

ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN Vol. 8 No. 1 2018

JSAE エンジンレビュー

特集：知っておきたい自動車用ガソリン

コラム：求めよ，さらば与えられん



公益社団法人 **自動車技術会**

- コラム: ● 求めよ, さらば与えられん 1
Ask, and it will be given to you
下田 正敏(元・日野自動車株式会社 技術研究所)
Masatoshi SHIMODA (former Hino Motors, Ltd. Technical Research Center)
- 『知っておきたい自動車用ガソリン』 3
Basic Things to Know About Automotive Gasoline
金子 タカシ (JXTG エネルギー株式会社)
Takashi KANEKO (JXTG Nippon Oil & Energy Corporation)

■ JSAE エンジンレビュー編集委員会

委員長: 飯田 訓正 (慶應義塾大学)
副委員長: 村中 重夫 (元・日産自動車)
幹事: 飯島 晃良 (日本大学)
委員: 遠藤 浩之 (三菱重工業エンジン&ターボチャージャ)
大西 浩二 (日立オートモティブシステムズ)
金子 タカシ (JXTG エネルギー)
菊池 勉 (日産自動車)
小池 誠 (豊田中央研究所)
小酒 英範 (東京工業大学)
清水 健一 (元・産業技術総合研究所)
下田 正敏 (元・日野自動車)
西川 雅浩 (堀場製作所)
野口 勝三 (本田技術研究所)
平井 洋 (日本自動車研究所)
山口 恭平 (自動車技術総合機構)
山崎 敏司 (編集)

発行所: 公益社団法人 自動車技術会
発行日: 2018年3月16日
発行人: 石山 拓二 (京都大学)
〒102-0076 東京都千代田区五番町 10-2
電話: 03-3262-8211

ENGINE REVIEW
SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN
Vol. 8 No. 1 2018

●コラム

求めよ、さらば与えられん

Ask, and it will be given to you

下田 正敏

Masatoshi SHIMODA

JSAE エンジンレビュー編集委員

元・日野自動車株式会社 技術研究所

former

Hino Motors, Ltd. Technical Research Center

これは、新約聖書「マタイ伝」の有名な言葉であり、一般的に神に祈り求めなさい、そうすれば神は正しい信仰を与えてくれるだろうと解釈されている。これを技術者として自分が悩み求めている問題解決に、神が何らかのヒント、示唆を与えてくれると独善的に拡大解釈している。このような思いに至ったいくつかの事例を振り返ってみたい。

商業車用ディーゼルエンジンの排出ガスの低減の中で、TI化、噴射系のコモンレール化、燃料の低硫黄化、EGR化、コモンレール高圧化、後処理のシステム化はいずれも必要不可欠のアイテムであり、相互の影響度がきわめて強く、一つが欠けても、出てくる順番が違っても全体が成立しない。このようなプロセスを、きちんと順序どおりに歩めたことは、神の助けか、僥倖としか言いようがない。

1. 噴射系の選定

1988-1990年に米国1991年規制、国内短期、長期規制を抱えていたが、噴射系が機械式のPLN(列形噴射系)方式しかなく、電子制御の高圧噴射系を求めている。その頃、国内ではゼクセル(ディーゼル機器)がPLNのスリーブコントロール、日本電装がユニットインジェクタ、コモンレールを手掛けていたがまだ研究段階、欧州ではポッシュがユニットインジェクタ、ユニットポンプが主力製品であり、コモンレールの技術のある会社を買っては、技術の吸収に努めていた。その他ルーカスCAV、カミンズ(PTとその発展型のHPI)など世界中の噴射系を調査したが、有力な候補はユニットインジェクタか、コモンレールであると推察された。ユニットインジェクタは、エンジン高速側では高圧化ができたが、国内の中心的なエンジンの使われ方のエンジン低、中速域では高圧化の効果大幅に目減りし、エンジンの設計の観点からは、駆動するカム的大型化(瞬時駆動トルクの増大)が問題であった。一方コモンレールは、噴射率に起因するNOxの増大とコモンレールからの燃料の漏れによる車両火災の可能性が問題であった。当時、どちらを選定するかを悩んでおり、1989年に調査のために欧州、米国に出張し、ポッシュ、ルーカスを訪問したが、主力製品であるユニットインジェクタの優位性を強調され、コモンレールの評価はきわめて低かった。その後AVLに行き、商業車用エンジンのチーフであるカテリアリ氏と議論したが、商業車コモンレールのデータはAVLでもあまりもっていなかった。しかし乗用車用コモンレールへの見解を持っており商業車の場合と意見がほぼ一致した。その際、カテリアリ氏はウイーンモーターシンポジウムへの出席を強力に薦め、その場で事務局に電話をして予約を入れてくれた。その理由が後で分かったが、その年のシンポジウムにタイムラーをはじめ単筒エンジンでのコモンレールの燃焼研究の論文が出始めた年であった。その後、米国に渡りGM系のユニットインジェクタを開発しているデトロイトテクノロジーという会社を訪問した。社長が対応してくれ試作を依頼しようとする、この会社はもうすぐポッシュに買われるので試作を受けるにはポッシュの承認が必要だという。そのため試作はあきらめたが、ポッシュの噴射ポンプ事業部の話になり、内部にコモンレールの設計、実験、品質管理の部署までできていて、量産が完全に視野に入っていることが分かった。帰国して調べると日本電装においても、列形、分配型、ユニットインジェクタ、コモンレールの人員配分が大幅に動いていた。

これらの出来事が、日本の中には、如何に情報に疎くなり本当の情報が入ってこないかということ、技術の世界が如何にダイナミックに動くかということを教えてくれた。これ以降、噴射系に関する研究はコモンレールに集中することができた。この技術は一過性の物ではなく、1995年に商業車として世界初の量産化にこぎつけ、TIエンジンへの全面展開、その後度々の高圧化と多段噴射化、およびEGRと組み合わせることにより両者の欠点を補い合うことでディーゼルエンジンの中核の技術として発展してくれた。

