

ココナッツ油バイオディーゼル燃料の
ディーゼル燃焼特性に関する研究

2016年3月
板倉 朗

目次

目次	I
本論文中の図	V
本論文中の表	VII
本論文中で用いた主な記号	IX
概要	XI
第1章 緒論	1
1.1 世界のエネルギー事情	1
1.2 地球温暖化についての概要	1
1.2.1 IPCC 第5次評価報告書の公表による世界経済の動向	2
1.2.2 CO ₂ 排出総量規制とエネルギー政策	2
1.2.3 東日本大震災によるエネルギー政策の転換とバイオ燃料	3
1.3 石油代替エネルギーについての概要	3
1.3.1 バイオアルコール燃料の概要	3
1.3.2 植物由来バイオディーゼル燃料(BDF)の概要	4
1.3.3 ディーゼル燃料としてのバイオブタノールの利用	5
1.4 従来の研究（文献レビュー）	6
1.5 本研究の目的	9
1.6 本論文の構成	9
参考文献	11
第2章 実験装置・燃料性状・排ガス特性および測定方法	13
2.1 実験装置	13
2.1.1 供試機関	14
2.1.2 動力制動設定装置	17
2.1.3 吸入空気流量測定装置	18
2.1.4 燃料消費量測定装置	18
2.1.5 温度測定装置	19
2.1.6 排ガス濃度測定装置	21
2.1.7 燃料噴射ノズルのニードルリフト測定装置	24

2.1.8	圧力波形測定装置	25
2.2	実験方法	28
2.3	諸計算式	29
2.3.1	機関性能計算	29
2.3.2	圧力波形解析	32
2.3.3	熱発生率の計算	33
2.4	考察項目	36
2.4.1	燃料性状	36
2.4.2	ディーゼル燃焼特性	42
2.4.3	ディーゼル排ガス特性	44
	参考文献	46
第3章	種々のアルコールにより製造されるココナッツ油 BDF の燃料性状と ディーゼル燃焼特性	47
3.1	研究背景	47
3.2	研究目的	47
3.3	燃料としてのアルコールについて	48
3.3.1	メタノール	48
3.3.2	エタノール	49
3.3.3	プロパノール	49
3.3.4	ブタノール	50
3.4	アセトン・ブタノール・エタノール発酵 (ABE 発酵) について	51
3.4.1	発酵式	51
3.4.2	発酵菌	52
3.4.3	発酵経路	53
3.4.4	生物系廃棄物からの ABE 発酵	54
3.5	バイオディーゼル燃料(BDF)について	55
3.5.1	規格	56
3.5.1.1	各国の BDF 規格	56
3.5.2	BDF に含まれる不純物とその影響	58
3.5.3	BDF の原料	60
3.5.3.1	植物油	60
3.5.3.2	脂肪酸	61
3.5.3.3	アルコール	62
3.5.3.4	触媒	62
3.5.4	BDF の製造法	63

3.5.4.1	エステル化について	63
3.5.5	触媒および理論メタノール量	64
3.5.6	けん化価測定方法	65
3.5.7	ココナッツ油エステル燃料の製造方法	67
3.5.7.1	原料	67
3.5.7.2	BDF の製造方法	67
3.5.7.3	カリウムアルコキシドを含むアルコール溶液の製造	68
3.5.7.4	エステル交換反応	69
3.5.7.5	静置	69
3.5.7.6	グリセリン除去	70
3.5.7.7	残留アルコール除去	70
3.5.7.8	再グリセリン除去	70
3.5.8	アルコール混合 BDF の製造方法	70
3.6	供試燃料	70
3.6.1	供試アルコールおよび供試ココナッツ油エステル燃料の性状	71
3.7	実験結果および考察	75
3.7.1	ディーゼル燃焼特性	75
3.7.2	熱効率と排ガス特性	79
3.8	本章の結論	84
3.9	本章のまとめ	85
	参考文献	86
第 4 章	ココナッツ油 BDF のディーゼル燃焼に及ぼすブタノール混合の効果	88
4.1	研究背景	88
4.2	研究目的	88
4.3	供試燃料	89
4.3.1	供試燃料の性状	89
4.4	実験結果および考察	92
4.5	本章の結論	103
4.6	本章のまとめ	103
	参考文献	104
第 5 章	ブタノール混合ココナッツ油ブチルエステルの燃料性状とディーゼル燃焼	106
5.1	研究背景	106
5.2	研究目的	107

5.3 供試燃料	108
5.3.1 供試アルコールおよび供試ココナツ油エステル燃料の性状	108
5.4 実験結果と考察	110
5.4.1 燃焼・排ガス特性に及ぼす 1-ブタノール混合の影響	110
5.4.2 正味燃料消費率および正味熱効率に及ぼす 1-ブタノール混合の影響	114
5.4.3 排ガス特性に及ぼす 1-ブタノール混合の影響	115
5.4.4 CBEB20 と CMEB20 の燃焼・排ガス特性の比較	117
5.5 本章の結論	120
5.6 本章のまとめ	121
参考文献	122
第 6 章 結論	123
謝辞	125

本論文中に使用した図

図 2-1	実験装置概略図	13
図 2-2	供試機関の外観	14
図 2-3	バルブ開閉線図 (温態時)	15
図 2-4	燃料噴射ノズルと噴霧形状	15
図 2-5	指圧計取り付け位置	16
図 2-6	排気温度測定用熱電対取り付け位置	20
図 2-7	排ガス取り出し管取り付け位置	21
図 2-8	リフトセンサー取り付け位置	24
図 2-9	主燃焼室用指圧計	32
図 3-1	アルコールの分類	48
図 3-2	エタノール発酵の発酵式	49
図 3-3	ブタノールの構造式	50
図 3-4	ABE 発酵の発酵式	52
図 3-5	ABE 発酵におけるソルベント生成菌の代謝経路	54
図 3-6	トリグリセライドのエステル交換反応式	56
図 3-7	エステル交換反応中のモノグリセライド, ジグリセライドの生成	59
図 3-8	トリグリセライドの生成式	61
図 3-9	植物油とメタノールのアルコール交換反応	64
図 3-10	加水分解	65
図 3-11	Distillation temperature of test fuels	74
図 3-12	Injection timing and ignition delay of test fuels	76
図 3-13	Rate of heat release and needle lift at BMEP=0MPa	77
図 3-14	Rate of heat release and needle lift at BMEP=0.67MPa	78
図 3-15	Brake specific fuel consumption and brake thermal efficiency of test fuels	79
図 3-16	HC emissions of test fuels	80
図 3-17	CO emissions of test fuels	81
図 3-18	NOx emissions of test fuels	82
図 3-19	Smoke emissions of test fuels	83
図 4-1	CME, PME, RME および軽油の蒸留性状	91
図 4-2	燃料噴射時期, 着火時期, 着火遅れ	93
図 4-3	熱発生率線図およびニードルリフト線図 (BMEP=0MPa の場合)	94
図 4-4	熱発生率線図およびニードルリフト線図 (BMEP=0.17MPa の場合)	95

図 4-5	熱発生率線図およびニードルリフト線図 (BMEP=0.67MPa の場合)	96
図 4-6	正味熱効率および正味燃料消費率	97
図 4-7	排ガス中の HC および CO 濃度	98
図 4-8	排ガス中の NO _x 濃度	99
図 4-9	排ガス中の Smoke 濃度	100
図 4-10	Smoke 濃度に及ぼす燃料中の酸素含有率の影響	101
図 5-1	Rate of heat release and needle lift at BMEP=0.17MPa (Effect of 1-butanol content)	112
図 5-2	Rate of heat release and needle lift at BMEP=0.67MPa (Effect of 1-butanol content)	113
図 5-3	Effect of 1-butanol content on BSFC and BTE of test fuels	114
図 5-4	Effect of 1-butanol content on exhaust emissions of test fuels	116
図 5-5	Rate of heat release and needle lift at BMEP=0.67MPa (Comparison of CBE, CBE20, CME, CME20 and Gas Oil)	117
図 5-6	Exhaust emissions of test fuels (Comparison of CBE, CBEB20, CME, CMEB20 and Gas Oil)	119

