

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5561452号
(P5561452)

(45) 発行日 平成26年7月30日(2014.7.30)

(24) 登録日 平成26年6月20日(2014.6.20)

| | | | |
|--------------|------|-----------|--------------|
| (51) Int.Cl. | | F I | |
| C 1 0 L | 1/02 | (2006.01) | C 1 0 L 1/02 |
| C 1 1 C | 3/10 | (2006.01) | C 1 1 C 3/10 |

請求項の数 6 (全 22 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2007-174965 (P2007-174965) | (73) 特許権者 | 899000057 学校法人日本大学 東京都千代田区九段南四丁目8番24号 |
| (22) 出願日 | 平成19年7月3日(2007.7.3) | (74) 代理人 | 100133905 弁理士 石井 良夫 |
| (65) 公開番号 | 特開2008-81730 (P2008-81730A) | (74) 代理人 | 100113837 弁理士 吉見 京子 |
| (43) 公開日 | 平成20年4月10日(2008.4.10) | (74) 代理人 | 100127421 弁理士 後藤 さなえ |
| 審査請求日 | 平成22年6月29日(2010.6.29) | (74) 代理人 | 100090941 弁理士 藤野 清也 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2006-235277 (P2006-235277) | (72) 発明者 | 平野 勝巳 東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学校法人日本大学内 |
| (32) 優先日 | 平成18年8月31日(2006.8.31) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオディーゼル燃料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

動物性油脂を原料として、メチルエステル化して得られる脂肪酸エステルを含むバイオディーゼル燃料であって、バイオディーゼル燃料中におけるパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルを合計した含有率が 10重量%以上25重量%以下であることを特徴とするバイオディーゼル燃料。

【請求項2】

目詰まり点が5以下である請求項1に記載のバイオディーゼル燃料。

【請求項3】

さらに軽油を含む請求項1または2に記載のバイオディーゼル燃料。

【請求項4】

動物性油脂をメタノールとエステル交換反応してバイオディーゼル燃料を製造する方法において、バイオディーゼル燃料中におけるパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルの合計の含有率を 10重量%以上25重量%以下に調整することを特徴とするバイオディーゼル燃料の製造方法。

【請求項5】

パルミチン酸メチルとステアリン酸メチルの合計の含有率の調整が、晶析又は他の成分との混合によるものである請求項4に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法。

【請求項6】

動物性油脂を原料として、メチルエステル化して得られる脂肪酸エステルを含むバイオ

10

20

ディーゼル燃料について、バイオディーゼル燃料中におけるパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルの各含有量を測定し、合計した含有率を求め、下記式(1)に代入することによって目詰まり点を予測する方法。

$$T = -\frac{\Delta H_s^f T_s}{T_s R \ln(x_s r_s) - \Delta H_s^f} \quad (1)$$

x_s : 固体の濃度 (パルミチン酸メチルとステアリン酸メチルの合計した含有率)

r_s : 固相の活量係数

ΔH_s^f : 純成分 s の融解熱

T_s : 純成分 s の凝固開始温度

R : 気体定数

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はバイオディーゼル燃料に関する。特に動物性油脂を原料とし、動物性油脂本来の目詰まり点よりも低い目詰まり点を有するバイオディーゼル燃料に関する。また、動物性油脂由来の燃料の目詰まり点を予測する方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、石油の確認可採年数が約40年とその枯渇が危惧されている中で、石油代替燃料としてバイオディーゼル燃料(以下、単にBDFということがある)が注目されている。BDFは油脂の主成分であるトリアシルグリセリドをメタノールとエステル交換した脂肪酸メチルエステル(以下、単にFAMEということがある)である。BDFは軽油とほぼ同等の発熱量と類似した物理性状を有するためにディーゼル燃料として有望であり、軽油に比べてSOxや黒煙の排出量を大幅に低減できる特長を有する。現在、欧州を中心にバージンの植物性油脂を原料とした大規模なBDF製造が一部実用化されている。一方、日本ではバージンの植物性油脂のみならず、廃食物油を原料としたBDFの製造方法が検討されているものの、植物性廃食物油が主であり、国内で排出される廃食物油の大部分である動物性油脂からのBDFの製造方法に関しては、いまだ十分な検討はなされていない。また、動物性油脂を含有している廃食物油を原料とする場合、原料が多様であることから製造したBDFの燃料性状が不均一となり、石油代替燃料として実用化するには未だ問題があった。従って、動物性油脂を含む廃食物油に対して燃料性状を均一化するBDF製造プロセスの構築が必要である。本発明者らは、これまで動物性油脂が既存の植物性油脂BDF製造法により植物性油脂とほぼ同収率でBDFを製造できることを報告した(非特許文献1)。

30

【非特許文献1】中森秀紀、平野勝巳ら、第16回廃棄物学会研究発表会講演論文集、p702-704(2005)

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

動物性油脂BDFと植物性油脂BDFの燃料性状を比較した結果、動物性油脂BDFは目詰まり点が高く、寒冷地では使用できないことが判明した。この問題点を鑑みて本発明の目的は、原料に動物性油脂を含むような廃食物油を用いた場合であっても、一定の性状、特に目詰まり点が高いBDFを提供することを課題とする。

また、実用的な燃焼特性及び貯蔵安定性に優れた動物性油脂BDFの提供を別の課題とする。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 4 】

本発明者らは、上記課題を解決するために動植物性油脂 B D F の凝固過程に着目して鋭意研究をした結果、驚くべきことに動物性油脂に含まれるパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルを合計した含有率と目詰まり点に一定の相関関係があることを見出し、低温特性に優れた B D F を完成するに至った。

また、動物性油脂 B D F の燃焼特性及び貯蔵安定性についても検討を行った結果、上記パルミチン酸メチルとステアリン酸メチルを合計した含有率を所定の範囲とすることにより実用可能な B D F を完成することができた。

すなわち、上記 B D F に関する本発明は以下の構成を有する。

1) 動物性油脂を原料として、メチルエステル化して得られる脂肪酸エステルを含むバイオディーゼル燃料であって、バイオディーゼル燃料中におけるパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルを合計した含有率が 25 重量%以下であることを特徴とするバイオディーゼル燃料。

10

2) 動物性油脂を原料として、メチルエステル化して得られる脂肪酸エステルを含むバイオディーゼル燃料であって、目詰まり点が 5 以下であることを特徴とするバイオディーゼル燃料。

3) 動物性油脂を原料として、メチルエステル化して得られる脂肪酸エステルを含むバイオディーゼル燃料であって、バイオディーゼル燃料中におけるパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルを合計した含有率が 10 重量%以上である前記 1) に記載のバイオディーゼル燃料。

20

4) さらに軽油を含む前記 1) ~ 3) のいずれかに記載のバイオディーゼル燃料。

5) 動物性油脂をメタノールとエステル交換反応してバイオディーゼル燃料を製造する方法において、バイオディーゼル燃料中におけるパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルの合計の含有率を調整することを特徴とするバイオディーゼル燃料の製造方法。

6) パルミチン酸メチルとステアリン酸メチルの合計の含有率の調整が、晶析又は他の成分との混合によるものである前記 5) に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法。

7) 動物性油脂を原料として、メチルエステル化して得られる脂肪酸エステルを含むバイオディーゼル燃料について、バイオディーゼル燃料中におけるパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルの各含有量を測定し、合計した含有率を求め、下記式 (1) に代入することによって目詰まり点を予測する方法。

30

【 0 0 0 5 】

$$T = -\frac{\Delta H_s^f T_s}{T_s R \ln(x_s r_s) - \Delta H_s^f} \quad (1)$$

x_s : 固体の濃度 (パルミチン酸メチルとステアリン酸メチルの合計した含有率)

r_s : 固相の活量係数

ΔH_s^f : 純成分 s の融解熱

40

T_s : 純成分 s の凝固開始温度

R : 気体定数

【 発明の効果 】

【 0 0 0 6 】

本発明によれば、動物性油脂を原料として含む場合であっても、植物性油脂を原料とする場合と同様に、低温特性に優れた B D F を製造することができる。また、原料が廃食用油のように多様なものであっても、一定水準の性質を有する燃料を製造することができ、わが国の廃食用油の再利用を促進することができる。さらに、パルミチン酸メチルとステアリン酸メチルを合計した含有率をコントロールすることにより所望の目詰まり点を有す

50

る燃料を製造することができ、日本国内あるいは世界の異なる基準に合わせたBDFを提供することができる。

また、本発明によれば、動物性油脂が本来有する優れた燃料特性を生かし、さらに貯蔵安定性にも優れた実用的なBDFを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明に用いる油脂の原料は、植物性油脂、動物性油脂、それらの混合物を利用することができる。また、バージンの油だけでなく、廃食物油などいずれも用いることができる。特に、そのままでは目詰まり点が不明な、混合物である廃食物油などに本発明を用いれば、廃食物油の再利用につながり大きな効果が期待できる。

10

【0008】

本発明でいう動物性油脂とは、動物性の油脂、例えば豚、牛、鶏などの構成成分である油脂をいい、動物性油脂由来成分とはこれらをそのままあるいは、物理的、化学的処理を加えて成分の組成を変更したものも含む意である。動物性油脂由来成分は、アルカリ条件下、メタノールとエステル交換する反応により脂肪酸メチルエステルが得られる。動物性油脂由来の脂肪酸メチルエステルは、密度、セタン価、発熱量ともに軽油と同等であり、石油代替燃料として用いることができる

【0009】

本発明でいうバイオディーゼル燃料(BDF)とは、それ単独で、あるいは軽油など他の燃料と混合することで燃料として用いられるものであって、特にその由来を動植物性油脂とするものが好ましく用いられる。本明細書では、動物性油脂を原料として製造されるBDFを単に動物性油脂BDFということがある。他の燃料と混合する場合の割合は、燃料として要求される性能を満たす範囲であれば特に限定されない。

20

【0010】

本発明は、BDFに含まれるパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルを合計した含有率と目詰まり点に一定の相関関係があることを見出したことに基づく発明である。当初、低温下での目詰まりの原因は、温度低下に伴う動粘度の変化も要因として検討したが、後述する実施例より、温度低下に伴う動粘度の変化は、動物性油脂BDFにおいても大豆油BDFとほぼ同等であることがわかり、目詰まりの原因は流動性の悪化ではないことが判明した。

