

平成 2 1 年度石油製品代替製品等品質実態調査

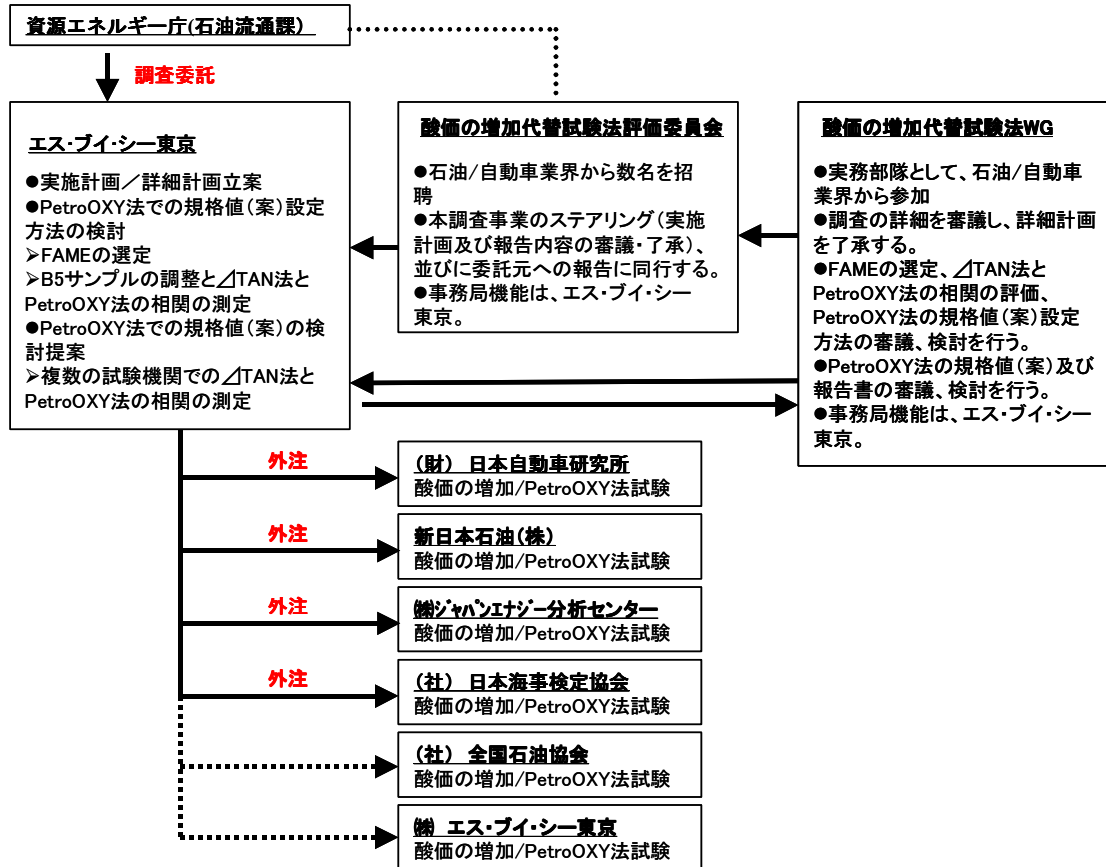
(バイオマス由来燃料を軽油に混合した場合の酸価
の増加の測定方法に関する調査)

調 査 結 果 報 告 書

平成 2 2 年 2 月

(株)エス・ブイ・シー東京

平成21年度実施体制



平成 2 1 年度酸価の増加代替試験法評価委員会及び酸価の増加代替試験法WG名簿

平成 2 1 年度 酸価の増加代替試験法評価委員会

○委員長 △事務局

委員名	所属
古井克朗	いすゞ自動車(株)PT商品企画・設計部開発統括グループ
星野 崇	いすゞ自動車(株)車両研究実験部材料開発第二課
佃 一郎	出光興産(株)製造部企画課
佐藤良之	コスモ石油(株)技術部品質グループ
木村 繁	(株)ジャパンエナジー精製部製油担当品質グループ
○今井章雄	昭和シェル石油(株) 研究開発部商品開発課
金子タカシ	新日本石油(株) 研究開発本部研究開発企画部燃料技術室
古関恵一	東燃ゼネラル石油(株)中央研究所燃料部門
茂木和久	トヨタ自動車(株)第一パワートレーン先行開発部
△小出俊一	(株)エス・ブイ・シー東京中津事業所性能実験グループ
△山瀬 修	(株)エス・ブイ・シー東京中津事業所

平成 2 1 度 酸価の増加代替試験法WG ○主査 △事務局

委員名	所属
古井克朗	いすゞ自動車(株)PT商品企画・設計部開発統括グループ
星野 崇	いすゞ自動車(株)車両研究実験部材料開発第二課
砂田孝一	出光興産(株)製造部石油技術センター燃料油技術室
渋谷幸雄	コスモ石油(株)中央研究所分析センター
馬場拓光	(株)ジャパンエナジー精製部製油担当品質グループ
○今井章雄	昭和シェル石油(株) 研究開発部商品開発課
小松泰幸	昭和シェル石油(株) 研究開発部商品開発課
曾根忠豪	新日本石油(株) 研究開発本部研究開発企画部燃料技術室
金子タカシ	新日本石油(株) 研究開発本部研究開発企画部燃料技術室
田中立二	(社) 全国石油協会品質試験室
中原誉晃	太陽石油(株)環境安全・技術部
古関恵一	東燃ゼネラル石油(株)中央研究所燃料部門
小出秀人	東燃ゼネラル石油(株)中央研究所研究サポート部門分析セクション
市川彰一	トヨタ自動車(株)パワートレ材料技術部燃料油剤摺動材室
岡田正則	トヨタ自動車(株)エンジン統括部エンジン認証室
細野恭司	日産自動車(株)材料技術部燃料・潤滑グループ
亀岡敦志	(財)日本自動車研究所エネルギー・環境部
土橋敬市	日野自動車(株) パワートレーン実験部
砂岡基之	(株)本田技術研究所四輪R&Dセンター第 6 技術開発室第 2 BLP/T
飯島 勝	UDトラック(株)PT商品開発アドバンスエンジニアリング担当
△小出俊一	(株)エス・ブイ・シー東京中津事業所性能実験グループ
△山瀬 修	(株)エス・ブイ・シー東京中津事業所

目次

1. 背景及び目的	1
2. 調査実施内容	2
2. 1 F A M E の選定	2
2. 2 照合試験	2
2. 3 P e t r o O X Y 法での B 5 酸化安定度規格値（案）設定方法の検討並びに規格値（案）の提案	2
3. 調査結果	4
3. 1 F A M E の選定	4
3. 2 照合試験	1 2
3. 3 P e t r o O X Y 法での B 5 酸化安定度規格値（案）設定方法の検討並びに規格値（案）の提案	1 8
4. まとめ	2 3
添付資料 1 誘導期間法（P e t r o O X Y 法）による F A M E 混合軽油の酸化安定度試験方法 照合試験実施要領	
添付資料 2 照合試験用 5 % F A M E 混合軽油に用いた軽油の性状	

1. 背景及び目的

平成19年のバイオディーゼル混合軽油規格制定時に併せて制定された酸価の増加測定方法である「軽油中の酸価の増加の測定方法として経済産業大臣が定める方法」

(以下「 $\angle$ TAN法」という。)については、第21回燃料政策小委員会において、①測定に約1日かかること、②測定結果のばらつきが大きいこと等から、製造管理や将来大量に導入された場合における市場での品質チェックを考慮し、より簡便で迅速な測定方法の検討が求められている。

一方で、スラッジ発生量は酸価の増加とある程度の相関性は認められているが、バイオディーゼル燃料の原料によっては、スラッジが酸価の増加(以下「 $\angle$ TAN」という。)以上に多量に発生する性質をもったものがあることも確認されており、将来的なバイオディーゼル燃料の原料の多様化を考慮し、スラッジ発生量を適確に測定できる方法も求められている。

このため、平成19年度石油製品代替製品等品質実態調査委託費(バイオマス由来燃料を軽油に混合した場合の酸価の増加の測定方法に関する基礎調査)において、現行の測定方法である $\angle$ TAN法に替わる新たな測定方法の適用可能性について調査したところ、北米においてガソリンの酸化安定度試験法として適用が検討されている誘導期間を指標とした酸化安定度試験法(以下「P e t r o O X Y法」という。)が新たな測定方法の候補となり得ることが分かった。

この結果を受けて、平成20年度にはP e t r o O X Y法の適用可能性についてさらに詳細に調査を行い、精度が非常に良いこと、更には迅速・簡便で短時間での測定が可能となることに加え、P e t r o O X Y法誘導期間と $\angle$ TANにある程度の相関関係があることが確認されたことから、P e t r o O X Y法が $\angle$ TAN法の代替試験法として有効であることが認められた。この結果を受けて、具体的なP e t r o O X Y法の測定方法を取りまとめた。

しかしながら、P e t r o O X Y法での規格値については、 $\angle$ TAN法との相関線から設定することは可能でありそうであるが、P e t r o O X Y法誘導期間と $\angle$ TANとの相関線を引くには、相関係数の値が小さく、 $\angle$ TAN法で合格していたものがP e t r o O X Y法で不合格となる場合もあることから、新たな規格値案を決めるまでには至らず、更なる検討の余地が残された。

以上の結果を受け、平成21年度においては、P e t r o O X Y法による規格値について、 $\angle$ TAN法での規格値0.12との相関を考慮した適切な規格値の検討を行うものとする。

2. 調査実施内容

2. 1 FAMEの選定

- 国内で使用が想定される脂肪酸メチルエステル（以下「FAME」という。）を集める。
- 集めたFAMEのJIS項目の性状を測定し、これらFAMEが規格値設定試料として相応しいか判断する。
- 除外されなかったFAMEを用いて5%FAME混合軽油（以下「B5」という。）を調製する。各FAMEについては、酸化防止剤の濃度を変えて、5水準程度のB5を調製する。
- それぞれのB5に対して、 $\angle$ TAN法^(注)とPetroOXY法とで酸化安定度を測定し、 $\angle$ TAN法とPetroOXY法の相関を得る。
- この相関から、その後の6試験機関での照合試験に供する4種類のFAMEを決定する。

