

令和元年6月3日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06832

研究課題名（和文）融液晶析による低品位廃食油の高度精製プロセスの開発

研究課題名（英文）Development of an efficient purification process of low-grade waste cooking oil by melt crystallization

研究代表者

山本 拓司（Yamamoto, Takuji）

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：30358288

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,800,000円

研究成果の概要（和文）：低品位廃食油に含まれる飽和脂肪酸を不飽和脂肪酸から分離することを目的として、二重円管型装置を用いた融液晶析を実施した。その結果、二重円管の回転速度や冷却速度が飽和脂肪酸の精製度を示す有効分配因子に及ぼす影響を明らかにした。具体的には、2成分系モデル廃食油を用いた融液晶析、晶析槽内におけるテイラー渦の形成メカニズムの解明、3成分系モデル廃食油を用いた融液晶析と溶質分配理論の構築、の3項目を検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の実施によって、バイオ燃料精製を目的とした融液晶析における基幹技術と基盤となる理論を確立できた。また、本研究で確立した技術は低品位廃食油の再資源化のために不可欠な精製技術であるため、石油代替資源としての低品位廃食油のエネルギー利用に加えて、炭酸ガス排出量削減などの環境面での波及効果も期待される。

研究成果の概要（英文）：To separate a saturated fatty acid from an unsaturated fatty acid contained in low-grade waste cooking oil (WGO), we performed melt crystallization employing an annular-cylindrical-type apparatus. In this study, we examined the following three items: (i) melt crystallization of binary mixture of fatty acids as model WGO, (ii) elucidation of formation mechanism of Taylor vortex in the annular space of a melt crystallization bath, (iii) building of a solute distribution theory using ternary mixture of fatty acids as model WGO.

研究分野：工学（プロセス・化学工学）

キーワード：モデル廃食油 テーラー渦 溶質分配理論

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の進行や化石資源の枯渇に伴い、カーボンニュートラルなバイオ燃料に対する関心が高まっている。我が国では、大都市圏の食品産業の廃水処理施設から排出されたトラップグリースなどの廃食油を回収して再利用するための試験研究が実施されており、廃食油を資源利用するためのシステムが政策面では構築されつつある。一方、技術面では廃食油中の高融点の飽和脂肪酸を効率的に除去するための研究開発が遅れている。不純物として飽和脂肪酸を含む低品位廃食油は一般に高粘度であり、バイオディーゼル燃料として使用した場合、噴射ポンプへの析出物の付着や配管の閉塞によるエンジントラブルが懸念されるため、燃料としての利用は精製の必要がない一部の高品位廃食油に限られている。現在、国内で年間約 45 万トン排出されている低品位廃食油の大部分は現状では焼却処分されており、再資源化技術の早急な確立が望まれている。廃食油から不純物である飽和脂肪酸を効率的に分離・除去する方法を確立できれば、低品位廃食油の利用率の大幅な向上が予想される。

溶液から目的物質を結晶化して分離する単位操作である晶析は省エネルギー性に優れた分離方法であるが、本研究の開始当初は、結晶中に不純物を取り込まれる結晶成長面での熱・物質移動現象に関する理論が十分に構築されていなかったため、操作条件から結晶の純度や収率を正確に予測することが困難であった。申請者(山本拓司)らは、回転速度と冷却速度とを独立に制御可能なシリンダーと晶析槽から構成される二重円管型の融液晶析装置を構築し、当該装置を用いて高融点の飽和脂肪酸を融液中から選択的に結晶化して分離することで、廃食油中の飽和脂肪酸の濃度を低減可能であることを見出していたが、研究開始当初は当該晶析装置の最適な操作条件が明らかになっていなかった。

2. 研究の目的

燃料成分として不飽和脂肪酸と不純物として飽和脂肪酸を含むモデル廃食油を用いて、二重円管型の晶析装置を用いた晶析実験を行い、廃食油を燃料として精製するための操作条件を解明する。まず、不飽和脂肪酸と飽和脂肪酸の混合物であるモデル廃食油を用いて実験を行い、飽和脂肪酸の結晶の純度および収率に対する操作条件の影響を詳細に検討する。次に、融液晶析によって得られる飽和脂肪酸を主成分とする結晶の純度および収率を、操作条件から予測するための汎用的な理論を構築する。当該目的達成のため、期間中に以下を実施・解明する。

