

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	粗非食用油を原料としたバイオディーゼル燃料製造における反応操作
Title(English)	
著者(和文)	林知輝
Author(English)	Tomoki Hayashi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9240号, 授与年月日:2013年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:江頭 竜一,日野出 洋文,中崎 清彦,関口 秀俊,松本 秀行
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9240号, Conferred date:2013/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

学位論文

粗非食用油を原料とした
バイオディーゼル燃料製造における反応操作

2013年6月

東京工業大学大学院

理工学研究科 国際開発工学専攻

江頭研究室

10D18059

林 知輝

第1章 緒論	1-15
1.1 緒言	1
1.1.1 バイオ燃料と化石燃料	1
1.1.2 バイオディーゼル燃料の利点と欠点	2
1.2 バイオディーゼル燃料製造プロセス	4
1.2.1 現在のバイオディーゼル燃料製造プロセス	4
1.2.2 バイオディーゼル燃料の物性・規制	8
1.3 既往の研究	9
1.4 本研究の目的と構成	14
第2章 バイオディーゼル燃料製造の反応操作における液液分散状態	16-29
2.1 緒言	16
2.2 実験	18
2.2.1 原料油のキャラクタリゼーション	18
2.2.2 実験装置	19
2.2.3 実験条件と方法	21
2.3 結果と考察	23
2.3.1 反応の影響が無視できる場合の液液分散状態	23
2.3.2 分散状態に対する反応の影響	27
2.4 結言	29
第3章 粗原料油の回分遊離脂肪酸除去	30-48
3.1 緒言	30
3.2 実験	32
3.2.1 実験条件と方法	32
3.2.2 分析方法	35
3.3 遊離脂肪酸除去における基礎的諸関係	37
3.3.1 遊離脂肪酸除去の反応機構	37
3.3.2 エステル化法の反応速度	38
3.3.3 エステル化法の物質移動速度	41
3.3.4 エステル化法の反応速度定数の算出方法	43

3.4 結果と考察	44
3.4.1 中和法とエステル化法の比較	44
3.4.2 エステル化法における反応速度	46
3.5 結言	48
第4章 モデル原料油の回分エステル交換	49-72
4.1 緒言	49
4.2 実験	50
4.2.1 実験条件と方法	50
4.2.2 分析方法	52
4.3 エステル交換における基礎的諸関係	53
4.3.1 エステル交換の反応速度	53
4.3.2 エステル交換の物質移動速度	56
4.3.3 エステル交換の反応速度定数の算出方法	57
4.4 結果と考察	58
4.4.1 濃度の経時変化	58
4.4.2 反応温度が反応平衡定数に与える影響	63
4.4.3 操作条件が反応速度定数に与える影響	64
4.4.4 操作条件が物質移動速度に与える影響	69
4.5 結言	72
第5章 向流多段反応操作を用いたバイオディーゼル燃料製造プロセス	73-105
5.1 緒言	73
5.2 計算	75
5.2.1 基礎式	75
5.2.2 計算条件	78
5.3 結果と考察	81
5.3.1 エステル化による遊離脂肪酸除去	81
5.3.2 エステル交換	89
5.3.3 一般的な既存プロセスとの比較	100

5.4 結言	105
第6章 総括	106-107
謝辞	108
付録	109-120
A.1 一般的な既存プロセスとの比較 (段数が3段以上)	109
A.2 感度分析	114
A.2.1 分散状態に対する反応の影響	114
A.2.2 拡散係数	117
A.2.3 頻度因子	120
使用記号	121-123
引用文献	124-128

第1章 緒論

1.1 緒言

1.1.1 バイオ燃料と化石燃料

今日エネルギー供給は3つの主要なエネルギーである石油、石炭、天然ガスにより支えられている。特に液体燃料は大半を石油に依存しているが、石油をはじめとする化石燃料は有限である。需要超過となり供給とのバランスがくずれるとエネルギー価格が上がり続ける。世界の国々のエネルギー使用量の高まりとともに化石燃料の枯渇が心配されている。この需要と供給の差を埋めるために、再生可能なバイオ燃料の生産が必須である。

また、石油、石炭などの化石資源に依存した社会では、大量生産、大量消費により大量の廃棄物が自然の浄化能力を超え、地球温暖化、有害物質の蓄積などの環境問題を深刻化させている。大気中の炭酸ガスを吸収して成長した植物の油を原料とするバイオ燃料には、この利用によって排出される炭酸ガスはもともと大気中にあったもので新たな増加とは考えないカーボンニュートラルの概念が適用され、温室効果ガスにカウントされない。このためバイオ燃料の使用は地球温暖化対策として有効である。

バイオ燃料の使用は、特に非産油国では、化石燃料輸入依存度を減らし、エネルギー自給率を高めるエネルギー政策の重要な一翼を担うものとなる。膨大なバイオ燃料を製造するための植物の栽培には広大な土地が必要である。食料過剰生産の先進国では農作物の価格低迷のために休耕地が拡大し、開発途上国では遊休地が放置されている。これら休耕地や遊休地はバイオマス燃料生産のために活用でき、長年低迷してきた農業分野の活性化の機会を与えられる。エネルギー自給率向上を目指す国々では、バイオ燃料の生産を農業政策の一環として捉えるようになってきた。

このように、バイオ燃料の生産・消費はエネルギー政策、環境政策、農業政策の観点から重要であり、欧米をはじめ南米、アジアの国々において国策として急速な展開を見せている。

1.1.2 バイオディーゼル燃料の利点と欠点

バイオ燃料の1つとしてバイオディーゼル燃料（BDF）がある。植物油を原料とした軽油の代替燃料であり、脂肪酸アルキルエステル、その中でも特に脂肪酸メチルエステル（FAME）、を指す。以下に、化石燃料である軽油と比較した利点と欠点を述べる。

<利点>

- 再生可能エネルギー

植物・バイオマスを原料とするバイオ燃料全般が持つ特徴である。原料となる植物を栽培することにより、化石燃料とは違い枯渇しない。

- カーボンニュートラル

上記と同様、植物・バイオマスを原料とするバイオ燃料全般が持つ特徴である。燃焼時に発生する二酸化炭素の量は原料となる植物が成長過程で吸収する二酸化炭素量と等しいとする考え方である。地中に埋まった化石燃料とは違い大気中の二酸化炭素濃度を増加させないとされている。

- 含酸素燃料

主に脂肪酸とメチル基のエステル結合で構成されることが多いため、分子結合中に酸素分子を含む含酸素燃料である。そのため、完全燃焼しやすいために燃焼効率が高く、炭化水素、一酸化炭素、黒鉛粒子の低減に効果的である

- サルファーフリー燃料

植物油の主成分は脂肪酸のC, H, Oから構成されており、サルファーフリー燃料である。ディーゼルエンジン排気ガス中のSO_xが少なくなり大気汚染や酸性雨などへの影響も極めて少なくなる。

<欠点>

- 食糧との競合

植物・バイオマスを原料とするバイオ燃料全般が持つ特徴である。現在、バイオ燃料の原料として用いられているものの大部分は油糧作物やでんぷん系・糖質系作物から製造されている。各国が政策目標にしているバイオ燃料の達成目標を実現化させようとするれば、原料として利用している作物の供給が不足することが予測されている。今後、地球上の人口が増加することで、

食用と燃料両方に利用できる作物の価格が高騰することが懸念されている。この問題を解決するために近年注目されているのが、非食用油の利用である。

- 製造単価が高い

軽油に比べ、バイオディーゼル燃料の製造コストは高い。製造コストの80%が原料油コストであることが大きな原因である。解決策としては、低価格の粗油の使用や反応操作の改良による反応温度およびメタノール量の減少などが考えられる。上記で説明したジャトロファ油などの非食用油は一般的に低価格な原料油であり製造コストの削減に有効である。

1.2 バイオディーゼル燃料製造プロセス

1.2.1 現在のバイオディーゼル燃料製造プロセス

一般的なバイオディーゼル燃料製造プロセスを **Fig.1.1** に示す。バイオディーゼル燃料製造工程は大きく 3 つに分けられる。まず、前処理 (FP) を行い、ついでエステル交換によりバイオディーゼル燃料を生成する。有機相と水相を分相後、最後にそれぞれの相の精製を行う。水相中には反応により生成したグリセリンと未反応メタノールが含まれるため、蒸留で回収する。

<原料油>

各国・地域の気候、農業政策、再生エネルギーへの政府機関の補助などにより、様々な原料油が用いられている。

脂肪酸アルキルエステルの脂肪酸基の影響について、暑い地域、例えば東南アジア、インド、ブラジルなど、ではパーム油などの飽和脂肪酸を多く含む油が使用されている [Gui *et al*, 2008]。飽和脂肪酸は低温流動性が低く寒い地域では凍りやすいという欠点があるが、酸化安定性が高いため上記のような暑い地域で利点がある。反対に、寒い地域、例えば北アメリカでは大豆油、ヨーロッパでは菜種油など、不飽和脂肪酸を多く含む油が使用されている [Gui *et al*, 2008]。非食用油のジャトロファ油も不飽和脂肪酸を多量に含む油である。不飽和脂肪酸は低温流動性が高く寒い地域では凍りにくいが、酸化安定性が低いため酸化防止剤が不可欠である。

日本の場合、植物油脂資源が少ないことから廃食油の利用が一般的である。この場合、多量の遊離脂肪酸や水などの不純物が含まれており前処理が必要不可欠である。しかしながら、家庭や事業所から出てくる廃食油が使用后すぐに回収されることや原料受け入れ時の遊離脂肪酸含有量を制限していることから遊離脂肪酸含有量が 1~2%程度であることが多いため、日本における小規模製造装置では脱水行程は有するが遊離脂肪酸除去が省略されている場合が多い。遊離脂肪酸の鹼化による収率の減少よりも、遊離脂肪酸除去行程省略のコスト減による利益が大きいと考えられているためである。

<前処理>

前処理において、主反応であるエステル交換において副反応を起こす不純物を除去する。これらの不純物はバイオディーゼル燃料の純度と収率を下げてしまう。現在、様々な油が原料油として使用されているが、油の種類により不純物の種類や量は異なる。精製食用油を原料とする単純なプロセスでは、水分除去とろ過による固形分除去が行われている。粗油を原料とする場合には、上記に加えてリン脂質、遊離脂肪酸、水などの不純物が除去される。副反応である遊離脂肪酸の鹼化を(1.5)式に、脂肪酸メチルエステルの加水分解を(1.6)式に示す。

<エステル交換>

次に精製油または前処理済み油はアルコールと触媒を用いエステル交換を行いバイオディーゼル燃料を得る。エステル交換がバイオディーゼル燃料製造における主反応となる。エステル交換の化学反応式を(1.1)式に示す。詳細には、エステル交換反応は3段階の反応に分かれており、原料であるトリグリセリドが段階的にジグリセリド(DG)、モノグリセリド(MG)へと変換され、最後にグリセリンが得られる。それぞれの反応において脂肪酸メチルエステルが得られる。この3段階の反応を(1.2)~(1.4)式に示す。これらの反応は可逆反応であり、様々な触媒が使用されている。

<精製>

エステル交換後、有機相より未反応メタノール、グリセリン、触媒などを除去する。現在、エステル交換後の有機相の精製として水(温水)による洗浄が行われている。

反応や精製後の水相は回収し、まず触媒を中和により沈殿させ濾過する。ついで、メタノールとグリセリンを蒸留により回収する。

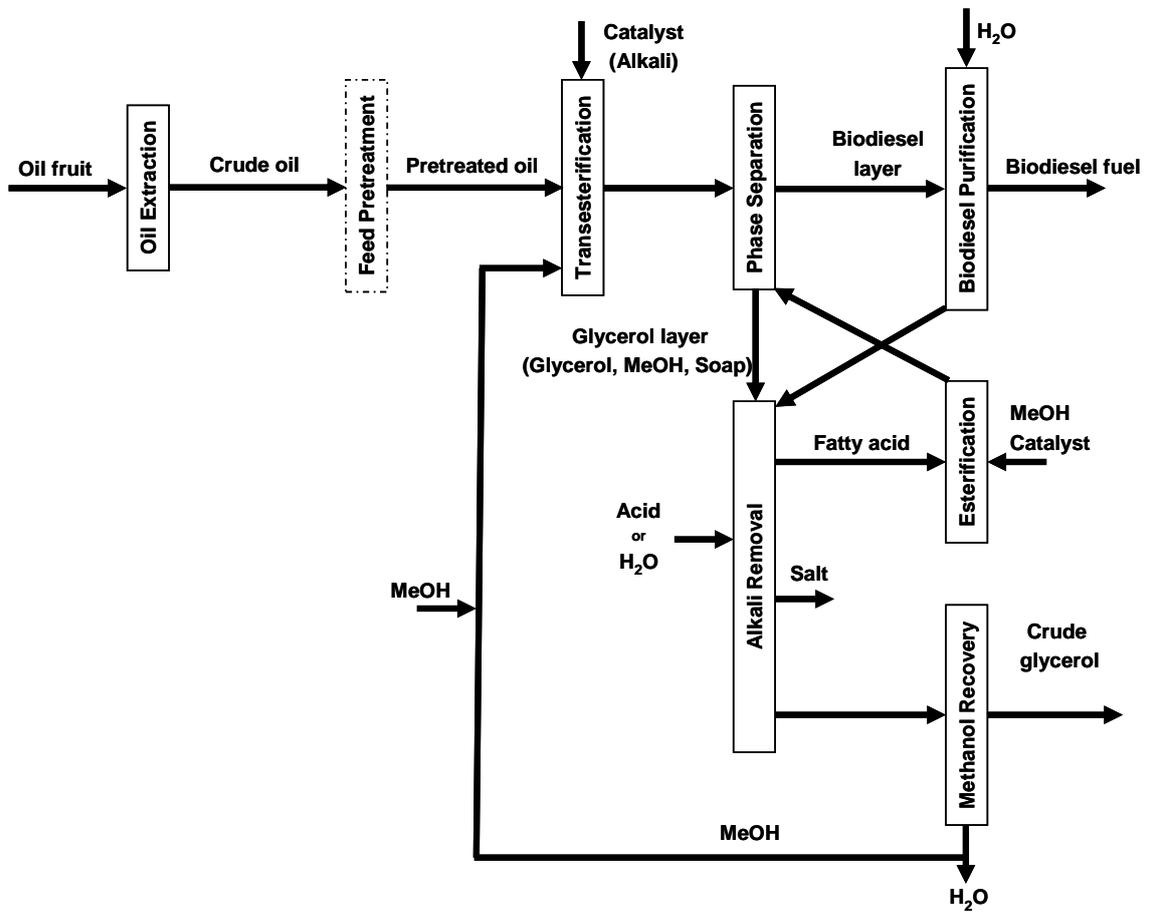
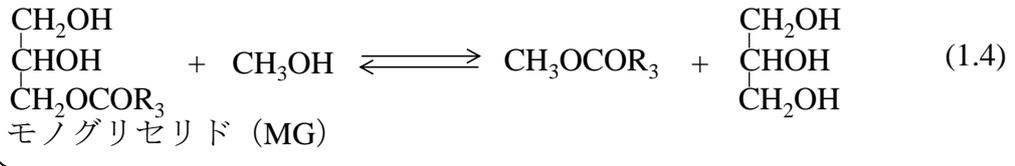
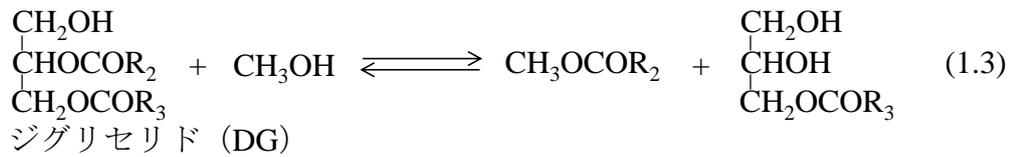
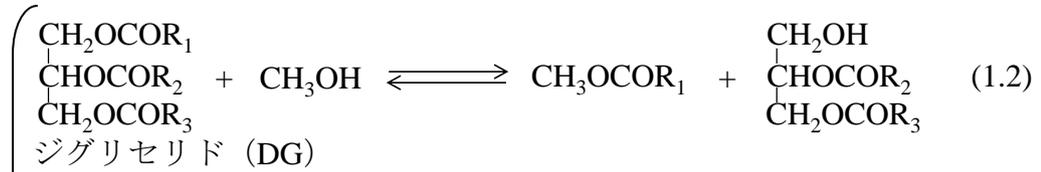
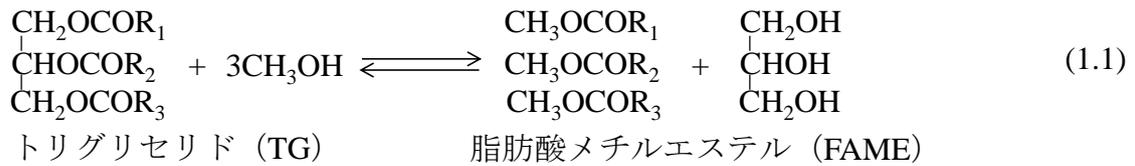


Fig.1.1 Conventional process of biodiesel fuel production



1.2.2 バイオディーゼル燃料の物性・規制

バイオディーゼル燃料の物性・規制は以下である。

<エステル含有量（＝バイオディーゼル燃料含有量）>

現在のディーゼル車の規格では、100%バイオディーゼル燃料を使用することはできない。日本の規格では、軽油への混合率を5%以下としている。燃料中のエステル含有量が高くなると、燃料ホースなどから燃料にじみが発生する。

<グリセリド（トリグリセリド・ジグリセリド・モノグリセリド）>

軽油中において、微量でも参加劣化してスラッジになりやすく、燃料フィルターつまり、部品のしゅう動不良を起こす原因になる。

<メタノール>

金属を腐食させる。

<グリセリン>

軽油への溶解度が低く、フィルターにつまる。また、スラッジを生成し、グリセリドと同様に燃料フィルターつまり、部品のしゅう動不良を起こす原因になる。

<水>

軽油に比べて、バイオディーゼル燃料は水との親和性が高く、より多くの水が混入する可能性がある。水の混入は、腐食性を高めたり、バイオディーゼル燃料の加水分解を高めたり、バクテリアの発生を高めたりする可能性がある。

<金属分>

バイオディーゼル燃料製造において、触媒としてアルカリ金属を使用した場合に混入する可能性がある。燃料系部品の金属部分にデポジットとして蓄積され、燃料流量を低下させ、出力低下、排ガス悪化の原因になる。

1.3 既往の研究

<前処理>

Sinthupinyo (2007) は、前処理におけるリン脂質、遊離脂肪酸、水の除去について検討し、これらの不純物が前処理における収率と各前処理済み油に残存する不純物量を調べた。遊離脂肪酸除去においてリン脂質の除去も合わせてできたことから、上記の3つの不純物の中で遊離脂肪酸の除去が重要であると報告している。

Zhang *et al* (2003)は遊離脂肪酸を含む粗油を原料としたプロセスの設計を行った。前処理は硫酸触媒下で遊離脂肪酸とメタノールを反応させ、メタノール/原料油モル比を6とした。その後、アルカリ触媒によるエステル交換を行った。エステル交換前に硫酸を除去するためにグリセリンで抽出を行った。ここで、硫酸触媒だけでなく水も除去できたと報告されている。

<エステル交換における触媒>

・アルカリ触媒法

塩基性触媒として水酸化ナトリウム (NaOH)、水酸化カリウム (KOH)、ナトリウムメトキシド (CH_3ONa)などをメタノールと共に油脂に加えて、エステル交換反応を行うことにより脂肪酸メチルエステルを得る手法である。現在、商用ベースで稼働している製造プラントのほぼすべてがアルカリ触媒法である。これは、低温・低圧でも反応が速いこと、触媒である水酸化カリウム・水酸化ナトリウムが比較的安価に入手できること、これらに伴い装置化が容易であること等が挙げられる。しかし、不純物の影響を大きく受ける欠点がある。ゆえに現状では、精製された食用油脂を原料として使用されることが多い。Freedman *et al.* (1984)は反応温度、反応時間、メタノール/原料油モル比、触媒の種類による収率の変化をそれぞれ調べた。

不純物の中で、遊離脂肪酸と水の除去が必要不可欠である。まず、(1.5)式のように遊離脂肪酸はアルカリ触媒と反応して石鹼(塩)を生成する。トリグリセリドや脂肪酸メチルエステルとアルカリ触媒が反応して同様に石鹼(塩)が生成する。アルカリ触媒との反応性は遊離脂肪酸が最も高いために、特に遊離脂肪酸の除去が重要となる。石鹼(塩)の精製はトリグリセリドや脂肪酸メチル

エステルの減少だけでなく、反応後の有機相と水相の分離が困難になり結果としてバイオディーゼル燃料の収率が大きく減少する原因になる。Freedman *et al.* (1984) はアルカリ触媒法を使用する場合は原料油中の遊離脂肪酸の割合を1wt%以下まで下げる必要があると述べている。Vicente *et al.* (2004) は触媒の種類による石鹼の生成量について研究を行った。ついで、水は加水分解により製品である脂肪酸メチルエステルを遊離脂肪酸に戻してしまう。反応式を(1.6)式に示す。

・酸触媒法

酸性触媒として硫酸 (H_2SO_4) 塩酸 (HCl) スルホン酸 (RSO_3H) などをメタノールと共に油脂に加えて、エステル交換を行うことにより脂肪酸メチルエステルを得る手法である。アルカリ触媒法とは異なりアルカリ石鹼の生成は起こらない。しかし、アルカリ触媒法と同じように水の影響は受けるために、除去する必要がある。アルカリ触媒法に比べ反応速度が約4000倍遅く、長時間の処理が必要である [Hukuda *et al.*, 2001]。Nye *et al.* (1983) は反応速度を上げるために様々なアルコールを原料に使い研究を行った。韓 (2012) はトリオレインをモデル原料油に硫酸を触媒とした反応の速度を測定した。

・酸-アルカリ二段法

第一段階として酸触媒法を用いて遊離脂肪酸を脂肪酸メチルエステルへと変換させ、第二段階にアルカリ触媒法を用いる手法である。上記2つの長所をあわせたことにより、アルカリ触媒法では利用が難しい遊離脂肪酸の含有率の高い油脂を使用できる。第一段階で遊離脂肪酸の濃度を1%以下に下げ、第二段階でアルカリ触媒を使用することにより、酸触媒法で問題となった反応速度の問題も解決できる。しかし各段階で異なる触媒を使用することにより、触媒の除去が困難になる [Kulkarni *et al.*, 2006]。

・酵素法

生体触媒である油脂加水分解酵素 (リパーゼ) を用いた手法である。アルカリ石鹼が生成されず、生成物の中和も必要ない。また原料中の遊離脂肪酸や水の影響を受けにくい [Dhruv *et al.*, 2004; Gemma *et al.*, 2007]。しかしメタノール添

加量の制御が不可欠であり、さらに反応速度が遅い、コストが高いなどの欠点がある。

・超臨界メタノール法

超臨界メタノールを使用することにより、無触媒で脂肪酸メチルエステルを製造する手法である。超臨界状態のメタノールはイオン積の増大によりアルコールシス機能を持つ。そのため超臨界メタノール中では酸やアルカリ触媒を添加することなくエステル交換が進む。メタノールの臨界点は 512K、8.09MPa のため高温・高圧条件下で反応を行う必要がある。Saka *et al.* (2001) が提唱する Saka 法（一段階超臨界メタノール法）では、300°C以上の反応温度が効果的で、反応温度 623K、反応圧力 20~40MPa、メタノール/原料油モル比 42 が最適であると述べている。

<エステル交換における反応操作>

Stiefel *et al.*, (2009) は 2 段の並流多回反応により反応操作の改良を行った。**Fig.2.2** に反応プロセスを示す。反応が進んだ 2 段目においてもメタノール濃度が高く保たれるためバイオディーゼル燃料製品中のグリセリド濃度は下げられた。しかし、使用するメタノール量は減少できないという欠点がある。

Shen *et al.* (2011) は使用するメタノールの量を減らすために、反応後の水相の一部をリサイクルした。**Fig.2.3** に反応プロセスを示す。条件によってはメタノール量を減らせたが、反応後のバイオディーゼル燃料製品中のグリセリド濃度が高くなった。

<精製>

Gonzalo *et al.* (2010) は水の温度と量の影響について調べた。不純物の中の極性成分（メタノール、アルカリ触媒、グリセリン）はほぼ完全に除去できた。水は極性が高いため、極性成分の溶解度が高いためである。しかし、非極性成分（グリセリド）はほとんど除去できなかった。Fadhil *et al.* (2012) は活性炭吸着による精製を検討した。水洗と比べバイオディーゼル燃料の収率が高くなった。

＜エステル化による遊離脂肪酸除去・エステル交換における反応速度解析＞

Berrios *et al.* (2007) は遊離脂肪酸の含有量が高いひまわり油を原料としたエステル化による遊離脂肪酸除去反応速度を検討した。均一反応を仮定することにより反応速度の解析を簡略化した。

バイオディーゼル燃料製造のエステル交換の反応速度の研究は様々な研究者によって行われてきた (Noureddini and Zhu, (1997); Vicente *et al.*, (2006); Darnoko and Cheryan, (2000))。彼らは大豆油アブラナ油ひまわり油などを原料としてエステル交換の反応速度を測定した。均一反応を仮定することにより反応速度の解析を簡略化した。

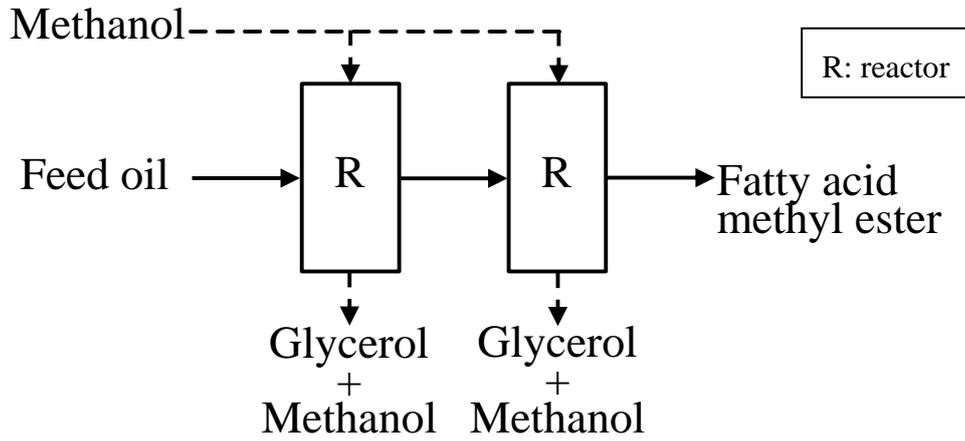


Fig.1.2 Two-stage cross current flow reactor

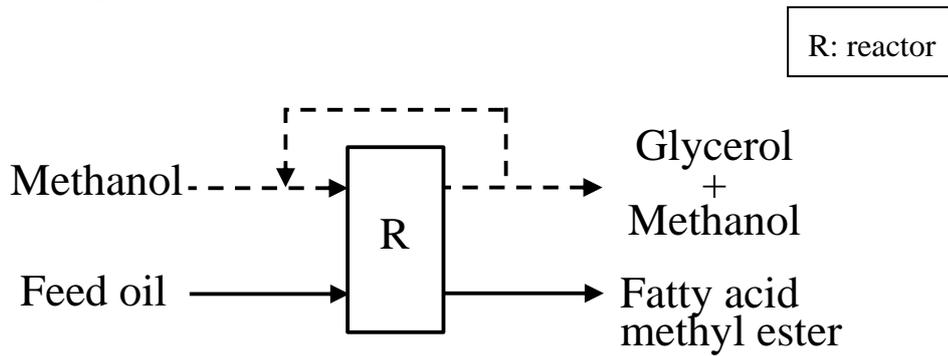


Fig.1.3 Reactor with aqueous phase recycle

1.4 本研究の目的と構成

本研究において、粗非食用油を原料とした反応操作の改良によりバイオディーゼル燃料製造を効率化することを目的とした。

まず、不均一系における液液分散状態を検討した。分散系の型、分散相滴径、比接触面積を測定した。ついで、前処理としてエステル化による遊離脂肪酸除去と主反応である油脂のエステル交換について反応速度を測定した。これら得られた実験データを用いてグリセリド濃度が減少しかつ必要なメタノール量や反応温度が減少できる効果的な反応操作を検討した。

本論文は全6章であり、**Fig1.4**に示すような構成とした。

<第1章> 緒論

既往の研究を概観し、本研究の目的と意義を示した。

<第2章> バイオディーゼル燃料製造の反応操作における液液分散状態

分散系の型、分散相滴径、比接触面積の測定を行い、分散状態に対する反応の影響を検討した。

<第3章> 粗原料油の回分遊離脂肪酸除去

本章では遊離脂肪酸除去の2種類、中和法とエステル化法、の比較を行い、エステル化法における反応速度を調べた。

<第4章> モデル原料油の回分エステル交換

エステル交換の反応速度を解析し、反応平衡定数・反応速度定数を測定した。

<第5章> 向流多段反応操作を用いたバイオディーゼル燃料製造プロセス

第2章～第4章の結果をもとに、遊離脂肪酸除去およびエステル交換の反応装置を向流多段化することによる改良を検討した。また、一般的な既存プロセスとの比較を行った。

<第6章> 結論

以上で得られた結果を総括した。

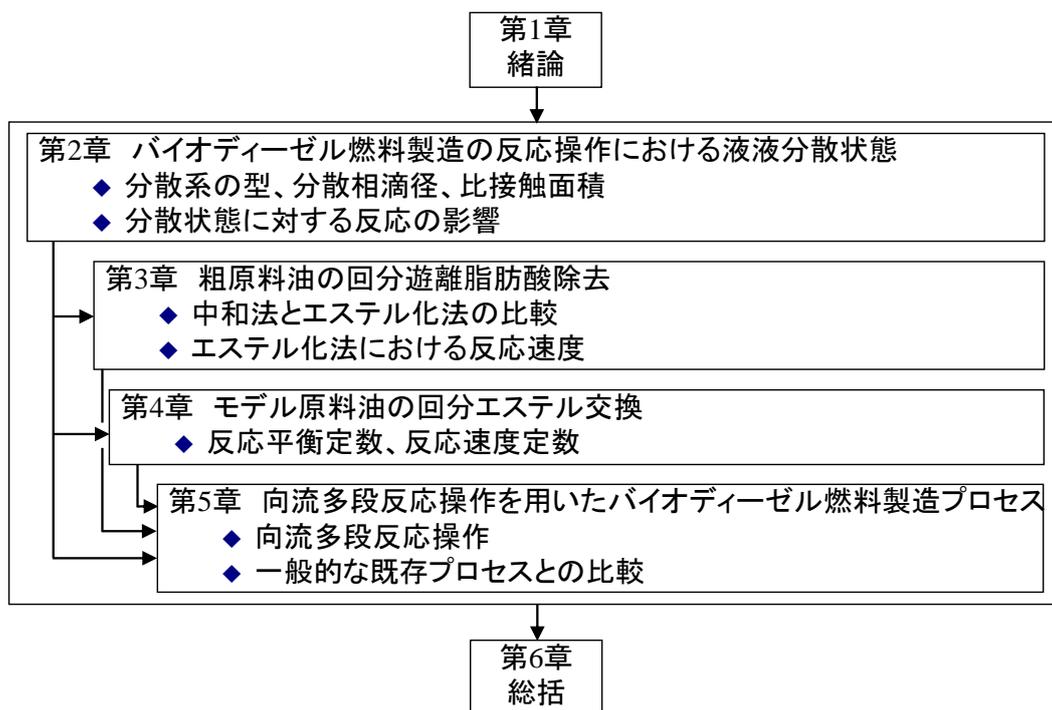


Fig.1.4 Schematic diagram of constitution of this thesis

第2章 バイオディーゼル燃料製造の 反応操作における液液分散状態

本章において、物質移動速度および反応速度に影響を及ぼす液液分散状態に関する検討を行った。分散系の型、分散相滴径、比接触面積の測定を行い、分散状態に対する反応の影響を検討することを目的とした。標準型攪拌槽を用いて原料油のトリオレインをメタノールと接触させた。反応の影響が無視できる場合には、温度および攪拌速度の上昇により分散相滴径は減少した。メタノール/原料油モル比の増加により分散系の型が W/O 型から O/W 型に変化した。ついで、分散状態に対する反応の影響を調べた。既往の研究より界面活性剤を含む反応系の場合、分散相滴径は反応に伴い逆 S 字状に小さくなると報告されており、本研究においても同様の結果が得られた。求めた分散系の型、分散相滴径より比接触面積を求め、これらの結果は第3章～第5章において使用した。

2.1 緒言

バイオディーゼル燃料製造においてエステル化による遊離脂肪酸除去や主反応のエステル交換は液液不均一反応であるため、物質移動が影響を与える。ゆえに、分散系の型、分散相滴径、比接触面積を測定することは反応状態をより詳細に解析することにつながる。

分散系の型を **Fig.2.1** に示す。**Fig.2.1(a)**は W/O 型であり油中に水滴が分散している状態である。一方、**Fig.2.1(b)**は O/W 型であり水中に油滴が分散している状態である。

既往の研究 (Olivera *et al.*, 2007) において、ジグリセリドやモノグリセリドなどの界面活性を持つ物質が存在すると分散相滴径が小さくなると報告されている。そのため、ジグリセリドやモノグリセリドが生成されるエステル交換において反応中に分散相滴径は変化する。一方、エステル化による遊離脂肪酸除去においては上記のジグリセリドおよびモノグリセリドは存在しないため、反応

中の分散相滴径の変化はない。

本章では、物質移動速度および反応速度に影響を及ぼす液液分散状態に関する検討を行った。分散系の型、分散相滴径、比接触面積の測定を行い、分散状態に対する反応の影響を検討した。

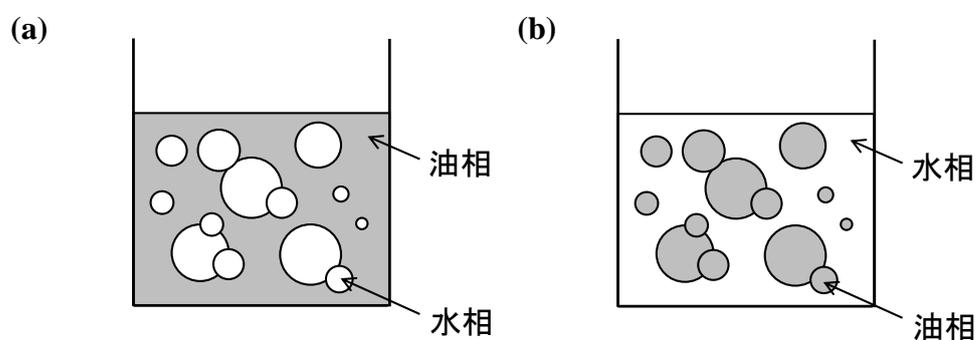


Fig.2.1 Type of dispersion

(a) W/O, (b) O/W

2.2 実験

2.2.1 原料油のキャラクタリゼーション

本章では、粗ジャトロファ油や粗パーム油の主成分であるトリオレインをモデル原料油として使用した。粗ジャトロファ油、粗パーム油とその他の油の組成を **Table 2.1** に示す。粗ジャトロファ油は低価格で非食用の油のためバイオディーゼル燃料の原料として注目されている。また、粗パーム油は食用油の中でも生産量が高く比較的安価な油である。本研究室ではこれら粗ジャトロファ油および粗パーム油を低価格油として研究を行ってきた。

Table 2.1 Composition of crude jatropha oil, crude palm oil and other plant oils

Plant oil	Mass fraction					Free fatty acid (FFA)
	Fatty acid					
	Myristoyl 14:0*	Palmitoyl 16:0*	Stearoyl 18:0*	Oleoyl 18:1*	Linoleoyl 18:2*	
Crude palm oil	0.0113	0.350	0.046	0.421	0.166	0.05
Crude jatropha oil	0.000	0.103	0.138	0.427	0.263	0.11
Corn	0	0.117	0.019	0.252	0.606	
Cottonseed	0	0.283	0.009	0.133	0.575	
Peanut	0	0.114	0.024	0.483	0.320	
Rapeseed	0	0.035	0.009	0.644	0.223	
Soybean	0	0.118	0.032	0.233	0.555	
Sunflower	0	0.061	0.033	0.169	0.737	

* number of carbon atoms : number of double bonds

2.2.2 実験装置

攪拌装置とその周辺装置の概略図を **Fig.2.2** に示す。本実験装置は回分式攪拌槽であり、ガラス円筒管を2枚のステンレス製フランジとテフロンシートで挟み込むことで構成した。反応器の体積は約 $120 \times 10^6 \text{m}^3$ である。攪拌装置内には6枚平羽パドルと 90° 間隔に4枚の邪魔板、周囲には恒温水を流したジャケットで囲い温度を一定に保った。反応器の寸法は下記のような標準型の攪拌槽となるように設計した。

$$H = D \quad (2.1)$$

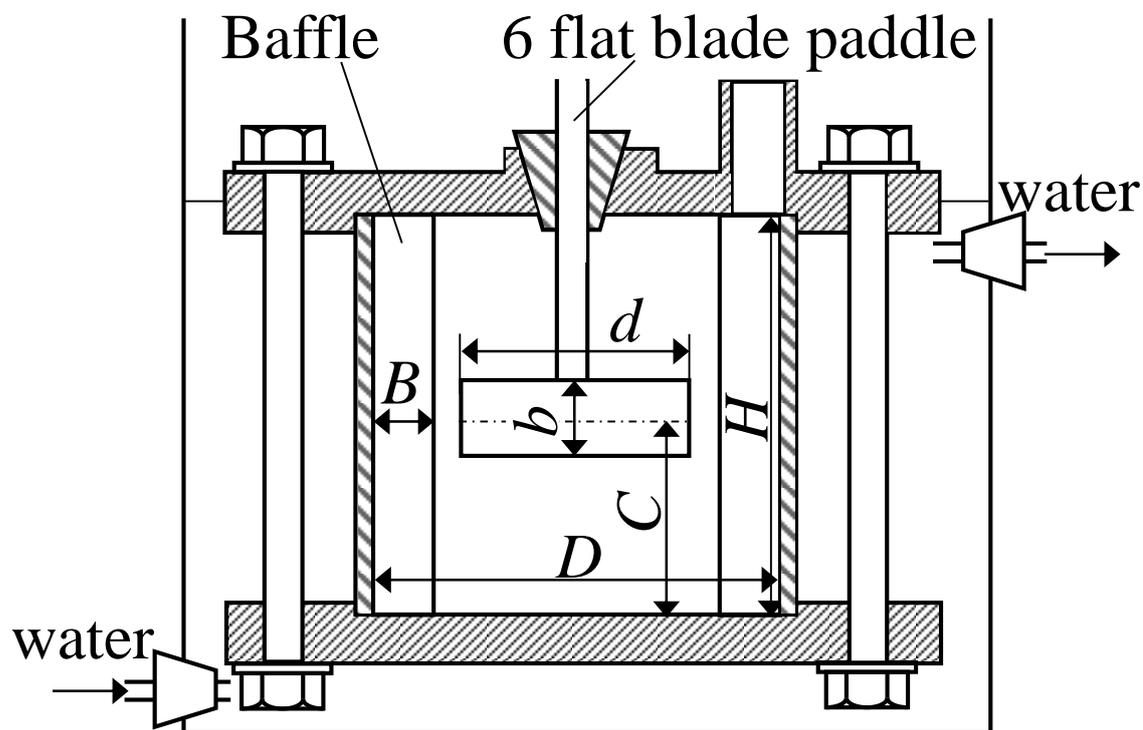
$$C/H = 0.5 \quad (2.2)$$

$$d/D = 0.44 \quad (2.3)$$

$$b/d = 0.4 \quad (2.4)$$

(2.1)式～(2.4)式は第5章における計算においても常に成り立つとした。また、以下の式で示す完全邪魔板条件となる邪魔板を用いた。

$$(B/D)^{1.2} n_B > 0.35 \quad (2.5)$$



邪魔板の幅: $B = 0.008\text{m}$

攪拌羽根の幅: $b = 0.01\text{m}$

攪拌羽根の取り付け高さ: $C = 0.0295\text{m}$

反応装置の内径: $D = 0.059\text{m}$

攪拌羽根の直径: $d = 0.03\text{m}$

反応装置の高さ: $H = 0.059\text{m}$

体積: $V = 120 \times 10^{-6}\text{m}^3$

Fig.2.2 Schematic diagram of stirred vessel

2.2.3 実験条件と方法

実験条件を **Table 2.2** に示す。まず、反応の影響が無視できる場合の液液分散状態を測定するために、触媒を加えずに実験を行った。これにより、反応の初期の分散状態が分かる。ついで、分散状態に対する反応の影響を検討するため、触媒を加えて反応に伴う分散相滴径を測定した。

