

## 研究論文

## バイオディーゼル燃料の酸化安定性とその改善

Research for Oxidation Stability of Biodiesel Fuel and its Improvement of the Fuel Quality

中村 一夫\*・坂 志朗\*\*・池上 詢\*\*\*

Kazuo Nakamura

Shiro Saka

Makoto Ikegami

(原稿受付日2005年11月21日, 受理日2006年2月8日)

## Abstract

Focused on the characteristics of "oxidation stability" of biodiesel fuel, the oxidation deterioration of biodiesel fuel was studied with relation to the fuel performance and storage, and various test methods were compared for oxidation stability. In addition, improvement of oxidation stability was examined. It was consequently confirmed that the biodiesel is oxidized and deteriorated with long-term storage by rise of peroxide value. The degradation substance (organic acid) and gum polymer of fatty acid methyl esters were found to be formed by oxidation. It was verified by CDM test method that the concentration of linoleic acid (C18:2) and linolenic acid (C18:3) in the fuel decreased largely after the test, while the concentration of palmitic acid (C16:0) and oleic acid (C18:1) increased, which contain the number of carbon and unsaturated bond less. As a result of an addition test to fuel for a preventive measure against oxidation, about 250ppm addition of industrial anti-oxidizer can satisfy EN standard for biodiesel oxidation stability (more than 6 hours)

## 1. はじめに

地球規模の環境保全のためには、大量生産・大量消費と大量廃棄に象徴されるライフスタイルを改め、資源やエネルギーの有効利用を図って消費量を削減するとともに、製品等の再使用やリサイクルを促進することにより、持続可能な循環型社会を構築することが、強く求められている。特に、廃棄物のリサイクルについては、有限な資源を有効に再利用する手段として、マテリアルリサイクルやケミカルリサイクル、サーマルリサイクルなどがあり、これらは循環型社会の構築に必要な取り組みである<sup>1)</sup>。

京都市では、気候変動枠組条約第3回締約国会議(COP3)の開催に先立ち、市民との連携のもと、平成9年8月から家庭系廃食用油のモデル回収を開始し、従来から回収されている事業系の廃食用油と併せて、バイオディーゼル燃料の原料として再生利用している。カーボンニュートラルであるバイオディーゼル燃料は、本市のごみ収集車約220台や市バス約80台(軽油に対して20%混合)に供給しており、年間約150万Lの利用により、約4,000トンの二酸化炭素削減につながっている。平成16年6月には京都市廃食用油燃

料化施設(製造能力:5,000L/日)が竣工し、アルカリ触媒法によるメチルエステル交換反応(二段階反応)と湿式精製プロセス(温水洗浄)を特徴としたプラントでバイオディーゼル燃料の製造を開始している<sup>2~4)</sup>。

廃食用油を原料とするバイオディーゼル燃料は、食用油と同様に、酸素、熱、光(紫外線)の存在により酸化が促進され、過酸化物質や遊離脂肪酸を生成するとともに、メチルエステルの重合物を生成し、燃料性状(酸価、粘度等)が変化することが懸念される<sup>5)</sup>。

本稿では、バイオディーゼル燃料の車両燃料としての使用や貯留・保管時に問題となる「酸化安定性」に着目し、その特性に強く影響を及ぼす原因物質を特定するとともに、燃料品質の改善を可能とする技術的対応策を検討することを目的とした。

## 2. 調査方法

現在、京都市廃食用油燃料化施設で製造したバイオディーゼル燃料は、窒素雰囲気下で製品タンクに貯蔵するとともに、製造後1~2週間の間に車両燃料として使用・消費しているため、燃料の酸化による性状劣化は大きな問題となっていない。しかしながら、バイオディーゼル燃料が市場導入されて広く普及した場合、大小様々なディーゼル車の燃料タンクや給油所の燃料タンク等で燃料の長期保管による酸化劣化が懸念される。そこで、京都市で使用しているバイオディーゼル燃料の長期保管時の酸化劣化について調査した。また、酸化安定性の各種試験法について比較調

\*京都市環境局 施設部施設整備課課長

〒604-8101 京都市中京区柳馬場通御池下る柳八幡町65(朝日ビル4F)