本論文中に使用した表

表 2-1	供試機関の諸元	14
表 2-2	指圧計の諸元	16
表 2-3	電気動力計の諸元	17
表 2-4	電気動力計制御装置の諸元	17
表 2-5	層流型空気流量計の諸元	18
表 2-6	電子天秤の諸元	18
表 2-7	モバイル型温度レコーダの諸元	19
表 2-8	排気煙濃度測定装置の諸元	21
表 2-9	炭化水素濃度測定装置の諸元	22
表 2-10	一酸化炭素濃度測定装置の諸元	22
表 2-11	窒素酸化物濃度測定装置の諸元	23
表 2-12	スコープコーダの諸元	25
表 2-13	クランク角度検出用増幅器の諸元	26
表 2-14	投受光器の諸元	26
表 2-15	スリット円板の諸元	27
表 2-16	負荷率, 正味平均有効圧力および制動動力	28
表 2-17	ポリトロープ指数	35
表 2-18	JIS K2204 による軽油の分類および性状	36
表 2-19	カールフィッシャー水分計の諸元	40
表 2-20	燃研式自動ポンプ熱量計	41
表 3-1	各国の BDF 品質規格	57
表 3-2	植物油生産量	60
表 3-3	油脂を構成する代表的な脂肪酸	61
表 3-4	メタノールの性状	62
表 3-5	各油脂のけん化価と反応に必要なアルコール量	68
表 3-6	アルコール・KOH 必要量	69
表 3-7	反応温度・反応時間	69
表 3-8	供試アルコールの性状	71
表 3-9	ココナツ油エステル燃料の流動点	72
表 3-10	供試燃料の性状	72
表 3-11	Fatty acid composition of coconut oil	73

表 4-1	供試燃料の性状	90
表 4-2	CME,PME,RME の FAME 組成	90
表 5-1	Properties of base fuels	109
表 5-2	Properties of test blended fuels	109

本論文で用いた主な記号

本論文で用いた主な記号を以下に示す.

A	:	ピストン断面積 [m ²]
B	:	燃料消費量 [g/h]
b_e	:	正味燃料消費率 [g/MW · s] または [g/kWh]
BMEP	:	正味平均有効圧力 [MPa]
BSFC	:	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	:	ガスの定積比熱 [kJ/kg · K]
F	:	1 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]
H_l	:	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	:	コネティングロッドの長さ [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]
P_{me}	:	正味平均有効圧力 [MPa]

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]
Q_{th}	:	行程容積を基準にした場合の一分間当たり 理論吸入空気量 [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 [$^{\circ}\text{C}$]
t_2	:	サージタンクの温度 (吸気温度) [$^{\circ}\text{C}$]
U	:	ガスの内部エネルギー [J]
V	:	シリンダ容積 [m^3]
V_c	:	すきま容積 [m^3]
V_s	:	行程容積 [m^3]
Y	:	デジタルストレージスコープ Y 軸の読み
η_c	:	充てん効率 [%]
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 $^{\circ}\text{C}$, 760mmHg) における空気の密度 [g/m^3]

概要

本論文は、ココナッツ油バイオディーゼル燃料に対し、その低温流動性を改善し、ライフサイクル CO₂ 削減を図り、より有効なディーゼル代替燃料とするために、バイオブタノールを含む種々のアルコールによりココナッツ油エステル燃料を製造し、燃料性状、ディーゼル燃焼・排ガス特性について実験的に検討するとともに、さらなる燃焼改善のために、製造したココナッツ油エステル燃料にバイオブタノールを混合させる方法の効果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、本研究の背景となっている世界的な環境問題である地球温暖化の現状と今後、および対策としての我が国を取り巻くエネルギー事情を論述し、対策の一つとしての再生可能エネルギーであるバイオディーゼル燃料 (BDF) について、対策の効果と実用化の可能性について述べた。また、BDF の文献レビューにより課題・検討項目を整理し、アルコール混合燃料の優位性をまとめた。

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、ココナッツ油 BDF の低温流動性の改善とバイオアルコールの併用利用を目的として、炭素数4までのアルコール (エタノール, 1-プロパノール, 1-ブタノール, イソブタノール) によりエステル変換して製造したココナッツ油エステル燃料に対して、燃料性状を測定するとともに、直噴式ディーゼル機関に適用して燃焼・排ガス特性に関する実験を行い、既存のメタノールによるココナッツ油メチルエステル (CME), JIS 2号軽油と比較検討した。その結果、製造に用いたアルコールの炭素数や側鎖性が増加するほど流動点が低下し、検討対象の5つのココナッツ油エステル燃料の中で、1-ブタノールによるココナッツ油ブチルエステル(CBE)の流動点は -10°C 、イソブタノールによるココナッツ油イソブチルエステル (CiBE) の流動点は最も低い -12.5°C で、CiBEはCMEに比べ 7.5°C 改善し、軽油の流動点 -15°C に近づいた。また、製造に用いたアルコールの炭素数や側鎖性が増加するほど排ガス中のHC, CO, Smokeは若干増加するものの、軽油より低減した。実験の結果から、バイオブタノールにより製造したCBEおよびCiBEはディーゼル代替燃料として有望であり、低温流動性の点からはCiBE, エ

ステル変換の容易さからは CBE が有望であることを示した。

第4章では、ココナッツ油 BDF の排ガス中の Smoke の低減を図るため、ココナッツ油メチルエステル (CME) にバイオアルコールである 1-ブタノールを 40mass%混合させた燃料の性状を測定し、直噴式ディーゼル機関に適用して実験を行い、ディーゼル燃焼・排ガス特性について、CME、および JIS 2 号軽油の場合と比較検討した。加えて、ベース燃料を、JIS 2 号軽油、なたね油メチルエステル (RME)、パーム油メチルエステル (PME) とする 1-ブタノール 40mass%の混合燃料についても実験を行い、ベース燃料の違いを検討した。その結果、CME をベースとした混合燃料は、流動点が -12.5°C で、CME より 7.5°C 改善し、CME に比べ着火遅れは長くなるが、全ての負荷において回転が安定した運転ができ、熱効率は CME や軽油とほぼ同じ値となった。また、CME をベースとした混合燃料は、PME や RME をベース燃料とするものに比べ、着火遅れが長くなり、低負荷で HC・CO が高くなるが、高酸素含有率のために Smoke が最も低減し、ブタノール混合は CME の場合が最も有効であることを示した。

第5章では、第3章で製造し検討した CBE および CiBE の更なる低温流動性の改善と排ガス中の Smoke 低減をはかるため、バイオブタノールの混合利用を検討した。ここでは、CBE に 1-ブタノールを 10~40mass%混合した燃料の性状を測定するとともに、ディーゼル燃焼・排ガス特性について、1-ブタノール混合割合の影響について実験を行い、CME、CBE、JIS 2 号軽油の場合と比較検討した。その結果、CBE の流動点は 1-ブタノール混合割合が増加するほど低下した。1-ブタノール混合 CBE は、1-ブタノール混合割合の増加に伴って着火遅れが長くなるため、排ガス中の HC・CO 濃度が増加するが、1-ブタノール 30mass%混合までは軽油と同等以下の値を示し、1-ブタノール 20mass%CBE と 1-ブタノール 20mass% CME の間では殆ど差はなかった。また、Smoke 濃度は高負荷で 1-ブタノール混合割合が増加するほど低減し、NO_x 濃度は 1-ブタノール混合割合が増加しても増加は見られなかった。流動点、熱効率、燃焼・排ガス特性を総合的に考慮すると、CBE に対する最適な 1-ブタノール混合割合は 20~30mass%である。以上の結果から、1-ブタノールにより製造した CBE に 1-ブタノールを混合させることによって、流動点と排ガス中の Smoke を改善することができ、この混合燃料はディーゼル代替燃料として有望であることを示した。CiBE にイソブタノールを混合した場合も定性的には同様の結果が得られると推定される。

