

## [Regular Paper]

## Development of Biodiesel Production Technology from Waste Cooking Oil with Calcium Oxide as Solid Base Catalyst

Masato KOUZU<sup>†1)\*</sup>, Shinya YAMANAKA<sup>†2)</sup>, Takekazu KASUNO<sup>†3)</sup>, Masahiko TAJIKA<sup>†3)</sup>, Yoichi AIHARA<sup>†4)</sup>, Yoshikazu SUGIMOTO<sup>†4)</sup>, and Jusuke HIDAHA<sup>†2)</sup><sup>†1)</sup> KFPT Core Research Center, Keihanna Interaction Plaza Inc., 1-7 Hikaridai, Seika, Kyoto 619-0237, JAPAN<sup>†2)</sup> Dept. of Chemical Engineering and Material Science, Doshisha University, 1-3 Tataramiyakodani, Kyotanabe, Kyoto 610-0394, JAPAN<sup>†3)</sup> Shiraishi Kogyo Kaisha Ltd., 4-78 Motohama, Amagasaki, Hyogo 660-0085, JAPAN<sup>†4)</sup> Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN

(Received June 21, 2006)

Waste cooking oils were investigated as the raw material for biodiesel production using calcium oxide as the solid base catalyst in refluxing methanol. Edible soybean oil and waste cooking oil from restaurants were converted into biodiesel completely within 2 h. However, catalyst recovery after the reaction markedly decreased for the waste cooking oil, due to dissolution of the solid base catalyst. Catalytic induction period was observed in the early stage of the reaction of the waste cooking oil. Most of the solid base catalyst was converted into calcium methoxide and glyceroxide, and trace of saponified calcium was collected after the reaction of the waste cooking oil. Waste cooking oil from homes increased the catalyst recovery, in comparison with waste oil from restaurants. The catalyst recovery was considerably improved by a removal of free fatty acids. Both polar fraction and moisture in the waste cooking oil were minor poisons for the solid base catalyst. Based on the above results, improvement of the biodiesel production requires protection for the solid base catalyst from the poisoning species contained in the waste cooking oil.

**Keywords**

Biodiesel, Solid base catalyst, Calcium oxide, Waste cooking oil, Free fatty acid, Catalyst deterioration

**1. 緒 言**

植物油とメタノールのエステル交換反応によって生成する脂肪酸メチルエステル (FAME) は、軽油相当の燃料油特性を有しており、硫黄分や芳香族分を含まないクリーンな代替軽油として関心を集めている<sup>1)~3)</sup>。近年では、温室効果ガスの削減に有効なバイオ燃料の一つとして大いに注目されており、「バイオディーゼル」の名称で知名度が高い<sup>4),5)</sup>。地球環境問題に敏感な欧州では、早くからバイオディーゼルの利用に取り組み、今日では生産量が年間150万klにまで増大している<sup>6)</sup>。

現在のバイオディーゼル生産方式は、カセアルカリを用いた均一触媒法が主流である。これは、塩基的作用によって温和な条件下でエステル交換反応が効率良く進むためである<sup>7)</sup>。しかし、溶解したアルカリ触媒を水洗浄によって除去せねばならないため、アルカリ性廃水の処理や副生石けんによる歩留まり低下、操作性悪化等の問題が生じる<sup>8)</sup>。また、副生するグリセリンもアルカリを含むため、これを安価に処理することは困難である。

これらの問題を解消するため、いくつかの新しい生産方式が

提案されている<sup>9)</sup>。硫酸酸化スズ等を用いる固体酸触媒法は高い反応効率を特徴としているが、高温高圧の操作が避けられないため、ランニングコストの面で不利となる。また、固定化酵素触媒法では常温・常圧下の操作でバイオディーゼルの生成できるものの、反応速度が極めて遅い<sup>10)</sup>。我々は、酸化カルシウムを用いる固体塩基触媒法を提案している<sup>11)</sup>。これまで、バイオディーゼルの生成反応に対する酸化カルシウムの触媒活性は低いと報告されていたが<sup>12),13)</sup>、我々の研究では表面塩基性を制御・管理することによってカセアルカリに匹敵する高活性な酸化カルシウムを調製することができた。また、酸化カルシウムは入手が容易で安価なことから、我々の提案方式は経済的な面からも有利である。

しかしながら、固体塩基触媒法によってバイオディーゼルの生産する場合には、原料植物油の不純物である遊離脂肪酸による表面塩基点の中和被毒が懸念される<sup>14)</sup>。国内生産の主な原料油である食材調理後の廃食用油には、多量の水分や遊離脂肪酸の数倍に及ぶ極性成分も含まれている。極性成分は、炭素-炭素二重結合の部分が酸化されたケトンやエポキシ構造を含むトリアルシルグリセリド類であると報告されている<sup>15)</sup>、バイオディーゼル生成反応に及ぼす影響は明らかにされていない。

本研究では、酸化カルシウム固体塩基触媒を用いて廃食用油とメタノールを反応させ、バイオディーゼルの製造することを

\* To whom correspondence should be addressed.