\*\*京都大学大学院エネルギー科学研究科 教授

〒606-8501 京都市左京区吉田本町

\*\*\*福井工業大学機械工学科 教授

〒910-8505 福井県福井市学園3-6-1

査するとともに、酸化安定性試験前後での脂肪酸組成の変化などについても調査・検討した。

## 2.1 長期保管燃料の酸化劣化調査

### (1) 試料

京都市で使用されたバイオディーゼル燃料の保存試料（1年間分、48ロット）の中からランダムに16ロットを試料として採取した。なお、保存条件は250mlのサンプル瓶に200mlの燃料を入れ、窒素などの不活性ガスでの空気置換は行わず、上層に空気が存在する状態で密封し、18～24℃の冷暗所に保管した。

### (2) 分析方法

試料中の酸化劣化の度合いについては、一般油脂分析で用いられる過酸化価（POV：Peroxide Value）を指標とした。過酸化価とは、自動酸化の初期に生じる一次酸化物である過酸化物の量であり、油脂が空気中の酸素を取り込んで生成するヒドロパーオキシド（不安定な過酸化物）をヨウ化カリウムと反応させ、遊離したヨウ素をチオ硫酸ソーダ溶液で滴定し、試料1kgに対するミリ当量数（単位：meq/kg）で表したものである。過酸化価の測定は、基準油脂分析試験法2.5.2.1-1996（一部変更：酢酸-クロロホルム使用）で実施した。

## 2.2 酸化安定性に関する各種比較試験

### (1) 試料

平成16年10月～平成17年8月の間に製造されたバイオディーゼル燃料を試料とし、各試料は製造日から3日以内に分析を実施した。

### (2) 分析方法

分析方法には、欧米などで燃料の酸化安定性試験として採用されている3種類の試験法を適用した。概要を以下に示す。

#### ① EN14112：油脂誘導体-脂肪酸メチルエステル(FAME)-酸化安定性（酸化試験を加速する）の試験

本試験は、通常、CDM試験(Conductometric Determination Method；ランシマット法)と呼ばれており、食用油脂の製品評価に利用される酸化安定性の試験方法である。この試験は、試料を反応容器で120℃（基準油脂分析試験法で定められた試験温度）に加熱しながら、その中に清浄空気を送り込み、試料の酸化により生成した揮発性分解物（ギ酸や酢酸など有機酸が主成分）を水中に捕集して、捕集水の導電率が急激に変化する折曲点までの時間を測定する試験法である。EN規格では、試料：3g、加熱温度：110℃、清浄空気送気量：10L/hrの条件で、揮発性分解物を水中に捕集し、捕集水（50mL）の導電率が急激に変化（0→200 $\mu$ S/cm）する折曲点までの時間（hr）を測定する。測定機器は、Metrohm社の743Rancimatを用いた。

#### ② ASTM D 2274：軽油の酸化安定性試験法

試料に酸素（3L/hr）を吹き込みつつ、95℃で16時間

バブリングし、生じたガム状の不溶性物質をフィルターでろ過して重量（mg）を測定する方法である。

#### ③ JIS K 2287：ガソリンの酸化安定性試験法

試料をボンベに入れて、100℃加熱下で700kPaの酸素を封入し、ボンベの圧力降下を連続測定して一定の圧力降下点までの時間（min）を測定する方法である。

## 2.3 CDM試験前後での燃料中脂肪酸組成の調査

### (1) 試料

CDM試験（110℃）の実施前と10時間後のバイオディーゼル燃料を試料とした。

### (2) 分析方法

試料中の各種脂肪酸メチルエステル組成の分析は、基準油脂分析試験法2.5.2.2（GC-FID法）により実施した。

## 2.4 酸化安定性の経時変化調査

### (1) 試料

平成16年6月～10月に製造した燃料を10月まで保管しておき、その保管燃料を試料として、10月に一斉に測定した。

### (2) 分析方法

酸化安定性は、CDM試験（110℃）により測定した。

## 2.5 抗酸化剤の添加試験

### (1) 添加剤及び試料

抗酸化剤として欧州で実績のあるフェノール系の「エコブルーバーAO-PCX（VANLUBE PCX）」を選定し、バイオディーゼル燃料への添加試験を実施した。エコブルーバーAO-PCXの添加濃度を6段階（0、250、500、1,000、2,000、5,000ppm）に変化させてバイオディーゼル燃料（平成17年1月12日及び2月8日製造）に添加した。

