

バイオディーゼル燃料の性状改善とその効果に関する研究

Study on Improvement of Properties of Biodiesel Fuel
and Its Effects

1468002

滋賀県立大学大学院
工学研究科博士後期課程
先端工学専攻

森 耕太郎

指導教員：山根 浩二 教授

目次

第1章	緒論	1
1.1	研究の背景	1
1.1.1	地球温暖化とエネルギーセキュリティの現状	1
1.1.2	バイオ燃料の概要	3
1.1.3	バイオディーゼル燃料の特徴	5
1.1.4	バイオディーゼル燃料使用によるエンジンへの影響	9
1.1.5	バイオディーゼル燃料の課題と解決方法	11
1.2	本研究の目的および本論文の構成	12
	参考文献	14
第2章	バイオディーゼル燃料の酸化劣化防止	19
2.1	緒言	19
2.2	供試試料および実験方法	19
2.2.1	供試燃料と酸化防止剤	19
2.2.2	酸化劣化の評価指標と測定方法	22
2.3	バイオディーゼル燃料のニート使用に対する酸化防止剤の効果	29
2.3.1	種々の酸化防止剤の添加濃度による酸化安定性への影響	29
2.3.2	酸化防止剤を添加したバイオディーゼル燃料の熱酸化加速試験	30
2.3.3	酸化防止剤を添加したバイオディーゼル燃料の貯蔵安定性試験	38
2.4	低濃度バイオディーゼル燃料混合軽油に対する酸化防止剤の効果	42
2.4.1	酸化加速試験	42
2.4.2	酸化防止剤の添加濃度による影響	44
2.4.3	バイオディーゼル燃料ニート使用時の酸化安定性との相関	45
2.5	多種酸化防止剤の混合添加による相乗効果	46
2.5.1	酸化防止剤の組合せによる影響	46
2.5.2	酸化防止剤の混合割合による影響	48
2.6	結言	50
	参考文献	52
第3章	バイオディーゼル燃料による潤滑油希釈	53
3.1	緒言	53
3.2	小型ディーゼル発電機を用いた潤滑油希釈率の調査	53

3.2.1	実験方法および供試試料	53
3.2.2	実験結果および考察	56
3.3	バイオディーゼル燃料混合潤滑油の酸化劣化特性	59
3.3.1	実験方法および供試試料	59
3.3.2	実験結果および考察	61
3.4	金属共存下におけるバイオディーゼル燃料混合潤滑油の酸化劣化特性	66
3.4.1	実験方法および供試試料	66
3.4.2	実験結果および考察	69
3.5	結言	71
	参考文献	73
第4章	メタセシス反応によるバイオディーゼル燃料の改質	75
4.1	緒言	75
4.2	供試試料および実験方法	77
4.2.1	供試燃料およびメタセシス反応の条件	77
4.2.2	メタセシス反応前後のバイオディーゼル燃料の評価指標と測定方法	78
4.2.3	供試機関諸元およびエンジン試験方法	81
4.3	種々のバイオディーゼル燃料に対するメタセシス反応	81
4.3.1	バイオディーゼル燃料のメタセシス反応	81
4.3.2	単組成メチルエステルに対するメタセシス反応	87
4.4	改質バイオディーゼル燃料模擬燃料による潤滑油希釈率の調査	89
4.4.1	小型ディーゼル発電機による潤滑油希釈	89
4.4.2	潤滑油希釈の原因となる燃料成分の抽出と分析	95
4.5	結言	97
	参考文献	99
第5章	結論	100
5.1	得られた知見の概要	100
5.2	今後の課題と研究の発展性	101
	本論文に関する公表論文など	102

謝辞

第 1 章 緒論

1.1 研究の背景

1.1.1 地球温暖化とエネルギーセキュリティの現状

2015 年 12 月、フランス・パリで開催された国連気候変動枠組条約第 21 回締約国会議 (COP21)により、新たな地球温暖化対策の枠組みとなる「パリ協定」が採択された。これは先進国のみに削減目標を課した京都議定書に代わり、先進国と発展途上国を合わせた 190 ヶ国以上が参加し、地球規模での目標を新たに定めたものである。この協定により、世界的な平均気温上昇を産業革命以前に比べて 2°C より十分低く保つとともに、1.5°C に抑える努力を追求することが提唱され、世界は温室効果ガス排出を今世紀後半に「実質ゼロ」にする脱炭素社会を目指すことになった。これを受けて、日本政府は 2016 年 5 月に地球温暖化対策を総合的かつ計画的に推進するための「地球温暖化対策計画」を閣議決定している。計画では国内の温室効果ガス削減目標を、2030 年度において、2013 年度比 26.0%減の水準にするとしている。一方、2020 年度の削減目標は、2005 年度比 3.8%減以上の水準にすることとしており、現状では達成することはかなり厳しい。その理由は、2013 年度の温室効果ガス総排出量は 14 億 800 万トン・CO₂ (二酸化炭素(CO₂)換算)であり、2005 年度比で既に 0.8%増となっている。今後排出量を減少に転じていくためには、これまでのエネルギー政策を大きく転換させる必要があることは明らかである。

日本の CO₂排出量の部門別推移 ^[1]と、2013 年度の部門別内訳 ^[2]によると、産業部門や運輸部門からの排出量は、省エネルギー化や車両の燃費向上などにより、2005 年度比 6%ほどの減少となっている。しかし、商業・サービス・事業所等の業務その他部門からの排出量は、2005 年度比 16.7%の大幅増となっており、家庭部門からの排出量も 11.9%増加している。これは、業務床面積や世帯数の増加と、東日本大震災以降の原子力発電所停止により火力発電電力量が大きく増加したことで電力の排出原単位が悪化していることが原因と考えられる。

国内における電源構成の推移 ^[3]は、震災のあった 2011 年以降、原子力の発電量がほぼゼロになっているのに対し、石炭火力や天然ガス(LNG)火力の発電量が増加している。2013 年時点での構成比は、総発電量の 88%が石炭・LNG・石油等の火力発電となっており、ほとんどの電気エネルギーを化石燃料の燃焼によって得ていることになる。また、各種電源別発のライフサイクル CO₂排出量のデータ ^[4]によると、石炭火力の排出量が最も多く、次いで石油火力、LNG 火力となっている。火力発電の占める排出量が圧倒的に多い。

国内のベースロード電源比率^[2]を見ると、いかなるときでも安定供給する必要があるベースロード電源は、2000年代には概ね60%を超える比率で推移していたが、震災後は原子力発電所が停止し、ベースロード電源比率は40%以下にまで大きく低下している。これを受けて政府は2014年の閣議決定において国内の主要なベースロード電源を原子力発電で補うことを決め、震災以降の「原発ゼロ」方針は転換されている。これは、経済活動を滞らせないためには安定供給できる発電方法が必要であり、火力発電では増え続けるCO₂排出量を抑えることができないという理由からである。しかし、東日本大震災で被災した福島第一原発の危険性を述べるまでもなく、原子力発電の抱える最大の問題点である「核のゴミ」をどのように処理していくのかが未だに不透明である以上、これ以上原子力に頼ることは得策ではないと考えられる。

また、エネルギーセキュリティの観点からみても、火力・原子力に頼る方法はリスクが大きい。原油の輸入先はサウジアラビアやアラブ首長国連邦など中東に集中しており、中東依存度は82%とかなり高い^[2]。天然ガスや石炭はオーストラリア、ウランはカナダから多く輸入している。日本はベースロード電源と位置付けている発電方式に必要な化石燃料やウランを、ほぼ全て輸入するしかなく、仮にこれらの輸入がストップした場合、ただちにエネルギー不足に陥ることが予想される。表1-1はこれら電力源の国内在庫日数^[2]である。化石燃料は最も備蓄の多い石油でも半年程度しかもたず、天然ガスは備蓄が困難なため2週間程度の在庫量となっている。

表 1-1 主なエネルギー源の国内在庫日数^[2]

Petroleum	170 days
Coal	30 days
LNG	14 days
Uranium	2.7 years

さらに、化石燃料やウランは有限な資源であり、このままのペースで使い続けられればいずれ尽きてしまうことも考えられる。世界のエネルギー資源確認埋蔵量と可採年数のデータ^[3]によると、石油と天然ガスの可採年数は50年前後、石炭とウランは100年程度となっている。可採年数とはある年の年末の確認埋蔵量をその年の年間生産量で除した数値であるので、採掘技術の進歩やシェールオイルの開発によって石油の可採年数は近年若干上昇している。可採年数が最も低かったのは1979年の27.1年^[4]であり、その後は年々回復し2000年には39.9年、2010年には46.2年と上昇を続けている^[5]。しかし、

このデータをもって資源枯渇は起きないと判断するのは楽観的であり、100年後、200年後の未来のためにも化石燃料に頼らない新エネルギーの研究開発は急務である。

1.1.2 バイオ燃料の概要

これまで述べてきた既存のエネルギーの問題点から、次世代のエネルギーはCO₂排出量が少なく、国内で生産可能であり、かつ安全に取り扱うことができるという条件を満たす必要がある。これらの条件に合致し、昨今注目されているのがバイオマスエネルギーである。バイオマスエネルギーは植物から採れる油や動物の糞尿など、生物を由来とした資源＝バイオマスから得られるエネルギーのことで、化石燃料由来のエネルギーと異なり、持続・再生可能なエネルギーである。また、植物バイオマスは燃焼時に排出される二酸化炭素が植物の生育過程で吸収・固定化されるため、サイクル全体で二酸化炭素を発生しない、カーボンニュートラルな資源である^[6]。

国内のバイオマスの賦存量は廃棄物系バイオマスが2億9800万トン、未利用バイオマスが1740万トンといわれている。未利用バイオマスのエネルギーポテンシャルは約530PJ(原油換算1400万キロリットル)と試算されており、国産バイオ燃料の生産拡大を図るためのポテンシャルは十分に有していると考えられる^[7]。

バイオマスのうち、比較的扱いやすい液体のバイオ燃料の種類としては、バイオエタノール、バイオディーゼル燃料のほか、植物油そのものを燃料として用いるSVO(Straight Vegetable Oil)、バイオETBE(Ethyl Tert-Butyl Ether)、バイオMTBE(Methyl Tert-Butyl Ether)、バイオガス、バイオメタノール、バイオDME(Dimethyl Ether)がある。さらに、油脂の水素化脱酸素処理油や、バイオマスをガス化しFischer-Tropsch合成により液化して得られるBLT(Biomass-To-Liquids)軽油も注目されている^[8]。なかでも代表的なバイオ燃料として実績があるのが、ガソリン代替燃料のバイオエタノールと、軽油代替燃料のバイオディーゼル燃料である。

バイオエタノールはデンプンあるいは糖質の多い農作物から、エタノール発酵の技術を適用し生産される方法が一般的である。糖質の多い原料は直接、デンプン質の多い原料はまずアミラーゼによる糖化プロセスを経て、エタノール発酵させる。代表的な原料としては、ブラジルのサトウキビ、アメリカのトウモロコシ、フランスのビート、東南アジアのタピオカなどが挙げられる^[9]。

生産量ではアメリカとブラジルの2か国が突出しており、世界の約7割を占めている。アメリカでは2005年に議会承認された「包括エネルギー法」により、2012年に約2800万キロリットルのバイオエタノール使用を政策として義務付けたが、実際には予測を超えるエタノール増産量で推移している。また、2007年には2017年までにガソリン消費

量の 20%を削減することを掲げており、バイオエタノール増産に拍車をかけている^[10]。一方、ブラジルでもサトウキビを原料としたバイオエタノール生産量は順調に増加しており、2007年時点で約 1800 万キロリットルに達している。また、国内消費に限らず輸出にも力を入れており、輸出量は 2000 年代に入って急速に拡大し、250 万キロリットルに達している。主な輸出先はアメリカ、欧州、インドである^[11]。

もう一つの主要なバイオ燃料であるバイオディーゼル燃料は、菜種油、大豆油などの植物油（未使用油）や動物油脂、さらに廃食油（使用済み油）を原料として製造される。製造法としてはアルカリ触媒法、酸触媒法、超臨界メタノール法、リパーゼ酵素法など多岐にわたる種類があるが、このうち工業プロセスとして完成しており、品質規格やコスト面をクリアできる方式としては、アルカリ触媒法が広く用いられている^[12]。

バイオディーゼル燃料の生産はこれまで欧州諸国が牽引してきた。世界的に見るとバイオディーゼル燃料の生産量はバイオエタノールより劣るが、欧州のみで見た場合、生産されるバイオ燃料の約 8 割をバイオディーゼル燃料が占める。なかでも、最も生産量の多いのはドイツで、2005 年にはドイツ 1 国で 190 万キロリットルと世界の総生産量の半分以上を生産している。欧州でバイオディーゼル燃料が増産されてきた背景には、もともと自家用車の 4 割をディーゼル車が占めていたことと、休耕地の活用や余剰生産物対策として原料である菜種の栽培を EU が農業政策として推し進めてきたことが挙げられる^[13]。

日本におけるバイオ燃料の取り組みとしては、2006 年 3 月に閣議決定された「バイオマス・ニッポン総合戦略」において 2030 年までに国産バイオ燃料の大幅な生産拡大を図ることが提言された^[14]。国内で生産されているバイオ燃料では、バイオディーゼル燃料がバイオエタノールの 100 倍以上とされており、2006 年時点で年間約 4000 キロリットルの生産量がある^[15]。バイオディーゼル燃料は菜種油などの植物油や、使用済みの廃食用油からも生産することが可能であり、比較的簡単な施設で生産できることから地域や自治体を中心となって積極的に取り組んでいるケースが多い。

例えば京都市では、一般家庭や飲食店、食品加工工場などから回収した廃食用油からバイオディーゼル燃料を生産し、市バスやゴミ収集車の燃料として利用している^[16,17]。2010 年には市内の廃食用油回収拠点が 1500 箇所を突破し、年間 190 キロリットルの家庭系廃食用油を回収している。食堂などの事業系廃食用油については、年間 1270 キロリットルを買い取り、これらの原料から 1410 キロリットルのバイオディーゼル燃料を生産している^[18]。

バイオディーゼル燃料を通してエネルギーの地産地消を目指した取り組みとして有名なのが「菜の花プロジェクト」である。滋賀県から生まれた「菜の花プロジェクト」で

は単に廃食用油からバイオディーゼル燃料を作るだけでなく、転作田に菜の花を植え、菜種を収穫し、そこから搾油した菜種油を家庭での料理や学校給食に利用し、搾油時に出る油粕は肥料や飼料として使われる。家庭や食品工場などから出る廃食油は、回収しバイオディーゼル燃料に精製され、地域内で利活用してリサイクルするという「地域自立の資源循環サイクル」を目指している。現在は「菜の花プロジェクトネットワーク」が設立され、自治体や NPO が中心となり、全国で同様の取り組みが実践されている^[19]。

1.1.3 バイオディーゼル燃料の特徴

バイオディーゼル燃料とは、バイオマスを原料としたディーゼル燃料のことを指すため、油脂とアルコールをエステル交換することで得られる脂肪酸メチルエステル(Fatty Acid Methyl Ester : FAME)、油脂の水素化脱酸素処理油、さらにバイオマスを液化して得られる BTL 軽油も含まれる。この内、FAME は第一世代バイオディーゼル燃料、水素化脱酸素処理油は第二世代バイオディーゼル燃料、BTL 軽油は第三世代バイオディーゼル燃料と称されることもある^[15]。しかし、水素化脱酸素処理油や BTL 軽油はまだ実用化には至っておらず、市場に出回っているバイオディーゼル燃料といえば FAME のことを指すのが一般的である。本論文で扱うバイオディーゼル燃料もこの FAME を意味する。

FAME の原料となる油脂の主成分は、3 つの水酸基を有する三価アルコールのグリセリン 1 分子と、脂肪酸 3 分子が結合したトリグリセリドであるが、これは動粘度が高くそのままでは燃料として用いるには不向きである。そこでこのトリグリセリドをメタノールなどの低級アルコールとエステル交換反応させることによってグリセリンを遊離させ、低粘度の脂肪酸モノアルキルエステルを得ることができる。これが FAME であり、図 1-1 にその総括反応を示す。このエステル交換反応の他に、脂肪酸とアルコールを直接反応させるエステル化反応は、油脂の加水分解で生じた遊離脂肪酸に対して生じる。

油脂をエステル交換により FAME に変換させることによって、動粘度は原料油の約 10 分の 1 にまで低下し、軽油とほぼ同等の値を示すようになる。また、ディーゼル機関に用いる際に必要な自着火性も軽油と同程度にまで高めることができる^[20]。

バイオディーゼル燃料の利点は、精製された FAME の性状が前述したように軽油に近くなるため、現行のディーゼル機関にほとんど手を加えることなく使用できるということである。また、原料となる油脂は、日本では回収した廃食用油、欧州では菜種油、北米や南米では大豆油、東南アジアではパーム油が主流で、国や地域のニーズに合った原料を用いることができることも、バイオディーゼル燃料の大きな特徴である。

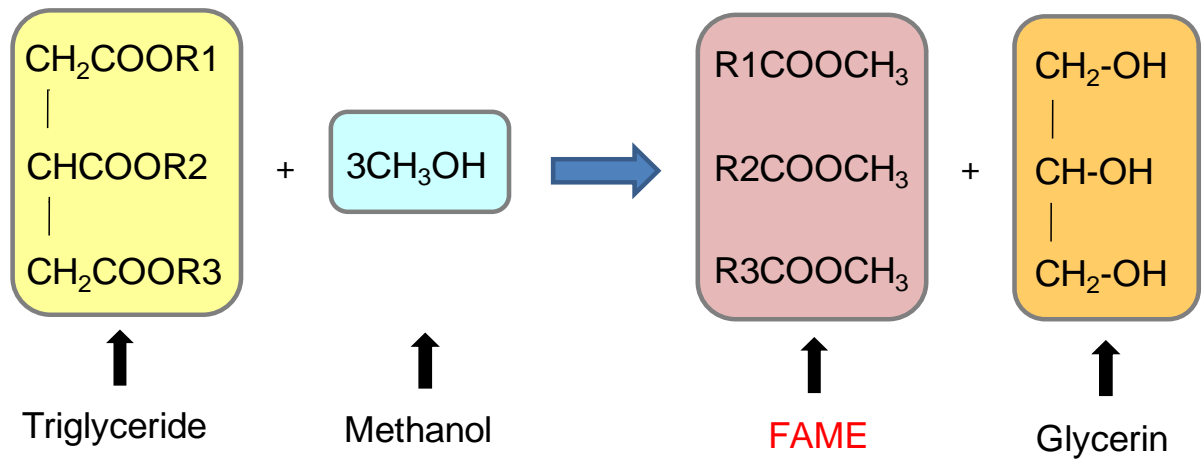


図 1-1 トリグリセリドのエステル交換反応

一方、バイオディーゼル燃料の欠点として軽油に比べて酸化劣化しやすいことが挙げられる。一般に油脂は空気中に放置すると、酸素と反応して劣化する。この酸化反応が開始されると、その後は自動的に連鎖反応を生じ酸化が進行することから、自動酸化^[20]と呼ばれており、油脂を原料とするバイオディーゼル燃料もこのメカニズムで酸化が進行すると考えられている。図 1-2 に油脂の自動酸化のプロセスを示す。

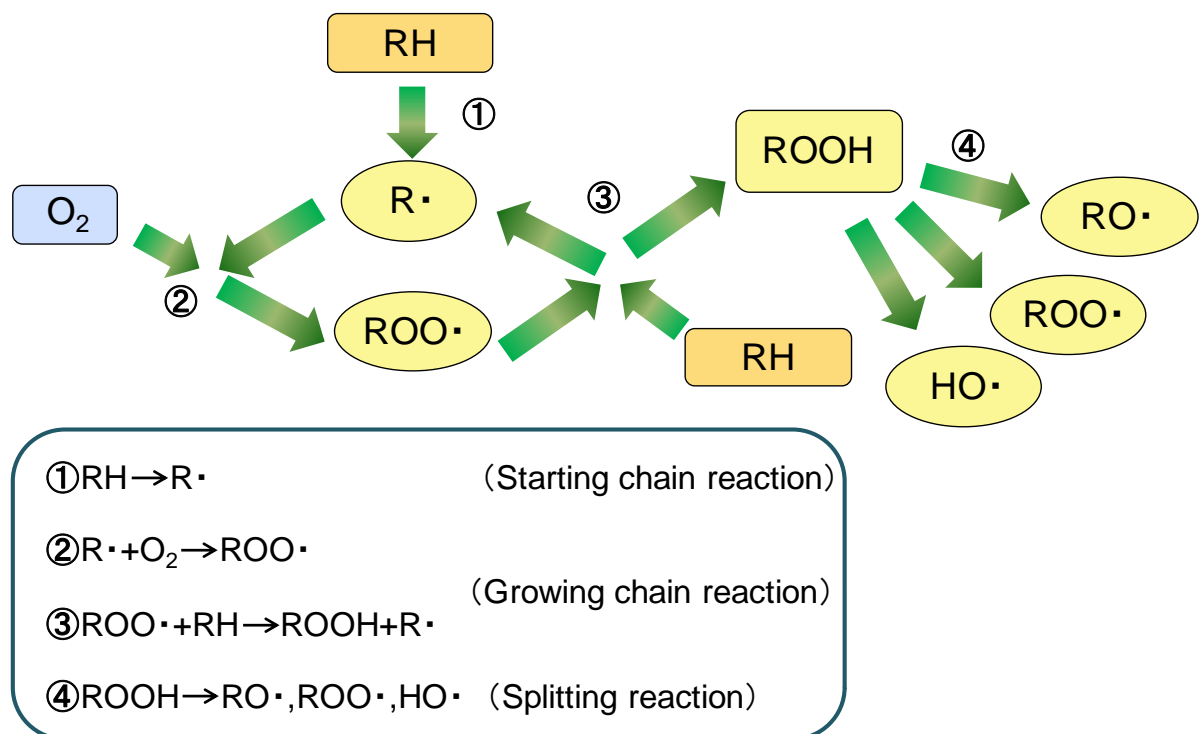


図 1-2 脂肪酸の自動酸化メカニズム^[21]

脂肪酸を RH とすると、自動酸化のメカニズムは、まず光や熱、金属イオンなどの影響で脂肪酸分子中の不飽和結合のとなりにある炭素部分から水素が引き抜かれることでフリーラジカル $R\cdot$ が生成することで開始される。これを連鎖開始反応と称する。発生したフリーラジカル $R\cdot$ は、空気中の酸素と結合してパーオキシラジカル $ROO\cdot$ となり、さらにこれが別の脂肪酸から水素を引き抜いて付加し、ヒドロパーオキシド $ROOH$ となる。水素を引き抜かれた脂肪酸は新しいフリーラジカル $R\cdot$ となって同じ反応を繰り返し、ヒドロパーオキシド $ROOH$ が次々に発生する。このフェーズが連鎖進行反応である。反応が進み、元の脂肪酸が少なくなると、ラジカル同士が反応して安定した化合物を生じ、連鎖反応は停止するが、反応過程で生成されたヒドロパーオキシド $ROOH$ は不安定で反応性に富むため、容易に分解し（開裂反応）、カルボン酸などの有機酸や重合物を生じる。

劣化生成物である有機酸はエンジン内部の金属腐食やゴム部品の膨潤の原因となり、重合物は燃料噴射時の目詰まりの原因となるため、バイオディーゼル燃料を使用する上での大きな問題点となっている。これは、バイオディーゼル燃料を 100%のニート使用する場合だけでなく、軽油に低濃度混合して使用する場合でも指摘されている。また、バイオディーゼル燃料の組成は、原料油の組成によって変わるため、オレイン酸やリノール酸といった不飽和脂肪酸が多く含まれている大豆油や菜種油を原料とした場合には、製造されたバイオディーゼル燃料も不飽和脂肪酸メチルエステルを多く含むことになり、酸化劣化しやすくなる。

バイオディーゼル燃料の酸化劣化メカニズムに関して、山根ら^[22]は、不飽和脂肪酸メチルエステル含有量が比較的多く、且つその構成割合がそれぞれ異なる菜種油メチルエステル(Rapeseed oil Methyl Ester : RME)、大豆油メチルエステル(Soybean oil Methyl Ester : SME)、亜麻仁油メチルエステル(Linseed oil Methyl Ester : LME)を用い、これら単体や軽油混合における高温での酸化加速試験や貯蔵試験を行い、酸化劣化の指標である過酸化値(Peroxide Value : POV)、酸価(Acid Value : AV)、動粘度の変化を調査している。その結果、不飽和度の高いリノレン酸メチルエステルを多く含む LME は、リノール酸メチルエステルを主成分とする SME やオレイン酸メチルエステルを主成分とする RME よりも劣化が早く進行すること、140℃の高温下ではいずれの FAME も同じ劣化度を示すこと、劣化過程においてはまず POV が上昇し、次いで AV、動粘度がほぼ同時に増加することなどを明らかにしている。また、貯蔵条件が自動酸化安定性に及ぼす影響を調査し、その結果、透明なガラス容器に貯蔵し日光にさらされた条件では、過酸化誘導期間(Induction Period : IP)が約半年で初期の 1/5 の値に低下するのに対して、冷温の暗室にて貯蔵した場合は IP の低下が緩やかになり、劣化が進行しにくいことなど

を見出している^[23]。さらに、不純物の影響のないオレイン酸メチルエステル、リノール酸メチルエステル、リノレン酸メチルエステルの試薬を用いて酸化加速試験を行った結果、炭素二重結合を三つ有するリノレン酸メチルエステルは、溶存酸素だけでPOVが増加するほど酸化劣化しやすい性質であることなどを明らかにしている^[24]。

以上のように、バイオディーゼル燃料を自動車用燃料として使用するためには、酸化劣化の進行具合を表す酸価や、不飽和度を表すヨウ素価などの規制値も品質規格に定める必要がある。表 1-2 は国や地域ごとの主要なバイオディーゼル燃料品質規格を示している。

表 1-2 国や地域ごとのバイオディーゼル燃料の品質規格

Items	Unit	America	Europe	Japan	EAS-ERIA Biodiesel Fuel Standard:2008
		ASTM D6751-09	EN14214:2010	JIS K2390:2008	
Ester content	mass-%	-	96.5 min.	96.5 min.	96.5min.
Density	kg/m ³	-	869-900	869-900	869-900
Kinematic viscosity	mm ² /s	1.9-6.0	3.50-5.00	3.50-5.00	2.00-5.00
Flash point	deg-C	93 min.	120 min.	120 min.	100 min.
Sulfur content	mass-%	0.0015 max.(S15) 0.05 max.(S500)	0.0010 max.	0.0010 max.	0.0010 max.
90% distillation point	deg-C	360 max.	-	-	-
Carbon residue (100%:unconcentration) (Concentration within 10%)	mass-%	0.05 max.	-	-	0.05 max.
		-	0.30 max.	0.30 max.	0.30 max.
cetane number		47 min.	51.0 min.	51.0 min.	51.0 min.
Ash content	mass-%	0.02 max.	0.02 max.	0.02 max.	0.02 max.
Water content	mg/kg	0.05[vol-%] max.	500 max.	500 max.	500 max.
Total residual matter	mg/kg	-	24 max.	24 max.	24 max.
Copper sheet corrosion		No.3	Class-1	Class-1	Class-1
Acid value	mgKOH/g	0.05 max.	0.50 max.	0.50 max.	0.50 max.
Oxidation stability (Rancimat test)	hts.	3 min.	8.0 min.	(**)	10.0 min.
Iodine value		-	120 max.	120 max.	Reported
Methyl linoleate	mass-%	-	12.0 max.	12.0 max.	12.0 max.
Polyunsaturated fatty acid methyl (More than 4 carbon double bond)	mass-%	-	1 max.	N.D.	N.D.
Methanol	mass-%	0.2 max. (*)	0.20 max.	0.20 max.	0.20 max.
Monoglyceride	mass-%	-	0.80 max.	0.80 max.	0.80 max.
Diglyceride	mass-%	-	0.20 max.	0.20 max.	0.20 max.
Triglyceride	mass-%	-	0.20 max.	0.20 max.	0.20 max.
Free glycerin	mass-%	0.020 max.	0.02 max.	0.02 max.	0.02 max.
Total glycerol	mass-%	0.240 max.	0.25 max.	0.25 max.	0.25 max.
Na+K	mg/kg	5 max.	5.0 max.	5.0 max.	5.0 max.
Ca+Mg	mg/kg	5 max.	5.0 max.	5.0 max.	5.0 max.
Phospho lipid	mg/kg	10 max.	10.0 max.	10.0 max.	10.0 max.
Cold Soak Filtration For use in temp. below -12 deg-C	seconds	360	-	-	-
		200			

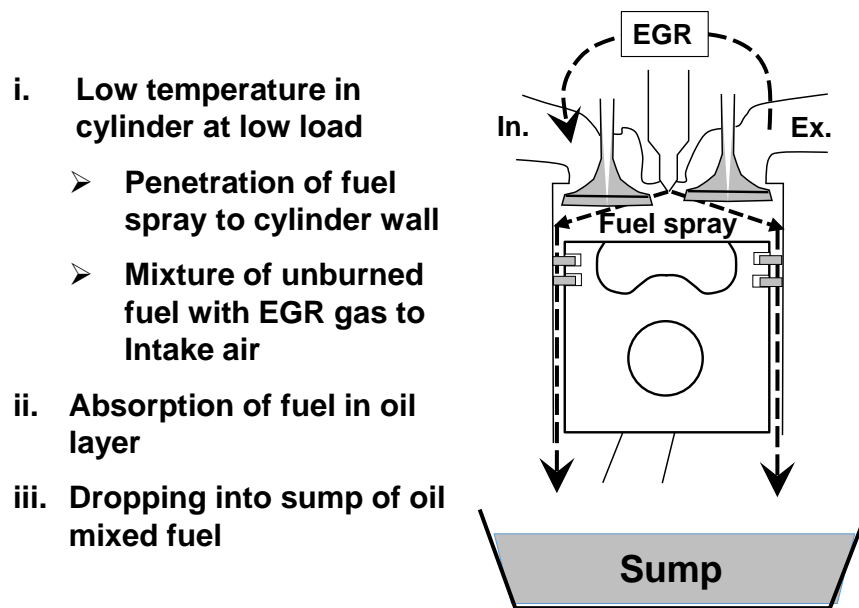
(*)Equivalent to diesel fuel (**)Meet diesel fuel specification

日本の JIS 規格以外は FAME をニート(100%)の状態で使用することを想定した規格となっている。JIS 規格は軽油に 5 質量%混合する、いわゆる B5 軽油として使用するための混合前の FAME に対する規格である。混合後の B5 軽油に関しても「揮発油等の品質確保に関する法律（品確法）」でその品質が定められており、B5 軽油を製造・販売する業者は登録・品質確保の義務が課される。なお、B5 軽油を供試燃料に用いた場合の酸化劣化に関する研究^[25~28]も行われている。

1.1.4 バイオディーゼル燃料使用によるエンジンへの影響

バイオディーゼル燃料は前述したように軽油よりも酸化劣化しやすい燃料であるため、実際にエンジンに入れて使用する場合には注意が必要である。とくに FAME は長期保存時や高温にさらされたときに劣化が進行するため、劣化した FAME を用いてエンジン試験を行い、影響を調査した研究例も少なくない。例えば、塚田ら^[29]は SME を強制的に熱酸化させた高酸化 SME を直噴式ディーゼル機関に用いて燃焼実験を行い、燃料の AV と着火性の関係について明らかにしている。河崎ら^[30]は SME を熱酸化させることにより着火性を高めた高セタン価 FAME を供試燃料としたエンジン試験を行い、燃料噴射時期を遅らせることで NO_x 排出量の低減を図っている。また、谷口ら^[31]は RME30%混合軽油を強制的に酸化劣化させた燃料を試作して、燃料の変質と車両エミッションへ及ぼす影響を調査した。その結果、POV は高いが AV の上昇が起きていない酸化レベルまでであれば、重合物と酸の生成は少なく、車両エミッションへ及ぼす悪影響もほとんどないことが明らかになっている。

一方、バイオディーゼル燃料をエンジンに使用する場合の大きな課題として、燃料による潤滑油希釈が挙げられる。一般に FAME は C18 以上の長鎖脂肪酸メチルエステルで構成されているため、軽油に比べて気化性が低い^[32]。そのため、エンジン内に噴射された燃料の一部が未燃のまま潤滑油に混入する。こうした現象は燃料による潤滑油希釈と呼ばれている。図 1-3 にディーゼル機関における潤滑油希釈のメカニズムの概略を示す。



- i. **Low temperature in cylinder at low load**
 - **Penetration of fuel spray to cylinder wall**
 - **Mixture of unburned fuel with EGR gas to Intake air**
- ii. **Absorption of fuel in oil layer**
- iii. **Dropping into sump of oil mixed fuel**

図 1-3 ディーゼル機関における潤滑油燃料希積の模式図

燃焼室温度が比較的低いエンジン始動時や低負荷運転時においては、シリンダ内へ噴射された燃料が気化しきらずに液体のままシリンダライナに到達し得る。ライナに付着した燃料はピストンリングによって掻き落とされ、オイルパン内の潤滑油に混入する。また、近年のエンジンには排気ガス中の NO_x 低減を目的とした排気再循環(Exhaust Gas Recirculation : EGR)システムを搭載したものが多くなっているが、排気中の未燃燃料成分も還流ガスと共に吸気に混合されるため、燃焼室内に吸気を取り込む際に液状となった燃料成分がシリンダライナの潤滑油膜に吸収される。このようなサイクルで潤滑油が希積されることにより、潤滑油の動粘度が低下し、十分な油膜厚さが保てなくなると考えられる^[33]。とくにポスト新長期排出ガス規制^[34]以降の車両においては、DPF (Diesel Particulate Filter)の再生のため燃料のポスト噴射を行うので、潤滑油へ燃料が混入しやすくなり、潤滑油の劣化や車両トラブルが懸念されている^[35~52]。

エンジンにおける潤滑油の役割としては、ピストン・シリンダやクランクシャフトなど、高速で往復・回転運動をする摺動部の摩擦・摩耗を制御することである。したがって、潤滑油の性能悪化はエンジン摺動部の異常摩耗や、最悪の場合焼き付きなどの致命的な故障に直結することも考えられる。

こうした潤滑油希積に関して、様々な研究報告がなされている。例えば Richard ら^[41]は潤滑油中の FAME 濃度が高くなるにつれ、軸受などの金属成分である鉛や銅の溶出量

が増加することを示した。実際に DPF を搭載したディーゼル機関で燃料による潤滑油希釈を再現した試験は、Thornton ら^[42]や藤本ら^[44]、Stepien ら^[47]によって行われている。また長谷川ら^[49]は廃食油メチルエステル(WME: Wasted oil Methyl Ester)を船舶に利用した場合の潤滑油への影響を調査している。その結果、燃料の混入により通常の軽油使用時よりも潤滑油の動粘度が大きく低下することや、無過給機関よりも過給機関において潤滑油希釈が大きく進行することを明らかにしている。

さらに FAME は酸化安定性が低いため、それが潤滑油に混入すると運転中の高温によって酸化劣化し、スラッジ等の劣化生成物を生み出すことが指摘されている。下荒地ら^[35]は FAME を混合した潤滑油をラボ実験にて強制酸化させた結果、不飽和度の高い FAME ほど潤滑油のスラッジ生成を加速させることを示している。山根ら^[52]は FAME をニート使用で実車による長期間運転試験を行い、潤滑油の劣化具合を調査している。その結果、オイルパン内に生成されたスラッジの元素分析によって鉛や銅の成分が検出され、FAME が潤滑油中で酸化劣化し、その過程で生じた有機酸が軸受ライニングの鉛や銅を溶出されることを示している。また、溶出した鉛や銅が FAME の酸化劣化触媒として働き、酸化をさらに加速させ、スラッジの生成が進んだと考えられている。

これらの研究の他にも数々の報告がなされているが、潤滑油希釈を抑制することを目的とした研究事例はほとんどない。

1.1.5 バイオディーゼル燃料の課題と解決法

前項まで述べてきたように、バイオディーゼル燃料の課題は大きく分けて二つある。一つは、原料油の不飽和度に起因する酸化劣化のしやすさ、もう一つは気化性の悪さによる潤滑油燃料希釈である。

前者の自動酸化については、酸化防止剤の添加が最も実施しやすく、効果的な対策といえる。酸化防止剤に関する研究としては、Schober ら^[53]は数種類の酸化防止剤について菜種油メチルエステル(RME: Rapeseed Methyl Ester)の酸化安定性を向上させる効果があることを明らかにしている。滝澤^[54]はバイオディーゼル燃料に対して効果の期待できる酸化防止剤を複数挙げているが、もともとバイオディーゼル燃料に含まれているトコフェロールなどの天然抗酸化成分についても言及している。また、阿部らは酸化防止剤の添加のみならず、FAME の部分水素化処理による酸化安定性の向上に取り組んでいる^[55, 56]。

しかし、多様な種類のある酸化防止剤と、バイオディーゼル燃料の組み合わせによる酸化安定性の向上効果に関する研究や、異種の酸化防止剤を同時に使用する研究などの例は、ほとんど見られない。

一方、潤滑油燃料希釈の改善法としては、まず、バイオディーゼル燃料を軽油に低濃度で混合して使用することや、中鎖脂肪酸の FAME を分画して使用する方法^[57]が考えられるが、前者は潤滑油への混入量は減るもののバイオディーゼル燃料の酸化性の改善にはならない。また、後者は長鎖脂肪酸が主成分である油脂を FAME の原料としており、中鎖脂肪酸だけを取り出すことは歩留まりが悪い。そこで、本研究ではメタセシス反応による FAME の低分子化に注目した。FAME は、一般的に炭素数 16~18 の脂肪酸とメタノールをエステル交換反応させることで得られるため、これらはオレイン酸メチルエステル(C18:1)などの長鎖脂肪酸メチルエステルとなる。脂肪酸メチルエステルは、炭素数が増加すると沸点が上がり酸化性が低下する傾向があるため、炭素数 8~14 程度の中鎖脂肪酸メチルエステルに比べて燃料利用される FAME は酸化性が低い。したがって、FAME の組成を C18:1 といった長鎖脂肪酸メチルエステルから、沸点の低い C8:0 などの中鎖脂肪酸メチルエステルへ低分子化できれば、FAME の酸化性が軽油に近くなり、潤滑油希釈を抑制できると考えられる。この低分子化の手法としてメタセシス反応がある。

メタセシス反応とはルテニウムカルベン錯体などを触媒として用いることで炭素二重結合を切断、再結合させる反応のことで、とくに二種類のオレフィンに二重結合部を組み替える反応はクロスメタセシス反応と呼ばれている^[58]。バイオディーゼル燃料の主成分であるオレイン酸メチルエステル(C18:1)やリノール酸メチルエステル(C18:2)などは炭素鎖の途中に二重結合を有しているため、クロスメタセシス反応による組み替えが可能である。実際にバイオディーゼル燃料をクロスメタセシス反応させ、元の燃料組成を低分子化させた研究例^[59~62]も報告されている。しかし、低分子化させた FAME の燃料性状や劣化特性を調査した研究は見当たらない。

1.2 本研究の目的および本論文の構成

前節で述べたように、化石燃料や原子力に依存せず、地球温暖化対策とエネルギーセキュリティを考慮し、国内で持続可能な生産性を持つバイオマスエネルギーの普及は、今後進めていくべき課題である。なかでもバイオディーゼル燃料は本来廃棄される使用済み廃食用油を原料として利用できることや、現行のディーゼル機関にほとんど手を加える必要なく使用が可能なることから、代替燃料としての需要に期待が高まっている。しかし、軽油よりも酸化劣化しやすく、エンジンで使用すると潤滑油希釈の原因となるなど、未だ課題も多い。

そこで本研究では、バイオディーゼル燃料の課題を解決すべく、燃料の酸化劣化の防止法として酸化防止剤の効果を実証した。供試燃料には種々のバイオディーゼル燃料お

よび軽油への低濃度混合使用を考慮しバイオディーゼル燃料を 5 質量%軽油に混合した B5 軽油を使用した。酸化防止剤には油脂や接着剤などに添加するために一般に使用されているものに加え、バイオディーゼル用に開発されたものについても、その効果を確認した。さらに、2 種類の酸化防止剤を混合して使用する場合についても検討を行った。

燃料による潤滑油希釈問題に関しては、まず本研究室で所有している小型ディーゼル発電機を用いたバイオディーゼル燃料による長時間運転試験にて潤滑油希釈率を把握し、FAME 混合潤滑油の酸化劣化特性をラボ試験にて調査した。さらにその解決法としてメタセシス反応による FAME の低分子化に着目し、その効果をメタセシス反応による改質バイオディーゼル燃料を模擬した燃料を用いたエンジン試験にて確認した。

