

廃油からのバイオディーゼル燃料の合成

日大生産工(院) ○島田雅史
日大生産工 岡田昌樹・古川茂樹
廣橋 亮・鈴木庸一

[緒言]

石油由来の軽油を燃料としているディーゼルエンジンは他の熱機関と比較し熱効率が低い事が知られているが、排気ガス中には燃料の不完全燃焼のため黒煙の発生、温暖化に大きく起因する CO_2 、また、 NO_x や SO_x も多分に含まれるために酸性雨などの自然破壊を引き起こすことが知られている。この解決策の一つとして軽油の代替燃料であるバイオディーゼル燃料(BDF)が注目され、合成に関する研究の他にも BDF を燃料としたディーゼル機関の特性¹⁾など、近年数多くの研究がされている。BDF の利点は原料が植物油であるため輸入に頼らず国内で生産できること、含硫黄が少ないこと、黒煙を出しにくく、また、生分解性物質であるために環境にやさしいことが挙げられる。しかし、生産コストが高く、植物性廃食油中の不純物の除去、また、合成した BDF 中に残存する未反応油脂や高級脂肪酸、さらには塩基性触媒の除去と言った問題点があり、解決しなければならぬ点が多く残っている。そこで本研究では一般の市販油と産業廃棄物である植物性廃油からの高純度 BDF の合成を目指し、分離が容易な固体触媒を用いた反応性を評価した。

[操作]

試料として市販の菜種油(NISSIN OILLIO 日清キャノーラ油 ヘルシーライト)及び、築野食品工業株式会社から提供された植物油の廃油である精製 2 号油(脱臭品)を用いて実

験を行った。なお、Table. 1 に廃油の物性値を示した。

Table. 1 Physical properties for vegetable wasted oils.

Acid value	0.07
Saponification value	193.8
Iodine value	113.8
Hue	9

反応は 348K に保温した油にアルコールと固体触媒として、Zeolite Molecular sieve 1.0nm beads (MERCK)を添加し、2 時間反応させた。添加するアルコールとしては、エタノールとメタノールを用いた。生成物の分析にはガスクロマトグラフ(島津製作所 GC-14B FID キャピラリーカラム 25m×0.25mm)を用いた。BDF 組成中の主な 4 種類、リノール酸、オレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸のそれぞれのエチル及びメチルエステルについて n-デカンを標準試薬とする 2 点検量線法により定量分析を行った。

[結果及び考察]

これまで様々な塩基性固体触媒は過去に種々の固体触媒が検討されているが²⁾、今回我々は Zeolite を触媒として検討した。

油の種類をかえて BDF 合成と生成率を検討したところ、廃油を前処理なしに反応させた場合では触媒添加量を増加させても BDF はほとんど得られなかった。しかし、市販油を用いた場合では触媒添加量が増加するにしたがって生成率は次第に上昇し、油の種類により生成率は変化する事が確認された。つまり、

Synthesis of Biodiesel Fuels from Wasted Vegetable Oils

Masafumi SHIMADA, Masaki OKADA, Shigeki FURUKAWA

Ryo HIROHASHI and Yohichi SUZUKI

廃油は熱変性による不飽和脂肪酸量の酸化、油中に含まれるタンパク質やアミノ酸、炭水化物や水分等の不純物が市販油に比べ多い事が BDF の合成に大きく影響しているものと考えられる。そこで、今回の実験では BDF を比較的合成し易い市販油を用いて基礎データの収集を行った。

Fig.1 に反応時間におけるメタノール添加量と生成率の関係を示す。

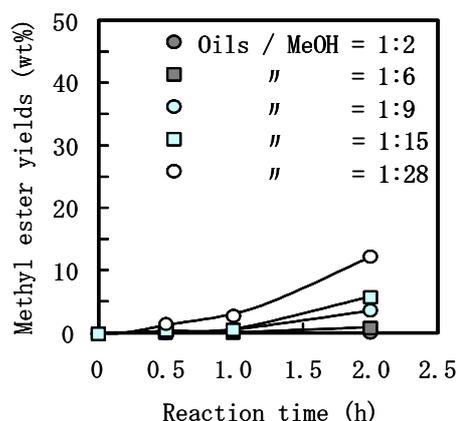


Fig.1 Influence of reaction time

Reaction conditions

- Alcohol : MeOH • Temp. : 348K
- Rapeseed oil : 0.006mol (Virgin oil)
- Zeolite : 30% / g-oil

反応条件は反応温度 348K、触媒量は油に対して 30wt%で行い、油とメタノールの比をモル比で 1:2 から 1:28 までの各時間における BDF 生成率を測定した。Fig.1 よりアルコール添加量が増加するにつれ、BDF 生成率は向上した。しかし、この結果は NaOH のような均一系塩触媒の生成率と比較し非常に低い生成率であった³⁾。

次に BDF 合成の反応を一次反応と仮定した場合の反応速度定数を Fig.2 に示す。これより触媒添加量、アルコール添加量の増加とともに反応速度定数は向上した。この事より反応には触媒量、アルコール添加量ともに BDF 合成には必要な因子であることが示唆された。

これまでの結果を基に、あらかじめ油とゼ

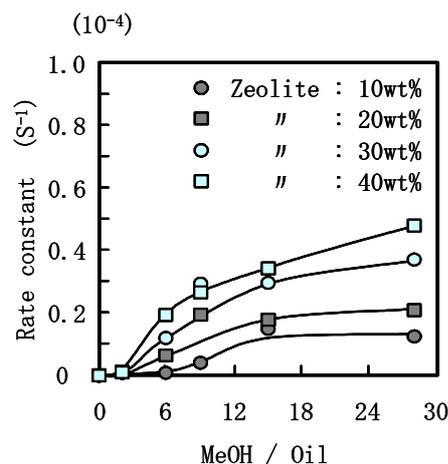


Fig.2 Change of rate constant for the MeOH / Oil ratio

ライトを充填し、そこにメタノールを連続供給(0.1ml/ml)する直立型固定床流通式反応装置を試作し実験を試みた。なお、今回、反応管各部位から試料を分取するための側管を設けた。反応条件は市販油 100ml、触媒を 70g をあらかじめ充填し、反応温度 433K、常圧で 3 時間反応を行ない生成率を測定した。その結果、生成率は飛躍的に向上し、反応時間 2 時間で 20wt%以上の比較的高い生成率を得る事が出来た。この原因として、今回反応温度が 433K と先の反応と比べ高温である事、触媒量が油に対して比較的多い事などが考えられる。反応管内部での生成率は、反応管の高さによって異なり、中層部の生成率が最も高くなることを見出した。この事は触媒表面に接触するアルコール/油比が異なるためと考えられる。今後さらに詳細な検討を重ね、より最適な反応条件の探索と油、アルコール共に連続供給する装置を設計する予定である。

[参考文献]

- 1) 森棟隆昭、山口元、小西奎二、日本機械学会論文集(B編)66巻641号294-299(2000-1)
- 2) G. R. Peterson, W. P. Scarrah, *JAACS*, Vol. 61, 10, 1593 (1984)
- 3) D. Darnoko, Munir Cheryan, *JAACS*, Vol. 77, 12, 1263 (2000)