

# バイオディーゼル燃料に含まれるエステル二量体の動粘度への影響

○稲嶺 咲紀<sup>A)</sup>, 久保 喜信<sup>B)</sup>, 甲斐 敬美<sup>B)</sup>, 中里 勉<sup>B)</sup>, 高梨 啓和<sup>B)</sup>

<sup>A)</sup> 鹿児島大学大学院理工学研究科 技術部

<sup>B)</sup> 鹿児島大学大学院理工学研究科 化学生命・化学工学専攻

## 1 緒言

油脂は空気雰囲気下で加熱されると、トリグリセライドの重合によって二量体をはじめオリゴマーを生成する。このような成分を含む原料を使ってメチルエステル化を行うと、図1に示すようにメチルエステルの二量体も生成される。調理において、油脂は 200 °C に近い温度で空気に触れるため、トリグリセライドの重合によって二量体などのオリゴマーが生成する。そのため、廃食油から製造されたバイオディーゼル燃料はエステル二量体を含む可能性がある。また、日本国内でのバイオディーゼル燃料は、そのほとんどが廃食油を原料としているため、二量体がバイオディーゼル燃料の物性に及ぼす影響を知ることは必要である。

廃食油(オリーブ油とひまわり油の混合物)を原料として製造した燃料について、燃料の動粘度がEN14214規格を満たすことができなかつたという報告もあり、メチルエステル二量体などの重合物は燃料の動粘度に影響を与えると考えられる。また、ナタネ油の廃食油を原料として製造したバイオディーゼル燃料について、未反応分についてはJIS規格を満足するまで反応率を高くしても、二量体を多く含む場合には、JIS規格の動粘度上限  $5.0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  を越えることが示されている。

本研究においては、種々の植物油について、トリグリセライド二量体を含む原料から製造されたメチルエステルの動粘度について測定を行って、それらの濃度との関係について調べた。また、未反応分の動粘度に対する影響についても調べた。

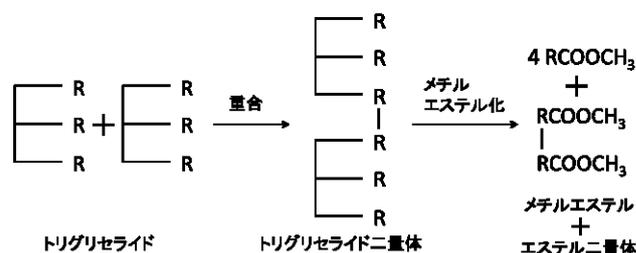


図1 油脂の重合による二量体の生成

## 2 実験

植物油(新油)に空気を吹込ながら 573 K で加熱し、加熱時間を変えることにより生成するトリグリセライド二量体の濃度を変化させた。このような酸化加熱処理した油とメタノールを原料として、KOH 触媒を用いてメチルエステルを製造した。

反応条件は未反応のトリグリセライド、ジグリセライドおよびモノグリセライドを合わせた濃度が 1wt% 未満になるような条件を選択した。そのため、2 段階分反応を採用し、310 K に温度制御した攪拌槽にて 1 時間反応を行った後に生成したグリセリン相を分液ロートによって分離した。この操作で得られたメチルエステル相に新たに触媒とメタノールを加えて 1 段階と同様の条件で反応を行った。使用したメタノールと触媒は 1 段階で総使用量の 80%、2 段階で 20% とした。反応後、分液ロートを使ってグリセリン相を取り除いてメチルエステル相を回収し、酸および水による洗浄、減圧加熱による水分除去を行った。

原料とした油脂および生成したメチルエステル相は GPC カラムを使用して HPLC で分析した。また、油脂およびメチルエステルの密度および動粘度を 40 °C で測定した。粘度の測定には逆流型粘度計を用いた。

### 3 結果と考察

図2は油脂の加熱時間と生成したトリグリセライド二量体濃度との関係を示す。バブリングを行ったため、油脂単位体積あたりの空気との接触面積は調理を行う場合よりもかなり大きく、調理よりも短い時間で二量体は生成した。いずれの油脂でも加熱時間とともに生成量は増加したが、パルミチン酸などの飽和脂肪酸成分が多いパーム油ではやや生成速度は小さい。

油脂の二量体をメチルエステル化すると、図1から分かるように得られるメチルエステルの1/3がメチルエステルの二量体となる。ここでは示していないが、これに合致する実験結果が得られた。

