

福岡大学博士学位論文

未利用バイオマス含有油脂および抗酸化成分の
総体利用によるバイオディーゼル高品位化

(平成 29 年 3 月)

戸高 昌俊

工学研究科 エネルギー・環境システム工学専攻
アグリシステム工学プログラム

目次

Chapter 1 序論

1.1. エネルギー事情と地球温暖化問題	2
1.2. 化石燃料の代替としてのバイオ燃料	2
1.3. バイオディーゼル燃料	5
1.3.1. バイオディーゼルの概要	5
1.3.2. バイオディーゼルの問題点	6
1.4. 本学位論文における研究課題	9
1.4.1. 研究課題	9
1.4.2. 論文構成	10
参考文献	11

Chapter 2 異なる製造プロセス（一相系および二相系反応）がバイオディーゼルの物性、熱安定性および酸化安定性に及ぼす影響

2.1. 背景	13
2.2. 実験方法および材料	14
2.2.1. 材料	14
2.2.2. 原料油の抽出	14
2.2.3. 一相および二相系反応によるエステル交換反応	16
2.2.4. 物性評価	19
2.2.5. 酸化安定性の評価	23
2.2.6. 熱挙動	23
2.3. 結果と考察	26
2.3.1. 原料油の物性	26
2.3.2. バイオディーゼルの物性	28
2.3.3. 熱分解挙動および熱安定性	30

2.3.4. 酸化安定性	35
2.4. まとめ	37
参考文献	38

Chapter 3 バイオディーゼル燃料の曇点低下に関わる要因の検討

3.1. 背景.....	40
3.2. 実験方法および材料.....	40
3.2.1. 材料	40
3.2.2. エステル交換反応.....	41
3.2.3. 原料油およびバイオディーゼルの物性測定の方法	42
3.3. 結果と考察	43
3.3.1. 原料油の性質	43
3.3.2. バイオディーゼルの物性.....	45
3.3.2.1. 曇点に対するアルコールの影響	47
3.3.2.2. 曇点に対する触媒の影響	47
3.3.2.3. 曇点に対するヒマシ混合の影響	48
3.3.3. 曇点低下のための最適条件	50
3.4. まとめ	52
参考文献	53

Chapter 4 コーヒー由来抗酸化成分を活用したバイオディーゼルの酸化安定性の改善

4.1. 背景.....	55
4.2. バイオディーゼル製造プロセスにおける抗酸化成分の挙動追跡	57
4.2.1. 実験方法	57

4.2.1.1. 原料および油脂抽出方法	57
4.2.2.2. 酸化安定性の測定	57
4.2.2.3. ORAC 法を用いた油脂の脂溶性画分の抗酸化活性評価.....	58
4.2.3. 実験結果および考察	61
4.2.3.1. 異なる溶媒で抽出した油脂の酸化安定性および抗酸化活性	61
4.2.3.2. 各種溶媒を用いて洗浄した油脂の酸化安定性と抗酸化活性	62
4.2.3.3. コーヒー油脂のバイオディーゼルの抗酸化活性	67
4.2.3.4. 抗酸化活性と酸化安定性	69
4.2.3.5. コーヒー由来抗酸化成分の HPLC 分析	71
4.3. コーヒー油脂を活用した菜種油のバイオディーゼルの酸化安定性改善	74
4.3.1. 実験方法	74
4.3.1.1. 抗酸化成分適用のためのバイオディーゼル製造	74
4.3.1.2. コーヒー油混合法でのバイオディーゼル	75
4.3.1.3. 粉末状 SCG 含侵法でのバイオディーゼル.....	75
4.3.1.4. コーヒー粕メタノール抽出物の後添加法でのバイオディーゼル.....	76
4.3.2. 実験結果	77
4.3.2.1. コーヒー油混合法でのバイオディーゼルの酸化安定性	77
4.3.2.3. 粉末状 SCG 含侵法でのバイオディーゼルの酸化安定性	80
4.3.2.4. コーヒー粕メタノール抽出物の後添加法でのバイオディーゼルの酸化安定性	82
4.3.2.5. 異なる原料由来抗酸化成分適応の検討.....	84
4.4. まとめ	87
参考文献	88

Chapter 5 コーヒー由来抗酸化成分を含有したバイオディーゼルのディーゼルエンジンへの適用性

5.1. 背景.....	90
5.2. 実験方法.....	91
5.2.1. バイオディーゼルの製造.....	91
5.2.2. 物性値.....	91
5.2.3. 無負荷時におけるディーゼルエンジン排ガス組成評価方法.....	91
5.3. 結果と考察.....	94
5.3.1. B5 の引火点および動粘度.....	94
5.3.2. 無負荷時におけるコーヒー油バイオディーゼルの B5 の排気ガス組成.....	97
5.3.3. 無負荷時の菜種油とコーヒー油混合バイオディーゼルの排ガス組成.....	99
5.4. まとめ.....	103
参考文献.....	104

Chapter 6 油脂含有バイオマス（使用済みコーヒー豆およびジャトロファ）の粉体特性と粉じん爆発特性の評価

6.1. 背景.....	106
6.2. 実験方法.....	109
6.2.1. 材料.....	109
6.2.2. 粒度分布.....	110
6.2.3. 粉体物性.....	110
6.2.4. 粉じん爆発特性.....	110
6.2.5. 粉粒体特性.....	111
6.2.6. 熱挙動.....	112
6.3. 結果と考察.....	113
6.3.1. SCG の粒度分布.....	113

6.3.2. 粉体物性	114
6.3.3. 粉じん爆発特性	115
6.3.3.1. MEC	115
6.3.3.2. MIE	117
6.3.4. SCG の凝集性および分散性.....	118
6.3.5. 燃焼速度および熱挙動	119
6.3.5.1. 油脂含有バイオマスの燃焼速度	119
6.3.5.2. 油脂含有バイオマスの熱挙動	120
6.4. まとめ	126
参考文献	127
Chapter 7 結論	
結論.....	130
謝辞.....	134
学位論文を構成する主要業績	135

Chapter 1

Introduction

序論

1.1. エネルギー事情と地球温暖化問題

化石燃料消費の拡大とともに大気中の二酸化炭素濃度は 1880 年から現在にかけておよそ 300ppm から 400ppm まで増加し、地球平均気温が 1.7°F (0.95°C) 上昇している[1]。

日本は化石燃料資源に乏しくエネルギー面でみると脆弱な国である。化石資源消費への依存を減少させ、エネルギー自給率を上昇させるための政策がたてられている。

まず、エネルギー基本計画において、エネルギー政策の要諦は安全性 (Safety) を前提とした上で、エネルギーの安定供給 (Energy Security) を第一とし、経済効率性の向上 (Economic Efficiency) による低コストでのエネルギー供給を実現すると同時に環境への適合 (Environment) を図るため、最大限の取り組みを行うことが基本的視点となっている[2]。これらをまとめて 3E+S とされている。

1.2. 化石燃料の代替としてのバイオ燃料

バイオ燃料とは、バイオマスエネルギー利用するものをいう。バイオマスとは、広義には、生物が生産した有機物に由来する化学エネルギー資源のうち人工的に利用できるものとされている[3]が、厳密な定義は確立しておらず専門分野によっても異なる。

バイオマスをエネルギー利用する際の利点として、バイオマスの燃焼により排出された CO₂ は数十年のサイクルで再び植物の光合成により植物に固定化される再生可能、すなわちカーボンニュートラルであることが挙げられる[4]。故に、2~3 億年前にバイオマスであったと考えられている石油資源は、CO₂ ニュートラルには当てはまらず、バイオマスには含まれない。

Fig.1-1 に代表的なバイオマス資源、エネルギー転換技術および、得られるバイオ燃料を示す[5]。バイオマス資源として、鶏糞などの家畜糞尿、下水・し尿汚泥、外食産業・卸売等流通過程や食品製業などで排出される食品残渣、稲わらなどの農業残渣や建築廃材などの木質系バイオマスやサトウキビなどのエネルギー作物などが挙げられる。これらを原料として種々のエネルギー転換技術によりバイオ燃料が製造されている。

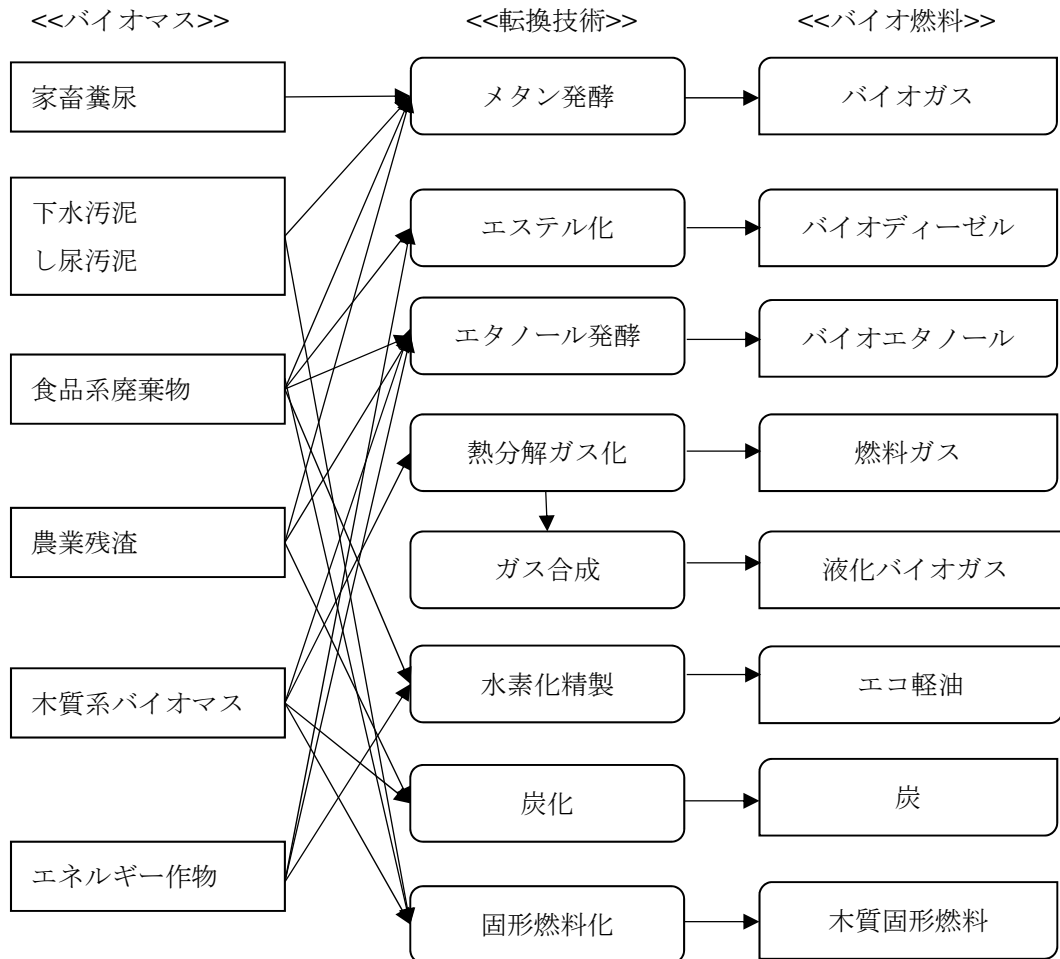


Fig.1-1 Relationship of biomass, energy conversion and biofuel [5]

バイオマスの利活用は温室効果ガスの排出抑制や、資源の有効利用による循環型社会の形成に資することが出来る。2006年における日本のバイオマス利用率はおよそ75%であり、未利用バイオマスのほとんどは食品廃棄物や農作物非食用部である[3]。バイオマスのほとんどは堆肥利用や素材原料としてのリサイクルが主であり、エネルギー利用量は高いとは言えない。しかし、未利用部分のエネルギーポテンシャルは約530PJ(原油換算1,400万kL)と試算されており国産バイオ燃料の大幅な生産拡大を図るためのポテンシャルは十分にあると考えられる[6]。

また、2011年に発生した東日本大震災による原子力発電所での事故を受けて、核燃料を使わない、クリーンなエネルギーが求められる傾向が強くなってきている。例えば、原子力発電所の事故現場付近の海洋では大規模な浮遊式の風力発電が実証段階であり、自然エネルギーの利用拡大を目指している。さらには、バイオマス発電を前面に押し出した発電事業の拡大など、自然エネルギー、すなわちバイオマスエネルギーに注目が集まってきていると言える。

本研究で取り扱うバイオディーゼルは、軽油の代替燃料とし既存のディーゼルエンジンを改造することなく利用できる。ディーゼルエンジンは、物流を担う船舶や大型トラック、または、建設業で必須である大型特殊自動車に搭載されている場合が多く、多方面で我々の生活を支えていることから高品位なバイオディーゼルの製造し普及拡大に努めることは非常に重要であると考えられる。

本研究では、食品廃棄物である使用済みコーヒー豆や、非食用植物のジャトロファなどの油脂を含有する高エネルギーなバイオマスに着目し、それらが含有する油脂を原料とした高品位なバイオディーゼルの製造を目指す。

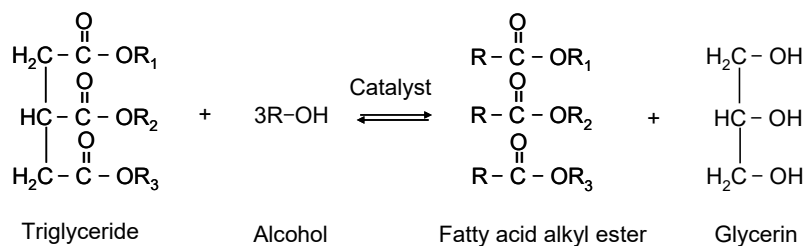
1.3. バイオディーゼル燃料

1.3.1. バイオディーゼルの概要

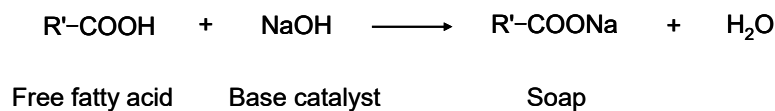
バイオディーゼルは、主に植物油を原料として製造される燃料であり、軽油の代替燃料として使用可能である。

バイオディーゼルの製造については、多くの研究事例があり、原料としては菜種油、ひまわり油、大豆油やジャトロファ油が用いられている。さらにバイオディーゼルは既存のディーゼルエンジンで利用可能であり、軽油と比べ酸化炭素や粒子状物質が減少することも報告されている[7]。また、エンジンでの燃焼による二酸化炭素の排出量は、原料植物にカーボンニュートラルが適用できるため相殺される[8]。

バイオディーゼルの一般的な製法は Fig.1-2 に示すエステル交換であり、油脂の主成分であるトリグリセリドから脂肪酸メチルエステル（バイオディーゼル）と副生成物としてのグリセリンが生成される[9]。また、エステル交換で用いられる触媒については水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硫酸などが均一系触媒として、イオン交換樹脂などが不均一系触媒として用いた研究が行われている[10-11]。不均一系触媒は、反応後の触媒分離や精製工程が簡略化できる点で有利であるが反応速度が非常に遅い。また、硫酸などの均一系触媒も同様に反応速度が非常に遅いが、石ケンが生成されない点で有利である。



Transesterification reaction



Saponification reaction

Fig.1-2 Alkali catalyst method for transesterification

1.3.2. バイオディーゼルの問題点

バイオディーゼルの物性値は主に原料の脂肪酸組成に依存することが分かっている。例えば、飽和脂肪酸の含有量が多い場合には酸化に対する安定性は高いが凝固し易い（曇点が高い）という欠点があり、不飽和脂肪酸の含有量が多い場合には凝固し難い（曇点は低い）が酸化劣化を受けやすい（酸化安定性が低い）という欠点がある。そこでこれらの欠点を改善するために、様々な研究が行われている。

Table 1-1 に曇点改善のために提案された研究例を示す。例えば、Stephe J.らは、不飽和脂肪酸に水素添加することで、30°C の曇点を 20°C まで低下させている[12]。Paul C. Smith らは、モデルとした脂肪酸単体でのメチルエステルおよびエチルエステルを製造しエチルエステルで曇点低下させる方法や [13]、脂肪酸のアルコキシ化やエポキシ化による曇点低下の方法 [14]を提案している。また、K. Gerhard は脂肪酸単体をモデルとして、エステル交換に用いるアルコールの種類によるアルコールの影響を報告している[15]。

このように、曇点を低下させる研究は多く進められているが脂肪酸単体をターゲットとしたモデル実験や、食用油のバイオディーゼルについての研究が主であり、曇点低下には成功しているが、高コストな製法であることや収率が低いことが欠点として挙げられる。

Table 1-1 Various methods for cloud point improvement [12-15]

Method of improvement	Process definition	Drawbacks
Mixing with petroleum diesel	Involves mixing biodiesel with petroleum diesel in various ratios	● Still dependent on fossil source for fuel
Fractionation	Cycles of cooling and heating where solid fractions are removed in each cooling cycle	● Removing fractions of the biodiesel significantly reduces the yield
Fatty acid modification	Genetic modification of the oil seeds to increase unsaturated oils	<ul style="list-style-type: none"> ● Expensive ● Political issues in genetic modification of crops ● Reduces the oxidation stability of the fuel
Various alcohols	Using longer chain or branched alcohols for the esterification instead of methanol	● Expensive to acquire alcohols
Fuel additives	Use of pour and cloud point suppressors in the diesel itself	● These can be toxic and add to cost of the fuel
Epoxidation	Adding of an alcohol through an ether bond to the double bond site of the fatty acid chain	<ul style="list-style-type: none"> ● Only works if there is a high unsaturated fraction ● Can be expensive to obtain materials

次に、酸化安定性に対する改善策としては Fig.1-3 に示すような安定剤を添加する方針で行われている。主に利用が検討されているのは合成物質としてジブチルヒドロキシトルエン(BHT)、*tert*-ブチルヒドロキノン(TBHQ)、ピロガロールや没食子酸プロピルなどが、天然物質としてトコフェロール（ビタミンE）やトコトリエノールなどである。

これらの酸化防止剤は安価であり安定性が非常に高いが、芳香族化合物であるために、大量に使用するとエンジンの排ガス中に芳香族化合物の分解物が生じることが危惧されている。

また、日本で最も利用されている菜種油は酸化安定性が低いため、商品化する際にも抗酸化剤であるトコフェロール（ビタミンE）が添加される場合がある。使用済みの菜種油を回収する時点では抗酸化剤であるトコフェロールは失活している上に、油脂も酸化劣化し遊離脂肪酸の状態となる。この回収油脂を原料としてバイオディーゼルを製造すると、必然的に酸化安定性の悪いバイオディーゼルになってしまうことが問題点として挙げられる。

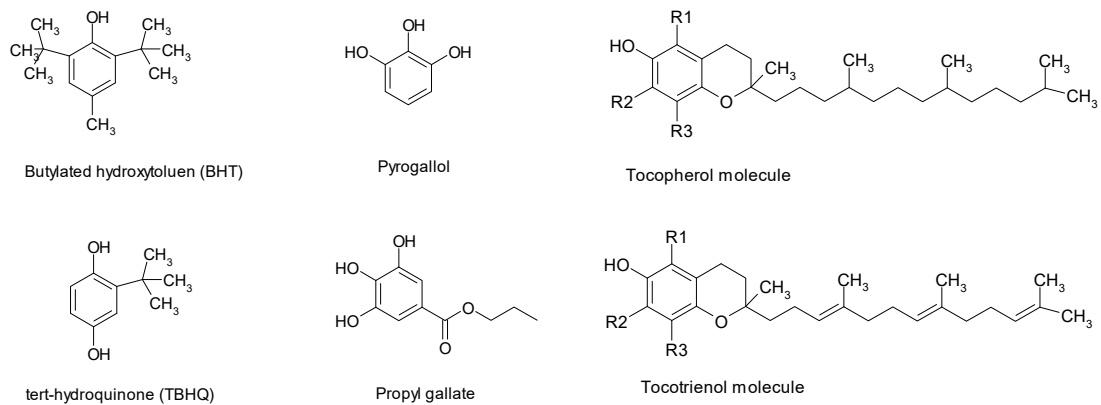


Fig.1-3 Antioxidant component for diesel fuel [16-17]

1.4. 本学位論文における研究課題

1.4.1. 研究課題

1.3.2.で述べたように、日本で最も利用されている菜種油は酸化安定性が低いため、この回収油脂を原料としてバイオディーゼルを製造すると、必然的に酸化安定性の悪いバイオディーゼルになってしまう欠点を、廃棄物であるコーヒー粕や、非食用バイオマスであるジャトロファ種子を用いて、菜種油および非食用油のバイオディーゼルの高品位化する。

日本においてコーヒー豆の輸入量は年々増加しており、その使用済みコーヒー豆は、飲料製造工場やコーヒーショップなどで多量に廃棄されるため、まとまった量の回収が見込まれる。また、コーヒー豆には抗酸化成分が含有していることも知られているため、これを燃料の安定剤として適用させることを発案した。

廃棄物である使用済み菜種油およびコーヒー粕の両者を用いることで価値のあるバイオディーゼルの製造することに本研究の意義がある。

バイオディーゼルの寒冷期や温暖期で利用するには、それぞれ求められる性質が異なる。寒冷期では低い曇点の燃料が、温暖期では酸化安定性の高い燃料が必要となる。特に日本では、夏季と冬季で気温差が大きいため、このどちらかに対応した製造を目指す必要がある。そこで、これまでに述べた、バイオディーゼルの曇点が高いことや、酸化安定性が低い問題を解決するための手法を検討する。

非食用バイオマス由来の油脂やそれ以外の成分に対し、反応に用いるアルコールや触媒の種類を変更するといった反応条件を因子とすることで、バイオディーゼルの曇点低下に与える要因を明らかにする。

また、日本で最も利用されている菜種油の使用済み油脂をバイオディーゼルの原料とした場合、酸化安定性が極めて悪い燃料となる。そこで、他の非食用バイオマスに含有する抗酸化成分と組み合わせることで、酸化安定性改善を検討する。さらに酸化安定性改善に影響を与える要因の検討として、バイオマス由来の抗酸化成分の適用方法や成分を明らかにする。

また、エネルギー政策[2]にもあるように安全性の確保として、製造した高品質バイオディーゼルのディーゼルエンジンの排ガス分析や、原料粉体のハンドリング性を明らかにするために燃焼特性や粉じん爆発特性を明らかにする。

1.4.2. 論文構成

Chapter 2 では、非食用油を原料としたバイオディーゼルの製造において、油脂以外の原料バイオマス由来の影響を検討するために、異なる反応系（二相系および一相系）での製造を行い、物性値を網羅的に明らかにする。

バイオディーゼル利用の寒冷地対応方法の提案として Chapter 3 では、高曇点である非食用油のバイオディーゼルの改善のため反応に用いるアルコールや触媒の組合せでの製造を行い、曇点低下に与える要因の検討を行う。

バイオディーゼル利用の熱帯地域への対応として Chapter 4 では、バイオマス由来の成分をバイオディーゼルに適応させることで酸化安定性を向上させ、その要因を明らかにする。

Chapter 5 では、以上の知見を活用した、特に高酸化安定である高品位バイオディーゼルの製造し、排ガス測定を行うことで環境影響に対する評価を行う。

Chapter 6 において油脂含有バイオマスの取扱い評価として、粉じん爆発特性や燃焼特性を明らかにすることで、油脂含有バイオマスを原料としたバイオディーゼルの製造プロセスの安全性評価を行う。

Chapter 7 に総括として Chapter 2 から 6 で得られる知見をまとめる。

参考文献

1. climate.nasa.gov. Accessed 5 Jan. 2017.
2. 平成 26 年エネルギー基本計画
3. 社団法人日本エネルギー学会[編]、バイオマス用語辞典、オーム社、2006、p.332
4. 木谷収、バイオマス—生物資源と環境—、コロナ社、2004、p.3
5. エコ燃料利用推進会議、輸送用エコ燃料の普及拡大について、平成 18 年 5 月
6. 平成 19 年 2 月バイオマス・ニッポン総合戦略推進会議、国産バイオ燃料の大幅な生産拡大
7. 田中嘉郎、第 2 部 9 章、エステル化によるバイオディーゼル油合成、社団法人 日本エネルギー学会[編]、バイオマスハンドブック、東京：オーム社、2002. pp.138-43.
8. L. P. Charles, H. Todd, Carbon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels. Biomass and Bioenergy. 1998; 14, pp.91-101
9. 坂志朗、バイオディーゼルのすべて、Industrial Publishing & Consulting, Inc.東京; 2006, pp.87-92.
10. M. Fangrui, A. H. Milford, Biodiesel production: a review. Bioresource Technology. 1999; 70: pp.1-15.
11. Z. Honglei, D. Jincheng, Q. Yanli, Z. Zengdian. Kinetics of Esterification of Acidified Oil with Different Alcohols by Cation Ion-exchange resin/Polyethersulfone hybrid catalytic membrane. Bioresource Technology. 2012; 112: pp.28-33
12. S. J. Reaume, N. Ellis, Use of hydroisomerization to reduce the cloud point of saturated fatty acids and methyl esters used in biodiesel production, Biomass and Bioenergy 49, 2013, pp.188-196.
13. P. C. Smith, Y. Ngothai, Q. D. Nguyen, B. K. O'Neill, Improving the low-temperature properties of biodiesel: Method and consequences, Renewable energy 35(6), 2010, pp.1145-1151.
14. P. C. Smith, Y. Ngothai, Q. D. Nguyen, B. K. O'Neill, Alkoxylation of biodiesel and its impact on low-temperature properties, Fuel 88(4), 2009, pp.605-612.
15. G. Knothe, Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, Fuel Processing Technology, vol 86 (10), pp.1059-1070.
16. Y. C. Liang, C. Y. May, C. A. Foon, M. A. Ngan, C. C. Hock, Y. Basiron, The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel, Fuel vol.85, 2006, pp.867-870.
17. J. Pullen, K. Saeed, An overview of biodiesel oxidation stability, Renewable and Sustainable Energy Reviews vol.16, 2012, pp.5924-5950.

Chapter 2

Characterization of biodiesel derived from inedible oil produced by 1-phase and 2-phase reaction

異なる製造プロセス（一相系および二相系反応）が
バイオディーゼルの物性、熱安定性および酸化安定性に及ぼす影響

2.1. 背景

Chapter 2 では、非食用油由来のバイオディーゼルの製造に用いるアルコールの種類を変更することによって、反応系を一相や二相系にし、製造されるバイオディーゼルの物性への影響を検討する。

まず、食用系の油として菜種油を用いた。菜種油は日本で最も使用されている油であり、年間約 230 万トンの菜種を輸入している[1]。菜種は約 40wt.%の油分を含んでいるため、年間、およそ 92 万トンの油が日本に輸入されている[2]。

2つ目は、非食用系の油として使用済みのコーヒー粕に含まれる油を用いた。コーヒー粕には約 20wt.%の油分が含まれている[3-5]。また、日本は世界で 4 位のコーヒー消費国であるので、コーヒー油換算をするとおよそ 8 万トン/年となる。またコーヒーショップや飲料会社などからまとまった量が回収できるため原料の入手が容易である。

最後に、非食用系の油としてジャトロファの種子に含まれている油分を用いた。ジャトロファの木は痩せた土地でも容易に栽培することができ、約 60wt.%の油分を含んでいる[6]。また、ジャトロファには毒性があるため食用とはされないため食糧と競合しない点でも、バイオ燃料の原料として有利である。ジャトロファの毒性は主としてホルボールエステルによるものだといわれている。ホルボールは植物由来の天然有機化合物でありトウダイグサ科の植物に含まれている。ホルボールのエステル誘導体は重要な生理活性を示し、その中でも最も特質すべき生理活性は発がんプロモーション活性（発がん性）である。医療分野では発がんモデルなどの様々な研究において試薬として用いられている[7]。

非食用バイオマス由来の油脂には、主成分であるトリグリセリドや脂肪酸以外にも、原料バイオマス由来の成分が多数混在している可能性がある。本研究では、非食用油由来のバイオディーゼルの製造に用いるアルコールの種類を変更することによって、反応系を一相や二相系にし、製造されるバイオディーゼルの物性、酸化安定性や熱安定性に対しに対するバイオマス由来の成分が影響を与えるか検討した。

2.2. 実験方法よび材料

2.2.1. 材料

本研究では、菜種油、使用済みコーヒー粕（ドリップ、エスプレッソ）およびジャトロファを用いた。菜種油は（Canola salad oil）は Kato Oil, Mill Co., Ltd で購入し、コーヒー粕は福岡市のコーヒーショップから得た。また、ジャトロファの種子はタイから輸入されたものを使用した。

メタノール（Wako Special Grade, 99.8%）、エタノール（Wako Special Grade, 99.5%）、1-プロパノール(Wako Special Grade, 99.5%)、および1-ブタノール（Wako Special Grade, 99.0%）をバイオディーゼル製造時に用いるアルコールとして購入した。また、水酸化ナトリウム（NaOH）（Wako Special Grade, 99.7%）を触媒として用いた。

2.2.2. 原料油の抽出

コーヒーショップから得たコーヒー粕は 80°Cで 3 日間乾燥させた。ジャトロファの種子は核と殻に分離し、核を乳鉢で磨り潰した。(Fig.2-1, Fig.2-2)

コーヒー粕およびジャトロファ核それぞれ 500g に対し 1L の n-ヘキサンで 1 時間の振とう抽出を 3 回行った。抽出後、回収した濾液を減圧蒸留することでヘキサンを除去し抽出油脂を得た。

得られた油脂の脂肪酸組成を JIS K 3331 に基づき、ガスクロマトグラフィ（Varian Column, select FAME 50 m, 0.25mm and FID detector）を用いて測定した。分析条件は、初期温度 110°C を 10 分間保持し、その後 10°C/min で 7 分間昇温し 250°Cを終了温度とした。

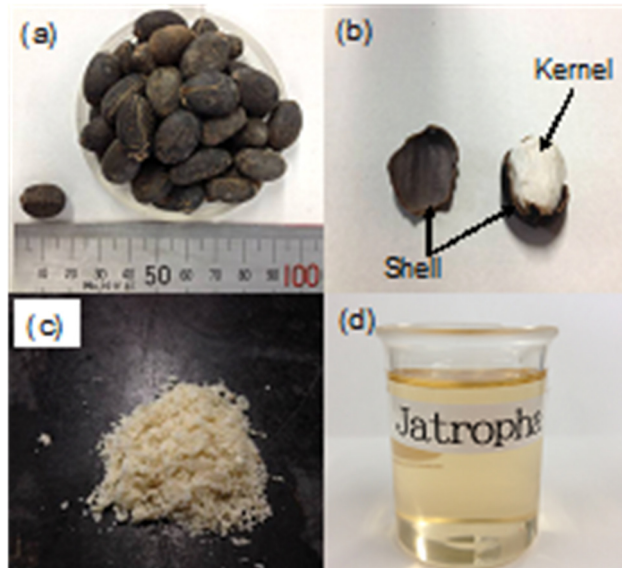


Fig. 2-1 Oil extraction step from Jatropha seed

- (a) Jatropha seed (b) Descaling of Jatropha seed (c) Kernel pounding of Jatropha seed
(d) Jatropha seed oil

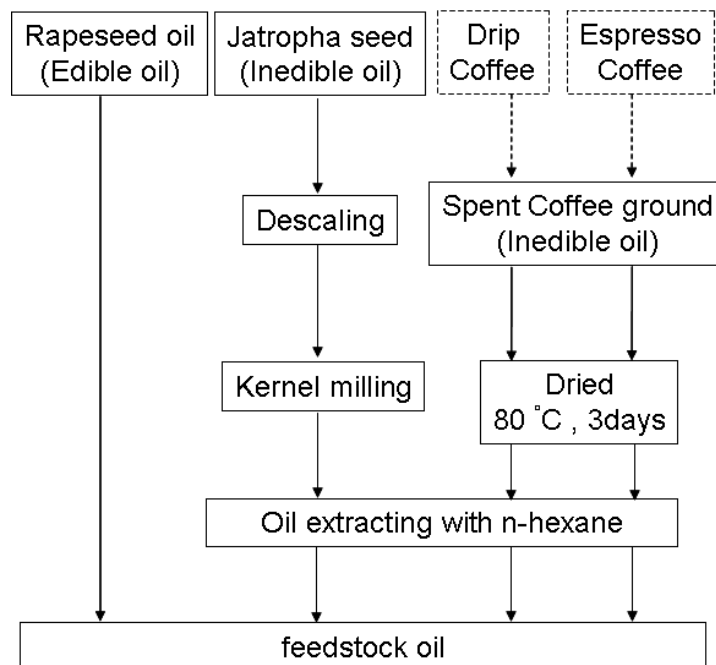


Fig. 2-2 Flow chart of oil extracting

2.2.3. 一相および二相系反応によるエステル交換反応

二相系反応としてメタノールを、一相系反応として 1-ブタノールをアルコールとして用いエステル交換を行った。また、メタノールと 1-ブタノールの中間の反応系としてエタノールおよび 1-プロパノールを用いてエステル交換を行った。

Fig.2-3 および Fig.2-4 にメタノールを用いた二相反応および 1-ブタノールを用いた一相反応によるバイオディーゼル製造フローチャートを示す。バイオディーゼルの製造は NaOH を用いた一般的なアルカリ触媒法を適用した。油脂とアルコールの比率を 1:12 (mol: mol)、反応時間を 60 分とした。また、反応温度については、それぞれのアルコールの沸点以下に設定した。NaOH 触媒量は油脂に対して 1wt.% 用いた。反応後、バイオディーゼルを精製するために触媒、副生成物、グリセリンおよび未反応アルコールの除去を行った。グリセリンは水洗により除去し、触媒は 1% 酢酸水溶液で中和することにより除去した。未反応アルコールについては、水溶性のメタノール、エタノール、および 1-プロパノールの場合は水洗時に洗い流し、水への溶解度が極めて低い 1-ブタノールはエバポレーターを用い減圧蒸留により除去した。アルコールの除去後に無水硫酸マグネシウムを添加し完全に脱水したあと、濾別することによりバイオディーゼルを得た。

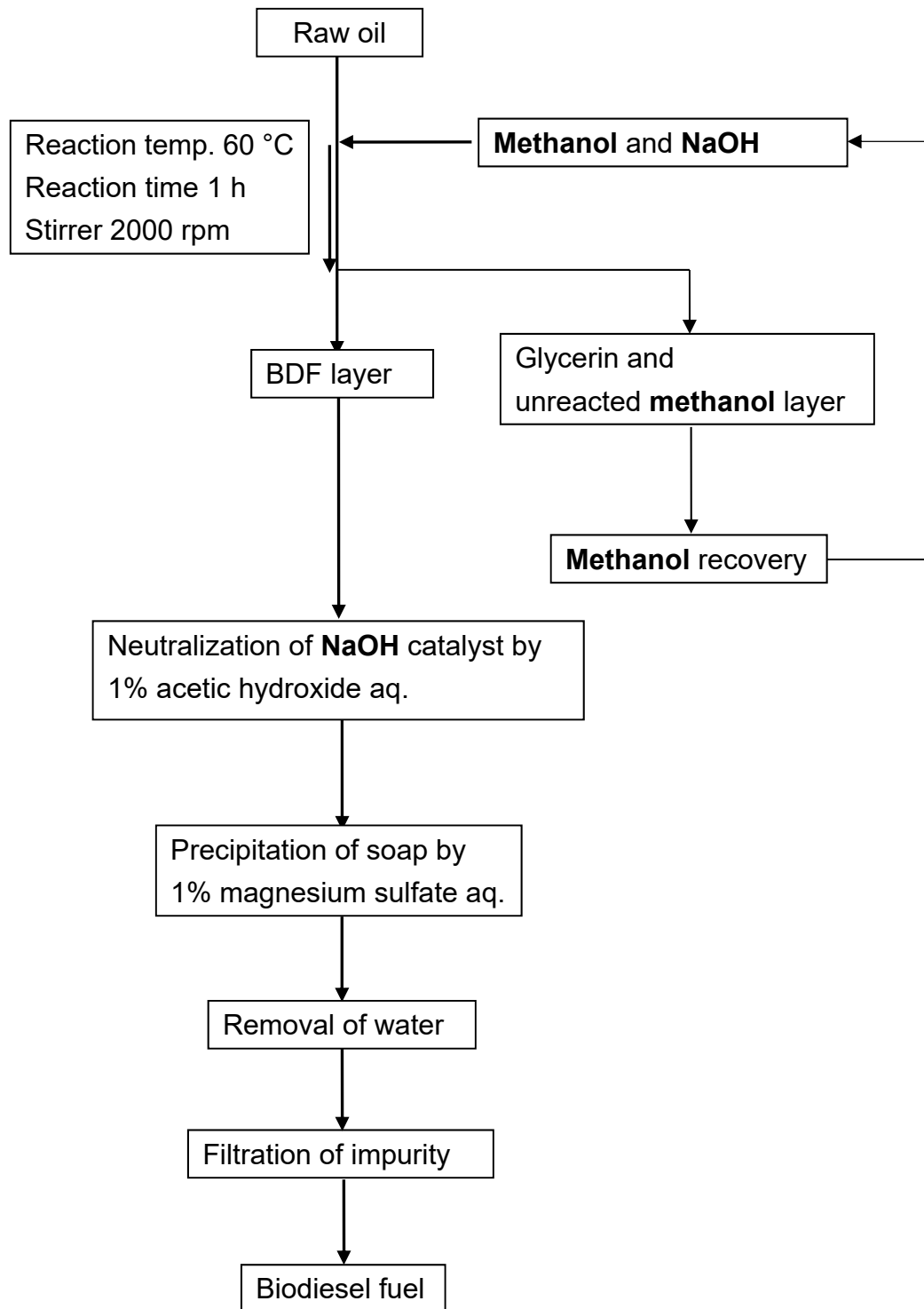


Fig.2-3 2-Phase reaction method for biodiesel production with methanol and sodium hydroxide

