

# ガソリン無鉛化の周辺

大 脇 澄 男

## 1. ま え が き

鉛公害対策の一つとして、昭和45年7月の段階で、昭和49年4月1日から自動車用ガソリンを完全無鉛化することを打ち出していた通産省は、今年の6月に入ってその計画を一部手直しする必要にせまられ、あらためてガソリン無鉛化問題の複雑さを浮彫りにするかたちとなった。

ガソリン無鉛化については、計画発表当初からさまざまな議論を呼んでいたが、この論文ではそういった問題も含めて、ガソリン無鉛化にともなう種々の問題について触れる。

## 2. 加鉛ガソリンの歴史

オットサイクルの理論熱効率 ( $\eta_{th}$ ) は比熱比 ( $k$ ) を一定とすればたんに圧縮比 ( $\epsilon$ ) だけの関数となり

$$\eta_{th} = 1 - \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^{k-1}$$

で表わされる。

明らかなことだが、圧縮比をあげることはエンジンの性能を高めるのもっとも有効な方法である。しかしよく知られているように、ある程度以上に圧縮比をあげることは、ノッキング現象を促進する要因となり容易なことではない。

アメリカにおいて自動車産業がようやく発展の緒についたとき、エンジンの性能を高めるうえでいちばん問題となったのは、このノッキング現象であった。当時は直溜ガソリンおよび天然ガソリンが自動車燃料として用いられていたが、オクタン価は直溜ガソリンにおいて60 (リサーチ法) 以下、天然ガソリン72 (リサーチ法) 以下と低く、圧縮比をあげてエンジンの熱効率を高めることは困難であった。

1921年GM社の研究所で、T. MIDGLEYとその協力者 T. A. BOYDの二人がおよそ2万種におよぶ化合物について実験した結果、微量の四エチル鉛を燃料に混ぜることによって、ノッキング現象を抑制できることを発見した。これを契機にGM社はエチル社を創設して、その実用普及化にのりだした。これが加鉛ガソリンのはじまりである。これ以後四エチル鉛はアンチノック剤として独占的に使用されてきた。1960年ごろからは、芳香族を多量に含むガソリンに添加して効果的な、揮発性の高いアンチノック剤として四メチル鉛、三エチル鉛、一メチル鉛などのアルキル鉛も広く用いられている。

### 3. 人体に対する有害性

「毒物および劇物取締法」は四アルキル鉛を毒物のなかでもっとも危険性の大きいものとして、特定毒物に指定している。四アルキル鉛は皮膚、あるいは蒸気となって呼吸器から体内に侵入し、大脳など中枢神経や末梢神経を侵す猛毒である。ガソリンを使って洗滌作業などを頻繁に行う大阪のある印刷工場の労働者があいつで発狂したり精神錯乱をおこして神戸大学病院へ入院するという事件はまだ記憶に新しい。

ただし排気ガス中にアルキル鉛がそのまま含まれることはなく、燃料中の鉛は燃焼室内で $PbO$ 、 $PbCO_3$ 、 $Pb_3O_4$ 、などの酸化鉛に変化し、更に塩化エチレン、臭化エチレンなどの掃鉛剤と化合してハロゲン化物として排出される。これらの害は四アルキル鉛とは異なり、空気中に微細粒子となって拡散し、呼吸器から体内に入り血液に吸収される。これは赤血球の成長を阻害し、貧血性肝障害や腎障害を発生するといわれている。昭和45年5月の東京牛込柳町交差点の“鉛公害事件”はこの排気ガス中の鉛が問題にされたものである。ただしこの事件はその後東京都が行った調査によって否定された。

現在のところ、自動車排気ガス中の鉛によって人体に異常をきたしたという報告はないが、交通警察など長時間にわたって自動車排気ガスにさらされる人たちの血液中の鉛量の増加傾向が報告されていることなども合せて考えると、今すぐに人体への影響がなくても、蓄積効果によって将来に何らかの弊害がでることも考えられる。