第6章では、本研究の結論を総括した。

第1章 緒論

1.1 世界のエネルギー事情

今日のような人間社会・世界経済の発展の背景には、産業革命による石炭を動力に変えて飛躍的な生産力を生んだエネルギー使用の変化⁽¹⁾が大きな役割を果たして来ている。今後も、継続的に化石燃料を中心としたエネルギーの消費は、続いていくと考えられている。

国際エネルギー機関(IEA)が2014年11月に発表した世界エネルギー展望2014(World Energy Outlook 2014)のシナリオによれば、世界のエネルギー需要は2040年までに37%増加。過去20年間の年率2%超から2025年以降は年率1%へと鈍化するものの確実にエネルギー需要は増加していくと予想している⁽²⁾。それに伴って化石燃料の需要も増加し、石油需要は9000万バレル/日から1億400万バレル/日へと増加し、化石燃料中、石油の占める割合は15%、天然ガスは50%となる。石油への依存度が減少し、天然ガスへの依存度が増加する予想ではあるが、依然として化石燃料の使用は減ることがない予想となっている⁽²⁾。加えて、石炭の使用量も増加するとの予測である⁽²⁾。2012年現在、低炭素エネルギーの構成比は17%であるが、2040年までに世界のエネルギー構成は、石油26%、ガス24%、石炭24%、低炭素エネルギー源(原子力・水力・バイオエネルギー・その他の再生可能エネルギー)26%にほぼ4等分されると予想されており、依然化石燃料への依存度が高い⁽²⁾。しかし、このまま化石燃料を使用し続けると、石油は53年後、天然ガスは56年後、石炭は109年後には枯渇する危険があると指摘されている⁽³⁾。

産業革命以降、エネルギー供給に重要な役割を果たしてきた化石燃料だが、一方で、地球環境の破壊や温暖化などの深刻な問題を招くことになったと言われている。化石燃料を燃焼することで排出される二酸化炭素が温暖化に影響しているということがわかってきた。今後のCO₂の排出は化石燃料燃焼(fossil fuel combustion)が主となり、土地改良用改変(land use change)による排出は少ないと予想されている⁽⁴⁾。化石燃料を大量に消費することで温暖化が加速すると懸念されている。

IEAのシナリオでは、化石燃料の使用に歯止めがかけられず、2040年に世界気温の上昇幅を目標の2°Cを達成するためには、化石燃料に依存している現状のシステムを緊急に対策する必要に迫られている⁽²⁾。

1.2 地球温暖化についての概要

1988年設立の気候変動に関する政府間パネル（IPCC）によれば、現在の地球の気候システムの温暖化は、疑う余地はないと結論付けられている。長期的には1880年から2012年の期間に世界平均地上気温は、 0.85°C 上昇している。地球の表面では、最近30年間の各10年間はいずれも、1850年以降の各々に先立つどの10年間よりも高温でありつづけた。特に1990年代半ば以降、高温となる年が多く、氷河が縮小したり、北極海の海氷の面積が減少しているという観測結果が出ている。その原因が、20世紀半ば以降に人間の経済活動で排出された温室効果ガスにより引き起こされていると報告されている⁽⁵⁾。このような状況のもと、近年、地球温暖化やエネルギー問題が世界規模で論議されるようになってきている。

1.2.1 IPCC 評価報告書の公表による世界経済の動向

この地球温暖化問題は、特にIPCCによって地球規模での温暖化に関する調査研究が行われ、1990年、1995年、2001年、2007年、直近では2014年第5次評価報告書が出され、国際政治および経済活動に強い影響を与えている。

1990年のIPCCの第1次評価報告書の公表後、大気中の温室効果ガスの濃度を安定化させ、現在および将来の気候を保護することを目的として、気候変動に関する国際連合枠組条約が採択され、1995年第1回気候変動枠組条約締約国会議（COP）が開催されることになった。その後、1997年（COP3）、法的拘束力のある削減目標を持った条約である京都議定書が採択されるにおよび、各国の産業界への、温室効果ガス特に、二酸化炭素排出量削減の厳しい目標が課されることとなっている。

1.2.2 CO₂ 排出総量規制とエネルギー政策

京都議定書の発効により先進国における削減率を1990年の温室効果ガス排出量を基準に各国ごとに定め、2008年から2012年までの期間中に先進国全体で5%の削減を目標としている。

日本は、94%(-6%)を目標として日本政府主導による「チーム・マイナス6%」のプロジェクトにて対策を進めてきた。その後2010年には、2020年までに25%削減を目標に「チャレンジ25キャンペーン」へと移行し、引き続き環境省の中期ロードマップにて25%の目標で対策を推進している⁽⁶⁾。

しかし、温室効果ガスの排出量は、2008年2009年と減少したものの、その後

は増加し続けており、2013年の温室効果ガス総排出量は、14億800万トン(CO₂換算)で、1990年比10.8%の増加、前年比1.2%の増加。そのうちCO₂が占める割合は、13億1,100万トン93.1%におよんでいる⁽⁷⁾。

1.2.3 東日本大震災によるエネルギー政策の転換とバイオ燃料

京都議定書での削減目標6%達成のために日本国政府は、石油・石炭・LNGの化石燃料の削減方針を打ち出した。2030年のエネルギー需給の姿として、2007年のCO₂排出量を2030年には5億トン削減(1990年比-30%)と試算し、達成ためのエネルギー供給側の絵姿として、発電に使用するエネルギーのうち石炭・LNG・石油の割合を60%削減し、全発電に使用する割合を2割強にする試算であった。この試算によれば化石燃料の削減にあたり、再生可能エネルギーの使用量を20%へ原子力の使用量を50%まで引き上げ、原子力への依存度を高めるといったものであった⁽⁸⁾。しかし、2011年3月11日に発生した東日本大震災による東京電力福島第1発電所の事故により政府の方針は一変し、2030年には、原子力への依存度を0にするという方針に転換した⁽⁹⁾。これにより再生可能エネルギーの大量導入と省エネルギーの国民的展開が図られることとなり、再生可能エネルギーであるバイオ燃料の開発に追い風となって来ている。

植物由来の燃料を燃やしたときに発生するCO₂はもともと植物が大気中から光合成で吸収・固定したものであるから、大気中のCO₂を増加させることにはならない、という考えからカーボンニュートラル(carbon neutral)と呼び、トウモロコシなどから生成したバイオエタノール燃料はCO₂削減に寄与するものと注視されている⁽¹⁰⁾。IPCCのガイドラインや京都議定書では、「カーボンニュートラル」の考えにより、バイオマスの燃焼により排出されるCO₂はカウントしない、とされている⁽¹¹⁾。

1.3 石油代替エネルギーについての概要

1.3.1 バイオアルコール燃料の概要

バイオ燃料とは、バイオマスを原料とした合成油の総称である⁽¹²⁾。世界では自動車用燃料として天然ガスよりも多く利用されている⁽¹²⁾。天然ガスの自動車は専用のタンクやエンジンなど自動車そのものの改造が必要な上に、天然ガスを自動車に供給するための新たなインフラをゼロから構築する必要がある⁽¹²⁾。これに対して、バイオ燃料の利用ではこうした手間が少ない。バイオ燃料はガソリンや軽油に混ぜて使用するため、既存のガソリンスタンドや自動車が利用できるためである⁽¹²⁾。

バイオ燃料には、ガソリンに混入するバイオエタノールと、軽油に混合するバイオディーゼルの2種類がある⁽¹²⁾。(本論文では、バイオディーゼル燃料をバイオディーゼルやBDFとも表記しており、文献により表記が違うので、そのまま表記している。)バイオエタノールはトウモロコシやサトウキビなどを原料にして製造され、それぞれアメリカとブラジルが主要生産国である⁽¹²⁾。エタノールは軽油と相溶性が無く、低セタン価(高オクタン価)であるため主にガソリンエンジンへ適用されているが、高セタン価のバイオディーゼルや軽油(相溶剤添加)に混合させることによりディーゼル機関においても適用でき、燃料中の酸素含有率を高めSmoke低減を図ることが出来る⁽¹³⁾。

