

廃天ぷら油の再利用に向けた成分評価技術

化学技術部 生物学チーム 今城 敏

最近、廃天ぷら油をディーゼル燃料として利用することがある。一般的に廃天ぷら油を低分子化し、粘度を低下させるために、脂肪酸エステルに変換する。しかし、混入物や反応効率の問題から、脂肪酸エステル化率が低下することがある。エステル化率の低い燃料では、ノズルの詰まりや、燃焼不良をおこす可能性があり、廃天ぷら油の燃料化におけるエステル化率の評価が必要である。超音波を用いた試料処理とガスクロマトグラフ分析が有効であることが得られた。

キーワード：廃天ぷら油、エステル化、ガスクロマトグラフィー、脂肪酸分析、超音波照射

1 はじめに

廃天ぷら油転換燃料油（以下燃料化油）のエステル化率の評価を行うためには、その成分評価が必要である。含有成分としては、脂肪酸エステル、未反応脂質（トリアシルグリセロール）、脂質分解物質および重合物質、添加剤などである。燃料化油を再エステル化し、エステル量の変化をガスクロマトグラフで分析することによりエステル化率の評価を行った。再エステル化において、反応を完結させるため、超音波を利用した。

また、高速液体クロマトグラフ（GPCモード）との比較も行った。

2 実験方法

2.1 試料調製および再エステル化

エステル化率評価については、燃料化油を直接ガスクロマトグラフで分析したもの（分析①）と、再エステル化したもの（分析②）とを比較することによりエステル化率を求めた。

再エステル化については、完全に脂肪酸をエステル化する必要がある。そこで、油とメタノールの混合を良くするため、超音波を用いてのメチルエステル化反応を試みた。試料調製は次の手順で行った。

分析① 燃料化油25mgにn-ヘプタデカン酸メチルヘキサン溶液（4 mg/mL）1 mLを内標準物質として添加した。さらにヘキサン9 mLで希釈後ガスクロマトグラフ分析を行った。

分析② 燃料化油25mgにn-ヘプタデカン酸メタノール溶液（4 mg/mL）1 mLを内標準物質として添加した。さらに14%三フッ化ホウ素メタノール溶液3 mLを添加、湯浴中で加熱と断続的に超音波照射（45Hz, 40W, 30秒）を行った。冷却後、ヘキサン10mLで抽出後ガスクロマトグラフ分析を行った。超音波照射は、照射後試料がメ

タノールに完全に溶解するまで繰り返した。

2.2 ガスクロマトグラフ分析

カラム J&W DB-23 (0.25mm φ, 30m)
カラム温度 初期温度100℃, 昇温速度5℃/min.,
最終温度240℃ (2分間保持)
移動相 ヘリウム
検出器 水素炎イオン化検出器

2.3 高速液体クロマトグラフ分析

カラム Shodex Asahipak GF-310HQ
移動相 テトラヒドロフラン 0.5mL/min.
検出器 屈折計検出器

3 結果と考察

3.1 ガスクロマトグラフ法

図1に燃料化油、図2に再エステル化油のガスクロマトグラムを示す。

表1は、分析例として、工業的に生産した燃料化油および再エステル化油中の脂肪酸メチルエステルの含有率を主な成分毎に表1に示した。燃料化油の脂肪酸メチルエステル含有率を再エステル化後の値で除して、脂肪酸のエステル化率を求めると、85.4 (%)となる。

また、脂肪酸の種類によるエステル化の優位さはみられなかった。

再エステル化により、95.6%の脂肪酸メチルエステルを得られたが、非エステル化物としては、脂質分解物（グリセリン、加水分解物、酸化物）や添加剤などが考えられる。

この評価法では、試料を完全にエステル化することが重要であり、試料とメタノールの混合を良くするため、超音波を用いた。超音波のかわりに有機溶剤や界面活性剤を添加する方法もあるが、ガスクロマトグラムのピークが複雑になる欠点がある。超音波照射を用いることにより改善でき、この評価においては有効である。