30

動物性油脂由来のBDFの構成成分は、ミスチリン酸メチル(C14Me)、パルミチン酸メチル(C16Me)、パルミトレイン酸メチル(C16:1Me)、マルガリン酸メチル(C17Me)、ステアリン酸メチル(C18Me)、オレイン酸メチル(C18:1Me)、リノール酸メチル(C18:2Me)、リノレン酸メチル(C18:3Me)、ドコセン酸メチル(C22:1Me)などであるが、このうちパルミチン酸メチル(C16Me)とステアリン酸メチル(C18Me)を合計した含有率と目詰まり点の間に以下の関係式(1)、(2)が成り立つことを見出した。ここで、式(1)は、式(2)を凝固開始温度Tの式に変形したものである。以下の式で固体の濃度は、C16MeとC18Meの合計含有率に相当する。後述する実施例より、BDFの目詰まり点は凝固を開始する温度と相関が高いことから、本願では凝固開始温度を目詰まり点の指標として用いた。

40

以下の式で固相の活量係数は、理論式を実測値に合わせるためのいわゆる補正係数であり、後述する試験より、本発明では0.75が適当であった。純成分sの融解熱は、C16Meの融解熱55350J/mol、C18Meの融解熱64430J/mol(日本油化学会編, 第四版 油化学便覧, (丸善), p278(2001)に記載)を固相の構成成分比であるC16Me:C18Me=57.5:42.5で相加平均した値であり、58969.80J/molである(同上)。純成分sの凝固開始温度は、C16Me:C18Me=57.5:42.5の割合で調整した試料の凝固開始温度の測定値(24.8+273.15=297.95K)である。

【0011】

$$x_s = \frac{1}{r_s} \exp \left\{ \frac{\Delta H_s^f}{T_s} \left(\frac{T - T_s}{RT} \right) \right\} \quad (2)$$

x_s : 固体の濃度 (重量%)

r_s : 固相の活量係数

ΔH_s^f : 純成分 s の融解熱 (J/mol)

T_s : 純成分 s の凝固開始温度 (K)

R: 気体定数 (8.314)

10

【0012】

$$T = -\frac{\Delta H_s^f T_s}{T_s R \ln(x_s r_s) - \Delta H_s^f} \quad (1)$$

x_s : 固体の濃度 (パルミチン酸メチルとステアリン酸メチルの合計した含有率)

r_s : 固相の活量係数

ΔH_s^f : 純成分 s の融解熱

T_s : 純成分 s の凝固開始温度

R: 気体定数

20

【0013】

上記関係式(1)をグラフで表したものを図5に示す。本図によれば、例えば、京都市のBDF規格である凝固開始温度(T)が-5の場合を達成するためには、C16MeとC18Meを合計した含有率は、15%以下とする必要があることがわかる。また、例えば欧州の場合、地域によりかなり温度差があるために明確ではないが、BDFの凝固開始温度は-20~5を要求される。従って、この場合のC16MeとC18Meを合計した含有率は、-20以下であれば、4%以下、5以下であれば25%以下とする必要があることがわかる。

30

【0014】

このように本発明は、バイオディーゼル燃料の使用地域での必要とされる低温特性を満たすようにパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルを合計した含有率が調整されていることを特徴とする。低温特性を上げるためには、該合計含有率は、例えば、25重量%以下が好ましく、15重量%以下がさらに好ましく、10重量%以下が最も好ましい場合がある。なお、合計含有率が25重量%より高いと凝固開始温度は5より高くなってしまい、低温特性の面から望ましくない。

また、換言すれば、本発明のバイオディーゼル燃料は、目詰まり点が5以下であることが好ましく、0以下がさらに好ましく、-5以下が最も好ましい場合がある。

40

【0015】

本発明のBDFは、そのままでも燃料として用いることができるが、低温域でも固化せずに液体性状を有する燃料であることから、他の液体燃料と混合して用いることができる。他の液体燃料としては、市販の燃料である軽油や重油などを挙げることができる。そのうちでも、ディーゼルエンジン用の燃料としては軽油が好ましく用いられる。

【0016】

また、本発明のBDFは、燃焼特性の面からは、パルミチン酸メチルとステアリン酸メチルを合計した含有率は、10%以上必要であり、13%以上がさらに望ましい。10%未満であると着火性が悪くなり、また含有率は高い方がより着火性が良いからである。

従って、前述の低温特性と燃焼特性の両方を満たす実用的な範囲としては、パルミチン

50

酸メチルとステアリン酸メチルを合計した含有率は、10%以上25%以下であることが望ましく、13%以上25%以下がさらに望ましく、13%以上15%以下が最も望ましい。

なお、貯蔵安定性は動物性油脂BDFのパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルを合計した含有率に左右されることはないことが本発明によりわかった。すなわち、貯蔵安定性は、リノレン酸メチルの酸化による動粘度の上昇に起因することが判明したが、動物性油脂BDFは元来リノレン酸メチルの絶対含有量が少ないからである。従って、上述の低温特性と燃焼特性からパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルを合計した含有率を調整することで、貯蔵安定性、低温特性及び燃焼特性に優れた実用的なBDFが得られる。

【0017】

本発明のバイオディーゼル燃料(BDF)の製造方法は、動物性油脂をアルカリ条件下メタノールとエステル交換して脂肪酸メチルエステル(FAME)を製造するに際し、BDF中におけるパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルの合計の含有率が25重量%以下となるように調整することにより行われる。BDF中のC16MeとC18Meを合計した含有率は、上記のとおり、要求される目詰まり点(凝固開始温度)によって異なるが、含有率を低下させるには、他の成分との混合により希釈する方法、又は晶析により、固体として析出させて除く方法が挙げられる。

希釈は、例えば、原料段階で、動物性油脂を植物性油脂などで希釈し、これらの混合油脂をメタノールとエステル交換することにより、C16MeとC18Meが動物性油脂のみの場合より少ないFAMEを得ることができる。また、あるいは動物性油脂からFAMEを得た後、C16MeとC18Me以外のFAMEを混合して希釈する方法が挙げられる。前者の希釈する液体としては、大豆油、菜種油、ひまわり油などの植物性油脂が挙げられ、後者の希釈する液体としては、C16Me及びC18Meの含有率の低い植物油脂由来BDF又は軽油が挙げられる。

また、晶析は、例えば、反応槽内の中心に攪拌翼、槽の下部及び上部を冷媒により独立して温度制御可能に構成された晶析装置を用いて行われる。本装置の内部にBDFを投入し、槽上部を10 から - 10 に温度制御することにより、C16Me及びC18Meを析出させることができる。

【0018】

本発明により、動物性油脂由来成分を含むBDFの目詰まり点を評価又は予測する方法は、次のように行われる。まず、そのパルミチン酸メチルとステアリン酸メチルの各含有量を測定し、合計し、BDF全体に対する割合、つまり、含有率を求め、これを上記式(2)にあてはめることによって目詰まり点(凝固開始温度)を算出し、評価又は予測する。

【実施例】

【0019】

〔試験例1〕BDFの製造

1. 遊離脂肪酸除去

試料として、牛脂試薬(和光純薬工業株式会社製)、豚脂(三木屋商店有限会社製)、大豆油試薬(和光純薬工業株式会社製)を用いた。これらについて以下に示す酸価分析を行い、中和に必要な水酸化ナトリウム理論量を算出した。この酸価分析値の1.1倍の水酸化ナトリウムを純水10mlに加え、試料150gと共に80 で30秒間攪拌した後、3000rpmで5分間遠心分離を行い、得られた上層を以下の試験において、処理油として用いた。

2. 酸価分析方法

試料20gを三角フラスコに計り取り、中性溶剤100ml(ジエチルエーテル:99.5vol%エタノール=1:1)にフェノールフタレイン指示薬0.3mlを加え、0.1mol/L水酸化カリウム-エタノール溶液で中和したものを加えて溶解させた。固体試料の場合は湯浴上で溶解した後、溶剤を加えた。0.1mol/L水酸化カリウム標準液で滴定し、指示薬の変色が30秒間続いたときを中和の終点と定めた。

10

20

30

40

50

$$\text{酸価} = (5.611 \times A \times F) / B \quad (3)$$

ただし A : 0.1 mol / L 水酸化カリウム標準溶液使用量 [ml]

F : 0.1 mol / L 水酸化カリウム標準溶液のファクター

B : 試料採取量 [g]

【 0 0 2 0 】

3 . 粗製 B D F の製造

各試料の処理油 1 0 0 g、メタノール 3 0 g、水酸化ナトリウム 0 . 4 5 g をセパラブルフラスコ（柴田科学株式会社製）に投入し、ホットスターラーを用いて 6 0 で 3 0 分間加熱攪拌した。この際、セパラブルフラスコカバー（柴田科学株式会社製）の上部にジムロート冷却器を設けて揮発するメタノールを還流した。反応終了後、直ちに分液漏斗に移して 3 0 分間静置分離した。得られた上層からメタノールを留去し、粗製 B D F とした。

10

【 0 0 2 1 】

4 . 粗製 B D F の精製

前記で得られた各粗製 B D F に対して 5 0 w t % の純水を加え、ホットスターラーを用いて 7 0 で 5 分間加熱攪拌した。その後、分液漏斗に移して 3 0 分間静置分離し、上層と下層に分けた。上層に対して上記操作を 1 回繰り返し、得られた上層を各 B D F とした。

【 0 0 2 2 】

〔 試験例 2 〕 低温特性試験

20

1 . 各 B D F の動粘度分析

動粘度の分析は、J I S - K 2 2 8 3 に準拠して行った。

図 1 に J I S - K 2 2 8 3 の「動粘度および混合比の推定方法」に規定された計算法（日本規格協会編，J I S ハンドブック 2 5 石油，（日本規格協会），p 8 9 3 - 9 0 0（2 0 0 5））に基づき作図した各 B D F の温度と動粘度の関係を示す。なお、参考のために京都市の B D F の規格を併記した。

図 1 より、牛脂 B D F および豚脂 B D F の動粘度は京都市の B D F の規格内であり、温度低下に伴う動粘度の変化は大豆油 B D F とほぼ同等であることがわかった。すなわち、目詰まりの原因は流動性の悪化ではないことが本試験により判明した。

【 0 0 2 3 】

30

2 . 各 B D F の目詰まり点分析

目詰まり点の分析は J I S - K 2 2 8 8 に準拠して行った。図 2 に各 B D F の D S C 降温曲線を示す。なお、参考のために各 B D F の目詰まり点を併記した。

