

3 バイオディーゼル燃料の製造について

製造原理と一般的な製造方法

廃食用油からバイオディーゼル燃料を製造する原理は、エステル交換反応である。これは、廃食用油にメタノールを反応させることで、廃食用油の主成分であるトリグリセリドが低分子化され、粘度の低い脂肪酸メチルエステル（Fatty Acid Methyl Esters、FAME）へと変換され、副産物としてグリセリンが生成する。この FAME がバイオディーゼル燃料として得られることになる（図 3-1）。

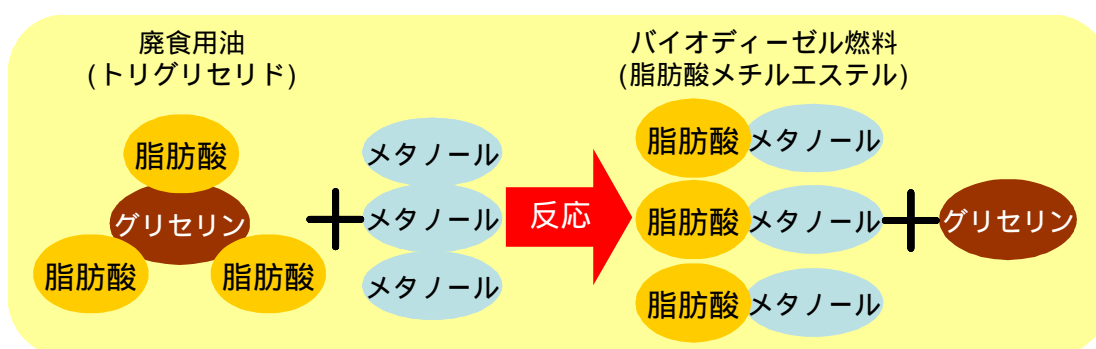


図 3-1 バイオディーゼル燃料が生成する反応のイメージ

理論的には、1つのトリグリセリドに対して、3つのメタノールを反応させるものであり、3つの FAME と、1つのグリセリンが生成され、ほぼ原料と同じ量の FAME が得られることになる。しかし、実際には、原料として廃食用油を用いた場合、原料中に遊離脂肪酸や水分といった不純物が含まれているため（図 3-2）エステル交換反応では原料と同じ量の FAME を得ることは難しいと考えられている¹⁰⁾。

