

平成18年度次世代廃棄物処理技術基盤整備事業補助金 技術開発報告書（概要版）

事業名：廃食用油のバイオディーゼルへのリサイクル技術高度化(J1803)

分野名：廃棄物リサイクル技術

事業者名：日立造船株式会社

補助金交付額：10,000,000円

1. 技術開発者名(照会先)

〒551-0022 大阪市大正区船町2-2-11

事業・製品開発センター 企画開発部 部長

家山 一夫

TEL 06(6551)9128 FAX 06(6551)9111, ieyama@hitachizosen.co.jp

2. 技術開発の目的と開発内容

2.1 技術開発の目的

廃食用油を原料としても安定したバイオディーゼルの燃料品質を得るために、遊離脂肪酸を前処理工程でエステル化する技術を開発する。遊離脂肪酸は、アルカリ触媒を用いたエステル交換法においてメチルエステルとならず石鹼となり、製品品質の悪化と収率の低下をもたらす。この問題点を克服するため、酸触媒（濃硫酸）を用いて遊離脂肪酸をエステル化する技術を開発する。これにより原料性状によらず安定した製品品質を得ることができ製品収率も向上する。

グリセリンのサーマルリサイクルを促進するために、副生グリセリンに含まれるアルカリを硫酸添加により塩として除去する。同時に、グリセリン中にアルカリ石鹼として含まれる脂肪酸（ダーク油）を回収・エステル化し、収率向上につなげる。グリセリン廃液に含まれるアルカリ（カリウム）は焼却処理に際して耐火レンガを損傷させる原因となるため、これら一連のプロセスを開発・実証し、将来のグリセリンのサーマルリサイクルの一助とする。

メチルエステル精製工程で排出される洗浄排水を再利用する方法を確立することで、バイオディーゼル製造時に排出される洗浄排水を削減する。これにより環境負荷を低減するとともに、ランニングコストを削減することができる。

2.2 本事業による開発内容

本事業の特色は、廃食用油を原料として遊離脂肪酸のエステル化を行うこと、副生グリセリンからアルカリ分を除去し油分回収を行うこと、精製工程の洗浄排水を再利用することにある。必要な技術はそれぞれ以下のとおりである。

- 1) 原料廃食用油中の遊離脂肪酸を濃硫酸によりエステル化する方法を開発・実証する。
原料中にメタノールと濃硫酸を添加し加熱攪拌することで遊離脂肪酸をメチルエステル化（バイオディーゼル化）することができる。反応促進のため過剰のメタノールを投入するが、未反応メタノールは真空加熱蒸発により回収、再利用する。
- 2) 副生グリセリンからのアルカリ除去、及びアルカリ石鹼となって含有されている油分（遊離脂肪酸及びメチルエステル）の回収技術を実証する。アルカリ回収にあたっては硫酸添加によりアルカリ石鹼を分解し、アルカリと硫酸の塩として除去するほか、アルカリ石鹼分解時に生じるダーク油を比重差分離により回収する。ダーク油は硫酸触媒を用いたエステル化反応に供し、最終的にメチルエステル化することで製品収率の向上を図る。

