

動物油脂含有廃食用油を原料としたバイオディーゼル燃料製造 に関する研究

伊藤 拓哉*

Study on Biodiesel Production from Waste Cooking Oils Containing Animal Fats

Takuya ITO*

ABSTRACT : Recently, biodiesel has attracted attention as a possible petroleum substitute. Biodiesel is an alternate diesel fuel formed from triacylglycerols, which are the principal ingredient of oils and fats. However, in Japan, there is not enough land space to cultivate the raw materials for such oils and fats, and most imported oils and fats are used for food purposes, such as cooking oil. Furthermore, most of the waste cooking oils includes animal fats which contain long-chain saturated compounds and free fatty acids. The former has a high freezing point and the latter forms a soap with the alkali catalyst used in biodiesel production, reducing the yield. The biodiesel production from the waste cooking oil was examined. As a result, it was clarified that ion-exchange resin two step method is suitable for waste oil with little animal fats, and the pyrolysis method is suitable for waste oil with much animal fats.

Keywords : biodiesel, animal fats, waste cooking oils, ion-exchange resin, pyrolysis

(Received September 20, 2013)

1. はじめに

現在、世界の一次エネルギー需要の約33%を石油が担っている。2012年の石油需要は世界で 89.7×10^6 bbl/day (1 bbl \approx 159 L)であるが、国際エネルギー機関の試算では今後、中国やアジアのエネルギー需要が経済成長にともなって増加すると予想しており、2017年の石油需要は2012年くらべ7.0%増加し、 95.7×10^6 bbl/dayとなる見込みである。その一方で、可採年数は約59年と枯渇が危惧されている¹⁾。これを多量に消費する内燃機関には軽質な液体燃料が必要であり、既存の内燃機関に使用可能な石油代替燃料の開発が急務となっている。また、石油は二次エネルギー変換時に酸性雨の原因となる硫酸酸化物(SO_x)や地球温暖化の原因となる二酸化炭素(CO₂)を排出することが問題である^{2,3)}。以上より、サルファーフリーかつカーボンニュートラルな石油代替燃料が求めら

れている。

これらの条件を満たす石油代替燃料として、バイオディーゼル燃料(BDF: Bio Diesel Fuel)が注目されている。一般的に、BDFは油脂の主成分であるトリアシルグリセロール(TG: Triacyl Glycerol)を水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の均相塩基触媒下でメタノールとエステル交換して得られる脂肪酸メチルエステル(FAME: Fatty Acid Methyl Ester)を指す。BDFは軽油と物性が近いため既存のディーゼル機関に使用可能で、原料である油脂は成分中に硫黄を含まないためサルファーフリーであり、動植物を原料とするためカーボンニュートラルである⁴⁾。欧米では広い耕地面積を生かして植物を栽培し、その油脂からBDFを製造するプロセスが一部実用化されている^{5,6)}。一方、耕地面積の少ない日本では廃食用油をBDF原料とする必要がある。しかし、廃食用油は不純物として遊離脂肪酸(FFA: Free Fatty Acid)や動物油脂を含むことが問題である。FFAはNaOH等の均相アルカリ触媒と中和反応を生起し、石鹸を生成して触媒を損失させると共に、この石鹸がBDFを取り込むため収率を低下させる⁷⁾。

* : 理工学部物質生命理工学科助教
(takuya.ito@st.seikei.ac.jp)

また、動物油脂は飽和脂肪鎖を多く含み、これから得られる長鎖飽和FAMEは低温で凝固するため、寒冷地での使用が困難となる⁸⁾。現在まで、これらを多く含む廃食用油はBDF原料として利用されていない⁹⁾。

本研究では上記の課題を解決するため、FFAおよび長鎖飽和FAMEがBDFの製造プロセスや燃料物性に与える影響を定量的に解析すると共に、廃食用油に含まれる不純物含有量に応じたBDF製造方法を検討した。

2. 動物油脂含有廃食用油の原料物性

動物油脂および植物油脂を用いてBDFを製造し、FFAおよび飽和脂肪鎖の濃度がBDF物性に与える影響を定量的に解析した。はじめにFFAの増加機構およびFFA濃度がBDF収率に与える影響を油脂種ごとに比較検討した。つづいて油脂種とFAME組成、およびBDFの低温物性、貯蔵安定性、燃焼性を油脂種ごとに比較検討した。

