

# 廃食用油のバイオディーゼル燃料への循環利用に関する研究

## Research for Recycling of Waste Edible Oil to Biodiesel Fuel

中村 一夫 \*

Kazuo Nakamura

The research aims to investigate the technical problems at various stages of process from the collection of waste edible oil into fuel conversion, utilization for diesel vehicles, and appropriate disposal treatment and recycling of waste products generated when fuel are manufactured, also to promote biodiesel fuel conversion business in an efficient manner. With a goal of the stabilization and optimization of manufacturing biodiesel fuel, a quality assurance of fuel having little influence on vehicle supply system, I conducted a research of technical methods for practical application of biodiesel fuel utilizing waste edible oil. Through a research in cyclical use of waste edible oil into diesel fuel, I took particular note of a usage of biodiesel fuel as an automotive fuel and oxidation stability problems occurred at the time of storage. In this report, identifying a causative agent having a strongly influence on above characteristics, I compile the results of technical solution enable quality improvement of fuel.

### 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>2,3,4)</sup>。

このバイオディーゼル燃料が化石燃料とは異なり植物油から生成したカーボンニュートラルな燃料であるため地球温暖化防止にも貢献することから、持続可能な循環型社会

構築に向けた具体的な効果のある事業として、多くの自治体で取り込まれ始めている。しかしながら、わが国のバイオディーゼル燃料は、欧米に比べて使用劣化した品質の悪い廃食用油を原料としているため、燃料性状が一定せず、場合によっては、車両に悪影響を及ぼすことが起こりうる。

### 市民による廃食用油回収の取組 -京都市地域ごみ減量推進会議が中心となって-



#### < 家庭からの拠点回収の取組 >

平成16年度末現在 約950拠点 回収量 約13万L  
平成24年度(目標値) 2000拠点以上

### 京都市廃食用油燃料化施設



\* 財団法人 京都高度技術研究所 バイオ研究部長  
〒600-8813 京都市下京区中堂寺南町134 TEL075-315-9175

## 1.1 研究の全体像とその概要

そこで本研究は、我が国でバイオディーゼル燃料の品質規格やその対応車両などが開発されていない状況下で、国内での先行事例である京都市での廃食用油を再利用するバイオディーゼル燃料化事業における実フィールドを活用した実験的検討及び実車走行をもとに実施した。その研究内容は、家庭や事業所から排出される廃食用油の性状とその燃料化に際して生じる技術的課題や、ディーゼル車の軽油代替燃料としての利用の過程で生じる車両の健全性や自動車排出ガスに与える影響等について、その実態の把握と要因を調査・研究し、廃食用油の回収から燃料化、ディーゼル車への使用、燃料製造時の廃棄物の適正処理・再資源化に至る各段階での円滑な事業推進を図るため、バイオディーゼル燃料の製造の安定化・最適化や車両の燃料供給システムなどへの影響のない燃料品質の適正化など、廃食用油を再利用するバイオディーゼル燃料の実用化に向けての技術的な対応策の検討を行った。本論文は、7章構成からなっており、各章で導かれた結論は以下の通りである。

第1章では、廃食用油のディーゼル燃料への循環利用であるバイオディーゼル燃料化事業について、この事業に関する意義や関連法の状況、更には、バイオディーゼル燃料と原料油脂の物理化学的性状や廃食用油の賦存量などを含めて概論するとともに、新油を原料として先進的に燃料化に取り組む欧米の状況と我が国との違いを明らかにし、問題点と課題を整理するとともに、それらを踏まえて本研究において解明すべき事項および論文の目的を示した。

### バイオディーゼル燃料

#### 廃食用油の燃料化(エステル交換反応)

バイオディーゼル燃料は、トリグリセリド(食用油) 1モルに、メタノール3モルを反応させて生成する脂肪酸メチルエステル

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{CH}_2\text{COOR}^1 & & & & \text{R}^1\text{COOCH}_3 & & \text{CH}_2\text{OH} \\
 \text{CHCOOR}^2 & + & 3\text{CH}_3\text{OH} & \xrightarrow{\text{KOH}} & \text{R}^2\text{COOCH}_3 & + & \text{CHOH} \\
 \text{CH}_2\text{COOR}^3 & & & & \text{R}^3\text{COOCH}_3 & & \text{CH}_2\text{OH} \\
 \text{トリグリセリド} & & \text{メタノール} & & \text{脂肪酸メチルエステル} & & \text{グリセリン}
 \end{array}$$

