

含酸素化合物のガソリンへの添加効果

芳住 邦雄 塚田 登紀子 渡辺 武春
大平 俊男

1. はじめに

自動車排気ガスが都市における大気汚染の主要な発生要因であり、特に光化学スモッグの原因物質となっていることは論をまたない。この排気ガス浄化対策としては排気再循環、燃焼室形状の改良等エンジン機構に作用させる手法、あるいは排気ガスを後処理する触媒式コンバーター、サーマルリアクター等の手法が開発されかなりの成果を収めつつある。しかしこれらの対策は、COおよびHCには比較的有効なものが多いが、NO_x対策に効果を有するものは少ないのが現状である。

燃焼過程に直接的に作用させる手法として、燃料自体の改質あるいは燃料に添加剤を加える方法が考えられる。この観点からメタノールは、ガソリンへの添加剤あるいは代替燃料¹⁾として従来より興味をもたれている物質である。また最近ではNO_x対策としてその有効性がとりざたされている。

八巻²⁾および金子³⁾は、実用的見地からメタノール添加効果をCOおよびHCについて報告している。Ninomiya⁴⁾および斉藤⁵⁾はNO_x、COおよびHCの生成について詳細に検討している。Ninomiyaによれば

NO_xの生成は空気過剰率のみに依存し、メタノール自体による影響は認められていない。しかし斉藤は同一空気過剰率においてもメタノールの添加によりNO_xはわずかに減少するとしている。一方、固定燃焼装置においても、代替燃料としてメタノールを用いてNO_xの生成をきわめて抑制した報告⁶⁾がなされている。

しかし、これまで燃料添加剤としての効果が検討されているのはメタノールのみであり、他の含酸素化合物に関する詳細な報告はいまだなされていない。

本研究では、従来より論議されてきたメタノールのみならずアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類およびアルデヒド類から構成される合計10種類の低級含酸素化合物について、そのガソリンへの添加効果を明らかにすることを目的としている。添加剤の効果を検討することは、燃料規制の資料として重要であるとともに、汚染物質生成機構解明のための基礎的情報として意義を有するものである。

2. 実験装置および燃料

(1) 試験エンジンおよびエンジンダイナモメータ

表1 試験エンジンの主要諸元

車名	トヨペットコロナマークII
型式	KT76D
種別	小型四輪乗用車
車体の形式	ステーションワゴン
エンジン型式	7R
エンジン種別	4サイクル、水冷、ガソリン
シリンダ数	4
内径×行程	86×68.5mm
総排気量	1591cc
圧縮比	8.5
圧縮圧力	11.0/250kg/cm ² /rpm

表2 エンジンダイナモメータの主要諸元

型式	明電舎製水冷型渦流電気動力計
定格出力	100kw, 2,000~7,000rpm
トルク検出装置	ストレインゲージ ロードセル方式
フライホイール設定範囲	0.5~1.7kg m sec ²
フライホイールピッチ	0.05kg m sec ²
エンジン冷却水温調整範囲	70~85°C
エンジン潤滑油調整範囲	65~100°C
ダイナモ制御方式	定速, 走行抵抗
スロットル制御方式	開度, 吸気負圧, 車速

表 3 CVS および分析装置主要諸元

CVS 装置：東芝ベックマン製 CONVOS-3930

マスポンプ設定風量	3, 4.5, 6, 9m ³ /min
サンプリングバック	200ℓ 6個(テドラー製)
試料ガス温度調整機構	水冷, 電熱加温方式 調整温度 0~50°C

排気ガス分析装置：東芝ベックマン製 CAREX-3000

成分	測定方式	測定範囲(フルスケール)
CO	NDIR	1,3%:1000, 3000ppm(スタックドセル)
CO ₂	NDIR	2, 6% (レンジ切換)
HC	FID	10ppmC~5000ppmC(レンジ6段切換)
NO _x	CLA	10ppm~2500ppm(レンジ6段切換)

実験に用いたエンジンは既走行距離約6万kmの国産エンジンであり、4サイクル、4シリンダ、シリンダ容積1700ccの機関である。その主要諸元を表1に示す。試験エンジンは表2に示すエンジンダイナモメータ上で駆動して行った。これは定常運転および過渡運転を含む実走行全自動シミュレート運転が可能である。

(2) CVS 装置および排気ガス分析装置

排気ガスの直接濃度の測定には、前報⁷⁾で示した堀場製作所製 MEXA18S を用いた。排出重量計測には、表3に主要諸元を記した東芝ベックマン製 CVS 装置および同分析計を使用した。個々の炭化水素成分の分析にはパーキンエルマー 900 型ガスクロマトグラフを用いた。その使用条件を表4に示す。

(3) データ処理装置

前報⁷⁾に記したミニコンピュータを用いてデータ処理を行った。

(4) 供試燃料

市販レギュラガソリンを基準燃料として用い、これに各々 20 vol% のメタール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、エーテル、アセトアルデヒドを添加して供試燃料とした。なお、メタノールについては 5 vol% および 10 vol% 添加の燃料も用いた。添加に際しては特に相溶剤は用いなかったが、ギ酸メチルは溶解性に難があった。

ガソリンの一般性状は表5に示すとおりであり、添加剤含有燃料の諸性質を表6に示した。各添加剤は市販等級試薬をそのまま用いた。

表 4 ガスクロマトグラフの使用条件

装置名	パーキンエルマー900型
検出器	FID
炭素数 2 以下	
カラム	3mmφ×1m ステンレス製
充填剤	ポラパックQ:T 80-100メッシュ
カラム温度	常温
キャリアガス	N ₂ 80mℓ/min
試料量	2mℓ
炭素数 3 以上	
カラム	キャピラリー 0.01inchφ×300ft
充填剤	シリコンDC200
カラム温度	-70°C~130°C, 3°C/min
キャリアガス	He 5mℓ/min
試料量	5m