図 2 より、各 B D F は目詰まり点とほぼ同等の温度から凝固を開始することがわかった。以上のことから、目詰まりの原因は固体の析出であることが判明した。本試験結果より B D F の目詰まり点は凝固を開始する温度と相関が高いことから、本願では凝固開始温度を目詰まり点の指標として用いた。図 2 より、各 B D F はそれぞれ 2 つの凝固ピークが出現することがわかる。これは、多成分の F A M E で構成される各 B D F の固液平衡状態が固相中での相互溶解がない共晶型であることを意味することから、凝固温度が成分により 2 つに分かれると考えられる。

40

（ D S C 分析 ）

各 B D F はエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 E X S T A R 6 1 0 0 D S C を用い、示差走査熱量測定を行った。なお、D S C 降温曲線においてピークが出現し始めた温度を凝固開始温度とした。

< 測定条件等 >

| | |
|------|----------------------|
| 測定範囲 | - 4 0 ~ + 4 0 m W |
| 測定感度 | 0 . 2 μ W |
| 測定条件 | 窒素流量 5 0 m l / m i n |
| | 降温速度 5 / m i n |
| | サンプリング回数 3 回 / 秒 |

50

【 0 0 2 4 】

3 . 各 B D F の 脂 肪 酸 組 成 分 析

日本油化学会の基準油脂分析試験法の脂肪酸組成分析（F I D 昇温ガスクロマトグラフ法）に準拠し、F A M E 組成を定量した。

図 3 に各 B D F の脂肪酸組成（F A M E 組成）分析結果を示す。なお、参考のために F A M E の凝固開始温度を併記した。図 3 より、炭素数が 1 4 以上の飽和 F A M E は各 B D F に比べ凝固開始温度が高いことから、析出する固体は各 B D F の主成分であるパルミチン酸メチル（C 1 6 M e）およびステアリン酸メチル（C 1 8 M e）と想定された。

【 0 0 2 5 】

4 . 添 加 B D F の 調 製

牛脂 B D F 1 . 6 g に対して、オレイン酸メチル（以下、C 1 8 : 1 M e、シグマアルドリッチジャパン株式会社製）又はステアリン酸メチル（C 1 8 M e、東京化成工業株式会社製）を 0 . 4 g 添加し、それぞれ F A M E の標準試薬を 2 0 w t % 含有する牛脂 B D F を調製した。さらに、C 1 8 : 1 M e 又は C 1 8 M e 標準試薬の含有率を 2 0 w t % から 5 0 w t % および 8 0 w t % に変化させたものを調製した。これらの試料は 1 0 分間超音波照射下で攪拌し、D S C 分析を行った。結果を図 4 に示す。これによれば、C 1 8 M e の添加率が増えるに従って、凝固開始温度が上昇していることから C 1 8 M e が凝固の原因であることがわかる。対照的に C 1 8 : 1 M e の添加率が増えるに従って、凝固開始温度は低下していることから、C 1 8 : 1 M e は凝固の原因ではないことがわかる。

【 0 0 2 6 】

5 . C 1 6 M e および C 1 8 M e の 合 計 含 有 率 と 凝 固 開 始 温 度 の 関 係

図 5 に各 B D F の F A M E 組成から算出した C 1 6 M e および C 1 8 M e の合計含有率と凝固開始温度（実測値）の関係を破線及びプロットで示す。ここでいう各 B D F とは、牛脂、豚脂、鶏脂、大豆油、牛脂と大豆油の混合油脂から製造した B D F および牛脂 B D F に C 1 8 : 1 M e の混合率を変化させ添加した B D F を指す。

なお、参考のために京都市の B D F の規格と、固体の濃度を C 1 6 M e および C 1 8 M e の合計含有率、固相の活量係数を 1 とみなして共晶型における固液平衡の関係式である下記式（1）、（2）より求めた凝固開始温度の計算値を実線で示した（化学工学会監修，分離，（培風館），p16-18(1995)）。

式中、固体の濃度は、C 1 6 M e と C 1 8 M e の合計含有率に相当する。固相の活量係数は、理論式を実測値に合わせるためのいわゆる補正係数であり、本発明では 0 . 7 5 が適当であった。純成分 s の融解熱は、C 1 6 M e の融解熱 5 5 3 5 0 J / m o l、C 1 8 M e の融解熱 6 4 4 3 0 J / m o l（日本油化学会編，第四版 油化学便覧，（丸善），p 2 7 8（2 0 0 1）に記載）を固相の構成成分比である C 1 6 M e : C 1 8 M e = 5 7 . 5 : 4 2 . 5 で相加平均した値であり、5 8 9 6 9 . 8 0 J / m o l である（同上）。純成分 s の凝固開始温度は、C 1 6 M e : C 1 8 M e = 5 7 . 5 : 4 2 . 5 の割合で調整した試料の凝固開始温度の測定値（2 4 . 8 + 2 7 3 . 1 5 = 2 9 7 . 9 5 K）である。

【 0 0 2 7 】

$$x_s = \frac{1}{r_s} \exp \left\{ \frac{\Delta H_s^f}{T_s} \left(\frac{T - T_s}{RT} \right) \right\} \quad (2)$$

x_s : 固体の濃度（重量%）

r_s : 固相の活量係数

ΔH_s^f : 純成分 s の融解熱（J / m o l）

T_s : 純成分 s の凝固開始温度（K）

R : 気体定数（8 . 3 1 4）

また、上記式（2）を凝固開始温度 T の式に変形し、下記式（1）に示す。

10

20

30

40

50

$$T = -\frac{\Delta H_s^f T_s}{T_s R \ln(x_s r_s) - \Delta H_s^f} \quad (1)$$

x_s : 固体の濃度 (パルミチン酸メチルとステアリン酸メチルの合計した含有率)

r_s : 固相の活量係数

ΔH_s^f : 純成分 s の融解熱

T_s : 純成分 s の凝固開始温度

R : 気体定数

10

【0028】

図5より、凝固開始温度の実測値(プロット及び破線)と計算値(実線)は同様の傾向を示すことがわかる。さらに、計算値は固相の活量係数を0.75と仮定して補正を行うと実測値とほぼ一致した。すなわち、式(1)より凝固開始温度はC16MeおよびC18Meの合計含有率によって一意的に決定すると考えられる。以上のことから、C16MeおよびC18Meが凝固して目詰まりを生起させるため、目詰まり点はC16MeおよびC18Meの合計含有率に依存することが判明した。図5における凝固開始温度の計算値(補正あり)より、C16MeおよびC18Me合計含有率を15%以下に低減することにより目詰まり点を-5以下(京都市BDF規格)に低下させることができた。

20

【0029】

6. 添加物種類別の凝固開始温度とC16MeおよびC18Meの合計含有率との関係

図6に各BDFのFAME組成から算出したC16MeおよびC18Meの合計含有率と凝固開始温度(実測値)の関係をプロットで示す。ここでいう各BDFとは、牛脂、豚脂、鶏脂、大豆油から製造したBDFにC18:1Me、C18:2Me、C18Me、軽油の混合率を変化させ添加したBDFを指す。また、牛脂モデルBDFとは、牛脂BDFの脂肪酸組成に合わせ、単独の標準試薬を混合したBDFを指す。本結果によれば、原料となる油脂の種類に関わらず、また添加物の種類に関わらず、どの動物性油脂の場合も、ほぼ同一直線上にのり、C16MeとC18Meの合計含有率と凝固開始温度との間には、添加物及び原料油脂の種類に関わらずに一定の関係があるといえることがわかった。

30

【0030】

〔試験例3〕 C16MeとC18Meの合計含有率の調整

1. 希釈による調整

前記「試験例2、4. 添加BDF調製」と同様の方法により、動物性油脂由来のBDFに対してC18:1Meを添加することにより、C18Me及びC16Meの濃度を希釈することができた。

【0031】

2. 晶析による調整

図7に晶析装置の一例を示す。500mLの反応槽内の中心に攪拌翼、底部に冷媒が設置されている。また槽上部の外側を冷媒が循環している。このような装置の内部にBDF 300gを投入し、槽上部を10から-10まで徐冷し、槽底部を10から-5に温度制御を行いつつ攪拌して、120分間反応させてC16Me及びC18Meを析出させた。晶析前後のFAME組成を表1に示す。C16Meは、晶析前は24.6%であったところ、晶析後は、5.0%に減少した。また、C18Meは晶析前は18.0%であったところ、晶析後は4.1%に減少した。この結果、晶析によりこれらの合計した含有率を42.6%から9.1%に減少させることができた。豚脂についても同様の試験を行ったところ、牛脂の場合と同様の結果を得た。

40

【0032】

【表 1】

晶析前後の FAME 組成[wt%]

| FAME | 略称* | 牛脂 BDF | 固相 | 液相 |
|-------------|---------|--------|-------|-------|
| ラウリン酸メチル | C12Me | 0.1% | 0.1% | 0.1% |
| ミスチリン酸メチル | C14Me | 2.9% | 3.8% | 0.9% |
| パルミチン酸メチル | C16Me | 24.6% | 33.5% | 5.0% |
| パルミトレイン酸メチル | C16:1Me | 3.5% | 2.2% | 6.4% |
| ステアリン酸メチル | C18Me | 18.0% | 24.3% | 4.1% |
| オレイン酸メチル | C18:1Me | 41.8% | 28.4% | 71.3% |
| リノール酸メチル | C18:2Me | 3.3% | 2.1% | 5.9% |
| リノレン酸メチル | C18:3Me | 0.3% | 0.1% | 0.7% |
| アラキジン酸メチル | C20Me | 0.3% | 0.4% | 0.1% |
| ベヘン酸メチル | C22Me | 0.0% | 0.0% | 0.0% |
| ドコセン酸メチル | C22:1Me | 0.0% | 0.0% | 0.0% |
| リグノセン酸メチル | C24Me | 0.0% | 0.0% | 0.0% |
| その他 | - | 5.2% | 5.1% | 5.4% |

【 0 0 3 3 】

〔試験例 4〕 他の燃料との混合

1. 牛脂 BDF と軽油との混合

牛脂 BDF の含有率が 20 wt% および 50 wt% および 80 wt% になるように牛脂 BDF と 2 号軽油を混合した。これらの試料は 10 分間超音波照射下で攪拌し、DSC 分析を行った。結果を図 8 に示す。

