

廃食用油のディーゼル燃料化（第3報） －バイオディーゼル燃料の高品質化－

山越 幸康, 上出 光志, 北口 敏弘, 富田 恵一, 高橋 徹

Biodiesel Fuel from Waste Vegetable Oil (part III) － Production of high quality biodiesel fuel －

Yukiyasu YAMAKOSHI, Mitsushi KAMIDE,
Toshihiro KITAGUCHI, Keiichi TOMITA, Tohru TAKAHASHI

抄 録

道内のバイオディーゼル燃料の性状について調査を行い、JISK2390を充たすためには、グリセリド類と脂肪酸メチルエステルの含有量の改善が必要であることがわかった。

グリセリド類について、反応を十分に進行させる必要があり、反応を2段階で行うことが有効である。また、廃食用油から製造したバイオディーゼル燃料には不純物として熱重合物、ステロール等が含まれており、脂肪酸メチルエステル含有量の規格値を充たすためには、蒸留が有効な手段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, 熱重合化合物

Abstract

It was found that many biodiesel fuels could not satisfy the values of glycerides and fatty acid methyl ester content in JIS K2390 and in order to produce high quality fuels it was necessary to refine the manufacturing process.

Acceleration of ester exchange reaction by two steps reaction was efficient for decrease of glycerides content.

It is found that a biodiesel fuel from waste edible oil contained heat-polymerization compounds and sterols. Remove of the compounds by the distillation process gives high quality biodiesel.

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

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脂肪酸メチルエステル（FAME）が軽油代替燃料（バイオディーゼル燃料）として注目されている。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。近年、北海道内でも燃料製造事業所が急激に増加し、その数は50カ所以上となっている¹⁾。通常、バイオディーゼル燃料は主に廃食用油を原料として製造されているが、製造された燃料は、自動車燃料－混合用脂肪酸メチルエステル（FAME）（JISK2390）²⁾を充たすことができない事例が多い。本研究では、規格値を充たすことができない原因を究明するとともに改善方法について検討した。

事業名：一般試験研究

課題名：バイオディーゼル燃料の品質向上技術に関する研究

2. バイオディーゼル燃料及び廃食用油の分析

道内で製造されているバイオディーゼル燃料とその原料である廃食用油について分析を行った。

バイオディーゼル燃料については、主成分であるFAMEの含有量に加え、不純物であるグリセリド類（モノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリド）、グリセリン、ステロール類（ステロール、ステロールエステル）、水分の含有量の分析を行った。また、サイズ排除型クロマトグラフで高分子化合物の存在の有無を確認した。さらに、酸価、粘度、密度を測定した。

2.1 供試試料

道内の事業所（約20カ所）で製造されているバイオディーゼル燃料と様々な酸価の廃食用油を供試試料とした。また、廃食用油を原料として、ロータリーエバポレーターを用い、廃食用油を減圧脱水後、反応温度60℃でKOH触媒を用いて、エステル交換反応を2回行い、メタノールとグリセリンを分離除去後、水洗により不純物を除去し、80℃で減圧脱水することでバイオディーゼル燃料を製造した。

2.2 分析方法

2.2.1 FAME含有量の分析

ガスクロマトグラフ分析装置（㈱島津製作所, GC14B）を用い、EN14103³⁾に準拠した方法でバイオディーゼル燃料中のFAME含有量を測定した。

2.2.2 粘度と密度の分析

粘度は回転式B型粘度計（東機工業㈱, RB80L）を、密度は比重測定用の浮標を用いて40℃で測定を行い、それらの値から、動粘度を算出した。また、密度については、EN14214-AnnexC⁴⁾の換算式で15℃の値を求めた。

2.2.3 モノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリド、グリセリン含有量の分析

ガスクロマトグラフ分析装置（㈱島津製作所, GC14B）を用い、EN14105⁵⁾に準拠した方法で分析を行った。カラムは、CP-SIMDIST CB（Varian, φ0.32mm, 10m, DF=0.1 μm）を使用した。

2.2.4 ステロール類含有量の分析

前項のグリセリドの測定の際に同時に定量を行った。シトステロール（SUPELCO, 分析用標準物質）、スティグマステロール（SUPELCO, 分析用標準物質）、カンペステロール（タマ生化学㈱, 純度97%以上）を用いてトリカプリン（東京化成工業㈱）に対し、検量線を作成し、定量した。図1にトリカプリンに対するステロールの検量線を示すが、比

