

2. バイオディーゼル燃料の高品質化

材料技術科	○小林孝紀、高橋志郎
研究開発部	田谷嘉浩
北海道立工業試験場	○山越幸康、上出光志、北口敏弘
(株)北海道エコシス	國田勲、鍛冶彰男
(株)樋口	出口清司
(有)白戸電気制御	白戸孝児
みぞぐち事業(株)	溝口裕康

1. はじめに

バイオディーゼル燃料（脂肪酸メチルエステル）は環境負荷の低い燃料として注目されており、近年、北海道内でも燃料製造事業所が急激に増加し、その数は50カ所以上となっている。通常、バイオディーゼル燃料は主に廃食用油を原料として製造されているが、製造された燃料は自動車燃料—混合用脂肪酸メチルエステル(JISK2390)を充たすことができない事例が多い。本発表では、その原因を探索するとともに、燃料の品質を向上させる技術について検討した。また、その研究成果を用いて高品質なバイオディーゼル燃料を製造可能な装置を開発したので報告する。

2. バイオディーゼル燃料の品質

表1に道内で製造されているいくつかのバイオディーゼル燃料の性状を示す。表の中では、グリセリド含有量と脂肪酸メチルエステル含有量を充たすことができていない事例が多い。この原因として、グリセリド類含有量については、エステル交換反応が十分に進行していないことが想定される。一方、脂肪酸メチルエステル含有量については、グリセリド含有量の規格値を充たしている場合でも、95%程度にとどまっている事例も有り、不純物の混入が想定される。

表1 バイオディーゼル燃料の性状

製造事業所	脂肪酸メチルエステル含有量(%)	グリセリン含有量(%)	グリセリド含有量(%)			水分(ppm)	酸価(mg-KOH/g)	密度(g/cm ³) (15°C)	動粘度(mm ² /s) (40°C)
			モノグリセリド*	ジグリセリド*	トリグリセリド*				
A	90	<0.005	0.7	0.7	3.9	—	—	—	—
B	95	<0.005	0.6	0.1	0.0	—	—	—	—
C	86	<0.002	0.6	0.6	1.5	450	0.24	0.888	5.2
D	90	<0.002	0.5	0.7	2.9	<200	0.18	0.886	4.9
E	89	0.01	0.7	0.7	4.8	210	0.20	0.887	4.8
F	92	<0.005	0.8	0.9	3.7	—	—	—	—
G	92	<0.005	1.1	0.5	1.4	380	0.13	0.888	4.8
H	94	—	—	—	—	—	—	0.885	4.5
I	95	—	—	—	—	—	0.18	0.887	4.8
J	86	—	—	—	—	—	0.04	0.889	5.7
K	92	—	—	—	—	—	0.18	—	—
L	94	—	—	—	—	—	—	—	—
M	90	—	—	—	—	—	—	0.887	5.0
N	94	0.01	0.5	0.3	0.5	500	0.15	0.888	4.8
O	94	—	0.4	0.3	0.0	—	—	—	—
P	95	<0.005	0.7	0.6	2.2	510	0.12	0.888	4.7
Q	94	0.01	0.6	0.2	1.0	610	0.20	0.887	4.7
R	90	0.01	0.5	0.5	3.4	610	0.16	0.889	5.0
S	87	0.03	0.4	0.7	5.7	810	0.08	0.885	4.5
JIS K 2390	96.5以上	0.02以下	0.8以下	0.2以下	0.2以下	500以下	0.5以下	0.86-0.90	3.0-5.0
京都市規格値	—	0.02以下	0.8以下	0.2以下	0.2以下	500以下	0.5以下	0.86-0.90	3.0-5.0

3. グリセリド含有量の低減

食用油とメタノールからの脂肪酸メチルエステル生成反応は、可逆反応である。そのため、反応を

脂肪酸メチルエステル生成側に進めさせるためには、理論値よりも過剰にメタノール量を投入する必要がある。しかしながら、廃食用油を原料とした場合は、メタノール量を増やしただけでは規格値を充たすことが困難な場合もある。そのため、エステル交換反応終了後、下層のグリセリンを取り除き、その後再度メタノールと触媒を投入し反応させる方法（二段階で反応させる方法）が有効である。そのように反応させた場合のグリセリド含有量の一例を表2に示す。上段が、反応が1回の場合（5%水酸化カリウムメタノール溶液を油に対し15%添加、原料油の酸価は2）、下段が上段の反応（1回目の反応）終了後、再度反応させた場合である（2回目の反応は、0.35%水酸化カリウムメタノール溶液を油に対し15%添加）。反応を2回行うことで、グリセリド類の規格値を充たす燃料を製造することができた。

4. 廃食用油中の不純物

食用油は、使用過程で高温にさらされ、熱重合により高分子化合物が生成するといわれている。廃食用油をサイズ排除クロマトグラフで分析したところ、分子量が廃食用油の2倍及び3倍程度の化合物が廃食用油中に含まれていることがわかった。また、燃料の高品質化のためにはそれらの除去が必要であり、蒸留が有効な方法であることが確認できた。

5. バイオディーゼル燃料製造装置の開発

装置の写真を図1に示す。反応工程を改良することで、未反応物質を低減し、余剰メタノールを回収することで、燃料製造コスト及び廃水処理に対する負荷の低減化を図った。また、製造工程を自動化することで、操作性及び生産性の向上を図った。

製造した燃料の物性値を表3に示す。本装置では蒸留装置をつけていないため、脂肪酸メチルエステルの含有量は充たすことができていないが、その他の規格値は概ね充たすことができています。また、複数回製造試験を行った際のグリセリド類含有量についても表4に示すように、安定してグリセリド類のJIS規格値を充たす燃料を製造することができた。

表2 反応回数とグリセリド含有量

反応回数	グリセリド含有量(%)		
	モノグリセリド	ジグリセリド	トリグリセリド
1回	0.4	3.1	6.1
2回	0.3	0.0	0.0
規格値	0.8以下	0.2以下	0.2以下



図1 バイオディーゼル燃料製造装置

6. まとめ

バイオディーゼル燃料のグリセリド類の規格値を充たすためには、反応を十分に完結させる必要があり、反応を二段階で行うことが有効であることがわかった。

また、廃食用油には不純物として高分子の化合物が含まれており、脂肪酸メチルエステル含有量の規格値を充たすためには、その除去が必要であり、蒸留が有効な手段であることがわかった。基礎研究の成果を元に、高品質な燃料を製造することが可能な装置を開発した。開発された装置は、既に市販されており、今後は、大型化や製造工程の改善等に取り組む予定である。

謝辞

本発表におけるバイオディーゼル燃料製造装置の開発は、経済産業省中小企業技術革新成果事業化促進事業及び経済産業省新連携対策事業による助成を受けて実施されたものであり、ここに感謝の意を表す。

表3 製造した燃料の物性値の一例

脂肪酸メチルエステル含有量(wt%)	グリセリド類含有量(wt%)				動粘度 (mm ² /s) (40°C)	水分 (ppm)
	グリセリン	モノグリセリド	ジグリセリド	トリグリセリド		
94.9	0.02	0.7	0.2	0	4.5	450

表4 燃料のグリセリド含有量

	グリセリド含有量(%)		
	モノグリセリド	ジグリセリド	トリグリセリド
RUN1	0.8	0.2	0.0
RUN2	0.8	0.1	0.0
RUN3	0.8	0.1	0.0
RUN4	0.5	0.1	0.0
RUN5	0.6	0.1	0.0
RUN6	0.6	0.1	0.0
RUN7	0.7	0.2	0.0
JIS規格	0.8以下	0.2以下	0.2以下