

低廃棄物バイオディーゼル燃料の製造と実用性に関する研究

西川 孝二*, 村山 正**

Fabrication and Feasibility Study of a low waste Bio-diesel Fuel

Kouji Nishikawa*, Tadashi Murayama**

Abstract

In case of alternative oils both animal-based and vegetable-based oils, the viscosity is too high to be used as fuels for an ordinary engine. It is a common practice to methyl-esterificate the oils to the viscosity of about two times that of light oil. However, the process necessitates adding methanol and removing the same amount of glycerin. There are additional costs so, catalytic materials, and effluent treatment, raising the price of the product about 25% higher than the untreated oils. The reuse of the majority of waste oils in Japan is with the oils that do not solidify at the room temperatures such as rapeseed oil, soybean oil, etc. Such oils as beef tallow, lard, palm oil, etc, are not collected so far for reuse as fuels for engines.

Keywords : diesel fuel, bio-diesel fuel, low waste

1. ま え が き

近年、化石燃料に大きく依存したエネルギー社会に起因する地球温暖化が、世界をあげての大きな問題となってきた。そして、原油価格の高騰とエネルギーの枯渇に対処すべく、石油代替エネルギーに関する多くの研究が行われてきている。このような状況下において、バイオディーゼル燃料 (BDF) は、生物資源由来の油を原料としたカーボンニュートラルなエネルギーであり、その利用に対して関心が高まってきている。これまで菜種油、大豆油、ココナッツ油、パーム油のような各国の農産物による BDF の研究が行われているが⁽¹⁾⁽¹¹⁾、一方、廃食油を回収して BDF を製造する取り組みも盛んに行われている。世界中で大量の廃食油が排出されており、たとえば日本では、業務用で 34~39 万トン/年、家庭用で 20~25 万トン/年が排出されている。食油をエンジン燃料の原料とすることには、食料の不足や価格の高騰を招く可能性があるが、これに対して廃食油や食用にならない低品位な動植物油など、これまで廃棄されることが多かった油に着目することには大きな意義がある。

BDF は高いセタン価を持つことから、ディーゼルエ

ンジンでの圧縮点火が可能である。さらに BDF は 10v-%程度の酸素を含んでいるために、エンジンの高負荷領域におけるすすやばい煙の発生を抑えられるという利点がある。

EU 諸国では、古くから菜種油がディーゼルエンジン燃料として利用されてきたが、菜種油を後述するメチルエステル交換反応によって処理したものを軽油に対して 5%混合したものが使われており、その供給量は軽油の 1%程度に達している⁽¹⁾。今後は植物油の割合を増加させ、最終的には軽油のような化石燃料に全く依存しない BDF を製造することが望ましいが、原料となる植物油の粘性がそれを妨げる要因となってきた。これに対し、村山と Oh らは、粘度の高い植物油を通常のエンジンに使用した場合には、長時間の運転により燃焼室内にカーボンが堆積して運転不能になるが、列型噴射ポンプの場合には、70~100℃に加熱すれば、エンジンの運転が可能であることを報告している⁽²⁾。この場合、エンジン燃料としての BDF は軽油とほぼ同程度の性能が得られることが示された。ただし、廃食油を用いた場合には、酸化生成物によりフィルターの目詰まりが問題となることが明らかになっている。一方、多くの研究者たちによって、燃焼室内の温度を高温に保ち、強い過流を導入して噴霧の燃焼を促進させるような特殊なエンジンを使用すれば、植物油をその

