

バイオディーゼル燃料の品質に関する研究

吉留竜仁 山内正信 越智久尚 進藤三幸

Study on the Quality of the Bio Diesel Fuel (BDF)

Ryuji YOSHITOME, Masanobu YAMAUCHI, Hisanao OCHI, Kazuyuki SHINDO

Bio Diesel Fuel (BDF) is the renewable and sustainable energy made from vegetable oils by conversion of the triglyceride fats to esters via transesterification. In this study, the components and property of BDF were investigated. The main components in BDF determined by GC/MS were four kinds of fatty acid methyl esters (Palmitic, Oleic, Linoleic, Linolenic). The amounts ratio of components in BDF made from 100% rapeseed oil was in good agreement with the composition ratio of fatty acids in rapeseed oil. This indicated that the synthesis of BDF was succeeded. About the property of the BDF, the value of kinematic velocity (6.45mm²/s) in this study was similar to the reference value (6.50 mm²/s). As to the flash point, the measurement value (50°C) in this study was very low as compared with the reference value (190°C). This might seem to be due to the remaining methanol in BDF. Its concentration (0.22%) determined by GC-FID was higher than the standard value (0.20%) in Europe.

Keyword: Bio Diesel Fuel, Fatty acid methyl ester, Transesterification, Triglyceride, Methanol, GC/MS

はじめに

バイオディーゼル燃料(Bio Diesel Fuel:以下「BDF」)は、植物油から作られる液体燃料で、再生可能で大気中の二酸化炭素の増減に影響を与えない「カーボンニュートラル」な燃料であるため、化石燃料に代替することで地球温暖化対策に有効である。また、化石燃料と異なり、産油国のような地域を限定しないエネルギー源であることから、近年、持続可能なエネルギー源として、世界的に注目を集めている¹⁾。BDFは軽油に比べて燃費は同程度で、排ガスの硫黄分や黒煙濃度が大幅に減少し、NO_xの排出量も少ないというメリットがある。しかし、植物油の分子構造{炭素数や二重結合数(ヨウ素価)}などがNO_xの量に影響するという報告がある²⁾など、BDFは原料となる植物油ごとに品質が異なることが予想されるため、油種ごとにBDFの成分を検証する必要がある。BDFの合成方法はアルカリ触媒法、酵素法、超臨界メタノール法など種々な方法があるが、コスト面から実用化されているのは、アルカリ触媒法のみである。アルカリ触媒法により合成したBDFは多くの不純物を含んでいるため、実際に使用するにはBDFの精製が不可欠で

あり、精製の後、種々な物性値を満たすことが要求される。

BDFの品質に関しては、欧米では各国独自にBDF規格を制定しているが、日本にはBDFに関する規格はなく、便宜上、JISの2号軽油を適用している³⁾。しかし、BDF特有の項目であるメタノールや、総グリセロール、ヨウ素価などの基準が日本の軽油規格では設定されていないため、日本国内で製造されているBDFは、欧米のBDF基準値を満たしていないと推察される。特に、残留メタノールは、エンジンの腐食などの原因となり、グリセロール量が高いと、コントロールバルブなどの燃料供給系装置閉塞の原因となる。したがって、植物油から合成したBDFの各種物性値を測定し、その品質がとりあえず欧米基準を満足していることを確認する必要がある。本研究では、市販の食用油からBDFを合成するとともに、その生成物について成分組成や物性値を測定し、若干の知見を得たので報告する。

