

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20310044

研究課題名(和文)水使用量を1,800分の1にするバイオディーゼル燃料の精製技術

研究課題名(英文)Purification of crude biodiesel fuel by emulsification/demulsification

研究代表者

高梨 啓和 (TAKANASHI HIROKAZU)

鹿児島大学・理工学研究科(工学系)・准教授

研究者番号：40274740

研究成果の概要(和文)：アルカリ触媒を用いて植物油脂からバイオディーゼル燃料(BDF)を合成する際に含まれるアルカリ金属を抽出するために必要な水の量を、理論的・実験的に求めた。その結果、石鹼として存在しているアルカリ金属を抽出する際にゲル化しない量の水を用いれば、自動車燃料-混合用脂肪酸メチルエステル規格である JIS K 2390 を満たせることが明らかになった。必要な水の量は、脂肪酸塩の種類、水洗前の石鹼濃度と抽出温度により異なる。例えば、オレイン酸メチル中のオレイン酸カリウムを 353 K で抽出する場合、初濃度が 35 mg-K/kg であれば 0.16%の水で精製可能であった。これは、既存技術における最大水使用量を 300%とした場合の 1,875 分の 1 である。

研究成果の概要(英文)：The amount of water needed to purify crude biodiesel fuel (BDF), which was synthesized using alkali catalysts, was studied experimentally and theoretically. It depended on the species of soap, the initial concentration of alkali metal and the extraction temperature. For example, 35 mg-K/kg of potassium oleate can be extracted at 353 K from methyl oleate using 0.16 % of water, which is one 1,875th of water amount in a conventional purification process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度			
2007年度			
2008年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2009年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2010年度	3,300,000	990,000	4,290,000
総計	11,700,000	3,510,000	15,210,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：省資源技術、バイオディーゼル燃料(BDF)

1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化防止やエネルギー安定供給の観点から、再生可能な資源・エネルギーの利活用に注目が集まっている。その中の1つに、植物油脂から製造され、ディーゼルエンジンの燃料として利用可能なバイオディ

ーゼル燃料(Biodiesel fuel: BDF)が挙げられる。植物油からBDFを製造する反応はすでに確立されており、世界各国で30万トン/年程度の生産規模の実機が数多く稼働している。しかし、BDFを製造する際には、触媒等の不純物を除去する目的でBDFの水洗が

行われており、製造される BDF の 50~300% 程度の廃水が発生している。水資源の節約や、排水処理にかかるコスト・エネルギーの削減のため、水洗に必要な水量を削減することは有意義である。

このため、水洗に代わる不純物除去技術として、膜分離や吸着分離により不純物を除去する研究が近年進められている。しかし、処理のコストや安定性、処理速度などの問題から実用化が十分に進んでいるとは言い難い。

著者らは、乳化・解乳化技術に基づいた粗製 BDF (合成後の副資材や触媒などを多く含む BDF) の精製技術を検討してきた。本技術は、既往の水洗処理技術と同様に、BDF 相から水相に不純物を抽出することを原理としている。既往の水洗方法では、BDF 合成反応において副生する脂肪酸カリウム (カリウム石鹼) や脂肪酸ナトリウム (ナトリウム石鹼) の界面活性作用により、少量の水で水洗した場合には乳化してしまい、精製が不可能になる。このため、大量の水を加えて界面活性剤の濃度を低下させることによって乳化を防止していると考えられる。これに対して本技術では、積極的に乳化させ、広い油水界面を用いて不純物を迅速に抽出した後、解乳化処理を行うことによって高速、省エネ型かつ節水型の技術 (乳化・解乳化技術) の確立を目指している。

2. 研究の目的

本乳化・解乳化技術を多くの実サンプルに適用したところ、少なくとも BDF の 3% 程度の水使用量で十分な精製が可能ながことが明らかになっている。しかし、現在の水使用量は経験的に決められており、十分な分配平衡データなどに基づいた水使用量の算出は行われていない。そこで本研究では、分配平衡データなどに基づいて水使用量を実験的に求め、既往の水洗処理技術と比較して水使用量を理論的に 1,800 分の 1 に削減可能なことを示すことを目的とした。

