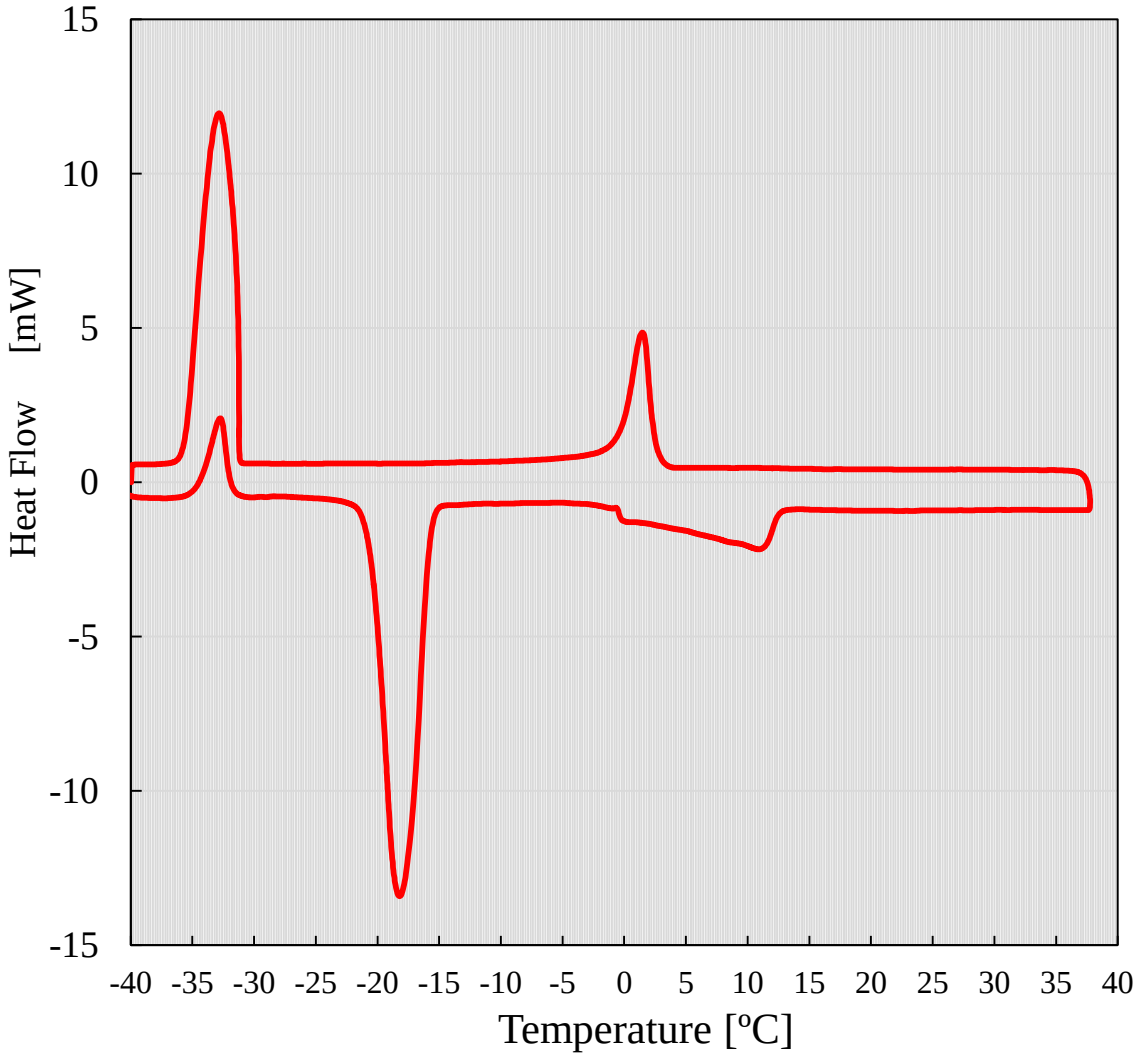


Fig.1-2 DSC curves for methyl palmitate-methyl oleate mixture with methyl palmitate 30 wt% composition (2℃/min).

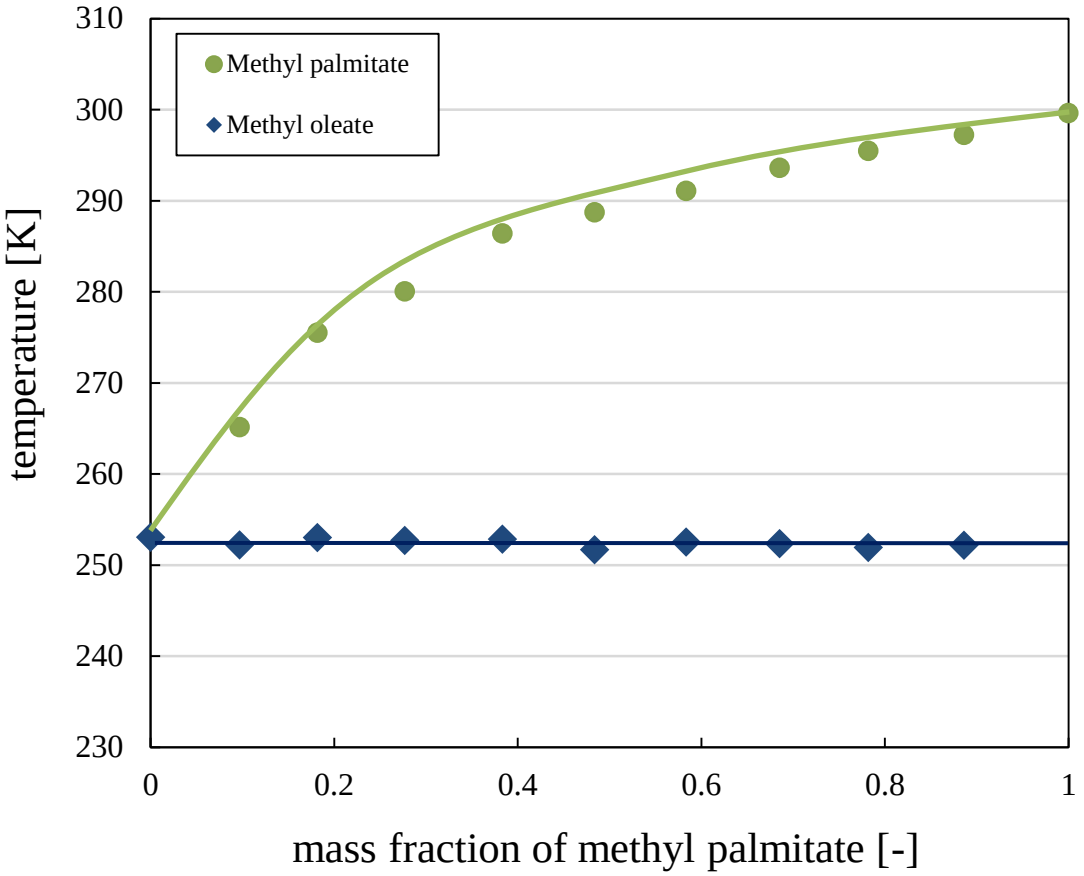


Fig.1-3 Phase diagram of methyl palmitate-methyl oleate mixture by DSC analysis.

第2章　疑似バイオディーゼル燃料の結晶化挙動および固体形状に及ぼす添加物の影響

2-1 緒言

本章では、添加物改質法に基づき、疑似 BDF である FAME 混合物に対して Span およびアルコール類を添加し、固体形状に対する影響を結晶化開始温度である曇り点 CP の熱力学的モデルによる理論的予測および目視による様相観察により調査した。

BDF の低温流動性が低い要因は、飽和 FAME が結晶粒子の凝集過程において三次元的なネットワーク構造を形成し、その間隙に不飽和 FAME を多く含んだ液相を取り込むためである[1,2]。このような飽和 FAME の固体形状を変化させるために添加物を BDF に加えるのが添加物改質法である。本章では、パーム油 BDF の組成を模したパルミチン酸メチル—オレイン酸メチル二成分系疑似 BDF を用いた。添加物として、非イオン性界面活性剤のソルビタンモノパルミテート（Span40：飽和 FAME 脂肪酸基の炭素鎖長が C16 で同一）および比較対象として直鎖アルコールのエタノールおよび既往の研究で凝集抑制効果が高いとされる分岐構造を有する 2-ブタノール、2-メチル-2 ペンタノールを添加した[3,4]。添加物の疑似 BDF の CP 改善効果に対する影響を熱力学的モデルを用いた理論的な検証を行った。さらに、CP および PP 付近の温度における様相から疑似 BDF の固体形状およびその凝集状態に与える添加物の影響を評価した。それらの結果から添加物ウィンタリゼーションの飽和 FAME 分離性能の向上に効果的な添加物を選定した。

2-2　実験方法

試料調整

試薬として不飽和 FAME のオレイン酸メチル（提供者保証>72.4–73.9%）と飽和 FAME のパルミチン酸メチル（>95%）、添加物として非イオン界面活性剤であるソルビタンモノパルミテート（Span40 相当品）およびエタノール（>99.0%）、2-ブタノール（>99.0%）、2-メチル-2-プロパノール（>98.0%）を和光純薬工業から購入した。疑似 BDF の試料調整はパーム油 BDF の組成を参考にオレイン酸メチルに対してパルミチン酸メチルを 45 wt%になるように適量滴下し、その後 40℃程度の水浴に浸しながらマグネティックスターラーにより 30 分以上攪拌した。疑似 BDF 二成分系試料に対して Span40 を 2 wt%、アルコール類（エタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール）を 10 wt%添加した。添加物を添加した後、添加物を混和させるために 50℃ 程度の水浴に浸しながらマグネティックスターラーにより 30 分以上攪拌した。

実験装置

石油製品の曇り点 CP および流動点 PP 測定の規格である JIS K2269 [5]にある装置を参照し、既存の低温恒温槽に加工を施して CP 測定に用いた。概略図を Fig. 2-1 に示す。温度測定には白金測温抵抗体（Pt 100・B 級・3 線式、TPT-16150L、アズワン株式会社製）を用いた。この測温抵抗体の測温範囲は-200℃～+100℃、許容差は±（0.3+0.003|t|）でこのとき t は測定温度（セルシウス温度）の絶対値を表す。外部との熱移動を防ぐため、測温抵抗体の測温部以外の外周に断熱用のチューブを巻きつけた。測温抵抗体は CP 測定用と PP 測定用の 2 本用意し、PP 測定用は試料溶液の液表面下 1 cm に、CP 測定用は底面に配置できるように

した。低温恒温槽の温度調節は-30℃まで冷却可能である。JIS K2269 では流動点測定のための冷却浴温度が定められている。規格では装置が 3 つ以上必要であるが、本研究では冷却装置が 1 つのため、予期流動点の温度に到達したら低温恒温槽の設定温度を規定の温度まで低下させることで代用した。冷却温度は、第 1 冷却浴では 0℃、第 2 冷却浴では-18℃、第 3 冷却浴では-30℃と設定した。

熱力学的予測式

CP は結晶析出時の温度を表し、固液平衡を用いて熱力学的に説明できる [6,7]。平衡状態では、液相と固相それぞれの i 成分のフガシティー (それぞれ $f_{\mathrm{i}}^{\mathrm{L}*}$、$f_{\mathrm{i}}^{\mathrm{S}*}$) は等しいので、(2.1) 式のようになる。*は平衡状態を、添え字 L 、S はそれぞれ液相と固相を指す。

$$f_{\mathrm{i}}^{\mathrm{L}*} = f_{\mathrm{i}}^{\mathrm{S}*} \text{ すなわち } \gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{L}} x_{\mathrm{i}} f_{\mathrm{i}}^{\mathrm{L}*} = \gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{S}} z_{\mathrm{i}} f_{\mathrm{i}}^{\mathrm{S}*} \tag{2.1}$$

$\gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{L}}$ と $\gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{S}}$ は液相と固相の i 成分の活量係数であり、f_{i} はそれぞれの相の純成分 i のフガシティーである。 x_{i} と z_{i} はそれぞれの相の i 成分のモル分率である。熱力学的な理論によると、両相の f_{i} の比は (2.2) 式のように表せる。

$$\ln \frac{f_{\mathrm{i}}^{\mathrm{L}}}{f_{\mathrm{i}}^{\mathrm{S}}} = \frac{\Delta H_{\mathrm{m,i}}}{R T_{\mathrm{m,i}}} \left(\frac{T_{\mathrm{m,i}}}{T_{\mathrm{i}}} - 1 \right) - \frac{\Delta C_{\mathrm{i}}}{R} \left(\frac{T_{\mathrm{m,i}}}{T_{\mathrm{i}}} - 1 \right) + \frac{\Delta C_{\mathrm{i}}}{R} \ln \frac{T_{\mathrm{m,i}}}{T_{\mathrm{i}}} \tag{2.2}$$

R [J/(mol･K)] は気体定数、$T_{\mathrm{m,i}}$ [K] は融点、$\Delta H_{\mathrm{m,i}}$ [J/mol] は融解エンタルピーで、ΔC_{i} は液体と固体の純成分 i の熱容量の差である。一般に、ΔC_{i} は (2.2)式において他の項と比べて無視できるほど小さい。従って f_{i} の比は (2.3) 式のよ

うに書き換えることができる。

$$\frac{f_{\mathrm{i}}^{\mathrm{S}}}{f_{\mathrm{i}}^{\mathrm{L}}} = exp\left[\left(\frac{T_{\mathrm{i}}-T_{\mathrm{m,i}}}{RT_{\mathrm{i}}}\right)\left(\frac{\Delta H_{\mathrm{m,i}}}{T_{\mathrm{m,i}}}\right)\right]\left(= \theta_{\mathrm{i}}(T) = \frac{\gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{L}} x_{\mathrm{i}}}{\gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{S}} z_{\mathrm{i}}}\right) \qquad (2.3)$$

結晶化温度予測において系が大気圧下にあれば、液相は理想系と仮定できる。従って液相の活量係数 $\gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{L}}$ は 1 であるとみなせる。

また固相形成開始時における結晶析出の初期段階 (CP に等しい)では、最も融点の高い成分が単一で固相を形成し始めると考えられるため、固相における活量係数 $\gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{S}}$ も液相と同様に 1 とみなし、固相のモル分率 z_{i} も 1 と仮定する。これまでの仮定を整理すると、$\gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{L}} = 1$ 、$\gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{S}} = 1$ 、$z_{\mathrm{i}} = 1$ より(2.4) 式が成り立つ。

$$\frac{f_{\mathrm{i}}{}^{\mathrm{S}}}{f_{\mathrm{i}}{}^{\mathrm{L}}} = \theta_{\mathrm{i}}(T) = x_{\mathrm{i}} \qquad (2.4)$$

既往の研究では、BDF の結晶化開始温度による CP 予測では FAME 成分の活量係数 γ を 1 とした場合でも実測 CP と予測 CP がほぼ一致すると報告されている [7]。このため、本研究においても γ は 1 として計算を行う。これまでの仮定から(2.3) 式を書き換えると、(2.5) 式が成り立つ。

$$T_{\mathrm{i}} = \frac{T_{m,i}}{1-\frac{RT_{m,i}}{\Delta H_{m,i}} lnx_i} \qquad (2.5)$$

このとき T_{i} を結晶化温度と呼び、(2.5) 式を結晶化温度 T_{i} 予測式と呼ぶこととする。この T_{i} を JIS 規格に従って 1 K 毎に小数点以下を切り捨てた値が CP に

相当するため、式より添加物の CP 改善効果を予測した。

2-3 結果と考察

熱力学的シミュレーションにおける添加物のパラメータの CP への影響

熱力学的モデルを用いた T_i 予測式を添加物を含む疑似 BDF 系に利用することで CP 改善効果に対する添加物の物性値をパラメータとして変動させ、その影響を調査した。i 成分のモル質量 M_i [g/mol]（モル分率 x_i はモル質量 M_i の関数）、融点 $T_{m,i}$ [K]、融解エンタルピー$\Delta H_{m,i}$ [J/mol] の 3 パラメータを用いて、疑似 BDF 系における T_i 変化をシミュレーションした。シミュレーションを行うために、FAME2 成分系の疑似 BDF に添加物を加えた 3 成分系疑似 BDF をモデル試料として設定した。2 成分系疑似 BDF は代表的なパーム油 BDF の FAME 組成を想定し、パルミチン酸メチル 45 wt% ：オレイン酸メチル 55 wt%とした。この 2 成分系疑似 BDF 試料に、添加物としてエタノールを 10 wt% 加えた 3 成分系疑似 BDF をシミュレーションのモデル試料とした。エタノールはモル質量、融点、融解エンタルピーが共に比較的小さな直鎖アルコールであり、分子構造による結晶化挙動への影響は小さいため、単純な添加物の物性値パラメータの結晶化開始温度 T_i に対する影響を評価するために選択した。3 成分系疑似 BDF 試料の各成分について、物性値を Table 2-1 に示す。エタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノールの物性値は文献値を参考にした[8–10]。結晶化開始温度 T_i を成分 i ごとに計算し、系において最も高い T_i を JIS 規格における CP の表現に則り、小数点以下を切り捨て 1 K ごとに表した温度が予測 CP に相当する。

3 成分系疑似 BDF 試料について、エタノール 10 wt%をモデル添加物とし、物

性値ごとの T_i のシミュレーション結果を添加物モル質量 M_{ad} [g/mol] の影響を Fig. 2-2、添加物融点 T_{ad} を Fig. 2-3、添加物融解エンタルピーを Fig. 2-4 に示す。このとき、それぞれの図の横軸に取ったパラメータ以外はエタノールの物性値を使用している。また、CP 改善効果を確認するために 2 成分系疑似 BDF の CP である 292 K を図中に黒線で示した。Fig. 2-2 から、添加物モル質量が小さくなるほど三成分系の結晶化開始温度 T_l が低下する傾向が見られた。一方 Fig. 2-3 および Fig. 2-4 から添加物の融点および融解エンタルピーは三成分系の結晶化開始温度 T_i に影響しないことが分かった。このことから、熱力学的モデルによる CP の予測において、系の結晶化開始温度 T_i 、言い換えると CP の改善効果には添加物のモル質量の小ささ、つまり添加物以外の成分のモル分率の変化が大きく影響していることから、高融点成分のパルミチン酸メチルのモル分率が添加物を含む三成分系 CP の変動に大きな影響を与えることが改めて分かった。

Fig. 2-5 において、添加物を加えた 3 成分系における CP の予測値と実測値の比較を行った。図から Span40 2.0 wt%および 2-ブタノールや 2-メチル-2-プロパノール 10 wt%添加系では CP の予測値と実測値が近い値となり、モデル式による CP 改善効果の予測が可能であることが分かった。エタノール添加系は予測 CP に対して実測 CP が高い値を示した。この結果はエタノールのように比較的炭素鎖の短い分子では結晶化成分であるパルミチン酸メチルと相互作用しにくい可能性を示唆している。

疑似 BDF 二成分系およびアルコール類、Span40 添加系における曇り点 CP および流動点 PP における様相の比較を Fig. 2-6、Fig. 2-7 にそれぞれ示す。まず CP 付近における挙動の変化は、アルコール類 10 wt%添加系では二成分系と比較して固体形状は 2-メチル-2-プロパノール添加系では添加物の分岐炭素鎖による立

体障害によって飽和 FAME の結晶成長が阻害されるため粒子形状が細かくなっているように見える。しかしながら、その他のアルコール類は二成分系と比較してわずかに変化したのみであった。一方で、Span40 の添加濃度 2 wt%添加系では二成分系やアルコール添加系とは異なり、微細な結晶粒子が懸濁液を形成した。これは界面活性剤である Span40 がパルミチン酸メチルの結晶粒子の凝集を阻害することで微細な粒子になったためである。続いて流動点 PP 以下の状態では、二成分系やアルコール添加系では試料全体が凝固しており、試料を振とうさせたところで流動性はまったく変化しなかった。一方で Span40 添加系では、PP 以下においても懸濁液がゲル状になっているような状態であり、試料を軽く振とうすることで再び流動性が得られた。このことは、Span40 の添加により CP において形成した結晶粒子が細く、懸濁液を形成していたことから、粒子の凝集性が緩和され、パルミチン酸メチルによる三次元的なネットワーク構造の形成が抑止された結果と考えられる。

2-4 結言

熱力学的モデル式により添加物の疑似 BDF 結晶化温度に相当する CP の予測が可能であることが分かった。パルミチン酸メチルーオレイン酸メチル系では、Span40 を添加することで CP および PP における疑似 BDF の固体形状が劇的に変化した。このことから Span40 のように BDF に含まれる主要な飽和 FAME と同様の脂肪酸基を有し、飽和 FAME との疎水性相互作用を示す界面活性剤が固体形状に大きく影響を及ぼし、疑似 BDF における飽和 FAME の固体による液体取り込みを抑制し、固液分離性の向上が可能であることが示唆された。この結果を踏まえ、次章の Span 類を用いた添加物ウィンタリゼーションによる疑似 BDF からの飽和 FAME の分離性能を調査した。

参考文献

[1] Yong W, et al. Improving the cold flow properties of biodiesel from waste cooking oil by surfactants and detergent fractionation. Fuel 90 (2010) 1036–1040.

[2] Wuhua Chen, et al. Crystallization behaviors of biodiesel in relation to its rheological properties. Fuel 171 (2016) 178–185.

[3] Robert O. Dunn, et al. Branched-Chain Fatty Acid Methyl Esters as Cold Flow Improvers for Biodiesel, Journal of the American Oil Chemists' Society, 92 (2015) 853–869.

[4] Thomas Q. Chastek. Improving cold flow properties of canola-based biodiesel. Biomass and Bioenergy 35 (2011) 600–607.

[5] JIS K2269 「原油および石油製品の流動点並びに石油製品曇り点試験方法」

[6] Robert O.Dunn. Improving the Cold Flow Properties of Biodiesel by Fractionation. Bio-Oils Reserarch, USDA-ARS-NCAUR, Peoria, ILU.S.A. , 214.

[7] Imahara H, et al. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. Fuel, 85 (2006) 1666-1670.

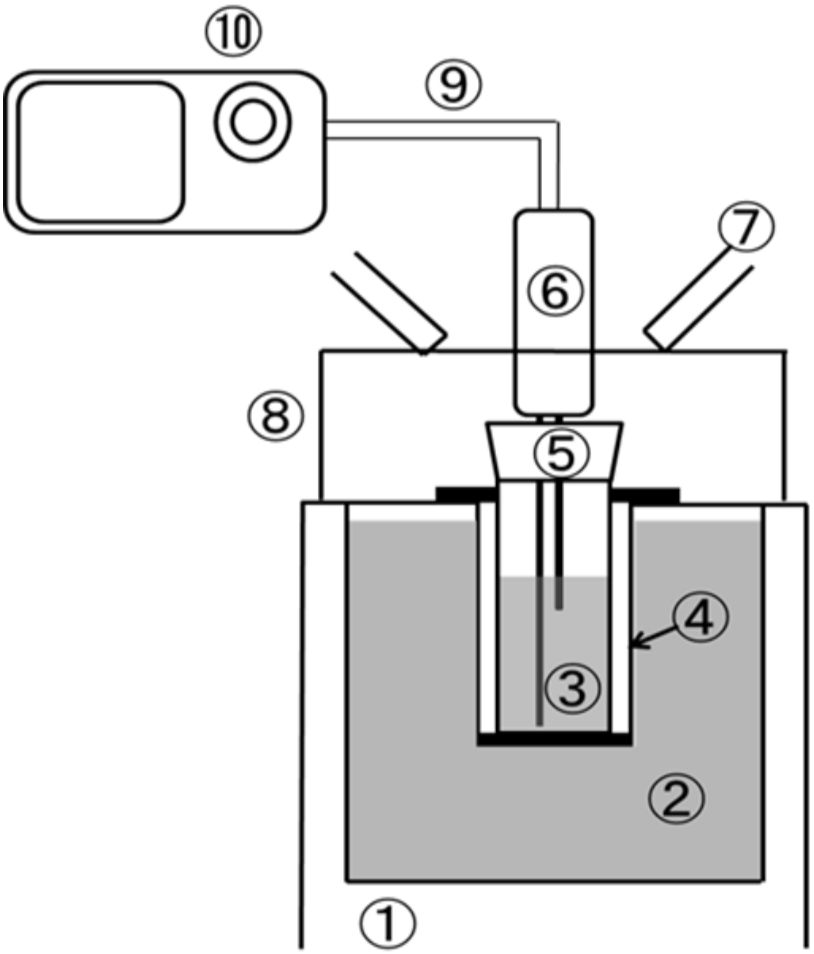
[8] NIST Standard Reference Database ,Ethanol, (2018.1.16) http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64175&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase

[9] NIST Standard Reference Database ,2-buthanol, (2018.1.16) http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=78-92-2&Units=SI

[10] NIST Standard Reference Database,2-methyl-2-propanol (2018.1.16) http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=75-65-0&Units=SI

Table 2-1 physical properties of FAMEs and additives

		molar mass M_i [g/mol]	melting point $T_{m,i}$ [K]	fusion enthalpy $\Delta H_{m,i}$ [J/mol]
methyl palmitate	$C_{17}H_{34}O_2$	270.5	301.3	56514
methyl oleate	$C_{19}H_{38}O_2$	296.5	253.0	49219
ethanol [8]	C_2H_6O	46.1	158.8	4973
2-butanol [9]	$C_4H_{10}O$	74.1	158.5	6000
2-methyl-2propanol [10]	$C_4H_{10}O$	74.1	298.3	6782
Span40	$C_{22}H_{42}O_6$	402.5	317.5	16841



① low temperature thermostat bath
② Coolant
③ Sample
④ Glass beaker
⑤ Rubber stopper
⑥ Protective tube
⑦ N_2 nozzle
⑧ Cover
⑨ Pt-resistance temperature detector
⑩ Date logger

Fig. 2-1 Apparatus of cloud point and pour point measurement.

