

[Letter]

Influence of Degree of Unsaturation of Fatty Acid Methyl Ester on Oxidative Deterioration Behavior of Model Biodiesel Mixed Diesel Fuel

Yohko ABE, Makoto TOBA*, Takehisa MOCHIZUKI, and Yuji YOSHIMURA

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN

(Received July 13, 2009)

In order to investigate the influence of fatty acid methyl ester (FAME) on oxidative deterioration behavior of biodiesel mixed diesel fuel, FAME/tetradecane mixtures were prepared as model biodiesel/diesel mixtures and their oxidation tests were carried out. The mixed fuel containing FAME with more than two double bonds formed large amount of acid by the oxidation. The mixture containing methyl linolenate formed sludge and its acid value was high. The sulfur compound in the mixed fuel was oxidized and most of them were contained in the sludge.

Keywords

Biodiesel, Fatty acid methyl ester, Oxidation stability, Sludge, Sulfur compound

1. 緒言

近年、地球温暖化対策や石油価格の高騰に伴い、欧米を中心にバイオ燃料の利用が拡大しており、日本においても脂肪酸メチルエステル (FAME) を 5 質量% 混合した軽油の実用化が進められている。油脂から得られる FAME は、主成分として C=C 二重結合を有する不飽和脂肪酸を多く含むため軽油に比べて酸化安定性が低く、軽油混合時には沈殿物 (スラッジ) の析出によるフィルターの目詰まり等の問題を生じることが報告されている¹⁾。スラッジ発生の要因は主に不飽和 FAME の酸化によるものとされるが²⁾、実際に FAME の不飽和度の相違が酸化劣化およびスラッジ発生にどの程度影響を及ぼすのかについては不明瞭な点が多い。そこで、本研究では不飽和度の異なる炭素数 18 の脂肪酸メチルエステルを軽油の主成分である直鎖パラフィンに混合して酸化試験を行い、軽油に含まれる芳香族化合物および添加物の影響がない条件下で不飽和度の異なる FAME の酸生成量および過酸化物生成量を調べるとともに、スラッジ発生の要因および性状について検討を行った。日本ではサルファーフリー軽油 (S<10ppm) の供給が開始されているが、すでに FAME 混合軽油が市販されている東南アジア諸国ではサルファーフリー軽油は流通しておらず、概ね S<500ppm の軽油が使用されている³⁾。そこで、東南アジアで使用されている軽油を想定し、直鎖パラフィンに硫黄化合物を添加したモデル軽油を用いて同様の試験を行い、硫黄化合物が酸化劣化に及ぼす影響について検討した。

2. 実験

2.1. 試料油の調製

モデル FAME 混合軽油は、ステアリン酸メチル (C18:0ME)、オレイン酸メチル (C18:1ME)、リノール酸メチル (C18:2ME) およびリノレン酸メチル (C18:3ME) (各 FAME の純度:99%) をそれぞれ FAME 含有量が 5 質量% となるように調製した。基材には軽油のモデル化合物としてテトラデカン (C14) およびジベンゾチオフェンを添加したテトラデカン (C14S) を使用した。

2.2. 試料油の酸化および酸化安定性の評価

100%FAME の酸化安定性試験は、Rancimat 試験装置 (Metrohm, Rancimat743) を用いて 110°C、空気吹込み 10L/h の条件で誘導時間を測定した。各種 FAME 混合モデル軽油の酸化試験 (以下、強制酸化試験) は、平成 19 年度経済産業省告示第 81 号に記載の反応条件 (115°C、16 時間、酸素吹込み 100mL/min) で行った。試料油の酸化安定性の評価は、酸化前後の過酸化物価増加量および酸価増加量を指標とした。過酸化物価 (基準油脂分析試験法、2.5.2.1-1996 過酸化物価 (酢酸-イソオクタン法)) は試料油を酢酸-イソオクタン混合溶液に溶解した後に 0.01mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で、全酸価 (JIS K 2501) は試料油をトルエン-水-2-プロパノール混合溶剤に溶解した後に 0.1mol/L 2-プロパノール性水酸化カリウム溶液でそれぞれ滴定して測定した。滴定には自動滴定装置 (Metrohm, Titrando) を用いた。

