

＜特集＞

無触媒メチルエステル化法を用いたバイオディーゼル燃料の製造 —国内の廃食用油への応用とアジアの油糧資源への展開の可能性—

鍋谷 浩志¹, 蘆原 昌司¹

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所 食品工学研究領域
(〒305-8642 つくば市観音台 2-1-12 E-mail: nabetani@affrc.go.jp)¹

概要

地球温暖化等の問題を背景に、動植物油脂を原料としたディーゼル代替燃料(バイオディーゼル燃料)の利用が注目されている。特に、国内においては廃食用油を原料としたバイオディーゼル燃料の製造が検討されているが、現在実用化されているアルカリ触媒を用いた油脂のメチルエステル化は、反応後の精製工程に大きなコストを要するといった問題を有する。本稿では、アルカリ触媒法における問題点を解決するために提案されている触媒を用いないバイオディーゼル燃料製造法(超臨界メタノール法、STING 法および過熱メタノール蒸気法)に関して、研究開発の現状を紹介するとともに、これらの技術の廃食用油への応用とアジアの油糧資源への展開の可能性に関して考察する。

キーワード: バイオディーゼル, 廃食用油, 無触媒メチルエステル化法, 過熱メタノール蒸気, 超臨界メタノール

1. はじめに

近年、地球温暖化や化石資源枯渇問題を背景に、バイオディーゼル燃料(BDF)が軽油代替燃料として注目されている。BDFとは、植物油脂や動物油脂などの再生可能な資源からつくられる軽油代替燃料である。一般的には、動植物油脂の主成分であるトリグリセリドとメタノールとの反応により得られる脂肪酸メチルエステルのことをいう。その主な特徴は、カーボンニュートラル、生分解性、再生可能なバイオマス燃料、排ガスが軽油のそれに比較してクリーンであることなどである。

日本とアメリカや欧州とにおけるバイオマスの位置づけには、多少の相違が見られる。すなわち、欧米では、バイオマス利用は余剰農産物対策の一環であるのに対して、エネルギー作物の集約的栽培が困難な我が国では、有機性廃棄物の地域エネルギー化を目指した技術開発研究が中心となっている。このことは、BDFの利用に関してもあてはまる。欧州ではナタネの新油を、またアメリカではダイズの新油を原料としたBDFが生産されているのに対し、食用油脂の9割以上を輸入に頼っている我が国では、新油を原料としたBDFの生産は現実的ではなく、廃食用油を原料とした検討が中心となっている。

ここでは、まず、国内における廃食用油の現状を解説するとともに、国内外におけるBDF利用の現状とその問題点について述べる。次に、BDF生産に関する最近の取り組みとして、無触媒メチルエステル化法に関する研究例を紹介する。さらに、無触媒メチルエステル化法の特徴に基づき、アジアの油糧資源への展開の可能性について考察する。

2. 我が国における廃食用油の現状

食用油はTable 1のように、動植物油脂を精製したものが用いられており、総数は2.5百万tで植物油脂が2.25百万t、動物油脂が0.25百万tである¹⁾。廃食用油の発生量を正確に把握するのは困難であるが、発生元は家庭と業務用(食品製造業を含む)であり、回収されているのは業務用が中心で家庭用はわずかである。回収量は、再利用用途からの推計によれば、飼料用と脂肪酸分解用が主で、その量は年間20~25万tとされている。全体の発生量は、家庭からの発生量が販売量や調理方法から見て20万tと見込まれることから、業務用をあわせて40~45万t程度とみられている²⁾。

このような廃食用油の現状からすると、未回収の20万t程度については、BDFとして汎用的に使用される可能性を有していると考えられる。また、回収廃食用油の用途の中心である飼料および脂肪酸原料としての需要が落ち込み傾向にある中、BDF化のコストが低減されれば、現在飼料等に利用されているものの全量が、BDFに流れる可能性もある。さらに、廃食用油のBDF化が国民の意識の中に浸透すれば、廃食用油の回収率が增大することが期待され、下水へ流さ