### (2) 分析方法

添加効果の測定は、EN14112（CDM試験（110℃））及びASTM D 2274の2種類の酸化安定性試験により実施した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 酸化安定性

#### (1) 過酸化価（POV）の経時変化

過酸化価（POV）の経時変化を図1に示す。これより保管に際して酸化防止などに特段の配慮をしていない保存サンプルの過酸化価は、保管期間が長いほど、換言すると、製造時期が古いほど高い値を示し、保存期間の経過とともに過酸化価が増大することが分かった。

#### (2) 酸化安定性に関する各種試験法の比較

バイオディーゼル燃料の酸化安定性に関する規格として、欧州では2003年2月に公表されたEN14214で、CDM試験（110℃）により6時間以上とすることが定められている。また、バイオディーゼル燃料を対象とした試験法以外に、従来から軽油やガソリンなどの鉱油油について酸化安定性の試験法が制定され、利用されている。

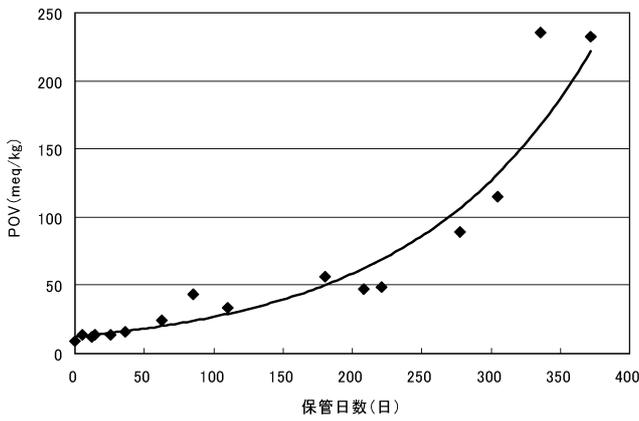


図1 京都市保存サンプルの過酸化値の経時変化

そこで、京都市廃食用油燃料化施設で製造したバイオディーゼル燃料の酸化安定性について、CDM試験により実態を把握するとともに、複数の試験法による比較及び適用可能性の検討を行った。バイオディーゼル燃料の酸化安定性を3種類の方法で測定した結果を表1に示す。

EN14112 (CDM試験 (110℃)) 及びASTM D 2274法での平均値は、それぞれ5.0hr, 5.4mgであるが、CV (変動係数)では、ASTM D 2274法が107.0と大きな値を示している。また、各規格値との比較から、ガソリンの酸化安定性の規格 (JIS) は十分に満足するが、EN規格は満足していないことが分かる。3種の不飽和脂肪酸であるリノレン酸メチルの酸化速度は他の不飽和脂肪酸メチルに比べて大きいため、その含有量が酸化安定性に影響すると考えられる (欧州統一規格は12%以下)。ただし、EN14112による今回の測定結果とリノレン酸メチル含有量との関係を明確にすることはできなかった。

(3) 酸化劣化による脂肪酸組成の変化

CDM試験 (110℃, 10時間) の実施前後での燃料中脂肪酸組成の変化を図2に示す。10時間後の燃料では試験実施前に比べてリノール酸メチル (炭素数:不飽和結合数=C18:2) 及びリノレン酸メチル (C18:3) が大きく減少し、代わって炭素数や不飽和結合数の少ないパルミチン酸メチル (C16:0) やオレイン酸メチル (C18:1) が増加すると

表1 酸化安定性の測定結果

|      | EN 14112  | ASTM D 2274 | JIS K 2287 | リノレン酸メチル   |
|------|-----------|-------------|------------|------------|
|      | hr        | mg          | min        | %          |
| データ数 | 8         | 7           | 1          | 6          |
| 平均値  | 5.0       | 5.4         | 480        | 4.1        |
| CV   | 8.9       | 107.0       | —          | 5.5        |
| 最大値  | 5.6       | 18.3        | —          | 4.3        |
| 最小値  | 4.6       | 1.2         | —          | 3.7        |
| 規格値  | 6.0 hr 以上 | なし          | 240 min 以上 | 12%以下 (EN) |