これより、牛脂 BDF 単独では、凝固開始温度がほぼ 10 であるが、牛脂軽油混合 BDF では、軽油の含有率が増えるにしたがって凝固開始温度が低下し、軽油 80%、牛脂 BDF 20% ではほぼ -5 であった。ここで用いた牛脂 BDF の C16Me と C18Me の合計含有率は 44.8% である。牛脂 BDF の含有率が 20 wt% および 50 wt% および 80 wt% は、C16Me と C18Me の合計含有率に換算するとそれぞれ、9.00、22.41、35.85% である。

【 0 0 3 4 】

2. 牛脂 BDF と大豆油 BDF との混合

牛脂試薬と大豆油試薬を予め重量比 2 : 1 又は 1 : 2 に混合して前記 1. ~ 3. と同様の操作を行い、牛脂大豆油混合 BDF を製造した。この BDF について DSC 分析を行った。結果を図 9 に示す。

これより、牛脂 BDF 単独では、凝固開始温度がほぼ 10 であるが、牛脂大豆混合 BDF では、大豆 BDF の含有率が増えるにしたがって凝固開始温度が低下し、大豆油 BDF 100% ではほぼ -5 であった。

【 0 0 3 5 】

〔試験例 5〕 貯蔵安定性試験

1. 過酸化価 (POV)、動粘度測定

各 BDF 60 g を 100 ml の三角フラスコに入れ、40 のインキュベーター (三

10

20

30

40

50

商株式会社製、SIB-35)内で0、4、8、12、16週間静置して貯蔵した。貯蔵された各BDFに対し、基準油脂分析試験法2.5.2.1に基づいた過酸化価(POV)測定(酢酸-イソオクタン法)および動粘度測定を行った。また、貯蔵された各BDFをプロパノール/ヘキサン(5:4)に溶解し、高速液体クロマトグラフ質量分析(LC-MS)を行った。分析条件を以下に示す。さらに、質量分析計(LCQ、Thermo Electron社製)を用い、APCI法にて質量分析を行った。結果を図10~12に示す。

(LC-MS分析条件)

装置: Waters社製、Alliance 2695

カラム: L-column ODS (2.1mm x 150mm、粒子径5μm)

10

移動層:

A: 水、B: アセトニトリル、C: プロパノール/ヘキサン(5:4)

30%A + 70%Bを0分間、100%Bを10分間、50%B + 50%Cを20分間でグラジエントした後、50%B + 50%Cで20分間保持した。

【0036】

2. 結果

図10に各BDFにおける動粘度の経時変化を示す。なお、図中に京都市BDF規格を併記した。これより、牛脂BDFは時間経過に伴う過酸化物(POV)の生成がほとんど見られず、また動粘度も変化せずほぼ一定である。一方、大豆油BDFは4週間後から過酸化物が生成し、それに伴い動粘度も上昇している。さらに、大豆油BDFの動粘度は16週間後には京都市のBDF規格外になっている。このことから動粘度はBDFから生成した過酸化物が要因となり、上昇したのではないかと考えられる。従って、牛脂BDFは大豆BDFに比べ貯蔵安定性に優れているといえる。

20

【0037】

次にPOV生成についてさらに検討を加えた。図11に大豆油BDFの貯蔵0週間及び4週間後におけるLC-MS分析を行って得られたトータルイオンクロマトグラムを示す。4週間後に新たなピークが出現しており(10~15min)、この新たなピークに対する質量分析を行って得られたマススペクトル解析結果を図12に示す。これより、検出されたスペクトルはリノレン酸メチル(C18:3Me)のヒドロパーオキサイドまたはジヒドロパーオキサイドのフラグメントイオンと推定された。リノレン酸メチルは2重結合を3つ有することから反応性が高いことが知られており(藤谷健,あぶらの話,(裳華房),p84-87(1996))、そのため、貯蔵されている期間に酸化してヒドロパーオキサイドに変化したためと考えられる。

30

【0038】

以上のことから、BDFの貯蔵安定性はリノレン酸メチル(C18:3Me)の含有率に依存することが示された。表2より動物油脂BDFは植物油脂BDFに比べてリノレン酸メチルの含有率が低く、貯蔵安定性に優れていることが判明した。なお、低温特性改善のためにC16MeおよびC18Meを低減すると、リノレン酸メチル含有率が相対的に上昇するが、その量は微量であるために貯蔵安定性には影響しないと考えられる。

【0039】

40

【表 2】

各BDFのFAME組成 [wt%]

| FAME | 略称 | 牛脂BDF | 豚脂BDF | 鶏脂BDF | 大豆BDF |
|-------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Methylaurate | C12Me | 0.1% | 0.1% | 0.1% | 0.0% |
| Methylmyristate | C14Me | 2.9% | 1.6% | 0.8% | 0.1% |
| Methylpalmitate | C16Me | 24.6% | 25.3% | 22.2% | 9.8% |
| Methylpalmitoate | C16:1Me | 3.5% | 2.2% | 5.2% | 0.1% |
| Methylstearate | C18Me | 18.0% | 15.2% | 0.1% | 3.5% |
| Methyloleate | C18:1Me | 41.8% | 39.4% | 45.7% | 24.0% |
| Methylinoleate | C18:2Me | 3.3% | 11.8% | 16.1% | 53.3% |
| Methylenolenate | C18:3Me | 0.3% | 1.0% | 1.5% | 7.8% |
| Methyleicosanoate | C20Me | 0.3% | 0.2% | 0.1% | 0.7% |
| others | - | 5.2% | 3.2% | 8.2% | 0.7% |

【0040】

〔試験例 6〕 燃焼特性評価試験

1. 発熱量の測定

燃研式デジタル熱量計（小川サンプリング株式会社製、OSK100-5）を用い、BDFおよび軽油の高位発熱量を測定した。この際、発生した水分量を測定し、低位発熱量を算出した。

2. 実機性能試験

供試機関には、ヤンマーディーゼル株式会社製の立型空冷4サイクル単気筒ディーゼル機関（L48A）を用いた。ディーゼル機関の機関仕様を表3に示す。なお、試験は機関回転数3000rpmおよび燃料噴射量0.2ml/s一定で行った。

【0041】

【表 3】

ディーゼル機関の機関仕様

| | |
|--------|------------------|
| 排気量 | 211cc(70mm×55mm) |
| 圧縮比 | 19.9:1 |
| 燃料噴射時期 | 14±1 [deg.BTDC] |
| 燃焼方式 | 直接噴射式 |

【0042】

4. 結果

(1) 発熱量

図13にBDFの低位発熱量を、表4にBDFの元素分析値を示す。なお、参考のために軽油の発熱量を併記した。これより、牛脂BDFの低位発熱量は軽油に比べ若干劣るものの大豆油BDFとほぼ同等であることがわかる。また、表4より、牛脂BDFおよび大豆油BDFの元素分析値がほぼ同一であったことから、FAME組成による発熱量の変化はほとんどないと考えられる。従って、BDFは原料油脂の種類によらずほぼ同等の発熱量を有することが判明した。

【0043】

【表 4】

BDFの元素組成 [wt%]

| | C | H | O* |
|--------|-------|-------|-------|
| 牛脂BDF | 76.11 | 12.77 | 11.13 |
| 大豆脂BDF | 76.70 | 12.03 | 11.27 |

*差分(O=全体-C-H)

【0044】

(2) 実機性能試験・着火性試験

図14に定常状態（燃焼室壁面温度約600）における各BDFの指圧線図を示す。なお、参考のために軽油の指圧線図を同図中に示す。

定常状態の指圧線図より、牛脂BDF、鶏脂BDFおよび大豆油BDFは軽油と同等以上の着火性および出力を発揮しており、ディーゼル燃料として十分に機能すると考えられる。

ここで、FAMEのセタン価を表5（Knothe,G.,Matheaus,A.,C.,Ryan,T.,W.,III,Fuel,82,971-975(2003)）に示すが、FAMEの不飽和度が上昇すると、セタン価が減少している。飽和結合に対して不飽和結合は立体的に炭素-炭素結合が平面であるため、環状中間体が不安定であると考えられるからである。従って、牛脂BDF、鶏脂BDF、大豆油BDFは、この順序で飽和FAMEの含有率が高いため（表2より）、飽和FAMEの含有率の違い、すなわち、C16Me + C18Me合計含有率の違いにより着火性と出力に違いが生じるのではないかと推定できる。

そして、各BDFの定常状態の指圧線図における立ち上がり方を詳細に検討すると、大豆油BDFと軽油は、ほぼ同様の立ち上がり方を示しているが、次に鶏脂BDFが早く、牛脂BDFが一番早い立ち上がり方を示している。これらの飽和脂肪酸含有率（C16Me + C18Me合計含有率）は、大豆油BDF、鶏脂BDF、牛脂BDFでそれぞれ、13.3%、22.3%、42.6%であり、この順序が立ち上がりの早さ及び出力の差と同じ順序であることから、上記推定が正しいものであると裏づけられる。

以上より、軽油と同等の燃焼特性を得るためには、C16Me + C18Me合計含有率は10%以上必要であり、13%以上がさらに望ましいといえる。

【0045】

【表5】

| FAMEのセタン価 | | |
|-----------------|---------|-------|
| Methylpalmitate | C16Me | 85.9 |
| Methylstearate | C18Me | 101.0 |
| Methyloleate | C18:1Me | 59.3 |
| Methylinoleate | C18:2Me | 38.2 |

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明によれば、動物性油脂を原料として含む場合であっても、植物性油脂を原料とする場合と同様に、低温特性に優れた燃料を提供することができる。また、原料が廃食物油のように多様なものであっても、一定水準の性質を有する燃料を製造することができ、わが国の廃食物油の再利用を促進することができる。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】各BDFの温度と動粘度の関係を示す図である。

