

# 無鉛ガソリン使用によるエンジンおよび 触媒式浄化装置耐久性への影響

芳住 邦雄 井上 浩一 飯田 靖雄  
 宇田 川 満 鈴木 正次 梅原 秀夫  
 渡辺 武春 大平 俊男

## 1. はじめに

自動車用燃料であるガソリンには、これまで鉛化合物が添加されて用いられてきた。鉛化合物は、オクタン価向上剤として極めて優れた性質を持ち、また、エンジン内のバルブシートの摩擦を防ぐ二次的効果も有し、有効な燃料添加剤とみられてきた。

しかし、その反面、燃焼過程後にも鉛自体の有害性は不変であり、ガソリン中の掃鉛剤等と反応して、 $PbCl$ 、 $Br$ 、 $PbO$  および  $PbSO_4$  などの形態で、大気中に放出<sup>1)</sup>され、自動車より排出される粉塵の主要部分を構成している。

鉛は、いわゆる重金属の範疇に属し、人体の健康障害に、高濃度であれば短期的にも作用し、たとえ低濃度であっても、生態学的にはその影響は、遺伝的作用を含めて看過しえないものである。また、自動車排出ガス浄化の最も有力な手段の一つとされている触媒式浄化装置には、鉛は触媒への被毒作用をおこし、その浄化能力を減じさせる効果を有している。

わが国で市販されているガソリンの鉛添加量は、1970年までは、年々漸増の傾向にあり、おおよそレギュラガソリンで0.3エチル鉛  $ml/l$ 、プレミアムガソリンで0.6エチル鉛  $ml/l$  程度であったが、牛込柳町鉛中毒事件を契機として、1970年7月よりその添加量は半減された。その後、産業構造審議会の答申をへて、ガソリン無鉛化計画が企図され、漸く1975年2月よりレギュラガソリンの無鉛化が実施された。しかしプレミアムガソリンを含めた完全無鉛化の実施時期は未だ明確化されていない。

本研究は、これに先立ち、1971年半ばより約2カ年半にわたって、当研究所の庁有車の駆動に無鉛ガソリンを使用してその影響を検討したものである。すなわち、無鉛ガソリンの使用により、高負荷、高回転時に、排気バ

ルブシートにリセッションが発生することが従来より指摘<sup>2),3),4)</sup>されているが、この現象の東京都内の実走行時における発生状況を、エンジンへのその他の影響と共に明らかにすることを、本研究は一つの目的としている。さらには、触媒式浄化装置の耐久性に対する無鉛化の効果を検討し、無鉛化実施に伴う影響の解明に資することを本研究は目的としている。

併せて、高速走行および登はん走行時における触媒式浄化装置の熱的挙動を明らかにし、その耐久性および安全性への影響を検討しようとするものである。

## 2. 実 験

### (1) 試験車

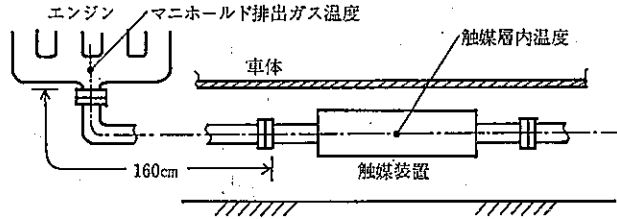
実験に用いた試験車は、4サイクル、4シリンダ、シリンダー容積1600ccの国産車であり、いわゆる無鉛化未対策車である。その主要諸元を表1に示す。なお試験車は、当研究所の日常業務に用いている庁有車であって、その走行地域は主に東京都内であり、その走行状態は代表的な都市走行とみなしうる。

また、実験は、試験車を新車として購入直後開始して

表1 試験エンジンの主要諸元

車 名	ダットサン
型 式	WP 510
種 別	小型四輪乗用車
エンジン形式	L-16
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	83×73.7
総 排 気 量	1,590cc
圧 縮 比	8.5
乗 車 定 員	5人
変 速 機	前進3段、後進1段