2. NOx 後処理技術

大型車の排出ガス規制は 1973 年(昭和 48 年)に始まったが、ガソリン車の三元触媒に対応するものがなく、細かな燃焼改善の積み重ねに頼っていたため、一気に大幅な NOx 低減ができなかった。そのためガソリン車の三元触媒に代わるものとして、1988 年頃に悩んだ末に選択したのが、当時すでに火力発電所などで用いられていた SCR 触媒(高圧の NH₃ ガスを用いた)を車両に用いることであった。発電所用のバナジウムの SCR 触媒を扱っていた堺化学、日本触媒殿に技術協力を依頼すると、非常に積極的にかつ親切に協力頂き、エンジンの脇に高圧 NH₃ ポンプを持ち込み実験が始まった。列形の噴射ポンプに電子ガバナ、電子タイマが付いたエンジンの CPU と NH₃ ガスのマスフローメータの制御信号をつなぎ、初歩的なエンジン回転と負荷のマッピング制御で NH₃ 流量を制御して米国のトランジェントテストを運転し、初回のテストで NOx 低減率 50% 超を得た。また、ほぼ同時期に岩本正和教授(当時宮崎大、その後北大、東工大、中央大、早大)より Cu-ZSM5 のリーク NOx 触媒の論文が出始め、御指導を受けることができた。これらのことが、技術屋同士ならば分野が異なっても話が通じて協力できるという認識を持たせてくれ、ディーゼルだけをやっている会社にディーゼル排気の後処理技術のチームを起こそうという決心をさせてくれた。後処理のチームをエンジン研究室内に起こせたのは 1991 年であった。このディーゼル排気後処理技術の活動が間接的に、燃料の硫黄の低減にもつながり、さらに DPF とリーク NOx 触媒を一体化した新 DPR、燃料より NH₃ を合成し SCR 機能を持たせた DPR-II と色々な形でディーゼルエンジンの中核の技術として発展してくれた。

3. まとめ

以上、二つの例を述べてきたが、自分が悩んでいるときに、最適なタイミングで、最適なアドバイスや助力を頂けたことが表題に述べたような認識を持つにいたった経緯である。

勿論、自分の勝手な発想を認めていただいた、寛容な上司、支えてくれた仲間と会社の考え方がバックに在ったことは論を俟たない。その中で自分が最も意を砕いたことは、

- ・自分の目で世界を見ること、自分の言葉で世界中の技術者と議論すること、それらから自分の信念を導き出すこと。
- ・自分の会社の規模では、研究のボールを幾つも蹴ることができない。如何に集中して絞り込むかである。
- ・度重なる規制強化の中で、そのたびごとに違う技術を追い駆かせられては、技術は蓄積しないし、技術者はたまらない。集中して選んだ将来性のある中核技術を如何に発展させるかである。

『知っておきたい自動車用ガソリン』

Basic Things to Know About Automotive Gasoline

金子 タカシ

Takashi KANEKO

JXTG エネルギー株式会社

JXTG Nippon Oil & Energy Corporation

はじめに:『自動車用燃料の基本要件とガソリンの特長』

自動車用燃料,あるいはより広くエネルギーの基本要件は,図1に示す通り,安全性を前提として,供給安定性,経済効率性,環境適合性のいわゆる「S+3E」とされる。これらの要件をバランスよく満たしていることが重要であって,環境負荷が小さくても,資源量が限られていたり,高価であったりすれば,広く使用されるエネルギー源とはならない。また,安価で資源量が豊富であっても,環境負荷が非常に大きくてはやはり問題である。従来は環境適合性に特化した議論もみられたが,2014年4月に閣議決定された「エネルギー基本計画(第4次計画)」においては,「エネルギー政策の要諦は,安全性(Safety)を前提とした上で,エネルギーの安定供給(Energy Security)を第一とし,経済効率性の向上(Economic Efficiency)による低コストでのエネルギー供給を実現し,同時に,環境への適合(Environment)を図るため,最大限の取組を行うことである」とあり,3Eの中で供給安定性を第一とすることが明記された。

自動車用のエネルギー源については,これまでガソリン,軽油の液体燃料が大宗を占めてきた。最近では,電気自動車や,水素をエネルギー源とする燃料電池自動車等も導入されているが,将来にわたっても自動車用のエネルギー源にはガソリン,軽油が広く使用されていくものと考えられる。これは,図2に示す通り,ガソリン,軽油が,体積当たりのエネルギー密度,重要当たりのエネルギー密度が共に高く,運搬性,貯蔵性に優れるエネルギー源だからである。自動車は自らを動かす燃料(エネルギー源)を搭載する必要があり,エネルギー密度が高いことは自動車用エネルギー源としては,本質的な優位性となる。本稿ではこの自動車用エネルギーとして今後も重要な位置を保つと思われる液体燃料のガソリンについて基礎と特徴をまとめた。

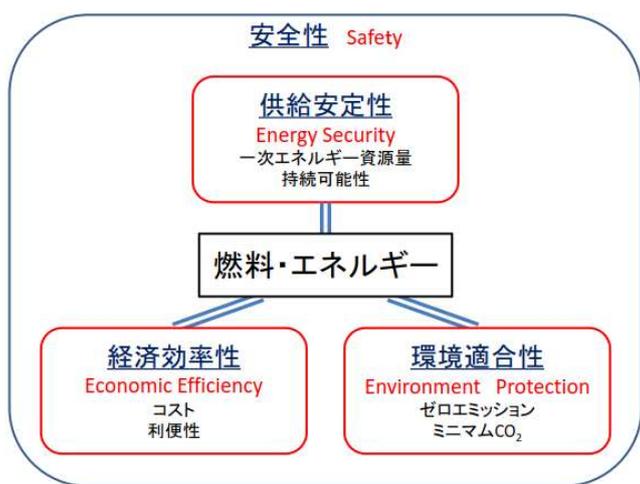


Figure 1 燃料・エネルギーの基本要件 S+3E

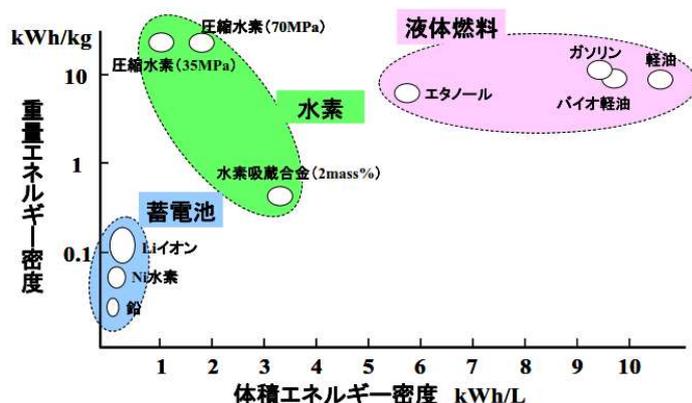


Figure 2 エネルギー密度の比較

1:『ガソリン品質とエンジン性能』

1.1 はじめに

エンジンは燃料であるガソリンを燃焼させて仕事をするので、エンジン性能(出力, 燃費, 排気等)はガソリンの品質と密接な関係がある(表 1)。本報では、主に運転性に大きな影響を及ぼすオクタン価, 揮発性, 主に燃費に影響を及ぼす発熱量, 主に排出ガス特性に影響を及ぼすガソリン中に含まれる鉛分, 硫黄分, ベンゼン分について述べる。