バイオブタノールは種々の有機物からアセトン・ブタノール・エタノール発酵(ABE発酵)により製造可能である。ABE発酵は、バイオディーゼルの抽出剤として用いることで発酵が促進され、同時にブタノール含有バイオディーゼルが製造される⁽¹⁴⁾。現在は生産効率が低いが、米国のデュポン社と英国のBP社により合弁会社のButamax advanced Biofuelsが設立され、2014年にはバイオブタノールの商業生産を開始すると報道されるなど、積極的な研究開発がすすめられている。ブタノールは軽油、バイオディーゼル共に相溶性があり、エタノールよりも幾分セタン価、発熱量が高く、エタノールよりも混合割合が高めることが出来る。また、エタノールと同様に燃料中の酸素含有率を高めSmoke低減を図ることが出来ることから、ディーゼル機関の燃料として利用する研究がすすめられている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

1.3.2 植物由来バイオディーゼル燃料の概要

バイオディーゼル燃料は、軽油の代替燃料としてバイオマスから作られた液体燃料をいう⁽¹⁷⁾。

一般に油脂類(植物油、動物油など)によってディーゼルエンジンを駆動させる場合、その高粘度(50~70mm²/s, 15°C)や高引火点(300°C以上)に起因する噴射状態および燃焼状態の悪化によって、カーボンデポジットやリングびょう着が生じる。このため、燃料の粘度を約1/10程度にまで減少させ、さらに引火点も140°C程度にまで下げる必要がある⁽¹⁷⁾。

バイオディーゼルは、ディーゼル車が多い欧州で利用が増えているほか、原料となるヤシやココナッツなどが多く取れる東南アジアをはじめ世界的に普及を推進している。バイオディーゼルとして主に使われている原料には、大豆油、なたね油、パーム油、ココナッツ油、ひまわり油などがあり、ディーゼル機関の改造なしに使用することが出来る。この中でも、ココナッツ油を原料としたココナッツ油メチルエステル(CME)は軽油に比べてディーゼル機関から排出

される HC, CO, NOx, Smoke 濃度が低減できる。また, CME は酸素含有率が約 14.5%あり, 他の主要なバイオディーゼル (なたね油メチルエステル:RME, パーム油メチルエステル:PME, 大豆油メチルエステル:SME) よりも約 3%高く, 優位な点を持つとされている。また, 低沸点で揮発性に優れたラウリン酸メチルを始めとする飽和 FAME を約 94%含み, CME は酸化劣化しにくいという特徴を持ち, 燃料劣化物による燃料フィルタの目詰まり等の危険も少ないとされているとともに燃料の貯蔵が簡単になると予想される。また, ココナッツ油の生産量は大豆油, パーム油, なたね油に比べて少ないが, 単位面積当たりの生産量は約 2300kg Oil/ha と全植物油の中でもパーム油に次いで第 2 位と高い。したがって, ココナッツ油はバイオディーゼル燃料の原料として価値が高まれば, 今後プランテーションによる増産が十分期待される植物油であると考えられる^{(18)~(20)}。

バイオディーゼル燃料を自動車用燃料として使用するための品質規格は, 欧州では統一規格 EN14214(EN14213:暖房用)が, 米国では ASTM D6751-07a がそれぞれニート(100%)での性状規格として策定され発行している。ただし, ASTM 規格はあくまで軽油混合を前提とした規格である。このほか, ブラジルでも ANP 255 が, オーストラリアでも欧州規格とほぼ同様の規格が策定されている。わが国ではバイオディーゼル燃料の低濃度 (脂肪酸メチルエステル含有量:5 質量%)での軽油混合使用が 2007 年度 1 月 15 日に公布された改正軽油品確法 (軽油強制規格) のよって可能となり, 同 3 月 31 日から施行されている⁽²¹⁾。

1.3.3 ディーゼル燃料としてのバイオブタノールの利用

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⁽²²⁾。特にブタノールをディーゼル燃料として使用する場合, ブタノール混合割合が 70%以上でノッキングが生じ, 機関の安定した運転が困難となる⁽²³⁾。このためディーゼル燃料としては, バイオブタノールのニート利用 (100%, 単独) の可能性は低く, バイオブタノールをエステル変換に用いて BDF を製造することにより低温流動性に優れた BDF の製造が可能になり, また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持つ⁽²⁴⁾ためにバイオブタノールの混合利用により排ガス中の黒煙低減が可能となるなど, ディーゼル燃料としての利用価値が高いと考えられている。

1.4 従来の研究（文献レビュー）

本研究では、ココナッツ油バイオディーゼルおよびアルコール混合ディーゼル燃料についての研究を行っている。そこで本節では、過去に発表された研究成果の一部について概観する。

Thet Myo, 浜崎ら⁽²⁰⁾は、ココナッツ油をメチルエステル化したココナッツ油メチルエステル（CME）を石油代替燃料として用いる研究を行った。ココナッツ油はほかの植物油に比べて飽和脂肪酸を多く含んでいるため、メチルエステル燃料製造時の反応速度は遅い。しかし、含酸素量が高いため、NO_x 濃度、Smoke 濃度を大幅に減少させることができ、さらに燃料性状は軽油と比べて大きな差もなく、排ガス特性においては優位であると述べている。

さらに、BDF のディーゼル燃焼に及ぼす原料油脂の FAME 組成の影響を検討するために、単一 FAME の試薬を用いて直噴式ディーゼル機関に適用し、燃焼・排ガス特性について検討した。その結果、飽和 FAME は不飽和 FAME に比べ、排ガス特性に優れており、特に炭素数が小さい FAME ほどこの傾向が強い。また、不飽和 FAME では不飽和度が大きくなるほど排ガス特性が悪化すると述べている。

木下⁽¹⁹⁾は、ココナッツ油を BDF として利用するために CME の製造プロセスや直噴式ディーゼル機関における燃焼実験、連続長時間燃焼実験におけるカーボン堆積等に関する測定、CME を JIS2 号軽油に 20vol% 添加した CME-B20 のディーゼル燃焼実験や CME および CME-B20 の Well-to-Tank, Tank-to-wheel を含む Well-To-Wheel のエネルギー総合効率および CO₂ 排出量の評価を行った。この結果、動粘度、比重、燃料中の残留モノ・ジ・トリグリセライド濃度や遊離グリセライド、水分濃度やカリウム、メタノール濃度が EU 規格をクリアする CME を製造できる事を結論付けている。また CME は RME や JIS2 号軽油に比べて着火遅れが短く、排ガス中の HC, CO, NO_x, Smoke 濃度は RME や PME, 軽油よりも低いと挙げている。また、CME のディーゼル機関における長時間連続運転後、噴射ノズルの噴霧は比較的良好で、RME や軽油の場合とほぼ同等である。しかし、カーボン堆積量は RME や軽油に比べて増加するとも述べている。さらに、CME の Well-to-Wheel の CO₂ 排出量は現行の低硫黄軽油に比べて低いが、PME や RME の場合よりも幾分高くなる。これは Well-to-Tank の燃料消費量が高いためである。また、CME-B20 の Well-to-Wheel の CO₂ 排出量は軽油より若干低下すると結論付けている。

木下, 今林ら⁽²⁵⁾は, ブタノール混合バイオディーゼル燃料の着火性を改善するために, 高セタン価のパーム油メチルエステル (PME) に 1-ブタノールを 10mass%混合した燃料 (BPME) の実験を行い, 1-ブタノールを 10mass%混合したなたね油メチルエステル (BRME), および JIS2 号軽油の場合と比較検討した. その結果, BPME は BRME より着火性は改善され, 排ガス中の HC, CO および NO_x 濃度が低減し, また, BPME は軽油に比べ, 着火遅れが短く, HC, CO 濃度が低減し, NO_x 濃度も同程度であることを報告した. さらに, PME に 1-ブタノールを 10~30mass%混合させた BPME の燃料性状を測定し, 直噴式ディーゼル機関に適用して実験を行い, BPME の燃料・燃焼・排ガス特性に及ぼす 1-ブタノール混合割合の影響を検討した. その結果, 1-ブタノール混合割合が増加するほど着火遅れが長くなり, 排ガス中の HC および CO 濃度が増加するが, Smoke 濃度は低減する. BPME の着火遅れ, HC および CO 濃度が軽油と同程度であるのは 1-ブタノール混合割合が 15mass%の場合で, 軽油に比べ Smoke 濃度が約 35% 低減することを報告した.

