

セタン価向上剤のディーゼル燃焼排気への影響に関する研究

環境システムコース・環境安全システム工学

96643 大塚 晃

1. 緒言

都市域における大気汚染問題の主因として、かねてよりディーゼル車からの排気ガスが考えられている。現在までにさまざまな排気ガス浄化対策がなされているものの、輸送量およびディーゼル車の台数の増加などにより、依然この問題は解消されていない。特にディーゼル車からの排出が自動車全体のほぼ 100%を占める粒子状物質 (PM) と、同じく 75%近くを占める窒素酸化物 (NO_x) による環境影響は深刻であり、幹線道路近隣の住民の健康被害が懸念されている。先頃環境省より、今後のディーゼル車の排出規制を、PM は現在の 0.25g/kWh から 2005 年度には 0.04g/kWh へと、また NO_x は現在の 4.5g/kWh から 2005 年度は 1.69g/kWh へと強化する方針が示された。よって質・量の両面におけるディーゼル排気ガスのさらなる改善が、緊急に求められている。

PM、NO_x を始めとしたディーゼル排気中の有害物質の排出抑制などを目的として、ディーゼル排出粒子フィルター (DPF)、触媒等の後処理技術の開発およびエンジンの改善など、数多くの技術開発が行われている。また、ディーゼル燃料の燃料性状によっても排気成分が変化することがわかっており、燃料面からの排気改善に向けた研究も行われている。本研究ではディーゼル燃料の性状の観点に着目した。

ディーゼル燃料の性状の一つにセタン価があり、着火性の指標として用いられている。燃料のセタン価が変化すると、燃焼時における着火遅れ期間 (燃料が噴射されてから着火するまでの時間) が増減し、排気の成分が大きく変化することが知られている。ディーゼル燃料として使用するためにはセタン価がある程度高い (=着火性が高い) ことが必要であり、セタン価を向上させるための方法としては、燃料の組成を変えることその他、セタン価向上剤を添加する方法がある。燃料性状と排気の関係についての研究は行われてきているが、セタン価の向上およびセタン価向上剤の添加による排気への影響について系統的に調査した研究は少ない。

一方、ディーゼル排気中の重要な成分の一つに、多環芳香族炭化水素 (PAHs) がある。排気中の PAHs は、軽質分は主にガスとして、重質分は主に PM の有機溶媒可溶成分 (SOF) 中に存在している。PAHs は PM のすす成分 (soot) の前駆物質であるとも考えられているため、ディーゼルエンジン内での PM の生成過程を考える上で重要な物質である。また、PAHs の中には変異原性、発ガン性などの毒性を有するものが数多くあり、PM の発ガン性は PAHs とその誘導体に起因する可能性が高いと考えられている。このように PAHs はディーゼル排気を議論する上で重要な物質であると考えられるが、燃料性状等の要因と排出量の関係について系統的に調査し、PAHs の生成機構を考慮した研究は少ない。

本研究では、セタン価等の燃料性状が、ディーゼル燃焼排気中における有害物質の排出量に及ぼす影響を系統的に評価することで、PM および PAHs の生成機構の解明と、環境に適した燃料を提案するための基礎的な知見を得ることを目的とする。

2. 実験

2.1. 供試燃料

燃料性状によるディーゼル燃焼排気への影響を系統的に評価するために、Table1 に示すようなモデル化した燃料を用いた。ベース燃料として直鎖パラフィン溶剤 (SHNP) と枝分かれの構造を有するパラフィン溶剤 (MN-7) からなり、セタン価が 40 の燃料 (燃料 A) を調製した。燃料のセタン価による排気への影響を見るために、ジ-t-ブチルペルオキシドをセタン価向上剤として少量添加して、セタン価を 50 とした燃料 (燃料 AI) を作った。さらにセタン価向上剤自身が排気に及ぼす影響を調べるために、基材の組成を変化させてセタン価を向上させた燃料 (燃料 B) も調製した。芳香族炭化水素の影響