* 北海道自動車短期大学 札幌市中の島2条6丁目2-1

** 北海道自動車短期大学 名誉教授 札幌市中の島2条6丁目2-1

ままで利用できることが報告されている^{(1),(8),(12)}。

このように動植物油は一般に粘性が高いので良好な噴霧特性が得られず、通常のディーゼルエンジンにはそのままの形では使用するのが困難である。そこで、これに対して、植物油や廃食油をメチルエステル交換反応によって精製する方法が広く研究され、実用化されてきた。すなわち、植物油に含まれる油分子は、炭素数が16～18個の3つの脂肪酸にグリセリンが結合しているので、これにメタノールと触媒(KOHやNaOH)を加え、エステル化反応を行わせた後、酸を加えて中和させる。これにより得られた脂肪酸メチルエステル(Fatty Acid Methyl Ester; FAME)は軽油に近い低粘性物質となるが、このとき、副産物として原料油の約10w-%に当たる量のグリセリンが生成し、相分離する。このグリセリンを分離し、水洗処理によって触媒を除去し、さらに蒸留処理によってメタノールが除去されてBDFとなる。このような精製工程のため、最終的に得られるBDFのコストは、植物油をそのまま利用する場合に比べて25%程度高くなる。そのため、この方法の原料としては、当初から安価な廃食油が対象となっていたが、昨今では廃食油のコストさえも上昇している。さらにこの方法の問題点として、分離したグリセリンの扱いがある。すなわち、精製工程で得られたグリセリンには脂肪酸の未反応分や触媒が残存しているため、グリセリンの有効利用を可能にするためには、グリセリンの精製工程が必要となる。これはコスト的にメリットがないため、現実には副産物のグリセリンは廃棄物として特殊な燃焼炉で焼却処分が行われている。近年、相分離するグリセリンをFAME中に均一分散させるために、触媒によってグリセリンの誘導体を生成させる方法⁽⁸⁾や、界面活性剤を添加する方法⁽⁹⁾などが開発されているが、このような付加的な操作によってBDFのコストはさらに上昇する。

一方、常温で固化状態にある動植物油のBDFとしての有効利用に関してはほとんど何もなされていない。そればかりではなく、昨今のBSE問題から、これまで高級脂肪酸として界面活性剤等の原料であった牛脂に対し、その使用が敬遠されることなども生じている。また、南方諸国でのパーム油の産地では、大量の搾りかすと廃液とが汚染の原因となるという深刻な問題を引き起こしている。

本研究では植物油を使用して、エステル交換反応を伴わず、単に常温で添加剤を加えて攪拌混合することでBDFを製造する方法を開発した。この方法では、添加剤として銀成分を含んだイソプロピルアルコールを使用して、植物油の粘性と噴霧特性とを制御し、通常

のディーゼルエンジンでの燃焼を可能にしたものである。この方法によれば、従来の化学反応を伴ったプロセスと異なり、製造コストが安価で、副産物も発生しない特長がある。さらに、これまで常温で固化するために、BDFの原料として利用されることの無かった牛脂やパーム油も利用することを検討した。すなわち、新しく開発したBDFの製造方法とそのレオロジー特性について記述し、次にこの供試燃料によって、直接噴射式エンジンを運転して、ディーゼルエンジン用の代替燃料としての適用可能性が十分であることを明らかにした。

2. 供 試 B D F

2.1. 供試BDFの調製

動植物油として、市販の食油、飲食店から回収した使用済みの食油をフィルターで濾過したもの(廃食油と呼ぶ)、および牛脂を使用して、添加剤としてイソプロピルアルコール、およびW.D.P.(株式会社テンパ)を使用した。W.D.P.は銀成分をイソプロピルアルコール中に存在させた添加剤である。BDFの調製に際しては、食油と廃食油に対して添加剤を常温で添加して、十分に攪拌した。また、牛脂を廃食油と常温で混合、攪拌したBDFも調製した。これらのBDFの粘度は、共軸回転粘度計(A-300, エルクエスト、およびIR-200, 岩本製作所製)でせん断速度を段階的に変えながら測定して、平衡流動特性を求めた。一方、調製したBDFの密度をピクノメーターで測定して、動粘度を算出した。

2.2. 供試BDFの流動特性

図1に、食油を使用してイソプロピルアルコールとW.D.P.とを添加した試料の平衡流動曲線を示す。図から、実験に用いた食油はせん断速度の如何に関わらず粘度が一定であり、ニュートン流体の挙動を示すことが分かる。30℃における粘度は41 mPa・sであり、40℃では28 mPa・sであった。これに対してイソプロピルアルコールを10 w-%添加すると、その粘度は無添加時に比べて44.2%低下した。一般に1級のアルコールを食油に加え、触媒の存在下で加熱することによって、エステル交換反応が起こる。しかし、イソプロピルアルコールは2級アルコールであり、両端のメチル基の立体障害によって、エステル交換反応はきわめて起こりにくい。さらに、本実験では常温で食油とイソプロピルアルコールとを攪拌、混合しただけであるので、粘度低下の原因がエステル交換反応によるものでないことは明らかである。すなわち、粘度低下の原因は食油

