

ディーゼル車の環境性能に与えるバイオマス燃料の影響実態把握と その評価に関する研究

— 廃食用油BDFの燃料性状把握およびゴム材料・金属材料に及ぼす影響 —

安藤浩毅*, 古川郁子*, 向吉郁朗*, 東 みなみ*, 小幡 透**, 西元研了***

Understanding and Evaluation of Actual Condition for Effects of Biomass Fuel on the Environmental Performance of Diesel Vehicle

— Characteristics of the BDF Produced from Waste Vegetable Oil and Impact on Rubber Materials and Metals —

Hiroki ANDO, Ikuko FURUKAWA, Ikuro MUKOYOSHI, Minami HIGASHI, Toru OBATA and Kenryo NISHIMOTO

バイオマス燃料である廃食用油BDFの燃料性状やディーゼル車のエンジン性能に与える影響等の実態を把握し、廃食用油BDFの普及阻害要因を明確化するため、原料の異なるBDFを分析し、それらの燃料性状の相違について調査した。また、燃料性状の異なるBDF数種類に対して、燃料性状の違いがエンジン部材（ゴム材料および金属材料）に及ぼす影響について調査した。その結果、ゴム材料に関してはフッ素系ゴム（FKM）はBDF燃料に対して耐性があり有用な素材であること、また金属材料に対しては、鉛-錫合金めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板のいずれもめっき材の腐食がはげしく、BDFのエンジン部材として好ましくないことが確認できた。

Keyword : 廃食用油, BDF, 燃料性状, 評価

1. 緒 言

地球温暖化防止対策の一環として、二酸化炭素(CO₂)排出を抑制するバイオディーゼル燃料(BDF)の利用が注目されている¹⁾。一般的にBDFは油脂のエステル交換反応で精製された脂肪酸メチルエステル(Fatty Acid Methyl Ester:FAME)のことをいうが、日本では循環型社会の構築へ向けた取り組みから、特に廃食用油からBDFを製造して利用する地産地消の事業が各地で展開されている。しかし、ごく小規模な取り組みが多く、廃食用油の品質やBDF製造設備の違いにより、燃料性状が異なっているのが現状である。

そこで、バイオマス燃料の普及阻害要因を抽出するため、原料の異なるBDFを分析し、それらの燃料性状の違いを調べた。また、燃料性状の異なる数種類のBDFについて、燃料性状の違いがエンジン部材（特にゴム材料および金属材料）に与える影響について調査した。

2. 実験方法

2. 1 供試液体試料

2. 1. 1 BDF製造用植物油および廃食用油BDF

BDF製造に用いた植物油は、日清オイログループ(株)の日清菜種白絞油、ニッコー大豆白絞油、ニッコーロイヤルパームオイルの3種類の植物油（新油）を用いた。また

廃食用油BDFは、北海道、京都市および久留米市で製造されているものを使用した。

2. 1. 2 ゴム材料用液体試料

ゴム材料の耐液性を調べるための試験液には、新油BDF（3種）、廃食用油BDF、FAME（4種）、軽油の合計9種類を用いた。なお、新油BDFは(株)南光製のME-XチェンジャーME-40β型（パイロットプラント）にて製造されたものを使用し、廃食用油BDFは京都市廃食用油燃料化施設（京都市伏見区横大路八反田29、生産規模5 kL/日）で製造されたバイオディーゼル(WME)を使用した。FAMEは、和光純薬工業(株)製のパルミチン酸メチル(C16)（和光一級、含量95%以上）、オレイン酸メチル(C18:1)（和光規格）、リノール酸メチル(C18:2)（和光規格、含量98%以上）、リノレン酸メチル(C18:3)（和光規格）の4種類をそのまま用いた。また、軽油は給油取扱所から購入したものを使用した。

2. 1. 3 金属材料用液体試料

金属材料の腐食性を調べるための試験液には、廃食用油BDF（前項のWME）およびFAME（前項4種）を用いた。ただし、FAMEのリノレン酸メチル(C18:3)は、和光純薬工業(株)および東京化製(株)を混合して使用した。

2. 2 エンジン部材試験試料

2. 2. 1 ゴム材料

市販のゴム製Oリング（(株)森精化工）をそのまま試験材として用いた。本Oリングは、一般機械に用いる運動用

*食品・化学部

**地域資源部

***研究主幹（食品・化学担当）

Pリング(P)としてJIS B 2401「Oリング」に規定されているもので、寸法(基準寸法±許容差, 単位mm)が内径25.7±0.26, 太さ3.5±0.10であり、呼び番号はP26である。JIS B 2401の附属書3(参考)に製品Oリングの物理的性質等の試験方法が記述されており、ここで呼び番号P26について試験する方法が示されていることから、試験片としてこの寸法を採用した。

ゴム材料の種類は、ニトリルゴム(NBR)、フッ素ゴム(FKM)、フロロシリコンゴム(FVMQ)の3種類とし、JIS B 2401による材料記号は、NBRは1種B(1B)、FKMは4種D(4D)のOリングである。

2. 2. 2 金属材料

金属材料としての試験片には金属製の燃料タンクに用いられてきためっき材のうち、酸による腐食が起こりやすいとされている鉛-錫合金めっき鋼板(ターンシート)および家電製品等にも幅広く使用されている表面処理鋼板である電気亜鉛めっき鋼板(新日本製鐵(株)製ボンデ鋼板)を用いた。燃料タンクに使用するときの内面耐食性を評価するため、板材をヘラ絞り加工で、内径100mm、深さ50mmのカップ状に成形したものを試験片とした。なお、鉛-錫めっき鋼板の試験片は成形後にめっきを行い、電気亜鉛めっき鋼板の試験片は表面処理鋼板を成形加工したものである。

2. 3 BDFの製造方法

BDFは(株)南光製のME・Xチェンジャー ME-40β型を用い、アルカリ触媒法にて新油BDFを製造した。本装置の処理能力は1バッチ40Lであり、一般的なアルカリ触媒法を用いる。反応槽で水酸化カリウム(KOH)のアルカリ触媒下で植物油とメタノールのエステル交換反応を2回行い、グリセリン分離タンクに移し、粗メチルエステルとグリセリンを分離し、フィルターによる強制分離、加熱とエアレーションによる未反応メタノール除去、さらに乳化-解乳化による不純物除去を2回行い、さらに熱的解乳化により精製しBDFを得る。一連の工程は47時間のタイムスケジュールで行われるが、投入から23時間で強制分離までの工程が終わり、反応槽への次の投入が可能となることから、1日で40Lの処理が行える。

2. 4 ゴム試験片の浸漬試験

ゴム材料の浸漬試験は、浸漬温度80℃、浸漬時間を72時間(3日間)、240時間(10日間)、504時間(21日間)、1008時間(42日間)の条件で行った。図1に示すように、浸漬用の試験容器には、ふた付きのガラス製容器(中栓付きマヨネーズ瓶)を用い、試験用液体(9種類)、ゴム材料(3種類)の組み合わせで、試験用液体に試験材(OリングP26)の全面を浸漬した。規定の浸漬時間毎に行う試験の試験片の数は、質量および体積測定のため3個、引張強さおよび切断時伸びの測定のため5個、硬さ(弾性率)の測定のため

2個の合計10個とした。そこで、規定の浸漬時間毎に行う4回の試験のため、試験用液体とゴム材料の組み合わせ(9×3=27)についてそれぞれに40個の試験片を同時に浸漬した。浸漬温度に保持するため試験容器は、庫内温度を80℃に設定した恒温乾燥器に静置し、規定の浸漬時間毎に各試験容器から10個ずつの試験材を取り出し試験に供した。

2. 5 金属材料の浸漬試験

金属材料の浸漬試験は、図2に示すように、めっき材試験片に試験液100mLを入れ、直径120mmの時計皿で蓋をして、庫内温度を80℃に設定した恒温乾燥器に静置し、42日間(約1,000時間)保管した。42日後に、試験液を回収して分析等に供し、めっき材試験片は、揮発性液体で洗浄後に表面観察、質量測定を行った。さらに内壁の付着物を除くため、弱アルカリ性洗浄剤(和光純薬工業(株)コンタミノンL)の水溶液に浸漬、水洗後に表面の観察を行った。

2. 6 分析方法

2. 6. 1 BDFの燃料性状分析

JIS規格に基づき、密度(JIS K 2249)、動粘度(JIS K 2283)、引火点(JIS K 2265-4、クリーブランド開放法)、10%



図1 恒温乾燥器に設置した試験容器(ゴム材料)



図2 恒温乾燥器に設置した試験容器(金属材料)

残油の残留炭素分(JIS K 2270-1), 流動点(JIS K 2269)等を測定した。また, EN規格に準拠し, ガスクロマトグラフ(HP-5890 SERIES II, アジレント(株)製)を用いて, 脂肪酸メチルエステル組成(EN 14103)およびFAME含有量(EN 14103)を調べた。分析条件は, 以下のとおりである。

分析カラム: DB-WAX

(30m×0.25µm I.D. 0.32mm, J&W Scientific製)

スプリットフロー: 200mL/min

注入温度: 250°C

キャリアーガス: ヘリウム

カラム圧力: 13.5kPa

カラム流量: 1.0mL/min

検出器: FID

検出器温度: 250°C

オープン温度: 210°C

また, その他の試験として流動点(JIS K 2269), セタン指数(JIS K 2280), 高位発熱量(JIS K 2279), 低位発熱量(JIS K 2279), および減圧蒸留(JIS K 2254)による蒸留性状を測定した。

