

C-3 東アジアにおける民生用燃料からの酸性雨原因物質排出対策技術の開発と様々な環境への影響評価とその手法に関する研究

(2) バイオブリケット技術の民間移転と普及方策に関する研究

③低公害燃料の開発に関する先導的研究

独立行政法人 国立環境研究所

大気圏環境研究領域 大気反応研究室

梶山史郎

埼玉大学大学院理工学研究科

坂本和彦

大阪府立大学大学院工学研究科物質系専攻

前田泰昭

(平成15～16年度合計予算額 5,186千円)

(うち、平成16年度予算額 2,586千円)

[要旨] バイオディーゼル燃料は、再生可能エネルギーであり、硫黄が含まれていないなどの点から、有力な代替ディーゼル燃料である。本研究ではまず、植物性の油を用いてバイオディーゼル燃料(BDF)の調製法を検討し、小型のディーゼルエンジンを用いて、燃料の相違と負荷の変化に伴う排ガス組成に関する基礎的調査を行った。

超音波特殊反応場を利用して、①混合・反応プロセス：20kHz油-アルコール混合(μmサイズの微小油滴の生成)、②分離プロセス：1.5～2.4MHz 有機物混合水溶液からの有機物の濃縮分離(霧の生成)、③BDF 燃焼実験による大気汚染物質の排出、の3つのBDF製造プロセスを検討した。エステル化反応の超音波による反応促進作用を検討した。本研究で作成した超音波照射装置で実験を行うと、生成BDFとグリセリンはほぼ瞬時に分離し、従来法で作られていたものより優れたBDFが得られた。100%BDFを燃料としたバスの排ガスを測定したところ、粒子状物質(68%削減)および多環芳香族炭化水素の排出(85%削減)が大幅に減少し、BDFはクリーンな、しかも地球温暖化防止にも貢献する燃料であることが分かった。

小型ディーゼル発電機を用いて、ディーゼル排気ガスを希釈捕集し、BDFと石油系ディーゼル燃料を用いて、ディーゼルエンジンを稼働させた際に排出される粒子中の炭素成分に注目し、燃料の相違と負荷の変化に伴う排ガス組成に関する基礎的調査を行った。石油系ディーゼル燃料とバイオディーゼル燃料それぞれを用いた場合の炭素成分の排出挙動はほぼ同様であったが、負荷の増加に伴う石油系ディーゼル燃料からの元素状炭素の排出濃度増加が著しかった。また、有機炭素の排出はBDFの方が数倍多かった。また、走査型電子顕微鏡ならびに走査型粒径分析装置による観察結果から、石油系ディーゼル燃料由来に比較してBDFの方がより小さな微粒子、超微粒子を発生している可能性が示唆された。

[キーワード] バイオマス、排ガス浄化、バイオディーゼル燃料、ディーゼル排ガス、超微粒子

1. はじめに

ディーゼルエンジンは、ガソリンエンジンよりも熱効率が高く、燃料消費率も低い。日本においては、厳しい規制などの影響から、ディーゼル車新車登録台数は1990年をピークに減少傾向

にある。しかし、ディーゼルエンジンはガソリンエンジンよりも高い熱効率、低い燃料消費率から、欧州においては地球温暖化の観点も考慮され、毎年増加傾向にある。現在、ディーゼル車の占める割合は40%にまで達しており、今後もさらに増加していくことが予想される。しかし、わが国で排ガス規制を強化されているように、軽油を燃料とするディーゼルエンジンは高濃度の微粒子や窒素酸化物を放出しており、この対策も極めて重要である。

一方、温暖化ガスの排出抑制ならびに軽油ディーゼル車で問題となっている粒子状物質の排出抑制を考慮した動植物由来の油、バイオディーゼルオイルを燃料とする研究が進められつつあり、一部では実走行に利用されつつある。バイオディーゼル燃料（BDF）とは、代替ディーゼル燃料であり植物油や動物性油から精製される再生可能エネルギーである。植物は光合成により大気中のCO<sub>2</sub>を吸収して生長するため、BDFの燃焼により排出されるCO<sub>2</sub>は大気中の増加量をゼロとみなすことができる。1973年に起きたオイルショック以来、主に菜種油・大豆油を中心に植物油をディーゼル燃料の代替物として用いるための研究が行われてきた（J. Bunger, 1998）<sup>1)</sup>。近年の日本においても、資源循環型社会の構築に向けてBDFを実機関に使用した研究が活発に行われてきている。また、環境問題に着目して、排気ガス性状の改善や粒子状物質の排出抑制のための代替燃料としても検討されてきており、原油価格の高騰、化石燃料の枯渇問題、環境との関連からBDFへの関心が高まってきている（F. Ma et al., 1999）<sup>2)</sup>。

現在では、BDFは、直接噴射式エンジン（ディーゼルエンジン）のみに使用でき、エンジンの改造を必要としないと報告されているが、精製が不十分であると燃料製造過程で副次的に生成するグリセリンなどの影響により燃料フィルターや噴射ポンプなどの燃料供給システムに不具合が生じるため、燃料の純度を上げることが重要となっている。また、燃料価格においてはバイオディーゼル燃料の大量生産技術が確立されていないため、BDFのみで用いるには高コストとなってしまうため、一般的には軽油に数パーセント混合させた形で用いられている。ディーゼル燃料とBDFの性状特性の大きな違いは、燃料組成と酸素の有無、硫黄含有量、粘度のみであり、それ以外はほぼ似通った性状である。

ディーゼルエンジンに用いられてきた従来の軽油は、環境汚染の原因である芳香族炭化水素や硫黄を含んでいるため、燃焼させた際、粒子状物質、未燃炭化水素、窒素酸化物、二酸化炭素、硫黄酸化物などが排気ガスとして排出された。しかし、BDFは、従来のディーゼル燃料と比べると、芳香族炭化水素の含有量が少なく、硫黄が含まれていない、完全燃焼するといったことや、広い範囲で生産できる、再生可能なエネルギー、無毒、生物分解可能であるといった多くの利点を持っている（M. K. Kalam et al., 2003）<sup>3)</sup>。また、BDFを用いてエンジンを稼働させた際の排気ガス中の黒煙は1/3から1/6に減少し、硫黄酸化物の排出量はほぼゼロであるといった報告もある。

M. K. Kalamら（2003）によると、ココナッツ油をディーゼル燃料として用いた際、ココナッツ油の添加割合の増加とともに、二酸化炭素を除く排気物質（炭化水素、煙、一酸化炭素、窒素酸化物）の減少がみられ、PAHに関しても、ココナッツオイル50%の添加で最大21%の減少が報告されている。しかし、一方で、BDFを使用した場合、総炭化水素排出量を減少させるということが実証されたにもかかわらず、SchmidtとVan Gerpen（1996）やS. Sidhuら（2001）<sup>4)</sup>によると、SOFの値が増加するという結果となっている。

以上に述べた通り、BDFを用いると移動発生源の指標であるスス、硫黄酸化物などの排出量は大幅に減少するものの、粒子状の有機成分(SOF)が多く排出される可能性がある。このことは、SOF

構成物質中の変異原性物質である多環芳香族炭化水素や最近問題になりつつある超微小粒子の発生に深刻な問題を引き起こす可能性があり、BDFを用いた場合の排ガス組成についての早急な調査検討を必要としている。

## 2. 研究目的

本研究の目的は2つである、すなわち(1)植物油からのBDFの効率的な合成方法の開発と、(2)小型のディーゼルエンジンを用いたBDFの環境特性の把握である。(1)では廃食用油とアルコールからBDFを製造するプロセスへの超音波照射が極めて有効であることを明らかにするとともに、超音波の化学的働きと物理的働きについて詳しく検討する。(2)ではディーゼル排気ガスを十分に希釈、捕集できる装置を作成し、循環型社会構築に配慮して植物油や廃食油を原料とするBDFと軽油を用いてディーゼルエンジンを稼動させた際に排出される粒子中の炭素成分に注目し、燃料の相違と負荷の変化に伴う炭素成分、元素炭素(EC)と有機炭素(OC)またはTC(OC)を比較することでBDFの基礎的調査を行う。排気ガス特性を把握するために、軽油、BDFならびに市販のエンジンオイルならびに合成オイルを使用して、小型エンジンからの排気ガス成分、特にこれまでの測定例がほとんどない、超微粒子の個数濃度などを測定し、その特性を調査する。

