[Regular Paper]

Oxidative Degradation Behavior of Fatty Acid Methyl Ester in Fish Oil Biodiesel and Improvement of Oxidation Stability by Partial Hydrogenation

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

Research Center for New Fuels and Vehicle Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN

(Received November 21, 2008)

Waste cooking oil contaminated with fish oil has potential uses as a biodiesel fuel feedstock. The changes in properties of fish oil fatty acid methyl ester (FAME) caused by oxidation were first evaluated, and the oxidation stability of fish oil FAME was improved by partial hydrogenation using a noble metal catalyst.

Oxidation of fish oil FAME resulted in many decomposition products such as aldehydes, carboxylic acids and ketones, and large amounts of sludge. The oxidation propensity of FAME was proportional to the degree of unsaturation, and polyunsaturated FAMES with more than 4 double bonds, the main components of fish oil FAME, were almost completely oxidized. Elemental analysis and FT-IR analysis showed that the sludge contained large amounts of oxygen compounds assigned as ketones, esters and carboxylic acids. Gel permeation chromatography (GPC) indicated that the sludge seemed to be formed by polymerization of about ten molecules of FAME, especially polyunsaturated FAME molecules. To improve the oxidation stability of fish oil contaminated biodiesel fuel, partial hydrogenation of fish oil FAME was carried out over Pd-Pt/Yb-USY-Al₂O₃ catalyst, with the fish oil FAME mixed with rapeseed oil to simulate the waste cooking oil contaminated with fish oil. Unsaturated FAMES with more than 2 double bonds were selectively hydrogenated to monounsaturated and saturated FAMES. Hydrogenated mixed FAME did not form any sludge and the oxidation stability was significantly improved compared with the untreated FAME. The oxidation stability of hydrogenated FAME blended with petroleum diesel was almost equivalent to that of petroleum diesel. Reduction of polyunsaturated FAME by partial hydrogenation is effective for improving the oxidation stability as well as suppression of sludge formation.

Keywords

Biodiesel, Fish oil, Oxidation stability, Sludge, Hydrogenation, Noble metal catalyst

1. 緒 言

近年の原油価格高騰や二酸化炭素排出抑制による地球温暖化対策の観点から、石油代替燃料として脂肪酸メチルエステル (FAME) が含まれたバイオディーゼル燃料の導入が、欧州を中心に積極的に進められている¹⁾。日本においても、2008年2月にFAMEを軽油に5%まで混合することを前提とした100% FAMEのJIS規格 (JIS K 2390) が制定され、2009年2月に「揮発油等の品質の確保等に関する法律施行規則 (昭和52年省令第48号) の一部を改正した省令 (平成20年法律第48号)」²⁾ が施行されるなど、実用化に向けた準備が整いつつある。

FAMEの原料として、欧州では主として菜種油、米国では大豆油、東南アジア諸国ではパーム油が用いられているが、植物油資源に乏しい日本では事業所や家庭から排出される廃食用油の利用例が多い^{3)~5)}。廃食用油は揚げ物調理の際に食材から融出した動物油や魚油の混入率が高く、脂肪酸組成の変動や品質劣化等に影響を及ぼす^{6)~7)}。特に魚油は、C=C二重結合を4個

以上有する多不飽和脂肪酸の含有量が多いため、植物油に比べて著しく酸化されやすく、FAMEの酸化劣化による酸や沈殿物 (スラッジ) の生成による燃料タンク内の金属腐食やフィルターが目詰まり等の問題を生じる可能性がある^{8)~9)}。しかし、スラッジの生成メカニズムや性状についての詳細は明らかになっていない。

そこで、本研究では魚油FAMEの酸化試験を行い、生成した酸化劣化油やスラッジの組成分析から魚油FAMEに含まれる多不飽和FAMEの酸化劣化によるスラッジ生成挙動を調べるとともに、魚油が混合したバイオディーゼル燃料の酸化安定性を大幅に改善するため、バイオディーゼル燃料 (B100) の水素化処理による酸化安定性向上を試みた^{10)~11)}。

2. 実 験**2.1. 魚油 FAME の調製**

本実験で使用した魚油FAMEは特許記載の方法¹²⁾を用いて調製した。粗製魚油 (日本化学飼料 (株) 製) 50 g にテトラヒドロフラン 22.5 ml を加え、混合した後に0.89 M (1 M = 1 mol·dm⁻³) メタノール性水酸化ナトリウム溶液 14 ml を添加し、メタノール還流温度で4時間反応させた。反応液を室温まで冷却

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: m.toba@aist.go.jp

した後、水 10 ml を加えて攪拌して分液ロートに移し、上層を分取して無水硫酸ナトリウムで乾燥した後シリカゲルカラムに通し、加熱減圧下で溶媒を留去して魚油 FAME を得た。

2.2. 酸化安定性試験

魚油 FAME の酸化安定性試験は、バイオディーゼル燃料 (B100) の欧州規格 (EN 14214) に規定されている Rancimat 試験法 (EN 14112) を用いて行った。試験には Rancimat 試験装置 (Metrohm, Rancimat743) を使用し、原料油 3.0 g を空気吹込み量 10 l/h の条件下で誘導時間を測定した。FAME 混合軽油の強制酸化試験は、平成 19 年度経済産業省告示第 81 号¹³⁾に記載の反応条件 (115℃, 16 時間, 酸素吹込み 100 ml/min: 以下、告示法と記す) で行い、自動電位差滴定装置 (Metrohm, Titrando) を用いて強制酸化前後の過酸化価 (基準油脂分析試験法 2.5.2.1-1996 過酸化価 (酢酸-イソオクタン法) 準拠) および全酸価 (JIS K 2501 準拠) を測定し、それぞれの増加量を算出して酸化安定性の指標とした。