Table 1 ガソリン品質とエンジン性能の主な関係

エンジン性能 ガソリン品質	燃費	出力	運転性	排気	蒸発ガス
オクタン価	✓	✓			
蒸気圧			✓		✓
蒸留性状			✓	✓	✓
発熱量	✓	✓			
鉛分, 硫黄分, ベンゼン分				✓	

1.2 オクタン価の定義と分子構造の影響

1.2.1 オクタン価とは

ガソリン品質における最も重要な項目の一つがオクタン価である。国内の給油所では、一般にレギュラーガソリン, ハイオクガソリン(プレミアムガソリン)の2グレードのガソリンが販売されているが、「ハイオク」とはオクタン価が高いことを意味する。

オクタン価とは、ノッキングと呼ばれる異常燃焼の起こしにくさ(アンチノック性)を示す指標である。ガソリンエンジンの燃焼は、ガソリンと空気の混合気に点火し、火炎が伝播していくことで進行する。この際、正常火炎が伝播する前に、高温高圧状態になった末端の未燃焼混合気が自己着火してしまうと、ノッキングと呼ばれる異常燃焼が起きる。ノッキングが起きると、急激な圧力上昇より特有の異常音を発生し、重度のノッキングはエンジンに損傷を与える恐れがある。現在のガソリン車は点火時期を遅らせる等の制御によって、ノッキングを回避するシステムが搭載されているが、ノッキングを回避することにより、エンジントルクの低下や加速性の悪化等の性能低下を招く。オクタン価の高いガソリンを用いれば、車両側でのノッキング回避の必要がなくなり、これによる性能低下を防いで、車両本来の性能を引き出すことが可能となる。

オクタン価の値は、イソオクタン(2,2,4-トリメチルペンタン)の100, ノルマルヘプタンの0を基準として、試料ガソリンと同等のアンチノック性を示すイソオクタンとノルマルヘプタンの混合液(正標準燃料)中のイソオクタンの容量%で示される。例えば、イソオクタン90容量%, ノルマルヘプタン10容量%の混合物と同等のアンチノック性を示す試料ガソリンのオクタン価は90となる。なお、オクタン価100を超える場合は、イソオクタンに四エチル鉛を添加した燃料や、トルエンとイソオクタンの混合燃料が、標準燃料として用いられる。

オクタン価にはリサーチ法オクタン価(ROK)とモータ法オクタン価(MON)があり、どちらもCFRエンジンと呼ばれる標準化された単気筒、可変圧縮比の試験エンジンで計測される。ROKとMONとでは、表2に示す通り、運転条件が異なり、モータ法の方が混合気温度、エンジン回転速度が高く、より高温場での自己着火特性を示していると考えられる。

Table 2 オクタン価測定条件

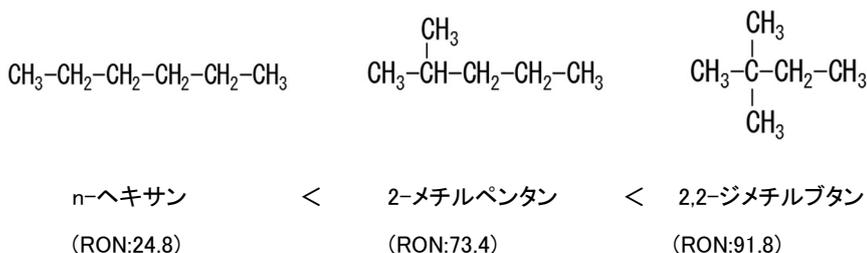
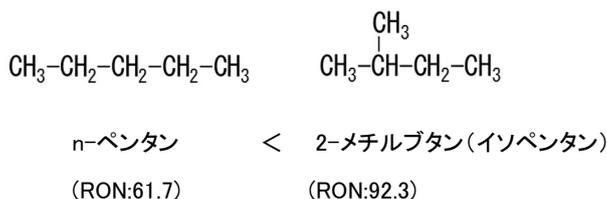
運転条件		リサーチ法	モータ法
エンジン回転速度	rpm	600	900
吸入空気温度	°C	*1	38
混合気温度	°C	—	149
冷却液温度	°C	100	100
点火時期	BTDC	13	*2

*1: 大気圧により決まる. 760mmHgの場合は51.7°C
*2: 圧縮比により変動. 例えば圧縮比5.00では26°

市場のガソリンは、オクタン価レベルによってグレードが分類され、オクタン価の高い方をハイオクガソリン(プレミアムガソリン)、低い方をレギュラーガソリンという。米国のようにミッドグレードを含めて3グレードの場合もある。日本においては、JIS規格(JIS K 2202)上は1号がRON96以上、2号がRON89以上と規定されているが、市場の実勢値はハイオクガソリンがRON100程度、レギュラーガソリンがRON90程度となっている。日本は規格上、ガソリンのオクタン価の規定をRONのみで行っているが、欧州規格(EN 228)ではRONとMONで規定されており、米国規格(ASTM D 4814)はアンチノックインデックスと呼ばれる $(RON+MON)/2$ の値で規定されている。

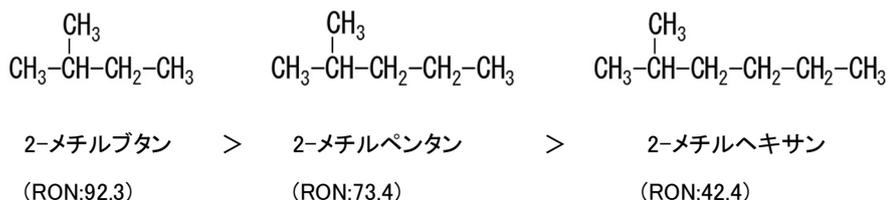
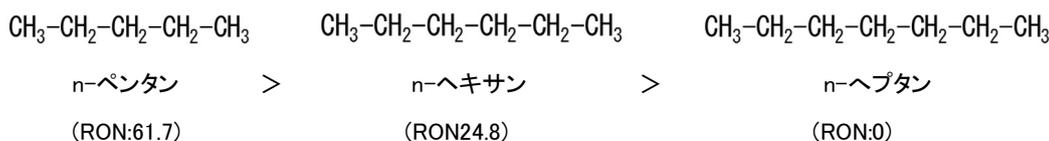
1.2.2 炭化水素の分子構造とオクタン価