試料及び試薬

1. 試料

BDFの原料としては、市販されているサラダ油(大豆&カノーラ)(製造:味の素(株))および100%カノーラ

油（製造：(株)ホーネンコーポレーションN）並びに家庭で使用済みの廃食用油を使用した。

2. 試薬

メタノール：メタノール 300（残留農薬・PCB 試験用，和光純薬工業(株)）

KOH：試薬特級（含量 85%，和光純薬工業(株)）

NaOH：試薬特級（含量 96%，和光純薬工業(株)）

パルミチン酸メチル標準品（ガスクロマトグラフ用，和光純薬工業(株)）

オレイン酸メチル標準品（ガスクロマトグラフ用，和光純薬工業(株)）

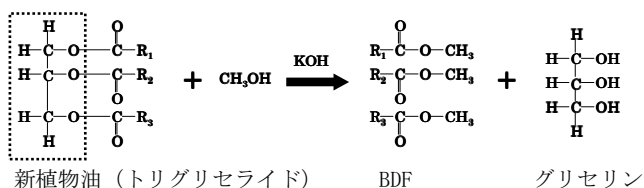
リノール酸メチル標準品（ガスクロマトグラフ用，和光純薬工業(株)）

リノレン酸メチル（和光純薬工業(株)）

実験方法

1. 新食用油から BDF の合成

メタノール 40ml に KOH を 800mg（あるいは NaOH を 700mg）を添加し，攪拌して $\text{CH}_3\text{O-K}^+$ （or Na^+ ）を合成した。これを，あらかじめ 60°C 程度に加熱しておいた食用油 200ml に添加し，一定温度（ 60°C ）のもとで攪拌しながら 1 時間エステル交換反応を行った。反応後は，グリセリン層を完全分離させるために一晩放置した。上層の BDF 層を分液ロートに移し，純水で数回洗浄した。以下に BDF 合成式を示す（式 1）。式 1 に示すように食用油（廃食用油でも同じ）のトリグリセライドとメタノールを，塩基触媒を用いてエステル交換反応を行うことで，BDF（モノメチルエステル化物）が得られる。食用油は，粘度が軽油に比べて約 12 倍高く，引火点も 300°C と高いので，この油のグリセリン部分を切断して分子量を低下させることで粘度および引火点が下がり，軽油代替燃料として利用可能となる。

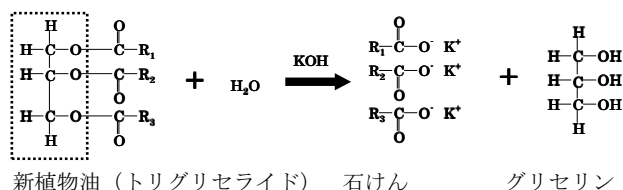


式 1 アルカリ触媒法による BDF の合成式
 $(\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3: \text{炭素数が } 18 \text{ 程度の炭化水素})$

2. 廃食用油から BDF の合成

廃食用油からの BDF 合成手順は，基本的には新食用油からの合成と同じであるが，注意すべき点が 2 点ある。第一点は，廃食用油にはいくらかの水分が含まれているので，水分を取り除く必要があることである。水分が残存していると，右記反応式（式 2）のように，エステル交換反応ではなくてケン化反応が起こり，石けんが合成されてしまう。水分除去目的で単に高温加熱すると遊離脂肪酸を増やしてしまう恐れがあるので，ろ過した廃食

用油を 60°C で 15 分間加熱してから一晩放置させ，油と水を分離させる工程を採用した。第二点は，廃食用油は新食用油と比較して遊離脂肪酸を多く含むことによりエステル交換反応が妨げられるため，アルカリ触媒量を増やして中和する必要があることである。イソプロパノール 10ml に一晩放置させた油 1ml を加え，溶液が透明になるまで良く攪拌して油を完全に溶解した。これに 0.1% KOH 溶液を添加し，pH が 8.0～8.5 になる KOH 添加量を求め，油全量の遊離脂肪酸を中和するのに必要なアルカリ触媒量を，エステル交換反応に必要な触媒量に加算した。



式 2 ケン化の合成式

$(\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3: \text{炭素数が } 18 \text{ 程度の炭化水素})$

3. 成分の同定

サラダ油（大豆&カノーラ），100%カノーラ油および廃食用油から合成した BDF をヘキサンで 500 倍に希釈し，質量分析計付きガスクロマトグラフィー（GC / MS）で成分を測定した。同定は，標準品と保持時間，フラグメントイオンのパターンおよび強度比と比較して行った。4 種類の標準品は全て，100ppm となるようにヘキサンで希釈したものを GC / MS 測定した。測定条件を以下に示す。

