

研究論文

バイオディーゼル燃料の品質性状と車両影響及びその対策

Research for Properties of Biodiesel Fuel and Its Influence on Diesel Vehicle,
and Examination of Technical Measures中村一夫*・塩路昌宏**・池上詢***
Kazuo Nakamura Masahiro Shioji Makoto Ikegami

(原稿受付日2005年11月22日, 受理日2006年2月8日)

Abstract

Concerning the influence of biodiesel fuel application on diesel vehicle, the short-term and long-term influence which occurred with the actual vehicle (trash collection vehicle in Kyoto City) was investigated, and then the solutions for trouble and improvement measures were examined. ① About short-term influence, in order to solve the engine starting trouble which frequently occurred with "long-term exhaust emission standards (1998 regulation) vehicle", the investigation of the fuel injection and supply equipment was executed. The trouble of the fuel filter plugging and the deposit formation in injection pump was caused by the use of insufficiently refined fuel (containing glycerin and potassium etc.), then improving of the production process of biodiesel fuel prevented the influence on diesel vehicle. ② About long-term influence, it was executed that the investigation of corrosion and degradation state of the pipes and hoses of fuel supply system, of which the vehicle using biodiesel fuel for about 5 years.

1. はじめに

地球温暖化の防止と循環型社会の構築に向けた具体的な行動の必要性が提起されているなか、近年、国内の多くの自治体で、リサイクル活動の一環として使用済み食用油(廃食用油)を回収し、脂肪酸メチルエステルに変換して、バイオディーゼル燃料として軽油の代替燃料に利用する取組みが増加している。

京都市では、地球温暖化防止京都会議(COP3)の開催に先立ち、市民との連携のもと、平成9年8月から家庭系廃食用油のモデル回収を開始し、バイオディーゼル燃料の原料として再生利用している。カーボンニュートラルであるバイオディーゼル燃料は、本市のごみ収集車約220台(平成9年11月～、ニート使用)や市バス約80台(平成12年4月～、軽油に対して20%混合)に供給しており、年間約150万ℓのバイオディーゼル燃料の利用により、約4,000トンの二酸化炭素削減につながっている¹⁻³⁾。

しかしながら、菜種油やヒマワリ油、大豆油など未使用の植物油そのものを原料としてバイオディーゼル燃料を製造している欧米と異なり⁴⁾、わが国では廃棄物である廃食用

油の循環利用であり、使用劣化した品質の悪い廃食用油を原料としたバイオディーゼル燃料は、燃料性状が一定せず、場合によっては、車両に悪影響を及ぼすことが起こりうる。そこで、京都市におけるバイオディーゼル燃料化事業の取り組みの中では、バイオディーゼル燃料を使用した約220台のごみ収集車(パッカー車)の実車走行(平成9年～)で生じたエンジン始動不良トラブルなどの短期的影響や燃料配管劣化などの長期的な車両影響について調査を実施した。本稿では、これらの調査で得られたバイオディーゼル燃料の車両影響が①ディーゼル車の排ガス規制の強化により噴射ポンプの型式が列型から分配型に変更されるなどの燃料噴射系の変化とバイオディーゼル燃料の品質に起因するものであることや②その改善対策としてバイオディーゼル燃料の製造を乾式から湿式精製方式に変更して、その効果を検証するなどの調査研究結果を報告する。

2. バイオディーゼル燃料の使用に伴う短期的影響

ディーゼル車の排ガス規制強化に伴って、燃料噴射系統などが変化し、バイオディーゼル燃料の品質に起因してエンジン始動不良などのトラブルが、燃料使用後の短期間の間に生じた。そこで、これらのバイオディーゼル燃料の使用に伴う短期的影響について調査した。

2.1 平成10年規制車でのトラブル発生状況

京都市でのごみ収集車の型式別台数は、平成13年度においては調査対象207台のうち短期規制適合車(以下、「平成6年規制車」)が121台、長期規制適合車(以下、「平成10年

*京都市環境局 施設部施設整備課課長

〒604-8101 京都市中京区柳馬場通御池下る柳八幡町65(朝日ビル4F)