2. 6. 2 ゴム材料試験

JIS K 6258「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-耐液性の求め方」を参考にして, ゴム材料を各種液体に浸漬(温度: 80°C, 時間: 3, 10, 21, 42日間)し, 浸漬前後の外観を記録し, 標準状態(23°C, 50%r.h.)の試験室にて, 寸法(太さ, 外径), 質量, 体積および機械的性質(引張強さ, 伸び, 硬さ)の変化を測定した。

ここで, 浸漬終了後の試験片表面に付着した余分な液体を取り除くため, 揮発性液体であるエタノールに試験片を浸して素早く取り出し, パルプ素材のワイパー(日本製紙クレシア(株), キムタオル)で軽く拭き取り, 素早く秤量瓶に密封し, その後の測定に供した。なお, 軽油に浸漬したものについては, エタノールの代わりにヘキサンを使用した。

(1) 質量, 体積の測定

試験片3個の入った秤量瓶の空気中の質量をはかり, 次に水中での質量をはかり, そのときの水温を記録した。浸漬前の試験片についても試験片6個を用いて, 同様に質量と体積を測定した。なお, 体積は(1)式によって算出した。

$$V = (m_1 - m_2) / \rho \quad (1)$$

V: 試料片の体積(cm³)

m₁: 空気中における試料片の質量(g)

m₂: 水中における試料片の質量(g)

ρ: 測定時の水温での水の密度(g/cm³)

(2) 太さ, 外径の測定

リングの太さはダイヤルゲージ((株)ミットヨ, デジマチックアップライトゲージNo. 547-055)にφ10フラット測定子を取り付け, 測定力1.2Nで試験片の円周上の数箇

所を測定して求めた。リングの外径は, 中空平栓(共通摺り合わせTS27又はTS29/42)のテーパ部分に試験片を軽くはめて支持し, ノギス((株)ミットヨ, デジマチックキャリパNo. 500-445)で, できるだけ小さな測定力で外周の数箇所を測定して外径を求めた。また, 外径から太さの2倍を差し引いて内径とした。浸漬前の試験片についても試験片10個を用い, 同様に寸法を測定した。

(3) 引張強さ, 伸びの測定

寸法測定後, 速やかに引張強さおよび伸びを測定した。試験装置は, 材料試験機((株)島津製作所, オートグラフAGS-5kNB)に5kNロードセルを取り付け, 試料取付具として直径13mmの樹脂製円柱を用い, 2個の円柱の初期の中心距離は18mmとした。試験片を試料取付具に取り付け, 500mm/minの引張速度で試験片を引っ張り, 切断するまでの最大荷重を測定した。また, 切断時の伸びを求めるために, 切断時の試料取付具の移動距離を測定した。浸漬前の試験片についても試験片10個を用い, 同様に試験片の引張強さと伸びを測定した。

なお, 引張強さは(2)式, 伸びは(3)式によって算出した。

$$T_B = F_B / A \quad (2)$$

T_B: 引張強さ(MPa)

F_B: 最大荷重(N)

A: 浸漬前の試料の断面積(mm²)

$$A = 2 \times (\pi / 4) d^2$$

d: 浸漬前の試料の太さ(mm)

$$E_B = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100 \quad (3)$$

E_B: 伸び(%)

L₁: 切断時の内径側の長さ(mm)

$$L_1 = L_R + (\pi / 2) D_R$$

L₀: 試験前の内径側の長さ(mm)

$$L_0 = (\pi / 2) D$$

L_R: 切断時の試料取付具の中心間距離(mm)

D_R: 試料取付具の直径=13mm

D: 試験前の内径(mm)

(4) 硬さの測定

浸漬後の試験片2個を用い, 硬さ(硬さ指数)を測定した。JIS K 6258「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-耐液性の求め方」では, 硬さの測定はJIS K 6253「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-硬さの求め方」に規定されている「デュロメータ硬さ試験」又は「国際ゴム硬さ(IRHD)試験」によって行うと規定されている。しかし, 本試験では製品リングP26を試験片としたため, 寸法や形状が適用対象外となる。

IRHDは, 材料の弾性率と硬さに相関関係があることに基づいて定荷重式の硬さ試験機を用いて測定される。下端が球面のプランジャを試験片表面に垂直に一定の押込み力で押し付けたときの押込み深さを, 換算表を用い換算して得

られる硬さであり、弾性率0の材料の硬さを0、弾性率無限大の材料の硬さを100とした硬さスケールを用いている。

そこで本試験では、材料試験機を用いて、圧子の押し込み深さと荷重を連続的に測定し、荷重-変位の関係から硬さの指標を求めることとし、荷重-変位曲線の傾きの値を「硬さ指数」と定義した。ここで、弾性率は規定された2点の歪みとそれに対応する応力について、応力の差を歪みの差で除した値であるので、硬さ指数を圧子の断面積で除し、試験片の長さ(=太さ、約3.5mm)を乗じた値が弾性率となる。

試験装置は、材料試験機(株)島津製作所、オートグラフAGS-5kNB)で、5kNロードセルに先端形状が長さ5mm、断面積 1mm^2 の円柱状をした圧子(針状圧子)を取り付け、支持台の上に試験片を水平に置き、針状圧子が試験片の最も高い円周部分に接するように位置を調整し、垂直方向に圧縮速度 $1\text{mm}/\text{min}$ の速度で針状圧子を押し込み、押し込み深さと荷重の関係を記録した。試験片1個につき3箇所を測定した。ここで、針状圧子は、JIS K 7206「プラスチック-熱可塑性プラスチック-ビカット軟化温度(VST)試験方法」に規定された針状圧子を使用した。浸漬前の試験片についても試験片4個を用いて、同様に測定した。

圧子の押し込み深さと荷重の関係を記録した荷重-変位曲線から次の方法で「硬さ指数」を求めた。IRHDのN法では、先端球の直径が2.5mmのプランジャを0.3Nで試験片表面に接触させ、更に5.4Nの押し込み力を追加して合計5.7Nの力を与えたときの押し込み深さの差を測定し、硬さに換算している。この方法での押し込み力を先端球の投影断面積で除して応力を計算すると、接触時0.06MPa、合計押し込み力荷重時1.16MPaとなる。一方、本試験では断面積 1mm^2 の圧子を用いているので、国際ゴム硬さ試験でのプランジャ押し込みに相当する荷重は0.06Nと1.16Nになる。圧子の押し込み深さと荷重の関係を記録した荷重-変位曲線に、ほぼこの荷重範囲で近似直線を引き、傾きを求め「硬さ指数(単位: N/mm)」とした。

(5) 外観の記録

質量および体積の測定を行った後の試験片について、卓上型カラーイメージスキャナ(セイコーエプソン(株)、カラーIOGT-F520)を用いて外観を記録した。このスキャナは、白色冷陰極蛍光ランプを光源とし、撮像素子に6ラインカラーCCDを用いたもので、センサ解像度が主走査3,200dpi、副走査6,400dpiのA4版フラットベッドタイプのスキャナである。試験片をスキャナの原稿台に置きスケールを並置して、同一の背景で、統一したスキャン条件を設定し、3,200dpiの読み取り解像度で $37\text{mm}\times 46.5\text{mm}$ の領域を読み込み、画像データをJPEG形式で保存した。浸漬前の試験片についても同様に外観を記録した。

2.6.3 金属材料試験

(1) 質量の測定

浸漬開始前の試験片は、キムタオルを用いて軽く拭き取り(鉛-錫合金めっき鋼板のみ)、水洗浄した後 105°C で2時間乾燥、20分放冷後の重量を測定した。また、浸漬終了後は試験液をガラス容器に回収し、試験片の表面に付着した余分な液体を取り除くため、少量の揮発性液体ですすいだ。揮発性液体としては、エタノール、酢酸エチル、ジクロロメタンの順に使用した。恒温乾燥器で乾燥後に質量を測定した。

(2) 試験液の金属分析

金属成分のうち鉄、鉛、亜鉛は食品分析法を参考に乾式灰化で、錫は硝酸による加圧酸分解で前処理を行い、誘導プラズマ(ICP)発光分光分析法により分析した。試験液約8gを白金るつぼに正確に計り取り、電熱器上で加熱し蒸発させ、さらに加熱し部分炭化させた後、電気マuffle炉を用いて 550°C で灰化させた。放冷後、20%塩酸5mLを加え、灰を溶解させ、ホットプレート上で加熱し蒸発乾固させた。白金るつぼの内容物に1%塩酸を加え加熱溶解させて、50mLメスフラスコにとった。白金るつぼの内容物を1%塩酸で加熱洗浄する操作を3回繰り返した。1%塩酸で50mLに定容して、鉄、鉛、亜鉛の測定用試料溶液とした。測定用試料溶液の濃度が濃い場合は、適宜1%塩酸で希釈した。

錫の測定用試料溶液は、試験液0.3gと硝酸5mLをテフロン製加圧酸分解容器に入れ 180°C 10時間で分解し、分解液を25mLに希釈して調製した。標準液は、和光純薬工業(株)の鉄標準液(Fe1000)、鉛標準液(Pb1000)、錫標準液(Sn1000)、亜鉛標準液(Zn1000)を用いて混合標準原液を調製した。混合標準原液を段階的に希釈し、測定用の混合標準液とした。ICPは、日本ジャーレルアッシュ(株)製のIRIS 1000を使用した。

