

ガソリン中の含酸素化合物の迅速定量法の開発

中央技術研究所 試験分析グループ くどう せいこ
工藤 麗子



1. はじめに

近年、地球温暖化防止対策として、二酸化炭素など温室効果ガスを削減する取り組みがなされている。石油業界では、環境先進産業としてバイオガソリンの導入に取り組み、2010年度の全国展開に向けて実証事業を行ってきた。日本におけるバイオガソリンとは、植物由来のエタノールであるバイオエタノールと石油由来のイソブテンを原料とするバイオエチルターシャリーブチルエーテル (図1) (以下、ETBE) という含酸素化合物が配合された燃料のことであり (図2)。このような燃料は、京都議定書においてカーボンニュートラルルール、すなわち使用により二酸化炭素排出量の増減に影響を与えないという考えから、地球温暖化の防止に貢献できるとされている。また、原料のバイオETBEについても、これまでは海外からの輸入に頼っていたうちの一部を国内で製造することにより、エネルギー自給率の向上を図っている。そのような状況の中、新日本石油精製 (株) は2009年11月末より、国内初の国産を中心としたバイオエタノールを原料とするバイオETBE およびバイオガソリンの製造を根岸製油所 (図3) にて開始した。



図3 新日本石油精製 (株) 根岸製油所 ETBE 製造装置

一方、市場のガソリン品質は、揮発油等の品質の確保等に関する法律 (以下、品確法) によって厳しく管理されている。品確法に定められる強制規格の中には、ETBEのみならず、メチルターシャリーブチルエーテル (以下、MTBE)、メタノール、エタノールといった含酸素化合物の濃度も規定されている (表1)。これらの定量は、現在 JIS K 2536-2 の石油製品成分試験法、第2部に規定されているガスクロマトグラフによる全成分分析 (以下、GC法) により行われるが、GC法では1試料あたりの測定および解析に3時間程度を要する。今後バイオガソリンが普及することから、レギュラーガソリン中に含まれるETBE量の定量のニーズが増大することが予想される。現在のGC法による分析では、膨大な時間を費やすこととなり、多数の定量を行う際に迅速に結果を出すことができない。そこで、迅速かつ高精度な分析を実現するため、主に有機化合物の構造解析に用いられる核磁気共鳴分光法 (以下、NMR法) に着目し、手法の検討を行った。

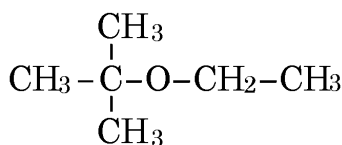


図1 ETBE の分子構造

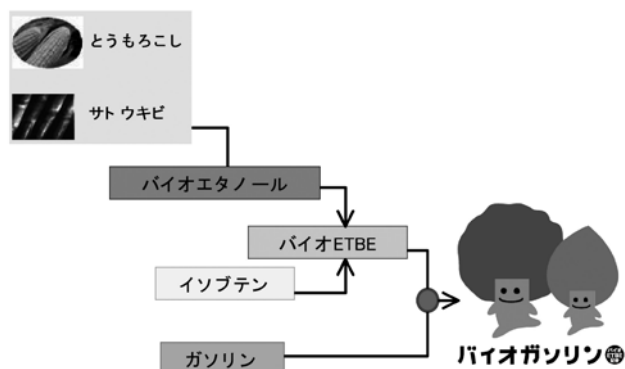


図2 バイオガソリンの製造法

表1 ガソリンの強制規格

試験項目	規格 (容量%)
MTBE	7以下
エタノール	3以下
メタノール	不検出

2. 実験

2.1 標準試料および装置、測定条件

NMRを利用して、含酸素化合物に特徴的なピークの強度から定量を行う手法は、予め標準試料のピーク強度と調整濃度の検量線を作成しておき、それを基にレギュラーガソリン中に含まれる含酸素化合物の濃度を算出するものである。

標準試料は、レギュラーガソリン中に存在する、あるいは混入する可能性のあるETBE、MTBE、エタノール、メタノール、イソプロパノール、ブタノールの6種類の含酸素化合物を用いて、それぞれ現実的な存在量をカバーする濃度範囲で5種類の濃度の試料を調製した(20、5、2.5、1、0.5容量%)。¹H NMR測定は、装置としてVarian製NMR system 500、溶媒として重クロロホルムを使用した。測定条件を表2に示す。

表2 ¹H NMRの測定条件

¹ H 共鳴周波数	500 MHz
積算回数	32回
待ち時間	2秒
レシーバゲイン	24

2.2 検量線の作成

(1) 定量に用いたピーク

レギュラーガソリンのスペクトルとバイオガソリンのスペクトルを比較し、定量に活用できるピークを探索した。その結果、バイオガソリン中に含まれるETBEのみに検出される特徴的なピークは δ (化学シフト): 3.4ppm付近に検出されることがわかった。他にもMTBEに特徴的なピークが δ : 3.2ppm、エタノールが δ : 3.7ppm、メタノールが δ : 3.5ppm、イソプロパノールが δ : 4.1ppm、ブタノールが δ : 3.6ppm付近に検出されることから、6種類の含酸素化合物は、すべてレギュラーガソリンのピークと重複しない範囲に、互いに重複せずに検出されることがわかった(図4)。なお、これらのピークは、酸素原子に結合する炭素原子に結合している水素原子に由来するものである(図5)。