**京都大学大学院エネルギー科学科 教授

〒606-8501 京都市左京区吉田本町

***福井工業大学機械工学科 教授

〒910-8505 福井県福井市学園3-6-1

規制車」が78台であったが、その後、平成10年規制車の保有台数が増加し、平成16年度時点では平成6年規制車43台に対し平成10年規制車が107台と、大半を占めるようになった。

バイオディーゼル燃料を使用した平成10年規制車では、平成12年7月に燃料供給を開始して以来、エンジン始動不良といったトラブルが月に2～3台発生した。エンジン始動不良が発生した場合、現場で燃料フィルターを交換し、さらに軽油洗浄により復旧対策を行ったが、それでも不具合が解消されない場合には噴射ポンプの交換を行った。平成12年7月から平成14年3月までの約2年間で不具合による噴射ポンプ交換件数は、当時保有の平成10年規制車(174台)の約2割にあたる延べ39件であり、複数回の交換を行った車両は11台にものぼる。また、月別に見ても特定の傾向はなく、1年を通じて発生していた。

なお、当時のバイオディーゼル燃料の製造方式は、アルカリ触媒-乾式精製法を採用しており、その概要は、水酸化カリウムを触媒として廃食用油にメタノールを添加し、エステル交換反応により燃料化するとともに、副生するグリセリンや残留する触媒の水酸化カリウムを遠心分離と活性白土・シリカゲルカラムにより吸着処理する精製方式であった。

噴射ポンプの交換を伴うようなトラブルは、平成6年規制車ではほとんど見られなかったことから、平成6年規制車と平成10年規制車の車両構造の違いに注目される。両者のエンジン及び燃料噴射系の仕様の主な違いは以下のとおりである。

・ 分配式噴射ポンプの採用、燃料流量の増加

噴射ポンプの型式としては、列型(各シリンダーにプランジャーがある)と分配型(1本のプランジャー+分配器で各燃焼室に燃料を送る)があるが、平成10年規制車では分配型が採用され、噴射を高压化して未燃焼物質の排出を少なくするとともに、燃焼効率を高めている。また、噴射ポンプの冷却は、列型の場合にはエンジンオイル潤滑であるのに対して、分配型は燃料潤滑方式(50～60℃の噴射ポンプ中を燃料が循環して再び燃料タンクに戻る)であるため、平成10年規制車の燃料流量は平成6年規制車の2倍以上多く、流速も大きい。

・ フィルターの細密化、吸引式燃料供給

平成10年規制車では高压で燃料を噴射するため、平成6年規制車と比べて燃料フィルターのろ紙の目の粗さ(平均毛管径)が12μmから5μmと約1/2まで細くなっている。また、ろ過面積も4倍以上に増加し、ろ過率は非常に高くなっている。しかしながら、平成10年規制車では燃料流量がかなり多いためフィルターの差

圧が大きく、さらに燃料を噴射ポンプに送る方式も平成6年規制車が圧送式であるのに対して平成10年規制車は吸引式であり供給圧力が低くなる。そのため、精製不十分な燃料を使用して燃料フィルターに不純物が堆積した場合、特に平成10年規制車では噴射ポンプに適切な燃料供給がなされず、エンジン始動不良や回転不安定などが発生しやすくなり、噴射ポンプの交換頻度が高まることが予想される。また、燃料の流動性が低下する冬期低温時においては、噴射ポンプへの燃料供給状況が悪化し、エンジン始動不良などが発生する。

2.2 燃料噴射系統分解調査および残留物の分析

エンジン始動不良や回転不安定などが発生した平成10年規制車について、燃料噴射系統の分解調査を実施した。とくに燃料噴射ポンプを分解調査した結果、摺動部の磨耗などは認められなかったが、図1に示す通り、ポンプ最下部のTCV(Timing Control Valve, タイミングコントロールバルブ)部の窪みに褐色の堆積物が認められた。

そこで、この残留物について、燃料フィルター付着物質と併せて、以下の成分分析を実施した。

(1) 燃料フィルター付着物質の分析

平成10年規制車では、燃料フィルターの細密化により頻繁に目詰まり現象が生じたことから、燃料フィルターの付着物質の定性分析を行った。分析項目は、燃料製造工程で副生成する①グリセリン、燃料フィルター内壁塗料である②エポキシ樹脂、さらに燃料製造工程で使用される触媒KOHと精製薬剤及び燃料配管等に使用される金属類などの③主要元素(11Na～92U)を対象とし、①及び②はフーリエ変換赤外分光光度計(島津製作所製FTIR-8200PC)、③はシーケンシャル型蛍光X線分析装置(島津製作所製XRF-1700)で分析した。