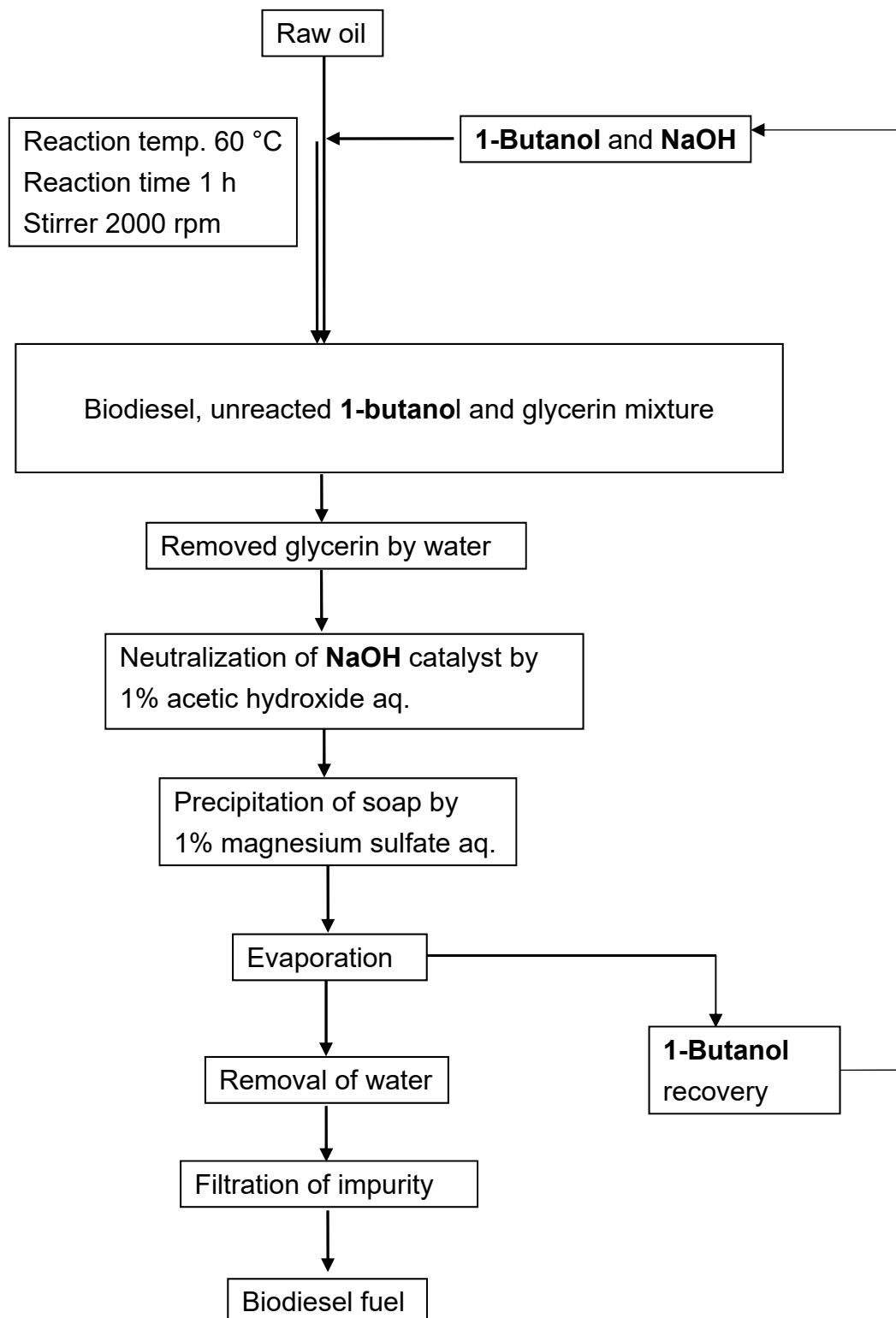


Fig.2-4 1-Phase reaction method for biodiesel production with 1-butanol and sodium hydroxide

2.2.4. 物性評価

原料油およびバイオディーゼルの物性を以下の方法により評価した。Table 2-1 に ASTM と JIS の手法の一覧を示す。本研究では、主として JIS 規格に基づき物性の測定を行った。ただし、酸化安定性については JIS 規格がないため、ヨーロッパ規格である EN 14112 に基づき測定を行った。

Table 2-1 Summary of ASTM and JIS standards

Property	Method		Limits	
	ASTM	JIS	ASTM	JIS
Acid value	D 6751	K 2501	0.80 mg-KOH g ⁻¹ Max	0.50 mg-KOH g ⁻¹ Max
Kinetic viscosity	D 445	K 2283	1.9-6.0 mm ² s ⁻¹	3.50-5.00 mm ² s ⁻¹
Density	D 1298	K 2249	—	0.860-0.900 g cm ⁻³
Cloud point	D2500	K 2269	—	—
Oxidation stability	EN 14112		3 hours minimum at 110 °C	

- 酸価 (JIS K 3331 「工業用硬化油・脂肪酸」)

酸価は油脂 1g 中に含まれる脂肪酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムの mg 数のことである。原料油に対して酸価を測定し、アルカリ触媒法での触媒量を決定する。

- 動粘度 (JIS K 2283 「原油及び石油製品—動粘度試験方法及び粘度指数算出方法」)

動粘度はキャノン-フェンスケ粘度計を用い測定した。バイオディーゼルの JIS 規格ではこの動粘度が 3.0 – 5.0 mm²/s とされている。

- 密度 (JIS K 2249 「原油及び石油製品—密度の求め方— 第 4 部：密度・質量・容量換算表」)

原料油および製造したバイオディーゼルの 40°C における密度をオストワルド比重瓶で測定した。JIS 規格では 0.860 – 0.900g/cm³ と定められている。

- 曇点 (JIS K 2269 「原油及び石油製品の流動点並びに石油製品曇り点試験方法」)

曇点とは、燃料を冷却したときにパラフィンワックスの析出によって、試料がかすみ状になるか曇り始める温度をいう。JIS 規格ではこの曇りを目視で観察するよう指示されているが、ここではコーヒー油、およびコーヒー油由来のバイオディーゼルが黒色であるため、目視では凝固による曇りが観察されないため、振動式の粘度計を用いてこれを評価した。測定方法を以下に示す。

曇点測定に用いた音叉型振動式粘度計 (SV-10, AND) の装置構成を Fig.2-5 に示す。サンプルセルに 10mL の油脂またはバイオディーゼルを入れ、振動子の括れ部分に液面が合わさるように位置を調節する。冷却ジャケットには、冷凍機 (Cool Man PAL C-330, SIBATA) でマイナス 20°C に冷却したエチレングリコールを循環させた。

測定サンプルの温度低下による急激な粘度上昇が観察されるまで連続的に計測を行い、得られたデータから Fig.2-6 に示すような温度—粘度曲線を作成し、接線の交点を曇点と定義した。

Fig.2-7 に JIS 規格の方法と振動式粘度計の両方で測定できたサンプルの曇点の相関図を示す。この図より、特にバイオディーゼルの JIS 規格と振動式粘度計での測定結果は相関があるため、振動式粘度計での測定値を適用した。

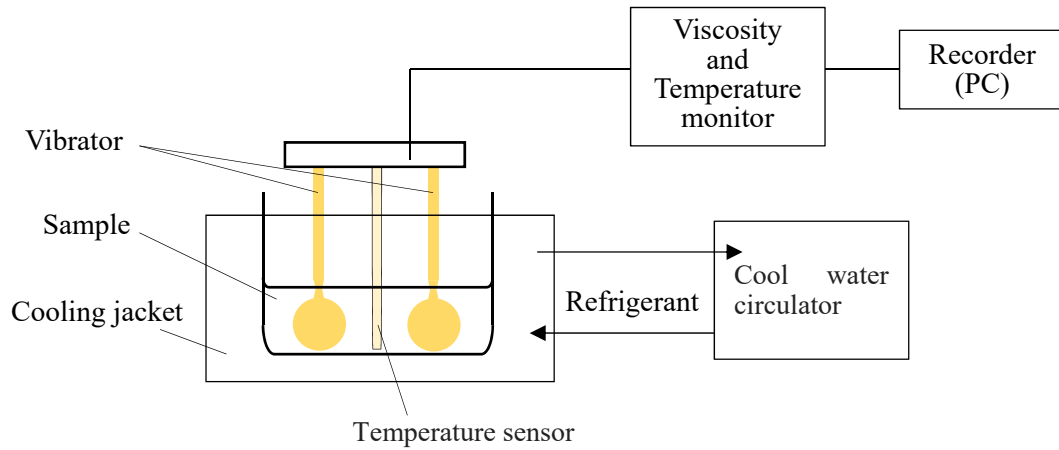


Fig.2-5 Tuning fork viscometer device principle

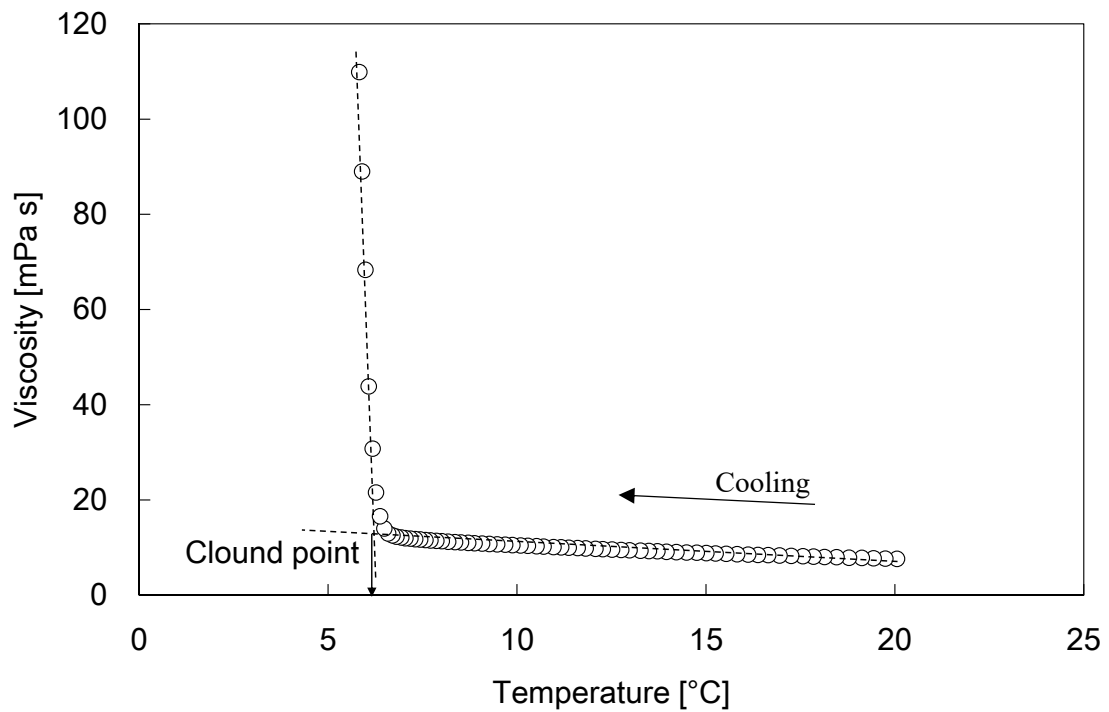


Fig.2-6 Example of cloud point measurement observed by coffee biodiesel

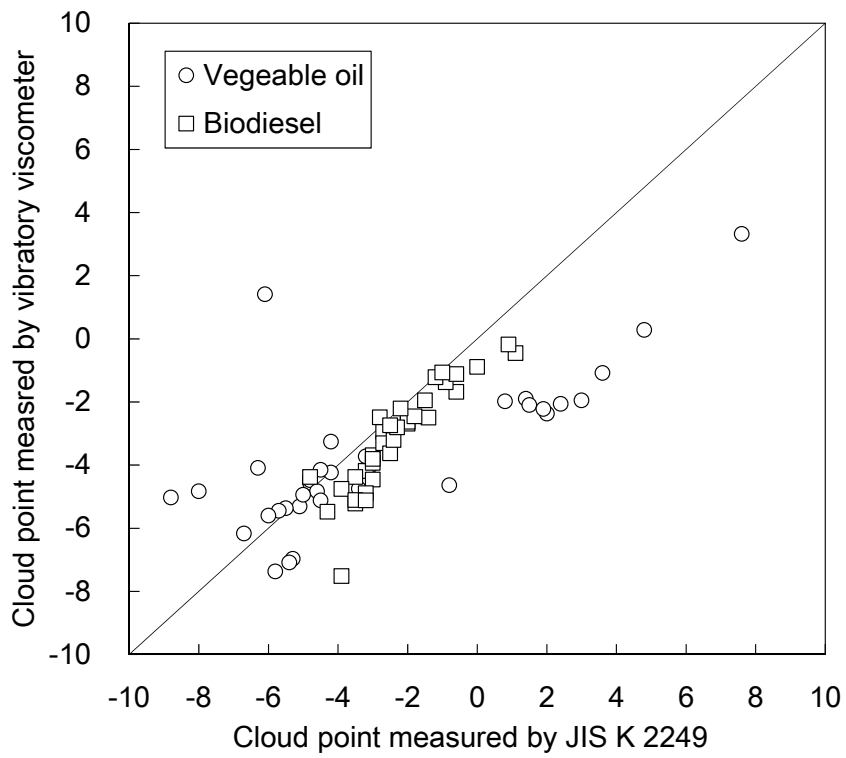


Fig. 2-7 Correlation chart of cloud point measurement of Vibro viscometer and JIS K 2249

2.2.5. 酸化安定性の評価

バイオディーゼルの酸化安定性は EN 14112 によるランシマット法で測定した。ランシマット法は加熱したサンプルを空気暴露することで加熱酸化分解により生じた有機酸を水中に捕集し、その電気伝導度を測定した。最も急激に増加するまでの時間、すなわち変曲点までの時間を酸化安定性の誘導時間と定義した。

ランシマット法の概略図を Fig.2-8 に示す。初めに、加熱ブロックを測定温度（110°C、120°C、130°C または 140°C）に設定し加熱しておく。電気伝導度測定容器にイオン交換水を 50mL 入れる。次に試験管にバイオディーゼルの 7g 採取し、加熱ブロックに挿入し空気暴露を開始する。加熱したサンプルを空気暴露することでサンプルを強制酸化劣化させ、分解した有機酸を水に捕集し、その電気伝導度を測定する。

測定結果例を Fig.2-9 に示す。ランシマット測定により、測定時間における電気伝導度の曲線（Fig.2-9, 実線）が得られる。その曲線の変曲点を 2 次微分（Fig.2-9, 点線）することで算出し、Fig.2-9 の赤線で示した変曲点までの時間を酸化安定性の誘導時間として定義した。

この試験を 4 つの温度（110°C、120°C、130°C または 140°C）で測定することで Fig.2-10 に示すグラフを作成し、25 °C における酸化安定時間を外挿により推定した。

2.2.6. 熱挙動

非食用由来のバイオディーゼルの熱安定性を把握するために TG/DTA（Seiko Instruments, TG/DTA220）を用いた熱分析を行った。サンプル約 20mg を専用のアルミニウム容器に精秤し、昇温速度 10°C/min で室温から 400°C まで、質量変化および示差熱変化の測定を行った。なお、測定時は空気および窒素雰囲気で行い、ガス流量を 100mL/min とした。これらの条件はコーンオイルのバイオディーゼルの熱分析を参考に決定した[8]。

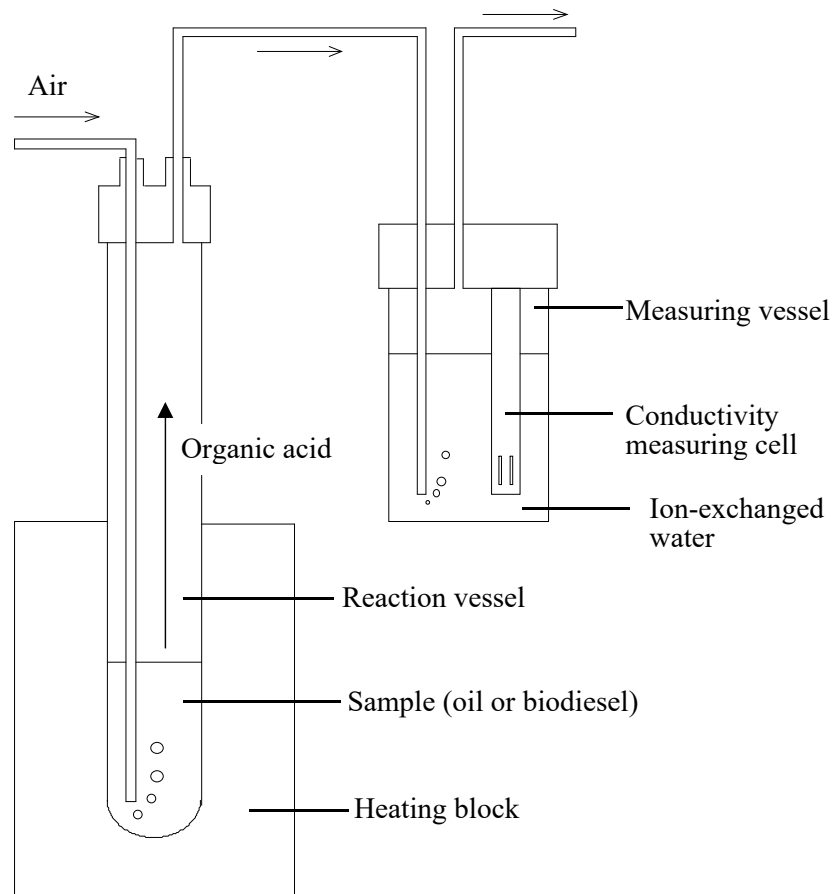


Fig.2-8 Schematic of Rancimat device

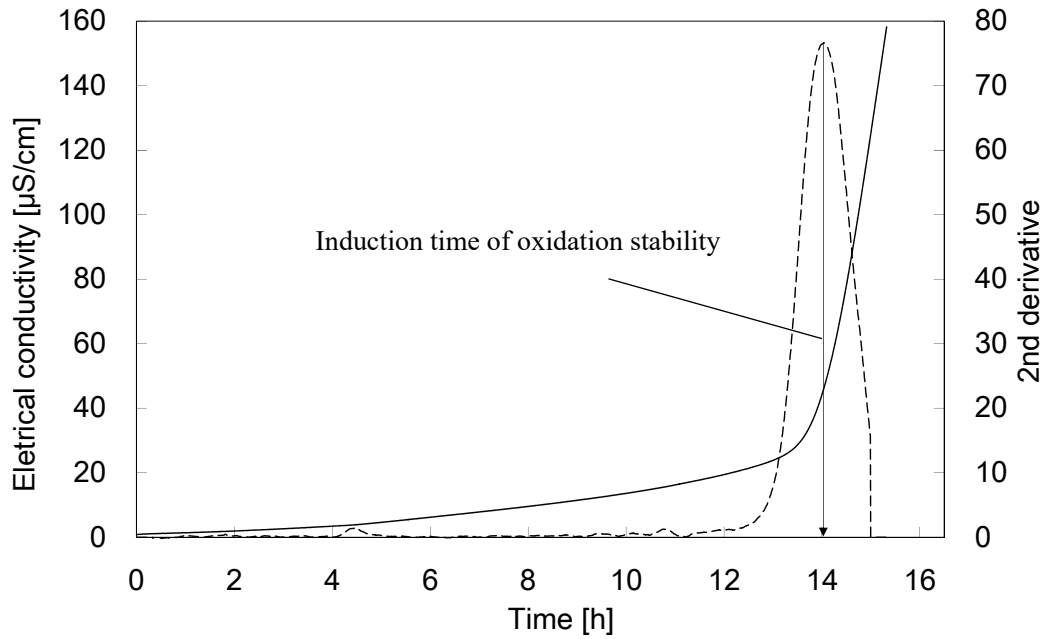


Fig.2-9 Electrical conductivity (solid curve) and its 2nd derivative line (broken curve) of sample

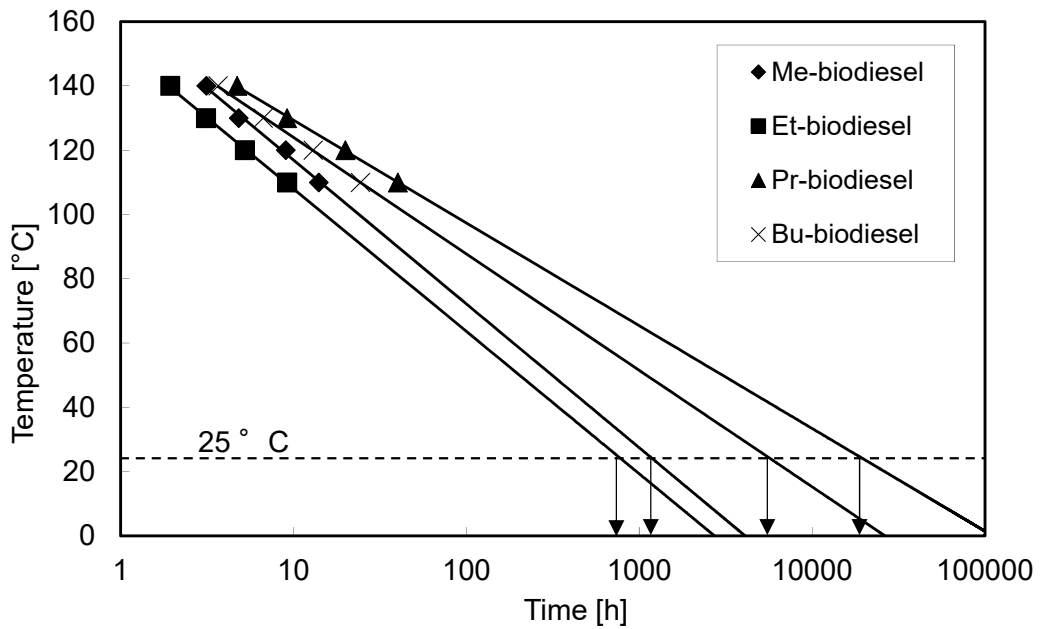


Fig.2-10 Estimation of oxidation stability at 25 $^{\circ}\text{C}$

2.3. 結果と考察

2.3.1. 原料油の物性

Table 2-2 に原料油の抽出率を示す。ジャトロファ核、エスプレッソコーヒー粕およびドリップコーヒー粕の含油量はそれぞれ 58.1 wt.%、17.1 wt.%、13.4 wt.%であった。これらの含油率は、他の研究報告によるとジャトロファ核で 45~60 wt.%、コーヒー粕で 16 wt.%とあり類似していた[4-6]。

Table 2-3 に原料油の物性値（動粘度、曇点、密度、酸価）を示す。菜種油の曇点は-14°Cと低い値を示した。一方で、ジャトロファ、エスプレッソおよびドリップコーヒー粕の曇点は 10°Cから 14°Cと高い値を示した。これは、高い飽和脂肪酸含有であることが考えられる。

ドリップコーヒー油の動粘度は 133.28 mm²/s と非常に高いが、ほかの原料油については、28~35 mm²/s となった。ドリップコーヒー油の動粘度が非常に高い理由として、抽出の際に油脂以外のコーヒー由来成分が混入したことが考えられる。

また、酸価はドリップコーヒーおよびジャトロファでそれぞれ 15.8 mg-KOH/g および 12.3 mg-KOH/g であった。菜種油が 0.1 mg-KOH/g であることを踏まえると、非常に高い値であり、遊離脂肪酸が多いことが考えられる。密度は 0.9042 g/cm³ から 0.9372 g/cm³ の範囲で差は 3%以内であった。

Table 2-2 Oil content of inedible feedstock

Sample		Oil contents [wt.%]
Jatropha	kernel	58.1
Spent coffee	Drip	13.4
	Espresso	17.1

Table 2-3 Physical properties of feedstock oils

Feedstock oils	Cloud point [°C]	Kinetic viscosity [mm ² /s]	Density [g/cm ³]	Acid value [mg-KOH/g]
Rapeseed oil	-14	35.53	0.9113	0.1
Drip coffee oil	13	133.28	0.9372	15.8
Espresso coffee oil	10	33.92	0.9042	8.0
Jatropha oil	14	28.95	0.9332	12.3

2.3.2. バイオディーゼルの物性

まず予備実験として、菜種油を原料とし異なるアルコール（メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール）を用いたバイオディーゼル（メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル）4種類を製造した。その製造したバイオディーゼルの物性（曇点、動粘度、密度）を Table 2-4 に示す。菜種のバイオディーゼルの曇点は、アルコールの鎖長が大きくなるほど低下する結果が得られた。また、動粘度はアルコールの鎖長が大きくなるほど上昇した。これは、分子量の増加によるものであると考えられる。密度に対するアルコールの鎖長増加による違いは見られなかった。

以上、一般的なメチルエステルよりもブチルエステルとした方が曇点が低下することが示唆された。以降、コーヒー粕やジャトロファの抽出油を原料としたバイオディーゼルについては、アルコールにメタノールまたは1-ブタノールを用いた結果について議論する。

Table 2-5 にメタノールまたは1-ブタノールを用いて製造したバイオディーゼルの物性（曇点、動粘度、密度）を示す。ドリップとエスプレッソのバイオディーゼルの曇点は9~12℃、ジャトロファバイオディーゼルは、2~4℃であった。また、菜種油の場合、メチルエステルよりもブチルエステルとしたほうがより曇点が低下する現象が得られたが、コーヒー油やジャトロファ油を原料とした場合、その効果はほとんど得られなかった。

コーヒー油やジャトロファ油のブチルエステルの動粘度も菜種油を原料とした時と同様にメチルエステルより高い値となった。また、動粘度の上昇幅が大きいことから原料由来の成分がバイオディーゼル中に残留しやすいことが予想される。

密度は、すべてのサンプルでおよそ $0.8606\text{--}0.8910\text{ g/cm}^3$ の値を示し、原料や反応させるアルコールによる影響は見られなかった。

収率は原料油の質量に対する得られたバイオディーゼルの質量分率を示している。原料油の酸価が高いほど、得られるバイオディーゼルの収率が減少した。これは、反応副生成物である石ケンが多く生成することで生じたからであると考えられる。

Table 2-4 Physical properties of rapeseed biodiesel produced from different alcohols

Feedstock oil	Biodiesel	Cloud point [°C]	Kinetic viscosity [mm ² /s]	Density [g/cm ³]	Yield [wt.%]
Rapeseed	Methyl	-2	4.9	0.8660	79.4
	Ethyl	-4	4.8	0.8606	47.4
	Propyl	-5	5.6	0.8609	81.1
	Butyl	-5	5.8	0.8581	46.3

Table 2-5 Physical properties of biodiesel derived from drip coffee, espresso coffee, and jatropha oils with different alcohols.

Feedstock oil	Biodiesel	Cloud point [°C]	Kinetic viscosity [mm ² /s]	Density [g/cm ³]	Yield [wt.%]
Drip coffee	Methyl	12	4.8	0.8697	55.8
	Butyl	12	14.8	0.8910	36.5
Espresso coffee	Methyl	9	4.4	0.8628	56.8
	Butyl	12	11.2	0.8868	66.5
Jatropha	Methyl	4	4.2	0.8606	44.7
	Butyl	2	13.6	0.8807	47.7

2.3.3. 熱分解挙動おとび熱安定性

Fig.2-11 および Fig.2-12 に窒素雰囲気および空気雰囲気下で測定した各サンプルのメチルエステルの TG 曲線をそれぞれ示す。これらの熱分解挙動は類似しており、一段階の質量減少のみであったことから、Table 2-6 に示す脂肪酸組成の中で最も含有率の高いリノレン酸メチルやアラキジン酸メチルの分解が支配的であることが考えられる[8]。

Fig.2-13 および Fig.2-14 に各種アルコールを用いてエステル交換したエスプレッソコーヒー油バイオディーゼルの TG 曲線を示す。窒素および空気雰囲気下どちらも同様に一段階の質量減少であったが、分解開始温度に着目すると、アルコール鎖長が長くなるほど分解開始温度が高温側にシフトし熱安定性が増す結果が得られた。このことより、バイオディーゼルの分解温度は、反応させるアルコールによって制御可能であることが明らかになった。

窒素および空気雰囲気下での分解開始温度を Fig.2-15 および Fig.2-16 に示す。この結果、すべての原料油についてブチルエステルが最も熱安定性に優れることが明らかになった。対称的に、一般的なメチルエステルの熱安定性が最も低く、すべてのサンプルにおいて、ブチルエステルとの差がおよそ 30°Cであった。このことから、バイオディーゼルの熱安定性はエステル交換に用いるアルコールの炭素鎖に依存することが明らかになった。

Fig.2-17 および Fig.2-18 に 400°Cにおけるバイオディーゼルの熱分解残渣量を示す。まず、菜種のバイオディーゼルの場合ほどのエステルにおいてもほとんど熱分解残渣に影響は見られなかった。しかし、コーヒー油やジャトロファ油のバイオディーゼルについては、熱分解残渣はアルコールの炭素鎖が長くなるほど増加する傾向となった。この現象は、反応系に着目すると、二相系でのメチルエステルでは少なくなっており、一相系でのブチルエステルでは熱分解残渣が多くなっていると言える。すなわち、この熱分解残渣は原料油由来の成分が反応系によってバイオディーゼルの精製過程が異なるため、バイオディーゼルから排出される場合や、バイオディーゼルに残留する場合があることが示唆された。

この分析条件では熱分解残渣が増加する結果が得られているが、JIS K 2272 による 775 °Cでの燃焼残渣の量を測定したところ、どのサンプルにおいても 0.013~0.221%となり、燃料として問題ないことも明らかとなった。

