

石油系軽油代替燃料の
製造・普及に関する調査研究

共同研究報告書

一般社団法人日本海事検定協会

(大阪理化学分析センター)

国立大学法人秋田大学大学院工学資源学研究科

(加藤研究室)

平成 26 年 3 月 31 日

要 旨

近年、地球環境保全の意識の高まりによりバイオディーゼルフュエル(BDF)が注目されている。BDFの代表的な製造法は、アルカリ触媒法による植物油のエステル交換反応であり秋田県内でも最も普及している。このエステル交換反応後の生成物は、静置すると二層に分離する。このときの上層は、BDFとしての目的物である脂肪酸メチルエステル(FAME)を主成分とした液体であるが、ここに、エステル交換反応の未反応物であるトリグリセライドやメタノール、反応中間体のモノグリセライド、ジグリセライドなどが含まれるケースがあり、これらの不純物がエステル交換反応後の後処理工程で取り除かれずに最終生成物に残存するとBDFの品質低下に繋がる。現状、BDF製造は食品として適さない廃食油を原料として行われることで廃棄物削減の役割を担う側面が有り、理想的な条件に限定された操業だけではないことから、諸条件によってBDF品質が変化することが課題と成っている。そこで本研究では、BDF製造現場での課題や要望を緻密に把握しながらその解決策を探索することを目的として、秋田県内のBDF製造事業所における製造プロセスおよびBDF製造原料となる廃食油回収の実情を調査した。その結果、いずれもBDFの製造や廃食油の回収に関しては概ね順調に展開されていることがわかった。また、BDF中のエステル量が廃食油の酸価に依存する傾向が見られた。

エステル交換反応後に二層に分離する下層液体は、グリセリンを主成分とした混合物であり、その利活用が課題と成っている。実用的な利活用の方策を検討するためには、詳細な基礎データを得ることが必要であると考えた。そこで本研究では、BDF製造時に排出された“副生グリセリン類”の分析を行った。その結果、妥当な値として定量出来る成分もあるが、含有物が不明なことを受けて分析難度の高い成分もあることが明らかになった。

さらに、より簡便なFAME含有量の測定法を確立することで、BDFの品質チェックの効率化や、諸条件の検討の迅速化が図れると期待される。そこで本研究では、幾つかエステル量で模擬BDFを調製し熱重量分析によって概略値を見積もることを検討した。その結果、エステル量80.0~97.0%に調製した模擬BDF溶液では、窒素中120~330の重量減少率が調製組成と最大で0.8%の差となることがわかった。他方、実サンプルに適用すると2.2%の差に拡がることから、精度を高めるためには更なる検討が必要である。

目 次

1. 本事業について	1
1-1 報告書の適用範囲等	1
1-2 事業目的	1
2. 研究背景と目的	2
2-1 研究背景	2
2-2 研究目的	5
2-3 検討項目	6
3. BDF 製造・消費状況調査内容および分析項目・結果	7
3-1 試料	7
3-2 分析項目	7
3-3 有限会社 鷹阿二清掃興業	14
3-4 特定非営利活動法人 工房 JOY さあくる	21
3-5 フジヤマクリーン	32
3-6 横手市産業経済部農業政策課	39
3-7 分析結果のまとめ	47
4. 副生グリセリン類の分析	54
4-1 研究背景	54
4-2 結果・考察および試験方法	55

5. FAME 含有量の簡便な測定法の検討	60
5-1 研究背景	60
5-2 実験方法	62
5-3 結果と考察	63
5-3-1 熱重量減少温度域の決定	63
5-3-2 実サンプルによる比較	67
6. 総括	68
6-1 本研究により得られた知見・成果	68
6-2 今後の方針	70
7. 文献	75
補遺	76

1. 本事業について

1-1 報告書の適用範囲等

本報告書は，一般社団法人日本海事検定協会（以下，日本海事検定協会）と国立大学法人秋田大学（以下，秋田大学）の共同研究である「石油系軽油代替燃料の製造・普及に関する調査研究」（以下，本事業）の適用範囲に基づく研究成果を取りまとめたものである。本事業の実施場所は，日本海事検定協会大阪理化学分析センターおよび秋田大学大学院工学資源学部研究科環境応用化学専攻加藤研究室である。

1-2 事業目的

本事業は，今後益々普及が促進されることが予想されるバイオディーゼル燃料（Bio Diesel Fuel：BDF）の品質向上および付随する課題の解決を目指して，秋田県内での BDF 製造，使用のシステム構築をモデル事業とし実施するものである。また，秋田県以外の地域でも課題となり得る事象の解決に焦点をあて，現場での課題や要望を緻密に把握しながらその解決策を探索することにより，本モデル事業が先行事例となるように得られた成果が広汎に応用されることを目指す。とりわけ平成 25 年度は，これまでから継続し複数の事業所で製造された BDF の成分・物性分析および製造条件や使用状況のヒアリングを行い，基礎データの蓄積や実態調査を行った。また，日本海事検定協会にて BDF 副生物の分析について検討した。さらに熱重量分析に関する検討を，秋田大学にて行った。

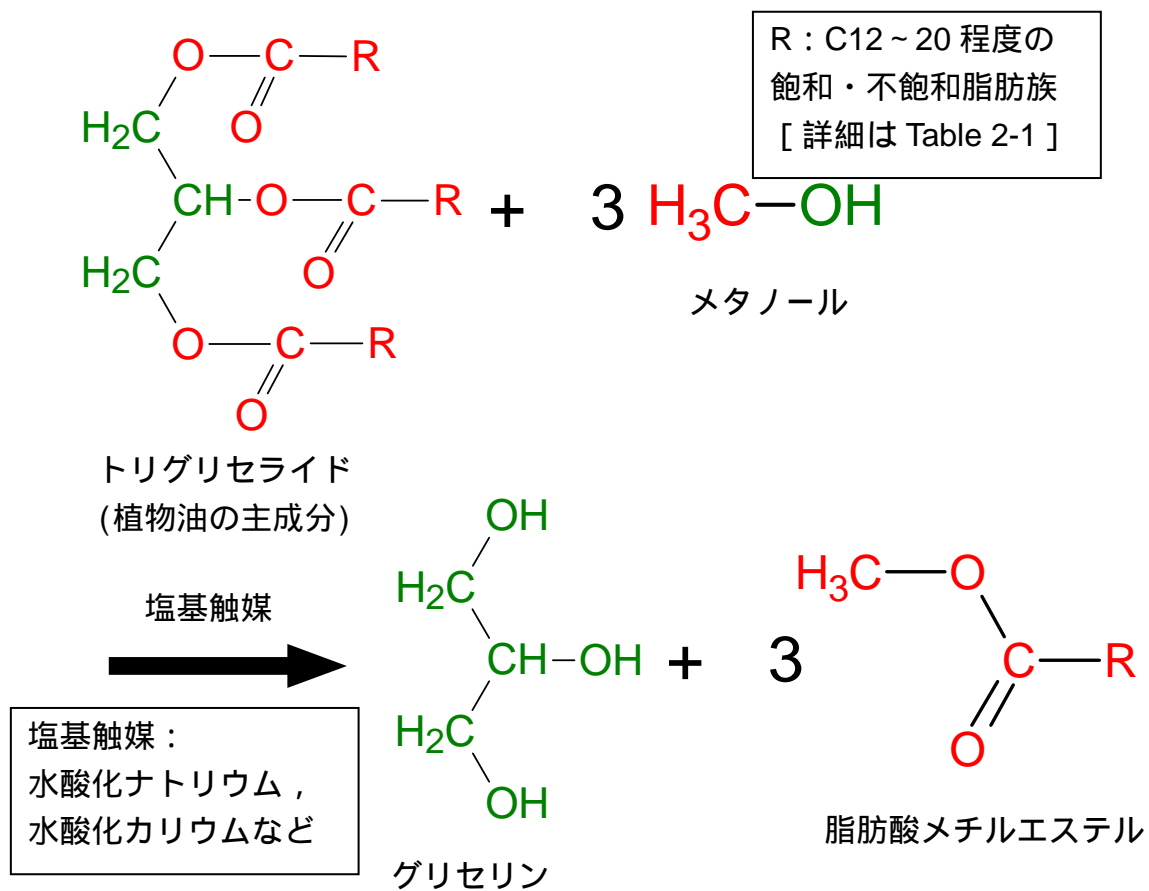
2. 研究背景と目的

2-1 研究背景

バイオ燃料は化石燃料存在量の少ない地域でも調達可能なことから、エネルギーセキュリティの観点から注目されるだけでなく、近年の地球環境保全の意識の高まりにより温室効果ガス削減の面からも注目されている。代表的なバイオ燃料としては、ガソリン代替燃料となるエタノールと、軽油代替となる (Bio Diesel Fuel : BDF) が挙げられ¹⁾、世界的にも導入拡大が推進されている²⁾。BDF の原料には、菜種や大豆、米ぬか、パーム由来の植物油がよく用いられる。また、加熱調理に使用した後の食用として適さない“廃食油”を原料とすることが出来るため、BDF の生産によって廃棄物を削減できることも特徴である。

Scheme 2-1 に、BDF 製造法として広く普及しているアルカリ触媒によるエステル交換反応を示す。この反応では、トリグリセライドの脂肪族炭化水素とメタノールの OH 基が入れ替わることで脂肪酸メチルエステル (Fatty Acid Methyl Ester : FAME) とグリセリンが生成する。反応温度は、メタノールの沸点付近の 60~70 とされ、適切な触媒を選択することで常圧でも反応が進行する。このことから、アルカリ触媒法によるエステル交換反応に因れば、大規模な製造プラントを建設しなくても、中小企業や個人レベルで BDF を製造・使用でき、普及における優位性のひとつになっていると考えられる^{3,4)}。

Table 2-1 に、主な動植物油に含まれるトリグリセライドを構成する脂肪酸の組成を示す¹⁾。日本国内で食用として流通量が多い菜種油、大豆油は、炭素数が 18 のオレイン酸、リノール酸の含有量が多いが、BDF の原料となる油の成分をその都度分析することは難しいため、炭素数や二重結合数を一定に保つのは容易ではない。また、廃食油を BDF 原料とした場合、「一度廃棄物として扱われたもの」を処理するため、トリグリセライドの脂肪酸組成ばかりか、水分や遊離脂肪酸の生成量といった BDF 製造に影響を与える成分を一定にすることは難しい。すなわち、一定の品質の BDF を製造するためには、廃食油回収および BDF 製造地域の状況を把握し、出来るだけ実情に合わせた触媒量や加熱条件などの製造方法を選択することが望ましい。



Scheme 2-1 代表的な BDF 製造法であるエステル交換反応による脂肪酸メチルエステル (FAME) とグリセリン生成反応

Table 2-1 各種油脂の脂肪酸組成

油脂	脂肪酸組成 (重量%)						
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
炭素数: 2重結合数	ラウリン 酸	ミリスチ ン酸	パルミチ ン酸	ステアリ ン酸	オレイン 酸	リノール酸	リノレン 酸
菜種			4.0	1.7	58.6	21.8	10.8
大豆			10.3	3.8	24.3	52.7	7.9
ひまわり			6.7	3.7	19.0	69.9	0.7
トウモ ロコシ			11.2	2.1	34.7	50.5	1.5
オリーブ			9.9	3.2	75.0	10.4	0.8
パーム			44.2	4.5	39.3	9.6	0.3
ココナッツ	47.0	18.0	9.0	3.0	7.0	2.0	
ジェットロ ファ			14.0	8.0	34.0	43.0	
ピーナッツ			11.4	4.0	41.5	34.9	0.2
牛脂		3.0	25.6	17.6	45.0	3.3	0.3
豚脂		2.0	26.5	12.1	42.5	9.8	0.7

出展：松村 正利，エヌ・ティー・エス，“バイオ液体燃料”，p.238（2007）

2-2 研究目的

秋田県内では、廃食油をアルカリ触媒法により FAME として使用する方法が普及しており、ほとんどがエステル交換処理後の FAME をそのまま用いる B100 方式で消費されている。本研究では、秋田県内各地域においてそれぞれの状況に合わせた BDF 製造技術が構築されることを目指し、実サンプルの詳細な分析を行った。また、廃食油回収方法や BDF の原料製造方法をヒアリングし、軽油に対して質量分率 5% を超えない範囲で混合して用いる FAME についての要求品質である、JIS K2390-2008 自動車燃料-混合用脂肪酸メチルエステル(FAME) に規定される項目を満たすことを指標として、BDF 製造条件の改善案を各事業所に提案した。さらに、BDF の分析において FAME 含有量の簡便な測定が求められることから熱重量分析による検討を行った。

2-3 検討項目

1) BDF 製造・消費状況調査および分析

秋田県内で BDF を製造している 4 事業所から、廃食油を原料として製造された BDF の提供を受け公定分析を行った。さらに、廃食油回収状況や BDF 製造状況をヒアリングし、分析結果との関連性を考察した。サンプリングは 2013 年 7 月 31 日および 12 月 10 日に行った。また、この他に郵送による提供を受けた。

2) 副生グリセリン類の分析

Scheme 2-1 に示す BDF 製造法では、必ずグリセリンが副生成物として得られる。このグリセリンは、エステル交換反応後に静置分離により分けられるが、このときグリセリン層には触媒として用いたアルカリ分や、未反応のグリセライド類、メタノールなどが含まれるため、多様な成分構成になることが知られている。そのため、ここで得られる“副生グリセリン類”の処理が新たな課題として考えられており、課題解決により BDF の普及も促進されることが期待出来る。そこで本研究では、BDF 製造時に排出された“副生グリセリン類”の実サンプルについて幾つかの分析を検討した。

3) FAME 含有量の簡便な測定法の検討

本事業では、前述の通り JIS K 2390 を指標とした分析を行った。中でも重要な項目であると考えられるのはエステル分であるが、簡便な分析方法によりエステル分が判断できれば、新たな品質チェックの指標となることが期待される。また、新規な触媒開発や BDF 製造プロセスを検討する際にも、迅速に FAME 量を見積もることが出来れば、改善効果の評価が捗ることが期待される。そこで本研究では、模擬 BDF 溶液の熱重量分析における最適測定条件の探索を行った。

3. BDF 製造・消費状況調査内容および分析項目・結果

3-1 試料

本報告書では、県内の4事業所から供試されたBDFおよび廃食油について分析を行った。なお、2013年7月31日に採取した試料名には“-1”を付し、2013年12月10日に採取した試料名には“-2”を付す。さらに、廃食油回収状況やBDF製造状況をヒアリングし、分析結果との関連性を考察した。なお、BDF製造事業所が独自に考案し、非公開技術としているものは本報告書に記載しない。

特定非営利活動法人 工房JOY さあくる 殿（以下、JOY さあくる）
有限会社 鷹阿二清掃興業 殿（以下、鷹阿二清掃興業）
横手市産業経済部農業政策課 殿（以下、横手市）
フジヤマクリーン 殿