2.3. 試料油の元素分析

強制酸化試験後にスラッジを生成したリノレン酸メチル/テトラデカン溶液 (C18:3ME/C14 および C18:3ME/C14S) に対して元素分析計 (CE Instruments, EA1110) を用いた有機元素定量分析を行い、スラッジおよび酸化前後の試料油に含まれる炭素、水素、酸素、窒素お

“モデルバイオディーゼル混合軽油の酸化劣化挙動に及ぼす脂肪酸メチルエステルの不飽和度の影響”

阿部容子, 鳥羽 誠*, 望月剛久, 葭村雄二

(独)産業技術総合研究所 新燃料自動車技術研究センター, 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 つくば中央第 5 事業所,

*連絡先, E-mail: m.toba@aist.go.jp

よび硫黄の含有量を求めた。硫黄の濃度分析は微量硫黄分析計(三菱化学、TS-100V)を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1 に 100%FAME の Rancimat 試験結果を示す。酸化安定性の指標である誘導時間(図中に表示)は、FAME の不飽和度が高くなるほど短くなった。C=C 二重結合数が多いほど酸化安定性が低下することがわかった。Table 1 に各モデル FAME 混合軽油の酸化試験における過酸化価増加量 (Δ POV) および全酸価増加量 (Δ AV) を示す。硫黄成分が共存した場合、C18:2ME 混合油を除き、 Δ POV、 Δ AV とともに低い値を示したが、FAME 濃度に比べ硫黄濃度は低いため、大きな影響は見られなかった。FAME の不飽和度の違いが酸化安定性に及ぼす影響は、 Δ POV よりも Δ AV で顕著に現れ、FAME の不飽和度が 2 以上になると Δ AV は著しく増加した。不飽和度の高い FAME ほど酸を生成しやすいことがわかった。硫黄成分の有無によらず C18:3ME を混合した場合のみ粘性の高いスラッジが相分離し、その Δ AV は C18:3ME/C14(total)の Δ AV の約 80%を占めることがわかった。この結果から、スラッジは多量の酸性物質を含み、スラッジの析出はフィルターの日詰まり等の要因となるばかりでなく、腐食性にも影響を与える可能性が示唆された。

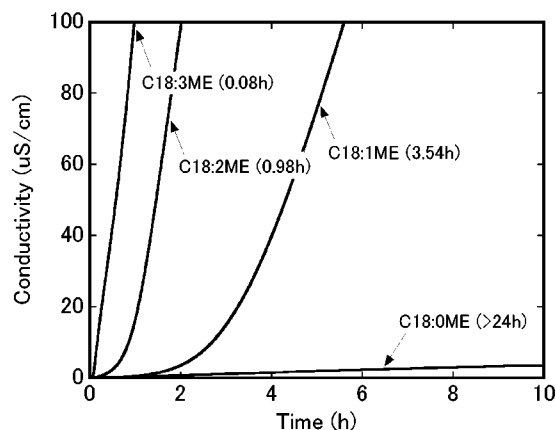


Fig. 1 Oxidation Stability of Various FAME Measured by Rancimat Test

Table 1 Peroxide Value Increase and Total Acid Value Increase of 5wt% of FAME Containing Tetradecane after Oxidation Test

FAME	Δ POV ^{a)} (meq/kg)		Δ AV ^{b)} (mgKOH/g)	
	C14	C14S ^{c)}	C14	C14S ^{c)}
None	146.52	126.97	0.91	0.46
C18:0	n.d.	n.d.	0.03	0.03
C18:1	288.69	275.90	2.92	2.71
C18:2	254.32	316.59	20.33	39.34
C18:3 (total) ^{d)}	1176.64	914.42	152.51	146.31
C18:3 (supernatant)	321.53	271.45	31.10	20.81
C18:3 (sludge)	853.51	641.82	121.40	125.49

a) Peroxide value increase.

b) Total acid value increase.

c) Tetradecane mixed with sulfur compound.

d) Sum of supernatant and sludge.

n.d.: not detected.

