

## 廃食用油のディーゼル燃料化(第1報)

### - 廃食用油の性状と製造工程 -

山越 幸康, 上出 光志, 北口 敏弘, 岡 喜秋  
三津橋浩行, 鎌田 樹志, 佐々木雄真, 國田 勲\*  
鍛冶 彰男\*, 小川 佑輔\*, 笹谷 敏晴\*\*

## Biodiesel Fuel from Waste Vegetable Oil(Part )

### - Research of Waste Vegetable Oil Properties and Development of Manufacturing Process -

Yukiyasu YAMAKOSHI, Mitsushi KAMIDE, Toshihiro KITAGUCHI, Yoshiaki OKA  
Hiroyuki MITSUHASHI, Tatsuyuki KAMADA, Takema SASAKI, Isao KUNITA\*  
Akio KAJI\*, Yusuke OGAWA\*, Toshiharu SASAYA\*\*

#### 抄 録

廃食用油及びそれらから製造したバイオディーゼル燃料の性状を調査した。廃食用油の酸価、水分は排出元により大きく異なり、それらはバイオディーゼル燃料の純度に大きな影響を及ぼすことがわかった。また、バイオディーゼル燃料製造工程について検討し、前処理工程及び反応工程の精査により、燃料純度を改善できる可能性があることがわかった。さらに、現在様々な事業所で製造されているバイオディーゼル燃料は、経済産業省の燃料規格案を満たしていないものも多く、今後高品質化が必要であることがわかった。

キーワード：バイオディーゼル燃料，脂肪酸メチルエステル，廃食用油

#### Abstract

Properties of waste edible oils and biodiesel fuels are researched. Depending on the type of business, the edible oil have various acid value and moisture content, and there is close relation between these values and purity of biodiesel fuel. Refinement of waste edible oil on the pretreatment process and the suitable condition of methylester exchange reaction give high purity biodiesel fuel. All most of the biodiesel fuels are not fulfilled on the draft standard value proposed by M.E.T.I., in order to fulfill the standard of biodiesel fuel, the manufacturing processes should be improved further.

KEY-WORDS : biodiesel fuel, fatty acid methyl ester, waste edible oil

\* (株)北海道エコシス \* Hokkaido Ecosys co.Ltd.

\*\* 帯広市 \*\* Obihiro municipality

事業名：一般試験研究

課題名：動植物性油脂のディーゼル燃料化技術に関する研究  
技術開発派遣指導

## 1. はじめに

近年、動植物性油脂をメチルエステル交換することにより製造される軽油代替燃料(バイオディーゼル燃料)が注目されている。この燃料は、原料である油脂が動植物由来であるため、燃焼時の二酸化炭素の排出量カウントがゼロであること、硫黄分が微量であるため燃焼時の硫黄酸化物排出量がほとんどないこと等の理由で環境負荷の低い燃料と言われている。欧米では、原料として菜種等の油糧植物を搾ったそのままの油を使用することが多い。一方日本では、廃食用油を使用する事例が多い。道内でもバイオディーゼル燃料製造が注目されており、いくつかの取り組みが行われている。

動植物性油脂はグリセリンと脂肪酸のトリエステルであり、軽油に比べて粘度が高く、着火性も良くないため、ディーゼルエンジンにそのまま使用するのは難しいと言われている。そのため多くの場合、図1に示すメタノールとのエステル交換反応によって脂肪酸メチルエステル(バイオディーゼル燃料)を生成させ、軽油と同程度までの低粘度化及び高セタン価化等を図り、軽油代替燃料として使用している。



図1 動植物性油脂のメチルエステル交換反応

図1の反応は、メタノール、触媒及び油脂を混合させることで容易に右側に進行し、攪拌操作のみでもある程度の純度の燃料を製造することができるが、実際に燃料として使用して問題ない品質のものを製造するためには、製造工程に様々な工夫が必要である。

特に廃食用油は、揚げ物用油等に使用された後の劣化した油であり、その性状は使用状況により著しく異なる。それは、性状の安定したバイオディーゼル燃料製造の妨げとなり、それらの影響を軽減するためにも製造工程に工夫が必要である。