また、JOY さあくる殿の試料については、上記2回のサンプリングのほかにも試料を送付頂き幾つかの分析を行った。このサンプル名には採取日（-月/日）を付す。

3-2 分析項目

品質確認のための分析は、JIS K2390-2008 自動車燃料-混合用脂肪酸メチルエステル（FAME）に規定される項目から選択して行った。酸化安定性及び低温性能については「受渡当事者間の合意による」とされているため、酸化安定度（EN 14112）、流動点（JIS K2269）および目詰まり点（JIS K2288）で評価することとした。また、外観を数値化して判断するためセーボルト色（JIS K2580）およびASTM色（JIS K2580）の2項目を試験した。

なお、この規格は軽油に対して質量分率5%を超えない範囲で混合して用いるFAMEについての要求品質であり、FAME100%で使用する際の規格ではない。

(1) エステル分

品質要求値：質量分率 96.5%以上

分析方法：EN 14103 ガスクロマトグラフィー

試験の意義：FAME 燃料の純度そのものを示している。この値が十分に高ければ、他のほとんどの性状も良好である可能性が高い。

(2) 密度@15

品質要求値：0.860 ~ 0.900 g/cm³

分析方法：JIS K2249-1 振動法

試験の意義：FAME は十数種類の物質の混合物であり、ある程度の FAME 純度であれば規格値内に入ることが予想される。また、質量と容量の変換に用いられるため、取引上必要とされる場合もある。

(3) 動粘度@40

品質要求値：3.50 ~ 5.00 g/cm³

分析方法：JIS K2283 キャノン・フェンスケ不透明液用粘度計

試験の意義：燃料の流動性を示す。値が高いと燃料の噴射に異常をきたす恐れがあり、低すぎてもポンプの磨耗を引き起こす。

(4) 引火点

品質要求値：120 以上

分析方法：JIS K2265-3 ペンスキーマルテンス密閉法

試験の意義：危険性を評価する項目である。基準値を満たしていれば、性能自体には影響しない。消防法によって、貯蔵等の規制を受ける。

(5) 硫黄分

品質要求値：質量分率 0.0010%以下

分析方法：JIS K2541-6 紫外蛍光法

試験の意義：硫黄は環境汚染の原因物質である。燃焼により亜硫酸ガスとなり、酸性雨の原因となる。

(6) 10%残油の残留炭素分

品質要求値：質量分率 0.3%以下

分析方法：JIS K2270 ミクロ法

試験の意義：燃料室内のカーボン生成量を評価する項目である。BDF においては、グリセリン類や金属分などの不揮発性成分量との相関性が高い。

(7) 硫酸灰分

品質要求値：質量分率 0.02%以下

分析方法：JIS K2272

試験の意義：燃焼後に残留する灰残渣の量を測定する。大部分は硫酸塩の形になっている。

(8) 水分

品質要求値：500 mg/kg

分析方法：JIS K2275 カールフィッシャー電量法

試験の意義：燃料にとって水は基本的には不純物となる。加水分解などの劣化や金属タンクの腐食などを引き起こす。

(9) 銅版腐食@50 , 3 時間

品質要求値：1 以下

分析方法：JIS K2513 試験管法

試験の意義：硫黄化合物による金属腐食の程度を評価する。

(10) 酸化安定度

品質要求値：6 時間以上 (EN 14214)

分析方法：EN 14112 ランシマット法

試験の意義：酸化劣化のし易さを確認する。値が低いほど劣化し易い。物質本来の性質であり不飽和成分が多いほど劣化しやすい。

(11) 酸価

品質要求値：0.50 mgKOH/g

分析方法：JIS K2501 電位差滴定法

試験の意義：燃料に含まれる酸性物質の量を評価する。FAME では主に遊離脂肪酸量を推定できる。

(12) よう素価

品質要求値：120 以下

分析方法：JIS K0070 指示薬滴定法

試験の意義：2 重結合に対してよう素を付加反応させる試験であり，燃料に含まれる不飽和成分の量を評価している。この数字が高いほど不飽和成分を多く含んでおり，酸化劣化しやすい成分が多いことを意味する。

(13) リノレン酸メチル

品質要求値：質量分率 12.0% 以下

分析方法：EN 14103 ガスクロマトグラフィー

試験の意義：リノレン酸メチルは FAME 成分の中で二重結合を 3 箇所所有している物質であり，特に酸化劣化しやすい物質である。含有量が少ないほど望ましい。

(14) メタノール

品質要求値：質量分率 0.20% 以下

分析方法：EN 14110 ガスクロマトグラフィー

試験の意義：燃料タンクの金属腐食や引火点低下の原因となる。エステル交換反応に使用される物質であるが，反応後は十分に除去されることが要求される。

(15) モノグリセライド

品質要求値：質量分率 0.80% 以下

分析方法：EN 14105 ガスクロマトグラフィー

試験の意義：融点が高い物質であり，燃料全体の流動性とは別にフィルター目詰まりの原因となりうる。

(16) ジグリセライド

品質要求値：質量分率 0.20%以下

分析方法：EN 14105 ガスクロマトグラフィー

試験の意義：トリグリセライドから脂肪酸が一つ欠損した物質であり，反応が未完であることを示している。

(17) トリグリセライド

品質要求値：質量分率 0.20%以下

分析方法：EN 14105 ガスクロマトグラフィー

試験の意義：植物油や動物油といった油脂そのもの，すなわち原料である。この値が高いことは，反応が不十分であることを示している。

(18) 遊離グリセリン

品質要求値：質量分率 0.02%以下

分析方法：EN 14105 ガスクロマトグラフィー

試験の意義：エステル交換反応の副生成物。高沸点，高粘度の親水性物質であり，目詰まり等の悪影響を及ぼすため，反応後に十分に分離・除去することが重要である。

(19) 全グリセリン

品質要求値：質量分率 0.25%以下

分析方法：EN 14105 ガスクロマトグラフィー

試験の意義：モノグリセライド，ジグリセライド，トリグリセライドと遊離グリセリンの総量を示す。モノグリセライド，ジグリセライド，トリグリセライドはそれぞれ係数をかけて加算されている。

(20) 金属 (Na + K)

品質要求値：質量分率 5.0%以下

分析方法：EN 14538 ICP 発光分析法

試験の意義：触媒として使用される水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの残留を確認する。酸洗浄で中和された後でも、塩として残留している場合がある。燃焼後に灰分として燃料室内に堆積し、シリンダの磨耗の原因となる。

(21) 金属 (Ca + Mg)

品質要求値：質量分率 5.0%以下

分析方法：EN 14538 ICP 発光分析法

試験の意義：製造過程の洗浄に使用される水が硬水である場合などに混入が懸念される。また、Ca は触媒として用いられる場合もある。

(22) りん

品質要求値：質量分率 10.0%以下

分析方法：EN 14538 ICP 発光分析法

試験の意義：植物自体に元来多く含まれる物質であるが、油脂の段階ではほとんど含まれない。原料が廃食油であれば問題ない可能性が高い。

(23) 流動点

品質要求値：- 20 以下 (JIS K2204 軽油 3 号 - 東北地域 1-3 月)

分析方法：JIS K2269 傾斜法

試験の意義：燃料が流動する最低温度を示す。完全に流動しなくなる温度よりも、2.5 高い温度としている。燃料成分そのものに影響されるため、改善には添加剤の投与が必要である。

(24) 目詰まり点

品質要求値：- 12 以下 (JIS K2204 軽油 3 号 - 東北地域 1-3 月)

分析方法：JIS K2288

試験の意義：燃料が冷やされた時にできる結晶の塊が、フィルターを目詰まりさせる程度に成長する温度である。

(25) セーボルト色

品質要求値： -

分析方法：JIS K2580

試験の意義：灯油などの透明な液体の色を，最も明るい色の + 30 から最も暗い色の - 16 に分類したもの。

(26) ASTM 色

品質要求値： -

分析方法：JIS K2580

試験の意義：軽油などの石油製品の色を，淡い色の 0.5 から濃い色の 8.0 に分類したもの。

3-3 有限会社 鷹阿二清掃興業

鷹阿二清掃興業殿では、(株) エムエスデー製、BDK-201-I を使用し BDF を製造している。BDF 製造手順概略のフローチャートを Fig. 3-1 に示す。また BDF 製造装置写真を Fig. 3-2 ~ 3-4 に、BDF 給油装置写真を Fig. 3-5 に示す。本装置では、装置サイドに接続されたホース (Fig. 3-2) により原料廃食油、メタノール触媒溶液を導入する。装置内部にはタンクが 2 つ設けられており、装置正面 (Fig. 3-3) から見て左側が反応槽となる。エステル交換反応後、副生グリセリン類を攪拌タンク下部 (Fig. 3-4 左側の排出口) から除去した後、減圧下で加熱攪拌し水やメタノールを約 100 で除去する。次に、温度を 200 以上とし、減圧下で FAME を気化させ右側のタンクに捕集する。このため、BDF として用いる生成物の沸点範囲は均一になると予想される。BDF の原料としている廃食油は、給食センターから排出されたものが中心であるが、事業系廃食油も増えているとのことだった。BDF は自社のバキュームカーで利用しているが、大きなトラブルは無いとのことだった。

Table 3-1 に、BDF 分析結果を示す。JIS K2390 を全ての項目で満たし、石油系軽油に 5 質量分率%を超えない範囲で混合して用いる B5 規格にも適応出来得うる BDF と言える。特にエステル分は 99.2, 99.9% となり、FAME 純度は極めて高かった。これは、蒸留により回収した成分を BDF としているためと考えられる。Table 3-2 に BDF 外観に関する試験結果を示す。いずれも ASTM 色：L0.5, セーボルト色：+24 となり、着色が少ない明るい色であった。Table 3-3 に FAME 成分を示す。SampleA-1 と SampleA-2 で優位な差は見られないことから、回収されている廃食油の成分は安定していると思われる。また、オレイン酸メチルとリノール酸メチルを合わせると 80% 以上を越えることから、廃食油の主成分は大豆油、菜種油であると推定される。Table 3-4 に廃食油の分析結果を示す。密度、動粘度、外観に関して秋田県内で回収されている廃食油の一般的な値を示した。

この製造法の特徴として、BDF 製造工程に水洗を用いる方法に比べると BDF 収量が少ないことが挙げられる。これは操業上のコストには不利な点で有り、品質が確保されたままを前提に収量を向上させることが望まれている。そこで、廃食油の酸価が高くないことを受けて、5 ~ 10% 触媒量を減らすことを提案した。その結果、収量が増えることもあるが安定した向上は実現しないとのことだった。これは、廃食油の性状変化がより強い因子であるためと推測される。

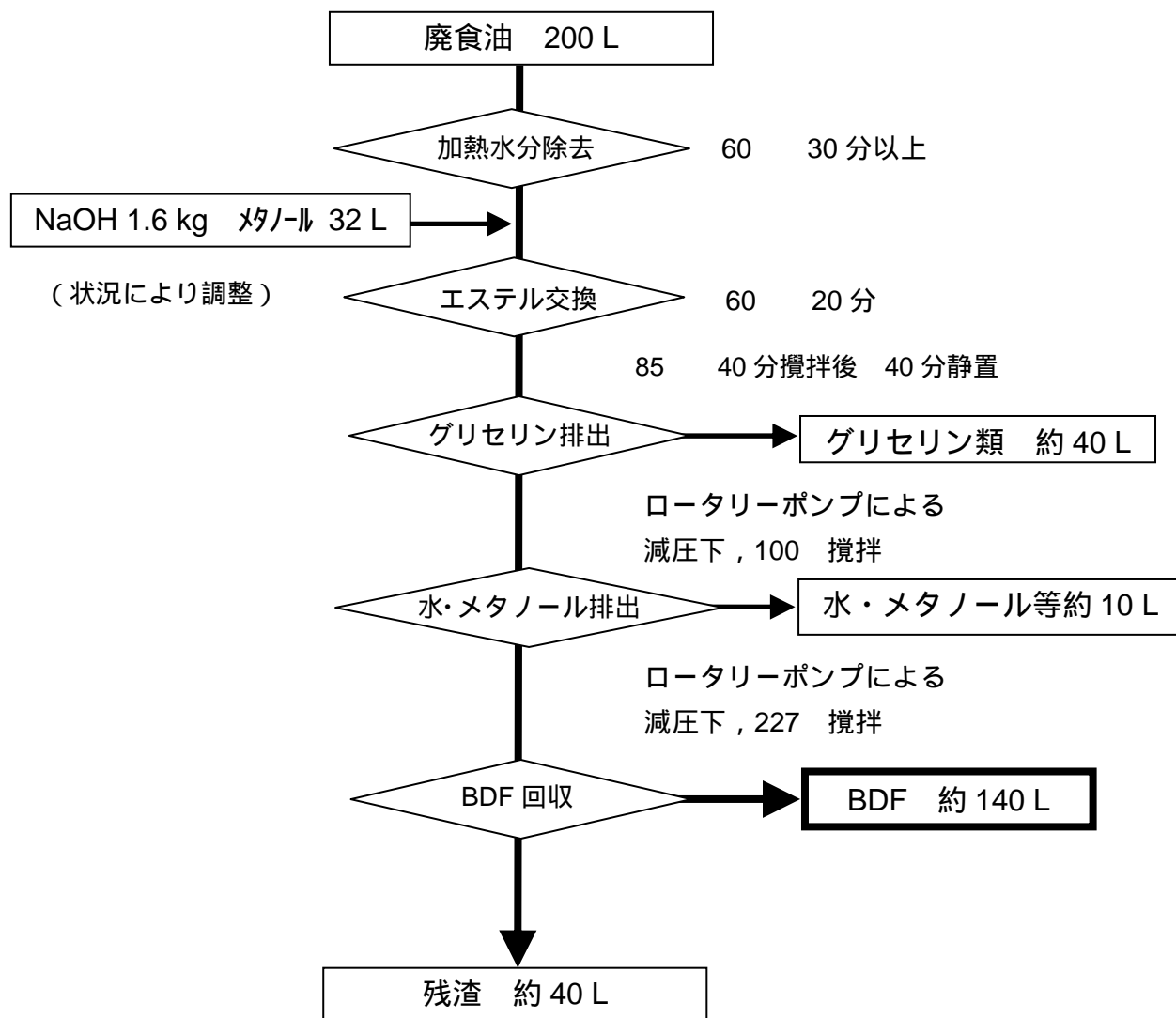


Fig. 3-1 BDF 製造のフローチャート
(鷹阿二清掃興業殿)



Fig. 3-2 (株) エムエスデー社製，BDK-201-I 外観
(於 鷹阿二清掃興業，2013年7月31日撮影)



