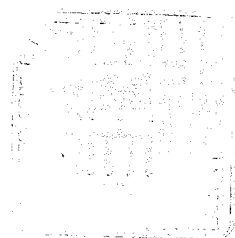


ディーゼル機関から排出される NO_x

および微粒子低減に関する研究



2002年3月

能戸 正

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景と目的	2
1.2 本論文の概要	5
1.3 触媒によるNO _x 低減に関する研究の動向	9
1.3.1 アンモニアや尿素を還元剤に用いる選択還元法	9
1.3.2 炭化水素を還元剤に用いる選択還元法	10
1.3.3 アルコールを還元剤に用いる選択還元法	11
1.3.4 酸化触媒	12
1.3.5 ディーゼル 4way 触媒	13
1.3.6 NO _x 吸蔵触媒	14
1.3.7 プラズマ触媒	14
1.4 少量サンプルガスによるNO _x の測定法に関する研究の動向	16
1.5 微粒子低減に関する研究の動向	17
1.5.1 高圧燃料噴射システム	17
1.5.2 予混合化圧縮着火燃焼方式	18
1.5.3 パティキュレートフィルタ	18
1.5.4 含酸素系燃料の添加	19
第2章 実験装置および方法	22
2.1 供試機関および供試燃料	23
2.1.1 供試機関	23
2.1.2 供試燃料	25

2.2	各種ガス成分の測定装置	26
2.2.1	排ガス中の NO _x の測定	26
2.2.2	無機ガス成分の測定	26
2.2.3	総炭化水素の測定	27
2.2.4	有害成分の測定	28
2.3	微粒子の測定	30
2.3.1	微粒子 (PM), SOF, Dry-soot の測定法	30
2.3.2	SOF 成分の測定法	31
2.3.3	排気黒煙の測定法	32
2.4	高速ガスサンプリング装置	33
2.5	燃焼解析	34
2.5.1	インジケータ線図の測定	34
2.5.2	燃焼解析法	35
第3章 FID 付きガスクロマトグラフを用いた少量サンプルガスによる NO _x の測定法		
3.1	ガスクロマトグラフによる NO _x の測定法	38
3.2	NO _x 測定流路の試作	39
3.3	分析および測定条件の検討	40
3.3.1	カラム充填剤	40
3.3.2	エステル化用アルコール	40
3.3.3	エステル化用アルコール量	43
3.3.4	NO 酸化のための酸素量	44
3.3.5	酸化およびエステル化時間	45
3.3.6	プレカットタイム	46
3.4	FID 法による NO _x の測定	48

3.4.1	NO _x 濃度検定曲線	48
3.4.2	FID 法と CLD 法の比較	49
3.4.3	燃焼室内の NO _x の測定	50
3.5	第3章に関する結論	52
第4章 ECD 付きガスクロマトグラフを用いた少量サンプルガスによる NO _x の測定法		
4.1	ECD の測定原理	54
4.2	ECD と FID の測定成分と測定流路	55
4.3	分析および測定条件の検討	57
4.3.1	エステル化用アルコール	57
4.3.2	エステル化用アルコール量	58
4.3.3	プレカットタイムおよびアフタカットタイム	59
4.3.4	測定間隔	62
4.4	測定間隔短縮流路の検討	64
4.4.1	測定間隔短縮流路の試作	64
4.4.2	エタノールカット槽およびメインカラム槽の温度	64
4.4.3	エタノールおよび酸素カットタイムの検討	65
4.5	短時間での NO _x の濃度推定法	69
4.6	ECD 法による NO _x の測定	71
4.6.1	NO _x 濃度検定曲線	71
4.6.2	ECD 法と CLD 法の比較	73
4.7	燃焼室内の NO _x の生成過程	74
4.8	第4章に関する結論	76
第5章 銀系触媒による NO _x の還元機構		
		78

5.1	NO _x 還元触媒	79
5.2	NO _x 還元モデル実験	80
5.2.1	NO _x 還元装置	80
5.2.2	NO _x 濃度の測定	82
5.2.3	アルコール濃度ならびに分解、部分酸化成分の測定	83
5.3	各種条件がNO _x 還元率に及ぼす影響	86
5.3.1	酸素濃度の影響	86
5.3.2	還元剤の種類の影響	90
5.3.3	予熱温度の影響	93
5.4	アセトアルデヒドを還元剤とした場合のNO _x の還元	99
5.5	エタノールを還元剤とした場合のNO _x の還元機構	101
5.6	第5章に関する結論	104
第6章 バイオ系燃料による微粒子の低減		105
6.1	ディーゼル燃料としての植物油	106
6.2	植物油のメチルエステル化	107
6.3	メチルエステル燃料の性状と構成成分	108
6.3.1	供試メチルエステル燃料の性状	108
6.3.2	メチルエステル燃料の構成成分	109
6.4	メチルエステル燃料によるエンジン性能ならびに排気特性	111
6.4.1	軽油ならびにメチルエステル燃料の燃焼解析	111
6.4.2	噴射時期を変化させた場合のエンジン性能ならびに排気特性	112
6.4.3	負荷を変化させた場合のエンジン性能ならびに排気特性	114
6.4.4	排気黒煙、微粒子ならびに特定物質の排出傾向	115
6.4.5	軽油ならびにメチルエステル燃料のSOF成分	116
6.5	燃焼室形式が排気特性に及ぼす影響	119

6.5.1	微粒子, SOF ならびに Dry-soot の排出傾向	119
6.5.2	SOF 成分の比較	120
6.5.3	特定物質の排出傾向	122
6.6	メチルエステル燃料による微粒子の低減機構と 有害成分の生成	123
6.6.1	低沸点ならびに高沸点成分用熱分解装置の試作	123
6.6.2	メチルエステル燃料の熱分解過程	126
6.6.3	メチルエステルの構成成分の熱分解過程	129
6.6.4	メチルエステル燃料による微粒子の低減機構	131
6.6.5	メチルエステル燃料から生成される有害成分の生成	132
6.7	NO _x ならびに微粒子低減に関する提言	134
6.8	第6章に関する結論	137
第7章	結 論	139
	参考文献	144
	謝 辞	163

図の目次

図 2.1	無機ガス成分測定装置の概要	27
図 2.2	総炭化水素測定装置の概要	28
図 2.3	有害成分測定装置の概要	29
図 2.4	真空昇華抽出法の概要	31
図 3.1	FID 法による NO _x の測定流路	39
図 3.2	予燃焼室および主燃焼室内の炭化水素の分析例	41
図 3.3	ブタジエンと亜硝酸エステルの分離	41
図 3.4	エステル化用アルコールと亜硝酸エステルのピーク面積および高さ	42
図 3.5	プロパノールと亜硝酸プロピルのピーク面積	43
図 3.6	酸素量と亜硝酸プロピルのピーク面積	44
図 3.7	NO および NO ₂ を用いた場合の酸化およびエステル化時間	45
図 3.8	プレカットタイムと亜硝酸プロピルのピーク面積	47
図 3.9	NO _x 濃度検定曲線 (FID)	48
図 3.10	FID 法と CLD 法の比較	49
図 3.11	燃焼室内の燃焼ガスのサンプリング位置 (FID)	51
図 3.12	燃焼室内の NO _x の測定例 (FID)	51
図 4.1	ECD と FID との測定成分の比較	56
図 4.2	ECD 法による NO _x 測定流路	56
図 4.3	エステル化用アルコールの感度の比較	58
図 4.4	エタノール量と亜硝酸エチルのピーク面積	59
図 4.5	プレカットタイムと酸素および亜硝酸エチルのピーク面積	60
図 4.6	アフタカットタイムと亜硝酸エチルのピーク面積	61
図 4.7	測定間隔と亜硝酸エチルのピーク面積	63
図 4.8	単体カラムでの保持時間の測定	63
図 4.9	試作した測定間隔短縮流路	65

図 4.10	測定間隔短縮流路でのエタノールカットタイムの検討	66
図 4.11	測定間隔短縮流路での酸素カットタイムの検討	67
図 4.12	測定間隔短縮流路での測定間隔の検討	68
図 4.13	酸化およびエステル化時間とエステル化率	70
図 4.14	NO _x 濃度検定曲線 (ECD)	72
図 4.15	ECD 法と CLD 法の比較	73
図 4.16	燃焼室内の燃焼ガスのサンプリング位置 (ECD)	75
図 4.17	予燃焼室および主燃焼室内の NO _x の測定例	75
図 5.1	NO _x 還元装置の概要	81
図 5.2	NO _x 濃度測定装置の概要	83
図 5.3	アルコール濃度測定装置の概要	84
図 5.4	アルコールの分解ならびに部分酸化成分測定装置の概要	85
図 5.5	酸素濃度と NO _x 還元率	86
図 5.6	触媒前のエタノールの分解および酸化成分 (酸素濃度 0%)	87
図 5.7	触媒前のエタノールの分解および酸化成分 (酸素濃度 10%)	88
図 5.8	触媒後のエタノールの分解および酸化成分 (酸素濃度 0%)	89
図 5.9	触媒後のエタノールの分解および酸化成分 (酸素濃度 10%)	89
図 5.10	アルコールの種類と NO _x 還元率	91
図 5.11	予熱温度と触媒前のアルデヒド生成量	92
図 5.12	予熱温度と NO _x 還元率	94
図 5.13	触媒前のエタノールの分解および酸化成分 (予熱温度 150℃)	94
図 5.14	触媒後のエタノールの分解および酸化成分 (予熱温度 150℃)	95
図 5.15	触媒前のエタノールの分解および酸化成分 (予熱温度 500℃)	96
図 5.16	触媒後のエタノールの分解および酸化成分 (予熱温度 500℃)	97
図 5.17	予熱温度と触媒後のアセトアルデヒドの生成量	98
図 5.18	アセトアルデヒドを還元剤として用いた場合の NO _x 還元率	100
図 5.19	触媒後のアセトアルデヒドの分解および酸化成分 (酸素濃度 10%)	100

図 5.20	アセトアルデヒド生成量と NO _x 還元率	101
図 5.21	アセトアルデヒド分解量と NO _x 還元率	102
図 5.22	CO ₂ 生成量と NO _x 還元率	103
図 6.1	植物油のモノエステル化反応	107
図 6.2	供試燃料の成分分析結果	109
図 6.3	軽油およびメチルエステル燃料で運転した場合の燃焼解析結果	111
図 6.4	噴射時期を変化させた場合のエンジン性能	112
図 6.5	噴射時期を変化させた場合の熱消費率	113
図 6.6	負荷を変化させた場合のエンジン性能	114
図 6.7	軽油およびメチルエステル燃料で運転した場合の排気成分	115
図 6.8	軽油およびメチルエステル燃料で運転した場合の SOF 成分	117
図 6.9	燃焼室の違いによる微粒子, SOF ならびに Dry-soot の排出傾向	120
図 6.10	燃焼室の違いによる SOF 成分の比較	121
図 6.11	燃焼室の違いによる特定有害成分の排出傾向	122
図 6.12	高沸点成分用熱分解装置の概要	124
図 6.13	低沸点成分用熱分解装置の概要	125
図 6.14	軽油ならびにメチルエステル燃料を熱分解した場合の クロマトグラム	126
図 6.15	軽油ならびにメチルエステル燃料の熱分解過程	127
図 6.16	両燃料を熱分解した場合の分解および酸化成分の生成過程	128
図 6.17	不飽和結合の数が分解・縮重合に及ぼす影響 (900℃)	130
図 6.18	メチルエステル燃料を熱分解した場合の環状成分の生成	130
図 6.19	メチルエステル燃料を熱分解した場合の有害成分	132
図 6.20	不飽和結合の数が有害成分の生成に及ぼす影響	133

表の目次

表 2.1	供試機関 1 の主要諸元	23
表 2.2	供試機関 2 の主要諸元	24
表 2.3	供試機関 3 の主要諸元	24
表 2.4	供試燃料の性状	25
表 2.5	無機ガス成分の分析条件	26
表 2.6	総炭化水素の分析条件	27
表 2.7	有害成分の分析条件	29
表 2.8	SOF 成分の分析条件	32
表 2.9	エンジン指圧変換器の主要諸元	34
表 2.10	谷下の比熱式の係数	36
表 3.1	FID 法による NO _x の分析条件	47
表 4.1	ECD 法による NO _x の分析条件	61
表 4.2	測定間隔短縮流路での ECD 法による NO _x の分析条件	67
表 5.1	アルコールの分析条件	84
表 5.2	アルコールの分解・部分酸化成分の分析条件	85
表 6.1	供試メチルエステル燃料の性状	108

第1章 序 論

1.1 本研究の背景と目的

ディーゼル機関は、ガソリン機関などの他の内燃機関に比べて熱効率が高いことから、商用車、建設・農業用機械、船舶のみならず乗用車の動力源として幅広く用いられている。また、ガソリン機関に比べて一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)の排出量が少なく、その低燃費性から地球温暖化にかかわる二酸化炭素(CO₂)の排出削減の面でも期待されるエンジンである。

しかしながら、ディーゼル車の増加に伴って、環境保護の観点から、ディーゼル機関から排出される窒素化合物(NO_x)と微粒子(PM)の低減が緊急の課題となっている。燃費を悪化させることなく、NO_xと微粒子を低減させるためには、燃焼室内におけるNO_xと微粒子の生成過程を明らかにし、燃焼室内での低減対策を考えるべきであるが、NO_xと微粒子はトレードオフの関係にあるため、熱効率を低下させることなく燃焼室内での燃焼改善による同時低減は困難である。このため、燃焼室内で低減できない部分のNO_xは、排気過程で触媒による処理が必要となるが、この場合には、燃焼室内での微粒子の低減が必要不可欠な条件となる。

しかし、排気過程で触媒を用いてNO_xを還元する場合、ディーゼル排ガスは過剰の酸素を含むため、ガソリン機関用の三元触媒を使用することができない。現在、過剰な酸素を含む排ガス中のNO_xの還元については、種々の研究が行われている。その一つとして、銀系触媒に還元剤としてエタノールを用いる方法が試みられているが、その還元機構は明らかではない。この酸素過剰雰囲気でのNO_xの還元機構を明らかにするためには、実験条件が常に一定で、かつ実際の排気状態が模擬可能な還元モデル装置による研究が必要である。

このようなモデル装置によるNO_xの還元機構や燃焼室内におけるNO_xの生成過程を明らかにするためには、少量サンプルガスによるNO_xの測定法の確立が必要となる。現在、NO_xの測定方法として信頼性があるのは化学発光法(CLD法)であるが、この方法は連続測定であり、多量のサンプルガスを必要とする。

このため、燃焼室内や小さなモデル装置による実験のように少量のサンプルガスしか採取できない場合には、NO_xの測定法としては適さない。

少量のサンプルガスでNO_xを測定する方法として、ガスクロマトグラフを用いた方法があるが、この場合には、ディーゼル機関で生成されるNO_xの大部分は一酸化窒素(NO)であるので、NOは非常に不安定な成分であることから、反応させて安定な物質に変換して測定する、いわゆる、身代わり分析を行うことが望ましい。

身代わり分析法としては、NOを酸素で酸化してNO₂とし、アルコールと反応させて有機の炭素原子を有する亜硝酸エステルに変換して、水素炎イオン化検出器(FID)付きガスクロマトグラフによるNO_xの測定法(FID法)の確立を試みた。

しかし、FID法の場合、すべての有機成分に感度を有するため、ディーゼル機関の予燃焼室内のように、燃焼初期に亜硝酸エステルの溶出位置に高濃度の低沸点炭化水素(LHC)が溶出する場合には、NO_xの測定が困難となる。そのため、低沸点炭化水素に感度を示さず、ハロゲン、含酸素、ニトロ化合物などの電子親和力の大きい化合物に対して選択的に感度を示す電子捕獲型検出器(ECD)付きガスクロマトグラフを用いた少量サンプルガスによるNO_x測定法(ECD法)の開発を試みた。

また、触媒を用いてNO_xの低減を行うためには、微粒子は燃焼室内での低減を図らなければならない。しかし、ディーゼル燃焼は、基本的には拡散燃焼であることから、微粒子の生成は避けることができない。このため、燃焼室内での微粒子の生成を抑制するためには、燃焼改善だけでなく、燃料側からの検討も必要となる。

ディーゼル用燃料として含酸素系物質を軽油に添加した燃料を用いると微粒子の排出が大幅に低減することが知られている。すなわち、燃料分子中に酸素を含んでいる場合には、微粒子の生成が抑制されることが考えられる。バイオ系燃料の一つである植物油は、燃料分子中に酸素を含む含酸素系の燃料であると同時に、

植物の生長過程で CO₂ を吸収することから、生涯 CO₂ の排出の少ない燃料である。

しかし、植物油は動粘度が高いことから、その高い動粘度を下げる必要があり、このため、植物油をメタノールでモノエステル化して軽油の性状に近づけ、市販のディーゼル車に何ら改造を加えないで燃料として用いるということが考えられている。

しかし、植物油のメチルエステル燃料は、石油系ディーゼル燃料と構成元素、燃料の分子構造ならびに蒸留性状等が異なるため、機関性能と排気特性が大きな問題となる。また、植物油のメチルエステル燃料は、含酸素系燃料であることから、排気微粒子が大幅に低減されることが考えられるが、その低減機構は解明されていない。さらに、アルデヒドなどの有害成分の排出も予想されるが、具体的にはどのような有害成分が生成されるかについても十分解明されていない。

本論文は、上述のような背景の基で、ガスクロマトグラフを用いた少量サンプルガスによる NO_x の測定法を開発し、NO_x 還元機構解明のためのモデル装置による実験において、この手法の適用によって NO_x 濃度の測定を行い、酸素存在下で銀系触媒に還元剤としてエタノールを用いた場合の NO_x 還元機構を明らかにした。

また、含酸素系燃料の一つとして、微粒子の低減と共に生涯 CO₂ の低減が可能となる植物油をエステル化したメチルエステル燃料を用い、ディーゼル機関を運転した場合の機関性能ならびに排気特性を明らかにすると共に、熱分解装置による各燃料の熱分解過程から微粒子の低減機構ならびに有害成分の生成過程を明らかにしたものである。

1.2 本論文の概要

近年、ディーゼル車の増加に伴って、環境保護の観点から、ディーゼル機関から排出される NO_x および微粒子の低減が強く求められているが、NO_x と微粒子はトレードオフの関係にあるため、熱効率を低下させることなく燃焼室内での燃焼改善による同時低減は困難である。このため、燃焼室内で低減できない部分の NO_x は、排気過程で触媒による処理が必要となる。

しかし、排気過程で触媒を用いて NO_x を還元する場合、ディーゼル排ガスは過剰の酸素を含むため、ガソリン機関用の三元触媒を使用することができない。現在、過剰な酸素を含む排ガス中の NO_x の還元については、その一つとして、銀系触媒に還元剤としてエタノールを用いる方法が試みられているが、その還元機構は明らかではない。この酸素過剰雰囲気での NO_x の還元機構を明らかにするためには、実験条件が常に一定で、かつ実際の排気状態が模擬可能な還元モデル装置による研究が必要である。

このようなモデル装置による NO_x の還元機構や燃焼室内における NO_x の生成過程を明らかにするためには、少量サンプルガスによる NO_x の測定法の確立が必要となる。現在、NO_x の測定方法として信頼性があるのは CLD 法であるが、この方法は連続測定であり、多量のサンプルガスを必要とする。このため、燃焼室内や小さなモデル装置による実験のように少量のサンプルガスしか採取できない場合には、NO_x の測定法としては適さない。

少量のサンプルガスで NO_x を測定する方法として、ガスクロマトグラフを用いた方法があるが、この場合には、ディーゼル機関で生成される NO_x の大部分は NO であるので、NO は非常に不安定な成分であることから、反応させて安定な物質に変換して測定する、いわゆる、身代わり分析を行うことが望ましい。

また、触媒を用いて NO_x の低減を行うためには、微粒子は燃焼室内での低減を図らなければならない。しかし、ディーゼル燃焼は、基本的には拡散燃焼であることから、微粒子の生成は避けることができない。このため、燃焼室内での微

粒子の生成を抑制するためには、燃焼改善だけでなく、燃料側からの検討も必要となる。

本論文は、上述のような背景の基で、ガスクロマトグラフを用いた少量サンプルガスによる NO_x の測定法を開発し、NO_x 還元機構解明のためのモデル装置による実験において、この手法の適用によって NO_x 濃度の測定を行い、酸素存在下で銀系触媒に還元剤としてエタノールを用いた場合の NO_x 還元機構を明らかにした。

また、含酸素系燃料の一つとして、微粒子の低減と共に生涯 CO₂ の低減が可能となる植物油をエステル化したメチルエステル燃料を用い、ディーゼル機関を運転した場合の機関性能ならびに排気特性を明らかにすると共に、熱分解装置による各燃料の熱分解過程から微粒子の低減機構ならびに有害成分の生成過程を明らかにしたものである。

本論文は全7章から構成されており、第1章は序論であり、研究の背景ならびに目的について述べると共に、触媒による NO_x 低減に関する研究の動向、少量サンプルガスによる NO_x の測定法に関する研究の動向、ならびに微粒子低減に関する研究の動向について記述した。

第2章では、本研究での供試機関および供試燃料、各種ガス成分の測定装置、微粒子の測定、高速ガスサンプリング装置、燃焼解析法などについて記述した。

第3章では、少量サンプルガスによる NO_x の測定法として、採取ガスに一定量の酸素とアルコールを加えて、有機の炭素原子を有する亜硝酸エステルに変換し、FID 付きガスクロマトグラフを用いた測定方法 (FID 法) について論述した。

試作した NO_x 測定流路を示し、この試作流路で FID 法の分析および測定条件について論述し、少量サンプルガスによる NO_x 測定法として確立させた。

ディーゼル排ガス中の NO_x を、FID 法と CLD 法を用いて同時に測定を行って、FID 法は NO_x 測定法として十分信頼性があることを示した。しかし、ディーゼル機関の予燃焼室内のように、燃焼初期に亜硝酸エステルの溶出位置に高濃度の低沸点炭化水素が溶出する場合には、NO_x の測定が困難となる。このため、低沸

点炭化水素に感度を示さない検出器を用いた NO_x 測定法を提案した。

第4章では、低沸点炭化水素に感度を示さない ECD 付きガスクロマトグラフを用いた少量サンプルガスによる NO_x 測定法 (ECD 法) について論述した。

酸素ならびにアルコールが分析系に導入されると、ECD 内の放射線源を汚染する可能性があるため、両成分を分析系外に排出するための流路と一定量の試料を導入するための流路を試作した。この試作した流路を用いて、ECD 法での分析および測定条件について論述した。

さらに測定間隔を短縮するための流路を新たに試作し、この流路でディーゼル排ガス中の NO_x を ECD 法と CLD 法とで同時分析を行い、ECD 法が少量サンプルガスによる NO_x 測定法として精度ある測定法であることを示した。また、燃焼室内の NO_x の生成過程について述べると共に、短時間で NO_x 濃度を推定する方法についても触れた。

第5章では、試作した NO_x 還元装置を用いて実際の排ガスを模擬した雰囲気、触媒温度で NO_x 還元機構解明のためのモデル装置による実験を行い、ECD 法の適用により NO_x 濃度を測定することにより、酸素存在下で銀系触媒上でのエタノールによる NO_x 還元機構について詳述した。

酸素濃度、還元剤のアルコールの種類ならびに予熱温度が NO_x 還元率に及ぼす影響について述べた。この結果、酸素が存在すると NO_x 還元率は高くなり、エタノールは主としてアセトアルデヒドへ酸化され、酸素が存在しない場合には主としてエチレンへ分解されることがわかった。また、触媒温度が低い場合には、予熱温度の高いほうが NO_x 還元率は高く、これに対して触媒温度が高い場合には、予熱温度の低いほうが還元率は高くなることがわかった。

還元剤のエタノールにより NO_x は、エタノールがアセトアルデヒドへ酸化される際に、さらにアセトアルデヒドも還元剤として働き、アセトアルデヒドが分解および酸化される際に還元されることを示した。

第6章においては、含酸素系燃料の一つとして植物油をメタノールでエステル化したメチルエステル燃料を用い、ディーゼル機関を運転した場合の機関性能な

らびに排気特性を明らかにし、さらに、微粒子の低減機構ならびに有害成分の生成過程にも触れた。

最初にメチルエステル燃料の構成成分を明らかにし、次いでメチルエステル燃料を用いてエンジンを運転した場合の燃焼解析、運転条件を変化させた場合のエンジン性能ならびに排気特性、排気黒煙、微粒子ならびに大気汚染防止法で定められた特定物質の排出傾向を軽油と比較して論述した。また、燃焼室形式の違いによる微粒子、可溶性有機物質（SOF）ならびに固体状粒子物質（Dry Soot）、特定物質の排出傾向を明らかにした。

メチルエステル燃料による微粒子の低減機構を明らかにするために、熱分解装置を試作し熱分解過程を詳細に検討した結果、メチルエステル燃料は、二重結合を多く含む燃料であることから二重結合の β 位の解離エネルギーが小さいため分解、環状化は進行するが、燃料分子中の酸素により多環化が抑制され、このことにより微粒子が低減することを明らかにした。さらに、特定物質の生成過程についても触れた。

第7章は本研究の結論であって、得られた結果を総括した。

1.3 触媒による NO_x 低減に関する研究の動向

近年、ディーゼル機関から排出される有害成分が大きな社会問題となっているが、特に NO_x は光化学スモッグや酸性雨の原因物質であるため、微粒子と共に早急な低減が望まれている。

しかし、NO_x は燃焼温度が高い場合に生成され、これに対して、微粒子は不完全燃焼による生成物であるため、燃焼室内での同時低減は非常に困難である。そのため、微粒子を燃焼改善等により完全燃焼に近づけることによって低減を図り、その際に多量に生成される NO_x は後処理によって低減させる方法が試みられている。

1.3.1 アンモニアや尿素を還元剤に用いる選択還元法

ディーゼル排ガスは過剰の酸素を含むため、ガソリン自動車用の三元触媒は使用できない。そのためこの還元法は、過剰な酸素を含む排ガス中の NO_x を、アンモニアおよびその類似化合物の尿素を還元剤として用いる方法である。

ディーゼル自動車用に対しては、貴金属触媒を用いてアンモニア⁽¹⁾や尿素^{(2)~(4)}を噴射装置によって触媒の前に噴射し、NO_x を還元する方法が行われている。Ketcher らは尿素を還元剤とする NO_x 触媒で、NO_x は EC サイクルで 60%、USFTP サイクルでは 83%が低減できることを報告している⁽²⁾。

Havemith らは酸化触媒と尿素を還元剤とする NO_x 触媒を用いて、NO_x は低減するが PM および NO₂ が増加することを報告している⁽⁵⁾。また、大型ディーゼル機関の NO_x 排出量低減を目的として、NO_x 還元触媒を用いて尿素噴射システムとアンモニアリーク防止についての研究報告もある⁽⁶⁾。

NO_x 発生源のうち、火力発電所などの大型発生源に対しては、アンモニアを還元剤として用いる選択接触還元法が既に実用化され、また、コジェネレーション用の固定型ディーゼル機関に対しては、アンモニア還元触媒を用いてアンモニアや尿素で NO_x を還元する方法も試みられている。

このように、アンモニアによる還元法は酸素共存下でも使用できる大きな利点があるが、アンモニアの取り扱いの難しさと価格の面から、尿素を搭載して、尿素溶液を排気管に噴射し、排気温度と触媒でアンモニアを生成するシステムが開発されている。最適条件では90%以上の浄化率が得られ、実用運転でも70%以上のNO_x浄化率を得ることが期待できる。しかし、尿素噴射が過剰になるとアンモニアが排出されるという技術的課題もあり、アンモニアの排出が厳密に規制されているため、適切な尿素噴射制御システムの開発が必要である。

1.3.2 炭化水素を還元剤に用いる選択還元法

この還元法は、過剰な酸素が共存していても炭化水素によってNO_xを選択的に還元する方法である。炭化水素によるNO_xの選択還元では、当然必要量の炭化水素の存在が不可欠である。ディーゼル機関のように、排ガス中の炭化水素量がNO_x量に対して相対的に少ない場合には、外部から還元剤の添加が必要である。

炭化水素を還元剤とするNO_xの選択還元に関する研究では、岩崎らは、微粒子状のゼオライト触媒とエチレンなどの炭化水素を還元剤に使用し、NO_x濃度、還元剤濃度、空間速度、触媒の耐久性などについて小型ディーゼル機関を用いて検討を行っている⁽⁷⁾。Englerらはゼオライト系モノリス触媒を用い、触媒活性に与えるHC、CO、SO₂、O₂、水分の影響について報告している⁽⁸⁾。

我部らは、酸素存在下でもNO_x処理能力が高いとされている銅イオン交換MFI触媒を用い、還元剤として燃料を添加して模擬ガスによる触媒活性評価試験を行い、この結果をディーゼル機関のNO_x浄化に適用して、浄化率と燃費の関係について考察している⁽⁹⁾。今野らは、銅イオン交換ZSM-5ゼオライト触媒を実際のディーゼル機関に用い、炭化水素および酸素共存下でのNO_x低減について検討を行っている⁽¹⁰⁾。

Eränerらは、銀／アルミナ触媒に還元剤として種々の炭化水素を用い、模擬排ガスで性能試験を行っている⁽¹¹⁾。この結果、触媒温度350℃以下の低い温度で最

大 80%の NO_x 浄化率が達成できたことを報告している。この他に実機ディーゼル機関に還元剤として燃料を直接噴射して、NO_x 低減率、燃費、PM の排出についての報告がある^{(12)~(17)}。

炭化水素選択還元型 NO_x 触媒では、触媒の種類により活性温度域が異なるため、機関や車両が違う場合には最も温度的に適する触媒を使う必要がある。還元剤としての燃料噴射による燃費の悪化、高温雰囲気での触媒の経時劣化など解決すべき課題もまだ多い。

1.3.3 アルコールを還元剤に用いる選択還元法

この還元法は、酸素過剰下でエタノールなどのアルコールを還元剤として用いて NO_x を還元する方法である。

この還元法による最近の研究では、土田らは、アルミナ触媒にメタノールを還元剤として用い、ディーゼル排ガスで NO_x 還元についての検討を行っている⁽¹⁸⁾。この結果、メタノール濃度 3000ppm、空間速度 10,000h⁻¹、触媒温度 400℃の条件で、初期に若干の活性低下があったものの、200 時間にわたり 70%以上の NO_x 還元率が得られたことを報告している。

角屋らは、銀／アルミナ触媒にエタノールなどの含酸素有機化合物を還元剤として模擬排ガスおよび実機で NO_x 還元特性について検討を行い、広い排ガス温度領域で高い NO_x 除去性能を示すことを報告している⁽¹⁹⁾。また、実機を用いての実用条件下では 80%以上の高い脱硝性能があることを示している。

吉田らは、銀／アルミナ触媒に炭化水素および各種含酸素化合物を還元剤として用い、模擬排ガスによる NO_x 還元の評価を行っている⁽²⁰⁾。炭化水素による還元では有効温度域が狭く、共存する水により大きな特性低下がみられるが、エタノール、アセトンなどの含酸素有機化合物では、炭化水素に比べより低温から広い温度領域で高い NO_x 還元率が得られている。また、SO₂ 共存下でも、低温域での特性の低下はあるが、SO₂(80ppm)が共存する模擬排ガス下で、200 時間以上の反応後も 400℃以上で高い NO_x 特性が得られている。アルミナ、Co／アルミナ

触媒がメタノールにより NO_x が還元されるのに対して、銀／アルミナ触媒はエタノール、プロパノールなどの炭素数2以上のアルコールで高い NO_x 還元特性を示すことを報告している。

銀／アルミナ触媒を用い、エタノールで NO_x を除去する方法は、米国において定置型ディーゼル機関で実用化されている。しかし、酸素存在下で銀／アルミナ触媒に還元剤としてエタノールを用いた場合、エタノールがどのような理由で高い NO_x 還元効果を示すのかについての還元機構は明らかにされていない。

1.3.4 酸化触媒

酸化触媒は、ディーゼル機関より排出される主として PM 中に含まれる SOF 分を酸化することにより、PM の排出量を低減させるものであり、HC、CO に対しても低減効果を有する。その際、燃料油中の硫黄により生ずる SO₂ も触媒により酸化されサルフェートを生ずる。

ディーゼル用酸化触媒の基本構成は、ハニカム状セラミックス担体またはメタル担体に触媒基材と触媒活性成分を担持したものである。

茂木らは、 γ -アルミナと金属酸化物を基材とし、白金担持量を変えて酸化力を調整した触媒とターボインタークーラ付きディーゼル機関を用い、ディーゼル 13 モードで規制物質である PM、HC、CO とベンゼン、アルデヒドなどの未規制物質の低減効果について検討を行っている⁽²¹⁾。

加藤らは、2種類のリーン NO_x 触媒 (Pt/ZSM-5, Ir 触媒) と酸化触媒を組み合わせ、ディーゼル排ガス中に含まれる PM と NO_x を同時に浄化できる条件について検討を行っている⁽²²⁾。Pt/ZSM-5 では若干の HC 浄化能力と NO_x の還元能力は得られるが、PM の酸化と NO_x の還元能力が両立する条件は得られなかったことを報告している。

深野らはガスクロ質量分析計で、酸化触媒による SOF の低減は炭素高分子成分の低分子成分への分解が主因であり、SOF の低減性能は触媒基材の特性により変動し、燃料の硫黄含有量により酸化能の上限が制限されることを報告している⁽²³⁾。

この他に酸化触媒の排ガス低減性能と耐久性に関する研究^{(24)~(29)}、酸化触媒による排ガス低減効果と燃料中に含まれる硫黄分の影響についての研究^{(30)~(34)}、SOFやHCは排気温度が低いときは酸化されにくいため、低温で酸化を促進するために触媒に貴金属をコーティングする方法についての研究報告がある^{(35),(36)}。

酸化触媒は、触媒の酸化力が強すぎるとSOF、HC、COとベンゼン、ホルムアルデヒドなどの未規制物質の低減効果は向上するものの、燃料に含まれる硫黄から生じるSO₂を酸化してサルフェートを生成し、粒子状物質を増加させPM低減効果を阻害してしまう場合がある⁽²¹⁾。

逆に酸化力が弱いと、SOF低減効果が低下するほか、HC、COや未規制物質の低減効果も低下してしまう問題がある。このため、酸化触媒によるディーゼル機関の排ガスの低減をさらに進めるには、触媒の酸化力を強くする必要があり、そのためには軽油の低硫黄化（0.005wt%以下）が前提となる⁽²¹⁾。

1.3.5 ディーゼル 4way 触媒

燃料を還元剤として使用することによりNO_x還元率は大きくなるが、使用した燃料により燃費が悪化するため、還元剤を添加しないタイプのNO_x還元触媒の開発が行われている^{(37),(38)}。これらは酸化触媒をベースにHCの吸脱着をNO_x浄化に利用したもので、NO_xだけでなくHC、CO、PMも同時に浄化できることから4way（四元）触媒と呼ばれる。

仲嶋らは、低温特性に優れる白金をベースにし、HCトラップ材としてゼオライトを用いたディーゼル用4way触媒を開発し、コンバータ前段にNO_x還元が優先的に進行する触媒を、また後段には酸化反応を主体とした触媒を配置することにより、PM、NO_xの浄化に優れた触媒システムであることを報告している⁽³⁹⁾。

植野らは、白金を担持したゼオライト触媒にコート材としてTiO₂を用い、低排ガス温度下でのSOFの低減はコート材で、HC、CO、NO_xの浄化は貴金属で行うという機能を分離したディーゼル機関用触媒の開発を行っている⁽⁴⁰⁾。

Kimらは、ゼオライトベースの触媒とチタニアベースの触媒を一様に混合する

方法と、それらの触媒を単独でコートした触媒担体を組み合わせる方法について検討を行っている⁽⁴¹⁾。

4way 触媒触媒では、現状で最大 15%程度の還元率であるが、NO_x、HC、CO、PM も浄化できることから、さらなる研究が進められている。

1.3.6 NO_x 吸蔵触媒

NO_x 吸蔵触媒は、新開発のセラミックスフィルターにリーン燃焼ガソリン機関用として開発した NO_x 吸蔵型三元触媒を担持したものである。

NO_x 浄化のメカニズムは^{(42)~(44)}、空気過剰なりーン空燃比運転下では、排ガス中の NO は触媒上で NO₂ に酸化され NO_x 吸蔵材に吸蔵される。その後、酸素の少ない理論空燃比またはリッチ空燃比運転を瞬間的に行うと NO_x は NO_x 吸蔵材より放出され、貴金属上で還元浄化される。

PM 浄化メカニズムは、リーン空燃比運転下では、多孔質セラミックス構造体に一時的に捕捉された PM は、触媒上で NO_x を一旦吸蔵する際に生成される活性な酸素および排ガス中の酸素により酸化される。さらに PM はリッチ空燃比下で NO_x 放出時に生成する活性な酸素により酸化が促進される。

課題としては、燃料中の硫黄分がエンジン内で燃焼することにより生成する SO_x（硫黄酸化物）の影響を受けて、触媒の性能が低下することは不可避であるため、低硫黄濃度（50ppm 以下）の軽油の利用が必須である。

1.3.7 プラズマ触媒

近年注目されている低温プラズマ分解法（コロナ放電を利用する分解法）は、これまで電気工学の分野で行われてきた技術を、触媒反応と組み合わせて排ガス中に含まれる希薄有害成分を分解する方法である。

Hoard らは、選択還元触媒をプラズマ装置の後方に設置して NO_x 低減効果について検討を行い、この結果 50%の NO が低減され、触媒性能の劣化もみられなかったことを報告している^{(45),(46)}。

Bittenson らは、プラズマインジェクタを用いて電氣的に励起した窒素ガスを排ガス中に注入することでNO_xの還元を行い、NO_xは50%以上低減するが微量の硝酸とN₂Oが生成することを報告している⁽⁴⁷⁾。

Herlling らは、ディーゼル機関の排ガス低減を目的に、コロナ放電を利用したプラズマ発生装置とNO_x選択還元触媒を組み合わせたシステムの評価を行っている⁽⁴⁸⁾。プラズマは排ガス中のPMを酸化低減すると共に、NOをN₂Oに酸化することで触媒での低減効果を向上させることができ、この結果NO_xを55%、PMを30%低減できたとしている。

プラズマ触媒システムを用いて、ディーゼル機関の有害成分を低減させる研究は、最近特に増加の傾向にある^{(49)~(60)}。

1.4 少量サンプルガスによる NO_x の測定法に関する研究の動向

現在、NO_x 測定法として信頼性があるのは CLD 法であるが、この方法は連続測定であり、多量のサンプルガスを必要とする。このため、燃焼室内や小さなモデル実験のように少量のサンプルガスしか採取できない場合には、NO_x 測定法としては適さない。

少量サンプルガスによる排ガス中の NO_x 測定法として、亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (Zn-NEDA 法)、イオンクロマトグラフ法、フェノールジスルホン酸吸光光度法 (PDS 法)、ザルツマン吸光光度法 (ザルツマン法) などの化学的測定法があるが、これらの測定法は熟練が必要である。

少量のサンプルガスで、しかもさほど熟練を要しないで NO_x を測定する方法として、ガスクロマトグラフを用いる方法がある。ディーゼル機関で生成される NO_x の大部分は NO であるので、ガスクロマトグラフで測定を行う場合には、全てのガスに感度を示す熱伝導型検出器 (TCD) を用いて測定すべきであるが、検出感度が低いため低濃度までの測定は困難である。また、NO は非常に不安定な物質であることから、アルコールと反応させて安定な亜硝酸エステルに変換して測定する方法が試みられている。

前田らは、アルコールと NO₂ とをパイレックスガラス表面で反応させ亜硝酸エステルとし、ECD ガスクロマトグラフィーによって汚染大気および自動車排ガス中の微量アルコールの定量を行っている⁽⁶¹⁾。

メタノール自動車排ガス中の未燃メタノールは、同時に排出される NO と反応し亜硝酸メチルを生成するので、森川らは、特に未燃アルコールが大量に排出されるコールドスタート時の、実車から排出される亜硝酸メチルの定量を行っている⁽⁶²⁾。しかし、少量サンプルガスによる NO_x 測定法に関する研究はきわめて少ない。

1.5 微粒子低減に関する研究の動向

ディーゼル機関は、バスやトラック、あるいは船舶などの輸送用機関ばかりではなく、建設用、産業用の動力源として広く経済基盤を支えている。しかし、自動車台数の増加に伴って、ディーゼル機関から排出される微粒子は、環境保護の面から NO_x と共に低減が緊急の課題となっている。特に最近では、市街地を走行するディーゼル車から排出される黒煙が社会的問題となっている。

現在、研究開発されているディーゼル微粒子低減技術の一つとして、含酸素化合物を軽油に混合し NO_x や微粒子を低減させる試みが数多くなされている。軽油に混合する含酸素化合物としては、植物油（菜種油や大豆油など）、植物油や廃食油を原料としこれをメチルエステル化したバイオディーゼル油、DME（Dimethyl Ether）、DMC（Dimethyl Carbonate）などがある。

その他の低減方法として、高圧噴射や噴射率を電子制御化する方法、パーティキュレートフィルタの装着、黒煙と NO_x の同時低減を目的とした予混合低温燃焼方式などが提案されている。

1.5.1 高圧燃料噴射システム

ディーゼル機関の黒煙を減らすには、短時間内に燃料を微細な液滴にして燃料と空気との混合気の形成を図り、着火遅れ期間や初期燃焼期間に局所的な過濃領域の発生を抑えることと、拡散燃焼期間では空気利用率を高めて、初期燃焼で生成されたすす粒子の酸化を促進することが重要である。

従来の燃料噴射装置では、低回転高負荷域や噴射終了時に高い噴射圧力が維持できないため噴霧の微粒化が悪く、不均質な状態で燃焼が進行して黒煙の発生がみられる。これを防ぐため、全負荷域で高い噴射圧力が確保できる高圧噴射システムが開発されており、コモンレール方式の燃料噴射システムが用いられている^{(63),(64)}。この方式では、パイロット噴射⁽⁶⁵⁾や多段噴射^{(66)~(69)}などの複雑な噴射率の時間制御が可能であり、また、噴射圧力を高めることによって燃焼が活発にな

り、NO_xは増加するが排気煙の低減には大きな効果がある。

1.5.2 予混合化圧縮着火燃焼方式

この方式は、黒煙とNO_xの同時低減のために新しく提案されたもので⁽⁷⁰⁾、噴射時期を極端に早めた上死点前60°付近で噴射することによって、燃料の拡散を促進して均一な混合気を形成し、着火時の熱炎反応を抑制するものである。

この燃焼では、熱炎発生に先立つ冷炎期間では急激な熱炎反応が抑制され、低NO_xで、しかもすすの発生しない不輝炎燃焼が実現できる。従来のディーゼル燃焼では、着火と同時に過濃な燃料混合気が不均質な状態で燃焼するため、高温部でのNO_x発生と低温部でのすすの析出を避けることができなかったが、この燃焼方式によって、低NO_x・低黒煙燃焼の可能性が示唆されている。

しかし、この燃焼方式では、高負荷時のNO_x生成量は従来のディーゼル燃焼の場合と変わらず、また、高濃度のHCが排出する傾向があるため噴射系を含めた燃焼改善が必要である。

1.5.3 パティキュレートフィルタ

ディーゼル黒煙は燃焼室内で燃えきれなかったすす粒子が、燃焼あるいは排気過程に凝集し成長したもので、すす粒子を酸化するには600℃以上の高い温度が必要となる。このすすを排気系で後処理する方式として、すすを物理的に捕集するディーゼルパティキュレートフィルタ(DPF)とフィルタ内で触媒を利用して連続的にすすを酸化する連続再生トラップCRT(Continuous Regenerative Trap)がある。

パティキュレートフィルタは、セラミックスや金属を材料として、多孔体や繊維形式のものがあ、この方式ではすす捕集効率が90%を超えるが、すすを捕集したあと堆積したすすを除いて再生することが必要になる⁽⁷¹⁾。このとき、すすを燃焼するのにヒータやバーナが必要になることや、フィルタ再生時にクラックや溶損に耐える高温材料の開発が急がれている。

一方、CRT方式は、一つのフィルタで走行中に排ガスの熱を利用してすすを捕集しながら再生する方式である。これには、NO₂を用いてすすを酸化する方式とフィルタ上に酸化触媒を塗布することにより低温ですすを酸化する方法^{(72)~(74)}がある。また、燃料中にFe、Sr、Naなどの金属を添加することによって再生温度を低下でき、DPF温度100~300℃で再生が可能である^{(75),(76)}。

いずれにしても、微粒子の低減には微粒子フィルタシステムの導入が不可欠となるが、すすの堆積によって微粒子フィルタの背圧が上昇するため燃料消費率が悪化し、また、黒煙の増加および燃料中の硫黄分によって触媒寿命が劣化するので、微粒子低減にはこれらを解決することが必要である。

1.5.4 含酸素系燃料の添加

DMEおよびDMCなどの含酸素化合物は、分子中に酸素を有するためよく燃えるという考えのもとから、微粒子の排出を低減させるために使用されている。このうちDMEは、天然ガスや石炭などの炭化水素原料から製造でき、セタン価が高くすすの排出が少なく、NO_xの排出量も軽油より少ないという特性を有するため、ディーゼル代替燃料として研究開発が活発に進められている。

Kapusらは、DMEを燃料として直接噴射式ディーゼル機関に用いると、触媒を用いずに排ガスを低レベルに抑えることが可能であり、燃料噴射圧力および燃焼音も低く抑えることができたことを報告している⁽⁷⁷⁾。

Soresonらは、ディーゼル排ガス中のNO_xと微粒子の低減を図るためDME燃料を用いて実験を行い、軽油と比較した排ガス中のNO_xは約75%減り、黒煙の発生もほとんどなかったことを報告している⁽⁷⁸⁾。

この他DMEに関しては、ディーゼル機関に用いた場合の排ガス^{(79)~(81)}、機関性能と排ガス特性^{(82),(83)}、燃焼特性^{(84),(85)}、燃料噴射システム^{(86)~(89)}についての多くの研究報告がある。

一方、DMCに関してはDMEに比較して研究報告例は少ないが、村山らは、DMCを軽油に添加して直接噴射式ディーゼル機関を用いて検討を行っている

(90),(91). この結果、黒煙は燃料中の酸素含有量により直線的に減少し、また、HCとCOも減少し、さらにDMC混合燃料とEGRを使用するとNO_xと黒煙が効果的に減少することを報告している(90).