3. 実験方法

実験は、前記13種類の燃料を用いて、エンジンダイナモメータ上で試験エンジンを駆動させその排気ガス成分を分析

表 5 供試燃料の性状

比重 (15/4°C)	0.7448	
反応	中性	
蒸気圧 (37.8°C)kg/cm ²	0.68	
アルキル鉛	0.05	
オクタン価 (リサーチ法)	91	
初留点	32	
10%留出温度	51	
30	74	
50	99	
70	126	
90	156	
95	168	
97	176	
終点	189	
組成分析	芳香族分 vol%	33.9
	不飽和分 vol%	7.4
	飽和分 vol%	58.7

表 6 添加剤含有燃料の諸特性

燃料	理論 空気量	密度	C : H : O (wt%)	低位発熱量	
				kcal/kg	kcal/l
レギュラ	14.69	0.745	85.6 : 14.4 : 0	10,430	7,770
MeOH (5%)	14.25	0.747	83.1 : 14.3 : 2.6	10,130	7,570
MeOH (10%)	13.82	0.750	80.5 : 14.2 : 5.3	9,830	7,370
MeOH (20%)	12.96	0.754	75.5 : 14.0 : 10.5	9,240	6,970
EtOH	13.49	0.754	78.6 : 14.1 : 7.3	9,590	7,230
IPA	13.78	0.752	80.3 : 14.2 : 5.5	9,770	7,350
ギ酸メチル	12.56	0.755	76.0 : 12.8 : 11.2	9,160	6,910
酢酸メチル	12.69	0.788	76.6 : 12.9 : 10.5	9,020	7,110
酢酸エチル	13.06	0.781	78.3 : 13.1 : 8.6	9,300	7,260
アセトン	13.59	0.754	80.7 : 13.5 : 5.8	9,670	7,300
MEK	13.80	0.757	81.6 : 13.7 : 4.7	9,810	7,420
エーテル	13.65	0.728	79.5 : 14.1 : 6.3	10,980	8,000
アセト アルデヒド	13.26	0.752	79.2 : 13.3 : 7.5	9,480	7,130

注 特記なきものは燃料欄表示添加剤を 20 Vol% 含有。

して行った。条件を同一にするため各実験の前に市販レギュラガソリンを用いて十分暖機した後アイドル状態においてCO濃度が約2%になるよう調整した。エンジンの駆動は定常運転試験と定速および10モード試験を実施した。ロードの設定は試験エンジンの10km/hから80km/hにおける10km/hおきの実走行吸気負圧が、エンジンダイナモ上で再現されるように調整した。

空燃比の制御は、キャブレターのメインジェット径を変え、燃料供給量を変化させて行った。

排気ガスの分析は常法に従って行い、直接濃度およびC.V.S希釈濃度を測定し、排出重量はミニコンピュータで計算した。ガスクロマトグラフ用のサンプルはC.V.S装置のサンプリングバッグから得、これをガスサンプラーに直接接続して行った。ガスクロマトグラフの操作は文献^{(8),(9)}に準じて行った。ピークの同定は、主要ピークは標準物質を用いて行い、その他のものは文献値⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾より推定した。ピーク面積はデジタルインテグレータにより求め、メタンおよびノルマルヘキサンを用いた検量線から計算し各成分の定量を行った。各成分のモル相対感度の補正はしていない。

4. 実験結果および考察

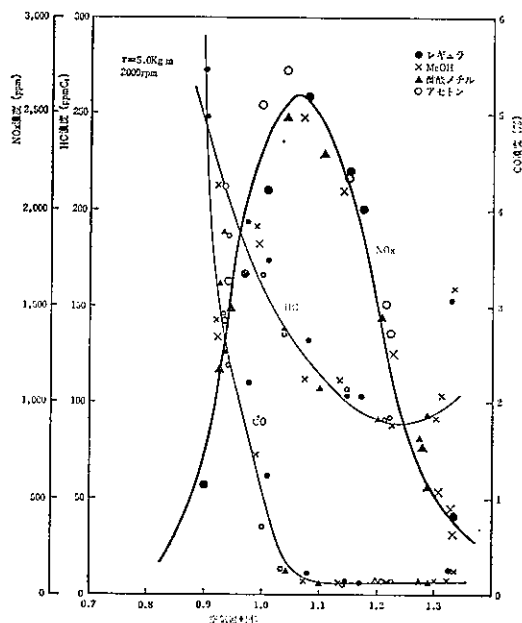
(1) 定常運転試験

代表的な含酸素化合物であるアルコール類、エステル類およびケトン類から酸素含有率の高い3種類の化合物すなわちメタノール、酢酸メチルおよびアセトンを添加剤として用い、定常的なエンジン駆動状態における排気ガス組成を検討した。定常条件としては、吸気負圧あるいはスロットル開度を一定にする方法もあるが、ここでは自動車の実走行状態との関連に着目し、トルクおよびエンジン回転数一定の条件を選んだ。

キャブレターのメインジェットを変えることにより空気過剰率を0.9~1.3まで変化させたときのNO_x, COおよびHC濃度の生成挙動を図1に示す。ここでは空気過剰率を排気ガス中のCO, CO₂およびO₂の実測濃度と添加剤の化学式から計算で求めた。

これらの添加剤の化学的性質は相互に異なるにもかかわらずすべての添加剤についての測定結果が、HCについては若干ズレがあるが、明らかに同一曲線上にのることが認められる。これは前記汚染物質とくにNO_xおよびCOの生成機構において添加剤の化学的性質に依存する反応が律速段階となるのではなくて、単なる空気過剰率が主要な支配因子となっていることを示すものと考えられる。

図1 空気過剰率とNO_x, HC およびCO濃度



汚染物質の排出という見地からは、単に濃度ではなく排出重量でそれらを把握する必要がある。図2は重量表示により空気過剰率と汚染物質排出量との関係を示したものであり、図1と同様、添加剤にかかわりなくほぼ一つの曲線であらわされる。HCの排出は添加剤による減少傾向が若干みられるが顕著ではない。

図3には吸気負圧、スロットル開度および吸入空気量の測定結果を示してあるが、いずれの添加剤の結果も同一曲線上にのっている。これは、図1および図2の測定傾向と一致するものである。

