

学 位 論 文

バイオブタノール混合燃料の
ディーゼル燃焼特性に関する研究

Study of the diesel combustion characteristics of
bio-butanol blended fuels

2015年9月

鹿児島大学大学院 理工学研究科
博士後期課程 システム情報科学専攻

伏見 和代

目次

目次	I
論文中の図	IV
論文中の表	VI
本論文中で用いた主な記号	VIII
概要	XI
第1章 緒論	1
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 ディーゼル機関の概要とディーゼル燃料に必要な要件	4
1.1.2 バイオブタノール	7
1.1.3 バイオディーゼル燃料（BDF）の概要	13
1.2 従来の研究	17
1.2.1 バイオブタノールのディーゼル燃料利用	17
1.2.2 バイオブタノールの混合基材としてのバイオディーゼル燃料の製造と利用	20
1.2.3 従来に関する文献レビューのまとめ	21
1.3 本研究の目的	23
1.4 本論文の構成	24
第2章 実験装置および測定方法	25
2.1 実験装置	25
2.1.1 供試機関	26
2.1.2 動力制動設定装置	29
2.1.3 吸入空気流量測定装置	30
2.1.4 燃料消費量測定装置	31
2.1.5 温度測定装置	31
2.1.6 排出ガス濃度測定装置	33
2.1.7 燃料噴射ノズルのニードルリフト測定装置	39
2.1.8 圧力波形測定装置	39
2.1.9 燃料組成分析装置	42

2.2	実験方法	43
2.3	諸計算式	44
2.3.1	機関性能計算	44
2.3.2	圧力波形解析	47
2.3.3	熱発生率の計算	48
2.4	考察項目	52
2.4.1	燃料性状	52
2.4.2	ディーゼル燃焼特性	58
2.4.3	ディーゼル排ガス特性	60
第3章 ブタノール混合燃料のディーゼル燃焼に及ぼすブタノール異性体の影響		62
3.1	緒論	62
3.2	実験方法	63
3.3	供試燃料	64
3.4	結果と考察	65
3.4.1	着火遅れ期間および燃焼特性	65
3.4.2	排ガス特性	73
3.5	本章のまとめ	77
第4章 ブタノール混合燃料のアルデヒド類排出特性		78
4.1	緒論	78
4.2	実験方法	80
4.3	1-ブタノール混合軽油からのアルデヒド排出	82
4.3.1	供試燃料	82
4.3.2	結果と考察	83
4.3.3	まとめ	86
4.4	1-ブタノールおよびイソブタノール混合軽油からの ブチル系アルデヒド排出	87
4.4.1	供試燃料	87
4.4.2	結果と考察	87
4.4.3	まとめ	90
4.5	本章のまとめ	90
第5章 ブタノール混合燃料の混合基材としてのバイオディーゼル燃料の利用		91
5.1	緒論	91
5.2	実験方法	92

5.3	ブタノール混合基材としての PME の利用の検討	92
5.3.1	供試燃料	92
5.3.2	結果と考察	94
5.3.2.1	着火遅れ期間および燃焼特性	94
5.3.2.2	排ガス特性	100
5.3.3	まとめ	104
5.4	混合基材としての PME の低温流動性の改良	105
5.4.1	供試燃料	105
5.4.2	結果と考察	109
5.4.2.1	P2BE のディーゼル燃焼特性	109
5.4.2.2	P2BE のディーゼル排ガス特性	114
5.4.3	まとめ	116
5.5	本章のまとめ	116
第 6 章	ブタノール混合燃料の着火性および潤滑性の改善	118
6.1	緒論	118
6.2	実験方法	119
6.3	ブタノール混合燃料の着火改善のためのセタン価向上剤の添加の検討	120
6.3.1	供試燃料	120
6.3.2	結果と考察	120
6.3.2.1	ディーゼル燃焼特性	120
6.3.2.2	ディーゼル排ガス特性	122
6.3.3	まとめ	125
6.4	ブタノール混合軽油の着火性・潤滑性の同時改善としての P2BE の利用	126
6.4.1	供試燃料	126
6.4.2	結果と考察	126
6.4.3	まとめ	130
6.5	本章のまとめ	130
第 7 章	総括	131
	参考文献	133
	謝辞	139

論文中の図

図 1-1	バイオマス資源の発生形態別分類	2
図 1-2	バイオマス資源のエネルギー利用転換技術	3
図 1-3	ブタノール異性体の分子構造	11
図 1-4	バイオマスエネルギーロードマップ	13
図 1-5	エステル交換反応の概要	14
図 2-1	実験装置概略図	25
図 2-2	供試機関の概観	27
図 2-3	弁開閉線図 (温態時)	27
図 2-4	ノズルと噴霧形状	28
図 2-5	指圧計取り付け位置	29
図 2-6	排気温度測定用熱電対取り付け位置	32
図 2-7	排出ガス取り出し管取り付け位置	33
図 2-8	ガスクロマトグラフの概観	38
図 2-9	リフトセンサ取り付け位置	39
図 2-10	主燃焼室用指圧計	47
図 2-11	エステル交換反応中のモノグリセリド, ジグリセリドの生成	57
図 3-1	ブタノール異性体の分子構造	62
図 3-2	供試燃料の燃料噴射時期, 燃焼開始時期, 着火遅れ期間	66
図 3-3	BMEP = 0 MPa における熱発生率線図およびニードルリフト線図	68
図 3-4	BMEP = 0.67 MPa における熱発生率線図およびニードルリフト線図	69
図 3-5	供試燃料の BSFC および BTE	71
図 3-6	各負荷における HC 濃度および CO 濃度	73
図 3-7	各負荷における Smoke 濃度および NOx 濃度	75
図 4-1	アルデヒドの一般構造式	78
図 4-2	アルコールの酸化の中間生成物としてのアルデヒド	78
図 4-3	FT-IR を用いた分析におけるサンプリングライン	80
図 4-4	GC/FID を用いた分析におけるサンプリングライン	80
図 4-5	1-ブタノール混合軽油の排ガス中に含まれるホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, アクロレイン濃度	82
図 4-6	1-ブタノール混合軽油からの3種のトータルアルデヒド	83
図 4-7	1-ブタノール混合軽油の排ガス中に含まれる HC および CO 濃度	83
図 4-8	1-ブタノール混合軽油の着火遅れ期間	84
図 4-9	1-ブタノール混合軽油の排ガス中に含まれるブチルアルデヒド	87

図 4-10	イソブタノール混合軽油の排ガス中に含まれるイソブチルアルデヒド	87
図 5-1	供試燃料の着火遅れ期間	93
図 5-2	BMEP = 0 MPa における熱発生率線図およびニードルリフト線図	95
図 5-3	BMEP = 0.67 MPa における熱発生率線図およびニードルリフト線図	96
図 5-4	供試燃料の BSFC および BTE	97
図 5-5	供試燃料の排ガス中の HC 濃度	99
図 5-6	供試燃料の排ガス中の CO 濃度	99
図 5-7	供試燃料の排ガス中の Smoke 濃度	100
図 5-8	供試燃料の排ガス中の NO _x 濃度	101
図 5-9	供試燃料の蒸留性状	106
図 5-10	BMEP = 0, 0.67 MPa における供試燃料の燃料噴射時期, 燃焼開始時期 および着火遅れ期間	107
図 5-11	BMEP = 0, 0.67 MPa における供試燃料の熱発生率線図および ニードルリフト線図	109
図 5-12	供試燃料の BSFC および BTE	110
図 5-13	各負荷における HC, CO, NO _x , Smoke 濃度	112
図 6-1	BMEP = 0 MPa および 0.67 MPa における熱発生率線図および ニードルリフト線図	117
図 6-2	供試燃料の BTE	117
図 6-3	供試燃料の排ガス中の HC および CO 濃度	119
図 6-4	供試燃料の排ガス中の NO _x および Smoke 濃度	120
図 6-5	三角形ダイアグラムの表記方法	124
図 6-6	3 種混合燃料の動粘度	125
図 6-7	PME/軽油/1-ブタノール および P2BE/軽油/1-ブタノール 3 種混合燃料の 流動点	125

論文中の表

表 1-1	ブラジル, 米国, 日本のバイオエタノールの燃料利用の現状	9
表 1-2	エタノール, 1-ブタノール, ガソリン, 軽油の性状	10
表 1-3	ブタノール異性体の性状	11
表 1-4	世界の油脂生産の推移	15
表 1-5	植物油バイオディーゼル燃料の FAME 組成と性状	15
表 1-6	米国, EU, 日本におけるバイオディーゼル燃料の品質規格	16
表 2-1	供試機関の諸元	26
表 2-2	指圧計の諸元	28
表 2-3	電気動力計の諸元	29
表 2-4	電気動力計制御装置の諸元	30
表 2-5	層流型空気流量計の諸元	30
表 2-6	電子天秤の諸元	31
表 2-7	モバイル型温度レコーダの緒言	31
表 2-8	スモークメータの諸元	33
表 2-9	炭化水素濃度測定装置の諸元	34
表 2-10	一酸化炭素濃度測定装置の諸元	34
表 2-11	NO _x 濃度測定装置の諸元	35
表 2-12	FT-IR の諸元	36
表 2-13	ガスクロマトグラフの諸元	37
表 2-14	アルデヒド分析用カラムおよび測定条件	37
表 2-15	スコープコーダの諸元	40
表 2-16	投受光器の諸元	40
表 2-17	スリット円盤の諸元	41
表 2-18	アンプ内臓型電源ボックスの諸元	41
表 2-19	燃料組成分析用カラムおよび測定条件	42
表 2-20	負荷, 制動動力および正味平均有効圧力	43
表 2-21	ポリトロブ指数	51
表 2-22	カールフィッシャー水分計の諸元	53
表 2-23	島津 - 燃研式自動ポンプ熱量計の諸元	54
表 3-1	ブタノール異性体の性状	63
表 3-2	供試燃料の性状	64
表 4-1	供試燃料の性状	81
表 4-2	供試燃料の性状	85
表 5-1	供試燃料の性状	91

表 5-2	パーム油の脂肪酸組成	103
表 5-3	エステル交換反応条件	104
表 5-4	供試燃料の性状	105
表 6-1	供試燃料とセタン価向上剤の性状	116

本論文中で用いた主な記号

本論文で用いた主な記号は以下の通りである。

A	:	ピストン断面積	[m ²]
B	:	燃料消費量	[g/h]
$BMEP, P_{me}$:	正味平均有効圧力	[MPa]
$BSFC, b_e$:	正味燃料消費率	[g/MW·s] または [g/kWh]
C	:	温度による体積補正係数	
c_v	:	ガスの定容比熱	[kJ/kg·K]
F	:	一分間あたりの燃料消費量	[g/min]
G_a	:	吸入空気量	[g/s]
H	:	大気圧	[mmHg]
H_{20}	:	20°Cに換算した場合の気圧	[mmHg]
HI	:	燃料の低発熱量	[MJ/kg]
L	:	制動動力	[kW]
L_D	:	動力計の腕の長さ	[m]
l	:	コネクティングロッド長さ	[m]

M	:	動力計の制動力 [N]
m	:	ガスの質量 [kg]
n	:	機関回転数 [rpm]
P	:	シリンダ内圧 [Pa]
ΔP	:	層流型空気流量計の差圧 [mmHg]
Q	:	シリンダ内ガスに与えられる熱量 [J]
Q_a	:	層流型空気流量計による実測吸入空気量 [l/min]
R	:	ガス定数 [J/kg·K]
r	:	クランク半径 [m]
T	:	ガスの絶対温度 [K]
t_1	:	大気温度 [°C]
t_2	:	サージタンクの温度 (吸気温度) [°C]
U	:	ガスの内部エネルギー [J]
V	:	シリンダ容積 [m ³]
V_c	:	隙間容積 [m ³]
V_s	:	行程容積 [cm ³]
η_c	:	充填効率 [%]

η_e	:	正味熱効率 [%]
η_v	:	体積効率 [%]
θ	:	クランク角度 [deg.]
κ	:	ガスの比熱比
ρ_a	:	吸気温度における空気の密度 [kg/m ³]
ρ_{20}	:	標準状態 20°C, 760mmHg における空気の密度 [g/m ³]

概要

本論文は、セルロース系を含む有機物から発酵などによって製造されるバイオブタノールをディーゼル燃料として利用するために、ブタノール混合燃料のディーゼル燃焼・排ガス特性に及ぼすブタノール異性体の影響、アルデヒド類の排出特性について実験的に検討し、さらに、ブタノール混合燃料の混合基材としてのバイオディーゼル燃料 (BDF) の利用、および混合基材として軽油を用いる場合の着火性・潤滑性の改善について実験的に検討し、これらの結果をまとめたものである。

第1章では、研究背景として、我が国を取り巻くエネルギー事情や法規制について整理を行い、バイオブタノールのディーゼル代替燃料としての可能性について述べた。また、ディーゼル代替燃料としてのバイオ液体燃料 (バイオアルコールおよびバイオディーゼル燃料) の文献レビューと課題の整理を行い、バイオブタノールのディーゼル燃料利用の意味についてまとめた。章の最後に、本研究の目的と学位論文の構成について述べた。

第2章では、本研究に用いた実験装置と実験方法、データ解析および整理方法について述べた。

第3章では、ブタノール混合燃料のディーゼル燃焼・排ガス特性に及ぼすブタノール異性体の影響を明らかにするために、ブタノール異性体の中で1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノールの3つをJIS2号軽油に対して40 mass%混合した燃料を作製し、その燃料性状の測定とディーゼル燃焼実験を行った。その結果、分子の側鎖性が強くなる1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノールの順に着火遅れが長くなること、それに伴って低負荷における排ガス中のHC・CO濃度が高くなるものの、中・高負荷におけるNOx・Smoke濃度に有意な差が無いこと、ジャーク式燃料噴射ポンプのディーゼル機関において何ら改造を加えない場合、3つのブタノール異性体の中で1-ブタノールが混合用燃料として最も有利であることを示した。

第4章では、ブタノール混合により排出増加が懸念されるアルデヒド類に対し、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレインの3種についてはFT-IR法を用い、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドの2種についてはGC/FID法を用いて測定を行い、1-ブタノール混合軽油のディーゼル燃焼におけるアルデヒド排出特性について検討を行った。その結果、1-ブタノール混合割合の増加に伴い、排ガス中のアルデヒド類が特に低負荷において増加するが、高負荷になるほど増加割合が小さくなることを明らかにした。特に、アクロレインは全ての負荷において数ppmの濃度であることを示した。さらに、イソブタノール混合軽油の場合も実験を行い、1-ブタノールに比べ着火性の劣るイソブタノールを

混合させた場合、燃焼の中間生成物としてのイソブチルアルデヒドが多く排出されることを示した。

第 5 章では、ブタノール混合燃料の混合基材として BDF の利用を検討した。BDF として着火性に優れたパーム油メチルエステル (PME) を選定し、1-ブタノールとの混合燃料を製造し、ディーゼル燃焼実験を行い、軽油混合の場合と比較した。その結果、ブタノール混合割合が同じ場合、PME 混合の方が着火性、排ガス特性に優れ、機関回転の安定性、熱効率、燃焼・排ガス特性の観点から、1-ブタノール混合割合の上限値が、軽油混合の場合の 40 mass%を上回り、50 mass%となった。しかし、PME は、流動点が 12.5 °C と高く、冬季や寒冷地での利用ができないので、BDF 製造時に使用するメタノールを 2-ブタノールに替えたパーム油 2 ブチルエステル (P2BE) を新たに製造し、実験検討した。その結果、P2BE は、流動点が -2.5 °C まで改善し、PME と同様に着火性に優れ、軽油に比べ排ガス中の HC・CO・Smoke を低減でき、ブタノール混合燃料のベース燃料として有望であることを示した。

第 6 章では、ブタノール混合燃料の着火性と潤滑性の改善の検討を行った。着火性の改善として、ブタノール 40 mass%混合軽油に 2 種類のセタン価向上剤 (2EHN および DTBP) の添加を試みた結果、これらはいずれも同程度の着火改善を示し、セタン価向上剤添加は有効であることを示した。また、ブタノール混合燃料の混合基材として軽油を用いる場合に対して、着火性・潤滑性を同時に改善する方法として PME の添加が考えられるが、この場合、流動点が上がってしまうことが問題となるため、PME の代わりとして第 5 章で製造・検討した P2BE の利用を試みた。その結果、流動点を JIS2 号軽油程度に保ちながら、ブタノール混合軽油の着火性・潤滑性を向上させることができた。

第 7 章では、本研究の結論を総括した。

第1章 緒論

1.1 本研究の背景

世界第4位のエネルギー消費大国でありながら、エネルギー自給率わずか4%、石油、天然ガス、石炭など一次エネルギーの9割を海外からの輸入に依存する我が国では、エネルギーの安定的供給を続けることは、エネルギー安全保障力強化のため最重要課題とされてきた。2011年3月に起きた東日本大震災により、発電部門に要される化石燃料の占める割合が大幅に上昇したことや、資源国の不安定な情勢と資源ナショナリズム、および新興国を初めとした急激なエネルギー需要増加などを背景に、エネルギー資源の安定的供給確保は国家の社会・経済に大いに関わる問題となっている。これらエネルギー安全保障および世界的なエネルギー・アクセスの向上などの観点から、再生可能エネルギーへの取り組みが重要となってきた。

一方、加速する地球温暖化対策の切り札としても、再生可能エネルギーの取り組みへの気運は高まってきている。石油に依存してきた20世紀は、社会に発展をもたらした一方で、地球温暖化の主要な原因とされる温室効果ガスの増加を招いたと言われる。再生可能エネルギーの雄とされる「バイオマス」は、バイオマス資源の元となる植物が成長段階の光合成によりCO₂を吸収しているため、ライフサイクル全体では大気中のCO₂を増加させることにはならない、いわゆるカーボンニュートラルの性質を持つことから、地球温暖化に及ぼす影響はカウントされない。

日本では、新エネルギー利用等の促進に関する特別措置法（新エネルギー法）において、「新エネルギー」として風力発電、太陽光発電、地熱発電と並びバイオマス発電、バイオマス熱利用、バイオマス燃料製造等が定義されている。国内ではこれら「新エネルギー」を「再生可能エネルギー」と称することも多いが、海外で代替エネルギー(alternative energy)として呼ばれるものと同義である。石油・石炭などの限りある化石燃料に対し、上述のエネルギーは、一度利用しても比較的短期間に再生が可能で、資源が枯渇しないエネルギーであることが、「再生可能」と呼ばれる所以である。バイオマス(biomass)とは「生物資源(bio)の量(mass)」を意味する用語であり、毎年生産される全バイオマスエネルギー量は世界のエネルギー消費量(30×10²⁰ J/Y、石油換算で約80億トン)の10倍に達するとされている[1]。このバイオマスは地球上に広く希薄に分布しているため、その全てが利用可能であるわけではないが、しかしながら莫大な賦存量である。バイオマスを発生形態別

に分類すると図 1-1 のようになる[1].

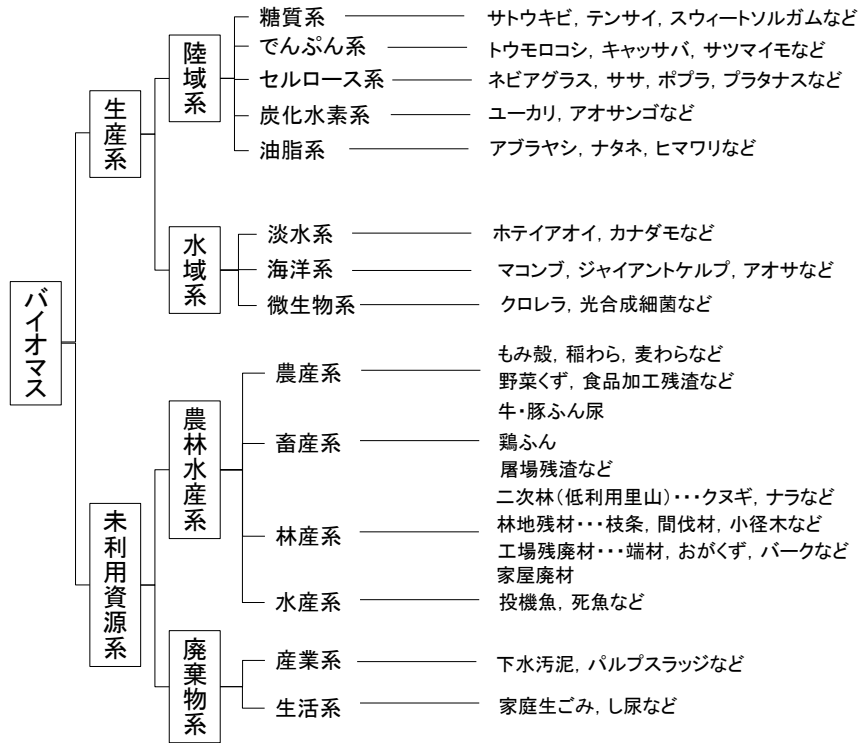


図 1-1 バイオマス資源の発生形態別分類 [1]

バイオマスの利用法としては、①医薬品・化粧品、②食糧（餌料）、③有用物質（工業原料等）、④堆肥・液肥、そして⑤エネルギー利用などに大別される。前述のとおり莫大な賦存量を有するバイオマスではあるが、その利用はカスケード的であることが望まれる。つまり、物質として利用できるものは物質として利用した後、最後の廃棄物になった時点のものをエネルギーとして利用するという利用方法である。例を挙げると、大豆や菜種などから搾油された油を、まずは食品工場等で食用油として利用した後に、エステル化しバイオディーゼル燃料として利用するといったことである。しかし、このように、余りあるバイオマスをカスケード利用したとしても、莫大な賦存量を有しているため、エネルギーとして利用できる潜在量は相当な量になると考えられる。

ここで、バイオマス資源のエネルギーとしての利用転換技術について整理すると、図 1-2 のようになる[2].

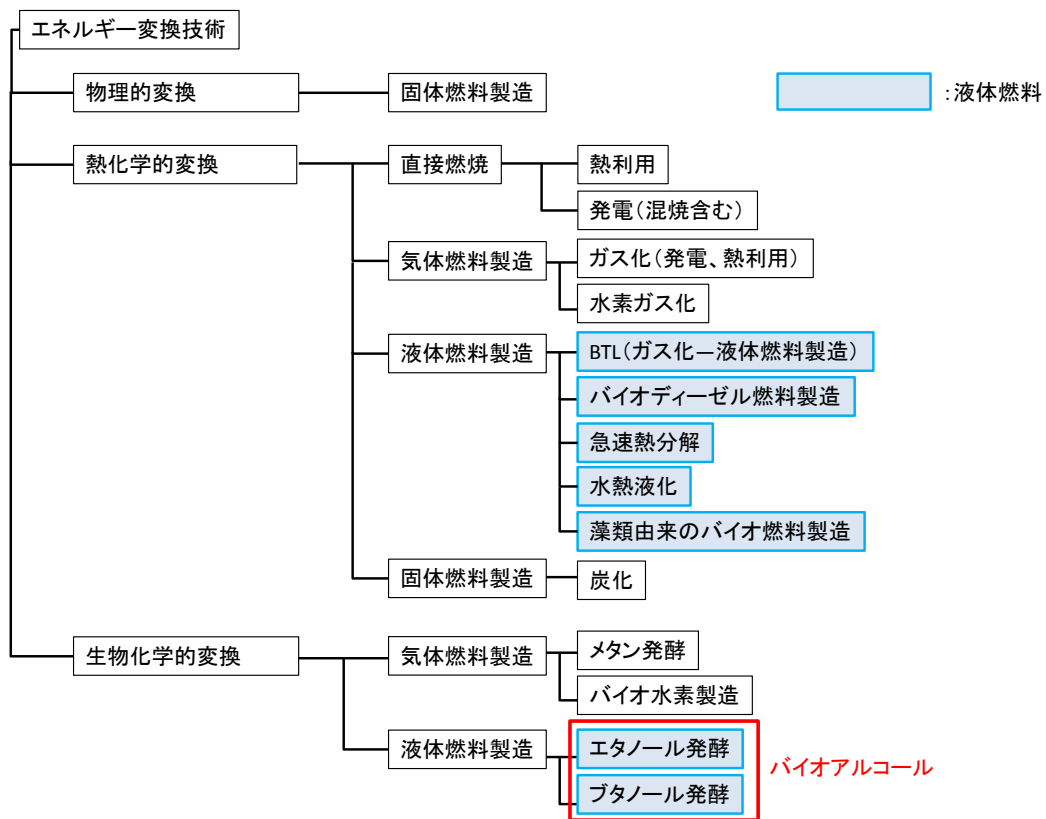


図 1-2 バイオマス資源のエネルギー利用転換技術
 (※NEDO 再生可能エネルギー技術白書[2]をもとに作成)

バイオマスのエネルギー利用転換技術には図 1-2 のように多くの方法があるが、この中でも、青枠で囲われた液体燃料は、メタンや水素などの気体燃料と比べて常温常圧でのエネルギー密度が高いことや、取扱い上の安全性や利便性から、自動車などの輸送用燃料としては最も適している。この中でもバイオマス由来の液体燃料の代表とされるバイオエタノール、バイオディーゼル燃料は、それぞれガソリン代替燃料、ディーゼル代替燃料として既に実用化されている。しかし、国内では、バイオエタノールは現行ニート（100%）として自動車等の燃料として用いることは法的には認められておらず、揮発油等の品質の確保等に関する法律（品確法）によると、安全性および排出ガスへの影響の観点から、化石燃料へのバイオ燃料混合は、ガソリンに対してエタノールは3体積%以下（いわゆる E3）とされてきた。実際には、バイオエタノールを専用施設で直接混合するダイレクトブレンド方式だけでなく、バイオエタノールとイソブテンによって合成される ETBE（エチル・ターシャリー・ブチル・エーテル）の形でガソリンに混合される方式がある。地球温暖化対策の重要性とバイオエタノールの一層の利用拡大を背景に、2012年4月1日同法施行規

則は改正され、エタノール混合率 10% の E10 までの販売が E10 対応車両に限って認められた。一方、バイオディーゼル燃料、すなわち脂肪酸メチルエステルは、品確法において、軽油に対して 5 質量% 以下（いわゆる B5）の混合が認められている。バイオエタノールやバイオディーゼル燃料は代替燃料として少しずつ普及しつつあるが、現状ではまだまだ代替率は低い。しかしながら、エネルギー安全保障および地球温暖化の観点から再生可能エネルギーに対する気運が高まってきており、日本国内でのバイオ燃料の代替率は、今後上がっていく、あるいは上げる必要があると思われる。

本論文では、バイオマスから得られるバイオアルコールの中でも、バイオエタノールに比べ発熱量が高く、吸水性が低く、引火点が高く、軽油など化石燃料との相溶性を持つために、より有用で使い易い液体燃料として期待されるバイオブタノールに焦点を当てる。バイオブタノールの物理・化学的性質等の詳細については後述するが、バイオブタノールはバイオエタノールに替わるより有用なガソリン代替燃料として期待されており、最近では、軽油等の重質化石燃料との相溶性があることから、熱効率の高いディーゼル機関の代替燃料としての利用が期待されている[3]～[8]。バイオブタノール等のアルコールはセタン価が低いため、単体でディーゼル燃料として利用することは容易では無く、セタン価が高い燃料、すなわち軽油やバイオディーゼル燃料との混合利用が最も簡単で実用的な方法となる[9]。バイオブタノールは現状では製造コストが高いため[10][11]，ディーゼル代替燃料やガソリン代替燃料として未だ実用に至っておらず、バイオブタノールを大規模に利用するには、ブタノール発酵や抽出に係るコストを大幅に低減させる必要がある。しかしながら、輸送用燃料としてバイオエタノールが世界的に普及しつつあることを鑑みると、エタノールよりも更にディーゼル燃料として適合性の高いブタノールは、今後本格的にディーゼル機関の燃料として研究開発され、利用されると期待される。

まず、ディーゼル機関の概要とディーゼル燃料に必要な要件について述べ、次に、バイオブタノール、バイオブタノールの混合基材として考えられるバイオディーゼル燃料について述べる。

1.1.1 ディーゼル機関の概要とディーゼル燃料に必要な要件

ディーゼル機関は、1891年にドイツ人のルドルフ・ディーゼルによって発明された内燃機関である。空気のみをシリンダ内に取り込み、圧縮し、高温・高圧になった空気の中へ燃料を高圧で噴射し、噴射された燃料は自己着火を起し燃焼する。この燃焼により発生

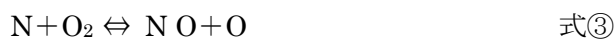
する熱エネルギーによりシリンダ内圧力上昇を引き起こし、ピストンを介して、機械的仕事を発生させる。ガソリン機関とは点火方式が違い、圧縮行程の終盤で噴射された燃料が自着火する程度に高温でなければならぬため、ガソリン機関の圧縮比が6~10であるのに対し、ディーゼル機関の圧縮比は15~22と高い。したがって、用いる燃料には自己着火性の良いものが適しており、ディーゼル機関の燃料の着火性の良否を定量的に表すのに用いられる数値であるセタン価 (cetane number) は、市販されている軽油で45以上であり、代替燃料を適用する場合にも着火性の良さが求められる。セタン価の求め方は、着火しやすいn-セタンのセタン価を100、着火しにくいヘプタメチルノナンのセタン価を15として、それぞれを混合して標準燃料を作り、圧縮比可変の圧縮着火式CFRエンジン（回転数900rpm, 吸入空気温度66℃）を用いて定められる。すなわち、被測定燃料によりCFRエンジンを運転し、上死点前一定の時期に燃料を噴射して、上死点で自己着火するときの圧縮比を求める。次に、標準燃料の混合割合を変えながら同一条件で運転を行い、被測定燃料の場合と同じ自己着火が生じるときの標準燃料の比率を求め、次式で算出する。

$$\text{セタン価} = \text{セタン} (\%) + 0.15 \text{ ヘプタメチルノナン} (\%)$$

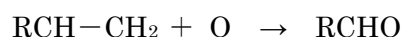
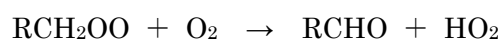
セタン価を向上させ着火性を良くするための燃料添加剤として、セタン価向上剤 (Cetane number improver) がある。代表的なものに硝酸エステルである2-エチルヘキシルナイトレート (2EHN)、硝酸アミル、有機過酸化物であるジ-tert-ブチルペルオキシド (DTBP) などが挙げられる。

ディーゼル機関では、燃焼過程で形成された窒素酸化物 (NO_x: nitrogen oxide)、粒子状物質 (PM: particulate matter)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) 等が排出される。これらは排出規制の対象とされているが、未規制のものとしてアルデヒド類の排出もみられる。それぞれの生成機構を概説する。

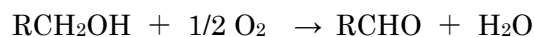
(1) NO_x (窒素酸化物): O₂が高温下で熱分解してO原子となり (式①)、以下の拡大ゼルドヴィッチ機構 (以下のNを含む3つの反応式②~④) と呼ばれる連鎖反応を誘発する。この反応は、酸素が余剰にあることと高温であることにより促進されるため、抑制するためには、高温で酸素が十分存在する領域を作らないようにすることが重要である。



- (2) PM (粒子状物質) : 局所的に燃料過濃な噴霧内で、蒸発した燃料が熱分解と脱水素反応によって低級化したアセチレン等の不飽和成分が重合し、多環芳香族化したものが PM の前駆物質となる。これらが凝集し巨大化した粒子群が PM である。
- (3) CO (一酸化炭素) : 燃料中の炭素が不完全燃焼するときに生じる。高負荷においても発生するが、冷間始動時や低負荷で発生が多くなる。CO を減少させるには、噴射された燃料の微粒化・蒸発・空気との混合を促進させ、高温で燃焼させればよい。
- (4) HC (炭化水素) : 燃料の一部が未燃焼のまま、あるいは部分的に酸化・凍結されて中間生成物として排出されることにより生じる。CO と同様のメカニズムで発生する。HC を減少させるには、CO と同じ方法をとればよい。
- (5) アルデヒド類 : 燃料中の炭化水素は、燃焼による高温環境下では酸素による脱水素や、その他燃焼に関係するラジカルの影響を受け、C-C、C-H 間の結合が外れ、アルキルラジカルを生じる。このアルキルラジカルに酸素分子が付加し、アルキルペルオキシラジカルとなる。これが分子内水素引き抜きや分子の分裂などを引き起こし、最終的には以下のような反応を経てアルデヒドを形成すると考えられる。



また、アルコール燃料を用いる際には、酸化により以下のような反応経路が考えられるため、アルデヒド類の排出増加が懸念される。



※R…アルキル基を表す一般的な記号

ディーゼル機関には一般的に石油系液体燃料が使用され、自動車用には軽油、その他の機関には A 重油、C 重油なども用いられる。ディーゼル機関の燃料としては、以下のよう項目が要求される。

1. 良好な自己着火性

ディーゼル燃焼では最も大切な性質で、着火性が良いと着火遅れが短いため、始動が

容易であり、燃焼圧力の急上昇がなく、円滑な運転が行われる。

2. 適度な揮発性

高速用としては 370 °C 以下で留出するものが望ましい。また、排煙、燃焼室の堆積物などから ASTM 法の 90% 留出点は約 340 °C 以下であることが望ましい。

3. 適度な粘度，潤滑性

動粘度があまり大きいと、噴射ノズルからの噴霧特性、すなわち微粒化が悪くなる。すなわち燃料粒子が大きく分散性が悪い。しかし、あまりに小さいと、噴射系の摩耗や燃料の噴射系からの漏れを早める。

4. 良好な低温流動性

目詰まり点，流動点が高くなると，寒冷時にワックス析出，あるいは燃料の固化により機関への燃料の供給が不能となる。

バイオマス由来の液体燃料も，上記のような要件に加え，材料適合性，長期保存性，排ガス規制値等を満たせばディーゼル機関で適用の可能が高まる。

1.1.2 バイオブタノール

エタノール同様，図 1-1 に示したような種々のバイオマスのうち，セルロース系廃棄物などからも発酵プロセスを経て得られるバイオブタノールは，従来 ABE 発酵（アセトン・エタノール・ブタノール発酵）により製造がなされてきた。その歴史は古く，1861 年の Louis Pasteur によるバクテリアからのブタノール製造に端緒を為す[12]。この発酵法は，溶媒産生クロストリジウム（Clostridia）の嫌気発酵によって，炭水化物をアセトン（Acetone），ブタノール（Butanol），エタノール（Ethanol）等の溶媒に変換できることから，ABE 発酵と略称される。当初合成ゴム製造原料としてのブタノール製造を目的として開発され，さらに第一次世界大戦中に，無煙火薬製造に不可欠であるアセトンの製造法として大量生産法が確立された[13]。1960 年ごろまではテンサイ，トウモロコシ等の発酵により生産がなされていたが，その後，コスト面で有利な石油からの化学合成による生産にとってかわられた[14]。

現在では，ブタノールはエチレンから化学合成において生産されているが，原油価格の上昇や環境問題への懸念や，遺伝子組み換え技術の発展により，発酵によるバイオブタノール生産が再び見直され，再び関心を得ており，最近では高効率・高収率バイオブタノール製造に係る研究が多くなされてきている[15][16]。例えば，伝統的なクロストリジウム・アセトブチリカムによる ABE 発酵では，60% のブタノール，30% のアセトン，10% のエ

タノールが生成されるが、生成されるブタノールには、クロストリジウム細胞に対する害毒作用があり[17]、最大でもブタノールの濃度が培養液の 2% ほどになると発酵が停止してしまうためブタノールの生産量は低い。発酵が停止してしまう理由としては、ABE 発酵に用いられるクロストリジウム細胞の細胞膜にブタノールが浸透し、ブタノール濃度上昇に伴い脂質の水素結合が破壊され、結果として細胞膜の組織がバラバラに崩壊し細胞が死に至るためであると考えられている[18]。このため、ブタノール耐性の高い発酵菌の開発が行われている[18][19]。また、ブタノール製造収率の向上のために、抽出の際バイオディーゼルの媒介として使い発酵を促進する方法[15]や、バイオディーゼル燃料の製造の際に副生される粗グリセリンを嫌気発酵することによってバイオブタノール製造を行う方法等の研究がなされており[20]、高収率のバイオブタノール生産のために、遺伝子工学や代謝工学の方面から、多くの研究がなされている[21]。バイオブタノールの製造は、従来型の転換技術では、1-ブタノールの製造が主流であったが、最近の転換技術ではイソブタノール、2-ブタノールの製造が増えてきている[22]。さらに、ブタノールはエタノールと比較して燃料として優位であると考えられることから、既存のエタノール製造プラントをブタノール製造に転用しようという動きもあり、Dowson らは米国化学会において、エタノールを 94% の選択性で 1-ブタノールにアップグレードするためのルテニウムベースの触媒に関する報告を行った[23]。製造にかかるコスト低減は、原料として低コストで入手できるセルロース系のものを用いることによっても達成できるといわれる[24]。また、ブタノール製造に関する研究は、研究機関だけにとどまらず大手企業においても積極的になされている。例えば、2008 年 2 月、米国の大手化学会社 Du Pont 社と英国の BP 社は、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノールの製造と市場展開における提携のためのジョイントベンチャーとして Butamax Advanced Biofuels 社を設立した[25]。このように、旧来型の ABE 発酵に比べ、より収率の高いバイオブタノール製造法が各方面から模索されていることから、バイオブタノールの燃料利用の注目の高さを窺える。

バイオブタノールに先行して、世界各地で既に燃料としての実用がなされているものにバイオエタノールがある。バイオエタノールは、基本的には酒類の製造と同じで、トウモロコシやサトウキビといったショ糖・でんぷん系資源（第一世代）や、木質系バイオマスやバガスなどの農業残さ等のセルロース系資源（第二世代）から製造される。食料や飼料作物と同じ原料を用いる第一世代に対し、第二世代は非食用原料のセルロース系のものから製造されるものをいい、第二世代は技術的ハードルが高く、現在のところ未だ実用段階には至っていない。第一世代バイオエタノールは、米国とブラジルだけで世界全体の 90% を占める製造を行っている。エネルギー用途としては、自動車用燃料が中心であるが、ガソリンと混合するためには無水エタノール化する必要がある、蒸留工程で 99% 高濃度エタノールにする必要がある。バイオエタノールの燃料利用について、ブラジル、米国、日本の取り組みを表 1-1 に示す[1]。ブラジル、米国に比べ、安全面やコストの問題から日本では

未だ浸透してはいない。

表 1-1 ブラジル, 米国, 日本のバイオエタノールの燃料利用の現状 (※ [1]をもとに作成)

ブラジル	<p>自動車燃料エタノールの利用を国策とする推進計画 (Proalcohol Programme) を 1975 年にスタート。現在, 燃料エタノール需要量は年間 1,200 万 kl 程度であり, 計画スタート時に比べ石油の輸入量を約 30% 削減し, 輸入依存度を大幅に低下させている。</p> <p>ブラジルで「ガソリン車」といえば, 無水エタノール 24% 混合ガソリン燃料 (E24) で走る車のことであり, ガソリン車とは別にエタノール (E96, エタノール成分 96%, 水分 4%) のみで走る「エタノール車」がある。</p>
米国	<p>燃料用エタノールが利用されており, 既存のガソリン供給設備で合法的に販売できるのは E10 (エタノール 10%/ガソリン 90%混合) までである。E85 (エタノール 85%) を使用できる FFV (Flexible-Fuel-Vehicle) がある。E85 燃料の使用に関し, 税制上の優遇措置など導入の奨励策がとられている。技術的には E10 はエンジンに何ら変更なく使用でき, E85 は若干の変更が必要となる。</p>
日本	<p>2003 年 6 月 25 日に, 総合資源エネルギー調査会燃料政策小委員会によりエタノールは混合率 3% までなら自動車に使っても安全という結論を出しているが, 実際にはあまり普及していない。</p>

表 1-2 にエタノールとブタノールおよびレギュラーガソリンと JIS2 号軽油の性状について示す。ブタノールは, エタノールと比べセタン価が幾分高く, 酸素含有率が低いため低発熱量が幾分高く, また, エタノールが水に任意の割合で溶解するのに対し, ブタノールは水への溶解度が低く, すなわち吸水性が低く, 軽油との相溶性が高いことから, ディーゼル機関への適用がエタノールより容易であると考えられる。

ブタノールには 4 つの異性体 (1-ブタノール, 2-ブタノール, イソブタノール, Tert-ブタノール) が存在し, 石油化学の合成による製造だけでなく, バイオマス資源からバイオブタノールを製造する場合も, ブタノール異性体が製造できる[16]。4 つのブタノール異性体の性状について表 1-3 に, 分子構造の模式を図 1-3 に示す。ブタノール異性体の中で, Tert-ブタノールは融点が 25 °C と高く, 低温流動性の点からディーゼル燃料としては不向きである。1-ブタノールのセタン価は 17[8]と低く, その他の異性体についても同等のセタン価を持つと考えられるため, ブタノールをディーゼル代替燃料として用いるには, 基本的には軽油やバイオディーゼル燃料等を基材とした混合利用, あるいは着火促進剤との併用となる。

