

バイオディーゼル燃料製造装置設計のための プロセスに関する研究

小林孝紀, 田谷嘉浩, 高橋志郎, 上出光志*,
山越幸康*, 國田 勲*, 鍛治彰男**

Research on process for biodiesel fuel manufacturing system design for cold district

Takanori Kobayashi, Yoshihiro Taya, Shiro Takahashi, Mitsushi Kamide*,
Yukiyasu Yamakoshi*, Isao Kunita** and Akio Kazi**

要 旨

バイオディーゼル燃料製造装置を設計するため、製造プロセスと運転条件を検討した。試験は前処理、精製、洗浄工程におけるメタノール及び水分の除去条件について行ない、新規装置試作のための最適運転条件について検討した。

1. 緒 言

バイオディーゼル燃料は、植物油脂由来の燃料であり、二酸化炭素排出量削減効果等、環境負荷が低い燃料として注目されている。このバイオディーゼル燃料製造原料は、アメリカ、オーストリア、ドイツ等では、バージンの植物油脂（菜種油、大豆油等）を使用しているのに対し、国内では、廃食用油を有効利用する取り組みが行われている。廃食用油は様々な油がブレンドされており、また、長時間の加熱等による劣化や使用時に夾雑物が混入するため、排出元によりその性状は異なる。その性状の差異は、装置及びプロセスの設計に大きな影響を及ぼすため、安定した燃料を製造するためには、原料である廃食用油の性状を把握するとともに、製造プロセスの詳細な検討が重要となる。また、バイオディーゼル燃料には低温での流動性が悪いという欠点がある。そのため現時点では道内での取り組み事例は少ない。本州メーカーから装置を購入して燃料を製造している事例もいくつ

かあるが、厳寒期も含めた通年利用の事例はなく、寒冷地用燃料の製造方法について十分に検証されていないのが現状である。さらに、安価な1槽式小型装置を導入している事例が多いが、そのような装置では、反応工程で水を嫌うバイオディーゼル燃料製造工程での歩留まりと純度が低下する恐れがある。

バイオディーゼル製造のコストのうち、原料コストは約20円/Lであるが、その大部分はメタノールのコストである。通常、燃料生成反応促進のため理論量より過剰にメタノールを使用するが、未反応メタノールは反応副生成物や後処理の精製工程で廃棄されていることが多い。とくに、道内で導入されているほとんどの市販装置は未反応メタノールは回収されておらず、それらを効率的に回収することができれば、製造コストを低減できる。また、製造装置本体自体の価格も高価であり、安価な装置を製造することができれば、初期投資を抑えることができ、減価償却に関連した製造コス

* 北海道立工業試験場

** (株)北海道エコシス

トの低下を図ることができる。

本研究では、バイオディーゼル燃料の純度向上、メタノール回収等による製造コストの低減等を目指し、真空技術を利用した製造装置の設計及び試作を行った。

2. 実験

本研究では、バイオディーゼル燃料製造装置設計のための基礎データ収集を目的に、粗製バイオディーゼル燃料（燃料精製反応後に生じる不純物（メタノールや石けん等）が混在した未精製の燃料）からメタノールの分離、回収及び粗製グリセリン（燃料精製反応後に生じる副産物でグリセリン、メタノール、石けん等からなる混合物）からのメタノールの分離について基礎試験を行った。

粗製バイオディーゼル燃料に関する試験については、表1に示す条件で製造したバイオディーゼル燃料をベースとして、それにメタノールを所定量加えて模擬試料を調製した。通常、粗製バイオディーゼル燃料に含まれるメタノール量は5～10 mass%程度であるため、5及び10 mass%加えた試料を使用した。

粗製グリセリンについては、実際に製造時に副産物として生成したもの（メタノール含有量32.3%）を使用した。

表1 模擬試料に使った燃料の製造条件

酸価	メタノール割合 (原料油 に対して) (%)	触媒 (メタノールに に対して) (%)	反応 温度 (°C)	反応 時間 (min)	洗浄 回数	1回目 洗浄液	2,3回目 洗浄液
0.21	20	2.3	60	60	3	酸水溶液	水(お湯)