図4は、燃料消費量、発熱量およびトルクから計算で求めた熱効率である。パラッキは多少あるが他の測定結果と同様に空気過剰率をパラメータにとることによって添加剤の影響から脱している。なお理論混合比よりやや希薄側に熱効率最大点があることは、NOx生成の最大点との関連においても興味深いことである。

以上からメタノール、酢酸メチルおよびアセトン3種の含酸素化合物は燃料に添加しても、燃料と酸素との比を変化させるのみで、燃焼過程に顕著な化学的变化をおよぼさないことが結論される。すなわちこれらの添加剤は燃焼に必要な酸素の供給源として作用し、それ自体の反応性はほとんど効力を発しないと考えられる。

図2 空気過剰率とNOx, HCおよびCO排出重量

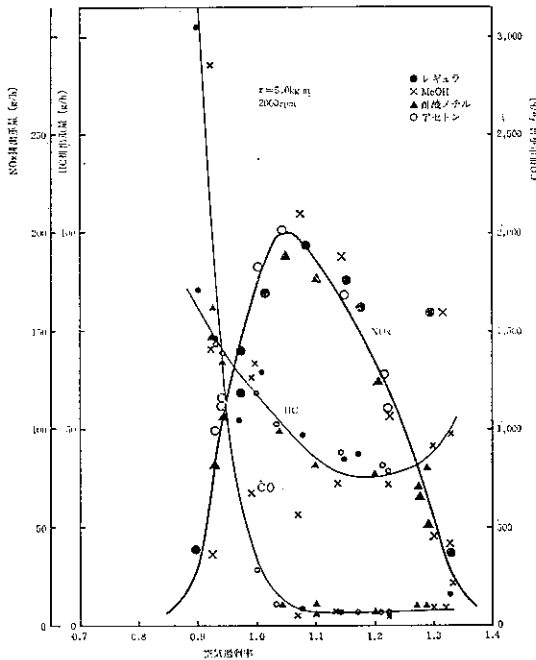


図3 添加剤とエンジン諸特性

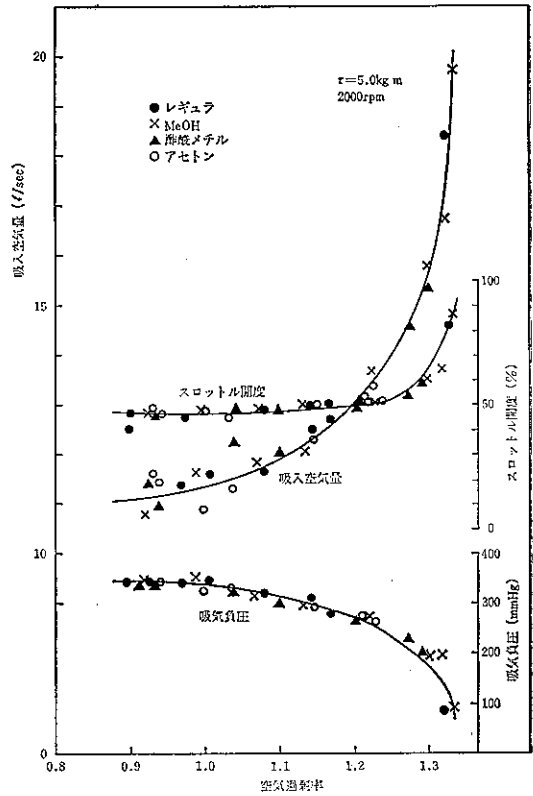


図4 添加剤含有燃料の熱効率

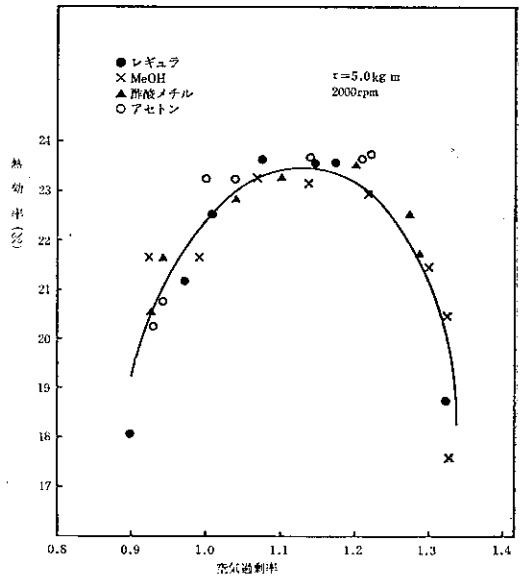


図5 定速走行における NOx 濃度

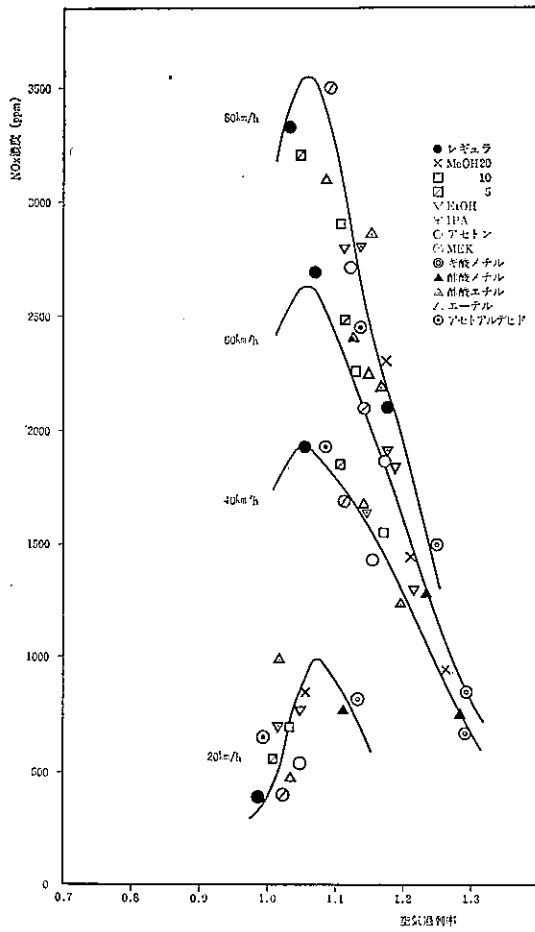


図6 定速走行における CO および HC 濃度

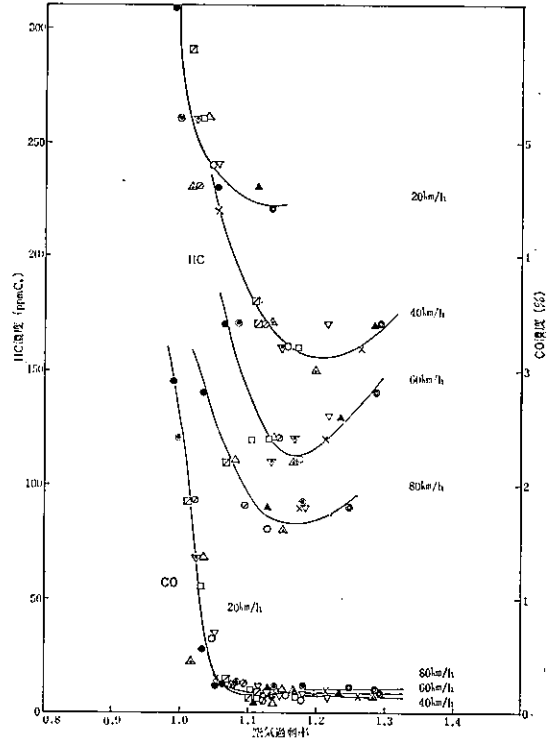
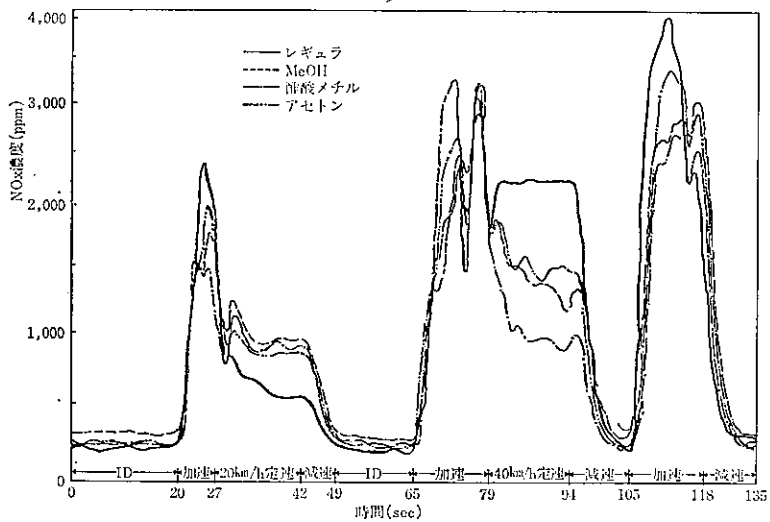


図7 10モード走行における添加剤による濃度への影響



(2) 実走行シミュレート試験

添加剤の実用的効果を明らかにするために、エンジンダイナモ上で路上相当の走行を再現して排気ガス組成の検討を行った。添加剤はエーテル類およびアルデヒド類からも選り前述の3種の含酸素化合物に加えてエタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、ギ酸メチル、酢酸エチル、エーテルおよびアセトアルデヒドの合計10種類を用い、かつメタノール5%および10%添加燃料をも追加した。

