

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理工学研究科

(無機材料化学研究室)

平成 29 年 3 月 31 日

要 旨

石油系代替燃料のひとつに、植物油などの脂肪酸トリグリセライドをメタノールとのエステル交換反応させることで得られる脂肪酸メチルエステル (FAME) がある。JIS K 2390 は自動車燃料-混合用脂肪酸メチルエステル (FAME) として、「国内で用いられている自動車又はこれに類似の内燃機関に供給される軽油 (B0) に対して、質量分率で 5%を超えない範囲で混合して用いる脂肪酸メチルエステルの品質要求」を規定している。本研究ではこの規格を参考にし、秋田県内で製造されている BDF の調査のため幾つかの事業所から試料提供を頂き分析を行った。また、全国的に普及しているアルカリ触媒法による BDF 製造に付随する課題への対応策の提案を目指して、エステル交換反応後に排出されるグリセリンを主成分とする副生成物の利活用について検討した。この副生物は、グリセリンのほかにエステル交換反応における未反応分であるメタノール、脂肪酸トリグリセライドや、けん化によって生成した高級脂肪酸塩により構成されることが知られている。また、酢酸処理することで高級脂肪酸塩が高級脂肪酸となり、2 相の液体に分かれることも明らかにされている。そこでこの知見を応用し、常温常圧において固体である“クエン酸”を用いた燃料利用可能成分の回収を試行した。その結果、クエン酸処理によって副生グリセリン類そのままよりも単位発熱量の多い疎水性成分を回収することが出来た。さらに、この疎水性成分を水洗脱水することでメタノールが除去され、引火点が向上し燃料としての品質が向上することもわかった。

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	4
2-3 検討項目	4
3. BDF 製造状況調査および分析	6
3-1 試 料	6
3-2 分析項目	6
3-3 特定非営利活動法人 工房 JOY さあくる	13
3-4 有限会社 フジヤマクリーン	20
3-5 横手市農林部農業振興課	27
4. 副生グリセリン類の分析	34
5. 副生グリセリン類からの有用成分回収に関する検討	40
5-1 研究背景	40
5-2 実験方法	44
5-2-1 試薬および試料	44

5-2-2	模擬溶液の調製	46
5-2-3	クエン酸処理による相分離試験	46
5-2-4	相分離後試料の水洗と脱水	48
5-2-5	分 析	48
5-3	結果と考察	50
5-3-1	クエン酸による模擬副生グリセリン類の相分離試験	50
5-3-2	上層回収物の評価と水洗脱水処理	53
5-3-3	クエン酸による副生グリセリン類実サンプルの相分離試験	56
5-3-4	上層回収物の水洗後静置時間を変えたときの水分量変化	59
6.	総 括	62
6-1	本研究により得られた知見	62
6-2	今後の方針	63
7.	文 献	66
	補 遺	67

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理工学研究科物質科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、秋田県内でも幾つかの事業所や自治体で製造されているバイオディーゼル燃料（Bio Diesel Fuel : BDF）の品質向上と、付随する課題の解決を目指して取り組むものである。特に、秋田県以外の地域でも課題となり得る事象について、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。アルカリ触媒法による BDF 製造は全国的にも行われていることから、本事業で得られた成果が課題解決の先行事例となるよう積極的に公表する意向である。平成 28 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・物性分析を行った。また、BDF 製造条件や使用状況をヒアリングし実態調査として纏めた。さらに、平成 27 年度の成果のひとつである副生物の酸処理に関する基礎研究を踏まえて、酸の種類を変えた検討を行った。

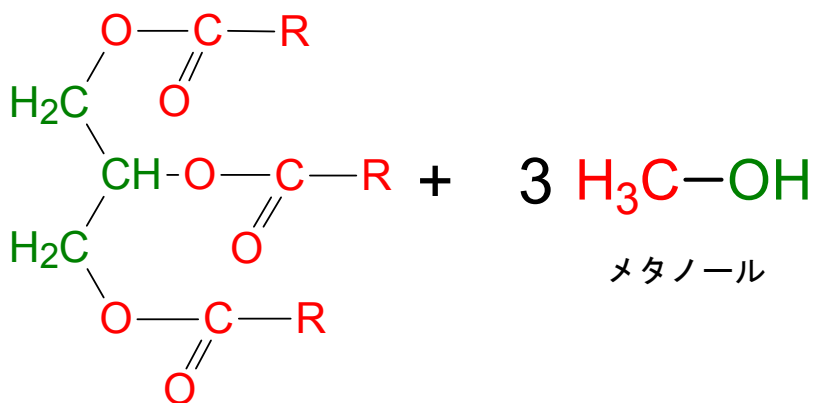
2. 研究背景と目的

2-1 研究背景

バイオマス資源の中でも、液体燃料であるエタノール(ガソリン代替)やBDF(石油系軽油代替)は、自動車車両や重機、農機具の燃料となり得ることから注目を集めている¹⁾。また、BDFは廃食油を原料として製造することが出来ることから²⁾、廃棄物削減の観点からも有用であるとされており、秋田県内においても地域活動の一環として廃食油を一般家庭から回収し、BDF原料に用いる取り組みが行われている。秋田県内各地で行われているBDF製造は、日産100~200L程度がほとんどであり、コンパクトプロセス型で運用されている。我々はこれまでに、幾つかの事業所に協力頂きBDFの実試料を分析してきた。また、廃食油回収やBDF製造状況についてヒアリングしたところ、いずれもアルカリ触媒法によるエステル交換反応を利用しBDF製造を行っていた。BDFの原料には、前述の家庭系廃食油の他、給食センターや食品取扱業者などの事業系廃食油が用いられており、BDF製造事業所自身が廃食油回収を担うケースが多かった。これは、廃食油の劣化度合いを見極めながら運用出来る利点に繋がると見受けられる。

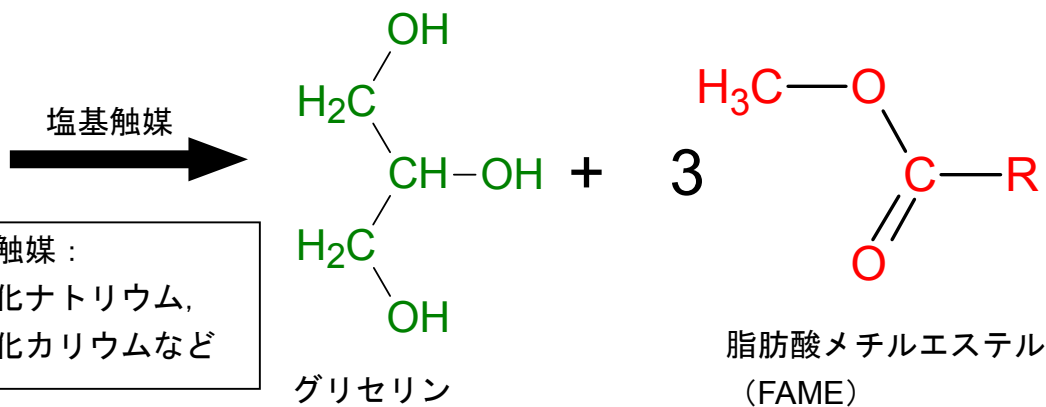
Scheme 2-1 にエステル交換反応によるBDF製造法を示す。この反応では、植物油の主成分である脂肪酸トリグリセライドを塩基触媒下でメタノールと攪拌する。このとき、メタノールの沸点付近で加熱することにより1時間程度で反応が十分に進行することから、酸触媒法などに比べて短いサイクルで運転することが出来るとされている³⁾。攪拌後静置すると、2相の液体に分離し上層には脂肪酸メチルエステル(Fatty Acid Methyl Ester : FAME)が集まるので、この上層を精製しBDFとして用いる。一方、静置分離後の下層はグリセリンを主成分とする混合物となる。本研究ではこの混合物を“副生グリセリン類”と呼ぶ。副生グリセリン類はBDFの製造に伴い必ず生成するため、有効的な活用法の確立が望まれている。

R : C12~20 程度の
飽和・不飽和脂肪族



メタノール

脂肪酸トリグリセライド
(植物油の主成分)



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

脂肪酸メチルエステル
(FAME)

Scheme 2-1 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

2-2 研究目的

廃食油を原料とする BDF 製造は、バイオマス資源と食料の競合を引き起こすことがないことや、同時に廃棄物の削減を達成出来るという特徴を持つ。一方、廃棄物として扱われたものを原料に用いるため、得られる BDF 品質を一定に保つための配慮も必要とされている。また、定期的な分析や考察に加え、公開可能な情報の共有が望ましい。本研究では、BDF や副生グリセリン類に関する知見の蓄積を目的として、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、副生グリセリン類の利活用法の提案を目指して、酸処理による疎水性成分の回収を昨年度に引き続き検討した。

2-3 検討項目

1) BDF 製造状況調査および分析

秋田県内の 3 事業所を訪問し、廃食油の回収範囲や回収量および BDF 製造・消費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について提供を受けそれぞれ分析した。サンプリングは 2016 年 7 月 6 日および 2016 年 11 月 7 日に行った。

2) 副生グリセリン類の分析

実際に排出されている副生グリセリン類の性状を把握することを目的として、実サンプルを提供頂き、重油 (JIS K 2205)、再生重油 (JIS K 2170)、バイオ再生重油 (JIS K 2171) 規格を参考にして各種分析を行った。

3) 副生グリセリン類からの有用成分回収に関する検討

これまでに副生グリセリン類には、多様な成分が含まれることがわかっている⁴⁾。親水性成分としては主成分のグリセリンのほか、エステル交換反応の際に過剰量加えられるメタノールの残り等が含まれる。また、疎水性成分としては未反応の脂肪酸トリグリセライドや FAME などがあるが、これらの化合物は相溶し、見かけ上均一な 1 相の液体となっていることが多い。昨年度の検討により、相溶性因子となっている高級脂肪酸塩を酢酸処理によって脂肪酸に変え

ることで、2相の液体に分離できることが明らかになった⁵⁾。この結果を発展させ酢酸処理よりも最適な処理法を探索することで、より簡便で環境低負荷型のバイオマス資源活用システムを構築できるのではと考え、クエン酸を用いた副生グリセリン類からの燃料利用可能成分の回収を試みた。

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3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）
- ◆ 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、2016年7月6日に採取した試料名には“-1”を付し、2016年11月7日に採取した試料名には“-2”を付す。

