

バイオディーゼル燃料地域活用推進事業(2012年度)

東川 圭吾、山内 康生

Promotion Project for the Use of Biodiesel fuel in Nagasaki Prefecture

Keigo HIGASHIKAWA, Yasuo YAMAUCHI

Key words: biodiesel fuel, quality, fatty acid methyl esters

キーワード: バイオディーゼル燃料、品質、脂肪酸メチルエステル

はじめに

長崎県環境保健研究センターが実施した「長崎県バイオディーゼル燃料(BDF)普及促進事業」(平成 22～23 年度)では、県内各地の BDF 製造者や地元自治体等から構成する研究会を組織し、情報交換や各種法令の研修等、品質確認分析の結果に基づく専門家からのアドバイス、手引きの作成等を行った¹⁾。

廃食用油を原料とする BDF の製造・利用は、県内全域に広がっており、民間企業や団体等を中心に積極的に取り組まれている。製造された BDF は、自家消費や契約販売の形で、ディーゼルエンジンを有する自動車や重機、農業用機械の燃料として利用されている。一部の自治体では、原料となる廃食用油の収集システムを構築し、地元の製造者と連携して、公用車等で BDF を利用している。

そこで、本事業では、県内における BDF 活用を推進するため、BDF の品質確認分析を実施し、県内自治体を対象に BDF に関する研修会を開催した。

事業内容

1 品質確認分析の実施

概要は以下に示すとおりである。

(1)対象

県内で発生する廃食用油を主に原料として、BDF を製造している県内の企業、法人、団体、自治体とした。

(2)回数及び試料数

年2回(概ね夏季、冬季)とし、1対象あたり、1回につき2試料までとした。

分析した試料の数は、第1回目は12団体22試料、第2回目は12団体20試料であった。

(3)試料の受入れ

対象者に案内を送付し、分析を希望する者から試料提供を受け、分析後、結果は通知した。

(4)分析項目

全国バイオディーゼル燃料利用推進協議会が作成したガイドライン²⁾において、最低限遵守すべき規格項目とされている、動粘度、水分、メタノール、トリグリセリド、遊離グリセリンの5項目(協議会モニタリング規格、表1)と、BDFの主成分である脂肪酸メチルエステル(Fatty Acid Methyl Esters, FAME)を分析した。

これら以外に、当センターで分析可能な項目(密度、酸価、ヨウ素価など)についても分析した。

表1 協議会モニタリング規格について

項目	設定された理由など
動粘度 (3.5～5.0mm ² /s)	(意義) 動粘度が高いと、メチルエステル交換反応が不十分である可能性。 (車両への影響) 未反応の原料油脂の残留が、エンジン始動性の悪化、エンジントラブルの原因となる。 (対策) メタノールと十分に反応させる。
水分 (500ppm以下)	(意義) 水分の混入は、BDFの腐食性や加水分解を促す。 (車両への影響) 金属腐食 (対策) 減圧加熱による脱水を十分行う。
メタノール (0.20質量%以下)	(意義) メタノールは金属に対して攻撃性を持つ。 (車両への影響) 金属腐食 (対策) 減圧加熱による脱メタノールを十分行う。
トリグリセリド (0.20質量%以下)	(意義) 原料油脂そのもので、不純物程度の濃度でも噴射ノズル先端や燃焼室内にカーボンデポジットを形成しやすい。 (車両への影響) 出力低下 (対策) 十分にメタノールと反応させる。
遊離グリセリン (0.02質量%以下)	(意義) フィルターの目詰まりや噴射ポンプ内のタイミング制御弁などに付着する。 (車両への影響) 誤作動、エンジンストール (対策) エステルとの分離を十分に行う。

(5)分析方法

① 動粘度

JIS K2283「原油及び石油製品-動粘度試験方法及び粘度指数算出方法」に基づいて、キャノン-フェンスケ粘度計(粘度計番号 75 又は 100)を用いて測定した。試料は恒温槽で 40℃に保持し、一定量の試料が粘度計の毛細管を流出する時間を測定し、これに粘度計定数を乗じて動粘度を求めた。

② 水分

JIS K2275「原油及び石油製品-水分試験方法」に基づいて、カールフィッシャー水分計(京都電子工業株式会社、MKC-501)を用いて、カールフィッシャー式電量滴定法により測定した。

③ メタノール

EN14110「Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of methanol content」に基づいて、ガスクロマトグラフ(株式会社島津製作所、GC-2010Plus、FID)を用いて行なった。内部標準物質として 2-プロパノールを添加した試料を 80℃の恒温槽にて保持し、気相部分を、60℃で保温したガスタイトシリンジを用いたマニュアル注入により分析した。分析条件は次のとおり。