使用機器：HEWLETT PACKARD 社 5980/5989B
 （Scan 測定）

カラム：HP-INNOWax (HEWLETT PACKARD 社製)

長さ 15m, 内径 $250 \mu\text{m}$, 膜厚 $0.15 \mu\text{m}$

注入方法：スプリットレス

注入温度： 250°C

オープン： $40^\circ\text{C} \rightarrow 10^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 250^\circ\text{C}$ (5min)

イオン源温度： 250°C

流速：1.66ml/min

4. 物性値測定

JIS K 2265 に基づいて，ペンスキーマルランス密閉式引火点試験器で引火点を測定し，JIS K 2283 に基づいて動粘度を測定した。また，BDF 中の残留メタノール量は，水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフィー（GC - FID）を用いて測定した。標準品は，メタノールが 0.05～0.50% となるように，アセトンに段階的に希釈した溶液を使用した。検出限界は，1ppm のメタノールを 5 回測定し，その標準偏差の 3 倍の値を用いた。GC - FID 条件を以下に示す。

使用機器：(株)島津製作所 GC-17A
 カラム：DB-1 (J&W Scientific社製)
 長さ60m,内径320 μm,膜厚1.0 μm
 注入方法：スプリット (スプリット比13)
 注入温度：250℃
 オープン：35℃ (5min) →20℃/min→250℃ (40min)
 検出器温度：300℃
 流速：50ml/min

結果及び考察

1. BDF の成分 (新食用油から合成)

1) 主要成分同定

サラダ油(大豆&カノーラ), 100%カノーラ油から合成したBDFのTICスペクトルを図1に示す。どちらのBDFとも10種類以上のピークが確認されたが、ピーク面積

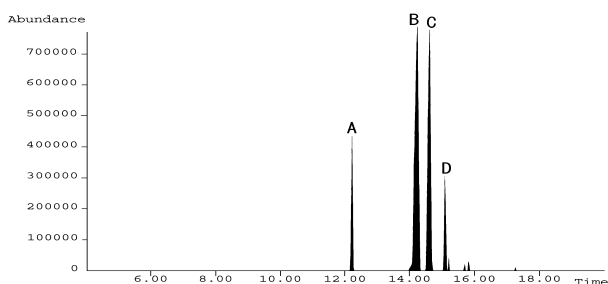
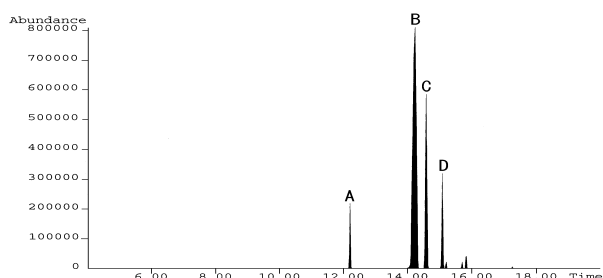


図1 100%カノーラ油(上)およびサラダ油(大豆&カノーラ)(下)から合成したBDFのTICスペクトル

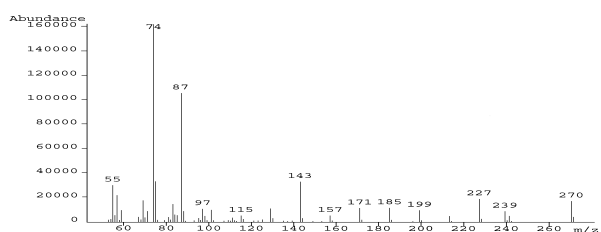
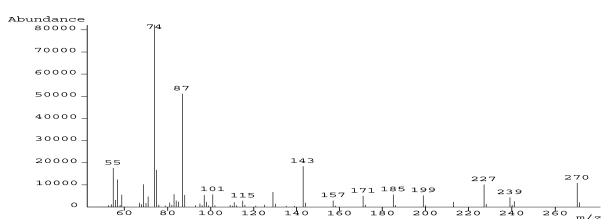


