

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 28 年 3 月 31 日

要 旨

近年、液状のバイオマス資源が石油代替燃料として注目されている。代表的な液体バイオ燃料として、ガソリン代替燃料となるエタノールと、軽油代替となる BDF が挙げられる。BDF は、廃食油を原料とした製造法が普及しており、「地産地消エネルギー」としても期待されている。BDF 製造・使用において課題のひとつとされているのが、副生するグリセリンを主成分とした混合溶液の処理である。アルカリ触媒法による BDF 製造ではトリグリセライドをメタノールとエステル交換し、BDF として利用する脂肪酸メチルエステル (FAME) を得ることから、この副生物は必ず排出される。そのため、この副生物からグリセリンを高純度で回収し化成品原料に利用することなどが多数報告されている。他方で、グリセリン以外の成分、例えば疎水性成分に着目した検討は少ない。そこで本研究では、昨年度に引き続きこの副生物の実態調査を行った。さらに、燃料としての基礎物性について注目し分析・評価を行った。その結果、分析した 9 試料の発熱量は 20.85~28.80 MJ/kg であるが、発熱量を下げている因子である水、メタノール、グリセリンを除去することで、単位発熱量が増加することも期待できる。また、いずれも引火点が低く高温化が望ましいことがわかった。次に、添加剤を用いた相分離による疎水成分の分取を検討した。蒸留水と試薬のグリセリンを加えたところ、相分離が起き上層には疎水成分、下層には親水成分が集まった。また、酢酸を添加・混合し静置したところ二相に分離し、高級脂肪酸が主成分である疎水成分を回収することができた。得られた液状生成物について、基礎物性の詳細な分析が必要であるが、廃棄物からの有用成分の回収に繋がれると期待される。

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	20
3-5 有限会社 フジヤマクリーン	27
3-6 横手市農林部農業振興課	34
4. 副生グリセリン類の分析	40
5. 副生グリセリン類の燃料利用に関する検討	47
5-1 研究背景	47
5-2 実験方法	49

5-2-1	不混和剤を用いた相分離	49
5-2-2	酢酸による相分離	51
5-2-3	成分分析	52
5-3	結果と考察	53
5-3-1	不混和剤を用いた2成分系試験	53
5-3-2	不混和剤を用いた3成分系試験	57
5-3-2-1	副生グリセリン類と蒸留水およびFAMEを用いた検討	57
5-3-2-2	副生グリセリン類と蒸留水およびグリセリンを用いた検討	59
5-3-3	酢酸処理による相分離	62
5-3-3-1	試薬を用いた検討	62
5-3-3-2	未使用油由来の副生グリセリン類を用いた検討	66
5-3-3-3	廃食用油由来の副生グリセリン類を用いた検討	69
6.	総括	73
6-1	本研究により得られた知見	73
6-2	今後の方針	74
7.	文献	76
	補遺	77

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。なお、後述する相分離に関する報告は“佐俣吉紀，秋田大学修士論文（2016）”の内容を含む。

1-2 事業目的

本事業は、今後利用が促進されることが期待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 27 年度は、副生物として排出されているグリセリン類の基礎物性について分析・評価した。さらに、見かけ上、均一なひとつの相となっているこの副生物について、相分離により疎水成分を回収する検討を行った。

2. 研究背景と目的

2-1 研究背景

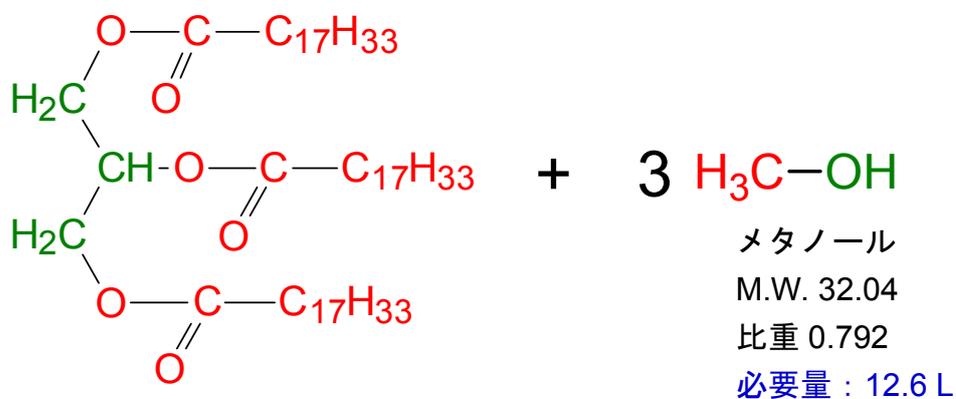
廃食油に含まれるトリグリセライドをメタノールとエステル交換することで得られる脂肪酸メチルエステル (Fatty Acid Methyl Ester : FAME) は、一般にバイオディーゼル燃料 (Bio Diesel Fuel : BDF) と呼ばれ石油系軽油代替燃料として利用されている。バイオマス資源を液体燃料として利用することが各種検討されているが¹⁾、食料と競合しない点および廃棄物削減を同時に行える点が BDF の優れた特徴である。また、廃食油を原料とすることで人口が多く植物油の消費量が多い地域ほど、潜在的に多くの BDF 原料を調達できる可能性を持つ。すなわち、BDF 製造地域の適性は燃料の需要に連動する一面も持つことから「地産地消エネルギー」としても価値が高いと考えられている。近年の我が国における植物油の消費量と石油系軽油の消費量を勘案すると、BDF が石油系軽油に完全に置き換わることは想像できないが、比較的容易に液体燃料を調製可能なことは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観点からも一時的な役割が注目されている。

植物油の主成分は、グリセリン分子の3つのヒドロキシ基に脂肪酸3分子がそれぞれエステル結合したトリグリセライドであり、脂肪酸の炭素数は油脂の種類によって異なるが概ね12~20程度である。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²⁾。アルカリ触媒法による BDF 製造では、触媒となる KOH または NaOH をメタノールに溶かしてトリグリセライドと混合し加熱することで FAME を得る (Scheme 2-1)。このとき必ずグリセリン (CASNo.56-81-5) が副生する。実際の BDF 製造では、Table 2-1 に示されるとおり多様な組成により構成されるトリグリセライドが反応に関与するが、仮に植物油の成分がトリオレイン (CASNo.122-32-7) 100%だと仮定し、グリセリンの生成量を計算すると100 L のトリオレインからは7.59 L のグリセリンが生成する。このグリセリンは、FAME を主成分とする疎水成分と静置により相分離を起こすため、エステル交換反応処理後に分離除去されるのが一般的である。このとき、グリセリンを含む溶液には親水成分が溶け込み易い。また、分離しきれなかった疎水成分も含むため多様な成分により構成されている³⁾。したがって、本報告書ではこの混合物を“副生グリセリン類”と呼ぶ。副生グリセリン類の排出量は、FAME (BDF) の生産量の増加に伴い増加する。このため、全世界的にアルカリ触媒法が普及している現状では、副生グリセリ

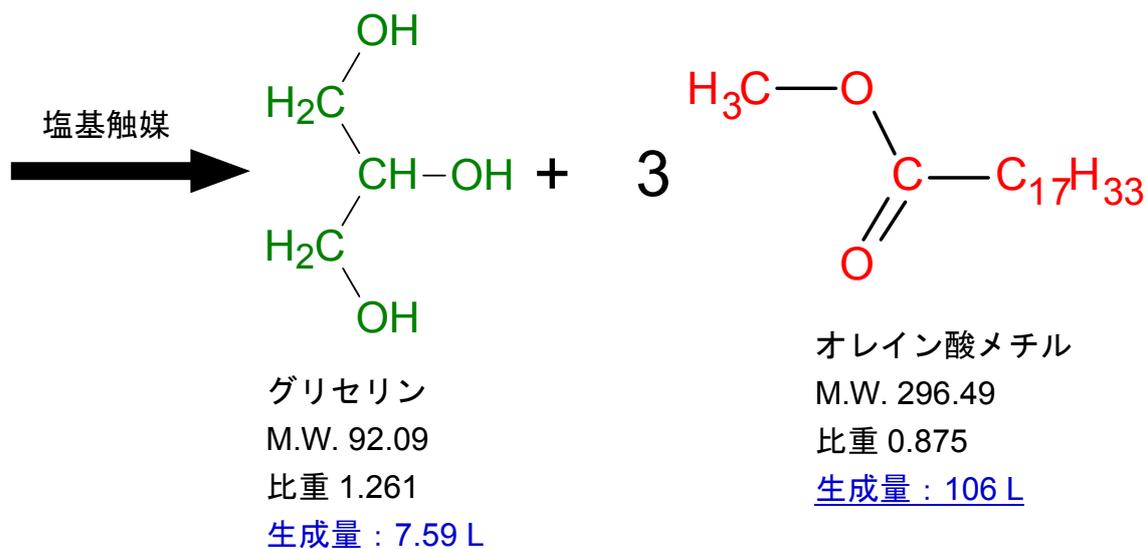
ン類の適切な処理あるいは有効活用は BDF の製造・使用に付随する重要な課題である。

Table 2-1 各種油脂の脂肪酸組成²⁾

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



トリオレイン
(植物油の主成分の例)
M.W. 885.43
比重 0.92
仮定 100 L



Scheme 2-1 トリオレインとメタノールによるエステル交換反応

「青字はトリオレイン 100 L を用いた時に量論的に必要なメタノール量と反応後生成するグリセリン，オレイン酸メチル量。」

2-2 研究目的

秋田県内においても、アルカリ触媒法により廃食油を FAME に変換して使用することが普及している。BDF の製造・利用促進は、バイオマス資源の有効活用と、廃棄物の削減という 2 面性を有しているが、BDF 製造時に排出される副生物を有効利用することで、さらに BDF 製造・利用の価値が高まるものと期待される。そこで本研究では、秋田県内で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ことを目的として、廃食油回収状況、BDF 製造状況をヒアリングし、さらに BDF、廃食油、副生グリセリン類を提供して頂き各種分析を行った。また、燃料としての利用において高付加価値な成分の分取を検討した。

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。また、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した。さらに、通常業務で使用している原料廃食油同等品と排出された副生グリセリン類の提供を受け分析を行った。サンプリングは 2015 年 7 月 13, 14 日および 2015 年 12 月 3 日に行った。

2) 副生グリセリン類の分析

Scheme 2-1 に示すとおり、アルカリ触媒法による BDF 製造では、必ずグリセリンを含む副生物が生成する。このとき、この副生物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、多様な成分で構成されることが知られている⁴⁾。そこで本研究では、バイオマス資源の「サーマルリサイクル」の観点から、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、特に燃料としての基礎物性について注目し分析・評価を行った。評価については、JIS K 2205, JIS K 2170, JIS K 2171, JIS K 2390 を参考にした。

3) 副生グリセリン類の燃料利用に関する検討

副生グリセリン類に含まれる成分のうち、アルカリ触媒由来のナトリウム、カリウムを除くと、いずれも有機化合物として燃料利用可能であると推測される。このとき、グリセリンやメタノールが代表である親水成分は、分子中に酸素を多く含むため発熱量が低くなる。また、メタノールは引火点を低温化する要因となる。そこで、疎水成分を回収することが可能であれば、発熱量の増加、引火点の高温化が図れると予想される。他方で、複雑な成分系であることに加え、グリセリンと FAME は沸点が近いいため単純な蒸留操作での分留は難しい。そこで、添加剤を用いた相分離による疎水成分の分取を検討した。

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。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）
- ◆ 横手市農林部農業振興課 殿（以下、横手市）
- ◆ 有限会社 フジヤマクリーン 殿（以下、フジヤマクリーン）

なお、2015年7月13、14日に採取した試料名には“-1”を付し、2015年12月3日に採取した試料名には“-2”を付す。また、フジヤマクリーン殿の試料については、未使用油を用いたBDF製造を試行して頂いた。この試料については“-c”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 °C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 以下

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°C, 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 以下

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。焼後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 に、廃食油タンクに Fig. 3-3 に示す。今回の試料はいずれも NaOH を使用して製造・排出されたものとのことである。最近、BDF 用途が減少し製造量が減っているが、廃食油の回収は継続しているとのことだった。廃食油回収は給食センターからが中心だが、北秋田市の他に上小阿仁村、藤里町の事業所（温泉やデイサービスなど）や、地区の回収ステーションからも微量集めているとのことである。廃食油回収や BDF の製造・使用に関して、近隣施設との広域連携を実施していることが伺えた。

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。SampleA-2 の水分量を除き、全ての項目で JIS K 2390 を満たした。SampleA-2 の水分量については、製造後保管中に吸水した可能性が考えられる。Table 3-3 に FAME 成分を示す。SampleA-1, 2 は、同等の成分となり年間を通したバラツキは少ないと見受けられる。一方で、昨年度までと比較するとオレイン酸メチル、リノール酸メチル量が減少し、パルミチン酸メチル量が増加した。これに伴い、飽和分、不飽和分の比にも変化が見られる。FAME 成分の変化から、今年度収集された BDF 原料となる廃食油は、パルミチン酸量の多いこめ油、パーム油や牛脂、豚脂由来のいずれかが増加し、菜種油、大豆油、オリーブ油由来が減少したと推測される。Table 3-4 に廃食油の分析結果を示す。廃食油 A-1, 2 では、水分量、酸価に違いが見られるが、酸価が 2.67 mgKOH/g 以下であり劣化は比較的進んでいない廃食油が収集されていると推測される。