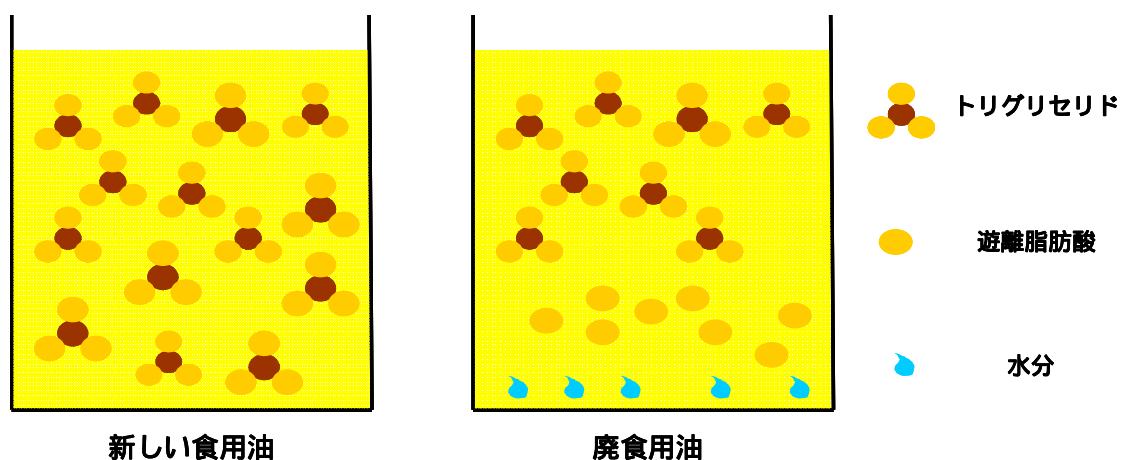


図 3-2 バイオディーゼル燃料の原料中に含まれている成分のイメージ

バイオディーゼル燃料を製造する技術は、アルカリ触媒法、酸触媒法、超臨界メタノール法など多岐にわたる方法が研究されているが、そのうち、現時点で工業プロセスとして実用化され、安価に製造できるプロセスは、アルカリ触媒法等の一部に限られており⁴⁾、アルカリ触媒法以外の詳しい説明は、本手引きでは割愛する。

アルカリ触媒法は、アルカリ触媒として水酸化カリウム(KOH)や水酸化ナトリウム(NaOH)が用いられることが多い。このアルカリ触媒とメタノールを混合して、エステル交換反応を行ない、副生するグリセリンやアルカリ石けんを温水による湿式洗浄や活性白土やイオン交換樹脂などを用いた乾式吸着処理等で分離除去して、FAMEの精製を行なう方法である。

市販やリースされている製造装置のほとんどが湿式によるアルカリ触媒法である。最近では乾式タイプの装置を販売しているメーカーもあるが、乾式については、燃料に残留するメタノールを完全には除去できない場合もあることに留意する必要がある。一般的な湿式による製造工程を下の図 3-3 に示している。



図 3-3 バイオディーゼル燃料の一般的な製造工程

アルカリ触媒をメタノールに完全に溶解させ、これを 60 程度に温めておいた原料に加えて、1 時間ほど攪拌反応させる。しばらくすると、グリセリンが生成する(反応工程)。グリセリン(写真中の黒い部分)は、比重が大きく下の方に分離するため、24 時間以上の静置分離または短時間の遠心分離で除去する。粗製した FAME(写真中の黄色の部分)には、触媒やメタノール、グリセリンといった不純物が残留しているため、60~70 程度の温水で洗浄を行う(洗浄工程)。続いて、洗浄で用いた水分を除去するため、減圧または加熱を行う(脱水工程)。最後に、大気中の水分が溶け込まないように放冷した後、1~3 μ m のフィルターで固形物などをろ過して、燃料として使用する。



原料の確認について

(1) 回収する廃食用油の種類の確認

バイオディーゼル燃料の性状は、原料油脂の性状に強く影響を受ける。このため、原料となる廃食用油を回収する場合は、回収する予定の事業所で調理等に使用されている食用油の種類（通常は製品のスチール缶のラベルに記載、図 3-4）や使用頻度、調理している飲食物の種類等について、回収を開始する前に一度聞き取りを行う。様々な種類が混合してわからない場合は、常温で固体状になっているものを冬場 사용하지 ないなどの工夫が必要である。

ラベル記載の一例

品名	食用調合油
原材料名	食用大豆油・食用なたね油
内容量	16.5kg
賞味期限	ラベル下部に記載してあります。
保存方法	直射日光を避け、常温の暗いところで保存して下さい。
販売者	株式会社 〒 - 長崎県 市 町 -

図 3-4 食用油の種類の確認方法

(2) 回収した廃食用油の性状の確認

廃食用油には遊離脂肪酸と言われる不純物が存在し、反応が阻害される要因となっている。一般的な製造方法として普及しているアルカリ触媒法によるエステル交換反応では、遊離脂肪酸の量が約 2%、つまり、酸価が約 4～5 までの油が利用できるとされている¹⁰⁾。したがって、回収した油の酸価を把握する必要がある。酸価を把握する方法としては、化学分析による方法と市販の試験紙（図 3-5）を用いる方法がある。製造の現場では、市販の試験紙を用いて確認されていることが多い。