2.3. 試料油およびスラッジの分析

魚油 FAME, 菜種油 FAME, 魚油 FAME 混合菜種油 FAME, 水素化処理油, FAME 混合軽油の流動点 (ASTM D 6749 準拠) および曇り点 (ASTM D 2500 準拠) は、流動点試験装置 (田中科学機器製作所(株)製, MPC-102A) を用いて測定した。FAME の組成分析は EN 14103 に規定されているが、酸化劣化油中の有機酸や含酸素化合物および魚油に含まれる多不飽和 FAME の組成分析には適さないため、魚油 FAME およびその酸化劣化物の組成分析は HP-1 カラムを装填したガスクロマトグラフ/質量分析器 (GC-MS, Agilent 5975, カラム: HP-1, カラム寸法: 50 m×0.2 mm×0.11 μm) およびガスクロマトグラフ (GC-FID, Agilent 6890N, カラム: HP-1, カラム寸法: 60 m×0.25 mm×0.25 μm) を用いた。また、EN 14103 による組成分析は、ネルボン酸メチルとドコサヘキサエン酸メチルのピークが重なるなど多不飽和 FAME の分離が悪いため、魚油 FAME, 菜種油 FAME, 魚油 FAME 混合菜種油 FAME およびその水素化処理油の組成分析には、HP-88 カラムを装填したガスクロマトグラフ (GC-FID, Agilent 6890N, カラム: HP-88, カラム寸法: 100 m×0.25 mm×0.2 μm) を用いた。水分量 (JIS K 2275 準拠) は微量水分量測定装置 (三菱化学(株)製, C-200 Moisturemeter) により測定した。

上記試料とスラッジの有機元素定量分析は元素分析計 (CE Instruments, EA 1110) を用いた。スラッジの平均分子量測定は、0.05 M 臭化リチウム, 0.02 vol% リン酸溶液を含有したジメチルアセトアミドを加え 80℃ で加熱溶解し、ゲル浸透クロマトグラフ (Waters, GPC-150C) により解析した。魚油 FAME, 酸化劣化油およびスラッジ中に含まれる官能基分析は、フーリエ変換赤外分光光度計 (Thermo Nicolet, NEXUS670 FT-IR) を用いて行った。魚油 FAME および酸化劣化油については二硫化炭素に溶解してそれぞれ 10 mass%, 2 mass% 溶液を調製し、透過法で測定した。スラッジについては KBr に対して 10 mass% になるように調製し、拡散反射法により測定した。

2.4. 魚油 FAME 混合菜種油 FAME の水素化反応

欧州規格 (EN 14214) では、4 価以上の多不飽和 FAME 含有量は 1 mass% 以下と規定されている。廃食用油は使用する植物油によって組成が異なる¹⁴⁾ ため、本実験では家庭や惣菜店

で比較的多く発生する菜種油由来の廃食用油¹⁵⁾ の利用を想定し、菜種油 FAME をモデル廃食用油として使用した。魚油が混入したバイオディーゼル燃料の酸化安定性を検討するため、4 価以上の多不飽和 FAME を 1 mass% 含有するように魚油 FAME 6.67 g を菜種油 FAME 160.0 g に対して混合し、魚油 FAME 混合菜種油 FAME を調製した。この試料油に対してガスクロマトグラフ (HP-88 カラム装填) を用いた組成分析を行ったところ、魚油 FAME 混合菜種油 FAME に含まれる 4 価以上の多不飽和 FAME は 0.95% であった (Table 2)。魚油 FAME 混合菜種油 FAME の部分水素化反応は、300 ml ガラス製オートクレーブ (耐圧硝子工業(株)製, ハイパーグラスター TEM-V 型) を用いて、原料油 150.0 g に対して貴金属触媒 Pd-Pt/Yb-USY-Al₂O₃ (粒径 1000~1400 μm) 2.0 g, 80℃, 水素圧 0.5 MPa で所定時間反応を行った。触媒は 300℃ で 2 時間水素還元して用いた。

3. 結果および考察

3.1. 原料油および酸化劣化油の性状と組成

魚油 FAME について、Rancimat 試験前後の物性をそれぞれ評価した結果を Table 1 に示す。魚油 FAME は EN 14214 で定められた酸化安定性の規格値 (6 時間以上) を大幅に下回り、酸化により硬いゴム状のスラッジが大量に析出した。原料油に対するスラッジ生成量は質量比で約 24% を占めることが分かった。水分量は魚油 FAME で EN 14214 の規格値 (500 massppm 以下) を満たしたものの、酸化劣化油では著しく増加した。このことは酸化劣化によって新たに水が生成したことを示しており、燃料タンク内腐食の要因となる可能性がある。

魚油 FAME の酸化前後の組成変化を調べるために、GC-MS および GC-FID クロマトグラフ (HP-1 カラム使用) による組成解析を行った。酸化前後の組成を Table 2 に示す。魚油 FAME の酸化により、全 FAME 含有量は 95.11% から 64.52% へと減少した一方で、未同定物質は 4.40% から 24.34% と大幅に増加し、そのうち 18.79% が炭素数 18 の FAME 検出後の保持時間 60 分以降に出現したことが明らかとなった。酸化による各不飽和 FAME の転化率を Table 2 の FAME 組成から算出したところ、4 価以上の不飽和 FAME (99.4%) > 3 価不飽和 FAME (92.7%) > 2 価不飽和 FAME (79.4%) > 1 価不飽和 FAME (45.5%) となり、不飽和度の高い FAME ほど転化率が高いことが分かった。

異なる不飽和 FAME からどのような酸化劣化物が生成するかを明らかにするため、C=C 二重結合が一つのオレイン酸メチルと C=C 二重結合が二つのリノール酸メチル、および C=C 二重結合が六つのドコサヘキサエン酸メチルを用いて酸化試験 (115℃, 酸素吹込み 100 ml/min) を行った。酸化試験後の GC-MS クロマトグラムを Fig. 1 に示す (図中のピーク番号は Table 2 に示したピーク番号に同じ)。1 時間酸化した場合 (Figs. 1 a, c, e) における主たる反応初期生成物は、オレイン酸メチル (a) およびリノール酸メチル (c) では炭素数 6~11 のアルデヒド (No.2, 8, 11, 17, 20, 23, 25, 28, 32, 44), 炭素数 9~12 の ω -オキシカルボン酸メチルエステル (No.49, 57, 58, 69, 70), 炭素数 7~9 の FAME (No.19, 24) および炭素数 18 のエポキシカルボン酸メチルエステル

