

水エマルジョン燃料に向けた亜臨界水熱処理による 食用油の加水分解特性

その他（別言語等） のタイトル	Hydrolysis Characteristics of Vegetable Oil and Fat in Subcritical Water for an Emulsion Fuel
著者	河合 秀樹, 鄭 永輝, 高橋 洋志
雑誌名	寒地技術論文・報告集
巻	23
ページ	46-49
発行年	2007
URL	http://hdl.handle.net/10258/1607

水エマルジョン燃料に向けた亜臨界水熱処理による 食用油の加水分解特性

その他（別言語等） のタイトル	Hydrolysis Characteristics of Vegetable Oil and Fat in Subcritical Water for an Emulsion Fuel
著者	河合 秀樹, 鄭 永輝, 高橋 洋志
雑誌名	寒地技術論文・報告集
巻	23
ページ	46-49
発行年	2007
URL	http://hdl.handle.net/10258/1607

CTC07-I-008

水エマルジョン燃料に向けた亜臨界水熱処理による
食用油の加水分解特性河合秀樹*, 鄭永輝*, 高橋洋志*,
*室蘭工業大学機械システム工学科Hydrolysis Characteristics of Vegetable Oil and Fat in Subcritical Water for an
Emulsion Fuel

Hideki KAWAI*, Eiki TEI*, Hiroshi TAKAHASHI*

*Muroran Institute of Technology

COLD
REGION
TECHNOLOGY
CONFERENCE 2007

1. 研究目的

植物油脂の代表であるサラダ油の使用済み油（廃油）の量は国内だけで年間40万トンにも上るが、その実態は100万トンとも推定され、ほとんどが産業廃棄物として処分されている。この廃油をリサイクル資源として活用すればエネルギーを有効に確保することができる。すでにその試みは全国各地で実施されており、植物油脂から合成されるメチルエステルはバイオディーゼル燃料（BDF）として注目されている。寒冷地においてもエネルギーの確保は重要であり、特に環境負荷を低減できるBDFは農業用トラクターや家庭用発電エンジンの燃料として、あるいは融雪時の熱源として汎用性の高い燃料となり得る。例えば軽油代替として一日100リットルのBDFを使用した場合二酸化炭素の削減量は96t/yearとも言われる。しかし、一般的に知られるBDFはメチルエステル系であり、NaOHなどの触媒を介して合成されるため、その中和処理に時間とコストがかかる。廃食油からのBDF製造コストは約72～87円/Lとされている。またメタノールを使用するため低公害といえども、その排気ガスには不完全燃焼によるメチル化合物が残存することを十分考慮する必要がある。

これに対して油脂を直接水-エマルジョン化させて燃料化する技術が注目されている^{(1),(2)}。油滴を微小なエマルジョン粒子にすることにより、比表面積を大きくして低公害且つ燃焼効率の高い燃料にできることが水-エマルジョン燃料の大きな特徴である。水添加剤を適正に設定することにより、排出されるNO_xや黒煙濃度を大幅に低減し得ることが知られている。さらに水添加剤によるマイクロ爆発やパフリング（水蒸気噴出し）を発生させて、燃焼時間の短縮できる効果も期待され、石油燃料を約30%節約できるとも言われる。

しかし現状では油脂を安定化させる界面活性剤の開発と、そのコストには課題がある。そこで本研究では、食用油を

亜臨界水熱反応によって直接加水分解させ、界面活性剤を使用せずに水-エマルジョン粒子を安定に作製する可能性について報告する。またこのエマルジョンの成分を同定することにより、新しいBDFへの展開や、高付加価値脂肪酸への可能性も探る。亜臨界水（水熱）は密閉容器の中に水を注入し、温度100℃～374℃、圧力22.1MPa以下に設定することによって得られる。イオン積の変化により水が酸性側に変化し（酸触媒化）、溶解力、加水分解力が強くなり、超臨界水に比べて取り扱いが容易、且つ比較的低コストで連続工程にも応用できる特徴を有する。

