

DME用ゴム材料の研究

企画開発部 渡 邊 祐 司
浜松研究所 橋 本 欣 郎
浜松研究所 RD部門 原 澤 延 幸

DMEはLPGに類似した物性を持つクリーンな次世代の燃料として注目されている。しかし、DMEの化学的組成は、現在多量に使用されているLPGと異なることから、有機材料が使われることが多い設備機器・配管等のシール材についての研究が必要となってきた。研究の結果、耐DME性の評価方法を確立し、ゴム・樹脂の耐DME・LPG性を比較・評価し、DMEに抽出されやすい配合剤についても確認するなどの数多くの有益な知見が得られたので、ここに紹介する。

1. はじめに

ジメチルエーテル（DME）は、天然ガス等から合成ガスを経て製造される液化ガスであり、LPGに類似した物性を有し、常温常圧ではガス体であるが、加圧あるいは低温、いずれかによって容易に液化する。そして、硫黄分等を含まないため、クリーンな環境性に優れた次世代の燃料として注目されている。

現在、DMEはエアゾール用噴射剤等として使用されているが、DME開発の各種プロジェクトが本格的に始動し、2006年頃には日本への輸入も予定されており、燃料用としての供給が可能になりつつある。

これを受けて、燃料用DMEの実用化に向けて各所で検討が行われているが、物理的性状が類似していることから、LPGのインフラを活用することが経済的と考えられている。しかし、DMEの化学的組成はLPGと異なり、有機材料に対する影響が不明確なことから、ゴムや樹脂等が使われることが多いシール材についての研究が必要となってきた。

2. DME及び本研究の概要

2.1 DMEとは

DMEは CH_3OCH_3 の化学式で示されるように、メタン基2個が酸素原子を介して結合している最も単純なエーテル化合物である。天然ガス等を原料として、水素と一酸化炭素からなる合成ガスを製造し、これから直接あるいはメタノールを経て合成される。

DMEの原料となる天然ガスは、LNGの生産に適さないアジア・オセアニア地域に存在する中小のガス田から発生するものも使用できると言われている。また、水素と一酸化炭素の合成ガスは、バイオマス、産業廃棄物、石炭、石油残渣等からも製造できるため、原料の選択肢が広いという利点がある。

さらに、我が国のLPGは、輸入の約8割を中東に依存している上に、価格決定方式がサウジアラビアのアラムコ社の通告価格制度に移行して以来、価格が独歩高となっており、この点からもDMEの導入が望まれている。

DMEの特性を他の燃料と比較して表1に示す。
DMEは、容積あたりの発熱量がLPGの8割強

表1 DMEの特性

項目	DME	プロパン	メタン	メタノール	軽油
化学式	CH ₃ OCH ₃	C ₃ H ₈	CH ₄	CH ₃ OH	—
沸点 (°C)	-25	-42	-162	65	180-370
液密度 (g/cm ³ , 20°C)	0.67	0.49	—	0.79	0.84
ガス比重 (対空気比)	1.59	1.52	0.55	—	—
飽和蒸気圧 (atm, 25°C)	6.1	9.3	246	—	—
セタン価	55-60	5	0	5	40-55
低位発熱量 (kcal/kg)	6,900	11,100	12,000	4,800	10,000
◇ [ガス] (kcal/Nm ³)	14,200	21,800	8,600	---	---
◇ [液] (kcal/m ³)	4.60	5.45	---	3.77	8.53

ではあるが、6気圧程度の加圧によって液化するため、輸送時は液体、消費時はガス体として利用でき、LPGと同様に取扱性の良い我が国に適した分散型燃料となることが期待されている。

そして、セタン価が高いためディーゼルエンジン用燃料として利用でき、酸素含有率が高く、かつ炭素-炭素 (C-C) 結合を含まないため煤塵の発生が極めて少ない上に、硫黄分を含まないため排ガス中のSO_xが皆無であり、理想的なディーゼル燃料と考えられている。

さらに、燃料電池や発電用の燃料としての利用も各所で検討されている。

2.2 本研究の意義

このようなDMEをLPG代替燃料として利用する場合は、貯蔵・流通等の設備に使われているシール材が問題なく使用できることを確認することが必要である。ところが、DMEはエーテル化合物であるために、炭化水素であるLPGと比べて有機化合物に対する親和性が高く、一部のゴムあるいは樹脂材料は使用できなくなる可能性がある。

