

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

(無機材料化学研究室)

平成 27 年 3 月 31 日

要 旨

再生可能エネルギーのひとつとして注目されているバイオディーゼルフュエル（BDF）は、大規模な製造装置を備えずとも製造出来ることから、秋田県内においてもコンパクトプロセス型で製造・使用されている一面がある。また、製造装置として普及しているのはアルカリ触媒法に因るものであり、このとき必ずグリセリンを主成分とする副生成物（副生グリセリン類と呼ぶ）が排出されるため、その処理あるいは有効活用法の確立が望まれている。そこで本研究では、秋田県内で BDF が製造される際に排出されている副生グリセリン類の実態の調査を行った。さらに、副生グリセリン類の成分を分析することが必要不可欠であると考えられることから、JIS K 2390-2008 の項目に準じた分析を試行した。また、熱重量分析により加熱挙動を検討し構成成分量を簡便に測定する方法の確立を目指した。これらの検討により、ガスクロマトグラフィー（Gas Chromatography : GC）による副生グリセリン類では、適切な前処理等を加えずに液体試料を注入すると、GC カラムの損傷・汚染を引き起こしやすいことが再認識された。他方、ヘッドスペース法を利用出来るメタノール量や、カールフィッシャー法による水分測定については、適用可能なことが示唆され詳細な検討が望まれる。また、市販試薬により副生グリセリン類模擬溶液を調製し熱重量分析を行ったところ、重量変化の温度域を変曲点で区切ることで、大まかな値としてトリグリセライド量およびグリセリン量と脂肪酸メチルエステル量の和を見積もることが出来ることが示唆された。一方で、複雑な組成であると予想される実サンプルについては検証データが少ないため継続して知見の蓄積を進めることが必要である。

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	5
3. BDF 製造状況調査および分析	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	28
3-6 横手市農林部農業政策課	36
4. 副生グリセリン類の分析および利用法の調査	43
4-1 試験方法および分析結果・考察	43
4-2 副生グリセリン類の利用	48
5. 副生グリセリン類の簡便な測定法の検討	59
5-1 研究背景	59
5-2 実験方法	60
5-3 結果と考察	64
6. 総 括	70
6-1 本研究により得られた知見	70
6-2 今後の方針	71
7. 文 献	72
補 遺	73

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無機材料化学研究室である。

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）の製造に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 26 年度は、副生物として排出されているグリセリン類に着目した検討を行った。

2. 研究背景と目的

2-1 研究背景

近年、地球規模の環境変動に対応する必要性を受けて再生可能エネルギーの使用が推奨されている。とりわけ、化石燃料代替として注目されているのが、バイオエタノールや BDF といった液体燃料であり、環境低負荷型エネルギーとしてだけではなく、石油系燃料の供給が滞った場合における非常時のエネルギーセキュリティの側面からも一時的な役割が期待されている。また、BDF 製造は大規模な製造プラントを必要とせず、小企業や個人レベルでも実施できることから、秋田県内においてもコンパクトプロセス型で運用されている一面がある。

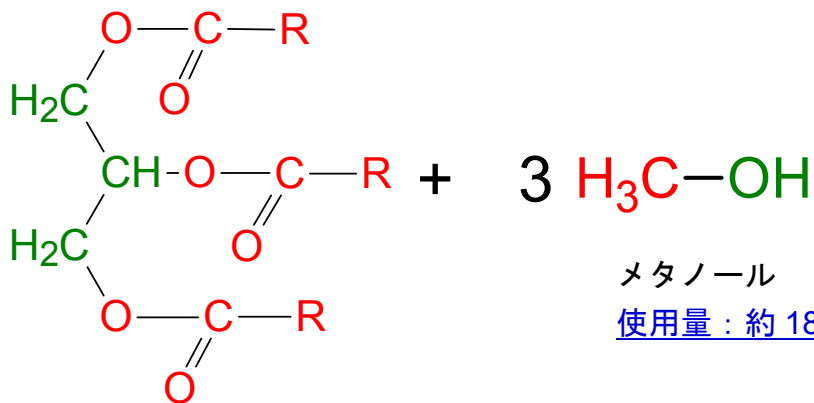
BDF とは、広義ではバイオ資源由来のディーゼルエンジン燃料油を指すが、狭義では植物油（トリグリセライド）を原料として製造された脂肪酸メチルエステル（Fatty Acid Methyl Ester : FAME）を指す^{1,2)}。FAME の原料には、菜種油、大豆油などの植物油が主に用いられ、揚げ物や天ぷらなどの加熱調理に使用後の廃棄物となる廃食油を原料とすることができるため、食料との競合が避けられることや廃棄物削減が可能であることも、製造・使用が推奨されている要因となっている。

FAME の製造法には、アルカリ触媒法、酸触媒法、超臨界法などが知られている¹⁾。廃食油を原料とした BDF 製造でしばしば問題となるのが、トリグリセライドの分解により生じた遊離脂肪酸の存在であるが、酸触媒法ではこの遊離脂肪酸をエステル化反応により FAME に転換出来る。他方で酸触媒法はアルカリ触媒法よりも反応が進みにくく、例えば硫酸を触媒として使った反応では KOH を用いた場合と同じ程度の活性を得るには 160～190℃の反応温度が必要とされ³⁾、メタノールの沸点を超えるため安全な操業には配慮が求められる。また、BDF 製造装置が耐酸性を備える必要があることなどからも、酸触媒法はコンパクト反応器型で運用するのはハードルが高い。現在最も普及しているのは水酸化カリウム（KOH）や水酸化ナトリウム（NaOH）を用いたアルカリ触媒法であり、この方法では、約 60℃の反応温度でも 1 時間程度でエステル交換反応が進行することから、製造に掛かるエネルギー消費の面で便益がありコストパフォーマンスにも優れていることが特徴である。

秋田県内でも幾つかの事業所において、アルカリ触媒法により BDF が製造さ

れている。この方法では、FAME と同時にグリセリンが必ず発生する（Scheme 2-1）ため、その処理が課題となっている。実際の BDF 製造現場では、主成分のグリセリンのほかにもメタノールや触媒由来のアルカリ分を含む液体が排出されることから、本報告書ではこの副産物を「副生グリセリン類」と呼ぶ。京都市に建設された 5,000 L/day の大規模な BDF 製造施設では、大量発生する副生グリセリン類を有効利用するために、バイオガス製造施設での利用が検討されたが⁴⁾、100～200 L/day 程度の中小規模の BDF 製造施設では、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。

R : C12~20 程度の
飽和・不飽和脂肪族

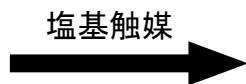


メタノール

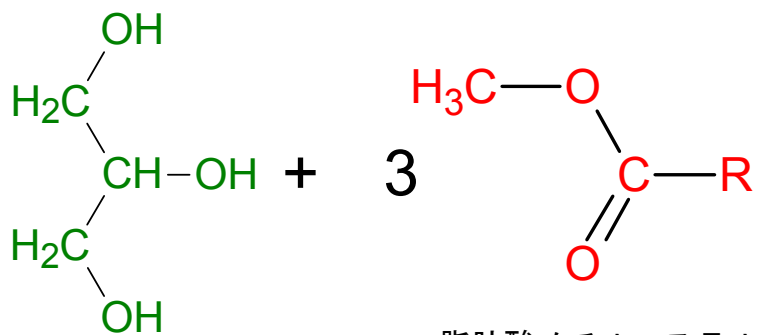
使用量 : 約 18 L

トリグリセライド
(植物油の主成分)

使用量 : 100 L



塩基触媒 :
水酸化ナトリウム,
水酸化カリウムなど



グリセリン

生成量 : 約 25 L

脂肪酸メチルエステル

生成量 : 約 90 L

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

青字下線は平成 25 年度のヒアリング調査に基づく排出量の例

2-2 研究目的

BDF の普及において課題とひとつとなっているのが副生物の処理であり、特に FAME と同時に生成する副生グリセリン類の有効活用法を見出すことが望まれている。そこで本研究では、秋田県内で BDF が製造される際に排出されている副生グリセリン類の実態を把握するとともに、その有効的な利用方法について検討した。また、排出されている副生グリセリン類に関する知見の基礎情報を得るために BDF 製造状況を調査し、さらに BDF、廃食油、副生グリセリン類を提供して頂き分析した。

2-3 検討項目

1) BDF 製造状況調査および分析

秋田県内の 4 事業所について、BDF 製造・消費状況と排出されている副生グリセリン類の状況についてヒアリングを行った。また、通常業務で製造された BDF および原料として用いた廃食油同等品の提供を受け分析を行った。サンプリングは 2014 年 9 月 16, 17 日および 12 月 9, 10 日に行った。

2) 副生グリセリン類の分析および利用法の調査

アルカリ触媒法による BDF 製造法で生成したグリセリンは、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²⁾。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 JIS K 2390-2008 の項目に準じた分析を検討した。また、秋田県内で試験的に副生グリセリン類の利活用を検討されている例をヒアリングした。

3) 副生グリセリン類の簡便な測定法の検討

副生グリセリン類は構成成分の含有量の変動幅が広いことなどから、通常の GC によって一定の手順で分析することが難しい。さらに、アルカリ分による注入口やカラムの汚染・損傷により GC の故障を招くことから、その防護を考慮する課題もある。そこで、構成成分量を簡便に測定する方法の確立を目指し、

熱分解・気化に関する情報が得られる熱重量分析法（Thermogravimetric Analysis : TG）に着目した。この方法では，GC と比較して短時間で副生グリセリン類の含有成分量について見積もることが出来ると期待される。

3. BDF 製造状況調査および分析

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、2014 年 9 月 16, 17 日に採取した試料名には“-1”を付し、2014 年 12 月 9, 10 日に採取した試料名には“-4”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）
- 横手市農林部農業政策課 殿（以下、横手市）
- フジヤマクリーン 殿