宮本らは、DMCなど8種類の含酸素化合物を軽油に添加し、直接噴射式ディーゼル機関を用いて燃焼および排ガスに及ぼす影響について検討を行っている(92). この結果、どの添加剤もNO_xの増加なしに黒煙および微粒子は低減し、低減率は燃料中の酸素含有量に比例することを報告している.

DMEを用いてディーゼル機関を運転した場合、軽油と比較すると無煙燃焼し、正味熱効率は軽油運転とほぼ同じであるが、DMEの潤滑性は極めて低く、このため噴射ノズルのニードルおよび噴射ポンプのプランジャが激しく摩耗する。また、DMEの低粘度は噴射ノズルのリターンからの漏れ、および噴射ポンプ部からの漏れの対策が必要である.

バイオディーゼル油は、菜種油や大豆油などの植物油や廃食油を原料とし、これをメチルエステル化することにより製造されている。生分解性に優れかつ毒性が低く、硫黄をほとんど含まず石油系ディーゼル燃料に混合が可能な含酸素燃料である.

吉本らは、使用済みてんぷら油をエステル化した燃料でディーゼル機関を運転した場合全域で黒煙が低減し、水を30%添加すると軽油並の燃費でNO_xが顕著に低減することを報告している(93). この他に大豆油(94)~(99)や菜種油(100)~(104)をメチルエステル化した燃料を用いて、ディーゼル機関の排ガスと機関性能については多くの研究報告がある.

また、軽油に植物油を混合して、ディーゼル機関の性能と排気特性についての研究も従来から多くなされている(105)~(108).

バイオディーゼル油は、ヨーロッパでは菜種油やひまわり油、アメリカでは主に大豆油を原料としている。アメリカよりもヨーロッパで活発に研究開発されている。フランス、イタリア、ドイツ、ベルギーなどでは、植物油をメチルエステル化したものが多く生産されており、バイオディーゼル油として実用化されつつ

ある。

アメリカにおいても、植物油から製造されるメチルエステルを 20wt%混合したバイオディーゼル(B20)が代替燃料として認定されている。日本では、廃食油メチルエステルを各所で使用開始し、リサイクルと環境の浄化に貢献している。しかし、軽油を使用した場合に比べて黒煙は低減され機関性能上大きな問題はないが、NO_xの増大がみられる。

第2章 実験装置および方法

本章では、本研究での供試機関、供試燃料、各種ガス成分の測定装置、微粒子の測定、高速ガスサンプリング装置、燃焼解析法などについて述べる。

2.1 供試機関および供試燃料

2.1.1 供試機関

本研究では、燃焼室形状の異なる3台の水冷4サイクル単気筒ディーゼル機関を用いた。各燃焼室の形状は、供試機関1は直接噴射式、供試機関2は予燃焼室式、供試機関3は特殊渦流型予燃焼室機関であり、その主要諸元を表2.1～表2.3に示す。また、供試機関2の主燃焼室および予燃焼室にはエンジン指圧計や高速電磁弁が取り付けられるよう加工してある。

なお、供試機関1は、FID法および法ECD法が燃焼ガス中のNO_xを精度よく測定できるかを調べるために、CLD法との比較に用いた。供試機関2は、燃焼室内のNO_xの生成過程を調べるために用い、また、バイオ系燃料のエンジン性能ならびに排気特性に関する研究には、供試機関1および3を用いた。

表2.1 供試機関1の主要諸元

エンジン形式	水冷4サイクル横型単気筒
内径×行程	92mm×90mm
行程容積	598cm ³
圧縮比	18
燃焼室形式	直接噴射式
定格出力	7.7kW/2600rpm
最大出力	9.3kW/2600rpm
最大トルク	38.2N·m/1650rpm

表2.2 供試機関2の主要諸元

エンジン形式	水冷4サイクル縦型単気筒
内径×行程	95mm×110mm
行程容積	780cm ³
圧縮比	19
燃焼室形式	予燃焼室式
副室容積	18.54cm ³
最大出力	13.4kW/3200rpm
最大トルク	42.1N·m/2000rpm

表2.3 供試機関3の主要諸元

エンジン形式	水冷4サイクル単気筒
内径×行程	102mm×106mm
行程容積	866cm ³
圧縮比	20
燃焼室形式	特殊渦流型予燃焼室式
副室容積	46.5cm ³
定格出力	11kW/2400rpm

2.1.2 供試燃料

FID 法ならびに ECD 法に関する研究では、JIS2 号軽油を用いた。また、バイオ系燃料のエンジン性能ならびに排気特性に関する研究では、コダマ油化工業(株)で製造された、廃食用油をメタノールでモノエステル化したメチルエステル燃料と比較のために JIS2 号軽油を用いた。

表 2.4 に供試燃料の性状を示す。

表2.4 供試燃料の性状

		2号軽油	メチルエステル
引火点	℃	59	182
セタン指数		58 ⁽¹⁾	53
流動点	℃	-12.5	-2.5
動粘度	30℃ mm ² /s	2.80	5.52
総発熱量	MJ/kg	46.0	39.9
残留炭素	mass% (10%残油)	0.01	1.50
密度	g/cm ³ (15℃)	0.820	0.886
質量組成	炭素 %	86.0	76.6
	水素 %	13.6	12.0
	酸素 %	0.0	12.0
	硫黄 %	0.4	0.001
蒸留性状	初留点 ℃	161	291
	10% ℃	192	334
	30% ℃	222	337
	50% ℃	256	339
	70% ℃	291	340
	90% ℃	330	343
	終点 ℃	355	345

注(1) 軽油のセタン指数はセタン価で表示

2.2 各種ガス成分の測定装置

2.2.1 排ガス中の NO_x の測定

排ガス中の NO_x の測定には、堀場製作所製の MEXA-1100CLT-L 型化学発光式 NO_x 計を用いた。この装置は、NO とオゾンとの反応によって生ずる励起状態の NO₂ が、基底状態の NO₂ に戻るときに放出される発光エネルギーを検出するものである。

2.2.2 無機ガス成分の測定

無機ガス成分の O₂、CO ならびに CO₂ の測定には、ガスサンプラ流路を組み込んだ TCD 付きガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-8A）を用いた。また、分析データの記録にはクロマトパック（島津製作所 CR-6A）を用いた。

無機ガス成分の分析条件を表 2.5 に、測定装置の概要を図 2.1 に示す。

表2.5 無機ガス成分の分析条件

検出器	TCD
メインカラム	(1) Molecular Sieve 5A 60/80 SUS φ 3mm×2.5m (2) Porapak Q 60/80 SUS φ 3mm×2m
検出器温度	100°C
カラム槽温度	80°C
プレカット槽温度	80°C
キャリアガス	H ₂ 40mL/min
計量管容量	1mL

(1) O₂およびCO測定の場合 (2) CO₂測定の場合

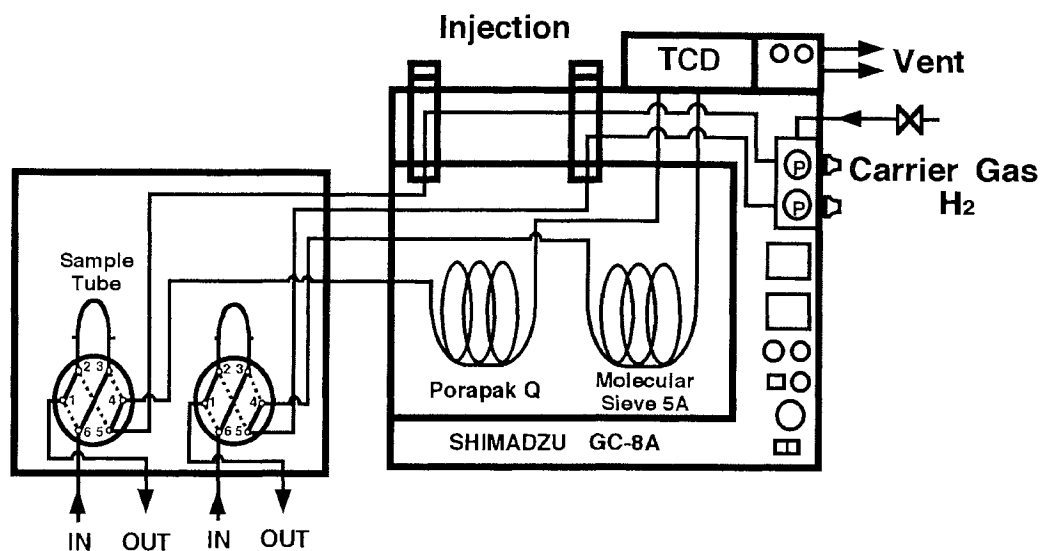


図 2.1 無機ガス成分測定装置の概要

2.2.3 総炭化水素の測定

総炭化水素の測定には、FID 付きガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-3BF）を用いた。この装置には、高濃度と低濃度が測定できるように計量管とガスサンプル流路を2個組み込んである。また、分析試料は、保温されたシリンジを用いて採取した。

総炭化水素の分析条件を表 2.6 に、測定装置の概要を図 2.2 に示す。

表2.6 総炭化水素の分析条件

検出器	FID
抵抗カラム	Chromosorb 60/80 SUS ϕ 3mm \times 0.15m
恒温槽温度	140 $^{\circ}$ C
カラム槽温度	190 $^{\circ}$ C
キャリアガス	N ₂ 40mL/min
計量管容量	1mL

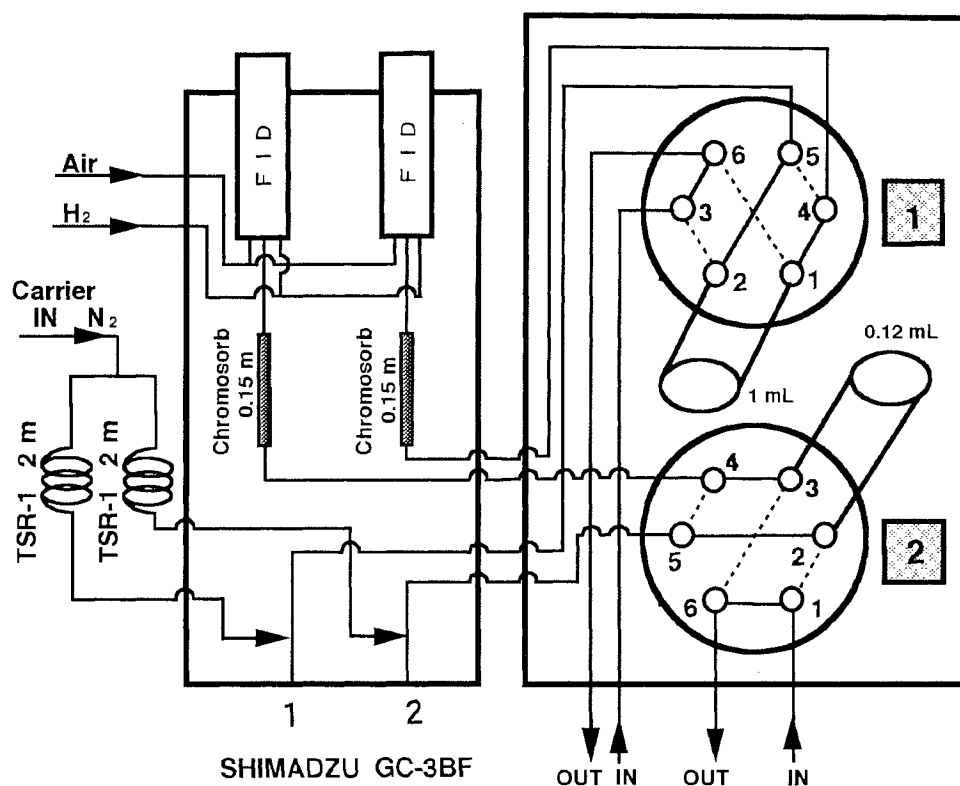


図 2.2 総炭化水素測定装置の概要

2.2.4 有害成分の測定

メチルエステル燃料をディーゼル機関に用いた場合には、燃料分子中に酸素を含むため、低沸点のアルデヒド、メタノール、ベンゼンなどの有害成分が排出されることが予想される。これらの成分を分析するために、FID 付きガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-14APF）を用いた。アルデヒドのうち、ホルムアルデヒドは FID に感度を示さないため、Ni 触媒を用いてメタンに還元して測定を行った。

有害成分の分析条件を表 2.7 に、測定装置の概要を図 2.3 に示す。

表2.7 有害成分の分析条件

検出器	FID
メインカラム	Gaskuropack 54 80/100 SUS ϕ 3mm \times 2.5m Porapak N 80/100 SUS ϕ 3mm \times 0.5m
プレカットカラム	Porapak Q 80/100 SUS ϕ 3mm \times 1m
検出器温度	200 $^{\circ}$ C
気化室温度	200 $^{\circ}$ C
プレカット槽温度	220 $^{\circ}$ C
昇温開始温度	40 $^{\circ}$ C (3min hold)
昇温終了温度	180 $^{\circ}$ C
昇温速度	8 $^{\circ}$ C/min
プレカットタイム	288 sec
キャリアガス	N ₂ 40mL/min
ニッケル触媒温度	425 $^{\circ}$ C
ニッケル触媒用H ₂	20mL/min
FID用H ₂	20mL/min

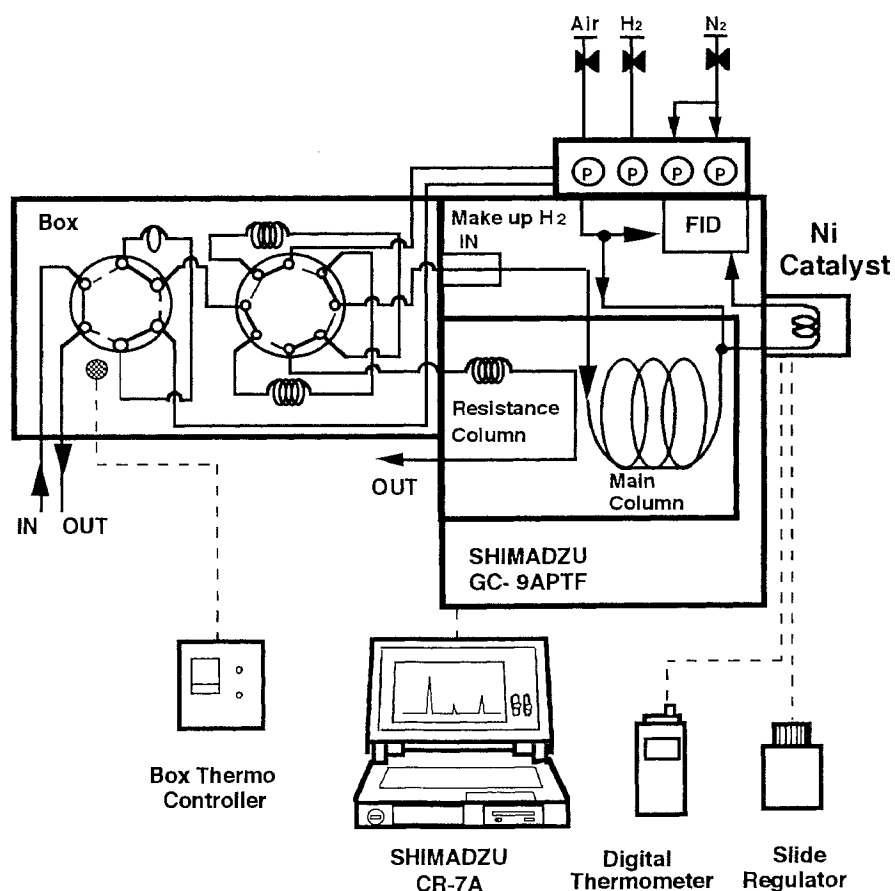


図 2.3 有害成分測定装置の概要

2.3 微粒子の測定

2.3.1 微粒子 (PM), SOF, Dry Soot の測定

排ガス中の微粒子は、掘場製作所製のダイリューショントンネルサンプリング装置 (CVS-56T-C, CVS-56T-S) を用いてフィルタに捕集し、PM 捕集前後のフィルタ質量の差から求めた。PM 捕集に用いるフィルタは、フィルタの汚れ、湿度などの影響を受けないように、あらかじめ溶媒処理し、飽和食塩水を用いたデシケーター内で恒量して用いた。

単位体積当たりの PM 質量濃度は、フィルタに捕集された PM の質量、フィルタを通過させるサンプルガス量 (V_s)、ならびに希釈率 (DR) から、次式で求めた。

$$\text{PM (mg/L)} = (\text{PM (mg)} \times \text{DR}) / V_s \text{ (L)} \quad (2.1)$$

また、PM を捕集したフィルタを、ジクロロメタンを用いて溶媒処理し、PM 中の可溶性有機物質 (SOF) と固体状粒子物質 (Dry Soot) を求めた。

なお、希釈率は、TCD 付きガスクロマトグラフで希釈前後の CO_2 濃度を測定し、希釈前の CO_2 濃度と希釈後の CO_2 濃度の比として求めた。

PM の測定に際しては、上皿電子精密分析天秤の測定精度、溶媒処理時におけるフィルタからの PM の脱落などの影響を避けるため、フィルタに捕集する PM の質量は、2~4mg の範囲となるように、サンプルガスを調節して捕集した。この際のサンプルガス量は、排気黒煙濃度 (Bosch%) と PM 質量との相関から、任意の PM 量を捕集するために必要な排ガス量を求め、これと CO_2 濃度から求めた希釈率との積として算出した。

2.3.2 SOF 成分の測定法

本研究では、採取した微粒子からその構成成分である SOF と Dry Soot のうち、真空昇華装置によって SOF 成分のみを抽出した。

真空昇華法は、フィルタに採取した微粒子をナス型フラスコの中に入れ、その中を真空することで沸点を下げ低い温度での昇華が可能になり、燃料成分が分解しない温度域で低沸点成分から高沸点成分までを昇華させ、SOF 成分のみを抽出するものである。

真空昇華抽出法の概要を図 2.4 に示す。

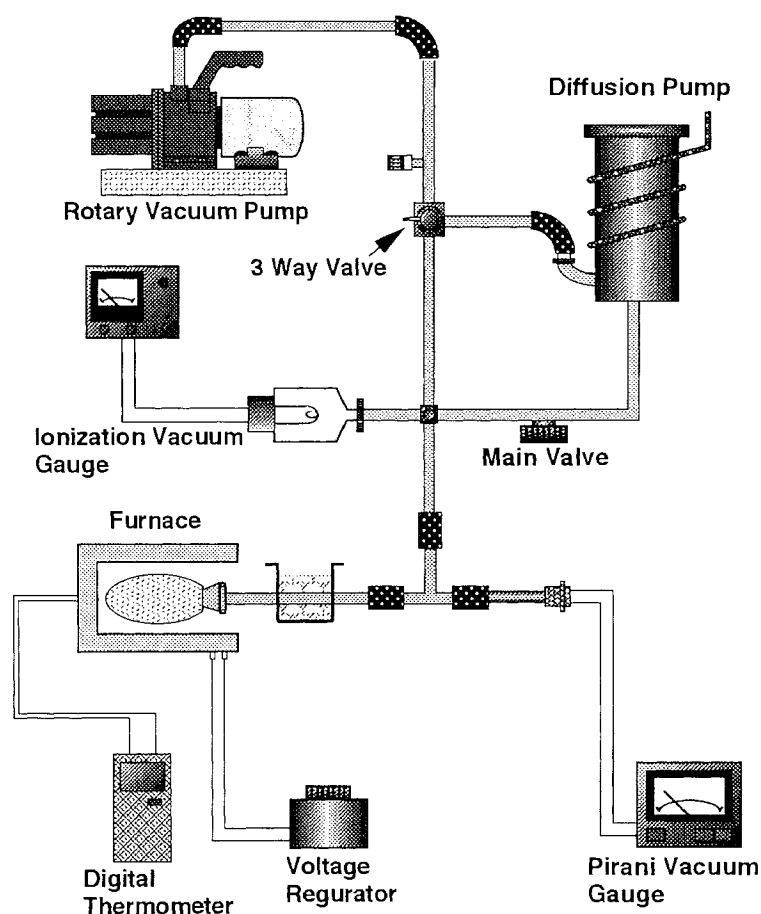


図 2.4 真空昇華抽出法の概要

真空昇華の条件は、真空度 5×10^{-2} Pa、昇華温度 325°C 、昇華時間 30 分、ガラス管冷却温度 -10°C とし、フィルタに採取した微粒子を真空昇華して分析を行った。

SOF の構成成分は、燃料、潤滑油および多環芳香族炭化水素 (PAH) であることから、燃料成分と PAH 成分の分離は、分離能を上げるためにキャピラリカラム専用分析機器の FID 付きガスクロマトグラフ (島津製作所 GC-14AHFsc) を使用した。

SOF 成分の分析条件を、表 2.8 に示す。

表2.8 SOF成分の分析条件

検出器	FID
メインカラム	Neutra Bonded- 5 ϕ 0.53mm \times 30m
検出器温度	300°C
気化室温度	300°C
昇温開始温度	40°C (10min hold)
昇温終了温度	280°C
昇温速度	$4^{\circ}\text{C}/\text{min}$
キャリアガス	He 3.9mL/min

2.3.3 排気黒煙の測定法

排気黒煙の測定には、ろ紙反射式ボッシュ式スモークメータ (バンザイ製 DSM-10B) を用いた。

この装置は、排ガスの一定量をサクシオンポンプで吸引し、強制的にろ紙に通してフィルタに付着させる装置である。このろ紙を光電子メータにより、光源からの光がろ紙に吸引されずに反射した光を電流に換算し、汚染度をパーセントで示す装置である。

2.4 高速ガスサンプリング装置

ディーゼル機関の燃焼室内のガスを採取するためのサンプリング装置に、司測研製の GSD-01A を用いた。

サンプリング時期の設定、サンプリングバルブの開閉時期等は、すべて電気的
操作で行うことができ、高速電磁弁、同期パルス発生装置および遅延装置、弁繰
り返し制御装置、励磁装置、弁運動検出装置から構成される。

供試機関 2 の両燃焼室に高速電磁弁を取り付け、同期パルス発生装置および遅
延装置でサンプリング開始時期を決め、励磁装置でガスサンプリング期間を 10～
20℃A に設定し、高速電磁弁の電磁コイルに電気パルスを送り、ニードル弁を開
けることで燃焼室内のガスを採取した。

また、燃焼ガスをサンプリングするにあたって、毎サイクルごとに燃焼ガスを
サンプリングすると燃焼を乱すうえ、高速電磁弁の作動間隔が短いため、正確な
時期での開閉ができなくなるため、弁繰り返し装置で約 1 秒に 1 回の割合で燃焼
ガスのサンプリングを行った。

なお、サンプリング時期はサンプリング期間の midpoint とし、燃焼ガスをサンプリ
ングするためのサンプリングチューブは、ピストンや吸気バルブと干渉しないよ
うにシリンダヘッド下面をはわせた。

2.5 燃焼解析

2.5.1 インジケータ線図の測定

燃焼室内圧力の測定には、精度の高いストレンゲージ式の水冷式エンジン指圧変換器 PE100KJ を用いた。これは燃焼室内の圧力変化が極めて速いため、この現象に対して応答性が極めてよいストレンゲージ式のものを採用した。

エンジン指圧変換器の主要諸元を、表 2.9 に示す。

表2.9 エンジン指圧変換器の主要諸元

メーカー	共和電業
型式	PE100KJ 指圧変換器
冷却方式	水冷
出力電圧	60 (μ V/MPa)
耐圧	9.8MPa
動的圧力範囲	0.998～9.0MPa

この圧力変換器からの出力を直流増幅器で増幅し、高速 A/D コンバータを用いてクランク角度ごとのアナログ信号をデジタル信号に変換し、パーソナルコンピュータに入力して燃焼解析を行った。

コンピュータで取り込んだ燃焼室内圧力より熱発生率、燃焼室内平均温度経過を求め燃焼状態を調べた。

2.5.2 燃焼解析法

インジケータ線図の解析は、単一燃焼室と仮定して行い、工学系単位で計算した結果をS I単位に変換して表示した。

単一燃焼室と仮定した場合には、シリンダ内作動ガスのエネルギー平衡から次式が成立する。

$$\frac{dQ_b}{d\theta} - \frac{dQ_c}{d\theta} + I_f \frac{dG_f}{d\theta} = \frac{d(G_c C_v T)}{d\theta} + Ap \frac{dV}{d\theta} \quad (2.2)$$

ここにおいて、

- p : シリンダ内圧力 kg/m^2
- V : シリンダ容積 m^3
- T : シリンダ内平均ガス温度 K
- G_c : シリンダ内作動ガス重量 kg/cycle
- I_f : 燃料の持つエンタルピ kcal/kg
- R : ガス定数 $\text{kg}\cdot\text{m/kg K}$
- A : 仕事の熱当量 $\text{kcal/kg}\cdot\text{m}$
- C_v : 定容比熱 $\text{kcal/kg}^\circ\text{C}$
- Q_b : 燃焼で生じた熱量 kcal
- Q_c : 壁面への冷却熱量 kcal
- θ : クランク角度 $^\circ\text{CA}$

ここで $\frac{dQ}{d\theta} = \frac{dQ_b}{d\theta} - \frac{dQ_c}{d\theta}$ とし、 $I_f \frac{dG_f}{d\theta}$ は他の項に比べ小さいの

で省略すると次式が得られる。

$$\frac{dQ}{d\theta} = \frac{d(G_c C_v T)}{d\theta} + Ap \frac{dV}{d\theta} \quad (2.3)$$

また、状態方程式から

$$p \frac{dV}{d\theta} + V \frac{dp}{d\theta} = G_c R \frac{dT}{d\theta} + RT \frac{dG_c}{d\theta} \quad (2.4)$$

が得られる.

(2.3), (2.4) 式から次式を得る.

$$\frac{dQ}{d\theta} = \frac{A}{\kappa-1} \left(\kappa p \frac{dV}{d\theta} + V \frac{dp}{d\theta} \right) \quad (2.5)$$

(2.5) 式中の比熱比は, 谷下の比熱式から計算によって求めた. すなわち,

$$C_p = A_p + B(T/100) + C(T/100)^2 + D(T/100)^{-1}$$

ただし, 式中の A_p から D までの値は表 2.10 に示す通りである.

表2.10 谷下の比熱式の係数

気 体	温度範囲 K	A_p	B	C	D
空 気	300~ 900	5.4191	0.276672	-0.0048475	2.25714
	900~3000	8.5199	0.0446508	-0.0006287	-9.94949
N ₂	300~ 900	5.7525	0.180309	0.0010436	1.98700
	900~3000	8.3613	0.057907	-0.0010064	-10.1179
O ₂	300~ 900	4.1988	0.647336	-0.0269622	3.36327
	900~3000	9.2687	-0.002599	0.0007466	-9.77367
H ₂ O	300~ 900	6.335	0.3258	0	2.061
	900~3000	6.8436	0.394196	-0.0060812	-3.70974
CO ₂	300~ 900	8.1786	0.825953	-0.0298995	-4.44887
	900~3000	15.1948	0.047105	-0.0008465	-25.6965
CO	300~ 900	5.0301	0.342286	-0.0080934	2.95539
	900~3000	8.5375	0.050494	-0.0009186	-10.0763
H ₂ O	300~ 900	8.3074	-0.243081	0.0159378	-2.46973
	900~3000	4.5128	0.225878	-0.00306434	7.53961

以上の諸式に対して, インジケータ線図から求めた p の値を代入しながら逐次積分することによって, 熱発生率が求められる.

第3章 FID 付きガスクロマトグラフを用いた 少量サンプルガスによる NO_x の測定法

本章では、燃焼室内の NO_x の生成過程や NO_x 還元機構解明のためのモデル装置による実験において、少量サンプルガスによる NO_x の測定法として、NO_x をアルコールと反応させて有機の炭素原子を有する亜硝酸エステルに変換して、FID 付きガスクロマトグラフを用いた NO_x の測定方法（FID 法）および FID 法の問題点について述べる。

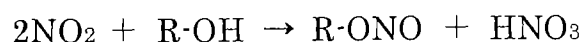
3.1 ガスクロマトグラフによる NO_x の測定法

ディーゼル機関に対しては排ガス規制が年々厳しくなり、光化学スモッグや酸性雨を引き起こす環境汚染物質の NO_x は、微粒子と共に早急な低減が望まれている。

燃焼過程で NO_x を低減するには、基本的には燃焼室内における NO_x の生成過程を知る必要があるが、この場合、燃焼室内の NO_x の測定方法が問題となる。

現在、NO_x の測定方法として信頼性があるのは CLD 法であるが、この方法は連続測定であり、多量のサンプルガスを必要とする。このため、燃焼室内や小さなモデル実験のように少量のサンプルガスしか採取できない場合には、NO_x の測定法としては適さない。また、少量のサンプルガスで測定可能な化学的測定方法は熟練が必要である。

少量のサンプルガスで、それほど熟練を要しないで NO_x を測定する方法として、ガスクロマトグラフを用いた測定法がある。ガスクロマトグラフで測定を行う場合には、ディーゼル機関で生成される NO_x の大部分は NO であるので、全てのガスに感度を示す TCD を用いて測定を行うべきであるが、検出感度が低いため低濃度までの測定は困難である。また、NO は非常に不安定な物質であることから、採取ガスに一定量の酸素を加えて NO を NO₂ に酸化し、これに一定量のアルコールを加えて安定な亜硝酸エステルに変換した。エステル化反応により生成された亜硝酸エステルを高感度の FID 付きガスクロマトグラフで測定するものである。その反応は次式で示される。



3.2 NO_x 測定流路の試作

図 3.1 に FID 付きガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-3BF）で NO_x を測定するために試作した流路を示す。試作流路は、一定量の分析試料を導入するためのガスサンプラ流路と、エステル化に用いられなかったアルコールおよび高沸点炭化水素を分析系外に排出するためのプレカット流路から構成されている。

ガスサンプラ流路は、試料注入口から導入された分析試料を計量管（2mL）内に一定量とどまらせ、その後6方コックを切り替えることによりキャリアガスで計量管内の分析試料をプレカットカラムへ送り出すための流路である。

一方、プレカット流路は、プレカットカラムから亜硝酸エステルの全量がメインカラムへ溶出した後8方コックを切り替え、パージガスによりプレカットカラム内のアルコールおよび高沸点炭化水素を逆方向から分析系外へ排出し、分析時間の短縮を図るための流路である。なお、計量管容量は分析感度を考慮して 2mL とし、分析ガスの採取量は同一試料で数回分析を行うため 50cm³ とした。

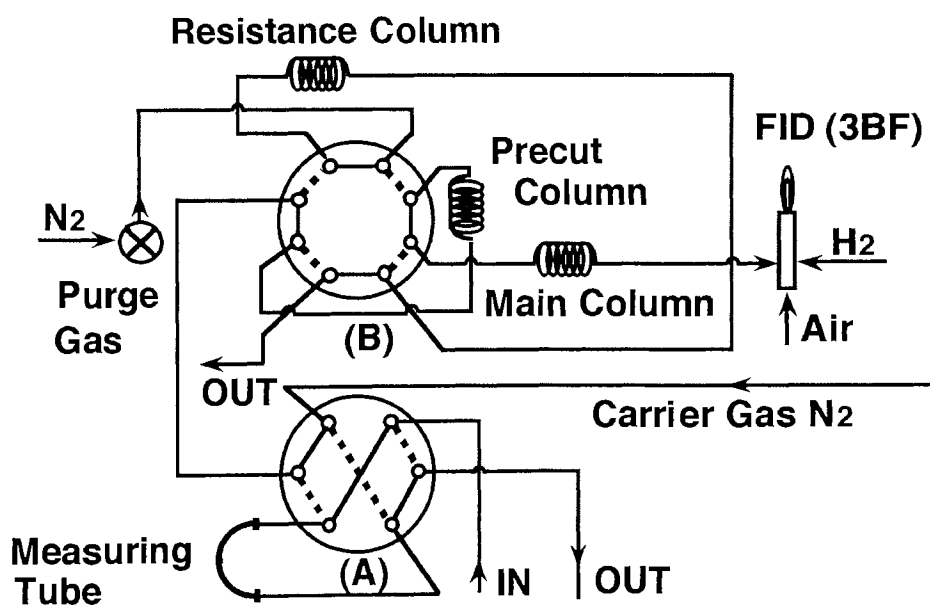


図 3.1 FID 法による NO_x の測定流路

3.3 分析および測定条件の検討

3.3.1 カラム充填剤

NO_x を亜硝酸エステルに変換して測定する場合のカラム充填剤について検討を行った。プレカット流路に用いられるプレカットカラムには、アルコールおよび高沸点炭化水素を逆方向から分析系外へ排出するため、亜硝酸エステルとアルコールの保持時間差を十分確保できる PEG-1000 を用いた。また、メインカラムは最小検出感度を考慮して、亜硝酸エステルのピークがシャープに溶出される TCP を使用した。

これらのカラム充填剤を用いてカラム槽温度を検討した結果、プレカットカラム槽温度は 60℃、メインカラム槽温度は 50℃とした。

3.3.2 エステル化用アルコール

NO_x の正確な測定を行うためには、亜硝酸エステルの溶出位置に高濃度の有機成分が重ならないようにしなければならない。図 3.2 に供試機関 2 の予燃焼室および主燃焼室内の各クランク位置における低沸点炭化水素の分析例を示す。図に示すように、主燃焼室では C1、C2 の炭化水素が多く溶出しているが、定性の結果これらの炭化水素は、亜硝酸エステルとは重ならない。しかし、予燃焼室では C1、C2 の炭化水素成分のほかに炭素数 4 のブタジエンが多く排出されており、これが亜硝酸エステルのピークと重なる可能性が考えられる。そのため、1000ppm の NO₂ 標準ガスを用いて 3 種類のアルコールをエステル化し、ブタジエンと亜硝酸エステルとの分離状態を調べ図 3.3 に示した。

図に示すように、亜硝酸メチルではブタジエンのピークと完全に重なり、亜硝酸エチルでも分離はしているものの、高濃度のブタジエンとは完全に分離をしていない。しかし、亜硝酸プロピルではブタジエンとほぼ完全分離しているため、ブタジエンと亜硝酸エステルの分離を図るためには、炭素数 3 以上のアルコールを用いる必要がある。

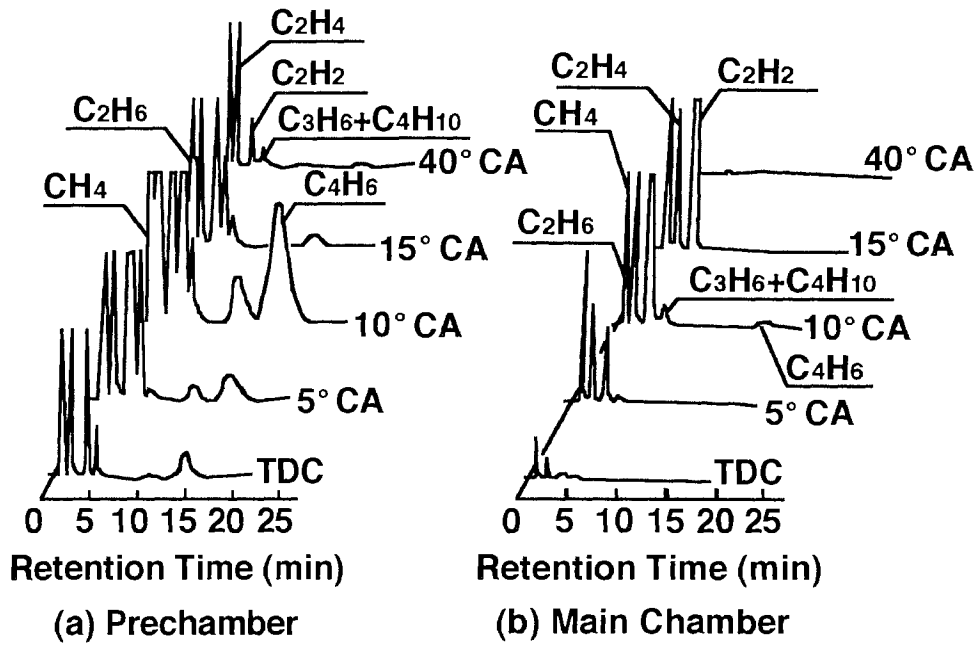


図 3.2 予燃焼室および主燃焼室内の炭化水素の分析例

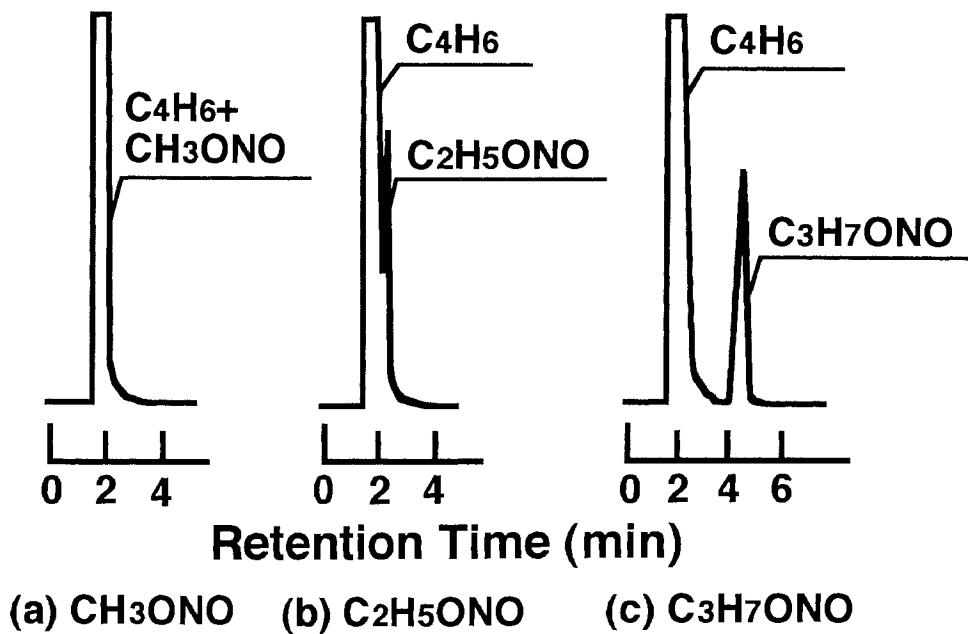


図 3.3 ブタジエンと亜硝酸エステルの分離

次に、エステル化用アルコールが分析感度に及ぼす影響について調べた。図 3.4 はエステル化用アルコールの炭素数と亜硝酸エステルのピーク面積およびピーク高さを示したものである。図に示すように、ピーク面積は炭素数に比例して増加しているが、ピーク高さはC3のプロパノールが最も高く、C4のブタノールでは、亜硝酸エステルの保持時間が長くなるためピーク幅が広くなり、ピーク面積は大きくなるがピーク高さは低くなっている。そのため、炭化水素との分離と分析感度を考慮して、エステル化用アルコールはプロパノールを用いることとした。

以下の実験では、このほかの測定条件について検討を行った。

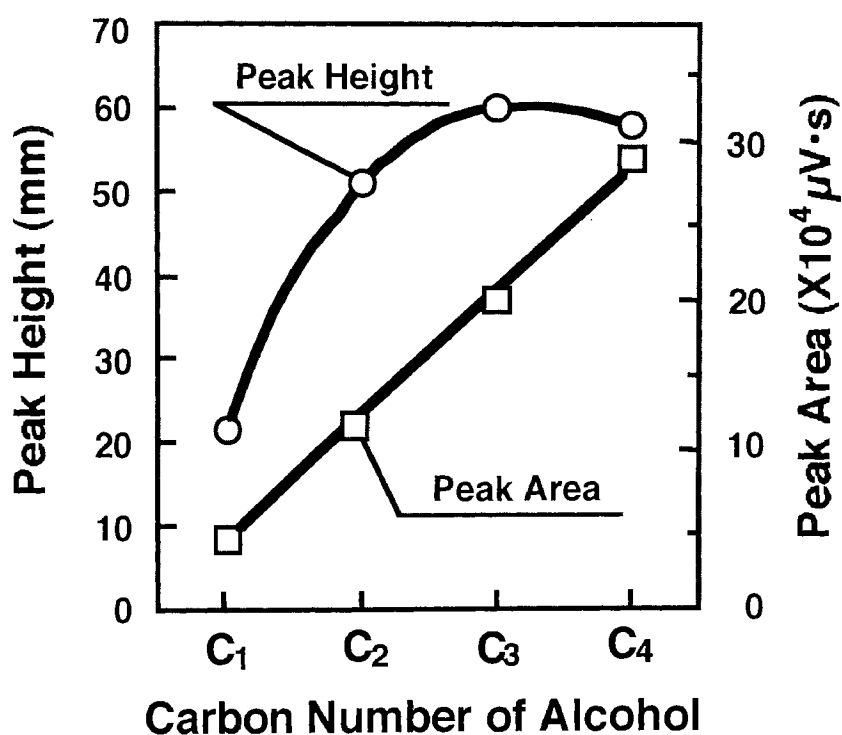


図 3.4 エステル化用アルコールと亜硝酸エステルのピーク面積および高さ

3.3.3 エステル化用アルコール量

図 3.5 は、エステル化に用いるプロパノールの量を変化させた場合の亜硝酸プロピルのピーク面積を示したものである。図に示すように、亜硝酸プロピルのピーク面積は、プロパノール量が $5\mu\text{L}$ の場合に最大値を示している。これは、供給されたプロパノールの全量が反応に用いられているわけではなく、その一部はガラスシリンジ壁面に付着していることも考慮に入れると、 $5\mu\text{L}$ 以下ではプロパノール量は不足し、また、 $5\mu\text{L}$ 以上では壁面に付着するプロパノールの量が増加して、亜硝酸プロピルの一部がこれに溶解することなどが影響しているものと考えられる。そのため、プロパノール量は、亜硝酸プロピルのピーク面積が最大となる $5\mu\text{L}$ とした。

