

廃食油を原料とする高品質 バイオディーゼル燃料の製造

東北大学・大学院工学研究科・化学工学専攻
反応プロセス工学研究室 北川尚美

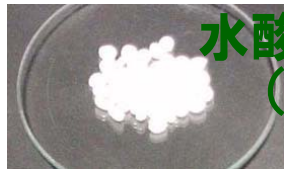
- バイオディーゼル燃料の特長
- 現在の製造法と東北大の新製造法
- 2つの製造法を使った実験
- 種子島での新技術導入の取り組み

アルカリ溶液法 NaOH, KOHなど安価な液体に溶けるアルカリ

メタノール(アルコール)に水酸化ナトリウム(アルカリ)を溶かし、植物油とよく混ぜる。反応後、バイオディーゼル燃料相と、茶色いどろどろしたグリセリン相に分かれる



メタノール
(アルコール)



水酸化ナトリウム
(アルカリ)



植物油(使用済み)

よく混ぜ合わせる
(20分くらい)



バイオディーゼル燃料

グリセリン+アルカリ

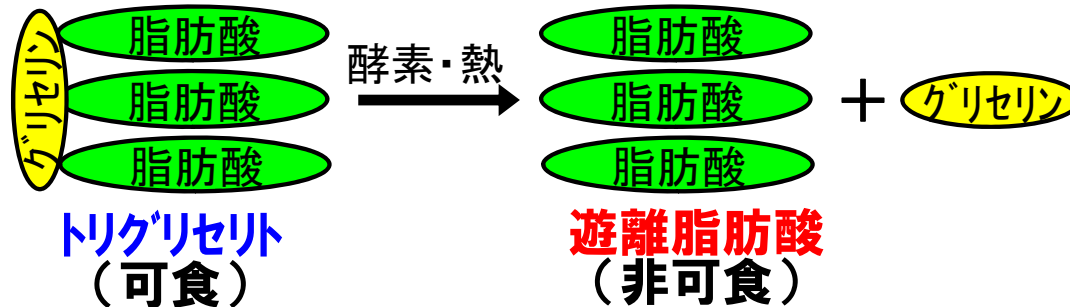
グリセリンはアルカリが混入しているため使えない

現行法の問題点①燃料品質

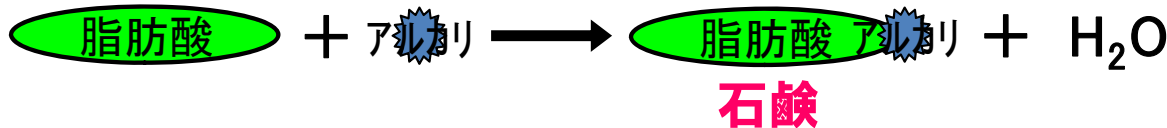


環境に優しいエネルギーにも拘らず普及があまり進まない
⇒ 大きな2つの問題点(燃料品質、原料不足)

原料油 油脂が酵素や熱で分解され遊離脂肪酸となる
⇒ 廃食用油: 遊離脂肪酸を多く含む



石鹼生成反応 触媒アルカリと反応し石鹼生成



燃料相に石鹼やグリセリンが混入、精製操作必須
⇒ 低品質(エンジントラブルの原因)