(i) 2成分系モデル廃食油を用いた融液晶析における実験条件の検討:シリンダーの冷却速度と回転速度をそれぞれ制御し、シリンダーの表面に析出した飽和脂肪酸の結晶の結晶成長速度と、飽和脂肪酸の結晶純度の指標である有効分配因子に及ぼす実験条件の影響を解明する。

(ii) 晶析槽内におけるテイラー渦の形成メカニズムの解明:二重円管内部での流れ場に関するデータを種々の操作条件に対して整理し、収集した結晶成長速度などの実験データと関連付けて考察する。その結果、結晶成長に及ぼす晶析槽内の非定常流れの影響を明らかにする。

(iii) 3成分系モデル廃食油を用いた融液晶析:3成分系モデル廃食油の融液晶析において、結晶成長速度と有効分配因子に及ぼす実験条件の影響を解明する。

(iv) 溶質分配理論の構築:結晶成長面での相転移および不飽和脂肪酸の取込み現象を数式化することで、融液の初期組成や晶析装置の操作条件をもとに結晶の純度と収率を予測するための溶質分配理論を構築する。

(v) 実廃食油の分析:入手した実廃食油を分析し、サンプルに含まれる主な飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の種類・濃度を明らかにする。

(vi) 融液晶析による実廃食油の精製:実廃食油の融液晶析により溶質分配理論の妥当性を評価し、実廃食油から飽和脂肪酸を効率的に除去してバイオ燃料へと精製するための最適な操作条件を解明する。

3. 研究の方法

研究実施期間(2016年4月~2019年3月)に次の4項目を検討した。

2成分系モデル廃食油を用いた融液晶析(2016年度)

晶析槽内におけるテイラー渦の形成メカニズムの解明(2016・2017年度)

3成分系モデル廃食油を用いた融液晶析と溶質分配理論の構築(2017年度)

実廃食油を用いた溶質分配理論の検証と実廃食油からのバイオ燃料製造(2018年度)

【2016年度】

現有設備である二重円管型晶析装置を用いて、2成分系モデル廃食油の融液晶析を実施した。融液中の飽和脂肪酸の初期濃度、シリンダーの回転速度・冷却速度が結晶の収率と純度に及ぼす影響を明らかにするため、まず、飽和脂肪酸(パルミチン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸のうちいずれか1種)と燃料の主成分である不飽和脂肪酸(トリグリセリド)からなる2成分系モデル廃食油を調製し、飽和脂肪酸の凝固点以上に昇温して均一な融液を調製した。次に、晶析槽に挿入したシリンダーの冷却速度と回転速度をそれぞれ制御し、シリンダーの表面に析出した結晶と残液の質量を測定することで結晶成長速度を求めた。一方、結晶と残液にそれぞれ含まれる飽和脂肪酸の濃度を測定し、結晶への不純物の取込み度の指標である有効分配因子を算出した。

一方、研究分担者(伊藤和宏)と、可視化プローブ微粒子を用いたPIV(Particle Image

Velocimetry: 粒子画像流速測定)法による晶析槽内流れの可視化実験を実施した。その結果、二重円管型の晶析槽の内部における流れ場の微小な挙動変化の情報を収集し、シリンダーの回転に伴い形成されるテイラー渦の形成機構を明らかにした。以上の実験から得られた、二重円管内部での流れ場に関するデータを種々の操作条件に対して整理し、収集した結晶成長速度などの実験データと関連付けて考察した。