### 4. 無鉛化の動き

わが国におけるガソリン無鉛化の発端は、昭和45年5月の東京牛込柳町での“鉛公害事件”である。これは革新系の文京医療生活協同組合医師団が、牛込柳町交差点付近の住民66人を集団検診して、鉛の血中濃度、尿中濃度を調べたところ66人のうち58人が正常人の平均値を大きく上まわっているという調査結果を発表したもので、関係当局に大きなショックをもって迎えられた。

ひごろ腰の重い通産省もいちちはやく反応し、6月2日には昭和45年7月から自動車ガソリンの加鉛量をこれまでの半分である $1.1\text{ml/gal}$ 以下にすると行政指導を石油業界に行うとともに、5年以内に完全無鉛化するとの方向を打ち出した。8月に入ると通産省の諮問機関である産業構造審議会の自動車公害小委員会はその中間報告として、昭和49年4月1日より自動車ガソリンの無鉛化を実施するものとし、無鉛ガソリンのオクタン価はレギュラ88以上、プレミアム95以上とする、という無鉛化計画を明らかにした。

ただしガソリン無鉛化にともない46年以前の車については、バルブシートリセッション(valve sheat recession)が生じエンジンの寿命が低下するとともに $CO$ 、 $HC$ 等もこれにともない増加する可能性があるため、45年度中にこの点についての実験を工業技術院自動車安全公害センターおよび石

油、自動車両協会の協力のもとに実施する、この結果重大な支障が生ずるとの結論を得れば、対策技術の開発を含め、適切な対策を講ずる必要がある、との但書がついていた。

しかしこの無鉛化計画は翌年9月に開かれた産構審の専門委員会で再確認された。

## 5. バルブリセッション

今回のガソリン無鉛化計画がつまづいたもっとも大きな問題は、排気バルブシートの異常摩耗であった。この問題はジーゼルエンジンやLPG車では早くから経験されており、その対策は既ら実施されていた。バルブシートの摩耗現象を観察すると、バルブの回転による円周方向に沿ったすべり摩耗と、バルブかさ部のたわみによる半径方向の摩耗とが観察されるが、その割合は左円周方向に沿ったすべり摩耗が大部分をしめている。エチル社の実験によれば、無鉛ガソリン使用時の排気バルブシートの摩耗は、高出力時でかつ弁が回転するときに大きくなると報告されている。

このバルブシートリセッションの問題については、先にふれたように、産構審の下部機関として自動車燃料研究委員会が設置され、自動車、石油業界が協力して研究が行われ、昭和46年9月に研究結果が報告された。その概要は次のとおりである。

- (1) 無鉛ガソリンを使用すると、乗用車では80km/h以上の高速走行で、またトラックでは都市内走行でも排気バルブシートリセッションが生ずる。
- (2) 乗用車では車速が増すほど、またエンジン排気量が小さくなるほどリセッションは起こりやすい。トラックでは積載量が大いほどバルブシートリセッションの進行が速い。
- (3) ガロン当り0.2~0.5ccの加鉛ガソリンを使用すると排気バルブシートリセッションは発生しない。
- (4) 排気バルブシートリセッションが発生すると、エンジンの出力が低下するとともに、排気中の炭化水素の量が増大する。

鉛添加ガソリンが排気弁座の異常摩耗を防止する理由は、鉛が複雑な化合物たとえば  $PbCl \cdot B_2$ 、 $PbO$ 、 $PbCl \cdot Br \cdot H_2O$  等になり排気弁座に付着して、固体潤滑剤の役割を果して弁座を保護しているからだと考えられている。