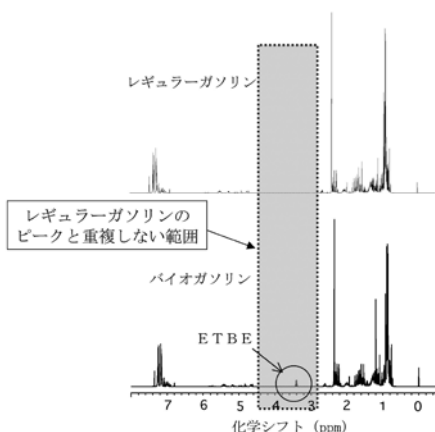


図4 レギュラーガソリンとバイオガソリンの¹H NMRスペクトル

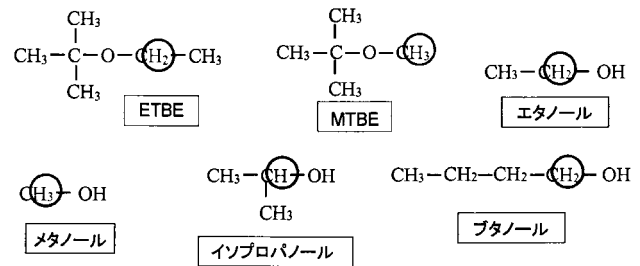


図5 化学シフト 3.1ppm ~ 4.1ppm に検出されるピーク由来の水素原子(化合物ごと)

(2) 検量線

スペクトル中の含酸素化合物に特徴的なピーク強度(高さ)を計測し、それをaとした(図6)。次に(1)式の計算式を用いて、aを試料100mgあたりのピーク強度Iに換算し、検量線から各成分を定量した。ETBEとMTBEの検量線を図7に示す。作成した検量線は、他の4成分も含めいずれも非常に高い相関関係があった。

$$I = a \times (100 / b) \quad (1) \text{式}$$

I: 試料100mgあたりのピーク強度(高さ)

a: 実測のピーク強度(高さ)

b: 試料量(mg)

例) バイオガソリンの¹H NMRスペクトル
(解析の詳細)

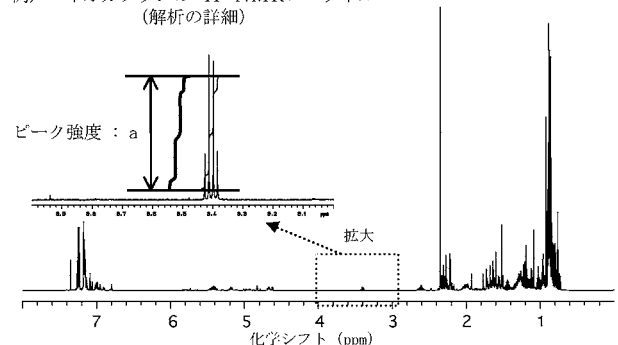


図6 含酸素化合物を含むガソリンの解析例

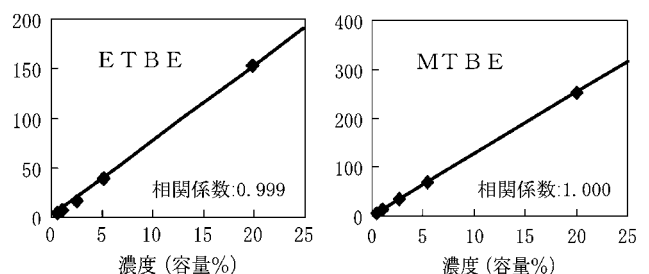


図7 検量線の一例

3. 結果

3.1 GC法との比較

2.1で調製した試料について公定法であるGC法を用いて定量を実施し、両者の値の比較を行った。GC法では、

レギュラーガソリン中の全成分のピークの面積と目的成分のピークの面積から濃度を算出する(図8)。結果を表3に示す。各化合物とも同程度の値であり、NMR法とGC法のばらつきは最大で10%程度であった。