2. 実験装置

亜臨界水による水熱反応には、それぞれFig.1, Fig.2に示す反応管および電気炉を用いる。反応管の内径はφ8mmで長さ150mm、内容積は8.25cm³である。両端を密閉することで高圧力に耐えられる構造になっている。この反応管を電気炉（アサヒ理化製作所製）に入れ、亜臨界・超臨界領域まで昇温させる。温度設定は10℃毎に可能である。得られたエマルジョン溶液に関しては液体クロマトグラフィー（SHIMADZU製：SPO-10AvpおよびCTO-10Asvp）とガスクロマトグラフィー（SHIMADZU製：GC-8AおよびC-R8A）を用いて分析する。水熱反応後水溶液においては、動的光散乱式粒子径分布測定装置（HORIBA製：LB-500）を用いて粒子径を測定する。

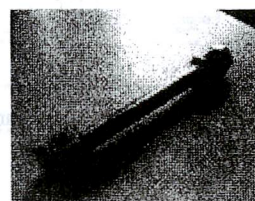


Fig.1 Reactive tube

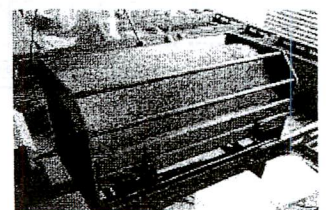


Fig.2 Electric furnace

得られた溶液が透明な場合はエマルジョン粒子径を測定可能な範囲へ合一させるため、超音波ホモジナイザー (Power sonic Model 50 : ヤマト科学株式会社) を用いた。超音波ホモジナイザーは固有の粉碎エネルギーを持っており、そのエネルギーの大きさによって一定に保てるエマルジョン粒子径が決まる。一定粒子径に満たないエマルジョン液滴は合一され、逆に、一定粒子径以上のエマルジョンは破碎されて、粒子は同一粒子径に収れんされていく。

3. 実験条件および実験方法

本実験では水熱温度をそれぞれ 150°C, 200°C, 250°C に設定し、反応時間を 30 分とした。投入水量は 1.0g で、植物油は未使用サラダ油(日清食品製)を 0.1~0.5g 添加した。水の投入量と反応管内容積並びに温度から蒸気線図によって計算された内部圧力は 3.98MPa である。水熱反応後溶液のエマルジョン粒子径は動的光散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定した。粒子が小さ過ぎて粒径測定ができない場合は前述の超音波ホモジナイザーを用いて粒子をある程度合一させてから測定した。エマルジョン油滴の成分を確認するため、液体クロマトグラフィーとガスクロマトグラフィーを用いて成分分析した。液体クロマトグラフィーの測定条件と設定値は以下の通りである。

- 検出器 : UV 検出器
- サンプル流量 : 1.5 [ml/s]
- 移動層液 : アセトニトリル : りん酸 (90/10)
- サンプルの溶媒 : アセトニトリル
- サンプル濃度 : 500~600ppm
- 分析時間 : 20min

標準脂肪酸や析出物の分析際して、サンプル溶媒にはアセトニトリルを用いた。

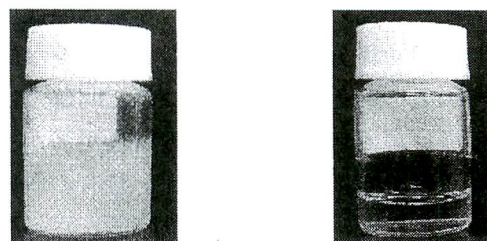
ガスクロマトグラフィーによる不飽和脂肪酸を成分分析する場合、脂肪酸をメチル化するためにメチル化剤 PTAH (Phenyl trimethyl Ammonium Hydroxide) 溶液を使用した。脂肪酸をメチルエステル化することより、揮発性が増し、極性が減少するので分析温度 250°C 以下の緩やかな条件に設定できる。これよりもとの化合物よりシャープで分離性の良いクロマトグラムが得られる。ガスクロマトグラフィーの設定値は以下の通りである。