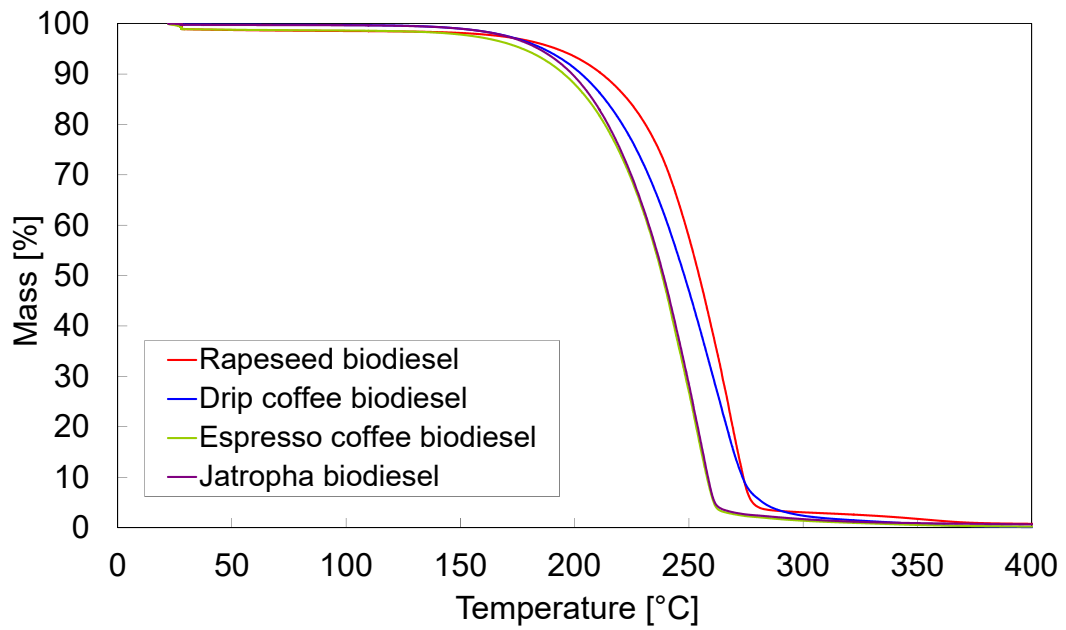


Fig. 2-11 TG chart of biodiesel (methyl ester) under N₂

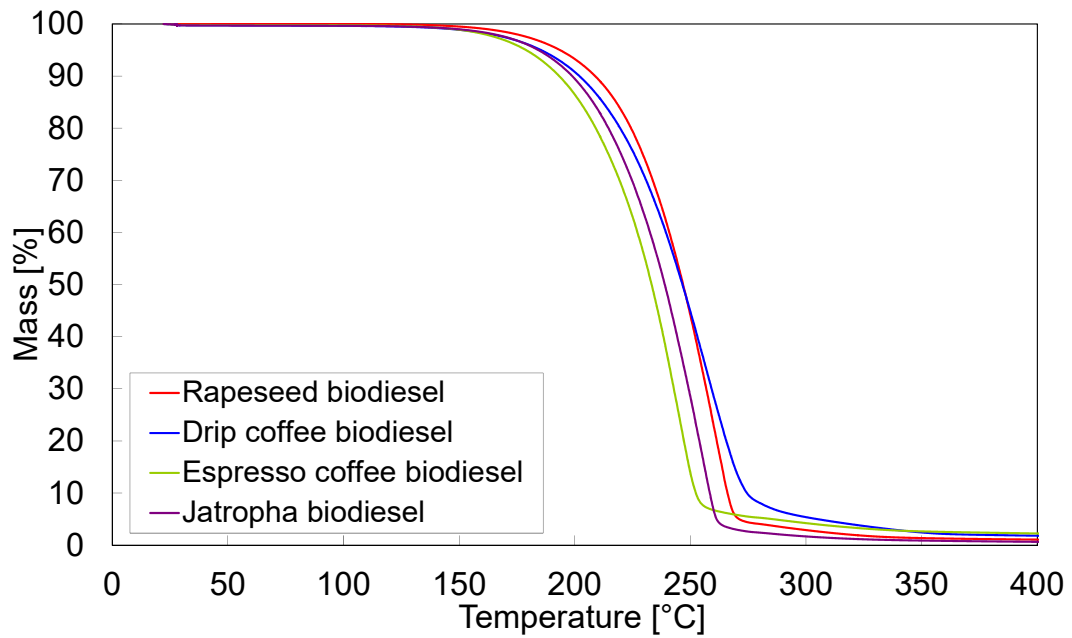


Fig. 2-12 TG chart of biodiesel (methyl ester) under air

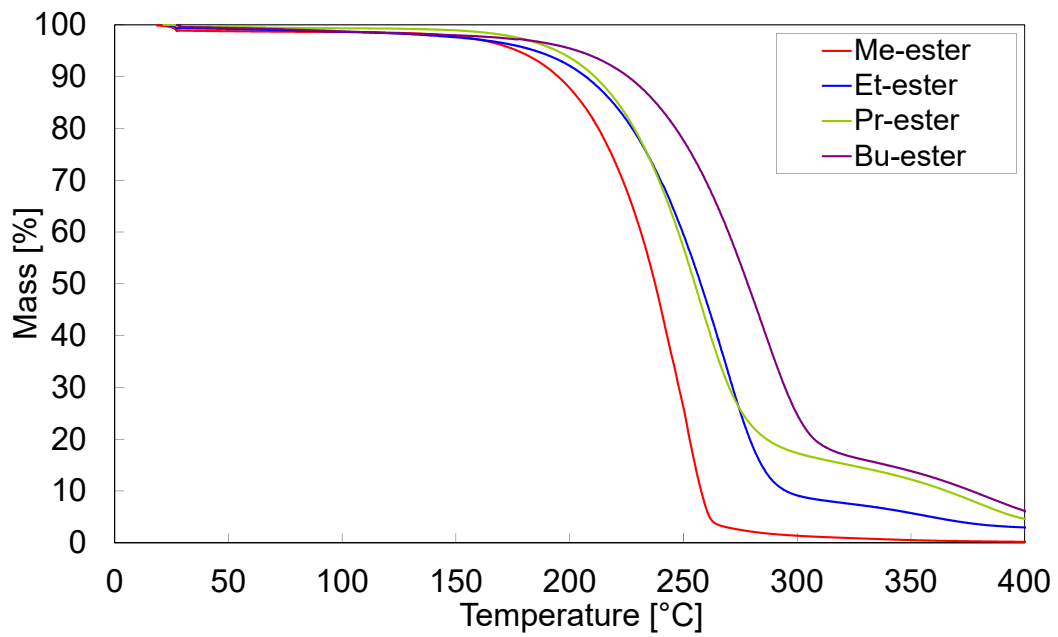


Fig. 2-13 TG chart of espresso Coffee biodiesel under N₂

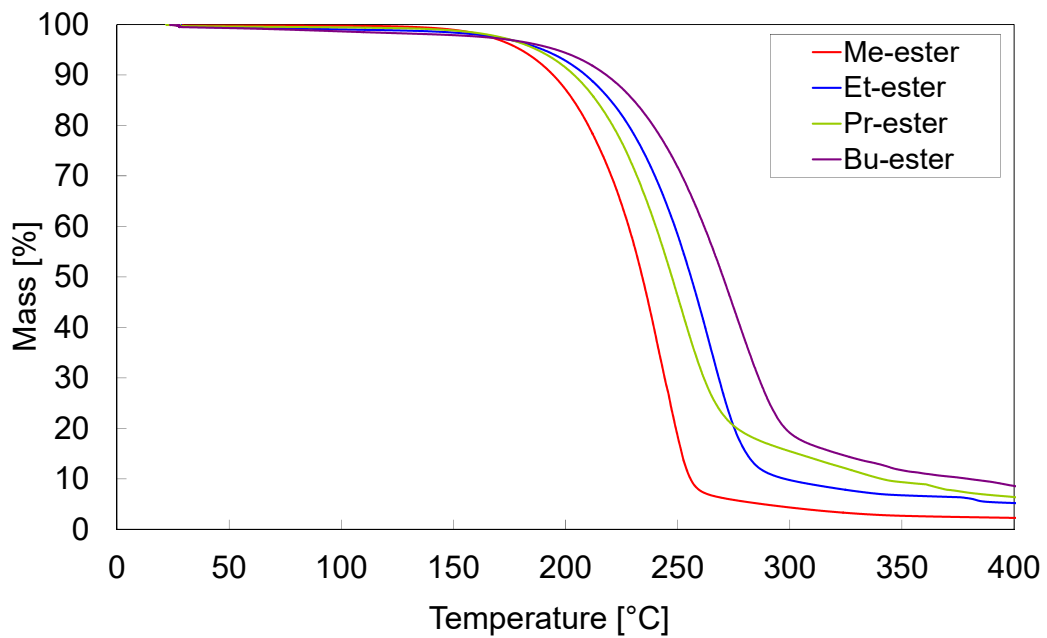


Fig. 2-14 TG chart of Espresso Coffee biodiesel under air

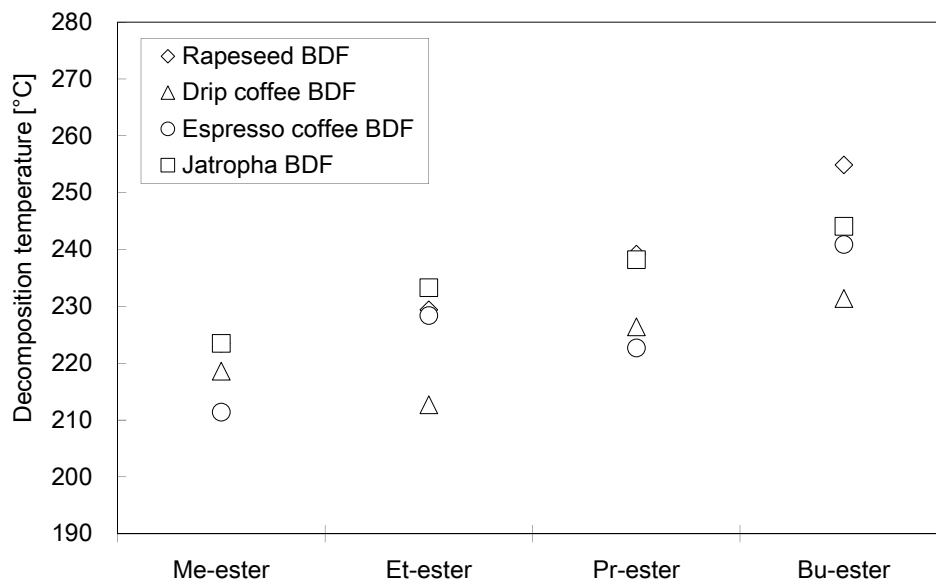


Fig.2-15 Decomposition temperature of biodiesel under nitrogen atmosphere

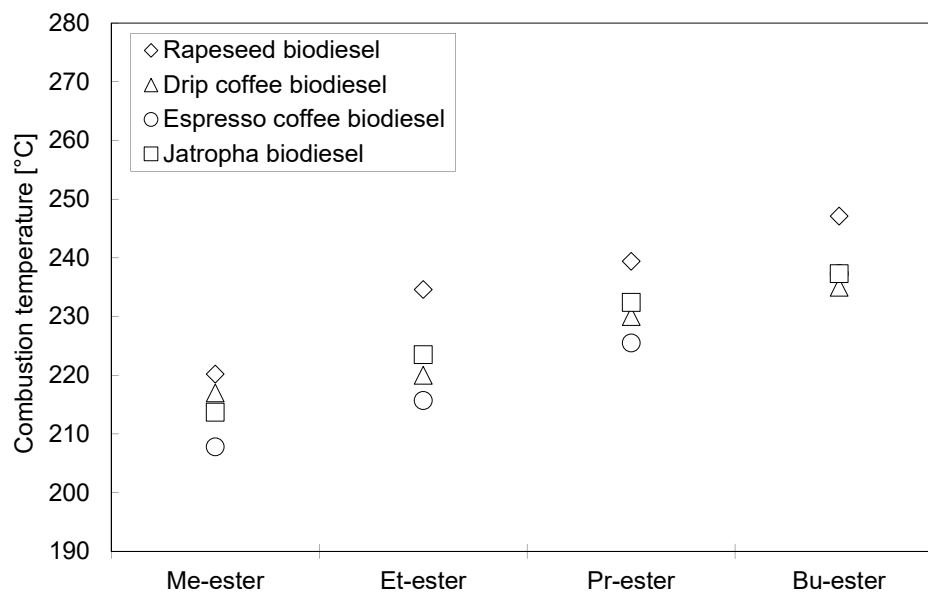


Fig.2-16 Decomposition temperature of biodiesel under air atmosphere

Table 2-6 Fatty acid composition of Feedstock oils

oils	Fatty acid composition [wt.%]							
	Myristic C 14:0	Palmitic C 16:0	Stearic C 18:0	Oleic C 18:1	Linolenic C 18:2	Linoleic C18:2	Arachidic C 20:0	Behenic C 22:0
Spent Drip	0.4	0.5	0.3	12.9	8.5	56.9	9.8	10.7
Spent espresso	0.3	1.0	28.0	0.6	5.5	24.9	37.8	1.9
Jatropha kernel	0	27.7	6.5	28.2	18.9	5.9	8.7	4.1

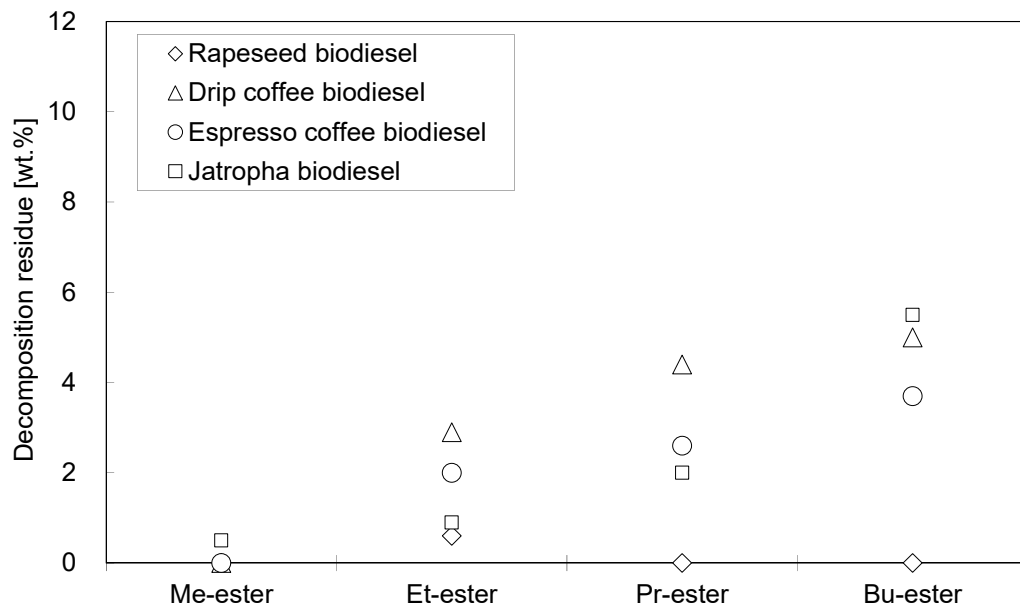


Fig.2-17 Thermal decomposition residue at 400°C of biodiesel under nitrogen

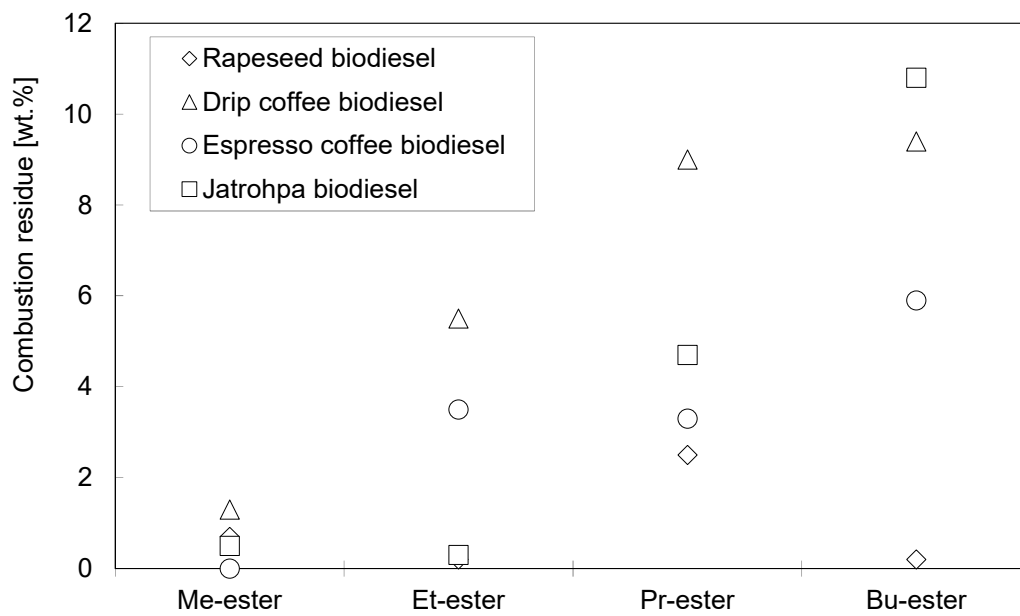


Fig.2-18 Thermal decomposition residue at 400°C of biodiesel under air atmosphere

2.3.4. 酸化安定性

Fig.2-19 に EN 14112 によりランシマット法で測定したバイオディーゼルの酸化安定性を示す。菜種のバイオディーゼルを除き、すべてのバイオディーゼルはメチルエステルよりもブチルエステルが高い酸化安定性を示すことが明らかになった。菜種のバイオディーゼルの場合、アルコールの鎖長が長いほど菜種のバイオディーゼルの酸化安定性が低いのは、アルコールの種類により反応温度を設定していたため、ブチルエステル製造時にすでに酸化劣化も同時に進んでいたことが考えられる。一方で、同じ条件にもかかわらず、非食用由来のコーヒー油やジャトロファ油のバイオディーゼルの酸化安定性はアルコールの鎖長に依存し増加する傾向にあった。TG 測定による熱安定性の項で述べたように、反応系によって原料由来の成分（おそらく抗酸化活性含有成分）をバイオディーゼル中に効果的に残留させることができると考えられる。

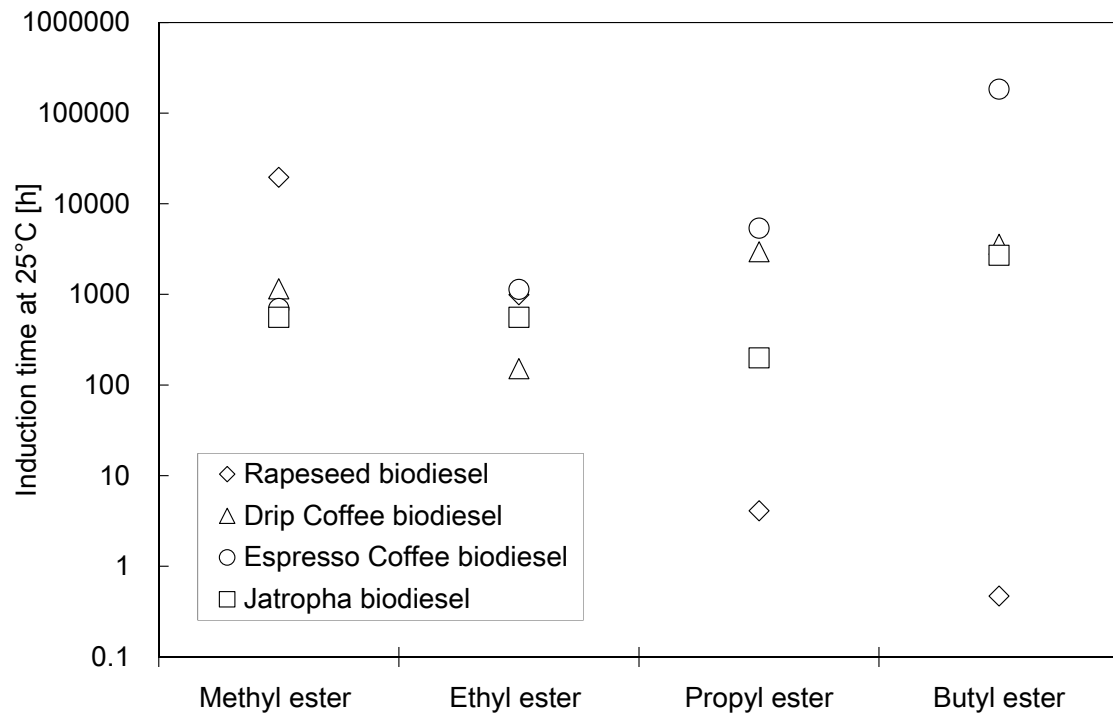


Fig. 2-19 Oxidation stability of biodiesels under air

2.4. まとめ

本章では、バイオディーゼルの製造に一相または二相系反応を用いることによる、非食用由来バイオディーゼルの物性、酸化安定性および熱安定性を網羅的に明らかにした。

菜種油の曇点は、アルコールの鎖長の増加とともに減少する結果が得られた。一方で、非食用油由来バイオディーゼルの場合は曇点がほとんど変わらなかったが、反応条件によって曇点を低下させる可能性が明らかになった。この詳細は Chapter 3 で検討する。

酸化安定性は、菜種油の場合反応温度により酸化劣化が促進されやすい傾向にあったが、コーヒー油やジャトロファ油の場合、酸化安定性が向上する結果が得られた。これは、アルコール鎖長の増加、すなわち反応系を二相から一相にすることで、抗酸化活性を有するなんらかの成分が残留したことが原因として考えられる。この現象については、Chapter 4 で詳細を検討する。

熱安定性は、アルコールの鎖長に依存して、メチルエステルよりもブチルエステルの分解開始温度が約 30 °C 高くなることが明らかになった。さらに分解残渣に着目すると、アルコール鎖長の影響よりも、反応系の影響が大きいことが示唆された。

ブチルエステルは動粘度などの物性は原料油由来成分残留のため、多少高くなり燃料として不利になることが分かったが、それ以上に熱安定性や酸化安定性の増加といった利点も多く見受けられた。

また、これらの動粘度の増加および熱安定性の上昇が、燃料特性に及ぼす影響を Chapter 5 で議論する。

参考文献

1. Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries. In: The statistical yearbook of ministry of agriculture, forestry and fisheries. 2012. http://www.maff.go.jp/j/kokusai/kokusei/kaigai_nogyo/k_tokei/noubou.html, Accessed 31 Oct 2012.
2. Saka S. All about biodiesel. Industrial Publishing & Consulting, Inc. Tokyo; 2006. pp.13. *in Japanese*.
3. All Japan Coffee Association. In: Monthly trade statistics (IMPORT) . <http://coffee.ajca.or.jp/english/monthlydata>, Accessed 31 Oct 2012.
4. Caetano SC, Silva VFM, Mata TM. Valorization of Coffee Ground for Biodiesel Production. Chemical Engineering Transactions. Vol.26, 2012, pp.267-272.
5. Oliveira LS, Franca AS, Camargos RRS, Ferraz VP. Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production. Bioresource Technology, vol.99, 2008, pp.3244-3250.
6. Org HC, Mahlia TMI, Masjuki HH, Norhasyima RS. Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol.15, 2011, pp.3501-3515.
7. Peter M. Blumberg, "Protein kinase C as the receptor for the phorbol ester tumor promoters", Cancer Research, vol.48, 1988, pp. 1-8.
8. Dantas MB, Conceicao MM, Fernandes Jr VJ, Santos NA, Rosenhaim R, Marques ALB, Santos MG, Souza AG. Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes, J Thermal Anal Calorim., 2007 vol.87(3), pp. 835-839.

Chapter 3

Reduction of Cloud point of biodiesel by combination of various factors

バイオディーゼル燃料の曇点低下に関わる要因の検討

3.1. 背景

バイオディーゼルは、利用される環境によって要求される性質が異なる。熱帯地域や温暖期では、酸化安定性の高いバイオディーゼル、寒冷地域では曇点の低いバイオディーゼルが求められるため、Chapter 1 で述べたように曇点改善のために様々な研究が行われている。

Chapter 2 では、非食用油を原料したバイオディーゼを一相系および二相系反応させると、物性、熱安定性および酸化安定性に影響を与えることが分かり、さらに、アルコールの種類を変えると曇点が低下する効果も見られた。

そこで、本章では、低曇点を持つバイオディーゼルの製造や、曇点に影響を与える要因の解明を行う。コーヒー油やジャトロファ油のバイオディーゼを製造するためにアルコールの種類を変えることに加え、副生成物である石ケンのできない酸触媒での製造[1-2]による影響を検討する。また、低温特性が優れていることで知られるヒマシ油[3-4]を混合することによる曇点低下の影響と比較する。

3.2. 実験方法および材料

3.2.1. 材料

本章で用いたコーヒー粕やジャトロファの種子および、エステル交換に用いる試薬は以下のものを使用した。

菜種油、使用済みコーヒー粕（ドリップ、エスプレッソ）およびジャトロファを用いた。菜種油は Kato Oil, Mill Co., Ltd で購入し、コーヒー粕は福岡市のコーヒーショップから得た。また、ジャトロファの種子はタイから輸入されたものを使用した。

メタノール（Wako Special Grade, 99.8%）、および1-ブタノール（Wako Special Grade, 99.0%）をバイオディーゼル製造時に用いるアルコールとして購入した。また、水酸化ナトリウム（NaOH）（Wako Special Grade, 99.7%）を触媒として用いた。酸触媒として硫酸（Wako High Special Grade, 95.0%）を用いた。

また、ヒマシ油（和光）もバイオディーゼル燃料の原料として検討した。ヒマシ油は低温特性に優れていることが知られているため、これを曇点の高いコーヒー油やジャトロファ油のバイオディーゼに混合することで、曇点低下に対する影響を検討した。

3.2.2. エステル交換反応

曇点低下を目的としたバイオディーゼルの製造は次の3通り行った。

- 1) 異なるアルコールでのバイオディーゼルの製造：メタノールもしくは1-ブタノール
- 2) 異なる触媒でのバイオディーゼルの製造：水酸化ナトリウムもしくは硫酸
- 3) ヒマシ油を混合したバイオディーゼルの製造

1) および2) について、バイオディーゼルの製造はアルカリ触媒法および酸触媒法により行った[5-6]。合成時の条件をTable 3-1に示す。油脂とアルコールはモル比で1 : 6、2000rpmで攪拌した。反応温度はメタノール使用時に60°C、1-ブタノール使用時は110°Cとした。また触媒量は、水酸化ナトリウムおよび硫酸ともに油脂に対して1wt.%である。

反応後、バイオディーゼルを精製するために触媒、副生成物、グリセリンおよび未反応アルコールの除去を行った。グリセリンは水洗により除去し、アルカリ触媒は1%酢酸水溶液で中和することにより除去した。酸触媒の場合は、水洗浄により除去した。未反応アルコールについては、水溶性のメタノールは水洗時に洗い流し、水への溶解度が極めて低い1-ブタノールはエバポレーターを用い減圧蒸留により除去した。アルコールの除去後に無水硫酸マグネシウムを添加し完全に脱水したあと、濾別することによりバイオディーゼルを得た。

方法3) について、菜種油 (R; rapeseed)、使用済みコーヒー粕抽出油 (S; spent coffee) あるいはジャトロファ油 (J; jatropha) にヒマシ油 (C; castor) のバイオディーゼルの25、50、75%混合してバイオディーゼルの製造した。それぞれ、略称を R75/C25, R50/C50, R25/C75, S75/C25, S50/C50, S25/C75, J75/C25, J50/C50 および J25/C75 とする。

Table 3-1 Conditions applied for biodiesel production

Alcohol	Catalyst	Oil : Alcohol (mol : mol)	Temperature [°C]	Reaction time [h]
Methanol	NaOH	1:6	60	1
	H ₂ SO ₄	1:6	60	8
1-Butanol	NaOH	1:6	110	1
	H ₂ SO ₄	1:6	110	4

3.2.3. 原料油およびバイオディーゼルの物性測定の方法

原料油およびバイオディーゼルの曇点、動粘度および脂肪酸組成を測定した。測定方法を以下に列挙する。

曇点 (JIS K 2269)

曇点とは、燃料を冷却したときにパラフィンワックスの析出によって、試料がかすみ状になるか曇り始める温度をいう。JIS規格ではこの曇りを目視で観察するよう指示されているが、ここではコーヒー油、およびコーヒー由来のバイオディーゼルが黒色で曇点が目視による観察が出来ないため、振動式の粘度計を用いてこれを評価した。

動粘度 (JIS K 2283)

動粘度はキャノン-フェンスケ粘度計を用い測定した。バイオディーゼルのJIS規格ではこの動粘度が $3.0 - 5.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ とされている。

脂肪酸組成 (JIS K 3331)

抽出油脂の脂肪酸組成をJIS K 3331 「工業用硬化油・脂肪酸」に準拠しガスクロマトグラフィー (GC) を用いて測定した。GC条件は検出器に水素炎イオン検出器 (FID)、カラムにVarian Column, select FAME (50m, I.D. 0.25mm)を用いた。インジェクター温度を 270°C 、検出器温度を 300°C 、キャリアーガスにヘリウムガス、スプリッターを2.75revに設定した。オープン温度プログラムは、初期温度 110°C で10分間保持し、その後 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で 250°C まで昇温し、さらに10分間保持した。合計で27分間の測定時間とした。

3.3. 結果と考察

3.3.1. 原料油の性質

Table 3-2に原料油として用いた、菜種油、コーヒー油、ジャトロファ油およびヒマシ油の物性値を示す。コーヒー粕からの抽出油脂の曇点は8°C、ジャトロファ核からの抽出油脂の曇点は14°Cであり、菜種油やヒマシ油よりも非常に高い値を示した。また動粘度は、菜種油、コーヒー油が約29 mm²/sから51 mm²/sであったのに対し、ヒマシ油の動粘度は253 mm²/sと非常に高い値を示した。

このように、非食用バイオマスの油脂の曇点は高い傾向にあり改善する必要がある。また、ヒマシ油の曇点が低く、動粘度が高い理由として、ヒマシ油の主成分がFig.3-1に示す構造が複雑なリシノール酸であることに起因していると考えられる。

Table 3-3に原料油として用いた菜種油、コーヒー油およびジャトロファ油の脂肪酸組成を示す。飽和脂肪酸(パルミチン酸、ステアリン酸)は、菜種油で70 wt.%、コーヒー油で50wt.%、ジャトロファ油で70 wt.%であった。これらの値から、菜種油とジャトロファ油のバイオディーゼルは凝固しやすいことが予想できる。

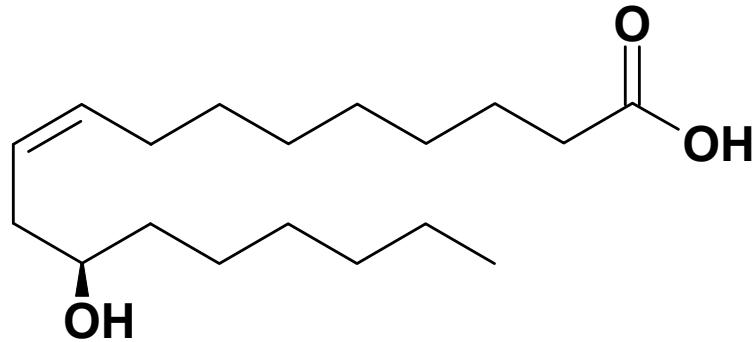


Fig.3-1 Structure of cis-linoleic acid

Table 3-2 Physical properties of raw oil

Raw oil	Cloud point [°C]	Kinetic viscosity [mm ² /s]	Density [g/cm ³]
Rapeseed	-14	35.04	0.9063
Spent coffee	8	51.45	0.9109
Jatropha	14	28.95	0.9332
Castor	-19	253.10	0.9472

Table 3-3 Fatty acid composition of raw oils

Raw oil	Fatty acid composition [wt.%]				
	Palmitic C16:0	Stearic C18:0	Oleic C18:1	Linoleic C18:2	Linolenic C18:3
Rapeseed oil	4.16	62.03	30.15	0.10	3.56
Coffee oil	17.01	31.43	29.07	22.49	0.00
Jatropha oil	30.67	36.29	7.77	25.26	0.00

3.3.2. バイオディーゼルの物性

Table 3-4に異なる条件で製造したバイオディーゼルの物性を示す。製造条件の組み合わせはMeOH-NaOH, MeOH-H₂SO₄, butanol-NaOH, butanol-H₂SO₄の4パターンであり、略称として以下のように示す。

アルカリ触媒法での菜種油メチルエステル：菜種 (MeOH-NaOH)

アルカリ触媒法での菜種油ブチルエステル：菜種 (BuOH-NaOH)

酸触媒法での菜種メチルエステル：菜種 (MeOH- H₂SO₄)

酸触媒法での菜種ブチルエステル：菜種 (BuOH- H₂SO₄)

ここでは、メタノールと水酸化ナトリウムの組み合わせで製造した菜種油メチルエステルを基準物質として比較する。菜種油メチルエステルの曇点は飽和脂肪酸含有率が高いのにも関わらず、1°Cといった低い値を示した。またコーヒー油メチルエステルは10°C、ジャトロファ油メチルエステルは8°Cであり、高い値を示した。このように、バイオディーゼルの曇点は原料油の脂肪酸組成に依存することが分かった。

また、曇点という物性に製造条件が与える要因を検討するために、3.3.2.1. で反応させるアルコールの影響について、3.3.2.2.で反応に用いる触媒の影響について議論する。

ヒマシ油の製造条件は、以上の結果を受けて、MeOH-NaOHおよびBuOH-H₂SO₄の2通りで製造した。ヒマシ油のメチルエステルおよびブチルエステルの曇点はそれぞれ-16°Cおよび-18°Cであり、非常に低い値を示した。また、それらの動粘度は約15 mm²/sと非常に高い値であり、JIS規格から大きく外れていた。ヒマシ油のバイオディーゼルの曇点が低く、動粘度が高い理由は、ヒマシ油の主成分であるリシノール酸の構造が複雑であること (Fig.3-1) が要因であると考えられる。

Table 3-4 Physical properties of biodiesel produced using different alcohols and catalysts

Raw oil	Alcohol	Catalyst	Cloud point [°C]	Kinetic viscosity [mm ² /s]	Density [g/cm ³]
Rapeseed	MeOH	NaOH	-1	4.33	0.8653
	MeOH	H ₂ SO ₄	-12	29.06	0.9073
	BuOH	NaOH	-3	11.05	0.8884
	BuOH	H ₂ SO ₄	-7	5.62	0.8622
Spent coffee	MeOH	NaOH	10	4.65	0.8672
	MeOH	H ₂ SO ₄	9	24.82	0.8971
	BuOH	NaOH	12	14.79	0.8910
	BuOH	H ₂ SO ₄	6	9.12	0.8237
Jatropha	MeOH	NaOH	8	4.01	0.8606
	MeOH	H ₂ SO ₄	1	16.66	0.8832
	BuOH	NaOH	8	4.01	0.8606
	BuOH	H ₂ SO ₄	-2	5.22	0.8912
Castor	MeOH	NaOH	-16	15.13	0.9098
	BuOH	H ₂ SO ₄	-18	15.94	0.8912

3.3.2.1. 曇点に対するアルコールの影響

菜種油の場合、菜種 (MeOH-NaOH) よりも菜種 (BuOH-NaOH) の方が曇点が低下する結果が得られたが、動粘度は増加した。曇点が低下した理由として、鎖長が長くなるほど分子の自由度が増し曇点低下に繋がるが、分子量が増加するため粘度が高くなることが考えられる。一方でコーヒー油やジャトロファバイオディーゼルの曇点は、MeOH-NaOHとBuOH-NaOH間で差は見られなかった。菜種油使用時のように曇点低下の効果が得られない理由として、一相系にしたことで、原料由来の凝固しやすい成分がバイオディーゼルに残留していることが考えられる。

3.3.2.2. 曇点に対する触媒の影響

一般的なアルカリ触媒法で製造したメチルエステルとブチルエステルの曇点を比較すると、菜種油を原料とした場合はブチルエステル方が低下する結果が得られた。しかし、コーヒー油やジャトロファ油を原料とした場合は、メチルエステルおよびブチルエステルのどちらも曇点にほとんど影響が見られなかった。アルカリ触媒法では、曇点に対する影響がほとんど観察されなかった。

酸触媒法で製造する場合、各種原料油のメチルエステルで比較すると動粘度が非常に高い値になっている。これは、反応時間不足のためエステル化があまり進んでおらず原料由来の動粘度が影響していることが考えられる。

一方で酸触媒でのブチルエステルの場合、すべての原料油の曇点が低下する結果が得られた。また、動粘度も原料と比較して十分に低下しているため反応も良好であると考えられる。

3.3.2.3. 曇点に対するヒマシ混合の影響

Table 3-4に示すようにヒマシ油からのバイオディーゼルの曇点は非常に低く、動粘度は高い値を示している。そこで、ヒマシバイオディーゼルと各種バイオディーゼルの混合することで、曇点および動粘度が最適となる混合率を検討した。

Fig.3-2(a), (b)および(c)にそれぞれ、菜種油、コーヒー油およびジャトロファ油のアルカリ触媒法でのメチルエステルとヒマシ油のアルカリ触媒法でのメチルエステルを任意の割合で混合したバイオディーゼルの曇点および動粘度を示す。曇点はすべての混合比において低下していた。この効果は以前の知見と一致しており[10]、これらの非食用油バイオディーゼルにも適用できることが明らかになった。菜種油のバイオディーゼルの場合、R50/C50およびR25/C75の動粘度はそれぞれ7.31 mm²/sおよび10.25 mm²/sであり、JIS規格の許容範囲から外れる結果となった。ゆえに、最適混合比はR75/C25で、その時の曇点は-5°C、動粘度5.5 mm²/sと見積もられた。

コーヒー油やジャトロファ油のメチルエステルとヒマシ油のメチルエステルの混合による物性の挙動は菜種メチルエステルと類似しており、S75/C25の時曇点は10°Cから8°Cに低下し、J75/C25の時曇点8°Cから3°Cまで低下した。その混合比率での動粘度もS75/C25で5.91 mm²/s、J75/C25で 5.03 mm²/sであり概ね良好な値を示した。

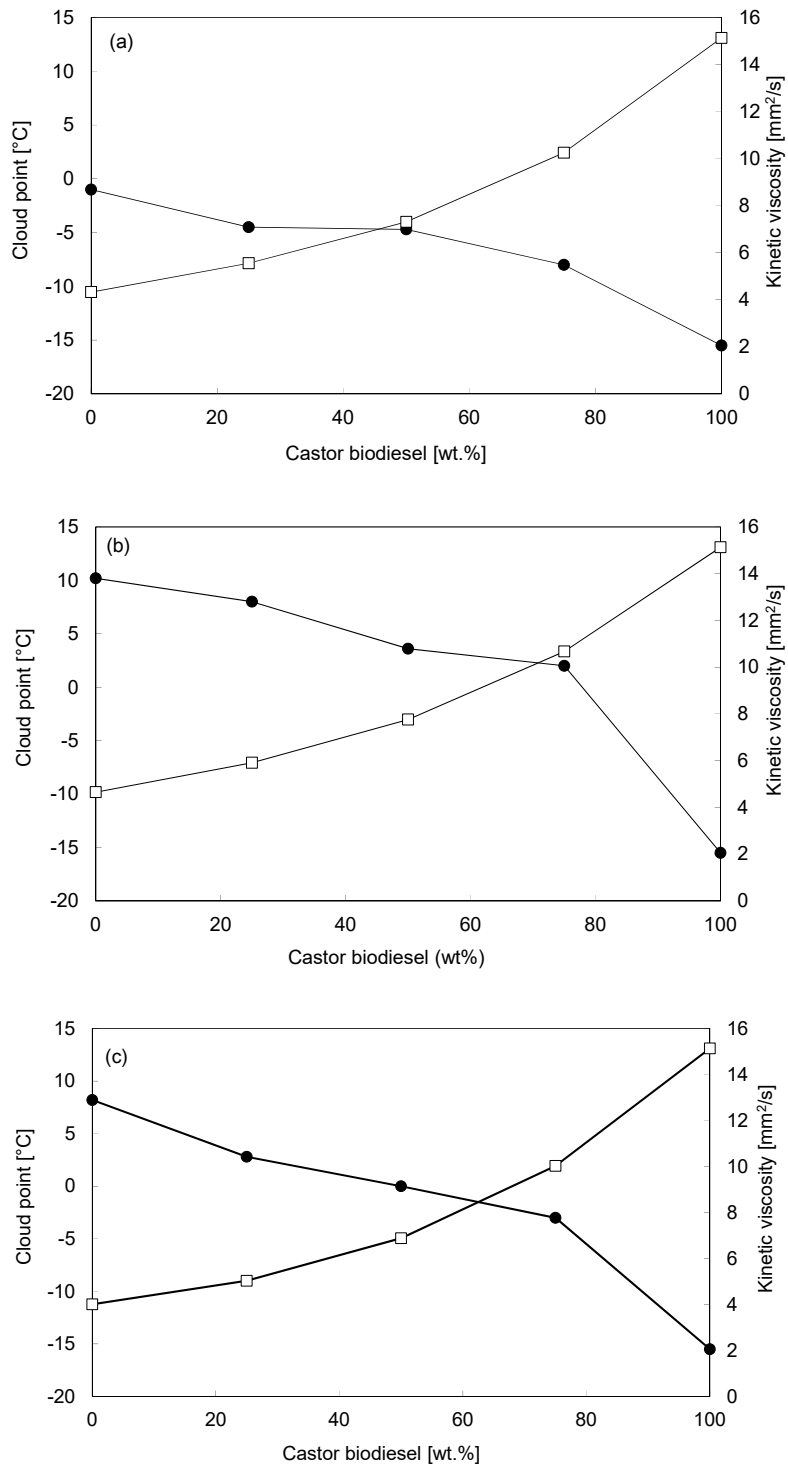


Fig. 3-2 Effect of blending with castor biodiesel. (a) rapeseed biodiesel, (b) spent coffee biodiesel, (c) jatropha biodiesel. Circles and squares indicate cloud point and kinetic viscosity, respectively.