(3) 試験液の有機酸分析

有機酸は、経済産業省告示第80号「軽油中のギ酸、酢酸、プロピオン酸の濃度の測定方法として経済産業大臣が定める方法」に準じて前処理を行い、イオンクロマトグラフ分析法により分析した。ただし、42日後の試験液については、粘度が高く液層の分離が悪かったため、以下のとおり試料液の前処理を変更した。すなわち、試験液2mLを10mLの遠沈管(スクリュウキャップ付、目盛付)にとり、水5mLを加え振とう機で10分間攪拌し、攪拌後、遠心分離機2000rpm、10分)で分離した。液層をメンブランフィルターで濾過したものを測定用試料溶液とした。標準液は、関東化学(株)のカルボン酸分析計用のギ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウムを希釈して調製した。イオンクロマトグラフは、日本ダイオネクス(株)のICS-2100

(分離カラムIonPac AS17-C, ガードカラムIonPac AG17-C)を用いた。

(4) 試験液の過酸化価測定

過酸化価は、酢酸-イソオクタン法を用いて測定した²⁾。

(5) 試験液の酸価測定

酸化は、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油-中和価試験方法」に基づいて測定した。

(6) 試験液の脂肪酸組成

脂肪酸組成は、2.6.1項のBDFの燃料性状分析に示した方法で脂肪酸メチルエステル組成を測定した。

3. 結果および考察

3.1 製造物

図3に示すように、食用なたね油(精製なたね油)、食用大豆油(精製大豆油)、食用パームオレインの3種類の植物油から、なたね油メチルエステル(RME)、大豆油メチルエステル(SME)、パーム油メチルエステル(PME)の3種類のBDFを製造した。

3.2 原料の異なるBDFの分析結果

表1~3に製造したBDFおよび廃食用油BDFの分析結果を示す。この結果より、要求品質(JIS K 2390)に対して特に廃食用油BDFの10%残油の残留炭素分(要求品質:0.3%以下)は規定を上回る傾向があり、何らかの対策が必要である。また流動点は、原料の種類で大きく異なり、特にPMEを含む燃料の寒冷地での直接使用は十分注意を要する必要がある。

セタン指数については、その算出に当たり推奨適用範囲があり、10%容量留出温度が171~259℃、50%容量留出温度が212~308℃となっている。しかし、図4に示すように、FAMEの場合は10%容量留出温度と50%容量留出温度の両方を越えてしまうため、推奨適用範囲外になることから、ここでは参考値として示した。



図3 製造したバイオディーゼル

表1 脂肪酸メチルエステル組成およびFAME含有量

脂肪酸\FAME	RME	SME	PME	廃食用油BDF
C14	0.06	0.08	1.04	0.17
C16	4.63	10.59	31.54	9.06
C18	1.98	4.24	3.34	3.16
C18:1	59.40	23.68	48.73	48.75
C18:2	21.22	53.13	14.22	30.40
C18:3	10.00	7.06	0.43	6.44
C20	0.66	0.36	0.33	0.52
C20:1	1.38	0.33	0.23	0.91
C22	0.36	0.39	0.06	0.36
C22:1	0.07	0.02	trace	0.07
C24	0.10	0.13	0.07	0.12
C24:1	0.15	—	—	0.03
Total	100.0	100.0	100.0	100.0
FAME含量*	94	96	97	94

※ 全成分に対するC14~C24:1の合計(面積%)

表2 JIS規格(JIS K 2390)における規定項目

項目	密度(15℃)	動粘度(40℃)	引火点	10%残油の残留炭素分
単位	g/cm ³	mm ² /s	℃	質量%
要求品質	0.860以上 0.900以下	0.35以上 5.00以下	120以上	0.3以下
RME	0.885	4.50	182	0.25
SME	0.886	4.10	182	0.50
PME	0.879	4.42	182	0.25
北海道BDF	0.885	4.54	178	0.37
京都BDF	0.886	4.71	176	0.41
久留米BDF	0.885	4.44	178	0.50

表 3 その他のJIS規格試験結果

項目 単位	流動点 ℃	セタン指数 ^{※1}	高位発熱量 J/g	低位発熱量 ^{※2} J/g
RME	-10.0	62.2	40,270	37,570
SME	-2.5	59.8	40,220	37,540
PME	+10.0	62.6	40,200	37,440
北海道BDF	-15.0以下	61.4	40,260	37,560
京都BDF	-15.0以下	60.6	40,160	37,510
久留米BDF	-2.5	61.2	40,220	37,520

※1 推奨適用範囲外のため参考値として算出

※2 石油製品の計算式を適用し、水素含有量を脂肪酸ME組成から推算し、水分を0とした。

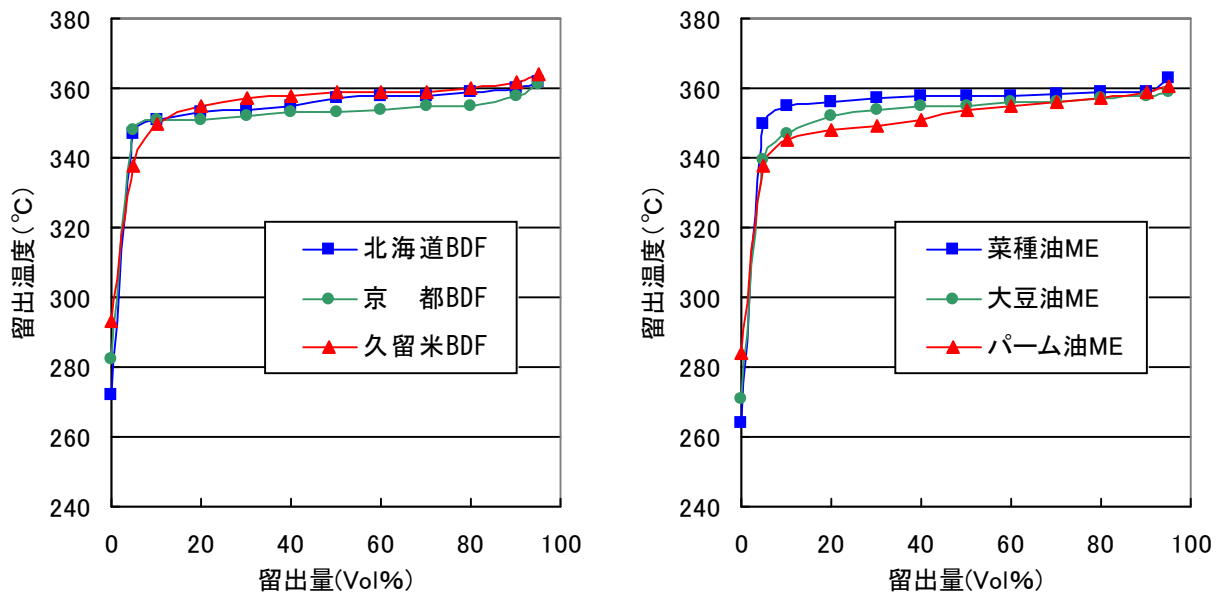


図 4 蒸留性状

3. 3 ゴム材料への影響

質量, 体積, 寸法 (太さ, 外径, 内径), 引張強さ, 伸び, 硬さ (硬さ指数) の測定値をそれぞれ表 4, 5 に示す。

この結果をもとに, 質量, 体積, 引張強さ, 伸び, 硬さに関して, ゴム材料毎に保持率 (浸漬後の浸漬前に対する比率) に対する浸漬時間の影響を, 試験用液体毎にまとめた (図 5 ~ 7)。浸漬試験 (42日間) 終了後の試験用液体を図 8 に, 試験片の外観についてRMEを例として図 9 に示す。

これらの結果から, 9種類の試験用液体のゴム材料への影響を概観すると, 表 5 に示すように浸漬後に測定した5つの特性値 (質量, 体積, 引張強さ, 伸び, 硬さ) の保持率が, 42日までの試験期間中に20%を超えた特性値の数として, フッ素ゴム(FKM)はほとんど変化しないのに対し, ニトリルゴム(NBR)は変化が激しいことが明らかになった。また, 脂肪酸メチルエステルではリノール酸メチル(C18:2)

の影響が大きく, 構成脂肪酸のリノール酸の割合が大きな大豆油由来のBDFが他のBDFに比べてゴムへの影響が大きいことが示唆された。

3. 4 金属材料への影響

燃料性状の異なるBDF数種類に対して, 燃料性状の違いが燃料タンク部材の腐食・劣化に及ぼす影響を分析した。廃食用油BDF, 4種類の脂肪酸メチルエステルについて, 2種類のめっき材に対する影響 (腐食性) を調べた。

めっき材をカップ状に成形した試験片に試験液を入れ, 80°Cの恒温乾燥機で42日間 (約1,000時間) 保管した。試験片の試験前後の外観を図10, 11, 質量の変化率を図12, 試験液の試験前後の外観を図13, 試験液中金属 (鉄, 鉛, 錫, 亜鉛) 濃度を図14~17, 過氧化物価を図18, 酸価を図19, 有機酸 (ギ酸, 酢酸, プロピオン酸) 含有量を図20~22, 脂肪酸組成の変化を表 6 ~ 8 に示した。目視の結果から, 鉛-錫合金めっき鋼板 (ターンシート) と, 亜鉛め

表4 試験用液体にゴム材料を浸漬した後の試験結果 (1/2)