メタノールの沸点は、常圧で64.5°Cである。その値はバイオディーゼル燃料の中で揮発性の高い成分であるミリスチン酸メチルの沸点114°C (133Pa) やグリセリンの沸点 (154°C (6.6kPa)) と比べて著しく低い。後者2つに比べてメタノールは蒸発し易く、粗製バイオディーゼル燃料及び粗製グリセリンからのメタノールの分離は、ある一定条件で加熱・減圧することで容易であると考えられる。

粗製バイオディーゼル燃料及び粗製グリセリンからのメタノールの分離試験は、ロータリーエバポレータを用いて、65°C～80°C、60mmHg～600mmHgで所定時間加熱減圧し、各試料の時間毎の重量

減量を測定してメタノール分離量を求めた。この試験で設定した温度条件は、メタノールの沸点 (64.5°C) と一般的な工場冷却水の上限值 (80°C 程度) から決定した。また、メタノールの分離率については次式で定義する値で評価した。

$$\text{分離率(\%)} = \text{重量減量(g)} / \text{当初含有メタノール量(g)} \times 100$$

さらに、回収試験ではロータリーエバポレータの冷却器によって回収されたメタノール重量を測定することで回収量を求めた。なお、ロータリーエバポレータ冷却器の水温は5°C～15°Cの範囲で設定し、その影響についても調べた。メタノール回収量については、次式で示す当初含まれている量ベースと分離量ベースの2つの回収量で評価した。

$$\text{回収率(当初ベース)(\%)} = \text{回収量(g)} / \text{当初含有メタノール量(g)} \times 100$$

$$\text{回収率(分離量ベース)(\%)} = \text{回収量(g)} / \text{メタノール分離量(g)} \times 100$$

なお、事前にメチルアルコールが最も蒸発し易い条件 (80°C, 60mmHg) でグリセリン及びミリスチン酸メチルの蒸発試験をこの条件下で30分間行い、これらが蒸発しないことを確認した。また、グリセリンについてはメタノールとの親和性が高いため80°C、60mmHgで共沸によるグリセリンの蒸発がないことも併せて確認した。

バイオディーゼル燃料と廃食用油はどちらもアルコールエステルであり、極性に大きな差異は無く、水への親和性もほぼ同じである。実際に、両者の水分含量は通常、数百ppm程度である。本研究では、粘度が高く比較的水分を除去しづらい廃食用油を試料として水分除去試験を行った。試験はロータリーエバポレータを用いて60°C、5mmHgの条件下で行った。また、水分の測定にはカールフィッシャー水分測定装置を用いた。

3. 結果と考察

バイオディーゼル燃料からのメタノール分離試験は65、80°Cで60、200、400、600mmHgで行った。その結果、60mmHgではいずれの温度でも試料に突

沸が起こった。一方、600mmHgでは、メタノールの分離量が著しく少量であり、これらの減圧条件では、効率的なメタノール分離が難しいことがわかった。65℃での試験結果を図1に、80℃での結果を図2に示す。図1から減圧度が400mmHgの試験

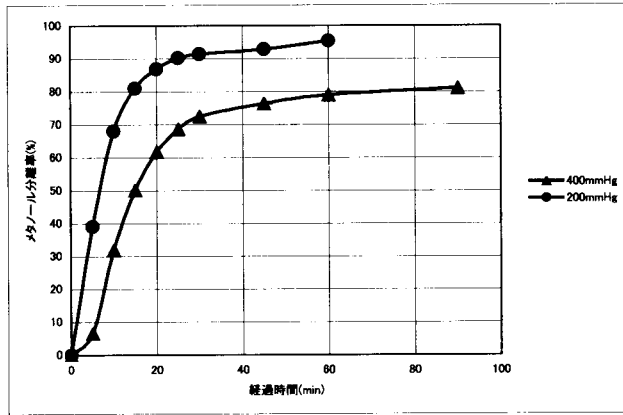


図1 バイオディーゼル燃料/メタノール混合液の分離試験結果
(バイオディーゼル燃料：メタノール=90：10wt%、加熱温度65℃)