C18:3ME/C14 および C18:3ME/C14S の強制酸化試験前後の試料油およびスラッジに対して有機元素定量分析を行い、元素組成について調べた(Table 2)。いずれの試料油も強制酸化試験後は水素/炭素原子比が減少し、酸素/炭素原子比は増加した。特にスラッジの酸素/炭素原子比は酸化劣化油(上澄み)に比べて非常に高く、含酸素官能基を多量に含んだ重合物を形成していることが示唆された。C18:3ME/C14S 中の硫黄は元素分析では検出限界以下であったため、微量硫黄分析計を用いて濃度分析を行った(Table 3)。硫黄成分は酸化によって大部分がスラッジに取り込まれたことがわかった。スラッジ中の硫黄化合物はジベンゾチオフェンが酸化されて生じたジベンゾチオフェンジオキンドであり、テトラデカンに対して溶解度が小さいためスラッジに多く含まれたと推測された。

以上の結果から、FAME の不飽和度が高くなるほど酸量は増加し、発生したスラッジはフィルターの日詰まりを引き起こすだけでなく、燃料供給系統の金属部材を腐食する要因となる可能性が示唆された。不飽和度の高い FAME を含むバイオディーゼルを軽油に混合して使用する際には、水素化処理等によって多不飽和 FAME 含有量を低減し、スラッジ生成を抑制することが酸化安定性向上に重要であることがわかった。

Table 2 Elemental Analysis of Fresh and Oxidized B5⁹¹ Methyl Linolenate/Tetradecane

Element (mass%)	Feedstock		Supernatant ^{b)}		Sludge ^{b)}	
	C14	C14S ^{c)}	C14	C14S ^{c)}	C14	C14S ^{c)}
Carbon	84.2	84.7	80.5	81.3	62.4	62.3
Hydrogen	14.9	15.2	14.1	14.3	8.8	8.5
Oxygen	0.9	0.1	5.4	4.4	28.8	29.2
Nitrogen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sulfur	n.d.	<0.1	n.d.	<0.1	n.d.	<0.1
Hydrogen/Carbon ^{d)}	2.11	2.14	2.09	2.10	1.68	1.63
Oxygen/Carbon ^{d)}	0.01	0.001	0.05	0.04	0.35	0.35

a) Blended methyl linolenate(5mass%) with tetradecane(95mass%).

b) Products were obtained by oxidation test.

c) Tetradecane mixed with sulfur compound.

d) Atomic ratio.
n.d.: not detected.

Table 3 Sulfur Concentrations of Fresh and Oxidized B5⁹¹ Methyl Linolenate/Tetradecane(C14S)

	Feedstock	Supernatant ^{b)}	Sludge ^{b)}
Sulfur (ppm)	376.7	70.3	2811.0

a) Blended methyl linolenate(5mass%) with tetradecane(95mass%).

b) Products were obtained by oxidation test.

References

- Petroleum Materials Monthly Report (Sekiyu Shiryo Geppo), **54**, (1), 46(2009).
石油資料月報, 第 54 巻, 第 1 号, 46(2009).
- Bouaid, A., Martinez, M., Aracil, J., *Fuel*, **86**, (16), 2596(2007).
- NEDO, AIST, "Standardization and Upgrading of Biodiesel Fuel Quality," (2007), p.19.
新エネルギー・産業技術総合開発機構, 産業技術総合研究所, "平成 18 年度成果報告書バイオディーゼル燃料の標準化及び高品質化技術開発," (2007), p.19.