表 1-2 エタノール, 1-ブタノール, ガソリン, 軽油の性状

Properties	Ethanol	1-Butanol	Gasoline (Regular)	Gas oil (JIS No.2)
Chemical formula	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ OH	—	—
Cetane number	8 ^a	17 ^b	—	56
Octane number	108 ^c	91 ^d	90	—
Net calorific value MJ/kg	27	33	44	43.12
Boiling point °C	78.3	117.7	—	(T50 = 266)
Melting point °C	-115	-89.53	—	(PP=-17.5)
Flash point °C	16.6	35	>-43	>62
Density kg/m ³	789	795	783 以下	824
Water solubility g/100 mL	Soluble	7.7	—	—
Oxygen mass%	34.8	21.6	—	—

- a) Cetane number from Ref. [26]
- b) Cetane number from Ref. [8]
- c) Octane number from Ref. [27]
- d) Octane number from Ref. [28]

表 1-3 ブタノール異性体の性状

Properties	1-Butanol	2-Butanol	Iso-Butanol	Tert-Butanol
Cetane number	17 ^a	-	-	-
Octane number	91 ^b	-	103 ^c	-
Density@20 °C kg/m ³	810	806.3	802	780.9
Meting point, °C	-89.5	-114.7	-108	25
Boiling point, °C	117.7	99	107.9	82
Flash point, °C	35	24	28	11
C mass%	64.9			
H mass%	13.5			
O mass%	21.6			
(A/F)st	11.2			

- a) Cetane number from Ref. [8]
- b) Octane number from Ref. [28]
- c) Octane number from Ref. [29]

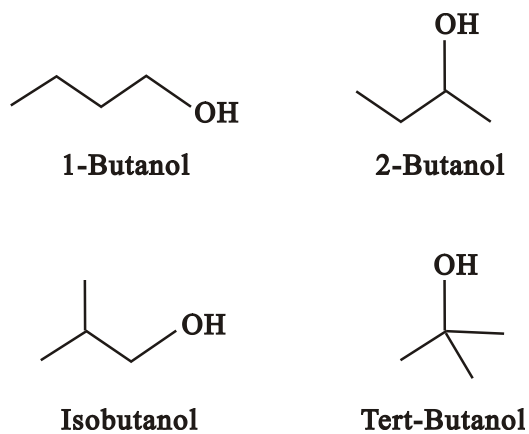


図 1-3 ブタノール異性体の分子構造

これらブタノール異性体は、燃料としての利用も期待される一方で、他の工業的用途にも利用されている。以下に、それぞれの異性体が使われている用途について示す。

(1) 1-ブタノール

溶媒，可塑剤，化学製品やプラスチックを製造する際の間接物，
繊維分野，化粧品，医薬品
ガソリン添加剤，ブレーキ液

(2) 2-ブタノール

溶媒，メチルエチルケトン（MEK）の原料，香料

(3) イソブタノール

溶媒，洗浄剤，接着剤，香料，医薬品，殺虫剤，ガソリン添加剤，解凍剤

(4) Tert-ブタノール

溶剤，エタノールの変性剤，剥離剤の原料，ガソリン添加剤（オクタン価向上剤）
他の化学製品（MTBE，ETBE，TBHP）合成の際の間接物，香料

このように、工業的には多岐に渡って利用がなされているブタノールであるが、バイオマス由来のバイオブタノールの発酵法は現行では生産性が低く、それに伴いコストもかかることもあり、まだ燃料としては実用化段階に至っていない。NEDO 再生可能エネルギー技術白書（2014年2月）[2]のバイオマスエネルギーロードマップによると、バイオブタノールは、バイオエタノール、バイオディーゼル燃料の普及・拡大フェーズと比べて遅れをとっている（図 1-4）。しかしながら、上述のように、バイオエタノールに比してもディーゼル機関への適合性の高いバイオブタノールは、ポストバイオエタノールとして期待されている。

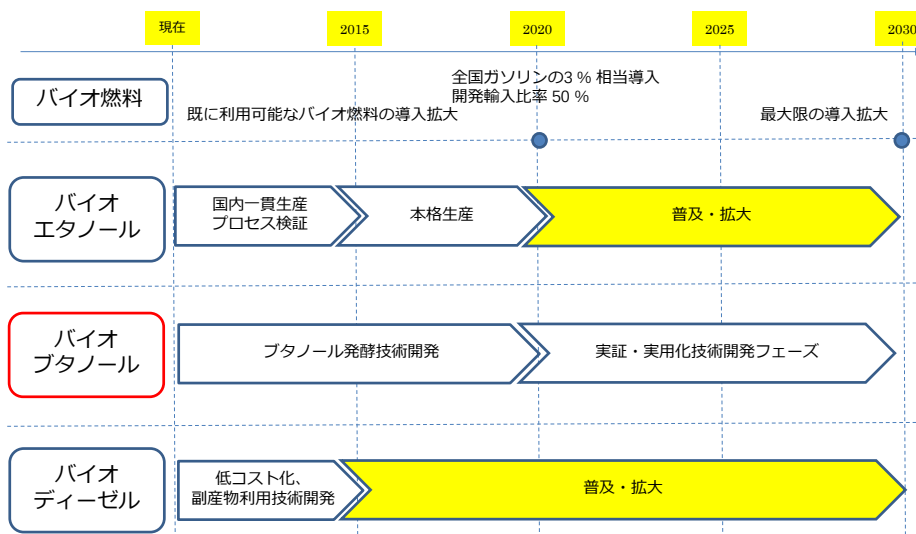


図 1-4 バイオマスエネルギーロードマップ[2]

1.1.3 バイオディーゼル燃料 (BDF) の概要

エタノールやブタノールなどアルコール燃料と並び、バイオマスを原料とした液体燃料の代表的なものに、バイオディーゼル燃料(BDF)がある。セタン価の低いバイオブタノールをディーゼル燃料として利用する際の混合基材として、バイオディーゼル燃料が考えられ、軽油と並び混合に適した燃料である[30]。バイオディーゼル燃料もまた、バイオアルコール同様、再生可能で環境適合性の良い燃料であり、カーボンニュートラルであるため燃料のライフサイクル CO₂ 排出を削減でき、ディーゼル代替燃料として有望である。また、毒性が低く、生分解性がよく、硫黄分をほとんど含まないといった利点ももつ。世界各国でバイオディーゼル燃料は利用されており、既に欧州や米国では菜種油や大豆油のバイオディーゼル燃料が実用化しており、アジアでも生産量の多いパーム油や酸素含有率の高いココナツ油などを原料としてバイオディーゼル燃料の研究開発が進められている。エンジン自体の改良が不要であり、既存のインフラや車両をそのまま利用でき、また、排ガス中の有害物質が低減するといった利点があり、将来的にも利用拡大が期待されている。

バイオディーゼル燃料は、菜種、パーム、ひまわり、大豆、オリーブなどの植物油や、牛脂、豚脂、魚油など獣脂など、あるいは廃食油を触媒環境下でアルコールとエステル交換反応させることによって製造される。一般的にはアルカリ触媒が現在のところ実用に供されている。このほか、固体触媒法や触媒なしにエステル交換を行う超臨界メタノール法を用いた製造法なども開発されているが、実用段階に至っていない[31]。図 1-4 にエステル交換反応の概要を示す。化学構造上、動植物油は高級脂肪酸とグリセリンが結合したトリ

グリセリドからなり、エステル交換反応の結果、脂肪酸エステル、すなわちバイオディーゼル燃料に変換され、副生物としてグリセリンが生じる。動植物油脂は粘度が高く、そのままディーゼル燃料として利用した場合、噴射ポンプや噴射ノズルに析出物が付着し不具合が発生することが懸念されるため、このような化学処理を施すことが必要となる。また、副生されるグリセリンの処理技術に関しても、研究が進められている。

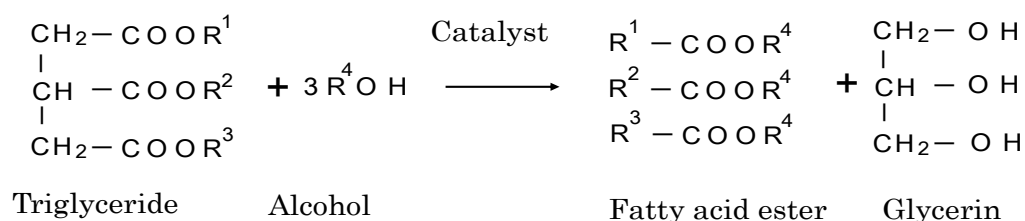


図 1-5 エステル交換反応の概要

バイオディーゼル燃料の原料となる世界の油脂生産の推移を、表 1-4 に示す[32]。バイオディーゼル燃料の原料としては、EU では菜種油やひまわり油、米国では大豆油、東南アジアではパーム油やココナッツが主に扱われている。これら油脂は、それぞれ異なる種別、異なる割合の脂肪酸により構成され、その性状を異にしている。表 1-5 に、代表的な植物油バイオディーゼル燃料の脂肪酸メチルエステル (FAME) 組成と、脂肪酸メチルエステルのセタン価および融点、またそれぞれの植物油バイオディーゼル燃料のセタン価および流動点について整理する[33]。脂肪酸には分子構造中に二重結合など多重結合を一切もたない飽和脂肪酸と、分子構造中に二重結合など多重結合を含む不飽和脂肪酸がある。表 1-5 によると、各脂肪酸メチルエステルはそれぞれ異なるセタン価と融点を有し、炭素数が多くなるにつれセタン価および融点は上がる傾向がある。同じ炭素数の脂肪酸メチルエステル同士では、不飽和度が上がる、つまり二重結合の数が増えるに従ってセタン価および融点は下がる傾向にある。表 1-5 に表されるように、セタン価が 74.5 と非常に着火性に優れたパルミチン酸を多く含むパーム油メチルエステルは、必然、着火性に優れた燃料となるが、一方、流動点は高く、低温流動性には劣るといった性質をもつ。また、炭素数が大きくなるほど、動粘度も上がる傾向がある。表 1-6 に、EU や米国および日本におけるバイオディーゼル燃料の品質規格について示す。各国は、この規格に基づいた運用を行っている。製造されるバイオディーゼル燃料を単体として、あるいはブタノールの混合基材として実際に利用するには、セタン価だけでなく流動点や動粘度といった性状も総合的に鑑みて、利用する場面に相応するかどうかの検討が必要となる。

表 1-4 世界の油脂生産の推移 [32]

(unit : 1,000 t)

	2005/2006	2006/2007	2007/2008	2008/2009	2009/2010	2010/2011
Palm	36,310	37,977	42,932	44,410	46,110	48,040
Soybean	34,856	36,529	37,694	36,034	38,839	41,866
Rapeseed	18,153	18,461	19,531	21,292	23,629	23,448
Sunflower	11,049	11,309	10,165	12,830	12,501	12,107
Palm kernel	4,234	4,387	4,946	5,120	5,279	5,493
Cotton	4,905	5,083	5,121	4,803	4,502	4,817
Peanut	4,555	4,044	4,302	4,225	4,001	4,109
Coconut	3,240	3,185	3,248	3,117	3,649	3,275
Olive	2,712	2,917	2,880	2,888	3,300	3,390
Corn	2,228	2,312	2,366	2,310	2,346	2,392
Sesame	864	862	785	823	873	885
Total	123,106	127,066	133,970	137,852	145,029	149,822

表 1-5 植物油バイオディーゼル燃料の FAME 組成と性状 [33]

FAME	C:N	Cetane Number	Melting Point, °C	Vegetable oil BDF, mass%			
				Coconut	Palm	Rapeseed	Soybean
Caprylic	6:0	—	—	7.0	—	—	—
Capric	10:0	—	—	6.0	—	—	—
Lauric	12:0	61.4	5	47.5	0.3	—	—
Myristic	14:0	66.2	18.5	19.1	1.1	—	—
Palmitic	16:0	74.5	30.5	9.8	44.1	4.3	10.5
Stearic	18:0	86.9	39.1	3.8	4.5	1.9	3.8
Oleic	18:1	56.0	-20	5.9	40.1	59.7	25
Linoleic	18:2	41.7	-35	0.4	9.1	21.7	52.2
Linolenic	18:3	45.9	-57	0.1	0.6	9.4	7.6
Cetane number as vegetable oil methyl ester				57	64	54	52
Pour point as vegetable oil methyl ester, °C				-5	12.5	-7.5	-2.5

表 1-6 米国, EU, 日本におけるバイオディーゼル燃料の品質規格

		USA	EU	Japan
Number of standards		ASTM D6751-02	EN14214	JIS K 2390
Density @15 °C	kg/m ³	—	0.86-0.9	0.86-0.9
Kinematic viscosity @40 °C	mm ² /s	1.9-6.0	3.5-5.0	3.5-5.0
95% distillation temperature	°C	<360	—	—
Flash point	°C	>130	>120	>120
Cold filter plugging point	°C	—	<5/<-5/<-15	※4
Pour point	°C	—	<0	※4
Sulfur content	mg/kg	<15/<500	<10	<10
Carbon residue (Conradson)	mass%	<0/05	—	—
10 % carbon residue	mass%	—	<0.3	<0.3
Sulfated ash content	mass%	<0.02	<0.02	<0.02
Water content	mg/kg	<0.05[vol. %]	<500	<500
Total contamination	mg/kg	—	<24	<24
Copper band corrosion		No.3	Class-1	below 1
Cetane number		>47	>51	>51
Acid value	mg KOH/g	<0.80	<0.5	<0.5
Methanol content	mass%	—	<0.2	<0.2
Ester content	mass%	—	>96.5	>96.5
Monoglyceride content	mass%	—	<0.80	<0.80
Diglyceride content	mass%	—	<0.2	<0.2
Triglyceride content	mass%	—	<0.2	<0.2
Free glycerol	mass%	<0.02	<0.02	<0.02
Total glycerol	mass%	<0.24	<0.25	<0.25
Iodine value		—	<120	<120
Linolenic acid methyl ester	mass%	—	<12	<12
Polyunsaturated methyl ester	mass%	—	<1	
Phosphorus content	mg/kg	<10	<10	<10
Na + K	mg/kg	—	<5	<5
Ca + Mg	mg/kg	—	<5	<5
Oxidation stability	hr.	—	<6	※4

1.2 従来の研究

バイオブタノールは、上述のとおりディーゼル燃料として実用化が囑望されているものの、実際にはいまだ研究段階にあり、ブタノール製造からディーゼル機関への導入までの各要素技術の成熟をもって本格的な実用化を迎えると考えられる。本項目では、バイオブタノールのディーゼル機関への適用に関して、以下の観点から従来の研究についてレビューを行い、バイオブタノールのディーゼル燃料としての利用について、現状の研究状況と残された課題の把握を行う。

- ① バイオブタノールのディーゼル燃料利用
- ② バイオブタノールの混合基材としてのバイオディーゼル燃料の利用

1.2.1 バイオブタノールのディーゼル燃料利用

バイオブタノールは、エタノールに比べ炭素数が多く極性が低いため軽油との相溶性をもつ[34]。バイオエタノールをディーゼル燃料として利用する場合は、特に、エタノール混合軽油中の水分量が飽和値を超えた場合に懸念される軽油との相分離が大きな問題となるが[35][36]、バイオブタノールは表 1-2 に示したように、吸水性も低く、上述のように軽油との相溶性をもつことから、相分離は問題とならない。

ブタノールとエタノールの収率を比較すると、エタノールの方が 10～30 倍の収率を持つと言われている[37]。ブタノールの収率の低さは、節 1.1.2 で述べた通り、発酵工程を経て生成されるブタノールが、クロストリジウム細胞に対する害毒作用をもち、発酵が停止してしまうことなどが理由として挙げられるが、耐性をもつ発酵菌の開発など研究がなされている[18] [19]。

ブタノールに限らず、アルコール燃料は一般的に動粘度が低く潤滑性に劣るため、ディーゼル機関へ長期間使用する場合、燃料噴射系の摺動面の摩耗を引き起こすことが懸念される。Yasin らの研究によると、少量のアルコールでも混合後の軽油やバイオディーゼル燃料の動粘度が低下することが示唆されている[38]。エタノールに比べ、ブタノールは分子量も大きく動粘度も高いが、Lapuerta によると、エタノールの方が蒸発性が良いため、潤滑層からエタノールが気化し残った部分の燃料の動粘度が相対的に上がるため、ブタノール混合軽油よりもエタノール混合軽油の方が潤滑性の面では良いと報告されている[34]。ブタノール等アルコールを、特に軽油と混合した場合に想定される潤滑性の低下を補填する

ための方策として、バイオディーゼル燃料を添加する方法[39]や、バイオディーゼル燃料を構成する脂肪酸メチルエステルを添加する方法[40]、あるいは、水素化処理したバイオディーゼル燃料を添加する方法[41]が報告されている。これらの中でも、バイオディーゼル燃料を添加する方法が最も簡便な方法であり、表 1-5 で示したように、着火性に優れたパルミチン酸メチルエステルを多く含むパーム油メチルエステル (PME) を混合させた場合は、潤滑性だけでなく着火性も改善される[39]。しかしながら、同表で示されたように、PME 自体のもつ高い流動点のために、低温流動性が悪化することが問題になると考えられる。

また、内燃機関に含酸素燃料など代替燃料を用いる際には、腐食性、材料適合性、不適切な潤滑性から生じる操作性の問題などが、噴射系の性能特性に及ぼす影響について、明らかにしておく必要がある[42]。エタノールを用いる場合、金属に対する腐食性をもつことが問題となる。エタノールのもつ腐食性には、一般的な腐食性、ドライコロージョン、ウェットコロージョンの 3 つがある。一般的な腐食性は、塩化物イオンや酢酸といったイオン性不純物によって引き起こされる。ドライコロージョンは、エタノール分子の極性に関連があり、マグネシウム、鉛、アルミニウムなどの金属は、その影響を受けやすい。また、ウェットコロージョンは、大気中の湿度をエタノールが吸収し、大半の金属を酸化させてしまうことによって引き起こされる。また、非金属であるエラストマー等も、劣化の影響を受ける[37]。アルコール燃料全般として、燃料として用いる際に金属部品に腐食を及ぼすことが指摘されており[43]、エタノールの腐食性については、Hansen らによる詳細な研究報告がなされているが[27]、ブタノールの金属やエラストマーの劣化に関する影響に特化し、詳細に述べられている報告は見受けられない。また、ブタノールを燃料として用いた際の、機関の耐久性について述べられた報告も見受けられない。

ブタノールをディーゼル機関に適用した場合、軽油と同等の熱効率を示すことが報告されている[4][44]。また、Rakopoulos らの研究によると、1-ブタノールを体積割合で 8%、16%、24% 混合させた軽油のディーゼル燃焼の結果、含酸素であること、ブタノールの燃焼速度が速いことなどから、ブタノール混合率が高い場合、熱効率が良くなるという報告もなされている[44]。木下らによると、軽油に 1-ブタノールを 50 mass% まで混合した軽油のディーゼル燃焼実験の結果、40 mass% までは熱効率が変わらず、1-ブタノール混合割合の増加に伴い着火遅れが長くなり、HC・CO は増加するが、燃料中の酸素濃度が増加したことや、着火遅れの増大により予混合燃焼割合が増加し、Smoke が非常に低減したことが報告されている[45]。また、Karabektas らの研究によると、軽油にイソブタノールを体積割合で 5%、10%、15%、20% 混合させた燃料を直噴式ディーゼル機関に用いてディーゼ

ル燃焼実験を行った結果、混合燃料の中ではイソブタノール 10% 混合軽油がもっとも熱効率が高く、イソブタノール混合軽油を使用した場合、CO と NO_x は低下し、HC は増加したと報告されている[4]。ブタノールの異性体のうち、1-ブタノールおよびイソブタノール混合軽油のディーゼル燃焼に関する個別の研究はみられるが、2-ブタノール混合軽油の研究事例はほとんど見受けられず、ブタノール異性体間でのディーゼル燃焼特性や排ガス特性について体系的にまとめられた研究もない。

また、木下らは、ブタノール混合により低下する着火性を改善させ、排ガス中の HC・CO を低減させるために、1-ブタノール混合軽油にセタン価向上剤 2-エチルヘキシルナイトレート (2EHN) を 0.5 mass% ~ 2 mass% 添加し、軽油と同等の熱効率と HC・CO を得るには、セタン価向上剤は 1 mass% 添加で十分効果があると報告している[46]。当研究では、2EHN の添加量に関する検討がなされているが、他のセタン価向上剤との比較等は行われていない。また、他にブタノール混合軽油にセタン価向上剤を適用した研究はほとんど見受けられない。

また、バイオブタノールはアルコールの一種であるため、アルコールの酸化の中間生成物としてのアルデヒド排出が増加することが懸念される。アルコール燃料のみならず軽油を用いた場合でも、高温高压に晒される内燃機関においては炭化水素成分の分解によりアルデヒド成分の排出が見られるが、アルコール燃料を用いた場合ではアルコールの酸化に起因するアルデヒド排出が増長されると考えられている。アルデヒド類やケトン類は、炭素原子に酸素が二重結合で付加された C = O で表せるカルボニル基をもち、カルボニル成分と総称される。アルデヒドには発がん性・変異原性などをもつものも多く、大気への主たる排出経路は、移動体による内燃機関の燃焼によると考えられている。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドといったアルデヒド類は、自動車排ガス規制等では未規制であるが、大気汚染防止法では有害大気汚染物質の中でも優先取組物質として挙げられ、PRTR 法の優先取組物質でもある。Ballesteros らの研究によると、エタノールを体積割合で 10% 混合した軽油と、さらにこれと同等の酸素含有率になるようにブタノールを体積割合で 16% 混合した軽油をディーゼル機関に適用し、排ガス中の 13 種のカルボニル成分について分析を行ったところ、いずれも軽油よりも高濃度のアルデヒド排出を示したが、両者の間で明白な差は見られなかったと報告されている[47]。当研究では、ブタノール混合割合とアルデヒド排出量の関係や、イソブタノールなどのブタノール異性体からのアルデヒド排出に関しては検討されていない。アルデヒド類排出の分析は比較的新しく、エタノール混合軽油からのアルデヒド類排出に関してもあまり研究がなされておらず、ブタノールに関しては、

代替燃料としての利用が取り上げられるようになったのが最近であることもあり、ブタノール混合燃料からのアルデヒド類排出に関する研究はほとんど見受けられない[47].

これら、ブタノールを内燃機関の燃料に利用する研究は、バイオマスから製造するバイオブタノールを工業的に製造されたブタノールで模した条件で行われたものがほとんどであるが、実際に ABE 発酵を経て製造されるバイオブタノールは、分離行程によってそれぞれの物質に分けられる前は、アセトン、ブタノールおよびエタノールの混合物として生成される。ABE 発酵の生成物の多くはブタノールであるため、物理的・化学的性状はブタノール単体に類似しており、実際に ABE 発酵により製造されたアセトン・ブタノール・エタノールの混合物を内燃機関に直接適用することもできると報告されており、この場合、分離にかかるコストを削減できる[48][49]. しかしながら、近年の ABE 発酵技術の発展により、ABE 発酵の生成物としてのアセトン、ブタノールおよびエタノールの体積割合のコントロールが可能となってきた[48].

1.2.2 バイオブタノールの混合基材としてのバイオディーゼル燃料の製造と利用

セタン価の低いバイオブタノールをディーゼル燃料として利用する場合、基本的にはより着火性に優れた軽油やバイオディーゼル燃料との混合利用であることは前述した通りである。バイオディーゼル燃料を混合基材として利用した場合、軽油混合の場合に比べて、燃料中のバイオ燃料代替比率を上げることもできる。ここでは、混合基材として利用可能なバイオディーゼル燃料の製造と利用についての研究についてレビューを行う。

ブタノールの混合基材として、使用した菜種油と大豆油からなる廃食油メチルエステル (WME) を直噴式ディーゼル機関に適用した研究によると、1-ブタノールを 5~20 mass% まで混合させた WME では、10 mass% 混合した時点で軽油と同等の流動点となり、いずれのブタノール混合 WME も軽油や WME と正味熱効率が変わらず、1-ブタノール混合割合の増加に従って、排ガス中の Smoke は低減するが NO_x は変わらず、HC・CO 濃度は増加することが報告されている[5]. また、ブタノール混合基材として PME を直噴式ディーゼル機関に適用した研究によると、1-ブタノールをパーム油メチルエステル (PME) に 10~30 mass% 混合させた燃料では、1-ブタノール混合割合が増加しても正味熱効率は軽油と同程度であり、1-ブタノールの混合割合が増加するほど 1-ブタノール混合 PME の排ガス中の HC・CO は増加するが、NO_x は変わらず Smoke は低減すると報告されている[50]. 当研究では、さらに 1-ブタノールを 10 mass% 混合させた PME と菜種油メチルエステル

(RME) の比較を行っており、1-ブタノール混合 PME の方が着火遅れが短く、HC・CO・NO_x・Smoke が低減することから、RME よりも PME の方がベース燃料として有利であると報告されている。しかしながら、流動点に関してはいずれの混合燃料も PME より 5 °C しか改善しなかったため、冬季や寒冷地での使用が困難であり、低温流動性に問題がある [50]。しかしながら、当研究では、PME に対する 1-ブタノールの混合割合は 30 mass% までであり、これ以上の混合割合の場合の燃焼特性や排ガス特性、また 1-ブタノール混合割合の上限値については検討されていない。

PME を含むバイオディーゼル燃料の低温流動性の改善に関しては、流動点降下剤の添加 [51][52] や、DME (ジメチルエーテル) との混合 [53]、あるいはアルコールとの混合 [54] などについて行われた研究がある。また、PME に関しては、製造時のエステル交換反応に用いるアルコールを一般的なメタノールから他のアルコールに変える研究も行われている。これは、脂肪酸エステルは製造に用いるアルコールのアルキル基の炭素数が多いほど凝固点が低いことから [55]、エステル交換反応に用いるアルコールの種別を変えることにより流動点の改善を図ったものである。これによると、高炭素数のアルコール (炭素数 2 のエタノールから炭素数 8 のオクタノールまで) を用いてパーム油バイオディーゼル燃料を製造し、高炭素数のアルコールほど (炭素数 4 まで)、また、同じ炭素数であれば側鎖構造のアルコールほど流動点が改善されること (パーム油ブチルエステル (PBE) の場合で 5.0 °C、パーム油イソブチルエステル (PiBE) の場合で 0 °C) を示し [55]、また、製造した PBE および PiBE は JIS 規格程度のバイオディーゼル燃料であり、PME と同様に優れた着火性を示し、排ガス中の HC・CO および Smoke 濃度を軽油より低減できることが報告されている [56]。また、Giraldo らによると、2-ブタノールによるパーム油 2 ブチルエステルの流動点が -5 °C であり、PiBE やパーム油イソプロピルエステルの流動点より低いことが報告されている [57]。しかしながら、Giraldo らの研究では、パーム油 2 ブチルエステルのディーゼル燃焼実験や排ガス特性などについての検討はなされていない。

1.2.3 従来の研究に関する文献レビューのまとめ

上述した従来の研究に関する文献レビューから以下のことがまとめられる。

ブタノールを内燃機関の燃料として用いるには、ブタノールの製造収率の向上が必要であり、ブタノールの製造収率の向上のためには、ブタノール耐性をもつクロストリジウム細胞の開発が要される。

ブタノール異性体がそれぞれディーゼル燃料として利用された場合の燃焼特性や排ガス特性へ与える影響には違いが及ぶことが予想され、その傾向をつかむことが、ブタノールをディーゼル代替燃料として利用するためには必要であると考えられるが、異性体の違いについて体系的にまとめられた研究は見受けられない。

また、特に軽油を混合基材としてブタノールをディーゼル機関に適用する場合に問題となる動粘度低下を補填し、同時にセタン価の低いブタノールの着火性も改善する方法として、PMEを添加する方法が考えられるが、両者の改善と引き換えに低温流動性が悪化するため、この点についてはさらなる検討が必要である。

ブタノールを実際に内燃機関に適用する場合、特に燃料噴射系に使用されている金属材料への適合性や耐久性を検討する必要があるが、エタノールに比べ研究事例が少ない。

アルコールを混合させた燃料では、PRTR法の対象物質となっているアルデヒド等といった酸化生成物の排出が増加することが懸念される。ブタノールが代替燃料として取り上げられ始めたのが最近であることから、ブタノール混合燃料からのアルデヒド排出についての研究事例が少なく、ブタノール混合割合とアルデヒド排出の関係や、ブタノール由来のブチルアルデヒド排出や、他のブタノール異性体を用いた場合のアルデヒド排出に関連した研究も見受けられない。

ABE発酵を経て製造されるバイオブタノールは、アセトン、ブタノールおよびエタノールの混合物として生成される。従来の研究では、バイオブタノールを工業的製造法で作られたブタノールで模したもので行われており、アセトン、ブタノール、エタノールの混合物として内燃機関に適用した研究事例は少ない。

セタン価が低く単独での使用が難しいバイオブタノールの混合基材として、バイオディーゼル燃料を用いた場合、軽油に比べ排ガスが低減し、燃料中のバイオ燃料代替比率も上げることができる。PMEは、着火性の面から最も混合に適していると考えられるが、PMEに対してどの程度までバイオブタノールを混合することができるか、その上限について検討された研究はない。また、PMEは低温流動性に劣る点が課題であり、この改善のために2-ブタノールを用いて製造したパーム油2ブチルエステルに関する研究が見られるが、ディーゼル燃焼に関する実験的研究は見受けられない。パーム油エステル燃料の優れた着火性を保ちつつ、流動点の改善を行うことができれば、バイオブタノール混合燃料の基材としてのみでなく、P2BEをバイオディーゼル燃料として単独で利用する場合も非常に有望であると考えられる。

また、ブタノール混合軽油の着火性の改善のために、セタン価向上剤である2EHNを適

用した研究はあるが、ブタノール混合軽油にセタン価向上剤を適用した事例が少ないため、他のセタン価向上剤との比較検討が必要であると考えられる。

以上より、バイオブタノールのディーゼル燃料としての利用に関して残された研究課題の中で、特に重要な事項として以下のことが考えられる。

- (1) ブタノールのもつ4つの異性体がディーゼル燃焼・排ガス特性に及ぼす影響について体系的にまとめられていないため、これら異性体の違いについて検討が必要である。
- (2) ブタノールの混合により懸念されるブチルアルデヒド等アルデヒド類の排出について、ブタノール混合割合やブタノール異性体とアルデヒド排出の関係について検討が必要である。
- (3) ブタノール混合燃料の混合基材としてバイオディーゼル燃料を利用する場合、着火性・潤滑性を改善するためにPMEは適しているが、どの程度までブタノールを混合させられるかの検討が必要である。また、PME使用時に問題となる低温流動性の悪化を抑えることができるバイオディーゼル燃料が望まれる。
- (4) ブタノール混合燃料の着火性の改善のために、複数種のセタン価向上剤の効果の比較検討が必要である。また、ブタノール混合軽油の低温流動性を保ちながら、着火性・潤滑性を改善する方法について検討が必要である。

1.3 本研究の目的

本研究は、バイオブタノールをディーゼル燃料として利用するために、ブタノール混合燃料のディーゼル燃焼・排ガス特性に及ぼすブタノール異性体の影響、アルデヒド類の排出特性について実験的に検討し、さらに、ブタノール混合燃料の混合基材としてのバイオディーゼル燃料の利用、および混合基材として軽油を用いる場合の着火性・潤滑性の改善について、実験的に検討することを目的とする。

1.4 本論文の構成

本論文は、7章から構成されている。

第1章では、研究背景として、我が国を取り巻くエネルギー事情や法規制について整理を行い、バイオブタノールのディーゼル代替燃料としての可能性について述べる。また、ディーゼル代替燃料としてのバイオ液体燃料（バイオアルコールおよびバイオディーゼル燃料）の文献レビューと課題の整理を行い、バイオブタノールのディーゼル燃料利用の意味についてまとめる。章の最後に、本研究の目的と学位論文の構成について述べる。

第2章では、本研究に用いた実験装置と実験方法、データ解析および整理方法について述べる。

第3章では、ブタノール混合燃料のディーゼル燃焼・排ガス特性に及ぼすブタノール異性体の影響を明らかにするために、ブタノール異性体の中で1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノールの3つを軽油に対し40 mass% 混合した燃料を作製し、その燃料性状の測定とディーゼル燃焼実験を行った結果について述べる。

第4章では、ブタノール混合により排出増加が懸念されるアルデヒド類について、1-ブタノールおよびイソブタノールを軽油に混合した燃料を作製し、排出されるアルデヒド類の特性について述べる。

第5章では、バイオブタノールをディーゼル燃料として利用する際の混合基材としてのパーム油メチルエステル（PME）の利用の検討を行った結果について述べる。また、PMEの低温流動性の改良を目的として、バイオディーゼル燃料の製造の際のアルコールに2-ブタノールを使用したパーム油2ブチルエステル（P2BE）を新たに作製し、混合基材としての適用可能性について検討を行った結果について述べる。

第6章では、バイオブタノール混合燃料の混合基材として軽油を用いる場合において着火性と潤滑性の改善の検討を行った結果について述べる。まず、着火性の改善のために、2種類のセタン価向上剤の添加を試みた結果について述べる。次に、着火性と潤滑性の同時改善のためにPMEの代替として第5章で製造・検討したP2BEの利用を試みた結果について述べる。

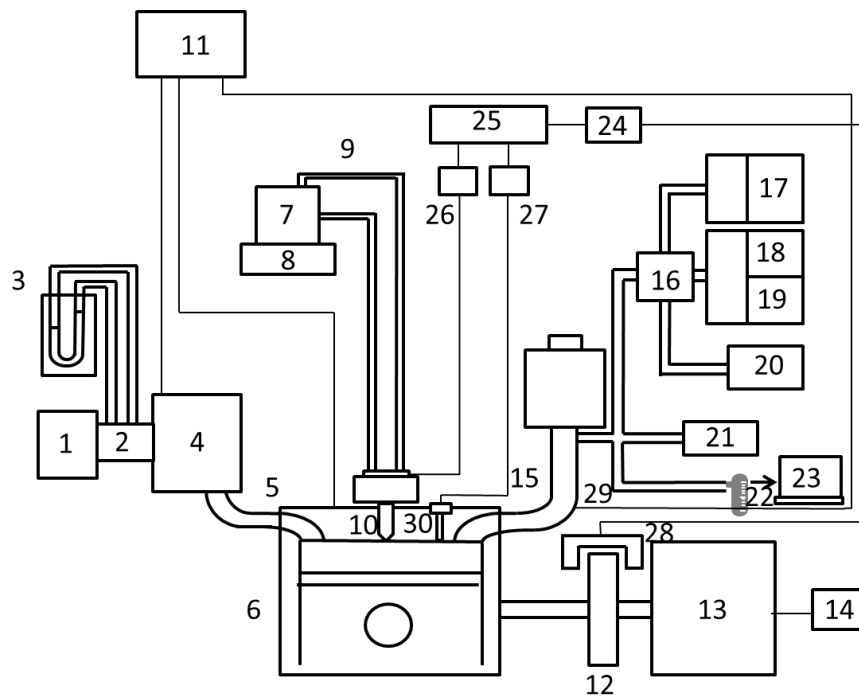
第7章では、本研究の結論を総括する。

第2章 実験装置および測定方法

本章では、実験に用いた供試機関と測定方法について述べる。

2.1 実験装置

実験装置概略を図 2-1 に示す。



- | | | |
|-------------|---------------|-----------------|
| 1. エアクリーナ | 11. データロガー | 21. スモークメータ |
| 2. 層流型空気流量計 | 12. スリット円盤 | 22. 真空捕集瓶 |
| 3. マノメータ | 13. 電気動力計 | 23. ガスクロマトグラフィ |
| 4. サージタンク | 14. 電気動力計制御装置 | 24. パルス増幅器 |
| 5. 吸気管 | 15. 排気管 | 25. デジタルレコーダ |
| 6. 機関本体 | 16. プレフィルタ | 26. ニードルリフトアンプ |
| 7. 燃料タンク | 17. HC 濃度計 | 27. ストレインアンプ |
| 8. 重量式燃料計 | 18. CO 濃度計 | 28. フォトピックアップ装置 |
| 9. 戻り燃料管 | 19. NOx 濃度計 | 29. 排気温度用熱電対 |
| 10. 燃料噴射ノズル | 20. FTIR | 30. ニードルリフトセンサ |

図 2-1 実験装置概略図

2.1.1 供試機関

本実験に用いた機関はヤンマー株式会社製の直接噴射式ディーゼル機関である。供試機関の諸元を表 2-1 に示す。また、供試機関の概観を図 2-2 に、供試機関の弁開閉時期を図 2-3 に、燃料噴射ノズル形状と噴霧形状を図 2-4 に示す。

主燃焼室圧力測定のためシリンダヘッドにひずみゲージ式指圧計を取り付けた。表 2-2 にその諸元を示す。また、その圧力取出位置を図 2-5 に示す。

表 2-1 供試機関の諸元

名称	NF-19 (ヤンマー 株式会社)
シリンダ数	1
燃焼室形式	直接噴射式
弁配置	OHV
行程	4
冷却方式	水冷式
圧縮比	16.3
直径×行程	φ 110 mm × 106 mm
行程容積	1007 cc
連続定格出力	11.8kW(16PS)/2200 rpm
最大出力	14kW(19PS)/2400 rpm
噴射ポンプ形式	ボッシュ (PFR1-1AW) 形
噴射ノズル	4- Hole nozzle
噴射ノズル径	φ 0.33 mm
燃料噴射時期	BTDC 19 ° ±1°
開弁圧	19.6 MPa
燃料噴射圧	200+5 kg /cm ³



図 2-2 供試機関の概観

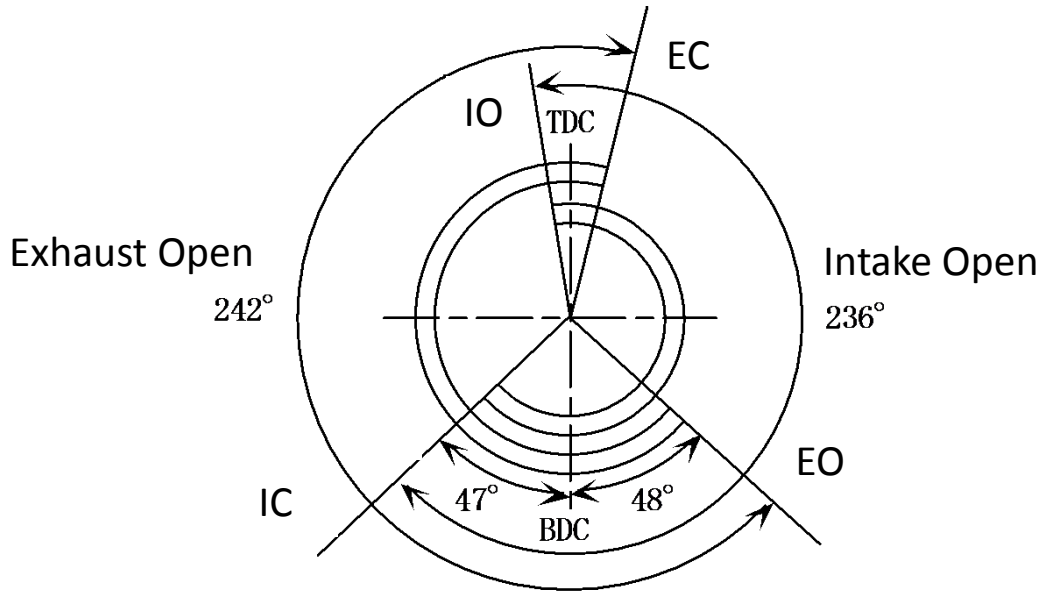


図 2-3 弁開閉線図 (温態時)

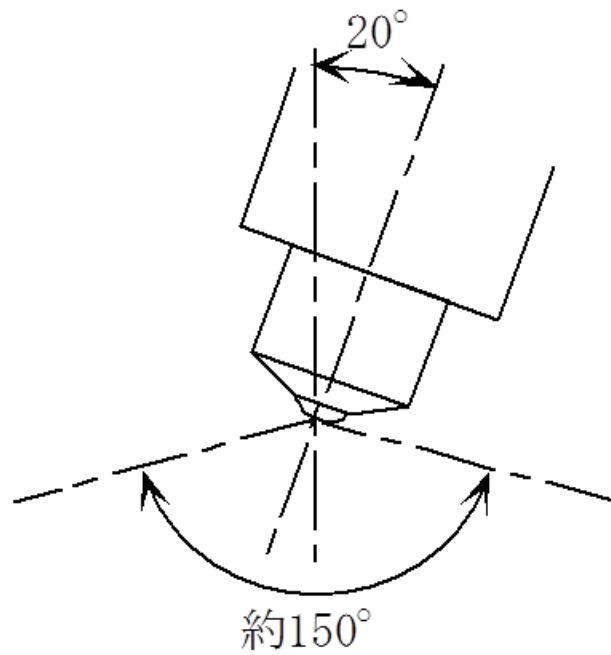


図 2-4 ノズルと噴霧形状

表 2-2 指圧計の諸元

形式	PEF-S-10MPSA1 (株式会社 共和電業)
定格容量	102.0 kgf/cm ²
非直線性	0.07 % RO
ヒステリシス	0.06 % RO
校正係数	0.01241 MPa / 1 μ V/V
入出力抵抗	入力 352.7 Ω 出力 348.1 Ω
冷却方式	水冷

