

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560754
 研究課題名（和文） 圧力晶析法によるバイオディーゼル燃料（脂肪酸メチルエステル）
 の分離・精製
 研究課題名（英文） Separation and purification of biodiesel fuel by crystallization
 under high pressure
 研究代表者
 曾谷 知弘（SOTANI TOMOHIRO）
 神戸大学・大学院工学研究科・技術専門職員
 研究者番号：10397797

研究成果の概要：圧力晶析法によるバイオディーゼル燃料の分離・精製を目的とし、そのプロセス設計の基礎データとして脂肪酸メチルエステルおよびその混合物の高圧下における固液平衡・曇り点の測定を温度 253-343 K、圧力 0.1-250MPa の範囲で行った。また、菜種油など様々な植物油から製造されたバイオディーゼル燃料の高圧下における曇り点の測定を行い、得られた熱物性情報を基にして、圧力晶析の分離操作条件を検討した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：熱物性

科研費の分科・細目：プロセス工学 化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：圧力晶析、高圧力、固液平衡、バイオディーゼル、脂肪酸メチルエステル

1. 研究開始当初の背景

(1) 圧力晶析法は、圧力を制御因子として液体相混合物から一方の物質を結晶化し、分離精製する技術である。エネルギー消費量が少なく、目的物質を高純度、高効率で得られるという特徴を有している[1]。圧力晶析のプロセス設計には、高精度の高圧固液平衡データが必要であるが、十分であるとはいえない。高圧固液平衡データは、常圧の場合と異なり推算が困難であり、様々な系の高圧力下での

固液平衡の実測値の蓄積が望まれている。

(2) 近年、アルカリ触媒存在下で動植物油とメタノールのエステル交換反応により製造されるバイオディーゼル燃料（BDF）が、環境調和型の軽油代替燃料として注目されている。BDFの主成分は、脂肪酸メチルエステルである。一般的に、飽和脂肪酸メチルエステルは、不飽和脂肪酸メチルエステルに比べて安定であるが、融点が高い。飽和脂肪酸メチルエステルの含有量の多いBDFを用いた場

合や、エステル交換反応の際の未反応物質である高融点の不純物が燃料中に含まれると、低温時にこれらの物質が析出し、エンジン内の燃料フィルターや配管を詰まらせてしまう。そのため飽和脂肪酸含有量の調整や不純物の除去が必要である。また、粒子状物質の低減や燃焼効率の向上のため、蓄圧室に蓄えた高圧燃料(～200MPa)を燃焼シリンダー内に噴射し、噴霧を微粒化し完全燃焼させるコモンレール方式のディーゼルエンジンが開発・実用化されている。このようなディーゼルエンジンでバイオディーゼル燃料を使用する場合、高圧下におけるバイオディーゼル燃料の結晶析出挙動の把握が必要であるが、ほとんど報告されていない。

2. 研究の目的

軽油成分の分離精製は、蒸留操作により行われている。バイオディーゼル燃料の成分調整法としては、規模や沸点が高いことを考慮すると、蒸留法ではなく晶析法が有利である。圧力晶析法による分離精製プロセスは、温度晶析法と比べて省エネルギーで製品純度や回収率の点で優れており、加圧・固化・固液分離・洗浄など全ての工程が晶析筒(高圧容器)内で行え、プロセスがシンプルであるなどバイオディーゼル燃料の成分調整プロセスに適しているといえる。圧力晶析法による脂肪酸メチルエステルおよびそれらの混合物の高圧下における固液平衡データが必要不可欠である。本研究では、圧力晶析法のプロセス設計の基礎データである脂肪酸メチルエステル類の高圧下における固液平衡ならびに曇り点の測定を、目視観察法により温度 253-343 K、圧力 0.1-250 MPa の範囲で行った。