較的良好な相関が得られている。特に今回対象としたステロール類はフィトステロールという総称で一括りにされる場合も多く、ステロール種によって検量線に大きな差異がなかったため、全ての値をまとめて、定量のための換算式を求めた。

また、シトステロール（ナカライテスク㈱, 純度55%）、カンペステロール（タマ生化学㈱, 純度97%以上）とオレイン酸（キシダ化学㈱, 1級）を原料として、それぞれのオレイン酸エステルを合成し、そのピーク位置を確認した。なお、それらのステロールエステルの標準物質を入手するのは困難であるため、代替品としてオレイン酸コレステロール（シグマアルドリッチ, 純度98%以上）を用いて定量用の検量線を作成した。コレステロールとフィトステロールのひとつであるスティグマステロールの重量比に対する相対感度は1.025で重量比とピーク面積比とはほぼ等しいとの報告事例も有り⁶⁾、脂肪酸エステルにした際の影響については議論の余地があるものの概ねの値は測定できると思われる。検量線は図2に示すとおりであった。

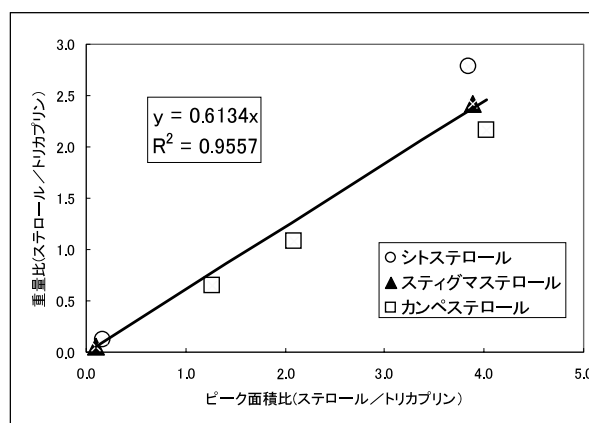


図1 ステロール類の検量線

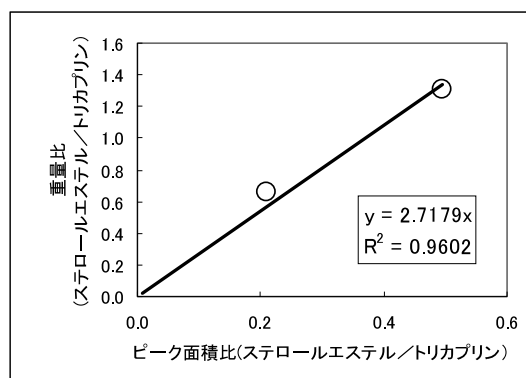


図2 ステロールエステルの検量線

2.2.5 水分の分析

カールフィッシャー水分計（平沼産業㈱, AQ-2100）を用いて測定した。

2.2.6 酸価の測定

基準油脂分析試験法（2.3.1-1996 酸価）¹⁾に基づく方法で測定した。

2.2.7 高分子化合物の分析

廃食用油及びバイオディーゼル燃料中の高分子化合物の有無を確認するためにサイズ排除型クロマトグラフにより、分子量の分布を分析した。分析は、液体クロマトグラフ分析装置（東ソー(株)GPC8020, カラム：TSKgel GMHHR-M, G2000, 検出器RI, 溶媒：クロロホルム）を用い、トリオレイン（和光純薬(株)）、トリカプリン（東京化成工業(株)）を標準物質として行った。また、脂肪酸の二量体であるダイマー脂肪酸（築野食品工業(株), ツノダイム228）を原料としてダイマー脂肪酸メチルエステル調製し、そのピーク位置についても確認した。

2.3 試験の結果と考察

2.3.1 バイオディーゼル燃料の品質

表1に道内で製造されているバイオディーゼル燃料の性状を示す。水分、酸価、動粘度、密度、グリセリン含有量については充たすことができている事例が多いが、グリセリド含有量（モノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリド）とFAME含有量については充たすことができていない事例が多い。グリセリド類のうち、トリグリセリドは原料の油であり、ジグリセリドとモノグリセリドはメチルエステルへエステル交換反応する過程で生じる反応中間物質である。従って、