試験項目		質量 (g)			体積 (cm ³)			太さ (mm)			外径 (mm)			内径 (mm)		
試験用液体	浸漬時間 (日)	ゴム材料			ゴム材料			ゴム材料			ゴム材料			ゴム材料		
		NBR	FKM	FVMQ	NBR	FKM	FVMQ	NBR	FKM	FVMQ	NBR	FKM	FVMQ	NBR	FKM	FVMQ
	0	1.164	1.627	1.250	0.891	0.883	0.885	3.47	3.44	3.44	32.61	32.70	32.37	25.67	25.81	25.49
RME	3	1.298	1.629	1.301	1.052	0.897	0.942	3.65	3.43	3.50	34.36	32.82	33.01	27.06	25.95	26.02
	10	1.310	1.656	1.299	1.063	0.917	0.942	3.66	3.44	3.49	34.45	32.89	32.99	27.13	26.00	26.00
	21	1.332	1.645	1.299	<u>1.093</u>	0.910	0.941	3.67	3.47	3.48	34.74	32.87	32.88	27.40	25.93	25.93
	42	1.367	1.656	1.303	<u>1.135</u>	0.917	0.939	3.76	3.46	3.50	35.31	32.94	32.95	27.80	26.01	25.95
SME	3	1.303	1.651	1.292	1.058	0.908	0.936	3.65	3.44	3.50	34.43	32.84	33.02	27.12	25.95	26.02
	10	1.324	1.629	1.298	<u>1.079</u>	0.902	0.940	3.66	3.44	3.49	34.58	32.85	32.96	27.25	25.96	25.98
	21	1.361	1.655	1.287	<u>1.126</u>	0.915	0.931	3.71	3.46	3.50	35.09	32.86	32.97	27.66	25.94	25.97
	42	<u>1.399</u>	1.638	1.294	<u>1.165</u>	0.907	0.936	3.77	3.47	3.49	35.52	32.98	32.98	27.98	26.04	26.00
PME	3	1.279	1.634	1.307	1.034	0.899	0.947	3.63	3.45	3.50	34.26	32.80	33.06	27.00	25.90	26.07
	10	1.293	1.635	1.290	1.045	0.903	0.935	3.61	3.48	3.50	34.27	32.87	32.99	27.04	25.91	25.99
	21	1.301	1.642	1.293	1.059	0.908	0.937	3.66	3.47	3.49	34.43	32.91	32.99	27.11	25.96	26.01
	42	1.328	1.643	1.295	<u>1.093</u>	0.908	0.938	3.71	3.46	3.51	34.85	32.89	33.01	27.42	25.97	25.99
WME	3	1.300	1.632	1.297	1.053	0.897	0.938	3.65	3.46	3.49	34.40	32.81	33.05	27.11	25.89	26.07
	10	1.302	1.657	1.298	1.056	0.916	0.940	3.66	3.48	3.49	34.41	32.91	33.00	27.09	25.95	26.02
	21	1.330	1.637	1.299	<u>1.084</u>	0.905	0.940	3.68	3.48	3.50	34.60	32.90	32.98	27.24	25.95	25.99
	42	1.350	1.665	1.298	<u>1.111</u>	0.921	0.939	3.70	3.47	3.51	34.89	32.91	32.95	27.49	25.97	25.94
C16	3	1.274	1.632	1.305	1.012	0.900	0.945	3.62	3.45	3.50	33.97	32.82	33.17	26.73	25.91	26.17
	10	1.265	1.656	1.319	1.006	0.918	0.955	3.61	3.45	3.52	33.98	32.89	33.03	26.76	25.99	25.99
	21	1.269	1.657	1.307	1.010	0.917	0.946	3.61	3.48	3.50	34.05	32.91	33.11	26.82	25.96	26.10
	42	1.281	1.644	1.298	1.026	0.910	0.940	3.65	3.48	3.53	34.10	32.95	33.08	26.81	26.00	26.03
C18:1	3	1.282	1.627	1.289	1.037	0.894	0.935	3.62	3.47	3.48	34.25	32.81	33.07	27.01	25.87	26.10
	10	1.297	1.656	1.286	1.052	0.917	0.933	3.65	3.45	3.50	34.37	32.90	32.99	27.07	25.99	25.99
	21	1.325	1.641	1.296	<u>1.086</u>	0.909	0.940	3.68	3.48	3.47	34.72	32.94	32.94	27.35	25.98	25.99
	42	1.359	1.663	1.302	<u>1.124</u>	0.920	0.943	3.74	3.46	3.51	35.03	32.91	33.03	27.55	26.00	26.01
C18:2	3	1.315	1.636	1.299	<u>1.070</u>	0.899	0.940	3.66	3.45	3.51	34.53	32.82	33.02	27.22	25.92	26.01
	10	1.315	1.655	1.307	<u>1.072</u>	0.916	0.947	3.66	3.45	3.49	34.61	32.89	32.96	27.29	25.98	25.97
	21	1.381	1.657	1.305	<u>1.142</u>	0.917	0.945	3.72	3.46	3.50	35.09	32.94	32.99	27.65	26.01	25.98
	42	1.393	1.649	1.298	<u>1.164</u>	0.912	0.939	3.78	3.47	3.50	35.43	32.90	33.02	27.87	25.97	26.03
C18:3	3	1.340	1.660	1.304	<u>1.098</u>	0.913	0.943	3.69	3.44	3.50	34.79	32.82	33.08	27.42	25.93	26.08
	10	1.363	1.664	1.302	<u>1.122</u>	0.921	0.942	3.70	3.45	3.48	35.05	32.91	32.94	27.65	26.00	25.98
	21	<u>1.443</u>	1.660	1.304	<u>1.215</u>	0.919	0.943	3.81	3.48	3.47	35.88	32.91	32.93	28.26	25.94	25.99
	42	<u>1.431</u>	1.647	1.304	<u>1.208</u>	0.911	0.943	3.79	3.46	3.50	35.77	32.95	32.98	28.18	26.04	25.98
軽油	3	1.221	1.632	1.281	0.964	0.894	0.927	3.54	3.44	3.47	33.43	32.74	32.98	26.35	25.87	26.04
	10	1.216	1.648	1.285	0.960	0.906	0.931	3.55	3.46	3.49	33.52	32.79	32.95	26.42	25.88	25.97
	21	1.221	1.635	1.288	0.964	0.899	0.933	3.56	3.46	3.50	33.46	32.76	32.94	26.35	25.85	25.95
	42	1.220	1.631	1.281	0.962	0.896	0.927	3.55	3.47	3.48	33.39	32.79	32.96	26.29	25.84	26.00

※下線部は、保持率が20%を超えた特性値 (質量, 体積, 引張強さ, 伸び, 硬さ)

表5 試験用液体にゴム材料を浸漬した後の試験結果(2/2)