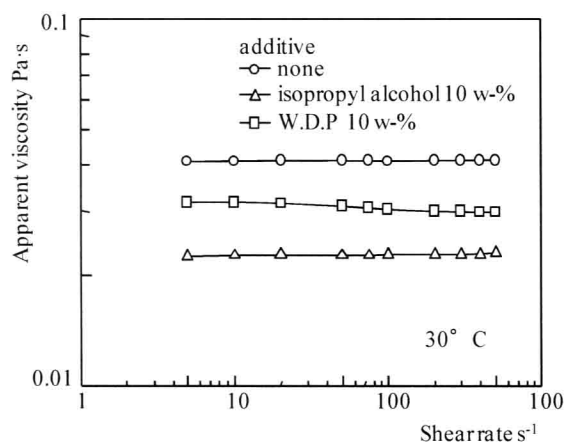


Fig.1 Equilibrium flow curves

に対してそれよりも粘度の低いイソプロピルアルコールを加えた加成性によるものといえる。ここで、イソプロピルアルコールは、極性溶媒となじみやすいヒドロキシ基と、相対的に大きなイソプロピル基(疎水基)を持つために、非極性溶媒ともなじみやすい両親媒性を示す。このため、様々な生体成分を含み、結果として高い粘性を示している動植物油でBDFを製造する場合に、イソプロピルアルコールは低粘度化の一方で、乳化剤としても作用するものと考えられる。

一方、食油に対してW.D.P.を添加した場合には、その粘度は無添加時に比べて27.2%低下した。W.D.P.は上述のように銀成分をイソプロピルアルコール中に存在させた添加剤であり、イソプロピルアルコールが食油の低粘度化に寄与したものと考えられる。W.D.P.中の銀成分を誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma)で分析したところ、約10 mg/Lの銀成分の含有が確認された。また動的光散乱測定から、W.D.P.中には平均粒子径が約100 nmの粒子が多く含まれている

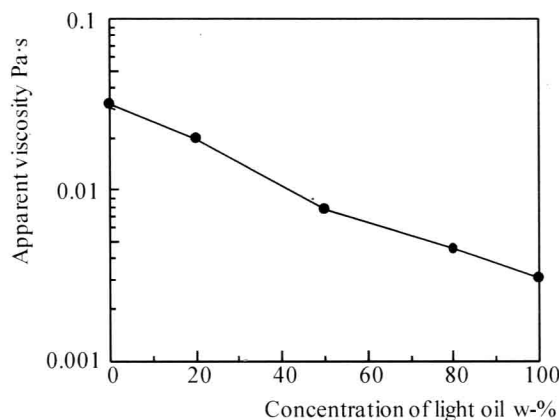


Fig.2 Apparent viscosity

ことが分かり、銀成分が水和物として存在していることが予想された。

図2は、廃食油にW.D.P.を10w-%添加したBDFに対して、軽油の混合割合を変えて添加したときの粘度を示したものである。食油や廃食油は、軽油に比べて1オーダー高い粘度を示すが、これに対してW.D.P.と50w-%の軽油を混合して使うことによって、軽油の3倍程度の粘度に抑えられることが明らかである。この調製方法によってできる燃料は一部を化石燃料に依存したものではあるが、既存の軽油の使用量を食物油で置き換えるという思想(concept)の元で、この結果を利用することが可能である。

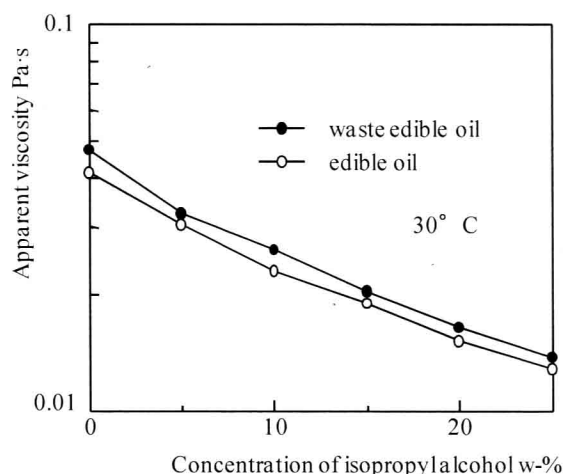


Fig.3 Apparent viscosity

図3は、食油と廃食油に対してイソプロピルアルコールを25w-%まで添加したときの粘度を測定したものである。粘度の高い食油や廃食油に対して、化石燃料を使用することなしにイソプロピルアルコールを加えることによって、エンジンの作動に影響を及ぼさないレベルまで粘度を低下させることも有効な手段と考えられる。これはアルコールの製造方法によっては、100%バイオ燃料になりえるが、アルコールの製造コストもしくは、調達方法なども考慮して、実用化を考える必要がある。