その結果、FFAは調理や廃食用油の貯蔵中に元から微量に存在するFFAを触媒とし、水分が主成分のTGを加水分解することにより生成することが明らかとなった (Fig. 1)。廃食用油には水分が含まれている場合が多く、実用上FFAの増加を抑制することは困難と考えられる。また、固液平衡関係から飽和脂肪鎖を由来とする長鎖飽和FAMEの濃度は一意的にBDF低温物性の指標である目詰まり点 (CFPP: Cold filter plugging point) を決定し、油脂

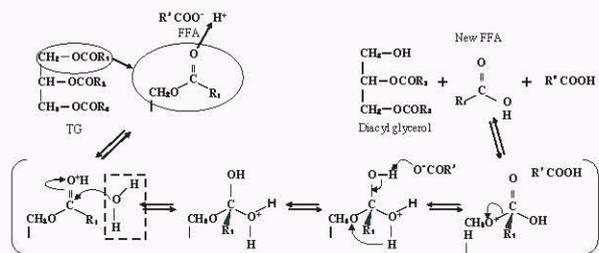


Fig.1 Concept of FFA increasing mechanism

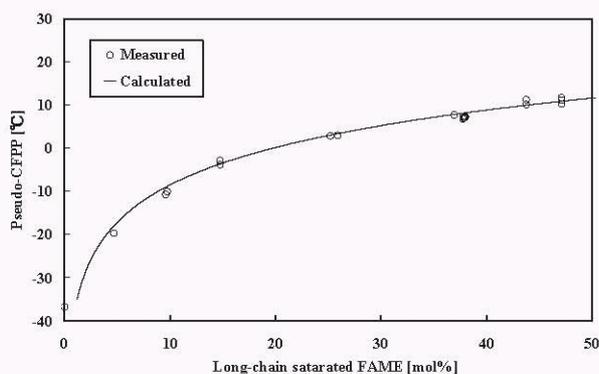


Fig.2 Variation of pseudo-cold filter plugging point (CFPP) with concentration of long-chain saturated FAME

種に固有のものではないことが明らかとなった (Fig. 2)。さらに、長鎖飽和FAMEは優れた貯蔵安定性、燃焼性を示すことが明らかとなった。

そこで、はじめに酸触媒によりFFAをFAMEに転換し、つづいてTGをアルカリ触媒によりFAMEに転換する二段階法を試みた結果、FFAによるBDF収率の低下が抑制できることを確認した。また、固液平衡関係式を用いて長鎖飽和FAMEが所定濃度になるように動物油脂BDFと植物油脂BDFを混合することにより、一定の物性を有するBDFが調製できることを確認した。

以上より、廃食用油を用いてBDFを製造する場合は事前にFFAの処理が必要なこと、また廃食用油中の動物油脂含有割合が低い場合は二段階法を適用できる可能性があるが、動物油脂含有割合が高い場合は二段階法では低温物性を改善できないため、BDFの構造変換が必要となったことが明らかとなった。

3. イオン交換樹脂二段階法

動物油脂含有割合が低い場合は二段階法が有効である。しかし、二段階法は酸、アルカリの均相触媒を用いるため、実用化時は多量の触媒添加が必要になるだけでなく、製品と共に排出される酸、アルカリ廃液を無害化する必要がある。そこで、固体の陽、陰イオン交換樹脂を触媒に用いるイオン交換樹脂二段階法について検討した。固体触媒は連続添加の必要はないが、イオン交換樹脂では交換基の損失による寿命を考慮する必要がある¹⁰⁾。

その結果、陽イオン交換樹脂を用いたFFAのエステル化反応では、樹脂のイオン交換基が反応中に自己再生することが判明した (Fig. 3)。一方、陰イオン交換樹脂を用いたTGのエステル交換反応では、トレーサー実験を行った結果樹脂上のヒドロキシリオンがメタノールとイオン交換してメトキシドイオンが吸着し、CH₃O形樹脂となった後陽イオン交換樹脂と同様に反応中に自己再生することが判明した (Fig. 4)。しかし、樹脂上のヒドロキシリオンがTGのけん化反応を競争的に生起させ、FFA