一方、超音波を用いることにより微量の高度不飽和脂肪

酸の加水分解などは考えられるが、廃油のエステル化率評価においては無視できる範囲である。

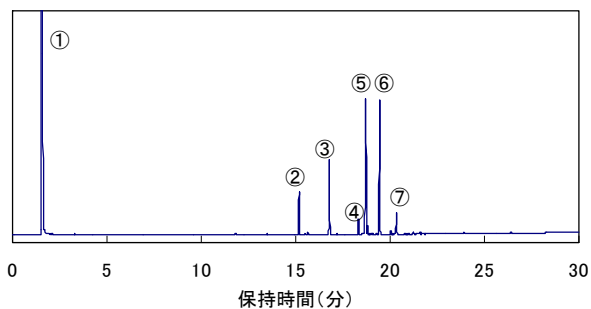


図1 燃料化油のガスクロマトグラム

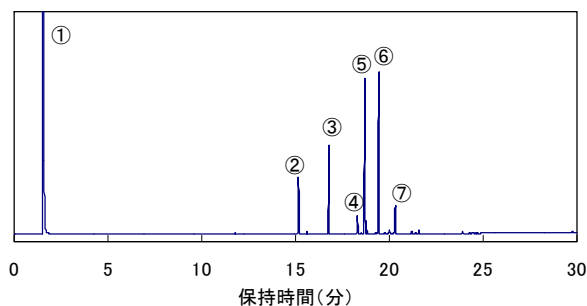


図2 再エステル化油のガスクロマトグラム

- ①溶媒（ヘキサン）、②パルミチン酸メチル、
- ③n-ヘプタデカン酸メチル（内標準物質）、
- ④ステアリン酸メチル、⑤オレイン酸メチル、
- ⑥リノール酸メチル、⑦α-リノレン酸メチル

表1 燃料化油中の脂肪酸メチルエステル含有率

脂肪酸エステル	燃料化油	再エステル化油
パルミチン酸メチル	8.8%	10.2%
ステアリン酸メチル	3.1%	3.7%
オレイン酸メチル	31.0%	36.2%
リノール酸メチル	29.3%	34.0%
α-リノレン酸メチル	4.5%	5.3%
総脂肪酸メチルエステル	81.5%	95.6%

(重量%)

3. 2 高速液体クロマトグラフ法

図3に燃料化油の高速液体クロマトグラムと図4に再エステル化油の高速液体クロマトグラムを示した。脂肪酸メチルエステルと未反応脂質であるトリアシルグリセロールを分離することは可能である。

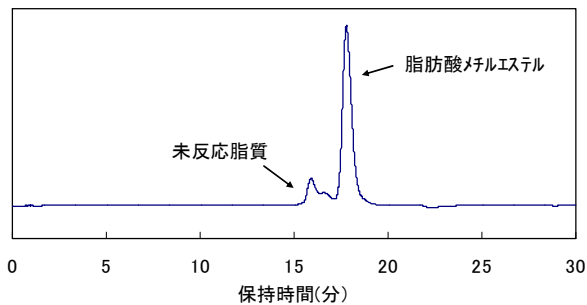


図3 燃料化油の高速液体クロマトグラム

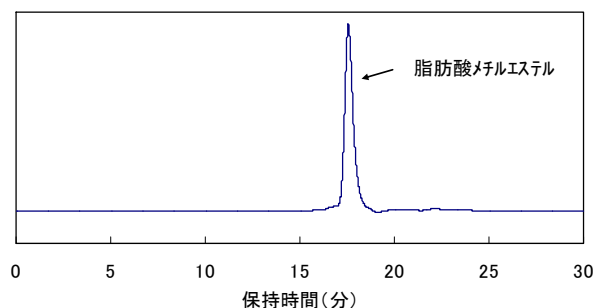


図4 再エステル化油の高速液体クロマトグラム

4 まとめ

燃料化油のエステル化率の評価は、高速液体クロマトグラフ法では、特別な試料処理を必要としないが、成分分離が不完全であることや検出器感度が低いため、5%未満の未反応物質の定量は困難である。

これに対し、ガスクロマトグラフ法では、試料処理（再エステル化）と2種の試料の分析を必要とするが、エステル化率および微量の未反応脂質が確認できる。