また、フジヤマクリーン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-2, -3 を付す。

3-2 分析項目

BDF の品質確認のための分析は、JIS K 2390-2008 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 °C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°C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 °C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 BDF 製造装置 BDK-201-I を使用している。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, 3-3 に、建物概観を Fig. 3-4 に示す。アルカリ触媒として NaOH を使用しており、副生グリセリン類にもナトリウムが含まれると予想される。この装置ではエステル交換反応後、副生グリセリン類を除去した後、減圧下で加熱攪拌し水やメタノールを除去し、その後さらに FAME を気化させて冷却回収している。BDF の原料としている廃食油は、主に給食センターから回収したものとのことだった。また、12 月 9 日サンプリング試料は未使用のキャノーラ油（昭和産業(株)）を用いて製造した試料である。これは実態調査とは異なる観点から、10 月 15, 16 日に試験を依頼した生成物であり、20 L の耐薬品性ペール缶に入れ保管したものである。

Table 3-1 に BDF 分析結果を、Table 3-2 に BDF 外観に関する試験結果を示す。キャノーラ油から製造した SampleA-4 では水分量が多くなったが、これは製造後保管中に吸水した可能性が考えられる。この水分以外は JIS K 2390 の規格を満たし、とりわけエステル分はいずれも 99.9%であった。Table 3-3 に FAME 成分を示す。SampleA-1 は昨年度の構成比とほぼ同等となり、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、SampleA-4 はオレイン酸メチルが主成分であり、キャノーラ油から得られると予想される FAME 成分と一致した。Table 3-4 に廃食油およびキャノーラ油の分析結果を示す。廃食油 A-1 は、秋田県内で回収されている廃食油の一般的な値となった。

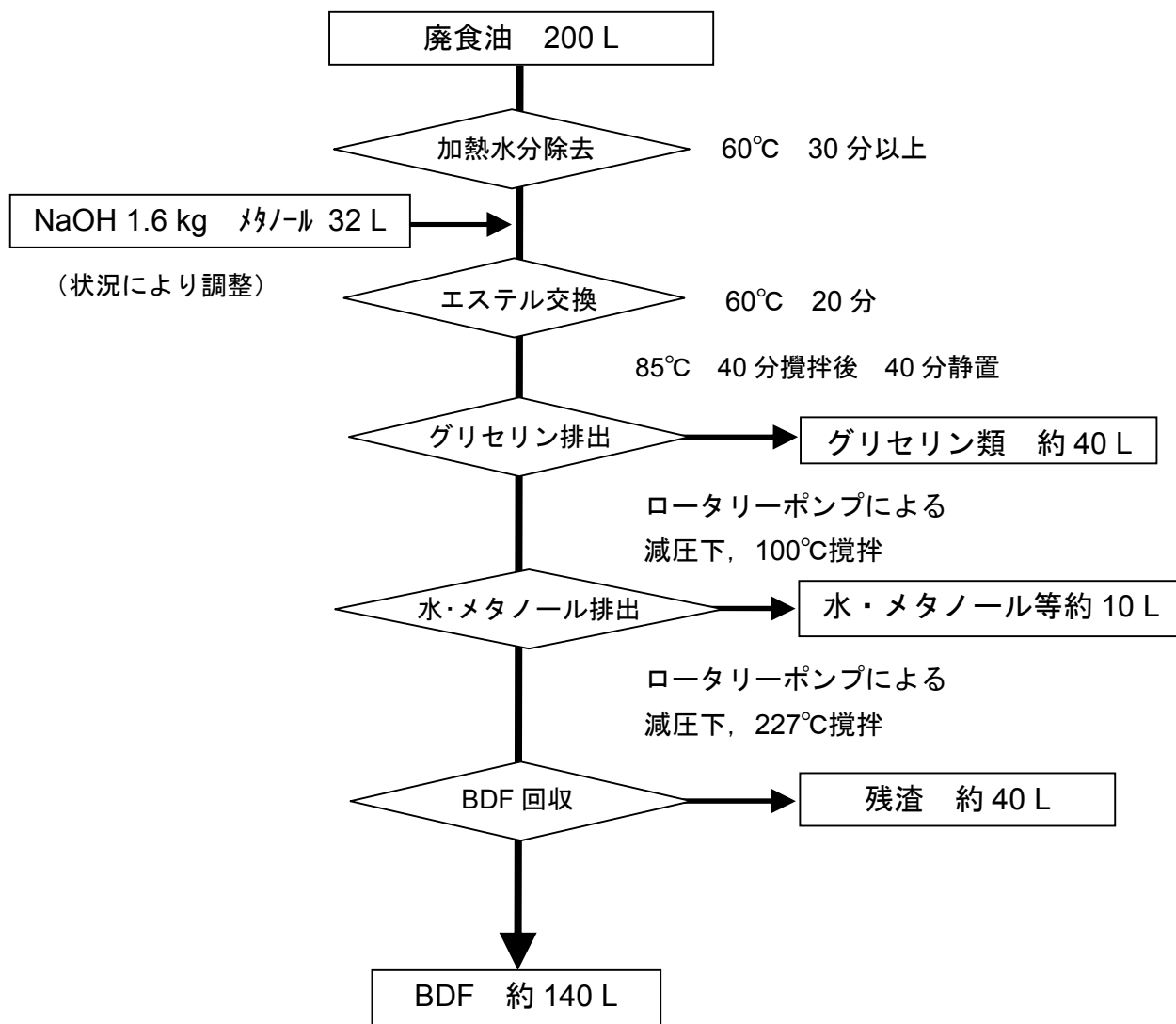


Fig. 3-1 BDF 製造のフローチャート
(鷹阿二清掃興業殿)



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, 2014 年 9 月 17 日撮影)



Fig. 3-3 (株) エムエスデー社製, BDK-201-I 付属ポンプ
(於 鷹阿二清掃興業, 2014 年 9 月 17 日撮影)



Fig. 3-4 BDF 製造施設建物外観
(於 鷹阿二清掃興業, 2014 年 12 月 9 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-4
エステル分	質量分率%	EN 14103	96.5 以上	99.9	99.9
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249	0.86-0.900	0.8823	0.8813
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	3.50-5.00	4.153	4.229
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.0010 以下	0.0001 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	0.05	0.07
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.02 以下	0.01 未満	0.01 未満
水分	mg/kg	JIS K 2275	500 以下	240	1630
酸化安定性	時間	EN 14112	—	0.1	0.1
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.10	0.04
よう素価	—	JIS K 0070	120 以下	114	112
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	6.1	8.7
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	0.01 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 未満	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
流動点	℃	JIS K 2269	—	-5.0	-12.5
目詰まり点	℃	JIS K 2288	—	-6	-13

*JIS K 2390 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-4
ASTM 色	L0.5	L0.5
セーボルト色	+25	+30

Table 3-3 FAME の成分（鷹阿二清掃興業殿）（単位：質量分率%）

		SampleA-1	SampleA-4
C6:0	カプロン酸メチル	0.1	0.0
C14:0	ミリスチン酸メチル	0.0	0.0
C16:0	パルミチン酸メチル	8.5	4.6
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	2.7	1.5
C18:1	オレイン酸メチル	46.8	65.3
C18:2	リノール酸メチル	35.1	19.1
C18:3	リノレン酸メチル	5.9	8.5
C20:0	アラキジン酸メチル	0.2	0.3
C20:1	ガドレイン酸メチル	0.4	0.5
C22:0	ベヘン酸メチル	0.1	0.0
C22:1	エルカ酸メチル	0.0	0.0
C24:0	リグノセリン酸メチル	0.0	0.0
C24:1	ネルボン酸メチル	0.0	0.0
合計	飽和分	11.6	6.5
	不飽和分	88.4	93.6

Table 3-4 廃食油およびキャノーラ油の分析結果（鷹阿二清掃興業殿）

分析項目	単位	試験方法	廃食油 A-1	キャノーラ 油
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.9241	0.9188
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	35.29	35.29
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.01 未満	0.01 未満
水分	mg/kg	JIS K 2275	1000	160
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	2.79	0.06
ASTM 色	-	JIS K 2580	2.0	L0.5
セーボルト色	-	JIS K 2580	-16(-30)	4

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. 3-5 に示す。触媒には KOH を用いているとのことである。BDF 製造・消費量は、地域のバス会社での利用の他にも要望が幾つかあり増加傾向とのことだった。そのため、原料となる廃食油確保のために近隣市町村の BDF 製造事業所への協力を相談しているほか、大型店舗等から排出される事業系廃食油の受入拡大を図っているとのことである。12 月 9 日にサンプリングした BDF 試料 SampleB-4 は流動点降下剤を加えたものである。装置概観写真を Fig. 3-6 に、メタノール保管建物概観を Fig. 3-7 に示す。この保管建物では、メタノールの他にも副生グリセリン類を一定量まで保管しているとのことだった。また、Fig. 3-8、3-9 に廃食油回収容器、廃食油タンクを示す。Fig. 3-8 の容器で回収した廃食油は、Fig. 3-9 のタンクに入れて混合し、BDF 製造ロット毎に廃食油の大きなバラツキが生じないように可能な範囲での均質化を行っていると同った。

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。2 回のサンプリング試料両方に共通して 10% 残油の残留炭素分、水分、酸価が高くなったが、昨年度に比べるとエステル分が向上し、モノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセリド、全グリセリンが低くなった。この結果の一因として操業の安定化が考えられ、装置稼働から 1 年以上経過したことや BDF 製造・消費サイクルが順調なためと推測される。Table 3-7 に FAME の成分を示す。SampleB-1、SampleB-4 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、Table 3-8 に廃食油の分析結果を示す。廃食油 B-1 は劣化が進んだ廃食油と考えられる。9 月 17 日のサンプリング時は、BDF 増産に伴い事業系廃食油を多く受け入れていたことから、今後受入先拡大に伴う廃食油の性状のバラツキに配慮が必要なが示唆された。

