分解軽油を含んだエタノール混合燃料 の液相分離溶解特性*

森谷 信次**・ 一色 尚次**
伊藤 朝幸***

Liquid Phase Separation and Solubility of Ethanol
Blended Fuels by Adding Light Cycle Oil

By Shinji Moriya, Tomoyuki Ito and Naotsugu Isshiki

For a high speed diesel engine, gas oil and Marine diesel oil (MDF) are used in general, but, on account of the utilization of alternative energy, and in order to decrease particulates and nitrogen oxides (Nox) in exhaust gas, blending alcohol with petro-fuels has been studied widely in many institutes.

Here, separation rate of blended fuels of ethanol and gas oil or LCO (Light Cycle Oil) was measured in order to study the stability of these blended fuels fundamentally.

In general LCO has not good industrial usage because it's cetane number is not high enough to be used in a diesel engine recently, but in this paper, it is found that LCO blending has shown a strong effect of improving the solubility of ethanol into gas oil.

So, this finding will give a new industrial usage to LCO.

1. はじめに

高速ディーゼル機関の燃料として一般的に軽油やA重油等が使用されている。1973年のオイルショック以後石油燃料の代替化がさげば多くの研究^{1)~7)}が行われている。現在、オイル価格は、低迷してその生産も過剰になっているが、遠い将来のエネルギー資源の確保及び排気物のNOxや黒煙等の低減のためエタノールやメタノールによる代替燃料の研究^{9)~17)}が再び盛んになってきている。国内においては通産省が主体となって、メタノール燃料を主体としてガソリンおよびディーゼル機関への適合性について研究¹⁸⁾しており、一部運輸省¹⁹⁾や各都道府県においてフリート走行試験を実施している。

その中で、我々は以前から比較的簡単に農作物より製造可能でかつ排気対策からも有効なエタノールによる代替化に着目して混合燃料の研究^{20)~23)}を行って来た。

現用のディーゼル機関に用いられる軽油を節約し、エタノールに代替化させるために、軽油とエタノールを混合させているが、エタノールと軽油を混合させる場合、

エタノールの混合割合が少ない場合には、お互いに溶解するが、エタノールの量が多くなると溶解特性が悪くなる。この溶解特性を向上させる方法として、界面活性剤や高級アルコール（デカノール、オクタノール等）を添加させる方法も考えられ、その研究も行った。

一方、筆者らは、石油精製過程の分解蒸留過程で抽出されて、一部A重油やC重油の基材として使用されているが着火遅れが大きくなる等の理由で軽油を使用するディーゼル機関にあまり使用されていない燃料である分解軽油（LCO；Light Cycle Oil）を混合することによって、エタノールと軽油の混合比を増加でき、親和剤として利用できることを見出したので、それを含む溶解特性について述べる。

2. 液相の溶解分離

2.1 混合燃料の溶解について

一般的に親和性の異なる二液を混合、溶解させる方法として従来より次のことが考えられて来た。

- ① 攪拌器（羽根、スクリュー等）による強制混合
- ② 超音波による超微粒子化
- ③ 界面活性剤の添加
- ④ 分解軽油の添加

ここで、①、②については、混合後、放置すると比較的短時間で必ずお互い2液に分離してしまうために、分離

*原稿受付 平成1年9月22日

平成元年春期学術講演（平成1年5月18日）

**正会員 日本大学（郡山市田村町徳定字中原1）

***日本大学（郡山市田村町徳定字中原1）

する前に利用しなければならない。また、③の界面活性剤は明らかに溶解特性を向上させるが、高価であって実用的でない。今回我々は、試料としている軽油とエタノールを混合させた場合に、この分離作用を抑制させる第4の方法として、図1に示すような石油精製過程の分解蒸留過程においてかなり抽出されて、A重油やC重油の基材として使用されているが着火遅れが大きくなる等のため軽油を使用する高速ディーゼル機関にはあまり適切な利用方法が考えられていない分解軽油を混合することが効果があり、それにより軽油とエタノールの溶解特性の向上が見出された。この分解軽油は成分としては、オレフィン炭化水素（不飽和炭化水素）5vol. %、アロマ炭化水素（芳香族炭化水素）70vol. %、サチレート（パラフィンとナフテン炭化水素）25vol. %の成分を持っている燃料であり、前述の理由により軽油を使用する高速ディーゼル機関にはあまり使用されなかったが、軽油とエタノールの混合試料に分解軽油を使用することによって、今回その新用途も見出されたことになる。