実験方法は以下のものである。

1. 原料油を攪拌装置内に加え、所定の温度に保った
2. <反応の影響が無視できる場合（触媒なし）>
メタノールを攪拌装置内に加え、定常状態に保つため 20 分間攪拌状態を保った。
<反応の影響を検討する場合（触媒あり）>
触媒である水酸化ナトリウムを加えたメタノール溶液を所定の温度に保った。温めたメタノール溶液を攪拌装置内に加えた。この瞬間を反応の開始時間とした。
3. サンプルング時の分散相滴径の合一を防ぐために、10wt% 界面活性剤の溶媒を準備した。
(Case1) 分散相：水相、連続相：油相の場合
界面活性剤：スパン 80（親油性）、溶媒：トルエン
(Case2) 分散相：油相、連続相：水相の場合
界面活性剤：ツイン 80（親水性）、溶媒：イオン交換水
本実験前に各実験のサンプルをトリオレイン又はイオン交換水に滴下することで、分散系の型を調べた。
4. 上記の溶媒を満たした注射器で分散系のサンプルを採取し、光学顕微鏡により 40~400 倍の写真を撮った。200~300 個の滴の直径を測定し、次式から Sauter 径(d_{32})を求めた。

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (2.6)$$

5. Sauter 径と分散相体積分率より、次式を用いて比接触面積(a)を求めた。

$$a = \frac{6\phi_d}{d_{32}} \quad (2.7)$$

Table 2.2 Experimental conditions of drop size measurement

Feed oil			Triolein
Molar ratio of MeOH/oil	MR	[-]	6 ~ 30
Total volume	V_T	[m ³]	120×10^{-6}
Volume of organic phase	V_{org}	[m ³]	61.5×10^{-6}
Volume of aqueous phase	V_{aq}	[m ³]	58.5×10^{-6}
Catalyst			w/o, NaOH
Mass ratio of NaOH/oil	R_{NaOH}	[-]	0, 0.01
Concentrations of NaOH in aqueous phase	$C_{aq,NaOH}$	[kmol m ⁻³]	0, 0.94
Reaction temperature	T	[K]	293 ~ 333
Stirring velocity	N	[hr ⁻¹]	$1.8 \times 10^4, 3.6 \times 10^4$

2.3 結果と考察

2.3.1 反応の影響が無視できる場合の液液分散状態

Table 2.3 に各実験条件における Sauter 径と比接触面積を、Fig.2.3 に反応温度が Sauter 径と比接触面積に与える影響を、Fig.2.4 にそのときの滴径分布を示す。

Fig.2.3 における図中の線は第 5 章の計算において使用した分散相滴径の値である。温度の上昇とともに分散相滴径はわずかに減少した。この実験条件ではすべてメタノール/原料油モル比は 6 であり、分散系の型は W/O 型であった。温度の上昇とともに分散相の粘度が低下するために分散相滴径は小さくなった。滴径分布は温度によらず同じ傾向を示しており、温度の低下とともにわずかに分散相滴径が大きくなる方向にシフトした。

Fig.2.5 に攪拌速度が Sauter 径と比接触面積に与える影響を、Fig.2.4 にそのときの滴径分布を示す。Fig.2.5 における図中の線は第 5 章の計算において使用した分散相滴径の値である。攪拌速度とともに分散相滴径は大きく減少した。この実験条件においてもすべてメタノール/原料油モル比は 6 であり、分散系の型は W/O 型であった。滴径分布は、攪拌速度の低下により分散相滴径が大きいほうにシフトしただけでなく幅も広がった。

Fig.2.6 にメタノール/原料油モル比が Sauter 径と比接触面積に与える影響を、Fig.2.7 にそのときの滴径分布を示す。Fig.2.6 における図中の線は第 5 章の計算において使用した分散相滴径の値である。メタノール/原料油モル比が増加すると、分散系の型が W/O 型から O/W 型に変化した。メタノール/原料油モル比が 6 では W/O 型であり、メタノール/原料油モル比は 12 以上では W/O 型となり、分散系の型はメタノール量に影響を受けた。分散相滴径は W/O 型よりも O/W 型のときに小さくなった。これは分散相が水相から油相となり分散相の粘度が高くなったためである。また、メタノール/原料油モル比が 12 と 24 の場合では分散相滴径に大きな変化がなく、メタノール/原料油モル比は分散系の型を決定するが分散相滴径には大きな影響を与えないと考えられる。しかし、メタノール/原料油モル比 30 では油相の体積分率が極端に小さくなったため、水相が過剰な条件においてはさらなる検討が必要であると考えられる。

Table 2.3 Sauter-mean diameters and specific interfacial area without reaction

Run	T [K]	MR [-]	ϕ_{org} [-]	N [hr ⁻¹]	Dispersed phase	$d_{32,0} \times 10^6$ [m]	$a_0 \times 10^4$ [m ⁻¹]
2.1	333	6	0.80	3.6×10^4	organic	75.7	1.56
2.2	313	6	0.80	3.6×10^4	organic	88.4	1.33
2.3	293	6	0.80	3.6×10^4	organic	94.2	1.25
2.4	333	6	0.80	1.8×10^4	organic	112.1	1.05
2.5	333	12	0.67	3.6×10^4	oil	53.4	7.50
2.6	333	24	0.50	3.6×10^4	oil	54.1	5.55
2.7	333	30	0.45	3.6×10^4	oil	97.6	2.75

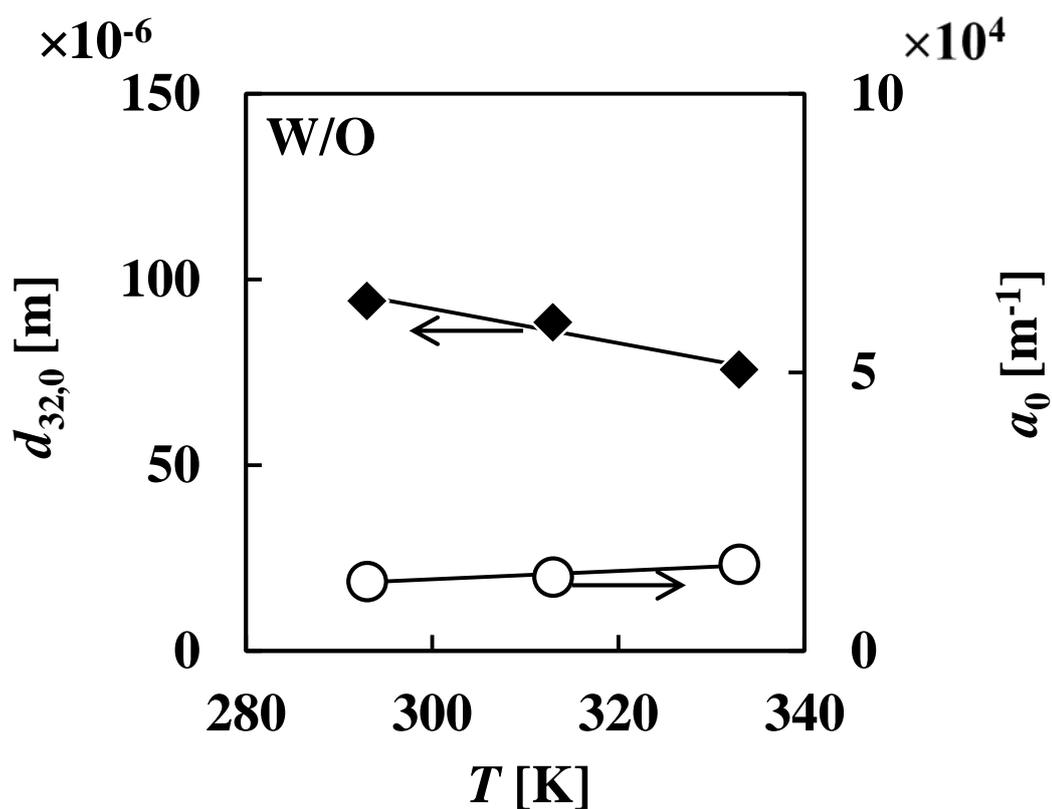


Fig.2.3 Effects of temperature on Sauter-mean diameters and specific interfacial area without reaction

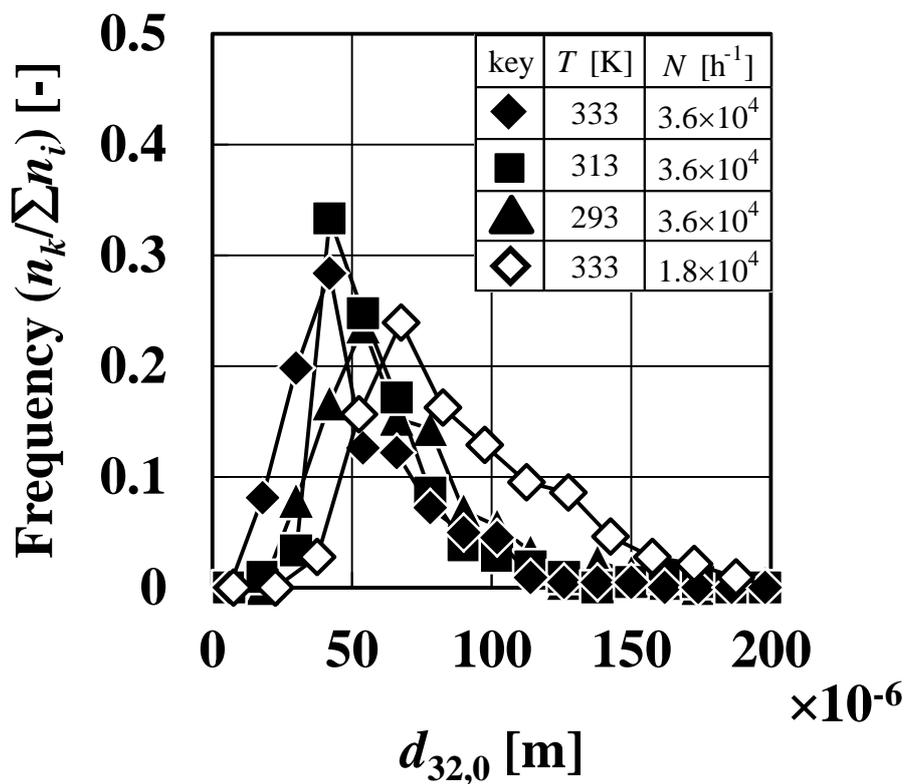


Fig.2.4 Effects of temperature and stirring velocity on drop size distribution without reaction

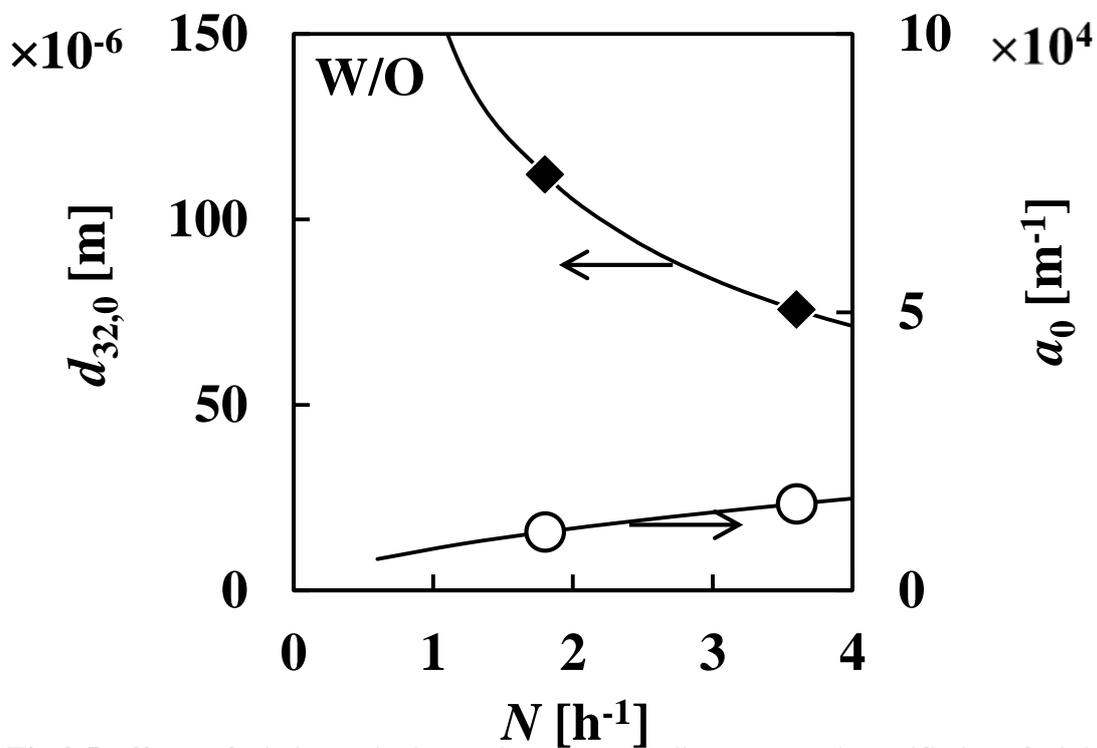


Fig.2.5 Effects of stirring velocity on Sauter-mean diameters and specific interfacial area without reaction

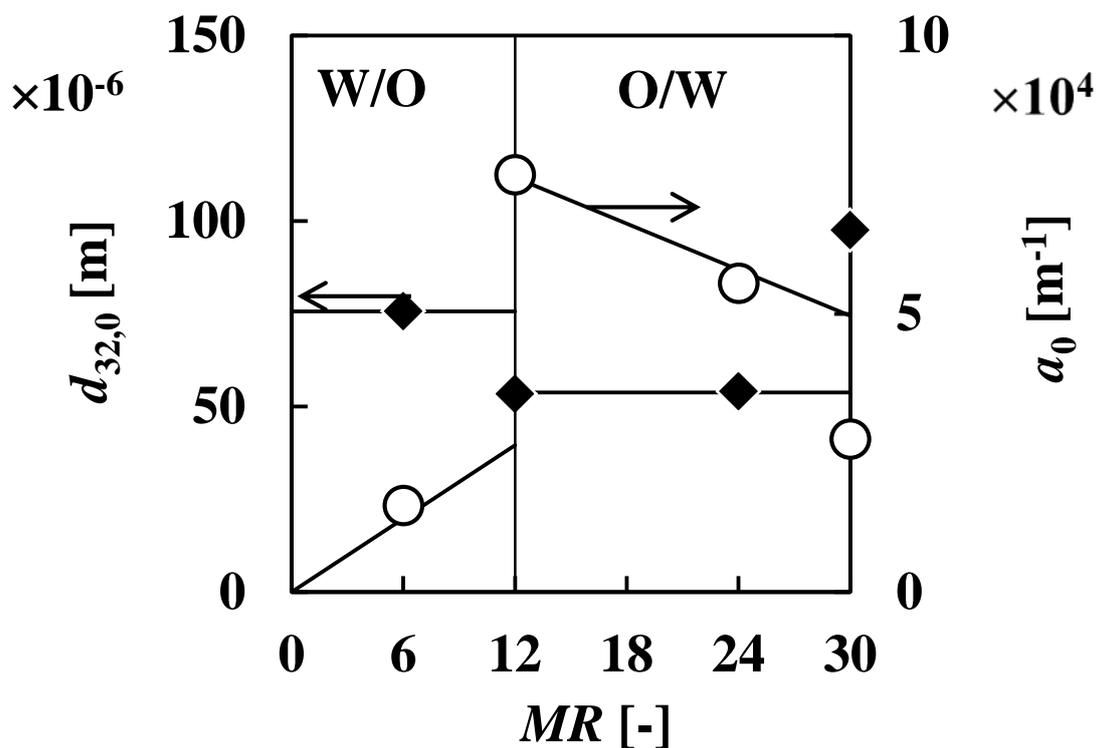


Fig.2.6 Effects of molar ratio of methanol to feed oil on Sauter-mean diameters and specific interfacial area without reaction

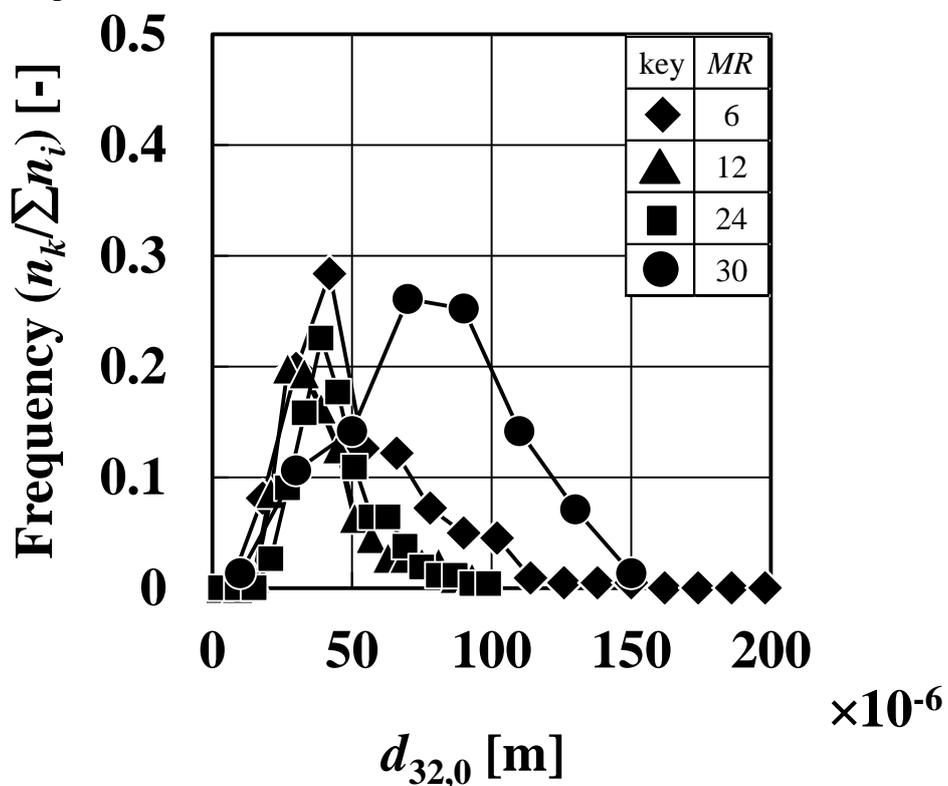


Fig.2.7 Effects of molar ratio of methanol to feed oil on drop size distribution without reaction

2.3.2 分散状態に対する反応の影響

反応の進行に伴う滴径の変化を調べ分散状態に対する反応の影響を検討した。**Fig.2.8** に横軸に脂肪酸メチルエステルの質量分率、縦軸に分散相滴径を示す。分散相滴径を反応時間ではなく脂肪酸メチルエステルの質量分率の関数として表記する方がより一般化されると判断したためである。反応が進むにつれて脂肪酸メチルエステルの質量分率は単調増加し、分散相滴径は単調減少した。**Stamenkovic** らは、中間生成物であるジグリセリド・モノグリセリドが界面活性剤として働き界面張力を減少させるため分散相滴径が小さくなると述べている。同様に、**Stamenkovic** らの研究では、分散相滴径は反応の初期ではほぼ一定値を保ち、脂肪酸メチルエステルの質量分率急激に増加するにつれて分散相滴径は減少し、反応速度が遅い平衡に近い状態では分散相滴径は一定となる逆 S 字状になったと報告した。本研究においても同様の実験結果が得られたために、結果を図中の実線のような逆 S 字状としてフィッティングし、物理的な意味は持たないが以下の式で評価した。

$$\frac{d_{32,0} - d_{32}}{d_{32,0}} = 0.42 \times (8.1 \times 10^{-10})^{\exp(-10.9 \times x_{\text{FAME}})} \quad (2.8)$$

上記の式は第3章～第5章における比接触面積の計算に用いた。

Fig.2.9 に反応中の滴径分布を示す。分布のピークは反応とともに分散相滴径が小さい方向にシフトしている。一方、滴径分布は反応中狭くなり再び広がる傾向にあった。これは、反応により中間生成物により分散相滴径が小さくなるが、反応が進めばグリセリンの水相中の濃度が高くなり分散相の粘度が大きくなるためであると考えられる。

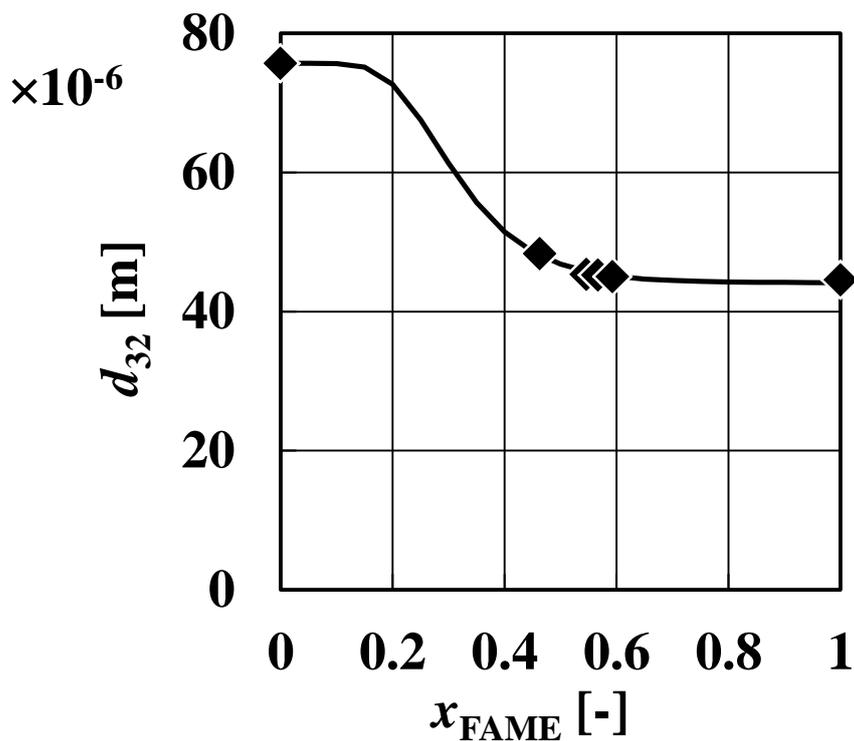


Fig.2.8 Drop size with reaction; $T=333\text{K}$, $MR=6$, $R_{\text{NaOH}}=0.01$ and $N=3.6 \times 10^4 \text{h}^{-1}$

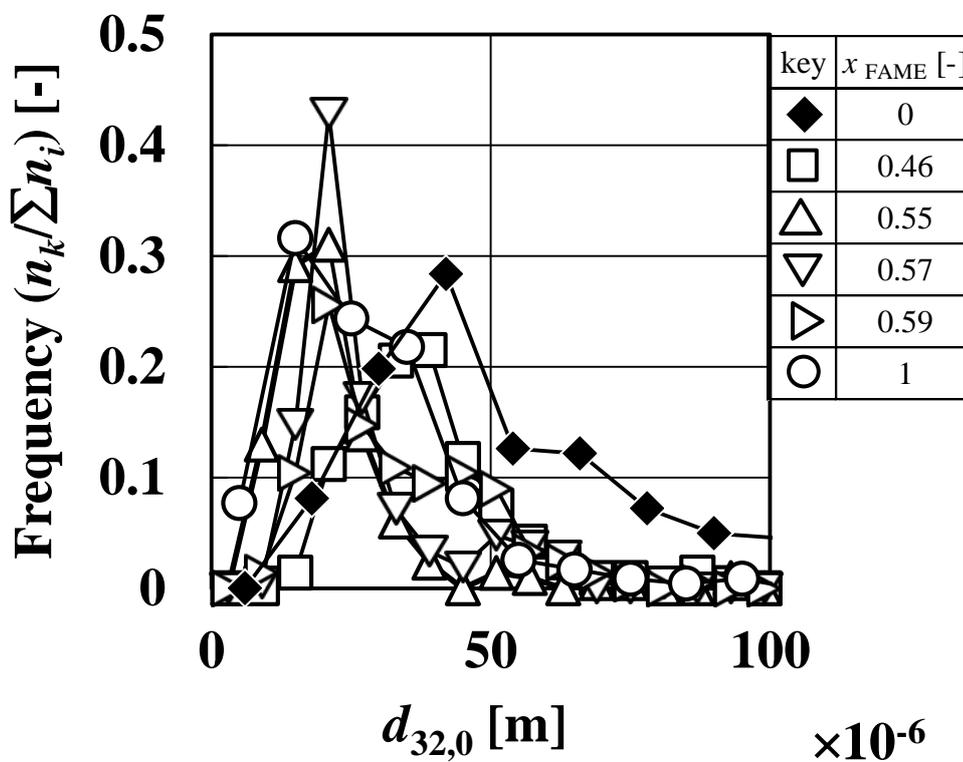


Fig.2.9 Drop size distribution with reaction;
 $T=333\text{K}$, $MR=6$, $R_{\text{NaOH}}=0.01$ and $N=3.6 \times 10^4 \text{h}^{-1}$

2.4 結言

本章においては、物質移動速度および反応速度に影響を及ぼす液液分散状態に関する検討を行い、分散系の型、分散相滴径、比接触面積を測定した。まず、反応の影響を無視できる場合の分散相状態について、温度・攪拌速度・メタノール/原料油モル比が分散相滴径に与える影響を調べた。温度・攪拌速度の上昇により分散相滴径は減少した。メタノール/原料油モル比の増加による分散系の型が W/O 型から O/W 型に変化した。ついで、分散状態に対する反応の影響を調べた。既往の研究より界面活性剤を含む反応系においては分散相滴径が反応に伴い逆 S 字状に小さくなると報告されており、本研究においても同様の結果が得られた。最後に求めた分散系の型、分散相滴径より比接触面積を求めた。これらの結果は、第3章～第5章において使用した。

第3章 粗原料油の回分遊離脂肪酸除去

本章において、前処理における遊離脂肪酸除去について検討を行った。まず、2種類の遊離脂肪酸除去の方法（中和法とエステル化法）が遊離脂肪酸除去後の油の収率に与える影響について検討した。中和法は遊離脂肪酸を塩に変えて除去する方法で、原料油の遊離脂肪酸の質量分率に比例して収率は減少した。エステル化法は遊離脂肪酸をメタノールと反応させ製品である脂肪酸メチルエステルに反応させる方法で、原料油の遊離脂肪酸の質量分率によらず一定値であった。反応にはメタノールが必要であり、中和法と比べ反応速度が遅いという欠点がある。ついで、エステル化法の反応速度を測定した。原料油にオレイン酸を使用し、標準型攪拌槽で反応を行った。比接触面積は第2章の結果を用いた。得られた実験結果より反応平衡定数と反応速度定数を得た。

3.1 緒言

エステル交換における不純物はリン脂質・遊離脂肪酸・水などが存在する。中でも遊離脂肪酸は品質の低い粗油には一般的に多量に含まれる。そのため、低価格な粗油の使用を検討するためには解決すべき問題の1つである。また、既往の研究(Sinthupinyo, 2007; Sinthupinyo *et al.*, 2010)で、遊離脂肪酸除去によりリン脂質も除去できたと報告されており、効果的な遊離脂肪酸除去が求められている。なぜなら、エステル交換において遊離脂肪酸はアルカリ触媒と反応し石鹼を生成し、反応後に有機相と水相の分離が困難になる。また、触媒であるアルカリが消費され反応速度が低下する。

遊離脂肪酸除去は2種の方法が良く知られている。1つが中和法（NDA）、もう1つがエステル化法（EDA）である。中和法は現在工業的に使用されている方法で遊離脂肪酸をアルカリと反応させて塩（石鹼）に変えて副生成物として除去する方法である。反応が速く、複雑な装置が必要でないが、遊離脂肪酸を

製品にできないために遊離脂肪酸を多く含む粗油に適用するには向かない方法である。一方、エステル化法は遊離脂肪酸を製品である脂肪酸メチルエステルにする。しかし、メタノールが必要でありさらに反応速度が遅いという欠点を持つ。さらに、不均一反応であることから、反応装置は複雑化し反応操作の改良が求められている。

本章では、前処理における遊離脂肪酸除去に関する検討を行った。まず、遊離脂肪酸除去の2種類、中和法とエステル化法、の比較を行い、ついで、エステル化法における反応速度を調べた。

3.2 実験

3.2.1 実験条件と方法

3.2.1.1 中和法とエステル化法の比較

Table 3.1 に原料油として使用した粗ジャトロファ油、粗パーム油とそれぞれに対応したモデル原料油を示す。モデル原料油は粗ジャトロファ油、粗パーム油の代表成分であるトリオレインとトリパルミチンの混合溶液を用いた。中和法とエステル化法の比較の実験に用いた実験装置を **Fig.3.1** に示す。二股フラスコ内に原料を加え、スターラーで十分に攪拌した。油浴で温度を一定に保った。メタノールの蒸発を防ぐためにフラスコ上部に冷却管をつないだ。エステル化法(EDA)と中和法(NDA)の2種類を行った。それぞれの実験条件は以下のようである。

<中和法>

中和法の実験条件を **Table 3.2** に示す。原料油を 353K に加熱し、9.5wt%水酸化ナトリウム水溶液を水酸化ナトリウム/油モル比が 1.15 となるように加えた。その後、5分間攪拌し、遊離脂肪酸を石鹼へと変換させた。最後に、生成された石鹼を遠心分離器により分離した。

<エステル化法>

エステル化法の実験条件を **Table 3.3** に示す。原料油を 333K に反応装置に加えて加熱した。メタノール/原料油モル比 7.5、触媒として硫酸を油に対して 3wt%を加えたメタノールと硫酸の混合溶液を作り、同じく 333K に加熱し反応装置に加えた。その後、反応器温度を 333K に保ち、90分間攪拌した。これらメタノール/原料油モル比、触媒濃度、反応時間は *Tiwari et al. (2007)* の研究の条件を参考にした。その後、メタノールを除去するために、開放系で 373K、2時間加熱した。最後に、わずかに生成した水層を分離した。

3.2.1.2 エステル化法における反応速度

原料油は **Table 3.1** で示した粗ジャトロファ油、粗パーム油の代表成分であるオレイン酸をモデル原料油として用いた。実験装置は **Fig.2.2** で示した第2章と同様の攪拌槽を用いた。実験条件を **Table 3.4** に示す。反応装置と攪拌速度を $3.6 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ とした以外の条件は **Table 3.3** と同様である。

Table 3.1 Composition of crude jatropha oil, crude palm oil and model oils

Plant oil	Mass fraction				
	Fatty acid				
	Myristoyl 14:0*	Palmitoyl 16:0*	Stearoyl 18:0*	Oleoyl 18:1*	Linoleoyl 18:2*
Crude jatropha oil (CJO)	0	0.103	0.138	0.427	0.263
Model jatropha oil (MJO)	0	0.20	0	0.80	0
Crude palm oil (CPO)	0.011	0.350	0.046	0.421	0.166
Model palm oil (MPO)	0	0.45	0	0.55	0

* number of carbon atoms : number of double bonds

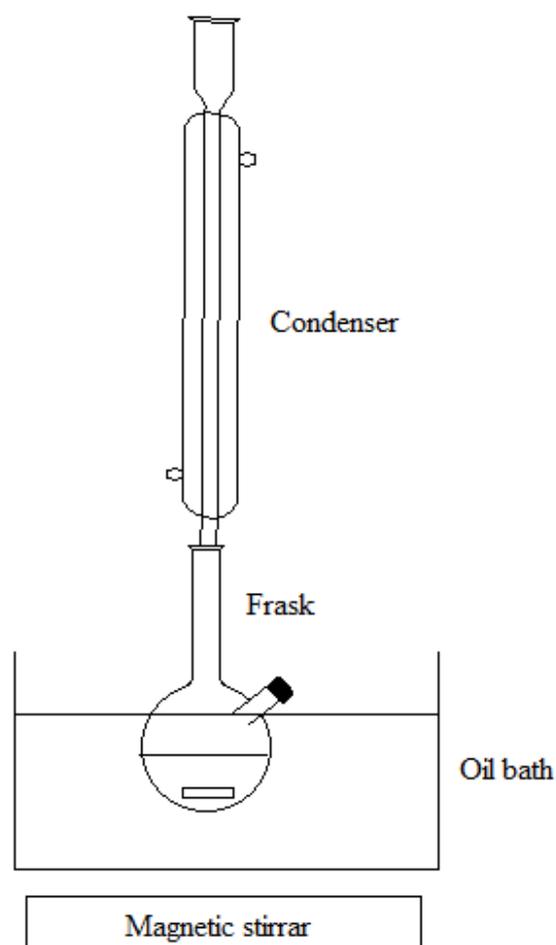
**Fig.3.1** Apparatus of deacidification reactor

Table 3.2 Experimental conditions of alkali neutralization

Feed oil	CJO, MJO, CPO, MPO	
Mass fraction of FFA in feed oil	[-]	0.03 ~ 0.15
Molar ratio of NaOH/FFA	[-]	1.15
Reaction temperature	[K]	353
Reaction time	[hr]	0.083

Table 3.3 Experimental conditions of acid esterification to obtain equilibrium data

Feed oil	CJO, MJO, CPO, MPO	
Mass fraction of FFA in feed oil	[-]	0.03 ~ 0.15
Molar ratio of MeOH/oil	[-]	7.5
Mass ratio of H ₂ SO ₄ /oil as catalyst	[-]	0.03
Reaction temperature	[K]	333
Reaction time	[hr]	1.5

Table 3.4 Experimental conditions of acid esterification to obtain reaction kinetics

Feed oil			Oleic acid
Molar ratio of MeOH/oil	MR_{EDA}	[-]	7.5
Total volume	V_{T}	[m ³]	120×10^{-6}
Volume of oil phase	V_{org}	[m ³]	61×10^{-6}
Volume of water phase	V_{aq}	[m ³]	59×10^{-6}
Mass ratio of H ₂ SO ₄ /oil	$R_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	[-]	0.03
Reaction temperature	T_{EDA}	[K]	333
Stirring velocity	N_{EDA}	[hr ⁻¹]	3.6×10^4
Reaction time	t	[hr]	0.017 ~ 1.5

3.2.2 分析方法

遊離脂肪酸質量分率の分析は以下の2通りの方法で行った

<滴定（中和法とエステル化法の比較）>

中和法とエステル化法の比較における遊離脂肪酸質量分率の分析は以下に示す滴定により分析を行った。有機相中に含まれる遊離脂肪酸質量分率は水酸化カリウムによる滴定により測定した。以下に、分析方法を示した。

分析はまず、5gの精製油を三角フラスコに入れた。ついで、滴定溶媒として2-プロパノールを50g、指示薬としてフェノールフタレイン溶液（0.3gフェノールフタレイン+100g水）を少量加えた。サンプルを攪拌しながら、0.1M水酸化カリウム2-プロパノール溶液を用いて滴定を行った。指示薬の色が変わった時の滴定量を用い、次の式により酸価(AV)、遊離脂肪酸質量分率(x_{FFA})を求めた。

$$AV = \frac{V_{\text{KOH}} \times M_{\text{KOH}} \times 56.1}{W_s} \quad (3.1)$$

$$x_{\text{FFA}} = \frac{AV}{56108 / MW} \quad (3.2)$$

AV	= Acid value of sample	[mg KOHg ⁻¹]
x_{FFA}	= Mass fraction of free fatty acid	[-]
V_{KOH}	= Volume of potassium hydroxide as titration reagent	[mL]
M_{KOH}	= Molar concentration of potassium hydroxide	[mol L ⁻¹]
W_s	= Weight of sample	[g]
MW	= Molecular weight of free fatty acid in sample	[g mol ⁻¹]

<液体クロマトグラフィ（エステル化法における反応速度）>

エステル化法における反応速度の実験は以下に示す液体クロマトグラフィにより分析を行った。遊離脂肪酸だけでなく脂肪酸メチルエステルの質量分率の測定も合わせて行った。分析条件を **Table 3.5** に示す。分析は SCL-10Ap（島津製作所）を用い、ディテクターは紫外可視吸光度、カラムは CLC-ODS、溶離液にメタノールを用いた。

メタノールと水の濃度はエステル化法の化学式より得られる量論関係と物質収支式により算出した。

Table 3.5 Working conditions of liquid chromatography

LC-10AV (Simadzu)		
Column		Shim-pack CLC-ODS (250×4.6 mm) Shim-pack G-ODS (10×4.0 mm)
Column temperature	[K]	313
Injection volume	[m ³]	20×10 ⁻⁹
Eluent		Methanol
Flow rate of eluent	[m ³ hr ⁻¹]	60×10 ⁻⁶
Detector		UV/VIS detector (SPD-10A, Simadzu)
Wavelength of detector	[m]	240×10 ⁻⁹
Standard solution		Ethylacetate
Diluent		Cyclohexane

3.3 遊離脂肪酸除去における基礎的諸関係

3.3.1 遊離脂肪酸除去の反応機構

エステル化法は遊離脂肪酸とメタノールのエステル化反応であり、中和法は酸である遊離脂肪酸と水酸化ナトリウムとの中和反応である。それぞれの化学反応式は以下のようになる。



(3.3)式はエステル化法の化学式で可逆反応であり、反応温度・触媒である硫酸濃度およびメタノール/原料油のモル比などが反応に大きく影響する。また、中和法に比べてエステル化法の反応速度は遅く、平衡状態だけでなく反応速度を調べることはバイオディーゼル製造プロセスの改良につながる。

(3.4)式は中和法の化学式で不可逆反応であることから、反応は数秒で完了する。遊離脂肪酸と同モル量のアルカリを加えることにより、速やかに遊離脂肪酸を除去できる。

3.3.2 エステル化法の反応速度

(3.3)式の順反応と逆反応の反応速度定数をそれぞれ $k_{\text{EDA},1}$ と $k_{\text{EDA},2}$ とすると次のように表せられる。



本反応モデルでは以下を仮定した。エステル化による遊離脂肪酸除去における濃度プロファイルを図3.2に示す。

- I. 反応は不均一反応であり、互いに不溶な有機相、水相の二液相である。
- II. 反応はエステル化による遊離脂肪酸除去 ((3.3)'式) のみ考慮した。既往の研究(Han, 2012)より、酸触媒によるエステル交換は反応速度が小さく、数時間で脂肪酸メチルエステルの収率が高いときで0.1程度であった。ゆえに、ここではエステル交換は起こらないとした。アルカリ触媒を用いたエステル交換と比べて酸触媒を用いた反応はかなり遅く、本実験における反応条件では無視できるレベルであるためである。
- III. 反応は油水界面でのみ起こる。有機相中には遊離脂肪酸と脂肪酸メチルエステル、水相中にはメタノールと水のみ存在。また、反応中の各相の体積は初期体積でそれぞれ一定とした。
- IV. エステル化による遊離脂肪酸除去は平衡反応である。
- V. 擬定常状態である。次の式が成り立つ。

$$r_i = k_{ji}^p a(C_{ji}^* - C_{ji}) \quad (3.5)$$

以上の式や仮定より、実験結果をフィッティングさせて反応平衡定数と反応速度定数を得た。まず、次式で表される平衡定数は平衡状態での実験結果より求めた。

$$K_{\text{EDA}} = \frac{C_{\text{org},\text{FAME}} \cdot C_{\text{aq},\text{W}}}{C_{\text{org},\text{FFA}} \cdot C_{\text{aq},\text{MeOH}}} \quad (3.6)$$