3-2 分析項目

BDFの品質確認のための分析は、JIS K 2390-2016 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。低温性能については流動点（JIS K 2269）および目詰まり点（JIS K 2288）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 K 2580）およびASTM色（JIS K 2580）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。また、FAMEの使用に伴う安全性の全てについて説明することは意図されていない。

(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 K 2249-1 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：2.00～5.00 g/cm³

分析方法：JIS K 2283 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：100 °C以上

分析方法：JIS K 2265-3 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 K 2541-6 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 K 2270-2 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 K 2272

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 K 2275-3 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) 銅板腐食@50°C, 3 時間

品質要求値：1 以下

分析方法：JIS K 2513 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：10 時間以上

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ことを意味する。不飽和成分は物質の特性として酸化されやすい性状であるため、改善には添加剤の使用が必要である。

(11) 酸価

品質要求値：0.50 mgKOH/g 以下

分析方法：JIS K 2501 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

分析方法：JIS K 0070 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 0.6%以下（地域別月別最低気温が 0 °C未滿）

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。なお，地域・季節によって品質要求値が異なり，温暖な地域・季節の軽油グレードと混合する場合には，質量分率 0.7%以下が要求

値となる。

(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 4.0%以下

分析方法：EN 14538 ICP 発光分析法

試験の意義：排ガス後処理装置の性能低下を招くことから規制されている。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。

(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 K 2269 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 K 2580

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 K 2580

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 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。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 製造に用いる廃食油が入った大型タンクを Fig. 3-2 に、装置制御盤写真を Fig. 3-3 に示す。BDF の原料となる廃食油の品質に細心の注意を払っているとのことで、回収元による特徴や見た目の色・粘度などにバラツキがある廃食油を、なるべく均質になるように混合し使用していると伺った。また、この装置には前処理設備 (Fig. 3-4) も備えられており、このことも BDF 性状の安定化に寄与していると推測される。廃食油は、新たに近隣市町村からも回収しており、Fig. 3-5 に示す金属ペール缶が有効的に活用されているとのことだった。BDF の製造量はこの3年間で減少傾向であるが、製造月の平均は 3000 L/月程度とのことである。なお、冬期間は例年通り BDF 製造は休止するとのことだった。生産された BDF は地元のバス会社に一定量納めており、公共機関も含めたエネルギーの地産地消にも繋がっていると見受けられる。

Table 3-1 に、BDF 分析結果を示す。また、Table 3-2 に BDF 外観に関する試験結果を示す。11 月 7 日にサンプリングした BDF 試料 SampleA-2 は流動点降下剤を加えたものである。2 回のサンプリング試料両方に共通して、JIS K 2390 に対しエステル分が少なく、モノグリセライドが多かった。また、酸化安定性が短く、10%残油の残留炭素分、酸価が高かった。しかしながら、いずれも突出した値では無く昨年度までの傾向と変わらないことから、安定した品質であることが示唆された。Table 3-3 に FAME の成分を示す。FAME 成分は SampleA-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く廃食油回収地域が広がったとはいえ、回収される廃食油中の植物油成分は大きく変化がないと推測される。また、Table 3-4 に廃食油の分析結果を示す。動粘度、酸価に違いが見られ、ASTM 色がこれらの値から推測されるよう色も異なるが、比較的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。

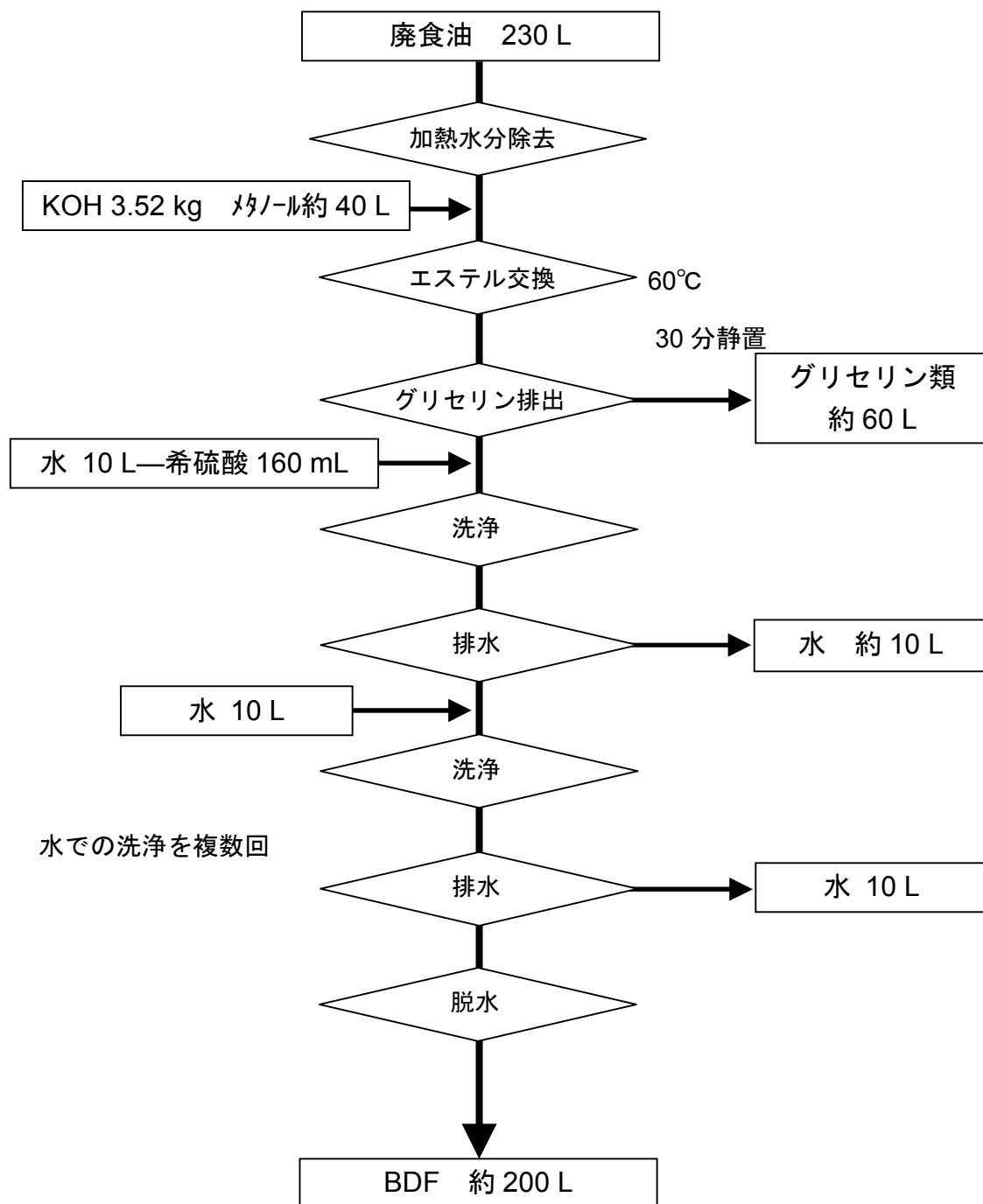


Fig. 3-1 BDF 製造のフローチャート
(JOY さあくる殿)



Fig. 3-2 BDF 製造に用いる廃食油が入ったタンク
(於 JOY さあくる, 2016 年 7 月 6 日撮影)



Fig. 3-3 (株) ダイキアクシス社製 D・Oil 200A 制御盤
(於 JOY さあくる, 2016 年 7 月 6 日撮影)



Fig. 3-4 前処理装置
(於 JOY さあくる, 2016年11月7日撮影)



Fig. 3-5 廃食油回収タンク
(於 JOY さあくる, 2016年11月7日撮影)

Table 3-1 BDF 分析結果 (JOY さあくる殿)

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	95.2	95.4
密度 (15°C)	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.86-0.900	0.8850	0.8848
動粘度 (40°C)	mm ² /s	JIS K 2283	2.00-5.00	4.649	4.765
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.0010 以下	0.0004	0.0003
10%残油の残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270-2	0.3 以下	0.49	0.41
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 2275-3	500 以下	540	230
酸化安定性	時間	EN 14112	10 以上	0.3	2.1
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.59	0.61
よう素価	—	JIS K 0070	報告	111	109
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	5.4	5.1
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	0.6 以下	0.77	0.74
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.21	0.19
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.10 未満	0.10 未満
遊離グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.02 以下	0.006	0.005
全グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.25 以下	0.24	0.22
金属 (Na+K)	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	3	2 未満
金属 (Ca+Mg)	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	2 未満	2 未満
りん	mg/kg	EN 14107	4.0 以下	4 未満	4 未満
流動点	°C	JIS K 2269	—	-5.0	-27.5
目詰まり点	°C	JIS K 2288	—	-7	-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 (JOY さあくる殿)

	SampleA-1	SampleA-2
ASTM 色	1.5	L1.5
セーボルト色	-16 (-40)	-16 (-43)

Table 3-3 FAME の成分 (JOY さあくる殿) (単位:質量分率%)

		SampleA-1	SampleA-2
C8:0	カプリル酸メチル	0.1	0.0
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	9.6	9.5
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	49.2	51.2
C18:2	リノール酸メチル	30.2	28.2
C18:3	リノレン酸メチル	5.7	6.2
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	0.9	0.8
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	0.0	0.1
合計	飽和分	13.7	13.2
	不飽和分	86.3	86.8

Table 3-4 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 A-1	廃食油 A-2
密度 (15°C)	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.9216	0.9207
動粘度 (40°C)	mm ² /s	JIS K 2283	39.43	35.13
水分	mg/kg	JIS K 2275-3	690	690
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	1.74	0.21
ASTM 色	-	JIS K 2580	L4.0	L1.0
セーボルト色	-	JIS K 2580	-16 (-30)	-16 (-19)

3-4 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. 3-6 に, BDF 製造装置の写真を Fig. 3-7 に示す。廃食油回収は, 廃棄物削減の役割も担うため広域的に行っているが, 回収時期によっては質が悪い廃食油が集まることもあり, 回収量の 30%ほどが BDF 製造には使えないこともあるとのことだった。BDF 原料となる廃食油回収に関わる掲示を Fig. 3-8, 3-9 に示す。近隣の公民館などに専用タンクを設置しそこからの回収も行っているが, タンクに入っている廃食油は比較的水分が少ないのか扱い易い印象があるとのことだった。これは, 協力市民の配慮のためと推測される。