本論文の構成としては、この第 1 章を研究の背景である地球温暖化とエネルギーセキュリティの現状について取り上げ、有効な代替燃料としてバイオディーゼル燃料を提案する。また、バイオディーゼル燃料の特徴を説明し、研究目的となる酸化安定性および潤滑油希釈の改善について具体的な指針を示す。

第 2 章ではバイオディーゼル燃料に対する酸化防止剤の効果について、ニート使用でのバイオディーゼル燃料および低濃度バイオディーゼル燃料混合軽油に種々の酸化防止剤を添加した場合の酸化安定性を調査した結果を示す。また、2 種類の酸化防止剤を混合してバイオディーゼル燃料に添加し、酸化安定性への影響を明らかにする。

第 3 章ではバイオディーゼル燃料による潤滑油希釈について、小型ディーゼル発電機を用いた定常連続運転試験を行い、バイオディーゼル燃料による希釈現象を確認する。また、ラボ試験にて FAME 混入潤滑油の熱酸化試験を行い、潤滑油の劣化に対するバイオディーゼル燃料や共存金属の影響を調査した結果を示す。

第 4 章では、潤滑油希釈の改善方法としてバイオディーゼル燃料のクロスメタセシス反応による低分子化に着目し、メタセシス反応により得られる改質バイオディーゼル燃料の性状調査を行うとともに、改質バイオディーゼル燃料を模擬した燃料を用いて第 3 章と同じエンジン試験を実施し、潤滑油希釈への改善効果を検証する。

最後に第 5 章でこれらの実験結果を総括し、結論を述べる。

参考文献

- [1] 環境省：地球温暖化対策計画， <https://www.env.go.jp/press/files/jp/102816.pdf>
- [2] 資源エネルギー庁：長期エネルギー需給見通し小委員会（第5回会合）資料，
http://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic_policy_subcommittee/mitoshi/005/pdf/005_05.pdf
- [3] 電気事業連合会：原子力・エネルギー図面集 2015，
[fepc-dp.jp/pdf/07_zumenshu_j.pdf](http://www.fepc-dp.jp/pdf/07_zumenshu_j.pdf)
- [4] 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構：石油・天然ガス用語辞典，
<https://oilgas-info.jogmec.go.jp/dicsearch.pl>
- [5] JX エネルギー：世界の原油埋蔵量，産油量，可採年数の推移，
<http://www.noe.jx-group.co.jp/binran/data/pdf/5.pdf>
- [6] 奥彬：バイオマス 誤解と希望 シリーズ地球と人間の環境を考える 10，日本評論社， p. 27-28 (2005)
- [7] 湯川英明監修：バイオフィナリー技術の工業最前線—自動車用バイオ燃料の技術開発—（普及版），株式会社シーエムシー出版， p. 108 (2013)
- [8] 山根浩二監修：自動車用バイオ燃料技術の最前線，株式会社シーエムシー出版， p. 1 (2007)
- [9] 山根浩二監修：自動車用バイオ燃料技術の最前線，株式会社シーエムシー出版， p. 10 (2007)
- [10] 湯川英明監修：バイオフィナリー技術の工業最前線—自動車用バイオ燃料の技術開発—（普及版），株式会社シーエムシー出版， p. 71 (2013)
- [11] 湯川英明監修：バイオフィナリー技術の工業最前線—自動車用バイオ燃料の技術開発—（普及版），株式会社シーエムシー出版， p. 83-84 (2013)
- [12] 池上詢：改訂版バイオディーゼル・ハンドブック～地球温暖化の防止と循環型社会の形成に向けて～，日報出版株式会社 p. 13-14 (2007)
- [13] 松村正利：図解バイオディーゼル最前線，株式会社工業調査会， p. 39-44 (2006)
- [14] 農林水産省：国産バイオ燃料の大幅な生産拡大，
http://www.maff.go.jp/j/shokusan/biomass/b_energy/pdf/kakudai01.pdf
- [15] 山根浩二：自動車用バイオディーゼル燃料の現状と課題，オレオサイエンス， Vol. 8, No. 8, p. 323-329 (2008)
- [16] 湯川英明監修：バイオフィナリー技術の工業最前線—自動車用バイオ燃料の技術開発—（普及版），株式会社シーエムシー出版， p. 139-145 (2013)

- [17] 中村一夫, 池上詢: 京都市における廃食用油の排出実態とバイオディーゼル燃料の性状について, 廃棄物学会論文誌, Vol. 17, No. 3, p. 193-203 (2006)
- [18] 京都市: 京都市のバイオマス活用の取組 第4回バイオマス事業化戦略検討チーム資料6, http://www.maff.go.jp/j/biomass/b_kenntou/04/pdf/siryu6_1.pdf
- [19] 松村正利: 図解バイオディーゼル最前線, 株式会社工業調査会, p. 97-103 (2006)
- [20] 山根浩二: バイオディーゼル-天ぷら鍋から燃料タンクへ, 東京図書出版会, p. 30-43 (2006)
- [21] 黒崎富裕, 八木和久: 油脂科学入門, 産業図書, p. 19-23 (1995)
- [22] 山根浩二, 河崎澄, 曾根和貴, 原 建, プラコソ ティルト: バイオディーゼル燃料の酸化劣化防止のための基礎的研究(第1報), 自動車技術会論文集, Vol. 37, No. 2, p. 61-64 (2006)
- [23] 山根浩二, 河崎澄, 原 建: バイオディーゼル燃料の酸化劣化防止のための基礎的研究(第2報), 自動車技術会論文集, Vol. 38, No. 4, p. 109-113 (2007)
- [24] 山根浩二, 河崎澄, 原 建, 宮本広慈: バイオディーゼル燃料の酸化劣化防止のための基礎的研究(第3報), 自動車技術会論文集, Vol. 38, No. 4, p. 115-120 (2007)
- [25] 小川忠男, 梶谷修司, 村瀬篤, 岡田正則: バイオ軽油の劣化解析, 自動車技術会論文集, Vol. 38, No. 6, p. 187-192 (2007)
- [26] 秋元裕司, 佐藤俊一, 小出俊一: 脂肪酸メチルエステルの PetroOXY による酸化安定度測定方法の検討, 石油学会年会秋季大会講演要旨集, p. 152 (2009)
- [27] 秋元裕司, 佐藤俊一, 小出俊一: 脂肪酸メチルエステル混合軽油の酸化劣化過程からみた酸化安定度測定方法, 石油学会年会秋季大会講演要旨集, p. 153 (2009)
- [28] 阿部容子, 鳥羽誠, 望月剛久, 葭村雄二: モデルバイオディーゼル混合軽油の酸化劣化挙動に及ぼす脂肪酸メチルエステルの不飽和度の影響, Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 52, No. 6, p. 359-360 (2009)
- [29] 塚田真琴, 木下英二, 藤本将仁, 亀田昭雄: バイオディーゼルの燃料性状・燃焼特性に及ぼす酸化劣化の影響, 日本機械学会九州支部講演論文集, p. 233-234 (2007)
- [30] 河崎澄, 川瀬啓太, 井川達郎, 山根浩二: 高セタン価 FAME と過給によるディーゼル燃焼の改善, 自動車技術会論文集, Vol. 42, No. 5, p.1105-1110 (2011)
- [31] 谷口聡, 吉田香織, 北野康司, 阪田一郎: バイオディーゼル燃料の酸化劣化が車両エミッションへ及ぼす影響, 自動車技術会論文集, Vol. 40, No. 3, p. 843-848 (2009)
- [32] 坂志朗: バイオディーゼルのすべて, 株式会社アイピーシー, p. 184-185 (2006)
- [33] 北崎真人, 表洪志, 中園徹: FAME 使用時の潤滑油の燃料希釈に関する研究, 第20回内燃シンポジウム講演論文集, p. 455-460 (2009)

- [34] 国土交通省：ポスト新長期規制の概要（ディーゼル自動車），
<http://www.mlit.go.jp/kisha/kisha08/09/090325/01.pdf>
- [35] 下荒地大地，奥山庸介，丸山雅司：バイオディーゼル燃料がエンジン油スラッジ防止性能に与える影響，Honda R&D Technical Review, Vol. 21, No. 1, p. 178-184 (2009)
- [36] 土橋敬市，白川晴久，奥慎一，鈴木良二，田島一直：コモンレール付きディーゼルエンジンに対する FAME 混合軽油の影響解析，自動車技術会秋季学術講演会前刷集，No. 146-07, p. 27-30 (2007)
- [37] 丸山雅司，奥山庸介，相川孔一郎，星川渉：エンジンオイル劣化検知システムにおける酸化防止性能推定手法の研究，自動車技術会秋季学術講演会前刷集，No. 130-07, p. 9-14 (2007)
- [38] 丸山雅司，相川孔一郎：エンジンオイル劣化検知システムにおける塩基価推定手法の研究，自動車技術会論文集，Vol. 38, No. 6, p. 205-210 (2007)
- [39] 鎌野秀樹，手島和裕，川村直利，峯尾敦介：バイオディーゼル燃料対応エンジン油の開発(第 1 報)，自動車技術会秋季学術講演会前刷集，No. 149-08, p. 1-4 (2008)
- [40] 村上信雄，石川元治，鎌野秀樹，手島一裕：バイオディーゼル燃料対応エンジン油の開発(第 2 報)，自動車技術会秋季学術講演会前刷集，No.149-08(2008)，pp.5-8.
- [41] Katherine M. Richard, and Stuart McTavish : Impact of Biodiesel on Lubricant Corrosion Performance, SAE Technical Paper, No. 2009-01-2660 (2009)
- [42] M. J. Thornton, T. L. Alleman, J. Luecke, and R. L. McCormick, : Impacts of Biodiesel Fuel Blends Oil Dilution on Light-Duty Diesel Engine Operation, NREL Conference Paper, NREL / CP-540-44833 (2009)
- [43] Mitsuru Osawa, et al., : Influence of Base Diesel Fuel upon Biodiesel Sludge Formation Tendency, SAE Int. J. Fuels Lubr., Vol. 2, Issue 1, p. 127-138, (2009)
- [44] 藤本公介，山下実，金子豊治，石川元治：バイオディーゼル燃料によるエンジン油劣化への影響，自動車技術会論文集，Vol. 41, No. 2, p. 359-363 (2010)
- [45] 橋本隆，内藤康司，鵜飼哲司，三浦正年，梅原秀友，梅原勝海，安田晃一，山崎隆宏：廃食用油メチルエステル BDF のエンジン性能に与える影響，自動車技術会秋季学術講演会前刷集，No. 131-09, p. 1-4 (2010)
- [46] 橋本隆，三浦正年，鵜飼哲司，丸山正希，梅原秀友，梅原勝海，安田晃一，山崎隆宏：廃食用油メチルエステル BDF のエンジン性能に与える影響(第 2 報)，自動車技術会秋季学術講演会前刷集，No. 138-10, p. 11-14 (2010)

- [47] Zbigniew Stepien, Wieslawa Urzedowska, Stanislaw Oleksiak, and Jan Czerwinski, : Research on Emissions and Engine Lube Oil Deterioration of Diesel Engine with BioFuels (RME), SAE Int. J. Fuels Lubr., Vol. 4, Issue 1, p. 125-138 (2011)
- [48] Kenichi Okamoto, et al., : Study of the Impact of High Biodiesel Blends on Engine Oil Performance, SAE Int. J. Fuels Lubr., Vol. 5, Issue 1, p. 146-153 (2012)
- [49] 長谷川勝男, 溝口弘泰, 小田健一, 井原雄一, 縄武宏, 太田政則 : 廃食油 BDF の船舶利用における潤滑油への影響, 日本マリンエンジニアリング学会誌, Vol. 47, No. 1 (2012)
- [50] McCabe Mike, and Jones Craig, : Biodiesel : Impact on Engine Oil Durability, 日本マリンエンジニアリング学会誌, Vol. 47, No. 1, p. 89-96 (2012)
- [51] Mark Wattrus, : Fuel Property Effects on Oil Dilution in Diesel Engines, SAE Int. J. Fuels Lubr., Vol. 6, Issue 3 (2013)
- [52] 山根浩二, 加藤弘毅, 奥山高芳 : 廃食油 BDF の長期実車使用時に形成されたエンジンオイルパン内スラッジの元素分析, 自動車技術会秋季学術講演会前刷集, No. 156-13, p. 5-8 (2013)
- [53] Sigurd Schoder, and Martin Mittelbach : The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability, European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 106, Issue 6, p. 345-402 (2004)
- [54] 滝澤靖臣 : バイオディーゼル燃料(BDF)における酸化安定性と抗酸化剤について, オレオサイエンス, Vol. 8, No. 8, p. 331-336 (2008)
- [55] 阿部容子, 鳥羽誠, 望月剛久, 葭村雄二 : 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, Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 52, No. 6, p. 307-315 (2009)
- [56] 阿部容子, 鳥羽誠, 望月剛久, 葭村雄二 : バイオディーゼル燃料の酸化安定性に及ぼす酸化防止剤と部分水素化の効果, 石油学会年会秋季大会講演要旨集, p.128 (2010)
- [57] 河崎澄, 松田敏裕, 山根浩二 : 溶媒分画によるバイオディーゼル燃料の改質, 自動車技術会論文集, Vol. 40, No. 2, p.465-468 (2009)
- [58] 森美和子 : 化学の要点シリーズ 2 メタセシス反応, 共立出版, p. 9-34 (2012)
- [59] Axel Munack, et al., : Lowering of the Boiling Curve of Biodiesel by Metathesis, Cuvillier Verlag Göttingen, p. 14-20 (2012)
- [60] Jürgen Krahl, et al., : Lowering the boiling curve of biodiesel by metathesis, AOCS Inform, Vol. 25, No. 10, p. 646-650 (2014)

- [61] Douglas A. Klumpp, et al., : Reforming Biodiesel Fuels via Metathesis with Light Olefins, *Current Green Chemistry*, Vol. 2, No. 4, p. 392-395 (2015)
- [62] Christopher J. Chuck, et al., : Cross-Metathesis of Microbial Oils for the Production of Advanced Biofuels and Chemicals, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, Vol. 3, p. 1526-1535 (2015)

第2章 バイオディーゼル燃料の酸化劣化防止

2.1 緒言

第1章で述べたように、通称バイオディーゼル燃料と呼ばれている脂肪酸メチルエステル(FAME)は軽油に比べて酸化劣化しやすい^[1~5]。そのため、これを防止する方法が必要であり、現行のバイオディーゼル燃料生産工程を極力変更せずに酸化安定性を向上させる方法として、酸化防止剤の添加が最も簡単である。

しかし、油脂や接着剤などに用いられる一般的な酸化防止剤の FAME への効果に関する研究事例^[6~7]はあるものの、FAME 中で酸化防止剤がどのようなメカニズムによって酸化劣化を抑制するのかははっきりとわかっていない。また、酸化防止剤の種類は多岐にわたることや、FAME は原料となる油脂の種類によって酸化安定性などの燃料性状が大きく異なることから、酸化防止剤と FAME の組み合わせによっても、効果は変わると考えられる。しかし、多種の酸化防止剤と FAME の組み合わせによる酸化安定性に関する研究や、複数の酸化防止剤を同時に使用する研究例は、ほとんど見られない。

本章では種々の酸化防止剤を脂肪酸組成の異なる FAME や、低濃度 FAME 混合軽油に添加し、熱酸化安定性や貯蔵安定性を調べることで、どういった種類の酸化防止剤がバイオディーゼル燃料に対して効果を発揮するのかを明らかにすることを目的とした。また添加される FAME の種類との関係や、二種類の酸化防止剤を添加した場合の影響についても調査した。

2.2 供試燃料および実験方法

2.2.1 供試燃料と酸化防止剤

実験に使用した FAME は、市販の大豆白絞油を本研究室のバイオディーゼル燃料製造装置^[8]で精製した大豆油メチルエステル(SME)およびパーム油から精製したパーム油メチルエステル(PME)である。図 2-1 に SME と PME の脂肪酸組成を示す。

SME の主成分は分子中に炭素二重結合を 2 つ含むリノール酸メチルエステルであり、比較的酸化劣化しやすい燃料である。そのため、酸化防止剤を添加した場合の劣化抑制効果を確認する基準の燃料として使用した。また、PME は不飽和脂肪酸が少ないため、SME と混合して不飽和脂肪酸量の異なる試料を作成する際に用いた。

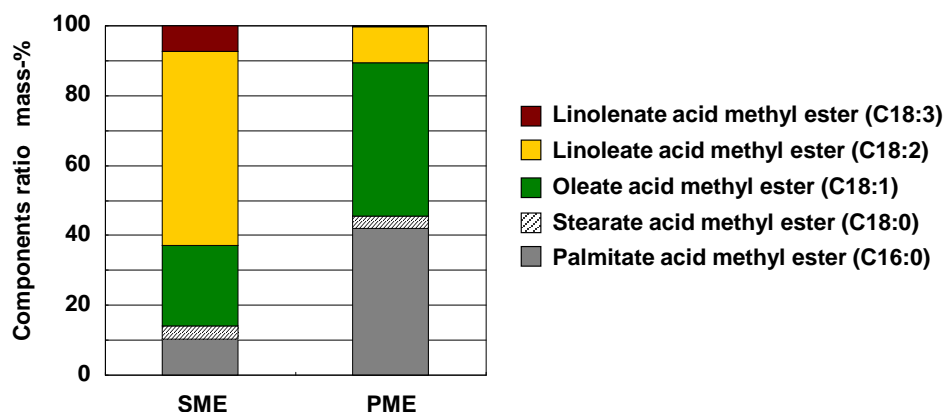
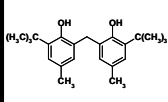
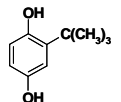
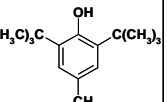
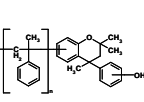
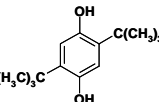
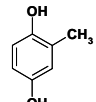
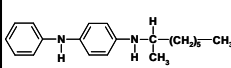
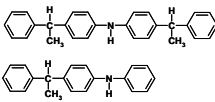
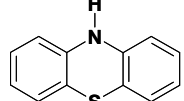


図 2-1 SME および PME の脂肪酸組成

本研究ではバイオディーゼル燃料に対して，酸化防止剤を添加した際の効果を明らかにするため，いずれも精工化学株式会社製で，フェノール系酸化防止剤のノンフレックス MBP（以下 MBP），TBH，BHT スワノックス（以下 BHT），PS，ノンフレックスアルバ（以下 ALB），MH とアミン系酸化防止剤のステアラール ECOTIVE（以下 ECO），ステアラール LAS（以下 LAS），フェノチアジン（以下 PHE）の 9 種類の酸化防止剤を使用した．表 2-1 に各酸化防止剤の構造と主要性状を示す．

表 2-1 酸化防止剤の構造と主要性状

Antioxidants	MBP	TBH	BHT	PS	ALB	MH
Structural formula	 4-methyl-6- <i>tert</i> -butylphenol	 <i>Tert</i> -butylhydroquinone	 2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol		 2,5-Di- <i>tert</i> -butylhydroquinone	 Methylhydroquinone
Type	Phenolic					
State	Powder	Powder	Crystal	Crystal	Powder	Powder
Color	White	White	White	Reddish-brown	White	White
Melting point °C	125	123	69	About 100	204	124
Boiling point °C	-	About 220	About 180	-	About 310	-
Antioxidants	ECO	LAS	PHE			
Structural formula	 Stearated diphenylamine	 Styrenated diphenylamine	 Phenothiazine			
Type	Amine					
State	Viscous liquid	Viscous liquid	Granule			
Color	Dark-Brown	Slightly yellow	Yellow			
Melting point °C	-	-	182			
Boiling point °C	About 320	-	About 280			

フェノール系、アミン系とは酸化防止剤の種類の一つであり、このほかにもイオウ系、リン系など種類は多岐にわたる。なかでも潤滑油や高分子材料に対して優れた酸化抑制効果を示すとされているのがフェノール系酸化防止剤で、既に多くの分野で使用されている。フェノール系酸化防止剤は一般に自動酸化の連鎖担体であるパーオキシドラジカルを捕捉して酸化を停止させる一次酸化防止効果、すなわちラジカルキャッチャーの役割をするとされている。

図 2-2 は油脂に添加されたフェノール系酸化防止剤の反応機構¹⁹⁾を示している。酸化防止剤 AH が油中に存在するとき、まずパーオキシドラジカル ROO・に自らの水素を供給して還元する。A・となった酸化防止剤は ROO・を捕らえ、ROOA を生じて安定化する。また、酸化防止剤同士が二量体化して安定生成物 AA を生じる。このようにしてヒドロパーオキシド ROOH の発生を防ぎ、自動酸化を遅らせるとされている。

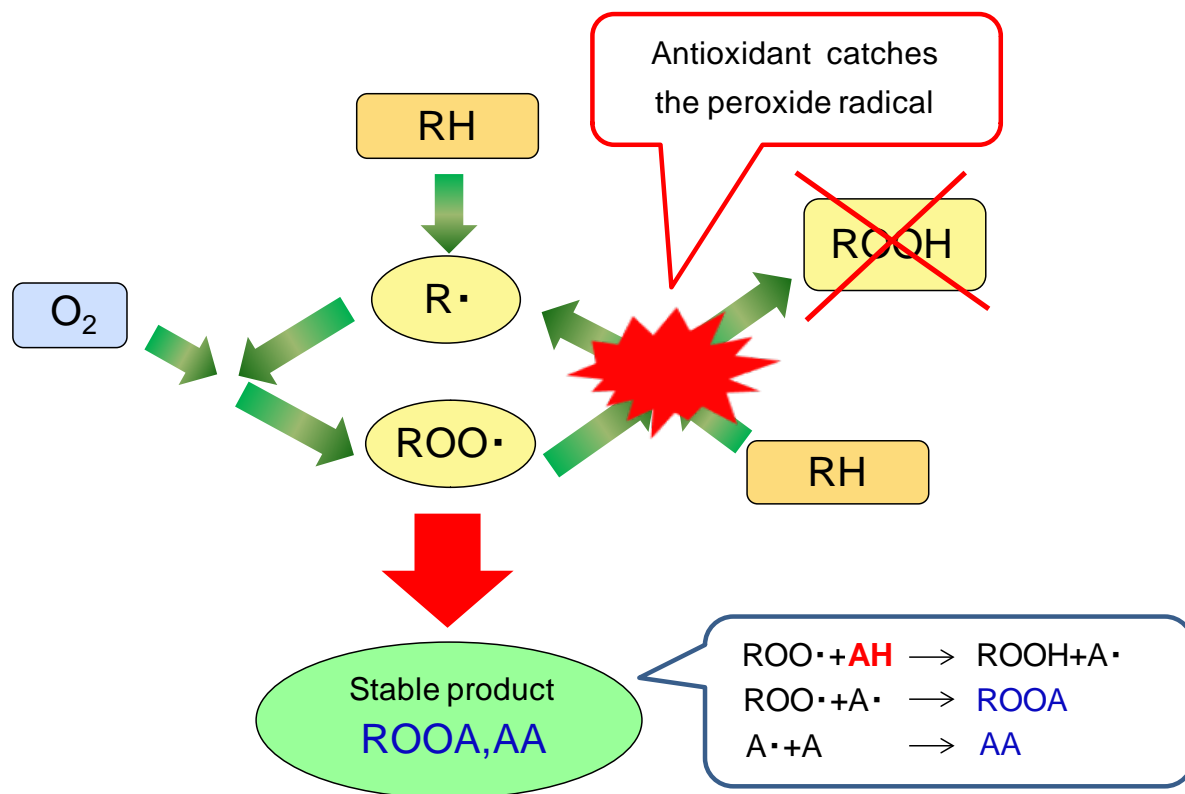


図 2-2 油脂の自動酸化に対する酸化防止剤の反応

一方、アミン系酸化防止剤は作用機構が複雑で、いまだ未解明な部分が多く残されており、基礎研究が続けられている。なお、今回用いた 9 種類のうちステアラー ECOTIVE 以外はバイオディーゼル燃料に使用することを目的として生産されたものではなく、ゴムや塗料、プラスチックなどの高分子材料や潤滑油に対する酸化防止剤である。これに

対し、ステアラーECOTIVEは精工化学株式会社がバイオディーゼル燃料用に開発した酸化防止剤で、ラジカル捕捉という一次効果と、パーオキシドラジカルの分解抑制という二次効果の両方を持つとされている。

2.2.2 酸化劣化の評価指標と測定方法

本章の実験では、FAMEの酸化劣化の指標として、過酸化物誘導期間(IP)、過酸化物価(POV)、酸価(AV)、動粘度、100%残留炭素(CR)の測定を行った。また、SMEとPMEを混合した供試試料について、脂肪酸組成をガスクロマトグラフ(GC)にて分析し、試料の不飽和度を定量的に表すため、ヨウ素価(IV)の測定を行った。以下に測定方法を示す。

a) 過酸化物誘導期間 IP

過酸化物誘導期間 IPとは、FAMEの酸化安定性を表す指標である。これを測定するために、油脂酸化加速試験法として知られるランシマット試験を行った。ランシマット試験は、欧州のバイオディーゼル燃料規格であるEN14112に準拠した自動油脂酸化加速試験装置（ランシマット試験機：メトローム・シバタ製679型）を用いた。図2-3にランシマット試験の模式図を示す。

ランシマット試験では過酸化物から発生した揮発性の有機酸が蒸留水に溶解し導電率の変化として連続測定される。図2-4に導電率曲線の一例を示す。誘導期間IPはこの導電率が急増する折曲点までの時間を示しており、時間が長いほど熱酸化安定性が高い試料であるといえる。試験機ではIPを自動的に計算し、数値を求めている。以下に試験方法を示す。

- (i) ランシマット試験機の加熱器に水銀温度計を差込み、加熱器を試験温度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ まで上昇させる。
- (ii) 測定容器にイオン交換水50mlを入れ、プラスチック管と測定端子電極をイオン交換水に浸かるようにセットする。このとき、プラスチック管からの空気が直接電極にあたらないようにする。
- (iii) ランシマット試験機と接続されたパソコンで、導電率自動記録ソフトを起動する。
- (iv) 加熱容器に試料約4gを採り、ガラス管を試料の中まで浸るように取り付ける。
- (v) 加熱容器と測定容器をバイトンチューブでつなぎランシマット試験機にセットする。
- (vi) 加熱容器に10 L/hで空気を送り込み、試験機を作動させて測定を開始する。

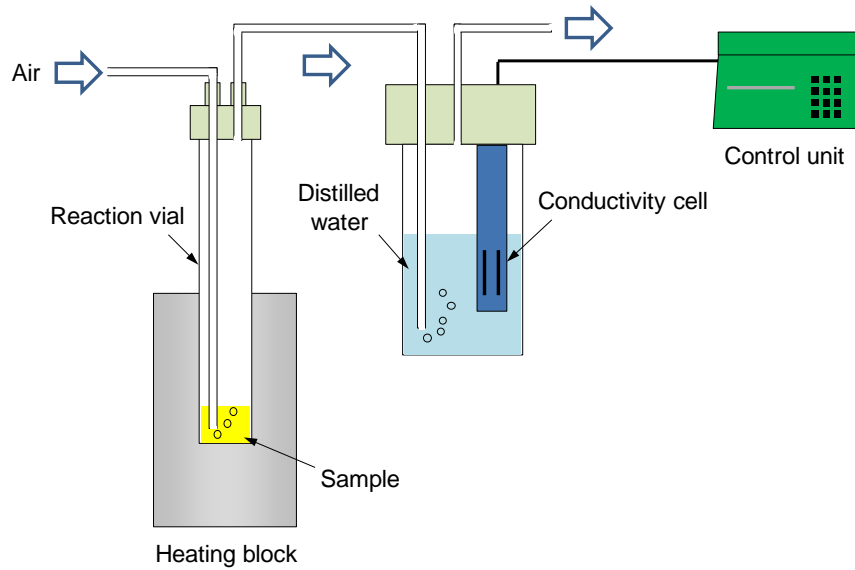


図 2-3 ランシマツト試験機の模式図

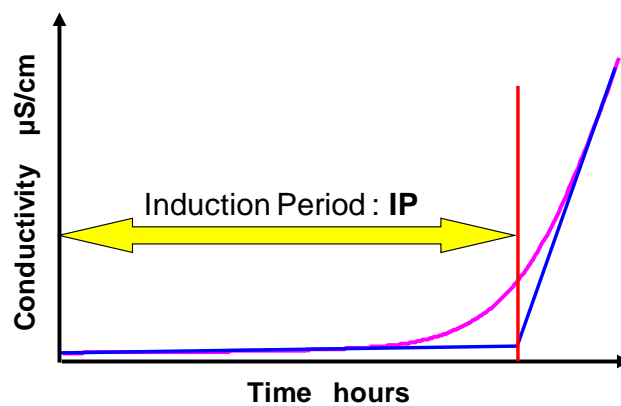


図 2-4 ランシマツト試験機による導電率曲線

b) 過酸化価 POV

油脂の酸化過程において、初期に不飽和脂肪酸が酸素と反応しヒドロパーオキシドを生じる。このヒドロパーオキシドの含有量を、過酸化価 POV と呼び、油脂の劣化程度を示す指標として用いられている。POV の測定には、基準油脂分析試験法 2.5.2.1-2013 に準拠して自動滴定装置（メトローム・シバタ製 794 型）を用いた。滴定方法は次の通りである。

(i) 試薬を準備する。

- ・ 溶剤：酢酸 (JIS K 8355) と 2,2,4-トリメチルペンタン (イソオクタン) (JIS K 9703) を 3 : 2 (vol%) に混合したもの。

- ・ 飽和ヨウ化カリウム溶液：ヨウ化カリウム（JIS K 8913）を，二酸化炭素を含まない水に飽和させたもの。
- ・ 0.01 mol/l チオ硫酸ナトリウム標準液
- ・ イオン交換水
- （ii）表 2-2 に基づき，試料を 100 ml ビーカーに秤量する。
- （iii）攪拌子および溶剤 50 ml を加え，2 分間ゆっくりと攪拌を行う。
- （iv）飽和ヨウ化カリウム溶液を 0.2 ml 以上添加し，ゆっくりと 1 分間攪拌する。
- （v）すばやく蒸留水 30 ml を加えて，約 10 秒強く攪拌する。
- （vi）電極を入れ，攪拌しながらチオ硫酸ナトリウムで滴定を行う。

表 2-2 POV 測定に必要なサンプル量

Peroxide Value [meq/kg]	Sample weight [g]
Under 10	5
10-50	5-1
Over 50	1-0.5

c) 酸価 AV

酸価 AV は，加熱などによって油脂が加水分解し，生成された遊離脂肪酸の量を表している。FAME の場合，劣化時にヒドロパーオキサイドが分解して生じる有機酸の量を表し，劣化の度合いを示すものである。AV の測定には，基準油脂分析試験法 2.3.1-2013 に準拠して，自動滴定装置（メトローム・シバタ製 794 型）を用いた。測定方法は次の通りである。

- （i）試薬を準備する。
- ・ 溶剤：ジエチルエーテル(JIS K8357)とイソプロピルアルコール(JIS K1522)を 1 : 1(vol-%)に混合したもの。
- ・ 0.1 mol/l イソプロパノール性水酸化カリウム溶液
- ・ フェノールフタレイン指示薬
- （ii）試料を 100ml ビーカーに秤量する。試料の性状が未知の場合，試料量の決定手順は，まず表 2-3 を参考にし，一番少ない量で測定を行い，AV を求める。その後，表 2-3 の AV の範囲と比較し，サンプル量を決定する。ただし，本実験では，同種の試料を使用した過去のデータを参考にし，試料の量を決定した。
- （iii）溶剤にフェノールフタレイン指示薬を溶剤 100 ml あたり約 0.3 ml 加え，全体が薄紅色になるまで 0.1 mol/l イソプロパノール性水酸化カリウム溶液を加える。

- (iv) 試料に攪拌子および溶剤 100 ml を加え、電極を挿入する。
- (v) 攪拌しながらイソプロパノール性水酸化カリウム溶液で滴定を行う。
- (vi) AV の計算方法は以下の通りである。

$$AV = \frac{5.611 \times A \times F}{B} \quad \dots (2-1)$$

A : 滴定試薬使用量(ml)
 B : 試料採取量(g)
 F : 滴定試薬のファクター

表 2-3 AV 測定サンプル量

Acid Value [mgKOH/g]	Sample weight [g]	Acid Value [mgKOH/g]	Sample weight [g]
Under 1	20	15-75	0.5
1-4	10	Over 75	0.1
4-15	2.5		

d) 動粘度

動粘度 ν は潤滑油の流動性を示す指標で、酸化劣化などによって動粘度が増加するとオイルフィルターの閉塞などを引き起こす。測定は JIS K2283 に準拠し、キャノン・フェンスケ(柴田科学株式会社製)と呼ばれる毛細管部のあるガラス管を用いた。測定手順を以下に示す。

- (i) 試料とストップウォッチを用意する。
- (ii) フェンスケに試料を入れる。
- (iii) 40℃一定に保った恒温水槽(AS ONE 株式会社製)に(ii)を入れ、30分以上静置する。
- (iv) 試料が毛細管を一定距離進む時間 T をストップウォッチで測定する。
- (v) ν の計算方法は以下の通りである。

$$\nu = c \times T \quad \dots (2-2)$$

ここで c は個々の動粘度計ごとに設定された動粘度係数である。T は 2 回以上測定し、その平均値を用いた。

e) 100%残留炭素分 CR

残留炭素分とは、一般に燃焼装置内のカーボン生成量の目安として用いられている。酸化劣化した FAME は高分子化合物が生成し、新油に比べて残留炭素分が上昇することが考えられる。残留炭素分の測定には JIS K2270 準拠のマイクロ法を用いたマイクロ残留炭素分試験器（田中科学製，ACR-M3）を使用した。これは試験容器に量り取った試料を、空気を遮断した窒素雰囲気中で加熱し、蒸発・熱分解した後に残る残留物の量を測定することにより残留炭素分を決定するというものである。

なお、軽油のように残留炭素分の量が少ないものは、前もって試料を蒸留し、質量を 10%まで濃縮した試料を用いて測定する、10%残留炭素分が一般的に用いられる。しかし、FAME は蒸留成分のほとんどが 300℃~350℃の範囲にあり、この付近まで加熱蒸留を行うと、成分の変成が起きてしまう。そのため、今回は試料を蒸留濃縮しない 100%残留炭素分を測定した。以降、本論文では 100%残留炭素分を CR と称する。試験方法は次の通りである。

- (i) 試験機の電源を入れ、窒素ガスを流す。窒素ガス圧力を 147 kPa に調整する。
- (ii) 空の試験容器質量を計測する。
- (iii) 表 2-4 に示す量の試料を量り取り、試料と試験容器の合計の質量を計測する。
- (iv) 試験容器を試験容器ホルダーに移し、ホルダーの足が温度センサに触れないようにコーキング炉内に入れてシール蓋を置く。
- (v) 試験機のスタートスイッチを押し、窒素流量が 600 ml/min になるよう調節する。
- (vi) 加熱後、炉内温度が 250℃以下であることを確認してホルダーを取り出し、デシケータ内に移動する。試験容器温度が室温まで下がったら試験容器の質量を計測する。
- (vii) CR の計算方法は以下の通りである。

$$CR = \{(m_3 - m_1)/(m_2 - m_1)\} \times 100 \quad \dots (2-3)$$

CR：残留炭素分(質量%)

m₁：空の試験容器質量

m₂：試料計量後の試験容器質量

m₃：加熱、冷却後の試験容器質量

表 2-4 100%CR 測定に必要なサンプル量

Carbon Residue [wt-%]	Sample Weight [g]
Under 0.2	5.0±0.5
0.2-1.0	1.5±0.5
1.0-5.0	0.5±0.5
Over 5.0	0.15±0.5

f) FAME 組成

FAME のメチルエステル成分はパックドカラムを用いたガスクロマトグラフ（島津製作所製 GC-14APF）を用いて分析した。表 2-5 にガスクロマトグラフ(GC)による分析条件を示す。測定方法は以下の通りである。

- (i) GC の電源を入れ，H₂及び He ボンベの栓を開いて，エアコンプレッサを始動する。
- (ii) 空気流量を小さくして点火口より GC に点火する。その後，空気圧力を 50 kPa に調節する。
- (iii) 約 1 時間後，装置が安定したら試料 0.1 µl をマイクロシリンジで採取し，すばやくカラムに注入し GC を作動させる。

なお，測定は一つの試料で 2 回行い，その平均値を測定値とした。

表 2-5 GC による分析条件

Technique	GC-packed column	Injector	On-column, T=260°C
Column	Unisole 3000, Uniport C 80/100 SUS (I.D.3mm×3mm)	Detector	FID, T=260°C
Temperature	240°C constant	FID control range	10 ³
Carrier gas	He, 195 kPa	Air	50 kPa
		Sample Volume	0.1 µl

g) ヨウ素価 IV

ヨウ素価 IV とは、油脂に対してヨウ素を作用させ、不飽和結合に付加して消費されたヨウ素の量で示され、油脂中の不飽和結合の量を示す指標として用いる。ヨウ素価の測定は、基準油脂分析試験法 2.3.4.1-2013 に準拠して自動滴定装置(メトローム・シバタ製 794 型)を用いた。滴定方法は次の通りである。

(i) 試薬を準備する。

- ・シクロヘキサン(JIS K 8464)
- ・ウィイス液
- ・10 g/100ml ヨウ化カリウム水溶液
- ・0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム標準液
- ・イオン交換水

(ii) 表 2-6 に基づき、試料を 200 ml ビーカーに秤量する。

(iii) シクロヘキサン 10 ml を加えて試料を完全に溶解する。

(iv) ウィイス液 25 ml を加えてラップで蓋をし、軽く振り混ぜる。表 2-6 に示した時間に基づき、ビーカーを常温、暗室に放置する。その間時々振り混ぜる。

(v) 10 g/100 ml ヨウ化カリウム溶液 20 ml およびイオン交換水 100 ml を加え撹拌子でよく撹拌する。

(vi) 電極を入れ、撹拌しながらチオ硫酸ナトリウムで滴定を行う。

表 2-6 IV 測定に必要なサンプル量と反応時間

Iodine value [gI ₂ /100g]	Sample weight [g]	Function time [min]
Under 3	5 ~ 3	30
3 ~ 10	3 ~ 2	30
10 ~ 30	2.5 ~ 0.6	30
30 ~ 50	0.6 ~ 0.4	30
50 ~ 100	0.3 ~ 0.2	30
100 ~ 150	0.20 ~ 0.12	60
150 ~ 200	0.15 ~ 0.10	60
Over 200	0.12 ~ 0.10	60

2.3 バイオディーゼル燃料のニート使用に対する酸化防止剤の効果

2.3.1 種々の酸化防止剤の添加濃度による酸化安定性への影響

i) 実験条件

各酸化防止剤は表 2-1 で示したようにそれぞれ構造が異なるため、FAME に対する酸化防止効果にも差異があると考えられる。従って、ある一定の酸化防止効果を得ようと思えば、使用する酸化防止剤ごとに必要とされる添加量が異なってくる。そこで、各酸化防止剤の添加濃度の違いに対する熱酸化安定性を調べ、添加濃度と酸化安定性の関係を明らかにする。

実験では大豆油メチルエステル SME に対して、MBP, TBH, BHT, PS, ECO, LAS の各酸化防止剤を 500, 1000 および 5000 mass-ppm 添加し、これらの試料に対してランシマット試験を行い、過酸化物誘導期間 IP を測定した。試験温度は 110°C 一定とした。

ii) 実験結果

図 2-5 に酸化防止剤添加濃度に対する IP の変化を示す。図より、MBP, TBH, BHT, ECO は濃度の増加に伴って IP が伸びており、酸化安定性が向上している。一方、PS と LAS を添加した試料に関しては、SME に対して酸化防止効果を発揮していないという結果になった。添加濃度に対する IP の増加率は TBH が最も大きく、特に 5000 mass-ppm 添加時では IP が試験装置の限界値である 48 時間を超えるという結果になった。ECO は 500, 1000 mass-ppm では TBH に次ぐ高い酸化安定性を示しているが、5000 mass-ppm まで濃度が上がると ECO より MBP の方が、IP が高くなっている。この結果から ECO は 1000 mass-ppm 以上添加すると酸化安定性向上効果は鈍くなるが、MBP と BHT は 5000 mass-ppm より濃度が増しても、さらに酸化安定性が向上する可能性がある。

