アルコールエンジン排気ガスの光化学反応に関する実験的研究*
(硝酸アルキル生成への影響)伊藤 献一**, 蔵田 耕一***
富岡 誠****, 池上 敏之†Photochemical Reaction of the Exhaust Gases from
an Alcohol-Fueled Engine
(Effects on the Formation of Alkyl nitrates)by Kenichi ITO, Kouichi KURATA
Makoto TOMIOKA, and Toshiyuki Ikegami

The secondary photochemical products from alcohol fueled engine exhaust gases were investigated. Sampled exhaust gases from an S. I. engine fueled by methanol or ethanol were introduced into a reactor tube with dilution air at dilution ratios ranging between 10 and 2 000. Near ultraviolet rays were irradiated throughout the samples. At high dilution ratios ranging from 1 000 to 2 000, the resulting photochemical product from both unburned methanol and ethanol was methyl nitrate. 3-5 % of unburned alcohol was converted to methyl nitrate in two or three days. In the case of ethanol emission, methyl nitrate seemed to be formed by photochemical reaction passes except for that of ethyl nitrate as an intermediate product from ethanol. Intermittent irradiation of ultraviolet rays and coexistence of hydrocarbons in an alcohol engine exhaust had no significant influence on the photochemical reaction mechanism of unburned alcohols.

Key Words: Internal Combustion Engine, Methanol, Ethanol, Emission, Unburned Fuel, Methyl nitrate, Photochemical Reaction, Air Pollution

1. ま え が き

メタノールあるいはエタノールを火花点火エンジンに用いると、その排気ガスには未燃アルコールが含まれ、これが NO_x と反応することにより亜硝酸アルキル(R-ONO)を生成する⁽¹⁾。さらに紫外線(UV)が排気ガスに照射されると、硝酸アルキル(R-ONO₂)が生成する⁽²⁾。また、これら光化学反応過程においてアルデヒドが生成されることも確認されている⁽³⁾。

エンジンから大気中へ放出された排気ガスは空気によって希釈されるが、その希釈倍率は数千倍に達すると考えられる。既報⁽³⁾では、メタノールについては最高700倍、エタノールについては最高900倍までの希釈実験を行ったが、これ以上の希釈倍率については検討していなかった。しかもそのときの硝酸アルキルの分析では、検量用試薬が得られず、確実な検量を行っていなかったため、測定値の信頼性に欠ける点があった。そこで本報では、2 000倍までの空気希釈を行い、

より実際の気象状態に近い条件において、アルコール排気ガスの光化学反応の影響を明らかにし、さらに分析に関しては硝酸エチル($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$)を合成し検量に供し、測定結果の信頼性を高め、定量的議論を可能にした。

また、アルコール排気ガスが大気へ拡散した場合の実問題として、紫外線の断続照射と既存発生源からの炭化水素(HC)との複合汚染の問題がある。すなわち、大気中では、日変化、気象状況の変化などにより、紫外線の照射は断続的となる。また当然のことながら、アルコールエンジンはガソリン、軽油を使用する既存のエンジンと併用されることになり、各々の排気ガスは排出後、拡散、混合して光化学反応を起こすことが考えられる。そこで、これらの問題を検討するため、本研究では紫外線の断続照射が光化学反応に及ぼす影響を明らかにし、さらに炭化水素エミッションとアルコール排気ガスエミッションの共存した場合の影響をみるため、アルコール排気ガス試料にHCを添加して光化学反応実験を行った。

その結果、アルコール排気ガスの高空希釈時における光化学反応生成物は、硝酸アルキルであり、メタノールのみならずエタノールであっても、硝酸メチルが初期未燃アルコールの3~5%の割合で生じ、しか

* 昭和60年12月5日 第936回講演会において講演、原稿受付 昭和60年7月1日。

** 正員、北海道大学工学部(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)。

*** 准員、東陶機器(株)研究所(〒253 茅ヶ崎市本村2-8)。

**** 鈴木自動車工業(株)(〒432-91 浜松市外高塚)。

† 学生員、北海道大学大学院。

も安定であることが見出された。また、紫外線の断続照射および HC の共存は、アルコールの光化学反応過程に大きな影響を与えるものではないことが明らかにされた。

2. 実験装置

供試エンジンは既報⁽³⁾と同じ、水冷単筒 4 サイクル火花点火エンジン (三菱 R-52) であり、その行程容積は 322 mL である。エンジン運転条件は、回転速度 1500 rpm, 全負荷で、空燃当量比 ϕ_{AF} を 1.2, 点火時期 IT を -40° ATDC とした。燃料には工業用メタノール (CH_3OH ; 99.3 % 以上) または未変性エタノール (C_2H_5OH ; 99.5 % 以上) を使用した。排気ガス試料は、内径 4 mm の石英管を通しエンジン排気ポートから採取した。その試料ガスをパイレックス製反応容器 (800 mL) に導入した。紫外線照射には UV ランプ (東芝 FL 20 SBL, UV 出力 2.8 W) を使用し、紫外線強度は日中太陽光に相当する、 40 W/m^2 とした。実験はすべて室温 ($T \approx 290 \text{ K}$) で行った。なお試料ガスの希釈と反応容器のパージには、モレキュラシーブ 5 A, 活性炭およびソーダライムの充てん層を通した浄化乾燥空気を用いた。