を見るために、
メチルナフタレン
(2環の芳香族)
を加えた燃料(燃
料C、CI)と、さ
らにフェナントレ
ン(3環の芳香族)
を加えた燃料(燃
料D、DI)を調製
した。また、燃料
中の高沸点成分に
よる排気への影響
を見るために、同
じくフェナントレ
ンを加えた燃料と、

Table1 供試燃料性状

燃料名	A	AI	B	C	CI	D	DI	E	EI
SHNP	20%		35%		28%		25%		28%
MN-7	80%		65%		52%		65%		52%
-メチルナフタレン					20%		16%		
フェナントレン							4%		
スクアラン									20%
セタン価向上剤		1%					1.3%		1.3%
密度 /g/cm ³ ,@15	0.7866		0.784		0.8316		0.8364		0.7914
留出温度 /									
10%	231.5		237.5		232.0		235.5		234.5
50%	239.5		246.0		237.5		242.0		245.0
90%	249.0		255.0		248.0		258.0		395.5
EBP	259.0		263.5		261.0		分解		分解
セタン価	39.4	49.9	49.9	39.4	50.5	40.5	49.3	40.4	49.8
H/C比	2.14		2.14		1.69		1.76		2.07

C₃₀のパラフィンであるスクアランを加えた燃料(燃料E、EI)からの排気測定結果の比較を行った。

エンジン潤滑油は、排気への影響を小さくするために、芳香族炭化水素を全く含まない合成潤滑油 PAO(ポリオレフィン)を用いた。

Table2 供試エンジン諸元

エンジン	AVL社製
エンジン形式	Type520 直接噴射式 4サイクル 2弁式 単気筒
内径×行程 /mm	120×120
総排気量 /l	1.357
圧縮比	16
噴射ポンプ	Bosch社製
噴射圧 /kgf/cm ²	1300

2.2. 供試エンジン

排気の測定は AVL 社製排ガス測定用直噴単気筒ディーゼルエンジンを用いて行った。Table2 にエンジンの諸元を示す。それぞれの燃料の試験において、Table3 に示すエンジン運転条件で測定を行った。燃料噴射量は 16ml/min および 34ml/min で行い、それぞれ低負荷条件および高負荷条件とした。

2.3. 排気測定

排気成分として、CO₂、CO、NO_x、未燃炭化水素(THC)、PM、SOF、soot、PAHsの排出量の測定を行った。Fig.1 に装置図を示す。

CO₂、CO、NO_x、THC の排出量は、エンジンの排気口から排気を直接採取し、排ガス分析計に導入して測定した。

PM はダイリューショントンネルを通して空気により希釈した排気の一部を PM 捕集フィルターによってサンプリングすることで、捕集前後の重量差から排出量を求めた。PM 中の有機溶媒可溶成分(SOF)は、捕集後の PM フィルターに対し、ジクロロメタンによるソックスレー抽出を行うことに

Table3 運転条件

回転数	900rpm
油・水温	80
吸入空気温度	25
燃料噴射時期	上死点前15~5°
燃料噴射量	16、34ml/min

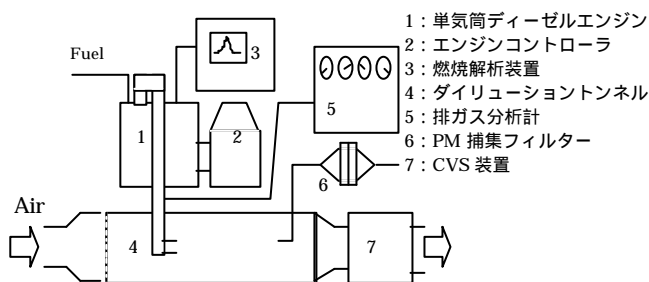


Fig.1 実験装置図

Table4 HPLCカラム、設定条件

HPLC system	Shimadzu SPDM6A
カラム	Supelcosil LC-PAH 4.6mm × 15cm
ガードカラム	Supelguard LC-18
設定流速	1.2ml/min
設定温度	40

Table5 HPLCグラジエントプログラム

時間	0min	40min	45min
液相A (アセトニトリル)	50%	100%	100%
液相B (水)	50%	0%	0%

全体の流量は12ml/minで一定

よってフィルターから分離した。抽出後のフィルターの重量測定を行うことにより SOF と有機溶媒不溶成分 (ISF) の生成量を決定した。本研究では硫黄分の多くない燃料を用いているので、soot の生成量を ISF の生成量と同等であるとした。

