

## 資 料

## 固体触媒を用いたバイオディーゼル燃料製造法の開発

西尾 芳紀\*・田島 政弘\*

## 1. 目 的

2000年代初頭からバイオマスの有効活用の気運を背景に、動植物油とメタノールとのエステル交換反応を用いたバイオディーゼル燃料（以下、BDFと表記する）に注目が集まり、現在も公共バスやゴミ収集車などの燃料として利用されている。

このBDFの製法で最も一般的に用いられているのはメタノールに溶解した液体状の苛性アルカリを触媒とするものである。しかし、この方法では添加した触媒を水洗除去する必要があり、大量のアルカリ排水を排出することとなるため、中和等の排水処理が不可欠である。

そこでこの製法に代わる方法の一つとして、固体状の酸化カルシウムを用いた製造法が報告されている<sup>1),2)</sup>。酸化カルシウムは比較的安価で簡単に手に入れることができる反面、廃食油の性状、特に遊離脂肪酸量と水分量が問題となり触媒劣化に繋がる<sup>3)</sup>。遊離脂肪酸は揚げ物などの加熱処理を繰り返すことで増加するものであるが、油交換の目安とされるような廃食油<sup>4)</sup>でも遊離脂肪酸量が数%（酸価2.5mg/g）程度と実際にはあまり多く含んでいないものが多い。しかし、このような僅かな量でも酸化カルシウムを触媒として利用する場合は、事前に遊離脂肪酸を硫酸や固体酸触媒を用いてメタノールとメチルエステル化させるなどの前処理と脱水工程が必要になることから煩雑な作業が多くなる。

そこで今回酸化カルシウム触媒に着目したBDF製造法の開発を行い、また簡易的な前処理方法の検討も行ったのでその結果について報告をする。

## 2. 方 法

## 2.1 モデル廃食油を用いたバッチ試験

## 2.1.1 触媒調製方法

担体にセラミック多孔体（BRIDGESTONE社製セラミックフォーム）を用いて飽和ギ酸カルシウム溶液を含浸させ、120℃で1晩乾燥を行った。乾燥後は窒素雰囲気下で800℃、2時間焼成を行い酸化カルシウム触媒を調製した。

## 2.1.2 試験方法及び評価方法

遊離脂肪酸量が0.5%、1%、2%、3%、5%になるように

トリオレインにオレイン酸を添加してモデル廃食油を調製した。試料油はモル比9のメタノールとメタノールに対する容積比1.5のテトラヒドロフランを加え均一溶媒とした。

反応はナス型フラスコを用いてモデル廃食油5mLと触媒1gを加え65℃、2時間オイルバス中で行った。反応後の溶液について高速液体クロマトグラフ（日本分光LC-2000）を用いてトリオレインの残存率を評価した。

## 2.2 廃食油の前処理方法及び評価方法

試料油は県内の事業所にて回収された廃食油を用いた。廃食油の前処理方法として、各種有機溶媒を添加し遊離脂肪酸を抽出、除去する方法を試みた。有機溶媒試薬は和光純薬JIS特級品のメタノール、エタノール、アセトニトリル、*N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）及びエチレングリコールを用いた。それぞれの溶媒を容積比1で廃食油と混合した後、遠心分離により分離した油層の酸価及び水分の測定を行うことにより、遊離脂肪酸及び水分の除去程度を評価した。

酸価の測定は、試験油を2.5g精秤し、エタノール/ジエチルエーテル混合液（容積比1）50mLを添加した後、フェノールフタレイン液を指示薬として0.1mol/LのKOH-エタノール溶液で滴定した。酸価は下記（1）式により算出した。

また水分はカールフィッシャー水分計（京都電子工業MCK-501）により測定を行った。

$$\text{酸価 (mg/g)} = 5.611 \text{ AF} / \text{M} \quad \dots (1)$$

A : 0.1mol/L KOH の滴定量 (ml)

F : 0.1mol/L KOH 溶液のファクター

M : 試料採取量 (g)

## 2.3 通液方式による反応試験

## 2.3.1 触媒調製方法

担体にゼオライトの一種である天然のフェリエライト（島根県大田市朝山町朝倉産）を用いて飽和ギ酸カルシウム溶液を含浸させ、120℃で1晩乾燥を行った。乾燥後は1Lの反応管に詰め、窒素雰囲気下で900℃、5時間焼成を行い酸化カルシウム触媒を調製した。