本報では、様々な事業所から排出される廃食用油の性状を調査し、それらのバイオディーゼル燃料性状への影響について調べた。また、最も良く用いられる燃料製造法であるアルカリ触媒法についての製造工程に関する基礎データや製造に影響を及ぼす諸因子について検討した。さらに、現在道内で製造されているバイオディーゼル燃料の性状についても調査したので報告する。

## 2 調査及び実験方法

### 2.1 供試廃食用油及びバイオディーゼル燃料

性状調査は25事業所から排出される廃食用油について行った。それらの廃食用油を原料とし、脂肪酸メチルエステル

(バイオディーゼル燃料)を製造し、廃食用油とそれを原料とするバイオディーゼル燃料の性状を比較調査した。また、道内事業所を中心にさまざまなバイオディーゼル燃料を入手し、その性状についても調査した。

### 2.2 バイオディーゼル燃料の製造

バイオディーゼル燃料の製造は基本的に図2に示す手順で行った。また、必要に応じて廃食用油及びバイオディーゼル燃料の減圧乾燥による水分除去等も試みた。

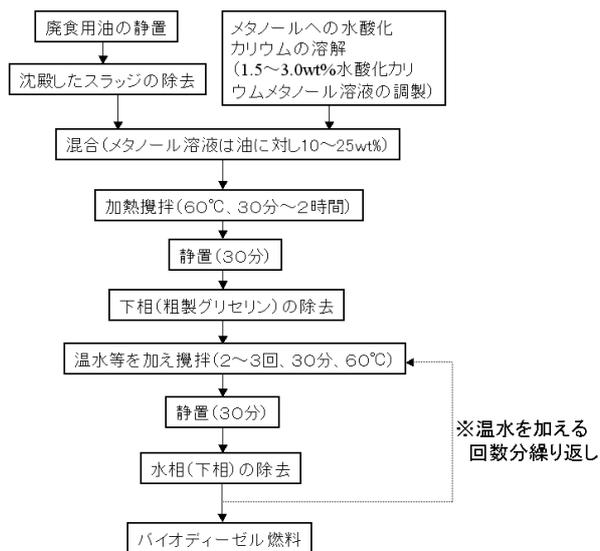


図2 バイオディーゼル燃料の製造手順

### 2.3 廃食用油及びバイオディーゼル燃料の性状評価

廃食用油及びバイオディーゼル燃料について酸価、脂肪酸組成、脂肪酸メチルエステル含有量、凝固点、曇り点、密度、粘度、石けん含有量の測定を行い、性状を評価した。それぞれの測定方法等は次項以降に示すとおりである。

#### 2.3.1 酸価の測定

酸価の測定は基準油脂分析法に基づき行った。

#### 2.3.2 水分の測定

カールフィッシャー水分計(平沼産業株, AQ-2)を用いて測定を行った。

#### 2.3.3 脂肪酸組成と脂肪酸メチルエステル含有量の測定

ガスクロマトグラフ(株島津製作所, GC6A, FID)を用いて行った。測定のために、バイオディーゼル燃料約0.1gに内部標準としてマルガリン酸メチル(MERCK, 99.6%)を0.03g程度加え、それにヘキサン(関東化学株, 特級)を0.7g程度加えて測定用試料とした。それぞれの重量は0.1mgの単位まで精秤した。なお、カラム充填材としてはSinchromE71 5%Shimalite80-100(AW)(株島津製作所)あるいはDEGS15%

UniportB 60/80(ジーエルサイエンス株)を使用した。脂肪酸組成については、ミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル、オレイン酸メチル、リノール酸メチル、アラキジン酸メチルのピーク面積を合計し、その面積に対する各物質の面積の比率から求めた。また、マルガリン酸メチルを内部標準として脂肪酸メチルエステル含有量を求めた。

2.3.4 凝固点及び曇り点の測定

被測定液を試験管(パイレックス, 8 mm)に4 g 程度入れ、恒温槽(株東洋製作所, FC612)でまず45 に加熱した後、低温恒温槽(株サイニクス, CH201)に入れて液温を所定の温度に調整し、その時の液の状態を目視することで調べた。測定は液温20 から1 ずつ低下させ、-15 まで行い、真横に傾けても液の流動性が全くなかった温度を凝固点、液が不透明になり始めた温度を曇り点とした。