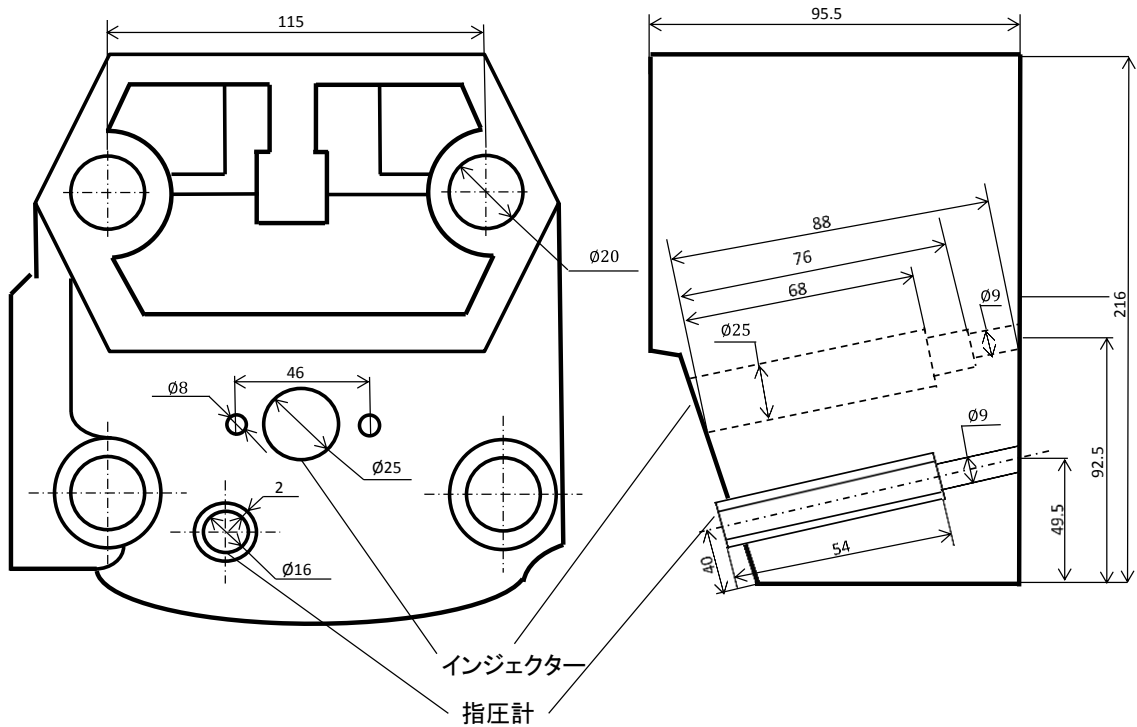


図 2-5 指圧計取り付け位置

2.1.2 動力制動設定装置

機関の動力は電気動力計で測定し、その制御は電気動力計制御装置で行った。表 2-3 に電気動力計、表 2-4 に電気動力計制御装置の諸元を示す。

表 2-3 電気動力計の諸元

名称	EWS-100-L (東京メータ 株式会社)
最大吸収動力	100 PS(73.5 kW)
最高回転速度	13000 rpm
最大制御トルク	235 N・m
慣性モーメント	0.034 kg・m ²
冷却水量	42 l/min
給水圧力	60 kPa
自動制御装置	定回転数制御, ブースト (自動) 制御
回転計	ロードセル検出器, デジタル指示計
回転検出器	Electromagnetic

表 2-4 電気動力計制御装置の諸元

名称	EDC-240-EB (東京メータ 株式会社)
整流方式	全波(W)または半波(S)整流
入力信号	(回転速度) 60 [P/R] TTL レベル (制御荷重) 2 [mV/V] (定格出力)
計測レンジ	(回転速度) 0~9999 [rpm] (制動荷重) 0~980 [N]
設定範囲	(回転速度) 999 * 10 [rpm] (制動荷重) 999 * 9.8 [N]
アナログ出力	(回転速度) 0~6000 [rpm] 0~10 [V]DC (制動荷重) 0~980 [N] 0~10 [V]DC
電源	AC100V または AC200V

2.1.3 吸入空気流量測定装置

吸入空気量測定のため層流型空気流量計をサージタンクに取り付けて使用した。表 2-5 にその諸元を示す。

表 2-5 層流型空気流量計の諸元

名称	層流型空気流量計 (株式会社 司測研)
型式	LFE 50B
測定範囲	0 ~ 3.0 × 10 ³ l/min
	0 ~ 50 l/s
差圧	約 0 ~ 60 mmAq
全圧力損失	約 0 ~ 80 mmAq
流路計	φ 128 mm
胴計	φ 142 mm
全長	100 mm
フランジ外径	φ 166 mm

2.1.4 燃料消費量測定装置

電子天秤とストップウォッチを用いて、1 分間の供試燃料の消費量を測定する。表 2-6 に電子天秤の諸元を示す。

表 2-6 電子天秤の諸元

名称	HF-6000 (株式会社 エー・アンド・デイ)
秤量	0 - 6100 g
最小表示	0.1 g
温度ドリフト	± 5 ppm / °C
表示書換周期	10 回/秒または 5 回/秒
電源	100 VAC ± 10 V 50/60 Hz 0.5A

2.1.5 温度測定装置

各熱電対に発生した起電力をモバイル型温度レコーダに入力し、各部分の温度を測定した。測定は、排気温度、機関冷却水温度、吸気温度である。表 2-7 にモバイル型温度レコーダの諸元を示す。

① モバイル型温度レコーダ

表 2-7 モバイル型温度レコーダの諸元

名称	NR-1000 (株式会社 キーエンス)
チャンネル数	入力 16ch
熱電対入力	K,J,E,T,R,S,B(非接地型)
最大入力電圧	±30V
精度	K,J,E,T 熱電対 ±0.05% of rdg ±1 °C
サンプリング周期	0.1sec~24h
使用周囲温度	0~+50 °C
使用周囲湿度	20~85% RH (結露なきこと)

② 排気温度測定用熱電対

図 2-6 に排気温度測定用熱電対取り付け位置を示す。排気管取り付けフランジ面位置より 50mm の排気管中心位置に K 型熱電対（クロメル（Ni 89%、Cr 10%、Fe 1%）、アルメル（Ni 94%、Mn 2.5%、Al 2%、Si 1%））を取り付け、その起電力をモバイル型温度レコーダで測定し、排気温度を算出した。

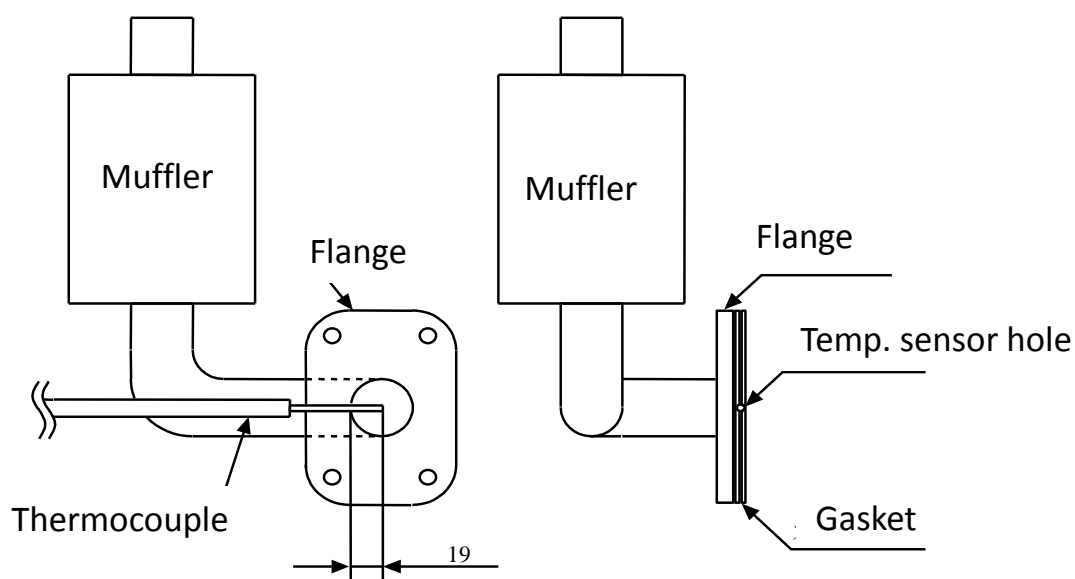


図 2-6 排気温度測定用熱電対取り付け位置

③ 機関冷却水温度、吸気温度測定用熱電対

T 型熱電対（銅コンスタタン（Cu 55%、Ni 45%））を機関冷却水注入口とサージタンク内に設置し、モバイル型温度レコーダで起電力を測定し、冷却水温度と吸気温度を算出した。

2.1.6 排出ガス濃度測定装置

排出ガス取り出し管取り付け位置を図 2-7 に示す。

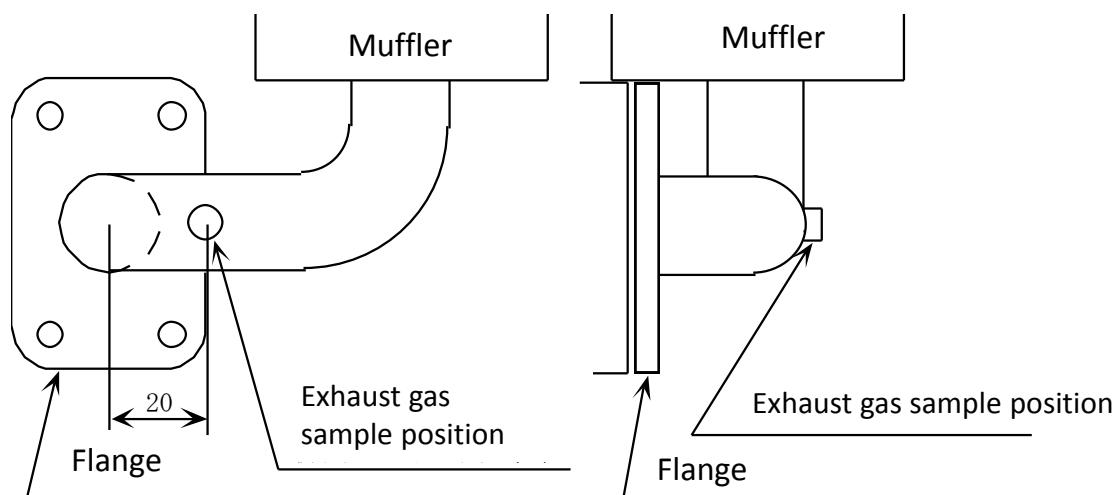


図 2-7 排出ガス取り出し管取り付け位置

① スモークメータ

排気管に取り付けた排出ガス取出管より採取した排出ガス中の排気煙濃度を、光透過式スモークメータを使用し測定した。表 2-8 にスモークメータの諸元を示す。

表 2-8 スモークメータの諸元

形式	MEXA-130 S (株式会社 堀場製作所)
測定対象	ディーゼル機関のスモーク
測定原理	光透過式
測定範囲	Opacity 0-100 % (不透明度) K value 0-10.00 l/m (吸光度)
サンプリング方式	パーシャルフロー排圧式
入力/出力	デジタル
電源	AC 100 V 50/60 Hz

③ 炭化水素 (HC) 濃度測定装置

排気管に取り付けた排出ガス取出管より採取し、除塵のためのプレフィルタを通して、排出ガス中の HC 濃度を測定した。表 2-9 に HC 濃度測定装置の諸元を示す。

表 2-9 炭化水素濃度測定装置の諸元

形式	HCM-1B (株式会社 島津製作所)
測定対象	全炭化水素
測定方法	水素炎イオン化法 (FID)
測定範囲	1,5,10,50,100,500,1000,5000,10000 ppm C
精度	± 1.0 %
応答速度	2 秒以下
所要ガス	水素および標準ガス (校正用ガス)
水素ガス消費量	約 50 m l/min
電源	AC 100 V 50/60. Hz

④ 一酸化炭素濃度 (CO) 測定装置

排気管に取り付けられた取出管より排出ガスを採集し、除塵のためにプレフィルタを通して CO 濃度を測定した。CO 濃度測定装置の諸元を表 2-10 に示す。

表 2-10 一酸化炭素濃度測定装置の諸元

形式	BCO-511 (株式会社 ベスト測器)
測定対象	一酸化炭素 (CO)
測定原理	非分散赤外線法 (NDIR)
測定範囲	1 ~ 2000, 5000 ppm
所要ガス	標準ガス (校正用ガス)
再現性	± 1.0 % /FS 以内
電源	AC 100 V 50/60 Hz

⑤ 窒素酸化物 (NO_x) 濃度測定装置

排気管に取り付けられた取出管より排出ガスを採集し、除塵のためのプレフィルタを通して NO_x 濃度を求めた。表 2-11 に NO_x 濃度測定装置の諸元を示す。

表 2-11 窒素酸化物濃度測定装置の諸元

形式	BCL-611 (株式会社 ベスト測器)
測定対象	窒素酸化物(NO _x)
測定原理	常圧式化学発光法 (CLD)
測定範囲	0 ~ 50,100,250,500,1000,2000 ppm
試料流量変動	± 1.0 % FS 以内
所要ガス	標準ガス (校正用ガス)
再現性	± 1.0 % / FS 以内
電源	AC 100 V 50/60 Hz

⑥ アルデヒド類測定装置

1. FT-IR

排気管に取り付けられた取出管より採集した排出ガスを、135°C 程度に加熱したサンプリングラインを通じて FT-IR に導入し、測定を行う。本研究に用いた FT-IR の諸元について、表 2-12 に示す。FT-IR は多成分同時分析が可能だが、ライブラリにない成分については測定ができない。本研究では、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレインの 3 種のアルデヒド種について測定し、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドについては、次に述べる GC/FID を用いて測定を行う。

表 2-12 FT-IR の諸元

形式	SESAM3-NS (株式会社 ベスト測器)
測定成分 (右: 測定範囲)	CO (L,H) : 0~500ppm/10% CO ₂ : 0~20% ppm H ₂ O : 0~25% ppm SO ₂ : 0~1000ppm NO : 0~2000ppm NO ₂ : 0~1000ppm N ₂ O : 0~1000ppm NO _x : 0~2000ppm NH ₃ : 0~1000ppm CH ₄ : 0~1000ppm C ₂ H ₂ : 0~1000ppm C ₂ H ₄ : 0~1000ppm C ₃ H ₈ : 0~1000ppm 1-3C ₄ H ₆ : 0~1000ppm A-HC : 0~1000ppm アクロレイン : 0~1000ppm C ₂ H ₅ OH : 0~1000ppm CH ₃ OH : 0~1000ppm CH ₃ COOH : 0~1000ppm CH ₃ COH : 0~1000ppm HCHO : 0~1000ppm HCOOH : 0~1000ppm COS : 0~200ppm HNCO : 0~1000ppm HCN : 0~1000ppm
測定方法	ダイレクト
サンプリング流量	標準仕様 Max 12 l/min
サンプリング温度	導管 : 191±6 °C FT-IR セル : 185±1 °C
ガスセル	容量 : 200 cc 光路長 : 2 m
SCAN RATE	1 sec/scan
測定波長	600~3800cm ⁻¹
波長分解能	0.5cm ⁻¹
再現性	± 1.0 % 以内

2. GC/FID

排気管に取り付けられた取出管より採集した排出ガスを防塵のためのプレフィルタを通して真空捕集瓶（1000ml）にサンプリングし，ガスのまま直接 GC/FID に注入してアルデヒド類の測定を行う．表 2-13 にアルデヒド分析に用いた GC/FID（ガスクロマトグラフ）の諸元を示す．また，表 2-14 にアルデヒド分析に用いたカラム，測定条件（昇温プログラムを含む）について示す．実験に用いたガスクロマトグラフの概観は図 2-8 に示す．

表 2-13 ガスクロマトグラフの諸元

形式	GC 2014 (株式会社 島津製作所)
検出器	水素イオン検出器 (FID)
気化室温度	温度設定範囲 0.0 ~ 400.0 °C
検出器温度	温度設定範囲 ~ 400.0 °C
カラム	キャピラリーカラム
キャリアガス	He

表 2-14 アルデヒド分析用カラムおよび測定条件

カラム		TC-1, 30 m × 0.25 mm ID 0.1 μm film
温度設定	カラム温度	40 °C
	気化室温度	300 °C
	検出器温度	330 °C
昇温プログラム	初期温度	40 °C
	初期温度保持時間	4 min
	昇温レート	—
注入モード		スプリット
制御モード		線速度
圧力		117.7 kPa
全流量		138.5 m l/min
カラム流量		1.66 m l/min
線速度		36.0 cm/sec
パージ流量		4.0 m l/min
スプリット比		80.0



図 2-8 ガスクロマトグラフの概観

2.1.7 燃料噴射ノズルのニードルリフト測定装置

燃料噴射ノズル内にホール素子を使用したニードルリフトセンサを図 2-9 のように設置し、検出したニードルリフト量をアンプで増幅してスコープコーダに取り込んだ。ニードルリフト線図より、燃料噴射開始時期と噴射期間を測定する。

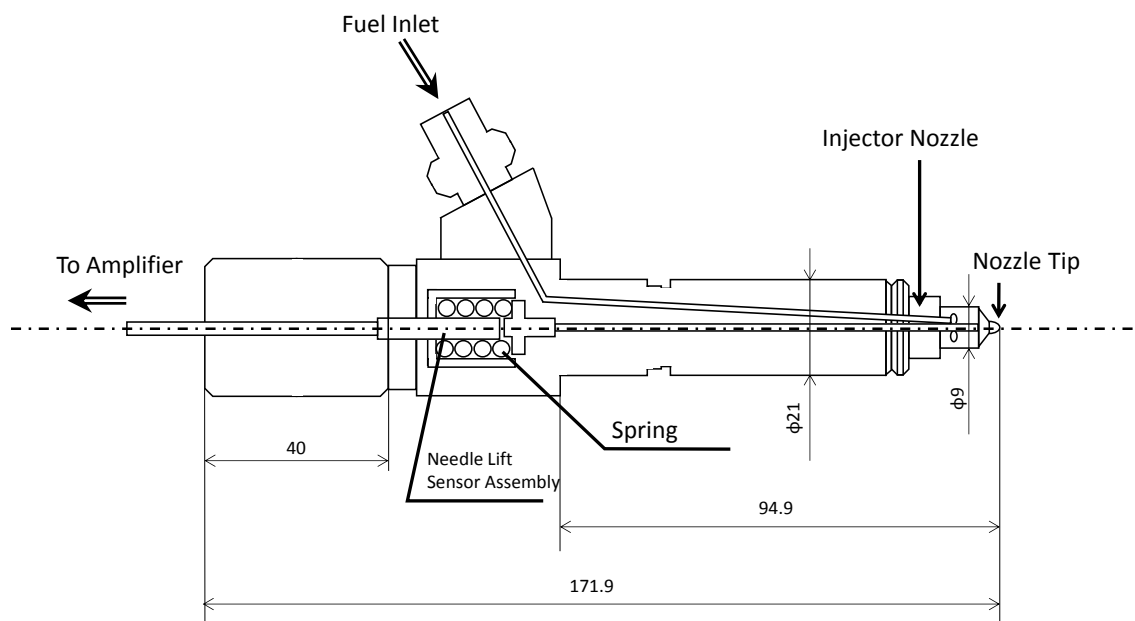


図 2-9 リフトセンサ取り付け位置

2.1.8 圧力波形測定装置

① 主燃焼室指圧計

機関燃焼室内圧力を測定するため、圧力を受けた弾性体に生じるひずみを電気量に変換するストレインゲージ式指圧計を使用した。受感部にはストレインゲージが装着されており、ストレインゲージによりホイートストーンブリッジを形成し、圧力に比例した電力を発生する。指圧計の諸元は、表 2-2 に示す通りである。

② スコープコーダ

スコープコーダを使って、クランク角度検出システムのクランク角度検出用パルス測定トリガーとして入力させ、主燃焼室圧力とニードルリフトサインを 1 deg.CA 毎に測定し、上死点を 360 deg.CA 毎に測定し、MO ディスクに記録させた。表 2-15 にスコープコーダの諸元を示す。

表 2-15 スコープコーダの諸元

形式	DL 750 (横河電機株式会社)
チャンネル数	64 CH 最大
入力レンジ	4 レンジ ($\pm 1\text{ V}$, $\pm 2\text{ V}$, $\pm 15\text{ V}$, $\pm 10\text{ V}$)
周波数特性	DC 200 kHz (-3dB)
レコード長	50 K
ビット数	16 bit
サンプリング	全チャンネル同時サンプリング
データ記録媒体	SCSI インターフェイス/MO ドライブ

③ クランク角度検出システム

投受光器 (PP-932)、スリット円盤 (PP-010)、アンプ内蔵型電源ボックス (PA-500) で構成されエンジンのクランク軸の回転角度を検出するシステムで、受光器は上下死点検出用基準パルス (1P/R) とクランク軸角度検出用パルス (360P/R) を出力する。表 2-16, 2-17, 2-18 にそれらの諸元を示す。

表 2-16 投受光器の諸元

電源	DC+4.75 ~ 5.25 V 50 mV DC+11.4 ~ 12.6 V 60 mV
応答周波数	DC ~ 80 kHz
負荷抵抗	DC 5 V 時 470 Ω 以上 DC 12 V 時 2.2 k Ω 以上
出力信号	360 P/R & 1P/R

表 2-17 スリット円盤の諸元

直径	φ 200 mm
材質	ステンレス製
使用回転速度範囲	0 ~ 6000 rpm
重量	約 100 gf
パルス数	360 P/R&1P/R

表 2-18 アンプ内臓型電源ボックスの諸元

形式	PA-500 (小野測器 株式会社)
投光器用出力電源	DC 65 ± 5V, 1A
受光器用電源	DC 12V, 0.1 A
負荷	19 kΩ
入出力信号伝達速度	< 2 μs

2.1.9 燃料組成分析装置

本実験で使用した燃料の脂肪酸組成を調べるために、供試燃料をガスクロマトグラフに注入し、供試燃料をカラムの中で分離させ FID で検出した。分析にはアルデヒド類の分析に用いたガスクロマトグラフを用い、その諸元は表 2-14 に示したとおりである。表 2-19 に燃料組成分析に用いた GC/FID のカラム、測定条件（昇温プログラムを含む）について示す。

表 2-19 燃料組成分析用カラムおよび測定条件

		ジ・トリグリセライド 分析	モノグリセライド 分析
カラム名		EQUITY-1 15 m	EQUITY-1 30 m
温度設定	カラム温度	150 °C	200 °C
	気化室温度	300 °C	270 °C
	検出器温度	380 °C	320 °C
昇温 プログラム	初期温度	150 °C	200 °C
	初期温度保持時間	2 min	2 min
	昇温レート	11 °C / min	11 °C / min
	最終温度	320 °C	300 °C
	最終温度保持時間	6 min	7 min
注入モード		スプリット	スプリット
制御モード		圧力	圧力
圧力		60 kPa	105.0 kPa
全流量		149.8 m ℓ/min	177.2 m ℓ/min
カラム流量		17.09 m ℓ/min	29.04 m ℓ/min
線速度		139.1 cm/sec	221.0 cm/sec
パージ流量		13.1 m ℓ/min	3.0 m ℓ/min
スプリット比		7	5

2.2 実験方法

本実験では表 2-1 に示した直噴式 4 サイクル小型ディーゼル機関に、各検討項目における供試燃料を用いて、以下の方法より実験を行った。比較のため、JIS2 号軽油についても同様の実験を行った。

負荷は電気動力計で設定し、表 2-20 に示すとおり、負荷を 0%、25%、50%、75%、100% (定格負荷)、正味平均有効圧力 (BMEP : Brake mean effective pressure) で表すと、BMEP = 0 MPa, 0.17 MPa, 0.34 MPa, 0.50 MPa, 0.67 MPa (定格負荷) と 5 段階に変化させて行った。機関回転数は定格回転の 90% にあたる 2000 rpm 一定で行い、その回転数は ± 5 rpm の範囲になるように手動で調整し実験を行った。

低回転数、低負荷で十分に暖機後、設定回転数に合わせ、冷却水の温度変化が一定となったところで実験を始めた。負荷を正味平均有効圧力 (BMEP) でそれぞれ 0 MPa, 0.17 MPa, 0.34 MPa, 0.50 MPa, 0.67 MPa と変化させ、各負荷での排出ガス温度が一定となったところで測定を行った。

表 2-20 負荷、制動動力および正味平均有効圧力

負荷 (%)	制動動力 (kW)	正味平均有効圧力 (MPa)
0	0	0
25	3.0	0.14
50	6.0	0.34
75	9.0	0.50
100	12.0	0.67

測定項目は、吸入空気量、大気温度、吸気温度 (サージタンク内の温度)、冷却水温度、空気過剰率、排気温度、燃料消費量、排気煙濃度、排ガス中の炭化水素濃度、一酸化炭素濃度、窒素酸化物濃度である。

ニードルリフト量、シリンダ内の圧力波形、クランク角度はデジタルレコーダに 50 サイクル分を記録し、このデータをパーソナルコンピュータにより平均化させて解析処理に用いた。

2.3 諸計算式

2.3.1 機関性能計算

① 制動動力

$$L = \frac{2\pi \times L_b \times M \times n}{60 \times 1000} \quad (\text{kW})$$

ここで,

M : 動力計の制動力 (N)

L_b : 動力計の腕の長さ (m)

本研究に用いた供試機関では, $L_b = 0.2865$ (m)

n : 機関回転数 (rpm)

② 正味平均有効圧力

$$P_{me} = \frac{2 \times L}{\frac{n}{60} \times V_s \times 1000} \quad (\text{MPa})$$

ここで,

V_s : 行程容積 (m³)

④ 燃料消費量

$$B = F \times 60 \quad (\text{g/h})$$

ここで,

F : 一分間当たりの燃料消費量 (g/min)

⑤ 正味燃料消費率

$$b_e = \frac{B}{3.6 \times L} \quad (\text{g/MW} \cdot \text{s}) \quad \text{または} \quad b_e = \frac{B}{L} \quad (\text{g/kWh})$$

⑤ 体積効率

$$\eta_v = \frac{V_a}{V_s} \times 100 \quad (\%)$$

ここで、

V_a : 1 サイクル当たりの吸入空気量 (m^3)

$$V_a = \frac{Q_a}{\frac{n}{60} \times 2 \times 1000}$$

Q_a : 層流型空気流量計による実測吸入空気量 (ℓ/min)

$$Q_a = 0.700 \times 60 \times \Delta P \times C \quad (\ell/\text{min})$$

ΔP : 層流型空気流量計の差圧 (mmHg)

C : 温度による体積補正係数

$$C = \frac{380 + t_1}{400} \times \left(\frac{293}{273 + t_1} \right)^{3/2}$$

t_1 : 大気温度 ($^{\circ}\text{C}$)

⑥ 充填効率

$$\eta_c = \eta_v \times \frac{\rho_a}{\rho_{20}} \quad (\%)$$

ここで、

ρ_a : 吸気温度における空気の密度 (kg/m^3)

$$\rho_a = \rho_{20} \times \frac{293}{273+t_2} \times \frac{H_{20}}{760}$$

ρ_{20} : 標準状態 20°C, 760mmHg における空気の密度 (kg/m³)

H_{20} : 20°C に換算した場合の気圧 (mmHg)

$$H_{20} = \frac{H}{1 + 0.0001627(t_2 - 20)}$$

H : 大気圧 (mmHg)

t_2 : 吸気温度 (サージタンクの温度) (°C)

⑦ 吸入空気量

$$G_a = \frac{Q_a \times \rho_a}{60} \quad (\text{g/s})$$

⑧ 正味熱効率

$$\eta_e = \frac{1000}{HI \times b_e} \times 100 \quad (\%)$$

ここで,

HI : 燃料の低発熱量 (MJ/kg)

2.3.2 圧力波形解析

重錘型圧力計検定器の片側に指圧計を取り付け、標準圧力を 1.078 MPa から 0.98 MPa ずつ 8.918 MPa まで増加した場合のストレージスコープからパーソナルコンピュータに出力し、出力データと標準圧力との間に一次式を仮定し、校正曲線を最小二乗法により求めた。校正曲線への換算式は次の通りである。

$$P = 2.0 \times 10^{-4} \cdot Y - 0.879 \times 10^{-1}$$

P :校正圧力 (MPa)

Y :デジタルストレージスコープ Y 軸の読み

(Data Point)

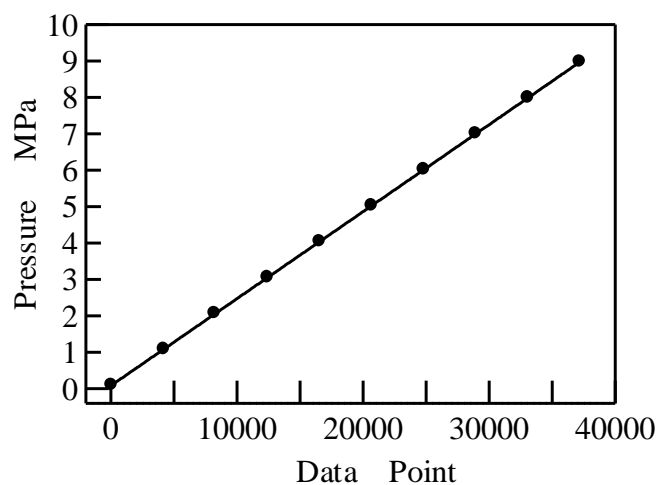


図 2-10 主燃焼室用指圧計

しかし、シリンダ内は高温なので、温度により Data Point が変化してしまう。そこで、バルブのオーバーラップ時の上死点における測定圧力を大気圧と仮定し、シリンダ内圧力の計算を行った。

2.3.3 熱発生率の計算

シリンダ内ガスの状態変化を可逆変化と仮定すると，シリンダ内ガスに与えられる熱量 Q は熱力学第一法則から

$$dQ = dU + PdV \quad \text{①}$$

単位クランク角度あたりシリンダ内ガスに与えられる熱量は

$$\frac{dQ}{d\theta} = \frac{dU}{d\theta} + P \frac{dV}{d\theta} \quad \text{②}$$

ここで，シリンダ内ガスを理想気体とみなすと，内部エネルギーに対して

$$dU = mc_v dT \quad \text{③}$$

$$c_v = \frac{R}{\kappa - 1} \quad \text{④}$$

が成り立つから，

$$\frac{dQ}{d\theta} = \frac{mR}{\kappa - 1} \frac{dT}{d\theta} + P \frac{dV}{d\theta} \quad \text{⑤}$$

理想気体の状態式 $PV = mRT$ の変数 P ， V ， T による全微分形は

$$V \cdot dP + P \cdot dV = m \cdot R \cdot dT \quad \text{⑥}$$

これを⑤式に代入して整理すると

$$\frac{dQ}{d\theta} = \frac{1}{\kappa - 1} \left(V \cdot \frac{dP}{d\theta} + \kappa P \frac{dV}{d\theta} \right) \quad (7)$$

これが熱発生率を求める計算式である.

ただし

c_v : ガスの定容比熱 (kJ/kg·K)

Q : シリンダ内ガスに与えられる熱量 (J)

R : ガス定数 (J/kg·K)

T : ガスの絶対温度 (K)

κ : ガスの比熱比

V : シリンダ容積 (m³)

P : シリンダ内圧 (Pa)

θ : クランク角度 (deg.)

m : ガスの質量 (kg)

U : ガスの内部エネルギー (J)

クランク角度 θ におけるシリンダ容積 V ，クランク角度 θ に対するシリンダ容積の変化率 $dV/d\theta$ は，

$$V = V_c + A \cdot r \left[1 - \cos\left(\frac{\pi\theta}{180}\right) + \frac{1}{\lambda} \left\{ 1 - \sqrt{1 - \lambda^2 \sin^2\left(\frac{\pi\theta}{180}\right)} \right\} \right]$$

$$\frac{dV}{d\theta} = \left(\frac{\pi A}{180}\right) \times r \left\{ \sin\left(\frac{\pi\theta}{180}\right) + \frac{\lambda \sin^2\left(\frac{\pi\theta}{180}\right)}{2\sqrt{1 - \lambda^2 \sin^2\left(\frac{\pi\theta}{180}\right)}} \right\}$$

$$\lambda = \frac{l}{r}$$

ただし

l : コネクティングロッド長さ (m)

r : クランク半径 (m)

V_c : 隙間容積 (m³)

A : ピストン断面積 (m²)

シリンダ内ガスと燃焼室壁とが断熱とすると，式⑦の熱発生率 $dQ/d\theta$ は圧縮行程と膨張行程において燃料の蒸発潜熱と発熱量を表すが，実際には燃焼室壁との熱交換があり，燃焼室壁との熱交換量を差し引いたものとなる．また，シリンダ内ガスは，圧縮行程では吸入した空気とシリンダ内残留ガスとの混合ガスであり，着火後は燃焼ガスとなるため，式⑦のシリンダ内ガスの比熱比 κ はガスの組成とシリンダ内平均ガス温度から計算した方が望ましいが，非常に計算は複雑となる．そこで，シリンダ内ガスの状態変化をポリトロープ変化として，その指数を適当に選び，実際の変化に近似させて考える．本実験では，着火前（圧縮行程）のポリトロープ指数を一定とし，着火後（膨張行程）では，負荷に応じて4段階に変化させた．実際に用いたポリトロープ指数を表 2-21 に示す．

表 2-21 ポリトロープ指数

圧縮行程		1.26
膨張行程	無負荷, 1/4 負荷	1.32
	2/4 負荷	1.31
	3/4 負荷	1.3
	4/4 負荷	1.29

2.4 考察項目

本節では、本研究で行う考察内容である、燃料性状、正味燃料消費率、正味熱効率、着火遅れ期間、熱発生率線図およびニードルリフト線図、排出ガス中の炭化水素濃度、一酸化炭素濃度、窒素酸化物濃度、排気煙濃度について述べる。

2.4.1 燃料性状

・セタン価 (Cetane number)

セタン価は一般に自己着火性の指標に用いられる。着火性はディーゼル燃焼では最も大切な性質で、着火性が良いと着火遅れが短いため始動が容易であり、燃焼圧力の急上昇がなく円滑な運転が行われる。セタン価とは着火性の良いセタン ($C_{16}H_{34}$) と着火性の悪い α -メチルナフタリン ($C_{10}H_7 \cdot CH_3$) とを適当な割合に混合して、任意の着火性の燃料をつくり、単シリンダの CFR 燃料試験用機関により供試燃料と着火性を比較し、両者の着火性が等しいとき標準燃料中のセタンの体積百分率をもってセタン価とする。

・水分 (Water content)

BDF の腐食や加水分解の原因となり、これにより酸価が高まり、金属腐食が引き起こされる。混入経路について、大気中からの吸湿のほか、BDF の製造における精製手段である水洗処理 (BDF 中の不純物を、混合した水に結合させ除去する処理) 後の水分除去不足が考えられる。水分測定はカールフィッシャー水分計を用いた。表 2-22 に、カールフィッシャー水分計の諸元を示す。また、本装置は、BDF に限らず、軽油などの化石燃料や、ブタノールを含むアルコール類などに含まれる水分も測定が可能である。

表 2-22 カールフィッシャー水分計の諸元

型式名称	カールフィッシャー水分計 Model MKA-610ST (アドバンテック東洋 株式会社)
測定方式	カールフィッシャー容量滴定法
測定範囲	1) 滴定量 : 0.005 ~ 99.995 ml 2) 水分量 : 0.1 ~ 500 mgH ₂ O (カールフィッシャー試薬力価に依存) 3) 水分濃度 : 10 ppm ~ 100 % H ₂ O
ビュレット精度	1) 容量 : 10 ml ビュレット 2) 吐出精度 : 0.015 ml, 繰返し性 : ±0.005 ml
終点検出方式	双極白金検出電極による分極電位検出による
終点判断方法	指定分極電位を終点判断時間維持した場合を終点とする 終点判断時間設定範囲 : 1 ~ 99 秒
滴定様式	正滴定 正滴定/逆滴定/水-メタノールによる 自動力価校正

・低発熱量 (Net calorific value)

低発熱量については、島津製作所製 CA-3 形燃研式自動ポンプ熱量計を使用して測定した高発熱量から、Kerl-Steuer の式より求めた水分の潜熱を差し引いて求めた。表 2-23 に島津・燃研式自動ポンプ熱量計の諸元を示す。

$$\text{供試燃料の低発熱量} : H_l = H_h - H_w \quad (\text{kcal/kg})$$

$$\text{供試燃料の高発熱量} : H_h \quad (\text{kcal/kg})$$

$$\text{Kerl-Steuer の式} : H_w = \frac{600 \times (W + 9H)}{100} \quad (\text{kcal/kg})$$

ここで、

W : 燃料中の水分の質量割合 (mass%)

H : 燃料中の水素分の質量割合 (mass%)

表 2-23 島津 - 燃研式自動ポンプ熱量計の諸元

型式名称	燃研式自動ポンプ熱量計 CA-3 形 (株式会社 島津製作所)
大きさ	600×490×1250
質量	78 kg
測定範囲	1000 ~ 7500 cal
測定精度	熱量標定用安息香酸 (6321 cal/g) 1 g の熱量に対し±0.5 % 以下
湯槽設定温度	80 ± 2 °C
外槽攪拌数	1250 rpm
内槽攪拌数	120 rpm

- ・ **密度 (Density)**

燃料の密度は、JIS Z 8804 に準じた方法で、浮ひょうを用いて 15 °C において測定した。

- ・ **C, H, O, N 元素含有割合**

燃料の C, H, O, N 元素含有割合はディーゼル機関による機関特性、燃焼・排ガス特性を検討する際に特に重要となる。アルコール燃料やバイオディーゼル燃料は、軽油にはない特徴として酸素を含んでいることが挙げられる。これは燃焼・排ガス特性の向上に働くと考えられる。窒素を燃料中に含んでいる場合、フューエル (Fuel) NOx の原因となる場合がある。

- ・ **動粘度 (Kinematic viscosity)**

流体が流動するとき、必ずその流れに抵抗しようとする内部摩擦力が働く。流体の持つこのような性質を粘度といい、そのひとつの指標が動粘度である。

動粘度があまり大きいと、噴射ノズルからの噴霧特性、すなわち微粒化が悪くなる。すなわち燃料粒子が大きく分散性が悪くなり、黒鉛や燃焼騒音の増大、排ガスの悪化を招く。また、噴射ポンプの圧力が増加し燃焼室の熱負荷が過大となることにより、機関耐久性を低下させる上に、フィルタの目詰まりなども引き起こす。寒冷地では低温時の運転性にも悪影響が出てくる。逆に動粘度が低い場合はポンプ内摺動部位の磨耗増加やリーク量の増加により、耐久性低下や出力低下の悪影響が出る[58]。

動粘度はキャノンフェンスケ粘度計を用い、JIS K 2283 に準じた方法で測定を行った。試料の温度はバイオディーゼル燃料を含まないものに関しては 30 °C、バイオディーゼル燃料を含むものに関しては 40 °C で測定した。

・流動点 (Pour point)

流動点は JIS K 2269 に準拠した流動点試験器を用いて測定した。流動点とは、試料をかき混ぜないで冷却したときに流動し得る最低の温度を言い、一般に 2.5°C の整数倍で表す。実験の概略は、試験管に採った試料を冷却浴中の外管に入れて規定の方法で徐々に冷却していき、試験管の温度が 2.5°C 下がるごとに試験管を取り出して観察し、試料が規定時間内で動かなくなったときの温度を読む。流動点はこれより 2.5°C 高い温度として定義されている。

燃料の流動点は 3 つの重要な意味を持っている。1 つ目は燃料の取り扱いで、特に大量の燃料を取り扱う場合に問題が生じる。2 つ目はポンプ性で、運転時の温度などに注意を要する。3 つ目は低温における燃料フィルタの性能である。また、低温における流動性が乏しいと、燃料供給不足の原因となり出力の低下や機関の停止などのトラブルを引き起こす。このように、燃料の流動性は低温時の機関性能に大きな影響を与える。

・蒸留性状 (Distillation characteristics)

蒸留性状は主に相対比較値として燃料の揮発性を示すもので、機関の始動性、ベーパーロック、クランクケース油希釈などの特性と極めて密接な関係がある。蒸留試験における初留及び 10% 留出温度は引火性、すなわち、燃焼の容易さに関係があり、高いと低温時の始動性、運転性不良を招き、低いと蒸発ガスの増加を招く。50% 留出温度は加速性、安定性に関係があり、高いと暖気中の運転性不良、排ガス中の HC の増加を招く。90% 留出温度はエンジン油の希釈などに関係があると言われており、高いとノズルチップや燃焼室内デポジットの生成、ススの発生、暖気中の運転性不良、オイル希釈及び排ガス中の HC の増加を招くため、90% 留出温度は 300~350°C 程度以下であることが望ましい。また、排気中のススとその色、潤滑油の汚染および機関の堆積物を低水準に抑えるために燃料中に不必要な高沸点成分が無いことが望まれる。

本実験では蒸留試験を行うにあたり、測定精度がよく実用性能と関係する JIS K 2254 の常圧法蒸留試験法を用いた。

・トリグリセリド (Triglyceride)

BDF 製造の際の未反応油脂分であり，酸化劣化を受けやすく，スラッジとなって燃料フィルタの閉鎖，部品の摺動不良を引き起こす。

・モノグリセリド，ジグリセリド (Monoglyceride, Diglyceride)

