質量分析計によるプロパンを燃料とした 自動車エンジン排気ガスの分析

The Mass Spectrometric Analysis of Exhaust Gas from Bench
Tested Engine with L.P.G. Fuel

平 松 勤 司*

KINJI HIRAMATSU

(1965年6月1日受理)

The exhaust gas composition from a bench tested gasoline engine, driven by L.P.G., has been analysed by mass spectrometer on a wide range of loads. The following results are found: Propane, C_3H_8 (0.03~0.16 mole %), Propylene, C_3H_6 (0.04~0.25 mole %), Ethane, C_2H_6 (0.02~0.04 mole %), Carbon dioxide, CO_2 (7.50~12.80 mole %), Carbon monoxide CO , (0.30~4.00 mole %), Oxygen O_2 (0.80~5.00 mole %), Ethylene, C_2H_4 , (0.03~0.05 mole %). It is also observed that the amount of carbon dioxide increases and those of hydrocarbons and carbon monoxide decrease with increasing number of revolution of the engine from 1,000 r.p.m. to 2,500 r.p.m., and they gradually approach to constant values in the range from 2,500 r.p.m. to 3,500 r.p.m.

These results agree with the values which are obtained by gas chromatography, calorimetry and Orsat's method.

1. 緒 言

近年、都市における自動車交通の激増はまことに目覚ましいものがあるが、これにともなう自動車の排気ガスによる大気汚染とその影響は大都市の市民生活にとって重大な問題である。大阪府、大阪市の自動車の使用燃料別の台数割合は昭和37年現在ではガソリン車95%、ジーゼル車4%、プロパン車1%となっているが、最近においてはプロパン燃料を用いた自動車が急激に増加する傾向にあり、昭和38年10月末現在では全営業用乗用車の50%以上が、プロパンを燃料として使用している¹⁾。自動車の排気ガスに関する報告²⁾³⁾はいままでに多いが、ほとんどガソリンを燃料とした場合のものでプロパン（以下LPGと略記する）を燃料とした自動車の排気ガスについて検討された例は非常に少なく、まだ不明な点が多い。そこで、LPGを燃料とした自動車エンジンの排気ガス中の含有成分を明らかにしようとした。自動車の排気ガスの組成はエンジンの種類、燃料の組成、運転状況などにより大きく変わるが、本報ではLPG自動車エンジンの実際に使用される運転状態と同じ状態で台上試験したときの排気ガス中の含有成分を質量分析計で調べた結果につ

いて報告する。

2. 実験と結果の考察

2・1 使用した機器

測定に使用した質量分析計は日立製作所製 RMU-5B 型質量分析計である。イオン軌道半径が 200mm、磁場偏向角が90°、分析管はステンレス製、イオン量の記録は4素子のオシロ記録である。イオン源のイオン化室の温度は250°C、試料導入系の試料だめの温度は150°Cに保って実験した。測定条件は既報⁴⁾のとおりである。

ガスクロマトグラフィーは Perkin-Elmer Stage Vapor Fractionmeter Model 188 を使用した。検出器は水素焰イオン化検出器を使用した。

2・2 標準ガスその他

標準ガスはすべて高千穂商事株式会社より購入したものを使用した。また一酸化炭素用検知管は光明理化学製のものを使用した。

2・3 自動車エンジンの運転条件

Fig. 1 は実験装置の大略を示したもので、エンジンはオースチン自動車 1,500ml ガソリンエンジンを使用し、台上試験を行なった。吸入空気量は半円形ノズルを用い、燃料消費量は重量測定、空燃比は重量比で求めた。点火装置は12ボルトのバッテリー点火方式を用い、イグニッションコイルの一次側電圧を可変抵抗器

* 大阪府立工業奨励館(大阪市西区江ノ子島上ノ町)
Industrial Research Institute, Osaka Pref.
(Enokijima Kamino-cho, Nishi-ku, Osaka, Japan).

Fig. 1. Systematic diagram of engine bench test.

① Engine ② Power meter ③ Spark Plug ④ Balance ⑤ Balance weight
⑥ LPG bomb ⑦ Manometer ⑧ Fan ⑨ Valve ⑩ LPG mixer ⑪ Surge tank ⑫ Semicircular nozzle

Table 1. Component of L.P.G. (in mole %).