2.3.5 密度の測定

被測定液をウォーターバス(ヤマト科学株, BZ-21)に浸し液温を40 に保ち、そのときの密度を浮標を用いて測定した。また、15 での密度はそれらの値からJISK2249の付表 表 B(燃料油の温度に対する密度換算表)を用いて換算した。

2.3.6 粘度の測定

被測定液をウォーターバス(ヤマト科学株, BZ-21)に浸し、液温を40 に保ち、そのときの粘性係数をB型粘度計(東機産業株, RB80L)で測定した。また、その値と密度から動粘度を算出した。

2.3.7 石けん含有量

中和滴定でカリウム物質量を求め、その値を用いてオレイ

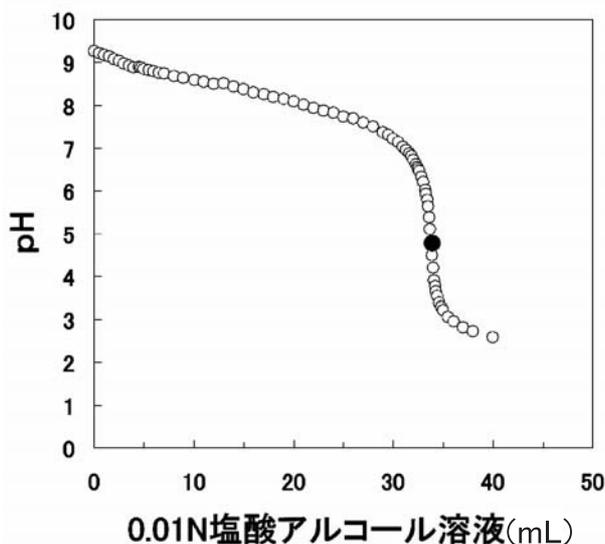


図3 模擬試料を用いた場合の滴定曲線

ン酸カリウム換算で算出した。中和滴定は、10~30 gの所定量の燃料にジエチルエーテル-エタノールの1:1溶液を60 mL混合し、pHメーター(東亜DKK株, HM30G)を用いて0.01N塩酸アルコール溶液(0.1Nイソプロパノール溶液をエタノールで10倍希釈することで調製)で滴定した。図3に模擬試料(バイオディーゼル燃料9.58 gにオレイン酸ナトリウム0.096 gを混合した液)の滴定曲線を示すが、中和点は単位容量あたりのpH変化が一番大きい点(図中の●)とした。

3. 結果と考察

3.1 廃食用油性状とバイオディーゼル燃料性状への影響

3.1.1 廃食用油の酸価と水分

表1に様々な事業所から排出される廃食用油の酸価と水分を示す。

酸価は0.2~6.7mg-KOH/g, 水分は360~1,600ppmの広範囲にわたっており、排出元によりかなりばらつきがある。酸価の増大はエステル交換反応の妨げになるとともに、多量の石けん生成による歩留まり低下の懸念もあり、水分の増加は油の加水分解により脂肪酸が生成し、酸価の場合と同様の弊害が生じる可能性がある。このため高品質な燃料製造のためには、酸価や水分が極端に高い場合は、それらの除去を検討する必要がある。

表1 廃食用油の酸価と水分

事業所	酸価 (mg-KOH/g)	水分(ppm)
A	1.6	1100
B	3.2	670
C	1.3	360
D	4.6	—
E	0.9	950
F	0.3	—
G	1.4	730
H	1.5	540
I	0.5	580
J	0.3	550
K	0.2	520
L	2.6	820
M	3.7	1400
N	3.0	650
O	6.7	1400
P	0.2	1100
Q	1.4	—
R	4.2	1600
S	1.1	850
T	6.3	—
U	1.4	1200
V	2.0	980
W	2.7	770
X	4.6	—
Y	1.7	—