グリセリドの含有量が多いことは、メチルエステルへのエステル交換反応が十分に進行していないことを示唆し、これらの値の改善のためには、反応工程の改善が必要になると考えられる。一方、FAME含有量については、グリセリド含有量の規格値を充たしている場合でも、95%程度にとどまっている事例も有る。本来、グリセリドとFAME含有量の和は100%程度になるはずであり、これらの和が100%に満たないことは何らかの不純物が存在していることを示唆する。

2.3.2 廃食用油中の不純物

前項で、グリセリドとFAMEの和が100%に満たない事例があることを示した。油には、ステロールやステロールエステルも相当量含まれている可能性があり、それらの存在が、100%に満たない原因であることも考えられる。

図3にバイオディーゼル燃料のグリセリドの分析の際に得られるクロマトグラムの一例を示す。このクロマトグラムには、グリセリドの他に、ステロール、ステロール脂肪酸エステルのピークも現れるため⁸⁾、ステロール及びステロールエステルについても簡易的に定量することができる。表2に当場で製造したバイオディーゼルのFAME、グリセリド、ステロール及びステロールエステルの含有量を示す。表の一番右の欄に示したそれら全ての値の合計値は、依然として100%に満たないものが多く、特に一番左の欄に示した原料油の酸価が高いものほど合計値は低くなる傾向にある。酸価は、廃食用油の劣化を示すひとつの指標値であり、油の劣化が進むほど高くなる傾向がある。従って酸価の増加とともに右欄

表1 バイオディーゼル燃料の性状

製造事業所	水分 (ppm)	酸価 (mg-KOH/g)	密度 (g/cm ³) (15°C)	動粘度 (mm ² /s) (40°C)	グリセリン含有量 (%)	グリセリド含有量(%)			脂肪酸メチルエステル含有量(%)
						モノグリセリド*	ジグリセリド*	トリグリセリド*	
A	—	—	—	—	<0.005	0.7	0.7	3.9	90
B	—	—	—	—	<0.005	0.6	0.1	0.0	95
C	450	0.24	0.888	5.2	<0.002	0.6	0.6	1.5	86
D	<200	0.18	0.886	4.9	<0.002	0.5	0.7	2.9	90
E	210	0.20	0.887	4.8	0.01	0.7	0.7	4.8	89
F	—	—	—	—	<0.005	0.8	0.9	3.7	92
G	380	0.13	0.888	4.8	<0.005	1.1	0.5	1.4	92
H	—	—	0.885	4.5	—	—	—	—	94
I	—	0.18	0.887	4.8	—	—	—	—	95
J	—	0.04	0.889	5.7	—	—	—	—	86
K	—	0.18	—	—	—	—	—	—	92
L	—	—	—	—	—	—	—	—	94
M	—	—	0.887	5.0	—	—	—	—	90
N	500	0.15	0.888	4.8	0.01	0.5	0.3	0.5	94
O	—	—	—	—	—	0.4	0.3	0.0	94
P	510	0.12	0.888	4.7	<0.005	0.7	0.6	2.2	95
Q	610	0.20	0.887	4.7	0.01	0.6	0.2	1.0	94
R	610	0.16	0.889	5.0	0.01	0.5	0.5	3.4	90
S	810	0.08	0.885	4.5	0.03	0.4	0.7	5.7	87
JIS K 2390	500 以下	0.5 以下	0.86-0.90	3.0-5.0	0.02 以下	0.8 以下	0.2 以下	0.2 以下	96.5 以上
京都市規格値	500 以下	0.5 以下	0.86-0.90	3.0-5.0	0.02 以下	0.8 以下	0.2 以下	0.2 以下	—