2.2 液相分離曲線 図2に2液の液相分離曲線の概略図を示す。これは、軽油とエタノールの2液を混合させて放置した場合、経過時間によりエタノール領域、エタノール・軽油領域および軽油領域の3層に分離し、次第に2層に分離していく様子を液相分離曲線と称して示したものである。なお、2液を混合したさい全く分離しない場合は、分離曲線は100%と0%の線上で直線的になる。

図1 石油精製系統図(例)

図2 液相分離曲線の概略

3. 実験装置

図3に実験装置の概略を示す。

各混合割合に分けた試料油を試験管に入れ、恒温槽の中で所定の温度になった後、上下に手動攪拌させ、経過時間に対する液相分離曲線を求めた。また、溶解特性については、表1に示す高級アルコールと呼ばれているn-デカノール ($C_{11}H_{20}O$), n-オクタノール ($C_8H_{18}O$), およびノイゲン系の界面活性剤 ET97 (H. L. B値9), ET107 (H. L. B値10)を添加した場合の温度依存性に対する溶解度曲線を、また分解軽油を添加した場合の溶解

図3 実験装置概略

図4 蒸留曲線

表1 添加剤の主な物性値(一般値)

界面活性剤				添加剤	
	n-デカノール	n-オクタノール		ET97	ET107
比重(20/4°C)	0.8297	0.827	比重(30/4°C)	0.920	0.940
分子量	158.29	130.23	組成	エタノール・軽油	エタノール・軽油
引火点(°C)	104(個)	91(個)	外観(20°C)	液体	液体
定圧比熱	0.535	0.533	比表面積(20°C)	—	0.410
(cal/g·deg)	(20~30°C)	(20~30°C)	0.1%希薄液(25°C)	—	0.335
真発熱	41.7	40.56	比表面積(25°C)	—	0.335
MJ/Kg			(対エタノール 0.1%希薄液)	—	0.335
kcal/Kg	9963	9690	H.L.B.値	9	10
屈折率(20°C)	1.4368	1.4292	凝固点(°C)	6	10
沸点(°C)	232.9	195	水分	0.8%以下	0.8%以下
動粘度(cSt/30°C)	11.5	7.4	灰分	0.1%以下	0.1%以下
			動粘度(cSt/30°C)	24	28
			沸点範囲(°C)	160~350	160~350
			動粘度(cSt/30°C)	2.877	2.877

写真1 攪拌混合直後
(左からエタノール 10→90vol.% 混合)

表2 試料油の主な物性値(一般値)

	軽油	A重油	エタノール
比重(15/4°C)	0.8270 ~0.8371	0.835 ~0.879	0.793
外観	淡黄色透明	黒褐色	無色透明
引火点(°C)	66 ~ 96	66 ~ 108	16
流動点(°C)	-125 ~ -20	-5 ~ -30	-114
真発熱	42.7	41.4	26.8
熱量	10200	9900	6400
MJ/kg			
kcal/kg			
セタン値	53 ~ 61	45 ~ 55	8
沸点範囲(°C)	240 ~ 350	175 ~ 380	78.4
動粘度	3.10 ~ 4.31 (cSt/30°C)	2.20 ~ 5.51 (cSt/50°C)	1.26 (cSt/30°C)

写真2 攪拌後60秒経過時

度曲線を求めた。図4にコスモ石油株式会社で分析した分解軽油およびその他の試料の蒸留曲線を、表2に試料油の主な物性値(一般値)を示す。

4. 実験結果および考察

4.1 エタノール・軽油混合試料油の液相分離曲線(無添加の場合)