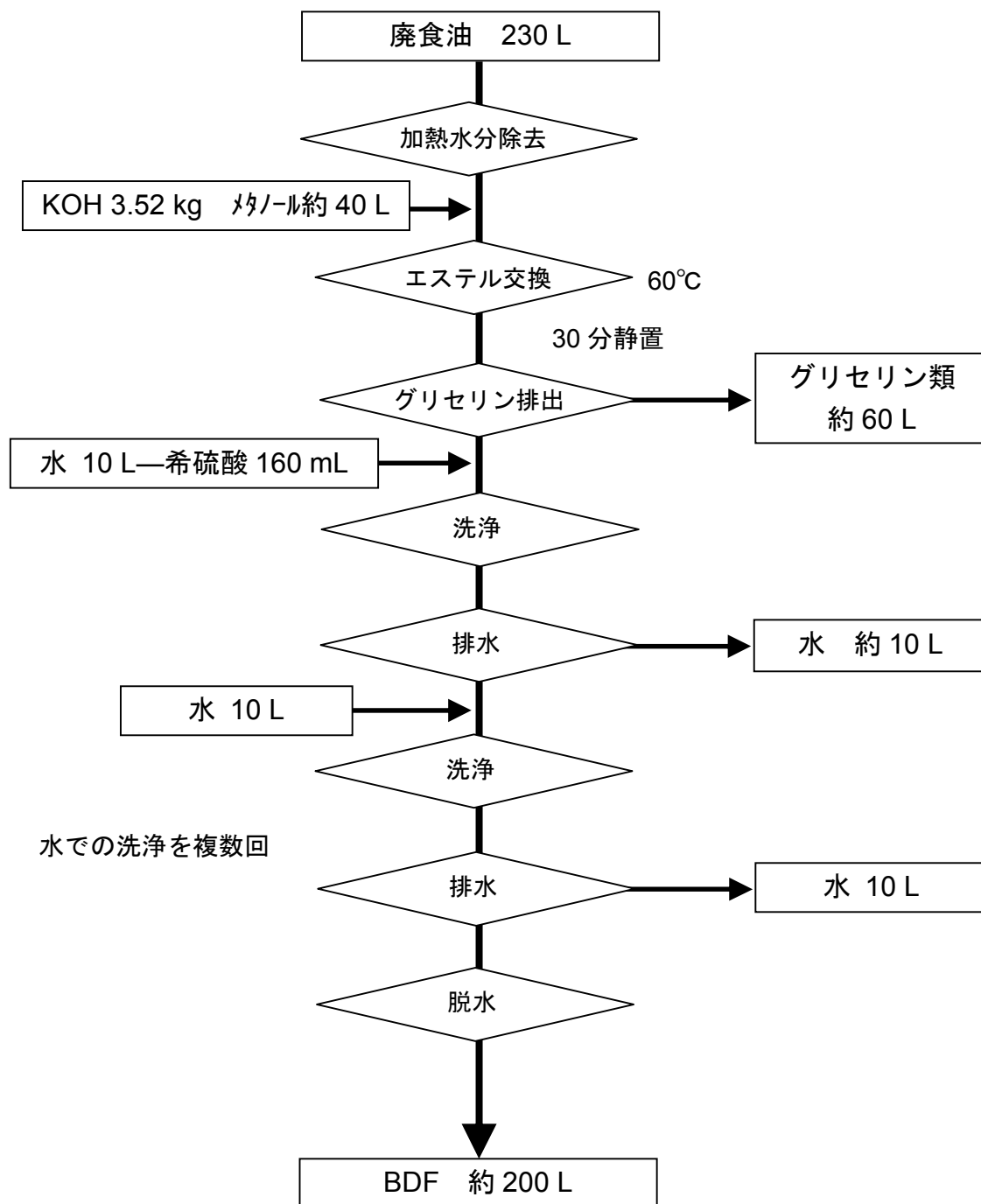


Fig. 3-5 BDF 製造のフローチャート
(JOY さあくる殿)



Fig. 3-6 (株) ダイキアクシス社製, D・Oil 200A 外観
(於 JOY さあくる, 2014 年 9 月 17 日撮影)



Fig. 3-7 メタノール保管建物外観
(於 JOY さあくる, 2014 年 9 月 17 日撮影)



Fig. 3-8 廃食油回収容器
(於 JOY さあくる, 2014 年 12 月 9 日撮影)



Fig. 3-9 廃食油タンク
(於 JOY さあくる, 2014 年 9 月 17 日撮影)

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-4
エステル分	質量分率%	EN 14103	96.5 以上	97.6	96.4
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249	0.86-0.900	0.8847	0.8844
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	3.50-5.00	4.578	4.776
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.0010 以下	0.0002	0.0002
10%残油の 残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	0.3 以下	0.55	0.42
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.02 以下	0.01 未満	0.01 未満
水分	mg/kg	JIS K 2275	500 以下	510	1610
酸化安定性	時間	EN 14112	—	3.9	1.8
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.57	0.61
よう素価	—	JIS K 0070	120 以下	108	108
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	5.5	5.1
メタノール	質量分率%	EN 14110	0.20 以下	0.02	0.01
モノグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.80 以下	0.68	0.60
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.15	0.16
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.08	0.06
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	0.21	0.18
金属（Na+K）	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	1 未満	4
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
流動点	℃	JIS K 2269	—	-5.0	-15.0
目詰まり点	℃	JIS K 2288	—	-6	-3

*JIS K 2390 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-4
ASTM 色	L1.5	L2.0
セーボルト色	-16(-39)	-16(-40)

Table 3-7 FAME の成分 (JOY さあくる殿)

(単位: 質量分率%)

		SampleB-1	SampleB-4
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	7.7	8.8
C16:1	パルミトレイン酸メチル	0.1	0.3
C18:0	ステアリン酸メチル	2.6	2.4
C18:1	オレイン酸メチル	55.2	54.9
C18:2	リノール酸メチル	26.9	26.4
C18:3	リノレン酸メチル	5.7	5.3
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	0.8	0.8
C22:0	ベヘン酸メチル	0.2	0.2
C22:1	エルカ酸メチル	0.0	0.0
C24:0	リグノセリン酸メチル	0.1	0.2
C24:1	ネルボン酸メチル	0.1	0.0
合計	飽和分	11.3	12.2
	不飽和分	88.7	87.8

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-4
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.9223	0.9216
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	36.35	41.01
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.01 未満	0.01 未満
水分	mg/kg	JIS K 2275	770	440
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	5.96	1.10
ASTM 色	-	JIS K 2580	D8.0	L2.5
セーボルト色	-	JIS K 2580	-16(-31)	-16(-28)

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 を使用している。BDF 製造手順概略のフローチャートを Fig. 3-10 に示す。廃食油は, これまでと大きな変化は無く給食センターのほか公民館などでも回収しているとのことである (Fig. 3-11)。BDF 製造装置の写真を Fig. 3-12 に, 廃食油前処理用容器を Fig. 3-13 に示す。廃食油は Fig. 3-13 の容器に入れ, 固形物が混入した際はここで除去しているとのことだった。

Table 3-9, 3-10 に BDF 分析結果を示す。また, Table 3-11 に BDF 外観に関する試験結果を示す。BDF の SampleC-1 は脱水工程後直ぐにステンレス容器に採取した試料で, SampleC-2 は翌日まで冷却後に採取した試料である。また, SampleC-3 は 2014 年 10 月に洗浄工程を簡略化し得られた試料とのことである。SampleC-4 は, 操業上の都合から数日間保管した試料とのことである。全ての試料に共通する項目として, エステル分が低く, 動粘度, 10%残油の残留炭素分, 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。モノグリセライドはいずれも 0.80%以下であることから, 水洗処理はいずれも良く進んでいると見受けられる。他方, 水溶性の低い成分が多く残存し, これに伴い動粘度, 10%残油の残留炭素分が高くなったと推測される。Table 3-12 に FAME の成分を示す。両試料ともオレイン酸メチルが最も多くリノール酸メチルが 2 番目に多いことから, 廃食油の主成分は菜種油と大豆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。酸価が低く動粘度も低いことから, このときの試料は劣化度合いの低い廃食油であると見られる。

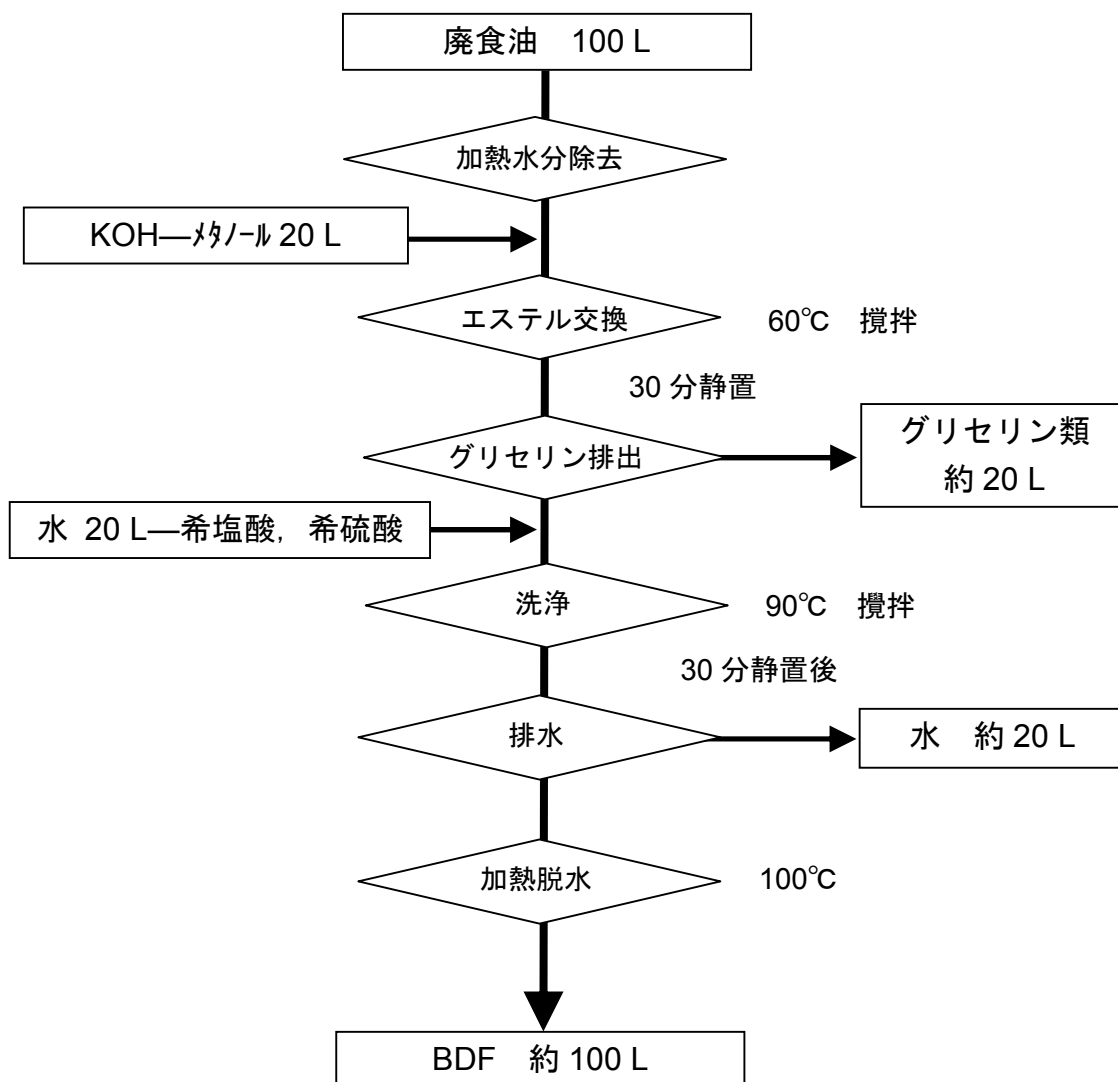


Fig. 3-10 BDF 製造のフローチャート
(フジヤマクリーン殿)