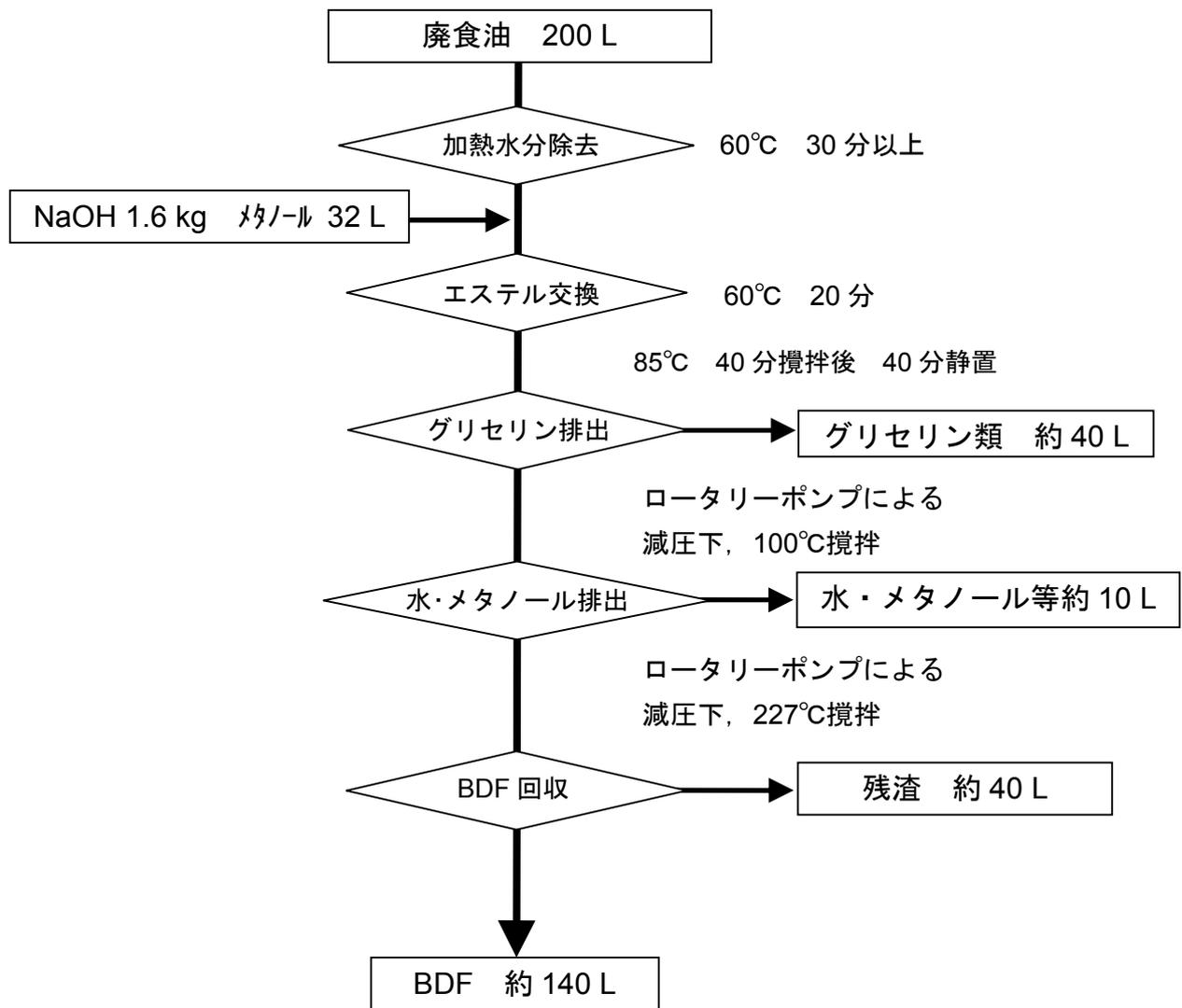


Fig. 3-1 BDF 製造のフローチャート
(鷹阿二清掃興業殿)



Fig. 3-2 (株) エムエステー社製, BDK-201-I 外観
(於 鷹阿二清掃興業, 2015年7月13日撮影)

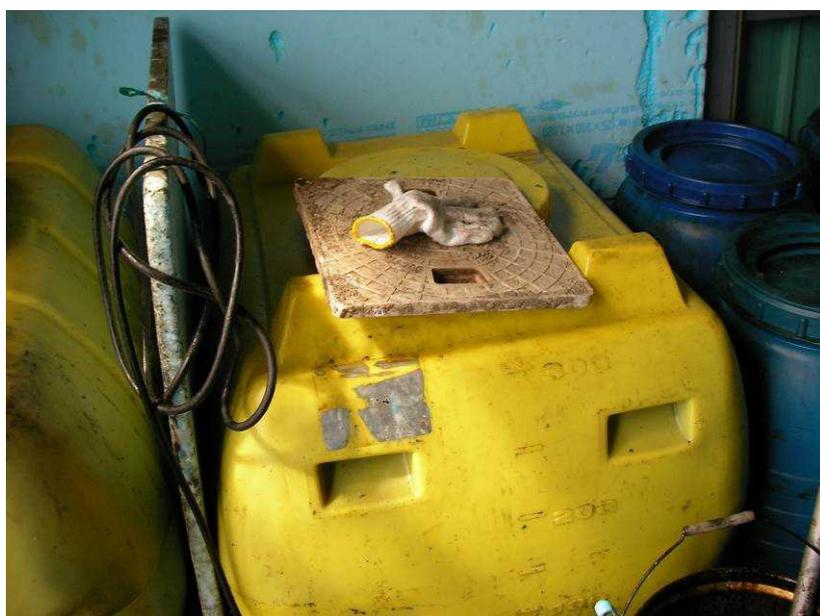


Fig. 3-3 廃食油タンク
(於 鷹阿二清掃興業, 2015年7月13日撮影)

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	99.8	99.7
密度 (15°C)	g/cm ³	JIS K 2249	0.86-0.900	0.8820	0.8833
動粘度 (40°C)	mm ² /s	JIS K 2283	3.50-5.00	4.189	4.281
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	0.09	0.16
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.02 以下	0.001 未満	0.001 未満
水分	mg/kg	JIS K 2275	500 以下	340	860
酸化安定性	時間	EN 14112	—	0.1 未満	0.1 未満
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.25	0.38
よう素価	—	JIS K 0070	120 以下	111	108
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	5.5	5.2
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	0.001 未満	0.10 未満
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.1 未満	0.10 未満
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.1 未満	0.10 未満
遊離グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.02 以下	0.019	0.014
全グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.25 以下	0.1 未満	0.10 未満
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	°C	JIS K 2269	—	-2.5	-2.5
目詰まり点	°C	JIS K 2288	—	-3	-2

*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-2
ASTM 色	L0.5	L0.5
セーボルト色	+22	+25

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
C8:0	カプリル酸メチル	0.1	0.2
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	13.8	14.1
C16:1	パルミトレイン酸メチル	0.5	0.5
C18:0	ステアリン酸メチル	3.0	3.0
C18:1	オレイン酸メチル	44.9	45.5
C18:2	リノール酸メチル	31.2	30.6
C18:3	リノレン酸メチル	5.5	5.3
C20:0	アラキジン酸メチル	0.2	0.2
C20:1	ガドレイン酸メチル	0.4	0.4
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	0.1	0.0
C24:1	ネルボン酸メチル	0.0	0.0
合計	飽和分	17.5	17.7
	不飽和分	82.5	82.2

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	0.9247	0.9252
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	40.1	41.4
水分	mg/kg	JIS K 2275	1180	2300
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.75	2.67
ASTM 色	-	JIS K 2580	L2.5	L3.5
セーボルト色	-	JIS K 2580	-34	-16(-25)

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 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. 3-4 に示す。また、建物概観を Fig. 3-5 に、装置概観写真を Fig. 3-6 に示す。装置の稼働状況は良好で、バスでの使用などが継続されている。他方、軽油価格の低下の影響か BDF への注目度は下がっている印象とのことである。しかしながら、廃棄物削減の観点からか廃食油回収についてはむしろ増えているとのことだった。このことは、地域貢献にも繋がると見受けられる。今年度は、秋田県の補助により廃食油回収用の金属ペール缶 (Fig. 3-7) とそれに貼るシールが提供された。自社で保有するトラクター (Fig. 3-8) は、導入当初から BDF を燃料として使用しており環境関連イベントにおいて BDF の PR にも用いているとのことだった。

BDF 製造の触媒には KOH を用いたとのことである。12月3日にサンプリングした BDF 試料 SampleB-2 は流動点降下剤を加えたものである。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、JIS K 2390 に対し 10%残油の残留炭素分、酸価が高かった。また、どちらか一方についてはエステル分、水分、モノグリセライド、ジグリセライド、全グリセリンが高かったが、突出した値では無く昨年度に続き安定した品質であることが示唆された。Table 3-7 に FAME の成分を示す。FAME 成分は SampleB-1, 2 で傾向が同じであることに加え、昨年度、一昨年度と比較しても大きな変化は無かった。廃食油回収元が多様化しているとのことだったが、ベースとしている廃食油量が多いため安定していると推測される。また、Table 3-8 に廃食油の分析結果を示す。動粘度、水分に違いが見られるが、酸価が 1.44 mgKOH/g 以下であり劣化の進んでいない廃食油が収集されていると見受けられる。

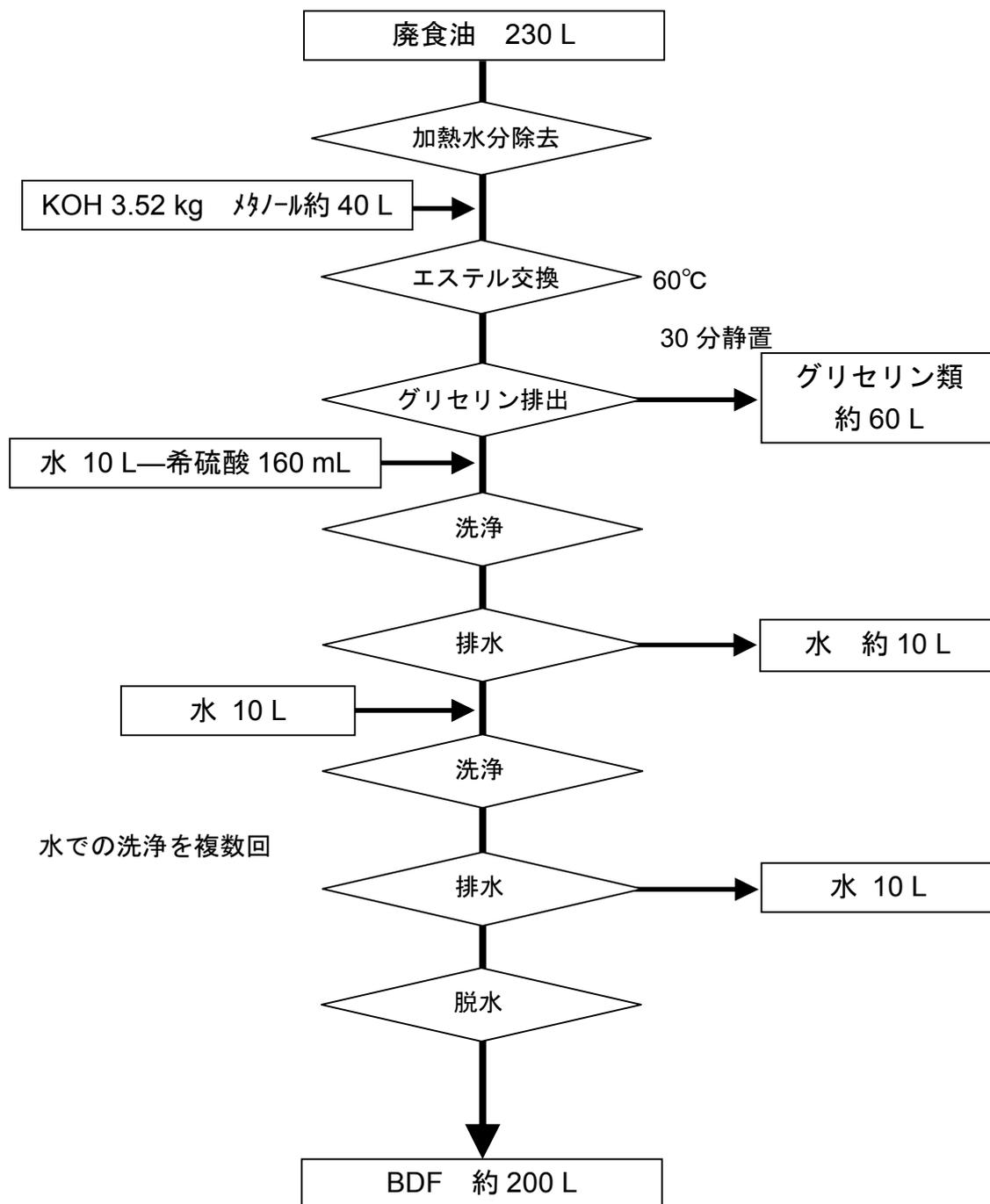


Fig. 3-4 BDF 製造のフローチャート
(JOY さあくる殿)