写真1, 2, 3はエタノールと軽油を各種混合比で混合した場合の、混合直後から経過時間により分離していく様子を示したものである。

写真からもわかるように、エタノールの量が少ないか、又は多量に入っている場合には溶解しているが、30, 40, 50, 60, 70vol.% 混合等においては、白濁しており経過時間により、2層に分離していく様子がわかる。図5は、エタノール50vol.%と軽油50vol.%混合試料油における温度依存性による液相分離曲線を示す。この図より液温を高くしていくと2層に分離するまでの時間が短くなっていることがわかる。これは、温度を上げることによってエタノールおよび軽油の粘性が小さくなり分離速度が速くなるためと思われる。

4.2 エタノール・軽油混合試料油の液相分離曲線(オクタノール添加の場合)

図6は界面活性剤としてオクタノール3 vol.%をエタノール

写真3 攪拌後120秒経過時

97vol.%に添加し、その試料油50vol.%と軽油50vol.%混合した場合の液相分離曲線の温度依存性を示す。これを見ると図5の場合と同様、温度を上げていくと分離するまでの時間が短くなっているが、20℃の時と30℃の時を

図5 混合試料油の液相分離曲線（無添加の場合）
（エタノール 50vol.%, 軽油 50vol.%混合）

図6 混合試料油の液相分離曲線（オクタノール添加の場合）
（オクタノール 3 vol.% + エタノール 97 vol.%）
50 vol.% と軽油 50 vol.% 混合

比較すると 30℃ の時の方が分離する時間がかかっている。これは、オクタノールの分離抑制作用が温度が高いほど強いと思われる。なお、40℃ の場合は全く分離は起こらずよく溶解していることがわかる。

4.3 エタノール・軽油混合試料油の溶解度曲線（無添加とデカノール添加の場合の比較）

図7は軽油とエタノールを各混合割合に混合したものと、添加剤としてデカノールを使用した場合の溶解曲線である。無添加の場合、軽油とエタノール 50 vol.% 混合の場合において一番溶解する温度が高くなっていることがわかる。それぞれの試料油を加熱して溶解したときの温度と溶解していたものを冷却して分離したときの温度にわずかな差が見られるが、これは加熱および冷却する時間を長くし、ゆっくりしていけばほとんど差がなくな

図7 エタノールと軽油の溶解度曲線
（無添加とデカノール添加の場合）

るものと考えられる。また、デカノールを添加した場合、4～5 vol.% 添加すると 10℃ 以下でも溶解することがわかる。

4.4 各種界面活性剤を添加した場合の溶解特性

図8は、エタノール 50 vol.% と軽油とほぼ同質な A 重油（MDF）50 vol.% を混合した試料油に高級アルコールと呼ばれているデカノール、オクタノールおよびノイゲン系の界面活性剤である ET97（H. L. B 値 9）や ET107（H. L. B 値 10）を添加した場合の温度依存性に対する溶解特性を示したものである。それぞれ添加剤の量が多くなるにしたがって低温度にしても溶解すること

図8 界面活性添加剤を混合した場合の溶解特性

がわかる。その中で、特にデカノールを混合した場合、その効果が良好であることがわかる。

4.5 エタノール・軽油混合試料油の溶解効果（オクタノールとデカノール添加剤の比較）

図9はエタノールと軽油混合試料油において、温度を20℃とした場合のデカノールとオクタノールを使用した場合の添加剤効果を示したものである。エタノールの割合が多くなるとデカノールの方がわずかであるが効果が大きいことがわかる。

図9 エタノールと軽油混合試料油に対するオクタノールとデカノールの溶解効果（液温20℃）

4.6 分解軽油を混合した場合の溶解特性

図10は軽油とエタノールの混合油を添加した場合の溶解度曲線である。試料油を加熱して溶解させた場合である。分解軽油を多く添加していくと低い温度でも溶解することがわかる。

図11は軽油とエタノール混合油に分解軽油を混合し、冷却して分離した場合の分離度曲線である。先程と同じように分解軽油を多く入れることによって低温領域まで溶解することがわかる。このように分解軽油を多く混合することによって界面活性剤的な効果により、親和性が良くなり低温状態まで溶解出来ることがわかる。この分解軽油の成分の違いによる親和性については、まだ確認していない。今後の課題としたい。