## 2.3.2 試験方法及び評価方法

通液方式による反応試験用の試料油も2.2と同様に県内の事業所にて回収された廃食油を用いた。前処理として容積比2のDMFで振とうし、遊離脂肪酸と水分を抽出除去

\*環境技術科

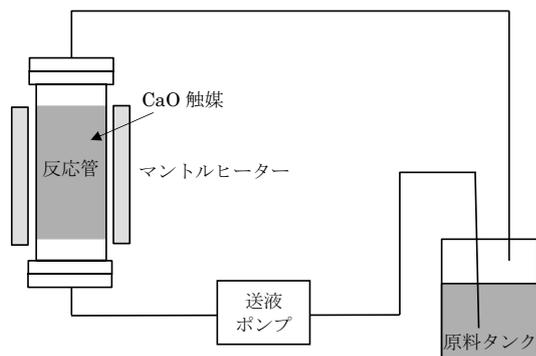


図1 通液方式による実験装置

した。前処理した油（酸価：2.3mg/g、水分：392ppm）はモル比9のメタノールとメタノールとの容積比1.5のテトラヒドロフランを加え調製を行った後、混合液2Lを図1の原料タンクに入れ、65℃に加熱した反応管に流速5.4mL/minで通液を行った。なお、原料タンク及び反応管の容積は、それぞれ2L及1Lとした。評価はタンク内の溶液を回収し、2.1.2と同様に高速液体クロマトグラフでトリグリセリドの残存率を測定することにより行った。

### 3. 結果

#### 3.1 遊離脂肪酸が触媒に及ぼす影響

図2に2.1.1により調製したセラミックフォーム担体酸化カルシウム触媒の各遊離脂肪酸量に対する耐久性試験の結果を示す。遊離脂肪酸量が2%以上で繰り返し試験を行うと繰り返し回数3回目以降で反応性の急激な低下が確認された。この原因としては、酸化カルシウムが遊離脂肪酸と脂肪酸カルシウムを形成し溶液中に溶出することが知られている<sup>3)</sup>ことから、本試験でも同様の現象が起きている可能性が考えられる。このため廃食用油を使用する場合は前処理で遊離脂肪酸を1%程度、酸価に換算して2mg/g程度にまで除去する必要がある。

#### 3.2 簡易的前処理方法の検討

簡易的な前処理方法として有機溶媒で遊離脂肪酸を抽

出、除去する方法を検討した。表1に廃食用油を各有機溶媒により容積比1で処理した時の廃食用油の酸価を示す。処理を行う前の廃食用油の酸価は5.8mg/gであったのに対し、全ての溶媒で酸価を低減させることが可能であった。また最も酸価を下げるのができたのはDMFで2.6mg/gまで減少した。

図3にDMFの容積比を変えた場合の酸価及び水分値を示している。DMFの添加量を増やすことで酸価の低下が見られ、2倍量以上のDMFで処理することにより、酸価を2mg/g以下まで低減させることが可能であった。また水分値は未処理の1616ppmから約350ppm以下にまで脱水されたことから、この前処理方法で遊離脂肪酸と水分を同時に処理することが可能だと考えられた。また今回の試験での水分値はDMF添加量に対して依存性が確認されなかったが、溶媒処理後の廃食用油の水分値は使用する溶媒試薬の初期水分値が大きく影響すると考えられるため、脱水された試薬を用いる必要がある。

なお、抽出に使用した溶媒は繰り返し使用することを想定しているため抽出後、蒸留することで再生を行う。遊離脂肪酸は沸点が高いことから（例えばオレイン酸：360℃）使用した溶媒を蒸留で分離することは可能であるが、今回用いたDMFは沸点が高く再生する上では蒸留条件が過酷なため、更に穏和な条件になるエタノールなどを使用する

表1 各種溶媒（廃食用油との容積比1：1）で処理した廃食用油の酸価と溶媒の沸点

溶媒	酸価 (mg/g)	沸点 (°C)
未処理	5.8	
DMF	2.6	153
エタノール	2.9	78.3
メタノール	3.3	64.1
DMSO	3.3	189*
アセトニトリル	4.0	81.6
エチレングリコール	5.5	197