Fig. 3-5 BDF 製造現場建物外観
(於 JOY さあくる, 2015 年 7 月 13 日撮影)



Fig. 3-6 (株) ダイキアクシス社製, D・OiL 200A 外観
(於 JOY さあくる, 2015 年 12 月 3 日撮影)



Fig. 3-7 廃食油回収タンク
(於 JOY さあくる, 2015年12月3日撮影)



Fig. 3-8 BDF 使用トラクター
(於 JOY さあくる, 2015年7月13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-2
エステル分	質量分率%	EN 14103	96.5 以上	97.0	95.7
密度 (15°C)	g/cm ³	JIS K 2249	0.86-0.900	0.8848	0.8850
動粘度 (40°C)	mm ² /s	JIS K 2283	3.50-5.00	4.708	4.784
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.0010 以下	0.0002	0.0003
10%残油の 残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	0.3 以下	0.44	0.35
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.02 以下	0.001 未満	0.001 未満
水分	mg/kg	JIS K 2275	500 以下	540	440
酸化安定性	時間	EN 14112	—	3.2	1.6
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.58	0.59
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	5.6	5.6
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	1.23	0.79
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.14	0.21
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.1 未満	0.10 未満
遊離グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.02 以下	0.002	0.008
全グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.25 以下	0.34	0.24
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	°C	JIS K 2269	—	-5.0	-10.0
目詰まり点	°C	JIS K 2288	—	-8	-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-2
ASTM 色	1.5	1.5
セーボルト色	-40	-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
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	0.2
C16:0	パルミチン酸メチル	9.0	8.3
C16:1	パルミトレイン酸メチル	0.3	0.4
C18:0	ステアリン酸メチル	2.5	2.8
C18:1	オレイン酸メチル	53.1	52.3
C18:2	リノール酸メチル	26.9	28.1
C18:3	リノレン酸メチル	5.7	5.9
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	1.0	1.0
C22:0	ベヘン酸メチル	0.3	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	0.2	0.2
C24:1	ネルボン酸メチル	0.1	0.0
合計	飽和分	12.9	12.3
	不飽和分	87.1	87.6

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°C)	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.9214	0.924
動粘度 (40°C)	mm ² /s	JIS K 2283	36.25	40.74
水分	mg/kg	JIS K 2275	1040	420
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.22	1.44
ASTM 色	-	JIS K 2580	L2.0	L3.5
セーボルト色	-	JIS K 2580	-35	-16(-28)

3-5 有限会社 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. 3-9 に示す。廃食油回収については, 一般家庭系が減少傾向とのことである。しかしながら, 全体に影響があるわけではなく, BDF の製造運転・使用は変化無く順調とのことだった。周辺自治体との協力体制強化として, 湯沢市だけでなく羽後町との連携も開始しているとのことである。BDF 製造装置の写真を Fig. 3-10, 3-11 に示す。BDF は, 1000~1500 L/月程度製造しており, 季節によって設定温度を変えることもあるとのことだった。

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。SampleC-1, 2 はいずれもエステル分が 80%以下と低く, これに伴い動粘度, 10%残油の残留炭素分が高くなった。このとき, ジグリセライド, トリグリセリド, 全グリセリンが高く, BDF 製造状況のヒアリング内容より, 副生グリセリン類の生成量が少ないときがあるとのことから, エステル交換反応が理想的に進行していないことが示唆される。一方, メタノールを代表とした水溶性が高い成分は少ないことから水洗工程は十分であると見受けられる。未使用のキャノーラ油を原料として製造した SampleC-c は, ジグリセライドを除く全ての項目で JIS K 2390 を満たした。このことから, エステル交換反応が十分では無い理由は廃食油使用に起因するものであると推測される。Table 3-12 に FAME の成分を, Table 3-13 に廃食油の分析結果を示す。SampleC-1, c は類似した成分組成を示し, 廃食油 C-1 とキャノーラ油も比較的近い分析値を示した。SampleC-2 は, FAME 成分として SampleC-1, c に比べてオレイン酸メチルが少なく, リノール酸メチルが多いことから, 大豆油, ひまわり油, トウモロコシ油由来の廃食油が多く含まれていたと推測される。また, 廃食油 C-2 は動粘度, 水分量, 酸価いずれも極めて高かった。とりわけ水分, 酸価はエステル交換反応を阻害すると考えられることから注意が必要である。

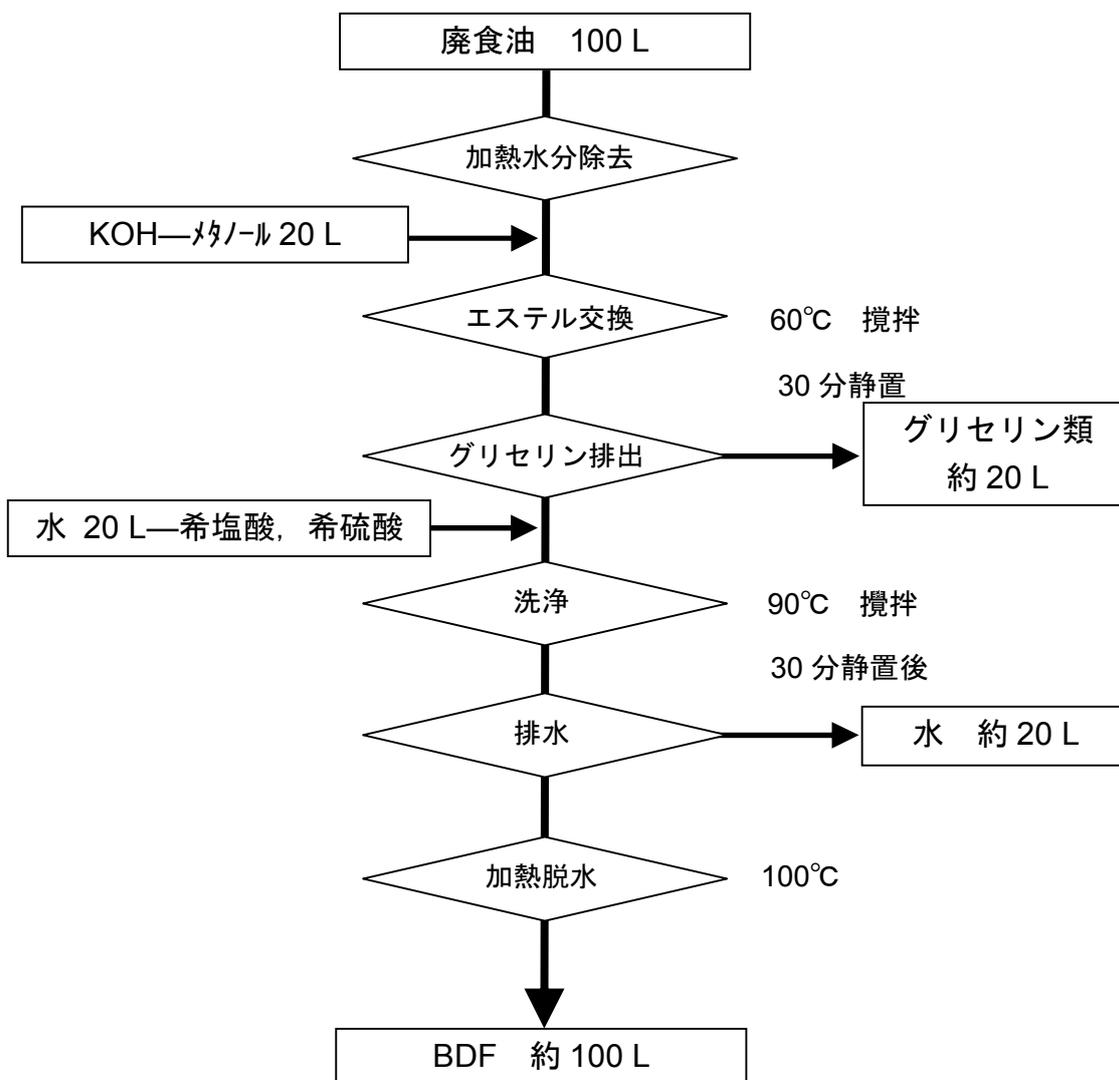


Fig. 3-9 BDF 製造のフローチャート
(フジヤマクリーン殿)



Fig. 3-10 (株) セベック社製 EOSYS-50 外観
(於 フジヤマクリーン, 2015年12月3日撮影)



Fig. 3-11 (株) セベック社製 EOSYS-50 内部
(於 フジヤマクリーン, 2015年7月14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	79.6	74.5
密度 (15°C)	g/cm ³	JIS K 2249	0.86-0.900	0.8905	0.8938
動粘度 (40°C)	mm ² /s	JIS K 2283	3.50-5.00	6.417	6.856
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.0010 以下	0.0001	0.0001 未満
10%残油の 残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	0.3 以下	0.54	0.74
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.02 以下	0.001 未満	0.001 未満
水分	mg/kg	JIS K 2275	500 以下	480	290
酸化安定性	時間	EN 14112	—	1.2	0.7
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.19	0.09
よう素価	—	JIS K 0070	120 以下	115	118
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	6.5	6.0
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	0.51	0.65
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	1.38	9.70
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	4.9	6.80
遊離グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.02 以下	0.001 未満	0.002
全グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.25 以下	0.84	2.30
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	°C	JIS K 2269	—	-10.0	-5.0
目詰まり点	°C	JIS K 2288	—	-11	-10

*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-c
エステル分	質量分率%	EN 14103	96.5 以上	97.7
密度 (15°C)	g/cm ³	JIS K 2249	0.86-0.900	0.8842
動粘度 (40°C)	mm ² /s	JIS K 2283	3.50-5.00	4.589
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	0.23
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.02 以下	0.001 未満
水分	mg/kg	JIS K 2275	500 以下	500
酸化安定性	時間	EN 14112	—	2.6
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.1
よう素価	—	JIS K 0070	120 以下	113
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	9.4
メタノール	質量分率%	EN 14110	0.20 以下	0.01 未満
モノグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.80 以下	0.73
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.31
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.19
遊離グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.02 以下	0.002
全グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.25 以下	0.25
金属 (Na+K)	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	1 未満
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 未満
流動点	°C	JIS K 2269	—	-12.5
目詰まり点	°C	JIS K 2288	—	-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 3-11 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-c
ASTM 色	L1.0	L1.0	L0.5
セーボルト色	-26	-15	+5

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

		SampleC-1	SampleC-2	SampleC-c
C14:0	ミリスチン酸メチル	0.1	0.1	0.1
C16:0	パルミチン酸メチル	5.0	6.9	4.3
C16:1	パルミトレイン酸メチル	0.3	0.2	0.2
C18:0	ステアリン酸メチル	2.1	2.8	1.9
C18:1	オレイン酸メチル	61.7	48.1	62.7
C18:2	リノール酸メチル	20.2	31.8	19.0
C18:3	リノレン酸メチル	8.2	8.1	9.6
C20:0	アラキジン酸メチル	0.6	0.5	0.6
C20:1	ガドレイン酸メチル	1.2	0.9	1.2
C22:0	ベヘン酸メチル	0.3	0.3	0.3
C22:1	エルカ酸メチル	0.0	0.0	0.0
C24:0	リグノセリン酸メチル	0.2	0.2	0.2
C24:1	ネルボン酸メチル	0.1	0.1	0.0
合計	飽和分	8.3	10.8	7.2
	不飽和分	91.7	89.2	92.8

Table 3-13 廃食油およびキャノーラ油の分析結果（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	キャノーラ 油
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.9165	0.9372	0.9216
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	26.77	72.25	35.52
水分	mg/kg	JIS K 2275	780	1700	140
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.31	8.32	0.07
ASTM 色	-	JIS K 2580	L1.5	L0.5	L0.5
セーボルト色	-	JIS K 2580	-28	+1	+2

3-6 横手市農林部農業振興課

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. 3-12 に示す。また, 横手市バイオディーゼル燃料化施設建物概観を Fig. 3-13 に, 装置概観写真を Fig. 3-14 に示す。廃食油は近隣の給食センターからの回収量が大部分を占め, 定期的に回収しているが, BDF の使用量が減っておりこれに伴い BDF 製造は 400 L/月程度になっているとのことだった。現在 BDF は, 横手市大雄堆肥センターのホイールローダーでのみ使用されており, 用途拡大を図っているとのことである。

