

廃食用油のディーゼル燃料化で副生する粗製グリセリンの精製プロセス開発 Feasibility study of purification process for crude glycerin formed by diesel-fuel production from waste cooking oil

黒川秀樹^{1*}、山本治郎²、廣瀬卓司³
Hideki Kurokawa¹, Jiro Yamamoto², Takuji Hirose³

¹埼玉大学理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

²株式会社アリガ

Ariga Corporation

³埼玉大学工学部応用化学科

Department of Applied Chemistry, Saitama University

Abstract

廃食用油とメタノールから脂肪酸メチルエステル（バイオディーゼルフュエル；BDF）を製造する際に、副成する粗製グリセリンの有効利用を目的に、触媒等の安価な除去・精製プロセスの検討を行った。粗製グリセリンは時間経過により二層分離し、ガスクロマトグラフで分析したところ上層はBDF、下層はグリセリンと少量のBDFであった。上層を除去後、下層を硫酸で中和・ろ過することによって、含まれる苛性アルカリの約半量を硫酸塩として除去でき、温度コントロールにより除去率向上の可能性が指摘された。硫酸塩除去後の粗製グリセリンを蒸留すると、グリセリンと長鎖脂肪酸類の共沸混合物が得られるが、蒸留後にはこれらが容易に分離でき、純度の高いグリセリンが得られることが分かった。

Key Words: 廃食用油、軽油代替燃料、グリセリン、分離精製

1. 緒言

食用油とメタノールのトランスエステル化反応によって得られる脂肪酸メチルエステルは、通常のディーゼル油に比べて排気ガス中の黒鉛排出量が35%程度少ない、硫黄酸化物をほとんど排出しないなど、環境調和型の新しい軽油代替燃料として注目されている。このため、バイオディーゼルフュエル（BDF）と呼ばれるこの燃料を廃食用油から製造する装置が数社から販売されており、大気あるいは水質保全に積極的な地方自治体や産業廃棄物業者等に普及し始めている。

食用油からBDFを製造すると、BDFの15～20 vol%に相当する粗製グリセリンが副生する。

省資源ならびにBDFの製造コストの観点から、この粗製グリセリンの有効利用は重要な課題である。しかし、粗製グリセリンにはトランスエステル化の触媒である苛性アルカリや脂肪酸などが含まれているため、そのまま利用することは難しい。そのため、粗製グリセリンの処理設備を持たない地方自治体などでは、産業廃棄物業者を通して有償で処理しているのが現状である。すなわち、BDF製造装置の導入先では粗製グリセリンの処理が大きな問題となっており、BDF製造装置の普及が進まない大きな理由の一つになっている。環境保全の観点からも、低コストで適正処理可能なプロセスの開発が急務である。

本研究は、粗製グリセリンの成分を解明し、粗製グリセリンを精製するプロセス及び装置の開発に必要な基礎的なデータを得ることを目的に、株式会社アリガと埼玉大学の間で実施した。

*〒338-8570 さいたま市下大久保255
電話：048-858-957 Fax：048-858-9547
Email：kuro@apc.saitama-u.ac.jp

粗製グリセリンの有効利用の方法としては、第1段階として、ボイラー用の燃料として使用可能にすること、第2段階として、高純度なグリセリンを得、さらに付加価値の高い商品への展開することが考えられる。いずれの場合にも触媒として含まれる苛性アルカリの除去が大きな問題であることから、まずその簡便かつ有効な除去方法の検討を行った。

2. 実験方法

粗製グリセリンの成分分析は、実際に稼働しているBDF製造装置から得られたサンプルについてガスクロマトグラフ (FID-GC) を用いて行なった。カラムは DB-17 キャピラリーカラム (J&W 製, ID=0.25mm, L=30m)。分析は、130°Cで5分ホールド後、10°C/minで220°Cまで昇温することで行った。

粗製グリセリンの中和 (pH=6.5~7.0) は、25%の硫酸を用いて行い、静置後に沈降する硫酸塩を濾別した。ろ過は、ADVANTEC製、KTS-90、加圧ろ過装置を用いて行った。ろ過条件は以下の通り。有効ろ過面積=45.3 cm²、濾紙=No.5C (ADVANTEC製、保留粒子径=1.0μm) 及び GA-100 (ADVANTEC製、ガラス繊維濾紙、保留粒子径=1.0μm) 併用、差圧は4kgf/cm²とした。

灰分分析は、精秤した10gのサンプルをホットプレートで約15時間蒸発乾固し、更に600°Cで3時間焼成して有機物等を完全に分解した後、デシケーター中で室温まで冷却してから重量を測定した。

3. 結果と考察

まず、蒸留により粗製グリセリンの成分を調べることを検討した。しかしながら、真空ポンプ程度以下 (2~30 Torr) の減圧下では、発泡、突沸が激しく、全量を直接蒸留することは有効でないと判断した。含まれる長鎖脂肪酸、脂肪酸塩、水分、苛性アルカリなどが突沸の原因と考えられるが、特定はしていない。

入手した粗製グリセリンは、時間の経過により二層に分離することが分かった。そこで、(a)上層 (約20%) 及び(b)下層 (約80%) サンプル共にガスクロマトグラフにより分析した。両者のクロマトグラムを(c)BDFのそれと合わせて図1に示す。(a)及び(c)のクロマトグラムはほぼ同じであった。一方、(b)のクロマトグラムはほとんどがグリセリンで、ごく少量のBDFを含んでいることが分かった。従って、

