

イオン交換樹脂を触媒・吸着剤とする高品質バイオディーゼルの連続合成プロセス

東北大学大学院工学研究科・北川尚美

連絡先: naomi@rpel.che.tohoku.ac.jp

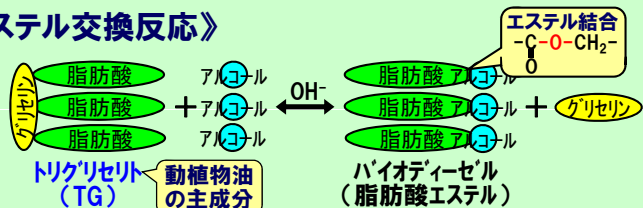
バイオディーゼル 環境に優しいエネルギー

- 生物由来の油を原料とするバイオマスエネルギー
- 現行のディーゼルエンジンで利用可能
- 排ガスがクリーン(硫黄なし、粒子状物質や一酸化炭素、炭化水素が減少)
- カーボンニュートラル(二酸化炭素排出量増減なし)
- 再生産可能

現行製造法

触媒: NaOHやKOHなど液体に溶けるアルカリを利用

《エステル交換反応》



問題点 品質不安定と原料不足が普及の障害

- 1) 油と触媒の副反応で**石鹸**が生成、グリセリンと共に燃料に混入

高品質化には精製工程(洗浄・蒸留)が必須 \Rightarrow コストや環境負荷大

- 2) 粗油(未精製油)は**遊離脂肪酸**(TG分解物、非可食)を含み、多いほど安価、ただし、**遊離脂肪酸**は全て**石鹸化**

地域のバイオディーゼル生産量(2010)

地域	生産量(万トン)	原料油
ヨーロッパ	958	菜種油
北米	126	大豆油
南米	419	大豆油
アジア	220	パーム
(日本)	0.8	廃食油
計	1831	



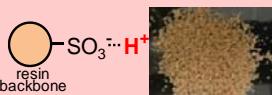
現行製造法の生成物

安価な粗油の利用困難(食用精製油が流用) \Rightarrow 原料不足・食と競合

新規な合成法 固体酸・アルカリ触媒併用と同時反応分離¹⁾

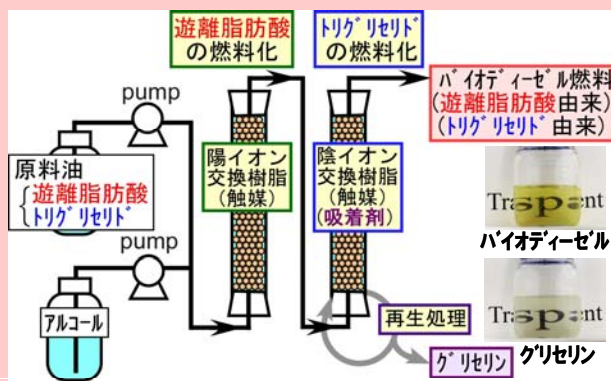
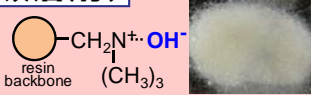
陽イオン交換樹脂(固体酸触媒)

- **遊離脂肪酸**を燃料に変換可能
 - 過剰アルコール添加なしで高転化率達成
 - 活性低下なし
- 《エステル化反応》 $\text{脂肪酸} + \text{アルコール} \xrightarrow{H^+} \text{脂肪酸エステル} + H_2O$



陰イオン交換樹脂(固体アルカリ触媒・吸着剤)

- **トリグリセリド**を燃料に変換可能^{2,3)}
 - 石鹸の副生なし^{2,3)}
 - 過剰アルコール添加なしで高転化率達成⁴⁾
 - 副生物を吸着除去、再生処理で半永久的に繰り返し利用可能⁵⁾
- 《エステル化反応》 $\text{脂肪酸} + \text{アルコール} \xrightarrow{OH^-} \text{脂肪酸エステル} + H_2O$