ガソリンのオクタン価は、その成分である炭化水素等の分子構造の影響を強く受ける。パラフィン系炭化水素(アルカン)のオクタン価は、「(同じ炭素数であれば)直鎖構造の炭化水素のオクタン価は低く、側鎖が多い程、オクタン価が高い」という規則性がある。以下にこの規則性の例を示す。



オクタン価の標準物質についても、オクタン価100のイソオクタン(2,2,4-トリメチルペンタン)は側鎖が多く、オクタン価0のノルマルヘプタンは直鎖状である。

もう一つは、「(類似の構造であれば)炭素数が小さい方が、オクタン価が高い」という規則性である。以下にこの規則性の例を示す。

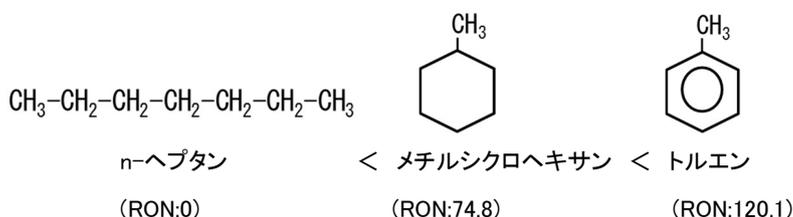
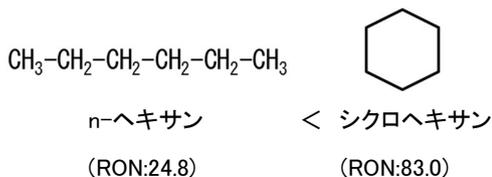
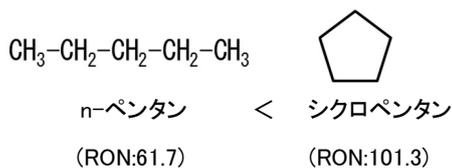


これらの規則性は、低温酸化反応における分子内水素の引き抜き易さ等の反応性の違いによって説明することができる。

また、パラフィン系炭化水素は、RONとMONの値の差(「センシティブティ」という)が小さいことも特徴である。

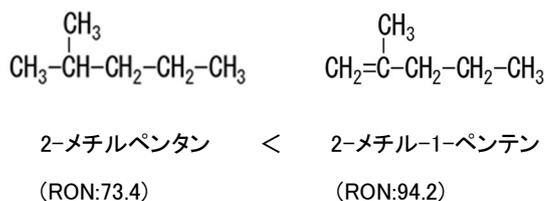
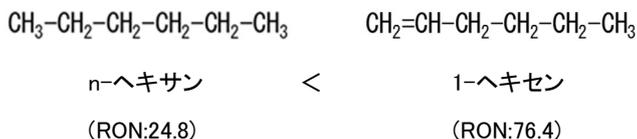
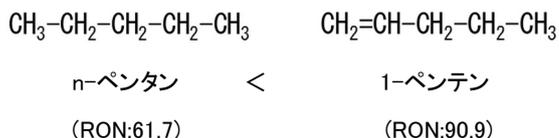
②ナフテン系炭化水素

ナフテン系炭化水素(シクロアルカン)のオクタン価は、同じ炭素数のノルマルパラフィンよりは高い。ただし、芳香族炭化水素よりは低い。



③オレフィン系炭化水素

オレフィン系炭化水素(アルケン)についても、パラフィン系炭化水素と同様に、「(同じ炭素数であれば)直鎖構造の炭化水素のオクタン価は低く、側鎖が多い程、オクタン価が高い」、「(類似の構造であれば)炭素数が小さい方が、オクタン価が高い」という規則は当てはまる。また、以下に一例を示す通り、同じ骨格のパラフィン系炭化水素と比較すると、オレフィン系炭化水素の方が、オクタン価が高い。



また、オレフィン系炭化水素は、RONと比較してMONが大幅に小さく、センシティブリティが大きいことも特徴である。



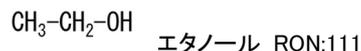
④芳香族炭化水素

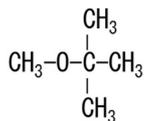
芳香族炭化水素は、以下に例を示す通り、RONで110~120程度の極めて高いオクタン価を持つ。高オクタン価のガソリンには欠かせない成分である。



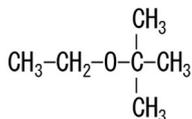
⑤含酸素化合物

アルコール類やエーテル類の含酸素化合物も、以下に例を示す通り、RONが110~120程度で、芳香族炭化水素と同等レベルの極めて高いオクタン価を持つ。





メチルターシャリーブチルエーテル(MTBE) RON:118



エチルターシャリーブチルエーテル(ETBE) RON:117

1.3 揮発性の指標とエンジン性能への影響

ガソリンの揮発性は、蒸気圧や蒸留性状(10%留出温度, 50%留出温度, 90%留出温度等)等が指標となる。

1.3.1 蒸気圧, 10%留出温度

ガソリンの蒸気圧は一般に 37.8°C の値が用いられる。蒸気圧と 10%留出温度は相関が高く、ガソリン中の極軽質成分(C₄炭化水素)の含有量を反映している。

冬季(低温時)の始動性には、ガソリンの揮発性が高い(蒸気圧が高い/10%留出温度が低い)ことが要求される。

一方、夏季(高温時)にガソリンの揮発性が高すぎると、ベーパーロック等が問題となるため、ガソリンの揮発性は低い(蒸気圧が低い/10%留出温度が高い)ことが求められる。なお、高温運転性の指標としては、蒸気圧の他に、蒸気圧と留出量を組み合わせたベーパーロックインデックス(VLI)が用いられる場合もある。

$$\text{VLI} = 10 \times \text{VP}(\text{kPa}) + 7 \times \text{E70}(\text{vol}\%)$$