現行法の問題点②原料不足

廃食油

~~使用回数多
遊離脂肪酸量
>0.5wt%~~

~~一般家庭
から排出~~



使用回数少
遊離脂肪酸量
<0.5wt%

業者から
排出



現行法で利用可能

植物油

米糠



溶剤抽出

脱脂糠

~~原油~~

~~脂肪酸14%
油脂82%~~



脱ガム

脱酸

脱ロウ

脱臭

現行法で
利用可能

食用油

油脂100%

~~脂肪酸油~~

~~脂肪酸95%
油脂5%~~



~~スカム油~~

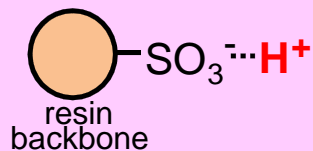
~~脂肪酸60%
油脂30%~~



安価な脂肪酸高含有油を利用不可

<陽イオン交換樹脂>

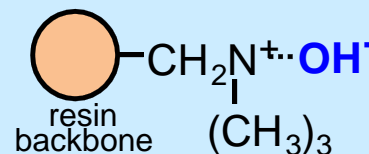
固体酸触媒



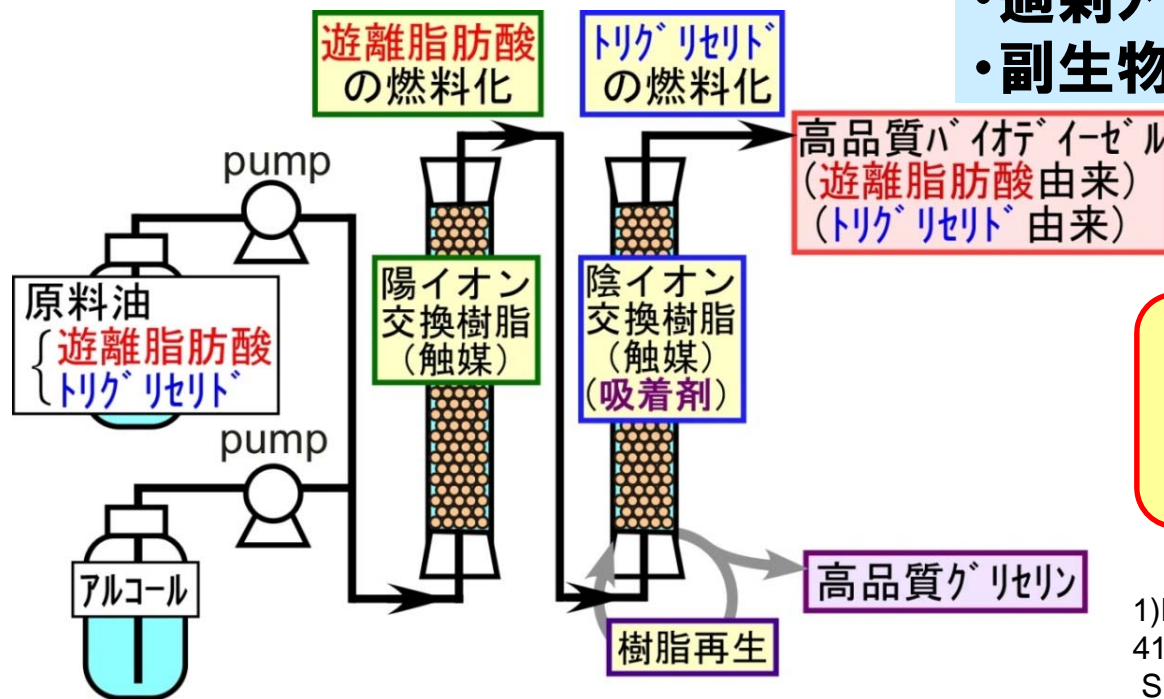
- ・遊離脂肪酸を燃料に完全変換

<陰イオン交換樹脂>

固体アルカリ触媒



- ・トリグリセリドを燃料に完全変換^{1,2)}
- ・石炭の副生なし^{1,2)}
- ・過剰アルコールの添加なし³⁾
- ・副生物グリセリンや油色素を吸着³⁾



樹脂を触媒とした油脂の燃料化の世界初の成功例
⇒ 特許4198663号

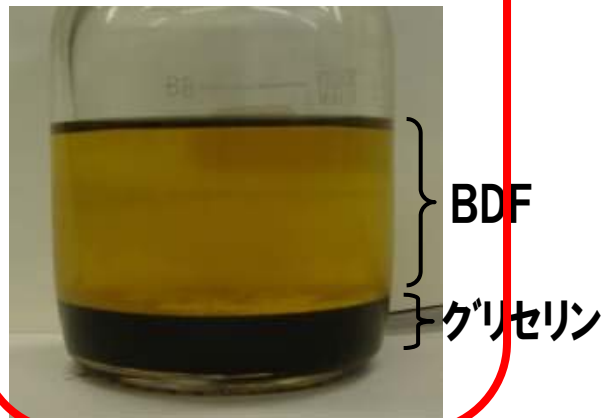
1) N. Shibasaki-Kitakawa et al., *Bioresour. Technol.*, **98**, 416(2007), 2) 特許4198663号(2008.10.10登録), 3) N. Shibasaki-Kitakawa et al., *Bioenerg. Res.*, **4**, 287(2011)

2つの製造法の比較

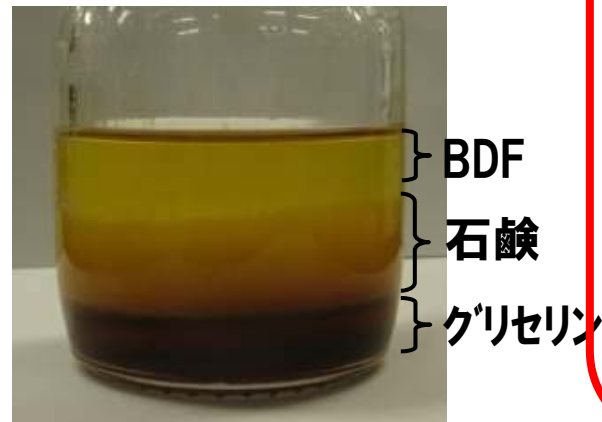


水酸化ナトリウム触媒

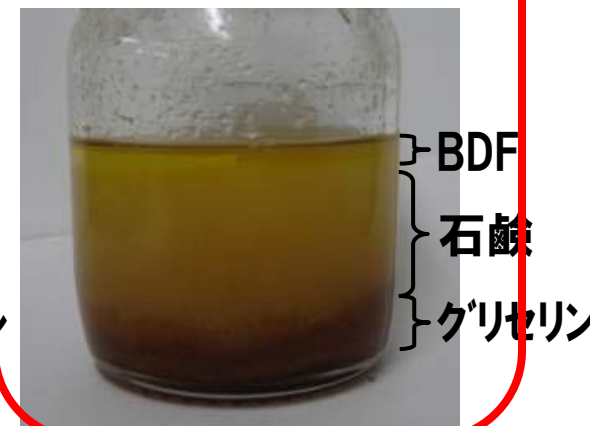
(a) 油脂:メタノール=1:6



(b) 油脂:メタノール=1:3.9

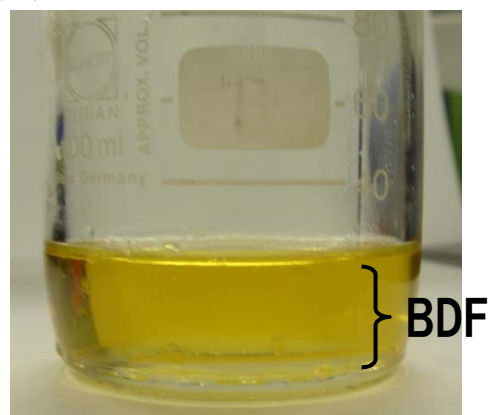


(c) 油脂:メタノール=1:3

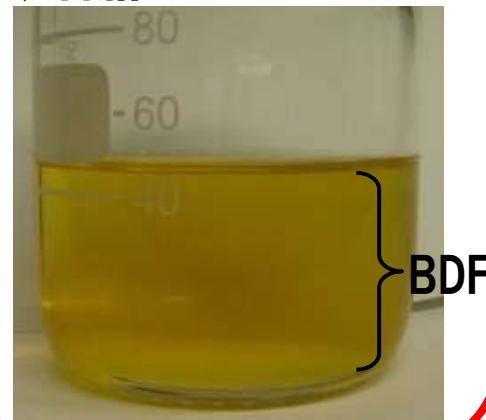


イオン交換樹脂触媒

(a) 油脂:メタノール=1:3.9



(b) 油脂:メタノール=1:3



イオン交換樹脂:

- 石鹸生成なし
- グリセリンや色素が樹脂に吸着し溶液から除去

⇒ 高品質燃料合成可能

2つの製造法で実際に燃料を作ってみよう！

原料：食用油（遊離脂肪酸含有なし）
廃食油（遊離脂肪酸含有量大）
エタノール（バイオマス由来アルコール）

触媒：水酸化ナトリウム（現在の溶ける触媒）
イオン交換樹脂（新しい固体の触媒）

目的：

- 1) 触媒の違いを知ろう！
- 2) 原料の違いを実感しよう！

実験者：各テーブル5人（10テーブル）

実験条件：下の5つの条件、1人が1つ担当

実験番号	触媒	原料油	アルコール	担当者
条件1	樹脂	食用油	エタノール (4g)	
条件2	樹脂	廃食油	エタノール (4g)	
条件3	NaOH	食用油	NaOH (0.3g) 入エタノール (4g)	
条件4	NaOH	廃食油	NaOH (0.3g) 入エタノール (4g)	
条件5	NaOH	廃食油	NaOH (0.3g) 入エタノール (4g) とエタノール (4g)	

①食用油と廃食油の**酸価**（Acid Value：AV値）を測定。
酸価とは**遊離脂肪酸量（石鹼のもと）**の指標で、
この値が高いほど含有量が大きく品質が悪い。

②エタノールのpHを測定。
NaOH触媒は液体に溶けるのに時間がかかるため、
予め大学で溶かしたものを持ってきた。
NaOHが溶けているエタノールはpHが高い。

※どちらも試験紙を用いて測定する。
色によって大まかな値が分かる。

実験手順2)樹脂触媒



11/26

TOHOKU
UNIVERSITY

陰イオン交換樹脂触媒

- ① 食用油、あるいは廃食油26gを、樹脂の入ったガラス瓶の線のところまで加える。

陰イオン交換
樹脂(10g)



食用油or廃食油
(26g)



- ② 低pHのエタノールを、①のガラス瓶に加える

エタノール(4g)



- ③ ふたをしっかりと閉め、液漏れ防止シールを巻いてよく振る

- ④ 50℃に保持した恒温振とう機にセットして、20分反応させる。

陰イオン交換樹脂
+ 廃食油

水酸化ナトリウム触媒

- ①ガラス瓶の線のところまで食用油
あるいは廃食油を26g入れる。
- ②油を入れたガラス瓶に、水酸化ナ
トリウムを溶かした高pHのエタノール
を加える
- ③ふたをしっかりと閉め、液漏れ防止シールを
巻いてよく振る
- ④50℃に保持した恒温振とう機にセットし
て、20分反応させる。

エタノール
水酸化ナトリウム
(4g)



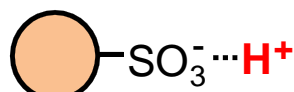
廃食油
(26g)

- 1) 保護めがねと手袋を着用(念のため)
- 2) イオン交換樹脂は臭い(毒性なし、アミン臭)ため匂いを嗅がない
- 3) 油で手がベトつき滑るため、液をこぼしたり、瓶を落とさないようにする

イオン交換樹脂触媒

<陽イオン交換樹脂>

固体酸触媒

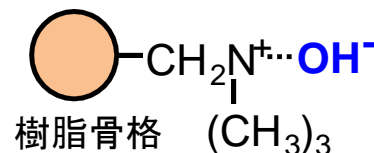


樹脂骨格



<陰イオン交換樹脂>

固体アルカリ触媒



生成物との分離が容易

エステル化反応・エステル交換反応の触媒活性有

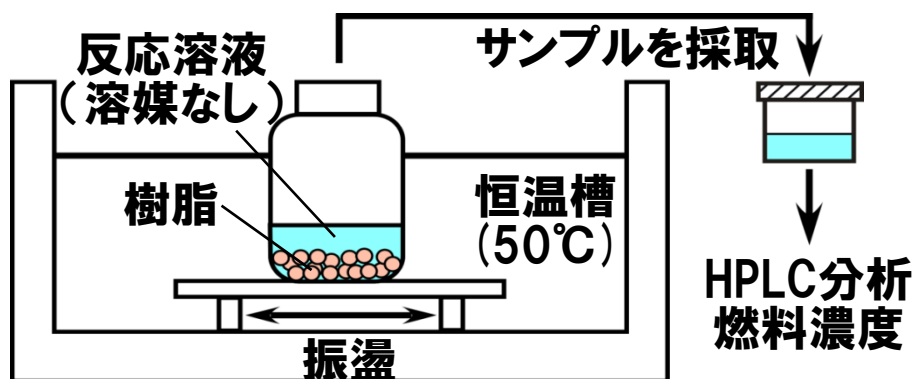
- 水処理など水系での利用が一般的
⇒ 油系での利用に関する知見が少ない
- 陰イオン交換樹脂
⇒ トリグリセリドのエステル交換活性なしと報告³⁾

3) G. Vicente *et al.*, *Bioresour. Technol.*, **92**, 297 (2004)