木下, 中野⁽¹⁵⁾は, 種々の有機物からアセトン・ブタノール・エタノール (ABE) 発酵により製造可能であり, ライフサイクル CO₂ 削減に寄与できる再生可能な含酸素燃料であるバイオブタノールのディーゼル燃料としての有効性を検討するために, JIS2 号軽油と市販の 1-ブタノールを 10~50mass%混合させた燃料 (BGO10~BGO50) を直噴式ディーゼル機関に適用して実験を行い, 軽油と比較しつつ混合割合を検討した. その結果, 1-ブタノールの混合割合が増加すると酸素含有率が増加し, 低発熱量と動粘度は低下するという結果を得た. また, 1-ブタノールを 10%混合した燃料の流動点は -20°C 以下となり, 1-ブタノールを混合すると流動点が改善されると報告した. さらに, BGO の着火遅れは, 1-ブタノールの混合割合が増加するほど長くなり, 最大熱発生率も高くなり, 低負荷では HC と CO は増加するが, BMEP=0.67MPa で Smoke 濃度が軽油に比べて 43~85%低減し, 低負荷では 1-ブタノール混合割合 10~40mass%において Smoke 濃度がほぼ 0%であり, 燃焼・排ガス特性や運転状態を総合的に考慮すると, BGO の 1-ブタノール混合割合は 40mass%程度が適当であると報告した.

木下, 笹川ら⁽²⁶⁾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, 1-ブタノール軽油混合燃料 (1-ブタノール 0~60mass%) にセタン価向上剤 2-エチルヘキシルナイトレート (2-EHN) を 0.5~2.0mass%添加し, 直噴式ディーゼル機関に適用して実験を行い, 着火性・燃焼特性に及ぼす 1-ブタノールの混合割合および 2-EHN の添加率の影響を検討した. その結果, 2-EHN 添加なしの 1-ブタノール軽油混合燃料は, 1-ブタノール 50mass%の BMEP=0.67MPa におい

て機関回転数が不安定になったが、2-EHN を 1.0mass% 添加した場合には、1-ブタノール 60mass% まで全負荷域で安定した運転が得られ、2-EHN の添加率が增加するほど、排ガス中の HC、CO 濃度は低減されたとし、2-EHN 添加による着火促進、それに伴う熱効率と排ガスの改善に対して、燃焼・排ガス特性や運転状態を総合的に判断すると、2-EHN の添加率は 1.0mass% で十分効果があると報告した。

伏見、木下ら⁽²⁷⁾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、軽油と 3 種類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）をそれぞれ 40mass% 混合し、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の構造異性体の影響を検討した。その結果、ブタノール異性体の直鎖性の高い 1-ブタノール混合軽油、2-ブタノール混合軽油、イソブタノール混合軽油の順に着火遅れが長くなり、低負荷において HC・CO が増加する。しかし、ブタノール異性体は中~高負荷域において熱効率、NOx および Smoke 濃度には影響しないと報告した。

木下、植田ら⁽²⁸⁾はパーム油メチルエステル(PME)の低温点を改善するために、パーム油イソブチルエステル(PIBE)を製造し、直噴式ディーゼル機関に適用して実験を行い、PME および JIS 2 号軽油の場合と比較検討した。その結果、PIBE の流動点は 0°C となり、排ガス中の HC、CO、Smoke 濃度が PME より若干増加するが、軽油よりも低い値となると報告した。

山本、坂口ら⁽¹³⁾は、予混合圧縮点火エンジンにおけるバイオアルコール利用性、軽油/バイオアルコール混合燃料の燃焼特性を理解するために、バイオアルコール（エタノールおよび 1-ブタノール）混合軽油の燃焼特性を検討した。また、アルコール混合割合による、着火遅れ、予混合燃焼、拡散燃焼、燃料消費および Smoke、NOx、のような排ガス濃度の影響を検討した。その結果、エタノールは軽油の低沸点成分とともにすべて予混合燃焼期間に燃焼し、拡散燃焼期間の大部分が軽油の高沸点成分による燃焼であるため、拡散燃焼期間において軽油によるスートが形成される。一方、1-ブタノールの一部は拡散燃焼期間に燃焼し、拡散燃焼期間における 1-ブタノールはスートを形成しない。アルコール混合割合が同じの場合、燃料消費および Smoke 濃度はほぼ同等であり、エタノールは界面活性剤を用いなければ軽油と混ざらないため、エタノールよりブタノールのほうがディーゼル燃料として優位であると報告した。

1.5 本研究の目的

ココナッツ油バイオディーゼル燃料に対し、その低温流動性を改善し、ライフサイクル CO₂ 削減を図り、より有効なディーゼル代替燃料とするために、バイオブタノールを含む種々のアルコールによりココナッツ油エステル燃料を製造し、燃料性状、ディーゼル燃焼・排ガス特性について実験的に検討するとともに、さらなる燃焼改善のために、製造したココナッツ油エステル燃料にバイオブタノールを混合させる方法の効果について実験的に検討し、これらの結果をまとめる。

1.6 本論文の構成

本論文は、6章から構成されている。

第1章では、本研究の背景となっている世界的な環境問題である地球温暖化の現状と今後、および対策としての我が国を取り巻くエネルギー事情を論述し、対策の一つとしての再生可能エネルギーであるバイオディーゼル燃料（BDF）について、対策の効果と実用化の可能性について述べた。また、BDFの文献レビューにより課題・検討項目を整理し、アルコール混合燃料の優位性をまとめた。

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、ココナッツ油 BDF の低温流動性の改善とバイオアルコールの併用利用を目的として、炭素数4までのアルコールによりエステル変換して製造したココナッツ油エステル燃料に対して、燃料性状を測定するとともに、燃焼・排ガス特性に関する実験を行い、既存のメタノールによるココナッツ油メチルエステル(CME)、JIS2号軽油と比較検討した結果について述べた。

第4章では、ココナッツ油 BDF の排ガス中の Smoke の低減を図るため、ココナッツ油メチルエステル（CME）にバイオアルコールである 1-ブタノールを 40mass%混合させた燃料の性状を測定し、ディーゼル燃焼・排ガス特性に関する実験を行った結果を述べる。加えて、ベース燃料を、JIS 2号軽油、なたね油メチルエステル（RME）、パーム油メチルエステル（PME）とする 1-ブタノール 40mass%の混合燃料についても実験を行った結果を述べた。

第5章では、第3章で製造し検討したCBEおよびCiBEの更なる低温流動性の改善と排ガス中のSmoke低減をはかるため、CBEに1-ブタノールを10～40mass%混合した燃料の性状を測定するとともに、ディーゼル燃焼・排ガス特性について、1-ブタノール混合割合の影響について実験を行った結果を述べた。

