

# バイオディーゼル燃料の品質確認分析結果(2015年度)

船越 章裕、富永 勇太、山内 康生

## Survey Report for the Quality Check of Biodiesel fuel (2015)

Akihiro FUNAGOSHI Yuta TOMINAGA, 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

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」<sup>1)</sup>を発行し、2012年度には「BDF 地域活用推進事業」<sup>2)</sup>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(2015～2017年度予定)」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、品質確認分析を実施し、製造所に対しての現地指導を行った。

### 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(8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8製造所15試料、第2回目は6製造所12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<sup>3)</sup>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 <sup>2</sup> /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

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 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。

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。

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 0.32 mm、長さ 3 0 m、膜厚 1.80 μm、Agilent 社製)

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

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:500 L(ヘッドスペースガス)

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 (1 min) 15 /min 180 (0 min) 7 /min 230 (0 min) 10 /min 370 (10 min)

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:1 μL

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 (1 min) 5 /min 240 (6 min)

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:1 μL

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 表 1B(燃料油の温度に対する密度換算表)を用いて換算した。

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。

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 K2390<sup>4)</sup>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、参考規格を満たした試料数を表4に示した。

第1回目の分析では、ジグリセリドやトリグリセリドなどの廃食用油の由来となる成分や反応後の副産物の成分である全グリセリンが参考規格を満たさない検体が多く、水分も全ての検体で参考規格を満たしていなかったが、第2回目の分析では、トリグリセリドと全グリセリンが全ての検体で参考規格を満たし、ジグリセリドは80%以上、水分も60%以上の検体が参考規格を満たしており、品質が改善されていた。

また、第1回目の分析では、動粘度、ヨウ素価がそれぞれ1検体ずつ参考規格を満たしていなかったが、第2回目の分析では、全ての検体で参考規格を満たしていた。

依然として、BDFの主成分であるFAMEの参考規格は満たすことができていないものの、各検体の平均値は第1回目の89.8%から第2回目の91.5%とやや品質が改善されていた。

なお、第1回目の分析結果を受けて、主にトリグリセリドが参考規格外だった製造所には、反応工程の改善策について、現地指導を行ったところ、第2回目の分析結果では、参考規格外の項目が少なくなり、全体的に品質向上したと思われる。

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	89.8	91.5
	最大	91.7	93.1
	最小	86.5	89.8
動粘度(40 ) (mm <sup>2</sup> /s)	平均	4.712	4.638
	最大	5.175	4.804
	最小	4.605	4.503
水分 (mg/kg)	平均	878	498
	最大	1208	807
	最小	657	211
メタノール (質量%)	平均	0.01以下	0.01以下
	最大	0.06	0.01以下
	最小	0.01以下	0.01以下
トリグリセリド (質量%)	平均	0.94	0.03
	最大	6.28	0.05
	最小	0.03	0.01
遊離グリセリン (質量%)	平均	0.01以下	0.01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	15	12	-

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 <sup>2</sup> /s)	平均	0.8845	0.8841
	最大	0.8875	0.8865
	最小	0.8834	0.8827
酸価 (mgKOH/g)	平均	0.24	0.19
	最大	0.50	0.27
	最小	0.16	0.14
ヨウ素価	平均	109	111
	最大	122	117
	最小	101	104
リノレン酸 メチルエステル (質量%)	平均	6.4	6.4
	最大	7.4	7.6
	最小	5.4	4.9
モノグリセリド (質量%)	平均	0.58	0.45
	最大	0.75	0.75
	最小	0.46	0.25
ジグリセリド (質量%)	平均	0.34	0.15
	最大	1.40	0.27
	最小	0.11	0.06
全グリセリン (質量%)	平均	0.29	0.15
	最大	1.03	0.25
	最小	0.15	0.08
試料数	15	12	-

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	0/15	0	0/12	0
動粘度(40 )	14/15	93	12/12	100
水分	0/15	0	8/12	67
メタノール	15/15	100	12/12	100
トリグリセリド	7/15	47	12/12	100
遊離グリセリン	15/15	100	12/12	100
密度	15/15	100	12/12	100
酸価	15/15	100	12/12	100
ヨウ素価	14/15	93	12/12	100
リノレン酸メチルエステル	15/15	100	12/12	100
モノグリセリド	15/15	100	12/12	100
ジグリセリド	4/15	27	10/12	83
全グリセリン	8/15	53	12/12	100

まとめ

BDFの品質確認分析では、反応工程の改善を指導したことにより分析結果で改善が見られた。

今後、BDFの利活用推進のため、良質なBDFが製造するためのサポートを行っていく予定である。

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) 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)
- 4) 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)