図2 化合物A(上)とパルミチン酸メチル標準品(下)のフラグメントスペクトル

の大きい主要な成分はともに4つであった。4成分のライブラリ検索では、A：パルミチン酸メチル、B：オレイン酸メチル、C：リノール酸メチル、D：リノレン酸メチルであったので、これらの標準品をGC/MS測定した。その結果、4種類の標準品の保持時間およびフラグメントイオンのパターンおよび強度比が化合物A、B、C、Dのそれとそれぞれ一致したので、A：パルミチン酸メチル、B：オレイン酸メチル、C：リノール酸メチル、D：リノレン酸メチルと同定した。図2には、パルミチン酸メチル(標準)と化合物Aのマスペクトルを示したが、パルミチン酸メチルと化合物Aのフラグメントイオンのパターンおよび強度比ともに、ほとんど一致していることがわかる。式3に、BDF中の主要4成分(A、B、C、D)の化学式を示す。

化合物A:パルミチン酸メチル

化学式: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_3$

化合物B:オレイン酸メチル

化学式: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$

化合物C:リノール酸メチル

化学式: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$

化合物D:リノレン酸メチル

化学式: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$

式3 BDF中の主要4成分(A、B、C、D)の化学式

2) 成分量比

100%カノーラ油{図1(上)}とサラダ油(大豆&カノーラ){図1(下)}のTICスペクトルのピーク面積の割合から、BDF中の脂肪酸メチル存在比を求めた結果を表1に示す。いずれの油についても、主要4成分以外のピークは小さく、4つの成分で全体の99%を占めていた。また、両方の油とも、割合が高いのはオレイン酸メチル(B)で、次いでリノール酸メチル(C)であり、パルミチン酸メチル(A)およびリノレン酸メチル(D)については、いずれも10%以下の含有割合であった。なお、100%カノーラ油の方がサラダ(大豆&カノーラ)油よりもオレイン酸メチルが多く、逆にパルミチン酸メチルが少ないのは、サラダ油が大豆とカノーラの混合油であるため、大豆油の脂肪酸組成が関係していると考えられる。表2にカノーラ油および大豆油の文献値⁴⁾を示す。市販の100%カノーラ油から合成したBDFの成分割合(表1)とカノーラ油の脂肪酸組成割合(表2)はよく一致して

表1 新食用油中から合成したBDFの成分割合

成分名	カノーラ油	サラダ油 (大豆&カノーラ)
パルミチン酸メチル(A)	5.2	9.9
オレイン酸メチル(B)	65.1	47.9
リノール酸メチル(C)	20.6	34.0
リノレン酸メチル(D)	8.0	7.2
その他	1.1	1.1

いる。また、表2でカノーラ油と大豆油の脂肪酸組成を比較すると、明らかに、カノーラ油の方がオレイン酸が多く含まれ、パルミチン酸が少なくなっている。これは、表1で示したサラダ油の結果を支持するものである。市販のサラダ油(大豆&カノーラ)の大豆油とカノーラ油との混合割合を脂肪酸組成割合から推定すると、表1のサラダ油の成分割合と比較的よく一致するのは、50%カノーラ油&50%大豆油~60%カノーラ油&40%大豆油(表2)であったことから、市販のサラダ油(大豆&カノーラ)は50~60%カノーラ油を含む混合油であると推定できる。このような推定は、廃食用油から合成したBDFでも応用が可能であり、成分割合を調査することで廃食用油を構成する植物油を推定することができる。

表2 カノーラ及び大豆油の脂肪酸組成割合⁴⁾

脂肪酸名	カノーラ油	大豆油	サラダ油	
			50%カノーラ	60%カノーラ
パルミチン酸	3.9	11.0	7.5	6.7
オレイン酸	64.1	23.4	43.8	47.8
リノール酸	18.7	53.2	36.0	32.5
リノレン酸	9.2	7.8	8.5	8.6
その他	4.1	4.6	4.4	4.3

2. BDFの成分(廃食用油から合成)

廃食用油から合成したBDFのTICスペクトルを図3に示す。廃食用油から合成したBDFも、新食用油の時と同様に、主要な4成分が確認でき、標準品との比較により、A:パルミチン酸メチル、B:オレイン酸メチル、C:リノール酸メチル、D:リノレン酸メチルと同定さ