第6章では、本研究の結論を総括する。

参考文献

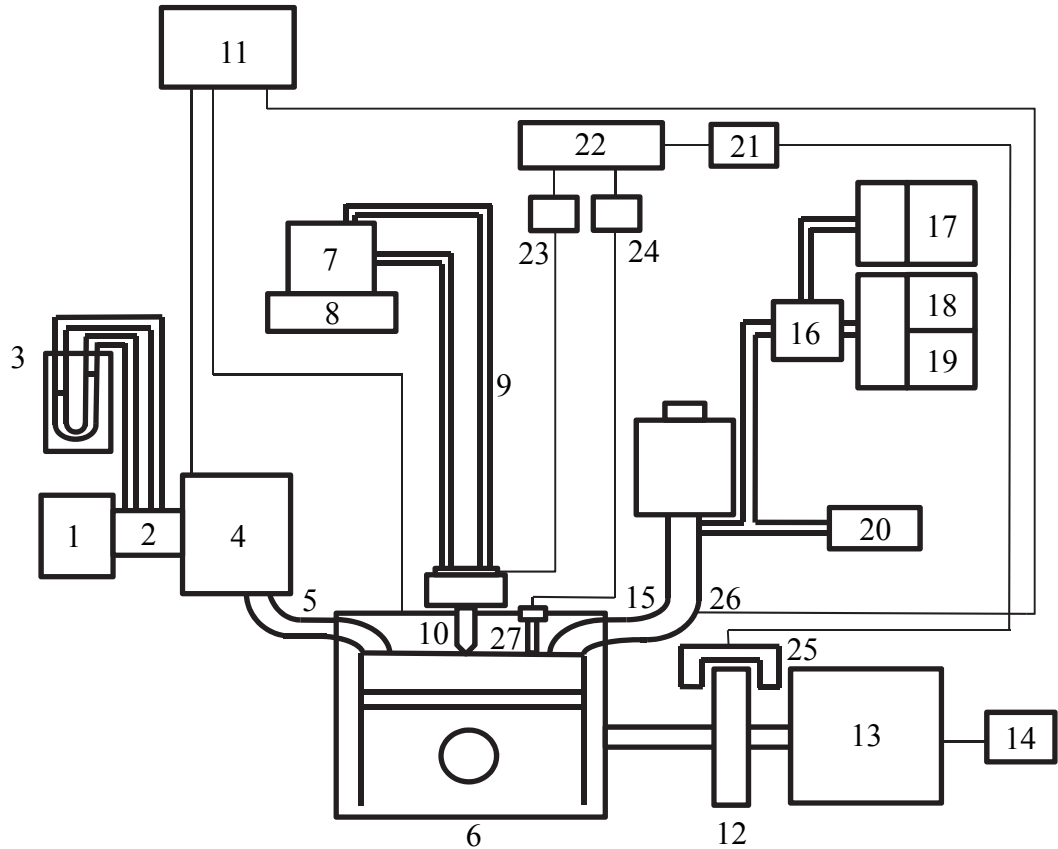
- (1) 農を科学してみよう「第4章：3.産業革命はエネルギー革命であった」
関東農政局, <http://www.maff.go.jp/kanto/>
- (2) 世界エネルギー展望「World Energy Outlook 2014」IEA, (2014).
- (3) BP 統計(2013).
- (4) 中澤高清, 青木周司, 森本真司, 地球環境システム—温室効果気体と地球温暖化—, P.36,(2015).
- (5) IPCC 第5次評価報告書第1作業部会報告書(IPCC AR5 WG1 SPM),(2014).
- (6) 地球温暖化対策に係る中長期ロードマップ「中長期の温室効果ガス削減目標を実現するための対策・施策の具体的な姿」環境省, <http://www.env.go.jp>
- (7) 日本国温室効果ガスインベントリ報告書, 国立環境研究所,(2015.4).
- (8) 「2030年のエネルギー需給の姿」, 資源エネルギー庁,(2010).
- (9) 「革新的エネルギー・環境戦略」, エネルギー・環境会議,(2012).
- (10) 加藤征三編著, 義家亨, 丸山直樹, 松田淳, 吉田尚史, 廣田真史, 新エネルギーシステム, p.5,(1999).
- (11) 松村正利, サンファフューエルズ(株)編, バイオディーゼル最前線, p.152,(2006).
- (12) 久谷一郎, 自動車用エネルギーを巡る情勢, 自動車技術, Vol.69, No.5, p14(2015).
- (13) 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, 日本機械学会論文集 B 編, 79 巻 799 号, pp.380-389,(2013).
- (14) 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, pp.65-71,(2001).
- (15) 木下英二, 中野裕巳, “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, pp.1101-1106(2010).
- (16) 木下英二, 浜崎和則, 今林良太, 中野裕巳, 1-ブタノール混合廃食油メチルエステルのディーゼル燃焼, 日本機械学会論文集 B 編, 76 巻 761 号, pp.149-154,(2010).
- (17) 柳下立夫監修, バイオエネルギーの技術と応用, p.76,(2003).
- (18) Kinoshita, E., Myo, T., Hamasaki, K., Nishi, S., Combustion Characteristics of Diesel Engine with Coconut Oil Ethyl Ester, SAEpaper 2007-01-2021.
- (19) 木下英二, バイオディーゼル燃料としてのココナツ油の利用に関する研究, 科学研究費補助金(基盤研究(C))研究成果報告書, 18560207.

- (20)Thet Myo, 浜崎和則, 木下英二, 切手政貴, ココナッツ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,72 巻 715 号,pp.846-851, (2006).
- (21)山根浩二監修, 自動車用バイオ燃料技術の最前線, p.3,(2007).
- (22)Tamás LAZA, Róbert KECSKÉS, Ákos BERECZKY 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, pp.11–26, (2006).
- (23)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, 日本機械学会論文集 B 編,79 巻 799 号, pp.380-389, (2013).
- (24)Magín Lapuerta, Reyes García-Contreras, Javier Campos y Fernández, M.Pilar Dorado, Stability, lubricity, viscosity, and cold-flow properties of alcohol-diesel blends, Energy Fuels, 24(8),pp4497-4502,(2010).
- (25)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, 日本機械学会論文集 B 編,76 巻 766 号, pp.996-1003, (2010).
- (26)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特性, 自動車技術会論文集, Vol.43, No.3, pp.691-696,(2012).
- (27)Fushimi, K., Kinoshita, E., Yoshimoto, Y., Effect of Butanol Isomer on Diesel Combustion Characteristics of Butanol /Gasoil Blends, SAEpaper 2013-32-9097.
- (28)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,pp.1357-1362,(2009).

第2章 実験装置・実験方法及び燃料性状・排ガス特性

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 | 10. 燃料噴射ノズル | 19. 窒素酸化物濃度測定器 |
| 2. 層流型空気流量計 | 11. データロガー | 20. 排気煙濃度測定器 |
| 3. マノメータ | 12. スリット円盤 | 21. クランク角度検出用増幅器 |
| 4. サージタンク | 13. 電気動力計 | 22. データレコーダ |
| 5. 吸気管 | 14. 電気動力計制御装置 | 23. ニードルリフトアンプ |
| 6. 機関本体 | 15. 排気管 | 24. ストレインアンプ |
| 7. 燃料タンク | 16. プレフィルタ | 25. フォトピックアップ装置 |
| 8. 重量式燃料計 | 17. 炭化水素濃度測定器 | 26. 排気温度用熱電対 |
| 9. 戻り燃料管 | 18. 一酸化炭素濃度測定器 | 27. 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、外観を図 2-2 に示す。また、温態時の供試機関のバルブ開閉時期（バルブ開閉線図）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エンジン指圧変換器（ひずみゲージ式指圧計）を取り付けた。

表 2-1 に供試機関の諸元を示す。また指圧計の圧力取出位置を図 2-5 に示す。

表 2-1 供試機関の諸元

供試機関型式	NF19（ヤンマー株式会社製）
形式	横型水冷 4 サイクルディーゼル
燃焼室形式	直接噴射式
シリンダ数	1
弁配置	OHV
圧縮比	16.3
直径×行程	φ110 mm×106 mm
行程容積	1007cc
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	φ0.33 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 供試機関の外観