① グリセリン

燃料フィルターを水で抽出したフィルター水抽出物質を測定した結果、グリセリンの標準品とほぼ同じスペクトルが得られたことから、試料にはグリセリン含有の可能性が示唆された。

TCV穴奥 堆積物 …赤褐色でタール状

5B-10

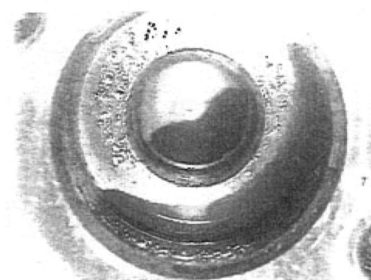


図1 燃料噴射ポンプ分解調査結果

② エポキシ樹脂

燃料フィルターをクロロホルムで抽出したクロロホルム抽出物質では、エポキシ樹脂特有のベンゼン環（吸収スペクトル1,610, 1,585, 1,510cm⁻¹）、芳香族エーテル結合（1,245cm⁻¹）及びエポキシ樹脂（914cm⁻¹）は検出されなかった。

③ 主要元素

燃料フィルターをクロロホルムで抽出したクロロホルム抽出液のろ過物中では、燃料製造工程で触媒として使用されているカリウム（K）や、精製工程で吸着剤として使用した活性白土やシリカゲルに由来するアルミニウム（Al）及びケイ素（Si）、その他に配管材質等の鉄（Fe）、亜鉛（Zn）、アルミニウム（Al）が検出された。

以上の結果から、燃料フィルターにおける目詰まり現象は、燃料製造過程で副生したグリセリンや、反応触媒のカリウム等が残留した燃料を使用したことが原因であると推定される。

(2) 噴射ポンプ内残留物及び残留燃料の分析

エンジンの始動停止は、噴射ポンプ交換により復旧することから、燃料供給を行うポンプに問題があるものと考えられる。収集作業中にエンジン停止した車両の噴射ポンプを分解し、TCV部の穴奥に堆積していた赤褐色の粘性物質（試料A）を分析した。なお、比較のため、噴射ポンプ内に残留していた燃料試料（B-1：サンプル燃料上澄み液、B-2：同燃料沈殿物）も分析した。各試料は、残留グリセリン濃度をガスクロマトグラフィー法で測定したほか、燃料系統の材質として使用されている金属の溶出について誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP発光分析装置：セイコー電子工業製 SPS1700HVR）により定量した。また、燃料元素の内壁塗料成分やその他重合物など分子量1,000以上の成分の含有量を把握するため、ゲル浸透クロマト分析装置（GPC分析装置：東ソー(株)製 HLC-8120GPC型、UV-8020型）により分子量分布を測定した。

① グリセリン

試料Aのグリセリン含有量は40.0%であった。また、燃料試料のうち、底部沈殿物（試料B-2）はバイオディーゼル燃料の通常の色調（淡黄色）よりもやや褐色気味であり、グリセリンを39.4%含有していた。一方、上澄み液（試料B-1）のグリセリン含有量は0.047%であった。以上から、不具合のあった噴射ポンプ内のTCV部の窪みに堆積していた暗黒色の物質は、グリセリンを多く含むことが分かった。