## 研究成果

### I. バイオディーゼル燃料合成法

#### 3. 研究方法

本研究では表1に示すように、常温で、極めて少量の触媒の添加によって迅速にBDF生成反応が進行し、しかも石鹸が殆ど副生しないため、グリセリンとBDFの分離が極めて容易なBDF製造プロセスの開発が可能となった。

さらに実際に100%BDFを燃料としたバスの運行による排ガスの測定結果についても述べてみる。ディーゼル燃料として広く用いられている軽油に優る燃料製造の実用化を目指して、超音波反応場を有機廃棄物の有効利用に適用するために、以下の5点について検討した。

- i 原料となる植物油の選択
- ii 廃油にも応用可能なアルコールによるエステル化反応最適条件の検討
- iii 従来、分離過程で問題となっている副生成物である石鹸の生成の少ないBDF製造法の確立
- iv 生成したBDFと副生成物のグリセリンの分離
- v 生成したBDFと中間反応物のジ及びモノグリセリドとの洗浄分離

表1：超音波照射下でのBDFの生成

反応条件	従来法 (攪拌)	超音波法
反応温度	60℃	室温 (25℃)
触媒量	3%以上	0.5%以下
触媒	KOH	KOH, NaOH
メタノール量	数倍の過剰量	量論量+数%
反応時間	数時間	10分
その他の油	パーム油は不可	パーム油も可
その他のアルコール	可	可

(1) 超音波反応場

超音波反応場についてはまだ分からないことが多いが、現在分かっていることを簡単に説明する。

超音波とは周波数20kHzから2MHzまでの音波であると定義されている。水への超音波照射により、式(1)に示すように水の分解生成物である水素原子とOHラジカルが生成する。



また、水に高出力の超音波を照射すると、超音波により水中に気泡が生成・成長・崩壊し、その際、系内に局所的な高温・高圧状態のキャビテーションが生じる<sup>5)</sup>。超音波反応場とは

1) プラズマ的反応場

高温・高圧反応場 5000°C、1000気圧

特色：超急加熱、超急冷 10<sup>9</sup>°C/s

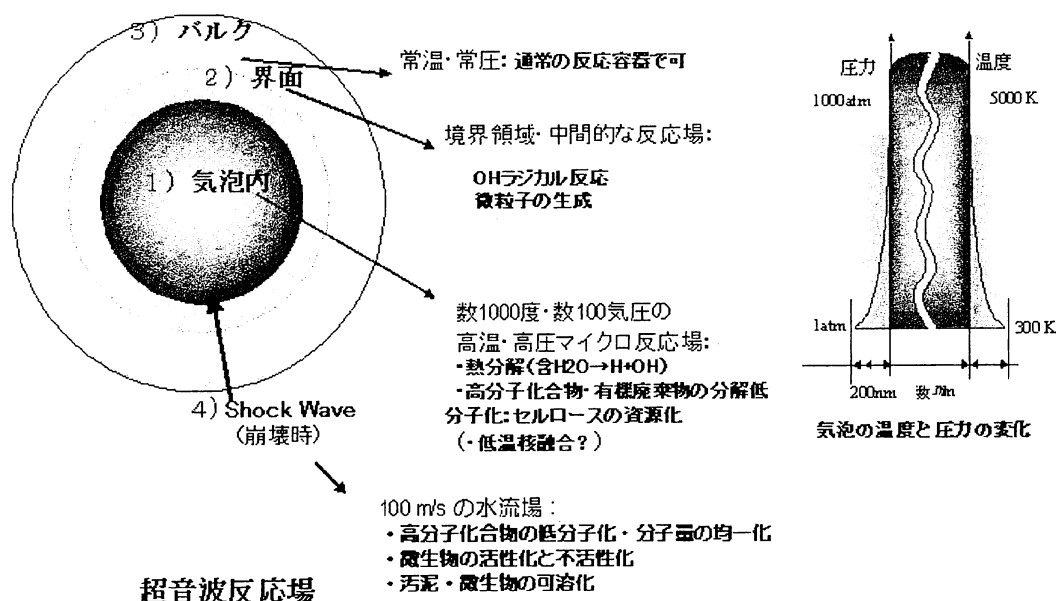


図1 超音波反応場の特徴

2) 光触媒、放射線的な反応場

水の分解生成物のOHラジカルによる酸化・分解反応

特色：不均一反応場 (反応物質の濃縮による加速促進)

3) 高速攪拌、メカニカル・ミリング的反応場

ショック・ウェーブ(水の高速度)

特色：高速物質移動、混合、分離

超音波化学 (ソノケミストリー) は周波数数十kHzから数MHzの超音波を液体に照射することによって液体中に生成する微小な気泡 (マイクロバブル) の崩壊によって短時間・局所的に生ずる、5000°C以上・1000気圧<sup>5)</sup> 以上という特殊な反応場 (図1) を利用する化学である。最近、カーボンナノチューブ<sup>6)</sup> や無定形鉄<sup>7)</sup>、有害有機化合物の分解無害化<sup>8) ~12)</sup> に超音波反応場が利用され、成功をおさめている。従来、ゾルーゲル法では周波数と出力の比較的低い (市販の洗浄器

では20~35kHz程度) 超音波が用いられていたが、更に高周波数、高出力の超音波の利用によって初めて成功したものである。

表2. 各種化学反応場の比較

化学過程	圧力 (Mpa)	時間 (s)	エネルギー (eV)
ソノケミストリー	$10^2$	$10^{-6} \sim 10^{-4}$	$10^{-1} \sim 1$
光化学	$\sim 10^{-1}$	$10^{-8} \sim 10^{-6}$	1~10
放射線化学	$\sim 10^{-1}$	$10^{-8} \sim 10^{-6}$	$10^6 \sim 10^9$
プラズマ化学	$\sim 10^{-7}$	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	1~10
熱化学	$\sim 10^{-1}$	$10^{-4} \sim 10^{-2}$	$10^{-2} \sim 10^{-1}$

表2に示すように、超音波反応場は従来から多く検討されている反応場とは異なる点も多い。例えば、プラズマ反応場と超音波反応場は高温・高圧への到達時間と常温へ戻る時間が全く異なり、超音波照射では、 $10^{10} \text{C/s}$ という超急加熱・超急冷が実際に起こっている(図2参照)。また極めて局所の反応場であるため、 $\gamma$ 線や紫外線照射のような全体がほぼ均一の系ではなく、極めて局所に反応物や反応担体が存在する不均一な系が実現できる。また水溶液に超音波を照射すると、同じ系内にプラズマや超臨界のような高温・高圧反応場と $\gamma$ 線のようなOH及びOHラジカル反応場が共存し、これらをうまく選択することにより、超音波独自の反応の制御、物質の創製が可能となる。

(2) 超音波反応場の特殊性の検証

水に超音波を照射すると、高温反応場によって生成する励起化学種に基づくソノルミネッセンスが観察される。この波長と強度から反応場の温度を見積もることが可能である。図2は種々の希ガス雰囲気下で、クロムカルボニル錯体から生成する励起クロムの発光強度から温度を見積もった結果<sup>7)</sup>である。希ガスの熱伝導度の違いによって、熱伝導度の小さなXeでは5100°C、大きいHeでは3800°Cの高温が得られることが分かる。反応生成物分布の違いから反応温度を見積もることができる<sup>6)</sup>。t-ブチルアルコールの熱分解で生成する、不飽和炭化水素と飽和炭化水素の比から温度を見積もると、表2のようになる。希ガスの種類によってあまり温度が変わらないのは、これらのガスの水への溶解度が異なるため、分解反応が温度だけでなく反応場の数にも影響されると考えられる。界面活性剤の共存下でのヨウ素イオン

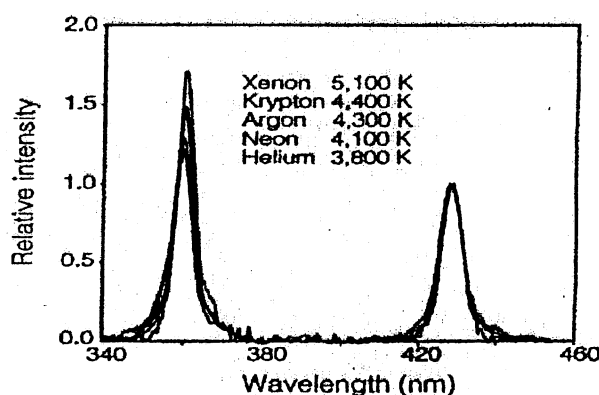


図2 Crの発光から見積もった超音波反応場での温度

表2 t-BuOHの分解から見積もったキャビティー温度

希ガス	飽和HC / 不飽和HC	キャビティー温度 /K	熱伝導度 $10^{-4} \text{ W/m K}$	溶解度 $\text{cm}^3/\text{kg}$
He	8.7-13.1	3350-3650	1510	0.86
Ne	8.0-14.0	3300-3700	493	10.5
Ar	9.6-14.4	3400-3700	179	33.6
Kr	9.8-14.4	3450-3700	94.2	59.4
Xe	9.7-15.7	3450-3800	56.2	108