上層は、トランスエステル化反応後にグリセリンに溶解していたBDF燃料分が、時間経過と共に分離したものであることが分かった。

分離した二層の成分から、触媒の苛性アルカリは下層に含まれるものと考えられた。そこで上層を分別後、下層を苛性アルカリの中和を試みた。その結果、25%硫酸を用いて中和でき、塩が析出してくることが分かった。さらに、この硫酸塩の除去を検討したところ、加圧ろ過装置を用いると (比較的効率よく) 分離できた。

中和後のサンプル、及びろ過により沈殿物を除去した後のサンプルの性状を図2に示す。下層サンプルと中和、ろ過後のサンプルについて灰分を測定した。その結果、下層成分 (図1(b)) には約9%の灰分が含まれるのに対して、ろ過後では約4%となった。BDFの合成プロセスから、無機成分は苛性アルカリのみであると考えられることから、触媒の半分が中和・ろ過分離によって除去できることが分かった。なお、ろ過後のサンプル (図2(a)) を冷却すると新たに塩が析出してくる。従って、中和後の粗製グリセリンの温度管理により、苛性アルカリの除去率を更に向上させることができるものと考えている。また、小スケールの検討では、約50%の硫酸を用いてもほぼ同様の結果が得られた。実用的なプロセスにおいて中和過程を採用する場合、最適な硫酸濃度の検討も必要である。

高純度なグリセリンの回収を目的として、中和・ろ過後のサンプル (図2(a)) の蒸留を試みた。このサンプルにおいても蒸留中の発泡は激しく、緩やかな減圧度の上昇が必要であった。また、この間に得られる初留分はほとんどが水であった。

発泡の終了後は安定した蒸留が可能となり、留出物に着色は全く見られなかった。しかし、留出液は室温において再度二層に分離することが分かった。このことから、共沸混合物として得られていることが分かった。

各々の層についてガスクロマトグラフィーによる成分分析を行った結果、下層は純度の良いグリセリンであった。一方、上層は融点が室温近くの油脂状物質であることから、長鎖脂肪酸及び (あるいは) そのエステルとの混合物であると考えられた。また、中和・ろ過後のサンプルの発泡の原因としては水分も考えられるが、中和前においても発泡が観察されることから、長鎖脂肪酸塩の影響が大きいものと思される。

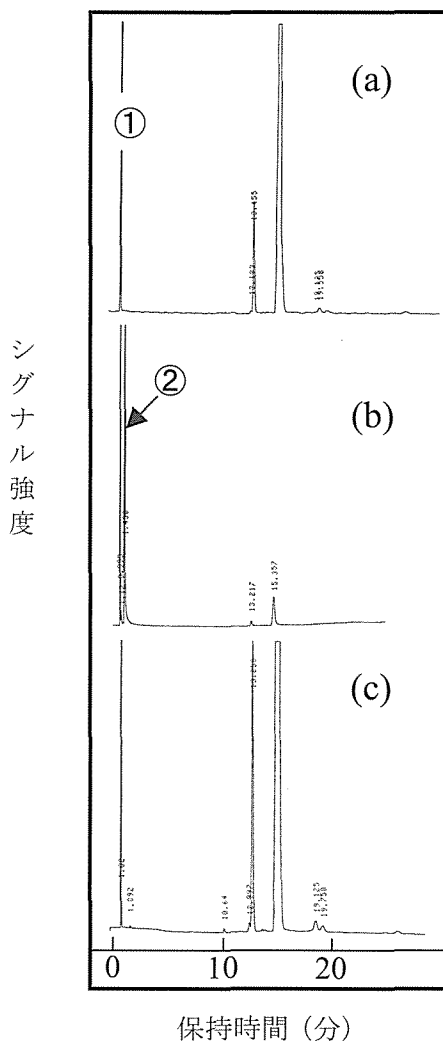
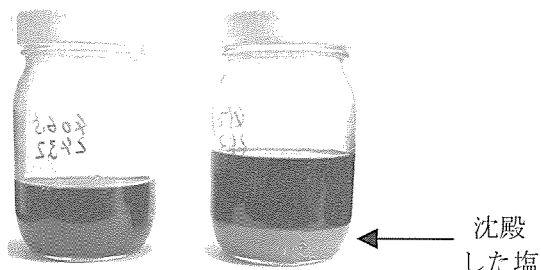


図1、粗製グリセリンのクロマトグラム
 (a) 上層、(b)下層、(c)BDF
 ①メタノール (希釈溶媒)、②グリセリン



(a)ろ過後 (b)ろ過前 (中和後)
 図2、ろ過前後のサンプル性状

(BDF)の副生成物である粗製グリセリンの有効利用を目的にその成分ならびに性質を調べた。その結果、粗製グリセリンにはBDFが約20%含まれている。約80%のグリセリンには9%程度の苛性アルカリが含まれ、さらに長鎖脂肪酸及びそのエステルが含まれている。

苛性アルカリを中和することにより、室温条件下では約半量が除去されるが、冷却することにより除去率は向上させられるものと思われる。一方、長鎖脂肪酸類は精製過程においてグリセリンと共沸されるが、蒸留後には室温条件下グリセリンから分離し、これを除いたグリセリンは工業試薬レベルの純度であることが分かった。

以上の結果より、現段階では粗製グリセリンの有効利用のためには以下のプロセスが適当と予想される。

- (1) 第1段階の分離により BDF とグリセリンに分ける。より効率的な分離には、温度制御等が考えられる。
- (2) グリセリン層を適当な濃度の酸で中和、温度調整後に塩をろ過により除去。塩の除去率向上と脱色操作によって、この段階でボイラー燃料としての利用が期待される。
- (3) 最終段階として、蒸留することにより高純度なグリセリンが得られるが、消泡剤と長鎖脂肪酸類の共沸混合物除去を更に検討する必要がある。

4. まとめ

廃食用油から得られるバイオディーゼルフェュエル