ついで、次に示した各成分の反応速度式を用いて実験結果に合う反応速度定数を求めた。

$$r_{\text{EDA},\text{FFA}} = -ak_{\text{EDA},1} C_{\text{org},\text{FFA}}^* C_{\text{aq},\text{MeOH}}^* + ak_{\text{EDA},2} C_{\text{org},\text{FAME}}^* C_{\text{aq},\text{W}}^* \quad (3.7)$$

$$r_{\text{EDA,MeOH}} = r_{\text{EDA,FFA}} \quad (3.8)$$

$$r_{\text{EDA,FAME}} = -r_{\text{EDA,FFA}} \quad (3.9)$$

$$r_{\text{EDA,W}} = -r_{\text{EDA,FFA}} \quad (3.10)$$

反応速度式は液液反応であることから界面濃度を用いた擬二次反応で表した。第2章で測定した分散相滴径 $75.7 \times 10^{-6} \text{m}$ から(2.7)式より比接触面積は $3.84 \times 10^4 \text{m}^{-1}$ を用いた。第2章で述べたようにここでは反応中の分散相滴径の変化はなく一定値である。

次小節の物質移動速度を使用すると、バルク濃度の時間変化の式は以下のようになる。

$$\phi_{\text{org}} \frac{dC_{j,i}}{dt} = k_{j,i}^p a (C_{\text{org},j}^* - C_{\text{org},j}) \quad (i = \text{FFA, FAME}) \quad (3.11)$$

$$\phi_{\text{aq}} \frac{dC_{j,i}}{dt} = k_{j,i}^p a (C_{\text{aq},j}^* - C_{\text{aq},i}) \quad (i = \text{MeOH, W}) \quad (3.12)$$

これらの式より求めた各成分のバルクの濃度が実験結果と一致する反応速度定数と反応平衡定数を求めた。

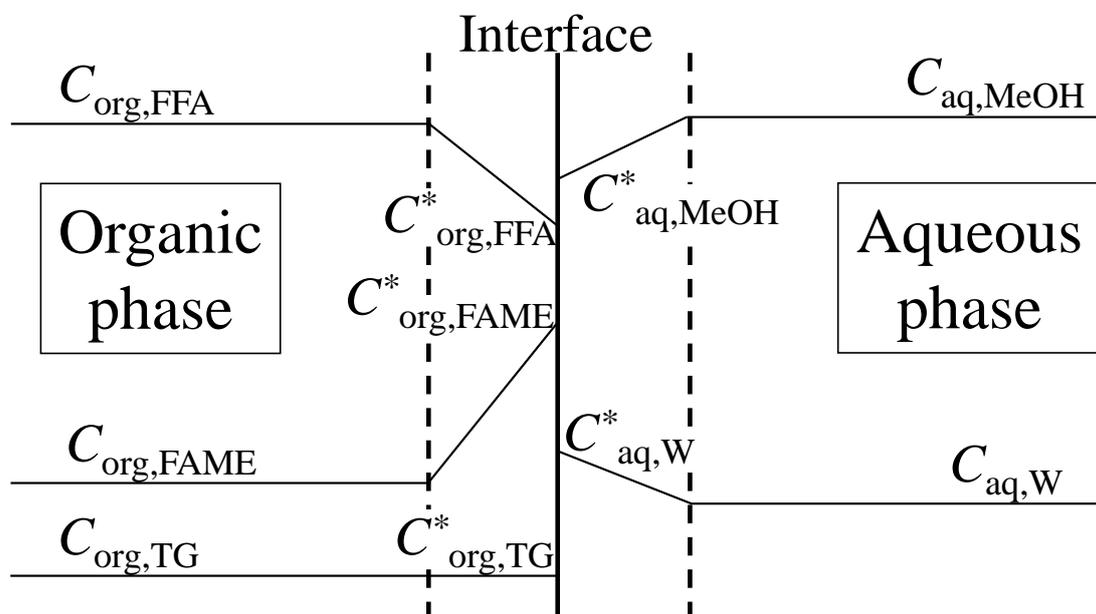


Fig.3.2 Concentration profile for esterification of free fatty acid with methanol

3.3.3 エステル化法の物質移動速度

まず、拡散係数は以下の Wilke-Chang 式により求めた。

$$D_i = \frac{1.86 \times 10^{-18} (\beta M_B)^{1/2} T}{\mu V_A^{0.6}} \quad (3.13)$$

会合係数 (β) の値はメタノールが 1.9、水が 2.6、その他の成分を 1 とした。水相の会合係数は各成分の質量分率をもとに計算した。各成分の物性値と標準沸点におけるモル体積(V_A)を **Table 3.6** に示す。

ついで、物質移動係数は以下の式より求めた。

$$k_{ji}^C = 0.13 \times \left(\frac{P_V \mu_C}{\rho_C^2} \right)^{1/4} \times \left(\frac{v_C}{D_i} \right)^{-2/3} \quad (\text{分散相}) \quad (3.14)$$

$$\frac{k_{ji}^D d_{32}}{D_i} = 6.58 \quad (\text{連続相}) \quad (3.15)$$

物質移動係数の計算に必要な各温度における粘度を **Table 3.7** に示す。文献値が得られなかった温度における粘度の値については次の Lewis-Squires 式により算出した。

$$\mu^{-0.2661} = \mu_k^{-0.2661} + \frac{T - T_k}{37.0728} \quad (3.16)$$

また、攪拌所要動力 (P_V) の算出のために、反応装置の大きさは **Fig.2.2** より最高攪拌所要動力は以下のように表される。

$$N_P = 8.3 \left(\frac{n_P^{0.7} b}{d} \right) \quad (\text{完全邪魔板条件下 } 0.54 < \frac{n_P^{0.7} b}{d} = 1.168 \leq 1.6) \quad (3.17)$$

最高攪拌所要動力より攪拌所要動力 (P_V) は以下の式となる。

$$P_V = \frac{N_P \rho_M n^3 d^5}{V} \quad (3.18)$$

$$\rho_M = \phi \rho_d + (1 - \phi) \rho_c \quad (3.19)$$

(3.14)式と(3.15)式より算出した物質移動係数と第2章で測定した比接触面積、界面濃度とバルク濃度の差を推進力とした物質移動速度は次式となる。

$$V_{\text{org}} \frac{dC_{\text{org},i}}{dt} = k_{\text{org},i}^p a (C_{\text{org},i}^* - C_{\text{org},i}) V_T \quad (3.20)$$

$$V_{\text{aq}} \frac{dC_{\text{aq},i}}{dt} = k_{\text{aq},i}^p a (C_{\text{aq},i}^* - C_{\text{aq},i}) V_{\text{T}} \quad (3.21)$$

$$V_{\text{T}} = V_{\text{org}} + V_{\text{aq}} \quad (3.22)$$

Table 3.6 Properties of reactant in esterification of free fatty acid

i	MW [kg kmol ⁻¹]	ρ [kg m ⁻³]	V_A [m ³ kmol ⁻¹]
FFA	282.47	890	0.4142
TG	885.43	910	1.2944
MeOH	32.04	791.8	0.0416
W	18.01528	1000	0.0184

Table 3.7 Viscosities of reactant in esterification of free fatty acid

T [K]	η [mPa s]			
	FFA	FAME	MeOH	W
293	-	6.29*	0.597	-
303	-	4.88	0.51	-
313	-	3.88	0.456	-
323	-	3.16	0.403	-
333	9.40	2.64	0.36*	1.34*

*: Calculated by Lewis-squires equation

3.3.4 エステル化法の反応速度定数の算出方法

以下に実験データより反応速度定数を計算する方法を示した。

- ① 順反応の反応速度定数 ($k_{\text{EDA},1}$) を仮定して、平衡結果より求めた反応平衡定数より逆反応の反応速度定数 ($k_{\text{EDA},2}$) を求めた。
- ② 初期条件の入力 (初期バルク濃度、反応温度、初期メタノール濃度、触媒濃度、攪拌速度、体積分率)。各成分の初期濃度は **Table 3.8** に示す。
- ③ 既知の時間 (t) のバルク濃度を用いて、未知の時間 ($t+\Delta t$) のバルク、界面濃度を計算した。次の二つの条件を満たすように決定した。1.時間 ($t+\Delta t$) のバルク、界面濃度は擬定常が成り立つ。2.バルク濃度の時間変化は物質移動量に依存する。
- ④ 実験を行った 1.5 時間まで計算し、実験値と計算値の絶対誤差の二乗を評価関数とした。評価関数が十分に小さくはない場合は、ニュートンラプソン法により新しい順反応の反応速度定数 ($k_{\text{EDA},1}$) を求め、反応平衡定数より新しい逆反応の反応速度定数 ($k_{\text{EDA},2}$) を求めた。②に戻り繰り返し計算を行った。

Table 3.8 Initial conditions of deacidification of free fatty acid

$C_{0,\text{org,FFA}}$	$C_{0,\text{org,FAME}}$	$C_{0,\text{aq,MeOH}}$	$C_{0,\text{aq,W}}$
3.15	0	24.7	0

3.4 実験結果と考察

3.4.1 中和法とエステル化法の比較

遊離脂肪酸除去における収率は次式で定義した。

$$Y_{DA} = \frac{M_{DA}}{M_{Feed}} \quad (3.23)$$

原料油質量 (M_{Feed}) に対する遊離脂肪酸除去後の油の質量 (M_{DA}) とした。

Fig.3.3 に原料油中の遊離脂肪酸の質量分率($x_{FFA,0}$)に対する各遊離脂肪酸除去における収率 (Y_{DA}) を、**Fig.3.4** に原料油の遊離脂肪酸の質量分率($x_{FFA,0}$)に対する処理後の遊離脂肪酸の質量分率($x_{FFA,DA}$)を示す。中和法を用いたときは、原料油中の遊離脂肪酸の質量分率の増加により収率が急激に減少した。収率と原料油の遊離脂肪酸質量分率は以下の式で相関できた。

$$Y_{DA} = 1 - 2.8x_{FFA,0} \quad (3.24)$$

これは原料油中の遊離脂肪酸の質量分率の増加により遊離脂肪酸除去に必要な水酸化ナトリウムの量が多くなりトリグリセリドの鹼化が顕著になったためである。処理後の油の遊離脂肪酸質量分率は 0.01 以下まで減少できた。

一方、エステル化法を用いたときは、中和法を用いた時よりも収率は高く、原料油の遊離脂肪酸の質量分率の値に関係なく約 0.95 と一定値を取った。また処理後の油の遊離脂肪酸質量分率は 0.02 以下まで減少できたが、エステル化法を用いた時よりもわずかに大きくなった。

原料油に含まれる遊離脂肪酸濃度が比較的低い場合は中和法が適している。しかし、本研究においては原料油に多量の遊離脂肪酸が含まれる粗非食用油を使用することを検討しているため、エステル化法が良い。

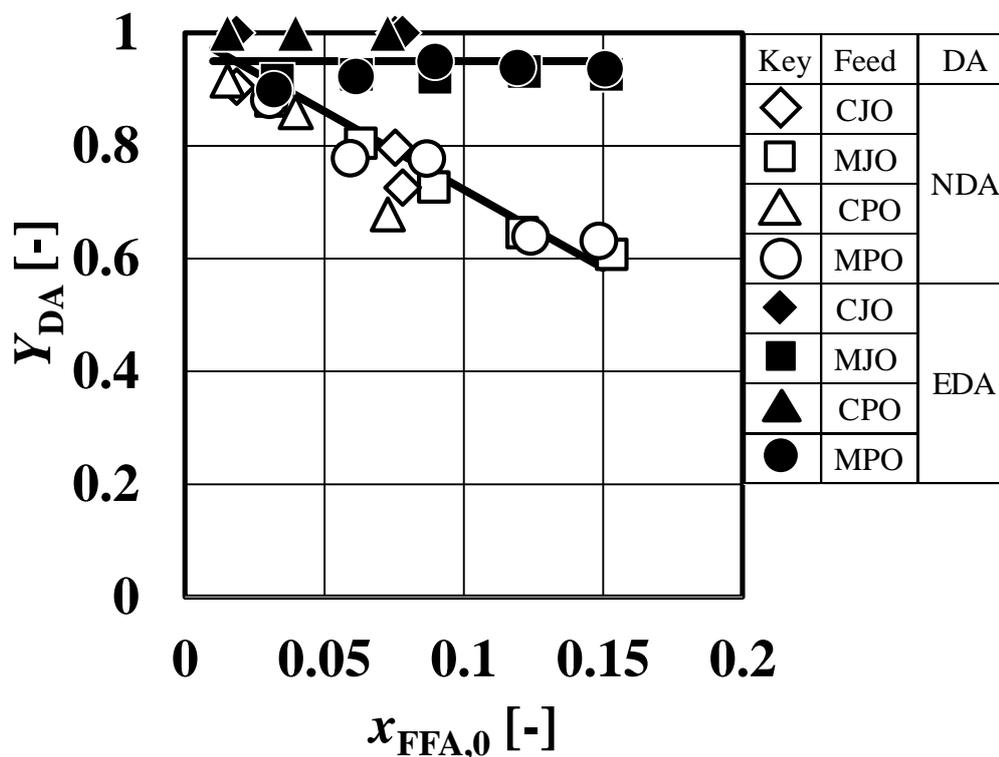


Fig.3.3 Effects of deacidification method on pretreated oil yields

*本データは林 学士論文(2008年)より引用

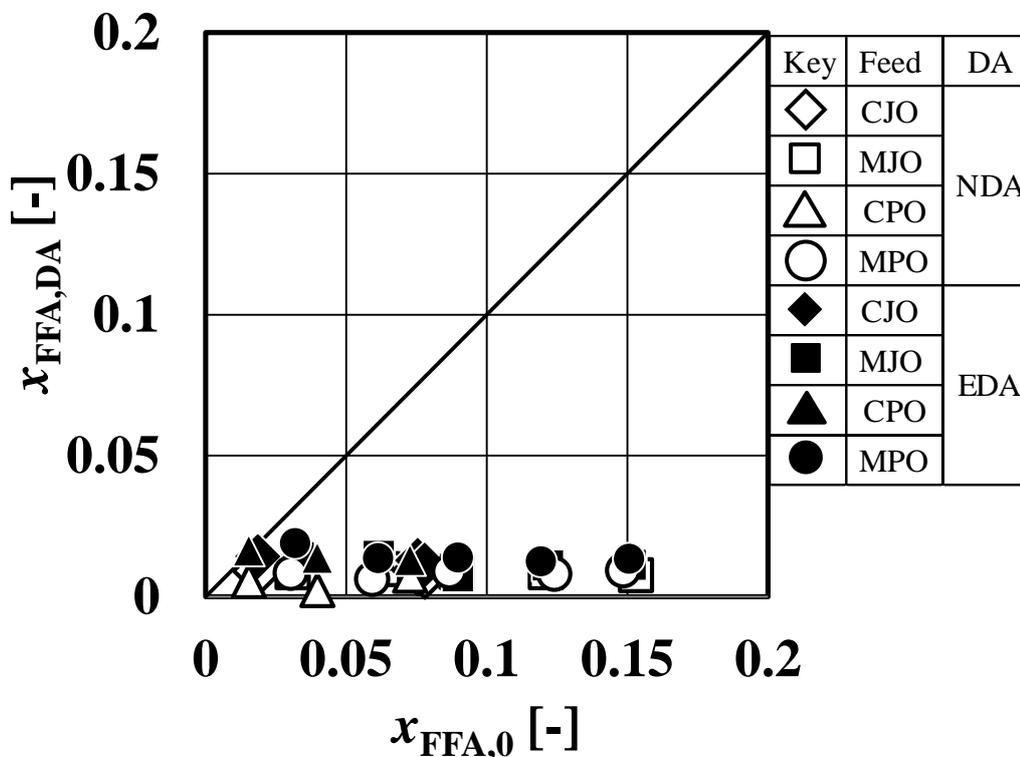


Fig.3.4 Residual free fatty acid contents after deacidification

*本データは林 学士論文(2008年)より引用

3.4.2 エステル化法における反応速度

Fig.3.5 にエステル化法の各濃度の経時変化を示す。図中の線は得られた反応速度定数より求めた。原料である遊離脂肪酸とメタノールの濃度は時間とともに減少し、生成物である脂肪酸メチルエステルと水は時間とともに増加した。反応は15分程度で平衡に至った。得られた平衡定数と反応速度定数を **Table 3.9** に示す。逆反応の反応速度定数に比べ順反応の反応速度定数は小さいためにメタノール濃度を高く保つ必要があった。

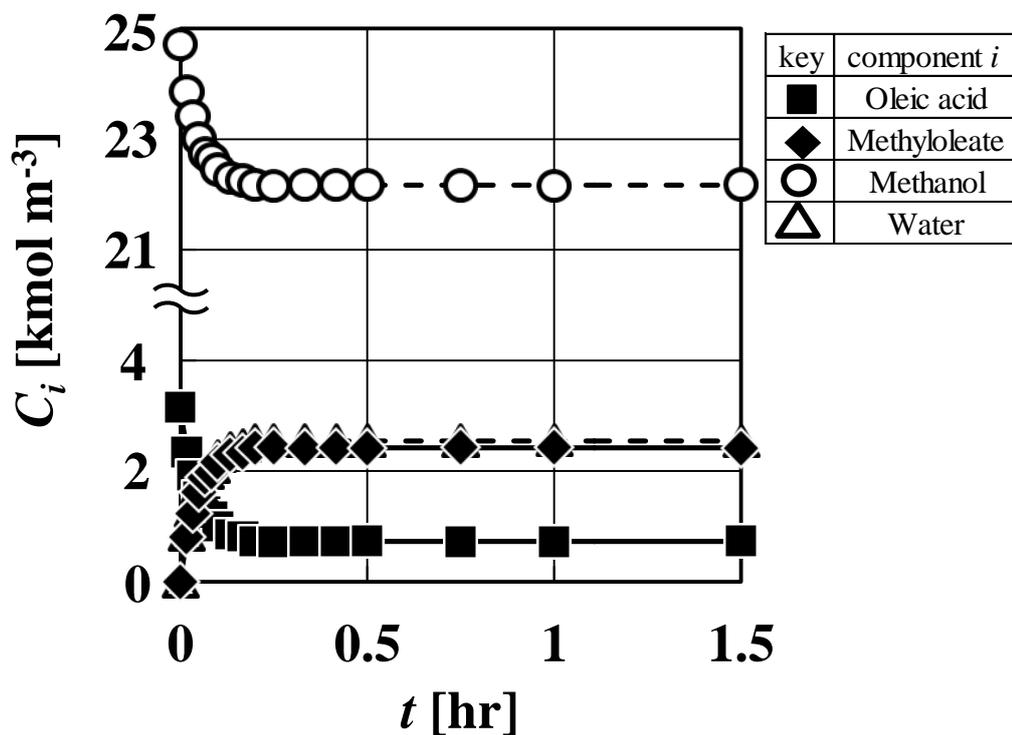


Fig.3.5 Time courses of concentrations in esterification of free fatty acid

Table 3.9 Reaction rate constants for esterification of free fatty acid

T_{EDA} [K]	MR_{EDA} [-]	$R_{H_2SO_4}$ [-]	N_{EDA} [hr ⁻¹]	$d_{32,0} \times 10^6$ [m]	$a_0 \times 10^{-4}$ [m ⁻¹]	K_{EDA} [-]	$k_{EDA,1}$ [m ⁴ kmoI ⁻¹ hr ⁻¹]	$k_{EDA,2}$ [m ⁴ kmoI ⁻¹ hr ⁻¹]
333	7.5	0.03	3.6×10^4	75.7	3.84	0.381	1.61×10^{-7}	4.22×10^{-7}

3.5 結言

本章において、2種類の遊離脂肪酸除去方法（エステル化法と中和法）を比較検討した。中和法では原料油中の遊離脂肪酸濃度が高くなると収率は大きく減少した。一方、エステル化法では、遊離脂肪酸濃度によらずほぼ一定値であった。以上のことから、粗非食用油には遊離脂肪酸濃度が高いため、エステル化法を含む製造プロセスの検討が必要である。

ついで、エステル化法の反応速度の実験を行った。平衡には15分で至り、反応平衡定数および反応速度定数を得られた。この章で得られた結果をもとに第5章においてプロセス計算を行った。

第4章 モデル原料油の回分エステル交換

本章において、不均一反応におけるエステル交換の反応速度に関する検討を行った。標準型攪拌槽を用いたエステル交換を行い、グリセリド（トリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリド）、脂肪酸メチルエステル、メタノール、グリセリン濃度の経時変化を測定し、実験結果より反応平衡定数および反応速度定数を求めた。ファントホッフ式より反応平衡定数の温度依存性を相関した。反応速度定数は反応温度と触媒濃度の影響を受け、攪拌速度とメタノール濃度の影響を受けなかった。アレニウス式より反応速度定数は反応温度で表され、見かけの活性化エネルギーは触媒濃度の関数として表せた。攪拌速度とメタノール濃度は物質移動速度に影響を与えた。

4.1 緒言

エステル交換の反応速度を検討するためには、反応に関与する6成分（トリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリド、脂肪酸メチルエステル、メタノール、グリセリン）の詳細な濃度の経時変化を測定する必要がある。これらのデータより反応平衡定数や反応速度定数が得られれば、工業規模のバイオディーゼル燃料製造における反応装置の設計が可能になる。

本章では、不均一反応におけるエステル交換反応の反応速度に関する検討を行った。各操作条件における反応平衡定数および反応速度定数を求めた。

4.2 実験

4.2.1 実験条件と方法

本章では、粗ジャトロファ油の代表成分であるトリオレインをモデル原料油として使用した。

エステル交換の実験手順は以下のように行った。

- I. 原料油を反応装置内に加え、実験を行う反応温度に保った
- II. メタノールに触媒である水酸化ナトリウムを溶かした。その後、有機相と同温度に保った
- III. 有機相、水相ともに反応温度に安定した後、水相を有機相が入った反応装置内に加えた。このときを反応の開始時間とした。
- IV. 一定の時間間隔で反応装置からサンプルを採取し、反応を止めるために塩酸水溶液に加え触媒の水酸化ナトリウムを中和し 278K 以下に冷却した。
- V. 得られたサンプルを有機相と水相に分層し、それぞれを後述の液体クロマトグラフィとガスクロマトグラフィで分析した。

実験条件を **Table 4.1** に各実験の実験条件の詳細を **Table 4.2** に示す。**Table 4.2** における比接触面積は第 2 章の結果より求めた。反応装置は第 2 章および第 3 章と同様の **Fig.2.2** の標準型攪拌槽を用いた。エステル交換に大きな影響を与えるとされる反応温度、触媒濃度、水相中メタノール濃度、攪拌速度について検討した。

Table.4.1 Experimental conditions in transesterification

Feed oil			Triolein
Molar ratio of MeOH/oil	MR_{TE}	[-]	6 ~ 30
Total volume	V_T	[m ³]	120×10 ⁻⁶
Volume of oil phase	V_{org}	[m ³]	95×10 ⁻⁶ ~ 54×10 ⁻⁶
Volume of water phase	V_{aq}	[m ³]	25×10 ⁻⁶ ~ 66×10 ⁻⁶
Catalyst			NaOH
Concentration of NaOH in water phase	$C_{aq,NaOH}$	[kmol m ⁻³]	0.23 ~ 1.41
Mass ratio of NaOH/oil	R_{NaOH}	[-]	0.05 ~ 0.015
Reaction temperature	T_{TE}	[K]	293 ~ 333
Stirring velocity	N_{TE}	[hr ⁻¹]	1.8×10 ⁴ , 3.6×10 ⁴
Reaction time	t	[hr]	0.017 ~ 2

Table.4.2 Experimental conditions of each transesterification run

Run	T_{TE} [K]	$C_{aq,NaOH}$ [kmol m ⁻³]	R_{NaOH} [-]	MR_{TE} [-]	ϕ_{org} [-]	N_{TE} [h ⁻¹]	$a_0 \times 10^{-4}$ [m ⁻¹]
4.1	333	0.94	0.010	6	0.80	3.6×10 ⁴	1.56
4.2	313	0.94	0.010	6	0.80	3.6×10 ⁴	1.33
4.3	293	0.94	0.010	6	0.80	3.6×10 ⁴	1.25
4.4	333	0.46	0.005	6	0.80	3.6×10 ⁴	1.56
4.5	333	1.41	0.015	6	0.80	3.6×10 ⁴	1.56
4.6	333	0.94	0.010	6	0.80	1.8×10 ⁴	1.05
4.7	333	0.46	0.010	12	0.67	3.6×10 ⁴	7.50
4.8	333	0.23	0.010	24	0.50	3.6×10 ⁴	5.55
4.9	333	0.18	0.010	30	0.45	3.6×10 ⁴	2.75

4.2.2 分析方法

有機相中に含まれるトリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリド、脂肪酸メチルエステルの質量分率は液体クロマトグラフィを用いて分析した。液体クロマトグラフィの分析条件は第3章の **Table 3.5** と同様である。水相中に含まれるメタノール、グリセリンはガスクロマトグラフィを用いて分析した。ガスクロマトグラフィの分析条件を **Table 4.3** に示す。また、反応を止めるために得られたサンプルを塩酸水溶液に加えたために、物質収支関係の確認のために水相中の水の濃度を分析した。含水率はカールフィッシャー容量測定装置を用いて測定した。測定方法は **Table 4.4** に示す。

Table 4.3 Working conditions of gas chromatography

GC-14B (Simadzu) (FID)			
Column	Shimadzu Hicap-CBP20 capillary column ID 0.22mm*25m		
Injector temperature [K]	523		
Detector temperature [K]	523		
Oven temperature program	Temp range [K]	Rate[K min ⁻¹]	Hold time [min]
	373-503	5	0
Range	10 ²	(0~4 minute)	
	10 ¹	(4~26minute)	
Carrier gas	He		
Sprit ratio	1:50		

Table 4.4 Analysis conditions of Karl Fischer

Water content meter (Metrohm, Shibate)	
	758 KFD Titration
	739 Exchange unit
	703 Ti-Stgand
Output	Citizen (Model : iDP562-RS)
Titration reagent	Hydranal composite 5
Dyhydrating agent	Methanol dehydrated
Titration method	Weight titration

4.3 エステル交換における基礎的諸関係

4.3.1 エステル交換の反応速度

エステル交換は3つの連続した可逆反応から成る。エステル交換の化学反応式は以下のものである。



本研究では以下を仮定した。エステル交換における濃度プロファイルを図4.1に示す。

- I. 反応は不均一反応であり、互いに不溶な有機相、水相の二液相である。
- II. 反応はエステル交換のみ考慮した。鹸化反応などの副反応は考慮しない。
- III. 反応は油水界面でのみ起こる。有機相中にはグリセリドと脂肪酸メチルエステル、水相中にはメタノールとグリセリンのみ存在する。また、反応中の各相の体積は初期体積でそれぞれ一定とした。
- IV. エステル交換は平衡反応である。ジグリセリドの異性体（1,2-ジグリセリド、1,3-ジグリセリド）とモノグリセリドの異性体（1-モノグリセリド、2-モノグリセリド）の反応性はそれぞれ等しい。
- V. 擬定常状態である。次の式が成り立つ。

$$r_i = k_{ji}^p a(C_{ji}^* - C_{ji}) \quad (4.4)$$

以上の式や仮定より、実験結果をフィッティングさせて反応平衡定数と反応速度定数を得た。まず、次の3つの式で表される平衡定数は平衡状態での実験結果より求めた。

$$K_{\text{TE},1} = \frac{C_{\text{org,DG}} \cdot C_{\text{org,FAME}}}{C_{\text{org,TG}} \cdot C_{\text{aq,MeOH}}} \quad (4.5)$$

$$K_{TE,2} = \frac{C_{org,MG} \cdot C_{org,FAME}}{C_{org,DG} \cdot C_{aq,MeOH}} \quad (4.6)$$

$$K_{TE,3} = \frac{C_{aq,GL} \cdot C_{org,FAME}}{C_{org,MG} \cdot C_{aq,MeOH}} \quad (4.7)$$

ついで、次に示した各成分の反応速度式を用いて実験結果に合う反応速度定数を求めた。

$$r_{TE,TG} = -ak_{TE,1} C_{org,TG}^* C_{aq,MeOH}^* + ak_{TE,2} C_{org,DG}^* C_{org,FAME}^* \quad (4.8)$$

$$r_{TE,DG} = ak_{TE,1} C_{org,TG}^* C_{aq,MeOH}^* - ak_{TE,2} C_{org,DG}^* C_{org,FAME}^* - ak_{TE,3} C_{org,DG}^* C_{aq,MeOH}^* + ak_{TE,4} C_{org,MG}^* C_{org,FAME}^* \quad (4.9)$$

$$r_{TE,MG} = ak_{TE,3} C_{org,DG}^* C_{aq,MeOH}^* - ak_{TE,4} C_{org,MG}^* C_{org,FAME}^* - ak_{TE,5} C_{org,MG}^* C_{aq,MeOH}^* + ak_{TE,6} C_{aq,GL}^* C_{org,FAME}^* \quad (4.10)$$

$$r_{TE,FAME} = ak_{TE,1} C_{org,TG}^* C_{aq,MeOH}^* - ak_{TE,2} C_{org,DG}^* C_{org,FAME}^* + ak_{TE,3} C_{org,DG}^* C_{aq,MeOH}^* - ak_{TE,4} C_{org,MG}^* C_{org,FAME}^* + ak_{TE,5} C_{org,MG}^* C_{aq,MeOH}^* - ak_{TE,6} C_{aq,GL}^* C_{org,FAME}^* \quad (4.11)$$

$$r_{TE,MeOH} = -r_{TE,FAME} \quad (4.12)$$

$$r_{TE,GL} = ak_{TE,5} C_{org,MG}^* C_{aq,MeOH}^* - ak_{TE,6} C_{aq,GL}^* C_{org,FAME}^* \quad (4.13)$$

反応速度式は液液反応であることから界面濃度を用いた擬二次反応で表した。次小節の物質移動速度を使用すると、バルク濃度の時間変化の式は以下のようになる。

$$\phi_{org} \frac{dC_{j,i}}{dt} = k_{j,i}^p a (C_{org,j}^* - C_{org,i}) \quad (i = TG, DG, MG, FAME) \quad (4.14)$$

$$\phi_{aq} \frac{dC_{j,i}}{dt} = k_{j,i}^p a (C_{aq,i}^* - C_{aq,i}) \quad (i = MeOH, GL) \quad (4.15)$$

これらの式より求めた各成分のバルクの濃度が実験結果と一致する反応速度定数と反応平衡定数を求めた。

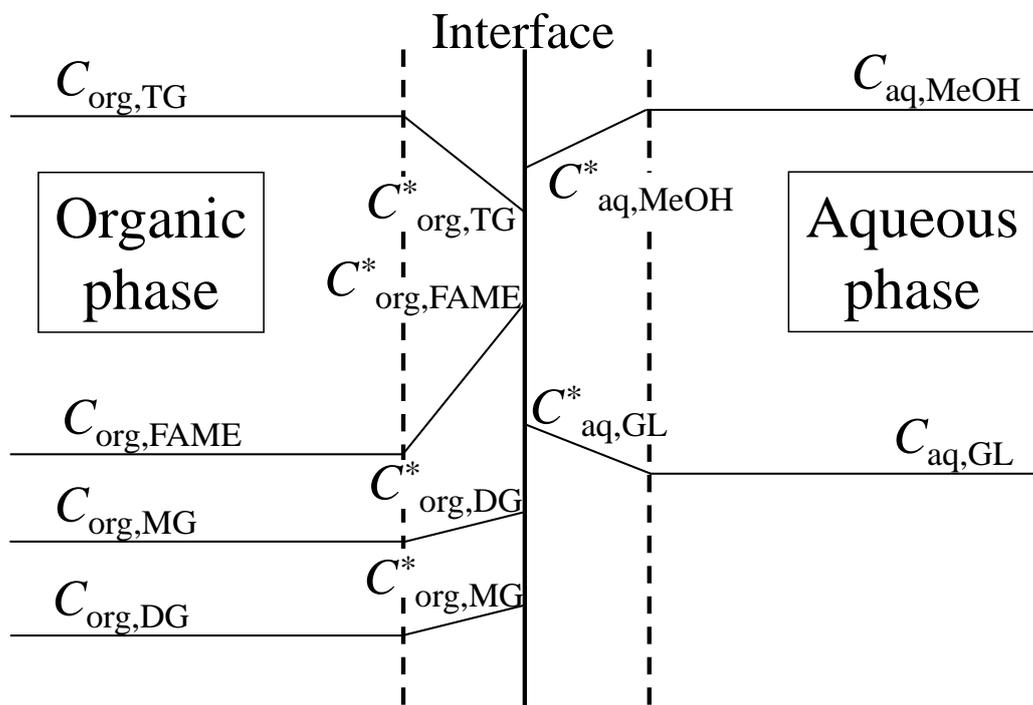


Fig.4.1 Concentration profile for transesterification

4.3.2 エステル交換の物質移動速度

拡散係数と物質移動係数は第3章の(3.13)式~(3.19)式を用いた。各成分の物性値と標準沸点におけるモル体積(V_A)を **Table 4.5** に、物質移動係数の計算に必要な各温度における粘度を **Table 4.6** に示す。算出した物質移動係数と第2章で測定した比接触面積、界面濃度とバルク濃度の差を推進力とした物質移動速度は第3章と同様に(3.20)式~(3.22)式となる。

Table 4.5 Properties of reactant in transesterification

i	MW [kg kmol ⁻¹]	ρ [kg m ⁻³]	V_A [m ³ kmol ⁻¹]
TG	885.43	910	1.2944
DG	620.99	910	0.8996
MG	356.54	910	0.5048
FAME	296.49	874	0.4724
MeOH	32.04	791.8	0.0416
GL	92.09382	1261	0.11

Table 4.6 Viscosities of reactant in transesterification

T [K]	μ [mPa s]			
	TG	FAME	MeOH	GL
293	79.36	6.29*	0.597	1499
303	51.44	4.88	0.51	591*
313	34.84	3.88	0.456	268*
323	24.76	3.16	0.403	139*
333	18.53	2.64	0.36*	80*

*: Calculated by Lewis-squires equation

4.3.3 エステル交換の反応速度定数の算出方法

以下に実験データより反応速度定数を計算する方法を示した。

- ① 順反応の反応速度定数 ($k_{TE,1}, k_{TE,3}, k_{TE,5}$) を仮定して、平衡結果より求めた反応平衡定数より逆反応の反応速度定数 ($k_{TE,2}, k_{TE,4}, k_{TE,6}$) を求めた。
- ② 初期条件の入力 (初期バルク濃度、反応温度、初期メタノール濃度、触媒濃度、攪拌速度、体積分率)。各成分の初期濃度は **Table 4.7** に示す。
- ③ 既知の時間 (t) のバルク濃度を用いて、未知の時間 ($t+\Delta t$) のバルク、界面濃度を計算した。次の二つの条件を満たすように決定した。1つ目は、時間 ($t+\Delta t$) のバルク、界面濃度は擬定常が成り立つ。2つ目は、バルク濃度の時間変化は物質移動量に依存する。
- ④ 実験を行った2時間まで計算し、実験値と計算値の絶対誤差の二乗を評価関数とした。評価関数が十分に小さくない場合は、ニュートンラプソン法により新しい順反応の反応速度定数 ($k_{TE,1}, k_{TE,3}, k_{TE,5}$) を求め、反応平衡定数より逆反応の反応速度定数 ($k_{TE,2}, k_{TE,4}, k_{TE,6}$) を求めた。②に戻り繰り返し計算を行った。

Table 4.7 Initial conditions of transesterification

$C_{j,i}$ [kmol m ⁻³]					
$C_{org,TG}$	$C_{org,DG}$	$C_{org,MG}$	$C_{org,FAME}$	$C_{aq,MeOH}$	$C_{aq,GL}$
1.03	0	0	0	24.7	0

4.4 結果と考察

4.4.1 濃度の経時変化

Fig.4.2~Fig.4.10 に Run4.1~4.9 のグリセリド、脂肪酸メチルエステル、グリセリンの濃度の経時変化を示す。反応は 2 時間行っているが、経時変化が確認しやすい部分を拡大して表示している。本章における今後のグラフも同様である。すべてのグラフにおいて原料であるトリグリセリドとメタノール濃度は時間とともに減少し、生成物の脂肪酸メチルエステルとグリセリンの濃度は時間とともに増加した。中間生成物であるジグリセリドとモノグリセリドの濃度は反応初期に急激に増加し極値を持ち、その後減少した。反応中、他の成分と比較して中間生成物濃度は極めて小さかった。

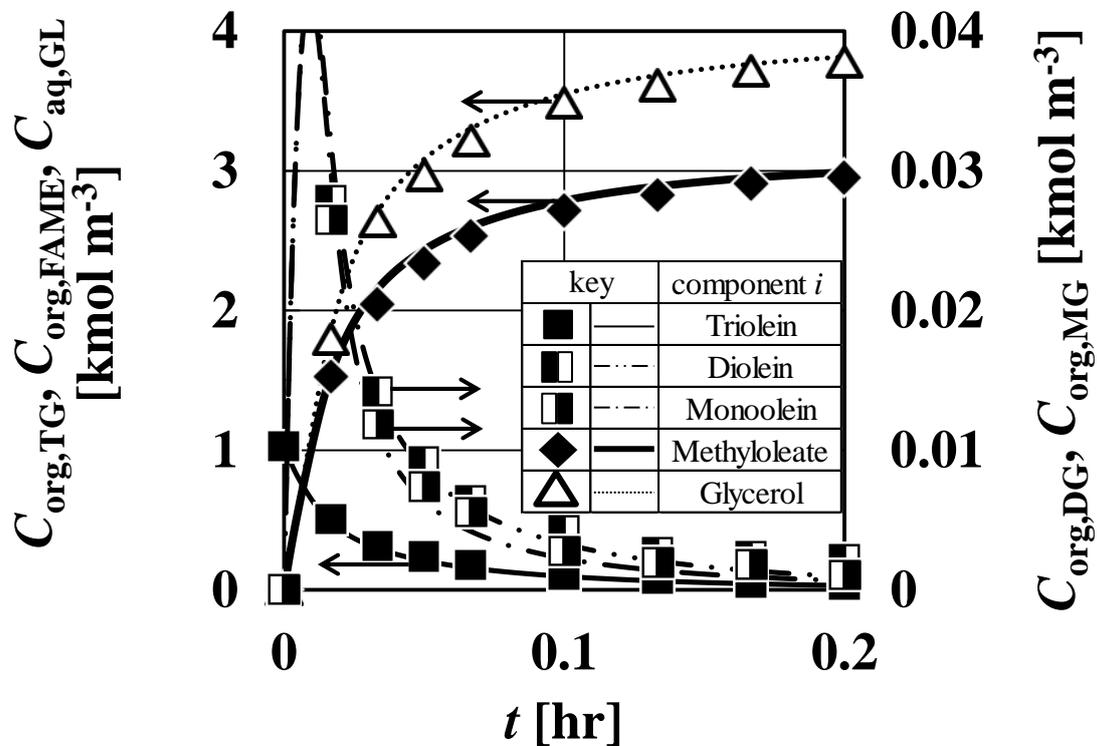


Fig.4.2 Time courses of concentrations of glycerides, fatty acid methyl ester and glycerol in transesterification; Run4.1