\* E-mail: mkouzu@kcoe.jp

Table 1 Properties of Various Vegetable Oils Used as Feedstock for Experimental Biodiesel Production with Calcium Oxide as a Solid Base Catalyst

		Waste cooking oil		Soybean oil <sup>a)</sup>
		Restaurants	Homes	
Density at 15°C	[g/cm <sup>3</sup> ]	0.923	—	0.923
Kinematic viscosity at 30°C	[mm <sup>2</sup> /s]	51.6	—	45.1
Acid value	[mg-KOH/g]	5.1	0.3	< 0.1
Moisture	[wt%]	0.04	0.03	< 0.01
Polar fraction	[wt%]	18.7	5.0	—
Sulfur	[ppm]	4	2	—
Peroxide value	[ppm]	14	—	9

a) Edible grade, according to Japanese Agricultural Standards.

検討した。実験では、レストランや一般家庭での食材調理に用いられた使用済みの植物油を廃食用油原料に用い、反応率の経時変化と触媒性状の変化を調べ、酸化カルシウム触媒の劣化を評価した。また、原料油の化学組成を調整し、不純物として含まれる遊離脂肪酸、水分、および極性成分のそれぞれについて、触媒劣化に及ぼす影響を評価した。これらの結果に基づいて、酸化カルシウム触媒の劣化メカニズムと劣化防止策を考察した。

## 2. 実 験

### 2.1. 原料植物油

Table 1に、本研究で用いた原料植物油の性状を示す。酸価は電位差滴定法、水分はカールフィッシャー法、極性成分はシリカゲルカラムクロマト法により測定した。これらは、いずれも基準油脂分析試験法に準拠したものである<sup>16)</sup>。

レストランからの廃食用油（以下、業務廃油）は、精製大豆油を調理に使用したものであり、黒褐色を呈した。また、遊離脂肪酸含有量の指標である酸価は当初の0.1以下から5.1まで上昇しており、食材調理に伴う油脂劣化が著しかった。この廃食用油をアルカリ抽出した結果、パルチミン酸、オレイン酸、リノール酸を主成分とする遊離脂肪酸成分が2.6 wt% 回収された。酸価は油脂試料1 gに含まれる遊離脂肪酸の中和に要する水酸化カリウムの重量 (mg) と定義されるので、遊離脂肪酸含有量とは Eq. (1) の関係で表される。上記アルカリ抽出の結果より、測定した酸価は実際の遊離脂肪酸含有量を反映していることが明らかであった。

遊離脂肪酸含有量 [%]

$$= \text{酸価 [mg-KOH/g]} \times \text{脂肪酸分子量} \div 56.108 \div 10 \quad (1)$$

水分は0.05 wt%，極性成分の含有量は18.7 wt% であった。試料提供元では、3日に1回の頻度で調理用植物油を全量交換していた。

一方、家庭からの廃食用油（以下、家庭廃油）は、小売店で市販される調合サラダ油（大豆油+菜種油）を食材調理に使用したものであり、黄色を呈した。酸価は0.3で、業務廃油ほど油脂劣化は進行していなかった。これは、レストランでの調理使用と比べて、加熱時間が短いことと、単位植物油あたりの食材処理量が少ないためである。なお、家庭においては、平均で2~3回の調理に使用すると植物油を全量交換することが統計的に明らかとなっている<sup>17)</sup>。本研究で用いた家庭廃油は、1回の食材調理に使用したものであった。

これらの廃食用油は、提供後24時間静置することで混入固形物を沈殿除去し、性状分析ならびにバイオディーゼル生成反応試験へ供した。静置・保管中は容器に窒素ガスを封入し、暗所に置いた。保管中は定期的に酸価を測定し、保管時の劣化がないことを確認した。

廃食用油の比較参照として、和光純薬工業製の大豆油試薬（以後、未食用油）を用いた。その性状は、日本農林規格第23条に示される精製大豆油の仕様（酸価0.2以下、水分0.1%以下）を満たしていた。

### 2.2. 触媒

触媒に用いた酸化カルシウムは、重質炭酸カルシウム（高純度石灰石の微粉砕物）を900°Cで1.5時間焼成することによって得た。焼成は150 ml/minのヘリウムガス気流下で行い、冷却後はただちに触媒試料をバイオディーゼル生成反応試験へ供した。得られた酸化カルシウム触媒は比表面積が10 m<sup>2</sup>/gの微粒子であり、粉末X線回折の結果から一次粒子径は40 nmと推定された。二次粒子径は、走査型電子顕微鏡を用いた粒子形状観察の結果、0.2~1.0 μmであった。塩基強度は15.0 < H<sub>-</sub> < 18.4であった。比表面積は窒素ガス吸着量から簡易 BET 法により求め、塩基強度はトルエン中での塩基性指示薬の変色から決定した。

