

マイクロ波技術を活用したバイオ燃料の開発

主任研究員 キタイン アルマンド

【はじめに】

近年、バイオマス利活用への関心が高まっている。特に、動植物性油脂などからなる廃油からのバイオディーゼル燃料（BDF）の製造が注目されている。従来は、アルカリ均一触媒の存在下で廃油とメタノールをエステル交換反応させ、脂肪酸のメチルエステル（BDF）を生成する方法が主として用いられている。この方法はバッチ処理である上、生成した BDF から余剰のメタノール・触媒・反応副生成物等を洗浄除去する必要がある。その結果、これらの物質を高濃度に含む廃水が発生し、その処理が大きな負担となっている。当財団においては、マイクロ波加熱－固体触媒法を用いた新規な BDF 製造技術の開発を進めている。本法はアルカリ固体触媒の存在下で廃油にマイクロ波を照射して連続的に反応させるものである。特に本法は、反応副生成物の水洗除去が不要であることから廃水が発生せず、迅速な反応による処理時間の短縮と装置の小型化が可能であるなど、運転コストの低減化が期待できる。本発表では、これまでの取り組みの結果について報告する。

【研究成果の概要】

①固体触媒及びマイクロ波照射条件の選定

内容積 200ml の二口丸底フラスコに菜種油 48g とメタノール 11g とを混合して投入し、更に粉状の固体触媒（例えば、水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)）を加えてマイクロ波照射キャビティにセットした。キャビティの天井部にはマイクロ波が外部に漏洩しない程度の大きさの孔があいており、この孔を通じてフラスコ上部に水冷式の還流冷却器を取り付けた。水冷部分はキャビティの外部に設置し、冷却水がマイクロ波によって加熱されないようにした。さらに、フラスコ内の温度を測定するための光ファイバー式温度計を二口のうちの一つの口にセットした。この状態で周波数 2450MHz、出力 700W のマイクロ波を照射した。比較のため、マイクロ波の代わりにウォーターバスを使用し、同様の原料を 60℃で反応させた。反応後の生成物は冷却、静置・遠心し、グリセリン相と油相の二相に分離させた。分別した油相は、更に蒸留してこの中に含まれる未反応メタノールを除去した。メタノールを除去した後の生成油をガスクロマトグラフで分析し、この中に含まれるバイオディーゼル燃料としての“メチルエステル化合物（BDF）”を定量した。

各種の固体触媒（硫酸ジルコニヤ、イオン交換樹脂、カルシウム系触媒など）の触媒活性を調べた。使用した触媒の中では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の触媒活性が最も高いことが分かった。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いてマイクロ波を 700W で照射すると、1 分以内で反応生成率 95%以上という結果が得られた（図 1）。通常の加熱法では、反応温度 60℃、反応時間 8 時間程度で油脂をエステル化するのに対し、マイクロ波加熱法では従来技術と同じ温度において 1 分以内に高効率で反応が進行することが確認された。

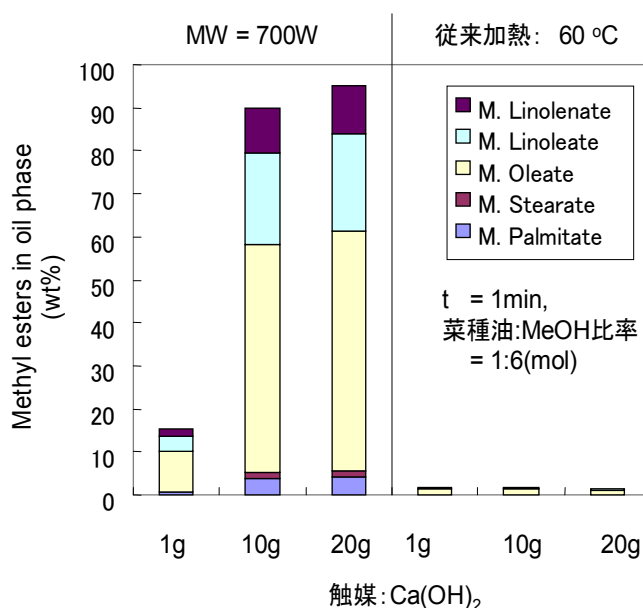


図 1 マイクロ波加熱の効果

② 連続製造技術の検討

小型の連続装置を試作し、一般に市販されている安価な粒状消石灰の存在下で BDF の連続製造の可能性を確認した。攪拌なし、マイクロ波出力 300W、滞留時間約 7 分以内の条件で、90%以上の収率で BDF が得られた（図 2）。反応容器に蒸留装置を設置した上でマイクロ波を照射した場合、BDF の製造と同時に未反応のメタノールの分離を連続的に行えることも確認できた。

