

バイオメタノールを活用したバイオディーゼル燃料製造の検討 (その2)

富永 勇太、船越 章裕、古賀 康裕、山内 康生

Examination of promotion the Biodiesel fuel using Biomethanol (2)

Yuta Tominaga, Akihiro Funagoshi, Yasuhiro Koga, Yasuo Yamauchi

Key words: biodiesel fuel, biomethanol, glycerin

キーワード：バイオディーゼル燃料、バイオメタノール、グリセリン

はじめに

バイオディーゼル燃料 (Biodiesel Fuel、以下「BDF」という) とは、菜種油等の植物油、廃食用油を原料として製造されたディーゼル燃料である。植物由来の燃料は、植物の成長過程で光合成により大気中の二酸化炭素を吸収するため、燃焼しても二酸化炭素濃度は増えず (カーボンニュートラル)、化石燃料である軽油等のディーゼル燃料を代替できるのが特徴である。

近年、二酸化炭素排出量の削減を目的として、BDF が注目を集めている。欧米では植物油の新油から製造されているが、我が国では地球温暖化対策だけでなく、循環型社会の形成の観点からも、植物油等の廃食用油を原料として製造し、ディーゼル車などに使用する様々な取り組みが全国各地で行われている。本県においても、2005年度から障がい者授産施設で製造に取り組み始めており、2015年度現在では把握できているところだけでも、14カ所で製造が行われている。

しかし、現在廃食用油から BDF を製造する際に使用するメタノールは一般的に工業用メタノール、つまり化石燃料由来のものであり、これによって製造された BDF は厳密にはカーボンニュートラルとはいえない。これは本県でも同様である。よりカーボンニュートラルな BDF を製造するには、化石燃料由来のメタノールの代わりに、生物体由来のバイオメタノールを使用する必要がある。

県内においては近年、木屑等を無酸素状態で加熱した際に生じる可燃性ガスからメタノールを製造するバイオメタノール製造装置の開発が県内企業において進んでおり、実用化されてい

る。しかし、工業用メタノールの純度が 99.9% であるのに対し、このバイオメタノールの純度は 95% 程度 (残り 5% はほとんど水分) であり、従来の BDF 製造方法では、品質の良い BDF を製造することは難しいと考えられる。

2014 年度にバイオメタノールを用いた BDF 製造試験を実施し、バイオメタノール量と触媒 (KOH) 量を従来の製造時より増やすことで、良好な品質の BDF を製造できることを見出した。今回はその結果を用いて、県内の BDF 製造者にバイオメタノールを使用してもらい、実際の製造スケールでの BDF 製造試験を実施した。また、BDF 製造の際に副生するグリセリンについても、現在産業廃棄物として処理していることから、有効活用の手法を検討した。

材料及び方法

製造試験は、県内の BDF 製造者のうち 1 バッチ 100 L 規模の製造装置を有する 3 者に協力していただき実施した。

バイオメタノールは県内で唯一製造を行っている企業のものを用いた。触媒である水酸化カリウム (KOH) には、協力いただいた BDF 製造者で使用しているものを用いた。原料である廃食用油についても、各 BDF 製造者で回収しているものを使用した。

製造した BDF の品質については、動粘度により簡易的に判断できることがこれまでの分析結果より分かっている²⁾ため、製造後は動粘度を測定した。製造試験がすべて終了した後、ガス

クロマトグラフィーにより、BDFの主成分である脂肪酸メチルエステル（FAME）含有量を測定し、品質を評価した。

分析方法

動粘度の測定は、日本工業規格 JIS K2283「原油及び石油製品—密度試験方法」に基づいて、キャノンフェンスケ粘度計（粘度計番号 75）を用いて測定した。試料を恒温槽で 40℃に保持し、一定量の試料が粘度計の毛細管を流出する時間を測定し、これに粘度計定数を乗じて求めた。

