

# バイオ燃料の実用性評価技術

バイオ燃料とは植物由来の新燃料であり、トウモロコシなどの発酵によって得られるバイオエタノールや、廃植物油やパーム油などの油脂の改質によってえられるバイオディーゼル燃料の総称である。これらのバイオ燃料は、原理的には環境中のCO<sub>2</sub>総量を増やさない(カーボンニュートラルである)ことから、温暖化対策に有効とされており、ガソリンや軽油などの化石燃料を代替する新燃料として普及が進められている\*1)。

一方で、品質規格を満たさないバイオ燃料を、自動車を表とする輸送機の燃料に使用すると、金属腐食やゴムや樹脂の膨潤など、種々の不具合を引き起こすことも指摘されている\*2\*3)。

当社ではJISに規定されたバイオ燃料の品質評価や、実使用環境を考慮した腐食性や排ガス性状の評価に取り組んでいる。本稿では、バイオディーゼル燃料を用いて腐食性などの実用性を評価した結果を紹介する。



技術本部  
応用化学事業部  
技術部  
井上 聡則

## G-1 バイオ燃料の品質規格

バイオ燃料の規格として、第1表にバイオディーゼル燃料の品質規格項目(JIS K 2390)を示す。正しくは、この規格は脂肪酸メチルエステル(FAME: Fatty Acid Methyl Ester\*)に対する規格であり、軽油に対して質量分率5%以下まで混合できるFAMEの品質として規格化されている。

FAMEの品質規格は、自動車部材の劣化や排ガス性状低下などへの影響を考慮して定められており、この規格を満たさないFAMEを用いた場合には、第2表の不具合が生じることが知られている\*2)\*3)。

つまり、軽油は飽和脂肪族炭化水素のみから成

り、化学的反応性が低いが、FAMEは一般に不飽和結合を含む脂肪酸のメチルエステルであるため、酸化やエステル分解による酸の生成など、軽油よりも反応性に富んでおり、品質安定性に乏しい。

また、その製造および精製過程における管理が不適切な場合には、水やメタノール、アルカリなどの不純物が混入したり、燃料として好ましくない高粘度のグリセリン類が残留するなど、必要な品質を確保できない可能性もある。

以上のように、FAMEは原料や製造状況によって品質が変化し、種々の不具合を引き起こす可能性があるため、品質管理に十分な配慮が必要である。

第1表 FAMEの品質規格項目(JIS K 2390)

密度(15℃)、動粘度(40℃)、引火点 エステル分、リノレン酸メチル モノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライド 遊離グリセリン、全グリセリン 低温性能、セタン価、10%残油の残留炭素分 水分、メタノール、硫酸灰分、固形不純物 酸価、よう素価、酸化安定性、銅板腐食(50℃、3h) 金属(Na+K)、金属(Ca+Mg)、りん、硫黄分
--

第2表 FAMEに関する代表的な不具合現象

不具合現象	代表的な関連規格項目(例)
金属腐食、ゴム、樹脂の劣化	水分、酸価、メタノール、酸化安定性、エステル分
析出物の生成	グリセリド類、酸価、リノレン酸メチル
燃料自身の品質低下	よう素価、リノレン酸メチル、酸化安定性
低温流動性	低温性能(流動点、目詰まり点、曇り点)、グリセリド類
排ガス性状の悪化	残留炭素、グリセリド類、硫黄分

## G-2 FAMEの不具合現象に関する測定事例

FAMEの不具合現象に関する測定事例として、FAME品質が金属の腐食性や排ガス性状へ及ぼす影響を調べた結果を以下に記す。

### 2-1 測定事例 FAME品質が金属の腐食性に及ぼす影響

FAME品質と金属腐食性の関係を加速条件で調べるために、第3表に示す組成のFAMEを、軽油で希釈せずに浸漬試験に供した。試験に供したFAMEは、使用済み天ぷら油から製造されたFAMEであり、すべての規格項目を満たしていた。

腐食試験の金属材料として、炭素鋼(SS400)、ステンレス(SUS304)、アルミニウム合金(A6061)、純銅の板状試験片(20mm角×2mm厚み)を用いた。これらの試験片と600mLのFAMEをガラス製密閉容器(第1図)に入れ、空気雰囲気、80℃、常圧の条件で、浸漬試験を行った。

浸漬10日後の試験片の外観比較を行った結果、写真1の“FAMEのみ”に示すように、試験前から外観の変化が認められなかった。この結果は、品質規格に適合したFAMEを使用したためと判断された。