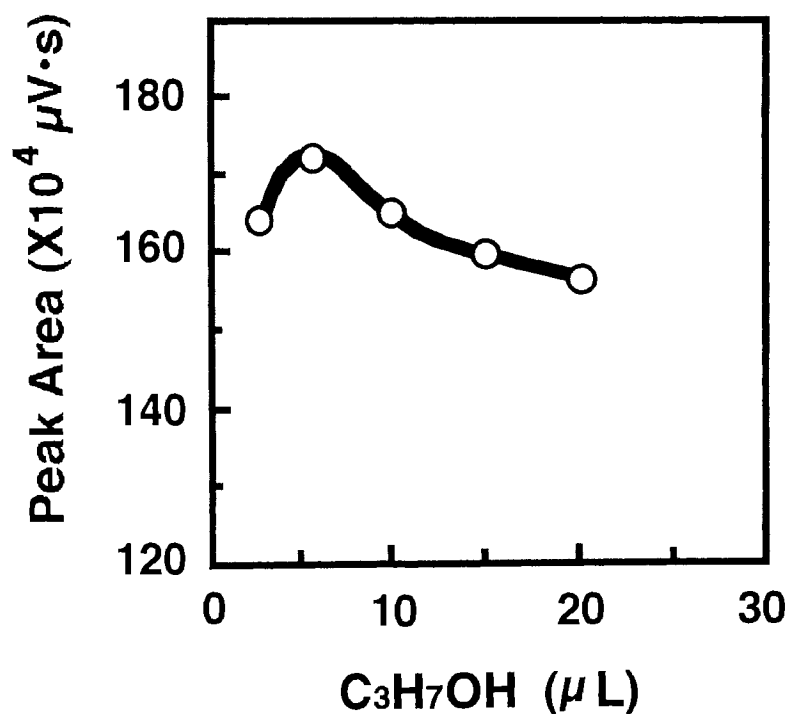


図 3.5 プロパノールと亜硝酸プロピルのピーク面積

3.3.4 NO 酸化のための酸素量

ディーゼル機関で生成される NO_x の大部分は NO であるので、 NO を酸化するための酸素量について検討を行った。

図 3.6 は、酸素量を $1\sim 10\text{cm}^3$ まで変化させ NO を加えて分析ガスの全量を 50cm^3 とした場合の亜硝酸プロピルのピーク面積を示したものである。図に示すように、酸素量が多くなると亜硝酸プロピルのピーク面積は徐々に増加し、酸素量 5cm^3 で最大となり、さらに酸素を加えると急激に減少している。ピーク面積が急激に減少するのは、添加した酸素により希釈されているためであり、そのため、 NO を酸化するために必要な酸素量は、亜硝酸プロピルのピーク面積が最大となる 5cm^3 とした。

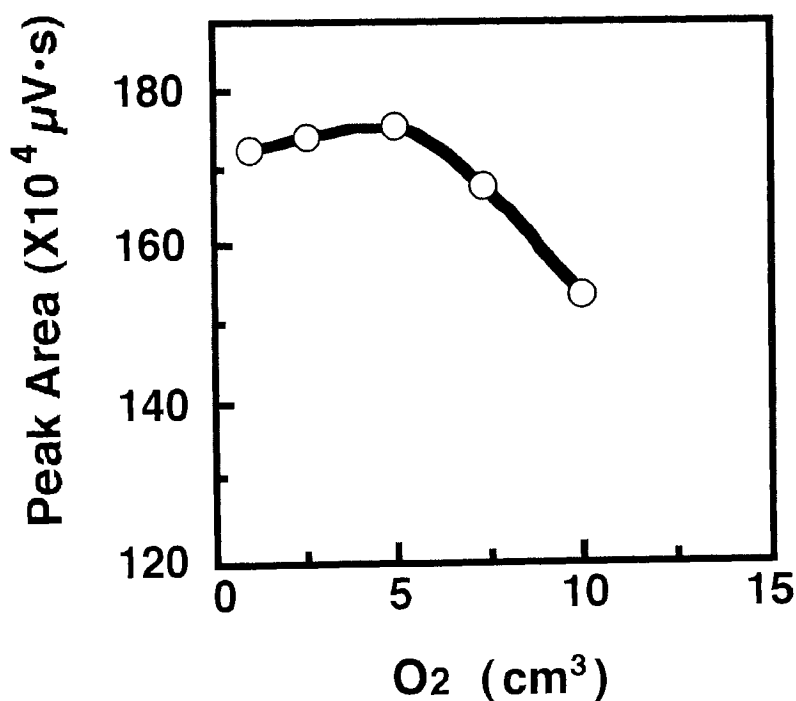


図 3.6 酸素量と亜硝酸プロピルのピーク面積

3.3.5 酸化およびエステル化時間

図 3.7 は、NO および NO₂ 標準ガスを用いて酸化およびエステル化を行った場合の生成反応時間について検討を行った結果である。図に示すように、NO₂ 標準ガスを用いてエステル化した場合には、約 6 分で亜硝酸プロピルは一定量に達したが、NO 標準ガスを用いた場合には、約 120 分要した。ディーゼル機関で生成される NO_x の大部分は NO であるので、そのため反応時間を 120 分とした。また、210 分を過ぎると亜硝酸プロピルの濃度が低下することから、測定は 120 分から 210 分の間に行う必要がある。

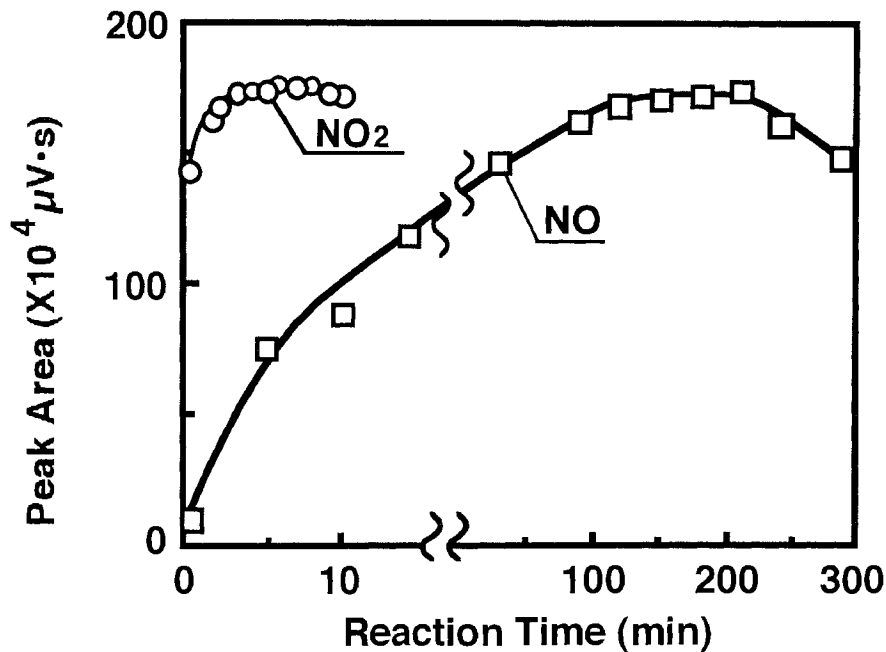


図 3.7 NO および NO₂ を用いた場合の酸化およびエステル化時間

3.3.6 プレカットタイム

次に、エステル化に用いられなかったプレカットカラム内のプロパノールおよび高沸点炭化水素を分析系外に排出し、分析時間の短縮を図るためのプレカットタイムについて検討を行った。

図 3.8 は、プレカットタイムを変化させた場合の亜硝酸プロピルとプロパノールのピーク面積を示したものである。図に示すように、プレカットタイムが 75 秒以降であれば亜硝酸プロピルの全量が溶出しており、540 秒からはプロパノールが溶出し始めている。したがって、プレカットタイムは亜硝酸プロピルの全量が溶出し、かつ分析系に不要な炭化水素が導入されるのを最小限にするため 90 秒とした。その結果、プロパノールが分析系外に排出され、かつ亜硝酸プロピルが全量溶出する時間は 8 分で完了する。

以上の結果から、FID 法の分析条件を決定し表 3.1 に示した。また、測定条件は、試料ガス量 45cm^3 、酸素量 5cm^3 、プロパノール量 $5\mu\text{L}$ 、反応時間を 120 分とした。

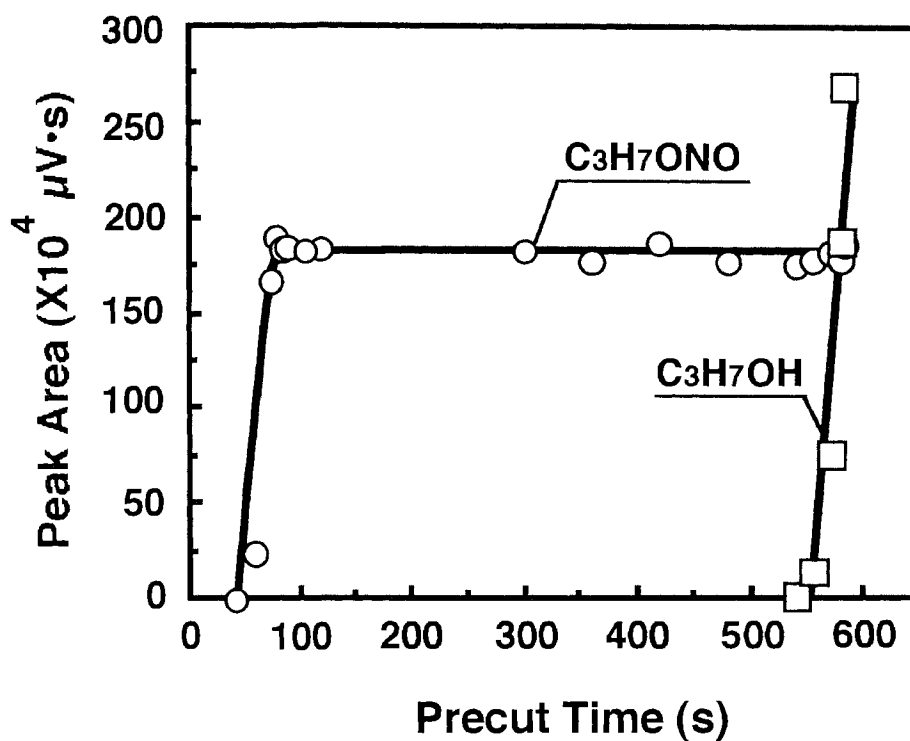


図 3.8 プレカットタイムと亜硝酸プロピルのピーク面積

表3.1 FID法によるNO_xの分析条件

メインカラム	TCP 60/80 SUS φ 4mm×2.5m
プレカットカラム	PEG-1000 60/80 SUS φ 4mm×1m
メインカラム槽温度	50°C
プレカットカラム槽温度	60°C
検出器温度	70°C
キャリアガス	N ₂ 40mL/min
プレカットタイム	90s
計量管容量	2mL

3.4 FID 法による NO_x の測定

3.4.1 NO_x 濃度検定曲線

燃焼ガス中の NO_x 濃度を算出するために、NO 標準ガスでプロパノールを用いて亜硝酸プロピルに変換し、NO 標準ガス濃度と生成された亜硝酸プロピルのピーク面積との相関から、濃度検定曲線を求めた。その結果を図 3.9 に示す。図に示すように、NO 濃度が低い場合には、酸化率およびエステル化率が影響して亜硝酸プロピルと NO_x 濃度との関係は直線的にはならないので、これらの関係を 2 次式で近似して NO_x 濃度を算出した。すなわち、

$$y = 5.7x - 1.3 \times 10^{-3} x^2$$

ここで、 y は NO_x 濃度、 x は亜硝酸プロピルのピーク面積である。

なお、NO_x 濃度検定曲線は FID の感度が測定日により多少の違いがあるため、NO_x 濃度測定時に毎回作成した。

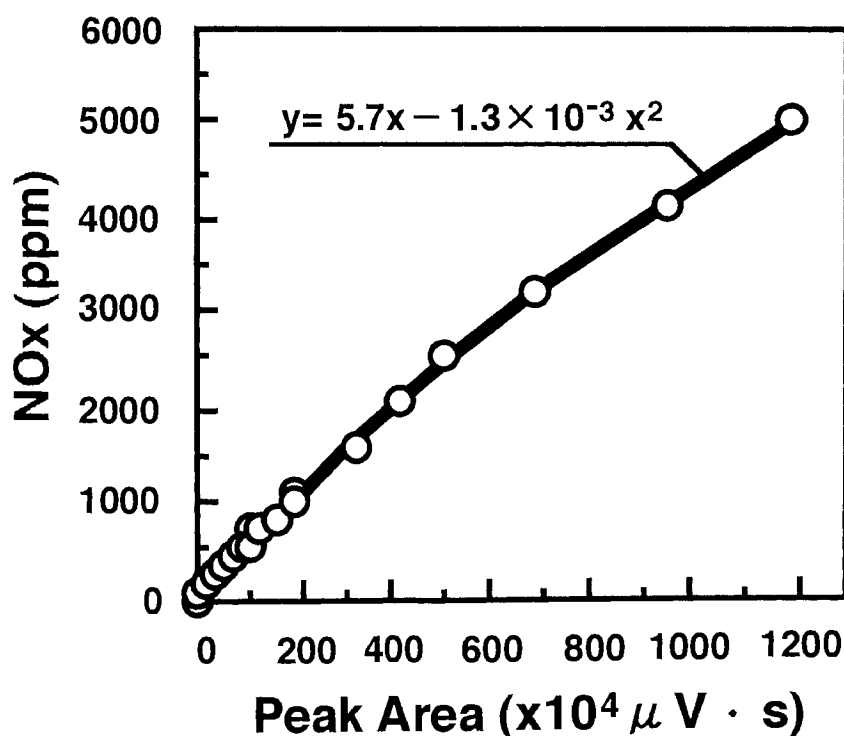


図 3.9 NO_x 濃度検定曲線 (FID)

3.4.2 FID 法と CLD 法の比較

FID 法が NO_x の測定法として信頼性のある測定法であるかを確認するために、NO_x の一般的な測定装置である化学発光式 NO_x 計 (CLD 法) を用いて同時測定を行った。

しかし、CLD 法は連続測定であり多量のサンプルガスを必要とするので、供試機関 1 を用いて燃料噴射時期を燃費最良点に固定して、負荷を変化させたときの排ガス中の NO_x を CLD 法と FID 法で同時に測定した。その結果を図 3.10 に示す。図に示すように、両者は同じ傾向を示しており、測定結果はほぼ 1:1 になっていることがわかる。また、相関係数を求めると 0.973 であり、FID 法は NO_x 測定法として十分信頼性があるといえる。

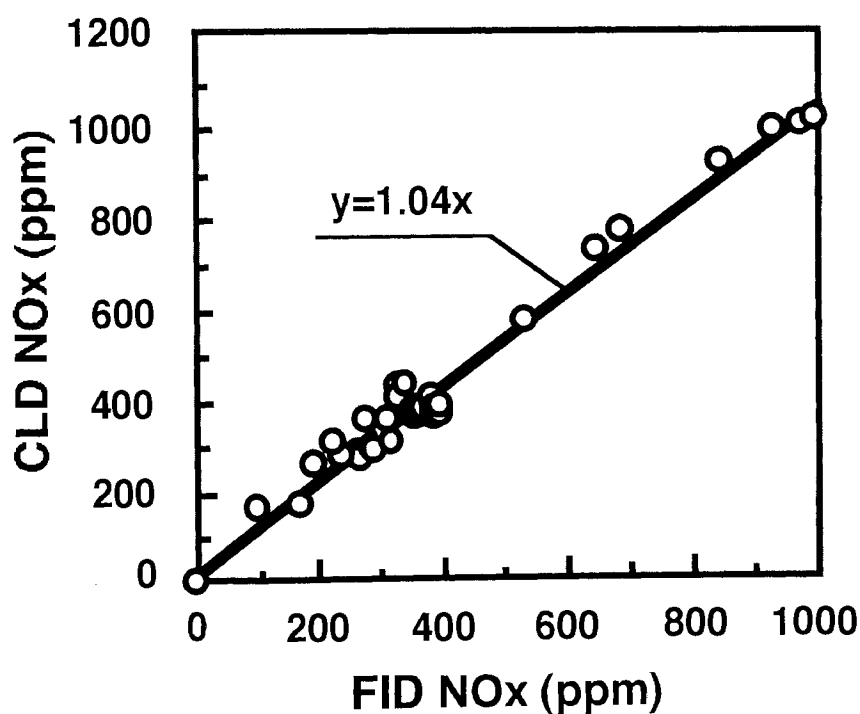


図 3.10 FID 法と CLD 法の比較

3.4.3 燃焼室内の NO_x の測定

供試機関2を 6/8 負荷 ($P_{me}=0.48\text{MPa}$), 1200rpm で運転し, 高速電磁弁を用いて燃焼室内ガスをサンプリングして NO_x の測定を行った. 主燃焼室内の NO_x 濃度の測定において, 亜硝酸プロピルと炭化水素のピークが重なった場合には, エステル化前後のピーク面積の差を NO_x 濃度とした. 図 3.11 は燃焼ガスのサンプリング位置を示したものであり, 主燃焼室内においては, 6 点の位置で燃焼ガスを採取した. 図中の点 B1~B4 は主連絡孔の軸線上の点であり (点 B3, B4 は弁配置の都合上軸線上からわずかにずれている), また, 点 C および D は点 B2 と等距離の点であって, 点 C は主連絡孔と副連絡孔の間, 点 D は副連絡孔の正面の点とした.

図 3.12 は, 主連絡孔の軸線上の点 B1~B4 における各クランク位置の NO_x の測定結果を示したものである. 図に示すように, 燃焼初期では連絡孔から遠ざかるにつれて NO_x の生成量は増加している. これは, 連絡孔から遠ざかるにつれて回りの空気と拡散して燃焼が進行することに伴い, NO_x が生成されるためと考えられる.

しかし, 上死点后 130~170°C A にかけては NO_x 濃度がほぼ同じ値に近づいていくのは, 燃焼室内のガスの流動により均一化されるためと考えられる. また, 予燃焼室内においても NO_x の測定を試みたが, 予燃焼室内では燃焼初期に高濃度の炭化水素が溶出するため, 亜硝酸プロピルのピークが完全に炭化水素のピークに隠れてしまい測定が困難であった. したがって, 予燃焼室などのように多量の炭化水素が溶出する場合には, 低沸点炭化水素に感度を示さない ECD 付きガスクロマトグラフでの測定が必要であるので, 第4章では, ECD 付きガスクロマトグラフによる NO_x の測定法について検討を行った.

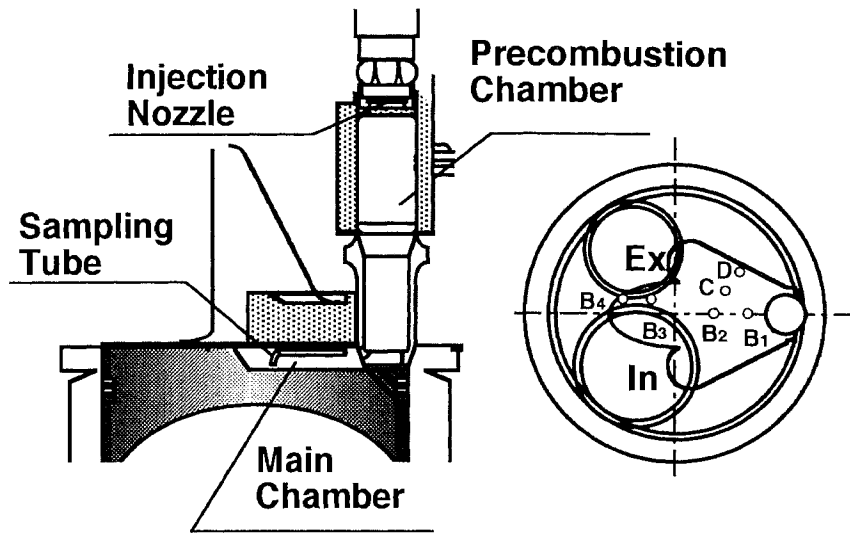


図 3.11 燃焼室内の燃焼ガスのサンプリング位置 (FID)

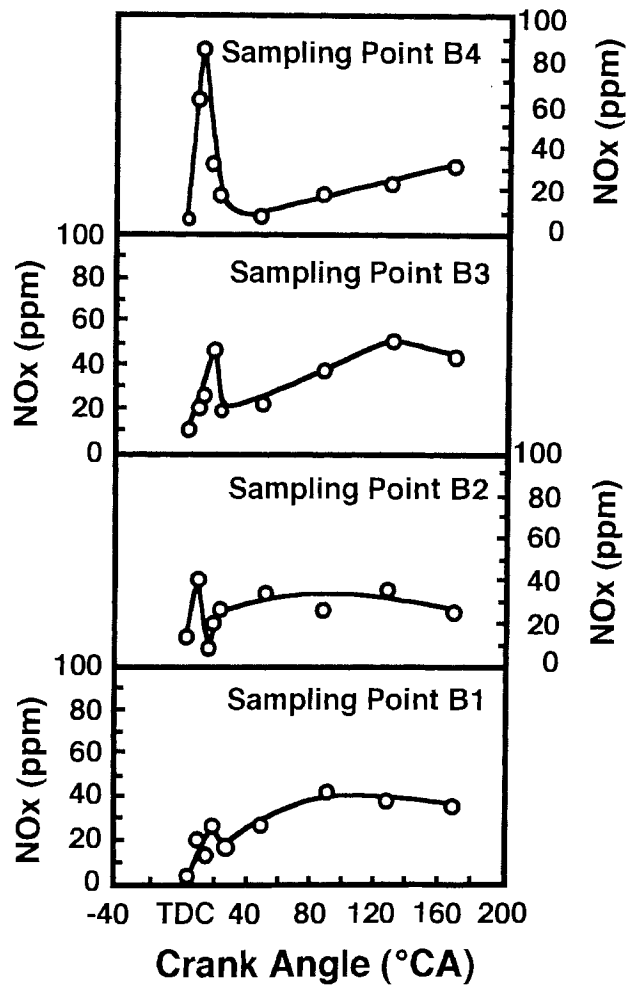


図 3.12 燃焼室内の NOx の測定例 (FID)

3.5 第3章に関する結論

燃焼室内の NO_x の生成過程や NO_x 還元機構解明のためのモデル装置における NO_x の測定を FID 法で検討を行い、以下の結論を得た。

(1) NO_x をアルコールと反応させ亜硝酸エステルに変換することにより、試作の流路を組み込んだ FID 付きガスクロマトグラフで NO_x の測定が可能となった。

(2) NO_x のエステル化用アルコールには、炭化水素との分離と分析感度を考慮してプロパノールを用い、酸化およびエステル化に要する時間を 120 分とすることで NO_x の測定が可能となった。

(3) プレカットカラムには PEG-1000, メインカラムには TCP を用い、プロパノールを分析系外に排出するためのプレカットタイムを 90 秒とすると分析時間は 8 分で完了する。

(4) ディーゼル機関の排ガスを用いて FID 法と CLD 法との相関を調べた結果、相関係数は 0.973 となり、FID 法は NO_x の測定法として十分信頼性があることが確認された。

(5) ディーゼル機関の燃焼室内における NO_x の測定では、亜硝酸プロピルの溶出位置に他の有機成分が重なった場合には、エステル化前後のピーク面積の差をとることにより主燃焼室の NO_x の測定は可能であった。しかし、燃焼初期に高濃度の炭化水素が溶出する予燃焼室内では測定が不可能であった。

第4章 ECD付きガスクロマトグラフを用いた 少量サンプルガスによるNO_xの測定法

FIDは有機成分に感度を持つため、ディーゼル機関の予燃焼室内のように燃焼初期に高濃度の低沸点炭化水素が溶出して亜硝酸プロピルのピークが炭化水素のピークに完全に隠れてしまう場合には、NO_x濃度の測定が不可能であった。

本章では、低沸点炭化水素に感度を示さず、窒素酸化物に選択的に高い感度を示すECD付きガスクロマトグラフを用いた少量サンプルガスによるNO_xの測定方法（ECD法）について述べる。また、NOを酸化およびエステル化し、亜硝酸エステルに変換して測定するまでには120分を要するため、NO_x還元モデル装置のように少量のサンプルガスしか採取できず、しかも濃度の調整が必要な場合を想定し、短時間でNO_x濃度を推定する方法についても触れる。

4.1 ECD の測定原理

ECD は、放射性同位元素をカプセルに収めたもので、放射線源（実験に用いた ECD は金箔に ^{63}Ni をメッキしたもので、毎秒 3.7×10^8 本の β 線を出す）からの β 線によってキャリアガスの窒素をイオン化させ、キャリアガスイオン (N^{2+}) と電子を生成させる。

このため、キャリアガスイオンは負極に、電子は正極に移動して一定のイオン化電流を生ずる。電子親和力の大きい試料成分が導入されると、電子が正極に移動する前に捕獲して陰イオンとなる。このようにして生成した陰イオンは、質量が電子よりはるかに大きいため、他の粒子と衝突して結合する確率も大きく、容易にキャリアガスの陽イオンと再結合して電氣的に中性になる。

質量の大きな陰イオンは、正極とのクーロン力では吸引されず、キャリアガスの流れにのって検出器を通過して排気される。このため、試料成分が検出器に入るとに初めのイオン電流が減少することになるので、この減少量を検出して記録する。

また、ECD は、ハロゲン、含酸素、ニトロ化合物などの電子親和力の大きい化合物に対して選択的に感度を示すという特徴を持っている。このため、ECD では酸素を容易に捕獲するので酸素には感度を示すが、FID で検出されるアルコールには感度を示さない。

濃度に対しては指数関数的に応答が増加するので、直線性を得るには十分低濃度の試料を用いることが必要である。

4.2 ECD と FID の測定成分と測定流路

本研究で用いた ECD は、低沸点炭化水素には感度を示さず、窒素酸化物である亜硝酸エステルに対して選択的に高い感度を示すという特徴を持っているので、FID 付きガスクロマトグラフに ECD 付きガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-14BPsE）と同一の NO_x 測定流路を組み込んで、以下の実験を行った。

NO₂ 標準ガス（1000ppm）にメタノールを加えてエステル化を行い、これにごく少量の酸素を加えて測定を行った。その結果を図 4.1 に示す。図に示すように、ECD では、酸素は容易に自由電子を捕獲するので感度を示すが、FID で検出されているアルコールには感度を示さないので検出されていない。しかし、これらの成分が分析系に導入されると、ECD 内の放射線源を汚染する可能性があるため、これらを分析系外に排出することが必要である。このため、亜硝酸エステルより速く溶出する酸素をプレカット、後に溶出するアルコールをアフタカットして、両成分を分析系外に排出するためのハーフカット流路と一定量の試料を導入するためのガスサンプラ流路を試作した。図 4.2 にその流路図を示す。

図に示すように、ガスサンプラ流路は、試料注入口から導入された分析試料を計量管（0.3mL）内に一定量とどまらせ、その後 6 方コックを切り替えることにより、パージガスで計量管内の分析試料をプレカットカラム（PEG-1000）へ送り出すための流路である。

一方、ハーフカット流路は、プレカットカラムから酸素のほぼ全量が溶出（酸素は分析系外へ）した後 8 方コックを切り替え、キャリアガスによりプレカットカラムから亜硝酸エステルの全量がメインカラム（TCP）へ溶出（亜硝酸エステルは検出器へ）した後、再度 8 方コックを切り替え、プレカットカラムから遅れて溶出するアルコールを再びパージガスにより、順方向へ分析系外に排出するための流路である。なお、計量管容量は、ECD は FID より高感度であり、かつ高濃度では直線性が得られないため 0.3mL とした。また、分析ガスの採取量は、同一試料で数回分析を行うため 20cm³ とした。

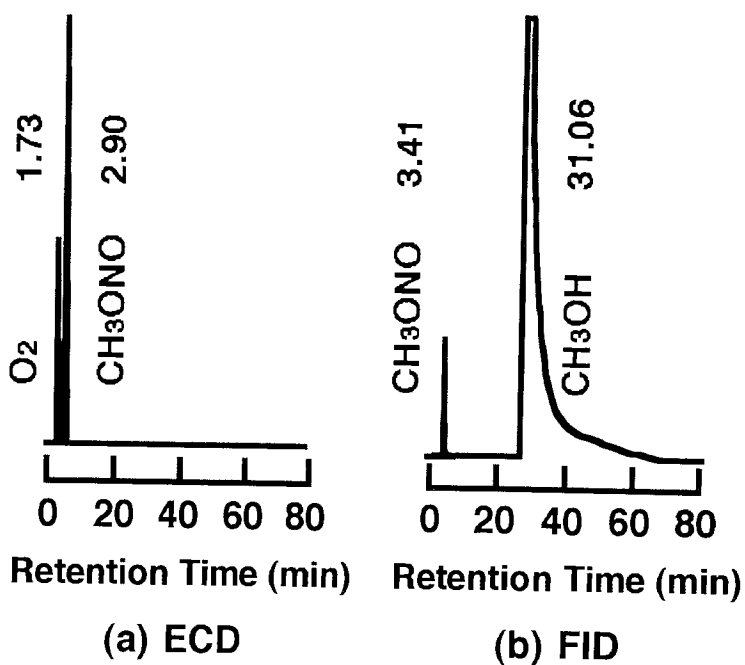


図 4.1 ECD と FID との測定成分の比較

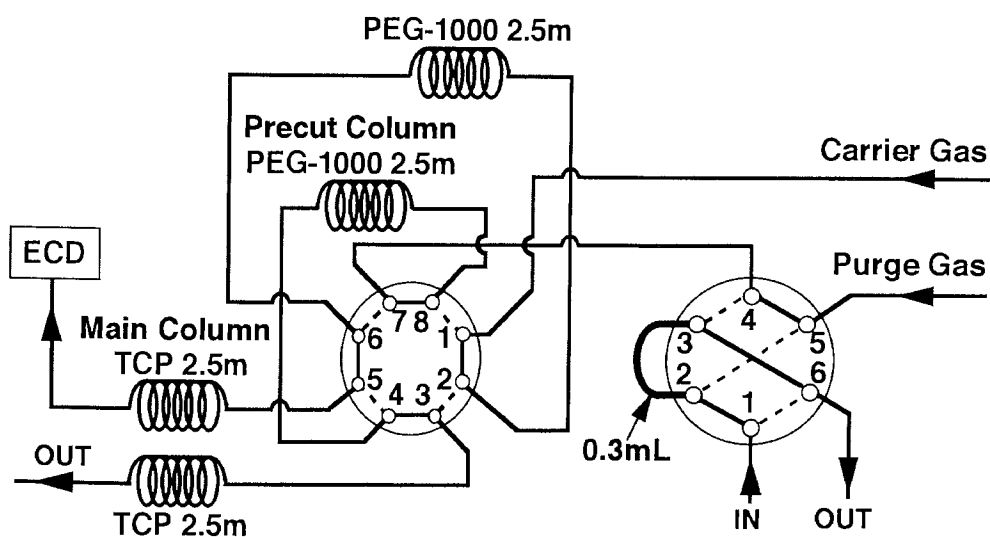


図 4.2 ECD 法による NO_x 測定流路

4.3 分析および測定条件の検討

試作した流路を用いて NO_x の測定を行うためには、酸素とアルコールを分析系外に排出するためのプレカットタイム、およびアフタカットタイムの検討が必要である。

図 4.1 に示すように、エステル化用アルコールとしてメタノールを用いると、酸素と亜硝酸メチルの保持時間の差が 1.2 分あるが、排ガス中の酸素濃度が高い場合には、確実なプレカットが困難である。そこで、両者の保持時間の差を大きくするために、プレカットカラムの種類や長さ、カラム槽温度、キャリアガス流量などについて検討を行ったが、十分な保持時間の差は確保できなかった。そこで、酸素と亜硝酸エステルの保持時間差ならびに亜硝酸エステルの感度を調べるために、エステル化用アルコールについて検討を行った。

4.3.1 エステル化用アルコール

エステル化用アルコールとしてメタノール (CH_3OH)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、およびプロパノール ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) について検討した。これら 3 種類のアルコールを用いて NO_2 をエステル化し、ごく少量の酸素を加えて測定した場合のクロマトグラムを図 4.3 に示す。

エステル化に用いるアルコールの炭素数が増加すると、亜硝酸エステルの保持時間は長くなり、酸素との保持時間差も大きくなっている。また、亜硝酸エステルのピーク高さは、エタノールが最も高く、これに対してメタノール、プロパノールはピーク高さが低くなる傾向を示している。

酸素と亜硝酸エステルとの保持時間の差が 2 分以上あれば、プレカットは可能であるので、本測定法で使用するエステル化用アルコールは、ECD に対して高い感度を示し、酸素との保持時間差が 2.5 分あるエタノールを用いることとした。

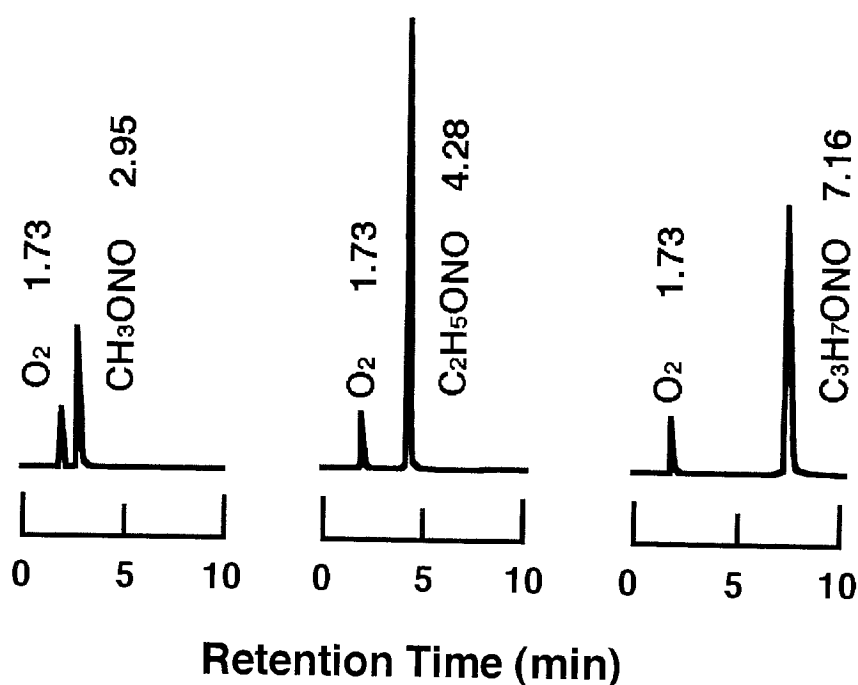


図 4.3 エステル化用アルコールの感度の比較

4.3.2 エステル化用アルコール量

次に、FID 法とはアルコールの種類が異なるため、エステル化に必要なエタノール量について検討を行った。分析試料として酸化率を考慮しなくてすむ NO₂ 標準ガスを用い、エステル化用エタノールの量を 0.8~1.2 μL まで変化させた場合の亜硝酸エチルのピーク面積を図 4.4 に示す。図に示すように、加えたエタノール量に対して、亜硝酸エチルのピーク面積には大きな影響がみられないが、エタノール量が 1.0 μL 付近でピーク面積は最も大きく、その前後では幾分小さくなっている。

これは、エタノール量が増すにつれてエステル化反応が進行し、生成される亜硝酸エチルの量も増加するが、エタノール量が 1.0 μL 以上になると注射器の内筒に濡れた部分が観察されることから、これに亜硝酸エチルの一部が溶解している可能性があるため、ピーク面積が減少しているものと考えられる。そこで、エタノールの量は亜硝酸エチルのピーク面積が最大値を示す 1.0 μL とした。

酸素量については、FID 法で検討した酸素量と分析ガス全量との比では 10%と

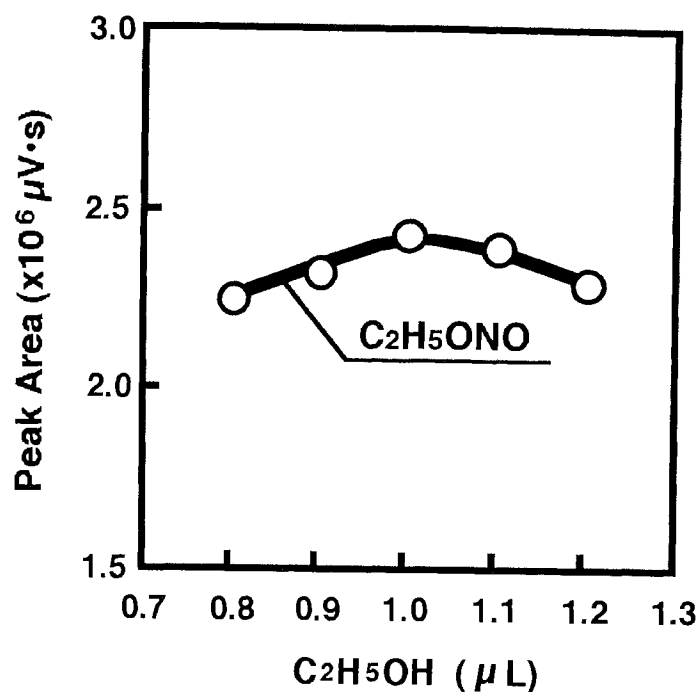


図 4.4 エタノール量と亜硝酸エチルのピーク面積

なるが、第3章の図 3.6 で示したように、酸素 5%と 10%での亜硝酸プロピルのピーク面積の差異は僅かであり、また、酸素が分析系に導入されるのを防ぐため、酸素量は分析ガス全量 (20cm³) の 5%とした。

4.3.3 プレカットタイムおよびアフタカットタイム

酸素をプレカットするためのプレカットタイム、ならびにエタノールをアフタカットするためのアフタカットタイムの検討を行った。分析試料には NO 標準ガス (1000ppm) を用い、酸素で NO₂ に変換し、エタノールでエステル化して用いた。

プレカットタイムを変化させた場合の亜硝酸エチル、および酸素のピーク面積を図 4.5 に示す。図に示すように、プレカットタイムを 60 秒から遅らせていくと、酸素のピーク面積は減少し、80 秒以降ではほぼ全量が分析系外に排出され、亜硝

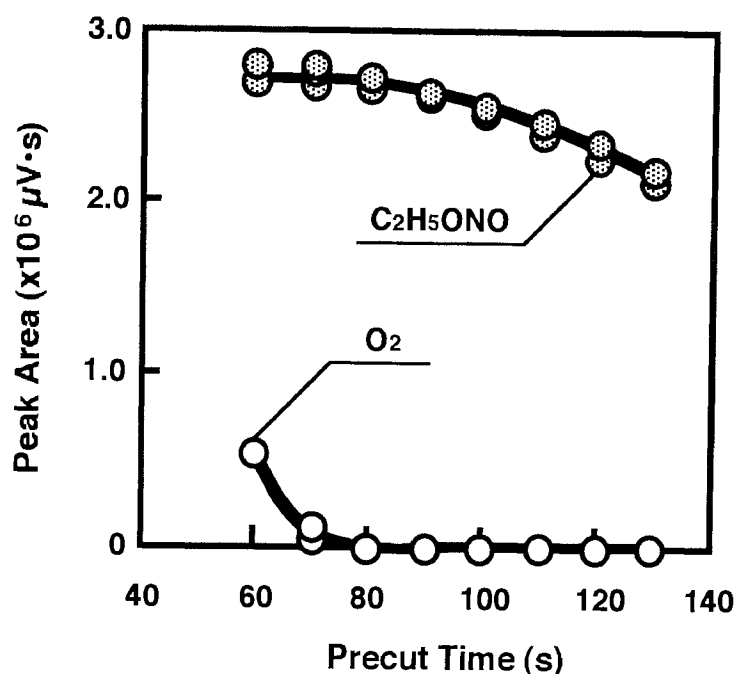


図 4.5 プレカットタイムと酸素および亜硝酸エチルのピーク面積

酸エチルのみが検出されている。

しかし、80 秒以降になると、亜硝酸エチルの一部が酸素と共にプレカットされ分析系外に排出されるので、亜硝酸エチルのピーク面積は減少していくことがわかる。そこで、ごく微量の酸素が分析系に導入されている可能性はあるものの、亜硝酸エチルの全量が溶出している 80 秒をプレカットタイムとした。

図 4.6 は、アフタカットタイムを変化させた場合の亜硝酸エチルのピーク面積を示したものである。この場合、ECD ではエタノールに感度を示さないため、アフタカットタイムは亜硝酸エチルの全量が溶出する時間とした。図に示すように、150 秒付近までは、亜硝酸エチルのピーク面積は急激に増加しているが、160 秒以降であれば亜硝酸エチルの全量が溶出しているため、アフタカットタイムは 160 秒とした。

以上の結果と FID 法での分析条件から、ECD 法の分析条件を決定した。その結果を表 4.1 に示す。また、測定条件は、試料ガス量 19cm³、酸素量 1cm³、エタノール量 1.0 μL、反応時間を 120 分とした。

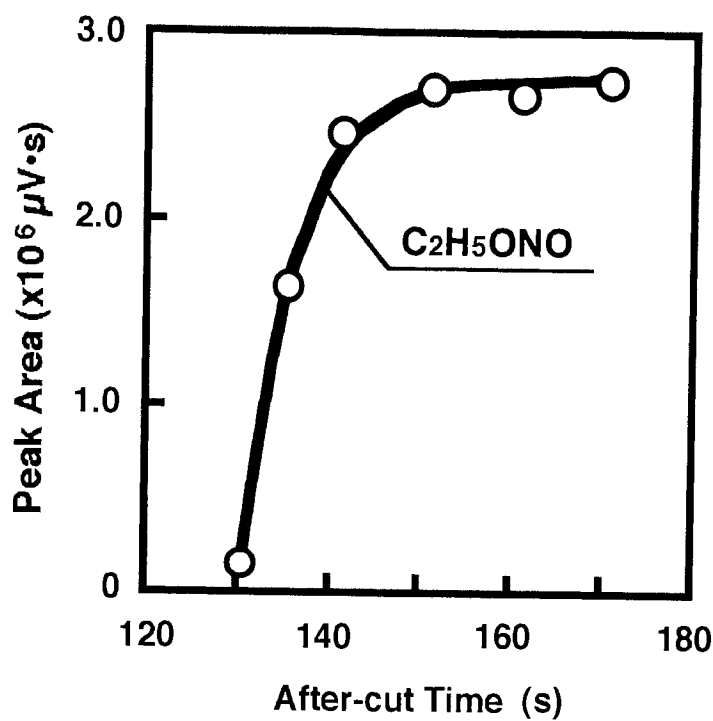


図 4.6 アフタカットタイムと亜硝酸エチルのピーク面積

表4.1 ECD法によるNO_xの分析条件

メインカラム	TCP 60/80 SUS φ 3mm×2.5m
プレカットカラム	PEG-1000 60/80 SUS φ 3mm×2.5m
メインカラム槽温度	40°C
プレカットカラム槽温度	40°C
検出器温度	60°C
キャリアガス	N ₂ 40mL/min
プレカットタイム	80s
アフタカットタイム	160s
計量管容量	0.3mL