PM に吸着された PAHs は SOF の成分の一つとして含まれているので、この SOF を HPLC で分析することにより、PAHs を測定した。Table4 および Table5 に HPLC による PAHs 測定条件を示す。PAHs の標準試薬から得られた標準スペクトルにより、ピークの同定、定量を行った。

3 . 結果及び考察

3 . 1 . PM 排出量

Fig.2、Fig.3 にそれぞれ、低負荷条件および高負荷条件における PM、SOF、soot の重量測定結果を示す。セタン価の増加によって soot の排出量が増加している。着火遅れ期間の減少に伴って拡散燃焼期間が増加したことにより、soot が増加したと考えられる。また高負荷時においては、芳香族成分の存在する燃料 C、D からの soot の生成量が大きくなった。これは前述したように、芳香族成分は soot の前駆物質となりうるためであると考えられる。

SOF の排出に関しては、燃料 D および E のときに比較的多く排出されていることから、燃料中の高沸点成分が大きく関与していることが示唆される。セタン価の増加に伴って、特に高負荷時において SOF の排出量が減少した。また、低負荷時の燃料 A については、オイル分の漏出により SOF の排出量が増えたと考えている。

3 . 2 . PAHs 排出量

Table6 に、燃料噴射量を 34ml/min (高負荷) 燃料噴射時期を上死点前 5° とした際の PAHs の測定結果を示す。

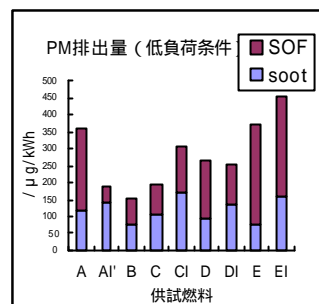


Fig.2 PM 排出量 (低負荷条件)

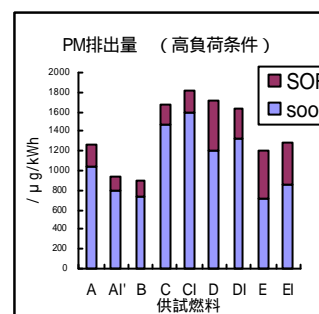


Fig.3 PM 排出量 (高負荷条件)

Table6 PAHs 排出量

燃料名	A	AI	B	C	CI	D	DI	E	EI
	パラフィンのみ			含 2 環芳香族		含 2、3 環芳香族		含高沸点成分	
セタン価	39.4	49.9	49.9	39.4	50.5	40.5	49.3	40.4	49.8
フェナントレン	284	399	N.D.	355	282	45715	10167	662	548
フルオランテン	430	537	20	303	801	486	775	232	389
ピレン	322	484	39	275	698	372	450	208	362
クリセン	27	34	10	23	68	59	61	14	23
ベンゾ(b)フルオランテン	19	22	6	18	39	34	28	17	25

(単位は全て ng / kWh、 N.D. : 検出できず)

数多くある PAHs の中で、フェナントレン、フルオランテン、ピレン、クリセン、ベンゾ(b)フルオランテンの 5 つの PAHs について、排出量を見ることができた。比較的軽い成分からなる燃料では、生成量に変動が大きく、運転条件および燃料性状による排出傾向も見られない。その理由として、これらの燃料系では PAHs の生成量そのものがずっと少ないためであると考えられる。また、高沸点パラフィンを加えた燃料 (E、EI) でも PAHs の生成量の増加が見られない。比較的高沸点の芳香族であるフェナントレンを加えた燃料を用いたとき、フェナントレンの排出量が飛躍的に増加し、その一方、フェナントレン以外の PAHs の排出量には影響はなかった。従って、ディーゼル燃焼排気の PM 中に含まれる PAHs は、燃焼室内の反応によって生成されるのではなく燃料中に含まれる PAHs の未燃成分が排出されていると考えられる。