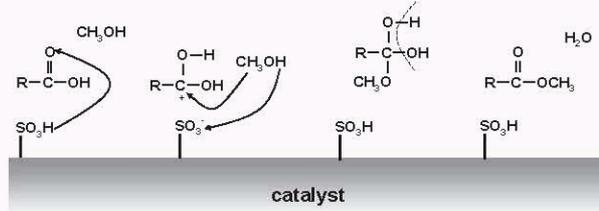


Fig.3 Concept of esterification scheme on cation-exchange resin

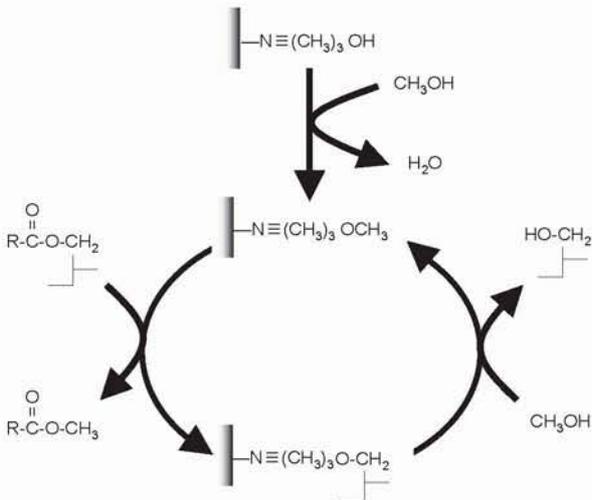


Fig.4 Concept of transesterification scheme on anion-exchange resin

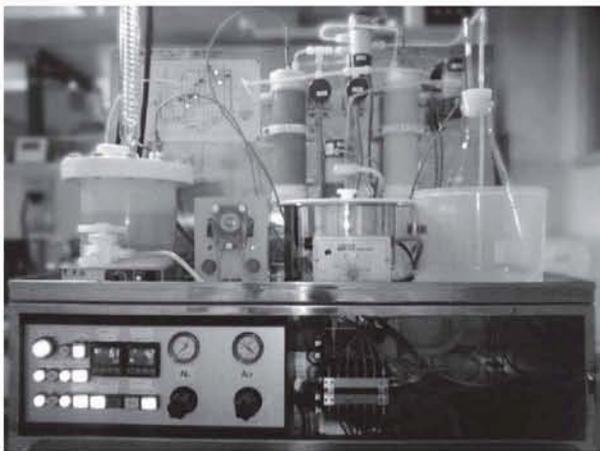


Fig.5 External of fixed bed reactor

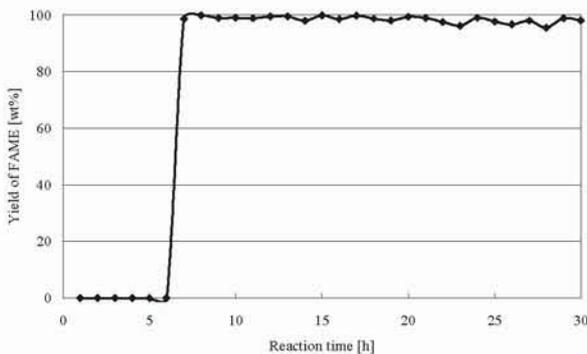


Fig.6 Yield of FAME on two step method
(Flow velocity: 0.5mL/min., MeOH : 90wt%,
FAME : 200wt%, L/D: 5)

を生成して失活することが明らかとなった。そこで、反応中間体として確認された CH_3O 形樹脂を調製して反応を行った結果寿命が向上することを確認した。以上の知見をもとに固定床二段階反応装置を製作し、廃食用油モデルを用いてBDF製造実験を行った (Fig. 5)。その結果、