【2017 年度】

不飽和脂肪酸（トリグリセリド）と飽和脂肪酸（パルミチン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸の中から2種）を含んだ3成分系混合物を用いて、3成分系モデル廃食油の融液晶析を実施した。2成分系モデル廃食油の場合と同様に、シリンダーの回転速度や冷却速度などの操作条件が析出する結晶の成長速度および純度に及ぼす影響を検討した。3成分モデル廃食油の場合には2成分系モデル廃食油の場合に用いた屈折率測定による定量分析が適用できなかったため、蛍光検出器と高速液体クロマトグラフを用いた蛍光高速クロマトグラフィー（FL-HPLC）のシステムを構築した。基礎データを収集した結果、屈折率計を用いる分析方法と比較して、FL-HPLCは1桁以上精度が向上することを確認した。収集したデータを系統的に整理し、結晶成長面での不飽和脂肪酸の取込み現象を数式化することで、融液の初期組成や晶析装置の操作条件をもとに結晶の純度と収率を予測するための溶質分配理論を構築した。その結果、3成分系モデル廃食油に対しても、2成分系モデル廃食油に対して構築した溶質分配理論が適用可能であることが明らかになった。

また、研究分担者（伊藤和宏）と、2成分系モデル廃食油の場合と同様に、3成分系モデル廃食油の晶析操作中にシリンダーの回転に伴って生じる晶析槽内の流れを検討した。得られた実験データを系統的に整理して、融液の物性や晶析装置の操作条件がテイラー渦の形成機構に及ぼす影響を検討した。さらに、海外機関の研究協力者（Mélaz Tayakout-Fayolle）の協力を得て溶質分配理論を数値計算によって検証した。融液晶析と同様に液体中で液固の相転移が起こるゾル-ゲル反応をモデルとして、当該数値計算のアルゴリズムの妥当性を検証した。

【2018 年度】

実廃食油への融液晶析操作の適用を念頭において、連携研究者（倉持秀敏）から入手した実廃食油のサンプルを分析した。その結果、実廃食油にはオレイン酸との凝固点が近い成分が複数含まれており、特にオレイン酸の純度がFL-HPLCでの分析の精度に影響することを見出した。モデル廃食油に用いた分析手法を実廃食油に拡張するため、オレイン酸中の不純物の影響を考慮した分析手法を検討した。

4. 研究成果

飽和脂肪酸を多く含んだ低品位廃食油を原料とするバイオ燃料の生産を目的として、二重円管型装置を用いた融液晶析による飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の2成分系または3成分系混合物の分離を検討した。二重円管型装置の内管の回転速度と冷却速度とを操作条件として融液晶析を実施し、内管表面に析出する飽和脂肪酸を主成分とする結晶の析出速度の測定と組成分析を実施した。その結果、モデル廃食油中の飽和脂肪酸の初期濃度、内管の回転速度および冷却速度が、得られた結晶の質量と組成に及ぼす影響が明らかになった。得られたデータを元に溶質分配理論を構築し、当該理論中の物質移動および熱移動に関するパラメーターを決定した。次に二重円管部分に形成されるテイラー渦が結晶の形状および純度に及ぼす影響を検討した。飽和脂肪酸の結晶はテイラー渦をテンプレートとする竹の節のような特徴的な形状を有することを確認した。テイラー渦が大きい操作条件では、テイラー渦の積層数が多くなり、節の数が2から3に増加する場合があった。節の数が3の場合は2の場合に比較して有効分配因子が大きくなる傾向を示した。数値シミュレーションにより、二重円管装置の操作因子が、二重円管部での流れの構造と温度分布に及ぼす影響を検討した結果、テイラー渦の中央部分は周辺部分に比較して低温に保たれていることを確認した。さらに、3成分系以上の脂肪酸混合物についても本研究で用いた二重円管型融液晶析装置による分離およびFL-HPLCによる分析手法が有効であることを示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

"Effect of Taylor vortex on melt crystallization of fatty acids," [Takuji Yamamoto](#), [Kazuhiro Itoh](#), [Kouji Maeda](#), [Keisuke Fukui](#), [Hidetoshi Kuramochi](#), *Crystal Research & Technology*, (in publication)

"Effect of high pressure on growth of colloidal particles during sol-gel phase transition of resorcinol-formaldehyde solution," [Takuji Yamamoto](#), [Mélaz Tayakout-Fayolle](#), [Kenji Iimura](#), [Hiroshi Satone](#), [Takeshi Kakibe](#), [Kazuhiro Itoh](#), [Kouji Maeda](#), *Adsorption* (2019)