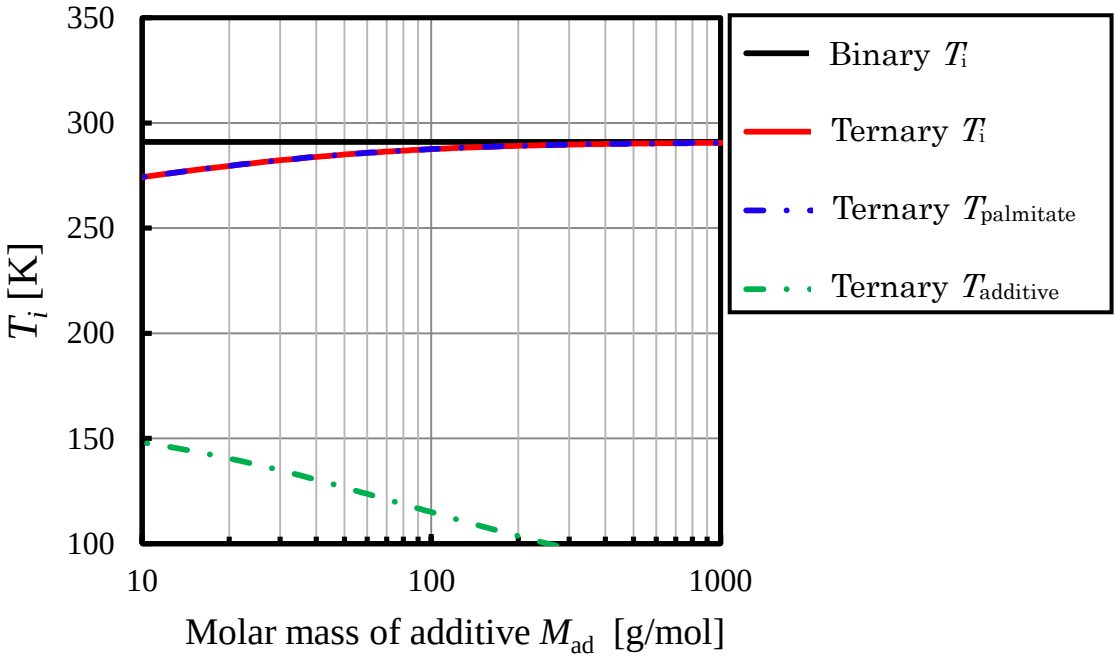


Fig. 2-2 Effect of molar mass of additive on T_i in pseudo BDF-additive 10 wt% system.

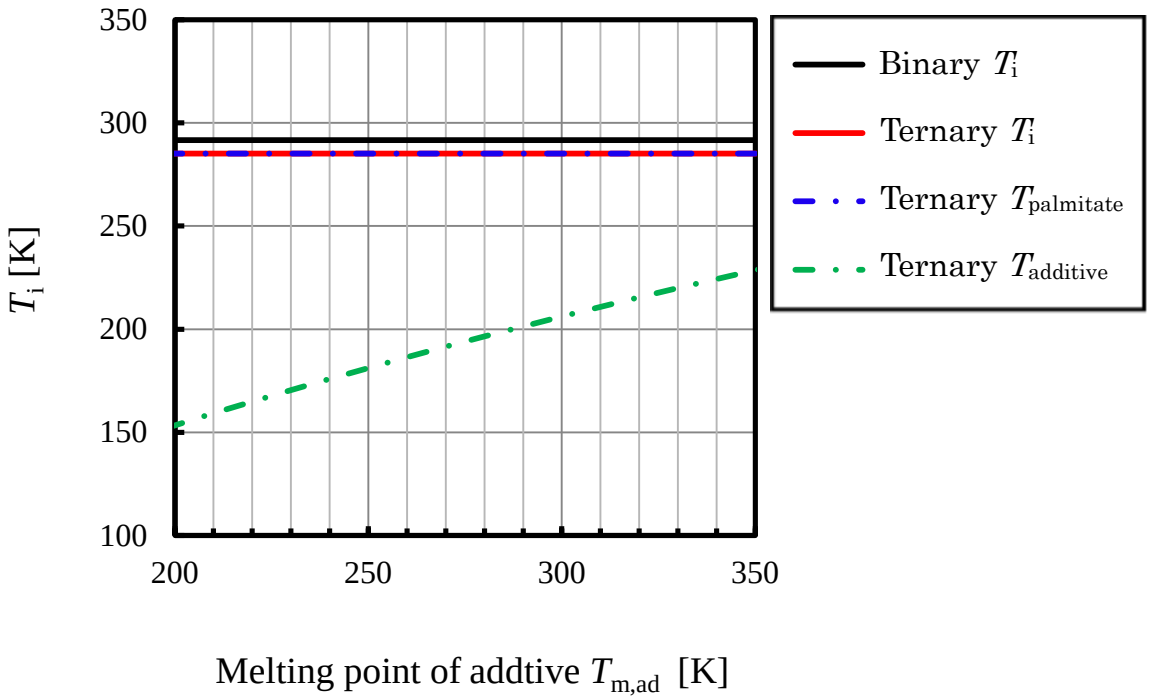


Fig. 2-3 Effect of melting point of additive on T_i in pseudo BDF-additive 10 wt% system.

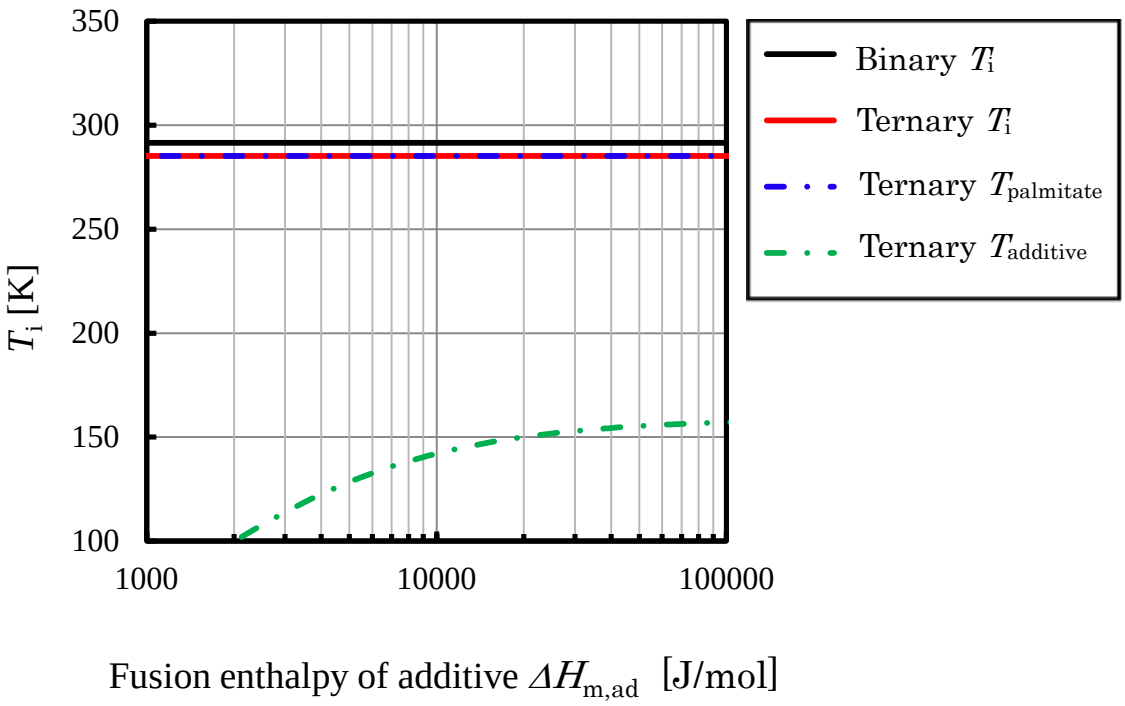


Fig. 2-4 Effect of fusion enthalpy of additive on T_i in pseudo BDF-additive 10 wt% system.

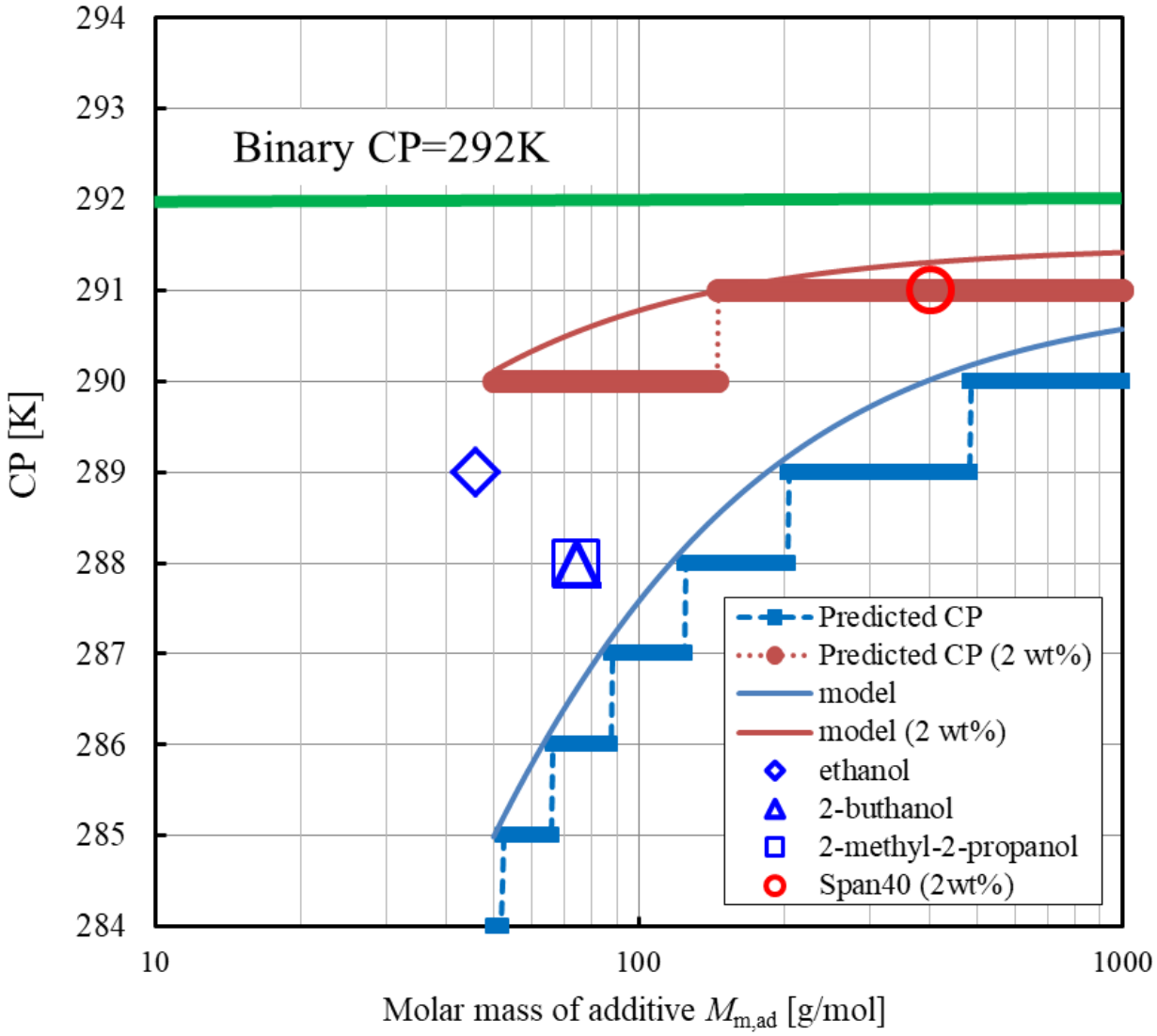
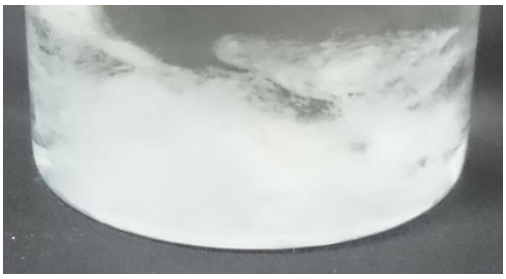
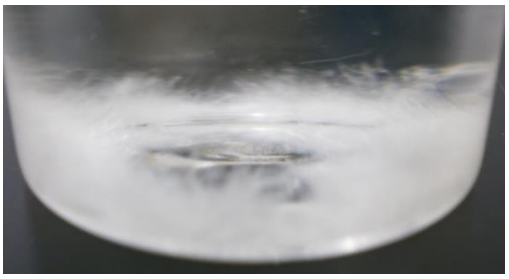


Fig. 2-5 Comparison between theoretical and measured CP values of pseudo BDF with additive mixtures.

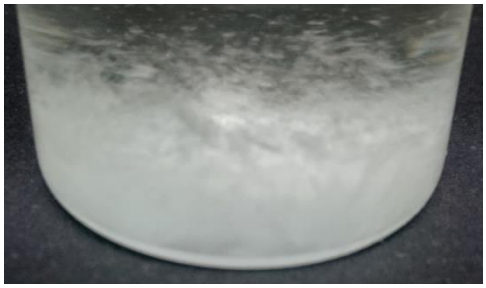


(a) binary CP

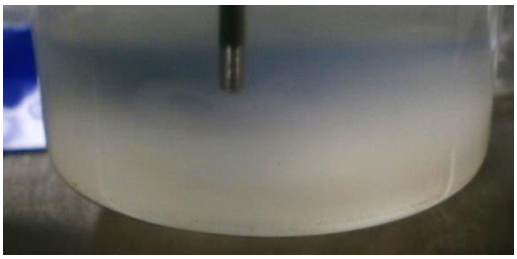


(b) ethanol 10 wt%

(c) 2-butanol 10 wt%



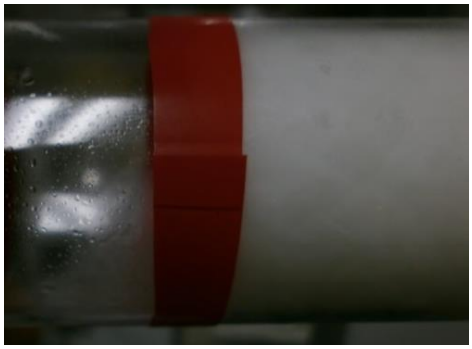
(d)2-methyl-2-propanol 10 wt%



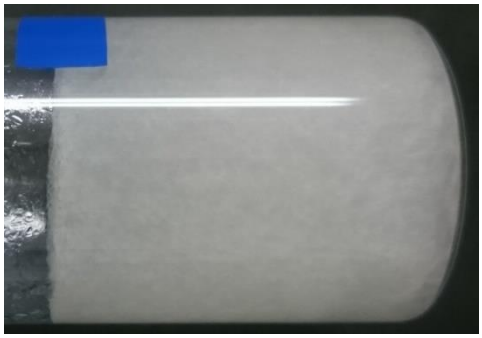
(e) Span40 2 wt%

Fig. 2-6 Appearances of pseudo BDF-additive mixtures around cloud point temperature.

(a) binary BDF



(b) ethanol 10 wt%



(c) 2-butanol 10 wt%

(d)2-methyl-2-propanol 10 wt%

(e) Span40 2 wt%

Fig. 2-7 Appearances of pseudo BDF-additive mixtures around pour point temperature.

第 3 章 Span を用いた添加物ウィンタリゼーションによる飽和 FAME の分離性能

3-1. 緒言

前章にて Span40 を添加することで、飽和 FAME の固体形状を制御できる可能性を示した。本章では疑似 BDF である FAME 混合物におけるソルビタン脂肪酸エステル（Span）類および Span 分子を構成する化合物を添加した静置冷却式の添加物ウィンタリゼーションを行った。結果から、Span による疑似 BDF の飽和 FAME の固体形状に対する影響を Span の分子構造に基づいて考察を行い、Span のウィンタリゼーションにおける飽和 FAME 分離性能に与える影響を調査した。

本章で静置冷却式のウィンタリゼーションを行うのは、添加物のみで飽和 FAME の固体形状を制御し、添加物ウィンタリゼーションによる飽和 FAME 分離性能がどのように改善されるか調査するためである。既往の研究において、飽和 FAME 濃度が約 20 wt%の廃食油 BDF を CP 付近の冷却温度条件で静置冷却式のウィンタリゼーションを行った場合、固体による液体取り込みにより BDF 全体のゲル化を誘発し、液体回収物がほとんど得られなかった[1–3]。このことから、実油 BDF における静置冷却式のウィンタリゼーションでは固体による液体取り込みは抑制できず、飽和 FAME の分離は困難であることが分かる。この事実から、静置冷却式の添加物ウィンタリゼーションによって相および成分分離性が得られた場合、低温分離性の向上は添加物に寄与するものである。

本章で用いた FAME および添加物として使用した物質の構造式を Fig. 3-1-(A) および Fig. 3-1-(B)にそれぞれ示す。FAME は原料油脂を構成する主要成分から

選択した。Span の分子構造は、飽和 FAME に対して疎水性相互作用により作用する脂肪酸基と、親水性（極性）を示す複数の OH 基が結合したソルビタン基に分類される。Span の分子構造が疑似 BDF の固化に及ぼす影響を明確にするために、

Span 分子中の疎水基（脂肪酸基）同士の影響を

- 飽和 FAME と Span の脂肪酸基が同一の系

  例）（C16：C16）パルミチン酸メチル－Span40（ソルビタンモノパルミテート）

- 飽和 FAME と Span の脂肪酸基が異なる系

  例）（C16：C18）パルミチン酸メチル－Span60（ソルビタンモノステアレート）

  において調査した。

さらに、Span 分子の官能基の影響を

- Span の官能基である脂肪酸またはソルビトールを添加した系

  脂肪酸：疎水基、D-ソルビトール：親水基

を添加してウィンタリゼーショを行った。これらの添加物ウィンタリゼーションの結果から、Span の分子構造が疑似 BDF の固化に与える影響を調査し、Span が飽和 FAME の低温分離性の改善に有効な添加物であるか評価した。

3-2. 実験方法

試料調整

疑似 BDF の飽和 FAME 成分には、原料油脂において含有率が高いパルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル、ラウリン酸メチルを選択した。これらの飽和 FAME を 1 種類選択し、代表的な不飽和 FAME のオレイン酸メチルと混合して

試料である疑似 BDF 二成分系を調整した。調整した疑似 BDF に対して Span20（ソルビタンモノラウレート）、Span40（ソルビタンモノパルミテート）、Span60（ソルビタンモノステアレート）を添加して疑似 BDF 三成分系を調整した。各飽和 FAME および Span の炭素鎖長および融点を Table 3-1 に示す。

試薬として不飽和 FAME のオレイン酸メチル（提供者保証>72.4–73.9 %）と飽和 FAME のパルミチン酸メチル（>95%）、ステアリン酸メチル（>90%）、ラウリン酸メチル（>98%）、添加物として Span20、Span40、Span60、パルミチン酸（＞95.0+%）、ステアリン酸（＞95.0+%）、D-ソルビトール（＞98.0+%）を和光純薬工業株式会社から購入した。既往の研究報告[3]とパーム核油の組成を参考にして、疑似 BDF の試料調整はパルミチン酸メチルおよびステアリン酸メチルは 25wt%、ラウリン酸メチルは 50wt%になるようにオレイン酸メチルに対して適量滴下し、その後 40℃程度の水浴に浸しながらマグネティックスターラーにより 30 分以上攪拌した。これらの二成分系における CP はそれぞれパルミチン酸メチル系が 282 K、ステアリン酸メチル系が 292 K、ラウリン酸メチル系が 265 K となった。疑似 BDF 二成分系試料に対して添加物をそれぞれの系において以下のように添加した。

- Span 添加系：0.25~4.0 wt%
- 脂肪酸添加系：0.1~2.0 wt%
- D-ソルビトール系：0.05~0.30 wt%

添加物を添加した後、添加物を混和させるために 323 K 程度の水浴に浸しながらマグネティックスターラーにより 30 分以上攪拌した。

実験装置

試料を冷却するための冷却装置の概略図を Fig. 3-2 に示す。装置の概要は底部に断熱材を入れた 1 L ビーカー内に試料バイアルを均等に配置し、ビーカーを低温恒温槽に浸した。その後断熱材を上部に被せ外部からの熱の流入を防止した。温度測定には第 2 章で CP 測定に使用した白金測温抵抗体（Pt 100・B 級・3 線式、TPT-16150L、アズワン（株））を用いた。

ウィンタリゼーション操作

疑似 BDF 二成分系および三成分系をバイアル瓶に 40 g 採取し試料とした。試料の冷却を行う前に 50～60℃の温水で加熱して実験前の熱履歴を取り除いた。その後室温まで徐冷した。試料を各冷却温度に設定した低温恒温器内で静置冷却した。冷却温度は疑似 BDF 二成分系の測定 CP を基準に設定した。冷却時間は試料を十分結晶化させるため、冷却開始から 48 h 以上冷却した。冷却が終了した後、試料の様子を目視観察し、相分離の様子を記録した。固相と液相に分離している試料から液相を採取し、液相における FAME 組成をガスクロマトグラフィー（GC）により分析し、成分分離性を評価した。さらに固液分離が可能と判断した試料をデカンテーションにより分離して液回収率と回収した液相の CP を測定し、相分離性および低温流動性の改善効果を評価した。

分離性の評価

ウィンタリゼーションにより回収した液相から飽和 FAME が初期濃度と比較してどれだけ取り除かれたか評価するために、GC による成分分析から飽和 FAME 除去率を以下の式により算出した。

$$((x_{\mathrm{L,i}} - x_{\mathrm{L}})/x_{\mathrm{L,i}})) \times 100$$

$x_{\mathrm{L,i}}$ は試料の初期飽和 FAME の重量分率 [wt%]であり、x_{L} はウィンタリゼーションにより回収した液相における飽和 FAME の重量分率 [wt%]である。