定速走行時における NOx の生成濃度を図5に示す。空気過剰率をパラメータにとることにより図1に示されているのと同様、やや希薄側の空気過剰率に頂点をもつ山型の曲線にすべての添加剤の測定値は集約されてきている。またその序列もおおむね添加剤中の酸素含有量の順になっている。これから前述の3種ばかりでなく7種の含酸素化合物も添加剤としての効果は、化合物の化学的特性にはかかわりなく、単なる酸素供給源としての役割を果しているにすぎないと結論される。

CO および HC の生成濃度を図6に示す。HC は後述の如く炭化水素組成に若干の影響はみられるが CO, HC についても NOx の結果と同様にすべての含酸素化合物の添加効果は空気過剰率によって支配されていると考えられる。

CO の排出濃度は、単調減少曲線で表わされるので添加剤を加えることにより減少している。しかし NOx の濃度は極大値をもつ山型の特性曲線になっていることから、40, 60および80km/h の高速時では添加により NOx は全種とも減少しているにもかかわらず、20km/h の低速時にはかえって全種とも NOx 濃度は増加している。また HC は極小値をもつ釣針型曲線で排出濃度曲線が示されており添加剤により減少効果は認められるが、希薄側ではかえってその効果は減じている。すなわち含酸素化合物の見かけ上の添加効果は未添加基準ガソリンでのエンジン駆動時の空気過剰率の如何に依存しており、特に NOx は添加により増加も減少もすることになる。換言すれば、添加剤の見かけ上の減少効果は、次に列挙する3項の関連において説明されうるわけである。

- ① 空気過剰率は一般に、低速および減速走行では濃厚側に、高速では希薄側にある。
- ② 含酸素化合物の添加により空気過剰率は常に希薄側に移行する。

表 7 10モードによる排出重量 (g/km)

燃 料	CO	NOx	HC
レギュラ	31.2	2.54	2.72
MeOH (5%)	23.9	2.30	2.39
MeOH (10%)	18.3	2.34	2.04
MeOH (20%)	10.8	1.93	1.85
EtOH	12.5	1.72	1.61
IPA	12.6	2.16	1.89
ギ酸メチル	6.2	1.55	1.88
酢酸メチル	10.4	1.81	2.28
酢酸エチル	10.0	2.14	2.36
アセトン	12.9	2.24	2.24
MEK	14.3	2.67	2.03
エーテル	18.9	2.36	2.08
アセトアルデヒド	18.2	2.24	2.07