Table 1 Consumption of Fat and Oil in Japan (2001)

(Unit: ×10³ t)

Type of Oil	Domestic Use			Export	Total
	Edible	Nonfood	Subtotal		
Vegetable	2,251	252	2,503	20	2,523
Animal	245	236	481	1	482
Total	2,496	489	2,985	21	3,006

れる廃食用油の量が減ったり、ごみの量が減ったりといった面での環境負荷軽減の効果も期待される。

3. BDF 利用の現状

欧州においては、主にナタネの新油から BDF が生産されており、その生産量は、2004 年において、ドイツが約 109 万 t、フランスが約 50 万 t、イタリアが約 42 万 t とされる。また、アメリカにおいてもダイズの新油を主な原料として約 8 万 t の BDF を生産しており、2004 年現在、世界全体で 200 万 t を上回る生産量があるとされる。生産量は年々増大しており、2005 年には 300 万 t、さらに、2006 年には 400 万 t に達すると予想されている³⁾。また、世界第一位および第二位のパーム油生産量をほこるマレーシアおよびインドネシアにおける現状については、筆者らの調査報告⁴⁾があるので参考にされたい。一方、食用油脂の 9 割以上を輸入に頼っている我が国においては、新油による BDF 生産は現実的ではなく、廃食用油を原料とした BDF 生産が一部で行われている。国内における生産量は年間 3000 t といわれ、そのうちの 1600 t が京都市の事業によるものである⁵⁾。京都市では、1997 年以來、脂肪酸メチルエステルに変換することを目的として、家庭や食堂から廃食用油を回収している。アルカリ触媒法により廃食用油から脂肪酸メチルエステルを製造し、ゴミ回収車および市バスの燃料として利用している。約 220 台のゴミ回収車が、脂肪酸メチルエステルを燃料として走行している。市バスの場合には、出力の関係上、脂肪酸メチルエステル 20% と軽油 80% とからなる燃料 (B20) を用いており、約 80 台が走行している。

4. BDF の利用促進を妨げている問題点

我が国においては、BDF といえども軽油取引税の課税対象となり、課税額は 1 リットルあたり 32 円である。この税制上の扱いが、我が国における BDF の広範囲での利用を妨げる要因の一つとなっているとされる。

BDF の利用を促進するためには、税制上の問題に加えて、技術面においても解決すべき問題がある。動植物油脂は、軽油に比較して高い粘度を有するため、そのままでは通常のディーゼルエンジンの燃料として使用することはできない。ディーゼル代替燃料としての利用を可能にするためには、その粘度を低下させる必要がある。動植物油脂からのディーゼル代替燃料製造で実用化されている製法は、アルカリ触媒を用いたトリグリセリド (triglyceride) のアルコリスによる脂肪酸メチルエステル (fatty acid methyl esters: FAME) の生成を利用した低粘性化技術であり、副産物としてグリセリン (glycerol) が生成する (Fig. 1)。廃食用油を原料としたディーゼル代替燃料の価格を低下させ実用性を向上させるためには、副産物であるグリセリンの有効な用途を開発しなくてはならないが、アルカリ触媒を用いたメチルエステル化法では反応後にアルカリ触媒を取り除く精製工程を設けない限

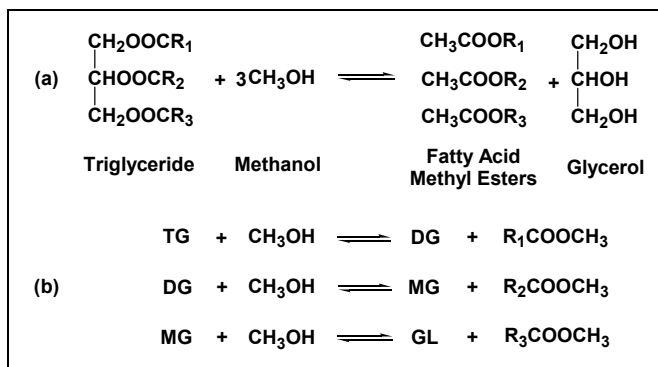


Fig. 1 Alcoholysis of triglyceride with methanol. (a) overall reaction; (b) three consecutive and reversible reactions (TG: triglyceride, DG: diglyceride, MG: monoglyceride, GL: glycerol)