Component	mol %	Component	mol %
ethylene	3.9	propane	25.9
ethane	7.1	butene	2.5
propylene	53.2	butane	7.4

Rによって種々変化させ、エンジンをモータリングしながら燃料が失火することなく着火しうる最低電圧をもって着火性の規準とした。実験に使用したLPGの組成はTable 1に示すとおりで、その理論空燃比(重量比)は14.85である。またエンジンの諸元はつぎのとおりである。

製造会社	日産自動車株式会社
気筒径	73Φ×89
排気容積	1,489ml
圧縮比	7.4:1
定格出力	50 PS (4,400 rpm)
最大出力	57 PS (4,800 rpm)

上記のエンジンに減圧弁および混合器を使用し、LPGで駆動する。LPGはポンベから液状で取り出して減圧弁に至り、ここで減圧されて気化する。以上

の装置で点火時期はB.T.C. 18°で運転した。負荷率はすべて定格出力に対するもので、0.1/2.4/4とし、スロットルバルブを適当に変化して1,000~3,500 rpmの実験を行なった。実験時の室温は20°Cである。

2・4 排気ガスの採取

排気ガスの採取法はつぎのような方法で行なった。排気ガスの採取容器は内容約5,000mlのボール型硬質ガラス製のもので、使用にあたっては約100°Cに加熱しながら廻転ポンプと拡散ポンプで排気して吸着物などの脱離による不純物の混入をさけた。ガスの導入法は吸引法を採用した。排気ガスの採取にあたってはガス採取容器の先端に内径約10mm、長さ約500mmの銅管を肉厚ゴム管にて直結し、銅管の一端を排気管(エンジンの排気口から約200mmの位置)に挿入して銅管内の空気を排気ガスで十分置換したのち、あらかじめ 10^{-5} mm Hgの真空にしたガス採取容器に排気ガスを吸引させてガス採取を終了した。

つぎにガス採取容器の先端に過塩素酸マグネシウム管を直結して試料ガスを乾燥した。オルザット分析用のガス採取は常法を採用した。採取点は上記と同様である。前記の方法を用いて排気ガスを10回くり返し採取し、質量分析した結果はほとんど同一であり、この

Table 2. Pattern coefficients

m/e	Relative intensities of main peaks									
	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CO ₂	CO	Ar	O ₂	N ₂	H ₂
2	1.39	5.30	1.63	2.40						100
12	1.84	1.35	1.20	1.77	4.01	4.10				
14	4.32	4.91			0.02				8.65	
15	15.06	7.11	10.20	0.48						
16		0.33			7.79	2.65		9.62		
17										
18										
20										
22					1.41		11.64			
26	23.30	17.62	96.77	58.06						
27	32.21	50.84	135.48	60.75						
28	43.80		400.00	100	9.61	100			100	
29	226.10		87.09		0.15	1.15			0.70	
30			100			0.21				
32	11.32				0.25			100		
38	16.71	32.20					0.02			
39	49.01	116.95								
40	7.10	45.76					100			
41	34.31	154.33								
42	15.10	100								
43	58.91				0.08					
44	100				100					
45					1.10					
46					0.39					

採取法は使用できることがわかった。

2・5 LPG の組成

エンジンに使用した LPG 燃料は市販の LPG ボンベガスである。Table 1 にその使用前と使用後 (2~6 atm の範囲のガスをそれぞれ採取して分析した) で 5 回質量分析を行ない、その平均値を求めたものである。

2・6 排気ガスの質量スペクトル

2・6・1 任意の空気量で運転した場合

任意の空気量で運転したときの排気ガスの質量スペクトルは m/e 58 以下に多くのピークを与えた。常法により解析することは非常に困難であった。そこでオルザット法で炭酸ガスの分析を行なった。この結果を Table 2 に示した。Table 1 の組成の炭化水素燃料をエンジンの燃焼室内において理想燃焼した場合の排気ガスの組成は下記の