4.3.4 測定間隔

短時間で効率よく NO_x の測定を行うため、測定間隔について検討を行った。測定間隔は、6分から24分まで2分間隔で検討をした。図4.7に測定間隔を変化させた場合の亜硝酸エチルのピーク面積を示す。

図に示すように、測定間隔が18分以降で亜硝酸エチルのピーク面積はほぼ一定となっているが、測定間隔が短いほど亜硝酸エチルのピーク面積は大きくなっている。測定間隔が短い場合に亜硝酸エチルのピーク面積が大きいのは、分析流路内に残っているエタノール量が多いためと考えられるので、エタノールに感度を示す FID 付きガスクロマトグラフで、PEG-1000（プレカットカラム 2.5m）の単体カラムを用いて、エタノールの保持時間を測定した。そのクロマトグラムを図4.8に示す。この結果、プレカットカラムをエタノールの全量が通過するには20分は必要であり、そのため測定間隔が短い場合には、アフタカットしたはずのエタノールの全量、あるいはその一部が排出されずに分析流路内に残り未反応の NO_x と反応し、そのため亜硝酸エチルのピーク面積が増加しているものと考えられる。そこで、測定間隔は、エタノールの全量がプレカットカラムから溶出する20分とした。20分間隔で繰り返し測定を行うと、亜硝酸エチルのピーク面積はほぼ一定となった。

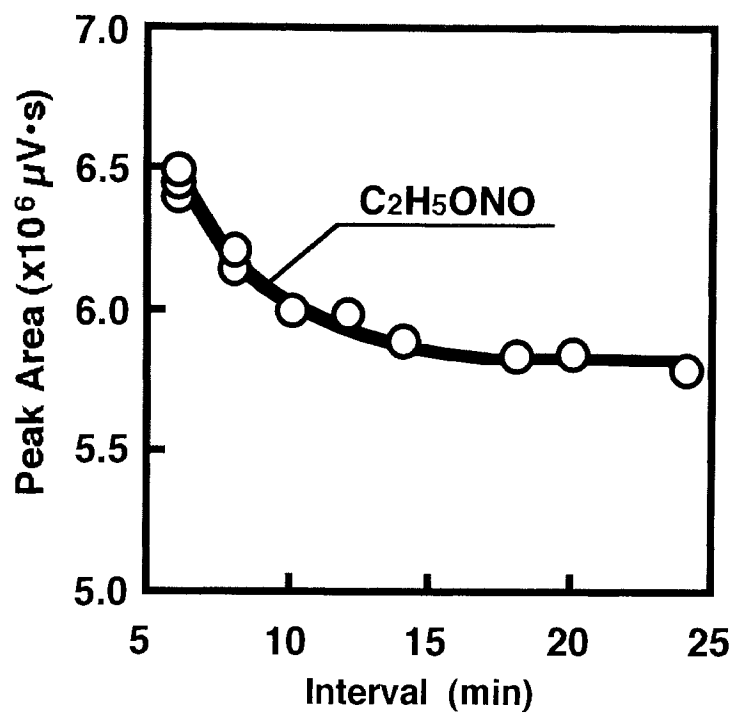


図 4.7 測定間隔と亜硝酸エチルのピーク面積

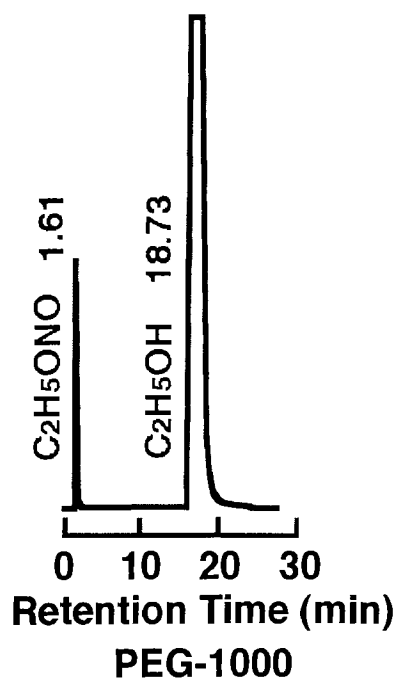


図 4.8 単体カラムでの保持時間の測定

4.4 測定間隔短縮流路の検討

4.4.1 測定間隔短縮流路の試作

ECD法では、NO_xの測定を当初図4.2に示した測定流路を用いて20分間隔で行った。しかし、この流路では、プレカットカラムからエタノールを分析系外に排出するのに約20分を要することから、エタノールを短時間で分析系外に排出するための流路について検討を行った。図4.9に測定時間を短縮するために試作した流路を示す。

この流路では、エタノールカットカラムを長さ1m、酸素カットカラムを2.5mとし、エタノールカットカラム槽温度を80℃と高くした。計量管内の分析試料は、6方コックを切り替えることにより、キャリアガスでエタノールカットカラムへ導入され、エタノールとその他の成分に粗分離される。次に、亜硝酸エチルまでの成分が酸素カットカラムへ導入された後にエタノールカット流路の8方コックを切り替え、パージガス1によりエタノールカットカラム内のエタノールを逆方向から分析系外(OUT1)へ短時間で排出するものである。

エタノールカットカラムは長さが短くかつ温度が高いため、酸素と亜硝酸エチルの分離が不十分なので、そのため酸素カットカラムでこれらの分離を行うものである。酸素カットカラムから酸素のほぼ全量が溶出した後に酸素カット流路の6方コックを切り替えて(酸素はOUT2へ)、亜硝酸エチルのみをメインカラムへ導入するものである。また、酸素カットカラムの長さを長くすることで、酸素と亜硝酸エチルとの保持時間差が大きくなり、酸素のほぼ全量を分析系外へ排出することができ、酸素が検出器へ導入されるのを防ぐことができる。

4.4.2 エタノールカット槽およびメインカラム槽の温度

エタノールカットカラム槽と酸素カットカラム槽およびメインカラム槽の温度は個別に制御し、またエタノールカット槽の温度を高温にしているのは、エタノールの一部が分析流路内にトラップすることを防ぎ、かつ分析時間の短縮を図る

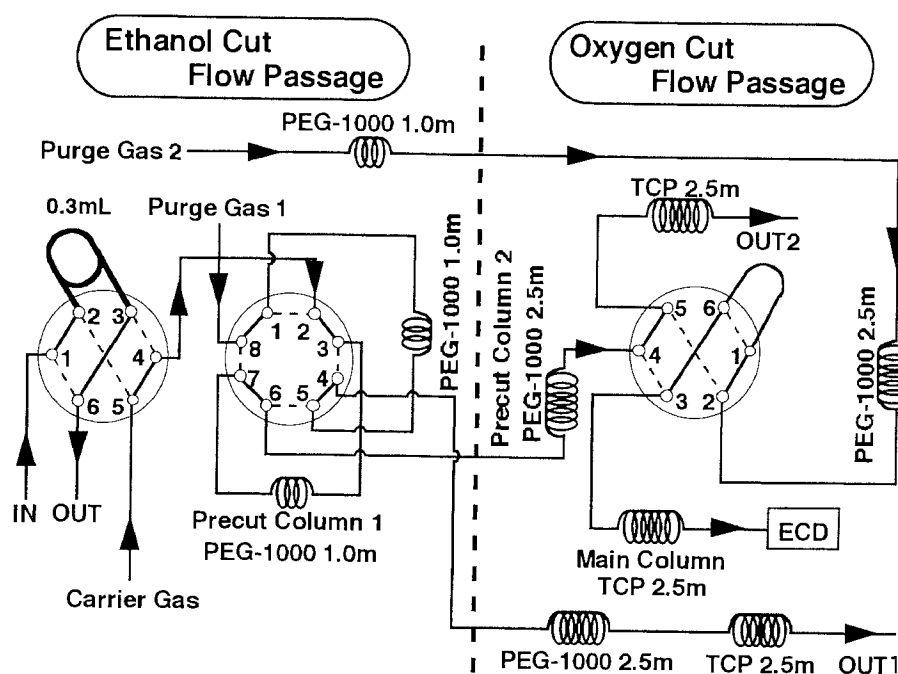


図 4.9 試作した測定間隔短縮流路

たものである。また、メインカラム槽温度は、エステル化反応は常温反応であることと分離能を向上させるために、PEG-1000の最低使用限界温度の40℃とした。

4.4.3 エタノールおよび酸素カットタイムの検討

エタノールを短時間で分析系外に排出するためのエタノールカットタイムについて検討を行った。このエタノールカットタイムは、試料導入後エタノールカットカラムから酸素と亜硝酸エチルの全量が溶出した後、エタノールカット流路の8方コックを切り替えるまでの時間であり、8方コックを切り替えることにより、エタノールカットカラム内のエタノールを、逆方向から短時間で分析系外に排出することができる。

図 4.10 にエタノールカットタイムを変化させた場合の亜硝酸エチルのピーク面積を示す。ECDではエタノールに感度を示さないため、エタノールカットタイムは、亜硝酸エチルの全量が溶出する80秒とした。

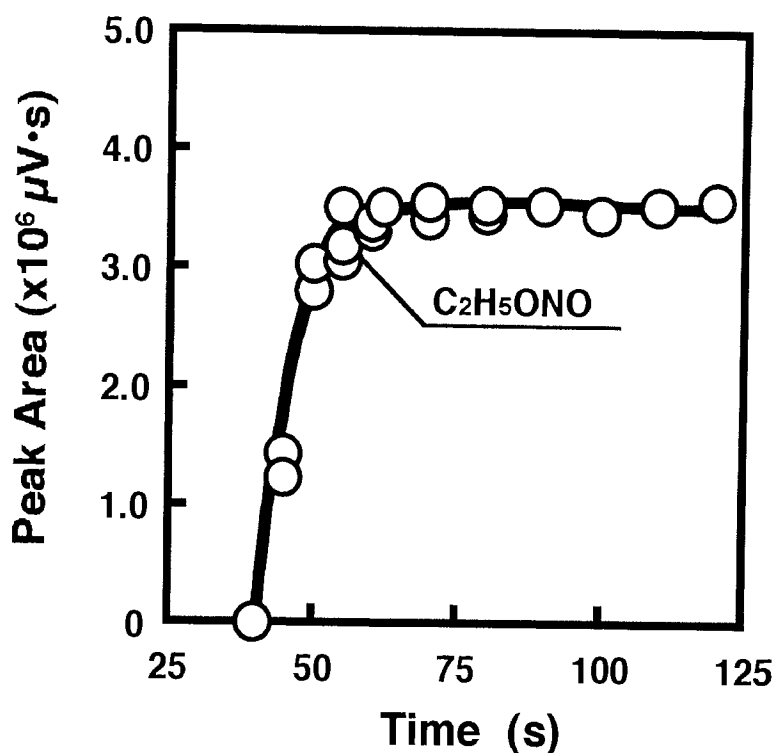


図 4.10 測定間隔短縮流路でのエタノールカットタイムの検討

次に、酸素を分析系外に排出し、亜硝酸エチルのみを検出器に導入するための酸素カットタイムについて検討を行った。酸素カットタイムは、酸素カットカラムから酸素の全量を分析系外に排出し、酸素カットカラム流路の6方コックを切り替えるまでの試料導入後からの時間であり、6方コックを切り替えることにより、亜硝酸エチルのみを検出器に導入することができる。図 4.11 に酸素カットタイムを変化させた場合の酸素と亜硝酸エチルのピーク面積を示す。酸素カットタイムを遅らせていくと酸素のピーク面積は減少し、120 秒以降ではほぼ全量が分析系外に排出されている。一方、亜硝酸エチルは、160 秒までは全量溶出しているが、これ以降では酸素と共に分析系外に排出されるため、ピーク面積は減少している。そこで、酸素カットタイムは、酸素のほぼ全量が酸素カットカラムから排出され、亜硝酸エチルの全量が分析系に溶出する 120 秒とした。

表 4.2 に、測定間隔短縮流路での ECD 法による NO_x の分析条件を示す。

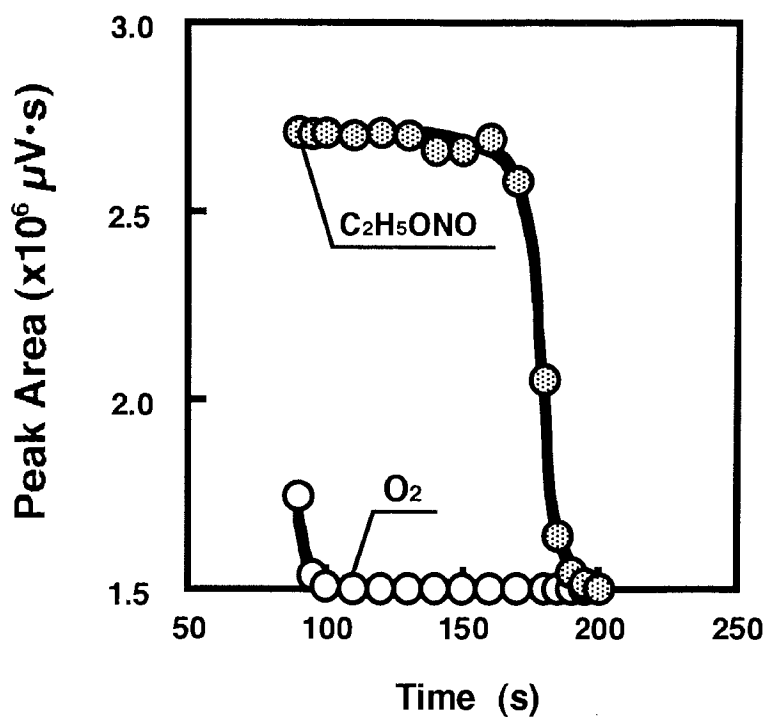


図 4.11 測定間隔短縮流路での酸素カットタイムの検討

表4.2 測定間隔短縮流路でのECD法によるNO_xの分析条件

メインカラム	TCP 60/80 SUS φ 3mm×2.5m
エタノールカットカラム	PEG-1000 60/80 SUS φ 3mm×1m
酸素カットカラム	PEG-1000 60/80 SUS φ 3mm×2.5m
メインカラム槽温度	40℃
エタノールカットカラム槽温度	80℃
酸素カットカラム槽温度	40℃
検出器温度	60℃
キャリアガス	N ₂ 40mL/min
エタノールカットタイム	80s
酸素カットタイム	120s
計量管容量	0.3mL

さらに、この短縮流路を用いて測定間隔について検討した。図 4.12 に測定間隔を変化させた場合の亜硝酸エチルのピーク面積を示す。図に示すように、測定間隔を6分から10分まで変化させても亜硝酸エチルのピーク面積は一定になっている。また、6分経過すると亜硝酸エチルのピークが検出されベースラインが安定するので、そのため短縮流路での測定間隔は6分とした。

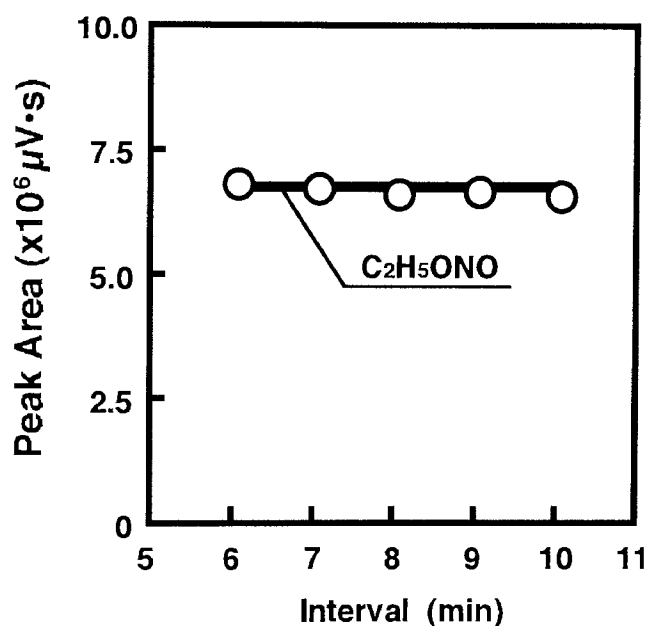


図 4.12 測定間隔短縮流路での測定間隔の検討

4.5 短時間での NO_x の濃度推定法

NO_x をアルコールと反応させて亜硝酸エステルに変換して測定するには、酸化およびエステル化に 120 分を要するので、測定効率は良いとはいえない。そこで、短時間でおおよその NO_x の濃度を推定する方法について検討を行った。

図 4.13 は同一濃度の NO 標準ガスを繰り返し酸化およびエステル化を行い、エステル化完了前に測定した NO_x 濃度とエステル化完了後の NO_x 濃度（エステル化率 100%）から、反応時間ごとのエステル化率を求めたものである。5 分経過後の酸化およびエステル化率は 15.2%と小さく、また、変動率をみると 18.1%と大きくなっている。これは第 3 章の 3.3.5 項で述べたように、NO₂ を用いてもエステル化が完了するのに約 6 分を要していることから、酸化およびエステル化反応は酸化に時間を要していることがわかる。このことから 5 分では酸化が不十分で、そのため酸化およびエステル化率が低下し、変動率も大きくなっているものと考えられる。

10 分経過すると酸化およびエステル化率は 40.4%となり、また、10 分以降の変動率はほぼ 4%以下となるので、おおよその NO_x 濃度は 10 分後には測定可能である。この方法により、モデル装置による実験のように少量のサンプルガスしか採取できず、しかも NO_x 濃度調整が必要な場合には、短時間で濃度調整が可能となった。

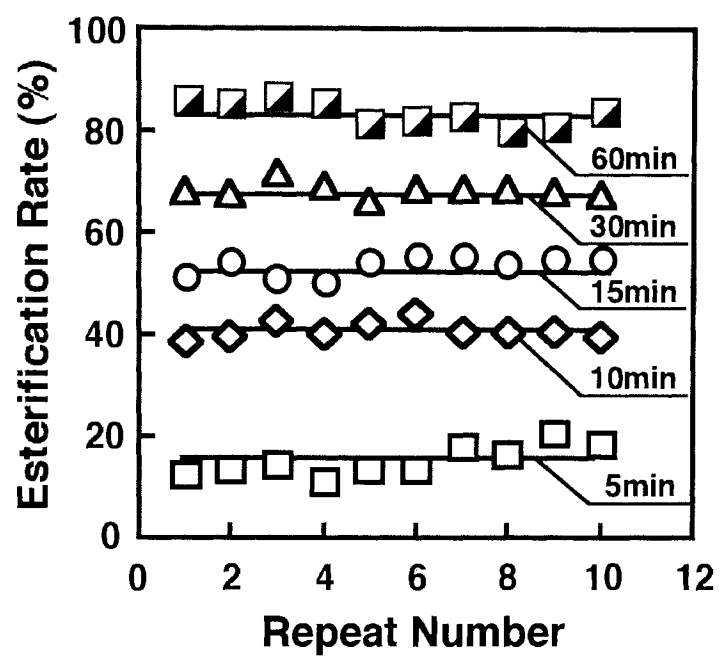


図 4.13 酸化およびエステル化時間とエステル化率

4.6 ECD 法による NO_x の測定

4.6.1 NO_x 濃度検定曲線

ディーゼル機関から排出される NO_x の濃度は、ほぼ数十～千数百 ppm の範囲である。そこで、燃焼ガス中の NO_x 濃度を求めるために、図 4.9 に示した測定流路を用い、NO 標準ガスをエタノール用いて亜硝酸エチルに変換し、測定時に 10 倍に希釈して、NO 標準ガス濃度と生成された亜硝酸エチルのピーク面積との相関から濃度検定曲線を求めた。その結果を図 4.14 に示す。

亜硝酸エチルと NO_x との関係は直線的にはならないので、最小自乗法により近似式を求めた。すなわち、

$$y=0.275x^{0.5}$$

ここで、 y は 10 倍に希釈する前の NO_x 濃度、 x は亜硝酸エチルのピーク面積である。

なお、NO_x 濃度検定曲線は、ECD の感度が測定日により多少の違いがあるため、NO_x 濃度測定時に毎回作成した。

燃焼室などの NO_x の測定を行う場合には、燃焼初期には微量の NO_x しか生成されていない可能性があるため、低濃度の検定曲線をも求めた。図中には、1ppm の分析試料を 10 倍に希釈しないで測定した場合のクロマトグラムを示してあるが、1ppm 程度まで十分精度ある測定が可能である。また、計量管の容量 (0.3mL) をさらに大きくすると、これよりさらに低濃度の測定が可能である。

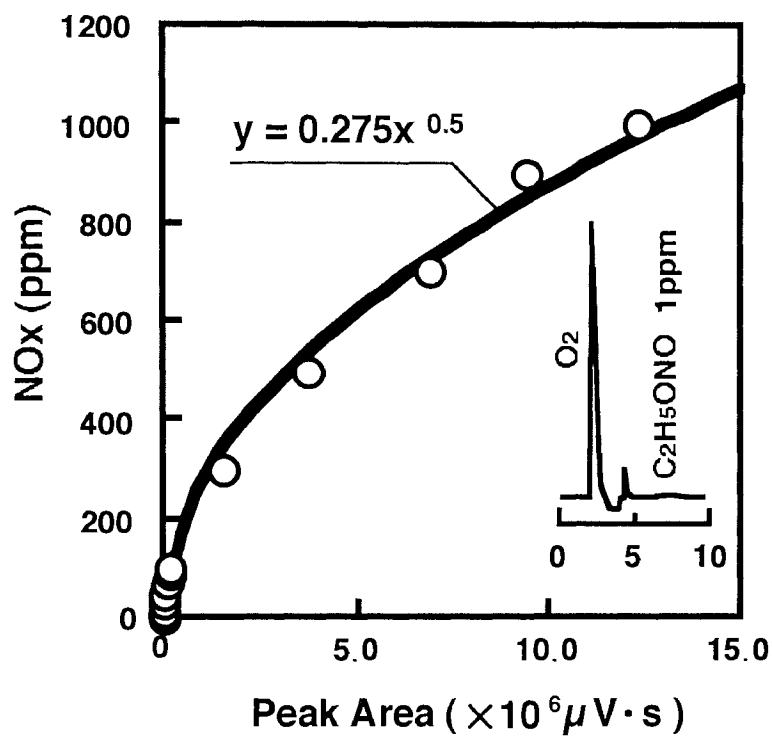


図 4.14 NO_x 濃度検定曲線 (ECD)

4.6.2 ECD 法と CLD 法の比較

ECD 法が、少量サンプルガスによる NO_x の測定に、信頼性のある測定法であるかを確認するために、NO_x の一般的な測定装置である化学発光式 NO_x 計 (CLD 法) を用いて同時測定を行った。

CLD 法では多量のサンプルガスを必要とするので、2 台の供試機関 1, 2 を用いてそれぞれ機関回転速度を一定とし、負荷を変化させた際の排ガス中の NO_x を CLD 法と ECD 法で同時に測定した。図 4.15 はその結果を示したものである。図に示すように、ECD 法と CLD 法では同じ傾向を示しており、両者の測定結果はほぼ 1:1 になっていることがわかる。また、相関係数を求めると 0.993 であり、ECD 法は、NO_x の測定法として十分信頼性があるといえる。

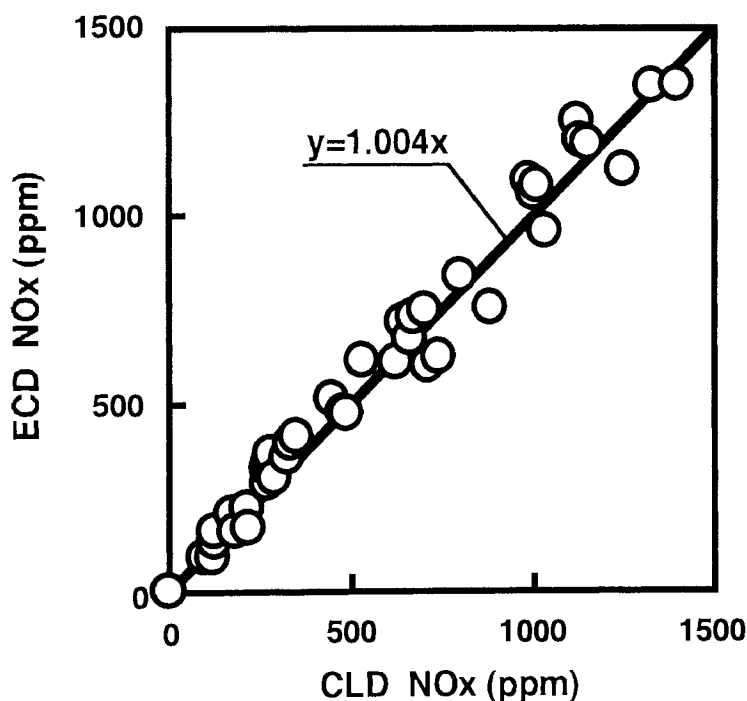


図 4.15 ECD 法と CLD 法の比較

4.7 燃焼室内の NO_x の生成過程

これまで検討してきた ECD 法で、供試機関 2 を用いて燃焼室内の NO_x の測定を試みた。

図 4.16 は、燃焼室内の燃焼ガスのサンプリング位置を示したものである。ここで、点 Y1 は予燃焼室の主連絡孔からサンプリングチューブを挿入した位置であり、また、Y2 は副連絡孔からのサンプリング位置で、予燃焼室内の無機ガスの平均的濃度を示す位置である。

次に、点 B1～B4 は主燃焼室のサンプリング位置を示しており、点 B1～B4 になるにつれて、主連絡孔の軸線上の点で遠ざかっている。なお、点 B3、B4 は、弁配置の都合上軸線上からわずかにずれている。

供試機関 2 を 6/8 負荷 ($P_{me}=0.48\text{MPa}$)、1200rpm で運転し、高速電磁弁を用いて燃焼ガスをサンプリングして、ECD 法で NO_x を測定した場合の予燃焼室および主燃焼室内における NO_x 濃度の測定結果を図 4.17 に示す。

予燃焼室内の NO_x 濃度は、クランク角度で上死点後 10°C A から急激に上昇し始め、上死点後 20～25°C A で最大となり、点 Y1 では最大で 460ppm、点 Y2 では 590ppm と高濃度の NO_x が生成されている。主燃焼室では、上死点後 10～25°C A 付近で、NO_x の生成量が多いことがわかる。予燃焼室内での NO_x の生成量が多いのは、予燃焼室内では燃料濃度が高いため、サーマル NO だけではなくプロンプト NO も生成されている可能性が考えられる。

FID 法で燃焼室内の NO_x を測定すると、上死点後 15°C A 付近までは亜硝酸エチルと高濃度の低沸点炭化水素のピークが重なり測定が困難であったが、ECD 法では亜硝酸エチルの単一ピークとして検出することができた。

以上のように、本測定法によれば、少量サンプルガスによって、高濃度の炭化水素が共存する場合でも NO_x の測定が可能である。

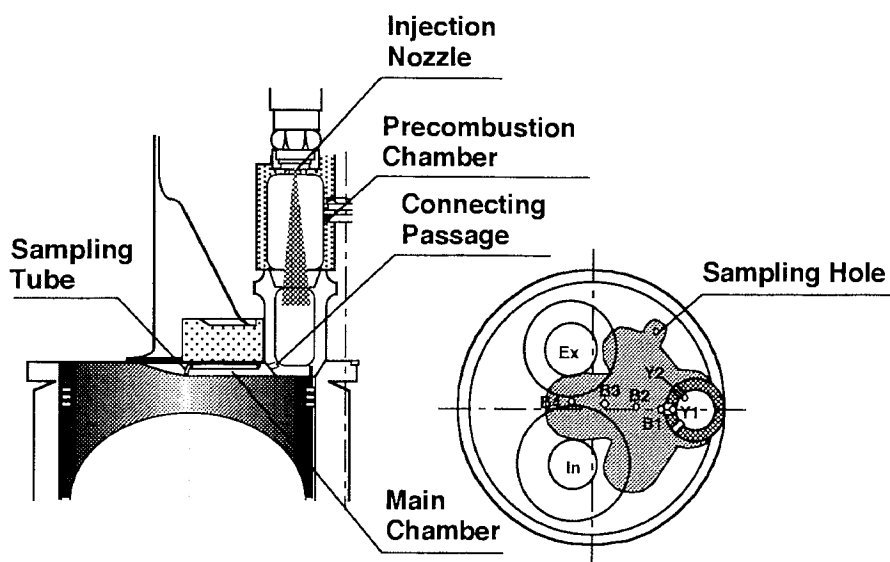


図 4.16 燃焼室内の燃焼ガスのサンプリング位置 (ECD)

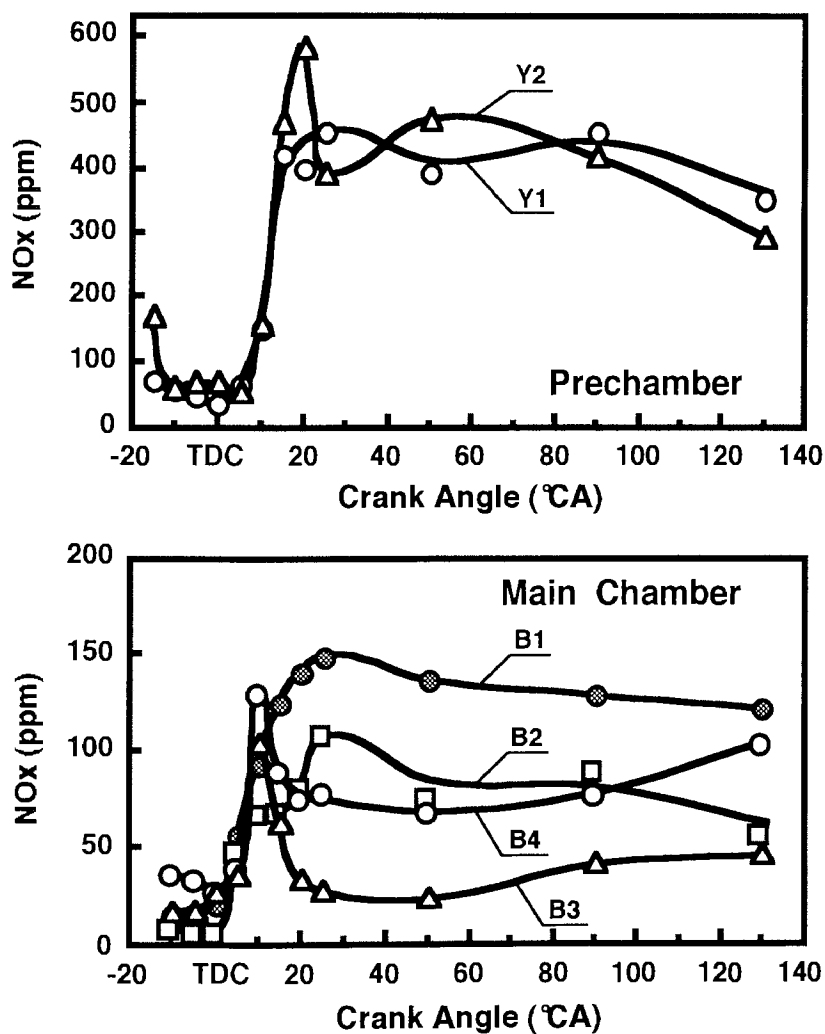


図 4.17 予燃焼室および主燃焼室内の NOx の測定例

4.8 第4章に関する結論

FID法では、高濃度の低沸点炭化水素が溶出して亜硝酸プロピルのピークが炭化水素のピークに完全に隠れてしまう場合には、NO_x濃度の測定が不可能であった。そのため、低沸点炭化水素に感度を示さず、窒素酸化物に選択的に高い感度を示すECD付きガスクロマトグラフを用いたECD法で検討を行い、以下の結論を得た。

(1) 酸素ならびに多量のアルコールが検出器に導入されると、検出器内の放射線源を汚染する可能性があるため、この両者を分析系外に排出するためのハーフカット流路を試作することにより、NO_xの測定が可能となった。

(2) エステル化用アルコールには、亜硝酸エステルの感度が高く、ハーフカットが可能なエタノールを用いた。

(3) 酸素を分析系外に排出するためのプレカットタイムを80秒、エタノールを排出するためのアフタカットタイムを160秒とすると、測定間隔20分で精度あるNO_xの測定が可能となった。

(4) 試作した測定間隔短縮流路を用いて、エタノールカットタイムを80秒、酸素カットタイムを120秒とすると6分間隔でNO_xの測定が可能となった。

(5) ECD法とCLD法との相関を調べた結果、相関係数は0.993であり、ECD法は、少量サンプルガスによるNO_xの測定法として十分信頼性がある。

(6) ECD法により、ディーゼル機関の予燃焼室内のように高濃度の炭化水素が共存する場合でも影響を受けずに、亜硝酸エチルの単一ピークとして検出するこ

とができ、少量サンプルガスでNO_xの測定が可能である。

(7) 予燃焼室内でのNO_xの生成量が多いのは、予燃焼室内では燃料濃度が高いことから、サーマルNOだけではなくプロンプトNOも生成されている可能性が考えられる。

第5章 銀系触媒による NO_x の還元機構

ディーゼル機関から排出される NO_x と微粒子はトレードオフの関係にあるため、熱効率を低下させることなく燃焼室内での燃焼改善による同時低減は困難である。そのため、NO_x は排気過程で触媒を用いて低減させる方法が考えられている。

しかし、排気過程で触媒を用いて NO_x を還元する場合には、ディーゼル機関の排ガス中には常に酸素が存在するため、ガソリン機関用の三元触媒を使用することができない。

現在研究開発されている触媒の中で、酸素存在下で銀系触媒に還元剤としてエタノールを用いると高い NO_x 還元効果が得られているが、その還元機構は明らかにされていない。

本章では、この還元機構を明らかにするために NO_x 還元装置を試作して NO_x 還元のモデル装置による実験を行い、少量サンプルガスによる NO_x 測定法として開発した ECD 法の適用によって NO_x 濃度の測定を行い、NO_x 還元機構について述べる。

5.1 NO_x 還元触媒

ディーゼル機関から排出される NO_x は、光化学スモッグや酸性雨を引き起こす環境汚染物質であり、微粒子と共に早急な低減が望まれている。しかし、両者はトレードオフの関係にあるため、熱効率を低下させることなく燃焼室内での燃焼改善による同時低減は困難である。

このうち微粒子は、燃焼過程で完全燃焼に近づけることで生成量を減少させ、燃焼室内で低減できない部分の NO_x は、排気過程で触媒を用いて減少させる方法が考えられている。最近では 4way 触媒、NO_x 吸蔵触媒、プラズマ触媒などを用いて NO_x を還元する研究が行われているが、従来から触媒と還元剤を用いる選択還元法がある。

選択還元法の一つとして、酸素過剰雰囲気下でチタニア系触媒を用いたアンモニア脱硝法が、固定式大型ディーゼル機関用として実用化されている。しかし、この方法はアンモニアのリークや経済性などの面で問題があるため、小型・民生用としては適さない。

現在研究開発されている触媒の中で、銀系触媒に含酸素有機化合物を還元剤として用いると、広い排ガス温度域で高い NO_x 還元効果が得られている。特に、酸素存在下で還元剤としてエタノールを用いると、ディーゼル機関の排ガス下でも高い NO_x 還元率が得られているが、その還元機構は明らかにされていない。

本研究は、この還元機構を明らかにするため、NO_x 還元モデル装置による実験を行い、NO_x 還元機構の解明を行った。

5.2 NO_x 還元モデル実験

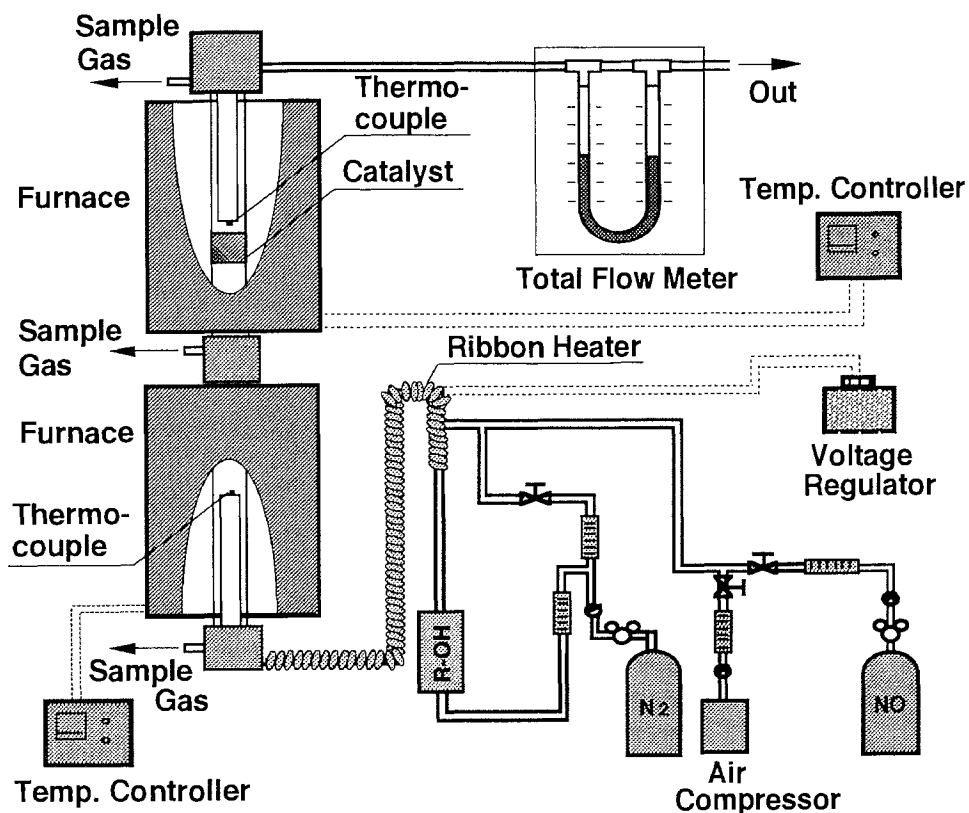
酸素存在下で、銀系触媒に還元剤としてエタノールを用いた場合に高い NO_x 還元効果を示す理由を明らかにするため、以下の実験を行った。

ディーゼル機関の排ガスを用いて NO_x 還元機構の検討を行う場合には、排ガス中に酸素、炭化水素、NO_x、CO₂などの排気成分が含まれ、また、CO₂は還元剤のエタノールの酸化によっても生成し、排ガス中の H₂O、SO₂などによる触媒への影響もあるため、実ガスでの検討は困難である。そのため、実験条件が常に一定で、かつ実際の排気状態が模擬可能なモデル装置を用いて NO_x 還元機構について検討を行った。

5.2.1 NO_x 還元装置

本研究では、酸素存在下で銀系触媒に還元剤としてエタノールを用いた場合の還元機構を明確にするという目的から、NO_x 還元装置を試作した。この還元装置により、実験条件が常に一定で、かつ実際の排ガス温度および排ガス成分を模擬した雰囲気を作ることができ、酸素濃度、NO 濃度、エタノール濃度、触媒温度、予熱温度および空間速度を任意に設定して NO_x 還元率を求めた。試作した NO_x 還元装置の概要を図 5.1 に示す。

NO_x 還元装置は触媒温度を制御する上部加熱炉と予熱温度を制御する下部加熱炉、触媒を充填する石英管および還元雰囲気を調整する流路から構成される。上下加熱炉は温度調節器で任意の温度に調整することができ、雰囲気ガスの窒素、酸素、NO ならびに還元剤のエタノールを一様に混合して石英管に導いた。なお、エタノールは円筒形容器に入れ、底から窒素を通して泡立たせて気化をさせ、濃度は窒素の流量を変えることにより調整した。また、加熱炉入口までのエタノールが凝縮しないようにリボンヒーターにより 100℃に保温をし、上部ジョイントのガス出口にはオリフィス流量計を、各ガスにも流量計を取り付けニードルバルブにより流量を調整した。

図 5.1 NO_x還元装置の概要

触媒は内径 8mm の石英管にハニカム触媒を 120mm 充填して空間速度を $20,000\text{h}^{-1}$ とし, NO 濃度 1000ppm, エタノール濃度 1000ppm, 酸素濃度 0~10%, 触媒温度は, ディーゼル機関の排ガス温度を考慮して $150\sim 600^\circ\text{C}$ とした. 分析試料は, 下部加熱炉, 中間部, 上部加熱炉の 3 箇所の試料採取孔 (以下採取孔という) からエタノールが凝縮しないように保温したシリンジを用いて採取し, ガスクロマトグラフを用いて分析を行った.