活性の高い樹脂の探索



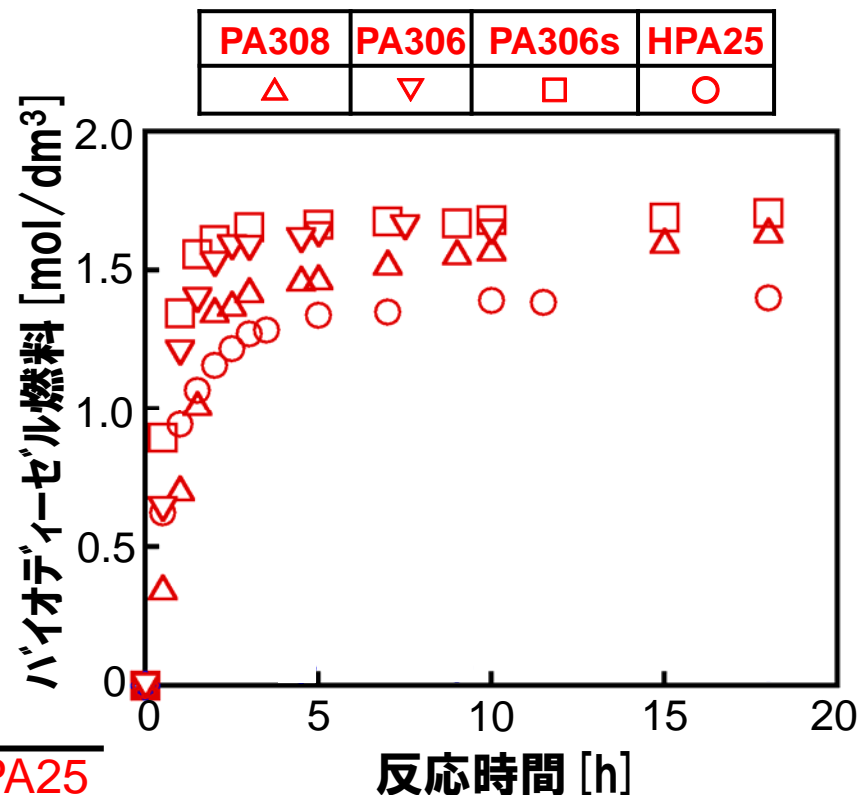
**反応物: 油脂(トリオレイン)
エタノール**



回分実験装置の概略図

実験に使用した樹脂 (三菱化学(株)提供)

Diaion	PA308	PA306	PA306s	HPA25
イオン種	陰イオン	陰イオン	陰イオン	陰イオン
架橋度 [%]	4	3	3	25
粒子直径 [mm]	0.4-0.6	0.4-0.6	0.15-0.25	0.25-
イオン交換容量 [mol/m ³ -resin]	1000	800	800	500