図1 触媒装置取付位置および温度測定位置



いるが、エンジンは、本実験のために分解洗浄して、加鉛ガソリン使用の履歴は取除いてある。

(2) 触媒式浄化装置

実験車には、排出ガス中のCOおよびHCを除去するために、酸化触媒式の浄化装置が、取付けられている。

使用装置は、試作の装置であり、白金・アルミナ系のペレット触媒を用い、二次空気はエアポンプ流入式である。その取付位置および温度測定位置は、図1に示すとおりである。

表2 供試燃料の一般性状

比重 (15/4°C)	0.7512
反応	中性
蒸気圧 (kg/cm <sup>2</sup> )	0.50
アルキル鉛 mg/100mℓ	0.0
オクタン価 (リサーチ法)	90
いおう分 wt %	0.002
分留性状 (減失量加算)	
初留点	36.0
10%	55.0
30%	71.0
50%	96.0
70%	129.0
90%	156.0
95%	168.0
97%	178.0
終点	197.0
F I A組成 (vol%)	
芳香族成分	42.0
不飽和成分	0.2
飽和成分	57.8

(3) 供試燃料

実験には、本実験用に試製した無鉛ガソリンを用いた。その一般性状は、表2に示してある。ガスクロマトグラフによる詳細な炭化水素成分分析結果は、別報<sup>5)</sup>にあるとおりである。

(4) シャーシダイナモメーター, CVS装置, 排出ガス分析装置およびデータ装置処理

実験車を実験室内で駆動するためには、クレイトン製 B 8 C P 200 S 型シャーシダイナモメータを用い、排出ガスの分析には、堀場製作所製 M E X A - 18 S 直接濃度用分析装置および東芝ベックマン製 CAREX 3000 希釈濃度用分析装置を用いた。マスエミッション測定用の CVS 装置は、東芝ベックマン製 CONVAS-3930 である。データ処理には、記憶容量 16kW の日本電子製 E C - 6 型ミニコンピューターを用いた。これらの詳細な諸元は別報<sup>6),7)</sup>に記載してある。

(5) 実験方法

実験車を、当研究所の通常業務に使用しながら、一定走行距離ごとに、エンジンの点検、要求オクタン価および触媒式浄化装置の効率の測定を行った。

エンジンの要求オクタン価の測定は、シャーシダイナモメータ上で、イソオクタン・ノルマルヘプタンよりなる標準燃料を用いて駆動し、石油学会規格 J P 1 - 6 R - 5 1 に準じて測定した。

触媒式浄化装置の浄化効率の測定は、4モード試験法および定速走行時におけるCOおよびHCの排出濃度を求めて行った。なお一部、10モード試験法を併用した。

触媒式浄化装置の熱的な挙動は、実験車を特に高速道路を走行させて行い、温度の測定は、CA熱電対を用い、レコーダーに記録した。

3. 実験結果および考察

無鉛ガソリンを、いわゆる未対策エンジンに用いると排気バルブシートが摩滅する現象、すなわちバルブリセッションが起こることが懸念される。本実験では、まず実験車の走行距離5000 km ごとにエンジン点検を行い、バルブクリアランスの測定をシクネスゲージを用いて実施した。2万 km 走行に至るまで、バルブクリアラン

スの変動は認められず、勿論、バルブ突上げ現象は起こらなかった。また2万 km 走行後に、エンジンを分解したところバルブおよびバルブシートの異常は観測されなかった。以上からバルブリセセッションは生じなかったものと結論される。後述の排出ガス分析の測定結果にも、特異な変化は認められず、この結論と一致している。

バルブリセセッションの起こる機構は、Godfreyら<sup>2)</sup>によると次のようである。すなわち、エンジン駆動中に高温にさらされると、バルブシートは酸化され、その酸化物の薄片が、バルブシートと接触しているバルブ表面に移動し、堅い酸化物のコブ状物質を形成する。バルブが振動および回転を受ける際に、そのコブによってバルブシートが摩滅されると考えられている。一方、ガソリン中に鉛化合物が添加されていれば、バルブ表面には  $PbO \cdot PbSO_4$  が、バルブシート表面には  $PbCl \cdot Br$  がそれぞれ主として形成される。これが表面酸化を妨げ、潤滑作用をなし、バルブリセセッションを起りにくくするとされている。