3.3.3. 曇点低下のための最適条件

3.2.1.から3.2.3で述べた曇点低下の結果から、アルコールと触媒に1-ブタノールと硫酸の組合せ且つヒマシバイオディーゼルの混合させることが曇点低下に最適であることが想定できた。

以上の条件で製造・混合したバイオディーゼルの曇点および動粘度をFig.3-3に示す。なお、混合条件は動粘度の値を考慮してR90/C10、R75/C25、S90/C10、S75/C25、J90/C10、J75/C25とした。

Fig.3-3 (a)に示す菜種油の場合、メチルエステルとブチルエステルで曇点低下に対する効果はほとんど観察されなかった。

Fig.3-3 (b)に示すコーヒー油ブチルエステルの場合も曇点に与える影響は菜種油と類似していたが、減少幅が小さかった。また、ブチルエステルの動粘度はメチルエステルと比較して大幅に増加した。これは、1-ブタノールの一相系反応にしたことによりコーヒー由来成分がバイオディーゼル中に残留していることに起因している。

Fig.3-3 (c)に示すジャトロファ油バイオディーゼルの場合、硫酸・ブチルエステルの組合せの曇点はメチルエステルに比べ、大幅に減少させることが明らかになった。

以上を総合すると、1-ブタノールと硫酸の組合せで製造することは曇点低下に繋がるということが明らかになった。その要因として、1-ブタノールのエステルとすることで、分子の自由度が上がることや、酸触媒（硫酸）で製造することで副生成物の石ケンが生成せずバイオディーゼルの純度が高まったためと考えられる。

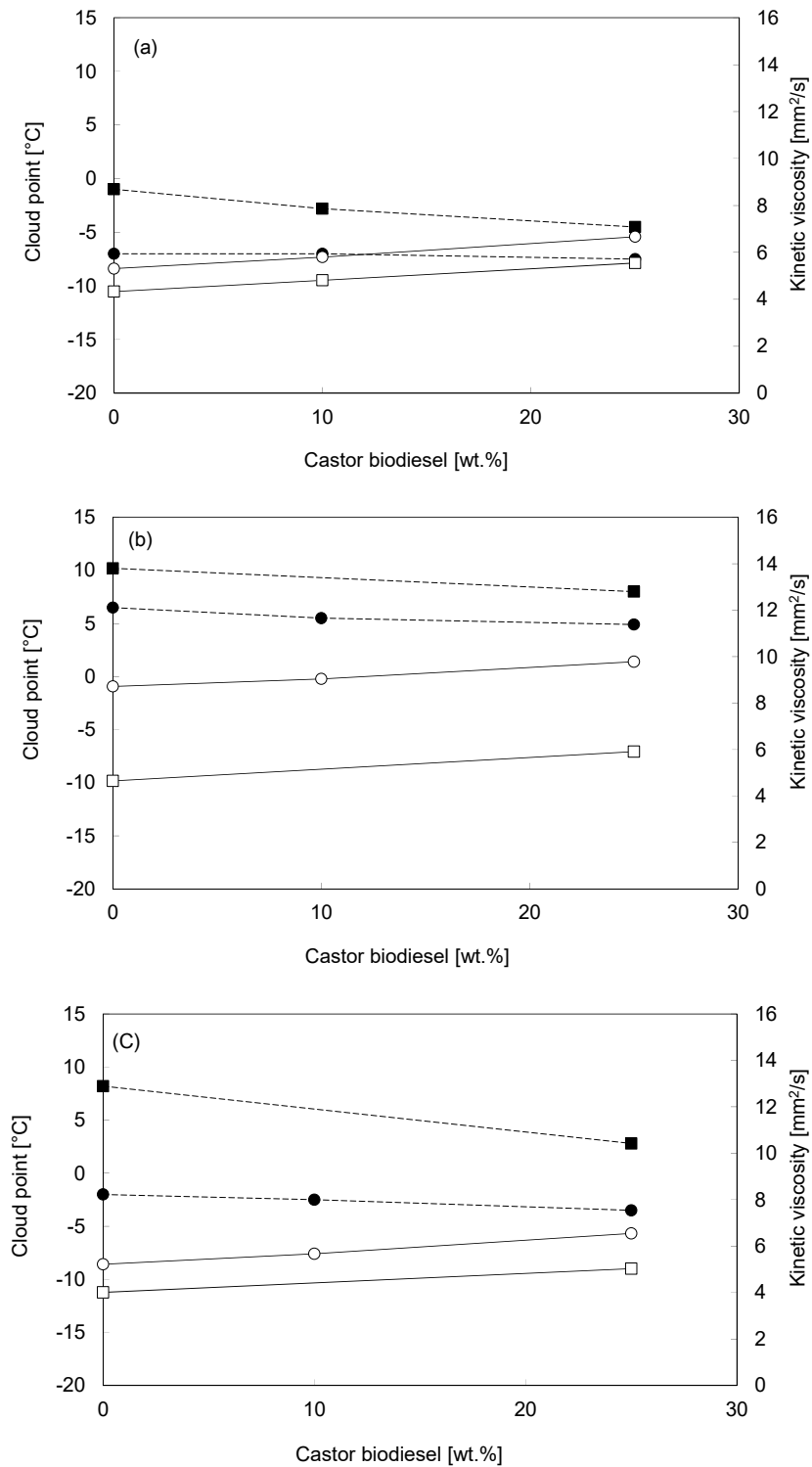


Fig. 3-3 Effect of the optimal combination of conditions by addition of castor biodiesel on the properties of (a) rapeseed biodiesel, (b) spent coffee biodiesel, (c) jatropha biodiesel. Closed and open symbols were cloud point and kinetic viscosity, respectively. Circle and square were MeOH-NaOH biodiesel and BuOH-H₂SO₄ biodiesel, respectively.

3.4. まとめ

本章では、非食用由来バイオディーゼルの曇点低下の要因を検討した。曇点は原料油の種類に関わらず、アルコールと触媒の組合せにより低下させることが可能であることを明らかにした。

アルコールに1-ブタノール、触媒に硫酸を用いた場合で曇点が大幅に低下したが、動粘度が増加する結果になった。1-ブタノールの一相系反応により、非食用由来成分がバイオディーゼルの混入したことが考えられる。このように、非食用由来成分が混入した場合でも曇点低下させることは可能であることも明らかになった。

また、コーヒー由来バイオディーゼルやジャトロファ由来バイオディーゼルの優れたヒマシ油を約25wt.%混合すると動粘度の上昇を最低限に抑制し、且つ曇点を低下させることが出来た。一方で、アルコールと触媒の組合せにブタノール-硫酸で製造したバイオディーゼルの曇点低下幅は、ヒマシバイオディーゼル混合時よりも大きかった。

このように、低曇点バイオディーゼルの混合するという外部要因よりも、製造条件を変えろという内部要因の方が曇点に対して大きな影響を与えることが明らかになった。

参考文献

1. P. C. Smith, Y. Ngothai, Q. D. Nguyen, and B. K. O'Neill, "The addition of alkoxy side-chains to biodiesel and the impact on flow properties," *Fuel*, vol.89, 2010, pp.3517-3522.
2. J. C. Yori, M. A. D'Amato, J. M. Grau, C. L. Pieck, and C. R. Vera, "Depression of the Cloud point of biodiesel by reaction over solid acid," *Energy and Fuels*, vol.20, 2006, pp.2721-2726.
3. J. A. C. D. Silva, A. C. Habert and D. M. G. Freire, "A potential biodegradable lubricant from castor biodiesel ester," *Lubrication Science*, vol.25, pp. 53-61, September 2012.
4. L.C. Meher, D. V. Sagar, and S. N. Naik, "Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.10, 2004, pp. 248-268.
5. F. Ma and M. A. Hanna, "Biodiesel production: a review," *Bioresource Technology*, vol.70, 1999, pp. 1-15.
6. E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, and J. G. Goodwin, "Synthesis of biodiesel via acid catalysis," *Ind Eng Chem Res*, vol.44, 2005, pp.5353-5363.
7. E. C. Zuleta, L. A. Rios and P. N. Benjumea, "Oxidation stability and cold flow behavior of palm, sacha-inchi, jatropha and castor oil biodiesel blends," *Fuel Processing Technology*, vol.102, 2012, pp. 96-101.

Chapter 4

Improvement of oxidation stability of biodiesel using antioxidant component derived from spent coffee ground

コーヒー粕由来抗酸化成分を活用したバイオディーゼルの
酸化安定性の改善

4.1. 背景

バイオディーゼルの物性は、原料油脂の種類や性状に依存する。特に、バイオディーゼルの酸化安定性や曇点に及ぼす影響は大きい。前章までは、この曇点の改善について述べてきたが、本章ではバイオディーゼルの酸化安定性改善に関する研究結果について述べる。

一般に、バイオディーゼルの酸化安定性の改善には抗酸化物として、合成物質としてジブチルヒドロキシトルエン(BHT)や tert-ブチルヒドロキノン(TBHQ)などの合成物質や、ピロガロールや没食子酸プロピルなどの天然由来の物質が抗酸化物として用いられている[1]。

日本で最も利活用されている菜種油は酸化安定性が低いため、商品化する際にも抗酸化剤であるトコフェロール (ビタミン E) が添加される場合がある。使用済みの菜種油を回収する時点では抗酸化剤であるトコフェロールは失活している上に、油脂も酸化劣化し遊離脂肪酸の状態となる。この回収油脂を原料としてバイオディーゼルを製造すると、必然的に酸化安定性の悪いバイオディーゼルになってしまう。

そこで、本章では Chapter 2 でも確認された高い酸化安定性のコーヒーバイオディーゼルの劣化した菜種油のバイオディーゼルの酸化安定性改善に利用することを検討する。

コーヒー豆や使用済みコーヒー豆粕は、既に抗酸化作用があることが知られている。R. Cruz (2014)らは、エスプレッソコーヒー残渣の 30%メタノール抽出物を DPPH ラジカル消去活性法によって評価し、抗酸化活性があることを示している[2]。C. Monente (2015)らの報告では、使用済みコーヒー粕の石油エーテル抽出物に対して HPLC により成分分析を行った結果、コーヒー酸やフェルラ酸を始めとしたフェノール化合物が検出されている[3]。

以上のように、使用済みコーヒー豆粕はローストやコーヒー抽出の熱履歴を受けておきながら、フェノール化合物などの抗酸化成分が残留している。しかし、これらの抗酸化成分のほとんどが水溶性成分であり、水溶性での抗酸化活性の評価しかされていない。

Chapter 4 では、Chapter 2 で明らかになったジャトロファとコーヒーの高い酸化安定性のデータをもとに油脂と抗酸化成分の両者を総合的に利用することを目的として、バイオディーゼル燃料に抗酸化成分を適用するための製造方法の検討および、脂溶性としての抗酸化活性の評価を行う。

ここでは、主に下記の2点に焦点を当てて議論する。

4.2. バイオディーゼル製造プロセスにおける抗酸化成分の挙動追跡では、コーヒー粕から抽出された油脂および抗酸化成分を原料としたバイオディーゼルの製造過程（例えば、精製工程における過剰アルコール分の除去のための分離工程や不純物除去時の水洗浄工程）で抗酸化成分の挙動を追跡し、明らかにすることで製造プロセスの見直しを行う。また、最終的にバイオディーゼルの残留する抗酸化成分の分析を検討する。

4.3. コーヒー油脂を活用した菜種油のバイオディーゼルの酸化安定性改善では、4.2.で明らかにするバイオディーゼル製造プロセスにおける抗酸化成分の挙動の結果を考慮し、高効率的にバイオディーゼル中に抗酸化成分を取り込む方法を検討する。ここでは酸化安定性を向上させるために3種類の製造方法を考案する。

4.2. バイオディーゼル製造プロセスにおける抗酸化成分の挙動追跡

4.2.1. 実験方法

4.2.1.1. 原料および油脂抽出方法

本章で利用したエスプレッソおよびドリップコーヒー粕は福岡市のコーヒーショップより提供を受けたもので、80°Cで3日間乾燥させたものを実験試料とした。コーヒー粕およびジャトロファ核それぞれ 500g に対し 1L の抽出溶媒で1時間の振とう抽出を3回行った。抽出後、回収した濾液をエバポレーターを用いて減圧蒸留することでヘキサンを除去し抽出油脂を得た。

油脂および抗酸化成分の同時抽出のために3種類の溶媒を用いた。その抽出溶媒として n-ヘキサン(和光一級)、アセトン(和光一級)または1-ブタノール(和光特級)を使用した。非極性溶媒として n-ヘキサンを、極性溶媒としてアセトン、1-ブタノールを選定した。

4.2.2.2. 酸化安定性の測定

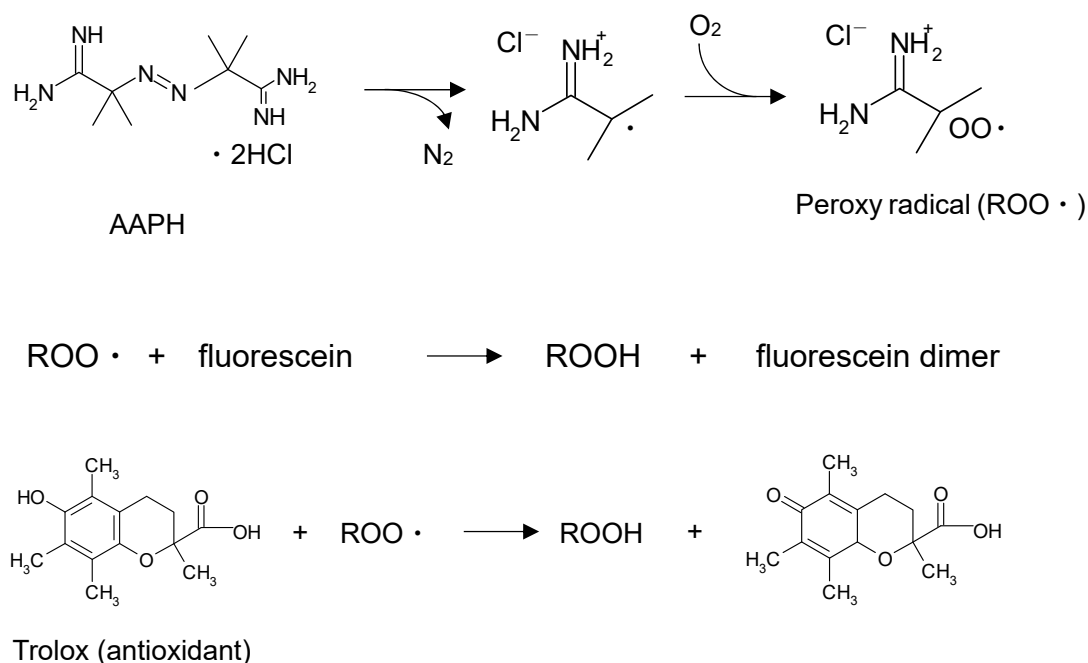
抽出した油脂の酸化安定性を Chapter 2 で記述したランシマット法で評価した。本章では、ASTM に記載されている、110°Cでの測定において3時間以上安定であることを基準とした。

4.2.2.3. ORAC法を用いた油脂の脂溶性画分の抗酸化活性評価

ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) とは、主に食品中に含有する抗酸化活性の試験に用いられる手法である。

ORAC の測定は、食品総合研究所の渡辺らが報告している分析手順書を元に測定を行った[4]。なお、脂溶性画分を水溶液に混合させるため、7w/v%ランダムメチルシクロデキストリン (50v/v%アセトン水溶液) を希釈溶液として用いた。

Scheme 1 に、評価理論を示す[5]。ORAC はラジカル発生剤である AAPH (2,2'-Azobis(2-amidinopropane) Dihydrochloride) より発生したペルオキシラジカルによって、標識物質である Fluorescein が分解される過程を Fluorescein の蛍光強度を経時的に測定することで追跡する(Fig.4-1)。ここに抗酸化剤が存在すると、ペルオキシラジカルを補足し蛍光物質が保護される。抗酸化剤の標準物質であるトロロックスで Fig.4-2 のような検量線を作成し、測定サンプルの抗酸化活性をトロロックス相当量として算出した。



Scheme 1 Reaction mechanism for ORAC test

前処理として、0.5g の抽出油脂をアセトン 20mL に溶解したものを測定サンプルとした [6]。希釈溶媒に (7w/v%ランダムメチルシクロデキストリン 50 v/v%アセトン溶液) 35 μ L、適宜希釈を行った試験サンプル 35 μ L、標識物質である Fluorescein 溶液 (110.7 nmol/L) を 115 μ L 添加し、この時の蛍光強度を 0 分の値とした。蛍光強度測定は、温度制御機能付きの 96 穴マルチ蛍光プレートリーダーを用い、励起波長 485nm、蛍光 530nm、温度 37°C で測定した。その後、ラジカル発生剤の AAPH 溶液(63.4 mmol/L)を 50 μ L 添加後 2 分間隔で 120 分まで蛍光強度を経時的に測定した。

なお、コーヒー豆に含有していることが知られている、コーヒー酸、クロロゲン酸、フェルラ酸の ORAC 値は A. Davalos らが報告しており、それぞれ 6.63、5.70、4.47 μ mol-TE/ μ mol of pure compound である[7]。

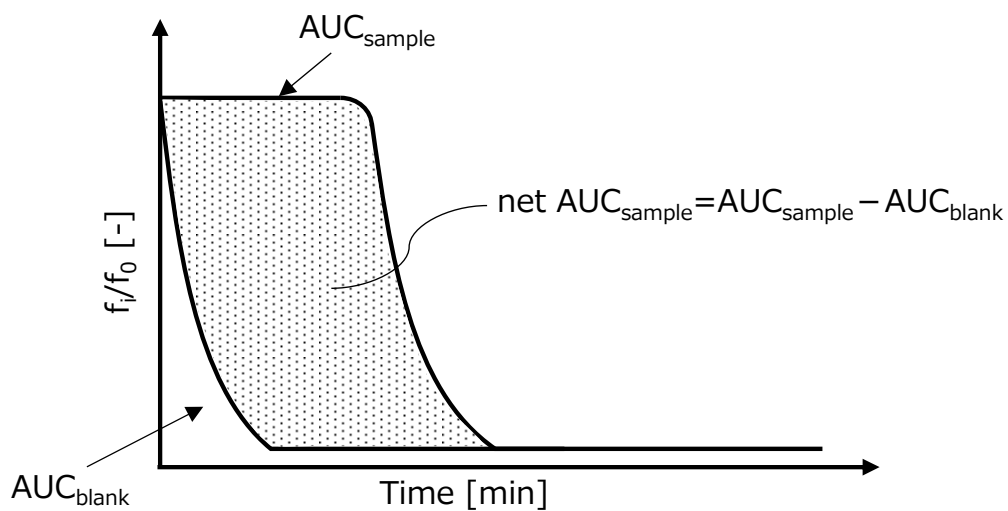


Fig.4-1 Image of ORAC test

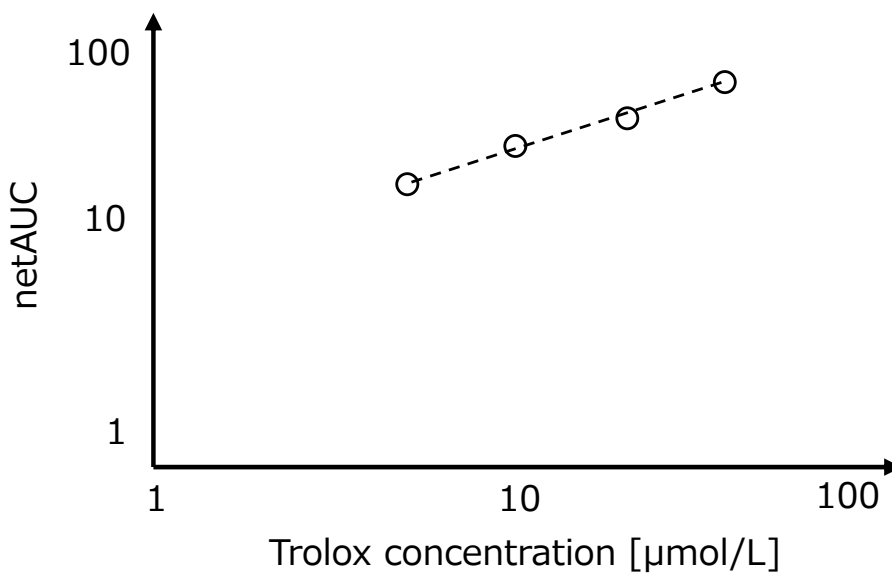


Fig.4-2 Calculation curve of standard materials (trolox)

4.2.3. 実験結果および考察

4.2.3.1. 異なる溶媒で抽出した油脂の酸化安定性および抗酸化活性

まず、エスプレッソおよびドリップコーヒー粕からヘキサン、アセトンまたは 1-ブタノールを用いて油脂・抗酸化成分同時抽出を行った。

Table 4-1 に異なる抽出溶媒（n-ヘキサン、アセトン、1-ブタノール）を用いたコーヒー油の収率および酸価を示す。エスプレッソコーヒー粕では、油脂がおおよそ 16~18wt.%得られ、ドリップコーヒー粕の 13~15wt.%よりも大きい値を示した。また、抽出溶媒の極性による抽出率の影響はあまり見られなかった。一方で酸価は、アセトンや 1-ブタノールなどの極性溶媒のほうが、非極性溶媒の n-ヘキサン抽出油よりも高くなる傾向が見られた。このことから、抽出溶媒によって、抽出される油脂とそれ以外の成分の割合が変動することと言える。

Table 4-1 Yield and acid value of coffee oil from spent coffee grounds by different extraction solvent

Sample	Extraction solvent	Yield [%]	Acid value [mg-KOH/g]
Espresso SCG	n-Hexane	17.8	7.3
	Acetone	18.0	9.1
	n-Butanol	16.6	10.0
Drip SCG	n-Hexane	14.9	8.4
	Acetone	14.5	11.8
	n-Butanol	13.0	13.8

4.2.3.2. 各種溶媒を用いて洗浄した油脂の酸化安定性と抗酸化活性

一般的なバイオディーゼル製造法では、反応させるアルコールは油脂に対して過剰に入れられている。これは、植物油脂のバイオディーゼル化（すなわちエステル交換反応）が油脂を限定反応成分とした平衡反応であるためである。故に、反応終了後に過剰アルコールの除去が必須となる。また、副生成物のグリセリンや石ケンの除去のために水洗などの工程も必要である。

本項では、油脂に含有する抗酸化成分がそのような精製工程においてどのような挙動を示すのかを検討する。抗酸化成分の製造プロセスにおける挙動を明らかにするために Fig.4-3 のようなモデル実験を行った。まず、ヘキサン、アセトンまたはブタノールを用いて抽出した油脂のメタノール洗浄画分（過剰アルコール分の除去を想定）および水面分（副生グリセリンや石ケンの除去を想定）を作成した。作成方法は、抽出した油脂とメタノールまたは水を 50mL フェルコンチューブに体積比で 1 : 1 の割合で入れてよく振とうし、その後遠心分離（3000rpm, 10min）し、各画分を得た。

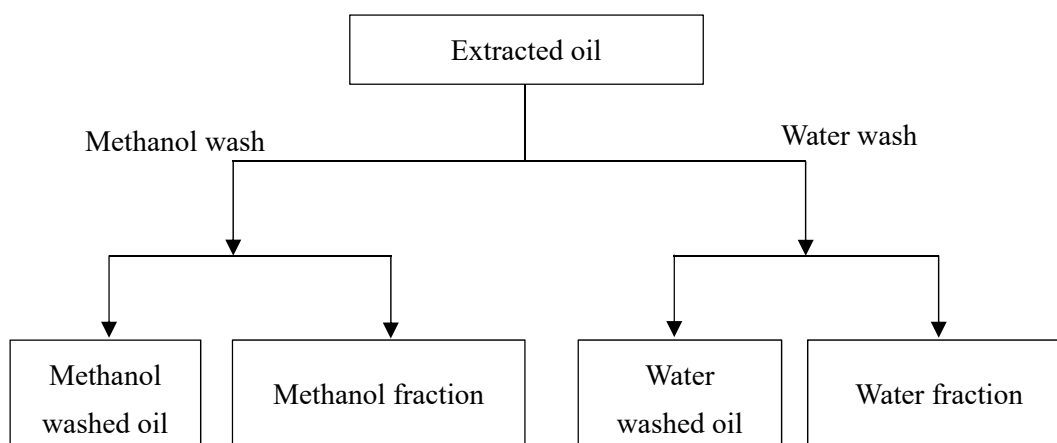


Fig.4-3 Model experimental of antioxidant component behavior

Fig.4-4 および Fig.4-5 にヘキサン、アセトンおよびブタノールで抽出した油脂の酸化安定性および抗酸化活性を示す。

Fig.4-4 より、エスプレッソおよびドリップ粕の両者においてアセトンやブタノールなどの極性溶媒で抽出した油脂の酸化安定性が向上する傾向にあった。

Fig.4-5 では、同様に抽出した油脂の ORAC 法による抗酸化活性の試験結果を示す。エスプレッソおよびドリップコーヒー粕の両者とも極性溶媒で抽出した油脂の抗酸化活性が高い値を示した。このことから、Fig.4-4 に示した極性溶媒で抽出した油脂の酸化安定性の向上は、抗酸化活性の高い成分が抽出されたことによるものであると断定された。

次に、バイオディーゼルの精製工程を想定したメタノール洗浄および水洗浄が及ぼす油脂の酸化安定性および抗酸化活性への影響を議論する。

ヘキサン、アセトンまたはブタノールで抽出した油脂のメタノール洗浄油脂の酸化安定性を Fig.4-6 に、また、それぞれのメタノール画分の抗酸化活性を Fig.4-7 に示す。メタノール洗浄された油脂の酸化安定性は Fig.4-4 と比較して大きく減少した。また、Fig.4-7 に示した油脂のメタノール画分には高い抗酸化活性が検出された。このことから、標準的なバイオディーゼルの精製工程においては、抗酸化成分がメタノールと共に溶出しやすい傾向にあることが示唆された。

ヘキサン、アセトンまたはブタノールで抽出した油脂のメタノール洗浄油脂の酸化安定性を Fig.4-8 に、また、それぞれのメタノール画分の抗酸化活性を Fig.4-9 に示す。水洗浄油脂は洗浄前 (Fig.4-4) と比較して減少したが、メタノール洗浄時 (Fig.4-6) と比較すると、減少率は小さかった。また、水面分の抗酸化活性 (Fig.4-9) はほとんど検出されなかったことから、バイオディーゼル精製工程における不純物除去のための水洗浄と共に抗酸化成分が溶出する影響は小さいと考えられる。

以上の結果から、バイオディーゼル製造の水洗いなどの精製工程では抗酸化成分はほとんど流出せず、反応後のバイオディーゼル相とグリセリンおよび未反応メタノール相の分離の際にメタノールと共に流出しやすいことが明らかになった。故に、抗酸化成分をバイオディーゼルにより効率的に適応させるためには、メタノールの使用量を抑えること、または、1-ブタノールを用いた一相系反応が適切であることが示唆された。

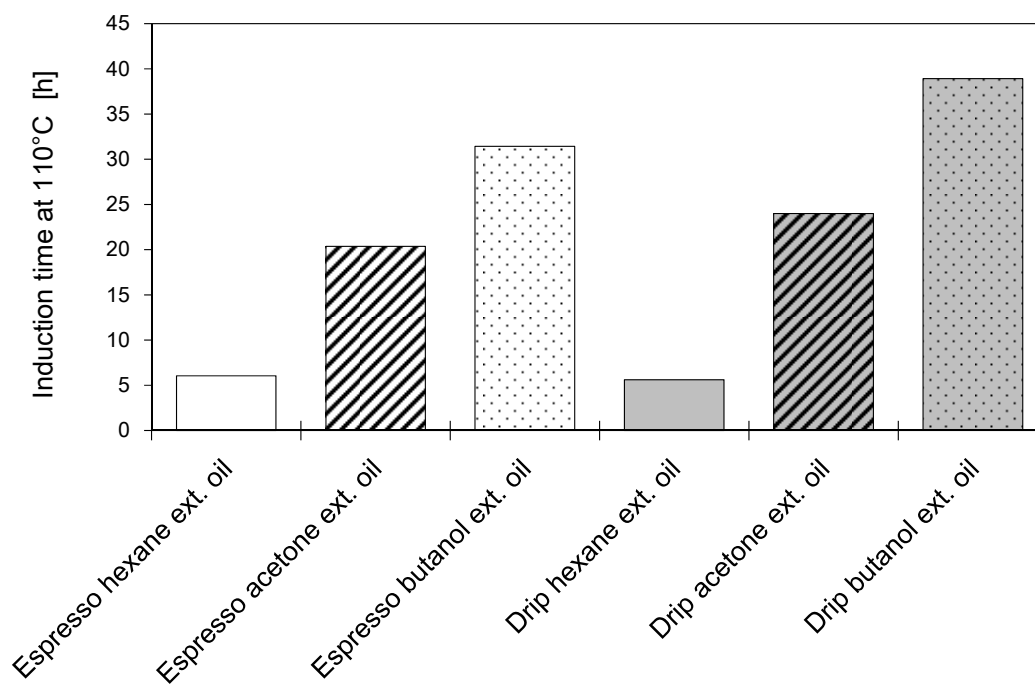


Fig. 4-4 Induction time by Rancimat measurement of coffee oils extracted with different solvents

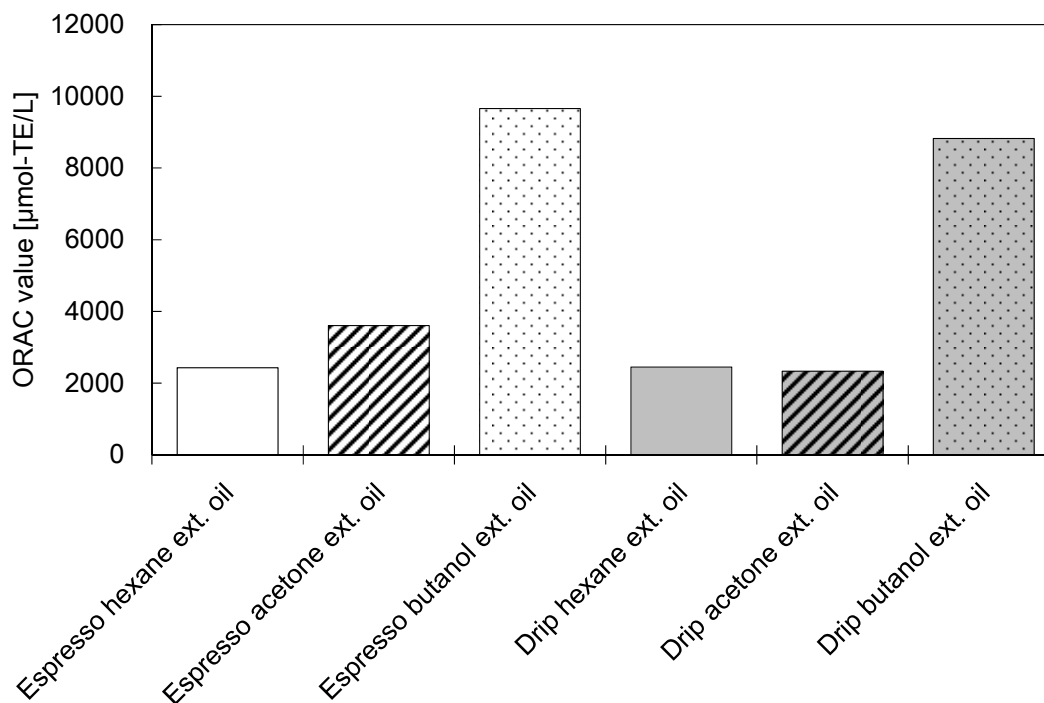


Fig. 4-5 ORAC value of coffee oils extracted with different solvent

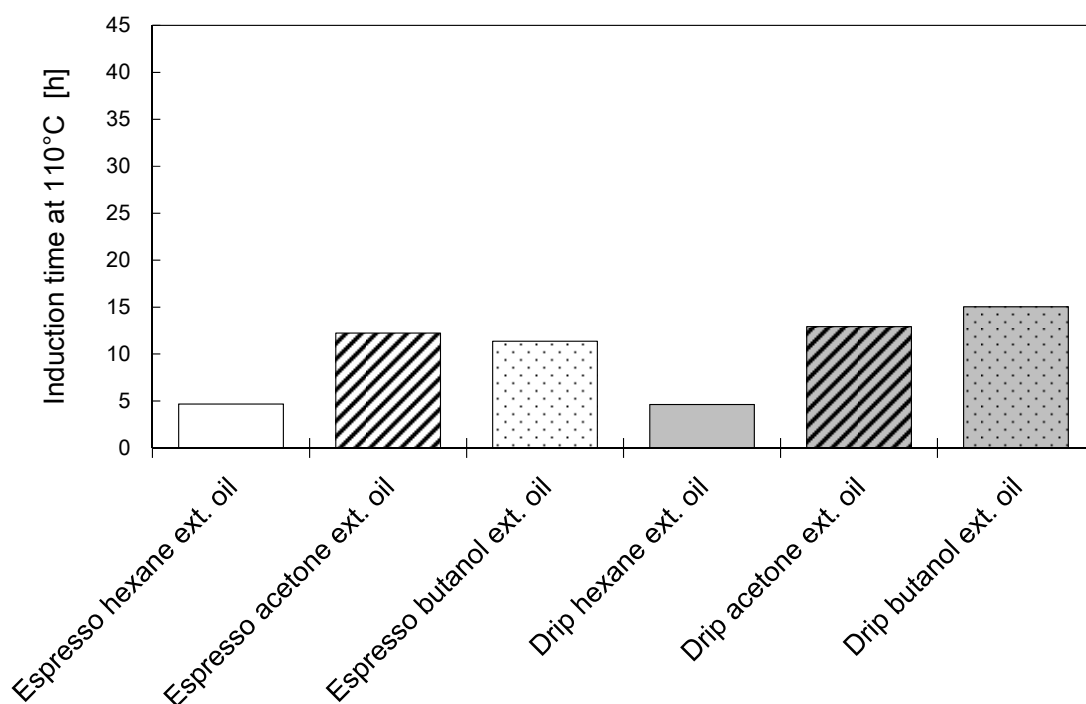


Fig. 4-6 Induction time by Rancimat measurement of coffee oils washed by methanol

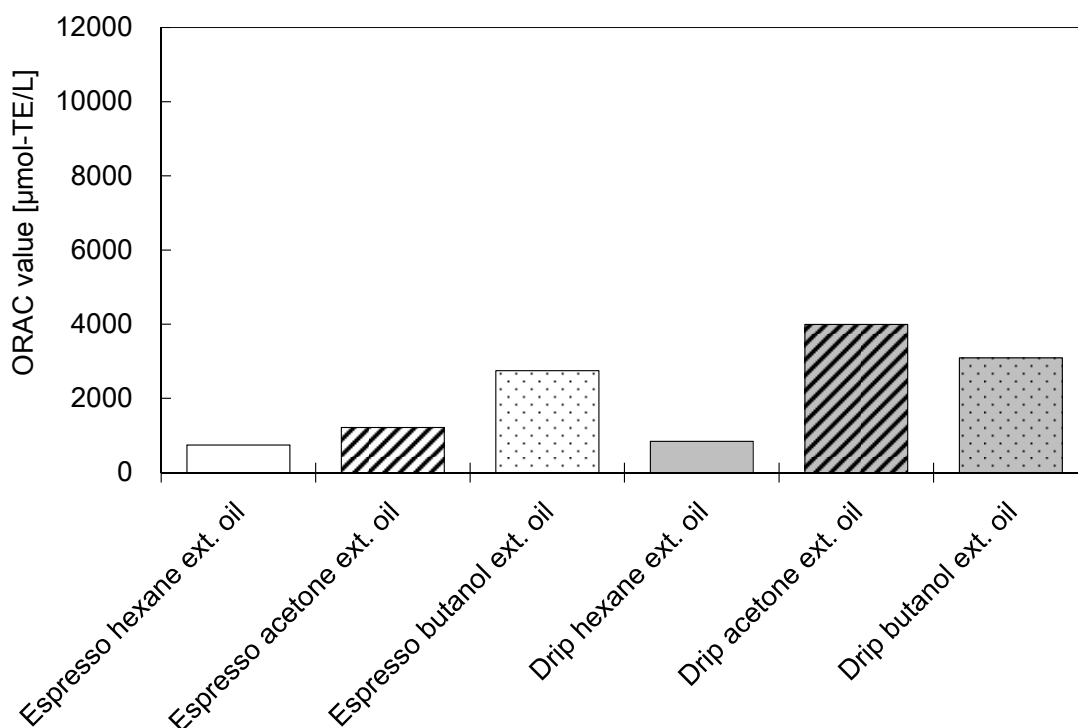


Fig. 4-7 ORAC vale of methanol fraction from coffee oils extracted by different solvent