- ③ NOx 濃度は理論混合比よりやや希薄側に頂点をもつ山型曲線で、CO は単調減少曲線、HC は釣針型曲線で表わされる。

これまでは定常運転状態での検討を行ってきたのであるが、次に都市走行を代表する加減速の過渡運転を含む10モード走行時の排出挙動について述べる。

表7に示したのが、10モード走行における汚染物質排出重量である。これらも含酸素化合物の空気過剰率への寄与として解釈されうるが、NOx 濃度についてその変動状況を示したのが図7である。40km/h 定速および加速時には含酸素化合物の添加により NOx は減少しているが、アイドリング、20km/h 定速および減速時にはかえって添加により増加している。これは前述の3項によりほぼ解釈され、アイドリング、20km/h 定速および減速時には空気過剰率が濃厚側にあることによるものと考えられる。

添加剤の効果としては、ギ酸メチルが最も顕著であり、メタノールおよび酢酸メチルがこれに次いでいる。従来論議されてきたメタノールよりも、ギ酸メチルのほうが有効であることが判明したわけである。エステル類は一般に比重も大きく酸素含有量も高いことから添加剤として有利である。しかしギ酸メチルは沸点が比較的低く、溶解性に若干難があるので実用上の問題点は残る。

表 8 添加剤と炭化水素組成 (10モード走行)

番号	炭化水素名	レギュラ 燃料組成 (mol %)	排気ガス組成 ($\times 10^{-4}$ mol/km)										アセトアル デヒド
			レギュラ	MeOH	EtOH	IPA	ギメチル	酢酸 メチル	酢酸 エチル	アセトン	MEK	エーテル	
1	メタン	0.000	115.76	32.15	62.45	72.24	64.90	52.56	41.32	69.97	78.54	88.50	90.21
2	エチレン	0.000	108.62	67.27	86.17	83.07	70.87	70.45	90.05	79.68	76.92	95.31	81.84
3	エタン	0.000	10.97	4.68	7.15	7.54	5.16	6.83	6.43	9.22	7.18	8.58	9.45
4	アセチレン	0.000	83.35	21.59	39.33	42.29	40.99	33.64	29.37	40.71	41.80	56.91	55.22
5	プロピレン+プロパン	0.053	28.11	38.26	23.03	14.96	16.84	13.54	20.21	20.88	20.48	6.46	9.87
6	イソブタン	1.160	4.61	12.13	3.53	2.06	2.90	5.74	3.50	4.72	3.43	4.05	6.98
7	1-ブテン	0.761	10.12	8.13	7.17	7.98	8.14	8.88	6.13	8.01	6.34	8.70	9.74
8	n-ブタン	3.150	12.46	14.80	9.32	9.92	10.73	12.11	8.99	10.49	8.99	9.42	12.93
9	trans-2-ブテン	0.690	2.78	6.54	3.85	1.53	1.47	5.41	2.92	2.81	3.18	3.32	6.23
10	cis-2-ブテン	0.721	2.62	7.81	3.02	1.31	1.71	7.95	1.80	2.92	2.62	5.36	8.87
11	?												
12	3-メチル-1-ブテン	0.189	0.52	2.65	0.70	tr	0.42	2.93	0.45	0.67	0.55	5.63	3.28
13	イソペンタン	8.860	19.41	26.57	13.40	14.03	19.13	21.40	16.60	15.48	14.71	15.64	9.59
14	?												
15	1-ペンテン	0.345	1.11	2.05	0.83	0.79	0.06	2.21	0.77	1.05	0.80	1.89	3.32
16	2-メチル-1-ブテン	0.814	2.16	2.34	1.38	1.53	1.31	2.39	1.59	1.75	1.47	2.05	2.67
17	n-ペンタン	7.360	15.49	19.02	10.05	10.76	12.76	15.47	12.96	11.42	11.28	12.15	13.16
18	2-メチル-1,3-ブタジエン	tr	0.81	tr	0.91	0.91	0.26	tr	0.33	0.75	0.62	tr	1.41
19	trans-2-ペンテン	0.964	2.07	2.93	1.45	1.21	0.78	2.88	1.53	1.59	1.52	27.53	3.32
20	?												
21	cis-2-ペンテン	0.479	1.10	1.52	0.63	0.57	0.34	1.60	0.73	1.01	0.73	2.05	1.93
22	2-メチル-2-ブテン	1.827	3.33	5.12	2.16	2.15	2.16	4.79	2.61	2.66	2.52	4.46	6.23
23	?												
24	2,2-ジメチルブタン	0.397	1.29	3.50	1.81	0.83	1.45	1.45	0.48	2.46	0.92	2.68	5.96
25	?												

表 8 (つづき)