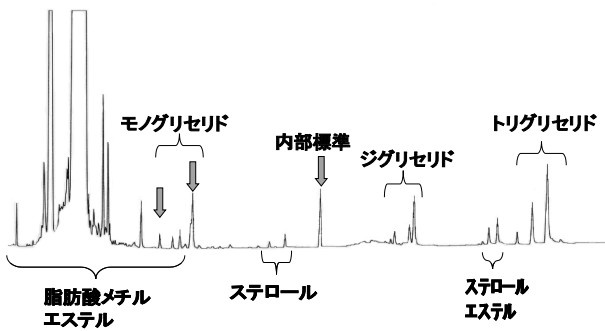


図3 EN14105によるクロマトグラム

の合計値が低くなるということは、食用油の劣化により、表2に示した物質以外の何らかの物質が増加していることを示唆する。廃食用油の劣化により増加する可能性があるものとして、油の二量体等の熱重合物がある⁹⁾。そこで、その熱重合物の有無を確認するためいくつかの廃食用油についてサイズ排除型クロマトグラフで分子量の分布を分析した。クロマトグラムの一例を図4に示す。分子量が廃食用油の2倍程度の位置にピークが現れており、油の熱重合物と想定される化合物が廃食用油中に相当量含まれていることがわかった。

また、廃食用油を原料として製造したバイオディーゼル燃料のサイズ排除型クロマトグラムの一例を図5に示すが、それには、分子量600程度の二量体の脂肪酸メチルエステル(ダイマーメチルエステル)と一致する位置にピークがあった。ダイマーメチルエステルとジグリセリドは分子量が近いので、両者は近い位置にピークが現れることが想定されるが、測定に用いたバイオディーゼル燃料は表2の試料4で、ジグリセリド含有量は0.05%未満であるため、このピークはダイマーメチルエステルによるものと考えられる。そのため、ダイマーメチルエステルは、バイオディーゼル燃料製造後も残存していることがわかった。JISK2390におけるFAMEは炭素数14~24までのものと定義されているが、ダイマーメチルエステルの炭素数は概ね30以上であり、同じメチルエステルではあるものの、JISで規定されたFAMEとはならない。そのため、ダイマーメチルエステル含有量の増大は、FAME含有量を低下させ、高品質化のためには、これらの除去も必

要であることがわかった。なお、ダイマーメチルエステルの含有量については、正確な定量はできなかったが、ピーク位置確認用のダイマーメチルエステルとピーク面積を比較すると、数%程度と推定された。

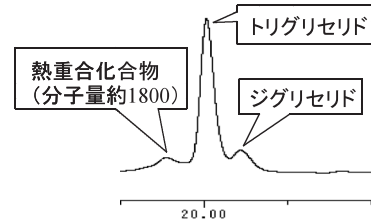


図4 廃食用油のサイズ排除型クロマトグラム

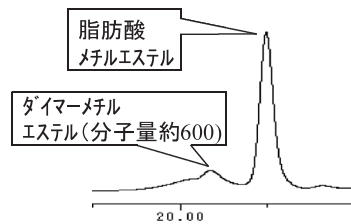


図5 バイオディーゼル燃料のサイズ排除型クロマトグラム

3. バイオディーゼル燃料の高品質化

表1に示したように、現在道内で製造されている燃料では、JISK2390のグリセリド及びFAMEの規格値を充たすことができていない。本節では、廃食用油を原料として、バイオディーゼル燃料を製造し、その性状について調べるとともに、高品質化に向けた試験を実施した。

3.1 試験方法

3.1.1 バイオディーゼル燃料の製造

バイオディーゼル燃料は2.1に示した方法で、製造した。また、1回目の反応終了後に、燃料をサンプリングし、精製工程を同様に行うことで、反応が1回の燃料も製造した。その結果得られた反応1回と2回のバイオディーゼル燃料のグリセリド含有量を測定し、その値を比較することでエステル交換反応を2回行うことの効果を検証した。

表2 バイオディーゼル燃料のFAME, グリセリド, ステロール含有量

試料名	原料油の酸価	FAME含有量(%)	グリセリド含有量(%)			ステロール含有量(%)	ステロールエステル ^{※1} 含有量(%)	合計(%)
			モノグリセリド	ジグリセリド	トリグリセリド			
1	0.8	98.1	0.8	0.2	0.0	0.2	0.2	99.5
2	1.3	97.1	0.6	0.2	0.0	0.2	0.6	98.7
3	1.6	95.3	0.3	0.2	0.0	0.1	0.0	95.9
4	2.0	96.0	0.3	0	0.0	0.2	0.7	97.2
5	3.1	94.9	0.3	0.2	0.0	0.1	0.9	96.5
6	3.8	89.4	0.4	0.2	0.0	0.2	0.5	90.7
7	5.0	88.9	0.4	0.1	0.0	0.1	0.9	90.4
8	7.8	90.8	0.4	0.1	0.0	0.2	0.0	91.5