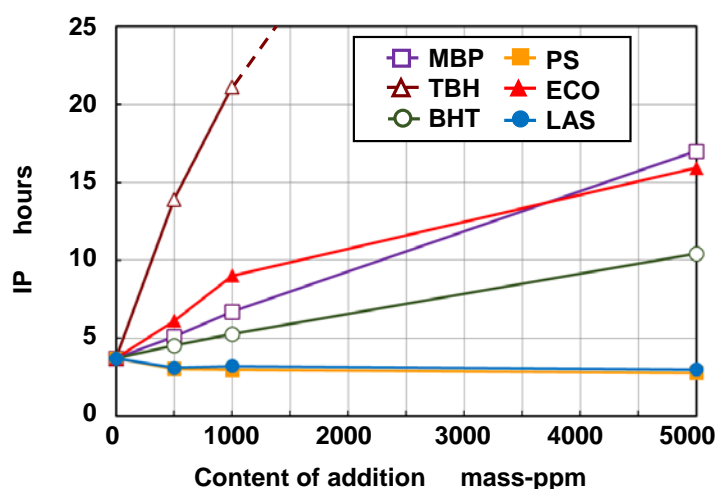


図 2-5 酸化防止剤の添加濃度に対する IP への影響

2.3.2 酸化防止剤を添加したバイオディーゼル燃料の熱酸化加速試験

i) 実験条件

バイオディーゼル燃料は、原料油の違いによって精製後の脂肪酸組成が大きく異なる燃料であり、このような組成の違いが酸化防止剤添加時にどう影響するかを調べる必要がある。そこで、脂肪酸組成の異なる 2 種類の FAME を様々な割合で混合した供試試料を用意し、脂肪酸組成が酸化防止剤の効果におよぼす影響を検証する。

実験に使用した燃料は SME と PME を混合した SME100%, SME75%PME25%, SME50%PME50%, SME25%PME75%, PME100% の 5 種類であり、それぞれ S100, S75P25, S50P50, S25P75, P100 と表す。図 2-6 に各供試試料の成分構成比を示す。また表 2-7 に供試試料中の不飽和脂肪酸の含有量を表すヨウ素価 IV を示す。

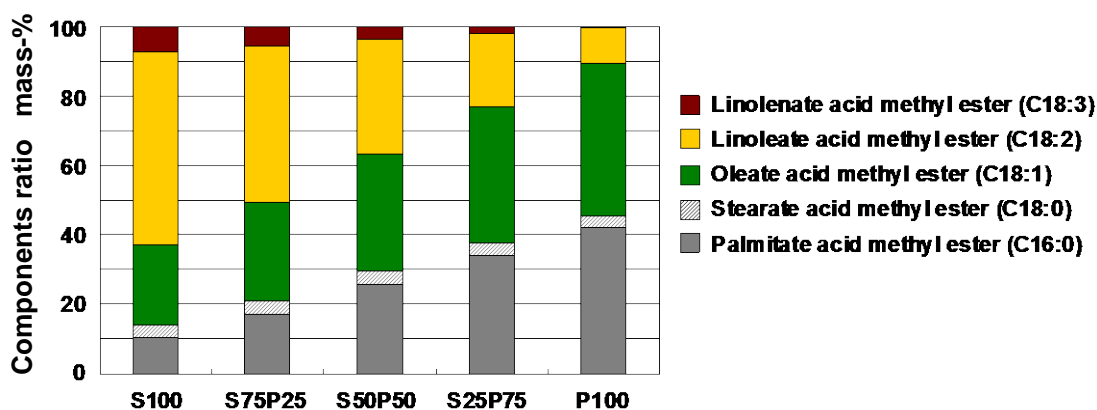


図 2-6 供試燃料の脂肪酸組成

表 2-7 供試燃料の初期 IV

	S100	S75P25	S50P50	S75P25	P100
IV $gl_2/100g$	126.75	108.48	91.74	73.47	47.44

これらの供試試料に、前項において高い酸化劣化抑制効果を示した TBH, ECO および比較的一般的な酸化防止剤である BHT を 500, 1000, 5000 mass-ppm の濃度でそれぞれ添加し、ランシマット試験機にて 110°C における IP を測定した。

また、熱酸化後の酸化劣化の進行を評価するために、ランシマット試験機を用いて試料を 110°C で 16 時間強制熱酸化させ、その後回収し、過酸化物価 POV, 酸価 AV, 動粘度, 残留炭素分 CR を測定した。

ii) 実験結果

図 2-7 に酸化防止剤ごとの初期 IV と IP の関係を示す。酸化防止剤を添加しない試料（系列 W/o）では、不飽和度の高い燃料ほど酸化されやすいため、IP は IV の増加に対して単調に減少する。BHT と ECO を添加した場合に関しても、IP は IV の増加に対し単調減少の傾向を示しているが、添加濃度が高くなるにつれ不飽和度が低い燃料に対しより高い IP を示しており、酸化安定性が向上している。

一方、TBH を添加した場合は、5000 mass-ppm ではいずれの供試燃料でも測定限界の 48 時間を超えたが、500 mass-ppm と 1000 mass-ppm では他の酸化防止剤と異なり、IP-IV の曲線が下に凸となる傾向を示した。すなわち、IV= 91.74 gI₂/100g 付近で IP が極小となり IV> 91.74 gI₂/100g で IP が増加している。これは TBH が SME の主成分であるリノール酸メチルエステルに対して選択的に作用している可能性を示唆している。TBH が特定の脂肪酸メチルエステルに対して選択的に作用するかについては、後の「iii) 酸化防止剤 TBH の特異性」において検証する。

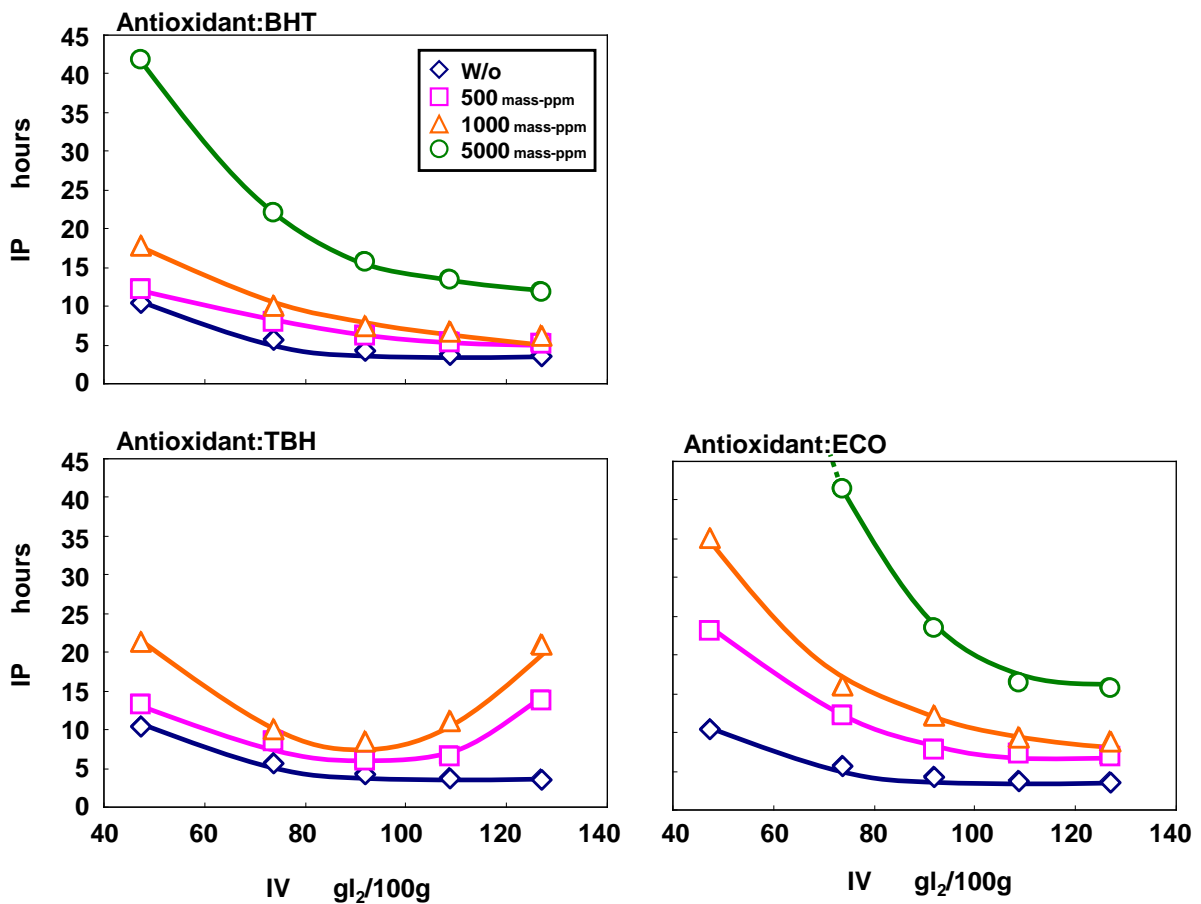


図 2-7 供試燃料の IV と酸化防止剤添加による IP への影響

図 2-8 に種々の酸化防止剤について、酸化劣化前の供試試料の初期 IV と酸化劣化後の POV および AV の関係を示す。酸化防止剤を添加しない場合、POV は不飽和脂肪酸が多くなるにつれ単調に減少しているが、AV は IV によらず 20 mgKOH/g と高い値を示している。POV は燃料の酸化初期に発生するヒドロパーオキシドの含有量を示す値であるが、ヒドロパーオキシドは酸化がさらに進行すると分解あるいは重合し、低分子量の有機酸や高分子重合物を生じるため、POV は酸化進行中に一度急増し、その後減少する傾向がある。従って、不飽和脂肪酸の多い燃料は酸化が進行し、既に POV が減少傾向に転じているため POV の値が低くなっていると考えられる。

BHT を添加した場合、5000 mass-ppm 添加時の AV は不飽和脂肪酸量にかかわらず有機酸の生成を抑制しているが、POV は不飽和脂肪酸の比較的多い S100 と S75P25 の所で 800 meq/kg 以上の高い値を示しており、この試料に対しては酸化の初期段階が進行していると考えられる。添加濃度が低くなると、酸化の進行を抑える働きが弱くなり、S25P75 より IV の高い試料では POV は既に減少に転じている。また、それに伴い有機酸の生成量は増加するので、AV の値は低濃度のものほど高くなっている。

TBH を添加した場合、5000 mass-ppm では IV にかかわらず POV, AV とともに値は低く、劣化を抑制している。1000 mass-ppm での POV の傾向は IV= 91.74 gI₂/100g 付近で極大となっているが、これは図 2-7 で示したように酸化安定性を表す IP がこの付近で極小となっているため、劣化が速く進行しヒドロパーオキシドが増加しているのではないかと考えられる。500 mass-ppm まで濃度が低くなると IV= 91.74 gI₂/100g 付近の劣化を抑えることはますます困難となり、POV が減少に転じるまで劣化が進行している。500, 1000 mass-ppm での AV の傾向を見ると IV= 91.74 gI₂/100g 付近で極大となり IV> 91.74 gI₂/100g になると値は減少しており、不飽和脂肪酸の多い燃料に対して酸化劣化の進行をより強く抑えていることが分かる。

ECO については、不飽和脂肪酸の少ないものでは IP が 16 時間以上という結果になっていたため、どの添加量でも POV の増加はそれほど見られず、ヒドロパーオキシドが発生するに至っていない。また IV の値が高くなっていくにつれ POV の立ち上がりが高濃度の順番に表れている様子が見て取れる。すなわち、不飽和脂肪酸量で見れば少ないほど劣化の進行は遅く、濃度の違いで見れば高濃度の方が劣化を抑制するため遅くなる。AV の傾向と比較しても、POV が減少に転じたと思われる点で AV の値が増加しており、分解生成物の有機酸が生じていることが分かる。しかし、S100 のように不飽和脂肪酸の多い試料における IP と AV の結果を比較すると、IP が IV の増加に対して単調減少の傾向にあるため ECO は不飽和脂肪酸が多くなるにつれ酸化を抑制しきれていないと考えられるが、AV の値は IV> 91.74 gI₂/100g の範囲では上昇を抑制できている。これは ECO

がアミン系の酸化防止剤であり、特徴として酸化過程後期におけるヒドロパーオキシドの分解生成物の発生を抑える、いわゆる二次酸化防止剤としての効果を持っているためと考えられる。

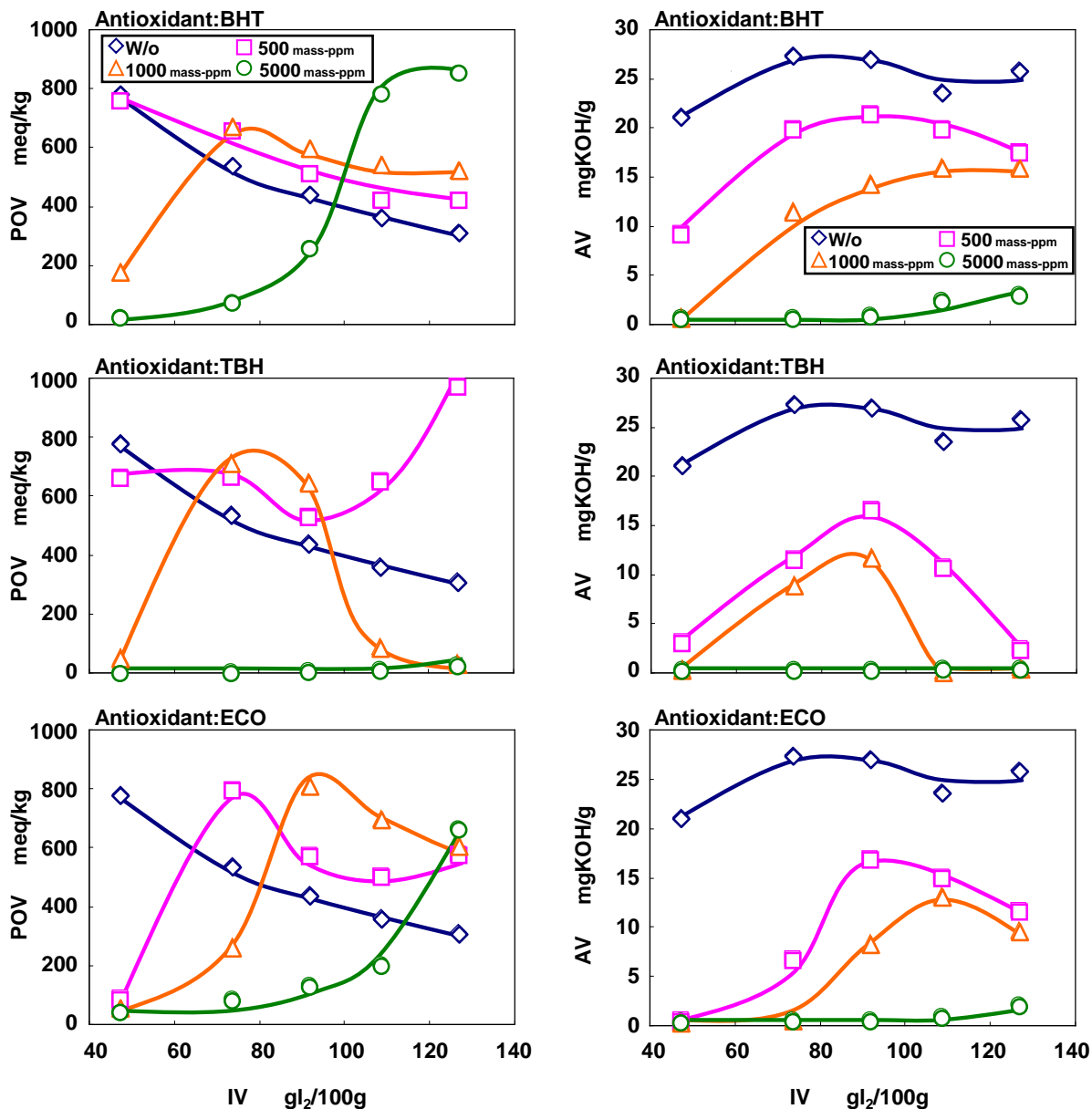


図 2-8 供試燃料の IV と酸化防止剤添加による POV, AV への影響

つぎに供試燃料の初期 IV と酸化劣化後の動粘度および残留炭素分 CR の関係を図 2-9 に示す。どの酸化防止剤についても動粘度と CR の傾向を示す曲線は同様の特徴を示しており、互いに関係の深い劣化指標であるといえる。

BHT 添加時の結果を見ると、無添加、500、1000 mass-ppm では動粘度、CR とともに

不飽和脂肪酸の増加につれて単調に上昇しており、5000 mass-ppm 程度添加しなければこの条件では劣化を抑制できないといえる。

TBH を添加した場合、5000 mass-ppm では IV にかかわらず値が上昇することは無く、500, 1000 mass-ppm において $IV > 91.74 \text{ gI}_2/100\text{g}$ での値が低く抑えられていることも、これまでの劣化指標における結果と一致する。

ECO の結果からは、先ほど AV の傾向を説明する際述べた、二次酸化防止剤としての効果を見ることができる。すなわち、ヒドロパーオキサイドがある程度存在する燃料中においては分解、重合をさせないように ECO が働くため、S100 の試料での動粘度、CR がともに単調増加していないものと考えられる。

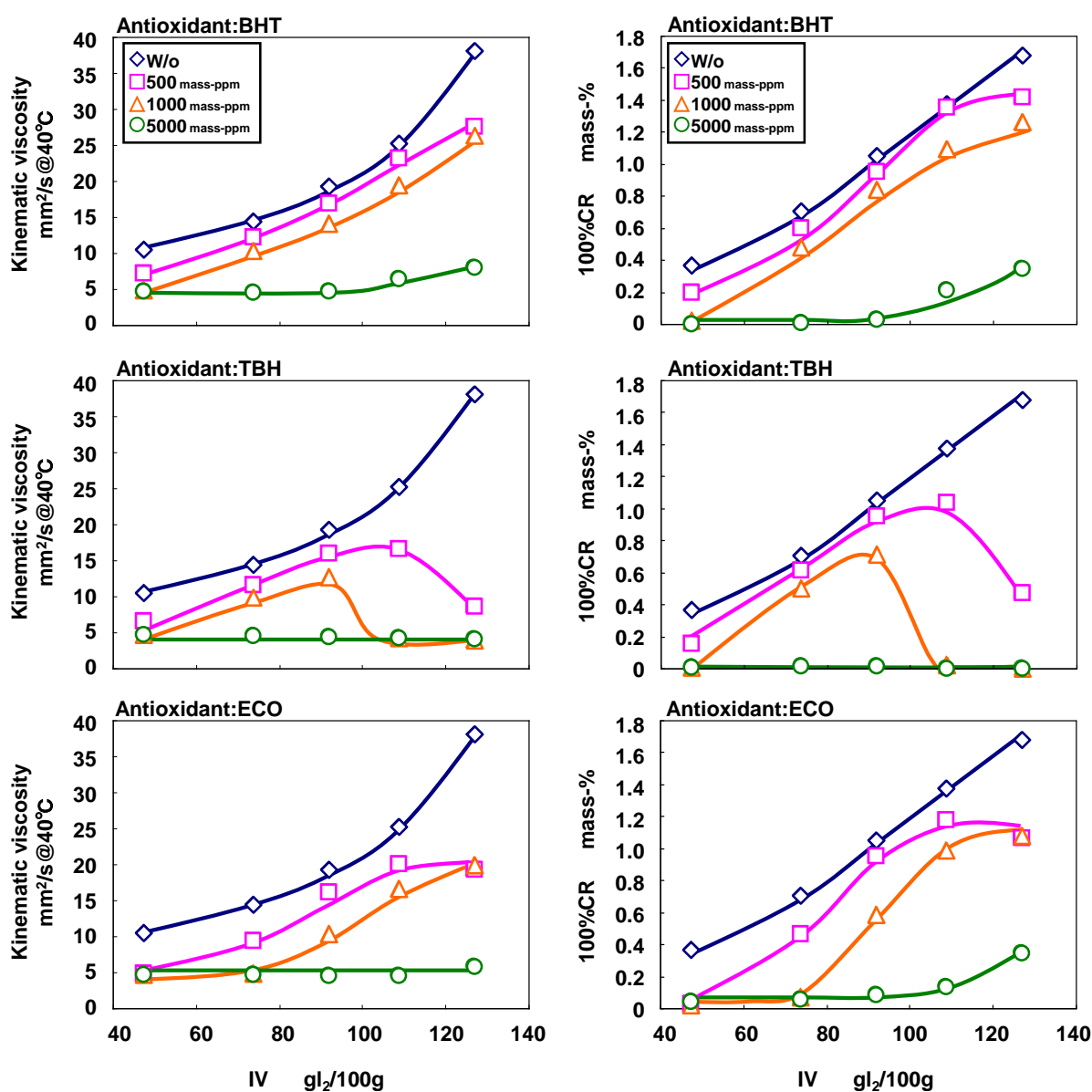


図 2-9 供試燃料の IV と酸化防止剤添加による動粘度，CR への影響

iii) 酸化防止剤 TBH の特異性

前項にて、TBH 添加時の劣化特性値の傾向が他の二つの酸化防止剤と異なり、ある IV より高い値の試料、すなわち不飽和脂肪酸の多い試料に対してより酸化劣化を抑制するという結果になった。これは TBH が SME の主成分である不飽和脂肪酸の構造を有するリノール酸メチルエステルに対して選択的に作用する特性を持っているのではないかと推測される。そこで本項では TBH がリノール酸メチルエステルに対して選択的に作用しているかどうかを確認するため、新たに供試試料としてリノール酸メチルエステル試薬 (C18:2 純度 99.9% IV= 163.84 gI₂/100g) およびオレイン酸メチルエステル試薬 (C18:1 純度 76.0% IV= 84.46 gI₂/100g) を用意し、TBH を 1000 mass-ppm 添加して、IP を測定した。また、不飽和度による影響をより詳しく調べるため、菜種油メチルエステル RME (IV=94.6 gI₂/100g) と亜麻仁油メチルエステル LME (IV=178.0 gI₂/100g) にも同様に TBH を 1000 mass-ppm 添加し IP を測定した。図 2-10 に C18:1 試薬、C18:2 試薬、RME、LME の成分構成比を示す。

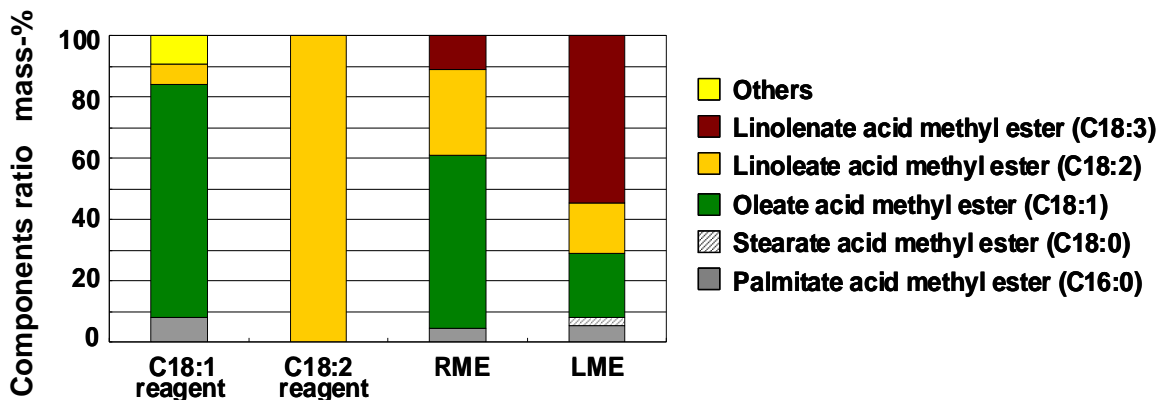


図 2-10 C18:1 試薬、C18:2 試薬、RME、LME の脂肪酸組成

図 2-11 に前項での IP の結果と今回新たに測定した結果を合わせて示す。TBH は SME の主成分であるリノール酸メチルエステル (C18:2) に対して特に効果を発揮すると予想されたが、結果は SME に添加した場合よりも IP の増加は小さくなった。さらに、IV= 178.0 gI₂/100g の LME に対しても、TBH 添加時の IP の傾向が IV= 91.74 gI₂/100g 付近より IV が増加すると単調に増加しているので、IV の高い LME にはより大きな効果を示すかと思われたが、こちらの結果も IP が低く、予測したような酸化抑制効果を示さなかった。

一方、RME に添加した場合の IP はほとんど増加しておらず、TBH が IV= 91.74 gI₂/100g 付近であり効果を発揮できないことが示されたように思われたが、RME の主成分であるオレイン酸メチルエステル (C18:1) に TBH を添加すると IP が著しく増加

加することが分かった。

以上、TBH は特定の脂肪酸組成を有する FAME に対して選択的に作用するような効果は認められず、TBH 添加によって得られる酸化抑制効果は燃料の脂肪酸組成あるいはヨウ素価 IV だけでは説明できない。

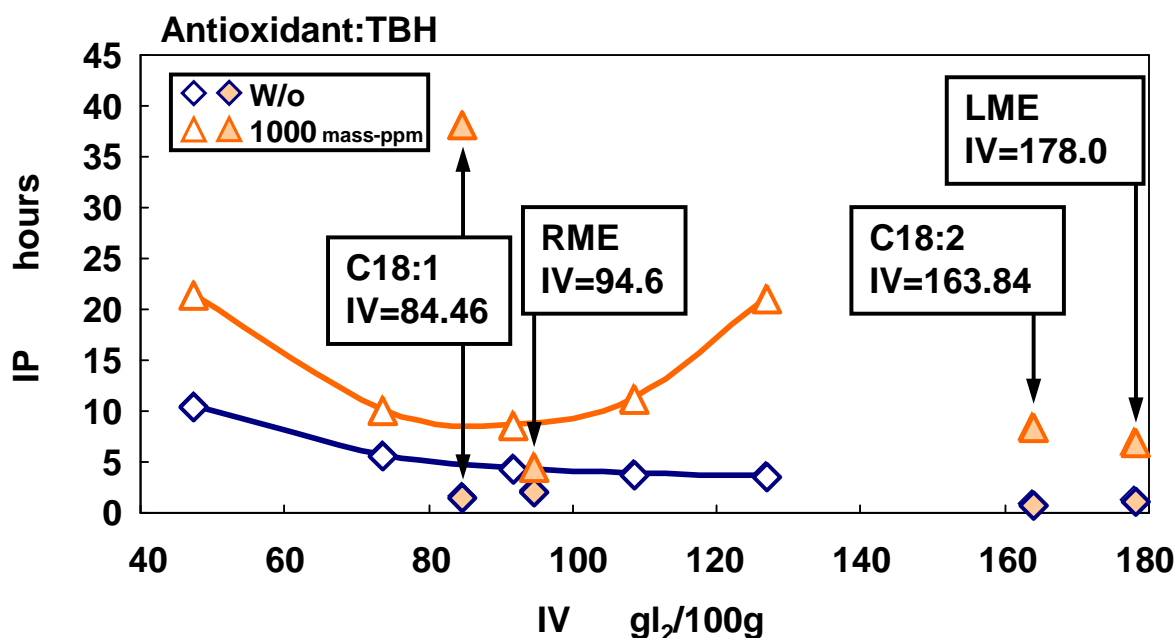


図 2-11 IV の異なる試料に TBH を添加した場合の IP

つぎに供試燃料の初期 POV の違いに着目した。FAME の POV は通常、精製直後で 20 meq/kg 前後の値を示すが、保存期間が長くなると徐々に上昇してくる。POV は酸化初期に生成されるヒドロパーオキシドの含有量を表しているが、ヒドロパーオキシドはパーオキシドラジカルの還元によって生じるため、POV の値が上昇を始める前に、既にパーオキシドラジカルは油中に存在していると考えられる。従って、例えば精製後しばらく経過した FAME の POV が 20 meq/kg から 30 meq/kg に増加した場合、ヒドロパーオキシドはそれほど増加していないと判断されるが、パーオキシドラジカルはかなり増加している可能性がある。

図 2-10 に示した供試燃料の RME, LME は精製後かなりの時間が経過したものであったため、既にパーオキシドラジカルが発生していたのではないと思われる。一方、精製後時間をおかず実験を行った SME や、開封時まで空気に触れないよう密閉してあったメチルエステル試薬は、TBH 添加時にパーオキシドラジカルがほとんど生じていなかったはずである。このことをふまえて図 2-11 を見ると、TBH 添加時に既にパーオキシドラジカルが増加していたと思われる試料は IP が低い。従って、TBH はパー

オキシドラジカルの発生時に速やかにこれを捕捉し酸化を抑制する働きを持つ。しかし、既に発生してしまったパーオキシドラジカルの捕捉効果は低い。

そこで、新たに精製した SME を短時間熱酸化させ、POV を小刻みに変化させた試料を用意し、それぞれに TBH を 1000 mass-ppm 添加して、IP を測定することで、パーオキシドラジカルやヒドロパーオキシドが TBH の効果に影響するかを調べた。

図 2-12 に初期 POV に対する IP の変化を示す。IP は初期 POV の増加によって単調に減少しており、とくに POV= 20 meq/kg から 30 meq/kg に増加する際 IP が 5 時間近く減少している。パーオキシドラジカルの増加量を測定することはできないが、POV= 30 meq/kg という値はヒドロパーオキシドの含有量としてはかなり低いため、この程度の POV の微小な変化でも TBH の効果には顕著な影響が現れることが分かる。このことより、酸化防止剤として TBH を用いる際には、パーオキシドラジカルが増加する前、つまり、できるだけ精製直後のフレッシュな燃料に添加することが望ましいと言える。

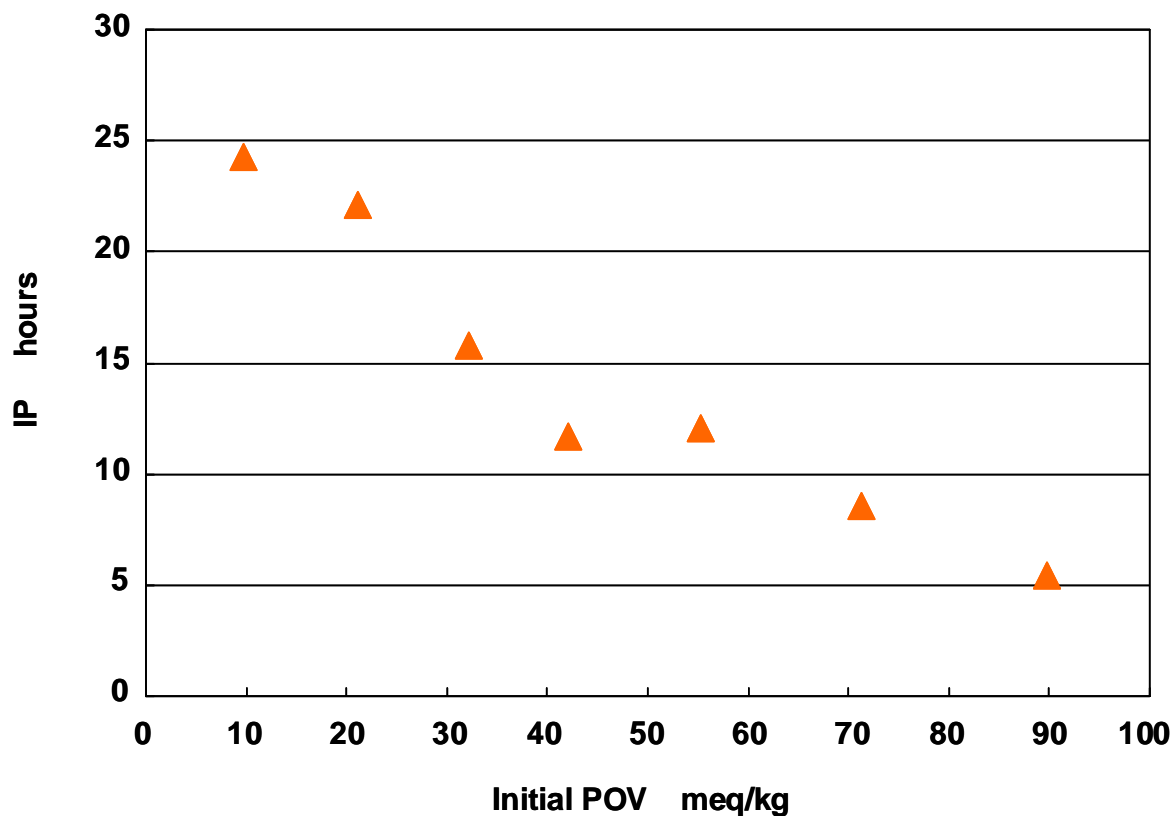


図 2-12 初期 POV と TBH 添加時の IP の関係

2.3.3 酸化防止剤を添加したバイオディーゼル燃料の貯蔵安定性試験

i) 実験条件

前項までは酸化防止剤を添加した燃料を 110°C という高温で劣化の進行を早めて実験を行ったが、本項では燃料を常温で保存した場合の非常にゆっくりと進行する酸化劣化について検討する。これは実際にバイオディーゼル燃料を長期保存する際の指標になる。

供試燃料には SME を使用し、MBP, TBH, BHT, PS, ECO, LAS の 6 種類の酸化防止剤を 1000 mass-ppm 添加したものと酸化防止剤無添加の計 7 種類の試料を容量 500 ml の透明ガラス瓶にそれぞれ貯蔵し、直接日光の当たる室内窓際に一年間安置した。その間 1 ヶ月ごとに各試料の IP, POV, AV, IV, 動粘度, CR を測定し、酸化劣化の経時変化を観測した。なお、測定を行うたびに試料量が目減りするが、試料の注ぎ足しは行わないものとする。

ii) 実験結果および考察

図 2-13~2-18 に貯蔵期間に対する IP, POV, AV, IV, 動粘度, CR の変化を示す。IP は試験開始時、すなわち 0 month の時点の値が酸化防止剤によってかなり違うものの、貯蔵時間に対する IP の減少率は TBH 以外ほぼ同じであった。TBH を添加した試料の IP は試験開始時こそ 14 時間と長かったものの、減少の傾きは他の酸化防止剤より大きく、1 年間で約 10 時間 IP が減少した。

POV の変化を見ると、PS, LAS 添加と無添加の試料が 9 ヶ月を越えたあたりで高い増加率を示している。特に PS は 11 ヶ月の時点でピークに達し、12 ヶ月では劣化が進行して減少に転じている。このことから、PS および LAS は、添加すると酸化の抑制ではなく促進に寄与するものと考えられる。その他の酸化防止剤は無添加より低い値を示しているため、POV の増加を抑えている。

AV は測定ごとに値のばらつきがあるが、9 ヶ月まではどの試料も AV= 1.0 mgKOH/g 以下で推移しており、酸化による有機酸の発生はほぼないと言える。しかし、10 ヶ月以降の AV は酸化防止剤を添加していても上昇する傾向が見られるため、どの酸化防止剤も 10 ヶ月程度で酸化抑制効果が弱まってくるものと考えられる。

IV は試料中に存在する炭素の二重結合量を表しているため、通常劣化するにつれ値は減少する。図より、PS を添加した試料が 10 ヶ月以降急激に減少しており、SME の主成分であるリノール酸メチルエステルがヒドロパーオキシドに変化していることが分かる。その他の試料も 10 ヶ月以降、徐々に減少の傾向を示しており、劣化が進行している。動粘度と CR はほぼ同じ傾向となっている。無添加、PS, LAS の試料は 8 ヶ月付近で増加を始めており、試料が劣化して重合物を生じていることがわかる。