### 2.3. バイオディーゼル生成反応試験

バイオディーゼル生成反応試験には、内容積500 mlのバイレックスガラス製セパラブルフラスコを反応器に用い、これをマントルヒーターで加熱した。フラスコを密閉するセパラブルカバーには、アルコール温度計、窒素ガス供給用ノズル、攪拌機、およびジムロート型水冷式冷却管を取り付けた。フラスコ内には、原料植物油100 ml、メタノール（和光純薬工業製試薬特級）50 ml、および酸化カルシウム触媒0.75 gを装入した。メタノールの装入量はエステル交換反応量論比の約4倍である。原料装入後は、ただちに600 rpmの攪拌と40 ml/minの窒素ガス供給を開始しこれらは反応を終えて生成物の冷却が完了するまで続いた。反応は、常圧下、メタノール還流温度（約65°C）で2時間行った。反応中は30分間隔で、反応率測定を目的に5 mlの生成物をサンプリングした。

反応率測定用の生成物については、ヘキサンで希釈・混合後に1時間静置し、その上澄み液を孔径0.2 μmのメンブレンフィルターでろ過することによって、副生グリセリンと懸濁する触媒を除去した。回収したろ液をGC-FID (Agilent 6890型 GC) 分析への試料液とした。GC-FID (gas chromatography

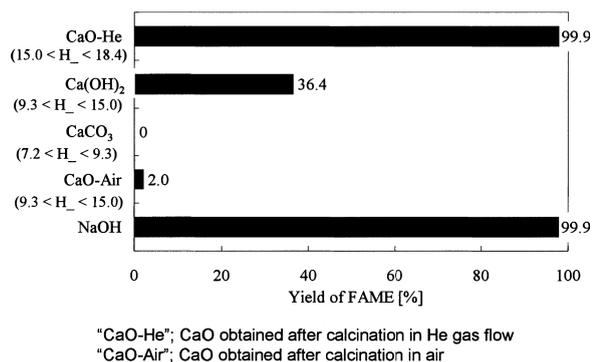


Fig. 1 Yield of FAME in Experimental Biodiesel Production from Soybean Oil Using Various Basic Catalysts after 2-h Reaction

hydrogen-flame ionization detector) 分析について、カラムにはステンレス鋼製のDB-HT-SimDisを用い、オーブンを初期の150℃から10℃/minで400℃まで昇温した。得られたクロマトグラムより、未反応の原料植物油、ジグリセリド、モノグリセリド、および脂肪酸メチルエステル(FAME)を同定・定量することにより、反応率を求めた。なお、本実験では副生グリセリンを生成物に含めていないため、FAME収率は理論最大値(90%程度)を超えることがある。また、反応がほぼ完結した生成油については燃料油性状を測定した。

反応終了後は、生成物を全量回収し、24時間静置することで、FAME(上層)と副生グリセリン(下層)に分離した。FAME層から10mlの試料液を採取し、これをヘキサンで希釈後にろ過し、回収したろ液を0.2規定の希塩酸で洗浄した。洗浄後の希塩酸は全量回収し、ICP-AES(inductively coupled plasma-atomic electron spectroscopy)分析によって溶解するカルシウム含有量を測定した。

また、副生グリセリン層に沈殿する触媒をイソプロピルアルコールで洗浄後に全量回収し、反応前の添加量と比較し、触媒の残存率を求めた。XRD(X-ray diffraction)測定によって反応後の触媒を構成する化学種を同定した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. 酸化カルシウムの触媒活性

Fig. 1に、未使用油のバイオディーゼル生成反応試験における各種カルシウム化合物の触媒活性を示す。ヘリウム中で焼成した酸化カルシウム(CaO-He)を用いた場合、2時間の反応で99%を超えるFAME収率を与えた。これは、従来製法のカセアルカリ均一触媒に匹敵するものであり、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムと比べて極めて活性が高いといえる。バイオディーゼルの生成するエステル交換反応に対しては、固体表面の塩基点がアルコールよりプロトンを引き抜いて、反応開始剤であるメトキシドアニオンの生成を促進すると考えられている<sup>18)~20)</sup>。酸化カルシウム表面の塩基強度(15.0 < H<sup>+</sup> < 18.4)は、水酸化カルシウム(9.3 < H<sup>+</sup> < 15.0)や炭酸カルシウム(7.2 < H<sup>+</sup> < 9.3)よりも大きくなっており、触媒活性との相関が明らかであった。ここで、酸化カルシウムを用いるときは、加熱調製時の雰囲気制御が重要である。市販生石灰を模して、大気焼

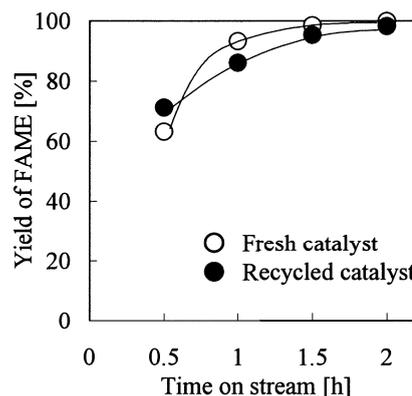


Fig. 2 Comparison of Activities of Fresh and Recycled Catalysts in Experimental Biodiesel Production from Soybean Oil