- INJ 温度 : 250°C
- カラム温度 : 150°C~250°C
- 昇温 : 2°C/min
- 測定時間 : 30 分

4. 実験結果および考察

4-1 エマルジョン油滴の生成

実験によって得られたエマルジョン油滴の一例を Fig. 3-(a) に示した。



(a) Emulsion (b) Two layer separation

Fig.3 Emulsion and Two layer separation
250°C×30min

250°C, 3.98MPa で 30 分水熱反応後の溶液は白濁しており、この状態は 1 週間経ても安定的に存在した。同じ配合で常温水に植物油を添加させて超音波ホモジナイザーにより強撹拌した白濁液は数時間で再び水と油に二相分離した (Fig. 3-(b) に示した), これより Fig. 3-(a) の溶液中では油脂がエマルジョン化して安定に存在するものと考えられる。この白濁液を粒子径分布測定装置により測定した。

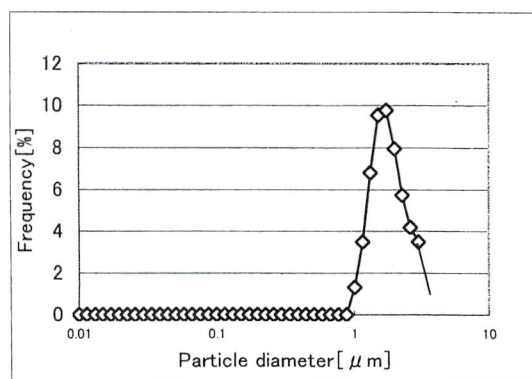


Fig.4 Particle diameter distribution with unused oil 250°C×30min

Fig. 4 は前述と同様 250°C×30min で水熱処理し、得られた白濁溶液を一週間放置した後、エマルジョン粒子径分布を測定した結果である。粒子径は約 3 μm に鋭いピークが確認された。また Fig. 5 では反応時間を Fig. 4 と同様 30min に設定し、温度を 150°C, 200°C, 250°C と変化させた。150°C, 200°C で処理した溶液は目視で白濁を確認することができず、無色透明であったため、超音波ホモジナイザーで 1 分間強制撹拌した。この結果白濁液が得られ、一週間放置しても安定であったため、粒径分布を測定した。これより平均粒子径 0.2~0.6 μm の範囲で鋭いピークが現れた。250°C の場合も超音波ホモジナイザーで 1 分間処理した結果、0.2~0.6 μm の範囲に粒径が再分散することが確認された。この溶

液も1週間安定した白濁であったため、エマルジョンが再形成されたと判断した。

Fig.5 において粒径分布のピークが0.2~0.6 μmに漸近する理由は、超音波ホモナイザーによる分散合一の可能性が高いと思われる。本来水熱温度あるいは反応時間が粒径分布に与える影響は重要な知見であるが、今のところその再現性について明確ではなく、低い温度条件でも無色透明になる場合が多かった。ただし、粒子径分布にはエマルジョン特有の鋭いピークが現れていること、且つ油滴は長時間安定に存在することからエマルジョン油滴が形成されたのはほぼ確実であり、水熱反応によって油脂成分から微量な低分子脂肪酸が生成され、界面活性効果を発揮し、低分子脂肪酸が高分子脂肪酸(または油脂)を取り囲んでいるものと予想される。このことから、無色透明な溶液中でも、マイクロエマルジョンが存在したと考えられる。

廃油を用いて同じ実験を行った250°C×30min結果白濁溶液が得られた、粒子径測定結果をFig.6に示す。粒子径は0.5~6.0 μmに分布しており、未使用油と比較すると、広い粒子径分布おりました、平均粒子径も1.55 μmと未使用油の3.16 μmより小さい値であった。

廃油は数回天ぷらに用いたサラダ油であるため、未使用油と異なり、何度か200°C弱の高温に加熱されている。その際に、サラダ油の分子が酸化されて、低分子量化され、その結果水熱反応によってより小さい粒子径にまでエマルジョン化されたと思われる。廃油においてピークは観察されることから、一部加水分解された低分子脂肪酸が界面活性効果を果たしていると考えられる。