燃料濃度の経時変化

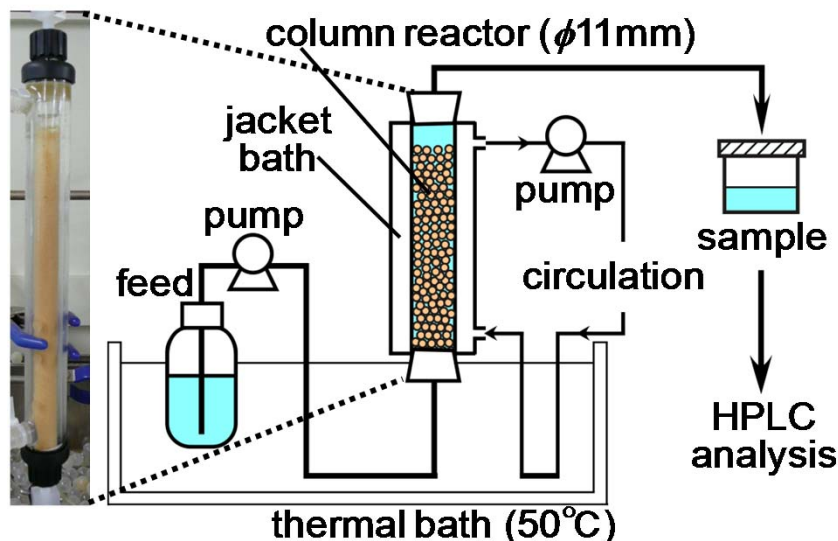
架橋度が低い(網目の大きい)
樹脂の触媒活性が高い
⇒大きな分子が入り易い

連続合成プロセスの構築

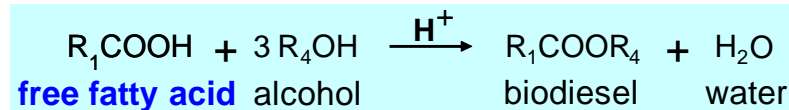


操作条件

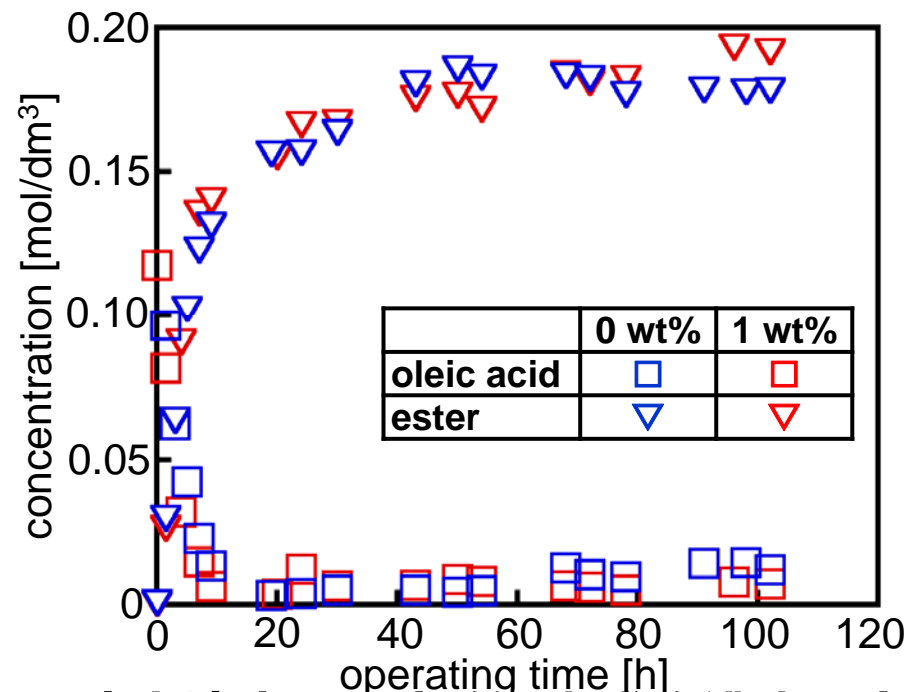
cation-exchange resin	PK208
raw oil	5 wt% oleic acid in triolein
alcohol	ethanol
FFA:alcohol (molar ratio)	1 : 10
water content	0 or 1 wt%



連続システムの概略図



均相触媒：副生水がエステル化を阻害⁴⁾



流出液中の反応物と生成物濃度の変化

- 陽イオン交換樹脂の活性低下なし
- 水による阻害なし ⇒ エステル化が不可逆的に進行

⁴⁾Zhang et al., *Bioresour.*, **99**, 8995(2008)

工業的な装置の開発



17/26

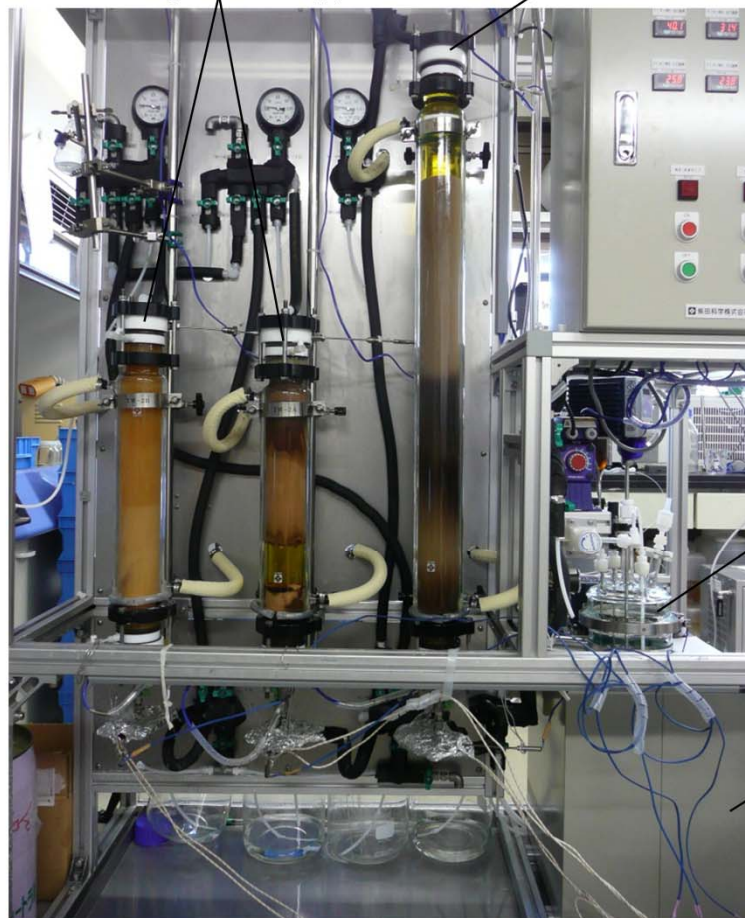
TOHOKU UNIVERSITY

2nd and 3rd water-jacketed columns
($\phi 5\text{cm} \times 50\text{cm}$)
PA306S(各0.6kg)

1st water-jacketed column
($\phi 5\text{cm} \times 100\text{cm}$)
PK208LH(1.4kg)

1st column
cation-exchange resin
($\phi 10\text{cm} \times 100\text{cm}$)

2nd column
anion-exchange resin
($\phi 5\text{cm} \times 50\text{cm}$)



feed tank
water bath

温水循環方式による**トリグリセリド**リッチ油
用ベンチシステム(5L/day)



feed tank
water bath

ヒーター方式による**脂肪酸**リッチ油
用ベンチシステム(5L/day)