図 3-5 市販されている加熱油脂劣化度判定試験紙
（株式会社Jオイルミルズ製）

市販の試験紙は大まかな値を把握する場合に使うことができるが、あくまで簡易的なものであり、化学分析による値に比べてやや高い値を示す傾向(図 3-6)があるので、結果については目安程度に使うなどの注意が必要である。

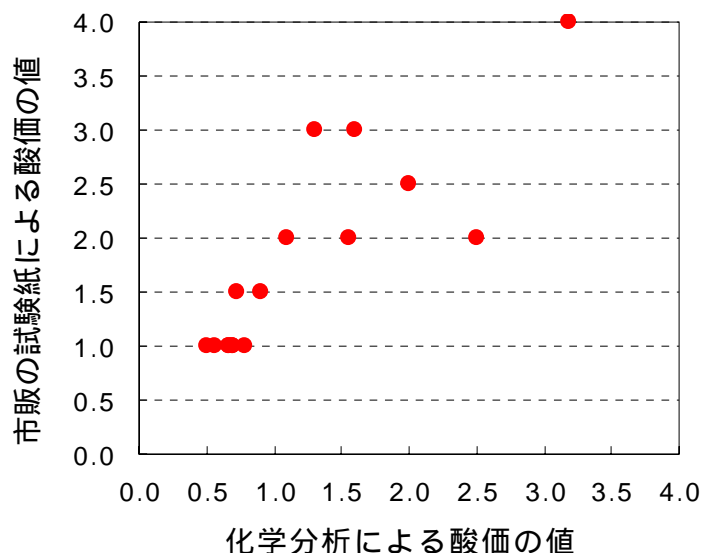


図 3-6 廃食用油の酸価の確認方法の比較

(3) 廃食用油の性状の状況

食用油は、家庭や飲食店などの事業所のどちらも揚げ物や天ぷら用の油として使用されていると思われるが、一般的に事業系廃食用油よりも家庭系廃食用油のほうが、汚れの程度は低い、つまり酸価の値は低いものと考えられている。

実際に排出される廃食用油を調べてみたところ、家庭系廃食用油のほうが酸価の値がやはり低い傾向にあることがわかったが、事業系廃食用油については、回収先によって大きく異なっていた(表 3-1)。

表 3-1 実際に排出される廃食用油の性状

測定試料	測定 試料数	酸価 (平均値)	ヨウ素価 (平均値)	
家庭系廃食用油	1世帯分	10	0.35	97
	拠点回収分	7	0.90	112
事業系廃食用油	給食施設	2	0.30	124
	飲食店	3	4.55	115

京都市では、廃食用油の受入基準を独自に設けており、酸価は 5.0mg-KOH/g 以下、ヨウ素価は 120 以下が望ましいとされている。



製造工程上の留意点について

熊本県立大学環境共生学部の篠原亮太教授、中村仁美研究員を招聘して、熊本県での豊富な経験を基に、本研究会では製造工程に関するアドバイスを受けた¹¹⁾。

(1) 原料

廃食用油

- ・ 廃食用油の均一化を図るため、大きなタンクに一度集める。
- ・ 天かすなどの反応を妨害する成分を沈殿させて、上澄みの部分を用いる。
- ・ 常温で固まっている油（パーム油、動物油など）の冬場の使用を控える。
- ・ 装置には十分濾しながら投入する。