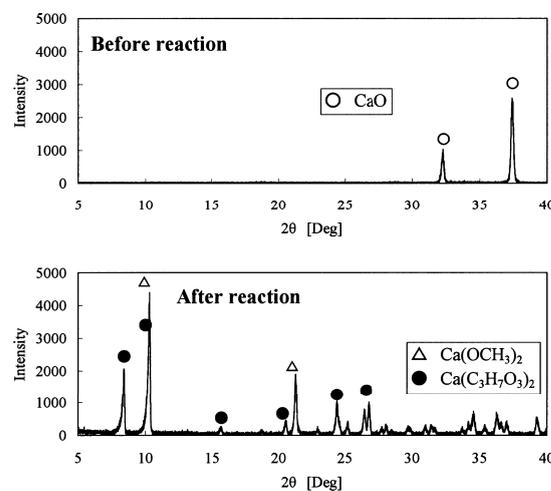


Fig. 3 Variations in XRD Pattern of Calcium Oxide Catalyst after Experimental Biodiesel Production from Soybean Oil

成により調製した酸化カルシウム(CaO-Air)は、触媒活性が著しく低下した。これは、大気中に含まれる微量の炭酸ガスによって表面の塩基点が被毒されたためである<sup>11)</sup>。事実、塩基強度は15.0 < H<sup>+</sup> < 18.4から9.3 < H<sup>+</sup> < 15.0へ低下した。

続いて、酸化カルシウムが有する触媒作用の持続性を評価するため、反応後に回収した触媒を繰り返し使用した。Fig. 2より、繰り返し使用したときのFAME収率は調製後ただちに使用した場合よりも若干低くなっているが、初期の活性が大きく損なわれることはなかった。

ここで興味深いのは、Fig. 3で示すように、触媒に用いた酸化カルシウムが反応後にカルシウムメトキシド(Ca(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)やカルシウムジグリセロオキシド(Ca(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)へ変わったことである。これは、バイオディーゼルの生成する反応場では、酸化カルシウムのアルコキシド化も並発していたことを表している。反応場における活性種を特定するには、触媒の繰り返し使用回数を増やした反応試験を行い、活性や性状の変化から反応メカニズムを解明することが今後の重要な課題である。

#### 3.2. 廃食用油を用いたときの触媒劣化

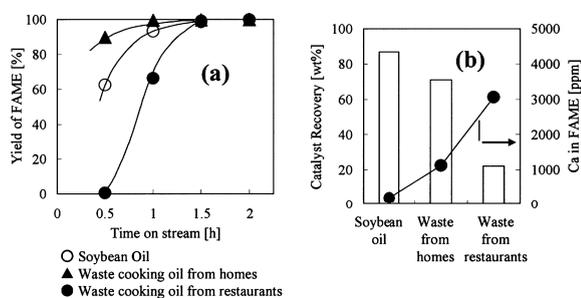
バイオディーゼルの実生産を想定すると、不純物の含有量を

無視できない安価な原料植物油を用いることが必然となる。このような原料として食材調理後の廃食用油が有力であり、酸化カルシウムを固体塩基触媒に利用する我々の提案製法では遊離脂肪酸や水分による触媒劣化が懸念される。そこで、家庭廃油および業務廃油を用いたバイオディーゼル生成反応試験を行い、酸化カルシウム触媒の劣化挙動を調べた。Fig. 4に結果を示す。

Fig. 4(a)より、家庭廃油、業務廃油とも未使用油と同様に2時間でFAME収率が99%を越え、エステル交換反応はほぼ完結していた。しかし、原料油種によってFAME収率の経時変化が大きく異なった。油脂劣化の著しい業務廃油を用いたときは、0.5時間でFAMEは生成せず、触媒活性が発現するまでの誘導期間が認められた。一方、家庭廃油では、0.5時間後にFAME収率が90%近くにまで達しており、未使用油を用いた場合よりもエステル交換反応が促進される結果となった。

Fig. 4(b)より、反応後に残存する触媒は家庭廃油、業務廃油とも未使用油よりも少なくなった。特に、業務廃油では残存率の低下が著しかった。残存率の低下を反映し、FAME層に存在するカルシウム分は家庭廃油、業務廃油で多くなった。特に、業務廃油からのFAMEには未使用油の15倍を越えるカルシウムが含まれていた。

これらのことから、酸化カルシウム触媒を用いた廃食用油からのバイオディーゼル製造では、触媒の消失・減量が大きな問題になるといえる。我々は、触媒充填反応器を用いた連続製造を想定しているので、劣化の著しい廃食用油を用いると、バイオディーゼル製造能力が反応開始当初から急速に低下し、これを補償するために触媒を頻繁に交換せねばならず、操作コスト



(a) Yield of FAME vs. time on stream, (b) catalyst recovery after reaction.

Fig. 4 Dependence of Biodiesel Production on Raw Vegetable Oil

Table 2 Properties of Biodiesel from Waste Cooking Oil Using Calcium Oxide Catalyst<sup>a)</sup>

Feedstock		Waste cooking oil <sup>b)</sup> (restaurants)	Soybean oil <sup>c)</sup>	USA regulation
Fatty acid methyl esters	[%]	97	< 99	—
Kinematic viscosity	[mm <sup>2</sup> /s]	6.0	4.2	1.9-6.0
Pour point	[°C]	0.0	-2.5	—
Residual carbon <sup>d)</sup>	[%]	0.05	0.03	< 0.05
Iodine number		118	128	—

a) After 2-h reaction.

b) Acid value: 4.9 mg-KOH/g, Polar fraction: 18.9 wt%, Moisture: 0.11 wt%.

c) Edible grade, according to Japanese Agricultural Standards.

d) Micro-carbon procedure for the whole oil.