本実験の走行範囲は、実験車に備えたタコグラフから把握されるが、東京都内の走行が主であり、最高速度は60~70km/h程度、30~50km/hに頻度が高い加減速を多く含む走行である。すなわち、おおむねエンジン回転数にして2000 rpm、エンジン軸トルクにして3 kgm程度以下を中心とする範囲である。したがって、バルブおよびバルブシートの酸化が促進されるほどの高温には長時間さらされることはなく、また、バルブの振動および

図2 オクタン価要求値曲線

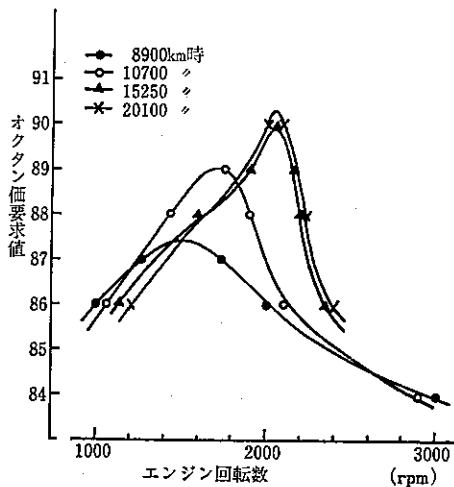
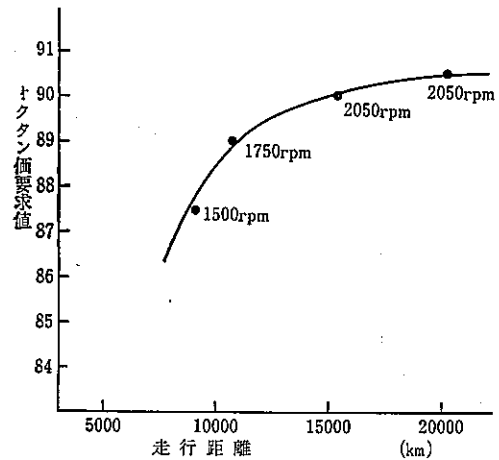


図3 走行距離と最高オクタン価要求値の関係



回転が激しくなるほどのエンジン回転数にも至らなかったものと考えられる。

本実験結果から、東京都内におけるような都市走行では、無鉛ガソリン未対策車であっても、バルブリセセッションの起こる危険性は少ないものと考えられよう。

無鉛ガソリン使用によるもう一つの重要なエンジンへの影響として、オクタン価要求値の変化がある。図2には、走行距離に対するオクタン価要求値の推移が示してある。実験開始後の値は未測定であり欠けている。

オクタン価要求値は、走行距離が増すにつれて、上昇する傾向にある。上昇傾向は走行距離1万 km を超えるとゆるやかになり、2万 km 付近では、ほぼ飽和している。また、オクタン価要求値の最高値は、図3に示すように走行距離につれて高回転側へ移向する傾向が認められた。

オクタン価要求値の上昇現象は、エンジン内の堆積物の増加に起因し、その効果は次の3項によって生じるものとされている<sup>3)</sup>。

- ①熱効果——堆積物からの熱移動およびその断熱効果による吸入混合気の加熱
- ②体積効果——堆積物の物理的な体積による圧縮比の増加
- ③触媒効果——堆積物によるノッキング反応の触媒作用的な促進

このうち、③の効果は小さく、①の効果が最も支配的であると考えられている。

表3 シリンダ内圧の変化 (単位: kg/cm<sup>2</sup>)

	第1シリンダー	第2シリンダー	第3シリンダー	第4シリンダー
エンジン分解前	12.3	12.5	13.0	12.5
エンジン分解後	12.0	12.0	12.5	12.0

本実験の2万 km 走行後のエンジン分解では、シリンダー内部の堆積物量は多く、気化器、排気バルブおよび吸気バルブの汚れが、加鉛ガソリンを用いた通常の場合に比較し、著しいことが観察された。また表3には2万 km 走行時のエンジン分解前とエンジン分解後すなわち堆積物除去後のシリンダー内圧の測定結果を示してある。エンジン分解後は、いずれのシリンダーにおいても0.3~0.5kg/cm<sup>2</sup>程度シリンダー内圧は低下している。なお、この値は、エンジン分解後、約1000 km のなじみ走行後の測定値である。