Fig.7には、廃油の水熱反応後溶液に1分間超音波を当てたのちの粒子径測定結果を示す。150°C、200°Cに関しては、未使用油の場合と同様に、水熱反応直後の溶液は無色透明であり、そのままの状態では粒子径測定が不可能であったが、超音波を当てた後に測定可能となった。このことから、無色透明な溶液中には、マイクロエマルジョンが存在したと考えられる。また、鋭いピークから界面活性効果も確認できる。150°Cと200°Cではほぼ同じ粒子径分布が得られたが、250°Cではピークの位置にずれが見られる。250°Cの平均粒子径は0.8 μmであり、超音波を当てる前と比較して粒子径の減少が確認されることから、1分間程度の超音波処理では、一定の粒子径に到達させることは不十分であり、まだエマルジョン油滴の破碎過程にあったと考えられる。

Fig.8に界面活性効果の模式図を示す。高分子脂肪酸(または油脂)の周りを乳化剤がとりかこみ、となり

あう脂肪酸の合一を防いでいる。本実験でも安定したエマルジョン油滴の存在が確認されたが、乳化剤は使用していない。このため、水熱反応により高分子油脂の一部が低分子脂肪酸に分解し、水と高分子脂肪酸界面の活性効果に寄与しているものと考えている。

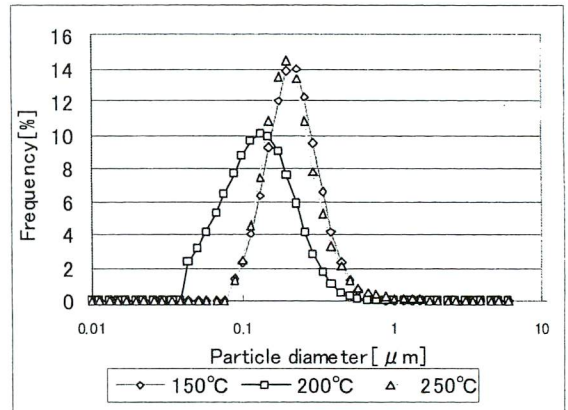


Fig.5 Particle diameter distribution with unused oil 250°C×30min (After mixing with supersonic wave ripper)

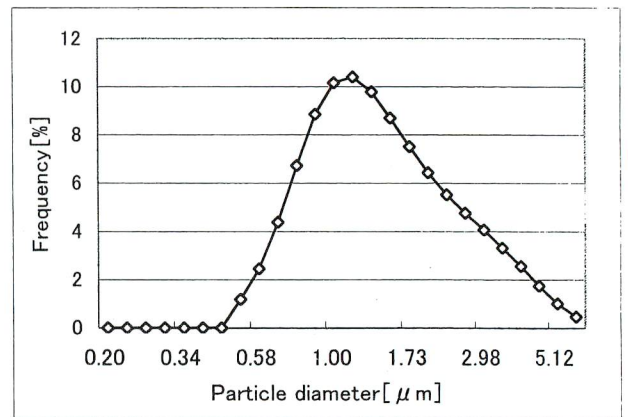


Fig.6 Particle diameter distribution with wasted oil 250°C×30min

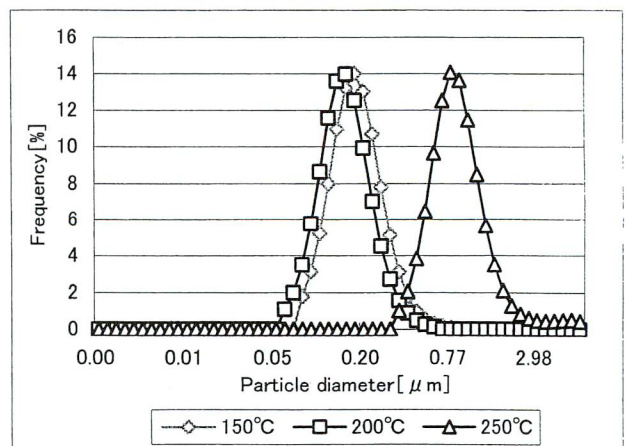


Fig.7 Particle diameter distribution with wasted oil 250°C×30min (After mixing with supersonic wave ripper)