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。昨年度までと同様の傾向で, エステル分がやや低く, メタノール, モノグリセライド, ジグリセライド, アルカリ分が高かった。また, 硫黄分, 酸価, 10%残油の残留炭素分が高いのは, 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ためと推測される。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, 2 の FAME 成分に大きな差は見られなかった。廃食油 D-1, 2 では, 水分, 酸価に加え, ASTM 色も異なり, 色が性状を反映していると推測される。見た目では廃食油の状態を判断できないことも多くあるが, BDF 製造量が減少している背景を踏まえると, 濃色の廃食油は廃棄するか微量ずつ使用することが望ましいと考えられる。また, BDF 製造に伴い排出される副生グリセリン類は横手市大雄堆肥センターにて, 発酵促進を目的として利用しているとのことである。

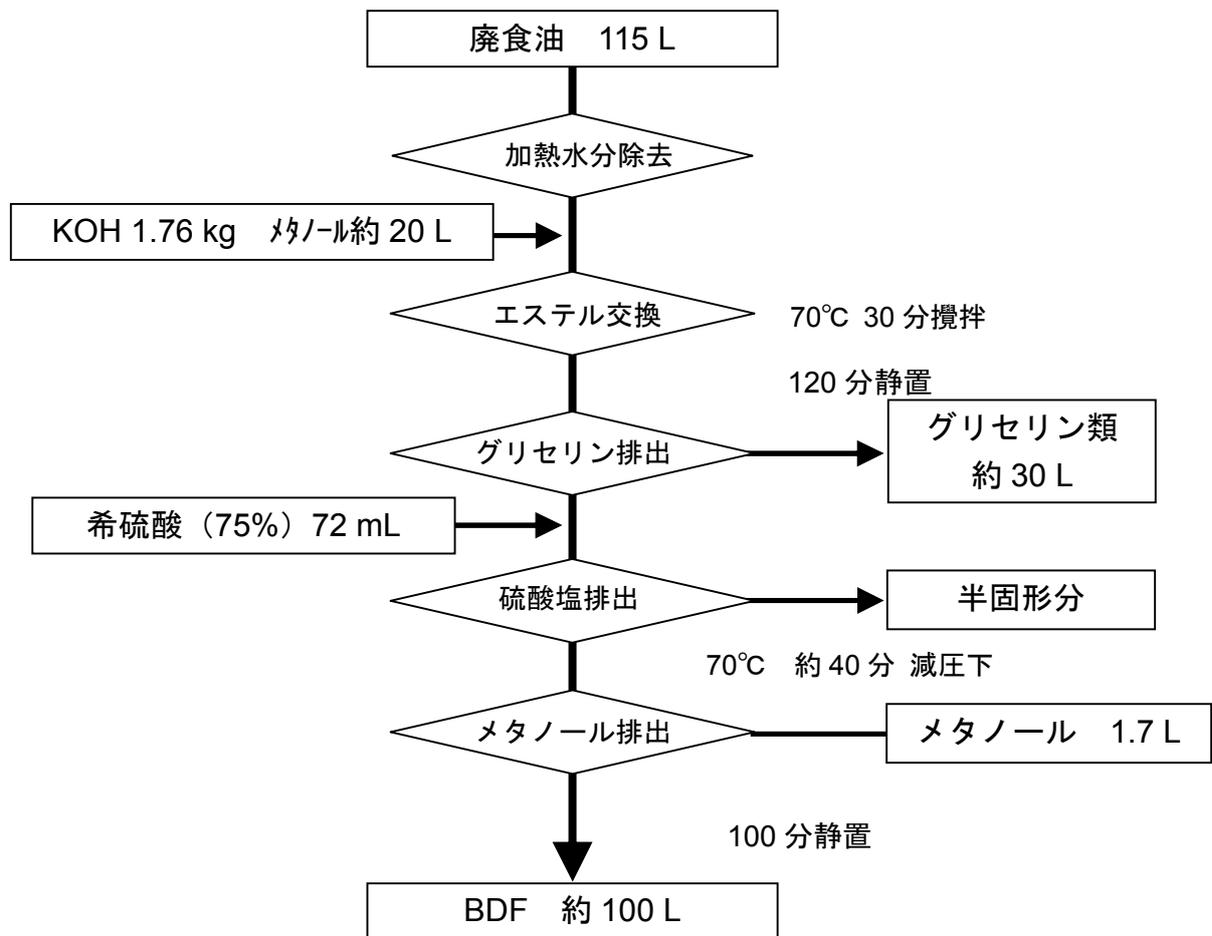


Fig. 3-12 BDF 製造のフローチャート
(横手市殿)



Fig. 3-13 BDF 製造施設外観

(於 横手市バイオディーゼル燃料化施設, 2015年12月3日撮影)



Fig. 3-14 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, 2015年7月14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-2
エステル分	質量分率%	EN 14103	96.5 以上	93.8	95.2
密度 (15°C)	g/cm ³	JIS K 2249	0.86-0.900	0.8852	0.8852
動粘度 (40°C)	mm ² /s	JIS K 2283	3.50-5.00	4.558	4.666
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.0010 以下	0.0028	0.0007
10%残油の 残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	0.3 以下	0.65	0.44
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.02 以下	0.016	0.001 未満
水分	mg/kg	JIS K 2275	500 以下	500	310
酸化安定性	時間	EN 14112	—	0.1 未満	0.1
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.56	0.62
よう素価	—	JIS K 0070	120 以下	118	111
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	6.4	6.0
メタノール	質量分率%	EN 14110	0.20 以下	0.35	0.12
モノグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.80 以下	0.90	0.80
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.17	0.26
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.06	0.10
遊離グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.02 以下	0.050	0.038
全グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.25 以下	0.31	0.29
金属 (Na+K)	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	29	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	°C	JIS K 2269	—	-5.0	-5.0
目詰まり点	°C	JIS K 2288	—	-9	-8

*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-2
ASTM 色	L1.5	1.0
セーボルト色	-36	-16(-29)

Table 3-16 FAME の成分 (横手市殿)

(単位 : 質量分率%)

		SampleD-1	SampleD-2
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	0.1	0.2
C16:0	パルミチン酸メチル	8.6	9.4
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	2.8	2.5
C18:1	オレイン酸メチル	47.8	49.5
C18:2	リノール酸メチル	31.5	29.8
C18:3	リノレン酸メチル	6.8	6.3
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	0.9	0.9
C22:0	ベヘン酸メチル	0.3	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	0.2	0.2
C24:1	ネルボン酸メチル	0.1	0.0
合計	飽和分	12.6	13.2
	不飽和分	87.4	86.8

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-2
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.9274	0.9238
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	49.47	41.65
水分	mg/kg	JIS K 2275	1070	630
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	5.78	0.2
ASTM 色	-	JIS K 2580	L5.5	L1.5
セーボルト色	-	JIS K 2580	-31	-16(-29)

4. 副生グリセリン類の分析

BDF 製造においてグリセリンを主成分とする混合物が副生される。この副生グリセリン類は、多様な成分により構成されることから成分の定量分析は困難である。そのため、副生グリセリン類の利活用を検討する上で、基礎物性を明らかにする必要があると考えた。そこで、燃料への利用を念頭に置き 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 2205, JIS K 2170, JIS K 2171 を参考にし、重油、再生重油、バイオ再生重油規格を意識した検討を行った。また、メタノール量、アルカリ量についても分析した。分析結果を Table 4-1～4-4 に、項目毎の考察を以下に示す。

(1) 硫黄分

植物油中には硫黄分がほとんど含まれていないため、BDF 製品のみならず、副生物である廃グリセリンでも含有量は少ない。燃焼時の SO_x 発生による環境負荷は少ないと考えられる。

(2) 引火点

軽油・重油を対象とする PM 法（ペンスキーマルテンス密閉法）は、引火点 $40^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ が測定範囲であるが、廃グリセリンには低引火点のメタノール分が多く含まれるため、 40°C 以下で引火する。そのため、保管時における危険性は問題である。

(3) 流動点

低温時に固まる性質は、石油製品では *n*-パラフィン（ワックス）分に起因しているが、廃グリセリンには含まれていない。ワックスを含まない場合は成分の凝固点に左右される。脂肪酸塩等の凝固点が高い成分を含んでいるが、同時にメタノールを含むために、試料全体としてはそれほど高くない値となる傾向にある。

(4) 動粘度 (50°C)

燃料をエンジンで使用する際におけるノズル噴射に関わる性質であるが、ボイラー等で使用する際には影響は少ない。使用時の温度において、取扱いが困

難にならない程度の粘性であれば使用に差し支えないと考える。

(5) 密度 (15℃)

グリセリンを含むために、石油系燃料に比べて高い値を示した。

(6) 反応

エステル交換反応の触媒に、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを使用するため、これらの成分によって強アルカリを示す。金属容器での保管の際には腐食を起こす原因となる。

(7) 残留炭素分

本来は、燃料後にシリンダに残留する固形炭素質を測定する項目であるが、500℃における熱分解後の残留物を測定しているため、廃グリセリンにおいては、主に金属分や高沸点の物質が値となってあわられる。

(8) 水分

水分は燃料中の不純物であるために規制されているが、石油と異なりグリセリンは親水性であるため、分離して遊離水にはならない。ある程度含有していても使用に問題は少ないが、保管時の腐食の原因等になる可能性がある。

(9) 灰分

燃焼時の残渣であり、主として金属分にあたる。ナトリウム又はカリウムを含むために規格を外れる程度に高くなっている。

(10) 塩素

燃焼時に有害な塩素化合物を生成する可能性があるため規制されているが、廃グリセリンの原料や製造工程にそもそも塩素化合物が含まれていない。燃焼時の大気中への環境負荷は少ないと考えられる。

(11) 総発熱量

燃焼時の熱量を示す。炭化水素と比較すると、酸素を含んでいる分、値が小

さくなる。

(12) 油脂分

石油系の廃油中に含まれるバイオ系の成分を示すものであるが、具体的には赤外線吸収スペクトル分析でエステル結合 (1740 cm^{-1} 付近) を測定しているため、グリセリン等は数値に表れない。

(13) メタノール

エステル交換反応に用いる原料のひとつであるが、残留物は廃グリセリン層に含まれる。低引火性の物質であり、保管時の危険性に関わる。

(14) ナトリウム+カリウム (アルカリ分)

エステル交換反応に用いる原料のひとつであるが、残留物は廃グリセリン層に含まれる。強いアルカリ性であり、燃焼時の残渣物としての問題もある。

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
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.01 未満	0.01 未満
引火点	℃	JIS K 2265-3	40 未満	40 未満
流動点	℃	JIS K 2269	-12.5	-5.0
動粘度 (50℃)	mm ² /s	JIS K 2283	94.52	227.1
密度 (15℃)	g/cm ³	JIS K 2249-1	1.0611	1.0865
反応	-	JIS K 2252	アルカリ性	アルカリ性
残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	6.49	6.07
水分	体積分率%	JIS K 2275	5.1	13.0
灰分	質量分率%	JIS K 2272	3.94	3.9
塩素	質量分率%	JIS K 2170 附属書 A	0.01 未満	0.01 未満
総発熱量	MJ/kg	JIS K 2279	25.85	22.73
油脂分	質量分率%	JIS K 2171 附属書 A	8.3	14.0
メタノール	質量分率%	HS-GC	26	2.5
ナトリウム+カリウム	質量分率%	ICP	1.6	0.71

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-2
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.01 未満	0.01 未満
引火点	℃	JIS K 2265-3	40 未満	40 未満
流動点	℃	JIS K 2269	-27.5	-10.0
動粘度 (50℃)	mm ² /s	JIS K 2283	52.56	50.31
密度 (15℃)	g/cm ³	JIS K 2249-1	1.0215	1.0264
反応	-	JIS K 2252	アルカリ性	アルカリ性
残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	10.1	9.00
水分	体積分率%	JIS K 2275	1.9	2.3
灰分	質量分率%	JIS K 2272	6.34	5
塩素	質量分率%	JIS K 2170 附属書 A	0.01 未満	0.01 未満
総発熱量	MJ/kg	JIS K 2279	28.62	28.80
油脂分	質量分率%	JIS K 2171 附属書 A	15.0	21.8
メタノール	質量分率%	HS-GC	23	8.3
ナトリウム+カリウム	質量分率%	ICP	1.5	0.69

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-1	副生グリセリン類 C-2	副生グリセリン類 C-c
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満
引火点	℃	JIS K 2265-3	40 未満	40 未満	40 未満
流動点	℃	JIS K 2269	-37.5	-12.5	-30 未満
動粘度 (50℃)	mm ² /s	JIS K 2283	16.14	12.99	76.52
密度 (15℃)	g/cm ³	JIS K 2249-1	1.0111	1.0167	1.1360
反応	-	JIS K 2252	アルカリ性	アルカリ性	アルカリ性
残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	8.30	7.70	7.40
水分	体積分率%	JIS K 2275	12.0	9.3	3.9
灰分	質量分率%	JIS K 2272	4.92	6.1	6.6
塩素	質量分率%	JIS K 2170 附属書 A	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満
総発熱量	MJ/kg	JIS K 2279	24.15	23.59	20.85
油脂分	質量分率%	JIS K 2171 附属書 A	5.8	5.1	0.9
メタノール	質量分率%	HS-GC	41	14.1	12
ナトリウム+カリウム	質量分率%	ICP	1.1	0.94	0.73

