植物系バイオ燃料によるディーゼル機関の性能
ならびに排気特性に関する研究*坂田 知 浩^{*1}, 北 川 浩 史^{*2}
登 坂 茂^{*2}, 藤 原 康 博^{*2}The Performance of the Diesel Engine by the Biomass Fuel
and a Study about the Exhaust CharacteristicTomohiro SAKATA^{*3}, Hiroshi KITAGAWA,
Shigeru TOSAKA and Yasuhiro FUJIWARA^{*3} Department of Automotive Engineering, Hokkaido Automotive Engineering College,
2-6-2-1 Nakanoshima, Toyohira-ku, Sapporo-shi, Hokkaido, 062-0922 Japan

Although some countries use esterificated fuel, which is made out of useless vegetable oil, it makes troubles which are emission of white and black smoke, becoming worse of engine start, and so on. Since biofuels are oxygenated fuels, there are concerns about production of large amounts of aldehydes, which are oxygenated toxic substances. This paper examines the cause of precipitation of solids in fuel at low temperatures, looks at trends in production of aldehydes from biofuels, compares exhaust characteristics when using 3 types of biofuel and gas oil in a diesel engine, and clarifies what effect constituent fatty acids have on exhaust characteristics. As the percentage of saturated fatty acids increases, the cloud point and freezing point rise, and a certain degree of correlation is evident between the cloud point and freezing point. With methyl oleate, production of aldehydes begins to increase around 400, and the produced amount is small in the low temperature range. With methyl ester fuels, there is an increase in NO_x , and a decrease in THC, CO and exhaust smoke density, compared to gas oil.

Key Words: Diesel Engine, Liquid Fuel, Vegetable Oil, Alternative Fuel, Combustion Products, Combustion Phenomena, Fuel Properties

1. まえがき

現在, 石油資源の枯渇と, CO_2 による地球温暖化が大きな社会問題となっている。植物油を原料として生成されるバイオ系燃料は非枯渇系燃料であると共に, 植物の成長過程で大気中の CO_2 を固定化するために, 生涯的な CO_2 排出量を抑制するのに効果的であると考えられることから, 石油系燃料の代替燃料として注目されている。

これまでに, バイオ系燃料には廃食用油から製造されたエステル化燃料が実用化されているが, 冬期間に黒煙や白煙の発生, ならびにエンジン始動性の悪化などのトラブル発生が起きている。これらは燃料中に析出した固形物が, インジェクションポンプ内のプラン

ジャー等に固着したことが原因であると推測されている⁽¹⁾。

また, バイオ系燃料は含酸素燃料であることから, 含酸素系有害成分であるアルデヒド類が多く生成されることが懸念される。

本研究においては, 低温時に燃料中に固形物が析出する原因の検討, バイオ系燃料からのアルデヒド類の生成傾向, ならびに3種類のバイオ系燃料と軽油(Gas oil)をディーゼル機関に用いた場合の排気特性を比較し, 構成脂肪酸が排気特性にどのような影響を与えるかを明らかにすることを目的に検討を行った。

2. 実験装置及び方法

各脂肪酸メチルからのアルデヒド類の生成傾向を調べるために, 熱分解装置の試作を行った。図1に熱分解装置の概要を示す。加熱炉には赤外線ゴールドイメージ炉を用い, 加熱雰囲気, 加熱時間を任意に設定することで, 燃料性状にかかわらず同一条件で加熱することが可能である。なお, 熱分解条件は, 投入試料量を 0.5 mL , 窒素, 酸素混合雰囲気で行い, 加熱時間40秒の一定とし, 加熱温度を 300°C から 800°C の

* 原稿受付 2009年8月7日。

^{*1} 正員, 北海道自動車短期大学自動車工業科(☎062-0922 札幌市豊平区中の島2条6-2-1)。^{*2} 正員, 北海道工業大学機械システム工学科(☎006-8585 札幌市手稲区前田7条15-4-1)。

E-mail: sakata@haec.ac.jp

範囲で変化させた際のアルデヒド類の分析・測定を行った。なお、発生したアルデヒド類はDNPH法を用いてECD付ガスクロマトグラフ（島津製作所GC-14B）で測定した。分析条件を表1に示す。