モノグリセリド，ジグリセリドは BDF 製造の際の中間生成物であり，トリグリセリドと同様にスラッジになりやすい。図 2-11 にエステル交換反応中のモノグリセリド，ジグリセリド生成の反応式を示す。1 段目から 3 段目までの反応が一連のエステル交換反応であり，1 段目，2 段目で反応が止まってしまうと，BDF 中にモノグリセリド，ジグリセリドが残留することになる。

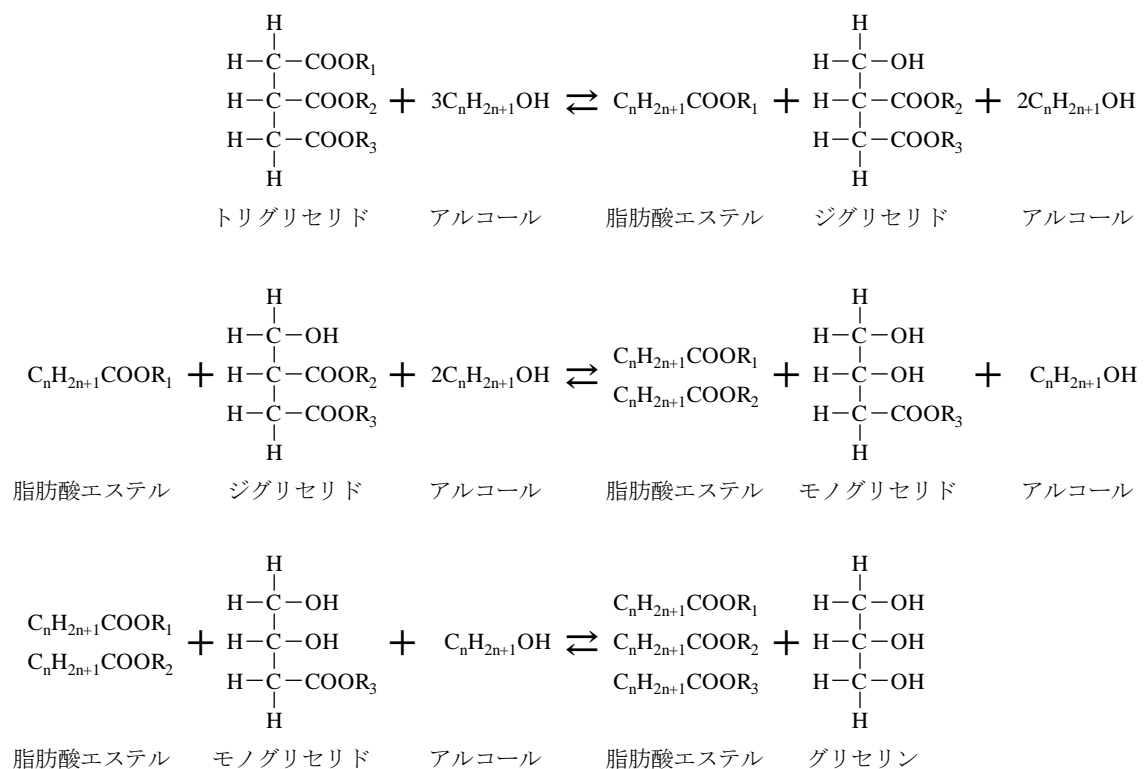


図 2-11 エステル交換反応中のモノグリセリド，ジグリセリドの生成

2.4.2 ディーゼル燃焼特性

・正味燃料消費率 (BSFC) および正味熱効率 (BTE)

正味燃料消費率 (BSFC: Brake specific fuel consumption) は、機関の軸出力 1 kW 当たり、単位時間に消費される燃料の量のことであり、機関の経済性を示す値である。式で表すと、節 2.3.1 の④式のように定義される。一般的に、BSFC は燃料の発熱量に依存しており、低発熱量が低い燃料ほど定められた出力を得るためにより多くの量が必要であるため BSFC は高くなる。また、BSFC は高負荷側になるにつれて減少する。これは高負荷になるにつれて燃焼室内に供給される燃料の量が多くなるため発生する熱量が増加し、燃焼状態が良好になることにより、燃料の持つエネルギーが効率良く動力に変換されるからである。

また、正味熱効率 (BTE) は、供給熱量 (燃料が完全燃焼することによって生じた全熱量) と、有効仕事の比をいい、節 2.3.1 の⑧式に示されるように、BSFC は正味熱効率 (BTE) と反比例の関係にある。BTE は、低発熱量が等しい場合は BSFC と反比例する。よって、全体の傾向は、BSFC に反比例した形をとり、高負荷側になるにつれ BSFC が減少するため、BTE は上昇する。

・着火遅れ期間 (Ignition Delay)

着火遅れ期間とは、燃料噴射 (Injection) から混合気が着火 (Ignition) するまでの期間を示す。着火遅れ期間は、初期の熱発生および後続の燃焼全体の進展を規定する重要な因子であり、燃焼騒音や機関性能ばかりでなく窒素酸化物や粒子状物質などの有害物質の排出にも影響を及ぼす。通常、燃料は上死点直前の適切な時期に噴射される。燃料は、高温高压の周囲空気との速度差で生じるせん断力によって微粒化されて液滴群となり、さらに高温の空気によって加熱され蒸発する。これによって、空気との混合、拡散が進行しながら酸素との化学反応により着火に至る。

着火遅れに影響する因子としては、燃料の圧縮着火性の指標であるセタン価が挙げられる。また、空気の温度や密度、酸素濃度、不活性ガスの種類と濃度も影響因子である。このように着火遅れは、燃料の微粒化や分散、加熱・蒸発、混合・拡散などの物理的着火遅れと燃料の熱分解や活性化学種の増殖のし易さによる化学的着火遅れの合計である。両者の現象は時間的に重なり合って起こるが、低温では化学的な着火遅れが支配的であり、高温になると化学反応が十分早くなるので、物理的な着火遅れが支配的になる傾向がある。

本実験における着火遅れ期間は、ニードルリフト線図から求めた燃料噴射開始時期から圧力上昇線図より求めた着火時期までとする。

・**熱発生率線図 (Heat release rate) およびニードルリフト線図 (Needle lift profile)**

本実験における熱発生率はシリンダ内圧力およびクランク角度により求めた値であり、単位クランク角度あたりのシリンダ内での発生熱量を示す。ニードルリフト線図は燃料噴射ノズルのニードルリフト量と、その期間を表しており、この間にシリンダ内への燃料噴射が行われていることを表している。一般的に、着火遅れ期間が長くなると、着火前に形成される可燃予混合気量が増加し、着火後により多くの可燃予混合気が急激に燃焼し、最大熱発生率が高くなる傾向にある。

2.4.3 ディーゼル排ガス特性

・炭化水素濃度 (HC)，一酸化炭素濃度 (CO)

一酸化炭素，低級炭化水素は化石燃料の燃焼における主要な中間生成物である．一酸化炭素は燃料の不完全燃焼から生じ，その原因は以下による．

- ・ 空燃比が低すぎるか，あるいは滞留時間が短すぎて反応が維持されない．
- ・ 燃料と空気の混合が不十分で，部分的に混合比が燃焼を維持するのにあまりに小さすぎるか，あるいは過濃になり局所的に高い排出濃度になる．
- ・ 燃料噴霧の燃焼室壁面への付着や排気弁が開くなどして冷却され，以後の反応が起こらなくなる（反応の凍結）．
- ・ 噴射開始から燃焼開始までの着火遅れ期間中に燃焼室内に噴射された燃料の一部は希薄可燃限界以上に混合が進み，未燃部分が発生する．

炭化水素の生成原因は一酸化炭素の場合とほぼ同じで，燃焼反応の凍結による．また，液体燃料の噴霧燃焼で微粒化が不完全で，巨大油滴が蒸発を完了しないまま高温領域を通過してしまうことでも排出される．

・窒素酸化物濃度 (NO_x)

ディーゼル燃焼における窒素酸化物 (NO_x) は，火炎帯下流の高温燃焼領域において，拡大セルドヴィッチ (Zeldovich) 機構により約 1800K 以上の高温で生成される NO_x がサーマル (Thermal) NO_x である．サーマル NO_x は，燃焼室内各部における N₂ 濃度，O₂ 濃度，温度などの影響を受け，燃焼温度が高ければ高いほど，高温状態が長く続けば続くほど多量に生成され易くなる．従って，燃焼室内に供給される燃料が多い方が発生する熱量も多くなるので，低負荷側よりも発生する熱量が大きい高負荷側で NO_x の発生は増加している．可視火炎内で急速に生成されるプロンプト (Prompt) NO_x については，その生成が問題になるのは燃料過濃度側であって，ディーゼル燃焼のような燃料希薄側では生成レベルが激減するために問題にはならない．また温度依存性が無いことも明らかになっている．これより，ディーゼル機関における NO_x 低減化対策は，サーマル NO_x の生成特性に基づいた燃焼領域における酸素濃度，燃焼温度，燃焼ガスの高温滞留時間，以上 3 つの支配的因子に依存し，具体的には圧力上昇率を低く抑えることで燃焼室内における熱発生率，最高圧力，温度などの燃焼特性値を低く制御しつつ，混合特性の改善を図って燃焼を急激に促進させ，短期燃焼を実現することに帰着する．

また，空気中の窒素ではなく，燃料中に含まれる窒素に由来する生成する NO_x があり，

フューエル (Fuel) NO_x と呼ばれる。化石燃料のほとんどには窒素化合物が含まれているが、燃料中の窒素は最大 1% 程度と見られており、また、これが排ガス中の NO_x に転換する割合は、50～70% くらいであると考えられており、排ガス中の NO_x の 90% 以上はサーマル NO_x であると考えられる[58].

・排気煙濃度 (Smoke)

Smoke は、その成分によってブラック、ブルー、ホワイトの 3 種類に分類される。ブラックスモークの主成分は‘スス’ (炭素) で、エンジンの高負荷時に発生し、黒色または灰色をしている。ブルースモークは低負荷時に時として見られ薄い青色で刺激臭を伴う。その成分は主にオイル、未燃燃料、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドである。ホワイトスモークは大気温度の低い場合のエンジン始動直後に発生する白煙で、シリンダなどが磨耗したエンジンに良く見られる。

ディーゼル機関における代表的な排出スモークはブラックスモークであり、高温火炎内燃料成分の熱分解過程において酸素不足であった場合や、火炎が低温の燃焼室壁面に接するなど急冷された場合に生成されると言われている。この熱分解は拡散燃焼期間において行われやすく、スモークの発生は燃焼が始まった後の燃料噴射量に大きく左右される。また、黒煙の主体である固体炭素成分以外に有機溶剤に溶ける可溶性有機成分 (SOF: Soluble organic fraction) が微粒子中の数十% 含まれ、その有害性が指摘されている。これには燃料や潤滑油由来の炭化水素が含まれ、部分負荷程それが含まれる割合が大きい傾向がある。また、燃料中の硫黄分の一部が硫酸塩 (サルフェート) となりその結合水も含めて微粒子の一部となる。

排ガス中のスモークを測定するのに用いるスモークメータには、光反射式 (Bosch) と光透過式 (Opacity) の 2 種がある。Bosch 式スモークメータは、排ガス中のスモークをフィルタ上に補集し、その黒化度を光反射で測定する方式で、ススしか測定できず、また低濃度のスモークを高精度で測定するには感度が十分でないという欠点がある。一方、Opacity 式スモークメータは、光を直接排ガスに照射し、吸収・散乱する光の強度からスモーク濃度を測定する方式で、ススだけでなく、ホワイトスモークやブルースモーク、また SOF も測定することができる。

第3章 ブタノール混合燃料のディーゼル燃焼に及ぼすブタノール異性体の影響

3.1 緒論

節 1.1 の図 1-3 で示したように、ブタノール ($C_4H_{10}O$) には4つの異性体 (1-ブタノール, 2-ブタノール, イソブタノール, tert-ブタノール) があり (図 3-1 に再掲する), バイオマス資源からバイオブタノールを製造する場合も, ブタノール異性体が製造できる. 化学的な製造の場合も含め, ブタノールをディーゼル燃料として利用する場合, ブタノール異性体の違いがディーゼル燃焼にどのような影響を及ぼすかは興味のあるところである. また, ブタノールをディーゼル機関に適用する場合, セタン価が低いので, 軽油などの高セタン価燃料との混合利用が最も簡単な解決方法となる. 表 1-3 に示す4つのブタノール異性体の中で, tert-ブタノールは融点が $25^{\circ}C$ と高く, 低温流動性の点からディーゼル燃料としては不向きである (表 3-1 に再掲する). これまでに, 1-ブタノールやイソブタノールを軽油などの高セタン価燃料との混合燃料をディーゼル機関に適用した研究はあるが, ディーゼル機関におけるブタノール異性体を比較した研究はほとんど無い.

本章では, ブタノールの3つの異性体 (1-ブタノール, 2-ブタノール, イソブタノール) を JIS2 号軽油に 40 mass% 混合した燃料を直噴式ディーゼル機関に適用して実験を行い, 燃焼・排ガス特性に及ぼすブタノール異性体の影響を検討した.

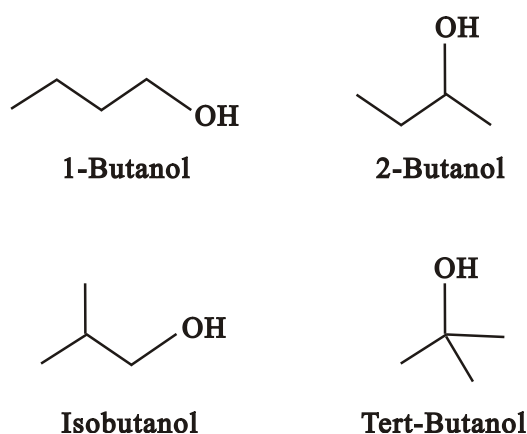


図 3-1 ブタノール異性体の分子構造

表 3-1 ブタノール異性体の性状

Properties	1-Butanol	2-Butanol	Iso-Butanol	Tert-Butanol
Cetane number	17 ^a	-	-	-
Octane number	91 ^b	-	103 ^c	-
Density@20°C kg/m ³	810	806.3	802	780.9
Meting point, °C	-89.5	-114.7	-108	25
Boiling point, °C	117.7	99	107.9	82
Flash point, °C	35	24	28	11
C mass%	64.9			
H mass%	13.5			
O mass%	21.6			
(A/F) _{st}	11.2			

- a) Cetane number from Ref.[8]
- b) Octane number from Ref.[28]
- c) Octane number from Ref.[29]

3.2 実験方法

供試機関は、第 2 章で述べた機関を用い、噴射系を軽油使用時の標準噴射系のみままで、機関回転数を 2000 rpm 一定として負荷（負荷 100 % で正味平均有効圧 BMEP = 0.67 MPa）を 0% から 100% まで変えて実験を行った。排ガス中の HC 濃度は FID、CO 濃度は NDIR を使用して測定し、シリンダ内圧力および噴射ノズルのニードルリフト（これらは 50 サイクルの平均値）を測定した。

3.3 供試燃料

図 3-1 に示すように、1-ブタノールの分子は直鎖構造、その他は側鎖構造であり、2-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノールの順に分子の直鎖性が低くなる。一般に、化石燃料を構成する炭化水素やバイオディーゼル燃料を構成する脂肪酸エステルは、直鎖構造のものであれば炭素数が多くなるにつれセタン価が上がり、同じ炭素数であれば側鎖性が増えるにつれセタン価が下がる傾向があり[33] [59] [60] [61] [62]、アルコールも同様であると考えられる。したがって、表 3-1 に示すように、オクタン価は1-ブタノールよりイソブタノールの方が高くなっており、また、セタン価は1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノールの順に低くなると考えられる。供試燃料としては、JIS2 号軽油 (Gas Oil) および JIS2 号軽油と市販の 3 つのブタノール異性体 (1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、純度は全て 98% 以上) によるブタノール混合軽油を用いた。ブタノール異性体の違いが実験結果に現れ易くするには、ブタノール混合割合が高い方が有利であるが、既報[6]の実験結果では、安定した機関回転で運転できるのはブタノール混合割合が 40 mass% までであったので、本供試燃料のブタノール混合割合は 40 mass% とした。表 3-2 に供試燃料の性状を示す。ブタノール混合燃料の密度は、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノールの順に若干低くなっている。また、ブタノール混合燃料の動粘度は軽油より低い値であり、iBGO40 の動粘度がブタノール混合燃料中で最も高い値を示した。

表 3-2 供試燃料の性状

Properties		1BGO40	2BGO40	iBGO40	Gas Oil (JIS No.2)
1-Butanol	mass%	40	—	—	—
2-Butanol	mass%	—	40	—	—
Isobutanol	mass%	—	—	40	—
Net calorific value	MJ/kg	38.81	38.81	38.81	43.12
Density	@288 K, kg/m ³	818	817	816	824
Kinematic Viscosity	@303 K, mm ² /s	2.4	2.3	2.8	3.1
C	mass%	78.3	78.3	78.3	87.3
H	mass%	12.9	12.9	12.9	12.5
O	mass%	8.6	8.6	8.6	—
50 % distillation temp	°C	242	—	—	278
(A/F) _{st}		13.0	13.0	13.0	14.3

3.4 結果と考察

本実験で用いたブタノール混合燃料（1BGO40, 2BGO40, iBGO40）は、機関を確実に始動することができ、無負荷を含む全ての負荷において 2000 rpm 一定でほぼ安定して運転することができた。

3.4.1 着火遅れ期間および燃焼特性

1) 着火遅れ期間 (Ignition delay period)

図 3-2 に、各供試燃料の BMEP = 0 MPa および BMEP = 0.67 MPa における燃料噴射開始時期、着火時期、および着火遅れ期間について示す。横軸にクランク角、縦軸に各燃料の着火遅れ期間を示す。左端が燃料噴射開始時期を示し、右端が着火時期を示す。そして、その間が着火遅れ期間である。これらは、BMEP = 0 MPa および BMEP = 0.67 MPa におけるニードルリフトとシリンダ内圧力上昇率から求めたものである。

BMEP = 0 MPa および BMEP = 0.67 MPa の場合のいずれも、ブタノールを混合させた軽油の燃料噴射時期は、軽油に比べて遅延した。これは、供試燃料の体積弾性率 (Bulk module) の違いによると考えられる。一般的に、体積弾性率が高い物質は硬いと言えるた

め、体積弾性率が高い燃料は、燃料噴射時のインジェクタ内での加圧に対する応答がよく、燃料噴射時期の遅延は少ないと考えられるが、軽油にブタノールを混合させたことによって、体積弾性率が低下したため、燃料噴射時期が若干遅延したものと考えられる。また、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール混合軽油の燃料間の燃料噴射時期に違いは見られず、ブタノール異性体の違いによる燃料噴射時期への影響はほとんどない。ブタノール混合燃料間では、 $BMEP = 0 \text{ MPa}$ 、 $BMEP = 0.67 \text{ MPa}$ いずれの場合も、軽油に比べてブタノール混合軽油の方が長くなっている。これは、ブタノールのセタン価が低く、ブタノール混合軽油のセタン価が軽油に比べ低くなってしまったためだと考えられる。また、 $BMEP = 0 \text{ MPa}$ 、 $BMEP = 0.67 \text{ MPa}$ いずれの場合も、1BGO40, 2BGO40, iBGO40 の順に着火遅れが長くなっていることがわかる。上述のように、一般的には分子構造が直鎖である方が着火性が良好であるため、ブタノール異性体の分子構造の直鎖性が最も高い 1-ブタノールが最も着火性に優れ、2-ブタノール、イソブタノールの順に直鎖性が失われるため、着火性が悪化したと考えられる。

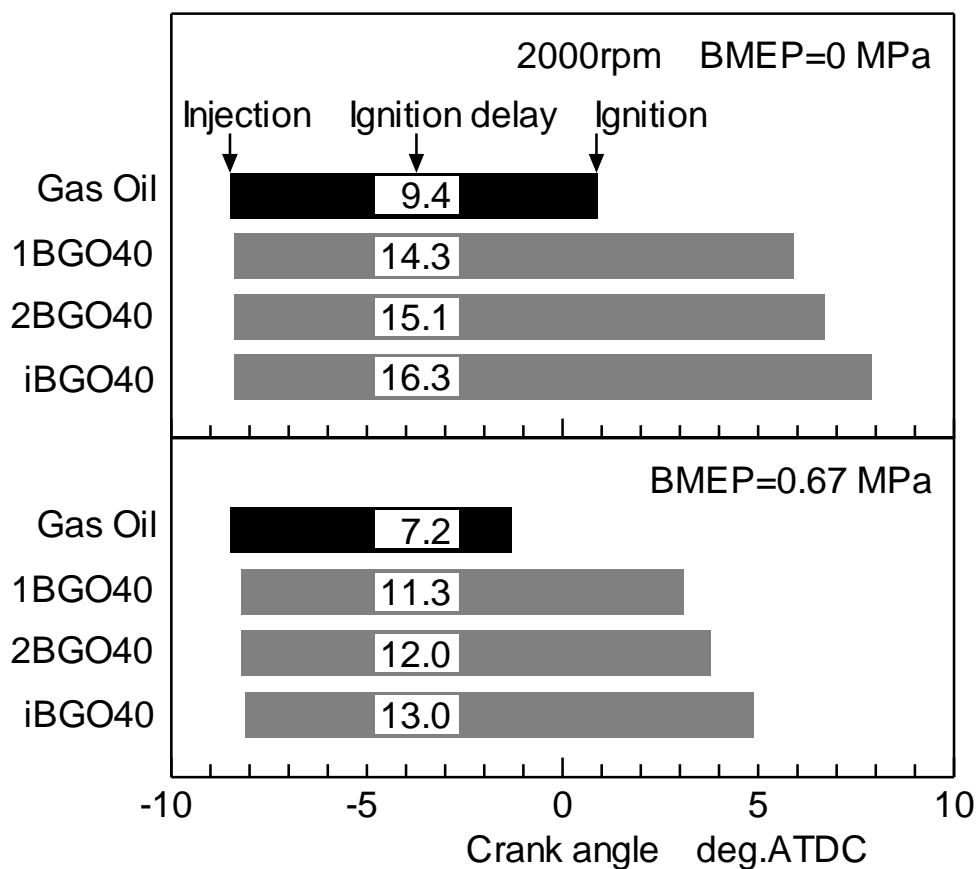


図 3-2 供試燃料の燃料噴射時期，燃焼開始時期，着火遅れ期間

2) 熱発生率線図 (Rate of heat release profile) およびニードルリフト線図 (Needle lift profile)

図 3-3 および図 3-4 に BMEP = 0 MPa と 0.67 MPa のときの，各供試燃料の熱発生率線図およびニードルリフト線図を示す．熱発生率線図は，単位クランク角度当たりのシリンダ内の発生熱量を示す．ニードルリフト線図は燃料噴射ノズルの針弁（ニードル）のリフト量と，その期間を表し，この間にシリンダ内へ燃料噴射が行われていることを示している．

図 3-3 より，BMEP = 0 MPa の場合，着火後の最大熱発生率が，軽油，1-ブタノール混合軽油 (1BGO40)，2-ブタノール混合軽油 (2BGO40)，イソブタノール混合軽油(iBGO40) の順番に低くなっている．一般に，最大熱発生率と着火遅れ期間は大きく関係し，着火遅

れ期間が長いと最大熱発生率は高くなる。これは、着火遅れが長いほど、その間に形成される可燃予混合気量が増加し、着火後に急激に燃焼するためである。しかし、低負荷域においては、シリンダ内温度が低いため、着火遅れ期間に形成される可燃予混合気量はそれほど増加せず、着火遅れの遅延に伴い燃焼速度が緩慢になったため、最大熱発生率が低下したと考えられる。一方、図 3-3 より、 $BMEP = 0.67 \text{ MPa}$ の場合、ブタノール混合軽油は、いずれも軽油より大きい最大熱発生率を示した。また、ブタノール混合軽油間では、1BGO40, 2BGO40, iBGO40 の順番で最大熱発生率が高くなった。これは、同じ順番で着火遅れ期間が長く、着火後に形成される可燃予混合気量が増加し、着火後に急激な燃焼が起こったためであると考えられる。また、燃焼終了時期は上死点後のクランク角が約 35 度のときであり、全ての供試燃料でほぼ同じであった。

図 3-3, 図 3-4 のニードルリフト線図から、 $BMEP = 0 \text{ MPa}$, $BMEP = 0.67 \text{ MPa}$ ともに、燃料噴射期間は、ブタノール混合軽油は軽油に比べて長くなったが、これはブタノール異性体を混合させたことによって、混合燃料の低発熱量が軽油に比べ低下し、同じ熱量を得るのにより多くの燃料を要したためであると考えられる。

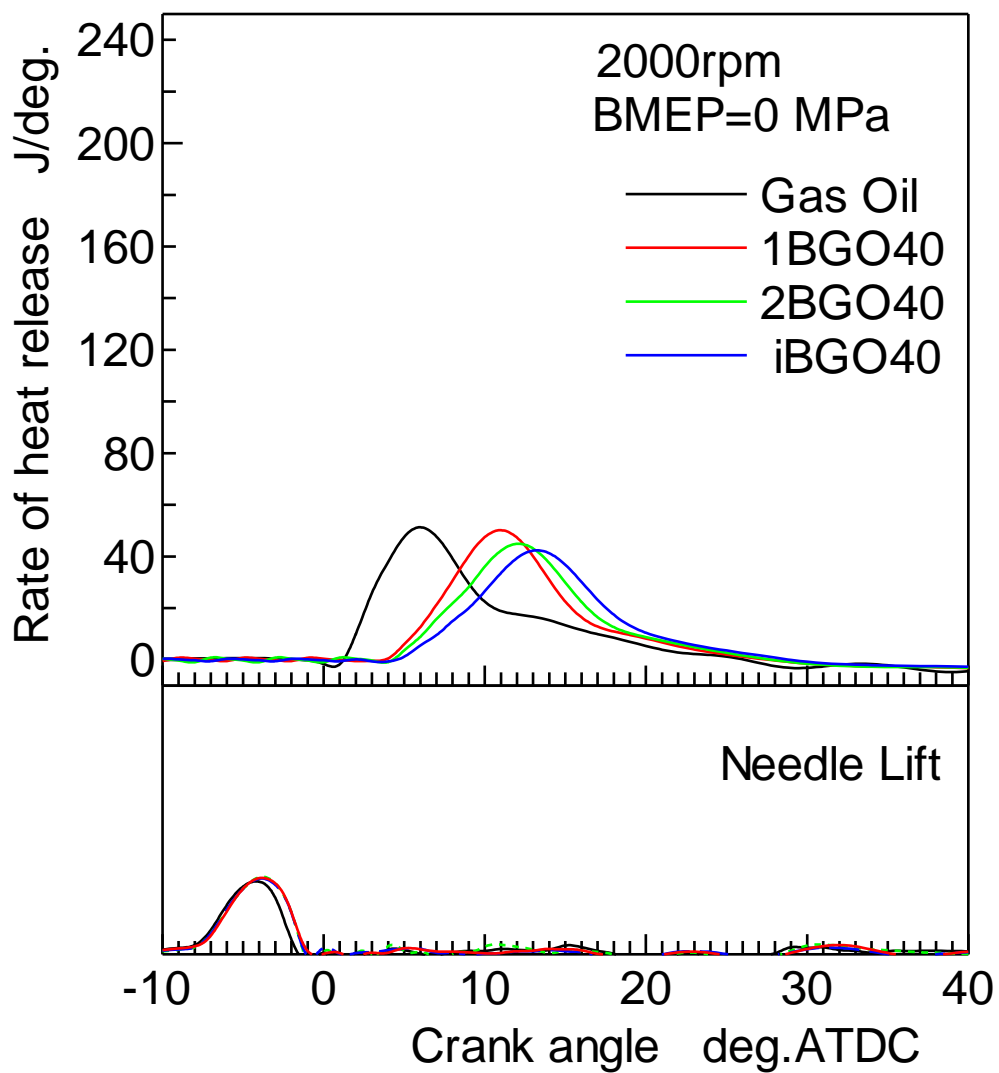


図 3-3 BMEP = 0 MPa における熱発生率線図およびニードルリフト線図

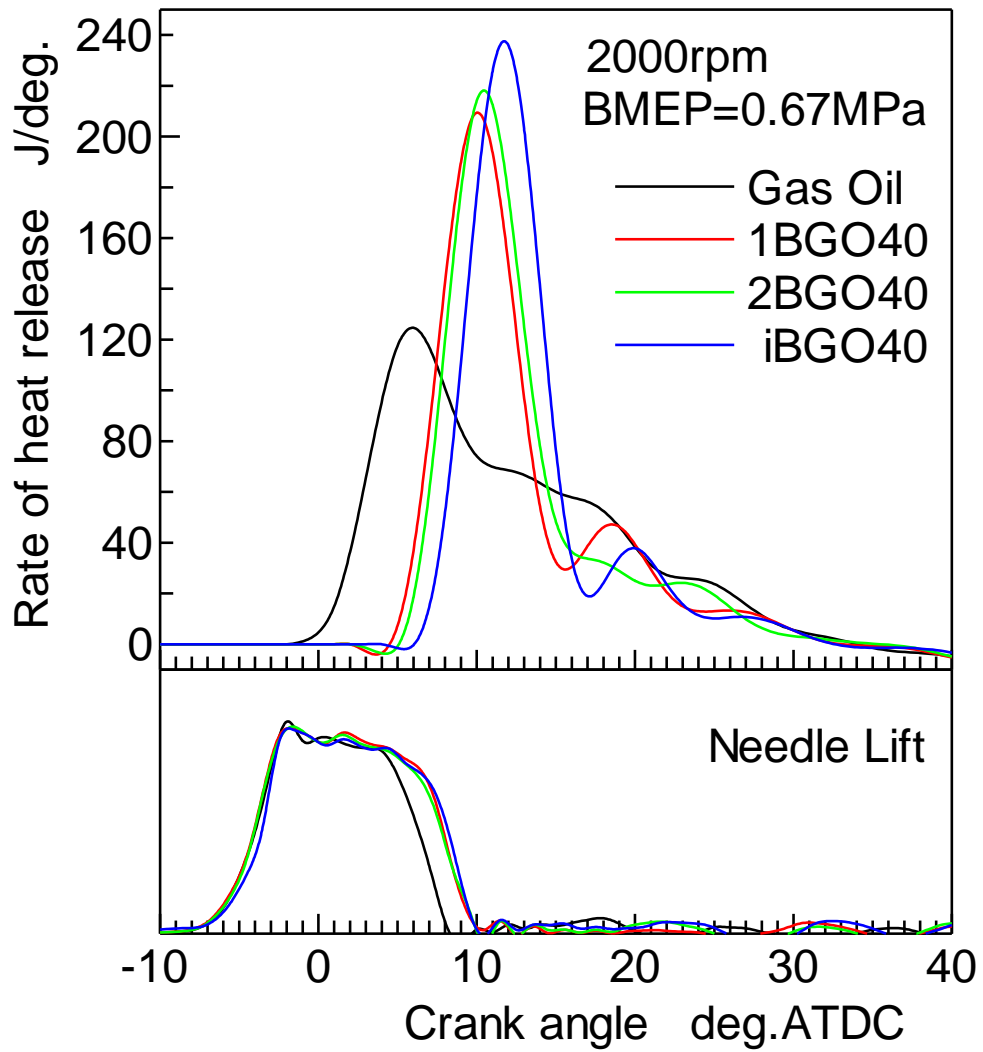


図 3-4 BMEP = 0.67 MPa における熱発生率線図およびニードルリフト線図

3) 正味燃料消費率 (BSFC) および正味熱効率 (BTE)

図 3-5 に、各供試燃料の正味燃料消費率 (BSFC) および正味熱効率 (BTE) を示す。

ブタノール混合燃料の正味燃料消費率は軽油に比べて高い値を示しており、これはブタノール混合燃料の低発熱量が軽油より低いためである。しかし、図 3-3 から $BMEP = 0.17$ MPa の時を除いて、ブタノール混合燃料の正味熱効率は軽油とほぼ同じことが分かる。一方、 $BMEP = 0.17$ MPa の場合、1BGO40, 2BGO40, iBGO40 の順に正味燃料消費率が上昇し、それに伴って正味熱効率が低下している。これは、図 3-3 に示すように、1BGO40, 2BGO40, iBGO40 の順に着火遅れが長くなり、それに伴って熱発生率が全体的に遅延し、燃焼期間が幾分長くなることに加え、発熱の等容度が低下したためと考えられる。 $BMEP = 0.67$ MPa の場合、図 3-4 に示すように、着火遅れに伴い熱発生率の重心位置が遅れているが、燃焼終了は何れのブタノール混合燃料も軽油の場合と同様、すなわち燃焼期間が短くなっており（予混合化により全体的な燃焼速度が速い）、このためにブタノール混合燃料間で正味燃料消費率の上昇は起こらず、また、ブタノール混合燃料の正味熱効率が軽油と同じになったと考えられる。

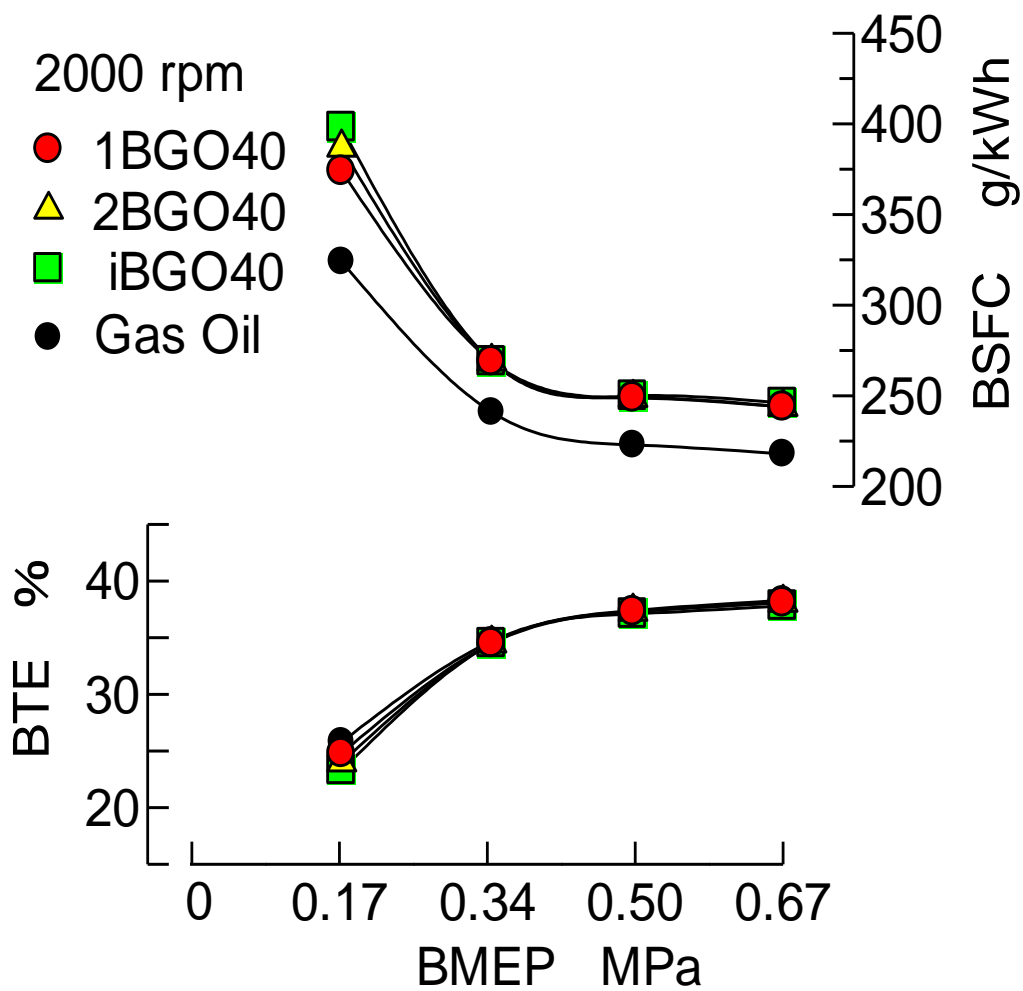


図 3-5 供試燃料の BSFC および BTE

3.4.2 排ガス特性

1) 炭化水素 (HC) 濃度および一酸化炭素 (CO) 濃度

図 3-6 に BMEP に対する排ガス中の炭化水素 (HC) 濃度および一酸化炭素 (CO) 濃度を示す。

HC 濃度, CO 濃度いずれも, B40 系燃料 (1BGO40, 2BGO40, iBGO40) は軽油に比べて増加している。これは, ブタノール混合燃料の着火遅れが軽油に比べ長いため, 熱発生が遅れ (図 3-3), 膨張行程による燃焼室内ガス温度低下のために, 火炎が冷却・消滅したため, HC・CO 濃度が増加したと考えられる。さらに, ブタノールは, 低動粘度で蒸発性が良いため, 噴射された燃料が長くなった着火遅れ期間に過剰に空気と混合し, そのため混合器の熱容量が増大し, 燃焼温度の上昇が抑制され, 局所的に燃焼反応の凍結が発生することも HC・CO 濃度の増加の原因の一つと考えられる。また, 図 3-6 から, ブタノール混合燃料の HC・CO 濃度は低負荷になるほど軽油に対する増加割合が大きくなることが分かる。これは, 低負荷ほど燃焼室温度が低いため, ブタノールによる着火遅れの増大が大きく, 軽油に対する HC・CO 濃度の増加割合が高負荷に比べて大きくなったと考えられる。ブタノール混合燃料間では, 1BGO40, 2BGO40, iBGO40 の順に HC・CO 濃度が増加している。これは, 1BGO40, 2BGO40, iBGO40 の順に着火遅れが長くなるためであるとされる。

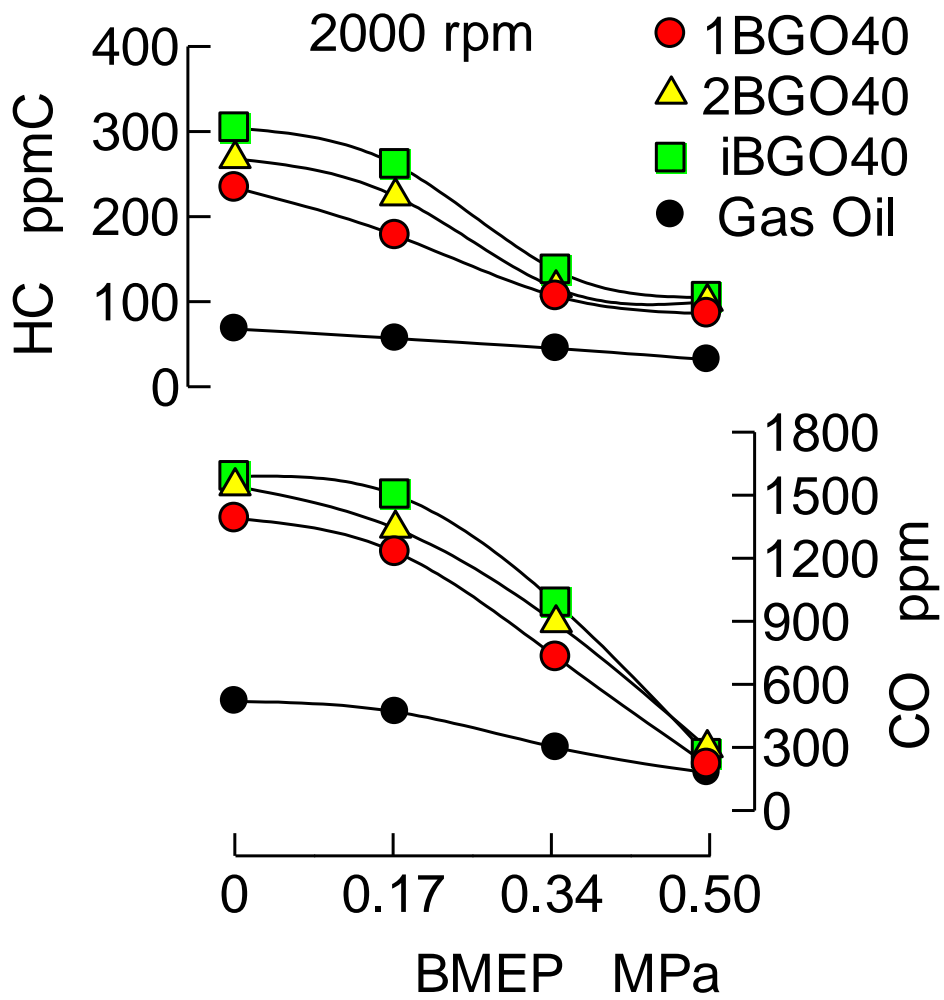


図 3-6 各負荷における HC 濃度および CO 濃度

2) 排気煙 (Smoke) 濃度および窒素酸化物 (NOx) 濃度

図 3-7 に各供試燃料の負荷に対する、排ガス中の排気煙 (Smoke (Opacity)) 濃度および窒素酸化物 (NOx) 濃度を示す。

Smoke 濃度は、いずれの供試燃料においても高負荷側になるに従って増加する。これは、高負荷側になるにつれ燃焼室内に供給される燃料の量が多くなるために、燃料噴霧の空気過剰率が下がり、局所的な酸素不足による不完全燃焼が発生することに起因すると考えられる。ブタノール混合燃料の Smoke 濃度は軽油より低減していることが分かる。これは、ブタノール混合燃料が酸素を含有しているため、拡散燃焼期間において噴霧の燃料過濃部分での酸素不足を補い、‘スス’の生成を抑制したためと考えられる。また、図 3-4 の熱発生率に示されるように、ブタノール混合燃料は軽油よりも予混合燃焼割合が増加しており、着火遅れの増大に起因する予混合化も Smoke 低減の原因の 1 つと考えられる。ブタノール混合燃料間では、Smoke 濃度に大きな差は無いが、BMEP = 0.67 MPa の場合、iBGO40 の Smoke 濃度 (Opacity = 4.2%) が 1BGO40 (Opacity = 4.6%) や 2BGO40 (Opacity = 4.6%) より若干低減している。これは、図 3-4 に示すように、iBGO40 は 1BGO40 や 2BGO40 に比べて着火遅れが少し長く、予混合燃焼割合が幾分多いため、Smoke 濃度が若干低減したと思われる。

