

## バイオディーゼル燃料製造

### The Production of Bio-Diesel Fuel

地域研究交流センター

郷 龍夫、 本多 宗高

GO Tatsuo, HONDA Munetaka

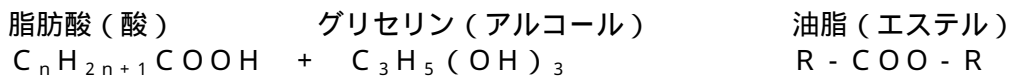
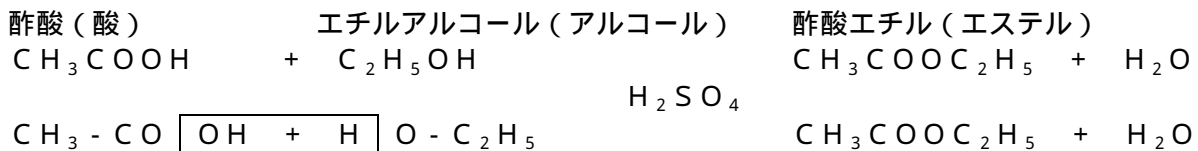
#### はじめに

冷凍食品の工場で大量に発生する廃食用油の有効利用が求められ、燃料や塗料、印刷用インキ原料としての利用を検討した。この工場から発生する廃食用油は大豆油由来の植物性で、量が纏まっており、かつ、品質的に比較的安定していることから、原料用として適している。この廃食用油の有効利用として、軽油代替燃料となるバイオディーゼル燃料BDFを試作した。しかしながら、歩留と精製を少々犠牲にすれば、各家庭でも簡単に製造できる。このような小ロット含めその製造と使用における問題点を紹介する。

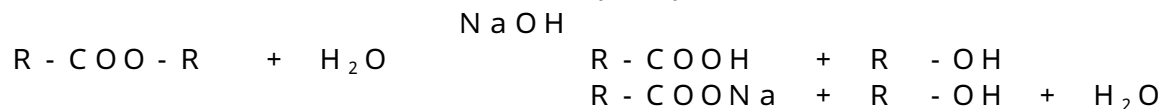
#### 石鹸とバイオディーゼル燃料

従来、各家庭で生じる廃食用油の有効利用として、石鹸の製造がある。バイオディーゼル燃料の原料も、同じように廃食用油と苛性ソーダを用いるが、水の代わりに廃食用油の容量の2割程度のメチルアルコールを必要とするところが異なる。この石鹸の製造法と対比して、バイオディーゼル燃料の製造法を説明する。

まず、原料となる大豆油等の植物性油脂であるが、油脂とは脂肪酸とグリセリンのエステルのことである。ここでエステルとは酸とアルコールの脱水縮合物である。例えば、酸である酢酸とエチルアルコールを、濃硫酸を触媒として脱水縮合させると、パイナップルやバナナの果実臭のする良い香りの酢酸エチルが生成する。これは人工香料としても用いられるが、これがエステルである。

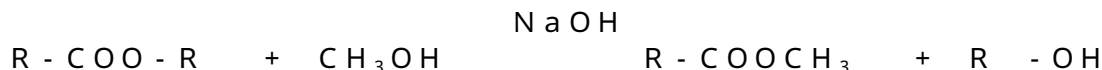


鹸化とは、エステル (酸とアルコールの脱水縮合物) がアルカリの作用で加水分解されて、アルコールと酸のアルカリ塩となる反応である。(注1)



油脂に水と苛性ソーダを加えると鹸化して、石鹸となる。この反応は常温では非常に時間が掛かるので、加熱する。さらに飽和食塩水を加え、塩析することで、生成したグリセリンや不純物除去、純度を高めた石鹸にすることができる。