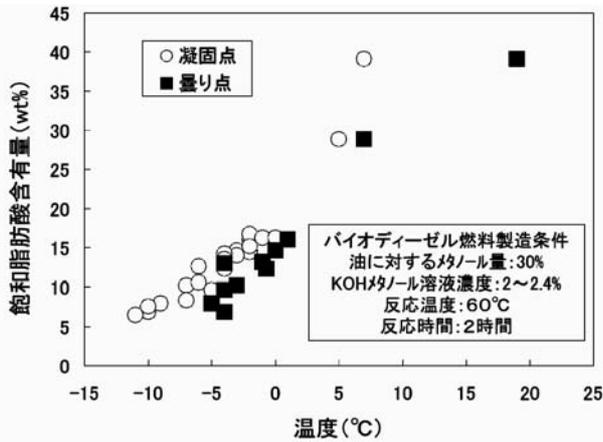


図4 飽和脂肪酸含有率と凝固点及び曇り点の相関

3.1.2 バイオディーゼル燃料性状への影響

3.1.2.1 飽和脂肪酸含有量と凝固点及び曇り点

図4に飽和脂肪酸含有量と凝固点及び曇り点の相関を示す。飽和脂肪酸含有量と両者は良い相関がある。各燃料の脂肪酸組成から図の飽和脂肪酸量30~40%のものはパーム油、15%程度のものは大豆油、7~8%程度のものは菜種油と推定される。京都市原料油脂暫定基準案では、飽和脂肪酸量を15%以下のものとしているが、それは、概ね、大豆油や菜種油等の植物性油に相当する。図から北海道で冬期間の使用を目指すためには、菜種油等の飽和脂肪酸量の少ない油をターゲットにする必要があると考えられる。

3.1.2.2 原料中の水分の影響

図5に廃食用油の水分とそれを原料として製造した脂肪酸メチルエステル含有量の相関を示す。一般的に脂肪酸メチルエステル含有量が高い方がより純度の高い、良い燃料であるが、減量中の水分の増加とともにその純度は低下している。このことから高純度な燃料製造のためには、水分の除去は有効であると考えられる。

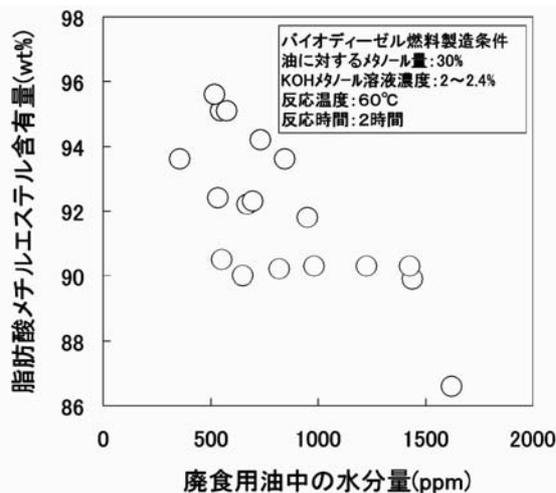


図5 水分量と脂肪酸メチルエステル含量の相関

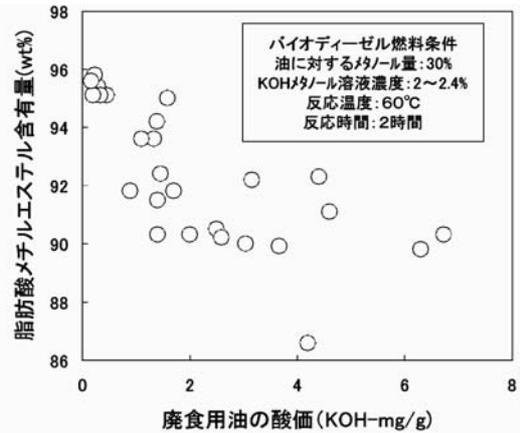


図6 酸価と脂肪酸メチルエステル含有量の相関

3.1.2.3 減量中の酸価の影響

図6に酸価とその廃食用油を原料として製造した脂肪酸メチルエステル含有量の相関を示す。

酸価の増加とともに含有量は減少しており、酸価が低い廃食用油の方が、燃料製造用原料としての適性は高い。特に酸価0.5mg-KOH/g以下のものについては概ね95%以上の含有量となっており、かなり高純度の燃料を製造可能であることがわかる。このことから、高純度な燃料製造のためには、遊離脂肪酸除去による酸価の低減が有効であると考えられる。