表3 キャビティー界面での有機化合物の濃縮

化合物	OHの反応速度 $\times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	濃度 mM	濃縮係数
DBS	4.7	21	420
SDS	7.6	13	520
PEG-MS	1.8	55	9821
STS	3.7	28	19
1-hexanol	7.0	14	539

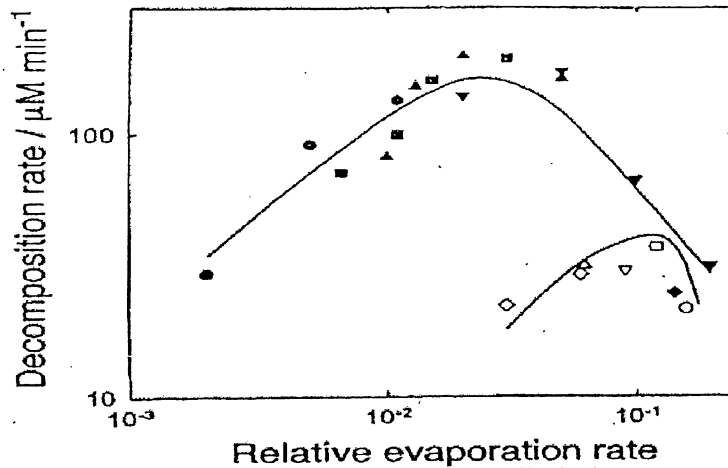


図3. 分解反応への化合物の蒸気圧の影響

の酸化反応の結果<sup>7)</sup>から、表3に示すように、水中に生成するキャビティー近傍への有機化合物の濃縮については、イオン種より中性種が集まりやすいことが明らかになった。

分解反応への反応物の蒸気圧の影響の結果<sup>8)</sup>を図3に示す。適度な蒸気圧を有する化合物がキャビティーの内部に蒸気として飛び込むことが明らかである。

### (3)BDF製造用装置

攪拌法と超音波法を比較するために、図4に示すような、フラスコを用いた実験を行って超音波の効果について確認した。超音波法については、図5に示すような、低周波数の照射に用い

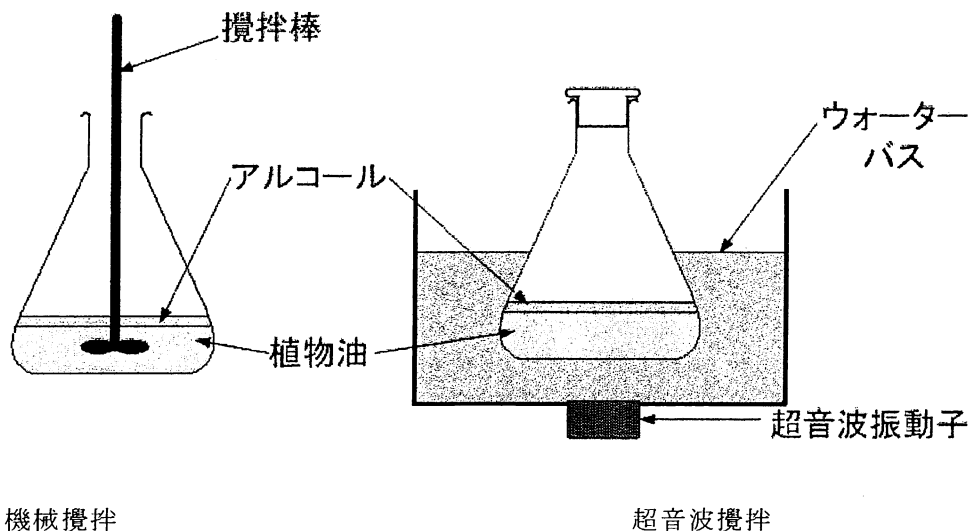


図4 機械攪拌と超音波攪拌の装置の概略

た超音波照射装置、本多電子社製28 kHz、40kHz洗浄槽 (WS-1200-28型、WS-1200-40型) を、高周波数の照射にはSTIMIN社製、Multi-Frequent-5-Sonicator (1500kHz、500kHz、38kHz)を用いた。プッシュ・プル型振動子 (Crest社製) を用いた装置の空の状態を図6 aに、アルコールと食用油を入れて超音波を照射したときの装置の様子を図6 bに示した。本来殆ど混合しないメタノールと植物油が超音波の作用によって、互いに細かい液滴となり完全に混合して反応を加速していることが分かる。



図5 本多電子社製洗浄機(40kHz)を用いた連続BDF製造装置



図6 a プッシュ・プル連続装置

図6 b 反応中の完全混合

生成物は示差屈折率検出器を用いた高速液体クロマトグラフ (HPLC) によって定量した。アルキル鎖の分布を測るためにGC-MS (島津、2010型) を用いて分析をした。

#### (4) BDFの製造

植物油とメタノールの超音波反応の経時変化を検討したところ、反応 (1)

$$\text{Triglyceride} \rightleftharpoons \text{Diglyceride} + \text{BDF} \rightleftharpoons \text{Monoglyceride} + \text{BD} \rightleftharpoons \text{BDF} + \text{Glycerol} \quad (1)$$

に示すように逐次的に反応し、従来の攪拌法より効率良くBDFが生成することが分かった。しかも少ない触媒量、アルコール量で効率良くBDFが生成するので、超音波はBDF製造にとって有効な方法である。BDFを生成するエステル化反応は平衡反応であるため、反応を生成系により進行させるためにはアルコールの量を増やさなければならない。そこで攪拌反応によって、植物油の標準物質としてオレイン酸のトリグリセリドを用いて平衡反応の進行過程を検討した。反応には図5に示したような機械攪拌装置つきエーレンマイヤーフラスコを用いた。

反応にはKOH >95%、MeOH >99.5%、Triolein > 70%(和光純薬社製)を用いた。まず触媒 (KOH)

を0.5%と一定にし、アルコールとトリオレインとの比を9:1; 6:1; 5:1; 4:1; 3:1; 2:1; 1:1と変えて検討した。1例として9:1と3:1のときの時間変化を表4および表5に示す。反応温度は室温(26℃)であった。

表4 攪拌法によるBDFの生成の経時変化 Triolein/MeOH = 1/9

Time (hour)	Methyloleate	Glycerin	Monoolein	1,2Diolenin	Triolein
1	95.43	0.17	0.25	1.9	2.23
3	97.12	0.16	0.24	1.0	1.38
5	98.12	0.16	0.16	0.5	0.95
7	98.51	0.12	0.17	0.46	0.70
10	99.14	0.11	0.12	0.22	0.39

表5 攪拌法によるBDFの生成の経時変化 Triolein/MeOH = 1/3

Hour	Methyloleat	Glycerin	MonoOlein	1,2Diolenin	Triolein
1	90.58	0.07	1.70	3.61	4.01
3	92.22	0.04	1.07	3.13	3.51
5	93.38	0.18	0.77	2.67	2.97
7	94.09	0.13	0.79	2.37	2.60
10	95.11	0.08	0.54	2.04	2.20

従来広く用いられている機械攪拌ではアルコールが植物油の6倍程度の過剰量を添加しても10時間の長時間の反応後でも数%の未反応のトリグリセリドが存在し、アルコールを植物油の9倍添加してはじめて99%以上の反応率が得られることが明らかとなった。この結果は、攪拌法では反応が完結するのが極めて時間がかかることを示している。そこで、触媒量を1.0%、1.5%、3.0%と変えて検討した。

触媒として用いるKOHの量を増やすと、反応は速くなるが石鹼の副生が多く、純粋なグリセリンを得ることが難しく、石鹼の混ざったグリセリンが廃棄物として後に残る環境に有害なプロセスになってしまうことが明らかとなった。