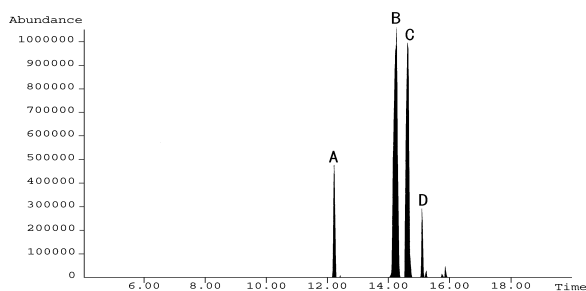


図3 廃食用油から合成したBDFのTICスペクトル

表3 廃食用油から合成したBDFの成分割合

成分名	廃食用油
パルミチン酸メチル (A)	9.1
オレイン酸メチル (B)	49.5
リノール酸メチル (C)	36.1
リノレン酸メチル (D)	4.7
その他	0.6

れた。廃食用油から合成したBDFの成分割合を表3に示す。成分割合については、サラダ油から合成したBDFの成分割合(表1)と同程度となった。これから、今回使用した廃食用油が、カノーラ油と大豆油の混合油であると推察できる。

3. 物性値測定

世界各国のBDFの規格を表4に示す。既に欧米ではBDFに関する細かな規格が制定されているが、日本ではまだ規格が定められておらず、便宜上、軽油のJIS規格に準じている。日本でも循環型社会構築に向けてBDFへの関心は高まっており、安心して利用する観点からも、一日も早い規格の制定が望まれる。

100%カノーラ油とそれから合成したBDFの引火点および動粘度の測定結果をBDFの文献値^{1),5)}とあわせて表5に示す。メチルエステル化することにより、動粘度および引火点が減少しているが、文献値^{1),5)}と比較すると、動粘度は同程度であるが、引火点はかなり低い。これは、合成時に使用する過剰メタノールが、BDFに含まれているためと考えられる。残留メタノールはポンプ、シールなどに影響して、燃焼性を悪化させ、燃料管系統のパッキン、ゴム類を劣化させることが報告されている⁵⁾。このような悪影響を防止するため、欧米のBDFの引火点最低温度は100℃に設定されている(表4)。したがって、日本国内で製造されるBDFについても、今後は過剰メタノールを確実に除去する技術あるいはプラントの開発が急がれる。

表5 BDF及びカノーラ油の動粘度・引火点

	動粘度(30℃) (mm ² /s)	引火点 (℃)
カノーラ油	50.7	286
BDF	6.45	50
BDF(文献値) ^{1),5)}	6.50	190

合成したBDF中の残留メタノール量をGC-FIDにより測定した。メタノール標準品は、保持時間が3.2minに明瞭なピークが確認され、0.05~0.50%の濃度範囲において、濃度と面積の間で極めて良好な直線関係を示し