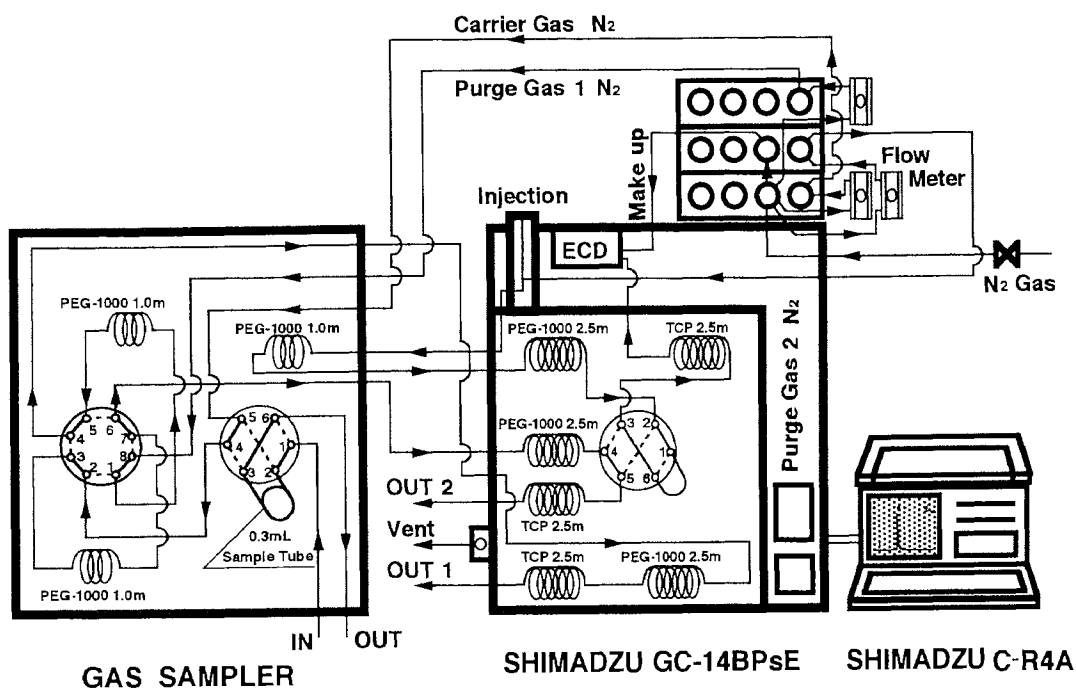
5.2.2 NO_x 濃度の測定

本モデル実験では少量のサンプルガスしか採取できず、そのため CLD 法で NO_x 濃度の測定を行うことができなかったため、第4章で検討を行った ECD 法を用いて NO_x 濃度の測定を行った。また、本モデル実験では、NO_x 濃度の調整が必要なため、第4章の4.5節に示した方法により短時間で NO_x 濃度の調整を行った。

NO_x 濃度は、下部加熱炉、中間部および上部加熱炉の3箇所の採取孔から試料を採取し、これに一定量の酸素とエタノールを加えて亜硝酸エチルに変換し、ECD 付きガスクロマトグラフ(島津製作所 GC-14BPsE)を用いて測定を行った。また、分析データの記録にはクロマトパック(島津製作所 C-R4A)を用いた。

NO_x 還元率は、NO_x の還元が行われていない下部加熱炉の採取孔から採取した試料の NO_x 濃度を基準にし、中間部(雰囲気が触媒を通過する前)および上部加熱炉(雰囲気が触媒を通過した後)の採取孔から採取した試料の濃度を測定して求めた。

NO_x の測定において、検出器内部の放射線源の汚染を防ぐために、ガスサンプル流路のほかにエタノールカットおよび酸素カット流路を組み込み、エタノールおよび酸素を分析系外に排出した。測定装置の概要を図 5.2 に示す。

図 5.2 NO_x 濃度測定装置の概要

5.2.3 アルコール濃度ならびに分解、部分酸化成分の測定

NO_x の還元剤として添加されるアルコールの濃度は、下部加熱炉の採取孔から試料を採取し、FID 付きガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-14A）を用いて測定を行った。アルコールの分解ならびに部分酸化成分の測定は、上部と中間部の採取孔から試料を採取し、FID 付きガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-9A）を用いて測定を行った。以上の分析データの記録にはクロマトパック（島津製作所 C-R7A）を用いた。なお、これらの濃度は FID の相対モル感度を用い、測定日のメタン 1000ppm のピーク面積をもとに求めた。

アルコールの分析条件を表 5.1 に、測定装置の概要を図 5.3 に示す。また、アルコール分解ならびに部分酸化成分の分析条件を表 5.2 に、測定装置の概要を図 5.4 に示す。

表5.1 アルコールの分析条件

検出器	FID
分離カラム	PEG-1000 60/80 SUS φ3mm×1m
検出器温度	120℃
気化室温度	120℃
カラム槽温度	100℃
キャリアガス	N ₂ 40mL/min
計量管容量	1mL

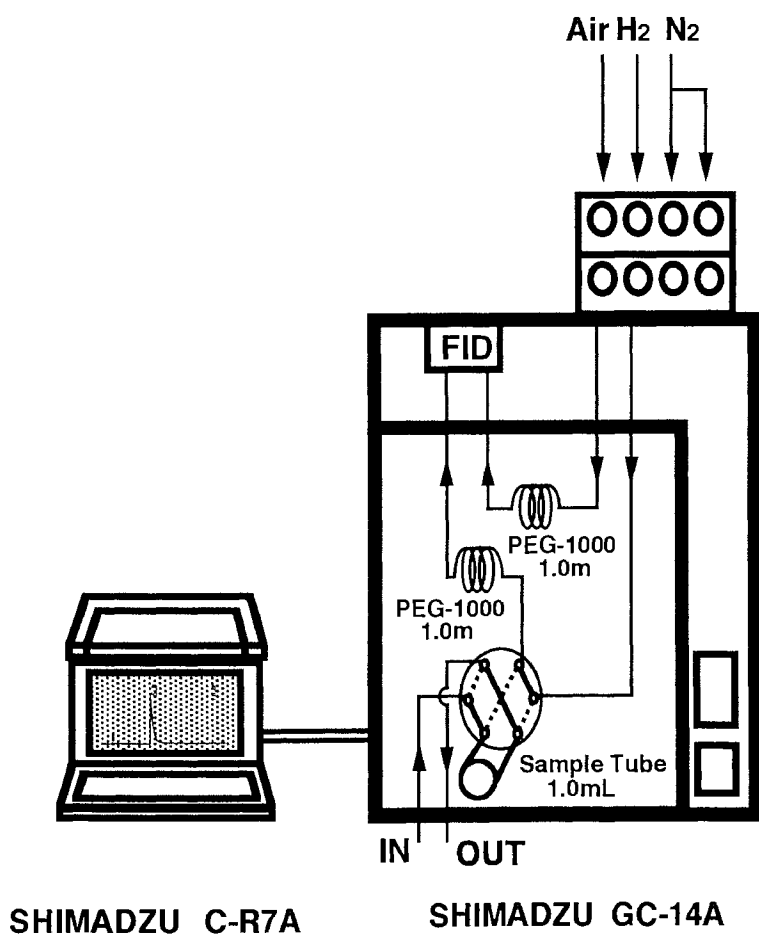


図 5.3 アルコール濃度測定装置の概要

表5.2 アルコールの分解・部分酸化成分の分析条件

検出器	FID
メインカラム	Gaskuropack 54 80/100 SUS φ 3mm×2m Porapak N 80/100 SUS φ 3mm×0.5m
プレカットカラム	Porapak Q 80/100 SUS φ 3mm×1m
検出器温度	200℃
気化室温度	200℃
プレカット槽温度	220℃
昇温開始温度	40℃ (3min hold)
昇温終了温度	180℃
昇温速度	8℃/min
プレカットタイム	288 sec
キャリアガス	N ₂ 40mL/min
計量管容量	2mL

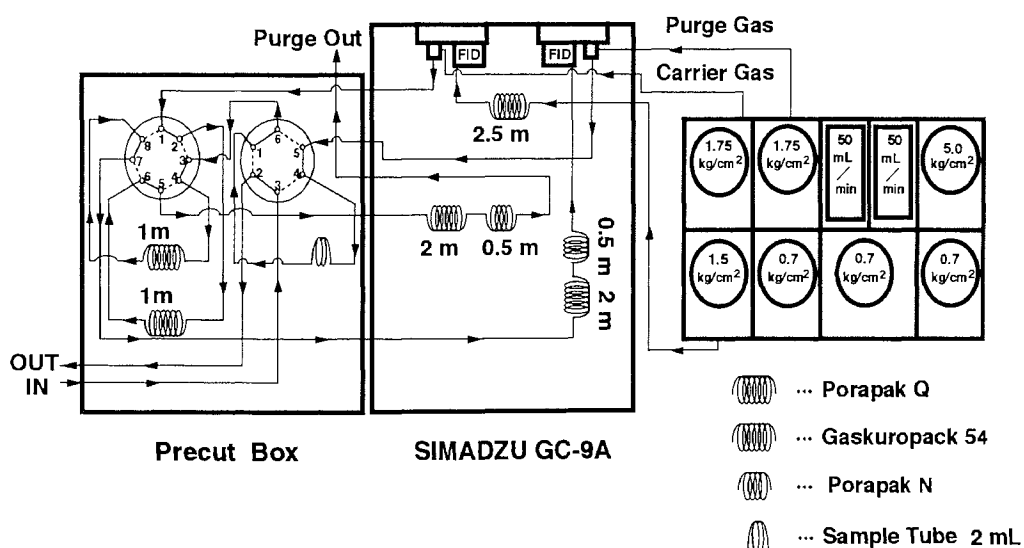


図 5.4 アルコールの分解ならびに部分酸化成分測定装置の概要

5.3 各種条件が NO_x 還元率に及ぼす影響

5.3.1 酸素濃度の影響

ディーゼル機関では空気過剰率が 1.2~5 程度であるため、排ガス中には常に酸素が存在する。また、酸素存在下で銀系触媒に還元剤としてエタノールを用いると高い還元効果が得られているので、酸素濃度と NO_x 還元率との関係について検討を行った。

実験は、酸素濃度を 0%、5%、10%とし、NO 濃度 1000ppm、予熱および触媒温度を 150~600℃に変化させ、NO_x 還元率と触媒前後におけるエタノールの分解および酸化成分について調べた。

図 5.5 は、予熱および触媒温度を同一にして、雰囲気中の酸素濃度を変化させた場合の NO_x 還元率を示したものである。図に示すように、酸素濃度 0%の場合には 400℃までほとんど還元効果はなく、500℃で 10%ほどの還元率を示すが 600℃

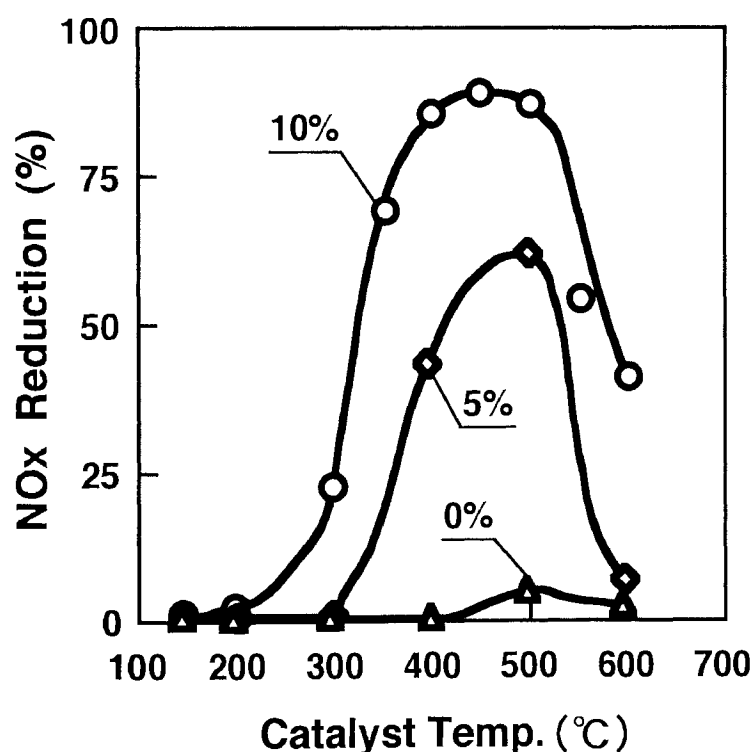


図 5.5 酸素濃度と NO_x 還元率

では低下している。酸素濃度 5% の場合は 300℃ から NO_x の還元がみられ、500℃ で還元率は最大となり、約 60% の還元率を示すが、600℃ では急激に低下している。これに対して、酸素濃度 10% の場合は 200℃ から NO_x の還元がみられ、還元率は 450℃ で最大となり、約 90% の還元率を示すが、500℃ から低下する傾向がみられる。

次に、エタノールの分解ならびに酸化成分の中で、どの成分が NO_x の還元に影響しているかをみるために、エタノールが触媒を通過する前（以下触媒前という）と触媒を通過した後（以下触媒後という）の分解および酸化成分について調べた。

図 5.6 は、酸素濃度 0% における触媒前のエタノールの分解および酸化成分を示したものである。図に示すように、エタノールはほとんど分解されていないことがわかる。

図 5.7 は、酸素濃度 10% における触媒前のエタノールの分解および酸化成分を示したものである。図に示すように、酸素濃度 10% の場合には 300℃ 以降でエタ

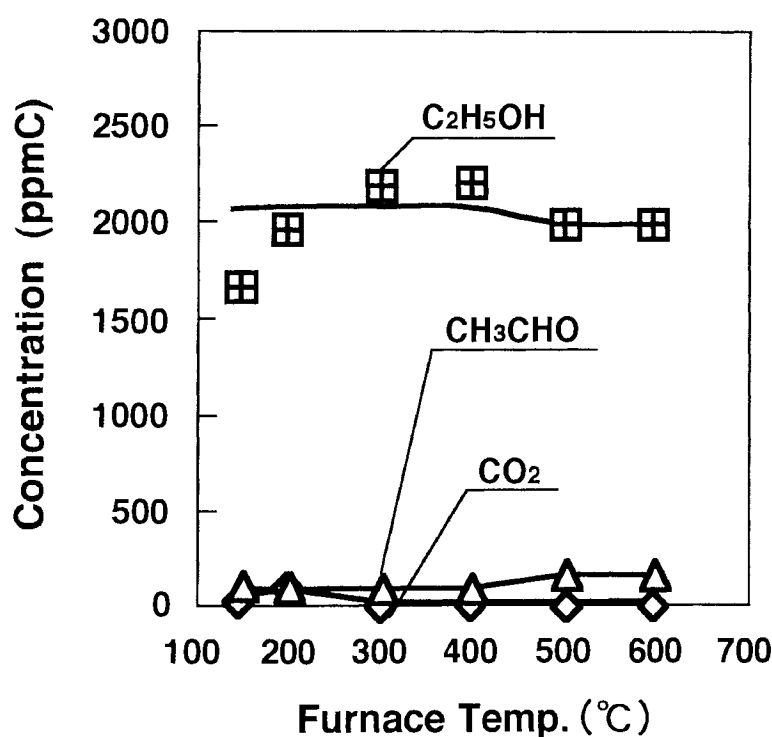


図 5.6 触媒前のエタノールの分解および酸化成分（酸素濃度 0%）

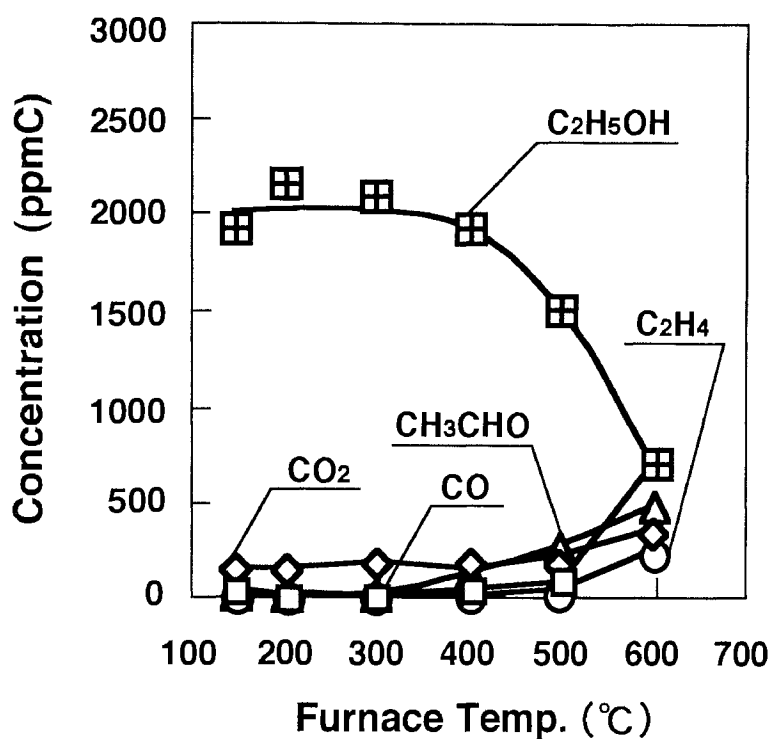


図 5.7 触媒前のエタノールの分解および酸化成分（酸素濃度 10%）

ノールの分解がみられ、さらに温度が高くなるほど分解が進行している。エタノールの分解に伴って、エチレン、アセトアルデヒド、CO、CO₂などの生成がみられる。

図 5.8 は、酸素濃度 0%における触媒後のエタノールの分解および酸化成分を示したものである。図に示すように、エタノールは 200°Cから分解が始まり、400°C以上になるとほぼ全量が分解されている。また、エチレンは 200°Cから生成量が急激に増加し、400°C以上の温度では生成成分の大半を占めている。

図 5.9 は、酸素濃度 10%における触媒後のエタノールの分解および酸化成分を示したものである。図に示すように、エタノールは、酸素濃度 0%の場合と同様に 200°C以降で分解が始まり、400°C付近からほぼ全量が分解されている。また、CO₂は 300°Cから急激に生成され、COは 300°C以降でわずかに増加する傾向を示している。酸素濃度 0%の場合に生成されたエチレンは、ほとんど生成されてい

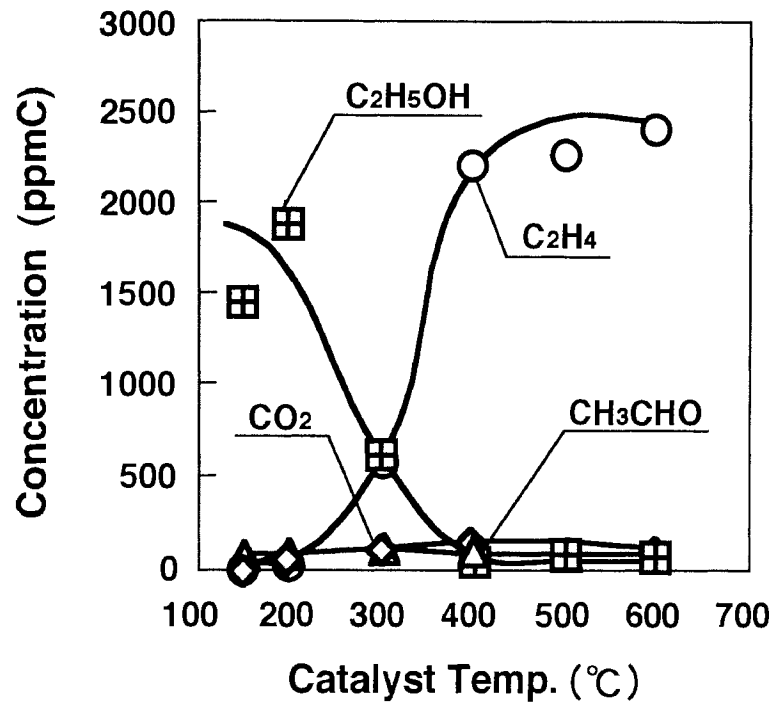


図 5.8 触媒後のエタノールの分解および酸化成分 (酸素濃度 0%)

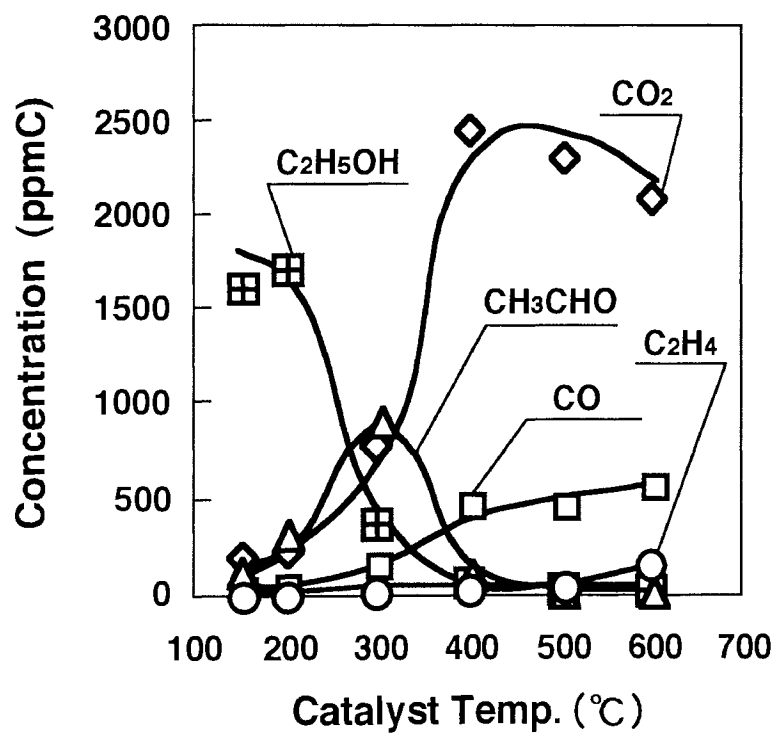


図 5.9 触媒後のエタノールの分解および酸化成分 (酸素濃度 10%)

ないが、150℃からアセトアルデヒドが生成され始め、300℃で生成量は最大となっている。しかし、300℃以上になると生成量は減少し、400℃からはほとんど生成されていない。

なお、酸素濃度5%の場合の触媒前後でのエタノールの分解および酸化成分は、酸素濃度10%の場合とほぼ同様の傾向を示す。

以上の結果から、銀系触媒に還元剤としてエタノールを用いると、雰囲気中に酸素が存在しないとNO_x還元率は低く、エタノールは主としてエチレンへ分解され、また、雰囲気中に酸素が存在すると、エタノールは主としてアセトアルデヒドへ酸化される。

5.3.2 還元剤の種類の影響

酸素雰囲気では、アセトアルデヒドが生成されNO_x還元率が高いことから、酸化されやすく還元性を示すアセトアルデヒドがNO_xの還元に影響していることが考えられる。そこで、エタノールがNO_xに対して高い還元効果を示すのは、アセトアルデヒドによるものか、また、エタノールがアルコール系の還元剤の中で確かに高い還元効果を示すのかを確認するために、アルコール系還元剤とNO_x還元率について検討を行った。

図5.10は、還元剤としてメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールの4種類のアルコールを用い、NO_x還元率を比較したものである。実験は予熱および触媒温度を同一にして、NO濃度1000ppm、酸素濃度10%、各アルコール濃度を1000ppmとして行った。また、NO_x濃度は、還元剤として使用したそれぞれのアルコールを用いてエステル化を行い、亜硝酸エステルとして測定を行った。なお、メタノールの部分酸化成分のホルムアルデヒドはFIDに感度を示さないため、ニッケル触媒を用いてメタンに還元して測定を行った。

図に示すように、メタノールは250℃付近からNO_xを還元し、還元率は400℃で最大となり35%ほどであるが、エタノールと比較すると大幅に低下している。次に、1-プロパノールは250℃からNO_xの還元がみられ、400℃での還元率は

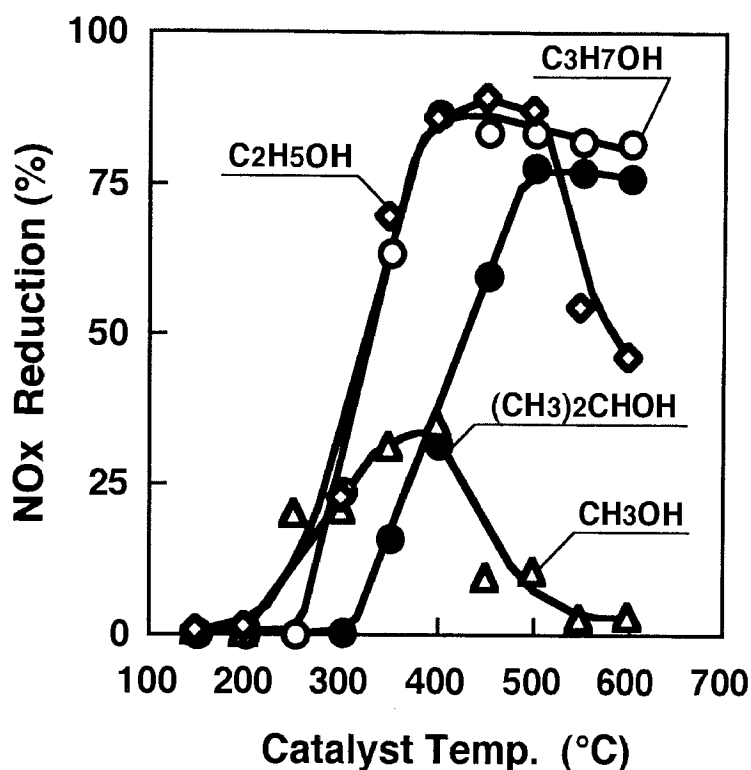


図 5.10 アルコールの種類と NO_x 還元率

87%とエタノールとほぼ同等の還元率を示すが、400°C以上になると還元率にわずかな低下がみられる。しかし、500°C以上でも還元率は高く、82%とほぼ一定になっている。

これに対して、2-プロパノールでは、NO_xの還元が300°Cからみられ、NO_x還元率は500°Cで最大となり80%を示し、また、500°C以上の温度でも還元率の低下はごくわずかである。しかし、1-プロパノールのほうが低温度から還元が始まり、還元率も常に高くなっている。

使用した還元剤のアルコールの種類により、アルコールが酸化されて生成されるアルデヒドの種類が異なるので、次に、アルデヒドの種類が還元率に及ぼす影響をみるために、雰囲気触媒を通過する前の各アルデヒドの生成量を調べ図5.11に示した。図に示すように、メタノールから生成されるホルムアルデヒドの生成量は最も少なく、1-プロパノールから生成されるプロピオンアルデヒドは、

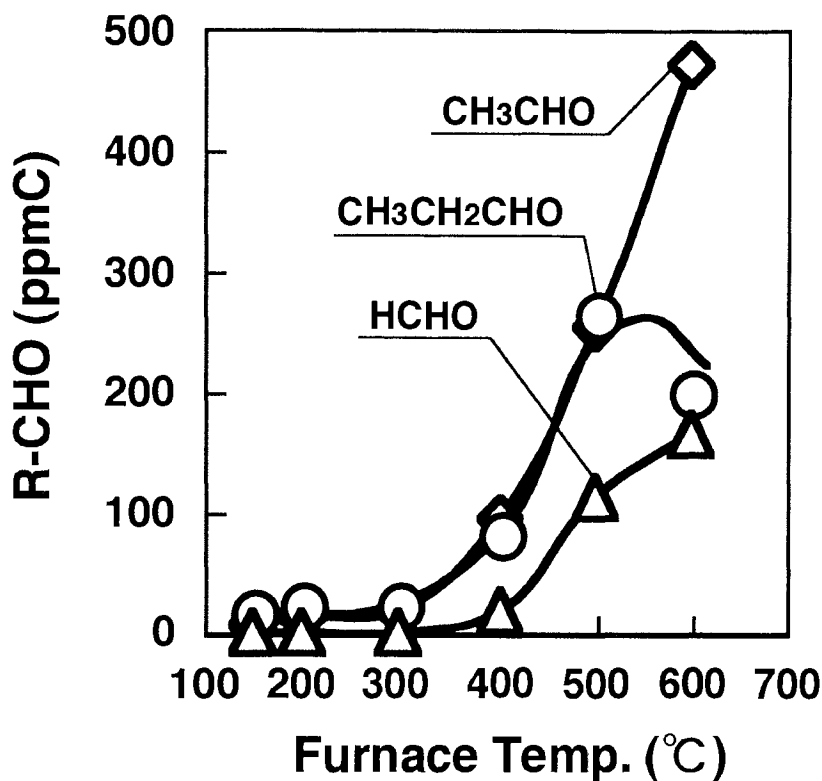


図 5.11 予熱温度と触媒前のアルデヒド生成量

500°C付近まではアセトアルデヒドとほぼ同程度の生成量であるが、600°Cにかけて減少の傾向を示している。これに対して、アセトアルデヒドは、300°C付近から温度の上昇につれて生成量は増加している。

メタノールを還元剤として用いた場合の還元率が低下しているのは、メタノールはエタノール、プロパノールと比較して分子中の酸素の割合が多く、分子中の酸素で酸化され、このためホルムアルデヒドの生成量が少ないことが影響しているものと考えられる。また、2-プロパノールを還元剤に用いた場合の還元率が1-プロパノールより低いのは、1-プロパノールではプロピオンアルデヒドが生成されるのに対して、2-プロパノールではケトンの一つであるアセトンが生成されるためと考えられる。

以上のことから、エタノールと1-プロパノールを還元剤に用いた場合には

NO_x還元率は高いが、最大還元率をみるとエタノールが幾分高く、また、エタノールは触媒温度が500℃以上では還元率は低下するが、低温側では1-プロパノールより還元率は高くなっている。このことから還元剤としては、価格の面も考慮してエタノールが有利と考えられる。

5.3.3 予熱温度の影響

実際のディーゼル機関では、負荷が変化すると排ガスの温度も変化し、このため触媒を通過する前の還元剤の予熱温度が変化し、エタノールの部分酸化成分であるアセトアルデヒドの生成量も変化するので、次に予熱温度とNO_x還元率について検討を行った。

図5.12は、各予熱温度で触媒温度を変化させた場合のNO_x還元率を示したものである。図に示すように、NO_x還元率は、触媒温度が300℃以下ではいずれも低いが400℃にかけて急激に高くなり、500℃で還元率が最大となった後600℃でわずかに低下する傾向がみられる。また、触媒温度が300℃以下では予熱温度の高いほうがNO_x還元率は高く、これに対して、触媒温度が400℃以上では、予熱温度の低いほうがNO_x還元率は高くなっている。

予熱温度によるNO_x還元率の最大値を比較すると、150℃では98%と最も高い還元率を示し、200℃では92%、300℃では85%、500℃では78%となり、予熱温度が低いほど高くなっている。

以上の結果から、各予熱温度で触媒温度を変えた場合のNO_x還元率に予熱温度が及ぼす影響は、触媒温度が低い場合には、予熱温度の高いほうがNO_x還元率は高く、これに対して、触媒温度が高くなると、予熱温度の低いほうがNO_x還元率は高くなる。このことから、触媒温度が低い場合には、予熱をしてエタノールをある程度活性化させるとNO_xの還元効果は高くなり、逆に触媒温度が高い場合には、予熱を抑えたほうがNO_xの還元効果が高くなるものと考えられる。

図5.13は、予熱温度の低い150℃における触媒前のエタノールの分解および酸化成分を示したものである。図に示すように、エタノールの分解はごくわずかで

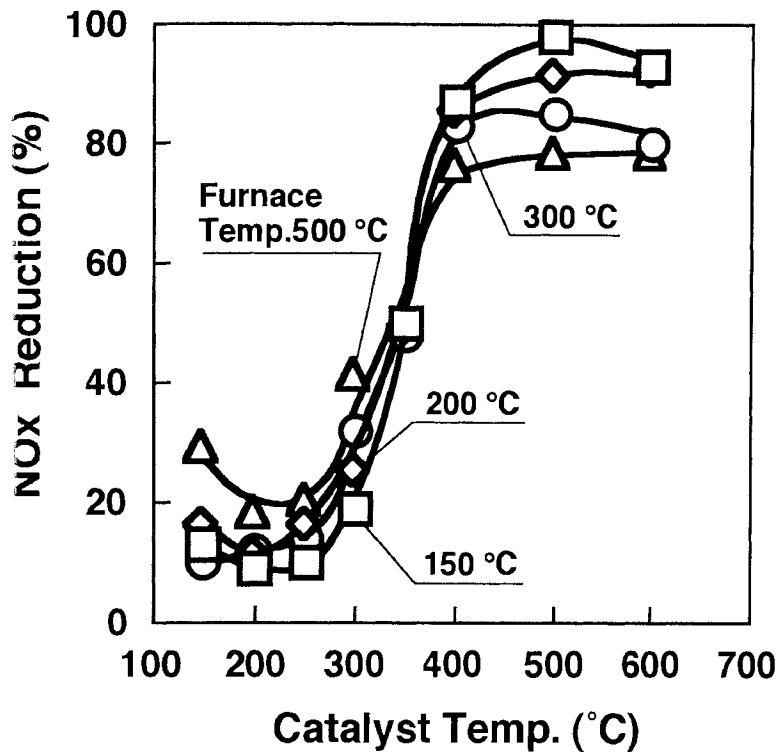


図 5.12 予熱温度と NOx 還元率

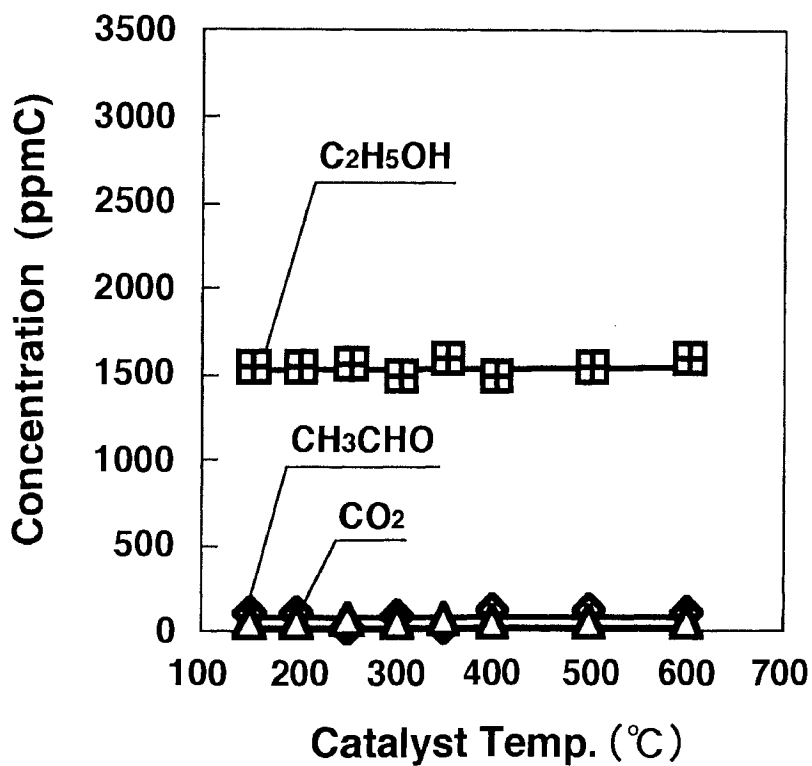


図 5.13 触媒前のエタノールの分解および酸化成分 (予熱温度 150°C)

あり、CO₂ やアセトアルデヒドはわずかに生成されているが、その生成量は CO₂ で 100ppmC、アセトアルデヒドは 50ppmC 程度と少ない。また、CO とエチレンは全く検出されていない。このことから、予熱温度が 150℃ と低い場合には、エタノールはほとんど分解をしていないことがわかる。

図 5.14 は、予熱温度 150℃ における触媒後のエタノールの分解および酸化成分を示したものである。エタノールは、触媒温度が 150℃ ではほとんど分解されていないが、200℃ からわずかに分解され始め、300℃ では急激に分解されている。また、400℃ 以上では、エタノールは全く検出されていない。CO₂ については、触媒温度が 200℃ までは、生成量は 200ppmC 程度と少なく、300℃ ではわずかに増加するが、NO_x 還元率の高くなる 400℃ で生成量は急激に増加し、その後触媒温度の上昇と共に緩やかに増加している。

アセトアルデヒドは、300℃ で 600ppmC と最大となるが、その後触媒温度の上昇につれて濃度は減少し、500℃ ではほとんど検出されていない。CO は、触媒温

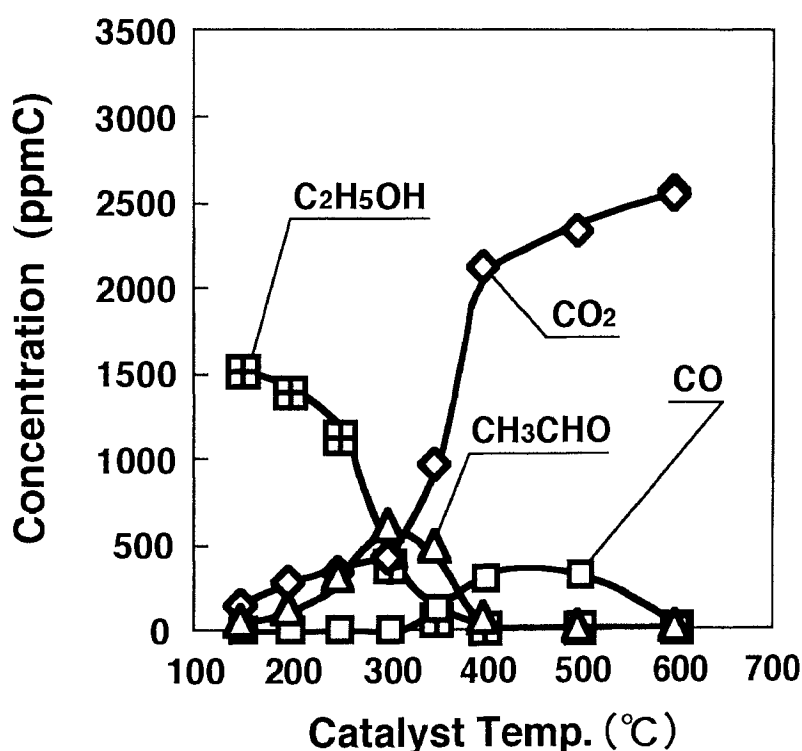


図 5.14 触媒後のエタノールの分解および酸化成分（予熱温度 150℃）

度が 150～300℃の範囲では全く検出されず、400℃で検出されるが 300ppmC 程度と少なく、さらに触媒温度が高くなると減少し、600℃では再び検出されなくなる。これは、触媒温度が 600℃の場合に CO₂が逆に増加していることから、CO が酸化されたものと考えられる。エチレンに関しては、触媒前と同様に全く検出されていない。

図 5.15 は、予熱温度の高い 500℃におけるエタノールの触媒前の分解および酸化成分を示したものである。図に示すように、エタノールはほぼ半分が分解され、これによって CO は 500ppmC、アセトアルデヒドは 180ppmC、CO₂は 40ppmC 程度生成され、エチレンも 200ppmC 程度生成されている。このように、予熱温度 150℃で検出されなかった CO やエチレンが検出され、アセトアルデヒドの生成量も他の予熱温度に比べて多くなっている。

図 5.16 は、予熱温度 500℃における触媒後のエタノールの分解および酸化成分を示したものである。エタノールは、触媒温度が 150℃ですでに分解が始まり、

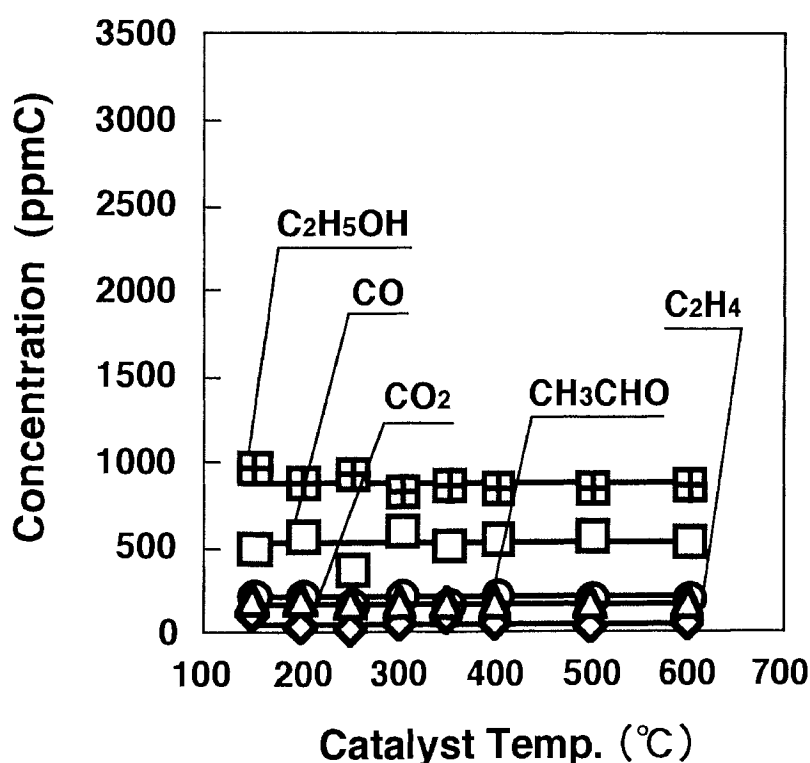


図 5.15 触媒前のエタノールの分解および酸化成分（予熱温度 500℃）

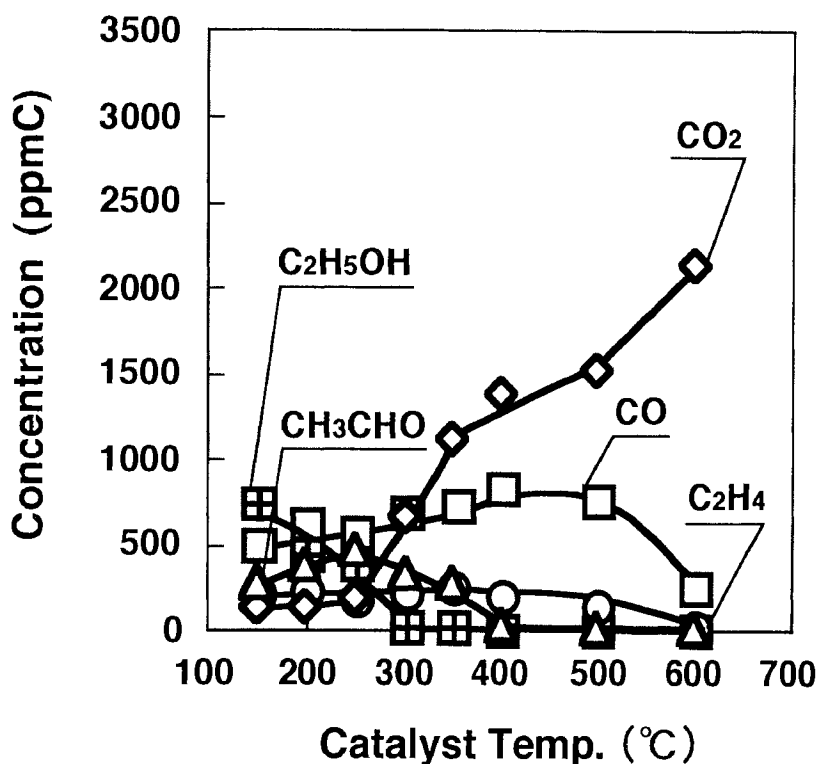


図 5.16 触媒後のエタノールの分解および酸化成分（予熱温度 500°C）

300°Cではほとんど検出されなくなり、400°C以上では全く検出されていない。CO₂は300°Cから増加する傾向がみられ、また、アセトアルデヒドは触媒温度が150°Cから生成され、250°Cで460ppmCと最大になっているが、触媒温度の上昇につれて減少し、400°C以上ではほとんど検出されていない。COは触媒温度が400°Cまではわずかに増加しているが、500°Cから減少の傾向を示している。エチレンは、触媒温度が400°Cまでは200ppmC程度検出されるが、500°Cから生成量は減少し、600°Cではほとんど検出されていない。

なお、予熱温度が200°C、300°Cの場合の触媒前後におけるエタノールの分解および酸化成分をみると、予熱温度150°Cの場合とほぼ同様の生成傾向を示す。

図 5.17 は、各予熱温度での触媒後のアセトアルデヒドの生成量を示したものである。図に示すように、アセトアルデヒドの生成量は、触媒温度の上昇につれて多くなり、予熱温度が500°Cを除いて300°Cで最大となり、さらに触媒温度が高

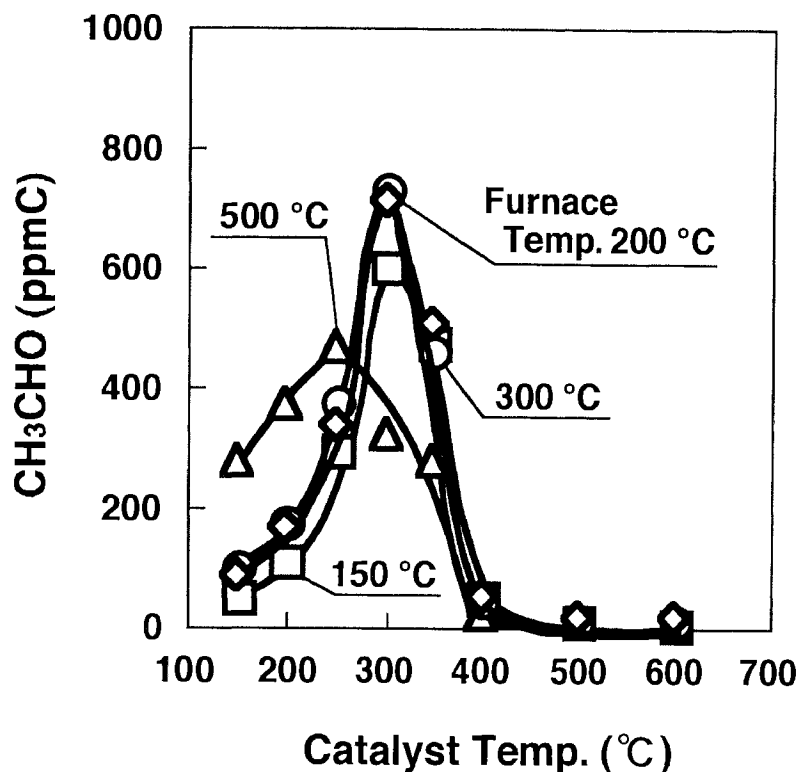


図 5.17 予熱温度と触媒後のアセトアルデヒドの生成量

くなると生成量は減少している。また、NO_x還元率は、先に述べたように、アセトアルデヒドの濃度が減少する300°Cから400°Cにかけて急激に高くなっている。以上のことから、アセトアルデヒドがNO_xの還元に大きく関わっていることがわかり、銀系触媒に酸素存在下でエタノールを還元剤として用いた場合、エタノールがアセトアルデヒドへ酸化される際に、さらに、触媒温度が300°C以上では、生成したアセトアルデヒドも還元剤として作用してNO_xが還元されると考えられる。そこで次に、アセトアルデヒドを分解しないようにして触媒に供給し、NO_xの還元にどのように関わっているかについて検討を行った。