排気弁座の異常摩耗を低減させるため種々な対策が考えられているが、一般的には、排気弁座の材質を変更することで解決している。ちなみに73年型車、圧縮比9以上のエンジンについて各メーカーの排気弁座の材質をみると、トヨタでは焼結合金、日産では焼結合金、特殊鋳鉄、マツダはオーステナイト系ダクタイル鋳鉄、三菱は特殊鋳鉄、焼結合金、耐熱鋼、本田は耐熱鋼、富士重工は特殊鋳鉄を採用している。また各メーカーとも従来多くの車種に採用していた弁回転式をやめて、回転による摩耗を防いでいる。

## 6. 燃料とオクタン価

ガソリンを無鉛化した場合、答申どおりのオクタン価、プレミアムガソリンで95以上を維持するためにはアンチノック性の高い組成を増加する必要があるが、現在のわが国の石油精製設備では改質ガソリンと分解ガソリンを用いることになり、燃料中の芳香族あるいはオレフィン系の成分が増すことになる。

増加の傾向はすでにあらわれており、昭和45年6月2日に加鉛量をこれまでの半分にせよ、との行政指導が石油メーカに出されて以来、メーカはこれまでのオクタン価を維持するために、ベンゼン、トルエンなどの芳香族分の量をふやしてきた。ガソリンが無鉛化された場合、芳香族成分が増量される大きな理由はこれのもつオクタン価が高いためである。

石油の主成分である炭化水素を分類すると、つぎの4種類となる。

- (1) パラフィン系炭化水素,  $C_nH_{2n+2}$ , 飽和鎖結合
- (2) オレフィン系炭化水素,  $C_nH_{2n}$ , 不飽和鎖結合
- (3) ナフテン系炭化水素,  $C_nH_{2n}$ , 飽和環状結合
- (4) 芳香族系炭化水素,  $C_nH_{2n-6}$ , 不飽和環状結合

ガソリンに四エチル鉛を加えてオクタン価を向上させることを、加鉛効果というが、加鉛効果は燃料の成分によって大きく異なる。各系のアンチノック性は、芳香族系、オレフィン系、ナフテン系、パラフィン系の順に小さくなっているが、これらの炭化水素に対する加鉛効果はこの順と反対である。つまり加鉛効果はパラフィン系炭化水素に対してもっとも大きく、芳香族系炭化水素に対してもっとも小さい。

このため従来のガソリンは鉛の添加量が最小で最大の効果が得られるパラフィン系の炭化水素を主成分として56パーセント、芳香族系は33パーセント、その他の成分を11パーセントという組成をもっていたのであるが、鉛の添加が禁止されると、それ自体のオクタン価の高い芳香族系やオレフィン系の成分が増すことになるのである。また改質ガソリン、分解ガソリンが用いられるようになるのは、これらが芳香族系炭化水素を多く含んでいるからである。

## 7. 排気組成

無鉛にしてしかもプレミアム燃料で95以上のオクタン価を維持するためには、従来よりも10パーセント程度芳香族成分を増量させねばならないものとみられているが、こうした芳香族成分の増加が、排気組成さらにその光化学反応性にどのような影響を与えるかを知ることは将来の排気対策を考えるうえからも重要なことである。

燃料組成と排出ガス中の炭化水素との関係について調べている DISHART らの報告によると、芳香族含有量を10パーセント～40パーセント、オレフィン含有量を5パーセント～20パーセントまで変化させても、排気ガス中の炭化水素濃度はほとんど変化しない、また燃料組成の変化した場合の炭化水素の光化学反応性に対する影響もほとんど認められないとしている。しかしこれについては、芳香族成分の多い無鉛燃料に対しては従来の評価方法が必ずしも妥当でないとして新しい計算方法を提示している学者もあり、これによると全炭化水素量が同じでも排気中の芳香族成分の割合が大きいほど高い反応性を示すことが報告されている。また排気ガス中には発ガン物質といわれるペンズピレンなどの多環芳香族炭化水素なども含まれているが、これらは燃料中の芳香族含有量が多くなると増加すると報告されている。しかし現在のところ、排気ガス中のペンズピレンが人体に対してどの程度の悪影響をもつかについては明らかにされていない。排気ガス中の窒素酸化物と燃料組成との関係についてはまだ明確な結論は得られていない。いくつかの実験結果をみると、大体において、燃料中の芳香族含有量が増加すると、窒素酸化物の排出量もわずかながら増加するようである。