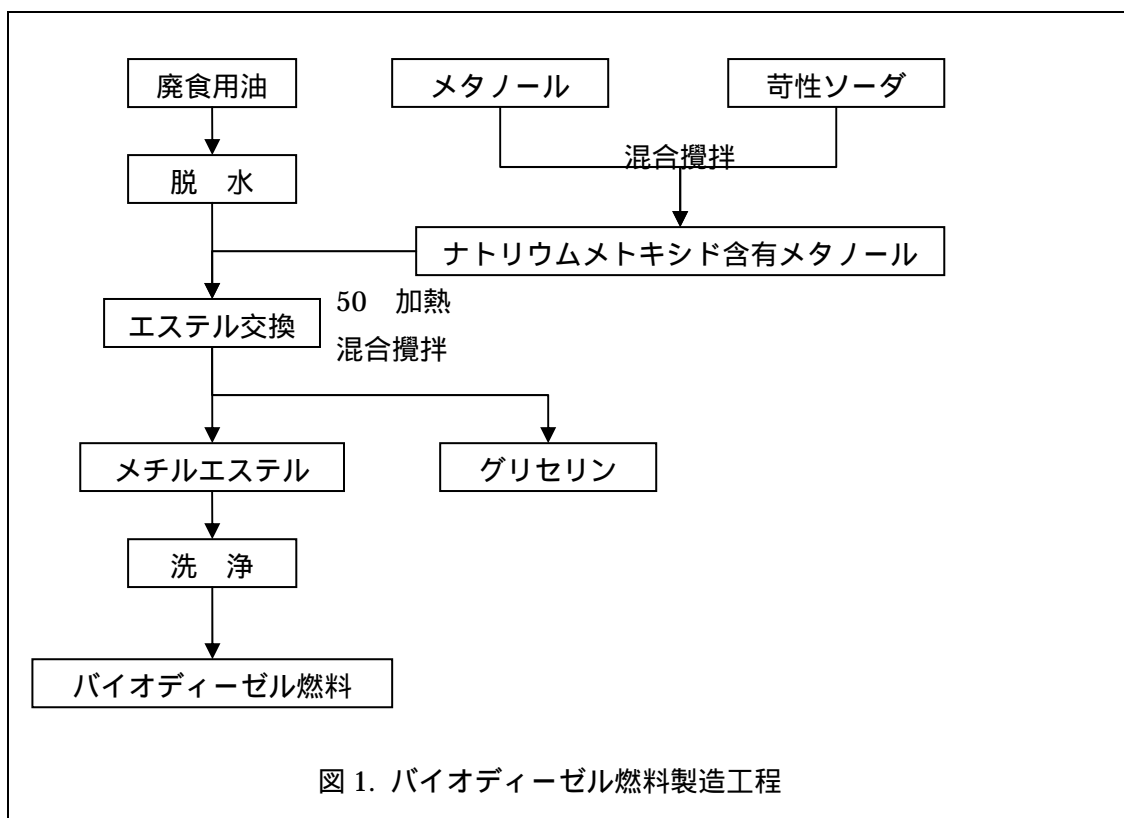
一方、バイオディーゼル燃料の製造は、苛性ソーダを触媒として、油脂の脂肪酸とグリセリンの結合からなるエステル (トリグリセリド) を、脂肪酸とメタノールのエステルに変換すること (エステル交換反応) である。生成したグリセリンは沈殿し、二層に別れる。(注1)



このとき、廃食用油中に水分があったり、苛性ソーダは潮解し易いのでこれにより水分が混入すると、鹸化反応により石鹸を生じ、反応を阻害する。反応は、メタノールの蒸発を防ぐため、その沸点65以下で行う。

### バイオディーゼル燃料の製造

廃食用油を原料とした製造法を図1に示す。



#### 1) 脱水

廃大豆油は濾布で濾過し、懸濁物を除去した後、100℃、1h加熱し脱水する。

廃大豆油には遊離脂肪酸が含まれているので、これに苛性ソーダを加えると、鹸化して石鹸ができる。そこで、まずこれを前処理によりエステル化する。

廃大豆油を50℃以下に放冷した後、廃大豆油1000ml基準で、メチルアルコール50mlを混合攪拌し、濃硫酸2mlを加え、遊離脂肪酸をエステル化する。濃硫酸はこの脱水縮合の触媒である。攪拌の程度は、メタノール(比重0.79)が大豆油(比重0.92)に比し軽いことから、これらが十分に混合する程度とする。

この前処理の後、エステル交換反応を行う。

#### 2) エステル交換

苛性ソーダ4gは吸湿しないように素早く秤量し、メタノール150ml中に投入し、これを強く攪拌する。これが完全に溶解するとナトリウムメトキシド含有メタノールとなる。(注2)