りは副産物の用途には制限がある。また、アルカリ触媒法では遊離脂肪酸が反応を阻害するため、廃食用油を原料として用いる場合には前処理として脱酸工程が必要となるが、脱酸により歩留まりが減少する。このため、アルカリ触媒を用いることなく低コストで BDF を生産できる方法が求められている。

5. BDF 生産に関する最近の研究

従来のアルカリ触媒を用いたメチルエステル化法に比較して、アルカリ触媒を用いないメチルエステル化法は、いくつかの利点を有する。

無触媒メチルエステル化法による反応システムにおいては、反応後にアルカリ触媒を除去するための精製工程が不要となる。したがって、システム全体の構造が簡略化されるとともに、副産物であるグリセリンを他の産業で直接利用することが可能となる。このため、バイオディーゼル燃料製造に要する全体としてのコストが低減される。

また、無触媒メチルエステル化法を用いたシステムにおいては、トリグリセリドだけではなく遊離脂肪酸もメチルエステルに変換できると考えられる。したがって、反応に先駆けて遊離脂肪酸を除去するための脱酸工程が不要となる。このため、システム全体としての歩留まりが向上する。

こうした利点に対する期待から、我が国において、いくつかのグループが BDF 製造のための無触媒メチルエステル化プロセスの開発に取り組んでいる。

5.1 超臨界メタノール法

アルカリ触媒を用いないメチルエステル化法として、超臨界メタノール法が提案されている⁶⁾。この方法は、触媒を用いる代わりに、メタノールを臨界点 (239°C、8.09 MPa) 以上の高温高压にすることで反応性を高めるものである。2.0 g のなたね油を、350~400°C、45~65 MPa の高温高压条件下で、メタノールと油のモル比を 42:1 として反応させた結果、240 秒で反応が終了したとするデータが Saka らにより示されている。また、最近では、亜臨界水による油脂の加水分解を組み合わせた二段階超臨界メタノール法⁷⁾と呼ばれる方法が提案されている。この方法では、まず亜臨界状態の水を

用いてトリグリセリドを加水分解して遊離脂肪酸とグリセリンを得た後に、超臨界メタノール中で遊離脂肪酸をメチルエステル化して脂肪酸メチルエステルを得る。二段階超臨界メタノール法を用いることにより、製品中に含まれるモノグリセリド含量が低下し、製品の品質が向上するとしている。

5.2 STING 法

飯嶋ら⁸⁾は、油脂のエステル交換と熱分解との同時反応に基づく STING 法 (Simultaneous reaction of Transesterification and crackING)法を提案している。この方法においては、超臨界状態のメタノール中において油脂のメチルエステル化反応と熱分解反応とが同時に進行し、中鎖脂肪酸からなるトリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリドおよびメチルエステルならびに高級アルコール、低級アルコール、その他炭化水素等が生成する。これらの成分は一相を形成し、全体がディーゼル代替燃料として利用される。このため、このプロセスにおいては副産物(グリセリン)は生成せず、プロセス全体としての歩留まりを向上させることができる。また、STING 法により生成した製品は、アルカリ触媒法によるものと比較して粘度と流動点がともに低い。このため、その品質はアルカリ触媒法によるものに比較して高いとされる。