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。Sample B-1, 2 はいずれも, エステル分が JIS K 2390 に対してやや少なかった。また, 10%残油の残留炭素分が多く酸化安定性が乏しかった。しかしながら, 昨年度の廃食油由来の BDF と比べるとほぼ安定しており, 幾つかの成分や性状については向上していた。これは触媒量を調整した結果と推測される。Table 3-6 に FAME の成分を, Table 3-7 に廃食油の分析結果を示す。2 回のサンプリング試料両方に共通して, オレイン酸メチルが最も多く, 次いでリノール酸メチルが多く含まれていることから菜種油やオリーブ油がベースを占め, 大豆油, ひまわり油, トウモロコシ油などのリノール酸を多く含む植物油由来の廃食油であると推測される。また, 廃食油 B-1, 2 を比較すると水分と酸価に違いが見られるが, 密度や動粘度には差が無かった。特徴的な点として, 酸価が 0.75 mgKOH/g 以下と低く, 劣化が進んでいない廃食油が収集されていると言える。

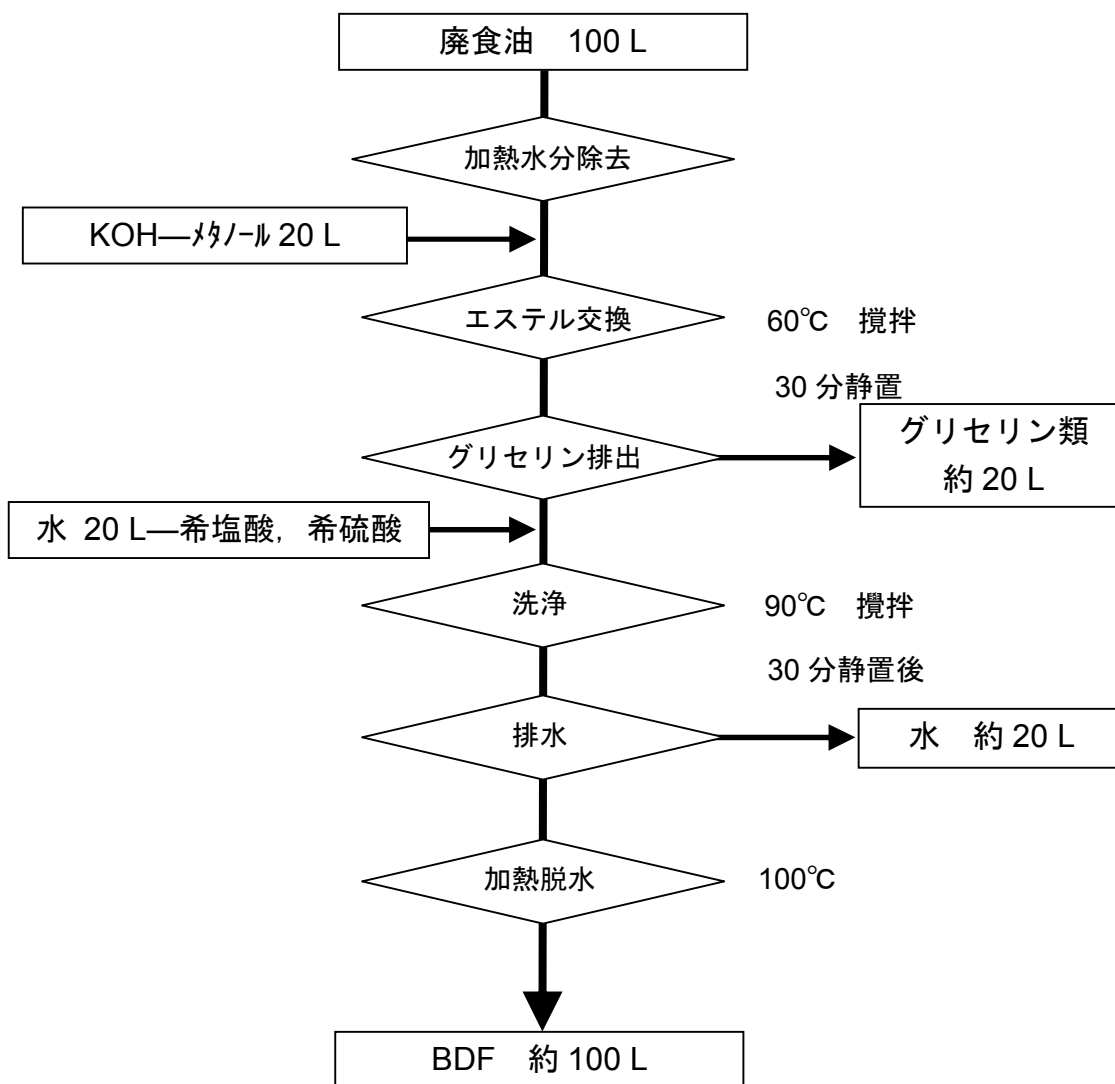


Fig. 3-6 BDF 製造のフローチャート
(フジヤマクリーン殿)



Fig. 3-7 (株)セベック社製 EOSYS-50
(於 フジヤマクリーン, 2016年7月6日撮影)



Fig. 3-8 廃食用油回収タンク設置場所
(於 サンチェリー湯沢, 2016年7月6日撮影)



Fig. 3-9 廃食用油回収について
(於 フジヤマクリーン, 2016年11月7日撮影)

Table 3-5 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 B-1	Sample B-2
エステル分	質量分率%	EN 14103	96.5 以上	93.8	94.6
密度 (15°C)	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.86-0.900	0.8858	0.8844
動粘度 (40°C)	mm ² /s	JIS K 2283	2.00-5.00	4.689	4.583
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 2270-2	0.3 以下	0.44	0.31
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 2275-3	500 以下	220	200
酸化安定性	時間	EN 14112	10 以上	0.8	0.7
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.23	0.26
よう素価	—	JIS K 0070	報告	117	112
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	7.4	8.2
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	0.6 以下	0.10	0.70
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.30	0.16
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	1.11	0.10 未満
遊離グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.02 以下	0.004	0.003
全グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.25 以下	0.19	0.21
金属 (Na+K)	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	2 未満	2 未満
金属 (Ca+Mg)	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	2 未満	2 未満
りん	mg/kg	EN 14107	4.0 以下	4 未満	4 未満
流動点	°C	JIS K 2269	—	-7.5	-7.5
目詰まり点	°C	JIS K 2288	—	-10	-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 3-6 BDF 外観に関する分析結果 (フジヤマクリーン殿)

	SampleB-1	SampleB-2
ASTM 色	L1.0	L1.0
セーボルト色	-16 (-27)	-16 (-31)

Table 3-7 FAME の成分 (フジヤマクリーン殿) (単位:質量分率%)

		SampleB-1	SampleB-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	7.0	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	2.7	2.1
C18:1	オレイン酸メチル	49.2	58.1
C18:2	リノール酸メチル	30.8	22.5
C18:3	リノレン酸メチル	7.9	8.7
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	0.9	1.2
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	0.1
C24:1	ネルボン酸メチル	0.0	0.1
合計	飽和分	10.9	9.1
	不飽和分	89.1	90.9

Table 3-8 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 B-1	廃食油 B-2
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.9214	0.9218
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	35.67	35.85
水分	mg/kg	JIS K 2275-3	650	940
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.23	0.75
ASTM 色	-	JIS K 2580	L1.0	L1.5
セーボルト色	-	JIS K 2580	-16 (-29)	-16 (-29)

3-5 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。横手市では, 廃食油の回収と BDF 製造を外部委託しており, 廃食油は近隣の給食センターから集められる量が多いが, Fig. 3-11 のような回収ステーションでも収集しているとのことだった。BDF 製造装置写真を Fig. 3-12 に, 燃料化施設建物写真を Fig. 3-13 に示す。装置は年に 1 回メンテナンスを実施しており不調は無いが, BDF の需要が低下し使用量が落ち込んだ影響で製造量が減少しており, 新たな用途について模索中とのことだった。例えば, 公共工事での発電機への利用を検討しているとのことだった。

Table 3-9 に BDF 分析結果を, Table 3-10 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, 遊離グリセリン, 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, 製造方法に由来すると推定される。また, Table 3-11 に FAME の成分を, Table 3-12 に廃食油の分析結果を示す。FAME 成分は, 昨年度よりもリノール酸メチルの量が増えているが, SampleC-1, 2 には大きな差は見られなかった。廃食油 C-1, 2 はほぼ同等の性状を示し, 酸価が 0.2 mgKOH/g 以下であり劣化が進んでいない廃食油が収集されていると言える。

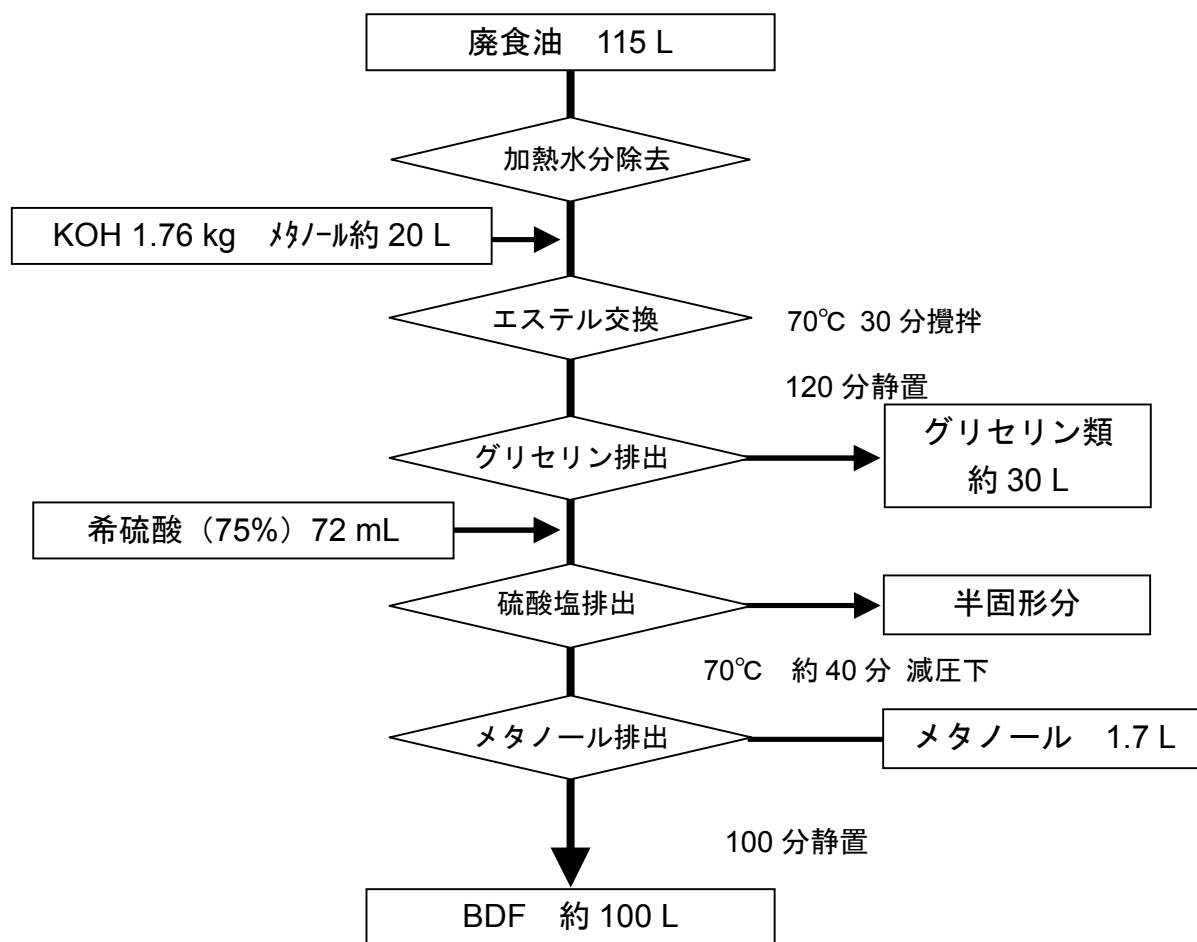


Fig. 3-10 BDF 製造のフローチャート
(横手市殿)