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
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.01 未満	0.01 未満
引火点	℃	JIS K 2265-3	40 未満	40 未満
流動点	℃	JIS K 2269	-25.0	-12.5
動粘度 (50℃)	mm ² /s	JIS K 2283	71.73	59.89
密度 (15℃)	g/cm ³	JIS K 2249-1	1.0380	1.0419
反応	-	JIS K 2252	アルカリ性	アルカリ性
残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	11.3	10.5
水分	体積分率%	JIS K 2275	2.0	0.8
灰分	質量分率%	JIS K 2272	6.67	5.7
塩素	質量分率%	JIS K 2170 附属書 A	0.01 未満	0.01 未満
総発熱量	MJ/kg	JIS K 2279	27.85	27.74
油脂分	質量分率%	JIS K 2171 附属書 A	12.1	11.1
メタノール	質量分率%	HS-GC	23	9.1
ナトリウム+カリウム	質量分率%	ICP	1.5	0.52

5. 副生グリセリン類の燃料利用に関する検討⁵⁾

5-1 研究背景

現在 BDF 製造法としてアルカリ触媒法が普及しているが、このとき用いる NaOH や KOH は、エステル交換反応を起こすだけで無く、けん化により高級脂肪酸塩を生成する因子となる。また、日本国内における BDF の製造には、廃棄物削減の観点から廃食油が用いられている⁴⁾。廃食油は未使用油に比べて遊離脂肪酸を多く含むことがしばしば見受けられる。遊離脂肪酸を多く含む酸価が高い植物油を原料としてアルカリ触媒法により BDF 製造を行うと、触媒として用いる NaOH や KOH が中和により消費されるため触媒量を増やす必要があり、高級脂肪酸塩の生成量を増やすことにも繋がる。高級脂肪酸塩は界面活性剤として作用するため、副生グリセリン類中の親水成分であるグリセリンやメタノールと、疎水成分であるトリグリセライドや FAME などが均一に混ざりあう要因となると推測される。副生グリセリン類および副生グリセリン類に含まれると考えられる各成分の発熱量を Table 5-1 に示す。親水成分に比べ疎水成分の方が発熱量が大きく、また副生グリセリン類をそのまま燃焼するよりもエネルギー効率が高いことがわかる。このことから、副生グリセリン類の燃料としての利用を考えると、疎水成分を選択的に回収することが望まれる。他方で、FAME と副生グリセリン類の主成分であるグリセリンの TG 曲線 (Fig. 5-1) を比較すると、分解・気化する温度はほぼ同じであることから、蒸留による疎水成分と親水成分の分離は難しいと考えられる。そこで、副生グリセリン類から燃料へ利用可能な成分を分取することを目的として、親水性が高い成分と低い成分を相分離により 2 層に分離する試験を行った。

Table 5-1 副生グリセリン類中に含まれる成分の発熱量

成分		発熱量 (MJ/kg)
副生グリセリン類		24.8~29.2 ⁶⁾
親水成分	メタノール	22.7 ⁷⁾
	グリセリン	18.1 ⁸⁾
疎水成分	BDF	37.7 ⁹⁾
	キャノーラ油	39.5 ¹⁰⁾

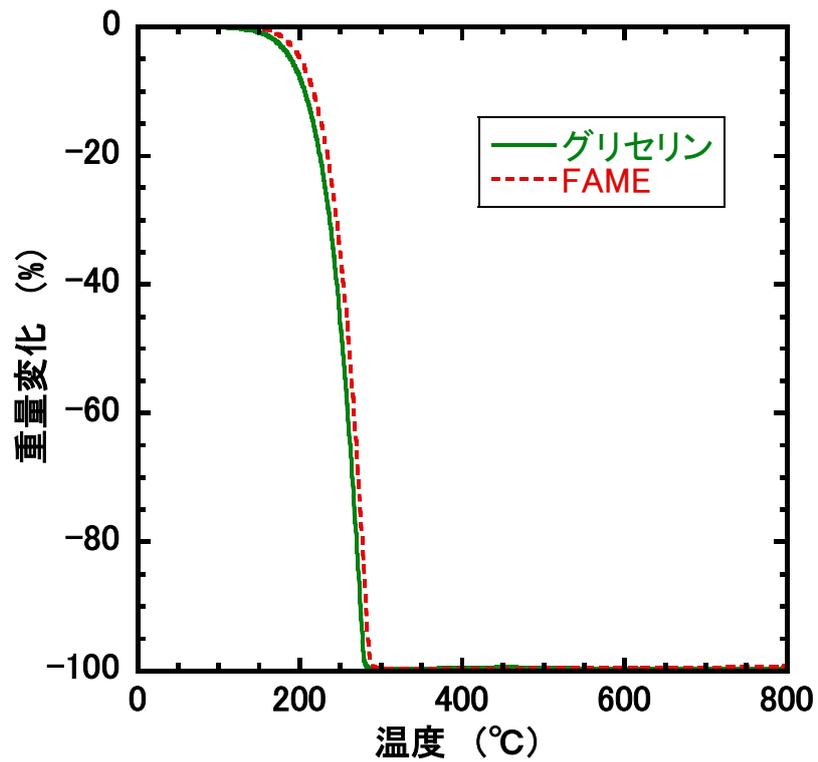


Fig. 5-1 グリセリンと FAME の TG 測定曲線

測定装置：島津製作所製熱重量測定装置 TGA-50H 測定システム

測定条件：測定範囲…30~1300 °C，昇温速度…20 °C/min，雰囲気…N₂

5-2 実験方法

5-2-1 不混和剤を用いた相分離

副生グリセリン類は均一な溶液であるので、親水成分と疎水成分が不混和を起こすように不混和剤と混合した。実験は副生グリセリン類と不混和剤を用いた2成分系試験と、副生グリセリン類と蒸留水、不混和剤を用いた3成分系試験の2種類を行った。用いた不混和剤を Table 5-2 に示す。また溶液の混合手順を Fig. 5-2, 5-3 に示す。副生グリセリン類はJOY さあくる殿から2014年9月17日にサンプリングした実試料を用いた。混合した溶液を静置し、2層に分離した溶液についてTG測定を行った。

Table 5-2 実験に使用した不混和剤

不混和剤	製造	純度 (%)
蒸留水	—	—
グリセリン	和光純薬工業 (株)	99
メタノール	ナカライテスク (株)	98
		99
FAME	(有) 鷹阿二清掃興業	(EN 14103 による エステル分として)

2成分系試験

副生グリセリン類, 蒸留水

不混和剤 (蒸留水, グリセリン, メタノール, FAME)

副生グリセリン類 : 不混和剤 = 1 : x (x=1, 5, 10) (体積比)

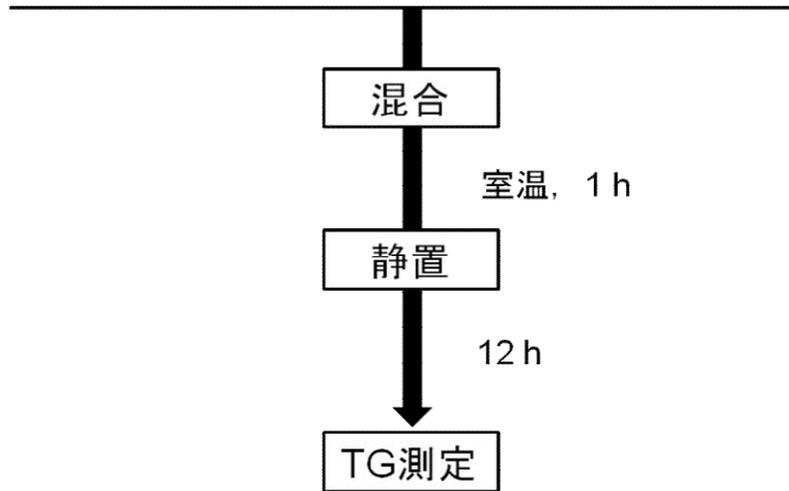


Fig. 5-2 2成分系試験の実験手順

3成分系試験

副生グリセリン類, 蒸留水

不混和剤 (グリセリン, FAME)

副生グリセリン類 : 蒸留水 : 不混和剤 =

1 : 1 : 1, 1 : 0.5 : 0.5, 1 : 1 : 2, 1 : 2 : 1 (体積比)

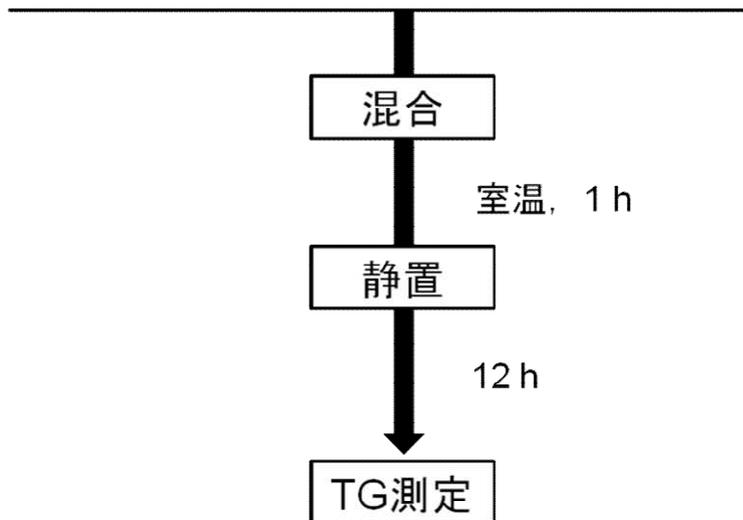


Fig. 5-3 3成分系試験の実験手順

5-2-2 酢酸による相分離

アルカリ触媒法による BDF 製造では、脂肪酸と NaOH, KOH がけん化を起こし、高級脂肪酸塩が生成する。そこで、高級脂肪酸塩から高級脂肪酸を取り出すことで資源の有効活用に繋げられると考えた。酢酸（ナカライテスク：99.7%）を 6 mol/dm^3 に調製し、Fig. 5-4 に示す手順で実験を行った。実験には未使用油（キャノーラ油）由来の副生グリセリン類（フジヤマクリーン、2015年8月19日製造）と廃食油由来の副生グリセリン類（JOY さあくる、2014年9月17日サンプリング）の実試料を用いた。

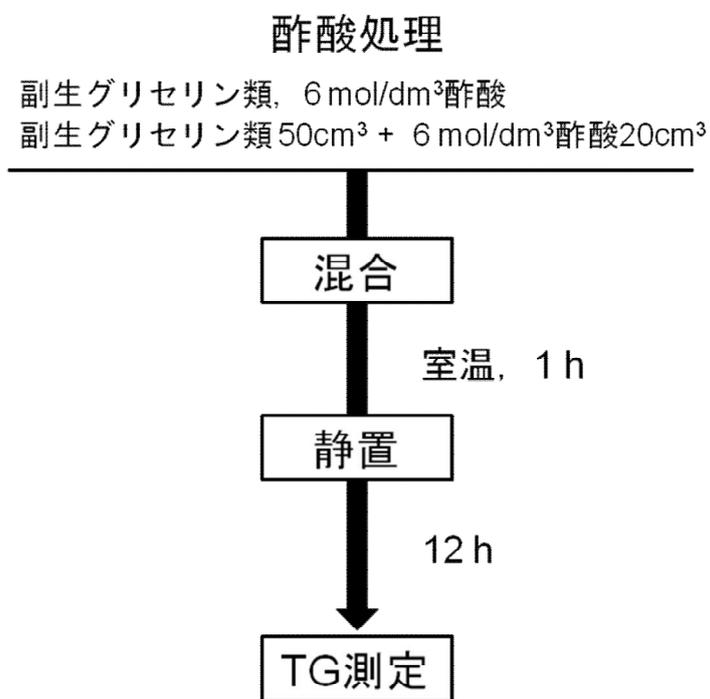


Fig. 5-4 酢酸処理の実験手順

5-2-3 成分分析

相分離した溶液について TG 測定を行った。測定条件を Table 5-3 に示す。また、未使用油由来の副生グリセリン類に 6 mo/dm^3 酢酸を加え、分離した上層についてはガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) により定性分析を行った。GC-MS 測定条件を Table 5-4 に示す。

Table 5-3 TG 測定条件

項目	条件
装置	TGA-50H
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

Table 5-4 GC-MS 測定条件

項目	条件
装置	JMS GC-mate II INERT CAP IMS
カラム	df : 0.25 μm I.D : 0.32 mm Length : 30 m
キャリア	He (1.1 mL/min)
注入口温度	350 °C
プログラム	60 °C→320 °C (昇温 20 °C/min)
イオン化	EI 法