Table 1 Properties of Fresh and Oxidized Fish Oil FAMES

		Fish oil FAME before oxidation	Fish oil FAME after oxidation (supernatant)	Fish oil FAME after oxidation (sludge)
Oxidation stability				
Rancimat induction time	[h]	0.49	n.a.	n.a.
Water content	[massppm]	169.5	1829.3	n.a.
Cold property				
Cloud point	[°C]	7	n.a.	n.a.
Pour point	[°C]	0	n.a.	n.a.
Elemental analysis				
Carbon	[mass %]	77.6	69.8	63.4
Hydrogen	[mass %]	11.7	10.7	8.4
Oxygen	[mass %]	10.6	19.4	28.2
Nitrogen	[mass %]	n.d.	n.d.	n.d.
Sulfur	[mass %]	n.d.	n.d.	n.d.
Hydrogen/Carbon	[atomic ratio]	1.80	1.83	1.57
Oxygen/Carbon	[atomic ratio]	0.10	0.21	0.33

n.a.: not analyzed. n.d.: not detected.

(No.110, 113)であり、スラッジの生成は見られなかった。一方、ドコサヘキサエン酸メチル (e) では炭素数7のアルデヒド (No.14) と炭素数12～18の FAME (No.60, 74, 84, 86, 96, 98) のほか、構造不明の低分子量物質が多種類生成し、少量のスラッジ析出も見られた。強制規格の試験時間と同じ反応時間16時間後では、ドコサヘキサエン酸メチルはその全てが硬いゴム状のスラッジへと変化したため GC-MS による成分分析ができなかった。

オレイン酸メチル (Fig. 1 b) およびリノール酸メチル (Fig. 1 d) は、酸化試験1時間後に得られたアルデヒドや ω -オキシカルボン酸メチルエステルがこれらに対応するカルボン酸 (No. 1, 7, 15, 26, 29, 36, 45) やジカルボン酸モノメチルエステル (No.46, 54, 64) に酸化された。酸素酸化においては、C=C 二重結合に隣接した炭素上の水素を引き抜いて過酸化物質ラジカルが生成されるとされ¹⁶⁾、モデル反応で見られた低分子量酸化劣化物は、これら過酸化物質ラジカルが分解して生成すると想定される酸化劣化物と一致した。一方、エポキシカルボン酸メチルエステルは16時間後には減少 (b) または消失 (d) し、より保持時間の長い構造不明な高分子量物質が多種類新たに生成した。

これらの高分子量物質はオレイン酸メチルの場合は反応時間1時間ではほとんど生成していないのに対し、リノール酸メチルでは反応時間1時間でも生成が見られることから、不飽和度が高い FAME はより容易に高分子量物質を生成しやすいことが分かった。以上の結果から、スラッジの燃料ポンプ内での付着やフィルターの目詰まり等のトラブルを低減するには、多不飽和 FAME の除去処理が有効であると考えられる。

3.2. 魚油 FAME スラッジの組成および構造

酸化試験前後の各試料油およびスラッジに対して炭素、水素、酸素、窒素および硫黄の元素分析を行った。各試料の元素組成を Table 1 に示す。酸化劣化油およびスラッジの酸素/炭素原子比は、魚油 FAME と比較していずれも増加した。魚油 FAME の酸化によって含酸素化合物量が增大したことが主な要因であると考えられる。酸素/炭素原子比はスラッジの方が酸化劣化油の上澄み液よりも0.11大きいことから、スラッジはよ

り酸化劣化が進んだ含酸素化合物で構成されていることが分かった。一方、水素/炭素原子比は、酸化劣化油中ではわずかに増加したのに対し、スラッジでは減少した。酸化劣化油では原料油に見られなかった多不飽和 FAME が新たに生成しており (Table 2, ピーク No.105, 106)、脱水素反応や水素のシフトによる異性化が起きている可能性がある。また、Table 1 に示した水分量の増加は、この脱水素反応によって生じた水素と酸素が反応したためであると考えられる。スラッジは酸素付加による酸化や脱水素による不飽和化合物の生成により生じた物質が重合して生成したものと推測されたが、水素/炭素原子比が1.57と低く水素の減少が見られたことから、ここでも水を生じた可能性が考えられ、スラッジの生成にも水分量の増加を伴うことが示唆された。

スラッジをジメチルアセトアミドに溶解し、ゲル浸透クロマトグラフにより平均分子量を求めたところ、数平均分子量 (M_n) は3150であった。スラッジは魚油 FAME 中の不飽和 FAME の酸化によって生成すると仮定した場合、Table 2 に示した含有量1% 以上の不飽和 FAME の分子量から算出した原料油の平均分子量は $M=314$ となり、この数値と M_n を用いてスラッジの重合度の換算を行ったところ、10量体程度のポリマーを形成していることが分かった。また、スラッジの分子量分布は約600から20,000,000と、非常に幅広い分子量分布を持つことが確認された。

各試料についての分子構造をより明らかにするため、FT-IR による官能基分析を行った。各試料のスペクトルを Fig. 2 に示す。魚油 FAME (a) では 3010 cm^{-1} にアルケンの C-H 伸縮振動 (ピーク No.2), 714 cm^{-1} にアルケンの面外変角振動 (ピーク No.14) による吸収帯がそれぞれ見られたが、酸化試験後の生成油 (b) では消失したことからアルケンの C=C 二重結合が酸化によって開裂したことが確認された。スラッジの IR スペクトル (c) では全体にピークはブロードとなった。これは種々の官能基を持った高分子化合物を含有しているためと考えられる。スラッジの IR スペクトルには、 $3700\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ および $2800\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ に O-H 伸縮振動 (ピーク No.1, 5) の吸収帯が現れた。この吸収は魚油 FAME や酸化劣化油の上澄み部分