② 金属類

試料A中の鉄、銅、亜鉛、アルミ及び鉛を定量した結果、鉄（26mg/kg）以外は検出限界未満であり、顕著な溶出は認められなかった。また、反応触媒であるカリウ

ムは、48,000mg/kg（約5%）の含有が確認された。

③ 塗料及びポリマー

試料AのGPC分析の結果、油脂よりも大きい分子量1,000以上の分子量領域にシグナルはなく、塗料やポリマーの含有は認められなかった。

2.3 車両影響の原因と改善対策

以上の分析結果に基づき、車両不具合の原因と改善対策について検討した。

バイオディーゼル燃料を使用した平成10年規制車では、燃料フィルターの目詰まり、燃料ポンプ及びTCVの作動不良により、エンジンの始動不良が生じ、燃料噴射ポンプの頻繁な交換に至った。これは、噴射ポンプの流量増加と燃料フィルターの微細化という厳しい条件下で、燃料中に残留した遊離グリセリン、アルカリ金属、吸着剤（精製過程）のフィルター付着やポンプ内への堆積が原因とみられる。すなわち、噴射ポンプ内のTCVなど窪みに溜まっていた残留物は、グリセリンを主成分とする粘性の高い物質であり、精製不十分な燃料が噴射ポンプに入ると、温度や圧力等の変化により溶解していたグリセリンが析出し、流れの下流や澱み点に溜まる。また、燃料の酸化劣化や、有機金属化合物への変質による結晶化が生じ、滞留する可能性もある。このような粘性物質が、低駆動力で作動するTCVなどの摺動部の作動不良を起し、エンジン停止といった不具合の発生に至ったものと考えられ、その解決には、燃料の精製度合いを可能な限り向上させる必要がある。

そこで、技術的対策として、燃料精製方式を乾式から湿式（水洗）に変更し、バイオディーゼル燃料中の残留グリセリン等の不純物除去を徹底した。燃料製造プロセスの主な改良点は、①水分及びメタノールの減圧除去、②湿式（水洗）精製の導入、③フィルターサイズ（5⇒1μm）の変更である。

なお、乾式精製方式は、水を使わずに、活性白土などによる吸着処理と遠心分離により、残留グリセリンやカリウムなどの不純物を除去する方式であるのに対して、湿式精製方式は、水洗により水に溶けやすい残留グリセリンやカリウムを除去する方式である。

これにより、表1に示す通り、遊離グリセリンやアルカリ金属は大幅に減少し、京都市暫定規格³⁾（遊離グリセリン：0.02%、アルカリ金属：5mg/kg）を満足した。その結果、平成14年4月以降に供給された燃料では、噴射ポンプの交換はほとんど必要なくなった。

なお、当時の廃食用油のエステル交換反応は、一段階の反応を行うだけであり、エステル化が十分でなく反応中間体や未反応油であるモノグリセリド、ジグリセリドやトリグリセリドが多く残留している。これらについての京都市暫定規格は、それぞれ、0.8%、0.2%、0.2%以下である。

表1 燃料製造方法の変更に伴う性状変化

製造年	平成 11 年	平成 14 年
プロセス	乾式精製	湿式精製
水分(ppm)	649~800	300
引火点(°C)	32~33	198
モノグリセリド(%)	0.57~0.76	0.82
ジグリセリド(%)	1.17~1.26	1.31
トリグリセリド(%)	10.16~11.28	7.94
遊離グリセリン(%)	0.059~0.300	0.005
メタノール(%)	0.76~0.80	<0.01
アルカリ金属(mg/kg)	101	2

また、燃料製造プロセスの改良前後で、それぞれの燃料を平成10年規制車に供給し、2ヶ月間走行後、燃料フィルターの分解調査を行った。その結果を図2に示す。プロセス改良前の平成13年度燃料を使用した車両の燃料フィルターは褐色に染まっているのに対して、プロセス改良後の平成14年度燃料では燃料フィルターは清浄に保たれている。

さらに、図3はこれらの燃料を用いた際の圧力損失を燃料流量に対して測定した結果であり、プロセス改良後はタ

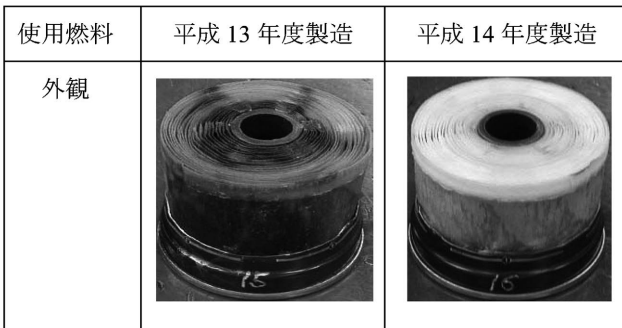
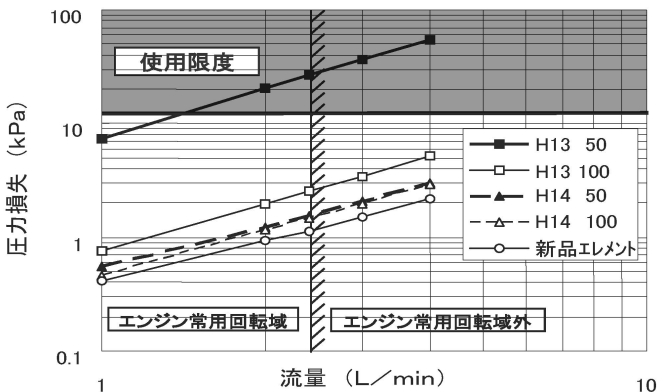