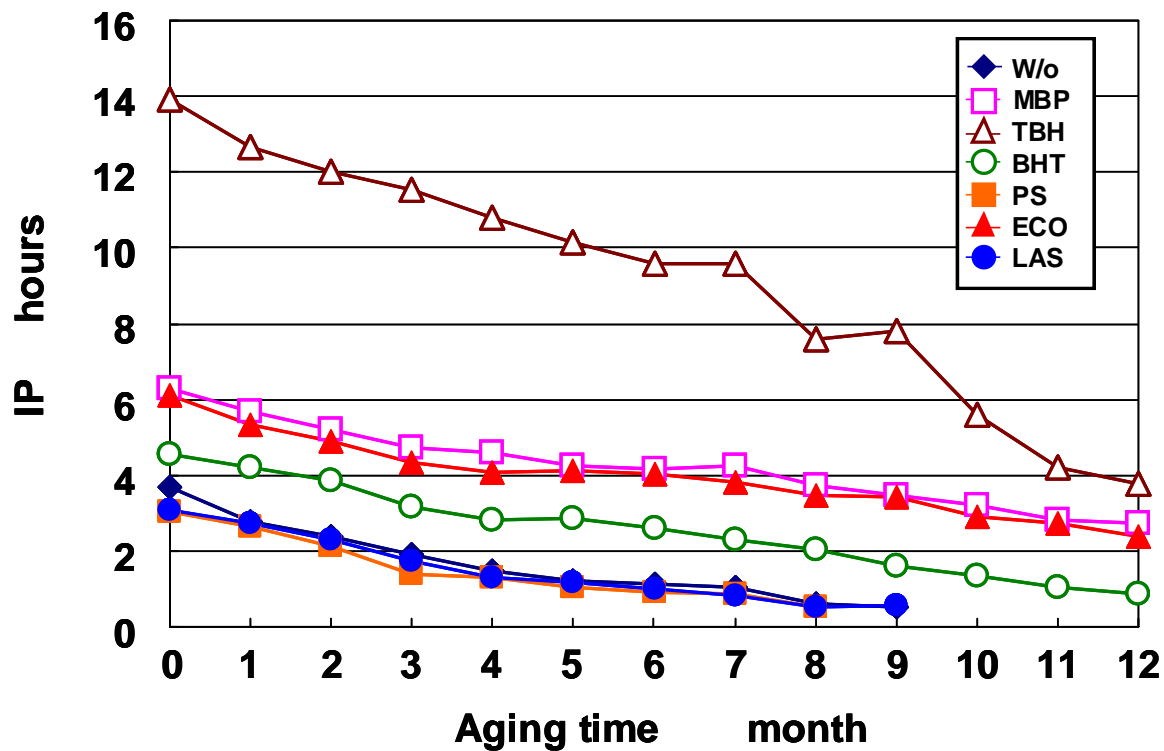


図 2-13 酸化防止剤添加 FAME の時間経過による IP の変化

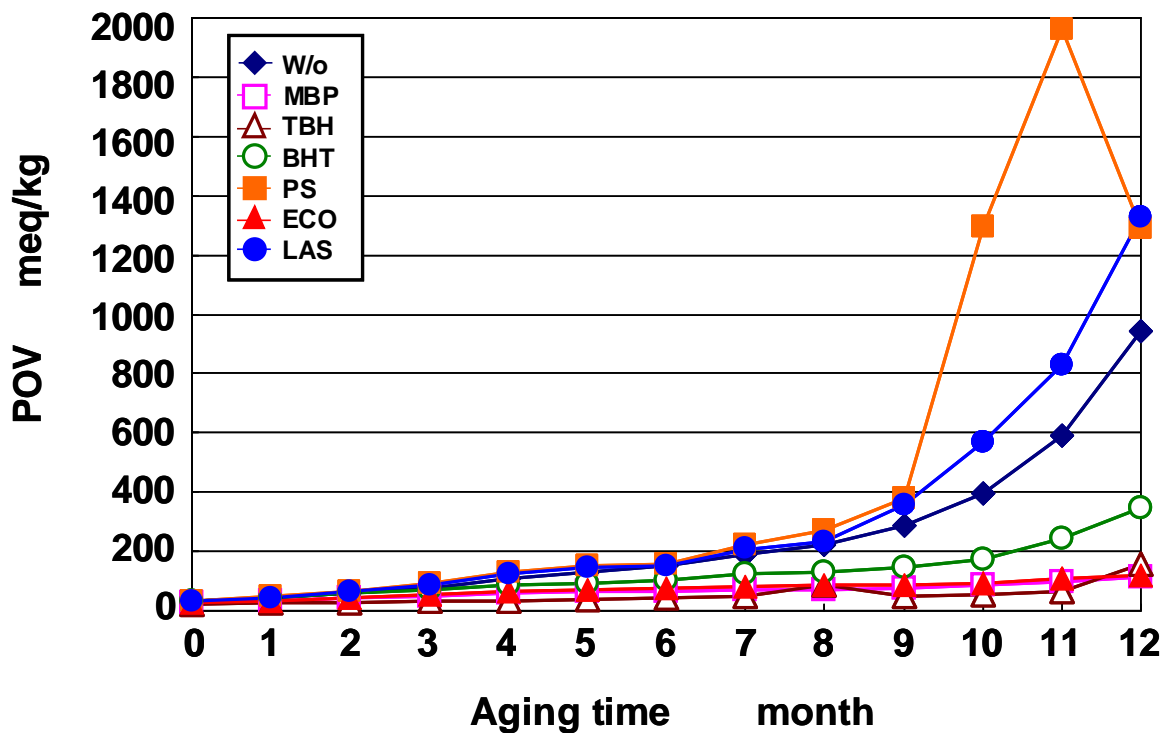


図 2-14 酸化防止剤添加 FAME の時間経過による POV の変化

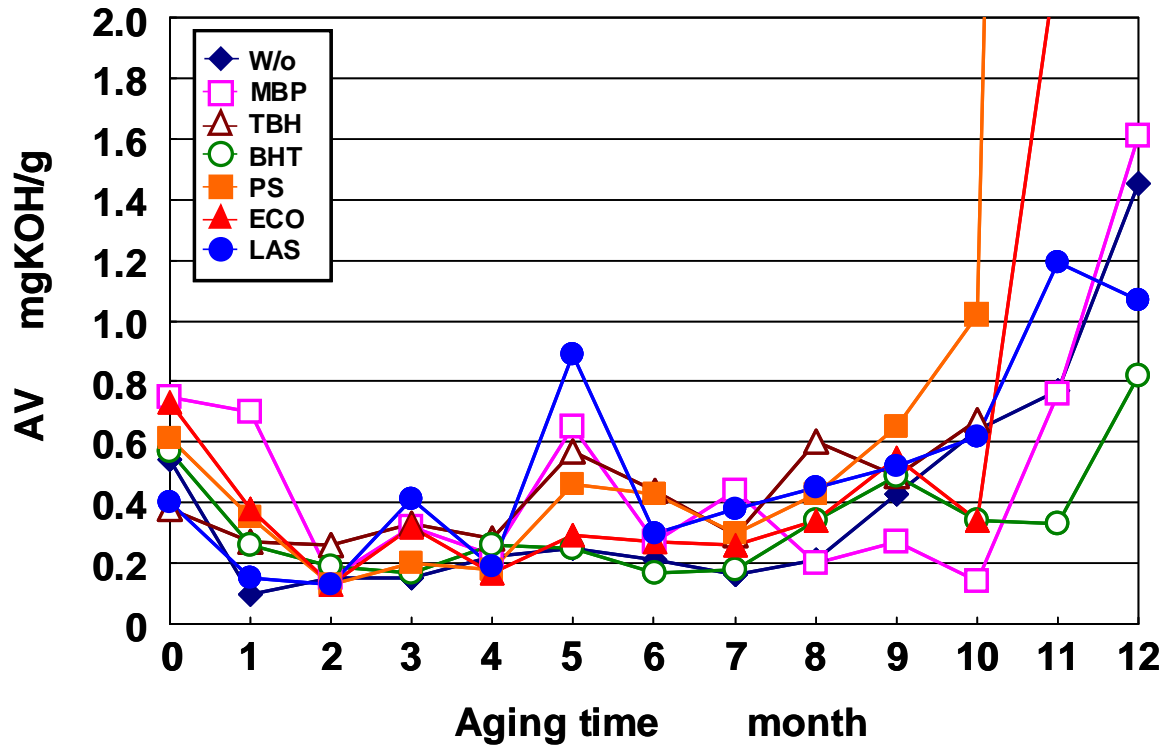


図 2-15 酸化防止剤添加 FAME の時間経過による AV の変化

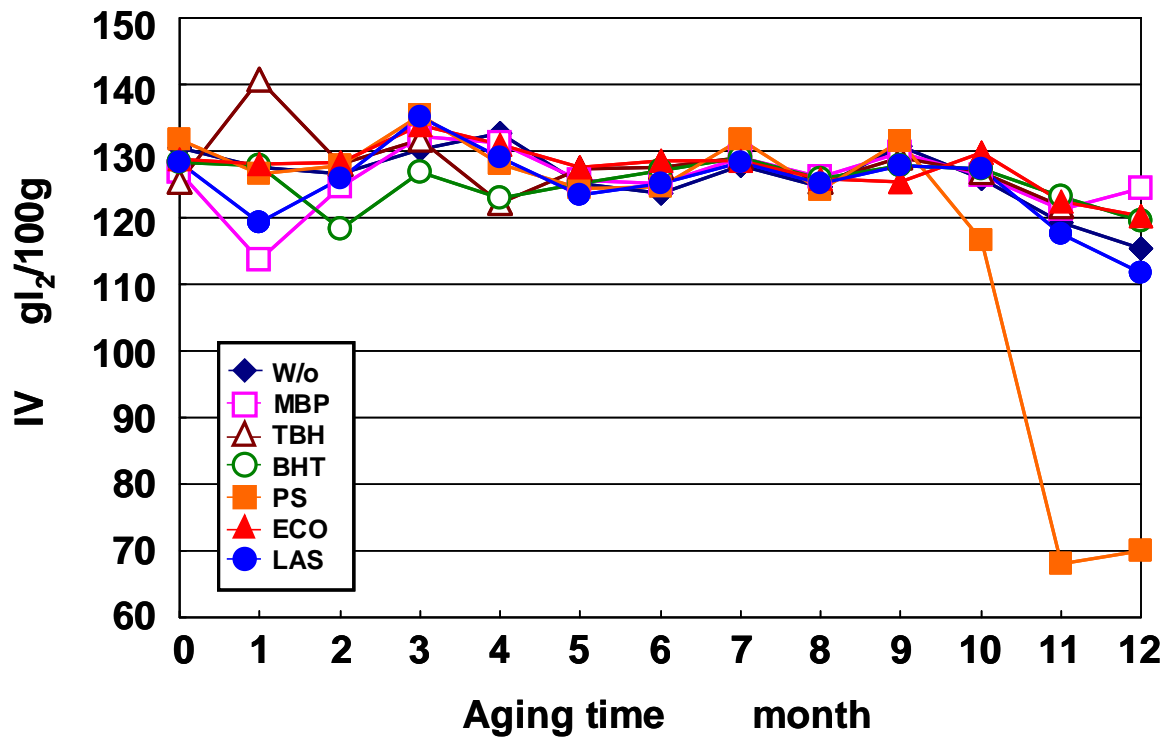


図 2-16 酸化防止剤添加 FAME の時間経過による IV の変化

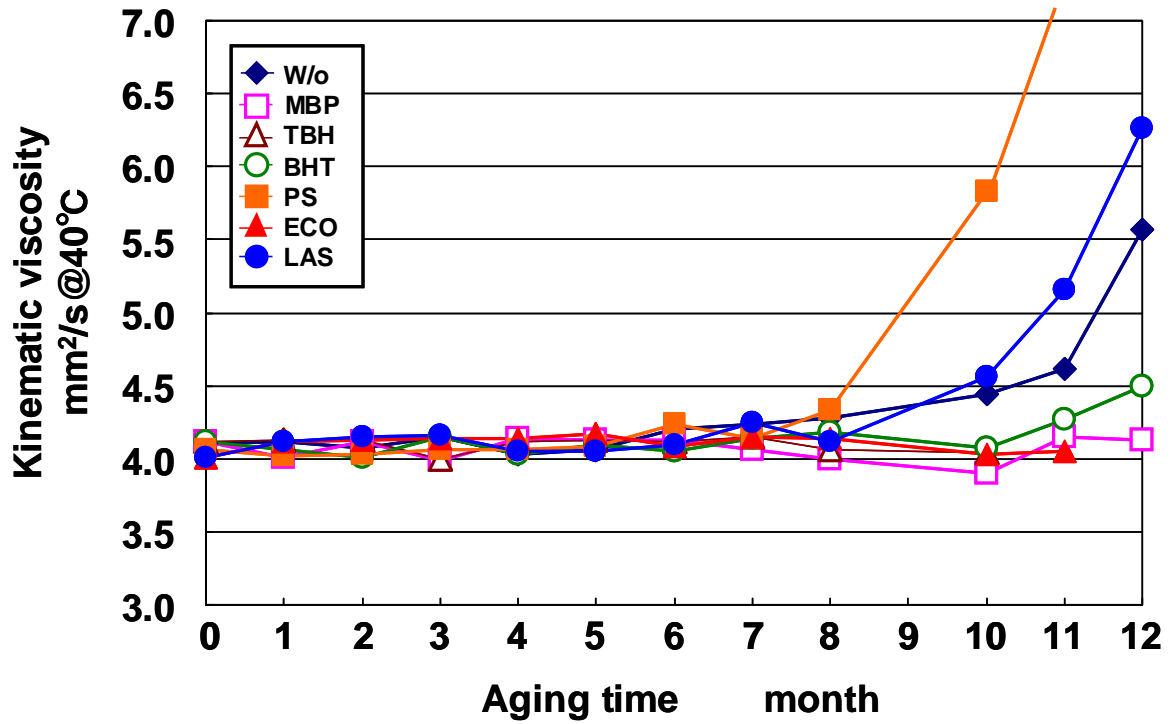


図 2-17 酸化防止剤添加 FAME の時間経過による動粘度の変化

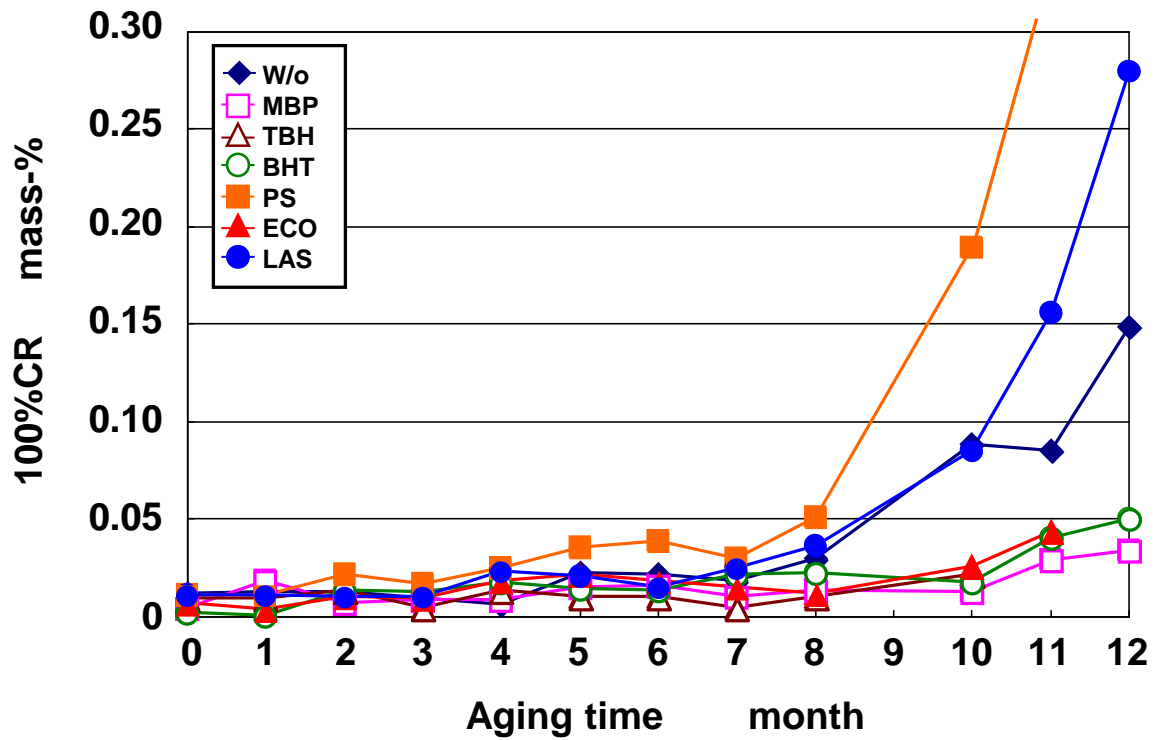


図 2-18 酸化防止剤添加 FAME の時間経過による CR の変化

2.4 低濃度バイオディーゼル燃料混合軽油に対する酸化防止剤の効果

2.4.1 酸化加速試験

i) 実験条件

バイオディーゼル燃料は、日本国内においては 5 質量%以下であれば軽油に混合し「軽油」として市販でき、エンジン不具合等のメーカ保障範囲内として使用することができる。こうした通称 B5 軽油に関しても、バイオディーゼル燃料を混合していない軽油よりも酸化劣化しやすくなることが指摘されており、B5 軽油の酸化安定性を担保するために、酸化防止剤の添加を検討する必要がある。そこで、B5 軽油に種々の酸化防止剤を添加し、酸化安定性への影響を調査した。

供試燃料は JIS2 号軽油に SME を 5 mass-%混合した B5 軽油を用いた。これに BHT, MBP, TBH, PS, ECO, LAS の各酸化防止剤を 50 mass-ppm 添加し、ランシマツト試験機にて IP を測定した。なお、IP の測定には通常の試験管よりも管長の長い試験管 (250 mm)を用いた。これは、ニート FAME に比べて軽油は沸点が低く、蒸発しやすいため、試験中に蒸発した軽油を試験管上部で冷却し、凝縮させるためである。分析にはこれまで通り折曲点法を用い、試料採取量は 4g とした。試験温度は 110°C, 130°C と酸化防止剤の高温での効果を見るために 160°C の 3 通りとした。また、ランシマツト試験機を用い、各試料を上記の試験温度で 16 時間熱酸化させた後回収し、劣化後の POV, AV, 動粘度を測定した。

ii) 実験結果および考察

図 2-19 に各試料の IP, および熱酸化後の POV, AV, 動粘度を無添加の B5 (W/o) の結果と併せて示す。

各温度における IP の傾向を見ると 110°C, 130°C, 160°C いずれの場合でも MBP, TBH, ECO を添加した試料は無添加の試料より高い値を示しており、これらの酸化防止剤は FAME 混合軽油の酸化安定性を向上させる効果がみられる。特に ECO を添加した試料は、110°C において測定限界値の 48 時間を超えた。BHT は 110°C と 130°C では IP が増加しているが 160°C では無添加とほぼ変わらない結果となり、この温度では BHT の効果は期待できない。これは、高温で BHT が昇華してしまうためと考えられる。一方、PS と LAS を添加した試料に関しては、無添加の場合よりも IP が減少しており、両者は酸化安定性を向上させる効果がない。またいずれの温度でも、無添加の試料に対する酸化安定剤添加時の相対的な IP はほぼ同じ傾向になっており、このことから今回実験した酸化防止剤の中には特に高温に耐性を示すようなものはなかったといえる。

POV の傾向を見ると、110°C では BHT, MBP, TBH, ECO を添加した各試料は熱酸

化前の初期値と比較しても若干増加しているものの、無添加に比べて POV の上昇を大幅に抑制している。しかし、130℃になると無添加時よりも高い値を示している。これは前節でも述べたように、POV は酸化初期に急激に増加した後、過酸化物の分解により減少する傾向があり、無添加の場合 130℃では既に過酸化物の分解を生じているのに対して、酸化防止剤を添加した場合は、過酸化物がまだ分解に至らず蓄積されるために、POV は無添加の場合よりも高い値を示している。すなわち、高い値を示している ECO, BHT, MBP, TBH は過酸化物の分解を遅らせていたと考えられる。160℃の高温においては、いずれの試料も 130℃の場合よりはるかに低い値となっており、酸化が進行して過酸化物がほぼ分解し切っている状態であると言える。

次に 110℃での AV の傾向に着目すると、IP や POV では高い酸化抑制効果の見られた ECO とやや効果の見られた TBH を添加した試料が無添加の試料よりも高い AV を示す結果となった。これは酸化防止剤自身が酸化劣化過程で変質し、AV の値として検出されるある種の酸を生成したためではないかと思われる。温度が 130℃の場合は、無添加時の AV が大幅に増加し、ECO を添加した試料はその半分程度の値となっていることから、有機酸の発生をかなり抑えていることが分かる。

動粘度に対する酸化防止剤の効果は、いずれの温度においても無添加の試料に比べて顕著な差は見られなかった。よって B5 に対する酸化防止剤添加による動粘度の増加を抑制する効果は得られないと言える。しかし前項で述べたように、SME などのニートの FAME に対しては酸化防止剤添加によって動粘度の増加はある程度抑えられるという結果が出ており、このことから動粘度の増加は試料の 95 mass-%を占める軽油成分の劣化によるものではないかと推測される。

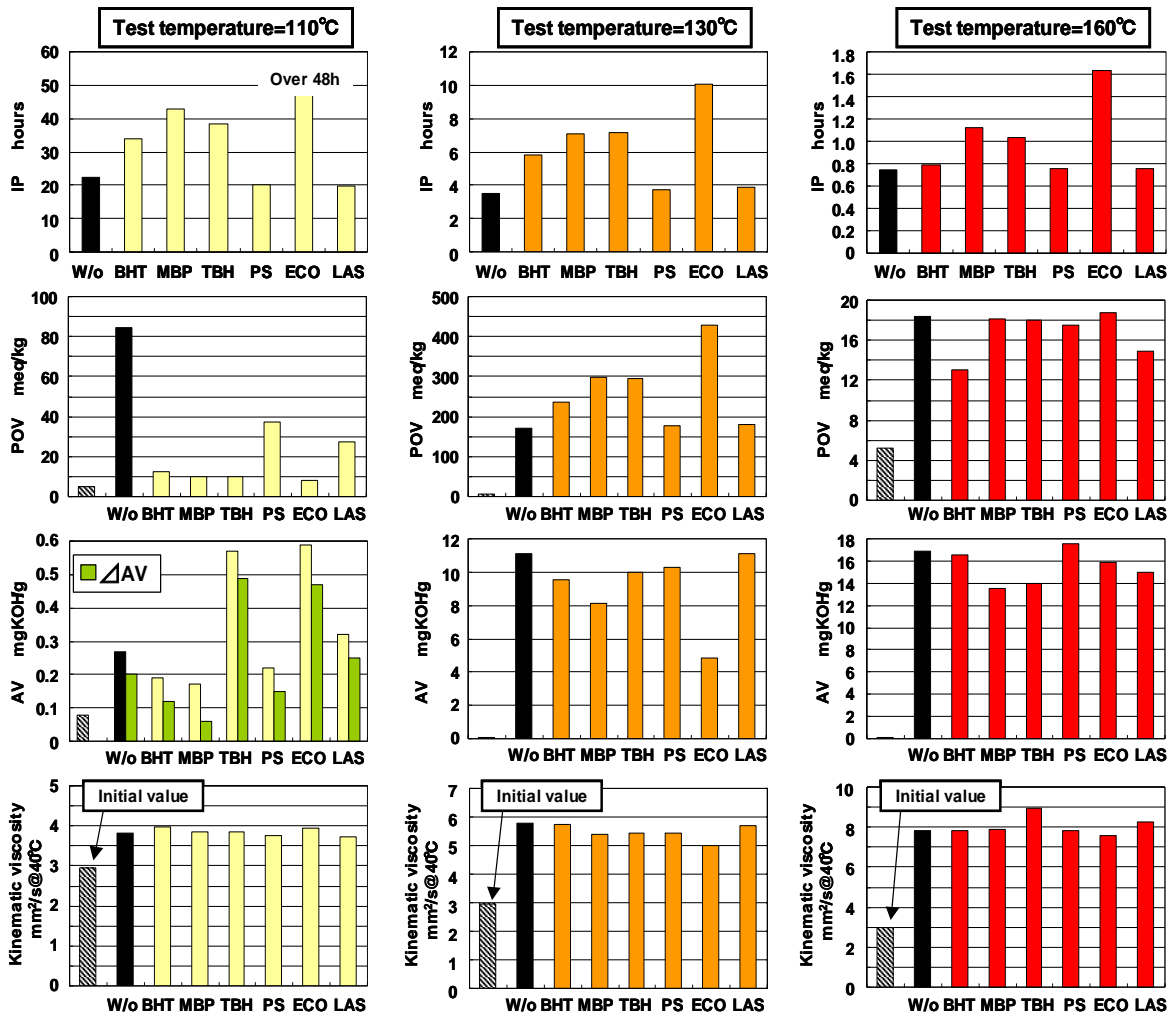


図 2-19 酸化防止剤添加 B5 の酸化劣化特性値

2.4.2 酸化防止剤の添加濃度による影響

i) 実験条件

本項では酸化防止剤の添加濃度によって、B5 の酸化安定性がどのように変化するかについて実験により明らかにした。酸化防止剤には前項で酸化抑制効果の認められた BHT, MBP, TBH, ECO を用いた。これらを B5 に対し、25 mass-ppm および 50 mass-ppm 添加し、IP を測定した。また、前節と同様に試料をランシマツ試験機で 16 時間熱酸化させた後回収し、劣化後の POV, AV, 動粘度を測定した。試験温度は 110°C とした。

ii) 実験結果および考察

図 2-20 に実験結果を示す。IP の結果からいずれの酸化防止剤についても添加量が多いほど IP が増加することが分かる。また、ECO に関しては 25 mass-ppm 程度の少量添加でも、他の酸化防止剤の 50 mass-ppm に相当する高い効果を発揮している。

POV は添加量の増加に対して減少しており、過酸化物の発生を抑制する効果が強くなっているが、AV に関しては添加量の変化によるはっきりとした傾向は見られなかった。また動粘度は添加量を変えてもほとんど変化せず、これらの酸化防止剤は B5 の重合物生成に対して効果を発揮しない。

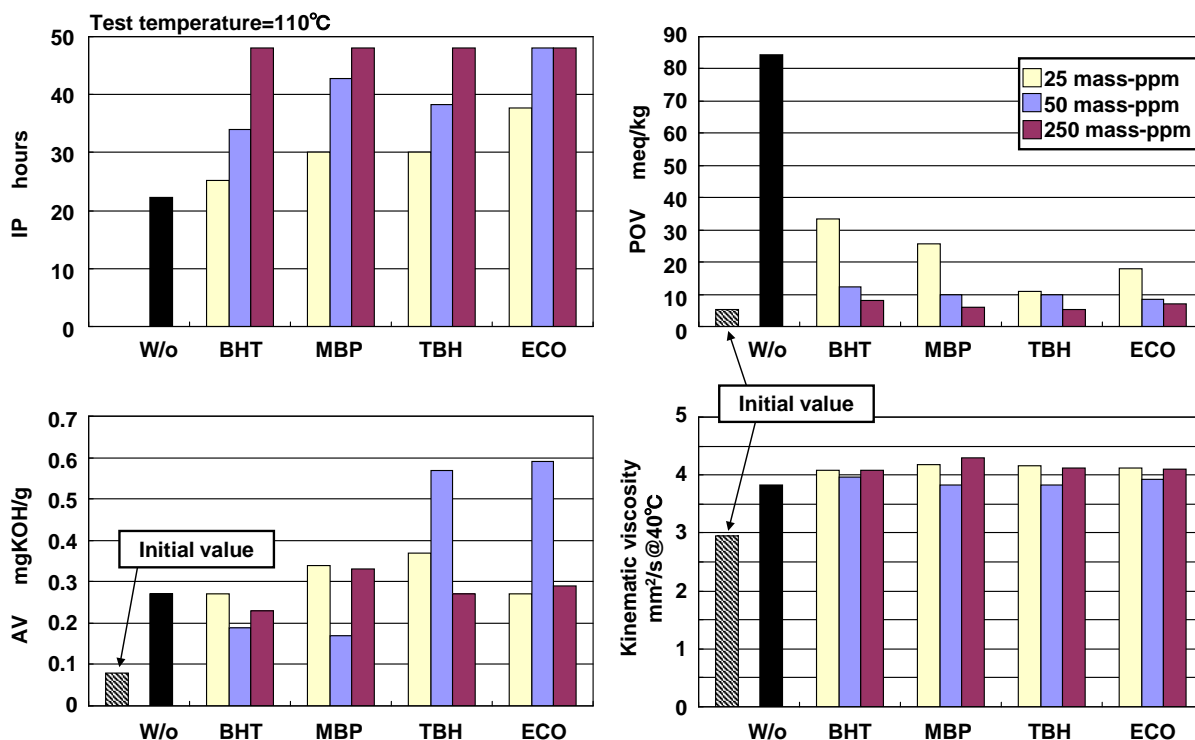


図 2-20 酸化防止剤添加濃度に対する酸化劣化特性値の影響

2.4.3 バイオディーゼル燃料ニート使用時の酸化安定性との相関

ここまで B5 に対する IP は酸化防止剤無添加の試料においても 20 時間を超えており、これに酸化防止剤を添加すると、濃度によっては 48 時間を超えるものが見られる。このように長時間を必要とする測定方法は B5 の実用化に際して好ましいものではなく、試験時間の短縮を図る必要がある。前節までの結果から、試験温度を高く設定すれば試験時間は短縮できることが分かっているが、BHT のように高温で気化してしまう恐れのある酸化防止剤も存在するため、一概に推奨できる方法ではない。そこで、B5 よりも比較的 IP の短い、軽油に混合する前のニート FAME の IP との関係を調べ、両者の相関の有無を検証した。

図 2-21 は今回測定した B5 に対する各酸化防止剤添加時および無添加の試料の IP と、2.3 節にてニート SME に各酸化防止剤を相当量 (B5 は SME が全体の 20 分の 1 を占めているので、B5 での添加量の 20 倍) 添加した試料の IP との相関である。図より TBH

以外の試料に関してはほぼ一直線上に分布しており、ニート使用時の 6~7 倍の値を示すことが分かる。

この結果から、酸化防止剤を添加したニート FAME の IP を測定しておけば、その FAME を混合した B5 の IP はある程度予測が可能であり、測定時間を短縮することができると言える。しかし、TBH のようにニート FAME と B5 で効果の異なる酸化防止剤も存在するので、注意が必要である。

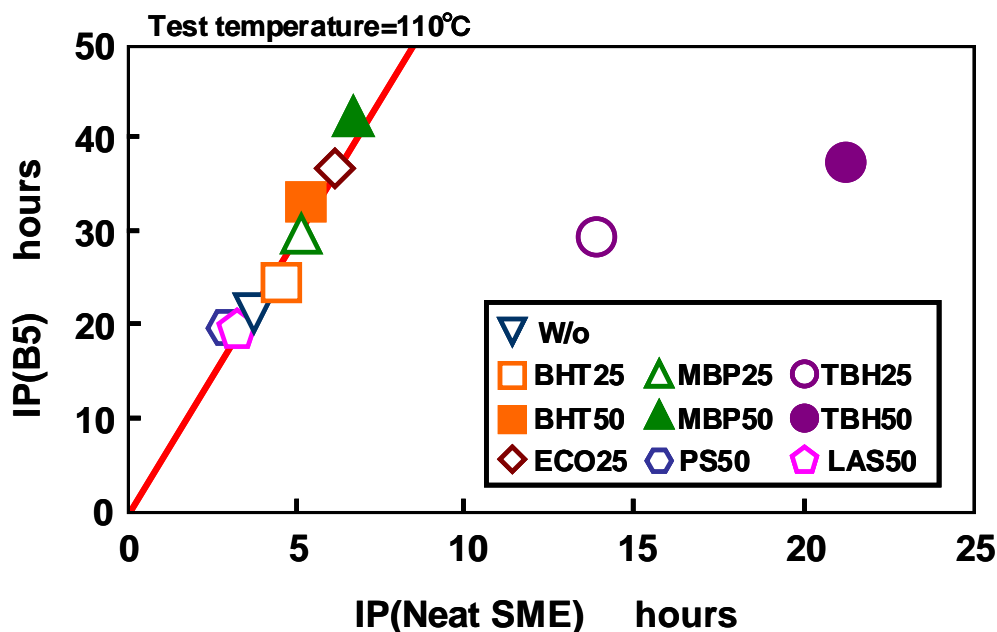


図 2-21 ニート SME と B5 との IP の相関

2.5 多種酸化防止剤の混合添加による相乗効果

2.5.1 酸化防止剤の組合せによる影響

本節では 2 種類の酸化防止剤を同じ比率で混合して添加する場合の相乗効果について検討していく。これは一種類の酸化防止剤のみを添加するよりも、複数の酸化防止剤を同時に添加する方が高い酸化抑制効果を示す場合があり、一種類のみを添加するよりも高い効果を示す組み合わせを発見することができれば、同じ効果を得るのに少ない添加量で済むため有利である。しかし、酸化防止剤の混合使用に際しては、単体使用時より飛躍的に酸化抑制効果を向上させる相乗効果を示す場合と、逆に単体使用時より効果の減退する拮抗作用を示す場合があり、こういった組み合わせでどのような効果を示すかは、はっきりと分かっていない。そこで色々な酸化防止剤の組み合わせを試み、相乗効果を得る組み合わせを明らかにする。

i) 実験条件

今回はフェノール系酸化防止剤とアミン系酸化防止剤の組み合わせについて実験を行った。これは酸化の抑制機構が異なるものを組み合わせることで、酸化防止剤の基本構造による相乗効果が存在するかを明らかにするためである。供試燃料にはニート SME を用い、フェノール系酸化防止剤 TBH, ALB, MH, BHT のうちいずれか 1 つを 500 mass-ppm と、アミン系酸化防止剤 ECO, PHE のどちらかを 500 mass-ppm 同時に添加し、全ての組み合わせで 1:1 混合添加の試料を作成した。これらの試料と、それぞれの酸化防止剤を単独で 1000 mass-ppm 添加した試料の計 24 種類についてランシマツト試験を行い、110°Cにおける IP を測定することで酸化安定性を評価した。

ii) 実験結果および考察

図 2-22 に各酸化防止剤とその混合添加における IP を示す。アミン系の ECO とフェノール系の TBH, ALB, BHT を混合した試料は、いずれも両者の単独での IP を平均した程度の値を示しており、ECO と MH の組み合わせでは、単独では MH の方が高い IP を示すものの、混合するとほぼ ECO と変わらない結果となった。また、アミン系 PHE とフェノール系 TBH, MH の混合試料における IP は両者の単独での IP の平均値よりやや低く、PHE と ALB の混合では IP の高い ALB に近い値を示した。PHE と BHT の組み合わせでは、両者の IP より若干高い値となった。

これらの結果から、今回の組み合わせの中で顕著な相乗効果を示す組み合わせは発見できなかった。今回得られた混合使用時の IP の傾向はほとんどの場合、両者の単独での IP の平均程度となるか、どちらか一方の効果に引かれて片方の IP に近い値となるかのいずれかであった。若干の相乗効果を示した PHE と BHT の組み合わせに関しても、TBH や ECO の単独使用時の IP に迫ることはできず、混合によるメリットは小さい。

また、これまでの全ての実験を総合すると、フェノール系の中でも、TBH と MH の単独使用時に高い酸化抑制効果を示していることが分かる。この 2 つの化学構造は非常に良く似ており（表 2-1 参照）、どちらもフェノールのパラ位に水酸基が置換したヒドロキノン基本骨格としている。そして他の置換基はオルト位に 1 つあるだけのシンプルな構造をしており、このような構造を持つ酸化防止剤がフェノール系では FAME に対し、高い効果を示すものと思われる。なお、こういったフェノール系酸化防止剤の構造に対する効果の研究は盛んに行われており、油脂に対する抑制効果と構造に関するメカニズムは既に解明されている^[10,11]が、バイオディーゼル燃料に対しての抑制効果と構造の関係については、今後も検討の余地がある。また、今回はフェノール系同士、アミン系同士の混合による影響に関しては調べておらず、今後の検討課題の 1 つである。

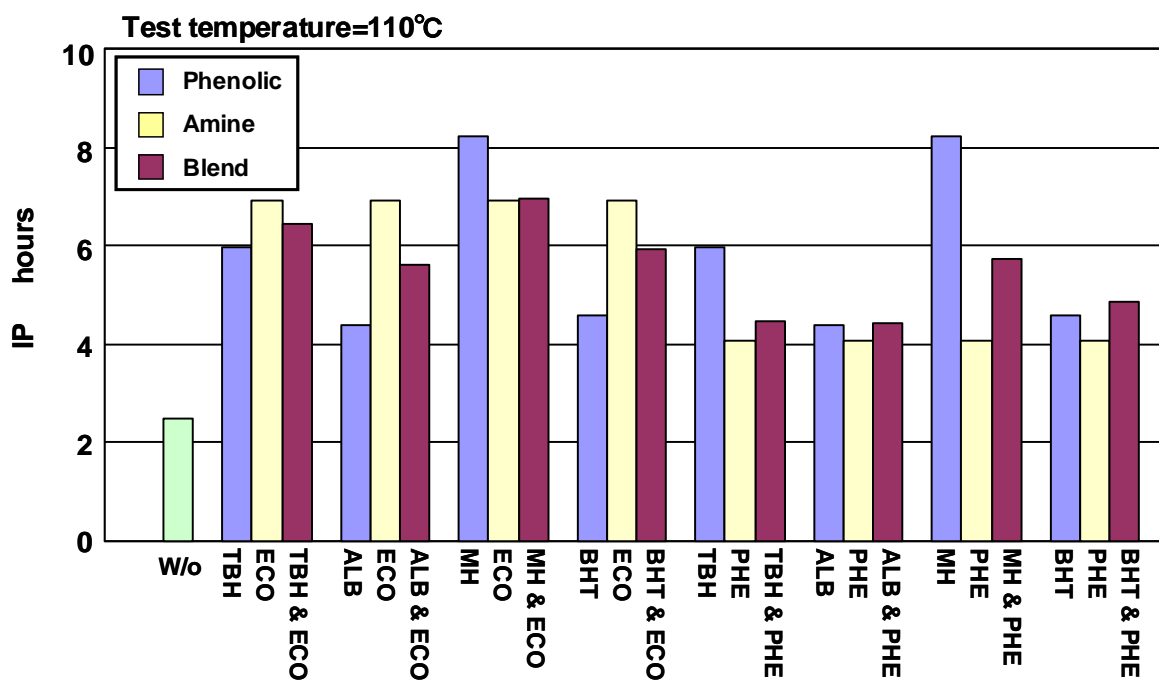


図 2-22 酸化防止剤の混合添加による IP への影響

2.5.2 酸化防止剤の混合割合による影響

i) 実験条件

本項では、供試燃料のニート SME に、フェノール系酸化防止剤 TBH とアミン系酸化防止剤 ECO を、混合割合を変えて添加し、110, 120, 130, 140°C の各試験温度で IP を測定した。また、酸化劣化の進行度合を調べるため、ランシマット試験機を用いて試料を 110°C 一定で 3, 6, 9 時間それぞれ劣化させ、回収した試料の POV, AV, IV, 動粘度を測定した。なお、酸化防止剤の混合割合は、IP 測定の際には TBH : ECO を 9 : 1 (TBH900 ECO100 mass-ppm), 3 : 1 (TBH750 ECO250 mass-ppm), 3 : 2 (TBH600 ECO400 mass-ppm), 1 : 1 (TBH500 ECO500 mass-ppm), 2 : 3 (TBH400 ECO600 mass-ppm), 1 : 3 (TBH250 ECO750 mass-ppm), 1 : 9 (TBH100 ECO900 mass-ppm) の割合で混合した試料で実験を行い、POV などの測定は 3 : 1 (TBH750 ECO250 mass-ppm), 1 : 1 (TBH500 ECO500 mass-ppm), 1 : 3 (TBH250 ECO750 mass-ppm) の試料で行った。

ii) 実験結果および考察

図 2-23 に各試料の温度別の IP を示す。110°C の場合ではわかりにくいですが、120°C の場

合に着目すると、TBH500 ECO500 の 1 : 1 混合より TBH750 ECO250 と TBH250 ECO750 どちらかが濃くなるような混合割合の方が TBH および ECO 単体での IP より高い値を示している。さらに、両者の濃度をより極端に変化させた TBH900 ECO100, TBH100 ECO900 は 1:1 の場合よりかなり低い IP を示した。また、TBH600 ECO400, TBH400 ECO600 という混合割合でも IP は低い値を示しており、混合割合による一様な傾向を見いだすことはできなかった。

図 2-24 に各試料の酸化時間に対する POV, AV, IV, 動粘度の変化を示す。POV の変化からは、無添加の試料が 6 時間程度でピークに達しその後減少に転じているが、酸化防止剤を添加したものはいずれも 6 時間前後で上昇し始め、9 時間経過するとかなり高い値を示している。ここで 6 時間と 9 時間の結果に着目すると、TBH の濃度が濃い試料の方が ECO の濃度が濃い試料より POV が低くなっている。このことからヒドロパーオキシドの生成抑制にはフェノール系でラジカル補足効果の強い TBH の方が ECO より優れているといえる。

IV の結果からは混合割合によるはっきりとした違いは見られないが、AV と動粘度の結果は TBH750 ECO250 と TBH250 ECO750 が単体使用のものより比較的 low、酸化抑制効果を示している。なかでも 9 時間酸化した後の AV は TBH の単体が酸化防止剤を添加した試料の中では最も高い値となっているが、これは ECO が混合されている試料は ECO が持つとされるヒドロパーオキシドの分解抑制効果によって AV の上昇を抑えているのではないかと考えられる。

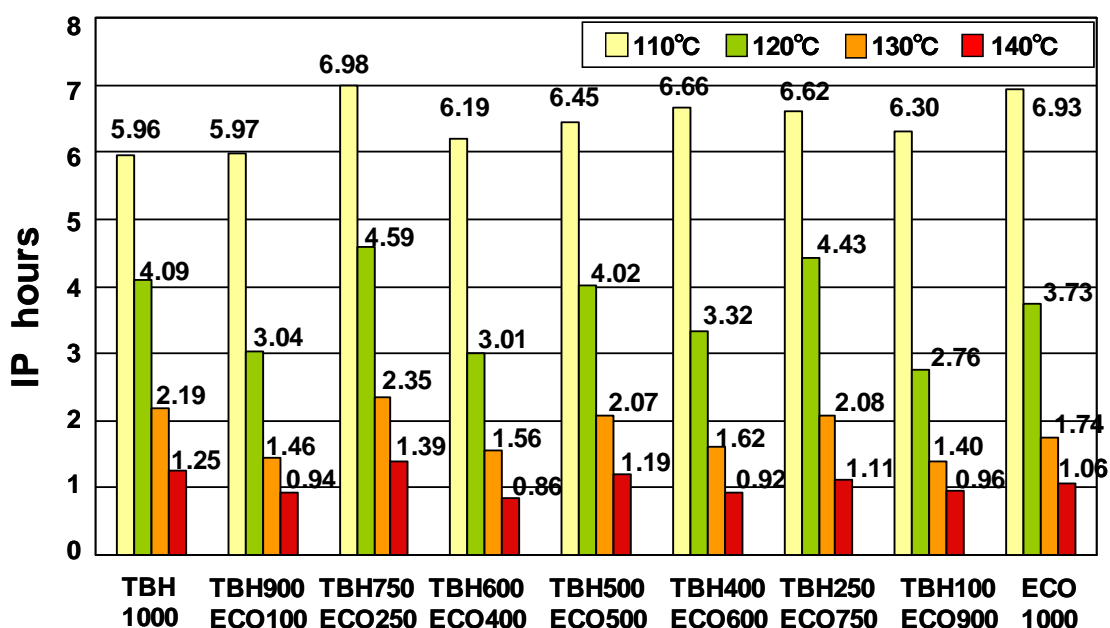


図 2-23 酸化防止剤の混合割合による IP の変化

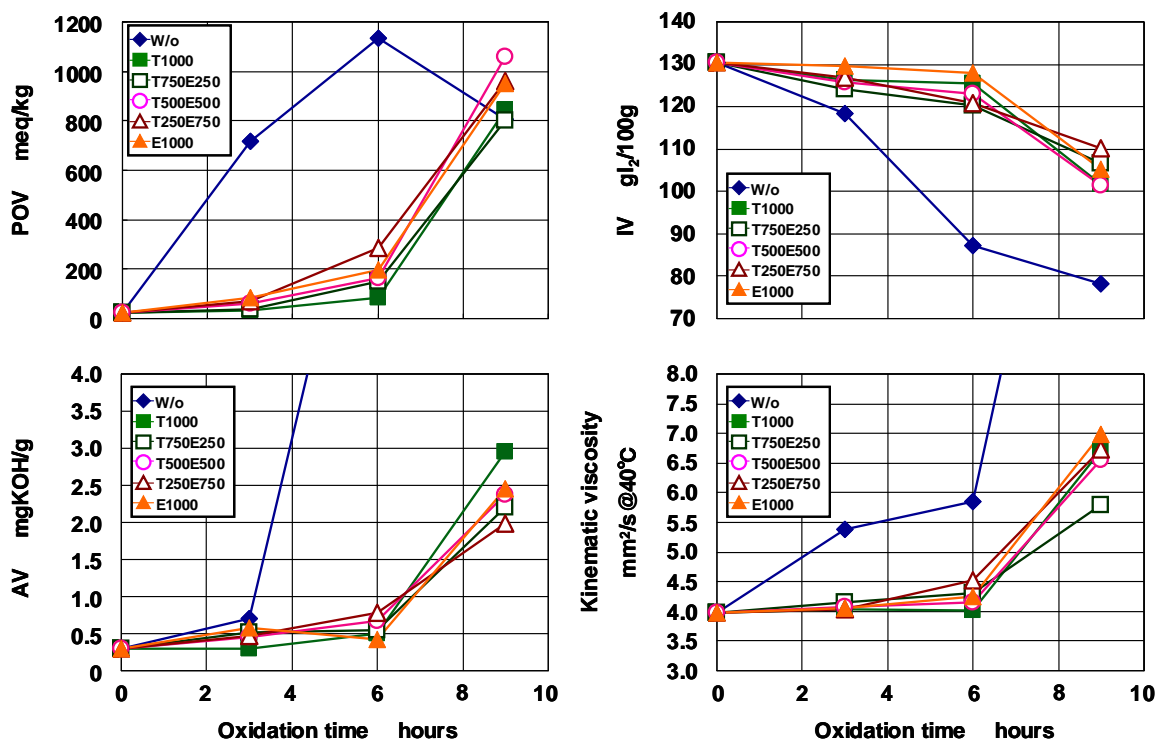


図 2-24 酸化防止剤の混合割合による酸化劣化特性値の変化

2.6 結言

本章では、バイオディーゼル燃料の酸化劣化防止法として、酸化防止剤の添加によりどのような効果を発揮するのかを検討するため、ニート FAME や低濃度 FAME 混合軽油という供試燃料に、数種類の酸化防止剤を添加し、濃度、温度などのパラメータを変更して実験を重ねてきた。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 今回使用した酸化防止剤のうち、PS, LAS 以外の酸化防止剤はバイオディーゼル燃料に対する酸化抑制効果が高い。特に酸化安定性が向上したものはフェノール系の中でもヒドロキノン構造の TBH と MH, およびアミン系でバイオディーゼル用に開発された ECO である。
- (2) いずれの酸化防止剤を添加したバイオディーゼル燃料も、10 ヶ月以上の長期保存に対しては酸化抑制効果が低くなる。
- (3) 低濃度 FAME 混合軽油に対して最も酸化抑制効果が高い酸化防止剤は ECO である。