VP: 蒸気圧, E70: 70°C 留出量

また、蒸気圧は駐車時の蒸発ガス排出量にも影響する。このため、夏季の蒸気圧は 65kPa 以下としている。

1.3.2 50%留出温度

50%留出温度はガソリンの軽質留分と重質留分の全体的なバランスを表す指標である。50%留出温度は冷機時(暖機途上)の加速性や運転性に影響を及ぼす。ガソリンの揮発性が低い(50%留出温度が高い)と、ヘジテーション、スタンプル、サージ等の運転性、加速性の不具合が生じる。なお、こうした運転性の指標としては、50%留出温度だけでなく、10%留出温度、50%留出温度、90%留出温度を組み合わせたドライバビリティインデックス(DI)が用いられる場合もある。

$$\text{DI} = 1.5 \times \text{T10} + 3.0 \times \text{T50} + 1.0 \times \text{T90}$$

T10: 10%留出温度, T50: 50%留出温度, T90: 90%留出温度

1.3.3 揮発性の影響

最近の自動車は、燃料圧の高圧化、燃料噴射量制御の精密化等が進み、上記のような燃料の揮発性が運転性等に及ぼす影響は現れにくくなっている。また、例えば、低温、冷機時には燃料噴射量を増量する等の制御が行われるために、揮発性の影響がどのような条件下で現れるかも一般化しにくい面がある。

ただし、エンジン制御側で想定している揮発性の範囲を大きく外れた場合には、始動性、運転性、加速性のみならず排出ガス浄化性能等にも影響を及ぼす可能性があるため、燃料揮発性とエンジン制御の適合が図られていることが重要である。

1.4 発熱量

ガソリンの総発熱量(高位発熱量)は、一例として 33~35MJ/L 程度であり、特に自動車の燃費に影響を及ぼす品質項目である。

ガソリンの発熱量は、構成成分の影響を受ける。一般に、重量当たりの発熱量はパラフィン系炭化水素の方が芳香族炭化水素より若干高い

が、芳香族炭化水素はパラフィン系炭化水素より密度が大きいので、容量当たりの発熱量は芳香族炭化水素の方がパラフィン系炭化水素より高くなる。このため、高オクタン価の芳香族炭化水素を多く含むハイオクガソリンの方が、レギュラーガソリンより容量当たりの発熱量は高い。

1.5 鉛分、硫黄分、ベンゼン分

ガソリン中の鉛分、硫黄分は自動車排出ガス触媒の浄化性能に大きな影響を及ぼす。

日本は早くからガソリンの無鉛化が進み、1975年2月にレギュラーガソリンが無鉛化、1986年12月には、バルブシートリセッション未対策車がほとんどなくなったことから、ガソリンの完全無鉛化が達成されている。

硫黄分については、排出ガス規制が強化されるのに先駆けて低減が図られてきた。品質確保法強制規格、JIS規格(JIS K2202)において、ガソリン中の硫黄分は、1996年から0.01質量%(100質量ppm)以下に、2004年から0.0050質量%(50質量ppm)以下となった。また、2008年から0.0010質量%(10質量ppm)以下と規定されたが、石油業界は規制を3年前倒して、2005年から硫黄分10質量ppm以下のガソリンの供給を開始した。

硫黄分10質量ppm以下のいわゆる「サルファーフリー」レベルが達成されたことにより、NO_x吸蔵還元触媒等の高性能触媒を搭載した燃費に優れるリーンバーン車等の導入が期待される。

ガソリン中のベンゼン分と健康被害との因果関係は必ずしも明確にはなっていないが、ベンゼン単体は発がん性があり、ガソリン中のベンゼン濃度が増加すると排出ガス中のベンゼン濃度も増加する傾向が見られたことから、1996年4月に大気汚染防止法、品質確保法強制規格、JIS規格によってベンゼン含有量が5容量%以下に規定された。さらに2001年からは1容量%以下となっている。

2:『ガソリンはどのように作られているのか』

2.1 はじめに

自動車用ガソリンは、「原油の中から、蒸留によって、30～180℃程度の留分を取り出したもの」と考えてはいただろうか。実はこの説明は正確ではない。原油から蒸留で得られるガソリン(ナフサ)留分は、一般にオクタン価が低く、そのままガソリン車を走らせることはできない。製油所の石油精製においては、ガソリンのオクタン価を高くすることが重要であり、このための代表的なプロセスが接触改質である。また、原油の中のより重質な留分をガソリン相当の成分に転換する等で、原油から得られるガソリンの得率を増やすことも重要である。この観点での代表的なプロセスが接触分解である。

自動車用ガソリンは、単に原油から蒸留分取されたものではなく、オクタン価を高めたり、ガソリン得率を増やすための種々の二次処理装置から得られる基材をブレンドすることにより製造されるのである。本報では、代表的な石油精製プロセスと、それにより得られるガソリン基材の特徴と、品質を改善するために加えられる各種ガソリン添加剤について述べる。

2.2 石油精製プロセスと基材毎の特徴

2.2.1 常圧蒸留

混合物を加熱すると沸点の低い成分から順次蒸発していくが、この沸点の差を利用して混合物を分離する工程を「蒸留」と呼ぶ。原油は炭化水素の複雑な混合物であるが、まずは常圧蒸留によって、沸点範囲の異なるいくつかの留分に分離される。炭化水素の沸点は、一般に炭素数が多く、分子量の大きいものほど高い。ガソリン留分(直留ナフサ留分)は、沸点30～180℃程度、炭素数4～12程度の留分である。

直留ナフサ留分は、原油の種類にもよるが、パラフィン系炭化水素やナフテン系炭化水素が主成分である。一般に軽質直留ナフサと重質直留ナフサに分けて採取されることが多い。前述の通り、パラフィン系炭化水素は、「(類似の構造であれば)炭素数が小さい方が、オクタン価が高い」という規則性があるが、比較的炭素数の小さい軽質直留ナフサでもRONは60～70程度である。よって、ガソリン基材としてのオクタン価は高くなく、ガソリンへの混合量は限られる。重質直留ナフサのオクタン価はさらに低く、そのままではガソリン基材として用いることはできない。

2.2.2 接触改質(図 3)

接触改質は、重質直留ナフサを水素気流中で触媒によって改質して(炭化水素の構造を変えて)、オクタン価を高める方法である。

改質反応は以下に大別される。

- ①六員ナフテンの脱水素
- ②五員ナフテンの異性化脱水素
- ③パラフィンの環化脱水素
- ④パラフィンの異性化
- ⑤水素化分解

これらの反応のうち最も重要なのが脱水素であり、高オクタン価の芳香族炭化水素が生成するとともに、水素も発生する。

接触改質ガソリンの RON は一例として 96~100 程度である。オクタン価の留分分布としては、芳香族炭化水素が主となる中重質留分が RON105~115 程度(一例)と高く、軽質留分は RON80~85 程度(一例)と低い。