DOI: 10.1007/s10450-019-00042-4

"Melt crystallization of binary mixture of fatty acids as model biofuel," [Takuji Yamamoto](#), [Takuto Fujikawa](#), [Nobuyoshi Okamoto](#), [Kazuhiro Itoh](#), [Kouji Maeda](#), [Keisuke Fukui](#),

〔学会発表〕(計 10 件)

融液晶析による脂肪酸混合物の分離・精製，大西沙季，伊藤和宏，前田光治，山本拓司，
化学工学会学生発表会，京都 (2019.3)

Effect of High Pressure on Growth of Colloidal Particles during Sol-Gel Phase
Transition of Resorcinol-Formaldehyde Solution, Takuji Yamamoto, Mélaz
Tayakout-Fayolle, Takeshi Kakibe, Hiroshi Satone, Kenji Iimura, Kazuhiro Itoh, Kouji
Maeda, 8th Pacific-Basin Congress on Adsorption Science and Technology (PBAST-8),
Sapporo (2018.9)

Effect of Taylor Vortex in Melt Crystallization of Fatty Acids, Takuji Yamamoto,
Takahiro Inoue, Yasuhiro Hayashi, Kazuhiro Itoh, Keisuke Fukui, Kouji Maeda, Asian
Crystallization Technology Symposium 2018 (ACTS2018), Singapore (2018.6)

高速空気注入型エアレーターの効率評価に関する研究，小松大祐，伊藤和宏，吉田憲史，
山本拓司，前田光治，化学工学会学生発表会，広島 (2018.3)

Growth of Colloidal Particles during Sol-Gel Phase Transition of
Resorcinol-Formaldehyde Solution under High Pressure, Takuji Yamamoto, Melaz
Tayakout-Fayolle, Takeshi Kakibe, Hiroshi Satone, Kenji Iimura, Kazuhiro Itoh, Kouji
Maeda, 20th International Symposium on Industrial Crystallization (ISIC20), Dublin
(2017.9)

微小蒸気泡の安定性に関する分子動力学解析，伊藤和宏，木佐悠人，山本拓司，前田光治，
日本混相流学会 混相流シンポジウム，東京 (2017.8)

モデルバイオ燃料としての脂肪酸の2成分系混合物の融液晶析，山本拓司，前田光治，伊
藤和宏，福井啓介，倉持秀敏，芝浦工業大学(2017.3)

山本拓司，林保典，井上貴博，伊藤和宏，前田光治，融液晶析を利用した物質の分離・精
製，企業・大学・学生マッチング in HIMEJI 2016，姫路 (2016.11)

Nucleation and Growth of Nano-Particles during Sol-Gel Reaction of
Resorcinol-Formaldehyde Solution under High Pressure, Takuji Yamamoto, Mélaz
Tayakout-Fayolle, Hiroshi Satone, Tadashi Nakazawa, Asaki Tanabe, Kenji Iimura,
Kouji Maeda, Industrial Drying Symposium (IDS2016), Gifu (2016.8)

Melt crystallization of binary mixture of fatty acids as model biofuel, Takuji
Yamamoto, Takuto Fujikawa, Nobuyoshi Okamoto, Kouji Maeda, Keisuke Fukui, Hidetoshi
Kuramochi, Asian Crystallization Technology Symposium (ACTS2016), Tianjin, (2016.5)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/graduate/kagakuk/index.html>

(1)研究分担者

研究分担者氏名：伊藤和宏

ローマ字氏名：ITOH Kazuhiro

所属研究機関名：兵庫県立大学

部局名：大学院工学研究科

職名：准教授

研究者番号（8桁）：80347525

(2)研究協力者

研究協力者氏名：前田光治

ローマ字氏名：MAEDA Kouji

研究協力者氏名：倉持秀敏

ローマ字氏名：KURAMOCHI Hidetoshi

研究協力者氏名：Mélaz TAYAKOUT-FAYOLLE

ローマ字氏名：Mélaz TAYAKOUT-FAYOLLE

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。