そこで、現状のLPG設備に使用されているシール材に関する実態調査を行い、その後シール材に使用されている各種材料に対するDMEの影響を評価した。

本研究は、「DME燃料普及のためのLPGインフラ活用に係わる設備部材(シール材、ゴム材等)の研究」という研究課題で、石油公団の平成13年度「天然ガス有効利用技術」に関する委託研究に採択された。研究の概要と共同研究機関名及び役割分担を表2に示す。

なお、本報告ではこの研究の中で弊社が担当した浸漬試験を中心に紹介する。

表2 研究の概要と共同研究機関名及び役割分担

項目	担当
1. LPG設備で使用されるシール材の実態調査	勸業エルピーガス振興センター
2. 現状の各種材料の評価 (1) 浸漬試験 (2) 抽出物の分析 (3) ガス透過試験	ニチアス株式会社 高圧ガス保安協会 高圧ガス保安協会
3. 要素研究(新規材料開発) (1) 浸漬試験 (2) ガス透過試験	ニチアス株式会社 高圧ガス保安協会

3. 浸漬試験

3.1 試料

浸漬試験に用いた試料を表3に示す。

ゴムや樹脂の種類による違いを比較するために、標準ゴム・標準樹脂として、代表的な10種類のゴムと5種類の樹脂を選定した。なお、標準

表3 試料

試料	試料数	内容
標準ゴム	10種類	NR, SBR, EPDM, CR, IIR, NBR, HNBR, NBR/PVC, VMQ, FKM
標準樹脂	5種類	PTFE, PFA, HDPE, PVC, PA11
提供ゴム	40種類	NBR, HNBR, FKM, FFKM, IIR, CR, ACM, VMQ, FVMQ
シール材	10種類	ジョイントシート, 編組パッキン, 渦巻きガスケットのフィラー(石綿, 膨張黒鉛)
要素研究	10種類	NBR, HNBR, FFKM

ゴムは、配合剤としてそのゴム材に用いられる代表的なカーボンブラック、架橋系を加え、可塑性なしで配合・混練・成型を実施した。

しかし、実際に使用されるゴムは可塑性等の各種の配合剤が多量に使われる場合が多いため、現在LPGやDME用のシール材として使われているもの、あるいは使われることが予想されるものを各社から40種類提供いただき試験を行った。

また、シール材としては、現状のLPG設備に使用されているシール材料の中から、ジョイントシート・編組パッキン・渦巻きガスケットのフィルターを選定した。

さらに、DMEとLPGに使用できるゴム材料開発の方向性を示す要素研究として、ゴム及び配合材料について比較するために、10種類の配合を検討した。

3.2 試験方法

3.2.1 試験装置及び設備

DMEは可燃性の高圧ガスに該当し、加圧によって液化するが、常温常圧では気体のため、浸漬試験は第二種高圧ガス製造所として静岡県庁に届け出て受理された設備の中で行った。

具体的には、浸漬治具に取り付けた試料を圧力容器の中に入れ、DMEとLPGのボンベに接続した液注入設備を用いて、試験流体を所定量(135cm³)加圧注入する。

そして、この圧力容器を恒温水槽に入れて、所定時間経過後、中の試験流体をガス排出装置のドラフト中で放出する。

その後、試料を速やかに取り出し、一定時間以内に所定の試験項目の測定を実施する。

試験装置の外観を写真1～3に、試験条件を表4に示す。



写真1 圧力容器



写真2 液注入・ガス排出装置



写真3 恒温水槽

表4 試験条件

項目	内容
試験流体	DME①(三菱ガス化学(株)製間接法DME)
	DME②(日本鋼管(株)製直接法DME)
	LPG(大洋液化ガス(株)製脱臭精製プロパンい号)
試験温度	23±2℃
浸漬期間	2, 8週間(予備検討: 1~16週間)
測定項目	引張強さ・伸び、厚さ・質量、硬さ
試験片	JIS 6号ダンベル
経過時間	各項目ごとに一定時間(20分以内)
試験設備	第二種高圧ガス製造所として届け出、受理