Fig. 3-3 (株) エムエスデー社製，BDK-201-I 外観
(於 鷹阿二清掃興業，2013年12月10日撮影)



Fig. 3-4 BDFの取り出し口
(於 鷹阿二清掃興業, 2013年7月31日撮影)

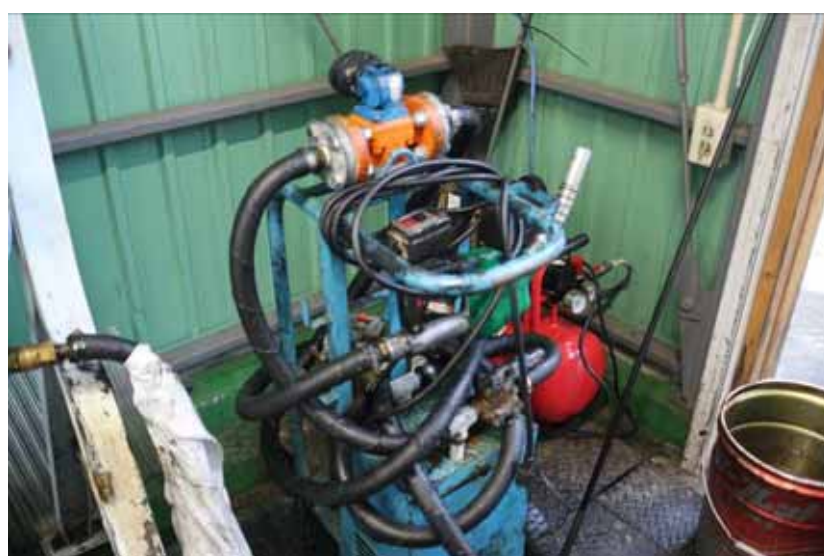


Fig. 3-5 BDF給油装置
(於 鷹阿二清掃興業, 2013年12月10日撮影)

Table 3-1 BDF 分析結果 (鷹阿二清掃興業殿)

分析項目	単位	試験方法	品質*	Sample A-1	Sample A-2
エステル分	質量分率%	EN 14103	96.5 以上	99.2	99.9
密度 (15)	g/cm ³	JIS K 2249	0.86-0.900	0.8823	0.8824
動粘度 (40)	mm ² /s	JIS K 2283	3.50-5.00	4.200	4.145
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.0010 以下	0.0003 未満	0.0001 未満
10%残油の 残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	0.3 以下	0.07	0.05
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.02 以下	0.001	0.001
水分	mg/kg	JIS K 2275	500 以下	100	110
酸化安定性	時間	EN 14112	-	0.2	0.1
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.08	0.10
よう素価	-	JIS K 0070	120 以下	116	115
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	6.7	6.7
メタノール	質量分率%	EN 14110	0.20 以下	0.01 未満	0.01
モノグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.80 以下	0.01 未満	0.01 未満
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.01 未満	0.01 未満
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.01 未満	0.01 未満
遊離グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.02 以下	0.01	0.01
全グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.25 以下	0.01	0.01
金属 (Na+K)	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	1	2
金属 (Ca + Mg)	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	1 未満	1 未満
りん	mg/kg	EN 14107	10.0 以下	1 未満	1 未満
流動点		JIS K 2269	-	-5.0	-5.0
目詰まり点		JIS K 2288	-	-6	-5

*JIS K2390 の品質要求値は、軽油に対して質量分率 5%を超えない範囲で混合して用いる FAME についてのものであり、FAME100%で使用する際の品質要求値ではない。

Table 3-2 BDF 外観に関する試験結果（鷹阿二清掃興業殿）

	SampleA-1	SampleA-2
ASTM 色	L0.5	L0.5
セーボルト色	+24	+24

Table 3-3 FAME の成分（鷹阿二清掃興業殿）

単位：質量分率%

		SampleA-1	SampleA-2
C14:0	ミリスチン酸メチル	0.1	0.1
C16:0	パルミチン酸メチル	8.5	9
C16:1	パルミトレイン酸メチル	0.3	0.3
C18:0	ステアリン酸メチル	2.6	2.8
C18:1	オレイン酸メチル	48.4	46
C18:2	リノール酸メチル	32.4	34.3
C18:3	リノレン酸メチル	6.8	6.7
C20:0	アラキジン酸メチル	0.3	0.3
C20:1	ガドレイン酸メチル	0.5	0.4
C22:0	ベヘン酸メチル	0.06	0.1
C22:1	エルカ酸メチル	0.02	0.0
C24:0	リグノセリン酸メチル	0.01	0.0
C24:1	ネルボン酸メチル	0.01	0.0
合計	飽和分	11.57	12.3
	不飽和分	88.43	87.7

Table 3-4 廃食油の分析結果（鷹阿二清掃興業殿）

分析項目	単位	試験方法	廃食油 A-1	廃食油 A-2
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.9243	0.9240
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	38.23	33.54
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.000	-
水分	mg/kg	JIS K 2275	1110	950
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	1.65	0.21
ASTM 色	-	JIS K 2580	L3.5	-
セーボルト色	-	JIS K 2580	-16(-30)	-

3-4 特定非営利活動法人 工房 JOY さあくる

JOY さあくる殿では、(株) ダイキアクシス製 D・Oil 200A を使用している。装置概観写真を Fig. 3-6～3-8 に、建物概観を Fig. 3-9、3-10 に示す。本装置は 2012 年 11 月に導入され、これに伴い建物内部も含めた改装を行ったとのことだった。また、Fig. 3-10 に示す発電機は非常時には BDF で運転することで製造装置を稼働させ、燃料製造が出来ないか検討中とのことだった。このほか、BDF は地域のバス会社で利用されており、Fig. 3-11 の様に掲示された車が実際に走っていた。

BDF 製造手順概略のフローチャートを Fig. 3-12 に示す。本装置は、エステル交換反応後に副生グリセリン類を静置分離・除去し、水洗を行うプロセスであり、秋田県内でも最も普及している製造法であると言える。廃食油は、主に近隣自治体内から回収されたものであり、給食センターなどの事業系に加え、家庭系も積極的に受け入れているとのことだった。ただし、なるべく品質が均一になるように収集した廃食油を混合してから用いており、廃食油の品質に“バラツキ”が出ないように配慮していると伺った。また、消防署の指導に従い BDF 貯蔵量には細心の注意を払っているが、廃食油回収と BDF 消費のバランスがとれ順調に操業出来ているため、7 月頃には月 20 日以上運転しているとのことだった。12 月に伺った際も、車のトラブルもなく年度計画も順調に達成していると伺った。

Table 3-5 に BDF 分析結果を示す。また、Table 3-6 に BDF 外観に関する試験結果を示す。エステル分が低く、10% 残油の残留炭素分、モノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセリド、全グリセリンが高い値となった。これらは、エステル交換反応の促進により改善出来ると考えられる。酸価についても、いずれもわずかに規格値を上回っており、原料廃食油の影響を受けていることも示唆される。このため、触媒量の最適化によるエステル交換反応の促進がエステル量増加の方策としてあげられる。他方、現有装置稼働開始から 1 年に満たない状況であるため経過観察も必要であると考えられる。Table 3-7 に FAME の成分を示す。SampleB-1、SampleB-2 いずれもオレイン酸メチルとリノール酸メチルが主成分であり、パルミチン酸メチル量がこれに続くことから、廃食油の主成分は菜種油やこめ油であると考えられる。Table 3-8 に廃食油の分析結果を示す。廃食油 B-1、廃食油 B-2 を比較すると、酸価に違いが見られた。また、

ほかの事業所で用いられている廃食油よりも高めの傾向であると見受けられる。これは、複数の排出先から廃食油を受け入れていることに関連し、給食センターのような比較的劣化度合いの低い廃食油のみを用いていないためと考えられる。これは、廃食油の回収と地産地消エネルギー普及促進の観点からはトレードオフの関係とも捉えられることから、やむを得ないとも考えられるが、廃食油の品質はBDFの性状にも大きく影響するため、触媒を増やす工夫や原料の均質化へのより一層の配慮が必要かもしれない。

Fig. 3-13 ,3-14 に各採取日における試料(SampleB-月/日)の分析結果を示す。各 BDF 採取日の気温湿度と水分量の間関係を見ると、湿度が高く天候が雨の日は BDF の水分量が著しく増加していた。このことからサンプリングには注意が必要ながわかった。雨の日を除くと水分量は比較的安定しているが、500ppm を越えていることから、脱水工程の改善が望まれる。エステル分については、天候や気温に関わらず安定していることがわかった。



Fig. 3-6 (株) ダイキアクシス社製, D・Oil 200A 外観
(於 JOY さあくる, 2013年12月10日撮影)



Fig. 3-7 (株) ダイキアクシス社製, D・Oil 200A 外観
(於 JOY さあくる, 2013年7月31日撮影)



Fig. 3-8 (株) ダイキアクシス社製，D・Oil 200A 原料前処理部外観
(於 JOY さあくる，2013年12月10日撮影)



Fig. 3-9 BDF 製造現場建物外観
(於 JOY さあくる，2013年7月31日撮影)



Fig. 3-10 BDF 製造現場建物付設の発電機外観
(於 JOY さあくる, 2013 年 7 月 31 日撮影)



Fig. 3-11 BDF 使用例
(於 大館市役所前, 2013 年 7 月 31 日撮影)

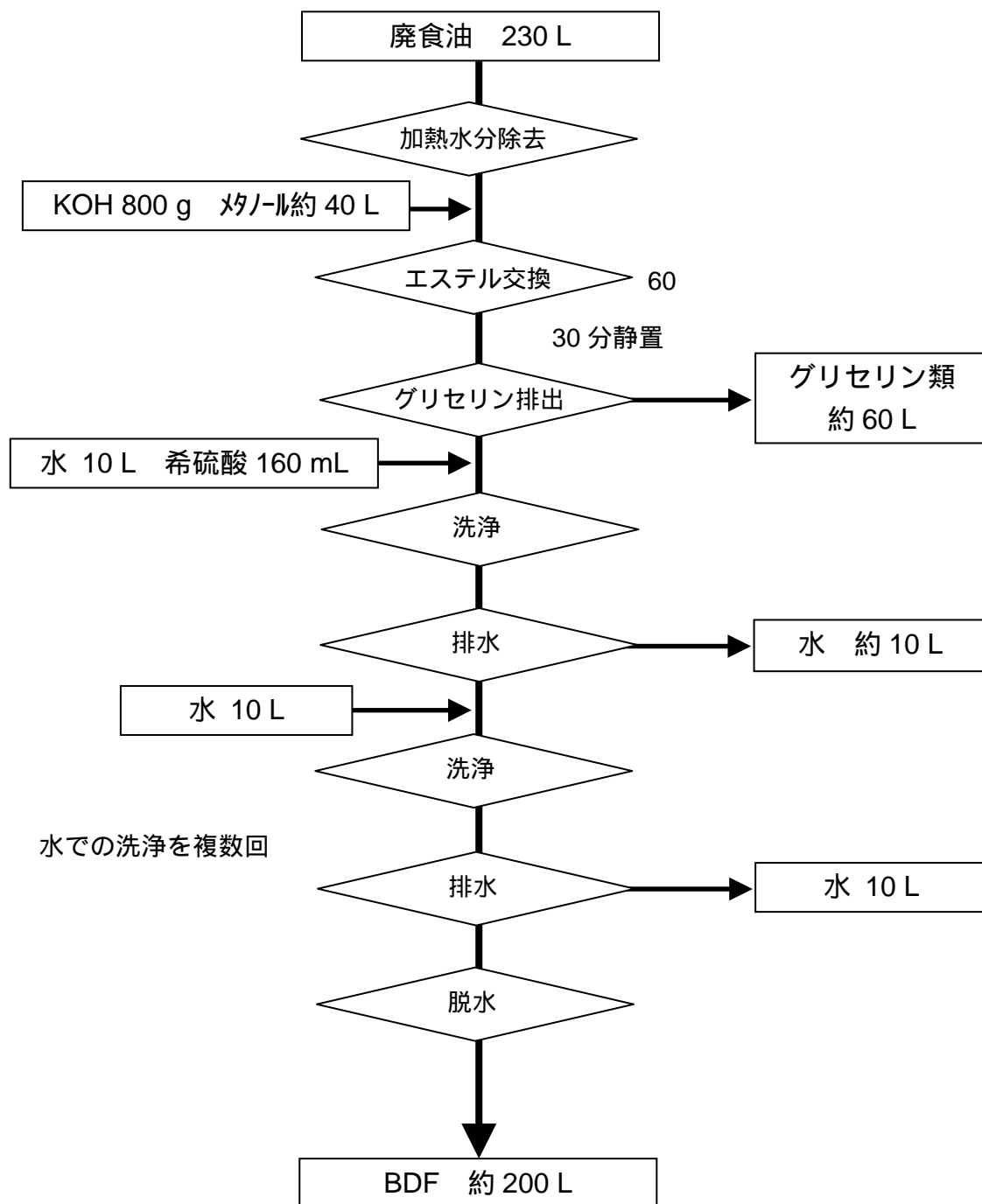


Fig. 3-12 BDF 製造のフローチャート
(JOY さあくる殿)

Table 3-5 BDF 分析結果 (JOY さあくる殿)

分析項目	単位	試験方法	品質*	Sample B-1	Sample B-2
エステル分	質量分率%	EN 14103	96.5 以上	95.3	95.2
密度 (15)	g/cm ³	JIS K 2249	0.86-0.900	0.8847	0.8847
動粘度 (40)	mm ² /s	JIS K 2283	3.50-5.00	4.697	4.715
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.0010 以下	0.0003 未満	0.0004
10%残油の 残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	0.3 以下	0.48	0.45
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.02 以下	0.001	0.001
水分	mg/kg	JIS K 2275	500 以下	591	610
酸化安定性	時間	EN 14112	-	3.5	0.7
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.56	0.61
よう素価	-	JIS K 0070	120 以下	107	105
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	3.9	4.2
メタノール	質量分率%	EN 14110	0.20 以下	0.01 未満	0.01
モノグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.80 以下	1.16	0.59
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.06	0.53
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	1.39	1.24
遊離グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.02 以下	0.01 未満	0.01
全グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.25 以下	0.45	0.36
金属 (Na+K)	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	1	2
金属 (Ca + Mg)	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	1 未満	1 未満
りん	mg/kg	EN 14107	10.0 以下	1 未満	1 未満
流動点		JIS K 2269	-	-2.5	-2.5
目詰まり点		JIS K 2288	-	-7	-5

*JIS K2390 の品質要求値は、軽油に対して質量分率 5%を超えない範囲で混合して用いる FAME についてのものであり、FAME100%で使用する際の品質要求値ではない。

Table 3-6 BDF 外観に関する試験結果 (JOY さあくる殿)