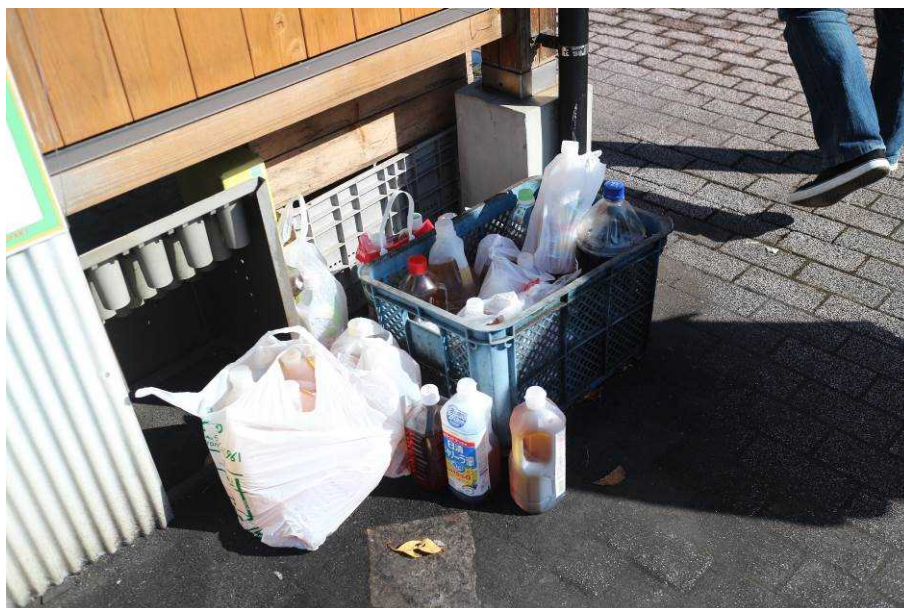


Fig. 3-11 廃食油回収場所
(於 道の駅十文字, 2016年11月7日撮影)



Fig. 3-12 D・Oil 100A の装置
(於 横手市バイオディーゼル燃料化施設, 2016年11月7日撮影)



Fig. 3-13 BDF 製造施設

(於 横手市バイオディーゼルの燃料化施設, 2016年11月7日撮影)

Table 3-9 BDF 分析結果 (横手市殿)

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	94.7	93.8
密度 (15℃)	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.86-0.900	0.8853	0.8857
動粘度 (40℃)	mm ² /s	JIS K 2283	2.00-5.00	4.500	4.430
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.0010 以下	0.0013	0.0015
10%残油の残留炭 素分	質量分率%	JIS K 2270-2	0.3 以下	0.43	0.58
硫酸灰分	質量分率%	JIS K 2272	0.02 以下	0.006	0.005
水分	mg/kg	JIS K 2275-3	500 以下	440	420
酸化安定性	時間	EN 14112	10 以上	2.1	0.3
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.50 以下	0.59	0.52
よう素価	—	JIS K 0070	報告	115	118
リノレン酸メチル	質量分率%	EN 14103	12.0 以下	6.5	6.5
メタノール	質量分率%	EN 14110	0.20 以下	0.41	0.32
モノグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.6 以下	0.76	0.81
ジグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.29	0.32
トリグリセライド	質量分率%	EN 14105	0.20 以下	0.13	0.28
遊離グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.02 以下	0.046	0.035
全グリセリン	質量分率%	EN 14105	0.25 以下	0.30	0.32
金属 (Na+K)	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	4	2
金属 (Ca+Mg)	mg/kg	EN 14538	5.0 以下	2 未満	2 未満
りん	mg/kg	EN 14107	4.0 以下	4 未満	4 未満
流動点	℃	JIS K 2269	—	-5.0	-5.0
目詰まり点	℃	JIS K 2288	—	-7	-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 3-10 BDF 外観に関する分析結果 (横手市殿)

	SampleC-1	SampleC-2
ASTM 色	L1.5	L1.5
セーボルト色	-16 (-33)	-16 (-30)

Table 3-11 FAME の成分 (横手市殿)

(単位：質量分率%)

		SampleC-1	SampleC-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	9.1	9.1
C16:1	パルミトレイン酸メチル	0.2	0.2
C18:0	ステアリン酸メチル	2.9	3.3
C18:1	オレイン酸メチル	44.6	40.6
C18:2	リノール酸メチル	34.4	38.1
C18:3	リノレン酸メチル	6.8	7.0
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	0.7
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	0.1
C24:1	ネルボン酸メチル	0.0	0.0
合計	飽和分	13.2	13.4
	不飽和分	86.8	86.6

Table 3-12 廃食用油の分析結果（横手市殿）

分析項目	単位	試験方法	廃食用油 C-1	廃食用油 C-2
密度（15℃）	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.9214	0.9235
動粘度（40℃）	mm ² /s	JIS K 2283	35.71	34.26
水分	mg/kg	JIS K 2275-3	610	550
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	0.19	0.20
ASTM 色	-	JIS K 2580	1.0	L1.5
セーボルト色	-	JIS K 2580	-16 (-27)	-16 (-30)

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 4-1~4-3 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。軽油等の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 (JOY さあくる殿)

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	-32.5	-27.5
動粘度 (50℃)	mm ² /s	JIS K 2283	48.10	44.64
密度 (15℃)	g/cm ³	JIS K 2249-1	1.0233	1.0200
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	9.51	9.78
水分	体積分率%	JIS K 2275-3	0.78	0.57
灰分	質量分率%	JIS K 2272	5.68	6.02
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	28.19	28.63
油脂分	質量分率%	JIS K 2171 附属書 A	12.4	11.0
メタノール	質量分率%	HS-GC	22	24
ナトリウム+カリウム	質量分率%	ICP	1.2	1.5

Table 4-2 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 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	-40.0	-35.0
動粘度 (50℃)	mm ² /s	JIS K 2283	10.46	31.10
密度 (15℃)	g/cm ³	JIS K 2249-1	1.0040	1.0112
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	6.80	8.55
水分	体積分率%	JIS K 2275	16.0	0.56
灰分	質量分率%	JIS K 2272	3.71	4.56
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	21.43	30.09
油脂分	質量分率%	JIS K 2171 附属書 A	2.3	22.8
メタノール	質量分率%	HS-GC	33	24
ナトリウム+カリウム	質量分率%	ICP	0.9	1.2

Table 4-3 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 C-1	副生グリセリン類 C-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	-10.0	-27.5
動粘度 (50℃)	mm ² /s	JIS K 2283	59.83	58.62
密度 (15℃)	g/cm ³	JIS K 2249-1	1.0351	1.0373
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	10.4	10.0
水分	体積分率%	JIS K 2275-3	0.79	1.0
灰分	質量分率%	JIS K 2272	6.08	5.63
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	27.73	27.92
油脂分	質量分率%	JIS K 2171 附属書 A	11.0	12.8
メタノール	質量分率%	HS-GC	21	22
ナトリウム+カリウム	質量分率%	ICP	1.1	1.4

5. 副生グリセリン類からの有用成分回収に関する検討

5-1 研究背景

昨年度の研究により、BDF 製造時に排出される副生グリセリン類に酢酸を加えることで、相分離を引き起こし単位発熱量の多い疎水性成分を回収することに成功している⁵⁾。また、この方法に因れば、相分離後の親水性成分相にはグリセリンが多く含まれていると推定される。近年、グリセリンを原料とした化成品の合成がバイオマス資源の有効活用の観点から注目されている^{6~8)}ことから、多様な成分により構成される副生グリセリン類から単純な操作で親水性成分と疎水性成分を分離できることは、グリセリン利用の側面からも重要であると言える。とりわけ、副生グリセリン類には FAME が含まれることが多い。これは、BDF 製造においてエステル交換反応後に静置による相分離を利用して、FAME 相と副生グリセリン類相を分けることに関係すると見受けられる。通常、BDF に含まれるエステル分量を増加させる（エステル分以外が入らないようにする）ために、Fig. 5-1(b)のように FAME が一部副生グリセリン類相に含まれることをやむを得ないとするからである。（極端に行うと FAME 生成量が減少するので好ましくないが、FAME 品質が優先される。）Fig. 5-2 に FAME とグリセリン（和光純薬工業（株）99%）の TG 曲線を示す⁵⁾。FAME は（有）鷹阿二清掃興業殿にて蒸留式で製造された、EN 14103 による分析でエステル分 98%の試料である。FAME とグリセリンの分解・気化する温度はほぼ同じであることから、副生グリセリン類から疎水性成分（FAME）を除去することで、グリセリンの濃縮工程として役立つと期待される。

酢酸による副生グリセリン類の相分離は Scheme 5-1 のように、高級脂肪酸塩が高級脂肪酸となり界面活性作用を失うことで疎水性成分相に溶け込むことを狙っている⁵⁾。親水性成分相は、副生グリセリン類に元々含まれるグリセリン、メタノールが含まれると推定されるが、酸処理に水溶液を用いると必然的に水が入り込み、特に濃度の薄い酸溶液では水分量が増加し、親水相として回収される液体中のグリセリン濃度が低下することになる。また、このことは親水性成分相を廃棄物として処理する場合においても、処理費の増大を招く。そこで、親水性成分相中の水分量を減らすため高濃度の酸を用いることが望まれるが、酢酸に限らず高濃度の酸溶液は危険性を伴うことが多い。そこで、常温常圧で固体の酸を用いることができれば、酸処理による副生グリセリン類からの相分