ただし、いずれの酸化防止剤も、軽油成分の劣化による動粘度の上昇を抑制することはできない。

(4) フェノール系酸化防止剤 **TBH** とアミン系酸化防止剤 **ECO** の混合割合が **3 : 1** もしくは **1 : 3** の割合では、**TBH** の持つラジカル捕捉効果と **ECO** が持つ分解抑制効果とは、混合しても互いに効果を打ち消し合うことなく、相乗効果として酸化抑制効果を高めることができる。

参考文献

- [1] 山根浩二, 河崎澄, 曾根和貴, 原 建, プラコソ ティルト: バイオディーゼル燃料の酸化劣化防止のための基礎的研究(第1報), 自動車技術会論文集, Vol. 37, No. 2, p. 61-64 (2006)
- [2] 山根浩二, 河崎澄, 原 建: バイオディーゼル燃料の酸化劣化防止のための基礎的研究(第2報), 自動車技術会論文集, Vol. 38, No. 4, p. 109-113 (2007)
- [3] 山根浩二, 河崎澄, 原 建, 宮本広慈: バイオディーゼル燃料の酸化劣化防止のための基礎的研究(第3報), 自動車技術会論文集, Vol. 38, No. 4, p. 115-120 (2007)
- [4] 小川忠男, 梶谷修司, 村瀬篤, 岡田正則: バイオ軽油の劣化解析, 自動車技術会論文集, Vol. 38, No. 6, p. 187-192 (2007)
- [5] 阿部容子, 鳥羽誠, 望月剛久, 葭村雄二: モデルバイオディーゼル混合軽油の酸化劣化挙動に及ぼす脂肪酸メチルエステルの不飽和度の影響, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, Vol. 52, No. 6, p. 359-360 (2009)
- [6] 滝澤靖臣: バイオディーゼル燃料(BDF)における酸化安定性と抗酸化剤について, *オレオサイエンス*, Vol. 8, No. 8, p. 331-336 (2008)
- [7] 阿部容子, 鳥羽誠, 望月剛久, 葭村雄二: バイオディーゼル燃料の酸化安定性に及ぼす酸化防止剤と部分水素化の効果, 石油学会年会秋季大会講演要旨集, p.128 (2010)
- [8] 山根浩二: バイオディーゼル-天ぷら鍋から燃料タンクへ, 東京図書出版会, p. 38-43 (2006)
- [9] 太田静行: 食品と酸化防止剤, 株式会社食品資材研究会, p. 21-22 (1987)
- [10] 閑田文人, 原節子: 共役リノレン酸含有構造油脂に対する各種フェノール性化合物の酸化防止能の比較, *日本栄養・食糧学会誌*, Vol. 63, No. 5, p. 219-226 (2010)
- [11] 大勝靖一, 西山武志: フェノール系酸化防止剤 -o-アルキル置換基の効果-, *石油学会誌*, Vol. 41, No. 4, p. 251-257 (1998)

第3章 バイオディーゼル燃料による潤滑油希釈

3.1 緒言

本章では、通称バイオディーゼル燃料(脂肪酸メチルエステル: FAME)使用時の課題の一つであるエンジン運転中における燃料の潤滑油への混入、いわゆる潤滑油希釈について述べる。ディーゼルエンジンの潤滑油希釈問題は、第1章でも触れたように、とくにポスト新長期排出ガス規制^[1]以降の車両では、Diesel Particular Filter (DPF)再生のためのポスト噴射により、これまでのエンジンより一層潤滑油へ燃料が混入しやすくなり、潤滑油そのものの劣化やエンジン内部での不具合が生じると懸念されている。燃料に FAME を使用した場合、通常の軽油よりも気化性が悪いため、より潤滑油希釈が起こりやすいと考えられる。そのため、FAME による潤滑油希釈に関しては多くの研究例がある^[2~19]。

そこで、まず実際に FAME を使ってエンジンを運転させた場合、潤滑油希釈がどの程度進行するのかを、小型のディーゼルエンジンを搭載した発電機を用いた長時間定常運転を行い、調査した。この結果から、エンジン運転時に起こり得る潤滑油希釈率を確認し、この希釈率を基準としてさらに希釈が進行した場合、FAME 濃度が潤滑油の劣化に与える影響を明らかにした。

また、Katherine ら^[8]は潤滑油中の FAME 濃度が高くなるにつれ、エンジン内部の軸受などの金属成分である鉛や銅の溶出量が増加することを示しており、山根ら^[19]は FAME 使用時の実車による長期間運転試験にて、オイルパン内に生成されたスラッジから鉛や銅の成分を検出しており、FAME が潤滑油中で酸化劣化すると、その過程で生じる有機酸が軸受ライニングの鉛や銅を溶出されることを示している。このような事例を踏まえ、軸受メタルの金属共存下における FAME 混合潤滑油の酸化劣化についても検討を行った。

3.2 小型ディーゼル発電機を用いた潤滑油希釈率の調査

3.2.1 実験方法および供試試料

i) 実験方法と供試機関諸元

実験には市販の小型ディーゼル発電機(ヤンマー建機株式会社製、TDG350VS-6E 型、定格発電出力 3.3 kVA)を無改造で用いた。表 3-1 はその発電機に搭載されているエンジンの主要諸元を示している。今回用いた発電機のエンジンには、車両の排ガス浄化に一般に使用される EGR システムやコモンレール噴射装置は搭載されていない。

試験方法は、定格出力(3.2 kW)の 1/4 に相当する 800 W 一定負荷のもとで、屋外で 1

日 6 時間定常連続運転を行った。負荷を 1/4 に設定したのは、低負荷運転の方が高負荷時よりもシリンダ内温度が上がり過ぎず、潤滑油希釈を起しやすいと考えたためである。

実験は、運転時間が累計で 100 時間（メーカーの推奨する潤滑油交換時間）に達する 17 日間実施し、毎運転後に補油口から潤滑油を 20 ml 採取した。試験開始時の給油量は、17 回分採取しても最低油量を下回らないよう上限値の 1.1 L とし、試験期間中の潤滑油補給は行わないものとした。採取した潤滑油は潤滑油希釈率と酸化劣化特性の分析・測定を行い、市販のディーゼル発電機での潤滑油希釈が、約 100 時間の運転でどの程度進行するのか調査した。

表 3-1 発電機搭載ディーゼル機関の主要緒元

	Specifications
Type	Vertical cylinder, 4-cycle, Air-cooled
Cylinder No.	1
Displacement	320 cc
Bore x stroke	78 x 67 mm
Combustion system	Direct injection (DI)
Air charge	Naturally aspirated

ii) 潤滑油希釈率および酸化劣化指標の測定方法

燃料による潤滑油希釈率を測定するために、フーリエ変換赤外分光光度計(日本分光株式会社製 FT/IR-4100 型, 以下 FT/IR と称す)を用いた。物質に赤外光を照射すると、分子の振動や回転運動により物質がその光を吸収し、特定の波長を示す。この波長の違いは分子の構造に依存し、脂肪酸メチルエステル(FAME)の場合、FAME 中の C=O 結合が波数(Wave number)1750 cm^{-1} 付近でピークを持つ。図 3-1 は大豆油メチルエステル(SME)を使用したエンジン試験にて採取した潤滑油を分析して得られた、吸収スペクトルの一部である。図 3-1 の拡大している部分が波数 1750 cm^{-1} 付近に相当する。図を見るとわかるように、サンプルによりピークの高さが異なっている。測定する対象物の濃度によって吸光度(Absorbance)は変化するので、この変化を見ることで濃度の変化を知ることができる。分析条件は ASTM D7371 に準じた全反射測定法(ATR 法)を用い、測定回数 32 回、波長解像度 4.0 cm^{-1} 、波長範囲 4000-650 cm^{-1} とした。

潤滑油中の FAME 濃度を知るためには検量線が必要である。まず予備実験として、1 mass-%から 6 mass-%まで SME を混入させた潤滑油を FT/IR で測定し、その結果から検量線を求めた。図 3-2 に SME 濃度と 1750 cm^{-1} における吸光度の相関である検量線を示す。図から SME 混入率の上昇に伴い、1750 cm^{-1} における吸光度はほぼ線形に増加し

ていることがわかる。このプロットの最小二乗法にて得た以下の一次式が検量線の式となる。

$$y = 0.0024x + 0.0014 \quad \dots (3-1)$$

潤滑油中の未知の SME 濃度を算出するためには、エンジン試験で採取した潤滑油を FT/IR で分析し、得られたスペクトルから 1750 cm^{-1} の吸光度を読み取って、式 3-1 の y に代入する。そうすれば、 x に潤滑油中の SME 濃度、すなわち潤滑油希釈率を算出できる。なお、検量線はエンジン試験で使用する燃料ごとに作成する必要があるが、軽油を潤滑油に混入した試料の場合、軽油特有のピークを示さないため、希釈率を測定することは不可能であった。また、採取した潤滑油の酸化劣化特性を調べるため、動粘度、酸価 AV、100%残留炭素分 CR を測定した。これらの測定方法に関しては、第 2 章 2.1.2 項に掲載している。

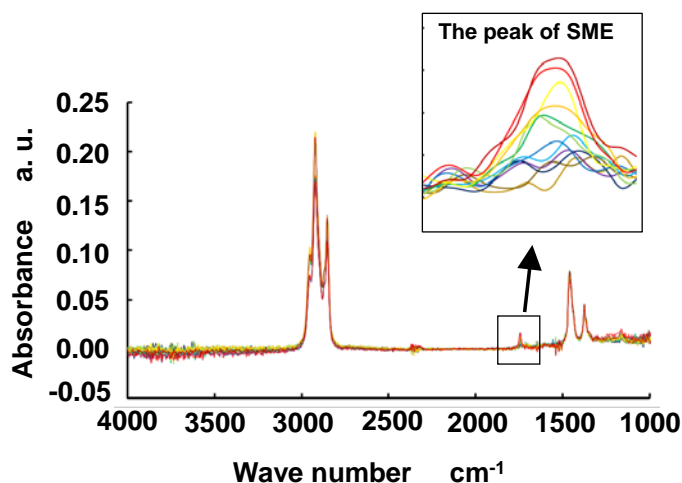


図 3-1 SME 混入潤滑油の吸収スペクトル

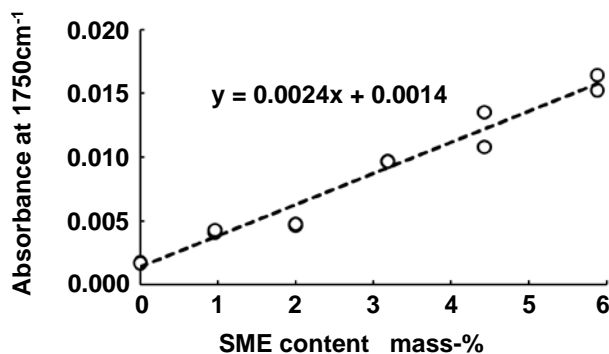


図 3-2 SME 混入率の検量線

iii) 供試燃料および潤滑油

供試燃料には、本研究室でアルカリ触媒法により製造した SME および市販の JIS-2 号軽油を使用した。潤滑油にはコスモ石油の快星 (10W-30, DH-2 グレード) を使用した。表 3-2 に今回用いた SME および潤滑油の主な性状を示す。なお、DH-2 グレードは現行のポスト新長期排ガス規制対応の車両に用いられている DPF には必須の潤滑油グレードで、排気が混入した潤滑油が微粒子として DPF に堆積し燃焼再生した場合に灰分が無いよう調合された潤滑油である。

表 3-2 供試燃料および潤滑油の主要性状

Fuel, Engine oil		SME (Soybean oil Methyl Ester)	JASO DH-2 (SAE 10W-30)
Properties			
Kinematic viscosity (40 °C)	mm ² /s	4.43	61.8
100% carbon residue	mass-%	0.025	1.165
Acid value	mgKOH/g	0.10	1.68
Density @15 deg-C	g/L	891	875
Water content	mass-ppm	492	-
Induction period (EN14112)	hours	2.3	-

3.2.2 実験結果および考察

図 3-3 に SME を燃料に用いた場合の潤滑油希釈率の変化を、図 3-4 に SME と軽油を用いた場合の動粘度の変化を示す。潤滑油希釈率はエンジン運転時間が長くなるにつれ、ばらつきは見られるものの単調に増加し、102 時間経過後には 2.8 mass-%まで上昇した。なお、軽油使用時の潤滑油希釈率については、前述した理由で測定していない。

動粘度の変化については、SME 使用時、軽油使用時ともに、エンジン運転時間の経過により減少しているが、運転時間が 75 時間を超えると SME 使用時の方が軽油より減少の幅が大きくなっている。試験開始時の動粘度は 63 mm²/s であったが、終了時には軽油の場合 55 mm²/s , SME の場合約 50 mm²/s まで減少した。

動粘度が運転時間の経過により減少傾向を示す原因としては、以下の二通りが考えられる。一つは、潤滑油がエンジン運転時高温となるシリンダやピストンの中で物理的せん断を受け続けることにより、潤滑油の添加剤である粘度指数向上剤が破壊されるためである。もう一つは、潤滑油の 10 分の 1 程度の動粘度しか有しない燃料が、潤滑油希釈によって混入するためである。前者が原因の場合、燃料の種類に拘わらず起きる現象であるので、SME 使用時、軽油使用時ともに同じ傾きで減少していると考えられる。一方で、後者の原因については、SME 使用時の場合、潤滑油希釈率が増加しているため、動

粘度の減少が起きたと説明できる．軽油使用時の潤滑油希釈率は不明だが，動粘度の減少の傾きが SME 使用時より小さいため，物理的せん断による動粘度減少は起きているものの，潤滑油希釈による減少は SME 使用時よりも小さいと言える．すなわち，軽油使用時の潤滑油希釈率は，SME 使用時よりも低いと考えられる．

図 3-5, 3-6 に AV, CR の運転時間に対する変化を示す．AV および CR の結果からは潤滑油希釈率や動粘度のようなはっきりとした傾向は読み取れなかった．100 時間程度の運転においては，これらの指標への影響はほとんどないと考えられる．

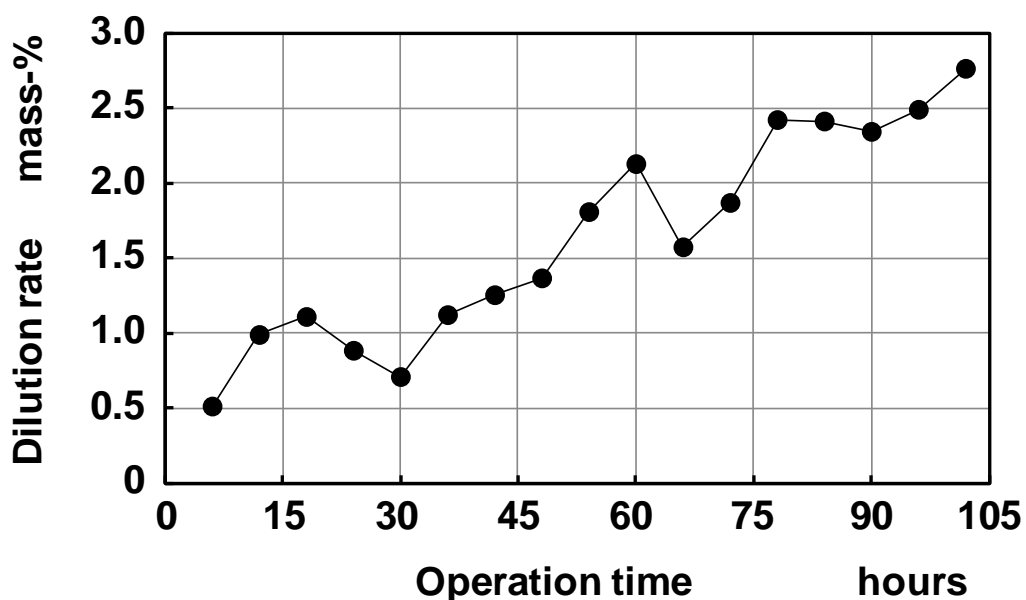


図 3-3 SME 使用時のエンジン運転時間に対する潤滑油希釈率の変化

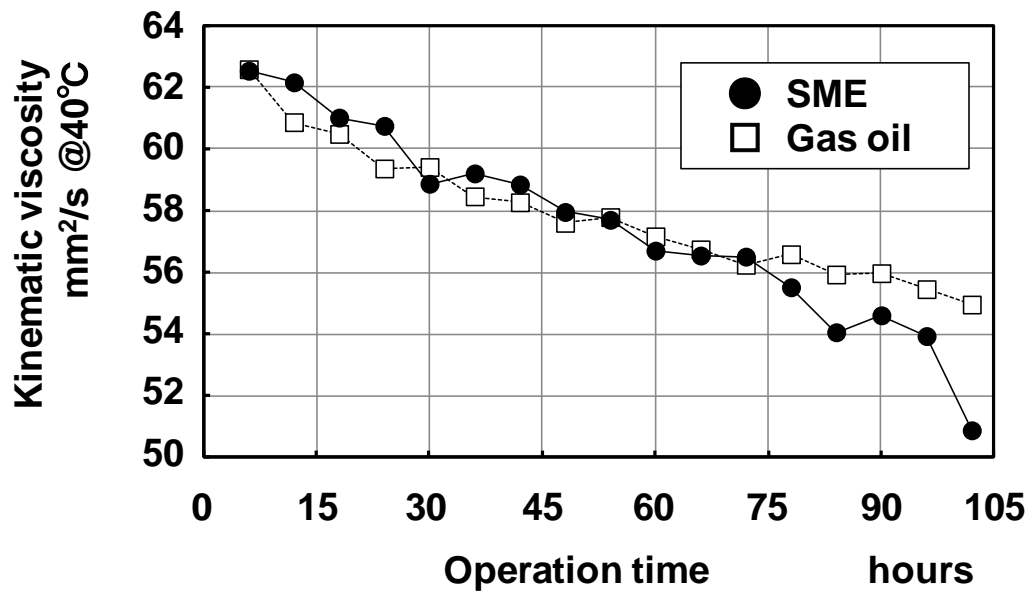


図 3-4 SME および軽油使用時のエンジン運転時間に対する動粘度の変化

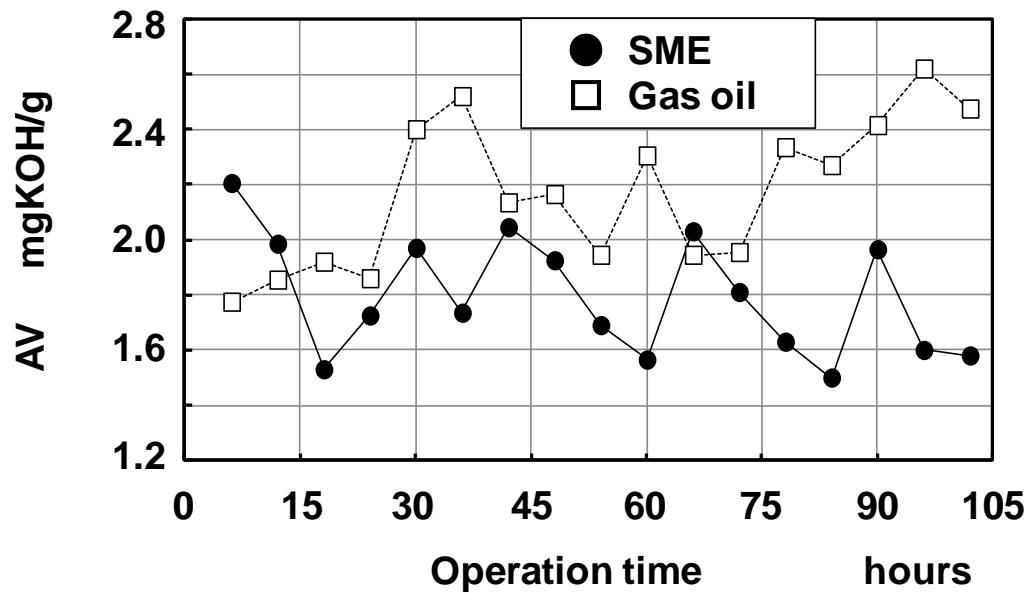


図 3-5 SME および軽油使用時のエンジン運転時間に対する AV の変化

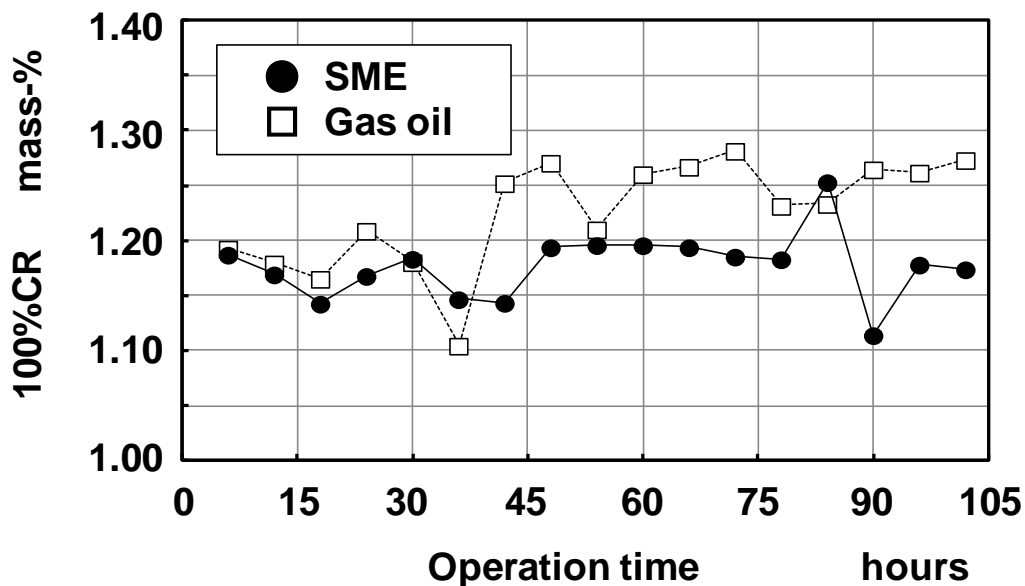


図 3-6 SME および軽油使用時のエンジン運転時間に対する CR の変化

3.3 バイオディーゼル燃料混合潤滑油の酸化劣化特性

3.3.1 実験方法および供試試料

i) 実験方法および酸化劣化指標の測定方法

前節にて、市販のディーゼル発電機に SME を使用すると、100 時間程度で 2.8 % の潤滑油希釈が起きることが明らかになった。そこで、本節では SME をさらに高濃度の 20 % まで混入させ、強制的に試料を熱酸化させることでバイオディーゼル燃料の混入率が潤滑油の酸化安定性に及ぼす影響を調査した。

SME を混合させた潤滑油の熱酸化加速試験は、第 2 章 2.2.2 項にて示した過酸化物誘導期間 IP を測定するための自動油脂酸化加速装置(ランシマット試験機：メトローム・シバタ製 679 型)の加熱部および空気導入部のみを流用して行った。図 3-7 はその概略図である。試験条件は試料温度 110°C，試料質量 4 g，導入空気流量 20 L/h とした。酸化時間は 100 時間，124 時間，144 時間，192 時間の 4 通りとし、試験終了後回収した試料の劣化特性値を測定した。なお、測定は試料の不足や注ぎ足しを避けるため、酸化時間毎に試料を準備し、行った。用いた酸化劣化指標は、潤滑性を示す指標の一つである動粘度、スラッジやデポジット生成量の目安である 100%残留炭素分 CR，酸化劣化により生成される有機酸の量を示す酸価 AV である。これらの測定方法は、第 2 章 2.1.2 項にて既述している。また一般に、潤滑油そのものの劣化の基準として塩基価(BN)が用いら

れるが、今回は潤滑油に混入した FAME の酸化劣化が潤滑油劣化の主原因と考え、BN の測定は行わなかった。

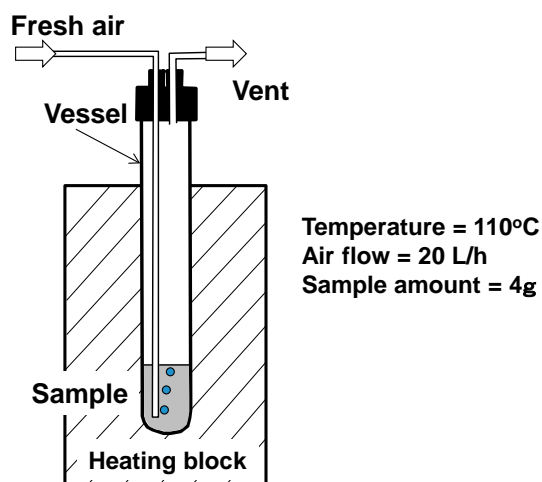


図 3-7 熱酸化加速試験の試験装置図

ii) 供試燃料および潤滑油

表 3-3 に供試燃料および潤滑油の主な性状を示す。供試燃料には、アルカリ触媒方式で製造した前節と同じ SME を用いた。潤滑油には、JASO DH-1 および DH-2 グレードの 2 種類を用いた。本節では、それぞれ Lub-1 および Lub-2 と称す。なお、粘度グレードには両者とも標準的粘度である SAE 10W-30 を選んだ。DH-2 グレードについては前出の記述のとおりであるが、DH-1 は、DPF を有していない従来の長期排ガス規制対応車両やそれ以前の汎用エンジン用に使用される潤滑油グレードである。

表 3-3 供試燃料および潤滑油の主要性状

Fuel, Engine oil			Fuel	Engine oil		
				Lub-1	Lub-2	
Items			SME (Soybean Methyl Ester)	JASO DH-1 (SAE10W-30)	JASO DH-2 (SAE10W-30)	
Properties	Kinematic viscosity (40°C)	mm ² /s	4.43	69.8	61.8	
	100% Carbon residue	mass-%	0.025	1.542	1.165	
	Acid value	mgKOH/g	0.10	1.36	1.68	
	Density (15°C)	g/L	891	879	875	
	Water content	mass-ppm	492	-	-	
	Induction period (EN14112)	hours	2.3	-	-	
Additives	Detergent and dispersant additives	Metal containing detergent	mgKOH/g (Ca)	-	BN≒12	BN≒7
		Dispersant	%	-	Succinic acid imide 2~10	
	Anti-wear agents (eq. phosphorus)	mass-ppm	-	ZnDTP 800	ZnDTP 1100	
	Antioxidants	%	-	0.1~1 from Phenolic/Amine/Mo		
	Viscosity index improvers	mass-%	-	OCP(Olefin Copolymer) 2~8		
	Pour point depressants	mass-%	-	0.05~0.5		
	Antifoam agents	mass-ppm	-	1~50		

3.3.2 実験結果および考察

図 3-8, 3-9 は潤滑油 Lub-1 に 0, 5, 20 vol-%の割合で SME を混入させた試料の、酸化時間に対する AV と CR の変化を示している。Lub-1 における AV の傾向は、SME 混入率が 0 もしくは 5 vol-%の比較的低い場合、100 時間程度の強制酸化で値が増加しており、有機酸の生成が生じていると考えられる。20 vol-%の場合、100 時間までは値がほぼ増加せず、100 時間以降で増加している。一方、CR においては、0 および 5 vol-%の試料は 200 時間程度強制酸化させてもほぼ変化が見られない。20 vol-%の場合は初期値が低いものの、200 時間まで単調に増加する傾向が見られる。CR は潤滑油が劣化する際に生じる高分子化合物、すなわちスラッジやデポジットによって増加すると考えられるため、SME 混入率が 20 vol-%まで高くなると、酸化劣化がより進行し、有機酸の生成よりもデポジットの生成が支配的になると考えられる。

図 3-10, 図 3-11 に潤滑油 Lub-2 に 0, 5, 10, 20 vol-%の割合で SME を混入させた試料の、酸化時間に対する AV と CR の変化を示す。Lub-2 における AV の傾向は Lub-1 と異なり、SME 混入率が 0, 5 vol-%の場合、100 時間経過時にはほとんど変化せず、10, 20 vol-%では 100 時間までに増加し、ピークに達している。CR は 0, 5 vol-%ではほぼ変化しておらず、20 vol-%でやや増加傾向を示している。

また、図 3-12 は、それぞれ Lub-1 と Lub-2 の 100 時間経過後の AV および CR の劣化前からの増加量を示す。なお、自動車エンジン用潤滑油の運転管理項目にある「残留炭素分増加量 CRI」は、200 時間経過後の CR 値と劣化前の値との差を指すが、ここでは 100 時間経過後の増加分で示した。図より、Lub-1 および Lub-2 とともに、SME 混入率 5 vol-%における CR 増加量が最も低くなっている。AV 増加量は、Lub-2 の場合、低い値を示しているが、Lub-1 では、最も高くなっている。このことは、JASO DH-1 グレード潤滑油の場合、5 vol-%程度の比較的低い FAME 混入率で、酸化劣化初期に有機酸を生成し、その中和反応によって塩基価 BN が著しく低下することで、潤滑油の劣化が進行する可能性があることを示唆している。SME 混入率 20vol-%の場合には、Lub-1 では AV 増加量が 5 vol-%の場合よりも大幅に低下し、逆に CR 増加量が著しく高くなっている。一方、Lub-2 では、20 vol-%で AV 増加量が急増している。このことから、Lub-2 の JASO DH-2 グレード潤滑油では 20 vol-%の FAME 混入率で BN の低下による劣化が著しくなると予測される。すなわち、同じ FAME 混入率であれば、DH-1 グレードより DH-2 グレードの方が酸化劣化しにくい潤滑油であると言える。

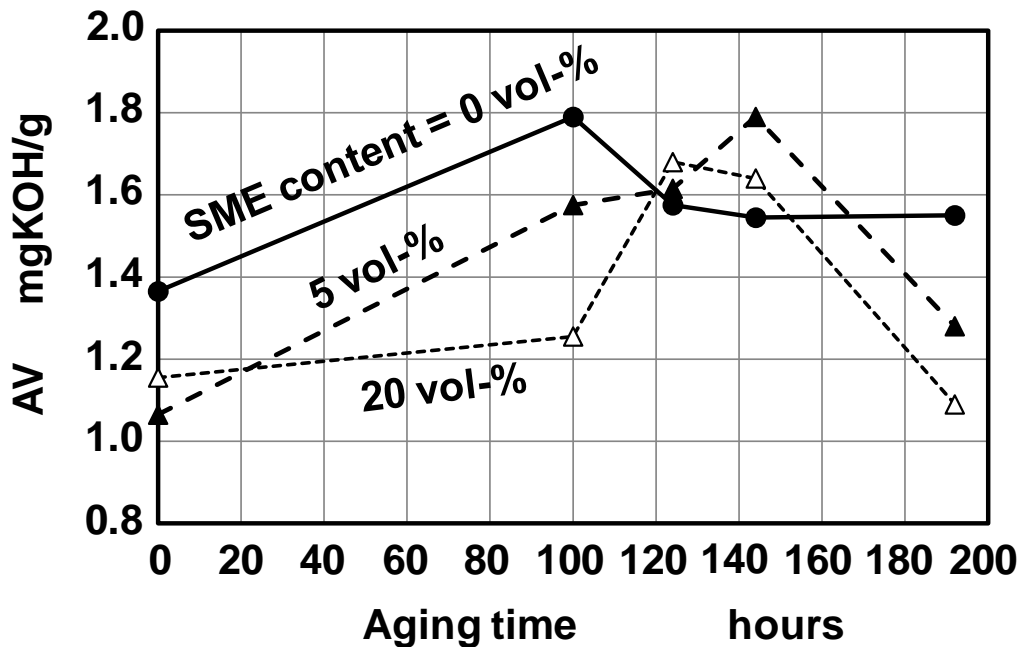


図 3-8 SME 混合潤滑油 Lub-1 の酸化時間に対する AV の変化

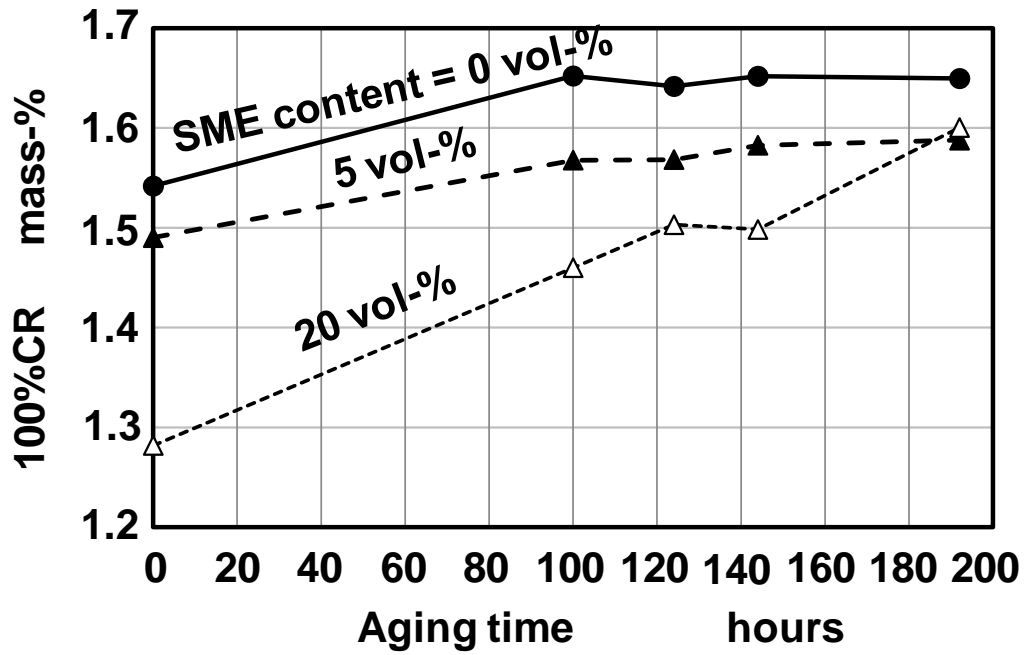


図 3-9 SME 混合潤滑油 Lub-1 の酸化時間に対する CR の変化

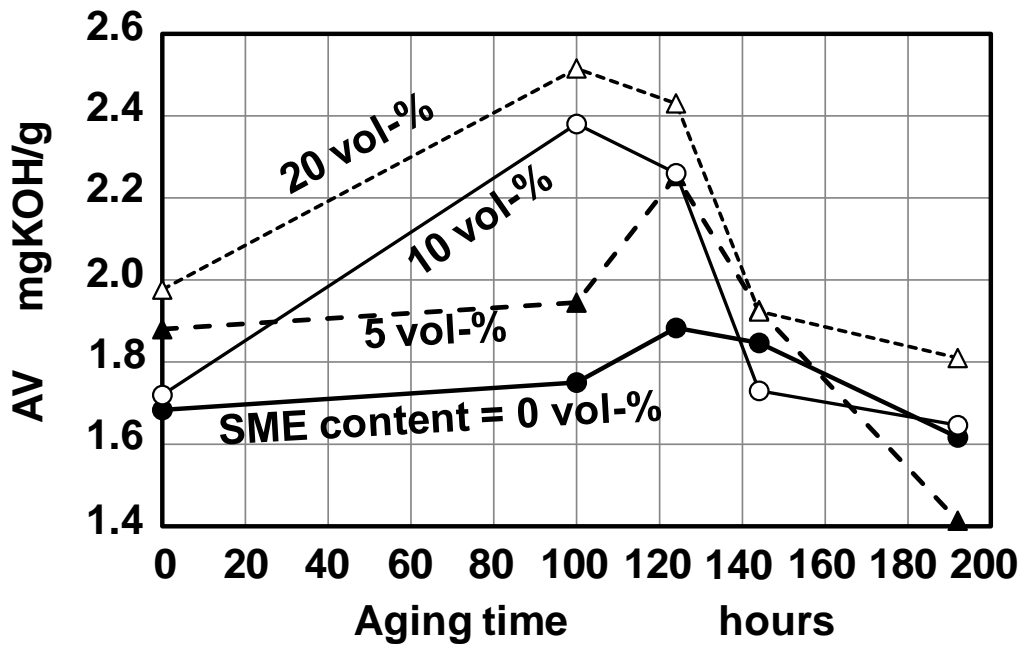


図 3-10 SME 混合潤滑油 Lub-2 の酸化時間に対する AV の変化

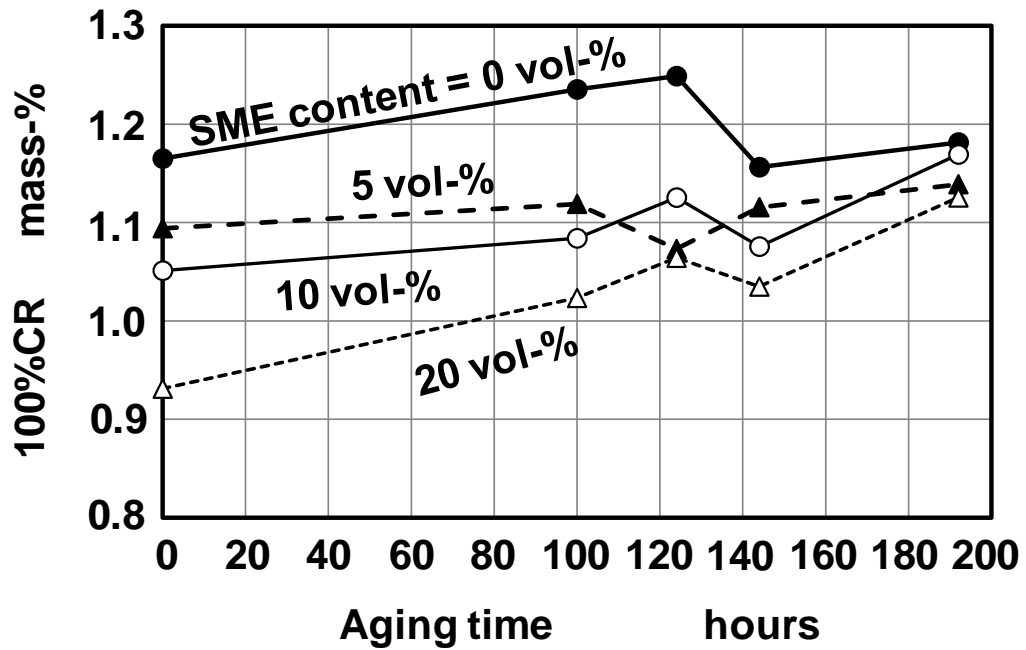


図 3-11 SME 混合潤滑油 Lub-2 の酸化時間に対する CR の変化

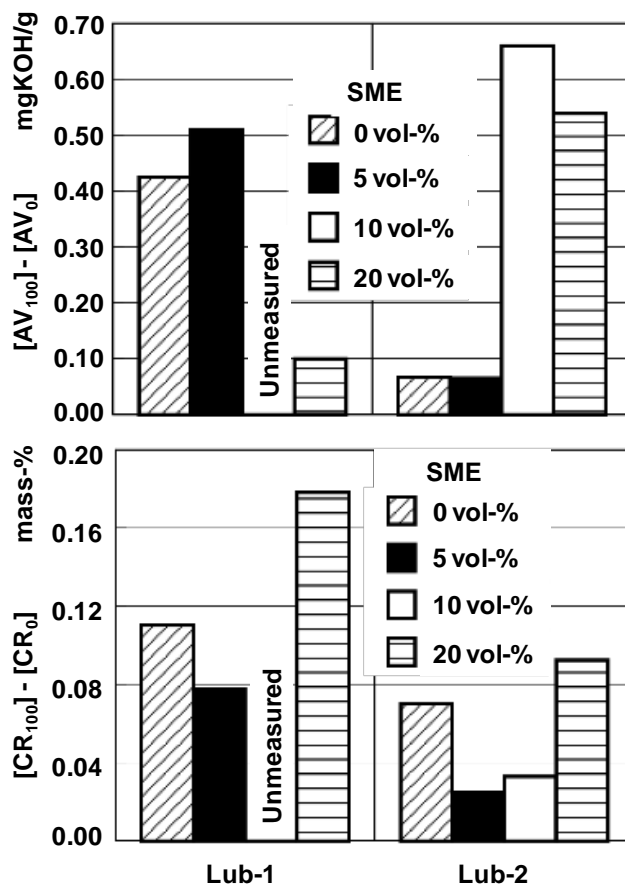


図 3-12 SME 混合潤滑油 Lub-1 および Lub-2 の 100 時間経過後における AV および CR の、劣化前からの増加量

図 3-13 は、SME 混合 Lub-2 における動粘度の酸化時間に対する変化を、図 3-14 は酸化開始前の SME 混合 Lub-2 の動粘度に対する動粘度増分値の酸化時間による変化を、SME 混入率ごとに示している。図 3-13 から、まず、SME が混入するほど初期動粘度が低下しているのが分かる。これは単純に潤滑油よりも FAME の動粘度が低いためである。各 SME 混入率における動粘度の変化は、酸化時間が増加するほど値が大きく上昇している。つぎに図 3-14 を見ると、混入率 0, 2 vol-% の場合には、酸化時間が長くなっても動粘度の増分は小さく、酸化開始前とあまり変わらない。しかし、混入率が 7 vol-% 以上になると、酸化時間が長くなるほど動粘度の増分が大きくなり、192 時間で急激に伸びている。