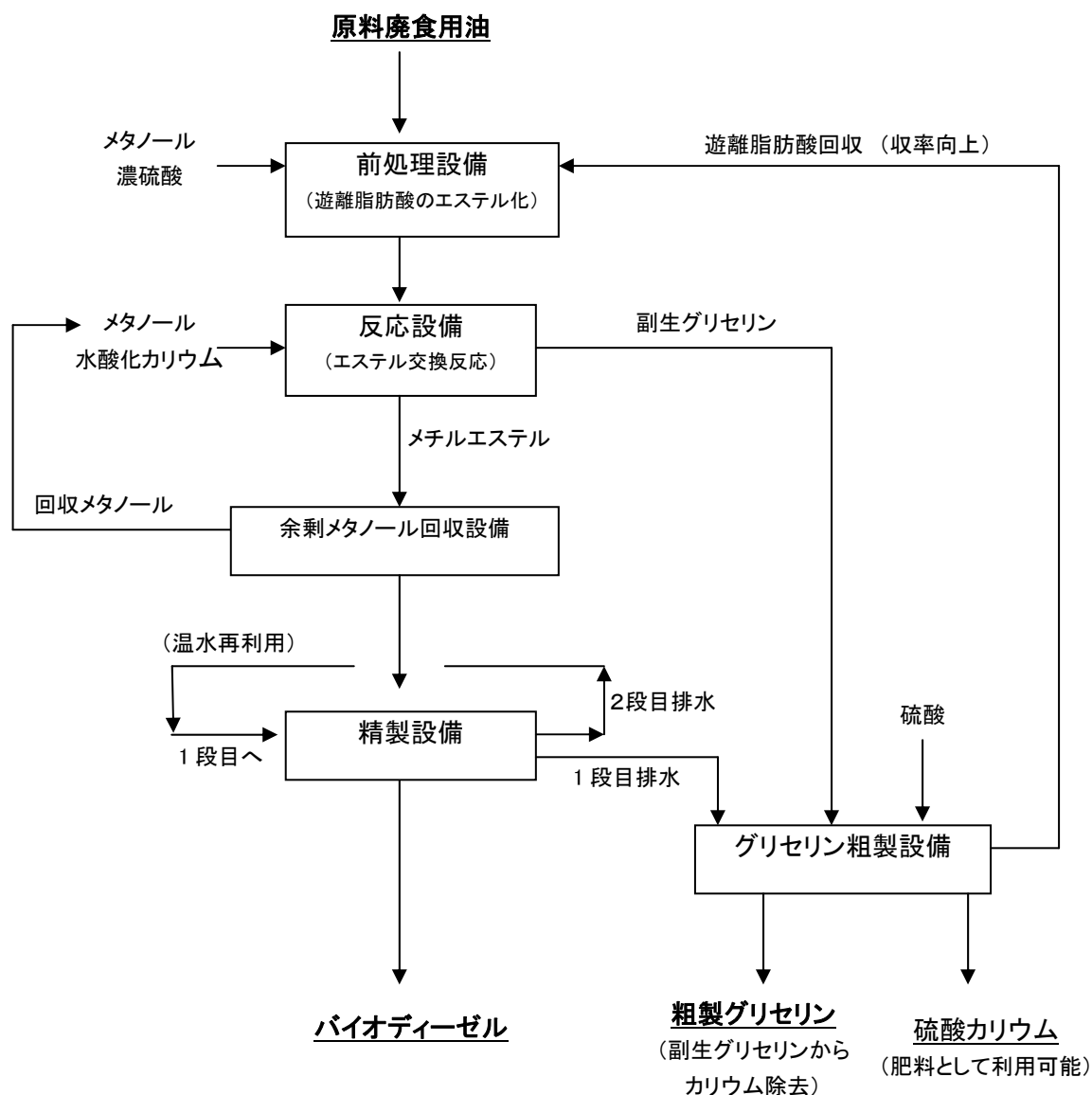
- 3) メチルエステル（バイオディーゼル）精製時に温水洗浄を行う。この方法はグリセリンや石鹼を高効率に除去できるという利点がある反面、付帯する排水処理が課題となる。洗浄排水の使用量を抑制することでバイオディーゼルの製造コストを低減し、かつ環境負荷も低減できる。洗浄は2回行うが、2回目の洗浄排水は汚れの程度が低く、1回目の洗浄水として再利用に供する。1回目の洗浄排水はグリセリンや油分を多量に含んでおり、反応工程で分離したグリセリン廃液に混合する。その後、石鹼の酸分解処理によりグリセリン・油分を分離し、さらにグリセリン水溶液の濃縮過程で発生する水分を洗浄水として再利用する。これら一連のプロセスを開発・実証する。

3. 技術開発の成果

3. 1 装置概要

実証施設の設置場所、規模、基数は以下のとおりである。

- ✓ 設置場所：日立造船（株）環境総合開発センター敷地内（京都府舞鶴市）
- ✓ 設置規模：BDF生産量 約150(L/日)
- ✓ 設置基数：1基
- ✓ BDF原料：廃食用油
- ✓ 実験期間：2006年12月～2007年3月（試運転期間含む）