FAME 含有量の測定は、欧州規格 EN14103「Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents」に基づき、ガスクロマトグラフ(株式会社島津製作所、GC-2010Plus、FID)を用いて行った。試料に内部標準物質 (I.S.) としてヘプタデカン酸メチルのヘプタン溶液 (10 mg/mL)を添加して分析を行った。図 1 に FAME 分析で得られるクロマトグラムの一例を示す。FAME は、炭素数 14 から 24 までの FAME 成分の面積値の合計より求めた。分析条件は次のとおり。

- カラム：BD-EN14103 (内径 0.32 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm、Agilent 社製)
- カラム温度：150℃ (1 min) →5℃/min→240℃ (6 min)
- 注入口温度：250℃、検出器温度：250℃
- キャリアガス：ヘリウム
- 注入量：1 μL

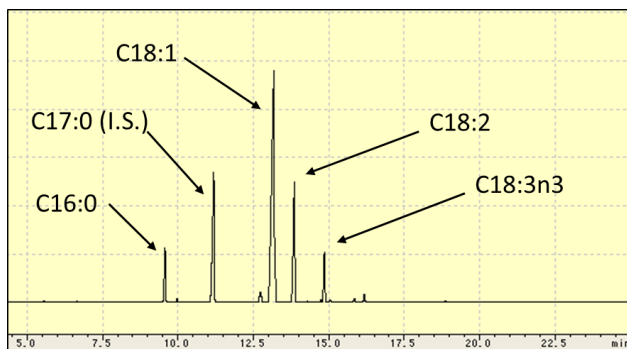


図 1 FAME 分析クロマトグラムの一例

結果及び考察

1 バイオメタノールを用いた BDF 製造試験
 県内 BDF 製造者 3 者に協力いただき、バイオメタノールを用いた BDF 製造試験を実施した。

2014 年度製造試験の結果より、廃食用油量 100 L に対し、バイオメタノール量を 25 L、KOH 量を 1.5 kg を基本として、製造を行った。製造工程については製造者ごとに異なる部分はあるが、大まかなフローは図 2 のとおりである。

以下の表 1 に、製造者ごとの製造試験における製造条件と品質分析結果を示す。A 社、B 社、C 社とも第 1 回目の製造試験は同一の条件で行った。反応工程を 2 段階とし、1 回目の反応でメタノール：KOH=20 L：1.2 kg を投入し、副生したグリセリンを排出したのち、2 回目の反応でメタノール：KOH=5 L：0.3 kg を投入した。A 社では、問題なく BDF を製造でき、その品質も FAME 含有量が 92%と良好であった。一方で B 社と C 社においては、2 回目の反応後にグリセリンが分離せず、その後の洗浄工程で乳化してしまい、BDF が得られなかった。B 社分については、一部分離した BDF を実験室で精製し、参考値として FAME 含有量が 93%であることを確認した。B 社、C 社では原料の廃食用油の酸化度が比較的 low、1 回目の反応工程でほぼ反応が進み切ってしまったため、2 回目の反応工程でグリセリンが分離しなかったのではないかと考えられる。

第 1 回目の製造試験の結果を踏まえ、B 社と C 社において、第 2 回・第 3 回の製造試験を実施した。2 段階反応で BDF がうまく製造できなかったため、反応工程は 1 段階とした。B 社では、第 2 回より第 3 回での反応剤の量を減らしており、いずれも FAME 含有量 90%を超えているものの、反応剤が減ることで BDF の品質も若干落ちることが示唆された。また、B 社の第 3 回目と C 社の第 3 回目を比較すると、製造条件は同じであるが、精製した BDF の品質は C 社