カラム:BD-EN14110(内径 0.32mm、長さ 30m、膜厚 1.80µm、Agilent 社製)
 カラム温度:50℃(1min)→10℃/min→130℃(0.5min)
 注入口温度:150℃、検出器温度:250℃
 キャリアガス:ヘリウム
 注入量:500µL(ヘッドスペースガス)

④ グリセリド類、遊離グリセリン、全グリセリン

EN14105「Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents」に基づいて、ガスクロマトグラフ(株式会社島津製作所、GC-2010Plus、FID)を用いて行なった。試料に 2 種類の内部標準物質、1,2,4-butanetriol、1,2,3-tricaproylglycerol を添加し、N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide(MSTFA)を用いて誘導体化して分析を行った。

全グリセリンは、モ-、ジ-、トリグリセリド、遊離グリセリンの結果をグリセリン量に換算して計算した。分析条件は次のとおり。

カラム:DB-1HT(内径 0.32mm、長さ 14.5m、膜厚 0.10µm、Agilent 社製)

カラム温度:50℃(1min)→15℃/min→180℃(0min)→7℃/min→230℃(0min)→10℃/min→370℃(10min)
 注入口温度:50℃(初期)、検出器温度:380℃
 キャリアガス:ヘリウム
 注入量:1µL

⑤ FAME、リノレン酸メチルエステル

EN14103「Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents」に基づいて、ガスクロマトグラフ(株式会社島津製作所、GC-2010Plus、FID)を用いて行なった。試料に内部標準物質としてヘプタデカン酸メチルのヘプタン溶液(10mg/mL)を添加して分析を行った。FAME は、炭素数 14 から 24 までの FAME 成分の面積値の合計より求めた。リノレン酸メチルは、これら合計値に対する割合より算出した。分析条件は次のとおり。

カラム:BD-EN14103(内径 0.32mm、長さ 30m、膜厚 0.25µm、Agilent 社製)
 カラム温度:150℃(1min)→5℃/min→240℃(6min)
 注入口温度:250℃、検出器温度:250℃
 キャリアガス:ヘリウム
 注入量:1µL

⑥ 密度

JIS K2249「原油及び石油製品-密度試験方法」に基づいて、浮ひょうを用いて測定した。15℃での密度は、測定時の温度での値から JIS K2249 の付表 II 表 IB(燃料油の温度に対する密度換算表)を用いて換算した。

⑦ 酸価

JIS K0070「化学製品の酸価、けん化価、エステル価、よう素価、水酸基価及び不けん化物の試験方法」に基づき、中和滴定法で行った。試料 20g を、2-プロパノールとジエチルエーテルを1:1で混合させた溶剤 100mL に溶解させ、フェノールフタレイン溶液を数滴加えて、0.1mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液で滴定した。

⑧ ヨウ素価

JIS K0070「化学製品の酸価、けん化価、エステル価、よう素価、水酸基価及び不けん化物の試験方法」に基づき、ウィイス-シクロヘキサン法で行った。試料 0.3g をシクロヘキサンで溶解後、ウィイス液 25mL を 60 分間作用させ、ヨウ化カリウム溶液(100g/L)20mL と水 100mL を加えて、0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。

(6)分析結果

分析結果の評価にあたり、JIS K2390³⁾を参考規格とした。協議会モニタリング規格の5項目とFAMEの結果は表2に、その他の項目については、表3に示した。

① 第1回目

BDFの純度に関わるFAME、動粘度、トリグリセリドの分析結果が良くなかった試料があり、一部の試料では、反応が十分にできていなかったものと考えられる。

BDFに残留する不純物である水分は、全体的に参考規格値(500ppm以下)と比べて高い傾向で、脱水ができていない試料が多く見られた。

同様に不純物となるメタノール、遊離グリセリンは全て参考規格値内であった。これらの項目以外にも、当センターで分析した項目については、一部の項目を除き、ほとんど参考規格値内であった。

分析結果の通知にあたり、結果があまり良くなかった製造者(2団体)には、「長崎県におけるバイオディーゼル燃料の普及促進に向けた手引き」⁴⁾を活用しながら、製造工程に関する指導を行った。

② 第2回目

FAME、動粘度、トリグリセリド、水分について、第1回目に比べて分析結果は良くなり、製造者による改善がみられた。メタノール、遊離グリセリンもほとんど参考規格値内であった。その他の項目についても、一部の項目を除き、ほとんど参考規格値内であった。