反応式より水が凝縮すると仮定すれば炭酸ガス 14.4% および窒素 85.6% を生成すべきである。しかし Table 2 から明らかなように炭酸ガスの生成量はこの理論値の半分以下であった。これは燃料が過分に使用されたためと考えられる。

2・6・2 理論空気量※¹⁾で運転した場合

理論空気量で運転した場合の排気ガスの質量スペクトルは m/e 46 以下に多くのピークを与えた。オルザット法による炭酸ガスの分析結果は Table 3 のとおりで、炭酸ガスの生成量は理論値にちかいたことがわかった。またこの排気ガスは質量分析法のみで定性、定量分析できた。

2・7 定性分析

2・6・2 で得た質量スペクトルについて燃焼過程を考

※ 1 容の C_nH_m が完全燃焼するには 4.78(n+m/4) 容の空気を必要とするから、Table 1 で示した LPG の n, m の平均値 (n: 2.98, m: 6.79) を前式に代入して理論空気量を求めた。理論空気量は 1 容の LPG に対して 22.3 容の空気となる。

Table 3. Results of Analysis

m/e	peak height	B.G.	peak height	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	CO ₂	Ar	O ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	N ₂	CO	H ₂	Δ
2	19.0	1.1	17.9		0.1								17.8	0
12	19.0		19.0			14.2						48		0
14	262.1	1.0	261.1	0.1		0.1					260.2	0.7		0
15	0.6	0.2	0.4	0.3										0
16	50.0	1.0	49.0			27.7		18.2						+0.1
17	2.3	2.3	0											0
18	8.0	8.0	0				5.9							0
20	6.0		6.0			5.0								0
22	5.0		5.0											+0.1
26	2.1		2.1	0.6	0.4				0.4	0.7				0
27	3.6	0.1	3.5	0.8	1.4				0.5	0.8				0
28	3175.0	10.3	3164.7	1.0		34.1			1.6	1.3	3008.0	118.6		0
29	29.3	0.6	28.7	5.4		0.5			0.3		21.1	1.4		0
30	0.4		0.4						0.4					+0.1
32	193.2	3.2	190.0			0.9		189.1						0
38	1.3	0.1	1.2	0.4	0.8									0
39	4.4	0.2	4.2	1.2	3.0									0
40	51.6	0.2	51.4	0.2	0.6		50.6							0
41	5.6	0.8	4.8	0.8	4.0									0
42	3.4	0.4	3.0	0.4	2.6									0
43	2.2	0.8	1.4	1.4										0
44	358.2	1.0	357.2	2.4		354.8								0
45	4.0		4.0			3.9								+0.1
46	1.4		1.4			1.4								0
Relative Sepsitivity				0.390	0.409	0.865	1.000	0.730	0.290	0.628	0.789	0.830	0.390	
Peak height to Argon				6.15	9.78	410.17	50.6	259.04	1.38	2.07	3812.42	142.89	45.64	
mole %				0.130	0.206	8.653	1.067	5.465	0.029	0.044	80.428	3.014	0.963	

慮しながら A.P.I. のパターン係数と比較して定性分析を行なった。

- (1) m/e 38, 39, 41, 42 をパターン係数と比較するとプロピレンおよびプロパンが共存していると考えられる。
- (2) m/e 44 が大量に検出され、かつ m/e 12 のピークが大きいため炭酸ガスが存在する。
- (3) m/e 40 のピークはプロピレンおよびプロパンからの寄与を考慮してもなお大であり、かつ m/e 20 に小さいピークが検出されているからアルゴンが存在する。
- (4) C₃ グループおよび C₄ グループのパターン係数と比較すると m/e 26, 27 の各ピークは C₂ グループによるものと考えられる。
- (5) m/e 32 のピークは炭酸ガスからの再結合イオンだけによるか、酸素が存在するのかが解析結果を検

討しないとわからない。

- (6) m/e 44 のピークをすべて炭酸ガスと仮定して m/e 12 のピークから炭酸ガスの寄与を差引いてみると残余が相当あり、m/e 28 のピークが大で m/e 14 も相当検出されているから一酸化炭素および窒素が共存する。

