

廃食用油のディーゼル燃料化 (第2報) - 低温流動性の改善 -

山越 幸康, 上出 光志, 北口 敏弘, 岡 喜秋,
三津橋浩行, 鎌田 樹志, 佐々木雄真

Biodiesel Fuel from Waste Vegetable Oil (Part) - Improvement of Cold Flow Property -

Yukiyasu YAMAKOSHI, Mitsushi KAMIDE, Toshihiro KITAGUCHI,
Yoshiaki OKA, Hiroyuki MITSUHASHI, Tatsuyuki KAMATA, Takema SASAKI

抄 録

本研究では、バイオディーゼル燃料に含まれる不純物含有量の低温流動性への影響と燃料への低温流動性向上剤や軽油の混合による低温流動性の改善効果について検討を行った。その結果、モノグリセリド含有量が低温流動性に比較的大きな影響を及ぼすことがわかった。また、低温流動性向上剤の使用により、菜種油から製造したバイオディーゼル燃料の曇り点は、 -9 まで低下した。5%バイオディーゼル燃料混合軽油では、飽和脂肪酸含有量が多い牛脂やパーム油から製造した燃料でも曇り点は -10 以下となることがわかった。

キーワード：バイオディーゼル燃料、脂肪酸メチルエステル、廃食用油、低温流動性

Abstract

In this study, we investigate the effect of impurity content in biodiesel fuel on cold flow property, and improvement of the property by adding cold flow improver and mixing with light oil. It was found that monoglyceride content is significant factor for the property. Cloud point of biodiesel fuel made of rapeseed oil adding cold flow improver was -9 . Cloud point of light oil with 5% biodiesel fuel was less than -10 even if the biodiesel is made from palm oil and beef tallow, which contain much saturated fatty acid.

KEY-WORDS : Biodiesel fuel, Fatty acid methyl ester, Waste edible oil, Cold flow property

1 はじめに

近年、動植物性油脂をメチルエステル交換することにより製造される軽油代替燃料（バイオディーゼル燃料）が注目されている。この燃料は、原料である油脂が動植物由来であるため、燃焼時の二酸化炭素の排出量カウントがゼロであること、硫黄分をほとんど含まないため燃焼時の硫酸酸化物排出量がほとんどないこと等の理由で環境負荷の低い燃料とされている。北海道内でもバイオディーゼル燃料製造事業所は急激に増加しており、現在30力以上の事業所等で燃料製造が行われている。しかしながら、その燃料は低温流動性が悪いため、北海道のような寒冷地では冬期間での使用実績は少なく、燃料の通年利用のための大きな課題となっている。

バイオディーゼル燃料の低温流動性は燃料に含まれる不純物によっても悪化する可能性がある。燃料中には、製造工程で生じる不純物が残存する可能性もあるが、それらの中には、表1に示すような高融点ものもあり、低温流動性に大きな影響を及ぼしている可能性もある。

本研究では、低温流動性改善のための各種基礎データを得ることを目的に、燃料中に含まれると想定される不純物の低温流動性への影響について検討した。また、バイオディーゼル燃料の低温流動性の改善を目的に低温流動性向上剤や軽油の混合等による効果についても検討を行った。

表1 バイオディーゼル燃料中に残存する高融点の不純物

| 種別 | 物質名 | 融点(°C) |
|---------|------------|--------|
| モノグリセリド | モノオレイン | 32-36 |
| | モノパルミチン | 67-77 |
| | モノステアリン | 74-82 |
| ジグリセリド | ジパルミチン | 50-73 |
| | ジステアリン | 60-78 |
| | ジオレイン | 22 |
| | ステアロイルオレイン | 52-54 |
| 脂肪酸 | パルミチン酸 | 46 |
| | ステアリン酸 | 63 |
| | オレイン酸 | 70 |
| | オレイン酸 | 13-16 |

2 実験方法

2.1 測定試料の調製

2.1.1 不純物混合模擬試料の調製

バイオディーゼル燃料としては、脂肪酸メチルエステル（花王㈱，エキセパールM-OL，以下エキセパールと表記）を、不純物としては、表2に示した試薬を使用した。模擬試料の調製は、エキセパールに表2の試薬を所定量混合し、ロータリーエバポレータを用いて、80℃で30分間攪拌することで行った。