2. 2 照合試験

- 2. 1で得た $\angle$ TAN法とPetroOXY法の相関は、1試験機関によるものであり、その試験機関の試験結果に偏差がある場合は、実際の結果はこの相関と違って来る。また、 $\angle$ TAN法は精度が悪いので、複数の試験機関で同一サンプルを測定して結果を平均することで真値に近づけることが出来る。このような背景から、同一サンプルによる照合試験を6試験機関で実施する。
- 2. 1で選定された4種類のFAMEを用いてB5を調製する。各FAMEについては、酸化防止剤の濃度を変えて4水準のB5を調製する。調製するB5の酸化安定度は、 $\angle$ TAN法規格値0. 12を挟み、 $\angle$ TANで0から0. 4の範囲とすることを目標とする。
- 調製したサンプル全16種類を予め決められた6つの試験機関に送付し、それぞれのサンプルについて、 $\angle$ TAN法とPetroOXY法での酸化安定度の測定結果を得る。

2. 3 PetroOXY法でのB5酸化安定度規格値（案）設定方法の検討並びに規格値（案）の提案

- 2. 2の照合試験の結果から、 $\angle$ TAN法とPetroOXY法の相関を求める。
- $\angle$ TAN法に対するPetroOXY法の相関から、 $\angle$ TAN法規格値0. 12に対応する誘導期間を求める。
- $\angle$ TAN法に対するPetroOXY法の相関から、もともとの規格基準値である0. 06（第21回燃料政策委員会配布資料「バイオディーゼル燃料混合軽油の規格案について」より）に対応するPetroOXY法誘導期間を求める。この誘導期間から、 $\angle$ TAN法規格値の設定方法と同様に、室間再現許容差を差し引いた誘導期間を求める。
- 以上より求めたPetroOXY法誘導期間より、規格値(案)を提案する。

(注) Δ TAN法は、酸化安定性をサンプルの強制劣化の前後における酸価の測定値の差で表すものである。酸価の報告値は、mg KOH/g という単位で表されるので、 Δ TANの測定値もmg KOH/g の単位が用いられるべきである。しかしながら、法的には単位を書かないことになっていて、「軽油中の酸価の増加の測定方法として経済産業大臣が定める方法」（告示法）でも単位が用いられていない。そこで、本報告書でも Δ TAN法の測定結果には単位を付けずに報告する。

3. 調査結果

3. 1 FAMEの選定

国内での使用が想定されるFAMEとして、国内で製造されている廃食用油メチルエステル（以下「UME」という。）、海外で使用され、国内でも使用の可能性がある菜種油メチルエステル（以下「RME」という。）、大豆油メチルエステル（以下「SME」という。）及びパーム油メチルエステル（以下「PME」という。）を対象とした。また、選定するFAMEは、酸化安定度の異なるB5を酸化防止剤を用いて調製するため、酸化防止剤が添加されていないFAMEを対象とした。ワーキンググループ各社に協力を依頼した結果、合計10種類のFAMEを入手した。これらFAMEの内訳は、UME2種、RME4種、SME3種及びPME1種であった。これらFAMEを候補として、JIS規格項目に加え過酸化価及びEN14112に規定された酸化安定度を測定した。結果を表3.1に示す。

・考察1 FAMEの予備検討

表3.1より、UME1、SME2、PME1、UME2及びSME3において、一部項目（エステル含有量、ジグリセライド、残留炭素分（10%残油）、水分）でJIS規格値を外れるものがあった。しかし、エステル含有量、ジグリセライド及び残留炭素分（10%残油）は、試験精度を考えると許容範囲であり、また水分は、流通段階や貯蔵時で混入する可能性もあることから、選定対象試料から除外する必要はないと判断した。なお、問題となった試験項目の各試験の室間再現許容差は、以下のとおりである。

- ・エステル含有量（EN14103） $3.1 \text{ (mass\%)}$
 - ・ジグリセライド（EN14105） $0.192X + 0.02 \text{ (mg/kg)}$
 - ・残留炭素分（10%残油）（JISK2270） $0.2451X^{2/3} \text{ (mass\%)}$
 - ・水分（JISK2275） $0.08X + 13 \text{ (mg/kg)}$
- （X：異なる試験室で異なる試験員が測定した試験結果の平均値）

表3. 1 入手したFAMEの性状（JIS項目、過酸化価、酸化安定度（EN14112））

試験項目	単位	UME-1	RME-2 長期保存品	SME-2 長期保存品	PME-1 長期保存品	UME-2 長期保存品	SME-3	RME-3	RME-4	RME-5	SME-4	JISK2390
密度 15℃	g/cm ³	0.8383	0.8839	0.8854	0.8758	0.8845	0.8853	0.8836	0.8838	0.8845	0.8857	0.860-0.900
引火点	℃	180.5	172.5	132.5	174.5	170.5	180.5	182.5	180.5	168.5	146.5	120以上
水分	ppm	136	317	556	312	586	248	311	393	349	637	500以下
固形不純物	mg/kg	10.5	2.5	15.0	1.2	12.8	7.5	2.5	3.6	2.3	3.6	24以下
ヨウ素価		112	117	120	53	118	130	113	116	116	139	120以下
K	ppm	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5.0以下
Ca	ppm	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	Ca+Mg
Mg	ppm	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5.0以下
P	ppm	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10.0以下
硫黄分	ppm	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	10以下
遊離グリセリン	%(m/m)	<0.005	<0.005	<0.005	0.006	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.009	<0.005	0.02以下
モノグリセライド	%(m/m)	0.669	0.631	0.621	0.535	0.529	0.798	0.426	0.621	0.764	0.153	0.80以下
ジグリセライド	%(m/m)	0.126	0.168	0.161	0.236	0.216	0.210	0.106	0.161	0.179	0.180	0.20以下
トリグリセライド	%(m/m)	<0.05	0.106	<0.05	0.060	<0.05	<0.05	<0.05	0.103	0.078	0.262	0.20以下
全グリセリン	%(m/m)	0.189	0.196	0.182	0.183	0.166	0.234	0.124	0.192	0.238	0.184	0.25以下
エステル含有量	%(m/m)	96.0	97.8	98.2	97.7	96.7	97.6	97.8	97.5	96.9	97.5	96.5以上
リノレン酸メチル含有量	%(m/m)	5.8	8.8	6.6	<1.0	8.4	6.3	9.9	9.0	10.0	7.8	12.0以下
メタノール分	mass%	<0.01	0.01	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.06	0.20以下
動粘度 40℃	m m ² /s	4.587	4.519	4.197	4.576	4.527	4.204	4.474	4.478	4.552	4.139	3.50-5.00
酸価	mgKOH/g	0.16	0.13	0.11	0.07	0.26	0.15	0.08	0.06	0.09	0.14	0.50以下
硫酸灰分	mass%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.02以下
銅板腐食		1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1以下
残留炭素分（10%残油）	mass%	0.35	0.17	0.14	0.09	0.26	0.23	0.18	0.09	0.16	0.20	0.30以下
過酸化価	mg/kg	96	300	317	223	138	23	55	155	140	176	—

:JIS規格外:

・考察2 B5での予備検討

10種類のFAMEを用いて各々B5を調製した。まず酸化防止剤無添加で $\angle$ TAN法とPetroOXY法にて酸化安定度を測定した。その結果を、表3.2に示す。これらB5の中で、 $\angle$ TANが最小であるRME-4混合B5、反対に $\angle$ TANが最大となるRME-5混合B5は、相関検討用試料から除いた。

なお、 $\angle$ TAN法の測定は、次の条件で測定した。

- ・酸化温度：115℃
- ・酸化時の酸素流量：3L/h
- ・酸化時間：16hr
- ・酸価：JISK2501にて測定
- ・測定回数：2回

PetroOXY法の測定は、次の条件で行った。

- ・測定温度：140℃
- ・初期酸素圧力：700kPa
- ・測定回数：2回

また、RME-4及びRME-5を除いた8種のFAMEを混合したB5について、品確法強制規格項目について測定した。その結果を表3.3に示す。全て強制規格に適合していた。

次に、8種のFAMEについて、酸化防止剤を用いてその添加量を変えることで5～6種類の酸化安定度の異なるB5を調製し、 $\angle$ TAN法とPetroOXY法の酸化安定度を測定した。測定結果を表3.4に、またこのときの $\angle$ TANとPetroOXY法誘導期間の相関を図3.1に示す。全てのFAMEで $\angle$ TANが増加すると、PetroOXY法誘導期間は短くなる傾向を示した。

表 3. 2 試作 B 5 の酸化安定度

FAMEの種類	△TAN	PetroOXY 誘導期間(min)
UME-1	0.44	63.70
RME-2長期保存品	0.36	68.55
PME-1長期保存品	0.28	75.89
UME-2長期保存品	2.25	32.06
SME-3	0.78	54.88
RME-3	1.31	54.58
RME-4	0.00	83.77
PME-2	1.80	52.40
RME-5	2.74	35.27
SME-4	0.29	70.80

表 3. 3 8 種類の F A M E を混合した B 5 の性状—強制規格項目

試験項目	単位	UME-1	RME-2 長期保存品	SME-2 長期保存品	PME-1 長期保存品	UME-2 長期保存品	SME-3	RME-3	SME-4	品確法における 軽油強制規格
密度 15℃	g/cm3	0.8406	0.8406	0.8409	0.8402	0.8408	0.8407	0.8406	0.8406	—
トリグリセライド含有量	%(m/m)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01以下
有機酸	ギ酸	%(m/m)	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	ギ酸、酢酸及び プロピオン酸の 合計 0.003以 下
	酢酸	%(m/m)	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	
	プロピオン酸	%(m/m)	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	
メタノール含有量	%(m/m)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01以下
酸価	mgKOH/g	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.13以下