試験項目		引張強さ(MPa)			伸び(%)			硬さ指数(N/mm)			特性値(質量, 体積, 引張強さ, 伸び, 硬さ)の保持率が20%を超えた項目数			
試験用液体	浸漬時間(日)	ゴム材料			ゴム材料			ゴム材料			ゴム材料			合計
		NBR	FKM	FVMQ	NBR	FKM	FVMQ	NBR	FKM	FVMQ	NBR	FKM	FVMQ	
	0	16.89	13.86	8.38	246	261	358	25.62	7.68	4.39				
RME	3	15.15	11.82	8.06	199	271	371	<u>8.81</u>	7.22	3.56	1	0	0	1
	10	15.16	12.49	8.27	<u>196</u>	284	374	<u>8.53</u>	6.78	3.56	2	0	0	2
	21	15.73	12.18	8.24	<u>196</u>	279	380	<u>8.27</u>	6.79	3.59	3	0	0	3
	42	15.85	11.90	8.18	<u>191</u>	273	374	<u>7.41</u>	6.82	<u>3.36</u>	3	0	1	4
SME	3	15.81	11.84	7.44	220	281	357	<u>8.47</u>	7.16	<u>3.33</u>	1	0	1	2
	10	15.92	12.18	8.19	210	278	379	<u>8.89</u>	6.70	3.53	2	0	0	2
	21	16.51	12.24	8.25	208	276	381	<u>7.28</u>	6.79	3.54	2	0	0	2
	42	15.70	11.89	7.96	<u>188</u>	268	371	<u>7.24</u>	6.83	<u>3.42</u>	4	0	1	5
PME	3	15.58	11.57	7.89	218	272	377	<u>8.83</u>	7.04	<u>3.45</u>	1	0	1	2
	10	16.17	12.39	8.21	205	274	374	<u>9.39</u>	6.60	<u>3.45</u>	1	0	1	2
	21	16.68	12.29	7.88	<u>196</u>	272	373	<u>10.26</u>	6.80	3.51	2	0	0	2
	42	16.17	11.83	7.99	<u>179</u>	263	375	<u>9.77</u>	6.87	<u>3.47</u>	3	0	1	4
WME	3	15.68	11.58	8.06	218	267	373	<u>8.73</u>	6.98	3.52	1	0	0	1
	10	15.87	12.57	8.29	206	276	364	<u>8.30</u>	6.57	<u>3.47</u>	1	0	1	2
	21	16.00	11.86	7.87	201	264	371	<u>8.60</u>	6.74	3.54	2	0	0	2
	42	15.61	11.53	7.76	190	257	376	<u>7.81</u>	6.73	<u>3.42</u>	3	0	1	4
C16	3	16.71	12.06	7.70	224	269	372	<u>10.66</u>	6.92	3.59	1	0	0	1
	10	16.38	12.70	8.34	<u>187</u>	275	371	<u>12.30</u>	6.84	3.65	2	0	0	2
	21	17.07	12.48	8.14	<u>174</u>	276	362	<u>14.40</u>	6.57	3.66	2	0	0	2
	42	16.35	12.13	8.00	<u>159</u>	259	366	<u>14.18</u>	6.75	3.56	2	0	0	2
C18:1	3	15.93	11.70	8.04	222	268	375	<u>9.42</u>	6.91	<u>3.46</u>	1	0	1	2
	10	15.97	12.10	8.10	199	268	375	<u>9.78</u>	6.67	<u>3.34</u>	1	0	1	2
	21	16.21	12.55	7.90	<u>196</u>	278	367	<u>8.43</u>	6.62	<u>3.44</u>	3	0	1	4
	42	16.07	11.66	7.49	<u>188</u>	259	359	<u>8.75</u>	6.60	<u>3.42</u>	3	0	1	4
C18:2	3	15.38	11.86	7.84	216	276	373	<u>7.69</u>	6.68	<u>3.48</u>	2	0	1	3
	10	15.39	12.28	7.74	209	281	360	<u>7.84</u>	6.66	<u>3.45</u>	2	0	1	3
	21	15.61	12.25	7.23	201	277	346	<u>6.88</u>	6.65	<u>3.32</u>	2	0	1	3
	42	14.80	11.80	7.57	<u>185</u>	267	359	<u>6.84</u>	6.75	<u>3.36</u>	3	0	1	4
C18:3	3	14.94	11.70	7.70	<u>195</u>	271	373	<u>7.64</u>	6.68	3.60	3	0	0	3
	10	14.73	12.08	7.72	<u>192</u>	272	362	<u>7.14</u>	6.70	<u>3.39</u>	3	0	1	4
	21	14.21	12.30	7.96	<u>184</u>	274	374	<u>6.24</u>	6.57	<u>3.32</u>	4	0	1	5
	42	14.33	11.48	<u>6.70</u>	<u>187</u>	260	332	<u>5.64</u>	6.68	<u>3.27</u>	4	0	2	6
軽油	3	16.16	12.07	8.13	206	270	355	<u>13.43</u>	7.04	3.77	1	0	0	1
	10	16.60	11.68	8.41	<u>179</u>	262	352	<u>15.55</u>	7.36	3.81	2	0	0	2
	21	17.38	12.40	8.42	<u>172</u>	267	362	<u>14.83</u>	7.04	3.86	2	0	0	2
	42	16.96	12.10	8.42	<u>156</u>	259	360	<u>19.43</u>	7.21	3.67	2	0	0	2

※下線部は、保持率が20%を超えた特性値(質量, 体積, 引張強さ, 伸び, 硬さ)

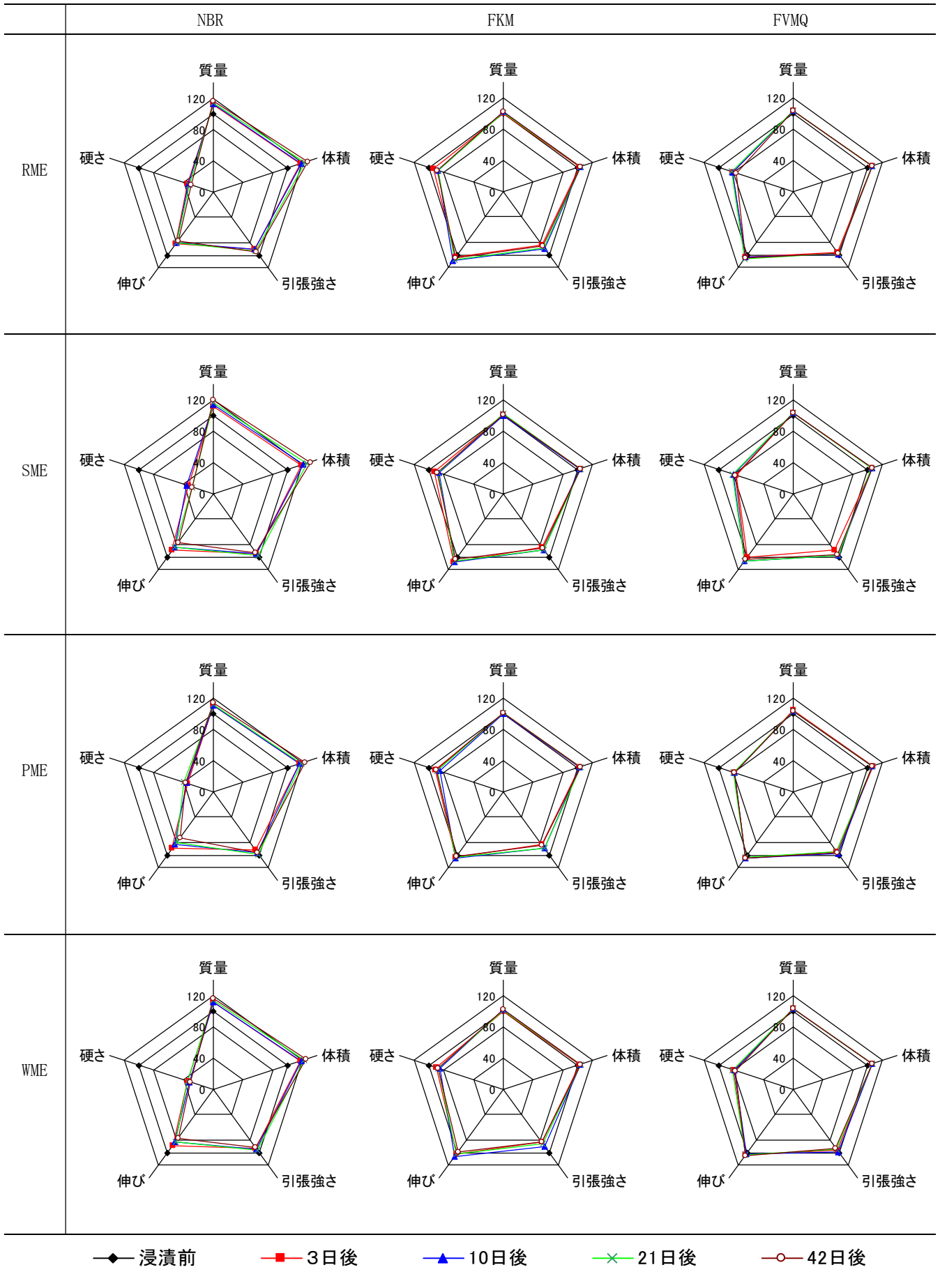


図5 浸漬前を100とした時の各特性値の保持率 (1 / 3)

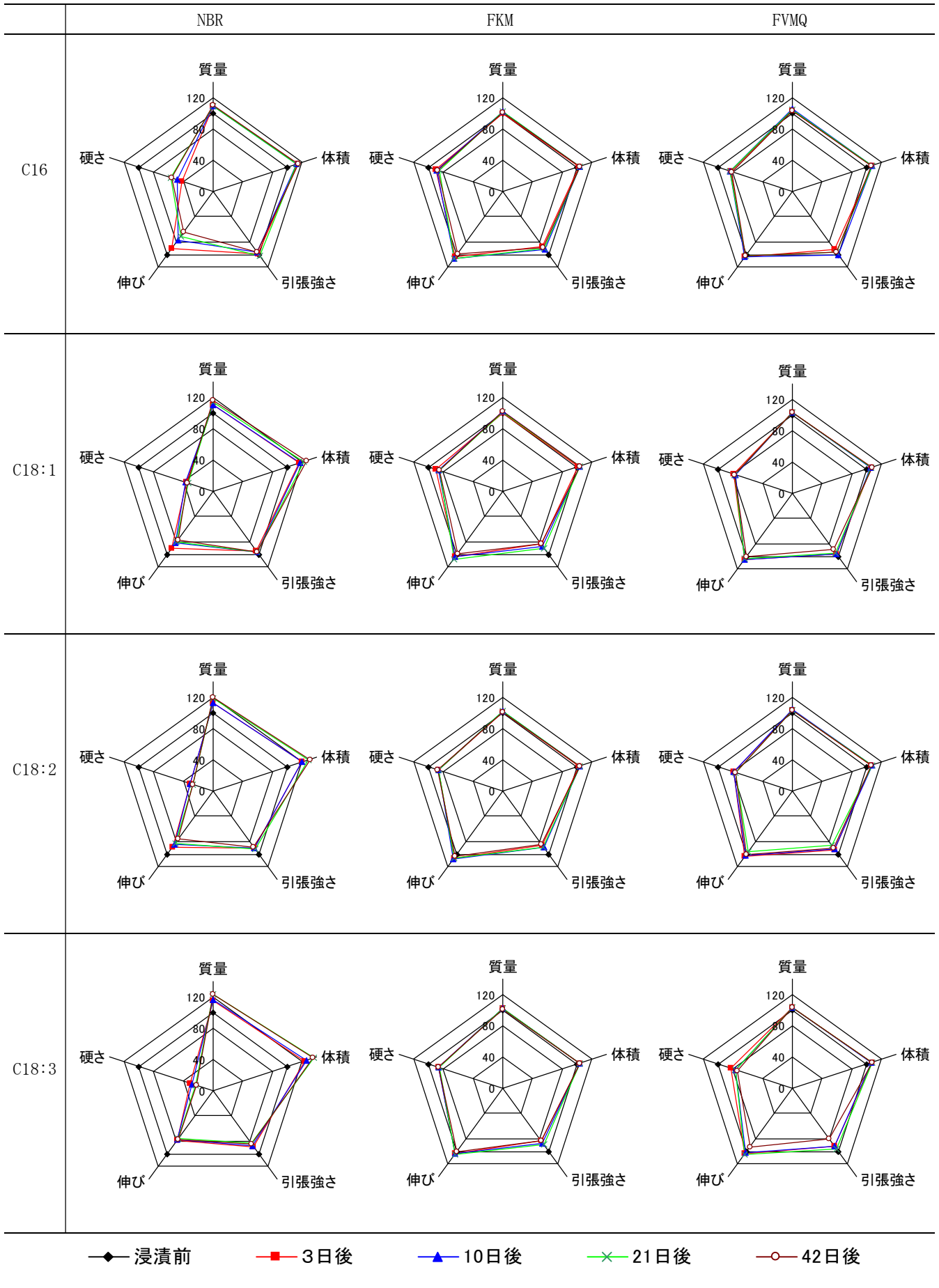


図6 浸漬前を100とした時の各特性値の保持率 (2 / 3)