の大幅な悪化が懸念される。

Fig. 5は回収触媒に対するXRD回折パターンを示しており、未使用油の場合と同様に、酸化カルシウムはカルシウムメトキシドやカルシウムジグリセロオキシドへ変わった。ただし、業務廃油を用いた場合は、非晶質の脂肪酸カルシウムを微量含んでいた。

廃食用油から生成したバイオディーゼルについて、燃料油性状を測定した結果をTable 2に示す。原料に用いた業務廃油は触媒評価に用いたものとは別ロットのものであり(酸価4.9, 極性成分18.9 wt%, 水分0.11 wt%), 未使用油からのバイオディーゼルと比べて動粘度, 流動点が高く, 残留炭素も多かった。これは, バイオディーゼル中の脂肪酸メチルエステル濃度が若干低かったためであり, 未使用油のとときと同程度に反応を進めれば, 燃料油性状の改善は可能と考えられる<sup>4)</sup>。

### 3.3. 各種不純物が触媒劣化に及ぼす影響

触媒の消失・減量の原因を明らかにするため, 業務廃油の水分, 酸価を調整し, バイオディーゼル生成反応試験へ供した。その結果を一連の原料植物油の性状と併せて, Table 3にまとめた。酸価は, アルカリ抽出やメタノール抽出による遊離脂肪酸除去, および未使用油との混合希釈によって0.6~4.1に調整した。これらを用いると, 酸価の低下に伴って触媒残存率の増加とFAME層中カルシウム濃度の低下が明らかであった。同様な傾向が家庭廃油を用いた場合でも得られており(Fig. 6),

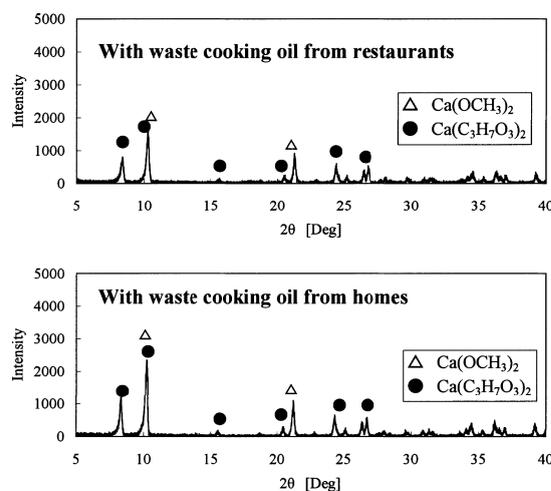


Fig. 5 XRD Patterns of Calcium Oxide Catalyst after Experimental Biodiesel Production with Waste Cooking Oils

Table 3 Yield of FAME and Catalyst Recovery after Reaction in Experimental Biodiesel Production Using Various Vegetable Oils Prepared from Waste Cooking Oil from Restaurants, to Control Acid Value and Moisture Content

Feedstock		Waste-A	Waste-B	Waste-C	Waste-D	Waste-E	Soybean <sup>c)</sup>
Treatment		Neat	MeOH extraction	Oil <sup>a)</sup> mixture	NaOH extraction	Moisture <sup>b)</sup> free	
Acid value	[mg-KOH/g]	5.1	4.3	2.6	0.6	5.1	< 0.1
Moisture	[wt%]	0.04	0.04	0.02	0.03	< 0.01	< 0.01
Yield of FAME	[%]						
0.5 h		0	0	13	98	0	62
1.0 h		66	76	81	< 99	64	93
2.0 h		< 99	< 99	< 99	< 99	< 99	< 99
Catalyst recovery	[wt%]	22	31	47	64	29	81
Ca in FAME	[ppm]	3065	—	1560	985	3005	187

a) Mixture of waste cooking oil from restaurants and soybean oil at volumetric ratio of 1/1.

b) By anhydrous sodium sulfate.

c) Used as a reference.

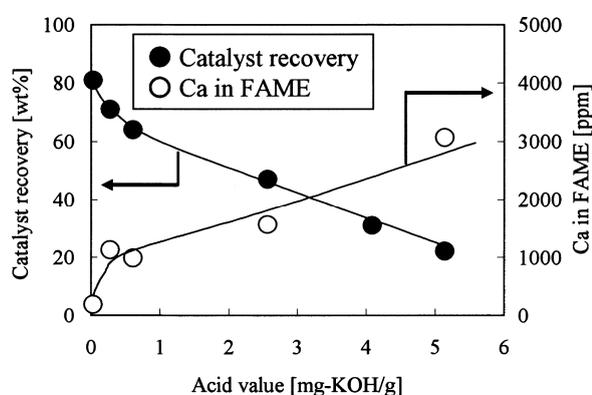


Fig. 6 Effect of Acid Value of Waste Cooking Oil on the Catalyst Recovery

遊離脂肪酸は触媒の消失・減量をもたらす被毒成分であることが示唆された。ここで、酸価を調整した一連の原料植物油は水分含有量に大きな違いはなく (0.02~0.04 wt%), 反応試験では2時間後に FAME 収率が99%を超えた。