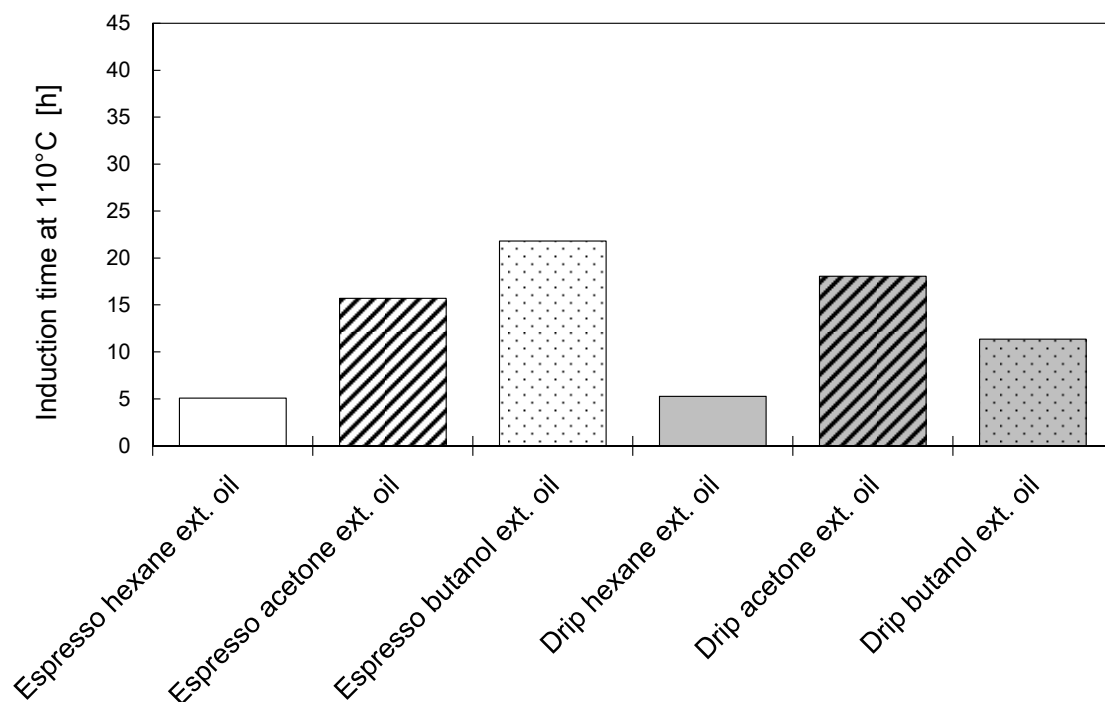


Fig.4-8 Induction time by Rancimat measurement of coffee oils washed by water

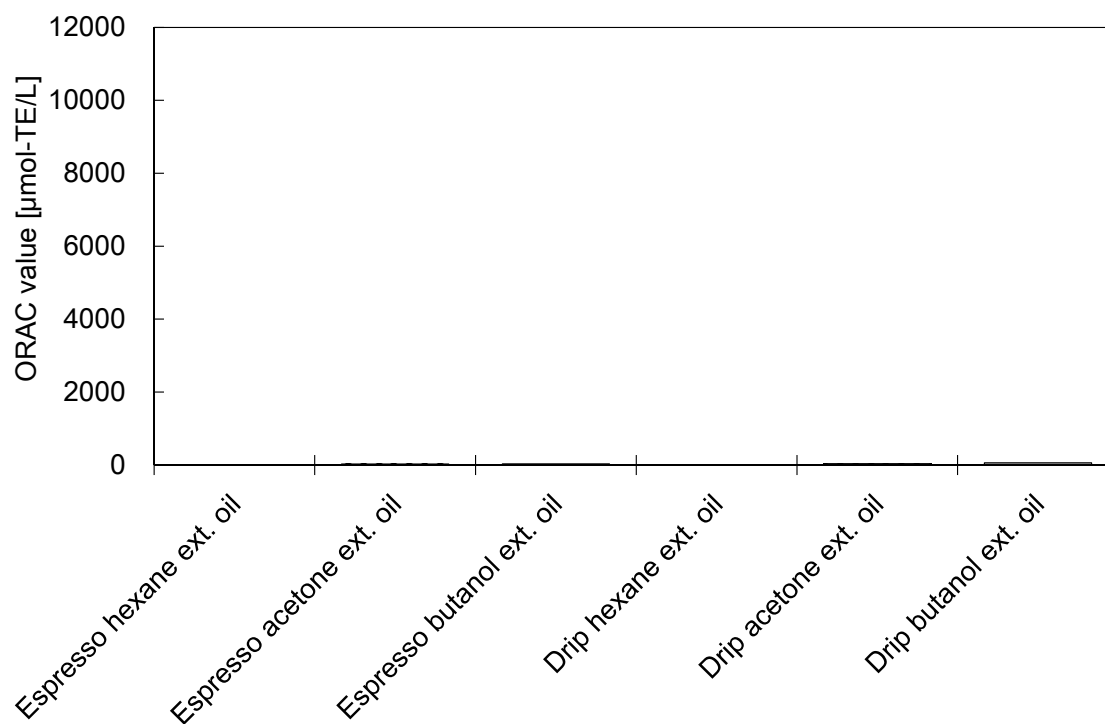


Fig.4-9 ORAC vale of water fraction from coffee oil extracted by different solvent

4.2.3.3. コーヒー油脂のバイオディーゼルの抗酸化活性

3.3.2.の結果よりバイオディーゼルの製造過程において、未反応メタノールの分離の際に抗酸化成分も同時に排出されてしまうことが明らかになった。ここでは実際にアルカリ触媒法で製造したバイオディーゼルの抗酸化活性について議論する。

Table 4-2 にアルコールにメタノールを用いて製造したバイオディーゼル（メチルエステル）の抗酸化活性を示す。すべての原料油からのバイオディーゼルで高い抗酸化活性が検出された。さらに、アセトンや 1-ブタノールで抽出した油脂を原料とした場合の方が、ヘキサン抽出油を原料とした場合よりも高くなる傾向が得られた。

また、メチルエステル化終了後の精製工程において抗酸化成分が排出されたとしても高い活性が検出された。この排出を抑制し効率的にバイオディーゼル中に取り込めばさらに酸化安定性の高いバイオディーゼルの製造が可能となることが予測できる。

そこで、Chapter 2 において議論を行った 1-ブタノールを用いた一相系の反応での製造が及ぼす抗酸化活性について検討を行った。一相系反応では、精製工程において過剰な 1-ブタノールを減圧蒸留によって取り除くため、効率的にバイオディーゼル中に抗酸化成分を残留させることが出来ると考えられる。

1-ブタノールを用いて製造したバイオディーゼル（ブチルエステル）の抗酸化活性を Table 4-3 に示す。まず、ヘキサン抽出油を原料としたブチルエステルはメチルエステルよりも高い抗酸化活性を示した。このことから、一相系で製造すると抗酸化成分をバイオディーゼル中に残留させやすいと言える。しかしながら、アセトンや 1-ブタノールで抽出した油脂を原料とした場合、ブチルエステルの抗酸化活性は、それぞれのメチルエステルよりも低下する結果となった。Chapter 2 において 1-ブタノールを用いたブチルエステルの酸化安定性が高くなったのは原料由来の抗酸化成分が混入されたことによることは明白だが、抗酸化活性としての ORAC 値には反映されなかったため、今後詳細を検討する必要がある。

Table 4-2 ORAC value of methyl ester produced from coffee oil extracted by different solvent

Spent coffee grounds	Extraction solvent	ORAC value [$\mu\text{mol-TE/L}$]
		Methyl ester
Espresso	n-Hexane	8239
Drip	n-Hexane	13108
Espresso	Acetone	9822
Drip	Acetone	12011
Espresso	1-Butanol	17817
Drip	1-Butanol	8847

Table 4-3 ORAC value of butyl ester produced from coffee oil extracted by different solvent

Spent coffee grounds	Extraction solvent	ORAC value [$\mu\text{mol-TE/L}$]
		Butyl ester
Espresso	n-Hexane	12889
Drip	n-Hexane	16158
Espresso	Acetone	8833
Drip	Acetone	10182
Espresso	1-Butanol	7464
Drip	1-Butanol	5717

4.2.3.4. 抗酸化活性と酸化安定性

Fig.4-10 に 3.3.1.で測定した各種抽出溶媒で得た原料油および、その水またはメタノール洗浄油の抗酸化活性と酸化安定性の相関図を示す。本研究で測定したサンプルでは、抗酸化能が約 2500 $\mu\text{mol-TE/L}$ 付近に集中していたが、110 $^{\circ}\text{C}$ における酸化安定性は 5 時間から 25 時間程度まで大幅な差異が見られた。ゆえに全体を見ると、抗酸化能と酸化安定性には明確な相関がないことが明らかになった。

また、Fig.4-11 に抽出した油脂とバイオディーゼル（メチルエステル）の酸化安定性と抗酸化活性の関係性を示す。

メチルエステルの場合は、抗酸化活性が高い値で検出され、酸化安定性と、ある程度の相関がみられたが、油脂についてはほとんど相関が見られなかった。

その理由として、ランシマット法で評価する油脂の酸化安定性は 110 $^{\circ}\text{C}$ で測定を行うが、ORAC 法で評価する抗酸化能は 37 $^{\circ}\text{C}$ で測定していることが考えられる。また、ランシマット法では酸素との反応を評価し、ORAC 法ではペルオキシラジカルとの反応を評価していることも要因として考えられる。

以上のことから、油脂の抗酸化能が高い値であっても、その成分の熱安定性が低い場合は低い酸化安定性として示されてしまうことが示唆された。

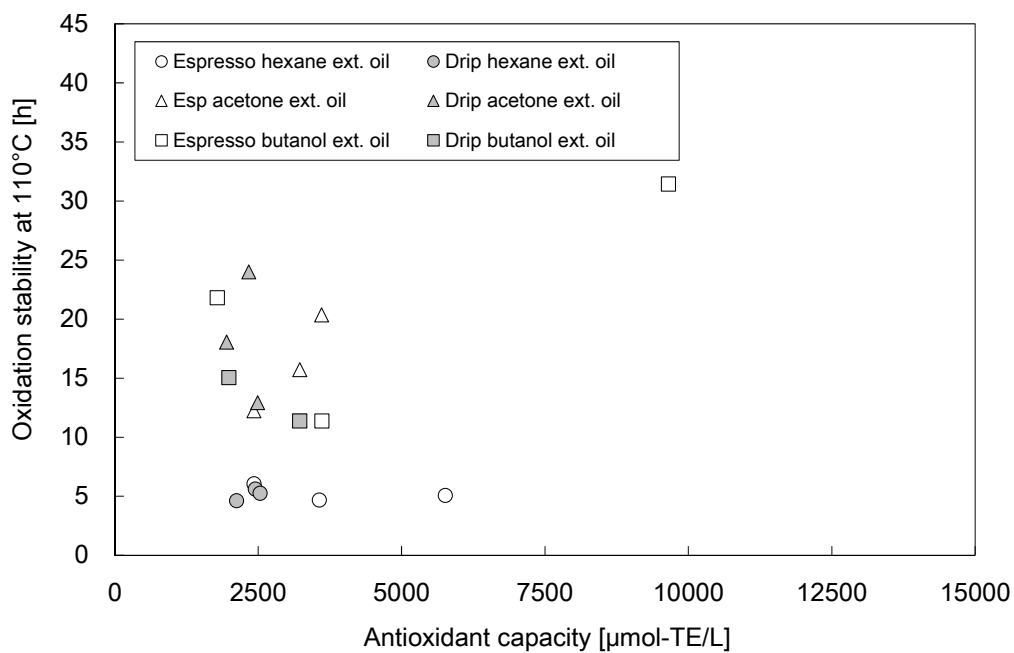


Fig.4-10 Relationship of antioxidant capacity and oxidation stability of oils and solvent washed oil

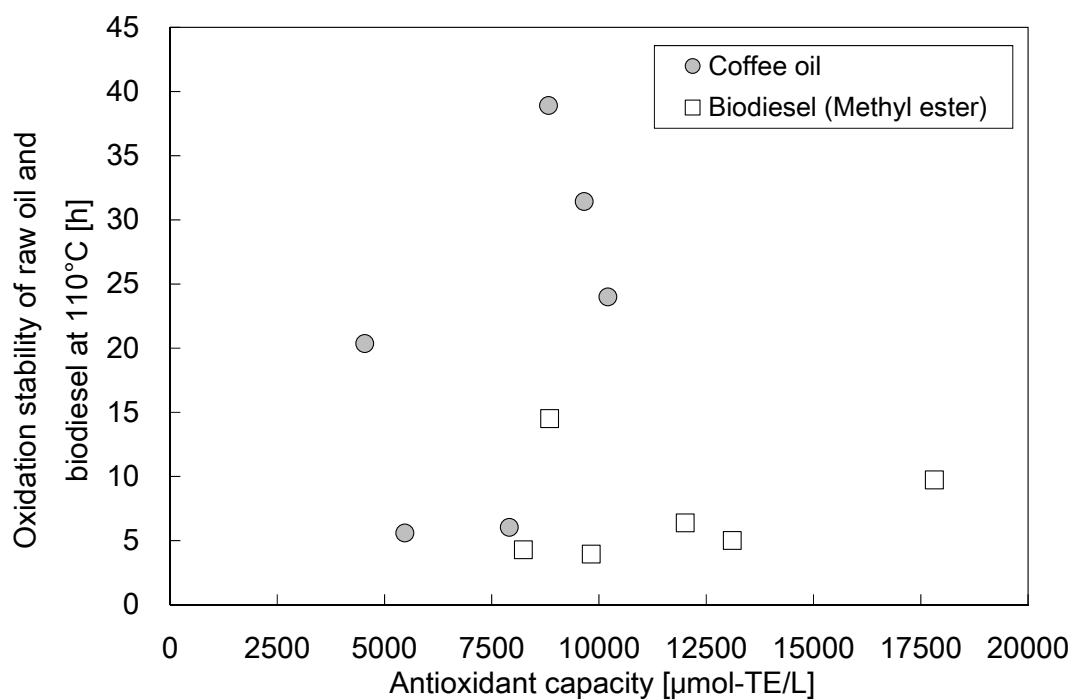


Fig.4-11 Relationship of antioxidant capacity and oxidation stability of oils and biodiesels

4.2.3.5. コーヒー由来抗酸化成分のHPLC 分析

分析条件は、溶離液はエタノール 85 : 水 15 を 10 分保持し、12 分でエタノール 100%にし、25 分まで保持した。測定は UV280nm で行った。Fig.4-12 に菜種油、クロロゲン酸などの STD 及び各種溶媒で洗浄した油脂の HPLC チャートを示す。ただし、菜種油の場合 280nm では吸収が確認されなかったため、254nm での測定結果を示す。

まず、菜種油 (チャート A) から、トリグリセリドのピークは 15 分から 20 分に観察されることが推測できた。更に、STD (チャート B) の測定結果この条件下では保持されずに 3 分付近に検出されることがわかった。

コーヒー油の水画分 (チャート a, b) では、STD と同様の保持時間の 3 分あたりにピークが検出された。メタノール画分の場合 (チャート c, d)、水画分のチャートに加えて 4~7 分および、10 分~15 分に検出されるピークも抽出されていた。これらのチャートと酸化安定性のデータと見比べると、3 分のピークと 10~15 分のピークが抗酸化作用のある部分であることが示唆された。

Fig.4-11 で示された、同様の抗酸化活性を持つサンプルで酸化安定性の異なるドリップコーヒー粕のヘキサンおよびアセトン抽出油の水画分について HPLC による成分分析を行った (Fig.4-13)。移動相に 0.1%ギ酸/メタノール (60/40) からグラジエントにより 15 分間で (50/50) とした。ヘキサン抽出油では、カフェ酸に近いピークのみが得られた。これはカフェ酸の異性体である可能性がある。また、アセトン抽出油では、ヘキサン抽出油と同様のピークに加え、キナ酸およびクロロゲン酸の位置にもピークが検出された。このことから、抽出溶媒を高極性にする事で、単に成分量が増加するのではなく、様々な成分が抽出されることが明らかになった。

水画分の成分分析を行い定性的な成分同定をすることは出来たが、脂溶性画分では成分同定を行うことが出来なかった。今後、脂溶性側に抗酸化活性を持つ成分が何であることを明らかにすることが課題として挙げられる。

今回の結果では、コーヒー由来バイオディーゼルの酸化安定性には、抗酸化成分として特にカフェ酸が大きな影響を与えることが明らかになった。

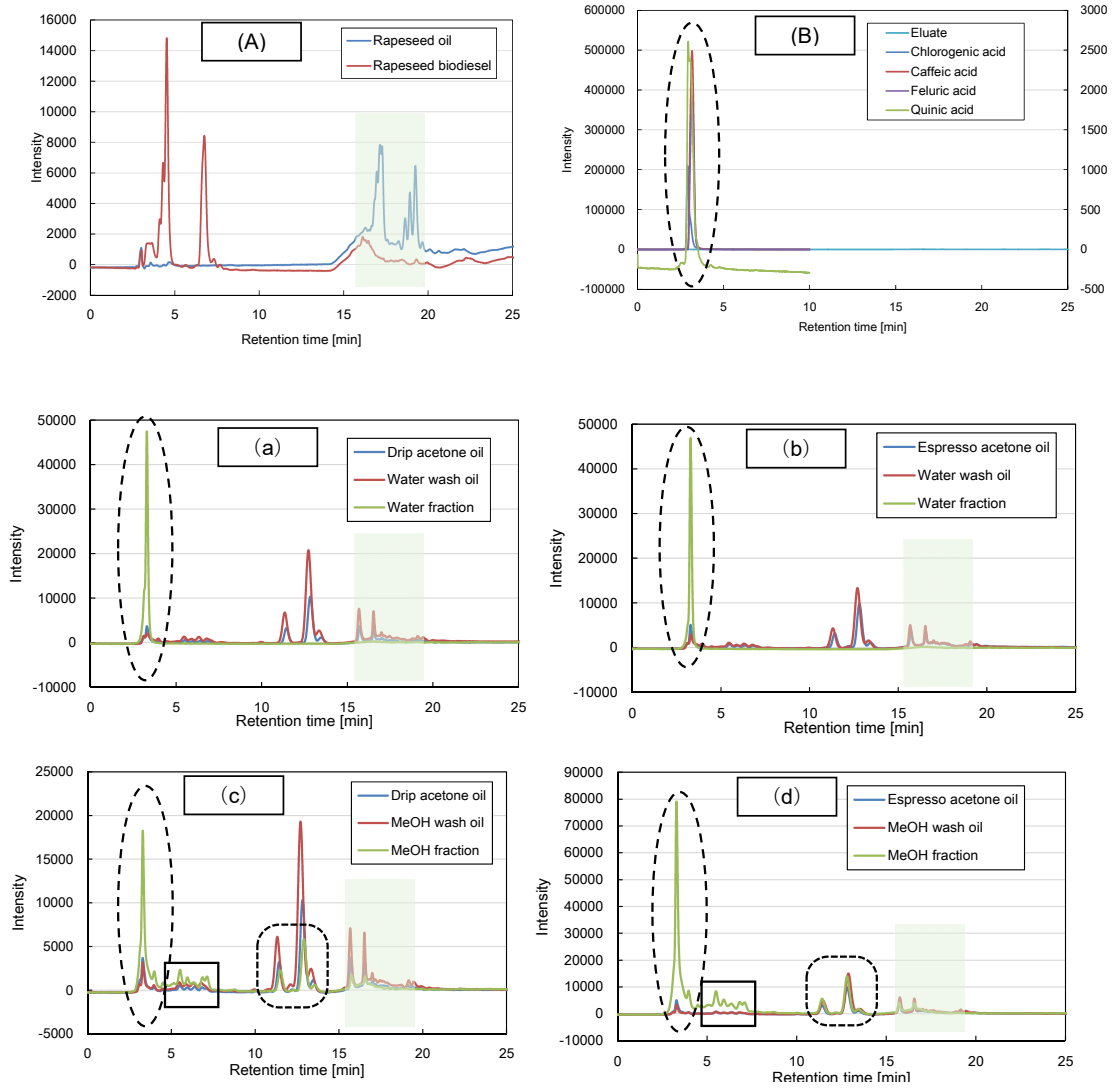


Fig.4-12 HPLC chart of spent coffee oil and different solvent fraction at 280nm.

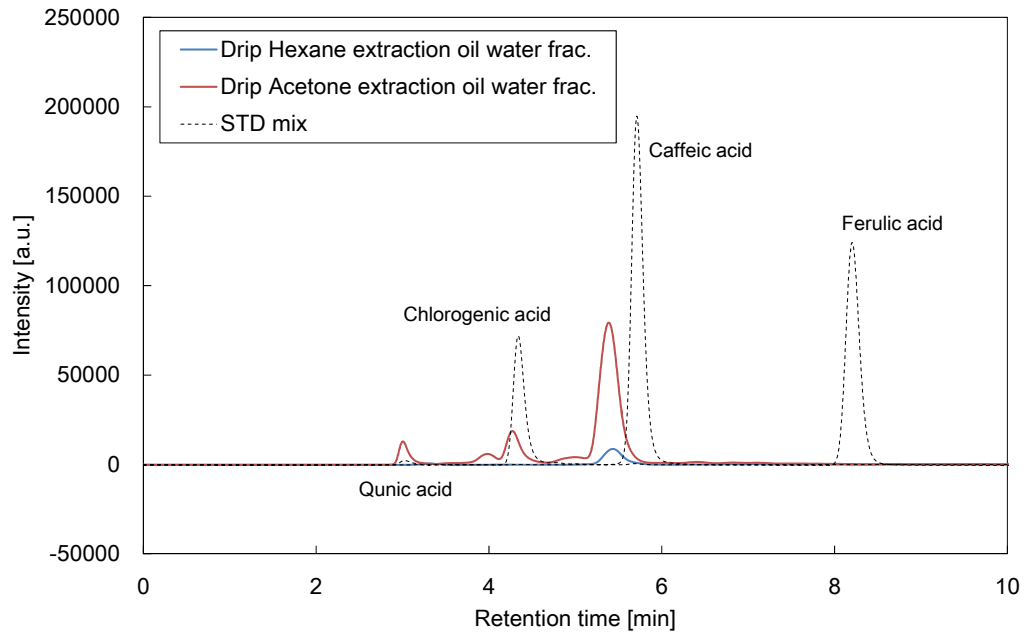


Fig.4-13 HPLC chart of water fraction of hexane and acetone extraction from spent drip coffee ground

4.3. コーヒー油脂を活用した菜種油のバイオディーゼルの酸化安定性改善

これまでに、コーヒー油脂中に含有する抗酸化成分のバイオディーゼル精製工程における挙動の追跡を行うことで、メタノールとの分離の際に流出しやすく、水洗浄では流出し難いことが明らかになった。メタノールとの分離工程で流出しやすいとは言え、製造されるバイオディーゼル中にも高い抗酸化活性が見られたことから、流出するのは一部であることが示唆された。

ここでは、このメタノールとのエステル交換を基盤として、コーヒー由来抗酸化成分を適用することによる、酸化安定性の低い菜種のバイオディーゼルの改善を検討する。

4.3.1. 実験方法

4.3.1.1. 抗酸化成分適用のためのバイオディーゼル製造

4.2.で明らかにしたバイオディーゼルの製造工程での抗酸化成分の挙動を受けて、3通りの製造方法の提案に至った。

油脂とアルコールはモル比で1:6、2000rpmで攪拌した。反応温度はメタノール使用時で60°C、1-ブタノール使用時は110°Cとした。触媒として、水酸化ナトリウムは油脂に対して1wt.%使用した。

なお、その3通りの製造方法において、反応後のバイオディーゼル精製は、副生グリセリンおよび未反応メタノールは水洗により除去し、アルカリ触媒は1%酢酸水溶液で中和することにより除去した。その後、無水硫酸マグネシウムを添加し完全に脱水したのち、濾別によりバイオディーゼルを得た。

4.3.1.2. コーヒー油混合法でのバイオディーゼル

エスプレッソおよびドリップコーヒー粕からヘキサン、アセトンまたはブタノールを用いて抽出した油脂を、使用済み菜種油と任意の割合で混合したものを原料油脂としてエステル交換反応を行った。Fig.4-14 に製造法 1 のフローチャートを示す。コーヒー油の混合比は菜種油に対して 10、25、50wt.%とした。

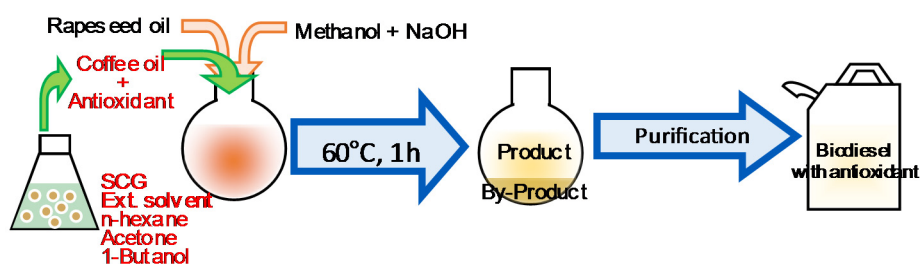


Fig.4-14 Flow chart of production method 1

4.3.1.3. 粉末状SCG含侵法でのバイオディーゼル

これまでに、コーヒー粕に含有する抗酸化成分はメタノールに溶解し易いことが明らかになった。メタノールに溶解し易いことを利用し、粉末状のコーヒー粕のまま反応液（菜種油—メタノール）に直接含侵させた状態でエステル交換反応を行った(Fig.4-15)。反応後、コーヒー粕を遠心分離（3000rpm, 10分間）により分離除去した。コーヒー粕の混合比を菜種油に対し 20、40、60wt.%とした。

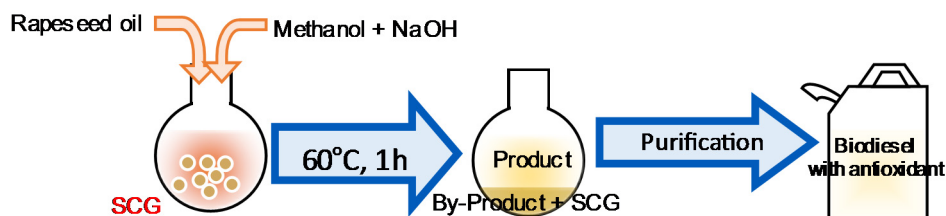


Fig.4-15 Flow chart of production methods 2

4.3.2. 実験結果

4.3.2.1. コーヒー油混合法でのバイオディーゼルの酸化安定性

Fig.4-17 および Fig.4-18 にそれぞれ、エスプレッソコーヒー油とドリップコーヒー油を混合して製造したバイオディーゼルの 110°Cにおける酸化安定性を示す。まず、菜種油バイオディーゼル（コーヒー油混合なし）の場合、酸化安定性の誘導時間は、わずか1時間であった。Fig.4-17 では、エスプレッソコーヒー油を 25wt.%混合したバイオディーゼルの酸化安定性は ASTM 規格に準じる 3 時間以上を達成した。Fig.4-18 のドリップコーヒー油を混合した場合もエスプレッソコーヒー油の時とほぼ同様の傾向を示したが、こちらは 1-ブタノールで抽出した油脂約 10wt.%混合で 3 時間以上安定であることが示された。

Table 4-4 にそれぞれ製造したバイオディーゼルの動粘度および収率を示す。動粘度は 4.64 から 5.2 mm²/s であり、コーヒー油の混合による影響は見られなかった。しかし、バイオディーゼル収率 (biodiesel-g/oil-g) はコーヒー油の混合比の増加とともに減少した。これは、酸価の高いコーヒー油を混合することで、アルカリ触媒法での製造過程で石ケンが副生したためであると考えられる。

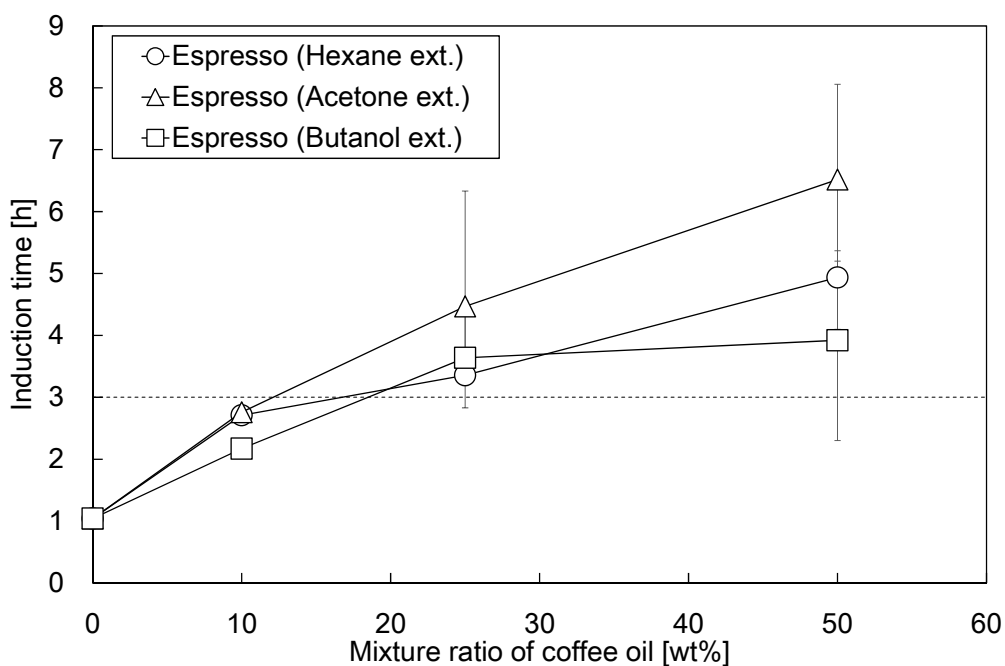


Fig.4-17 Oxidation stability of biodiesel produced from rapeseed oil blended espresso coffee oils

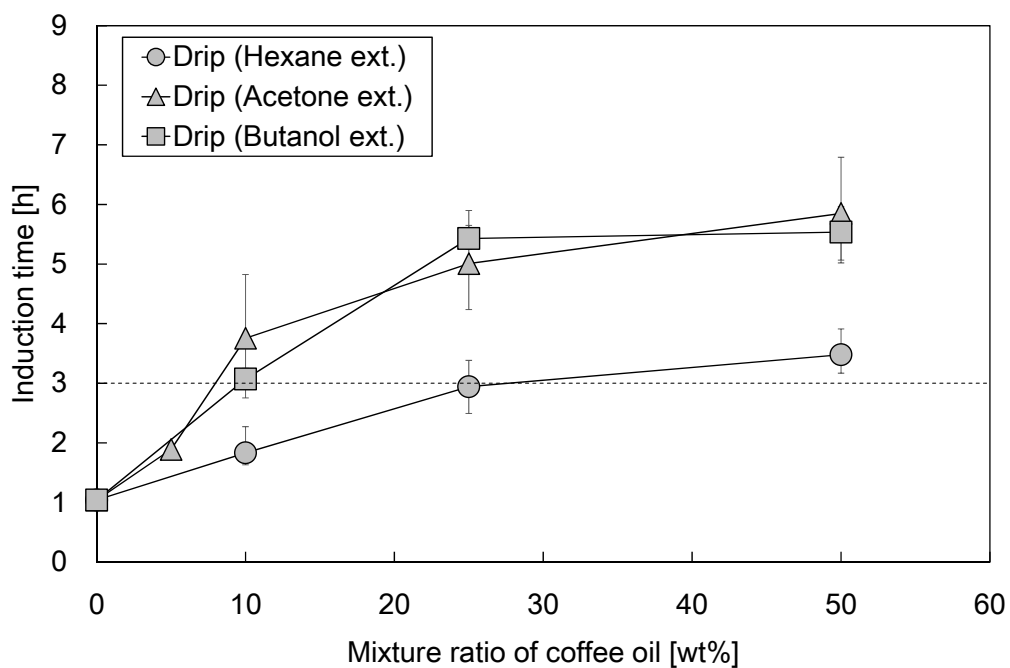


Fig.4-18 Oxidation stability of biodiesel produced from rapeseed oil blended drip coffee oils

Table 4-4 Kinetic viscosity and yield of biodiesel from rapeseed and coffee oil

Raw oils	Extraction solvent	Mixture ratio of coffee oil [wt.%]	Kinetic viscosity [mm ² /s]	Yield [%]
Rapeseed		0	5.12	38.9
Espresso	Hexane	10	5.12	32.4
		25	4.89	26.7
		50	4.64	25.8
	Acetone	10	5.13	32.4
		25	5.20	26.7
		50	5.03	25.8
	1-Butanol	10	5.20	24.7
		25	5.11	30.8
		50	5.05	33.1
Drip	Hexane	10	5.02	39.1
		25	4.75	34.7
		50	4.87	33.4
	Acetone	10	5.13	37.3
		25	5.16	39.6
		50	5.19	33.6
	1-Butanol	10	5.14	32.0
		25	5.07	36.8
		50	4.99	25.1

4.3.2.3. 粉末状SCG含浸法でのバイオディーゼルの酸化安定性

Fig.4-19 に SCG 含浸法で製造したバイオディーゼルの酸化安定性を示す。エスプレッソコーヒー粕 40 wt.% を含浸させたバイオディーゼルの酸化安定性は 3 時間以上と規格を満たしていた。しかし、一方でドリップコーヒー粕での酸化安定性改善にはあまり効果が見られなかった。

ドリップ SCG よりもエスプレッソ SCG が酸化安定性の改善に対して効果があった要因として、エスプレッソの平均粒子径が小さいことが考えられる。粉体状で反応液に含浸させる場合、粉体の粒径に依存することが考えられる。Fig.4-20 にエスプレッソおよびドリップ SCG の累積粒度分布を示す。エスプレッソおよびドリップの d_{50} (メディアン径) はそれぞれ約 $350\mu\text{m}$ および $370\mu\text{m}$ でありエスプレッソの方が小さい値であった。 d_{10} および d_{90} についても同様にエスプレッソ SCG が小さくなっており、このように粒径が小さくなることで比表面積が大きくなり抗酸化成分の抽出率が上昇したことが推測できる。

このように、抗酸化成分含有のコーヒー粕 (バイオマス) を粉末状で含浸させる場合、できるだけ小さい粒子径であることが最適な条件となることが予測できる。

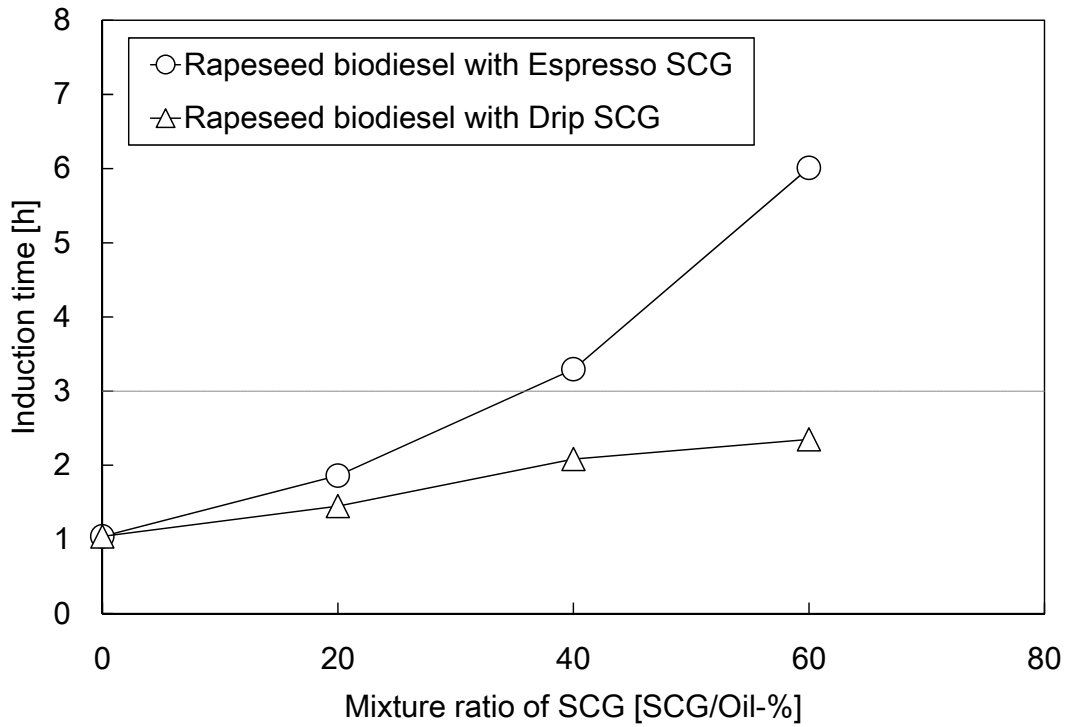


Fig.4-19 Oxidation stability of rapeseed biodiesel produced with spent coffee ground