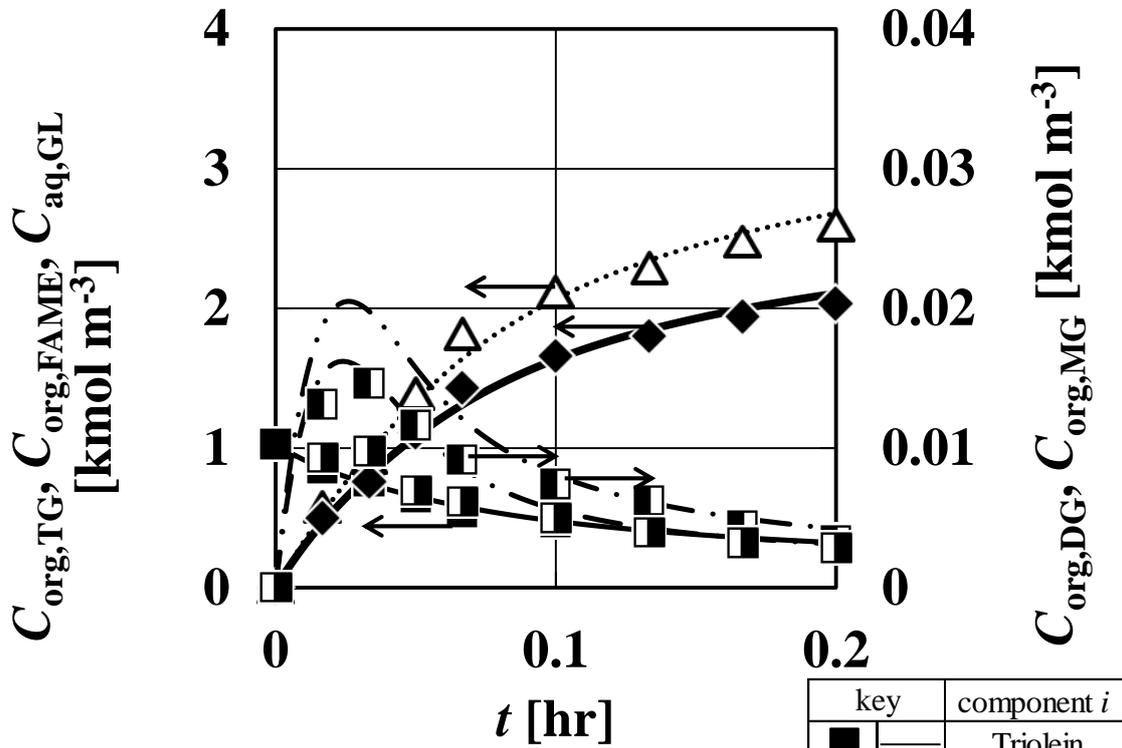


Fig.4.3 Time courses of concentrations of glycerides, fatty acid methyl ester and glycerol in transesterification; Run4.2

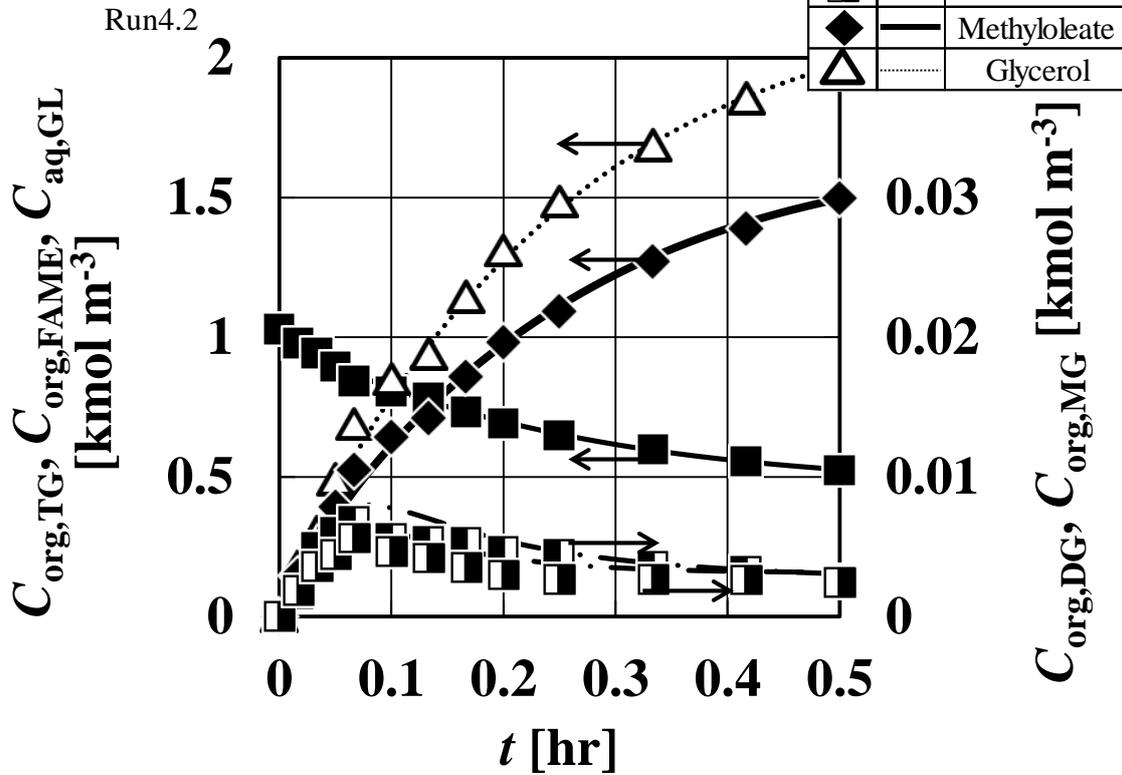


Fig.4.4 Time courses of concentrations of glycerides, fatty acid methyl ester and glycerol in transesterification; Run4.3

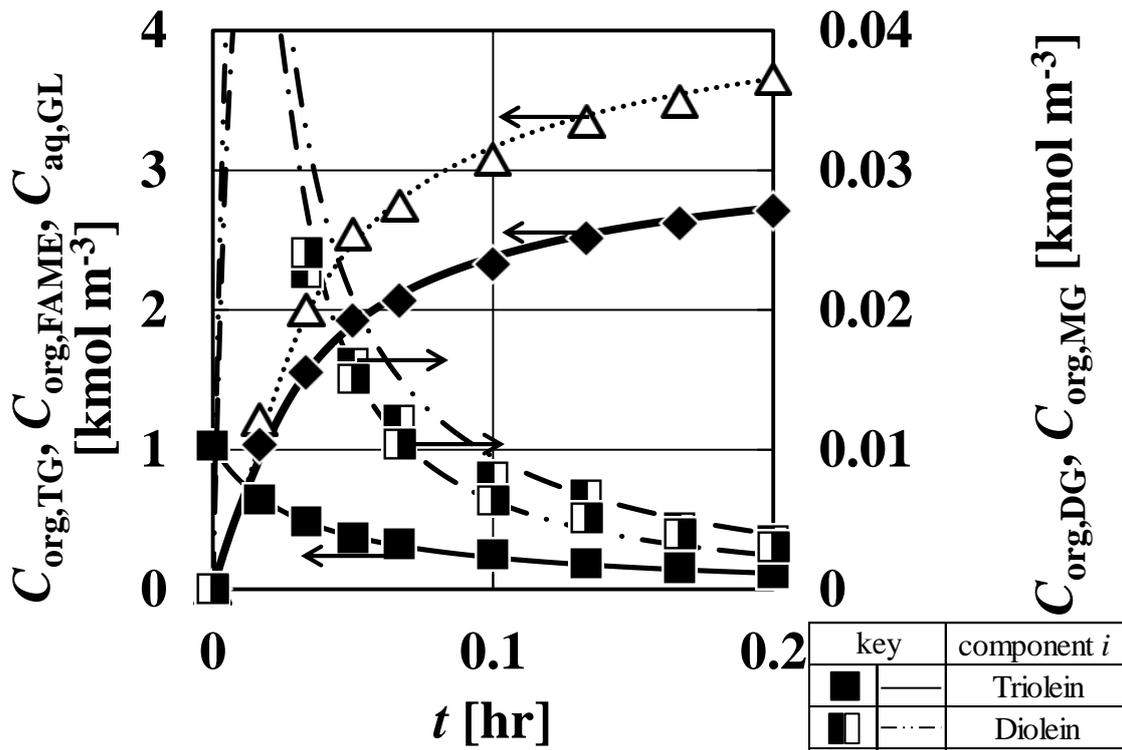


Fig.4.5 Time courses of concentrations of glycerides, fatty acid methyl ester and glycerol in transesterification; Run4.4

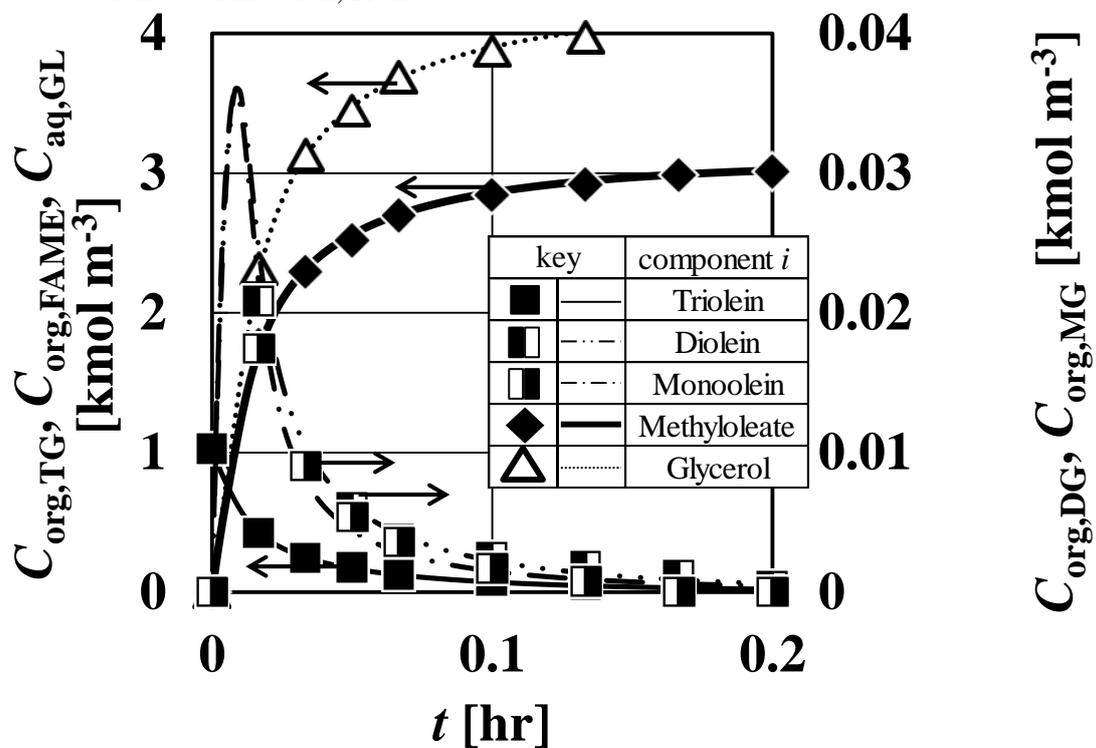


Fig.4.6 Time courses of concentrations of glycerides, fatty acid methyl ester and glycerol in transesterification; Run4.5

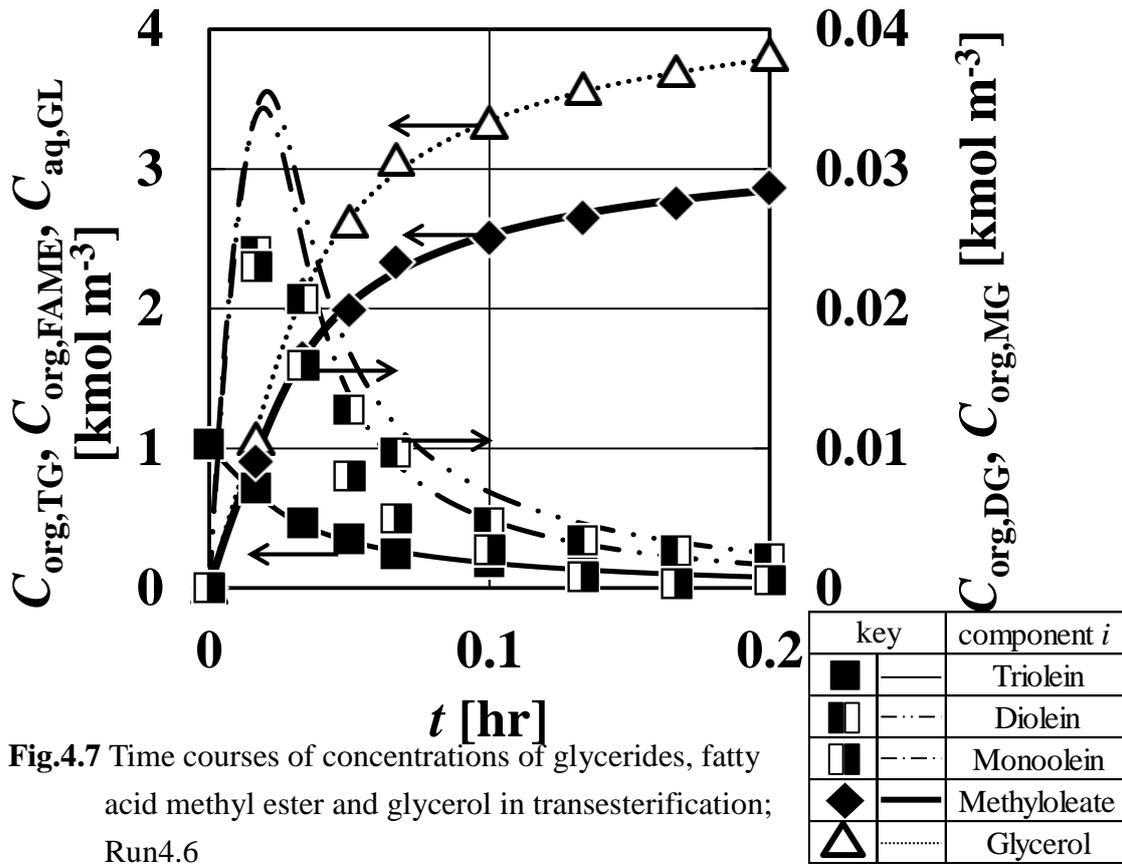


Fig.4.7 Time courses of concentrations of glycerides, fatty acid methyl ester and glycerol in transesterification;

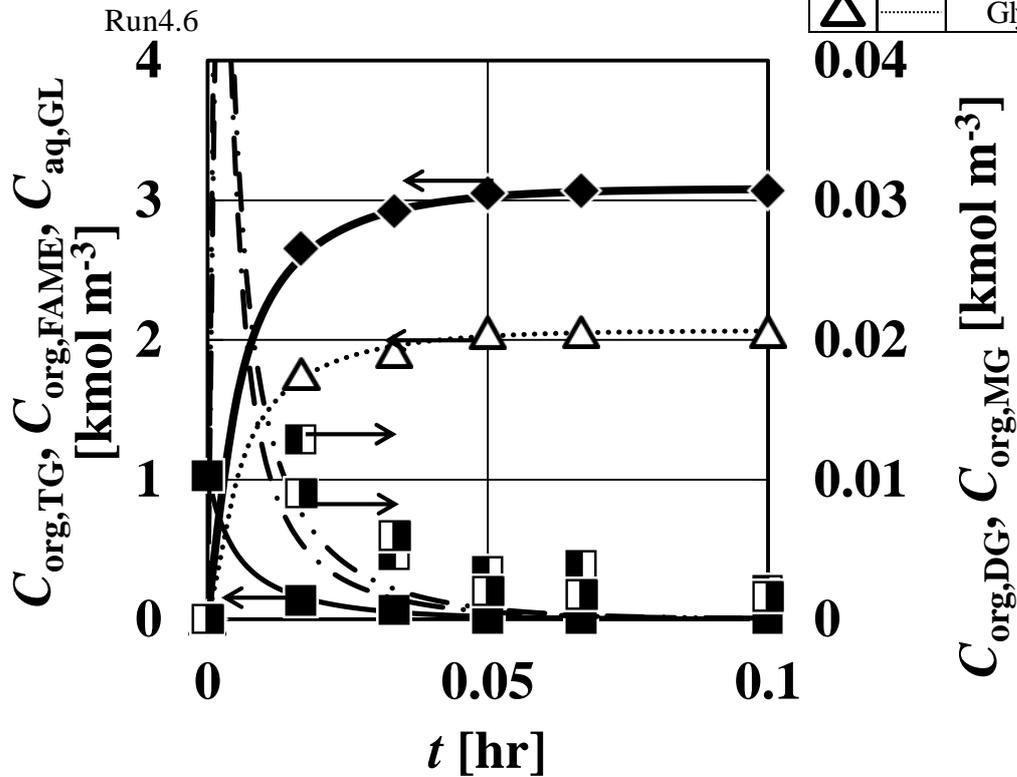


Fig.4.8 Time courses of concentrations of glycerides, fatty acid methyl ester and glycerol in transesterification; Run4.7

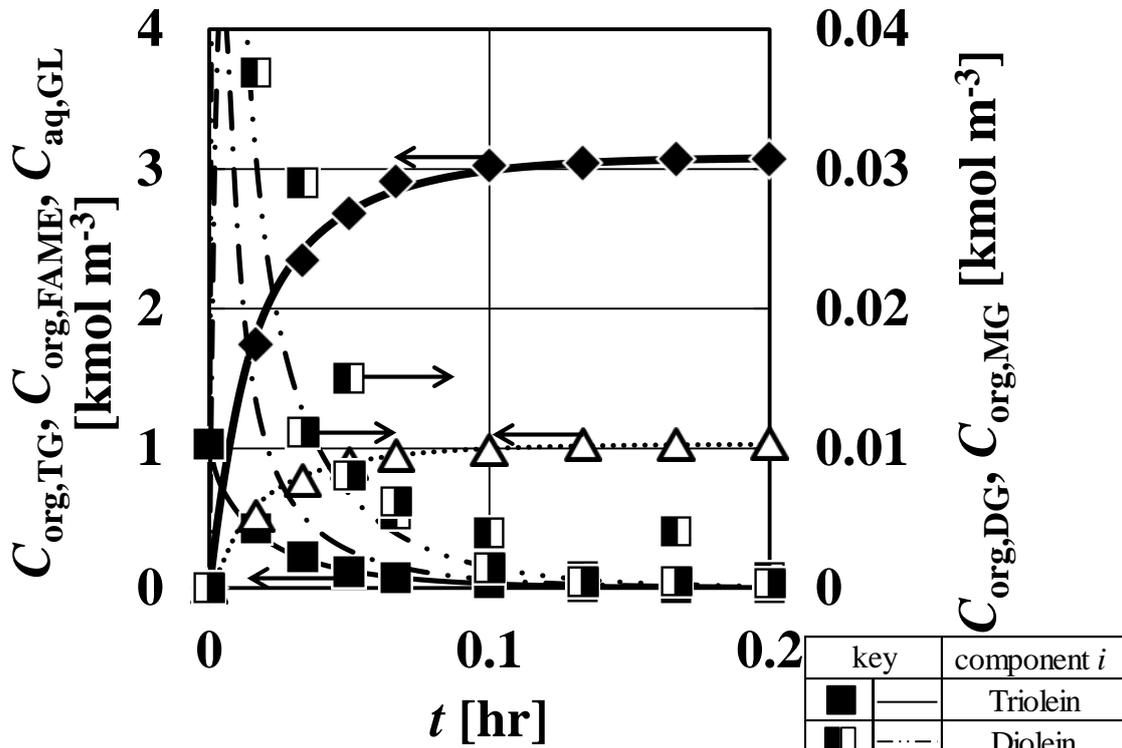


Fig.4.9 Time courses of concentrations of glycerides, fatty acid methyl ester and glycerol in transesterification;

Run4.8

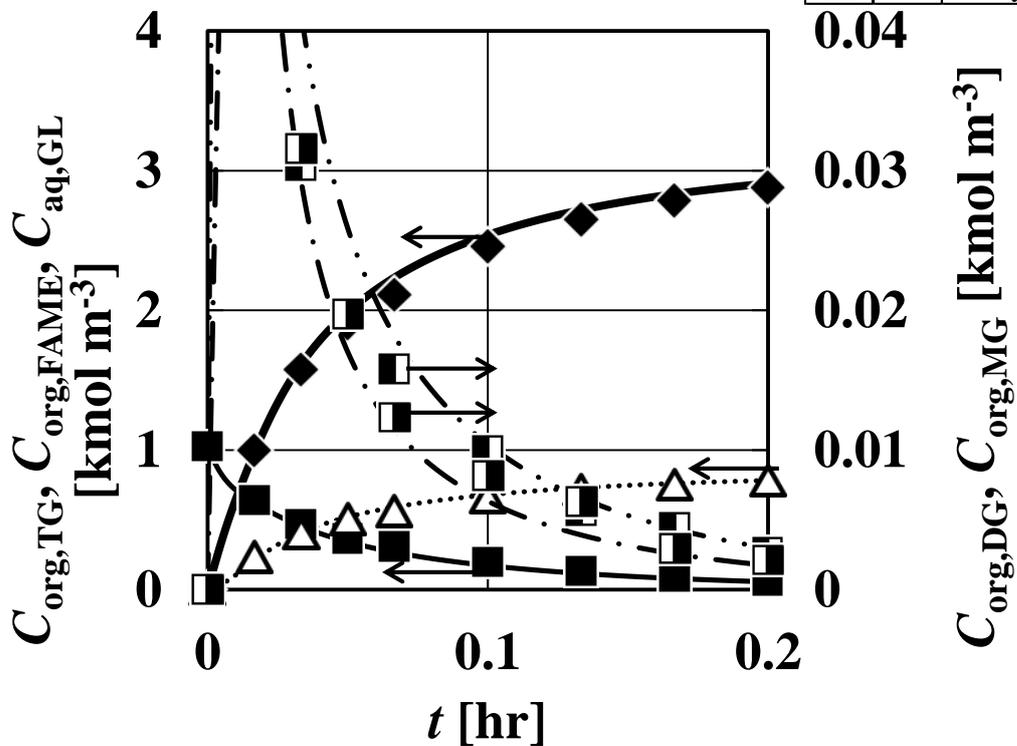


Fig.4.10 Time courses of concentrations of glycerides, fatty acid methyl ester and glycerol in transesterification; Run4.9

4.4.2 反応温度が反応平衡定数に与える影響

一般的に、反応平衡定数の温度依存性は次のファントホッフ式で表される。

$$\frac{d(\ln K_m)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H_m^\circ}{R} \tag{4.16}$$

ファントホッフプロットを **Fig.4.11** に、各反応平衡定数と標準生成エンタルピーの値を **Table 4.8** に示す。トリグリセリドがジグリセリドになるになる第一反応の反応平衡定数が最も小さかった。ファントホッフ式により反応平衡定数の温度依存性が良好に示せた。

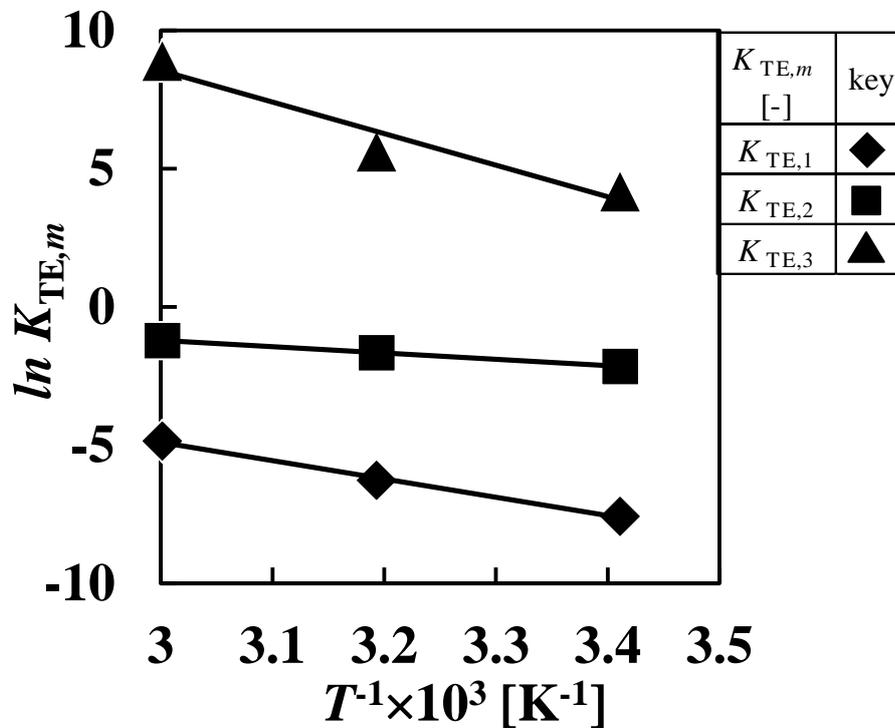


Fig.4.11 Van't Hoff plot

Table 4.8 Equilibrium constants and standard enthalpies of formation

T_{TE} [K]	$K_{TE,m}$ [-]		
	$K_{TE,1}$	$K_{TE,2}$	$K_{TE,3}$
333	0.00779	0.297	7412
313	0.00188	0.190	279
293	0.00051	0.116	66
ΔH_m° [kJ mol ⁻¹]	55	19	95

4.4.3 操作条件が反応速度定数に与える影響

4.4.3.1 反応温度の影響

Fig.4.12 に反応温度が反応速度に与える影響を示す。温度の増加とともに反応速度は大きくなった。また、平衡も温度が高くなるとエステル交換が進む方向にシフトした。合わせて平衡に至る時間も小さくなった。

一般的に、反応速度定数と温度の相関関係は次のアレニウスの式で表される。

$$k = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (4.17)$$

アレニウスプロットを **Fig.4.13** に、得られた見かけの活性化エネルギーを **Table 4.9** に示す。反応速度定数と温度の相関関係はアレニウス式で説明できた。順反応の速度定数の中でトリグリセリドがジグリセリドになる第一反応の速度定数が最も小さく、また見かけの活性化エネルギーも第一反応の順反応が最も大きかった。ゆえに、第一反応が反応律速である(Darnoko and Cheryan, 2000)。図中には攪拌速度が $1.8 \times 10^4 \text{hr}^{-1}$ のデータも含まれるが攪拌速度は反応速度定数に影響を与えなかった。他の反応速度定数と比べ $k_{\text{TE},6}$ は極めて小さいために、 E_6 の値は算出できなかった。 $k_{\text{TE},6}$ は極めて小さいために、モノグリセリドがグリセリンになる第三反応は不可逆反応とみなしても良いと考えられる。

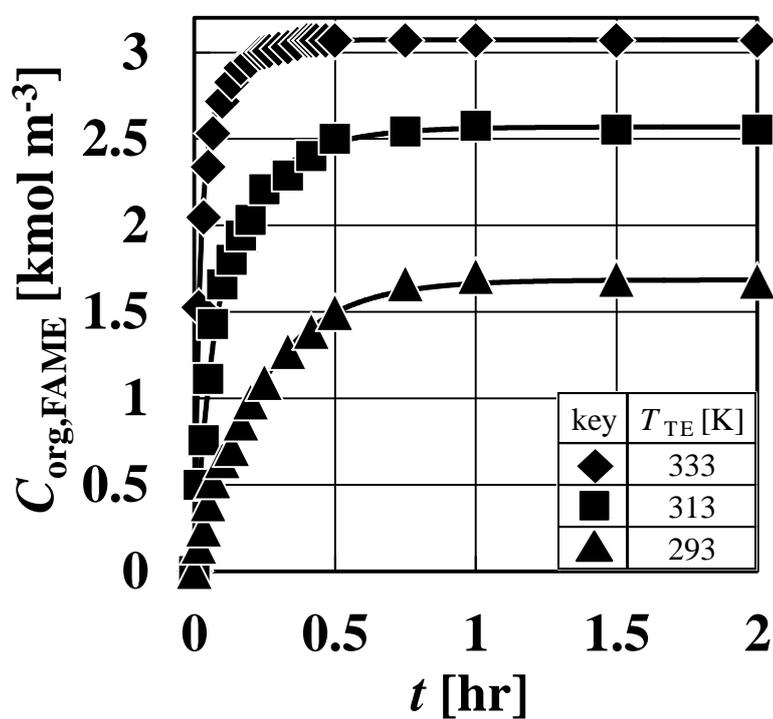


Fig.4.12 Effects of reaction temperature on reaction rate

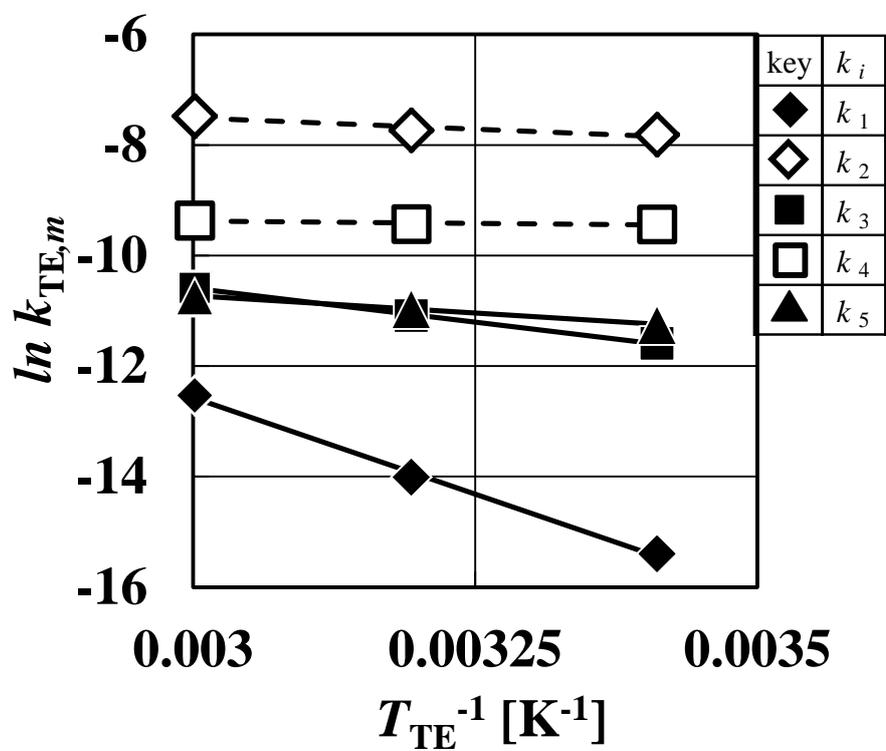


Fig.4.13 Arrhenius plot

Table 4.9 Equilibrium constants, reaction rate constants and Activation energies

Run	$K_{TE,m}$ [-]			$k_{TE,i}$ [$m^4 \text{ kmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$]					
	$K_{TE,1}$	$K_{TE,2}$	$K_{TE,3}$	$k_{TE,1}$	$k_{TE,2}$	$k_{TE,3}$	$k_{TE,4}$	$k_{TE,5}$	$k_{TE,6}$
4.1	0.00779	0.297	7412	3.6×10^{-6}	5.6×10^{-4}	2.5×10^{-5}	8.5×10^{-5}	2.2×10^{-5}	2.9×10^{-9}
4.2	0.00188	0.190	279	8.2×10^{-7}	4.4×10^{-4}	1.5×10^{-5}	8.0×10^{-5}	1.7×10^{-5}	6.2×10^{-8}
4.3	0.00051	0.116	66	2.1×10^{-7}	4.0×10^{-4}	9.2×10^{-6}	7.9×10^{-5}	1.3×10^{-5}	1.9×10^{-7}
4.4	0.00779	0.297	7412	1.8×10^{-6}	2.3×10^{-4}	1.1×10^{-5}	3.7×10^{-5}	1.1×10^{-5}	1.5×10^{-9}
4.5	0.00779	0.297	7412	4.9×10^{-6}	6.3×10^{-4}	3.8×10^{-5}	1.3×10^{-4}	3.2×10^{-5}	4.3×10^{-9}
4.6	0.00779	0.297	7412	3.6×10^{-6}	5.6×10^{-4}	2.5×10^{-5}	8.5×10^{-5}	2.2×10^{-5}	2.9×10^{-9}
4.7	0.00779	0.297	7412	1.9×10^{-6}	2.7×10^{-4}	1.1×10^{-5}	3.8×10^{-5}	1.1×10^{-5}	1.5×10^{-9}
4.8	0.00779	0.297	7412	8.1×10^{-7}	1.0×10^{-4}	2.9×10^{-6}	9.7×10^{-6}	6.1×10^{-6}	8.3×10^{-10}
4.9	0.00779	0.297	7412	6.7×10^{-7}	8.6×10^{-5}	2.0×10^{-6}	6.8×10^{-6}	2.7×10^{-6}	3.6×10^{-10}
E_a	[kJ mol $^{-1}$]			58.0	6.7	20.4	1.4	10.4	-
A	[$m^4 \text{ kmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$]			4.2×10^3	6.2×10^3	3.9×10^2	1.4×10^4	9.4×10^4	-
α	[-]			-2.939	-2.944	-3.654	-3.654	-3.058	-
β	[-]			60.9	10.1	24.2	5.2	13.6	-

4.4.3.2 触媒濃度の影響

Fig.4.14 に水相中の触媒濃度が反応速度に与える影響を示す。本実験における触媒濃度範囲においては、触媒濃度の増加とともに反応速度は増加した。触媒/原料油質量比、 R_{NaOH} 、が 0.005 の場合と比較して $R_{\text{NaOH}}=0.01$ の場合では反応速度が大きく上昇した。一方、 $R_{\text{NaOH}}=0.01$ と 0.015 では反応速度は大きくは増加しなかった。触媒濃度の増加とともにエステル交換反応の反応速度だけでなく、副反応である鹼化反応の反応速度も増加するためだと考えられる。鹼化反応は不可逆反応であるために触媒濃度が高すぎると石鹼の生成量が多くなり、それに伴い有機相と水相の分離がより困難になる。既往の研究(Freedman *et al*, 1984)では $R_{\text{NaOH}}=0.01$ が最適であると述べている。 $R_{\text{NaOH}}=0.01$ と 0.015 の反応速度が同程度であり副反応を考慮すると、本研究においても $R_{\text{NaOH}}=0.01$ が良いと考えられる。

一般的に、触媒濃度は活性エネルギーに影響する。ゆえに触媒濃度と見かけの活性エネルギーの相関関係を次式で表した。

$$E_a = \alpha C_{\text{aq,NaOH}} + \beta \quad (4.18)$$

Fig.4.15 に水相中の触媒濃度と見かけの活性エネルギーの相関関係を示す。見かけの活性化エネルギーは水相中の触媒濃度の一次関数で相関できた。図中にはメタノール/原料油モル比が 12、24、30 のデータも含まれるが、メタノール/原料油モル比は反応速度定数に影響を与えなかった。詳しくは後述する。

(4.17)式と(4.18)式より、反応温度と触媒濃度が反応速度定数に与える影響は次の式で相関できた。

$$k_i = A e^{\frac{-(\alpha C_{\text{aq,NaOH}} + \beta)}{RT}} \quad (4.19)$$

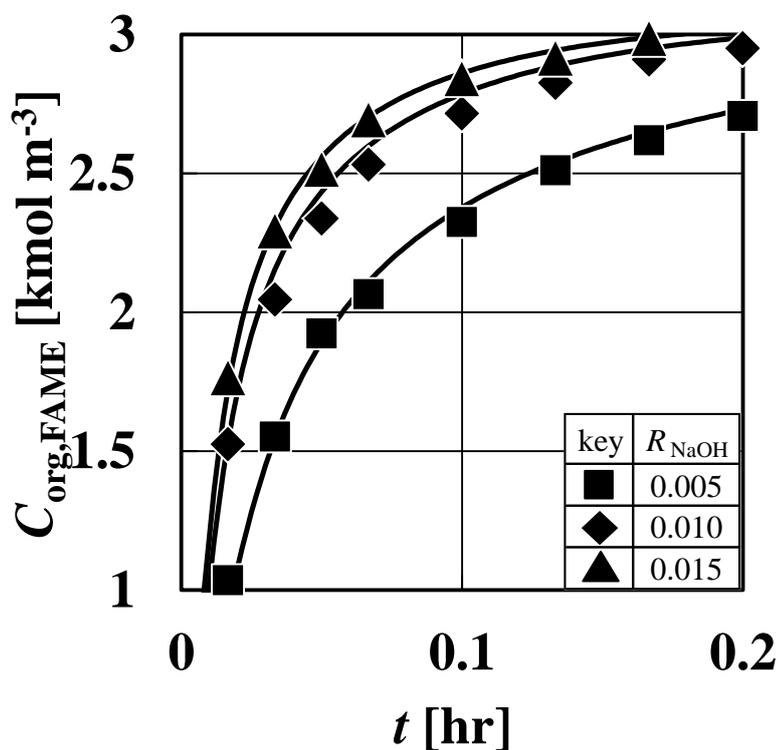


Fig.4.14 Effects of catalyst concentrations on reaction rate

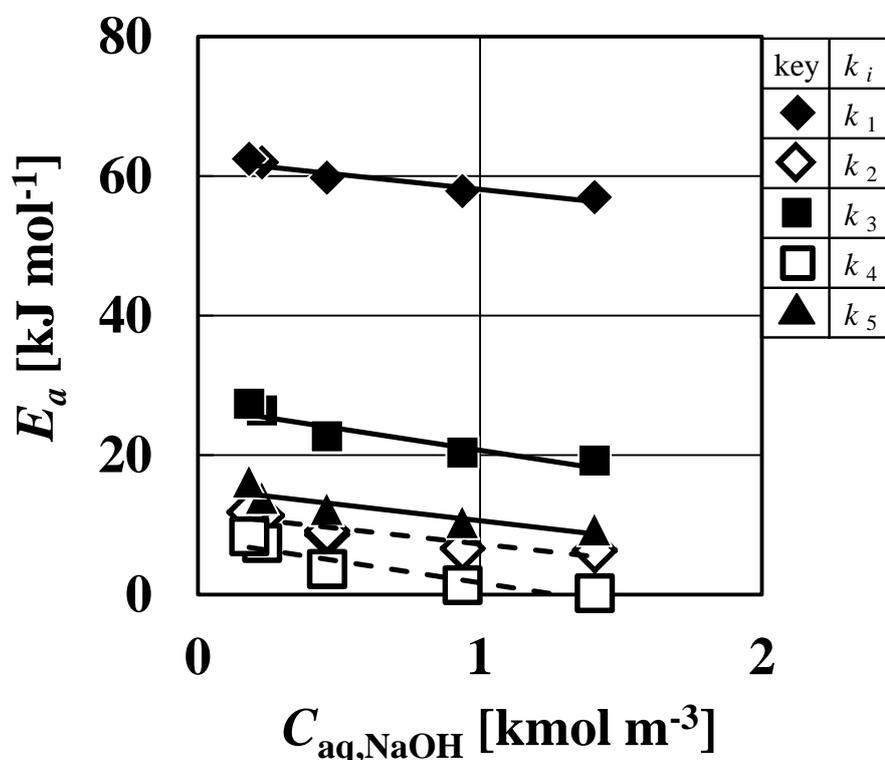


Fig.4.15 Relationship of activation energies and catalyst concentrations

4.4.4 操作条件が物質移動速度に与える影響

4.4.4.1 攪拌速度の影響

Fig.4.16 に攪拌速度が物質移動速度に与える影響を示す。攪拌速度の減少とともにエステル交換反応速度は減少した。しかし反応速度定数の値はほとんど変化がなかった。攪拌速度が遅くなると分散相滴径が大きくなり物質移動速度が減少したためである。攪拌速度は物質移動速度に影響を与えたが、反応速度定数に影響を与えなかった。