触媒: 井上石灰株式会社の消石灰= 120g;
菜種油: MeOH = 1:6(mol)
反応温度: 60 °C; 攪拌: 無し
マイクロ波のピーク: 30% (300W)
ポンプ: Masterflex送液ポンプ(デジタル)

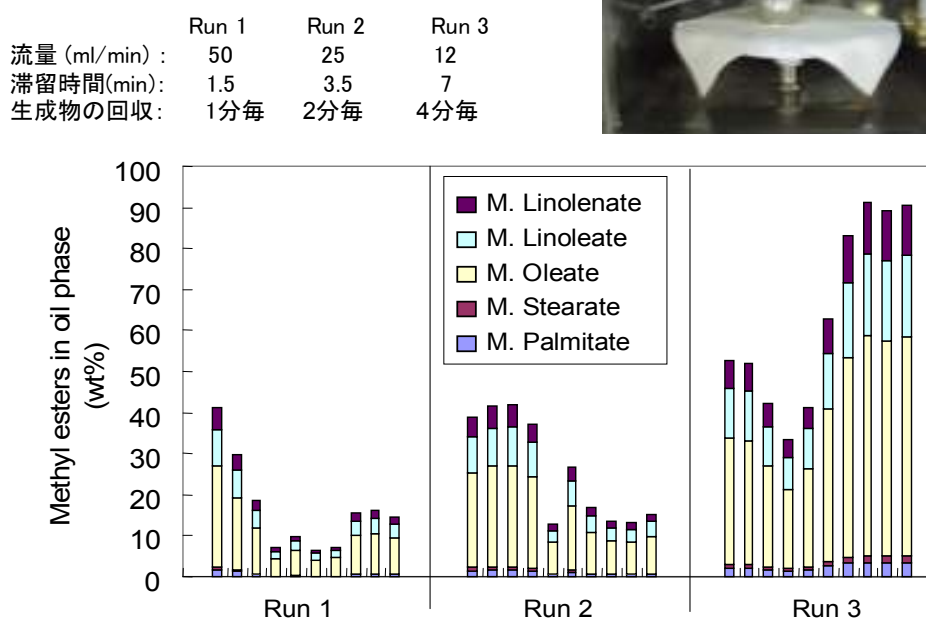


図 2 マイクロ波—固体触媒を用いた BDF 連続製造実験結果

さらに、原料としての油類の種類による差を調べた。何れも同様の効果が得られた。なお、廃油を用いた場合は遊離脂肪酸などの不純物が存在するため、反応率が下がった。このため、前処理として、イオン交換樹脂などの触媒を用いた遊離脂肪酸のエステル化反応が必要であることも推測された。

【まとめ】

マイクロ波加熱—固体触媒法によって、迅速で連続的な BDF 製造が可能であることを示唆できた。本法は、低温・大気圧の条件下で BDF を短時間・高収率で得ることができ、経済性に優れた実用化が可能な製造法であると考えられた。実用化のためには、実際の廃食用油を用いた場合の処理装置と製造方法の更なる最適化が必要であると考えている。

なお、本報告内容は JST イノベーションサテライト徳島より委託された「平成 19 年度研究成果実用化検討 (FS)」及び「平成 20 年度 JST シーズ発掘研究」の報告の一部である。

【参考文献】

1. 特願 2009-195494 バイオディーゼル燃料の製造装置とバイオディーゼル燃料の製造方法
2. 特願 2008-46969 簡便な油脂類分解反応方法
3. Quitain, et al., *GCMEA 2008 Proceedings*, August 4-8, 2008, Otsu, Japan.