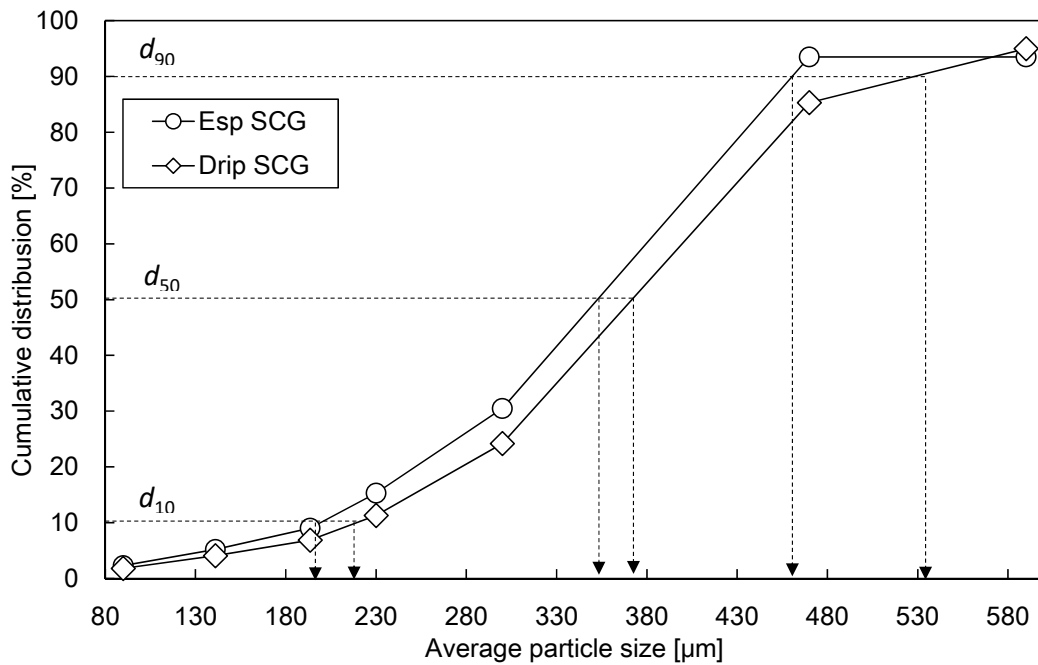


Fig.4-20 Cumulative distribution of spent coffee grounds

4.3.2.4. コーヒー粕メタノール抽出物の後添加法でのバイオディーゼルの酸化安定性

まず、エスプレッソおよびドリップコーヒー粕からのメタノール抽出物収率はそれぞれ 4.7 wt.%および 4.6wt.%であり、同様の値を示した。

Fig.4-21 にそれぞれのメタノール抽出成分を混合した菜種油バイオディーゼルの酸化安定性を示す。エスプレッソコーヒー粕のメタノール抽出物を 1wt.%混合した菜種バイオディーゼルの酸化安定性は 1 時間から 3 時間まで上昇した。また、ドリップ粕からの抽出物混合の効果は 1wt.%程度の添加では 3 時間に満たずエスプレッソ粕に比べ低いことが明らかになった。

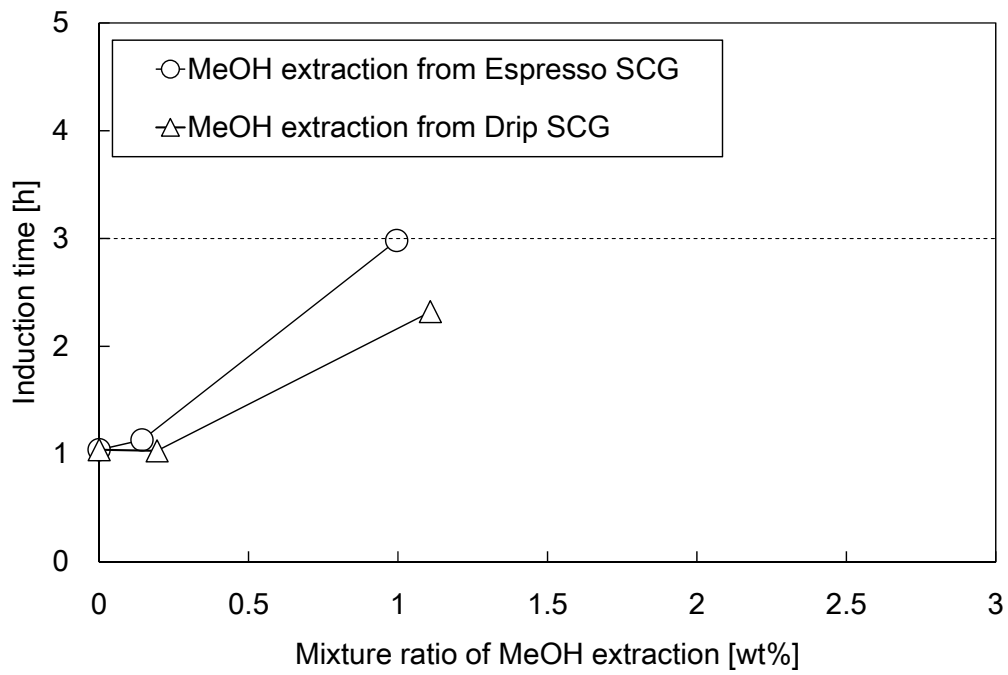


Fig.4-21 Oxidation stability of rapeseed biodiesel added MeOH fraction derived from SCG

4.3.2.5. 異なる原料由来抗酸化成分適応の検討

コーヒー粕の抗酸化成分はバイオディーゼルの効率的に適用させることができた。そこで、他のバイオマス由来の抗酸化成分をバイオディーゼルの適用することができるか検討するために、抗酸化成分であるトコフェロールを多く含有することで知られるパーム油および、油脂資源として用いられるジャトロファ油で検討した。パーム油は圧搾により抽出され、精製されていない油脂をタイから購入したものをを用いた。さらに、脱色されたホワイトパーム油およびパームの核油も同時に対照物として用いた。

Chapter 3 までのジャトロファ油は、種子を胚乳部と殻部に分離して胚乳部から油脂を抽出したものを使用していた。ここでは、植物由来成分を油脂中に混入させること目的とし、種子から殻を分離することなく粉碎しそのまま溶媒抽出(ヘキサン、アセトン)により油脂を得た。

Fig.4-22 にレッドパーム、ホワイトパーム、パーム核油のバイオディーゼルの製造後に菜種のバイオディーゼルと混合したときの酸化安定性を示す。すべての種類のパーム油で75wt.%以上混合しないと酸化安定性は向上しない結果が得られた。一般的に、パーム油はパルミチン酸などの飽和脂肪酸含有量が高く酸化安定性が高いが、低酸化安定な油脂に対して、単に酸化安定性が高い油脂を混合したとしても酸化安定性の改善にはほとんど効果がないことが明らかになった。なお今回用いた市販されているパーム油には抗酸化成分であるトコフェロール含有量が低かった可能性がある。

このように、酸化安定性の改善には抗酸化活性成分が存在することが重要であることが示唆された。

Table 4-5 にジャトロファ種子のカーネルのみ、または種子全体(カーネル+種子殻)からアセトンおよびヘキサンで抽出した油脂の酸化安定性を示す。Fig.4-23 にジャトロファ種子殻の成分を含む油脂を任意の割合で混合したバイオディーゼルの酸化安定性を示す。種子殻を混合させて抽出した油脂は酸化安定性が上昇していることから、原料由来抗酸化成分が抽出できたことが明らかになった。また、酸化安定性の低い菜種油と混合して製造したバイオディーゼルも、コーヒー粕の時と同様に酸化安定性が向上した。原料由来の抗酸化成分が効果的にバイオディーゼルの適用できることが明らかになった。

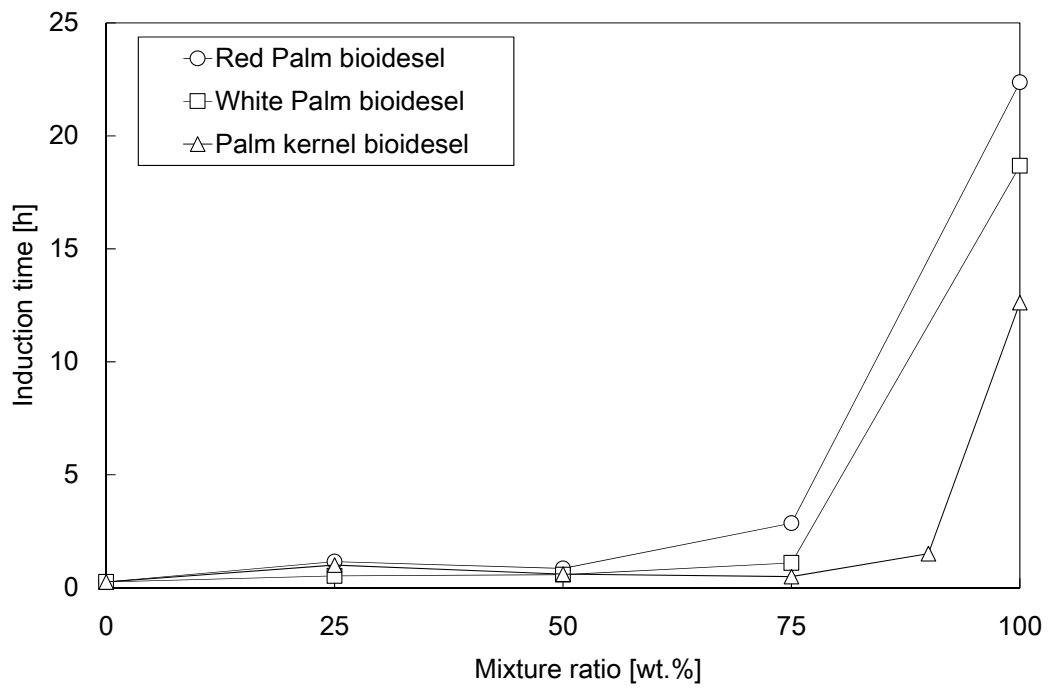


Fig.4-22 Oxidation stability of rapeseed biodiesel blended with different palm oil

Table 4-5 Oxidation stability of extraction oils

Crude oil	Induction time[h]
Kernel(Aceton)	11.76
Kernel(Hexane)	10.55
Kernel + Shell(Aceton)	20.40
Kernel + Shell(Hexane)	12.44

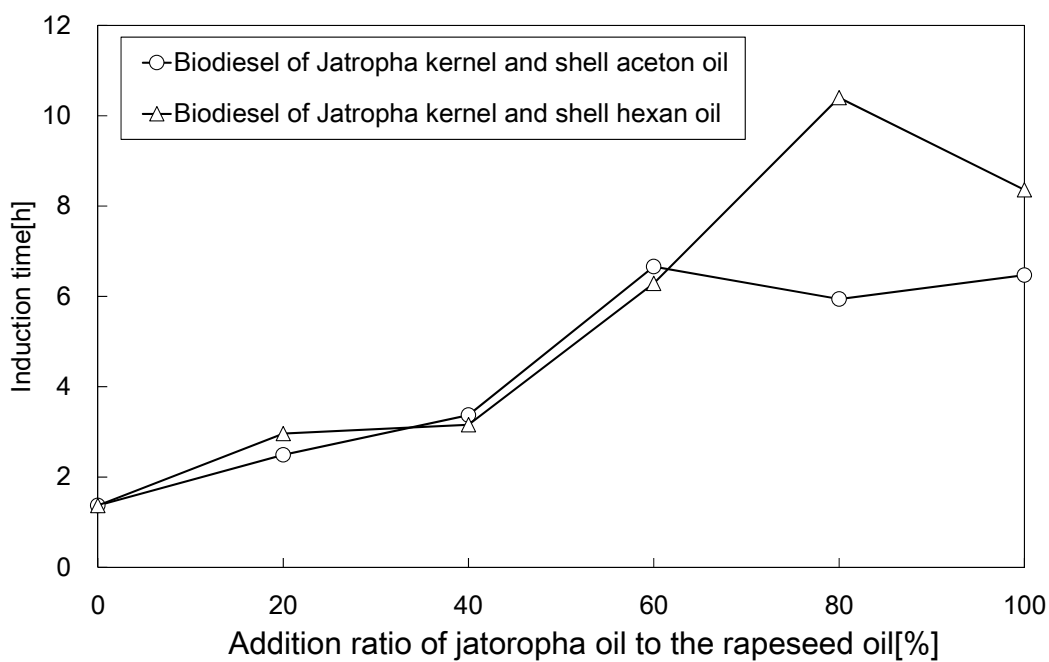


Fig.4-23 Oxidation stability of rapeseed biodiesel blended with jatropha oil including shell component extracted by different solvent

4.4. まとめ

本章では、コーヒー由来抗酸化成分の効率的な抽出方法およびバイオディーゼルに適応する製造法を検討した。

コーヒー由来バイオマスの抗酸化成分はアセトンや 1-ブタノールなどの高極性溶媒で効率よく抽出されることが明らかになった。また、バイオディーゼル製造方法として、(1) エステル交換前に、菜種油と各種溶媒で抽出したコーヒー油を混合、(2) 菜種油のエステル交換中にコーヒー粕を粉体のまま含浸させた状態で製造、(3) 通常通り得た菜種のバイオディーゼルの、コーヒー粕のメタノール抽出物を混合、の3通りで効果があることが明らかになった。特に、(1) での抗酸化成分を含有する油脂を混合して製造したバイオディーゼルで最も効率的に抗酸化成分が取り込まれることが明らかになった。

なお、ランシマット法による酸化安定性と ORAC 法による抗酸化活性の値は相関性がなく、これは、熱安定な抗酸化成分の有無に関係していることが示唆された。今後の課題として、熱安定性の高い抗酸化成分の同定を行う必要がある。

また、コーヒー油脂中にはクロロゲン酸やコーヒー酸が HPLC で検出されており、これらが抗酸化活性を示す成分の一部であることが明らかになった。

バイオマス由来抗酸化成分のバイオディーゼル適応法は、コーヒー粕だけではなくジャトロファ種子についても酸化安定性は同様の結果が得られたため、さらに経済的な様々な油脂含有バイオマスに適応できる技術に発展できる可能性が見い出された。

参考文献

1. Y. C. Lieang, C. Y. May, C. S. Foon, M. A. Ngan, C. C. Hock, Y. Basiron, "The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidation stability of palm diesel", *Fuel*, vol.85, 2006, pp.867-870.
2. R. Cruz, T. Gomes, A. Ferreira, E. Mendes, P. Baptista, S. Cunha, J. A. Pereira, E. Ramalhosa, S. Casal, Antioxidant activity and bioactive compounds of lettuce improved by espresso coffee residue, *Food Chemistry*, vol.145, 2014, pp. 95-101.
3. C. Monente, I. A. Ludwing, A. Irigoyen, M. D. Pena, C. Cid, Assessment of Total (Free and Bound) Phenolic Compounds in Spent Coffee Extracts, *Journal of Agricultural and Food chemistry*, vol.63, 2015, pp.4327-4334.
4. J. Watanabe, T. Oki, J. Takebayashi, K. Yamasaki, Y. Takano-Ishikawa, A. Hino, A. Yasui, Improvement of the Lipophilic-Oxygen Radical Absorbance Capacity (L-ORAC) Method and Single-Laboratory Validation, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, vol.77(4), 2013, pp.857-859.
5. D. Huang, I. C. Wong, Lipid Oxidation Challenge in Food Systems, Chapter 10, Antioxidant Evaluation and Antioxidant Activity Mechanism, Editors: A. Logan, U. Nienaber, X. S. Pan.(2015)
6. D. Huang, B. Ou, M. Hampsch-Woodill, J. A. Flanagan, E. K. Deemer, Development and Validation of Oxygen Radical Absorbance Capacity Assay for Lipophilic Antioxidants Using Randomly Methylated β -Cyclodextrin as the Solubility Enhancer, *J. Agric. Food Chem.*, vol.50, 2002, pp.1815-1821.
7. A. Davalos, C. Gomez-Cordoves, B. Bartolome, Extending Applicability of the Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC-Fluorescein) Assay, *Journal of Agricultural and Food and Chemistry*, vol.52, pp.48-54.

Chapter 5

Adaptability to diesel engine of biodiesel with antioxidant derived from spent coffee grounds

コーヒー粕由来抗酸化成分を含有したバイオディーゼルの
ディーゼルエンジンへの適応性

5.1. 背景

ディーゼル車は物流を担い我々の生活を支える重要な役割を果たしている。しかし、ディーゼルエンジンの排気ガスは大気汚染および地球温暖化の一因であるためディーゼル車への規制が厳しくなっている。近年では、それを克服するため、窒素酸化物の低減を目的とした排気再循環(EGR)、微粒子状物質(PM)低減のためのディーゼル微粒子捕集フィルター(DPF)の導入や、燃料噴射装置をコモンレール方式に刷新するなど様々な対策が取られてきた。

このように、バイオディーゼルを実用化する上ではエンジン排気ガス特性を把握することは極めて重要である。排気ガスには、芳香族炭化水素類および、その単純物質である発がん性の確認されているベンゼン[1]や中毒性のあるトルエン、自動車公害の一因となっている二酸化硫黄や窒素酸化物（二酸化硫黄や二酸化窒素下は大気中の水と反応し硫酸や硝酸となり酸性雨の原因となる[2]）、また光化学スモッグを与えやすい炭化水素系などがある[3]。

ナタネを原料としたバイオディーゼルをディーゼルエンジンに適応させた例は報告されている[4]が、Chapter 5 で製造したバイオディーゼルはバイオディーゼルにコーヒー粕由来の抗酸化成分が含有した状態となっていたため、この抗酸化成分が含有したバイオディーゼルについてのディーゼルエンジン適応性を評価する必要がある。

本論文では、ディーゼル機関として小型のディーゼル発電機を使用し、軽油と様々な条件で製造したバイオディーゼルの混合し、ディーゼルエンジンに適応できるか評価する。なお、本論文でのディーゼルエンジンは EGR や DPF が導入されていない。さらに、ディーゼルエンジンは無負荷状態で運転した。ディーゼルエンジンにおいて、無負荷状態で運転すると燃焼温度が低下することに伴い、エンジンの噴射圧力が低下し未燃ガスが発生し易い特性がある[5]。このような過酷な状況にも、コーヒー粕由来の抗酸化成分が含有したバイオディーゼルで稼働することができるかを実証する。

5.2. 実験方法

5.2.1. バイオディーゼルの製造

エスプレッソおよびドリップコーヒー粕からヘキサン、アセトンまたはブタノールで抽出した油脂を原料とし、二相系反応および一相系反応でバイオディーゼルの製造した。製造したバイオディーゼルの軽油に対し 5vol.%となるように混合 (B5) したものを試料とした。

5.2.2. 物性値

コーヒー由来バイオディーゼル B5 に与える影響を検討するため、動粘度を JIS K 2283 により、引火点をセタ密閉式引火点試験機 (33000-0 形) を用い RAMP 法で測定した。

RAMP 法とは、2mL の測定サンプルを 2°C/min で昇温し、30 秒ごとに直接炎をあて、引火したらセンサーが感知する。

5.2.3. 無負荷時におけるディーゼルエンジン排ガス組成評価方法

ディーゼルエンジンはヤンマーディーゼル社製 YDG250VA-E 型ディーゼル発電機 (排気量 219cc) を用い無負荷状態で運転した。ただし、このディーゼル発電機には EGR や DPF は組み込まれていない。

Fig.5-1 に排ガス分析時の装置構成を示す。排ガスの検出はホットプローブを装着したガステックにガス検知管 (芳香族炭化水素、ベンゼン、トルエン、二酸化硫黄、窒素酸化物、脂肪族炭化水素、低級炭化水素、高級炭化水素) を接続し、エンジンの排気口から直接排気ガスをサンプリングし濃度測定を行った。Table 5-1 に各種検知管の検出範囲、検出限度および干渉ガスの種類とその影響を示す。この情報をもとに適宜吸引回数を調節しながら、排ガス測定を行った。

また、燃料消費速度は、1 分間に消費される燃料の体積を測定することで求めた。

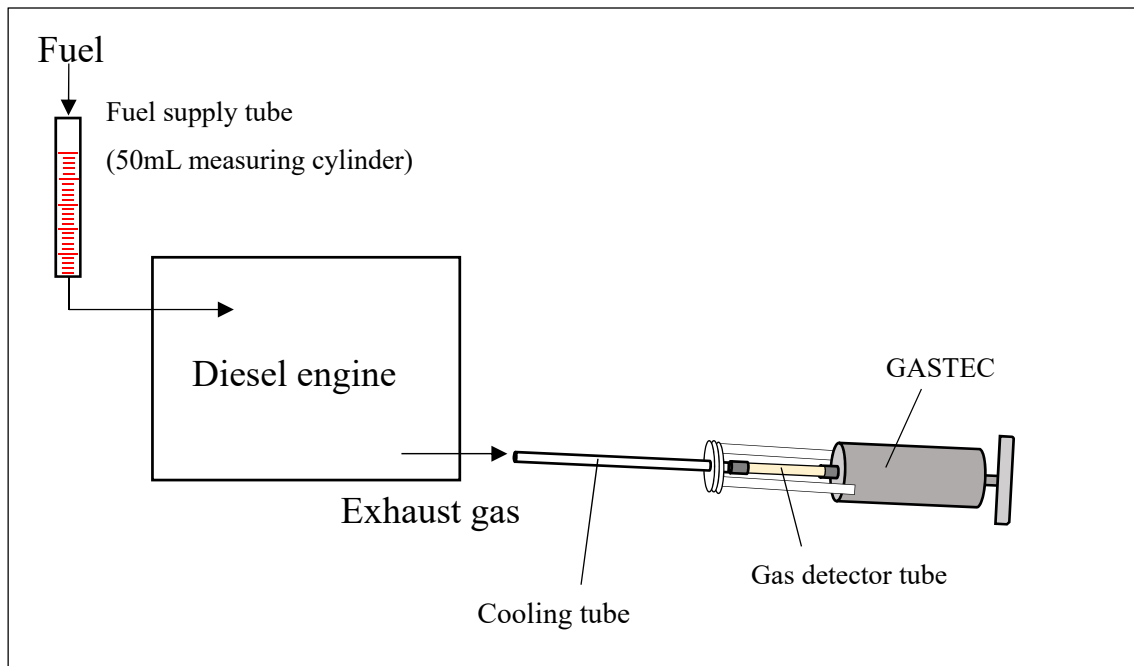


Fig.5-1 Device configuration of exhaust gas

Table 5-1 List of Gastec's detection limit and interference gasses

ターゲット	検出範囲	検出限度	干渉ガス(共存濃度)	干渉
芳香族炭化水素	2~100ppm	0.2ppm(5回吸引)		
ベンゼン	30~500ppm	3mg/m ³ (1回吸引)	エステル類 (2000ppm以上) 芳香族炭化水素	+誤差 +誤差
トルエン	2~50ppm	0.5ppm(4回吸引)	芳香族炭化水素	+誤差
二酸化硫黄	5~100ppm	0.25ppm(4回吸引)	二酸化窒素(1倍以上)	+誤差
窒素酸化物	10~250ppm	2ppm(2回吸引)	二酸化硫黄、硫化水素 (1倍以上) メタノール (400ppm以上)	+誤差 -誤差
脂肪族炭化水素	20~1000ppm	1ppm(2回吸引)		
低級炭化水素	0.1~1.2%	0.01%(2回吸引)	有機溶剤	+誤差
高級炭化水素	200~3000ppm	20ppm(2回吸引)	一酸化炭素 (0.1%以上) アセチレン、エチレン (0.1%以上) 有機溶剤	+誤差 +誤差 +誤差

5.3. 結果と考察

5.3.1. B5の引火点および動粘度

Table 5-2 に軽油および各種製造したバイオディーゼル B5 の引火点測定結果を示す。ほぼすべての B5 の引火点は軽油と差異は観察されず、燃料特性としては不備がなく適していると考えられる。

一方で詳細を検討すると、エスプレッソとドリップのブチルエステルは軽油と比較すると全てが数度低下していた。1-ブタノールの引火点が 37°Cであることからブタノールが微量に残留していることが要因ではなく、コーヒー粕由来の成分に引火点が依存していることが考えられる。Chapter 2 で述べたように、二相系で製造したときより一相系のほうが有用なバイオマス由来成分を残留させやすいことが、大きく影響していると考えられる。

また、Chapter 2 でメチルエステルよりもブチルエステルの熱安定性がおよそ 30°C上昇していたが、引火点には影響が見られなかった。このことから、熱安定性が高く、燃料としての特性も良好である高品位なバイオディーゼルであると言える。

Fig.5-2 に軽油および各種製造したバイオディーゼルの B5 の動粘度を示す。軽油と比較するとすべての B5 の動粘度はわずかに上昇するに留まった。ブチルエステルとすることでの分子量増加に加えて、一相系にしたことで、原料由来成分の混入量が増加することが要因であることが考えられる。また、Chapter 2 で非常に動粘度の高かったコーヒー油のブチルエステルも軽油との混合により改善されることが明らかになった。

コーヒー粕抽出油脂のバイオディーゼルは軽油に混合することで、引火点および動粘度に影響を与えることになるが、燃料としての特性には大きな差異はなくディーゼル燃料として取り扱い可能であることが示唆された。

Table 5-2 Flash point of diesel and B5

	Extraction solvent	Ester	State	Flash point [°C]
Diesel			Diesel 100	64.0
Espresso	Hexane	Methyl	B5	61.0
	Acetone			65.5
	1-Butanol			63.0
	Hexane	Butyl	B5	63.0
	Acetone			60.5
	1-Butanol			56.5
Drip	Hexane	Methyl	B5	63.0
	Acetone			65.0
	1-Butanol			63.0
	Hexane	Butyl	B5	62.0
	Acetone			62.5
	1-Butanol			61.0

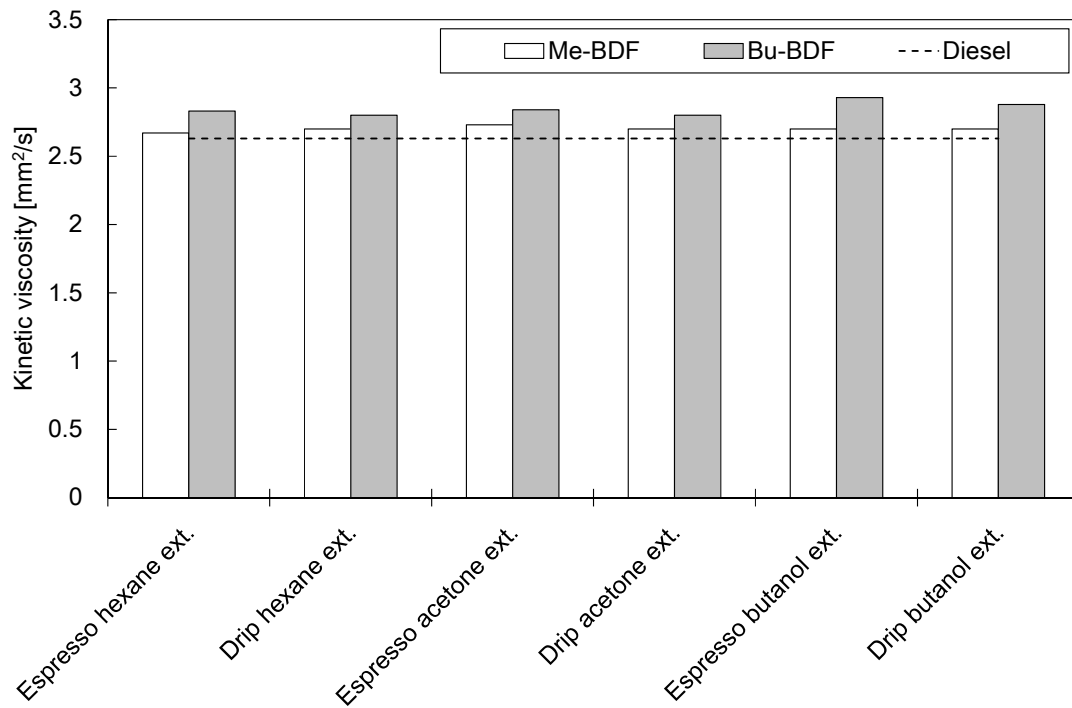


Fig.5-2 Kinetic viscosity of diesel and B5

5.3.2. 無負荷時におけるコーヒー油バイオディーゼルのB5の排気ガス組成

Table 5-3 に軽油および B5 の排気ガス（芳香族炭化水素、ベンゼン、トルエン、二酸化硫黄、窒素酸化物、脂肪族炭化水素、低級炭化水素および高級炭化水素）の分析結果を示す。

芳香族炭化水素は、軽油のみの場合検出されなかったが、B5 では 0.5ppm から 1ppm 検出された。また、高酸化安定性である一相系反応で製造したバイオディーゼルの場合であっても二相系とほぼ変化がなく、芳香族炭化水素の排出濃度は抗酸化成分含有量とは関連性が低いことが考えられる。しかし、B5 の排ガス中のベンゼンやトルエン濃度は、ベンゼンで軽油の約 1.5 倍、トルエンで約 1ppm 検出された。S.M. Correa らの報告によると、軽油に対するバイオディーゼル(ヒマシ油のエチルエステル)混合率を高くしても、ベンゼンやトルエンの量に影響がないという結果が示されている[4]ことを考慮すると、ベンゼンやトルエンの検出される要因はコーヒー油メチルエステルが混合されることに起因するのではなく、含有する抗酸化分量に依存することが推測できた。

二酸化硫黄の排ガス濃度は、軽油に含有する二酸化硫黄量に依存し、同一の 40ppm であり、B5 の窒素酸化物は軽油時よりおよそ 10ppm 増加した。コーヒー由来成分は窒素化合物を含有する可能性があることが示唆された。

炭化水素系（脂肪族炭化水素、低級炭化水素、高級炭化水素）は軽油と比較すると大量に排出されていることが明らかになった。

Table 5-3 Exhaust gas composition of diesel and B5

Sample	State	Aromatic hydrocarbon [ppm]	Benzene [ppm]	Toluene [ppm]	Sulfur dioxide [ppm]	Nitrogen oxide [ppm]	Aliphatic hydrocarbon [ppm]	Low hydrocarbon [ppm]	High hydrocarbon [ppm]
Diesel	Diesel 100%	0	0.94	0	40	30	10	200	80
Methyl ester (Espresso hexane ext. oil)	B5	0.5	0.94	0	40	30	35	100	150
Methyl ester (Drip hexane ext. oil)	B5	0.5	1.57	0	40	40	50	500	150
Methyl ester (Espresso acetone ext. oil)	B5	0.5	1.25	0.1	40	40	100	500	200
Methyl ester (Drip acetone ext. oil)	B5	1	1.25	0.8	40	40	75	500	200
Methyl ester (Espresso 1-butanol ext. oil)	B5	1	0.94	0.5	40	40	100	500	200
Methyl ester (Drip 1-butanol ext. oil)	B5	1	1.25	0.5	40	40	100	500	200
Butyl ester (Espresso hexane ext. oil)	B5	1	1.57	0.5	40	40	100	500	250
Butyl ester (Drip hexane ext. oil)	B5	0.5	1.57	1	40	40	100	500	200
Butyl ester (Espresso acetone ext. oil)	B5	1	1.57	1	40	40	100	500	200
Butyl ester (Drip acetone ext. oil)	B5	1	1.57	1	40	40	100	500	220
Butyl ester (Espresso 1-butanol ext. oil)	B5	1	1.57	1	40	40	100	500	250
Butyl ester (Drip 1-butanol ext. oil)	B5	1	1.57	1	40	40	130	500	250

5.3.3. 無負荷時の菜種油とコーヒー油混合バイオディーゼルの排ガス組成

Chapter 4 で酸化安定性改善に対し最適な菜種油との混合条件を明らかにした。Fig.5-3 に示す混合比での B5 排ガス、特に芳香族炭化水素系の緩和に対する影響を検討した。混合比は使用済み菜種油に対し、エスプレッソのヘキサン抽出油 25wt.%、アセトン抽出油 25wt.%、1-ブタノール抽出油 25wt.%、ドリップのヘキサン抽出油 25wt.%、アセトン抽出油 10wt.%、1-ブタノール抽出油 10wt.%混合して製造したバイオディーゼル 6 種類を軽油に対し 5%混合した燃料で同様に排ガス測定を行った。

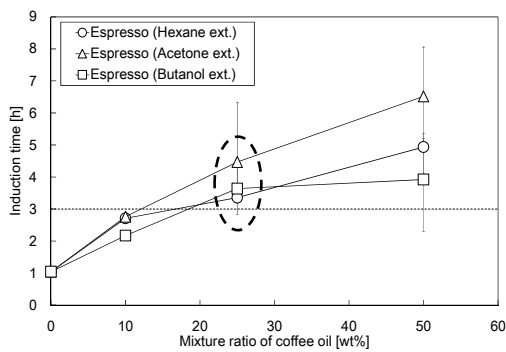


Fig.4-2 Oxidation stability of biodiesel produced from rapeseed oil blended espresso coffee oils

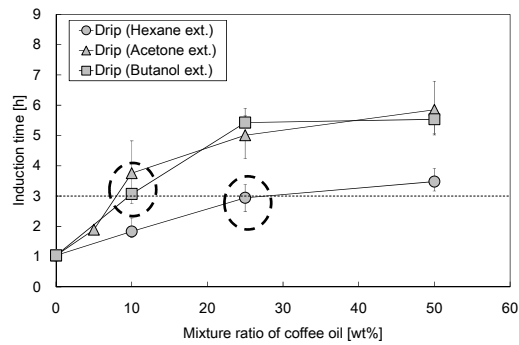


Fig.4-3 Oxidation stability of biodiesel produced from rapeseed oil blended drip coffee oils

Fig.5-3 Target of exhaust gas composition analysis measurement

Table 5-4 に菜種油バイオディーゼル、菜種とコーヒー油混合バイオディーゼルの B5 の排ガス測定結果を示す。まず、芳香族炭化水素は、Table 5-2 で示したコーヒー油のバイオディーゼルのみの B5 であるサンプルと比較して半分以下に抑制することが出来た。それに伴い、ベンゼンやトルエンとしての検出濃度も低下した。しかし、軽油 100%と比較して、菜種バイオディーゼル B5 はベンゼンとトルエンの検出濃度が高かったため、なんらかの干渉ガスが存在していたことが考えられる。

二酸化硫黄は軽油 100%の時と変化がなく、菜種とコーヒー油の混合バイオディーゼルの影響はないと言える。今回検出された二酸化硫黄はすべて軽油由来であると断定された。また窒素酸化物 ($\text{NO} + \text{NO}_2$) は菜種+コーヒー油混合バイオディーゼルの場合 10ppm 低下したことから、この混合条件は NO_x 排出抑制に効果的であることが考えられる。

脂肪族炭化水素、高級炭化水素および低級炭化水素などの炭化水素類はどの条件であっても軽油 100%時よりも多く検出された。しかし、菜種油のバイオディーゼルの B5 であってもコーヒー油のバイオディーゼルの B5 とほとんど差はなかったため、炭化水素類の発生原因は現在のところ不明である。

本論文におけるディーゼルエンジンの運転は無負荷であったが、その無負荷中すべてのサンプルは排ガス組成の測定中の 30 分程度は不具合もなく運転し続けることが可能であったことから、コーヒー粕由来の抗酸化成分を含有したバイオディーゼルは燃料として適していることが示唆された。

Table 5-4 Exhaust gas composition of B5 blended with methyl ester from waste rapeseed and coffee oil mixture

Raw oils	State	Aromatic hydrocarbon [ppm]	Benzene [ppm]	Toluene [ppm]	Sulfur dioxide [ppm]	Nitrogen oxide [ppm]	Aliphatic hydrocarbon [ppm]	Low hydrocarbon [ppm]	High hydrocarbon [ppm]
Waste rapeseed	B5	0	1.25	0.05	40	30	100	500	200
Waste rapeseed 75wt.%, Espresso hexane ext. oil 25wt.%	B5	0.5	1.57	0.05	40	30	100	500	200
Waste rapeseed 75wt.%, Espresso acetone ext. oil 25wt.%	B5	0.5	0.94	0	40	30	50	300	200
Waste rapeseed 75wt.%, Espresso butanol ext. oil 25wt.%	B5	0	0.94	0.05	40	30	50	500	200
Waste rapeseed 75wt.%, Drip hexane ext. oil 25wt.%	B5	0	0.94	0.05	40	30	100	300	200
Waste rapeseed 90wt.%, Drip acetone ext. oil 10wt.%	B5	0.5	1.57	0	40	30	100	500	200
Waste rapeseed 90wt.%, Drip butanol ext. oil 10wt.%	B5	0.5	0.94	0.5	40	30	50	500	200

Fig.5-4 に本論文において製造したバイオディーゼル B5 の無負荷時における燃料消費率を示す。ここでの燃焼消費率の値は低いほど効率が良い。Fig.5-4 (実線) が軽油のみで運転した場合であり、Fig.5-4 (点線) に示した使用済み菜種油のメチルエステルを 5% 混合した燃料では、燃費が低下する結果となった。これは、バイオディーゼルが酸素を含有するため全体の発熱量が減少してしまうことに起因していると考えられる。

異なる抽出油で得たコーヒー油脂を原料に製造したメチルエステル、ブチルエステルおよび、コーヒー油と菜種油の混合油脂のメチルエステルの燃料消費率を棒グラフで示す。ほぼすべてのコーヒー油のバイオディーゼルは、菜種油のメチルエステルよりも燃料消費率が低下することはなかった。しかし、本論文でのディーゼルエンジン運転は無負荷状態であるため、今後は高負荷をかけた条件での燃料消費率を検討する必要がある。

