

VII 真に意義のあるバイオディーゼル燃料の製造・利用を目指して

1. はじめに

地球温暖化の防止，化石資源の保護といった観点から，バイオマスエネルギーの利用が世界的に推進されている。中でも，軽油代替燃料であるバイオディーゼル燃料は，EU を中心として広く利用が拡大しており，2009 年における生産量は，約 1800 万 k L に達しているとされる^{1,2)}。バイオディーゼル燃料の主成分は，脂肪酸メチルエステルであり，通常は，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エステル交換反応により製造される（図1）。現在，ヨーロッパにおいては菜種油が，また，米国においては大豆油が，バイオディーゼル燃料の主たる原料として用いられているが，これらはいずれも食用として利用可能な油脂である。可食性の脂質資源をバイオディーゼル燃料の原料として用いることは，食料の供給に影響を及ぼし，食料価格の高騰を招く可能性がある。このため，非可食性の脂質を原料として活用することが望まれる。

ここでは，バイオディーゼル燃料の原料として利用が期待される非可食性の脂質資源について概説するとともに，こうした資源を効率的にバイオディーゼル燃

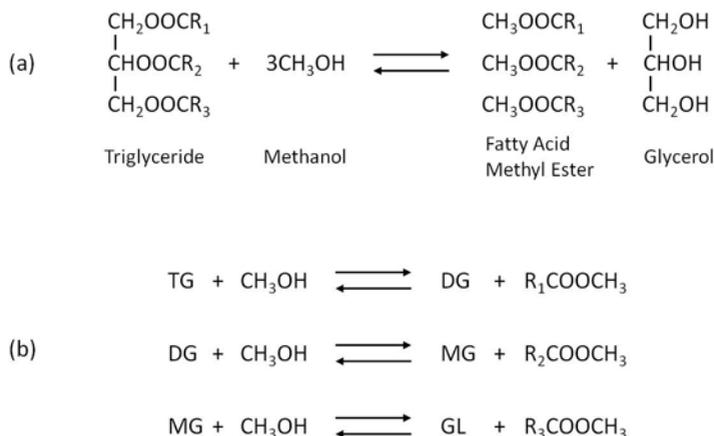


図1 動植物油脂の主成分であるトリグリセリド (Triglyceride) とメタノール (Methanol) のエステル交換反応による脂肪酸メチルエステル (Fatty Acid Methyl Ester: FAME) の生成。(a) は全体反応を表し，(b) は同反応を3段の平衡反応として記述。TG：トリグリセリド，DG：ジグリセリド，MG：モノグリセリド，GL：グリセリン (Glycerol)；通常はNaOHやKOH等のアルカリ触媒を使用

料に変換するための技術に関して、食品総合研究所での検討も含めて、その開発の動向を紹介する。

2. バイオディーゼル燃料の原料として有望な資源（非可食性の脂質）

前述のとおり、可食性の油脂をバイオディーゼル燃料の原料として利用することは、多くの問題を引き起こす可能性がある。このため、我が国を含むアジアの国々においては、一度食品として利用した後の食用油（廃食用油）、油脂の搾油工程から排出される廃液に含まれる脂質、油脂精製工程での副産物（遊離脂肪酸等）およびジャトロファ（*Jatropha curcas* L.）等の工芸作物から得られる油脂が、バイオディーゼル燃料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。

我が国においては、廃食用油を原料としたバイオディーゼル燃料の製造が注目され、京都市等において、実際に活用されている³⁾。

インドネシアおよびマレーシアは、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遊離脂肪酸の量は、少なくとも原料油の5～10%程度に達するとされる。しかも、これらの脂質は、パーム油工場に集中して存在するため、回収コストがかからないといった特長も有する。さらには、インドネシアやマレーシアにおいては、こうした脂質は、年間を通じてコンスタントに排出され、季節性がないといった特長も有する。このため、バイオディーゼル燃料の原料として活用した場合、バイオディーゼル燃料への変換装置の稼働率を高く維持できるものと考えられる。

ジャトロファは、年間降雨量400 mm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の栽培に向かない限界地（マージナルランド）でも生育が可能とされる⁴⁾（写真1）。また、ジャトロファの種子から採取した油には毒性があり非可食性の油脂であるため、パーム油のように食用需要と競合することはない。しかも、ジャトロファの導入は、マージナルランドへの農業の展開を可能とするものであり、こうした地域における社会貢献が期待される。このため、東南アジア、特にインドネシアにおいて、ジャトロファの増産が検討されている。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、バイオディーゼル燃料の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。