	SampleB-1	SampleB-2
ASTM 色	L1.5	L2.0
セーボルト色	-16(-39)	-16(-39)

Table 3-7 FAME の成分 (JOY さあくる殿)

単位：質量分率%

		SampleB-1	SampleB-2
C14:0	ミリスチン酸メチル	0.23	0.23
C16:0	パルミチン酸メチル	12.1	11.2
C16:1	パルミトレイン酸メチル	0.3	0.3
C18:0	ステアリン酸メチル	2.5	2.5
C18:1	オレイン酸メチル	49.2	50.9
C18:2	リノール酸メチル	30.1	28.9
C18:3	リノレン酸メチル	4.1	4.4
C20:0	アラキジン酸メチル	0.5	0.5
C20:1	ガドレイン酸メチル	0.6	0.7
C22:0	ベヘン酸メチル	0.20	0.2
C22:1	エルカ酸メチル	0.00	0.0
C24:0	リグノセリン酸メチル	0.20	0.2
C24:1	ネルボン酸メチル	0.00	0.0
合計	飽和分	15.73	14.8
	不飽和分	84.30	85.2

Table 3-8 廃食油の分析結果 (JOY さあくる殿)

分析項目	単位	試験方法	廃食油 B-1	廃食油 B-2
密度 (15)	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.9244	0.9230
動粘度 (40)	mm ² /s	JIS K 2283	42.15	39.38
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.003	-
水分	mg/kg	JIS K 2275	1040	790
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	4.29	1.92
ASTM 色	-	JIS K 2580	L5.0	-
セーボルト色	-	JIS K 2580	-16(-31)	-

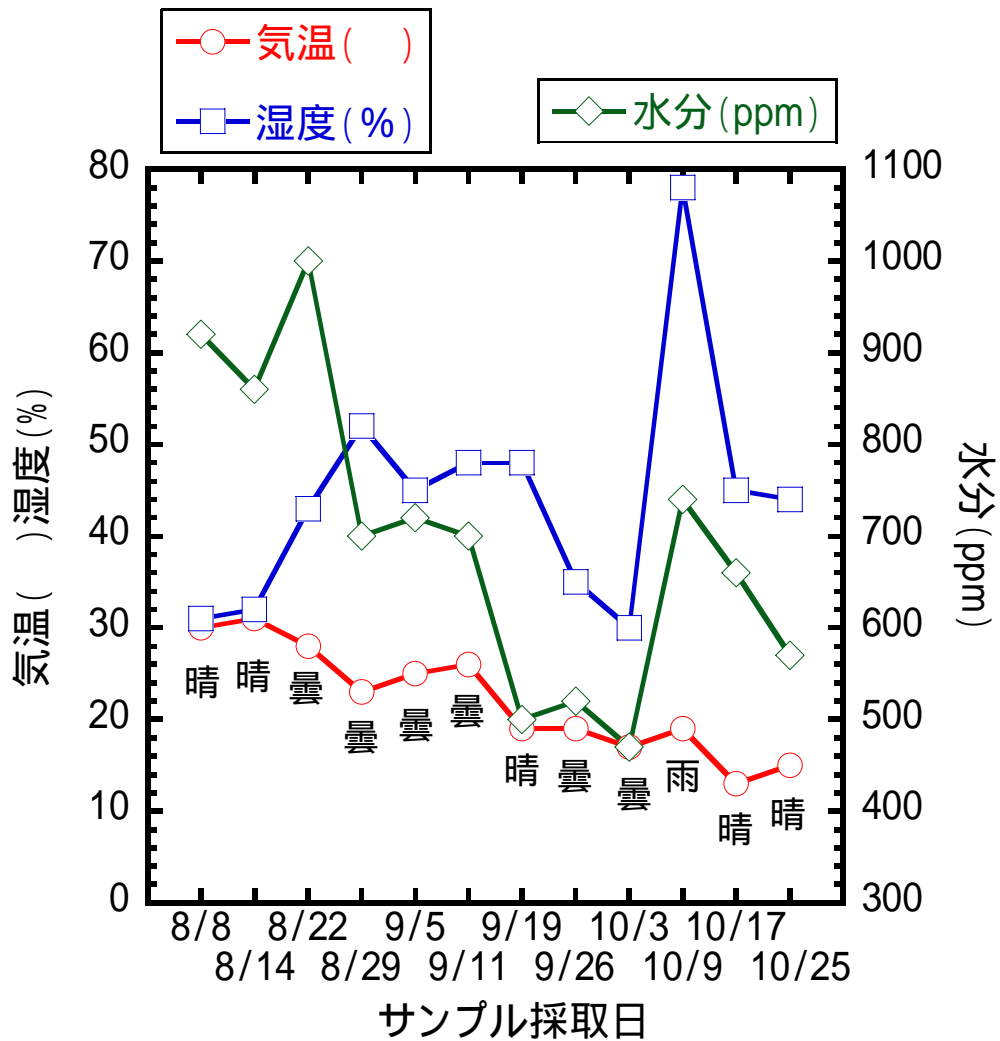


Fig. 3-13 BDF 採取日の気温湿度と水分量の関係 (JOY さあくる殿)

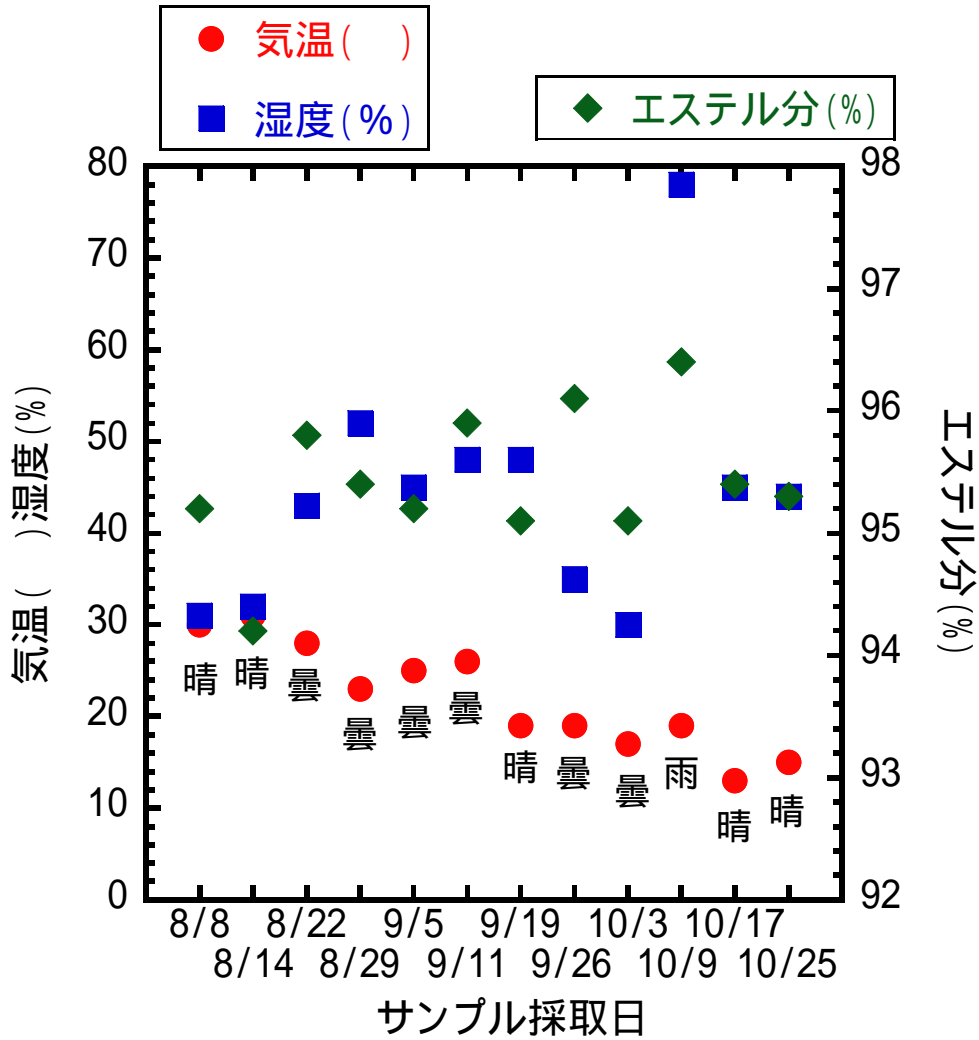


Fig. 3-14 BDF 採取日の気温湿度とエステル量の関係
(JOY さあくる殿)

3-5 フジヤマクリーン

フジヤマクリーン殿では(株)セベック製, EOSYS-50 を用いて BDF の製造を行っている。BDF 製造手順概略のフローチャートを Fig. 3-15 に示す。廃食油は, 湯沢市, 羽後町などの給食センター, 公民館, 介護施設などから回収しており, 近年, 家庭系の回収量が増えているとのことだった。これは, Fig. 3-16 に示すように, 公民館や野菜直売所などで廃食油を回収するシステムが構築されているためと見受けられる。このことは, 破棄物削減や地産地消型エネルギー使用推進の観点からは理想的な実績であるが, BDF の原料の廃食油の性状をばらつかせる要因にも成り得ると考えられる。また, BDF 製造装置の写真を Fig. 3-17, 3-18 に, BDF 給油装置の写真を Fig. 3-19 に示す。廃食油の回収, BDF の製造状況は順調で車のトラブルも無しとのことだった。

Table 3-9 に BDF 分析結果を示す。また, Table 3-10 に BDF 外観に関する試験結果を示す。SampleC-1, SampleC-2 に共通する項目として, エステル分が低く, 10%残油の残留炭素分, モノグリセライド, ジグリセライド, トリグリセリド, 全グリセリンが高い値となった。これはエステル交換反応を促進することで改善出来ると考えられる。SampleC-1 と SampleC-2 を比較すると, SampleC-2 は動粘度が高くエステル量も低くなった。SampleC-2 と同じ日に採取した廃食油 C-2 は酸価が著しく高く, これによりエステル交換反応を阻害したことが示唆された。Table 3-11 に FAME の成分を示す。SampleC-1, SampleC-2 で傾向が同じため, 回収されている廃食油の成分は安定していると見られる。また, オレイン酸メチルとリノール酸メチルが主成分であることから, 廃食油の主成分は大豆油と菜種油であると考えられる。Table 3-12 に廃食油の分析結果を示す。廃食油 C-2 は酸価が高く, 動粘度も高いことから, BDF 製造に影響を与えたことが懸念される。類似の廃食油が回収された場合は, 廃棄処分するか粘性が低く, 着色がなくなるべく明るい植物油と混合して用いる事が肝要であると考えられる。

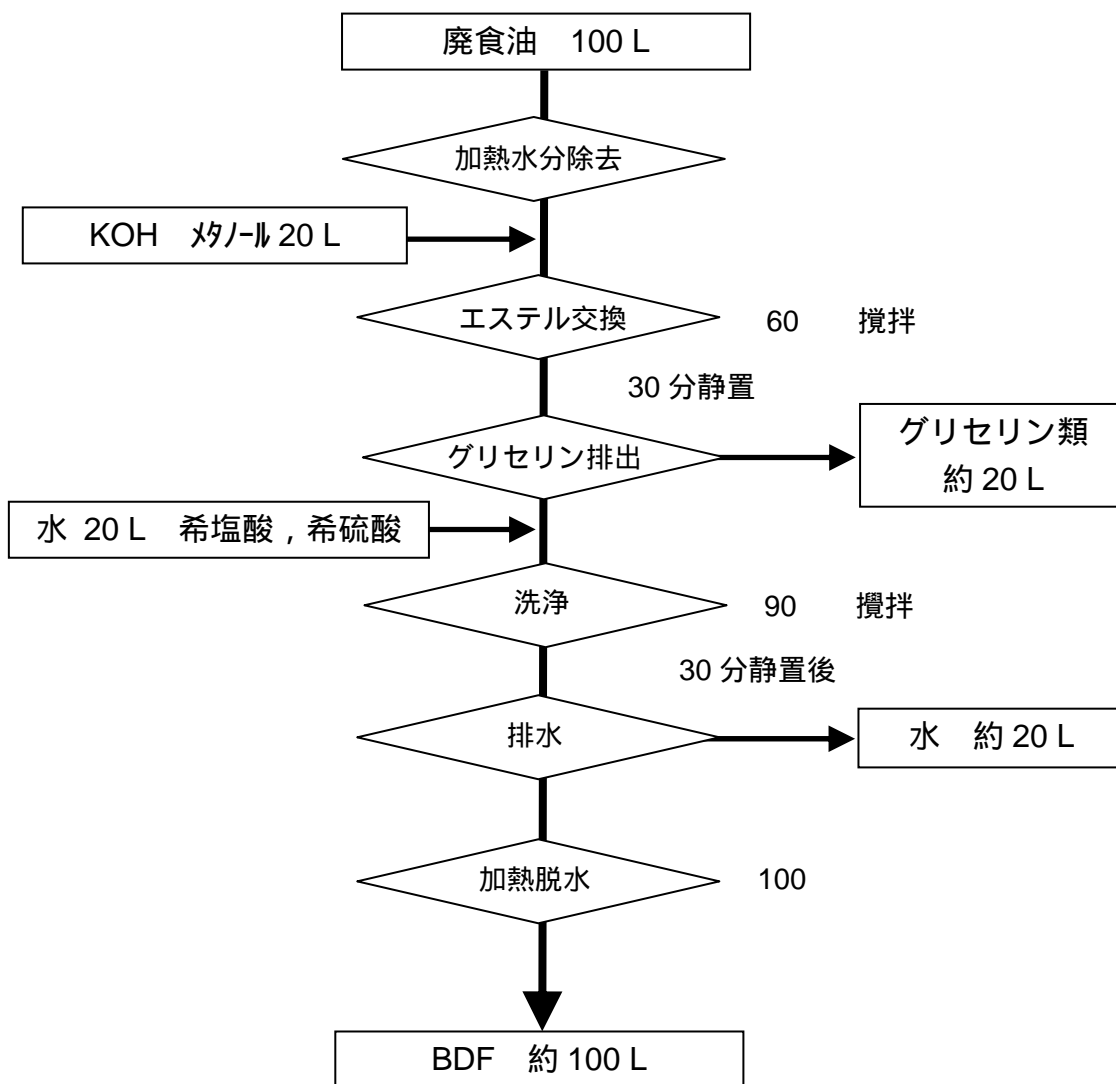


Fig. 3-15 BDF 製造のフローチャート
(フジヤマクリーン殿)



Fig. 3-16 廃食用油回収タンク設置場所
(於 サンチェリー湯沢, 2013年7月31日撮影)



Fig. 3-17 (株)セベック社製 EOSYS-50 外観
(於 フジヤマクリーン, 2013年12月10日撮影)



Fig. 3-18 (株) セベック社製 EOSYS-50 の内部
(於 フジヤマクリーン, 2013年7月31日撮影)