図4に、本実験で使用した食油、廃食油、およびこれに添加剤を加え、さらに軽油と混合した燃料の動粘度を示した。さらに、イソプロピルアルコールで廃食油を希釈した実験結果(図3)を動粘度として、図中に□で示した。例えば食用廃油を80°Cに加熱すると、その粘度は軽油の10°Cの粘度とほぼ等しくなる。そこで村山らは、日本最北端の北海道(冬季の最低気温は-10°Cにまでなる)で、エンジン冷却水により燃料タン

ク内を約 70℃に加熱して、廃食油を燃料として使用した。そして 10 台の大型タンクローリーを一冬運転させたが、酸化生成物によるフィルターの目詰まりを別に行うと、エンジンにはなんらトラブルは発生しなかった。このように、燃料の温度依存性を考慮に入れ、さらに本研究で開発したメチルエステル交換反応によらない低粘度化技術、および図に示した燃料の調製条件と動粘度の関係を利用することによって、最適な BDF の利用条件を設定することができる。

1. edible oil
2. waste edible oil
3. edible oil + 10w-% W.D.P
4. waste edible oil + 10w-% W.D.P
5. 80w-% BDF + 20 w-% light oil
6. 50w-% BDF + 50 w-% light oil
7. 20w-% BDF + 80 w-% light oil
8. 90w-% edible oil + 10 w-% isopropyl alcohol
9. 80w-% edible oil + 20 w-% isopropyl alcohol
10. 75w-% edible oil + 25 w-% isopropyl alcohol
11. 75w-% edible oil + 20 w-% W.D.P

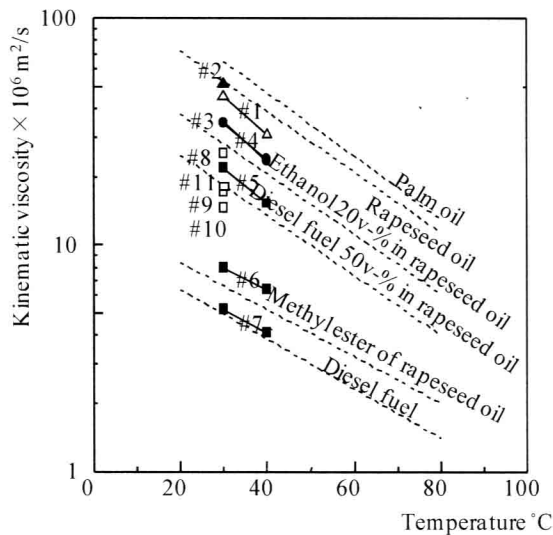


Fig.4 Kinematic viscosity

以上述べてきたように、イソプロピルアルコールや W.D.P.を食油や廃食油に添加することで、動粘度を半減できるといえるが、それは精製された菜種油やパーム油のレベルである。すなわち、本実験で調製した BDF は、軽油や菜種油をエステル化した FAME に比べて、粘度が数倍高いレベルにあり、動粘度をさらに下げることが必要であれば、軽油による希釈が前提となる。イソプロピルアルコールを 20w-%添加した BDF は、軽油と菜種油を等量混合した燃料とほぼ等しい動粘度を示すことが分かる。

表 1 に、食油に対して 25w-%のアルコールを添加し

た燃料に関して、その諸物性を示す。製造した BDF の低発熱量は酸素を含有するため軽油と比べると 10%程度低いものの、エンジン燃料としては問題ない。一方、硫黄含有量が低く、酸素含有量が高いという利点を示している。

Table.1 Properties of the BDF fuel samples.

		Analysis method
Calorific value [kJ/kg]	34870	JIS K2279
Water content [w-%]	1.02	JIS K2275
Hydrogen content [w-%]	12.4	JIS M8819
Sulfur content [w-%]	<0.01	JIS K2241
Oxygen content [w-%]	11.60	