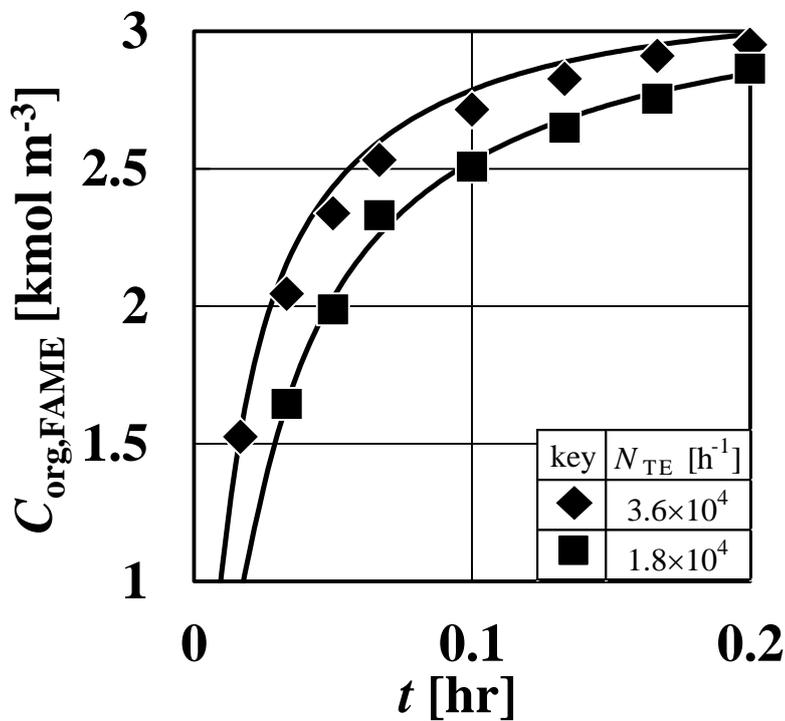


Fig.4.16 Effects of stirring velocity on transesterification rate

4.4.4.2 メタノール/原料油モル比の影響

メタノール/原料油モル比がエステル交換反応速度に与える影響について考察する。バイオディーゼル燃料の研究において、触媒濃度は触媒/原料油の質量比を固定するのが一般的である。本研究においても同様である。しかし、反応において重要な要素はモル濃度であり触媒濃度も同様である。さらに、液液不均一反応において触媒である水酸化ナトリウムは水相に存在するため水相中の触媒濃度が重要である。ここでは、触媒濃度は触媒/原料油の質量比は0.01で固定であるが、この条件では水相中の触媒濃度は変化する。ゆえに、触媒の影響の式である(4.18)式の影響を除外する必要がある。

Fig.4.17 にメタノール/原料油モル比がエステル交換反応速度に与える影響を示す。メタノール量が増加するにつれて水相中の触媒濃度が低下し反応速度定数は減少する。これらのデータは **Fig.4.15** にも含まれており、触媒濃度によるのみ反応速度定数は影響していることが分かった。メタノール/原料油モル比が増加すると第2章で述べたように分散系の型が変わり分散相滴径が小さくなる。また分散相体積分率も変化するために比接触面積は $MR_{TE}=6$ に比べて大きくなるために、全体の反応速度は大きくなった。メタノール/原料油モル比は分散系の型や比接触面積を変化させ物質移動速度に影響を与えたが、反応速度定数には影響を与えなかった。

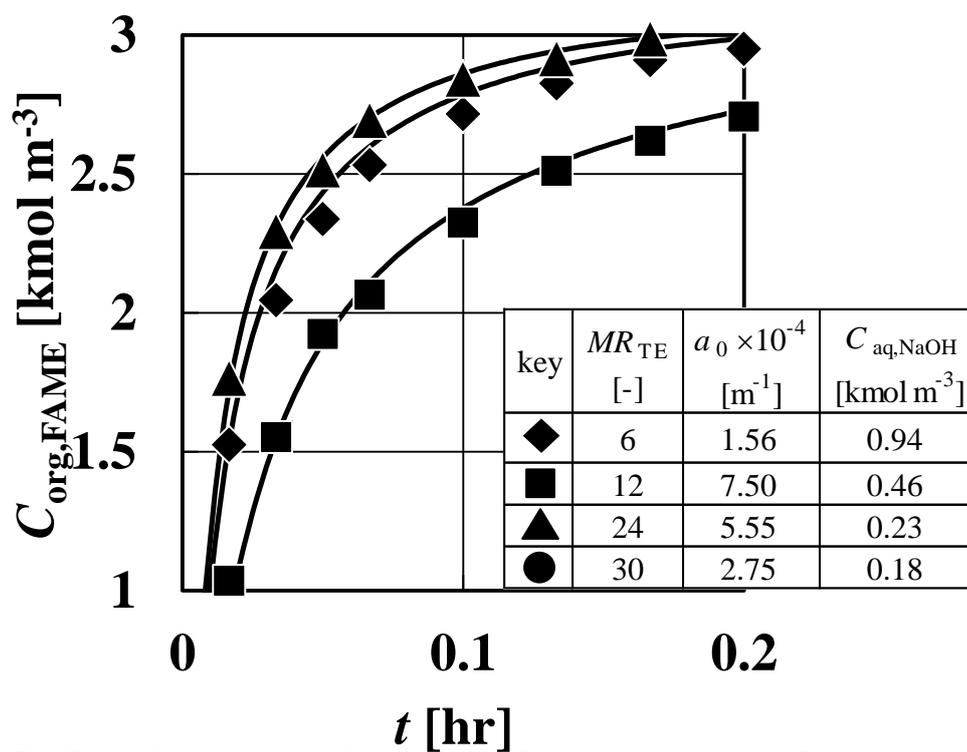


Fig.4.17 Effects of molar ratio of methanol to feed oil on transesterification rate

4.5 結言

不均一反応におけるエステル交換の反応速度の反応速度に関する検討を行った。実験結果より、各操作条件における反応平衡定数と反応速度定数を得た。反応平衡定数と温度の相関関係が得られた。反応速度定数は反応温度と水相中の触媒濃度に影響され、それぞれ相関関係式が得られた。攪拌速度とメタノール濃度は物質移動速度に影響を与えた。この章で得られた結果をもとに第5章においてプロセス計算を行った。

第 5 章 向流多段反応操作を用いた

バイオディーゼル燃料製造プロセス

本章では、エステル化による遊離脂肪酸除去およびエステル交換の反応操作の改良に関する検討を行った。まず、第 2 章～第 4 章で得られた比接触面積、反応平衡定数、反応速度定数などを用いて向流多段反応操作を検討した。反応装置の向流多段化により、エステル化による遊離脂肪酸除去およびエステル交換ともに必要なメタノール量・装置体積を大幅に減少できた。また、エステル交換において必要な反応温度も大幅に減少できることを確認した。段数の増加により必要なメタノール量・装置体積は減少した。1 段から 2 段への向流多段化が最も変化が大きかった。ついで、精製油を原料とした遊離脂肪酸除去を含まない一般的な既存プロセスとの比較を行った。一般的な既存プロセスと比較して、本研究で提案した粗非食用油を原料としたプロセスでは必要なメタノール量を低減できた。

5.1 緒言

現在、バイオディーゼル燃料製造における液液不均一反応では、反応が不十分でありエステル交換後のグリセリド濃度が高いなどの問題がある。反応をより進めるためには、反応温度を上げる、メタノール濃度を上げることが挙げられる。反応温度は一般的にアルコールの沸点近くで反応が行われ (Freedman *et al.*, 1984) 反応温度をより上げることは困難である。メタノール濃度を高く保つために多量のメタノールが必要となり製造コストを上げる要因の 1 つとなっている。既往の研究においても、並流多回反応 (Stiefel *et al.*, 2009) や水相のリサイクル (Shen *et al.* 2011) などが検討されているが反応操作が大きく改良されたとはいえず、反応操作の改良が求められている。

向流多段反応操作とは、混じり合わない 2 種類の流体を接触させる場合にお

いて、逆方向に接触させることで現象に対する推進力が保たれる。化学工学分野においては一般的な手法であるが、バイオディーゼル燃料製造の分野では研究が行われていない。向流多段反応操作は最終段におけるメタノール濃度を高く保つことができるために、メタノール量を減少できると考えられる。向流多段化によって、以下の 3 つの点で反応操作が改良できる

- ✓ 反応性（エステル化による遊離脂肪酸除去における遊離脂肪酸除去の向上、エステル交換におけるグリセリド濃度の低下）を高める
- ✓ 反応温度を低下させる
- ✓ メタノール量を減少させる

本章では、第 2 章～第 4 章の結果を用いて、遊離脂肪酸除去およびエステル交換の反応操作に関する検討を行った。ついで、精製油を原料とした遊離脂肪酸除去を含まない一般的な既存プロセスとの比較を行った。

5.2 計算

5.2.1 基礎式

エステル化による遊離脂肪酸除去およびエステル交換ともに、使用する式は以下の3つである；量論関係、物質収支式、反応速度式である。

① 量論関係

エステル化による遊離脂肪酸除去の量論関係は第3章の(3.3)式で示したエステル化反応の化学反応式である。エステル交換の量論関係は第4章の(4.1)～(4.3)式で示した3つの化学反応式である。

② 物質収支式

Fig.5.1 に N 段の反応装置における各相の体積流量と各成分のバルク濃度を示す。有機相は1段から原料油が流入し N 段より生成物が流出する。一方、水相は N 段から原料油が流入し1段よりメタノールと水またはグリセリンが流出する。以上より、 k 段における物質収支式は以下の式となる。

$$\begin{aligned} & \sum_i (F_{\text{org},k-1} \cdot C_{\text{org},i,k-1}) + \sum_i (F_{\text{aq},k+1} \cdot C_{\text{aq},i,k+1}) \\ &= \sum_i (F_{\text{org},k} \cdot C_{\text{org},i,k}) + \sum_i (F_{\text{aq},k} \cdot C_{\text{aq},i,k}) \end{aligned} \quad (5.1)$$

$$F_{j,k-1} \cdot C_{j,i,k-1} = V_k \cdot r_{\text{EDA},i,k} + F_{j,k} \cdot C_{j,i,k} \quad (\text{遊離脂肪酸除去}) \quad (5.2)$$

$$F_{j,k-1} \cdot C_{j,i,k-1} = V_k \cdot r_{\text{TE},i,k} + F_{j,k} \cdot C_{j,i,k} \quad (\text{エステル交換}) \quad (5.3)$$

反応装置全体の物質収支式は次式となる

$$\begin{aligned} & \sum_i (F_{\text{org},0} \cdot C_{\text{org},i,0}) + \sum_i (F_{\text{aq},N+1} \cdot C_{\text{aq},i,N+1}) \\ &= \sum_i (F_{\text{org},N} \cdot C_{\text{org},i,N}) + \sum_i (F_{\text{aq},1} \cdot C_{\text{aq},i,1}) \end{aligned} \quad (5.4)$$

各段における有機相・水層の体積はそれぞれ一定と仮定し次式が成り立つ。

$$F_{j,k} = F_{j,l} \quad (5.5)$$

本研究においては特に明記しない場合は各段の任意の k 段と l 段の体積は同

じとする。次式が成り立つ。

$$V_k = V_l \quad (5.6)$$

また、2段以上の装置総体積(V_T)は、各段の体積の和である。

$$V_T = \sum V_k \quad (5.7)$$

③ 反応速度式

エステル化による遊離脂肪酸除去の反応速度式は第3章の(3.7)~(3.10)式で示した。各反応速度定数または反応装置体積を無限大にすると(3.6)式の反応平衡定数が常に各段で成り立ち、次式が成り立ち平衡段となる

$$\frac{C_{\text{org,FAME},k} \cdot C_{\text{aq,W},k}}{C_{\text{org,FFA},k} \cdot C_{\text{aq,MeOH},k}} \rightarrow K_{\text{EDA}} \quad (5.8)$$

同様にエステル交換反応の反応速度式は第4章の(4.8)~(4.13)式で示した。同様に、各反応速度定数または反応装置体積を無限大にすると(4.5)~(4.7)式の反応平衡定数が常に各段で成り立ち、次式が成り立ち平衡段となる。

$$\frac{C_{\text{org,DG},k} \cdot C_{\text{org,FAME},k}}{C_{\text{org,TG},k} \cdot C_{\text{aq,MeOH},k}} \rightarrow K_{\text{TE},1} \quad (5.9)$$

$$\frac{C_{\text{org,MG},k} \cdot C_{\text{org,FAME},k}}{C_{\text{org,DG},k} \cdot C_{\text{aq,MeOH},k}} \rightarrow K_{\text{TE},2} \quad (5.10)$$

$$\frac{C_{\text{aq,GL},k} \cdot C_{\text{org,FAME},k}}{C_{\text{org,MG},k} \cdot C_{\text{aq,MeOH},k}} \rightarrow K_{\text{TE},3} \quad (5.11)$$

エステル化による遊離脂肪酸除去およびエステル交換ともに操作型と評価型の計算をそれぞれ行った。操作型とは、反応温度、メタノール量、触媒濃度、攪拌速度、反応装置体積などの操作条件における、各成分の出口の濃度を求める計算である。一方、評価型の計算は、求める製品の仕様を満たすのに必要な上記の操作条件を決定する計算である。

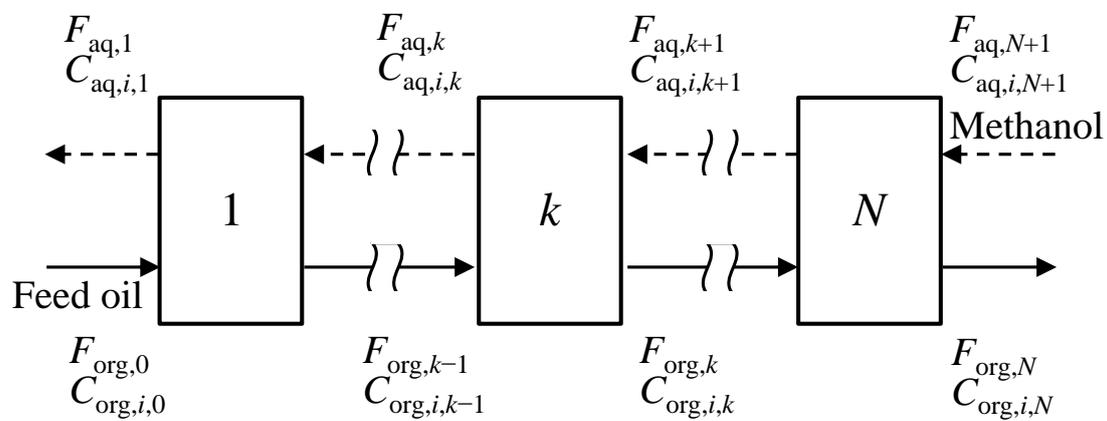


Fig 5.1 Material flows

5.2.2 計算条件

反応装置はエステル化による遊離脂肪酸除去およびエステル交換ともに第2章の **Fig.2.2** の標準型の攪拌槽とし、反応装置体積の変化により反応装置の内径や高さ、攪拌羽の直径・幅・取り付け高さは変化するが、(2.1)式~(2.4)式で示した各寸法の比率は常に成り立つとした。

原料流量はエステル化による遊離脂肪酸除去およびエステル交換ともにバイオディーゼル燃料製品の生産量を 8000ton yr^{-1} とした。一般的なバイオディーゼル燃料製造プロセスのプラントの規模 (Zhang *et al.*, 2003) を参考とした。また、反応初期の分散相滴径は第2章の **Fig.2.3**、**Fig.2.5**、**Fig.2.6** の図中の線を、反応中の分散相滴径の変化は(2.8)式を用いた。

<中和による遊離脂肪酸除去>

中和による遊離脂肪酸除去の計算は第3章の(3.24)式に基づいた必要な原料油の流量のみ計算を行った。

<エステル化による遊離脂肪酸除去>

エステル化による遊離脂肪酸除去の計算条件を **Table 5.1** に示す。原料油として、オレイン酸とトリオレインの混合溶液を用いた。原料油のオレイン酸質量分率を 0.02~1 に変化させた。原料油の遊離脂肪酸濃度によらず、仕様は精製油の遊離脂肪酸の質量分率を 0.01 とした。これは、既往の研究 [Freedman *et al.*, 1984] など多くの研究で、エステル交換前に 0.01 以下にすべきとされているためである。本計算の仮定は第3章と同様である。さらに、既往の研究 [韓, 2012; Nye *et al.*, 1983] より、アルカリ触媒と比較して酸性触媒におけるエステル交換反応速度はきわめて遅いと報告されている。ゆえに、エステル化による遊離脂肪酸除去中にエステル交換反応は起こらないという仮定を追加した。つまり、原料油中のトリオレインが脂肪酸メチルエステルに変化しないとした。

<エステル交換>

エステル交換の計算条件を **Table 5.2** に示す。原料油として、トリオレインもしくはトリオレインとオレイン酸メチルの混合溶液を用いた。仕様は **Table 5.3** に示したバイオディーゼル燃料規格 (The Japan Standard JASO M 360、The

European Union Draft Standard prEN 14214) のグリセリド濃度とし、特にトリグリセリド濃度を選択した。理由は詳しく後述する。グリセリド濃度はオレイン系を仮定した場合の濃度で計算した。本計算の仮定は第 4 章と同様である。

Table 5.1 Calculation conditions and specification of esterification of free fatty acid

Production amount of oil after EDA		[ton yr ⁻¹]	8000
Operating ratio		[-]	0.9
Feed oil			Triolein + Oleic acid
Mass fraction of FFA in feed oil	$x_{\text{FFA},0}$	[-]	0.02 ~ 1
Number of stage	NS_{EDA}	[-]	1 ~
Molar ratio of MeOH/oil	MR_{EDA}	[-]	2 ~ 7.5
Mass ratio of H ₂ SO ₄ /oil	$R_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	[-]	0.03
Reaction temperature	T_{EDA}	[K]	333
Stirring velocity	N_{EDA}	[hr ⁻¹]	3.6×10 ⁴
<i>Specification</i>			
Mass fraction of FFA after EDA	$x_{\text{FFA,EDA}}$	[-]	0.01

Table 5.2 Calculation conditions and specification of transesterification

Feed oil			Triolein
Number of stage	NS_{TE}	[-]	1 ~
Molar ratio of MeOH/oil	MR_{TE}	[-]	3 ~
Catalyst			NaOH
Concentration of NaOH in water phase	$C_{\text{aq,NaOH}}$	[kmol m ⁻³]	0.23 ~ 1.41
Mass ratio of NaOH/oil	R_{NaOH}	[-]	0.05 ~ 0.015
Reaction temperature	T_{TE}	[K]	293 ~ 333
Stirring velocity	N_{TE}	[hr ⁻¹]	1.8×10 ⁴ ~ 3.6×10 ⁴
<i>Specification</i>			
Mass fraction of TG	$x_{\text{TG,TE}}$	[-]	0.002

Table 5.3 Biodiesel standards specifying glycerides contents

Biodiesel fuel standard		
	Japan standard	JASO M 360
	EU standard	prEN 14214
	$x_{\text{org},i}$	$(C_{\text{org},i})$
	[-]	[kmol m ⁻³]
TG	< 0.0020	(< 0.0021)
DG	< 0.0020	(< 0.0029)
MG	< 0.0080	(< 0.0204)

5.3 結果と考察

5.3.1 エステル化による遊離脂肪酸除去

5.3.1.1 平衡段モデル

ここでは、まず平衡段のときの結果を示した。**Fig.5.2**にメタノール/原料油モル比 7.5 の場合の遊離脂肪酸除去における遊離脂肪酸の除去効果について示す。すべての結果は対角線より下であり、遊離脂肪酸除去により遊離脂肪酸が除去された。原料油中の遊離脂肪酸の濃度が増加すると前処理後に残存する遊離脂肪酸量も増加した。1 段の場合で原料油の遊離脂肪酸が 0.11 のとき、遊離脂肪酸除去後の遊離脂肪酸質量分率は約 0.01 だった。これは、第 3 章における実験結果と一致しており、計算結果が妥当であることが分かった。反応装置の向流多段化により、前処理後の遊離脂肪酸質量分率は小さくなった。さらに、段数を増加すると前処理後の遊離脂肪酸質量分率はより小さくなり、1 段から 2 段になった場合が最も効果が大きかった。平衡結果からは、メタノール/原料油モル比が 7.5 の場合では、原料油の遊離脂肪酸質量分率が 0.11 までは 1 段で、0.33 までは 2 段で、0.66 までは 3 段で、それ以上は 4 段で仕様を満たす前処理が行えた。

Fig.5.3に仕様である前処理済み油遊離脂肪酸質量分が 0.01 を満たす場合に必要メタノール量を示す。原料油中の遊離脂肪酸の濃度が増加すると必要なメタノール量も増えた。反応装置の向流多段化により、必要なメタノール量は大きく減少した。さらに、段数を増えるにつれ、必要なメタノール量も減少した。1 段から 2 段になった場合が最も効果が大きかった。

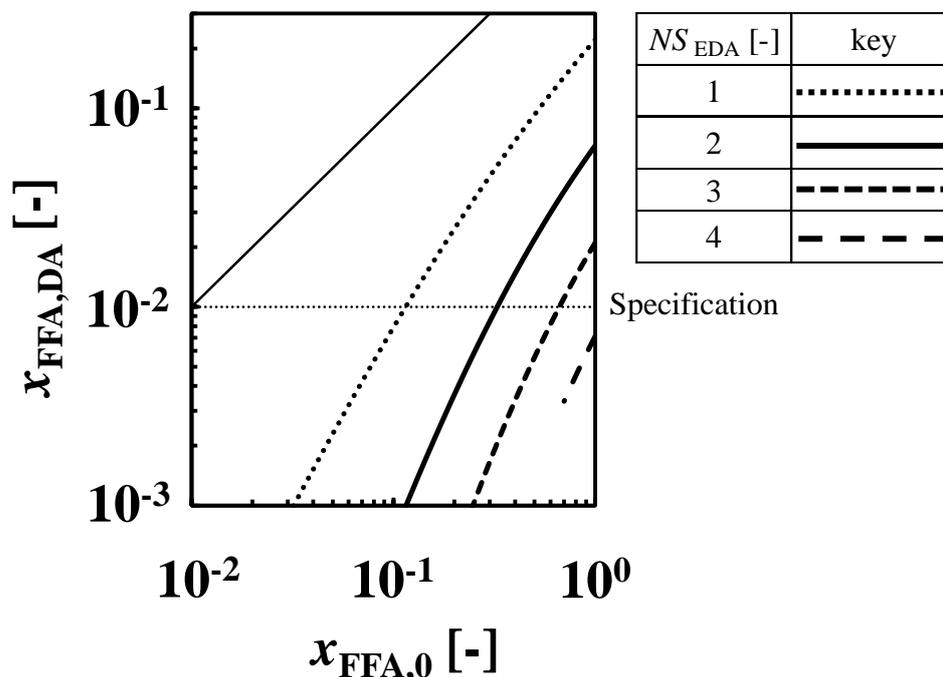


Fig.5.2 Effects of reactor staging and number of reactor on mass fraction of free fatty acid after deacidification; $MR_{\text{EDA}}=7.5$, $T_{\text{EDA}}=333\text{K}$ and $V_k=\infty$

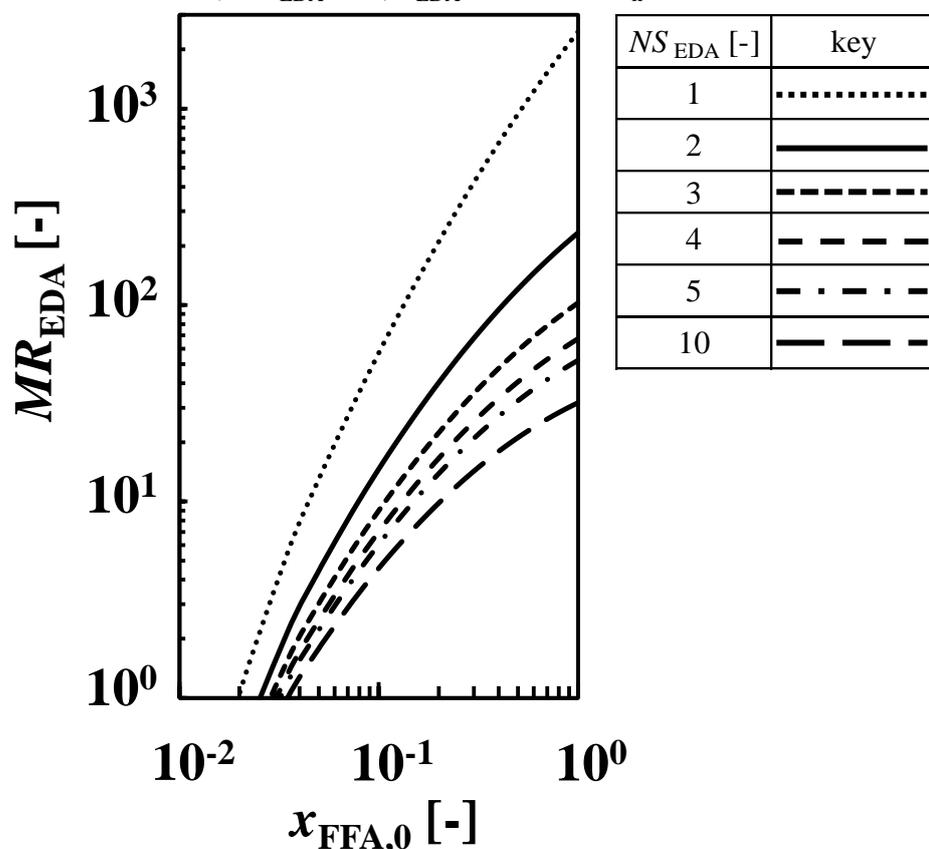


Fig.5.3 Effects of reactor staging and number of reactor on methanol amount to meet biodiesel standard; $T_{\text{EDA}}=333\text{K}$ and $V_k=\infty$

5.3.1.2 反応速度モデル

<メタノール量・原料油の遊離脂肪酸濃度の影響>

反応速度モデルを用いて装置体積が与える影響を中心に検討した。**Fig.5.4** は **Fig.5.3** の結果の1部（1段・2段の結果）に2段における各段の装置体積を変化させた結果を追加した図である。各段の装置体積の増加により必要なメタノール量は減少した。各段の装置体積が大きくなるにつれ平衡段の結果に近づいた。また、メタノール量が多い条件においては各段の装置体積の影響は小さくなった。これは、メタノールが過剰な条件化においては反応が速やかに進行するために滞留時間の影響が受けにくくなるためである。

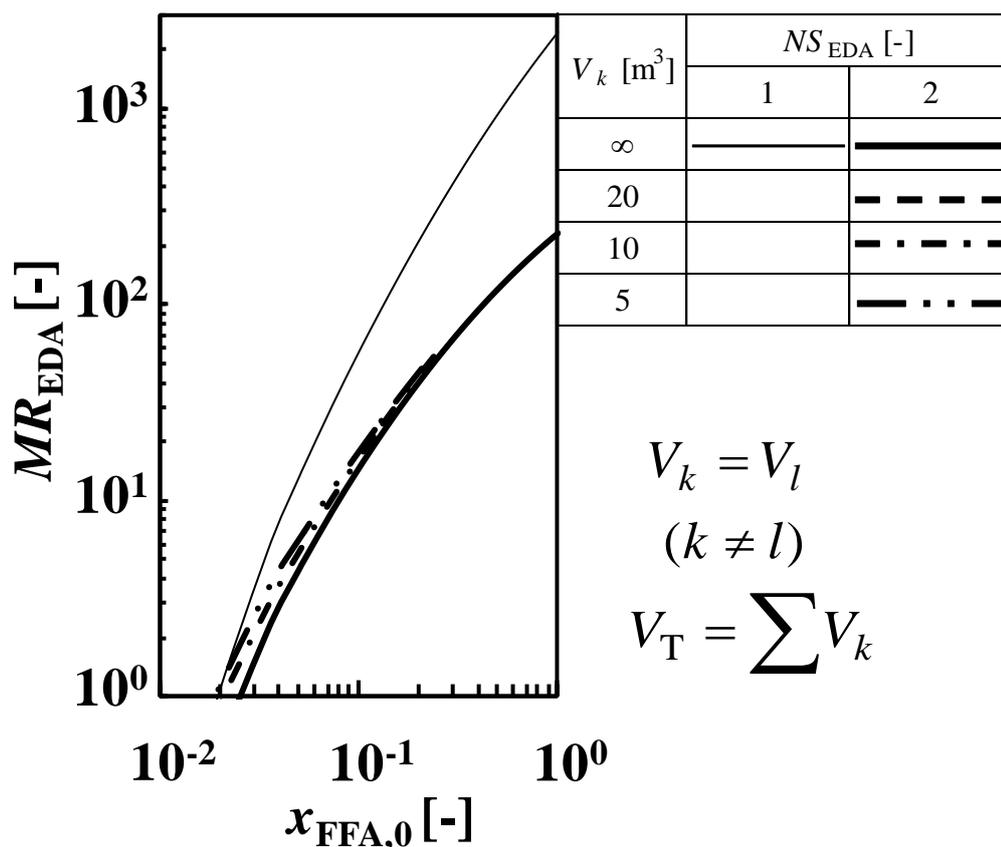


Fig.5.4 Effects of reactor staging and volume of each reactor on methanol amount to meet biodiesel standard; $T_{EDA}=333K$

ついで、特徴的なメタノール/原料油モル比の値を選択し結果を比較した。**Fig.5.5~ Fig.5.7** にメタノール/原料油モル比をそれぞれ 7.5、6、2 における装置総体積を示す。ここでは、各段の装置体積は同様とした。メタノール/原料油モル比が 7.5 は第 3 章における実験と同様の条件、メタノール/原料油モル比 6 は Zhang *et al* (2003) が検討したプロセスにおける値、メタノール/原料油モル比 2 は上記の既往の研究よりもメタノール量を減らした場合の 1 例として計算を行った。図中の縦の点線は平衡段を仮定した場合の仕様を満たす最大の原料油の遊離脂肪酸質量分を示す。向流多段化や段数の増加により装置総体積は大きく減少した。装置総体積が小さいと初期建設コストが減少するだけでなく、平均滞留時間が短くなり結果として反応に必要なエネルギーが小さくなる。

必要なメタノール量が減少すると装置体積は増加した。特に、メタノール/原料油モル比 2 まで下げると装置総体積は大きく増加した。しかし、非食用油に含まれる遊離脂肪酸の質量分率は 0.15 以下である油が多いため、段数を 2 段にすることで遊離脂肪酸を除去することが可能だった。より遊離脂肪酸濃度が高い原料油を使用する場合には、プロセスは複雑にはなるが、数十 m^3 の反応装置を 2~4 段程度の向流多段反応装置により操作が可能であった。

Fig.5.8 に原料油中の遊離脂肪酸質量分率が 0.1 のときの段数と装置総体積の関係を示す。向流多段化および段数の増加により装置総体積は大きく減少した。

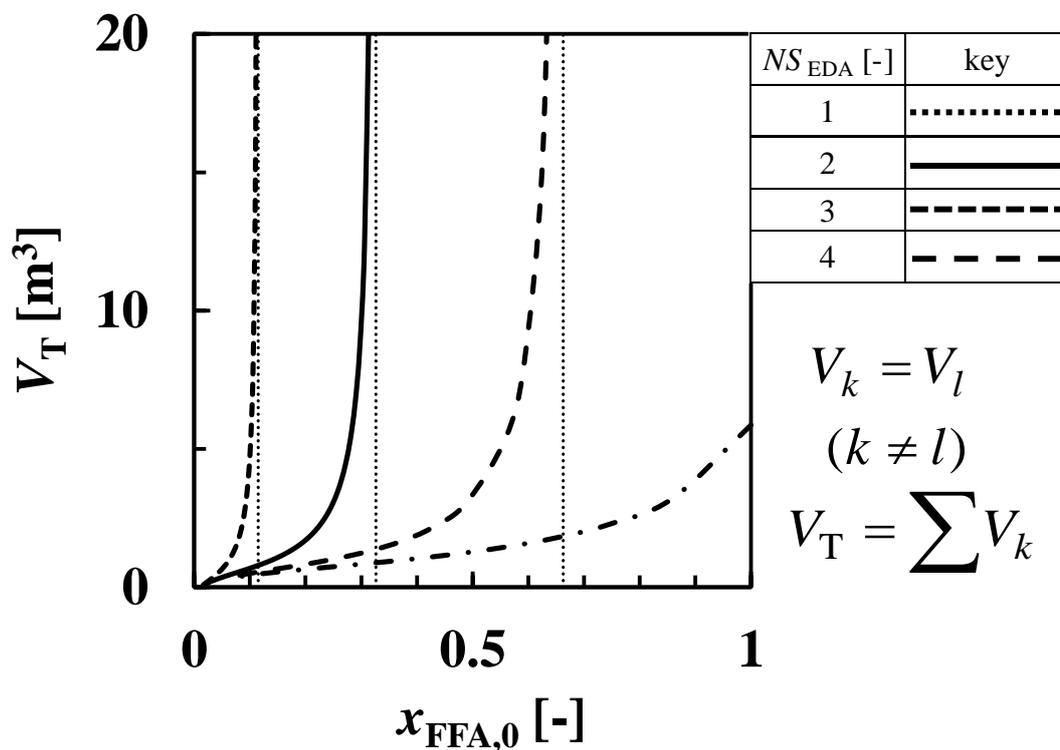


Fig.5.5 Effects of reactor staging and number of reactor on total reactor volume to meet biodiesel standard; $MR_{EDA}=7.5$ and $T_{EDA}=333K$

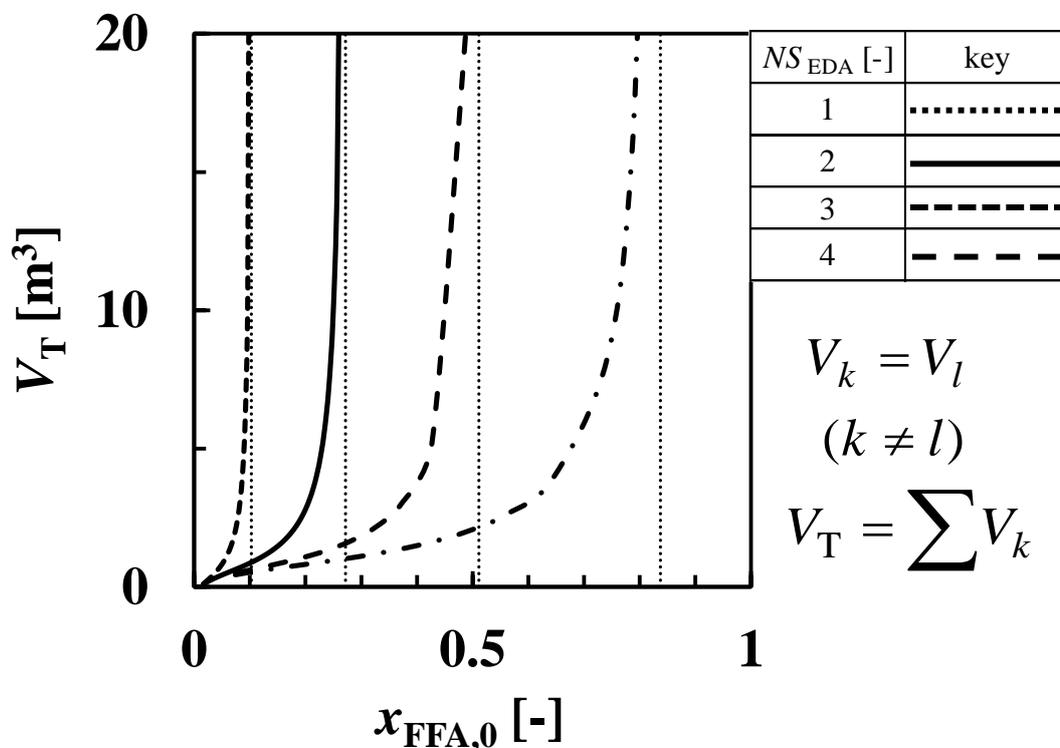


Fig.5.6 Effects of reactor staging and number of reactor on total reactor volume to meet biodiesel standard; $MR_{EDA}=6$ and $T_{EDA}=333K$

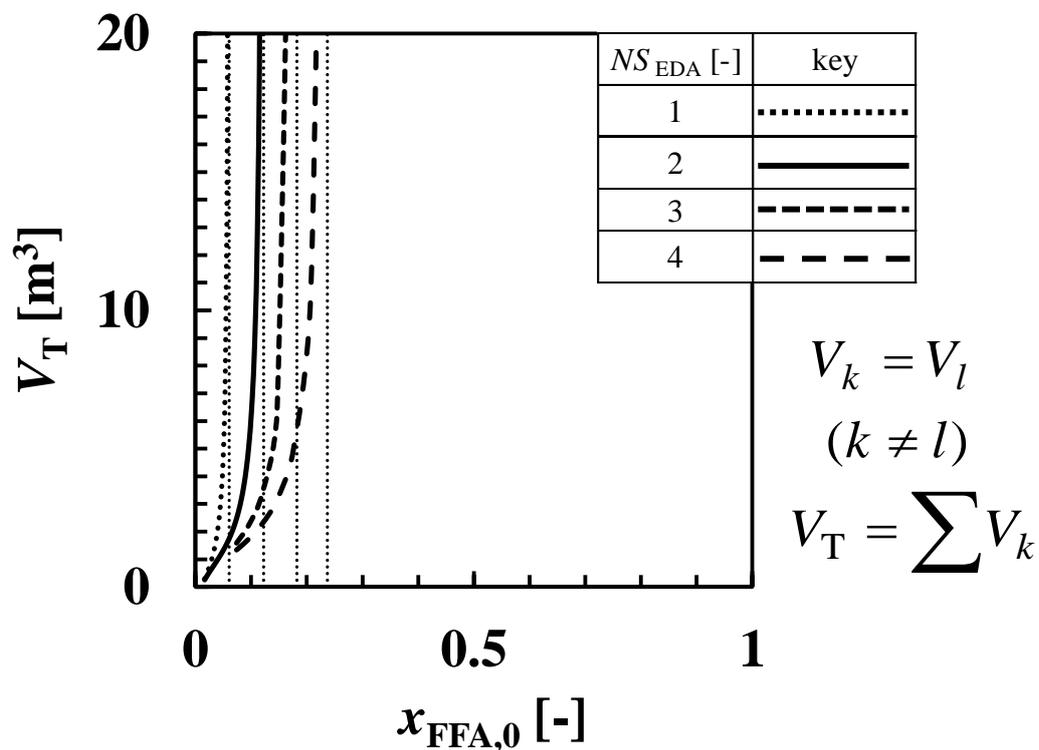


Fig.5.7 Effects of reactor staging and number of reactor on total reactor volume to meet biodiesel standard; $MR_{EDA}=2$ and $T_{EDA}=333K$