全自動運転の大型装置の開発



18/26

TOHOKU UNIVERSITY

〈適用例：ジャトロファ油〉

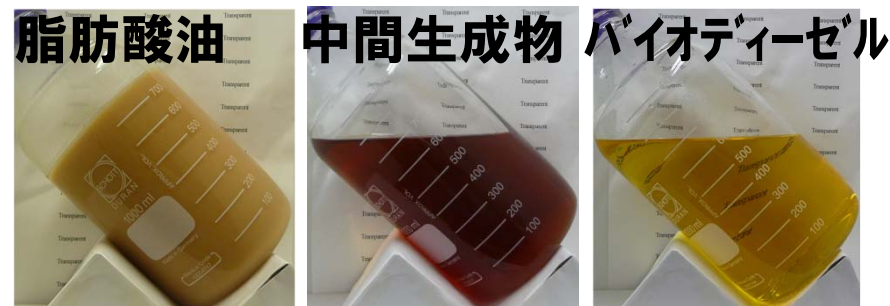
荒地でも生育する非食用油



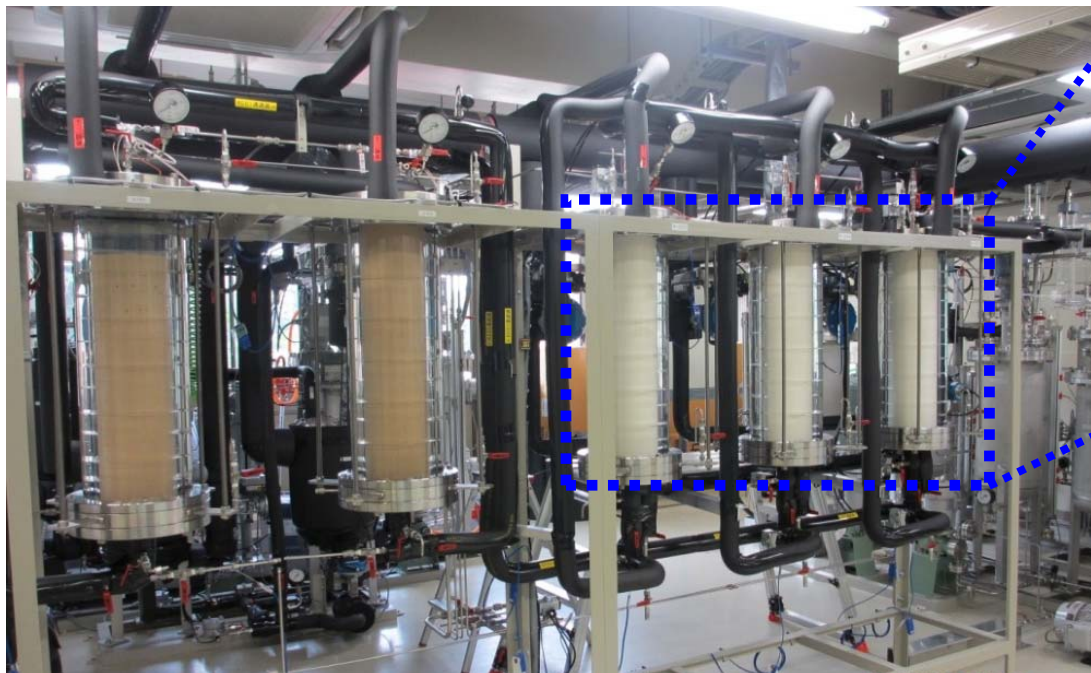
製品の写真(左:バイオディーゼル、右:グリセリン)

〈適用例：脂肪酸油〉

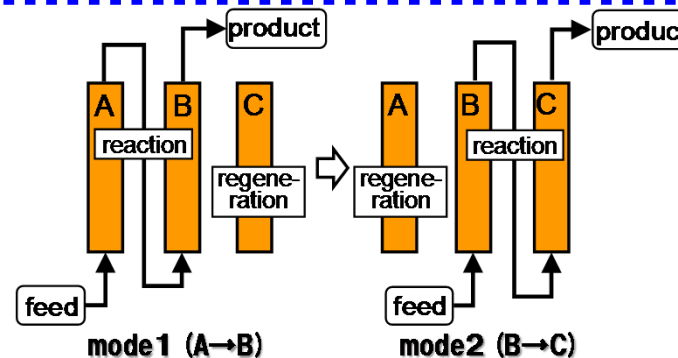
食用油製造時に排出する非食用廃棄油



製品の写真



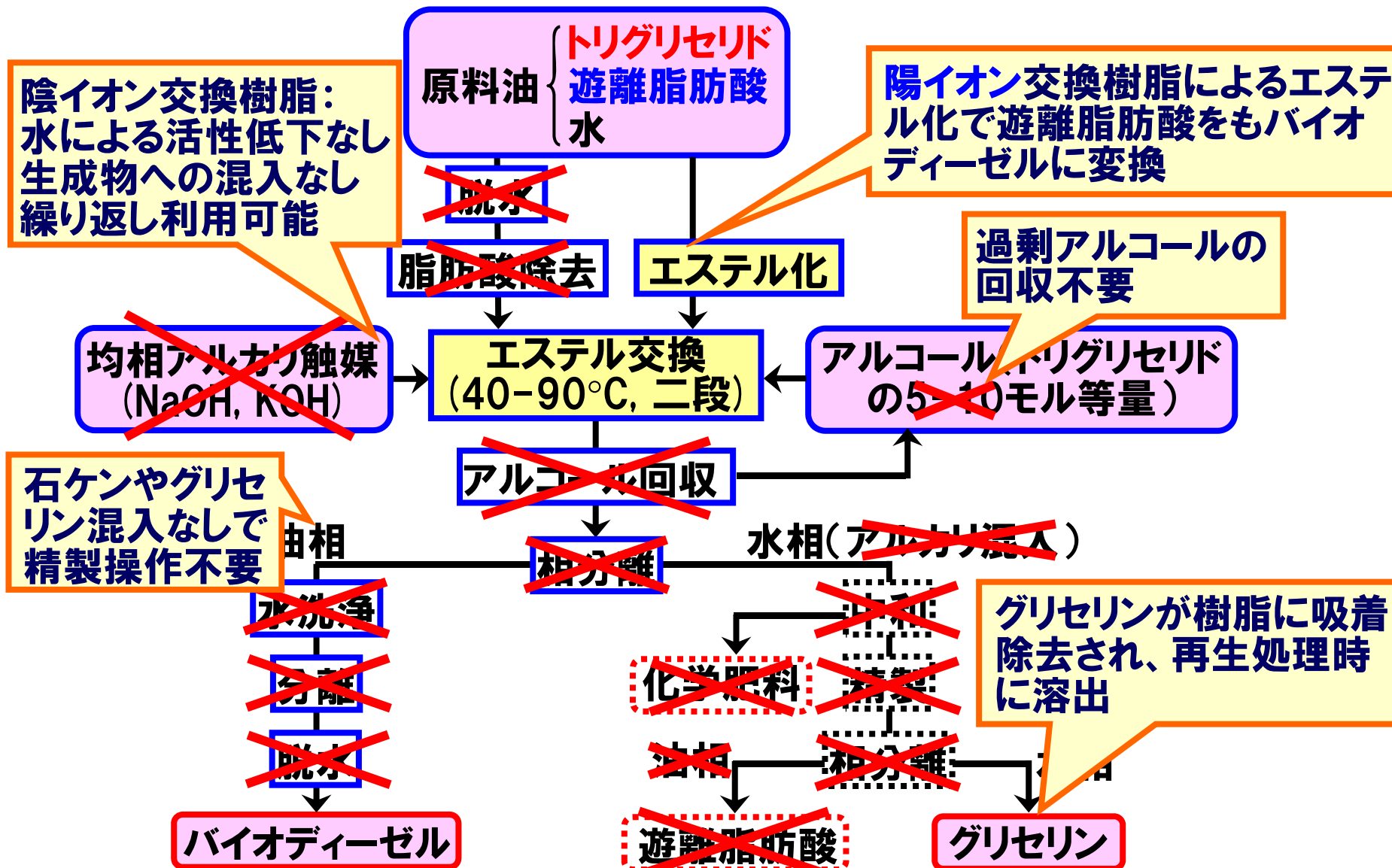
全自動運転のベンチプラント (50L/day)