ウィンタリゼーションの液体分離物がどれだけ回収できたか評価するために液回収率を以下の式より算出した。

$$(W_{\mathrm{R}}/W_{\mathrm{i}}) \times 100$$

W_{R} は回収した液相 FAME 混合物の重量 [g]であり、W_{i} はウィンタリゼーション前の試料重量 [g]である。

分析方法

試料の FAME 組成を確認するためにガスクロマトグラフ（GC-17A、島津製作所（株））を使用した。カラムには FAME 分析用の Rtx-Wax または ZB-Wax（長さ 30 m、内径 0.25 mm、被膜厚み 0.25 μm)を使用した。FID（水素炎イオン化型検出器）を検出器とした。温度設定は、インジェクション温度 523 K、検出器温度 573 K で、カラム温度は 393 K で 3 min 保持し、20 K/min で昇温させ 493 K で 12 min 保持させた。キャリアーガスとしてヘリウムを使用し、線速度 34 cm/sec で流入させた。スプリット比は 100：1 である。

FAME 濃度の算出には、JIS K2390 に従い、欧州規格の EN14013 による内部標準試料を用いた検量方法を使用した[4,5]。GC 用試料調整は各試料からサンプルを 0.10 g 採取し、内部標準試料のヘキサデカン（>97.0+%、和光純薬（株））0.10 g と混合し、ヘキサン（>96.0+%、和光純薬（株））10 mL で希釈した。この分析用試料をマイクロシリンジで 1 μL 計量し、GC で分析した。

ヘキサデカンは EN 規格における内部標準試料であるヘプタデカン酸メチルおよびノナデカン酸メチルの代用物質として使用した。ヘキサデカンを使用するために、ヘプタデカン酸メチル、ノナデカン酸メチル（和光純薬（株））と FAME 標準試料（SIGMA-ALDRICH）を用いてヘキサデカンの補正を行った。

分析結果から、EN 規格の FAME 濃度計算式（式（１））における内部標準試料にヘキサデカン、ヘプタデカン酸メチルおよびノナデカン酸メチルをそれぞれ適用して FAME 濃度を算出した。

$$FAME = \frac{(\Sigma_A - A_{IS})}{A_{IS}} \times \frac{(C_{IS} \times V_{IS})}{m} \times 100 \qquad \cdot\cdot\cdot(1)$$

$FAME$ ：FAME 濃度［wt%］　　C_{IS}：内部標準の濃度［mg/mL］
Σ_A：全 FAME エリアの総和　　V_{IS}：内部標準の体積［mL］
A_{IS}：内部標準のエリア　　m ：分析試料の重量［mg］

ヘプタデカン酸メチルおよびノナデカン酸メチルを内部標準試料として式(1)から算出した濃度と FAME 標準試料のメーカー分析保証濃度の間に大きな差がないことを確認した。これにより、本研究で使用している GC において EN 規格に則る内部標準試料を用いた FAME 濃度の算出が可能であることを確認した。ヘキサデカンの補正は式(1)の項 A_{IS} に対して補正係数を掛ける。補正係数は式(1)で算出した濃度が保証濃度に最も近くなるようにマイクロソフト Excel のソルバー（非線形計画法）で算出した。

3-3. 結果と考察

3-3-1. 飽和 FAME－Span 間の同一脂肪酸基系

3-3-1-1. パルミチン酸メチル－オレイン酸メチル－Span40 系

本研究で行った飽和 FAME と添加物に組み合わせを Table 3-2 に示す。本項では飽和 FAME のパルミチン酸メチルとソルビタンパルミテート（Span40）による疑似 BDF 三成分系における粒子形状と相・成分分離性を検証した。パルミチン酸メチルは生産量の多いパーム油だけでなく油脂全般に多く含まれる飽和 FAME であるため、BDF の結晶粒子形状や相・成分分離性に大きな影響を与える。そのために本節では、パルミチン酸メチル－オレイン酸メチル系疑似 BDF に対してパルミチン酸メチルと同一の脂肪酸基を有する Span40 が低温分離性に与える影響を調査した。

相分離の様相

パルミチン酸メチル－オレイン酸メチル－Span40 系の添加物ウィンタリゼーションにおける相分離の様相について Fig. 3-3 に示す。添加物濃度が高くなるほど室温における濁りが強くなった。これは高融点かつ親水基により FAME 混合物との混和性が低い Span40 が形成した粒子である。室温から CP より高い温度では Span40 の微細粒子による懸濁状態が継続し、パルミチン酸メチルの結晶化には CP 以下の温度まで冷却する必要があった。Span40 無添加の二成分系（0 wt%）では、冷却温度が CP である 282 K の場合でも試料全体が容易に固化した。この

状態はさらに低い温度で冷却しても変化はなかった。Span40 を添加濃度 0.25 wt%以上で添加した試料ではウィンタリゼーションにおける様相に明確な差が生じた。添加濃度が 0.30 wt%以下の系では固体に間隙が観測されるようになり、CP 以下の冷却温度でも液体と固体が分離した状態だった。しかしながら、冷却温度の低下に伴い固体部分が増加し、間隙が閉じて閉間隙を形成するためデカンテーションによる液相の回収は困難となった。添加濃度が 0.50 wt%になると形成される固体の様相が劇的に変化し、多数の結晶粒子同士が凝集したような粗大な固体が析出した。その結果、比較的低い冷却温度においても液体と固体が明確に分離しており、デカンテーションによる固液分離が容易であった。添加濃度が 1.0 wt%以上では、微細な粒子が析出し試料全体が懸濁した。そのためデカンテーションによる固液分離は困難であった。

Span40 を添加したことで結晶粒子形状やその凝集状態が変化した要因は、分散した Span40 が結晶粒子の凝集を抑制する作用と、親水基を中心として凝集した Span40 が飽和 FAME の種晶として作用することの二つの要素によるものと考えられる。その模式図を Fig. 3-4 に示す。添加濃度が比較的低い 0.30 wt%以下では Span40 分子が少なく、Span40 の凝集体は形成されず分散した状態である。飽和 FAME の結晶化が進むと Span40 は飽和 FAME 結晶粒子の表面に吸着するため、部分的に凝集の阻害される箇所が形成される。そのため、FAME 混合物の固化における飽和 FAME の三次元的ネットワーク構造の間隙となる部分が拡張されることで目視確認可能な液体取り込みが観察された。添加濃度 0.50 wt%では室温における様相から Span40 の凝集体が形成され、その凝集体の一部がテンプレート効果によりパルミチン酸メチルの種晶として作用した可能性がある。ここでいうテンプレート効果とは、油脂に疎水性（親油性）の高い界面活性剤を添加して O/W エマルションを形成させ油脂を結晶化させるとき、結晶化物質と同

様の分子構造を有する界面活性剤（両親媒性物質）がミセルやエマルションまたは二相間界面に規則的に配列することで、結晶化物質の核化を促進する作用である[6,7]。既往の研究では O/W 系界面でのテンプレート効果の報告であるが、FAME 混合物中で Span40 分子の凝集体表面でこの作用が発現し、結晶成長の初期では純度の高いパルミチン酸メチルの結晶が粒子を形成している可能性がある。しかしながら添加濃度 0.50 wt%では、それら粒子同士の凝集を抑制させるには Span40 の濃度が不十分であり、結晶粒子同士の凝集が起きるため、粗大な粒子群が形成したと考えられる。添加物濃度 1.0 wt%以上では種晶となる凝集体の量が過剰なため、多数の微細な結晶粒子が形成され、その微細な粒子の表面に Span40 が吸着することで粒子の凝集が抑制されるため懸濁液を形成していると考えられる。

液相分離物におけるパルミチン酸メチル濃度の変動

様々な条件のウィンタリゼーションにおいて回収した液相におけるパルミチン酸メチルの除去率の結果を Fig. 3-5 に示す。液相におけるパルミチン酸メチルは比較的低い添加濃度の 0.50 wt%以下の範囲で冷却温度の低下に伴い除去率が向上し、最大で 43%のパルミチン酸メチルが液相から除去された。この結果から Span40 を少量添加することで FAME 混合物の固体形状が劇的に変化し、パルミチン酸メチルの結晶化に伴う液体の取り込みが抑制されたといえる。一方で試料が懸濁液を形成した添加濃度 1.0 wt%以上では、懸濁した微細な粒子がデカンテーションにより液相に混入するため、液相における飽和 FAME 除去率は低添加濃度条件と比較して低い値を示した。これらの結果から、より簡便かつ容易に固液分離が可能な Span40 を用いた添加物ウィンタリゼーションの条件は、

添加濃度 0.25~0.50 wt%の範囲で、二成分系の CP より 2～3 K 低い温度で冷却した場合であることを明らかにした。

液回収率および CP の評価

代表的な条件においてデカンテーションにより分離した液相の液回収率及びその CP の測定結果を Table 3-3 に示す。相分離性が最も良好だと判断した添加濃度 0.50 wt%では試料の全量に対して約 65%の液がデカンテーションにより回収できた。このときの液相 CP が最も改善され、二成分系の CP から 8、9 K 改善した。添加濃度が低い 0.25 wt%では分離した液相がほとんど閉間隙に入っていたため液回収率が 27、34%と低い値を示した。添加濃度 1.0 wt%では試料が懸濁液であるため液回収率は 71、83%と最も高い値を示したが CP は 4、5K しか改善されなかった。

3-3-1-2. ステアリン酸メチルーオレイン酸メチルーSpan60 系

飽和 FAME のステアリン酸メチルとソルビタンモノステアレート（Span60）による疑似 BDF 三成分系における粒子形状と相・成分分離性を検証した。ステアリン酸メチルはパルミチン酸メチルに次いで油脂に含まれている割合が高く、パルミチン酸メチルよりも高い融点を有するため BDF の低温流動性に影響を及ぼしやすい成分である。そのために本節では、ステアリン酸メチルーオレイン酸メチルーSpan60 系において、Span60 が低温分離性に与える影響を検証した。

相分離の様相

ステアリン酸メチルーオレイン酸メチルーSpan60 系における各ウィンタリゼーションにおける相分離の様相を Fig. 3-6 に示す。ステアリン酸メチル系はパルミチン酸メチル系と比較して Span60 による粒子形状の変化が異なった。添加濃度 0.50 wt%ではパルミチン酸メチル系と同様に固体の間隙に液体が存在していた。添加濃度 1.0~1.5 wt%において、冷却温度が CP 近傍の 292~290 K では懸濁液を形成していたが、それ以下の温度では針状の固体が析出していた（Fig. 3-7）。さらに、二成分系の CP より 9 K 低い 283 K まで冷却した場合でも液体が分離できた。ステアリン酸メチルーオレイン酸メチルーSpan60 系では、添加濃度による固体形成および相分離性の変化傾向は、前項のパルミチン酸メチルーオレイン酸メチルーSpan40 系とおおよそ同様の傾向を示した。ステアリン酸メチル系で特徴的なことは添加濃度 1.0 wt%以上の試料で針状の固体が形成したことである。これはステアリン酸メチルーオレイン酸メチルーSpan60 系の成分がすべて炭素鎖数 18 の脂肪酸基を有し、一方でパルミチン酸メチルーオレイン酸メチルーSpan40 系ではオレイン酸メチルのみが炭素鎖数 18 であり、そのほかの炭素

鎖長が 16 あるといった差異がある。このため溶質である飽和 FAME と溶媒であるオレイン酸メチルの炭素鎖間の相互作用が異なり、結果として固体形状に違いが生じたと思われる。

液相分離物におけるステアリン酸メチル濃度の変動

様々な条件のウィンタリゼーションにおいて回収した液相におけるステアリン酸メチルの除去率の結果を Fig. 3-8 に示す。すべての添加濃度において冷却温度の低下に伴いステアリン酸メチル除去率が向上した。最も除去率が高くなったのは添加濃度 1.0 wt%、冷却温度 283 K の条件で約 58%のステアリン酸メチルが液相から除去された。ステアリン酸メチル系はパルミチン酸メチル系と比べてより高い飽和 FAME 除去率が得られたのは、針状固体の形成により液体と固体が高い分離性を示し、液体の取り込みがより減少した結果であると考えられる。

液回収率および分離性能の評価

代表的な条件においてデカンテーションにより分離した液相の液回収率及びその CP の測定結果を Table 3-4 に示す。ステアリン酸メチルーSpan60 系では添加濃度 1.0 wt%と 1.5 wt%において相分離性が高い実験条件が幅広く存在した。その中でも液回収率と CP 改善効果の両立を考えると、添加濃度 1.0 wt%の冷却温度 288 K あるいは 289 K が至適な条件である。

3-3-1-3. ラウリン酸メチルーオレイン酸メチルーSpan20 系

飽和 FAME のラウリン酸メチルとソルビタンモノラウレート（Span20）による疑似 BDF 三成分系における粒子形状と相・成分分離性を検証した。ラウリン酸メチルはヤシ科の種子（パーム核油やココナッツ油）から得られる油脂を原料として調製された BDF 中に約 50 wt%含まれる飽和 FAME である。アブラヤシの果肉部位から得られるパーム油の生産量増加に伴い、その種子部位から得られるパーム核油の生産量も増加するため、パームの生産量が増加している現在の BDF 原料情勢においてラウリン酸メチルの BDF 中での結晶化挙動を調査することは非常に重要である。そのために本節では、ラウリン酸メチルーオレイン酸メチル系疑似 BDF において、ラウリン酸メチルが低温流動性に与える影響および添加物ウィンタリゼーションにより分離可能であるか検証した。

相分離の様相

ラウリン酸メチルーオレイン酸メチル二成分系および Span20 を添加した三成分系の相分離の様相を Fig. 3-9 に示す。ラウリン酸メチル系はパルミチン酸メチルおよびステアリン酸メチル系と比較して相分離の傾向が異なった。ラウリン酸メチル系では他の飽和 FAME の系と比較して、液相と固相が明確に分離している条件がほとんどなかった。さらに、デカンテーションによる固液分離が可能な条件でも固相の形成割合が高く、液回収率が低かった。さらには、添加濃度 0.75 と 1.0 wt%の試料では 1.0 wt%の試料がスラリー化せずに、より低い添加濃度である 0.75 wt%より高い温度で凝固した。添加濃度 2.0 wt%では微細な結晶粒子が析出することで靄のかかったような懸濁液を形成したが、実験した冷却温度の範囲では、懸濁状態の劇的な変化は観測されなかった。

液相分離物におけるラウリン酸メチル濃度の変動

液体がデカンテーションにより回収可能な条件の液相中のラウリン酸メチル除去率について Fig. 3-10 に示す。液相のラウリン酸メチル濃度が最も減少した条件は添加濃度 1.0 wt%、冷却温度 263K で初期濃度に比べて 16.3%のラウリン酸メチルが液相から除去された。次いで減少したのは添加濃度 0.50 wt%、冷却温度 264 K のときに 13.6%減少した。液相におけるラウリン酸メチルの除去率は他の飽和 FAME 系と比較して約 20%低い。この結果はラウリン酸メチルとオレイン酸メチルの融点差が小さく、そのため飽和 FAME－不飽和 FAME の両分子間の相互作用がパルミチン酸メチル系やステアリン酸メチル系に比べて強く、飽和 FAME の固体による液体取り込みが起こりやすい系であると推測する。この点については後述する。

液回収率および分離性能の評価

液回収率および液相中のラウリン酸メチル濃度の除去率を Table 3-5 に示す。液相のラウリン酸メチル濃度が減少した添加濃度 0.50 wt%、264 K における液回収率は 45.9%になり、さらに 1 K 低い 263 K の条件では液回収率が 14.5%まで減少した。液回収率が最も高くなったのは添加濃度 1.0 wt%、冷却温度 264K の条件だったが、このとき液相におけるラウリン酸メチルの濃度は原料と比較して約 2 wt%しか減少しなかった。これらの結果から、ラウリン酸メチル－オレイン酸メチル系の飽和 FAME 分離性能が Span20 ではほとんど改善していないと考えられる。

他の飽和 FAME 系とラウリン酸メチル系における固体形成の比較

ラウリン酸メチル系における他の飽和 FAME 系との固体形成の差異はオレイン酸メチルとの融点差ひいては炭素鎖長の差異によるものと考えられる。既往の研究では、脂肪酸系および脂肪酸エチルエステルの二成分系において融点差が 30 K より小さい場合では、異分子間の接触に要するエネルギーが同分子間の場合より小さく、異分子間で相互作用することでラウリン酸とオレイン酸が共晶点を持つことが報告されている [8,9]。このことから、ラウリン酸メチルーオレイン酸メチル系では飽和 FAME と不飽和 FAME 間で相互作用しやすく、パルミチン酸メチルやステアリン酸メチル系と比較して飽和 FAME の固体による液体の取り込みが起こりやすくなっていると考えられる。そのため、Span20 を用いた添加ウィンタリゼーションでは、Span20 がラウリン酸メチルの固化に対して作用しにくく、飽和 FAME の結晶成長面において非結晶化成分である不飽和 FAME が排除されにくいため、飽和 FAME の結晶による不飽和 FAME の取り込みが抑制されず、結果として相・成分分離性が改善されなかったと考えられる。

結果としてラウリン酸メチルーオレイン酸メチル系では添加物ウィンタリゼーションによる飽和 FAME の分離性はあまり改善されなかった。しかしながら、低温流動性に最も優れたキャノーラ油 BDF の CP である 270 K と比較して、ラウリン酸メチルーオレイン酸メチル系二成分系の CP は 265 K とより優れた値を示した。この低温流動性はおおよそ 2 号軽油と同等である。このことから、実油 BDF におけるラウリン酸メチルの低温流動性に対する影響はパルミチン酸メチルやステアリン酸メチルと比べてほとんどないと考えられ、実油 BDF の低温流動性改善はパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルの分離により達成可能である。

3-3-2. 飽和 FAME－Span 間の異脂肪酸基系

本項では疑似 BDF の飽和 FAME と Span の持つ脂肪酸基が異なる組み合わせの系で添加物ウィンタリゼーションを行い、相分離性や成分分離性に対する影響を調査した。調査対象には前節で Span によって飽和 FAME の低温分離性が大きく変化し、実油 BDF において低温流動性に大きく影響するパルミチン酸メチル系およびステアリン酸メチル系を選択した。

相分離の様相

パルミチン酸メチルーオレイン酸メチルーSpan60 系およびステアリン酸メチルーオレイン酸メチルーSpan40 系における相分離の様相を Fig. 3-11, 3-13 に示す。パルミチン酸メチルに対して Span60 を添加した場合では、Span40 と同様の傾向を示した。一方でステアリン酸メチル系に Span40 を添加した場合では、他の系では懸濁液を形成する添加濃度 1.0 wt%の条件でも相分離が起こらなかった。添加濃度を 2.0、4.0 wt%に増加すると固相と液相が分離した状態が得られた。このとき 2.0 wt%はデカンテーションにより上澄み液を回収することができたが、4.0 wt%では微細な粒子が懸濁液を形成していたため上澄み液の回収は困難であった。

液相分離物における飽和 FAME 除去率と液回収率

パルミチン酸メチルーオレイン酸メチルーSpan60 系およびステアリン酸メチルーオレイン酸メチルーSpan40 系での分離した液相における飽和 FAME の除去率についての結果を Fig. 3-12 および Fig. 3-14 に示す。パルミチン酸メチルー

Span60 系では相分離性と同様に、同一脂肪酸基の組み合わせと類似した飽和 FAME 除去率の傾向を示した。ステアリン酸メチルーSpan40 系では 1.0 wt%から 4.0 wt%における飽和 FAME 除去率については他の系と同様に添加濃度の増加とともに飽和 FAME 除去率も減少した。

液回収率は目視により相分離性が良好であると判断した条件でデカンテーションを行ったところ、パルミチン酸メチルーSpan60 系では添加濃度 0.50 wt%、冷却温度 280 K において 77.9%の液回収率になり、ステアリン酸メチルーSpan40 系では添加濃度 2.0 wt%、冷却温度 291 K において 80.4%の液回収率となった。

飽和 FAME と Span 間の炭素鎖長の組み合わせの影響

ステアリン酸メチルーSpan40 系の低い添加濃度における相分離性への影響が希薄なのは、ステアリン酸メチルと Span40 の間の融点差が小さいことが原因の可能性がある。Table 3-6 に示した飽和 FAME および Span の融点について比較すると、相分離性が変化した系の飽和 FAME と Span の融点差は 10 K より高い組み合わせであり、Span の影響が小さかったステアリン酸メチルと Span40 の間の融点差は 7K と他の系に比べて小さいことが分かる。また、界面活性剤がテンプレート効果を発揮するためには、結晶化する油相成分よりも高い融点を有している必要があるとされている［8］。このことから、Span 分子が疑似 BDF の低温分離性を変化させるためには結晶化成分である飽和 FAME との融点差がある程度大きい必要がある。この傾向はラウリン酸メチルーオレイン酸メチル系における飽和 FAME と不飽和 FAME の融点差の小さい系での分離性の低さに共通する要素がある。これらのことから、Span の添加により飽和 FAME の分離を促進する為には

1. 主成分となる飽和 FAME と不飽和 FAME の融点差が 30 K より高いこと

2.　飽和 FAME よりも Span の融点が 10 K より高いこと

が条件であるといえる。

3-3-3. 脂肪酸および D-ソルビトールの低温分離性に及ぼす影響

添加物ウィンタリゼーションの添加物として Span を構成する脂肪酸および D-ソルビトールを用いることで、Span の分子構造ごとの疑似 BDF の低温分離性に対する影響を考察した。界面活性剤である Span は親水基であるソルビタン基と疎水基である脂肪酸基に分けられ、脂肪酸基が飽和 FAME と相互作用することで結晶化に対して影響を及ぼし、一方でソルビタン基が立体障害や極性により結晶成長を阻害していると推測する。それらの Span の構造的要素が単独でどのように疑似 BDF の粒子形状に影響を与えるか実験的に調査した。

相分離の様相

パルミチン酸メチル系に対してパルミチン酸を、ステアリン酸メチル系に対してステアリン酸を、パルミチン酸メチル系に D-ソルビトールを添加した際のウィンタリゼーションにおける相分離の様相を Fig. 3-15 および Fig. 3-17、Fig. 3-19 にそれぞれ示す。

脂肪酸を添加した系では、FAME 混合物に対して脂肪酸の混和性が高く、1.0 wt%以上の添加濃度でも Span のような室温における添加物粒子による濁りは発生しなかった。

パルミチン酸メチルーパルミチン酸系ではパルミチン酸を添加することで二成分系の CP よりも高い温度で試料全体が固化するようになった。これは添加物であるパルミチン酸の融点が 335 K と Span40 の融点よりも高い温度であり、結晶形成において分子構造中の OH 基による二量体を形成して安定化する［10,11］ことが要因であると示唆される。冷却に際してパルミチン酸が OH 基による二量体を形成して規則的な分子配列をするため、パルミチン酸メチルよりも容易に固体を形成し、その固体表面を利用して構造類似性を有するパルミチン酸メチルが誘発されるように固体を形成した結果であると思われる。相分離性については 0.50 wt%以下の添加濃度では相分離性に対する影響がほとんどなく、僅かな液相が回収できるだけであった。脂肪酸を 1.0~1.5 wt%添加した条件において相分離性が変化し、低い冷却温度でも相分離性が向上した。さらに添加濃度を 2.0 wt%にすると結晶析出量が増加し、相分離性は低下した。

ステアリン酸メチルーステアリン酸系では、Span60 を添加した際の独特な針状結晶の析出は観測されなかった。ステアリン酸を添加した系では、パルミチン酸を添加した系のように結晶化温度が上昇することはなかった。相分離性はパルミチン酸メチルーパルミチン酸系と同様の傾向を示し、添加濃度 1.5 wt%において相分離性が向上したが、2.0 wt%の条件では再び相分離性は低下した。

パルミチン酸メチルに対して D-ソルビトールを添加した系では、D-ソルビトールは FAME 混合物に対してまったく混和しなかった。これは D-ソルビトールの OH 基による親水性が原因である。結晶化における様相はパルミチン酸を添加した場合と同様に二成分系の CP より高い温度で結晶が析出するようになった。相分離性については、二成分系 CP から 4K 高い冷却温度において添加濃度に依らず一様に相分離した状態になったが、添加濃度による固液分離性の変化はなかった。