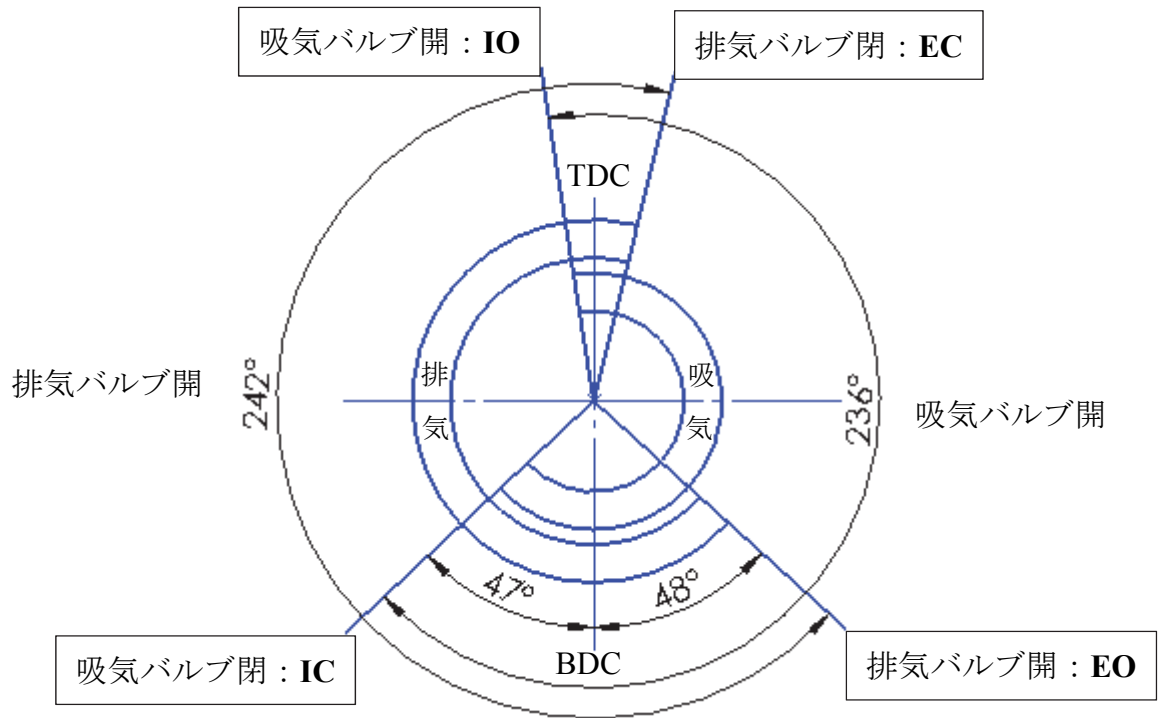


図 2-3 バルブ開閉線図 (温態時)

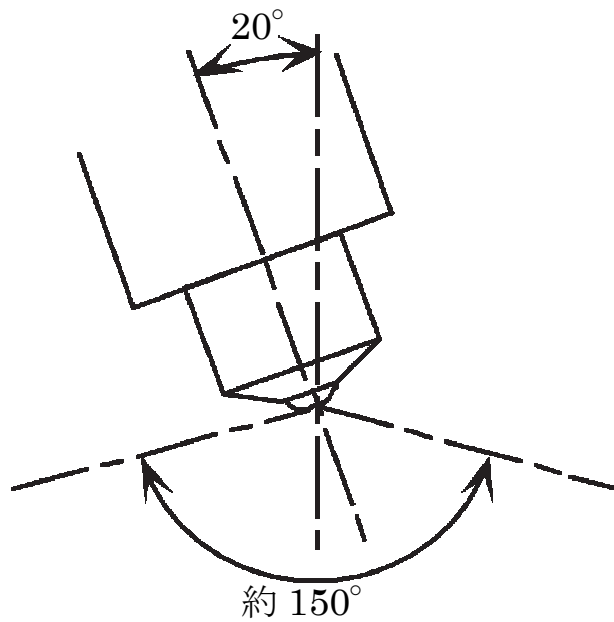


図 2-4 燃料噴射ノズルと噴霧形状

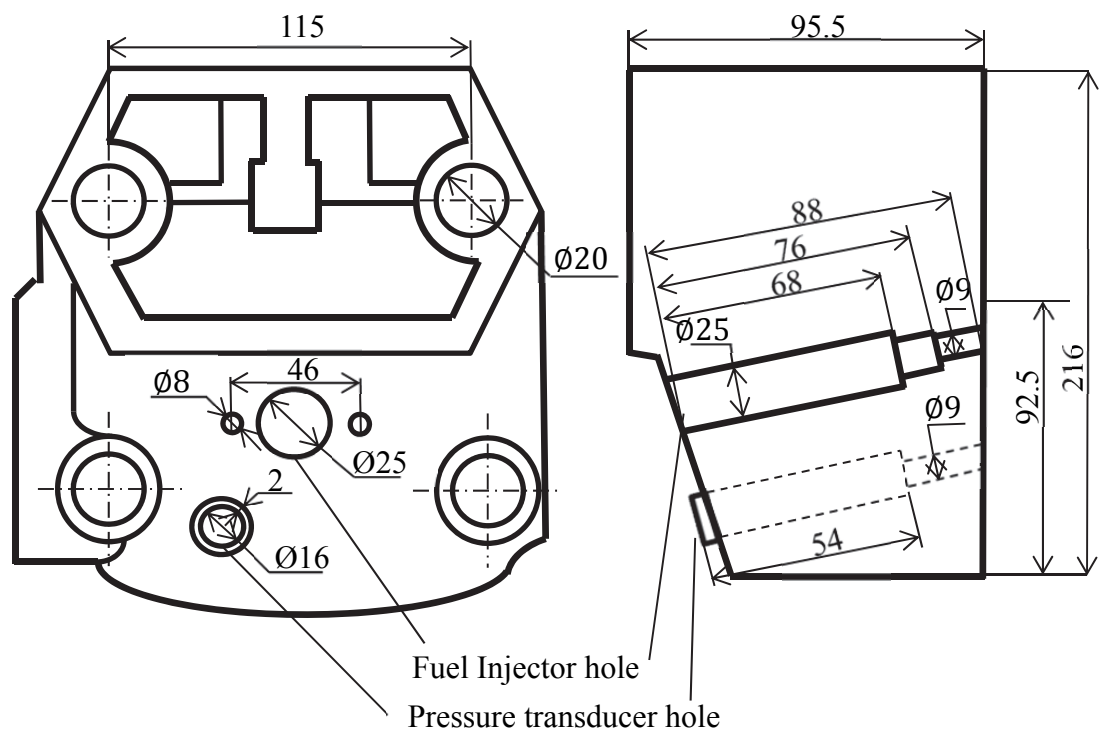


図 2-5 指圧計取り付け位置

表 2-2 指圧計の諸元

名称	エンジン指圧変換器（共和電業社製）
型式	PEF-S-10MPSA1
形式	ひずみゲージ式
定格容量	10Mpa (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
入出力抵抗	入力：352.7 Ω 出力：348.1 Ω
冷却方式	水冷

2.1.2 動力制動設定装置

供試機関の動力は間接冷却水冷過電流制御型電気動力計で測定し，その制御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	電気動力計（東京メーター株式会社製）
形式	間接冷却水冷過電流制御型
型式	EWS-100-L
最大吸収馬力	73.6kW (100ps)
最大吸収回転数	13000 rpm
慣性モーメント	0.0343 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（自乗）制御
力量計	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	電気動力計制御装置（東京メーター製）
型式	EDC-240-EB
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 制動荷重：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
測定範囲	回転速度：999×10 rpm 制動荷重：999 N
アナログ出力	回転速度：0 ～ 6000 rpm 0 ～ 5VDC 制動荷重：0 ～ 980 N 0 ～ 5VDC
外部設定	回転速度：0 ～ 6000 rpm 0 ～ 5VDC 制動荷重：0 ～ 980 N 0 ～ 5VDC
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サージタンクに層流型空気流量計を取り付けて、吸入空気の流量を測定した。

表 2-5 に層流型空気流量計の諸元を示す。

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 司測研製)
型式	LFE50B
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
流路径	φ 128 mm
胴径	φ 142 mm
フランジ外径	φ 166 mm
全長	100 mm

2.1.4 燃料消費量測定装置

燃料消費量測定のために、上皿電子天秤とストップウォッチを用いて、1分間に供試機関にて消費される供試燃料の量を測定する。

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	電子天秤 (株式会社 島津製作所社製)
型式	UX6200H
秤量	6200g
最少表示	0.01g
再現性 (標準偏差)	≤ 1.0
温度ドリフト	± 3 ppm/°C
表示書換え周期	10 回/秒または 5 回/秒

2.1.5 温度測定装置

① データロガー（モバイル型温度レコーダ）

温度測定には熱電対を使用し、各熱電対に発生した起電力をデータ収集システム（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、吸気温度、機関冷却水温度、排気温度の3種類である。