植物油を用いたメチルエステル燃料の性状分析にはFID付ガスクロマトグラフ（島津製作所GC-14B）で測定を行った。分析条件を表2に示す。

本実験に使用した機関は、定格出力は7.7kW/2600rpmの水冷単気筒横型4サイクル直接噴射式ディーゼル機関であり、実験は最大トルク発生付近の1600rpm、燃費最良付近の噴射時期で負荷を種々に変化させて行った。NO_xは化学発光式分析計（島津製作所NOA-7000）を用いた、Total hydrocarbons (THC)はFID付ガスクロマトグラフ（島津製作所GC-9A）、無機ガスはTCD付ガスクロマトグラフ（島津製作所GC-9A）を用いて分析を行った。また、排気黒煙濃度 (Smoke) はボッシュ式スモークメータを使用した。

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Table 1 Analysis conditions of aldehyde components

Main Column	DB-1 (0.25mm I.D. × 30m df=0.25 μm)
Initial Temp.	80°C
Initial Time	1min
Prog Rate 1	20°C/min
Final 1 Temp.	180°C
Final 1 Time	15min
Prog Rate 2	2°C/min
Final 2 Temp.	208°C
Final 2 Time	0min
Prog Rate 3	5°C/min
Final 3 Temp.	240°C
Final 3 Time	35min
inj. Temp.	250°C
Det	C-ECD
Det Temp.	280°C
Carrier Gas	2.3ml/min
Split Ratio	50

実験に用いたバイオ燃料は菜種 (Rapeseed oil)、大豆 (Soybean oil)、パーム油 (Palm oil) のメチルエステルを用い、比較のために軽油を用いた。熱分解実験においては、供試燃料に含まれる主たる構成脂肪酸であるパルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸を使用した。

エステル化燃料の曇り点はJIS K 2269により測定を行った。また、動粘度はウベローデ動粘度計を用い、測定はJIS K 2283により測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3・1 植物油メチルエステルの分析 廃食用油を用いた場合に起きたトラブルの原因として考えられる燃料中の固形物の析出は、燃料の構成成分によるものだと考えられる。そこで、廃食用油の成分分析を行った。図2は廃食用油エステル化燃料の分析結果を示し

Table 2 Analysis conditions of methyl ester fuels

Main Column	CP-Sil-88 (φ0.25mm × 50m df=0.20 μm)
Initial Temp.	100°C
Initial Time	0min
Prog Rate	10°C/min
Final Temp.	190°C
Final Time	500min
Inj. Temp.	270°C
Detector	FID
Det. Temp.	300°C
Carrier Gas	He 0.33ml/min
Sample Size	0.5 μl
Split Ratio	108

Fig. 2 Example of analyzing methyl ester fuel using waste edible oil

たものである。なお、分析に際しては、アセトンを溶媒に用いて8倍に希釈して行った。

図に示すように、最初に溶出しているピークは溶媒に使用したアセトンであり、10.9minにパルチミン酸メチル (C16:0) , 13.8minにステアリン酸メチル (C18:0) , 16.0minにオレイン酸メチル (C18:1) , 17.7minにリノール酸メチル (C18:2) , 21.4minにリノレン酸メチル (C18:3) が検出されている。植物油のエステル化燃料は、主にこれらの5成分で構成されている⁽²⁾。主な構成成分中には飽和脂肪酸が含まれており、一般的に飽和脂肪酸は融点が高く常温では固体である場合が多い。エステル化燃料中に含まれる飽和成分であるステアリン酸メチルとパルミチン酸メチルの融点は、37℃ならびに27℃である。このことから燃料中の固形物の析出は、飽和脂肪酸が影響していると推測される。

図3に脂肪酸の割合を示す。図に示すように、今回用いた廃食用油中の飽和成分は15.2%となり、不飽和脂肪酸は82.7%を占めている。実用化されている廃

Fig.3 Example of analyzing methyl ester fuel using waste edible oil

Fig. 4 Constituents of each vegetable oil

食用油のエステル化燃料の曇り点は $-3^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ と報告されている⁽³⁾。しかし、東京の1月の最低平均気温は約 2°C であることから、廃食用油エステル化燃料を用いた際のトラブルの原因としては、飽和脂肪酸が比較的多く含まれており、燃料が外気温によって曇り点以下まで冷却され、飽和脂肪酸メチルが固形脂として析出したと推測される。