表2 協議会モニタリング項目とFAMEの分析結果

項目	分析結果		参考規格 (JIS K2390)	
	第1回	第2回		
FAME量 (質量%)	平均	90.4	91.7	96.5以上
	最大	95.3	96.0	
	最小	47.3	86.7	
動粘度(40℃) (mm ² /s)	平均	5.087	4.728	3.5~5.0
	最大	12.183	5.274	
	最小	4.519	4.538	
水分 (mg/kg)	平均	782	455	500以下
	最大	1320	977	
	最小	376	214	
メタノール (質量%)	平均	0.02	0.01	0.20以下
	最大	0.11	0.01	
	最小	0.01	0.01	
トリグリセリド (質量%)	平均	2.79	0.87	0.20以下
	最大	37.79	3.63	
	最小	0.02	0.01	
遊離グリセリン (質量%)	平均	0.01	0.01	0.02以下
	最大	0.02	0.03	
	最小	0.01	0.01	
試料数	22	20	-	

表3 その他の項目の分析結果

項目	分析結果		参考規格 (JIS K2390)	
	第1回	第2回		
密度 (mm ² /s)	平均	0.8855	0.8842	0.86~0.90
	最大	0.9035	0.8868	
	最小	0.8829	0.8817	
酸価 (mgKOH/g)	平均	0.23	0.22	0.50以下
	最大	0.50	0.83	
	最小	0.14	0.09	
ヨウ素価	平均	113	111	120以下
	最大	117	118	
	最小	110	104	
リノレン酸 メチルエステル (質量%)	平均	7.4	6.9	12.0以下
	最大	8.8	8.2	
	最小	6.4	5.8	
モノグリセリド (質量%)	平均	0.55	0.55	0.80以下
	最大	0.78	0.72	
	最小	0.43	0.43	
ジグリセリド (質量%)	平均	0.72	0.37	0.20以下
	最大	7.79	0.89	
	最小	0.11	0.13	
全グリセリン (質量%)	平均	0.54	0.29	0.25以下
	最大	5.21	0.66	
	最小	0.15	0.15	
試料数	22	20	-	

2 BDFに関する研修会の開催

平成25年1月22日に、以下に示す内容でBDFに関する研修会を開催した(図1)。



図1 研修会開催時の様子

(1)対象

県内自治体の環境保全担当課、
バイオマスタウン構想担当課の各担当者

(2)内容

県内の自治体、民間企業によるBDF事業、天然ガス由来のメタノールに替わるバイオマス由来のバイオメタノールに関して、関係する講師を招いての事例紹介や意見交換を行った。

① BDFに関する県内の取り組みの紹介

県内自治体の取り組みとして、地元のBDF製造者と連携して、廃食用油の収集、BDFの製造・利用、普及啓発活動に取り組んでいる雲仙市の事例を紹介した。

また、大村市内の民間運送会社が、BDF事業を新たに開始したことから、その計画概要を紹介した。

② バイオメタノールについての事例紹介

バイオメタノールは、木くず等のバイオマスを原料としてガス化し、得られたガスを合成することにより得られるメタノールである。

県内では唯一、長崎市内の産業廃棄物収集運搬・処理業者が製造・販売事業に取り組んでいる。メタノールはBDF製造の際に使用され、通常、天然ガス由来の製品を使用しているが、さらなる地球温暖化防止対策として、バイオメタノールも有用であることを紹介した。

③ 参加者からの意見

自治体担当者は他にも幅広い業務を担当しているため、情報収集等で苦労している状況であり、各自治体におけるBDF利用に向けて、検討の一助となる情報の提供も望まれていることがわかった。

まとめ

本事業では、県内におけるBDF活用を推進するため、BDFの品質確認分析を実施し、県内自治体を対象に研修会を開催した。

品質確認分析では、分析結果の改善が見られ、研修会では、県内の取り組みについての事例を紹介した。

BDFの活用を推進するうえで、導入を検討している自治体への情報提供や、より環境にやさしいBDF製造に向けて、バイオメタノールの活用が今後期待されていることがわかった。

謝辞

BDFの品質確認分析に試料を提供頂いた、県内のBDF製造者の皆様、研修会にご協力頂いた関係者の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 東川圭吾,他:長崎県バイオディーゼル燃料普及促進事業(2011年度),長崎県環境保健研究センター所報,57,80~90,(2011)
- 2) 全国バイオディーゼル燃料利用推進協議会:バイオディーゼル燃料の製造・利用に係るガイドライン(平成25年3月15日修正),(2012)
- 3) 日本工業標準調査会:自動車燃料-混合用脂肪酸メチルエステル(FAME) JIS K2390,(2008)
- 4) 長崎県バイオディーゼル燃料普及促進研究会:長崎県におけるバイオディーゼル燃料の普及促進に向けた手引き,(2012)