\*分解温度

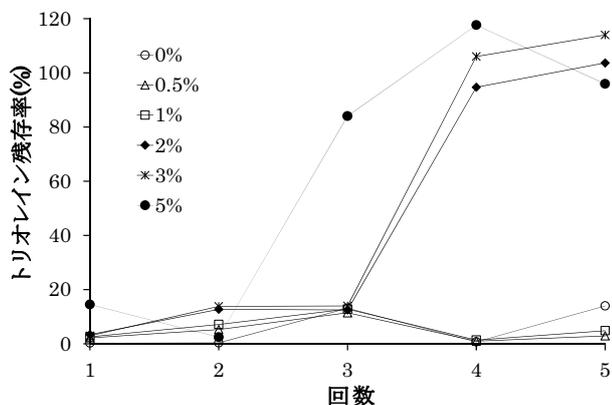


図2 トリオレイン残存率の変化に対する遊離脂肪酸の効果

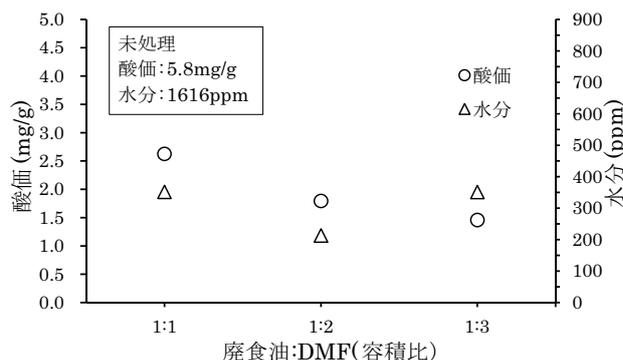


図3 廃食用油：DMF（容積比）に対する酸価及び水分値

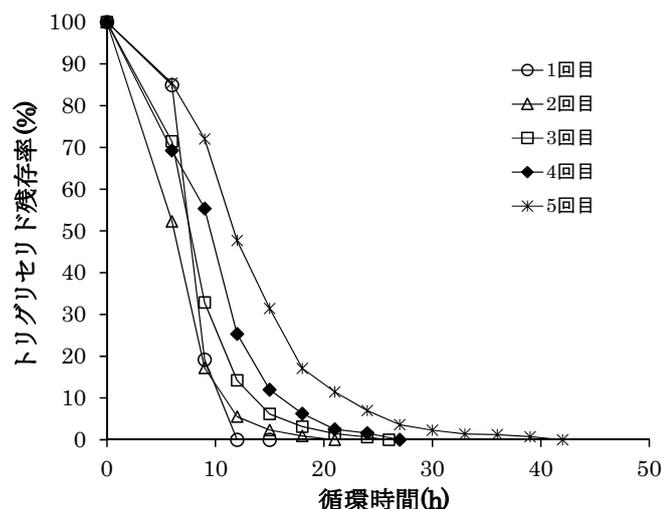


図4 繰り返し試験におけるトリグリセリド残存率の変化

方が良いとも考えられる。

### 3.3 通液方式による反応試験及び耐久性の評価

図4に通液試験における循環時間に対するトリグリセリドの残存率を示す。流速5.4mL/minで通液を行った場合、試験開始から約12時間後にトリグリセリドの残存率が0%になることから反応が終了し、廃食油からBDFへの転換が完了したことが分かる。この試験を繰り返し5回まで行ったが全ての試験で反応を完結させることが可能であった。なお、繰り返し試験を行うと反応速度の低下が見られたが、原因としては図1の反応系で原料タンクを開放で行ったため試験中に混合液が吸湿し水分値が増加してしまった影響が考えられる。また、反応後に反応管内の溶液を全量回収してから繰り返し試験を行ったが、その際の触媒の流出が大きかったことから、図1のような流通式の装置を作製する上では、できるだけ触媒劣化と触媒流出を抑制できるような装置とする必要がある。

## 4. まとめ

酸化カルシウムを触媒としてBDFの製造法の検討を行った。酸化カルシウム触媒は担体にギ酸カルシウム溶液を含浸、焼成することで調製でき、またこの調製法で作製した触媒は処理対象油中の遊離脂肪酸量が2%以上だと触媒劣化が顕著に見られた。

遊離脂肪酸の簡易的な前処理方法として有機溶媒で抽出除去する方法を試みた。抽出溶媒はDMFが最も効率が良かったが、再生による溶媒再利用を考える上では再生条件がより穏和なエタノールのようなものを選択した方が良い可能性がある。

触媒を反応管に充填して原料を通液させる方式で反応試験を行った。前処理として溶媒抽出により、廃食油中の遊離脂肪酸と水分を事前に除去することで触媒の顕著な劣化は見られなかったが、繰り返し試験を行うと反応速度の低下が確認された。これは反応中の水分値の増加や反応管内の溶液を回収する際の触媒流出の影響が考えられることから、装置を設計、使用する上ではこれらも十分に考慮する必要がある。

## 文 献

- 1) 高津淑人, 梅本満正, 糟野剛一, 田近正彦, 相原洋一, 杉本義一, 日高重助. 酸化カルシウムを用いた不均一触媒反応法による大豆油からのバイオディーゼルの製造. 日本エネルギー学会誌. 2006, vol. 85, no. 2, p. 135-141.
- 2) 倉山文男, 吉川朋美, 山田晴菜, 古澤毅, 佐藤正秀, 鈴木昇. CaO粉末内包マイクロカプセルによるバイオディーゼル合成. 粉体工学会誌. 2010, vol. 47, no. 9, p. 594-599.
- 3) 高津淑人, 山中真也, 糟野剛一, 田近正彦, 相原洋一, 杉本義一, 日高重助. 酸化カルシウム固体塩基触媒法による廃食用油からのバイオディーゼル製造技術開発. 石油学会論文誌. 2007, vol. 50, no. 2, p. 79-86.
- 4) 弁当及びそうざいの衛生規範(昭和54年6月29日 環食第161号厚生省通知)