Fig. 3-19 BDF 給油装置
(於 フジヤマクリーン, 2013年12月10日撮影)

Table 3-9 BDF 分析結果 (フジヤマクリーン殿)

分析項目	単位	試験方法	品質*	Sample C-1	Sample C-2
エステル分	質量分率%	EN 14103	96.5 以上	94.1	90.5
密度 (15)	g/cm ³	JIS K 2249	0.86-0.900	0.8858	0.8880
動粘度 (40)	mm ² /s	JIS K 2283	3.50-5.00	4.699	5.064
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.0010 以下	0.0003 未満	0.0001
10%残油の 残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	0.3 以下	0.78	0.60
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.02 以下	0.001	0.001
水分	mg/kg	JIS K 2275	500 以下	493	320
酸化安定性	時間	EN 14112	-	2.2	1.0
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.15	0.22
よう素価	-	JIS K 0070	120 以下	117	118
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	7.0	6.2
メタノール	質量分率%	EN 14110	0.20 以下	0.01 未満	0.01 未満
モノグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.80 以下	0.98	1.00
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.43	1.19
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	1.86	0.87
遊離グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.02 以下	0.01 未満	0.01 未満
全グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.25 以下	0.50	0.52
金属 (Na+K)	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	1	2
金属 (Ca + Mg)	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	1 未満	1
りん	mg/kg	EN 14107	10.0 以下	1 未満	1 未満
流動点		JIS K 2269	-	-7.5	-5.0
目詰まり点		JIS K 2288	-	-10	-8

*JIS K2390 の品質要求値は、軽油に対して質量分率 5%を超えない範囲で混合して用いる FAME についてのものであり、FAME100%で使用する際の品質要求値ではない。

Table 3-10 BDF 外観に関する分析結果（フジヤマクリーン殿）

	SampleC-1	SampleC-2
ASTM 色	L1.5	L1.5
セーボルト色	-16(-40)	-16(-39)

Table 3-11 FAME の成分（フジヤマクリーン殿） 単位：質量分率%

		SampleC-1	SampleC-2
C:0	カプリル酸メチル	-	0.1
C14:0	ミリスチン酸メチル	0.08	0.08
C16:0	パルミチン酸メチル	7	8.4
C16:1	パルミトレイン酸メチル	0.3	0.3
C18:0	ステアリン酸メチル	2.5	3.1
C18:1	オレイン酸メチル	49.7	42.2
C18:2	リノール酸メチル	31.2	37.5
C18:3	リノレン酸メチル	7.4	6.8
C20:0	アラキジン酸メチル	0.5	0.4
C20:1	ガドレイン酸メチル	0.8	0.6
C22:0	ベヘン酸メチル	0.30	0.3
C22:1	エルカ酸メチル	0.05	0.0
C24:0	リグノセリン酸メチル	0.11	0.1
C24:1	ネルボン酸メチル	0.10	0.1
合計	飽和分	10.49	12.5
	不飽和分	89.55	87.5

Table 3-12 廃食油の分析結果（フジヤマクリーン殿）

分析項目	単位	試験方法	廃食油 C-1	廃食油 C-2
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.9217	0.9316
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	35.78	51.95
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.010	-
水分	mg/kg	JIS K 2275	3610	160
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.15	5.26
ASTM 色	-	JIS K 2580	L1.5	-
セーボルト色	-	JIS K 2580	-16(-14)	-

3-6 横手市産業経済部農業政策課

横手市殿では(株)ダイキアクシス製、D・Oil 100A を使用し BDF を製造している。BDF 製造手順概略のフローチャートを Fig. 3-20 に示す。この方法では、BDF を洗浄しないことが特徴であり乾式の 1 種である。他方、鷹阿二清掃興業殿の方式と大きく異なる点は、メタノールを減圧除去し別タンクに移す点で、BDF として得る部分を気化させていないところである。反応後のアルカリ触媒は、硫酸を加えて沈殿した半固形物を回収除去するとのことである。

Fig. 3-21 ~ 3-26 に視察時の写真を示す。Fig. 3-25 は道の駅十字に設置されている廃食油回収ステーションである。また、今年度は 37 L サイズの専用廃食油回収 BOX (Fig. 3-26) を用意していた。これにより、回収後の見た目で廃食油の状況を把握しやすくなったとのことである。廃食油の回収が順調に進む反面、BDF 製造の使用に関しては重機でもフィルター的位置によって BDF が使えないケースがあるなど、BDF について悪い印象が先行し、車両や重機での普及を阻害している傾向があるとのことだった。現在は、廃油ストーブでの BDF 利用を検討しているとのことだった。対象とする廃油ストーブは元々廃食油をそのまま燃やすことが出来る製品であるが、廃食油は回収日によって成分・夾雑物(性状)が異なるために、燃烧が安定しないことや、流動性に乏しい場合があることから BDF の利用が提案されたとのことである。

Table 3-13 に BDF 分析結果を、Table 3-14 に BDF 外観に関する試験結果を示す。また、Table 3-15 に FAME の成分を、Table 3-16 に廃食油の分析結果を示す。いずれもエステル分が低く、モノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライドが多いことから、エステル交換反応が十分に進んでいないと推定される。原料廃食油の酸価が低いにも関わらず BDF の酸価が高いのは、触媒の中和による硫酸が影響したことが示唆される。品質向上には、エステル交換反応の時間を延ばすことや、触媒量やメタノール量の最適化の検討が望ましいほか、アルカリ触媒の希硫酸による中和工程の検討も必要であると考えられる。FAME の成分を見ると、用いられている廃食油はこめ油由来が多いとのことだったが、パルミチン酸メチルの含有量が 11.5 ~ 13.9% 程度であり、オレイン酸メチルがリノール酸メチルよりも多いことから、菜種油や紅花油も含まれていると推定される。

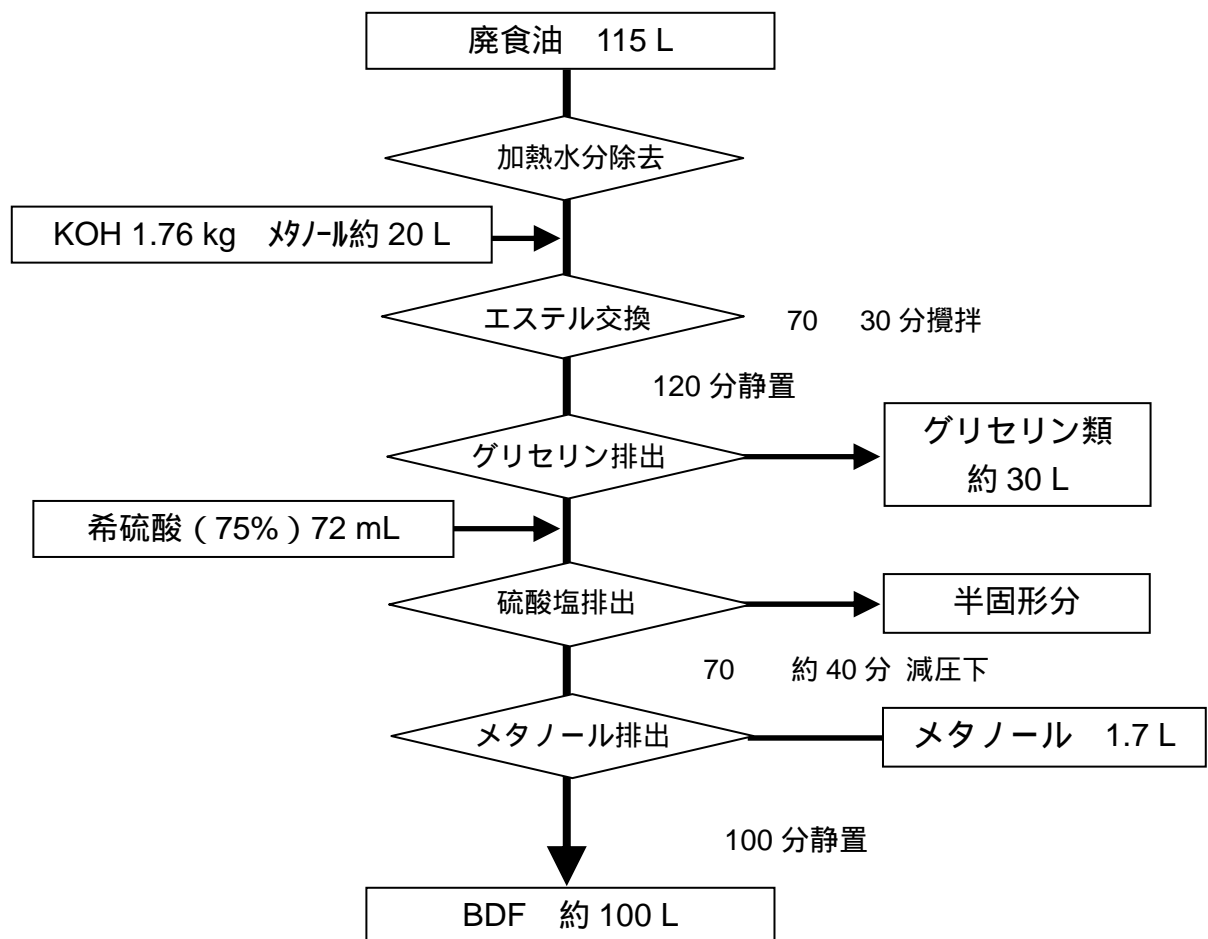


Fig. 3-20 BDF 製造のフローチャート
(横手市殿)



Fig. 3-21 BDF 製造施設外観
(於 横手市バイオディーゼル燃料化施設, 2013年12月10日撮影)



Fig. 3-22 D・Oil 100A の装置外観
(於 横手市バイオディーゼル燃料化施設, 2013年12月10日撮影)



Fig. 3-23 D・Oil 100A の装置外観
(於 横手市バイオディーゼル燃料化施設, 2013年7月31日撮影)



Fig. 3-24 D・Oil 100A の装置外観
(於 横手市バイオディーゼル燃料化施設, 2013年12月10日撮影)



Fig. 3-25 廃食油回収場所
(於 道の駅十文字, 2013年7月31日撮影)



Fig. 3-26 廃食油回収BOX
(於 横手市バイオディーゼル燃料化施設, 2013年7月31日撮影)

Table 3-13 BDF 分析結果（横手市殿）

分析項目	単位	試験方法	品質*	Sample D-1	Sample D-2
エステル分	質量分率%	EN 14103	96.5 以上	92.7	94.2
密度（15）	g/cm ³	JIS K 2249	0.86-0.900	0.8852	0.8855
動粘度（40）	mm ² /s	JIS K 2283	3.50-5.00	4.876	4.742
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.0010 以下	0.0006	0.0004
10%残油の 残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	0.3 以下	0.45	0.47
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.02 以下	0.001	0.001
水分	mg/kg	JIS K 2275	500 以下	402	260
酸化安定性	時間	EN 14112	-	1.6	1.4
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.70	0.68
よう素価	-	JIS K 0070	120 以下	108	110
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	2.6	4.3
メタノール	質量分率%	EN 14110	0.20 以下	0.01 未満	0.29
モノグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.80 以下	1.24	1.20
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.33	0.81
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	2.45	1.68
遊離グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.02 以下	0.04	0.03
全グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.25 以下	0.65	0.62
金属（Na+K）	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	17	3
金属（Ca+Mg）	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	1 未満	1 未満
りん	mg/kg	EN 14107	10.0 以下	1 未満	1 未満
流動点		JIS K 2269	-	-30.0	-5.0
目詰まり点		JIS K 2288	-	-3	-8

*JIS K2390 の品質要求値は、軽油に対して質量分率 5%を超えない範囲で混合して用いる FAME についてのものであり、FAME100% で使用する際の品質要求値ではない。

Table 3-14 BDF 外観に関する分析結果（横手市殿）

	SampleD-1	SampleD-2
ASTM 色	L1.5	1.0
セーボルト色	-16(-34)	-16(-34)

Table 3-15 FAME の成分（横手市殿）

単位：質量分率%

		SampleD-1	SampleD-2
C14:0	ミリスチン酸メチル	0.2	0.2
C16:0	パルミチン酸メチル	13.9	11.5
C16:1	パルミトリン酸メチル	0.31	0.31
C18:0	ステアリン酸メチル	2.2	2.7
C18:1	オレイン酸メチル	45.9	44.4
C18:2	リノール酸メチル	32.8	34.6
C18:3	リノレン酸メチル	2.8	4.6
C20:0	アラキジン酸メチル	0.6	0.5
C20:1	ガドレイン酸メチル	0.64	0.7
C22:0	ベヘン酸メチル	0.20	0.3
C22:1	エルカ酸メチル	0.10	0.0
C24:0	リグノセリン酸メチル	0.20	0.2
C24:1	ネルボン酸メチル	0.10	0.0
合計	飽和分	17.30	15.4
	不飽和分	82.65	84.6

Table 3-16 廃食油の分析結果（横手市殿）

分析項目	単位	試験方法	廃食油 D-1	廃食油 D-2
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.9238	0.9235
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	42.52	40.77
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.001	-
水分	mg/kg	JIS K 2275	932	470
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.26	0.29
ASTM 色	-	JIS K 2580	L1.5	-
セーボルト色	-	JIS K 2580	-16(-34)	-

3-7 分析結果のまとめ

Table 3-17～3-20 に，昨年度までの結果も含めた各製造所の BDF の成分分析値について，Fig. 3-27 にエステル分 Fig. 3-28 に水分量の変化を示す。エステル分は，改善の傾向は見られるものの更にエステル交換を進めることに因る含有量向上が望まれる。また，廃食油の酸価が高いとエステル量が減少する傾向が見られることから，触媒量の確認が必要だと考えられる。酸価は，簡易試験紙で測定することも出来るが，動粘度（見た目）も指標となる。Fig. 3-29 に廃食油の酸価と動粘度の関係を示す。我々が扱った試料の中では，動粘度の低い廃食油には高い酸価を示すものは無かった。このことから，動粘度が高い試料は BDF 製造原料から除くか，触媒量を増やすなどの対応が適していると考えられる。水分量については減少傾向がはっきりしている。これは，脱水工程の最適化および保管状況の調査・改善の効果であると考えられる。他方，Fig. 3-13 が示すように気候にも左右されやすい項目であるため注意が必要である。