表3. 4 8種のFAMEを混合したB5の $\angle$ TANとP e t r o O X Y法誘導期間の
予備検討結果

FAME	酸化防止剤 添加量(ppm)	$\angle$ TAN			PetroOXY法誘導期間(min)		
		n=1	n=2	平均値	n=1	n=2	平均値
UME-1	0	0.62	0.25	0.44	63.32	64.08	63.70
	20	0.44	0.41	0.43	62.03	66.30	64.17
	30	0.06	0.07	0.07	66.65	70.75	68.70
	40	0.08	0.06	0.07	70.37	74.32	72.35
	50	0.01	0.04	0.03	73.73	77.95	75.84
RME-2 長期保存品	0	0.33	0.38	0.36	69.40	67.70	68.55
	5	0.19	0.21	0.20	65.70	71.00	68.35
	10	0.09	0.10	0.10	69.52	73.95	71.74
	15	0.03	0.03	0.03	72.25	77.12	74.69
	20	0.02	0.02	0.02	74.40	80.88	77.64
SME-2 長期保存品	0	0.94	0.87	0.91	56.42	56.38	56.40
	20	0.44	0.39	0.42	65.07	64.80	64.94
	25	0.20	0.22	0.21	66.54	67.23	66.89
	30	0.06	0.07	0.07	70.93	70.72	70.83
	40	0.02	0.03	0.03	72.50	72.53	72.52
	50	0.01	0.01	0.01	104.23	105.37	104.80
PME-1 長期保存品	0	0.27	0.28	0.28	76.50	75.27	75.89
	5	0.04	0.17	0.11	78.98	79.28	79.13
	10	0.02	0.01	0.02	84.48	82.67	83.58
	15	0.01	0.00	0.01	86.93	88.95	87.94
	20	0.00	0.00	0.00	93.23	98.13	95.68
UME-2 長期保存品	10	1.06	—	1.06	46.33	46.55	46.44
	20	1.06	—	1.06	54.43	54.15	54.29
	30	0.37	—	0.37	61.78	61.60	61.69
	40	0.08	—	0.08	67.53	68.23	67.88
	50	0.02	0.02	0.02	76.77	—	76.77
SME-3	0	0.79	0.76	0.78	53.20	56.55	54.88
	20	0.21	0.31	0.26	63.13	62.78	62.96
	25	0.06	0.06	0.06	66.55	66.63	66.59
	30	0.05	0.04	0.05	70.45	70.05	70.25
	40	0.02	0.01	0.02	76.62	76.58	76.60
	50	0.02	0.00	0.01	82.07	82.37	82.22
RME-3	0	1.28	1.33	1.31	54.22	54.95	54.58
	20	0.73	1.17	0.95	60.77	61.07	60.92
	30	0.25	0.36	0.31	68.65	68.20	68.43
	40	0.12	0.13	0.13	74.62	74.55	74.58
	50	0.02	0.05	0.04	80.75	79.95	80.35
SME-4	0	0.13	0.07	0.10	70.80	70.43	70.62
	5	0.05	0.04	0.05	74.82	74.88	74.85
	10	0.06	0.02	0.04	76.48	76.12	76.30
	15	0.02	0.01	0.02	77.70	77.40	77.55
	20	0.02	0.00	0.01	80.33	80.13	80.23

・考察4 選定したFAMEを用いたB5のPetroOXY法誘導期間と $\angle$ TANの相関

選定した4種類のFAMEについて、相関検討に必要とされる $\angle$ TAN法規格値の0.12を挟み0～0.4の範囲に入る4水準の試料は表3.4及び図3.1で示したように、予備検討で得られていた。しかし、UME-2については、照合試験用の試料を調製する段階で劣化が見られたため、酸化防止剤を増量した試料を再調製し、再測定した。この再測定の結果を含め、選定された4種類のFAMEを用いたB5の酸化安定度結果を表3.5に、またこのときの $\angle$ TAN法とPetroOXY法誘導期間の相関を図3.2に示す。

表3.5 選定されたFAME4種を混合したB5の $\angle$ TAN及びPetroOXY法誘導期間予備検討結果

FAME	酸化防止剤添加量(ppm)	$\angle$ TAN			PetroOXY法誘導期間(min)		
		n=1	n=2	平均値	n=1	n=2	平均値
UME-1	20	0.44	0.41	0.43	62.03	66.30	64.17
	30	0.06	0.07	0.07	66.65	70.75	68.70
	40	0.08	0.06	0.07	70.37	74.32	72.35
	50	0.01	0.04	0.03	73.73	77.95	75.84
UME-2 長期保存品 (再測定)	50	0.23	0.56	0.40	62.08	61.95	62.02
	55	0.39	0.21	0.30	62.10	63.93	63.02
	60	0.08	0.07	0.08	66.63	66.45	66.54
	70	0.02	0.02	0.02	73.82	73.72	73.77
RME-2 長期保存品	5	0.19	0.21	0.20	65.70	71.00	68.35
	10	0.09	0.10	0.10	69.52	73.95	71.74
	15	0.03	0.03	0.03	72.25	77.12	74.69
	20	0.02	0.02	0.02	74.40	80.88	77.64
SME-3	20	0.21	0.31	0.26	63.13	62.78	62.96
	25	0.06	0.06	0.06	66.55	66.63	66.59
	30	0.05	0.04	0.05	70.45	70.05	70.25
	40	0.02	0.01	0.02	76.62	76.58	76.60

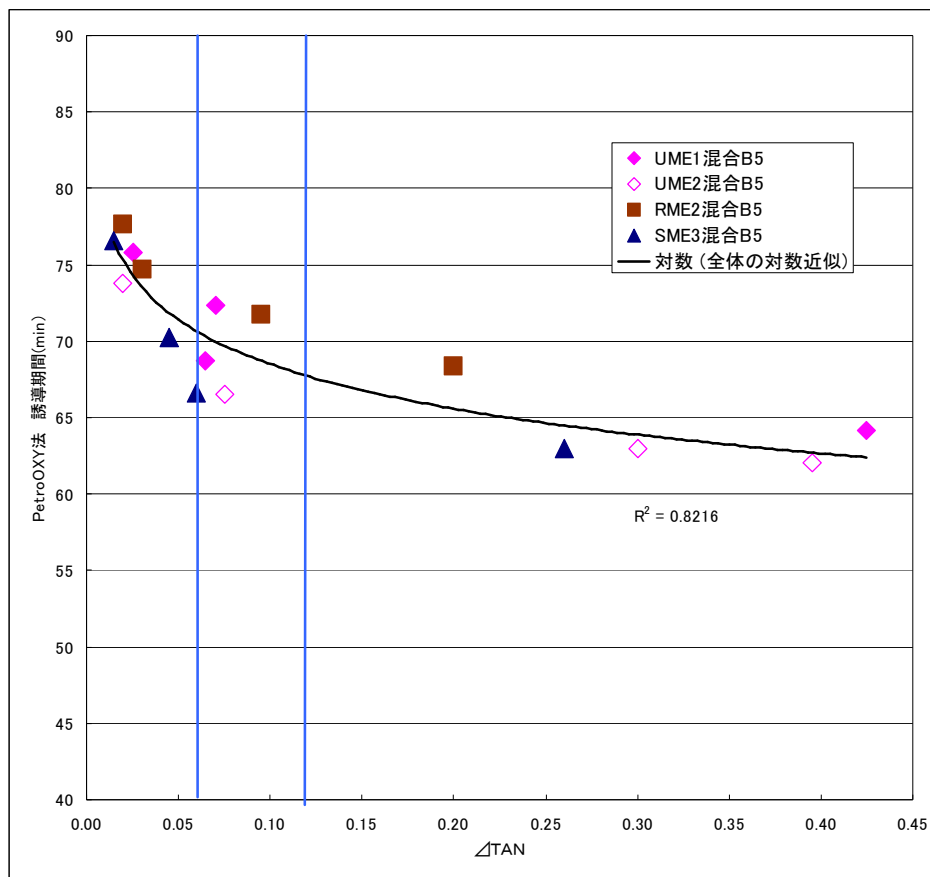


図3．2 選定されたFAME 4種を混合したB5の ΔTAN とPetroOXY法誘導期間の予備検討結果

図3．2において、全てのFAMEでのB5について、 ΔTAN 法とPetroOXY法での酸化安定度の関係を対数近似で整理できることが分かった。また、それらの相関係数 R^2 は0.8216となり、比較的良い相関を示すことから、 ΔTAN 法との相関でPetroOXY法規格値（案）を設定できる可能性が高いことがわかった。

3. 2 照合試験

(1) 試料

△TAN法とP e t r o O X Y法の相関のための照合試験に用いる試料は、「3. 1 F A M Eの選定」で選定されたU M E - 1、U M E - 2、R M E - 2、S M E - 3で調製したB 5を用いた。B 5の△TANの範囲は、△TANが大きくなると室間再現許容差が大きくなり、測定結果のバラツキが大きくなるため、△TAN法規格値が0. 1 2であることを考慮して0. 4を最大とするよう調製した。1種類のF A M Eに対して酸化防止剤の添加量により酸化安定性の異なる4つのB 5を調製した。酸化防止剤としてジブチルヒドロキシトルエン（以下「B H T」という。）を用いた。測定試料は以下のとおり合計で1 6種類とした。

- ・ U M E - 1 混合B 5 : B H T添加量2 0、3 0、4 0、5 0 p p mの4種類
- ・ U M E - 2 混合B 5 : B H T添加量6 0、7 0、1 2 0、1 5 0 p p mの4種類
- ・ R M E - 2 混合B 5 : B H T添加量5、1 0、1 5、2 0 p p mの4種類
- ・ S M E - 3 混合B 5 : B H T添加量2 0、2 5、3 0、4 0 p p mの4種類

なお、U M E - 2 混合B 5については照合試験開始後、更に酸化劣化が進んでしまい、当初調製した試料4種類では△TANが0. 1 2以下を示す試料がなくなることが確認された。そのため、U M E - 2 混合B 5のB H T添加量を表3. 5に示した5 0 p p m及び5 5 p p mから1 2 0 p p m及び1 5 0 p p mに増量した試料に交換した。

(2) 測定条件

添付資料1の照合試験実施要領によって測定した。試験機関は6機関。P e t r o O X Y法測定装置に関しては、測定装置保有の2機関は自社測定装置で、その他4機関は装置メーカーより借用した3台の測定装置とエス・ブイ・シー東京貸与の測定装置1台、計4台の測定装置を用いて試験を実施した。そして、各試験機関で同じ試料を用いて、P e t r o O X Y法誘導期間と同時に△TANを測定した。

試験機関

6機関（財団法人日本自動車研究所、新日本石油株式会社、株式会社ジャパンエナジー分析センター、社団法人日本海事検定協会、社団法人全国石油協会、エス・ブイ・シー東京）

P e t r o O X Y法

- ・ 測定装置：合計6台使用（このうち3台はメーカー借用測定装置）
- ・ 測定温度：1 4 0℃
- ・ 初期酸素圧力：7 0 0 k P a
- ・ 測定回数：2回
- ・ 点検圧力、点検温度：1 4 0℃、7 0 0 k P a
- ・ 点検：標準試料使用。（点検は1 4 0℃での実測前とした。）

△TAN法

- ・ 酸化温度：1 1 5℃
- ・ 酸化時の酸素流量：3 L／h r

- ・酸化時間：16hr
- ・酸価：JIS K 2501にて測定
- ・測定回数：2回

(3) 結果及び考察

PetroOXY法（測定温度140℃）についての測定結果を表3.6に示す。表3.6には石油学会精度計算法に基づき測定結果から算出した室内併行標準偏差、室内併行許容差、室間再現標準偏差、室間再現許容差を示す。ISO 4259で規定されている精度計算法に従い算出した室間再現許容差も併せて示す。同様に、 $\angle$ TAN法についての測定結果を表3.7に示す。なお、UME-2については、前述したように照合試験開始後更に劣化が進行したため、 $\angle$ TANが1.0前後の試料が含まれてしまう結果となった。