上述の非可食性の脂質資源は、いずれもトリグリセリド以外の成分、特に遊離脂肪酸を高濃度に含有するという共通の特徴を有している。



写真1 ジャトロファ (*Jatropha*): (A) 植え付け後6ヶ月のジャトロファ。植え付け後約8ヶ月で最初の収穫が得られる。(B) ジャトロファの実。実が、黄色みを帯びると収穫が可能となる。(C) 実から取り出した種子。一つの実には、3～4個の種子が入っている。種子に含まれる油の量は、30～40%程度。(D) 圧搾機で絞った油。1本の木から、年間40 kg(20 kg×2回)程度の種子が収穫される。木の寿命は、約50年。

3. 既存の変換技術を非可食性の脂質に適用した際の問題点

動植物油脂をバイオディーゼル燃料に変換する技術として実用化されている方法は、トリグリセリドとメタノールのエステル交換反応による脂肪酸メチルエステルの生成のみであり、副産物としてグリセリン (Glycerol) が生成する (図1)。既存の変換技術においては、図1の反応を促進させるために、NaOH や KOH などのアルカリ触媒が用いられる (アルカリ触媒法)。

アルカリ触媒法では、60℃程度の比較的温かな温度条件で反応が進行するが、反応後にアルカリ触媒を取り除く精製工程を設ける必要があり、この工程から多くの廃水が排出される。また、アルカリ触媒法では、原料油脂に遊離脂肪酸が含まれていた場合、アルカリ触媒が、遊離脂肪酸と反応して石けんを形成し、触媒としての効果を失ってしまう。このため、遊離脂肪酸を含有する脂質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、この工程が余分なコストを要するとともに、歩留まりを低下させる。

このように、既存の変換技術であるアルカリ触媒法は、非可食性の脂質資源に

適した方法とは言い難く、アルカリ触媒を用いずにバイオディーゼル燃料を生産できる方法が求められている。

4. 非可食性の脂質に適したバイオディーゼル燃料製造技術の開発

従来のアルカリ触媒を用いた方法に比較して、アルカリ触媒を用いない方法（無触媒法）は、いくつかの利点を有する。

無触媒法による製造プロセスにおいては、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。このため、製造プロセス全体の構造が簡略化される。また、副産物であるグリセリンも不純物を含まないため、他の産業で直接利用することが可能となる。この結果、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。

さらに、無触媒法を用いた製造プロセスにおいては、トリグリセリドとメタノールとのエステル交換反応（図1）だけではなく、遊離脂肪酸とメタノールとの間のエステル化反応（図2）によっても脂肪酸メチルエステルが生成する可能性がある。このため、トリグリセリドだけではなく、遊離脂肪酸も脂肪酸メチルエステル（バイオディーゼル燃料）の原料になり得ることから、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って、バイオディーゼル燃料の製造コストが低減されるとともに、製造プロセス全体としての歩留まりが向上することが期待される。

こうした利点に対する期待から、いくつかのグループが無触媒法を用いたバイオディーゼル燃料製造プロセスの開発に取り組んでいる。

4.1 超臨界メタノール法

アルカリ触媒を用いない脂肪酸メチルエステル製造法として、超臨界メタノール法が提案されている⁵⁾。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℃，8.09 MPa）以上の高温・高圧にすることで反応性を高めるものである。菜種油 2.0 g を、350～400℃，45～65 MPa の高温高圧条件下で、メタノールと油のモル比を 42:1 として反応させた場合、240 秒で反応が終了する。また、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⁶⁾

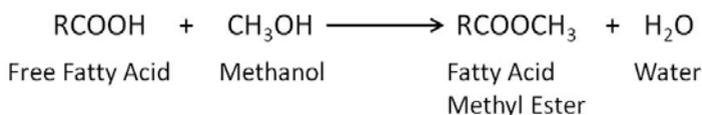


図2 遊離脂肪酸（Free Fatty Acid）とメタノール（Methanol）との間のエステル化反応による脂肪酸メチルエステル（Fatty Acid Methyl Ester）の生成

と呼ばれる方法も提案されている。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とメタノールを反応（エステル化反応）させ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される。

4.2 STING 法

飯嶋ら⁷⁾は、油脂とメタノールと間のエステル交換と油脂の熱分解との同時反応に基づく STING (Simultaneous reaction of Trans-esterification and crack-ING) 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エステル交換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。これらの成分は単一の相を形成し、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。さらに、装置の小型化が可能であるといった特長を有する。最近では、トラックの荷台に搭載することのできる可搬装置を用いた実証試験が実施されている。