※オレイン酸コレステロールベースの定量値

3.1.2 活性白土による不純物の除去

活性白土（SA1，日本活性白土㈱）を廃食用油あるいはバイオディーゼル燃料に対し5%混合し，80℃で1時間加熱攪拌することで処理を行った。処理前後の試料についてサイズ排除型クロマトグラフで高分子化合物の含有量の変化を，グリセリド類の分析でグリセリド含有量の変化を分析することで，その不純物の除去効果を評価した。

3.1.3 活性炭による不純物の除去

活性炭（太閤活性炭SG，二村化学工業㈱）を廃食用油あるいはバイオディーゼル燃料に対し1.5%混合し，80℃で1時間加熱攪拌することで処理を行った。処理前後の試料についてサイズ排除型クロマトグラフで高分子化合物の含有量の変化を，グリセリド類の分析でグリセリド含有量の変化を分析することで，その不純物の除去効果を評価した。

3.1.4 蒸留処理による不純物の除去

JIS K2254に準拠した方法で行った。蒸留条件は200℃20 mmHgとした。処理前後の試料についてサイズ排除型クロマトグラフで高分子化合物の含有量の変化を，グリセリド類の分析でグリセリド含有量の変化を分析することで，その不純物の除去効果を評価した。

3.2 試験の結果と考察

3.2.1 グリセリド含有量の低減

食用油とメタノールからの脂肪酸メチルエステル生成反応は，可逆反応である。そのため，反応を脂肪酸メチルエステル生成側に進めさせるためには，理論値よりも過剰にメタノール量を投入する必要がある。しかしながら，廃食用油を原料とした場合は，メタノール量を増やしただけでは規格値充たすことが難しい場合もある。そのため，エステル交換反応終了後下層のグリセリンを取り除き，その後再度メタノールと触媒を投入し反応させる方法（二段階で反応させる方法）が有効である¹⁰⁾。そのように反応させた場合のグリセリド含有量の変化の一例を表3に示す。上段が，反応が1回の場合（5.5%KOHメタノール溶液を油に対し15%，原料油の酸価2），下段が反応を2回行った場合（0.55%KOHメタノール溶液を油に対し15%）である。反応回数が1回の場合，ジグリセリド，トリグリセリド含有量はJIS規格値を大幅に超過しているが，反応を2回行うことで，グリセリド類の規格値を充たす燃料を製造することができており，規格値を充たすためには，エステル交換反応を2回で行うことが有効であることが確認できた。

表3 反応回数とグリセリド含有量

反応回数	グリセリド含有量(%)		
	モノグリセリド	ジグリセリド	トリグリセリド
1回	0.4	3.1	6.1
2回	0.3	0.0	0.0
規格値	0.8以下	0.2以下	0.2以下

3.2.2 不純物の低減

3.2.2.1 活性白土及び活性炭処理

表4にバイオディーゼル燃料に対する活性白土，活性炭処理前後のグリセリド類の含有量変化を，表5に廃食用油とバイオディーゼル燃料の処理前後のサイズ排除型クロマトグラムの熱重合物の全ピーク面積に対する面積比率を示す。

表4のモノグリセリドの値は処理により若干低下しており，特に活性白土については幾分の低減効果があった。表5の熱重合物の全ピーク面積に対する面積比率の値は，熱重合物そのものの含有量を示す値ではないが，比率が増加することは，熱重合物含有量の増大を示し，処理前後でそれらの数値を比較することで，処理による大まかな熱重合物の増減を知ることができる。表の値は，廃食用油，バイオディーゼル燃料ともに処理前後で多少の変動はあるものの，20%程度で概ね一定であり，顕著な処理効果を確認できなかった。