一般的に、NOx 濃度は、いずれの供試燃料においても、負荷の増加とともに濃度が高くなる傾向がある。これは、低負荷域では燃焼・排ガス温度が比較的低温であり燃焼が不活発であるため低くなり、高負荷域では燃焼・排ガス温度ともに高く、燃焼が活発なため高くなったと考えられる。図 3-7 から、ブタノール混合燃料の NOx 濃度は、低負荷において軽油より低減している。これは、ブタノール混合燃料は、図 3-3 に示すように着火遅れの増大に伴って熱発生率が軽油に比べ全体的に遅延しているため、燃焼温度が低下し、NOx 濃度が低下したと考えられる。一方、BMEP = 0.67 MPa の場合、図 3-4 の最大熱発生率が増加しているにも関わらず、NOx 濃度は増加しなかった。上述のように、一般に、着火後の最大熱発生率が高くなれば燃焼温度が高くなり、NOx 濃度は増加する傾向にあるが、本実験の場合は同時に着火が遅延しており、高温滞留時間が短くなっており、燃焼温度の高温化と高温滞留時間の短縮の効果が相殺して NOx 濃度がほぼ同じになったと考えられる。ブタノール混合燃料間では、低負荷において、1BGO40、2BGO40、iBGO40 の順に NOx 濃度が低下する傾向にあり、図 3-3 に示すように着火遅れの増大に伴って熱発生率が遅延したことによる燃焼温度の低下が原因と考えられる。

Smoke および NOx 濃度は、ブタノール異性体間では有意な差が見られなかった。

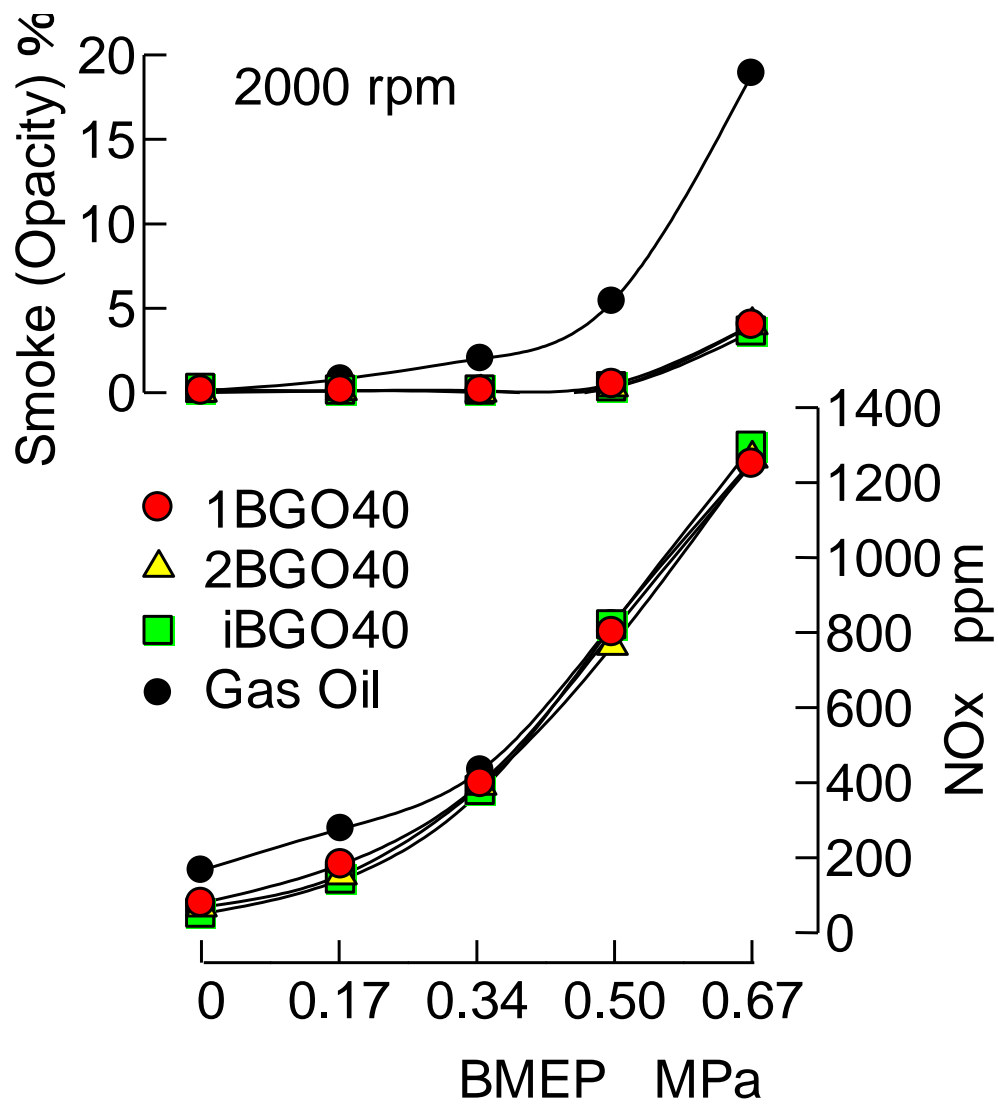


図 3-7 各負荷における Smoke 濃度および NOx 濃度

3.5 本章のまとめ

本章では、ブタノール混合燃料のディーゼル燃焼・排ガス特性に及ぼすブタノール異性体の影響を明らかにするために、ブタノール異性体の中で 1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノールの 3 つを JIS2 号軽油に対して 40 mass% 混合した燃料を作製し、その燃料性状の測定とディーゼル燃焼実験を行った。その結果、分子の側鎖性が強くなる 1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノールの順に着火遅れが長くなること、それに伴って低負荷における排ガス中の HC・CO 濃度が高くなるものの、中・高負荷における NO_x・Smoke 濃度に有意な差が無いことから、ジャーク式燃料噴射ポンプのディーゼル機関において何ら改造を加えない場合、3 つのブタノール異性体の中で 1-ブタノールが混合用燃料として最も有利であることを示した。

第4章 ブタノール混合燃料のアルデヒド類排出特性

4.1 緒論

バイオブタノールは、燃料利用としての可能性が期待される一方、アルコールであるため、酸化生成物であるアルデヒド類の排出が増加することが懸念される。アルコール燃料のみならず軽油を用いた場合でも、高温高压下に晒される内燃機関においては炭化水素成分の分解によりアルデヒド成分の排出が見られるが[63]、アルコール燃料を用いた場合にはアルコールの酸化に起因するアルデヒド排出の分、アルデヒド排出が増長されると考えられている。アルデヒドの一般構造式を、図 4-1 に示す。また、アルコールの酸化の中間生成物としてアルデヒドが生じる過程を、図 4-2 に示す。図 4-2 から、アルコールを含む燃料の酸化の過程でアルデヒドが生じることがわかる。

アルデヒドには発がん性・変異原性などを持つものも多く、独特の臭気をもつものが多い。自動車排出ガス規制等では対象物質にはなっていないが、大気への主たる排出経路は、移動体による内燃機関の燃焼によると考えられ、大気汚染防止法ではホルムアルデヒド・アセトアルデヒドといったアルデヒド種は優先取組物質として挙げられている。ブタノールをディーゼル燃料として利用する場合においては、ブタノール由来のブチルアルデヒドの排出増加も想定され、その排出特性を理解することは、ブタノールの実用において重要である。Ballesteros らの研究によると、エタノールを体積割合で 10% 混合した軽油と、さらにこれと同等の酸素含有率になるようにブタノールを体積割合で 16% 混合した軽油をディーゼル機関に適用し、排ガス中の 13 種のカルボニル成分について分析を行ったところ、いずれも軽油よりも高濃度のアルデヒド排出を示したが、両者の間で明白な差は見られなかったと報告された[47]。当研究では、ブタノール混合割合とアルデヒド排出量の関係や、イソブタノールなどのブタノール異性体からのアルデヒド排出に関しては検討されていない。アルデヒド類排出の分析は比較的新しく、エタノール混合軽油からのアルデヒド類排出に関してもあまり研究がなされておらず、ブタノールに関しては、代替燃料としての利用が取り上げられるようになったのが最近であることもあり、ブタノール混合燃料からのアルデヒド類排出に関する研究はほとんど見受けられない[47]。そこで本研究では、ブタノール混合軽油を直噴式ディーゼル機関に適用した場合のアルデヒド排出について検討を行う。

本章では、以下の 2 つの項目について検討を行う。

1. 1-ブタノール混合軽油からのアルデヒド排出

1-ブタノールを軽油に 10~50 mass% 混合させた燃料からの、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレインの 3 種のアルデヒド種の排出について、FT-IR を用いて分析を行う。

2. 1-ブタノールおよびイソブタノール混合軽油からのブチル系アルデヒド排出

1-ブタノールおよびイソブタノールを軽油に 10~40 mass% 混合させた燃料からの、ブチルアルデヒドおよびイソブチルアルデヒドの 2 種のアルデヒド種の排出について、GC/FID を用いて分析を行う。

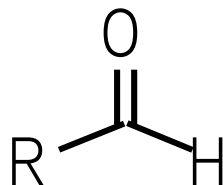


図 4-1 アルデヒドの一般構造式

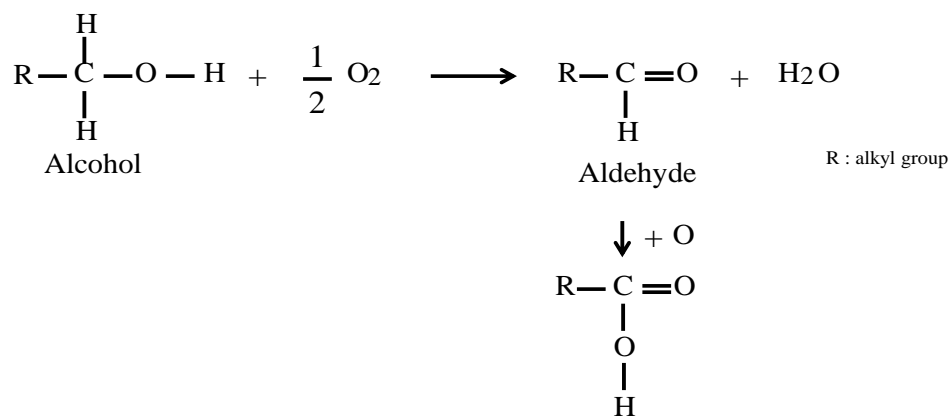


図 4-2 アルコールの酸化の中間生成物としてのアルデヒド

4.2 実験方法

供試機関は、第 2 章で述べた機関を用い、噴射系を軽油使用時の標準噴射系のままで、機関回転数を 2000 rpm 一定として負荷(負荷 100% で正味平均有効圧 BMEP = 0.67 MPa)を変えて実験を行った。排ガス中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレインの 3 種は FT-IR (フーリエ変換型赤外分光, SESAM3-NS 株式会社ベスト測器製) を用いて測定を行い、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドの 2 種に関しては、GC/FID (GC-2014 ガスクロマトグラフ/FID 株式会社島津製作所製) を用いて測定を行った。FT-IR は多成分同時分析を行えるメリットがあるが、一方、ライブラリを持たない物質に関しては測定ができない。今回用いた FT-IR はブチル系アルデヒド(ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド)のライブラリをもたず分析が行えないため、これら 2 種のアルデヒドに関しては GC/FID を用いた。FT-IR を用いた分析では、負荷を 4 段階(無負荷を含まない)に変化させて実験を行い、GC/FID を用いた分析では、負荷を 5 段階(無負荷を含む)に変化させて実験を行った。

図 4-3 および図 4-4 に、それぞれ FT-IR を用いた場合と GC/FID を用いた場合の排ガスサンプリングラインについての概要を示す。FT-IR の測定では、サンプリングラインを約 135 °C に加温した。ガスクロマトグラフにおけるアルデヒド類の測定は、DNPH (2,4-ジニトロフェニルヒドラジン) で誘導体化したアルデヒド化合物を測定する方法が一般的であるが[64]、本実験では、排ガスを直接サンプリングし、ガスの状態のまま分析する方法[65]を用いた。誘導体化せず、直接ガスをサンプリングする場合、FID 検出器はホルムアルデヒドには感度を持たないため測定ができず、また、排ガス中に含まれる HC 成分と保持時間が近く分離が困難なアセトアルデヒドもまた測定が困難となるため、GC/FID を用いた場合はアルデヒドを DNPH 誘導体化する必要があるが、ブチルアルデヒドおよびイソブチルアルデヒドは直接サンプリングする方法での分析が可能であり、手順が少なく極めて簡便な方法であるため、本研究ではこの方法での分析を行った。各負荷において回転数が一定した後、排気管から排気の一部をサンプリング管に通し、防塵のためにプレフィルタを通した後、あらかじめ真空ポンプで 0.1 MPa 程度に真空にし、40 °C 以上に保温した真空捕集瓶に排気を採取した。その後、すぐに真空捕集瓶内のガスを気体用シリンジで GC/FID に注入し分析を行った。実験時の雰囲気温度は 20±5 °C であった。

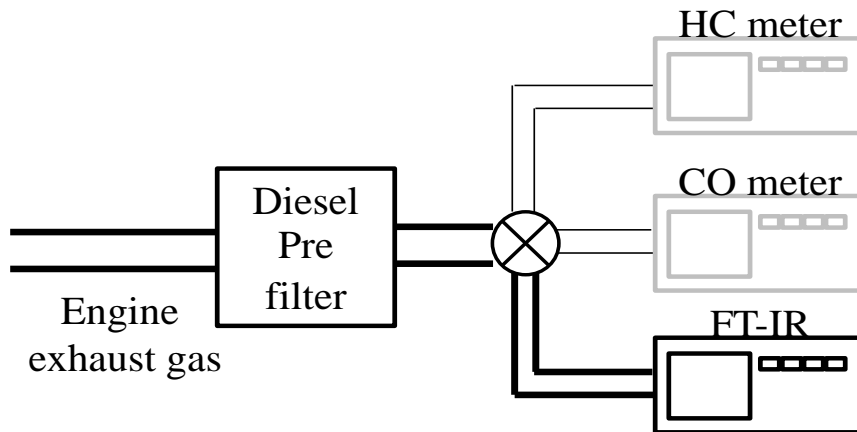


図 4-3 FT-IR を用いた分析におけるサンプリングライン

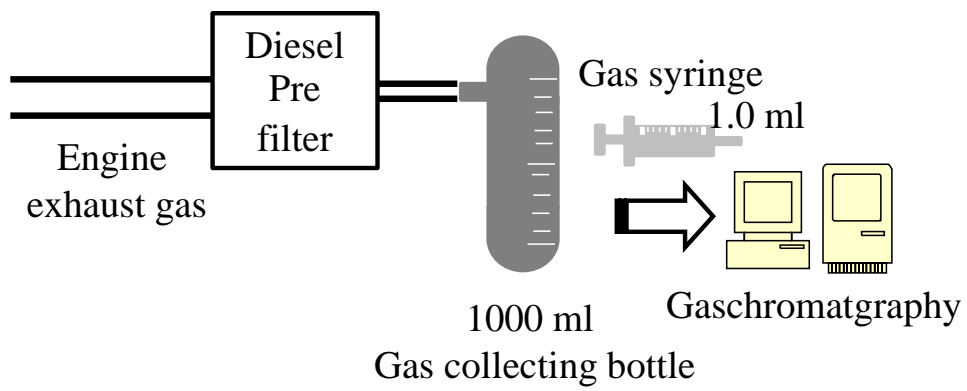


図 4-4 GC/FID を用いた分析におけるサンプリングライン

4.3 1-ブタノール混合軽油からのアルデヒド排出

4.3.1 供試燃料

1-ブタノール混合軽油からのアルデヒド排出の検討のために、表 4-1 に示すように、1-ブタノールを 10～50 mass% として軽油に混合させた BGO10～BGO50 を供試燃料として用いた。

表 4-1 供試燃料の性状

Properties	Gas Oil	BGO10	BGO20	BGO30	BGO40	BGO50
Cetane number	56	-	-	-	-	-
Net calorific value MJ/kg	43.12	42.38	40.84	39.9	38.81	37.76
Density Kg/m ³	824	822	820	819	818	816
Kinematic viscosity @303K mm ² /s	3.32	3.00	2.87	2.65	2.53	2.74
Pour point	-17.5	< -20	< -20	< -20	< -20	< -20
C mass%	87.3	85.1	82.8	80.6	78.3	76.1
H mass%	12.5	12.6	12.7	12.8	12.9	13
O mass%	-	2.2	4.3	6.5	8.6	10.8
(A/F)st	14.3	14.0	13.7	13.4	13.0	12.7

4.3.2 結果と考察

本実験で用いたブタノール混合燃料 (BGO10~BGO50) は、機関を確実に始動することができ、無負荷を含む全ての負荷において 2000 rpm 一定でほぼ安定して運転することができた。

図 4-5 に 1-ブタノールを 50 % まで混合した軽油の排ガス中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレインの濃度を FT-IR で測定した結果を、また図 4-6 にこれら 3 種のアルデヒドをトータルアルデヒドとした濃度を示す。図 4-5 によると、低負荷において 1-ブタノール混合割合が増えるにしたがって、最大で 2 倍程度アルデヒド類の濃度が増加したが、高負荷においては大きな違いは見られなかった。図 4-6 より、トータルアルデヒドとしても、1-ブタノール混合割合が増えるにしたがって、低負荷で 2~3 倍、中負荷から高負荷においては横ばいとなった。また、図 4-7 に既報[6]による同条件での HC, CO の排出量を示す。また、図 4-8 に同報[6]における、同じ供試燃料の BMEP = 0 MPa と 0.67 MPa の場合の着火遅れを示す。図 4-7 より、HC, CO ともに着火遅れの増大に伴って増加する傾向があり、この着火遅れの増大はアルデヒド増加についても関与しているものと思われる。アクロレインは全ての負荷において軽油, BGO10~BGO50 の全てを通して数 ppm 検出された。

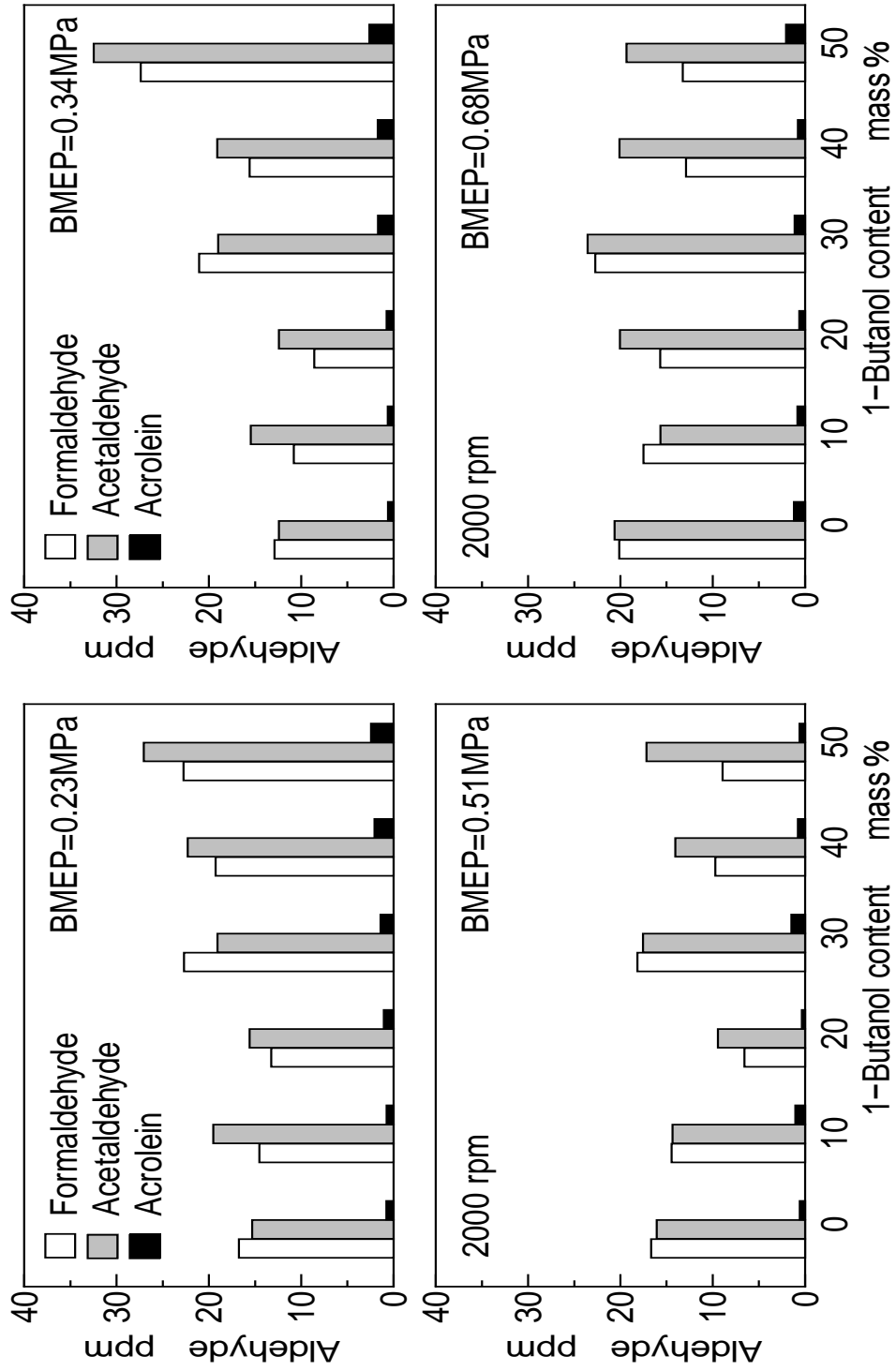


図 4-5 1-ブタノール混合軽油の排ガス中に含まれるホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレイン濃度

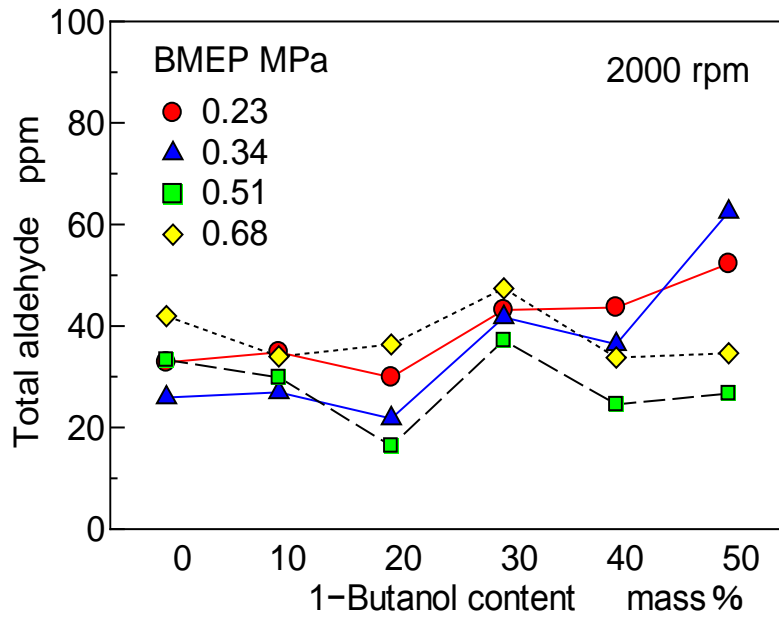


図 4-6 1-ブタノール混合軽油からの3種のトータルアルデヒド

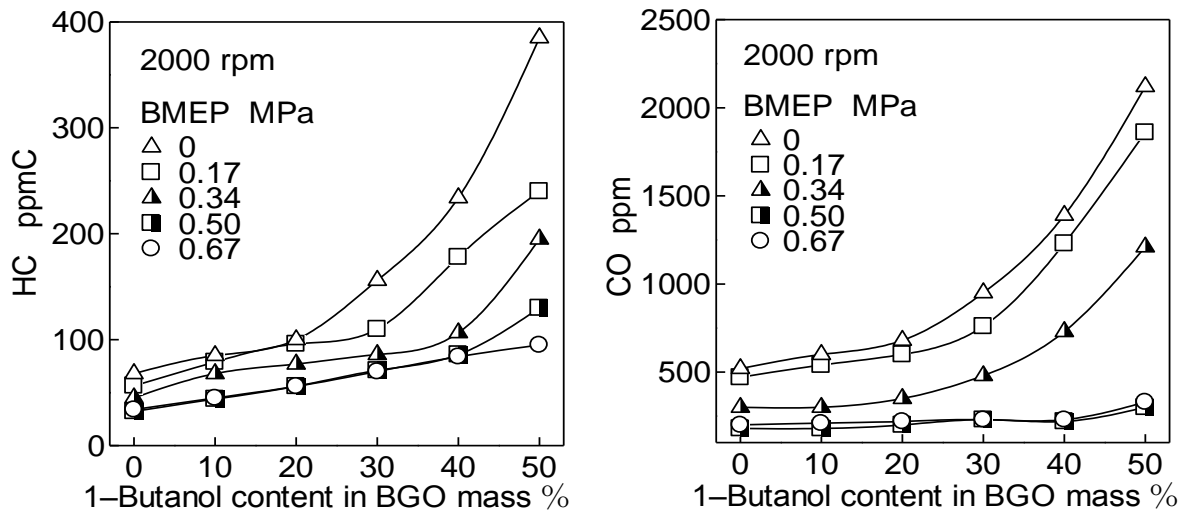


図 4-7 1-ブタノール混合軽油の排ガスに含まれる HC および CO 濃度[6]

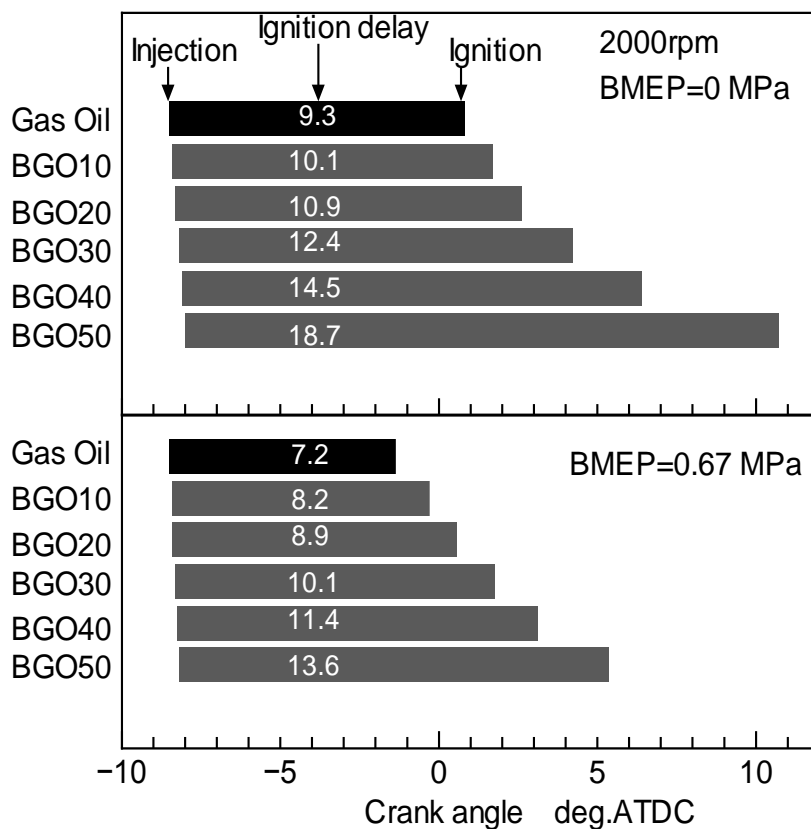


図 4-8 1-ブタノール混合軽油の着火遅れ期間

4.3.3 まとめ

1-ブタノールを混合させた軽油からは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレインの排出がみられ、特に低負荷において、1-ブタノール混合割合の増加にともなってアルデヒドの排出も増加したが、中・高負荷では横ばいとなる。

4.4 1-ブタノールおよびイソブタノール混合軽油からのブチル系アルデヒド排出

4.4.1 供試燃料

1-ブタノールおよびイソブタノール混合軽油からのブチル系アルデヒド排出の検討のために、1-ブタノールおよびイソブタノールを、軽油に対し 10～40 mass % 混合させた燃料を用いた。1-ブタノール混合軽油 (BGO10～BGO40) は表 4-1 の通りとし、イソブタノール混合軽油の性状に関しては表 4-2 に示す。

表 4-2 供試燃料の性状

Properties	Gas Oil	iBGO10	iBGO20	iBGO30	iBGO40
Cetane number	56	-	-	-	-
Net calorific value MJ/kg	43.12	42.38	40.84	39.9	38.81
Density Kg/m ³	824	822	820	819	818
Kinematic viscosity @303K mm ² /s	3.32	3.00	2.87	2.65	2.53
Pour point	-17.5	< -20	< -20	< -20	< -20
C mass%	87.3	85.1	82.8	80.6	78.3
H mass%	12.5	12.6	12.7	12.8	12.9
O mass%	-	2.2	4.3	6.5	8.6
(A/F) _{st}	14.3	14.0	13.7	13.4	13.0

4.4.2 結果と考察

本実験で用いたブタノール混合燃料 (BGO10～BGO40, iBGO10～iBGO40) は、機関を確実に始動することができ、無負荷を含む全ての負荷において 2000 rpm 一定でほぼ安定して運転することができた。

図 4-9, 図 4-10 に、BGO 系燃料からのブチルアルデヒド排出および iBGO 系燃料からのイソブチルアルデヒド排出について、それぞれ測定した結果を示す。図 4-8 によると、ブタノール混合割合が増加するにしたがって、すべての負荷においてブチルアルデヒドの排出が増加した。その増加具合は、低負荷で顕著となり、高負荷では、そもそもの排出自体が少なく、ブタノール混合割合に伴って急増するという傾向はみられなかった。図 4-9 から、イソブタノール混合軽油からのイソブチルアルデヒドに関しても、ブタノールから

のブチルアルデヒドと同じ傾向にあることがわかる。しかしながら、第3章で示したように、ブタノール異性体の着火遅れは1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノールの順に長くなり、より着火遅れの長いイソブタノール混合軽油のほうが、1-ブタノール混合軽油に比べ燃焼状態が悪く、機関を安定して運転できる混合割合の上限に近い40 mass%を混合させたイソブタノール混合軽油では、燃焼状態の悪化のため、1-ブタノールを40 mass%混合した場合よりも、イソブタノールを40 mass%混合した場合のほうが特に低負荷でイソブチルアルデヒド排出が急増した。

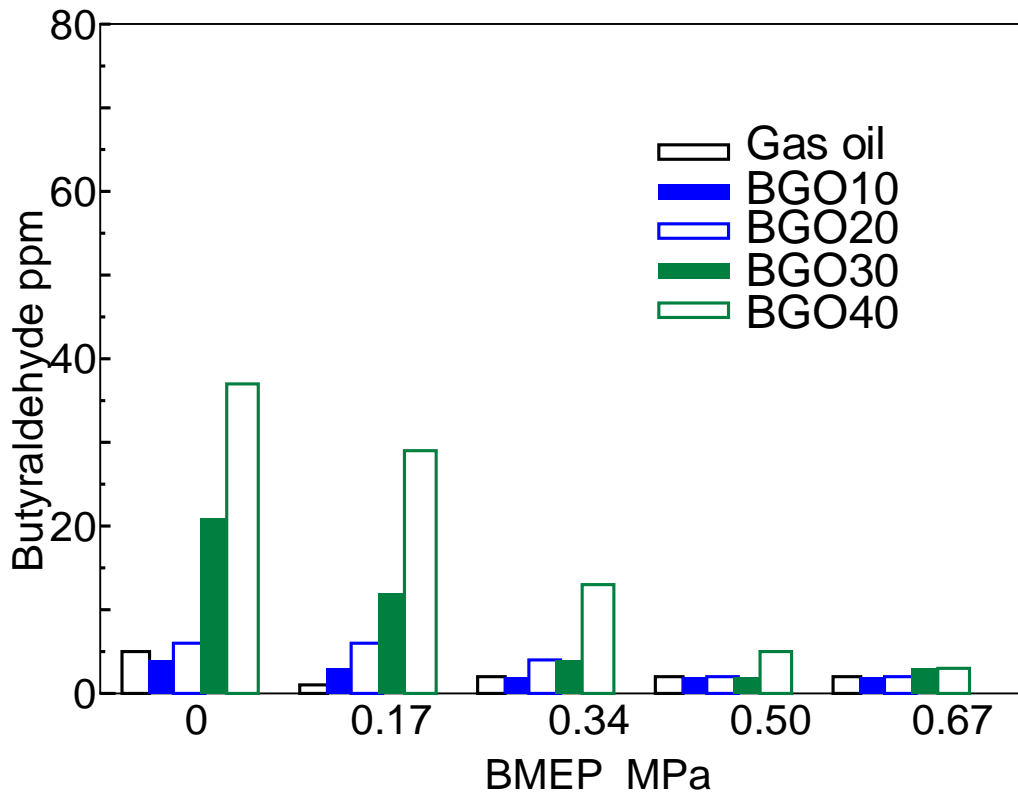


図 4-9 1-ブタノール混合軽油の排ガス中に含まれるブチルアルデヒド

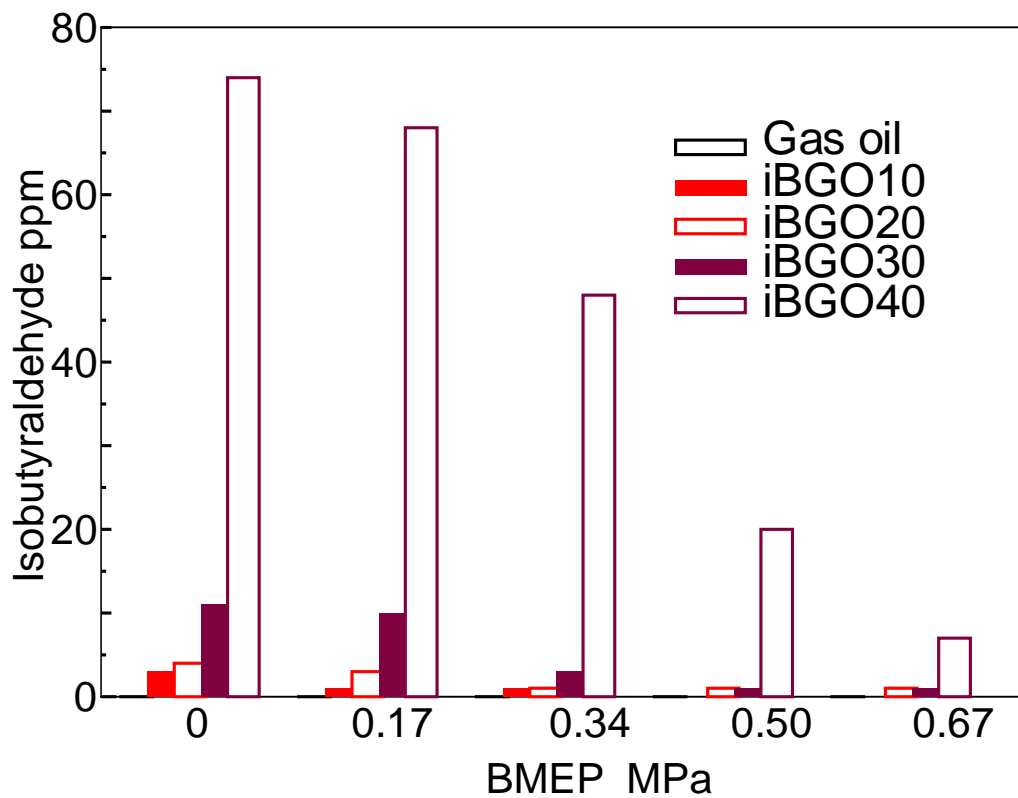


図 4-10 イソブタノール混合軽油の排ガス中に含まれるイソブチルアルデヒド

4.4.3 まとめ

1-ブタノール、イソブタノールを 40 mass % まで軽油に混合した燃料からは、それぞれブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドの排出がみられ、同じ 40 mass % を混合させた燃料間で比較すると、より着火遅れの長いイソブタノール混合軽油からのイソブチルアルデヒドのほうが、より多く排出される。

4.5 本章のまとめ

本章では、ブタノール混合により排出増加が懸念されるアルデヒド類に対し、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレインの 3 種については FT-IR 法を用い、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドの 2 種については GC/FID 法を用いて測定を行い、1-ブタノール混合軽油のディーゼル燃焼におけるアルデヒド排出特性について検討を行った。その結果、1-ブタノール混合割合の増加に伴い、排ガス中のアルデヒド類が特に低負荷において増加する。アクロレインは全ての負荷において数 ppm の濃度であることを示した。さらに、イソブタノール混合軽油の場合も実験を行った結果、1-ブタノールに比べ着火性の劣るイソブタノールを混合させた場合、燃焼の中間生成物としてのイソブチルアルデヒドがより多く排出されることを示した。

第5章 ブタノール混合燃料の混合基材としてのバイオディーゼル燃料の利用

5.1 緒論

セタン価が低く、単独でディーゼル燃料としての利用が困難なブタノールは、基本的には軽油やバイオディーゼル燃料など、より着火性に優れた他の燃料との混合利用となる。混合基材としてバイオディーゼル燃料を用いた場合、軽油を混合基材として用いた場合に比べ、排ガス中の Smoke が低減し、燃料中のバイオ燃料代替率が向上することなどから有利であると考えられる。バイオディーゼル燃料の中で、着火性の面と高い生産量からはパーム油メチルエステル (PME) が最も混合に適していると考えられ (表 1-4, 表 1-5), 既存の研究では, PME に 1-ブタノールを 30 mass% まで混合させたディーゼル燃焼実験を行った結果, 1-ブタノールの混合割合が増加するにしたがい, 排ガス中の HC・CO は増加するが Smoke が低減すると報告されている[50]. 当研究では, 1-ブタノールの混合割合は 30 mass% までであり, これ以上の混合割合の場合の燃焼特性や排ガス特性, およびブタノール混合割合の上限値については検討がなされていない。

また, PME の流動点は 12.5 °C と非常に高いため, PME を混合基材として用いた場合, 混合燃料の低温流動性が悪化するという問題が生じてしまう。混合基材としての PME および PME 混合燃料の低温流動性の改善のための方法として, バイオディーゼル燃料そのものの性状の改良が考えられる。既存の研究によると, PME 製造時のエステル交換反応に用いるアルコールを, 一般的なメタノールから他のアルコールに変えることによって, パーム油ブチルエステル (PBE) の場合で 5 °C, パーム油イソブチルエステルの (PiBE) の場合で 0 °C であり, PBE, PiBE はいずれも PME 同様に優れた着火性を示し, 排ガス中の HC・CO および Smoke 濃度を軽油より低減できることが報告されている[56]. また, Giraldo らによると, 2-ブタノールを用いて製造されたパーム油 2 ブチルエステル (P2BE) の流動点が -5 °C であり[57], PiBE よりも流動点が低いことが報告されているが, P2BE のディーゼル燃焼実験や排ガス特性についての検討はなされていない。

本章では, 上記を踏まえて, 以下の 2 つの項目について検討を行うことを目的とする。

1. ブタノール混合基材としての PME の利用の検討

バイオディーゼル燃料の中でも, 着火性に優れた PME をベース燃料とし, ブタノールと PME の混合燃料のディーゼル燃焼実験を行い, その場合のブタノール混合割合の上限値を

明らかにし、ブタノール/PME 混合燃料の有用性を軽油混合の場合と比較検討する。

2. 混合基材としての PME の低温流動性の改良

PME の低温流動性改良の方法として、エステル交換反応の際に用いるアルコールの種別を一般的なメタノールから 2-ブタノールに変更し、より流動点の低いパーム油エステル燃料（パーム油 2 ブチルエステル：P2BE）を製造し、燃料性状の測定を行うとともに燃焼・排ガス特性に関する実験を行い、ブタノール混合基材としての有効性を検討する。

5.2 実験方法

供試機関は、第 2 章で述べた機関を用い、噴射系を軽油使用時の標準噴射系のままで、機関回転数を 2000 rpm 一定として負荷（負荷 100% で正味平均有効圧 BMEP=0.67 MPa）を 0% から 100% まで変えて実験を行った。排ガス中の HC 濃度は FID, CO 濃度は NDIR を使用して測定し、シリンダ内圧力および噴射ノズルのニードルリフト（これらは 50 サイクルの平均値）を測定した。