次いで、FAMEの代表的な腐食原因物質と言われ

### 参考文献

\*1) 環境省エコ燃料利用推進会議「輸送用エコ燃料の普及拡大について(平成18年5月)」

\*2) 坂志朗: バイオディーゼルのすべて, (2006), p.183, 株式会社アイピーシー

\*3) Bessee, G.B. et al.: SAE Technical Paper Series (1997), No.971690,

※一般的にはBDF(Bio Diesel Fuel)と言われているが、BDFは登録商標である。

第3表 腐食試験に用いたFAMEの性状

項目	単位	測定値	品質規格 (JIS K 2390)	試験方法
密度 (15℃)	g/cm <sup>3</sup>	0.887	0.860以上 0.900以下	JIS K 2249.5
動粘度 (40℃)	mm <sup>2</sup> /s	4.73	3.50以上 5.00以下	JIS K 2283
引火点	℃	178	120以上	JIS K 2265-3
目詰まり点	℃	-8	-5以下(*)	JIS K 2288
硫黄分	質量分率%	< 0.0003	0.0010以下	JIS K 2541-2
10%残油の残留炭素分	質量分率%	0.28	0.3以下	JIS K 2270
水分	mg/kg	460	500以下	EN 12937
酸価	mgKOH/g	0.15	0.50以下	JIS K 0070
メタノール	質量分率%	0.01	0.20以下	EN 14110
モノグリセライド	質量分率%	0.48	0.80以下	EN 14105
ジグリセライド	質量分率%	0.17	0.20以下	EN 14105
トリグリセライド	質量分率%	0.03	0.20以下	EN 14105
遊離グリセリン	質量分率%	< 0.02	0.02以下	EN 14105
全グリセリン	質量分率%	< 0.25	0.25以下	EN 14105
よう素価	gl/100g	116	120以下	JIS K 0070
金属(Na+K)	mg/kg	< 1	5.0以下	EN 14108
金属(Ca+Mg)	mg/kg	< 1	5.0以下	EN 14538
りん	mg/kg	< 1	10.0以下	EN 14107
固形不純物	mg/kg	4	24以下	EN 12662
硫酸灰分	質量分率%	< 0.001	0.02以下	JIS 2272.5
エステル分	質量分率%	96.9	96.5以上	EN 14103
リノレン酸メチル	質量分率%	7.3	12以下	EN 14103
銅板腐食 (50℃、3h)	—	< 1	1以下	JIS K 2513

\* 京都暫定規格

第1図 腐食試験状況

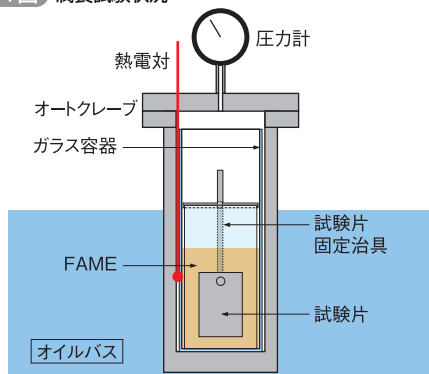


写真1 浸漬試験片およびFAMEの外観

	純銅	アルミニウム合金 (A6061)	炭素鋼 (SS400)	ステンレス鋼 (SUS304)
試験前				
FAMEのみ				
FAME + オレイン酸 (0.5wt%)				
FAME + 水 (0.5wt%)				
FAME + オレイン酸 (0.5wt%) + 水 (0.5wt%)				
試験後の試験液				

ている水、オレイン酸 (C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH) を0.5wt% 添加し、前述の方法で浸漬試験を行った。オレイン酸はFAME分子を構成する代表的な脂肪酸であり、FAMEの精製過程で完全に除去されなかったり、生成したFAMEが分解することによって、製品FAMEに混入する。これらの規格値は、水は0.05wt%以下、酸価は0.5mgKOH/g以下 (オレイン酸0.25wt%に相当) であるが、本試験では加速条件として多量に添加した。

その結果、写真1に示すように、オレイン酸のみを添加した場合の変色はわずかであったが、水を添加した場合には、純銅や炭素鋼に著しい変色が認められた。さらに、水とオレイン酸の両方を

添加した場合には、より著しく変色し、FAMEも著しく着色した。試験後の炭素鋼や純銅では、SEM観察の結果、写真2のような著しい腐食状況が確認された。

腐食試験後の試験片および試験溶液の分析結果を第2図に示す。水とオレイン酸を加えた系での試験片重量は、炭素鋼はわずかに増加し、純銅は逆に減少した。また、両試験片ともにエステル分 (FAME) の濃度減少が認められた。さらに純銅の場合には、炭素鋼に比べてリノレン酸メチル (FAMEの中でもっとも酸化されやすい成分) の顕著な減少も認められた。