3. 研究の方法

水酸化カリウムまたはナトリウムメトキシドを触媒として、2 段階反応により菜種油 (新油) から BDF を合成した。また、BDF のモデル物質としてオレイン酸メチル、BDF 中のアルカリ金属不純物のモデル物質としてオレイン酸カリウムまたはオレイン酸ナトリウムを用いた。BDF またはオレイン酸メチル中のメタノールおよびグリセリンの濃度は、四重極型 GC/MS を用いて分析した。カリウムまたはナトリウムの濃度は、フレイム原子吸光分光光度計を用いて、水分はカールフィッシャー水分計 (容量滴定法) を用いて分析した。

4. 研究成果

(1) オレイン酸メチルに対するオレイン酸カリウムおよびオレイン酸ナトリウムの溶解度

精製に必要な水添加量を求める際、粗製 BDF 中のアルカリ金属濃度が重要となる。粗製 BDF 中のアルカリ金属濃度は、BDF の成分である高級脂肪酸メチルエステルに対する高級脂肪酸塩の溶解度で決定されると仮定した。そこで、文献調査により溶解度を検討したが、有用な情報は得られなかった。このため、BDF のモデル物質であるオレイン酸メチルに対するオレイン酸ナトリウムおよびオレイン酸カリウムの溶解度を実験的に求めた。その結果、両物質ともオレイン酸メチルにはほとんど溶解しないことが明らかとなった。

本研究で得られた溶解度は、粗製 BDF 中のアルカリ金属濃度と数百 ppm 程度の大きな差異が認められる。これは、粗製 BDF 中に共存するグリセリン液滴およびメタノールの影響と考えられる。実験的に確認したところ、グリセリンとオレイン酸カリウムやオレイン酸ナトリウムは相互溶解した。このため、粗製 BDF 中に分散しているグリセリン液滴中にはカリウム石鹼などのアルカリ金属分が含まれていると考えられる。これを確認するために、合成直後のグリセリン液滴を含む BDF を室温で放置したところ、放置時間とともに BDF 中のグリセリン濃度およびアルカリ金属濃度が減少することが確認された。また、グリセリンの除去率とアルカリ金属の除去率の間により相関関係が認められた。さらに、分離されたグリセリン中には、高濃度のアルカリ金属が含まれていることが確認された。以上のことから、石鹼の溶解度と粗製 BDF 中のアルカリ金属濃度から求めた石鹼濃度との間に数百 ppm 程度の大きな差異が認められる原因の 1 つとして、グリセリン液滴の存在を挙げることができる。

本研究では、サンプルをメタノールで希釈した後に粗製 BDF 中のアルカリ金属濃度を測定した。このため、グリセリン液滴中に分散しているアルカリ金属を含めて濃度を測定していると考えられる。公定法でも、グリセリン液滴中に存在しているアルカリ金属を含めた濃度を測定していると考えられる。

メタノールが共存することにより、オレイン酸メチルに対するカリウム石鹼などの溶解度が上昇すると考えられる。これを確認するために、オレイン酸メチル中にメタノールを共存させた状態でオレイン酸カリウムまたはオレイン酸ナトリウムを溶解させたところ、大きな溶解度を得た。その後、共存メタノールを減圧しながら除去したところ、石鹼と考えられる物質が析出した。析出した物質を遠心分離により除去した後にアルカリ

金属濃度を測定したところ、アルカリ金属濃度が低下することが確認された。

また、菜種油から合成した粗製 BDF 中に含まれるメタノールを同様に除去し、生成したゲル状物質の組成を FTIR、¹H-NMR、四重極型 GC/MS、フレイム原子吸光分光光度計、カールフィッシャー水分計、GPC を用いて分析したところ、メチルエステル、石鹼、メタノール、グリセリン、水の混合物であることが確認された。