4.3 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。バイオディーゼル燃料の製造コストをさらに低減するための方法として、(独)農研機構食品総合研究所では、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脂肪酸メチルエステルを生成する過熱メタノール蒸気法を提案している^{8,9)}。図3に装置の概略を示す。植物油を満たした反応槽の底部より過熱状態のメタノール蒸気（温度：250～350℃）を大気圧の条件で供給する。過熱メタノール蒸気の泡が油脂中を浮上する間に、過熱メタノール蒸気と油脂との界面で、図1の反応が進行する。生成した脂肪酸メチルエステルとグリセリンは、未反応のメタノール蒸気とともに反応槽から流出し、凝縮器で凝集し、回収される。未反応のメタノール蒸気は、反応器に返送され再利用される。脂肪酸メチルエステルとグリセリンは、静置により二相に分離する。この方法においては、触媒は一切用いられないため、反応後における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、装置の大型化も容易になるものと期待される。

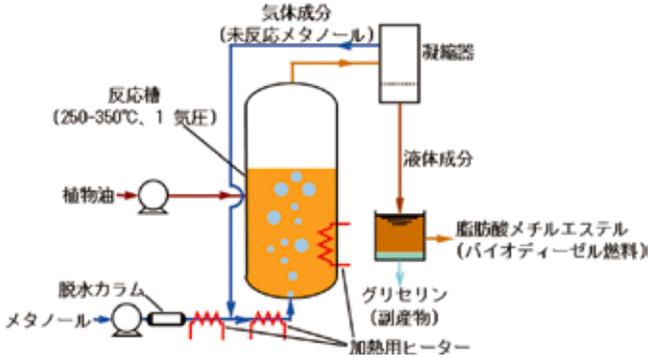
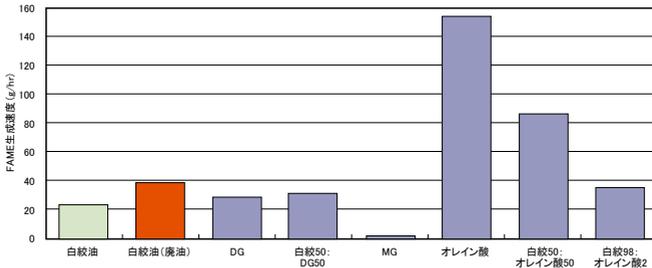


図3 過熱メタノール蒸気を用いた無触媒メタノリシス法（過熱メタノール蒸気法）に基づく反応装置の概略



試料	白絞油	白絞油(廃油)	DG	白絞50: DG50	MG	オレイン酸	白絞50: オレイン酸50	白絞98: オレイン酸2
TG	98.7	90.5	13.5	56.0	-	-	49.3	96.4
DG	1.0	5.0	82.5	41.8	-	-	0.5	1.0
MG	0.4	4.0	4.0	2.2	100.0	-	0.2	0.4
FFA	-	0.5	-	-	-	100.0	50.0	2.2
生成速度 (g/hr)	23.1	38.5	28.8	31.0	1.2	154.4	85.9	34.8

(FAME:脂肪酸メチルエステル、TG:トリグリセリド、DG:ジグリセリド、MG:モノグリセリド、FFA:遊離脂肪酸)

図4 油脂組成が過熱メタノール蒸気法における生成速度に及ぼす影響

図4には、原料油脂に含まれる不純物が過熱メタノール蒸気法における反応に及ぼす影響について検討を行った結果を示した。非可食性の脂質資源である廃食用油を原料とした場合、ジグリセリド、モノグリセリド、遊離脂肪酸といった成分が原料中に含まれる可能性がある。図4は、それぞれの成分が、過熱メタノール蒸気法における脂肪酸メチルエステルの流出速度に及ぼす影響を示したものである。この結果から、過熱メタノール蒸気法においては、トリグリセリドだ

けではなく、遊離脂肪酸からも脂肪酸メチルエステルが生成することが明らかとなっている。その際の、脂肪酸メチルエステルの生成速度は、トリグリセリド、すなわち、新油に比較して数倍程度大きなものとなった。また、遊離脂肪酸が少し加わることにより、トリグリセリドからの脂肪酸メチルエステルの生成が促進されることも明らかとなった。この結果は、過熱メタノール蒸気法が、遊離脂肪酸を高濃度を含む廃食用油等の原料に適した方法であるということを示している。すなわち、従来法であるアルカリ触媒法においては、遊離脂肪酸が、アルカリ触媒と結合して石けんを形成し、アルカリ触媒の効果を低下させ、エステル交換反応を阻害する。このため、遊離脂肪酸を含む脂質を原料とする場合には、反応の前に遊離脂肪酸を取り除く必要がある。これに対して、過熱メタノール蒸気法においては、遊離脂肪酸が、脂肪酸メチルエステルの原料となるばかりではなく、トリグリセリドからの脂肪酸メチルエステルの生成を助ける。このため、廃食用油等の遊離脂肪酸を含む原料に適用した場合には、反応に先駆けての前処理（脱酸工程）が要らなくなり、製造コストが低減されるばかりではなく、製品の歩留まりが向上すると期待される。実際に、廃食用油を用いた反応においても、脂肪酸メチルエステルの流出速度が、新油に比較して、大きくなっていることが、図4の結果から分かる。すなわち、遊離脂肪酸を高濃度を含む廃食用油等を過熱メタノール蒸気法で処理すると、エステル交換反応（図1）とエステル化反応（図2）との二つの反応により、脂肪酸メチルエステル（バイオディーゼル燃料）が生成する。しかも、遊離脂肪酸はエステル交換反応（図1）を促進する効果を有しており¹⁰⁾、過熱メタノール蒸気法が、遊離脂肪酸を高濃度を含む非可食性脂質からのバイオディーゼル燃料生産に適した方法であることが示された。