これらの本実験の結果は、前述の3項のオクタン価要求値の上昇事由とよく合致すると考えられる。

以上、無鉛ガソリンを用いた場合には、オクタン価要求値の上昇傾向は、加鉛ガソリンの場合に比較し著しく現在の市販ガソリンのオクタン価が維持されるならばノッキング現象がおきやすくなるものと考えられる。

(2) 触媒式浄化装置の耐久性への影響

自動車排出ガスの有害成分を除去する手法として、触媒式浄化装置は、現在最も有効なものと考えられ、一部はすでに実用化されている。またこれは、他の浄化手法たとえば、排気再循環あるいは点火時期遅延に比較して燃料消費率に悪影響が少ないという利点を有している。しかし、その実用化にあたっては、耐久性の維持の困難さが最大の問題となっている。

触媒活性の耐久性を支配する重要な因子の一つに被毒

がある。ガソリン中の鉛は、自動車排出ガス用触媒の活性点を被毒させる元凶と考えられるので、無鉛ガソリンを使用することは触媒耐久性の増加に大きく貢献することが期待される。

実験車に装着した触媒式浄化装置の浄化効率を測定した結果が、表4である。走行距離0 kmから1万 kmまでの、アイドリング、定速走行および4モード走行における排出ガス中のCOおよびHCの補正濃度を測定し浄化効率を求めてある。いずれも高い浄化効果を示しているが、本装置の触媒は、白金・アルミナ系であるのでCOに対する浄化効果が、HCに比べて極めて良いことがわかる。また二次空気の流入が、一定回転のエアポンプ

図4 触媒式再燃焼装置の耐久性

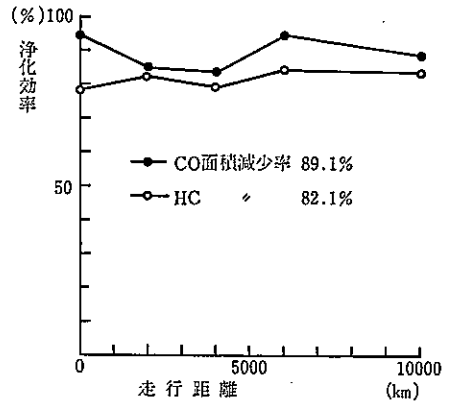


表4 触媒式浄化装置の1万 km 走行耐久試験結果

	触媒装置前		触媒装置後		浄化効率 (%)	
	CO (%)	HC (ppmC <sub>6</sub> )	CO (%)	HC (ppmC <sub>6</sub> )	CO	HC
	0 km 走行時					
アイドリング	4.78	420	0.02	70	99.6	83.3
20km/h	2.55	240	0.11	50	95.6	78.4
40 "	0.31	270	0.02	80	93.5	70.4
60 "	0.19	130	0.02	50	87.6	59.5
80 "	0.20	60	0.02	20	90.5	66.7
4モード	1.08	460	0.06	100	94.4	78.3

表4 (つづき)

2000km走行時

	触媒装置前		触媒装置後		浄化効率(%)	
	CO (%)	HC (ppmC <sub>6</sub> )	CO (%)	HC (ppmC <sub>6</sub> )	CO	HC
アイドリング	4.66	400	0.04	60	99.1	99.8
20km/h	2.48	190	0.14	60	94.4	70.4
40 "	0.24	160	0.04	60	83.3	63.4
60 "	0.21	100	0.03	30	85.7	70.0
80 "	0.25	70	0.03	30	88.0	54.5
4モード	1.03	420	0.15	70	85.4	83.3

4000km走行時

	触媒装置前		触媒装置後		浄化効率(%)	
	CO (%)	HC (ppmC <sub>6</sub> )	CO (%)	HC (ppmC <sub>6</sub> )	CO	HC
アイドリング	4.05	360	0.69	160	83.0	55.6
20km/h	2.78	330	0.23	100	91.7	69.7
40 "	0.17	240	0.07	110	58.8	54.2
60 "	0.23	140	0.04	60	82.6	57.1
80 "	0.26	110	0.04	40	84.6	63.6
4モード	0.96	470	0.16	100	83.3	78.7