連続製造・再生システム

- どんな原料油からも全自動で高品質燃料を製造可能
- 溶液リサイクルにより樹脂再生工程の負荷削減

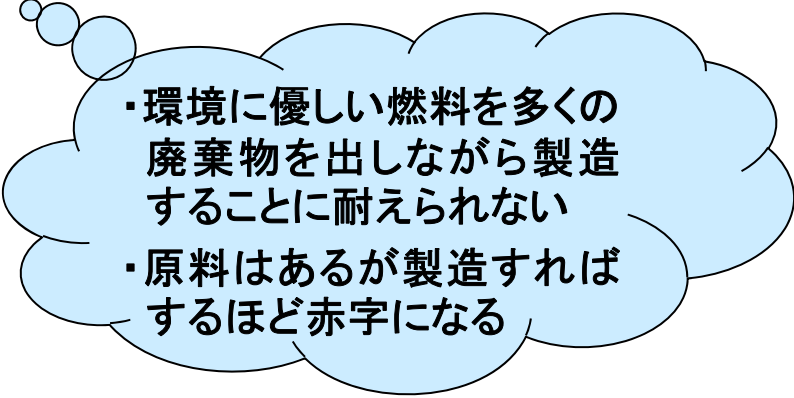
現行法プロセスフローとの比較



均相アルカリ触媒と樹脂触媒のプロセスフローの比較

バイオディーゼル製造事業(NPOこすも)

- 均相アルカリ触媒法が利用(事業者46,製造量9,723kL/年)
- 共通の深刻な問題を抱えており、事業継続を断念する企業も多い
 - 1) 石けんの生成で品質低下
 - 2) 洗浄工程で多量の排水発生
 - 3) 酸価>2の原料を利用不可
 - 4) アルカリ混入グリセリンの廃棄



・環境に優しい燃料を多くの廃棄物を出しながら製造することに耐えられない
・原料はあるが製造すればするほど赤字になる

イオン交換樹脂法(東北大)

- 現行法の問題点を全て解決
 - 燃料製造と樹脂再生をメリーゴーラウンド方式で連続的に行う全自動運転のパイロットプラント完成、安定運転を確認
 - 自動化運転設備が必須で初期導入費が高い
- 国内の少量生産(百~千L/day)の事業者では技術導入困難**