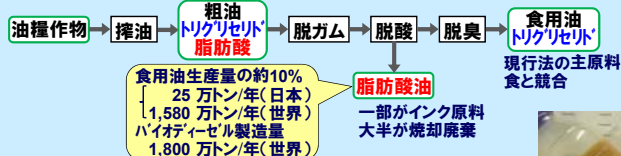


イオン交換樹脂を触媒・吸着剤とした新規合成プロセス

精製工程なしに高品質燃料を製造可能
遊離脂肪酸を含む安価な油も利用可能
 \Rightarrow 現行法の問題点を一挙に解決

1) N. Shibasaki-Kitakawa et al., Energy Fuels, 24, 3634 (2010). 2) N. Shibasaki-Kitakawa et al., Bioresour. Technol., 98, 416 (2007). 3) 特許4198663号 (2008.10.10登録). 4) T. Tsuji et al., Energy Fuels, 23, 6163 (2009). 5) N. Shibasaki-Kitakawa et al., Bioenerg. Res., 4, 287 (2011).

適用例 食用油製造時に多量に排出する脂肪酸油に適用



バイオディーゼル(精製なし)の規格分析結果

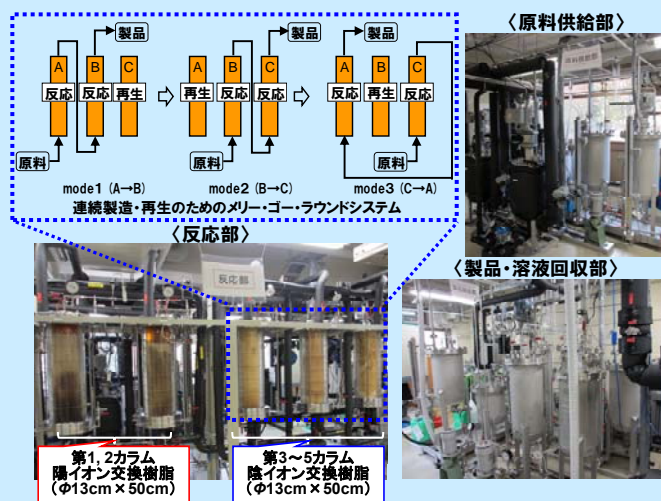
項目	単位	規格値 JIS K2390	Jatropha油からの製品	米ぬか脂肪酸油からの製品
製品	脂肪酸エステル	wt%	>96.5	99.5
反応物	酸価(脂肪酸)	mg-KOH/g	≤0.5	0.03
	モノグリセリド	wt%	≤0.80	0.02
	ジグリセリド	wt%	≤0.20	0.01
	トリグリセリド	wt%	≤0.20	0.06
副生物	水	mg/kg	≤500	300
	遊離グリセリン	wt%	≤0.02	0.01
	全グリセリン	wt%	≤0.25	0.02
触媒	I族金属(Na+K)	mg/kg	≤5.0	<2
	II族金属(Ca+Mg)	mg/kg	≤5.0	<2
不純物	硫黄分	mg/kg	≤10	5
	硫酸灰分	wt%	≤0.02	0.005
	リン	mg/kg	≤4	1
	10%残油の残留炭素	wt%	≤0.30	0.14
	固形不純物	mg/kg	≤24	9
燃料物性	密度(15°C)	g/cm ³	0.86-0.90	0.879
	動粘度(40°C)	mm ² /s	3.5-5.0	4.356
	引火点	°C	≥101	135.5
	セタン値		≥51.0	51.7
	銅板腐食(50°C, 3h)		≤1	1
	ヨウ素価		≤120	97.6
	リレン酸メチルエステル	wt%	≤12	0.2



脂肪酸油から精製なしに高品質燃料を合成(世界初)

連続合成装置の開発

商業プラント化を目指し、全自動運転(ソフトウェア含)の連続合成装置(50L/day)を完成



低品質ジャトロファ粗油(酸価80、脂肪酸含有量40wt%)から高品質燃料の連続合成に成功