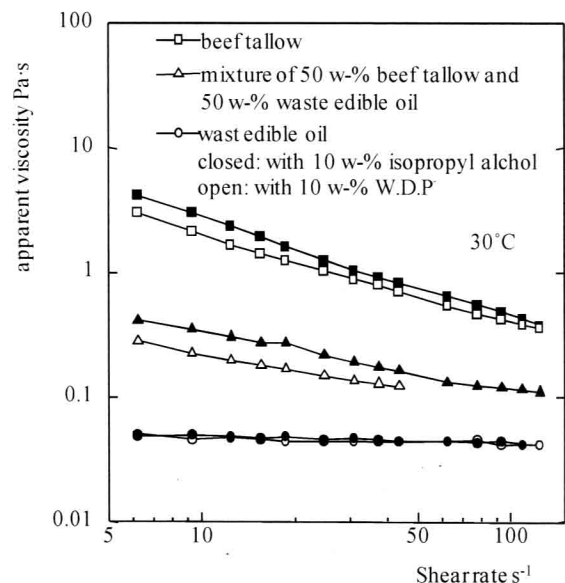


Fig.5 Equilibrium flow curves

図 5 は牛脂を原料として、廃食油に添加剤（イソプロピルアルコール、または W.D.P.）を加えて調製した BDF の平衡流動特性である。牛脂は室温において固体に近い状態であり、ほとんど流動性が無かったが、添加剤を加えることによって、回転粘度計で測定できる程度の流動性を示した。しかし、ディーゼルエンジン燃料としては程遠く、顕著な擬塑性流体の挙動を示した。これは牛脂内部で、強固な凝集構造が形成されていることを示している。しかし、これに対して廃食油を等量添加すると、せん断速度が 50s⁻¹における粘度は 0.25 Pa·s となった。同じせん断速度で牛脂の粘度は 1 Pa·s であり、廃食油は 0.05 Pa·s であることから、両者を等量混合しても、粘度はその平均値ではなく、廃食

油の粘度と同レベルになることが注目すべきことである。すなわち、粘度の加減性は成り立たず、牛脂の低粘度化に対して廃食油が寄与しているともいえる。また、牛脂に関しては、イソプロピルアルコールよりも W.D.P.の方が低粘度化効果が高い。これは動物性のタンパク質を含んだ牛脂と W.D.P.中の銀イオンの静電的な効果によるものと予想されるが、目下のところ詳細なメカニズムは分からない。

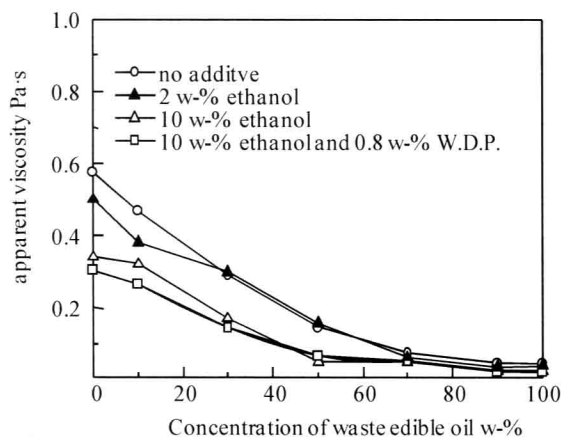


Fig.6 Equilibrium flow curves

以上述べてきたように、牛脂の低粘度化に対してイソプロピルアルコールが有効であることが明らかとなったが、その他のアルコールについても同様の実験を行った。そして BDF の実用化に際してのコストも加味すると、バイオエタノールと W.D.P.とを併用する配合が最も効果が高いことが分かった。図 6 は、その結果を示している。

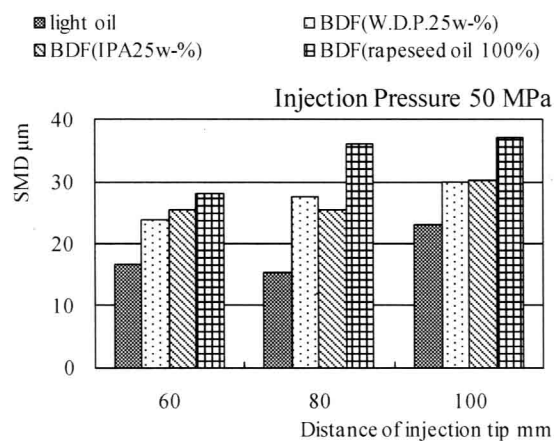


Fig.7 Droplet size of spray

図 7 は、噴霧粒径の分布を示すものである。図にお

いて、燃料の種類に関わらず、供試噴射系では最小粒径は $8\sim 10\mu\text{m}$ に分布している。また、BDF のほうが平均粒径が大きいのが明らかである。噴霧の到達距離は、軽油と比べて、噴射直後ではほぼ同一であるが、時間の経過に伴って軽油よりも増加することが以前の研究で確かめられている。これは噴霧粒径の増加により噴霧速度の減衰が低下することに起因するものと考えられる。