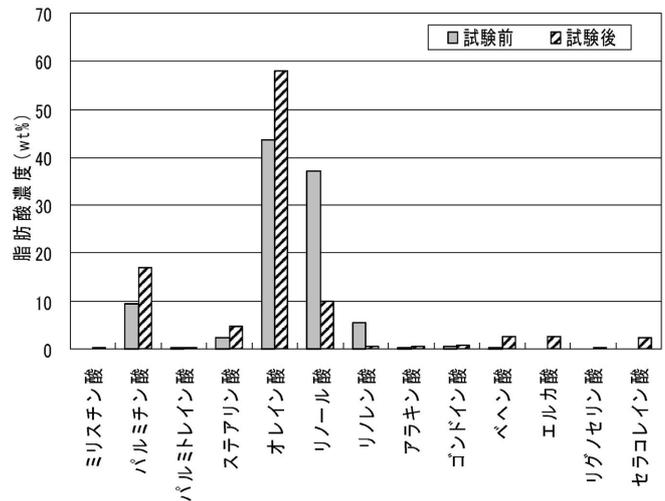


図2 CDM試験実施前後での燃料中脂肪酸組成の変化

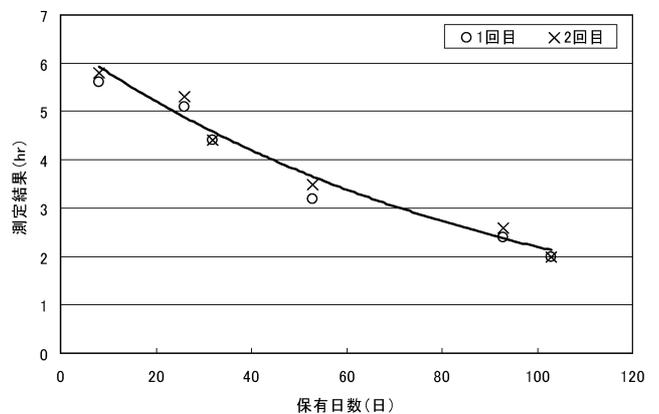


図3 CDM試験による酸化安定性測定結果の経時変化

ともに、炭素数の多いベヘン酸メチル (C22:0) 等も増加していることが分かる。同時に、試験により発生した吸収液をイオンクロマトグラフに注入して低級脂肪酸の測定を行った結果、ギ酸 (HCOOH) 及び酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH) の生成が確認された。

(4) 酸化安定性の経時変化

平成16年6月~10月に製造した燃料を保管し、長期保管による酸化安定性 (CDM試験) の変化を調査した。得られた結果を図3に示す。CDM試験による酸化安定性の測定結果は、前述した過酸化値と同じような挙動を示し、保管期間の経過とともに酸化安定性が低下することが分かる。表1に示すように製造直後の酸化安定性は各製造日で同程度の値で、5時間程度であるが、100日保管後の試料では2.2時間まで低下している。

以上、バイオディーゼル燃料の酸化安定性に関する各種測定結果から、京都市廃食用油燃料化施設で製造されたバイオディーゼル燃料は、酸化により分解生成物やガム状の重合物を生成することや、酸素と反応して劣化することが確認された。今後、酸化安定性の指標として、一定試験条件による有機酸の生成量のみならず、スラッジの生成量を

も配慮して、EN14112とASTMの酸化安定性試験法による測定データを蓄積し、年間を通じた燃料性状の変動を把握する必要がある。さらに、各試験法の測定結果の相関関係を解析し、試験法を含めた酸化安定性の国内規格を検討する必要がある。また、車両における実際の燃料挙動（機関・タンク内での酸素との接触、温度条件）と測定結果との相関について検討することも今後の重要な課題である。