Fig. 3-11 廃食油回収タンク設置場所
(於 サンチェリー湯沢, 2014 年 9 月 16 日撮影)



Fig. 3-12 (株) セベック社製 EOSYS-50 外観
(於 フジヤマクリーン, 2014 年 12 月 10 日撮影)



Fig. 3-13 廃食油前処理用容器
(於 フジヤマクリーン, 2014 年 9 月 16 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	93.2	86.2
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249	0.86-0.900	0.8875	0.8892
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	3.50-5.00	5.264	5.757
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.0010 以下	0.0001	0.0002
10%残油の 残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	0.3 以下	—	0.59
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.02 以下	0.00	0.01 未満
水分	mg/kg	JIS K 2275	500 以下	710	460
酸化安定性	時間	EN 14112	—	—	1.2
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.21	0.19
よう素価	—	JIS K 0070	120 以下	111	112
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	6.7	5.9
メタノール	質量分率%	EN 14110	0.20 以下	0.01	0.01 未満
モノグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.80 以下	0.62	0.46
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.81	0.77
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	6.20	11.7
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	0.92	1.40
金属（Na+K）	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	1 未満	1 未満
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	—	-11	-9

*JIS K 2390 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 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-3	Sample C-4
エステル分	質量分率%	EN 14103	96.5 以上	95.4	74.6
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249	0.86-0.900	0.8866	0.8943
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	3.50-5.00	—	6.917
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.0010 以下	—	0.0001 未満
10%残油の 残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	0.3 以下	—	0.42
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.02 以下	—	0.01 未満
水分	mg/kg	JIS K 2275	500 以下	450	510
酸化安定性	時間	EN 14112	—	—	1.3
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	—	0.20
よう素価	—	JIS K 0070	120 以下	—	114
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	6.6	4.8
メタノール	質量分率%	EN 14110	0.20 以下	0.01	0.01 未満
モノグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.80 以下	0.59	0.46
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.47	2.52
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	4.10	19.5
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	0.64	2.49
金属（Na+K）	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	—	3
金属（Ca+Mg）	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	—	1 未満
りん	mg/kg	EN 14107	10.0 以下	—	1
流動点	℃	JIS K 2269	—	—	-5.0
目詰まり点	℃	JIS K 2288	—	—	-6

*JIS K 2390 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 3-11 BDF 外観に関する分析結果（フジヤマクリーン殿）

	SampleC-1	SampleC-2	SampleC-4
ASTM 色	L1.5	L1.0	1.5
セーボルト色	-16(-38)	-16(-31)	-16 (-40)

Table 3-12 FAME の成分（フジヤマクリーン殿）（単位：質量分率%）

		SampleC-2	SampleC-4
C8:0	カプリル酸メチル	0.1	0
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	7.1	8.6
C16:1	パルミトレイン酸メチル	0.4	0.2
C18:0	ステアリン酸メチル	2.8	3.3
C18:1	オレイン酸メチル	52.3	42.7
C18:2	リノール酸メチル	28.8	37.2
C18:3	リノレン酸メチル	6.8	6.5
C20:0	アラキジン酸メチル	0.4	0.4
C20:1	ガドレイン酸メチル	0.7	0.6
C22:0	ベヘン酸メチル	0.2	0.3
C22:1	エルカ酸メチル	0.0	0.0
C24:0	リグノセリン酸メチル	0.1	0.1
C24:1	ネルボン酸メチル	0.1	0.1
合計	飽和分	10.9	12.9
	不飽和分	89.2	87.2

Table 3-13 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-4
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.9111
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	17.8
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.01 未満
水分	mg/kg	JIS K 2275	380
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.33
ASTM 色	-	JIS K 2580	L1.5
セーボルト色	-	JIS K 2580	-16(-31)

3-6 横手市農林部農業政策課

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. 3-14 に示す。また, Fig. 3-15 に道の駅十文字の廃食油回収場所, Fig. 3-16, 3-17 横手市バイオディーゼル燃料化施設の写真を示す。廃食油は給食センターからの回収量が大部分であるが, Fig. 3-15 のようなステーションからの家庭系や, 事業系油も含まれるとのことだった。

Table 3-14 に BDF 分析結果を, Table 3-15 に BDF 外観に関する試験結果を示す。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や, 酸価, アルカリ分が高いのは昨年度と同様の傾向である。これは, エステル交換反応後に硫酸を加えてアルカリ分を沈殿除去する方式であることを反映した結果であると推測される。また, Table 3-16 に FAME の成分を, Table 3-17 に廃食油の分析結果を示す。SampleD-1 の FAME 成分は昨年度の分析結果と良く一致し, SampleD-4 はオレイン酸メチル量が増加しているが, 大きな差異は認められなかった。廃食油の分析結果 (Table 3-17) から見ても, 昨年度の試料と比較して廃食油の性状に大きな変化は無いと考えられる。

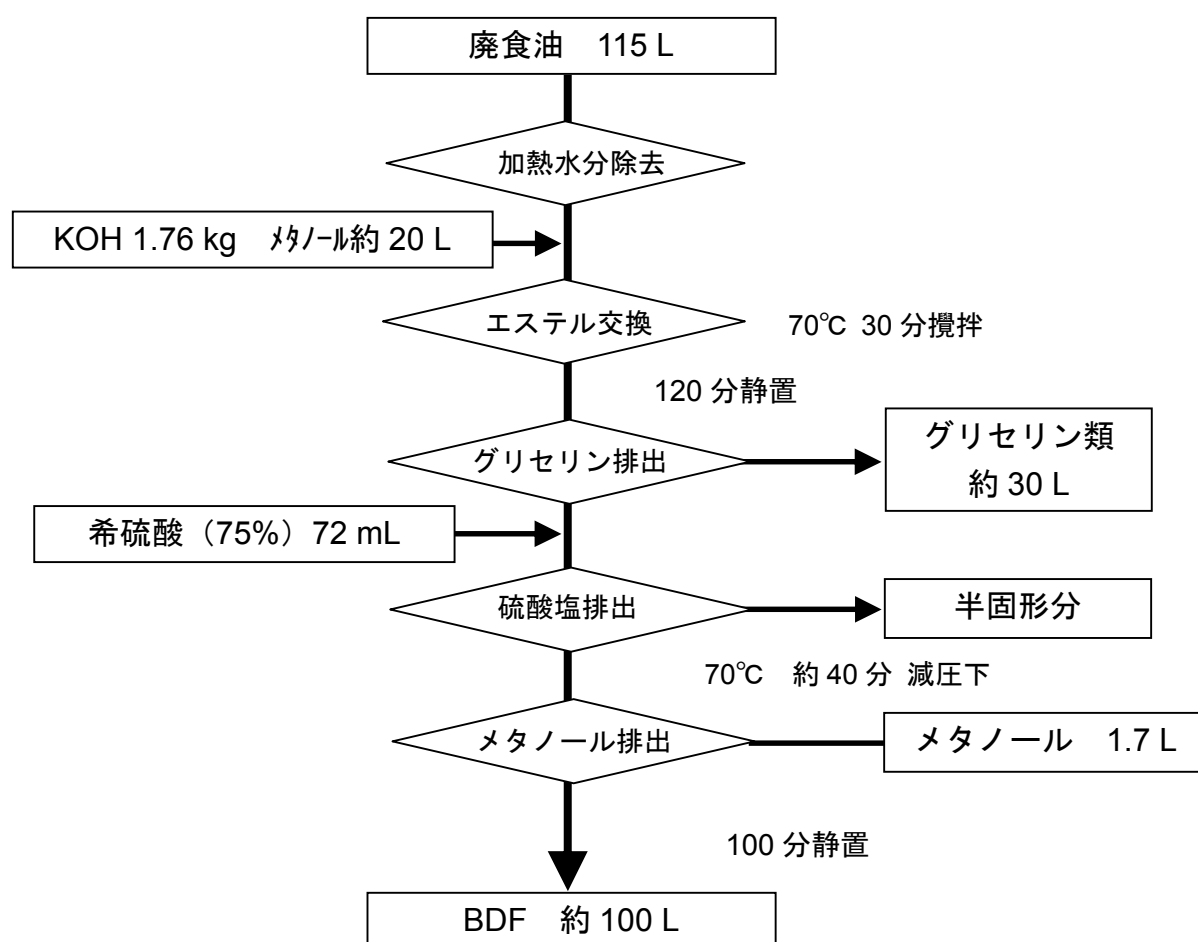


Fig. 3-14 BDF 製造のフローチャート
(横手市殿)



Fig. 3-15 廃食油回収場所
(於 道の駅十文字, 2014 年 12 月 10 日撮影)



Fig. 3-16 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, 2014 年 9 月 16 日撮影)



Fig. 3-17 D・Oil 100A からのサンプリングの様子
(於 横手市バイオディーゼル燃料化施設, 2014 年 9 月 16 日撮影)