5.3 ブタノール混合基材としての PME の利用の検討

5.3.1 供試燃料

ブタノール混合燃料のベース燃料としての PME の利用の検討のために、表 5-1 に示す供試燃料を用いた。PME に対しブタノールを 40~60 mass% 混合したもの（B40P~B60P）と、JIS2 号軽油、および軽油に対しブタノールを 40 mass% 混合したもの（B40G）を用意した。また、既存の研究から、PME に対しブタノールを 10~30 mass% 混合させた B10P~B30P の結果も対比のため併記する。燃料名の頭文字はブタノール混合であることを示し（ここでは 1-ブタノール）、それに続く数値は、1-ブタノールの混合割合を示す。末尾が P の場合は混合基材として PME を用いており、末尾が G の場合は混合基材として軽油を用いていることを示す。B40P と比較のため B40G を用意した。

表 5-1 供試燃料の性状

Test Fuels	B10P ^a	B15P ^a	B20P ^a	B25P ^a	B30P ^a	B40P	B50P	B60P	B60PN	B65PN	B40G
1-Butanol content, mass%	10	15	20	25	30	40	50	60	60	65	40
PME content, mass%	90	85	80	75	70	60	50	40	40	35	-
Gas oil content, mass%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60
Blend fuel/ZEHN, mass%/mass%	-	-	-	-	-	-	-	-	100/1	100/1	-
Net calorific value, MJ/kg	36.78	36.57	36.36	35.15	35.94	35.52	35.10	34.68	34.61	34.40	39.07
Density @ 288K, kg/m ³	868	863	861	857	854	845	837	828	828	824	818
Kinematic viscosity, @313K mm ² /s	3.44	3.26	3.07	3.03	2.98	2.83	2.57	2.54	2.55	2.43	2.47
Flash point, °C	44	42	41	38	38	-	-	-	-	-	-
Pour point, °C	12.5	10.0	10.0	10.0	10.0	7.5	7.5	5.0	5.0	5.0	<-20
C mass%	75.1	74.5	73.9	73.4	72.8	71.6	70.5	69.4	69.2	68.7	78.3
H mass%	12.5	12.6	12.6	12.7	12.8	12.9	13.0	13.1	13.1	13.1	12.9
O mass%	12.4	12.9	13.5	13.9	14.4	15.5	16.5	17.5	17.6	18.1	8.6
N mass%	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.1	-
(A/F)st	12.37	12.31	12.21	12.17	12.10	11.97	11.83	11.70	11.66	11.59	13.00

a) Data from Ref. [66]

5.3.2 結果と考察

本実験で用いたブタノール混合 PME (B40P~B60P) および B40G は、機関を確実に始動することができ、無負荷を含む全ての負荷において 2000 rpm 一定でほぼ安定して運転することができた。

5.3.2.1 着火遅れ期間および燃焼特性

1) 着火遅れ期間 (Ignition delay period)

図 5-1 に各供試燃料の BMEP = 0 MPa と 0.67 MPa における燃料噴射開始時期、着火時期、および着火遅れ期間について示す。横軸にクランク角、縦軸に各燃料の着火遅れ期間を示す。左端が燃料噴射開始時期を表し、右端が着火時期を表す。そして、その間が着火遅れ期間である。これらは、BMEP = 0 MPa および BMEP = 0.67 MPa におけるニードルリフトとシリンダ内圧力上昇率から求めたものである。

BMEP = 0 MPa および BMEP = 0.67 MPa の場合のいずれも、軽油に比べ、PME および 1-ブタノールを 40 mass% 程度まで混合した PME (B10P~B40P) の燃料噴射時期は進角した。これは、PME や 1-ブタノール混合 PME の高い体積弾性率のためであり、1-ブタノール混合 PME 間で比較すると、1-ブタノール混合割合の上昇に伴って、燃料噴射時期は遅くなった。着火遅れ期間は、1-ブタノール混合割合の上昇に伴って長くなった。これはセタン価の低い 1-ブタノールを混合させたことにより、燃料の着火性が低下したことによる。

PME のセタン価が軽油に比べても高いため、軽油に比べ PME の着火遅れは短く、また同様に、B40P の着火遅れ期間は B40G よりも短く、ブタノール 15 mass% 混合の場合に軽油と同等の着火遅れを示す。

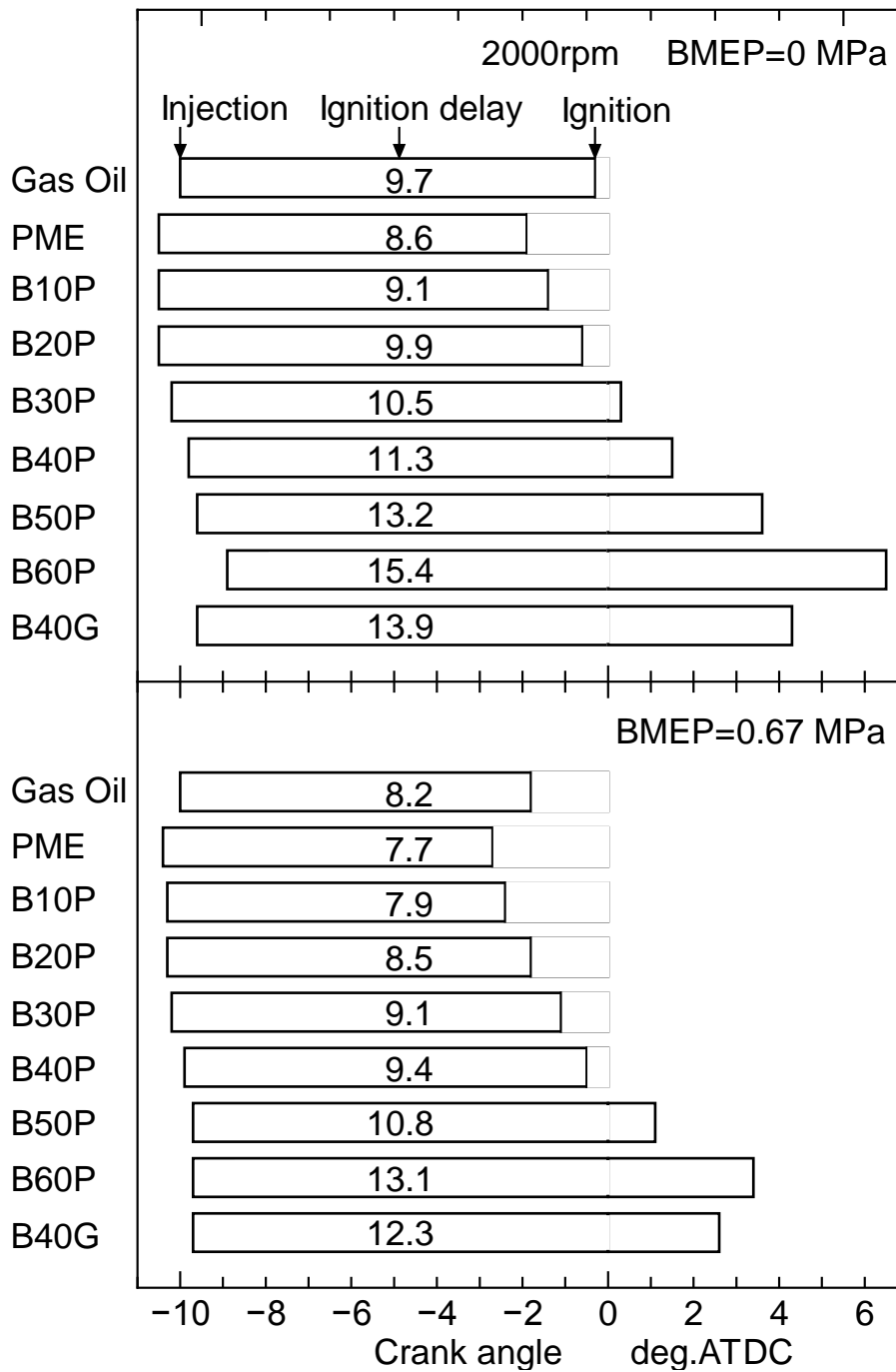


図 5-1 供試燃料の着火遅れ期間

2) 熱発生率線図 (Rate of heat release profiles) およびニードルリフト線図 (Needle lift profiles)

図 5-2 および図 5-3 に、それぞれ BMEP = 0 MPa と 0.67 MPa のときの各供試燃料の熱発生率線図およびニードルリフト線図を示す。熱発生率線図は、単位クランク角度当たりのシリンダ内の発生熱量を示す。ニードルリフト線図は燃料噴射ノズルの針弁（ニードル）のリフト量と、その期間を表し、この間にシリンダ内へ燃料噴射が行われていることを示している。

図 5-2 より、BMEP = 0 MPa の場合、1-ブタノール混合率が増えるにつれ熱発生率線図が遅延し、混合率が 30 mass% を超えると最大熱発生率が低くなっている。一般に、着火遅れ期間が長いと、その間に可燃予混合気量の形成が増大し、着火後に急激に燃焼するため最大熱発生率が高くなるが、低負荷域では、シリンダ内温度が低く、着火遅れ期間に形成される可燃予混合気量がそれほど増加せず、着火遅れの遅延に伴い燃焼速度が緩慢になったため、最大熱発生率が低下したと考えられる。一方、図 5-3 より、BMEP = 0.67 MPa の場合、着火遅れの増大に伴って最大熱発生率は高くなり、予混合燃焼割合が増加している。これは、着火遅れ期間に形成された可燃予混合気量が増加し、着火後に急激な燃焼が起こったためと考えられる。図 5-3 の燃焼終了時期は、全ての供試燃料でほぼ同じであった。また、B40G と B40P を比較すると、ブタノール混合割合がいずれも 40 mass% と等しくても、B40G の方が明らかに遅延していることがわかる。これは、軽油に比べ PME の着火性が良いためである。

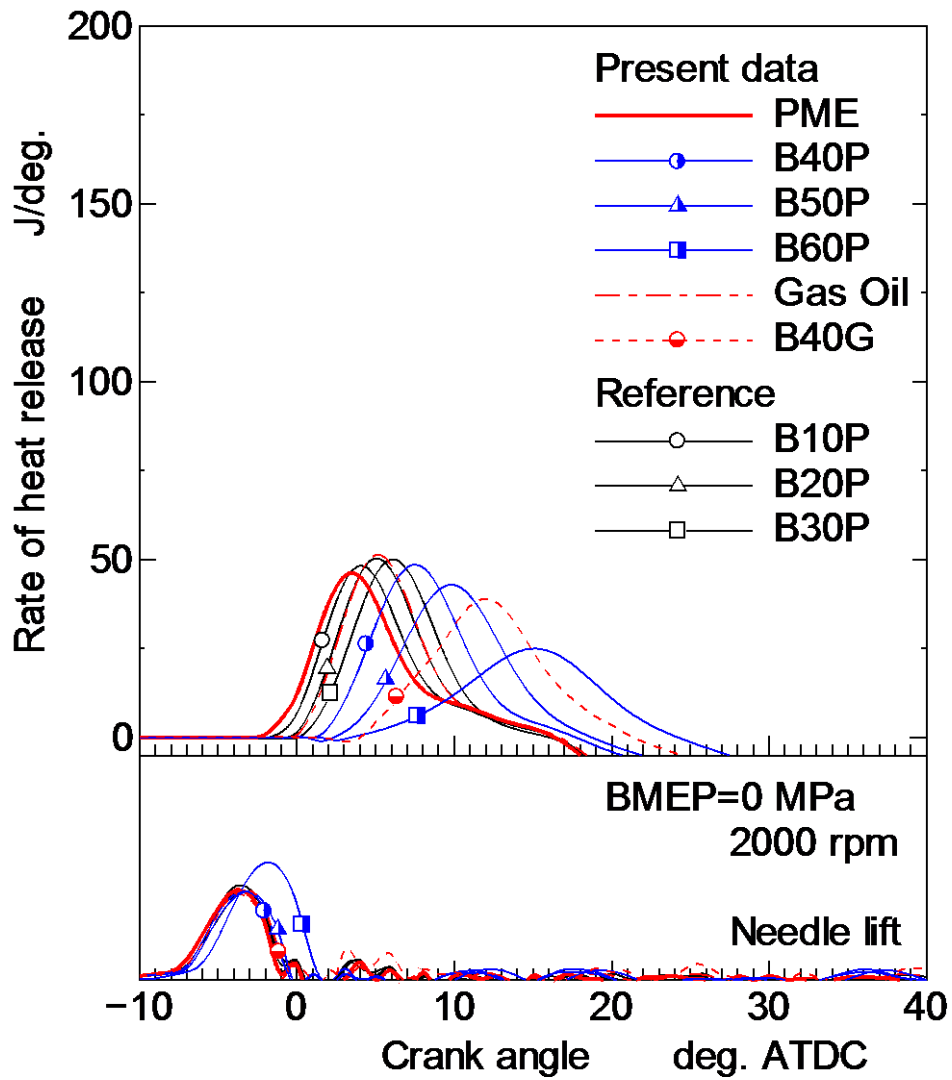


図 5-2 BMEP = 0 MPa における熱発生率線図およびニードルリフト線図

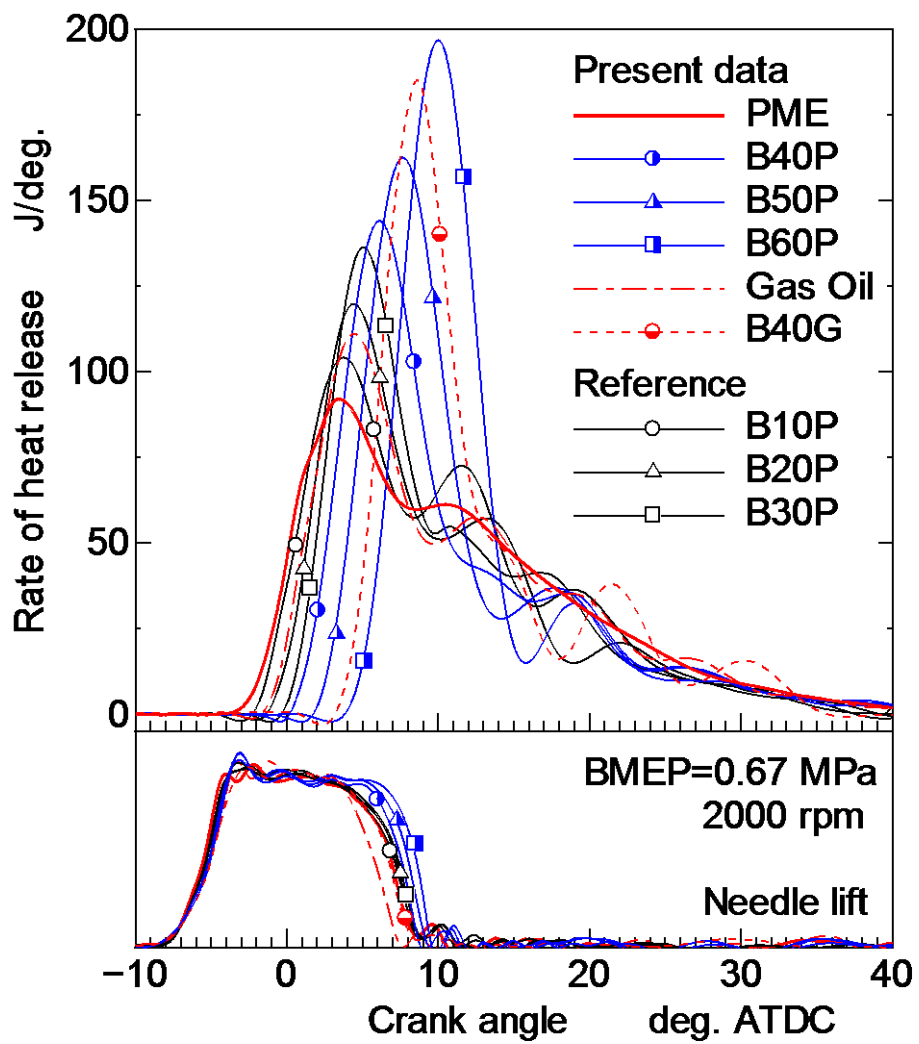


図 5-3 BMEP = 0.67 MPa における熱発生率線図およびニードルリフト線図

3) 正味燃料消費率 (BSFC) および正味熱効率 (BTE)

次に図 5-4 に供試燃料の正味燃料消費率 (BSFC) および正味熱効率 (BTE) を示す。1-ブタノールの低発熱量が低いため、1-ブタノール混合割合が増加するにつれ BSFC は増加するが、PME/1-ブタノール混合燃料の BTE は、BMEP = 0.17 MPa のときを除き、50 mass% 混合まで PME と同等である。B60P の BTE は特に低負荷で低下している。これは図 5-2 に示したように、熱発生率線図が遅延しているためである。

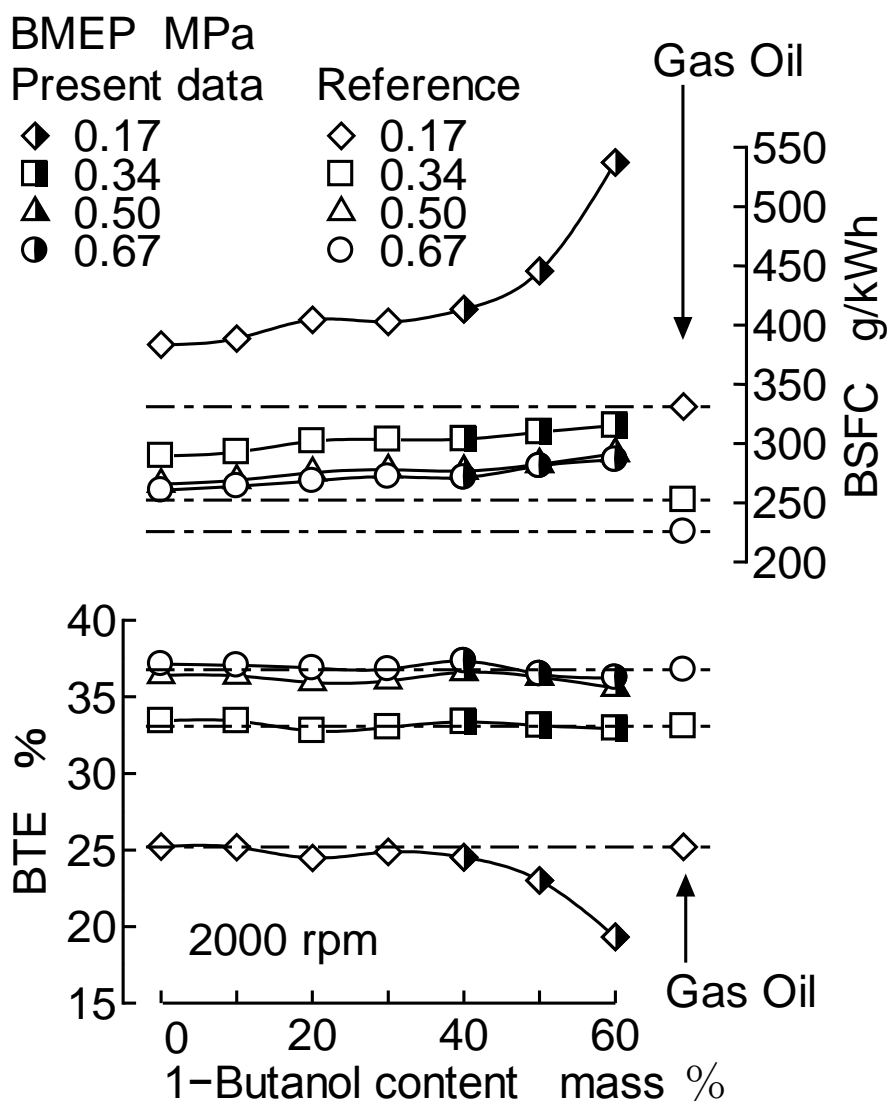


図 5-4 供試燃料の BSFC および BTE

5.3.2.2 排ガス特性

1) 炭化水素 (HC) 濃度および一酸化炭素 (CO) 濃度

図 5-5 に供試燃料の排ガス中の HC 濃度, 図 5-6 に排ガス中の CO 濃度について示す.

図 5-5, 図 5-6 より, ブタノールの混合割合の上昇に伴って, HC 濃度, CO 濃度ともに増加していることがわかる. HC 濃度, CO 濃度は, 燃焼温度の低い低負荷域で高い濃度を示す. これは, 着火遅れが長いため, 熱発生が遅れ, 膨張行程における燃焼室内ガス温度低下のために, 火炎が冷却・消炎したため, 未燃 HC が増加するためであると考えられる. また, ブタノールは, 低動粘度で蒸発性が良いため, 噴射された燃料が長くなった着火遅れ期間に過剰に空気と混合し, 過剰空気によるオーバークーリングを起こし, 局所的に燃焼凍結が発生することも未燃 HC 増加の原因の一つと考えられる. 一方, 高負荷では HC, CO 濃度ともに軽油の値に近づく. 高負荷の場合, 低負荷に比べて燃焼室内ガス温度が高く, 燃焼状態が良好となるため, 着火遅れ増大に起因する膨張行程における燃焼凍結の作用, および過剰空気によるオーバークーリングの影響が少なかったためであると考えられる. ここでは, 特に低負荷域で, ブタノール混合割合が 50 mass % を超過した場合に, HC 濃度, CO 濃度ともに急増している. これは, 図 5-2 に示されるように, 低負荷域で着火遅れに伴って著しく熱発生が遅延したことにより増加したと考えられる.

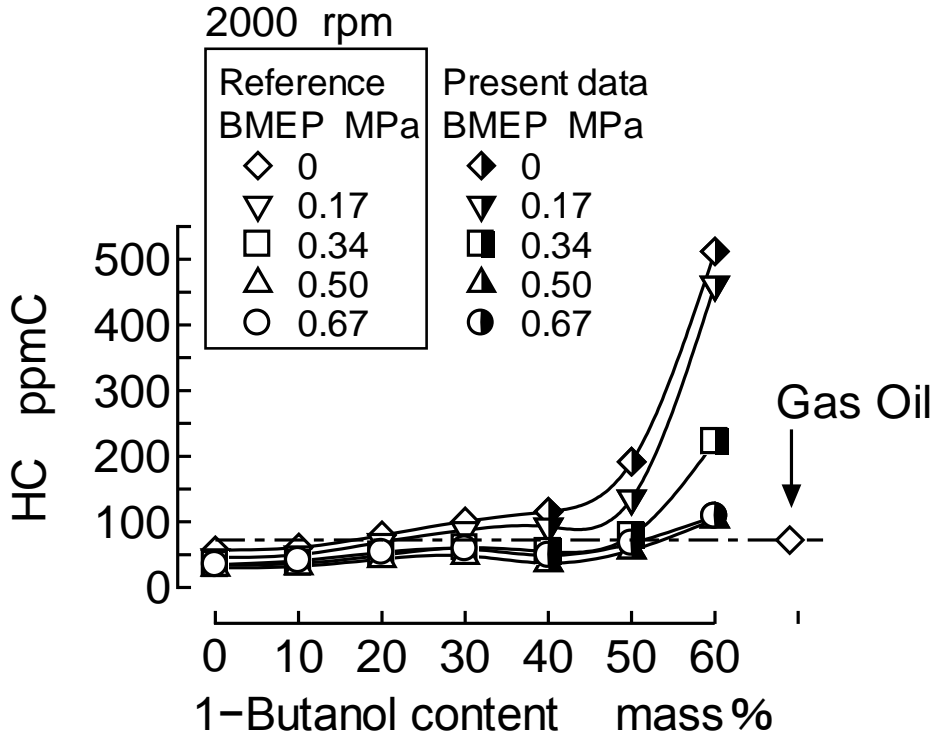


図 5-5 供試燃料の排ガス中の HC 濃度

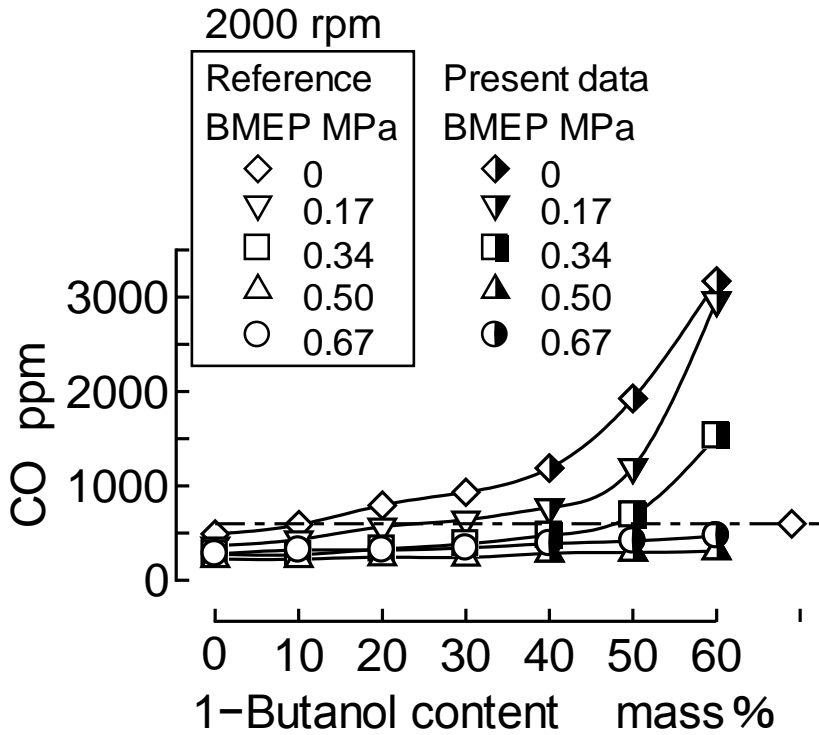


図 5-6 供試燃料の排ガス中の CO 濃度

2) 排気煙 (Smoke) 濃度および窒素酸化物 (NOx) 濃度

図 5-7 に供試燃料の排ガス中の Smoke 濃度, 図 5-8 に排ガス中の NOx 濃度について示す.

図 5-7 より, Smoke 濃度は 1-ブタノール混合割合が 50 mass% に達するあたりまでは全負荷域において, 1-ブタノール混合割合の増加とともに低減している. これは, 1-ブタノールを混合させたことにより, 混合燃料に含まれた酸素が, 噴霧の燃料過濃部分での酸素不足を補い, ススの生成を抑制したためであると考えられる. さらに, 着火遅れが長くなったことにより, 予混合燃焼割合が増加したことも要因の一つであると考えられる. 1-ブタノール混合割合が 50 mass% を超えると, 特に低負荷域で Smoke 排出が急増するが, これは着火遅れが長くなったことにより, 不完全燃焼の生成物として生じたススや HC 成分を, 光透過式のスモークメータである Opacity がホワイトスモークとして検知したことによると考えられる.

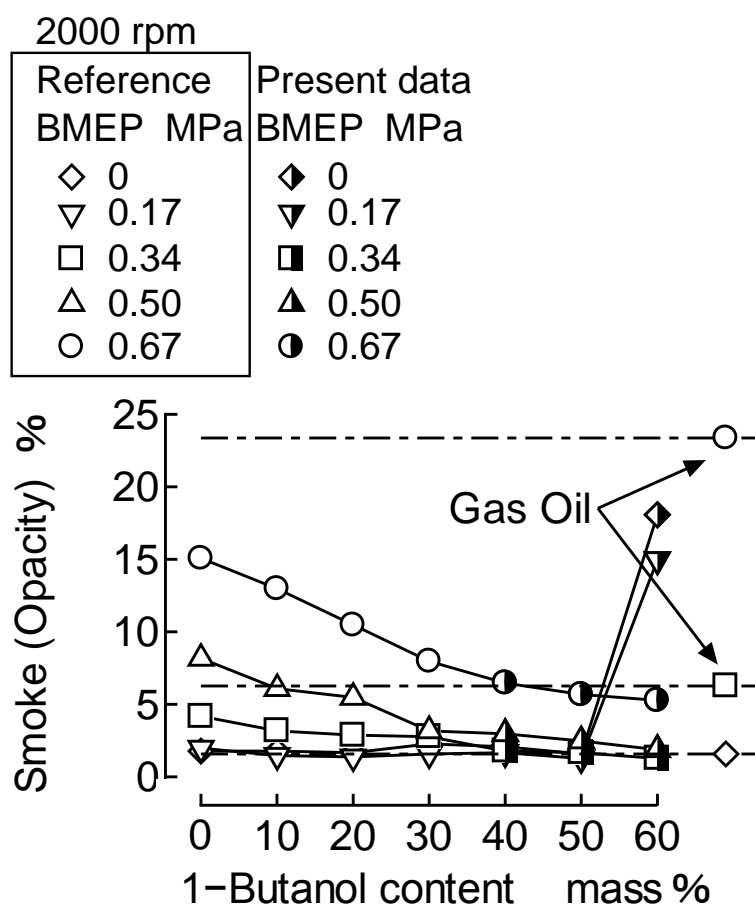


図 5-7 供試燃料の排ガス中の Smoke 濃度

図 5-8 より、NO_x は、低負荷でブタノール混合割合が 30 mass% を超えたあたりから排出が低下し、高負荷ではブタノール混合割合に関わらず、ほぼ同等となった。これは、低負荷では、図 5-2 にみられるように、着火遅れの増大に伴って熱発生が遅延し、燃焼温度が低下したことによると考えられる。一方、高負荷では、一般に、着火後の最大熱発生率が高くなれば燃焼温度が高くなり、NO_x が増加する傾向にあるが、図 5-3 に示すように、本条件では同時に着火が遅延しており、高温滞留時間が短くなるため、これら 2 つの効果が相殺して NO_x がほぼ同程度になったものと考えられる。

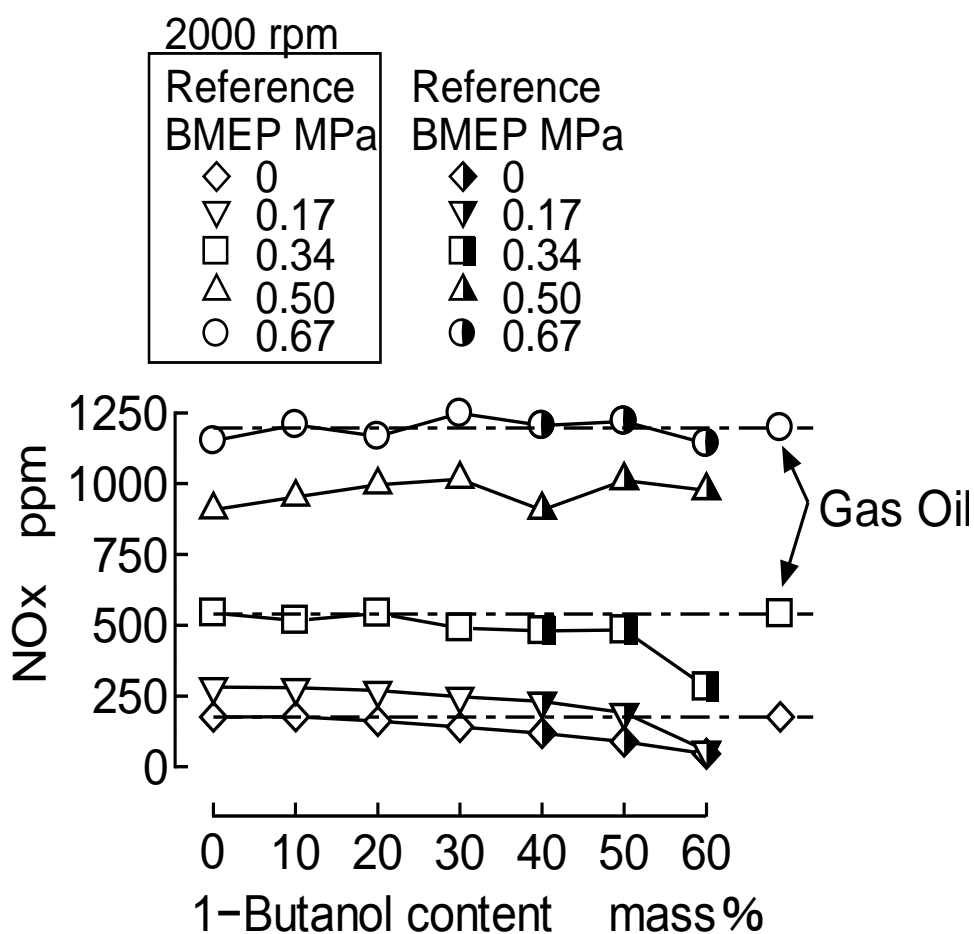


図 5-8 供試燃料の排ガス中の NO_x 濃度

5.3.3 まとめ

- (1) 全ての供試燃料 (B10P~B60P) は、機関を確実に始動することができ、無負荷を含む全ての負荷において 2000 rpm 一定で安定して運転することができた。
- (2) PME/1-ブタノール混合燃料は、1-ブタノール混合割合が増加するに伴って着火遅れが長くなり、低負荷では熱発生が遅延した。一方、高負荷では予混合燃焼割合が増加した。
- (3) PME/1-ブタノール混合燃料の BTE は、低負荷 (BMEP = 0.17 MPa) の場合を除き、50 mass% 混合まで PME と変わらなかった。
- (4) PME/1-ブタノール混合燃料の Smoke 濃度は、1-ブタノール混合割合が増加するに伴って低減した。また、HC 濃度、CO 濃度は着火遅れに伴い増加したが、NO_x 濃度は増加しなかった。
- (5) PME/1-ブタノール混合燃料に適用可能な 1-ブタノールの混合割合の上限は 50 mass% であり、軽油/1-ブタノールの場合の 40 mass% と比較して 10 mass% 増加した。

5.4 混合基材としての PME の低温流動性の改良

5.4.1 供試燃料

供試燃料として、パーム油 2 ブチルエステル (P2BE), パーム油イソブチルエステル (PiBE), パーム油ブチルエステル (PBE), パーム油メチルエステル (PME) および JIS2 号軽油を用いた. PBE, PiBE, PME は水酸化カリウム KOH を触媒として, それぞれ 1-ブタノール, イソブタノール, メタノールとパーム油から製造した. 一方, P2BE は硫酸 H₂SO₄ を触媒として 2-ブタノールとパーム油から製造した. 表 5-2 に製造に使用したパーム油の脂肪酸組成を示す. 製造には市販のアルコールを用いた. 表 5-3 に BDF 製造におけるエステル反応の条件 (アルコール使用量, 触媒使用量, 反応温度, 反応時間) を示す. PME, PBE, PiBE については, 可能な限り高品質になるように, 反応条件は試行錯誤の上, 表 5-3 の条件とした. また, P2BE の反応条件は文献[57]の条件を基にして表 5-3 のように決定した. エステル反応後, BDF 製造の一般的な工程 (静置, 粗製グリセリンの除去, 脱アルコール, 水洗, 脱水) を行った. 表 5-3 から分かるように, P2BE の製造にはアルコールを多く使用し, 高い反応温度, 長い反応時間が必要で, 他の BDF 製造より多くのエネルギーが必要で, 製造コストも高額になる. P2BE の実用化のためには, 製造に必要なエネルギーを少なくし, 低コスト化を図る必要がある.

表 5-2 パーム油の脂肪酸組成, mass%

Fatty acid	C:N	Palm oil
Lauric	12:0	0.5
Myristic	14:0	1.2
Palmetic	16:0	48.0
Stearic	18:0	1.7
Oleic	18:1	37.4
Linoleic	18:2	8.9
Linolenic	18:3	0.6
Others	-	1.6

C: No. of carbon, N: No. of carbon-carbon double bond

表 5-3 エステル交換反応条件

Palm oil esters	Alcohols		Catalysts		Reaction temperature	Reaction time
	Kind	Ratio to stoichiometric amount	Kind	Ratio to oil (mass%)		
PME	Methanol	2 times	KOH	1.2%	60 °C	1 h
PBE	1-Butanol	3 times	KOH	1.5%	80 °C	3 h
PiBE	Isobutanol	4 times	KOH	1.8%	80 °C	3 h
P2BE	2-Butanol	5 times	H ₂ SO ₄	6.0%	97 °C	7 h

表 5-4 に供試燃料の性状および BDF の JIS 規格 (JIS K2390) を示す。密度、動粘度、流動点、曇り点、引火点、水分、50% 蒸留温度は測定値である。低発熱量は高発熱量の測定値と CHO の値から算出した。CHO の値はパーム油の脂肪酸組成から求めた。流動点は、JIS 規格では 0 °C を基準とする 2.5 °C 刻みであるが、参考として 1 °C 刻みのデータも示している。表 5-4 にはガスクロマトグラフにより測定したエステル系燃料 (P2BE, PiBE, PBE および PME) のアルコール、モノ・ジ・トリグリセライドの含有率も示している。これらの値は、ジグリセライド、PiBE および PBE のモノグリセライドを除いて、JIS 規格 (JIS K2390) に適合している。P2BE のジグリセライドは JIS 規格より高い値であるが、製造した P2BE は JIS 規格程度の比較的高純度の燃料である。また、パーム油は、表 1-5 に示すように、約 50% が飽和脂肪酸 (そのほとんどがパルミチン酸)、約 37% が一価の不飽和脂肪酸であるオレイン酸で構成され、多価の不飽和脂肪酸分が少ないため、パーム油 BDF (一般的には PME) はなたね油や大豆油の BDF に比べ酸化安定性に優れている[67]。したがって、P2BE は PME と同様に比較的酸化安定性に優れた BDF と考えられる。

P2BE の流動点は -2.5 °C で、PiBE より 2.5 °C, PBE より 7.5 °C, PME より 15.0 °C 改善している。しかし、Giraldo らが製造した P2BE の流動点 -5 °C [57] には及ばなかった。流動点は BDF 製造に用いたパーム油の脂肪酸組成、および燃料中に含まれるトリグリセライド等の残留量に影響され、本研究で製造した P2BE は残留ジグリセライド量が多かったため、流動点が -2.5 °C になったと考えられる。しかし、Giraldo らの文献[57]にはパーム油の脂肪酸組成、トリグリセライド等の残留量が示されていないので、詳しいことは分からない。

表 5-4 供試燃料の性状

Properties		JIS K 2390	P2BE	PiBE	PBE	PME	Gas Oil (JIS No.2)
Cetane number		51 min	—	—	—	64.5 ^a	56
Net calorific value	MJ/kg	—	37.72	37.72	37.72	37.04	43.12
Density @ 288K	kg/m ³	860 - 900	864	866	865	876	824
Kinematic viscosity	@ 313K mm ² /s	3.5 - 5.0	6.2	5.8	5.8	4.5	2.1
Pour point (2.5 °C scale)	°C	—	-2.5	0	5.0	12.5	-17.5
Pour point (1.0 °C scale)	°C	—	-3.0	0	4.0	12.0	-17.5
Cloud point	°C	—	2.0	4.0	4.0	15.0	-3.0
Flash point	°C	120 min	194	192	190	171	78
C	mass%	—	77.5 ^b	77.5 ^b	77.5 ^b	76.2 ^b	87.3
H	mass%	—	12.6 ^b	12.6 ^b	12.6 ^b	12.4 ^b	12.5
O	mass%	—	9.9 ^b	9.9 ^b	9.9 ^b	11.4 ^b	—
Sulfur	mass ppm	10 max	< 10	< 10	< 10	< 10	< 500
Water	mg/kg	500 max	291	234	225	204	—
K	mg/kg	5 max	—	< 5	< 5	< 5	—
Alcohol	mass%	0.2 max	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	—
Monoglyceride	mass%	0.8 max	0.64	0.85	0.84	0.35	—
Diglyceride	mass%	0.2 max	0.77	0.31	0.33	0.39	—
Triglyceride	mass%	0.2 max	0.01	0.05	0.05	0.07	—
50% Distillation temp.	°C	—	352	352	352	329	278
(A/F)st		—	12.80	12.80	12.80	12.49	14.20

a) Cetane number from Ref. [68]

b) Estimated value

表 5-4 から製造に使用したブタノールの側鎖性が強くなるほど、パーム油 BDF の流動点および曇り点が改善している。この理由は、エステル分子のブチル基の側鎖性が強くなるほど、パラフィンワックスの形成が阻害され、流動点および曇り点が改善されたと考えら

れる。P2BE は流動点が -2.5°C であるが、さらなる低温流動性を確保するには、軽油やアルコールなど流動点の低い燃料との混合などの対策が必要である。

表 5-4 より、PME (脂肪酸メチルエステルの混合物) に比べ、PBE, PiBE, P2BE (これらは脂肪酸ブチルエステルの混合物) の動粘度が高くなっているが、これは、脂肪酸ブチルエステルの方が脂肪酸メチルエステルより分子量が大きいため動粘度が高くなる[55]ためである。ブチルエステル系燃料 (P2BE, PiBE, PBE) の間では、PBE および PiBE に比べ P2BE の動粘度が若干高くなっている。これは、P2BE の方が高動粘度のジグリセライド残留量が多いためと考えられ、エステル分子のブチル基の側鎖性と動粘度との関係は明確には分からなかった。バイオディーゼル燃料の動粘度の規格から考えると、動粘度の上限値は、米国の規格 ASTM 445 では $6.0 \text{ mm}^2/\text{s}$, EU の規格 EN 14214 では $5.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ と定められており、本実験に用いた P2BE は、この規格をオーバーしている。しかしながら、P2BE 中には残留未反応物が幾分含まれていたため動粘度が若干高くなっており、製造プロセスをさらに改良することで、この規格はクリアできるものと考えられる。また、P2BE の引火点は 194°C と高く、安全な BDF である。