26	シクロペンテン	0.309	0.77	1.38	0.69	0.66	0.24	1.85	0.42	0.94	0.45	1.31	2.72
27	3-メチル-1-ペンテン	0.133	0.30	0.68	0.28	0.44	0.17	0.99	tr	0.47	0.22	0.56	1.04
	4-メチル-1-ペンテン												
28	シクロペンタン	0.998	1.90	1.81	1.17	0.17	0.82	2.17	1.51	1.07	1.29	1.37	2.23
29	2,3-ジメチルブタン	0.756	1.68	2.70	1.19	0.13	1.54	2.71	1.22	1.83	1.20	1.88	2.53
30	?												
31	2-メチルペンタン	4.308	9.10	12.68	6.30	6.70	8.39	11.35	7.30	10.37	6.77	7.64	10.79
32	?												
33	?												
34	3-メチルペンタン	2.825	6.31	8.10	4.15	4.75	6.03	7.58	4.77	6.65	4.51	5.84	7.45
35	2-メチル-1-ペンテン	0.402	0.53	0.59	0.30	0.38	0.39	0.89	0.35	0.55	0.37	0.65	0.97
	1-ヘキセン												
36	2-エチル-1-ブテン		0.77	1.19	0.64	1.32	0.28	2.02	0.41	1.08	0.63	1.18	2.72
37	n-ヘキサン	4.744	10.53	11.95	7.46	7.34	9.25	10.98	9.39	8.81	13.03	8.29	10.32
38	trans-3-ヘキセン	0.228	0.47	0.60	0.38	0.41	0.35	1.01	0.39	0.66	0.43	0.56	0.91
39	trans-2-ヘキセン	0.386	0.93	0.97	0.71	0.86	0.70	1.41	0.76	1.02	1.53	0.90	1.28
40	2-メチル-2-ペンテン	0.438	0.88	0.93	0.64	0.73	0.63	1.19	0.74	0.90	1.57	0.75	1.14
41	cis-3-ヘキセン	0.324	0.68	1.00	0.62	0.66	0.40	1.71	0.60	1.08	2.14	0.88	1.61
42	cis-2-ヘキセン	0.202	0.49	0.65	0.24	0.65	0.13	2.04	0.40	1.21	4.75	2.79	2.06
43	?												
44	3-メチル-trans-2-ペンテン	0.386	0.76	0.74	0.60	0.68	0.51	1.29	1.47	0.92	2.41	1.15	1.28
	3-メチル-cis-2-ペンテン												
45	メチルシクロペンタン	2.211	4.93	5.19	3.45	3.61	3.64	5.91	5.10	4.38	8.64	4.86	5.72
46	2,4-ジメチルペンタン	0.423	1.03	2.01	5.12	1.06	0.81	1.87	5.09	1.35	7.87	1.25	1.88
47	2,2,3-トリメチルブタン	0.058	1.78	tr	tr	0.34	1.13	1.07	0.08	2.75	tr	0.90	0.88
48	3,3-ジメチルペンタン	0.037	0.44	0.68	tr	1.68	tr	1.77	tr	0.21	tr	0.58	tr
49	?												
50	ペンゼン	4.398	22.02	5.17	11.49	16.21	11.40	12.14	12.52	11.57	18.75	14.60	13.56
51	?												
52	シクロヘキサン	1.468	4.63	7.57	4.16	0.43	2.72	5.32	3.60	3.63	6.25	2.86	5.65

表 8 (つづき)

番号	炭化水素名	燃料組成 (mol %)	排気ガス組成 ($\times 10^{-4}$ mol/km)														
			含酸素化合物 添加 (20%)														
			レギュラ	MeOH	EtOH	IPA	ギ メ チ ル	酸 メ チ ル	酸 メ チ ル	酸 エ チ ル	アセトン	MEK	エーテル	アセトアルデヒド			
53 } 56 }	C ₇ パラフィン	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
57	2-メチルヘキサン } 2,3-ジメチルペンタン }	2.785	10.66	5.21	4.26	5.68	8.30	5.96	6.19	6.30	6.17	8.29					
58	シクロヘキセン	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr					
59	3-メチルヘキサン	2.109	7.04	3.47	3.32	4.56	5.92	3.86	4.53	4.17	4.61	5.81					
60	1-cis-3-ジメチルシクロペンタン	0.434	1.53	0.75	0.58	0.58	1.47	0.80	0.92	1.00	1.05	1.55					
61	1-trans-3-ジメチルシクロペンタン	0.339	1.22	0.61	0.47	0.45	1.25	0.62	0.78	0.81	0.88	1.33					
62	2,2,4-トリメチルペンタン	0.615	2.26	1.24	1.15	1.50	2.48	1.26	1.98	1.43	1.88	2.67					
63	パラフィン																
64	1-ヘプテン	0.130	1.17	0.56	0.26	tr	1.16	0.53	0.91	0.80	0.78	1.77					
65	?																
66	?																
67	trans-3-ヘプテン	0.156	0.44	0.30	0.28	0.03	0.65	0.35	0.32	0.39	0.41	0.70					
68	n-ヘプタン	2.862	7.44	4.16	4.01	4.61	6.43	5.13	4.72	5.11	4.67	6.52					
69	? オレフィン																
70	? オレフィン																
71	? パラフィン																
72	? パラフィン																
73	? オレフィン																
74	1,3-ペンタジエン	0.189	tr	0.34	tr	0.03	1.12	0.39	0.55	0.58	0.81	1.31					
75	メチルシクロヘキサン	1.136	3.03	1.72	1.61	1.97	3.21	2.08	2.22	2.23	2.45	3.37					
76	? パラフィン																
77	? パラフィン																
78	?																
79	? パラフィン																

表 8 (つづき)

80	2,4,4-トリメチル-2-ペンテン	0.213	0.66	0.71	0.42	0.23	0.35	1.03	0.50	0.61	0.64	0.79	1.13
81	2,5-ジメチルヘキサン	0.234	0.58	0.76	0.37	0.31	0.36	1.05	0.45	0.59	0.38	0.80	1.18
82	2,4-ジメチルヘキサン	0.117	0.31	0.35	0.18	0.28	0.11	0.59	0.24	0.30	0.60	0.46	0.68
83	2,2,3-トリメチルペンタン												
84	? パラフィン												
85	1-trans-2-cis-4-トリメチルシクロペンタン 4-メチルヘプタン	0.113	0.42	0.54	0.24	tr	0.13	1.05	0.32	0.47	0.60	0.74	1.16
86	2,3,4-トリメチルペンタン		0.04	0.43	0.26	0.19	0.21	0.64	0.32	0.13	0.46	0.49	0.77
87	?												
88	トルエン	8.077	35.81	29.43	24.87	24.86	30.70	32.54	25.49	28.54	35.10	28.19	34.88
89	2,3-ジメチルヘキサン	0.396	1.00	3.59	2.13	0.43	0.16	1.30	2.65	0.90	3.51	0.99	1.35
90	2-メチルヘプタン	0.283	4.22	tr	tr	0.28	0.38	1.23	tr	0.80	tr	0.97	1.44
91	3,4-ジメチルヘキサン	0.796	2.04	2.56	2.35	1.19	1.36	2.08	2.92	1.60	3.58	1.64	2.18
92	3-メチルヘプタン	0.383	1.02	1.51	0.49	0.49	0.59	1.44	0.94	0.94	1.12	1.12	1.60
93	?												
94	?												
95	2,2,5-トリメチルヘキサン	0.950	2.52	3.49	1.93	1.42	1.64	2.90	2.39	2.02	3.00	2.25	2.40
96	?												
97	1-cis-3-ジメチルシクロヘキサン	0.179	0.55	0.73	0.38	0.22	0.24	0.96	0.48	0.53	0.73	0.75	1.20
98	1-メチル-trans-3-エチルシクロペンタン	0.108	0.34	0.51	0.30	tr	0.18	0.56	0.46	0.31	0.65	0.41	0.67
99	2,2,4-トリメチルヘキサン	0.111	0.40	0.24	0.21	0.18	tr	0.61	0.18	0.36	0.34	0.46	0.78
100	1-trans-2-ジメチルシクロヘキサン	0.196	0.53	0.46	0.44	0.23	0.11	0.85	0.57	0.48	0.74	0.64	1.05
101	?												
102	?												
103	n-オクタン	0.816	2.20	1.98	1.33	1.27	1.27	2.23	1.73	1.58	2.04	1.71	2.47
104	trans-2-オクタン	0.109	0.51	0.55	0.33	0.25	0.17	0.84	0.41	0.48	0.68	0.60	1.03
105	2,4,4-トリメチルヘキサン	0.087	0.29	0.35	0.16	tr	0.02	0.71	0.23	0.35	0.57	0.60	0.95
106	?												
107	cis-2-オクタン	0.076	0.34	0.34	0.18	tr	tr	0.93	0.23	0.40	0.59	0.71	1.32
108	?												
111	?												