3. 研究の方法

(1) 高圧固液平衡測定

高圧固液平衡の測定では、平衡到達まで温

度や圧力などを長時間にわたり一定に保つ必要がある。測定中の温度と圧力をパソコンにより制御するシステムを既報の装置[2]に追加した。装置の概略図を Fig. 1 に示した。高圧固液平衡の測定は、試料を満たしたガラスカプセルを高圧容器内に置き、サファイア製光学窓を通して相変化の様子を目視観察することによって行った。ガラスカプセルは、内容積約 5ml の平底試験管で、フリーピストンにより圧力媒体と試料の分離を行っている。温度調節は、高圧容器に取り付けた調温ジャケットに恒温水を流すことによって行った。実験では、温度あるいは圧力操作により結晶を析出させた後、圧力一定下でステップ状に温度を上げ、結晶が完全に消滅する温度を融点として決定した。平衡点近くでの温度変化量は 0.01°C とした。

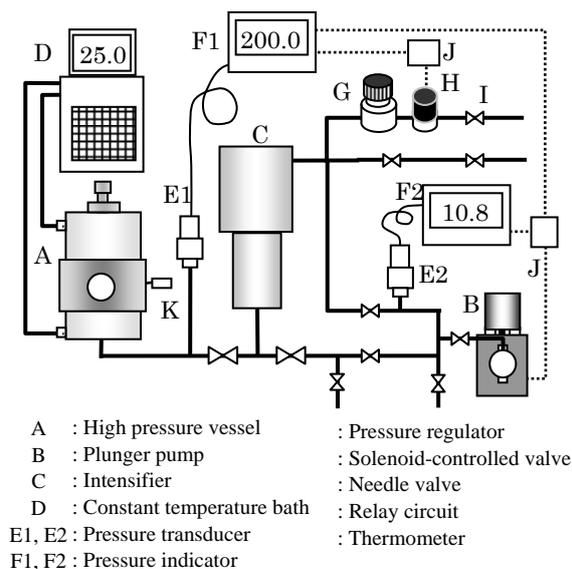


Fig.1 Schematic diagrams of Apparatus.

また、曇り点測定は、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法) に準拠し[3]、予想される曇り点より 14°C 高い温度から、圧力を一定に保ち、0.05°C/min の割合で温度を徐々に下げ、結晶が析出した温度を曇り点として決定した。尚、予想融点が 60°C 以上の場合は、装置の温度上限の関係から温度一定で、1 分間に 2 MPa の

速度で圧力を上げ、結晶が析出した圧力を結晶析出圧力として決定した。

測定の不確かさは、温度 $\pm 0.1\text{K}$ 、圧力 $\pm 0.5\text{MPa}$ 、組成 $\pm 0.0005\text{mol}$ 分率である。

(2) 測定試料

○脂肪酸メチルエステル

Methyl laurate (C12:0)、Methyl myristate (C14:0)、Methyl palmitate (C16:0)、Methyl stearate (C18:0)、Methyl oleate (C18:1) ALDRICH Chemical 社製、純度 99%以上のものを、そのまま使用した。

○軽油

石油製品試験用軽油：関東化学(株)製

○バイオディーゼル(BDF)

大豆油 BDF：INTERWEST LC 社製

菜種油 BDF：INTERWEST LC 社製

ヒマワリ油 BDF：Sun Care Fuels Co. 製

パーム油 BDF：CAROTINO Sdn Bhd 社製

廃食用油 BDF：富山 BDF 株式会社製

実験に用いたバイオディーゼルの脂肪酸メチルエステル組成を Table 1 に示した。

Table 1 BDF の脂肪酸メチルエステル組成

原料油	ヒマワリ油	大豆油	菜種油	パーム油
ラウリン酸 ME	-	-	-	0.2
ミリスチン酸 ME	-	0.1	0.2	1.1
パルミチン酸 ME	7	12	5	41
ステアリン酸 ME	3.8	4.6	1.6	4.2
レイン酸 ME	29.4	20.8	51.4	41.9
リノール酸 ME	57.8	50.9	19.3	10.8
リレン酸 ME	0.1	6.2	6.8	0.3
その他	1.6	5.6	15.9	0.5