3.2.2 予備検討

(1) 経過時間

浸漬試験は液中で行うが、先に述べたようにDMEは常温常圧では気体のため、試料を液中から取り出し後、物性を測定するまでの経過時間によって値が大きく異なることが予想される。標準ゴム（NBR）の経過時間と厚さ変化率の関係を図1に示す。このように、物性値は経過時間に大きく影響され、データの安定性の点からは経過時間が長い方が良いが、試験流体の影響を比較する上では、経過時間が短い方が影響が明敏に見られるため、各測定項目ごとに一定時間（20分以内）に試験を行うことにした。

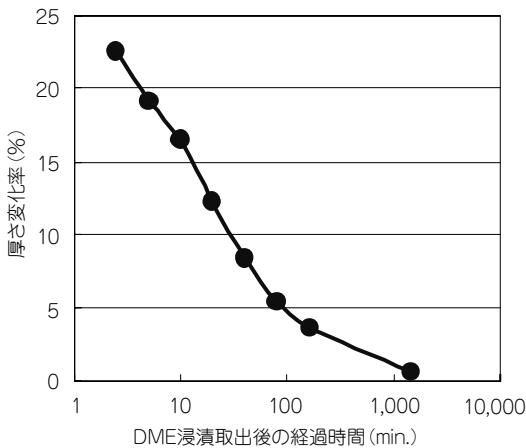


図1 経過時間と厚さ変化率の関係

(2) 浸漬期間

次に、浸漬期間の試料に与える影響を比較するために、標準ゴム及び標準樹脂について、1～16週間の浸漬試験を実施した。標準ゴムのNBR（ニトリルゴム）とFKM（ふっ素ゴム）の浸漬期間と厚さ変化率の関係を図2に示す。

図から判るように、NBRとFKMの膨潤は試験流体によって大きく異なるが、浸漬期間に対する依存性はほとんど見られないことが判ったため、試験期間は2, 8週間とした。なお、この傾向は他のゴム・樹脂や他の測定項目についてもほぼ同様であることを確認した。

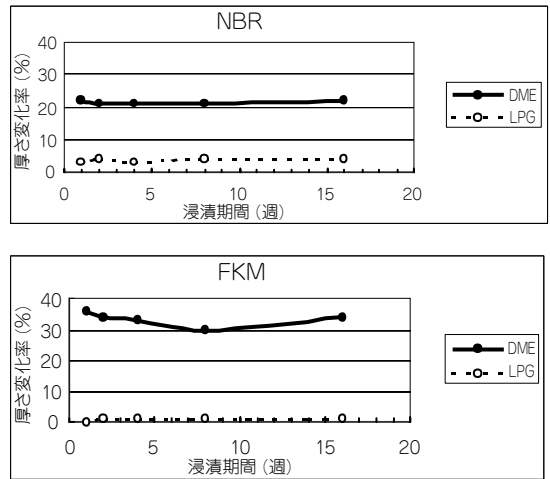


図2 浸漬期間と厚さ変化率の関係

(3) 不純物の影響

最後に、いわゆるガソホールでは、ガソリンにアルコールを約20%混ぜた場合に膨潤が最も大きくなることが知られている。また、DMEをLPGのインフラを用いて流通させる場合は、当然DMEにLPGが混ざることが考えられるので、不純物の影響について検討を行った。標準ゴム（NBR）のDMEとLPGのブレンド比率と厚さ変化率の関係を図3に示す。

図から判るように、ゴムの膨潤とDME比率との間には加成則がなりたつので、浸漬試験はDMEとLPG単体について実施すれば問題ないことが確認された。

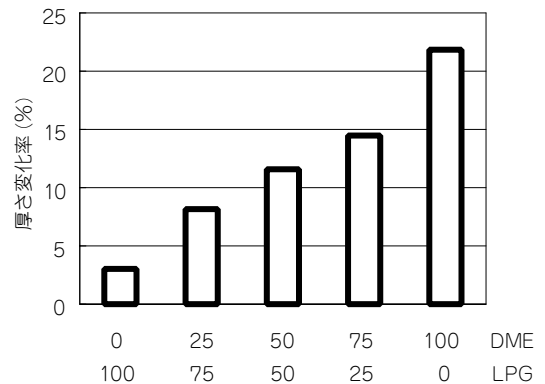


図3 不純物の影響

3.3 試験結果

3.3.1 判定基準

浸漬試験は、引張強さ・伸び、厚さ・質量、硬さの5項目について行っているため、これを総合的に判定する方法として、JIS K6403の「自動車用加硫ゴム材料」を参考にした。判定基準を表5に示す。