Table 3-17 BDF の分析結果（鷹阿二清掃興業殿）

分析項目 (単位)	サンプリング時期					
	2011年 10月	2012年 1月	2012年 8~9月	2012年 11~12月	2013年 7月	2013年 12月
	2011 1st	2011 2nd	2012 1st	2012 2nd	2013 1st	2013 2nd
エステル分 (質量分率%)	99.2	97.8	98.9	99.5	99.2	99.9
水分 (mg/kg)	326	510	334	69	100	110
メタノール (質量分率%)	0.01	0.01 未満	0.01 未満	0.03	0.01 未満	0.01
モノグリセライド (質量分率%)	0.01 未満	0.01	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満
ジグリセライド (質量分率%)	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満
トリグリセライド (質量分率%)	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満
遊離グリセリン (質量分率%)	0.01	0.01 未満	0.02	0.02	0.01	0.01
全グリセリン (質量分率%)	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01

Table 3-18 BDF の分析結果 (JOY さあくる殿)

分析項目 (単位)	サンプリング時期					
	2011年 10月	2012年 1月	2012年 8~9月	2012年 11~12月	2013年 7月	2013年 12月
	2011 1st	2011 2nd	2012 1st	2012 2nd	2013 1st	2013 2nd
エステル分 (質量分率%)	90.2	88.4	89.9	93.4	95.3	95.2
水分 (mg/kg)	461	857	1069	509	591	610
メタノール (質量分率%)	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01
モノグリセライド (質量分率%)	0.67	0.70	0.73	0.60	1.16	0.59
ジグリセライド (質量分率%)	0.64	0.71	0.67	0.20	0.06	0.53
トリグリセライド (質量分率%)	2.68	2.86	2.54	0.01 未満	1.39	1.24
遊離グリセリン (質量分率%)	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01
全グリセリン (質量分率%)	0.55	0.58	0.55	0.19	0.45	0.36

注：2012 1st 以前は現有装置では無い

Table 3-19 BDF の分析結果（フジヤマクリーン殿）

分析項目 (単位)	サンプリング時期					
	2011年 10月	2012年 1月	2012年 8~9月	2012年 11~12月	2013年 7月	2013年 12月
	2011 1st	2011 2nd	2012 1st	2012 2nd	2013 1st	2013 2nd
エステル分 (質量分率%)	60.6	95.0	96.2	94.8	94.1	90.5
水分 (mg/kg)	2234	190	975	591	493	320
メタノール (質量分率%)	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満
モノグリセライド (質量分率%)	0.32	0.50	0.57	0.56	0.98	1.00
ジグリセライド (質量分率%)	3.65	0.20	0.20	0.26	0.43	1.19
トリグリセライド (質量分率%)	37.9	0.55	0.01 未満	0.34	1.86	0.87
遊離グリセリン (質量分率%)	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満
全グリセリン (質量分率%)	4.52	0.21	0.18	0.22	0.50	0.52

Table 3-20 BDF の分析結果（横手市殿）

分析項目 (単位)	サンプリング時期					
	2011年 10月	2012年 1月	2012年 8~9月	2012年 11~12月	2013年 7月	2013年 12月
	2011 1st	2011 2nd	2012 1st	2012 2nd	2013 1st	2013 2nd
エステル分 (質量分率%)	92.5	92.3	82.1	93.3	92.7	94.2
水分 (mg/kg)	283	621	1359	254	402	260
メタノール (質量分率%)	0.40	0.39	0.24	0.24	0.01 未満	0.29
モノグリセライド (質量分率%)	0.54	0.70	0.94	0.63	1.24	1.20
ジグリセライド (質量分率%)	0.26	0.24	3.06	0.25	0.33	0.81
トリグリセライド (質量分率%)	0.29	0.16	5.09	0.28	2.45	1.68
遊離グリセリン (質量分率%)	0.05	0.11	1.80	0.03	0.04	0.03
全グリセリン (質量分率%)	0.26	0.34	0.59	0.25	0.65	0.62

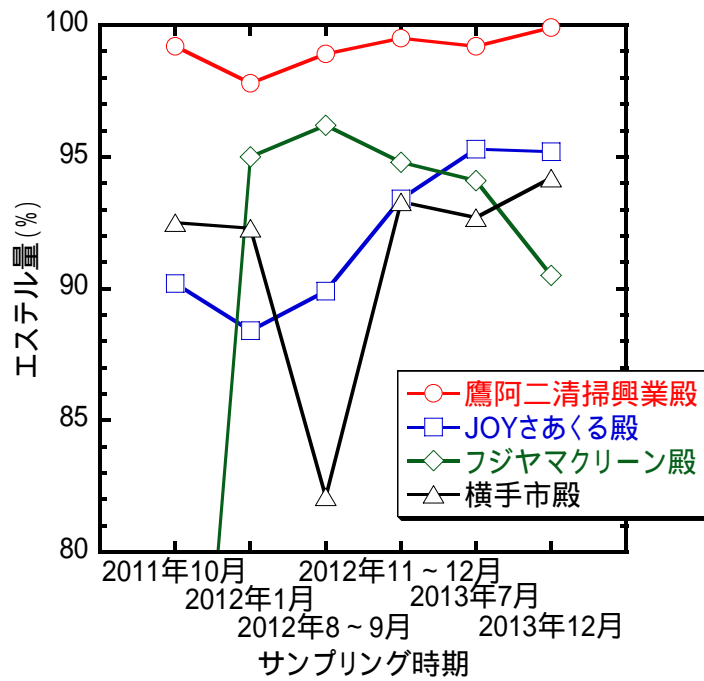


Fig. 3-27 エステル分の変化

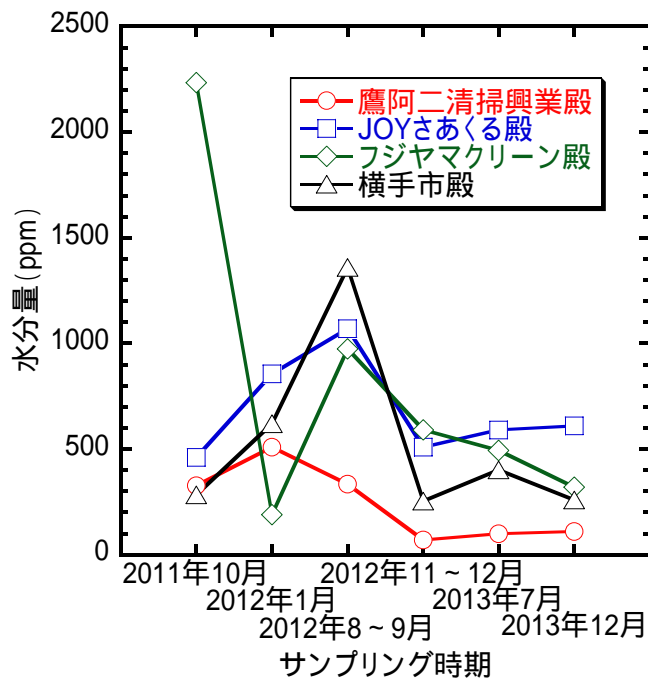


Fig. 3-28 水分の変化

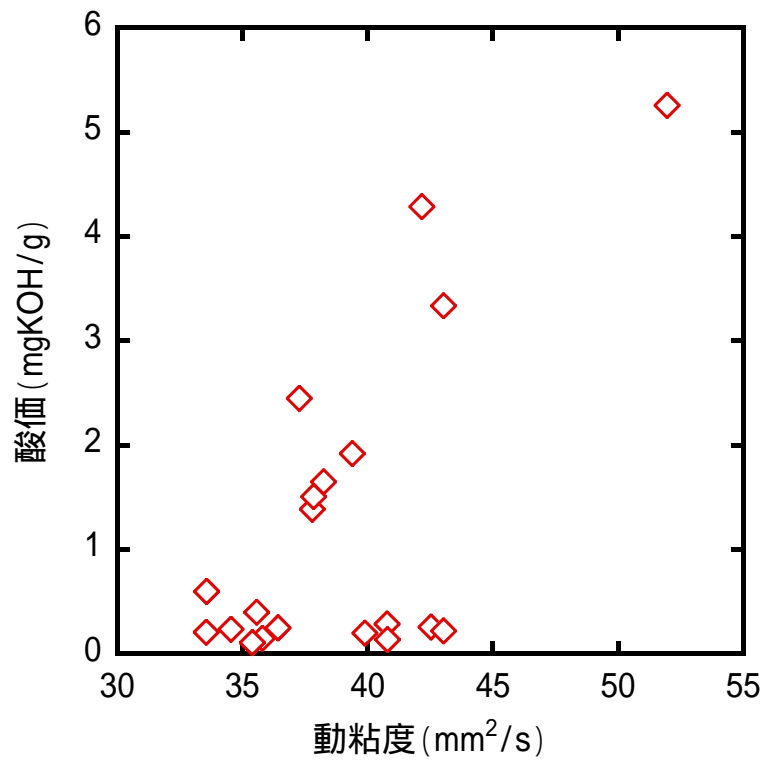


Fig. 3-29 廃食油の酸価と動粘度の関係

4. 副生グリセリン類の分析

4-1 研究背景

BDFの原料に用いられる植物油の主成分は、グリセリン1分子に脂肪酸3分子がエステル結合したトリグリセライドであり、エステル交換反応では必ずグリセリンが副生する。また、エステル交換反応にはエステル量を高めるために、量論組成よりは過剰のメタノールを用いることが必要であり、この過剰分のメタノールは反応終了後グリセリン層に多く存在する。これらのことから、BDF製造時に得られる副生グリセリン類は、得られるBDFの0.16~0.20倍程度となり、BDF製造・利用が促進されていることを受けて増加している³⁾。特に100~200 L/day程度の中小規模のBDF製造事業所では、グリセリン処理施設を建造するほどの副生グリセリン類生成量は確保できない場合が多く、有効的な利用方法が見出されていないのが現状である。副生グリセリン類の利活用を検討する上で、どのような成分で構成されているかを調査することが必要不可欠であると考えられる。しかしながら、BDFの副生成物である副生グリセリン類は本来廃棄物であるため使用されることが想定されておらず、その成分分析の方法は確立されていない。今年度の調査では、現存するBDFの成分分析等を応用して副生グリセリン類の各成分の分析を試行し、基礎的知見を得ることを目的とした。

4-2 結果・考察および試験方法

Table 4-1 ~ 4-4 に副生グリセリン類の分析結果を示す。本来 FAME に適応される分析方法を、様々な物質の混合物である副生グリセリン類に適応するには多くの問題点がある。アルカリ触媒を用いた BDF 製造において生成される副生グリセリンには、成分として次の物質が含まれることが想定される。1) グリセリン, 2) メタノール, 3) 水分, 4) アルカリ金属 (Na 又は K), 5) モノグリセライド, ジグリセライド, トリグリセライド, 6) エステル分, 7) その他 (脂肪酸塩等) である。これら各成分の分析を行う上で明らかとなった課題を以下に示す。

1) グリセリン

グリセリンは GC-FID で分析することができるが、ピークが大きくブロードする。このため、副生グリセリンに適応した場合、沸点の近い他の物質のピークと重なり、正の誤差を生じる可能性がある。

また、副生グリセリンはアルカリ金属である Na 又は K を多く含むため、強アルカリ性を示す。したがって、直接 GC で分析するとカラムの固定相を損傷させることがあるため、前処理で中和操作やきょう雑物をろ過する必要がある。

2) メタノール

BDF 中のメタノールについては EN 14110 が分析方法として規定されている。これはヘッドスペース GC 法で、試料を分取したバイアルを加熱してメタノール分を気層に揮発させ、気層を GC-FID で試験する方法である。この方法では決められた温度で揮発する成分のみが分析対象となるため、混合物である副生グリセリンであっても十分に適応が可能な方法であると考えられる。課題としては、BDF と副生グリセリンの粘性や沸点の違いから、BDF 中と同様の回収率が得られることを検証する必要がある。また、副生グリセリン類中のメタノール量は、BDF 中のメタノールと比較して極めて多く存在するため、試料の希釈による誤差や、高い濃度における検量線の直線性等の検討も必要であると考えられる。

3) 水分

BDFの水分はカールフィッシャー法(KF法)で測定しており、KF法は副生グリセリンにも適応できる。一部のKF法に用いる試薬ではケトン類の混入による誤差を生じることがあるが、副生グリセリンにはケトン類が混入している可能性は低いと考えられる。ただし、副生グリセリンは、BDFとは反応試薬に対する溶解性が異なるため、使用する試薬の選択には注意が必要である。

4) アルカリ金属 (Na+K)

触媒として用いられるNa又はKが副生グリセリンに含まれるため、高濃度で存在することが予想される。分析方法は、試料を灰化した後に酸で溶解し、ICP法又は原始吸光光度法で測定が可能である。ただし、灰化する際に白金皿を使用すると、強アルカリ性による損傷をうける可能性があるため注意が必要である。

5) モノ、ジ、トリグリセライド

BDF中のモノ、ジ、トリグリセライドの試験方法はEN 14105である。この方法は、グリセライドが高沸点の物質であるため、前処理としてシリル化して低沸点化させている。さらに、グリセライドは熱に対して不安定なため、通常のGCのように注入口の温度を高く設定すると熱分解を起こしやすいといわれている。そこで、本方法では、注入口を初期は低い温度に設定し、注入後に徐々に昇温させて分析している。

しかし、シリル化剤は水分の存在によって反応が妨害されることが知られており、水分を多く含む副生グリセリンでは反応が不十分となる可能性が高いため、この方法を適応することは困難である。

今回の測定では、モノ、ジ、トリグリセライドの沸点が、シリル化処理を実施しなくてもかろうじてGCで測定できる範囲であることに注目し、シリル化の前処理を実施せずに測定した。この際、グリセリン分析と同様に、強アルカリ性によりカラムが損傷される可能性があるため、中和等の前処理を実施した。今後は、前処理の方法やGC条件等の更なる検討が必要であると考えられる。

6) 脂肪酸メチルエステル (FAME)

BDF 中の FAME 分については EN 14103 が規定されている。この方法は GC-FID 法であり，脂肪酸メチルエステルの各成分を，内標準物質を用いて定性及び定量する方法である。これを副生グリセリン類に適応した場合，リテンションタイムの近い未知のピークを FAME の一種として誤認識する可能性がある。また，他の GC 分析同様に，強アルカリ性によりカラムが損傷される可能性があるため，中和等の前処理を実施した。なお，本試験方法は 90% 以上の純度の高い FAME に適応する試験のため，含有量の低い試料に適応した場合の精度についても明らかとなっていない。

7) その他 (脂肪酸塩等)

副生グリセリン類の成分として，1) ~ 6) 以外では脂肪酸塩等が主成分であると考えられるが，これを直接分析する方法は確立されていない。今後の課題であると考ええる。

副生グリセリン類の成分分析には課題が多く，現状での分析方法の精度を確かめることが困難である。そこで次年度以降においては，成分が既知の模擬試料を作成し，それを分析することで分析方法の精度を確認することができると考えられる。また，そのことによって，分析方法の改善につながるものと期待される。