第2章では、排出源まで遡った廃食用油の排出実態を調査し、廃食用油の劣化状況や主要成分などの特性指標である酸価やヨウ素価と遊離脂肪酸や飽和・不飽和脂肪酸などの成分との関連性について検討し、酸価やヨウ素価が遊離脂肪酸や不飽和脂肪酸組成の簡易モニタリング指標として有効であることを示した。さらに、燃料化の原料としては、個別排出源では変動係数が大きく課題があり、混合による均質化が重要であることを示すとともに、その燃料化プロ

セスで、燃料品質に大きく影響する廃食用油の性状などを明らかにした<sup>5)</sup>。

### 廃食用油の性状

#### 遊離脂肪酸組成比、リノレン酸組成比と不純物

図1-1 遊離脂肪酸の分析結果  
図1-2 リノレン酸組成比の分析結果

原料としての安定化 酸価などと同様に混合による均質化が重要

<不純物>  
塩素は、脂溶性の有機塩素は3.9 mg/kg、水溶性の無機塩素は0.072 mg/kg  
金属類は、Na及びKは2.4、2.9 mg/kg

### 廃食用油の特性指標

#### (1) 酸価と遊離脂肪酸

酸価は、遊離脂肪酸と相関があり、簡易モニタリング指標として有効  
酸価(mg-KOH/g)の1/2が遊離脂肪酸含有量(%)に相当

第3章では、実車走行で生じた車両影響について調査を実施し、バイオディーゼル燃料に含まれるグリセリンなどの不純物や主成分であるエステル類が短期及び長期的な車両影響を及ぼすことを示すとともに、湿式洗浄方式による品質の改善や燃料供給システムの使用材質の変更が車両影響低減に効果的であることを実車走行実験などにより明らかにした。さらに、車両影響とその技術的対策の成果や欧米の燃料規格等を参考にバイオディーゼル燃料の暫定規格(京都市スタンダード)を策定・提案した<sup>6)</sup>。

### 平成10年規制車での短期的影響

<不具合状況>  
エンジンハンチングなど回転不安定が発生  
燃料エレメントや噴射ポンプに不純物の堆積  
燃料噴射系統分解調査

<結果> 摺動部の磨耗などはみとめられなかったが、ポンプ最下部のTCV部に褐色の堆積物が認められた。

## 京都市のバイオディーゼル燃料暫定規格

項目	単位	京都市 暫定規格 2002.3	EU規格 EN14214 2003.7	アメリカ ASTM D6751 2002.3
密度 (15 )	g/ml	0.86 ~ 0.90	0.86 ~ 0.90	0.88
動粘度 (40 )	mm <sup>2</sup> /s	3.5 ~ 5.0	3.5 ~ 5.0	1.9 ~ 6.0
流動点		-7.5以下		
目詰まり点		-5以下	-2.0 ~ -5 (気候による)	
10% 残留炭素	%	0.30以下	0.30以下	0.50以下 (100%燃料)
セタン値		51以上	51以上	47以上
硫黄分	ppm	10以下	10以下	500以下
引火点		100以上	101以上	130以上
水分	ppm	500以下	500以下	500以下
モノグリセリド	%	0.8以下	0.8以下	
ジグリセリド	%	0.2以下	0.2以下	
トリグリセリド	%	0.2以下	0.2以下	
遊離グリセリン	%	0.02以下	0.02以下	0.02以下
全グリセリン	%	0.25以下	0.25以下	0.24以下
メタノール	%	0.2以下	0.2以下	
アルカリ金属量 (N+K)	mg/kg	5以下	5以下	
酸価		0.6以下	0.5以下	
ヨウ素価		120以下	120以下	