また、フェナントレンを含む燃料においては、セタン価の増加により排出量が減少する傾向が見られた。セタン価が増加すると、着火遅れ期間の燃料の過混合が抑えられる

ので未燃の炭化水素の排出量が減少することが一般に言われており、測定結果からも、セタン価の増加によってSOFおよびTHC排出量の減少が見られる。よってこのことから、排出されたPAHsが燃料の未燃成分であることが推測できる。

3.3. THC および CO 排出量

Fig.4、Fig.5 にそれぞれ、低負荷条件における THC および CO の生成量を示す。芳香族成分の添加により、低負荷条件における CO の排出量と、THC とともに排出量が増加している。パラフィン系の炭化水素に比べて熱分解されにくい芳香族炭化水素が燃料中にあるために、CO、THC がより多く排出されたと考えられる。また、先述したようにセタン価の増加による THC の減少が見られ、その原因として着火遅れ期間中の燃料の過混合が抑えられたことが挙げられる。

3.4. NOx 排出量

Fig.6 に低負荷条件における NOx の測定結果を示す。低負荷時においては、セタン価の増加に伴い生成量が減少している。一般的に、セタン価の増加、即ち着火遅れ期間の減少により、その間の噴射量が低く抑えられて燃焼室内の温度が低下し、NOx の生成量は減少すると考えられており、低負荷時においては既往の研究結果に沿った結果が得られている。

高負荷時は芳香族成分および高沸点成分を加えた燃料において排出量が増加した。

同セタン価でセタン価向上剤自身の影響を比べた(燃料 AI と燃料 B の試験)ところ、PAHs 以外の排気成分についてはその影響が見られなかった。

4. まとめ

本研究では、モデル燃料を用いて試験用単気筒ディーゼルエンジンからの排気を測定し、セタン価等の燃料性状の排気成分への影響を調べた。

その結果、ディーゼルエンジンから排出される PM については、soot はセタン価の増加および芳香族成分の増加により排出が増え、SOF は高沸点成分の添加による排出増加が見られた。また SOF に含まれる PAHs は、燃料中の PAHs の未燃成分がそのまま排出されている可能性が高いことがわかった。ほぼ同じ燃料性状を持ち、セタン価のみ変化させた燃料の排気測定結果から、セタン価の向上により PAHs の排出を抑える効果があることがわかった。

芳香族成分により CO、THC の排出量は増加し、高沸点成分により THC の排出量が増加した。また、セタン価の向上による THC 排出量の減少効果も見られた。また NOx の排出に関してはセタン価の向上により減少することがわかった。セタン価向上剤自身が排気に与える影響は他の燃料性状による影響と比べて小さかった。

以上のことから、PM および PAHs の排出量削減のためには、水素添加などの方法による軽油の低芳香族化と軽質化が有効であることが示唆され、また PAHs に関しては、燃料のセタン価向上も排出量削減の効果があると推測される。

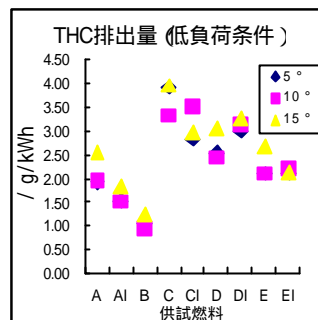


Fig.4 THC 排出量 (低負荷条件)

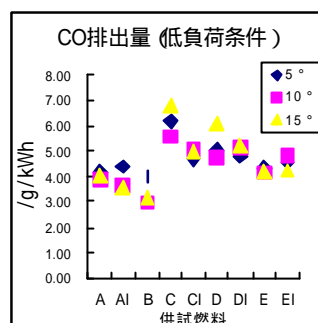


Fig.5 CO 排出量 (低負荷条件)

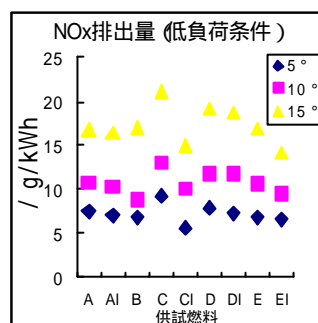


Fig.6 NOx 排出量 (低負荷条件)