液相分離物における飽和 FAME 除去率

パルミチン酸メチルーパルミチン酸系をおよびステアリン酸メチルーステアリン酸系、パルミチン酸メチルーD-ソルビトール系のウィンタリゼーションによる液相の飽和 FAME 除去率を Fig. 3-16 および Fig. 3-18、Fig. 3-20 にそれぞれ示す。脂肪酸添加系では Span 添加系と同様に相分離性が向上した条件において液相からの飽和 FAME 除去率が向上した。最も飽和 FAME 除去率が高かったのは、パルミチン酸メチル系では添加濃度 1.5 wt%の冷却温度 283 K であり、ステアリン酸メチル系では添加濃度 2.0 wt%の冷却温度 289 K の条件であった。

パルミチン酸メチルーD-ソルビトール系では、相分離性が得られた条件の液相においても飽和 FAME 除去率がほぼ変化しなかった。

液回収率および CP の評価

パルミチン酸メチルーパルミチン酸系をおよびステアリン酸メチルーステアリン酸系の液回収率と CP の測定結果を Table 3-7 と Table 3-8 にそれぞれ示す。パルミチン酸メチルーパルミチン酸系では、液回収率が高い値を示したのは添加濃度 1.0 と 1.5 wt%の 285 K の条件で約 80%の液相が回収できた。CP の改善効果が高かったのは比較的高い添加濃度域であり、最も改善効果が高かったのは添加濃度 1.5 wt%、冷却温度 284 K において CP が 6 K 改善された。

ステアリン酸メチルーステアリン酸系では、液回収率が高い値を示したのは添加濃度 1.5 wt%の冷却温度 292 K の条件で約 55%の液相が回収できた。CP については高添加濃度・低冷却温度の条件において改善効果が高くなる傾向にあり、6~8 K の改善効果が得られた。

D-ソルビトール系はほとんどの条件で回収可能な液相が極めて少なく、液相の飽和 FAME 除去率もほぼ変化していないため、D-ソルビトール分子自体は FAME 混合物の相分離性に対する影響がほとんどないことが分かった。

添加物分子構造による低温分離性に対する影響

添加物ウィンタリゼーションにおける Span 分子の分子構造の影響を調査するために脂肪酸および D-ソルビトールを用いて添加物ウィンタリゼーションを行った。脂肪酸を添加した系では、Span と比べて高い添加濃度において低温分離性が変化し、ウィンタリゼーションによる飽和 FAME の分離性能が向上した。分離性能の改善により高い添加濃度を要したのは、脂肪酸の FAME との分子構造の差異がほとんどなく添加物の飽和 FAME の結晶成長阻害効果が低いことが要因である。結晶成長阻害効果が低いのは、Span のようなソルビタン基による立体障害や複数の OH 基がないためである。D-ソルビトール添加系は添加物と飽和 FAME の間に分子構造の類似性が皆無であり、添加物と飽和 FAME の相互作用が全くないため、飽和 FAME の低温分離性がほとんど変化しなかった。これらの結果から、Span 分子は添加物ウィンタリゼーションにおいて、親油性を有する脂肪酸基が飽和 FAME との構造類似性に基づく相互作用によって飽和 FAME の結晶化機構に寄与し、一方で親水性を有するソルビタン基によって Span の凝集体を形成し、立体障害や複数の OH 基の極性によって結晶成長阻害効果を発揮することで飽和 FAME の低温分離性を劇的に変化させていると考えられる。

3-4. 総括

BDF における代表的な飽和 FAME を含む疑似 BDF の Span 添加物ウィンタリゼーションを行い、Span の分子構造が粒子形状や粒子凝集状態に対する影響について調査した。

飽和 FAME と Span の脂肪酸基が同一の系において、界面活性剤である Span の作用がその添加濃度の変化に比例して、飽和 FAME の固体形状が変化することで低温分離性の向上に寄与していることが分かった。

第一段階として Span の添加濃度が低濃度（0.30 wt%程度）領域では、Span 分子は FAME 混合物に溶存した状態であり、結晶化した飽和 FAME の表面に吸着することで結晶成長を阻害していると推定される。そのため Span が低濃度の系では飽和 FAME の成長が阻害されることで三次元的ネットワーク構造の形成が疎になり大きな閉間隙に液相が取り込まれている状態が視認できた。

第二段階として Span の添加濃度が中濃度（0.50 wt%程度）領域では、Span 分子が分子内の OH 基の影響により集合体を形成するようになり、その集合体が飽和 FAME の種晶として作用していると考える。Span の凝集体を種晶としているため、結晶成長の初期段階では飽和 FAME がネットワーク構造を形成せず、Span 集合体の表面で高純度な飽和 FAME 結晶が成長すると推定される。しかし結晶成長が進むにつれて結晶粒子がより安定な状態になろうとして結晶粒子同士での凝集や壁面への吸着が起こる。これらの過程がなされることでデカンテーションのような簡便な分離操作で固液分離が容易な状態が形成される。

第三段階として Span の添加濃度が高濃度（1.5 wt%程度）領域では、Span 分子による集合体数の増加に伴い種晶が増加する。その結果、多数の核が結晶成長することで微細な結晶粒子群が形成され懸濁液化し、さらに余剰な Span 分子が結晶表面に吸着することで結晶同士の凝集が抑制されている。

上述のような Span による飽和 FAME の固体形状の変化は Span 集合体を形成するための両親媒性物質であることが重要であるため、脂肪酸やソルビトール単一では Span ほどの飽和 FAME の固体形状の変化が起こらなかった。

ラウリン酸メチル系のように飽和 FAME と不飽和 FAME の融点差が小さい系では、FAME 成分同士の相互作用において異分子間の相互作用が優勢になり、飽和 FAME の結晶化による液相取り込みがより一層起こりやすくなるため Span による分離性能の向上が発現しにくいことが分かった。なお、そのように飽和 FAME と不飽和 FAME の融点差が小さい場合では、元来の低温流動性が優れた BDF であり、ウィンタリゼーションのように飽和 FAME の分離による低温流動性の改善を必要としない。

本研究により、FAME 混合物に対する Span 分子による飽和 FAME の固体形状の変化は、両親媒性物質である Span が集合体を形成して種晶として作用すること、結晶表面に吸着することで結晶成長を阻害するふたつの要素によって成り立っていることが分かった。

参考文献

[1] M.E. González, et al. Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties. Fuel 81 (2002) 33–39.

[2] Joáo A. P. Coutinho, et al. Measurement and Modeling of Biodiesel Cold-Flow Properties. Energy Fuels 24 (2010), 2667–2674.

[3] Wuhua Chen, et al. Crystallization behaviors of biodiesel in relation to its rheological properties. Fuel 171 (2016) 178–185

[4] Robert Dunn. Winterized Methyl Esters from Soybean Oil:An Alternative Diesel Fuel With Improved Low- Temperature Flow Properties. SAE Technical Papers (1997).

[5] Fabrícia Gasparini, et al. EN 14103 adjustments for biodiesel analysis from different raw materials, including animal tallow containing C17, world renewable energy congress, Linköping Sweden, (2011) 8-13,

[6] 佐藤清隆．油脂の結晶化–バルク系と分散系の比較–．オレオサイエンス，第 5 巻，第 1 号（2005）3–11.

[7] Hirokuni Yamamoto, et al. Production of organic micro-crystals by using templated crystallization as nucleation trigger. Journal of Crystal Growth 373 (2013) 69–72

[8] M.C. Costa, et al. Phase diagrams of mixtures of ethyl palmitate with fatty acid ethyl esters. Fuel 91 (2012) 177–181.

[9] Tohru Inoue, et al. Solid–liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 2. Mixtures of oleic acid with lauric acid, myristic acid, and palmitic acid. Chemistry and Physics of Lipids 127 (2004) 161–173.

[10] 佐藤清隆．　長鎖脂肪酸の結晶多形と結晶化機構．Journal of the Japanese

Association for Crystal Growth, 11, No,4 (1984) 157–175.

[11] Gabin Gbabode, et al. Fatty acids polymorphism and solid-state miscibility Pentadecanoic acid–hexadecanoic acid binary system. Journal of Alloys and Compounds 469 (2009) 539–551.

Table 3-1 Carbon chain length and melting point of samples.

	Carbon chain length and double bond	Melting point [K]
Methyl palmitate	C16:0	311.0
Methyl stearate	C18:0	301.3
Methyl laurate	C12:0	278.4
Methyl oleate	C18:1	253.0
Span60	C16:0	317.3
Span40	C18:0	323.6
Span20	C12:0	278*
Palmitic acid	C16:0	335.7
Stearic acid	C18:0	342.8

* The melting point of Span20 did not measured by DSC. This value was determined by visually observation.

Table 3-2 Combination of additives and saturated FAME–methyl oleate mixtures.

	Saturated FAME		
Additive	palmitate (C16)	stearate (C18)	laurate (C12)
Sorbitan fatty acid ester			
Span40 (C16)	C16:C16	C18:C16	-
Span60 (C18)	C16:C18	C18:C18	-
Span20 (C12)	-	-	C12:C12
Fatty acid			
Palmitic acid (C16)	C16:C16	-	-
Stearic acid (C18)	-	C18:C18	-
D-sorbitol (hydrophilic)	hydrophilic effect	–	–

Table 3-3 Separation performance of additive winterization in methyl palmitate–methyl oleate—Span40 systems.

condition	Cooling temperature [K]	Recovery ratio [%]	CP [K]	ΔCP [K]
Raw material			282	
0.25wt%	281	34.2	277	-5
0.5wt%	281	67.9	274	-8
1.0wt%	281	83.3	278	-4
0.25wt%	280	27.4	276	-6
0.5wt%	280	64.1	273	-9
1.0wt%	280	71.8	277	-5

Table 3-4 Separation performance of additive winterization in methyl stearate–methyl oleate–Span60 systems.

condition	cooling temperature [K]	recovery ratio [%]	CP [°C]	ΔCP [°C]
Raw material			292	-
0.5wt%	291	73.6	286	-6
	290	53.6	286	-6
1.0wt%	289	80.4	284	-8
	288	71.3	283	-9
	287	61	282	-10
	286	53.6	281	-11
	285	50.1	279	-13
	284	31.8	278	-14
	283	27.9	278	-14
1.5wt%	289	78.5	287	-5
	288	73	284	-8
	287	59.7	283	-9
	286	53.2	281	-11
	285	45.1	280	-12
	284	32.3	279	-13
	283	33.62	279	-13

Table 3-5 Separation performance of additive winterization in methyl laurate–methyl oleate–Span20 systems.

condition	Cooling temperature [K]	saturated FAME concentration [wt%]	Removal ratio [%]	liquid recovery [%]
Raw material		55.0		
0.5wt%	264	47.5	−13.6	45.9
1.0wt%	264	57.1	3.9	79.3
1.0wt%	263	46.0	−16.3	14.5

Table 3-6 Absolute value differences in melting point between saturated FAMEs and additives.

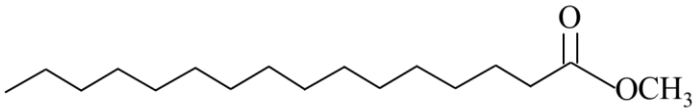
	system		
additive	palmitate	stearate	laurate
Span40	16	7	-
Span60	22	13	-
Span20	-	-	3
methyl oleate	46	55	23
Palmitic acid	35	-	
Stearic acid	-	33	
D-sorbitor	67	-	

Table 3-7 Separation performance of additive winterization in methyl palmitate–methyl oleate–palmitic acid systems.

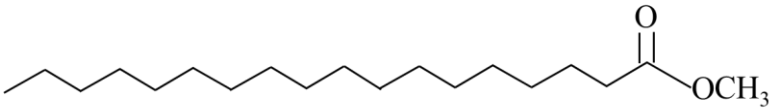
condition	Cooling temperature [K]	Recovery ratio [%]	CP [K]	ΔCP [K]
Raw material			282	
0.1wt%	285	46.75	280	-2
0.25wt%	285	56.5	279	-3
0.5wt%	285	63.025	279	-3
1wt%	285	82.275	281	-1
1.5wt%	285	77.725	280	-2
2wt%	285	40.125	279	-3
1wt%	284	48.825	279	-3
1.5wt%	284	65.25	278	-4
2wt%	284	32.55	278	-4
1wt%	283	20.475	278	-4
1.5wt%	283	42.225	276	-6
2wt%	283	28.825	277	-5

Table 3-8 Separation performance of additive winterization in methyl stearate–methyl oleate–stearic acid systems.

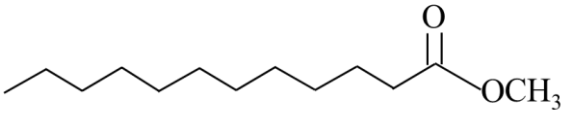
condition	Cooling temperature [K]	Recovery ratio [%]	CP [K]	ΔCP [K]
Raw material			292	
1wt%	292	28.1	286	-6
1.5wt%	292	54.9	287	-6
2wt%	292	28.1	287	-6
1wt%	291	19.1	285	-7
1.5wt%	291	36.5	284	-8
2wt%	291	34.4	285	-7
0.5w	290	17.3	--	
1wt%	290	24.3	286	-6
1.5wt%	290	33.1	284	-8
2wt%	290	24.7	283	-9
1wt%	289	19.8	287	-5
1.5wt%	289	30.9	284	-8



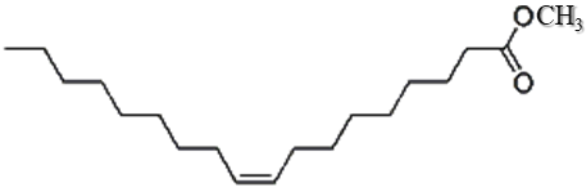
(a) Methyl palmitate (C16:0)



(b) Methyl stearate (C18:0)

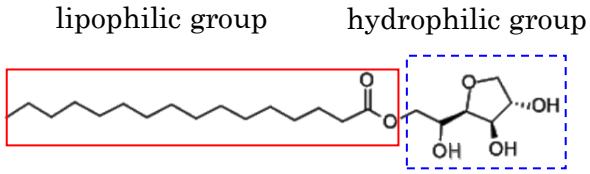


(c) Methyl laurate (C12:0)

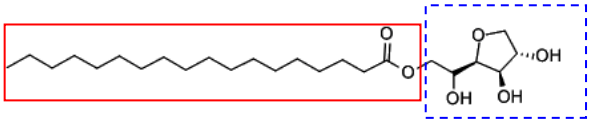


(d) Methyl oleate (C18:1)

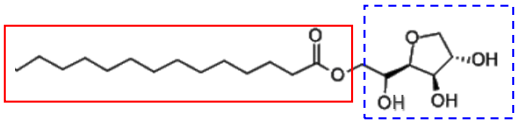
Fig. 3-1-(A) The molecular structure of FAMEs.



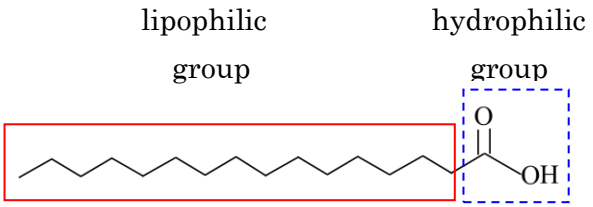
(f) Span40 (Sorbitan monopalmitate)



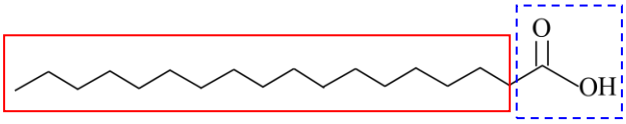
(g) Span60 (Sorbitan monopalmitate)



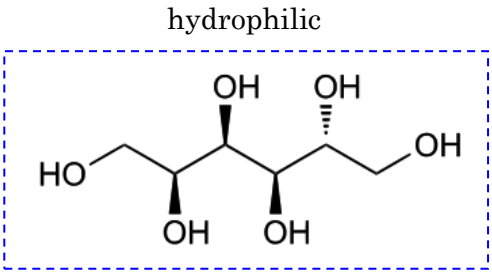
(h) Span20 (Sorbitan monolaurate)



(i) Palmitic acid

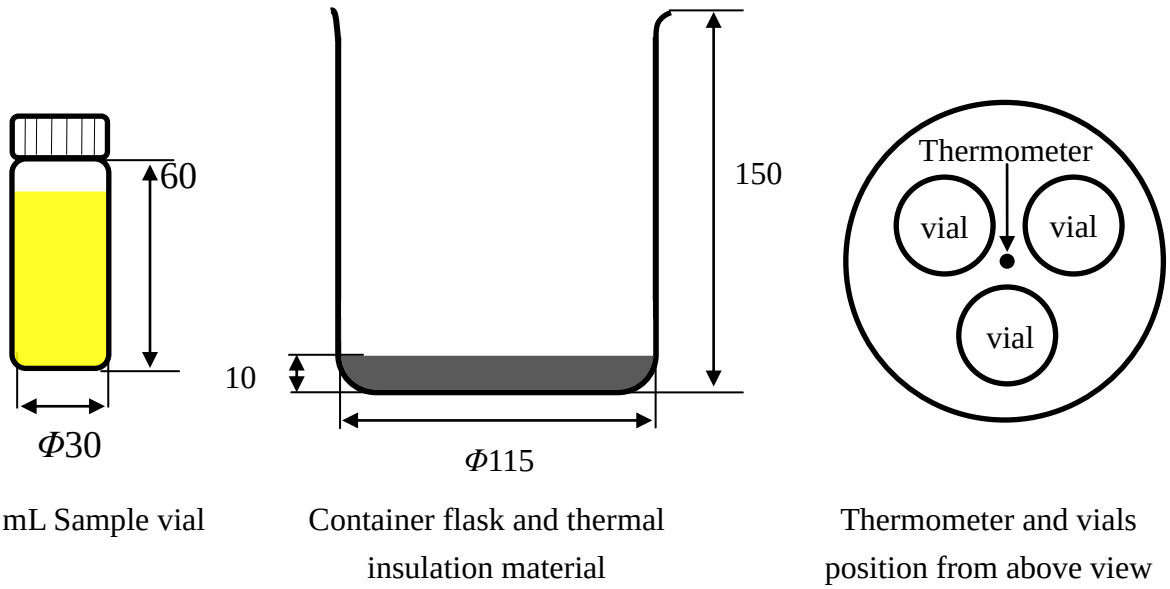


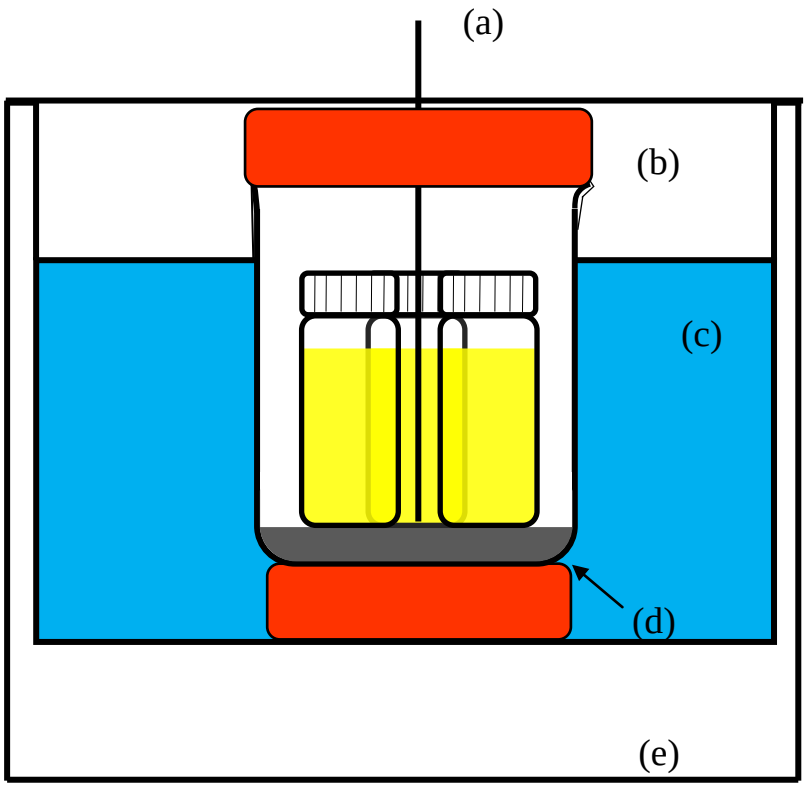
(j) Stearic acid



(k) D-sorbitol

Fig. 3-1-(B) The molecular structure of additives.





(a) Type K thermocouple (b) Weight
(c) Coolant (d) Thermal insulation material
(e) Thermostat bath

Fig. 3-2 A schematic image of cooling apparatus of the additive winterization processes.

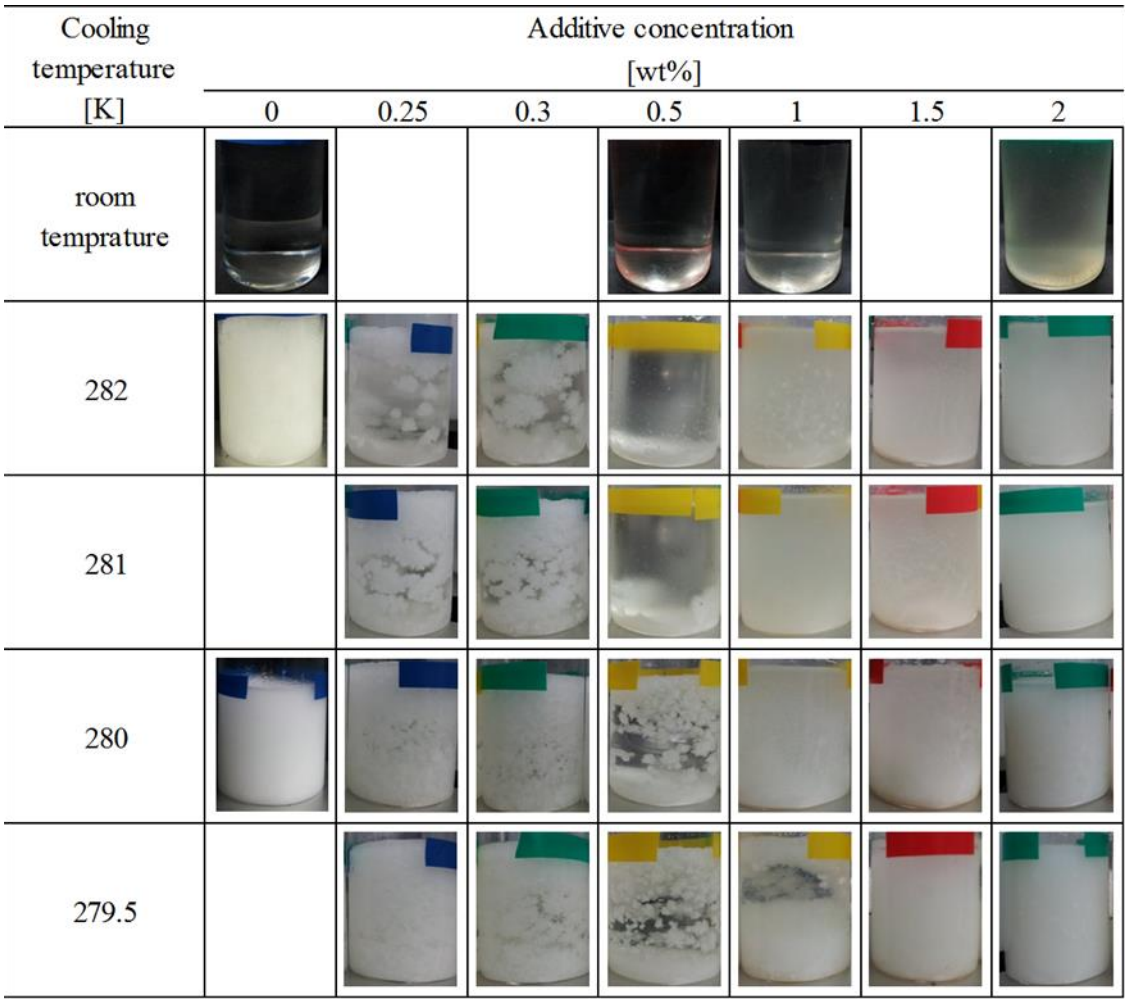


Fig. 3-3 Appearance of phase separation in methyl palmitate-methyl oleate-Span40 systems at various additive concentration and temperatures.