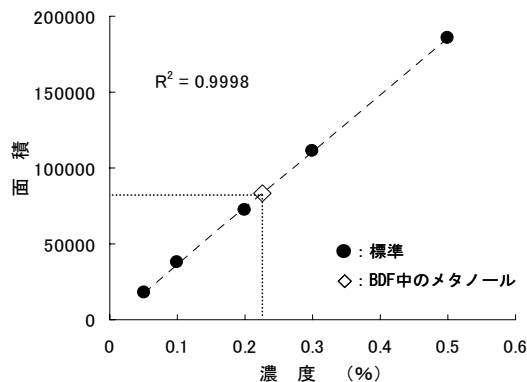


図4 GC-FIDによるメタノールの検量線

表4 世界各国のBDFの規格

原料成分	菜種新油	菜種新油	菜種新油	菜種新油	菜種新油	菜種新油	大豆新油	原 油
国 別	オーストリア	チェコ	フランス	ドイツ	イタリア	スウェーデン	アメリカ	日 本
仕様・規格	ON C1191	CSN 65 6507	Journal Official	DIN E 51606	UNI 10635	SS 155436	ASTM PS121-99	JIS
制定年	1997	1998	1997	1997	1997	1996	1999	1953
適 用	FAME	RME	VOME	FAME	VOME	VOME	FAMAE	2号軽油
密度15°C (g/cm ³)	0.85~0.89	0.87~0.89	0.87~0.90	0.875~0.90	0.86~0.90	0.87~0.90	-	-
動粘度40°C (mm ² /s)	3.5~5.0	3.5~5.0	3.5~5.0	3.5~5.0	3.5~5.0	3.5~5.0	1.9~6.0	>2.5(30°C)
95%留出温度(°C)	-	-	<350	-	<360	-	-	<350 90%留出温度
引火点(°C)	>100	>110	>100	>110	>100	>100	>100	>50
流動点(°C)	-	-	<-10	-	<0/<-15	-	-	<-7.5
硫黄分(%)	<0.02	<0.02	-	<0.01	<0.01	<0.001	<0.05	<0.05
残留炭素分(%)	<0.05	<0.05	-	<0.05	-	-	<0.05	-
水 分(ppm)	-	<500	<200	<300	<700	<300	<0.05%	-
セタン指数	>49	>48	>49	>49	-	>48	>40	>45
酸価(mgKOH/g)	<0.8	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.6	<0.8	-
メタノール量(%)	<0.2	-	<0.1	<0.3	<0.2	<0.2	-	-
総グリセロール量(%)	<0.24	<0.24	<0.24	<0.25	-	-	<0.24	-
ヨウ素価	<120	-	<115	<115	-	<125	-	-

FAME … Fatty Acid Methyl Ester
VOME … Vegetable Oil Methyl Ester

RME … Rapeseed oil Methyl Ester
FAMAE … Fatty Acid Mono Alkyl Ester

た(図4)。合成したBDFの精製工程として、水洗等の後処理を行っていない時の残留メタノール量は0.22%で、残留メタノール量に関して、現在、最も厳しいフランスの基準値(0.10%未満)は当然満足せず、オーストリア、イタリア、スウェーデンの基準値(0.20%未満)も満足しない。一方、合成後処理を行ったBDFでは、メタノールのピークは確認できず、検出限界以下であり、残留メタノールの除去のために有効な処理であることが判った。今回、引火点測定に用いたBDFは後処理を行っていないものであるため、残留メタノールの存在が引火点の低下に影響していることが考えられるが、残留メタノール量はドイツの基準を満たしており、そのドイツの基準では引火点の最低温度は110°Cであることから、引火点の

低下が必ずしも残留メタノールだけに起因するものではないと推察できる。今回、引火点が50°Cまで低下した原因について、残留メタノールも含めてさらに検討を行う必要がある。

ま と め

アルカリ触媒法により、植物油からBDFを合成して、その成分と物性値を調査した。

- 1 カノーラ油、サラダ油から合成したBDFの主要な成分は、パルミチン酸メチル、オレイン酸メチル、リノール酸メチル、リノレン酸メチルの4成分であった。
- 2 カノーラ油から合成したBDFの主要4成分の成分量比は、カノーラ油の脂肪酸組成割合とほぼ一致した。

- 3 BDF の引火点および動粘度は、原料である植物油と比較して大きく減少した。
- 4 合成した BDF の動粘度は文献値とよい一致を示した。
- 5 引火点は、文献値 (190°C) よりも低い結果 (50°C) となり、残留メタノールの存在が示唆された。
- 6 残留メタノールの濃度を GC - FID で測定すると 0.22% で、水洗等による精製工程の導入が必要であった。

文 献

- 1) 山根浩二：資源環境対策, 39, 85 - 90 (2003)
- 2) ROBERT L. MCCORMICK etc: Environmental Science & Technology, 35, 1742 - 1747 (2001)
- 3) 中藺豊：ECOINDUSTRY, 8, 43 - 53 (2003)
- 4) 藤田哲：食用油脂-その利用と油脂食品-幸書房(2000)
- 5) 西田修身ほか：日本マリンエンジニアリング学会誌 37, 698 - 704 (2002)