種々の廃油に対応するために、植物油として菜種油、コーン油、オリーブ油、ひまわり油、パ

表6 種々の植物油からのBDFの生成

植物油	30分照射生成率(%)	洗浄後最終生成率(%)
菜種油	73.8	98.7
コーン油	74.8	98.7
オリーブ油	86.6	93.7
ひまわり油	86.9	98.6
パーム油	89.1	98.2
ブドウ種油	81.3	95.7
ジャトロパ油	86.5	98.4

ーム油、ブドウ種油、綿実油およびジャトロパ油を用いて、超音波照射によるBDFの製造を試みたところ、表6に示すように、30分の照射では、菜種油、コーン油の収率が少し低かったが、その他の食用油では85%以上の収率でBDFが生成し、副反応生成物のグリセリンと中間生成物のモノグリセリドを水洗いした後では98%以上の純度の高いBDFの製造が可能であった。前述のようにBDF



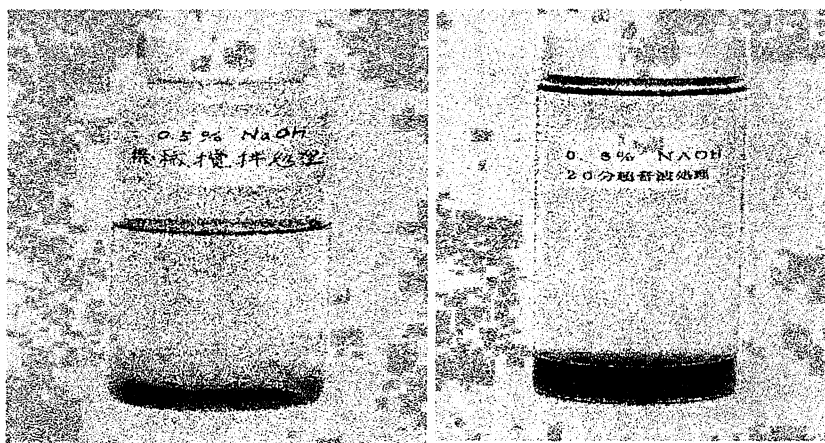
の生成反応は超音波の混合作用によって促進されるので、20kHz～40kHzの比較的低い周波数の超音波が有効であったが、分離には逆に1MHz以上の高い周波数の超音波が有効であった。

図6に示したプッシュ・プル型振動子を用いて反応すると、表7に示すように、5分程度の極めて短い反応時間で99%以上の収率でBDFの製造が可能となった。この装置でフル稼働すると、1日に400LのBDFの製造が可能となる。しかも本装置で生成した生成物は、そのまま10分程度の放置

表7 各種反応器によるBDF生成の比較

	攪拌法	超音波法		
		定在波	ホーン型	プッシュ・プル型
反応時間	60分	20分	10分	5～10分
触媒量	2～3%	0.5%	0.5%	0.3%
収率	80～90%	98%	98%	99%以上
石鹼の副生	多量	少量	少量	微量
分離時間	1日	数時間	数時間	数分
BDF品質	△	○	◎	◎

置によって図7に示すように石鹼の副生が殆ど無く、完全にBDFとグリセリンの分離が可能となった。この様に触媒のKOHを増やすと石鹼が多く副生するが反応速度は速く、触媒量を減らすと機械攪拌では反応が殆ど完結せず、しかも石鹼が生成してグリセリンを生成物として販売することが出来ないことが明らかとなった。すなわち触媒量を減らして石鹼の副生をおさえて、しかもある程度速く反応が完結し、グリセリンを販売することによってBDF製造の費用を回収できる、超音波BDF製造法は極めて将来性のある新しいBDFの生成法であることが明らかとなった。



上部BDFと下部グリセリンの間の白い物が石鹼

図7a 機械攪拌生成BDF

BDFとグリセリンが数分で分離

図7b 超音波攪拌生成BDF

#### (5) 生成物の分離

上述のように、BDFの製造を完結するためには、アルコールを過剰量加える必要がある。そこで生成物を水洗いして、BDFとアルコール、グリセリンの水溶液とに分離し、その後、アルコール、水、グリセリンを分離しなければならない。そこで高周波数の超音波霧化器による常温でのメ

チルアルコール、エチルアルコールと水の分離について検討した。1.5MHzの超音波霧発生器を用いると、従来、蒸留では共沸化合物である水とメタノール、エタノールの分離は無理とされていたが、霧として水から分離することによって極めて効率良くメタノールおよびエタノールの分離ができた。このようにきわめて微細な気泡を無数に生成する超音波照射は、有害物質を含む水の浄化にも応用が可能である。

(6) BDFの燃焼実験

BDFを燃料としてディーゼルエンジンの燃焼排ガスを分析した結果を表8に示す。BDFは分子内に酸素原子を2個含むため、軽油と同じ空燃比で燃焼すればどうしても窒素酸化物を多く排出する。そこで空気の割合を数%減らして燃焼させたところ、窒素酸化物の濃度が増えないことが明らかとなった。また製造したBDFの100%使用したバスの排ガス中の粒子状物質を採取した。図8にその様子を示す。BDFを利用した場合黒煙の60%が減少することが明らかとなった。

表8 BDFを燃料とした時の大気汚染物質の削減

大気汚染物質	減少率
CO	67
HC	30
PM	68
SOOT	50
PAH	85
CO <sub>2</sub>	100
NO <sub>x</sub>	±2~-6
S	80-100

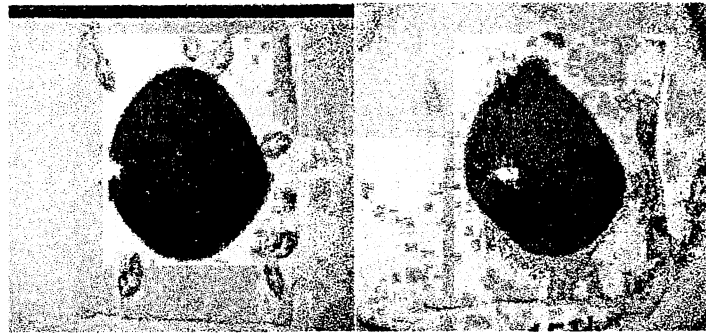


図8a 軽油燃料の排ガス

図8b BDF100%燃料の排ガス

(7) BDF燃焼による多環芳香族化合物の排出

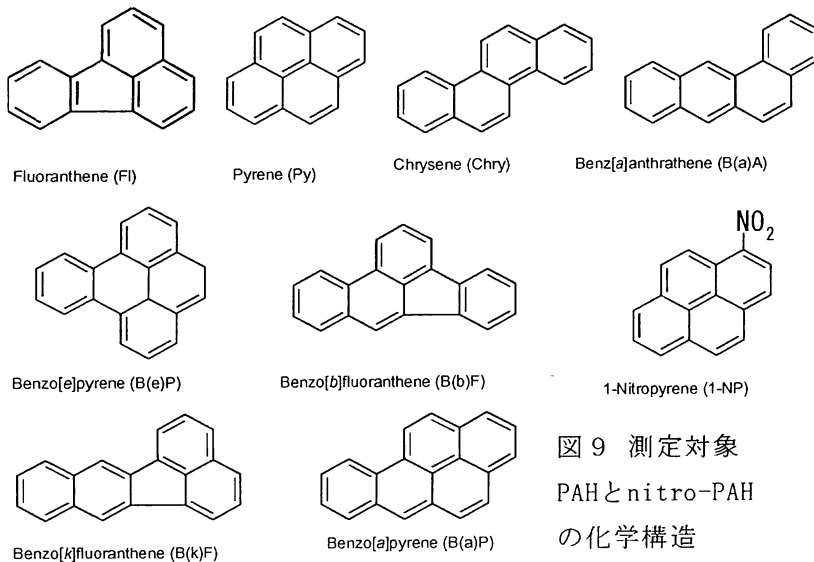


図9 測定対象PAHとnitro-PAHの化学構造

図9に示すような9種類の発がん性および毒性の報告されている多環芳香族炭化水素と多環芳香族ニトロ化合物をBDFと軽油の排ガスについて分別定量した。これらのPAHについて石油起源の軽油を100%使用したときと、BDFを100%使用したときの芳香族化合物排出の比を、軽油を使用したときのそれぞれの化合物の値を100としたときのBDFを使用したときの値として示した(図10)。この図からBDF