### 3.2 抗酸化剤の添加効果

予備実験として、新油の菜種油と廃食用油から調製したバイオディーゼル燃料に、食用油の抗酸化剤であるトコフェロールを添加し、CDM試験による測定を実施した結果、食用油の場合と同様に、500~1,000ppmの添加で誘導期の延長を図ることができ、酸化安定性のEN規格（6時間以上）を満足することが分かった。なお、この添加実験で使用したトコフェロールは、天然からの抽出物で①d- $\alpha$ -トコフェロール、②d- $\beta$ -トコフェロール、③d- $\gamma$ -トコフェロール、④d- $\delta$ -トコフェロールの4種類の異性体からなるミックストコフェロールである。

しかしながら、トコフェロールは食品用添加剤であるため高価である。そこで、トコフェロールよりも安価で、欧州で実績のあるフェノール系の工業用抗酸化剤である「エコブルーバーAO-PCX (VANLUBE PCX)」を選定し、バイオディーゼル燃料への添加試験を実施した。当該添加剤は、白色の固体で、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを主成分とするフェノール系の添加剤であり、トコフェロールの約10分の1の価格である（1,000円/kg程度）。なお、この添加剤の抗酸化作用メカニズムは、反応スキームに示すように、分解生成物に自身のフェノール基の水素を付与することにより分解生成物の生成を抑えるものである<sup>5)・6)</sup>。

エコブルーバーAO-PCXの添加濃度を6段階（0, 250, 500, 1,000, 2,000, 5,000ppm）に変化させてバイオディーゼル燃料に添加し、EN14112及びASTM D 2274による酸化安定性試験を実施した。試験結果を図5、図6に示す。

エコブルーバーAO-PCXを添加することにより揮発性分解物やガム状物質の生成が抑制されるため、酸化安定性が向上した。添加濃度を増加させることにより誘導期は延長し、添加濃度はトコフェロールよりも少ない250ppmで、ENの酸化安定性の規格値である6時間を満足している。また、図6に示すようにASTMによる測定結果でも、エコブルーバーAO-PCXを添加することにより、生成するスラッジの量は減少している。以上より、選定した添加剤エコブルーバーAO-PCXは、バイオディーゼル燃料の抗酸化剤として酸化安定性向上に効果を発揮することが分かる。

なお、EN14112及びASTM D 2274による酸化安定性試験の比較から、ASTM D 2274においては、EN14112と異なり、製造日によって酸化安定性が大きく変化している。この結