表2 模擬試料用不純物として使用した試薬

| 種別 | 試薬名 | 製造メーカー | 品質 |
|---------|--------------------|------------|------------------|
| モノグリセリド | エキセルT-95 (モノステアリン) | 花王株式会社 | 全モノグリセリド含有量95%以上 |
| | モノオレイン | 関東化学株式会社 | |
| ジグリセリド | ジラウリン | 東京化成工業株式会社 | 96%以上 |
| 脂肪酸 | オレイン酸 | キシダ化学株式会社 | 1級 |
| | ステアリン酸 | キシダ化学株式会社 | 98%以上 |

2.1.2 供試廃食用油と脂肪酸メチルエステル（バイオディーゼル燃料）の調製

原料油としては表3に示した6種の廃食用油を使用した。燃料の調製は、ロータリーエバポレータを用いて、図1に示す手順で行った。なお、触媒量については、図に示した量に遊離脂肪酸によって中和される量を加えた量とした。

表3 供試廃食用油

| 油種(本報告での表記) | 酸価 |
|--------------------|-----|
| パーム系廃食用油2(パーム1) | 1.6 |
| パーム系廃食用油2(パーム2) | 3.8 |
| 菜種系廃食用油(菜種) | 1.3 |
| 大豆系廃食用油B(大豆) | 0.8 |
| 菜種-大豆混合系廃食用油1(混合1) | 1.8 |
| 菜種-大豆混合系廃食用油2(混合2) | 1.3 |

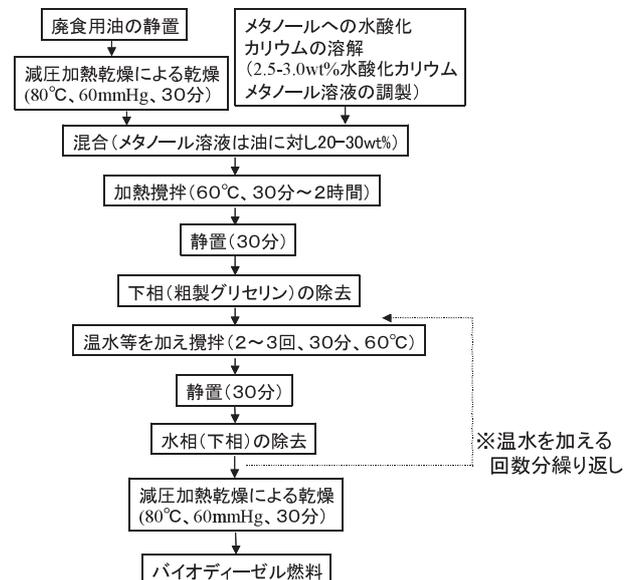


図1 バイオディーゼル燃料の製造手順

2.1.3 供試低温流動性向上剤とバイオディーゼル燃料との混合

三洋化成工業㈱製低温流動性向上剤三種（エコブルーパーFI-336（以下FI-336と略記），FI-133（以下FI-133と略記），FI-146（FI-146と略記）），道内企業A社使用低温流動性向上剤（以下Aと略記），道内企業B社使用低温流動性向上剤

(以下Bと略記)の5種の低温流動性向上剤を使用した。添加量は、バイオディーゼル燃料に対して0.5%とし、30～80の所定の温度で、ロータリーエバポレーターを用いて混合した。

2.1.4 バイオディーゼル燃料と軽油の混合

バイオディーゼル燃料と市販軽油を所定の割合で混合し、ロータリーエバポレーターを用いて30～80で30分間攪拌することで試料を調製した。

2.2 バイオディーゼル燃料の評価

2.2.1 バイオディーゼル燃料の低温特性の評価

本研究では、曇り点と流動点を低温特性の指標値として用いた。

曇り点及び流動点の測定は、内径28.5mm高さ120mmの平底試験管に試料溶液を入れ、それを低温恒温槽中に直接浸し、所定の温度(流動点は2.5℃、曇り点は1℃)ずつ低下させ、試料溶液が曇り始める温度(曇り点)は溶液に流動性がなくなる温度の2.5℃上の温度(流動点)を測定した。

なお、原油及び石油製品の流動点及び曇り点の測定方法はJIS K2269に定められている。その方法では、容器と恒温槽の間に空気の緩衝領域があり、本研究の冷却方法の方が、試料溶液は急速に冷却されることとなり、過冷却の効果が少なくなると想定される。そのため、本研究の結果は、JISで規定されている曇り点と流動点よりも若干高い温度になる可能性がある。実際の測定に先立ち標準試料(東京化成工業、社団法人石油学会認証軽油流動点標準物質、曇り点-16℃、流動点-25℃)で測定を行ったところ、曇り点は-16℃、流動点は-27.5℃であり、JISの測定方法の値と同程度の値が得られた。