3. 2 試験方法

以下の三条件を設定し、精製したバイオディーゼル・粗製グリセリンを分析した。分析項目は試験結果（3. 3 参照）に記す。

	条件 1	条件 2	条件 3
ダーク油添加 *1)	有	無	有
前処理 (エステル化) *2)	有	有	有
下層処理 *3)	有	有	有
洗浄排水リサイクル *4)	無	有	有

*1) グリセリン粗製設備で回収されるダーク油を前処理槽でエステル化する (写真 1 参照)。ダーク油は遊離脂肪酸含有量が多く、それをエステル化することで製品収率の向上が期待できる。

*2) 前処理 (エステル化) : 原料・ダーク油中の遊離脂肪酸を濃硫酸でエステル化する。

*3) 下層処理 : 副生グリセリン中のアルカリを硫酸添加により塩として除去する (写真 2 参照)。同時にグリセリン中にアルカリ石鹼として含まれるダーク油を回収する。

*4) 洗浄排水リサイクル : 精製塔 (2 段目) に用いた洗浄水を 1 段目に再利用し、それが最終製品の燃料品質に与える影響を確認する。



写真左側 : ダーク油

写真右側 : ダーク油抽出後の粗製グリセリン (脱水前)

(写真 1)



副生グリセリンからの硫酸添加後のろ過物 (K_2SO_4 主体)

写真左側 : ろ過物

写真右側 : アセトン洗浄後のろ過物

(写真 2)

3. 2 試験結果と考察

条件 1~3 の分析結果を下表に記す。バイオディーゼル燃料／粗製グリセリン品質の良否判断に適したパラメータを分析項目とし、その判断基準としては京都市が策定した燃料規格（京都スタンダード）を参考にした。

実験条件		条件1	条件2	条件3	京都スタンダード		
実施日		2月21日	2月19日	2月27日			
原料		廃食用油	廃食用油	廃食用油			
供給量(ml/min)		350	350	350			
ダーク油添加		有	無	有			
前処理		有	有	有			
下層処理		有	有	有			
洗浄排水リサイクル		無	有	有			
製品	酸価	mgKOH/kg	0.147	0.12	0.083	0.5	以下
	モノグリセリン	wt%	0.62	0.65	0.53	0.8	以下
	ジグリセリン	wt%	1.68	0.79	0.33	0.2	以下
	トリグリセリン	wt%	6.33	2.18	0.71	0.2	以下
	グリセリン	wt%	0.007	0.002	0.004	0.02	以下
	全グリセリン	wt%	0.99	0.56	0.38	0.25	以下
	メタノール	wt%	0.05		0.06	0.2	以下
	Na+K	mg/kg	13	<5	10	5	以下
	10%残留炭素	wt%			0.08	0.3	以下
	動粘度				4.615	3.5~5.0	
	硫黄分	ppm		6	5	5	以下
	ヨウ素価				115	120	以下
	リン			<1	<1		
	密度				0.886	0.86~0.90	
	過酸化物価		8	8	3		
セタン価				51	51	以上	
グリセリン	液性		合格	合格	不合格	中性 or 微アルカリ性*	
	グリセリン分	wt%	87.8	87	72.2	80*	以上
	灰分	wt%	3.2	2.9	4.2	10*	以下
	水分	wt%	3.8	6.1	4.6		
	有機成分	wt%	5.2	4	18.5	6*	以下
	Na+K	wt%	1.4	1.2	1.1		

*粗製グリセリン 2号 (JIS K3351) 規格
着色欄は京都スタンダードを超えた項目

【考察】

1) 遊離脂肪酸のエステル化（ダーク油添加／前処理）

- 原料に質量比 5%の割合でダーク油を添加したが、ダーク油は遊離脂肪酸の含有量が高く、前処理なしの場合は製品酸価を押し上げる要因となる。本実験では条件 1～3 ともに京都スタンダード (0.5 以下) を満足しており、遊離脂肪酸のエステル化は有効であったと考えられる。
- 本来は製品収率を確認しダーク油添加分の収率増加を検証すべきであったが、時間的制約のため収率を確認できなかった。だが、原料中に遊離脂肪酸が残存していると、①メチルエステル中の石鹼濃度の上昇から温水洗浄ができなくなる、②グリセリン廃液から回収するダーク油量が増加する、といった問題が起きる。今回の実験ではこれらの事象が観察されなかったため、その点からも遊離脂肪酸のエステル化は有効であったと評価できる。