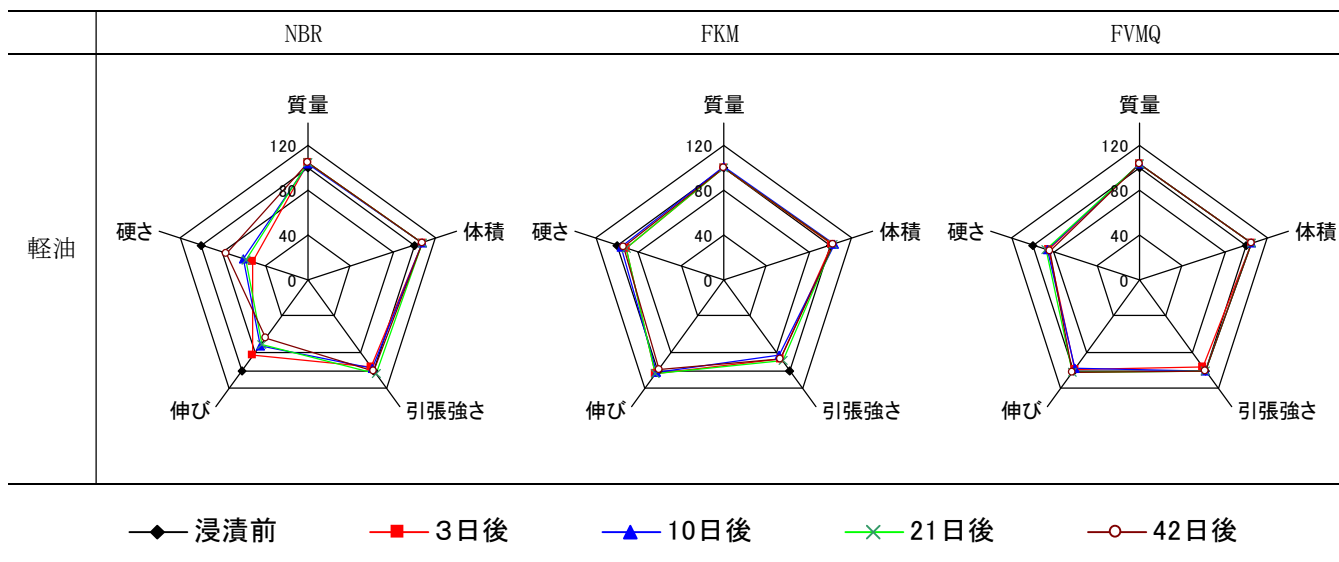


図7 浸漬前を100とした時の各特性値の保持率 (3 / 3)



ゴム材料 : NBR



ゴム材料 : FKM



ゴム材料 : FVMQ

(左から RME, SME, PME, WME, 軽油, C16, C18:1, C18:2, C18:3)

図8 浸漬試験 (42日間) 終了後の試験用液体

き鋼板（ボンデ鋼板）のいずれのめっき材も腐食することが確認された。

腐食を受けなかった試験液は、パルミチン酸メチル(C16)の一種のみであった。

めっき材の腐食に伴い、めっき成分（金属成分）は廃食用油BDFおよび脂肪酸メチルエステルの液中に溶出し、溶液の酸価および有機酸含有量も上昇した。過氧化物価は溶液の種類、めっきの種類により試験前後で傾向が異なった。

成分組成の観点から見ると、パルミチン酸メチル(C16)は腐食にほとんど影響しないことがわかったが、それ以外の脂肪酸メチルエステルではいずれも腐食を発生した。この結果から不飽和状態が腐食に起因していると考えられるが、C16以外の脂肪酸メチルエステルの組成は55~72%であり、主成分としての含有量が不十分であることから、不飽和数と腐食との関係は不明である。

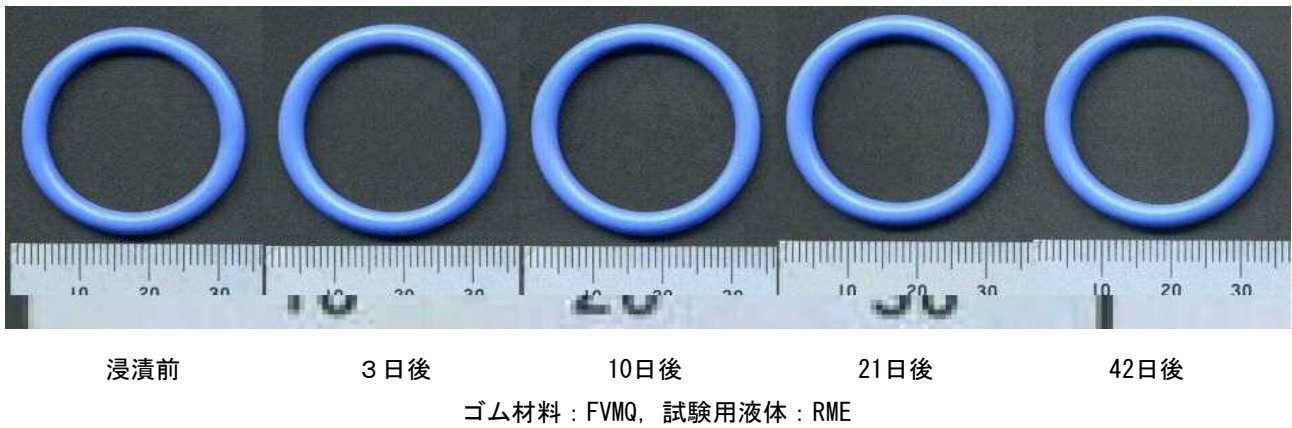
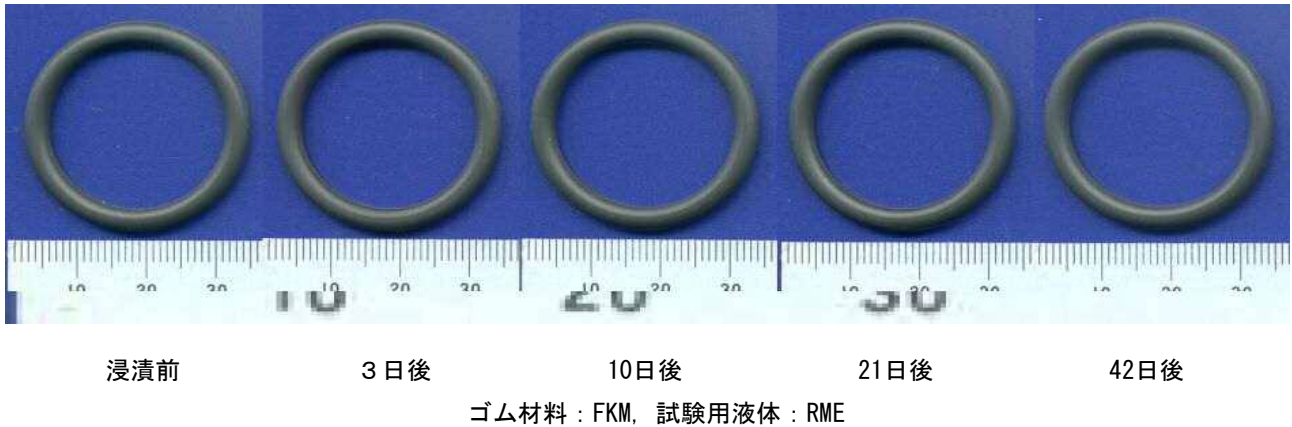
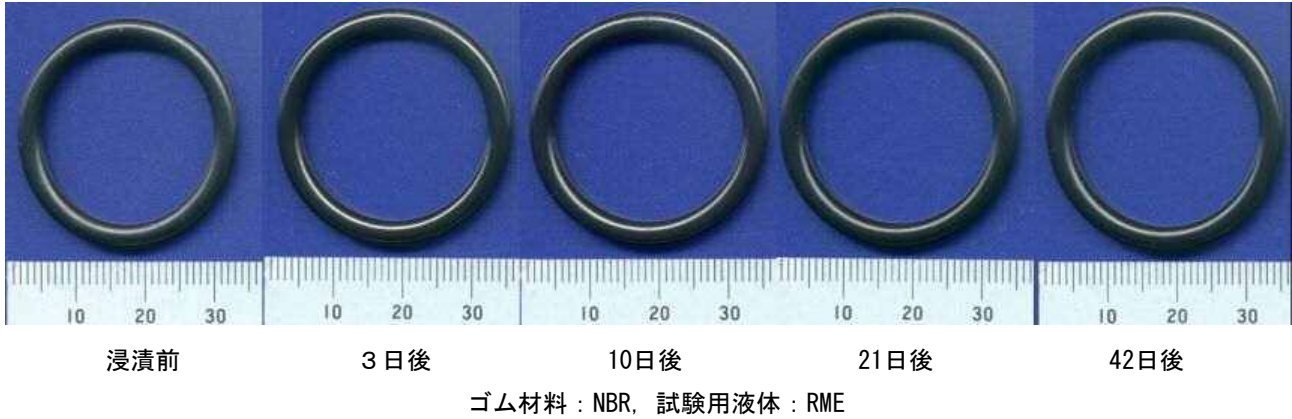
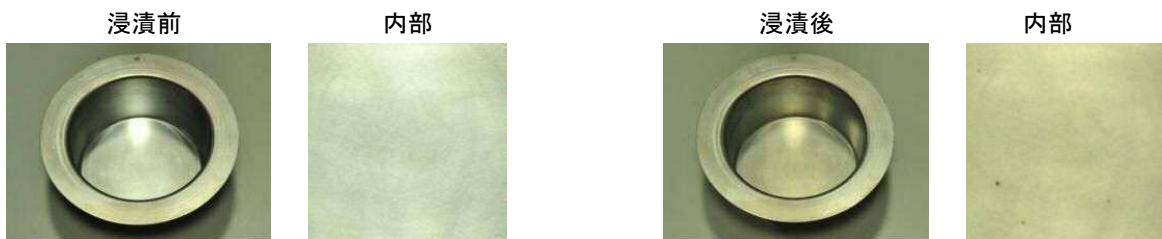