6000km走行時

	触媒装置前		触媒装置後		浄化効率(%)	
	CO (%)	HC (ppmC <sub>6</sub> )	CO (%)	HC (ppmC <sub>6</sub> )	CO	HC
アイドリング	3.94	380	0.07	130	98.2	65.8
20km/h	2.48	320	0.05	80	98.0	75.0
40 "	0.24	240	0.01	90	95.8	62.5
60 "	0.22	140	0.01	50	95.5	64.3
80 "	0.25	120	0.01	30	96.0	75.0
4モード	1.13	440	0.07	70	93.8	84.1

10000km走行時

	触媒装置前		触媒装置後		浄化効率(%)	
	CO (%)	HC (ppmC <sub>6</sub> )	CO (%)	HC (ppmC <sub>6</sub> )	CO	HC
アイドリング	5.09	390	0.08	90	98.4	76.9
20km/h	2.39	250	0.05	40	97.9	84.0
40 "	0.17	190	0.05	50	70.6	73.7
60 "	0.19	90	0.04	30	78.9	66.7
80 "	0.27	50	0.05	20	81.5	60.0
4モード	1.01	420	0.11	70	89.1	83.3

表5 触媒式浄化装置1万km走行時の10モード試験による浄化効果

触媒装置前 (g/km)		触媒装置後 (g/km)		浄化効率 (%)	
CO	HC	CO	HC	CO	HC
18.7	3.5	1.0	0.6	94	83

によっていることから、排気量の少ないアイドリング時に浄化効果が特に優れ、排気量が増加するにつれて浄化

効果が若干下る傾向が認められる。

4モード試験法による浄化効率の1万km走行に至るまでの推移と平均効率を示したのが、図4である。浄化能力の顕著な劣化は認められず、浄化効率は、面積減少率でCO89.1%、HC82.1%となっている。これは、加鉛ガソリンを用いた東京都公害局による8種の触媒式浄化装置の耐久試験結果<sup>10)</sup>の平均、CO73%HC54%に比較し良好な結果であり、無鉛ガソリンの使用により、特にHCに対する活性が維持され、触媒式浄化装置の耐久

図5 触媒式浄化装置の熱的挙動(有楽町一箱根山間往復)