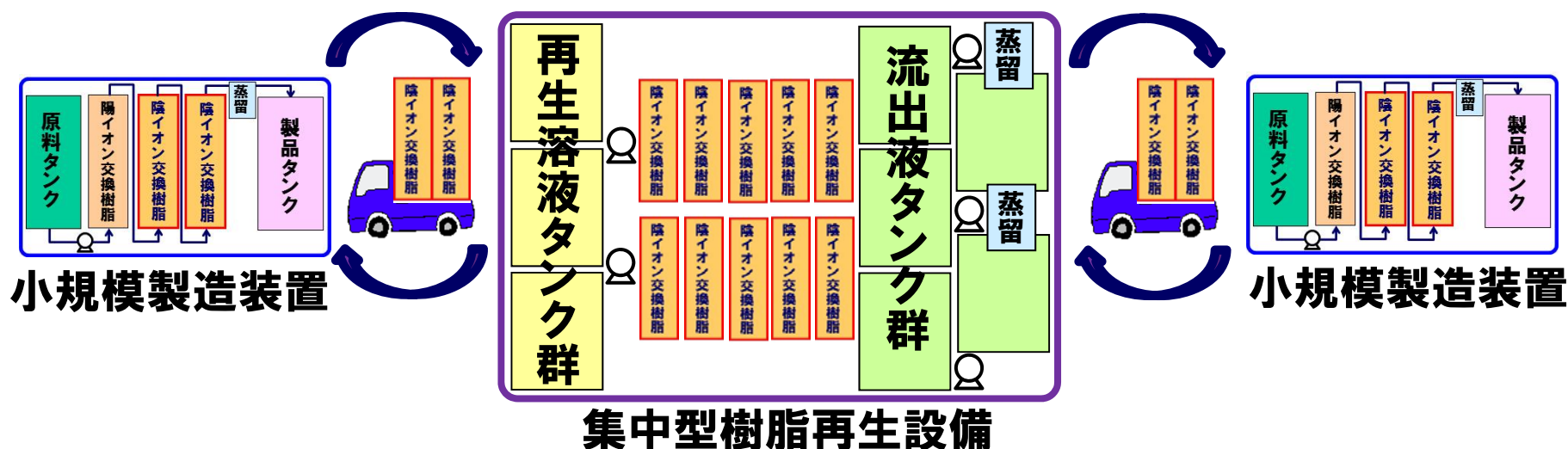
開発の目的

燃料製造と樹脂再生を切り離し

- ・安価で操作が簡単な地域密着型小規模製造装置
- ・樹脂再生に特化させた集中型設備

を個別に開発

国内でも成立する地産地消に適したバイオディーゼル事業の新たな分散型システムを確立



種子島での取り組みの今後



22/26

TOHOKU UNIVERSITY

バイオディーゼル事業の新たな分散型システムの確立

NPOこすも:

小型燃料製造装置・集中型樹脂再生設備

種子島内事業所からの廃食油年間35kLを燃料化

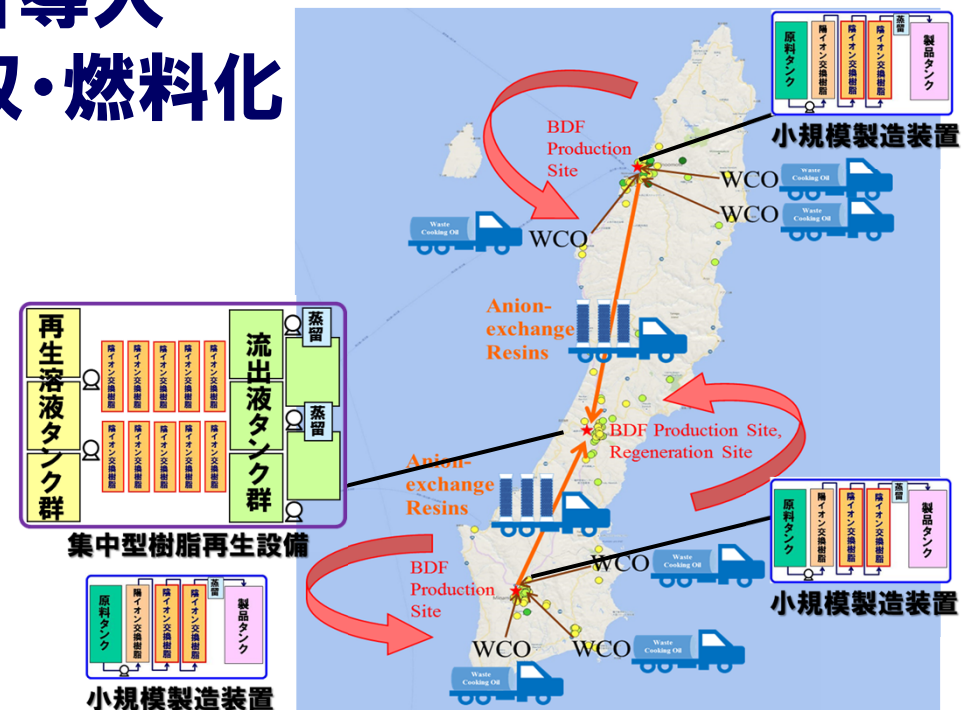
島内に小型製造装置を数台導入

家庭からの廃食油を回収・燃料化

解決課題:

どの程度の家庭からの
廃食油が集まるか？

目標値は使用量の
半分程度(25kL)



結果の考察(原料油の違い)



23/26

TOHOKU
UNIVERSITY

比較①イオン交換樹脂触媒を用いた場合



条件1
(食用油)



条件2
(廃食油)

- 溶液の色は廃食油の方が黄色みを帯びている
- 樹脂の色も廃食油の方が茶褐色化している

⇒廃食油が濃い茶褐色であったためこの色素が樹脂に吸着除去され、溶液の色が薄くなっている

比較②NaOH触媒を用いた場合



条件3
(食用油)



条件4
(廃食油)

- どちらの溶液もドロドロの液体となっている
- 溶液の色は廃食油の方が茶褐色となっている

⇒どちらの油でもバイオディーセル合成反応よりも、石鹼生成反応が優先的に進行したと考えられる

比較③NaOH触媒でアルコール量を変化させた場合



条件4
(エタノール4g)



条件5
(エタノール8g)

- アルコール添加量が多い条件5で溶液が液体となった

⇒アルコール量が多くなると、石鹼生成反応よりもバイオディーゼル合成反応が優先的に進行すると考えられる

比較④イオン交換樹脂触媒とNaOH触媒



条件2
(廃食油)



条件4
(廃食油)

- イオン交換樹脂触媒では、アルコールを多く添加せずに廃食油からもバイオディーゼルが合成できる
- 廃食油の茶褐色色素が吸着除去されるため、色がきれいになる

⇒イオン交換樹脂は石鹼生成反応を生じない、色素除去能もある

- ① 配布された条件2で十分に反応させたサンプルと、1時間反応させたサンプルの違いを観察する。
- ② 十分に反応させたサンプル瓶のふたを開け、ろ布(ナイロンメッシュ)をかぶせて輪ゴムでしっかり止める。
- ③ 空のサンプル瓶に、合成したバイオディーゼルを空のサンプル瓶に移す。

- 固定触媒の分離のし易さを実感
 - 副生グリセリンが存在しないことも確認
- ⇒イオン交換樹脂はグリセリンや水など副生物の除去能もある

ご清聴・ご参加どうもありがとうございました。

**今後とも、ご理解・ご協力
お願い致します。**