- (7) m/e 16 が多量に検出されているが、m/e 15 が非常に小さいからメタンが存在するかどうかは解析結果を検討しないとわからない。

以上の結果、プロパン、プロピレン、エタン、エチレン、炭酸ガス、一酸化炭素、酸素、窒素、水素、アルゴンなどが混在していると考えられた。

つぎに Quiram⁹⁾ らの方法を用いて排気ガスの濃縮分離を行なった結果、上記の成分を確認した。また C₄ のグループおよび酸化窒素 (NO₂, N₂O) は存在しないか存在しても ppm 程度であることがわかった。

Table 4. Results of Analysis

Inorganic Gases	Gas chromat. (vol. %)	mass. (vol. %)	Hydrocarbons	gas chromat. (vol. %)	mass. (vol. %)
Carbon dioxide	9.4	9.2	ethylene	10.7	10.8
nitrogen	84.6	85.0	ethane	7.0	7.1
oxygen	6.0	5.8	propylene	50.4	50.3
			propane	31.9	31.8
Total	100	100	Total	100	100

Fig. 2. Relation between the revolution number of engine and the amounts of produced carbon dioxide.

Fig. 3. Relation between the revolution number of engine and the amount of produced carbon dioxide.

Fig. 4. Relations between the revolution numbers of engine (zero load) and the amounts of produced gases.

The three signs ●○○ show the results obtained by mass spectromethod and one (Δ) shows the results obtained by Orsat's method.

2・8 定量分析

2・7で得た知見にもとづいて Table 2 のパターン係数を使ってつぎの順序で解析を行なった。

- (1) m/e 41, 42のピークを用いてプロパンおよびプロピレンについて両炭化水素の寄与を計算した。
- (2) m/e 44のピークの高さからプロパンの寄与を差引いた残りを炭酸ガスの親イオンによるものとして炭酸ガスの計算を行なった。
- (3) 以上を混合ピークから差引いて、m/e 40 および m/e 32に残ったピークからアルゴンおよび酸素を計算した。
- (4) m/e 26, 27のピークを用いてエタンおよびエチレンについて両炭化水素を計算した。

- (5) 以上の残余について m/e 14, 28のピークを用いて一酸化炭素および窒素を計算し、最後に残った水素を求めた (Table 3 参照)。Table 3 の m/e 15の残余スペクトルは Δ スペクトルの m/e 14, 16に残分がないことから考えて、バックグラウンドおよび混合スペクトルの測高誤差によるものと考えられる。

2・9 ガスクロマトグラフィーによる分析

0 負荷 2,500 rpm における排気ガスのガスクロマトグラフィーによる分析結果を Table 4 に示した。この結果は無機ガスと炭化水素をべつべつに測定した結果である。Table 4 から、質量分析法とガスクロマトグラフィーによる分析値を比較するとほぼ一致する

Fig. 5. Relations between the revolution numbers of engine (1/2 load) and the amounts of produced gases. All values show the results obtained by mass spectromethod.

Fig. 7. Relations between the revolution numbers of engine (zero load) and the amounts of produced gases. All values show the results obtained by mass spectromethod.

Fig. 6. Relations between the revolution numbers of engine (4/4 load) and the amounts of produced gases. All values show the results obtained by mass spectromethod.

Fig. 8. Relations between the revolution numbers of engine (1/2 load) and the amounts of produced gases. All values show the results obtained by mass spectromethod.

ことがわかる。

2・10 エンジンの回転数と排気ガスの組成との関係

2・3の運転条件で回転数の変化にともなう各生成ガスの組成変化を求め、その結果を Fig. 4~Fig. 9 に示した。Fig. 4, Fig. 5 および Fig. 6 は質量分析法により炭酸ガス、一酸化炭素および酸素を求めた結果である。Fig. 7, Fig. 8 および Fig. 9 は質量分析法により炭化水素類を求めた結果である。Fig. 4~Fig. 9の結果から明らかなように炭酸ガスの生成量は1,000~2,500 rpm までは次第に増加するが、2,500~3,500 rpm の範囲では変化しないことがわかった。またこれと反対に炭化水素類、一酸化炭素および酸素の生成量は 1,000~2,500 rpm までは次第に減少し、2,500~3,500 rpm の範囲ではほぼ一定値になる傾向を有することがわかった。この結果は Walker²⁾らの報告と比較すると相当違っているが、これは燃料の成分組成および気化器の特性などに原因するものと考えられる。Fig. 5 および Fig. 6 の2,500 rpm 以上においてはオルザット法により一酸化炭素を検出することができなかったが、一酸化炭素用検知管では0.1%以上の一酸化炭素として定量された。また排気ガス成分として C₄ グループおよび酸化窒素が検出されていないが、もし存在したとしても従来から予想されているよりはるかに微量であるといえる。