5.3 過熱メタノール蒸気法

超臨界メタノール法や STING 法によるプロセスは、高温・高圧の条件下での操作を必要とするため、これらの方法を用いた際のイニシャルコストは比較的高価なものとなると考えられる。メチルエステル化によるディーゼル代替燃料の製造コストをさらに低減するための方法として、筆者らは常圧付近で過熱メタノール蒸気を油脂中に吹き込むことによりメチルエステルを生成する無触媒メチルエステル化反応の検討を行っている⁹⁾。Fig. 2 に検討に用いた装置の概略を示す。油脂を満たした反応槽(reactor vessel)の底部より過熱状態のメタノール蒸気を供給する。生成した FAME は、メタノール蒸気とともに反応器から流出し、冷却器(cooling unit)で凝集・回収される。この反応においては、触媒は一切用いられない。容量 500 mL のベンチスケールの反応槽を用いてひまわり油による反応を行った結果、290℃程度の反応温度で最も効率よく FAME が生成することを確認している。この方法は、アルカリ触媒の除去工程が不要となるばかりではなく、常圧付近での反応であるため装置コストを低く抑えることができるものと期待される。ベンチスケールでの結果をもとに経済性の評価を行ったところ、従来のアルカリ触媒を用いた方法の半分程度のコストで FAME を生産できる可能性も示唆されている¹⁰⁾。現在は、一日当たり数十リットルの FAME を生産できる規模の装置を用いて、実用化に向けての検討を行っている(Fig. 3)。

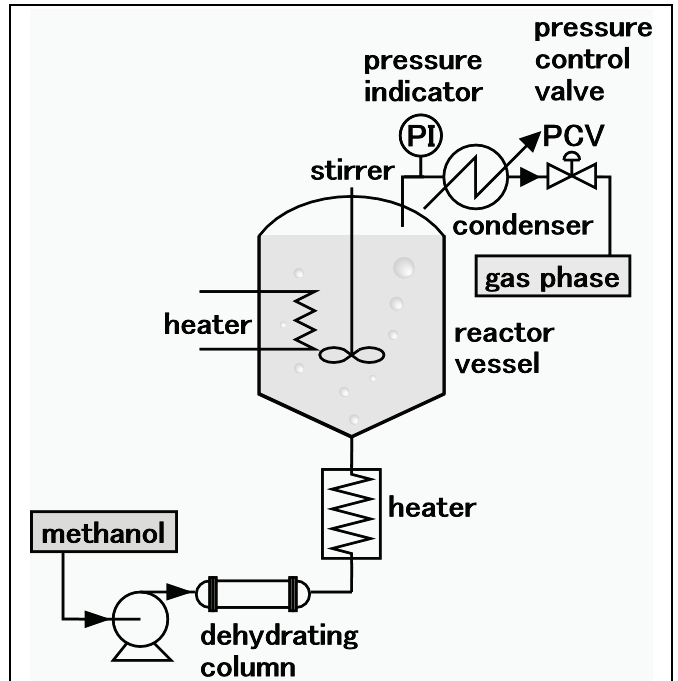


Fig. 2 A schematic flow diagram of a bench-scale reactor for production of fatty acid methyl ester based on super-heated methanol vapor method.



Fig. 3 Pilot-scale reactor which can produce 40 L of fatty acid methyl ester based on super-heated methanol vapor method.

6. アジアにおける油糧資源への展開

前述のとおり、欧州やアメリカにおいては、それぞれなたね油と大豆油を用いた BDF 製造が大々的に行われている。しかしながら、食用利用と競合する油糧資源を BDF の原料とすることは、食用油脂の価格の高騰を招く等の問題を引き起こす可能性がある。このため、油脂の搾油工程から排出される廃液に含まれる脂質や油脂精製工程での副産物(脂肪酸等)およびジャトロファ(Jatropha)等の食用利用と競合しない油糧作物から得られる油脂が、BDF 製造用の原料として高い可能性を有しているものと考えられる。特に、マレーシアおよびインドネシアは、それぞれ世界第一位および第二