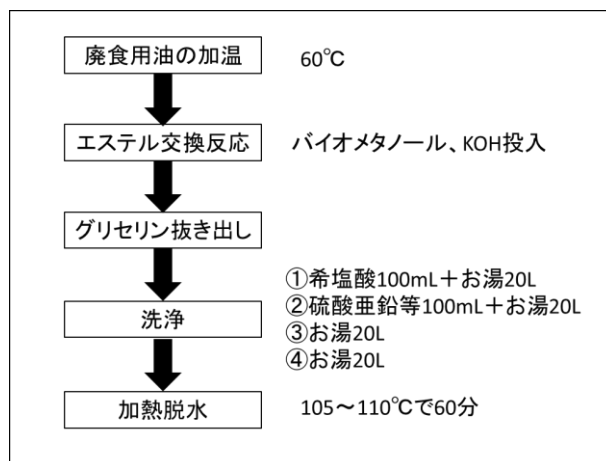


図 2 BDF 製造工程フロー

表1 BDF 製造者ごとの製造条件と品質分析結果

製造条件 (廃食用油量はすべて 100 L)				品質分析結果	
製造者	メタノール量 (L)	KOH 量 (kg)	その他 条件	動粘度 (mm ² /s)	FAME 含有量 (%)
A 社 第 1 回	25	1.5	酸化度 2.5 2 段階反応	4.6	92
B 社 第 1 回	25	1.5	酸化度 2.0 2 段階反応	4.5 (参考)	93 (参考)
B 社 第 2 回	25	1.5	酸化度 2.0 1 段階反応	4.5	92
B 社 第 3 回	20	1.2	酸化度 2.0 1 段階反応	4.7	90
C 社 第 1 回	25	1.5	酸化度 0 2 段階反応	-	-
C 社 第 2 回	20	1.2	酸化度 0 1 段階反応	4.6	93
C 社 第 3 回	20	1.2	酸化度 0 1 段階反応	4.7	92

のほうが良い結果を示した。廃食用油の酸化度が B 社より C 社が低かったため、同じ量の反応剤を加えたときに、より反応が進みやすかったものと考えられる。

今回の BDF 製造試験では、廃食用油 100 L に対して少なくともバイオメタノールを 20 L、KOH を 1.2 kg 加えることで、良好な品質の BDF を製造できたが、より詳細な製造条件の検討には、廃食用油の酸化度を考慮し、加える反応剤の量を変えなければならないことが示唆された。

2 副生グリセリンの利活用検討

(1) 堆肥への混合

BDF 製造時に副生するグリセリンについては、産業廃棄物として処理されているため、利活用手法として堆肥への混合を検討した。

発酵途中の堆肥 10 m³ に、グリセリン 500 L (割合として 5%) 及び 1000 L (割合として 10%) の 2 パターンで混合し、定期的に切返しを行いながら 2 ヶ月間発酵させた。得られた堆肥の窒素全量、りん酸全量について、肥料分析により測定を行った。5% 混合堆肥の窒素全量は 0.79

wt%、りん酸全量は 0.83 wt% であった。また、10% 混合堆肥の窒素全量は 0.84 wt%、りん酸全量は 0.94 wt% であった。今後、加里全量などにより詳細な成分分析を実施する予定である。

(2) グリセリンの発熱量、灰分測定

副生グリセリンをボイラー燃料として使用することを想定し、発熱量と灰分の測定を行った。測定の結果、発熱量は 25780 J/g で、灯油の半分程度であった。また、灰分は 6.1% であった。

3 今後の予定

県内の BDF 製造者にバイオメタノールをさらに使用してもらうため、今回協力いただいた 3 者のほかに 2 者程度バイオメタノールを使用して BDF 製造を行ってもらい、品質確認分析を実施する。

副生グリセリンの利活用については、堆肥への混合割合を 15% として実施し、混合できるグリセリン量の上限を調査する。また、ボイラー燃料などの使用事例についても調査を行う。

謝 辞

バイオメタノールを用いた BDF 製造試験において、協力していただいた（有）アグリサポートの菖蒲氏、エコパーク論所原の本多氏、ウエルカム社瑞穂の稲田氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 池上詢：バイオディーゼルハンドブック～地球温暖化の防止と循環型社会の形成に向けて～,日報出版株式会社,(2008)
- 2) 長崎県バイオディーゼル燃料普及促進研究会：長崎県におけるバイオディーゼル燃料の普及促進に向けた手引き,(2012)