(3) 圧力晶析実験装置

バイオディーゼル燃料および脂肪酸メチルエステル混合物の高圧固液平衡データ（曇り点データ）を基にして、圧力晶析実験装置を製作した。装置の概略を Fig. 2 に示した。装置は、2つの複動型の増圧機 2 台（析出分利用と回収用）を連結した構造をしており、析出分離用の増圧機の下部に分離用のステ

ンレス製のメッシュフィルターを設置している。2つの増圧機は、ジャケットに恒温循環水を流すことにより温度調節をし、装置全体を約 40°C の空気恒温槽に設置し、分離後の試料の固化を防いだ。

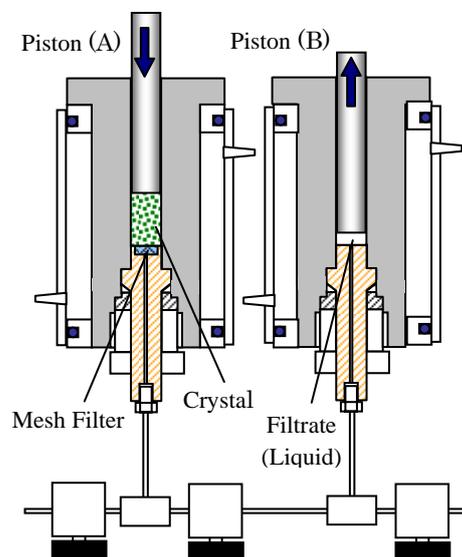


Fig. 2 Schematic Diagram of High-Pressure Crystallization

4. 研究成果

(1) 脂肪酸メチルエステル類純成分

脂肪酸メチルエステル類純成分の融点を GAIKWAD[4]、Gunstone[5]の文献値とともに Table 2 に示した。脂肪酸メチルエステル類の融点は文献値とはほぼ一致していることが確認できた。脂肪酸メチルエステル類の融解温度 T_m と圧力 P の関係、および曇り点 T_{CP} と圧力 P の関係を Fig. 3 に示す。融解温度および曇り点は、圧力の増加とともに単調に増加し、圧力に関して二次式で相関できた。

不飽和脂肪酸メチルエステルの場合、二重結合の存在により飽和脂肪酸メチルエステルよりも融点が低下している。また、飽和脂肪酸メチルエステル類では、融点と曇り点の差は約 $3\sim 8^\circ\text{C}$ であるのに対し、不飽和脂肪酸メチルエステルの Methyl oleate では約 18°C (at 200MPa) の差があった。不飽和脂肪酸メチルエステルの結晶析出には、より高い圧

力(より低い温度)が必要なことが分かった。

Table 2 The melting temperatures of the pure fatty acid methyl esters

	This Work	Ref. [4]	Ref. [5]
methyl laurate	4.9	5	5.3
methyl myristate	18.9	18.5	18.7
methyl palmitate	30.1	30.5	29.9
methyl stearate	38.7	39.1	39
methyl oleate	-19.6	-20	-
methyl linoleate	-	-35	-
methyl linolenate	-	-52	-