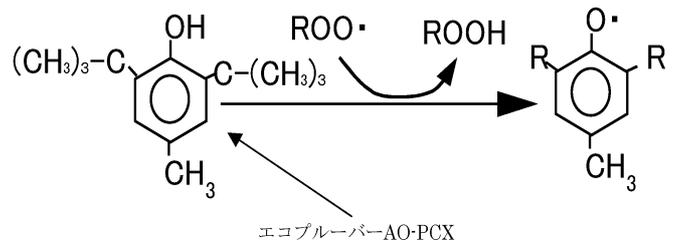


図4 抗酸化剤の作用メカニズム

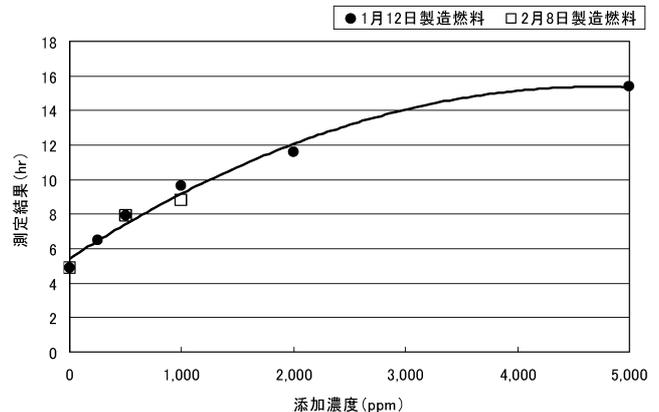


図5 フェノール系工業用抗酸化剤添加試験での酸化安定性測定 (EN 14112) 結果

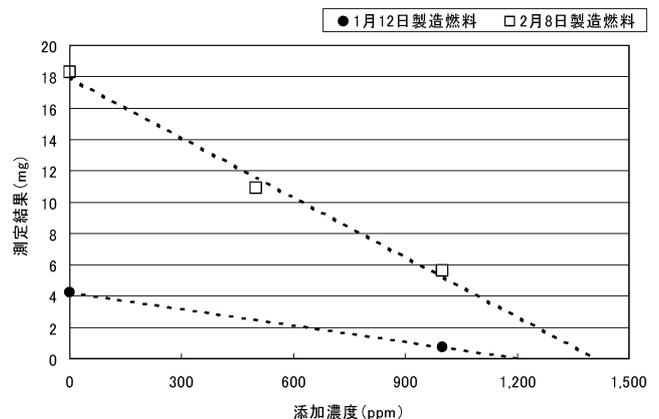


図6 フェノール系工業用抗酸化剤添加試験での酸化安定性測定 (ASTM D 2274) 結果

果は、ASTM D 2274による酸化安定性試験法において、生成するスラッジのバイオディーゼル燃料への溶解度の不安定さに起因するとも考えられるが、この測定法のバイオディーゼル燃料への適用については実績もないので、今後、測定結果を積み上げ、測定結果の安定性や影響要因などの検討も重要である。

廃食用油由来のバイオディーゼル燃料の市場普及期には、燃料タンク等での長期保管を考慮し、当該添加剤のような安価な抗酸化剤の使用が望ましいと考えられる。また、今後の課題として、添加剤の経済性、添加の際の操作性及び添加による他の燃料物性への影響等について検討していく必要がある。

#### 4. まとめ

バイオディーゼル燃料の酸化安定性について、燃料の長期保管時の酸化劣化及びその予防対策としての抗酸化剤の添加効果を調査・検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- ・ 廃食用油から製造したバイオディーゼル燃料は、いずれの試料も酸化安定性のEN規格（6時間以上）を満足しない。
- ・ 長期保管時のバイオディーゼル燃料の酸化安定性については、過氧化物価分析や酸化安定性試験（CDM）から、保管期間が長いほど酸化劣化が進むことが確認された。
- ・ 廃食用油から製造されたバイオディーゼル燃料は、酸化劣化により、①リノール酸メチル（C18：2）やリノレン酸メチル（C18：3）が大きく減少し、代わって炭素数や不飽和結合数の少ないパルミチン酸メチル（C16：0）やオレイン酸メチル（C18：1）が増加すること、②ギ酸（HCOOH）や酢酸（CH<sub>3</sub>COOH）などの分解生成物やガム状の重合物を生成することが確認

された。

- ・ バイオディーゼル燃料の酸化防止対策としては、フェノール系の工業用抗酸化剤であるエコプルーバーAO-PCXの添加が有効であり、250ppm程度の添加濃度で酸化安定性のEN規格（6時間以上）を満足させる効果が認められた。

**謝辞** 本研究は、京都市バイオディーゼル燃料化事業技術検討会（委員長 池上詢京都大学名誉教授）の調査の一環として実施されたものであり、関係各位に謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 中村一夫；新処理技術を組み合わせたシステムの検討，廃棄物学会誌，9-7（1998），496-508.
- 2) 中村一夫，若林完明，小林純一郎；廃食用油から生成したバイオディーゼル燃料の活用について，第17回エネルギー・資源学会研究発表会講演論文集，（1998），265-268.
- 3) 中村一夫；京都市における循環型社会の構築に向けた取組みについて，環境研究，130（2003），78-85.
- 4) 中村一夫；京都市におけるバイオディーゼル燃料化事業の取組み，環境技術，33-7（2004），501-506.
- 5) 原田一郎；改訂増補版 油脂化学の知識，（1997），幸書房.
- 6) 日本貿易振興機構；欧州におけるバイオディーゼル燃料性状規格，現状と将来展望，（2004.3）.

協賛行事ごあんない

### 「第2回バイオマス科学会議」

〔主催〕(社)日本エネルギー学会

〔申し込み先〕(社)日本エネルギー学会

〔日時〕平成19年1月16日(火)，17日(水)

TEL：03-3834-6456

〔場所〕広島大学サタケメモリアルホール

FAX：03-3834-6458

及び学生会館2階レセプションホール

E-mail：[events@jie.or.jp](mailto:events@jie.or.jp)