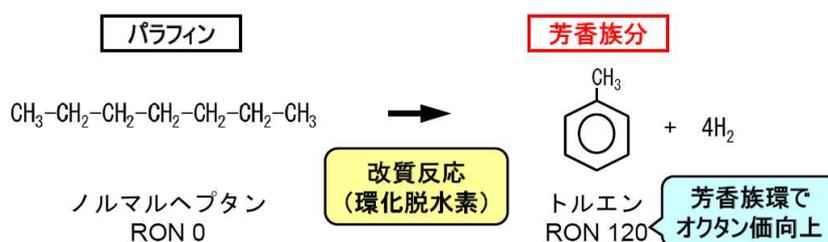


Figure 3 接触改質の反応例

2.2.3 接触分解(図 4)

接触分解は、触媒を使用して重質油(減圧軽油あるいは残油)を分解し、ガソリン等の軽質油を得る方法である。現在最も広く使用されているのは、FCC と呼ばれる流動床式の接触分解装置である。

接触分解ガソリンは、分解反応によって生成したオレフィン系炭化水素が多く含まれる。接触分解ガソリンの RON は一例として 90~93 程度、MON は一例として 78~82 程度である。オレフィン系炭化水素を多く含むため、センシティブリティが大きい。オクタン価の留分分布としては、軽質なオレフィン系炭化水素に富む軽質留分が RON94~96 程度(一例)と高く、重質留分は RON85~88 程度(一例)と低い。

接触分解ガソリンはガソリン基材の中では比較的硫黄分が高く、調合したガソリンが規格(硫黄分 10 質量 ppm 以下)を満たすように、硫黄分を低減する必要がある。ただし、接触分解ガソリンを水素化脱硫すると、一般にはオレフィン系炭化水素の水素化が並行して起こり、オクタン価の低下を招く。このため、接触分解ガソリンの脱硫では、オレフィン系炭化水素の水素化を抑制するプロセスが採用される。

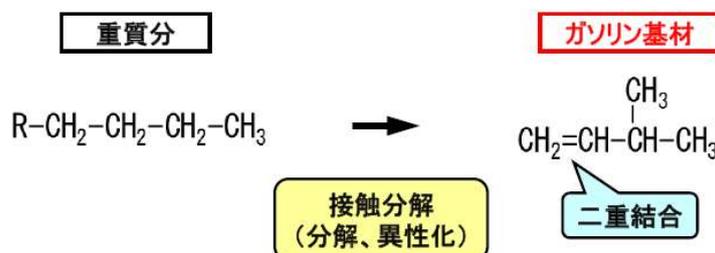


Figure 4 接触分解の反応例

2.2.4 アルキル化(図 5)

アルキル化とは、一般的にはある炭化水素にオレフィン系炭化水素をアルキル基として付加する反応である。ガソリン製造においては、主としてイソブタンにブテンを付加して、イソオクタンを主体とするガソリン基材(アルキレートガソリンと呼ぶ)を得るプロセスを指す。

アルキレートガソリンの RON は一例として 94~96 程度, MON は一例として 90~94 程度である。アルキレートガソリンは, 側鎖の多いパラフィン系炭化水素からなるため, MON が高く, センシビティが小さい。

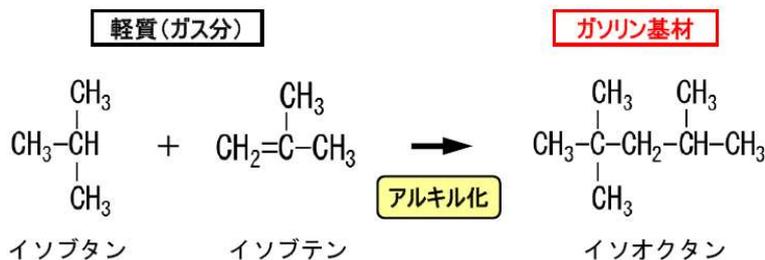


Figure 5 アルキル化の反応例

2.2.5 異性化(図 6)

異性化は, 直鎖のパラフィン系炭化水素を側鎖のある異性体に転化する方法である。n-ペンタン, n-ヘキサンを含む軽質直留ナフサの異性化により, オクタン価が向上する。異性化ガソリンの RON は一例として 80~90 程度である。

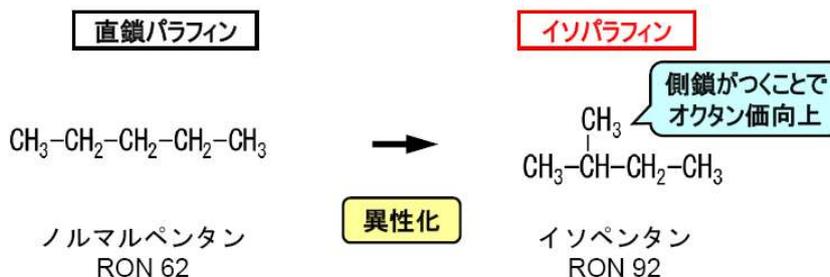


Figure 6 異性化の反応例

2.2.6 ガソリン基材の調合

表 3 にこれまでに取り上げたガソリン基材の性状(RON, MON, 組成)の一例をまとめて示した。

Table 3 ガソリン基材の性状例

	オクタン価		組成(容量%)		
	RON	MON	飽和分	オレフィン分	芳香族分
軽質直留ナフサ	60~70	63~68	97~98	0	2~3
接触改質ガソリン	96~100	86~89	30~50	0	50~70
接触分解ガソリン	90~93	78~82	25~40	30~40	20~25
アルキレートガソリン	94~96	90~94	100	0	0
異性化ガソリン	80~90	78~88	100	0	0

ガソリンは, これらの基材を, 各種要求品質を満たすように調合される(図 7)。オクタン価の他にも, 適正な揮発性や留分分布を持つことが必要である。

プレミアムガソリンは, 各留分でオクタン価の高い基材である接触改質ガソリン, 接触分解ガソリンの軽質留分, アルキレートガソリンを中心に調合される。一方, レギュラーガソリンは, 接触分解ガソリン, 異性化ガソリン, 軽質直留ナフサが主である。