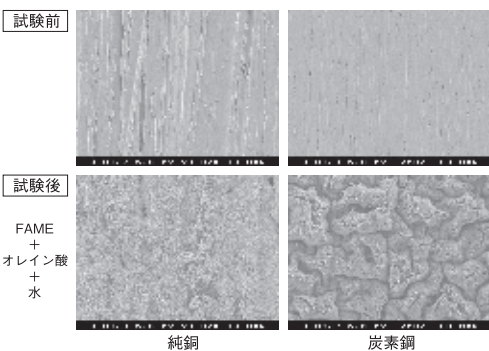
参考文献

\*4) 山本嘉則監訳, マーチ 有機化学上, p.339

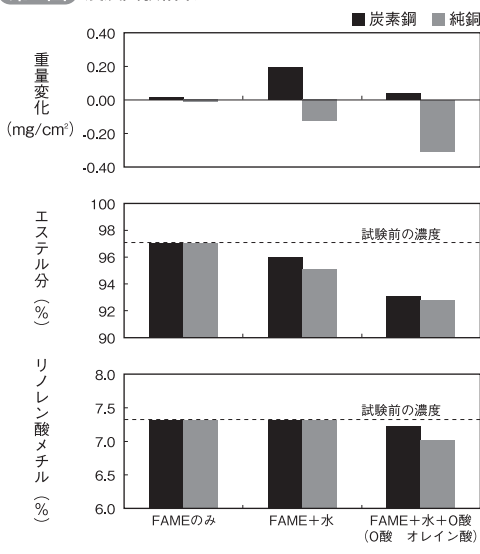
\*5) 坂志朗: バイオディーゼルのすべて, (2006), p.200, 株式会社アイピーシー

\*6) 大迫達也, 日本材料科学会誌に投稿中

写真2 浸漬試験後の試験片外観(SEM観察)



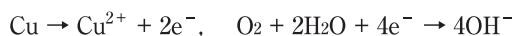
第2図 浸漬試験結果



このほか、FTIR分析やX線回折の結果、純銅では亜酸化銅 (Cu<sub>2</sub>O) が、炭素鋼ではα-オキシ水酸化鉄が、また、いずれの場合もカルボン酸塩の生成が認められた。

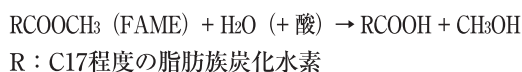
著しく腐食した純銅の結果を例にとり、FAMEによる腐食機構を以下に推定する。

銅の腐食は、水の存在下で下式のように進むと考えられる。



しかしながら、FAMEに加えた水分は0.5wt%であり、水のみを添加した系ではCu<sup>2+</sup>の溶解量は少なかったと考えられる。

FAMEはエステル結合を有し、加水分解性を有する。特に、エステル加水分解は酸によって加速されるため、自身から分解生成したオレイン酸などによって、分解が加速されている可能性が考えられる\*4)。



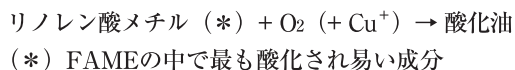
また、生成した酸の一部は、水の存在によって以下のように解離しうると考えられる。



この解離によって共存水が酸性化し、Cu<sup>2+</sup>の溶解度が増えた可能性が考えられる。あるいは、オレイン

酸イオンがCu<sup>2+</sup>と塩を形成することも考えられ、その存在はIRやXRDによって確認されている。この塩は水に不溶と考えられ、水の系外に排出されるため、新たなCuの溶解が促進される可能性も考えられる。

さらに、純銅の場合はリノレン酸メチルの濃度低下が認められたことから、酸化触媒能を有するCuイオンの存在によって、FAMEの酸化劣化が加速されている可能性も考えられる\*5)。



以上のように、水の存在下でFAMEの分解や銅の腐食が進み、さらに生成したカルボン酸やCuイオンがFAMEの加水分解や酸化を促進し、腐食とFAMEの劣化が加速的に進むことが考えられる。

## 2-2 FAMEの品質評価試験

前節では、比較的に温和な80℃、常圧での腐食試験の結果を示した。このほか、当社では以下の条件における腐食試験を実施することができる。

最高圧力: 1.5MPa 最高温度: 200℃

試験数: 最大40試験並行実施

また、同様の試験方法で、ゴムや樹脂への影響を調べることができ、重量や寸法変化のほか、FTIRや熱分解GC-MSなどの機器分析や、種々の強度試験によって、多様な情報をえることができる。

あるいは、FAME混合軽油によって走行するディーゼル車からは、通常の軽油とは異なる臭気が感知されており、場合によっては有害な低級有機酸類(ギ酸など)や低級アルデヒド類(ホルムアルデヒドなど)が検出されることもある\*6)。これらの新燃料を適用した場合の排ガス組成や触媒性能の変化についても、試験実績を有している(写真3)。

写真3 ディーゼル排ガスの性状調査状況



(株式会社大丸テクノ提供写真)

本稿では、FAMEを例にとりバイオ燃料の評価技術を紹介した。バイオ燃料開発では、その混合比率を高めたり、食料と競合しない新たな植物原料が検討されており、新たな品質課題が生じる可能性も考えられる。これらの新燃料の開発や普及に、当社の評価技術が寄与できれば幸いである。