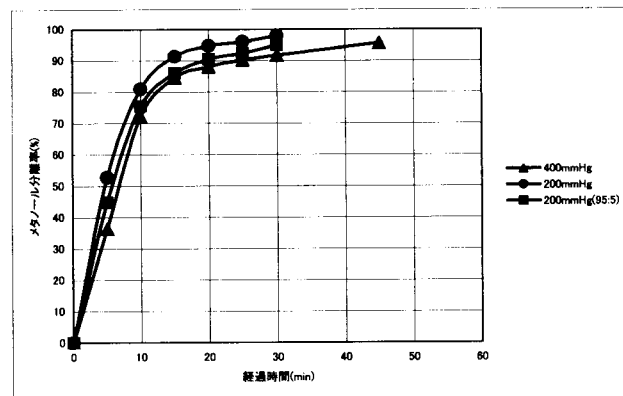


図2 バイオディーゼル燃料/メタノール混合液の分離試験結果
(バイオディーゼル燃料：メタノール=90：10wt%、加熱温度65℃)

では90分加熱しても分離率は80%程度であり、200mmHgでは最大95%程度 of 分離率に到達するものの、60分の時間が必要であった。一方、図2の80℃の場合は、400mmHgでも40分程度で95%に到達し、200mmHgの場合は同値に20分で到達している。また、図2には、メタノール含有量が少ない場合(5mass%)の結果も示したが、このような少量のメタノール含有量であっても30分程度で分離率95%まで到達している。実際のバイオディーゼル燃料製造工程では、1日1バッチを想定し、装置起動、停止等も考慮すると、燃料製造工程は8時間以下の処理時間が望ましい。以上のことから分離工程についても短時間で効果的にメタノールを分離すること

が必要であり実際の工程では80℃、200mmHgが最も良い条件であると考えられる。

粗製グリセリンからのメタノール分離は、200、300及び400mmHgの減圧下で65℃及び80℃の温度下で試験を行った。粗製グリセリンは粘度が高く、25℃でも100mPas程度の高い粘性係数を示した。この値は、粗製バイオディーゼル燃料より10倍程度高く、この高粘性係数が粗製グリセリンの突沸を起りやすくするだけでなく同じ加熱減圧条件でもバイオディーゼル燃料とは異なった分離率の経時変化を引き起こす可能性がある。200mmHgの減圧条件下での試験は、突沸が起こり、効率的なメタノール回収は難しいことがわかった。その他の条件での試験結果を図3に示す。粗製グリセリンからのメタノールの分離率はバイオディーゼル燃料の分離率と比べるとかなり低く、65℃では、100分でも70%程度 of 分離率にとどまった。また、80℃、400mmHgの場合は、60分でも80%程度 of 分離率であった。80℃、300mmHgの条件における結果は約40分で85% of 分離率に到達し、良好な分離条件結果となった。

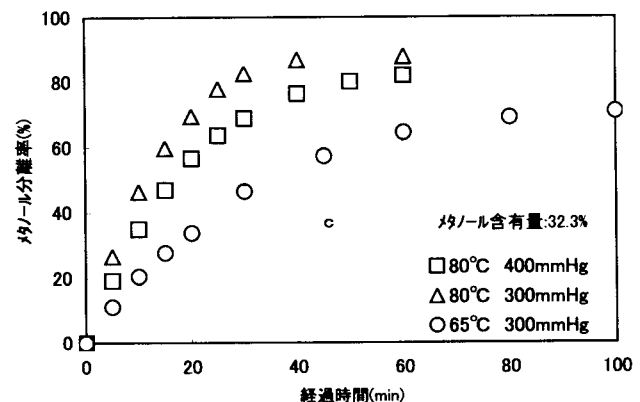


図3 温度及び圧力がメタノール分離におよぼす影響

メタノール分離試験は、粗製バイオディーゼルと粗製グリセリンの粘度等の物性が異なるため、両者について試験を行ったが、分離したメタノールの回収は、凝縮器の冷却水温度と圧力に依存し、被分離液の物性はほとんど影響しない。従ってメタノール回収試験は、サンプルとしてメタノール含有量5%の粗製バイオディーゼル燃料を用いた。試験圧力は60mmHg、200mmHgで行ったが、60mmHgの場合、大部分のメタノールが散逸し、最終的に20%の回収率に留まった。200mmHgでの結果を表2、3に示す。表2は、凝縮器の冷却水温度を5、10、