3. エンジン性能試験

供試機関は、表 2 に示すような、4 サイクル、単気筒、水冷式の直接噴射式機関である。機関運転に際しては、指圧計 (Kistler-6061B) を燃焼室側壁に直接取り付けて、指圧波形を測定した。機関回転速度は 1500rpm 一定として、正味平均有効圧力は、0.16MPa から 0.64MPa まで変化させ、燃料噴射時期は、BTDC 5° から 12.5° まで変化させて機関の性能を測定した。

Table.2 Specification of a test diesel engine.

Item	Specification
Number of cylinder	1
Bore \times Stroke (mm)	108 \times 90
Displacement (cm^3)	825
Compression ratio	18.5
Combustion chamber	Deep-Bowl
Coolant temperature ($^\circ\text{C}$)	80 ± 2
Injection type	direct injection
Injection timing	variable

供試燃料としては、

1. 菜種油 90% イソプロピルアルコール(IPA)10%を混合したもの
2. 菜種油 75%に IPA25%を混合したもの
3. 菜種油 90%に WDP10%を混合したもの (BDFA)
4. 菜種油 75%に WDP25%を混合したもの
5. 菜種油 50%にラード 30%WDP20%を混合したもの
6. BDFA (燃料 3) に対して軽油を 20、50、80%混合したもの

の 6 通りを使用した。ここで WDP とは、前述のように IPA に対して極少量の銀イオンを混合したものである。また、供試燃料 5 は、メチルエステル化、通常の混合方法では常温で固化してしまう為使用できないラードを混合したものである。

これらの燃料のいずれにおいても、軽油とほぼ同等

のエネルギー消費率での運転が可能であったが、燃料中に含有されている酸素により低吐煙な燃焼が得られた。ただし、この場合やや低 NOx での運転がおこなわれていたが、HC は軽油よりも高い濃度を示した。指圧波形、エネルギー消費率、及び排ガス特性の一例を供試燃料 4 に関して図 8、9、10 に示す。

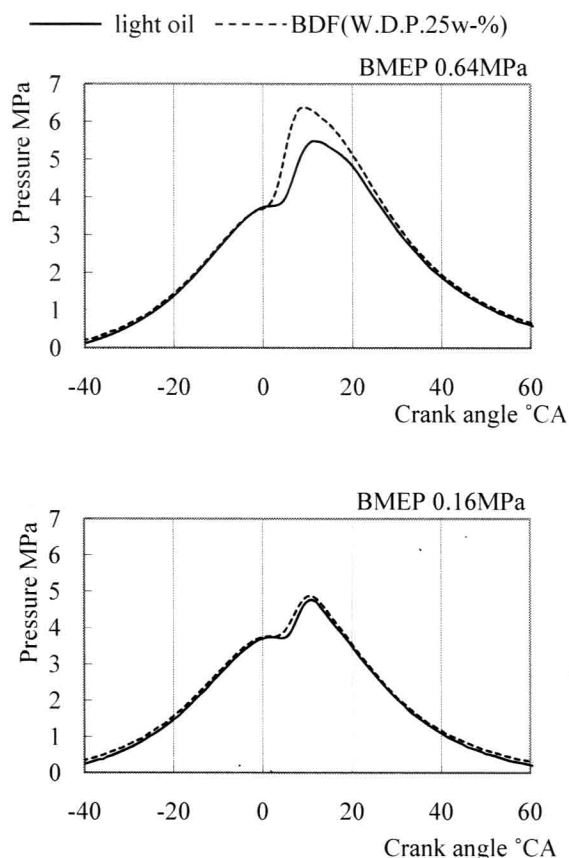


Fig.8 Comparison of indicator diagrams

図 8 において、軽油と比べて上述の供試燃料では、着火遅れがやや短くなっているが、図 7 に示されるように、噴霧の平均粒径は菜種油と比べると 16%程度小さいとしても、軽油と比べると 43%程度大きくなっている。ただし、WDP の場合には IPA 単独に比べて噴霧の平均粒径が若干小さくなっている。

バイオ燃料の場合に、粘度をどこまで下げ、噴霧粒径をどこまで小さくしなければならないかに関しては、現在のところはっきりとしたことは分からないが、以前に行った実験によると、菜種油単独でエンジンを運転した場合には、低吐煙での短時間の運転は可能であったが、長時間運転した場合には燃焼が不安定になり、燃焼室内にスラッジが大量に堆積しているのが認められた。