表 8 (つづき)

番号	炭化水素名	燃料組成 (mol %)	排気ガス組成 ($\times 10^{-4}$ mol/km)										
			レギュラ	含酸素化合物					添加 (20%)				
				MeOH	EtOH	IPA	ギ酸メチル	酢酸メチル	酢酸エチル	アセトン	MEK	エーテル	アセトアルデヒド
112	cis-1,2-ジメチルシクロヘキサン	0.102	0.30	tr	tr	0.02	0.68	0.21	0.30	0.50	0.48	0.81	
113	エチルシクロヘキサン	0.150	0.51	0.31	0.17	0.81	0.25	0.50	0.64	1.04			
114 } 116 }	? ?												
117	2,5-ジメチルヘプタン	0.182	0.92	0.32	0.20	1.05	0.44	0.58	0.81	0.79	1.28		
118	?												
119	n-プロピルシクロヘキサン	0.035	0.34	tr	tr	0.41	tr	0.11	0.31	0.32	0.47		
120	?												
121	エチルベンゼン	2.283	8.26	6.40	6.88	9.38	6.43	7.72	7.43	7.50	10.14		
122	2,3,3-トリメチルヘキサン	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
123	m-キシレン } p-キシレン }	6.448	29.45	19.61	26.77	30.20	18.51	26.92	21.39	25.01	32.42		
124	C ₉ パラフィン	0.548	3.88	1.23	1.08	2.54	2.34	1.75	2.12	1.91	2.94		
125	?												
126	C ₉ パラフィン	0.352	2.60	0.71	0.44	1.72	1.44	1.00	1.91	1.35	1.84		
127	?												
128	?												
129	o-キシレン	2.475	13.75	7.82	10.90	14.38	9.25	12.54	11.42	11.90	16.72		
130	?												
131	2-メチルオグタン	0.151	tr	tr	tr	tr	tr	tr	1.25	tr	tr		
132 } 137 }	? ?												
138	n-ノナン	0.232	1.02	0.27	0.31	1.06	0.76	0.63	0.97	0.78	1.16		
139	?												
140	?												
141	イソプロピルベンゼン	0.173	0.96	tr	0.29	1.59	0.69	0.80	1.06	1.64	2.14		

表 8 (つづき)

142	?	0.098	0.39	0.53	0.19	tr	0.05	0.97	0.33	0.43	0.04	1.11	1.21
145													
146	3,3,5-トリメチルヘプタン	0.062	0.28	0.39	0.07	tr	0.03	0.58	0.20	0.31	0.42	0.60	0.83
147	?												
148	2,4,5-トリメチルヘプタン												
149	2,3,5-トリメチルヘプタン												
150	?												
151	n-プロピルベンゼン	0.535	2.52	2.41	1.28	1.01	1.58	0.31	1.73	2.10	2.23	2.53	3.38
152	1-メチル-3-エチルベンゼン	1.745	8.79	6.93	4.30	5.28	7.04	8.55	5.00	7.02	5.27	6.79	8.85
153	1-メチル-4-エチルベンゼン	0.876	6.43	6.92	4.34	3.26	4.90	6.25	5.00	5.46	5.57	5.27	6.95
154	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.133	5.45	7.27	4.27	2.92	4.36	5.97	4.31	3.42	5.07	4.39	6.57
155	?												
156	1-メチル-2-エチルベンゼン	0.716	4.22	4.02	2.52	2.18	2.80	4.59	3.03	4.89	3.54	3.66	4.84
157	3-メチルノナン	0.181	1.18	1.64	0.87	0.22	0.23	1.86	1.08	0.97	1.84	1.26	2.03
158	t-ブチルベンゼン												
159	1,2,4-トリメチルベンゼン	2.389	16.20	17.00	10.69	9.42	13.62	16.18	11.32	13.63	12.11	13.63	18.02
160	イソブチルベンゼン					0.64							
161	1-メチル-3-イソプロピルベンゼン	0.084	0.47	tr	tr	0.20	0.15	0.22	0.28	0.16	tr	0.56	0.78
162	n-デカン	0.141	0.87	1.42	0.67	0.41	0.35	1.90	0.84	0.75	1.73	1.49	2.29
163	?												
164	1,2,3-トリメチルベンゼン	0.460	2.62	3.02	1.39	1.50	1.77	4.03	1.79	2.26	2.70	3.35	4.19
165	1-メチル-2-イソプロピルベンゼン	0.345	1.26	1.49	0.52	0.68	0.31	1.98	1.24	1.13	2.17	1.66	2.19
166	?												
167	1,3-ジエチルベンゼン	0.153	0.39	2.05	0.57	0.32	0.19	1.46	0.58	0.38	0.92	0.59	0.80
168	1-メチル-3-n-プロピルベンゼン	0.117	0.85		0.60	0.66	0.56	1.39	1.01	0.58	1.00	1.11	1.56
169	n-ブチルベンゼン	0.243	0.64	0.53	0.28	0.49	0.36	0.91	0.55	0.38	0.62	0.50	1.01
	1-メチル-4-n-プロピルベンゼン												