表3. 6 PetroOXY法照合試験精度解析結果 測定温度140℃

単位：分

機関No.	試料1		試料2		試料3		試料4		試料7		試料8		試料17※		試料18※	
	5wt%UME1混合軽油 +BHT20ppm		5wt%UME1混合軽油 +BHT30ppm		5wt%UME1混合軽油 +BHT40ppm		5wt%UME1混合軽油 +BHT50ppm		5wt%UME2混合軽油 +BHT60ppm		5wt%UME2混合軽油 +BHT70ppm		5wt%UME2混合軽油 +BHT120ppm		5wt%UME2混合軽油 +BHT150ppm	
	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2
L1	58.9	59.0	62.7	62.4	66.1	66.6	71.0	71.4	50.7	50.9	51.9	51.8	68.8	68.2	76.6	76.5
L2	58.8	60.3	64.7	64.7	68.6	68.8	73.0	73.2	54.7	55.0	59.0	59.5	71.4	71.4	79.8	79.9
L3	57.8	58.4	62.7	63.0	67.0	67.5	71.6	71.6	53.5	53.6	58.3	58.4	69.3	69.5	78.1	78.0
L4	58.8	58.9	64.0	63.4	67.5	67.0	70.9	71.0	51.4	52.3	51.3	57.8	68.9	68.6	76.6	76.3
L5	57.1	58.4	63.1	63.5	67.6	67.5	70.8	70.8	53.2	53.1	56.9	56.8	68.6	68.6	77.5	77.6
L6	57.9	59.3	63.3	63.5	67.6	67.0	70.9	71.1	51.0	51.2	54.8	54.9	67.2	67.7	74.8	75.0
平均値	58.63		63.41		67.38		71.43		52.56		56.37		69.01		77.23	
室内併行標準偏差	0.71		0.24		0.30		0.13		0.28		0.16		0.24		0.09	
室内併行許容差	2.46		0.83		1.03		0.44		0.98		0.59		0.85		0.33	
棄却機関	なし		なし		なし		なし		なし		L4		なし		なし	
室間再現標準偏差	0.82		0.78		0.78		0.87		1.59		2.84		1.33		1.68	
室間再現許容差	2.52		2.71		2.72		3.17		5.78		10.31		4.82		6.09	
ISO4259から算出した 室間再現許容差	1.78		1.92		1.92		2.24		4.09		7.29		3.41		4.31	
棄却機関	なし		なし		なし		なし		なし		なし		なし		なし	
機関No.	試料9		試料10		試料11		試料12		試料13		試料14		試料15		試料16	
	5wt%RME2混合軽油 +BHT5ppm		5wt%RME2混合軽油 +BHT10ppm		5wt%RME2混合軽油 +BHT15ppm		5wt%RME2混合軽油 +BHT20ppm		5wt%SME3混合軽油 +BHT20ppm		5wt%SME3混合軽油 +BHT25ppm		5wt%SME3混合軽油 +BHT30ppm		5wt%SME3混合軽油 +BHT40ppm	
	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2
L1	61.7	61.9	64.7	64.9	67.7	68.2	71.0	71.0	56.6	56.5	57.0	57.0	61.7	62.0	68.0	67.9
L2	63.0	63.4	65.5	66.3	68.9	69.2	71.7	72.0	58.1	58.4	59.0	58.9	64.0	63.9	70.4	70.3
L3	61.3	61.8	64.8	64.9	68.5	68.0	70.7	70.9	57.0	57.1	57.5	57.5	62.1	62.2	67.7	67.9
L4	61.6	61.7	64.8	64.2	67.9	68.0	70.1	70.4	56.5	56.0	57.4	57.2	61.8	61.7	67.5	67.6
L5	62.0	61.9	65.7	65.5	69.1	68.7	71.0	70.8	55.2	55.2	58.7	58.8	62.2	62.3	68.0	68.3
L6	60.6	61.0	64.7	64.4	67.6	67.4	70.5	69.8	57.2	57.3	57.1	57.7	61.1	60.8	66.5	66.7
平均値	61.82		65.03		68.25		70.81		56.76		57.81		62.14		68.05	
室内併行標準偏差	0.24		0.31		0.28		0.27		0.15		0.19		0.13		0.12	
室内併行許容差	0.81		1.08		0.96		0.95		0.52		0.66		0.44		0.40	
棄却機関	なし		なし		なし		なし		なし		なし		なし		なし	
室間再現性標準偏差	0.80		0.62		0.64		0.64		1.04		0.83		0.99		1.23	
室間再現性許容差	2.92		2.06		2.21		2.22		3.78		3.02		3.60		4.48	
ISO4259から算出した 室間再現許容差	2.07		1.46		1.56		1.57		2.67		2.13		2.55		3.17	
棄却機関	なし		なし		なし		なし		なし		なし		なし		なし	

※照合試験開始後、試料5、6の劣化が進んでしまったため、試料5、6の試験を中止し、新たに試料17、18を調製した。

■：棄却測定値

表 3. 7 △TAN法照合試験精度解析結果

単位：－

機関No.	試料1		試料2		試料3		試料4		試料7		試料8		試料17※		試料18※	
	5wt%UME1混合軽油 +BHT20ppm		5wt%UME1混合軽油 +BHT30ppm		5wt%UME1混合軽油 +BHT40ppm		5wt%UME1混合軽油 +BHT50ppm		5wt%UME2混合軽油 +BHT60ppm		5wt%UME2混合軽油 +BHT70ppm		5wt%UME2混合軽油 +BHT120ppm		5wt%UME2混合軽油 +BHT150ppm	
	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2
L1	0.20	0.35	0.09	0.04	0.05	0.03	0.02	0.02	1.12	1.27	0.95	1.01	0.03	0.03	0.01	0.02
L2	0.47	0.37	0.16	0.16	0.05	0.05	0.01	0.03	0.95	1.21	0.89	1.02	0.08	0.08	0.02	0.02
L3	0.51	0.52	0.19	0.17	0.08	0.07	0.01	0.01	1.07	1.06	1.16	1.05	0.07	0.06	0.01	0.01
L4	0.52	0.46	0.11	0.10	0.09	0.12	0.01	0.03	1.24	0.93	1.16	0.41	0.05	0.04	0.03	0.03
L5	0.42	0.39	0.15	0.15	0.06	0.04	0.01	0.01	1.04	0.97	0.85	0.71	0.06	0.07	0.01	0.01
L6	0.35	0.39	0.09	0.13	0.07	0.07	0.02	0.04	0.85	1.01	0.94	0.72	0.11	0.10	0.03	0.05
平均値	0.412		0.129		0.065		0.019		1.059		0.906		0.065		0.021	
室内併行標準偏差	0.057		0.020		0.014		0.010		0.134		0.235		0.005		0.007	
室内併行許容差	0.196		0.068		0.048		0.036		0.464		0.812		0.018		0.023	
棄却機関	なし		なし		なし		なし		なし		なし		なし		なし	
室間再現標準偏差	0.095		0.045		0.027		0.011		0.130		0.210		0.026		0.013	
室間再現許容差	0.318		0.154		0.089		0.031		0.380		0.604		0.095		0.043	
棄却機関	なし		なし		なし		なし		なし		なし		なし		なし	
機関No.	試料9		試料10		試料11		試料12		試料13		試料14		試料15		試料16	
	5wt%RME2混合軽油 +BHT5ppm		5wt%RME2混合軽油 +BHT10ppm		5wt%RME2混合軽油 +BHT15ppm		5wt%RME2混合軽油 +BHT20ppm		5wt%SME3混合軽油 +BHT20ppm		5wt%SME3混合軽油 +BHT25ppm		5wt%SME3混合軽油 +BHT30ppm		5wt%SME3混合軽油 +BHT40ppm	
	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2
L1	0.20	0.28	0.13	0.12	0.04	0.04	0.01	0.01	0.55	0.43	0.55	0.49	0.16	0.07	0.01	0.01
L2	1.03	0.50	0.19	0.22	0.09	0.10	0.04	0.06	0.54	0.68	0.44	0.61	0.12	0.19	0.03	0.02
L3	0.44	0.43	0.28	0.26	0.13	0.13	0.06	0.05	0.83	0.76	0.72	0.69	0.32	0.29	0.05	0.04
L4	0.12	0.20	0.13	0.16	0.07	0.05	0.02	0.02	0.68	0.74	0.75	1.11	0.45	0.17	0.06	0.01
L5	0.28	0.27	0.12	0.13	0.05	0.05	0.03	0.03	0.84	0.87	0.52	0.54	0.29	0.32	0.06	0.04
L6	0.38	0.34	0.13	0.13	0.07	0.06	0.02	0.03	0.75	0.68	0.50	0.37	0.20	0.15	0.05	0.03
平均値	0.312		0.167		0.073		0.033		0.696		0.607		0.227		0.034	
室内併行標準偏差	0.037		0.013		0.007		0.007		0.063		0.123		0.089		0.015	
室内併行許容差	0.134		0.045		0.024		0.025		0.219		0.424		0.308		0.053	
棄却機関	L2		なし		なし		なし		なし		なし		なし		なし	
室間再現標準偏差	0.122		0.060		0.034		0.018		0.139		0.199		0.109		0.018	
室間再現許容差	0.444		0.217		0.123		0.061		0.479		0.649		0.338		0.057	
棄却機関	なし		なし		なし		なし		なし		なし		なし		なし	

※照合試験開始後、試料5、6の劣化が進んでしまったため、試料5、6の試験を中止し、新たに試料17、18を調製した。

■：棄却測定値

・考察1 PetroOXY法の室間再現許容差

PetroOXY法において、各試験試料の測定平均値に対する石油学会精度計算法による室間再現許容差の平均値の比率は、6.23%、ISO4259で4.41%であった。また、試料8の測定結果について、機関No. L1の測定値が他機関より低くなった。これにより、試料8の室間再現許容差が、他の試料に比べ大きくなった。これについて標準試料の測定結果、測定日までの酸化劣化の進行度合いの影響、測定時に気づいた点を調査したが、明確な原因は掴めなかった。