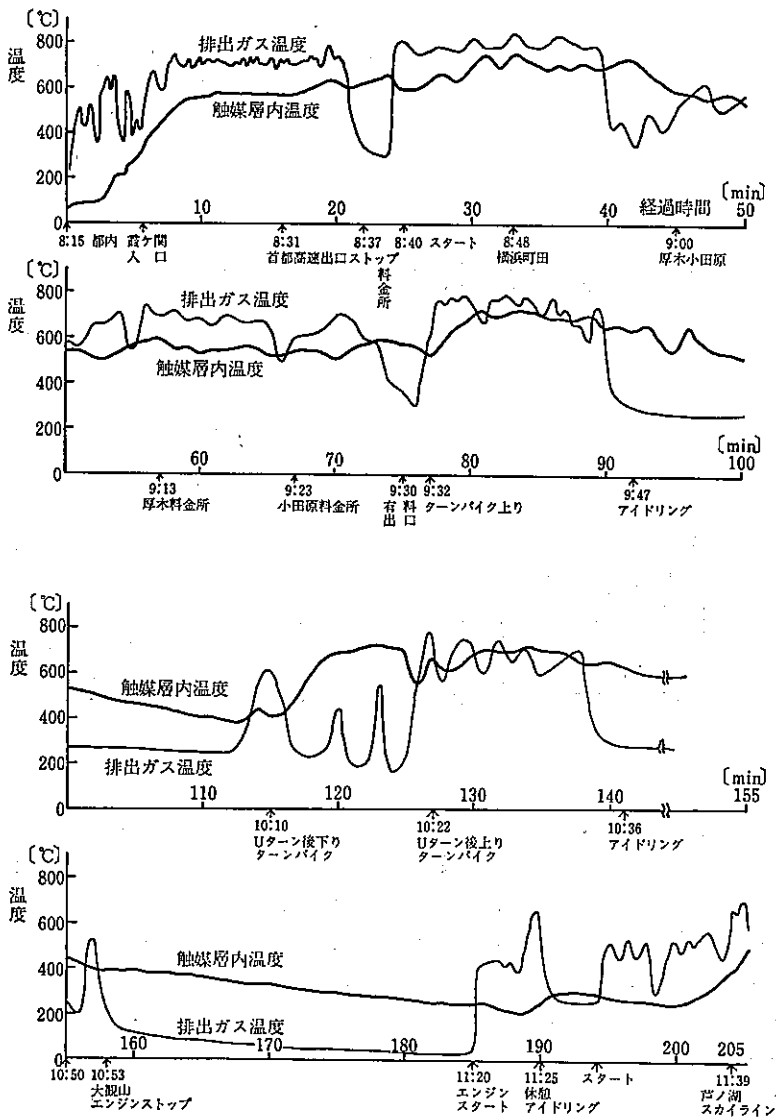
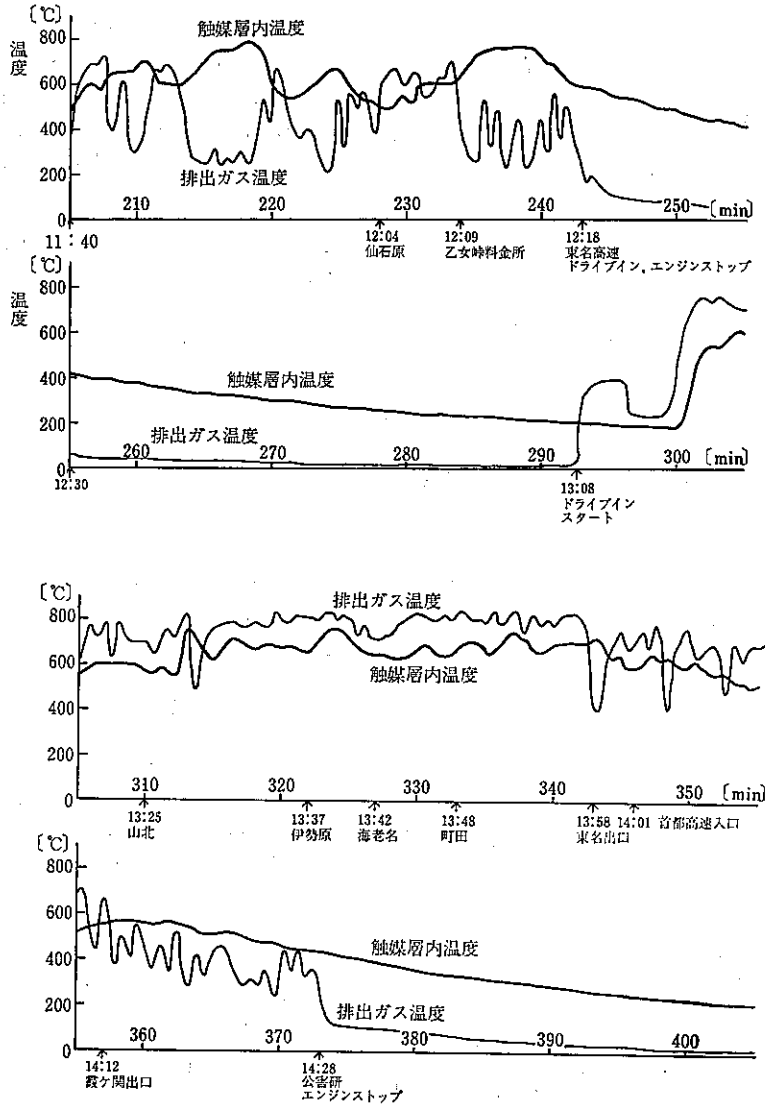


図5 (つづき)



性が増すことを示すものと考えられる。

表5は1万km走行時の10モード試験法による結果である。浄化効率、4モード試験法の値とほぼ同様の値となっている。なおこの試験車は46年式であり、いわゆる未規制車であるが、触媒式浄化装置なしでも48年規制はクリアしている。しかしこの浄化装置を取付けただけでは、50年規制をCOはクリアするが、HCはクリアしないことがわかる。

触媒の耐久性は走行状態にも依存するが、従来の実験

結果は、限られた日数の間に一定の走行距離を消化しなければならないことから、標準的な都市走行状態とは、その走行が若干異ならざるを得ないこともあったが、本実験は完全な都市走行状態での結果であり、そうした条件においても、触媒活性の維持が確認されたことは意義あるものと考えられる。