Table 2 Composition of Fresh and Oxidized Fish Oil FAMES

Peak No.	R.T [min]	Compounds	Fresh [area %]	Oxidized product [area %]	Peak No.	R.T [min]	Compounds	Fresh [area %]	Oxidized product [area %]
1	—	Butyric acid ^{a)}	—	—	66	39.16	Unknown	0.17	0.19
2	8.52	Hexanal ^{a)}	0.20	0.39	66	39.46	Methyl tridecanoate	0.03	0.03
	8.85	Unknown	—	0.06		40.67	Unknown	—	0.04
3	9.38	Octane ^{a)}	0.01	0.04	67	40.77	Tridecanoic acid	—	0.05
4	9.59	Methyl valerate	—	0.01		40.96	Unknown	—	0.14
5	10.33	1-Hexanol	0.01	0.02		41.49	Unknown	—	0.11
6	—	2-Heptanone ^{a)}	—	—		42.18	Unknown	0.02	0.02
7	—	Valeric acid ^{a)}	—	—	68	42.52	2-Pentadecanone	0.01	0.07
8	11.26	Heptanal ^{a)}	0.06	0.12	69	—	Methyl 11-oxo-9-undecenoate ^{a)}	—	—
	11.36	Unknown	—	0.06	70	—	Methyl 12-oxo-9-dodecenoate ^{a)}	—	—
9	11.71	Nonane	—	0.05	71	42.68	Methyl tetradecenoate	0.03	0.05
10	12.14	Methyl caproate	0.78	1.30		42.88	Unknown	0.01	0.01
11	—	2-Heptenal ^{a)}	—	—	72	43.04	Methyl tetradecenoate	0.07	0.03
12	—	1-Heptanol ^{a)}	—	—	73	43.36	Heptadecane	0.01	0.04
13	—	1-Octene ^{a)}	—	—	74	43.67	Methyl myristate ^{a)}	3.08	2.51
14	—	2,4-Heptadienal ^{a)}	—	—		43.81	Unknown	0.06	0.08
15	—	Caproic acid ^{a)}	—	—	75	45.02	Methyl 6-(5-oxotetrahydro-2-furyl)hexanoate	—	0.15
16	14.78	Methyl 5-oxopentanoate	—	0.02					
17	15.04	Octanal ^{a)}	—	0.07	76	45.20	Myristic acid	—	0.04
18	15.64	Decane	—	0.02		45.36	Unknown	0.02	0.01
19	15.85	Methyl enanthate ^{a)}	—	0.04		45.72	Unknown	—	0.05
20	16.82	2-Octenal ^{a)}	—	0.01	77	45.83	Methyl 4,8,12-trimethyltridecanoate	0.06	0.07
21	17.37	1-Octanol ^{a)}	—	0.02		46.25	Unknown	0.12	0.15
22	—	Methyl 5-oxohexanoate ^{a)}	—	—	78	46.56	Methyl 12-methyltetradecanoate	0.05	0.08
23	18.46	Nonanal ^{a)}	—	0.17		46.88	Unknown	0.02	0.03
24	19.20	Methyl caprylate ^{a)}	—	0.04	79	47.64	Methyl pentadecanoate	0.48	0.66
25	20.22	2-Nonenal ^{a)}	—	0.02		48.87	Unknown	—	0.04
26	—	Enanthic acid ^{a)}	—	—		49.10	Unknown	—	0.04
	20.56	Unknown	—	0.09		49.45	Unknown	0.01	0.06
	20.79	Unknown	—	0.02	80	49.60	Methyl hexadecatetraenoate	0.18	—
	21.40	Unknown	—	0.02		49.71	Unknown	—	0.07
27	—	Methyl 6-oxoheptanoate ^{a)}	—	—	81	49.94	Methyl hexadecatrienoate	0.17	0.08
28	21.83	Decanal ^{a)}	—	0.05	82	50.08	Methyl 14-methylpentadecanoate	—	0.14
	21.88	Unknown	—	0.06		50.09	Unknown	0.10	—
29	—	Caprylic acid ^{a)}	—	—	83	50.39	Methyl hexadecenoate	0.23	0.14
30	—	Methyl nonenoate ^{a)}	—	—	84	50.57	Methyl palmitoleate ^{a)}	5.00	2.14
31	22.52	Methyl pelargonate	—	0.03		50.70	Unknown	—	0.10
32	23.72	2-Decenal ^{a)}	—	0.05	85	50.90	Methyl hexadecenoate	0.16	0.09
33	—	Methyl 7-oxooctanoate ^{a)}	—	—		51.10	Unknown	0.03	0.06
34	—	2,4-Decadienal ^{a)}	—	—	86	51.47	Methyl palmitate ^{a)}	13.82	24.44
35	—	2,4-Decadienal ^{a)}	—	—		51.69	Unknown	0.03	—
36	23.89	Pelargonic acid ^{a)}	—	0.17		51.99	Unknown	0.01	0.05
37	24.12	Monomethyl adipate ^{a)}	—	0.05	87	52.47	Palmitic acid	0.17	0.18
38	24.49	2-Undecanone	—	0.04	88	52.58	Methyl hexadecadienoate	—	0.04
39	25.59	Undecanal	—	0.07		52.77	Unknown	0.02	0.02
40	25.73	Methyl 8-oxooctanoate ^{a)}	—	0.15		53.04	Unknown	0.04	—
41	—	Methyl 4-oxooctanoate ^{a)}	—	—		53.22	Unknown	0.05	0.08
42	26.35	Methyl capriate	—	0.03	89	53.33	Methyl 7-methyl-6-hexadecenoate	0.74	0.06
43	27.03	γ -Nonanolactone	—	0.02		53.53	Unknown	0.04	0.11
44	27.85	2-Undecenal ^{a)}	—	0.16	90	53.73	Methyl 15-methylhexadecanoate	0.16	0.30
45	28.06	Capric acid ^{a)}	—	0.10		53.92	Unknown	0.03	0.01
46	28.70	Monomethyl pimelate ^{a)}	—	0.06	91	54.08	Methyl 14-methylhexadecanoate	0.59	0.46
47	29.30	Methyl 8-oxononanoate ^{a)}	—	0.03		54.22	Unknown	0.05	0.04
48	29.43	Dodecanal	—	0.02		54.33	Unknown	0.02	0.09
49	30.13	Methyl 9-oxononanoate ^{a)}	—	0.22		54.44	Unknown	0.05	—
50	30.68	Methyl undecanoate	—	0.02	92	54.74	Methyl 8-(2-hexylcyclopropyl)-octanoate	0.05	0.04
51	31.62	γ -Decanolactone	—	0.02	93	54.99	Methyl heptadecanoate	0.48	0.97
52	31.79	2-Dodecenal	—	0.02	94	55.54	Methyl 2-hydroxyhexadecanoate	—	0.08
53	32.13	Undecanoic acid	—	0.13		56.05	Unknown	0.01	0.04
54	32.36	Monomethyl suberate ^{a)}	—	0.31		56.17	Unknown	0.24	0.17
55	33.97	Methyl 9-oxodecanoate ^{a)}	—	0.05		56.32	Unknown	—	1.28
56	34.43	Tridecanal	—	0.02		56.36	Unknown	0.03	—
57	34.66	Methyl 10-oxodecanoate ^{a)}	—	0.11		56.55	Unknown	0.11	—
58	—	Methyl 10-oxo-8-decenoate ^{a)}	—	—		56.64	Unknown	—	0.06
59	34.80	Pentadecane	—	0.02		56.69	Unknown	1.27	—
60	35.09	Methyl laurate ^{a)}	—	0.03		56.78	Unknown	—	0.63
61	35.69	γ -Undecanolactone	—	0.02		56.89	Unknown	0.07	—
62	36.29	2-Tridecenal	—	0.02	95	57.00	Methyl 15-methylheptadecanoate	—	0.99
63	36.50	Lauric acid	—	0.04		57.02	Unknown	0.21	—
64	36.76	Monomethyl azelate ^{a)}	—	0.43	96	57.17	Methyl linoleate ^{a)}	2.31	0.28
	36.88	Unknown	0.02	0.09	97	57.30	Methyl linolenate	0.70	—
	37.05	Unknown	—	0.13	98	57.52	Methyl oleate ^{a)}	16.95	8.57
	37.62	Unknown	0.01	0.05	99	57.66	Methyl octadecenoate ^{a)}	3.26	1.99
65	38.43	Methyl 8(2-furyl)octanoate	—	0.03	100	57.70	Methyl octadecenoate	—	0.51