Table 3-14 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-4
エステル分	質量分率%	EN 14103	96.5 以上	93.9	95.0
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249	0.86-0.900	0.8853	0.8853
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	3.50-5.00	4.677	4.663
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.0010 以下	0.0022	0.0019
10%残油の 残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	0.3 以下	0.73	0.67
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.02 以下	0.02	0.06
水分	mg/kg	JIS K 2275	500 以下	490	1690
酸化安定性	時間	EN 14112	—	0.1	0.1
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.54	0.60
よう素価	—	JIS K 0070	120 以下	109	109
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	3.4	5.0
メタノール	質量分率%	EN 14110	0.20 以下	0.14	0.11
モノグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.80 以下	0.73	0.63
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.16	0.27
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.19	0.44
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	0.27	0.28
金属（Na+K）	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	25	18
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
流動点	℃	JIS K 2269	—	-2.5	-2.5
目詰まり点	℃	JIS K 2288	—	-7	-7

*JIS K 2390 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 3-15 BDF 外観に関する分析結果（横手市殿）

	SampleD-1	SampleD-4
ASTM 色	L1.5	L1.5
セーボルト色	-16(-29)	-16(-41)

Table 3-16 FAME の成分（横手市殿）（単位：質量分率%）

		SampleD-1	SampleD-4
C8:0	カプリル酸メチル	0.1	0.1
C14:0	ミリスチン酸メチル	0.2	0.1
C16:0	パルミチン酸メチル	11.7	9.2
C16:1	パルミトレイン酸メチル	0.0	0.3
C18:0	ステアリン酸メチル	2.4	2.4
C18:1	オレイン酸メチル	45.5	52.0
C18:2	リノール酸メチル	35.1	28.9
C18:3	リノレン酸メチル	3.6	5.2
C20:0	アラキジン酸メチル	0.5	0.6
C20:1	ガドレイン酸メチル	0.6	0.8
C22:0	ベヘン酸メチル	0.2	0.2
C22:1	エルカ酸メチル	0.0	0.0
C24:0	リグノセリン酸メチル	0.2	0.2
C24:1	ネルボン酸メチル	0.0	0.1
合計	飽和分	15.2	12.7
	不飽和分	84.8	87.3

Table 3-17 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-4
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.9238	0.9245
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	43.94	40.62
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.01 未満	0.01 未満
水分	mg/kg	JIS K 2275	470	780
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.37	0.76
ASTM 色	-	JIS K 2580	3.0	L1.5
セーボルト色	-	JIS K 2580	-16(-25)	-41(-31)

4. 副生グリセリン類の分析および利用法の調査

BDF の製造に伴い排出されている副生グリセリン類は、有効的な利用方法が見出されていないのが現状である。また、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分析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、その成分分析の方法は確立されていない。そこで、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 JIS K 2390-2008 の項目に準じた分析を試行し、課題を確認することを目的とした。また、物性把握のために密度 (15℃)、発熱量、動粘度 (40℃) について測定した。さらに、秋田県内における副生グリセリン類の利用についての検討例についてヒアリング・現場訪問調査した。

4-1 試験方法および分析結果・考察

次の 7 つの項目毎に分析の問題点と成り得る事項を示す。

(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。

(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温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 法又は原子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ので注意が必要である。

(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が今回の測定では、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。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。

(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。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する。

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ことを試みたことから参考値である。また、発熱量は 24,797～29,210 J/g となり、灯油、軽油、重油等の石油系燃料よりは低くなった⁵⁾。これは、分子内に酸素を含むグリセリンを主成分とするためと考えられる。また、再生可能・未活用エネルギーとして扱われるエタノールと同等であり、黒液よりは高い発熱量と見受けられる。動粘度は 41.8～146 mm²/s であり、流動性が低いことが確かめられた。

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-4
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	1.0639	—
発熱量	J/g	JIS K 2279	25,460	24,870
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	146	—
水分	質量分率%	JIS K 2275	0.68	2.3
メタノール	質量分率%	EN 14110	15.8	17.6
エステル分	質量分率%	GC	0.5	1.6
モノ,ジ,トリグリセライド	質量分率%	GC	4.0	8.1
グリセリン	質量分率%	GC	72.3	72.4
金属（Na+K）	質量分率%	ICP-ES	2.0	2.0

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	副生グリセリン類 B-4
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	1.0234	1.0296
発熱量	J/g	JIS K 2279	29,210	28,190
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	90.0	99.4
水分	質量分率%	JIS K 2275	0.77	0.82
メタノール	質量分率%	EN 14110	12.8	23.5
エステル分	質量分率%	GC	1.9	1.9
モノ,ジ,トリグリセライド	質量分率%	GC	4.0	8.1
グリセリン	質量分率%	GC	66.8	70.0
金属（Na+K）	質量分率%	ICP-ES	1.4	1.6

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	1.0353
発熱量	J/g	JIS K 2279	24,797
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	41.8
水分	質量分率%	JIS K 2275	5.0
メタノール	質量分率%	EN 14110	18.6
エステル分	質量分率%	GC	1.0
モノ,ジ,トリグリセライド	質量分率%	GC	8.1
グリセリン	質量分率%	GC	64.2
金属（Na+K）	質量分率%	ICP-ES	1.1

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-4
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	1.0165	1.0406
発熱量	J/g	JIS K 2279	29,120	27,470
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	76.1	99.09
水分	質量分率%	JIS K 2275	1.2	1.7
メタノール	質量分率%	EN 14110	13.2	25.8
エステル分	質量分率%	GC	1.5	2.6
モノ,ジ,トリグリセライド	質量分率%	GC	2.0	4.0
グリセリン	質量分率%	GC	67.3	65.6
金属（Na+K）	質量分率%	ICP-ES	1.3	1.7

4-2 副生グリセリン類の利用

1) 堆肥（横手市殿）

副生グリセリン類の有効利用法として、バイオガス製造が検討された⁴⁾ほかにも、発酵促進剤としての検討が報告されている^{6,7)}。横手市殿では大雄堆肥センターにて、1日10～15L混ぜ込んでいるとのことだった。横手市大雄堆肥センター（Fig. 4-1）は平成15年度建設開始、平成17年本格操業開始の施設であり、年間約8,000t（1日あたり20～30t）の畜糞を受け入れているほか、家庭系生ゴミ等も受け入れ、水分調整のため僅かにではあるが粃殻を加えているとのことだった。水分調整は、Fig. 4-2に示す粉碎・酵素混合装置（発酵処理前）にて行い、このとき副生グリセリン類を加えると、現場の感触としては発酵が進むようだとのことだった。発酵工程は1次発酵槽で約1ヶ月、2次発酵槽で3～4ヶ月処理され（Fig. 4-3）、造粒、計量、包装され製品化されるとのことだった（Fig. 4-4）。堆肥生産量として年間2,000t程度であり、販売は委託しているとのことである。また、センター内で使用するローダー等の燃料としてBDFを使用しているとのことだった（Fig. 4-5）。また、大雄堆肥センター近隣にある横手市実験農場では、廃油ストーブでのBDF使用を検討しているとのことだった。廃油ストーブはビニールハウス内（Fig. 4-6）に設置しているが、ビニールハウス内全体を暖める用途には使っておらず、ストーブ周辺が暖まるだけとのことだった。12月10日に伺った際には試験燃焼を開始しており、燃焼後にストーブ内に発生した固形物（Fig. 4-7）について成分分析のため一部提供して頂いた。



Fig. 4-1 横手市大雄堆肥センター外観
(於 横手市大雄堆肥センター, 2014 年 9 月 16 日撮影)



Fig. 4-2 粉碎・酵素混合装置
(於 横手市大雄堆肥センター, 2014 年 9 月 16 日撮影)



Fig. 4-3 発酵槽
(於 横手市大雄堆肥センター, 2014 年 9 月 16 日撮影)



Fig. 4-4 製品計量包装装置
(於 横手市大雄堆肥センター, 2014 年 9 月 16 日撮影)



Fig. 4-5 BDF タンク
(於 横手市大雄堆肥センター, 2014 年 9 月 16 日撮影)



Fig. 4-6 ビニールハウス
(於 横手市実験農場, 2014 年 9 月 16 日撮影)



Fig. 4-7 BDF を使用しているストーブと固形物
(於 横手市実験農場, 2014 年 12 月 10 日撮影)

2) 燃焼ストーブ（鹿角衛生協業組合殿）

副生グリセリン類は、主成分として含まれるグリセリンの他、エステル交換反応に用いたメタノール、廃食油の主成分であるトリグリセライド、BDFとして分離しきれないFAMEなどにより構成される。水や触媒として用いたアルカリ分を除くとほとんどが有機化合物であり、燃料として利用可能と推定される。鹿角衛生協業組合殿では、秋田県北地域で排出された副生グリセリン類を廃油ストーブで燃焼させる試験を行っていた。試験に着手したのは2010年頃であり、当初は“廃棄物削減”と“地産地消エネルギーの生産と消費”の観点からBDF製造を検討したが、廃食油回収の全体量が地域内で限られることからBDF製造に付随する課題に着目したとのことだった。秋田県内でもBDFの製造事業所が増加し、副生物に関する課題が改めて認識された頃でもある。

Fig. 4-8は第1号機として運用している副生グリセリン燃焼ストーブで、市販廃油ストーブを改良したとのことだった。また、ゲル状Fig. 4-9の副生グリセリン類の燃焼のために、余熱燃料タンクの設計も検討したが、安全性への配慮などから現在は取り外しゲル（半固体）のまま固形燃料のようにくべるように燃料供給しているとのことだった。

第2号機以降は、炉体を自作しているとのことであった。Fig. 4-10に第3号機を示す。こちらは液状の副生グリセリン類の燃焼を念頭に置いたものであるが、副生グリセリン類は、発生毎に状態が異なることが多く特に粘度が安定燃焼に大きな影響を及ぼすとのことである。そのため、副生グリセリン類のバラツキに対応出来る燃焼条件の探索を進めており、燃料タンクからの自動バルブ操作で流量を適切に設定すると連続燃焼が可能とのことだった。また、炉体を二重構造にして外管に空気を送ることで熱回収を試みているとのことだった。