次いで、無鉛ガソリンの使用効果とは直接的には関係はないが、触媒の耐久性の他の有力な支配因子である熱的履歴について述べる。

触媒は加熱されることによって、焼結あるいは結晶構造の変態をおこし活性を減じていく。また安全性の観点からは、浄化装置自体の走行時の温度領域の把握が重要となる。

図5は、実験車を用いての千代田区有楽町の当研究所から箱根山往復間の触媒式浄化装置の熱的な挙動である。走行経路は概略、公害研究所→首都高速→東名高速→小田原→ターンバイク→芦の湖スカイライン→乙女峠→東名高速→首都高速→公害研究所である。

実施日は、冬期12月末であるが、走行開始後、触媒式浄化装置の暖機時間は、400℃まで約7分、最初の飽和温度580℃までは約9分要していることがわかる。暖機後の触媒層の温度はおおよそ500~700℃の間にあり、100km/hの走行時には、750℃程度まで上昇し、アルミナ系触媒の限界温度近くまで加熱されていることになる。なお排気温度の方が、触媒層の温度より高くなっているのは、排気温度の測定位置が排気マニホールド直下であることによる。

登はん時には、高負荷であるため、排気温度も上り、排気量も増すので、触媒層の温度は上昇している。降はん時には、排気温度が比較的低いにもかかわらず触媒層の温度は高くなっている。これは、エンジンブレーキの状態では排出ガス中の可燃成分たるCOおよびHC濃度が増加することによるものと考えられる。

高速走行からアイドリング状態に移行した場合に、触媒層の温度は、漸に下っていくことが認められ、比較的高濃度であるアイドリング時のCOおよびHCによる温度上昇は起っていない。

また、触媒式浄化装置の外側の温度は、触媒通過後の排気温度と大差なく、特別な危険性はないものと考えられる。

以上、高速および登はん路走行における触媒式浄化装置の熱的挙動には、安全性の面からは問題は少なく、ただ、耐久性を考慮すると触媒層の稼働温度を若干下げるような、エンジン側の排出ガス設定および触媒式浄化装置設計が、必要であると結論される。

#### 4. ま と め

無鉛ガソリンを燃料として用い、触媒式浄化装置を装着した試験車を約2カ年半、2万kmにわたって走行させ、無鉛ガソリンのエンジンおよび触媒式浄化装置の耐久におよぼす影響を検討した。また高速および登はん時の触媒式浄化装置の熱的挙動を明らかにした。

2万kmの都内走行においては、バルブおよびバルブシートのリセッションの発生はみられなかった。2万km走行後のエンジン分解により、加鉛ガソリンを用いた場合に比べシリンダー内部の堆積物が多く、気化器、排気バルブ、および吸気バルブの汚れが、著しいことが観察された。

オクタン価要求値は、走行距離につれ、上昇する傾向にあり、走行距離1万km程度を超えてゆるやかになった。またオクタン価要求値の最高値は、走行距離とともに、高回転側に移行する傾向が認められた。オクタン価要求値の上昇は、エンジン内堆積物の増加に起因すると考えられ、市販ガソリンが現在のオクタン価を維持するならば、ノッキング現象が起きやすくなるものと結論される。

1万km走行時までの触媒式浄化装置の浄化効率は、ほとんど劣化せず、無鉛ガソリンの使用は有効に作用し、その耐久性は、加鉛ガソリン使用時に比べ増加することを確認した。一方高速および登はん走行時の各部の温度が把握され、また安全性上の問題は少ないことをみとめた。

#### 参 考 文 献

- 1) A. D. Hirschler et al., Ind. Eng. chem., 49 1131 (1957)
- 2) D. Godfrey et al., SAE paper 710356
- 3) A. E. Felt et al., SAE paper 710367
- 4) W. Giles SAE paper 710368
- 5) 菅邦子ほか、東京都公害研究所年報 6 72 (1975)
- 6) 芳住邦雄ほか、東京都公害研究所年報 4 85 (1973)
- 7) 同上 6 85 (1975)
- 8) 東京都公害局、触媒式再燃焼装置浄化能力の確認に関する報告書 (1973)