乳化剤無添加の乳化バイオディーゼルのディーゼル燃焼*

Choesnul JAQIN^{*1}, 浜崎 和 則^{*2}
木下 英 二^{*2}, 亀田 昭 雄^{*2}

Diesel Combustion with Emulsified Biodiesel without Adding Emulsifier

Choesnul JAQIN, Kazunori HAMASAKI^{*3},
Eiji KINOSHITA and Akio KAMEDA^{*3} Department of Mechanical Engineering, Kagoshima University,
1-21-40 Korimoto, Kagoshima-shi, Kagoshima, 890-0065 Japan

Emulsified Biodiesel has lower NO_x and Smoke emissions compared with Biodiesel. In this study, a new emulsified Biodiesel with 15 wt% water is made without adding any emulsifier, and the combustion characteristics and exhaust emissions for the new fuel are investigated using a DI diesel engine. The new fuel has shorter ignition delay and lower CO, HC, Smoke and Acloroin emissions compared with the 15 wt% water emulsified Biodiesel with adding 0.1 wt% crude glycerin as an emulsifier. Moreover, the effect of the crude glycerin content on emulsified Biodiesel combustion is investigated. The emulsified Biodiesel has larger water droplet size and lower viscosity with decreasing crude glycerin content, and as the result, the ignition delay becomes shorter, and the HC, CO, Smoke and Acloroin emissions become lower.

Key Words: Diesel Engine, Alternative Energy, Biomass Energy, Liquid Fuel, Emulsified Fuel, Biodiesel, Exhaust Emission

1. 結 論

バイオディーゼルは生分解性が良く、硫黄分をほとんど含まない再生可能な含酸素燃料であり、軽油に比べて排気煙濃度が低減する。また、バイオディーゼルはカーボンニュートラルな燃料と考えることができ、その燃焼によって排出される CO₂ は植物の成長過程で吸収される CO₂ とバランスするので、バイオディーゼルの軽油の一部代替燃料として使用することは CO₂ の削減に寄与することになるとされる。

著者らは、これまでに、バイオディーゼルの水に添加して乳化した乳化バイオディーゼルを作製し、直噴式ディーゼル機関を用いて燃焼・排出ガス特性に関する実験を行い、乳化バイオディーゼルがバイオディーゼルに比べて燃焼を改善させ、排出ガス中の NO_x と排気煙濃度を同時に低減させることを報告⁽¹⁾ した。前報⁽¹⁾ では、バイオディーゼルを作製する際の副生物である粗製グリセリンを乳化剤として 0.1wt% 使用しているが、乳化剤の粗製グリセリン添加量は燃料の

乳化状態を変化させるので、燃焼および排出ガス特性に影響を及ぼすと思われる。また、乳化剤の粗製グリセリンはそのほとんどがグリセリンであり、グリセリンは 290℃ 以上において熱分解によりアクロレイン(アクリルアルデヒド)に変化する⁽²⁾。粗製グリセリンを使用した乳化バイオディーゼル燃焼の排出ガス中にはバイオディーゼルに比べてアクロレインを多く含む可能性があり、粗製グリセリンの使用量はなるべく少ない方が望ましいと思われる。アクロレインは、自動車の排出ガス規制対象物質ではないが、平成 13 年 4 月施行された法律⁽³⁾ によって第 1 種指定化学物質(354 種)に指定されている。

本研究では、以上のことを考慮して、乳化剤の粗製グリセリンを全く添加しない乳化バイオディーゼルの作製を試み、その結果、乳化剤無添加の安定した乳化バイオディーゼルを作製することができた。この新たに作製した乳化剤無添加の乳化バイオディーゼルの直噴式ディーゼル機関に適用し、燃焼・排出ガス特性について実験を行い、これまでの乳化剤の粗製グリセリン添加量が 0.1wt% の場合と比較検討した。また、乳化剤の粗製グリセリン添加量を変えた燃料を作製し、乳化バイオディーゼルの燃焼・排出ガス特性に及ぼす粗製グリセリン添加割合の影響についても検討した。