位のパーム油生産量をほこっており、搾油工程から排出される廃液に含まれる脂質や油脂精製工程で排出される副産物だけでもかなりの賦存量になるものと考えられる。特に、油脂精製工程から排出される脂肪酸の量は、少なくとも原料油の5~10%程度に達するとされる。しかも、これらの油糧資源は、既に集まって存在しており、回収を必要としないといった特徴も有する。また、ジャトロファは年間降雨量400mm以下のやせた土地でも生育可能であり干ばつや害虫にも強いいため、インドネシア東部地域などオイルパーム生産に向かない限界地(マージナルランド)でも生育が可能とされる⁴⁾。また、ジャトロファの種子から搾油した油は毒性があり非食用油脂であるため、パーム油のように食用需要と競合することはなく、生産量の拡大がBDF原料の増大に直結する可能性が高いなどの利点を有する。このため、東南アジア、特にインドネシアにおいて、増産が検討されている。また、ジャトロファから得られる粗油を精製することなくそのまま用いることができれば、精製のためのコストを削減することが可能となり、BDF製造原料としてのポテンシャルはさらに高まるものと考えられる。

これらの油糧資源の特徴は、遊離脂肪酸の含量が高い点である。このため、これらの資源はアルカリ触媒法を用いたディーゼル代替燃料生産には適していない。一方、前述の通り、無触媒メチルエステル化法は、油脂の主成分であるトリグリセリドだけではなく、遊離の脂肪酸からもFAMEを生成することが可能である。このため、無触媒メチルエステル化法は、アジアの油糧資源に適した方法であると考えられ、今後の展開が期待される。

7. おわりに

以上、動植物油脂、特に廃食用油をディーゼル代替燃料として利用するための研究の動向を紹介した。現在、国内で

消費されている軽油は、4600万kLとされ、国内で排出される廃食用油の全量をBDFとして利用できたとしても、需要全体の1%程度にとどまる。しかしながら、ここで紹介したように触媒を用いないBDF製造技術は、東南アジアにおけるパーム油製造工程から排出される脂質等の幅広い動植物油脂資源に対して適用が可能であると考えられる。

こうした研究の成果として、低価格で効率よくBDFを製造する技術が確立され、地球温暖化の防止、化石資源の保護に貢献することを期待する。

[参考文献]

- 1) 我が国の油脂事情, 農林水産省食品産業振興課, p.107(2002)
- 2) 義村利秋; 廃食用油の利用と今後の動向、第2回油化学セミナー資料, 日本油化学会, p.29-34(1999)
- 3) 特別リポート「バイオディーゼルの抱える問題点」, 油脂, **59**, 37-41 (2006)
- 4) 山崎理恵, 鍋谷浩志, 相良泰行; マレーシア・インドネシアにおけるパームディーゼル研究動向, 日本食品工学会誌, **6**, 105-111(2005)
- 5) 特集「バイオディーゼル燃料・現状と見通し」, 油脂, **56**, 18-23(2003)
- 6) Saka, S. and Kusdiana, D.; "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol", *Fuel*, **80**, 225-231(2001).
- 7) Kusdiana, D. and Saka, S.; "Two-Step Preparation for Catalyst-Free Biodiesel Fuel Production", *Applied Biochem. Biotechnol.*, **115**, 781-792(2004).
- 8) 飯嶋渡; グリセリンを副生しない軽油代替燃料の製造技術, 農業技術, **60**, 512-516(2005).
- 9) Yamazaki, R., Iwamoto, S., Nabetani, H., Osakada, K., Miyawaki, O., Sagara, Y.; "Non-Catalytic Alcoholysis of Oils for Biodiesel Fuel Production by a Semi-Batch Process", *Japan Journal of Food Engineering*, **8**, 11-18(2007).
- 10) 石川智子, 山崎理恵, 岩本悟志, 鍋谷浩志, 小坂田潔, 宮脇長人, 相良泰行; 無触媒アルコリス反応によるバイオディーゼル燃料生鮮方法の経済性評価と原料油の価格がバイオディーゼル燃料の価格に及ぼす影響について, 日本食品工学会誌, **6**, 113-120(2005)