先の廃大豆油を50℃に維持しながら、このナトリウムメトキシド含有メタノール100mlを加え、混合攪拌することで、エステル交換反応を行う。3h後、反応が平衡に達したら、攪拌を停止し静置すると、上部に明るい小麦色のメチルエステル、下部に茶色のグリセリンの二層に別れるので、逆反応を抑えるため、茶色のグリセリンを除去する。グリセリンは、本来、無色透明の糖蜜状液体であるが、ここでは不純分を含むため、焦げ茶色を呈することが多い。

小麦色のメチルエステルには、残りのナトリウムメトキシド含有メタノール50mlを再度加えて、1h程度混合攪拌し、反応の転化率を上げる。この後、数時間、放冷静置した後、完全にグリセリンを除去する。これにより、グリセリンが140ml程度得られる。(注2)

注2)

廃食用油の定量分析と原料配合

上記の原料配合は、廃大豆油に対しての目安について示したものであって、正確には、廃食用油を以下の滴定により定量評価した後に決めるべきものである。

酸価

酸価とは、原料油脂を中和するのに要する苛性カリの割合[mg/g]である。

油脂には遊離脂肪酸が含まれているが、酸価はこの油脂中の遊離脂肪酸を示すものと考えてよい。

鹼化価

鹼化価とは、原料油脂中のエステルの鹼化および遊離酸の中和に要する苛性カリの割合[mg/g]である。

エステル価

エステル価とは、原料油脂中に含有するエステルを鹼化するのに要する苛性カリの割合[mg/g]である。すなわち、

$$(\text{エステル価}) = (\text{鹼化価}) - (\text{酸価})$$

製造工程は、この滴定の順序と同じである。メタノールはこの量論比より過剰に加え、エステル交換の反応率を上げる。グリセリンを分離除去した後、メタノールの沸点の65℃以上で加熱凝縮すれば、当然、この過剰分は回収できる。

この他、油脂の性状を示す重要な指標に沃素価がある。これは油脂中の不飽和脂肪酸の量を示す指標である。

3) 洗浄

グリセリンを除いたメチルエステルを、多量の弱酸性の水と混合攪拌し洗浄する。これにより過剰の苛性ソーダを中和し、石鹼等の塩類も除去する。静置し水を除去後、再度、多量の水で水洗し、メチルエステルを中性にする。水を静置分離後、メチルエステルを加熱乾燥する。バイオディーゼル燃料とする。

メチルエステルの洗浄が不十分で、酸性あるいは塩類が残っていると金属への腐食性があり、アルカリ性あるいは水分が残っていると1ヶ月以上の長期の保管では澱を生じる。

4) バイオディーゼル燃料

結局、廃大豆油からメチルエステル1000ml弱が得られる。

このメチルエステルの性状は、酸価1.0[mg/g]、鹼化価190[mg/g]、沃素価110[g/100g]程度であった。

食品工場からの廃食用油は比較的に品質が安定していることから、バイオディーゼル燃料だけでなく、塗料や印刷インキ原料としても使用できる可能性がある。

製造の要点は、鹼化反応を抑えることにある。すなわち、廃食用油から水分を充分取り除くことと苛性ソーダの吸湿を防ぐことにある。

装置

製造工程から分かる通り、メチルエステルの生成には、ビーカーとそれを一定温度に保持できるヒーターと攪拌器があればよい。さらに、この場合には、生成物は分離するための分液漏斗があれば都合がよい。

実験で使用した反応装置を図2に示す。

攪拌器の付いたSUS反応器の内部液温を熱電対で測温し、容器加熱ヒーターを温調器で制御できるようにしたものである。メタノールガスが出るので排気管により室外排出とした。排気管の反応器出口の一部を金属製とし水冷することで凝縮器とすれば、メタノールも回収できる。

水洗もこの反応器で行うと、水分が混入する恐れがあるので、これは別途行った。



図2 反応装置

保存容器はFRP（不飽和ポリエステル）でほとんど影響なく使用できるので、大型容器でも既製品が使い安価である。ポリエチレン容器は2、3年で膨潤による変形が顕著になるが、使えないほどではない。

#### 原料費

設備費や労務費の見積りをしていないので製造原価は算出できないが、この実験で得られたバイオディーゼル燃料BDF 1リッター当たりの主原料費のみを以下に示す。なお、代替対象となる軽油価格（税込）は、現在、110 ¥ / ㍓である。（注3）