この燃料消費率の観点からも、コーヒー粕由来の抗酸化成分を含有したバイオディーゼルは、燃料としての価値があると考えられる。

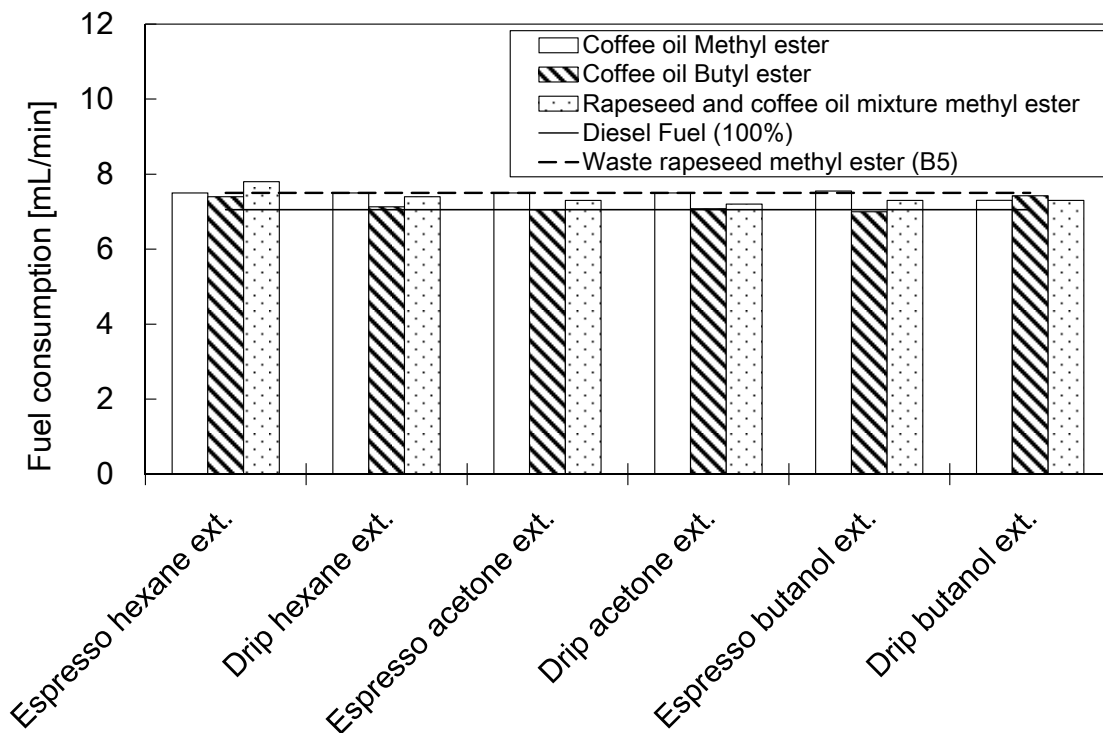


Fig.5-4 Fuel consumption of biodiesel produced by various production method

5.4. まとめ

本章では、ディーゼル機関として小型のディーゼル発電機を使用し、軽油と様々な条件で製造したバイオディーゼルを混合し、ディーゼルエンジンに適応できるかを、引火点や動粘度などの物性、無負荷時の過酷な環境下での排ガス組成や燃料消費率の観点から評価した。

コーヒー粕抽出油脂のバイオディーゼルは軽油に混合することで、引火点および動粘度に影響を与えることになるが、燃料としての特性には大きな差異はなくディーゼル燃料として取り扱い可能であることが示唆された。

排ガス組成については、芳香族炭化水素は軽油のみの場合検出されなかったが、B5 では 0.5ppm から 1ppm 検出された。また、高酸化安定性である一相系反応で製造したバイオディーゼルの場合であっても二相系とほぼ変化がなく、芳香族炭化水素の排出濃度は抗酸化成分含有量とは関連性が低いことが考えられる。また、B5 の PM は軽油に比べ非常に高い値になった。燃料消費量は、メチルエステルの B5 だと軽油よりも増加し燃費としては低下するが、ブチルエステルの B5 は軽油とほぼ同等の燃費効率があることが明らかになった。一方で、菜種油のバイオディーゼル、菜種とコーヒー油混合のバイオディーゼルの B5 の排ガス測定した場合、芳香族炭化水素は、コーヒー由来バイオディーゼルのみの B5 と比較して半分以下に抑制することが出来た。それに伴い、ベンゼンやトルエンとしての検出濃度も低下した。しかし、軽油 100%と比較して、菜種バイオディーゼル B5 はベンゼンとトルエンの検出濃度が高かったため、なんらかの干渉ガスが存在していたことが考えられる。脂肪族炭化水素、高級炭化水素および低級炭化水素などの炭化水素類は、どの条件であっても軽油 100%時よりも多く検出された。しかし、菜種油のバイオディーゼルの B5 であってもコーヒー油のバイオディーゼルの B5 とほとんど差はなかったため、炭化水素類の発生には、何が要因であるか明らかにすることが出来なかった。

燃料消費率の観点からも、軽油と比較して著しく低下するサンプルはなく、コーヒー由来のバイオディーゼルは燃料として適していると考えられる。

以上より、コーヒー粕由来の抗酸化成分を含有したバイオディーゼルは燃料として十分に利用できる可能性が見いだされた。しかし、本論文では、あくまでも無負荷時での結果であるため今後、さらに高負荷を掛けた状態での排ガス組成分析等を進めることで実用化の道が開けると考えられる。

参考文献

1. World Health Organization Regional Office for Copenhagen, Air Quality Guideline second edition, WHO Regional Publication, European Series, No.91.
2. 国立環境研究所、<https://www.nies.go.jp/kanko/kankyogi/12/05.html>、(2016年10月11日アクセス)
3. 一般財団法人環境優良車普及機構、<http://www.levo.or.jp/lib/naruhodo/naruho06.html>、(2016年10月11日アクセス)
4. 西野邦彦、宮田雄介、澁谷幸憲、野口伸、ナタネを原料としたバイオディーゼル燃料の小型ディーゼル機関への適用、農業機械学会誌 71 卷 (5)、2009、pp.88-94.
5. 株式会社 興研ホームページ 技術資料、ディーゼル機器の無負荷(軽負荷)運転時の障害について、<http://www.koken-atsugi.co.jp/document.html>、2017年1月5日アクセス

Chapter 6

Thermal Analysis and Dust Explosion Characteristics of Spent Coffee Grounds and Jatropha

油脂含有バイオマス（使用済みコーヒー豆およびジャトロファ）の
粉体特性と粉じん爆発特性の評価

6.1. 背景

バイオ燃料は、温室効果ガス排出の緩和や化石由来燃料の代替としてひとつのキーポイントとなっている。なぜならバイオマスは再生可能エネルギーであり、それを大規模導入することは、環境的、社会的、経済的な面での発展に貢献できる[1]。しかしながら、バイオマスは貯蔵工程、輸送工程、製造工程などにおいて、火災や粉じん爆発の危険性がある。ゆえに、バイオマスの粉じん爆発特性を明らかにし、安全にシステムを操作することが必要不可欠である[2]。

Table 6-1 に最近に発生したバイオマスの火災・粉じん爆発事故例を示す。2013年6月、Egger Haxha の合板工場では焼却炉でバイオマスに引火し大規模火災が生じた。2013年4月、ミネソタ州の Koda Energy 社の CHP プラントにおいて燃料貯蔵サイロで燃焼が1週間にわたり発生した。2012年5月、バイオマスペレットの製造工場において、装置の洗浄作業中に酸素とメタンによる小規模爆発が発生し従業員3名が負傷している。

Table 6-1 Some examples of such incidences that take place every year on biomass manufacturing

Year	Location	Country	Incidents
June 2013	Chipboard plant	Egger Hexham , UK	Their wood burning biomass incinerator caught fire.
April 2013	Koda Energy CHP plant	Minnesota, USA	Igniting a fire in 2 of its fuel storage silos.
February 2012	Rwe's Tilbury Power station	Essex, UK	Biomass fire.
May 2012	Amager Power station	Copenhagen, Sweden	Three people injured from wood dust explosion caused by a cleaning process
December 2012			
October 2011	The wood pellet storage facility	Port of Tyne, UK	A huge fire ripped through the wood pellet

しかし、前述のように事故が多発しているにも関わらず、木質バイオマスの粉じん爆発挙動についての研究は少なく、特に油脂を含有するバイオマスの粉じん爆発特性の研究はない。Table 6-2 に本章で研究を行ったサンプルおよびバイオマス粉じん爆発研究例について示す。

バイオマス粉体の危険性評価を行うために、粉じん爆発特性を明らかにするのは非常に重要である。粉じん爆発は次の 5 条件が同時に存在するときに生じる[3]。(1) 可燃物質、(2) 粉じんに火炎が伝播すること、(3) 酸化剤があること（一般的には、空気中の酸素）、(4) 粉じんが適度な濃度で浮遊している、(5) 着火源があること[4]、以上の 5 つをまとめてダストペンタゴンという。

これまでの研究で、使用済みコーヒー豆 (SCG) およびジャトロファ種子の核 (JK) に含有する油脂を原料としたバイオディーゼルの物性の改善を検討し、高品位バイオディーゼル燃料の製造方法を確立した。その研究の中では、非食用油脂の示差熱・熱重量測定 (TG-DTA) や酸化安定性の測定を行い、非食用油脂のバイオディーゼル原料としての価値を見出した。SCG は油脂を約 20wt.%、JK は油脂を約 60wt.%含有している[5-6]。

Chapter 6 では、そのバイオディーゼルの製造工程において油脂含有バイオマスの粉体を利用することや、油脂および抗酸化成分抽出後のバイオマス残渣の利用を想定して粉体の取扱い危険性評価を行うことを目的とする。それらを明らかにするために、バイオマスに含有する油分が粉じん爆発特性；爆発下限濃度 (MEC)、最小着火エネルギー (MIE) と粉体特性すなわち凝集性・分散性に及ぼす影響を検討する。

Table 6-2 Physicochemical characteristics of SCG, jatropha, and cellulose and reference data

Biomass sample	Elemental composition [wt.%]				Moisture content [wt.%]	Total calorific value [MJ/kg]	Oil content [wt.%]	Ash [wt.%]	Particle size [μm]	MEC [g/m^3]
	C	H	N	O						
Cellulose	41.63	6.73	0.07	51.57	4.18	16.68	—	—	50	60
Spent coffee ground	55.86	7.02	2.33	34.79	3.67	23.56	21.27	2.17	75 - 105	35
Spent coffee ground (oil extracted)	49.90	6.19	2.53	41.38	7.08	20.85	—	2.47	75 - 105	130
Jatropha kernel	60.86	9.73	3.55	25.86	5.99	29.74	60.7	4.56	—	No explosion
Jatropha kernel (oil extracted)	44.14	7.65	6.90	41.31	5.06	20.38	—	9.61	75-105	50
Jatropha shell (not contained oil)	41.16	5.43	1.21	52.2	10.3	15.96	1.86	8.81	75-105	295
Cellulose [10]	—	—	—	—	—	—	—	—	51	60
Biomass dust (forest residue and bark) [11]	47.8	6.3	0.3	45.5	6.0	18.48	—	2.9	275	30
Norway spruce [12]	48.1	5.6	0	36.3	5.8	19.2	—	4.1	<60	—
Torrefied Norway spruce [12]	54.8	5.2	0	30.7	2.7	20.6	—	5.8	<60	54
Lycopodium [13]	—	—	—	—	—	—	—	—	35	35 - 45
Coffee (Ground coffee) [10]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
Spent coffee ground [14]	50.77	8.25	2.16	38.75	—	—	—	1.75	—	—

6.2. 実験方法

6.2.1. 材料

コーヒー粕およびジャトロファは Chapter 2 から 5 で使用した試料と同様のものを用いた (Fig.6-1)。また、これらの油脂含有物質との対照物質として結晶セルロース (Avicel PH-101, Sigma-Aldrich) を用いた。また、油脂抽出は溶媒に n-ヘキサンを用いた室温での振とう抽出で行った。

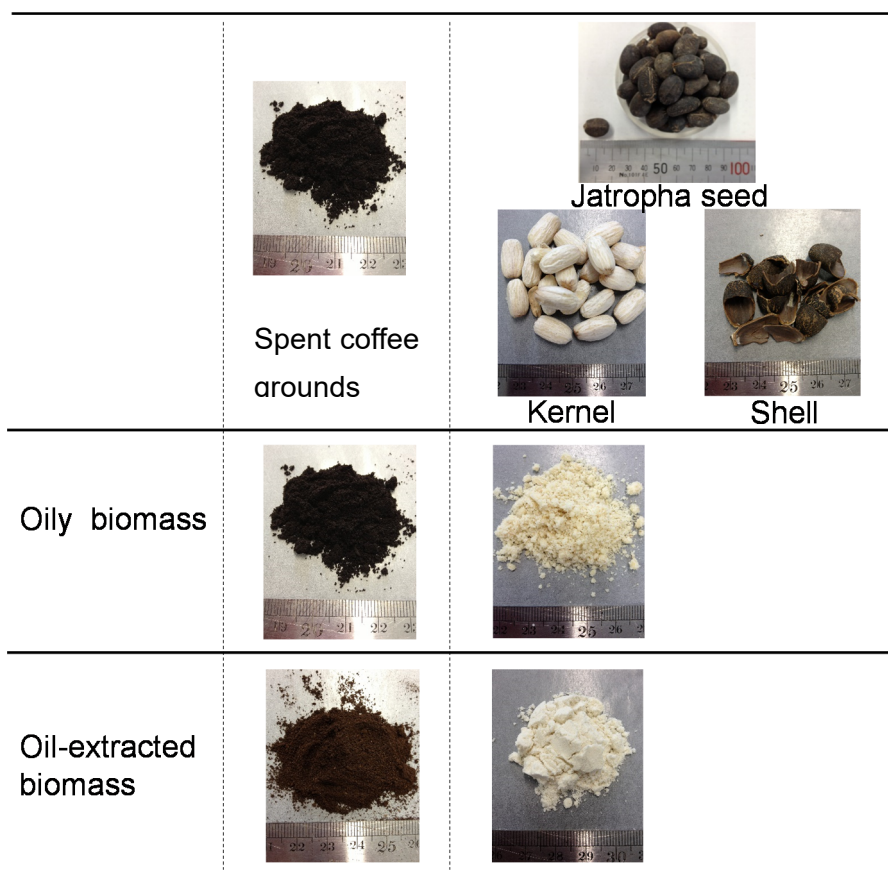


Fig.6-1 Oily biomass samples

6.2.2. 粒度分布

コーヒー粕の粒度分布を篩を用いて測定した。50 g のサンプルを最上部の篩に入れ、30 分間、自動篩振とう器 (AS200 basic, Retsch) を用いて粉級した。粒度分布は各サイズの篩に残留した粉体質量を計測して計算した。

6.2.3. 粉体物性

バイオマス粉体の元素分析 (C, H, N) を JIS K 8819 に従い CHN analyzer (PerkinElmer-2400 II) を行った。また、酸素元素量は得られた CHN 元素含有量を全体質量から減算し算出した。含水率および灰分を JIS K 8812 に従いそれぞれ 105°C および 600°C で測定を行った。また、高位発熱量を JIS M 8814 に従いボンベ式熱量計 (CA-4PJ, Shimadzu, Japan) を用いて測定した。

6.2.4. 粉じん爆発特性

爆発下限濃度 (MEC) および最小着火エネルギー (MIE) を 1.2L 吹上式粉じん爆発装置 (PIE-1200, Seishin Enterprises) を用いて測定した。MEC の測定条件は、電極間距離 5 mm、吹上圧縮空気圧 0.075 Pa、充電電圧 1000 V、着火遅延時間 0.1 秒とした。なお、この条件での基準物質 (石松子) の爆発下限濃度は $40 \pm 5 \text{ g/m}^3$ となる。

MIE 測定条件は、基本的には MEC と同様であるが、放電エネルギーを調整するために、装置内部の電気抵抗値を調節することで、目的の放電エネルギーを得た。MIE 値は EN 13821 に従い以下の計算式を用いて計算した。

$$E_s = 10^{\left(\log[E_2] - \frac{I[E_2](\log E_2 - \log E_1)}{(NI+I)[E_2]+1}\right)}$$

ここで、 E_1 は、着火しない最大のエネルギー、 E_2 は着火する最小のエネルギー、NI は E_2 における未着火の回数、I は E_2 における着火回数である。

JIS Z 8818 によると、粉じん爆発危険性は MEC 値で「高」($< 40 \text{ g/m}^3$); 「中」($40\text{--}100 \text{ g/m}^3$); および「低」($> 100 \text{ g/m}^3$); MIE 値で「高」($1\text{--}10 \text{ mJ}$); 「中」($10\text{--}100 \text{ mJ}$); そして「低」($100\text{--}1000 \text{ mJ}$) と分類される。

6.2.5. 粉粒体特性

流動性の指標として凝集性を、浮遊性の指標として分散性をパウダーテスター(Powder tester PT-X, Hosokawa Micron Co.)を用いて測定した。凝集性や分散性の分類は Carr による研究で報告されている[7]。

凝集性の測定原理を Fig.6-2 (A) に示す。3 種類の異なる篩を用意し、最上篩に 2 g の試験粉体を投入した後、95 秒間振動させ篩分けする過程で、振動により凝集し各篩に残留した量を測定する。凝集性は以下の式で計算され、この値が大きいほど凝集性の高い粉体と定義されている。

$$\text{Cohesion}[\%] = (W_a + 0.6W_b + 0.2W_c) / 2 \times 100$$

分散性の測定原理を Fig.6-2 (B) に示す。内径 4 インチのプラスチックシリンダー内をシリンダーの上端より 7 インチの位置から 10 g の試験粉体を落下させる。落下させた試験粉体がシリンダー下端より 4 インチに設置した時計皿に残留した粉体量を計測する。分散性は以下の式で計算され、この値が大きいほど分散性の高い粉体と定義されている。

$$\text{Dispersibility} [\%] = (10 - \text{remain}) / 10 \times 100$$

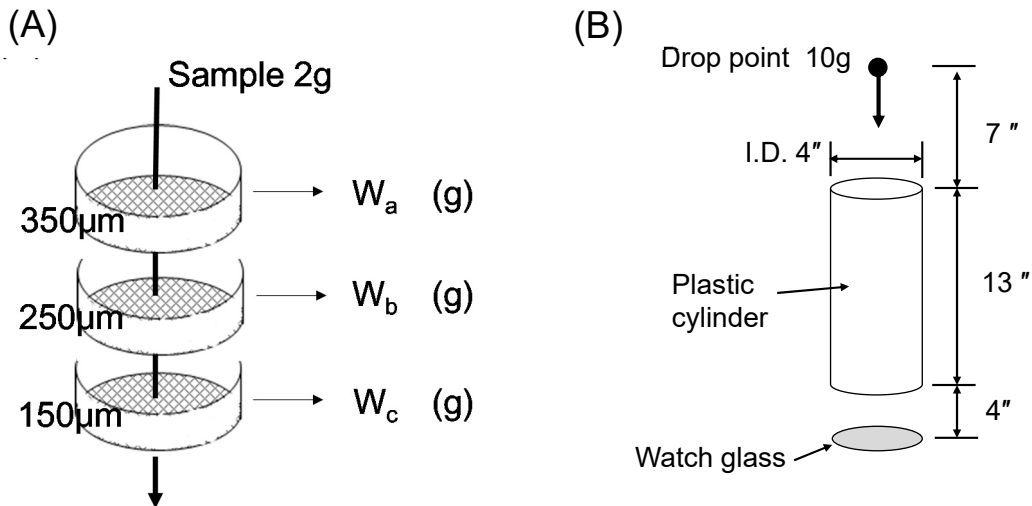


Fig.6-2 Measurement methods of cohesion (A) and dispersibility (B)

6.2.6. 熱挙動

燃焼速度を国連規格の United Nations Transport of Dangerous Goods Method N.1: Test method for readily combustible solids [9]に従い測定した。Fig.6-3 のような試験粉体の三角柱を成型し、三角柱の一端にガスバーナーで2分間炎をあて、その後10 mmを何分で燃焼するかを測定した。また、熱挙動についてはTG-DTA measurements (TG/DTA 6200, Seiko Instruments)を用い、分析条件は温度範囲30–700 °C、昇温速度10 °C/min、雰囲気ガス（空気または窒素）流量を100 mL/minとした。

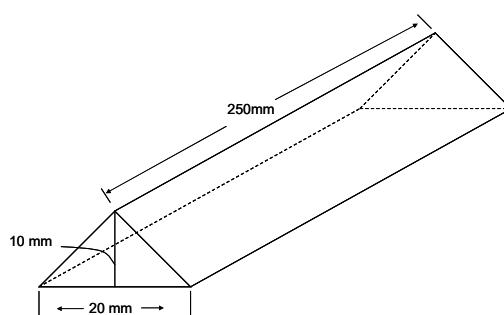


Fig.6-3 Configuration for burning rate test

6.3. 結果と考察

6.3.1. SCGの粒度分布

Table 6-3 にエスプレッソおよびドリップ SCG の粒度分布を示す。一般的に 500 μm 以下の粉体は粉じん爆発が発生する可能性がある[9]。エスプレッソ SCG の粒径はすべて 590 μm 以下であり、ドリップ SCG は 90.3 wt.%が 590 μm 以下であった。本研究では、より細かい粒度分布を持つエスプレッソ SCG を試験サンプルとした。

ジャトロファ核の場合、ドライアイスを用いた冷凍粉碎をしたとしても、ふるい分けの際凝集しふるい分けることができなかった。ジャトロファ核の粉碎後の粒径はおよそ 2 mm 程度であった。

Table 6-3 Particle size distribution for air dry espresso SCG and drip SCG

Particle size [μm]	Particle size distribution [%]	
	Espresso SCG	Drip SCG
over 590	0.0	9.7
590-350	63.0	61.1
350-250	15.2	12.9
250-210	6.3	4.4
210-177	3.8	2.8
177-105	2.9	2.3
under 105	2.3	1.8
loss	6.5	4.9

6.3.2. 粉体物性

Table 6-2 に参照したバイオマスの化学成分[10-14]および、本研究で測定したバイオマスの化学成分を示す。まず、SCG および JK の含油率は 21.3 wt.% および 60.7 wt.% であった。さらに油脂を多く含有することから高位発熱量は、バイオマス粉体[9]の 18.48 MJ/kg や半炭化したノルウェートウヒ[12]の 20.6 MJ/kg よりも高い値を示し、これは固体燃料として非常に優れていることが示唆された。また、油脂の抽出後であっても 20 MJ/kg 以上の発熱量があった。このように、発熱量があることからバイオディーゼルの製造プロセス運転用の熱源として活用できることが示唆された。

また、ジャトロファの核を覆う殻の場合 (Jatropha shell; JS)、溶媒抽出量は 1.86 wt.% であり、これは過去の文献[15]で報告されている 0.5–1.4 wt.% と類似していた。

6.3.3. 粉じん爆発特性

6.3.3.1. MEC

まず、粉じん爆発特性の評価を行うにあたって、Table 6-3 で篩分けを行った条件にさらに、細かい目の篩を追加して、粉級を行った。125–177 μm と 105–75 μm の篩を追加した。

Fig.6-4 に SCG の油脂の有無、粒径および乾燥状態と MEC の関係を示す。75–105 μm では、油脂含油 SCG と脱脂済 SCG の MEC はそれぞれ 35 と 120 g/m^3 であった。油脂を 20 wt.%含有したバイオマスは粉じん爆発を生じ易いことが示唆された。さらに、油脂含有 SCG の値は、対照物質であるセルロースの 55 g/m^3 よりも低く危険性のカテゴリーは「高」であった。また、MEC 値は粒径が小さいほど低くなり、乾燥している方が低くなる傾向があった。

Fig.6-5 に脱脂済 JK および JS の MEC を示す。粒子径 75–105 μm における脱脂済 JK および JS の MEC 値は 45 g/m^3 および 130 g/m^3 であった。油脂含有 JK (60 wt.%) の場合、どんな粉体濃度であっても着火せず不爆であった。油脂を多く含むため強い凝集力が働き、粉じん雲が形成されなかったことが考えられる。

本研究のデータの意味合いを理解するため、文献により調査したバイオマスの CHNO 元素含有量および MEC のデータもまた Table 6-2 に示す。まず、炭化された物質として SCG と半炭化ノルウェートウヒを比較すると、SCG とトウヒの元素組成はほぼ同様であったが、MEC は SCG (35 g/m^3) の方がトウヒ (54 g/m^3) [12]の方が低い値を示した。SCG の MEC が低いのは、油脂を含有することが粉じん爆発特性に影響を与えていると考えられる。しかし、油脂を含有するとはいえジャトロファの様に 60 wt.%以上油脂が存在している場合、粉じん雲が形成せず不爆となっている。これらのことから、油脂の含有率が粉じん爆発特性に対し大きな影響を与えることが推測できた。

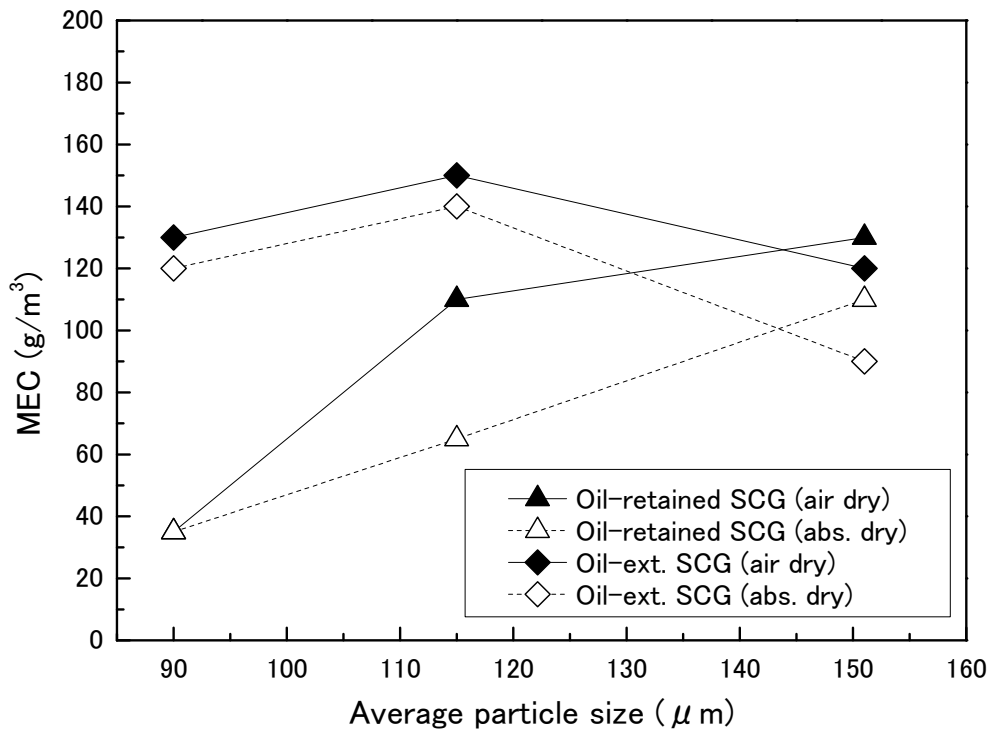


Fig.6-4 MEC of oil-retained SCG and oil-extracted SCG

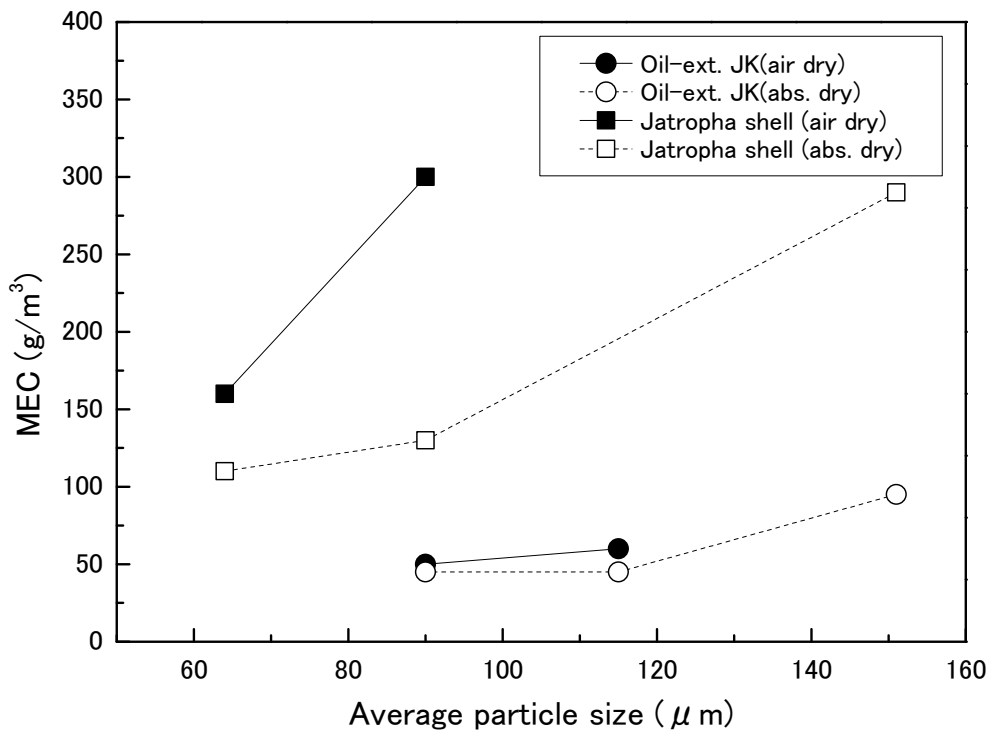


Fig.6-5 MEC of oil-extracted JK and shell

6.3.3.2. MIE

Table 6-4 に粒子径 125–177 μm におけるバイオマスサンプルの最小着火エネルギーを示す。SCG、脱脂済 SCG およびジャトロファ殻の MIE はすべて 3000 mJ 以上であり、これは着火リスクとしては低レベルが示された。脱脂済ジャトロファ核の MIE は 1515 mJ であり、本研究で用いたバイオマスの中ではもっとも着火リスクが高いことが示された。

SCG の MIE は高い値を示したが、6.3.2.1.において低濃度で粉じん爆発の発生が確認されているため、決して安全とは言えない。

Table 6-4 MIE values for biomasses samples under absolute dry state

Sample	Treated	Particle size (μm)	MIE (mJ)
SCG		125–177	3000<
SCG	oil-extracted	125–177	3000<
Jatropha kernel	oil-extracted	125–177	1515
Jatropha shell		125–177	3000<
Cellulose		ca. 50	407

6.3.4. SCGの凝集性および分散性

SCG の油脂の有無と凝集性および分散性の関係性を明らかにし、粉じん爆発特性に対する影響を検討した。Table 6-5 に SCG、脱脂 SCG およびセルロースの凝集性・分散性を示す。これらの値はカーの指数[7]で表され、25 ポイントで最も分散性があり、最大 15 ポイントで最も凝集性がないことが示される。SCG および脱脂 SCG の分散性指数はそれぞれ 8.0 および 12.0 であった。これは、油脂を抽出した方が分散性がよくなることが示された。また、SCG および脱脂 SCG の分散性指数はそれぞれ 7.0 および 14.5 だった。これは、SCG の凝集性が高く、脱脂 SCG の凝集性が低いことがわかる。また、脱脂 SCG は分散性および凝集性の観点から対象物質であるセルロースに類似した性質であることがわかる。

また、6.3.3.1.の MEC 値を踏まえると、油脂を含有した SCG は高い凝集性を持つものにも関わらず、粉じん爆発の危険性が高いことが明らかになった。逆に、脱脂した SCG は分散性が高くなるにも関わらず MEC 値も高くなることがわかった。

Table 6-5 Dispersibility and cohesion indexes of SCG

Sample	Dispersibility		Cohesion	
	Calculated [%]	Index [-]	Calculated [%]	Index [-]
Oily SCG	7.6	8.0	44.4	7.0
Oil-extracted SCG	10.7	12.0	8.8	14.5
Cellulose	15.4	12.0	0.7	15.0

6.3.5. 燃焼速度および熱挙動

6.3.5.1. 油脂含有バイオマスの燃焼速度

国連規格の燃焼速度試験では、燃焼速度 2.2 mm/s 以上が易燃性物質と定められる。Table 6-6 に油脂含有バイオマスの燃焼速度測定結果を示す。すべてのサンプルで燃焼速度が遅いまたは、自己鎮火した。燃焼速度は非常に遅いが、Fig.6-6 (a)に示すように油脂含有ジャトロファの場合大きな炎を出しながら燃焼していたため、一度着火すると大事故につながる可能性がある。

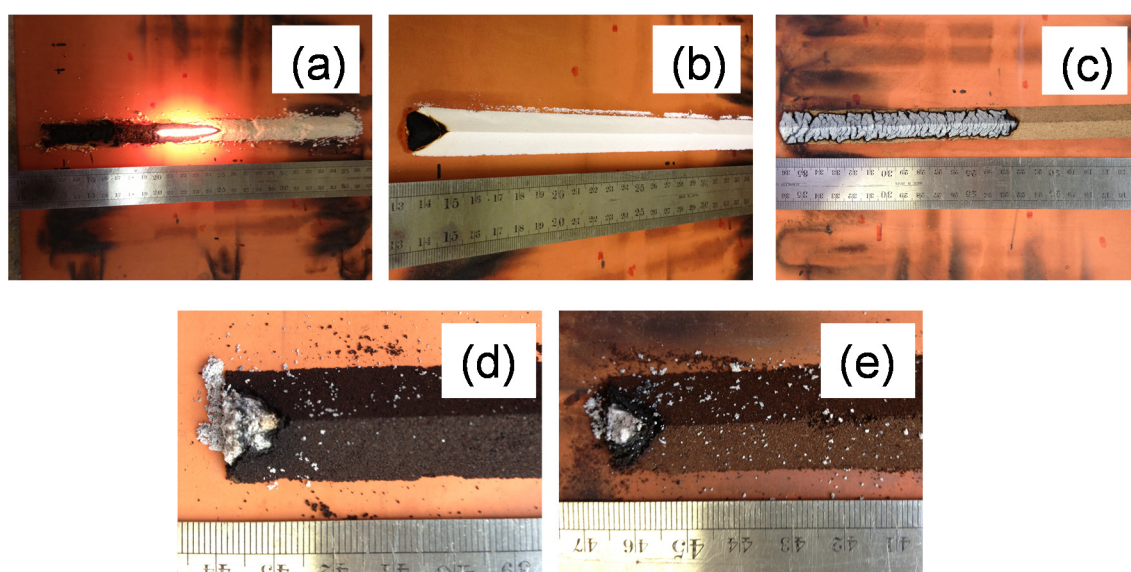


Fig.6-6 Photos after burning rate tests recommended by United Nation

(a) Jatropha kernel (b) Oil-extracted Jatropha kernel (c) Jatropha shell (d) SCG (e) oil-extracted SCG

Table 6-6 Burning rate test for biomasses powder

Sample	Treatment	Burning rate [mm/s]
Cellulose		0.67
Jatropha kernel		0.21
Jatropha kernel	oil-extracted	S.E.
Jatropha shell		0.04
Espresso SCG		S.E.
Espresso SCG	oil-extracted	S.E.