・考察2 $\angle$ TAN法の室間再現許容差

同様に、 $\angle$ TAN法において、各試験試料の測定値の平均値に対する石油学会精度計算法による室間再現許容差の平均値の比率は、130%であった。

・考察3 PetroOXY法誘導期間と $\angle$ TANの相関の評価

今回の照合試験結果を用いて、PetroOXY法誘導期間と $\angle$ TANとの相関を評価するため、6試験機関の測定値の平均値16点を用いて作成した相関図を図3.3に、全測定結果(1試料に対して2回測定した結果の平均値)96点を用いて作成した相関図を図3.4に示す。図3.3に示した6試験機関の測定値の平均値を対数で近似した相関では、相関係数 R^2 は0.9338と良好な相関を示した。また、図3.4に示した全測定結果(1試料に対して2回測定した結果の平均値)を対数で近似した相関では、相関係数 R^2 は0.8523となり、FAME種に関係なくPetroOXY法誘導期間と $\angle$ TANの相関は比較的良いことが分かった。

これにより、これらのPetroOXY法誘導期間と $\angle$ TANとの対数近似による相関を用いて、PetroOXY法規格値(案)を設定できることがわかった。

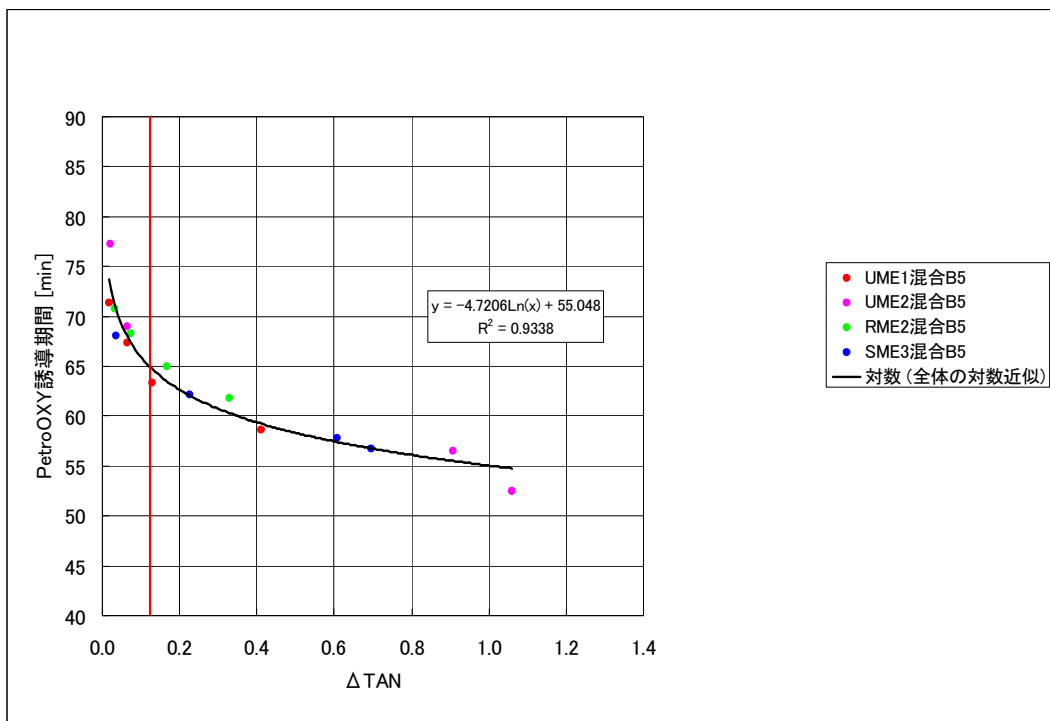


図3. 3 ΔTAN とPetroOXY法誘導期間の関係
(6試験機関の測定値の平均値 $\Delta TAN 0.0 - 1.4$)

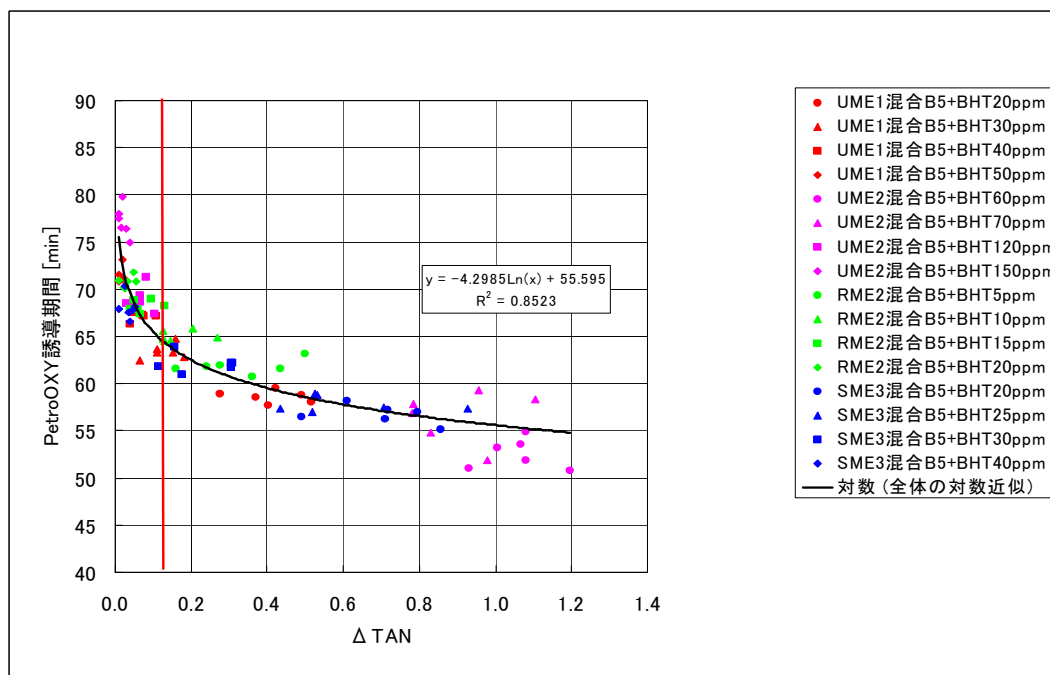


図3. 4 ΔTAN とPetroOXY法誘導期間の関係
(全測定結果 (1試料に対して2回測定した結果の平均値) $\Delta TAN 0.0 - 1.4$)

3. 3 P e t r o O X Y法でのB 5酸化安定度規格値（案）設定方法の検討並びに規格値（案）の提案

P e t r o O X Y法誘導期間と $\angle$ TANの相関を評価した結果、P e t r o O X Y法誘導期間と $\angle$ TANとの対数近似による相関を用いて、P e t r o O X Y法規格値（案）を設定することがわかった。そのため、6試験機関の測定値の平均値16点より得られた相関、全測定結果（1試料に対して2回測定した結果の平均値）96点より得られた相関の2つの相関からP e t r o O X Y法規格値(案)を算出した。

・考察1 6試験機関の測定値の平均値16点を用いて算出したP e t r o O X Y法誘導期間

$\angle$ TAN法規格値0.12及び $\angle$ TAN法規格基準値0.06に対応するP e t r o O X Y法誘導期間を求めるため、6試験機関の測定結果を試料ごとに平均した値16点を用いて、 $\angle$ TAN法とP e t r o O X Y法を対数で近似した相関図（図3.3）の $\angle$ TANの目盛り幅を0～0.2に拡大した図を図3.5に示す。

この相関から、 $\angle$ TAN法の規格値0.12に対応するP e t r o O X Y法誘導期間を対数近似式より求めた結果、65.1分となった。

同様に、 $\angle$ TAN法の規格基準値0.06に対応するP e t r o O X Y法誘導期間を求めると、68.3分となった。この誘導期間から差し引く許容差は、評価委員会及びWGの討議を受け、I S O 4 2 5 9で規定されている精度計算方法に従い算出した室間再現許容差2.8分を用いた。その結果、算出されたP e t r o O X Y法誘導期間は、65.5分となった。

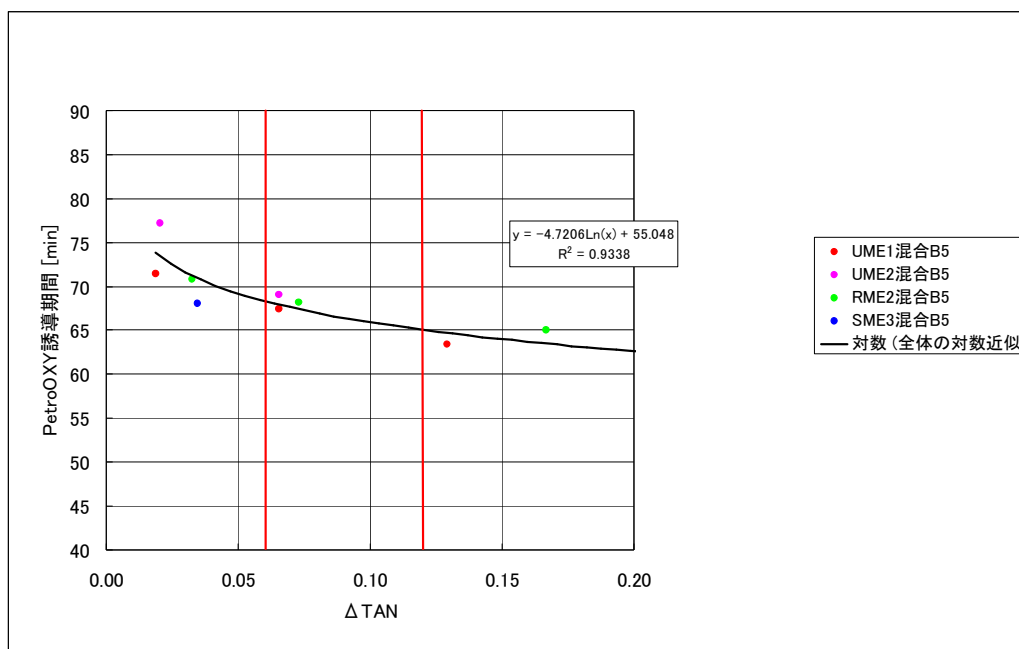


図3. 5 $\Delta T A N$ とP e t r o O X Y法誘導期間との関係
(6試験機関の測定値の平均値 $\Delta T A N 0.0 - 0.20$)

- ・考察2 全測定結果（1試料に対して2回測定した結果の平均値）96点を用いて算出したP e t r o O X Y法誘導期間

$\Delta T A N$ 法規格値0.12及び $\Delta T A N$ 法規格基準値0.06に対応するP e t r o O X Y法誘導期間を求めるため、全測定結果（1試料に対して2回測定した結果の平均値）96点を用いて、 $\Delta T A N$ 法とP e t r o O X Y法を対数で近似した相関図（図3.4）の $\Delta T A N$ の目盛り幅を0～0.2に拡大した図を図3.6に示す。