実車走行の知見 燃料物性に加え、バイオ特有の規格項目を追加  
EU規格は、酸化安定性(110)、リノレン酸メチルエステル含有量など規定

第4章では、高品質で高収率な燃料製造条件について調査し、モノグリセリドなど反応中間生成物の少ない高品質化の反応条件として、エステル交換反応の2段階やメタノールや触媒などの最適添加量を明らかにするとともに、燃料化の収率に影響のあるエマルジョン化の要因とその防止対策として、反応によって生じるグリセリド類よりもカリウムセッケンの影響が大きいことを明らかにし、カリウムセッケンの生成抑制と除去が重要であることを示した。

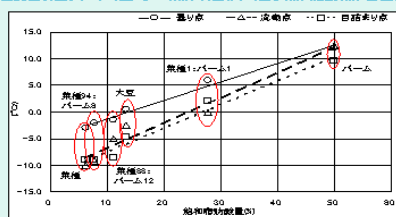
第5章では、燃料品質の異なる燃料による排ガス調査を実施し、反応中間生成物を含む未反応油などが排ガス中の臭気濃度、アルデヒド類、粒子状物質などに影響を与えることを明らかにするとともに、軽油使用時との比較で、高負荷時に排ガス中のNO<sub>x</sub>の増加が認められることや、酸化触媒を装備した新短期排出ガス規制適合車では、排ガス中の臭気やダスト類が大きく低減されることを示した。

第6章では、バイオディーゼル燃料の低温流動性、酸化安定性などの要因と品質改善対策について調査し、燃料中の飽和脂肪酸含有量が多いと流動点、目詰まり点が上昇し低温流動性が悪化することを示すとともに、保存期間が長いと酸化劣化が進むことや燃料中の不飽和脂肪酸メチルエステルが増加すると酸化安定性が悪くなることを明らかにした。さらに、それぞれの品質改善対策として、適切な添加剤による品質改善効果を示した<sup>7)</sup>。

### バイオディーゼル燃料の低温流動性と品質改善

バイオディーゼル燃料は冬季の低温に弱い → 要因の把握

(1) 脂肪酸組成と低温時の燃料性状 (曇り点、流動点、目詰まり点)



燃料中の飽和脂肪酸含有量が多くなるにつれ、曇り点、流動点、目詰まり点は上昇する (低温流動性が悪化する)

第7章では、廃食用油からのバイオディーゼル燃料の製

造過程から排出される廃グリセリンについて、再資源化手法として、メタン発酵の回分試験及び連続試験を実施し、メタン発酵によるバイオガス化<sup>8,9)</sup>の可能性と連続発酵には発酵槽内のN・P比率を維持する目的で生ごみとの混合発酵が必要不可欠であることを示した。

### バイオガス化技術実証研究



生ごみ1トンあたり、100-200Nm<sup>3</sup>-dryのバイオガスを回収 (メタン濃度5%以上)

ガスエンジンで1トンあたり120-240kwh発電

廃グリセリン1トンあたり約800Nm<sup>3</sup>のバイオガスを回収

以上の研究結果は、欧米の新油からのディーゼル燃料化に対して、我が国において特徴的な廃食用油のディーゼル燃料利用の実用性を明らかにしたもので、実車走行による燃料品質と車両影響との関連性の解明やその改善対策は、バイオディーゼル燃料の品質規格策定への技術的根拠を与えるとともに、廃食用油を再利用するバイオディーゼル燃料化事業に取り組む全国自治体に対する貴重な指針になるものである。

## 1.2 酸化安定性とその品質改善策

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>10)</sup>。

そこで本稿では、廃食用油のディーゼル燃料への循環利用に関する研究の中で、バイオディーゼル燃料の車両燃料としての使用や貯留・保管時に特に問題となる「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主体としてその研究結果を報告する。

## 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週間以内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~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。

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;ランシマツト法)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。

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。

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、EN 14112 ( 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) 過酸化物価 (POV) の経時変化

過酸化物価 (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物価は、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物価が増大することが分かった。