3.2 飽和脂肪酸含有割合と曇り点 前述の結果から、飽和脂肪酸の含有割合が曇り点に影響していると考えられることから、各植物油における飽和脂肪酸の含有割合が、曇り点に及ぼす影響を調べるために11種類の植物油の分析を行い、各植物油の脂肪酸構成割合を調べた。

図4は各植物油をメチルエステル化した燃料の脂肪酸構成の割合を示した。図に示すように、植物油により脂肪酸構成は異なり、菜種油メチルエステルの飽和脂肪酸割合は6.2%と最も少なく、パーム油メチルエステルの飽和脂肪酸割合は46.8%とエステル化燃料中で最も多い値であることが分かる。

この分析結果を元に飽和脂肪酸と曇り点の相関の検討を行う事とした。しかし、燃料が外気温によって曇り点以下に冷却され固形脂が析出した場合、実際にディーゼル機関を始動するとき、曇り点以上の温度まで燃料温度が上昇していたとしても析出点以下の場合には、固形脂が残留していてトラブルを発生させる危険性がある。したがって、析出点の測定も併せて行った。図5は、飽和脂肪酸の割合と曇り点、析出点の関係を比較して示したものである。

図から飽和脂肪酸の割合が増加すると曇り点、析出点ともに上昇しており、曇り点と析出点の間には一定の相関が見られることがわかる。落花生油メチルエステルとゴマ油メチルエステルを除いた析出点は曇り

Fig. 5 Variation in cloud point and freezing point due to change in percentage of saturated fatty acids

点とほぼ同様の傾向を示し、5～6℃程度の差がみられた。落花生油メチルエステルとゴマ油メチルエステルの曇り点、析出点は共に高いがこれは、落花生油メチルエステルは融点が65℃と高いC20:0であるアラキジン酸メチルを約2%含んでいることから上昇したものと考えられる。また、ゴマ油メチルエステルはステアリン酸メチルが4.7%と比較的多く含んでいることによるものと考えられる。さらに、飽和脂肪酸含有割合と析出点の相関から、析出点が-10℃となる飽和脂肪酸含有割合を推測すると約2%となることが分かる。

3.3 メチルエステル混合燃料の低温時における性状 前述の結果から、最も飽和脂肪酸の少ない菜種油メチルエステルであれば東京近郊での冬期間における使用も可能と言えるが、寒冷地では冬期間の使用は困難であると考えられる。したがって、寒冷地で使用する場合には曇り点、ならびに動粘度の低い石油系燃料と混合して用いる必要があると言える。

寒冷地での使用を考えた場合、構成脂肪酸中の飽和

脂肪酸が低い植物油を用いることで、石油系燃料への混合割合を増加させることが可能である。そこで、国内で生産可能であり、飽和脂肪酸含有割合が低い菜種油を用いて検討を行った。析出点を-10℃にするためには、混合燃料中の飽和脂肪酸含有割合を質量割合で2%にしなければならない。通常、寒冷地で冬期間に使用される特3号軽油に菜種油メチルエステルを混合して用いる場合、飽和脂肪酸含有割合を2%にするためには30%まで混合することが可能であると考えられる。

図6は、特3号軽油に対する菜種油メチルエステルの混合割合と曇り点、析出点の関係を示したものである。図から、菜種油メチルエステルの混合割合を増加させると曇り点、析出点のいずれもやや上昇することが分かる。30%混合燃料の場合、飽和脂肪酸の割合は1.9%程度となるが、析出点は-7℃となり寒冷地での使用は困難である。しかし、15%混合燃料の場合には飽和脂肪酸の割合が0.93%程度となり、析出点が-9.5℃となることから寒冷地での使用が可能であると考えられる。

Fig.6 Variation in cloud point and freezing point due to blending percentage of rapeseed oil methyl ester fuel

