

A206

2 段回分反応によるバイオディーゼル燃料の製造における
反応条件への酸価の影響(鹿大院理工) (学) 俣木祐子・(正) 甲斐敬美*・
(正) 中里勉・(正) 高梨啓和

緒言 バイオディーゼル燃料とは、植物油（トリグリセライド）を触媒下でメタノールとエステル交換反応させて得られる脂肪酸メチルエステル（FAME）のことである。現在、軽油の代替燃料として製造されており、日本ではその原料油として主に廃食油が使用されている。

バイオディーゼル燃料の残存未反応分についての品質規格を満たすためには、反応工程において量論比の 2-3 倍量のメタノールを使用する必要がある¹⁾。これは、反応直後から生成し始めるグリセリン相への原料であるメタノールが移動し、それらが反応に有効に利用されないことが原因と考えられる。

メタノールの使用料を抑えて、収率を向上させるには回分反応操作を複数回行えばよい。しかし、1 段回分操作での反応条件の最適化に関する研究は多く報告されているが、2 段回分操作に関する研究はほとんどない²⁾。

そこで、本研究では 2 段回分反応操作を用いて、より少ないメタノールおよび KOH 触媒下で、生成したバイオディーゼル燃料中の残存未反応分を少なくし、高収率が達成できる最適な製造条件について検討した。さらに、調製した模擬廃食油を原料として反応を行い、酸価の高い原料油を使用した際に、酸価が反応条件に与える影響を検討した。主な検討要素はメタノールと触媒の使用量であり、生成した FAME は残存未反応分により評価した。

実験 FAME の製造は 2 段回分反応操作で行い、原料油には菜種油の新油および菜種油にオレイン酸を添加して酸価（AV）を高くした模擬廃食油（AV=2, 4, 6）を使用した。示した酸価は、バイオディーゼル燃料製造に使用される廃食油の一般的な値を十分に満たしていると思われる。また、触媒には KOH を用いた。製造工程を図 1 に示す。反応は一定温度の恒温槽内で行い、攪拌にはマグネチックスターラーを、生成物の分離には分液ロートを使用した。生成した FAME は HPLC により分析を行った。

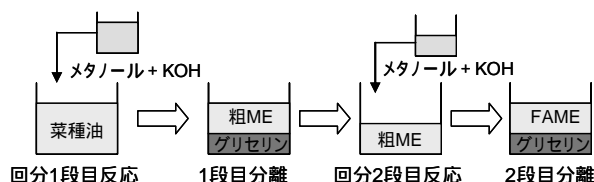


図 1 2 段回分反応操作による製造工程

メタノールおよび触媒の使用量は、質量比を α ($=\text{KOH}/\text{MeOH}$) として、固定した 4 つの α の条件 (0.12, 0.09, 0.06, 0.04) で変化させた。1 段目および 2 段目の使用量は使用総量に対して 1 段目に 80wt%、2 段目で 20wt% とした。

結果と考察 原料油に菜種油の新油を用いたとき、生成した FAME 中の未反応分が規格を満たすメタノールおよ

び KOH 触媒の境界条件を図 2 に示す。 $\alpha=0.12$ のように KOH 濃度が高い条件では、メタノール濃度を低くすることができたが、 $\alpha=0.04$ のように KOH 濃度

が低い条件では、メタノール濃度を高くする必要があった。

次に、AV=2, 4, 6 の各模擬廃食油を原料として反応を行い、生成した FAME 中の未反応分が規格を満たす条件を検討した。その結果、酸価の高い原料油の場合、図 2 に示した AV=0 の境界条件よりも高くなった。これは、触媒として使用した KOH の一部が模擬廃食油中に含有する脂肪酸との中和に使用されたためと考えられる。そこで、触媒である KOH の使用量に注目し、各模擬廃食油を原料とした場合に得られた境界条件について、図 3 に示す。図 3 は、図 2 に示した新油の境界条件と比較し、各模擬廃食油の境界条件について、必要となる KOH の増

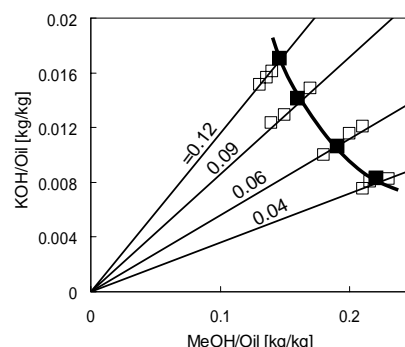


図 2 FAME 中の未反応分が規格を満たす条件

加量を示している。計算線は、脂肪酸が触媒の KOH と瞬時に反応したと仮定した場合の KOH の増加量である。プロットで示した実験値が計算線

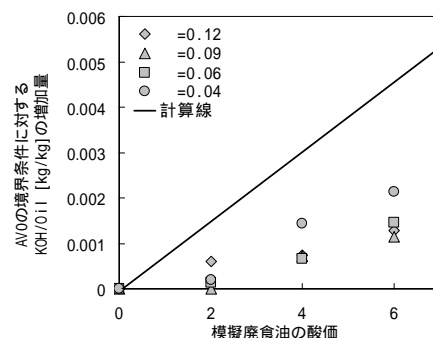


図 3 各模擬廃食油の境界条件(KOH/Oil)増加量

より低い値を示していることから、KOH 触媒は触媒作用を示しつつ脂肪酸との中和によって消費されていると考えられる。これより、酸価の高い原料油の場合、境界条件は増加するものの、脂肪酸の中和に必要な量論量より低くなることが分かった。

謝辞 本研究は、独立行政法人 科学技術振興機構 重点地域研究開発推進プログラム(育成研究)「高速無廃水型バイオディーゼル燃料製造装置の開発」の支援を受け実施された。ここに記して謝意を表す。

引用文献

- 1) Meher, L.C. et al., *Renew Sustain Energy Rev*, **10**, 248-268 (2006)
- 2) Ahn, E. et al., *Sep. Sci. Technol.*, **30**, 2021-2033 (1995)

* Tel & FAX: 099-285-8361,
e-mail: t.kai@cen.kagoshima-u.ac.jp