また、アルカリ抽出によって酸価を0.6まで低減した植物油を用いたときの FAME 収率は興味深いものであった。反応当初 (0.5時間後) で FAME 収率が既に90%を越えており、酸価が同等の家庭廃油と同じような結果となった。これは Fig. 7 のように、当初は遊離脂肪酸で触媒表面が覆われており、脂肪酸カルシウムの形成および離脱を経て触媒活性な表面が初めて露出するモデルを考えると、遊離脂肪酸を除去することで、誘導期間が短くなった実験結果をうまく説明できる。業務廃油との反応後に回収された触媒は非晶質な脂肪酸カルシウムを含んでいたことから、遊離脂肪酸は酸化カルシウムの表面と反応していたことは明らかである。脂肪酸カルシウムは溶媒不溶物なので、メンブレンフィルターを通過するほどの微細粒子が生成し、触媒表面から離脱したと推察される。本実験では、酸化カルシウム触媒を調製後ただちに反応試験へ供しているが、ハンドリング時の大気接触を避けられず、触媒が若干汚染されているはずである。家庭廃油やアルカリ処理した業務廃油は未処理の業務廃油と比べて遊離脂肪酸が非常に少ないため、表面の更新が

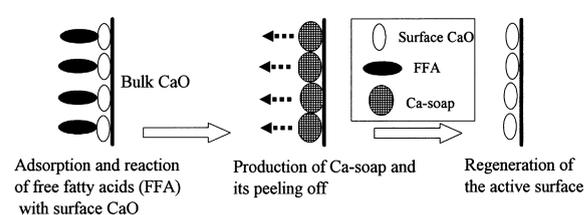


Fig. 7 Dissolving Model of Calcium Oxide Catalyst by Neutralizing Free Fatty Acids Contained in Waste Cooking Oil

短時間で完了し、活性点に富む新しい表面上でエステル交換が急速に進行したと考えるのが妥当である。業務廃油の場合には、遊離脂肪酸を多く含むために、表面更新が完了するまでの時間が長くなり、触媒活性が発現するまでの誘導期間が生じたのであろう。

業務廃油の水分については、無水硫酸ナトリウムで吸収除去することによって0.01 wt%以下まで低減した。水分を除去しても、反応後の触媒残存率と FAME 層中のカルシウム濃度は未処理の場合とあまり変わらなかったが、この結果には、並発する遊離脂肪酸と酸化カルシウム触媒との中和反応による副生水が影響していた可能性がある。業務廃油の酸価から中和反応の副生水分量を概算すると、原料油ベースで0.17 wt%となり、当初の水分含有量を大幅に上回る。したがって、水分の影響を論じるには、遊離脂肪酸を排除した原料油を用いて反応させねばならない。

そこで、蒸留水を添加した未使用油を用いてバイオディーゼル生成反応試験を行った。Table 4より、水分の増加に伴う触媒回収率の低下と FAME 層中のカルシウム濃度の上昇が明らかであった。これより、水分も触媒の消失・減量をもたらす被毒成分であることがわかる。ただし、油脂劣化の著しい業務廃油に相当する水分 (500 ppm) では、触媒の消失・減量は少なかった。また、FAME 収率は反応当初に若干減少した程度であったことから、水分による触媒劣化は遊離脂肪酸ほど深刻ではないと評価できる。

廃食用油に含まれる最大の不純物である極性成分が酸化カルシウム触媒に及ぼす影響を調べることは重要である。そこで、

Table 4 Effect of Moisture in Vegetable Oil on Calcium Oxide Catalyst in Experimental Biodiesel Production

Feedstock		Soybean oil <sup>a)</sup>			
Treatment		As-received	Moisturized <sup>b)</sup>		As-received
			A	B	
Moisture	[wt%]	< 0.01	0.05	0.20	< 0.01
Methyl alcohol					
Grade		Reagent	Reagent	Reagent	Anhydrous
Moisture	[wt%]	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.005
Yield of FAME	[%]				
0.5 h		62	49	35	24
1.0 h		93	95	95	77
2.0 h		< 99	< 99	< 99	98
Catalyst recovery	[wt%]	81	73	54	89
Ca in FAME	[ppm]	187	428	1435	145

a) Edible grade, according to Japanese Agricultural Standards.

b) Distilled water was added to the soybean oil.