5-3 結果と考察

5-3-1 不混和剤を用いた 2 成分系試験

副生グリセリン類と不混和剤としてのグリセリンあるいはメタノールを 1:1, 1:5 の比率で混合したところ、不混和は起こらず均一な溶液となった。次に FAME を不混和剤として用いたところ 1:x (x =1, 5) の比率において 2 相に分離した。副生グリセリン類:FAME=1:1 において、分離した上層回収物と加えた FAME の TG 曲線を Fig. 5-5 に示す。分離した上層回収物は FAME に比べ 300 °C までの重量減少率が 3.0% 少なかった。これはトリグリセライドのような、FAME よりも分解・気化する温度の高い成分が副生グリセリン類中から上層中に移動したためだと考えられる。次に、分離した下層回収物と用いた副生グリセリン類の TG 曲線を Fig. 5-6 に示す。TG 曲線はほとんどの温度域で重なり、分離した下層回収物は混合に用いた副生グリセリン類と同じ挙動を示した。このことから、FAME の添加では僅かな（上層回収物中の 3.0%）高沸点成分を回収可能であるが非効率であるといえる。

次に不混和剤として蒸留水を用いたところ副生グリセリン類:蒸留水=1:1, 1:5 の比率では均一な溶液が得られた。一方、副生グリセリン類:蒸留水=1:10 で混合したところ液面に泡のようなものが見られ、溶液全体が白濁し乳化が起きた (Fig. 5-7)。これは多量の蒸留水を加えたことで少量の疎水成分が分離し、上層に集まったものと考えられる。しかし加える蒸留水の量が多いのに、回収できる疎水成分の量が少なく、溶液中に疎水成分が分散していると見られることから現実的な方法ではないと判断した。

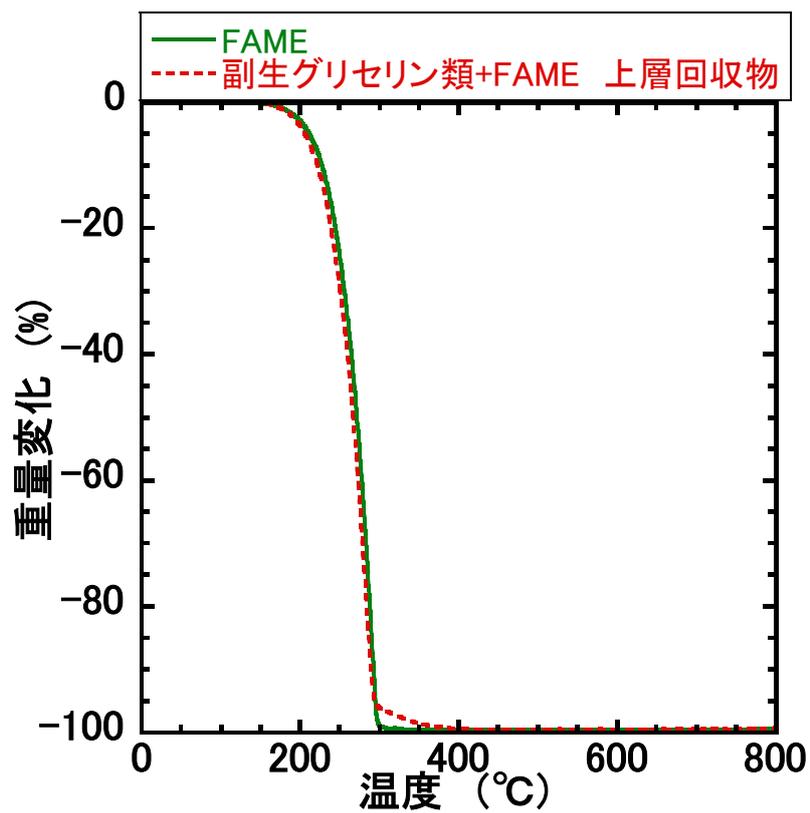


Fig. 5-5 副生グリセリン類：FAME=1：1において分離した上層回収物および用いた FAME の TG 曲線

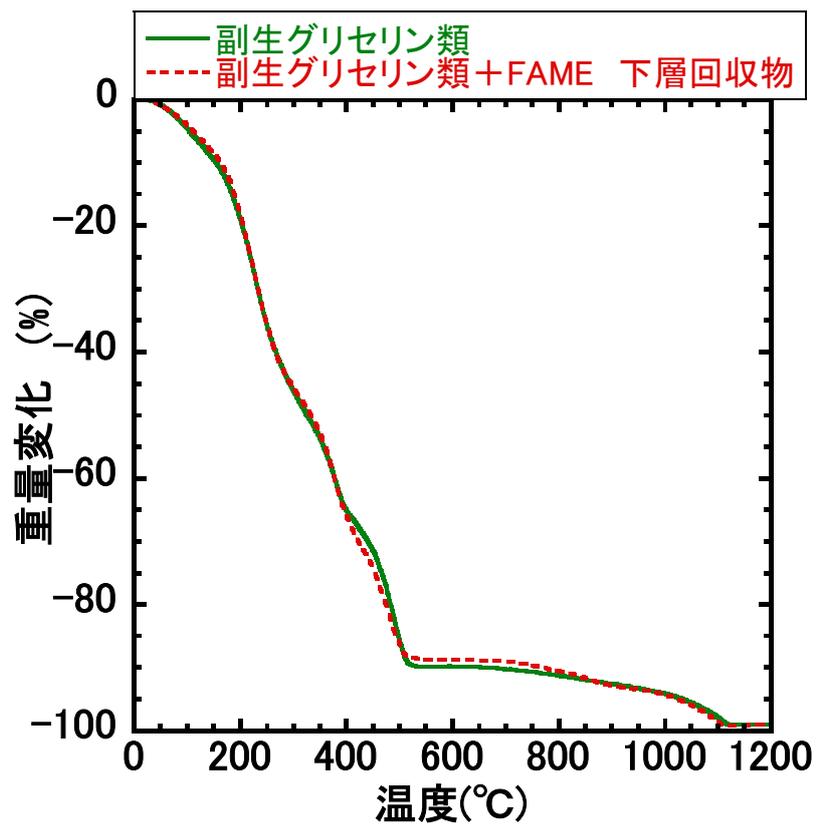


Fig. 5-6 副生グリセリン類：FAME=1：1において分離した下層回収物および副生グリセリン類のTG曲線



Fig. 5-7 副生グリセリン類：蒸留水=1：10の写真

5-3-2 不混和剤を用いた 3 成分系試験

5-3-2-1 副生グリセリン類と蒸留水および FAME を用いた検討

副生グリセリン類，蒸留水，FAME の 3 成分試験を行った。副生グリセリン類：蒸留水：FAME=1：1：1，1：1：2，1：0.5：0.5 では，いずれも Fig. 5-8 (a) のように溶液全体が白濁し乳化が起きた。一方で副生グリセリン類：蒸留水：FAME=1：2：1 では Fig. 5-8 (b) のように明らかに 2 相に分かれ，上層が白濁した。副生グリセリン類：蒸留水：FAME=1：2：1 で混合した溶液の TG 曲線を Fig. 5-9 に示す。上層回収物において 150 °C までに 20.0% の重量減少が見られた。これは上層の疎水成分中に水が分散し存在するためと考えられ，燃料として利用するには水分の低減化が望まれる。また 300~400 °C の重量減少率が 2% 程度見られ，トリグリセライドが上層中にも含まれることが示唆された。下層回収物では 150 °C までに 70% 以上の重量減少が見られ，加えた蒸留水の多くが下層に集まることがわかった。

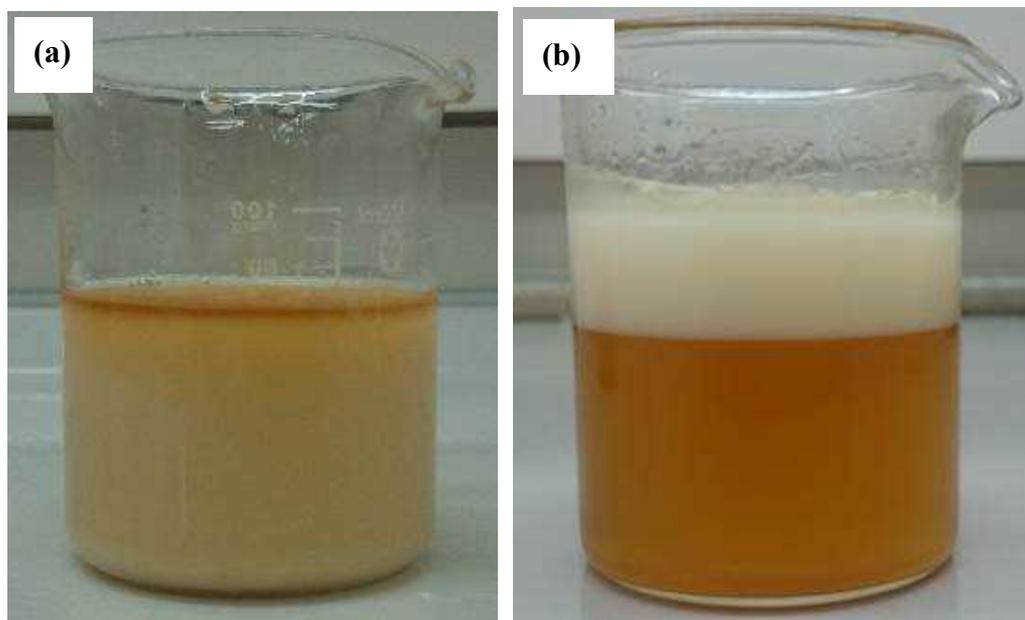


Fig. 5-8 副生グリセリン類と蒸留水および FAME を混合した溶液
(a) 副生グリセリン類：蒸留水：FAME=1：1：1
(b) 副生グリセリン類：蒸留水：FAME=1：2：1

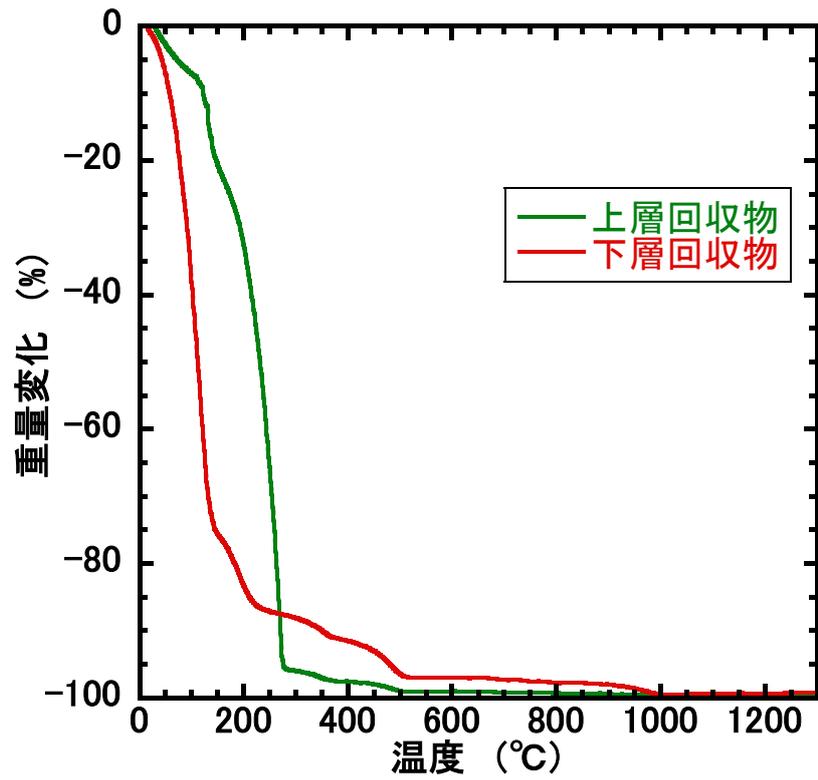


Fig. 5-9 副生グリセリン類：蒸留水：FAME=1：2：1混合溶液のTG曲線

5-3-2-2 副生グリセリン類と蒸留水およびグリセリンを用いた検討

副生グリセリン類，蒸留水，グリセリンの3成分試験を行った。副生グリセリン類：蒸留水：グリセリン=1：1：1では均一な溶液が得られた。1：1：2，1：2：1の比率では Fig. 5-10 (a) のように溶液全体が白濁し，乳化が起きた。一方，副生グリセリン類：蒸留水：グリセリン=1：0.5：0.5の比率では Fig. 5-10 (b) のように明らかに2相に分かれ上層が白濁した。これは蒸留水を加えたことで不混和が起こり，さらにグリセリンによって親水成分の比重が大きくなったことで相分離が起きたためと考えられる。副生グリセリン類：蒸留水：グリセリン=1：0.5：0.5で混合した溶液のTG曲線を Fig. 5-11 に示す。上層回収物の300～400℃において重量減少率が23%であることから，下層回収物に比べてトリグリセライドのような高沸点成分をを多く含んでいることがわかった。下層回収物に注目すると，150℃までに24.4%の重量減少が見られることから水やメタノールが集まっていることが示唆された。また，150から300℃付近まではグリセリンの気化が主であると考えられる。これらのことから上層には疎水成分，下層には親水成分が集まることがわかった。一方で上層回収物のTG曲線を見ると，150℃までに12.8%の重量減少が見られ，上層中にも水やメタノールが存在していることがわかる。また上層は乳化していることから，副生グリセリン類中に含まれる脂肪酸塩が界面活性剤として働き，疎水成分中に水が分散したためだと考えられる。疎水成分の燃料としての利用を考えると，水分量の低減化が求められる。