アルカリ触媒法と過熱メタノール蒸気法の工程を比較して図5に示した。過熱メタノール蒸気法では、前処理工程と水洗工程が不要となる。このため、アルカリ触媒法に比べて、安くバイオディーゼル燃料を作ることが可能となる。また、水洗工程がなくなることで廃水が発生しなくなり、環境への負荷が低減される。さらに、過熱メタノール蒸気法で生じるグリセリンは、アルカリ触媒法によるものとは異なり、不純物をほとんど含んでいない。このため、副産物であるグリセリンをいろいろな用途で有効利用することができる。

1日当たり400Lの脂肪酸メチルエステルを生産できる規模の実証プラントを建設し、実用化に向けての検討を行っている（写真2）。実証プラントを用いた製造実験で明らかになったエネルギー消費量を基に、6000kL/年規模の事業プラントを想定し製造コストを試算した結果、本法では45円/L以下（人件費、減価償却費を含む）でバイオディーゼル燃料を製造することが可能であり、従来法（アルカリ触媒法）と比較して製造コストを20円以上削減できる可能性が示されている（表1）。



図5 アルカリ触媒法と過熱メタノール蒸気法の工程の比較



写真2 過熱メタノール蒸気法に基づく実証規模プラントの外観
(生産能力：400L/日)

表1 過熱メタノール蒸気法（実証プラントおよび事業プラント）と従来法（アルカリ触媒法）との経済性の比較

項目		実証プラント	事業プラント(6,000 kL/y)		アルカリ触媒法
		146 kL/y	基本ケース	ゴミ焼却施設併設	1,500 kL/y
減価償却費	(円/kg)	39.2	8.6	8.6	36.1
補修費等	(円/kg)	0.9	0.2	0.2	0.8
人件費	(円/kg)	313.9	7.3	-	7.3
メタノール費	(円/kg)	18.0	10.0	10.0	25.2
熱源費	(円/kg)	82.7	13.6	-	1.2
電気代	(円/kg)	28.9	9.7	6.4	1.5
水酸化カリウム費	(円/kg)	-	-	-	4.1
合計	(円/kg)	483.6	49.5	28.5	76.1
	(円/L)	396.5	40.6	23.4	62.5

5. おわりに

以上、非可食性の脂質資源をバイオディーゼル燃料として利用するための研究の動向を紹介した。こうした研究の成果として、食用利用と競合しない脂質資源から低価格で効率よくバイオディーゼル燃料を製造する技術が確立され、地球温暖化の防止や化石資源の保護およびアジアにおける農村の活性化に貢献することを期待する。

(企画管理部業務推進室 鍋谷 浩志・
食品工学研究領域反応分離工学ユニット 蘆原 昌司)

- 1) Biofuels Platform, <http://www.biofuels-platform.ch/>, 最終アクセス日 2010年12月13日
- 2) U. S. National Biodiesel Board, <http://www.biodiesel.org/>, 最終アクセス日 2010年12月13日
- 3) 特集「バイオディーゼル燃料—現状と見通し—」, 油脂, **56**, 18-23 (2003).
- 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) Saka, S. and Kusdiana, D.; Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel*, **80**, 225-231(2001).
- 6) Kusdiana, D. and Saka, S.; Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production, *Applied Bio-chem. Biotechnol.*, 115, 781-792(2004).
- 7) 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).

- 8) 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).
- 9) Joelianingsih, Maeda, H., Hagiwara, S., Nabetani, H., Sagara, Y., Soerawidjaya, T. H., Tambunan, A. H., Abdullah, K.; Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: a kinetic study. *Renewable Energy*, **33**, 1629-1636 (2008).
- 10) Joelianingsih, Nabetani, H., Hagiwara, S., Sagara, Y., Soerawidjaya, T. H., Tambunan, A. H., Abdullah, K.; Performance of a bubble column reactor for the non-catalytic methyl esterification of free fatty acids at atmospheric pressure. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **40**, 780-785 (2007).