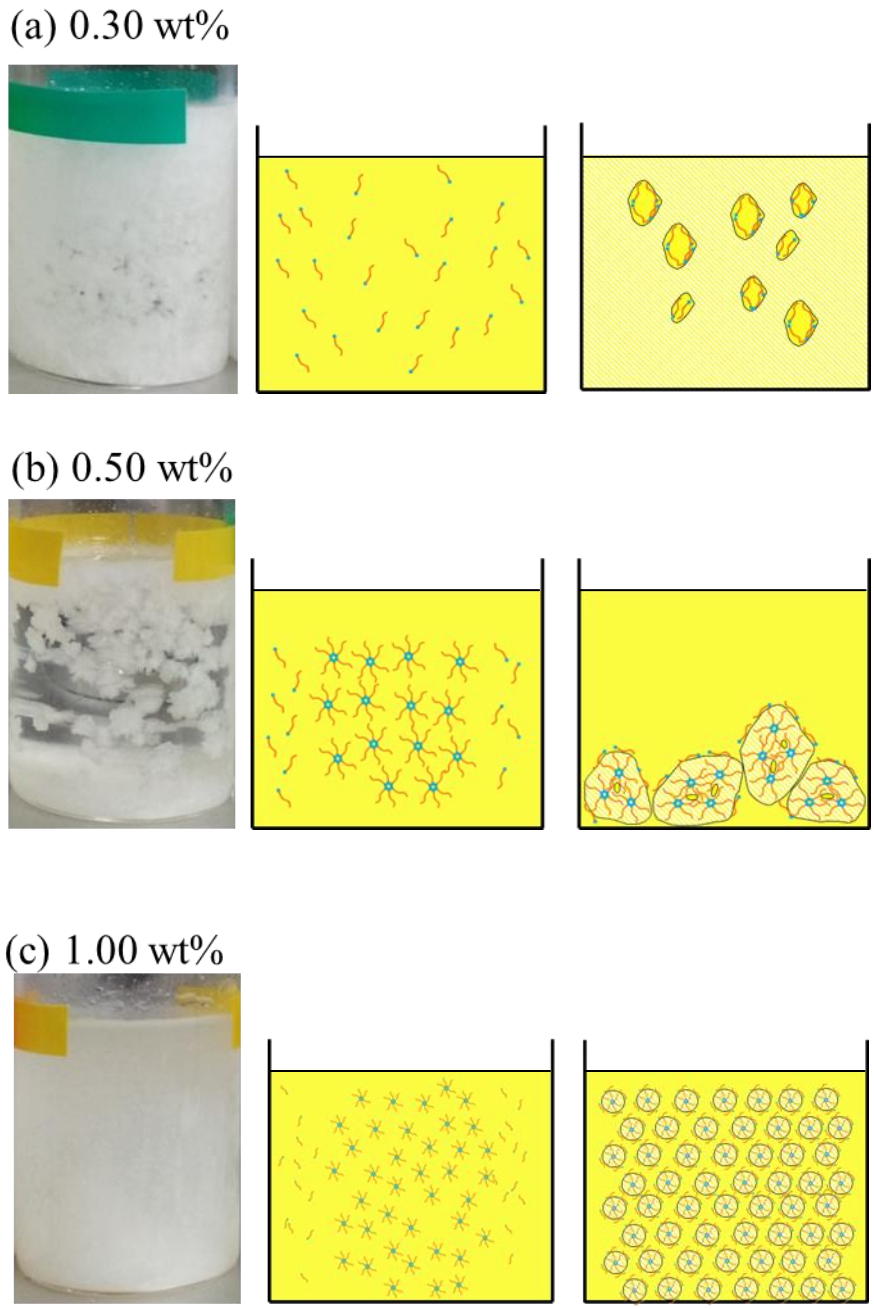


Fig. 3-4 A schematic images of the effect of Spans on phase separation property of FAME mixture.

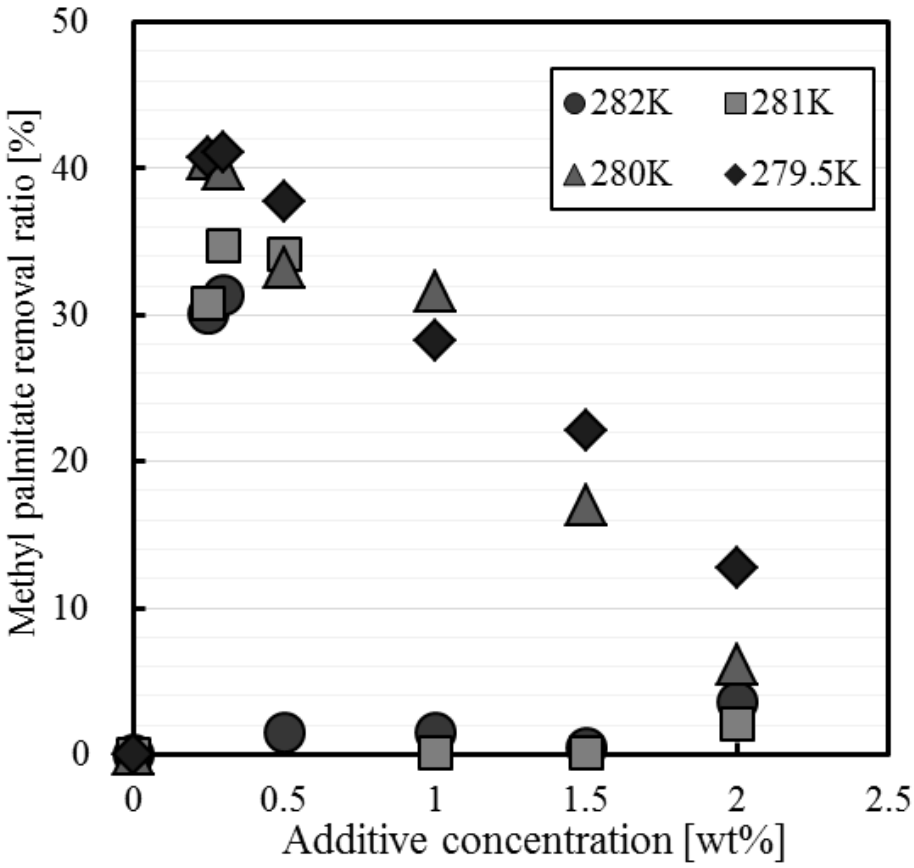


Fig. 3-5 Removal ratio of methyl palmitate in the liquid phase in methyl palmitate-methyl oleate-Span40 systems at various additive concentrations and temperatures.

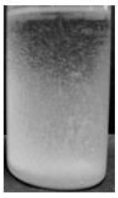
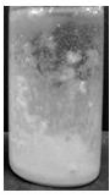
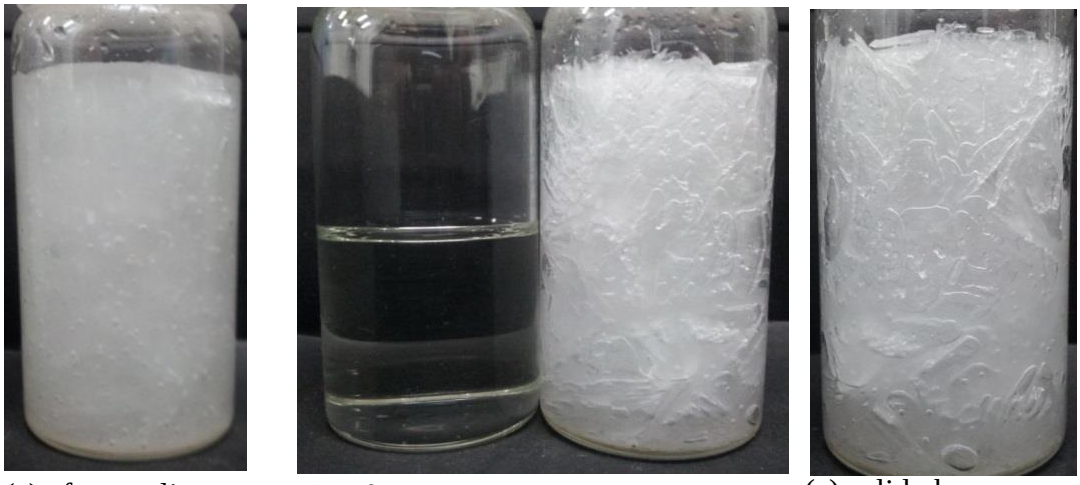
Cooling temperature [K]	Additive concentration [wt%]			Cooling temperature [K]	Additive concentration [wt%]		
	0.5	1	1.5		0.5	1	1.5
292				287			
291				286			
290				285			
289				284			
288				283			

Fig. 3-6 Appearance of phase separation in methyl stearate-methyl oleate-Span60 systems at various additive concentration and temperatures.

288K　1.0wt% (recovery 71.3%)

(a) after cooling　(b) after separation　(c) solid phase

285K　1.0wt% (recovery 50.1%)



(a) after cooling　(b) after separation　(c) solid phase

Fig. 3-7 Appearance of separated each phase in methyl stearate-methyl oleate-Span60 systems.

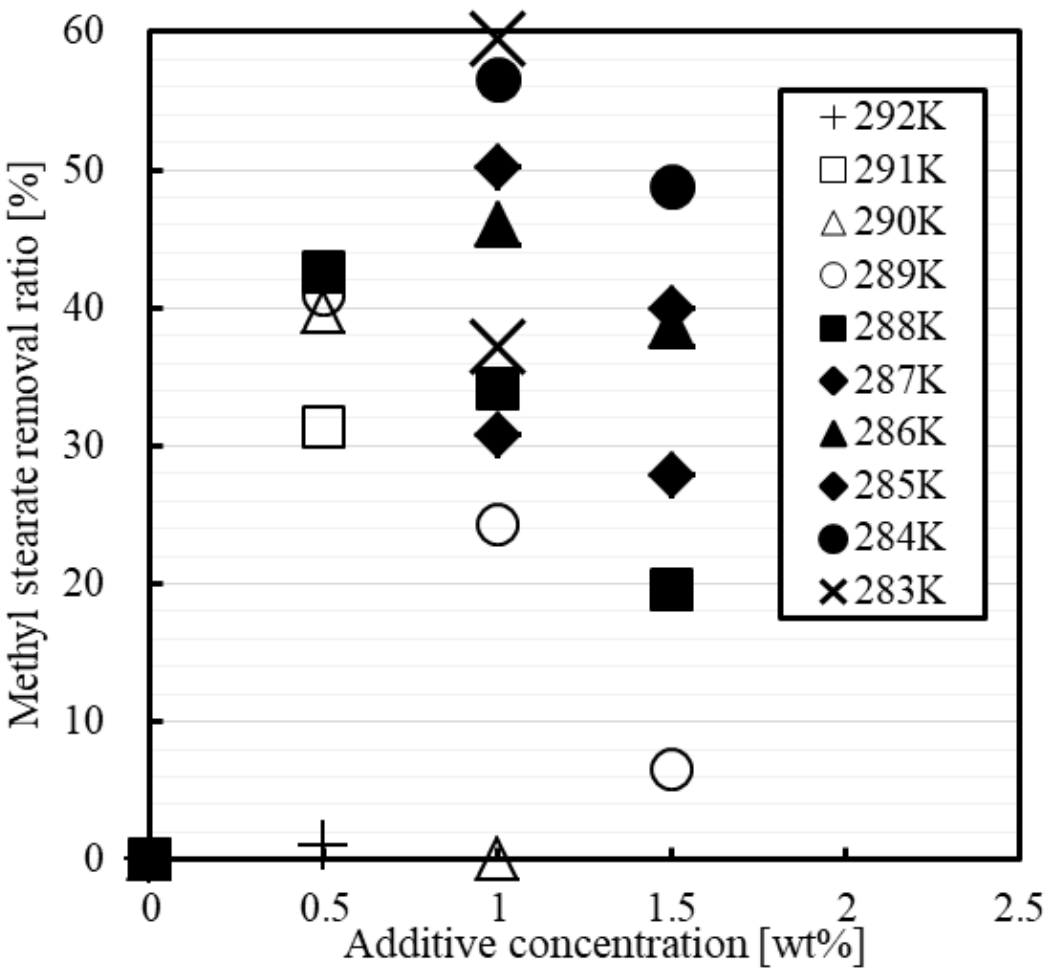


Fig. 3-8 Removal ratio of methyl stearate in the liquid phase in methyl stearate-methyl oleate-Span60 systems at various additive concentrations and temperatures.

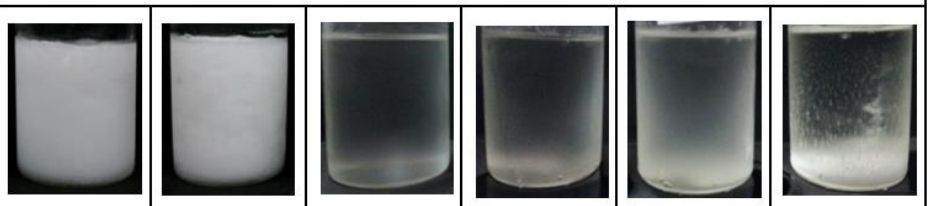
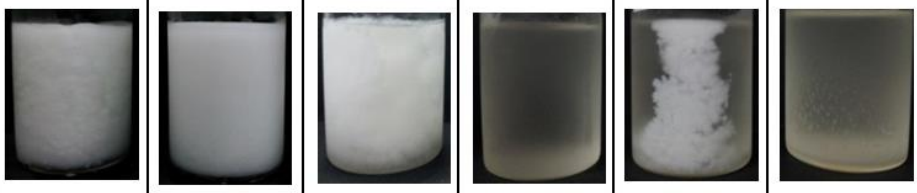
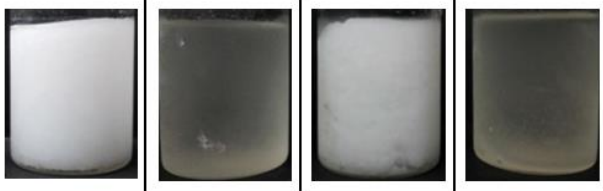
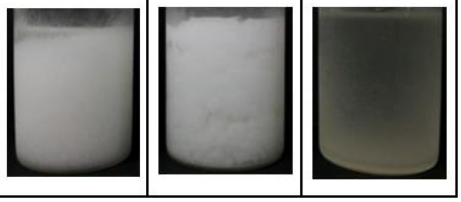
Temperature	Additive concentration [wt%]					
[K]	0	0.25	0.5	0.75	1	2
265						
264						
263						
262						

Fig. 3-9 Appearance of phase separation in methyl laurate-methyl oleate-Span20 systems at various additive concentration and temperatures.

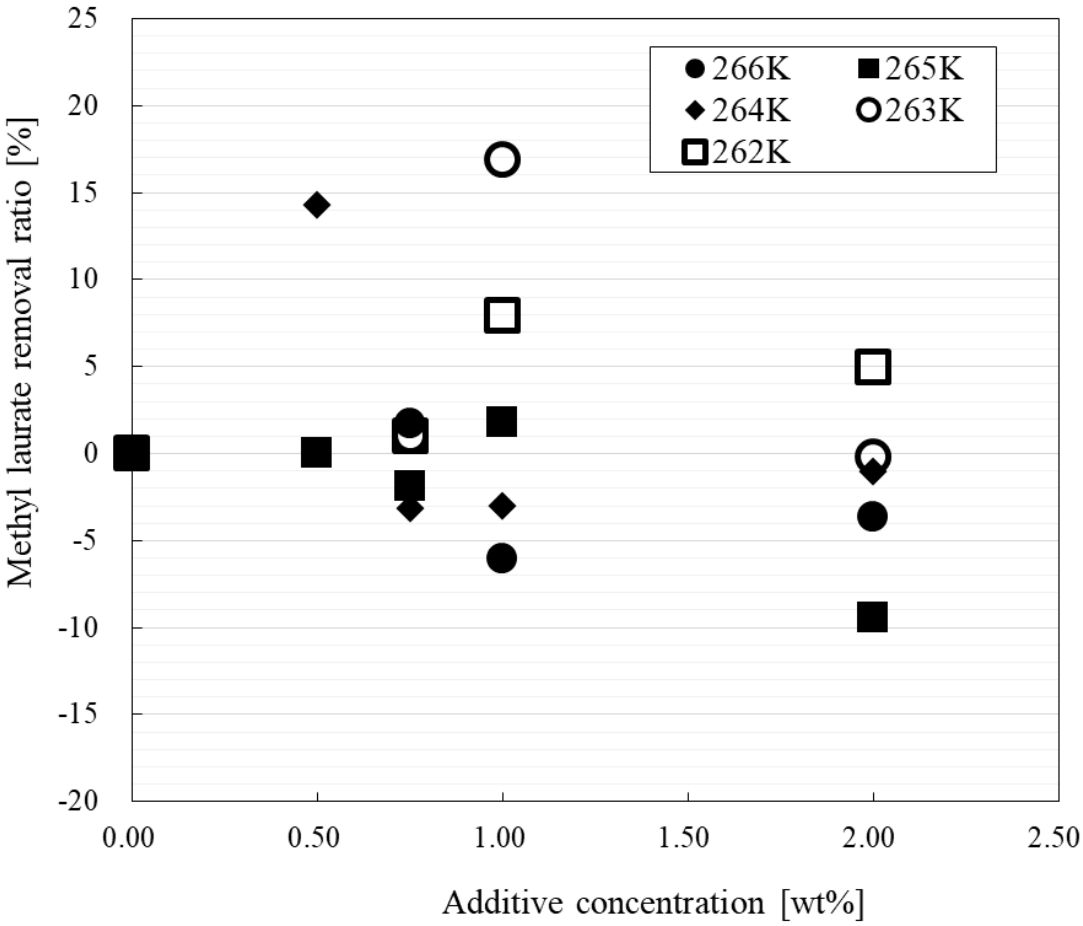


Fig. 3-10 Removal ratio of methyl laurate in the liquid phase in methyl laurate-methyl oleate-Span20 systems at various additive concentrations and temperatures.

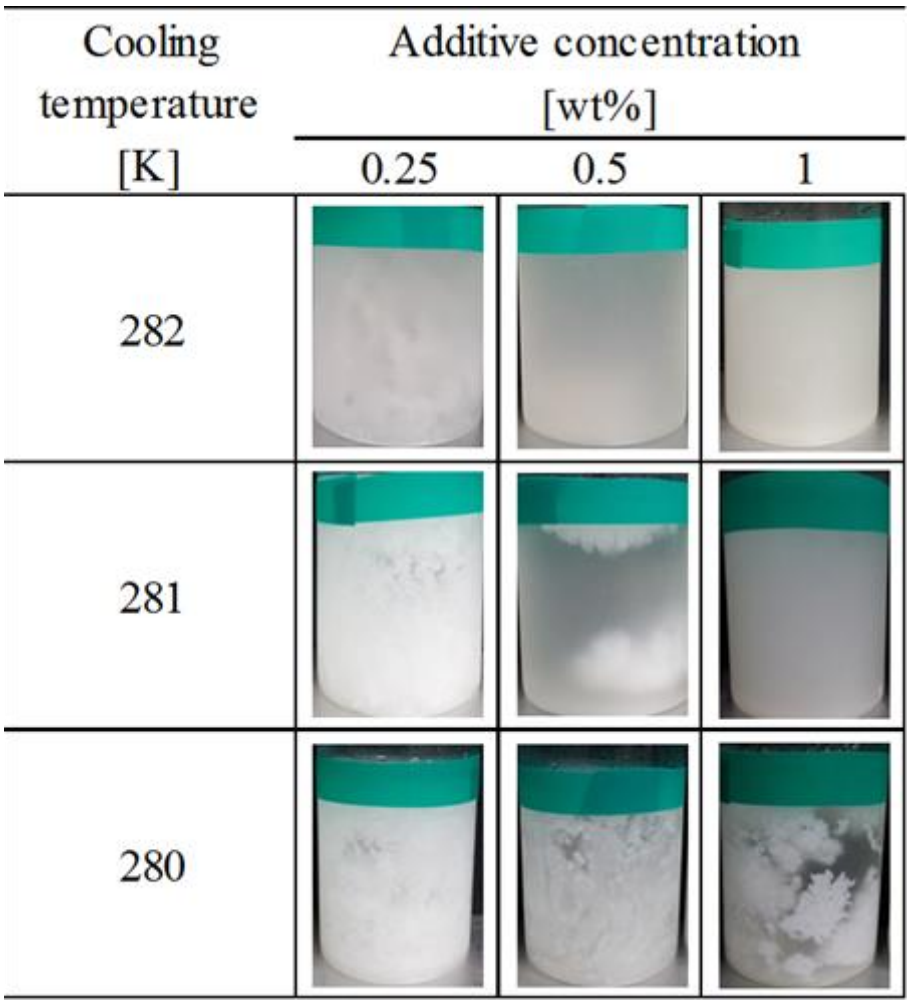


Fig. 3-11 Appearance of phase separation in methyl palmitate-methyl oleate-Span60 systems at various additive concentration and temperatures.

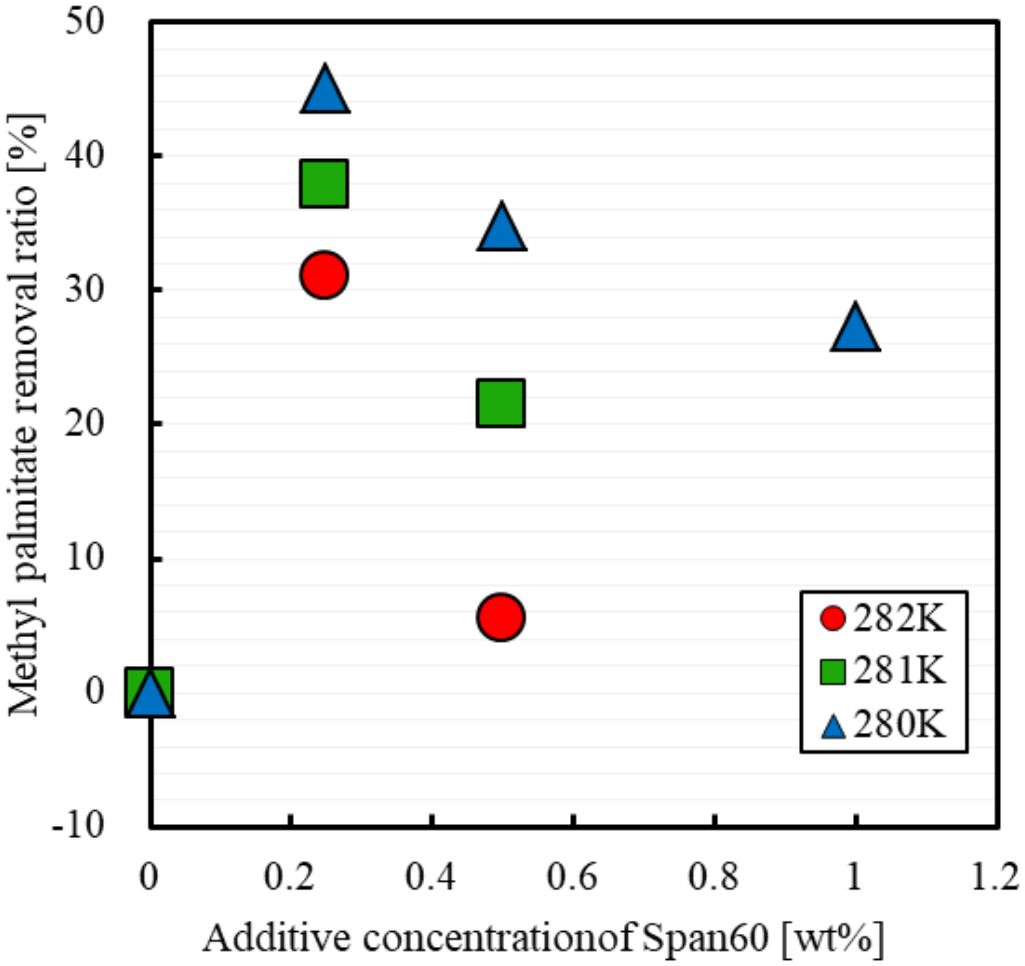


Fig. 3-12 Removal ratio of methyl palmitate in the liquid phase in methyl palmitate-methyl oleate-Span60 systems at various additive concentrations and temperatures.