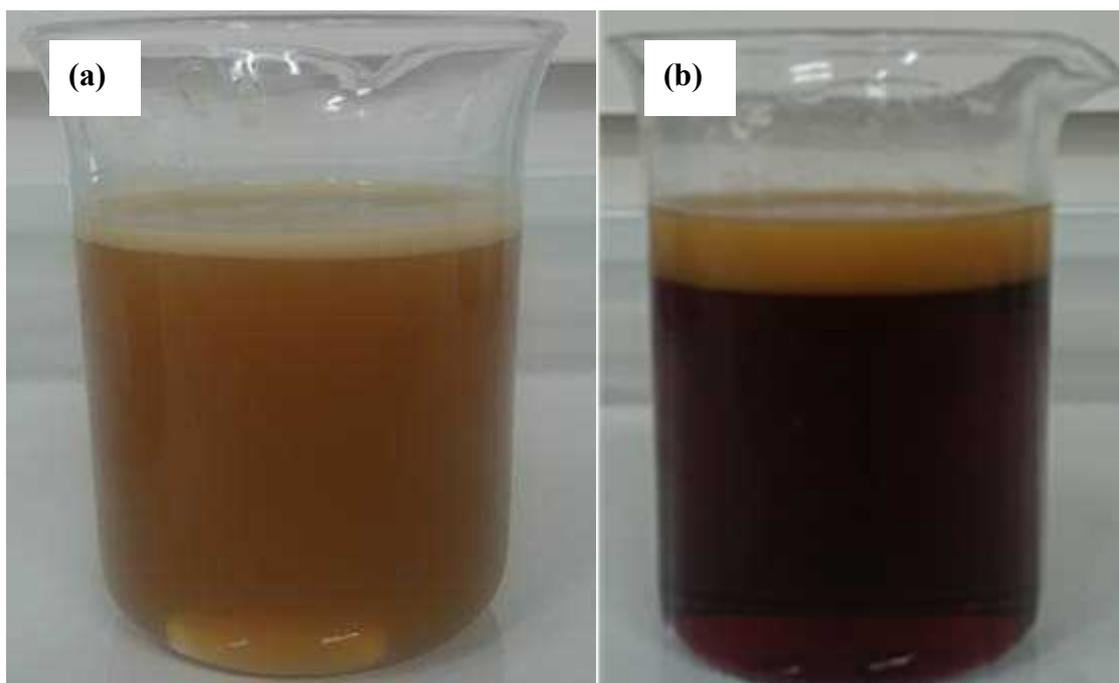


Fig. 5-10 副生グリセリン類と蒸留水およびグリセリンを混合した溶液
(a) 副生グリセリン類：蒸留水：グリセリン=1：1：2
(b) 副生グリセリン類：蒸留水：グリセリン=1：0.5：0.5

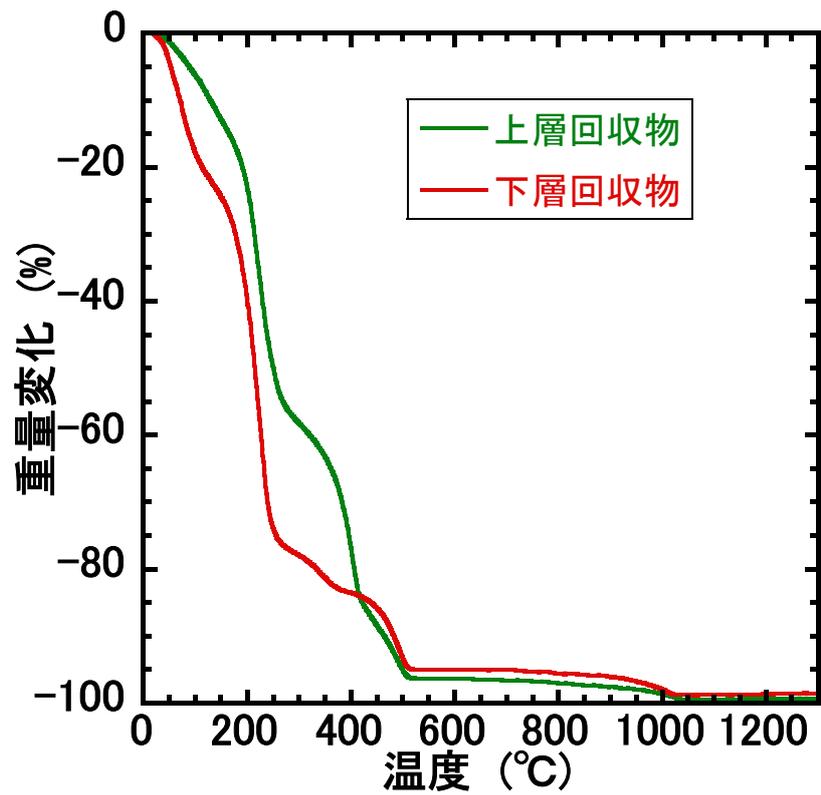


Fig. 5-11 副生グリセリン類：蒸留水：グリセリン=1：0.5：0.5 溶液の TG 曲線

5-3-3 酢酸処理による相分離

5-3-3-1 試薬を用いた検討

試薬のオレイン酸ナトリウム（東京化成：98%）に 6 mol/cm^3 酢酸を 20 cm^3 加えたところ 2 相に分かれた。試薬のオレイン酸ナトリウムとオレイン酸およびオレイン酸ナトリウムに酢酸を加え分離した上層回収物の TG 曲線を Fig. 5-12 に示す。オレイン酸ナトリウムは $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近で 1 回目の重量減少があり、 $500\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ にかけて重量変化は少なく、 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上ですべて気化した。一方でオレイン酸ナトリウムに酢酸を加え分離した上層回収物は、 $200\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近で分解・気化した。これは、試薬のオレイン酸の TG 曲線と同じ挙動であることからオレイン酸ナトリウムと酢酸が反応し、オレイン酸が生成したと推測した (scheme 5-1)。

またオレイン酸ナトリウム以外の高級脂肪酸塩においても同様の反応が起こるか確認するために、試薬のラウリン酸ナトリウム ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$ ：東京化成，97%) を用いて酢酸処理を行った。なおラウリン酸ナトリウムは室温において酢酸に溶けなかったため、 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ で 1 h 攪拌し、室温で 12 h 静置した。ラウリン酸ナトリウムと、ラウリン酸ナトリウムを酢酸処理し得られた上層回収物の TG 曲線を Fig. 5-13 に示す。ラウリン酸ナトリウムを用いた場合においても、分解・気化する温度が $200\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ の成分が生成したことが分かる。また、オレイン酸ナトリウムを酢酸処理した上層とラウリン酸ナトリウムを酢酸処理した上層を GC-MS 分析により定性分析したところ、それぞれの主成分がオレイン酸とラウリン酸であることを確認した。このことから副生グリセリン類を酢酸処理することで Scheme 5-1 のような反応が起こり、高級脂肪酸塩から高級脂肪酸が生成すると考えられる。

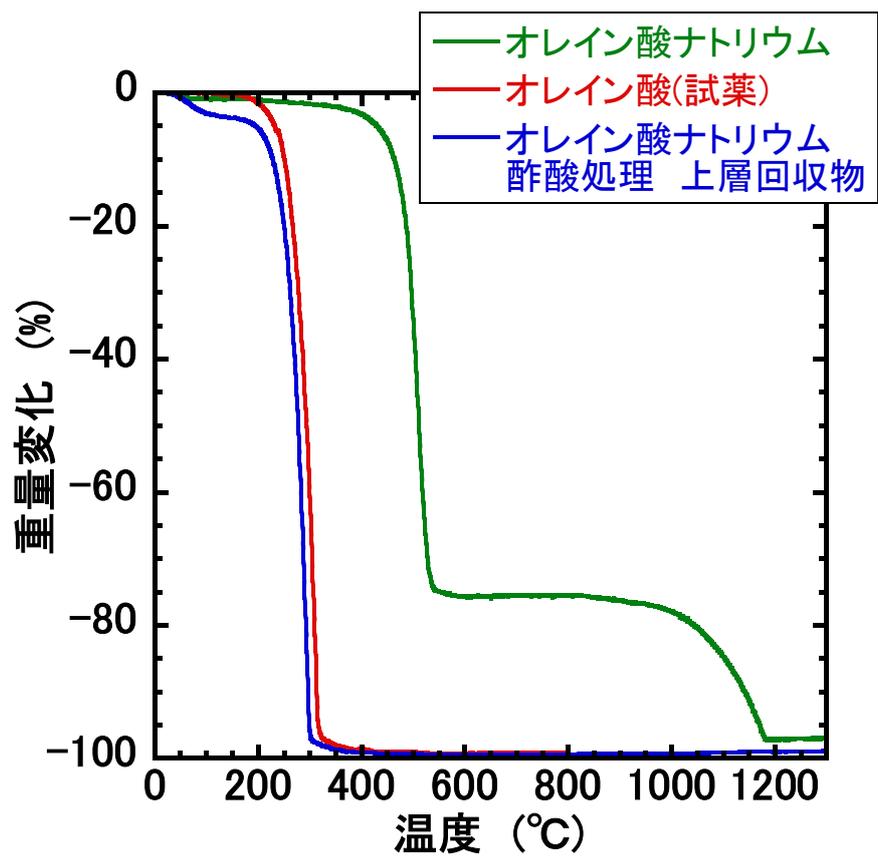


Fig. 5-12 オレイン酸ナトリウムとオレイン酸およびオレイン酸ナトリウムに酢酸を加え分離した上層回収物の TG 曲線



オレイン酸ナトリウム

酢酸



オレイン酸

酢酸ナトリウム

Scheme 5-1 オレイン酸ナトリウムと酢酸の反応式

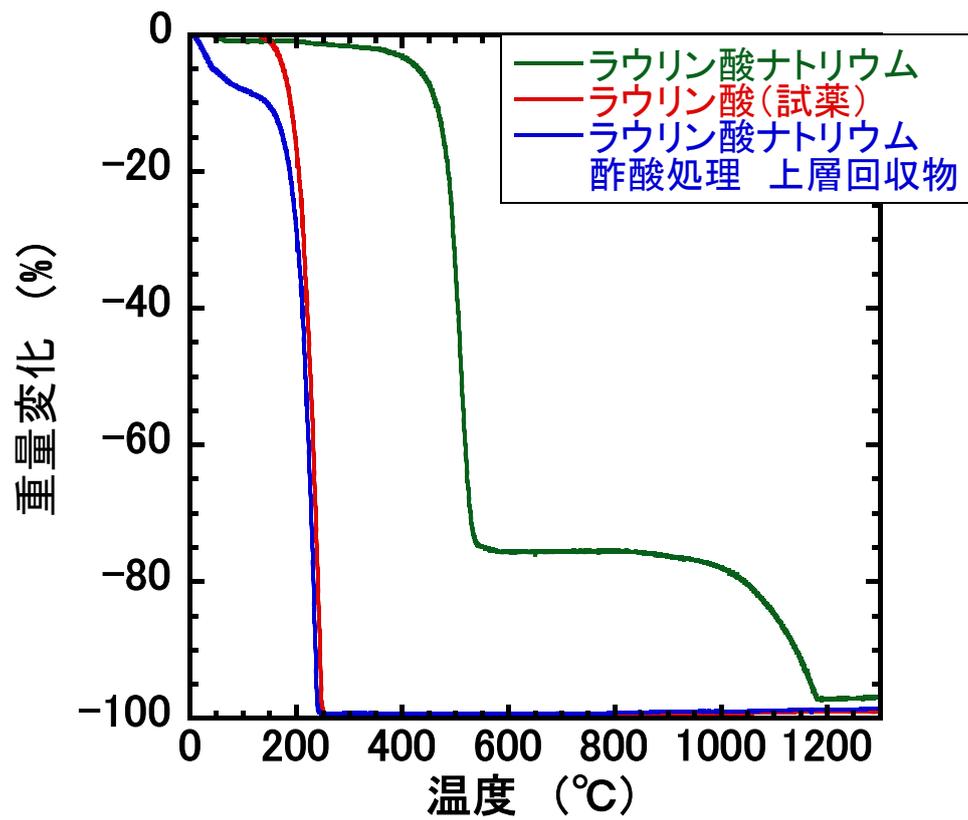


Fig. 5-13 ラウリン酸ナトリウムとラウリン酸およびラウリン酸ナトリウムに酢酸を加え分離した上層回収物の TG 曲線

5-3-3-2 未使用油由来の副生グリセリン類を用いた検討

未使用油由来の副生グリセリン類 55.0 g (50 cm³) に 6 mol/cm³ 酢酸を 20.8 g (20 cm³) 加え攪拌したところ 2 相に分離した (Fig. 5-14)。得られた溶液の TG 曲線を Fig. 5-15 に示す。得られた上層回収物は 7.8 g, 下層回収物は 66.7 g となった。上層回収物について見ると, 150 °C までの重量減少率が 2% であり, 水分やメタノールは下層に集まっていると考えられる。また試薬の高級脂肪酸 (オレイン酸ナトリウム, ラウリン酸ナトリウム) に酢酸を加えた時と同様に, 300 °C 付近で分解・気化する成分が多く含まれていた。GC-MS 分析によって定性分析を行ったところ, 上層の主成分がオレイン酸であることを確認した。これは, 未使用油としてキャノーラ油 (昭和産業 (株)) を原料に BDF を製造した際の副生グリセリン類を用いた試験を行ったことから, キャノーラ油には脂肪酸の中でもオレイン酸が最も多く含まれているため²⁾ (Table 3-12 SampleC-c 分析値) と考えられる。このことから副生グリセリン類の実試料においても酢酸処理することで, 高級脂肪酸塩から高級脂肪酸が生成することがわかった。