表5 判定基準

規格値	基準	判定
・引張強さ変化率：25%以下 ・伸び変化率：25%以下 ・硬さ変化：±10% ・体積変化率：-5~10% (厚さ変化率：-2~3%) [2BG燃料油Aの規格]	全項目合格	◎ 適用可能
・引張強さ変化率：60%以下 ・伸び変化率：60%以下 ・硬さ変化：-30~0% ・体積変化率：0~50% (厚さ変化率：0~15%) [4CH燃料油Cの規格]	全項目合格	○ 可能性有り
	1項目不合格	△ 改善の余地
	2項目以上不合格	× 限定使用

3.3.2 結果のまとめ

(1) 標準ゴム

標準ゴムの試験結果を表6に示す。表からも判るように、LPGインフラでゴムリングの材料として良く用いられているNBRやHNBRの耐DME性は好ましくなく、通常一般的なゴムの中では最も耐薬品性が良いと信じられているFKMも著し

表6 試験結果 (標準ゴム)

ゴムの種類	DME①		DME②		LPG	
	2週間	8週間	2週間	8週間	2週間	8週間
NR	×	×	×	△	○	○
SBR	×	×	×	×	○	○
EPDM	△	×	△	△	△	×
CR	○	△	○	○	○	◎
IIR	○	○	○	○	○	○
NBR	△	×	△	△	◎	○
HNBR	×	×	△	×	◎	○
NBR/PVC	×	×	×	×	◎	◎
VMQ	△	△	△	△	△	△
FKM	×	×	×	×	◎	○

く劣化することが判明した。

この中ではCR(クロロプレンゴム)とIIR(ブチルゴム)が比較的变化が少ない。

(2) 標準樹脂

標準樹脂の試験結果を表7に示す。表からも判るように、PVC(軟質塩ビ)はDMEに溶解してしまったが、その他の樹脂は変化が少なくほぼ問題なく使用できるものとする。

表7 試験結果 (標準樹脂)

樹脂の種類	DME①		DME②		LPG	
	2週間	8週間	2週間	8週間	2週間	8週間
PTFE	○	◎	◎	◎	○	◎
PFA	△	○	○	○	○	◎
HDPE	◎	◎	◎	◎	◎	◎
PVC	溶解	溶解	溶解	溶解	○	△
PA11	◎	◎	○	◎	○	◎

(3) 提供ゴム

代表的な提供ゴムの試験結果を表8に示す。表からも判るように、同じNBRやHNBRであってもタイプ及びメーカーによって耐DME性が大きく異なることが判った。また、IIRは耐DME性は良いが、耐LPG性には問題が残り、高価である点を除けばFFKM(パーフロロゴム)が最も望ましい。

表8 試験結果 (提供ゴム)

ゴムの種類	メーカー	DME①		DME②		LPG		
		2週間	8週間	2週間	8週間	2週間	8週間	
NBR	JIS 1種A	C社	×	×	×	×	○	○
		E社	△	×	△	×	○	○
		J社	×	×	×	×	○	○
	JIS 1種B	C社	△	○	△	△	◎	◎
		E社	△	△	△	△	○	○
		J社	×	×	×	×	○	○
	その他	A社	○	○	○	○	◎	○
		B社	○	○	○	○	◎	◎
	HNBR	G社	△	○	△	△	◎	◎
J社		×	×	×	×	○	○	
IIR	I社	○	○	○	○	×	△	
FFKM	K社	○	○	○	○	○	○	

(4) シール材

シール材のうちジョイントシートは弊社及び他社の石綿品及びNA（ノンアスベスト）品の5種類について試験を行ったが、いずれの試料の耐DME性、耐LPG性とも判定は○となり使用可能と思われる。また、パッキン及び渦巻きガスケットのフィラーについても、外観等の異常は見られず問題なく使用できるものと思われる。

(5) 要素研究

要素研究としては、現在LPGインフラに使用されているNBRやHNBRについて、ゴム及び配合剤の種類と量について検討を行った。その結果、アクリロニトリル量の多いゴムの耐DME性が良いことが判明した。