Fig.7 Aldehyde analysis

3.4 脂肪酸メチルによるアルデヒドの生成傾向

メチルエステル燃料と軽油のアルデヒド類の生成傾向について調べるに際し、脂肪酸メチルの中でも比較的多く含まれているオレイン酸メチルの熱分解を行い、アルデヒド類の分析を行った。また本実験は定性試料を用いて判明している13成分をアルデヒド類とした。定性を行ったアルデヒド成分を表3に示す。図7に分析結果の一例として、オレイン酸メチルを500℃で加熱した際のクロマトグラムを示す。図に示すように、8分付近に大きなピークが溶出しているが、

Table 3 Analyzed aldehyde ingredient

	Compound	R.Time (min)
1	Formaldehyde-DNPH	16.575
2	Acetaldehyde-DNPH	22.771
		24.092
3	Acetone-DNPH	28.681
4	Acrolein-DNPH	29.174
5	Propionaldehyde-DNPH	29.485
6	Crotonaldehyde-DNPH	32.900
7	2-Butanone-DNPH	33.764
8	Methacrolein-DNPH	34.143
9	n-Butylaldehyde-DNPH	34.677
10	Benzaldehyde-DNPH	35.872
11	Valeraldehyde-DNPH	37.821
12	m-Tolualdehyde-DNPH	39.195
13	Hexaldehyde-DNPH	42.504

これは未反応のDNPHである。これ以外では、ホルムアルデヒドの生成量が最も多く、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドの順となっている。アセトアルデヒドのピークは二つ存在するが、これはDNPHと反応した際に生成される異性体である。ケトン類のアセトンを除くとブチルアルデヒドも比較的多く生成されている。

図8は、供試植物油メチルエステル燃料に比較的多く含まれている、飽和脂肪酸メチルであるパルミチン酸メチル、不飽和脂肪酸メチルであるオレイン酸メチル、ならびにリノール酸メチルから生成されるアルデヒド類の生成傾向について比較して示したものである。また、トータルアルデヒドとは定性試料を用いて判明している13成分のピークエリアを合計したものである。図から、パルミチン酸メチルは、不飽和脂肪酸メチルに比べ、広い温度範囲でアルデヒド類が生成されており、400℃付近では3成分中最も多く生成されている。このことから、低い温度域ではパルミチン酸メチルが影響していると考えられる。また、300℃から生成量が増加し始め500℃で値が最大となり、以降温度の上昇と共に減少している。不飽和脂肪酸メチルでは400℃から生成量が増加し始め、600℃で値が最大となり、以降減少している。不飽和脂肪酸メチルで比較すると

Fig.8 Total aldehyde emissions due to each methyl ester

Fig.9 Formaldehyde production trends of fatty acid methyl

生成量の増加する500℃～700℃において、オレイン酸メチルからの排出量が多いことから、オレイン酸メチルはアルデヒド類の排出に影響があると考えられる。

図9は、前述の結果から、ホルムアルデヒドの生成量を比較して示したものである。図からホルムアルデヒドは、トータルアルデヒドの大部分を占めており、生成傾向はいずれもトータルアルデヒドと同様となっている。

3. 5 負荷を変化させた場合の機関性能および

排気特性 各メチルエステル燃料の構成脂肪酸割合には差異があるため、負荷を変化させた場合に各メチルエステル燃料の機関性能、および排気特性にどのような影響を及ぼすのか検討を行った。

機関性能はどの負荷領域においても大きな差異は認められず、軽油を用いた場合と同等の性能が得られると言える。図10に菜種油メチルエステル (RME Oil), 大豆油メチルエステル (SME Oil), ならびにパーム油メチルエステル (PME Oil) を用いた場合の排気特性を示す。また、比較のために軽油の結果も併せて示す。図から各メチルエステル燃料を用いた場合の負荷に対するNO_xの排出傾向は同様であるが、各メチルエステル燃料を用いた場合の濃度は、すべての負荷範囲において軽油より高い値を示している。一方、THCの排出傾向はいずれの燃料も同様に、高負荷域になると増加しているが、排出濃度はいずれのメチルエステルも軽油より大幅に減少していることが分かる。