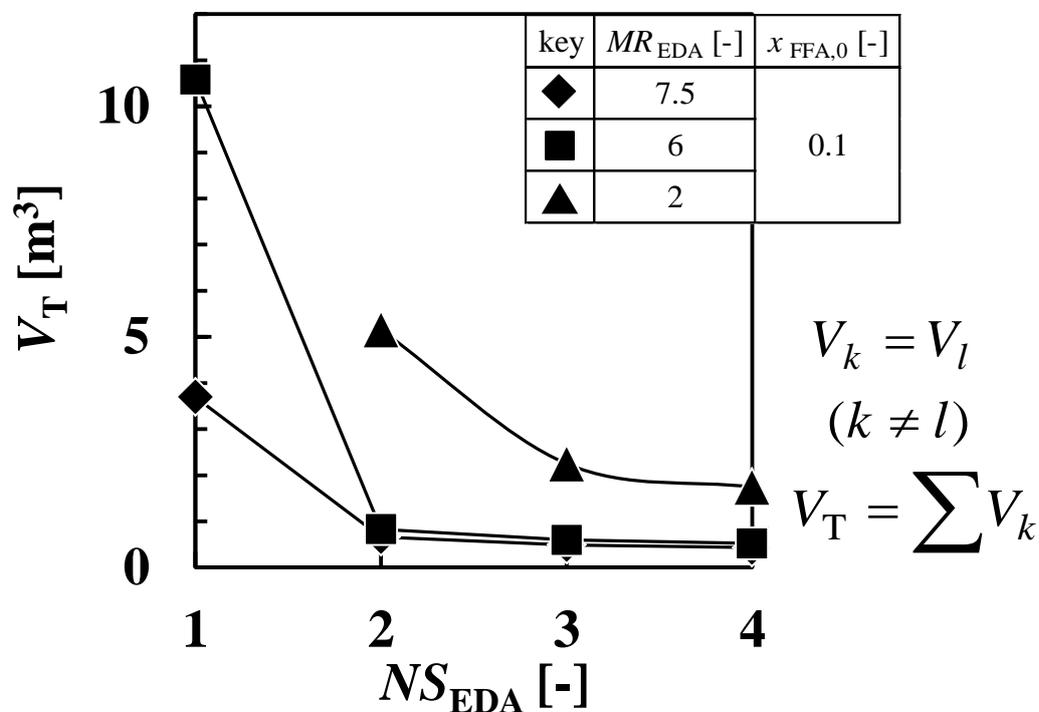


Fig.5.8 Effects of number of reactor on reactor volume to meet biodiesel standard for two-stage reactor; $T_{EDA}=333K$

<各段の体積比の影響>

ここでは各段の装置体積を変化させたときの装置総体積の影響を検討した。段数が2段のときに1段目の体積(V_1)と2段目の体積(V_2)を変化させた場合の総体積を検討した。**Fig.5.9**に1段と2段の装置体積比が装置総体積に与える影響を示す。 $V_{T,MIN}$ は装置体積比を変化させたときの装置総体積の最小値を表し、縦軸は、 $V_{T,MIN}$ に対する各条件における装置総体積である。例として、メタノール/原料油モル比7.5で原料油の遊離脂肪酸質量分率が0.05と0.11について計算を行った。これらはそれぞれ粗パーム油と粗ジャトロファ油に含まれる遊離脂肪酸の質量分率である。どちらの場合も、 V_1/V_2 の値が1.0のときに装置総体積が最小値となった。つまり、遊離脂肪酸除去においては、各段の装置体積が一定のときの装置総体積が最小だった。

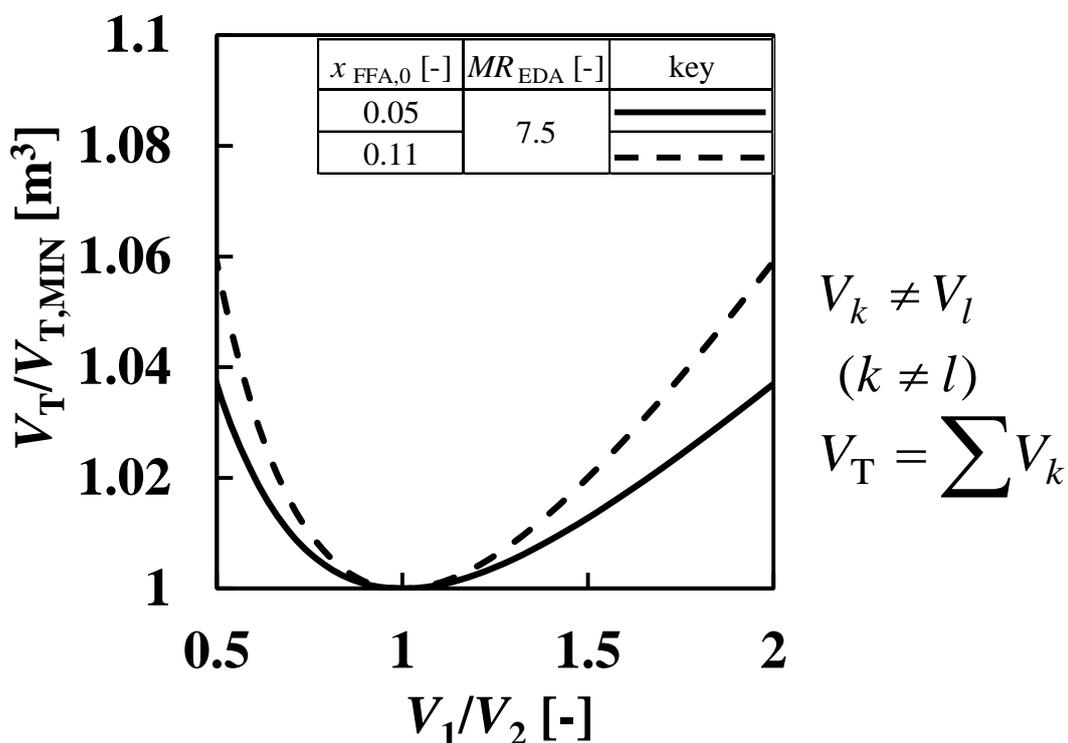


Fig.5.9 Effects of ratio of first reactor volume to second reactor volume on total reactor volume to meet biodiesel standard for two-stage reactor; $T_{EDA}=333K$

5.3.1.3 遊離脂肪酸除去におけるエステル化法と中和法の比較

Fig.5.10 に原料油の遊離脂肪酸質量分率を変化させたときの遊離脂肪酸除去におけるエステル化法および中和法が必要なメタノール量および原料油量に与える影響を示す。原料油の遊離脂肪酸質量分率の増加により、エステル化による遊離脂肪酸除去においては、必要なメタノール量が増加するが必要な原料油量は変わらない。一方、中和による遊離脂肪酸除去においては、必要な原料油量が増加するがメタノールは使用しない。原料油の遊離脂肪酸濃度が高い原料油を使用する場合はエステル化法が適していることが分かった。原料油の種類により価格や遊離脂肪酸濃度が変化するために適切に選択する必要がある。

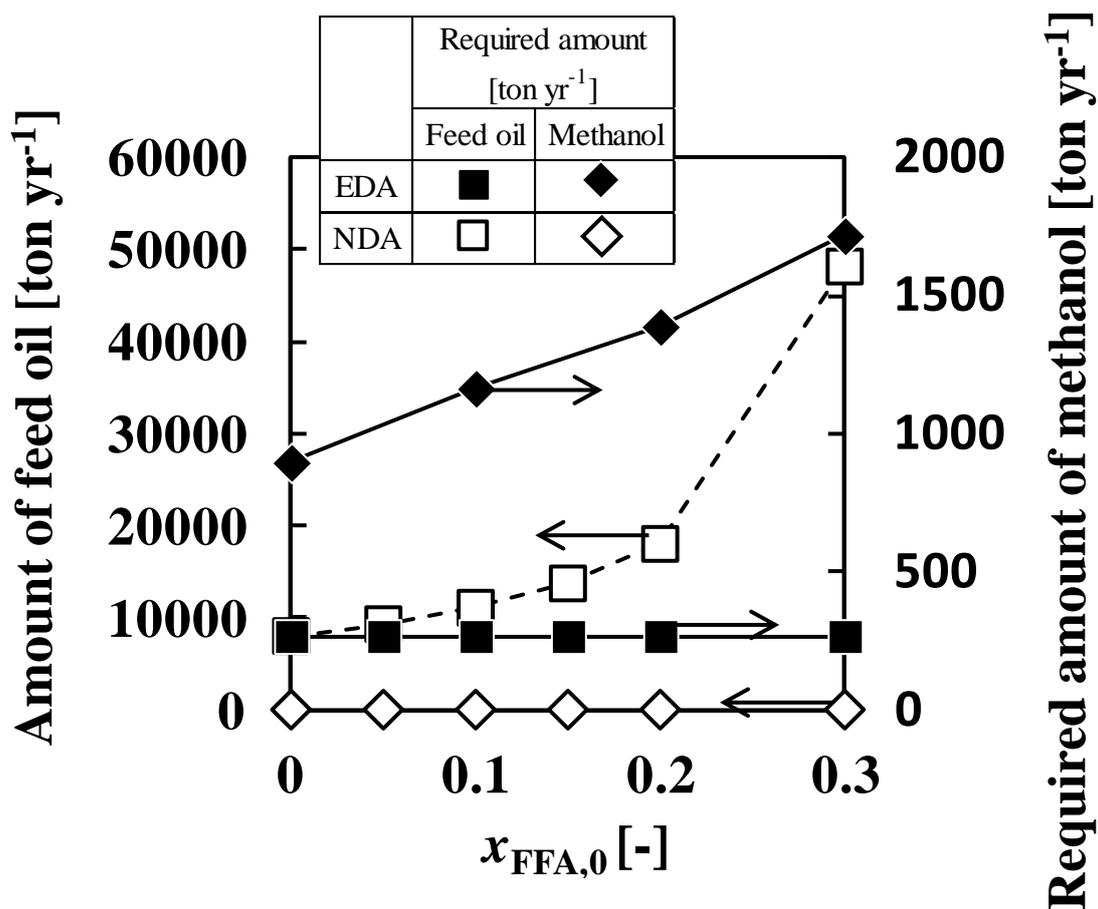


Fig.5.10 Effects of deacidification method on required amount of feed oil and methanol

5.3.2 エステル交換

5.3.2.1 平衡段モデル

Fig.5.11 に1段のときのトリグリセリド・ジグリセリド・モノグリセリド濃度を示す。トリグリセリド濃度に比べ、ジグリセリド・モノグリセリド濃度は大変小さくなった。**Table 5.3** と比較すると、トリグリセリド濃度が規格を満たせば必然的にジ・モノグリセリド濃度も規格をみたした。**Table 5.3** のバイオディーゼル燃料規格の中で、特にトリグリセリド濃度に関する制限が重要であった。ゆえに、ここからはトリグリセリド濃度に着目して検討した。

Fig.5.12 に1段と2段のときのメタノール量と反応温度がトリグリセリド濃度に与える影響を示す。1段の場合と比べ、2段ではトリグリセリド濃度が大きく減少した。反応装置の向流多段化により、同じトリグリセリド濃度を得るために必要な温度・メタノール量が大きく下がった。1例として、1段 333K の場合と2段 313K のトリグリセリド濃度がほぼ一致した。向流多段化により約 20K 温度が下がった。

Fig.5.13 に仕様であるトリグリセリド濃度 0.002kmol m^{-3} を満たした場合の、各段数における反応温度と必要なメタノール量を示す。1段から2段へと反応装置の向流多段化により、反応温度と必要なメタノール量が大きく下がった。段数が増えるにつれて、反応温度と必要なメタノール量ともに減少したが、効果は段々に小さくなった。段数が10段とすれば、303K と常温に近い温度での反応も可能であった。

k 段における収率および純度を下記の式で定義した。

$$Y_{\text{FAME},k} = \frac{F_{\text{org},k} \cdot C_{\text{org,FAME},k}}{F_{\text{org},1} \cdot C_{\text{org,FAME},1}} \quad (5.12)$$

$$P_k = \frac{F_{\text{org},k} \cdot C_{\text{org,FAME},k}}{\sum_i (F_{\text{org},k} \cdot C_{\text{org},i,k})} \quad (5.13)$$

Fig.5.14 に1例として2段、323K、メタノール/原料油モル比4.2の場合の、1段目と2段目の各成分の濃度・収率・純度を示す。向流多段化により反応温度が333Kから323Kにメタノール/原料油モル比が6から4.1に減少し、得られたバイオディーゼル燃料の製品は仕様を満たした。1段目において、収率は0.8以上となり、ほとんどのトリグリセリドが反応した。1段目ではメタノール濃度は

下がっており、収率を上げるためだけならばメタノール濃度はそれほど高くな
くとも良かった。しかし、仕様を満たしてはならずさらなる反応が必要だった。
2 段目で収率・純度ともに約 1 となった。純度を上げるためには 100%メタノー
ルもしくは 100%に近い高い濃度のメタノールと反応させる必要があった。

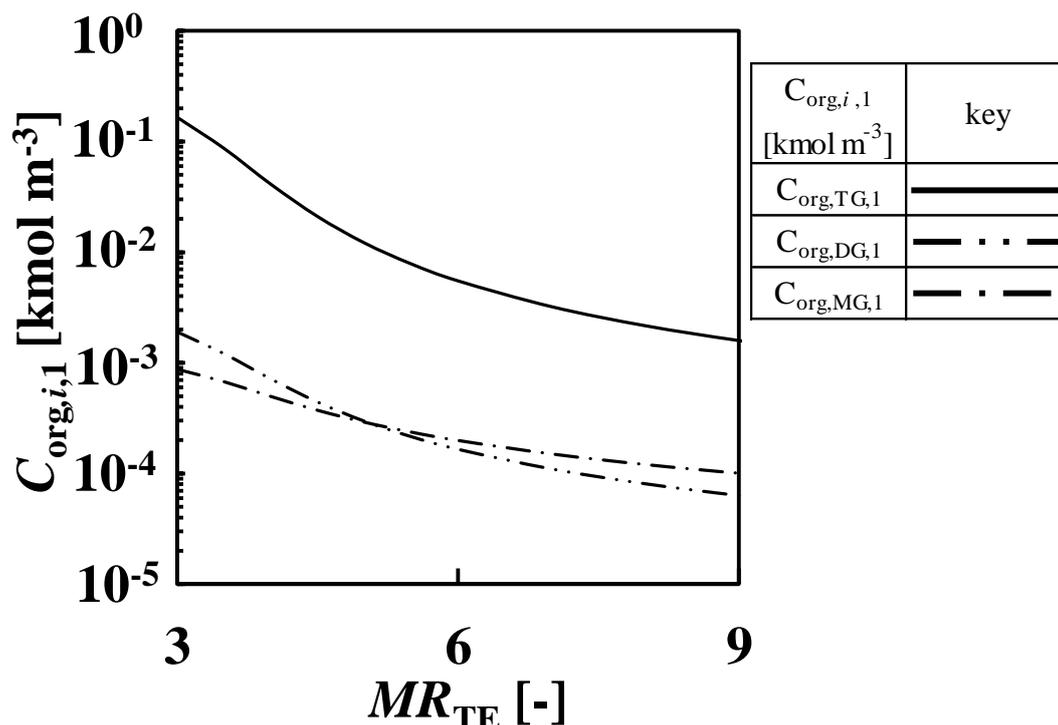


Fig.5.11 Comparison of concentration of triglycerides to di- and monoglyceride;

$T_{TE}=333K, NS_{TE}=1$ and $V_k=\infty$

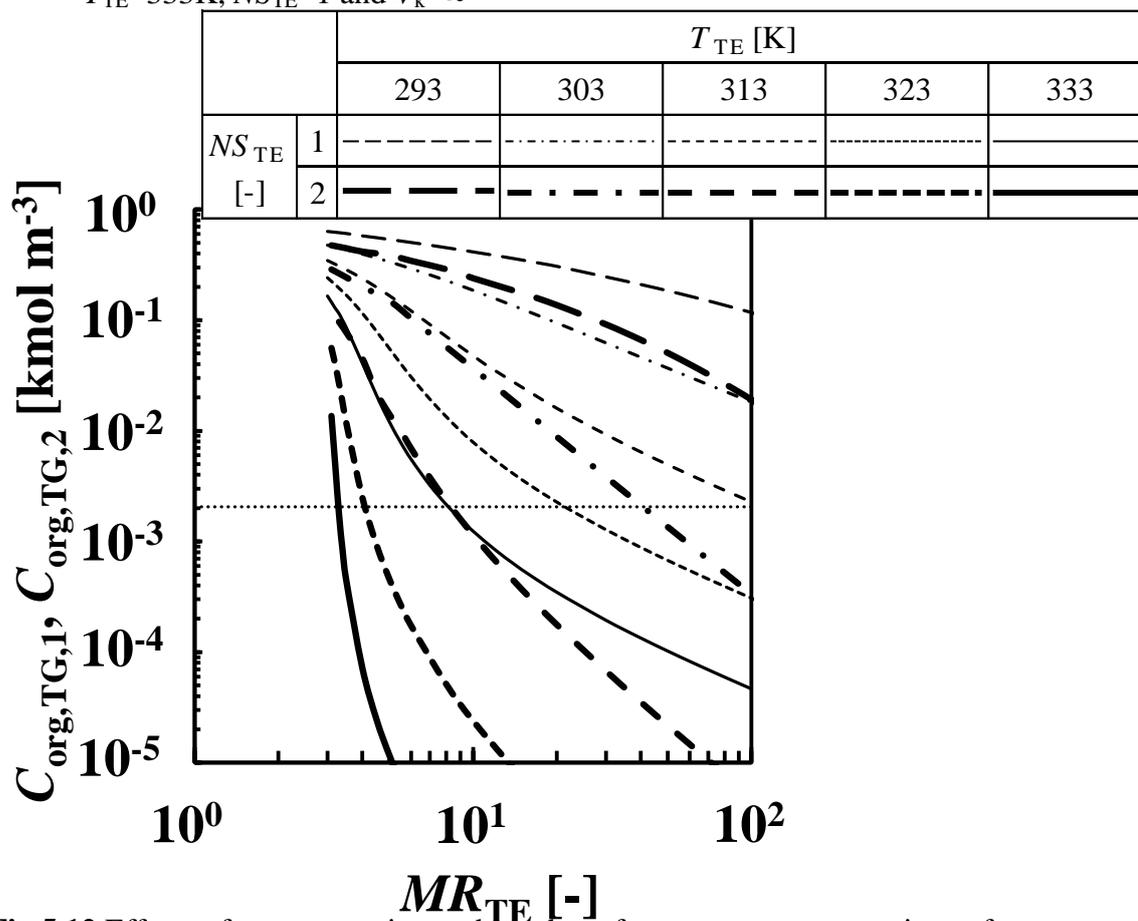


Fig.5.12 Effects of reactor staging and number of reactor on concentrations of

triglyceride; $V_k=\infty$

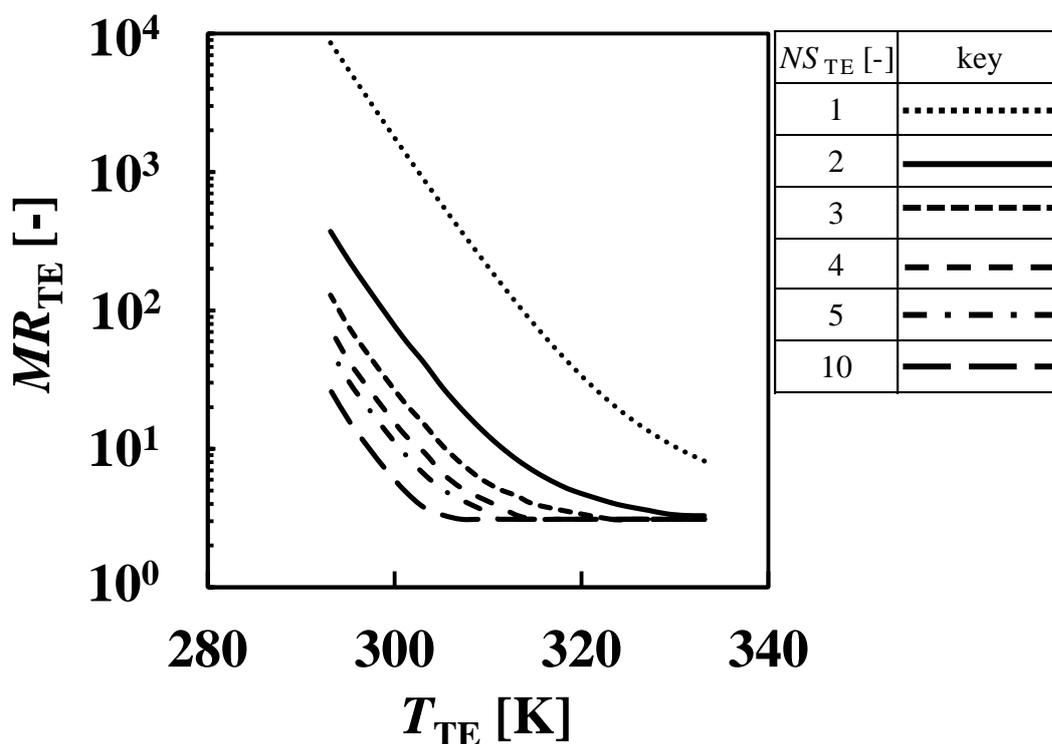


Fig.5.13 Effects of number of reactor on required methanol amount to satisfy biodiesel standards; $V_k=\infty$

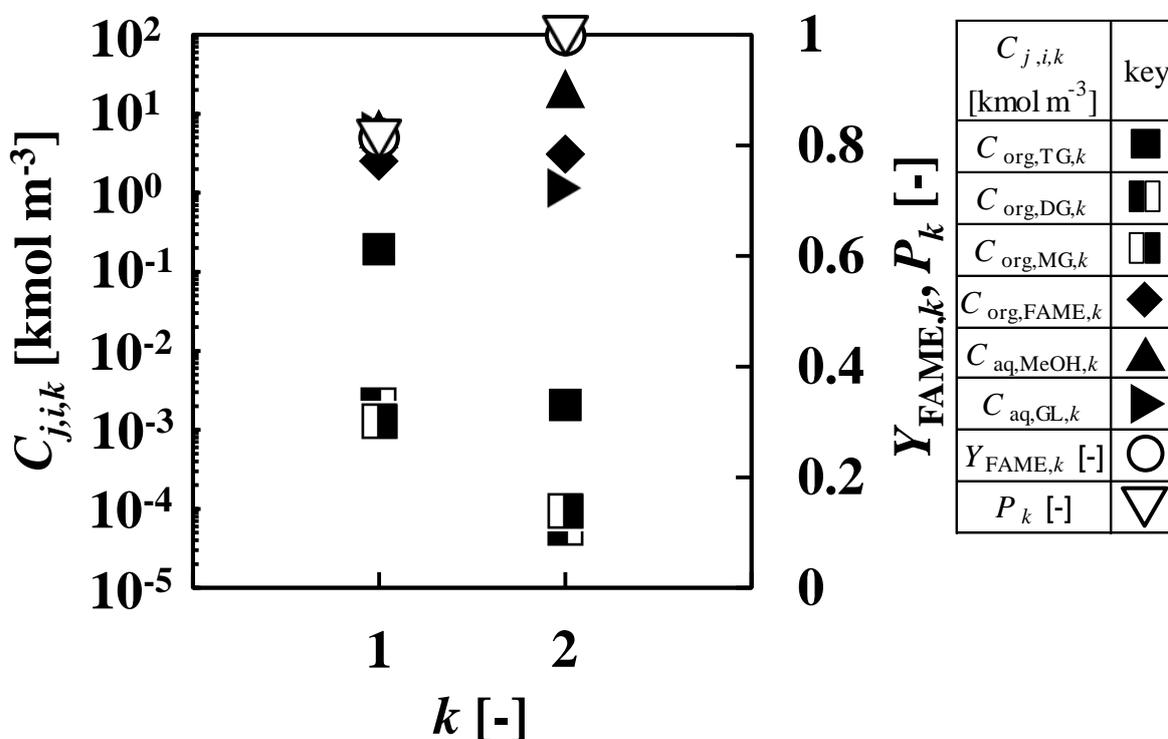


Fig.5.14 One example of calculation results; $NS_{TE}=2$, $T_{TE}=323K$, $MR_{TE}=4.1$ and $V_k=\infty$

5.3.2.2 反応速度モデル

<反応温度・メタノール量の影響>

反応速度モデルを用いて装置体積が与える影響を中心に検討した。**Fig.5.15** は **Fig.5.13** の結果の1部（1段・2段の結果）に2段における各段の装置体積を変化させた結果を追加した図である。各段の装置体積の増加により必要なメタノール量は減少した。各段の装置体積が大きくなるにつれ平衡段の結果に近づいた。また、メタノール量が多い条件においては各段の装置体積の影響は小さくなった。これは、メタノールが過剰な条件化においては反応が速やかに進行するために滞留時間の影響が受けにくくなるためである。

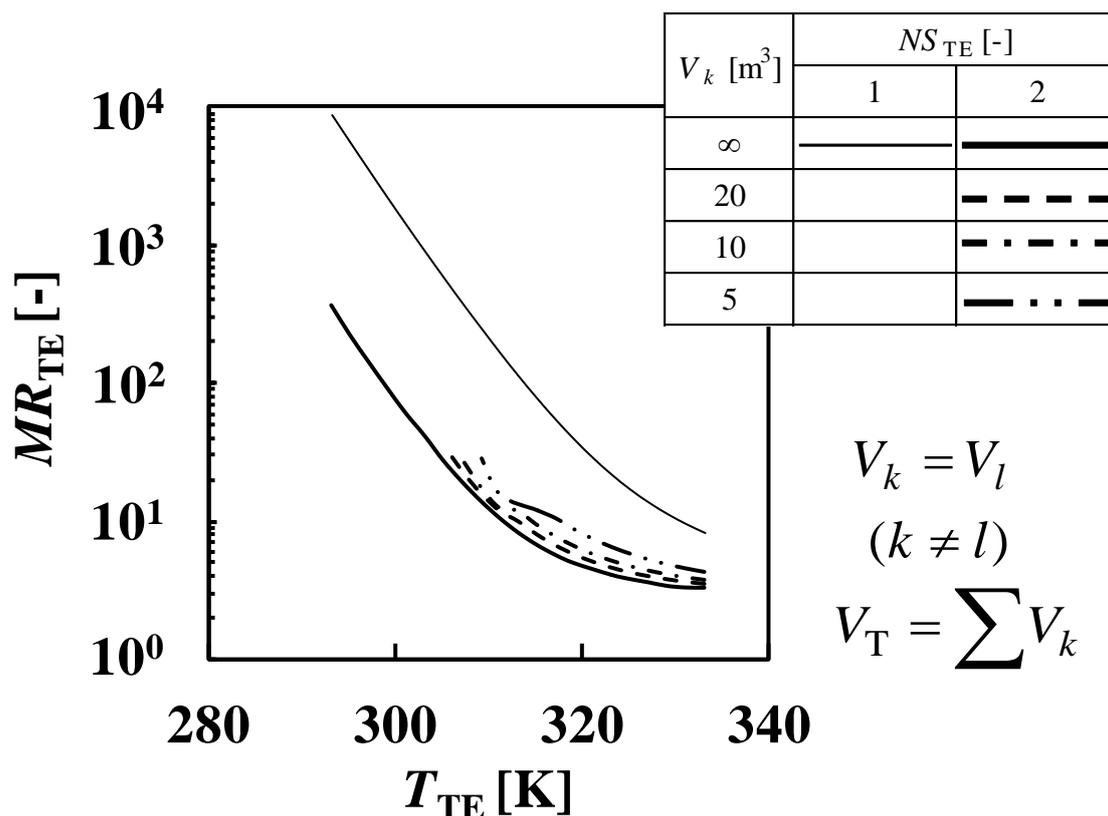


Fig.5.15 Effects of reactor staging and volume of each reactor on methanol amount to meet biodiesel standard; $C_{aq,NaOH}=0.94\text{kmol m}^{-3}$ and $N_{TE}=3.6\times 10^4\text{h}^{-1}$

ついで、**Fig.5.16** に反応温度とメタノール/原料油モル比が装置総体積に与える影響を示す。装置総体積 (V_T) は同様に各段の体積の和で、ここでは各段の装置体積は同じとした。反応装置の向流多段化により装置総体積は減少した。メタノール/原料油モル比 12 で装置体積が大きく変化したのは、分散相滴径がここを境に変化すると仮定したためである。メタノール量については、少ない場合は反応性が悪く必要な体積が大きくなるが、メタノールが過剰に供給されると装置総体積は大きくなった。温度が減少すると反応装置の総体積は大きく増加した。

Fig.5.17 に段数が装置総体積に与える影響を示す。段数の増加により装置総体積は大きく減少した。ここでも 1 段から 2 段への向流多段化が最も装置総体積に与える影響が大きかった。段数の増加により装置は複雑化するため 2 段で操作することが良いと考えられる。

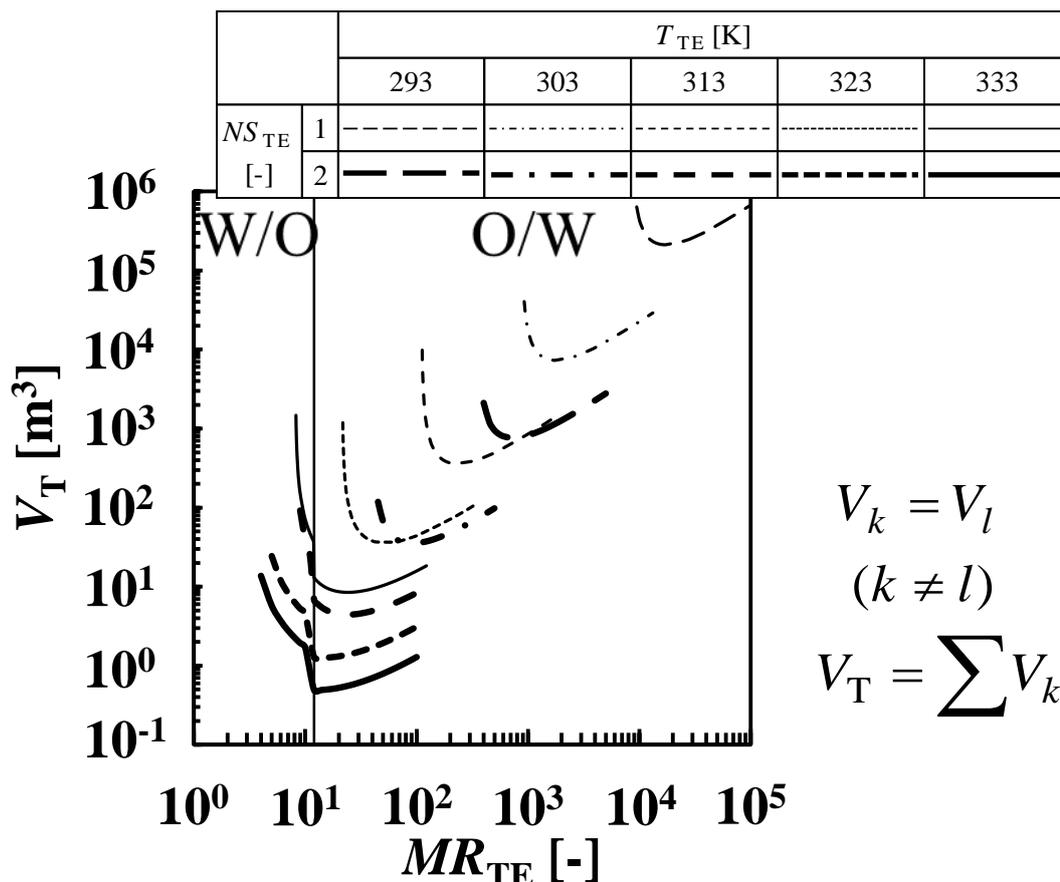


Fig.5.16 Effects of reactor staging and number of reactor on total reactor volume to meet biodiesel standard; $C_{aq,NaOH}=0.94\text{kmol m}^{-3}$ and $N_{TE}=3.6\times 10^4\text{h}^{-1}$

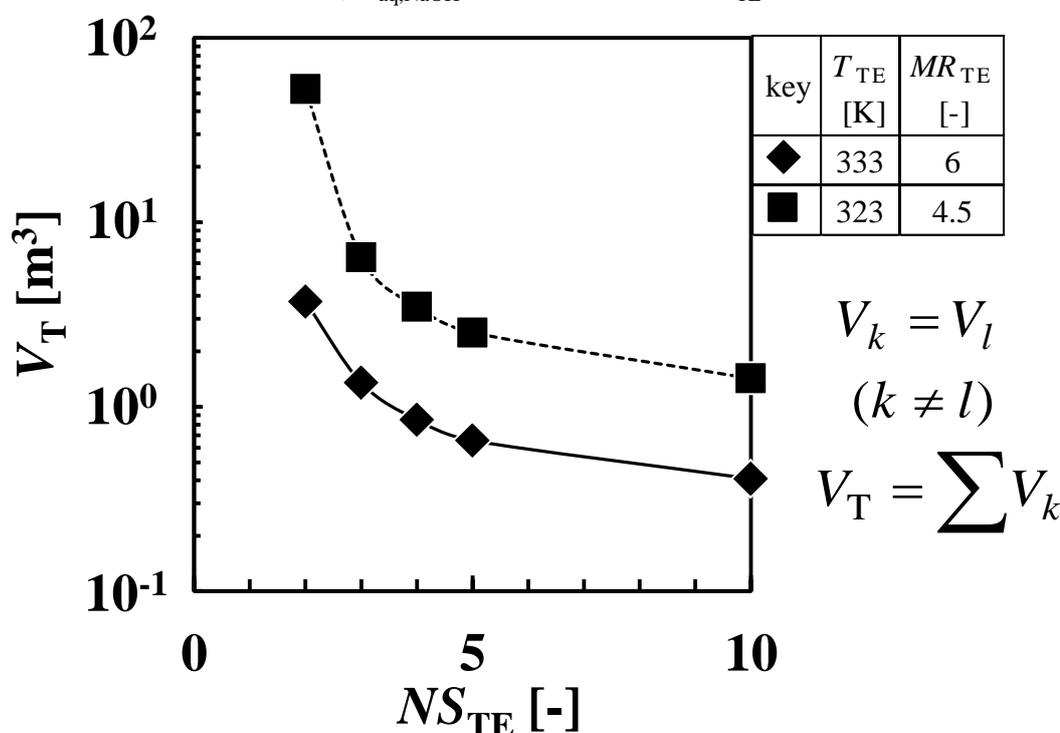


Fig.5.17 Effects of number of reactor on total reactor volume to meet biodiesel standard; $C_{aq,NaOH}=0.94\text{kmol m}^{-3}$ and $N_{TE}=3.6\times 10^4\text{h}^{-1}$

＜触媒濃度・攪拌速度・原料油流量の影響＞

Fig.5.18 に水相中の触媒濃度が装置総体積に与える影響を示す。触媒濃度の増加により装置総体積は減少した。1段においては触媒濃度がわずかに変化するだけで装置総体積は大きく変化するために、副反応による触媒量の減少の影響を強く受けることが予想される。一方、2段の場合は、大きな変化が見られないために、反応中の触媒の消費という問題に対してもより対処しやすいと考えられる。

Fig.5.19 に攪拌速度が装置総体積に与える影響を示す。攪拌速度の増加により装置総体積は減少した。1段においては触媒濃度がわずかに変化するだけで装置総体積は大きく変化するが、2段においてあまり影響はなかった。原料油のトリグリセリドは粘度が高いために装置体積が大きくなるにつれて完全混合にするのが難しいが、2段に向流多段化することにより、より操作しやすくなると考えられる。

Fig.5.20 に原料油流量が装置総体積に与える影響を示す。原料油流量と装置総体積は比例関係であった。これは、本研究において、反応装置の各比が同様という仮定をおいているために、反応装置のスケールアップの影響が出ないためである。計算結果の確認の1つとして示した。

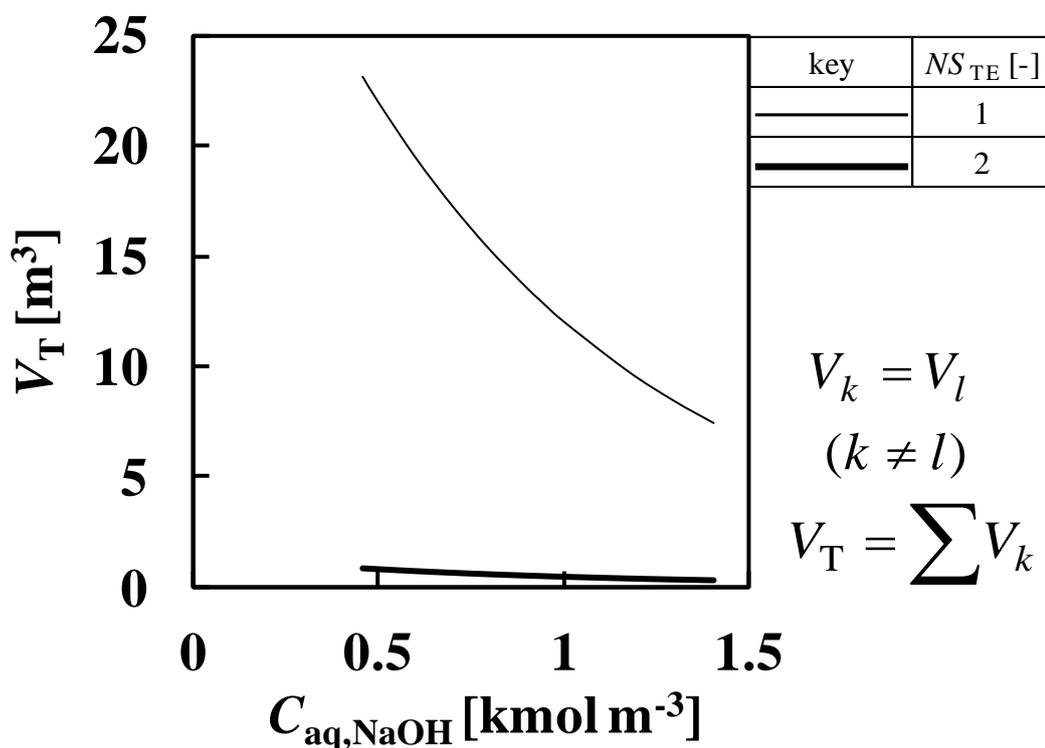


Fig.5.18 Effects of catalyst concentrations in aqueous phase on total reactor volume to meet biodiesel standard; $T_{TE}=333K$ and $N_{TE}=3.6 \times 10^4 h^{-1}$

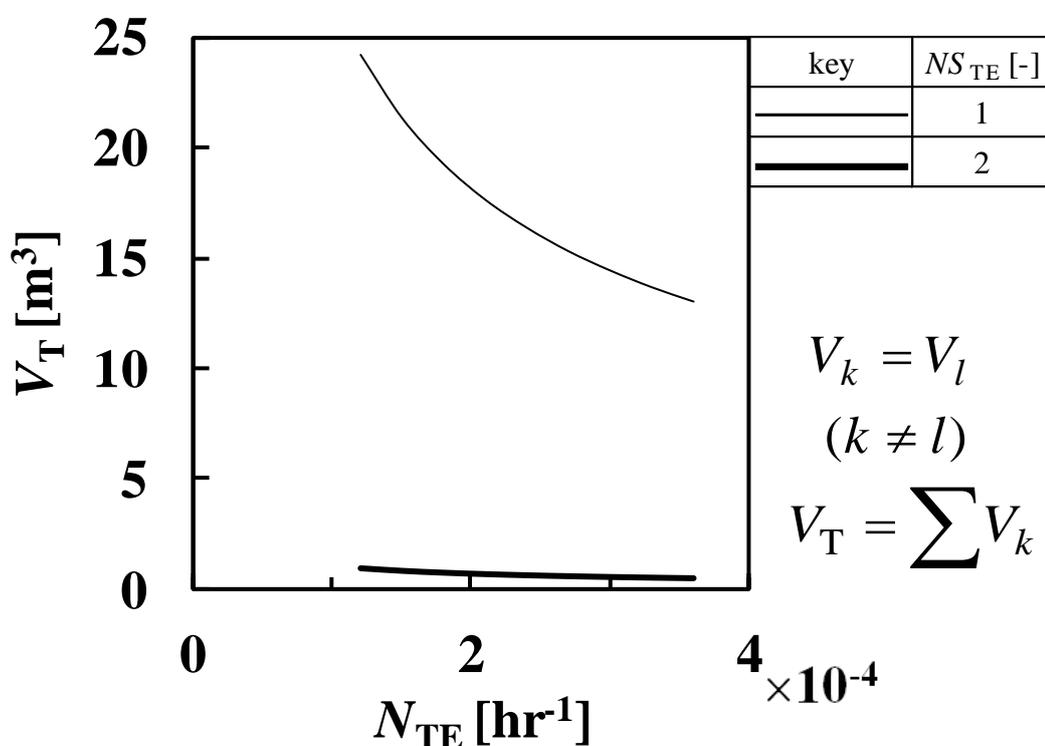


Fig.5.19 Effects of stirring velocity to meet biodiesel standard; $T_{TE}=333K$ and $C_{aq,NaOH}=0.94 kmol m^{-3}$