図 5-9 に供試燃料の蒸留性状を示す。エステル系燃料の蒸留温度は軽油に比べてほぼ一定の値 ($320\sim 360^{\circ}\text{C}$) であり、ブチルエステル系燃料の蒸留温度は PME より高い。炭素数の大きいアルコールを使用したエステルの方が高い蒸留温度を示し、また、ブチルエステル系燃料の間では、分子数が同じであるので、蒸留温度はほぼ同じであった。

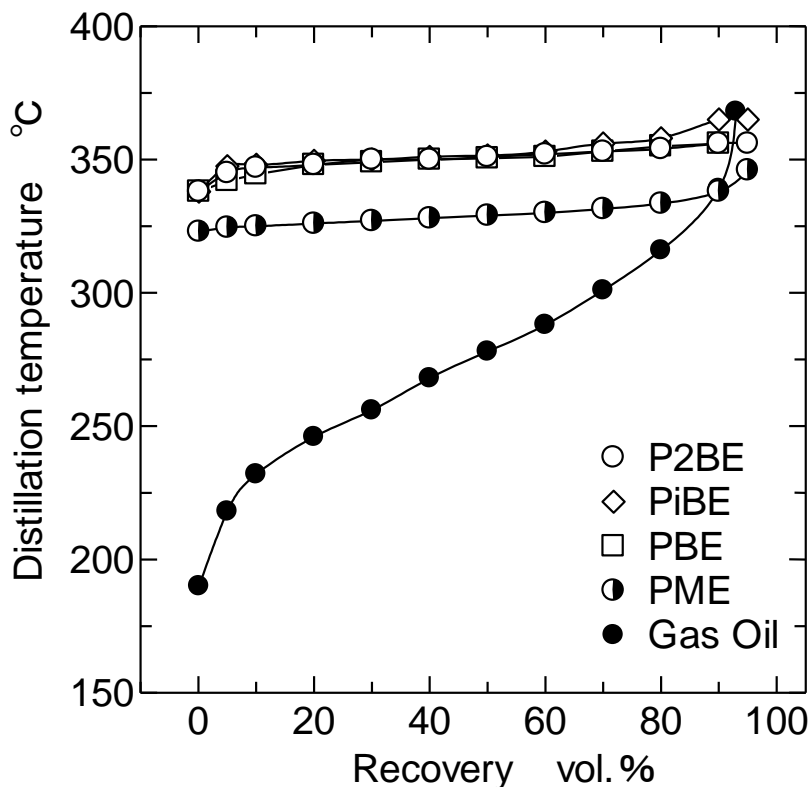


図 5-9 供試燃料の蒸留性状

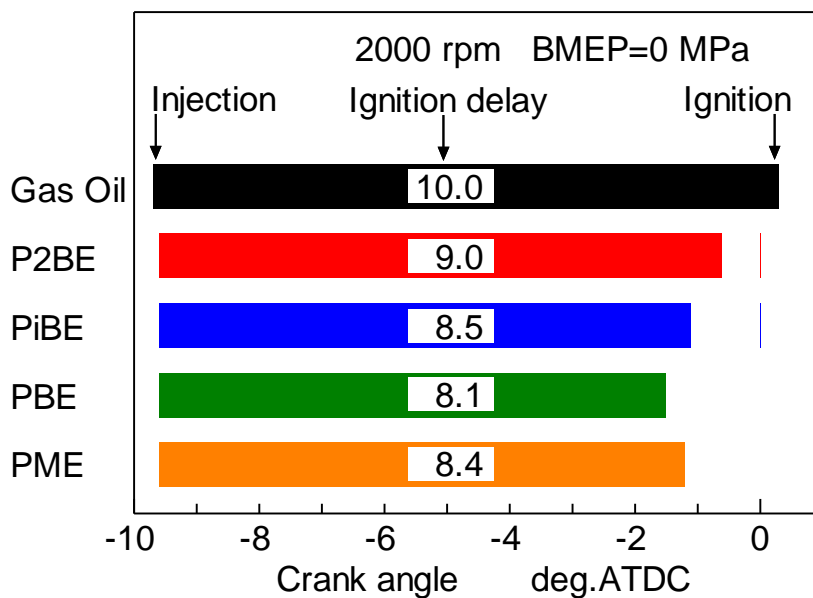
5.4.2 結果と考察

P2BE は機関を確実に始動することができ、無負荷を含む全ての負荷において 2000 rpm 一定で安定して運転することができた。

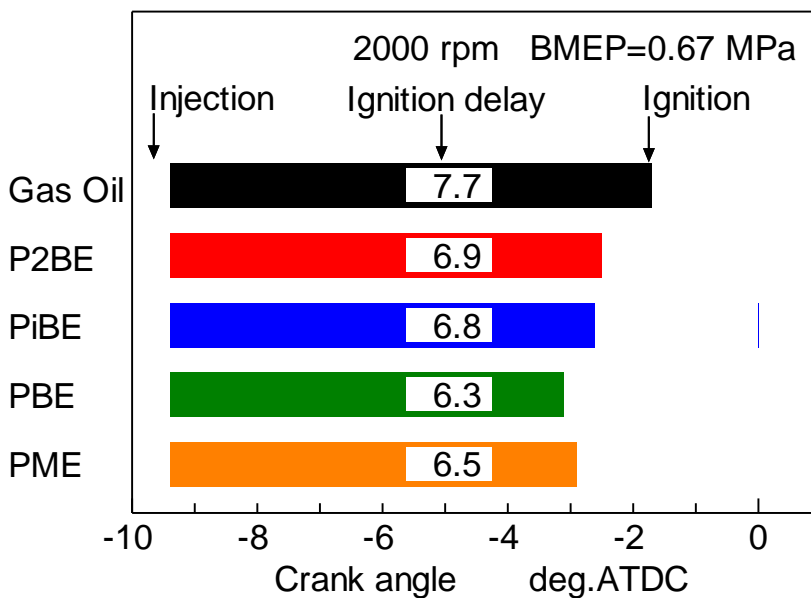
5.4.2.1 P2BE のディーゼル燃焼特性

図 5-10 に BMEP = 0 MPa (負荷 0%) および BMEP = 0.67 MPa (負荷 100%) の場合について、噴射ノズルのニードルリフトとシリンダ内圧力の測定から得られた燃料噴射時期、着火遅れおよび着火時期を示す。燃料噴射時期および着火時期の判断については、第 3 章節 3.4.1 に記載した通りである。図 5-10 より、P2BE の燃料噴射時期は他の供試燃料とほぼ同じであることが分かる。BDF の体積弾性率は軽油より大きいために[69]、本供試機関においては通常、エステル系燃料 (P2BE, PiBE, PBE および PME) の燃料噴射時期はクランク角で約 0.5 度だけ早くなる[56]が、理由は定かでは無いが本実験の燃料噴射時期は軽油とほぼ同じになった。図 5-10 より、P2BE の着火遅れは PiBE より僅かに長い、軽油より短く、P2BE の着火性は良好であることが分かる。また、着火遅れは P2BE > PiBE

> PBE となり，エステル分子のブチル基の側鎖性が増加するほど，着火遅れが長くなって
いる．図 5-10 と表 5-4 から P2BE のセタン価は PME の約 64.5 より幾分低い値と見積ら
れる．



(a) BMEP = 0 MPa

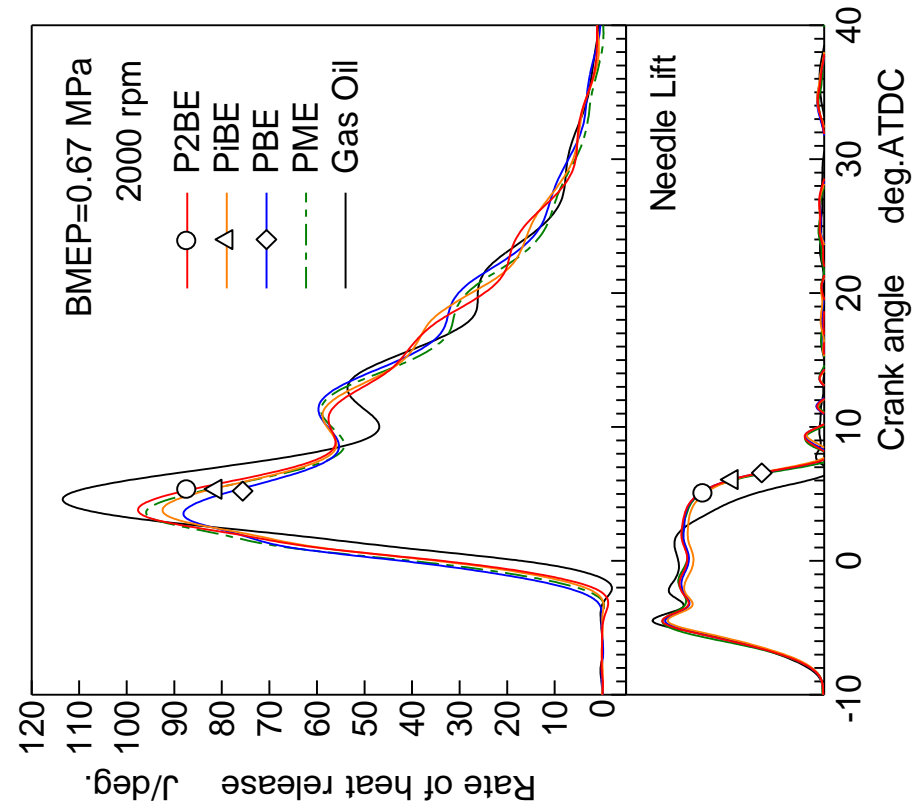


(b) BMEP = 0.67 MPa

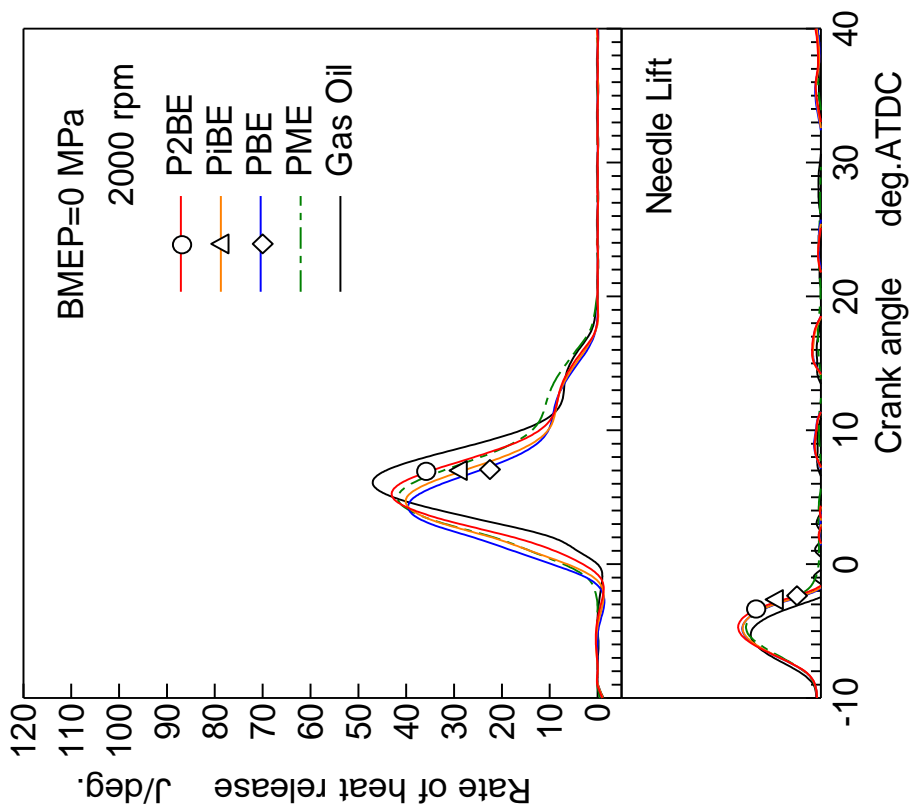
図 5-10 BMEP = 0, 0.67 MPa における供試燃料の燃料噴射時期，
燃焼開始時期，および着火遅れ期間

図 5-11 に BMEP = 0 MPa (負荷 0%) および BMEP = 0.67 MPa (負荷 100%) の場合について、熱発生率および噴射ノズルのニードルリフトを示す。エステル系燃料は軽油に比べて燃料噴射期間が長いことが分かる。これは、エステル系燃料の低発熱量が軽油より低く、同じ出力を得るには燃料が余計に必要なために、燃料噴射期間が長くなったものと思われる。ブチルエステル系燃料 (P2BE, PiBE, PBE) と PME の間で、ニードルリフトのプロファイルはほぼ同じであった。図 5-11 から、P2BE の着火後の最大熱発生率は軽油より低く、PME より若干高いことが分かる。また、図 5-10 と図 5-11 から、PME を除いて、着火遅れが長いほど、着火後の最大熱発生率が高くなっていることが分かる。これは、着火遅れが長いほど、着火前に形成される可燃予混合気量が増加し、着火後により多くの可燃予混合気急激に燃焼したために、最大熱発生率が高くなったと考えられる。PME は PiBE に比べ、着火遅れは短いにも関わらず、最大熱発生率は若干高くなっている。これは、PME の方がブチルエステル系燃料に比べて動粘度が低く、蒸留温度が低いいため、噴霧形成が幾分良好であったため、着火遅れ期間が短くても着火前に形成される可燃予混合気量が増加したためと考えられる。また、P2BE の燃焼終了時期は、負荷 0% の場合、上死点後のクランク角で約 20 度のときであり、負荷 100% の場合、約 40 度のときであり、全ての供試燃料でほぼ同じであった。図 5-11(b) から、P2BE を含むエステル系燃料は、軽油に比べて燃焼期間が長くなっているが、燃料噴射終了から燃焼終了までの期間が短くなっていることが分かる。最後に噴射された燃料に注目すると、その燃焼期間は軽油より短くなっており、エステル系燃料の燃焼は軽油に比べて同等、もしくはそれ以上に良好と考えられる。エステル系燃料は、軽油に比べ、動粘度が高く、高沸点成分で構成されているため、噴霧の微粒化・蒸発が幾分悪く、混合気形成が若干悪化すると考えられるが、着火後の噴霧燃焼においては、理論空燃比が低いため、軽油に比べて少ない空気の混合により燃焼が可能で、このことが最後に噴射された燃料の燃焼期間短縮の原因になったと考えられる。

図 5-12 に正味燃料消費率 BSFC と正味熱効率 BTE を示す。エステル系燃料の正味燃料消費率は軽油に比べて高い値を示している。これは、表 5-4 に示すようにエステル系燃料の低発熱量が軽油に比べて約 15% 低いために、同じ出力を得るには余計に燃料が必要なためである。しかし、図 5-12 から、P2BE の正味熱効率は他の供試燃料とほぼ同じことが分かる。



(a) BMEP = 0 MPa



(b) BMEP = 0.67 MPa

図 5-11 BMEP = 0, 0.67 MPa における供試燃料の熱発生率線図およびニードルリフト線図

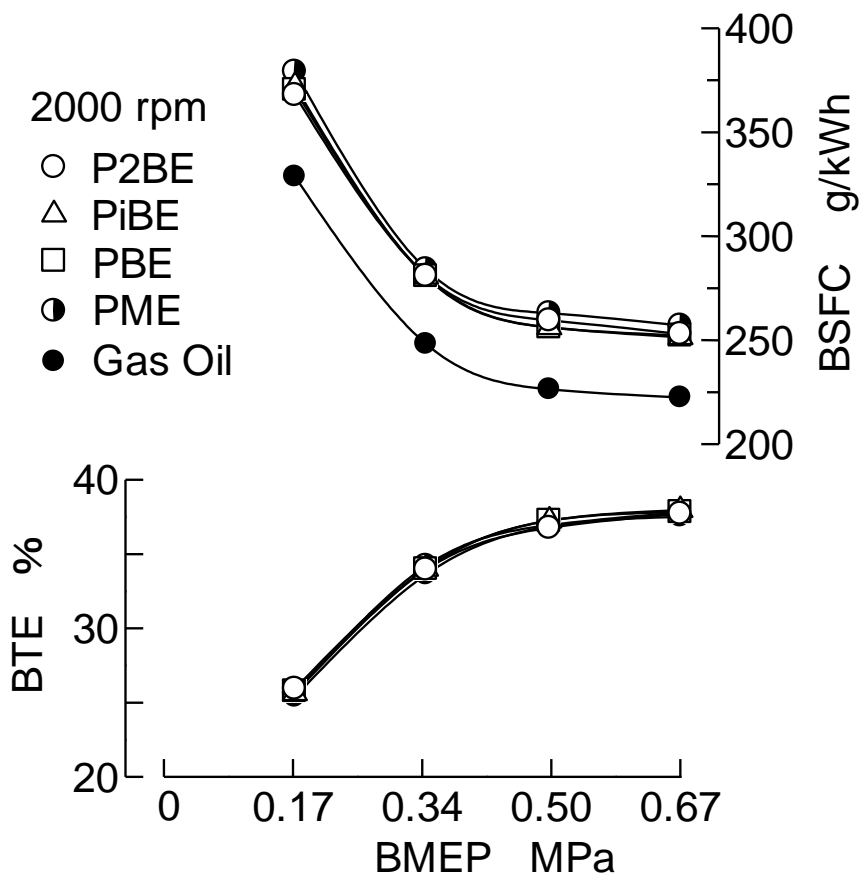


図 5-12 供試燃料の BSFC および BTE

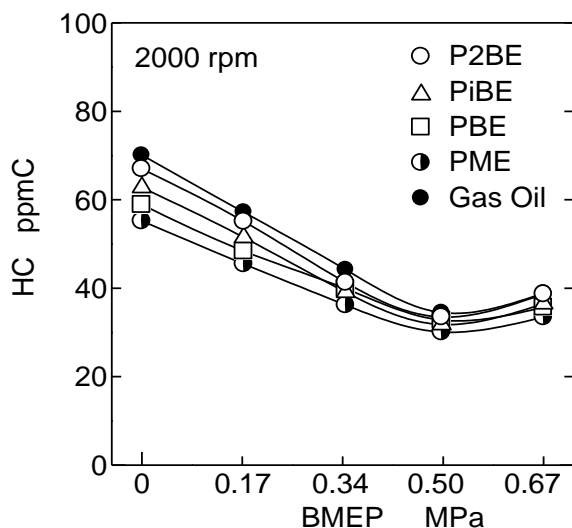
5.4.2.2 P2BE のディーゼル排ガス特性

図 5-13 に排ガス中の HC 濃度, CO 濃度, Smoke 濃度および NO_x 濃度を示す. 図 5-13(a) と図 5-13(b) から, P2BE の HC および CO 濃度は PiBE より若干高いことが分かる. また, ブチルエステル系燃料 (P2BE, PiBE, PBE) の間では, エステル分子のブチル基の側鎖性が増加するほど, 着火遅れが長くなり (図 5-10 より, PBE, PiBE, P2BE の順に着火遅れが長い), HC および CO が特に低負荷で増加している. これは, 着火遅れが長いほど, 着火遅れ期間に燃料が空気と過剰に混合して燃料希薄部分を多く形成し, この部分が不完全燃焼を起こすためであると考えられる. 特に, 負荷が低下するほど燃焼室内ガス温度が低くなるために, 着火遅れの増大が大きく, HC および CO の増加割合が高負荷に比べて大きくなったと考えられる. また, PME は, PBE より着火遅れが幾分長いにも関わらず, 最も低い HC および CO 濃度を示している. これは, PME は PBE に比べ, 動粘度が低く, 蒸留温度も低く, 燃料中の酸素含有率が幾分高いために, 噴霧形成が良好で, 不完全燃焼が少なかったためと考えられる.

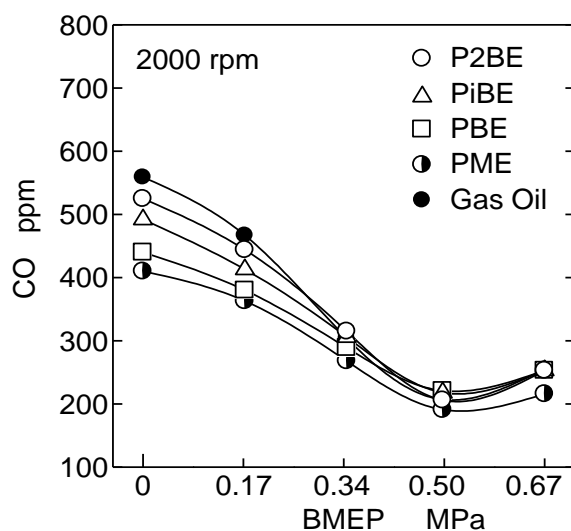
図 5-13(c) から, ブチルエステル系燃料の NO_x 濃度は PME や軽油とほぼ同等であることが分かる. また, ブチルエステル系燃料の間の違いはほとんど無かった. 図 5-11 と図 5-13 (c) を比較すると, エステル系燃料 (P2BE, PiBE, PBE および PME) は着火後の最大熱発生率が軽油より低くなっているが, NO_x 濃度が軽油とほぼ同じである. エステル系燃料は軽油に比べ動粘度が高く, 蒸留温度が高いため, 噴霧の微粒化および燃料の蒸発が悪くなり, そのため噴霧形成が軽油より悪くなると考えられる. そのため, 噴霧内において, エステル系燃料は軽油に比べ局所的に空気過剰率が低くなる可能性が高く, 燃焼ガスが部分的に高温化し易くなると考えられる. しかし, エステル系燃料は着火後の最大熱発生率が軽油より低いので, 燃焼温度上昇が抑制され, 低空気過剰率による燃焼温度上昇分と相殺され, エステル系燃料の燃焼温度が軽油とほぼ同じとなり, NO_x 濃度が軽油とほぼ同じになったと考えられる.

図 5-13(d) から, P2BE の Smoke 濃度は, BMEP = 0.17 MPa (負荷 25%) までは PME と同じで, それ以上の高負荷では PME より増加していることが分かる. 高負荷において P2BE の Smoke 濃度が PME より増加した理由は, P2BE は PME に比べ燃料中の酸素含有率が幾分少ないために, 噴霧の燃料過濃部分で酸素不足によるススの発生が多かったためと考えられる. しかし, 図 5-13(d) より, P2BE の Smoke は BMEP = 0.50 MPa (負荷 70%) 以上で, 軽油より低減している. また, ブチルエステル系燃料の間では, PBE, PiBE,

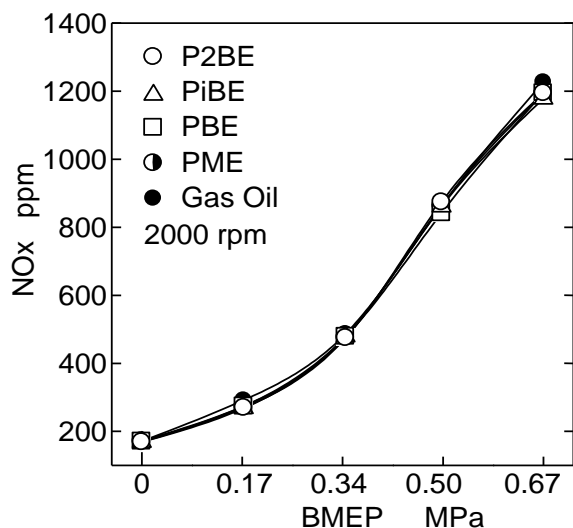
P2BE の順で Smoke 濃度は増加する傾向にある。P2BE の動粘度が PBE, PiBE に比べて若干大きいことが噴霧形成を幾分悪くし, Smoke を増加させたものとの考えられるが, 詳細は不明である。



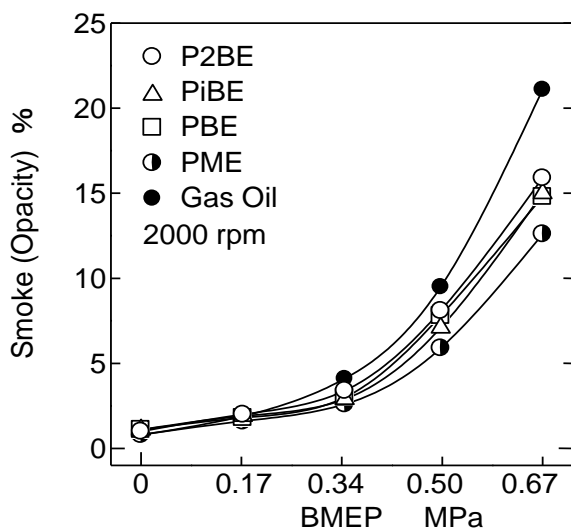
(a) HC versus BMEP



(b) CO versus BMEP



(c) NOx versus BMEP



(d) Smoke (Opacity) versus BMEP

図 5-13 各負荷における HC, CO, NOx, Smoke 濃度

以上の結果から、P2BE は、PBE、PiBE および PME と同様に、着火性に優れ、排ガス中の HC、CO および Smoke 濃度を軽油よりも低減できるディーゼル代替燃料である。

5.4.3 まとめ

- (1) JIS 規格程度の P2BE を製造することができ、P2BE の流動点は -2.5°C で、PiBE の 0°C より改善する。また、ブチルエステル系燃料の流動点および曇り点は、エステル分子のブチル基の側鎖性が増加するほど低下する。
- (2) P2BE の着火遅れは、他のエステル系燃料より長くなるが、軽油より短くなる。ブチルエステル系燃料は、エステル分子のブチル基の側鎖性が増加するほど、着火遅れが長くなる。
- (3) P2BE の正味熱効率は他のエステル系燃料および軽油とほぼ同じである。
- (4) P2BE の排ガス中の HC、CO および Smoke 濃度は他のエステル系燃料より高くなるが、軽油より低減する。また、P2BE の NO_x 濃度は他の供試燃料とほとんど同じである。また、ブチルエステル系燃料は、エステル分子のブチル基の側鎖性が増加するほど、着火遅れの増大に伴い、HC および CO 濃度が特に低負荷で増加する。

5.5 本章のまとめ

本章では、ブタノール混合燃料の混合基材としてのバイオディーゼル燃料 (BDF) の利用を検討した。BDF として着火性に優れたパーム油メチルエステル (PME) を選定し、1-ブタノールとの混合燃料を製造し、ディーゼル燃焼実験を行い、軽油混合の場合と比較した。その結果、ブタノール混合割合が同じ場合、PME 混合の方が着火性、排ガス特性に優れ、機関回転の安定性、熱効率、燃焼・排ガス特性の観点から 1-ブタノール混合割合の上限値が、軽油混合の場合の 40 mass% を上回り、50 mass% となった。しかし、PME は、流動点が 12.5°C と高く、冬季や寒冷地での利用ができないので、BDF 製造時に使用するメタノールを 2-ブタノールに替えたパーム油 2 ブチルエステル (P2BE) を新たに製造し、

実験検討した結果、P2BE は、流動点が -2.5°C まで改善し、PMEと同様に着火性に優れ、軽油に比べ排ガス中のHC・CO・Smokeを低減でき、ブタノール混合燃料のベース燃料として有望であることを示した。

第 6 章 ブタノール混合燃料の着火性および潤滑性の改善

6.1 緒論

セタン価が低く、単独でディーゼル燃料としての利用が困難なブタノールは、基本的には軽油やバイオディーゼル燃料など、より着火性に優れた他の燃料との混合利用となる。ブタノール混合燃料の混合基材として軽油を用いた場合、ブタノールのもつ低いセタン価と動粘度のために、混合燃料の着火性と潤滑性が問題となる。着火性の改善として、セタン価向上剤を添加する方法が考えられ、ブタノール混合軽油にセタン価向上剤である 2-エチルヘキシルナイトレート (2-ethylhexyl nitrate, $C_8H_{17}ONO_2$, 2EHN) を添加した研究がある[46]。これによると、ブタノール混合により低下する着火性を改善させ、排ガス中の HC・CO を低減させるために、1-ブタノール混合軽油にセタン価向上剤 2EHN を 0.5 mass% ~ 2 mass% 添加し、軽油と同等の熱効率と HC・CO を得るには、セタン価向上剤は 1 mass% 添加で十分効果があると報告している。しかしながら、ブタノール混合軽油にセタン価向上剤を添加した研究は少なく、2EHN 以外のセタン価向上剤を用いた場合も同様の着火改善効果が得られるかどうかの比較検討が必要であると考えられる。したがって、本章では代表的 2 種類のセタン価向上剤である 2-エチルヘキシルナイトレート (2-ethylhexyl nitrate, $C_8H_{17}ONO_2$, 2EHN) およびジ-tert-ブチルペルオキシド (Di-tert-butyl peroxide, $C_8H_{18}O_2$, DTBP) のブタノール混合軽油の着火改善効果について検討を行う。

また、ブタノール混合軽油の着火性・潤滑性を同時に改善する方法として、着火性に優れた PME などのバイオディーゼル燃料の添加が考えられるが、この場合、混合燃料の流動点が上がってしまい、低温での流動性が損なわれることが問題となる。そこで、PME の代替として、第 5 章で検討した P2BE の利用の検討を行う。

本章では、上記を踏まえて、以下の 2 つの項目について検討を行うことを目的とする。

1. ブタノール混合軽油の着火改善のためのセタン価向上剤の添加の検討

ブタノール混合軽油の着火性改善として、代表的なセタン価向上剤である 2-エチルヘキシルナイトレート (2-ethylhexyl nitrate, $C_8H_{17}ONO_2$, 2EHN) およびジ-tert-ブチルペルオキシド (Di-tert-butyl peroxide, $C_8H_{18}O_2$, DTBP) の着火改善効果について比較検討を行う。

2. ブタノール混合軽油の着火性・潤滑性の同時改善としての P2BE の利用

ブタノール混合軽油の着火性・潤滑性を同時に改善する方法として、着火性に優れた PME の添加が考えられるが、一方で混合燃料の流動点が上がってしまうことが問題となる。そこで、PME の代替として、前章で検討し、PME 同等の着火性を示した P2BE の利用の検討を行う。

6.2 実験方法

供試機関は、第 2 章で述べた機関を用い、噴射系を軽油使用時の標準噴射系のままで、機関回転数を 2000 rpm 一定として負荷(負荷 100% で正味平均有効圧 BMEP = 0.67 MPa)を 0% から 100% まで変えて実験を行った。排ガス中の HC 濃度は FID, CO 濃度は NDIR を使用して測定し、シリンダ内圧力および噴射ノズルのニードルリフト（これらは 50 サイクルの平均値）を測定した。

6.3 ブタノール混合燃料の着火改善のためのセタン価向上剤の添加の検討

6.3.1 供試燃料

表 6-1 に供試燃料とセタン価向上剤の性状を示す。供試燃料として、ブタノール 40 mass% 混合軽油 (B40) および、B40 に 2EHN および DTBP をそれぞれ 1 mass% 添加した燃料と JIS2 号軽油を用いた。

表 6-1 供試燃料とセタン価向上剤の性状

Fuel		B40	B40N1.0	B40D1.0	Gas Oil	2EHN	DTBP
Cetane number		-	-	-	56	-	-
Net calorific value	MJ / kg	38.81	38.70	-	43.12	-	-
Density @288K	kg / m ³	817	819	819	824	799	963
Kinematic viscosity @303K	mm ² /s	2.72	2.69	2.48	3.04	1.60	0.87
Oxygen	mass%	8.6	8.84	8.73	-	27.4	21.9

6.3.2 結果と考察

本実験で用いたセタン価向上剤添加燃料 (B40N1.0, B40D1.0) は、機関を確実に始動することができ、無負荷を含む全ての負荷において 2000 rpm 一定で安定して運転することができた。

6.3.2.1 ディーゼル燃焼特性

図 6-1 に、BMEP = 0 MPa (a) と BMEP = 0.67 MPa (b) の場合の熱発生率線図およびニードルリフト線図を示す。熱発生率線図は、単位クランク角度当たりのシリンダ内の発生熱量を示す。ニードルリフト線図は燃料噴射ノズルの針弁 (ニードル) のリフト量と、その期間を表し、この間にシリンダ内へ燃料噴射が行われていることを示している。セタン価向上剤添加のいずれの燃料も BMEP = 0.67 MPa (b) の場合、ほぼ同じ熱発生プロファイルを示し、BMEP = 0 MPa (a) の場合、BGO40N1.0 の方がごく僅かであるが進角してもの、両者に違いはほとんどなく、ブタノール混合軽油の着火性を改善させる効果として、DTBP と 2EHN は同程度であることを示している。

図 6-2 に、正味熱効率 (BTE) を示す。いずれの供試燃料も燃料間に違いはなく、同等の BTE を示した。

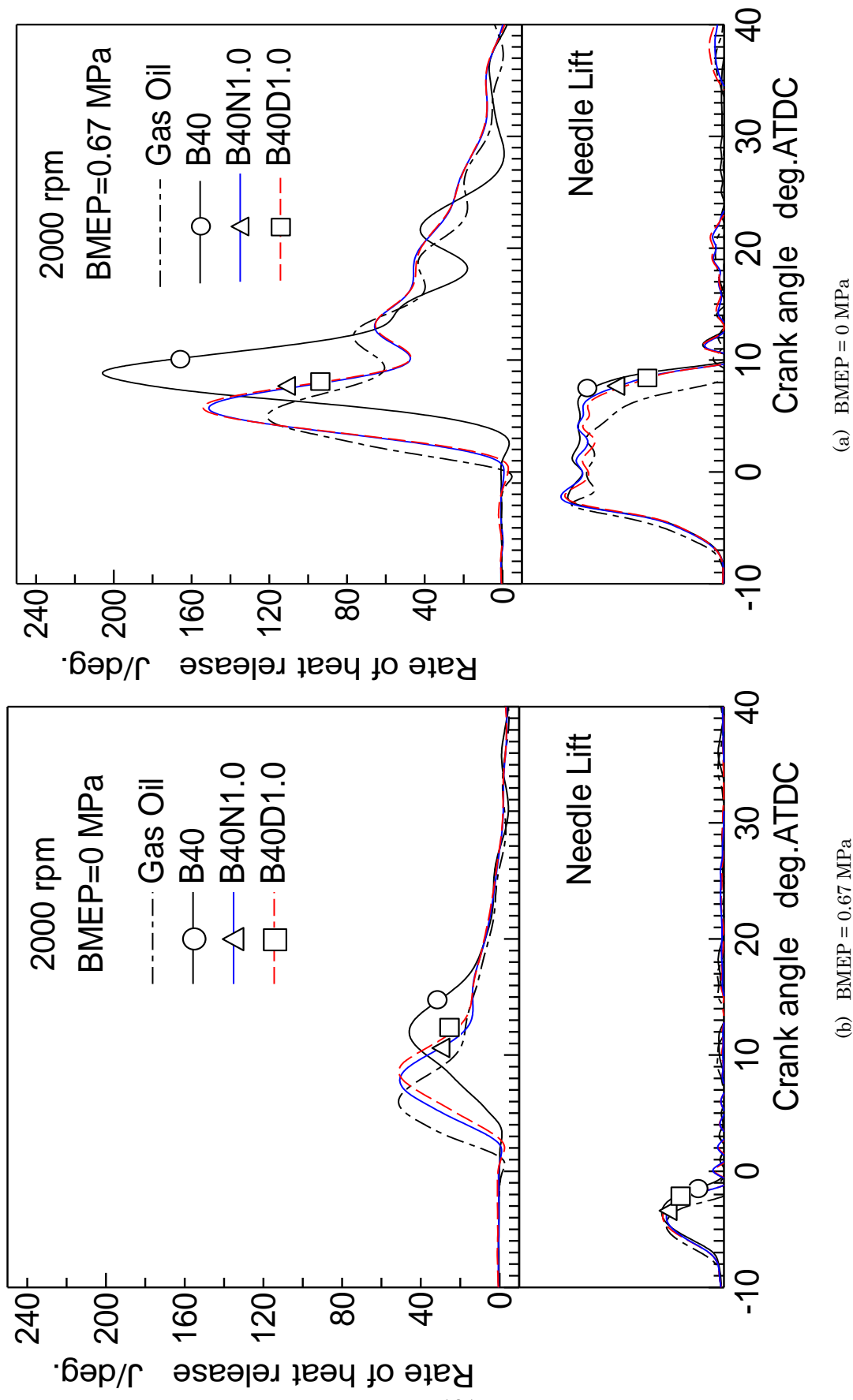


図 6-1 BMEP = 0 MPa (a) および 0.67 MPa (b) における熱発生率線図およびニードルリフト線図

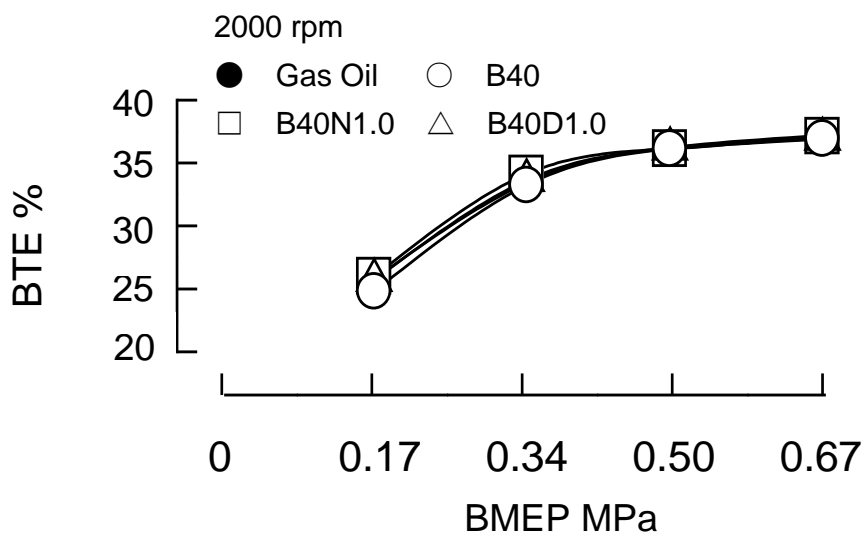


図 6-2 供試燃料の BTE

6.3.2.2 ディーゼル排ガス特性

図 6-3 に、排ガス中の HC 濃度および CO 濃度，図 6-4 に Smoke 濃度および NO_x 濃度を示す。低セタン価であるブタノールを 40 mass% 混合させたことにより，B40 では着火が遅延し，長くなった着火遅れ期間に燃料が空気と過剰に混合し，燃料希薄部分が形成され，不完全燃焼を起こすために，HC 濃度，CO 濃度ともに軽油と比べ増加している。一方，セタン価向上剤を添加した B40N1.0，B40D1.0 は，いずれも HC 濃度および CO 濃度が低下した。これは，セタン価向上剤添加により着火が改善し，不完全燃焼が抑制されたためであると考えられる。既報[46]によると，Smoke 濃度は予混合燃焼割合よりも燃料中の酸素含有量に大きく影響を受けると報告されており，このため，B40，B40N1.0，B40D1.0 の Smoke 濃度は同程度となった。NO_x 濃度は，軽油を含む全ての供試燃料間で同程度となった。

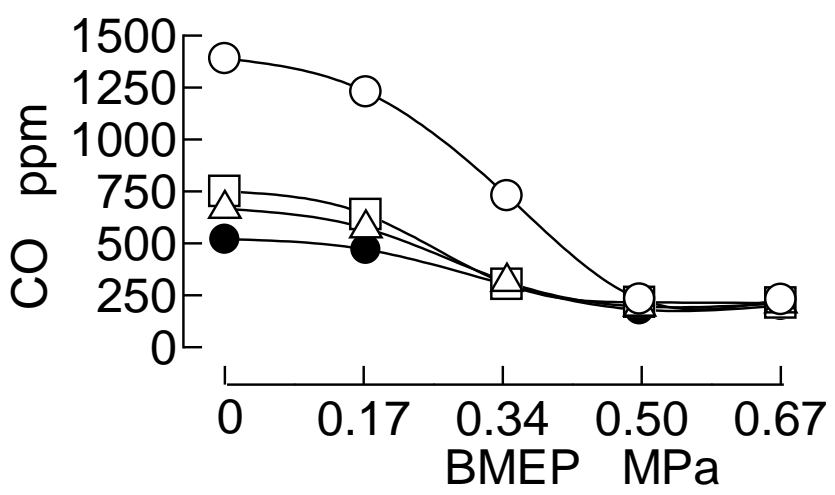
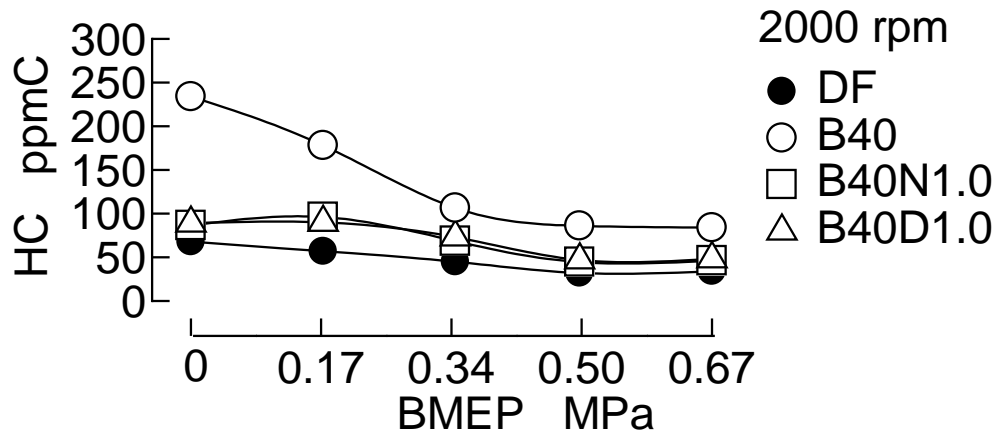