離が容易になると期待される。本研究は、食品添加物の他洗剤としても大量生産されているクエン酸（CAS: 77-92-9）に着目した。クエン酸は、カルボキシル基を3個有し水溶液は弱酸性（ $pK_a = 3.13, 4.76, 6.40 : 25\text{ }^\circ\text{C}$ ）⁹⁾を示す。酢酸の酸解離定数 pK_a は $4.76 (25\text{ }^\circ\text{C})$ ¹⁰⁾であることから、酢酸同様の現象を引き起こすことが期待される。反応後に生成すると予想される Na 塩, K 塩はアルコールには溶けにくいとされているが水溶性は高いため⁹⁾, 水存在下では液体として得られると期待される。

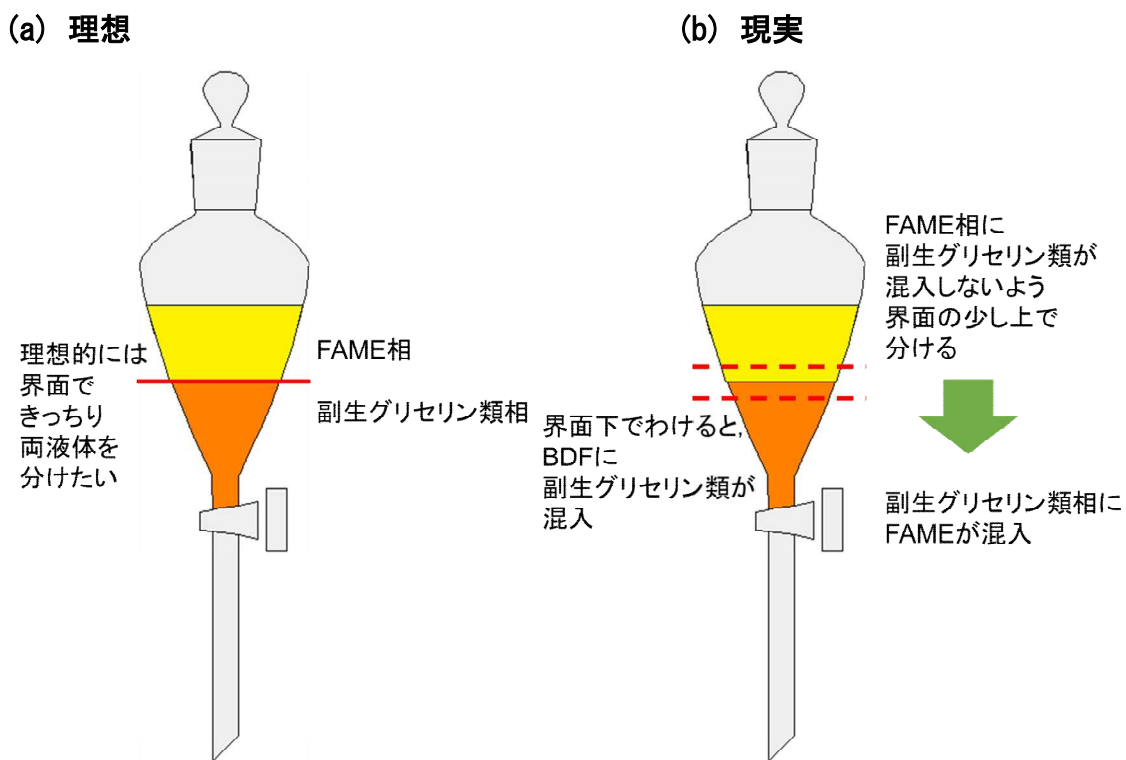


Fig. 5-1 BDF 製造における FAME 相と副生グリセリン類相の分離イメージ

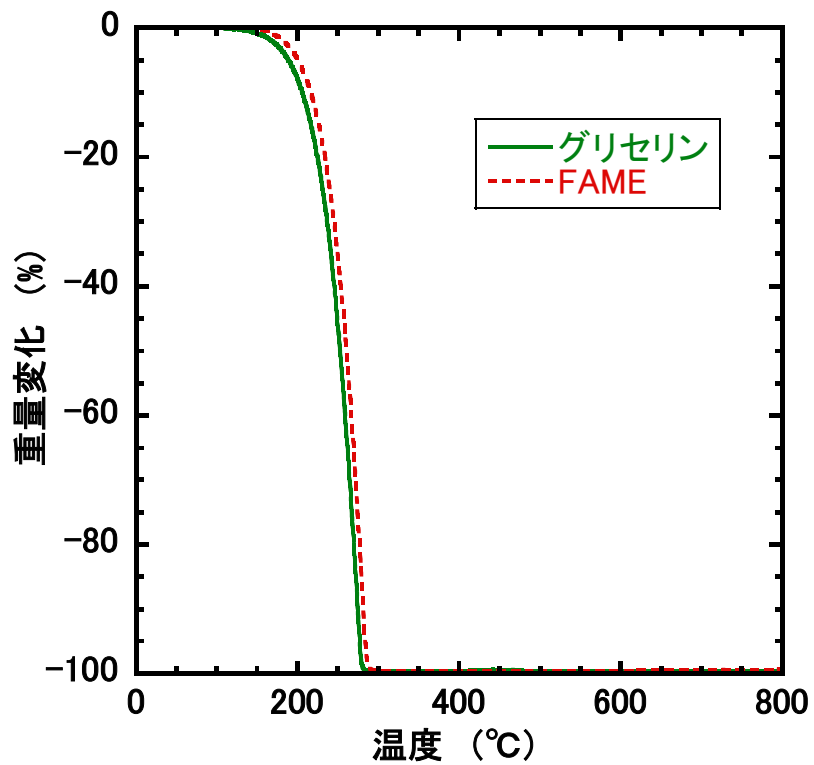
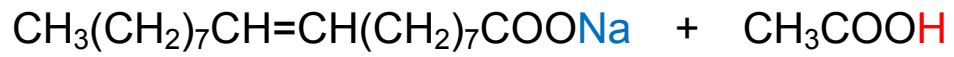


Fig. 5-2 グリセリンと FAME の TG 測定曲線

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



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

5-2 実験方法

5-2-1 試薬および試料

本研究で用いた試薬および試料を以下に示す。

- ・メタノール（ナカライテスク（株）：純度 99.8%）
- ・グリセリン（ナカライテスク（株）：純度 99.0%）
- ・オレイン酸カリウム（東京化成工業（株）：純度 98.0%）
- ・無水クエン酸（和光純薬工業（株）：純度 98.0%）
- ・オレイン酸（東京化成工業（株）：純度 99.0%）
- ・廃食油由来の副生グリセリン類：2016年3月24日 NPO 法人工房 JOY さあ
くる殿でサンプリング（分析結果 Table 5-1）

Table 5-1 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 A-0
硫黄分	質量分率%	JIS K 2541-6	0.01 未満
引火点	°C	JIS K 2265-3	40 未満
流動点	°C	JIS K 2269	-30.0
動粘度 (50°C)	mm ² /s	JIS K 2283	57.08
密度 (15°C)	g/cm ³	JIS K 2249-1	1.0342
反応	-	JIS K 2252	アルカリ性
残留炭素分	質量分率%	JIS K 2270	10.4
水分	体積分率%	JIS K 2275	0.84
灰分	質量分率%	JIS K 2272	5.81
塩素	質量分率%	JIS K 2170 附属書 A	0.01 未満
総発熱量	MJ/kg	JIS K 2279	27.66
油脂分	質量分率%	JIS K 2171 附属書 A	10.3
メタノール	質量分率%	HS-GC	22
ナトリウム+カリウム	質量分率%	ICP	1.7

5-2-2 模擬溶液の調製

副生グリセリン類の実サンプルは、BDF 製造ロットによって構成成分や性状が異なる。これは、BDF 製造事業所では廃棄物である廃食油を原料にしているためであり、完全に揃えることは難しい。そのため、実サンプルを使用した試験では、踏み込んだ考察の妨げになると予想された。そこで、2015 年 8 月 19 日にフジヤマクリーン殿でサンプリングした副生グリセリン類の TG 分析結果から構成成分を仮定し、シンプルな組成の模擬溶液を調製し試験に用いた。TG 測定結果より、30～150 °C の重量減少をメタノール、150～400 °C の重量減少をグリセリン、400～1300 °C の重量減少をオレイン酸カリウムに因るものとして、各成分比 (wt%) をメタノール：グリセリン：オレイン酸カリウム = 15 : 65 : 20 とした。実サンプルには、水や FAME などが含まれるがここでは除いている。

5-2-3 クエン酸処理による相分離試験

模擬副生グリセリン類を用いた相分離試験方法を Fig. 5-3 に示す。また、実サンプルの副生グリセリン類を用いた相分離試験方法を Fig. 5-4 に示す。添加するクエン酸には、粉末のクエン酸または 3 mol/dm³ 水溶液を用いた。