分析対象は、メタノール、エタノール、亜硝酸メチル (CH_3ONO)、亜硝酸エチル (C_2H_5ONO)、硝酸メチル (CH_3ONO_2)、硝酸エチル ($C_2H_5ONO_2$)、およびアセトアルデヒド (CH_3CHO) であり、これらは FID 付ガスクロマトグラフ (日立 163 型) を用いて分析した。ただし低濃度の亜硝酸アルキルおよび硝酸アルキルの測定には、ECD 付ガスクロマトグラフ (日立同型) を使用した。カラム充てん剤には、FID の場合、PEG 1500 および PEG 400 を、ECD の場合、TCP を用いた。分析成分の中で市販されていないものは、

図 1 メタノール排気ガスにおける光化学反応生成物

CH_3ONO , CH_3ONO_2 および $C_2H_5ONO_2$ である。このうち、 CH_3ONO は、メタノールと亜硝酸イソアルミルより合成し、 $C_2H_5ONO_2$ はエタノールと濃硝酸より合成して検量に供した。しかし CH_3ONO_2 の合成は非常に危険を伴うため次のような方法によって定量を行った。すなわち ECD において、 CH_3ONO_2 と $C_2H_5ONO_2$ の感度は、 ONO_2 基に依存することから、同じであるとみなし、一方 FID においては C_2H_5ONO と CH_3ONO の感度の比が、 $C_2H_5ONO_2$ と CH_3ONO_2 の感度の比に等しいとした。

3. 実験結果および考察

3.1 空気希釈の影響

3.1.1 メタノール排気ガスの場合 メタノール排気ガスを空気希釈し、それに紫外線を照射した結果を図 1 および図 2 に示す。図 1 は 10 倍希釈した場合、図 2 は 1000 倍～2000 倍に希釈した場合である。

図 1 の結果より、 CH_3OH は急速に濃度減少を示しそれに代わり CH_3ONO が生じている。 CH_3ONO の生成にやや遅れて CH_3ONO_2 の濃度増加がみられる。 CH_3OH が消失してもなお CH_3ONO から CH_3ONO_2 への変換が続いていることがわかる。図 1 の場合よりもさらに希釈倍率を上げると、 CH_3ONO の生成は見かけ上抑えられ、 CH_3ONO_2 だけが検出されるようになる。このような CH_3ONO および CH_3ONO_2 の濃度変化の傾向は既報⁽²⁾⁽³⁾と同様である。図 2 に示すように 1000 倍以上の高希釈になると紫外線照射 2～3 日で最大濃度に達し、その後はほぼ

図 2 高希釈メタノール排気ガスにおける光化学反応生成物 (硝酸メチル)

一定値を保ちそれ以上の変化を見せない。定常濃度はいずれも 0.04~0.05 ppm であり、希釈率が変わっても変化していないが、これは試料の採取位置の違いや、反応容器への導入量、反応管壁面への吸着、分析時の誤差などの不確定な誤差のためと考えられる。本実験においては、初期 CH_3OH のおよそ 3~5 % が紫外線照射 2~3 日に生成しているとみられる。既報⁽³⁾においては CH_3ONO_2 の検量を行っておらず、ガスクロマトグラフにおけるモル感度が CH_3ONO に等しいとみなして定量を行っていたため、 CH_3ONO_2 の濃度の絶対値は不確実であった。このため、 CH_3OH から CH_3ONO_2 への生成割合は、500 倍希釈で約 12 % を得ており本実験で得られた値に照らしてみると、高い値を見積もっていたことになる。

3.1.2 エタノール排気ガスの場合 エタノール排気ガスを空気希釈し紫外線照射した結果を図 3 および図 4 に示す。

図 3 は 10 倍に空気希釈した結果で、これにより次のことが確かめられる。未燃エタノールは紫外線照射により急速に $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ に変換していくが、照射後まもなく最大値に達し、その後減少していく。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ の生成にわずかに遅れて $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ が生成し、はじめ濃度増加を続けるが、やがて一定値に近づく傾向を示す。また CH_3CHO が徐々に増加し、最大値を過ぎて減少する。また CH_3ONO および CH_3ONO_2 が生成し、とくに、 CH_3ONO は CH_3CHO と似た変化を示し、最大値を経て徐々に濃度減少を示すのに対して、 CH_3ONO_2 は増加を続けている。既報⁽³⁾でも述べたとおり、空気希釈倍率を上げていくと、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ および CH_3ONO_2 以外の生成物は検出されなくなり、希釈率が数百倍になると