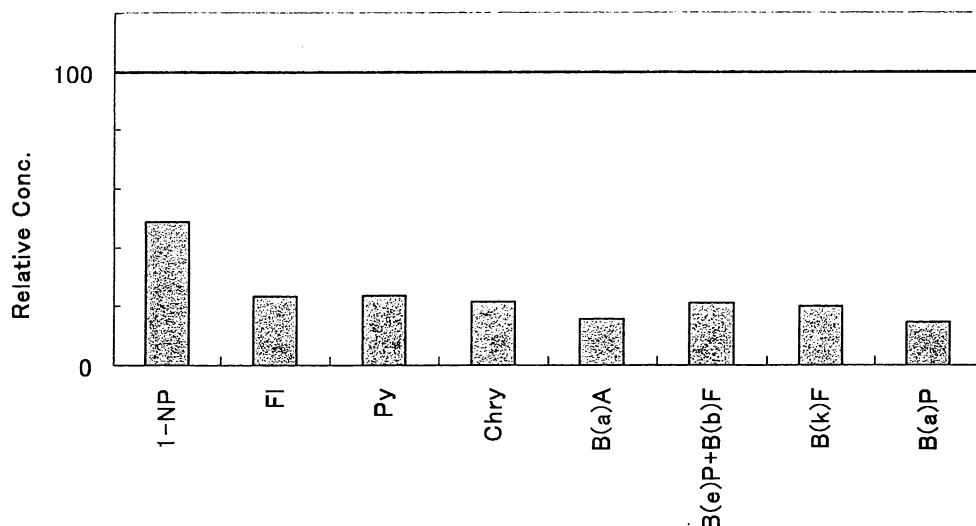


図10 BDF使用によるPAHの排出削減

を燃料とすると、PAHは約80%も減少することが分かった。

## II. ディーゼルエンジン排気中のエアロゾルの分析

### 3. 研究方法

#### (1) 実験用ディーゼルエンジン

本研究におけるディーゼルエンジンとして、以下に示す仕様のディーゼル発電機（ヤンマー株式会社）を用いた。

##### 【発電機】

形式：回転界磁形単相交流発電機、定格出力：1.7 kW、回転速度：3000 min<sup>-1</sup>

##### 【エンジン】

形式：立形空冷4サイクルディーゼル機関、燃焼方式：直接噴射方式、気筒数×シリンダ径×行程 (mm)：1×φ68×55、出力（連続定格）：2.50 kW / 3000 min<sup>-1</sup>、排気量：199 cc（300 L/min）、冷却方式：強制空冷式、潤滑方式：強制潤滑式、燃料タンク容量：15 L、燃料消費量：0.9 L/h、

使用潤滑油：SAE 10W-30、潤滑油量 全量：0.8 L

#### (2) 燃料と潤滑油

軽油：ディーゼル発電機の燃料として、市販の軽油（埼大通りに面した栄商事、73円/L）は用いた。その発熱量は約10930 Kcal / kg、引火点は45～50 °Cとされている。

廃食用油から調製されたバイオディーゼル燃料：バイオディーゼル燃料は、有限会社染谷商店（東京都墨田区東墨田2-1-3）で生成、販売されているもの（85円/L）を用いた。このバイオディーゼル燃料は、一般家庭、飲食店からの廃食油を回収し、エステル交換によりメチルエステルとしたものである。東京都立工業技術センターの調査によれば、その発熱量は約9600 Kcal / kg、引火点は185 °Cとされている。

菜種油から調製されたバイオディーゼル燃料：日本ケミカルズ販売株式会社から供与されたもの

を用いた。このBDFは、純粋な菜種油をメチルエステル化することによりえられた脂肪酸メチルエステルである。

市販潤滑油：市販の潤滑油(SAE 10W-30)を用いた。

合成潤滑油：日本ケミカルズ販売株式会社から供与された、以下のベースオイルと機能性潤滑油添加剤を含む合成潤滑油を用いた。ベースオイル(82 wt%)：ポリアルファオレフィンオリゴマー(PAO、炭化水素化合物)(62%) 脂肪酸エステルのトリメチルプロパン(20%)、機能性潤滑油添加剤(12 wt%)：チオリン酸亜鉛、Ca-スルフォネート、Mg-スルフォネート、コハク酸イミド 他

### (3)実験方法(A: 軽油と再生BDFに関する実験)

#### ① 実験装置

前述の発電機を用いて、そのディーゼル発電機から排出される排気粒子を捕集するため、排気ガスを十分に希釈でき、捕集部と希釈部の流量変化により希釈比を変えられ、排気ガスによる測定機器の汚染が避けられる実験装置を工夫した。

#### ② 粒子の捕集

炭素成分分析を考慮し、セラミックマッフル炉により900℃で2時間加熱処理した47 mmφ石英フィルター3枚用いて粒子捕集を行った。1枚目で、EC、OCなどの粒子を捕集し、2枚目、3枚目には1枚目、2枚目を通過してきた揮発性有機成分(VOC)などを捕集した。ディーゼルエンジンの負荷は300 W、600 Wとし、電気ストーブの消費電力を変化させることで行った。粒子の捕集時間は、300 Wの場合5、10、15分、600 Wの場合4、7、10分とした。

#### ③ ディーゼル発電機の運転と排気粒子の捕集

実験装置にフィルターを装着したホルダーをつけた後、ブランク実験としてディーゼル発電機を稼働させずファンのみを回し、捕集時間5分で石英繊維フィルター上に大気を捕集した。その後、ディーゼル発電機を稼働させ、約10分間の暖機運転を行い、負荷をかけ(300、600 W)粒子捕集を開始した。粒子捕集時間は、先に示した通りである。粒子捕集後、サンプリングフィルターを直ちに回収し、ディーゼル発電機の運転を止めた。サンプリングフィルターは直ちにペトリスライド(MILLIPORE製)に入れ、遮光させるためにアルミホイルで覆い、チャック付きポリ袋で密封し、炭素分析を行うまで-40℃で冷凍庫に保存した。

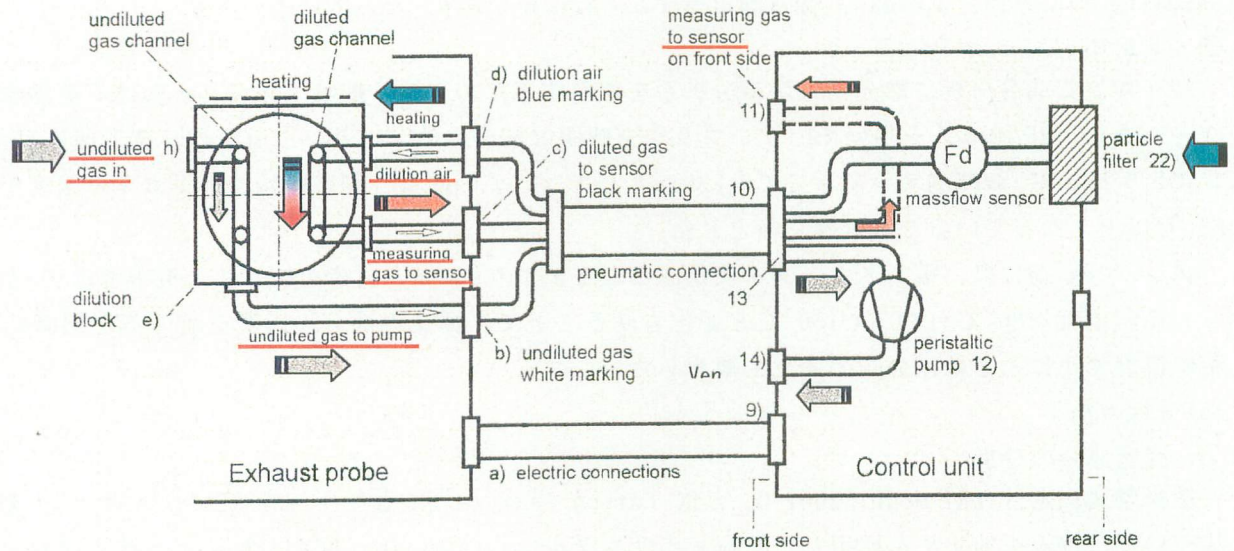
#### ④ 装置の洗浄

実験試料回収後、実験装置を以下の手順により洗浄した。フィルターパック、ペトリスライドは、一般器具液体洗浄剤(成分：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(12%)、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(4%))を10倍以上希釈した洗浄液に1日以上つけ置きした後、水洗いし超純水で満たされた容器に入れ、超音波を用いて20分間洗浄し、乾燥機内にて乾燥させた。ステンレスパイプは、洗浄液にヘキサン：ジクロロメタン：アセトニトリル(=2：2：1)混合有機溶媒、メタノール、超純水を用い、パイプ内に付着した可溶性有機成分、水溶性有機成分を洗い流した。洗浄後は、乾燥機にて乾燥させた。