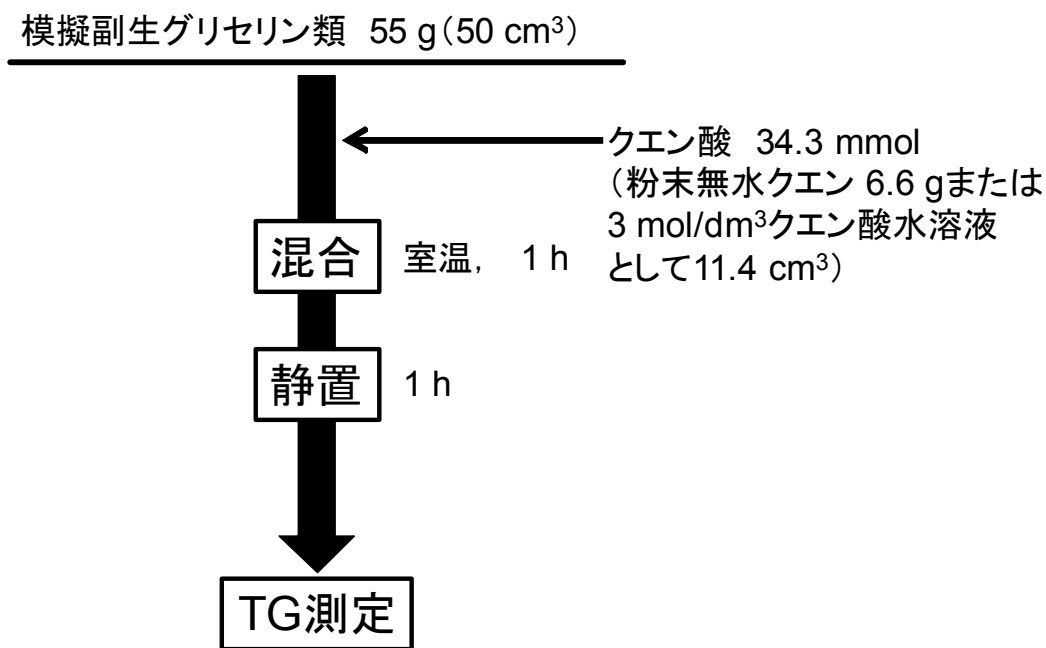


Fig. 5-3 模擬副生グリセリン類を用いた相分離試験手順

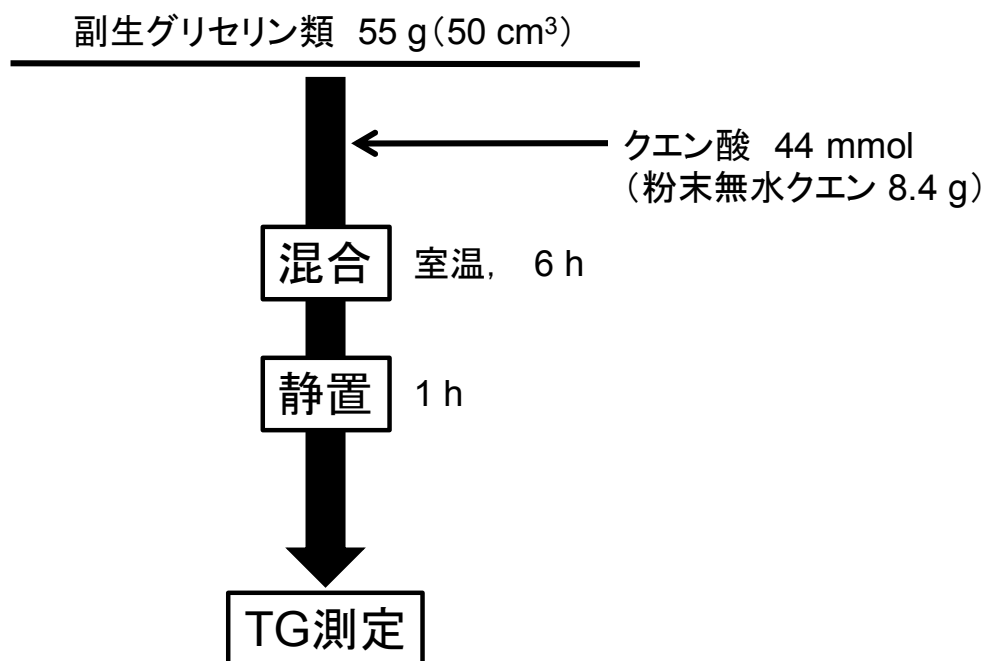


Fig. 5-4 副生グリセリン類 (実サンプル) を用いた相分離試験手順

5-2-4 相分離後試料の水洗と脱水

副生グリセリン類の酸処理により得られた上層回収物中からメタノールなどの親水性成分を取り除くために水洗を行った。水洗操作は、上層回収物と蒸留水を体積比で1:1となるように混合し、1 h 攪拌後、1 h 静置した。その後分液漏斗で水洗後の上層成分を回収した（水洗試料）。その後、加熱による脱水操作を行った。回収した上層成分をビーカーに入れ、オイルバス中で 115 °C で 1 h 攪拌後、室温まで冷却し脱水試料とした。

5-2-5 分 析

相分離した溶液について熱重量（TG）測定により成分量を推定した。TG 測定は（株）島津製作所製熱重量測定装置 TGA-50H 測定システムを用い、Table 5-2 の測定条件で行った。また、三菱化学（株）製電量滴定式水分測定装置 CA-21 により Table 5-3 に示す試薬を用いて水分量を測定した。

Table 5-2 TG 測定条件

項目	条件
装置	(株)島津製作所 熱重量測定装置 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 5-3 水分量測定条件

項目	条件
装置	三菱化学(株) 電量滴定式水分測定装置 CA-21
陰極試薬	三菱化学(株) アクアミクロン CXU
陽極試薬	三菱化学(株) アクアミクロン AX ナカライテスク (株) クロロホルム (純度 99%)

5-3 結果と考察

5-3-1 クエン酸による模擬副生グリセリン類の相分離試験

粉末のクエン酸, 3 mol/dm^3 クエン酸水溶液を用いて模擬副生グリセリン類の相分離試験を行ったときの静置後の各試料の写真を Fig. 5-5, 5-6 に示す。いずれも 2 相の液体に分離した。各相分離試験によって得られた上層回収物, 下層回収物量を Table 5-4 に示す。下層回収物量に注目すると粉末を用いた試験では水溶液を用いた場合よりも 5.01 g 削減することができた。また, 今回の試験で用いた模擬副生グリセリン類 55.0 g に含まれるオレイン酸カリウムは 11.0 g である。そのため, オレイン酸カリウム (CAS : 143-18-0, M.W.320.55 g/mol) が全てオレイン酸 (CAS : 112-80-1, M.W.282.46 g/mol) になったと仮定するとオレイン酸生成量は 9.69 g となる。この値に対し, 3 mol/dm^3 クエン酸水溶液処理により得られた上層回収量は推定したオレイン酸生成量と一致したが, 粉末を用いた試験で得られた上層回収量が 10.22 g と上回った。このことから, 粉末を用いた試験では上層回収物にオレイン酸以外の成分が含まれることが示唆された。

粉末のクエン酸, クエン酸水溶液を用いて相分離試験を行ったときの各上層回収物とオレイン酸の TG 曲線を Fig. 5-7 に示す。粉末, 水溶液どちらを相分離試験に用いた場合でもオレイン酸の TG 曲線と類似した重量変化を示し, 室温 ~400 °C までの重量減少が大きくなった。このことから, クエン酸処理においても酢酸処理と同様に燃料利用可能成分を回収できたと考えられる。一方, 30 ~150 °C での変化を詳しく見ると, クエン酸粉末を用いて得られた上層回収物は 2.63% の重量変化となり, クエン酸水溶液を用いて得られた上層回収物や試薬のオレイン酸よりも多かった。そこで, カールフィッシャー法で各上層回収物中の水分量を求めたところ, それぞれ 0.19% (水溶液), 0.46% (粉末) となり粉末による試験回収物の方が多いものの大きな差は見られなかった。このことから, 150 °C までの重量減少の差はメタノールに因るものと推定され, 粉末を用いた相分離試験では, メタノールが混入し上層回収量が増加したと推測された。



Fig. 5-5 粉末無水クエン酸を用いた相分離試験により得られた生成物の写真
(模擬副生グリセリン類)

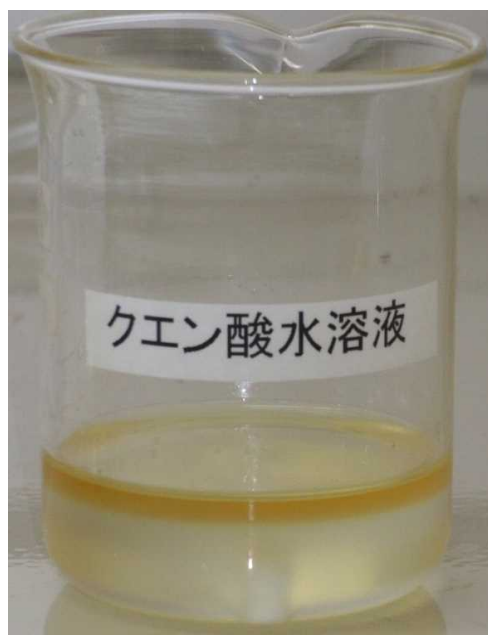


Fig. 5-6 3 mol/dm^3 クエン酸水溶液を用いた相分離試験により
得られた生成物の写真 (模擬副生グリセリン類)

Table 5-4 クエン酸水溶液を用いた相分離試験により得られた生成物の回収量

項目	粉末クエン酸添加	3 mol/dm ³ クエン酸 水溶液添加
上層回収物 (g)	10.22	9.69
下層回収物 (g)	49.41	54.42

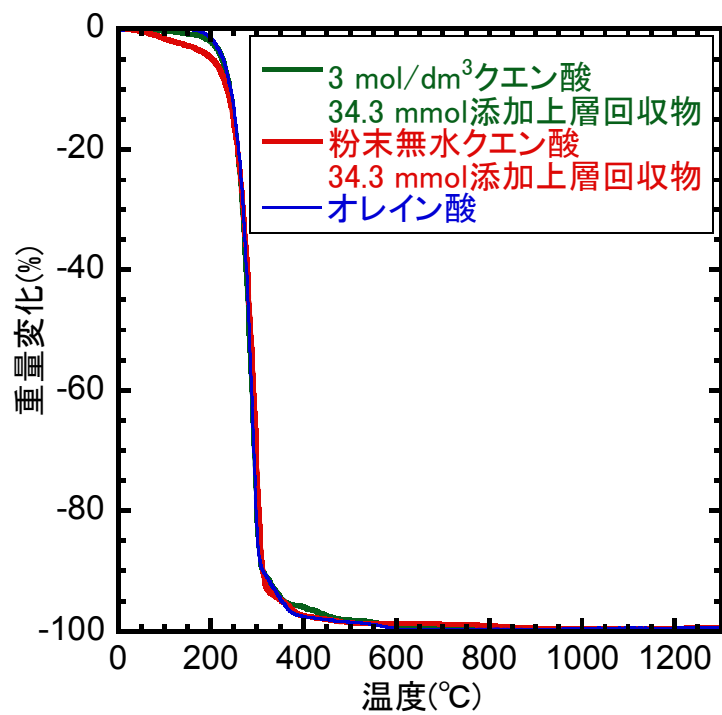


Fig. 5-7 各上層回収物とオレイン酸の TG 曲線

5-3-2 上層回収物の評価と水洗脱水処理

Table 5-5 に、粉末のクエン酸を用いて相分離試験を行い得られた上層回収物の、燃料としての評価結果を示す。水洗前試料には 1.2%のメタノールが含まれ、引火点が 40 °C未満と低かった。これは、再生重油に限らず燃料として利用する際に問題となり得る。そこで、5-2-4 項の手順で水洗と脱水操作を行った。なお、副生グリセリン類は水を加えると相溶するため水洗が不可能⁵⁾だが、酸処理により疎水性成分のみを回収することで水を加えても相分離することがこれまでに明らかにされている。