COは低負荷で軽油、メチルエステル燃料ともに差はないが、中負荷以降では、軽油より低いことがわかる。さらに排気黒煙濃度も広い負荷範囲で軽油よりも低いことがわかる。いずれのメチルエステル燃料も軽油より未燃成分が減少しているのは、メチルエステル燃料は燃料成分中に酸素分子を含むことから、燃料と空気の混合拡散が不十分な領域においても燃料に含まれている酸素により燃焼が改善されたことによるものと考えられる。また、その結果NO_xが増加したものと考えられる。次に3種類のメチルエステル燃料で比較すると、NO_xはパーム油メチルエステル、大豆油メチルエステル、菜種油メチルエステルの順に濃度が高くなっている。THCは、菜種油メチルエステル、大豆油メチルエステル、パーム油メチルエステルの順に高くなっている。一方、不完全燃焼生成物のTHC、CO、ならびに排気黒煙濃度は、いずれのメチルエステルも傾向は同様で、差異も小さいが、菜種油メチルエステル、大豆油メチルエステル、パーム油メチルエステルの順に高くなる傾向が認められる。すなわち、不飽和

脂肪酸の割合が多い燃料ほど減少する傾向があることが分かる。これは、不飽和脂肪酸の割合が多いメチルエステル燃料ほど、動粘度、曇り点、析出点が低くなっている。動粘度が低下したことによって噴霧されたメチルエステル燃料の液滴が小さくなり、噴霧が改善され空気との混合拡散が良好となることから、燃焼の改善に繋がり、不完全燃焼生成物が減少した主要因と考えられる。すなわち構成脂肪酸の割合は、排気特性に影響を及ぼすものと言える。

図11は、3種類のメチルエステル燃料を用いて負荷を変化させた際のアルデヒド排出量を比較して示したものである。比較のために軽油の結果も合わせて示す。図からトータルアルデヒドの排出傾向は、燃料によって幾分異なるが、概ね負荷が高くなると減少する傾向が認められる。また、オレイン酸メチルを最も多く含む菜種油メチルエステルが3種類のメチルエステル燃料では、アルデヒド排出量が最も多く排出されていることから、前述の通りオレイン酸メチルが影響していると考えられる。しかし、その排出濃度はPPMオーダーの微量なものであり、負荷によって軽油からの排出量が多い場合もある。

4. 結 論

以上の結果を要約すると以下の通りである。

- (1) 飽和脂肪酸の割合が増加すると、曇り点、析出点ともに上昇しており、曇り点と析出点の間には一定の相関が見られる。
- (2) 特3号軽油に菜種油メチルエステルを15%混合したものであれば、飽和脂肪酸の割合が0.93%程度

Fig.10 Emission characteristics of biomass fuel

- となり寒冷地においても使用可能と考えられる。
- (3) オレイン酸メチルのアルデヒド生成量が多く、リノール酸メチルのアルデヒド生成量は少ない。このことからオレイン酸メチルの影響が大きいと考えられる。
 - (4) 各メチルエステル燃料は、軽油と比較するとNOxは増加し、THC, CO, 排気黒煙濃度は減少する。
 - (5) 飽和脂肪酸割合が少ないとNOxは増加しTHC, 排気黒煙濃度は減少する傾向がみられる。

参考文献

- (1) Fujiwara, Y., and Tosaka, S., Effect of Oxygenated Agents Addition to Diesel Fuel on formation Processes in Particulates and Toxic Substances *High environmental tailoring and the mechanism elucidation study subcommittee of the intermittent combustion in Japanese* (2001) pp.83-88
- (2) Yamane, K., and Kawai, T., and Shimamoto, Y., Capability of Biodiesel Fueled Compression Ignition Engines Substances *High environmental tailoring and the mechanism elucidation study subcommittee of the intermittent combustion in Japanese* (2001) pp.89-94
- (3) Tada, M., and Kitagawa, H., and Tosaka, S., and Araki, T., and Okabe, N. The Effect of Fuel Properties on Mechanism of Particulate Matter Japan Society of Mechanical Engineers, A collection of Hokkaido branch office lecture summaries. In Japanese, No.052-1 (2005) pp.132-133

Fig.11 Aldehyde emission trends of biomass fuel