図9 各種ゴムの外観の例

【廃食用油BDF】



【パルミチン酸メチル(C16)】



【オレイン酸メチル(C18:1)】



【リノール酸メチル(C18:2)】

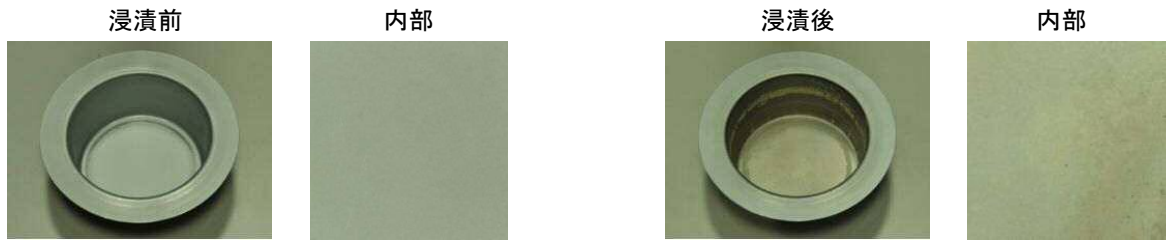


【リノレン酸メチル(C18:3)】



図10 鉛一錫合金めっき鋼板に対する各種試験液の影響

【廃食用油BDF】



【パルミチン酸メチル(C16)】



【オレイン酸メチル(C18:1)】



【リノール酸メチル(C18:2)】



【リノレン酸メチル(C18:3)】



図11 電気亜鉛めっき鋼板に対する各種試験液の影響

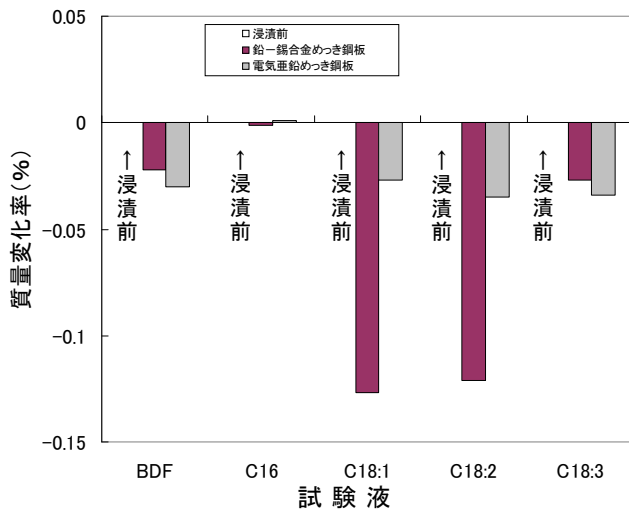


図12 試験前後の質量の変化率

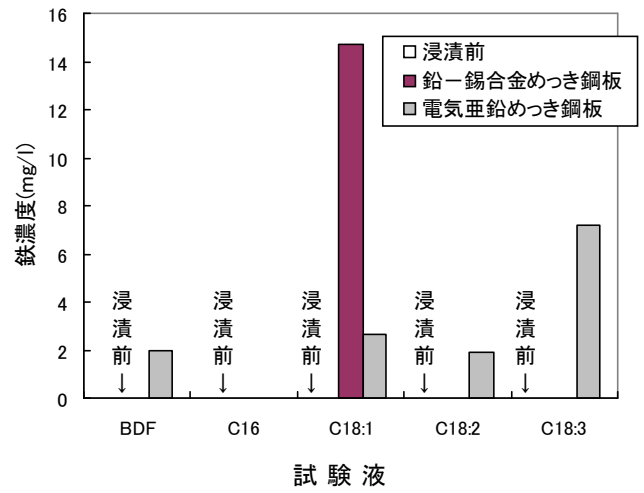


図14 試験前後の試験液中鉄濃度の変化



浸漬前



鉛-錫合金めっき鋼板 (ターンシート) 浸漬後



電気亜鉛めっき鋼板 (ボンデ鋼板) 浸漬後
 左から BDF, C16, C18:1, C18:2, C18:3

図13 試験前後の試験液の外観

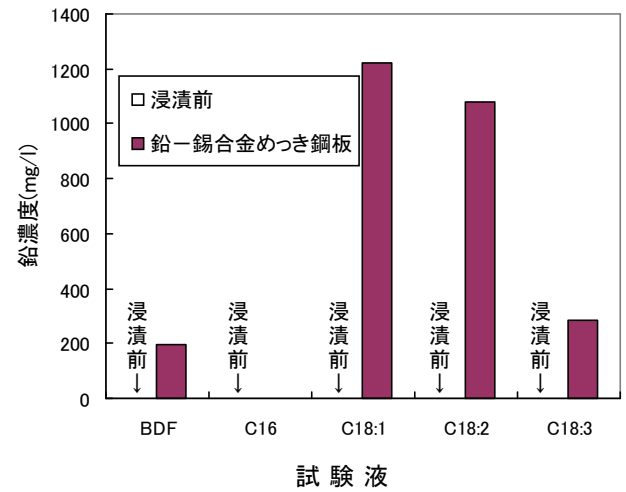


図15 試験前後の試験液中鉛濃度の変化

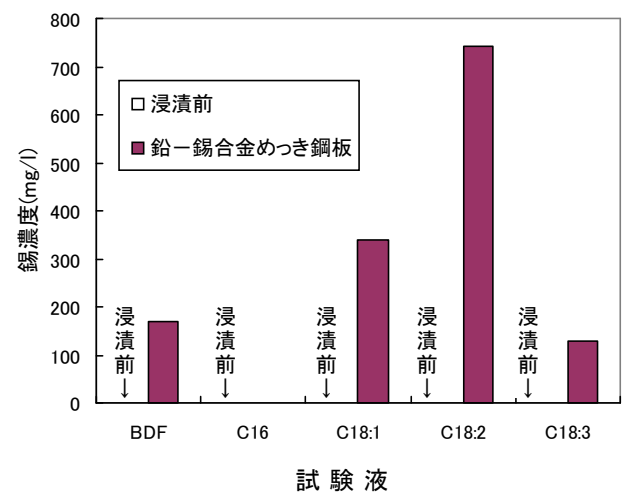


図16 試験前後の試験液中錫濃度の変化

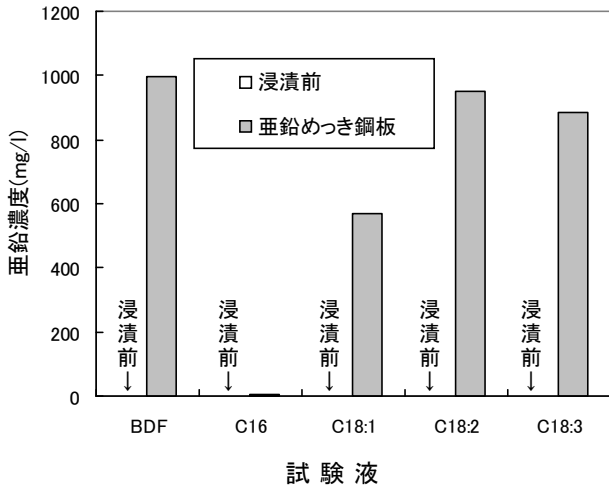


図17 試験前後の試験液中亜鉛濃度の変化

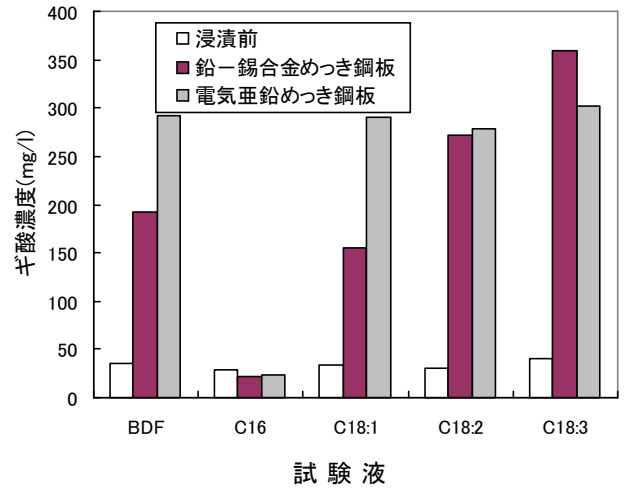


図20 試験前後の試験液中ギ酸濃度の変化

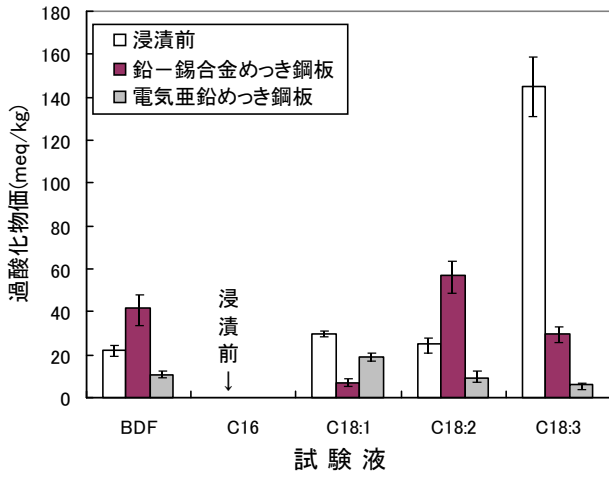


図18 試験前後の過酸化物質

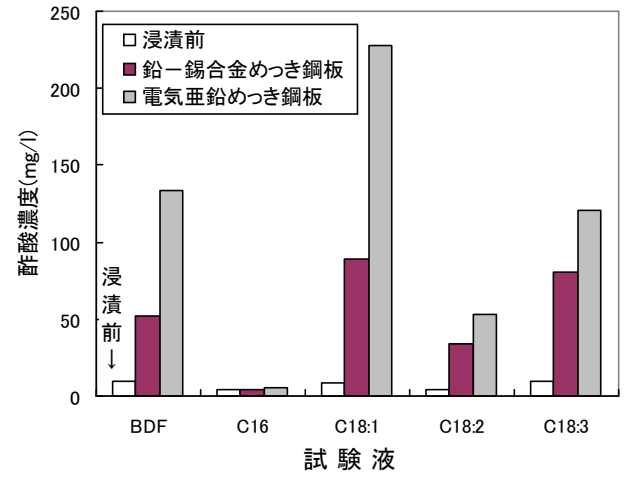


図21 試験前後の試験液中酢酸濃度の変化

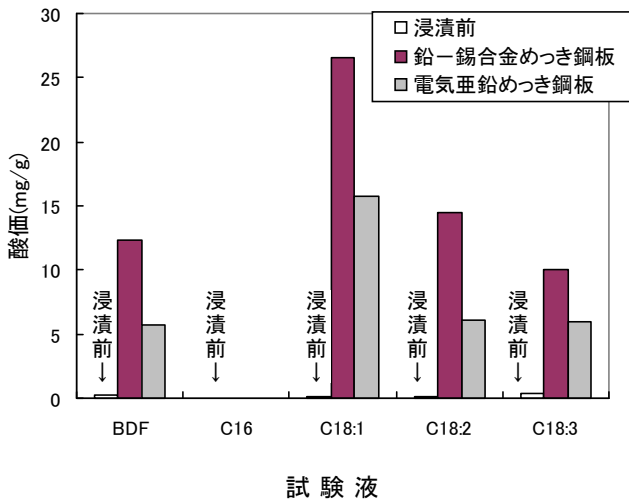


図19 試験前後の酸価

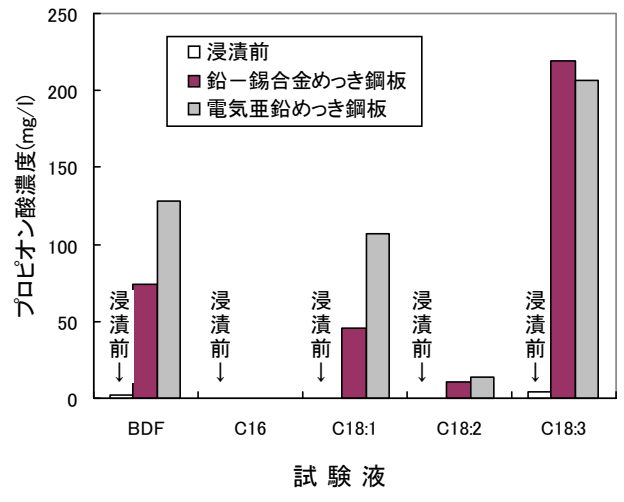


図22 試験前後の試験液中プロピオン酸濃度の変化

表6 浸漬前の脂肪酸メチルエステル (FAME) 組成

	WME	C16	C18:1	C18:2	C18:3
C14	0.22	—	1.76	0.09	—
C16	10.16	98.95	4.17	7.11	4.41
C18	3.05	—	1.29	2.64	2.97
C18:1	48.51	—	71.26	15.83	18.02
C18:2	27.92	—	5.69	71.62	16.61
C18:3	6.36	—	0.67	0.61	55.62
C20	0.51	—	—	—	0.19
C20:1	0.91	—	0.52	—	0.20
C22	0.38	—	—	—	0.09
C22:1	0.08	—	—	—	—
C24	0.15	—	—	—	—
C24:1	0.18	—	—	—	—
Total	98.4	98.9	85.4	97.9	98.1

※ 全成分に対するC14~C24:1の合計 (面積%)

表7 浸漬後のFAME組成 (鉛-錫合金めっき鋼板)

	WME	C16	C18:1	C18:2	C18:3