【図2】各BDFのDSC降温曲線を示す図である。

【図3】各BDFのFAME組成を示す図である。

【図4】FAME添加による牛脂BDFの凝固開始温度変化を示す図である。

【図5】C16MeとC18Meの合計含有率と凝固開始温度の関係を示す図である。

【図6】各BDFおよび添加物種類別の凝固開始温度を示す図である。

【図7】晶析装置の概念図を示す図である。

【図8】牛脂BDFと軽油の混合率と凝固開始温度の関係を示す図である。

【図9】牛脂BDFと大豆油BDFの混合率と凝固開始温度の関係を示す図である。

【図10】各BDFの貯蔵期間経過に伴うPOV及び動粘度変化を示す図である。

【図11】大豆油BDFのトータルイオンクロマトグラムを示す図である。

【図12】4週間経過後の大豆油BDFにおける生成物質のマススペクトルを示す図である。

【図13】BDFの低位発熱量を示す図である。

【図14】定常状態におけるBDFの指圧線図を示す図である。

10

20

30

40

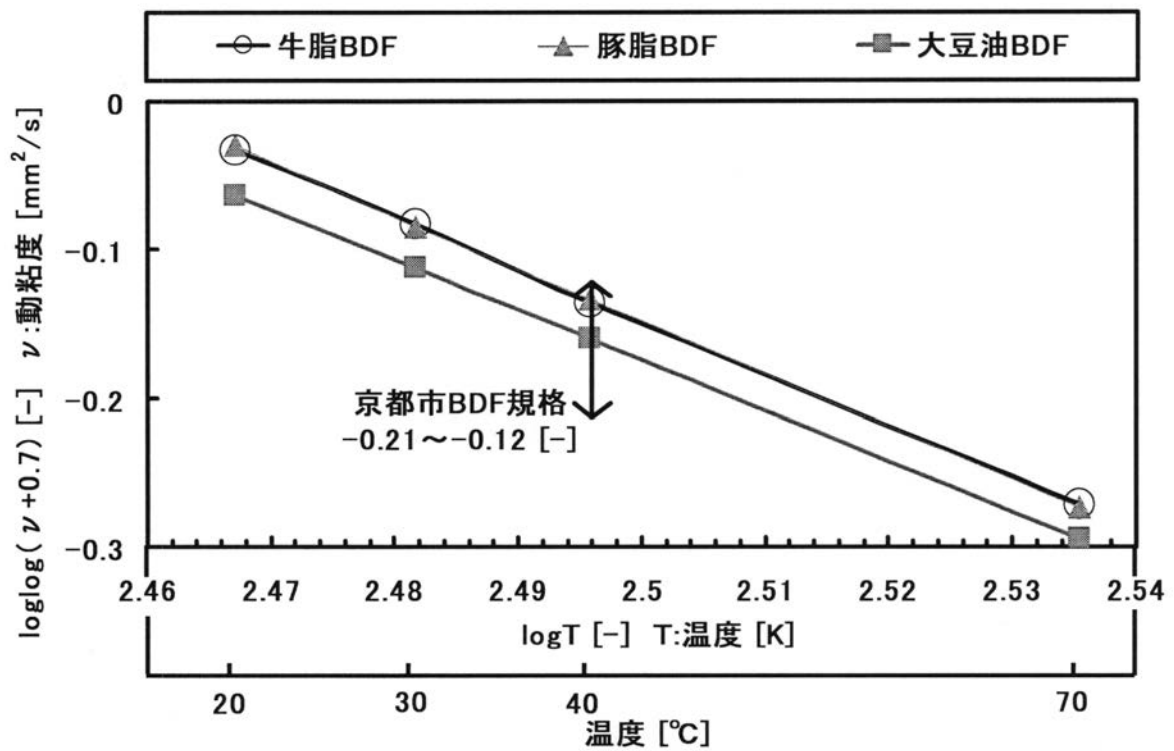
50

【符号の説明】

【 0 0 4 8 】