a) Compounds correspond to the peak number of oxidative decomposition products in Fig. 1.

(continued on next page)

(continued from previous page)

Peak No.	R.T [min]	Compounds	Fresh [area %]	Oxidized product [area %]	Peak No.	R.T [min]	Compounds	Fresh [area %]	Oxidized product [area %]
101	57.87	Methyl octadecenoate	—	0.12	69.18	Unknown	0.26	—	
102	57.95	Methyl octadecenoate	—	0.23	69.33	Unknown	—	0.92	
103	58.10	Methyl octadecenoate	—	0.17	69.46	Unknown	0.13	—	
	58.18	Unknown	0.04	—	69.48	Unknown	—	0.49	
104	58.40	Methyl stearate	3.67	7.30	129	69.76	Methyl erucate	5.49	2.73
	58.48	Unknown	—	0.30	130	69.86	Methyl docosenoate	0.86	0.58
	58.63	Unknown	0.24	0.24	131	70.05	Methyl docosenoate	0.27	0.15
	58.76	Unknown	—	0.07		70.19	Unknown	—	0.06
	58.91	Unknown	0.05	0.01		70.35	Unknown	0.04	0.05
	59.18	Unknown	0.02	—	132	70.61	Methyl behenate	0.15	0.32
	59.33	Unknown	0.09	0.05		70.86	Unknown	—	0.88
	59.43	Unknown	0.05	0.05		70.94	Unknown	0.01	—
	59.52	Unknown	0.03	0.04		71.39	Unknown	—	0.07
105	59.67	Methyl octadecadienoate	—	0.12		72.01	Unknown	0.01	0.15
	59.79	Unknown	0.05	—		72.41	Unknown	0.01	0.19
106	59.83	Methyl octadecadienoate	—	0.09		72.53	Unknown	0.03	—
	60.06	Unknown	0.07	0.32		72.69	Unknown	0.05	0.04
	60.30	Unknown	—	0.18		72.78	Unknown	0.03	0.08
	60.48	Unknown	0.02	0.09		73.01	Unknown	—	0.09
	60.57	Unknown	0.05	—	133	73.40	Methyl tricosanoate	0.05	0.11
	60.69	Unknown	0.10	0.06		73.73	Unknown	0.08	—
	60.82	Unknown	0.13	0.15		73.82	Unknown	—	0.06
	60.90	Unknown	0.02	—		74.21	Unknown	0.09	—
	61.04	Unknown	0.02	0.04		74.35	Unknown	—	0.13
	61.19	Unknown	0.03	0.03		74.62	Unknown	—	1.76
	61.45	Unknown	0.02	0.05		75.00	Unknown	—	1.15
107	61.63	Methyl nonadecanoate	0.14	0.35		75.18	Unknown	—	0.23
	61.76	Unknown	—	0.09	134	75.29	Methyl tetracosenoate	0.20	0.10
	62.11	Unknown	—	0.10	135	75.44	Methyl nervonate	0.85	0.70
	62.26	Unknown	—	0.03	136	75.62	Methyl tetracosenoate	0.07	—
	62.36	Unknown	—	0.07		75.79	Unknown	—	0.07
108	62.43	Methyl eicosapentaenoate	1.17	—	137	76.12	Methyl lignocerate	0.10	0.20
109	62.58	Methyl eicosapentaenoate (EPA)	5.83	0.05		76.43	Unknown	—	0.74
	62.67	Unknown	—	0.36		76.62	Unknown	—	0.06
110	62.90	Methyl 9,10-epoxy-octadecanoate ^{a)}	—	5.26		77.34	Unknown	—	0.05
111	63.02	Methyl eicosatrienoate	0.22	—		77.57	Unknown	—	0.05
112	63.16	Methyl eicosatetraenoate	0.67	—		77.98	Unknown	—	0.11
113	63.30	Methyl 9,10-epoxy-octadecanoate ^{a)}	—	2.11		78.50	Unknown	—	0.12
	63.28	Unknown	0.14	—	138	78.83	Methyl cerotate	0.04	0.02
	63.47	Unknown	—	2.15	139	80.02	3,5-Cholestadien-7-one	—	0.31
	63.52	Unknown	0.05	—		80.43	Unknown	—	0.26
114	63.66	Methyl eicosadienoate	0.31	—		80.65	Unknown	0.01	0.09
115	63.82	Methyl eicosenoate	3.64	1.77		80.78	Unknown	0.06	0.16
116	63.91	Methyl eicosenoate	2.95	1.52		80.92	Unknown	—	0.12
117	64.09	Methyl eicosenoate	0.41	0.31		81.40	Unknown	0.05	0.04
118	64.20	Methyl eicosenoate	—	0.32		81.85	Unknown	—	0.14
	64.40	Unknown	0.08	0.10		85.65	Unknown	—	0.09
	64.61	Unknown	—	0.09		86.86	Unknown	—	0.04
119	64.73	Methyl arachidate	0.27	0.63		87.18	Unknown	0.05	—
	64.90	Unknown	—	2.46		87.42	Unknown	0.06	—
	65.34	Unknown	0.01	0.06		90.24	Unknown	—	0.20
120	65.66	Ethyl eicosapentaenoate	0.27	—	Composition FAME Saturated FAME Unsaturated FAME: 1 Unsaturated FAME: 2 Unsaturated FAME: 3 Unsaturated FAME: ≥ 4 Branched FAME Pentacyclic FAME Total Compounds except for FAME Acid Ketone Ketoester Aldehyde ω -Methyl oxocarboxylate Alcohol Hydrocarbon Total Unknown				
	65.74	Unknown	—	0.28					
	65.90	Unknown	0.02	0.06					
	66.00	Unknown	—	0.09					
	66.34	Unknown	0.01	0.19					
	66.57	Unknown	0.01	0.45					
121	66.74	Methyl 10-(2-octylcyclopropyl)-decanoate	0.29	—					
	66.82	Unknown	0.06	—					
	67.01	Unknown	—	0.23					
	67.03	Unknown	0.03	—					
	67.15	Unknown	—	0.30					
122	67.74	Methyl heneicosanoate	0.06	0.10					
	67.93	Unknown	—	0.05					
123	67.99	Methyl docosaheptaenoate ^{b)}	0.59	0.08					
124	68.17	Methyl docosaheptaenoate (DHA) ^{a)}	12.65	—					
125	68.43	Methyl docosatetraenoate	0.70	0.02					
	68.69	Unknown	—	0.11					
126	68.58	Methyl docosapentaenoate	2.41	—					
127	68.78	Methyl 9,10-dihydroxyoctadecanoate	—	0.06					
	68.97	Unknown	—	1.91					
128	68.96	Methyl 11-(3,4-dimethyl-5-pentyl-2-furyl)undecanoate	0.29	—					
	69.09	Unknown	0.12	—					