表 8 (つづき)

番号	炭化水素名	燃料組成 (mol (%))	排気ガス組成 (×10 ⁻⁴ mol/km)										
			レギュラ	MeOH	EtOH	IPA	ギ メ チ ル	酢 酸 メ チ ル	酢 酸 エ チ ル	ア セ ト ン	MEK	エー テ ル	ア セ ト ア ル デ ヒ ド
170	1,3-ジメチル-5-エチルベンゼン 1,2-ジエチルベンゼン	0.386	1.30	1.88	0.92	0.98	0.67	2.19	1.67	1.43	1.90	2.01	1.44
171	?												
172	?												
173	1,4-ジメチル-2-エチルベンゼン	0.183	0.18	1.16	tr	0.62	1.58	0.40	0.25	tr	tr	tr	0.37
174	1,3-ジメチル-4-エチルベンゼン	0.214	0.63		tr		2.59	0.75	0.61	tr	tr	tr	1.69
175	1,3-ジメチル-2-エチルベンゼン	0.386	1.04	1.36	tr	1.29	1.89	1.24	0.36	tr	tr	tr	1.69
176 177 179	} ? }												
180	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	0.158	tr	1.25	tr	tr	2.00	0.56	0.79	tr	tr	tr	2.41
181	1,2,3,5-テトラメチルベンゼン	0.232	tr	1.57	tr	tr	2.36	0.78	0.79	tr	tr	tr	2.90
182 183	} ? }												

炭化水素の排出についてはこれまで全炭化水素として総括的に論じてきたが、光化学スモッグ発生への寄与を考える場合には、個々の炭化水素組成の生成挙動が肝要である。表8は10モード走行時の排気ガス中の炭化水素組成である。本研究ではCVS法によりサンプリングを行っているので、排出量の表示を従来の濃度表示ではなく、単位走行距離あたりの排出モル数で示した。このときg/kmでなくmol/kmの単位で表示したのは、化学反応論からも、濃度表示への対応からも直観的に判断しやすく応用性の広いものと考えたからである。

添加剤による減少効果は、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、ブテン等の低級炭化水素において著しい。高級炭化水素のパラフィン類および芳香族類炭化水素にはほとんど影響を与えていない。また添加剤中の含酸素量が多くなるにつれて、オレフィン類の割合はやや減少し、芳香族類の割合はやや増加する傾向が認められる。しかしパラフィン類およびナフテン類の割合はほぼ一定である。一方、添加剤により、個別的に特異な炭化水素の生成の増減に影響を与えたりはしていない。以上から添加剤は炭化水素の組成上に顕著な効果を及ぼさないものと結論される。

5. ま と め

自動車排気ガス浄化対策の一つとして注目されている燃料添加剤の効果を、含酸素化合物に関して検討した。すなわち従来より興味をもたれているメタノールをはじめ、アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類およびアルデヒド類から合計10種の含酸素化合物を選び市販レギュラガソリンに添加し、その効果を明らかにした。まず、代表的な4種の含酸素化合物について詳細に検討を加えた。トルクおよびエンジン回転数一定の定常条件の場合にNO_x、COおよびHC濃度は添加剤の種類には依存せず空気過剰率が主要生成因子であった。このとき吸入空気量、吸気負圧、スロットル開度および熱効率も同様添加剤には依存しなかった。

定速走行および10モード走行において、10種類の添加剤の汚染物質減少効果を明らかにした。この場合にも空気過剰率が支配因子であることを認めた。特にNO_xの減少効果としてその生成特性曲線が山型をしているため、走行条件に応じ増加もし減少もすることを確認した。10種類の添加剤のうち、減少効果は従来指摘されているメ

タノールよりもギ酸メチルが最も有効であった。また10モード走行時の炭化水素組成を約150成分にわたって分析した。添加により特異的な現象はなかったが、低級炭化水素において減少効果が著しかった。

以上メタノールのみならず10種の含酸素化合物は、燃焼過程における汚染物質生成の律速段階にはほとんど作用せず、単に酸素供給源となっているにすぎないことを解明した。

公害対策としての含酸素化合物の添加効果は走行状態に依存はするが、10モード走行において有効であることから一応評価しうる。しかしその作用は、本質的な汚染物質生成の抑制作用ではないので抜本的手法とはいえない。

一方、酸素結合状態が異なる10種の含酸素化合物を燃料に20%をも添加してなお排気ガス組成になら実質的な影響を与えなかったことは、内燃機関における燃焼反応は複雑であるにもかかわらず、空気過剰率がきわめて強力な因子として作用することを本研究は明確にしたといえる。

参 考 文 献

- 1) 鶴賀孝広ほか：日本機械学会講演会論文集，No. 730～9，9 (1973)
- 2) 八巻直臣ほか：公害，2，26 (1967)
- 3) 金子恭三：化学工場，9，87 (1965)
- 4) J.S. Ninomiya, et al., J. Air Poll. Control Assoc., 20, 314 (1970)
- 5) 斎藤猛ほか：自技会学術講演会前刷集，No. 731，51 (1973)
- 6) 平沢信三ほか：公害資源研究所第3回研究発表会予稿集，26 (1974)
- 7) 芳住邦雄ほか：東京都公害研究所年報，4，85 (1973)
- 8) L. J. Papa, SAE Paper 670494
- 9) L. J. Papa, et al., J. Gas Chromatog, 6, 270 (1968)
- 10) J. B. Maynard, et al., J. Air Poll. Control Assoc., 19, 505 (1967)
- 11) B. Dimitriades, et al., Environ. Sci. Technol., 5, 223 (1971)
- 12) 日本公衆衛生協会：自動車排出ガスに含まれる物質に関する研究，p. 5 (1972)