ここで、図 3-10, 3-11 の Lub-2 における AV と CR の傾向を併せて考察すると、比較的高濃度で SME が混入している 7~20 vol-% の場合、CR と動粘度は酸化時間が 100 時間を超えても増加し続けているが、AV は減少に転じている。このことから、DH-2 グレードの潤滑油を使用し、FAME 混入率が 10 vol-% 程度まで希釈が進行すると、潤滑油や FAME の劣化によってヒドロパーオキサイドが重合化し、スラッジやデポジットを形成する原因になると考えられる。

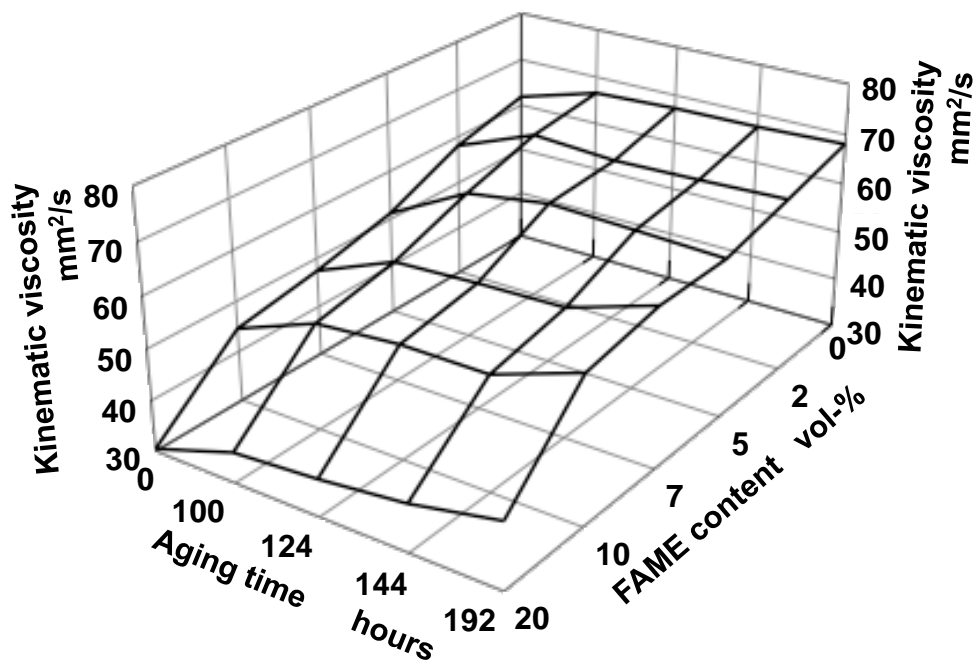


図 3-13 SME 混合潤滑油 Lub-2 の酸化時間と混入率に対する動粘度の変化

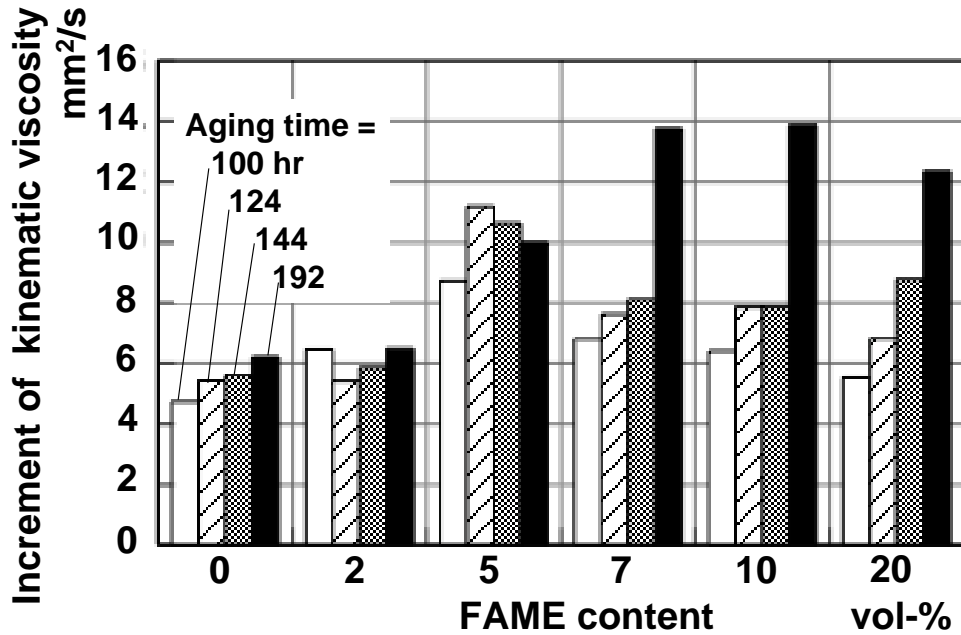


図 3-14 SME 混合潤滑油 Lub-2 の動粘度増加量

3.4 金属共存下におけるバイオディーゼル燃料混合潤滑油の酸化劣化特性

3.4.1 実験方法および供試試料

i) 実験方法

本節では、FAME が混入した潤滑油によってクランクシャフトなどのすべり軸受の金属成分が溶出し、潤滑油の劣化が早まり、スラッジを析出した事例^[19]を踏まえ、軸受メタルの材質が FAME を混入させた潤滑油の酸化劣化に及ぼす影響を調査した。

実験方法は、前節と同様に潤滑油に SME を種々の濃度で混入させ、これに軸受メタルを切り出した試験片を浸漬させ、強制熱酸化試験にて酸化劣化させた。酸化加速装置は一度に酸化劣化させることができる試料量を増やし、試験時間を短縮させるために、前節で用いたランシマット試験器は用いず、新たに装置を自作した。図 3-15 に酸化加速装置の写真を示す。本装置は試料を投入した試験管 12 本を、空気を通気しながら加熱することにより、試料の酸化劣化を加速することができる。試験条件は試料温度 110℃、試験管 1 本当たりの試料質量 15 g、導入空気流量 1.5 L/min とした。酸化時間は前節の結果を踏まえ、メタル共存下の方が劣化の進行が早まると予測し、72 時間に設定した。試験後、試料は回収し劣化特性値(AV, 動粘度, CR)の測定を行った。測定方法は第 2 章 2.2.2 項に示した通りである。

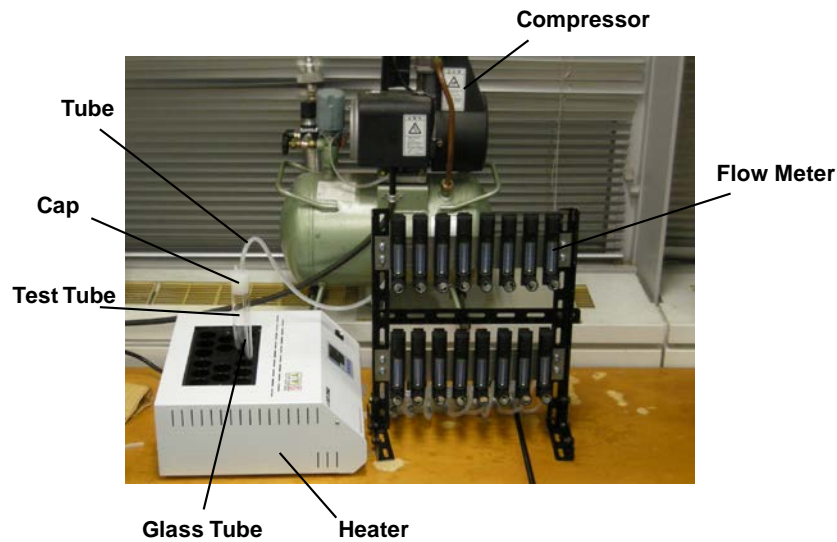


図 3-15 酸化加速装置の外観

ii) 供試燃料，潤滑油および軸受メタル

供試燃料および潤滑油は前節で使用した大豆油メチルエステル SME と JASO DH-2 グレード潤滑油 Lub-2 を使用したが，製造および開封後から数ヵ月が経っていたため，試験前に再度性状測定を行った．表 3-4 にその供試燃料および潤滑油の主な性状を示す．

表 3-4 供試燃料および潤滑油の主要性状

		Fuel, Engine oil		Fuel	Engine oil
		Items		SME (Soybean Methyl Ester)	Lub-2 JASO DH-2 (SAE10W-30)
Properties	Kinematic viscosity (40°C)	mm ² /s	4.04	64.1	
	100% Carbon residue	mass-%	0.013	1.15	
	Acid value	mgKOH/g	0.25	2.45	
	Density (15°C)	g/L	891	867	
	Water content	mass-ppm	1043	-	
	Induction period (EN14112)	hours	1.09	-	
Additives	Detergent and dispersant additives	Metal containing detergent	mgKOH/g (Ca)	-	BN _≒ 7
		Dispersant	-	-	Succinic acid imide
		%	-	2~10	
	Anti-wear agents (eq. phosphorus)	mass-ppm	-	ZnDTP 1100	
	Antioxidants	%	-	0.1~1 from Phenolic/Amine/Mo	
	Viscosity index improvers	mass-%	-	OCP(Olefin Copolymer) 2~8	
	Pour point depressants	mass-%	-	0.05~0.5	
Antifoam agents	mass-ppm	-	1~50		

本実験では、潤滑油希釈を想定して SME 混入率を 5 vol-%および 10 vol-%とした。この SME 混入潤滑油に、実際の軸受メタルの一部を切り出した試験片を浸漬し、熱酸化加速試験を行った。試験片は裏金(鋼)にライニングを接着し、そのライニングに表面処理を施したものである。試験片の大きさは、酸化加速装置に使用した試験管(内径 27mm, 30mm)に収まるように、縦 15mm, 横 16mm, 厚さ 1.5mm とした。ただし、試験片の数が限られていたため、実験回数はそれぞれの条件つき、1 回とした。実験に用いた計 5 種類の試験片の、軸受ライニング、表面処理、および略称を表 3-5 に示す。なお、実際の軸受メタルは運転時、わずかな摺動によって表面が傷付くことがあるため、傷の付いた軸受メタルを想定し、ライニング表面にケガキ針で井形に傷を付けたサンプルを用いて、表面の傷の有無による劣化への影響も調査した。図 3-16(a)に試験片の写真を、図 3-16(b)に傷を付けた試験片の写真を示す。

表 3-5 軸受メタル試験片の材質と略称

Sample	Lining	Surface treatment	Abbreviation
1	Cu alloy	—	Cu
2	Cu alloy	Sn plating	Sn-Cu
3	Al alloy	Resin coating	Resin-Al
4	Cu alloy	Bi plating	Bi-Cu
5	Cu alloy	Pb overlay	Pb-Cu

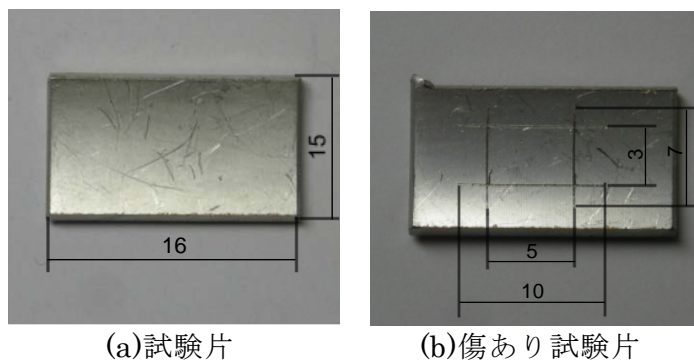


図 3-16 軸受メタル試験片の外観

3.4.2 実験結果および考察

SME 混合潤滑油に各種軸受メタルを浸漬して酸化加速試験を行った後の AV, 動粘度および CR をそれぞれ図 3-17~3-19 に示す。図中には, 劣化前の値と軸受メタルを浸漬せずに 72 時間酸化劣化させた値も併せて示す。なお, 図中の「傷あり」は軸受けメタルのライニング表面に傷をつけた場合である。

まず, 劣化前と試験片なしの AV を比較すると, SME 濃度によらず両者の値はほぼ一致しており, 軸受メタルを浸漬せずに劣化させても, 有機酸はほとんど生成されないことがわかる。動粘度および CR については, いずれも劣化前より試験片なしの値が高くなっていることから, ハイドロパーオキシドの重合化は進行していると言える。

つぎに, 軸受メタルを浸漬させた場合の結果について考察する。SME 混入率 5 vol-% の潤滑油においては, AV は試験片の有無やメタルの傷の有無による系統的な変化は示さなかった。SME 濃度 10 vol-% の場合には, AV はすべての試験片において試験片なしよりも若干高くなる傾向があり, 中でも傷なしの Bi-Cu および Pb-Cu においては試験片なしの場合よりも約 0.5 mgKOH/g 高い値を示す。

図 3-18 の動粘度の結果に着目すると, SME 混入率が 5vol-% の潤滑油においては, いずれの軸受メタルにおいても, 試験片なしとほぼ同じ値を示している。SME 混入率が 10 vol-% の潤滑油においては, 傷を付けた 5 種類すべての軸受メタルにおいて, 動粘度が試験片なしよりも約 3 mm²/s 高くなっており, より酸化劣化が進んだと考えられる。ただし, 軸受メタルの種類による動粘度の変化は認められない。

図 3-19 の CR の結果も, 動粘度と同じく SME 混入率が 10 vol-% の潤滑油においては, 傷を付けた軸受メタル共存時に, その種類によらず, 試験片なしの場合よりも値が増加する傾向が見られる。しかし, SME 混入率が 5 vol-% の潤滑油においては, いずれの軸受メタルの場合も, 試験片の有無によるはっきりとした傾向は読み取れない。以上の結果から, SME 混入率が 10 vol-% の潤滑油において, 傷の付いた軸受メタル共存下で酸化劣化させると, 動粘度および CR の増加が促進されることが明らかになった。これは, 軸受メタルの表面に傷が付いた場合, SME 混入潤滑油の劣化による金属溶出が促進されたのではないかと考えられる。この原因については, 傷によって表面処理の剥がれた部分からライニングの素材である Cu などが潤滑油にさらされ, 金属溶出が起きたのではないかと考えられたが, 表面処理を施していない軸受メタル(試験片 Cu)についても傷ありの場合の方が動粘度および CR の増加が見られたため, この仮説では説明がつかない。軸受メタルの傷と, 金属溶出の関係についてはさらなる考察が必要である。

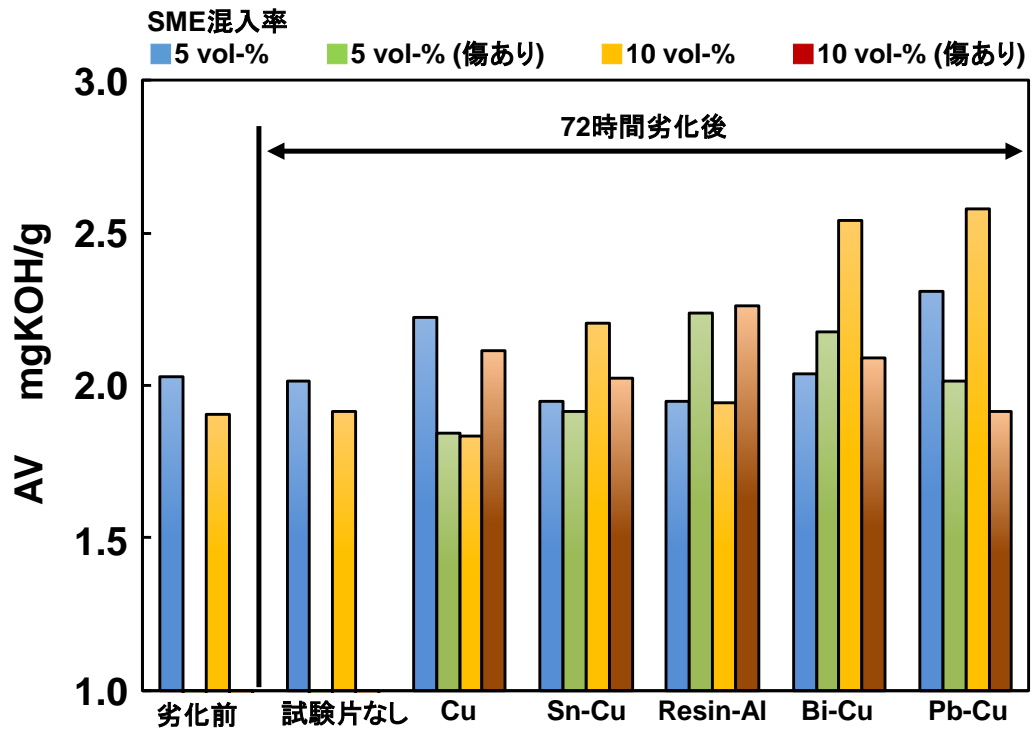


図 3-17 軸受メタル浸漬時における SME 混合潤滑油の AV

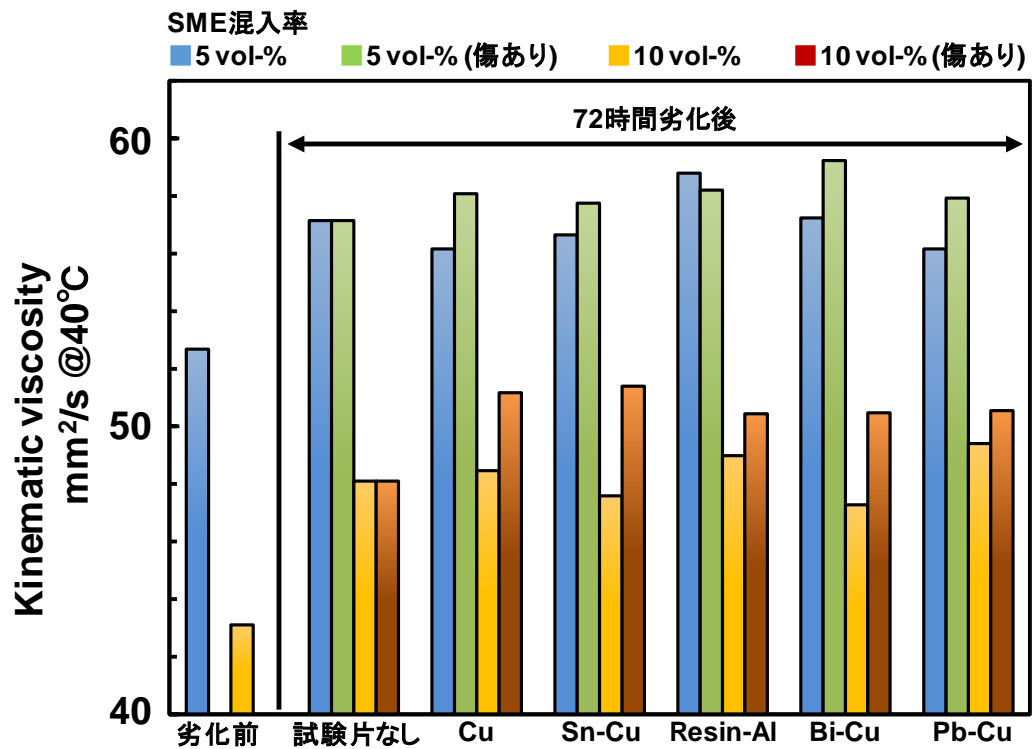


図 3-18 軸受メタル浸漬時における SME 混合潤滑油の動粘度

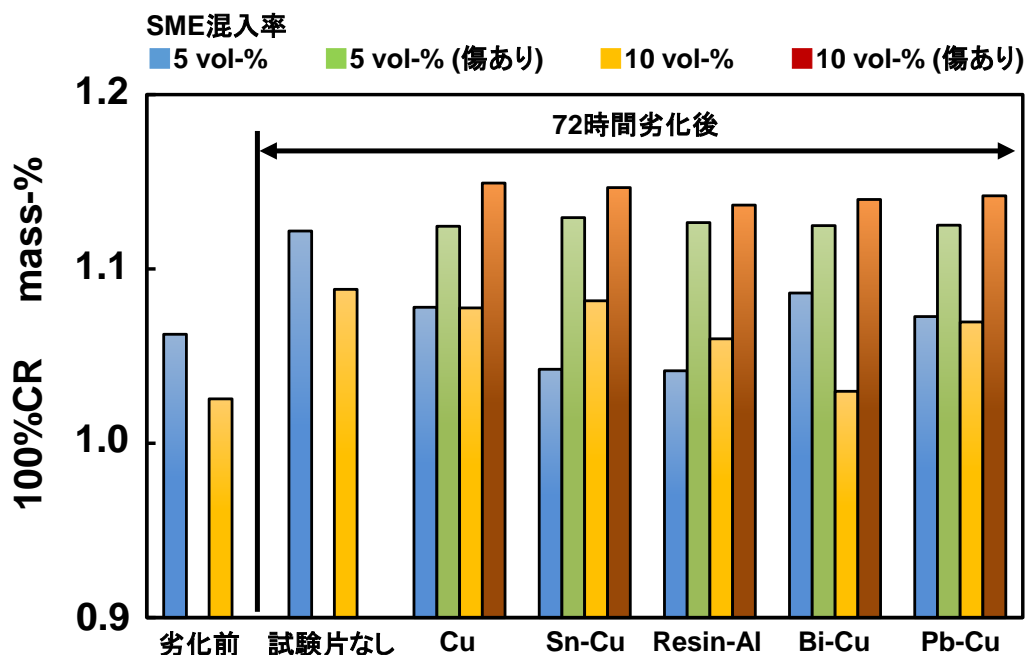


図 3-19 軸受メタル浸漬時における SME 混合潤滑油の CR

3.5 結言

本章では、市販の小型ディーゼル発電機を用いて、バイオディーゼル燃料による潤滑油希釈の進行を調査した。その結果を元に、種々の濃度で FAME を混合した潤滑油に対し熱酸化加速試験を行い、FAME 混入率による酸化劣化への影響を明らかにした。また、軸受メタルの金属共存下における FAME 混合潤滑油の劣化特性についても調査を行った。以下に、得られた知見を要約する。

- (1) 大豆油メチルエステル SME を燃料として、小型ディーゼル発電機を 1/4 負荷で 100 時間運転させると、潤滑油に SME が 2.8 mass-%混入する。また、潤滑油の動粘度は SME 混入率が増加するにつれて減少し、100 時間経過後には軽油使用時より SME 使用時の方が約 5 mm²/s 低くなる。
- (2) 同じ濃度で FAME が混入した JASO DH-1 グレード潤滑油と、JASO DH-2 グレード潤滑油では、DH-2 グレードの方が酸化劣化しにくい。また、DH-2 グレードの潤滑油を使用し、FAME 混入率が 10 vol-%程度まで希釈が進行すると、潤滑油や FAME の劣化によってヒドロパーオキサイドが重合化し、スラッジやデポジットを形成する原因になる。

(3) 軸受メタル共存下において FAME 混合潤滑油を酸化させると、FAME 混入率 5 vol-%ではメタルの有無による差は見られない。FAME 混入率 10 vol-%の潤滑油に関しては、表面に傷を付けた全ての軸受メタル共存下で、動粘度および CR が増加し、劣化が早まる。

参考文献

- [1] 国土交通省：ポスト新長期規制の概要（ディーゼル自動車），
<http://www.mlit.go.jp/kisha/kisha08/09/090325/01.pdf>
- [2] 下荒地大地，奥山庸介，丸山雅司：バイオディーゼル燃料がエンジン油スラッジ防止性能に与える影響，Honda R&D Technical Review, Vol. 21, No. 1, p. 178-184 (2009)
- [3] 土橋敬市，白川晴久，奥慎一，鈴木良二，田島一直：コモンレール付きディーゼルエンジンに対する FAME 混合軽油の影響解析，自動車技術会秋季学術講演会前刷集，No. 146-07, p. 27-30 (2007)
- [4] 丸山雅司，奥山庸介，相川孔一郎，星川渉：エンジンオイル劣化検知システムにおける酸化防止性能推定手法の研究，自動車技術会秋季学術講演会前刷集，No. 130-07, p. 9-14 (2007)
- [5] 丸山雅司，相川孔一郎：エンジンオイル劣化検知システムにおける塩基価推定手法の研究，自動車技術会論文集，Vol. 38, No. 6, p. 205-210 (2007)
- [6] 鎌野秀樹，手島和裕，川村直利，峯尾敦介：バイオディーゼル燃料対応エンジン油の開発(第1報)，自動車技術会秋季学術講演会前刷集，No. 149-08, p. 1-4 (2008)
- [7] 村上信雄，石川元治，鎌野秀樹，手島一裕：バイオディーゼル燃料対応エンジン油の開発(第2報)，自動車技術会秋季学術講演会前刷集，No.149-08(2008)，pp.5-8.
- [8] Katherine M. Richard, and Stuart McTavish : Impact of Biodiesel on Lubricant Corrosion Performance, SAE Technical Paper, No. 2009-01-2660 (2009)
- [9] M. J Thornton, T. L. Alleman, J. Luecke, and R. L. McCormick, : Impacts of Biodiesel Fuel Blends Oil Dilution on Light-Duty Diesel Engine Operation, NREL Conference Paper, NREL / CP-540-44833 (2009)
- [10] Mitsuru Osawa, et al., : Influence of Base Diesel Fuel upon Biodiesel Sludge Formation Tendency, SAE Int. J. Fuels Lubr., Vol. 2, Issue 1, p. 127-138, (2009)
- [11] 藤本公介，山下実，金子豊治，石川元治：バイオディーゼル燃料によるエンジン油劣化への影響，自動車技術会論文集，Vol. 41, No. 2, p. 359-363 (2010)
- [12] 橋本隆，内藤康司，鵜飼哲司，三浦正年，梅原秀友，梅原勝海，安田晃一，山崎隆宏：廃食用油メチルエステル BDF のエンジン性能に与える影響，自動車技術会秋季学術講演会前刷集，No. 131-09, p. 1-4 (2010)
- [13] 橋本隆，三浦正年，鵜飼哲司，丸山正希，梅原秀友，梅原勝海，安田晃一，山崎隆宏：廃食用油メチルエステル BDF のエンジン性能に与える影響(第2報)，自動車技術会秋季学術講演会前刷集，No. 138-10, p. 11-14 (2010)
- [14] Zbigniew Stepień, Wiesława Urzędowska, Stanisław Oleksiak, and Jan

- Czerwinski, : Research on Emissions and Engine Lube Oil Deterioration of Diesel Engine with BioFuels (RME), SAE Int. J. Fuels Lubr., Vol. 4, Issue 1, p. 125-138 (2011)
- [15] Kenichi Okamoto, et al., : Study of the Impact of High Biodiesel Blends on Engine Oil Performance, SAE Int. J. Fuels Lubr., Vol. 5, Issue 1, p. 146-153 (2012)
- [16] 長谷川勝男, 溝口弘泰, 小田健一, 井原雄一, 縄武宏, 太田政則 : 廃食油 BDF の船舶利用における潤滑油への影響, 日本マリンエンジニアリング学会誌, Vol. 47, No. 1 (2012)
- [17] McCabe Mike, and Jones Craig, : Biodiesel : Impact on Engine Oil Durability, 日本マリンエンジニアリング学会誌, Vol. 47, No. 1, p. 89-96 (2012)
- [18] Mark Wattrus, : Fuel Property Effects on Oil Dilution in Diesel Engines, SAE Int. J. Fuels Lubr., Vol. 6, Issue 3 (2013)
- [19] 山根浩二, 加藤弘毅, 奥山高芳 : 廃食油 BDF の長期実車使用時に形成されたエンジンオイルパン内スラッジの元素分析, 自動車技術会秋季学術講演会前刷集, No. 156-13, p. 5-8 (2013)

第4章 メタセシス反応によるバイオディーゼル燃料の改質

4.1 緒言

第3章ではバイオディーゼル燃料による潤滑油希釈を実機で確認するために、小型ディーゼル発電機による長期運転試験を行い、エンジンメーカーの定める潤滑油交換時期である100時間程度の運転においても、約3%の潤滑油希釈が確認された。この結果から、ディーゼル機関にバイオディーゼル燃料をニートあるいは高濃度で使用するためには、潤滑油希釈の改善が急務であると言える。

潤滑油希釈を改善する方法には、第1章でも触れたようにバイオディーゼル燃料（脂肪酸メチルエステル：FAME）を軽油に低濃度で混合して使用方法や、分画によってFAME中の中鎖脂肪酸成分を取り出す^[1]方法があるが、いずれも効果的な改善法とは言えない。そこで、FAMEの気化性を向上し、蒸留特性を軽油に近づけることができれば潤滑油希釈を改善できると考え、本章ではメタセシス反応によるFAMEの低分子化に着目した。

図4-1は廃食油を原料に製造されたバイオディーゼル燃料(廃食油メチルエステル：WME)とJIS-2号軽油の蒸留曲線および単組成メチルエステルであるカプリル酸メチルエステル(C8:0)からパルミチン酸メチルエステル(C16:0)の沸点を示す。図からWMEは320°C~350°C付近の沸点となっているが、軽油は150°Cから350°Cまでの幅広い沸点成分で構成されている。この範囲内にC8:0からC16:0までの各単組成脂肪酸メチルエステルの沸点が存在しており、これらの沸点は炭素数が少なくなるほど低くなる傾向がある。WMEはオレイン酸メチルエステル(C18:1)やリノール酸メチルエステル(C18:2)といったC18の脂肪酸メチルエステルが主成分である。すなわち、FAMEの組成をC18:1といった長鎖脂肪酸メチルエステルから、沸点の低いC8:0などの中鎖脂肪酸メチルエステルへ低分子化できれば、FAMEの気化性が軽油に近くなり、潤滑油希釈を抑制できると考えられる。このFAMEの低分子化の手法としてクロスメタセシス反応が考えられる。

クロスメタセシス反応とは、炭素二重結合を持つ2種類の分子を、二重結合の部分で組み替える反応である。図4-2に反応例^[2]を示す。反応前はR1とR2、R3とR4がそれぞれ二重結合で繋がっていた分子が、反応後にはR1とR4、R2とR3といった、反応前と別の組み合わせの分子に変化している。このように二重結合部で2種類の分子をクロスカップリングさせることから、クロスメタセシス反応と呼ばれており、この反応を促進させるための触媒をメタセシス触媒と称する。メタセシス触媒には、Grubbs触媒に代表されるルテニウムカルベン錯体が使い易さと反応性の良さから広く用いられている。

FAMEの主成分であるC18:1やC18:2は、分子中に炭素二重結合を有しているため、クロスメタセシス反応により組み換えられる可能性がある。実際に、メタセシス触媒を用いて、FAMEと炭素数が6で直鎖の端に二重結合を持つ1-ヘキセンを反応させ、低分子化させた事例^[3]など、近年、クロスメタセシス反応によるFAMEの改質事例が報告されている^[4-6]。しかし、FAMEの種類の違いによるクロスメタセシス反応の効果や、燃料性状の変化については検証されていない。

そこで本章では、成分組成の異なる種々のFAMEを用意し、クロスメタセシス反応による低分子化を試み、反応前後で燃料としての性能が変化するかを調査した。さらに、オレイン酸メチルエステルなどの単組成メチルエステル試薬を用いて、クロスメタセシス反応による生成物の傾向を調査し、元の成分の違いによって生成物がどのように変わるのかを明らかにした。また、メタセシス反応後の改質FAMEによる潤滑油希釈の改善効果を、小型ディーゼル式発電機を用いた長時間試験によって明らかにした。ただし、メタセシス反応に必要な触媒が非常に高価であるため、メタセシス反応後のFAMEの組成を模擬した燃料を試薬等によって調合し、エンジン定常運転試験の供試燃料とした。

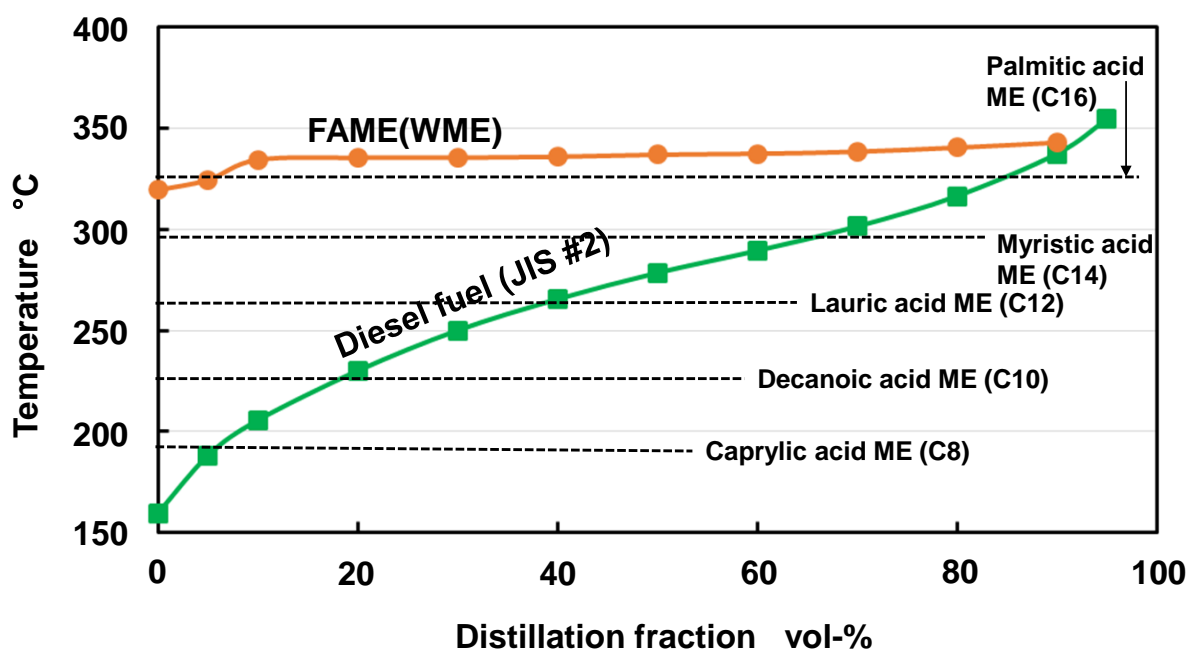


図 4-1 廃食油メチルエステル(WME)および軽油の蒸留曲線

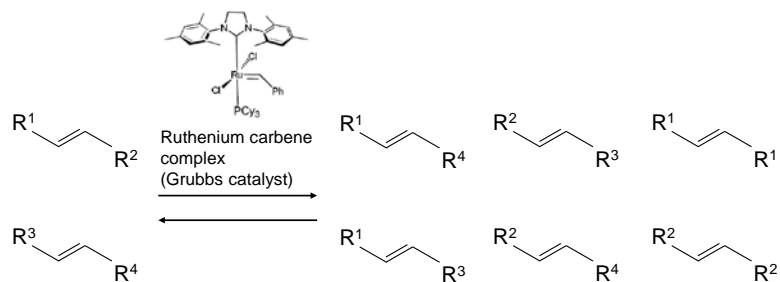


図 4-2 クロスメタセシス反応の反応例 [2]

4.2 供試試料および実験方法

4.2.1 供試燃料およびメタセシス反応の条件

実験に使用した FAME は、パーム油メチルエステル(PME)、ジャトロファ油メチルエステル(JME)、菜種油メチルエステル(RME)、大豆油メチルエステル(SME)、廃食用油メチルエステル(WME)の 5 種類で、いずれの FAME もアルカリ触媒法によって精製されたものである。なお、酸化防止剤などは添加していない。図 4-3 に各 FAME の成分構成比を示す。また表 4-1 に各 FAME の主な燃料性状を示す。

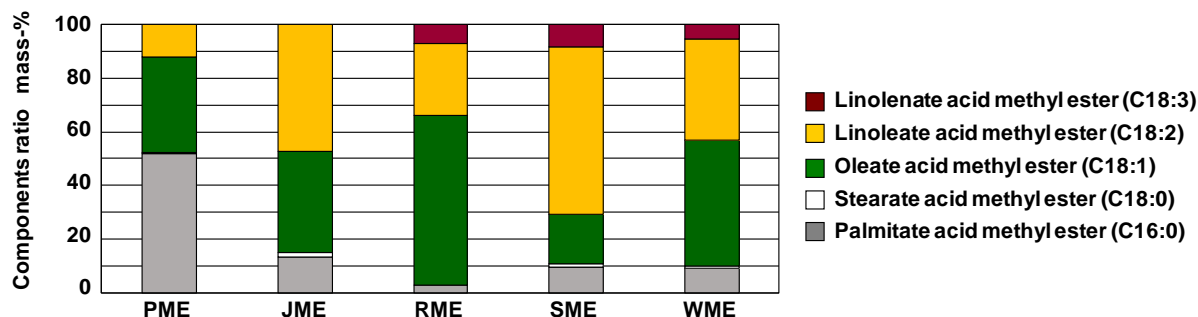


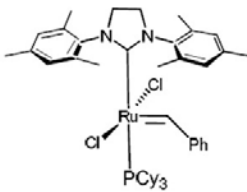
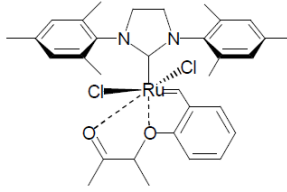
図 4-3 供試 FAME の成分構成比

表 4-1 供試 FAME の燃料性状

FAME		PME (Palm oil Methyl Ester)	JME (Jatropha oil Methyl Ester)	RME (Rapeseed oil Methyl Ester)	SME (Soybean oil Methyl Ester)	WME (Waste cooking oil Methyl Ester)
Kinematic viscosity (40 °C)	mm ² /s	4.11	4.21	4.28	3.98	4.52
Pour point	°C	14.0	0.0	-11.0	1.0	-4.0
Cloud point	°C	13.0	1.0	-2.5	0.0	-2.0
Iodine value	lg/100g	51.50	92.48	111.72	126.86	101.34
Acid value	mgKOH/g	0.53	0.19	0.31	0.46	0.21
Induction period (EN14112)	hours	6.39	6.94	2.25	1.16	3.00

クロスメタセシス反応に用いた触媒には、2005年のノーベル化学賞受賞者として知られる Robert H. Grubbs によって発明された Grubbs-II 触媒(CAS No. 246047-72-3)と構造が類似し、かつ価格がより安価な触媒である M5₁(CAS No. 1031262-71-1, Umicore 社製)を用いた。表 4-2 にメタセシス触媒の構造を示す。

表 4-2 メタセシス触媒の構造

	Grubbs 2nd	Umicore M5 ₁
Structural formula		
Chemical formula	C ₄₆ H ₆₅ Cl ₂ N ₂ PRu	C ₃₂ H ₃₈ N ₂ Cl ₂ O ₂ Ru
Molecular weight [g/mol]	848.97	654.63
State	Powder	Powder
Color	Gray	Green