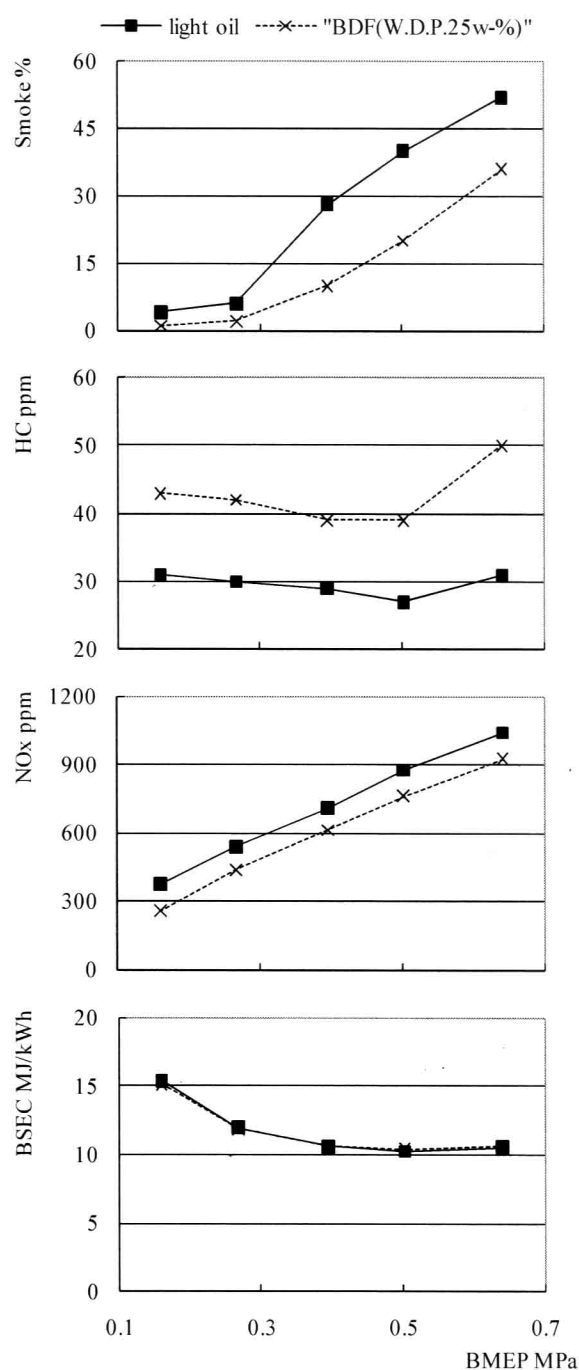


Fig.9 Engine performance by load

図 7 は、各種供試燃料における噴霧粒径分布を噴射ノズルから 60mm の位置で測定したものである。供試各燃料では、粘度低下が十分ではないにも拘わらず、噴霧粒径は、 $<100\mu\text{m}$ までの範囲に分布しており、現在世界各地で広く実用されているメチルエステル化したバイオ燃料の実績などを参考にして考えると、供試燃料程度の粘度ならば、機関の運転にはなんら支障をきたさないものと考えられる。