Cooling temperature [K]	Additive concentration [wt%]				
	0.25	0.5	1	2	4
292					
291					
290					

Fig. 3-13 Appearance of phase separation in methyl stearate-methyl oleate-Span40 systems at various additive concentration and temperatures.

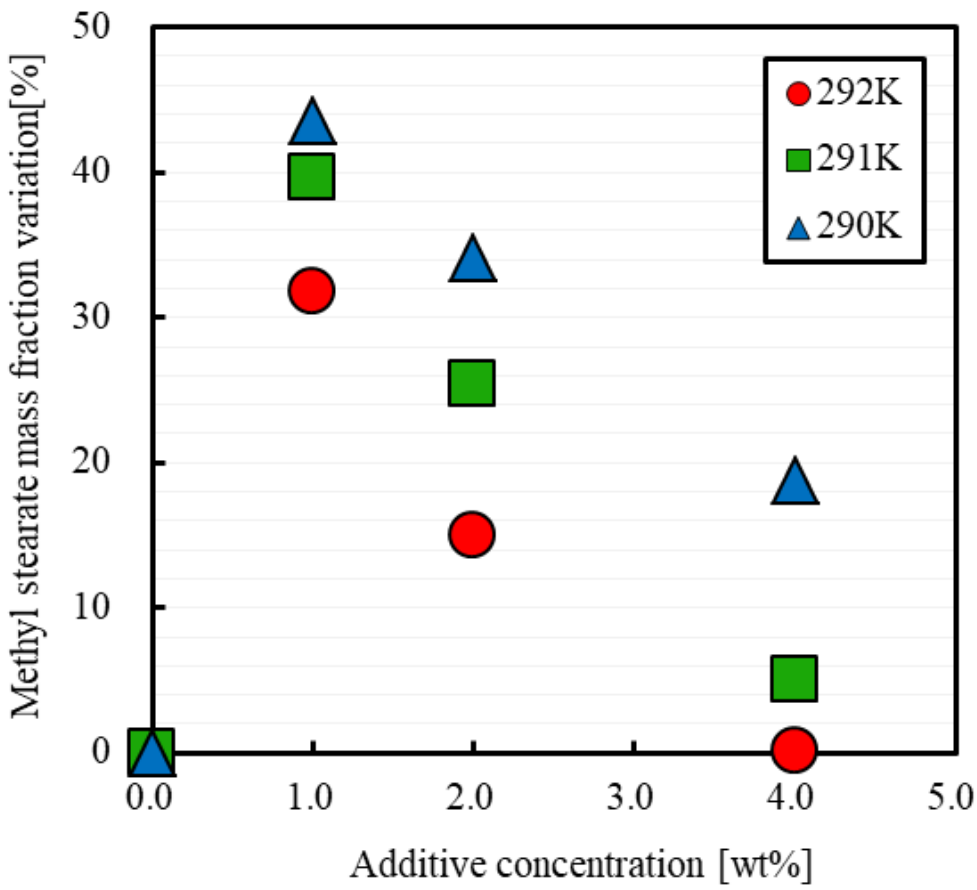


Fig. 3-14 Removal ratio of methyl stearate in the liquid phase in methyl stearate-methyl oleate-Span40 systems at various additive concentrations and temperatures.

Temperature	Additive concentration [wt%]					
[K]	0.1	0.3	0.5	1	1.5	2
285						
284						
283						

Fig. 3-15 Appearance of phase separation in methyl palmitate-methyl oleate-palmitic acid systems at various additive concentration and temperatures.

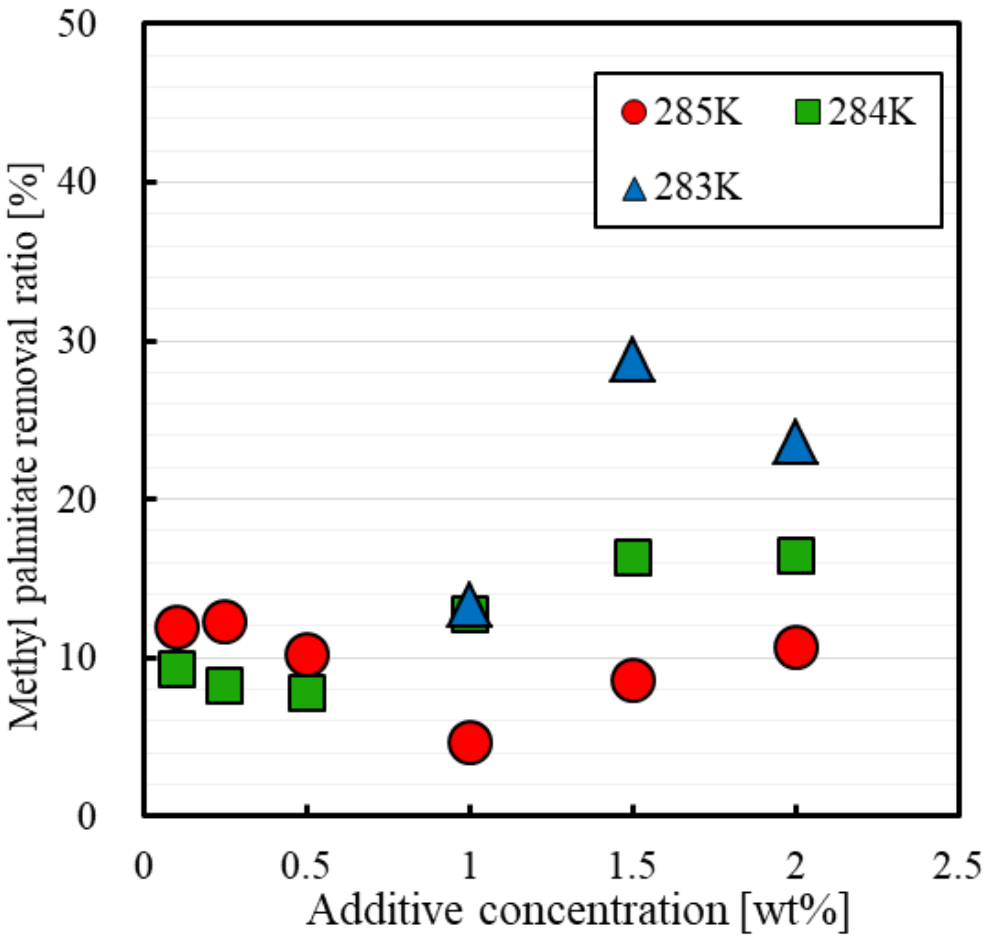


Fig. 3-16 Removal ratio of methyl palmitate in the liquid phase in methyl palmitate-methyl oleate-palmitic acid systems at various additive concentrations and temperatures.

Temperature	Additive concentration [wt%]			
[K]	0.5	1	1.5	2
292				
291				
290				

Fig. 3-17 Appearance of phase separation in methyl stearate-methyl oleate-stearic acid systems at various additive concentration and temperatures.

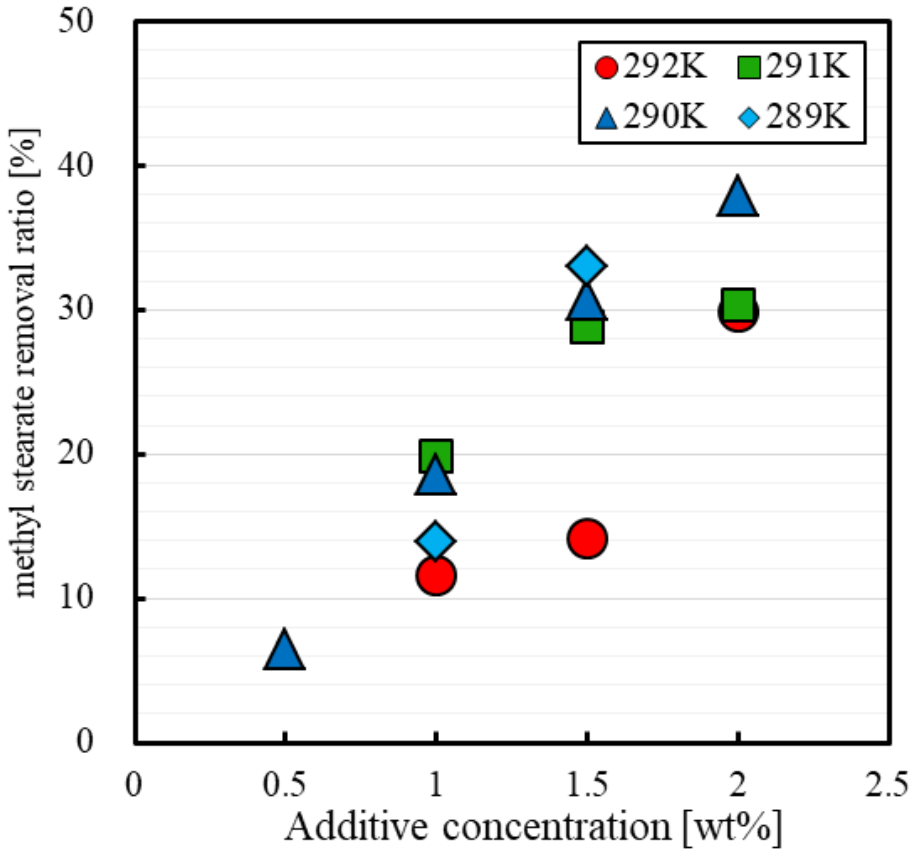


Fig. 3-18 Removal ratio of methyl laurate in the liquid phase in methyl stearate-methyl oleate-stearic acid systems at various additive concentrations and temperatures.

Temperature	Additive concentration [wt%]		
[K]	0.05	0.1	0.3
286			
285			
284			

Fig. 3-19 Appearance of phase separation in methyl palmitate-methyl oleate-D-sorbitol systems at various additive concentration and temperatures.

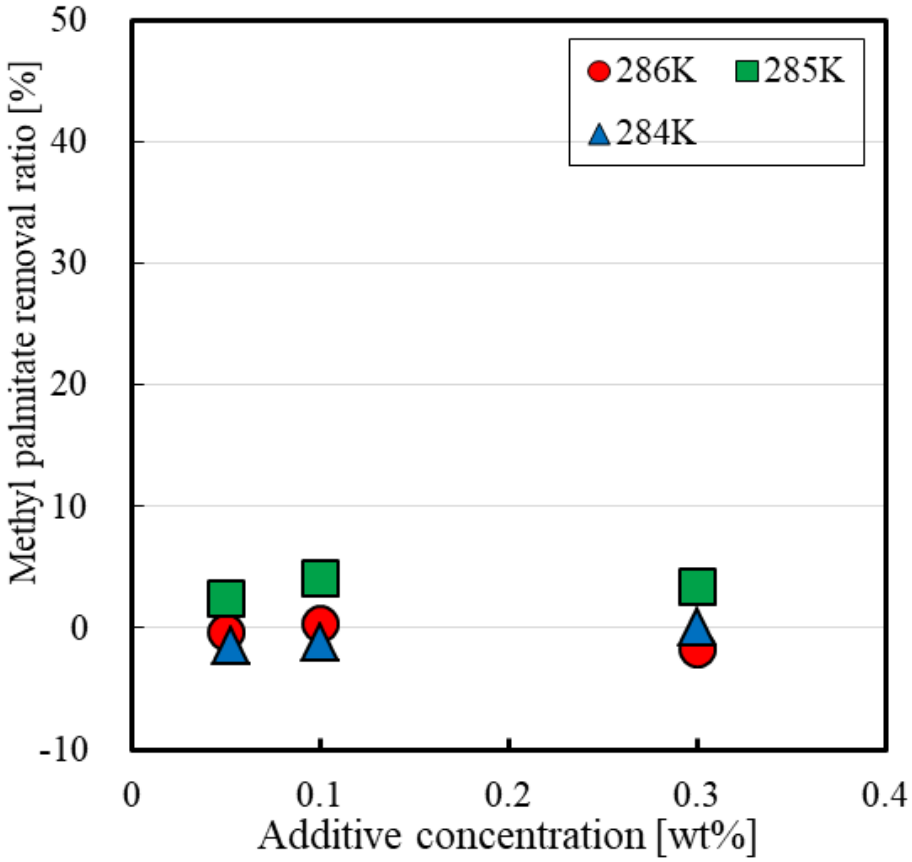


Fig. 3-20 Removal ratio of methyl laurate in the liquid phase in methyl palmitate-methyl oleate-D-sorbitol systems at various additive concentrations and temperatures.

第 4 章 添加物ウィンタリゼーションの分離性能に及ぼす機械的操作の影響

4-1. 緒言

前章では Span 分子の静置冷却形式における添加物ウィンタリゼーションの分離性能に対する影響を分子構造に注目して調査した。これにより、添加物ウィンタリゼーションにおいて Span が種晶として作用することで飽和 FAME の分離促進剤として有用であることを明らかにした。

本章では添加物ウィンタリゼーションの実用化において、大型装置における試料の冷却効率の向上に関わる撹拌の固体形状および低温分離性に対する影響を調査した。一般的なウィンタリゼーションにおいて、冷却中の撹拌操作は冷却効率の向上のみならず、形成する固体群を細分化し、ウィンタリゼーションの分離性能低下の要因となっている固体への液体取り込みを抑制するための操作でもある[1-10]。しかしながら、撹拌によって微細な粒子を含んだ懸濁液を形成するため、固体と液体の分離はウィンタリゼーション操作の冷却温度を保持して外部からの熱による固体の融解を防止して減圧ろ過を行う必要がある。このため、従来の撹拌ウィンタリゼーションでは、固液分離操作における冷却・減圧のための追加的なエネルギーを要することが問題である。この問題は分離精製操作に求められるプロセスの省エネルギー・省コスト化において重要な観点である。

本研究では、Span を用いた添加物ウィンタリゼーションにおける飽和 FAME 分離性能に及ぼす撹拌の影響を調査し、より実用的な条件における添加物ウィンタリゼーションの開発を試みた。そのために、疑似 BDF 二成分系における従

来のウィンタリゼーション（撹拌ウィンタリゼーション）と Span を添加物とした添加物－撹拌ウィンタリゼーションの固体形状および飽和 FAME 分離性能を比較した。さらに、添加物－撹拌ウィンタリゼーションの固体形状を制御するために Span の界面活性能を利用した疑似 BDF－水－Span 系における W/O エマルションの形成が飽和 FAME 分離性能に及ぼす影響を調査した。

4-2. 機械的撹拌の影響

本節では疑似 BDF のウィンタリゼーションおよび添加物ウィンタリゼーションにおける飽和 FAME 分離性能に及ぼす撹拌の影響を調査した。既往の撹拌ウィンタリゼーションの研究では、固液分離を行うタイミングが異なる 2 つの方法に分かれていた。1 つ目の方法は、BDF を撹拌冷却して固体が析出したことを目視で確認した時点で直ちに減圧ろ過により固液分離を行う方法である[1–3]。この方法では、飽和 FAME の結晶粒子が十分に成長する前にそれらを分離するため固相による液相の取り込みがほとんど起こらず、回収した固相の飽和 FAME 濃度が約 90 wt%と高く、液回収量が多いことが特徴である。高純度な飽和 FAME を回収することで不飽和 FAME を液相に効率よく濃縮できることが利点である。しかしながら、飽和 FAME 結晶粒子を結晶成長の初期段階で分離するため、固相回収量が非常に少なく、単回操作における液相からの飽和 FAME 除去量は非常に少ない。そのため、低温流動性の改善には少なくとも 6～12 回のウィンタリゼーション操作を行っており、固液分離に要するエネルギーの増加や繰り返し操作による BDF の操作ロスが増加することが欠点である。2 つ目の方法は、温度を一定に保った状態で撹拌冷却を 6～12 h 行い、結晶を十分に成長させてから減圧ろ過により固液分離を行う方法である[4–8]。この方法では、飽和 FAME

の結晶を十分に成長させるため結晶析出量が多く、一回のウィンタリゼーション操作で液相から飽和 FAME を多く取り除くことができることが利点である。そのため、3 回程度のウィンタリゼーション操作で BDF の低温流動性を改善することができる。しかしながら、撹拌操作のみでは固体による液体の取り込みを完全には抑制できないため、固相の飽和 FAME 濃度および液回収量が前述した方法と比較して低いことが欠点である。これらの二つの方法における欠点を解決するには、固体による液体取り込みを抑制した高純度な飽和 FAME 結晶粒子の析出量を増加させることが必要である。

本研究では撹拌ウィンタリゼーションにおける飽和 FAME の固体形状を Span の添加により変化させる添加物－撹拌ウィンタリゼーションにより撹拌ウィンタリゼーションの問題点を解決することを試みた。前章において固相による液相の取り込み抑制に効果的である Span が撹拌冷却を行うことでどのような影響があるのか調査し、結果を攪拌ウィンタリゼーションの結果と比較評価した。

4-2-1. 実験方法

試料

試薬類は前章と同じものを用いた。疑似 BDF 二成分系における飽和 FAME には、低温流動性に及ぼす影響の大きいパルミチン酸メチルおよびステアリン酸メチルを選択し、それぞれをオレイン酸メチルに対して 25 wt%になるように調整した。試料調整は、融解させた飽和 FAME を液体のオレイン酸メチルに対して適量滴下し、その後 313 K 程度の水浴に浸しながらマグネティックスターラーにより 30 分以上攪拌した。調整した疑似 BDF 二成分系試料の CP は前章と同じ値であった（PM 系 282 K、SM 系 292 K）。添加物－撹拌ウィンタリゼーショ

ンでは、パルミチン酸メチルーオレイン酸メチル系に対して Span40 を 0.50 wt% 添加した疑似 BDF 三成分系を用いた。試料調整は、疑似 BDF 二成分試料に対して Span40 を適量添加し、その後 323～333 K の水浴に浸しながらマグネティックスターラーにより 30 min 以上攪拌した。各試料を 500 ml セパラブルフラスコに 300 g 計り採り、ウィンタリゼーションの試料とした。

実験装置

攪拌を伴うウィンタリゼーションの冷却装置を Fig. 4-1 に示す。容器には内径 85 mm、高さ 100 mm、容積 500 ml のセパラブルフラスコに三口セパラブルカバーを組み合わせて使用した。攪拌翼には直径 60 mm の六枚平羽根タービン翼を使用し、攪拌機は PROMIX PR-300（柴田科学株式会社）を使用した。冷却には低温恒温器と断熱材を使用し、試料温度を白金測温抵抗体により測定した。

ウィンタリゼーション操作

疑似 BDF 試料 300 g を 500 ml セパラブルフラスコに入れた。このとき、目視により試料に固体が析出していないことを確認し、低温恒温槽に試料の入ったフラスコを浸し、冷却操作を開始した。各試料では攪拌翼を 50、100、200 rpm で攪拌した。試料温度が CP の 3～4 K 高い温度になった時点から目視による固体析出の有無を確認した。冷却温度は試料温度が一定になった後、目視によって固体が確認された温度とした。30 min 経過しても固体が確認できない場合には、温度を 0.5 K 刻みで変化させた。攪拌ウィンタリゼーションでは飽和 FAME の過剰な結晶成長による液相の取り込みを抑制するために、冷却温度を添加物ウィンタリゼーションよりも高い温度に設定した。これは疑似 BDF 二成分系に

おいて添加物ウィンタリゼーションと同じ冷却温度で冷却すると液回収率が著しく低下したためである。添加物－撹拌ウィンタリゼーションでは冷却温度を CP よりも低い温度に設定した。これは Span の結晶成長阻害により二成分系の CP よりも低い冷却温度にならなければ飽和 FAME が結晶成長しないため、飽和 FAME 除去率を高めるためには低い冷却温度が必要なためである。冷却温度において十分に結晶を成長させるために添加物ウィンタリゼーションと同様に 48 h 冷却した。その後、懸濁液状態の試料をブフナー漏斗と目開き 1 μm のセルロースろ紙を用いてアスピレーターにより減圧ろ過し、固相と液相を回収した。これを 1 回目のウィンタリゼーションとした。ろ過により回収した液相を用いて同様のウィンタリゼーション操作を計 3 回繰り返した。

分析方法

撹拌ウィンタリゼーションおよび添加物－撹拌ウィンタリゼーションの実験結果は第 3 章と同様に、相分離の様相、液相における飽和 FAME 除去率、液回収率、液相 CP の変化の分析結果により評価した。

4-2-2. 結果と考察

ウィンタリゼーションにおける相分離の様相

撹拌ウィンタリゼーションおよび添加物－撹拌ウィンタリゼーションにおける代表的な相分離の様相を Fig. 4-2 および Fig. 4-3 に示す。冷却終了後の試料はどちらのウィンタリゼーションにおいても微細な粒子により白濁し、懸濁液を形成しているように見えた（Fig. 4-2 a, Fig. 4-3 a）。これらの懸濁液は撹拌を停止

しても分散状態を維持していたため、デカンテーションによる固液分離は困難であった。そこで、目開き 1 μm のセルロースろ紙とアスピレーターを用いた減圧ろ過により固液分離を行った。撹拌ウィンタリゼーションでは、均一な状態の粒子がろ紙上に捕捉されケークを形成し、液体回収物に対して固体が混入することはなかった（Fig. 4-2 b）。これらの各様相は飽和 FAME 種および冷却における撹拌速度を変化させても変化しなかった。一方で添加物－撹拌ウィンタリゼーションでは固体回収物の形状が不均一であり、球形に近い約 1 mm の粗大な粒子と非常に微細な粒子の 2 種類の固体が存在した。粗大な球状粒子はろ紙上に捕捉されるのに対して微細な粒子はろ紙に捕捉されずに液体回収物に混入していた（Fig. 4-3 b）。これらの結果から、撹拌を伴うウィンタリゼーションにおいても Span を添加することで固体形状に変化が起きていることが分かる。1 つには、撹拌ウィンタリゼーションでは見られなかった粗大な粒子が形成され、一方でろ紙を通過してしまう微細な粒子が回収液に混入したことである。粗大粒子の形成から、撹拌ウィンタリゼーションにおいても Span が種晶効果を発揮していることが分かった。2 つ目に、添加物－撹拌ウィンタリゼーションにおいて球状粒子が形成したのは Span の界面活性能による FAME を連続相、水を分散相とした W/O エマルションの形成に起因しており、油水界面に Span が配列したエマルションを種晶として飽和 FAME が成長することで球形の粒子が得られたと考えることができる。このようなエマルション形成についての考察は、Fig. 4-3 の実験では撹拌翼の軸棒を挿入する部分が開放状態だったため、試料を冷却していく過程で空気中の水分が凝縮して FAME-Span 混合物に混入した可能性があるためである。開放部分を無くして窒素を封入した状態で同様のウィンタリゼーションを行った条件では球状粒子は形成されず、不定形の塊状固体が分離された（Fig. 4-4）。W/O エマルションによる粗大な球状粒子の形成を制御するこ

とができれば、相分離において多大なエネルギーを消費する減圧ろ過を必要としない固液分離性に優れた大規模なウィンタリゼーションの設計が可能であることが示唆された。

飽和 FAME 除去率と液回収率

撹拌ウィンタリゼーション操作および添加物－撹拌ウィンタリゼーション操作によって回収した液相の飽和FAME除去率と液回収率の結果をFig. 4-5およびFig. 4-6にそれぞれに示す。撹拌および添加物－撹拌ウィンタリゼーションのどちらにおいても飽和 FAME 除去率と液回収率はウィンタリゼーションの操作回数に対して直線的に変化していた。Span の有無で結果を比較すると添加物－撹拌ウィンタリゼーションの飽和 FAME 除去率と液回収率の傾向は、飽和 FAME 除去率がわずかに低い値を示したこと以外は同様の傾向となった。飽和 FAME 除去率が低い理由は前述したように、回収時の微細粒子の回収液への混入が原因であると考えられる。液回収率が低い理由は、Span を添加したことで結晶を成長させるために撹拌ウィンタリゼーションよりも冷却温度をより低い温度にしたためである。これらの結果から、パルミチン酸メチル－オレイン酸メチル系の撹拌ウィンタリゼーションにSpan40を添加した場合でも固体形状を除いて液回収率やパルミチン酸メチル除去率の傾向に大きな違いがないことが明らかとなった。ただし、添加物－撹拌ウィンタリゼーションでは微細な結晶粒子の形成を抑制することができれば、さらなる飽和 FAME 分離性能を発揮する可能性がある。