Fig. 4-10の上向きの煙突は排煙用、横向きの煙突は熱回収用である。

通常の運転では、平均して1日当たり20～40Lの副生グリセリン類を燃料として使うが、燃焼後1～2L程度の黒色の固形物が発生するとのこと、この固形物（Fig. 4-11）についても利活用を検討しているとのことだった。他方、素性が不明なためサンプルとして一部提供して頂いた。



Fig. 4-8 市販廃油ストーブを改良した副生グリセリン燃焼ストーブ
(於 鹿角衛生協業組合, 2014 年 12 月 9 日撮影)



Fig. 4-9 ゲル状の副生グリセリン類
(於 鹿角衛生協業組合, 2014 年 12 月 9 日撮影)



Fig. 4-10 副生グリセリン燃焼ストーブ
(於 鹿角衛生協業組合, 2014 年 12 月 9 日撮影)



Fig. 4-11 副生グリセリン燃焼ストーブから発生した固形物
(於 鹿角衛生協業組合, 2014 年 12 月 9 日撮影)

3) 燃焼ストーブの固形物の分析

副生グリセリン類は、燃料として利用するとエステル交換反応に用いた触媒由来のアルカリ分が残渣として生成するものと推測される。そこで、鹿角衛生協業組合殿で試験燃焼した際に生成した固形分（Gsolid-1）について、熱重量分析および化学組成分析を行った。また、横手市実験農場で BDF 使用により生成した固形分（Bsolid-1）を参照試料とした。熱重量分析は（株）リガク製 Thermo Plus 2 シリーズ差動型示差熱天秤 TG8120 を用い、空气中、昇温速度 20 °C/min で行った。また CHN 元素分析には、Exeter Analytical, Inc. 製、CE-440M 有機微量元素分析装置を用いた。エネルギー分散型 X 線（EDX）分析は、AMETEK（株）製 HX-2130/01 により行った。

Fig. 4-12 に Gsolid-1 の TG-DTA 曲線を示す。35～800 °C の重量減少率は 6.5%，800～1300 °C では 89.4% であった。また、800 °C 以上での重量変化を微分したところ、DTG 曲線には 1040 °C と 1230 °C 付近に 2 つのピークが見られた。このことから、難燃性の成分が 2 種類以上含まれていることが示唆された。アルカリ分は融点以上で揮発することも知られており、この重量減少の一部は BDF 製造に使用された触媒由来のカリウム化合物に因ることも考えられる。Fig. 4-13 に Bsolid-1 の TG-DTA 曲線を示す。35～800 °C の重量減少率は 95.8%，800～1300 °C では 3.4% であった。DTA 曲線には 460 °C と 519 °C に明瞭な発熱ピークを示したことから、燃焼による重量減少であると見られる。このことから BDF を燃焼した際の固形物（Bsolid-1）には、Gsolid-1 に比べて難燃性成分含有量が少ないことがわかった。

CHN 元素分析結果を Table 4-5 に示す。Bsolid-1 の炭素量は 88.6% であり、TG による重量減少は炭素分の燃焼に因ると考えられる。したがって、BDF 燃焼時生成した固形分はスス等の堆積に由来すると推定される。他方、Gsolid-1 の炭素量は 10.27% であり未同定のその他成分が多いことから、アルカリ分の存在が示唆された。EDX 分析により検出された元素の質量百分率を Table 4-6 に示す。Bsolid-1 が 88.8% が炭素であるのに対し、Gsolid-1 は炭素と同等量のカリウムが検出された。また鉄が検出されたが、これはストーブ炉体の損傷に因るものと推測される。

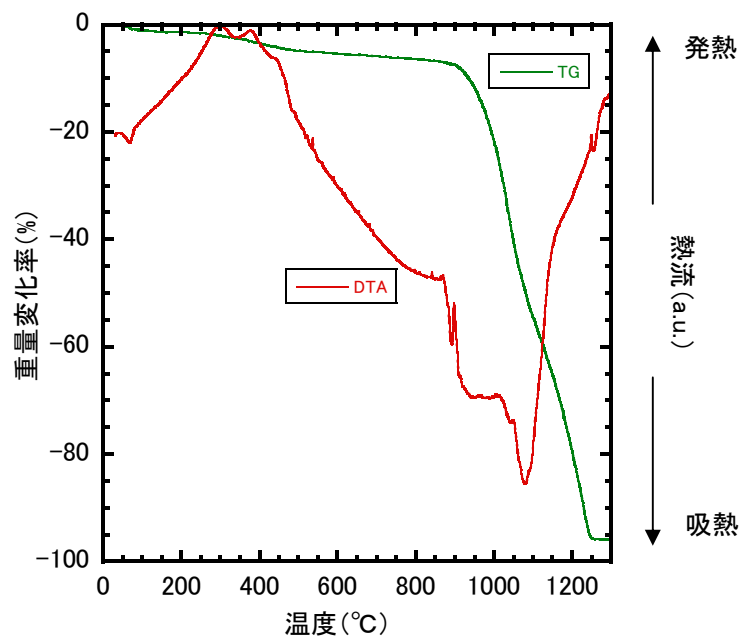


Fig. 4-12 Gsolid-1 の TG-DTA 曲線
(鹿角衛生協業組合殿副生グリセリン類燃焼後固形物)

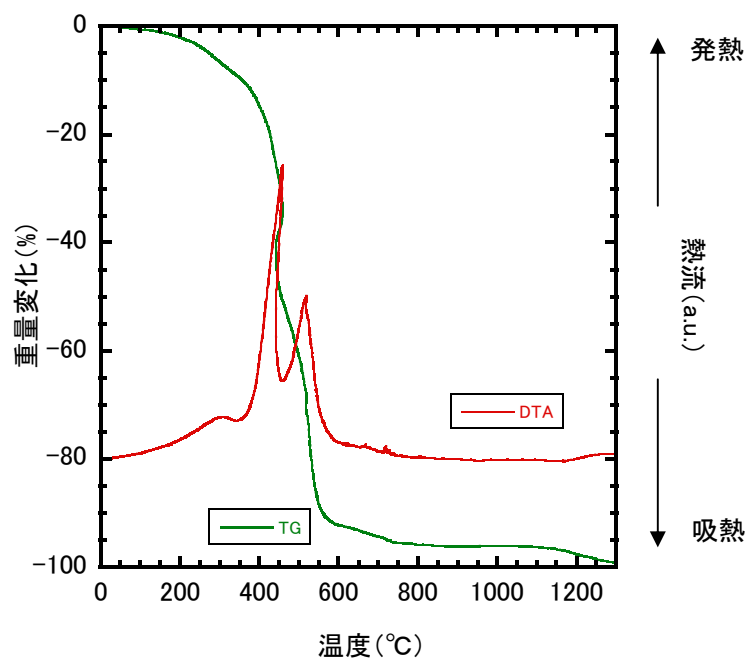


Fig. 4-13 Bsolid-1 の TG-DTA 曲線
(横手市殿 BDF 燃焼後固形物)

Table 4-5 CHN 元素分析結果

(単位: 質量分率%)

成 分	Gsolid-1	Bsolid-1
C (炭素)	10.27	88.6
H (水素)	0.32	3.13
N (窒素)	0.01	0.42
その他	89.4	7.85

Table 4-6 EDX 分析結果

(単位: 質量分率%)

成 分	Gsolid-1	Bsolid-1
C (炭素)	37.0	88.8
O (酸素)	19.6	8.7
Na (ナトリウム)	0.5	0.0
K (カリウム)	41.2	2.6
Fe (鉄)	1.7	0.0

5. 副生グリセリン類の簡便な測定法の検討

5-1 研究背景

副生グリセリン類にはグリセリンやメタノール、触媒として用いたアルカリ分 (Na, K) などが含まれていることが明らかにされているが²⁾, BDF 製造所や製造ロットによっても成分組成は変動し、一定の性状になり難いため利活用の妨げとなっている。これは、BDF の品質を高めることが優先され、副生物への配慮は後回しとなるためである。また、BDF の分析法として JIS K 2390 の項目に関しては確立されているが、副生グリセリン類は構成成分の含有量の変動幅が広いことなどから、通常の GC 測定によって一定の手順で分析することが難しい。さらに、アルカリ分による注入口やカラムの汚染・損傷により GC の故障を招くことが知られており、その防護を考慮する課題もある。

そこで本研究では、副生グリセリン類の利活用検討を念頭に置き、その構成成分量を簡便に測定する方法の確立を目的とし、熱重量分析法に着目した。この方法では、室温から 1300 °C 迄の幅広い温度域における熱分解・気化に関する情報が一回の昇温で得られることから、GC と比較して短時間で含有成分量について見積もることが出来ると推測される。また、重量減少の値が直接的な定量データであることも重要な特徴である。すなわち、クロマトグラフィーやスペクトロスコピーにおいて一般的に行われるような含有成分の検量線作成操作をしなくても、一定の温度領域別に定量データが得られることから、廃棄物として扱われることに由来し含有成分が不明な副生グリセリン類の分析法として好適であると考えられる。

5-2 実験方法

1) 副生グリセリン類模擬溶液の調製

熱重量分析により副生グリセリン類の含有成分を分析可能か検証するために、市販試薬を用いて主要成分量が明確な模擬溶液を調製し熱重量分析することでその差異を検討した。また、植物油のトリグリセライドを構成する脂肪酸組成 (Table 5-1)⁸⁾の多様性に伴い、BDF や副生グリセリン類には様々な化合物が含まれるがトリグリセライド構成成分の分子量および不飽和度は、その時得られる FAME に関連することから、沸点あるいは分解温度も同時にシフトすると仮定し、模擬溶液の組成を簡略化することも狙って、オレイン酸系統の試薬のみを用いた。なお、Table 3-3, 3-7, 3-12, 3-16 に示すとおり、オレイン酸メチルは秋田県内で製造されている FAME の主成分である。また、触媒由来の Na はエステル交換反応後の複製グリセリン中では脂肪酸塩 (オレイン酸ナトリウム) を形成していると仮定した。Table 5-2 に模擬溶液調製に用いた市販試薬を示す。