C14	0.31	—	2.91	0.23	—
C16	14.94	99.09	6.79	16.34	9.64
C18	4.51	—	2.19	6.10	6.53
C18 :1	54.86	—	43.22	26.86	33.66
C18 :2	6.60	—	—	27.33	14.47
C18 :3	—	—	—	0.18	22.84
C20	0.75	—	0.42	—	—
C20 :1	1.00	—	—	—	—
C22	1.80	—	9.43	0.82	0.21
C22 :1	3.78	—	5.05	4.62	1.76
C24	—	—	—	—	—
C24 :1	—	—	—	—	—
Total	88.6	99.1	70.0	82.5	89.1

※ 全成分に対するC14~C24:1の合計 (面積%)

4. 結 言

原料の異なるBDFを分析し、また燃料性状の違いがエンジン部材 (ゴム材料および金属材料) に及ぼす影響を調べた結果、バイオマス燃料の普及阻害要因に関するいくつかの知見が得られた。

その中で、ゴム材料に関してはニトリルゴム (NBR) およびフロロシリコーンゴム (FVMQ) 系はエンジン部材として好ましくない部材であるが、フッ素ゴム (FKM) の素材はBDF燃

表8 浸漬後のFAME組成 (亜鉛めっき鋼板)

	WME	C16	C18:1	C18:2	C18:3
C14	0.31	—	2.89	0.20	—
C16	14.69	98.61	6.75	14.79	8.80
C18	4.50	—	2.11	5.47	5.94
C18:1	57.65	—	52.01	26.31	31.69
C18:2	9.69	—	—	38.12	15.81
C18:3	0.84	—	—	—	28.78
C20	0.73	—	0.69	—	—
C20:1	1.04	—	—	—	—
C22	0.47	—	4.49	0.56	0.29
C22:1	1.11	—	1.28	2.31	0.40
C24	0.21	—	—	—	—
C24:1	1.61	—	—	—	—
Total	92.8	98.6	70.2	87.8	91.7

※ 全成分に対するC14~C24:1の合計 (面積%)

料に対して耐性があり、有用な素材であることが確認された。

また、金属材料として燃料タンクによく用いられるめっき材のうち、酸による腐食が起りやすいとされている鉛-錫合金めっき鋼板 (ターンシート)、および家電製品等にも幅広く使用されている表面処理鋼板である電気亜鉛めっき鋼板 (新日本製鐵(株)製ボンデ鋼板) については、やはり腐食がはげしく、BDFのエンジン部材としては好ましくないことが確認された。飽和脂肪酸のパルミチン酸メチルに対してのみ耐性を示したことから、脂肪酸の不飽和数と腐食との関係は不明であるが、不飽和状態が腐食に起因することが示唆された。

本研究においてBDFの燃料性状等を調査したが、今後廃食用油BDFを普及させるには一定の燃料の品質を確保することが重要であり、また、適合車種の普及、税制面の支援措置なども必要になってくると考える。

なお、本研究は平成20~23年度の(独)交通安全環境研究所の委託事業として実施した。

参 考 文 献

- 1) (社) 日本油化学会: “日本油化学会制定 基準油脂分析試験法”, 1-2 (2003)
- 2) 松村正利, サンケイフェューエルズ(株): 図解 “バイオディーゼル最前線”, 工業調査会(2005)p. 128-166