Fig. 5-8 に、粉末のクエン酸による相分離試験で得られた上層回収物（水洗前試料）とその水洗脱水試料の TG 曲線を示す。30～150 °Cまでの重量減少は、水洗前が 2.63%であるのに対し水洗後では 0.06%となり、水洗脱水によって低沸点成分が減少した。水洗後の試料についても燃料として評価したところ、引火点が 130 °C以上と大きく向上した。さらに Table 5-5 より、水洗前後における分析結果を比較するとメタノールが減少していることから、狙い通り水洗脱水工程により除去できたことがわかった。また、水洗と脱水操作によってナトリウム+カリウム、残留炭素分、水分も減少しており燃料としての質が向上したと言える。また、発熱量に関しても水洗後は 39.4 MJ/kg と増加し再生重油 JIS K 2170 の規格に近づいた。

Table 5-5 粉末のクエン酸による相分離試験で得られた上層回収物
(水洗前試料) とその水洗脱水試料の燃料としての評価

項目	試験方法	再生重油 JIS K 2170 2種	クエン酸処理による上層回収物 (水洗前)	クエン酸処理後の上層回収物を水洗脱水した試料
硫黄分 (質量%)	K 2541-6	1.0 以下	0.01 未満	0.01 未満
引火点 (°C)	K 2265-3	70 以上	40 未満	130 以上
密度 15 °C (g/cm ³)	K 2249-1		0.9077	0.9000
反応	K 2252		中性	中性
残留炭素分 (質量%)	K 2270		0.6	0.25
水分 (質量%)	K 2275	5.0 以下	1.00	0.4
灰分 (質量%)	K 2272	1.0 以下	0.01 未満	0.01 未満
塩素 (質量%)	K2170 附属書 A	0.1 以下	0.01 未満	0.01 未満
総発熱量 (MJ/kg)	K 2279	41.8 以上	37.9	39.4
メタノール (質量%)	HS-GC		1.2	0.01 未満
ナトリウム+カリウム (質量%)	ICP		0.04	0.02

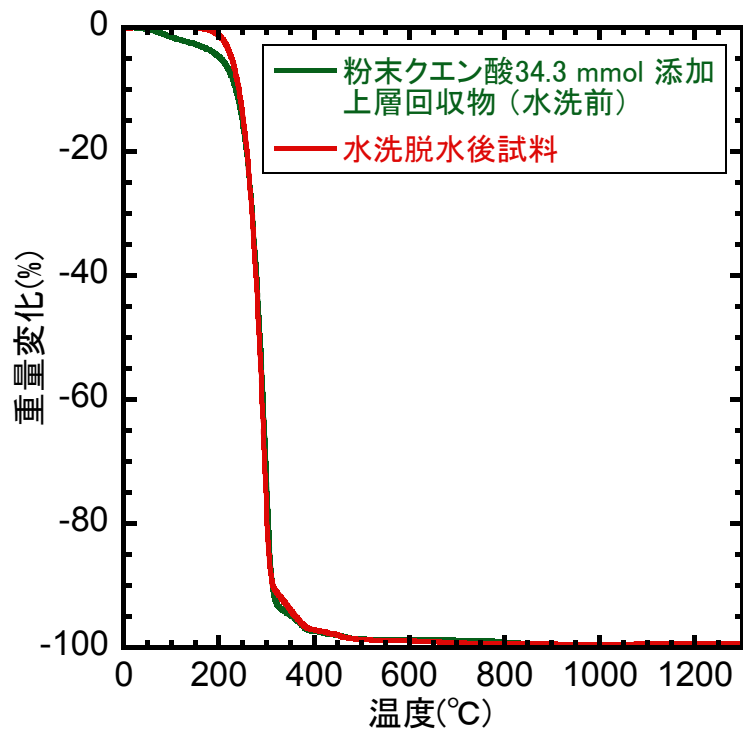


Fig. 5-8 粉末のクエン酸による相分離試験で得られた上層回収物 (水洗前試料) とその水洗脱水試料の TG 曲線

5-3-3 クエン酸による副生グリセリン類実サンプルの相分離試験

秋田県内の BDF 製造事業所において、BDF 製造に伴い排出された副生グリセリン類の実サンプルを用いて、クエン酸による相分離試験を行った。実サンプルには NPO 法人工房 JOY さあくる殿でサンプリングした試料を用いた (Table 5-1)。処理後の生成物 (静置後) の溶液の写真を Fig. 5-9 に示す。上層回収物として 27.43 g, 下層回収物として 36.09 g 得られ、酢酸処理の検討と同様⁵⁾廃食油から BDF 製造を行った際の副生グリセリン類の試験では上層回収物の比率が増加した。これは、エステル交換反応における未反応分のトリグリセライドなどが含まれるためと推測される。また、上層回収物から親水性成分を取り除くために上層回収物の一部を水洗、脱水した。水洗脱水操作前後の試料について、TG 測定を行った結果を Fig. 5-10 に示す。いずれも主な重量減少は 200~300 °C に起こり、高級脂肪酸が主成分であると推測される。また、いずれも 300~450 °C での重量減少も見られた。この温度域で分解・気化する化合物としてトリグリセライドが考えられることから、実サンプルにおいて模擬副生グリセリン類よりも上層回収量が増加したことと関連する結果となった。水洗脱水操作による変化として、30~150 °C の低温領域 (水洗脱水前 3.78%, 水洗脱水後 0.19%) と 500~1300 °C の高温領域 (水洗脱水前 4.69%, 水洗脱水後 2.10%) での差が明確に見られた。低温領域は、模擬溶液を用いた試験と同様、水やメタノール量の減少に因ると考えられる。一方高温領域の要因は触媒由来のカリウム塩などが除去されたためと推定される。

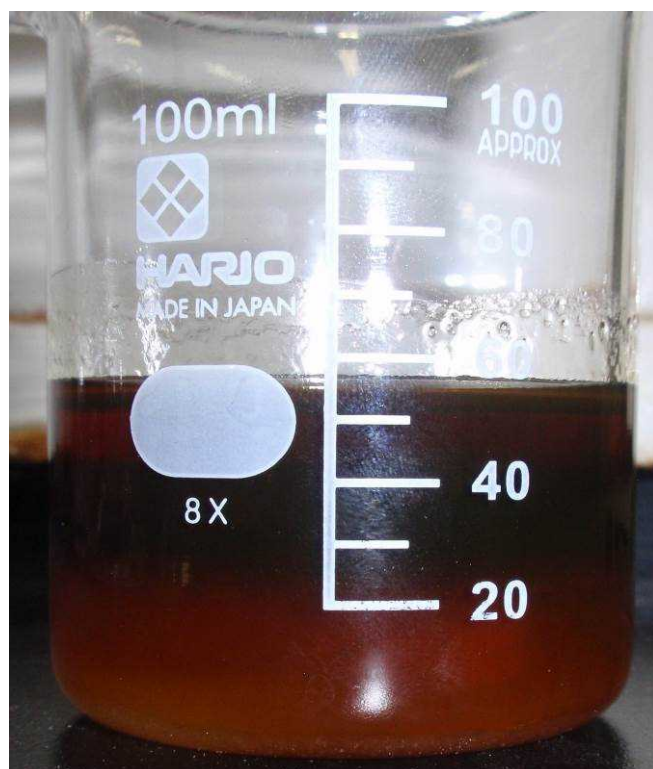


Fig. 5-9 副生グリセリン類の相分離試験により得られた生成物の写真
(粉末無水クエン酸)

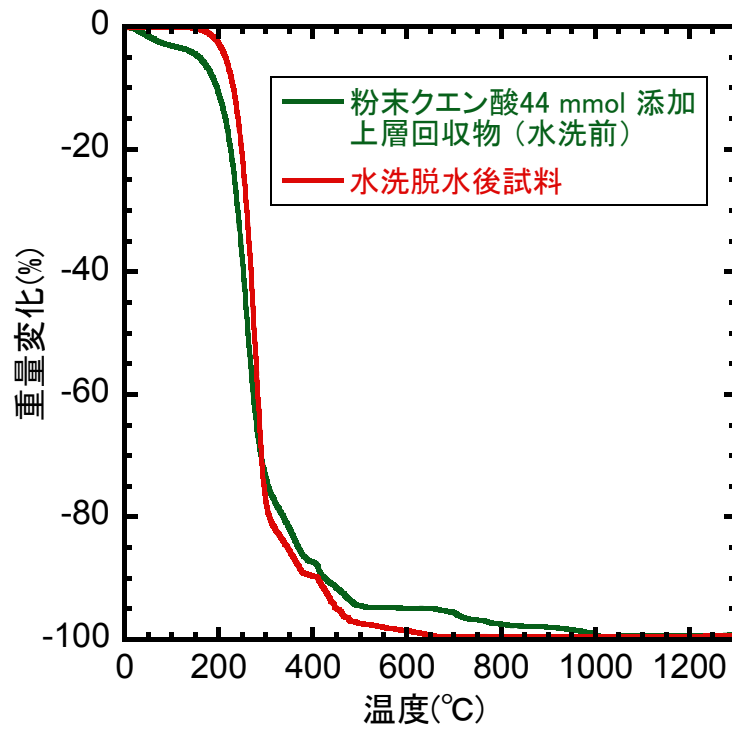


Fig. 5-10 副生グリセリン類の相分離試験で得られた上層回収物 (水洗前試料) とその水洗脱水試料の TG 曲線

5-3-4 上層回収物の水洗後静置時間を変えたときの水分量変化

これまでの検討により、模擬副生グリセリン類、副生グリセリン類実サンプルいずれにおいても、水洗脱水工程が燃料としての品質向上に寄与することが明らかになった。他方、脱水工程は加熱を要するため可能であれば省略するか、時間を短縮することが望ましい。そこで、水洗後の静置時間を長くすることで“水切り”が出来ないか検討した。副生グリセリン類実サンプルをクエン酸処理して得られた上層回収物を 5-2-4 項の工程で水洗し静置後、所定時間毎にサンプリングし、カールフィッシャー法により水分量を求め TG より重量変化を測定した。