メタセシス反応の進行は以下の手順によった。

1. WME 1 mol に対し 1-ヘキセンを 1 mol(100 mol-%), メタセシス触媒を 2.4×10^{-3} mol(0.24 mol-%)の割合で混合させる。
2. 40°Cに設定した恒温水槽内で 1 時間毎に試料を攪拌し, 5 時間反応させる。
3. 反応後, 試料を濾過して触媒を取り除き, エバポレータを用いて 40°Cで 30 分間減圧蒸留を行い, 反応後に残った 1-ヘキセンを除去する。

4.2.2 メタセシス反応前後のバイオディーゼル燃料の評価指標と測定方法

メタセシス反応によって得た反応生成物に対し, 反応前後の FAME の組成をガスクロマトグラフ(GC)によって分析し, クロマトグラムのピーク面積によって成分割合を算出した。また, 燃料としての性状を比較するために, 低温流動性(曇り点 CP: Cloud Point, 流動点 PP: Pour Point), 動粘度, 高位発熱量, 酸化安定性の指標である過酸化誘導期間(IP)と酸価(AV), および不飽和脂肪酸の指標であるヨウ素価(IV)を測定した。以下に測定方法を示す。なお, GC, 動粘度, IP, AV, IV の測定方法については第 2 章 2.2.2 項に掲載している。

a) 曇り点 CP および流動点 PP

CP と PP はともに燃料の低温流動性を表す指標である。CP は燃料を静置冷却したときに液体中に結晶が観察される温度を指し、PP はさらに燃料を冷却して結晶が凝集し、流動が生じなくなる温度を指す。CP および PP の測定には自動流動点・曇り点試験器(田中科学機器製作株式会社製 MPC-102A 型)を用いた。

CP は透過光減衰の原理に従って測定される。これは図 4-4 で示すように試料を入れた試験管底部に向けて発光ダイオードで光を照射し、底部にある反射シールによって反射した光をフォトトランジスタで検出する。この状態で試料を冷却していくと、内部が徐々に曇り始め、試料を透過する光の受光量が変化する。本装置では、初期の受光量を 50% とし、0% となった温度を CP と定義する。

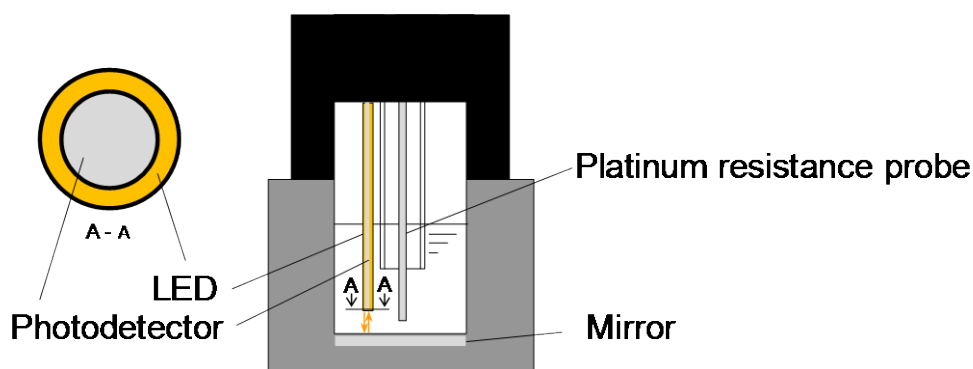


図 4-4 曇り点 CP 測定装置の模式図

PP は ASTM D6749 に準拠した空気加圧法により測定を行った。空気加圧法とは、試料表面を空気で加圧した際に生じる液面のわずかな動きを感知し、流動するか否かで PP の判定を行う方法である。図 4-5 に空気加圧法による流動点試験の模式図を、図 4-6 に空気加圧法の原理を示す。試料が流動している場合、圧力シリンジが作動すると、通気管外側の試料表面が加圧され、わずかに下降する。その際、通気管内側の試料表面はわずかに上昇し、それにより内側の気相が圧縮され内圧が上昇する。その圧力上昇をセンサで感知することで流動していると判定する。試料が冷却され流動しなくなると、加圧しても試料は動かず通気管内部の液面が上昇しないため、圧力センサは感知しない。この状態が 5 秒続くと、試料は流動しなくなると認識され、この直前の測定温度を PP と定義する。

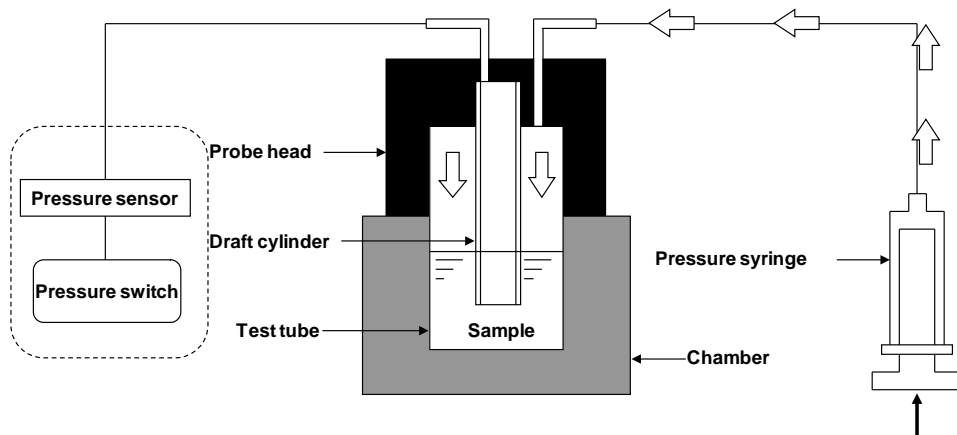


図 4-5 空気加圧法による流動点 PP 測定装置の模式図

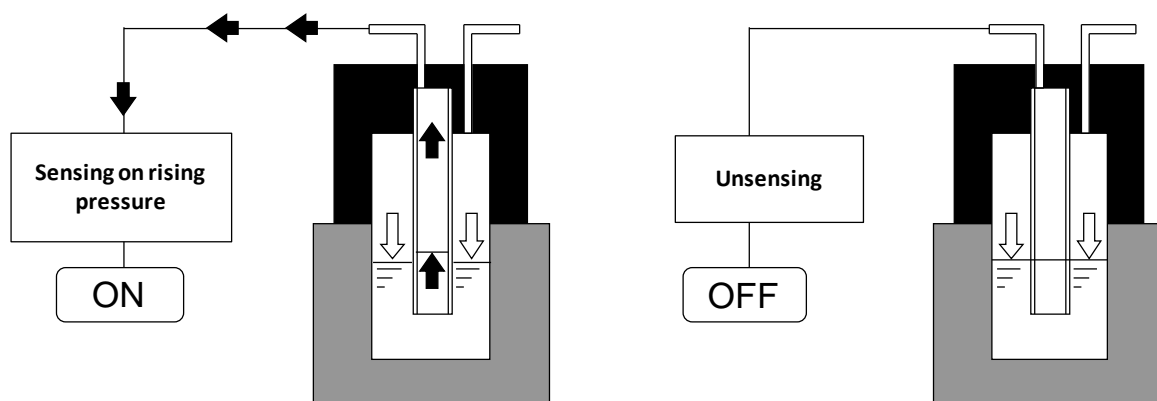


図 4-6 空気加圧法による流動点 PP 測定の原理

b) 発熱量

原油および燃料油発熱量試験方法である JIS K 2279 に準拠した熱研式自動ボンベ熱量計(島津製作所製 CA-4PJ 形)を用いて測定した。なお、この方法で得られる発熱量は高位発熱量なので、この値をもとに低位発熱量を計算し実験データとして記録した。

低位発熱量は Dulong の式に燃料中の水分はないと仮定して次式で概算した。

$$\text{LHV} = \text{HHV} - 2440 \times (9 \times h) \quad \dots (4-1)$$

LHV : 低位発熱量(J/kg)

HHV : 高位発熱量(J/kg)

h : 燃料中の水素の質量分率(kg/kg of fuel)

ただし、メタセシス反応後の組成を同定できておらず、h は不明であるため h には反応前の FAME の値を用いた。

4.2.3 供試機関諸元およびエンジン試験方法

実験には第 3 章で使用した，市販の小型ディーゼル発電機(ヤンマー建機株式会社製，TDG350VS-6E 型，定格発電出力 3.3 kVA)を無改造で用いた．エンジンの主要諸元は表 3-1 に掲載している．

試験方法は第 3 章と同様に，小型ディーゼル発電機に一定負荷(800W，定格出力の 1/4)をかけ，屋外にて 1 日 6 時間連続運転し，毎試験後潤滑油を 20ml 採取し分析した．これを 100 時間に達するまで 17 日間行った．試験開始時の給油量は 17 回の採取を行っても潤滑油量の下限値を下回らないよう上限値の約 1.1 L とし，試験期間中の補給は行わないものとした．また同エンジンの潤滑油経路に熱電対と油圧センサを取り付け，試験中ロガーにより油温，油圧の測定を行った．供試潤滑油にはコスモ石油製快星(10W-30，DH-2)を使用した．表 4-3 に潤滑油の主な性状を示す．採取した潤滑油のサンプルは，潤滑油希釈率および動粘度を 2 回測定し，その平均値を採用した．

表 4-3 潤滑油の主な性状

Items		Engine oil	Lub-2
			JASO DH-2 (SAE10W-30)
Kinematic viscosity (40°C)	mm ² /s		61.8
Carbon residue (100%, Undistilled)	mass-%		1.165
Acid value	mgKOH/g		1.68
Density (15°C)	g/L		875

4.3 種々のバイオディーゼル燃料に対するメタセシス反応

4.3.1 バイオディーゼル燃料のメタセシス反応

i) 実験条件

まず，脂肪酸組成の異なる種々の FAME に対してメタセシス反応を行い，得られた生成物の調査を行った．使用した供試燃料は PME，JME，RME，SME，WME の 5 種類で，いずれの FAME においても 4.2.1 項の方法に従いメタセシス反応を行った．

反応生成物に関してガスクロマトグラフ(GC)による成分分析を行い，反応前後の成分の変化を比較した．GC による分析方法については，第 2 章 2.2.2 項にて既に説明している．また，燃料性状についても比較し，メタセシス反応後の燃料の使用可能性について検討した．

ii) 実験結果および考察

図 4-7 に PME の, 図 4-8 に SME のメタセシス反応前(Raw FAME)および反応後(Processed FAME)のクロマトグラムおよびピーク面積比を示す. クロマトグラムから, PME および SME とともに, オレイン酸メチルエステル(C18:1), リノール酸メチルエステル(C18:2), リノレン酸メチルエステル(C18:3)のピークが反応後に極端に減少し, 代わりに比較的早い時間帯で複数のピーク(①~⑨)が出現している. しかし, 二重結合を持たないパルミチン酸メチルエステル(C16:0)とステアリン酸メチルエステル(C18:0)は反応前後で大きく変化していない. またピーク面積比を見ると C18:1, C18:2, C18:3 は反応後にほぼ 0 となっている. すなわち, メタセシス反応によって C18:1 などの二重結合を持つ長鎖不飽和脂肪酸メチルエステルがピーク①~⑨の生成物に変化したと考えられる. 一方, C16:0 などの二重結合を持たない飽和脂肪酸メチルエステルはメタセシス反応を起こさないため, 反応前後でほとんど変化しないことが明らかとなった.

反応後に現れる複数のピーク①~⑨については同定できていないため分子構造は不明だが, 参考に単組成の中短鎖脂肪酸メチルエステル(C8:0, C10:0, C12:0, C14:0)のリテンションタイムをクロマトグラム中に示す. 生成物のピーク位置とこれらのリテンションタイムはほぼ重なっていることから, 反応生成物は中短鎖脂肪酸メチルエステルに近い沸点を持っていると推測される. これらの結果から, メタセシス反応により, 長鎖不飽和脂肪酸メチルエステルが低分子化し, 低沸点の生成物が得られたと考えられる.

生成物の種類については, PME と SME の場合で若干差異がみられる. 例えば, PME の反応後にはほぼ検出されなかった④と⑨のピークが, SME では検出されている. また, ②のピーク面積比は SME の方が PME よりも大きい. このような生成物の違いは, メタセシス反応を起こす成分の違いによるものではないかと考えられる. すなわち, PME の反応前の組成は C16:0 を除けば C18:1 の割合が最も高く, SME では C18:2 の割合が高い. 二重結合数が C18:1 よりも一つ多い C18:2 がメタセシス反応を起こす場合, 反応箇所が増えるため, より多種類の生成物を生じる可能性がある. したがって, SME の反応後に検出された④と⑨のピークは, C18:2 から生じた生成物ではないかと推測される. また, ②のピークには C18:1 に起因する生成物と C18:2 に起因する生成物のうち炭素鎖の短いものが分離されずに同じピークとして検出されたと考えられる. 反応前成分による生成物の違いについては, 次項の単組成メチルエステルを用いた実験で詳しく考察する.

図 4-9, 4-10, 4-11 に RME, JME, WME の GC の結果について示す. いずれの結果においても PME および SME と同様に, 不飽和脂肪酸メチルエステルである C18:1, C18:2, C18:3 のピークが, 反応後低沸点の生成物に変化する結果が得られている.

したがって長鎖不飽和脂肪酸メチルエステルを主成分とする FAME は、メタセシス反応を行うことで炭素数の少ない中短鎖脂肪酸メチルエステルに近い低沸点成分を得ることができると考えられる。なお、FAME のメタセシス反応によって得られる成分には、中短鎖脂肪酸メチルエステル以外に 1-デセン、5-デセン、5-テトラデセンなども生成されることが Jürgen Krahl らによって報告されている^[4]。

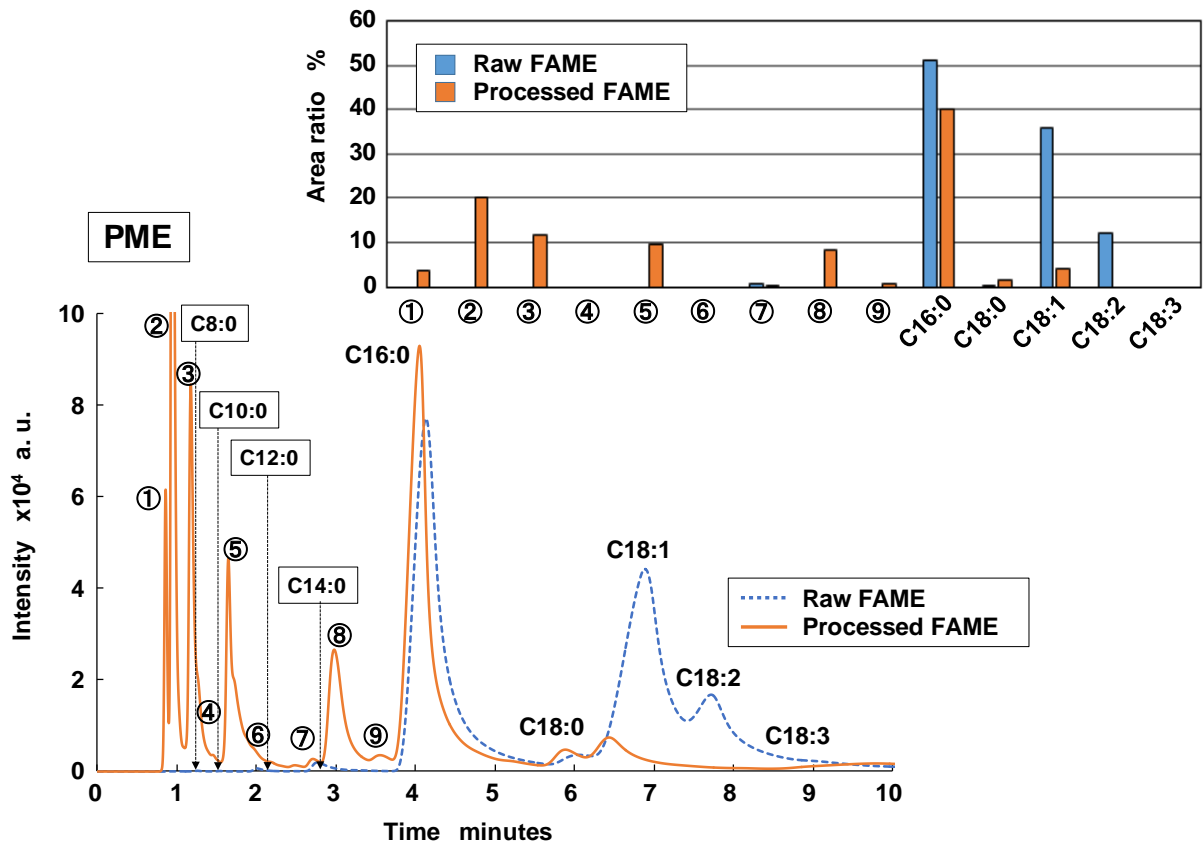


図 4-7 PME のメタセシス反応による成分の変化

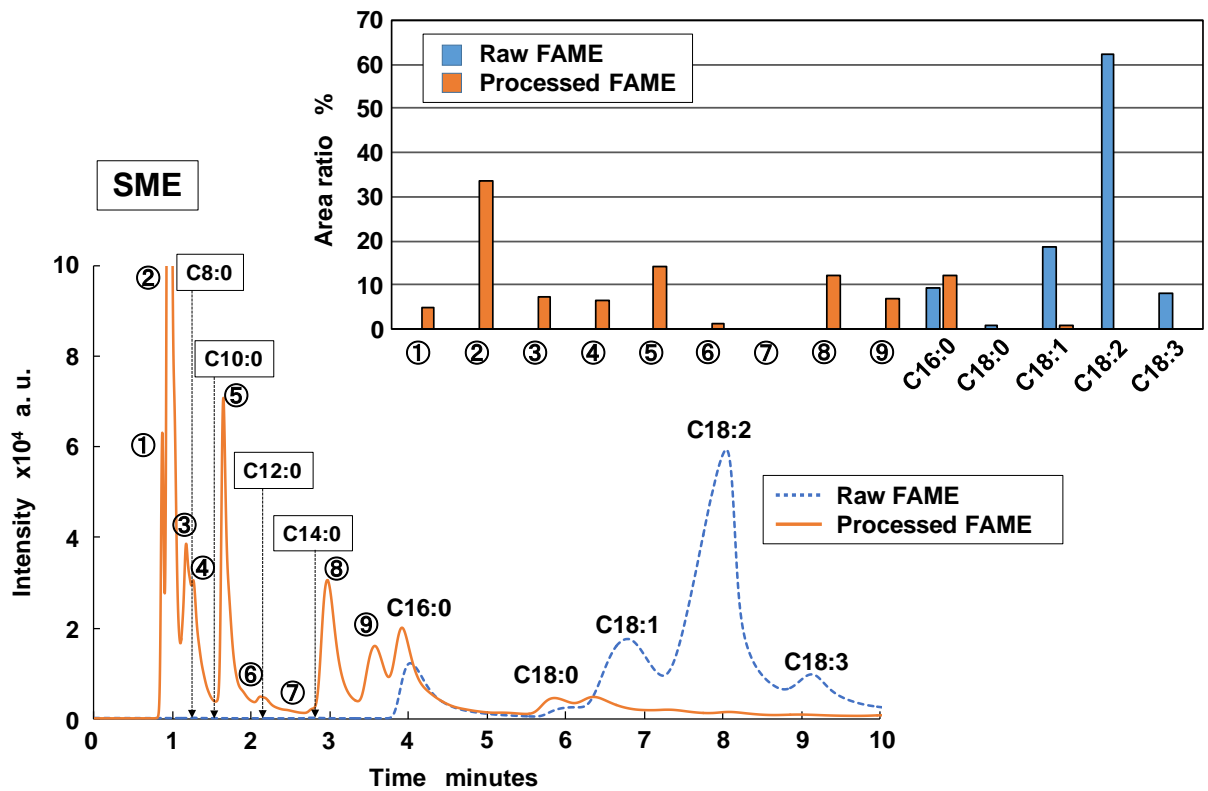


図 4-8 SME のメタセシス反応による成分の変化

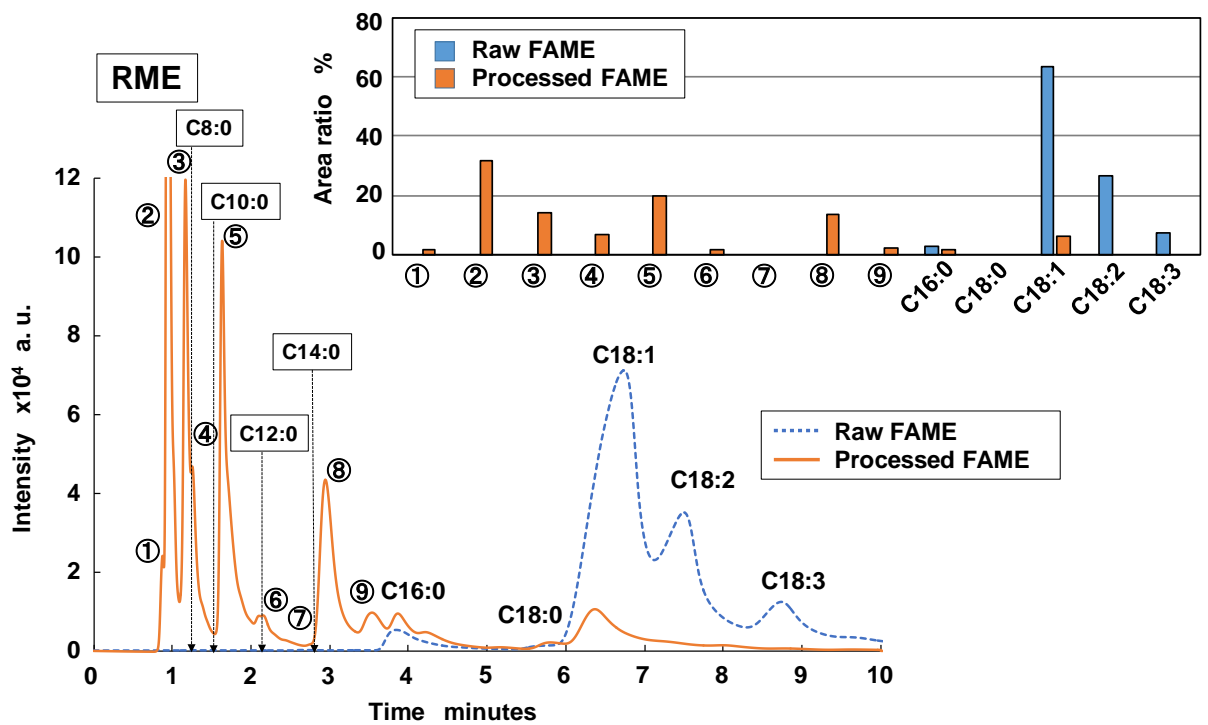


図 4-9 RME のメタセシス反応による成分の変化

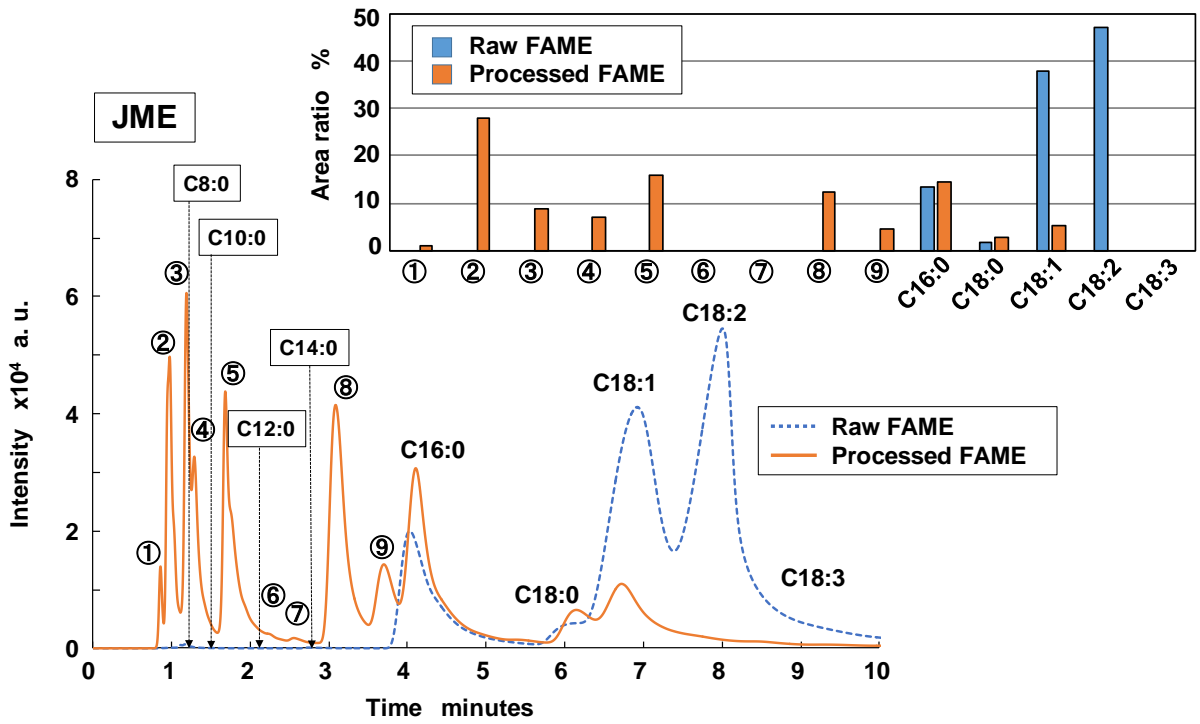


図 4-10 JME のメタセシス反応による成分の変化

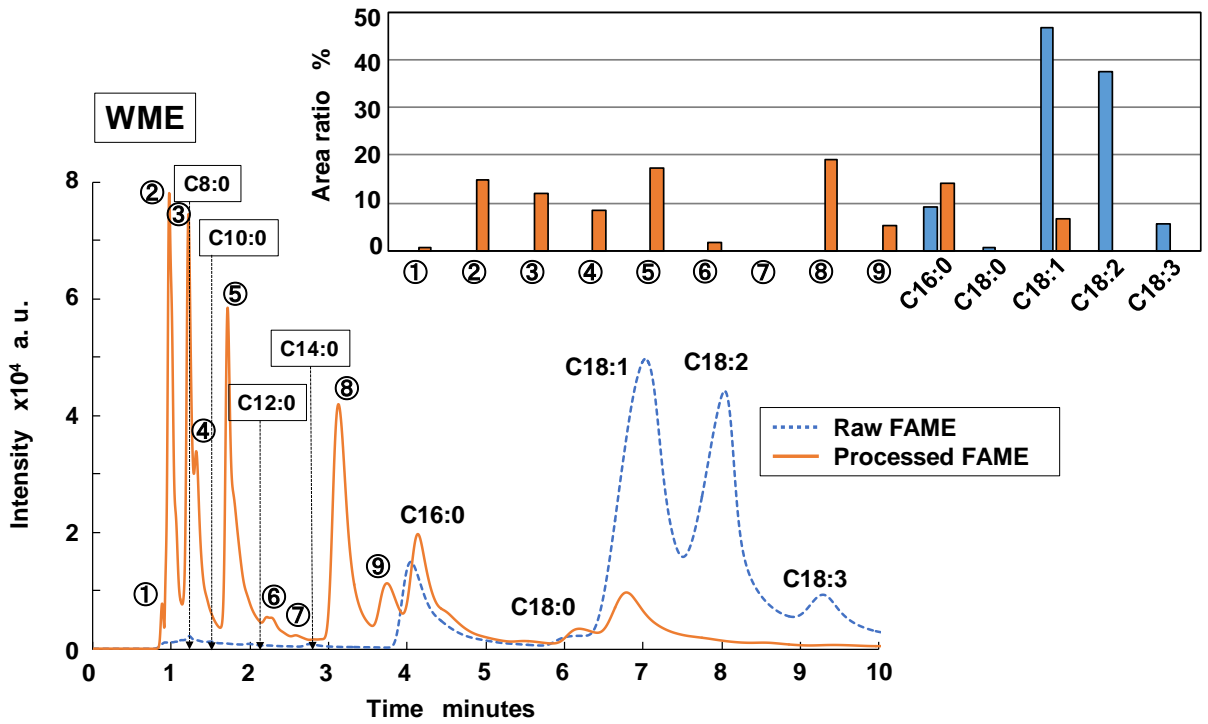


図 4-11 WME のメタセシス反応による成分の変化

次に反応後の各試料の燃料性状を測定した結果について述べる。図 4-12 は種々の FAME における反応前後の CP, PP, 動粘度, IP, AV, IV の変化を示したものである。

CP, PP はいずれの FAME の場合も、メタセシス反応後に 5℃～10℃程度低くなっている。CP, PP は低温流動性の指標であり、値が低い燃料ほど冬季や低温時に燃料が固化しにくいと言えるため、メタセシス反応後の方が、性能が向上することが示された。これは一般的に炭素数の少ないメチルエステルの方が CP, PP は低くなる傾向があり、反応後低分子化し低温流動性が向上したと言える。

動粘度は、いずれの FAME でも反応前と比較して 40%程度減少している。軽油の動粘度が 2.0 mm²/s 程度であり、軽油に近い値となっている。これはメタセシス反応で炭素鎖が短くなり動粘度が下がったためと考えられる。

一方、酸化安定性を示す IP は反応後全ての FAME で減少する傾向が見られた。IP は酸化が進行する過程で生じる過酸化物質(ヒドロパーオキシド)が急激に増加するまでの時間を表しており、数値が高い方が酸化安定性の高い燃料であると言える。したがって、反応後に IP が減少することは、酸化安定性が低下していることを示している。

また、酸化劣化の指標である AV についても反応後上昇しており、酸化が進行した可能性がある。しかし、メタセシス反応によって短鎖脂肪酸であるギ酸や酢酸といった有機酸が生成されたため AV を増加させた可能性もある。これについては、反応後の RME を液体クロマトグラフ(島津製作所製 LC-20ADSP 型)で分析したところ、ギ酸および酢酸と思われるピークが検出された。したがって、AV の増加は短鎖脂肪酸であるギ酸、酢酸の生成によるものと考えられる。一方、反応後低分子化した FAME が反応前と同程度の発熱量を有しているか確認した結果、表 4-4 のように反応前後でほとんど変わらないことがわかった。

これらの燃料性状の測定結果から、FAME のクロスメタセシス反応によって得られた燃料は、酸化安定性が低下するものの、低温流動性や動粘度の向上が見られ、発熱量も十分に有していることから、潤滑油希釈を改善できる燃料として使用できると思われる。

表 4-4 メタセシス反応前後の低位発熱量

	反応前	反応後
RME	35.5 MJ/kg	36.2 MJ/kg
WME	36.4 MJ/kg	33.6 MJ/kg

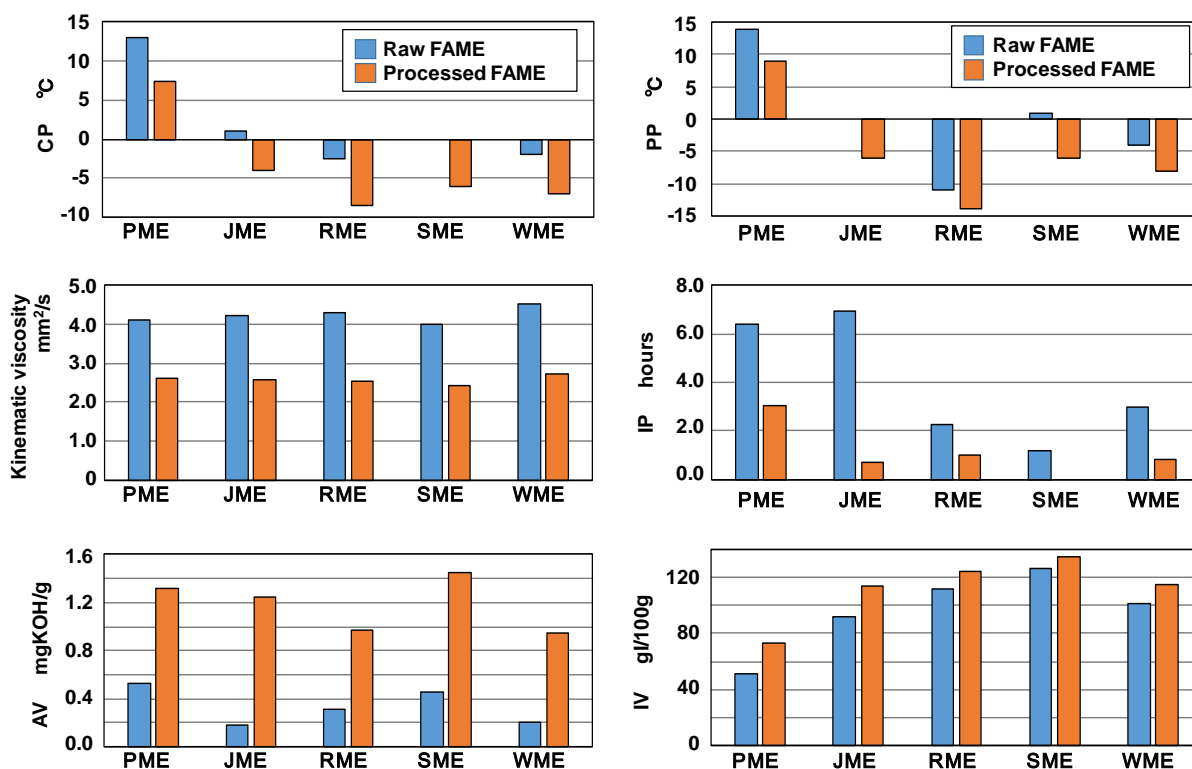


図 4-12 メタセシス反応による燃料性状の変化

4.3.2 単組成メチルエステルに対するメタセシス反応

i) 実験条件

FAME 中の各成分を単独でメタセシス反応させた場合の成分の傾向を確認するために、不飽和脂肪酸メチルエステル C18:1, C18:2, C18:3 の試薬を用い、種々の FAME の場合と同じ条件でメタセシス反応を行った。本実験では、触媒濃度を前述の 0.24 mol-% の他に、0.03, 0.06, 0.09, 0.12 mol-% と変化させて、少ない触媒量で反応が進行するかについても調査した。また、反応前後における 1-ヘキセンの変化を確認するために、反応後にはエバポレータによる減圧蒸留を行わないものとした。なお、試薬と 1-ヘキセンをモル比 1 : 1 で混合したものを反応前試料とした。

ii) 実験結果および考察

図 4-13 に反応前および各触媒濃度での反応後の GC ピーク面積比を示す。まず C18:1 試薬の結果を見ると、反応前に C18:1 以外に①と C18:2 のピークが現れている。①は 1-ヘキセンが検出されたものであり、C18:2 は試薬純度が低いためあらかじめ混入していたものである。触媒濃度が最も薄い 0.03 mol-% で反応させた場合、C18:2 の割合が少し低下するが C18:1 はほとんど変わっておらず、生成物もほぼ検出されていない。触媒濃

度 0.06 mol-%では、C18:2 は検出されず、C18:1 についても減少している。それに伴って①のピーク面積比も減少し、生成物と思われる②, ③, ⑤, ⑧のピークが確認される。触媒濃度をさらに高めていくと、C18:1 と①の面積比が徐々に減少していき、生成物の面積比が増加している。このことから、クロスメタセシス反応は触媒濃度が高いほど進行しやすいと言える。

次に C18:2 試薬を用いた場合の結果について考察する。C18:1 試薬と同様に、触媒濃度が高くなるほど、元の成分である C18:2 の割合が低下し、生成物②, ③, ④, ⑤, ⑧, ⑨が増加する傾向が確認できる。しかし、①の面積比は、触媒濃度が 0.03, 0.06 mol-% と高くなるとともに徐々に増加し、その後減少傾向を示している。①のピークが 1-ヘキセンのみを示しているのであれば、触媒濃度が増加し C18:2 が反応に使われるほど 1-ヘキセンも減少するはずである。しかし、1-ヘキセンとほぼ同じ GC のリテンションタイムを持つ反応生成物が生じていると考え、0.06 mol-%までの低濃度ではその生成物の量が 1-ヘキセンの反応量より若干多く、①の面積比が大きくなる。したがって、これ以上触媒濃度が増すと①に現れる生成物の量より反応に使われる 1-ヘキセンの量が多くなり、面積比が減少していくのではないかと推測される。

最後に C18:3 試薬の結果を見ると、こちらでも試薬純度が低いため、反応前に C18:3 以外の成分として C18:1, C18:2 が検出されている。触媒濃度変更に対する傾向は、他の試薬同様濃度が高くなるほど元々の成分のピーク面積比が減少している。しかし、C18:3 および C18:2 が一様に減少していくのに対し、C18:1 はほぼ減少していない。したがって、二重結合が多い C18:3 や C18:2 が先に反応し、その後 C18:1 の反応が進んでいくと考えられる。また、①の面積比は触媒濃度 0.12 mol-%まで減少が見られないが、0.24 mol-%まで濃度を高めると①の面積比は急激に低下している。これも、C18:2 試薬の場合と同様に、触媒濃度の低い場合は、1-ヘキセンが反応に使われるよりも①に現れる生成物の方が多いか、あるいはほぼ同じため面積比が減少しない。しかし、0.24 mol-%の場合は、反応が十分に進行し 1-ヘキセンが多く使われたため減少すると考えられる。

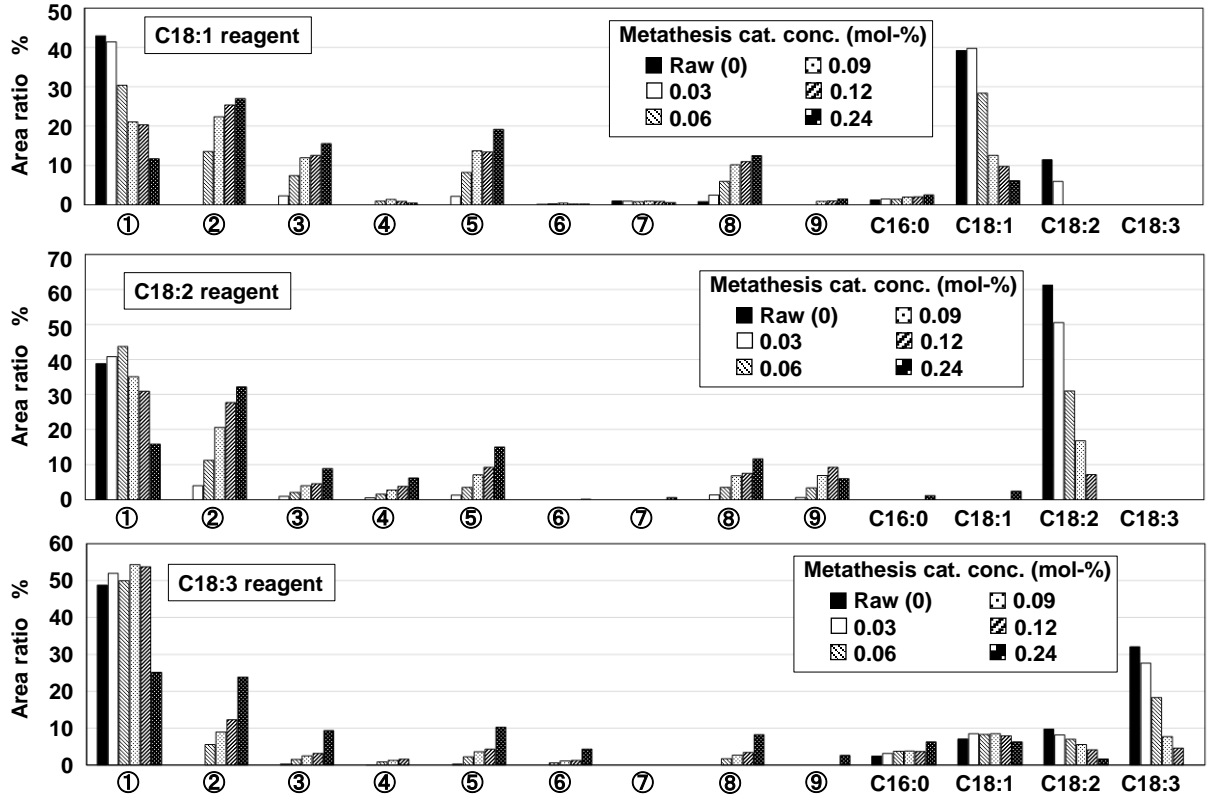


図 4-13 メチルエステル試薬に対するメタセシス反応前後の GC ピーク面積比

4.4 改質バイオディーゼル燃料模擬燃料による潤滑油希釈率の調査

4.4.1 小型ディーゼル発電機による潤滑油希釈

i) 実験条件

図 4-11 の WME に対するメタセシス反応の結果を元に、エンジン試験に使用するためのメタセシス反応模擬燃料(以下 Surrogate Fuel: SF と称す)を、単組成脂肪酸メチルエステル試薬を混合して作成した。メタセシス反応後の成分②~④を C8:0, ⑤を C10:0, ⑥を C12:0, ⑦と⑧を C14:0 によって代替することとし、クロマトグラムのピーク面積比に基づいてそれらの混合比を決定した。表 4-5 に SF 作成時における混合割合を、表 4-6 にメタセシス反応後の WME, SF および SF と WME を体積比 1:1 で混合した燃料 (SF + WME) の主な性状を示す。メタセシス反応後の WME と SF の性状を比較すると、酸化劣化指標である IP,POV,AV の値がかなり異なっているが、動粘度や発熱量は大きく異なっていないため、メタセシス反応によって低分子化した燃料の代わりに SF をエンジン試験に使用することは問題がないと考えられる。また試験は夏季から秋季にかけて実施しており、周囲温度が最も低い時期でも 15°C 程度であったため、低温流動性の違いに関しても、問題はない。