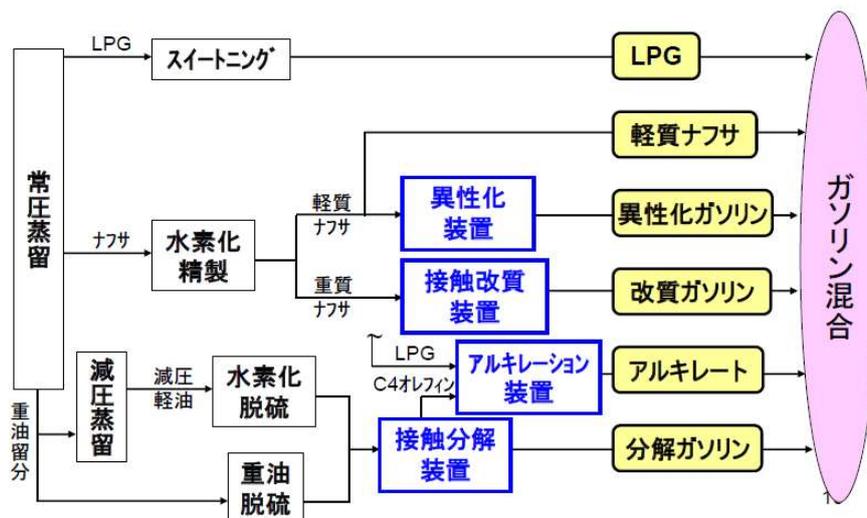


Figure 7 ガソリン製造工程例

2.3 ガソリン添加剤

2.3.1 着色剤

日本では、ガソリンは、品質確保法強制規格、JIS 規格 (JIS K2202)により、オレンジ色と規定されている。これは灯油との誤用防止を目的としている。このため、ガソリンには着色剤として、橙色あるいは赤色のアゾ化合物が添加されている。

2.3.2 酸化防止剤

ガソリンが酸化劣化すると、過酸化物や有機酸を生成し、自動車の部材等を腐食する懸念がある。そのため、ガソリンには必要に応じて酸化防止剤が添加される。

一般にガソリンの酸化はラジカルの連鎖反応により進むが、酸化防止剤はラジカルを捕捉、安定化することで酸化を抑制する。ガソリンに用いられる酸化防止剤は、フェノール系化合物 (例:ジターシャリーブチルヒドロキシトルエン(BHT))やアミン系化合物 (例:N,N-ジセカンダリーブチルフェニレンジアミン)である。

ガソリン組成の面からは、オレフィン分が酸化されやすい。よって、オレフィン分を多く含む接触分解ガソリンに対しては、通常、基材の製造段階で酸化防止剤が添加される。

2.3.3 金属不活性剤

ガソリン中には、燃料系部材からの溶出等によりごく微量の金属が含まれることがあり、特に銅は酸化反応の強い触媒作用を持つ。このような場合には、酸化防止剤を増量するよりは、金属イオンを不活性化した方が酸化抑制効果が高い。ガソリンに用いられる金属不活性剤としては、N,N'-ジサリチリデン-1,2-ジアミノプロパンが代表的な化合物であり、キレート化合物をつくって金属イオンを不活性化する。

2.3.4 腐食防止剤

ガソリンは、空気中の水分の吸収等により、一般に 50ppm～200ppm 程度の水分が含まれるが、水分量が増えると燃料系金属部材を腐食する懸念がある。ガソリンに用いられる腐食防止剤は、油溶性の界面活性剤であり、金属表面に保護膜を作って、水や酸素との接触を防止することで、金属の錆等の腐食を防止する。

2.3.5 清浄剤

清浄剤は、吸気弁やインジェクタ等の吸気系の堆積物による運転性や排出ガスの悪化防止のために、日本では主にハイオクガソリンに添加されている。一般に、吸気弁デポジット(IVD)の堆積を抑制する(キープクリーン効果)よりは、堆積した IVD を除去する(クリーンアップ効果)方が、

より高性能(高濃度)の添加剤が必要となる。ガソリンに用いられる清浄剤は、ポリブテニルアミン系(PBA系)やポリエーテルアミン系(PEA系)の化合物等である。なお、日本では未洗実在ガムの規格(20mg/100ml以下)が、清浄剤添加量の制約となっている。

3:『バイオ燃料の特徴と課題』

3.1 はじめに

植物等を原料とするバイオ燃料は、植物の成長過程で光合成によって吸収、固定化される二酸化炭素の量と、その燃焼によって排出される二酸化炭素量が相殺されるという「カーボンニュートラル」の考え方から、温室効果ガス削減効果に期待が寄せられてきた。

本報では、エタノールとETBE(エチルターシャリーブチルエーテル)を中心に特徴と課題を述べる。

3.2 エタノール/ETBEの特徴

ガソリン車用燃料として、ガソリンに混合利用等される主なバイオ燃料は、エタノールである。エタノールは、図8に示す通り、サトウキビ等の糖質系原料、とうもろこし等の穀物系原料、さらには草木等のセルロース系原料から技術的には製造可能である。

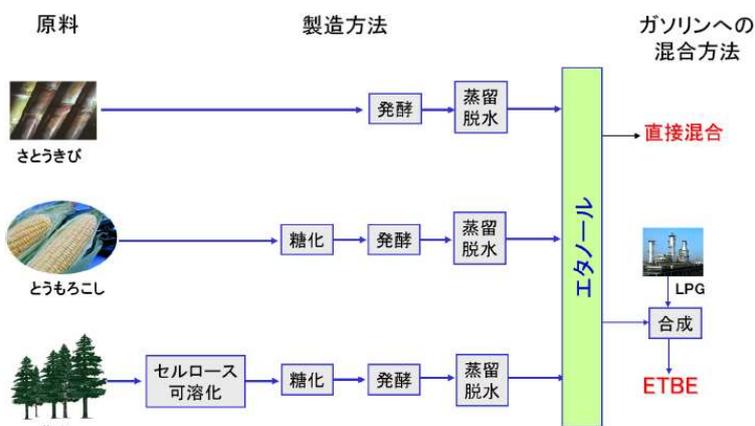


Figure 8 バイオエタノールの製造、混合方法

エタノールのガソリンへの混合方法には、直接混合する方法と、エタノールをETBEにして混合する方法(バイオETBE方式)がある。ETBEは、図9に示す通り、エタノールとイソブテン(LPG中に含まれる成分の一つ)から合成される含酸素化合物である。