5.4 アセトアルデヒドを還元剤とした場合の NO_x の還元

アセトアルデヒドが NO_x の還元大きく影響していると考えられるので、還元剤としてアセトアルデヒドを用い、実験はエタノールを還元剤とした場合と同様に、還元剤濃度 1000ppm, NO 濃度 1000ppm, 空間速度 20000h⁻¹, 触媒温度 150～600℃とし、NO_x 還元率について検討を行った。なお、予熱温度はアセトアルデヒドが完全に気化し、かつ分解しない 40℃とした。また、酸素濃度の影響についても検討を行うため、酸素濃度を 0%と 10%で行った。

図 5.18 は、酸素濃度の違いによる NO_x 還元率を比較したものである。酸素濃度 0%の場合、触媒温度が 300℃までは、酸素濃度 10%より NO_x 還元率は幾分高く、また、触媒温度の上昇につれて緩やかに向上する傾向がみられるが、還元率は最大でも 30%に達しない。

これに対して、酸素濃度 10%の場合、NO_x 還元率は、エタノールの場合と同様に触媒温度が 300℃までは低いが、400℃で還元率は急激に高くなり、500℃で 91%と最大の還元率を示すが 600℃ではわずかに低下している。また、エタノールとほぼ同じ還元傾向を示しているが、還元率はエタノールの場合より全体的に多少低下している。

図 5.19 は、酸素濃度 10%における触媒後のアセトアルデヒドの分解および酸化成分を示したものである。このうちアセトアルデヒドは、触媒温度が 150～300℃の範囲ではほとんど分解されないが、300℃以上では急激に分解されている。アセトアルデヒドの急激な分解に伴い、CO₂ の濃度は急激に増加し、図 4.19 で述べたように NO_x 還元率は急激に向上する。

以上のことから、雰囲気中の酸素は、エタノールを酸化してアセトアルデヒドを生成するのに必要で、NO_x の還元には必要としない可能性があったが、還元剤がアセトアルデヒドの場合も雰囲気中に酸素が存在しないと NO_x 還元率は低いことがわかった。また、アセトアルデヒドが還元効果を示すのは、触媒温度が 300℃以降であることも確認できた。

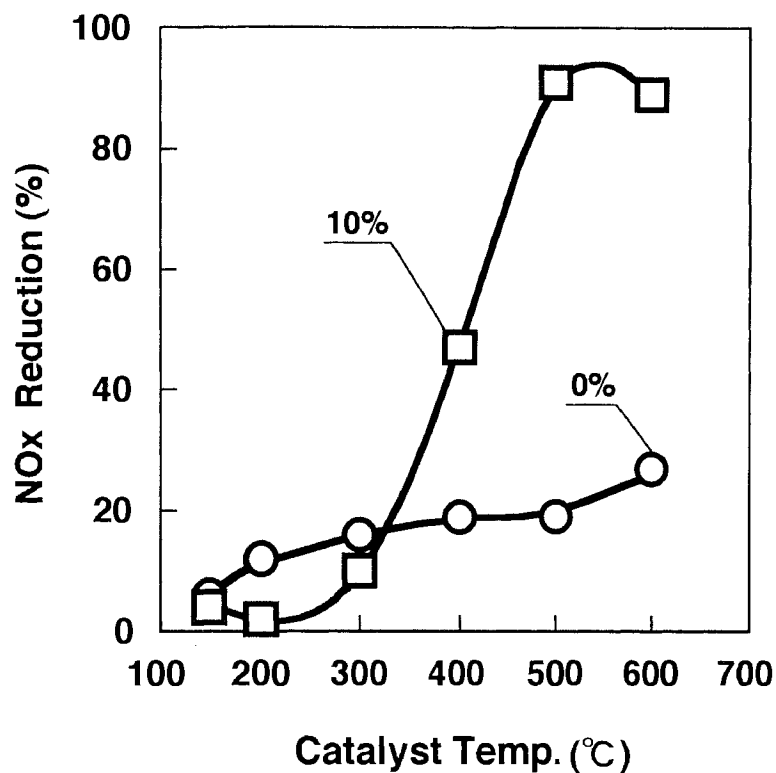


図 5.18 アセトアルデヒドを還元剤として用いた場合の NO_x 還元率

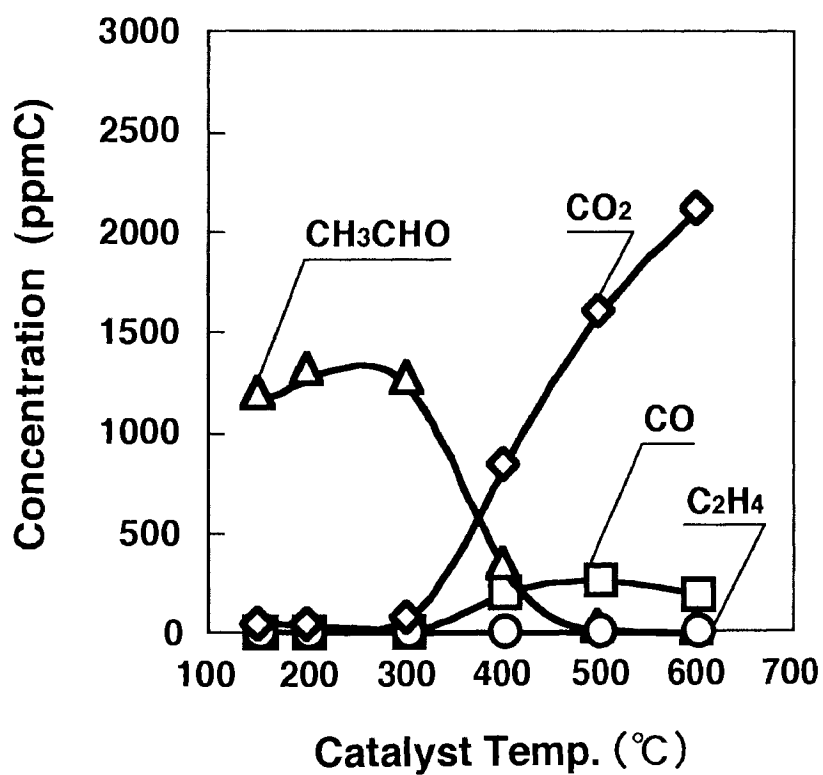


図 5.19 触媒後のアセトアルデヒドの分解および酸化成分 (酸素濃度 10%)

5.5 エタノールを還元剤とした場合の NO_x の還元機構

これまでの実験から、銀系触媒に還元剤としてエタノールを用いた場合、アセトアルデヒドが NO_x の還元に大きく関わっていると考えられる。

図 5.20 は、NO_x 還元率とアセトアルデヒドの生成量を示したものである。図に示すように、アセトアルデヒドの生成量が増加すると NO_x 還元率は高くなるが、800ppmC 程度の生成量では、還元率は 25%程度である。

次に、NO_x 還元率とアセトアルデヒドの分解量を図 5.21 に示す。図に示すように、アセトアルデヒドの分解量が少ないと NO_x 還元率は低く、分解量が増加すると NO_x 還元率も高くなっている。また、NO_x 還元率はアセトアルデヒドの量が同一の場合、生成されるときよりも分解されるときに高い還元効果を示すものと考えられる。

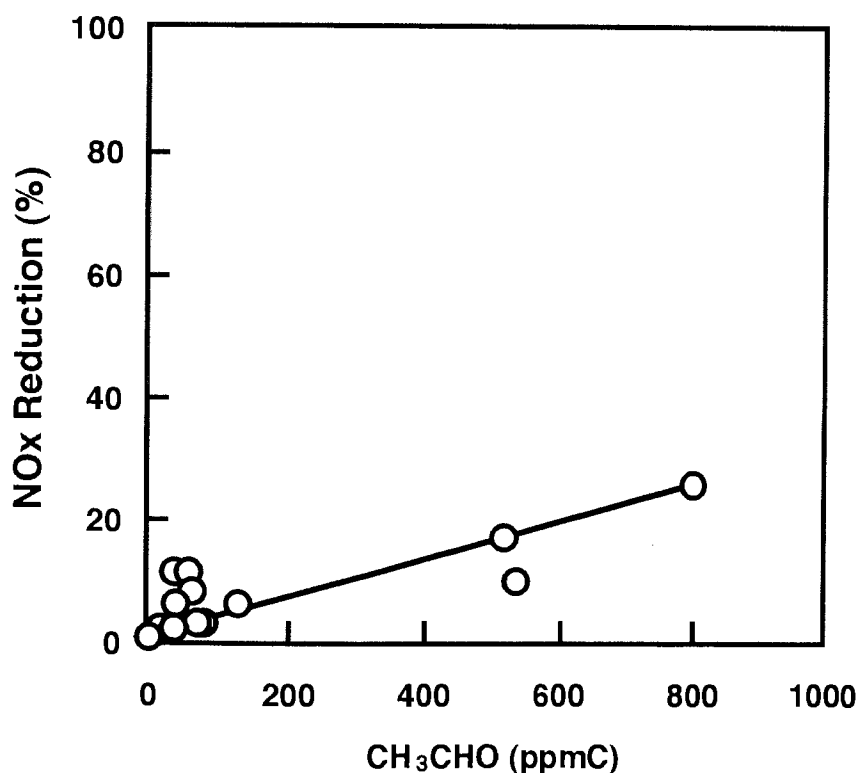


図 5.20 アセトアルデヒド生成量と NO_x 還元率

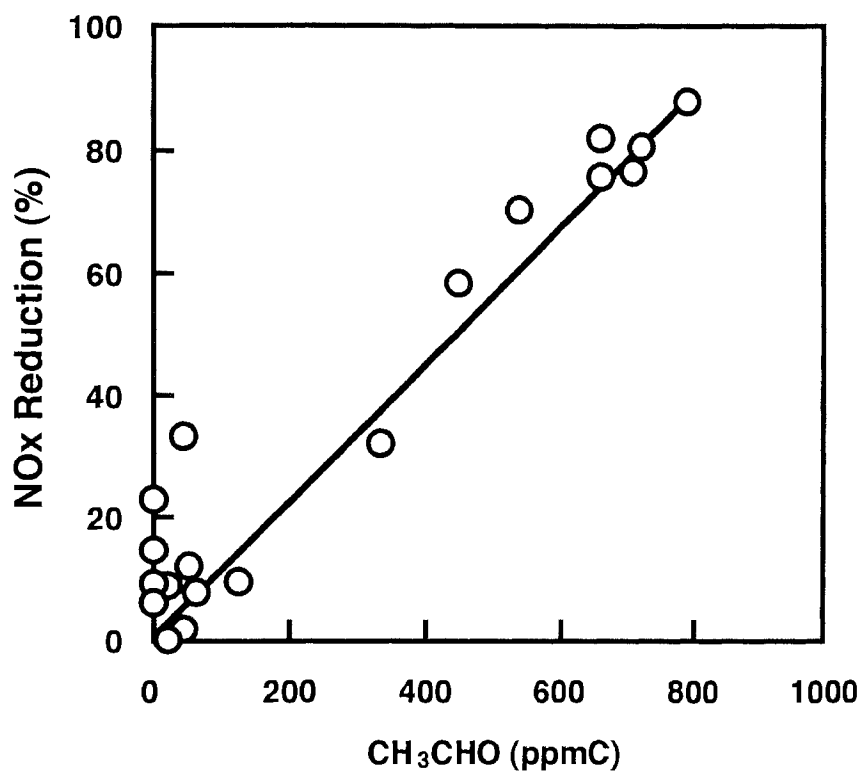


図 5.21 アセトアルデヒド分解量と NO_x 還元率

図 5.22 は、NO_x 還元率と生成した CO₂ の関係を示したものである。図に示すように、CO₂ の生成量が少ないと NO_x 還元率は低く、これに対して CO₂ の生成量が多いときに還元率も増加している。

以上のことから、酸素存在下で銀系触媒に還元剤としてエタノールを用いた場合、エタノールがアセトアルデヒドへ酸化される際に、さらにアセトアルデヒドも還元剤として働き、アセトアルデヒドが分解および酸化される際に NO_x が還元されるものと考えられる。

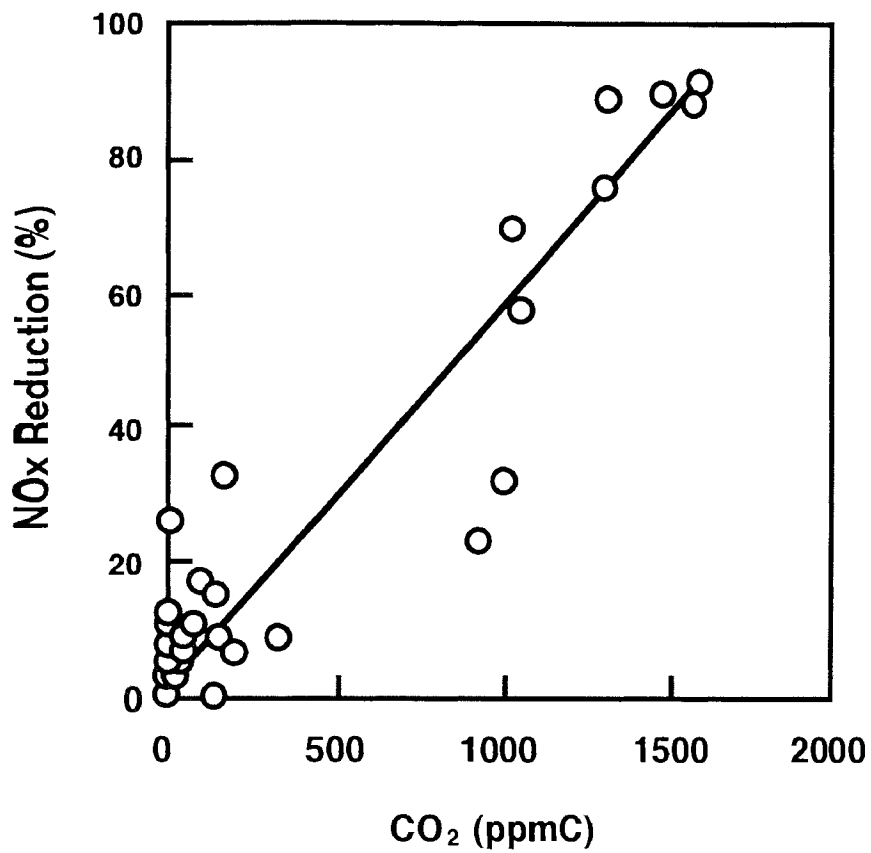


図 5.22 CO₂生成量と NO_x還元率

5.6 第5章に関する結論

酸素存在下で銀系触媒に還元剤としてエタノールを用いた場合の NO_x 還元機構を解明するために、還元モデル装置によって検討を行った結果、以下の結論が得られた。

(1) 銀系触媒にエタノールを還元剤として用いると、酸素が存在すると NO_x 還元率は高くなる。

(2) 雰囲気中に酸素が存在すると、エタノールは主としてアセトアルデヒドへ酸化され、酸素が存在しない場合には主としてエチレンへ分解される。

(3) 還元剤として用いたアルコールの中で、メタノールは、銀系触媒に対して NO_x 還元率は最も低く、また、2種類のプロパノールでは、アルデヒドが生成される1-プロパノールのほうが、ケトンが生成される2-プロパノールより還元率が高い。

(4) 触媒温度が低い場合には、予熱温度の高いほうが NO_x 還元率は高く、また、触媒温度が高い場合には、予熱温度の低いほうが還元率は高くなる。

(5) 銀系触媒による NO_x の還元は、触媒温度 300℃付近から還元効果を示し、400℃付近で最大還元率を示すが、600℃付近では低下する。

(6) 銀系触媒に酸素存在下でエタノールを還元剤として用いた場合、NO_x はエタノールがアセトアルデヒドへ酸化される際に、さらにアセトアルデヒドも還元剤として働き、アセトアルデヒドが分解および酸化される際に還元される。

第6章 バイオ系燃料による微粒子の低減

前章において、NO_xの低減策として触媒による還元機構を明らかにしたが、排気過程で触媒を用いるためには、燃焼室内の燃焼改善により微粒子を低減させることが求められる。しかし、ディーゼル燃焼は、基本的には拡散燃焼であることから、微粒子の生成は避けることができない。このため、燃焼室内での微粒子の生成を抑制するためには、燃焼改善だけでなく、燃料側からの検討も必要となる。

含酸素系燃料は、ディーゼル機関の燃焼過程で微粒子の生成量が低減することが報告されているが、バイオ系燃料の一つである植物油も、燃料分子中に酸素を含む含酸素系の燃料であると同時に、植物の生長過程でCO₂を吸収することから、生涯CO₂の排出の少ない燃料である。

本章では、含酸素系燃料の一つとして、微粒子の低減と共に生涯CO₂の低減が可能となる植物油をモノエステル化したメチルエステル燃料を用い、ディーゼル機関を運転した場合の機関性能ならびに排気特性を明らかにすると共に、熱分解装置による各燃料の熱分解過程から微粒子の低減機構ならびに有害成分の生成過程を明らかにしたものである。

6.1 ディーゼル燃料としての植物油

バイオ系燃料の一つである植物油をディーゼル燃料として用いる場合、着火性が良いこと、動粘度が $5\sim 6\text{mm}^2/\text{s}$ 以下であること、ならびに蒸留性状の 90% 留出温度が 350°C 以下であることが要求される。しかし、植物油の動粘度は、 $50\text{mm}^2/\text{s}$ 程度であり軽油の約 10 倍である。一方、植物油は、太陽エネルギーの利用であることから、非枯渇燃料として注目されている。そのうえ、バイオ系燃料の原料となる植物の成長過程で、 CO_2 を同化することから、化石燃料に比較して生涯 CO_2 排出量の少ない燃料でもある。

また、過去二度にわたる石油ショックを契機として、バイオ系燃料を内燃機関の代替燃料として利用しようとする研究が世界各国で行われてきた。現に、ブラジルにおけるさとうきびエタノール、アメリカにおけるコーン・ガソール、フランスにおける菜種油エステルの軽油への 5% 混合などが行われている。

植物油には、大豆油、菜種油を中心として、ひまわり油、綿実油、パーム油などがあるが、単位耕作面積あたりの油の収穫量には大きな差異がある。また、燃料価格を見ると、石油系燃料に比較して大幅に割高となる。しかし、遊休地を利用した大規模作付け、プラントの大規模化等による低価格かも考えられる。

一方、植物油は食用油として食品工業、外食産業、集団給食、総菜製造等の業務用から、一般家庭用にと広く使用されている。わが国においては、てんぷら、フライ等の調理方法により使用済みの食用油、すなわち廃食用油（植物油のみの廃油は植物廃油という）が、業務用および一般家庭から発生する。このうち、植物廃油の資源量は軽油需要の 100 分の 1 にも満たないが、価格面からは石油と競合することが十分に可能である。

植物油をメタノールでエステル化したメチルエステル燃料は、含酸素系の燃料であることから、排気黒煙が大幅に低減されることが知られている。しかし、メチルエステル燃料はアルデヒドなどの有害成分の排出も予想され、具体的にはどのような有害成分が生成されるかについても十分に解明されているわけではない。

6.2 植物油のメチルエステル化

植物油は、脂肪酸のグリセリンエステルであるが、このままでは動粘度は、軽油の10倍程度と非常に高く、ディーゼル機関用燃料として用いるのは困難である。植物油をディーゼル機関用燃料として用いるためには、動粘度を1/10程度に下げなければならない。その高い粘度を下げるためには、エステル交換反応、軽油との混合、加熱の三通りの方法があるが、本研究においては、油脂中のグリセリンとメタノールを交換させる方法、すなわちメタノールでモノエステル化したメチルエステル燃料を用いた。

図6.1は植物油のモノエステル化反応を示したものである。植物油は、脂肪酸のグリセリンエステルであるが、これを1価のアルコールでモノエステル化することにより分子量は約1/3となり、それによって沸点が下がるほか、引火点、動粘度も低くなり、軽油に近い性状へと改善できる。

植物油のエステル化に際して、エステル交換反応は、触媒としてのアルカリの存在下で比較的温和な条件のもとで行われる。また、油脂中の遊離脂肪酸は、イオン交換樹脂によってメタノールと直接反応させて可能な限り除去することが必要である。なお、エステル交換反応が終了するとその層はメチルエステル層とグリセリン層とに分離されるが、その両者からメタノールとせっけんとを回収することが後処理として必要になる。

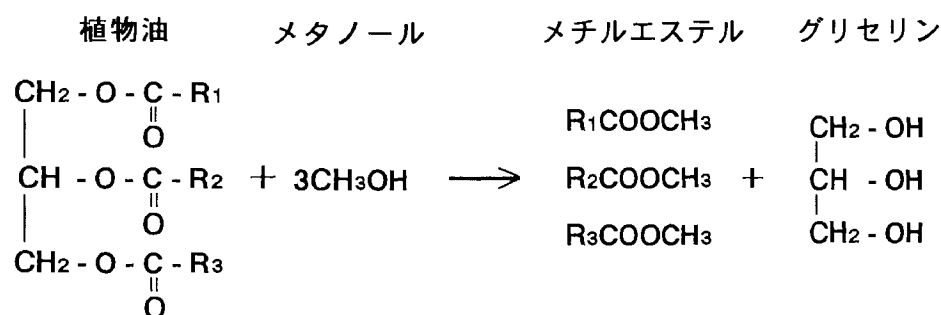


図 6.1 植物油のモノエステル化反応

6.3 メチルエステル燃料の性状と構成成分

6.3.1 供試メチルエステル燃料の性状

本研究では、コダマ油化工業㈱で製造された、廃食用油をメタノールでモノエステル化したメチルエステル燃料を用いた。本研究において植物油として廃食用油を用いたのは、燃料の経済性を考慮したことによるものであり、メチルエステル燃料に大きな差異はない。また、比較のために2号軽油も用いた。表6.1に供試メチルエステル燃料の性状を示す。

表6.1 供試メチルエステル燃料の性状

		メチルエステル	植物油	2号軽油
引火点	℃	182	228	59
セタン指数		53	33	58 ⁽¹⁾
流動点	℃	-2.5	-7.5	-12.5
動粘度	30℃ mm ² /s	5.52	49.84	2.80
総発熱量	MJ/kg	39.9		46.0
残留炭素	mass% (10%残油)	1.50	16.40	0.01
密度	g/cm ³ (15℃)	0.886	0.924	0.820
質量組成	炭素 %	76.6	76.9	86.0
	水素 %	12.0	11.4	13.6
	酸素 %	12.0	12.0	0.0
	硫黄 %	0.001	0.001	0.4
蒸留性状	初留点 °C	291		161
	10% °C	334		192
	30% °C	337		222
	50% °C	339		256
	70% °C	340		291
	90% °C	343		330
	終点 °C	345		355

注(1) 軽油のセタン指数はセタン価で表示

メチルエステル燃料は、燃料分子中に 12%程度の酸素を含み、軽油の 70%留出温度である 291℃以上の成分で構成されており、蒸留範囲も 291~345℃と狭い。また、総発熱量は軽油と比較して 86%程度である。

6.3.2 メチルエステル燃料の構成成分

最初に、燃料の構成成分を調べるために、メチルエステル燃料の成分分析を行った。燃料成分の分析には、脂肪酸メチルエステル専用のキャピラリーカラム CP-Sil 88（内径 0.25mm，長さ 50m）を用いた。

図 6.2 は、実験に用いたメチルエステル燃料の成分分析を行った場合のクロマトグラムである。また、比較のために、同一条件での軽油の分析結果も同時に示した。図に示すように、軽油は、炭素数が 10 から 20 程度の多数の飽和脂肪族炭化水素成分で構成されているが、メチルエステル燃料は、飽和成分であるパルミ

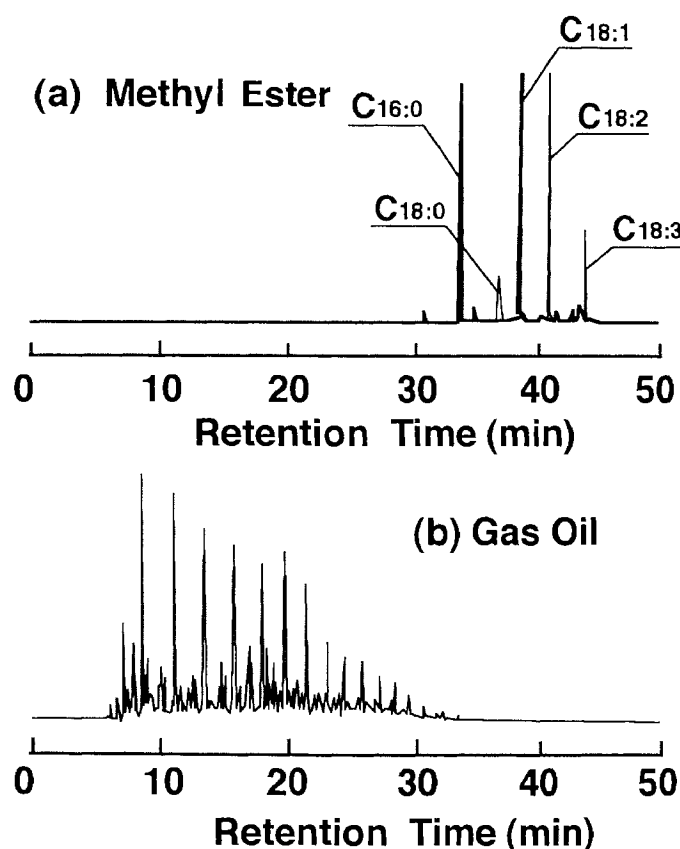


図 6.2 供試燃料の成分分析結果

チン酸メチル (C16:0) ならびにステアリン酸メチル (C18:0), 不飽和成分のオレイン酸メチル (C18:1), リノール酸メチル (C18:2) ならびにリノレン酸メチル (C18:3) などで構成されており, その主成分は, オレイン酸メチルとリノール酸メチルである. また, 軽油とメチルエステル燃料の溶出する保持時間をみると, 軽油が 8~30 分程度の位置に溶出しているのに対して, メチルエステル燃料は, 32~45 分に溶出している. 燃料分析に用いたカラムは, 強極性カラムであるので必ずしも沸点順に溶出するわけではないが, 概してメチルエステル燃料は軽油に比べて, 全体的に沸点の高い成分で構成されているのがわかる.

6.4 メチルエステル燃料によるエンジン性能ならびに排気特性

6.4.1 軽油ならびにメチルエステル燃料の燃焼解析

メチルエステル燃料を、ディーゼル機関用燃料として用いた場合の燃焼状態を軽油の場合と比較した。図 6.3 は、軽油ならびにメチルエステル燃料で供試機関 1（直接噴射式機関）を定格負荷で運転した場合の燃焼解析結果を示したものである。図に示すように、燃焼室内圧力などに大きな差異は認められず、両燃料での燃焼状態に大きな違いはみられない。しかし、燃焼最高圧力ならびに燃焼室内平均温度はメチルエステル燃料のほうがやや高い値を示している。

一方、熱発生率（ dQ/da ）をみると、初期の最大熱発生率はメチルエステル燃料のほうがやや大きい。これは軽油に比較して、メチルエステル燃料のセタン指数がやや小さいことなどによるものと考えられる。

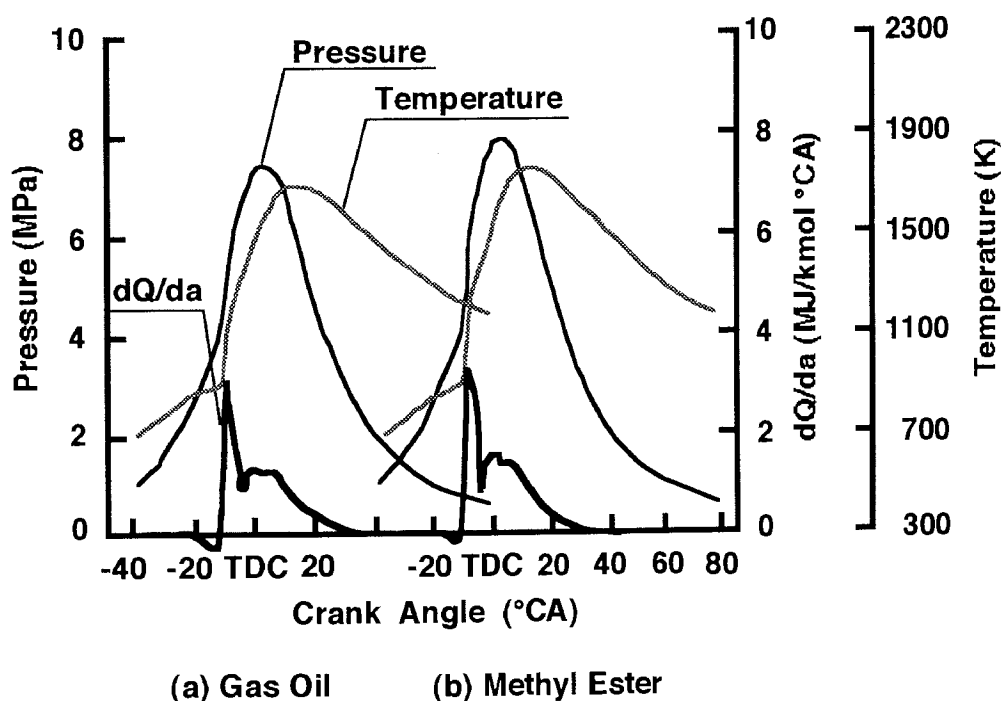


図 6.3 軽油およびメチルエステル燃料で運転した場合の燃焼解析結果

6.4.2 噴射時期を変化させた場合のエンジン性能ならびに排気特性

図 6.4 は、メチルエステル燃料と軽油を用いて負荷を一定とし、燃料噴射時期を変化させた場合のエンジン性能ならびに排気特性を示したものである。図に示すように、燃料消費率 (SFC) ならびに空気過剰率 (λ) は、全体的にメチルエステル燃料のほうが大きな値を示すが、排気温度はメチルエステル燃料のほうが低い値を示している。両燃料で燃料消費率にこのような差がみられるのは、両燃料の発熱量の差によるものと考えられる。すなわち、発熱量の異なる燃料でエンジン性能を比較する場合には、発熱量で補正した熱消費率 (SEC) で比較する必要がある。表 6.1 の発熱量を用いて図 6.4 の燃料消費率を熱消費率に変換すると、図 6.5 に示すとおりである。図に示すように、熱消費率で比較すると、軽油の場合よりもメチルエステル燃料のほうが全体的に低い値を示している。

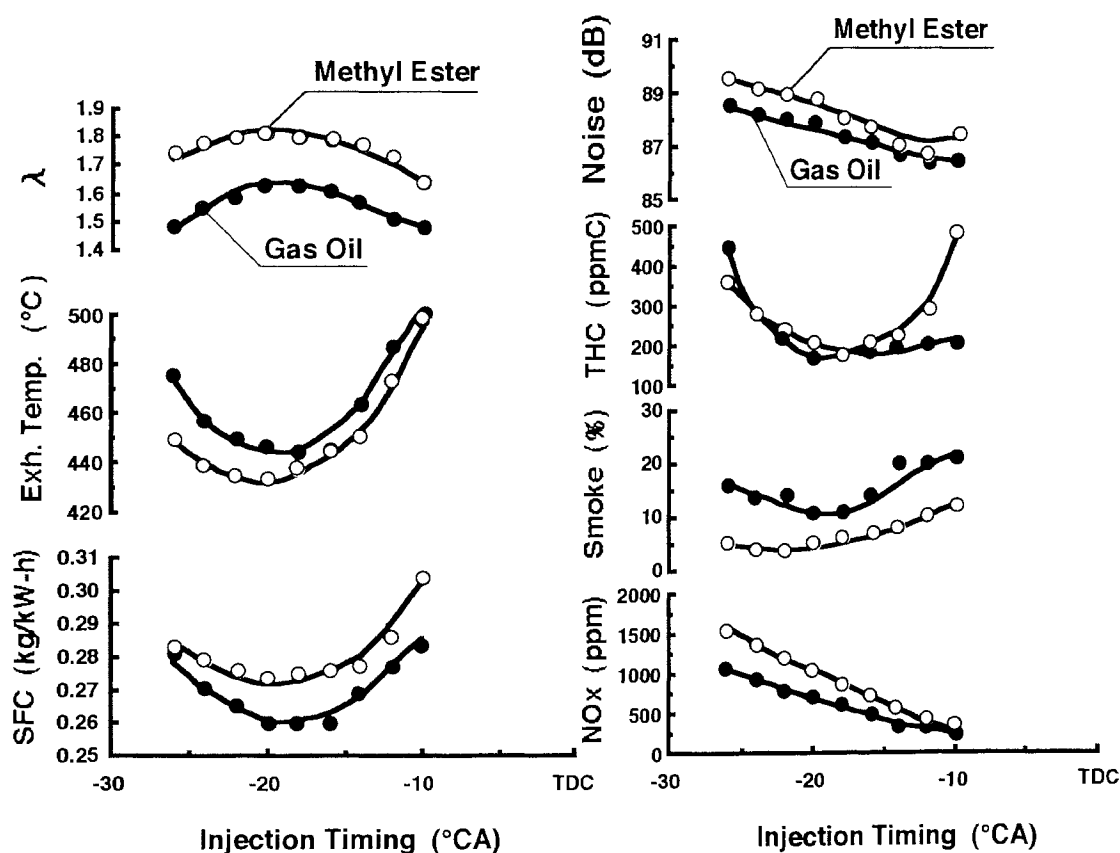


図 6.4 噴射時期を変化させた場合のエンジン性能

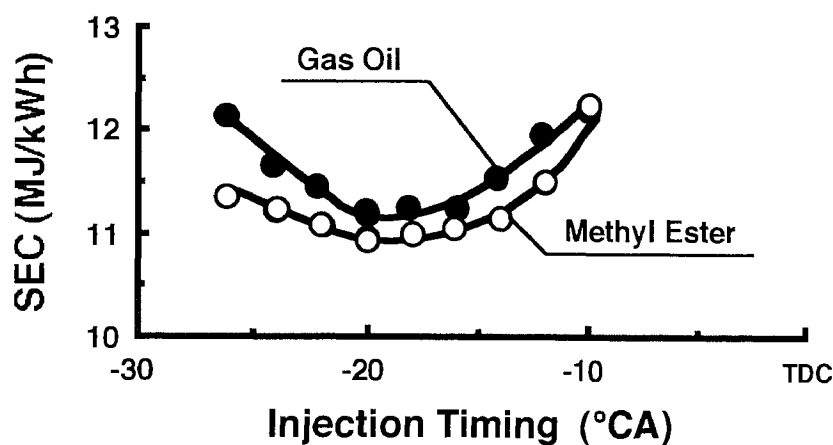


図 6.5 噴射時期を変化させた場合の熱消費率

また、排気成分をみると、 NO_x はメチルエステル燃料のほうが全体的に高い値を示しているが、排気黒煙濃度は逆に低い値を示している。 NO_x の排出が軽油よりもやや増加するのは、図 6.3 の燃焼解析結果にもみられるように、初期の熱発生率がやや大きな値を示していることなどによるものと考えられる。

一方、メチルエステル燃料の場合、排気黒煙濃度が低い値を示すのは、空気過剰率の影響ならびに燃料分子中に酸素を含んでいることによるものと考えられる。また、機関騒音は、メチルエステル燃料のほうがやや増加するが、これも軽油に比較して初期の熱発生率がやや大きいことなどによるものと考えられる。

6.4.3 負荷を変化させた場合のエンジン性能ならびに排気特性

図 6.6 は、メチルエステル燃料と軽油を用いて、負荷を変化させた場合のエンジン性能ならびに排気性能を示したものである。図に示すように、メチルエステル燃料を用いると、軽油の場合に比較して熱消費率は、概して低負荷側でやや増加する傾向がみられるが、高負荷域においては、やや改善されている。排気成分をみると、NO_x は両燃料で大きな差は認められないが、概して、中・高負荷域でメチルエステル燃料のほうがやや高い値を示している。また、排気黒煙は全体的にメチルエステル燃料のほうが低くなるが、特に高負荷域で顕著である。

一方、総炭化水素成分は低負荷域では軽油のほうが高い値を示すが、高負荷域では逆にメチルエステル燃料のほうが高い値を示している。この総炭化水素は FID で測定しているため、メチルエステル燃料の場合には、有機の含酸素成分も含まれている可能性がある。

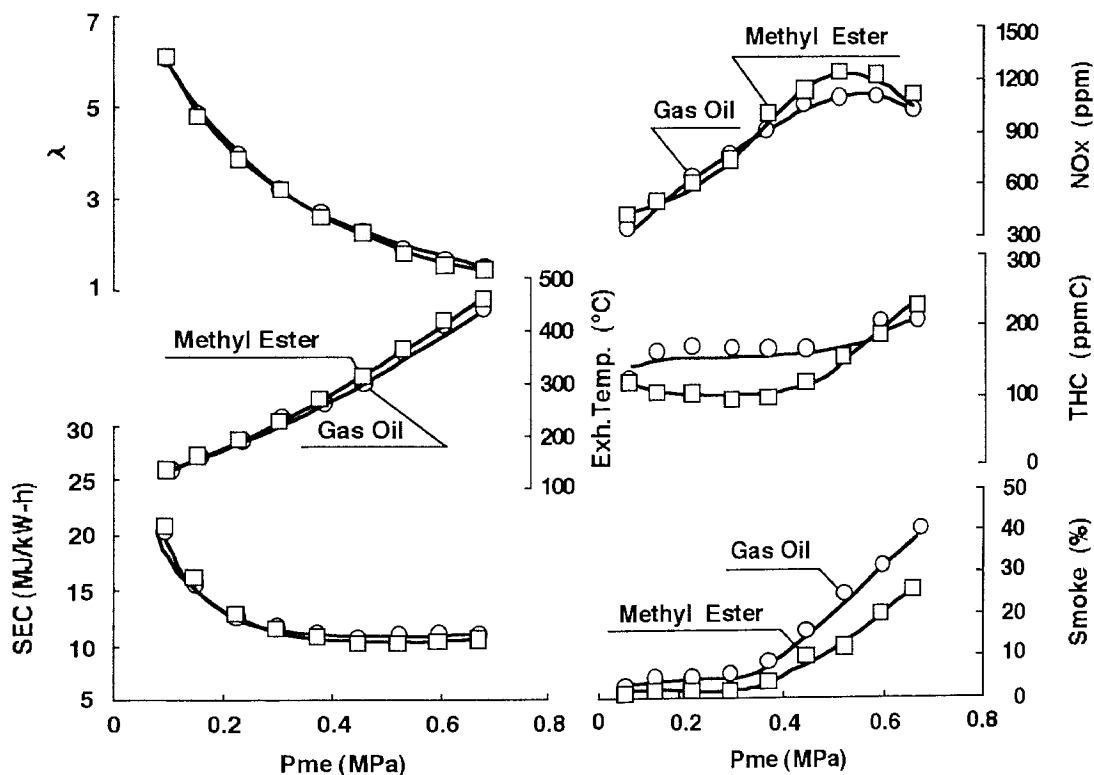


図 6.6 負荷を変化させた場合のエンジン性能

メチルエステル燃料をディーゼル機関用燃料として用いた場合、軽油と比較してエンジン性能には大きな差異は認められず、また、NO_x は中高負荷域でやや増加するが、排気黒煙は全体的に減少する傾向を示す。

6.4.4 排気黒煙、微粒子ならびに特定物質の排出傾向

植物油のメチルエステル燃料を用いると排気黒煙は低減するが、ディーゼル機関の排気は、微粒子の量で規制されていることから、希釈トンネル装置を用いて微粒子の排出量を測定した。また、メチルエステル燃料は、含酸素系燃料であると同時に、二重結合を多く含む燃料であることから、アルデヒド、ベンゼンなどの有害成分の排出も予想される。

図 6.7 は、排気黒煙、微粒子ならびに大気汚染防止法で定められた特定物質のベンゼンとホルムアルデヒドの排出傾向を比較したものである。図 (a) に示すように、排気黒煙は、メチルエステル燃料のほうが軽油の場合よりも低減しているが、これを微粒子で比較すると、低負荷域から非常に高い値を示している。この微粒子を、その構成成分である有機溶媒に溶解する可溶性有機物質 (SOF) と固体状の微粒子 (Dry Soot) に分けたものを図 (b) に示す。図に示すように、そ

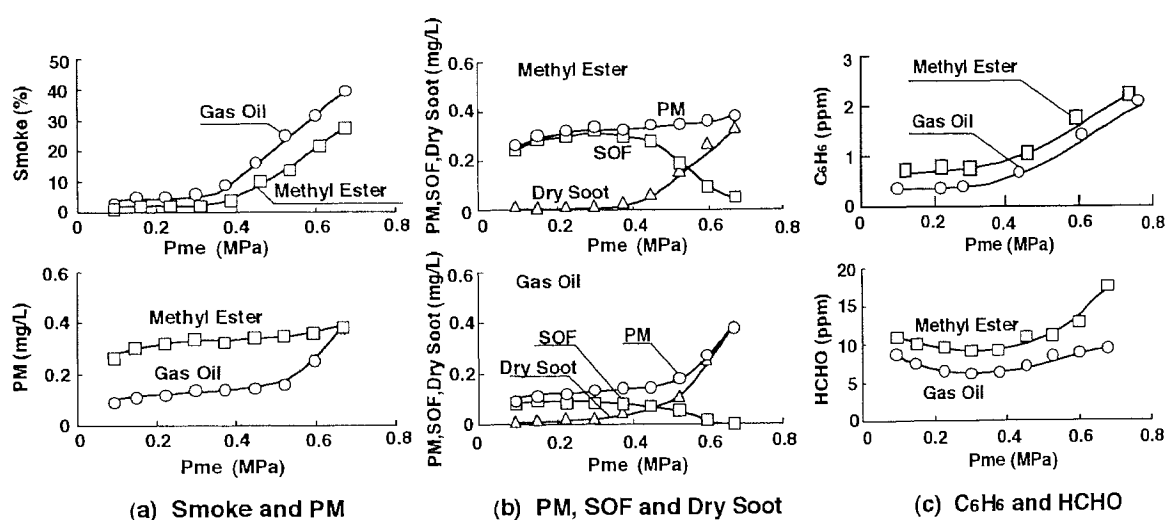


図 6.7 軽油およびメチルエステル燃料で運転した場合の排気成分

の排出傾向をみると、メチルエステル燃料の場合、低・中負荷域においては、微粒子の大部分はSOF成分であり、高負荷域で減少している。また、Dry Sootの排出傾向は、排気黒煙の傾向に似ており、中負荷域までは低い値を示しているが、高負荷域になると増加している。

一方、軽油の場合には、SOFの排出量はメチルエステル燃料の半分程度であるが、低・中負荷域においては、微粒子の大部分はSOF成分であり、負荷の増加と共にSOF成分は減少し、Dry Soot成分が増加している。

ディーゼル機関から排出されるSOF成分は、燃料の高沸点成分、燃料の縮重合成分である多環芳香族炭化水素（PAH）成分ならびに潤滑油成分から構成されていると考えられているが、メチルエステル燃料は、軽油の成分に比較して、その大部分が沸点の高い成分で構成されていることから、SOF成分中の燃料成分の排出量が増加することにより、微粒子の排出量が増加したものと考えられる。