2) グリセリン粗製（下層処理）

- すべての条件でグリセリン廃液の下層処理を行った。条件 1・2 は粗製グリセリン 2 号規格を満足しており、塩の除去、ダーク油回収が適切に行っていた。この結果、炉壁の損傷が指摘されていたグリセリンのサーマルリサイクルであるが、ひとつの課題をクリアしたといえる。条件 3 ではグリセリン 2 号規格を満足しなかったが、これはサンプルの pH 調整が不適切であったことが原因である。
- なお、塩の除去について、1 μ m のフィルターでは完全にろ過できなかったため、実機ではフィルターではなく遠心分離機を採用すべきと考える。

3) 洗浄排水リサイクル

- 条件 1（洗浄排水リサイクル無）と条件 2・3（洗浄排水リサイクル有）には分析結果に差異がなかった。製品中のアルカリ分 (Na+K)、グリセリン値は条件 2 が最も良く、洗浄排水リサイクルは製品品質に影響を与えていなかったと判断できる。
- グリセリン水溶液からの脱水液も洗浄水として再利用する予定であったが、時間的制約のため実施できなかった。ただし、ラボ実験でその脱水液を目視した限りでは、透明で浮遊物・固形物もなく、再利用に問題ないと判断できる。

4. 今後の開発予定と事業化に向けての課題

分析結果より、開発テーマとして掲げた三つのテーマはいずれも実機に採用可能と考える。ただし、来年度以降さらに実験を重ね、その適否の確証を得る必要がある。今後は、実験条件を適宜修正し、適切な運転条件のもと遊離脂肪酸のエステル化、粗製グリセリン処理、洗浄排水の再利用等の実験を行う予定である。

今回の実験における別の課題として、すべての条件においてモノ・トリグリセリン、全グリセリンが京都スタンダードを越え、メチルエステル化が十分でなかったという点がある。その理由として、①本装置は連続運転を採用しており未反応物がショートパスした、②反応槽攪拌機の攪拌位置が適切ではなかった（低すぎた）、③反応プロセスにおける脱水・脱メタノール条件が適切でなかった、という点が挙げられる。これらの機械的改造も今後の課題である。

これらの課題や問題点を克服・改良し、設備の経済性等の評価も加えつつ、事業化に取り組んでいく。

英語概要

Company : Hitachi Zosen Corporation

Contact : Kazuo Ieyama

Keyword : Biodiesel, Free Fatty Acid(FFA), Glycerin, Water recycle

Summary

We suggest esterifying FFA in inedible oil to obtain constant quality of biodiesel fuel, using sulfuric acid as a catalyst. This is because the transesterification with alkali catalyst does not result in conversion of FFA to methyl ester. This procedure would eventually enhance the product yields.

In order to maximize ester yields, glycerol phase also has to be worked up, as it contains fatty acids, soaps and traces of the desired FFA. In our experiment, sulfuric acids are added into glycerol to decompose soaps and form FFA. With adding sulfuric acid, K_2SO_4 is generated, which is removed by a filter. The resulting FFA is not soluble in glycerol, so that they form an additional phase, and it can easily be separated. Then the FFA is fed into esterifying process again. Regarding the remaining glycerol, water is removed to make it better fuel for incineration and we can promote thermal recycle.

Methyl ester phase has to be washed with warm water to remove the remaining glycerol, alkali catalyst and so on. This process generates a large volume of waste water and leads to high treatment cost. As there are two washing phases in this process, we recycle the cleaner 2nd washing water to less cleaner 1st washing phase. By using this recycle process, total operating cost would be significantly reduced.