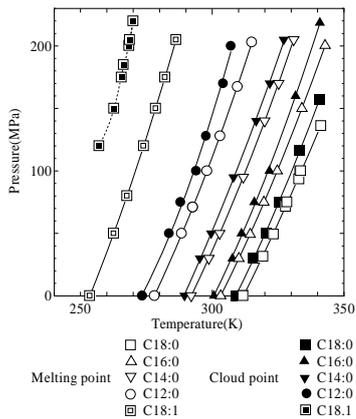


Fig. 3 Melting point and cloud point of fatty acid methyl esters under pressure

融点と曇り点の差は、過冷却の程度を示すが、飽和脂肪酸メチルエステルと不飽和脂肪酸メチルエステルとでは、融点と曇り点の差に大きな違いが見られた。得られた融解温度 T_m と圧力 P の関係をYang[6]、Domanska[7]のアルカンの文献値、およびCosta[8]らの脂肪酸の文献値と比較したものを、それぞれFig. 4、Fig. 5 に示す。末端にカルボキシル基を持つ1-直鎖脂肪酸では、カルボニル基と水酸基による水素結合による環状二量体を形成するため、融点が高くなることが知られている[9]。直鎖脂肪酸エステルの場合は、水素結合を形成しないためにファンデルワールス力以外の分子間力が働かないために、脂肪酸よりも融点が低くなる。Fig. 5 に示すように脂肪酸メチルエステルは同じ炭素数のアルカンよりも融点が高く、炭素数が2つ大きい

アルカンとほぼ一致している。脂肪酸メチルエステルは水素結合を形成しないため、炭素数の数で比較すると相当するアルカンと融点がほぼ一致している。

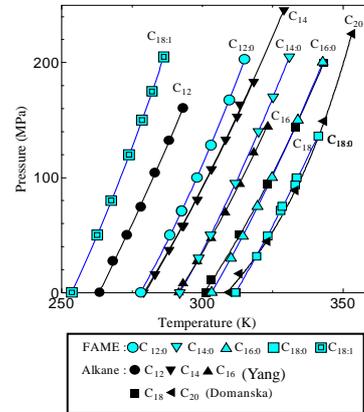


Fig. 4 Melting curves of several fatty acid and fatty acid methyl esters(FAME)

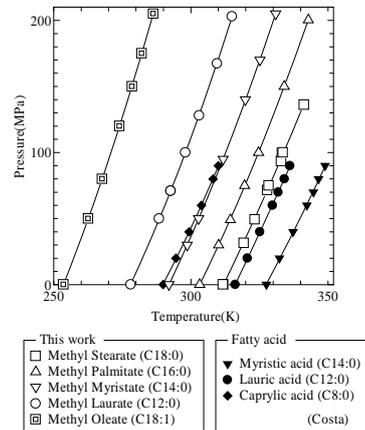


Fig. 5 Melting curves of several n-alkanes and fatty acid methyl esters (FAME)

(2) バイオディーゼル燃料

バイオディーゼルの曇り点の測定結果を、Fig. 6 に示した。圧力 200 MPa における大豆油、菜種油、ヒマワリ油由来の各 BDF の曇り点は、299 K から 305 K の範囲にあり、パーム油バイオディーゼルでは 324 K であった。菜種油、大豆油、ひまわり油のような飽和脂肪酸メチルエステル含有量の小さな BDF でも、圧力 200 MPa 下では約 300 K 以下の温度になると結晶が析出する可能性があり、コモンレール式のディーゼルエンジンで使用する場合は、注意が必要である。

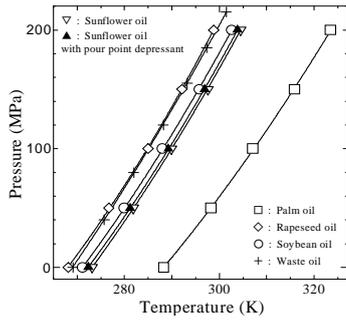


Fig.6 Cloud point of BDF from various oil feedstock under high pressure

(3) 脂肪酸メチルエステル類 2 成分混合系

(methyl palmitate + methyl stearate) 系 2 成分混合系と (methyl stearate + methyl oleate) 系 2 成分混合系の融解温度 T_m と圧力 P の関係を Fig. 7 と Fig. 8 に示した。純成分と同様、融解温度 T_m は、圧力の増加とともに単調に増加し、圧力の二次式で相関できた。