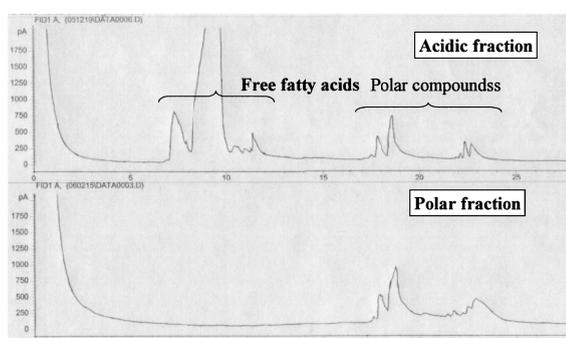


Fig. 8 GC-FID Chromatograms of Impurities in Waste Cooking Oil from Restaurants

業務廃油から抽出した極性成分を未処理油に添加し、バイオディーゼル生成反応試験へ供した。極性成分は、アルカリ処理によって遊離脂肪酸を除去した業務廃油をシリカゲルカラムクロマトに通し、エチルエーテルで溶出させることによって得た。得られた極性成分は Fig. 8 で示すように、遊離脂肪酸を含んでいなかった。

Table 5 より、極性成分を 1.5 wt% 添加しても触媒回収量と FAME 層中のカルシウム濃度は、未使用油単独の場合と大きくは変わらなかった。一方、業務廃油中の遊離脂肪酸を同量添加したときには、触媒の消失・減量は明らかであった。また、業務廃油相当量の極性成分を添加 (15 wt%) しても触媒の消失・減量はわずかであったので、遊離脂肪酸と比べて極性成分の被毒効果は小さかった。

以上、本実験の結果から、酸化カルシウムを固体塩基触媒に用いて廃食用油からバイオディーゼルの製造する際には、主要な被毒成分である遊離脂肪酸を除去することが重要といえる。最も効率的かつ実用的な方法としては、酸性イオン交換樹脂を触媒としたメチルエステル化反応によって、遊離脂肪酸を事前にバイオディーゼルへ転換することである<sup>21)</sup>。ただし、この方法では原料植物油の水分量が 1000~2000 ppm にまで増加する

ため、Fig. 9 で示すように、遊離脂肪酸を除去する工程とバイオディーゼルの生成するエステル交換反応の工程との間に、脱水するための工程を設けることが必要である。また、極性成分は遊離脂肪酸ほど深刻な触媒劣化をもたらさなかったが、連続製造を想定すると、その被毒性は無視できないと考えられる。極性成分は遊離脂肪酸のように酸化カルシウムと反応するとは考えにくいので、両成分では触媒劣化のメカニズムが異なるはずである。今後は、極性成分による触媒劣化のメカニズムも解明し、その対応策を検討する予定である。

#### 4. 結 言

レストランおよび一般家庭からの廃食用油を原料とし、酸化カルシウムを固体塩基触媒に用いたバイオディーゼル生成反応試験を行い、反応収率の経時変化と触媒性状の変化を調べた。レストランからの廃食用油は酸価が 5.1 まで上昇し、油脂劣化が著しく進行していたが、未使用の精製大豆油と同様に 2 時間の反応でバイオディーゼルの生成がほぼ完結した。しかし、酸化カルシウム触媒が活性を発現するまでの誘導期間が認められただけでなく、反応後には触媒が著しく消失・減量した。回収した触媒の多くは精製大豆油の場合と同様にカルシウムのアルコキシドであったが、微量の脂肪酸カルシウムも存在した。一般家庭からの廃食用油を用いたときは、レストラン廃食用油ほど触媒は消失・減量しなかった。そこで、廃食用油に含まれる代表的な不純物の遊離脂肪酸、水分、および極性成分の含有量を調整した植物油を用いて反応実験を行ったところ、触媒劣化を防止するには遊離脂肪酸を除去することが効果的であった。水分や極性成分は、遊離脂肪酸と同様の触媒劣化をもたらしたが、被毒効果は小さかった。なお、高活性な酸化カルシウム触媒を得るには、炭酸ガスによる塩基点の中和を防止することが不可欠であった。精製大豆油を用いた場合には、酸化カルシウム触媒を繰り返し使用しても、活性が大きく損なわれることはなかった。

Table 5 Effect of Polar Fraction in Vegetable Oil on Calcium Oxide Catalyst in Experimental Biodiesel Production

Treatment	Feedstock	Soybean oil <sup>a)</sup>			
		As-received	Polarized <sup>b)</sup>		Acidified <sup>c)</sup>
			A	B	
Additive	[wt%]	—	1.5 (Polar) <sup>d)</sup>	15.0 (Polar) <sup>d)</sup>	1.5 (FFA) <sup>e)</sup>
Acid value	[mg-KOH/g]	< 0.1	< 0.1	0.3	2.2
Yield of FAME	[%]				
0.5 h		62	52	54	43
1.0 h		93	93	97	95
2.0 h		< 99	< 99	< 99	< 99.0
Catalyst recovery	[wt%]	81	84	75	53
Ca in FAME	[ppm]	187	234	465	1320

- a) Edible grade, according to Japanese Agricultural Standards.  
b) Polar fraction was added to soybean oil.  
c) Free fatty acid fraction was added to soybean oil.  
d) Extracted from waste cooking oil from restaurants, following FFA removal.  
e) Extracted from waste cooking oil from restaurants with NaOH aq.