以上より、合成直後の BDF 中に含まれるアルカリ金属濃度は、共存するメタノールおよび分散しているグリセリン液滴の濃度に依存することが示唆された。

(2) オレイン酸メチル水系におけるナトリウムイオンおよびカリウムイオンの分配平衡

ナトリウム分およびカリウム分として、オレイン酸ナトリウムおよびオレイン酸カリウムを用い、分配平衡を測定した。様々な実験条件・分析条件で測定を試みたが、良好な平衡関係を見出すことができなかった。そこで、水相と接触させた後のオレイン酸メチル相を顕微鏡観察したところ、解乳化が不十分であり水滴が確認された。このため、良好な平衡関係を見出すことができなかったのは、オレイン酸メチル相中に水滴が分散しており、水滴中に含まれるナトリウム分やカリウム分の濃度がオレイン酸メチル相中の濃度となって測定されていることが原因と考えられた。このため、遠心分離により 1 μ m 以上の水滴を除去してオレイン酸メチル相中のアルカリ金属濃度を測定したところ、検出限界以下であった。また、遠心分離条件を変化させることによってオレイン酸メチル相中に残存している水分量を変化させ、カールフィッシャー水分計で測定した水分量とアルカリ金属濃度との関係を検討した。その結果、よい比例関係を見出すことができた。また、分離された水相中のアルカリ金属濃度とオレイン酸メチル相中に残存している水滴量からオレイン酸メチル相中のアルカリ金属濃度を算出して実測値と比較したところ、よい一致が確認された。

以上から、分配平衡ではなく水滴の残存量から粗製 BDF の水洗に必要な水量を検討可能なことが明らかとなった。

(3) 必要水量

粗製 BDF から共存するメタノールを除去し、水洗した後に、自動車燃料-混合用脂肪酸メチルエステル規格である JIS K 2390 を満たすのに必要な除去率で水滴を除去すればアルカリ金属を除去できることが明らかになった。しかし、石鹼である脂肪酸ナトリウムや脂肪酸カリウムは、高濃度かつ低温の条件

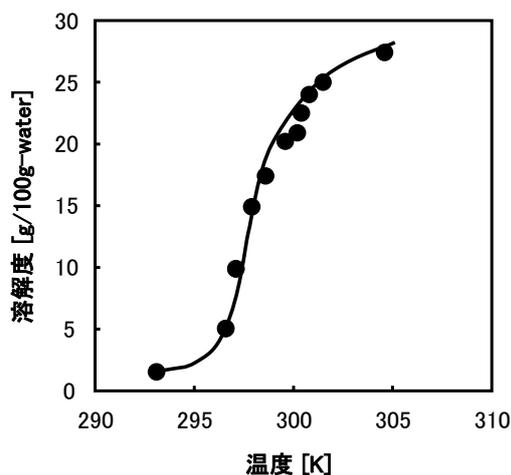


図1 オレイン酸ナトリウムの水溶解度に対する温度影響

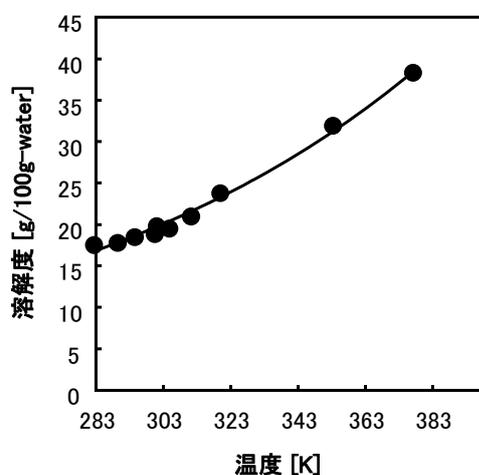


図2 オレイン酸カリウムの水溶解度に対する温度影響

によりゲル化することが一般的に知られている。多くの精製実験を実施した結果、目視によりゲル状物質の生成が確認された際には3%の水を添加しても規格を満たすことができなかった。これは、ゲル状物質の分離が困難なためと考えられる。そこで、ゲル状物質を生成しない条件の検討を行った。

オレイン酸ナトリウムおよびオレイン酸カリウムの溶解度の温度依存性を文献調査¹⁾、²⁾し、回帰曲線を求めたところ、図1および図2のようになった。求めた回帰曲線より、ゲル状物質の生成を回避するために必要な水量を求めたところ、図3および図4に示す結果となった。オレイン酸ナトリウムの溶解度に対する温度の影響は、298 K 付近を境に大きく変化し、ゲル化を回避するために必要な水量が大きく異なった。一方、オレイン酸カリウムについては、調査した温度範囲である 283~378 K において比較的影響が小さかった。