Fig. 5-14 未使用油由来の副生グリセリン類を酢酸処理した溶液

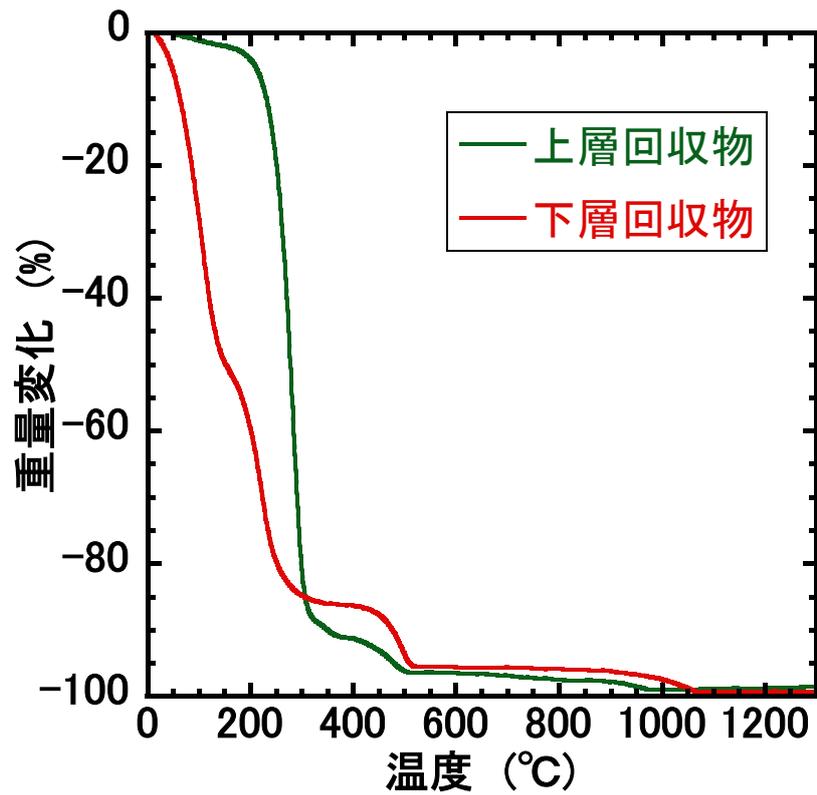


Fig. 5-15 未使用油由来の副生グリセリン類を酢酸処理した溶液の TG 曲線

5-3-3-3 廃食油由来の副生グリセリン類を用いた検討

廃食油由来の副生グリセリン類 49.5 g (50 cm³) に 6 mol/cm³ 酢酸を 20 cm³ 加え混合したところ相分離が起き、2相に分かれた (Fig. 5-15)。TG 曲線を Fig. 5-16 に示す。TG 曲線より、上層回収物は試薬を用いた検討や未使用油由来の副生グリセリン類を用いた検討と同様に 200~300 °Cにかけて分解・気化する成分を多く含み、主成分は高級脂肪酸塩由来の高級脂肪酸だと考えられる。300~400 °Cにおいても 10.2%の重量減少が見られ、副生グリセリン類に含まれていたトリグリセライドが上層回収物に存在すると推測される。また 150 °Cまでの重量減少率が 2.1%であり、不混和剤を用いた検討 (副生グリセリン類 : 蒸留水 : グリセリン = 1 : 0.5 : 0.5) よりも上層中に含まれる水分量やメタノール量の低減化ができた。さらに 500~1000 °Cの重量減少が 2.9%であることから、燃料利用した際に残渣を生じる量が少ないことが示唆される。また、今回得られた上層回収物は 26.0 g であり、用いた副生グリセリン類中から 52.5wt%の疎水成分を回収することができた。

次に上層回収物の燃料として評価した結果を Table 5-5 に示す。課題となる分析値として、メタノールが 10%、引火点が 30 °C未満であった。またカリウム + ナトリウム含有量が 0.8%であった。これらのことから燃料として用いるためには水洗などによって残存するメタノールおよびアルカリ分を取り除く必要がある。他方で、副生グリセリン類をそのまま燃焼するよりも大きな発熱量が見られたことから、燃料利用に有効な成分を回収できたと考えられる。



Fig. 5-16 廃食用油由来の副生グリセリン類を酢酸処理した溶液

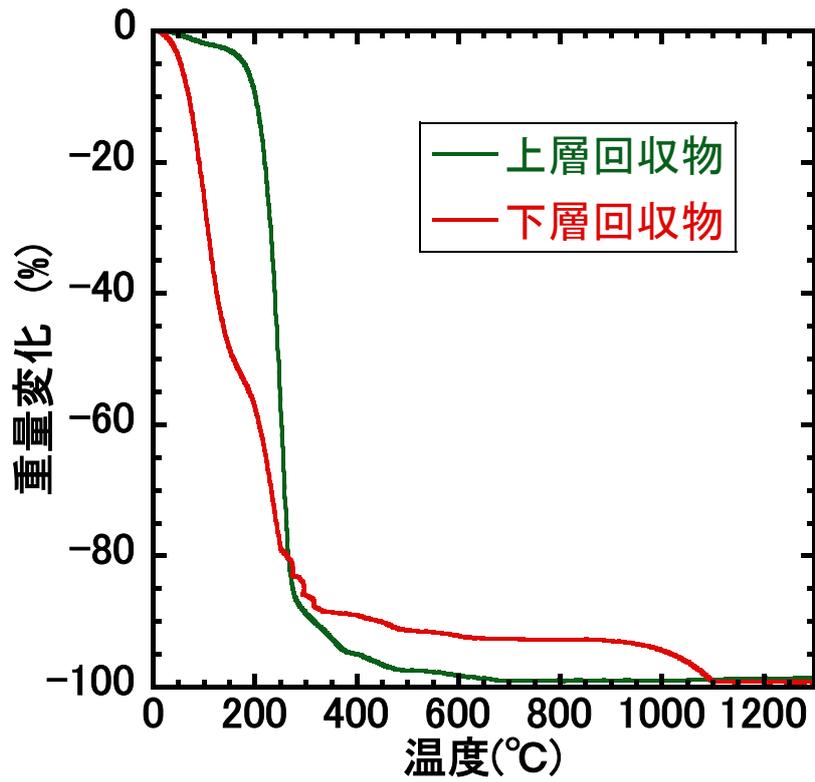


Fig. 5-17 廃食用油由来の副生グリセリン類を酢酸処理した溶液の TG 曲線

Table 5-5 廃食油由来の副生グリセリン類を酢酸処理した溶液の燃料利用のための評価

分析項目	単位	試験方法	副生グリセリン類 酢酸処理 上層回収物
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.0002
引火点	℃	JIS K 2265-3	30 未満
流動点	℃	JIS K 2269	-5
動粘度 (50℃)	mm ² /s	JIS K 2283	22.3
反応	-	JIS K 2249-1	中性
水分	体積分率%	JIS K 2252	2.3
灰分	質量分率%	JIS K 2270	0.05
塩素	質量分率%	JIS K 2275	0.0001 未満
総発熱量	MJ/kg	JIS K 2272	36.46
油脂分	質量分率%	JIS K 2170 附属書 A	32.9
メタノール	質量分率%	HS-GC	10
ナトリウム+カリウム	質量分率%	ICP	0.8

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 製造技術の確立と普及を目指し、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。廃食油の回収状況については、いずれの事業所に於いても順調に進められているが、BDF の製造・使用に関しては減少傾向の事業所も見られた。回収されている廃食油は、酸価の高い試料も含まれることがわかった。いずれの事業所でも、身近な用途で副生グリセリン類を有効利用することが好ましいとされていた。

2) 副生グリセリン類の分析

BDF 製造時に排出された副生グリセリン類について、「サーマルリサイクル」の観点から燃料への利用を念頭に置き、JIS K 2205, JIS K 2170, JIS K 2171 を参考として、重油、再生重油、バイオ再生重油規格を意識した検討を行った。その結果、分析した 9 試料いずれに於いても引火点が低かったことから、改善が求められる。また、アルカリ性を示し水分が多いことも課題である。これらの対応手段として、メタノール、ナトリウムやカリウム化合物、水の除去が考えられるが、副生グリセリン類には水溶性成分が多く含まれるため、直接水洗処理することが出来ない。そのため、副生グリセリン類から疎水成分のみを回収することが望まれる。今年度の分析値として、副生グリセリン類は、発熱量が 20.85~28.80 MJ/kg であったが、発熱量を下げている因子である水、メタノール、グリセリンを除去することで、単位発熱量が増加することも期待できる。

3) 副生グリセリン類の燃料利用に関する検討

副生グリセリン類の活用用途として、燃料利用を念頭に置いた疎水成分の回収を検討した。不混和剤を用いた相分離試験では、2 成分系試験として蒸留水を過剰に加えたところ乳化が起こった。また、3 成分系試験では副生グリセリ

ン類：蒸留水：グリセリン=1：0.5：0.5の比率において相分離が起き、上層には疎水成分、下層には親水成分が集まった。しかし上層中にも水分やメタノールが含まれると考えられ、燃料として利用するには課題がある。また副生グリセリン類を6 mol/cm³酢酸で処理したところ相分離が起き、高級脂肪酸が主成分である疎水成分を回収することができた。また、得られたこの疎水成分は水洗によりメタノールやアルカリ分をさらに低減できると考えられ、燃料としての利用が期待できる。

6-2 今後の方針

BDFの普及を念頭に置き、主に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。また、以下に今後の検討課題を示す。

① BDFの用途拡大について検討する。

② 副生グリセリン類の分析手法と評価について、JIS K 2205, JIS K 2170, JIS K 2171, JIS K 2390を参考としてきたが、メタノールの値など、試料によって値が大きく変わることが確認されている。サンプル数が少ないこともあり、試料成分のバラツキに因るものか、測定精度・確度の検証が必要か判断が難しいことから、複数の分析手法を組み合わせた検討が求められる。また、測定検体を増やし知見を蓄積する必要がある。

③ 酢酸の添加により、高級脂肪酸の生成による副生グリセリン類の相分離が達成されたが、最適条件は明らかではない。添加量、処理温度、時間などの検討を行うことが望ましい。また添加剤の種類によっても挙動が変わることが推測されるため、BDF製造現場に適した条件探索を検討する。

④ 酢酸処理後の生成物について、さらに処理を加えることで燃料利用な生成物が簡便に得られるか検討する必要がある。

以上より、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マス資源の有効利用を推進し、低環境負荷型システムの構築を目指す。副生グリセリン類の処理による高付加価値化については、廃棄物削減の効果も期待されることから、諸物性の分析に加え物質収支の観点からも基礎的知見を蓄積していく。

7. 文 献

- 1) 鮫島正浩 他, バイオ液体燃料, 株式会社エヌ・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, p.196 (2006).
- 3) 小笠原正剛, 馬淵悠樹, 野村正幸, 加藤純雄, 中田真一, 廃棄物資源循環学会論文誌, **24**, p.63 (2013).
- 4) 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).
- 5) 佐俣吉紀, 秋田大学修士論文 (2016).
- 6) 一般社団法人日本海事検定協会, 石油系軽油代替燃料の製造・普及に関する調査研究, 公 4-10 調査研究事業報告書 (2015).
- 7) 化学便覧 第6版 応用編, 丸善株式会社, p.117 (2003).
- 8) 化学大辞典 3, 共立出版株式会社, p.110 (1963).
- 9) 西野邦彦, 宮田雄介, 澁谷幸憲, 野口伸, 農業機械学会誌, **71**, p.88 (2009).
- 10) 総務省消防庁消防大学校消防研究センター, 中華鍋に入れた食用油の加熱・着火・燃焼性状に関する油火災実験報告書, 消防研究技術資料第 81 号 (2010).

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 28 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 農業振興課 副主査
藤山 詩朗	有限会社 フジヤマクリーン 取締役会長
藤山 有	有限会社 フジヤマクリーン 代表取締役社長
藤山 敏美	フジヤマクリーン 課長（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
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
野村 正幸	国立大学法人秋田大学工学資源学部 元客員教授