また、排気中のベンゼンの排出傾向をみると、全ての負荷範囲において軽油の場合よりもメチルエステル燃料の場合のほうが多く排出されている。一般的に含酸素系燃料の場合、燃料分子中の酸素により分解成分の酸化が進行し、その結果、環状成分であるベンゼンならびにすす前駆物質としてのPAH成分が抑制されることにより排気黒煙が低減すると考えられるが、メチルエステル燃料の場合には、逆の結果が得られた。

一方、含酸素系の有害成分であるホルムアルデヒドは、全体的に軽油よりも多く排出されている。これは、メチルエステル燃料が燃料中に酸素を含む燃料であることに起因するものと考えられる。

6.4.5 軽油ならびにメチルエステル燃料のSOF成分

メチルエステル燃料を直接噴射式ディーゼル機関に用いるとSOFが大幅に増えた原因を明らかにするために、軽油ならびにメチルエステル燃料で直接噴射式機関を運転した場合のSOFの成分分析を行った。図6.8はこの分析結果を示したものである。この分析には、SOF成分を沸点順に溶出させるために無極性のカラ

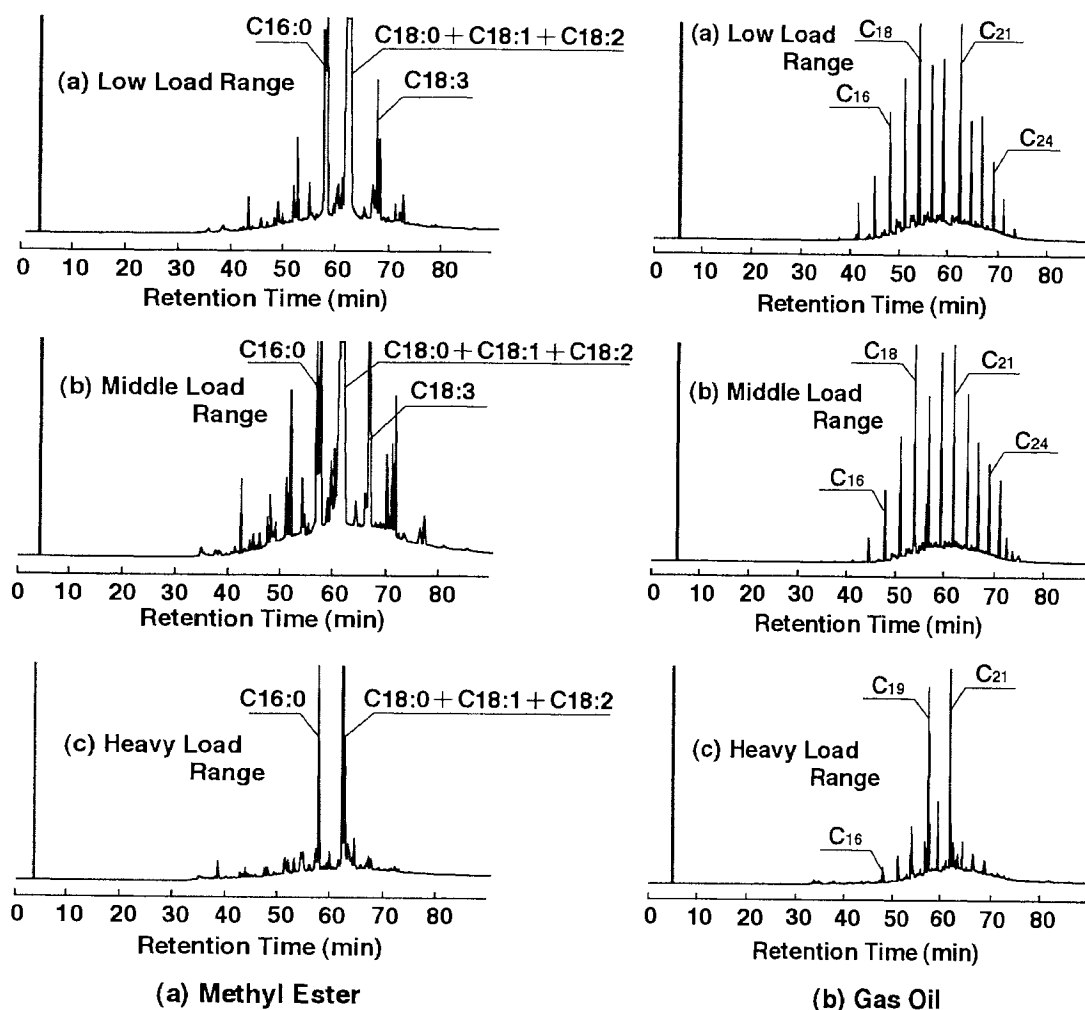


図 6.8 軽油およびメチルエステル燃料で運転した場合の SOF 成分

ムを用いたので、C18:0、C18:1、C18:2 の成分は分離していない。図にみられるように、軽油の SOF 成分は、低・中負荷域においては、炭素数が 15 から 25 程度の比較的沸点の高い鎖状成分で構成されている。一方、メチルエステル燃料の場合の SOF 成分は、主に C16:0、C18:1+C18:2+C18:3 等で構成されている。

先に図 6.2 に示した燃料成分と SOF の構成成分とを比較してみると、軽油の場合、低・中負荷域においては、燃料中の比較的沸点の高い成分で構成されているのがわかる。また、メチルエステル燃料の場合には、SOF の構成成分が、燃料の主成分である C16:0、C18:0+C18:1+C18:2、ならびに 65min 付近に溶出する C18:3

成分で構成されている。これらの分析結果から、メチルエステル燃料の場合、軽油に比べて SOF 成分が増加した原因を考えると、軽油では、161～355℃と沸点範囲が広いのに対して、メチルエステル燃料は、軽油の 70%留出温度である 291℃以上の成分で構成されており、また、その蒸留範囲も 291～345℃と沸点範囲が非常に狭く、その大部分が沸点の高い成分のみで構成されている。

そのため、燃焼室内温度の低い、低・中負荷域では、燃料噴射時に燃焼室壁面等に付着した燃料中の高沸点成分が十分に気化せずに、未燃のまま排出されたものと考えられる。また、メチルエステル燃料は、軽油よりも動粘度が高いため、燃料噴霧の貫徹力が大きくなり、壁面に到達する燃料の量が増えたことも一因と考えられる。

一方、軽油の場合には、燃料の沸点範囲が広いので、燃料噴射時に噴霧が燃焼室壁面に到達したとしても、比較的沸点の低い成分は気化して燃焼するものと考えられることから、SOF の排出量は減少し、その構成成分が燃料成分の高沸点成分で構成されたものと考えられる。

しかし、両燃料とも高負荷域では燃焼室壁面等からの燃料の気化が活発になり、SOF の排出量が減少したものと考えられる。

6.5 燃焼室形式が排気特性に及ぼす影響

6.5.1 微粒子, SOF ならびに Dry Soot の排出傾向

メチルエステル燃料を直接噴射式ディーゼル機関に用いた場合, 低・中負荷域で大幅に SOF が増加する傾向が明らかになった. この SOF 成分が増加する原因は, メチルエステル燃料の蒸留性状にあることがわかった. そこで副室式ディーゼル機関にメチルエステル燃料を用いた場合の排気特性に及ぼす影響を明らかにするために, 供試機関3 (副室式機関) を用いて直接噴射式機関と同様に負荷試験を行った.

図 6.9 は, 両燃焼室形式で微粒子, SOF, ならびに Dry Soot の排出傾向を比較したものである. 図に示すように, 副室式機関の場合, 全負荷範囲において微粒子の排出量が大幅に低減している. これを微粒子の構成成分である SOF と Dry Soot で比較してみると, 低・中負荷域では, SOF 成分が低減しており, 高負荷域においては, Dry Soot が低減していることがわかる.

副室式機関にメチルエステル燃料を用いると, 低・中負荷域でも直接噴射式機関のように SOF 成分の排出が増加しないのは, 副室式機関の場合, 燃料は全量が副室内に噴射され, その一部が燃焼し, その燃焼渦流により主燃焼室内に噴出される. この強い燃焼渦流により主燃焼室内の空気と混合して燃焼するために, 沸点の高い燃料成分の排出量が少なくなったことによるものと考えられる.

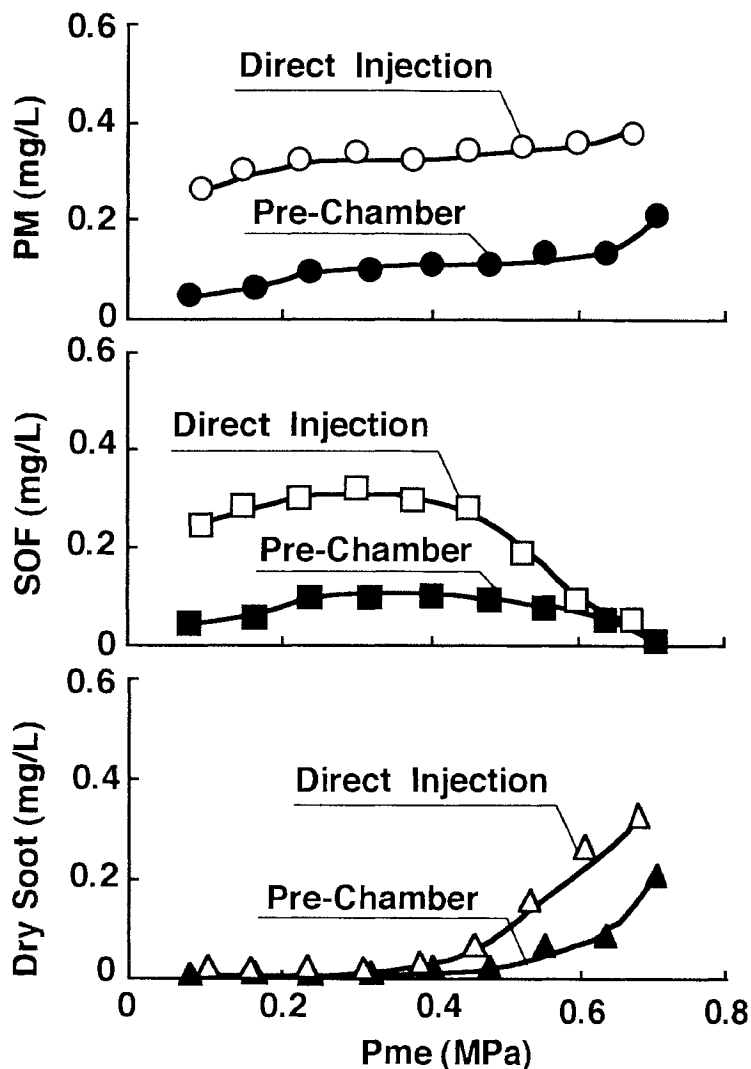


図 6.9 燃焼室の違いによる微粒子、SOF ならびに Dry Soot の排出傾向

6.5.2 SOF 成分の比較

副室式ディーゼル機関にメチルエステル燃料を用いた場合の SOF 成分を調べるために、副室機関を用いて直接噴射式機関と同様に負荷試験を行った。図 6.10 は、両燃焼室形式で各負荷の SOF 成分を比較したものである。図に示すように、副室機関の場合には、燃料の主成分である C16:0 と C18:0+C18:1+C18:2 の2つのピークが大きな成分として検出されている。しかし、燃料成分の構成割合から考えると、不飽和成分の割合が非常に少なくなっている。また、各負荷で比較す

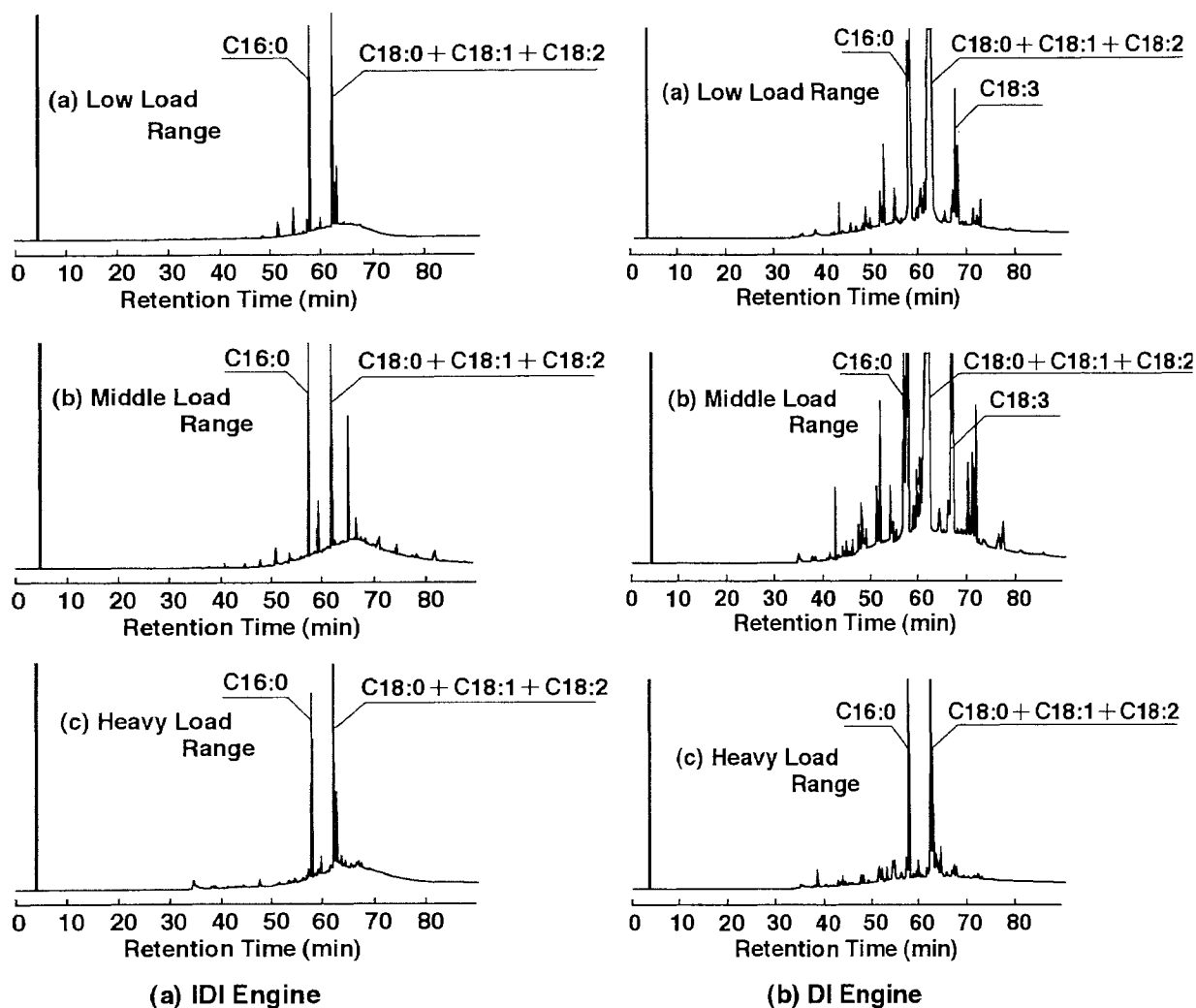


図 6.10 燃焼室の違いによる SOF 成分の比較

ると、63 分付近に溶出する成分は、低・中負荷よりも高負荷で多く排出されていることと、軽油の SOF 成分中にも同じ保持時間の成分が溶出していることなどから、このピークには PAH 成分が重なっている可能性が考えられる。

一方、直接噴射式機関の場合には、SOF の構成成分が、燃料の主成分である C16:0, C18:0+C18:1+C18:2, ならびに 65min 付近に溶出する C18:3 成分で構成されている。また、副室機関と比較して、各負荷において C16:0 成分より速く溶出する成分の排出量が多い傾向を示している。

6.5.3 特定物質の排出傾向

メチルエステル燃料を用いて直接噴射式機関を運転した場合の低・中負荷域で大幅に増加する微粒子の排出は、副室式機関を用いることにより低減できることが明らかになった。

次にメチルエステル燃料を用いた場合に、大気汚染防止法で定められている特定物質の排出の可能性について検討を行った。図 6.11 は、特定物質であるメタノールとホルムアルデヒドの排出傾向を、燃焼室形式で比較したものである。図にみられるように、副室式機関の場合、両成分とも直接噴射式機関よりも排出量は少なく、中間負荷付近までは、直接噴射式機関の 1/3 程度の排出量である。これは副室式機関においては、前述の通り、燃料が主燃焼室内の空気と十分混合して燃焼するために、部分酸化成分の排出量が減少したものと考えられる。

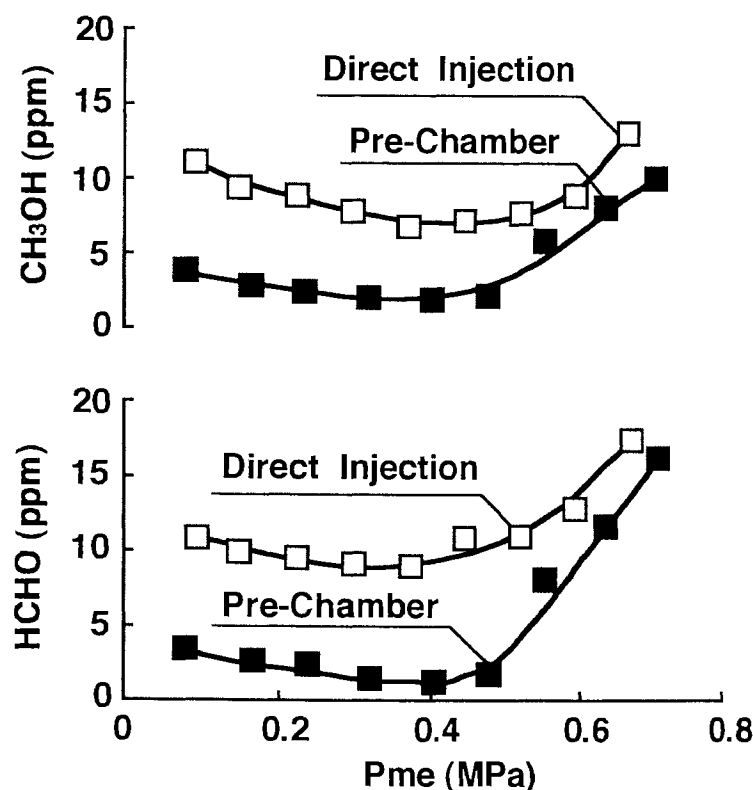


図 6.11 燃焼室の違いによる特定物質の排出傾向

6.6 メチルエステル燃料による微粒子の低減機構と有害成分の生成

含酸素系燃料の場合、燃料分子中の酸素により分解成分の酸化が進行し、その結果、環状成分であるベンゼンならびにすす前駆物質としての PAH 成分が抑制されることにより排気黒煙が低減すると考えられる。

しかし、メチルエステル燃料の場合には、排気中のベンゼンの排出量が多いという逆の結果が得られた。一方、含酸素系燃料の有害成分であるホルムアルデヒドは、全体的に軽油より多く排出されている。このためメチルエステル燃料による微粒子の低減機構と有害成分の生成について検討を行った。

6.6.1 低沸点ならびに高沸点成分用熱分解装置の試作

メチルエステル燃料を用いた場合の微粒子の低減機構および有害成分の生成について検討を行うために、メチルエステル燃料ならびにその構成脂肪酸のメチルエステルの熱分解過程を調べた。

熱分解装置として、高温度まで加熱可能な赤外線ゴールドイメージ炉 (GI 炉) を熱分解炉に使用し、雰囲気調整用流路を設けた二つの熱分解装置を試作した。高沸点成分用熱分解装置には、FID 付きガスクロマトグラフ (島津製作所 GC-14APFs) を使用し、キャピラリーカラム (OV-1 Bond) により低沸点炭化水素成分、ベンゼン、ならびに PAH 成分の測定を行い、すす前駆物質としての PAH 成分までの生成過程を調べた。

図 6.12 に高沸点成分用熱分解装置の概要を示す。

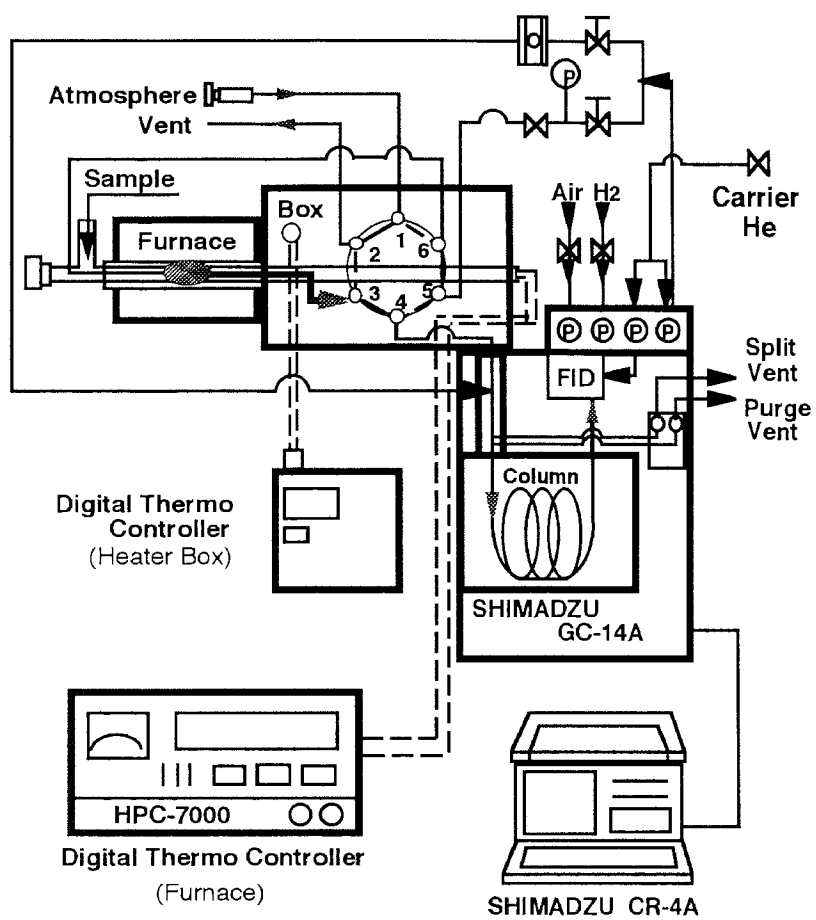


図 6.12 高沸点成分用熱分解装置の概要

また、すすの前駆物質と考えられる PAH 成分が抑制される原因を明らかにするため、低沸点成分用熱分解装置として、FID 付きガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-9APTF）を用いた。Ni 触媒を用いることにより C1~C6 成分、酸化成分、ならびに部分酸化成分の同時分析を行い、プレカット流路を設けて、高沸点成分を分析系外に排出する流路を付加した。

図 6.13 に低沸点成分用熱分解装置の概要を示す。

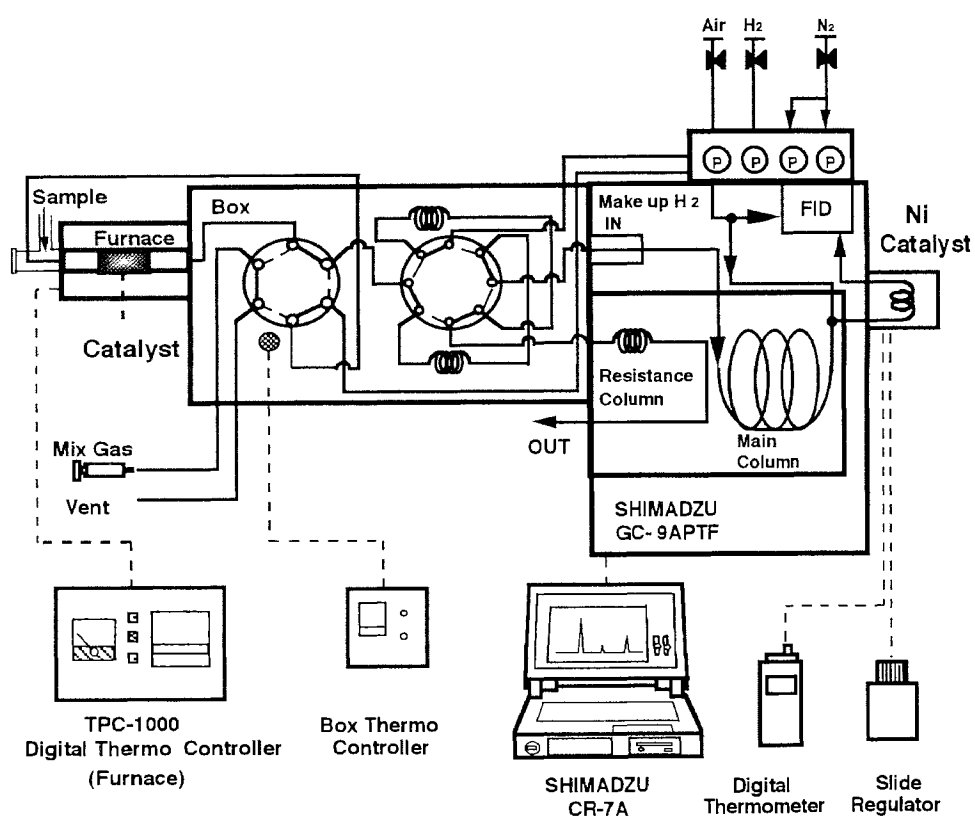


図 6.13 低沸点成分用熱分解装置の概要

6.6.2 メチルエステル燃料の熱分解過程

メチルエステル燃料を用いてディーゼル機関を運転した場合、軽油に比較してベンゼンが増えるのに対して排気黒煙が低減するが、この低減機構を明らかにするために、メチルエステル燃料の窒素雰囲気における熱分解過程を調べた。

図 6.14 は、窒素雰囲気中におけるメチルエステル燃料ならびに軽油を熱分解した場合のクロマトグラムを示したものである。図に示すように、加熱温度が 400℃ の場合、軽油は分解していないが、メチルエステル燃料の場合には、わずかではあるが、分解成分である低沸点炭化水素成分の生成がみられる。加熱温度が上昇

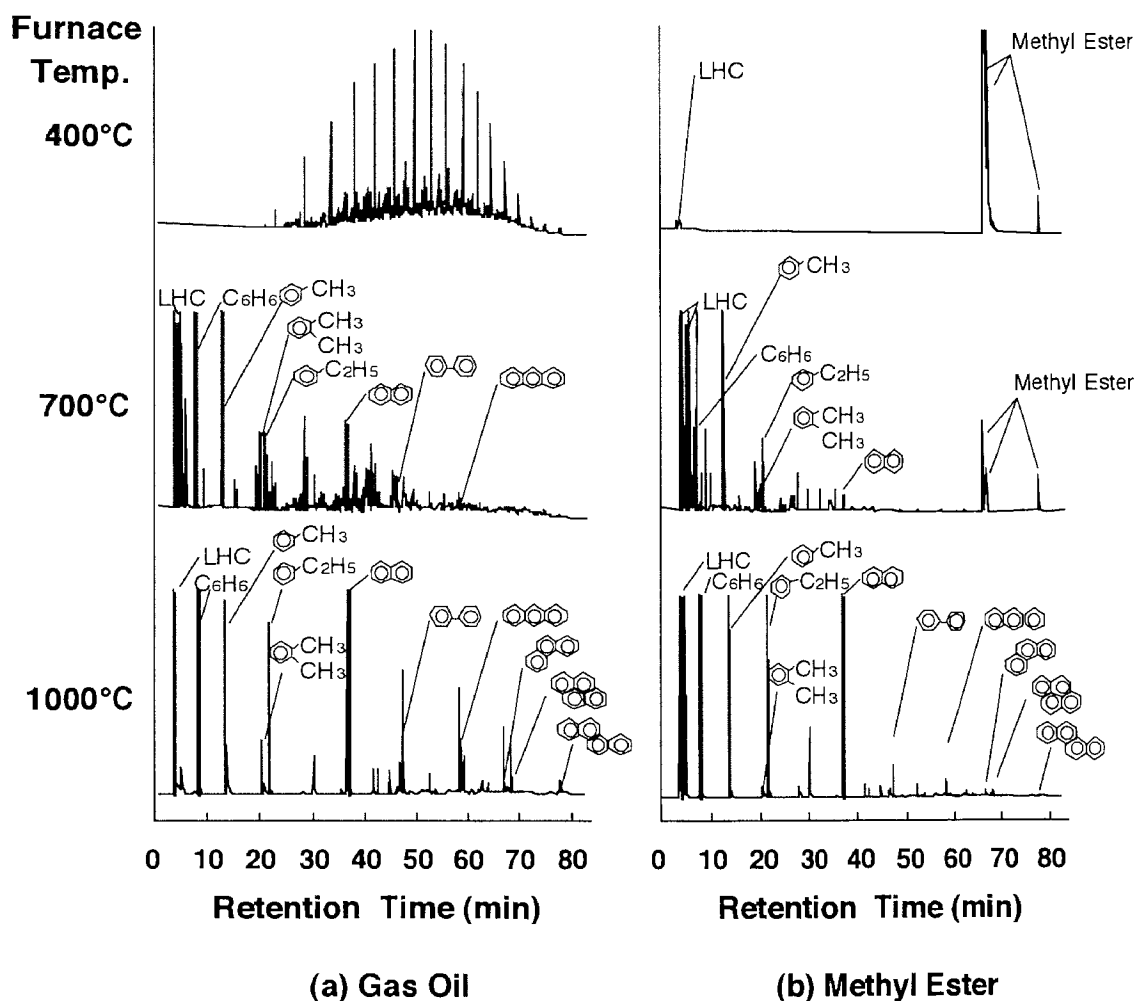


図 6.14 軽油ならびにメチルエステル燃料を熱分解した場合のクロマトグラム

するにつれて、軽油、メチルエステル燃料ともに分解、縮重合過程が進行するが、700℃で比較すると、低沸点成分の生成量には大きな差異は認められないが、2環以上の成分の生成量に差異が認められる。さらに1000℃では、明らかに2環以上のPAH成分の生成は、メチルエステル燃料のほうが軽油より少ないことがわかる。

次に、メチルエステル燃料の分解成分の生成傾向をみるために、メチルエステル燃料を熱分解した場合の熱分解過程を図6.15に示す。また、比較のために軽油についても示した。図に示すように、両燃料とも加熱すると、まず400～500℃付近で分解を開始し、C1～C4の低沸点炭化水素（LHC）成分が生成され、ベンゼン、そしてすすの前駆物質と考えられるPAH成分へと縮重合が進んでいる。LHC、ベンゼンまではメチルエステル燃料のほうがより低い温度から生成されており、その生成量も多いが、逆にPAH成分の総量（Total PAH）は軽油のほうが多く生

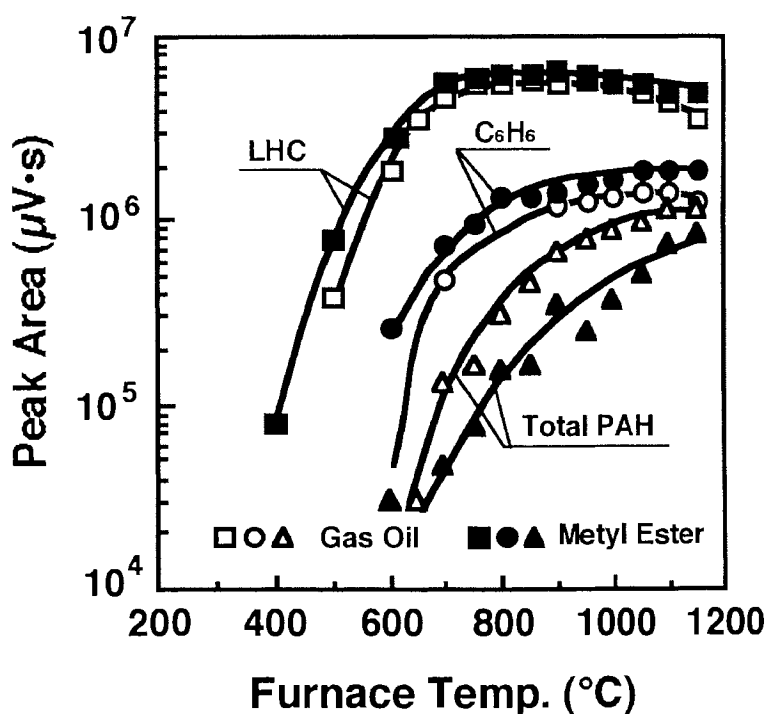


図 6.15 軽油ならびにメチルエステル燃料の熱分解過程

成されている。

ベンゼンから PAH 成分への縮重合過程において、軽油とメチルエステル燃料とで、その生成量が逆転する理由を明らかにするために、低沸点成分用熱分解装置を用いて熱分解成分と酸化成分の同時分析を行った。図 6.16 は、LHC をパラフィン成分とオレフィン成分とに分けて示したものである。また、メチルエステル燃料は、燃料分子中に酸素を含んでいるため、酸化成分である CO ならびに CO₂ の生成量も示した。

図(a)に示すように、分解成分は 500～600℃付近から生成されているが、オレフィン成分は 800～900℃付近で最大となり、その後は急激に低減している。一方、パラフィン成分は、1100℃付近まで増加している。これを両燃料で比較すると、メチルエステル燃料の場合、低温度域からオレフィン成分の生成が急激に増加している。これによりベンゼンの生成も促進されたものと考えられる。

一方、メチルエステル燃料は、燃料分子中の酸素により酸化も同時に進行することから高温度域においては、多環化に用いられる不飽和の LHC 量の一部が酸

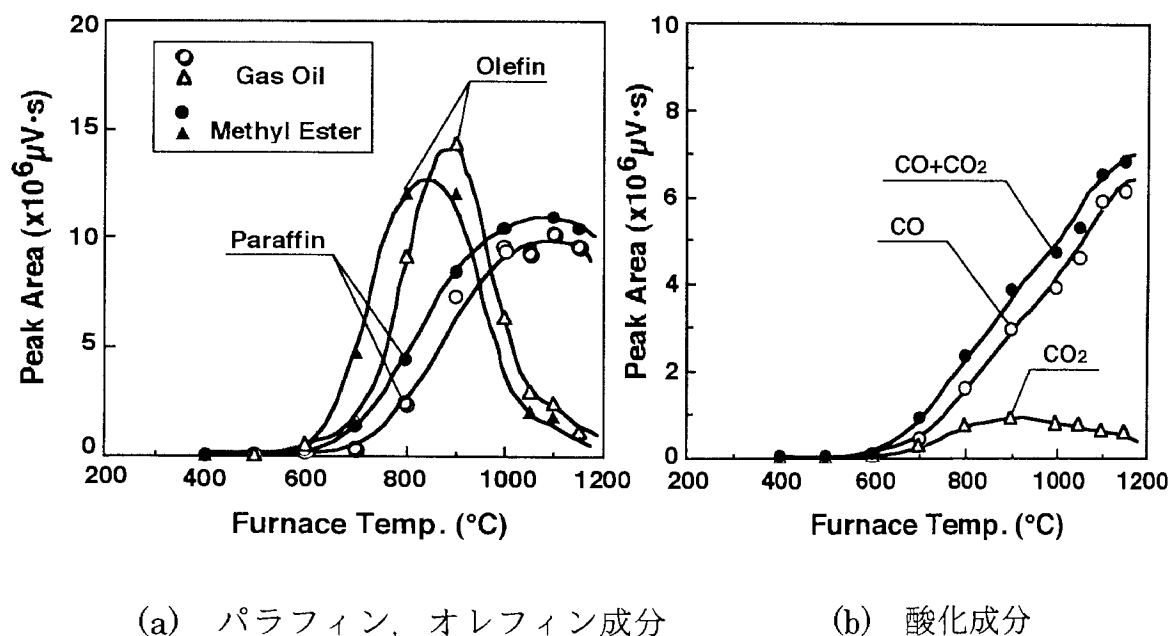


図 6.16 両燃料を熱分解した場合の分解および酸化成分の生成過程

化により減少し、図(b)に示すように酸化成分である CO, CO₂ も生成されている。その結果、ベンゼンから PAH に至る縮重合過程が抑制されたものと考えられる。

メチルエステル燃料は、軽油に比べると低温度域での分解成分の生成量が多く、これに伴いベンゼンの生成量も増加している。しかし、加熱温度が高くなると両燃料の分解量ならびにベンゼンの生成量には大きな差はなくなる。また、メチルエステル燃料の場合には、酸化成分が比較的低温から生成されているが、これらのことは、メチルエステル燃料の分子中に含まれる酸素とメチルエステル燃料の構成脂肪酸の分子中の二重結合が大きく関係しているものと考えられる。

6.6.3 メチルエステルの構成成分の熱分解過程

燃料分子中の二重結合と酸素の影響を調べるために、メチルエステル燃料を構成するおもな脂肪酸であるステアリン酸 (C18:0)、オレイン酸 (C18:1)、リノール酸 (C18:2) ならびにリノレン酸 (C18:3) の各メチルエステルの熱分解過程を調べた。

図 6.17 に、各脂肪酸のメチルエステルを高沸点成分用熱分解装置を用いて熱分解した場合の 900℃における LHC, ベンゼン, Total PAH の生成量を示す。LHC をみると不飽和結合が少ない脂肪酸メチルエステルほど生成量が多いが、ベンゼンの生成量は不飽和結合の数が多い脂肪酸エステルほど多い。また、Total PAH も、この傾向と同じである。

図 6.18 は、加熱温度 1100℃における各脂肪酸メチルエステルとメチルエステル燃料から生成される 1 環から 4 環までの成分の生成量を、軽油を基準とした割合で比較したものである。ベンゼン、アルキルベンゼン類の 1 環成分は、メチルエステル燃料のほうが軽油よりも多いが、2 環以上の成分では環数が増すにつれ軽油と比較し減少していることがわかる。また、不飽和結合の数が多いほど多環化が抑制されていることがわかる。

以上の結果から、燃料分子中に二重結合を含む場合には、低温度域から分解が進行し、その結果、ベンゼンの生成量が増加するものと考えられる。燃料分子中

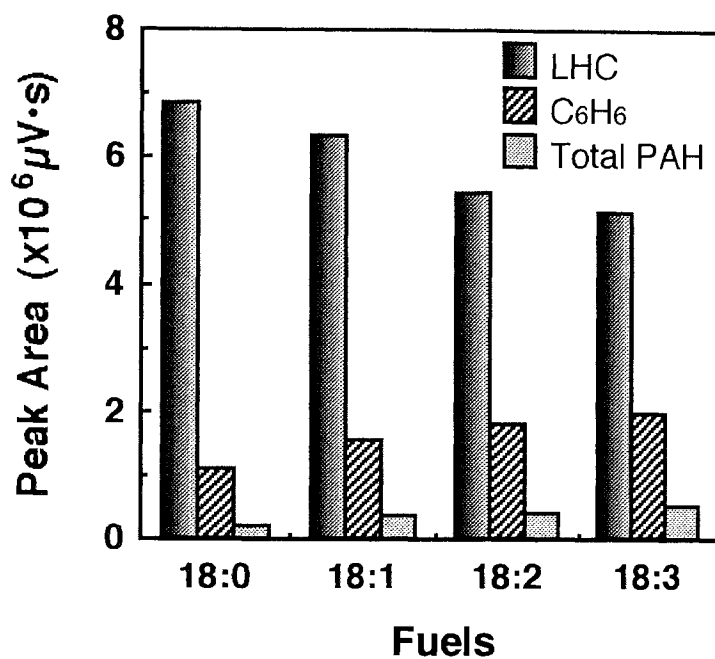


図 6.17 不飽和結合の数が分解・縮重合に及ぼす影響 (900°C)

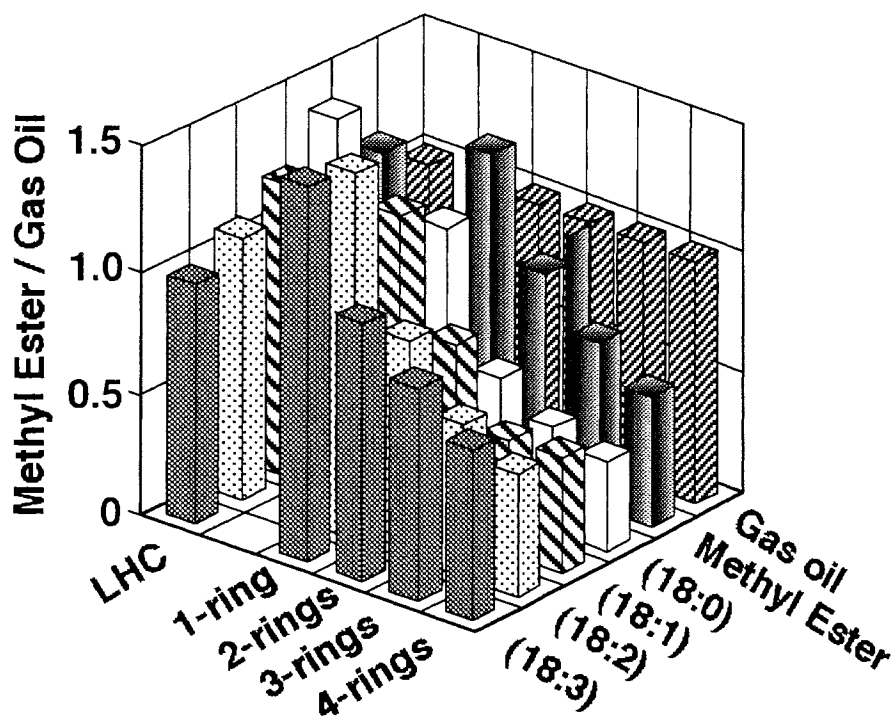


図 6.18 メチルエステル燃料を熱分解した場合の環状成分の生成

に二重結合を持った成分がより低い温度で熱分解を開始するのは、二重結合の β 位の結合解離エネルギーが小さいために、より小さなエネルギーで開裂が可能になるためと考えられる。そして、これらの分解成分が縮重合してベンゼンを生成するものと考えられる。

一方、脂肪酸メチルエステルの場合、加熱温度の上昇と共に燃料分子中の酸素により不飽和の分解成分が酸化されることにより分解成分の生成量が減少するため、すすの前駆物質である PAH 成分の生成量が減少し、その結果、排気黒煙が低減したのと考えられる。

6.6.4 メチルエステル燃料による微粒子の低減機構

微粒子の生成は、混合気形成の初期の段階で、雰囲気中の酸素が拡散される前に燃料成分が加熱により熱分解された不飽和の低沸点成分を多く生成し、これらの成分が脱水素、縮重合過程を繰り返すことにより環状成分は、さらには PAH 成分へと多環化が進行することにより生成されるものと考えられる。

これまでの結果から、植物油のメチルエステル燃料を熱分解すると、低温度域からオレフィン成分の生成が急激に増加し、微粒子の前駆物質であるベンゼンまでの環状化は促進される。

しかし、メチルエステル燃料は、燃料分子中の酸素により酸化も同時に進行することから、PAH 成分が生成される高温度域においては、多環化に用いられる不飽和の LHC 量の一部が酸化により減少し、その結果、ベンゼンから PAH に至る縮重合過程が抑制され、微粒子の生成が低減するものと考えられる。

6.6.5 メチルエステル燃料から生成される有害成分の生成

メチルエステル燃料から生成される有害成分として、ベンゼン、ホルムアルデヒドについては前述したが、このほかにどのような成分が生成されるかについてはまだ検討を行っていないので、そこで低沸点成分用熱分解装置を用いてメチルエステル燃料の熱分解過程を調べた。図 6.19 は、各加熱温度における含酸素系の有害成分であるメタノール、ホルムアルデヒド、アクロレインの生成量を示したものである。図に示すように、最も生成が早いのはメタノールであり、500℃付近から生成され600～700℃付近で最大となり、生成量も多い。次いでホルムアルデヒド、アクロレインの順に生成量が減少している。これらの成分は、いずれも700℃付近で最も多く生成されている。