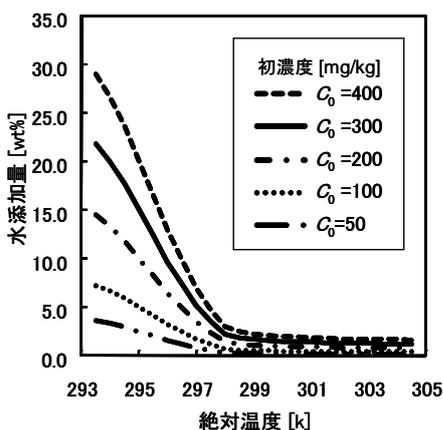


図3 オレイン酸ナトリウムがゲル化しない水添加量と温度の関係

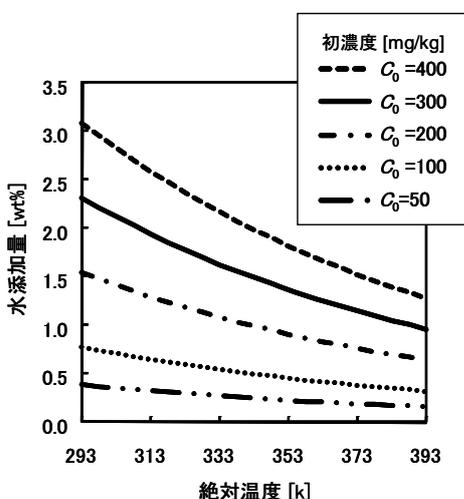


図4 オレイン酸カリウムがゲル化しない水添加量と温度の関係

菜種油から合成した粗製BDFに含まれるアルカリ金属濃度を減少させる前処理方法を検討したところ、乳化前のアルカリ金属濃度は35 mg/kg程度まで低下させることが可能であった。そこで、オレイン酸メチル中に含まれる35 mg/kgのオレイン酸カリウムを353 Kで抽出し、JIS K 2390におけるアルカリ金属濃度の基準値を満たすに必要な洗浄水量を求めたところ、0.16%であった。この水量は、既存技術における最大水使用量である300%の1,875分の1である。したがって、本研究の目的を達成したと判断した。

引用文献

- (1) VOLD R. D., *The Journal of Physical Chemistry*, **43** (9), 1213-1231 (1939).
- (2) McBAIN J. D. and SIERICHS W. C., *The Journal of the American Oil Chemist's Society*, **25** (6), 221-225 (1948).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計10件)

- ① Takami KAI, Yuko MATAKI, Tsutomu NAKAZATO and Hirokazu TAKANASHI, Reaction Conditions of Two-Step Batch Operation for Biodiesel Fuel Production from Used Vegetable Oils, *J. Applied Science*, **10**(12), 1171-1175, June 2010. 査読有り

[学会発表] (計53件)

- ①久保亮二、高梨啓和、中島常憲、大木 章、甲斐敬美、舟川知也、伊庭 誠、丸山守人、電場を利用した粗製バイオディーゼル燃料の精製、化学工学会第76年会、2011. 3. 22、東京農業工業大学

[図書] (計1件)

- ①上村 芳三、甲斐 敬美、木下 英二、高梨 啓和、浜崎 和則、バイオディーゼル—その意義と活用—、2008. 11. 5、(株)鹿児島TLO、鹿児島 p21-28

[産業財産権]

○取得状況 (計1件)

- ①名称：バイオディーゼル燃料の精製方法
発明者：高梨 啓和
権利者：国立大学法人鹿児島大学
種類：特許
番号：2007-503723
取得年月日：2010年12月24日登録
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高梨 啓和 (TAKANASHI HIROKAZU)
鹿児島大学・理工学研究科 (工学系)・准教授
研究者番号：40274740

(2) 研究分担者

大木 章 (OHKI AKIRA)
鹿児島大学・理工学研究科 (工学系)・教授
研究者番号：20127989
中島 常憲 (NAKAJIMA TSUNENORI)
鹿児島大学・理工学研究科 (工学系)・助教
研究者番号：70284908