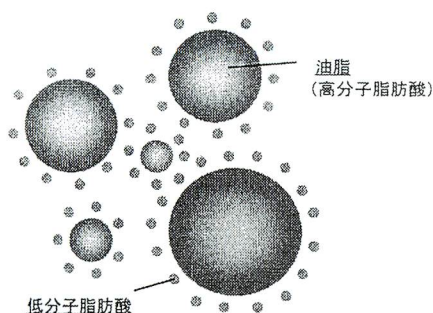


Fig.8 Schematic diagram of Emulsion model

4-2 エマルジョン油滴の同定

エマルジョン油滴をアセトニトリル溶媒で処理してガスクロマトグラフィー(G.C)と液体クロマトグラフィー(L.C)にかけ、その成分を調べた。その結果(ピークタイム)をそれぞれ Table1 と Table2 に示した。また、植物油の代表脂肪酸標準試薬(オレイン酸, リノール酸, リノレン酸)を同様の処理により G.C と L.C にかけてピークタイムを測定した。これより G.C の結果では、オレイン酸メチル 19.9min, リノール酸メチル 21.7min, リノレン酸メチル 23.7min が得られた。これらのピークタイムは Table1 に示したようにサンプルのピークタイムとよく一致する。

Table1 Peak-time standard of fatty acid and present sampl with acetonitrile solvent (by G.C)

Standard reagent	PeakTime (min)	Emulsion sample	PeakTime (min)
Methyl Oleate	19.9	Peak1	19.9
Methyl linoleate	21.7	Peak2	21.7
Methyl linolenate	23.7	Peak3	23.8

また、脂肪酸をメチルかさせないで L.C によってダイレクトに測定する分析も行った。析した。その結果は Fig.9 と Table2 に示す。これより、L.C の結果においてもオレイン酸, リノール酸, リノレン酸の標準試薬によるピークタイムがほぼ等しいことが分かる

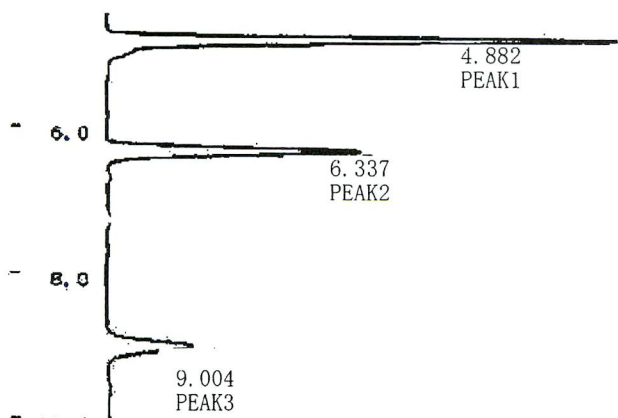


Fig.9 Peak-time of Present Emulsion sample with acetonitrile (by G.C)

Table2 Peak-time of standard fatty acid and present sample with acetonitrile solvent (by L.C)

Standard reagent	PeakTime (min)	Emulsion sample	PeakTime (min)
Oleic acid	4.9	Peak1	4.9
Linoleic acid	6.4	Peak2	6.3
Linolenic acid	9.0	Peak3	9.0

以上ダイレクト分析による Peak time と G.C のメチル化による Peak time 測定結果から、エマルジョン油滴の成分はオレイン酸, リノール酸, リノレン酸であることがほぼ決定される。

5. 結言

食用油脂を 150~250℃ の範囲で 30 分間水熱処理することによって、エマルジョン油滴が形成されることがわかった。この反応には界面活性剤を使用していないことから、低分子脂肪酸などが水熱反応によって生成され、それが界面活性効果を示す可能性がある。エマルジョンを G.C 及び L.C によって同定した結果、成分はオレイン酸, リノール酸, リノレン酸であると考えられる。廃油による実験も同様の結果を得た。

6. 参考文献

- (1) エマルジョン燃料製造装置 特願 2005-148870 号
- (2) エマルジョン用の乳化剤及びその製造方法 日本国特許 第 1917565 号