図 4-14 に、SF, SF + WME, WME および JIS-2 号軽油の蒸留曲線と C8:0 から C16:0 までの単組成脂肪酸メチルエステルの沸点を示す。今回作成した SF の蒸留曲線は軽油と同様に幅広い沸点成分から構成されており、SF + WME は二つの曲線の間あたりを通る蒸留曲線を示している。本来であればメタセシス反応後の WME の蒸留曲線も同時に掲載し、作成した SF と比較して両者に大きな違いがないことを示すべきだが、蒸留曲線測定に必要な量の試料を作成するにはメタセシス触媒のコストが非常に高額となるため、今回は断念した。蒸留曲線は多種の沸点成分からなる燃料の場合、各沸点と成分割合によって決定される傾向にあるため、メタセシス反応後の WME の GC 分析結果により推測できる。また、今回作成した SF の蒸留曲線は、Munack らの報告^[3]に記載されている、メタセシス反応を行った FAME の蒸留曲線と大きな違いがなかったため、SF をエンジン試験に使用できると判断した。

本実験では SF および SF + WME の 2 種類を供試燃料としてエンジン試験に使用した。なお、参考のため第 3 章にて報告した軽油および SME 使用時の長期運転試験による潤滑油希釈の結果についても併せて示す。SME の主な性状は、動粘度 3.98 mm²/s, 流動点 1.0°C, 曇り点 0.0°C, 低位発熱量 36.4 MJ/kg である。これらの性状は WME と大きな違いがないため、比較に用いた。

表 4-5 模擬燃料 SF の混合割合

Composition	Mass fraction (%)
C8:0 (Caprylic acid ME)	32.3
C10:0 (Decanoic acid ME)	17.7
C12:0 (Lauric acid ME)	2.3
C14:0 (Myristic acid ME)	27.5
C16:0 (Palmitic acid ME)	20.1

表 4-6 メタセシス反応後の WME, SF および SF + WME の燃料性状

Properties		Fuel	Processed WME	SF	SF + WME
Cloud point	°C		-7.0	-0.5	-4.5
Pour point	°C		-8.0	-1.0	-4.0
Kinematic viscosity (40 °C)	mm ² /s		2.71	1.99	2.94
100% carbon residue	mass-%		< 0.02	< 0.02	< 0.02
Induction period (EN14112)	hours		0.82	> 12	4.75
Acid value	mgKOH/g		0.95	0.34	0.32
Iodine value	gI/100g		114.7	-	49.3
Lower heating value	MJ/kg		37.4	33.6	35.3

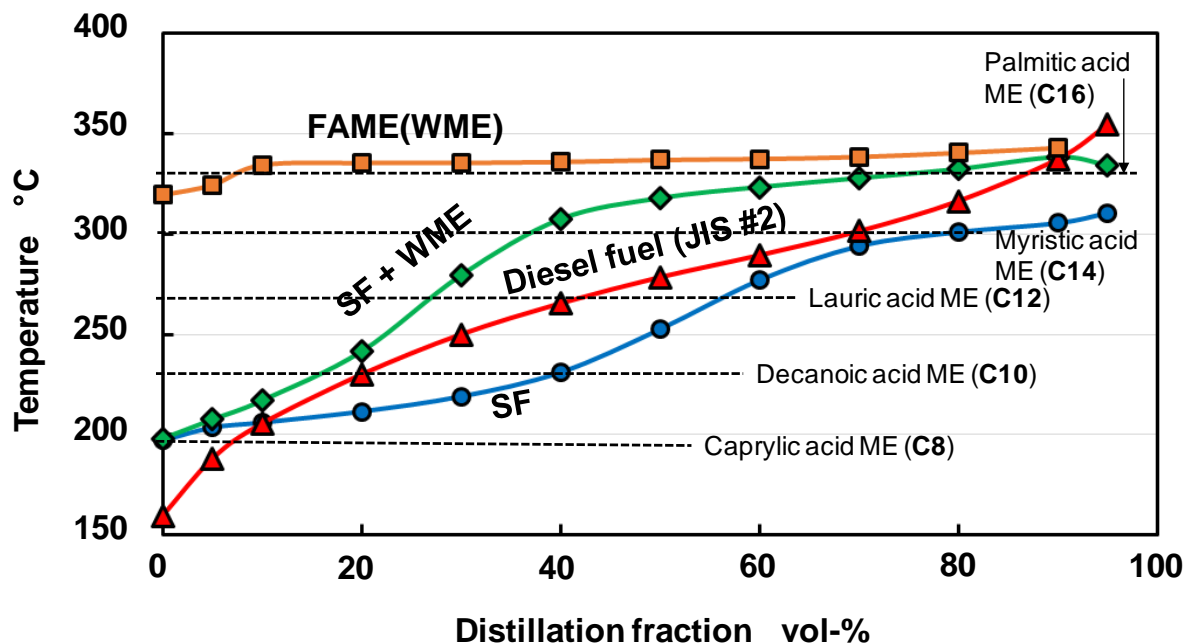


図 4-14 供試燃料の蒸留曲線

潤滑油希釈率の測定には赤外分光光度計(JASCO FT/IR-4 Spectrometer 以下 FT/IR と称す)を用い、全反射測定法(ATR法)にて分析を行った。分析条件は ASTM D7371 に準じ、測定回数 32 回、波長解像度 4.0 cm^{-1} 、波長範囲 $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ とした。

まず、潤滑油に混入する FAME や SF の濃度を定量的に測定するために検量線を作成した。標準試料としてエンジン試験に用いる潤滑油に SF を 1~5 mass-%混入させたものを用意し、分析を行った結果を図 4-15 に示す。メチルエステルを FT/IR で分析すると、波数 1750 cm^{-1} 付近で特有のピークが観測されるため、SF 濃度が高くなるほどこのピークの吸光度が高くなる。それぞれの SF 濃度と、各濃度におけるこの波数付近の吸光度の極大値との関係をプロットしたものが検量線となる。図 4-16 に、作成した SF の検量線を示す。なお、検量線は供試燃料ごとに作成した。これにより、エンジン運転後に採取した潤滑油を FT/IR にて分析し、波数 1750 cm^{-1} 付近でのピークの極大値を測定すれば、そのときの燃料濃度、すなわち潤滑油希釈率を求めることができる。ただし潤滑油中の軽油については、特定のピークを示さないため希釈率を測定することはできなかった。

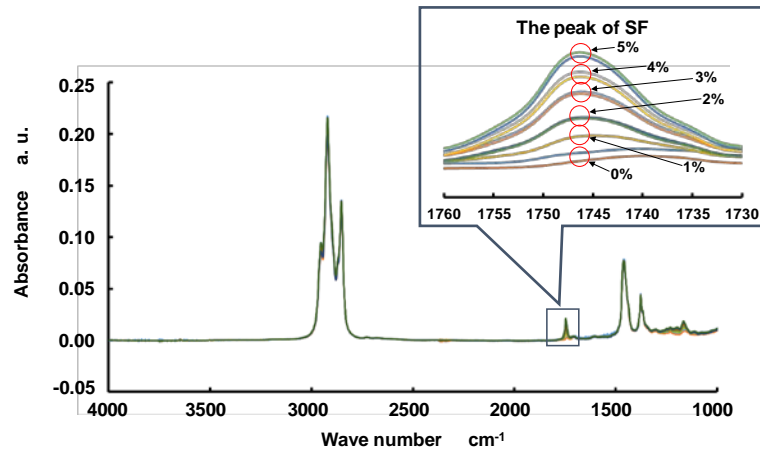


図 4-15 SF 混入潤滑油の吸収スペクトル

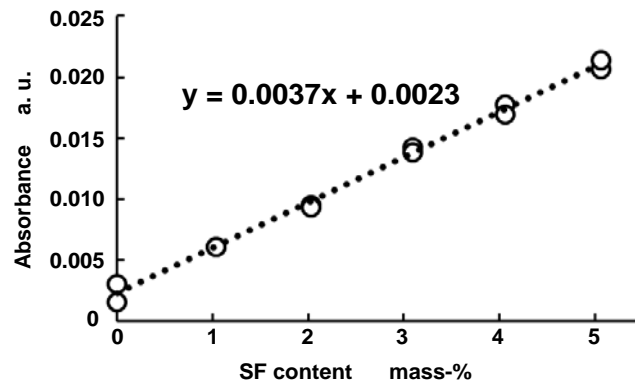


図 4-16 SF 混入率の検量線

ii) 実験結果

図 4-17 に、SF および SF + WME を燃料とした場合、および比較のため大豆油メチルエステル(SME)と軽油のみでエンジン試験を行った場合のそれぞれの試験中の油温および油圧の測定結果を示す。図中において、上が油温、下が油圧を表す。本実験は SF、SF + WME の順に夏から秋にかけて実施した。そのため油温は SF が常に高く、かつ両者ともに期間を通じて日数経過とともに油温が低下しており、外気温の影響を強く受けていると考えられる。油圧の傾向を見ると、SF + WME の方が SF よりも常に高くなっている。これは SF + WME の方が油温が低く、潤滑油の動粘度が高かったためである。また、後述するように SF、SF + WME とともに試験期間中動粘度が低下したにも関わらず、油圧はほぼ一定であった。これは経時的な動粘度の低下と、油温の低下による動粘度の上昇により相殺され、見かけ上一定で推移したものと考えられる。

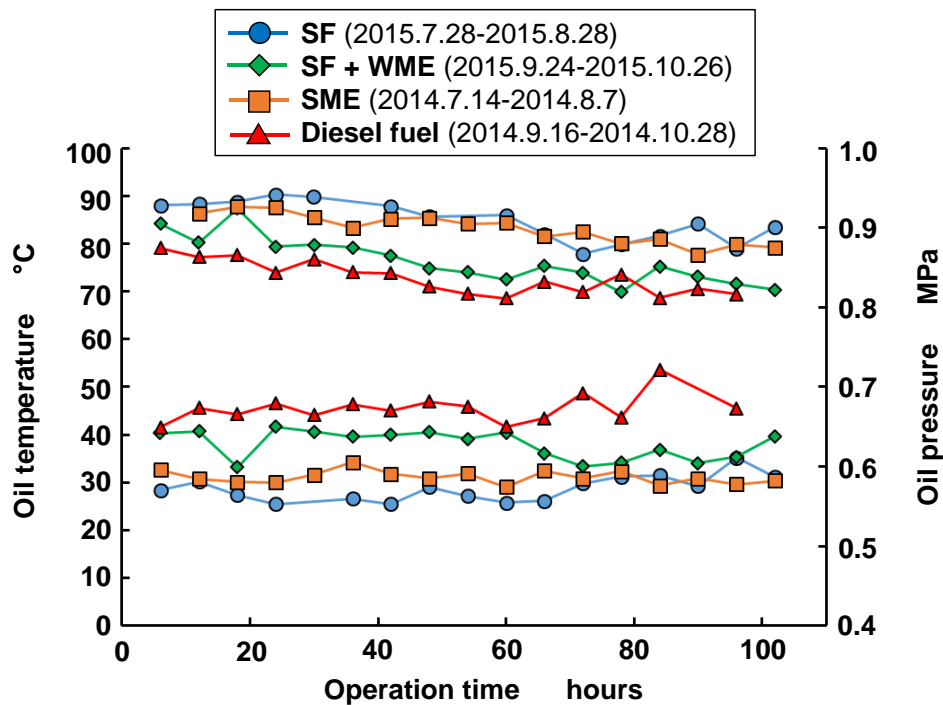


図 4-17 試験期間中の潤滑油油温，油圧の変化

図 4-18 は，SF，SF + WME，および比較のため大豆油メチルエステル(SME)のみでエンジン試験を行った場合の，運転時間に対する潤滑油希釈率の変化を示している．図より，SME にて長時間運転を行った場合，希釈率は単調に増加し，100 時間後には約 2.8%に達する．しかし，SF を用いた場合は希釈率の増加が抑えられ，100 時間後の希釈率は約 0.6%となっている．SF + WME の場合は，SME と SF の中間の希釈率を示し，100 時間後の希釈率は約 1.2%である．この結果から長鎖脂肪酸メチルエステルを主成分とする SME に比べて中短鎖脂肪酸メチルエステルを主成分とする SF は低沸点成分が多いため，潤滑油への希釈が抑えられたと考えられる．燃料の構成成分と希釈率の関係については，次項にて考察する．

図 4-19 に，採取した潤滑油の動粘度とエンジン運転時間の関係を示す．いずれの燃料を用いた場合でも，動粘度は時間経過に対し単調に減少している．100 時間試験終了後の動粘度は SME のみで運転した場合が最も低く，軽油と SF + WME の場合がそれに次いで高くなり，SF 単独で運転した場合が最も高い値を示している．すなわち，低沸点成分の多い SF を使用すると，動粘度の低下を抑制できると言える．

動粘度がエンジン運転によって経時的に減少していく原因としては，以下の二通りが考えられる．一つは，潤滑油がエンジン内部で高温にさらされ，かつシリンダとピストン間で激しく摺動する物理的なせん断を受けることにより，潤滑油に添加されている粘度指数向上剤が破壊されるため．もう一つは，元々潤滑油に比べて動粘度が 10 分の 1

程度しかない燃料が、潤滑油希釈が起きることで混入するためである。つまり、前者は燃料種の影響を受けないと考えられることから、燃料種の影響を受ける潤滑油希釈を蒸留特性改善によって抑制できると推測され、SFはその効果が高いと言える。

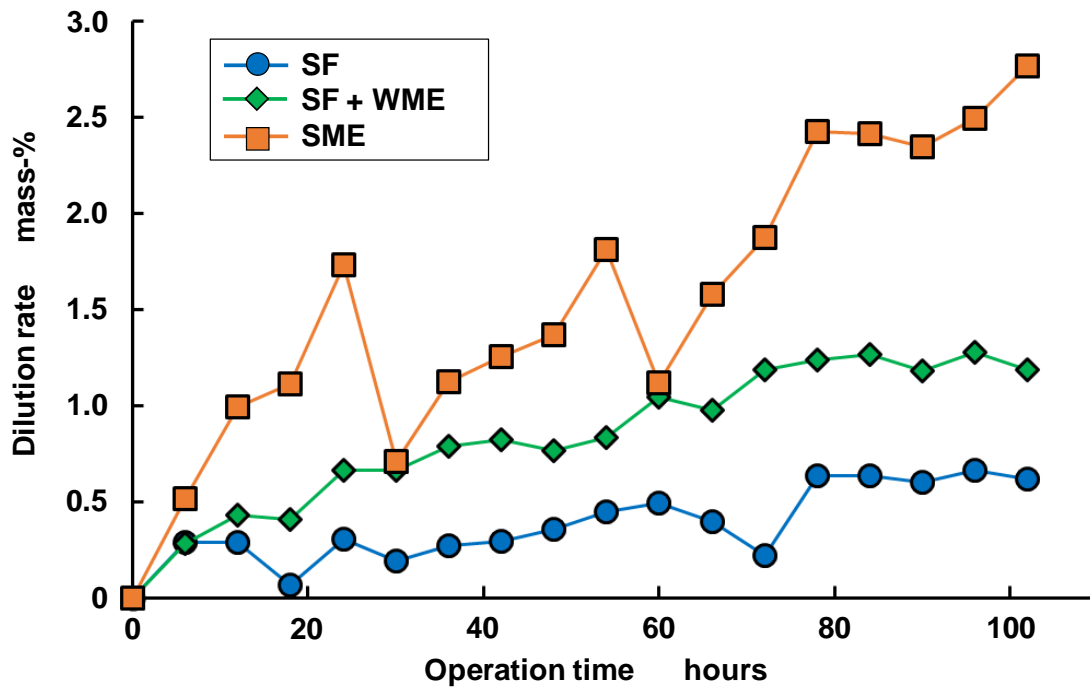


図 4-18 エンジン運転時間に対する潤滑油希釈率の変化

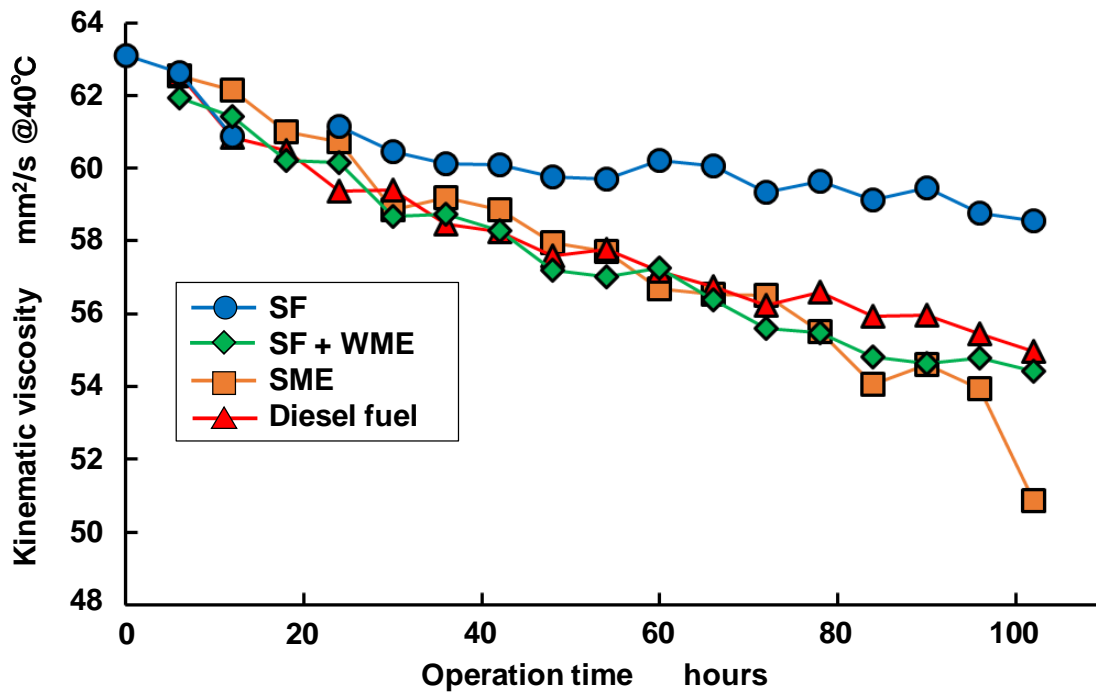


図 4-19 エンジン運転時間に対する動粘度の変化

4.4.2 潤滑油希釈の原因となる燃料成分の抽出と分析

i) 実験方法

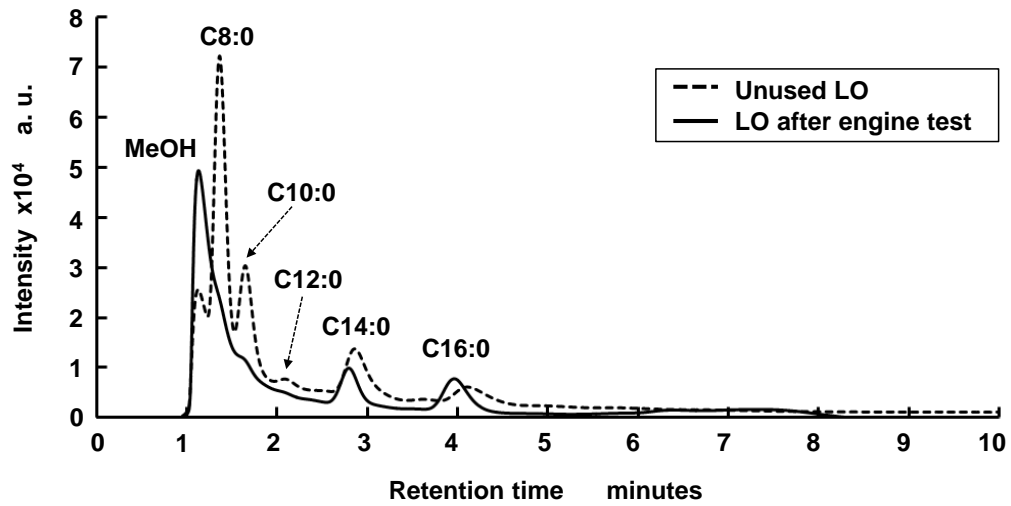
SF によって潤滑油希釈が抑制された原因を詳しく調べるため、潤滑油に混入した燃料を抽出し、GC を用いてその組成を分析した。抽出方法は以下の溶媒分画によった。すなわち、回収した潤滑油に溶媒であるメタノールを 2:1 の質量割合で混合し、常温で 15 分攪拌し、1 日間静置分離させ、二層に分画する。潤滑油中の燃料はメタノールによって抽出され上層として得られる。この上層を取り出し、エバポレータで 30~45 分減圧蒸留、濃縮し、GC 分析を行った。

なお、この方法で潤滑油に希釈している FAME および SF の全成分が抽出できるのか確認するため、未使用の潤滑油に 1 mass-%の供試燃料(SF, SF + WME, および以前の研究にて用いた SME)を混入させたサンプルを作成し、上記の方法で抽出、分析を行った。その結果、濃縮の加減でピーク高さに差はあるものの、どのサンプルでも混入させた燃料成分と同じ保持時間にピークが検出されたため、この方法でエンジン試験後の潤滑油から混入成分を分析できると判断した。

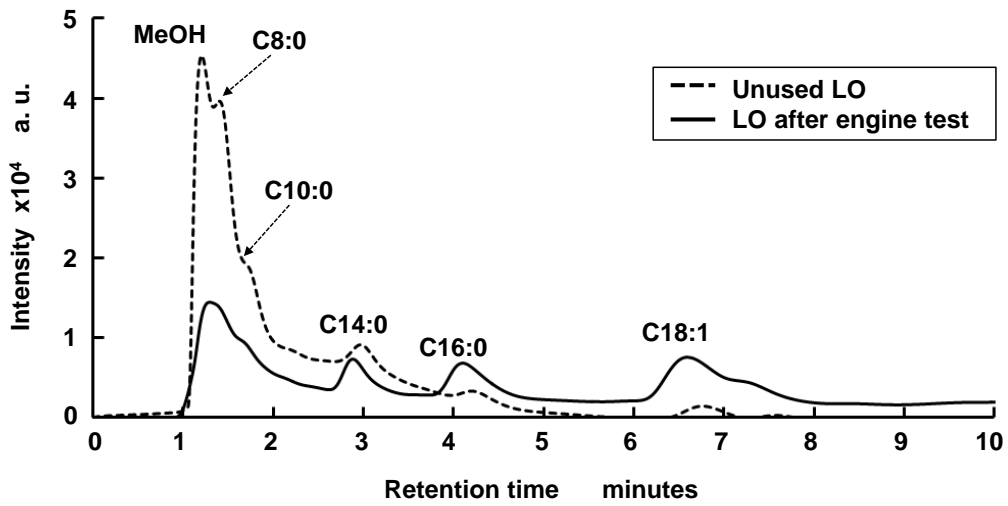
ii) 実験結果

図 4-20 は、100 時間エンジン運転試験後の潤滑油における抽出結果を示している。各図中の破線で示したものが前述した未使用潤滑油に供試燃料を混ぜて抽出を行ったもの、実線で示したものがエンジン試験後の潤滑油から抽出したものである。図 4-19(a) の SF を用いた場合の結果に着目すると、未使用潤滑油から作成したサンプルの抽出物には SF の構成成分、すなわち C8:0 から C16:0 までの脂肪酸メチルエステルがすべて検出されたが、エンジン試験後の潤滑油から抽出したものは C14:0 と C16:0 のみが検出され、C8:0, C10:0, C12:0 は検出されなかった。図 4-19(b) の SF + WME を用いた場合、試験後の潤滑油からは C14:0 とそれよりも高沸点の成分のみが検出され、低沸点成分は検出されなかった。図 4-19(c) の SME 使用時は FAME 成分がすべて検出された。

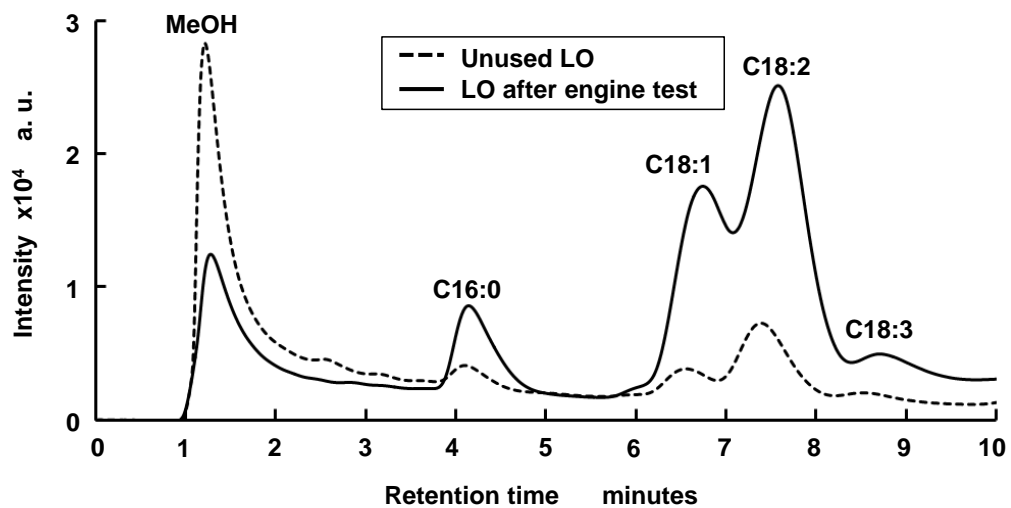
以上の結果から、今回のエンジン試験の条件において、運転時に潤滑油へ混入するのは C14:0 よりも高沸点の成分であることが明らかとなった。さらに図 5 の蒸留曲線から、SF には C14:0 の沸点(約 300°C)よりも高沸点の成分が約 25%含まれており、SF + WME には約 62%含まれていることがわかる。



(a) 供試燃料に模擬燃料 SF を使用した場合



(b) 供試燃料に SF + WME を使用した場合



(c) 供試燃料に SME を使用した場合

図 4-20 エンジン運転試験後の潤滑油における抽出結果

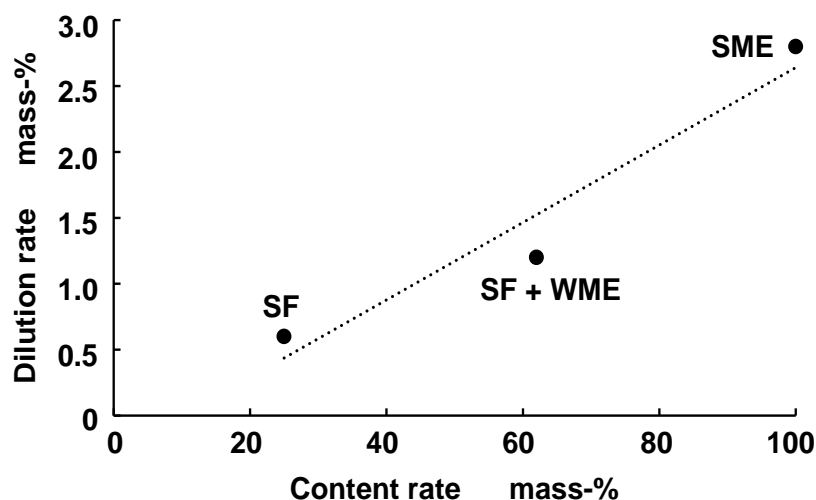


図 4-21 燃料中の高沸点成分含有量と潤滑油希釈率の関係

SME に関しては WME とほぼ変わらない成分であるため、すべて 300℃ 以上の高沸点成分である。この 300℃ 以上の高沸点成分含有率と、100 時間エンジン試験終了後の潤滑油希釈率の関係をプロットしたものを図 4-21 に示す。図から両者の関係はほぼ線形となっているため、高沸点成分含有率と希釈率には相関があると推測される。したがって、SF 使用時の方が SME 使用時よりも希釈を抑えられたのは、300℃ 以上の高沸点成分が少なかったためと考えられる。

4.5 結言

本章では、成分組成の異なる種々の FAME をクロスメタセシス反応によって低分子化し、反応前後の燃料性状を比較した。また、単組成メチルエステル試薬をクロスメタセシス反応させ、反応前の成分による生成物の傾向を調査した。さらに、メタセシス反応後の改質 FAME による潤滑油希釈の改善効果を、模擬燃料による小型ディーゼル式発電機を用いた長時間試験によって明らかにした。以下に、得られた結果を要約して示す。

- (1) FAME と 1-ヘキセンとのクロスメタセシス反応によって、FAME の主成分であるオレイン酸メチルエステルやリノール酸メチルエステルなどの長鎖不飽和脂肪酸メチルエステルは、中短鎖の脂肪酸メチルエステルへと低分子化できる。
- (2) 反応後の FAME は酸化安定性が低下するが、低温流動性や動粘度は向上する。また、発熱量は反応前後でほぼ変化しない。

- (3) 炭素二重結合を多く持つ成分(C18:2,C18:3)の反応生成物は、二重結合を一つしか持たない C18:1 より多種類の生成物を生じる.
- (4) メタセシス触媒の濃度によって、反応の進み具合は異なる. 40°C, 5 時間という反応条件下では、0.24 mol-%程度まで濃度を高めると十分に反応が進行する.
- (5) メタセシス反応によって低分子化した FAME を模擬した燃料では、FMAE のみでエンジン運転を行った場合よりも潤滑油希釈率を抑制できる. それに伴い動粘度の減少についても抑制される.
- (6) 潤滑油希釈の原因となる燃料成分は、300°C以上の高沸点成分である. この成分の含有量が多くなるほど潤滑油希釈率は高くなる.

参考文献

- [1] 河崎澄, 松田敏裕, 山根浩二 : 溶媒分画によるバイオディーゼル燃料の改質, 自動車技術会論文集, Vol. 40, No. 2, p.465-468 (2009)
- [2] 森美和子 : 化学の要点シリーズ 2 メタセシス反応, 共立出版, p. 9-34 (2012)
- [3] Axel Munack, et al., : Lowering of the Boiling Curve of Biodiesel by Metathesis, Cuvillier Verlag Göttingen, p. 14-20 (2012)
- [4] Jürgen Krahl, et al., : Lowering the boiling curve of biodiesel by metathesis, AOCS Inform, Vol. 25, No. 10, p. 646-650 (2014)
- [5] Douglas A. Klumpp, et al., : Reforming Biodiesel Fuels via Metathesis with Light Olefins, Current Green Chemistry, Vol. 2, No. 4, p. 392-395 (2015)
- [6] Christopher J. Chuck, et al., : Cross-Metathesis of Microbial Oils for the Production of Advanced Biofuels and Chemicals, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, Vol. 3, p. 1526-1535 (2015)

第5章 結論

5.1 得られた知見の概要

本論文は、バイオディーゼル燃料に対する酸化防止剤の効果や、バイオディーゼル燃料による潤滑油燃料希釈とその対策に関する研究成果をまとめたものであり、およそ以下のことが明らかになった。

第1章では、地球温暖化とエネルギーセキュリティの現状について、CO₂排出量の推移や化石燃料の可採年数などのデータを示し、これまでのエネルギー政策からの転換の必要性と、再生可能な代替燃料であるバイオディーゼル燃料の有効性を示した。その上で、バイオディーゼル燃料の抱える問題点として、酸化劣化と潤滑油希釈を挙げ、両者の研究例を具体的に説明し、本論文の目的となる酸化劣化防止法および潤滑油希釈の改善法についての研究方針を示した。

第2章では、バイオディーゼル燃料に対する酸化防止剤の効果について、ニート使用、いわゆる100%でのバイオディーゼル燃料および低濃度バイオディーゼル燃料混合軽油に種々の酸化防止剤を添加し、熱酸化加速試験および貯蔵安定性試験を行い、酸化安定性への影響を調査した。その結果、フェノール系の中でもヒドロキノン構造を持つ酸化防止剤TBHとMH、およびアミン系でバイオディーゼル燃料用に開発されたECOが高い酸化抑制効果を示す一方、10ヵ月以上長期で保存する場合、酸化防止剤の効果は見られないことを明らかにした。

また、2種類の酸化防止剤を混合してバイオディーゼル燃料に使用する場合、フェノール系酸化防止剤TBHとアミン系酸化防止剤ECOの混合割合が3:1もしくは1:3の割合のとき、TBHの持つラジカル捕捉効果とECOが持つ分解抑制効果が、相乗効果として表れ、酸化抑制効果を高められることを示した。

第3章では、バイオディーゼル燃料による潤滑油希釈について、小型ディーゼル発電機を用いた長時間運転試験を行い、燃料による潤滑油への希釈率を調査した結果、大豆油メチルエステル(SME)を燃料として、小型ディーゼル発電機を低負荷で100時間運転させると、潤滑油にSMEが約3 mass-%ほど混入することや、高濃度のバイオディーゼル燃料混合潤滑油に対する熱酸化試験を行った結果、混入率が10 vol-%以上になると酸化劣化によって発生するヒドロパーオキシドが重合化し、スラッジやデポジットを形成して動粘度および100%残留炭素量CRが上昇することを明らかにした。また、軸受メタル共存下においてバイオディーゼル燃料混合潤滑油を酸化させると、混入率10 vol-%の潤滑油では、表面に傷を付けた全ての軸受メタル共存下で、動粘度および100%CRが増加し、劣化が早まることを示した。

第4章では、潤滑油希釈の改善方法としてバイオディーゼル燃料のクロスメタセシス反応による低分子化を提案した。まず、成分組成の異なる種々のバイオディーゼル燃料をクロスメタセシス反応によって低分子化し、反応前後の燃料性状の比較を行った。その結果、バイオディーゼル燃料と1-ヘキセンとのクロスメタセシス反応によって、脂肪酸メチルエステル(FAME)の主成分であるオレイン酸メチルエステルやリノール酸メチルエステルなどの長鎖不飽和脂肪酸メチルエステルが、中短鎖の脂肪酸メチルエステルへと低分子化することを明らかにし、反応後に燃料の酸化安定性が低下するものの、低温流動性の向上や動粘度の低減など、燃料としての使用可能性が示された。

また、炭素二重結合を多く持つ脂肪酸メチルエステル成分(C18:2, C18:3)の反応生成物は、二重結合を一つしか持たないC18:1より多種類の生成物を生じること、メタセシス触媒の濃度によって反応の進み具合は異なり、触媒濃度を高めると十分に反応が進行することを明らかにした。

さらに、メタセシス反応により得られる燃料の成分を模擬した燃料を、5種類の単組成メチルエステル試薬を混合して作成し、第3章と同じエンジン試験にて潤滑油希釈への改善効果を検証し、潤滑油希釈率の低減と、潤滑油の動粘度減少の抑制が可能であることを示した。また、潤滑油希釈の原因となる燃料成分は、300°C以上の高沸点成分であることなども明らかにした。

5.2 今後の課題と研究の発展性

潤滑油燃料希釈の改善法として提案したメタセシス反応による低分子化は、潤滑油希釈改善に高い効果を示し、低温流動性に関しても向上することが明らかになった。しかし、メタセシス反応に必要な触媒は、現在のところ非常に高価である。安価にバイオディーゼル燃料を改質し実用化するには、メタセシス触媒を再生利用する方法の研究開発が必要である。触媒の再生利用が実現できれば、現行のバイオディーゼル燃料製造ラインにメタセシス反応のポスト処理を加えることで、軽油と変わらない特性を持つバイオディーゼル燃料を製造することが可能となり、潤滑油希釈問題は解決されるであろう。

今後、バイオディーゼル燃料を普及させていくためには、いかに製造コストを下げ、価格面で軽油と競争できるようにするかが焦点となる。その上で、軽油と同等の使いやすさ・安全性を有するバイオディーゼル燃料生産を実現するために、本論文で述べた酸化防止剤の効果、ならびにメタセシス反応による燃料改質効果が、大きく貢献できると考える。

本論文に関する公表論文など

主論文に関する原著論文

- [1] 山根浩二, 河崎澄, 森耕太郎 : 低濃度バイオディーゼル混合軽油に対する酸化防止剤の効果, 自動車技術会論文集, Vol. 40, No. 4, p. 1059-1064 (2009)
- [2] 山根浩二, 河崎澄, 森耕太郎, 山本純平, 田辺剛, 柴田絵美子 : バイオディーゼル燃料に対する多種酸化防止剤の混合添加による相乗効果, 自動車技術会論文集, Vol. 41, No. 2, p. 449-454 (2010)
- [3] Kotaro Mori, Naoya Sugimoto, koji Yamane, Kiyoshi Kawasaki : Influence of Biodiesel Fuel on Lubricant Oil Oxidative Degradation, SAE Technical Paper, 2015-01-2030 (2015)
- [4] 森耕太郎, 山根浩二, 小坂田潔, 河崎澄 : メタセシス反応を用いた種々のバイオディーゼル燃料の軽質化および燃料性状改善, 日本エネルギー学会誌, Vol. 95, No. 10, p. 890-896 (2016)
- [5] 森耕太郎, 山根浩二, 河崎澄, 小坂田潔 : メタセシス反応を用いた FAME の改質によるエンジン潤滑油希釈の改善, 自動車技術会論文集, Vol. 47, No. 6, p. 1229-1234 (2016)

口頭発表

- [1] 山根浩二, 河崎澄, 原建, 森耕太郎 : バイオディーゼル燃料の酸化劣化防止のための基礎的研究(第4報), 自動車技術会秋季学術講演会前刷集, No. 146-07, p. 15-18 (2007年10月19日 京都)
- [2] 山根浩二, 河崎澄, 森耕太郎 : 低濃度バイオディーゼル混合軽油に対する酸化防止剤の効果, 自動車技術会春季学術講演会前刷集, No. 31-08, p. 17-20 (2008年5月21日 横浜)
- [3] 山根浩二, 河崎澄, 森耕太郎, 山本純平, 田辺剛, 柴田絵美子 : バイオディーゼル燃料に対する多種酸化防止剤の混合添加による相乗効果, 自動車技術会秋季学術講演会前刷集, No. 132-09, p. 15-20 (2009年10月9日 仙台)
- [4] Influence of Biodiesel Fuel on Lubricant Oil Oxidative Degradation : Kotaro Mori, Naoya Sugimoto, koji Yamane, Kiyoshi Kawasaki , SAE Technical Paper, 2015-01-2030 (2015年9月2日 京都)

- [5] 山根浩二, 森耕太郎, 小坂田潔, 河崎澄: メタセシス反応を用いた種々のバイオディーゼル燃料の軽質化および燃料性状改善, バイオマス科学会議発表論文集, No. 11, p. 7-8 (2016年1月20日 新潟)
- [6] 森耕太郎, 山根浩二, 河崎澄, 小坂田潔: メタセシス反応を用いた FAME の改質によるエンジン潤滑油希釈の改善, 自動車技術会 2016 年秋季大会学術講演会講演予稿集, No. 1-157, p. 1510-1515 (2016年10月21日 札幌)

謝 辞

本研究の遂行にあたり、終始適切なご指導、ご鞭撻を賜りました滋賀県立大学工学部教授 山根浩二 先生、准教授 河崎 澄 先生に感謝の意を表し、ここに厚く御礼申し上げます。

第5章の研究内容については、文部科学省「地域イノベーション戦略支援プログラム(平成23年度～27年度)」の助成を受けて行いました。ここに厚く御礼申し上げます。

実験に際しては、当時エネルギーと動力研究室の特任研究員であった小坂田潔 氏に多くのご助言をいただきました。また、日々の研究生活において多大な協力をいただいた杉本尚哉 氏、本田裕樹 氏、石田尊大 氏、その他エネルギーと動力研究室メンバーの皆様に深く感謝致します。

最後に、一度就いた職を辞し、いい歳をして学生に戻るという私の選択を、決して否定せず、「好きにやればいい」と常に背中を押してくれた両親、家族に心から感謝の気持ちを伝えます。ありがとうございました。