この相関から、 $\Delta T A N$ 法の規格値0.12に対応するP e t r o O X Y法誘導期間を対数近似式より求めた結果、64.7分となった。

同様に、 $\Delta T A N$ 法の規格基準値0.06に対応するP e t r o O X Y法誘導期間を求めた結果、67.7分となった。この誘導期間から、考察1で用いたISO 4259で規定された室間再現許容差2.8分を差し引くとP e t r o O X Y法誘導期間は、64.9分となった。

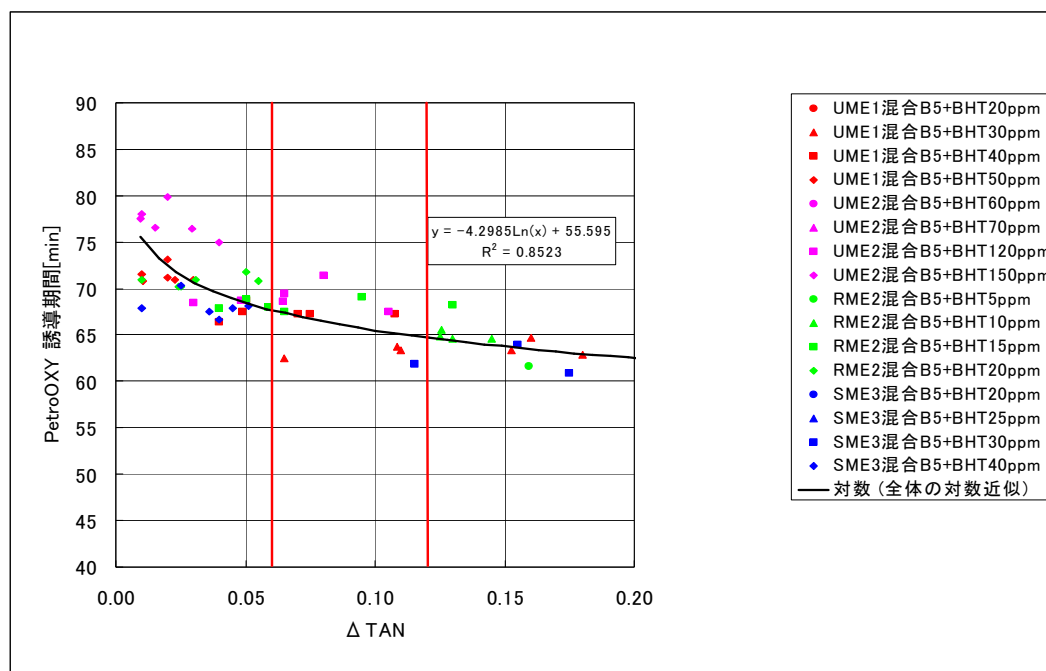


図 3. 6 Δ TANとPetroOXY法誘導期間との関係
(全測定結果の平均値 Δ TAN 0. 0－0. 20)

・ 考察3 PetroOXY法規格値 (案) の提案

Δ TAN法に対するPetroOXY法の2つの相関線から、考察1、考察2において求めた Δ TAN法規格値0. 12に対応するPetroOXY法誘導期間、 Δ TAN法規格基準値0. 06に対応する誘導期間から、ISO4259で規定された室間再現許容差を差し引いて求めたPetroOXY法誘導期間をまとめて表3. 8に示す。

表 3. 8 Δ TANとPetroOXY法の2つの相関線から算出した規格値 (案)

PetroOXY法誘導期間の算出に用いた相関	規格値0. 12に対応する PetroOXY法誘導期間 (分)	規格基準値0. 06に対応する PetroOXY法誘導期間から 室間再現許容差を差し引いた 誘導期間 (分)
6機関の測定値の平均値16点の相関	65. 1	65. 5
全測定結果96点の相関	64. 7	64. 9

表3. 8において、2つの相関線より求めた規格値 (案) が等しく確からしいと言う推察のもとに、 Δ TAN法の規格値0. 12に対応するPetroOXY法誘導期間を平均すると64. 9分となった。PetroOXY試験方法の結果の表し方は分単位で表すことになっており、この64. 9分を分単位で表すと65分となった。

同様に、 Δ TAN法の規格基準値0. 06に対応するPetroOXY法誘導期間

からISO4259で規定された室間再現許容差を差し引いたPetroOXY法誘導期間を平均すると65.2分となり、分単位で表すと65分となった^(注)。

以上のことより、 $\angle$ TAN法規格値0.12に対応するPetroOXY法規格値(案)として65分を提案する。

(注) 現行規格値 $\angle$ TAN0.12より求めたPetroOXY法での規格値(案)と現行規格値を決める時に用いた $\angle$ TAN法規格基準値0.06より求めたPetroOXY法での規格値(案)は同じ65分となった。

・参考 PetroOXY法誘導期間の規格値を65分以上とした場合の測定結果への影響

図3.7は、今回の照合試験で得られた全ての測定結果(1試料に対して2回測定した結果の平均値)について $\angle$ TANを横軸に、PetroOXY法の結果を縦軸に図示した結果である。ここで、 $\angle$ TAN法の規格値が、0.12以下で、PetroOXY法の規格値が仮に65分以上とした時の、両者の規格値での判定の差異について見てみる。

図3.7よりPetroOXY法規格値65分以上で合格でも $\angle$ TAN法規格値0.12を越え不合格となる点は、全測定数96点のうち8点であった。反対に、 $\angle$ TAN法規格値0.12以下で合格でもPetroOXY法規格値65分未満で不合格となる6機関の測定結果は、4点であった。

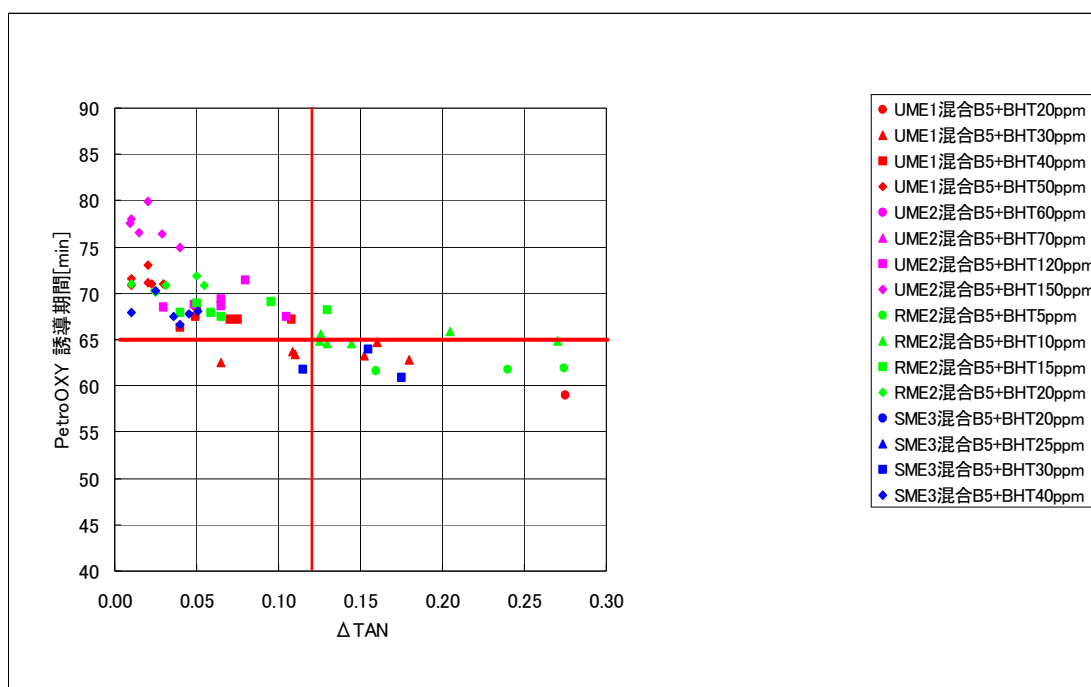


図3. 7 ΔTAN とPetroOXY法誘導期間との関係（全測定結果の平均値
（1試料に対して2回測定した結果の平均値） ΔTAN 0.0－0.30）

4. まとめ

(1) FAMEの選定

- ・ 10種類のFAMEから、国内での使用可能性、 $\angle$ TAN法とPetroOXY法の相関の検討試料としての適正等を考慮して、UME 2種類、RME 1種類、SME 1種類の合計4種類のFAMEを選定した。
- ・ 選定した4種類のFAMEを使って、 $\angle$ TANが規格値の0.12を挟み0～0.4の範囲に入るように、酸化安定度を4水準に変化させたB5を調製した。調製した試料の $\angle$ TAN法とPetroOXY法誘導期間の相関は、対数近似により整理できることが分かった。また、1試験機関の結果ではあるが、それらの相関係数 R^2 は0.8216となり、比較的良好な相関を示すことから、 $\angle$ TAN法との相関でPetroOXY法規格値（案）を設定できる可能性が高いことがわかった。

(2) 照合試験

- ・ 選定された4種類のFAMEを用いてB5を調製した。各FAMEについて、酸化防止剤の濃度を変えて $\angle$ TAN 0～0.4の範囲を目標に4水準のB5を調製した。
- ・ 調製した全16種類を6つの試験機関に送付し、各試料について、 $\angle$ TAN法とPetroOXY法での酸化安定度の測定結果を得た。
- ・ 6試験機関の測定値の平均値を用いた相関では、相関係数 $R^2 = 0.9338$ と良好な相関を示した。全測定結果（1試料に対して2回測定した結果の平均値）を対数で近似した相関の相関係数 R^2 は0.8523となり、FAME種に関係なくPetroOXY法誘導期間と $\angle$ TANは相関することが分かった。これにより、これらのPetroOXY法誘導期間と $\angle$ TANとの対数近似による相関を用いて、PetroOXY法規格値（案）を設定できることがわかった。

(3) PetroOXY法規格値（案）の検討・提案

- ・ 6試験機関の測定値の平均値16点を対数で近似した相関から、 $\angle$ TAN法の規格値0.12に対応するPetroOXY法誘導期間を求めると、65.1分となった。一方、 $\angle$ TAN法の規格基準値0.06に対応するPetroOXY法誘導期間は、68.3分となった。この誘導期間から、ISO 4259で規定された室間再現許容差2.8分を差し引くと、65.5分となった。
- ・ 全測定結果（1試料に対して2回測定した結果の平均値）96点を対数で近似した相関から、 $\angle$ TAN法の規格値0.12に対応するPetroOXY法誘導期間を求めると、64.7分となった。一方、 $\angle$ TAN法の規格基準値0.06に対応するPetroOXY法誘導期間は、67.7分となった。この誘導期間から、ISO 4259で規定された室間再現許容差2.8分を差し引くと64.9分となった。