* 原稿受付 2003 年 9 月 22 日。

^{*1} 正員, 鹿児島大学大学院理工学研究科(〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40)。^{*2} 正員, 鹿児島大学工学部。

E-mail: hamasaki@mech.kagoshima-u.ac.jp

2. 供 試 燃 料

なたね油メチルエステル (RME) をベース燃料として使用し、乳化剤無添加の乳化なたね油メチルエステル (ERE) と乳化剤の粗製グリセリンの添加量が異なる3つ ERE を作製した。作製した4種類の ERE は最適水混合割合の 15wt% である⁽¹⁾。ERE は攪拌機を用いて作製するが、機械的条件等が乳化状態 (乳化水粒子の粒径分布等) に影響を及ぼすので、攪拌機の回転数、時間および温度をほぼ同じ (約 25℃) にして作製した。

表1に RME と JIS 2 号軽油の燃料性状を示す。RME のエステル変換率は 95% 以上である。RME は酸素を 10.5% 程度含有しており、硫黄をほとんど含有していない。RME の動粘度は軽油の 1.5 倍程度であり、比較的低粘度である。また、RME の低発熱量は軽油の 85% 程度である。

表2に作製した ERE の質量組成、100 個の乳化水粒子のザウタ平均粒径 (S.M.D.) および動粘度を示し、図1に乳化状態の顕微鏡写真を示す。表2の S.M.D. は図1の顕微鏡写真の測定値であり、また、動粘度はレッドウッド粘度計による実測値である。EREg0 は乳化剤無添加の ERE である。EREg0.1 は前報の実験⁽¹⁾ で用いた水混合割合 15wt% の乳化バイオディーゼルと同じ質量組成であり、S.M.D. もほぼ同じである (前報⁽¹⁾ の水混合割合 15wt% の乳化水粒子径の S.M.D. は 121 μm)。

図1より、乳化剤の粗製グリセリンの添加割合が異なると乳化状態が明らかに異なり、粗製グリセリンの添加割合が増加するほど乳化水粒子径が小さくなり、水粒子径が均一で安定な乳化状態になっていることが分かる。ERE は W/O 型エマルジョンである。表2より、乳化剤の粗製グリセリンの添加割合が減少するほど S.M.D. が大きくなり、動粘度が減少している。また、表2の ERE の動粘度は RME に比べて大きい。ERE は球状多分散系のエマルジョン⁽⁴⁾ であるので、表2に示した動粘度はレッドウッド粘度計の測定による見かけの値であり、この動粘度が ERE のディーゼル噴霧の微粒化特性にどのように影響するのかは明らかではない。動粘度の増加による影響はあると考えられるが、ERE は RME に比べて着火は遅れるものの燃焼は良好⁽¹⁾ なので、ERE の噴霧の微粒化は、表2の動粘度の増加が示すほどには悪化しないと思われる。

図2に時間経過に対する ERE の分離率を示す。ERE が分離すると上層に RME、下層に水が分離し、

Table 1 Properties of RME and gas oil

Fuel		RME	Gas Oil
Cetane number		51	56
Net calorific value	MJ/kg	36.55	43.12
Density@288K	kg/m ³	886	832
Viscosity@293K	mm ² /s	7.7	4.7
Pour point	°C	-7.5	-12.5
C	wt %	77.6	87.3
H	wt %	11.9	12.5
O	wt %	10.5	0
Sulfur	wt %	0.0006	0.05
Water	wt %	0.03	—
Stoichiometric air-fuel ratio		12.57	14.2

Table 2 Properties of test fuels

		EREg0	EREg0.1	EREg0.5	EREg1.0
RME	wt %	85	84.9	84.5	84
Water	wt %	15	15	15	15
Emulsifier	wt %	0	0.1	0.5	1
S.M.D.	μm	170	113	26	15
Viscosity@313K	mm ² /s	13.8	18.8	57.5	87.4