Table 5-6 に各静置時間後試料の水分量を示す。静置 1 時間では 35.2%の水が含まれていた。この試料は脱水工程無しでは燃料として利用するのは不適であると考えられる。一方で、静置時間の増加に伴い水分量は低下し、24 時間では 4.51%となった。この値であれば、再生重油 (JIS K 2170)¹¹⁾バイオ再生重油 (JIS K 2171)¹²⁾2 種で規定された値 (5%以下) を満たす。さらに時間を置くと 36 時間で 1.15%、48 時間で 0.93%と減少し、JIS K 2170、JIS K 2171 の 1 種も満たした。Fig. 5-11 に各時間における試料の TG 曲線を示す。室温～150 °Cまでの重量減少に注目すると、水分量の変化に対応し 1～24 h までは 150 °C以下の領域に明瞭な変化が見られた。また、150 °C以上の重量減少の挙動は大きく変化しないことが確認できた。

Table 5-6 副生グリセリン類をクエン酸粉末により相分離させ得られた
上層回収物を水洗し各時間静置した後の水分量

静置時間 (h)	水分量 (%)
1	35.2
3	31.0
12	18.9
24	4.51
36	1.15
48	0.93

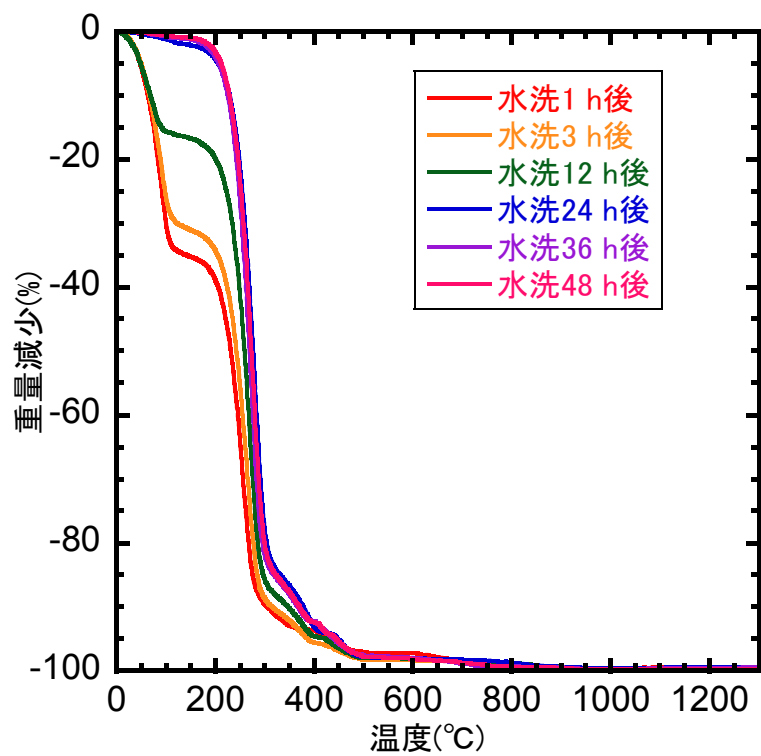


Fig. 5-11 副生グリセリン類をクエン酸粉末により相分離させ得られた上層回収物を水洗し各時間静置した後の TG 曲線

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 製造が行われていることを基に、より安定した操業とさらなる普及を目指し、BDF の分析および副生物の利活用に関する研究を行った。以下に得られた知見を示す。

1) BDF 製造状況調査および分析

秋田県内の BDF 事業所の幾つかでは、製造をを取りやめる例があるなど、普及の拡大に関しては停滞している様子もあるが、廃食油の回収は廃棄物削減に直結する側面も持つため重要であるとの声もあった。今年度サンプル提供頂いた 3 事業所では、昨年度までのデータを踏まえても大きな変化はなく BDF 品質はほぼ安定していた。また、エステル分が昨年より増加した事業所もあり、これは、廃食油の劣化が進んだ場合に含まれる遊離脂肪酸によって、触媒が中和に使われることでエステル交換反応が理想的に進行していないことが疑われたことから、触媒量を調整して頂いたことに因ると推定される。

2) 副生グリセリン類の分析

昨年度に引き続き、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 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 6 試料いずれに於いてもアルカリ性を示し、引火点は 40 °C 未満を示した。これは、メタノールやナトリウム、カリウムを一定量含むためと推測される。

3) 副生グリセリン類からの有用成分回収に関する検討

BDF 製造に伴う副生物として排出されている副生グリセリン類の利活用として、クエン酸処理による燃料利用可能な成分の回収を検討した。その結果、酢酸処理と同様、副生グリセリン類そのものよりも単位発熱量の多い疎水性成分が得られた。このとき、粉末のクエン酸を用いることで、親水性成分相の排出量を削減することが出来た。このことは、この親水性成分相を廃棄物として処理しなければならない場合、処理費の低減に直結する。また、化成品の原料

としてグリセリンを回収する場合においても、沸点に近い FAME とグリセリンを分離できることから、副生グリセリン類そのものからグリセリンを回収するよりも効率的であると推測される。

得られた疎水性成分を水洗，脱水することでメタノール量を低下させることが出来，引火点が高くなった。この処理によって単位発熱量も増加することから燃料としての品質向上に繋がったと言える。また，静置時間を長くすることで脱水工程を省いても水切りが可能なことも示唆された。本研究により得られた試料を実際に使用する際は，燃焼設備における安全性を検証する必要があるが，JIS K 2170，JIS K 2171 規格のスペックに近いものが得られたことから，さらなる実験や考察の蓄積により，廃棄物削減やバイオマスの有効利用の一助となる手法に発展することが期待される。

6-2 今後の方針

これまでの検討により，本研究に協力頂いている BDF 製造事業所では安定した品質で BDF が製造されていると見受けられることから，BDF 製造に伴う課題に注力することが望ましいと考えられる。BDF は再生可能エネルギーとして注目されているが，全国的に普及している水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを触媒として用いるアルカリ触媒法による BDF 製造では，グリセリンを主成分とする副生物が必ず排出される^{13, 14)}。その排出量は得られる BDF の 20%程度とされ，BDF 製造量の増加に伴い増えることから有効活用法の開発が世界的に求められている。そこで，複雑なシステムや専門的な設備を新たに構築しなくても，バイオマスの有効利用に繋がる手法を確立することが出来れば BDF の普及にも寄与すると期待され，以下に示す課題について検討することが望まれる。また，これまでに得られた成果も含めて，実験結果と考察は学会発表等により情報共有化を図る。

① 酢酸，クエン酸以外の酸性化合物を用いても Scheme 5-1 に類似した反応を引き起こすことができるか検討する。このとき，強酸性化合物を用いるとコスト面などのメリットだけではなく，危険性などのデメリットも付随すると考えられる。そのため，用いる酸の妥当性に関する検証も必要である。

② これまでに得られた知見から、酸処理により得られる疎水性成分の主成分は、BDF 製造時にけん化により生成した高級脂肪酸塩が、高級脂肪酸となり水溶性を失うことで濃縮されたものと考えられる。BDF 原料に用いた植物油由来であることから、この高級脂肪酸の直鎖炭素数は C18 が大部分であり、C12 未満はほとんど含まれないと予想されるが、不飽和結合を有すると考えられることから、FAME のように安定性の評価が望ましい。また、その他の基礎物性評価も幅広く実施する必要があると考えている。

③ 副生グリセリン類の酸処理では、加える酸のアルカリ塩（例えばクエン酸カリウム）の溶解度によって、固形沈殿物の生成が示唆されている。そのため、BDF 製造現場でこの手法を用いる際に配管のつまりなどを引き起こす可能性がある。多くのアルカリ塩は、水には溶けやすいため水洗することが単純な解決法になると予想されるが、洗浄液の処理が新たな課題となることも懸念されることから、溶解度を考慮した酸添加量の最適化が望まれる。

④ 本研究により提案する手法を応用する際は、BDF 製造時に加えた触媒量から、酸処理に必要な添加量を見積もることができる。ただし実際には、廃食油が原料であることに起因して取り扱い試料の成分を完全に把握することが難しいことから、過剰量の酸を用いる必要があると推定される。この点については、机上の計算だけでなく実装置での検証ができればと考えている。特に実サンプルでの検討においては、同時に製造される BDF 製造の状態や、廃食油回収および BDF 製造状況からの考察も必要になると予想される。

⑤ 酸処理後に回収される疎水性成分相は、水洗することで燃料として品質向上することがわかっている。一方で、水洗に伴い洗浄液が新たに発生する。この排出物はメタノールやアルカリ分を含むと予想されるが、環境低負荷型手法で処理することが好ましい。洗浄液を減らす検討か、適切な処理法の考案が求められる。

⑥ 副生グリセリン類の酸処理により得られる親水性成分相から、グリセリンを

分離回収する検討が望まれる。これまでに、グリセリンを原料とする化成品合成の研究が多く報告されていることから、これらの研究に繋げることが出来ると期待される。

これらの検討を重ねることで基礎的な知見を蓄積し、さらに現場での実証試験を行うことで、バイオマスを利用した新しいエネルギー資源となり得る燃料油を提案できると期待される。

7. 文 献

- 1) 鮫島正浩, バイオ液体燃料, (株) エヌ・ディー・エス, p.3 (2007).
- 2) 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).
- 3) 馬場俊秀, 宮地輝光, 触媒, **49**, p.280 (2007).
- 4) 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).
- 5) 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 (2016).
- 6) Y. Kusunoki, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Commun.*, **6**, 645 (2005).
- 7) 佐藤俊, 福岡徳馬, 羽部浩, BDF 副生グリセリンを原料とするグリセリン誘導体の製造および機能性化学品への応用, オレオサイエンス, **12**, p.203 (2012).
- 8) K. Omata, S. Izumi, T. Murayama, W. Ueda, *Catal. Today*, **201**, 7 (2013).
- 9) R.M.C. Dawson, D.C. Elliott, W.H. Elliott, K.M. Jones, *Data for Biochemical Research* 3d ed., Clarendon Press, Oxford, p.39(1986).
- 10) R.M.C. Dawson, D.C. Elliott, W.H. Elliott, K.M. Jones, *Data for Biochemical Research* 3d ed., Clarendon Press, Oxford, p.35(1986).
- 11) JIS K 2170 : 2013. 再生重油.
- 12) JIS K 2171 : 2013. バイオ再生重油.
- 13) 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).
- 14) 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).

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 29 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 洋一	横手市農林部 農業振興課 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理工学研究科 准教授
小笠原正剛	国立大学法人秋田大学大学院理工学研究科 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