日本の石油業界は、エタノールの混合方法として、バイオETBE方式を採用している。その主な理由は、エタノール直接混合の場合、少量の水分混入で層分離が生じ、ガソリン層から水層へのエタノールの移動により、水層の量が增大するとともにガソリン層の品質も変化(オクタン価の低下等)して、最終的に自動車運転上の不具合等を引き起こす懸念があるためである。また、図10に示す通り、エタノールの直接混合はガソリン蒸気圧を上昇させるが、これによる蒸発ガス排出量増加の懸念もある。

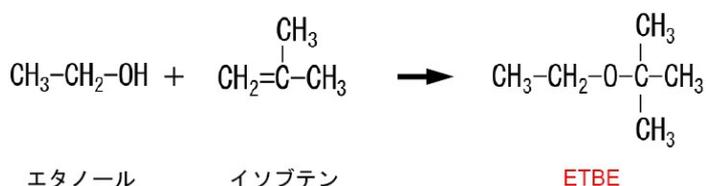


Figure 9 ETBEの合成

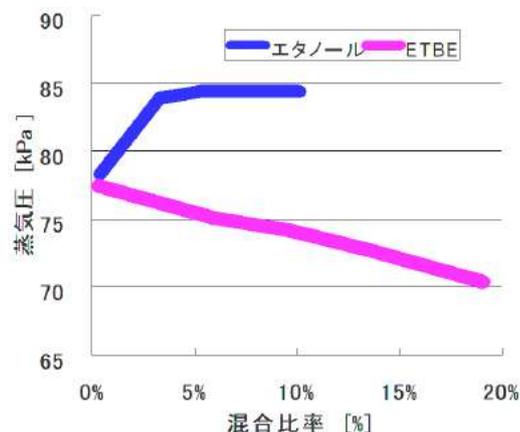


Figure 10 エタノール、ETBE 混合による蒸気圧変化

石油連盟では、①バイオ ETBE の配合量 1.0 容量%以上であること、②最低保証するバイオ ETBE 配合率を表示すること、③バイオ ETBE のバイオ由来性が証明されていること、をガイドラインとして定め、これらを満たすガソリンを「バイオガソリン」の名称とマークを表示して販売することができるとしている。ただし、バイオ ETBE が混合されている場合には、必ず「バイオガソリン」の表示をしなければならないということではない。したがって、「バイオガソリン」の表示がある場合には、バイオ ETBE が 1.0 容量%以上混合されているが、逆に「バイオガソリン」の表示がない場合でも、ETBE が 1.0 容量%以上含有されていることはありうる。

我が国においては、「エネルギー供給構造高度化法」の非化石燃料源の利用に係る判断基準によって、表 4 に示す通り、石油精製業者のバイオエタノール利用目標量が定められている。2011 年度から 2017 年度まで段階的に目標量は増加し、2017 年度の目標量は原油換算 50 万 kL である。

Table 4 石油精製業者のバイオエタノール利用目標量

年度	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
目標量	21万kL	21万kL	26万kL	32万kL	38万kL	44万kL	50万kL

(目標量の単位は原油換算量)

バイオ燃料は、低濃度であれば、既存の燃料供給インフラ、既存の車両でも使用できる点が利点の一つだが、特にエタノールの高濃度直接混合は燃料品質的に課題がある。日本においては、品質確保法強制規格、ガソリン JIS 規格 (JIS K2202) により、エタノールの混合量は 3 容量%以下とされてきた。これは、既販車の一部の燃料系部材がエタノール直接混合 3 容量%超 (酸素分 1.3 質量%超) で著しく劣化し、重大な事故を生じる可能性があるためである。また、ETBE は、酸素分 1.3 質量%以下の規定により、実質的に 7~8 容量%が上限となっていた。

その後、バイオ燃料導入拡大の観点から、E10 対応ガソリン車の燃料として用いるガソリンについては、エタノールを 10 容量%以下、酸素分 3.7 質量%とするように、2012 年 4 月に品質確保法強制規格に注記が加えられた。また、同時期にガソリン JIS 規格も、従来の 1 号、2 号の 2 種類から、1 号、1 号(E)、2 号、2 号(E) の 4 種類となり、新たに加わった 1 号(E)と 2 号(E)は、酸素分 1.3 質量%超 3.7%以下、エタノール 10 容量%の規格で、対応する車両 (E10 対応ガソリン車) でのみ使用できるガソリンである。なお、E10 対応ガソリン車は、E10 ガソリンだけでなく、エタノール 3 容量%以下の通常のガソリンも問題なく使用することができる。

3.3 バイオ燃料の課題

バイオ燃料には課題も多い。

第一の課題は供給安定性・経済性の両立である。世界的にみてもバイオ燃料の生産可能量は限られており、仮に世界の穀物と糖を全てエネルギー化したとしても、その量は全世界の必要エネルギー量の数%程度に過ぎないとの試算もある。バイオ燃料の原料となるバイオマス資源の生産においては、土地や水の確保、天候の影響等も大きな制約となり、バイオ燃料の供給安定性に影響を与える要因となる。現在日本で使用しているバイオエタノールは大部分が海外から輸入品であるが、バイオエタノールの輸出余力のある調達先が極めて限定的であることも、安定供給面での課題と考えられる。また、バイオ燃料の調達コストが高い点も問題である。

第二の課題は持続可能性の確保である。バイオ燃料の原料となるバイオマス資源には、食料をはじめとする様々な既存用途があり、バイオ燃料としての用途を拡大すると、これらの既存用途に影響を及ぼす。特に食料との競合については、米国でバイオエタノール消費量が増えたのに伴い、トウモロコシ価格が高騰した例もある。バイオマス原料用作物生産のための森林の開拓等の影響や、農作物からバイオマス原料生産に転換したことに伴い、当該地で生産されていた作物が別の土地で生成されること (間接的土地利用変化) の影響も考慮する必要がある。また、温室効果ガス削減効果の定量化も課題である。バイオ燃料はライフサイクル全体としては、製造、輸送段階等でのエネルギー消費に伴う温室効果ガスの排出がある。従来のカーボンニュートラルによる二酸化炭素ゼロカウントから、「ガソリンの温室効果ガス排出量に対して、ライフサイクルでの温室効果ガス削減効果を 50%以上とすること」がバイオ燃料の持続可能性基準の一つの方向性として検討されている。

これらの課題に対応するため、穀物系等を原料とする第一世代のバイオ燃料から、食料と競合しない草木系等を原料として、温室効果ガスの削減効果も基準を満たす次世代バイオ燃料へのシフトが模索されているが、中長期的な視点での低コストの生産技術開発が必要となる。