・2つの相関線より求めた規格値（案）が等しく確からしいと言う推察のもとに、 $\angle$ TAN法の規格値0.12に対応するP e t r o O X Y法誘導期間を平均すると64.9分となった。P e t r o O X Y試験方法の結果の表し方は分単位で表すことになっており、この64.9分を分単位で表すと65分となった。同様に、 $\angle$ TAN法の規格基準値0.06に対応するP e t r o O X Y法誘導期間から室間再現許容差を差し引いたP e t r o O X Y法誘導期間を平均すると65.2分となり、分単位で表すと65分となった。

以上のことより、 $\angle$ TAN法規格値0.12に対応するP e t r o O X Y法規格値（案）として65分を提案する。

平成 21 年 12 月 21 日

誘導期間法（P e t r o O X Y 法）による F A M E 混合軽油の酸化安定度試験方法 照合試験実施要領

1. 目的

偏差を含まないデータより誘導期間法（PetroOXY法）の規格値案を検討するため、複数の試験機関で、PetroOXY法と「軽油中の酸価の増加の測定方法として経済産業大臣が定める方法」（以下「 Δ TAN 法」という。）の相関を測定する。

2. 照合試験参加機関

以下の 6 機関で実施する。

照合試験参加機関

機関 No.	機関名	事業所名
L1	(財)日本自動車研究所	
L2	新日本石油(株)	研究開発本部 中央技術研究所
L3	(株)ジャパンエナジー分析センター	
L4	(社)日本海事検定協会	理化学分析センター
L5	(社)全国石油協会	品質試験室
L6	(株)エス・ブイ・シー東京	中津事業所

3. 照合試験試料

照合試験試料は、4種類の脂肪酸メチルエステル(FAME)に BHT 添加量を変え4水準に調製した 5wt%FAME混合軽油 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15 及び 16 の 16 種類を測定する。

4. 試験方法

誘導期間法（PetroOXY法）は脂肪酸メチルエステル混合軽油の酸化安定度試験方法－誘導期間法（案）－に従い照合試験試料を試験温度 140℃でそれぞれ 2 回測定する。また、現行法である Δ TAN 法については、平成 19 年経済産業省告示第 81 号に従い照合試験試料をそれぞれ 2 回測定する。なお、測定に失敗したことが明らかな場合はその結果を捨て、測定をやり直し、その旨を特記事項として報告する。

5. 誘導期間法（P e t r o O X Y 法） 試験手順

5.1 試料の準備

- (1)送付された試料を箱より取り出したら、破損、漏れがないかを確認する。
- (2)取り出したら直ちに試料を冷蔵庫に保存する。

5.2 試験器の準備

- (1)温度が安定した部屋の、清潔な作業台の上に試験器を設置する。
- (2)試験器のコンセントを差込み、電源を入れる。
- (3)圧力が 800kPa 以上に調整された酸素を、試験器の酸素導入口へ接続し、供給を行う。
- (4)試料室の洗浄用として、エタノールとティッシュを準備する。

5.3 試験器の校正

- (1)照合試験試料の試験を開始する前に試験温度 140℃での誘導期間が 1 時間 57 分±6 分の標準試料を 5.4 記載の手順に従って測定する。
- (2)測定した誘導期間が標準試料の許容範囲内であることを確認する。測定した誘導期間が許容範囲外の場合は、再度標準試料を測定する。

5.4 試験の手順

- (1)スクリーキャップを開ける。“main menu”画面で“TestRun”画面に移り、左方向ボタン”を押し、“Manual Functions Menu” の“Purging1”、“Purging2”を実行し酸素供給ラインのバージを行う。2回目の測定からは“NEXT”を押し、自動的に酸素供給ラインのバージを行う。
- (2)試料室の 1/3 程度までエタノールを入れ、スクリーキャップ側にも少量垂らす。
- (3)新しいティッシュでエタノールを拭き取る。
- (4)(2)と(3)をもう一度繰り返し、油分が無いことを確認する。
- (5)O リングを試料室に取り付ける。
- (6)ピペットを用いて試料室に試料を 5ml±0.5ml 入れる。
- (7)スクリーキャップを締め、安全フードを閉じる。
- (8)“back”を押し、“Test Run”画面に戻し、“set”を押し条件設定画面で試験温度、試験圧力及び試料名を設定する。試験圧力は 700kPa、試験温度は初めに 140℃に設定する。
- (9)(8)の終了後、“back”を押し、“Test Run”画面に戻し、試験器パネルの RUN ボタンを押し、試験を開始させる。
- (10)試料室の圧力が圧力降下点に達した時点で、試験が自動的に終了する。試験器パネルに表示された誘導期間を記録する。

5.5 結果の表し方

誘導期間が1日以下の場合は、時間、分、秒の表示で記載する。一日以上の場合は、日、時間、分の表示で記載する。

6. 誘導期間法（PetroOXY法）注意事項

- (1)試料容器の破損、漏れが見られた場合はエス・ブイ・シー東京まで連絡する。
- (2)試験毎に、必ず送付された新しい O リングに取り換えること。
- (3)残存物が残ることないように洗浄溶剤として 99.5%濃度のエタノールを必ず使用する。
- (4)送付したティッシュに洗浄溶剤を浸し、試料室のカップ、蓋、シール溝に付着したガム状物質、酸化物の残渣がないように確実に拭き取る。

(5)試料室の乾燥は空気雰囲気下で行い、早く乾燥させるために圧縮空気等は使用しないこと。

(6)ピペットは試験毎に新しいものを使用すること。

(7)試験は試験方法に確実に従い、実施すること。

(8)試験終了後に試料室の蓋を開ける際、試料温度が室温に戻っていることを必ず確認する。

(9)照合試験試料で試験する前に、必ず送付した標準試料で試験し、誘導期間が許容範囲内であることを確認する。再試験しても許容範囲外の場合は、エス・ビー・シー東京まで連絡する。

7. $\angle$ TAN 法試験手順

経済産業省告示第 81 号「軽油中の酸価の増加の測定方法」に従い実施する。

8. $\angle$ TAN 法注意事項

(1)ろ過用フィルターは、材質が PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) のものを用いる。セルロース混合エステル製は、酸・アルコール・エステル等に対する耐薬品性が低いので使用しない。

(2)試験温度は恒温槽の温度計の読みが $115^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ になるように恒温槽の温度を調節する。また、酸素吹き込み量は $3\text{L/hr} \pm 0.3\text{L/hr}$ の流量に調節する。

(3)酸化安定度試験後恒温槽から取り出し、氷水中 (約 0°C) にて 5 時間放置冷却する。その後酸価の測定分として、ろ過前に酸化器を傾斜し、上澄みの部分を $50\text{ml} \pm 0.5\text{ml}$ 分取する。

(4)酸価の測定は冷却後速やかに実施する。酸価の測定が速やかに行えない場合には、不活性ガスを封入し、暗所に保存する。その場合にも、翌日には遅くとも測定を行うようにする。

9. 配布物及び配布スケジュール

(1) 試料等の配布

下記の標準溶液及び試料等を平成 21 年 12 月 21 日までに参加機関に配布する。

①標準試料(誘導期間 1 時間 57 分 $\pm$ 6 分 at 140°C) 50 mL $\times$ 1 本

②照合試験試料:調合先(SVC 東京)より送付

試料 1	5wt%UME-1 混合軽油+BHT20ppm	1L $\times$ 1 本	500mL $\times$ 1 本
試料 2	5wt%UME-1 混合軽油+BHT30ppm	1L $\times$ 1 本	500mL $\times$ 1 本
試料 3	5wt%UME-1 混合軽油+BHT40ppm	1L $\times$ 1 本	500mL $\times$ 1 本
試料 4	5wt%UME-1 混合軽油+BHT50ppm	1L $\times$ 1 本	500mL $\times$ 1 本
試料 5	5wt%UME-2 混合軽油+BHT50ppm	1L $\times$ 1 本	500mL $\times$ 1 本
試料 6	5wt%UME-2 混合軽油+BHT55ppm	1L $\times$ 1 本	500mL $\times$ 1 本
試料 7	5wt%UME-2 混合軽油+BHT60ppm	1L $\times$ 1 本	500mL $\times$ 1 本
試料 8	5wt%UME-2 混合軽油+BHT70ppm	1L $\times$ 1 本	500mL $\times$ 1 本
試料 9	5wt%RME-2 混合軽油+BHT5ppm	1L $\times$ 1 本	500mL $\times$ 1 本
試料 10	5wt%RME-2 混合軽油+BHT10ppm	1L $\times$ 1 本	500mL $\times$ 1 本
試料 11	5wt%RME-2 混合軽油+BHT15ppm	1L $\times$ 1 本	500mL $\times$ 1 本
試料 12	5wt%RME-2 混合軽油+BHT20ppm	1L $\times$ 1 本	500mL $\times$ 1 本

試料 13	5wt%SME-3 混合軽油+BHT20ppm	1L×1本 500mL×1本
試料 14	5wt%SME-3 混合軽油+BHT25ppm	1L×1本 500mL×1本
試料 15	5wt%SME-3 混合軽油+BHT30ppm	1L×1本 500mL×1本
試料 16	5wt%SME-3 混合軽油+BHT40ppm	1L×1本 500mL×1本

③Oリング	50 個
④拭き取り用ティッシュ	2 箱
⑤エアスプレー	1本

(2) 報告期限

平成 22 年 1 月 27 日

※照合試験結果報告書は、報告期限までに Email にて報告をお願い致します。

チャート類等その他については、FAX または Email にて報告をお願い致します。

別途、照合試験結果報告書を郵送して頂くこととなりますが、報告書の内容等につきましては後日連絡させていただきます。

10. 連絡先及び報告先

〒243-0303 神奈川県愛甲郡愛川町中津 4052-2

(株)エス・ブイ・シー東京 性能実験 G 秋元裕司 小出俊一

TEL 046-285-0568

FAX 046-286-5374

Email Yuuji.Akimoto@showa-shell.co.jp

Shyunichi.Koide@showa-shell.co.jp

11. 報告様式

照合試験結果は別紙にて次の内容を報告する。

- (1) 試験機関名
- (2) 測定日
- (3) 試験条件
- (4) 試験結果(標準試料での試験結果含)
- (5) △酸価測定チャート(経済産業省告示法)
- (6) 特記事項