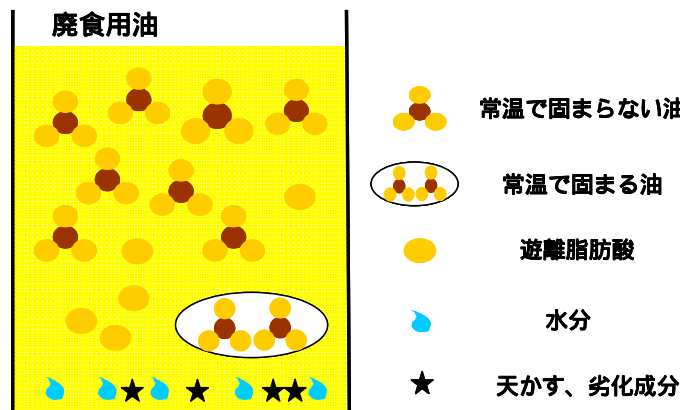


図 3-7 廃食用油の状態のイメージ

アルカリ触媒

- ・ 水酸化カリウム（苛性カリ）と水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）は、全く別物ということを知る。
- ・ 紙袋入りの工業用の触媒をしている場合は、ポリ容器等に密閉して保存する。
- ・ 触媒は強アルカリ性で、皮膚に付着すると危険なので、防護眼鏡や手袋を着用し、身体に付着したら、直ちに水洗い等により除去する。
- ・ 必要な触媒の量は廃食用油によって異なるため、その必要量を化学的な簡易検査で求める。
- ・ 遊離脂肪酸は触媒と反応して石けんをつくるため、触媒の量が不足することになる。



図 3-8 アルカリ触媒の劣化イメージ



アルカリ触媒必要量の簡易検査(水酸化カリウムの場合)

適正な触媒の量は、原料の廃食用油の状態によって変わるので、次に示すような検査を実施することで、必要な量を求めることができる。

準備するもの

- ・1%アルコール性水酸化カリウム溶液
水酸化カリウム 1 g を正確に測って、メタノール 100 mL に溶かす。
- ・1%フェノールフタレイン溶液
- ・メタノール
- ・シリンジ (1 mL、5 mL、10 mL)
- ・透明ポリボトル (中の色の変化が確認できるもの)
- ・白いポリボトル (試薬保管用)



滴定の手順

(1) 0.1%水酸化カリウム/メタノール溶液をつくる。

1 mL シリンジ (針なし) で、1%水酸化カリウム/メタノール溶液を 1 mL とり、清浄な白いポリボトルに入れる。 溶液の取扱いには十分ご注意ください。

10 mL シリンジ (針なし) で、メタノールを 9 mL とり、同じポリボトルに入れて、よく振り混ぜる。(古いアルカリ溶液は、空気中の二酸化炭素を徐々に吸収してアルカリとして作用しなくなるので注意する)

(2) 廃食用油の滴定を行う。

(1) で使用したものは別の、清浄で透明なポリボトルを用意し、10 mL シリンジ (針なし) でメタノール 10 mL を入れる。

スポイトでフェノールフタレイン溶液を 3 滴、同じポリボトルに入れる。

(1) で使用したものは別の、1 mL シリンジ (針なし) で、廃食用油 1 mL を同じポリボトルに入れ、よく振り混ぜる。

5 mL シリンジ (針あり) で、(1) でつくった 0.1%水酸化カリウム/メタノール溶液を、5 mL はかりとる。 針の取扱いには十分ご注意ください。

ポリボトルに、0.1%水酸化カリウム/メタノール溶液を滴下し、よく振り混ぜる。

微紅色が約 30 秒、消えなくなるまで続ける。

微紅色が 30 秒続いたところ (終点) で、5 mL シリンジの目盛りを読み取り、記録表に記入する。

色を見るときは、振り混ぜて少し待った方(油の粒が沈むまで)が色を判断しやすい。

(3) 必要な触媒量の計算を行う。

滴定を開始したときの目盛りの値から、滴定が終了した目盛りの値を引く。その値が廃食用油 1L 中の不純物を中和するために必要な触媒(水酸化カリウム)の g 数になる。

滋賀県立大学の山根浩二教授によると、滴定の値に 9g を足した量が、その廃食用油 1L からバイオディーゼル燃料を製造するために必要な触媒(水酸化カリウム)の g 数とされている。

滴 定 記 録 表 (例)

試料の内容	開始 目盛 (ml)	終点 目盛 (ml)	滴定量(ml) = 廃食用油 1L の不純物を中和するために必要な触媒の g 数	滴定量 + 9 = 廃食用油 1L からバイオディーゼル燃料を製造するのに必要な触媒(水酸化カリウム)の g 数
(例) 月 日 製造原料	5.0	3.0	2.0	11.0