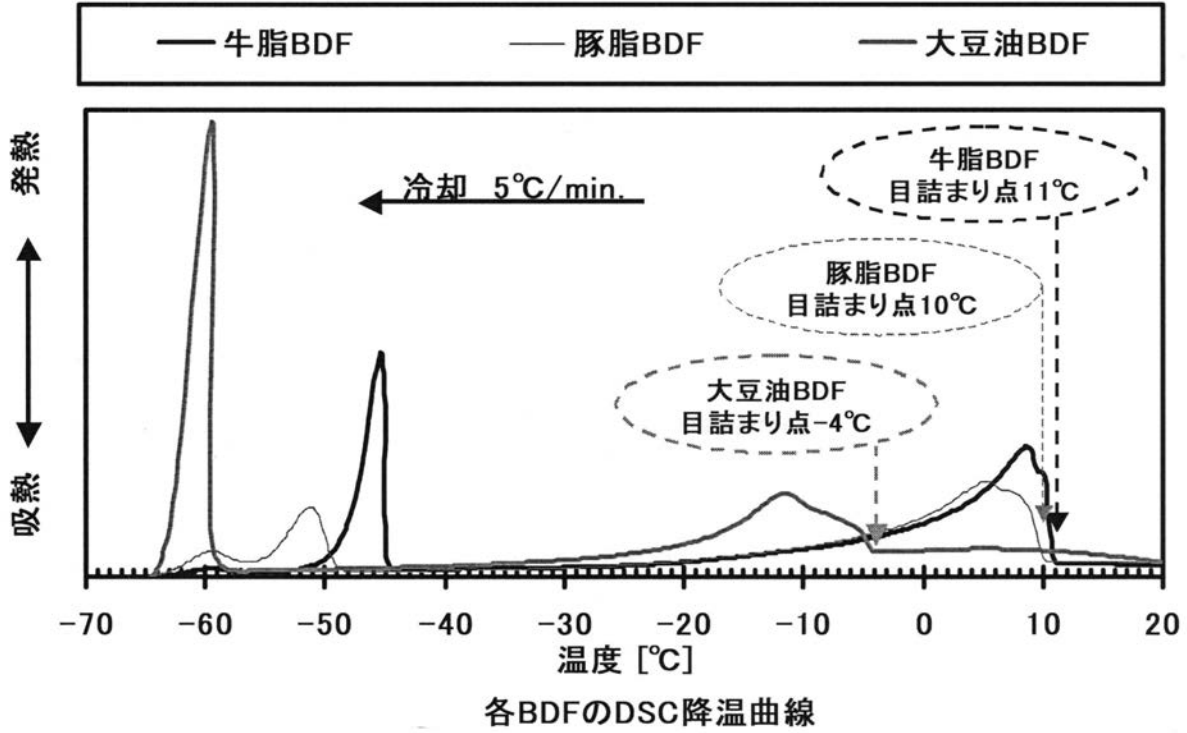
- 1 攪拌翼
- 2 冷媒
- 3 反応槽
- 4 晶析装置

【 図 1 】

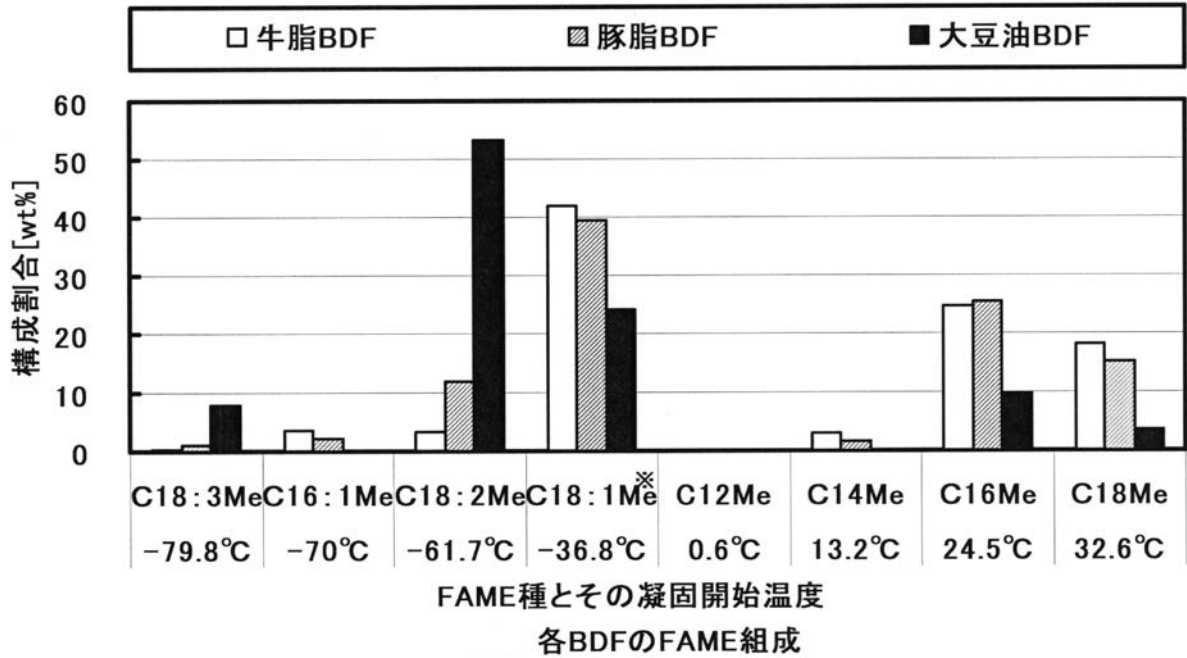


各BDFの温度と動粘度の関係

【 図 2 】

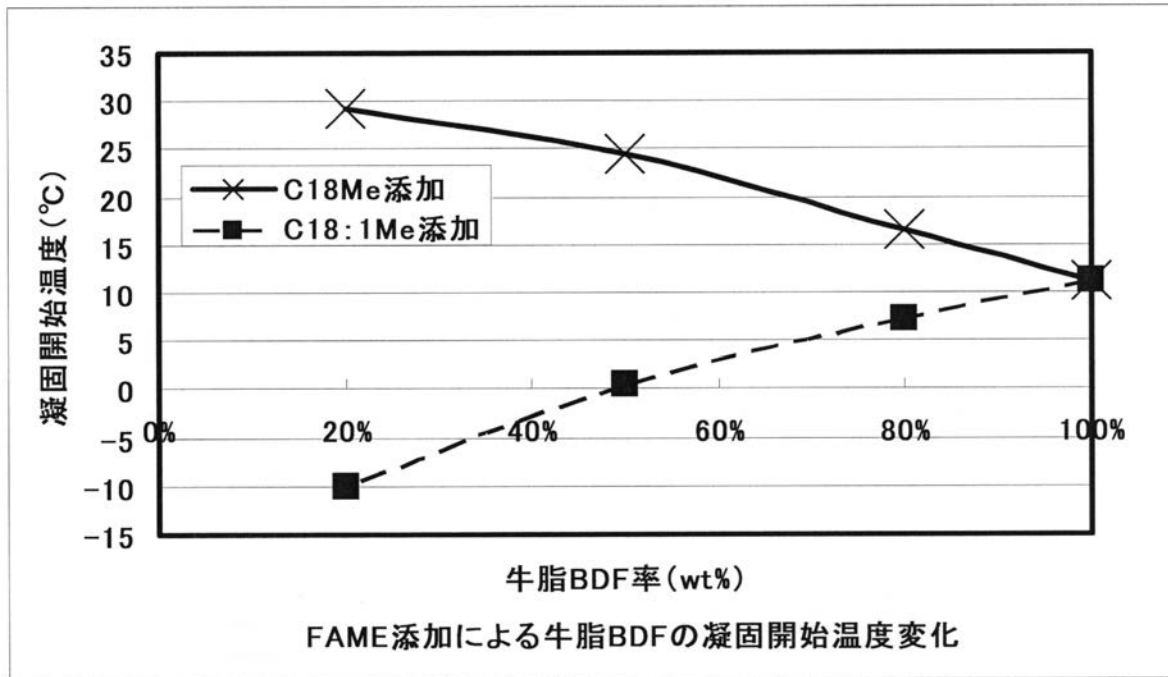


【 図 3 】

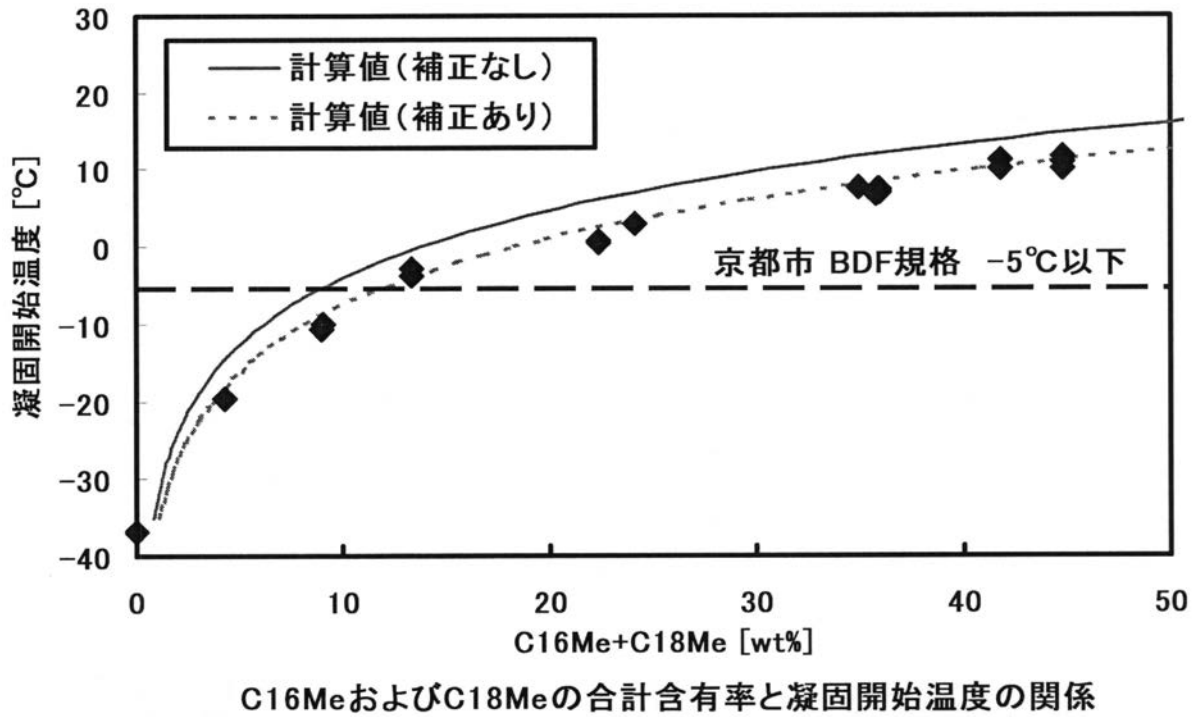


※C18:1Meとは炭素数が18、二重結合数が1の脂肪酸におけるメチルエステルであることを表す

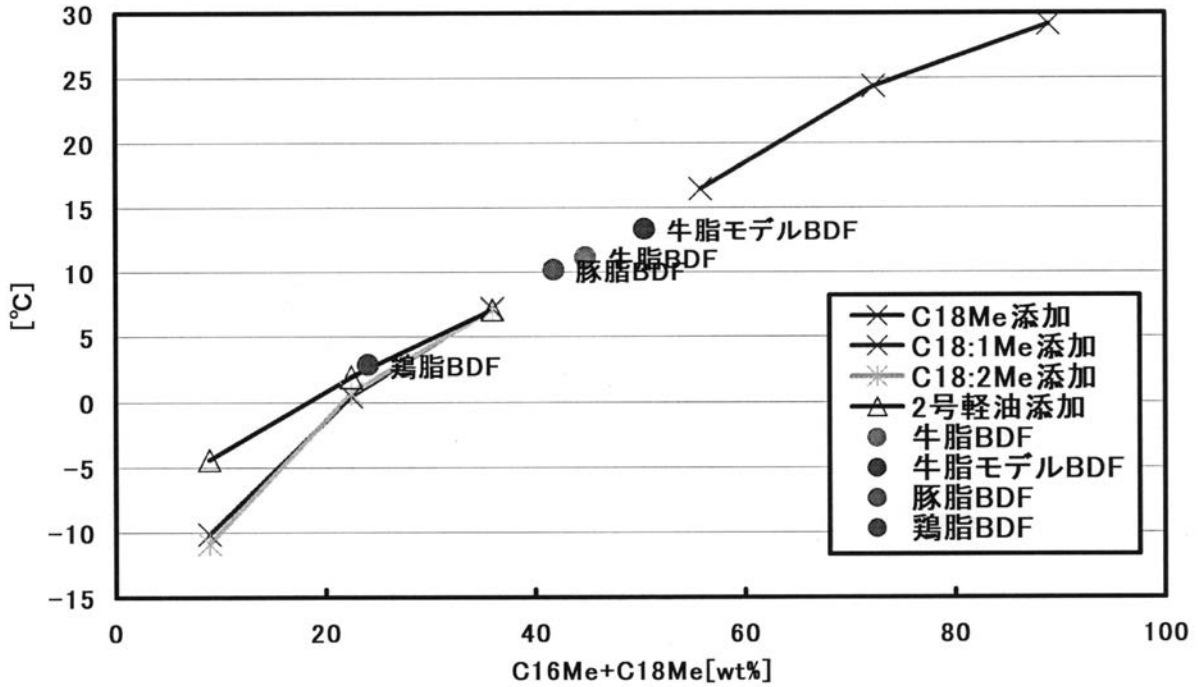
【 図 4 】



【 図 5 】

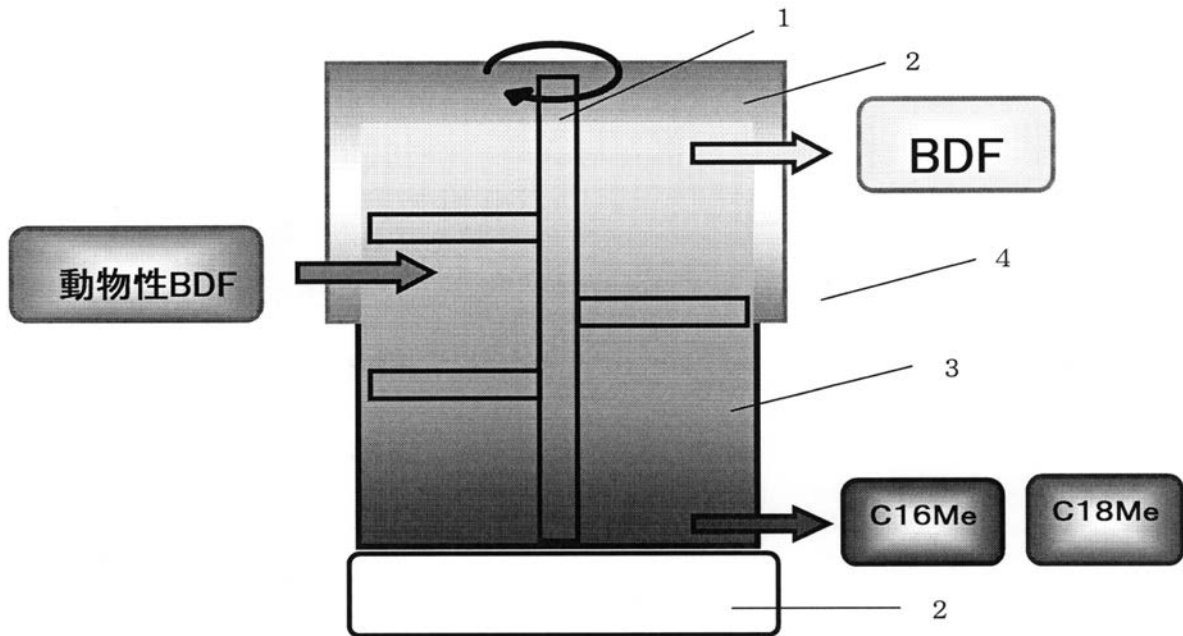


【図6】

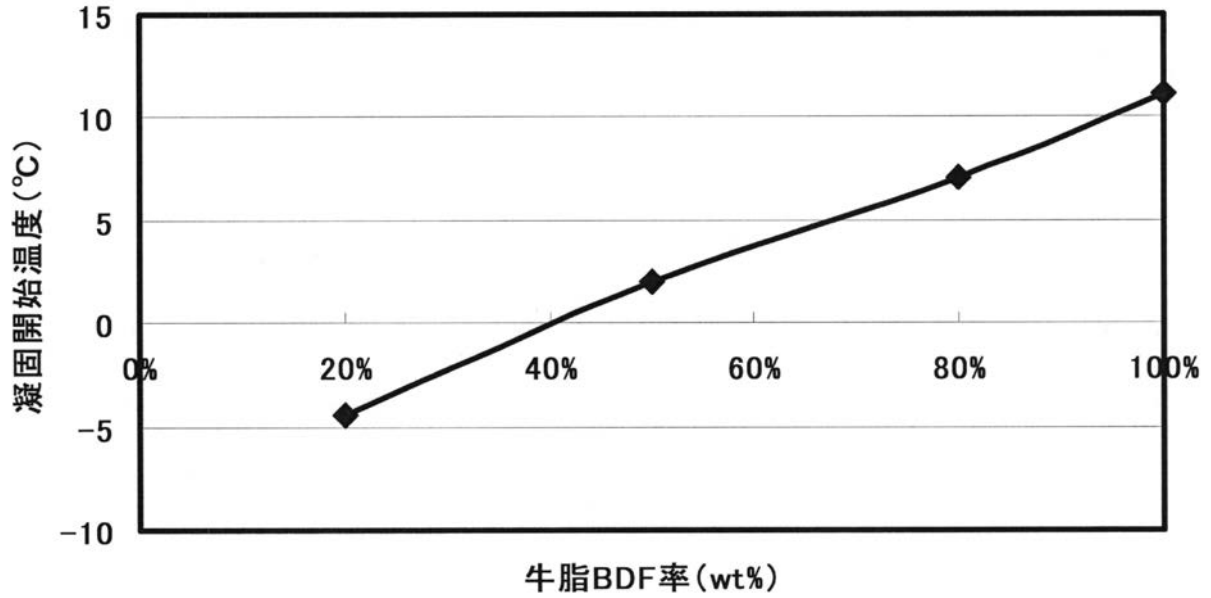


C16MeおよびC18Meの含有率と凝固開始温度の関係

【図7】

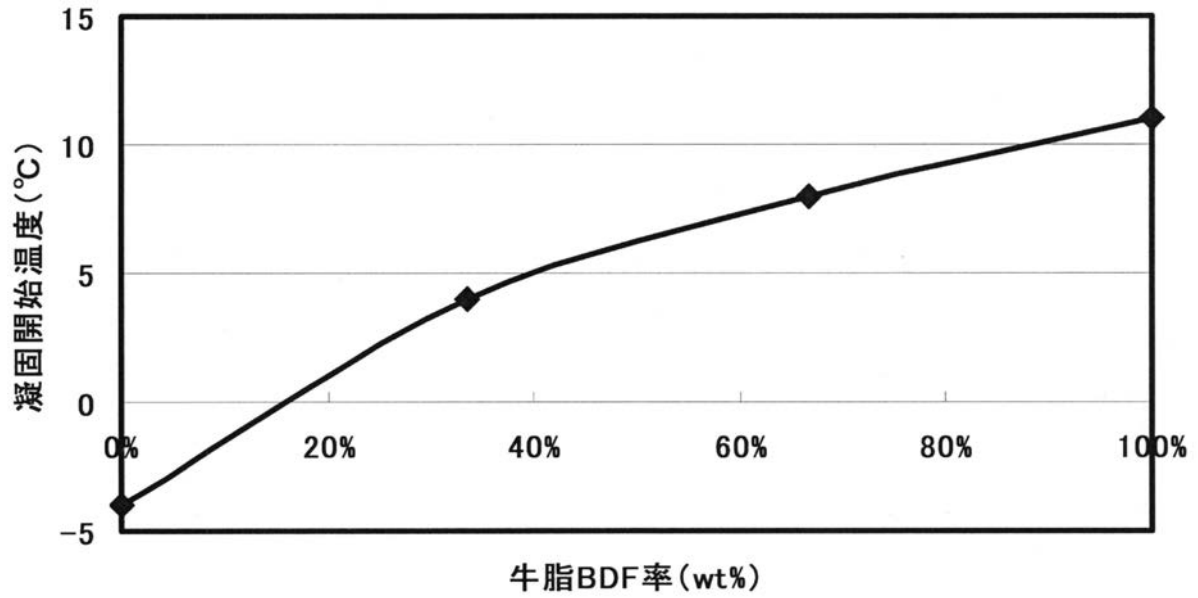


【図8】



