

バイオディーゼル燃料の品質確認分析結果(2016年度)

船越 章裕、富永 勇太、國光 健一

Survey Report for the Quality Check of Biodiesel fuel (2016)

Akihiro FUNAGOSHI, Yuta TOMINAGA, Kenichi KUNIMITSU

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

廃食用油を原料とするバイオディーゼル燃料(以下、「BDF」という。)の製造は、県内全域で民間企業や団体が積極的に取り組まれており、自家消費や契約販売により、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、また一部の自治体の公用車で利用されている。

長崎県環境保健研究センターでは、2012年3月に「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」¹⁾を発行し、2012年度には「BDF 地域活用推進事業」²⁾によりBDFの普及促進に取り組んできたが、県内で排出される廃食用油のリサイクルはまだ不十分である。

そこで、長崎県では「BDF 利活用推進事業」³⁾を実施し、廃食用油をBDFに再生利用し、利用者へ流れる仕組みづくりを検討している。当センターでは、本事業の一環として、県内で製造されたBDFの継続的な活用を促すため、2015年に引き続き、品質確認分析を実施した。

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(7月、1月)とし、1対象あたり、原則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6製造所12試料、第2回目は4製造所8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⁴⁾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、モノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリド、遊離グリセリンの7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。
モノグリセリド (0.80質量%以下)	(意義) 反応工程で生じる中間生成物で、噴射ノズル内のやデポジット精製原因となる。 (車両への影響) 低温流動性の悪化、エンジン停止 (対策) 十分にメタノールと反応させる。
ジグリセリド (0.20質量%以下)	(意義) 反応工程で最初に生じる中間生成物で、反応が完結していない場合に残留。 (車両への影響) フィルターの目詰まり (対策) 十分にメタノールと反応させる。
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)を用いて測定した。試料は恒温槽で 40°C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°Cの恒温槽にて保持し、気相部分を、60°C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 0.32 mm、長さ 30 m 膜厚 1.80 µm、Agilent 社製)

カラム温度:50°C(1 min)→10°C/min→130°C(0.5 min)

注入口温度:150°C、検出器温度:250°C

キャリアガス:ヘリウム

注入量:500 L(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、モノ、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:BD-ASTMD6584(内径 0.32 mm、長さ 15 m、膜厚 0.10 µm、Agilent 社製)

カラム温度:50°C(1 min)→15°C/min→180°C(0 min)→7°C/min→230°C(0 min)→10°C/min→370°C(10 min)

注入口温度:50°C(初期)、検出器温度:380°C

キャリアガス:ヘリウム、注入量:1 µL

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(10 mg/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 0.32 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 µm、Agilent 社製)

カラム温度:150°C(1 min)→5°C/min→240°C(6 min)

注入口温度:250°C、検出器温度:250°C

キャリアガス:ヘリウム、注入量:1 µL

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°C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 20 g 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 100 mL に溶解させ、フェノールフタレイン溶液を数滴加えて、0.1 mol/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 0.3 g をシクロヘキサンで溶解後、ウィイス液 25 mL を 30 分間作用させ、ヨウ化カリウム溶液(100 g/L)20 mL と水 100 mL を加えて、0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。

(6) 分析結果及び現地指導

分析結果の評価にあたり、JIS K2390⁵⁾を参考規格とした。協議会モニタリング規格の7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、参考規格を満たした試料数を表4に示した。

廃食用油の由来となる成分であるトリグリセリドが参考規格を満たした試料は、第1回目に83%、第2回目に63%、ジグリセリドは、第1回目に50%、第2回目に75%で参考規格を満たしていた。

水分の参考規格を満たしたのは、第1回目に1試料のみの8%であったが、第2回目は4試料の50%と品質が改善されていた。

BDFの主成分であるFAMEは、第1回目には参考規格を満たした試料はなく、平均濃度が92.3%、第2回目では2試料で参考規格を満たしており、平均濃度が96.4%となっていた。

なお、第1回目の分析結果を受けて、トリグリセリド濃度が高かった製造所には、反応工程等の改善策について、現地指導を行った。

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	92.3	96.4	96.5以上
	最大	95.7	99.6	
	最小	90.3	94.5	
動粘度(40℃) (mm ² /s)	平均	4.500	4.437	3.5~5.0
	最大	4.750	4.544	
	最小	4.216	4.174	
水分 (mg/kg)	平均	843	483	500以下
	最大	1221	946	
	最小	231	118	
メタノール (質量%)	平均	0.01以下	0.01以下	0.20以下
	最大	0.01以下	0.01以下	
	最小	0.01以下	0.01以下	
モノグリセリド (質量%)	平均	0.46	0.46	0.80以下
	最大	0.72	0.53	
	最小	0.01以下	0.07	
ジグリセリド (質量%)	平均	0.18	0.18	0.20以下
	最大	0.32	0.27	
	最小	0.01以下	0.02	
トリグリセリド (質量%)	平均	0.25	0.16	0.20以下
	最大	1.60	0.35	
	最小	0.01	0.01以下	
遊離グリセリン (質量%)	平均	0.01以下	0.01以下	0.02以下
	最大	0.01以下	0.01以下	
	最小	0.01以下	0.01以下	
試料数	12	8	-	

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	0.8825	0.8821	0.86~0.90
	最大	0.8836	0.8839	
	最小	0.8803	0.8797	
酸価 (mgKOH/g)	平均	0.24	0.25	0.50以下
	最大	0.40	0.40	
	最小	0.15	0.16	
ヨウ素価	平均	112	114	120以下
	最大	114	117	
	最小	109	110	
リノレン酸 メチルエステル (質量%)	平均	7.0	7.1	12.0以下
	最大	8.3	8.1	
	最小	5.7	6.1	
全グリセリン (質量%)	平均	0.18	0.15	0.25以下
	最大	0.32	0.21	
	最小	0.01	0.03	
試料数	12	8	-	

表4 参考規格を満たした試料数

項目	第1回		第2回	
	参考規格を 満たした試料数	割合 (%)	参考規格を 満たした試料数	割合 (%)
FAME量	0/12	0	2/8	25
動粘度(40℃)	12/12	100	8/8	100
水分	1/12	8	4/8	50
メタノール	12/12	100	8/8	100
モノグリセリド	12/12	100	8/8	100
ジグリセリド	6/12	50	6/8	75
トリグリセリド	10/12	83	5/8	63
遊離グリセリン	12/12	100	8/8	100
密度	12/12	100	8/8	100
酸価	12/12	100	8/8	100
ヨウ素価	12/12	100	8/8	100
リノレン酸メチルエステル	12/12	100	8/8	100
全グリセリン	10/12	83	8/8	100

まとめ

BDFの継続的な活用及び利活用推進のため、BDFの品質確認分析を実施した。また、反応工程の改善の指導等により、良質なBDFが製造されるためのサポートを実施した。

参考文献

- 1) 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年3月)
- 2) 東川圭吾,他:バイオディーゼル燃料地域活用推進事業(2012年度),長崎県環境保健研究センター所報,58,102~105,(2012)

- 3) 船越章裕,他:バイオディーゼル燃料の品質確認分析結果(2015 年度),長崎県環境保健研究センター所報,61,97~100,(2015)
- 4) 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 28 年 5 月 9 日修正),(2016)
- 5) 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)