3.2 製造工程に関する検討

廃食用油からバイオディーゼル燃料を製造する工程は、前処理工程、反応工程、精製工程の3段階からなっている。それぞれの工程について検討した。

3.2.1 前処理工程の検討

廃食用油には夾雑物や水分、遊離脂肪酸等の不純物が含まれている。これらの物質は、触媒の機能を低下させる恐れがあり、高品質な燃料の製造のためにはそれらの除去が必要となる。一般に原料の前処理は、加温しながら静置、フィルター等による夾雑物の除去、加温あるいは減圧による水分除去等を行っている。夾雑物の除去による効果の一例を表2に示す。表は、廃食用油を数十ミクロン程度のフィルターで濾過処理した油としなかった油を用いてバイオディーゼル燃料を製造した際の脂肪酸メチルエステル含有量を示している。

表から原料油をフィルターに通し、夾雑物を除去することでバイオディーゼル燃料の純度は向上していることがわかる。

表2 夾雑物の濾過処理の効果

	脂肪酸メチルエステル含有量(wt%)
濾過処理前	74
濾過処理後	86

廃食用油中にはいろいろ夾雑物が混入していると想定され、その反応への影響については一概にはいえないが、一般的に夾雑物は除去した方がより高純度な燃料を製造できる場合が多く、夾雑物の除去は重要な前処理工程の一つであるといえる。

また、水分及び遊離脂肪酸についても、原料の性状の項目(3.1.2.2及び3.1.2.3)で示したように低い方が高純度な燃料を製造でき、実際の製造では目標とする品質にあわせてコスト等も考えながら前処理工程を検討していく必要がある。

### 3.2.2 反応工程の検討

廃食用油から脂肪酸メチルエステル(バイオディーゼル燃料)を製造する反応は、図1に示す反応であるが、この反応は可逆反応である。高純度な燃料を製造するためには、メタノールを過剰に添加する必要がある。メタノールの理論量は油種にもよるが、通常廃食用油に対し11wt%程度であり、実際には15~30wt%程度のメタノールを使用している事例が多い。図7にメタノール量を10~25wt%の範囲で変えて燃料を製造した場合のメタノール量と脂肪酸メチルエステル含有量の相関の一例を示す。

脂肪酸メチルエステル含有量は理論量程度のメタノール量(10%)では低いが、メタノール量の増加とともに増加し、25%では、含有量は94%となっている。実際の製造では、コストの問題があり、メタノール量を無制限に増加することは難しいが、高純度な燃料を作るためにはメタノール量を増加させるのは一つの方法である。

反応時間、触媒濃度(KOHメタノール溶液濃度)も燃料品質に影響を及ぼす因子である。それらの脂肪酸メチルエステル含有量への影響を図8、9に示す。図から、長時間、高触媒濃度の方が、高純度な燃料を製造することができている。反応時間については、長時間である方が高純度な燃料を製造することができるが、実際の製造では、全製造工程を踏まえた時間設定が必要となる。触媒濃度についても、今回の試験範囲では、高濃度にすることで純度は向上しているが、さらに高濃度にすると多量の石けんを生成し、燃料の歩留まり(製造量)を低下させてしまう恐れがあり、適切な濃度設定が必要である。また、反応温度も燃料の純度に影響を及ぼす因子である。その影響については、今回の試験では検討していないが、一般的に高温であるほど反応が早くなり、短時間で高純度な燃料が生成可能と予想される。しかしながら、反応温度には、メタノールの沸点(64.5℃)という制約がある。それ以上の温度で反応を行うためには、反応容器に工夫が必要であり、それらのことも踏まえた温度設定が必要である。