図2 燃料フィルター分解調査結果



備考) H13：平成13年度燃料，H14：平成14年度燃料
凡例数値はタンク中燃料残余率

図3 燃料フィルターの圧力損失調査結果

ンク残留量にかかわらず、圧力損失は低いことがわかる。逆に、平成13年度燃料のタンク残留量が半分の場合(H13燃料50)では、燃料フィルターの圧力損失が著しく高くなっている。この原因としては、燃料中のグリセリド、メタノール、KOH残留量が多い上に、燃料温度が上昇して、タンク内でエステル交換反応が生じ、それによって副生したグリセリンにより燃料フィルターの圧力損失がさらに増大したと考えられる。

3. バイオディーゼル燃料の使用に伴う長期的影響

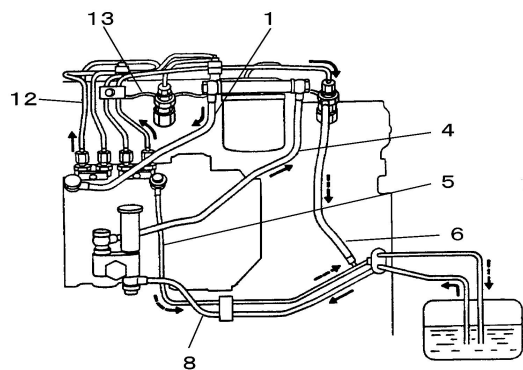
現在のディーゼル車両は、燃料として軽油を使用することを前提に、エンジン本体や噴射系統の部品が設計されている。したがって、燃料としてバイオディーゼル燃料を使用する場合、金属やゴムなどの材質にどのような影響を及ぼすかを調査する必要がある。

3.1 調査対象および方法

バイオディーゼル燃料の長期的影響を把握するため、約4年間にわたりニート使用(バイオディーゼル燃料100%)した平成6年規制車の燃料系統について、銅メッキの腐食や燃料ホース類の劣化状況を調査した。

調査対象車両として、走行時間が比較的長い3台を選定した。このうちの2台はバイオディーゼル燃料を使用して、実車走行5年を経過し、残りの1台は3年を経過している。

いずれの車両とも、燃料配管材質はスチールであるが、内面は銅メッキされており、ゴムホースにはNBR(ニトリルブチルゴム)が使用されている。調査した燃料系統部品とその材質を図4に示す。本研究では、これらの燃料系統部品を対象に、長期間の劣化状況を顕微鏡観察した。



部品番号	材質(めっき)
1.フィードパイプ	スチール(銅)
4.フィードパイプ	スチール(銅)
5.リターンパイプ	スチール(銅)
6.ホース類	NBR
8.サクションパイプ	スチール(銅)
12.インジェクションパイプ	スチール
13.リークオフパイプ	スチール(銅)