Fig. 1 Emulsified particles in microscopic photos

中間層が ERE となる。上層の分離率 b/a は下層の分離率 c/a より大きいことが分かる。乳化剤の粗製グリセリンの添加割合が増加するほど、上層および下層の分離率が減少している。EREg0 は 300 時間経過しても、上層および下層とも分離を起こしていないので、EREg0 は作製してから使用するまで十分に安定した乳化状態を保つことができると思われる。

今回、乳化剤無添加の ERE を作製することができたが、RME 中に微量に残留している遊離グリセリン（モノグリセリド、ジグリセリド等）が乳化剤として働いているものと考えられる。以下のディーゼル燃焼・排出ガス特性の実験には、供試燃料として EREg0, EREg0.1, EREg0.5, EREg1.0 および比較のために RME を使用した。

3. 実験装置および方法

供試機関は単気筒、水冷式、横型、直噴式四サイクルディーゼル機関で、表 3 に主要諸元を示す。噴射系は軽油使用時の標準噴射系を用いた。排出ガス中の CO 濃度は NDIR, NO_x 濃度は CLD, HC 濃度は FID, 排気煙濃度はボッシュ式スモークメータおよびアクロレイン濃度はガスクロマトグラフ（FID）を使用して測定した。噴射ノズルのニードルリフトはホール素子センサにより測定し、シリンダ内圧力はひずみゲージ式高圧指圧計によって測定した。ニードルリフトおよびシリンダ内圧力は 50 サイクルの平均値である。実験は、機関回転数を 2000 rpm 一定として負荷（負荷 100% で正味平均有効圧力は 0.67 MPa）を変化させて行った。

4. 実験結果および考察

4.1 着火および燃焼特性 図 3 に噴射ノズルのニードルリフトとシリンダ内圧力の測定から得られた燃料噴射開始時期、着火遅れ期間および着火時期を示す。EREg0 の着火遅れは EREg0.1 に比べて全ての負荷で若干短くなっている。これは、表 2 に示すように粗製グリセリン無添加の EREg0 は EREg0.1 に比べて燃料の乳化水粒子の S.M.D. が大きくなるとともに、動粘度が減少し、燃料噴霧の微粒化が改善したために着火遅れが短くなったと考えられる。また、粗製グリセリンの添加割合が増えるほど着火遅れは長くなっていることが分かる。特に、EREg1.0 は EREg0 に比べて着火遅れがクランク角約 0.5 ～ 1.0 deg. 長くなっている。着火遅れが長くなる理由は、粗製グリセリンの添加割合が増えるほど乳化水粒子の S.M.D. が小

Fig. 2 Separation of RME and water from ERE

Table 3 Specifications of test engine

Engine Type	1 Cylinder, 4 Stroke, D.I., Water Cooled
Bore × Stroke	110 × 106 mm
Stroke Volume	1007 cm ³
Compression Ratio	16.3
Rated Power	11.77 kW / 2200 rpm
Nozzle Opening Pressure	19.6 MPa
Nozzle Holes	φ0.33 mm × 4

Fig. 3 Injection and ignition timing

Fig. 4 Rate of heat release and needle lift

さくなり動粘度が増加し、燃料噴霧の微粒化が悪化したことによると考えられる。

図4に、負荷 100%における EREg0 と EREg0.1 の熱発生率線図と噴射ノズルのニードルリフトを示す。ニードルリフトは両燃料間でほぼ同じである。図3に示すように EREg0 の着火遅れは EREg0.1 より若干短い、図4より、EREg0 と EREg0.1 とでは、着火後の最大熱発生率はほぼ同じであり、その後の熱発生率もあまり変わらないことが分かる。

4.2 機関性能と排出ガステ性 図5に正味熱効率 BTE と排出ガス中の NOx 濃度、排気煙濃度、CO 濃度および HC 濃度を示す。ERE 系燃料の正味熱効率は RME とほぼ同じ値を示しており、EREg0 と EREg0.1 の正味熱効率に違いは見られない。