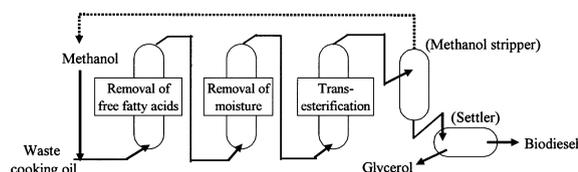


Fig. 9 Simplified Flow of Improved Process for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Calcium Oxide Catalyst

## 謝 辞

本研究は、科学技術振興機構（JST）の京都府地域結集型共同研究事業の一環として行われたものであり、ここで感謝の意を表します。

## References

- 1) Ma, F., Hanna, M. A., *Bioresource Technology*, **70**, 1 (1999).
- 2) Yamane, K., *J. Soc. Automotive Eng. Jpn.*, **55**, (5), 55 (2001).
- 3) Senda, J., *J. Soc. Automotive Eng. Jpn.*, **58**, (7), 35 (2004).
- 4) Saka, S., *J. Jpn. Inst. Energy*, **84**, (5), 413 (2005).
- 5) Sakanishi, K., *PETROTECH*, **29**, (2), 139 (2006).
- 6) Matsumura, M., *Science & Technonews Tsukuba*, **71**, 19 (2004).
- 7) Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1638 (1984).
- 8) Yoshida, S., Baba, T., *PETROTECH*, **25**, (3), 36 (2002).
- 9) Furuta, S., Matsuhashi, H., Arata, K., *Catal. Commun.*, **5**, (12), 721 (2004).
- 10) Shimada, Y., Watanabe, Y., Samukawa, T., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H., Tominaga, Y., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**, 789 (1999).
- 11) Kouzu, M., Umemoto, M., Kasuno, T., Tajika, M., Aihara, Y., Sugimoto, Y., Hidaka, J., *J. Jpn. Inst. Energy*, **85**, (2), 135 (2006).
- 12) Gryglewicz, S., *Bioresource Technology*, **70**, 249 (1999).
- 13) Kai, T., Mizusako, T., Takahashi, T., Kawano, H., 68th Annual Meeting of SCEJ, February 2003, Abstr., No. C314.
- 14) Tanabe, K., Saito, K., *J. Catal.*, **35**, 247 (1974).
- 15) Byrdwell, W. C., Neff, W. E., *J. Chromatogr. A*, **852**, 417 (1999).
- 16) Japan Oil Chemists' Society, "Standard Methods for the Analysis of Fats, Oils and Related Materials," (1996). 日本油化学会編, "基準油脂分析法," (1996).
- 17) Japan Oil Chemists' Society, "Yukagaku Binran," (1996), p. 615. 日本油化学会編, "油化学便覧," (1996), p.615.
- 18) Eckey, W. R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**, 575 (1956).
- 19) Iizuka, T., Hattori, H., Ohno, Y., Sohma, J., Tanabe, K., *J. Catal.*, **22**, 130 (1971).
- 20) Sridharan, R., Mathai, I. M., *J. Scient. Ind. Res.*, **33**, 178 (1974).
- 21) Shimizu, S., Ishii, K., Hirai, C., *J. Oleo Sci.*, **30**, 771 (1981).

## 要 旨

## 酸化カルシウム固体塩基触媒法による廃食用油からのバイオディーゼル製造技術開発

高津 淑人<sup>†1)</sup>, 山中 真也<sup>†2)</sup>, 糟野 剛一<sup>†3)</sup>, 田近 正彦<sup>†3)</sup>,  
相原 洋一<sup>†4)</sup>, 杉本 義一<sup>†4)</sup>, 日高 重助<sup>†2)</sup>

<sup>†1)</sup> (株)けいはんな 京都府地域結集型共同研究事業コア研究室, 619-0237 京都府相楽郡精華町光台1-7

<sup>†2)</sup> 同志社大学工学部物質化学工学科, 610-0394 京都府京田辺市多々羅都谷1-3

<sup>†3)</sup> 白石工業(株), 660-0085 兵庫県尼崎市元浜町4-78

<sup>†4)</sup> (独)産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門, 305-8565 茨城県つくば市東1-1-1産総研つくば中央第5

低コストのバイオディーゼル製造技術開発を目的に、廃食用油を原料とし、酸化カルシウムを触媒に用いた反応実験を行った。

レストランからの廃食用油は黒褐色で酸価が高く、油脂劣化が著しく進行していた。これを原料にしても、精製大豆油と同様に2時間の反応でバイオディーゼルの生成がほぼ完結した。しかし、酸化カルシウム触媒の活性が発現するまでの誘導期間が認められただけでなく、反応後には触媒が著しく消失・減量した。回収した触媒の多くは精製大豆油の場合と同様にカルシ

ウムのアルコキシドへ変わったが、微量の脂肪酸カルシウムも存在した。一般家庭からの廃食用油を用いたときは、レストラン廃食用油ほど触媒は消失・減量しなかった。このような触媒劣化を防止するには、廃食用油から遊離脂肪酸を除去することが効果的であった。水分や極性成分は、遊離脂肪酸と同様の触媒劣化をもたらしたが、被毒効果は小さかった。これらの結果に基づいて、廃食用油を用いたときの触媒劣化を防止する具体的な反応操作方法を考察した。