図 6-3 供試燃料の排ガス中の HC および CO 濃度

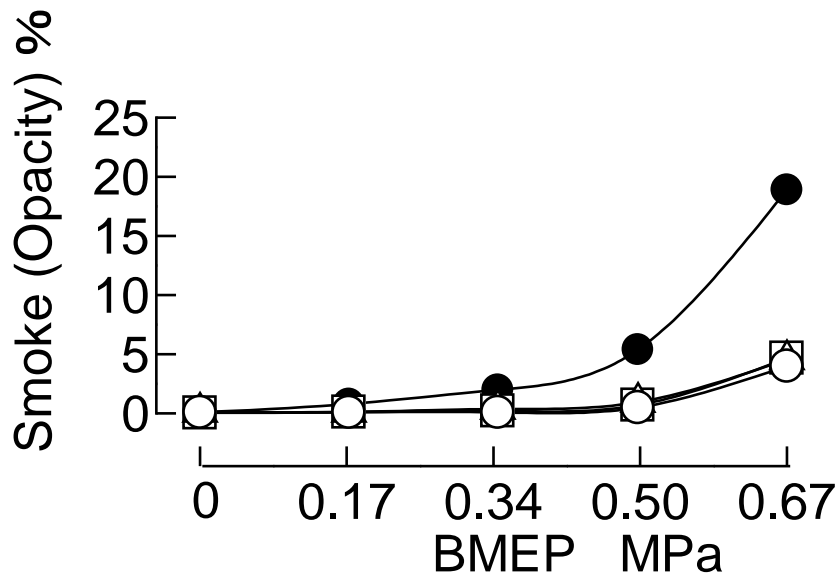
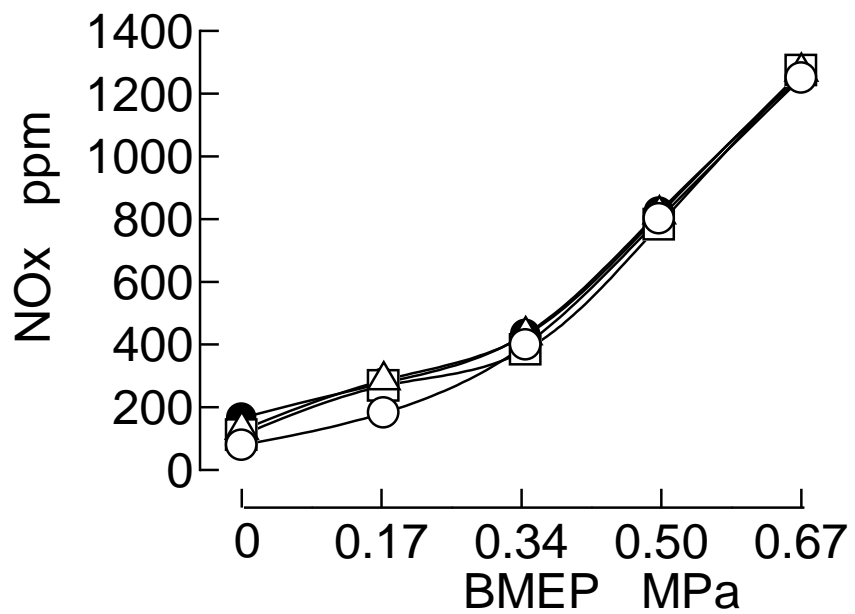


図 6-4 供試燃料の排ガス中の NOx および Smoke 濃度

6.3.3 まとめ

セタン価向上剤 2EHN および DTBP は、1-ブタノール 40 mass% 混合軽油に対し、物理的性状、燃焼・排ガス特性に大きな違いを及ぼさず、いずれも同等の着火改善効果をもつ。

6.4 ブタノール混合軽油の着火性・潤滑性の同時改善としての P2BE の利用

6.4.1 供試燃料

ブタノール混合軽油の着火性・潤滑性を同時に改善する方法として、着火性に優れた PME の添加が考えられるが、この場合、混合燃料の流動点が上がってしまうことが問題となる。これに対し、本節では、第 5 章で評価した P2BE を PME の代替として用いることを検討する。P2BE が PME 同等の着火性を持ち、軽油に比べて着火遅れ期間を短くできることは、第 5 章で述べた通りであり、PME の代替として P2BE を用いた場合も着火性は保持できるものと考えられる。

供試燃料として、第 5 章で述べた P2BE、1-ブタノールおよび JIS2 号軽油を用いた。本項目では、軽油に対し 1-ブタノールを混合させた燃料を用いた場合、安定した機関回転で運転できるのはブタノール混合割合が 40 mass% までであったこと[45]、また、現行で、化石燃料に対してバイオディーゼル燃料は 20 % までの混合で、車両の仕様変更や部品交換をせずに利用できることなどから、実用性を鑑みて、軽油に対し 1-ブタノール混合割合を 20 mass% として検討を行った。したがって、1-ブタノールを除く 60 mass% ないし 80 mass% の軽油部分を P2BE で代替するように混合した。

6.4.2 結果と考察

図 6-5 に、結果を記す三角形ダイアグラムの表記方法について示す。各測定点において、3 種の供試燃料の合計は 100 % となるように構成される。

図 6-6 に供試燃料 3 種を混合した場合の動粘度の測定結果を示す。測定した全ての点で JIS2 号軽油の動粘度の規格である $2.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ を満たしている。このことから、ブタノール混合により悪くなる潤滑性は、P2BE を混合させることによって補填されることがわかる。一方、第 5 章で述べたように、含有する残留未反応物等の影響で、P2BE の動粘度は、米国の規格 ASTM D445 では $6.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、EU の規格 EN 14214 では $5.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ より高い値を示しているが、製造プロセスのさらなる改良で、この規格はクリアできるものと考えられる。また、本項目で検討したように、ブタノールと軽油との 3 種混合燃料とすることによって、混合燃料の動粘度を規格内に収めることは容易である。

次に、図 6-7 に供試燃料 3 種を混合した場合の、流動点の測定結果を示す。P2BE 単体を除く、測定した全ての点で JIS2 号軽油の流動点の規格である -7.5°C 以下を満たした。PME との 3 種混合に比べると、大幅に流動点は改善されており、実用を鑑みた条件（1-ブタノール 20 mass%）および上限まで混合させた条件（1-ブタノール 40 mass%）のいずれの場合も、混合燃料の流動点は JIS2 号軽油程度に確保されている。実用に供するかどうかの判断は、曇り点および目詰まり点といった他の項目についても検討を行う必要があるが、少なくとも流動点の面では軽油並みであることを示した。

P2BE の着火性が PME 同等優れていることは第 5 章で述べたとおりであり、軽油部分を P2BE で代替すれば、混合燃料の着火性は向上する方向に働くため、P2BE を混合させることによって着火性が損なわれることはないと考えられる。

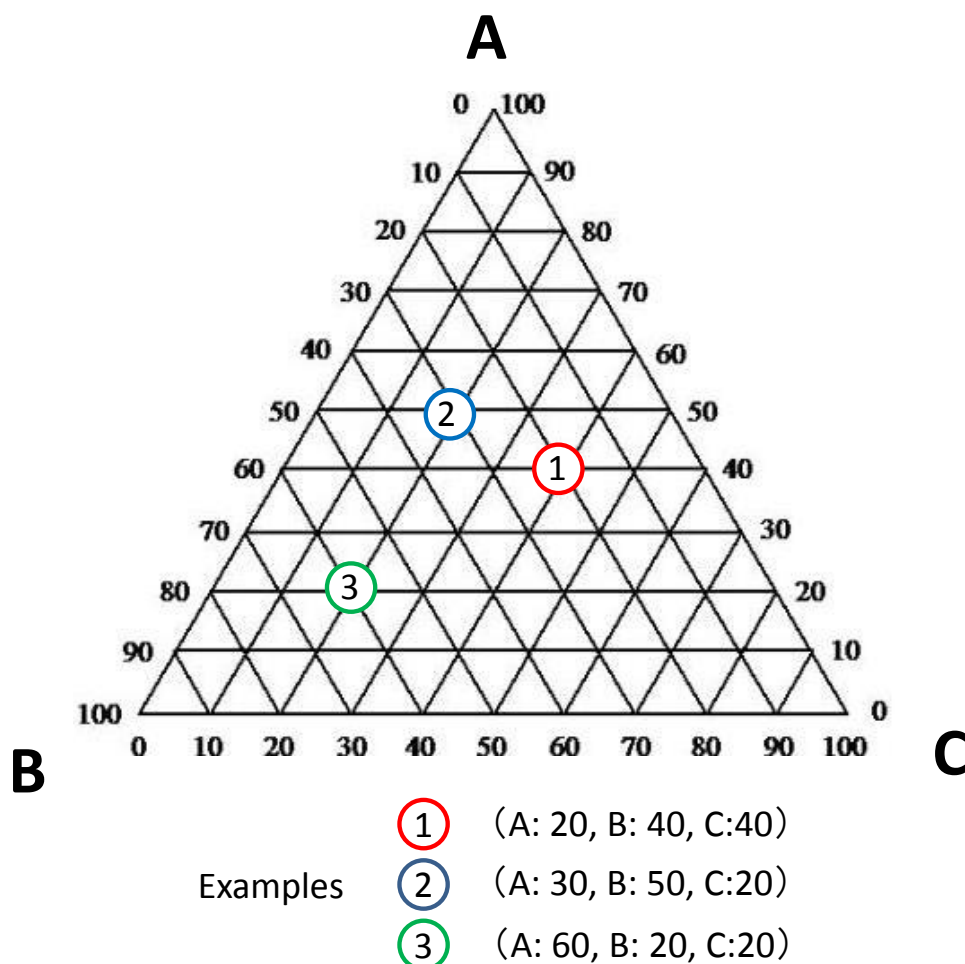


図 6-5 三角形ダイアグラムの表記方法

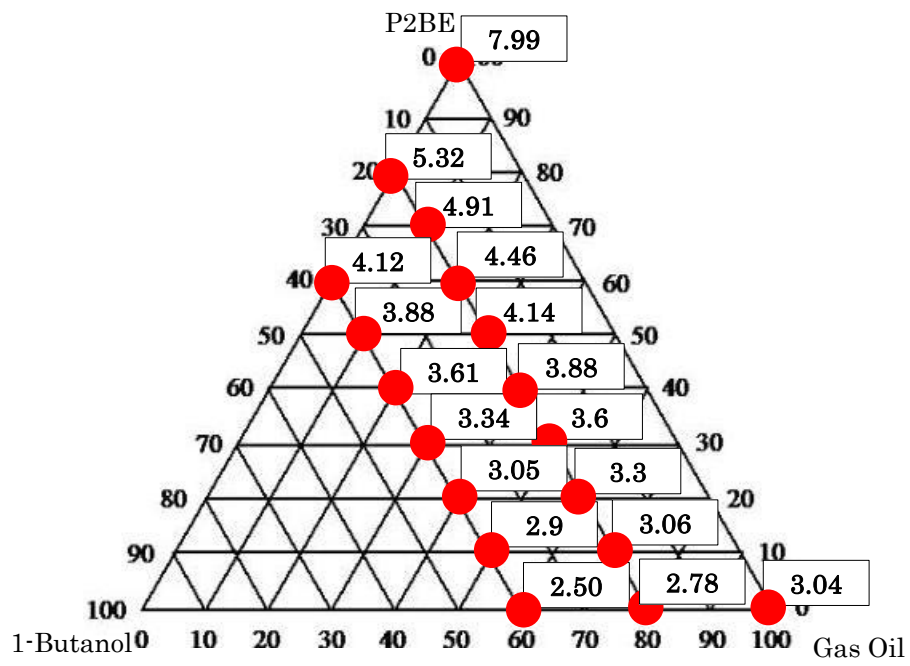


図 6-6 3 種混合燃料の動粘度, mm²/s

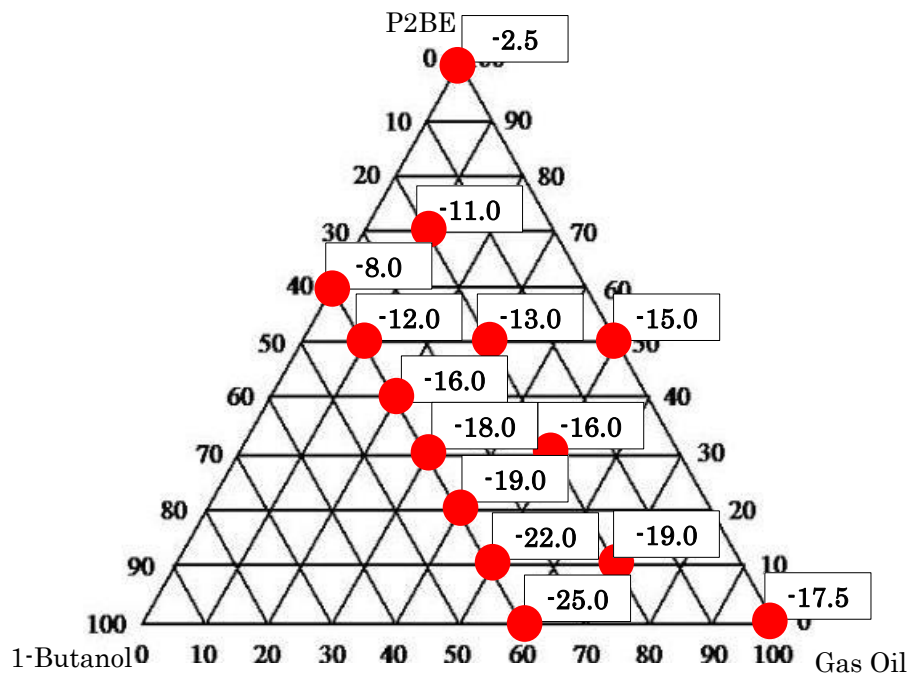
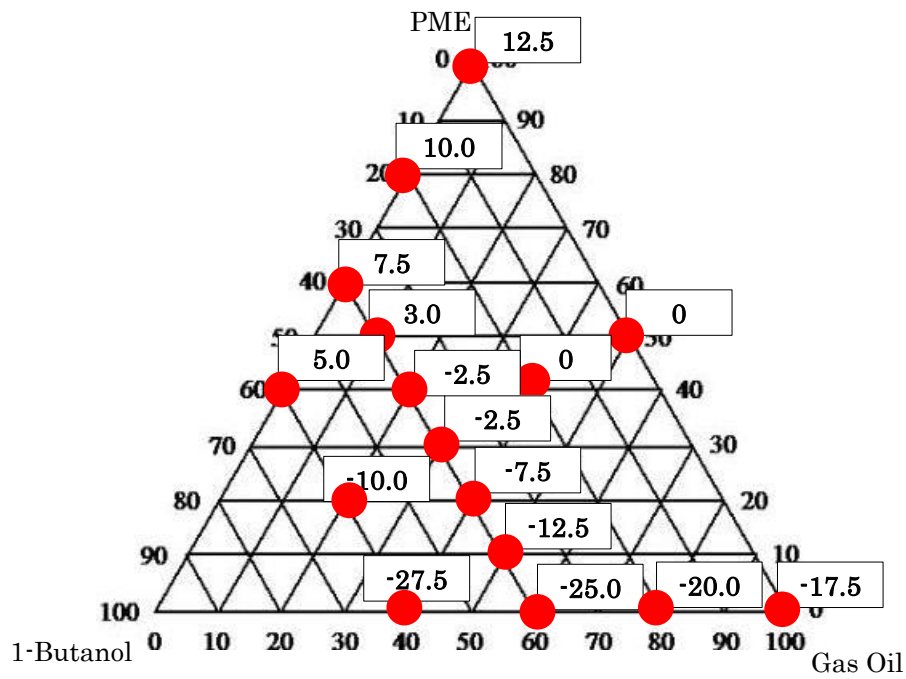


図 6-7 PME/軽油/1-ブタノール（上） および
P2BE/軽油/1-ブタノール（下） 3種混合燃料の流動点，°C

6.4.3 まとめ

ブタノール混合軽油の動粘度を改善させるのに P2BE を用いた場合、流動点を JIS2 号軽油相当に保ちながら、着火性を損なわせることなく潤滑性を改善させることができることを示した。

6.5 本章のまとめ

ブタノール混合軽油の着火性の改善として、1-ブタノール 40 mass% 混合軽油に 2 種類のセタン価向上剤 (2EHN および DTBP) の添加を試みた結果、これらはいずれも同程度の着火改善を示し、セタン価向上剤添加は有効であることを示した。また、ブタノール混合燃料の混合基材として軽油を用いる場合に対して、着火性・潤滑性を同時に改善する方法として PME を添加した際に問題となる流動点の上昇を、PME の代わりとして第 5 章で製造・検討した P2BE の利用を試みることによって、流動点を JIS2 号軽油程度に保ちながら、ブタノール混合軽油の着火性・潤滑性を向上させることができた。

第7章 総括

セルロース系を含む有機物から発酵などによって製造されるバイオブタノールをディーゼル燃料として利用するために、ブタノール混合燃料のディーゼル燃焼・排ガス特性に及ぼすブタノール異性体の影響、アルデヒド類の排出特性について実験的に検討し、さらに、ブタノール混合燃料の混合基材としてのバイオディーゼル燃料（BDF）の利用、および混合基材として軽油を用いる場合の着火性・潤滑性の改善について実験的に検討した。これらを総括すると、以下ようになる。

第3章 ブタノール混合燃料のディーゼル燃焼に及ぼすブタノール異性体の影響

ブタノール混合燃料のディーゼル燃焼・排ガス特性に及ぼすブタノール異性体の影響を明らかにするために、ブタノール異性体の中で1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノールの3つをJIS2号軽油に対して40 mass % 混合した燃料を作製し、その燃料性状の測定とディーゼル燃焼実験を行った。その結果、分子の側鎖性が強くなる1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノールの順に着火遅れが長くなること、それに伴って低負荷における排ガス中のHC・CO濃度が高くなるものの、中・高負荷におけるNO_x・Smoke濃度に有意な差が無いことから、ジャーク式燃料噴射ポンプのディーゼル機関において何ら改造を加えない場合、3つのブタノール異性体の中で1-ブタノールが混合用燃料として最も有利であることを示した。

第4章 ブタノール混合燃料のアルデヒド類排出特性

ブタノール混合により排出増加が懸念されるアルデヒド類に対し、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレインの3種についてはFT-IR法を用い、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドの2種についてはGC/FID法を用いて測定を行い、1-ブタノール混合軽油のディーゼル燃焼におけるアルデヒド排出特性について検討を行った。その結果、1-ブタノール混合割合の増加に伴い、排ガス中のアルデヒド類が特に低負荷において増加する。アクロレインは全ての負荷において数ppmの濃度であることを示した。さらに、イソブタノール混合軽油の場合も実験を行った結果、1-ブタノールに比べ着火性の劣るイソブタノールを混合させた場合、燃焼の中間生成物としてのイソブチルアルデヒドがより多く排出されることを示した。

第5章 ブタノール混合燃料の混合基材としてのバイオディーゼル燃料の利用

ブタノール混合燃料の混合基材としてのバイオディーゼル燃料（BDF）の利用を検討した。BDFとして着火性に優れたパーム油メチルエステル（PME）を選定し、1-ブタノールとの混合燃料を製造し、ディーゼル燃焼実験を行い、軽油混合の場合と比較した。その結果、ブタノール混合割合が同じ場合、PME混合の方が着火性、排ガス特性に優れ、機関回転の安定性、熱効率、燃焼・排ガス特性の観点から1-ブタノール混合割合の上限値が、軽油混合の場合の40 mass%を上回り、50 mass%となった。しかし、PMEは、流動点が12.5℃と高く、冬季や寒冷地での利用ができないので、BDF製造時に使用するメタノールを2-ブタノールに替えたパーム油2ブチルエステル（P2BE）を新たに製造し、実験検討した結果、P2BEは、流動点が-2.5℃まで改善し、PMEと同様に着火性に優れ、軽油に比べ排ガス中のHC・CO・Smokeを低減でき、ブタノール混合燃料のベース燃料として有望であることを示した。

第6章 ブタノール混合燃料の着火性および潤滑性の改善

ブタノール混合軽油の着火性の改善として、1-ブタノール40 mass%混合軽油に2種類のセタン価向上剤（2EHNおよびDTBP）の添加を試みた結果、これらはいずれも同程度の着火改善を示し、セタン価向上剤添加は有効であることを示した。また、ブタノール混合燃料の混合基材として軽油を用いる場合に対して、着火性・潤滑性を同時に改善する方法としてPMEを添加した際に問題となる流動点の上昇を、PMEの代わりとして第5章で製造・検討したP2BEの利用を試みることによって、流動点をJIS2号軽油程度に保ちながら、ブタノール混合軽油の着火性・潤滑性を向上させることができた。

参考文献

- [1] 湯川英明 編著, バイオマス 究極の代替エネルギー, 化学工業日報社, 2001 年.
- [2] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 編, NEDO 再生可能エネルギー技術白書, 2014 年.
- [3] 道川内亮, 丹野史朗, 伊藤泰志, 川竹勝則, アルコール活用によるディーゼルの燃焼改善ー吸気系噴射方式および混合燃料方式の検討ー, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.148-10, p.1-6 (2010).
- [4] Karabektas, M., Hosoz, M., Performance and emission characteristics of a diesel engine using isobutanol- diesel fuel blends, *Renewable Energy*, Vol.34, p.1554-1559 (2009).
- [5] 木下英二, 浜崎和則, 今林良太, 中野裕己, 1-ブタノール混合廃食用油メチルエステルのディーゼル燃焼特性, 日本機械学会論文集B編, 76 巻 761 号, p.149-154 (2010).
- [6] 木下英二, 中野裕己, 1-ブタノール軽油混合燃料のディーゼル燃焼特性, 自動車技術会論文集, Vol. 41, No.5, p.1101-1106 (2010).
- [7] 原孝祐, ハリ・セティアプラジャ, 小澤琢磨, 山崎賢治, 小川英之, ブタノール-エタノール混合軽油のディーゼル燃焼特性, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.65-11, p.7-12 (2011).
- [8] Lujaji, F., Kristóf, L., Bereczky, A., Mbarawa, M., Experimental investigation of fuel properties, engine performance, combustion and emissions of blends containing croton oil, butanol, and diesel on a CI engine, *Fuel*, Vol.90, p.505-510 (2011).
- [9] Tamás LAZA, Róbert KECSKÉS, Ákos BEREZKY and Antal PENNINGER, Examination of burning processes of regenerative liquid fuel and alcohol mixtures in diesel engine, *Periodica Polytech Mech Eng*, Vol.50, No. 1, p.11-26 (2006).
- [10] Shang-Tian Yang, *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources: New Technologies and Applications*, Elsevier Science, 1 edision, 2007.
- [11] G.T. Tsao, A novel 4A process ready for commercial production of ethanol, butanol and hydrogen from cellulose, in: *Biofuels Symposium*, Stewart Center, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 2008.
- [12] Jin Zheng, Yukihiro Tashiro, Qunhui Wang, and Kenji Sonomoto, Recent advances to improve fermentative butanol production: Genetic engineering and fermentation technology, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 119, No. 1, 1-9 (2015).

- [13] Edward M Green, Fermentative production of butanol—the industrial perspective, *Current Opinion in Biotechnology*, Vol. 22, p.337–343 (2011).
- [14] Sang Yup Lee, Jin Hwan Park, Seh Hee Jang, Lars K. Nielsen, Jaehyun Kim, Kwang S. Jung, Fermentative butanol production by clostridia, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 101, Issue 2, p.209–228 (2008).
- [15] Crabbe, E., Nolasco-Hipolito, C., Kobayashi, G., Sonomoto, K., Ishizaki, A., Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties, *Process Biochemistry*, Vol.37, p.65-71 (2001).
- [16] Atsumi, S., Hanai, T., Liao, L.C., Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels, *Nature*, 451, p.86-89 (2008).
- [17] Keerthi P. Venkataramanana, Yogi Kurniawanb, Judy J. Boatmanc, Cassandra H. Haynesc, Katherine A. Taconic, Lenore Martind, Geoffrey D. Bothunb, Carmen Scholze, Homeoviscous response of *Clostridium pasteurianum* to butanol toxicity during glycerol fermentation, *Journal of Biotechnology*, Volume 179, p.8-14 (2014).
- [18] Manabu Kanno, Hideyuki Tamaki, Yasuo Mitani, Nobutada Kimura, Satoshi Hanada, Yoichi Kamagata, pH-induced change in cell susceptibility to butanol in a high butanol-tolerant bacterium, *Enterococcus faecalis* strain CM4A, *Biotechnol Biofuels*, p.8-69(2015).
- [19] Xiaobo Liua, Qiuya Gua, Chunli Liaob, Xiaobin Yua, Enhancing butanol tolerance and preventing degeneration in *Clostridium acetobutylicum* by 1-butanol, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 69, p.192-197 (2014).
- [20] D.C. Rakopoulos, C.D. Rakopoulos, R.G. Papagiannakis, D.C. Kyritsis, Combustion heat release analysis of ethanol or n-butanol diesel fuel blends in heavy-duty DI diesel engine, *Fuel*, Vol. 90, Issue 5, p.1855–1867 (2011).
- [21] Jin Zheng, Yukihiro Tashiro, Qunhui Wang, Kenji Sonomoto, Recent advances to improve fermentative butanol production: Genetic engineering and fermentation technology, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 119, No. 1, 1-9 (2015).
- [22] S. Mani Sarathy, Stijn Vranckx, Kenji Yasunaga, Marco Mehl, Patrick Oßwald, Wayne K. Metcalfe, Charles K. Westbrook, William J. Pitz, Katharina Kohse-Höinghaus, Ravi X. Fernandes, Henry J. Curran, A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers, *Combustion and Flame*, 159(6), p.2028–2055 (2012).

- [23] George R. M. Dowson, Mairi F. Haddow, Jason Lee, Richard L. Wingad, Duncan F. Wass, Catalytic Conversion of Ethanol into an Advanced Biofuel: Unprecedented Selectivity for n-Butanol, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 52, Issue 34, p.9005-9008 (2013).
- [24] Edward M Green, Fermentative production of butanol - the industrial perspective, *Current Opinion in Biotechnology*, Vol. 22, Issue 3, p.337–343 (2011).
- [25] DuPont and BP disclose advanced biofuels partnership targeting multiple butanol isomers, *Focus on Catalysts*, Vol. 2008, Issue 4, p.3
- [26] 山本昌平, 坂口大作, 植木弘信, 石田正弘, ディーゼル機関におけるエタノールおよびブタノール混合軽油の燃焼比較, *日本機械学会論文 B 編*, 79 巻 799 号, p.380-389(2013).
- [27] Tien Mun Foong, Kai J. Morganti, Michael J. Brear, Gabriel da Silva, Yi Yang, Frederick L. Dryer, The octane numbers of ethanol blended with gasoline and its surrogates, *Fuel* 115, p.727–739 (2014).
- [28] Williams, J., Goodfellow, C., Lance, D., Ota, A., Nakata, K., Kawatake, K., Bunting, W., Impact of Butanol and Other Bio-Components on the Thermal Efficiency of Prototype Conventional Engine, *SAE Paper 2009-01-1908*, p.1-7 (2009).
- [29] Irimescu, A., Fuel conversion efficiency of a port injection engine fueled with gasoline-isobutanol blends, *Energy*, Vol. 36, p.3030-3035 (2011).
- [30] Nadir Yilmaz, Francisco M. Vigil, Kyle Benalil, Stephen M. Davis, Antonio Calva D, Effect of biodiesel-butanol fuel blends on emissions and performance characteristics of a diesel engine, *Fuel* 135, p.46–50 (2014).
- [31] 吉本康文, 木下英二, 植物油燃料のエンジン適用技術-バイオディーゼル燃料について-, *Applied Technology of Vegetable Oils for Diesel Engines -Use of Biodiesel Fuel-*, *日本燃焼学会誌* 第 51 巻 156 号 p.121-128 (2009).
- [32] 日本植物油協会, <http://www.oil.or.jp>
- [33] Magín Lapuerta, José Rodríguez-Fernández, Emilio Font de Mora, Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number, *Energy Policy*, Vol. 37, Issue 11, p.4337–4344 (2009).
- [34] Magín Lapuerta, Reyes García-Contreras, Javier Campos-Fernández, M. Pilar Dorado, Stability, lubricity, viscosity, and cold-flow properties of alcohol-diesel blends, *Energy Fuels*, 2010, 24 (8), pp 4497–4502

- [35] Alan C. Hansen, Qin Zhang, Peter W.L. Lyne, Ethanol–diesel fuel blends — a review, *Bioresource Technology*, Vol. 96, Issue 3, p.277–285 (2005).
- [36] ETHANOL GUIDELINES, Worldwide Fuel Charter Committee, 2009.
- [37] Chao Jin, Mingfa Yao, Haifeng Liu, Chia-fon F. Lee, Jing Ji, Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, p.4080-4106 (2011).
- [38] Mohd Hafizil mat Yasin, Rizalman Mamat, Ahmad Fitri Yusop, Rafidah Rahim, Amir Aziz, Liyana Amer Shah, Fuel Physical Characteristics of Biodiesel Blend Fuels with Alcohol as Additives, *Procedia Engineering* 53, p.701 – 706 (2013).
- [39] バイオブタノール混合軽油の着火性および潤滑性の改善に関する研究, 研究課題番号: 23560240, 木下英二
- [40] Daniel P. Geller, John W. Goodrum, Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity. *Fuel*, 83, p.2351-2356 (2004).
- [41] John W. Goodrum, Daniel P. Geller, Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity. *Bioresource Technology*, 96, p.851-855 (2005).
- [42] G. Onion and L. B. Bodo, Oxygenate Fuels for Diesel Engines: A Survey of World-Wide Activities, *Biomass* 3, p.77-133 (1983).
- [43] Venkateswara Rao Surisetty, Ajay Kumar Dalai, Janusz Kozinski, Alcohols as alternative fuels: An overview, *Applied Catalysis A: General* 404, p.1-11 (2011).
- [44] D.C. Rakopoulos, C.D. Rakopoulos, E.G. Giakoumis, A.M. Dimaratos, D.C. Kyritsis, Effects of butanol-diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed DI diesel engine, *Energy Conversion Management*, 51, p.1989-1997 (2010).
- [45] 木下英二, 中野裕己, 1-ブタノール軽油混合燃料のディーゼル燃焼特性, 自動車技術会論文集, Vol. 41, No.5, p.1101-1106 (2010).
- [46] 木下英二, 笹川裕樹, 尾堂裕之, 渡邊孝司, 中武靖仁, セタン価向上剤添加 1-ブタノール軽油混合燃料のディーゼル燃焼, 自動車技術会論文集, Vol.43, No.3, p.691-696 (2012).
- [47] R. Ballesteros, J.J. Hernández, J. Guillén-Flores, Carbonyls speciation in a typical European automotive diesel engine using bioethanol/butanol-diesel blends, *Fuel*, 95, p.136-145 (2012).
- [48] Han Wu, Karthik Nithyanandan, Nan Zhou, Timothy H. Lee, Chia-fon F. Lee, Chunhua Zhang, Impacts of acetone on the spray combustion of Acetone–Butanol–Ethanol (ABE)-Diesel blends under low ambient temperature, *Fuel*, 142, p.109-116 (2015).

- [49] Han Wu, Karthik Nithyanandan, Timothy H. Lee, Chia-fon F. Lee, Chunhua Zhang, Spray and combustion characteristics of neat acetone–butanol–ethanol (ABE), n-butanol and diesel in a constant volume chamber, *Energy Fuels*, 28 (10), p. 6380-6391 (2014).
- [50] 木下英二, 今林良太, 高田聖士, 浜崎和則, 1-ブタノール混合パーム油メチルエステルのディーゼル燃焼特性, *日本機械学会論文集 B 編*, 76 巻 766 号, p.996-1003 (2010).
- [51] Jazair, W., 浜崎和則, 佐竹正一, Jaqin, C., 流動点降下剤を添加したパーム油メチルエステルのディーゼル燃焼特性, *日本機械学会講演論文集*, No.028-1, p.181-182(2002).
- [52] Chen Boshui*, Sun Yuqiu, Fang Jianhua, Wang Jiu, Wu Jiang, Effect of cold flow improvers on flow properties of soybean biodiesel, *biomass and bioenergy* 34, p.1309-1313 (2010).
- [53] 中里俊洋, 岡本毅, 金野満, パーム油メチルエステル/DME 複合燃料のディーゼル機関における性状および燃焼に関する研究, *自動車技術会論文集*, Vol.36, No.5, p.69-74 (2005).
- [54] 首藤登志夫, 藤部淳史, 風早司治, 青柳友三, 石井素, 後藤雄一, 野田明, エタノール添加によるバイオディーゼル燃料の低温流動性向上および黒煙排出低減に関する研究, *自動車技術会論文集*, Vol.37, No.5, p.89-94 (2006).
- [55] Knothe, G., Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Processing Technology*, Vol.86, p.1059-1070 (2005).
- [56] 木下英二, 植田裕, 高田聖士, パーム油イソブチルエステルのディーゼル燃焼特性, *自動車技術会論文集*, Vol.40, No.5, p.1357-1362 (2009).
- [57] Giraldo, S, Y., Rios, L. A. and Suarez, N., Comparison of glycerol ketals, glycerol acetates and branched alcohol-derived fatty esters as cold-flow improvers for palm biodiesel, *Fuel*, Vol.108, p.709-714 (2013).
- [58] 機械工学便覧, 応用編, B7, 内燃機関, 日本機械学会編, 1985 年.
- [59] Gerhard Knothe, Andrew C. Matheaus, Thomas W. Ryan, Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester, *Fuel* 82, p.971–975(2003).
- [60] Adel Sharif Hamadi, Selective additives for improvement of gasoline octane number, *Tikrit Journal of Eng. Science*, Vol.17, No.2, p.22-35 (2010).
- [61] B.Freedman, M.O.Bagby, Predicting cetane numbers of n-Alcohols and methyl esters from their physical properties, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 67, No.9, p.565-571 (1990).

- [62] Deep, A., Kumar, N., Karnwal, A., Gupta, D. et al., Assessment of the Performance and Emission Characteristics of 1-Octanol/Diesel Fuel Blends in a Water Cooled Compression Ignition Engine, SAE technical paper 2014-01-2830 (2014).
- [63] M.J. Pilling, Low-temperature Combustion and Autoignition, Volume 35, 1997.
- [64] Lílian Lefol Nani Guarieiro, Pedro Afonso de Paula Pereira, Ednildo Andrade Torres, Gisele Olimpio da Rocha, Jailson B. de Andrade, Carbonyl compounds emitted by a diesel engine fuelled with diesel and biodiesel blend: Sampling optimization and emissions profile, Atmospheric Environment 42, p.8211-8218 (2008).
- [65] P.B.Zarante, M. J. Da Silva, O. S. Valente, J. R. Sodré, Aldehyde Emissions From A Stationary Diesel Engine Operating With Castor Oil Biodiesel –Diesel Oil Blends, Engenharia Térmica (Thermal Engineering), Vol. 9, No 01-02, p.35-39 (2010).
- [66] Kinoshita, E., Hamasaki, K., Imabayashi, R., "Diesel Combustion Characteristics of Biodiesel with 1-Butanol", SAE Technical Paper 2011-32-0590, p.1-8 (2011).
- [67] Biodiesel Handling and Use Guidelines, U.S. Department of Energy, DOE/GO-102006-2358, Third Edition, p.1-69 (2006).
- [68] Kono, N., Fukumoto, J., Iizuka, M., and Takeda, H., Influence of FAME Blends in Diesel Fuel on Driveability Performance of Diesel Vehicles at Low Temperatures, SAE Technical paper 2006-01-3306, (2006).
- [69] Tat, M.E. and Gerpen, J.H.V., Measurement of Biodiesel Speed of Sound and Its Impact on Injection Timing, NREL/SR-510-31462, p.1-114 (2003).

謝辞

平成 24 年 10 月に鹿児島大学大学院システム情報科学専攻に入学してから 3 年間、機械工学専攻 熱機関工学研究室に所属し、木下英二教授にご指導いただきました。木下英二教授には、研究の進め方や研究に取り組む姿勢、論理的に論文をまとめる方法、学会等での発表の仕方など、研究全般にわたり本当に丁寧で思いやりのこもったご指導を賜りましたこと、ここに心より感謝申し上げます。また、木下教授は、日頃から、研究面だけに限らず家族のことや体調のことなどまで慮ってくださり、そのお心遣いに感謝しながら、恵まれた学生生活を送ることができたと感じます。研究面では、私の知識不足、努力不足に歯痒さを感じられたのではないかとと思いますが、ひとつひとつ木目細かく念入りにご指導いただき、そのことで、木下教授に多大に忍耐を強いてしまったのではないかとと思います。ここにお詫びとともに、重ね重ね、厚く御礼を申し上げます。

鹿児島大学大学院理工学研究科機械工学専攻、井手英夫教授には、私の学位論文の副査として、専攻ゼミナールなどを通して、多くのご指導を頂きました。特に、ものごとを「的確に表現する」という観点から、いつも鋭いご指摘を頂き、自分の研究を見直す機会を得ることができました。また、日頃から、とても気さくに話しかけてくださったことで、緊張感の中にも適度に肩の力を抜くことができました。ここに感謝の意を表します。

鹿児島大学大学院理工学研究科機械工学専攻、福原稔教授には、私の学位論文の副査として、専攻ゼミナールなどを通して、多くのご指導を頂きました。福原教授には、私が中途半端にしか理解していない点を、理解するまで何度もご指摘頂いたことが大変印象的で、その都度自らを省みる機会となりました。福原教授のおっしゃっていたことの真意を、私の拙い理解力では汲み取れていないことも多かったと思いますが、懇切丁寧にご指導頂きましたことに、心から感謝申し上げます。

鹿児島大学大学院理工学研究科機械工学専攻、片野田洋教授には、私の学位論文の副査として、専攻ゼミナールなどを通して、多くのご指導を頂きました。専攻ゼミナールの度に頂戴する鋭いご指摘は、研究を進める上で当然理解していなくてはならない内容が多く、聞かれたことに的確に答えられない時に恥じ入る気持ちにもなりましたが、そのことで、理解しておくべき内容、自分なりに頭を働かせて考えなくてはならない内容が洗い出され、ご指摘いただいた内容を踏まえて博士論文を練り上げることができたと感じます。ここに感謝の意を表します。

2015 年 3 月にご退職された、鹿児島大学大学院理工学研究科機械工学専攻、福井泰好教

授には、研究の進め方、論文の書き方など、幅広くご指導を頂きました。また、貴重な書籍等も数多く賜りましたこと、ここに心から感謝申し上げます。

共同研究者の、新潟工科大学機械制御システム工学科 吉本康文教授には、バイオブタノールの燃料利用について幅広い知見から有益なアドバイスを頂戴いたしましたこと、ここに心から感謝いたします。また、元久留米工業大学工学部交通機械工学科 渡邊孝司教授、久留米工業高等専門学校 中武靖仁教授には、アルデヒド成分の FT-IR を用いた測定に関して、データのご提供や貴重なアドバイスを頂戴いたしました。ここに感謝の意を表します。

鹿児島大学大学院理工学研究科技術部の山下俊一技術専門職員、前田義和技術専門職員、谷口康太郎技術職員、またご退職された亀田昭雄元総括技術長、倉内光弘元技術専門職員、それから愛甲頼和現総括技術長をはじめ技術部員の皆さんには、職場を共にする中で、多くのご迷惑をおかけしたと思いますが、いつも寛大に受け入れてくださいました。また、研究を進める中で、実験器具の製作などに関しても相談にのってくださいました。ここに、心よりの感謝を申し上げます。今後は、この3年間で学んだことを、仕事の上でも生かしていきたいと思っています。

木下教授率いる木下研究室は、明るく元気な若者が多く、また結束力が固く、木下教授がいつもおっしゃっていたように「仲間を大切に」する風土が醸成されていました。その中で、一回りほども年の離れた学生の皆と学び舎を共にしたこの3年間は、私にとって本当に新鮮であり、刺激的であり、快活な彼等から日々活力を得ていたと感じます。大学時代に他分野を専攻し、工具の使い方も覚束ないような私を「仲間」として寛容に受け入れてくれ、素朴な疑問にも一緒になって考えてくれました。彼等が毎年巣立っていく姿を見て、一抹の寂しさを感じることもありましたが、その前途を祝すと共に、自分自身もより一層成長しなくてはと鼓舞する3年間でした。学生の皆にも、心からの感謝を表します。

また、遠方近方から、いつも励ましてくれた友人たちに、ここに合わせて感謝の意を表します。

最後に、博士後期課程への入学を理解し、3年間子育てを含む数多の負担を私の代わりに背負い、学生生活を支えてくれた両親へ、そして、いつも我慢強く私を待っていてくれた愛娘 鈴菜 に感謝します。

平成 27 年 6 月 26 日

伏見 和代