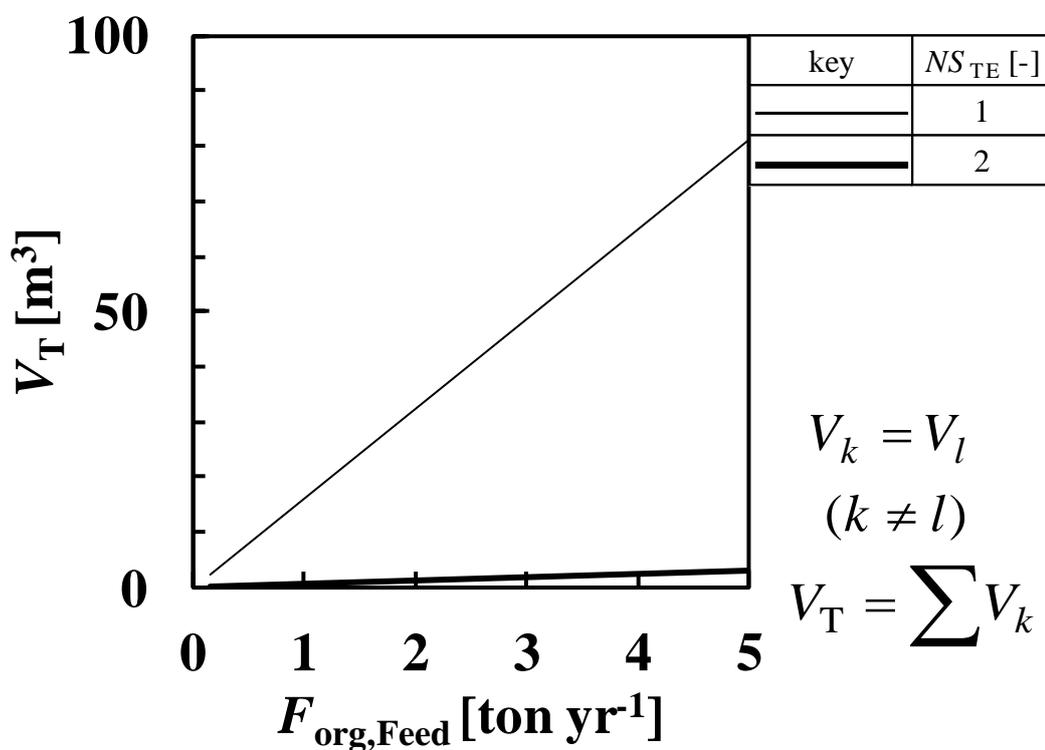


Fig.5.20 Effects of volumetric flow rate of feed oil on total reactor volume to meet biodiesel standard; $T_{TE}=333K$, $C_{aq,NaOH}=0.94kmol\ m^{-3}$ and $N_{TE}=3.6\times 10^4h^{-1}$

<各段の装置体積比の影響>

段数が2段のときに1段の装置体積(V_1)と2段の装置体積(V_2)を変化させた場合の装置総体積を検討した。**Fig.5.21**に1段と2段の装置体積比が装置総体積に与える影響を示す。ここでも、 $V_{T,MIN}$ は装置体積比を変化させたときの装置総体積の最小値を表し、縦軸は、 $V_{T,MIN}$ に対する各条件における装置総体積である。例として、293K~333Kまでの各温度と平衡段を仮定した場合に必要なメタノール量の2倍程度のメタノール/原料油モル比で計算を行った。 V_1/V_2 の値が1.0~1.1の間ときに装置総体積が最小値となった。一方、最小となった装置総体積と $V_1/V_2=1.0$ のときの総体積はほぼ同じであった。1段目の装置体積がわずかに大きい場合が装置総体積は最小であるが、各段の装置体積が同じ反応装置で十分であった。

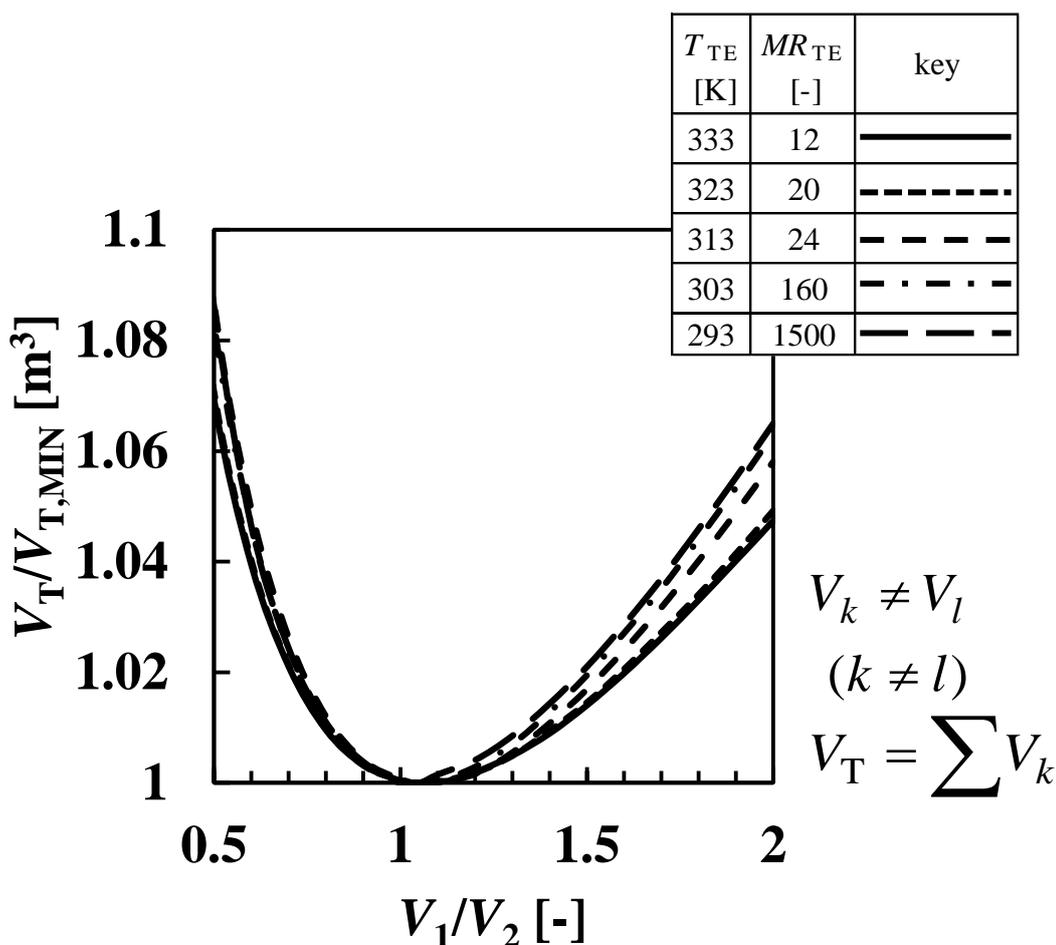


Fig.5.21 Effects of ratio of first reactor volume to second reactor volume on total reactor volume to meet biodiesel standard for two-stage reactor; $NS_{TE}=2$, $C_{aq,NaOH}=0.94\text{kmol m}^{-3}$ and $N_{TE}=3.6 \times 10^4\text{h}^{-1}$

5.3.3 一般的な既存プロセスとの比較

<一般的な既存プロセス>

Fig.5.22 にバイオディーゼル燃料製造における一般的な既存プロセスを示す。原料油は精製油を使用するため、遊離脂肪酸除去は必要ではない。エステル交換を行い、原料のグリセリドを脂肪酸メチルエステルに反応させる。最後に、分相後に有機相を水洗しバイオディーゼル燃料を得る。

水相は第 1 章で説明した一般的な既存プロセスを参考にし、まず中和によりアルカリを除去する。ついで、蒸留でメタノール・水・グリセリンを回収する。メタノールの一部はリサイクルする。

Fig.5.23(a)に既往のバイオディーゼル燃料製造反応プロセスにおける精製油を原料としたエステル交換に必要なメタノール量を示す。Freedman *et al.* (1984) はメタノール/原料油モル比 6 が最適なメタノール量とした。標準的なバイオディーゼル燃料プロセスである 8000ton yr^{-1} (Zhang *et al.*, 2003) に必要なメタノール量は 1740ton yr^{-1} である。量論関係より、1 モルのトリグリセリドを完全に脂肪酸メチルエステルに反応させるのに必要なメタノールが 3 モルであるので、半分の 870ton yr^{-1} は未反応メタノールとして反応後に排出される。未反応メタノール量の増加は第 1 章で説明したように、反応後のメタノール回収における蒸留の負荷を増やす原因となり、結果として製造プロセス全体におけるエネルギーが増える。

Fig.5.23(b)に既往のバイオディーゼル燃料製造反応プロセスにおける粗ジャトロファ油を原料としたエステル化による遊離脂肪酸除去とエステル交換を含むプロセスにおいて必要なメタノール量を示す。Zhang *et al.* (2003) は遊離脂肪酸除去におけるメタノール/原料油モル比を 6 としたバイオディーゼル製造プロセスを検討した。メタノール/原料油モル比 6 とした場合の遊離脂肪酸除去における必要なメタノール量は 2130ton yr^{-1} 、エステル交換における必要なメタノール量は **Fig.5.22** と同様で 1740ton yr^{-1} である。酸触媒によるエステル化とエステル交換の 2 つを組み合わせた反応プロセスは使用するメタノールが大幅に増加し、粗非食用油の使用を妨げる要因となっている。

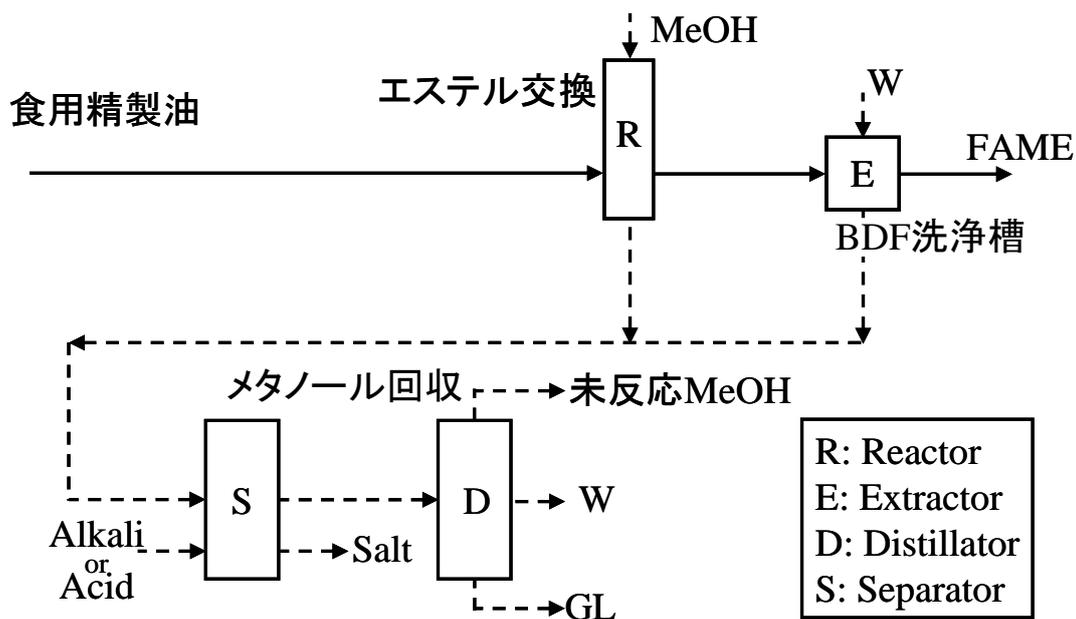


Fig.5.22 Conventional biodiesel fuel production process

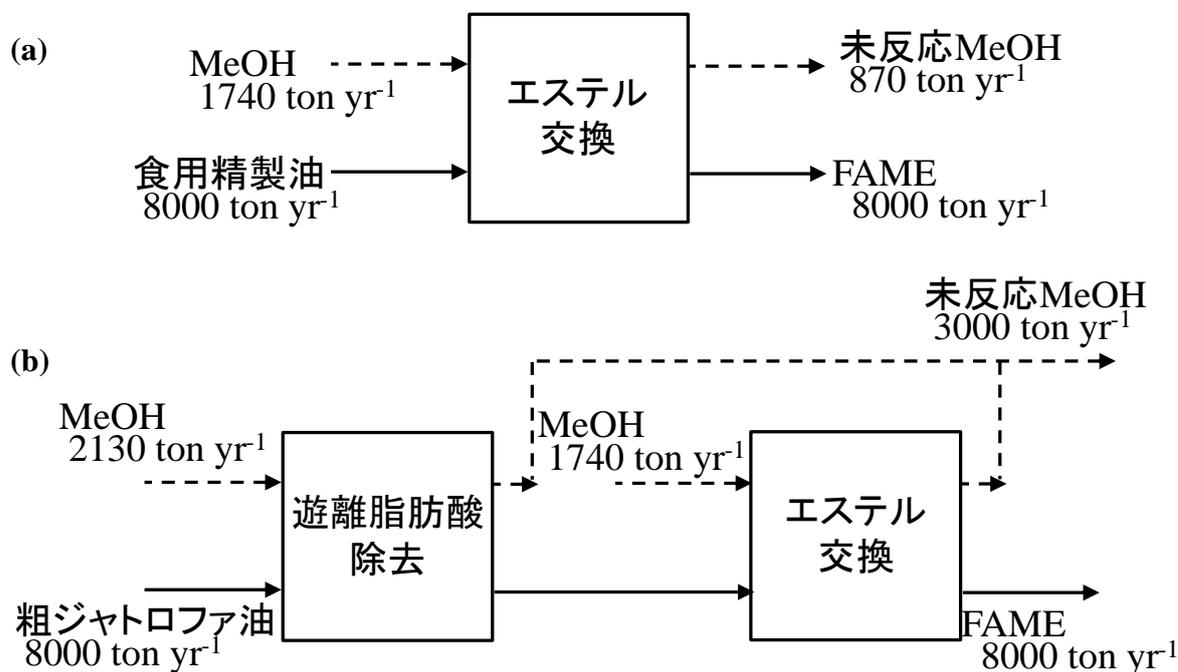


Fig.5.23 Required amount of methanol and unreacted amount of methanol in conventional biodiesel fuel production process

(a) transesterification from purified oil

(b) acid esterification and transesterification from crude jatropha oil

<本研究で提案するプロセス>

Fig.5.24 に本研究で提案するバイオディーゼル燃料製造プロセスを示す。まず、遊離脂肪酸を多く含む粗ジャトロファ油などの粗非食用油を原料油として使用し、酸触媒によるエステル化で遊離脂肪酸を除去した。ついで、触媒の硫酸を完全に除去するために、グリセリンで洗浄した。既往の研究 (Zhang *et al.*, 2003) より、グリセリンで洗浄することにより硫酸触媒だけでなく水も除去できる。さらに、エステル交換を行い、グリセリドを完全に脂肪酸メチルエステルに反応させた。最後に、水洗しバイオディーゼル燃料を得た。

水相の精製は一般的な既存プロセスと同様とした。使用するメタノール量が増えると反応後の未反応メタノール量が増え、メタノール回収における蒸留塔の負荷が大きくなる。ゆえに、メタノール量を減らすことはプロセス全体におけるエネルギーの削減にもつながる。

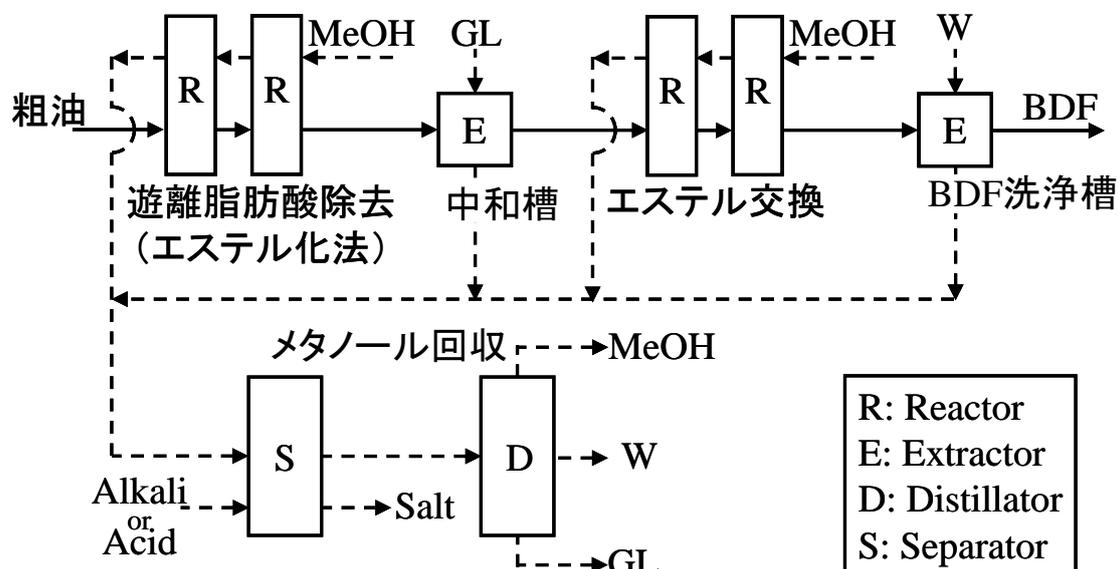


Fig.5.24 Proposal biodiesel fuel process

原料油中の遊離脂肪酸濃度により効果的な遊離脂肪酸除去プロセスは異なった。ゆえに本節では大部分の粗非食用油に当てはまる原料油の遊離脂肪酸質量分率である 0.15 以下の条件で効果的な反応操作を検討した。本節では、内径および高さが約 3m で体積が 20m³ の円筒装置を用い、触媒濃度は 0.94kmol m⁻³、攪拌速度は 3.6×10⁴h⁻¹ で反応操作の改良を行った。遊離脂肪酸除去およびエステル交換の反応装置の段数は 2 段とし、使用するメタノール量を一般的な既存プロセスの 1740ton yr⁻¹ より減少することを目指した。反応温度は一般的な既存プロセスと同様に 333K とした。これは、反応装置で使用するエネルギーよりも、メタノール回収に必要なエネルギーのほうが大きいと予想したためである。なぜなら、反応装置温度と比べ、蒸留塔は温度も高くメタノールを気化するエネルギーが必要であるためである。

Fig.5.25 にエステル化による遊離脂肪酸除去・エステル交換・それぞれの総和に必要なメタノール量を示す。原料油の遊離脂肪酸質量分率の増加によりエステル化による遊離脂肪酸除去およびエステル交換ともに必要なメタノール量が増加した。特にエステル化による遊離脂肪酸除去において原料油の遊離脂肪酸濃度の影響が大きかった。向流多段化した本研究で提案したプロセスにおいて原料油の遊離脂肪酸質量分率が 0.15 以下では一般的な既存プロセスに必要なメタノール量と同程度以下に抑えることができた。

Fig.5.26 にエステル化による遊離脂肪酸除去・エステル交換・それぞれの総和の反応後の未反応メタノール量を示す。原料油の遊離脂肪酸質量分率の増加によりエステル化による遊離脂肪酸除去およびエステル交換ともに未反応メタノール量が増加した。ここでも、エステル化による遊離脂肪酸除去において原料油の遊離脂肪酸濃度の影響が大きかった。本研究で提案した向流多段反応装置を用いたプロセスにおいて原料油の遊離脂肪酸質量分率が 0.15 以下では一般的な既存プロセスに必要なメタノール量と同程度以下に抑えることができた。よりメタノール量を低減するためには、プロセスは複雑化するがエステル化による遊離脂肪酸除去の段数を増やせばよい。付録 A.1 にて詳細な検討を行った。

原料を精製食用油から安価な粗非食用油に変更することができ、反応温度を上げることなくグリセリド濃度を減少させメタノール量を減少させることができた。メタノール回収の蒸留を考慮するとエネルギー面でも改良できた。

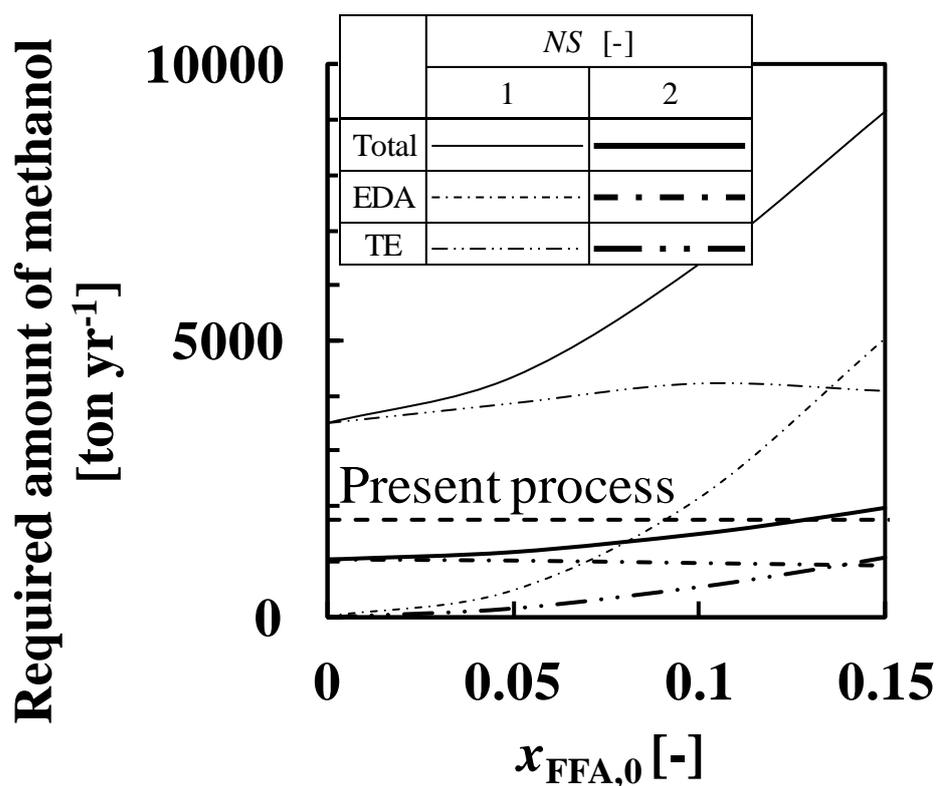


Fig.5.25 Effects of catalyst concentrations in aqueous phase on total reactor volume to meet biodiesel standard

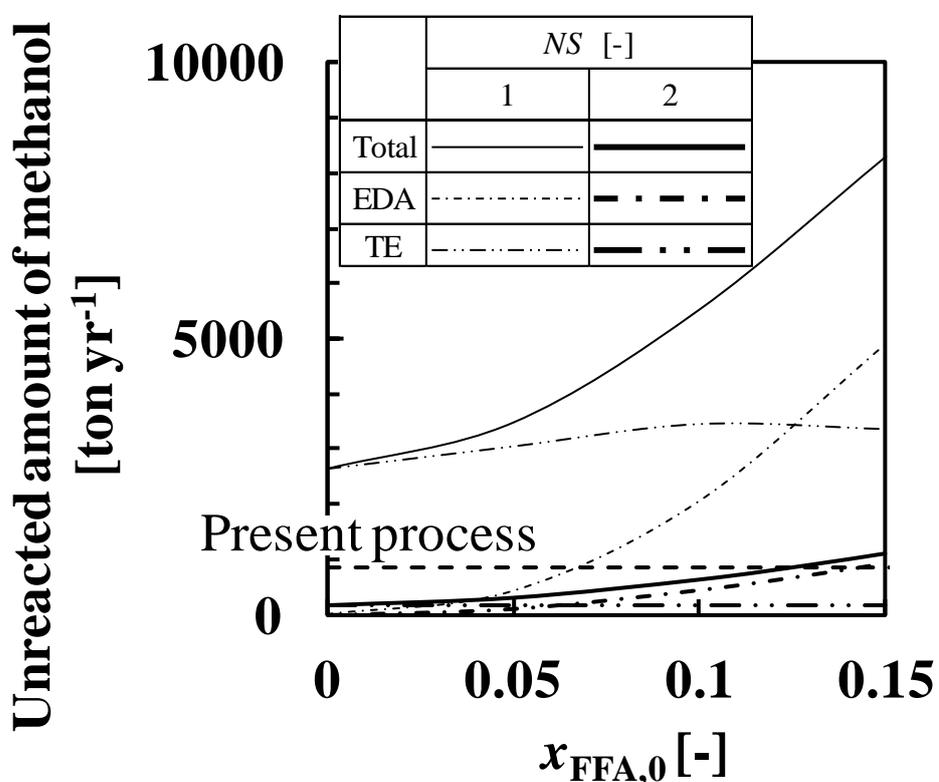


Fig.5.26 Effects of stirring velocity to meet biodiesel standard

5.4 結言

酸触媒を用いたエステル化による遊離脂肪酸除去およびエステル交換の反応操作を反応装置の向流多段化により改良できた。反応装置の向流多段化および段数の増加により、反応温度、メタノール/原料油モル比、反応装置の総体積が大きく減少した。

上記で得られた結果より、原料油の遊離脂肪酸の濃度に応じたプロセスの検討を行った。原料油の遊離脂肪酸の濃度が高くなると遊離脂肪酸除去における必要なメタノール量が大きく増加し、反応後の未反応メタノール量も大幅に増加した。遊離脂肪酸質量分率が 0.15 以下では、一般的な既存プロセスと比較して向流多段化した提案したプロセスは必要なメタノール量が同程度以下で操作することが可能であった。この油の遊離脂肪酸濃度は大部分の粗非食用油に当てはまるために粗非食用油を原料としたバイオディーゼル燃料製造において有効であった。

第 6 章 総括

本論文では、粗非食用油を原料とした反応操作の改良によるバイオディーゼ
ル燃料製造の効率化を目的とした。不均一系における液液分散状態、反応速度、
効果的な反応操作に関する検討を行い、以下の結論を得た。

<第 2 章> バイオディーゼル燃料製造の反応操作における液液分散状態

物質移動速度および反応速度に影響を及ぼす液液分散状態に関する検討を行
い、分散系の型、分散相滴径、比接触面積を測定した。まず、反応の影響を無
視できる場合の分散相状態について、各操作条件が分散相滴径に与える影響を
調べた。ついで、分散状態に対する反応の影響を検討し、反応中の分散相滴径
が得られた。得られた分散系の型、分散相滴径より非接触面積が得られた

<第 3 章> 粗原料油の回分遊離脂肪酸除去

前処理における遊離脂肪酸除去に関する検討を行った。まず、遊離脂肪酸除
去の 2 種類、中和法とエステル化法、の比較を行った。中和法における前処理
済み油の収率は遊離脂肪酸濃度に大きく影響したが、エステル化法においては
影響がなかった。ついで、第 2 章の結果を用いてエステル化法における反応速
度を調べた。実験結果に則した反応平衡定数と反応速度定数が得られた。

<第 4 章> モデル原料油の回分エステル交換

不均一反応におけるエステル交換の反応速度に関する検討を行った。第 2 章
の結果を用いることで実験結果に則した反応平衡定数と反応速度定数が得られ
た。ファントホッフ式より反応平衡定数は反応温度の関数として表せた。アレ
ニウス式より反応速度定数は反応温度の関数として、見かけの活性化エネルギ
ーは触媒の濃度との相関関係がそれぞれ良好に得られた。攪拌速度とメタノー
ル濃度は物質移動速度に影響を与えた。

<第5章> 向流多段反応操作を用いたバイオディーゼル燃料製造プロセス

エステル化による遊離脂肪酸除去およびエステル交換の反応操作の改良に関する検討を行った。反応装置の向流多段化および段数の増加により、反応温度、メタノール量、反応装置体積がそれぞれ大きく減少した。ついで、精製油を原料とした遊離脂肪酸除去を含まない一般的な既存プロセスとの比較を行った。一般的な既存プロセスと比較して、本研究で提案した粗非食用油を原料としたプロセスでは必要なメタノール量を低減できた。

以上より、粗非食用油を原料としたバイオディーゼル燃料製造において反応操作を向流多段化により改良でき、製造プロセスが効率化できた。

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始懇切なるご指導を頂き、また、本研究ならびに研究室におけるゼミ等を通じて化学工学的な研究手法をご教授下さいました本学理工学研究科国際開発工学専攻准教授 江頭竜一先生に厚く御礼申し上げます。基本的な研究に関する思考法から、研究内容の選定、研究の進め方、論文作成に至るまで多くのご指導、助言をしていただいた江頭先生、鉦先生に深く感謝申し上げます。

本学国際開発工学専攻廣瀬研究室の皆様には遠心分離機をお貸しいただきました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

また、分散相滴径測定の際には、本学国際開発工学専攻中崎研究室の皆様にご貴重な時間を割いていただき厚く御礼を申し上げます。

常日頃から激励とご鞭撻を頂きました本学理工学研究科国際開発工学専攻ならびに本学理工学研究科化学工学専攻の先生方に深く感謝いたします。

最後になりましたが、研究生生活をともにし、多くのご協力をいただいた江頭研究室関係者の皆様にご心から感謝します。

付録

A.1 一般的な既存プロセスとの比較（段数が3段以上）

<本研究で提案するプロセスと必要なメタノール量>

Fig.A.1 に **Fig.5.24** の本研究で提案するバイオディーゼル製造プロセスで遊離脂肪酸除去およびエステル交換の段数が3段以上のときのプロセスを示す。計算条件等は第5章と同様で計算を行った。3段以上の場合を検討することにより、第5章で検討していない原料油の遊離脂肪酸濃度が高い原料油におけるプロセスを検討した。

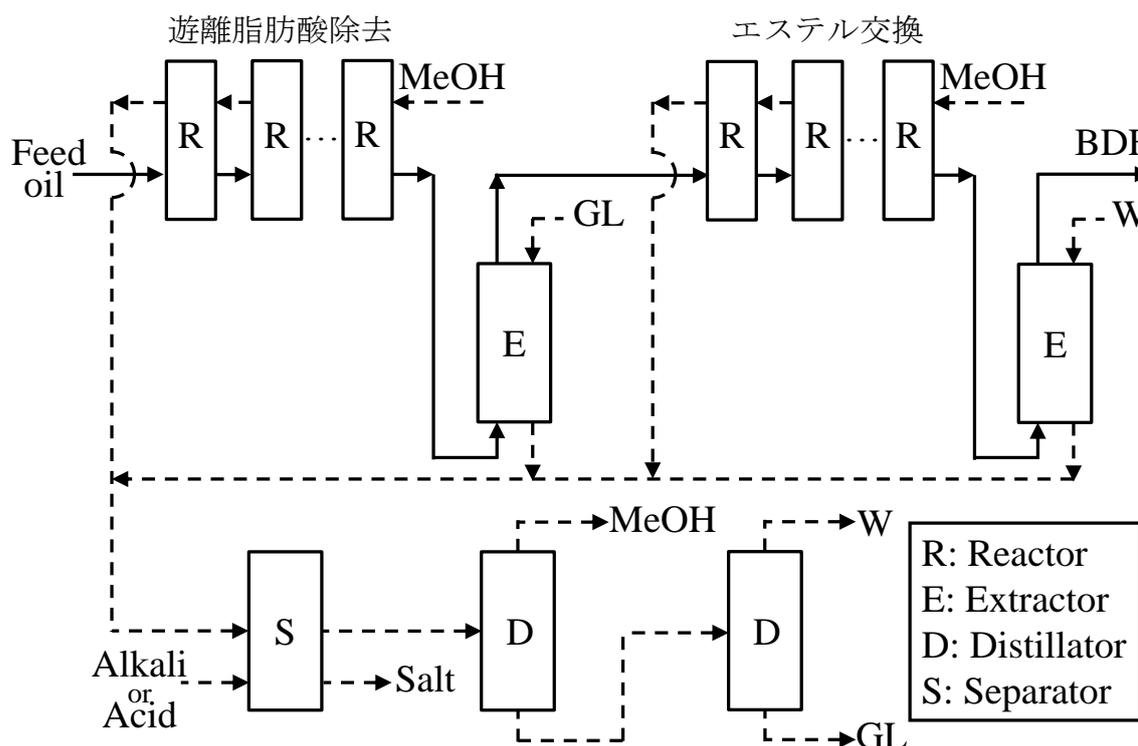


Fig.A.1 Proposal biodiesel fuel process

($NS_{EDA}, NS_{TE} > 2$)

原料油中の遊離脂肪酸濃度により効果的な遊離脂肪酸除去プロセスは異なった。ゆえにここでは原料油の遊離脂肪酸濃度が 0.1、0.2、0.3 の場合の効果的な反応プロセスの構築を検討した。ここでも第 5 章と同様に、内径・高さが約 3m で体積が 20m³ の円筒装置を用い円筒装置を用い、触媒濃度は 0.94kmol m⁻³、攪拌速度は 3.6×10⁴h⁻¹ で反応操作の改良を行った。遊離脂肪酸除去とエステル交換の反応装置の段数をそれぞれ変化させ必要なメタノール量を一般的な既存プロセスの 1740ton yr⁻¹ より減少することを目指した。反応温度も第 5 章と同様に 333K とした。

反応後の未反応メタノール量の指標としてメタノール過剰率(EMR)を次式で定義した。

$$\text{メタノール過剰率(EMR)} = \frac{\text{反応装置に流入したメタノール量}}{\text{量論比によるメタノール量 (理論量)}} \quad (\text{A.1})$$

Table A.1 と **Fig.A.2** にエステル化による遊離脂肪酸除去における反応装置の段数が必要なメタノール量とメタノールの過剰率に与える影響を示す。段数の増加によりメタノール量は減少した。原料油の遊離脂肪酸濃度が高いほど必要なメタノール量は増加し、メタノール過剰率も増加した。3 段から 5 段でメタノール過剰率が約 3 まで減少できた。1mol のメタノールが消費されると 1mol の水が生成するためにメタノール過剰率を 1 に近づけることは困難であった。

ついで、得られた前処理済み油をエステル交換した。**Table A.1** と **Fig.A.3** にエステル交換における反応装置の段数が必要なメタノール量とメタノールの過剰率に与える影響を示す。段数の増加によりメタノール量は減少した。3 段より段数を増やした場合はメタノール量がほぼ一定量であり、メタノール過剰率は 1 ~1.2 とほぼ理論量で操作できた。結果、エステル交換においては 2 段または 3 段の向流多段反応装置により未反応メタノールを限りなく 0 に近づけられた。

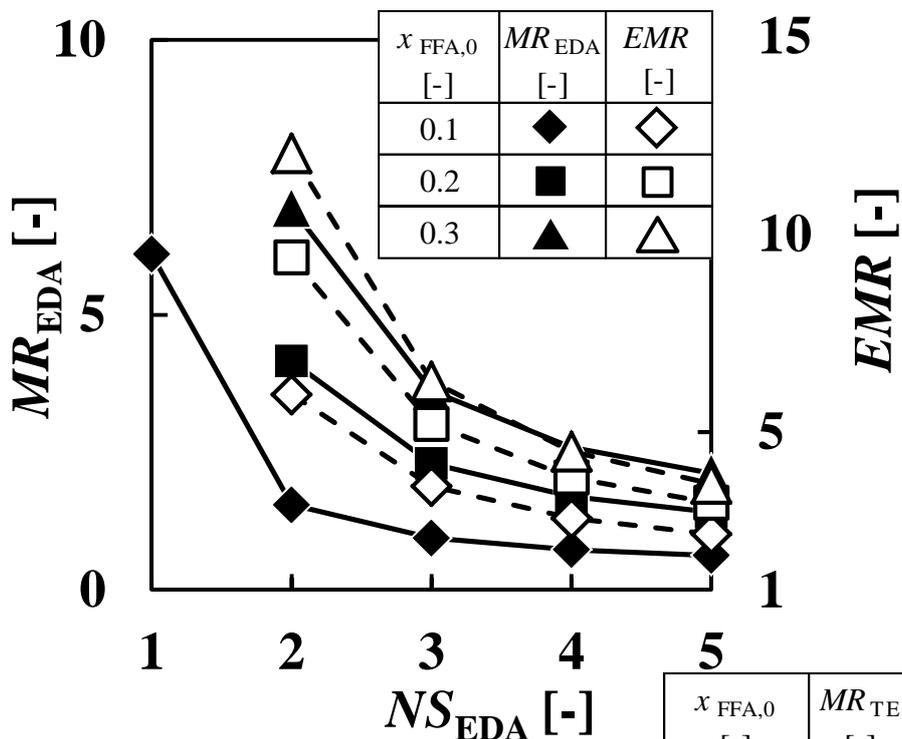


Fig.A.2 Effects of number of stages on molar ratio of methanol to feed oil and methanol excess ratio in deacidification of free fatty acid

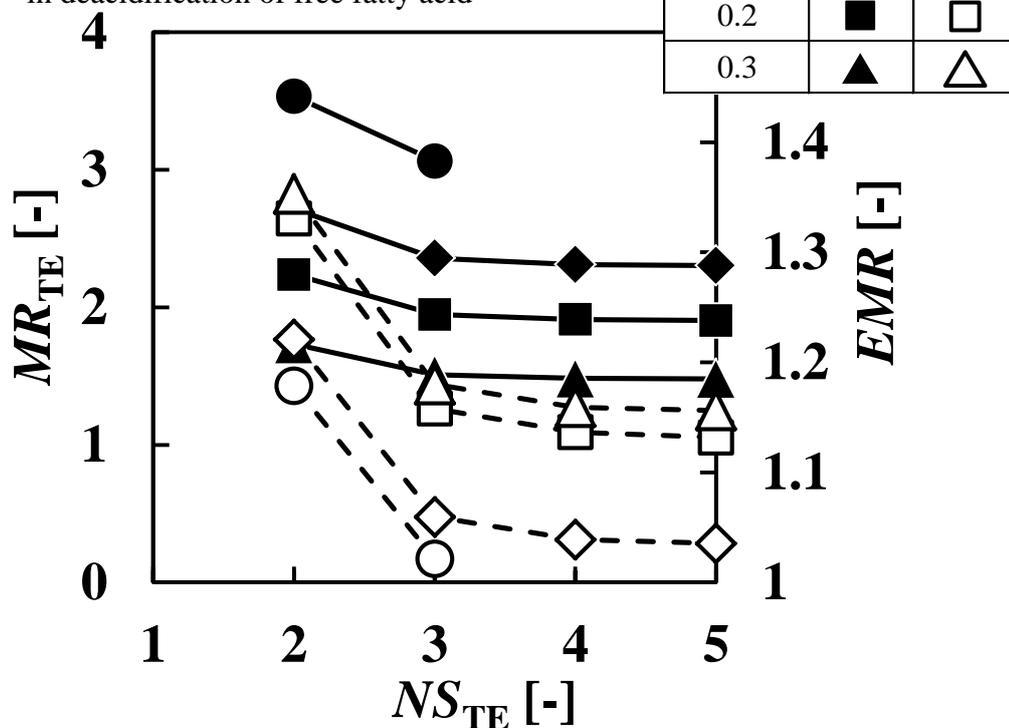


Fig.A.3 Effects of number of stages on molar ratio of methanol to feed oil and methanol excess ratio in transesterification

Table A.1 Effects of number of stages on molar ratio of methanol to feed oil and methanol excess ratio in deacidification of free fatty acid and transesterification