図12は、エタノールと軽油を各50vol.%混合した試料油に分解軽油を混合した場合の溶解特性を示したものである。

分解軽油を多く混合することによって低温領域でも分離しないことがわかる。

図10 エタノールと軽油混合試料油の溶解度曲線（分解軽油混合時、加熱溶解時）

図11 エタノールと軽油混合試料油の分離度曲線（分解軽油混合時、冷却分離時）

図12 エタノール 50vol.%と軽油 50vol.%混合試料油に分解軽油を混合した場合の溶解特性

式(1)に回帰計算により求めた概略の実験式を示す.

(ただし m は 10vol. % から 80vol. % の範囲)

$$T = 51.05 \exp(-0.04m) \quad \dots\dots(1)$$

ここで T ; 分離温度 (°C)

m ; 分解軽油の添加量 (vol. %)

5. ま と め

以上のことより次の事がわかった.

- (1) 軽油とエタノールだけの混合油の場合, 試料を 40℃ 前後加熱しないと溶解しないのに対して, 分解軽油を添加した場合, 20vol. % 添加で 20℃ で溶解する.
- (2) 分解軽油は軽油とエタノールの親和剤としての効果がある.
- (3) 界面活性剤と高級アルコールの A 重油 (MDF) に対する溶解特性においては, ディーゼルが効果がある.
- (4) 分解軽油は界面活性剤的な役目と同時に, その発熱量を燃料の一部として使用できるために, 今回の利用

法は, 従来 A 重油や C 重油の基材として使用されていた以外に軽油を使用するディーゼル機関にも使用するために分解軽油の新しい利用方法を示すものであろう.

最後に本研究にあたり御教示と試料を頂いたコスモ総合研究所岩崎徹氏および川上敬士氏に感謝申し上げます.

文 献

- 1) K. Bro and P. S. Pedersen, SAE Paper, No770794 (1977).
- 2) 所沢ほか 1 名, 自動車技術会, 34-10 (1980), 1076.
- 3) 村山ほか 3 名, 日本機械学会論文集, 48-434, (昭和57-10), B, 2134.
- 4) 金, 燃料協会誌, 59-635 (1980), 202.
- 5) T. Murayama, et al, SAE Paper, No. 821113 (1983).
- 6) 一宮ほか 1 名, 自動車技術, 37-7 (1982), 248.
- 7) 金野ほか 2 名, 自動車研究, 8-3 (昭和61-3), 104.
- 8) 平尾, 自動車研究, 2-2 (昭和55-2), 5.
- 9) 伊藤ほか 2 名, 第20回燃料シンポジウム前刷集, (昭和57-11), 46.
- 10) 山田ほか 3 名, 日本機械学会論文集, 49-441 (昭和58-5), B, 1087.
- 11) J. Strait, J. J. Boedicker and K. C. Johanson, SAE Paper, No. 790958 (1979).
- 12) 堀, 自動車技術, 33-9 (1979), 769.
- 13) B. Likors T. J. Calloham, and C. A. Moses, SAE Paper, No. 821039 (1982).
- 14) 山本ほか 1 名, 燃料協会誌, 62-669 (1983), 32.
- 15) 松村, 燃料協会誌, 65-12 (1986), 974.
- 16) 瀬古ほか 1 名, 自動車技術会論文集, 39 (1988), 11.
- 17) 瀬古ほか 2 名, 自動車研究, 11-3 (平元-3), 20.
- 18) NED0, VIII International Symposium on Alcohol Fuels, 1988-11.
- 19) 和平, 燃料協会誌, 65-12 (1986), 985.
- 20) 塩原ほか 3 名, 日本大学工学部紀要, A-23 (昭和57-3), 143.
- 21) 森谷ほか 1 名, 日本大学工学部紀要, A-29 (昭和63-3), 209.
- 22) 森谷ほか 1 名, 船機誌, 24-3 (平元-3), 232.
- 23) 加藤ほか 3 名, 石油学会誌, 31-3 (1988-5), 258.