### (4)実験方法(B: 軽油と純粋なBDFに関する実験)

#### ① 実験装置の概要

ディーゼル排気ガス希釈装置(MD19-2E)の概要図(図11)を以下に示す。



pneumatic block diagram

図11. ディーゼル排ガス採取用の希釈装置

装置には3つの独立したラインがあり（生ガス用ライン、測定用ライン、希釈ガスライン）、生ガス用ラインにはポンプにより排気管から排気ガスが1 LPMで吸引されるようになっており、吸引された排気ガスは、ディスクが回転することによりその一部が生ガス用ラインから測定用ラインへと運ばれ、そこでフィルターを通過した一般大気と混合・希釈され各分析装置へと導入される。希釈倍率は15~3,000倍の範囲で変更可能であり、希釈率によりディスクの回転の速さが異なってくる。希釈ガス・装置自体の温度を加熱することも可能となっている（OFF/80℃/120℃/150℃）。

サンプル流量は0.5~5.0 L/minの間で適応できるが、希釈率により異なってくる。今回の実験では、粒子捕集ライン：2.0 L/min、SMPSライン：0.6 L/minの計2.6 L/minとした。

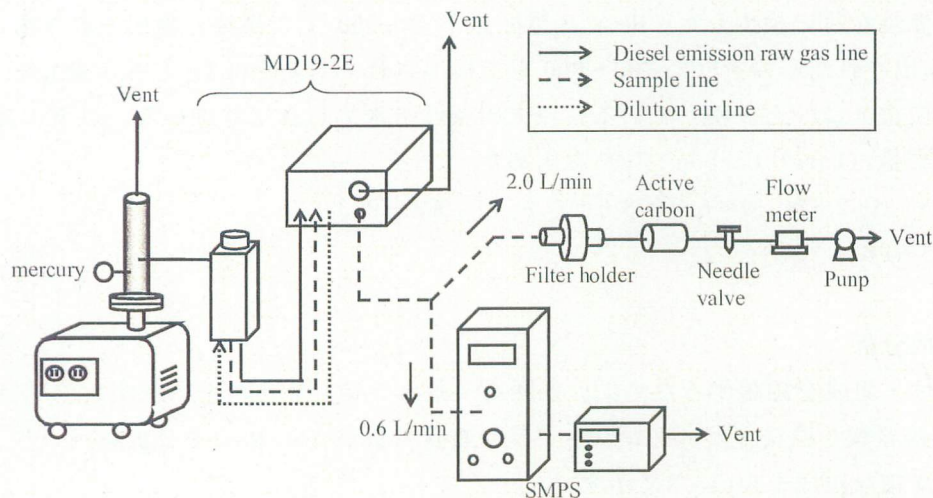


図12. ディーゼル排ガス測定用実験装置

サンプルとして利用されなかった生排気ガスは、ペリスタポンプにより排気される。

実験装置概略図を図12に示す。

ディーゼル排気ガスは、排気管から排出後MD19-2Eの吸引により1 LPMを希釈部へと導入される。さらにその一部は希釈ガスとの希釈に用いられ、よく混合された後サンプルとなる。サンプルはMD19-2E

のサンプルスポットから、装置やポンプの吸引により各装置へと送られる。

サンプルは、MD19-2E通過後、フィルター、SMPSへと吸引された。各ラインへのサンプル流量は、Sampling lineへは2.0 L/min、SMPS測定ラインへは0.6 L/minとなっている。

## ② 実験条件

粒子中炭素成分分析に熱光学式炭素分析系を使用するため、粒子捕集フィルターには石英繊維フィルター（25 mmφ）を用いた。サンプリング時間は20分、サンプリング流量は、粒子捕集ラインで2.0 L/min、SMPS測定ラインで0.6 L/minとした。粒子の捕集、測定開始は排気ガスの温度が88 °C以上となっていることを確認後とした。

エンジン負荷には、電気ストーブを使用することにより900 Wの負荷を掛けた。希釈率は100とし、希釈温度を80 °C/120 °C/150 °Cと変化させることで、揮発性成分の影響を避けると同時に、希釈温度変化による粒径分布の変化も観察した。

## (5) 分析方法

### ① 炭素成分の分析

熱光学式炭素計(DRI Model 2001 OC / EC Carbon Analyzer)により、IMPROVEプロトコール<sup>13)</sup>に基づいて、透過率補正法を採用し、8 mmφのサンプルについて、OC、ECの分析を行った。なお、分析中の炭化の補正には透過率を採用した。

分離温度は、～120 °Cまでに

表8. 合成エンジンオイルの組成

揮発、熱分解して検出されたものをOC1とし、120～250 °Cで検出されたものをOC2、250～450 °Cで検出されたものをOC3、450～550 °Cで検出されたものをOC4とした。OC4検出後、100 %He雰囲気下からHe

ベースオイル（82重量%）	ポリ-α-オレフィンオリゴマー（炭化水素化合物）（62%重量%）、トリメチルプロパン（脂肪酸エステル）（20%重量%）
機能性潤滑油添加剤（12%重量%）	チオリン酸亜鉛、コハク酸イミド、Ca-スルフォネート、Mg-スルフォネート
金属成分	Ca（0.27重量%）、Mg（0.05重量%）、N（0.07重量%）、P（0.12重量%）

98 %/O<sub>2</sub> 2 %の雰囲気下へと

変換し、連続的にECの燃焼を行い検出した。He / O<sub>2</sub>雰囲気下で～550 °Cで燃焼し検出されたものをEC1、550～700 °Cで検出されたものをEC2、700～800 °Cで検出されたものをOC3として定量した。また、分析中における炭化OCはPCと表現している。以上の条件で求められた結果から、以下の式を用いてOC、EC、総炭素量（Total Carbon：TC）を求めた。

$$OC = (OC + PC_{OC1}) + (OC2 + PC_{OC2}) + (OC3 + PC_{OC3}) + (OC4 + PC_{OC4})$$

$$EC = EC1 + EC2 + EC3 - PC$$

$$TC = OC + EC$$

### ② 燃料、潤滑油の組成分析

燃料、潤滑油の揮発性・組成を確認するために、各燃料・各エンジンオイルをヘキサン/ジクロロメタン（1：1）で100倍希釈した後、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）で分析を行った。合成エンジンオイルの詳細な組成をTable 1に示す。

### ③ 粒子の形状分析

走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）によりディーゼル排出粒子を撮影し、粒子形状を調べた。

### ④ 粒径分布

Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) により、燃料ならびに潤滑油の組み合わせを変化させ、ディーゼル排出粒子の粒径分布を測定した。

#### 4. 結果・考察

##### (1) 燃料と潤滑油の組成

GC-MSを用いて軽油、BDFの組成を調査した。そのクロマトグラムと質量スペクトルを図13に示す。

軽油は、低沸点側から高沸点側へと広範囲にわたり規則正しい間隔でピークが得られた。質量スペクトルを見ても、 $m/z$ 14の間隔でピークが得られていることから、アルカン由来の $CH_2$ であることが推測できる。また、 $m/z$  55, 57は炭化水素由来のピークであることから、軽油は低沸点から高沸点のアルカンにより構成されていることが確認できた。

BDFに関しては、軽油のような規則性は見られなかったが、高温域に鋭く大きなピークが見られた。このBDFは純粋な菜種オイルから生成した燃料であるので、このピークは菜種オイル由来のものであると推測される。以上の結果より、BDFは軽油に比べ高沸点成分で比較的単一の組成で構成されていることが確認できた。