各ウィンタリゼーションの比較

異なるウィンタリゼーション条件における代表的な液回収率と CP の変化について Table 4-1 に示す。前章における添加物ウィンタリゼーションでは単回操作で液回収率が 53.6～80.4%の範囲で得られ、その時回収物の CP が 6～9 K 低下した。攪拌ウィンタリゼーションでは各単回操作で液回収率が 77.6～92.0%の範囲で得られ、3 回操作後の最終的な液回収率が 54.5～70.9%になり、その時回収物の CP が 8～10 K 低下した。添加物－攪拌ウィンタリゼーションでは各単回操作で液回収率が 78.3～82.8%の範囲で得られ、3 回操作後の最終的な液回収率は 52.8%となり、CP が 9 K 低下した。液回収率が高い傾向にあったのは攪拌ウィンタリゼーションであり、これは他のウィンタリゼーションよりも高い温度で結晶化させたために結晶析出量が少なかったためである。CP の改善効果において注目すべき点は、パルミチン酸メチル系において、添加濃度 0.5 wt%の冷却温度 280 K における添加物ウィンタリゼーション一回操作で撹拌速度 200 rpm の攪拌ウィンタリゼーションおよび添加物－撹拌ウィンタリゼーションの 3 回操作分の CP 改善効果を有していることである。しかし、最適な条件の添加物ウィンタリゼーションにおける飽和 FAME 除去率は約 40%であり、攪拌ウィンタリゼーションの 3 回操作の飽和 FAME 除去率の約 50%より低い値である。本来ならば、液相おける飽和 FAME 濃度がより低下している攪拌ウィンタリゼーションの方が CP 改善効果が高くなるが、これは Span を添加した添加物ウィンタリゼーションでは、回収した液相に Span が微量に混入するためである。その微量な Span が飽和 FAME の結晶成長を阻害するため、攪拌ウィンタリゼーションよりも最終的な飽和 FAME 除去率が低い添加物ウィンタリゼーションでも同等の CP 改善効果が得られていると考えられる。添加物－攪拌ウィンタリゼーションでは液回収率や CP 改善効果において他のウィンタリゼーションと同等の効果が

得られているが、Span と機械的撹拌の二つの結晶成長阻害によって形成される微細結晶粒子の液相への混入を防止することで飽和FAME除去率およびCP改善効果が向上する余地があると考えられる。これまでの結果から、添加物ウィンタリゼーションに機械的操作である撹拌を用いた場合でも疑似 BDF の結晶粒子の形状を変化させることが可能であり、固体への液体の取り込みを抑制することが可能であることが分かった。

系への水の混入は、粗大な球状粒子の形成という特異的な傾向を示し、Span を用いたエマルション化のウィンタリゼーションへの有用性が示唆された。この結果を受け、撹拌を伴う大規模装置においても析出する飽和 FAME の結晶形態をエマルションの形成により制御できることが期待されるエマルション化ウィンタリゼーションを次節にて検討した。

4-3. W/O エマルションの影響

前節の添加物－撹拌ウィンタリゼーションにおいて粗大な球状粒子が形成したのは、空気中の水分が凝縮して水が FAME－Span 混合物に混入することで W/O エマルション化が起きていたことが原因であると推定した。まずはその理由について以下のように整理する。

Span を加えていない疑似 BDF 二成分系または実際の BDF では、結晶化開始時に飽和 FAME が単独で固相を形成するが、その飽和 FAME の結晶成長過程で形成される結晶間隙に不飽和 FAME に富む液相が取り込まれることで相・成分分離性が低下している[9,10]。

添加物ウィンタリゼーションにおける FAME－Span 混合物では、FAME を溶媒として Span の一部が OH 基による水素結合により集合体を形成し、その集合体が種晶として機能して、その他の分散状態の Span 分子が結晶粒子表面に疎水性相互作用により吸着して粒子同士の凝集を阻害している(Fig. 4-7 a)。そのため、添加濃度が比較的低い 0.5 wt%では集合体の数が少なく、添加物による凝集抑制効果も低いため、結晶粒子同士の凝集により粗大かつ歪な固体を形成している。一方で添加濃度が比較的高い 2.0 wt%では種晶となる集合体の数が多く、凝集抑制効果が高いため微細な粒子群によってスラリーを形成している。しかしながら、比較的分離性能の高い 0.5 wt%の条件でも固相回収物の飽和 FAME 濃度が 60～70 wt%程度にしか濃縮されていない結果から、液体を取り込んだ閉間隙の形成抑制が不十分であると考えられる。このことから、添加物ウィンタリゼーションの飽和 FAME 分離性能を向上させるには、添加物ウィンタリゼーションのさらなる改良が必要である。

球状粒子を回収できたパルミチン酸メチル－オレイン酸メチル－Span40 系における添加物－撹拌ウィンタリゼーションでは、FAME－Span40 混合物に対し

て水が混入したためと考えている。このとき、HLB 値が低く W/O エマルションを形成するのに適した油溶性界面活性剤である Span40 により水を分散相、FAME を連続相とした球状のエマルションが安定になる(Fig. 4-7 b)。その界面においてウィンタリゼーションの種晶として作用する Span 分子は規則的に配列され、Span の分散性が向上し成長後の結晶形状が球形に近づくことになる。その結果、液相を取り込む閉間隙が形成されにくくなり、添加物ウィンタリゼーションの分離性能が向上している。したがって W/O エマルションを適切に調整できれば、さらなる飽和 FAME の分離性向上につながると考える。

そこで、本節では Span による W/O エマルション化を利用したエマルション化ウィンタリゼーションという新規的な手法による添加物ウィンタリゼーションの分離性能向上を試みた。この手法により球状エマルションを種晶として成長させた球状飽和 FAME 粒子を形成することで結晶同士の凝集により間隙に取り込まれる液相が劇的に減少し、固液分離性が向上したウィンタリゼーションの開発を達成することができる。

本節で取り扱う疑似 BDF の W/O エマルション化にあたり、まずは軽油や BDF の W/O エマルション燃料についての既往の研究が参考になる。軽油や BDF の W/O エマルション燃料はディーゼル燃料のエンジン内での高い燃焼温度に伴う NOx や粒子状物質の排出量を軽減し、エマルションのミクロ爆発に伴う混合気の形成促進により燃焼性が向上することが利点である。既往の研究では、軽油－BDF 混合燃料や BDF 燃料をエマルション化することが可能であり、上記の排気ガス特性や燃焼性が向上したと報告されている[11–20]。しかし、これらの既往の研究では BDF のエマルション化における界面活性剤に Span80（ソルビタンモノオレート：HLB 値 4.3）および Tween80（ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノオレート：HLB 値 15）を HLB 値が 8 程度になるように調整した混合

物を使用しており、本研究で用いる Span40（HLB 値 6.7）を単独で用いた W/O エマルション化の研究例はなかった。Span80 および Tween80 が使用される理由は以下のように考えられる。

1.）これらの界面活性剤が常温で液体である

2.）Span と Tween 併用による分子膜の形成がエマルションの安定性を向上する

3.）オレイン酸基により燃料の溶媒成分である不飽和物と親和性を持たせる

これらの点は、エマルション燃料として長期間の安定使用のためには重要な性質である。しかしながら、本手法においてエマルションはウィンタリゼーションにより飽和 FAME 結晶とともに分離するため、燃料中における長期間の安定性は考慮しない。したがって、添加物ウィンタリゼーションと同じく Span40 を単独で使用して疑似 BDF の W/O エマルションが形成可能か検証した。エマルションの形成を確認した後、エマルション化ウィンタリゼーションを行い、エマルションが飽和 FAME の固体形状および分離性に及ぼす影響を調査し、エマルション化ウィンタリゼーションの実用性を評価した。

4-3-1 実験方法

試料

試料調整に用いた試薬はすべて前章で用いた試薬と同様のものを使用した。疑似 BDF には 25 wt%パルミチン酸メチル系を調整した。エマルション化させるため界面活性物質にはソルビタンモノパルミテート（Span40 : HLB 値 4.7）を用いた。分散相である水相にはイオン交換水を用いた。

エマルションの調整

疑似 BDF 300 g に対して Span40 を 1.0 wt%になるよう添加し、60℃程度の水

浴に浸してマグネティックスターラーで約 1 h 攪拌した。六枚平羽根タービン翼を取り付けた撹拌機により回転速度 300 rpm で攪拌しながら疑似 BDF に対して 1.0 wt%のイオン交換水を徐々に滴下し、約 3h 攪拌した。

ウィンタリゼーション

エマルション形成後、試料を 30 分間室温で徐冷した。このときエマルション状態は維持されていることを確認し、撹拌冷却装置(Fig. 4-1)を用いて冷却した。冷却温度は FAME 混合物の CP である 282 K、撹拌速度は 300 rpm に設定して 48 h 冷却した。このとき、予め容器内を乾燥窒素で置換し、密閉状態にすることで結露による水分の変動が起こらないように注意した。冷却後にスラリー状態の試料をブフナー漏斗と目開き 1 μm のセルロースろ紙を用いてアスピレーターにより減圧ろ過した。

分析方法

GC 及び CP 測定装置を用いて試料の FAME 組成と CP を測定し、飽和 FAME 除去率及び低温流動性の改善効果を評価した。

4-3-2 結果と考察

W/O エマルションの観察結果

エマルション化させた FAME 混合物の様相を Fig. 4-8 に示す。同じ試料の水を添加していない状態と比較すると濁りが強く白みがかっており、大きな水滴

が沈殿している様子はなかった。その後試料を 30 分間静置したが、水相が分離する様子は見られなかった。そのため、Span40 による水－FAME 混合物の W/O エマルションの形成が可能であることが分かった。

ウィンタリゼーションにおける各相の様相

ウィンタリゼーション後の試料の様相とろ過により回収した液相と固相を Fig. 4-9 に示す。ウィンタリゼーション後の試料は撹拌ウィンタリゼーションと同様にスラリーを形成し、デカンテーションによる固液分離は困難な状態であった(Fig. 4-9 a)。ろ過工程中において、非常に微細な粒子が回収した液相に混入したが、混入した粒子はすぐに融解した(Fig. 4-9 b)。さらに、液相には水滴は観測されなかったため、添加した水のほとんどが固相に含まれていると考えられる。回収した固相には粗大な球状に近い粒子と微細な粒子が混在した。この結果から、FAME 混合物における Span40 を用いた W/O エマルション化により、ウィンタリゼーションで形成される固体の形態制御が可能であることが示唆された。粗大な粒子のみを回収した様相をスケールとともに Fig.4-10 に示す。このときの長軸を代表径とした平均粒径は 7.2±1.2 mm となった。

飽和 FAME 除去率と CP 改善効果

ウィンタリゼーション前後における原料と分離した各相の FAME 組成と FAME 濃度変動率、液回収率および CP を Table 4-2 に示す。最も注目すべき結果は固相における飽和 FAME 濃度が 90 wt%に達し、液回収率は 92.6%になった。

この結果からエマルション化によるウィンタリゼーションでの結晶粒子の形態制御によって固体への液体取り込みが抑制され、飽和 FAME の分離性能の向上が可能であることが示唆された。しかしながら、高濃度な飽和 FAME 固体の回収率が原料に対して 6.3%と非常に低い値になり、結果として液相からの飽和 FAME 除去率は 7.3%とこれまでのウィンタリゼーションの結果と比べて低い値となった。この結果は、FAME 混合物に対する添加物および水添加濃度がともに 1 wt%であり、飽和 FAME の結晶成長面を提供するエマルションの量が少なかったこと、さらに冷却中に継続して攪拌したことで成長した粒子表面から微細な粒子が剥がれ、それら微細な結晶粒子が液相側に混入したことが原因と考えられる。回収した液相の CP は 278 K になり、原料の CP (282 K)から 4 K 改善された。これは回収した液相に溶存可能な微量の Span40 が混入していることが原因であると思われる。原料と比較して液相のパルミチン酸メチル濃度は約 2 wt%しか変化していないが、液相に混入した微量の Span40 が結晶の成長を阻害することで、結晶が視認できる大きさに成長するためにより大きな過冷却が必要になり CP が低下した結果と推測される。

添加物ウィンタリゼーションとの比較

エマルション化ウィンタリゼーションと同条件での添加物ウィンタリゼーション（Fig. 3-2，Span40 添加濃度 1.0 wt%、282 K）を比較すると結晶の様相が異なることが分かる。添加物ウィンタリゼーションでは Span40 が結晶化したと思われる微細粒子がスラリーを形成し、飽和 FAME のパルミチン酸メチル結晶の結晶成長はほとんど起きていない状態であった。一方エマルション化ウィンタリゼーションではパルミチン酸メチル濃度の高い粗大な結晶が形成されたことが実験結果から分かる。これらのことから、ウィンタリゼーションにエマルシ

ョン化を取り入れることで、Span 分子の分散安定性が増大し、固相による液相の取り込みが抑制され、固液分離の容易な高い飽和 FAME 濃度の粗大な結晶を形成させることが可能であることが示された。しかしながら、現在の実験操作では粗大な結晶と微細な結晶が混在すること、低温流動性の改善には飽和 FAME の析出量が不十分であることが課題である。課題に対する改善策として、エマルション粒子の形態に影響する水の添加濃度を最適化すること、微細な結晶の発生を防ぐために冷却中の撹拌を制限すること、結晶成長を促すための冷却温度をさらに低くすることが挙げられる。

4-4. 総括

ウィンタリゼーションに W/O エマルション化を取り入れたことで、飽和 FAME の固体形状を制御することが可能であり、固相による液相取り込みを抑制し、高濃度飽和 FAME 固体の分離が可能であることが示唆された。本手法は BDF 低温流動性改善のための新規的かつ高効率なウィンタリゼーションが実現可能であることを示唆している。しかしながら、微細結晶粒子の形成抑制と総結晶析出量の増大といった課題を解決する必要がある。

参考文献

[1] Nainwal S, et al. Cold flow properties improvement of Jatropha curcas biodiesel and waste cooking oil biodiesel using winterization and blending. Energy (2015);89:702–7.

[2] Doğan TH, et al. Effect of fractional winterization of beef tallow biosiesel on the cold flow properties and viscosity. Fuel (2013);108:793–6.

[3] Lee I, et al. Reducing the crystallization temperature of biodiesel by winterizing methyl soyate. Journal of American Oil Chemistry Society (1996);73:631–6.

[4] Dunn RO, et al. Improving the low-temperature properties of alternative diesel fuels: vegetable oil-derived methyl esters. Journal of American Oil Chemistry Society (1996);73:1719–28.

[5] Pérez Á, et al. Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties. Bioresource Technology (2010);101:7375–81.

[6] Dunn RO, et al. Improving the low-temperature properties of alternative diesel fuels: vegetable oil-derived methyl esters. Journal of American Oil Chemistry Society (1996);73:1719–28.

[7] Dunn RO, et al. Winterized methyl esters from soybean oil: an alternative diesel fuel with improved low-temperature flow properties. SAE Technical Papers; 1997.

[8] Yong W et al. Improving the cold flow properties of biodiesel from waste cooking oil by surfactants and detergent fractionation. Fuel (2010);90:1036–40.

[9] Wuhua Chen, et al. Crystallization behaviors of biodiesel in relation to its rheological properties. Fuel 171 (2016) 178–185.

[10] João A. P. Coutinho, et al. Measurement and Modeling of Biodiesel Cold-Flow

Properties. Energy Fuels, 24 (2010) ; 2667–2674.

[11] 宮脇　直哉，段　智久，橋本　正孝，浅野　一郎．ジャトロファ油の水エマルジョン化による燃焼特性改善-予燃焼室式ディーゼルエンジンにおける燃焼解析．日本マリンエンジニアリング学会誌　第 46 巻　第 5 号（2011）

[12] Hifjur Raheman, et al. Combustion characteristics and emissions of a compression ignition engine using emulsified jatropha biodiesel blend. Biosystems Engineering, 123 (2014) 29–39

[13] J. Sadhik Basha et al, emission and combustion characteristics of a diesel engine using Carbon Nanotubes blended Jatropha Methyl Ester Emulsions. Alexandria Engineering Journal, 53 (2014), 259–273.

[14] R. Prakash, et al. Experimental studies on combustion, performance and emission characteristics of diesel engine using different biodiesel bio oil emulsions. Journal of the Energy Institute, 88 (2015) 64–75.

[15] Biplab K. Debnath, et al. Adjusting the operating characteristics to improve the performance of an emulsified palm oil methyl ester run diesel engine. Energy Conversion and Management, 69 (2013) 191–198.

[16] Osama Ahmed Elsanusi, et al. Experimental Investigation on a Diesel Engine Fueled by Diesel-Biodiesel Blends and their Emulsions at Various Engine Operating Conditions. Applied Energy 203 (2017) 582–593.

[17] Cherng-Yuan Lin, et al. Effects of NOx-inhibitor agent on fuel properties of three-phase biodiesel emulsions. FUEL PROCESSING TECHNOLOGY, 89 (2008) 1237–1242.

[18] Javier Silvestre de los Reyes, et al. Preparation of water-in-oil and ethanol-in-oil emulsions by membrane emulsification. Fuel, 89 (2010) 3482–3488.

[19] Bulent Koc, et al. Performance and NOx emissions of a diesel engine fueled with biodiesel-diesel-water nanoemulsions. Fuel Processing Technology, 109 (2013) 70–77.

[20] Yung-Sung Lin, et al. Spray characteristics of emulsified castor biodiesel on engine emissions and deposit formation. Renewable Energy, 36 (2011) 3507–3516.

Table 4-1 Recovery ratios and CP values of liquid phases obtained with various winterization conditions.

saturated FAME	condition	stage	cooling temperature [K]	recovery ratio [%]	total recovery ratio [%]	CP [K]	ΔCP [K]
methyl palmitate	raw material					282	
agitation winterization	50rpm	1st	284	89.2		281	-1
		2nd	282.1	85.2	76.0	277	-5
		3rd	278.8	89.1	67.7	274	-8
	100rpm	1st	284.6	84.6		280	-2
		2nd	282.5	81.9	69.3	276	-6
		3rd	279.8	85.4	59.2	272	-10
	200rpm	1st	284	77.8		279	-3
		2nd	280.8	79.5	61.8	276	-6
		3rd	278.8	91.5	56.6	274	-8
additive winterization	Span40						
	0.25wt%		281	34.2		277	-5
	0.5wt%		281	67.9		274	-8
	1.0wt%		281	83.3		278	-4
	0.25wt%		280	27.4		276	-6
	0.5wt%		280	64.1		273	-9
	1.0wt%		280	71.8		277	-5
additive-agitation winterization	Span40 0.5wt% 200rpm					282	
		1st	281	81.3		279	-3
		2nd	279	78.3	63.7	276	-6
		3rd	276	82.8	52.8	274	-9
methyl stearate	raw material					292	
agitation winterization	50rpm	1st	293.5	77.6		288	-4
		2nd	290.0	89.8	59.2	285	-7
		3rd	287.1	92.0	54.5	282	-10
	100rpm	1st	293.3	77.8		287	-5
		2nd	290.7	79.5	61.8	286	-6
		3rd	287.0	91.5	56.6	282	-10
	200rpm	1st	293.9	88.3		290	-2
		2nd	292.1	88.5	78.1	286	-6
		3rd	289.0	90.9	70.9	283	-9
additive winterization	Span60						
	0.5wt%		291	73.6		286	-6
	0.5wt%		290	53.6		286	-6
	0.5wt%		289	15.7		*	
	1.0wt%		289	80.4		284	-8
	1.5wt%		289	78.5		287	-5

*: The CP was not measured because the liquid recovery was too low.

Table. 4.2 Emulsification winterization results in PM-OM-Span40 system (Span40 1.0wt%, water 1.0wt%, 282K).

	FAME concentration [wt%]			Removal ratio [%]			Recovery ratio [%]	CP [K]
	PM	OM	Lino	PM	OM	Lino		
Raw	32.5	62.2	4.3					282
Liquid	30.1	64.4	4.5	7.3	-3.6	-3.7	92.6	278
Solid	90.4	7.8	- *	-178.5	87.5	-	6.3	

*Methyl linoleate in solid phase was not detected by GC.

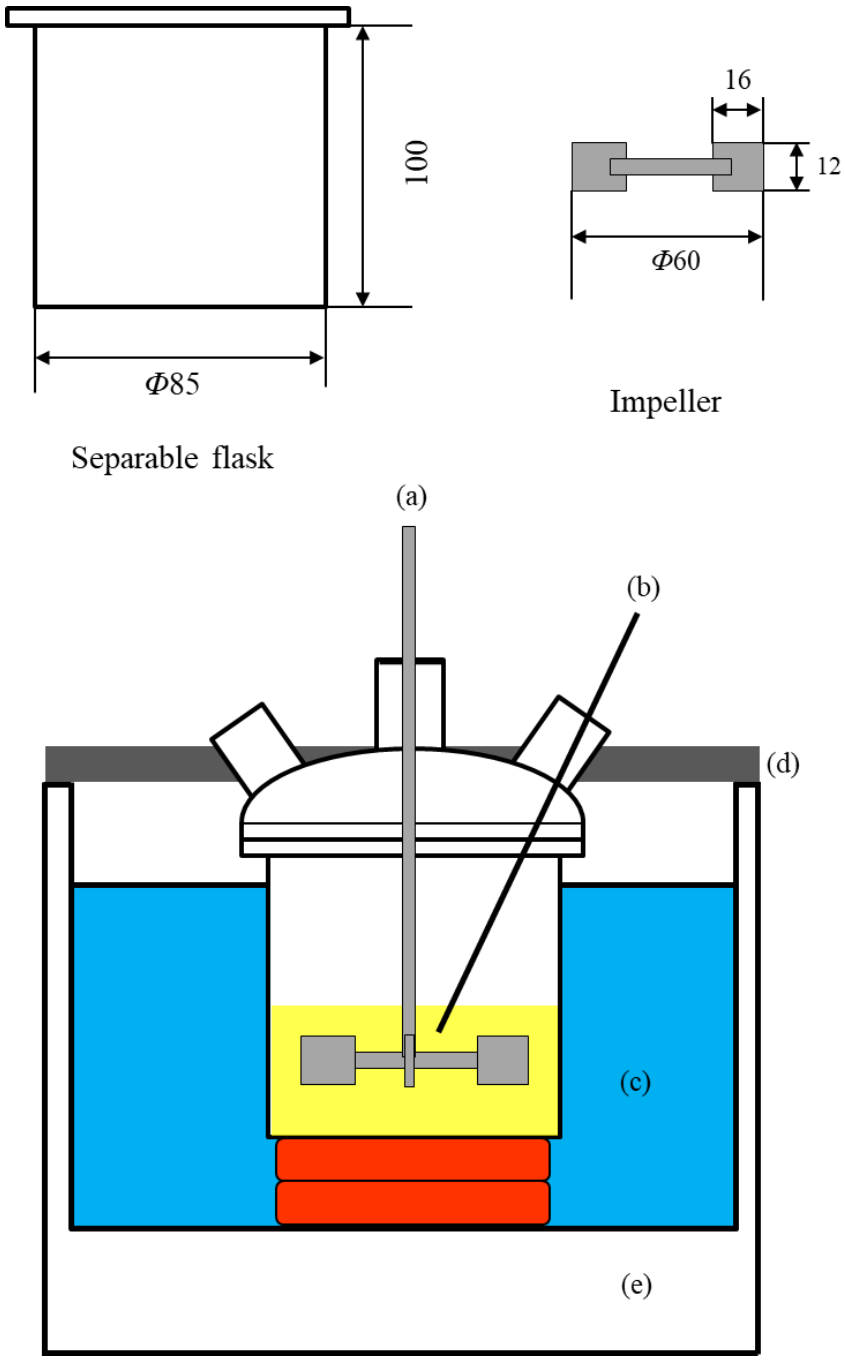
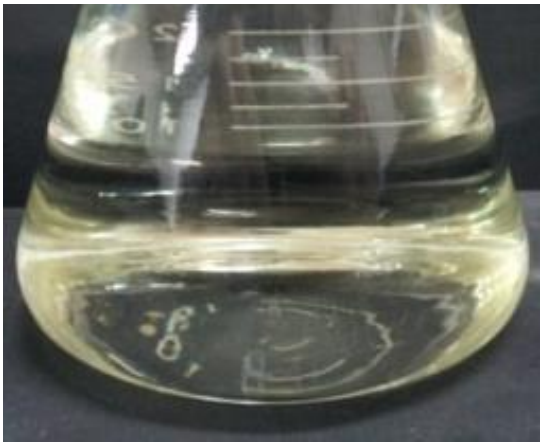


Fig. 4-1 Schematic image of cooling apparatus of winterization processes with agitation. (a)Flat six turbine impeller, (b) Pt-resistance temperature detector, (c)Coolant, (d)Thermal insulation material, (e)Thermostat bath.