3.3.3 考察

ここで、ゴムとDMEやLPGとの親和性について多少考察を加えてみる。一般にゴムと流体の相溶性を関連させる指標としては溶解度パラメータ（SP値）が良く知られている。SP値は分子の凝集エネルギー密度の平方根であり、分子同士の凝集する力の大小を表している。つまり、ゴムと溶剤とのSP値が近ければ近いほど親和性が高く、膨潤しやすい傾向にある。ここで、DMEのSP値は14.9、LPGのSP値は13.1であるので、今回試験を行った標準ゴムと溶剤のSP値の差と2週間浸漬後の厚さ変化率の関係を図4にプロットした。

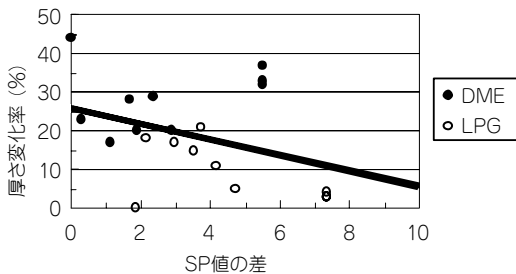


図4 標準ゴムと溶剤のSP値の差と厚さ変化率の関係

図から判るように、SP値の差と厚さ変化率との間にはある程度の負の相関があることは判るが、相関係数 ($\gamma^2 = 0.15$) は小さい。このように、ゴムの耐薬品性は、SP値以外の結晶化度、架橋

密度も影響することに加えて、実際のゴム材料には可塑剤等が多量に配合されることから、今回実施したような浸漬試験で確認していくことが最も実用的と考える。

3.4 抽出物の分析

浸漬試験後に耐圧容器内に抽出された物質の定性分析結果を表9に、定量分析結果を図5に示す。表及び図から判るように、ゴムに配合される加硫系薬品や可塑剤の多くが抽出され、DMEによる抽出量もLPGに比べると多くなることが確認された。

表9 定性分析結果

分類	配合剤	抽出物
DME に溶解	加硫促進剤	カルバミン酸系、ベンゾチアゾール系
	老化防止剤	ジフェニルアミン系、トリメチルキノリン系
	加工助剤	パラフィンワックス
DME に不溶	可塑剤	フタル酸エステル、アジピン酸エステル
	加工助剤	ステアリン酸亜鉛、パラフィンワックス
	可塑剤	フタル酸エステル、アジピン酸エステル

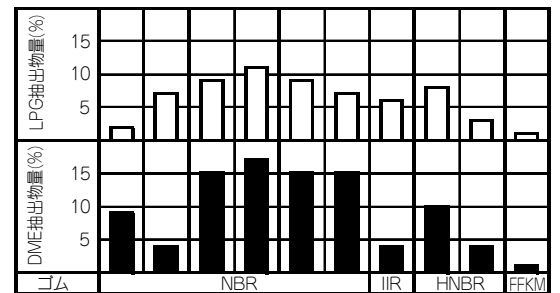


図5 定量分析結果

4. ガス透過試験

4.1 試験方法

ガス透過試験では、単位厚さあたりのガス透過量を示すガス透過係数 ($\text{kmol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$) を求めるために、標準ゴムについて差圧法及び等圧法にて試験を行った。その結果、両者の値がほぼ一致したため、その他の試験は測定時間が短い差圧法によって行った。試験条件を表10に示す。

表10 ガス透過試験条件（差圧法）

項目	内容
試験流体	DME①（三菱ガス化学(株)製間接法DME） LPG（大洋液化ガス(株)製脱臭精製プロパンい号）
試験温度	45±2℃
試験装置	(株)東洋精機 MC-1
測定時間	24時間真空ポンプを運転後、10分間測定×3回
試験n数	同一試料につき2回測定し、平均値を算出