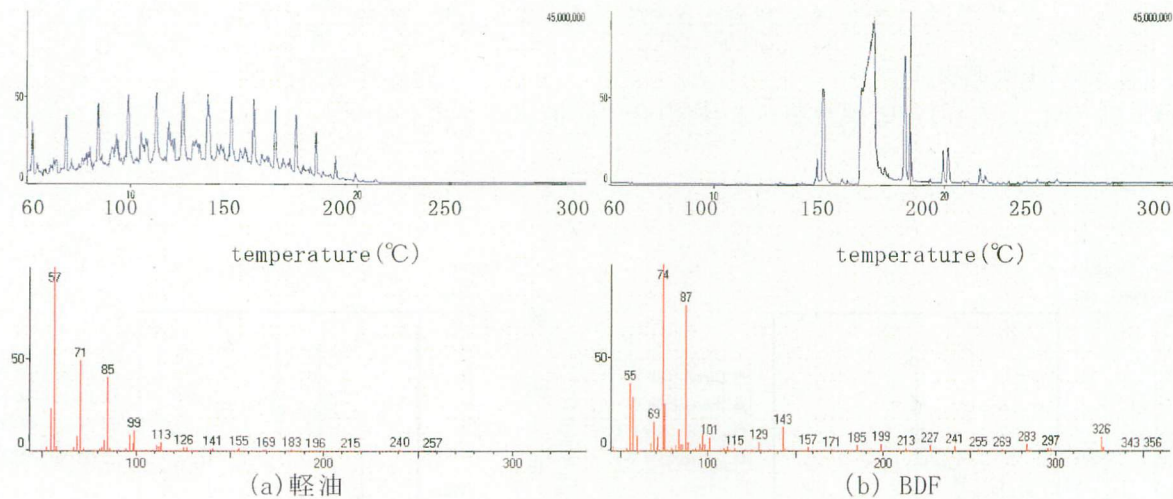


図13. GC-MSによる(a)軽油と(b)BDFの成分のガスクロマトグラムおよび質量スペクトル

燃料と同様にエンジンオイルの組成を調査した。その結果を図14に示す。

市販のエンジンオイルは、軽油を高温側へシフトさせたような似通ったものとなった。質量スペクトルを見ても、 $m/z$  14の間隔、 $m/z$  57のピークから、アルカンであることが確認できる。合成エンジンオイルは、市販のものよりも高沸点側にありピークの数もさほど多くなく、組成がそれほど複雑ではないことが推測される。質量スペクトルはアルカン由来のものも確認できるが、 $m/z$  113に鋭い大きなピークが観測されている。

##### (2) 排気ガス中の粒子状炭素組成

###### ① ディーゼル燃料と再生バイオディーゼル燃料利用時に排出される炭素成分

通常のディーゼル燃料(DF)、再生バイオディーゼル燃料(RBDF)それぞれを用いた場合のECの排出挙動を図15に、TCの排出挙動を図16に示す。負荷の増加に伴い排出濃度は、いずれも高くなっていたが、DFにおける負荷の増加に伴うECの排出濃度増加が著しかった。ECの排出には有意な差は見出されなかったが、OC(TCの大部分はOCである)の排出はBDFの方がDFの2, 3倍になっていた。

BDFの沸点はDFに比較して著しく高く、かつ粘性もBDFの方が高いため、それぞれの噴霧特性、燃焼特性はかなり異なっており、それらが炭素成分の排出挙動に影響を与えるものと推定される。

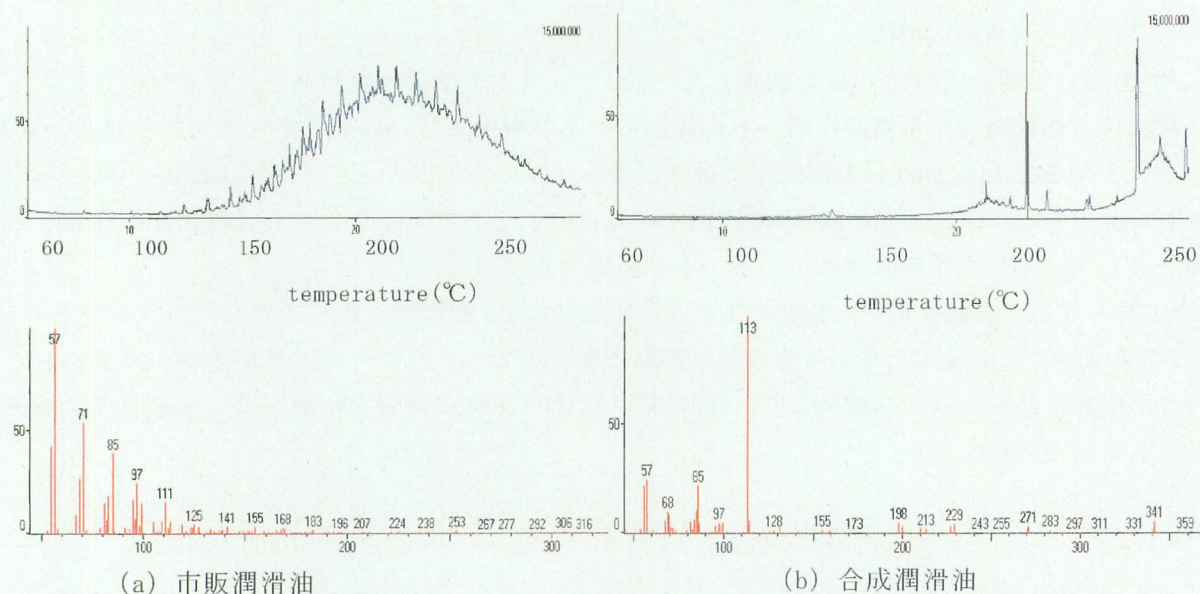


図14. GC-MSによる(a)市販潤滑油および(b)合成潤滑油のガスクロマトグラムおよび質量スペクトル

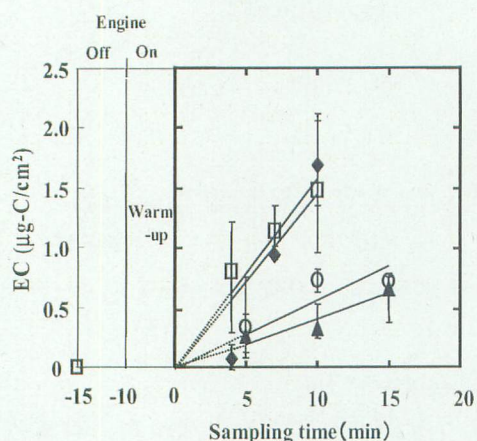


図15. EC分析結果

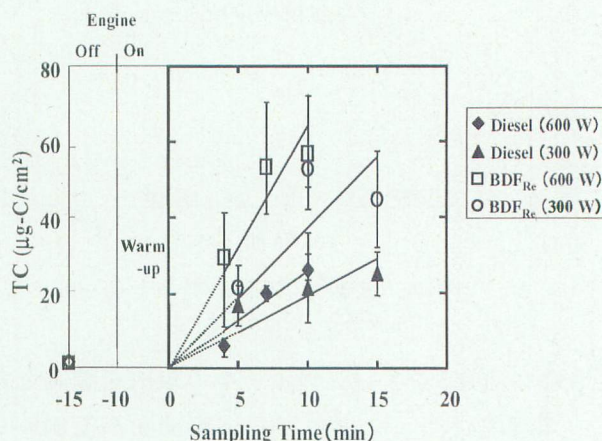


図16. TC分析結果

② 燃料と潤滑油の組み合わせによる排出ガス中の炭素組成比の変化

捕集粒子中のEC/OCの存在割合、存在量について熱光学式炭素分析計によりその定量を行った。その結果を図17に示す。軽油を用いた場合がもっともEC排出割合が多く、BDF/市販エンジンオイルの組み合わせの場合がもっともOC排出割合が多かった。燃料組成を考慮すると、BDFは高沸点成分により構成されているため、燃焼室に噴霧されても燃焼しきれなかったBDFが粒子として捕集されたと考えられる。排出量もOCの大きな寄与により軽油の場合よりもかなり高い値となっている。OCはPAHsなど有害物質を多く含む可能性もあり、人体への影響が大きく懸念されている成分である。OCは増加していたが、ECは高い割合で低減されていた。これは、BDFは燃料そのものの中にエ



ステル基に由来する酸素原子が含まれていることによるEC排出量の低減と推定される。

エンジンオイルに着目してみると、高沸点成分により構成されている合成エンジンオイルの方は、市販のものよりもEC量はそのまま、OC成分を低減、総排出量を低減させる働きがあった。このことから、市販エンジンオイルの排出ガス特性への影響が推定された。