図4 燃料系統調査部品とその材質

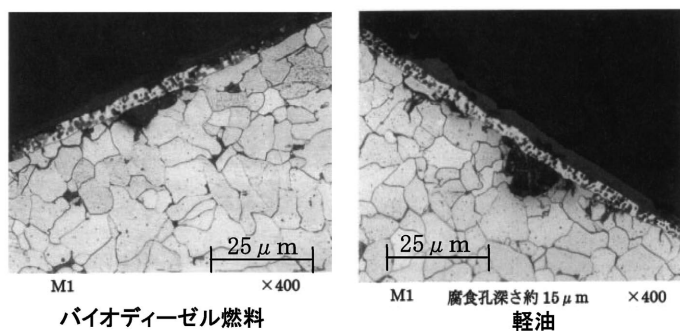


図5 リターンパイプ断面の組織の腐食状況

3.2 燃料配管の劣化状況及び改善対策

(1) 金属部の劣化状況

当初懸念されていた燃料配管内部に薄く施された銅メッキ(約 $3\mu\text{m}$)については、フィードパイプ等では溶けた痕跡は確認できず、3~4年連続使用しても問題は生じないことが明らかになった。しかしながら、同じ燃料配管でも、より高温になるリターンパイプでは、軽油使用時と同様に腐食の進行が認められる。図5は、リターンパイプ断面の組織の顕微鏡写真であり、バイオディーゼル燃料を使用していたリターンパイプに $10\sim 15\mu\text{m}$ の腐食孔を形成している。しかしながら、軽油においても同様の腐食孔が認められる。したがって、金属部品については、さらに長期の影響を継続して確認する必要がある。

(2) ゴム部の劣化状況

各燃料系部品を分析した結果、NBR(ニトリルブチルゴム)のゴムホースについては、内面にマイクロクラックが発生し、新品と比べて+16~20IRHD(International Rubber Hardness Degrees: 国際ゴム硬さ)硬化しており、交換時期に達していることが明らかになった。そのため、新車購入時にバイオディーゼル燃料に適合したフッ素系ゴムや布巻きゴムを採用する必要がある、燃料タンクのキャップのパッキングのフッ素ゴムへの変更や燃料ホースを布巻きゴムに変更した後は、特に問題は発生していない。

4. まとめ

バイオディーゼル燃料の車両影響について、京都市での約220台のごみ収集車両を対象に調査を実施し、実車走行で生じた短期的及び長期的な影響を明らかにするとともに、その原因解明と改善対策の検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 平成10年規制車では、平成6年規制車とエンジン燃料系の仕様が異なり、燃料流量及び流速の増加、燃料フィル

ターの細密化がなされている。したがって、精製不十分な燃料を使用した場合は、燃料フィルターに不純物が堆積し、噴射ポンプに適切に燃料供給されず、エンジン始動不良などが発生しやすくなる。

(2) 精製不十分な燃料は、燃料製造過程で副生したグリセリンや反応触媒のカリウム等を含有し、これが燃料フィルターに付着して目詰まりを起こす。また、噴射ポンプ内の窪みにはグリセリンを主成分とする粘性物質が残留し、不具合の要因となる可能性がある。

(3) 不具合の解消には、バイオディーゼル燃料製造方法を変更し、燃料の精製度合いを可能な限り向上させる必要がある。すなわち、水分及びメタノールを減圧除去して、メタノールの再利用と残留水分・メタノールの低減を図るとともに、精製工程を乾式から湿式に変更し、残留グリセリン・アルカリ金属・活性白土などの吸着剤等を低減する。さらに、フィルターサイズを変更して、夾雑物を低減する。これらの製法変更により、トラブル原因となっていた遊離グリセリンやアルカリ金属は京都市暫定規格を満足し、噴射ポンプ交換台数も大幅に減少する。

(4) バイオディーゼル燃料(ニート使用)の車両に対する長期的影響として、燃料配管内部の銅メッキについては、溶けた形跡が確認できず、3~4年連続使用しても問題ない。しかし、より高温になるリターンパイプでは、軽油使用時と同様に腐食の進行が認められ、さらに長期の影響を継続して確認する必要がある。なお、燃料配管の腐食を引起す要因としては、燃料の酸化劣化により生成される有機酸などが想定される。

(5) NBRのゴムホースについては内面にマイクロクラックが発生するが、フッ素系ゴムや布巻きホースの使用により、この問題は解消できる。

謝辞 本研究は、京都市バイオディーゼル燃料化事業技術検討会(委員長 池上詢京都大学名誉教授)の調査の一環として実施されたものであり、関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 中村一夫, 若林完明, 小林純一郎; 廃食用油から生成したバイオディーゼル燃料の活用について, 第17回エネルギー・資源学会研究発表会講演論文集, (1998), 265-268.
- 2) 中村一夫; 京都市における循環型社会の構築に向けた取組みについて, 環境研究, 130 (2003), 78-85.
- 3) 中村一夫; 京都市におけるバイオディーゼル燃料化事業の取り組み, 環境技術, 33-7 (2004), 501-506.
- 4) 日本貿易振興機構; 欧州におけるバイオディーゼル燃料性状規格, 現状と将来展望, (2004.3).