CH_3ONO_2 だけが検出される。図 4 に示した 500 倍~2 000 倍の実験結果では、 CH_3ONO_2 の変化のみが観測されている。その濃度は照射 2~3 日後に最大値に達し、500 倍希釈のとき 0.1 ppm、2 000 倍希釈のとき 0.04 ppm である。最大値を示したあと、やがて濃度は減少する傾向を示すが、高希釈率になるほど減少傾向はうすれる。2 000 倍希釈の場合はそれが明確ではない。 CH_3ONO_2 が、未燃メタノールの場合と同様、エタノール排気ガスの光化学反応による安定な二次生成物と考えられ、500 倍~2 000 倍の希釈における $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ からの CH_3ONO_2 の生成割合は、分析誤差を考慮すると 3~5 % (C_2 ベース) となる。メタノール排気ガスの場合と同様に、既報⁽³⁾における 700 倍~900 倍希釈時の CH_3ONO_2 変換の割合は、この結果から過大に見積もっていたことになる。

3.2 硝酸エチルの光化学反応 エタノール排気ガスを数百倍以上に空気希釈した実験 (図 4 参照) では $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ は検出されず、 CH_3ONO_2 だけが検出されている。この実験結果だけから、ただちに $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ が CH_3ONO_2 に至る中間生成物であるか否かを判断することは難しい。そこで未燃エタノールから $\text{C}_3\text{H}_5\text{ONO}_2$ 生成までの反応過程を含まない状態で、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ に対する紫外線照射の影響を調べた。

$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ の希釈ガスに NO_x を添加し、紫外線照射した結果を図 5 に示す。図中、初期濃度を [ ]₀ で表してある。ここで、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ は時間経過とともに大きく減少しているが、この主な原因は紫外線照射をしない場合の実験により、反応管壁面への吸着によるものであることを、あらかじめ確かめている。

$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ の光分解の結果、ここで検出された物質は $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ 、 CH_3CHO 、 CH_3ONO 、 CH_3ONO_2 の 4 種類である。これら生成物の定性的な濃度変化の状

図 3 エタノール排気ガスにおける光化学反応生成物

図 4 高希釈エタノール排気ガスにおける光化学反応生成物 (硝酸メチル)

況は、エタノール排気に紫外線照射した実験結果と同じである。最終生成物とみられるのは、 CH_3ONO_2 であるが、初期 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ に対して最大で 5% (C_2 ベース) の生成が照射 6 日めに認められる、その他の化学種は最大でも初期 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ の 1% 以下である。以上の結果から $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ は一部 CH_3ONO_2 へ変換する可能性はあるものの、大部分は変化せず、そのまま安定に存在していることが明らかになった。少なくとも数時間程度の照射では、光分解の影響は無視できるものであるといえる。

一方、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ の光分解の反応経路は、図 6 に示した(A)または(B)であると推定された。ここで

図 5 硝酸エチルの光分解による生成物

図 6 エタノール排気ガスの光化学反応過程⁽³⁾における硝酸エチルの寄与

った実験でも CH_3CHO , CH_3ONO の生成が確認されていることから、反応経路(A), (B)の中間種である $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, CH_3 両ラジカルが存在は確かであろう。しかし経路(B)で生成するはずの CH_2ONO_2 の存在の成否は明らかとはいえない。 CH_2ONO_2 を経由して CH_3ONO_2 へと変換する割合が大きければ、試料中に NO_2 が存在しなくても CH_3ONO_2 が生成するはずである。しかし $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ を空気希釈して、 NO_x を加えないで紫外線照射したところ、 CH_3ONO_2 は全く検出されなかった。このことから(B)の経路を通して生成する CH_3ONO_2 の割合は、無視される程度であると考えられる。つまり、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ は経路(A)を経て CH_3ONO_2 へと変換することが確実と考えられる。しかし先に述べたように、 CH_3ONO_2 生成全体における $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ の光分解の寄与の程度は小さいものである。

3.3 断続照射の影響 これまでの実験では、紫外線照射を連続して行ってきた。しかし実際の大気中の日照は断続的である。この場合、アルコール排気ガスからの生成物そのもの、あるいは生成量などに紫外線照射中断の影響が出る可能性がある。そこで、アルコール排気ガスの 10 倍希釈試料に対して、紫外線を断続的に照射しその影響を調べた。照射サイクルを 2 時間として、周期の前半 1 時間は光を遮り、後半 1 時間に紫外線を照射した。この実験結果をメタノールについて図 7 に、エタノールについて図 8 に示す。紫外線照射なしの時期 AB において、未燃アルコールから CH_3ONO または $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ が生成する。紫外線照射がはじまると、図中 BC のように、メタノールの場合