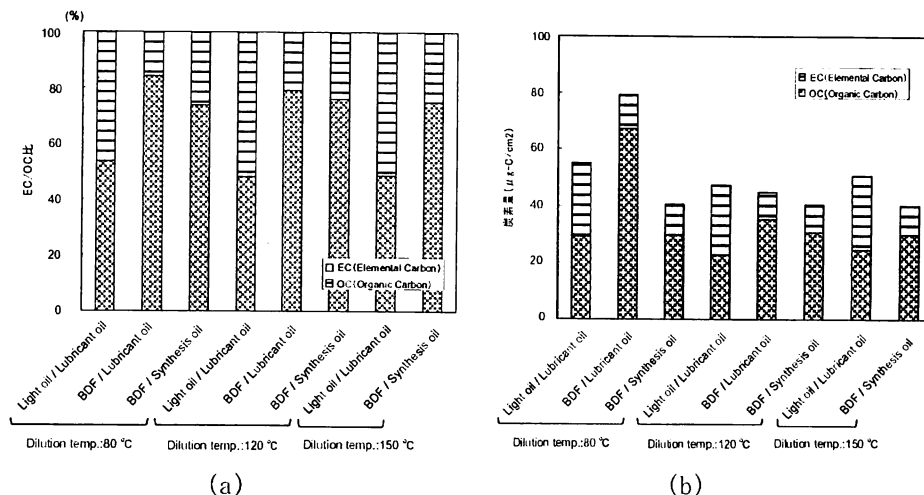


図17. 各実験条件下におけるディーゼル粒子の(a)EC/OC排出速度および(b)排出量

### (3) 排気ガス中の粒子形状と粒径分布

ディーゼル排出粒子の粒子形状を調べるために走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) を用いて写真を撮影した。DF由来の排気粒子とBDF由来の排気粒子のSEM写真を比較すると、両者とも超微小粒子が多数凝集しているディーゼルエンジン排出粒子特有の形態をしていることが分かる(図18、19)。

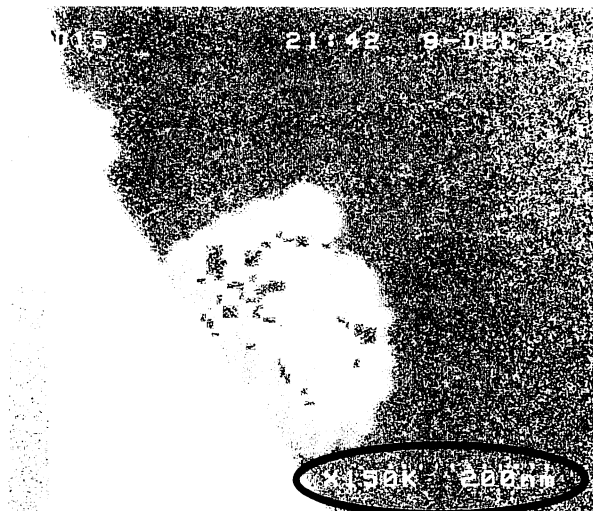


図18. ディーゼル排出粒子のSEM画像

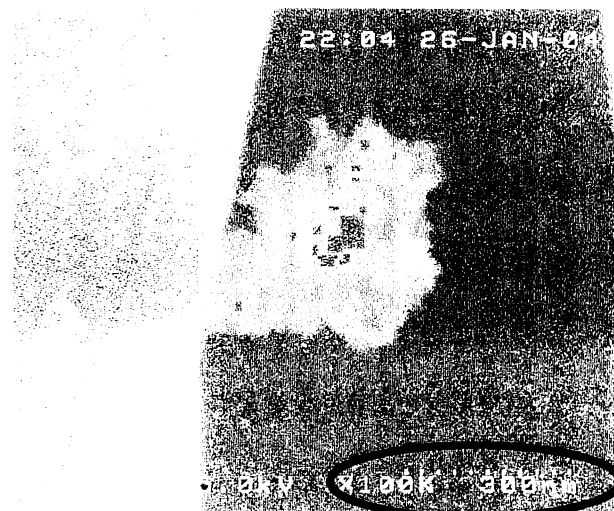


図19. BDFからの排出粒子のSEM画像

測定倍率を考慮して粒子を観察してみると、BDF燃料由来の排気粒子のほうが小さく見え、より小さな微粒子、超微粒子を発生させやすい可能性が考えられた。しかし、両者の粒子捕集時期や捕集後の冷凍庫での保存期間が1.5ヶ月異なることもあり、この点についてはさらなる検討が必要である。

図17に示した粒子捕集と同時に行った粒径分布測定の結果を図20、21に示す。サンプリング温度が120℃の場合、粒径分布、個数濃度には大きな変化は見られなかったが、80℃に下げると燃

料と潤滑油の組み合わせに応じて、それぞれのあいだにおける差が見られた。

BDF/合成エンジンオイルの分布は80℃、120℃で大きな変化は見られなかったが、軽油、BDF/市販エンジンオイルの粒子濃度は増加した。これは、図17(b)のEC/OC量と同様の傾向である。そこで、図17(b)を考慮すると、軽油、BDF/市販エンジンオイルを使用した場合の増加分はOC(特に、揮発性有機物質)の増加が大きく寄与していることが考えられ、希釈温度を下げたことによる粒子の凝縮・凝集の変化によるものと推定される。しかし、BDF/合成エンジンオイルの場合において変化が見られなかったことから、燃焼・排気の際に排出されるOCの大部分はBDFよりもむしろエンジンオイルに由来する可能性もある。

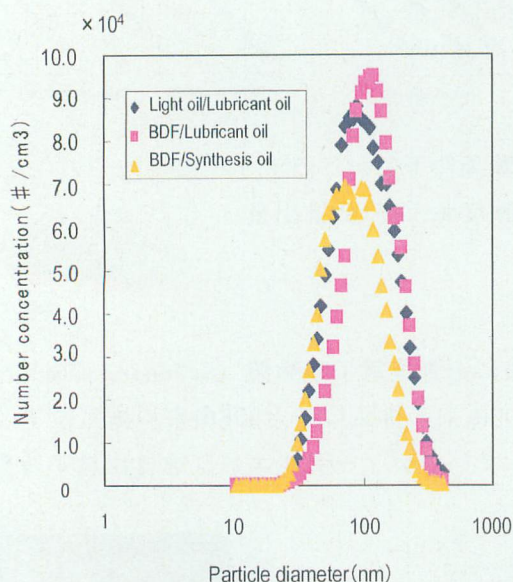


図20. ディーゼル排気粒子の粒径分布  
(エンジン負荷: 900W、サンプリング  
温度800℃)

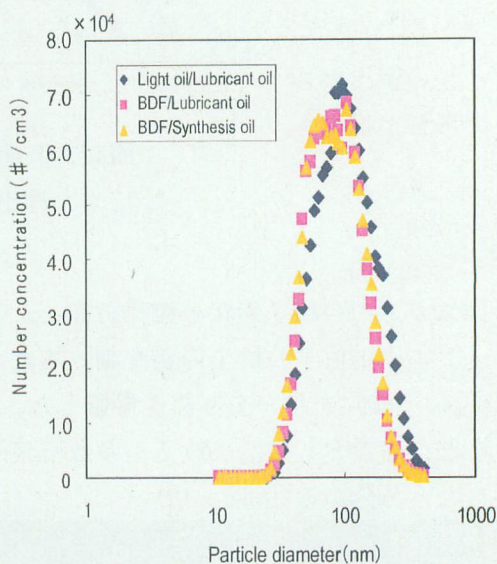


図21. ディーゼル排気粒子の粒径分布  
(エンジン負荷: 900W、サンプリング  
温度120℃)

## 5. 本研究により得られた成果

超音波を用いると、常温・常圧の極めて温和な条件下で、BDFの製造、分離が可能となる。それぞれの過程で用いる超音波の最適周波数が異なる。超音波化学はまだまだ始まったばかりである。今までは物理的な観点から多くの研究がされてきた超音波科学に、化学の観点からの検討が加わることによって、環境改善への応用がさらに広がることが待たれる。今後、窒素酸化物削減にも役立つように、空燃比を変えるなど、BDFの燃焼管理について検討する必要がある。

ディーゼル燃料(DF)、バイオディーゼル燃料(BDF)それぞれを用いた場合のECとTCの排出挙動をしらべ、DFにおける負荷の増加に伴うECの排出濃度増加が著しいこと、OC(TCの大部分はOCである)の排出はBDFの方がDFの2、3倍になっていることを示した。また、DF、BDF、市販潤滑油、合成潤滑油の組み合わせを変化させて超微小粒子の粒径分布を調べたところ、燃焼排気中の超微小粒子、ならびにOCはBDF由来もあるが、むしろ潤滑油に由来する寄与が高い可能性を示唆する結果が得られた。