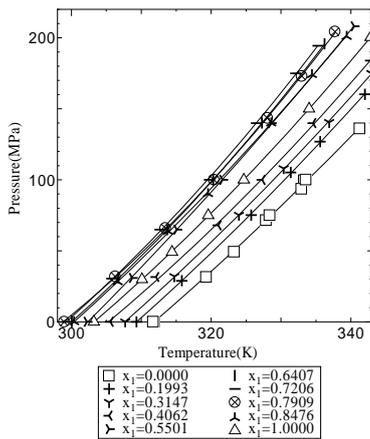


Fig.7 Melting point under high pressure of (methyl palmitate + methyl stearate) mixture

各組成の固液平衡データを内挿することにより得られた、一定圧力下における固液平衡図を常圧下での曇り点測定結果とともに Fig. 9 と Fig. 10 に示した。常圧における曇り点は、Imahara らの測定値[10]とよく一致している。飽和脂肪酸メチルエステル混合物である (methyl palmitate + methyl stearate) 系では、methyl palmitate のモル分率が 0.7 付近に共融点が存在することが分かる。一方、飽和脂肪酸メチルエステルと不

飽和脂肪酸メチルエステルの混合物である Methyl stearate と Methyl oleate の混合系では、2 成分間の融点の差が大きく、調べた組成内では共融点の存在を確認することはできなかった。いずれの混合系においても、固液平衡線は圧力の増加とともにほぼ平行に高温側に移動していることが分かる。

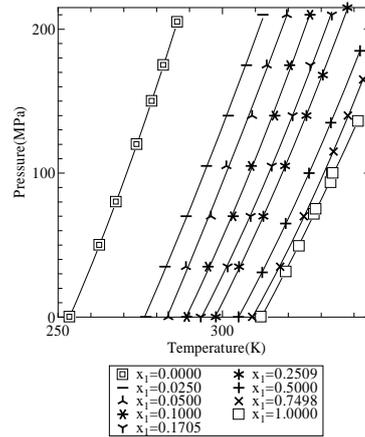


Fig. 8 Melting point under high pressure of (methyl stearate + methyl oleate) mixture

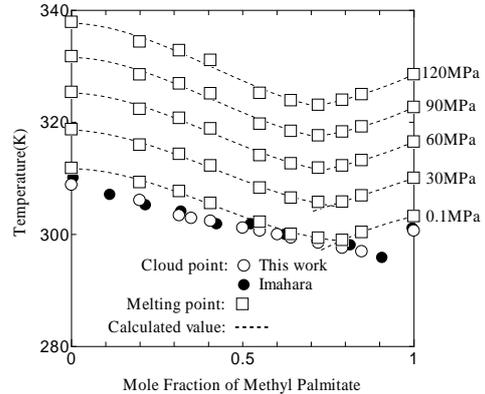


Fig. 9 SLE diagrams of (Methyl Palmitate + Methyl Stearate) mixture

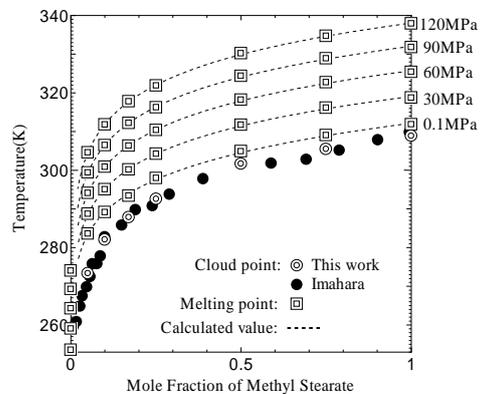


Fig. 10 SLE diagrams of (Methyl Stearate + Methyl Oleate) mixture

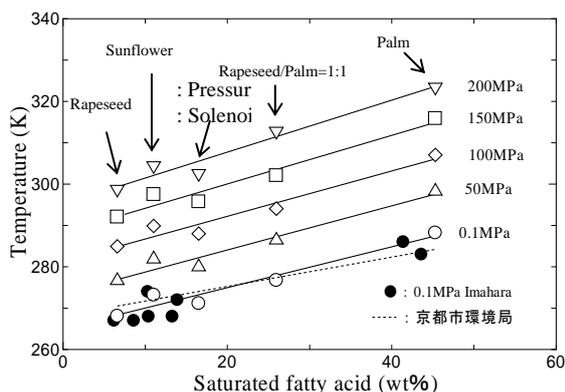


Fig. 11 Saturated fatty acid content in BDF effect on cloud point under high pressure