有害成分の生成には燃料分子中の二重結合が大きく影響していると考えられるので、次に二重結合の数の異なるオレイン酸とリノール酸のメチルエステルを、

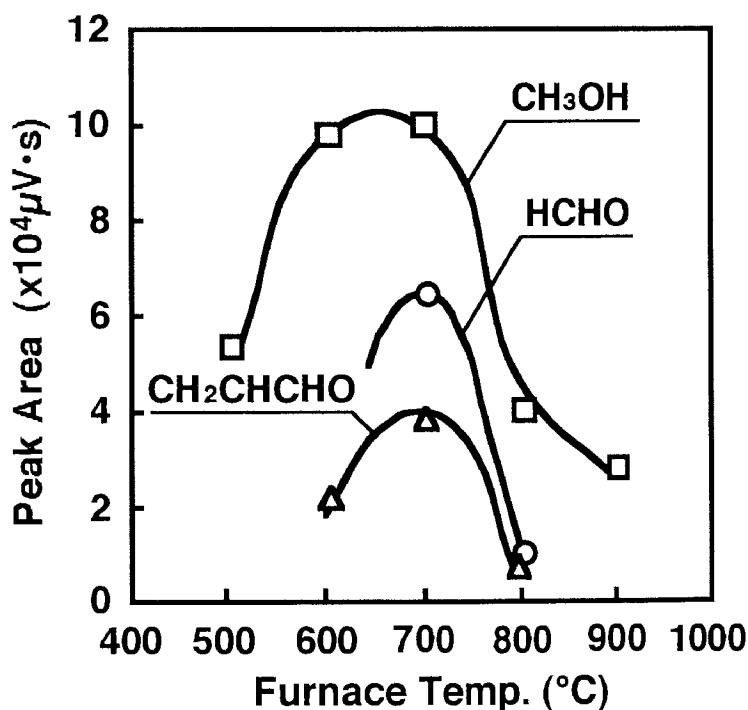


図 6.19 メチルエステル燃料を熱分解した場合の有害成分

低沸点成分用熱分解装置を用いて熱分解を行った。図 6.20 に、特定物質に指定されている成分の生成傾向を示す。メタノール、ホルムアルデヒド、アクロレインが 600℃前後で生成を開始し、700℃付近で最大となっている。生成量はメタノールが最も多く、ホルムアルデヒド、アクロレインの順に減少しており、メチルエステル燃料と同様の傾向を示している。また、不飽和結合の数が多いと、若干、これらの有害成分の生成量が減少する傾向がみられる。

メチルエステル燃料をディーゼル機関に用いた場合、排気中の特定物質として、ベンゼンならびにホルムアルデヒドについては測定を行ったが、メチルエステル燃料を熱分解するとメタノールならびにアクロレインが生成されることから、排気中にはこれらの成分が含まれている可能性がある。

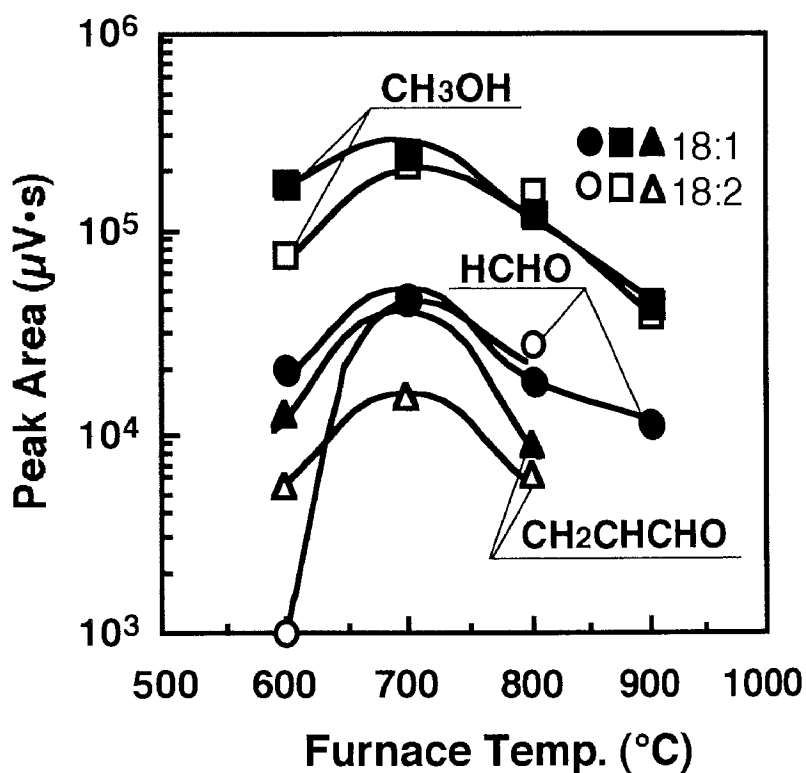


図 6.20 不飽和結合の数が有害成分の生成に及ぼす影響

6.7 NO_x ならびに微粒子低減に関する提言

ディーゼル機関から排出される NO_x と微粒子は、燃焼室内での低減対策を考
えるべきであるが、両者はトレードオフの関係にあるため、熱効率を低下させる
ことなく燃焼室内での燃焼改善による同時低減は困難である。また、ディーゼル
機関の燃焼は、基本的には拡散燃焼であることから、混合気形成の初期の段階で
雰囲気中の酸素が拡散される前に、燃料成分が加熱により熱分解され不飽和の
LHC 成分を多く生成し、これらの成分が脱水素、縮重合過程を繰り返すことによ
り、環状成分さらにはすす前駆物質と考えられる PAH 成分へと多環化すること
により微粒子が生成されることが考えられる。このため、ディーゼル機関では微粒子
の生成は避けることができず、燃焼室内での微粒子の生成を抑制するには、燃焼
改善だけではなく、燃料側からの検討も必要となる。

含酸素系燃料は、ディーゼル機関の燃焼過程で微粒子の生成量が低減するこ
とが知られている。含酸素系燃料の一つである植物油のメチルエステル燃料を熱分
解すると、低温度域から不飽和の LHC 成分の生成が急激に増加し、ベンゼンま
での環状化は促進される。しかし、メチルエステル燃料は含酸素系の燃料である
ことから、雰囲気中の酸素が拡散されなくても燃料分子中の酸素により酸化も同
時に進行し、PAH 成分が生成される高温度域においては、熱分解によって生成さ
れた多環化に用いられる不飽和の LHC 成分の一部が酸化されるため、これらを
元にして生成される環状成分ならびに PAH 成分の生成が抑制され、この結果、
燃焼初期の微粒子の生成が低減する。

メチルエステル燃料をディーゼル機関用燃料として用いた場合、軽油と比較し
てエンジン性能には大きな差異は認められず、このため、現用のディーゼル機関
にほとんど改造を施すことなしにメチルエステル燃料を使用することが十分可能
である。また、メチルエステル燃料は、硫黄をほとんど含まないために酸化触媒
の利用が可能である。

メチルエステル燃料の場合、直接噴射式ディーゼル機関では、低・中負荷域で

微粒子の排出量が軽油と比較して大幅に増加するが、その大半は SOF 成分である。しかし、副室式ディーゼル機関における微粒子の排出量は、軽油と比較して大きな差異は認められない。また、メチルエステル燃料では、軽油と比較して特定物質に指定されているベンゼン、ホルムアルデヒドの排出量はやや増加する傾向がみられるが、SOF 成分と共に酸化触媒により低減が可能であると考えられる。酸化触媒による反応は発熱反応であり排気温度が上昇することから、低・中負荷域で触媒が活性化することが考えられる。

次に、NO_x は微粒子とトレードオフの関係にあり燃焼室内で十分に低減を図れないため、燃焼室内で低減できない部分の NO_x は、排気過程で触媒による処理が必要となる。銀系触媒の場合には、還元剤として用いられるエタノールは安全性の高い還元剤であり、さらに銀系触媒では、還元剤の分解成分を酸化して除去する機能を持っていることから、アンモニア接触還元法のようにリークする還元剤に対する対応が不要である。また、銀系触媒にエタノールを還元剤として用いると、生成するアセトアルデヒドも効果的に NO_x 還元利用され、実際のディーゼル機関の排ガス温度域で高い NO_x 還元効果が得られる。さらに、NO_x 還元能力だけではなく、還元剤として添加するエタノールの未燃成分や CO なども浄化できることから、ディーゼル排ガスの大幅な低減化が可能である。

自動車用ディーゼル機関は、運転条件によって排ガス温度が変化し、低温度域と高温度域では排ガスの条件が大きく変化するので、高温度域では触媒の高い耐熱性が要求され、低温度域では NO_x 還元性能を高める必要がある。低・中負荷域で酸化触媒を用いて SOF 成分およびアルデヒド類を低減させる場合、酸化触媒における反応によって排気温度が上昇することから、エタノールを酸化触媒の直後に添加することによりエタノールが活性化し、NO_x 還元効果が高くなることが考えられる。

現在、この銀系触媒は発電機等の固定発生源に一部実用化されているが、今後は、自動車などの移動発生源への適用が望まれる。しかし、自動車用ディーゼル機関への適用に際しては、燃料供給システムとは別にエタノール添加システムが

必要となる。このため、燃料タンクのほかにエタノールタンクも必要となることと、エタノール添加量の制御方法が問題となる。しかし、エタノール添加量は、エンジン負荷、排ガス温度、酸素濃度などを検出することにより制御が可能になると考えられる。

6.8 第6章に関する結論

含酸素系燃料の一つとして、植物油をエステル化したメチルエステル燃料を用い、ディーゼル機関を運転した場合の機関性能ならびに排気特性を明らかにすると共に、熱分解装置による各燃料の熱分解過程から微粒子の低減機構ならびに有害成分の生成過程について検討を行い、以下の結論を得た。

(1) ディーゼル機関用燃料として植物油のメチルエステル燃料を用いた場合、軽油と比較してエンジン性能には大きな差異は認められないが、NO_xは若干増加し、排気黒煙は低減する。

(2) メチルエステル燃料を直接噴射式機関に用いた場合、排出微粒子は低・中負荷域で大幅に増加するが、その大部分はSOFである。しかし、副室式機関での微粒子の排出量は、軽油に比較して大きな差異は認められない。

(3) 大気汚染防止法で特定物質に指定されているホルムアルデヒドならびにベンゼンの排出量は、軽油に比較してやや増加する傾向がみられる。

(4) 直接噴射式機関と副室式機関での特定物質のメタノールならびにホルムアルデヒドの排出傾向は、中負荷付近までは直接噴射式機関のほうが多いが、高負荷域ではその差異は小さくなる。

(5) メチルエステル燃料の熱分解過程を調べた結果、軽油の場合と比較してベンゼンの生成量は増加するが、PAHの環数が多くなるにつれて、その生成量は少なくなる。これは、PAH成分が生成される高温度域において、燃料分子中の酸素により不飽和のLHC成分の酸化が進行し、多環化が抑制されるためと考えられる。

(6) メチルエステル燃料を熱分解すると、ホルムアルデヒドならびにアクロレインなどの有害物質が生成されるが、メチルエステル燃料中の二重結合の数により生成量が異なる。

第7章 結 論

本研究は、燃焼室内における NO_x の生成過程ならびにモデル装置による実験により NO_x 還元機構を明らかにするために、少量サンプルガスによる NO_x の測定法として、NO_x をアルコールと反応させて有機の炭素原子を有する亜硝酸エステルに変換して、FID 付きガスクロマトグラフを用いた NO_x の測定法を確立した。

しかし、FID は有機の成分に感度を示すため、ディーゼル機関の予燃焼室内のように燃焼初期に高濃度の炭化水素が溶出する場合には NO_x の測定が困難となるため、低沸点炭化水素に感度を示さない ECD 付きガスクロマトグラフを用いた NO_x の測定法を確立した。この手法を NO_x 還元のモデル実験の NO_x 濃度測定に適用することによって、酸素存在下で銀系触媒に還元剤としてエタノールを用いた場合の NO_x 還元機構の解明を行った。

さらに、含酸素系燃料の一つとして、微粒子の低減と共に生涯 CO₂ の低減が可能となる植物油のメチルエステル燃料を用い、ディーゼル機関を運転した場合の機関性能ならびに排気特性を明らかにすると共に、熱分解装置による各燃料の熱分解過程から微粒子の低減機構ならびに有害成分の生成過程を明らかにした。

得られた結果を要約すると、およそ次の通りである。

FID 付きガスクロマトグラフを用いた少量サンプルガスによる NO_x の測定法

(1) NO_x をアルコールと反応させ亜硝酸エステルに変換することにより、試作の流路を組み込んだFID付きガスクロマトグラフでNO_xの測定が可能となった。

(2) NO_x のエステル化用アルコールには、炭化水素との分離と分析感度を考慮してプロパノールを用い、酸化およびエステル化に要する時間を 120 分とすることでNO_xの測定が可能となった。

(3) プレカットカラムには PEG-1000, メインカラムには TCP を用い、プロパノールを分析系外に排出するためのプレカットタイムを 90 秒とすると分析時間は 8 分で完了する。

(4) ディーゼル機関の排ガスを用いて FID 法と CLD 法との相関を調べた結果、相関係数は 0.973 となり、FID 法は NO_x の測定法として十分信頼性があることが確認された。

(5) ディーゼル機関の燃焼室内における NO_x の測定では、亜硝酸プロピルの溶出位置に他の有機成分が重なった場合には、エステル化前後のピーク面積の差をとることにより主燃焼室の NO_x の測定は可能であった。しかし、燃焼初期に高濃度の炭化水素が溶出する予燃焼室内では測定が不可能であった。

ECD 付きガスクロマトグラフを用いた少量サンプルガスによる NO_x の測定法

(1) 酸素ならびに多量のアルコールが検出器に導入されると、検出器内の放射線源を汚染する可能性があるため、この両者を分析系外に排出するためのハーフカット流路を試作することにより、NO_x の測定が可能となった。

(2) エステル化用アルコールには、亜硝酸エステルの感度が高く、ハーフカットが可能なエタノールを用いた。

(3) 酸素を分析系外に排出するためのプレカットタイムを 80 秒、エタノールを排出するためのアフタカットタイムを 160 秒とすると、測定間隔 20 分で精度ある NO_x の測定が可能となった。

(4) 試作した測定間隔短縮流路を用いて、エタノールカットタイムを 80 秒、酸素カットタイムを 120 秒とすると 6 分間隔で NO_x の測定が可能となった。

(5) ECD 法と CLD 法との相関を調べた結果、相関係数は 0.993 であり、ECD 法は、少量サンプルガスによる NO_x の測定法として十分信頼性がある。

(6) ECD 法により、ディーゼル機関の予燃焼室内のように高濃度の炭化水素が共存する場合でも影響を受けずに、亜硝酸エチルの単一ピークとして検出することができ、少量サンプルガスで NO_x の測定が可能である。

(7) 予燃焼室内での NO_x の生成量が多いのは、予燃焼室内では燃料濃度が高いことから、サーマル NO だけではなくプロンプト NO も生成されている可能性が考えられる。

銀系触媒による NO_x の還元機構

(1) 銀系触媒にエタノールを還元剤として用いると、酸素が存在すると NO_x 還元率は高くなる。

(2) 雰囲気中に酸素が存在すると、エタノールは主としてアセトアルデヒドへ酸化され、酸素が存在しない場合には主としてエチレンへ分解される。

(3) 還元剤として用いたアルコールの中で、メタノールは、銀系触媒に対して NO_x 還元率は最も低く、また、2種類のプロパノールでは、アルデヒドが生成される1-プロパノールのほうが、ケトンが生成される2-プロパノールより還元率が高い。

(4) 触媒温度が低い場合には、予熱温度の高いほうが NO_x 還元率は高く、また、触媒温度が高い場合には、予熱温度の低いほうが還元率は高くなる。

(5) 銀系触媒による NO_x の還元は、触媒温度 300℃付近から還元効果を示し、400℃付近で最大還元率を示すが、600℃付近では低下する。

(6) 銀系触媒に酸素存在下でエタノールを還元剤として用いた場合、NO_x はエタノールがアセトアルデヒドへ酸化される際に、さらにアセトアルデヒドも還元剤として働き、アセトアルデヒドが分解および酸化される際に還元される。

バイオ系燃料による微粒子の低減

(1) ディーゼル機関用燃料として植物油のメチルエステル燃料を用いた場合、軽油と比較してエンジン性能には大きな差異は認められないが、NO_x は若干増加し、排気黒煙は低減する。

(2) メチルエステル燃料を直接噴射式機関に用いた場合、排出微粒子は低・中負荷域で大幅に増加するが、その大部分はSOFである。しかし、副室式機関での微粒子の排出量は、軽油と比較して大きな差異は認められない。

(3) 大気汚染防止法で特定物質に指定されているホルムアルデヒドならびにベンゼンの排出量は、軽油と比較してやや増加する傾向がみられる。

(4) 直接噴射式機関と副室式機関での特定物質のメタノールならびにホルムアルデヒドの排出傾向は、中負荷付近までは直接噴射式機関のほうが多いが、高負荷域ではその差異は小さくなる。

(5) メチルエステル燃料の熱分解過程を調べた結果、軽油の場合と比較してベンゼンの生成量は増加するが、PAHの環数が多くなるにつれて、その生成量は少なくなる。これは、PAH成分が生成される高温度域において、燃料分子中の酸素により不飽和のLHC成分の酸化が進行し、多環化が抑制されるためと考えられる。

(6) メチルエステル燃料を熱分解すると、ホルムアルデヒドならびにアクロレインなどの有害物質が生成されるが、メチルエステル燃料中の二重結合の数により生成量が異なる。

参 考 文 献

- (1) G. Hühwohl, Q. Li, G. Lepperhoff
“Untersuchung fer NO_x Reduzierung im Abgas von Dieselmotoren durch SCR-Kataylsatoren”
MTZ, Vol.54, No.6, 310-315, (1993)
- (2) D. A. Ketcher, R. W. Horrocks, R. G. Hurley, R. H. Hammerle, H. Lüders, R. Backes and G. Hühwohl
“An Urea Lean NO_x Catalyst System for Light Duty Diesel Vehicles”
SAE Paper, No. 952493, (1995)
- (3) C. J. Brodrik, M. Farsh-chi, H. A. Dwyer, D. Sperling, S. W. Gouse, W. Doelling, J. Hoelzer and M. Jackson
“Urea-SCR System Demonstration and Evaluation for Heavy-Duty Diesel Trucks”
SAE Paper, No. 1999-01-3722, (1999)
- (4) W. R. Miller, J. T. Klein, R. Mueller, W. Doelling and J. Zuerbig
“The Development of Urea-SCR Technology for US Heavy Duty Trucks”
SAE Paper, No. 2000-01-0190, (2000)
- (5) C. Havemith and R. P. Verbeek
“Transient Performance of a Urea De NO_x Catalyst System for Low Emission Heavy-Duty Diesel Engines”
SAE Paper, No. 970185, (1997)

- (6) C.Havenith, R. P. Vereek, D. M. Heaton and P. V. Sioten
“Development of a Urea DeNO_x Catalyst Concept for European Ultra-Low
Emission Heavy-Duty Diesel Engines”
SAE Paper, No. 952652, (1995)
- (7) 岩崎 正典, 池谷 信之, 伊藤 正治, 伊東 正皓
“ゼオライト系ディーゼル NO_x 除去触媒の開発”
自動車技術会, 学術講演会前刷集 956, 9540255, 161-164, (1995)
- (8) B. H. Engler, J. Leyrer, E. S. Lox and K. Ostgathe
“Catalytic Reduction of NO_x with Hydrocarbons under Lean Diesel Exhaust Gas
Conditions”
SAE Paper, No. 930735, (1993)
- (9) 我部 正志, 曾根 忠豪, 荒川 健二, 木下 裕雄
“触媒によるディーゼルエンジンの NO_x 浄化に関する考察 (その 1 : NO_x
浄化と燃費への影響)”
内燃機関, Vol.34, No.432, 9-18, (1995)
- (10) M. Konno, T. Chikahisa, T. Murayama and M. Iwamoto
“Catalytic Reduction of NO_x in Actual Diesel Engine Exhaust Gas”
SAE Paper, No. 920091, (1992)
- (11) K. Eränen, L. E. Lindfors, A. Niemi, P. Elfving and L. Cider
“Influence of Hydrocarbons on the Selective Catalytic Reduction of NO_x Over
Ag/Al₂O₃ – Laboratory and Engine Tests”
SAE Paper, No. 2000-01-2813, (2000)

- (12) S. Sumiya, G. Muramatsu, N. Matsumura and K. Yoshida
“Catalytic Reduction of NO_x and Diesel Exhaust”
SAE Paper, No. 920853, (1992)
- (13) M. Kawanami, M. Horiuchi, J. Leyrer, E. Lox and D. Psaras
“Advanced Catalyst Studies of Diesel NO_x Reduction for on-Highway Trucks”
SAE Paper, No. 950154, (1995)
- (14) A. R. Collier and B. Wedekind
“The Effect of Hydrocarbon Composition on Lean NO_x Catalysis”
SAE paper, No. 973000, (1997)
- (15) A. Darkowski and S. Kruczynski
“The Catalytic Nitrogen Oxides Reduction in Diesel Exhaust Gases”
FISITA, (1999)
- (16) C. Kunkel, C. U. I. Odenbrand and B. Westerber
“A Catalytic NO_x After-Treatment System for Heavy-Duty Trucks Using Diesel Fuel as Reducing Agent”
SAE Paper, No. 1999-01-3563, (1999)
- (17) M. J. Heimrich
“Demonstration of Lean NO_x Catalytic Converter Technology on a Heavy-Duty Diesel Engine”
SAE Paper, No. 970755, (1997)

- (18) H. Tsuchida, M. Tabata, K. Miyamoto, T. Yoshinari, H. Yamazaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, T. Nakatsuji and M. Yoshimoto
 “Catalytic Performance of Alumina for NO_x Control in Diesel Exhaust”
 SAE Paper, No. 940242, (1994)
- (19) 角屋 聡, 阿部 晃, 古山 雅孝, 齊藤 美香, 吉田 清秀
 “銀／アルミナ触媒上でのエタノールによる NO_x 還元法の開発”
 日本エネルギー学会誌, Vol. 77, No. 4, 323-329, (1998)
- (20) 吉田 清英, 宮寺 達雄
 “銀／アルミナ触媒による NO_x 除去の実用化”
 触媒, Vol. 39, No. 3, 228-234, (1997)
- (21) 茂木 浩伸, 田島 一直, 細谷 満, 下田 正敏
 “大型ディーゼル用酸化触媒による排出ガス低減効果と軽油中硫黄分の影響”
 自動車技術, Vol. 53, No. 7, 57-61, (1999)
- (22) K. Kato, Y. Kosaki, T. Watanabe and M. Funabiki
 “Compatibility of NO_x and PM Abatement in Diesel Catalysts”
 SAE Paper, No. 980931, (1998)
- (23) L. Fukano, K. Sugawara, K. Sasaki, T. Honjou and S. Hatano
 “A Diesel Oxidation Catalyst for Exhaust Emissions Reduction”
 SAE Paper, No. 932958, (1993)

- (24) S. Ozturk, D. L. Mckinnon, J. L. Puliafito, C. Irigo and J. Sans
“International Experience Using Diesel Catalyst Converters for Urban Buses”
SAE Paper, No. 940238, (1994)
- (25) 篠崎 律子, 岸 良明, 東野 弘美
“Method for Evaluating Durability of Diesel Oxidation Catalysts”
三菱テクニカルレビュー, No. 11, 25-30, (1999)
- (26) B. H. Engler, E. S. Lox and J. Leyrer
“Catalytic Emission Control for Diesel Engine Powered Vehicles — New
Development for Particulate and NOx Reduction”
FISITA, No. 945150, (1994)
- (27) K. Voss, B. Yavuz, C. Hirt and R. Farrauto
“Performance Characteristics of a Novel Diesel Oxidation Catalyst”
SAE Paper, No. 940239, (1994)
- (28) Y. Takahashi, Y. Kishi, I. Fukano, K. Sasaki and R. Shinozaki
“A Study of the Durability of Diesel Oxidation Catalysts”
SAE Paper, No. 952650, (1995)
- (29) K. F. Brown and G. Rideout
“Urban Driving Cycle Results of Retrofitted Diesel Oxidation Catalysts on Heavy
Duty Vehicles”
SAE Paper, No. 960134, (1996)

- (30) Y. Ogura, K Kibe, S. Kaneko, Y. Ito and N. Aono
“Development of Oxidation Catalyst for Diesel Engine”
SAE Paper, No. 940240, (1994)
- (31) K. F. Hansen, F. Bak, E. M. Andersen and H. Bejder
“The Influence of an Oxidation Catalytic Converter on Chemical and Biological Characteristics of Diesel Exhaust Emissions”
SAE Paper, No. 940241, (1994)
- (32) K.Voss and J. Adomaitis
“Performance of Diesel Oxidation Catalysts for European Bus Application”
SAE Paper, No. 950155, (1995)
- (33) U. D. Sandt and A. König
“Performance of Zeolite-Based Diesel Catalyst”
SAE Paper, No. 950749, (1995)
- (34) M, Khair and D. I. Mckinnon
“Performance Evaluation of Advanced Emission Control Technologies for Diesel Heavy-Duty Engines”
SAE Paper, No. 1999-01-3564, (1999)
- (35) H. Ueno, T. Furutani, T. Nagami, N. Aono, H. Goshima and K. Kasahara
“Development of Catalyst for Diesel Engine”
SAE Paper, No. 980195, (1998)

- (36) I. Begsteiger, K. Richter, E. Jacob and G. Emmerling
“Hydrocarbon Sorption and Oxidation Catalyst for Heavy Duty Engines”
SAE Paper, No. 1999-01-3560, (1999)
- (37) R. H. Hammerle, D. Ketcher, R. W. Horrocks, G. Lepperhoff, G. Huthwohl and
B. Lüers
“Emissions from Diesel Vehicles with and without Lean NO_x Oxidation Catalysts
and Particulate Traps”
SAE Paper, No. 95391, (1995)
- (38) M. Kawanami, M. Horiuchi, H. Klein and M. Jenkins
“Development of Oxidation and De-NO_x Catalyst for High Temperature Exhaust
Diesel Trucks”
SAE Paper, No. 981196, (1998)
- (39) 仲 篤 浩之, 須 沢 匠, 田 代 圭介
“ディーゼル用 4 way 触媒の開発”
自動車技術, Vol. 53, No. 7, 62-66, (1999)
- (40) 植 野 秀章, 古 谷 寿伸, 永 見 哲夫, 青 野 紀彦, 五 嶋 秀之,
笠 原 光一
“ディーゼルエンジン用触媒の開発”
TOYOTA Technical Review, Vol. 47, No.2, 108-113, (1997)
- (41) S. H. Kim, C. B. In, C. D. Kim and W. S. Cho
“Four Way Diesel Catalyst with Optimized Washcoat and Brick Combination”
FISITA, (1998)

- (42) 三好 直人, 田中 俊明, 松本 伸一
“NO_x 吸蔵還元型触媒の開発”
TOYOTA Technical Review, Vol. 50, No.2, (2000)
- (43) 伊藤 和浩, 広田 信也, 田中 俊明
“ディーゼル車用新触媒システムの紹介”
Engine Technology, Vol.2 No. 6, 46-47, (2000)
- (44) 平山 高雄, 植草 泰治
“ディーゼル機関の環境対策技術 ー後処理技術ー”
Engine Technology, Vol.2 No. 2, 13-17, (2000)
- (45) J. Hoard and M. L. Balmer
“Analysis of Plasma-Catalysis for Diesel NO_x Remediation”
SAE Paper, No. 982429, (1998)
- (46) J. Hoard, P. Laing, M. L. Balmor and R. Tonkyn
“Comparison of Plasma-Catalyst and Lean NO_x Catalyst for Diesel NO_x Reduction”
SAE Paper, No. 2000-01-2895, (2000)
- (47) S. N. Bittenson and F. E. Becker
“Direct Chemical Reduction of NO_x in Diesel Exhaust”
SAE Paper, No. 982515, (1998)
- (48) D. Herlling, M. Simth, S. Baskaran and J. Kupe
“Application of Non-Thermal Plasma Assisted Catalyst Technology for Diesel

Emission Reduction”

SAE Paper, No. 2001-01-3088, (2000)

- (49) B. H. Chun, H. S. Lee, C. S. Nam, K. M. Chun, J. H. Ryu and K. Y. Lee
“Plasma / Catalyst System for Reduction of NO_x in Diesel Engine Exhaust”
SAE Paper, No. 2001-01-2897, (2000)
- (50) J. Hoard, M. L. Blamer, R. Tonkyn, A. Kim, S. Yoon, D. Jimenez, T. Orlando and
S. E. Barlow
“Diesel NO_x Reduction on Surfaces in Plasma”
SAE Paper, No. 982511, (1998)
- (51) M. C. Park, D. R. Chang, M. H. Woo, G. J. Nam and S. P. Lee
“Multi-Stage Pulsed Corona Discharge System for Reduction of NO_x Emission
from Diesel Engine Vehicle”
SAE Paper, No. 982514, (1998)
- (52) V. Puchkarev, G. Roth and M. Gundersen
“Plasma Processing of Diesel Exhaust by Pulsed Corona Discharge”
SAE Paper, No.982516, (1998)
- (53) T. Hammer and S. Bröer
“Plasma Enhanced Selective Catalytic Reduction of NO_x for Diesel Cars”
SAE Paper, No. 982428, (1998)
- (54) R. Slone, M. Ramavajjala, V. Palekar and V. Puchkarev
“Pulsed Corona Plasma Technology for the Removal of NO_x from Diesel Exhaust”

SAE Paper, No. 982431, (1998)

- (55) T. Morimune and K. Kinoshita
“Experimental Evaluation of Corona Discharge Reactor for Removal of Soot Particles and NO_x in Diesel Engine Exhaust”
IPC-10, No. 99074, (1999)
- (56) J. Hoard, M. L. Balmer, R. Tonkyn, S. Yoon, A. Kolwaite, S. Barlow and G. Maupin
“NO_x Destruction Behavior of Select Materials when Combined with a Non-Thermal Plasma”
SAE Paper, No. 1999-01-3640, (1999)
- (57) T. Hammer, T. Kishimoto, H. Miessner and R. Rudolph
“Plasma Enhanced Selective Catalytic Reduction — Kinetics of NO_x-Removal and Byproduct Formation —”
SAE Paper, No. 1999-01-3632, (1999)
- (58) S. Broer and T. Hammer
“Plasma Enhanced Selective Catalytic Reduction of NO_x in Diesel Exhaust — Test Bench Measurements —”
SAE Paper, No. 1999-01-3633, (1999)
- (59) M. D. Hemingway, D. Goulette, G. Ripley, T. Thoreson, J. Kupe, D. Herling, S. Baskaran, M. Smith, D. Lessor and J. Virden
“Evaluation of a Non-Thermal Plasma System for Remediation of NO_x in Diesel Exhaust”

SAE Paper, No. 1999-01-3639, (1999)

- (60) G. B. Fisher, G. L. Dimaggio, A. Yezerets, M. C. Kung, H. H. Kung, S. Baskaran, J. G. Frye, M. R. Simith, D. R. Herling, W. J. Lebarge and J. Kupe
“Mechanism Studies of the Catalytic Chemistry of NO_x in Laboratory Plasma-Catalyst Reactor”

SAE Paper, No. 2000-01-2965, (2000)

- (61) 前田 泰昭, 藤尾 佳史, 末高 透, 宗森 信

“亜硝酸エステル生成を利用した大気およびガソリンエンジン自動車排ガス中の微量アルコールの定量”

大気汚染学会誌, 第 23 巻, 5 号, 277-283, (1988)

- (62) 森川 多津子, 伊藤 献一

“メタノール自動車からの亜硝酸メチルの排出および排気口周囲における生成について”

日本機械学会第 72 期全国大会講演論文集, No. 940-30, 278-280, (1994)

- (63) 加藤 哲朗, 小山 武, 佐々木 健次, 河合 健二

“Improvement in Engine Performance and Exhaust Emission of Heavy-Duty Diesel Engines by Using a Common Rail Fuel Injection System”

三菱テクニカルレビュー, No.11, 16-24, (1999)

- (64) S. Kevin Chen

“Simultaneous Reduction of NO_x and Particulate Emissions by Using Multiple Injections in a Small Diesel Engine”

SAE Paper, No. 2000-01-3084, (2000)

- (65) T. Minami, K. Takeuchi and N. Shimazaki
“Reduction of Diesel Engine NO_x Using Pilot Injection”
SAE Paper, No. 950611, (1995)
- (66) D. A. Pieront, D. T. Montgomery and R. D. Reitz
“Reducing Particulate and NO_x Using Multiple Injections and EGR in a DI Diesel”
SAE Paper, No. 950217, (1995)
- (67) T. Chikahisa, M. Konno and T. Murayama
“Two-Stage Combustion with a Turbulence Generation System for Reducing NO_x
and Smoke Emitted from DI Diesel Engines”
IPC-8, No. 9531066, (1995)
- (68) Z. Han, A. Uludogan, G. J. Hampson and R. D. Reitz
“Mechanism of Soot and NO_x Emission Reduction Using Multiple-Injection in a
Diesel Engine”
SAE Paper, No. 960633, (1996)
- (69) T. Chikahisa and T. Araki
“In-Cylinder Control of Smoke and NO_x by High Turbulent Two-Stage
Combustion in Diesel Engines”
SAE Paper, No. 962113, (1996)
- (70) 柳原 弘道
“新しい混合気形成法によるディーゼルの NO_x・煤同時低減”
日本機械学会論文集 (B 編), 第 63 巻, 606 号, 368-373, (1996)

- (71) 三輪 恵
“PM低減のためのエンジン技術”
エンジンテクノロジー, Vol. 2, No. 5, (2000)
- (72) B. L. Edgar, K. Balakrishman, X. Zhou and M. D. Rumminger
“Experiments and Analysis of Diesel Particulate Filter Loading and Regeneration”
SAE Paper, No. 2000-01-3087, (2000)
- (73) S. J. Jelles, M. Makkee, J. A. Moulijn, G. J. K. Acres and J. D. Peter-Hoblyn
“Diesel Particulate Control-Application of an Activated Particulate Trap in
Combination with Fuel Additives at an Ultra Low Dose Rate”
SAE Paper, No. 1999-01-0113, (1999)
- (74) M. Khair, J. Lemaire and S. Fischer
“Integration of Exhaust Gas Recirculation, Selective Catalytic Reduction, Diesel
Particulate Filters, and Fuel-Borne Catalyst for NOx/PM Reduction”
SAE Paper, No. 2000-01-1933, (2000)
- (75) P. Richards, B. Terry, M. W. Vincent and S. L. Cook
“Assessment of the Performance of Diesel Particulate Filter Systems with Fuel
Additives for Enhanced Regeneration Characteristics”
SAE Paper, No. 1999-01-0112, (1999)
- (76) M. W. Vincent, P. J. Richards, J. B. Dementhon and B. Martin
“Improvement Diesel Particulate Filter Regeneration Performance Using Fuel
Soluble Additives”
SAE Paper, No. 1999-01-3562, (1999)

- (77) P. Kapus and H. Ofner
“Development of Fuel Injection Equipment and Combustion System for DI Diesels Operated on Dimethyl Ester”
SAE Paper, No. 950062, (1995)
- (78) S. C. Soreson
“Performance and Emissions of a 0.273 Liter Direct Injection Diesel Engine Fuelled with Neat Dimethyl Ester”
SAE Paper, No. 950064, (1995)
- (79) T. Fleisch, C. Mccarthy, A. Basu and C. Udovich
“A New Clean Diesel Technology : Demonstration of ULEV Emissions on a Navistar Diesel Engine Fueled with Dimethyl Ester”
SAE Paper, No. 950061, (1995)
- (80) J. B. Hansen, B. Voss, F. Joensen and I. D. Siguroardottir
“Large Scale Manufacture of Dimethyl Ester – A New Alternative Diesel Fuel from Natural Gas”
SAE Paper No. 950063, (1995)
- (81) M. Alam, O. Fujita, K. Ito, S. Kajitani, M. Oguma and H. Machida
“Performance of NOx Catalyst in a DI Diesel Engine Operated with Neat Dimethyl Ester”
SAE Paper, No. 1999-01-3599, (1999)
- (82) S. Kajitani, Z. L. Chen, M. Konno and K. T. Rhee
“Engine Performance and Exhaust Characteristics of Direct-Injection Diesel

Engine Operated with DME”

SAE Paper, No. 972793, (1997)

- (83) Z. Chen, S. Kajitani, K. Minegisi and M. Oguma
“Engine Performance and Exhaust Gas Characteristics of a Compression Ignition Engine Operated with DME Blended Gas Oil Fuel”
SAE Paper, No. 982538, (1998)
- (84) Z. Longbao, W. Hewu, J. Deming and H. Zuohua
“Study of Performance and Combustion Characteristics of a DME-Fueled Light-Duty Direct-Injection Diesel Engine”
SAE Paper, No. 1999-01-3669, (1999)
- (85) Z. H. Huang, H. W. Wang, H. Y. Chen, L. B. Zhou and D. M. Jiang
“Study of Combustion Characteristics of a Compression Ignition Engine Fuelled with Dimethyl Ester”
I Mech E, Vol. 213, No. D6, 647-652, (1999)
- (86) P. E. Kapus and W. P. Cartellieri
“ULEV Potential of a DI/TCI Diesel Passenger Car Engine Operated on Dimethyl Ester”
SAE Paper, No. 952754, (1995)
- (87) T. Kaimai, H. Tunemoto and H. Ishitani
“Effects of a Hybrid Fuel System with Diesel and Premixed DME/Methane Charge on Exhaust Emissions in a Small DI Diesel Engine”
SAE Paper, No. 1999-01-1509, (1999)

- (88) H. W. Wang, L. B. Zhou, D. M. Jiang and Z. H. Huang
“Study on the Performance and Emissions of a Compression Ignition Engine
Fuelled with Dimethyl Ester”
I Mech E, Vol. 214, No. D1, 101-106, (2000)
- (89) Y. Sato, A. Noda, T. Sakamoto and Y. Goto
“Performance and Emission Characteristics of a DI Diesel Engine Operated on
Dimethyl Ester Applying EGR with Supercharging”
SAE Paper, No. 2000-01-1809, (2000)
- (90) T. Murayama, M. Zheng, T. Chikahisa and Y. T. Oh
“Simultaneous Reductions of Smoke and NO_x from a DI Diesel Engine with EGR
and Dimethyl Carbonate”
SAE Paper, No. 952518, (1995)
- (91) T. Murayama, T. Chikahisa and Y. Fujiwara
“Diesel Engine Smoke Reduction by Controlling Early Thermal Cracking Process
and Activation Later Stage Combustion”
Transactions of the ASME, Vol. 120, 648-656, (1998)
- (92) N. Miyamoto, H. Ogawa, T. Arima and K. Miyakawa
“Improvement of Diesel Combustion and Emissions with Addition of Various
Oxygenated Agents to Diesel Fuels”
SAE Paper, No. 962115, (1996)
- (93) Y. Yoshimoto, M. Ouodera and H. Tamaki
“Reduction of NO_x Smoke and BSFC in a Diesel Engine Fueled by Biodiesel

- Emulsion with Used Frying Oil”
SAE Paper, No. 1999-01-3598, (1999)
- (94) K. W. Scholl and S. C. Sorenson
“Combustion of Soybean Oil Methyl Ester in a Direct Injection Diesel Engine”
SAE Paper, No. 930934, (1993)
- (95) A. Spataru and C. Romig
“Emissions and Engine Performance from Blend of Soya and Canola Methyl Esters with ARB#2 Diesel in a DDC 6V92TA MUI Engine”
SAE Paper, No. 952388, (1995)
- (96) Y. Zhang and Jon. H. Van Gerpen
“Combustion Analysis of Esters of Soybean Oil in a Diesel Engine”
SAE Paper, No. 960765, (1996)
- (97) C. Y. Choi, G. R. Brower and R. D. Reitz
“Effects of Biodiesel Blended Fuels and Multiple Injection on DI Diesel Engines”
SAE Paper, No. 970218, (1997)
- (98) R. O. Dunn, M. W. Shockley and M. O. Bagby
“Winterized Methyl Esters from Soybean Oil — An Alternative Diesel Fuel with Improved Low-Temperature Flow Properties”
SAE Paper, No. 971682, (1997)
- (99) C. A. Sharp, S. A. Howell and J. Jobe
“The Effect of Biodiesel Fuels on Transient Emissions from Modern Diesel

- Engines, Part1 Regulated Emissions and Performance”
SAE Paper, No. 2000-01-1967, (2000)
- (100) S. Alfuso, M. Auriemma, G. Police and M. V. Prati
“The Effect of Methyl-Ester of Rapeseed Oil on Combustion and Emissions of DI Diesel Engines”
SAE Paper, No. 932801, (1993)
- (101) G. H. Holl
“Rape Oil Methyl Ester (RME) and Used Cooking Oil Methyl Ester (UOME) as Alternative Fuels”
SAE Paper, No. 952755, (1995)
- (102) X. Montagne
“Introduction of Rapeseed Methyl Ester in Diesel Fuel — The French National Program”
SAE Paper, No. 962065, (1996)
- (103) K. F. Hansen and M. G. Jensen
“Chemical and Biological Characteristics of Exhaust Emissions from a DI Diesel Engine Fuelled with Rapeseed Oil Methyl Ester (RME)”
SAE Paper, No. 971689, (1997)
- (104) A. Delage, J. M. Desantes, J. Arregle and S. Ruiz
“Characterization of the Injection-Combustion Process in a DI Diesel Engine Running with Rape Oil Methyl Ester”
SAE Paper, No. 1999-01-1497, (1999)

- (105) M. Ziejeuski and H. J. Goettler
“Comparative Analysis of the Exhaust Emissions for Vegetable Oil Based
Alternative Fuels”
SAE Paper, No. 920195, (1992)
- (106) J. Czerwinski
“Performance of HD-DI-Diesel Engine with Addition of Ethanol and Rapeseed
Oil”
SAE Paper, No. 940545, (1994)
- (107) K. Weidmann
“Anwendung von Rapsöl in Fahrzeug-Dieselmotoren”
ATZ, Vol. 97, No. 5, 288-292, (1995)
- (108) W. Marshall, L. G. Schumacher and S. Howell
“Engine Exhaust Emissions Evaluation of a Cummins L10E when Fueled with a
Biodiesel Blend”
SAE Paper, No. 952363, (1995)

謝 辞

本研究の遂行にあたり、終始懇切なるご指導を賜った北海道工業大学 機械システム工学科 藤原康博教授ならびに登坂 茂教授に対し、深甚なる感謝の意を表する次第である。

また、本論文をまとめるにあたり、北海道工業大学 機械システム工学科 豊田国昭教授ならびに福祉生体工学科 丸山晃市教授からは貴重なご指導とご助言を賜った。ここに衷心より謝意を表する次第である。

北海道自動車短期大学 自動車工業科学科長 村山 正教授からは、本研究を始める機会をいただき、終始懇切なるご指導とご助言を賜った。同じく、北海道自動車短期大学 自動車工業科二部長 近藤幹郎教授には終始温かいご指導をいただいた。ここに衷心から謝意を表する次第である。

また、本研究に関して格別なご指導とご協力をいただいた北海道自動車短期大学 自動車工業科 北川浩史助手には、心から感謝の意を表する。

なお、本研究を行うにあたり北海道工業大学大学院 機械システム専攻卒業生 伊藤 徹君、ならびに多くの北海道工業大学機械工学科 熱機関工学研究室卒業生 諸君の協力をいただいた。ここに深く謝意を表する。

さらに、北海道工業大学 機械システム工学科の諸先生、ならびに北海道自動車短期大学 自動車工業科 機関分野の諸先生には、平成7年から7年間にわたり平素多方面でお世話をいただいた。ここに心から謝意を表したい。