a) Compounds correspond to the peak number of oxidative decomposition products in Fig. 1.

a: Methyl oleate (1 h oxidation), b: Methyl oleate (16 h oxidation), c: Methyl linoleate (1 h oxidation), d: Methyl linoleate (16 h oxidation), e: Methyl docosahexaenoate (1 h oxidation)
 □: FAME, ■: Hydrocarbon, ●: Alcohol, ▽: Ketoester, △: Aldehyde, ▲: ω -Methyl oxocarboxylate, ○: Acid, ⊙: Monomethyl dicarboxylate, ★: Methyl epoxycarboxylate.

Fig. 1 Oxidative Decomposition Products of Methyl Oleate, Methyl Linoleate and Methyl Docosahexaenoate (R.T: 5.0-60.0 min)

a: Before oxidation, b: After oxidation, c: Sludge.

Fig. 2 IR Spectra of Various Fish Oil FAMES

の油にはほとんど見られなかったが、カルボン酸ないしアルコールの水酸基によるものと考えられる。以上の結果から、魚油 FAME の酸化により不飽和 FAME に含まれる C=C 二重結合の多くは消失し、一部は **Table 2** に示すアルデヒド（ピーク No.2）やカルボン酸類（ピーク No.54）など、モデル反応で見られた比較的低分子量の酸化生成物として酸化劣化油に残存するものの、残りの大部分は重合により高次元架橋構造を有するスラッジを形成することが示唆された。

3.3. 魚油 FAME 混合菜種油 FAME の水素化による酸化安定性向上

酸化劣化試験と劣化生成物の組成分析から、酸化劣化物の生

成は多不飽和 FAME の開裂によるアルデヒド類やカルボン酸などの低分子化合物の生成と酸化や脱水素により引き起こされる重合物生成が主たる原因であることが推察された。したがって、バイオディーゼル燃料（B100）に含まれる多不飽和 FAME の水素化を行うことで、比較的酸化安定性が高く、低温流動性では多不飽和 FAME に劣るものの飽和 FAME より良好な1価不飽和 FAME に変換できれば、バイオディーゼル燃料の酸化安定性の向上が期待できる¹⁷⁾。