(4) 高圧下における BDF の曇り点の測定

バイオディーゼル燃料中の飽和脂肪酸メチルエステル含有量と曇り点の関係を調べた結果を Fig. 11 に示した。飽和脂肪酸メチルエステル含有量にほぼ比例して曇り点が高くなっていることが分かる。飽和脂肪酸メチルエステル組成や不飽和脂肪酸メチルエステル組成は、それぞれのバイオディーゼルで異なっており、組成と曇り点の関係については更に検討が必要である。

(5) 圧力晶析法による分離精製の検討

バイオディーゼル燃料は、飽和脂肪酸メチルエステルと不飽和脂肪酸メチルエステルの混合物である。燃料中の脂肪酸メチルエステル組成は、その原料となる動植物油の脂肪酸組成によって変化するが、バイオディーゼル燃料を室温下で加圧した場合、燃料組成によらず、結晶として析出するのは飽和脂肪酸メチルエステルであると考えられる。得られた高圧下における固液平衡データを基に、圧力晶析実験装置の設計および製作を行った。各種のバイオディーゼル燃料を試料として、圧力晶析による分離操作の最適条件の検討を行っている。

REFERENCES

- [1] 守時正人, 化学工学論文集, 5 (1979), 79
 [2] Y. Tanaka, M. Yang, T. Sotani, S. Matsuo, M. Moritoki, Rev. High

Pressure Sci. Technol., 13 (2003), 119-126

- [3] 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法 (1987)
 [4] B. R. GAIKWAD and V. V. SUBRAHMANYAM, J. Indian Chem. Soc., vol. LXII (1985) 513-515
 [5] Gunstone F.D. Lipid handbook 2nd Edn. 1994
 [6] M Yang, E. Terakawa, Y. Tanaka, T. Sotani, S. Matsuo, Fluid Phase Equilibria 194-197 (2002) 1119-1129
 [7] U. Domańska and P. Morawski, Fluid Phase Equilibria 218 (2004) 57-68
 [8] Mariana. C. Costa et al., Fluid Phase Equilibria 253 (2007) 118-123
 [9] N. Miyamoto, J. Morikawa, T. Hashimoto, Netsu Sokutei 30 (3) 98-105
 [10] H. Imahara, E. Minami, S. Saka, Fuel, 85 (2006), 1666-1670
 [11] M. Yang, T. Narita, Y. Tanaka, T. Sotani, S. Matsuo, Fluid Phase Equilibria, 204(2003), 55-64

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

- ①加地崇志・曾谷知弘・松尾成信, “高圧下における脂肪酸メチルエステル類の固液平衡”, 第 48 回高圧討論会 講演要旨集 p. 119, 平成 19 年 11 月 21 日, 倉吉
 ②曾谷知弘・加地崇志・松尾成信, “脂肪酸メチルエステル混合物の高圧固液平衡”, 第 29 回日本熱物性シンポジウム 講演論文集 pp. 122-124, 平成 20 年 10 月 8 日, 東京
 ③佐藤健一・松尾成信・曾谷知弘, 転下球法によるバイオディーゼル燃料の粘性率測定”, 第 49 回高圧討論会 講演要旨集 p. 217, 平成 20 年 11 月 13 日, 姫路

6. 研究組織

(1) 研究代表者

曾谷 知弘 (SOTANI TOMOHIRO)

神戸大学・大学院工学研究科・技術専門職員
 研究者番号 10397797

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し