2.2.2 飽和脂肪酸含有量

ガスクロマトグラフ分析装置(GC 6 A及びGC14B)を用い、パックドカラム(充填剤DEGS15%, 3mm×3mガラスカラム)で測定を行った。測定によって得られた脂肪酸組成から飽和脂肪酸含有量(ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸含有量の和)を求めた。

2.2.3 水分

カールフィッシャー水分計(平沼産業(株),AQ-2)を用いて測定した

3 結果と考察

3.1 不純物の影響

バイオディーゼル燃料には、いくつかの不純物が残存する可能性がある。表1に示したようにその中には高融点の物質

もあり、燃料の低温特性に大きな影響を及ぼす恐れがある。本項では、いくつかの不純物について、その混合濃度と低温特性への影響について調べた。

3.1.1 モノグリセリド

図2に試験結果を示す。モノグリセリド濃度の増加とともに曇り点は上昇している。その増加は、モノステアリンで特に大きく、少量の添加でも曇り点は、著しく悪化した。バイオディーゼル燃料のニート規格(JASO M360、以下ニート規格と略記)では、燃料中のモノグリセリド含有量は0.8%以下となっているが、例えば菜種油の脂肪酸組成から規格値の値(0.8%)でのそれぞれのおおよその含有量を推算すると、モノオレインで0.5%程度、モノステアリンで0.02%程度となる。モノオレインは、0.5%の混合で曇り点は-13℃から-11℃に、モノステアリンは0.01%の混合で-13℃から-10℃へ上昇していた。そのため、モノグリセリドは規格値以下であっても、低温特性に影響を及ぼす可能性があり、低温流動性の改善のためには、モノグリセリド含有量の低減化を図ることが重要であることがわかった。

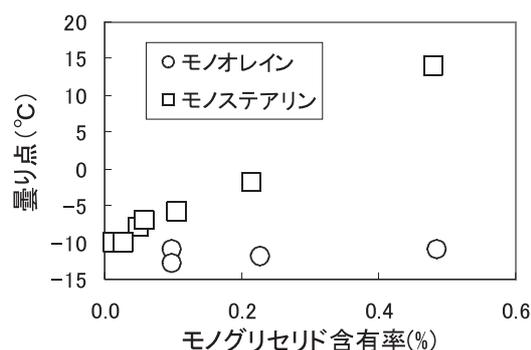


図2 モノグリセリド含有量と曇り点の相関

3.1.2 ジグリセリド

図3に結果を示す。濃度の増加とともに曇り点は上昇している。本研究で用いたジラウリンは通常の油には、ほとんど含まれていない脂肪酸(ラウリン酸)からなるため、単純な比較はできないが、ジグリセリドが不純物として存在する際の低温流動性の傾向がわかるものと思われる。

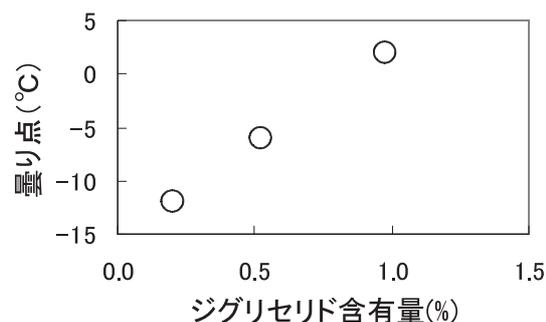


図3 ジグリセリド含有量と曇り点の相関

ニート規格である0.2%程度では、ジラウリンの混合による曇り点の上昇は少ないが、規格値を超えた場合は曇り点は著しく上昇しており、かなりの影響を及ぼす恐れがあることがわかった。

3.1.3 脂肪酸

図4に試験結果を示す。脂肪酸濃度の増加とともに曇り点は上昇している。その上昇は、飽和脂肪酸系（ステアリン酸）では、少量でも大きかった。ニート規格では、脂肪酸含有量の指標値である酸価は0.5以下となっているが、これはオレイン酸換算で約0.25%に相当する。例えば菜種油の脂肪酸組成で規格値の値に対応するオレイン酸とステアリン酸の含有量を計算すると、それぞれ0.15%程度、0.01%程度となる。規格値以内のレベルでは、曇り点の増加はなかったが、酸価が高くなると曇り点に影響を及ぼす可能性があることがわかった。