Table 4-1 副生グリセリン類の分析結果（鷹阿二清掃興業殿）

分析項目	単位	試験方法	副生グリセリン類 A-1	副生グリセリン類 A-2
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	1.0529	1.0630
発熱量	J/g	JIS K2279	26,760	25,410
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K2283	193	122.8
水分	質量分率%	JIS K 2275	1.0	0.7
メタノール	質量分率%	EN 14110	1.7	4.1
エステル分	質量分率%	EN 14103	13.7	9.4
モノ,ジ,トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	13.0	3.7
グリセリン	質量分率%	EN 14105	39.0	67.6
金属（Na+K）	質量分率%	EN 14538	2.4	1.8

Table 4-2 副生グリセリン類の分析結果（JOY さあくる殿）

分析項目	単位	試験方法	副生グリセリン類 B-1
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	1.0328
発熱量	J/g	JIS K2279	27,950
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K2283	102
水分	質量分率%	JIS K 2275	1.3
メタノール	質量分率%	EN 14110	1.0
エステル分	質量分率%	EN 14103	17.7
モノ,ジ,トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	13.0
グリセリン	質量分率%	EN 14105	30.0
金属（Na+K）	質量分率%	EN 14538	2.1

Table 4-3 副生グリセリン類の分析結果（フジヤマクリーン殿）

分析項目	単位	試験方法	副生グリセリン類 C-2
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	1.0379
発熱量	J/g	JIS K2279	25,310
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K2283	39.19
水分	質量分率%	JIS K 2275	4.5
メタノール	質量分率%	EN 14110	5.0
エステル分	質量分率%	EN 14103	9.6
モノ,ジ,トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	4.9
グリセリン	質量分率%	EN 14105	49.1
金属（Na+K）	質量分率%	EN 14538	1.2

Table 4-4 副生グリセリン類の分析結果（横手市殿）

分析項目	単位	試験方法	副生グリセリン類 D-1	副生グリセリン類 D-2
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	1.0177	1.0343
発熱量	J/g	JIS K2279	28,780	27,640
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K2283	73.6	81.25
水分	質量分率%	JIS K 2275	0.7	0.9
メタノール	質量分率%	EN 14110	1.3	4.2
エステル分	質量分率%	EN 14103	21.4	12.0
モノ,ジ,トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	14.0	5.5
グリセリン	質量分率%	EN 14105	31.0	53.4
金属（Na+K）	質量分率%	EN 14538	1.9	1.7

5. FAME 含有量の簡便な測定法の検討

5-1 研究背景

BDF の性状に最も大きく影響を与えるのは、エステル交換反応の目的物でもあるエステル量であると考えられる。BDF の品質規格の指標として、JIS K 2390 自動車燃料-混合用脂肪酸メチルエステルがあり、メチルエステル含有量は EN 14103 に従い分析することが指定されている。ガスクロマトグラフィー (Gas Chromatography : GC) による EN 14103 の分析では、エステルの種類に関する情報も得られるが標準物質の測定などある一定の工程と経験が必要である (Fig. 5-1)。そのため、より簡便な BDF の品質確認手法の確立が望まれている。BDF 中の FAME 含有量を下げる他の成分としては、水、メタノール、モノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライドがあるが、エステル交換反応が十分に進まない場合、植物油の主成分であるトリグリセライドが残存する。そこで本研究では、第二成分としてトリグリセライド (植物油) を選択し、その代表としてキャノーラ油を FAME に加えた混合溶液を調製し、熱重量分析 (Thermogravimetric Analysis : TG) による FAME 含有量測定を検討した。

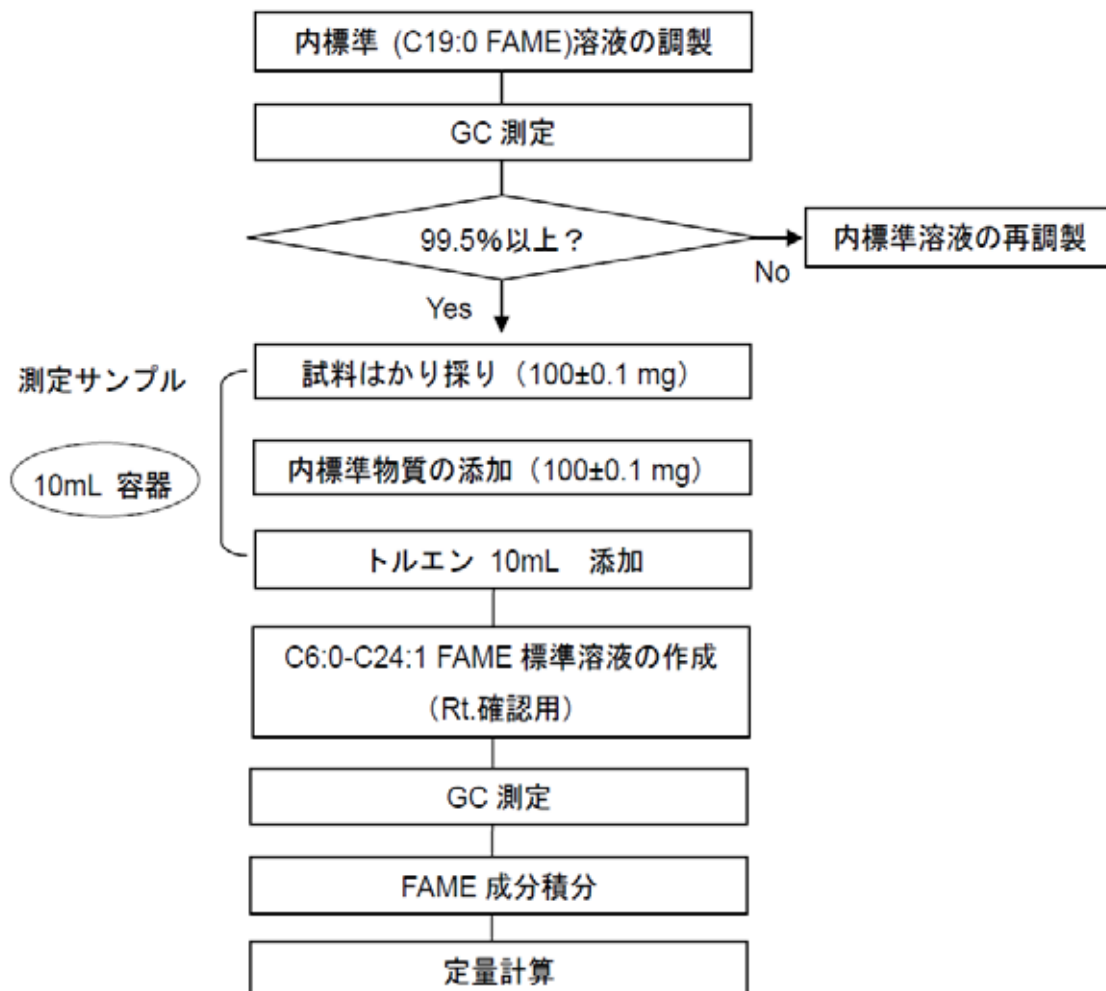


Fig. 5-1 EN 14103:2011 分析フローチャート

5-2 実験方法

1) 試料

Table 5-1 に用いた試料を示す。また，BDF のエステル含有量を減らす最も大きな要因としてトリグリセライドの混入がある。そこで，鷹阿二 BDF (エステル含有量 99.2%) とキャノーラ油を用いて，エステル含有量が 80.0, 90.0, 94.0, 95.0, 96.0, 97.0% となる模擬 BDF 溶液を調製した。

2) GC および TG-DTA 分析

EN14103:2011 分析は，Fig. 5-1 に示すフローチャートに準じて行った。また，熱重量測定は (株) リガク製 Thermo Plus 2 シリーズ差動型示差熱天秤 TG8120 を用い，Table 5-2 の測定条件で行った。

Table 5-1 試料一覧

試料名	摘要
キャノーラ油	昭和産業(株)・原材料食用菜種油，模擬 BDF のトリグリセライド原料として
鷹阿二 BDF	2013 年 7 月採取鷹阿二清掃興業製 BDF，模擬 BDF の FAME 原料として
JBDF	2013 年 12 月採取 JOY さあくる製，実サンプルとして
横 BDF	2013 年 12 月採取横手市製 BDF，実サンプルとして
フ BDF	2013 年 12 月採取フジヤマクリーン製 BDF，実サンプルとして
鷹 BDF	2013 年 12 月採取鷹阿二清掃興業製 BDF，実サンプルとして

Table 5-2 熱重量分析の測定条件

測定温度	40 ~ 800
雰囲気	Air or N ₂
昇温速度	5, 10, 20 /min
基準試料	Al ₂ O ₃
サンプルパン	Pt

5-3 結果と考察

5-3-1 熱重量減少温度域の決定

空气中，昇温速度 10 /min 測定における鷹阿二 BDF とキャノーラ油の TG-DTA 曲線を Fig. 5-2 に示す。鷹阿二 BDF は 120 付近から重量減少が始まり，120～290 で 99.2%の重量減少が見られた。また，120 までに重量減少が見られなかったことから，水やメタノールが含まれる場合は 120 までの重量減少からその存在を判断できると考えられる。キャノーラ油は 250 付近で重量減少が始まり，380 付近で発熱を伴う重量減少が見られた。BDF とキャノーラ油の重量減少域は，250～290 付近で重なっており，BDF 中のエステル分が分解，気化温度と，キャノーラ油中のトリグリセライドが分解，気化し始める温度は完全に分離できないことがわかった。

各昇温速度における鷹阿二 BDF とキャノーラ油の TG 曲線を Fig. 5-3 に示す。また，Table 5-3 に各模擬 BDF 溶液を TG-DTA 測定し，120 からの重量減少率が各溶液のエステル量と一致した温度を示す。昇温速度を遅くすることで分解，気化し始める温度が低温化し，昇温速度が遅い方が低温で調製エステル量に達した。一方で，昇温速度を遅くすることでキャノーラ油の気化温度も低温化することが Fig. 5-3 より明らかになった。その結果，昇温速度が遅いほど FAME とトリグリセライドの重量減少の重なりが大きくなると見受けられる。このことから，一般的に熱重量分析では昇温速度は遅いほど良いとされているが，BDF 中のエステル量の測定では昇温速度が早い 20 /min が適していると判断した。また Fig. 5-2 より，キャノーラ油では発熱を伴う重量減少が見られ燃焼が起きていると示唆される。そこで窒素中測定を行うことで燃焼を防ぐことを検討した。昇温速度 20 /min において 120 からの重量減少率が模擬 BDF の調製エステル量と一致した温度を Table 5-3，5-4 に示す。Table 5-4 より空气中での測定では 120～305 ，窒素中では 120～330 の温度域を FAME 量と対応させるのが妥当であると判断した。

各模擬 BDF 溶液のエステル量と各雰囲気かつ温度範囲の重量減少率を Table 5-5 に示す。窒素中での測定では調製量との差が小さく，とりわけ，エステル量 80.0%の溶液においても 0.8%の差として見積もられた。また，窒素中測定が不可能な場合でも，空气中測定において 90%以上のエステル量では 1.3%の差となり BDF 中のエステル量概略値を見積もることができると考えられる。

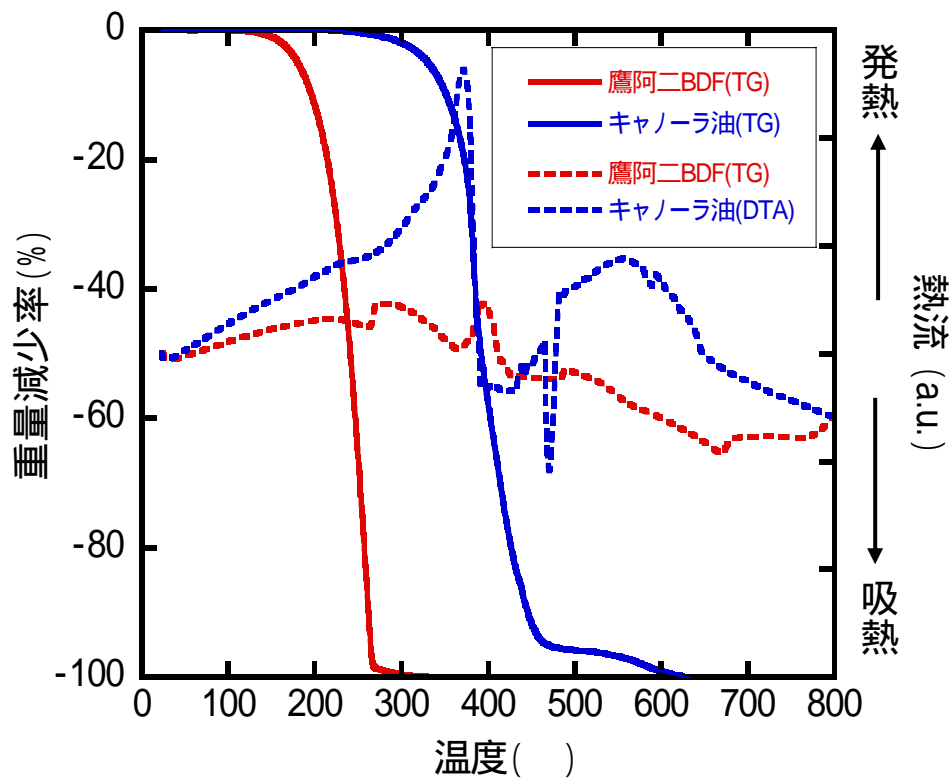


Fig. 5-2 鷹阿二 BDF とキャノーラ油の TG-DTA 曲線
 (空气中, 昇温速度 10 /min 測定)