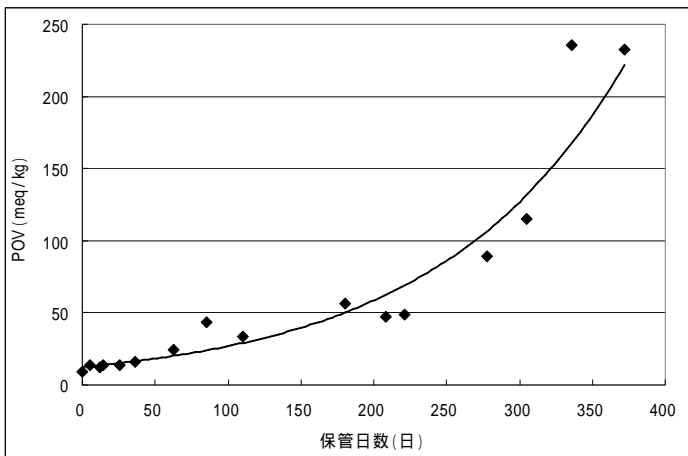


図 1 京都市保存サンプルの過酸化物価の経時変化

(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物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。

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。

EN 14112 ( CDM 試験 ( 110 ) ) 及び ASTM D 2274 法での平均値は、それぞれ 5.0 hr, 5.4 mg 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 価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、EN 14112 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。

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 )

(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 ) が増加するとともに、炭素数の多いペヘン酸メチル ( 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。

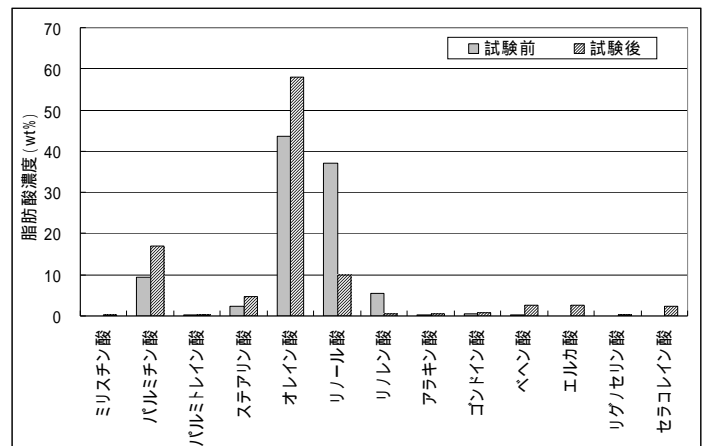


図 2 CDM 試験実施前後での燃料中脂肪酸組成の変化

(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、前述した過酸化物価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、EN 14112 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。

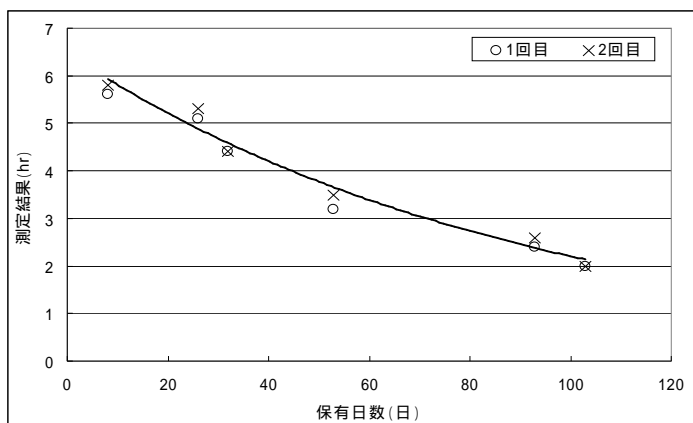


図 3 CDM 試験による酸化安定性測定結果の経時変化

### 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、500~1,000 ppm 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 d- $\alpha$ -トコフェロール、d- $\beta$ -トコフェロール、d- $\gamma$ -トコフェロール、d- $\delta$ -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>10,11)</sup>。