そこで、魚油混入廃食油 FAME のモデル油として、4価以上の多不飽和 FAME を 0.95% 含有するように魚油 FAME を菜種油 FAME に混合して魚油 FAME 混合菜種油 FAME を調製し、水素化を行った。魚油 FAME、菜種油 FAME、魚油 FAME 混合菜種油 FAME の原料油および水素化処理油の各物性試験と GC-FID クロマトグラフによる組成解析結果を **Table 3** に示す。Rancimat 試験では、いずれの原料油も欧州規格（EN 14214）が定める酸化安定性の規格値を満たさなかった。多不飽和 FAME の混入が酸化安定性低下に与える影響は大きいことが分かった。一方、水素化した魚油 FAME 混合菜種油 FAME は、水素化処理を2時間行うことで大幅に酸化安定性が向上し、規格値を満たすことが分かった。水素化処理に伴う FAME 組成変化から、3価以上の多不飽和 FAME は2時間で、また2価不飽和 FAME は5時間ではほぼ完全に水素化された。魚油 FAME 混合菜種油 FAME は Rancimat 試験時にスラッジを生成したが、水素化処理油はスラッジ生成が見られず、水素化処理がスラッジ生成抑制にも有効であることが分かった。流動点は水素化処理時間が長いほど高くなった。5時間水素化した生成油では飽和 FAME が 76.6% と非常に多くなり、流動点は 29℃ と大幅に上昇し、低温流動性は悪化した。

以上の結果から、魚油が混入したバイオディーゼル燃料（B100）も選択的に多不飽和 FAME を水素化することにより、魚油が混入した FAME を酸化安定性の高いニート FAME に転換することが可能であることが示された。

3.4. 水素化 FAME 混合軽油の酸化安定性

Sulfur-free 軽油（S=6 massppm）に魚油 FAME 混合菜種油 FAME および前節で得られた水素化処理油を 5 mass% 混合して B5 FAME 混合軽油を調製し、告示法による FAME 混合軽油酸化安定性試験を行った。結果を **Table 4** に示す。各試料の全酸価はいずれも規格値（0.13 mgKOH/g 以下）を満たした。FAME 混合軽油の酸化安定性の指標である全酸価増加量は、未処理の魚油 FAME 混合菜種油 FAME を混合した軽油では、2.61 mgKOH/g と軽油の全酸価増加量（0.21 mgKOH/g）に比べて大幅に増加したが、2時間水素化処理した FAME を混合した軽油では 0.23 mgKOH/g とほぼ軽油と同等の酸化安定性を示した。B5の強制酸化後の全酸価増加量は 0.12 mgKOH/g 以下と規定されているが、使用した Sulfur-free 軽油自体が酸化されたため、全酸価増加量は 0.12 mgKOH/g を超える値となった。本実験では BHT 等の酸化防止剤は添加していないが、軽油自体の酸化は酸化防止剤の添加で改善可能である。

一方、5時間水素化処理した FAME を混合した軽油では 0.05 mgKOH/g と軽油以上の酸化安定性を示した。これは、水素化 FAME を混合することにより、軽油自体の酸化も抑制されたことを示しているが、その理由については検討中である。

Table 3 Properties of Fresh and Hydrotreated Products of Rapeseed Oil FAME Blended with Fish Oil FAME

		Rapeseed oil FAME	Fish oil FAME	Rapeseed oil FAME mixed with fish oil FAME ^{a)}	Hydrogenated blended FAME	
					2 h of hydrogenation	5 h of hydrogenation
Oxidation stability						
Rancimat induction time	[h]	3.79	0.49	2.30	11.63	>24
Water content						
Before Rancimat oxidation process	[massppm]	285.0	169.5	428.7	n.a.	250.2
After Rancimat oxidation process	[massppm]	1214.3	754.6	1501.5	n.a.	213.4
Cold property						
Cloud point	[°C]	− 5	7	− 4	11	30
Pour point	[°C]	− 12	0	− 10	9	29
Compositional analysis (GC-FID HP-88)						
Total ester content	[area%]	97.86	89.78	98.78	98.17	97.39
Saturated FAME	[area%]	6.17	22.55	8.48	19.96	76.64
Unsaturated FAME: 1	[area%]	64.28	39.65	63.14	73.71	20.40
<i>cis</i> -Unsaturated	[area%]	64.19	39.65	62.98	36.38	5.77
<i>trans</i> -Unsaturated	[area%]	0.09	0	0.16	37.33	14.63
Unsaturated FAME: 2	[area%]	19.80	2.40	18.94	4.50	0.35
Unsaturated FAME: 3	[area%]	7.61	0.77	7.27	0	0
Unsaturated FAME: ≥4	[area%]	0	24.40	0.95	0	0
Unknown	[area%]	0.36	10.22	1.22	1.83	2.61

a) Fish oil FAME (4.00 mass%) + rapeseed oil FAME (96.00 mass%).

n.a.: not analyzed.

Table 4 Cold Properties and Oxidation Stability of B5^{a)}

		B5 using rapeseed oil FAME	B5 using rapeseed oil FAME mixed with fish oil FAME ^{b)}	B5 using hydrogenated mixture FAME		Sulfur free diesel (sulfur = 6 massppm)
				2 h of hydrogenation	5 h of hydrogenation	
Cold property						
Cloud point	[°C]	0	0	0	1	0
Pour point	[°C]	− 18	− 18	− 17	− 8	− 18
Oxidation stability						
Peroxide value	[meq/kg]	0.61	0.69	0.16	0.21	0.24
Peroxide value after oxidation	[meq/kg]	196.28	324.16	53.42	9.93	21.78
Peroxide value increase	[meq/kg]	195.67	323.47	53.26	9.72	21.54
Total acid value	[mgKOH/g]	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
Total acid value after oxidation	[mgKOH/g]	0.62	2.63	0.25	0.07	0.22
Total acid value increase	[mgKOH/g]	0.61	2.61	0.23	0.05	0.21

a) B5: Blended rapeseed oil FAME (4.8 mass%) and fish oil FAME (0.2 mass%) with sulfur free diesel (95 mass%).

b) Fish oil FAME (4.00 mass%) + rapeseed oil FAME (96.00 mass%).