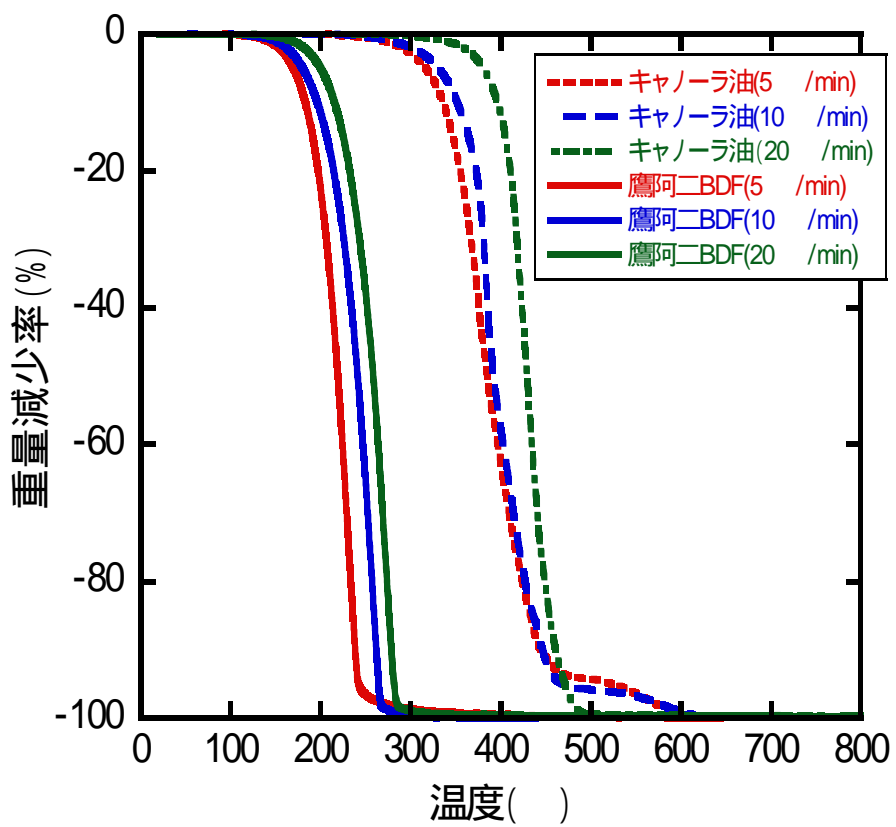


Fig. 5-3 各昇温速度における鷹阿二 BDF とキャノーラ油の TG 曲線

Table 5-3 120 からの重量減少率が調製エステル量と一致した温度
(空气中)

調製エステル量	各昇温速度において重量減少率が調製エステル量と一致した温度		
	5 /min	10 /min	20 /min
94.0%	278	296	300
95.0%	292	282	305
96.0%	276	294	310
97.0%	278	303	336

Table 5-4 昇温速度 20 /min において 120 からの重量減少率が調製エステル量と一致した温度 (窒素中)

調製エステル量	温度
94.0%	349
95.0%	330
96.0%	319
97.0%	332

Table 5-5 各模擬 BDF 溶液のエステル量と各雰囲気かつ温度範囲での重量減少率

調製エステル量	重量減少率 (%)			
	空气中 120~305		窒素中 120 ~ 330	
80.0%	82.1	(+2.1)	80.8	(+0.8)
90.0%	91.0	(+1.0)	90.6	(+0.6)
94.0%	94.5	(+0.5)	93.6	(-0.4)
95.0%	94.9	(-0.1)	94.9	(-0.1)
96.0%	95.7	(-0.3)	96.4	(+0.4)
97.0%	95.7	(-1.3)	97.0	(±0)

()内は調製エステル量との差

5-3-2 実サンプルによる比較

秋田県内の事業所で製造された BDF について，EN 14103 による GC 分析でのエステル量と熱重量分析による重量減少率を比較した。各分析により得られた値を Table 5-6 に示す。GC 分析値は 3-3～3-6 項にて示したもので，重量減少率は，窒素中，昇温速度 20 /min で TG 測定したときの 120～330 での値である。GC 分析と熱重量分析による重量減少率の差は最大で 2.2%であった。このことから，熱重量分析によりエステル量を簡易的に見積もることは有効であると考えられる。他方，模擬 BDF 溶液を用いた実験に比べ分析値の差は大きかった。これは，実サンプルにはモノグリセライド，ジグリセライドやグリセリンなども含まれることや，グリセライドの脂肪族が多様なことにより，模擬 BDF 溶液に用いたキャノーラ油由来のトリグリセライドが第二成分とした場合と成分組成が異なるためと考えられる。熱重量分析による精度を高めるためには，三成分以上での模擬溶液での検討や，試験条件を増やす必要があると考えられるが，BDF 原料の画一化が難しい「廃食油」を原料としている状況においては，概略値として捉えるには妥当な値であると見受けられる。

Table 5-6 GC 分析により求めたエステル量と重量減少率の比較

項目	鷹 BDF	JBDF	フ BDF	横 BDF
GC 分析値 (%)	99.9	95.2	90.5	94.2
重量減少率 (%)	99.2	97.4	90.2	96.3
差 (GC 分析値-重量減少率)	0.7	-2.2	0.3	-2.1

6. 総括

6-1 本研究により得られた知見

本研究では、秋田県内各地域においてそれぞれの地域に根ざした BDF 製造技術の構築と普及を目指し、その前提として規格に適合した品質を有しかつ環境に配慮した方式での BDF の安定的製造法の確立を目的として検討を行い幾つかの知見が得られた。

1) BDF 製造・消費状況調査および分析

調査に協力頂いた 4 事業所は、いずれも順調に BDF 製造を行っており、使用における重大なトラブルもないとのことだった。BDF の成分に関して、エステル量を増やすことが望まれるが、これは廃食油の酸価に依存する傾向が見られた。他方、水分については減少傾向がはっきりしており、改善効果が見られている。

2) 副生グリセリン類の分析

本研究では、主に BDF の原料の分析試験方法として確立されている手順を応用し、副生グリセリン類の分析を試行した。その結果、妥当な値として定量出来る見込みのある項目もあるが、難度の高い項目もあることがわかった。とりわけ主成分となると見込まれるグリセリンや必ず含まれると予想される FAME の定量に関しては、分析手法の大幅な工夫が必要であると考えられる。

また、触媒として用いたアルカリ分が含まれることで分析装置を損傷する可能性が高いことがわかった。特に GC に関しては、測定毎のカラム交換や注入口洗浄が必要となることも懸念され、連続分析が不可能になることも大きな課題である。この対策としては、他の成分に影響を与えない脱塩処理を確立することや、成分の概略値を求める分析を一度行ってから、詳細分析に取りかかることが挙げられる。さらに、これらの課題を解決しつつ実サンプルでは精度を確かめることが困難であるため、成分が既知の模擬試料を作成し検証を重ねる必要があると考えられる。

3) FAME 含有量の簡便な測定法の検討

本研究における TG 測定では、エステル量 80.0 ~ 97.0% に調製した模擬 BDF

溶液において、空气中 120～305 あるいは窒素中 120～330 の重量減少率が調製組成と最大で 1.3%の差となった。他方で、実サンプルの BDF では GC 分析値との差が大きくなった。実サンプルでは、様々な要因で模擬 BDF とは異なる成分が含まれる可能性があり、TG 測定を GC 測定に完全に置き換えるのは難しいといえる。しかしながら、熱重量分析は EN 14103 による分析を行う前に概略値を見積もる手段として有意義であると考えられる。これは、特に素性が不明な試料を分析する際や、エステル量が少ないことが予想される試料の分析に役立つと言える。例えば、BDF 製造条件の探索や新規触媒の開発では、エステル量が 90%を越えないことも想定されることから、EN 14103 でも質量分率で 90%以下の FAME 量は規定されていないことを考慮すると概略値を見積もるには十分であると考えられる。

6-2 今後の方針

得られた知見について、更なる情報共有化を図る方針である。また、以下に示す課題の検討を継続する。

エステル量増加のために、廃食油の性状変化に対応出来る方策を検討する。また、BDFの分析による基礎データの蓄積は今後も継続する必要があると考えられる。

鷹阿二清掃興業殿のBDF製造方式において、BDF収量増加に向けたヒアリングと条件改善策の検討を行ったところ、廃食油の違いによる収量変化の方が影響因子として強いことが推定された。BDF製造条件の違いを明確にするために、廃食油ではない未使用油を用いた場合での知見を適用出来ない傾向が見られているため、BDF収量向上にも廃食油の簡易チェックが必要であると考えられる。

副生グリセリン類の分析は、項目によっては難度が高く考慮すべき因子も多いことから、1段階での分析にこだわらず、概略値を見積もった上で2段階目以降の分析手法を選択することもひとつの手段として検討する。副生グリセリン類についても、複数の試料を扱い基礎データの蓄積を進める必要がある。

熱重量分析により、エステル量の概略値を求める一定の目処は付いたと考えている。他方で、様々な試料へ適応出来るか、実サンプルでの検証を重ねる必要があると考えられる。

BDFの品質・性状は複雑な要因によって決定づけられると考えられる。BDF製造工程における主な影響についてTable 6-1～6-8に示す。これらを踏まえ、BDF製造における実情に合せた評価・検討を重ねることでバイオ燃料普及の一助となるよう支援を推進し、低環境負荷型かつ非常時にも対応出来る技術の確立に向けた基礎的知見を蓄積していく。

Table 6-1 BDF 製造において反応収率に影響を与えると考えられる原料の諸特性

水分量	水分を含むと、加水分解によって遊離脂肪酸を生成する（酸価の上昇）。また、水分を含んだ状態で加熱を繰り返すと反応が進行する。
酸 価	酸価のおおよそ 1/2 が遊離脂肪酸の含有量 (wt%) になるといわれている。遊離脂肪酸とアルカリ触媒の反応によってセッケンが生成され、特に酸価 5 mgKOH/g 以上でセッケンの生成が起こり易くなるといわれている。
純度(トリグリセライド以外の不純物)	廃食用油原料には、天カスや調理成分等の混入によって、油脂以外の成分が含まれる可能性がある。単純にろ過・静置で除去できない物質が含まれると、エステル交換反応が十分であっても、最終的なエステル分は低くなる。
原料の種類(その1:植物油と廃食用油)	JIS K 2390 は EN14214 を参考にして作成されている。ヨーロッパでは主に植物油を原料として用いているが、日本ではほとんどの事業者が廃食用油を原料としている。異なる原料に対して同じ規格値が設定されているため、国内では製造条件に不備がなくとも、いくつかの項目で規格値を満たせなくしている。
原料の種類(その2:植物油と動物油 - 脂肪酸の種類)	廃食用油の原料には、植物油、動物油、魚油など様々な種類がある。植物油が圧倒的に多いことが予想されるが、油脂の種類による反応性については明らかになっていない。

Table 6-2 BDF 製造において反応収率に影響を与えると考えられる前処理工程

脱 水	静置，ろ過，加熱などによって脱水が行われている。加熱時に加水分解によって遊離脂肪酸が増加していないか注意する必要がある。
夾雑物除去	夾雑物とはゴミやカスなど固形の不純物を言う。できるだけメッシュの細かい金網などでとり除くべきである。
酸価調整	大きめの原料タンクに貯蔵するなど，原料油が一定の品質になるようにすることが望ましい。酸価が高い場合，遊離脂肪酸を除去することが望ましい。

Table 6-3 BDF 製造において反応収率に影響を与えると考えられる反応条件

メタノール量	原料 100 に対して，理論的に必要なメタノール量は約 11 であるが，エステル交換反応は平衡反応であり，過剰に投与することで反応が有利に進行する。
触媒種類	一般的に水酸化ナトリウム (NaOH) 又は水酸化カリウム (KOH) が使用される。
触媒量	理論的反應必要量に対して，過剰投与することの効果は明らかでない。
反応回数	通常 1 回であるが，時間ではなく回数を増やすことによって，等比級数的に改善される可能性がある。
反応時間	時間が長いほど反応が進むと考えられるが，反応の進行度と時間の関係性を明らかにすることによって，効果的な反応時間が導き出すことができる。
反応温度	一般的に温度が高いほど反応が進むが，ある程度の温度で頭打ちになる可能性がある。

Table 6-4 BDF 製造において分離精度に影響を与えると考えられる静置条件

時 間	静置時間は長いほど良いが，対効果で有効な時間を設定する必要がある。
温 度	低いほど分離しやすいが，流動性は保たなければならないため，ある程度の温度にする必要はある。

Table 6-5 BDF 製造において分離精度に影響を与えると考えられる分離方法

コック排出	人の目で判断するため、過剰な排出は易いが、回収率を考慮した最適の排出は困難である。
色識別	黒色のグリセリン層と薄茶色の FAME 層をセンサーで識別する。
比重コック	比重で識別する。

Table 6-6 BDF 製造において分離精度に影響を与えると考えられる分離条件

メタノール量	メタノールをエステル交換反応の必要量より過剰に投与することにより、分離工程を有利にすることができる。コストや残留の問題は別に考慮する必要がある。
水添加の有無	水の添加は分層効果に大きく影響し、メタノールや酸・アルカリの除去に有利である。
セッケンの生成	反応後のメチルエステルが加水分解されて脂肪酸を生成し、アルカリ触媒と反応してセッケンを生成する。セッケンの生成により分離度がきわめて悪化する。
酸洗浄	アルカリ触媒を中和し、セッケンの生成を抑制する。

Table 6-7 BDF 製造において分離精度に影響を与えると考えられる分離方法

洗浄時間	洗浄時間が長いほど良いが、対効果で有効な時間を設定する必要がある。
洗浄回数	洗浄回数は、洗浄時間よりも等比級数的な改善が期待できる。洗浄に要する所要時間や排水量などの工程のコストと、それによる改善程度をバランスよく考える必要がある。
洗浄温度	洗浄温度が高いほど溶解度が高いが、乳化作用が高まるため、最適な温度にする必要がある。

Table 6-8 BDF 製造において反応収率に影響を与えると考えられる回収方法

蒸留回収	製造におけるエステル化率又はノ及び分離率が如何に悪くとも、蒸留回収により FAME 分のみを取り出すことにより、高純度の FAME を得ることができる。一方で、収支率やエネルギー効率は低下することから、プラスの作用だけではない。
------	--

7. 文 献

- 1) 鮫島正浩 他，“バイオ液体燃料”，(株) エヌ・ディー・エス，(2007).
- 2) 松村 正利 他編，“図解バイオディーゼル最前線”，工業調査会，(2006).
- 3) 池上 詢 編纂，“改訂版 バイオディーゼル・ハンドブック ～地球温暖化の防止と循環型社会の形成に向けて”，日報出版(株)，(2007).
- 4) 山根浩二，“バイオディーゼル 天ぷら鍋から燃料タンクへ”，東京図書出版会，(2006).

バイオディーゼル燃料油の製造・普及に関する調査研究委員会
作業部会メンバー一覧（敬称略）

（職名は平成 26 年 2 月現在）

氏名	所属
高砂 武司	一般社団法人日本海事検定協会 次長
藤井 健二	一般社団法人日本海事検定協会 課長補佐
鈴木 千里	特定非営利活動法人 工房 JOY さあくる 理事長
伊藤 豊藏	特定非営利活動法人 工房 JOY さあくる 施設長
佐藤枝梨子	有限会社 鷹阿二清掃興業 専務取締役
近藤 馨子	有限会社 鷹阿二清掃興業 常務取締役
佐藤 洋一	横手市産業経済部農業政策課 副主査
阿部 亮平	横手市産業経済部農業政策課 主任
藤山 詩朗	フジヤマクリーン 代表
藤山 敏美	フジヤマクリーン 係長（BDF 担当）
加藤 純雄	国立大学法人秋田大学大学院工学資源学研究科 准教授
野村 正幸	国立大学法人秋田大学工学資源学部 非常勤講師
小笠原正剛	国立大学法人秋田大学大学院工学資源学研究科 講師