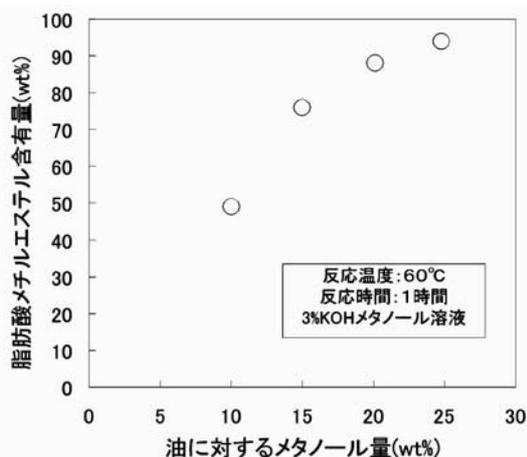


図7 メタノール量と脂肪酸メチルエステル含有量の相関

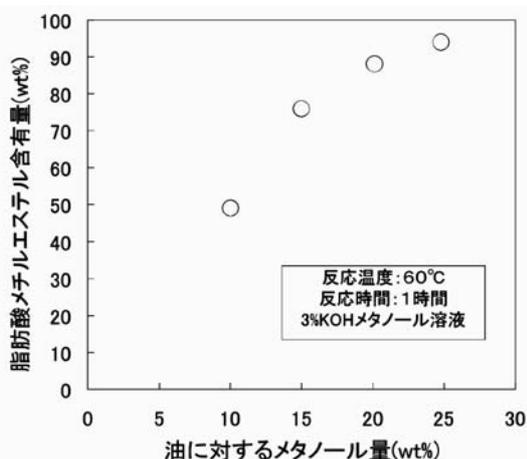


図8 反応時間と脂肪酸メチルエステル含有量の相関

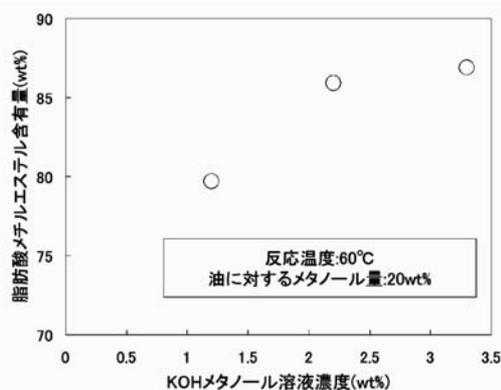


図9 触媒濃度と脂肪酸メチルエステル含有量の相関

### 3.2.3 精製工程の検討

反応工程終了後に反応液を静置することで、図10に示すように上層に粗製バイオディーゼル燃料、下層に粗製グリセリンが分離する。

精製工程は、下層を取り除いた後の上層から各種不純物を

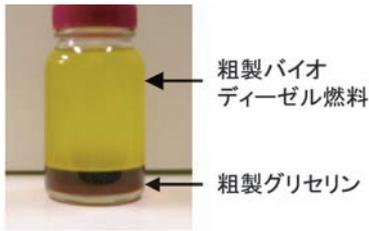


図10 反応後の反応液の状態

取り除く工程である。粗製バイオディーゼル燃料には石けん、メタノール、グリセリン、反応中間物質、未反応油等が含まれている。精製工程には、大まかに分けて乾式法と湿式法があり、本研究では後者について検討を行った。

石けんやグリセリン等の水溶性の物質の除去のためには、温水や酸の水溶液による洗浄法が用いられている。両者の洗浄機構は若干異なり、前者が石けんやグリセリン等の抽出であるのに対し、後者は石けんの中和による除去もあわせた方法である。後者の方が、エマルションが生成せず操作が簡単ではあるが、薬剤のコスト増や酸を使うことによる製造装置へのダメージを考慮しなくてはならない。

温水や水溶液を使う洗浄は、通常2回以上行われる(酸水溶液の使用は1回目だけで、2回目は温水か他の水溶液が使われることが多い)。温水で洗浄した際の石けん濃度の変化の一例を表3に示す。

表3 温水洗浄時の石けん濃度の変化

	粗製バイオディーゼル燃料 (洗浄前,ppm)	1回目 洗浄後 (ppm)	2回目 洗浄後 (ppm)
温水洗浄(事例1)	1200	350	40
温水洗浄(事例2)	270	30	—
温水洗浄(事例3)	—	1100	100