表4 処理前後でのグリセリド含有量の変化

	モノグリセリド	ジグリセリド	トリグリセリド
処理前	0.4	0.1	0.0
活性炭処理	0.3	0.1	0.0
活性白土処理	0.2	0.1	0.0

表5 処理前後のサイズ排除型クロマトグラフのピーク面積比の変化

	全体に対する熱重合物のピーク面積比(%)	
	廃食用油	バイオディーゼル燃料
処理前	19	22
活性白土処理後	22	28
活性炭処理後	20	22

3.2.2.2 蒸留処理

バイオディーゼル燃料の蒸留処理前後のグリセリド類含有量変化を図6に，サイズ排除型クロマトグラムを図7に示す。

図6に示すとおり，蒸留により蒸留液からは大部分のグリセリド類が除去できており，脂肪酸メチルエステル含有量も97.5%に上昇し，JIS規格の96.5%を充たすことができていた。また，図7に示すとおり，サイズクロマトグラムのダイマーメチルエステルのピークが消失しており，ダイマーメチルエステルを除去可能であった。

実工程では，コスト的な問題もあるが，劣化が進んだ廃食用油を原料としてJISK2390を充たす燃料を製造するためには蒸留工程が有効な手段であることがわかった。

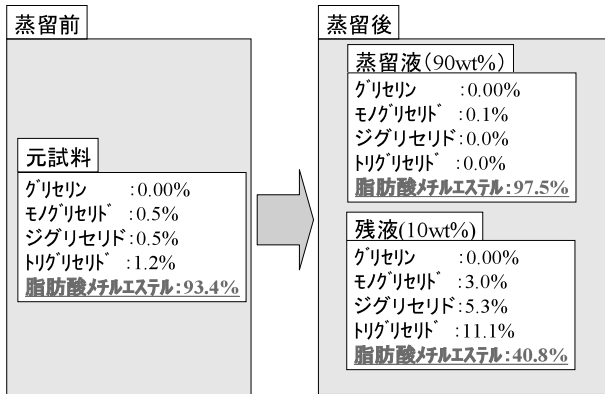


図6 蒸留処理前後でのグリセリド含有量等の変化

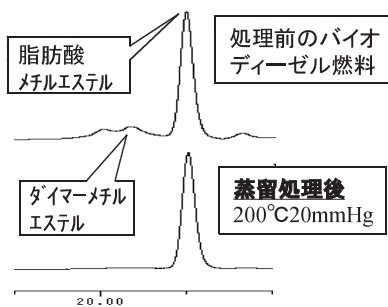


図7 蒸留前後でのバイオディーゼル燃料のサイズ排除型クロマトグラムの変化

4. まとめ

道内のバイオディーゼル燃料の性状について調査を行い、JISK2390を充たすためには、グリセリド類と脂肪酸メチルエステルの含有量の改善が必要であることがわかった。

グリセリドの規格値を充たすことができないのは、メチルエステルへの交換反応が十分に進行していないためであり、その規格値を充たすためには、エステル反応を2回で行うことが有効であった。また、脂肪酸メチルエステル含有量の規格値を充たすことができないのは、劣化の過程で生じる熱重合化合物が相当量含まれるためであり、その規格値を充たすためには蒸留が有効な手段であることがわかった。

謝辞

試験実施にあたり試験用試料をご提供していただいた花王株式会社様、日本活性白土株式会社様、築野食品工業株式会社様、北清企業株式会社様、株式会社北海道エコシス様には、記して感謝の意を表します。

引用文献

1) Shinji Inoue : Trend of Biofuels in Hokkaido, Japan-Korea Symposium on Biomass and Bio-energy, pp.

33-35, (2009)

2) 日本工業規格：JIS K 2390, 自動車燃料—混合用脂肪酸メチルエステル (FAME), 日本規格協会, (2007)

3) European Standard : EN14103:2003, Fat and oil derivatives -Fatty Acid Methyl Esters (FAME)-Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, (2003)

4) European Standard : EN14214:2003, Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, (2003)

5) European Standard : EN14105:2003, Fat and oil derivatives -Fatty Acid Methyl Esters (FAME)-Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents (Reference method), (2003)

6) 田村利武ほか：油脂中のステロール定量法, 油化学, 第25巻 第12号, pp.853-859, (1976)

7) 基準油脂分析試験法2.3.1：“酸価”, 社団法人日本油化学会, (1996)

8) Martin Mittelbach Claudia Remschmidt : Biodiesel - The Comprehensive Handbook-, Boersedruck Ges. m.b.H, 332PP, (2004)

9) 黒崎富裕・八木和久：油脂化学入門, 産業図書株式会社, 192PP, (1995)

10) 池上詢：バイオディーゼルハンドブック, 株式会社日報アイ・ビー, 114PP, (2006)