		$NS_{EDA} [-]$									
		1		2		3		4		5	
$x_{FFA,0}$	MR_{EDA}	EMR	MR_{EDA}	EMR	MR_{EDA}	EMR	MR_{EDA}	EMR	MR_{EDA}	EMR	
	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	
0.1	6.1	23.6	1.5	6.0	0.9	3.6	0.7	2.8	0.6	2.4	
0.2	22.3	50.8	4.2	9.5	2.3	5.2	1.7	3.9	1.4	3.2	
0.3			6.9	12.1	3.6	6.3	2.6	4.5	2.1	3.7	

		$NS_{TE} [-]$									
		1		2		3		4		5	
$x_{FFA,0}$	MR_{TE}	EMR	MR_{TE}	EMR	MR_{TE}	EMR	MR_{TE}	EMR	MR_{TE}	EMR	
	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	
0.1	12.0	5.4	2.7	1.2	2.4	1.1	2.3	1.0	2.3	1.0	
0.2	9.8	5.8	2.2	1.3	1.9	1.2	1.9	1.1	1.9	1.1	
0.3	7.2	5.6	1.7	1.4	1.5	1.2	1.5	1.2	1.5	1.2	

以上の結果より原料油の遊離脂肪酸質量分率が 0.1、0.2、0.3 のときのそれぞれの効果的な反応プロセスについて検討した。結果を **Table A.2** に示す。

原料油の遊離脂肪酸質量分率が 0.1 のとき、遊離脂肪酸除去・エステル交換反応ともに段数は 2 段で一般的な既存プロセスより減少できた。必要なメタノール量は遊離脂肪酸除去で 545ton yr^{-1} 、エステル交換で 959ton yr^{-1} となり、合計で 1504ton yr^{-1} だった。一般的な既存プロセスの 1740ton yr^{-1} と比べ、0.87 倍に減少できた。また、未反応メタノール量は遊離脂肪酸除去で 454ton yr^{-1} 、エステル交換で 173ton yr^{-1} となり、合計で 627ton yr^{-1} だった。一般的な既存プロセスの 870ton yr^{-1} と比べ、0.72 倍に減らせた。この結果、メタノール回収における蒸留の負荷を大幅に減らせた。

原料油の遊離脂肪酸質量分率が 0.1 のときと同様に、一般的な既存プロセスと比較して 0.2 の場合もメタノール量・未反応メタノール量ともに減少できた。しかし、段数は遊離脂肪酸除去で 4 段、エステル交換で 3 段であった。原料油の

遊離脂肪酸濃度が高くなると特に遊離脂肪酸除去におけるプロセスが複雑化した。原料油の遊離脂肪酸質量分率が 0.1 のときと比較してメタノールの使用量は増加した。一般的な既存プロセスのメタノール量・未反応メタノール量と比べそれぞれ 0.81 倍・0.72 倍であり、反応操作は改良できた。

原料油の遊離脂肪酸質量分率が 0.3 のときに、一般的な既存プロセスとほぼ同量のメタノール量が必要であった。このときの段数は遊離脂肪酸除去で 5 段、エステル交換で 3 段であった。メタノール量の減少はできないが、石鹼製造プロセスにおける排油など遊離脂肪酸が多量に含む油の使用によりバイオディーゼル燃料製造コストを大幅に削減できる可能性がある。

原料を精製食用油から安価な非食用油が使用でき、反応温度を上げることなくグリセリド濃度を減少させメタノール量を減少させることができた。メタノール回収の蒸留を考慮するとエネルギー面でも改良できた。

Table A.2 Required and unreacted methanol amount in proposed and conventional process

$x_{\text{FFA},0}$	Required amount of methanol [ton yr ⁻¹]				Proposed Conventional	NS_{EDA}	NS_{TE}
	Conventional process	Proposed process					
[-]	process	EDA	TE	Total	Conventional	[-]	[-]
0.1		545	959	1504	0.87	2	2
0.2	1740	700	714	1414	0.81	4	3
0.3		1003	714	1717	0.99	5	3

$x_{\text{FFA},0}$	Amount of unreacted methanol [ton yr ⁻¹]				Proposed Conventional	NS_{EDA}	NS_{TE}
	Conventional process	Proposed process					
[-]	process	EDA	TE	Total	Conventional	[-]	[-]
0.1		454	173	627	0.72	2	2
0.2	870	519	108	627	0.72	4	3
0.3		732	109	841	0.97	5	3

A.2 感度分析

A.2.1 分散状態に対する反応の影響

第 2 章の分散状態に対する反応の影響で、反応中の分散相滴径の変化を(2.8)式で表し、すべての操作条件において適用した。ここではこの仮定の影響について検討した。ここでは特に、影響が大きいと考えられる **Table 2.3** における Run 2.5 のメタノール/原料油のモル比 12 について検討した。そのため、反応中の分散相滴径の変化を第 2 章における(2.8)式の 3 つの定数にそれぞれ定数 α 、 β 、 γ をかける以下の(A.2)式を用いた。

$$\frac{d_{32,0} - d_{32}}{d_{32,0}} = (\alpha \times 0.42) \times (\beta \times (8.1 \times 10^{-10}))^{\exp(-(\gamma \times 10.9) \times X_{\text{FAME}})} \quad (\text{A.2})$$

<S 字の形が変化した場合>

まず、**Fig.A.4** に反応後の分散相滴径は同じとし反応中の分散相滴径が変化した場合の反応中の分散相滴径を示す。(A.2)式の γ の値を 1.2、1、0.8 として、第 4 章で求めた反応速度定数の値を再度計算して求め比較した。**Table A.3** にそれぞれの場合の反応速度定数を示す。反応速度定数の変化は見られず、影響はなかった。

<反応後の分散相滴径が変化した場合>

まず、**Fig.A.5** に反応中の分散相滴径の形（逆 S 字）は同じとし反応後の分散相滴径が変化した場合の反応中の分散相滴径を示す。(A.2)式の α の値を 1.2、1、0.8 として、第 4 章で求めた反応速度定数の値を再度計算して求め比較した。**Table A.3** にそれぞれの場合の反応速度定数を示す。反応速度定数の変化は見られず、影響はなかった。

以上より、エステル交換における分散相滴径の変化を(2.8)式で表し計算を行ったことによる影響はなかった。

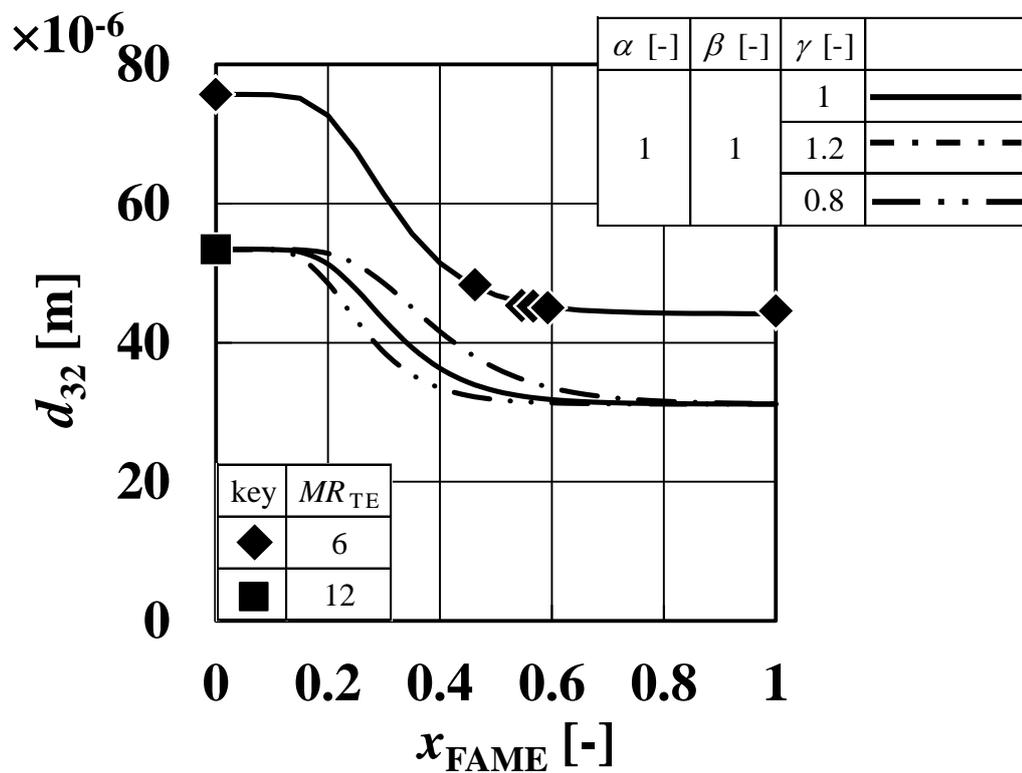


Fig.A.4 Effects of value of γ on drop size with reaction

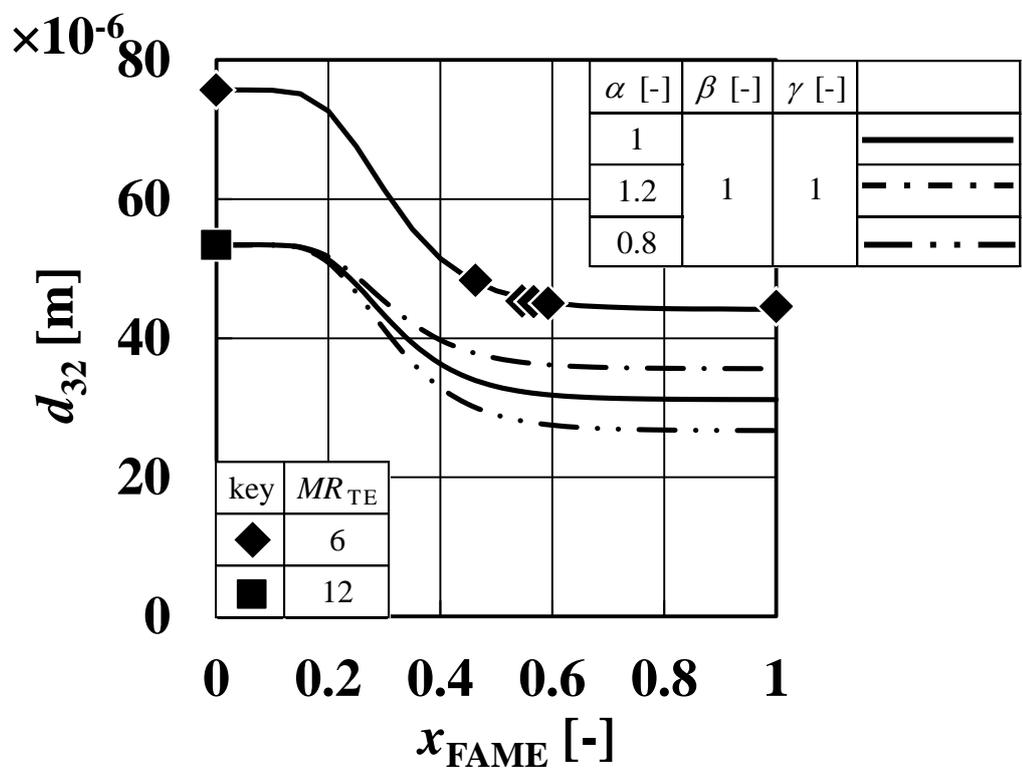


Fig.A.5 Effects of value of α on drop size with reaction

Table A.3 Effects of α and γ on reaction rate constants

Run	α [-]	β [-]	γ [-]	$k_{\text{TE},i} [\text{m}^4 \text{kmol}^{-1} \text{h}^{-1}]$					
				$k_{\text{TE},1}$	$k_{\text{TE},2}$	$k_{\text{TE},3}$	$k_{\text{TE},4}$	$k_{\text{TE},5}$	$k_{\text{TE},6}$
A.1	1	1	1	1.89×10^{-6}	2.74×10^{-4}	1.12×10^{-5}	3.75×10^{-5}	1.11×10^{-5}	1.50×10^{-9}
A.2	1	1	1.2	1.89×10^{-6}	2.74×10^{-4}	1.12×10^{-5}	3.75×10^{-5}	1.11×10^{-5}	1.50×10^{-9}
A.3	1	1	0.8	1.89×10^{-6}	2.74×10^{-4}	1.12×10^{-5}	3.75×10^{-5}	1.11×10^{-5}	1.50×10^{-9}
A.4	1.2	1	1	1.89×10^{-6}	2.74×10^{-4}	1.12×10^{-5}	3.75×10^{-5}	1.11×10^{-5}	1.50×10^{-9}
A.5	0.8	1	1	1.89×10^{-6}	2.74×10^{-4}	1.12×10^{-5}	3.75×10^{-5}	1.11×10^{-5}	1.50×10^{-9}

A.2.2 拡散係数

本研究において、拡散係数は Wilke-Chang 式より算出した。この推算式の誤差が第 5 章における計算結果にどの程度影響を与えるかについて検討した。

Table A.4 に計算条件を示す。拡散係数は定数を α_D かけた以下の式を用いた。

$$D_i = \alpha_D \times D_i \quad (\text{A.3})$$

Fig.A.6, Fig.A.7 に 1 段のときのトリグリセリドおよび脂肪酸メチルエステル濃度を、**Fig.A.8, Fig.A.9** に 2 段のときのトリグリセリドおよび脂肪酸メチルエステル濃度を示す。いずれの場合においても、拡散係数を 1/100~1/1000 と極めて小さい値となる時のみ計算結果が変化した。以上より、拡散係数は計算結果に影響はなかった。

Table A.4 Simulation conditions of transesterification

Feed oil			Triolein
Mass fraction of TG		[-]	1
Number of reactors	NS_{TE}	[-]	1, 2
Molar ratio of MeOH/oil	MR_{TE}	[-]	6
Catalyst			NaOH
Concentration of NaOH	$C_{aq,NaOH}$	[kmol m ⁻³]	0.94
Mass ratio of NaOH/oil	R_{NaOH}	[-]	0.01
Reaction temperature	T_{TE}	[K]	333
Stirring velocity	N_{TE}	[hr ⁻¹]	3.6×10^4
Volume of k th reactor	V_k	[m ³]	5

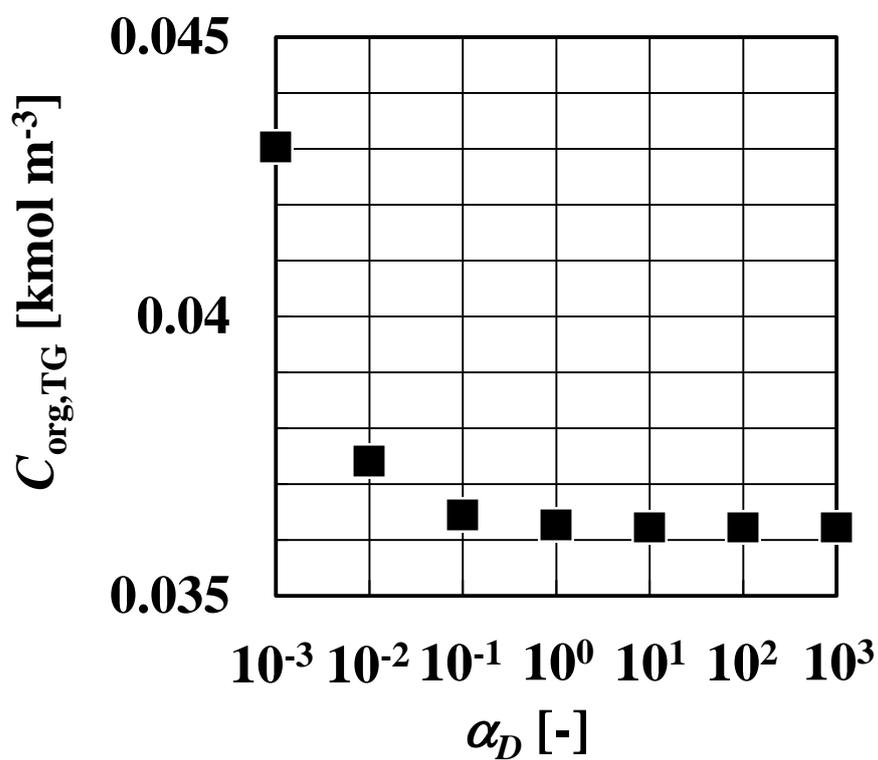


Fig.A.6 Effects of value of α_D on concentrations of triglyceride for single-stage reactor

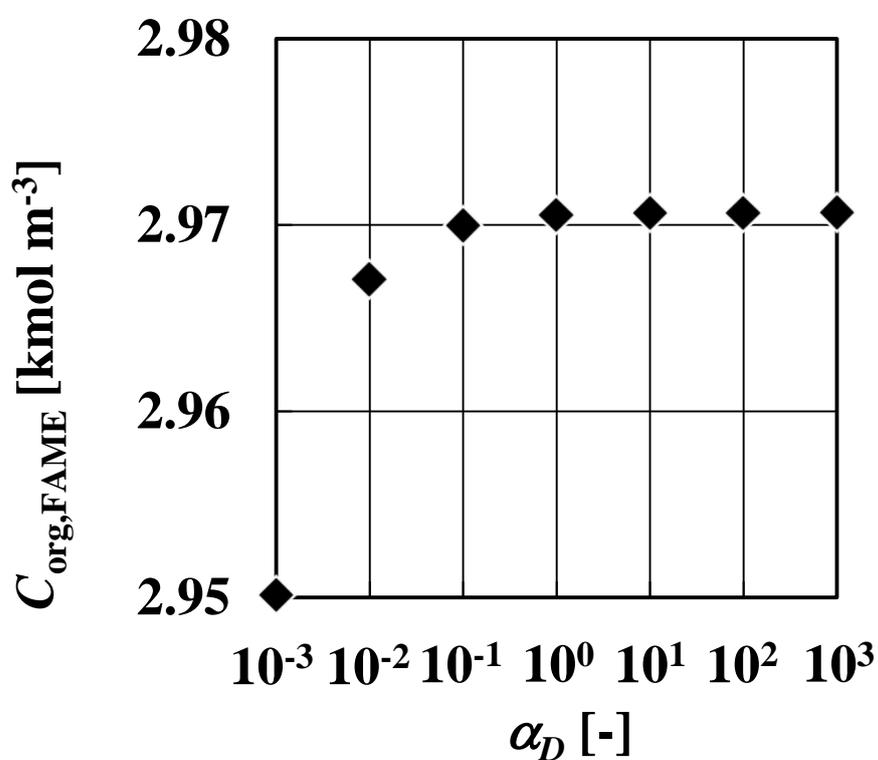


Fig.A.7 Effects of value of α_D on concentrations of fatty acid methyl ester for single-stage reactor

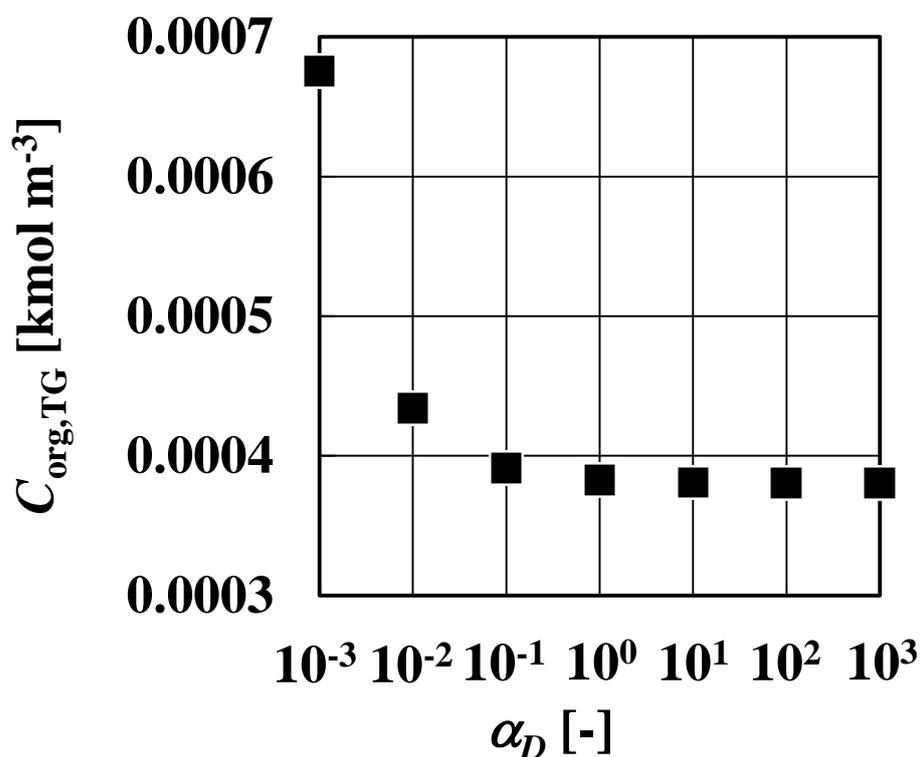


Fig.A.8 Effects of value of α_D on concentrations of triglyceride for two-stage reactor

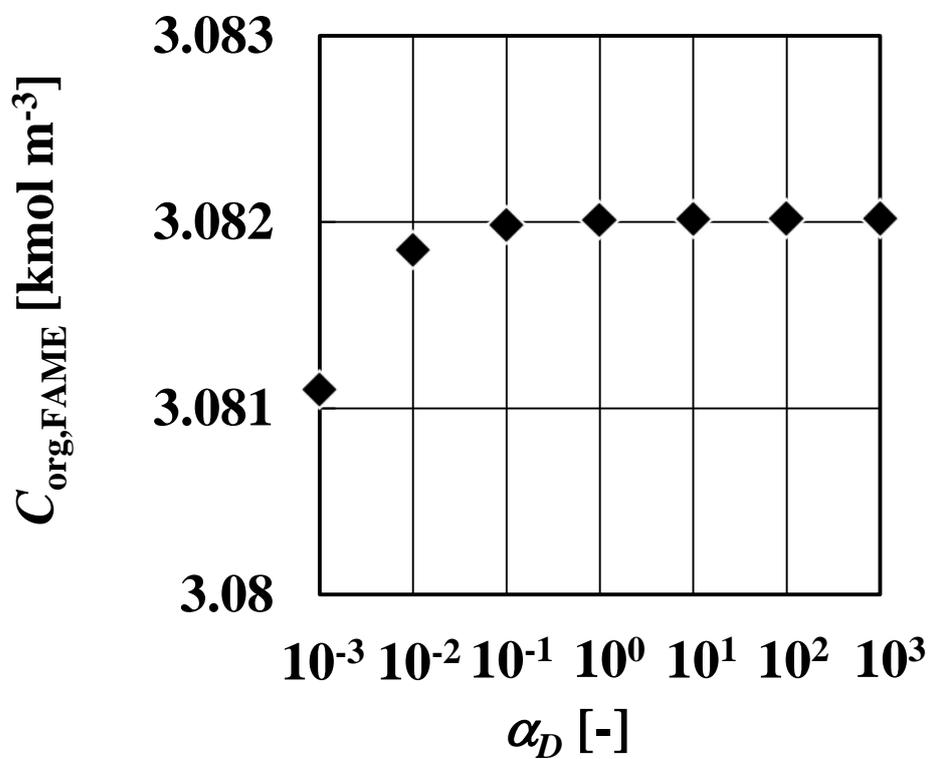


Fig.A.9 Effects of value of α_D on concentrations of fatty acid methyl ester for two-stage reactor

A.2.3 頻度因子

第4章において、温度の影響は **Table 4.2** の Run4.1~4.3 についてのみ行った。そのため、触媒濃度が反応速度に与える影響において、(4.17)式の見かけの活性化エネルギー計算において頻度因子を Run 4.1~ Run 4.3 より求めた値と同じと仮定して計算した。そのため、この影響について検討した。頻度因子は定数を α_A かけた以下の式を用いた。

$$A = \alpha_A \times A \quad (\text{A.4})$$

Fig.A.10 に α_A が 1.2、1、0.8 のときの順反応の見かけの活性化エネルギーを示す。頻度因子の変化量が大きくとったが、見かけの活性化エネルギーの変化量は小さかった。以上のことから、(4.17)式の見かけの活性化エネルギー計算において頻度因子を Run4.1~4.3 より求めた値と同じとした仮定は、結果には大きく影響しなかった。

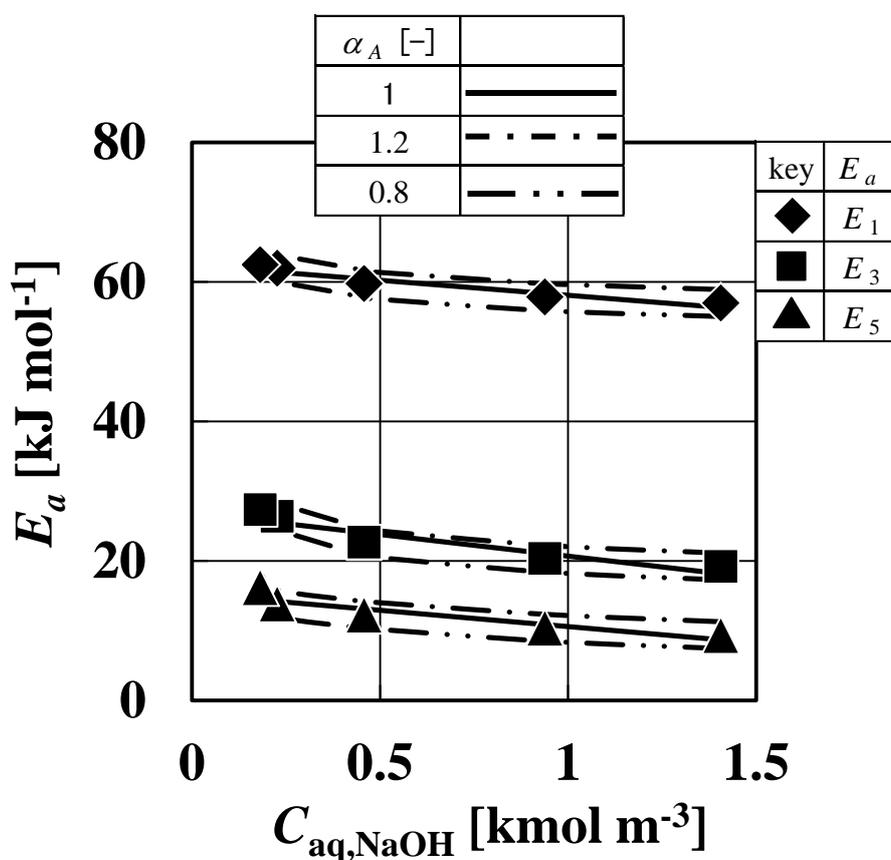


Fig.A.10 Effects of value of α_A on activation energies

使用記号

A	= 頻度因子	$[\text{m}^4 \text{ kmol}^{-1} \text{ hr}^{-1}]$
a	= 比接触面積	$[\text{m}^{-1}]$
B	= 邪魔板の幅	$[\text{m}]$
b	= 攪拌羽根の幅	$[\text{m}]$
C	= 攪拌羽根の取り付け高さ	$[\text{m}]$
$C_{j,i}$	= j 相 i 成分のバルク濃度	$[\text{kmol m}^{-3}]$
$C_{j,i}^*$	= j 相 i 成分の界面濃度	$[\text{kmol m}^{-3}]$
D	= 反応装置の内径	$[\text{m}]$
D_i	= i 成分の拡散係数	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
d	= 攪拌羽根の直径	$[\text{m}]$
d_{32}	= Sauter 径	$[\text{m}]$
E_a	= 見かけの活性化エネルギー	$[\text{kJ mol}^{-1}]$
H	= 反応装置の高さ	$[\text{m}]$
K_{EDA}	= エステル化による遊離脂肪酸除去の反応平衡定数	$[-]$
$K_{\text{TE},m}$	= エステル交換反応の m 番目の反応の反応平衡定数	$[-]$
$k_{\text{EDA},m'}$	= エステル化による遊離脂肪酸除去の反応速度定数	$[\text{m}^4 \text{ kmol}^{-1} \text{ hr}^{-1}]$
$k_{j,i}^p$	= p 相 j 相 i 成分の物質移動係数	$[\text{m s}^{-1}]$
$k_{\text{TE},m'}$	= エステル交換の反応速度定数	$[\text{m}^4 \text{ kmol}^{-1} \text{ hr}^{-1}]$
MR	= 原料油に対するメタノールのモル比	$[-]$
MW	= 分子量	$[\text{kg mol}^{-1}]$
N	= 攪拌速度	$[\text{hr}^{-1}]$
NS	= 総段数	$[-]$
P_V	= 単位体積当たりの攪拌所要動力	$[\text{W m}^{-3}]$
R	= 気体定数	$[\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
$R_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	= 原料油に対する硫酸触媒の質量比	$[-]$
R_{NaOH}	= 原料油に対する水酸化ナトリウム触媒の質量比	$[-]$
r_i	= i 成分の反応速度	$[\text{kmol m}^{-3} \text{ hr}^{-1}]$
T	= 反応温度	$[\text{K}]$
t	= 反応時間	$[\text{hr}]$

V	= 体積	$[\text{m}^3]$
V_A	= 標準沸点におけるモル体積	$[\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}]$
X_i	= i 成分のモル分率	$[-]$
x_i	= i 成分の質量分率	$[-]$

<Greek>

ϕ	= 体積分率	$[-]$
μ	= 粘度	$[\text{Pa s}]$
ν	= 動粘度	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
ρ	= 密度	$[\text{kg m}^{-3}]$
τ	= 平均滞留時間	$[\text{hr}]$

<Subscript>

0	= 初期状態
aq	= 水相
DA	= 遊離脂肪酸除去 (脱酸)
DG	= ジグリセリド
EDA	= エステル化による遊離脂肪酸除去
FAME	= 脂肪酸メチルエステル
Feed	= 原料油
FFA	= 遊離脂肪酸
GL	= グリセリン
i	= 成分 i
j	= 相 j (油相 or 水相)
m	= エステル交換の m 番目の反応
m'	= エステル交換の反応速度定数の番号
MeOH	= メタノール
MG	= モノグリセリド
NDA	= 中和法による遊離脂肪酸除去
org	= 有機相
p	= 相 j (分散相 or 連続相)

T	=	総計
TE	=	エステル交換
TG	=	トリグリセリド
W	=	水

引用文献

- 株式会社エヌ・ティー・エス 発行; “バイオ液体燃料,”
- “製造工程図全集,”
- 林 知輝; “低価格原料油からのバイオディーゼル燃料製造に対する操作条件の影響,” 東京工業大学 学士論文 (2008)
- 林 知輝; “ジェットロファ由来バイオディーゼル燃料製造プロセスにおける副生成物の利用,” 東京工業大学大学院 修士論文 (2010)
- 韓 笑; “酸触媒を用いたトリオレインからのバイオディーゼル生成,” 東京工業大学 学士論文 (2012)
- Asano, K., S. Fujimoto and T. Minowa; “A policy Evaluation of Biofuels Promotion in Germany by Diesel Fuel and Biodiesel Markets’ Analysis,” *Journal of the Japan Institute of Energy*, **86**, 682-687 (2007)
- Barrios, M., J. Siles, M. A. Martin and A. Martin; “A kinetics study of the esterification of free fatty acid (FFA) in sunflower oil,” *Fuel*, **86**, 2383-2388 (2007)
- Calderbank, P. H. and M. B. Moo-Young; “The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions,” *Chemical Engineering Science*, **16**, 39-54 (1961)
- Canakci, M. and J. V. Gerpen; “BIODIESEL PRODUCTION VIA ACID CATALYSIS,” *Transactions of the ASAE*, **42**, 1203-1210 (1999)
- Connemann, J. and J. Fischer; “Biodiesel in Europe 1998: Biodiesel Processing Technologies,” the International Liquid Biofuel Congress, pp. 1-15, Curitiba, Brazil (1998)
- Darnoko, D. and M. Cheryan; “Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor,” *JAACS*, **77**, 1263-1267 (2000)
- Dias, A. N., M. B. R. Cerqueira, R. R. Moura, M. H. S. Kurz, R. M. Clementin, M. G. M. D’Oca and E. G. Primel; “Optimization of a method for the simultaneous determination of glycerides, free and total glycerol in biodiesel ethyl esters from castor oil using gas chromatography,” *Fuel*, **94**, 173-183 (2012)
- Dhruv, T., W. Dennis, G. Cole; “Process Modeling Approach for Evaluating the Economic Feasibility of Biodiesel Production,” *The Society for engineering in*

agricultural, food, and biological systems (2004)

- FACT Foundation; “Jatropha Handbook,” (2006)
- Fadhil, A. B., M. M. Dheyab, A. Y. Abdul-Qader; “Purification of biodiesel using activated carbons produced from spent tea waste,” *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, **11**, 45-49 (2012)
- Felizardo, P., M. J. N. Correia, I. Raposo, J. F. Mendes, R. Berkemeier and J. M. Bordado; “Production of biodiesel from waste frying oils,” *Waste Management*, **26**, 487-494 (2006)
- Freedman, B., E. H. Pryde and T. L. Mounts; “Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable oils,” *JAOCS*, **10**, 1638-1643 (1984)
- Freedman, B., R. O. Butterfield and E. H. Pryde; “Transesterification Kinetics of Soybean Oil,” *JAOCS*, **10**, 1375-1380 (1986)
- Fukuda, H.; A. Kondo, H. Noda; “Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils,” *J. Biosci. Bioeng.*, **92**, 405-416, (2001)
- Gonzalo, A., M. Garcia, L. J. Sanchez, J. Arauzo and A. J. Pena; “Water Cleaning of Biodiesel. Effect of Catalyst Concentration, Water Amount, and Washing Temperature on Biodiesel Obtained from Rapeseed Oil and Used Oil,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 4436-4443 (2010)
- Gui, M. M., K. T. Lee and S. Bhatia; “Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock,” *Energy*, **33**, 1646-1653 (2008)
- Gupta, A., V. Gaur and N. Verma; “Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites,” *Chemical Engineering and Processing*, **43**, 9-22 (2004)
- Hsieh, L. S., U. Kumar and J. C. S. Wu; “Continuous production of biodiesel in a packed-bed reactor using shell-core structural $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$ catalyst,” *Chemical Engineering Journal*, **158**, 250-256 (2010)
- Jamsri, S., S. B. Ratanawilai, M. L. Allen and G. Prateepchaikul; “Kinetics of methyl ester production from mixed crude palm oil by using acid-alkali catalyst,” *Fuel Processing Technology*, **92**, 1543-1548 (2011)
- Kemers, K., F. Skopal, R. Stloukal and J. Machek; “Kinetics and mechanism of the KOH-catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production,” *Eur. J. lipid*

- Sci. Technol.*, **104**, 728-737 (2002)
- Kinawy, O. S. EL and F. A. Zaher; “Studies on Esterification Kinetics of Short Chain Alcohols with Fatty Acids to produce Biodiesel Fuel,” *Energy Sources Part A*, **34**, 662-670 (2012)
 - Kulkarni, M. G. and A. K. Dalai; “Waste Cooking Oil-An Economical Source for Biodiesel: A Review,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 2901-2913 (2006)
 - Krawczyk, T.; “Biodiesel-Alternative Fuel Makes Inroads But Hurdles Remain,” *Inform*, **7**, 801-815 (1996)
 - Letero, E., Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce and J. G. Goodwin Jr; “Synthesis of Biodiesel via Acid catalysis,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5353-5363 (2005)
 - Leevijit, T., C. Tongurai, G. Prateepchaikul, W. Wisutmethangoon; “Performance test of a 6-stage continuous reactor for palm methyl ester production,” *Bioresource Technology*, **99**, 214-221 (2008)
 - Ma, F. and M. A. Hanna; “Biodiesel production: a review,” *Bioresource Technology*, **70**, 1-15 (1999)
 - Kulkarni, M. G. and A. K. Dalai; ”Waste Cooking Oil - An Economical for Biodiesel: A Review,” *Ind. Eng. Res.*, **45**, 2901-2913 (2006)
 - Minotti, M., M. F. Doherty and M. F. Malone; “Design for Simultaneous Reaction and Liquid-Liquid Extraction,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4748-4755 (1998)
 - Nouredini, H. and D. Zhu; “Kinetics of Transesterification of Soybean Oil,” *JASCS*, **74**, 1457-1463 (1997)
 - Nye M. J., T. W. Williamson, W. Deshpande, J. H. Schrader, W. H. Snively, T. P. Yurkewich and C. L. French; “Conversion of Used Frying Oil to Diesel Fuel by Transesterification: Preliminary Tests” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 1598-1601, (1983)
 - Okubo, Y. and K. Mae; “Process Intensification Using a Two-Phase System and Micromixing for Consecutive and Reversible Reactions,” *AIChE*, **55**, 1505-1513 (2009)
 - Paci, M. and F. Campana; “Unsaturated polyester-styrene resins: Effect of the catalyst concentration on the kinetic rate and activation energy of the radical crosslinking reactions,” *POLYMER*, **26** (1985)

- Saka, S. and D. Kusdiana; “Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol,” *Fuel*, **80**, 225-231 (2001)
- Sakai, T. A. Kawashima and T. Koshikawa; “Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts,” *Bioresource Technology*, **13**, 3268-3276 (2009)
- Shen, H. Y., K. J. Cheng, D. J. Ward, and C. C. Yu; “Design and control of biodiesel production process with phase split and recycle in the reactor system,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **42**, 741-750 (2011)
- Shirakawa, Y., S. Yokoyama and K. Imou; “Impact of Direct Land Use Change Process on Lifecycle Greenhouse Gas Emissions of Palm Oil Derived Biodiesel,” *Journal of the Japan Institute of Energy*, **89**, 649-657 (2010)
- Sinthupinyo, P.; “Comparative Study of Biodiesel Production by Alkaline Transesterification from Low-valued Feeds,” Tokyo Institute of Technology Master thesis (2007)
- Sinthupinyo, P., H. Habaki and R. Egashira; “Factors Influencing the Use of Various Low-Value Oils in Biodiesel Production,” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **43**, 214-223 (2010)
- Sinthupinyo, P.; “Efficient Utilization of Inedible Rich Oil-Fruit for Sustainable Fossil Resource Substitution,” Tokyo Institute of Technology Doctoral thesis (2010)
- Stiefel, S. and G. Dossori; “Simulation of Biodiesel Production through Transesterification of Vegetable Oils,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 1068-1071 (2009)
- Stamenkovic, O. S., M. L. Lazic, Z. B. Todorovic, V. B. Veljkovic and D. U. Skala; “The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil,” *Bioresource Technology*, **98**, 2688-2699 (2007)
- Stiefel, S., G. Dossori; “Simulation of Biodiesel Production through Transesterification of Vegetable Oils,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 1068-1071 (2009)
- Tesser, R., M. D. Serio, M. Guida, M. Nastasi and E. Santacesaria; “Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 7978-7982 (2005)
- Tiwari, A. K., A. Kumar and H. Raheman; “Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process,” *Biomass and*

Bioenergy, **31**, 569-575 (2007)

- Vicente, G., M. Martinez and J. Aracil; “Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems,” *Bioresource Technology*, **92**, 297-305 (2004)
- Vicente, G., M. Martinez, J. Aracil and A. Esteban; “Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5447-554 (2005)
- Vicente, G., M. Martinez and J. Aracil; “Kinetics of *Brassica carinata* Oil Methanolysis,” *Energy & Fuels*, **20**, 1722-1726 (2006)
- West, A. H., D. Posarac and N. Ellis; ”Assessment of four biodiesel production process using HYSYS.Plant,” *Bioresource Technology*, **99**, 6587-6601 (2008)
- Xiao, Y., L. Gao, G. Xiao and J. Lv; “Kinetics of the Transesterification Reaction Catalyzed by Solid Base in a Fixed-Bed Reactor,” *Energy Fuels*, **24**, 5829-5833 (2010)
- Zhang, Y., M. A. Dube, D. D. Mclean and M. Kates; “Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment,” *Bioresource Technology*, **89**, 1-16 (2003)
- Zhang, Y., M. A. Dube, D. D. Mclean and M. Kates; “Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis,” *Bioresource Technology*, **90**, 229-240 (2003)