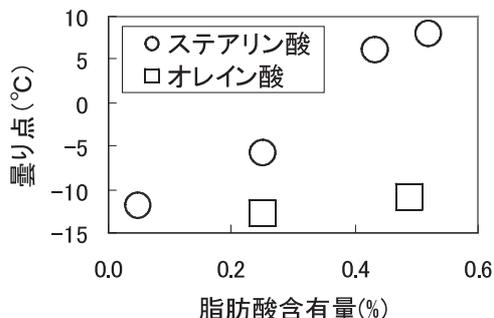


図4 脂肪酸含有量と曇り点の相関

3.1.4 水分

表4に試験結果を示す。本研究で試験を行った濃度領域では、曇り点はほぼ一定で、水分の影響はなかった。

表4 水分と曇り点、流動点の相関

| 水分(ppm) | 曇り点(°C) | 流動点(°C) |
|---------|---------|---------|
| 290 | -12 | -12.5 |
| 830 | -12 | -12.5 |

3.2 低温流動性向上剤の改善効果

3.2.1 低温流動性向上剤混合温度

バイオディーゼル燃料中には、さまざま不純物が含まれており、表1に示したように、それらの中には凝固点が室温以上のものもあり、低温流動性向上剤の混合温度が重要な因子になる可能性もある。

表5にいくつかの低温流動性向上剤で混合温度を変えた際の曇り点の変化を示す。ほとんどの試料で混合温度が高い方が、低温流動性向上剤の効果が高かった。このことは、低温

での混合では、既に高融点成分の細かい結晶ができていて、低温流動性向上剤が十分に作用していない可能性があることを示唆しており、高温で加熱することで高融点成分を溶解させた状態で低温流動性向上剤を添加するのが効果的であることがわかった。

本研究では次項以降の試験については、低温流動性向上剤の混合は70 以上で行った。

表5 低温得流動性向上剤混合温度と曇り点の相関

| バイオディーゼル燃料の種類 | 低温流動性向上剤未添加 | 混合温度(°C) | |
|---------------|-------------|----------|-----|
| | | 30 | 70 |
| 大豆 | 2 | 0 | -1 |
| 混合1 | 2 | 1 | 0 |
| エキセパール | -12 | -12 | -12 |

3.2.2 数種の低温流動性向上剤の効果

表6に数種類の低温流動性向上剤の効果を示す。その効果は、原料の油種やバイオディーゼル燃料の性状にも大きく依存すると思われるが、本研究で用いた燃料については、FI-146が比較的良好な効果を示しており、以降の試験はFI-146を中心に行った。

表6 数種類の低温流動性向上剤の改善効果

| 低温特性区分 | 低温流動性向上剤 | 混合1 | 牛脂 | 混合2 | エキセパール |
|---------|----------|-------|------|-------|--------|
| 曇り点(°C) | 無し | 2 | 20< | -4 | -12 |
| | A | 0 | - | -6 | - |
| | FI-133 | -1 | 18 | -6 | - |
| | FI-146 | -3 | 14 | -6 | - |
| | FI-336 | 0 | 20< | -6 | - |
| | B | 0 | - | -6 | -12 |
| 流動点(°C) | 無し | -5 | 12.5 | -7.5 | -12.5 |
| | A | -12.5 | - | -17.5 | - |
| | FI-133 | -15 | 12.5 | -17.5 | - |
| | FI-146 | -27.5 | 12.5 | <-20 | - |
| | FI-336 | -12.5 | 12.5 | -12.5 | - |
| | B | -35 | - | -6 | -17.5 |

3.2.3 燃料製造に用いた原料油種の影響

表7にいくつかの油を原料として調製したバイオディーゼル燃料への低温流動性向上剤混合試験の結果を示す。低温流動性向上剤としてはFI-146を使用した。

表から、どの燃料に対してもある程度の効果があることがわかるが、パーム油や牛脂のような飽和脂肪酸含有量が高い

表7 燃料製造油種と低温流動性改善効果

| 燃料製造原料油種 | 飽和脂肪酸含有量(%) | 曇り点(°C) | |
|----------|-------------|------------|--------|
| | | 低温流動性向上剤未添 | FI-146 |
| 大豆 | 14.7 | 0 | -3 |
| 菜種 | 7.6 | -5 | -9 |
| パーム1 | 39.0 | 9 | 5 |
| パーム2 | 31.1 | 5 | 2 |
| 牛脂 | 38.8 | 16 | 11 |