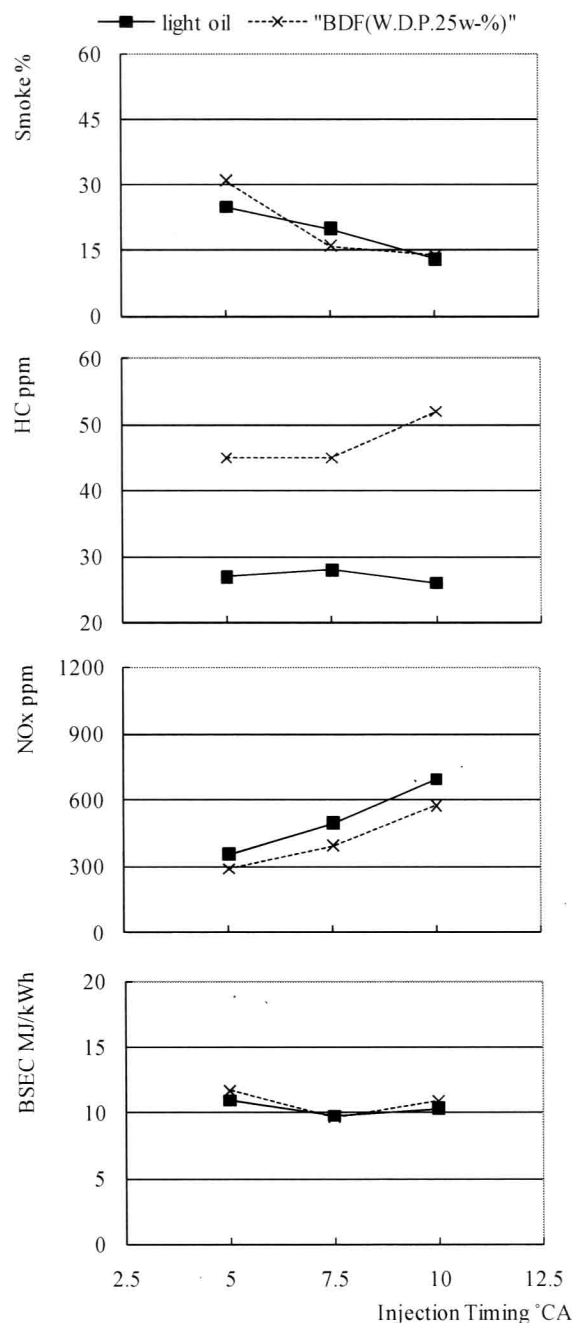


Fig.10 Engine performance by injection timing

供試燃料の場合に、イソプロピルアルコールの混合によりセタン価は経路よりもやや低くなり。噴霧粒径は大きくなるにも拘わらず、燃焼初期の発熱が大きく圧力上昇率が上がっていることに関しては、IPA の早期の気化、含有酸素などいくつかの要因が考えられるが、現在のところはっきりしたことは不明である。

4. ま と め

1. 今回提案した方法によれば、常温で動植物油、及びその廃油に対してイソプロピルアルコールを添加して、単純に混合攪拌するだけで、エンジン燃料として必要な低粘度化を図ることができる。
2. IPA の添加量としては、10w-%程度であっても、エンジンの運転が可能であるが、25w-%の添加により、その年度を食用油と軽油を等量混合した燃料程度まで低下させることができる。
3. 常温で固化する牛脂、パーム油なども、菜種油と混合した上で IPA と銀イオン(WDP)を添加、混合することによって、エンジン燃料として、使用することが可能である。
4. 供試燃料の各種の混合、添加により、直接噴射式エンジンを運転して、軽油と同等なエネルギー消費率で、低吐煙しかも低 NOx な運転が可能ながことが確かめられた。

6. 参 考 文 献

- (1) Elsbett, L., et.al, Alternative Fuel on a Small High Speed Turbocharged DI Diesel Engine, SAE 830556
- (2) Murayama, T., Oh, Y-T., et.al, Effects of Super Heating of Heavy Fuels on Combustion and Performance in DI Diesel Engines, SAE Trans. 860306
- (3) Murayama, T., Yamada, T., et.al, A Method to Improve the solubility and Combustion Characteristics of Alcohol-Diesel Fuel Blends, SAE 821113
- (4) Murayama, T., Oh, Y-T., et.al, Low Carbon Flower Buildup, Low Smoke, and Efficient Diesel Operation with Vegetable Oils by Conversion to Mono-Esters and Blending with Diesel Oil or Alcohols, SAE Trans.841161
- (5) Uematsu, M., Proceedings of Energy Seminar of JETRO, Jakarta 1987
- (6) Murayama, T., Evaluating vegetable oils as a diesel engine fuel, INFORM, 1994, 5(10)
- (7) Murayama, T., Fujiwara, Y., Noto, T., Evaluating waste vegetable oils as a diesel fuel, Proc. Instn. Mech. Engrs, Vol.214 Part D
- (8) Ship and Ocean Foundation 廃食用油用セラミックスエンジンの研究開発報告書 2003-3
- (9) M. Ziejewski, H. Goettler and G. L. Pratt, Comparative Analysis of the Long-Term Performance of a Diesel Engine on Vegetable Oil Based Alternate Fuels, SAE 860301, 1986
- (10) X. Montagne, Introduction of Rapeseed Methyl Ester in Diesel Fuel-The French National Program, SAE 962065, 1996
- (11) T. Murayama, et.al, Diesel substitute oil and the manufacturing process, Patent in Japan, 2007-297433A, 2007