図5の HC 濃度は各供試燃料とも低負荷側で高い値を示す。ERE 系燃料の HC 濃度は RME より高い値を示し、粗製グリセリン添加割合が減少するほど、HC 濃度は減少していることが分かる。また、EREg0 の HC 濃度は EREg0.1 より若干低い値を示している。これは、前述したように、EREg0 は EREg0.1 に比べて燃料の乳化水粒子 S.M.D. の増大による動粘度の減少のため、燃料噴霧の微粒化が若干改善したこと、それにともない、着火遅れが若干短くなったことにより、低温の雰囲気空気に凍結される燃料の量が少なくなり、HC 濃度が減少したと考えられる。

CO 濃度は各供試燃料とも低負荷側および高負荷側で増加している。ERE 系燃料の CO 濃度は RME より高い値を示し、粗製グリセリン添加割合が減少する

Fig. 5 BTE and exhaust emissions

ほど、CO 濃度は減少していることが分かる。EREg0 の CO 濃度は EREg0.1 より若干低い値を示している。これは、EREg0 の HC 濃度低減の理由と同様に、EREg0.1 に比べて、EREg0 の燃料噴霧の微粒化が若干改善し、それにともない EREg0 の着火遅れが若干減少したため、低温の雰囲気空気ににより反応停止される CO が減少したためと考えられる。

図5の排気煙濃度はいずれの供試燃料においても負荷 25%までは全く排出されておらず、負荷 50%以降において急激に増加している。ERE 系燃料の排気煙濃度は RME より低い値を示し、粗製グリセリン添加割合が減少するほど、排気煙濃度は減少していることが分かる。負荷 100%では EREg0.1 に比べ EREg0 は約 10%の低減が見られる。

NOx 濃度は各供試燃料とも負荷が増えるにつれて増加している。ERE 系燃料の NOx 濃度は RME より低い値を示しており、EREg0 の NOx 濃度は EREg0.1 の場合とほぼ同じ値を示す。これは、図4に示すように着火後の最大熱発生率がほぼ同じ値になったためであると考えられる。一方、EREg0.1、EREg0.5、EREg1.0 と粗製グリセリン添加割合が

Fig. 6 NO formation rate by two-zone model (2000 rpm, 100% load)

増加すると、負荷 0～75%までは、NOx 濃度はほぼ同じであるが、負荷 100%では、粗製グリセリン添加割合が増加するほど NOx 濃度が若干増加している。

図 6 に負荷 100%の場合に対して、EREg0.1, EREG0.5 および EREG1.0 のシリンダ内圧力、熱発生率 $dQ/d\theta$ 、石田らの 2 領域モデル^{(5) (6)} により計算した燃焼域温度 T_b 、筒内平均温度 T_c 、未燃域温度 T_u および NO 生成率 $d[NO]/d\theta$ を示している。石田らの 2 領域モデルは、実測のシリンダ内圧力とそれから求めた熱発生率により計算するものである。NO 生成率の計算には拡大ゼルドビッチ機構の反応速度式を用いており、NO 生成率の積算値が実測の NOx 濃度と一致するように計算を行っている。図 6 によると、粗製グリセリン添加割合が増加するほど着火は遅くなり、そのために燃焼域温度は遅い時期から上昇している。また、粗製グリセリン添加割合が増加するほど着火後の最大熱発生率が若干高くなっている。そのため、クランク角 $\theta = 3 \sim 10$ deg. ATDC において、燃焼域温度は粗製グリセリン添加割合が大きいほど若干高くなっている。燃焼域温度が高くなる $\theta = 5 \sim 20$ deg. ATDC において NO は生成しており、NO 生成率は粗製グリセリン添加割合が増加するほど $\theta = 9 \sim 15$ deg. ATDC において若干大きくなっている。負荷 100%において粗製グリセリン添加割合の増加による

Fig. 7 Acrolein emissions of EREs

NOx 濃度の若干の増加 (図 5) は、着火遅れの増大に起因する最大熱発生率の増加によって燃焼温度が若干上昇したことによると考えられる。

図 7 にガスクロマトグラフを用いて測定した排出ガス中のアクロレイン濃度を示す。図 7 には軽油のデータ⁽⁷⁾ も示している。全ての燃料で、アクロレイン濃度は負荷が増加するほど減少している。ディーゼル機関から排出されるアクロレインは、着火遅れ期間の炭化水素の部分酸化によって形成される⁽⁸⁾ ので、燃焼室内で形成されたアクロレインは、負荷が増加するほ