自動酸化により生成した過酸化物は、保存中に分解して酸などの開裂生成物やスラッジなどの重合物を生成することが考えられ、酸化劣化物質の前駆体となる。そこで、保存安定性の指標として過酸化価を測定したところ、水素化 FAME 混合軽油では過酸化価増加量が著しく低減しており、保存安定性も向上することが示唆された。混合軽油においても、酸化試験時に未処理油はスラッジを生成したが、水素化処理油はスラッジ生成が見られず、水素化処理が混合軽油のスラッジ生成抑制にも有効であることが分かった。低温流動性は水素化処理を2時間行った FAME を混合した軽油では流動点上昇が1℃とわずかであったが、過度に水素化した5時間水素化処理油 FAME を混合した軽油では流動点が10℃上昇し、低温流動性が悪化した。5 mass%と比較的少ない混合率であっても FAME 組成の相違が顕著に現れる結果となった。

以上の結果から、魚油が混入した FAME においても適度な水素化処理を行うことで酸化安定性の高いバイオディーゼル燃料を得ることが可能であることが分かった。

4. 結 言

魚油 FAME の酸化試験による酸化劣化挙動の評価および水素化処理による魚油 FAME 混合 BDF の酸化安定性改善を試み、以下の結論を得た。

- (1) 魚油 FAME は酸化安定性が著しく低く、酸化により低分子のアルデヒド類、カルボン酸と多量のスラッジを生成した。スラッジは分子量600から20,000,000の高分子化合物であった。
- (2) 魚油 FAME 混合菜種油 FAME の酸化安定性は低かったが、水素化処理を行うことで酸化安定性の向上が見られた。一方、水素化度が高くなるに伴い飽和 FAME が増加し、低温流動性

が悪化するという酸化安定性の向上とのトレードオフの関係がみられたため、水素化度の適正化が必要である。

(3) 魚油が混合された FAME であっても適切な水素化処理を行うことにより、B5 FAME 混合軽油とした場合の酸化安定性を著しく改善できることが確認された。

謝 辞

本研究を行うに際して Sulfur-free 軽油のご提供をいただいた(独)産業技術総合研究所の後藤新一博士ほか関係者各位に謝意を表します。また、本研究で使用した粗製魚油のご提供をいただいた日本化学飼料(株)に謝意を表します。

References

- 1) Bozbas, K., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **12**, (2), 546 (2008).
- 2) <http://www.hkd.meti.go.jp/hokno/kihatsuyu/shiryou01.pdf>. 経済産業省, 揮発油等の品質の確保等に関する法律施行規則の一部を改正する省令, (2009).
- 3) Korbiz, W., *Renewable Energy*, **16**, (1-4), 1078 (1999).
- 4) Sarin, R., Sharma, M., Shinharay, S., Malhotra, R. K., *Fuel*, **86**, (10-11), 1365 (2007).
- 5) <http://www.env.go.jp/recycle/report/h19-01/chpt4-3.pdf>. 環境省, “一般廃棄物に係る新基準策定調査報告書,”

- (2006).
- 6) Sioen, I., Haak, L., Raes, K., Hermans, C., De Henauw, S., De Smet, S., Van Camp, J., *Food Chem.*, **98**, (4), 609 (2006).
- 7) Meber, J., Bochi, V. C., Ribeiro, C. P., Victorio, A. D., Emanuelli, T., *Food Chem.*, **106**, (1), 140 (2008).
- 8) Bouaid, A., Maetinez, M., Aracil, J., *Fuel*, **86**, (16), 2596 (2007).
- 9) <http://www.meti.go.jp/committee/materials/downloadfiles/g60428b04j.pdf>. 総合資源エネルギー調査会石油分科会石油部会燃料政策小委員会企画検討ワーキンググループ配布資料, (2006).
- 10) Moser, B. R., Haas, M. J., Winkler, J. K., Jackson, M. A., Erhan, S. Z., List, G. R., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **109**, (1), 17 (2007).
- 11) Fork, O., *Eur. J. Lipid. Technol.*, **106**, (12), 837 (2004).
- 12) Boocock, Brooke, D. G., U. S. Pat. 6712867 (2004).
- 13) <http://www.enecho.meti.go.jp/info/event/data/070323a-5.pdf>. 経済産業省, 経済産業省告示第八十一号, (2007).
- 14) Abdulkarim, S. M., Long, K., Lai, O. M., Muhammad, S. K. S., Ghazali, H. M., *Food Chem.*, **105**, (4), 1384 (2007).
- 15) http://www.biomass-hq.jp/tech/index_explanation.html. (財)政策科学研究所, “地方自治体におけるバイオディーゼル燃料の規格化と利用に関する調査,” (2006).
- 16) Gunstone, F. D., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **61**, (2), 441 (1984).
- 17) Beckmann, H. J., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **60**, (2), 282 (1983).

要 旨

魚油バイオディーゼルに含まれる脂肪酸メチルエステルの酸化挙動および部分水素化処理による酸化安定性の改善

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

魚油が混入した廃食用油利用の観点から、まず魚油脂肪酸メチルエステル (FAME) の酸化劣化による変化を評価し、次いで貴金属触媒を用いて部分水素化した魚油 FAME の酸化安定性について検討を行った。魚油 FAME は酸化によりアルデヒド類、カルボン酸類、ケトン類および大量のスラッジなど多種の分解生成物を生じた。FAME の酸化反応性はその不飽和度に比例し、魚油 FAME の主成分である4個以上の二重結合を有する多不飽和 FAME はほぼ完全に酸化された。元素分析や FT-IR の結果から、スラッジはケトン類、エステル類およびカルボン酸類による大量の酸素を含有していることが分かった。ゲル浸透クロマトグラフにより測定した数平均分子量から、スラッジは多不飽和 FAME を主としたおよそ10分子の FAME の重合に

より形成していると考えた。バイオディーゼル燃料に混入した魚油の酸化安定性を改善するために、Pd-Pt/Yb-USY-Al₂O₃触媒を使用して魚油 FAME を部分水素化した。ここでは、魚油混合廃食用油のモデル油とするため、魚油 FAME を菜種油 FAME に混合したものを水素化原料とした。2個以上の不飽和 FAME は1個不飽和 FAME および飽和 FAME へと選択的に水素化された。水素化 FAME は酸化によりスラッジを生成せず、酸化安定性は未処理油と比較して大幅に向上した。水素化 FAME 混合軽油の酸化安定性は石油系軽油とほぼ同等であった。多不飽和 FAME の部分的水素化は酸化安定性向上とスラッジ形成の抑制に効果的であることが分かった。