なお、試験方法において問題点がありましたら速やかに SVC 東京(小出)までお知らせ下さい。

脂肪酸メチルエステル混合軽油の 酸化安定度試験方法（案） —誘導期間法—

1 適用範囲 この規格は、軽油に脂肪酸メチルエステル（以下FAMEという。）を0.1質量分率%超から、5.0質量分率%まで混合した燃料の酸化安定度について、加速酸化条件下での誘導期間測定方法を規定する。

注記 この規格は、危険な試薬、操作及び測定装置を用いることがあるが、安全な使用法をすべてに規定しているわけではないので、この試験方法の使用者は試験に先立って、適切な安全上及び健康上の禁止事項を決めておかなければならない。

2 引用規格 次に掲げる規格は、この規格に引用されることによって、この規格の規定の一部を構成する。これらの引用規格は、その最新版（追補を含む。）を適用する。

JIS K 1101 酸素

JIS K 2251 原油及び石油製品—試料採取方法

JIS K 8101 エタノール（99.5）（試薬）

JIS K 8401 数値の丸め方

JIS Z 8402-6 測定方法及び測定結果の精確さ（真度及び精度）—第6部：精確さに関する値の実用的な使い方

3 定義 この規格に用いる主な用語の定義は、次による。

- a) **FAME (Fatty acid methyl esters)** 動物油、植物油などをメチルエステル化し、精製して製造されたディーゼル燃料用の脂肪酸メチルエステル。
- b) **圧力降下点** 試料室の内部圧力が、試験中の最大圧力に対し10%降下した点。
- c) **誘導期間** 試料と酸素を圧入した試料室の昇温開始時から、圧力降下点に達するまでの経過時間（分）。

4 試験の原理 試料5mlを試料室に入れて酸素を695～705kPaまで圧入した後、139.5～140.5℃まで加温する。その温度を保ちながら試験中の試料室内圧力を記録して、圧力降下点までの時間を求め、誘導期間とする。

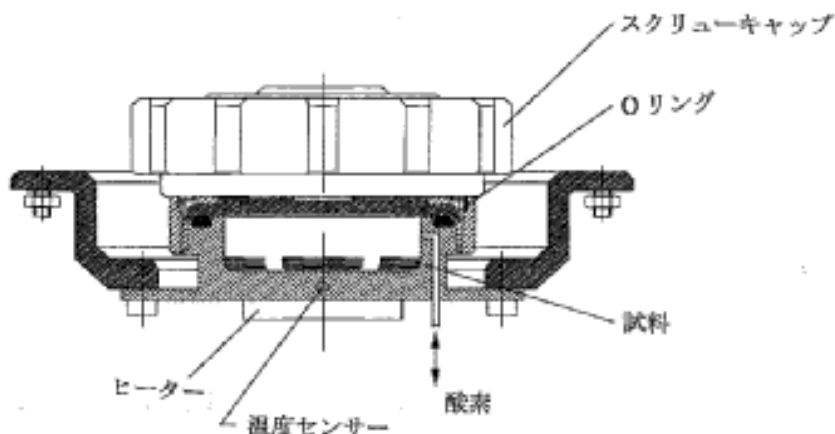
5 測定装置及び器具 測定装置及び器具は、次による。

5.1 加速酸化測定装置 5分以内で140℃までの加熱が可能な試料室を備え、試料室の温度及び圧力を1分間隔で検出、記録できるもの。その例を図1に示す。

注記 測定装置は、独Petrotest社製のものがあり、例として構成を示すと次のようになる。

- a) **試料室** 表面に金が蒸着された器状のもので、上端部に酸素供給兼圧力制御用の孔が設けられている。
- b) **スクリュューキャップ** ねじ込み式のキャップで、試料室を密閉するために用いる。
- c) **ヒーター** 試料室の底に取り付けられ、測定温度を±0.5℃で制御できるもの。
- d) **Oリング** テフロンコーティングされたバイトン製のもの。試料室とスクリュューキャップの間に取り付け、試料室の気密を保つ。Oリングは試験毎に新しいものを用いる。

図1ー加速酸化測定装置（P e t r o O X Yの例）



- e) **バルブ** ソレノイドタイプで、デッドボリウム及びオリフィス径が小さく且つサイクル速度が速いもの。
 - f) **圧力センサー** 0kPa～2000kPa まで圧力範囲で、1mV/kPa～2.5mV/kPa の感度を有するもの。また、150℃までの温度で検出できるもの。
 - g) **温度センサー** 0℃～200℃±0.1℃まで検出可能なもの。
 - h) **酸素導入口** 試験用の酸素を導入するために用いる。
 - i) **冷却ファン** 外部からの空気（風）で試料室を試験温度から室温まで冷却する能力を有するもの。
 - j) **安全フード** 高温の試料室に誤って触れないための覆い。試料室の保温も兼ねる。
- 5.2 **ピペット** 5.0 mL±0.1mL を注入できるもの。

6. **試薬** 試薬は、次による。

- a) **標準試料** 測定装置製造者が指定するもので、誘導期間が規定されたもの。
- b) **エタノール** JIS K 8101 に規定するもの。
- c) **酸素** JIS K 1101 に規定する純度 99.5%以上のもの。
- d) **拭き取り用ティッシュ** 試料室表面を傷つけることがなく、糸くずがないもの。

7 **測定装置の準備** 測定装置の準備は、次による。

7.1 **測定装置の準備** 加速酸化測定装置の準備は、次による。

- a) 温度が安定した部屋の、清潔な作業台の上に測定装置を設置する。
- b) 圧力が 800kPa 以上に調整された酸素を、測定装置の酸素導入口へ接続し、供給を行う。
- c) 試料室の洗浄用として、エタノールとティッシュを準備する。

7.2 **測定装置の校正** 標準試料を用いて**箇条 10**の方法に従って測定した誘導期間が標準試料の許容範囲内であることを確認する。

注記 試験結果が許容範囲から外れた場合は、測定装置製造者が定める方法により、

測定装置に内蔵された温度センサーまたは圧力センサーの校正を行う。

8 試料の採取及び調製方法 試験用試料の採取方法及び調製方法は次のとおりとする。

- a) 試料は、JIS K 2251 に規定する一次試料の採取方法及び二次試料調製方法によるか、又はそれに準じた方法によって採取及び調製する。
- b) 試料は、直射日光を避けた場所で、十分な攪拌後に採取する。試料の保存は暗所で行う。
- c) b) で試料を採取する容器は、あらかじめ二回共洗いしたエポキシ樹脂又は同等の材質でライニングした金属製若しくはほうけい酸ガラス製を用いる。ソーダガラス製又はプラスチック製容器は、可塑剤が溶け出る可能性があるため、用いてはならない。

備考 一日以内に測定できない場合には、不活性ガスを封入して試料を 10℃以下の温度で保存し、できるだけ速やかに測定する。

9 試料の準備

- a) 8 b)で採取した試料が、タンク、ドラム又は容量 19L を超える容器に入っているときは、直射日光を避けた場所で、十分な攪拌後に採取する。また、8 b)で採取した試料が、少量の時は、振とう及び転がしなどで混ぜてから、試料を注ぐか又はピペットその他の手段で採取する。なお、10℃以下で貯蔵してきた試料の場合は、室温にして、不溶性のワックスがないことを確認してから、攪拌して採取する。
- b) 試料を採取する容器及びピペットなどの器具は、エタノールで洗浄し、試料で共洗いする。

10 試験の手順 試験の手順は、次による。

- a) 前回の試験のガスの混入をさけるため、酸素供給ラインのパージを行う。
- b) 試料室の 1/3 程度までエタノールを入れ、キャップ側にも少量垂らす。
- c) 新しいティッシュでエタノールを拭き取る。
- d) b)と c)をもう一度繰り返し、油分が無いことを確認する。
- e) O リングを試料室に取り付ける。
- f) ピペットを用いて試料室に試料を 5ml±0.5ml 入れる。
- g) 700kPa±5kPa となるまで酸素を試料室に充填し、20 秒以上安定させる。
- h) 圧力が安定していることを確認した後、試料室の温度を 5 分以内に 140℃になるよう加熱を開始する。
- i) 試料室の圧力が圧力降下点に達した時点で、試験を停止し、誘導期間（分）を記録する。

注記 1 試料室の加熱開始から 5 分以内に圧力降下が見られた場合は試験を中止し、O リングの破損、試料の残渣、試料室表面に傷のないことを確認する。

注記 2 試験終了後に試料室の蓋を開ける際、試料温度が室温に戻っていることを必ず確認する。

11 結果の表し方 誘導期間は JIS Z 8401 の規定によって分単位に丸め、分の表示で記載する。

12 精度 この試験方法で得られた試験結果の許容差（確率 0.95）は、次による。

注記 試験結果が許容差を外れた場合には、JIS Z 8402-6 の規定によって処理する。

- a) **室内併行精度** 同一試験室において、同一人が同一の測定装置で、引き続き短時間に同一試料を 2 回試験したとき、試験結果の差の許容差は、表 1 による。
- b) **室間再現精度** 異なる試験室において、別人が別の測定装置で、同一試料をそれぞれ 1 回ずつ試験して求めた 2 個の試験結果の差の許容差は、表 1 による。

表 1 加速酸化測定装置の精度（試験温度 140℃）

室内併行許容差	室間再現許容差
0.0249X	0.0815X

注記 X:試験結果のの平均値

13 結果の報告 試験結果には，次の事項を記載する。

- a) 試料名，試料採取場所及び採取年月日
- b) 試験方法の名称
- c) 箇条 11 によって得られた結果
- d) 試験温度
- e) 特記事項

添付資料 2

照合試験用 5 % F A M E 混合軽油に用いた軽油の性状

試験項目	単位	軽油
密度 15℃	g/cm ³	0.8383
引火点	℃	66
動粘度 30℃	mm ² /S	3.881
硫黄分	% (m/m)	0.0008
流動点	℃	-15
曇り点	℃	-4
目詰まり点	℃	-13
10%残油の残留炭素分	% (m/m)	0.01
セタン指数	—	55.3
反応	—	中性
窒素分	massppm	1
蒸留性状	初留点	℃ 178.0
	5%留出	℃ 211.0
	10%留出	℃ 227.0
	20%留出	℃ 246.0
	30%留出	℃ 260.5
	40%留出	℃ 272.0
	50%留出	℃ 282.5
	60%留出	℃ 293.0
	70%留出	℃ 305.0
	80%留出	℃ 320.5
	90%留出	℃ 341.5
	95%留出	℃ 362.0
	終 点	mL 372.0
	全留出量	mL 98.0
	残油量	mL 1.5
	減失量	mL 0.5