ど再燃焼される割合が大きくなり、アクロレイン排出濃度が減少したと考えられる。ERE のアクロレイン濃度は RME や軽油に比べて高く、また、乳化剤の粗製グリセリンの添加割合が減少するほど低くなっており、これらのことは低負荷域において顕著である。乳化剤の粗製グリセリンは、そのほとんどがグリセリンであり、グリセリン ($C_3H_8O_3$) は次式に示すように、 $290^{\circ}C$ 以上の高温状態で熱分解によりアクロレイン (CH_2CHCHO , アクリルアルデヒド) を生成⁽²⁾する。

したがって、ERE の粗製グリセリン添加割合の減少はアクロレイン排出濃度を減少させる一因であると考えられる。また、ERE の粗製グリセリン添加割合が減少するほど着火遅れが短くなるので、このこともアクロレイン排出濃度の減少の原因と考えられる。

以上のことから、EREg0 は EREg0.1 に比べて、着火遅れが若干短くなるとともに、HC、CO、排気煙濃度およびアクロレイン濃度が低減し、また、乳化燃料の分離もほとんど変わらないので、EREg0 の方が EREg0.1 に比べて優れた乳化バイオディーゼルであると言える。つまり、乳化剤の粗製グリセリンは添加しない方が良いということである。今回製作した乳化剤無添加の乳化バイオディーゼルは約 300 時間分離しない比較的安定した乳化燃料であるので、さらに長時間の乳化状態の維持が必要な場合を除いて、乳化剤を使用する必要はないと考えられる。長時間の乳化状態の維持が必要な場合、添加する乳化剤が燃焼や排出ガスを改善させるものなら好ましいが、排出ガス等を悪化させる要因を作るなら、当然のことであるが乳化剤の添加量に対し注意が必要である。

5. 結 論

乳化剤無添加の乳化バイオディーゼルの直噴式デ

ーゼル機関に適用して、燃焼・排出ガスに関する実験を行い、乳化剤の粗製グリセリンを 0.1wt% 使用して作製したこれまでの乳化バイオディーゼルの場合と比較検討した。また、乳化剤の粗製グリセリンの添加量を変えた場合の実験も行い、その燃焼・排出ガス特性について検討した。その結果、以下の結論を得た。

(1) 乳化剤無添加の乳化バイオディーゼルは、乳化剤の粗製グリセリンを 0.1wt% 使用したものに比べて、着火遅れが若干短くなるとともに、排出ガス中の HC、CO、排気煙およびアクロレイン濃度が改善する。

(2) 乳化剤無添加の乳化バイオディーゼルは、RME や乳化剤として粗製グリセリンを使用した場合に比較して、排出ガス中の NO_x 濃度に変化はないが、排気煙濃度は改善する。

(3) 乳化剤の粗製グリセリン添加割合が増加するほど、燃料中の乳化水粒子のザウタ平均粒径が小さくなり、動粘度が増加する。

終わりに、本研究の一部は平成 15 年度文部科学省科学技術振興調整費により実施され、実験には大学院生石川君の協力を得た。ここに記して謝意を表します。

文 献

- (1) 浜崎和則・ほか 3 名, 機論, 67-663, B (2001), 2898-2904.
- (2) 藤谷健, あぶら (油脂) の話, (2000), 94, 裳華房.
- (3) 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律, 平成 13 年 4 月施行.
- (4) 北原・古澤, 分散・乳化系の化学, (1983), 61-63, 工学図書.
- (5) 石田正弘・ほか 4 名, 機論, 60-573, B (1994), 1845-1851.
- (6) 石田正弘・陳之立, 機論, 61-590, B (1995), 3541-3547.
- (7) Hamasaki, K., et al., COMODIA2001, (2001), 410-416.
- (8) Patterson, D. J. and Henein, N. A., "Emissions From Combustion Engines and Their Control," ann arbor science, Michigan, (1972), p.139.