	原単位	単価	金額
廃大豆油（比重0.92）	1.05 ㍓	0 ¥ / ㍓	0 ¥
メタノール（比重0.79）	0.167 kg	90 ¥ / kg	15 ¥
苛性ソーダ	0.004 kg	60 ¥ / kg	0.2 ¥
硫酸（比重1.84）	0.004 kg	90 ¥ / kg	0.4 ¥
<b>BDF</b>			<b>15.6 ¥ / ㍓</b>

#### バイオディーゼル燃料の特徴

バイオディーゼル燃料BDFは、軽油とほぼ同じ発熱量を持つので、潤滑性の高い軽油代替燃料として使用できる。流動点も軽油1号（-2.5）程度は充分確保できるので、寒冷地でなければ問題はない。軽油（硫黄0.05%以下）と違い硫黄分がないので、排気ガス中にSOXはない。

食品工場から数十トンと纏まって発生する廃食用油の有効利用の方法としては、製造方法も簡単であり、よい方法である。

#### 問題点

この使用に際し問題となるのは、品質の安定性であって、製造工程から分かるように、原料配合が悪く、かつ、洗浄の程度が悪いと、数ヶ月の長期の保管において酸化反応による澱を生じることである。これはフィルターが目詰まりを起こし、トラブルの原因となる。

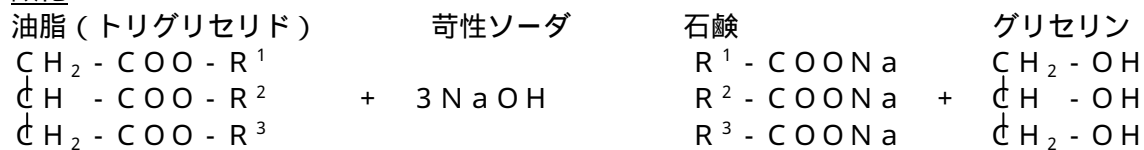
軽油とはいかなる割合でも混合することができるので、厳寒期や寒冷地においては、低流動点の軽油と混ぜることで使用することができる。しかし、軽油との混合燃料は、これを販売しようとする、軽油取引税の32 ¥ / ㍓が掛かり（注3）、BDFのメリットを失ってしまう。

各家庭で発生する廃食用油の有効利用として、石鹸を作る方法がある。しかし、廃食用油を全て石鹸にすると、各家庭では使いきれないほどの量となる。また、廃食用油を石鹸としてもう一度機能させることはよいことであるが、結局、BODとして排出されるのであるから、排水中の汚濁負荷量を下げることには繋がらない。一方、カーボンニュートラルの資源としてBDFは最大限有効に機能することになるが、原料としては少なすぎる。ディーゼル車を持っていれば、その軽油タンクに追加して使うか、200 ㍓程度の家庭用灯油タンクがあれば、それに追加して使う程度である。BDFの製造が簡単とは言え、ここまでする人はまずいないので、一般家庭の廃食用油の有効利用はその収集が最も隘路となる。

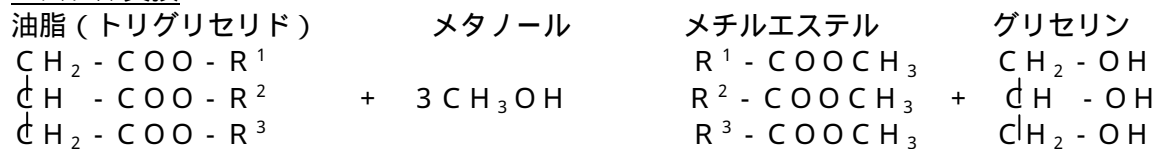
注1)

油脂の鹼化とメタノールによるエステル交換反応の反応式を、もう少し詳しく以下に示す。

鹼化



エステル交換



ここで、飽和脂肪酸 R - COOHでは、R - はアルキル基で、C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> - で表される。

注3)

軽油の税込み小売価格は以下からなる。

軽油税込価格 = (製品価格) × (1 + 消費税率 0.05) + (軽油取引税 32.1 ¥ / ㍓)

謝辞

反応装置および器具類は石崎産業株式会社より提供して頂いた。

参考文献

北川ら： 化学工学，70(8)，399 - 402 (2006)