1回の洗浄で石けん濃度は1/3～1/10程度に低下している。事例1の場合、2回の洗浄で40ppmとなっているが、この値はカリウム量に直すと約5ppmに相当し、平成18年4月に出された経済産業省ニート規格案と同程度の値である。また、表には酸水溶液での洗浄の場合については示していないが、その場合1回の洗浄で石けんはほとんどなくなり、逆に中和の結果、若干の遊離脂肪酸が生じると予想される。

粗製バイオディーゼル燃料中の石けん濃度は、原料油の性状や反応工程での触媒濃度等にもよるが、一般的には、水でも2～3回程度の洗浄で、十分精製可能であることがわかった。

その他、粗製バイオディーゼルから加温減圧により、メタノールを除去する場合や目の細かいフィルター等で微小固形粒子を除去する工程等を付加する場合もあり、多種多様な方法が試みられている。

### 3.4 バイオディーゼル燃料の現状と品質管理

平成18年4月に経済産業省からバイオディーゼル燃料の規格案(ニート規格案)が出され、現在規格化に向けて検討が進められている。

この規格案(ニート規格案)はバイオディーゼル燃料を軽油へ5%混合する際の燃料規格であり、100%利用の場合この規格案はどのような位置づけになるのかは、現時点ではわからないが、今後の燃料製造のための一つの目標と思われる。

道内を中心に様々なバイオディーゼル燃料の性状について調査した結果を表4に示す。動粘度、密度、酸価等は規格案を満たしているものもあるが、脂肪酸メチルエステル含有率は、ニート規格案を満たしていない事例が多く、今後さらなる高品質化が必要となっている。

表4 様々な事業所のバイオディーゼル燃料の性状

事業所	脂肪酸メチルエステル含有量 (wt%)	密度 (15°C) (g/cm <sup>3</sup> )	動粘度 (40°C) (mm <sup>2</sup> /s)	酸価 (mg-KOH/g)
1	93	—	—	—
2	89	—	—	0.80
3	90	—	—	0.35
4	87	—	—	1.35
5	89	—	—	1.63
6	94	0.885	4.5	—
7	95	0.887	4.8	0.18
8	86	0.889	5.7	0.04
9	92	—	—	0.18
10	96	0.883	5.3	—
11	94	—	—	—
12	90	0.887	5.0	—
経産省ニート規格案	96.5以上	0.86-0.90	3.5-5.0	0.5以下

## 4. まとめ

様々な事業所から排出される廃食用油の性状調査とそれらのバイオディーゼル燃料性状への影響に関する検討、製造工程の各工程の基礎データや品質に影響を及ぼす諸因子についての検討、現在製造されているバイオディーゼル燃料の性状調査を行い、以下の結果を得た。

- (1) 廃食用油の酸価、水分は排出元により大きく異なり、酸価は0.2～6.7mg-KOH/g、水分は360～1,600ppmの値であった。
- (2) 廃食用油の性状は、それらを原料として製造されるバイオディーゼル燃料の性状に大きな影響を及ぼし、酸価や水分が高くなるにつれて、燃料純度が低下することがわかった。
- (3) 原料油の飽和脂肪酸含量と凝固点及び曇り点は良い相関があり、北海道のような寒冷地で冬期間使用する場合は、菜種油等の飽和脂肪酸含有量が少ない油脂をターゲットにした検討が必要であることがわかった。
- (4) 前処理工程及び反応条件に関連した様々な因子は燃料純度に影響を及ぼしており、それらの精査により、燃料の

純度が改善できる可能性があることがわかった。

- (5) 現在、様々な事業所で製造されているバイオディーゼル燃料は、経済産業省規格案の脂肪酸メチルエステル含有量を満たしていないものが多く、今後製造工程等の改善による高品質化が必要となる可能性があることがわかった。

#### 引用文献

- 1) T.W.RYAN , L.G.DODGE and T.J. CALLAHAN,  
The Effects of Vegetable Oil Properties on Injection  
and Combusion in Two Different Diesel Engine,  
JAOCS vol.61 No.10, pp1610-1619 (1984)
- 2) (社)日本油化学会編：基準油脂分析法2003年度版,(社)日本  
油化学会, (2003)
- 3) (株)技術情報センター編：バイオマスの液体燃料化と利用  
技術,(株)技術情報センター, 50pp., (2003)