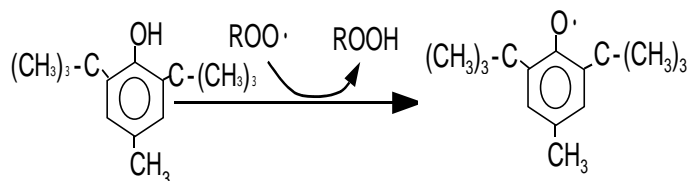


図 4 抗酸化剤の作用メカニズム

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, 5,000 ppm) に変化させてバイオディーゼル燃料に添加し、EN 14112 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 250 ppm 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、EN 14112 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、EN 14112 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。

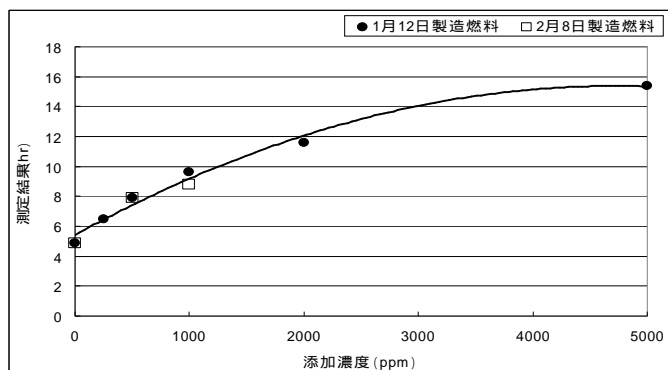


図 5 フェノール系工業用抗酸化剤添加試験での酸化安定性測定(EN 14112)結果

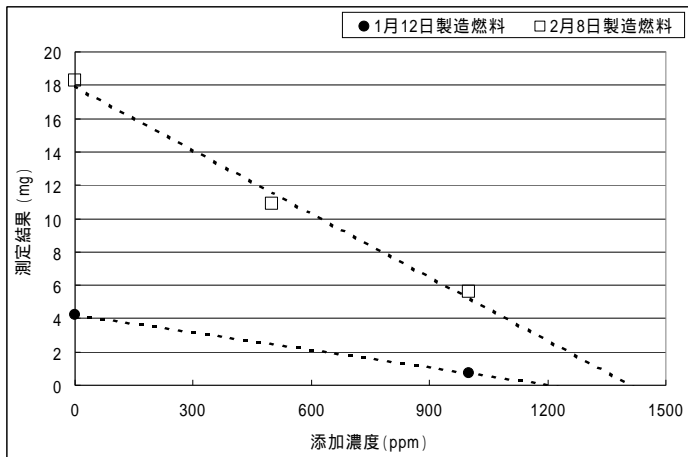


図 6 フェノール系工業用抗酸化剤添加試験での酸化安定性測定(ASTM D 2274)結果

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、過酸化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、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、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ブルーバー AO-PCX の添加が有効であり、250 ppm 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)，pp.496-508 (1998)
- 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，pp.265-268 (1998)
- 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，pp.78-85 (2003)
- 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り組み，環境技術，33 (7)，pp.501-506 (2004)
- 5) 中村一夫，池上詢：京都市における廃食用油の排出実態とその転換燃料の性状について，廃棄物学会論文誌，Vol.17, No 3，pp. 193 - 203 (2006)
- 6) 中村一夫，塩路昌宏，池上詢：バイオディーゼル燃料の性状と車両影響及びその対策，エネルギー・資源学会論文誌，Vol.27, No 6，(2006)
- 7) 中村一夫，坂志朗，池上詢：バイオディーゼル燃料の酸化安定性とその改善，エネルギー・資源学会論文誌，Vol.27, No 5，(2006)
- 8) 中村一夫，南秀明：京都市におけるバイオガス化技術実証研究プラントの取組について，都市清掃，第 52 巻，第 231 号，pp.353-356 (1999)
- 9) 中村一夫：厨芥類を中心とする今後のごみ処理システムの方向性について，エネルギー・資源学会誌，Vol. 22, No.3，pp.44-50 (2001)
- 10) 原田一郎：改訂増補版 油脂化学の知識，幸書房 (1997)
- 11) 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)