結論としては、無鉛化によって燃料中の芳香族成分の割合が10パーセント程度増加しても、大気汚染への影響はきわめて小さいものようである。

## 8. 排気対策装置と鉛

現在使用中もしくは使用を検討中の排気対策装置は、排気マニホールドリアクタ、触媒コンバータ方式および排気ガス再循環装置である。これらの装置に燃料中の鉛が及ぼす影響についてみる。

まず排気マニホールドリアクタであるが、この装置内の排気ガス温度は  $900^{\circ}\text{C}$ ～ $1000^{\circ}\text{C}$ に達するが、このような高温装置内に鉛化合物が存在すると、いわゆる鉛アタック現象を生じ、マニホールドリアクタの材質を激しく腐蝕させる。しかも腐蝕の程度は燃料中の鉛の量に比例する。したがってこの装置にとっては、ガソリン無鉛化は望ましいことと言える。

次に触媒コンバータ方式については、鉛化合物がコンバータ内の触媒に付着して、装置の炭化水素酸化能力を低下させる。しかもガソリンへの加鉛量に比例して、炭化水素の除去能率と触媒の寿命がかなり低下する。

排気ガス再循環装置を用いる場合に燃料中の鉛が問題になるのは、再循環装置内に鉛化合物が沈積して排気ガスの流れを阻害することと、再循環系内で冷却された排気ガスが凝縮水を生じ、その中に掃鉛剤の燃焼によって生じた塩化水素、臭化水素などの強酸が溶けこみ、それが装置を腐蝕させることが考えられるからである。

## 9. む す び

ガソリン無鉛化問題は通産省、石油業界、自動車業界のそれぞれの面子と利益がからんで、いまだにその行方がはっきりしない。昭和48年9月27日付朝日の新聞報道では、どうやら、有鉛、無鉛の二本立ての公算が強いようであるが、こうなると自動車業界の思うままということになる。というのは、バルブリセションの問題については加鉛ガソリンの継続販売ということで解決するし、排気対策装置取付車には無鉛ガソリンが使用できるようになるわけであるから、まことに好都合ということになるからである。いっぽう腹のむしがおさまらないのは、通産省の指導を忠実にきいてすでに莫大な資金を投じて無鉛化の準備をすすめてきた石油業界の方である、もし二本立てというようなことになれば、通産省と自動車業界の尻ぬぐいを一緒にやるようなもので、石油業界としても黙ってはおれまい。

いずれにしろこの問題は、最後の土壇場までケリがつきそうもない。

## 参 考 文 献

- 1) 横山栄二：自動車排ガスによる大気汚染の生体への影響，機械の研究（昭48-1），166～172
- 2) 木村元雄：最近の内燃機関燃料，同上，188～194
- 3) 古浜庄一：自動車エンジンのトライボロジ，ナツメ社，299～310
- 4) 1973年国産エンジンデータブック編集委員会：1973年国産エンジンデータブック，山海堂
- 5) 常見正明：今日の自動車燃料，ナツメ社
- 6) 管野玄之助ほか：内燃機関工学概論，5-15～5-19，理工学社
- 7) 内燃機関編集委員会編：自動車用機関の燃焼と排気
- 8) 吉田栄一：今後の自動車燃料について，自動車技術（昭48-4），325～330
- 9) 坂本清明，北条信良：公害対策面からみたエンジン用金属材料，同上，331～334
- 10) 柳原 茂：自動車公害とその対策技術，ナツメ社
- 11) 大矢多喜雄：燃料，点火系統の設計，内燃機関（昭48-4），81～82
- 12) 林 洋：排気浄化に対する触媒の利用とその問題点(3)，内燃機関（昭47-10），62～63