S.E.: Self-extinguishing

6.3.5.2. 油脂含有バイオマスの熱挙動

Fig.6-7 に油脂含有 SCG の異なる昇温速度 (5, 10, 20 および 30 °C/min) で行った熱重量測定結果を示す。異なる昇温速度での測定結果、熱挙動は同様の傾向を示した。一方、すべてのバイオマスサンプルの異なる昇温速度における分解開始温度 (T_d) および発熱ピーク時の温度 (T_{exo}) を Fig.6-8 および Fig.6-9 に示す。これらの結果より、 T_d および T_{exo} (1st peak top) は昇温速度とともに上昇する傾向であるが、油脂を含有することによる熱挙動の変化はどのサンプルにも見受けられなかった。故に、本研究では代表として昇温速度 10 °C/min での測定結果について議論した。

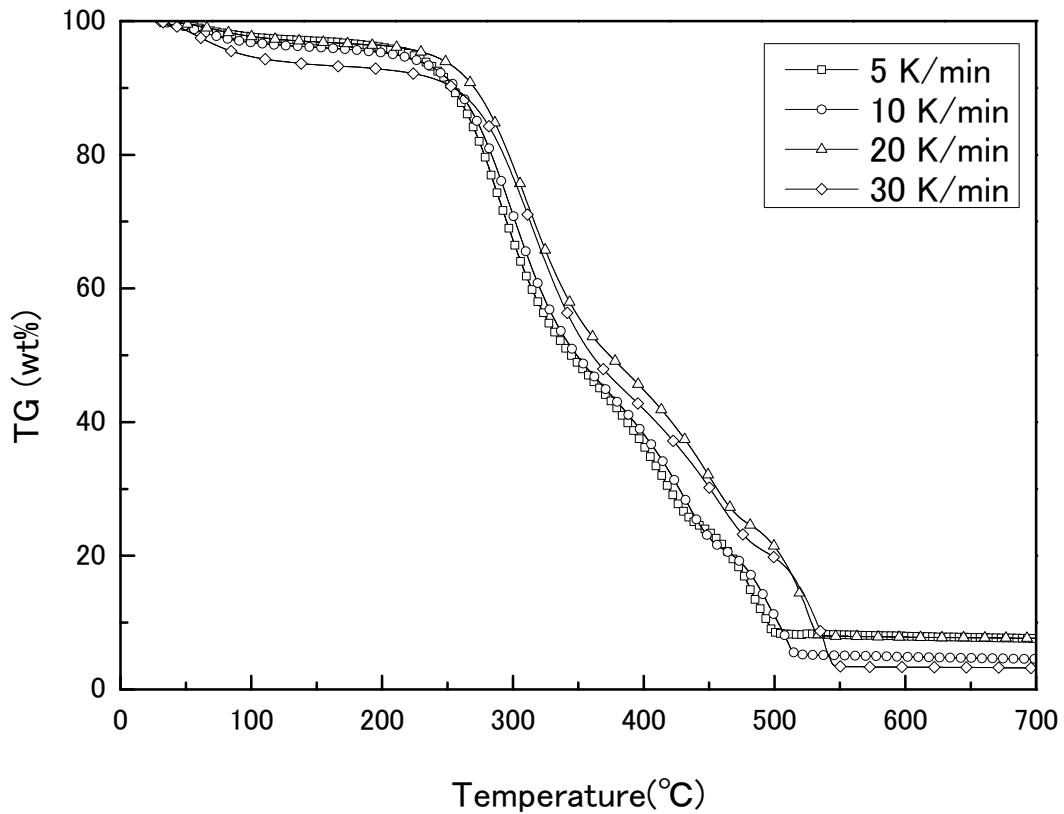


Fig.6-7 TG chart of oil-retained SCG on different heating rates

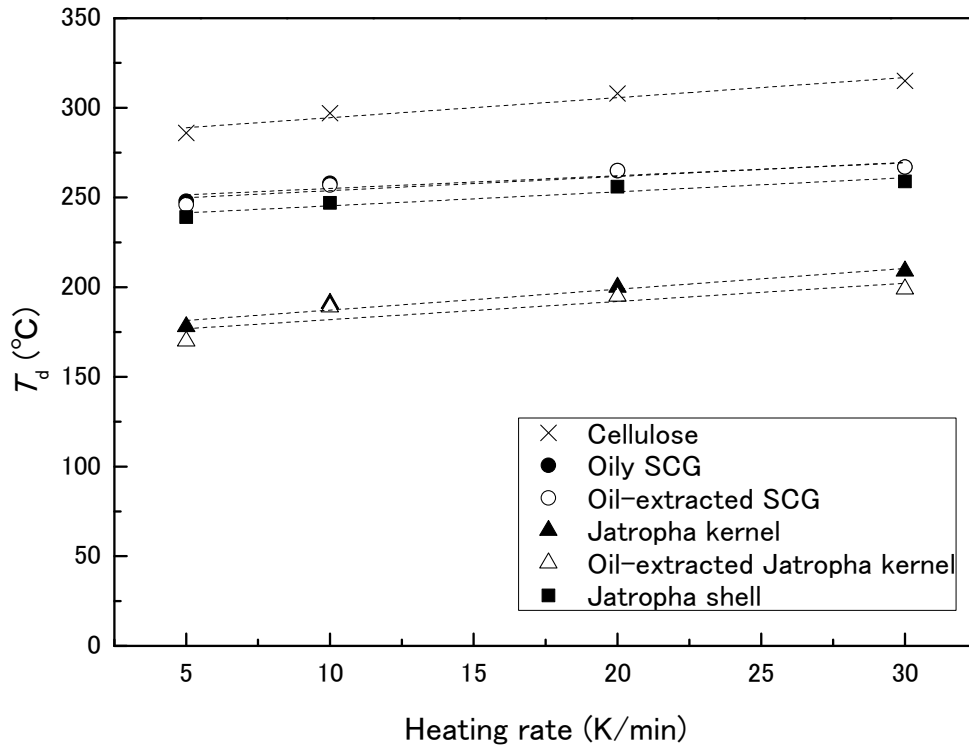


Fig.6-8 Variation in T_d with heating rate for various biomass samples

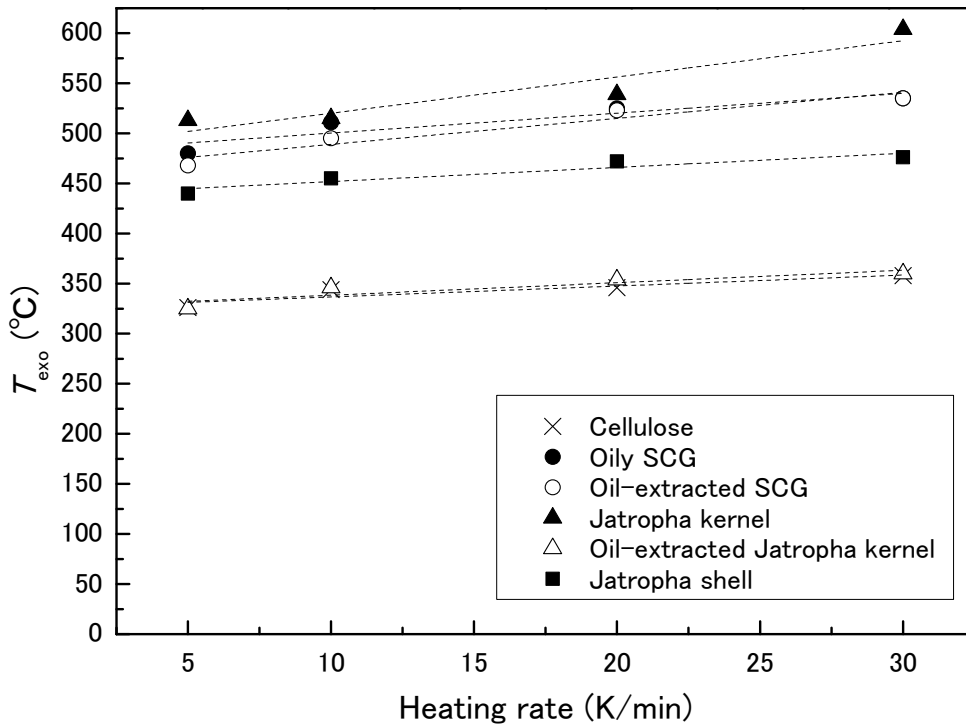


Fig.6-9 Variation in T_{exo} with heating rate for various biomass samples

Fig.6-10 に油脂含有 SCG の DTG および DTA チャートを、Fig.6-11 に脱脂 SCG の DTG および DTA チャートをそれぞれ示す。また、Table 6-7 に各サンプルの空気雰囲気下での T_d および第一、第二発熱ピーク温度を示し、Table 6-8 に窒素雰囲気下での T_d および第一発熱ピーク温度を示す。空気雰囲気および窒素雰囲気における油脂含有 SCG、脱脂 SCG の T_d 値はほぼ同じ値を示し、油脂の影響は見られなかった。しかし、これらの T_d 値は基準としたセルロースよりも低い値であったため熱分解を受けやすいサンプルであることが考えられる。また、 T_{exo} については、油脂含有 SCG と脱脂 SCG では差は見られなかった。SCG のように 20wt.% の油脂含有率では熱分解特性にほとんど影響を与えないことが示唆された。

窒素雰囲気では、2 段階の熱分解挙動が観察され、この挙動は SCG および油脂由来成分の分解であることが考えられる。また、油脂含有 SCG および脱脂 SCG は 200–600 °C の間、なだらかな吸熱反応が観察された。この吸熱反応はバイオマスのガス化反応であると考えられる[16]。

Fig.6-12 および Fig.6-13 に空気雰囲気および窒素雰囲気におけるジャトロファの DTG と DTA チャートを示す。空気雰囲気では、JK の T_d 範囲はおよそ 150 から 490 °C であり、これは SCG よりも低い値であった。JK の T_d は含油量に依存しており、脱脂 JK (189 °C)、油脂含有 JK (195 °C)、JK 抽出油脂 (202 °C) の順序であった。また、JK の T_{exo} は脱脂 JK と比較して 76 °C 高くなった。このように熱分解挙動に対して、油脂の含有量が強く関係していることが明らかになった。

ジャトロファ油脂の熱分解は 1 ステップであり、この分解開始温度はセルロースよりも低い値を示した。

窒素雰囲気下では SCG の場合と同様に、200 から 600 °C にかけてブロードな吸熱ピークを示した。

以上の熱分解挙動解析の結果、油脂含有量による T_d および T_{exo} に対する影響は SCG (油脂 20wt.%) では小さく、ジャトロファ核 (油脂 60wt.%) では大きいことが示された。このように、油脂含有バイオマスの取り扱いには熱安定性を考慮する必要がある。

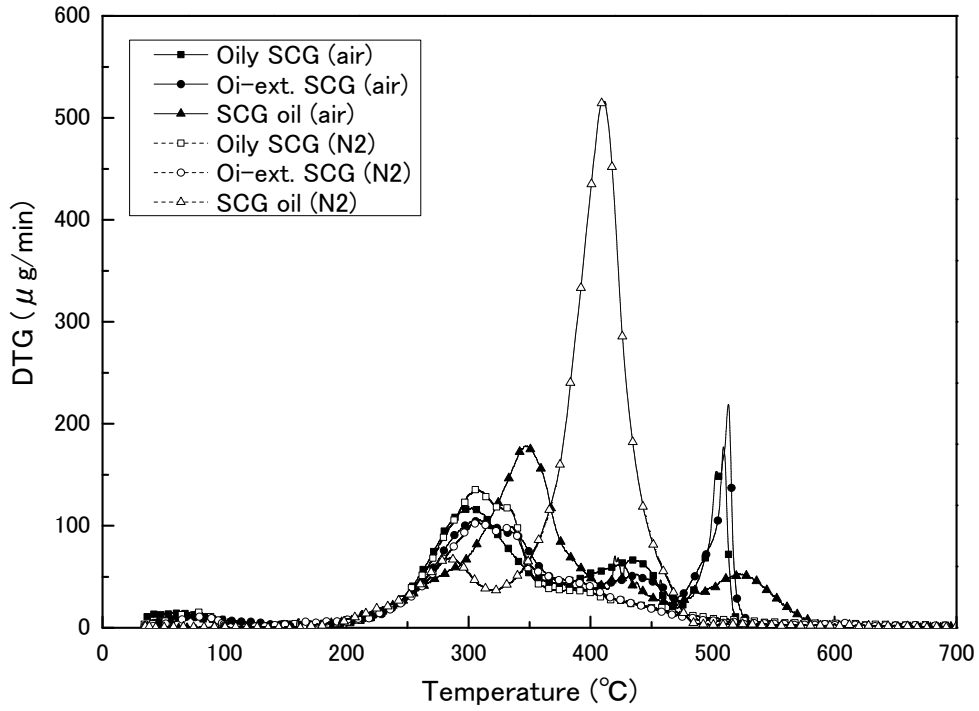


Fig.6-10 DTG chart of SCG in air and N₂ atmosphere.

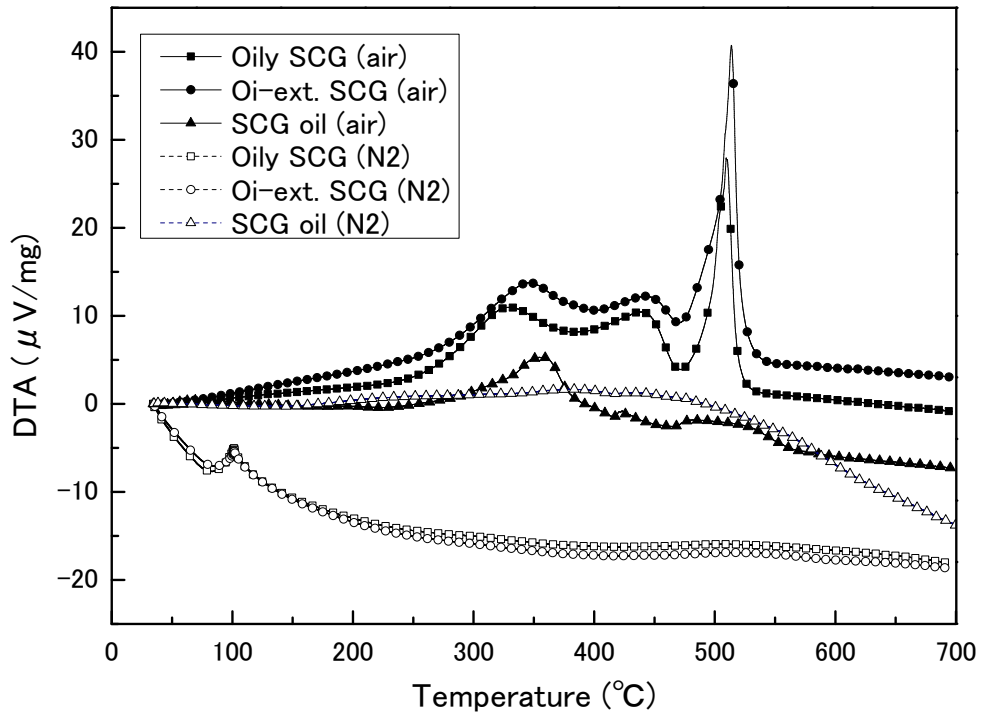


Fig.6-11 DTA chart of SCG in air and N₂ atmosphere.

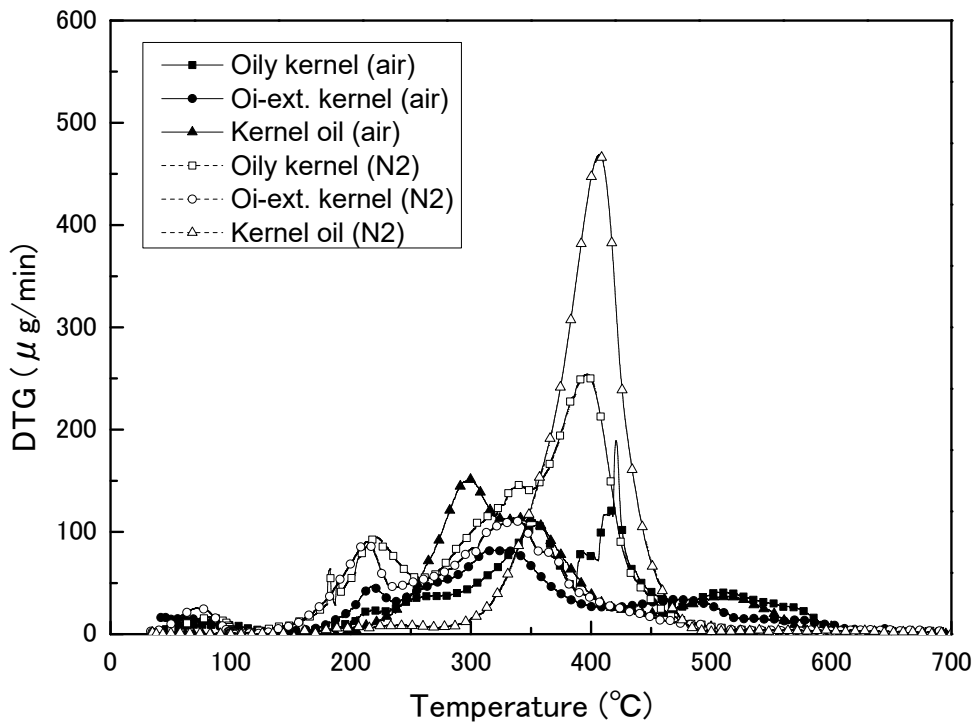


Fig.6-12 DTG chart of jatropha kernel in air and N₂ atmosphere.

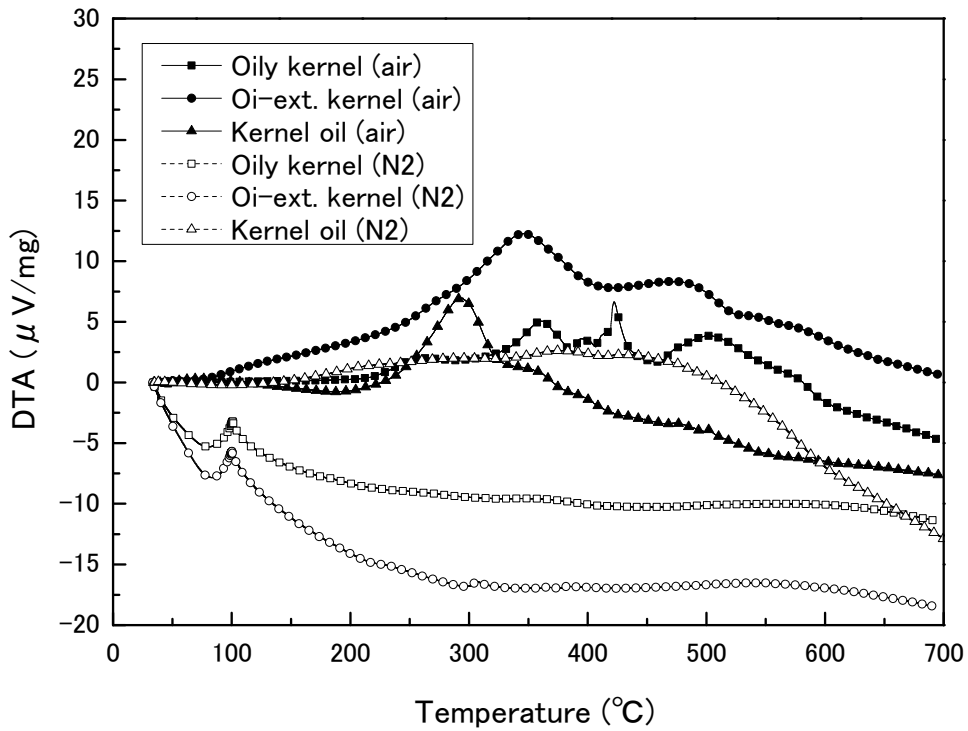


Fig.6-13 DTA chart of jatropha kernel in air and N₂ atmosphere.

Table 6-7 Profile of thermal decomposition air exothermic peak temperature under air atmosphere

Sample	Treatment	State	T_d (°C)	1st peak top (°C)	2nd peak top (°C)
Cellulose		Powder	294	350	—
SCG		Powder	240	319	434
SCG	oil-extracted	Powder	241	349	447
SCG oil		Liquid	211	360	424
Jatropha kernel		Powder	195	253	364
Jatropha kernel	oil-extracted	Powder	189	344	481
Jatropha kernel oil		Liquid	202	295	350

Table 6-8 Profile of thermal decomposition temperature under nitrogen atmosphere

Sample	Treatment	State	T_d (°C)
Cellulose		Powder	301
SCG		Powder	246
SCG	oil-extracted	Powder	242
SCG oil		Liquid	228
Jatropha kernel		Powder	154
Jatropha kernel	oil-extracted	Powder	158
Jatropha kernel oil		Liquid	336

6.4. まとめ

本章において、油脂含有バイオマスである SCG および JK の油脂含有量が MEC、MIE、凝集性および分散性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

SCG および JK は炭素含有量 (50wt.%以上)、高位発熱量とともに対照物質であるセルロースよりも高い値を示し、エネルギー源として優れていた。

SCG の MEC 値は油脂含有および脱脂サンプルでそれぞれ 35 g/m^3 および 120 g/m^3 であり、油脂含有 SCG の粉じん爆発危険性は「高」であることが示された。また、油脂含有 SCG の凝集性が高く分散し難いのに関わらず、危険性が高くなるのは油脂の含有量が大きく影響していることが考えられる。一方で JK のように油脂含有率が 60 wt.%を超えると、凝集力が大きく、粉じん雲が形成されないことが明らかになった。

油脂含有および脱脂 SCG の MIE 値はどちらも 1515mJ 以上であり、粉じん雲への着火リスクは低いことが分かった。

JK の T_{exo} は脱脂 JK と比較して 76°C 高くなった。このように熱分解挙動に対して、油脂の含有量が強く関係していることが明らかになった。油脂含有量により T_d および T_{exo} に対し SCG (油脂 20wt.%) は影響が小さく、ジャトロファ (油脂 60wt.%) では大きな影響を与えることが明らかになった。

以上、本章では油脂を含有するバイオマスの取り扱いには粉じん爆発の危険性を考慮する必要があることを明らかにした。

バイオディーゼル製造工程において、まず油脂抽出プロセスではバイオマスが乾燥している状態が好ましいため乾燥の工程が必要である。また、油脂抽出には有機溶媒を大量に使用することが想定される。これらのことから、乾燥状態のバイオマスの輸送における粉じん爆発の危険性や、有機溶媒を用いることでのバイオマス燃焼の助長に関わる可能性がある。

参考文献

1. Hamelinck, C.N., Faaij, A.P.C. (2006). Outlook for advanced biofuels. *Energy and Policy*, 34, pp.3268-3283.
2. Biomass Handling. <http://www.advancedbiomass.com/2013/04/biomass-dust-fire-and-explosion-control/>. Accessed 16.07.29.
3. Amyotte, P.R., Eckhoff, R.K. (2010). Dust explosion causation, prevention and mitigation: An overview. *Journal of Chemical Health & Safety*, January/February, pp.15-28.
4. Barton, J., (2002), *Dust explosion prevention and protection*. Gulf professional Publishing Company, UK.
5. Caetano, N.S., Silva, V.F.M., Mata, T.M. (2012). Valorization of Coffee Grounds for Biodiesel Production. *Chemical Engineering Transactions*, 26, pp.267-272.
6. Oliveira, L.S., Franca, A.S., Camargos, R.R.S., Ferraz, V.P. (2008). Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 99(8), pp.3244-3250.
7. Carr, R.L. Jr. (1965). Evaluating Flow Properties of Solids. *Chemical Engineering Journal*, 72, pp.163-168.
8. United Nations. (2007). *Recommendations on the transport of dangerous goods manual of test and criteria*. (5th ed.). New York and Geneva: United nation publication.
9. The Association of powder process Industry and Engineering. (2006). *Prevention and Suppression Measures against Dust Explosions and Fires*. Tokyo: Ohmsha. In *Japanese*
10. Institute for Occupation Safety and Health of the German Social Accident Insurance data base. <http://staubex.ifa.dguv.de/explosuche.aspx?lang=e> Accessed 16.07.26
11. Garcia-Torrent, J., Conde-Lazaro, E., Wilen, C., Rautalin, A. (1998). Biomass dust explosibility at elevated initial pressures. *Fuel* 77, No. 9/10, pp.1093-1097.
12. Medina, C.H., Phylaktou, H.N., Andrews, G.E., Gibbs, B.M. (2015). Explosion characteristics of pulverized torrefied and raw Norway spruce (*Picea abies*) and Southern pine (*Oinus palustris*) in comparison to bituminous coal. *Biomass and Bioenergy*, 79, pp.116-127.
13. Japanese Standards Association. (2002). Japanese Industrial Standard Z 8818.
14. Wachter, I., Balog, K., Kobeticova, H., Haz, A., (2015), Experimental Study of Minimum ignition temoerature of Spent Coffee Grounds. *TRANSACTIONS of the VSB - Technical University of Ostrava, Safety Engineering Series*, 10(2), pp.1-7.
15. Makkar, H.P.S., Aderibige, A.O., Becker, K. (1998). Comparative evaluation of non-toxic and toxic varieties of *Jatropha curcas* for chemical composition, digestibility, protein degradability and toxic factors. *Food Chemistry*, 62(2), pp.207-215.

16. Yokoyama, S., Imou, K.. (2009). *Biomass energy*, Tokyo: Morikita Publishing Co., Ltd.. *In Japanese*

Chapter 7

General conclusion

結論

結論

Chapter 1 では、まず、社会的背景やバイオディーゼルの問題点を踏まえ、非食用由来の油脂以外の成分がバイオディーゼルの曇点および酸化安定性の挙動に対する影響を明らかにすることの必要性を指摘した。

そこで本論文の第一目的を曇点および酸化安定性を改善することとした。曇点改善に与える要因の検討として、反応に用いるアルコールや触媒の種類を変更し、酸化安定性改善に影響を与える要因の検討として、バイオマス由来の抗酸化成分の適用方法や成分を明らかにした。

さらに、エネルギー政策にもあるように安全性の確保として、製造した高品質バイオディーゼルのディーゼルエンジンの排ガス分析や、原料粉体のハンドリング性を明らかにするために燃焼特性や粉じん爆発特性を明らかにすることを本論文の第二目的とした。

Chapter 2 では、バイオディーゼルの製造に一相または二相系反応を用いることによる、非食用由来バイオディーゼルの熱安定性、酸化安定性および物性を網羅的に明らかにした。

熱安定性は、アルコールの鎖長に依存して、メチルエステルよりもブチルエステルが約 30 °C 高くなることが明らかになった。さらに分解残渣に着目すると、アルコール鎖長の影響よりも、反応系の影響が大きいことが示唆された。

酸化安定性は、菜種油の場合、反応温度により酸化劣化が促進されやすい傾向にあったが、コーヒー油やジャトロファ油の場合、アルコール鎖長の増加、すなわち反応系を二相から一相にすることで、抗酸化活性成分をバイオディーゼルに効果的に取り込むことができ、酸化安定性を上げることができることが分かった。

しかし、ブチルエステルは動粘度などの物性は原料油由来成分残留のため、多少高くなり燃料として不利になることが分かったが、それ以上に熱安定性や酸化安定性の増加といった利点も多く見受けられた。

Chapter 3 では、非食用由来バイオディーゼルの曇点低下の要因を検討した。曇点は原料油の種類に関わらず、アルコールと触媒の組合せにより低下させることが可能であることを明らかにした。

アルコールに1-ブタノール、触媒に硫酸を用いた場合で曇点が大幅に低下したが、動粘度が増加する結果になった。1-ブタノールの一相系反応により、非食用由来成分がバイオディーゼルに混入したことが考えられる。このように、非食用由来成分が混入した場合でも曇点低下させることは可能であることも明らかになった。

また、コーヒー由来バイオディーゼルやジャトロファ由来バイオディーゼルに低温特性

の優れたヒマシ油を約25 wt.%混合すると動粘度の上昇を最低限に抑制し、且つ曇点を低下させることが出来たが、アルコールおよび触媒にブタノールと硫酸を選択して製造したバイオディーゼルの曇点低下幅の方が大きい値であった。

このように、低曇点バイオディーゼルを混合するという外部要因よりも、製造条件を変えるという内部要因の方が曇点に対して大きな影響を与えることが明らかになった。

Chapter 4 では、コーヒー由来抗酸化成分の効率的な抽出方法およびバイオディーゼルに適応する製造法を検討した。

コーヒー由来バイオマスの抗酸化成分はアセトンや 1-ブタノールなどの高極性溶媒で効率よく抽出されることが明らかになった。また、バイオディーゼル製造方法として、(1) エステル交換前に、菜種油と各種溶媒で抽出したコーヒー油を混合させる、(2) 菜種油のエステル交換反応にコーヒー粕を粉体のまま含浸させた状態で製造する、(3) 通常通り得た菜種のバイオディーゼルの、コーヒー粕のメタノール抽出物を混合する、の3通りで効果があることが明らかになった。特に、(1) での抗酸化成分を含有する油脂を混合して製造したバイオディーゼルで最も効率的に抗酸化成分が取り込まれることが明らかになった。

さらに、ランシマット法による酸化安定性と ORAC 法による抗酸化活性の値は相関性がなく、これは、熱安定な抗酸化成分の有無に関係していることが示唆された。

また、コーヒー油脂中にはクロロゲン酸やコーヒー酸が HPLC で検出されており、これらが抗酸化活性を示す成分であることが明らかになった。

バイオマス由来抗酸化成分のバイオディーゼル適応法は、コーヒー粕だけではなくジャトロファ種子についても酸化安定性は同様の結果が得られたため、さらに様々な油脂含有バイオマスに適応できる技術に発展できる可能性が見いだされた。

Chapter 5 では、コーヒー粕由来抗酸化成分を含有したバイオディーゼルのディーゼルエンジンへの適応性を評価するために、動粘度や引火点などの物性値、無負荷運転時の排ガス組成や燃料消費率の測定を行った。

バイオディーゼルを 5%混合した軽油 (B5) の動粘度および引火点は、軽油とほとんど差異がないことから、燃料として適している。

また、排ガス組成については、芳香族炭化水素は軽油のみの場合検出されなかったが、B5 では 0.5~1ppm 検出された。また、高酸化安定性である一相系反応で製造したバイオディーゼルの場合であっても二相系とほぼ変化がなく、芳香族炭化水素の排出濃度は抗酸化成分含有量とは関連性が低いことが考えられる。また、B5 の PM は軽油に比べ非常に高い値になった。燃料消費量は、メチルエステルの B5 だと軽油よりも増加し燃費としては低下するが、ブチルエステルの B5 は軽油とほぼ同等の燃費効率があることが明らかになった。

一方で、菜種油バイオディーゼル、菜種とコーヒー油混合バイオディーゼルの B5 の排ガス測定した場合、芳香族炭化水素は、コーヒー由来バイオディーゼルのみの B5 と比較して半分以下に抑制することが出来た。それに伴い、ベンゼンやトルエンとしての検出濃度も低下した。しかし、軽油 100%と比較して、菜種バイオディーゼル B5 はベンゼンとトルエンの検出濃度が高かったため、なんらかの干渉ガスが存在していたことが考えられる。

脂肪族炭化水素、高級炭化水素および低級炭化水素などの炭化水素類はどの条件であっても軽油 100%時よりも多く検出された。しかし、菜種油のバイオディーゼルの B5 であってもコーヒー油のバイオディーゼルの B5 とほとんど差はなかったため、炭化水素類の発生には、何が要因であるか明らかにすることが出来なかった。

以上より、コーヒー由来抗酸化成分を含有したバイオディーゼルはディーゼルエンジンに適していると言える。しかし、本論文では無負荷時の計測結果であったが、今後、高付加時の排ガス特性等を調べる価値がある。

Chapter 6 において、油脂含有バイオマスである SCG および JK の油脂含有量に対する MEC、MIE、凝集性および分散性に及ぼす影響を明らかにした。

SCG および JK は炭素含有量 (50wt.%以上)、高位発熱量とともに対照物質であるセルロースよりも高い値を示し、エネルギー源として優れていた。

SCG の MEC 値は油脂含有および脱脂サンプルでそれぞれ 35 および 120 g/m³ であり、油脂含有 SCG の粉じん爆発危険性は「高」であることが示された。また、油脂含有 SCG の凝集性が高く分散し難いのに関わらず、危険性が高くなるのは油脂の含有量が大きく影響していることが考えられる。一方で JK のように油脂含有率が 60 wt.%を超えると、凝集力が大きく、粉じん雲が形成されないことが明らかになった。

油脂含有および脱脂 SCG の MIE 値はどちらも 1515 mJ 以上であり、粉じん雲への着火リスクは低いことが分かった。

JK の T_{exo} は脱脂 JK と比較して 76°C高くなった。このように熱分解挙動に対して、油脂の含有量が強く関係していることが明らかになった。油脂含有量により T_d および T_{exo} に対し SCG (油脂 20wt.%) は影響が小さく、ジャトロファ (油脂 60wt.%) は大きな影響を与えることが明らかになった。以上、chapter 6 では油脂を含有するバイオマスの取り扱いには粉じん爆発の危険性を考慮する必要があることを明らかにした。

以上を統括すると、油脂含有バイオマスから油脂および抗酸化成分を同時に抽出するには、アセトンや 1-ブタノールなどの高極性溶媒を用いるとよい。さらにその得られた油脂を原料として一相系で反応させると精製工程において抗酸化成分が除去されにくく効率的に酸化安定性を向上させることが出来る。

さらに曇点を低下させるためには、触媒に硫酸とアルコールに 1-ブタノールを選択して製造する条件が最も適していた。

ただし、油脂含有バイオマスは粉じん爆発の危険性を有しており、大規模に取り扱う際には安全対策を取り扱う必要がある。

本研究では、油脂含有バイオマスの総体利用を目的とし、バイオマスとしてコーヒー粕とジャトロファに焦点を当てて行ったが、曇点を低下させることや抗酸化物質を有効に利用するこれらの方法は他の様々なバイオマスにも適応することが可能であり、効率的に有用ケミカルやエネルギーを収取するための基盤とすることができる。

また、これらの研究を通して、さらに種々のバイオマス抗酸化成分の有用ケミカルの同定や、それらがエンジン燃焼特性に及ぼす影響をシミュレーションで明らかにすることなど、新たな課題も出てきたため、今後研究を深めていく必要がある。

謝辞

本論文を作成するにあたり多くのご指導ご鞭撻を賜りました、福岡大学大学院工学研究科エネルギー・環境システム工学専攻、反応工学研究室 重松幹二教授に謝意を表します。

また、実験の指導や、日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂いた、同研究室、正本博士助教およびコウハクルワサナ助教に感謝を申し上げます。

本論文を作成するにあたり副査をお引き受けて下さりました、福岡大学大学院工学研究科 野田賢教授、同研究科 本田知宏教授、中村学園大学大学院栄養科学研究科 太田英明教授、本当に有難うございました。

Chapter 4 で抗酸化活性を評価するため、蛍光マルチプレートリーダーをお貸しいただいた福岡大学薬学部 薬学疾患管理学 道具伸也准教授、Chapter 6 で粉体の性質を測定・検討するためにパウダーテスター指導や知見をくださった福岡大学工学部 化学システム工学科 永島大助教のおかげで研究を深めることが出来たことに感謝致します。

スターバックス福岡大学病院店様には本研究の主要サンプルであるコーヒー豆粕をご提供いただきました。心より感謝申し上げます

これまでに同研究室に配属した学部 4 回生、修士に進学した学生らと共に楽しく研究を進めることが出来たことに感謝します。

本研究の一部を、平成 27 年度福岡大学大学院高度化推進特別経費により 2 件の国際学会で発表出来たことに感謝申し上げます。

学位論文を構成する主要業績

学術論文

1. Masatoshi Todaka, Wasana Kowhakul, Hiroshi Masamoto, Mikiji Shigematsu, Siaw Onwona-Agyeman, "Thermal decomposition of biodiesel fuels produced from rapeseed, jatropha, and coffee oils with different alcohols", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, Vol.113, pp.1355-1361.
2. Masatoshi Todaka, Toru Horinouchi, Koichi Yata, Wasana Kowhakul, Hiroshi Masamoto, and Mikiji Shigematsu, "Reduction of the Cloud Point of Biodiesel by Combination of Various Factors", *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 5, No. 6, December 2014, pp.479-482.
3. Masatoshi Todaka, Wasana Kowhakul, Hiroshi Masamoto, Mikiji Shigematsu, "Thermal behavior and Dust Explosion Characteristics of spent coffee grounds and Jatropha shell as Biodiesel feedstock", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016, vol.44, pp.538-543.

学会発表

1. 戸高昌俊、矢田晃一、コウハクル ワサナ、重松幹二、正本博士、「曇点低下を目的としたバイオディーゼル燃料の製造の検討」、第21回日本エネルギー学会大会、2012年8月（東京）、pp. 188-189.
2. Masatoshi Todaka, Wasana Kowhakul, Hiroshi Masamoto, Mikiji Shigematsu, Siaw Onwona-Agyeman, "Thermal decomposition of biodiesel fuels produced from Jatropha and waste coffee oils", The 48th Japanese Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, 2012 August (Osaka), p.73.
3. 原口雅央、戸高昌俊、内村俊介、コウハクル ワサナ、正本博士、重松幹二、「油分を含むバイオマスの粉じん爆発特性」、第 63 回日本木材学会大会、2013 年 3 月（盛岡）、P27-03-1100.
4. Masatoshi Todaka, Masahiro Haraguchi, Hiroshi Masamoto, Mikiji Shigematsu, Wasana Kowhakul, "Dust explosion and combustion of oily biomasses: jatropha and spent coffee grounds" 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 2013 August, (Vilnius, Lithuania), p.167.
5. Masatoshi Todaka, Toru Horinouchi, Koichi Yata, Wasana Kowhakul, Hiroshi Masamoto, Mikiji Shigematsu, " Reduction of the cloud point of biodiesel by combination of various factors", 2014 3rd International Conference on Chemical and Process Engineering, 2014 July, (Bangkok, Thailand), pp116-119.
6. Masatoshi Todaka, Wasana Kowhakul, Hiroshi Masamoto, Mikiji Shigematsu. "Thermal behavior and Dust Explosion Characteristics of spent coffee grounds and Jatropha as Biodiesel feedstock" Mary kay O'Connor Process safety center 18th Annual International Symposium, 2015 October 27-29, (Texas, USA), pp627-636.
7. Masatoshi Todaka, Wasana Kowhakul, Hiroshi Masamoto, Mikiji Shigematsu, "Improving oxidation stability of biodiesel by antioxidant derived from spent coffee ground", The International Chemical congress of Pacific Basin Societies 2015, December 15-25, (Honolulu, Hawaii, USA), p281.

8. 戸高昌俊、コウハクルワサナ、正本博士、重松幹二、「コーヒー粕抽出油バイオディーゼルの ORAC 法による抗酸化能評価」、日本エネルギー学会・西部支部 第 1 回 学生・若手研究発表会（福岡）。

9. Hiroki Mori, Masatoshi Todaka, Wasana Kowhakul, Hiroshi Masamoto, Mikiji Shigematsu, "Improvement of oxidation stability of biodiesel by antioxidant derived from jatropha shell", The 29th International Symposium on Chemical Engineering, 2016 December 2-3, Miyazaki Japan.