3. 分析結果の考察

本機では自動車エンジン排気ガスの組成がエンジンの回転数でどのような変化をするかをしらべた。その結果は Fig. 4~Fig. 9 に示したようにエンジンの回転数1,000~2,500 rpm までは炭酸ガスの増加、酸素、一酸化炭素および未燃炭化水素の減少をみせるが、2,500~3,500 rpm になるとエンジンの回転数と無関係に排気ガスの組成が一定値を示した。これは2,500 rpm 以上の回転数に達すると燃焼が定常状態になると推定される。また理論空気量で完全燃焼した場合の乾き燃焼ガスの理論組成は炭酸ガスが14.4 vol%および窒素（窒素+アルゴン）が85.6 vol%となるが、理論空気量の前後では炭酸ガスは減少してくる⁹⁾。燃焼ガス中にエチレン、エタン、プロピレン、プロパンのような炭素数の少ない炭化水素は残存し、ブテン、ブタンのような C₄ 以上の成分は存在しない。前者ははじめの燃料ガスの一部が燃えずに残ったものか、あるいは後者のブテン、ブタンの分解によって生成されたものかはこの実験だけでははっきりわからない。つぎに2・5でのべた LPG の総発熱量を計算すると22,190 kcal/Nm³ であり、排気ガス成分の総発熱量は165.4 kcal/Nm³ である。これから燃焼効率を計算すると82.61%であることがわかった。

Fig. 9. Relations between the revolution numbers of engine (4/4 load) and the amounts of produced gases. All values show the results obtained by mass spectromethod.

4. 結 言

LPG を燃料とした自動車エンジンの排気ガス中の含有成分を明らかにする目的で、オースチン自動車1,500 ml ガソリンエンジンを用いて台上試験を行ない、その排気ガスを質量分析計で分析した。その結果、排気ガスの組成はプロパン (0.03~0.16 mole%), プロピレン (0.04~0.25 mole%), エタン (0.02~0.04 mole%), エチレン (0.03~0.05 mole%), 炭酸ガス (7.50~12.80 mole%), 一酸化炭素 (0.30~4.00 mole%), 酸素 (0.80~5.00 mole%) などであり、C₄グループおよび酸化窒素 (NO₂, N₂O) は存在しないか存在しても ppm 程度であることがわかった。

また自動車エンジン排気ガスの組成がエンジンの回転数でどのような変化をするか検討した。その結果、エンジンの回転数1,000~2,500 rpm の範囲では炭酸ガスの増加、酸素、一酸化炭素および未燃炭化水素の減少をみせるが、2,500~3,500 rpm になるとエンジンの回転数と無関係に排気ガスの組成が一定値を示すことがわかった。

本実験結果は LPG 自動車から排出される有害ガスの汚染の現況を推定し、さらに今後の排気ガス汚染対策を推進するうえで重要な手がかりを与えるものといえよう。

(昭和38年4月2日、日本化学会第16年会で講演
工化, 68, 1617 (1965). 一部掲載)

文 献

- 1) 大阪市公害対策部 “自動車排気量に関する資料”
P. 3 (昭和39年7月)
- 2) J.K.Walker, C.L.O'hara, *Anal. Chem.*, **27**, 825 (1955).
- 3) D.M.Coulson, *Anal. Chem.*, **31**, 906 (1959).
- 4) 平松, 阪工奨 No. 28, 99 (1962).
- 5) E.R. Quiram et al., *Anal. Chem.*, **30**, 1166 (1958).
- 6) 平松, 阪工奨 No. 33, 41 (1964).