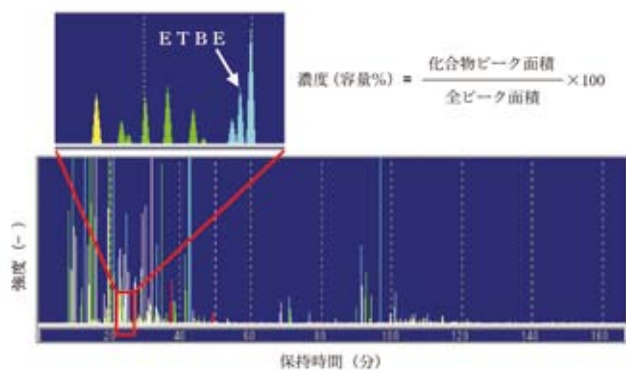


図8 GC法での定量について

表3 各含酸素化合物の定量結果の比較

含酸素化合物	濃度(容量%)			
	NMR法	GC法	NMR法	GC法
ETBE	0.64	0.63	2.89	3.08
MTBE	0.59	0.51	2.38	2.51
エタノール	0.30	0.26	3.25	3.46
メタノール	0.56	0.66	4.02	4.14
イソプロパノール	0.84	0.82	3.60	3.79
ブタノール	0.38	0.44	2.59	2.50

3.2 分析精度および再現性

含酸素化合物を含む試料について、分析の精度を検証した。それぞれの含酸素化合物をレギュラーガソリンに添加し調製した試料について、4回ずつ測定を実施した。4回すべての結果をプロットし、定量値を比較したものを図9に示す。図中の括弧内の数値は変動係数であり、その値からNMR法は高精度の分析法であることがわかった。

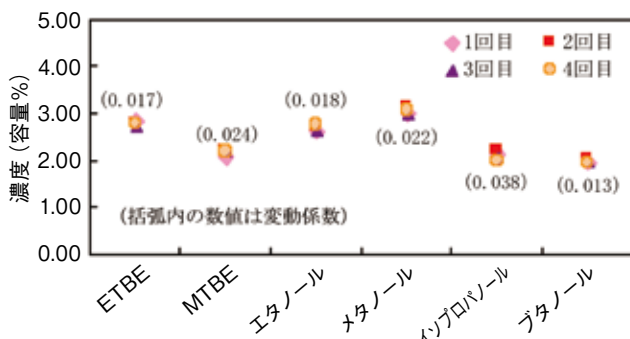


図9 分析精度、再現性の検討結果

4. 含酸素化合物の同時定量

4.1 試料の調製、測定

2.2(1)で述べた通り、ETBE、MTBE、エタノール、

メタノール、イソプロパノール、ブタノールの各々の特徴的なピークは重複しない。そこで、同一試料にそれらが共存した場合に、同時に定量が可能か検討した。

6種類の含酸素化合物をレギュラーガソリンに添加し、すべての化合物が共存する試料を調製した。表2の条件で¹H NMR測定を実施し、また同時にGC法でも測定し結果を比較した。

4.2 結果

図10に6種類の含酸素化合物を含む試料の¹H NMR測定結果を示す。各化合物に特徴的なピークは、それぞれが重複することなく分離して検出され、個々でピーク強度を計測することが可能である。このことから、6種類の含酸素化合物の同時定量が可能であることがわかった。表4にNMR法およびGC法で定量を行った結果を示す。両者の分析結果は、どの化合物でもよく一致した。

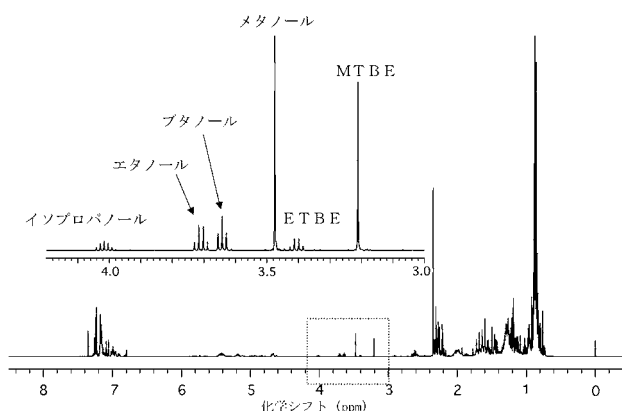


図10 同時定量時の¹H NMRスペクトル

表4 含酸素化合物の同時定量結果の比較

含酸素化合物	濃度(容量%)					
	ETBE	MTBE	エタノール	メタノール	イソプロパノール	ブタノール
NMR法	3.15	3.89	3.23	3.03	3.31	6.77
GC法	3.46	4.04	3.18	3.21	2.8	6.98

5. まとめ

含酸素化合物に特徴的な¹H NMRスペクトルのピークに着目して検討し、レギュラーガソリン中の含酸素化合物の定量法として、短時間かつ高精度、さらに複数を同時に定量することが可能な手法を開発した。¹H核を測定するNMR法を用いることで、現在のGC法の分析時間3時間をおよそ10分に短縮することが可能である。バイオガソリンが普及していくなかで、ETBEの定量に極めて有効なツールとなると考えられるので、タンクの置換状況の確認や、多サンプルを短時間で測定する際に活用したい。

— 参考文献 —

JIS K 2536 第2部 石油製品成分試験法