(a)

(b)



recovery liquid

recovery solid

Fig 4-2 Photographic images of a slurry and the phase separation of methyl palmitate-methyl oleate mixture at 284K with agitation at 200rpm. (a) After cooling sample and (b) after filtration.

(a)

(b)

recovery liquid

recovery solid

Fig 4-3 Photographic images of a slurry and the phase separation of a methyl palmitate-methyl oleate-Span40 following processing at 0.50wt%,281K with agitation at 200rpm. (a) After cooling the sample and (b) after filtration.

(a) (b)

Fig.4-4 Comparison of recovery solids in additive-agitation winterizations at different condition. (a) open container and (b) close container.

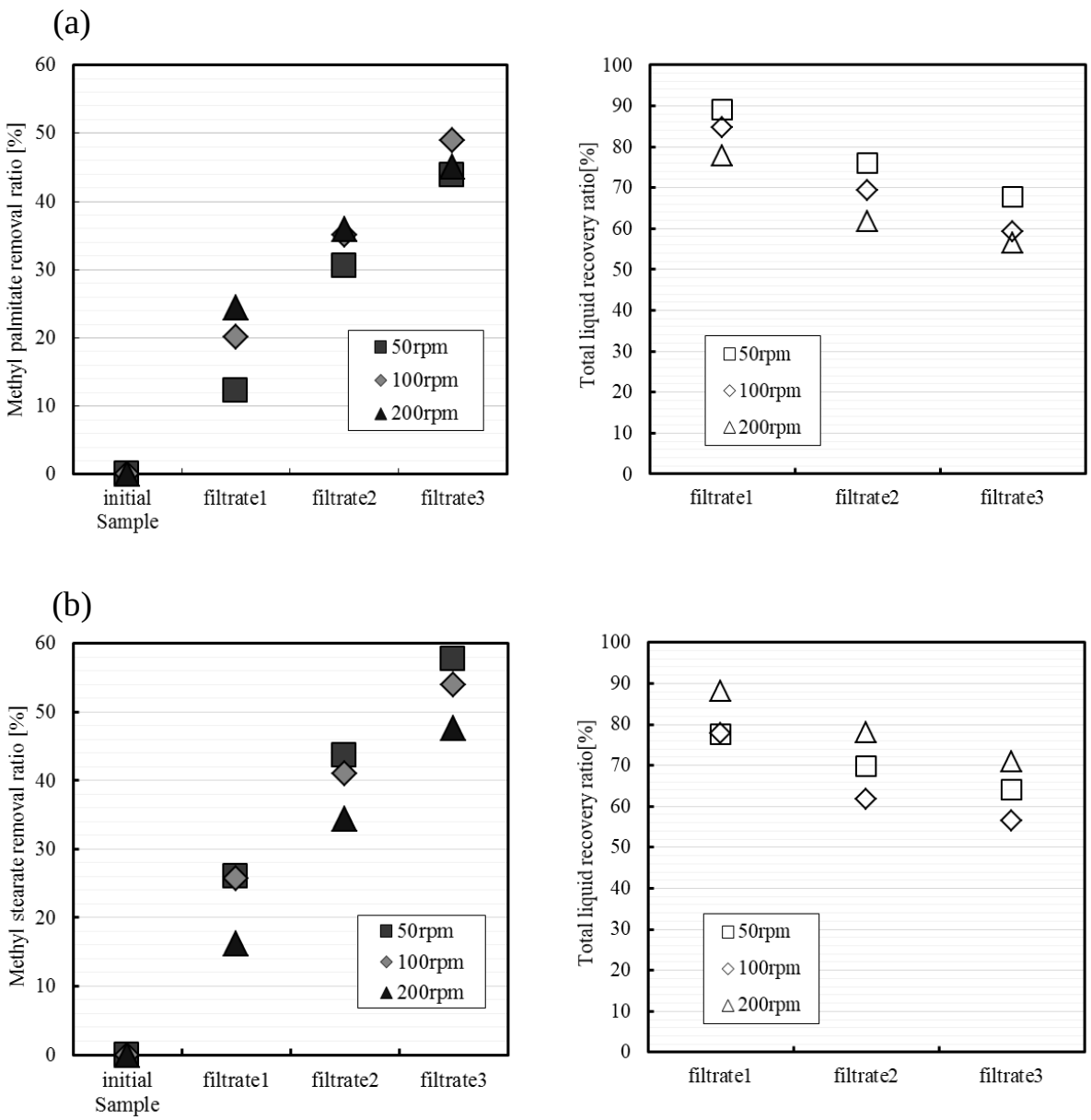


Fig 4-5 Variations in the saturated FAME removal ratio and total liquid recovery ratio in the liquid phase following filtration. (a) The methyl palmitate-methyl oleate system and (b) the methyl stearate-methyl oleate system.

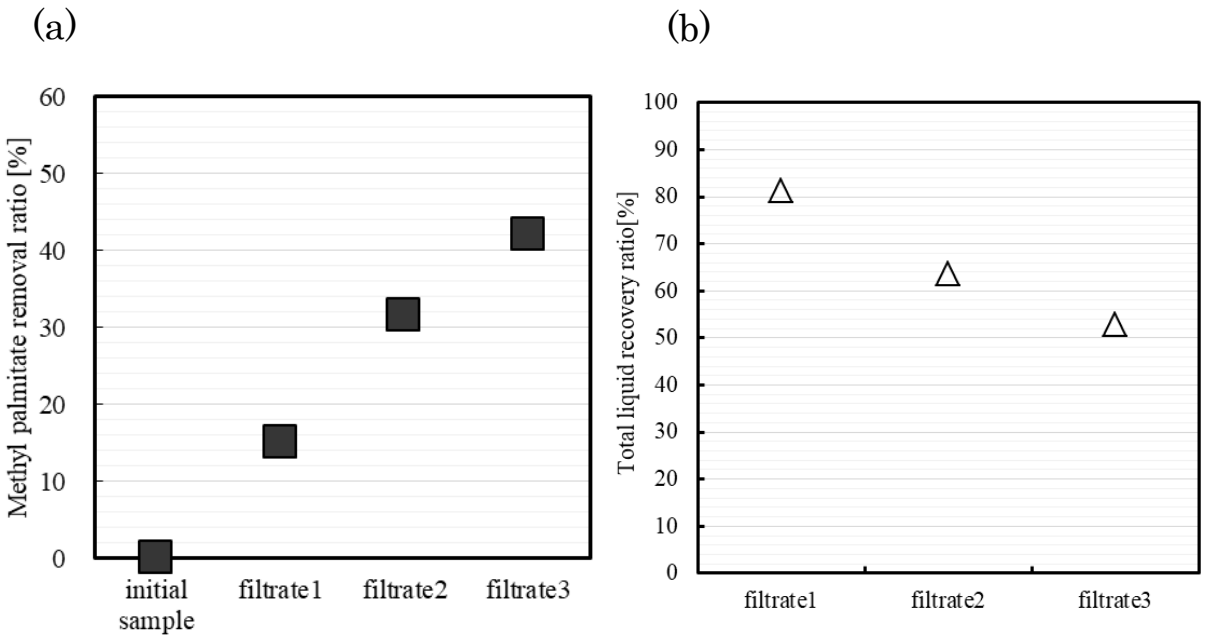


Fig 4-6 Variations in the saturated FAME removal ratio (a) and total liquid recovery ratio (b) in the liquid phase following filtration for the methyl palmitate-methyl oleate-Span40 (0.50wt%) system following processing 200rpm.

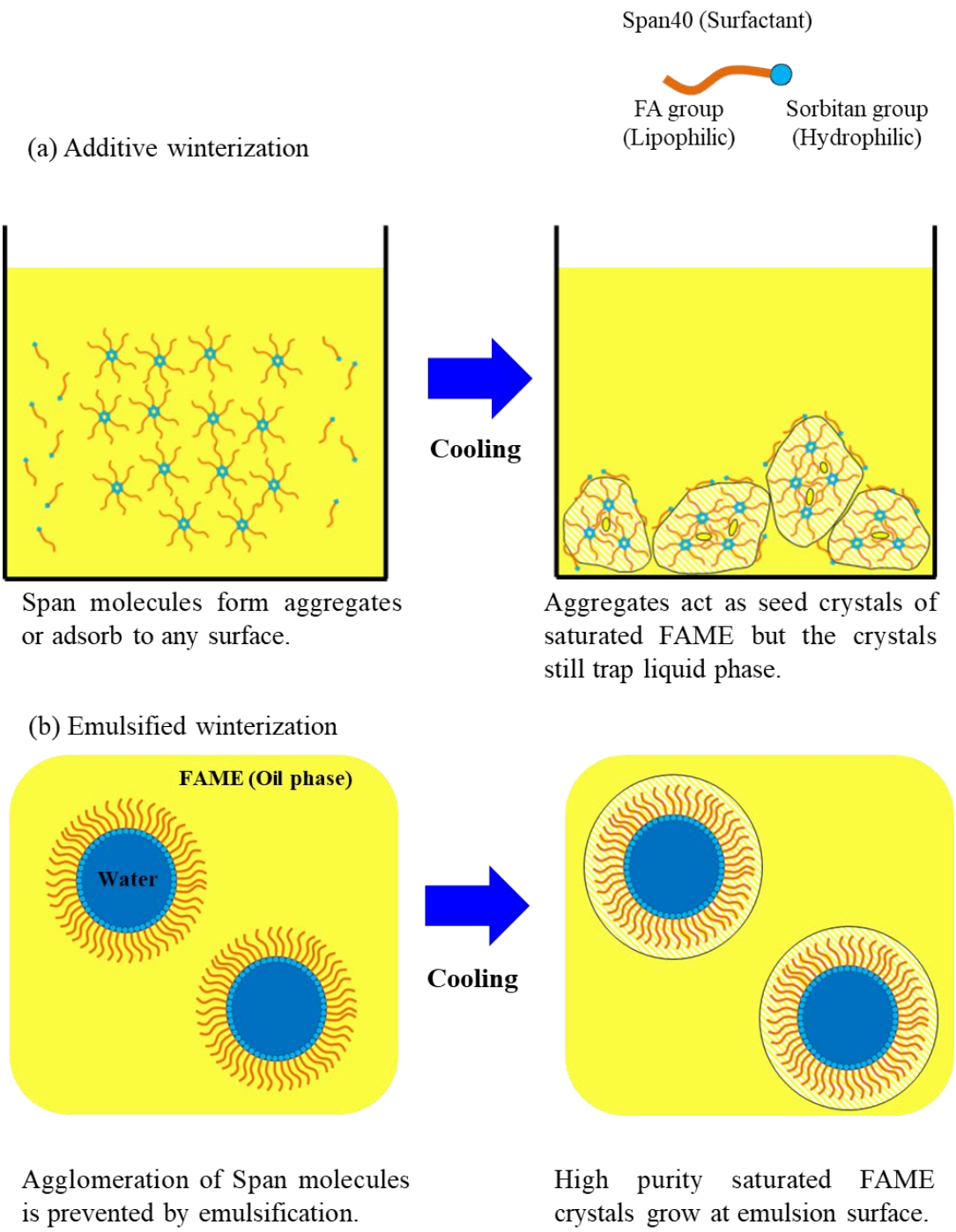
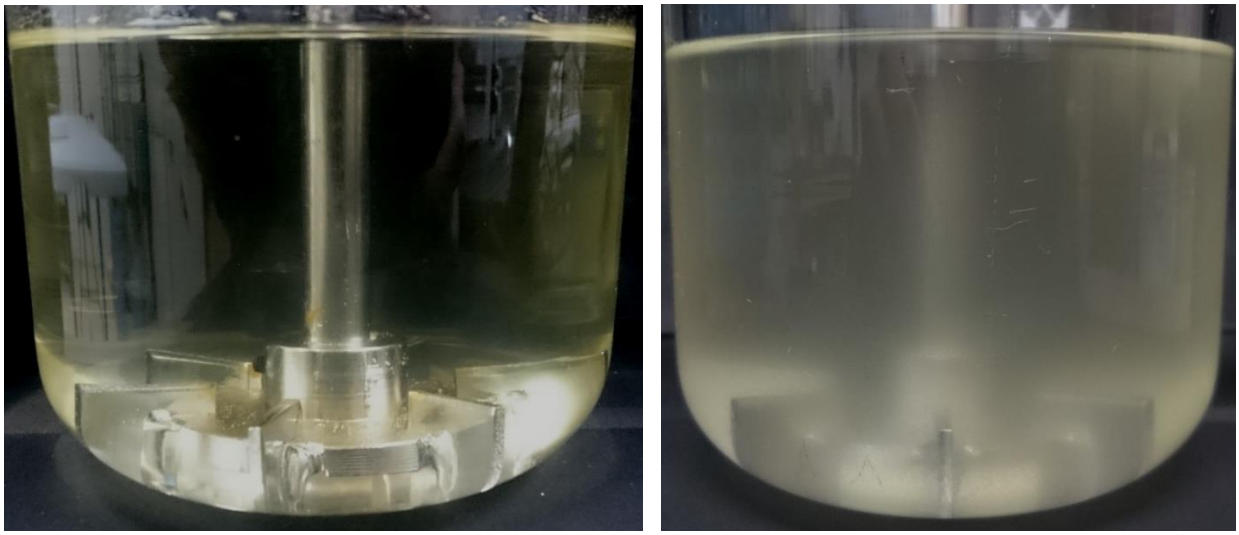


Fig. 4-7 Model of enhancement of seed crystal effect of Span molecules by emulsification.

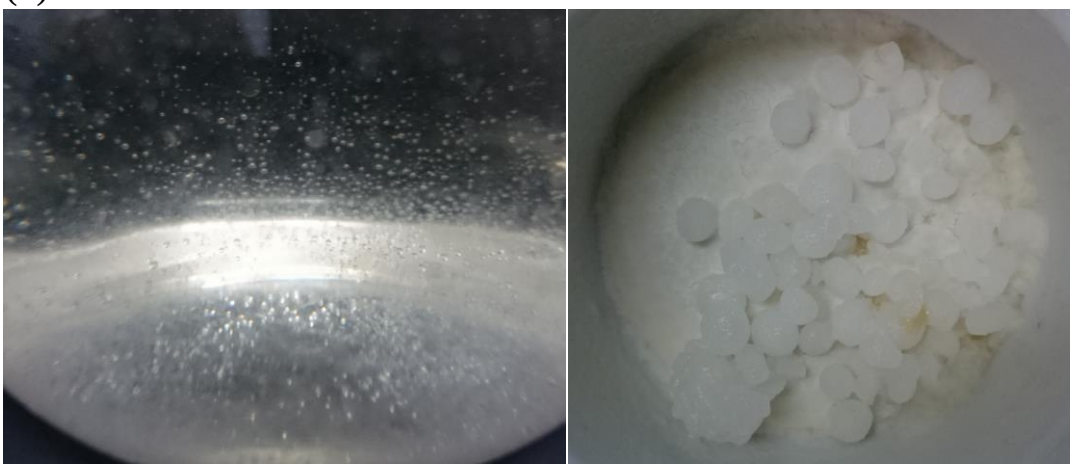


(a) before (b) after

Fig. 4-8 Photographic image of methyl palmitate-methyl oleate-Span40 mixture before and after emulsification (Span40 1.0wt%, water 1.0wt%).

(a)

(b)



recovery liquid　　recovery solid

Fig. 4-9 Photographic image of methyl palmitate-methyl oleate-Span40 mixture at emulsified winterization (Span40 1.0wt%, water 1.0wt%). (a) After cooling sample and (b) after filtration.

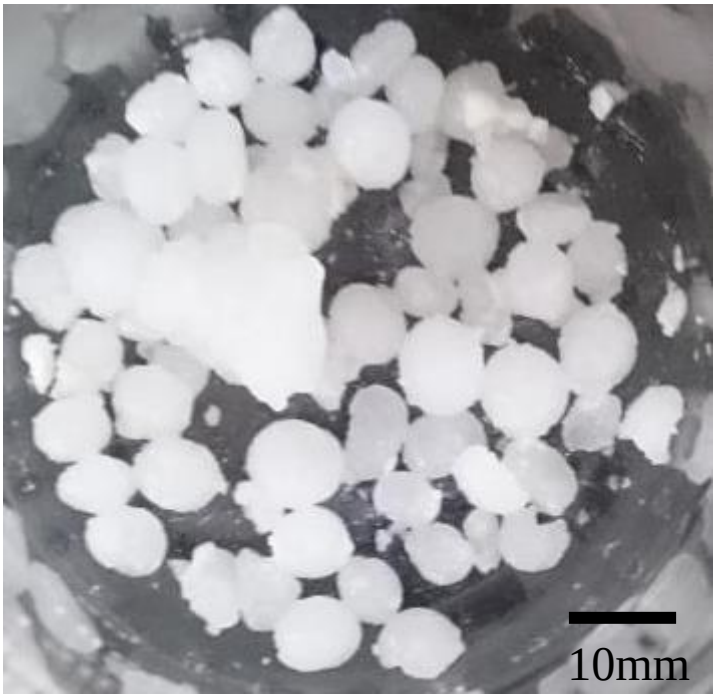


Fig. 4-10 Photographic image of crystal particles in solid fraction in emulsification winterization process.

第 5 章研究成果の総括および今後の研究課題と展望

本論文は、非イオン性の界面活性剤である Span（ソルビタン脂肪酸エステル）を添加物ウィンタリゼーションに利用することで、FAME 混合物における飽和 FAME の低温分離性に対する Span の分子構造の影響を明らかにし、ウィンタリゼーションにおける飽和 FAME の分離性能の向上を目的とした論文である。本研究によって得られた成果は以下の通りである。

第 2 章では、Span40 およびアルコール類の疑似 BDF の結晶化挙動に与える影響を曇り点（CP）の改善効果および目視観察による CP および流動点（PP）付近の固体の様相の変化に基づいて評価した。これにより、添加物が疑似 BDF の固体形成に与える影響を理論的・実験的に評価し、添加物ウィンタリゼーションにおける飽和 FAME 分離性の向上に効果的な添加物を選定した。その結果として、アルコール類と異なり Span40 を添加することで CP および PP における疑似 BDF の固体形状が劇的に変化することが分かった。これは Span40 により疑似 BDF 中の飽和 FAME の三次元的なネットワーク構造の形成が抑制されたためである。この結果から、FAME との親和性を有する脂肪酸基を持つ界面活性剤である Span が添加物ウィンタリゼーションにおける飽和 FAME 分離促進剤として機能する可能性があることが分かった。

第 3 章では、BDF における代表的な FAME 成分を混合した疑似 BDF における Span および Span 分子を構成する化合物を添加した静置冷却式の添加物ウィンタリゼーションを行い、添加物としての Span の疑似 BDF の固体形状と飽和 FAME 分離性能に対する影響を調査した。その結果として、飽和 FAME と Span の脂肪酸基が同一の系において、Span の作用が添加濃度によって段階的に変化することで飽和 FAME の固体形状および相分離状態が変化し、低温分離性の向上に寄

与していることが分かった。添加物ウィンタリゼーションでは界面活性剤つまりは両新媒性物質であるSpanは親油基である脂肪酸基によってFAMEと相互作用し、親水基であるソルビタン基の立体障害や複数の OH 基の極性により飽和FAMEの結晶成長を阻害すること、さらにはSpan分子同士が形成する凝集体がテンプレート効果により飽和FAMEの種晶として作用することで疑似BDFの固体形状を改質していることが分かった。本研究により、FAME 混合物の低温分離性に対する Span 分子の影響は、両親媒性物質である Span が集合体を形成し種晶として作用することと、結晶粒子表面に吸着することで結晶成長を阻害するふたつの要素によって成り立っていることが分かった。さらに最適な条件によって粗大な結晶粒子を形成させることで、相分離性に優れ、飽和 FAME 分離性が十分な静置冷却式のウィンタリゼーションの可能性が示唆された。

第 4 章では、Span を用いた添加物ウィンタリゼーションにおける飽和 FAME 分離性能に及ぼす機械的な撹拌の影響を調査し、より実用的な条件における添加物ウィンタリゼーションの開発を試みた。撹拌ウィンタリゼーションにおいてもSpanを添加することで固体形状が変化し、相分離性に優れた粗大な粒子を形成させることができた。さらに、偶発的な水の混入により粗大な球状粒子が形成する特異的な挙動を観測した。この結果から、撹拌を伴う大規模装置においても析出する飽和 FAME の固体形状をエマルションの形成により制御できることが期待されるエマルション化ウィンタリゼーションという新規的な手法について検証を行った。ウィンタリゼーションにW/Oエマルション化を取り入れたことで、飽和FAME結晶粒子の形態制御が可能であり、飽和FAME結晶による液体取り込みを抑制し高濃度飽和 FAME の粗大な球状粒子を形成することが明らかとなった。本手法からBDF低温流動性改善のための新規的かつ高効率なウィンタリゼーションが実現可能であることを示唆された。しかしながら、微

細結晶粒子の形成抑制と総結晶析出量の増大といった課題を今後の研究により解決する必要がある。具体的には、ウィンタリゼーションにおける撹拌操作中の冷却温度を制御することで､機械的操作による微細な粒子の発生や飽和 FAME の結晶析出量を制御できると考えられる。

本研究により、非イオン性界面活性剤の Span が BDF 低温流動性の低下要因である飽和 FAME の固化挙動を改質し、その低温分離性を向上させることが明らかとなった。Span を用いた添加物ウィンタリゼーションを実用的にするための今後の研究課題はふたつの事柄に分類される。1 つ目は、静置冷却式の添加物ウィンタリゼーションのスケールアップに伴う冷却方法の検討である。現在の添加物ウィンタリゼーションは実験的スケールであるため、スケールアップに際して試料全体を静置状態で均一かつ効率的に冷却し、簡便な固液分離方法を取り入れた冷却装置の形態を考える必要がある。2 つ目は、エマルション化ウィンタリゼーションにおいて形成される結晶を高純度かつ粒径を均一化させる手法を検討することである。現状のエマルション化ウィンタリゼーションで最も問題となるのは、形成する結晶が微細な結晶粒子を含むことで、液相への微細粒子混入による固液分離性の低下である。この問題を解決するための工程を検討することが必要である。これらの課題を検討することで、Span を用いた添加物ウィンタリゼーションおよびエマルション化ウィンタリゼーションの実用化が可能であると考える。

謝辞

新潟大学大学院 自然科学研究科 准教授である多島秀男先生には、学部生の頃より今日まで研究活動のみならず様々なことにおいて多大な御指導、御鞭撻を賜りました。多島先生には研究者として、人生の先達として多くのことを学ばせていただきました。ここで心から感謝の意を表し、御礼申し上げます。

新潟大学 自然科学研究科 教授である山際和明先生、金熙濬先生、木村勇雄先生、清水忠明先生、藤澤延行先生には、本論文の執筆において有益な御教示と御厚情を賜りました上、本論文の査読に貴重な時間を割いていただきましたことを御礼申し上げます。

日々の研究室生活において御協力いただきましたこれまでの研究室の人々に心から感謝いたします。

最後に、私の意見を尊重し、これまでの人生すべてにおいて支え、励ましていただいた家族に対して深淵なる感謝をいたします。