バイオディーゼル燃料に含まれているエステル二量体の濃度と動粘度との関係を図3に示す。原料となった油脂を構成している脂肪酸の種類によって二重結合の数が異なるため、メチルエステルの粘度は原料となった油脂の粘度の影響を強く受ける。また、脂肪酸を構成していた炭素数によっても粘度は影響を受ける。炭素数が同じ場合には二重結合が少ないほど粘度は高くなる。炭素数は少ないが、二重結合が少ないパーム油から製造されたメチルエステルの粘度は高めになった。

いずれの油脂を原料としてもエステル二量体濃度は動粘度に同じように影響している。二量体含有量がおおよそ5から7wt%を越えると動粘度はJIS規格の上限 $5.0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ を越えた。二重結合が少ないほど二量体は生成し難いが、二量体を含まない場合の粘度は高くなる。

廃食用油から製造されたメチルエステルは反応条件が不適当であると、未反応のトリグリセライドや中間生成物のジグリセライド、モノグリセライドを含む。規格では、これらの物質の含有量についての基準があるが、ここでは粘度に対する影響について調べた。図

4にはオレイン酸メチルにトリオレイン、ジオレインおよびモノオイレインを添加して動粘度を測定した結果を示す。これらの添加量とともに動粘度は高くなり、トリオレインが4wt%含まれると、動粘度に関しての規格を満たすことはできない。

これらの未反応分の含有量が規格値以下であっても、含有されるエステル二量体の影響を合わせると動粘度に対する影響は大きくなるため、メチルエステルの製造条件のみでなく使用する原料の品質にも十分に注意する必要がある。

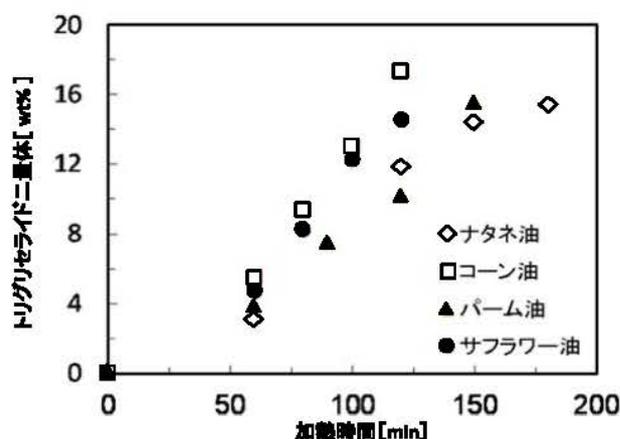


図2 加熱時間と油脂二量体の生成量の関係

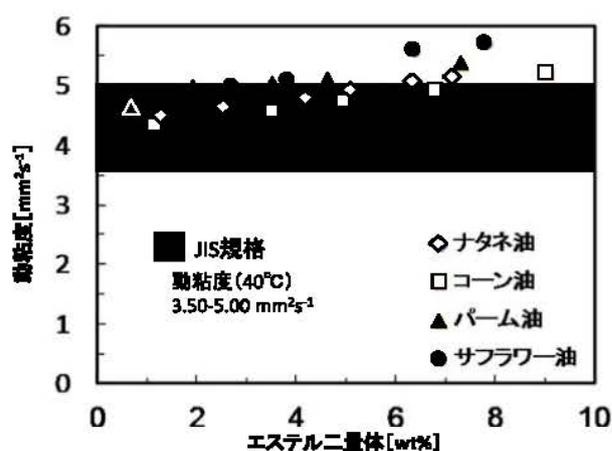


図3 エステル二量体と動粘度の関係

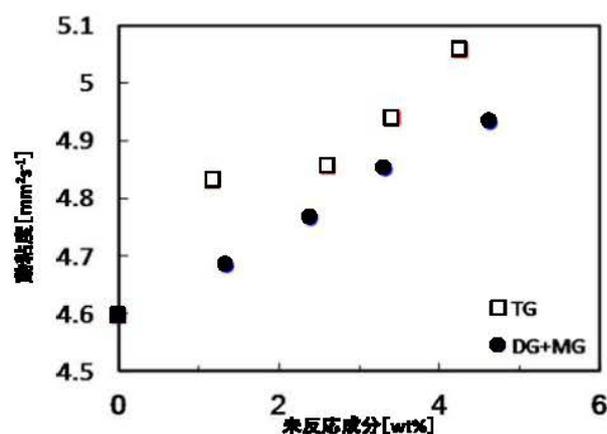


図4 未反応成分と動粘度の関係