油脂を原料として製造した燃料は、低温流動性向上剤を混合しても曇り点は0以上であり、低温流動性向上剤の使用のみでは、冬期利用は難しいことがわかった。表7の中で最も低温特性が良い菜種油由来の燃料の曇り点は低温流動性向上剤の使用で、-9に低下した。実使用のためのひとつの目安として、過去3年の札幌市の年間最低気温を表8に示す。ここ3年間の最低気温は-12.3である。本研究では、より実際の使用状況に近い低温特性である目詰まり点を測定していないので、厳密な評価はできないが、現場で行われた他の研究では、目詰まり点は、曇り点より2,3程度低い場合が多く、菜種油由来のバイオディーゼル燃料に低温流動性向上剤を使用した場合は、札幌市内程度の寒冷地であれば冬期間でも使用できる可能性があるものと思われる。

表8 過去3カ年の札幌市の最低気温

| 年度 | 最低気温(°C) |
|------|----------|
| 2004 | -11.7 |
| 2005 | -12.3 |
| 2006 | -9.4 |

3.3 軽油の混合効果

バイオディーゼル燃料を低温下で利用するためには軽油を混合する方法もある。

本研究では、いくつかの油種から調製したバイオディーゼル燃料について、軽油の混合による低温特性の変化を調べた。結果を表9に示す。軽油の混合により、全ての燃料で低温特性は改善されているが、その改善の度合いは燃料の由来する油種により著しく違う。菜種油では、バイオディーゼル燃料20%程度の混合では、軽油と遜色がない低温特性となっているのに対し、パーム油では、曇り点は-3となっており、冬期の利用が困難な低温特性となっている。しかしながら、パーム油や牛脂でも軽油への5%程度の混合であれば、曇り点は、-10以下になっている。軽油の混合割合を増やすことで、低温特性は改善されており、原料油種に応じた軽油の混合割合を検討することで冬期間でも利用できる可能性があることがわかった。

表9 軽油混合バイオディーゼル燃料の曇り点

| 燃料製造原料油種 | 軽油混合燃料中のバイオディーゼル燃料比率(%) | | | | | |
|----------|-------------------------|-----|----|-----|-----|-----|
| | 0 | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| 大豆 | -19 | -15 | - | -13 | -5 | 0 |
| 菜種 | -19 | - | - | -17 | -13 | -5 |
| パーム1 | -19 | -12 | -4 | - | - | 9 |
| パーム2 | -19 | -12 | - | -3 | - | 5 |
| 牛脂 | -19 | -10 | - | - | - | 16 |

4 まとめ

バイオディーゼル燃料の低温流動性改善のための各種基礎データを得ることを目的に、燃料中に含まれると想定される

不純物の影響について検討するとともにバイオディーゼル燃料への低温流動性向上剤や軽油の混合等による改善効果について検討し、以下の結果を得た。

- (1) バイオディーゼル燃料に含まれる可能性のある不純物の中で、モノグリセリドは、ニート規格値を満たす値であっても低温流動性に若干の影響を及ぼす可能性がある。また、ジグリセリドと脂肪酸は規格値の範囲を超えれば、影響を及ぼす可能性があり、精製工程に留意が必要である。
- (2) 低温流動性向上剤の混合により、燃料の低温流動性は改善される。しかしながら、曇り点の改善効果は数度程度であり、パーム油や牛脂のような飽和脂肪酸含有量が多い油脂を原料として製造した燃料では、向上剤を使用しても曇り点は0以上となっており、向上剤の使用だけでは冬期の利用は難しいことがわかった。冬期利用できる可能性が最も高い燃料は菜種油から製造した燃料であり、添加剤の使用により曇り点は-9に低下した。
- (3) バイオディーゼル燃料を軽油と混合することで軽油に近い低温特性となり、低温下でも利用できる可能性があることがわかった。飽和脂肪酸量の多いパーム油や牛脂由来の燃料でも5%程度の混合であれば、-10程度でも利用できることがわかった。

謝辞

試験実施にあたり試験用試料をご提供していただいた花王株式会社、三洋化成工業株式会社、北清企業株式会社、株式会社北海道エコシスには、記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) JIS K2269：原油及び石油製品の流動点並びに石油製品曇り点試験方法(1987)
- 2) JASO M360：自動車燃料 - 混合用脂肪酸メチルエステル(FAME)(2006)
- 3) 気象庁ホームページ：<http://www.jma.go.jp/jma/index.html>
- 4) 山越幸康・上出光志・大嶋 武・仁宮 亨：札幌市新産業育成推進事業成果報告書(2007)
- 5) K.Shaine Tyson, : Biodiesel Handling and Use Guidelines, NREL (2004)
- 6) 坂志朗編：バイオディーゼルのすべて、アイピーシー(2006)