

## H121

## イオン交換樹脂触媒法による廃食油からの高純度バイオディーゼル燃料生産

(東北大・工)○(正)北川尚美\*・(学)辻 崇裕・(正)久保正樹・(正)米本年邦

【緒言】陰イオン交換樹脂は、バイオディーゼル燃料(BDF)を合成するエステル交換反応の高い触媒活性を有する<sup>1)</sup>。また、樹脂は、原料油中に不純物として含まれる遊離脂肪酸(FFA)とのケン化反応を生じず、代わりに(1)式で溶液中からFFAを吸着除去できる<sup>2)</sup>。また、原料油の色素成分も除去できるため、透明度の高いBDFとグリセリンが得られる<sup>3)</sup>。さらに、アルコールの過剰添加なしに転化率100%を達成できる<sup>3)</sup>。これらの樹脂の触媒活性と吸着特性を適切に利用することで、原料の前処理や生成物の精製処理なしに高純度BDFを連続合成できる可能性がある。本研究では、廃食油とメタノールの混合液を前処理なしに樹脂充填塔に供給することで連続BDF合成実験を行い、流出液の燃料組成を検討した。

【実験】原料には、松戸市より提供された廃食油(酸価1程度)を用い、メタノールとのモル比を3.5:1とした。このモル比条件で反応液は均一相となる。樹脂には、三菱化学(株)より提供されたDiaionPA306SをOH型として用いた。連続実験は、内径5cm、高さ50cmの恒温ジャケット付カラムに630gの樹脂を充填し、これを50℃に保持し、反応液を120cm<sup>3</sup>/hで供給した。そして、流出液中の反応物および生成物濃度を、UV検出器を備えたHPLCで測定した。また、外部機関((株)島津テクノリサーチ)によるBDF性状試験による評価を受けた。

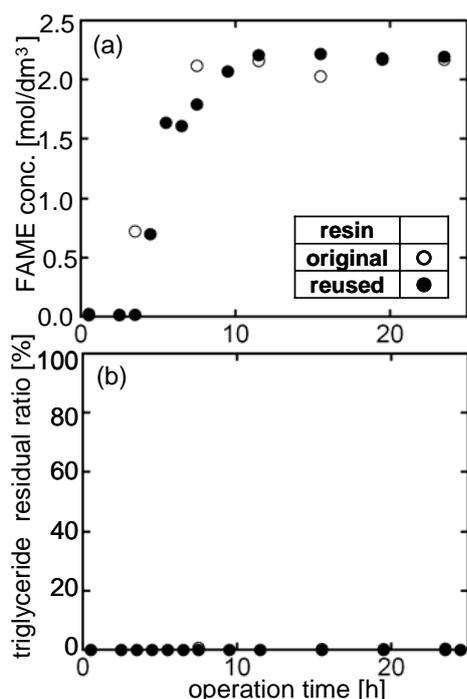
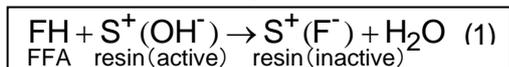


Fig. 1 Time courses of FAME concentration (a) and triglyceride residual ratio (b) in effluent from column reactor

【結果と考察】Fig.1に、連続BDF合成実験のカラム流出液中の脂肪酸エステル(FAME)濃度(a)とトリグリセリド残存率(b)を示す。横軸は、反応液の供給開始を零とした操作時間である。陰イオン交換樹脂は活性部位OH基と脂肪酸基とのイオン交換によって活性が低下するため、定期的な再生処理が必要となる<sup>1)</sup>。黒塗りのプロットは、再生処理後に再び同様の連続実験を行った結果である。どちらの場合も、溶液供給開始から10時間以降FAME濃度がほぼ一定となっており、定常に達していると考えられる。この際のトリグリセリド残存率は、白抜きと黒塗りプロットがほぼ完全に重なり零となっており、エステル交換反応が100%進行していることが分かる。

Table 1に、定常状態で得られた流出液を何の処理もせずに外部のBDF性状試験に出した結果を、EUや京都の基準値と比較して示す。反応に関与する項目のみ測定した。メタノールを過剰添加していないため残留メタノールは0.03wt%、未反応物モノ、ジ、トリグリセリドも全て検出限界以下であった。また、グリセリンの分相操作をしていないにも拘らず遊離グリセリンが検出限界以下と、流出液に含まれていないことが分かった。従って、副生グリセリンがイオン交換樹脂に吸着保持され、流出液から除去されたと考えられる。実際に、樹脂の再生処理時に無色透明なグリセリンを得ている。流出液中に未反応物やグリセリンがほとんど存在しないにも拘らず脂肪酸エステル含有量が基準値を下回ったのは、原料となる廃食油自体が有する残留炭素分によるものと考えられる。これは製造法に依存しない原料由来のものであり、廃食油を原料とした場合に影響することが既知であるため、京都の基準ではエステル含有量が規定されておらず、問題ないとする。これより、原料の前処理や生成物の精製処理なしに廃食油から高純度BDFを連続合成できることが分かった。

【文献】1) N.Shibasaki-Kitakawa *et al.*, *Bioresour. Technol.*, **98**, 416 (2007), 2) 千田ら, 化学工学会第73年会講演要旨集 E207 (2008), 3) T.Tsuji *et al.*, *Energy Fuels*, **23**, 6163 (2009)

Table 1 Comparison of properties in effluent from column reactor with those of standards

property	[unit]	effluent	standards	
			EU N14214	Kyoto
methanol	[wt%]	0.03	≤0.20	≤0.20
fatty acid ester	[wt%]	91.5	≥96.5	—
monoglyceride	[wt%]	<0.25	≤0.80	≤0.80
diglyceride	[wt%]	<0.05	≤0.20	≤0.20
triglyceride	[wt%]	<0.05	≤0.20	≤0.20
free glycerine	[wt%]	<0.005	≤0.02	≤0.02
total glycerine	[wt%]	<0.10	≤0.25	≤0.25
alkali metals(Na+K)	[mg/kg]	—	≤5.0	≤5.0

\*e-mail : naomi@rpel.che.tohoku.ac.jp