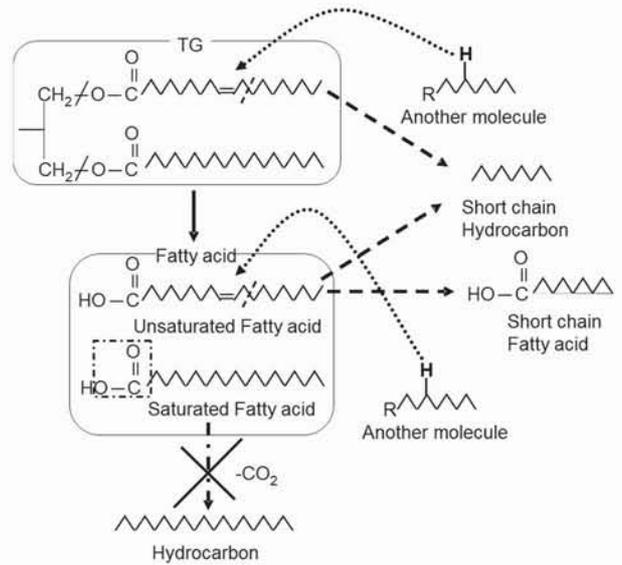


Fig.7 Conceptual scheme of tallow pyrolysis

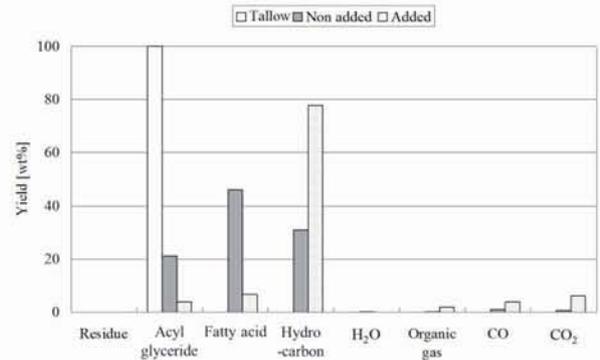


Fig.8 Effect of catalyst addition on product yield

TGとメタノールの均相化溶媒としてFAMEを循環利用することにより、イオン交換樹脂を固定床二段階反応装置に適用できる見通しを得た (Fig. 6)。さらに速度論解析の結果、エステル交換反応は表面反応律速であることが明らかとなった¹¹⁾。

4. 熱分解法

二段階法では原料油脂中の飽和脂肪鎖を変換することができず、得られたBDFの低温物性は原料油脂に依存する。このため、飽和脂肪鎖を多く含む動物油脂の含有割合が高い場合は、二段階法に適用できない。そこで、TGとFFAのエステルおよびカルボキシル部位を熱分解、脱炭酸して脂肪鎖のアルキル部位のみをBDFとする熱分解法を試みた¹²⁾。ここで得られるBDFはTGおよびFFA中の脂肪鎖由来したパラフィンやオレフィンであり、脂肪鎖長が同等でも極性が低いため、FAMEに比べて凝固点

Table 1 The properties of the BDF from waste cooking oil

	Ion exchange resin		Pyrolysis method	Light oil standard
	tow step method	BDF standard		
Density (15°C) [g/cm ³]	0.8762	0.860-0.900	0.8028	≦ 0.86
Cetane index [-]	63.26	≧ 51.0	81.70	≧ 50.0
T90 Distillation Temperatures [°C]	-	-	340	≦ 350
Acid value [-]	0.0168	≦ 0.50	-	-
Monoglyceride content [wt%]	0.03	≦ 0.80	-	-
Diglyceride content [wt%]	<0.05	≦ 0.20	-	-
Triglyceride content [wt%]	<0.05	≦ 0.20	-	-
Free Glycerine [wt%]	0.005	≦ 0.02	-	-
Total Glycerine [wt%]	0.01	≦ 0.25	-	-

は低下する。

実験の結果、はじめにTGのエステル部位が脱離して脂肪酸 (FA) が生成し、その後FAやFFAの脱炭酸が生起してパラフィンやオレフィンなどの炭化水素 (HC) が生成することを明らかにした (Fig. 7)。その際、FAの脱炭酸が律速となることが判明した。そこで、FAの脱炭酸を促進するために脂肪酸の脱炭酸触媒として報告されているPd/C触媒を添加したところ¹³⁾、軽油留分のHCが選択的に高収率で得られることが判明した (Fig. 8)。さらに、これにより得られたBDFはエステル交換BDFに比べて優れた低温特性を示すことを確認した。以上より、動物油脂含有割合が高い廃食用油には、熱分解法が適用できる見通しを得た^{14,15)}。

5. 廃食用油への適用

廃食用油のイオン交換樹脂二段階法および熱分解法への適用性を検討した。前項までの検討結果に基づいて原料物性の異なる廃食用油をそれぞれの方法に適用し、BDFを製造した。その結果、いずれの場合もモデル油脂と同等の収率でBDFが得られ、二段階法によるBDFはJIS K 2390 に定められたBDF規格を、熱分解法によるBDFはJIS K 2204 に定められた軽油規格を満たすことが確認された (Table 1)。以上より、イオン交換樹脂二段階法および熱分解法の実用化の可能性が示唆された。

6. まとめ

日本における事業系廃食用油は、排出場所によって2種類に大別される。すなわち、食品工場やレストラン等から排出される植物油脂を主成分とし、動物油脂含有割合の低い廃食用油と、畜産場等から排出される動物油脂を主成分とした廃食用油である^{16,17)}。いずれも各地に分