4.2 試験結果

DMEとLPGについての標準ゴム及び標準樹脂のガス透過係数を図6に示す。

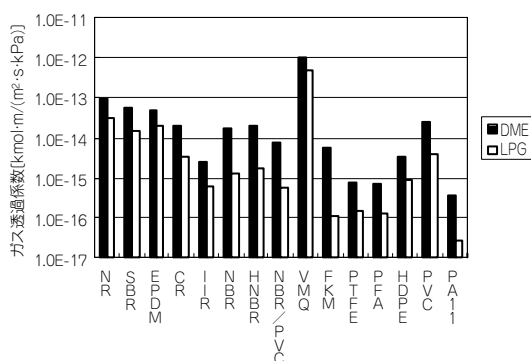


図6 ガス透過試験結果

図より判るように、すべてのゴム及び樹脂のDMEのガス透過係数はLPGよりも大きくなり、NBR, HNBR等のゴムは約10倍、PTFE, PFA等の樹脂は約5倍ガスが漏れやすくなることが確認された。

この原因としては、DMEはLPGの主成分であるプロパンやブタンに比べて、ガスの分子容が小さいことに加えて、前章で示したようにDMEはゴムや樹脂との親和性が高いことなどが影響しているものと推測される。

5. まとめ

今回、「シール材の耐DME・LPG性に関する研究」を実施した結果、以下のような成果が得られた。

- (1) 耐DME性の評価方法の確立
- (2) ゴム・樹脂単体の耐DME・LPG性の比較
- (3) 市販ゴムの耐DME・LPG性の評価
- (4) DMEに抽出されやすい配合剤の確認

また、各種材料の使用可能性を判断するための一案を表11にまとめる。

表11 使用可能性の判断

材 料	浸漬試験		ガス透過試験		総合評価 (DME, LPG)	備 考	
	DME	LPG	LPG	DME			
標準 ゴ ム	NR	△～×	○～×	△～×	△	△～×	耐DME性に問題あり
	SBR	×	○	△～×	○	×	〃
	EPDM	△～×	△～×	△～×	○	△～×	〃
	CR	○～△	◎～○	△～×	○	○～×	配合により共用の可能性あり
	IIR	○	○～×	○	◎	○～×	DME, LPGにポリマーが抽出される
	NBR	○～×	◎～△	○～×	◎～○	○～×	配合により共用の可能性あり
	HNBR	○～×	◎～○	○～×	◎～○	○～×	〃
	NBR/PVC	×	◎～○	○	◎	×	PVCがDMEに溶解
標準 樹 脂	VMQ	△	△～×	△～×	△～×	△～×	ガス透過係数が大きい
	FKM	×	◎～×	○	◎	×	DME浸漬で膨潤大
	PTFE	◎～○	◎～○	◎	◎	◎～○	共用可能
	PFA	○～△	◎～△	◎	◎	○～△	共用できる可能性あり
	HDPE	◎	◎	○	◎	○	〃
	PVC	×	○～△	△～×	○	×	DMEに溶解
PA11	◎～○	◎～○	◎	◎	◎～○	共用可能	
各種シール材	○	○	—	—	○	DMEプラントで実績あり	

評価基準、◎：共用可能、○：共用できる可能性あり、△：改善の余地あり、×：限定した使用しかできない。

6. おわりに

今回、クリーンな次世代の燃料として注目されているDMEを利用する場合に、キーとなる可能性があるシール材についての研究を平成13年度の石油公団殿の提案公募事業として実施した。その結果、数多くの有益な知見が得られ、今後各社がDME利用技術の開発を行っていく上で、今回の研究結果を有効に活用していただけるものと確信している。なお、この研究にあたって多大なる教示をいただいた鈴木信市、渡邊朋子氏をはじめとする石油公団の諸氏、及び茨城大学の梶谷教授を委員長とする10名の技術開発委員の方にこの場を借りてお礼を申し上げる。

また、この研究終了後、弊社ではさらに検討を進め、耐DME性に優れたゴム配合を開発している。今後、DME用シール材に関するご意見、お問い合わせ等がございましたら、シール材事業部(TEL: 03-3433-7200)まで、連絡いただければ幸いです。

参考文献

- 1) 石油公団, 「DME燃料普及のためのLPGインフラ活用に係わる設備部材(シール材, ゴム材等)の研究」研究報告書, 平成14年9月
- 2) 資源エネルギー庁, 資源・燃料部, 石油流通課, 「DME検討会」報告書, 平成13年8月8日

筆者紹介



渡邊 祐司

企画開発部



橋本 欣郎

浜松研究所 所長



原澤 延幸

浜松研究所 RD部門(有機)