模擬溶液の組成は、平成 25 年の調査により鷹阿二清掃興業殿からサンプリングした試料を参考に決定した。また、トリオレイン量が約 15～30%あるいはグリセリン量が約 50～70%になるように各種成分を変えてガラススクリー管に測り取り室温で 1 h 攪拌し模擬溶液を調製した。このときの組成比を Table 5-3, 5-4 に示す。さらに、模擬溶液の粘度を低下させることでハンドリングを容易にするために、溶媒として 1-ブタノール (ナカライテスク(株), 98%) を模擬溶液と同重量用いた。

Table 5-1 各種油脂の脂肪酸組成

油脂		脂肪酸組成（重量％）					
炭素数： 2重結合数	12：0	14：0	16：0	18：0	18：1	18：2	18：3
	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）

Table 5-2 副生グリセリン類模擬溶液の原料として用いた市販試薬一覧

薬品名	販売会社	純度（％）
メタノール	ナカライテスク	98
グリセリン	和光純薬	99
オレイン酸メチル	東京化成	60
トリオレイン	東京化成	80
オレイン酸ナトリウム	東京化成	97
オレイン酸	東京化成	85

Table 5-3 トリオレイン量調製溶液模擬溶液の成分比 (単位: 質量分率%)

成分	基準組成	トリオレイン 30%	トリオレイン 25%	トリオレイン 20%	トリオレイン 15%
メタノール	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
水分	1.0	1.2	1.2	1.2	1.2
グリセリン	38.5	29.1	31.6	34.0	36.5
オレイン酸メチル	13.5	10.4	11.0	12.2	12.9
トリオレイン	12.7	32.5	27.6	22.4	16.9
オレイン酸ナトリウム	31.3	23.9	25.8	27.2	29.6
オレイン酸	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2

Table 5-4 グリセリン量調製溶液模擬溶液の成分比 (単位: 質量分率%)

成分	基準組成	グリセリン 50%	グリセリン 60%	グリセリン 70%
メタノール	1.7	2	1	1
水分	1.0	1	1	1
グリセリン	38.5	50	60	70
オレイン酸メチル	13.5	11	9	6
トリオレイン	12.7	10	8	6
オレイン酸ナトリウム	31.3	25	20	15
オレイン酸	1.3	1	1	1

2) 副生グリセリン類実サンプル

模擬溶液の検討において調製した組成範囲に、実際排出されている副生グリセリン類の熱重量減少率が合致するか検証するために、今年度サンプリングした試料について TG 測定を行った。また、触媒に NaOH を用いた副生グリセリン類は室温で固体であり扱いにくいことから、副生グリセリン類：1-ブタノール = 1 : 1 となるように分析試料を調製した。

3) 熱重量分析 (TG 測定)

熱重量測定は、(株) 島津製作所製熱重量測定装置 TGA-50 測定システムを用い、Table 5-5 の条件で行った。また、得られた TG 曲線を時間微分し、DTG 曲線を求め、DTG 曲線の重量変化の少ない温度を変曲点とし、2 つの変曲点の間の重量減少率を求めた。

Table 5-5 熱重量分析の測定条件

測定温度	30~1300 °C
雰囲気	N ₂
昇温速度	20 °C/min
サンプルパン	Pt

5-3 結果と考察

Fig. 5-1 にトリオレイン 15%と成るように調製し、ブタノールを加えた模擬溶液の TG 曲線と DTG 曲線を示す。DTG 曲線より変曲点は 129, 296, 418 °C となった。次にグリセリン、オレイン酸メチルおよびトリオレインの TG 曲線を Fig. 5-2 に示す。トリオレインは 300 °C 付近までに約 5%減少するが、大きな重量減少は 300~500 °C までに見られた。よって副生グリセリン類模擬溶液中のトリオレイン量を、300 °C 付近の変曲点と 500 °C までの変曲点間から見積もることにした。他方で、グリセリンとオレイン酸メチルの重量減少する温度は約 130~300 °C の範囲で重なっており、それぞれを分けて分析することは難しいと判断される。よって 130 °C 付近の変曲点と 300 °C 付近の変曲点間の重量減少率からグリセリン量とオレイン酸メチル量の合計値を求めた。

Table 5-6 に TG 測定時に調製した溶液の組成における成分含有率と重量減少率およびその差を示す。はじめに、BDF 製造においてエステル交換反応が不十分でありトリオレインが多く残存した場合を仮定し、基準組成よりもトリオレインを増やした溶液を調製し TG 測定した。ブタノール希釈後のトリオレイン量は含有率 B となるが、減少率②との差は最大で 2.9%となった。また、トリオレイン量の増加に伴いその差が小さくなった。他方、グリセリン量とオレイン酸メチル量の和である含有率 A と減少率①の差は、最大で 1.6%であった。この結果から、トリオレイン量よりもグリセリンとオレイン酸メチル量の和の方が、含有率と重量減少率がより近い値となった。

次に、エステル交換反応が十分に進行することでグリセリンが多く生成し、さらに FAME と副生グリセリン類の分離が良好な場合を仮定し、グリセリン量を増やした試料について TG 測定を行った。ブタノール希釈後のグリセリン量とオレイン酸メチル量の和である含有率 A と減少率①の差は最大で 1.2%となった。すなわち、約 130~300 °C で気化した成分をグリセリン量とオレイン酸メチル量の和として見積もると、これらの成分量 19.1~38.3%の範囲で、TG 測定値との差が-0.4~1.6%程度となり、簡便に含有率を分析する手段として有用であると言える。また、トリオレイン量である含有率 B と減少率②との差は最大で 1.7%となり、グリセリン量の増加に伴いその差は減少した。このことから、3%程度の誤差範囲を考慮すれば、トリオレイン含有量を見積もることが可能と考えられる。

減少率①と含有率 A の差，減少率②と含有率 B の差を比較すると，含有率 A（グリセリン量とオレイン酸メチル量の和）が 23.3～30.9% のとき減少率①との差が最小となったのに対し，含有率 B と減少率②の差はトリオレイン量（含有率 B）が 7.9～13.4% の中間領域で差が大きくなった。したがって，本手法では成分によって誤差を生じ易い含有量範囲が異なることがわかった。このことから，分析値の信頼性を高めるには更なる検討と検証の蓄積が必要と考えられる。

副生グリセリン類実サンプルの TG 測定から得られた重量変化率および推測される各成分量を Fig. 5-3 に示す。実サンプルの測定には副生グリセリン類と同量の 1-ブタノールを用いているので，各温度範囲における重量変化率を 2 倍にした値が副生グリセリン類中の各成分含有量である。今回の測定による実サンプルの測定値は，グリセリン量とオレイン酸メチル量の和およびトリオレイン量の検証範囲に入ることから，副生グリセリン類の成分分析への適応が期待される。