散して排出されるため収集コストが嵩み、かつFFA含有量が高いため使いにくく、BDF原料として一部しか利用されていない¹⁷⁾。

本研究で検討したイオン交換樹脂二段階法はFFAを含み植物油脂を主成分とする廃食用油に適用可能であり、反応条件が温和で操作が簡便なことが利点である。このため、比較的小規模なレストラン等にも設置可能であり、得られるBDFは現場の熱や動力機関で利用できる。一方、熱分解法はFFAを含み動物油脂を主成分とする廃食用油にも適用可能であるが、反応条件がイオン交換樹脂二段階法に比べて苛酷であり、より大規模なプラントが必要になる。このため、廃食用油が比較的多量に排出される畜産場等に好適であり、得られるBDFは二段階法BDFに比べて燃料物性が優れるため、場内車両等でそのまま利用できる。

以上より、本研究結果は各地で排出される様々な廃食用油から効率的に軽油代替燃料を製造し、これを現場でエネルギー利用する方法を提案するものであり、エネルギー循環型社会の構築に寄与するものである。今後は本研究結果を早期に実用化するため、大規模連続実験を行ってプロセス開発を進める必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 石油連盟, 今日の石油産業 (2013)
- 2) 銭衛華, 石油系燃料油及び重質油のクリーン化技術の最近の進展: 燃料油の超深度酸化脱硫技術の最近の進展, 日本エネルギー学会誌, 89, 243-248 (2010)
- 3) 野村昇, 低環境負荷エネルギーシステムへの支払意志の分析, 日本エネルギー学会誌, 88, 140-146 (2009)
- 4) 及川紀久雄, 北野大, 篠原亮太, 低炭素社会と資源・エネルギー. 三共出版 (2011)

- 5) 朝野賢司, 藤本真司, 美濃輪智朗, ドイツのバイオ燃料政策評価 軽油とバイオディーゼルの市場という観点から, 日本エネルギー学会誌, 86, 682-687 (2007)
- 6) 松村正利, バイオ燃料, エヌ・ディー・エス, 227-239 (2007)
- 7) FRITSCH C. W., Measurements of frying fat deterioration: A brief review, Journal of the American Oil Chemists' Society, 58, 3, 272-274 (1981)
- 8) 月井慎一, 中森秀紀, 平野勝巳, 動物油脂からのバイオディーゼル燃料製造, 日本エネルギー学会誌, 87, 4, 255-260 (2008)
- 9) 中村一夫, 池上詢, 京都市における廃食用油の排出実態とバイオディーゼル燃料の性状について, 廃棄物学会誌, 17, 3, 193-203 (2006)
- 10) Shibasaki-Kitakawa, N., H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukumura and T. Yonemoto, Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst, Bioresour Technol, 98, 2, 416-421 (2007)
- 11) 平野勝巳, 伊藤拓哉, 角田雄亮, 菅野元行, 固体触媒を用いた動物油脂由来バイオディーゼル燃料製造の検討, 日本エネルギー学会誌, 89, 36-41 (2010)
- 12) SANTOS Andre L.F., MARTINS Danilo U., IHA Osvaldo K., RIBEIRO Rafael A.M., QUIRINO Rafael L., SUAREZ Paulo A.Z. , Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking, Bioresour Technol , 101, 15, 6157-6162 (2010)
- 13) Mathias Snåre, Iva Kubičková, Päivi Mäki-Arvela, Kari Eränen, and Dmitry Yu. Murzin,, Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel, Industrial and Engineering Chemistry Research, 45, 16, 5708-5715 (2006)
- 14) 伊藤拓哉, 角田雄亮, 菅野元行, 平野勝巳, 熱分解法を用いた動物油脂由来バイオディーゼル製造の検討, 日本エネルギー学会誌, 90, 1195-1164 (2011)
- 15) Takuya Ito, Yusuke Sakurai, Yusuke Kakuta, Motoyuki Sugano and Katsumi Hirano, Biodiesel production from waste animal fats using pyrolysis method, Fuel Processing Technology, 94, 47-52 (2012)
- 16) 中村一夫, 京都市におけるバイオディーゼル燃料化事業の取り組み, 環境技術, 33, 7, 501-506 (2004)
- 17) 全国油脂事業協同組合連合, UC オイルの飼料用油脂の安全性確保のためのガイドライン (2004)
- 18) 政策科学研究所, 地方自治体におけるバイオディーゼル燃料の規格かと利用に関する調査 -食用油の消費と廃食用油の発生と品質- (2006)