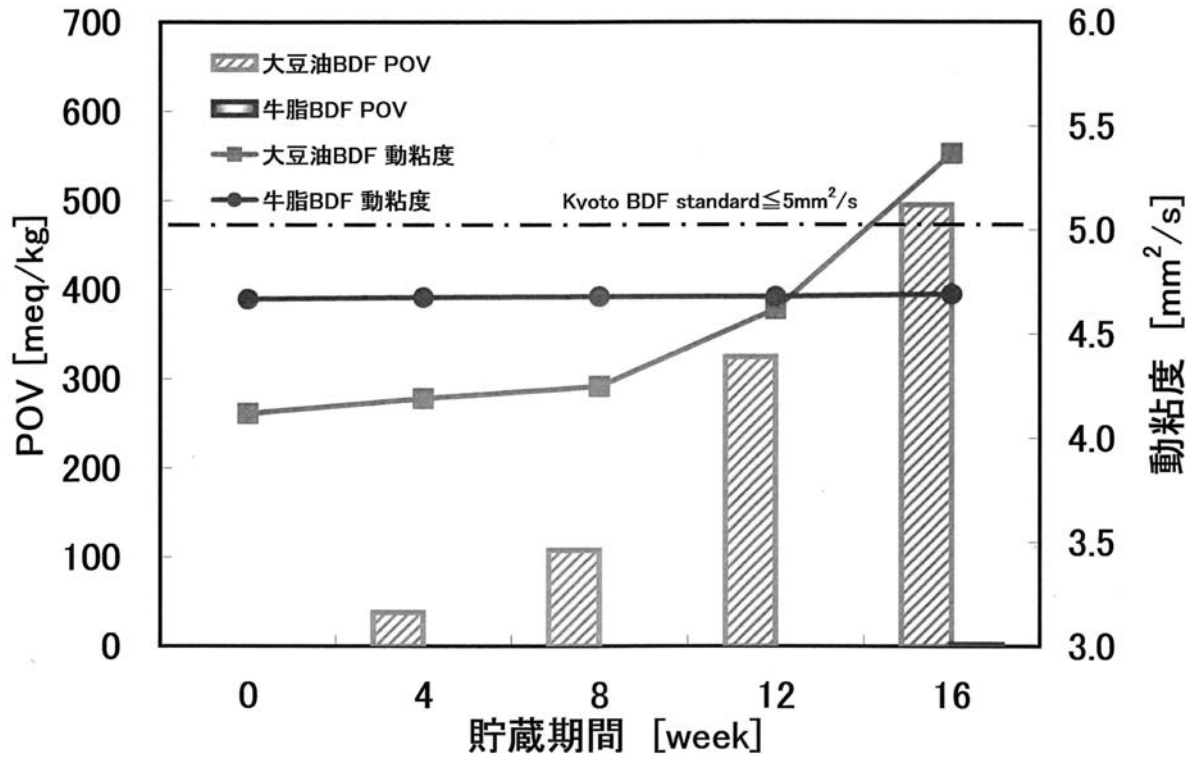
牛脂BDFと軽油の混合率と凝固開始温度の関係

【図9】



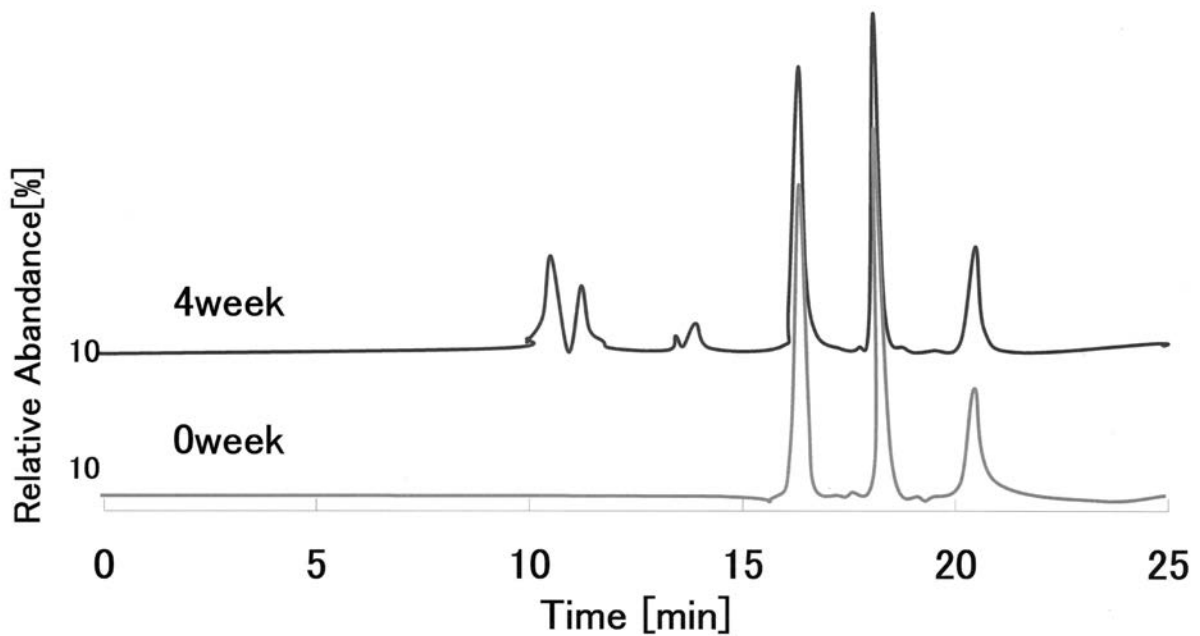
牛脂BDFと大豆油BDFの混合率と凝固開始温度の関係

【図10】



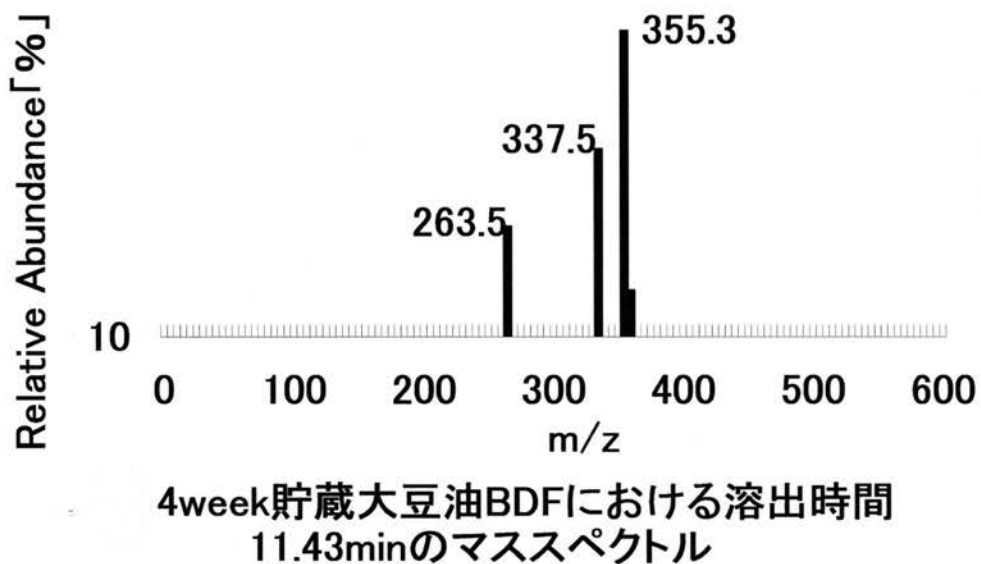
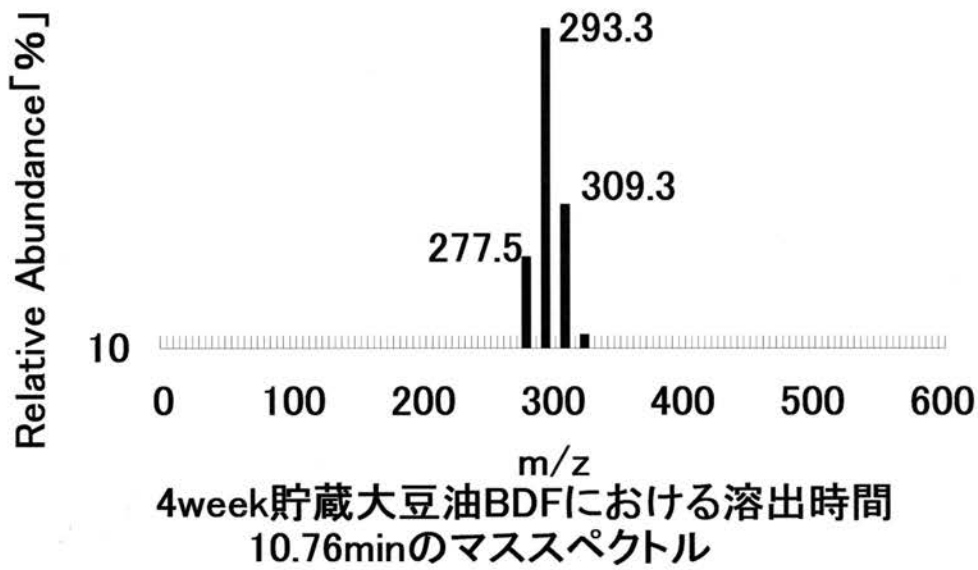
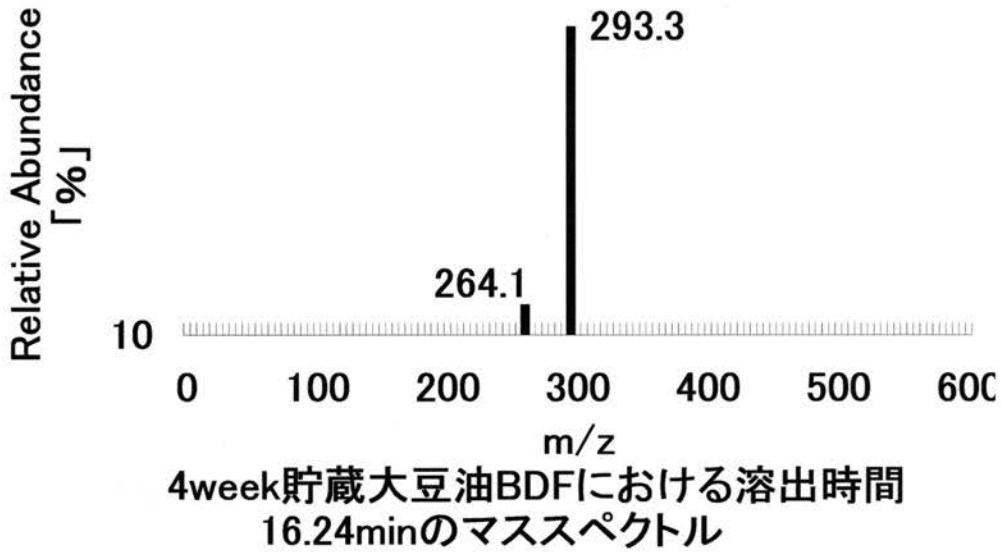
各BDFの貯蔵期間経過に伴うPOVおよび動粘度変化

【図11】

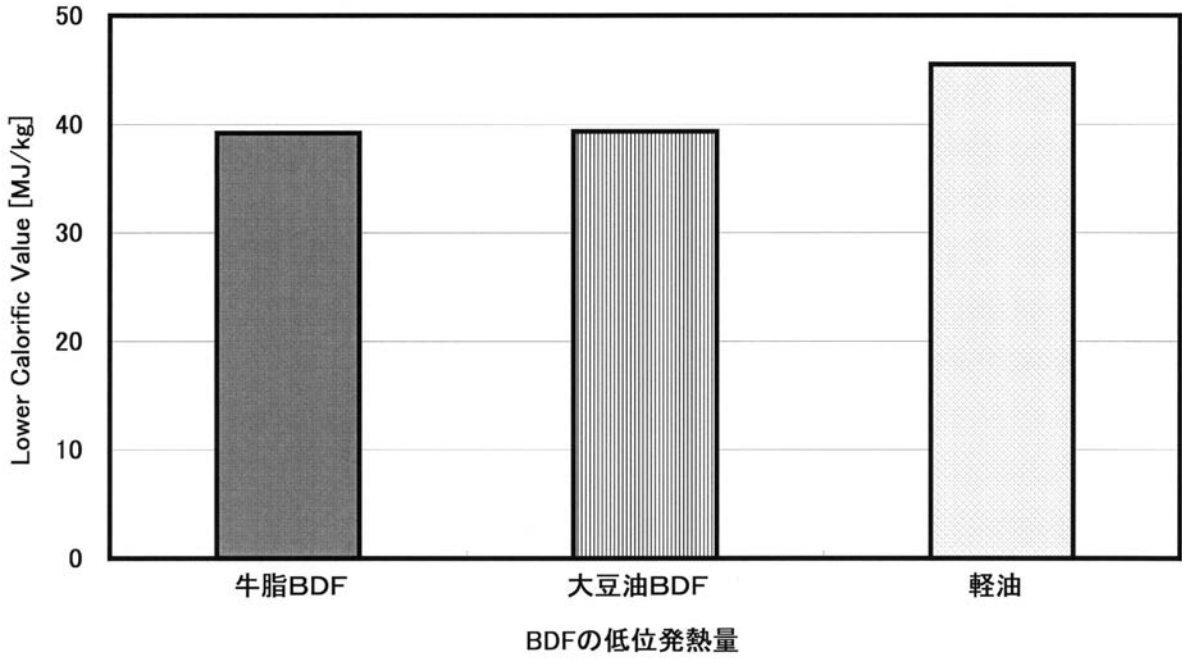


大豆油BDFのトータルイオンクロマトグラム

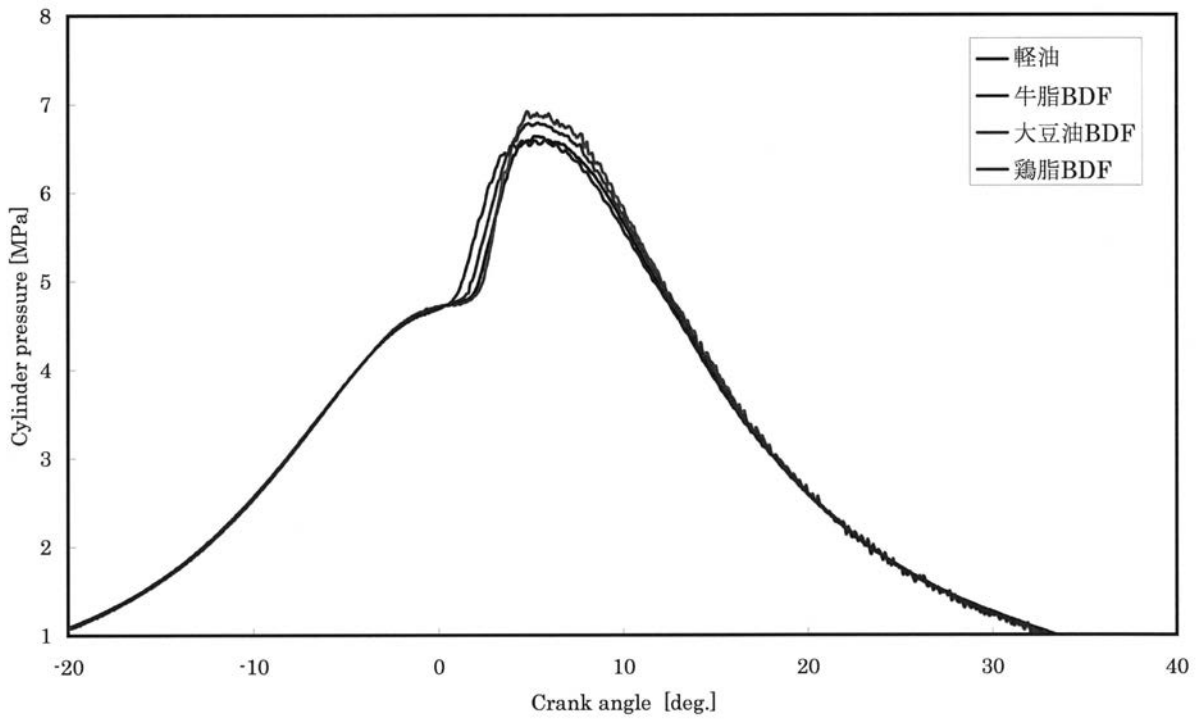
【 図 1 2 】



【 13 】



【 14 】



フロントページの続き

- (72)発明者 月井 慎一
東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学校法人日本大学内
- (72)発明者 菅野 元行
東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学校法人日本大学内
- (72)発明者 真下 清
東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学校法人日本大学内

審査官 相澤 啓祐

- (56)参考文献 英国特許出願公開第2331761(G B, A)
特開2004-359766(J P, A)
特開2005-060591(J P, A)
DITTMAR T H, 外4名, Erzeugung von normiertem Biodiesel-Untersuchungen zur Kaltstabilität von Fettsaurealkylestern, Erdoel Erdgas Kohl, ドイツ, 2003年10月, Vol.119, No.10, p.356-362

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C10L 1/00 - 1/32
C11C 3/10