15℃の場合の分離率と回収率の結果である。この結果から回収率は、冷却水温度に依存せずほぼ一定で、当初ベースで70~80%程度、分離量ベースで90%程度であることがわかる。凝縮器の冷却容量とメタノール蒸発量は、装置定数であるため、この回収試験結果と実装置での結果は異なると予想される。しかし、実装置であっても反応槽の圧力を200mmHgで80℃に加熱するとともに冷却温度を15℃以下に保ち、適切な条件（加熱時間、回収メタノールの除去方法の工夫）で試験を行えば、今回の試験で示された分離量ベース回収率に近い値は達成できると推定される。表3に加熱・減圧の時間を変えた場合の結果を示す。分離に要する減圧時間が長くなると分離率は増加するが、同時に散逸するメタノール量も増加し、結果として分離量ベースの回収率は増加せず、当初ベースの回収率は減少する。この結果から、必要以上に加熱・減圧の時間を長くすることは、メタノール散逸量を増加させ、メタノール回収量を低下させることがわかった。そのため実装置では、適切な回収時間を模索するか、回収したメタノールの頻繁な除去により散逸量を抑える等の工夫が必要であることが示唆された。

表2 凝縮器冷却温度と回収率

冷却温度 (℃)	圧力 (mmHg)	分離率 (%)	回収率 (%)		保持時間 (min)
			分離量ベース	当初ベース	
5	200	77	69	90	30
11	200	86	79	92	30
15	200	83	73	87	30

表3 減圧時間と回収率

冷却温度 (℃)	圧力 (mmHg)	分離率 (%)	回収率 (%)		保持時間 (min)
			分離量ベース	当初ベース	
15	200	83	73	87	30
15	200	93	70	75	60

水分除去試験結果を図4に示す。図から、5分で水分が200ppm以下となり25分後には50ppmまで乾燥することができた。この結果から、上記の条件で30分程度減圧乾燥を行えば、廃食用油の乾燥が十分できることがわかった。また、前述のようにバイオディーゼル燃料は廃食用油よりも粘性が低く、水分の除去が比較的容易と推定されるので、

廃食用油と同条件で行えば同程度以上の水分除去は可能と推定される。

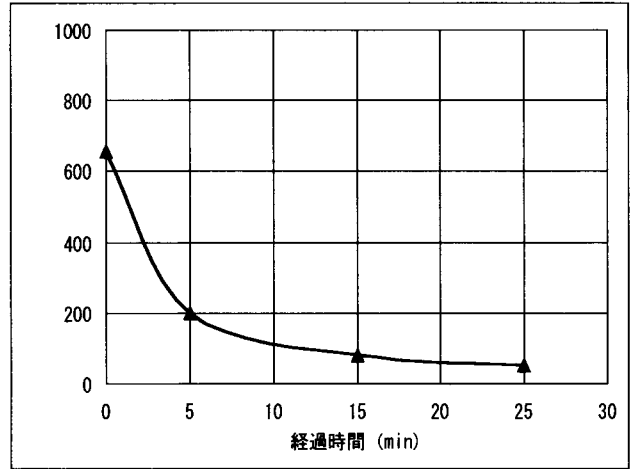


図4 廃食用油の水分除去試験結果

4. 結言

以上の結果から、バイオディーゼル燃料製造装置を開発するための未反応メタノール回収条件、水分除去による高純度化技術の確立のためのデータ収集ができ、これら数値の最適な条件を確立することができた。今後これらの結果を基に製造装置の開発を進めていく予定である。

なお、本研究は平成17年度経済産業省中小企業技術革新成果事業化促進事業の補助金で実施したものである。