図 7 紫外線断続照射の影響 (メタノール排気ガスの場合)

合 CH_3ONO_2 が生成し、エタノールの場合生成物は $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$, CH_3CHO , CH_3ONO , CH_3ONO_2 の 4 種である。しかし次に、紫外線照射が中断すると、図中 CD のように各生成物の濃度は一定のままで、ほとんど変化しない。このような照射の中断している期間、すなわち各図中 CD, EF の期間をはずして全体の変化を見ると、先に示した図 1, 図 3 とほぼ同じ結果になる。このことから、紫外線が断続照射されても、未燃アルコールと対応して生成する亜硝酸アルキルの生成を除いた反応は、紫外線照射のない期間進行せず全体的に遅れるだけであり、反応経路に大きな影響を及ぼさないことが明らかである。

3.4 炭化水素との複合汚染 ガソリン排気ガスなどに含まれる HC とアルコールエンジン排気ガスとが大気中に混在した場合に、未燃アルコールの光化学反応過程がうける変化を検討する。既存の炭化水素燃料から生ずる HC エミッションとして、ここでは、プロパン (C_3H_8) およびブタン (C_4H_{10}) を選び、アルコール排気ガスの 10 倍希釈試料について実験を行った。未燃アルコール濃度とほぼ同濃度となるように、HC を加えその影響をみた。 C_3H_8 50 ppm, C_4H_{10} 50 ppm の合計 100 ppm の HC を添加し、紫外線を照射した結果を、メタノールについて図 9 に、エタノールについて図 10 に示す。これらの図には、破線でアルコール排気ガスおよびエタノール排気ガスのいずれの場合でも、光化学反応が若干促進される傾向がある。すなわ

ち、メタノール排気ガスでは CH_3ONO_2 が 30 % 増加し、エタノール排気ガスでは $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ が 20 %, CH_3ONO_2 が 30 % それぞれ増加している。その他の物質の濃度変化は HC の有無の影響を受けない。また、このことは、HC の存在は未燃燃料の二次生成物の生成割合に変化を与えるばかりでなく、それ自身が例えば、 CH_3O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ のようなラジカルを生成し⁽⁴⁾、これらが NO_2 と結合していく可能性を示唆しているものと考えられる。

以上の結果から、 C_3H_8 および C_4H_{10} が共存すると、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ および CH_3ONO_2 、すなわち硝酸アルキルの未燃アルコールからの生成を促進する効果のあることが明らかになった。また一方、このように、未燃アルコール濃度と同程度の HC が存在しても、光化学反応生成物の種類には変化がなく、しかも、安定な硝

図 9 炭化水素 (C_3H_8 および C_4H_{10}) の影響 (メタノール排気ガスの場合)

図 8 紫外線断続照射の影響 (エタノール排気ガスの場合)

図 10 炭化水素 (C_3H_8 および C_4H_{10}) の影響 (エタノール排気ガスの場合)

酸アルキルの増加は2~3割にとどまり、その他の生成物には、より小さい影響しか与えないことから、先に提示したアルコール排気ガスの光化学反応経路は、炭化水素が共存する場合においても大きな影響は受けない。

4. 結 論

(1) アルコール排気ガスを2000倍に空気希釈した場合にも、硝酸メチルの生成が確認された。その生成量は、初期未燃アルコール量に対して3~5%であることが明らかになり、これは、数日間にわたり安定に存在することが認められた。

(2) 硝酸エチルの光化学反応実験により、これも硝酸メチルに次いで安定な物質であることが明らかになった。したがって、既報で提案した反応経路の中で硝酸エチルの光分解を示す経路は、高希釈時など、場合によっては無視できることが明らかになった。

(3) 紫外線照射の中断は、反応を一時停止する以外には、光化学反応の進行に影響を与えないことが確認された。

(4) パラフィン系炭化水素(C_3H_8 , C_4H_{10})の共存は、アルコール排気ガスと NO_x との反応、およびそれに続く光化学反応を促進する傾向を示すが、これらの反応経路に本質的な影響を与えるものではない。

本研究を行うにあたり、元北海道大学工学部助手、矢野利明氏(現 鹿児島大学助教授)、北海道大学工学部技官、山根清隆氏の助力を得たことに感謝の意を表す。

文 献

- (1) 伊藤・ほか3名, 機論, 49-446, B (昭58), 2209.
- (2) 伊藤・ほか2名, 機論, 50-453, B (昭59), 1438.
- (3) 伊藤・蔵田, 機論, 51-461, B (昭60), 410.
- (4) 秋田・ほか3名, 産業公害, 17-5 (昭56), 447.