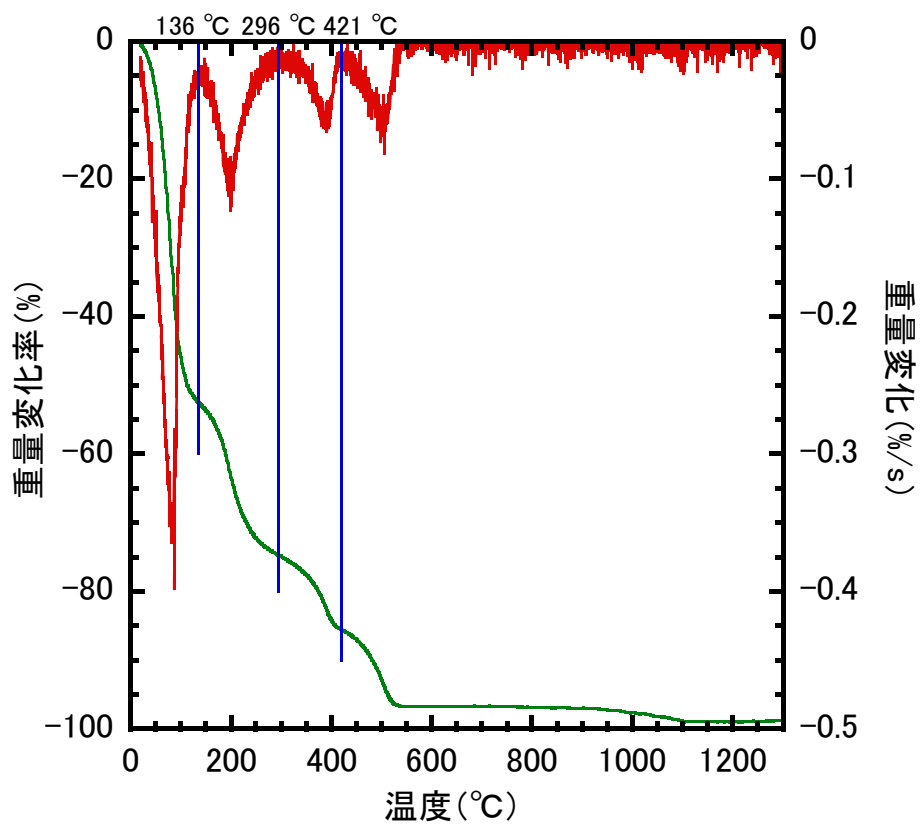


Fig. 5-1 トリオレイン 15%と成るように調製し
ブタノールを加えた模擬溶液の
TG 曲線と DTG 曲線

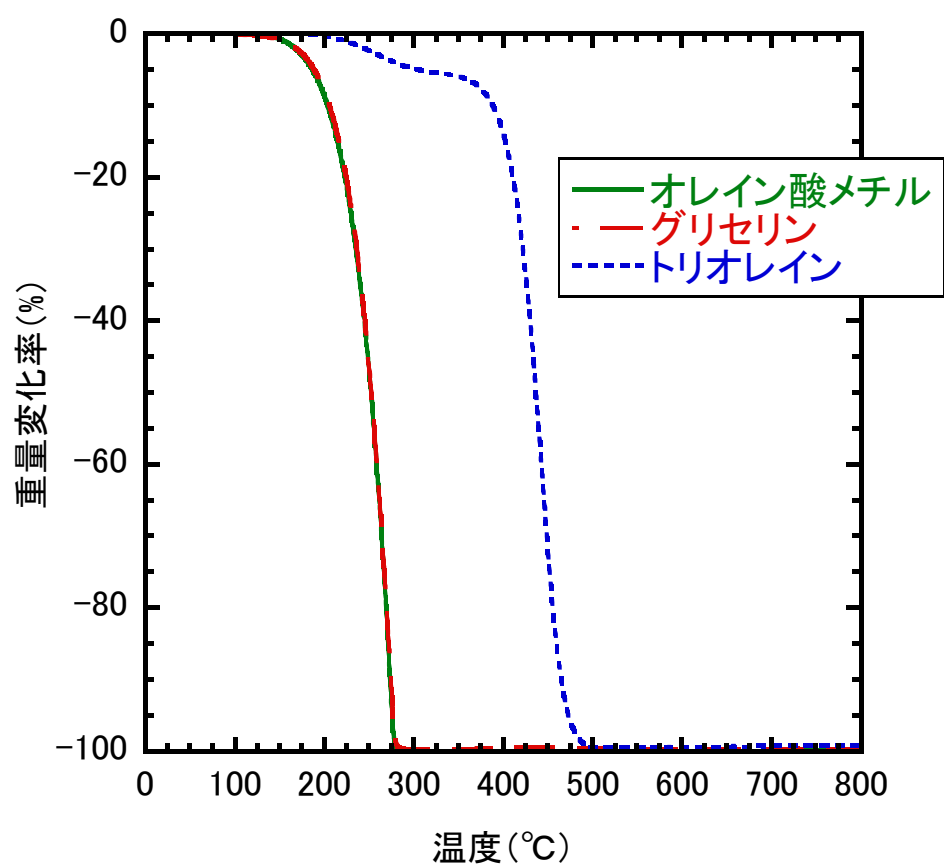


Fig. 5-2 グリセリンとオレイン酸メチルおよびトリオレインの TG 曲線

Table 5-6 各調製組成における成分含有率の和と重量減少率およびその差

(単位：質量分率%)

成分含有率および重量減少率	模擬溶液のトリオレイン量				模擬溶液のグリセリン量		
	30%	25%	20%	15%	50%	60%	70%
含有率 A	19.1	20.3	21.8	23.3	30.9	34.4	38.3
含有率 B	15.8	13.4	10.5	7.9	5.0	4.0	3.1
減少率①	20.7	21.1	23.4	23.4	30.5	35.3	39.5
減少率②	17.3	15.7	12.9	10.8	6.7	5.3	3.8
①と A の差	1.6	0.8	1.6	0.1	-0.4	0.9	1.2
②と B の差	1.5	2.3	2.4	2.9	1.7	1.3	0.7

含有率 A (グリセリン+オレイン酸メチル), 含有率 B (トリオレイン),

減少率① (約 130~300 °C), 減少率② (約 300~400 °C)

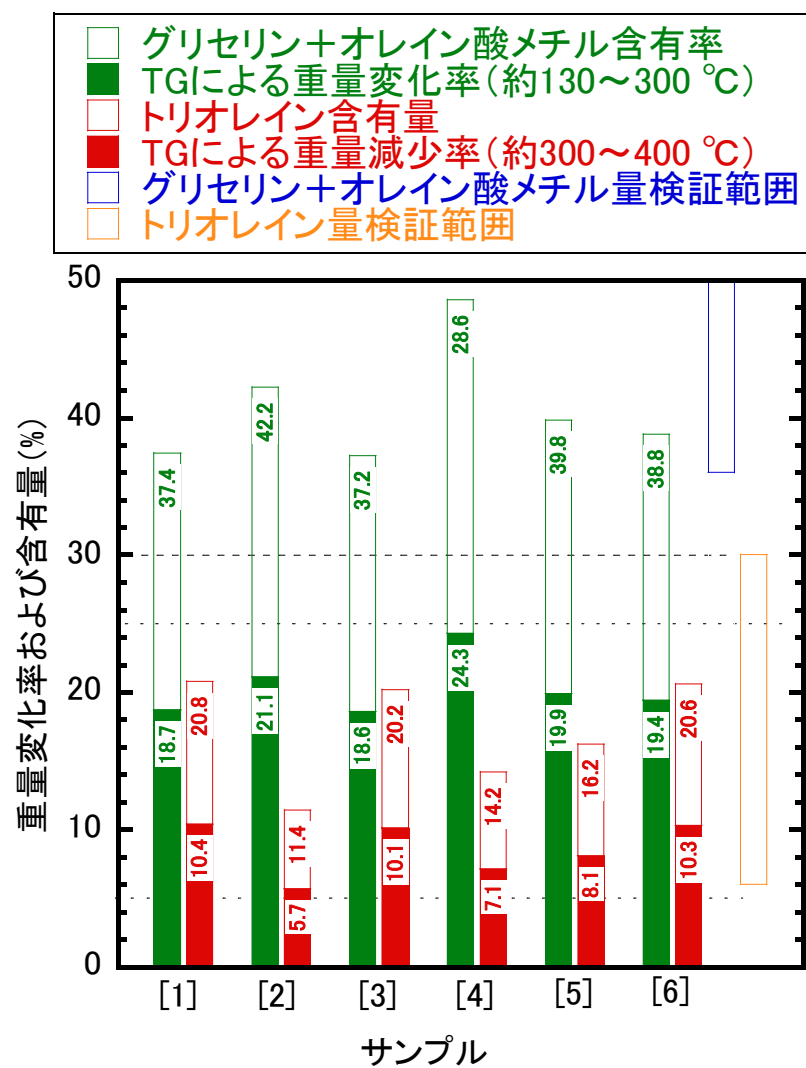


Fig. 5-3 副生グリセリン類実サンプルの重量減少率と推測される成分含有量
 [1] 副生グリセリン類 D-1, [2] 副生グリセリン類 C-1,
 [3] 副生グリセリン類 B-1, [4] 副生グリセリン類 A-1,
 [5] 副生グリセリン類 D-2, [6] 副生グリセリン類 B-2

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 の普及を目指し、次の 3 つの項目について検討を行い幾つかの知見が得られた。

1) BDF 製造状況調査および分析

本研究を遂行するうえで作業部会として参画されたメンバーの事業所では、いずれもアルカリ触媒法により BDF 製造を継続していることを確認した。BDF の品質としては、エステル量の増減等が見られるが昨年度までと大きな変化は無いことがわかった。

2) 副生グリセリン類の分析および利用法の調査

副生グリセリン類の分析について JIS K 2390 を参考に検討したところ、液体試料をそのまま GC に注入する場合は、カラム損傷等を引き起こし分析は容易ではないことが再認識された。すなわち、主成分と推測されるグリセリンや必ず含まれると予想される FAME 量に関しては、他の分析手法に頼ることが現実的と考えられる。他方、ヘッドスペース法を利用出来るメタノール量や、カールフischer法による水分測定は定量可能な期待が持てるため、さらに詳細な検討が望まれる。

3) 副生グリセリン類の簡便な測定法の検討

市販試薬を用いて、副生グリセリン類の模擬溶液を調製し TG 測定を行った結果、グリセリン量とオレイン酸メチル量の和が 38.2～76.6%，トリオレイン量が 6.2～31.6%の範囲で熱重量減少率から 6%程度の誤差で含有量を求められることが示唆された。また、実サンプルの測定においても測定結果が上記の範囲内にあることから、TG 測定により簡便に副生グリセリン類の成分を分析可能なことが期待される。さらに、熱重量減少に関する知見は燃料利用への応用展開⁹⁾において重要な基礎データになると考えられる。本手法によって副生グリセリン類の成分分析を実施することで、各 BDF 製造事業所にて排出される実サンプルのバラツキに関する調査や、有効活用検討に関する実証実験が促進されることが期待される。

6-2 今後の方針

BDF の普及を念頭に置き、副生物に着目した検討から得られた知見について、学会発表等により更なる情報共有化を図る方針である。また、以下に今後の検討課題を示す。

- ① 副生グリセリン類の分析回数を増やし、BDF 製造状況との関連性、成分や性状のバラツキについて評価する。
- ② GC を用いない副生グリセリン類の分析法について、熱重量分析以外の方法も検討する。特に、ヘッドスペース法によるメタノール量の定量性や、カールフィッシャー法による水分測定の有効性、妥当性について評価する必要があると考えている。
- ③ 秋田県内で展開されている、コンパクトプロセス型においても実現可能な副生グリセリン類の有効活用法について検討する。
- ④ 熱重量分析において FAME 成分の多様化に伴い変曲点温度がどの程度変化するか検証する必要がある。また、FAME とグリセリンの重量減少温度が重なることから、物理的・化学的分離や処理によりこれらを分けて分析する方法の考案が望まれる。

以上より、BDF 製造に伴う課題について対応する観点からも検討を重ねることで「再生可能エネルギー」の製造・消費支援を推進し、低環境負荷型かつ非常時にも対応出来得る技術の普及と確立に向けた基礎的知見を蓄積していく。

7. 文 献

- 1) 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).
- 2) 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).
- 3) M.W. Formo : Ester reactions of fatty materials, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol.31, pp.548-559 (1954).
- 4) 中村一夫, 来住宜剛, 池上詢 : バイオディーゼル製造設備から排出されるグリセリン廃液のメタン発酵への適用の研究, 廃棄物学会論文誌, Vol.19, pp.9-16 (2008).
- 5) 戒能一成, エネルギー源別標準発熱量・炭素排出係数の改訂案について- 2013 年度改訂標準発熱量・炭素排出係数表 -, 独立行政法人経済産業研究所, (2014).
- 6) 渡邊亮哉, 多田千佳, 中井裕, 李玉友 : メタン発酵によるバイオディーゼル燃料由来の廃グリセリンの利用, 用水と廃水, Vol.55, pp.215-226 (2013).
- 7) 多田羅昌浩, 牧内崇志, 後藤雅史, 八村幸一, 早出広司 : 生ごみと他の廃棄物系バイオマスの混合処理による高効率メタン回収技術の開発, *EICA*, Vol.11, pp.173-180, (2006).
- 8) 松村 正利 : バイオ液体燃料, エヌ・ティー・エス, p.238 (2007).
- 9) 亀井満 : 廃グリセリン燃焼, 産業機械, Vol.685, pp.17-19 (2007).

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 27 年 3 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	横手市農林部農業政策課 副主査
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