(例) 廃食用油 100 リットルからバイオディーゼル燃料を製造する場合、
原料とする廃食用油の滴定量が上の記録表の例のように、2.0ml だったとすると、

$$\begin{aligned} (\text{必要な触媒の量}) &= (\text{滴定量} + 9) \times (\text{原料の量(リットル)}) \\ &= (2.0 + 9) \times 100 \\ &= 1,100\text{g} (1.1\text{kg}) \end{aligned}$$

(2) 反応工程

バイオディーゼル燃料の純度に関わる重要な工程である。

関係する品質項目	FAME、グリセリド類、密度、動粘度
製造条件	反応時間、反応温度、メタノール量、触媒量、攪拌力
<p>(製造工程の検討事項)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 反応時間は 60 分程度とする。 ・ 反応温度は 62 まで上げる。(メタノールの沸点は 64.7) ・ メタノール量は減らさない(100 L に対して 20L 程度) ・ 触媒(水酸化カリウム)は一定量ではなく、廃食用油に対する必要量を調べる ・ 攪拌はしっかりと行なう。 	

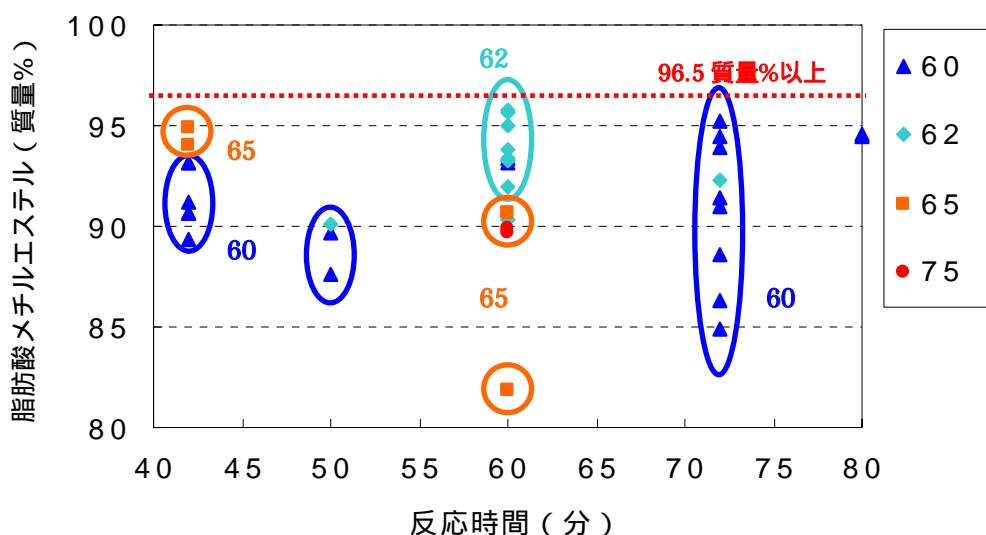


図 3-9 反応時間、反応温度と脂肪酸メチルエステルの関係

反応温度 60 で、40～50 分間の反応をさせた場合、FAME は 90%前後となっている。同じ 60 でも反応時間を長くすると、FAME の分解が起きているようで、FAME の値にバラツキが見られた。62、60 分間の反応では 95%前後となっていた。反応温度を 65 に高めると、うまくいく場合もあるが、メタノールが揮発しやすいため、やはり反応時間は 60 分、反応温度は 62 くらいが最適であることが実際のデータでも示唆された(図 3-9)。

(3) 洗浄工程

関係する品質項目	遊離グリセリン、モノグリセリド、ジグリセリド、メタノール
製造条件	分離方法、洗浄方法、洗浄回数
(製造工程の検討事項)	
<ul style="list-style-type: none"> ・ FAME とグリセリンの分離境界線がはっきりしなければ、なるべく捨てる。 ・ 静置時間を長くする 	

(4) 脱水工程

関係する品質項目	水分、酸価
製造条件	加熱時間、加熱温度
(製造工程の検討事項)	
<ul style="list-style-type: none"> ・ 加熱脱水時は強攪拌する。 ・ 装置のフタは開けておく。 ・ 時間 120 分、温度は 120 を上限として検討する。 長時間の加熱は酸価の上昇の原因となるので、注意を要する。 	

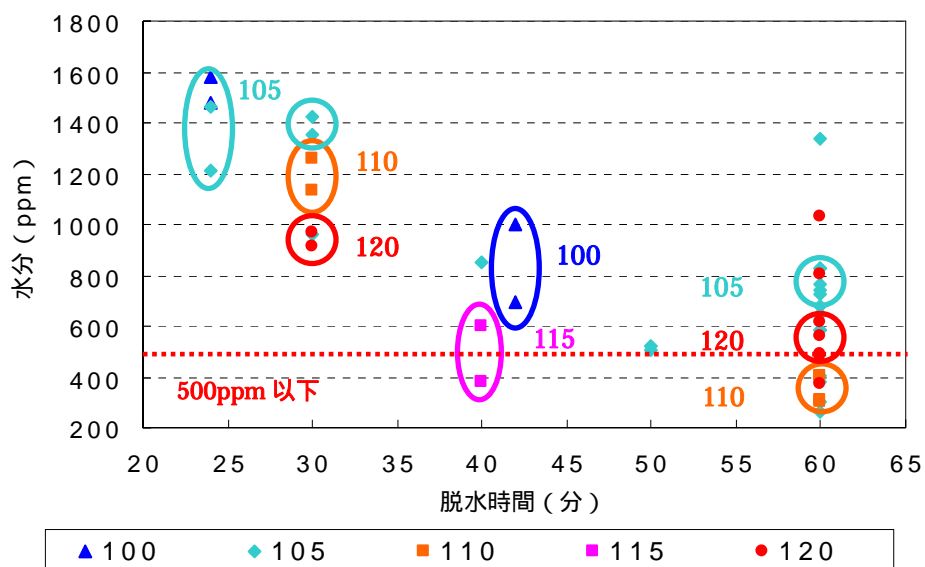


図 3-10 脱水温度、時間と水分の関係

30 分以下の脱水で水分が 1000ppm 以上、40 分以上で 400 ~ 1000ppm となっていた。105 ~ 120 の加熱温度による 60 分の脱水で、300 ~ 800ppm まで下がっている (図 3-10) ので、これからも時間 120 分、温度は 120 を上限として、所有している製造装置の特性を把握しながら検討する必要がある。

グリセリン等の処理について

バイオディーゼル燃料を製造するにあたっては、精製過程で副産物としてグリセリンが発生する。その有効利用については堆肥との混合が挙げられる（図 3-11）。

本センターで実施した研究「廃食油を利用した環境にやさしいBDFの生産と使用」の研究報告書（環境保健研究センターのホームページに掲載）においても、既に報告しているが、研究で協力を頂いた事業所が実施している家畜排泄物等を原料とした堆肥化事業に関連して、グリセリン及び排水を堆肥と混合し、その有効性を確認した。事業所が堆肥化した製品の成分分析を実施した結果、従前の堆肥に比べ栄養補助成分の1つであるカリウム値が上昇するなど副産物を有効利用することができることも確認されている¹²⁾。



図 3-11 グリセリン及び排水の堆肥への混合の様子

近年ではグリセリンを燃料として使用するボイラーも開発されるなど、堆肥化以外の有効利用が全国各地で広がっている。その他に、排水は雑巾や紙切れに染み込ませて、回収用のポリタンクの清掃等に用いたり、市販の排水処理剤による処理や、中和などで適正に処理する必要がある。