表 2-7 にモバイル型温度レコーダの諸元を示す。

表 2-7 モバイル型温度レコーダの諸元

名称	モバイル型温度レコーダ (キーエンス社製)
型式	NR-1000
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)
白金測温抵抗体入力	Pt100,JPt100 3線式
最大入力電圧	±30 V
入力インピーダンス	1MΩ 以上
入力 GND	非絶縁
精度	電圧入力 ±0.08 of F.S K,J,E,T 熱電対 ±0.05% of rdg±1°C R、S、B 熱電対 ±0.1% of rdg±3°C ^{※3} 白金測温抵抗体 ±0.1% of rdg±0.5°C 基準接点温度補償確度±1.0°C (入力端子温度 平衡時)
AD 変換分解能	16bit
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% (結露なきこと)

② 排気温度測定用熱電対

排気温度測定には熱電対を用いて行い，熱電対取り付けは，マフラを取り付けるためのフランジ面位置より 50mm の排気管中心位置に K 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%，線径はともに 0.4mm）を取り付け，その起電力をモバイル型温度レコーダで計測し，排出ガスの排気温度を算出した。

図 2-6 に排気温度測定用熱電対取り付け位置を示す。

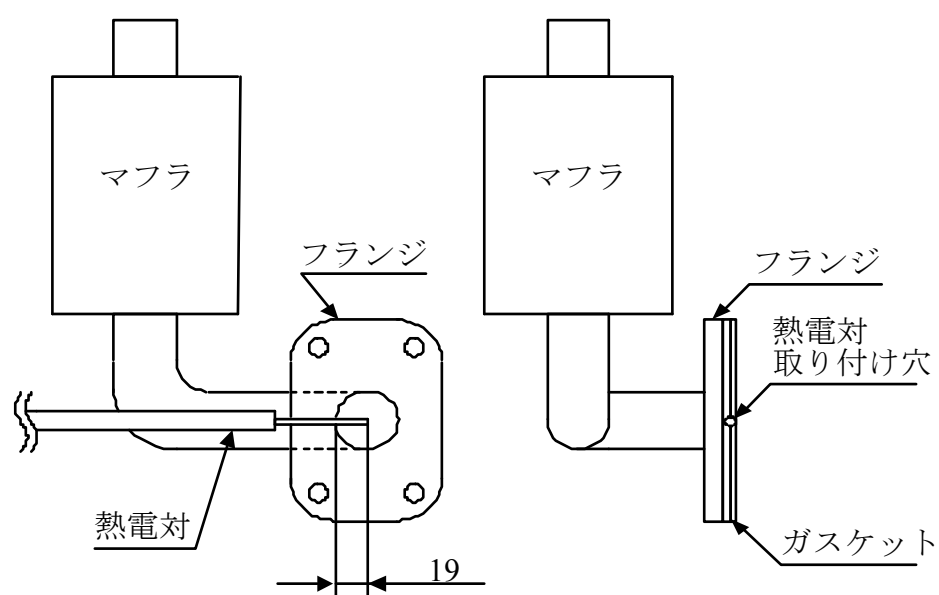


図 2-6 排気温度測定用熱電対取り付け位置

③ 機関冷却水温度，吸気温度測定用熱電対

機関冷却水温度および吸気温度測定には T 型熱電対（銅コンスタンタン：Cu 55%，Ni 45%）を用いて行い，機関冷却水注入口とサージタンク内に取り付け，モバイル型温度レコーダで起電力を計測し，機関冷却水温度と吸気温度を算出した。

2.1.6 排ガス濃度測定装置

排ガス濃度測定のための排ガス取出管の取り付けは，排気管取り付けフランジ面位置より 20mm の排気管中心に取り付けた．その位置を図 2-7 に示す．

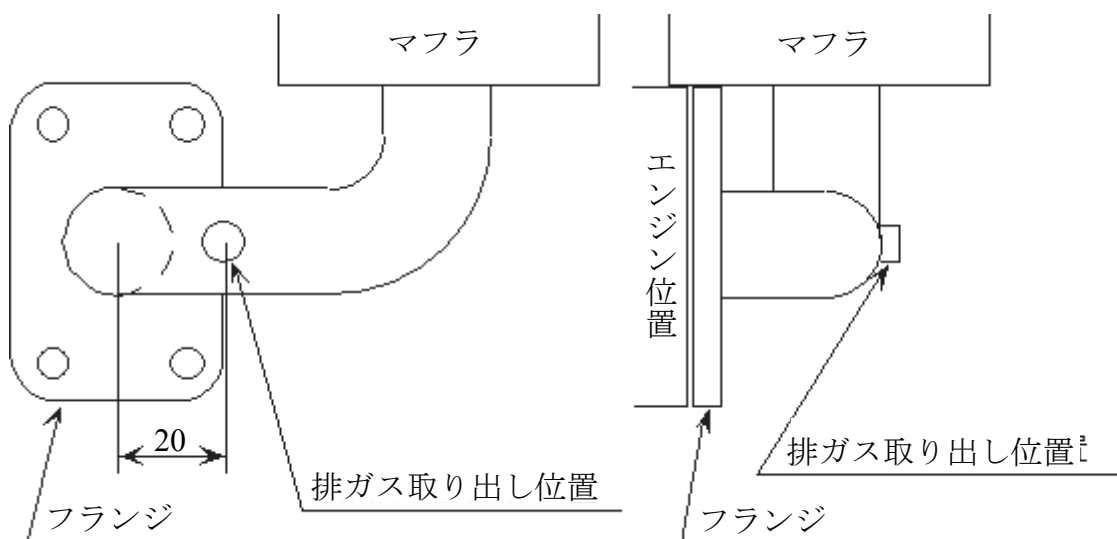


図 2-7 排ガス取出管の取り付け位置

① 排気煙 (Smoke) 濃度測定装置

排ガス中の排気煙濃度は，排気管に取り付けた排ガス取出管より採取した排ガスを光透過式スモークメータにより測定した．

表 2-8 にスモークメータの諸元を示す．

表 2-8 排気煙濃度測定装置の諸元

名称	光透過式スモークメータ (堀場製作所社製)
型式	MEXA-130S
測定対象	ディーゼル機関の排気煙 (スモーク)
測定原理	光透過式
測定範囲	Opacity : 0.00 ~ 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 100V 50/60 Hz

② 炭化水素（HC）濃度測定装置

排ガス中の炭化水素濃度は、排気管に取り付けた排ガス取出管より採取した排ガスを除塵用プレフィルタを通して、炭化水素計により測定した。

表 2-9 に炭化水素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

名称	炭化水素計（島津製作所社製）
型式	HCM-1B
測定対象	全炭化水素
測定原理	水素炎イオン化法 (FID)
測定範囲	1,5,10,100,500,1000,5000,10000 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 ml/min
電源	AC 100V 50/60 Hz

③ 一酸化炭素（CO）濃度測定装置

排ガス中の一酸化炭素濃度は、排気管に取り付けられた排ガス取出管より採取した排ガスを除塵用プレフィルタを通して一酸化炭素濃度計により測定した。

表 2-10 に一酸化炭素濃度測定装置の諸元を示す。

表 2-10 一酸化炭素濃度測定装置の諸元

名称	非分散型赤外線式一酸化炭素濃度計 （ベスト測器社製）
型式	BCC-511
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（校正ガス）
再現性	±1.0 % / F.S 以内
電源	AC 100V 50/60 Hz

④ 窒素酸化物（NO_x）濃度測定装置

排ガス中の窒素酸化物濃度は、排気管に取り付けられた取出管より採取した排ガスを除塵用プレフィルタを通して窒素酸化物濃度計により測定した。

表 2-11 に窒素酸化物濃度測定装置の諸元を示す。

表 2-11 窒素酸化物（NO_x）濃度測定装置の諸元

名称	化学発光式窒素酸化物濃度計 (ベスト測器社製)
型式	BCL-611A
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	0～25,50,100,250,500,1000,2000,3000,4000 ppm
所要ガス	標準ガス（校正用ガス）
再現性	±1.0 % / Full Scale 以内
応答速度	30 sec 以内
試料流動変動	±1.0 % / Full Scale 以内
電源	AC 100V 50/60 Hz

2.1.7 燃料噴射ノズルのニードルリフト測定装置

燃料噴射ノズルのニードルリフト量は、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 2-8 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デジタルレコーダ（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。

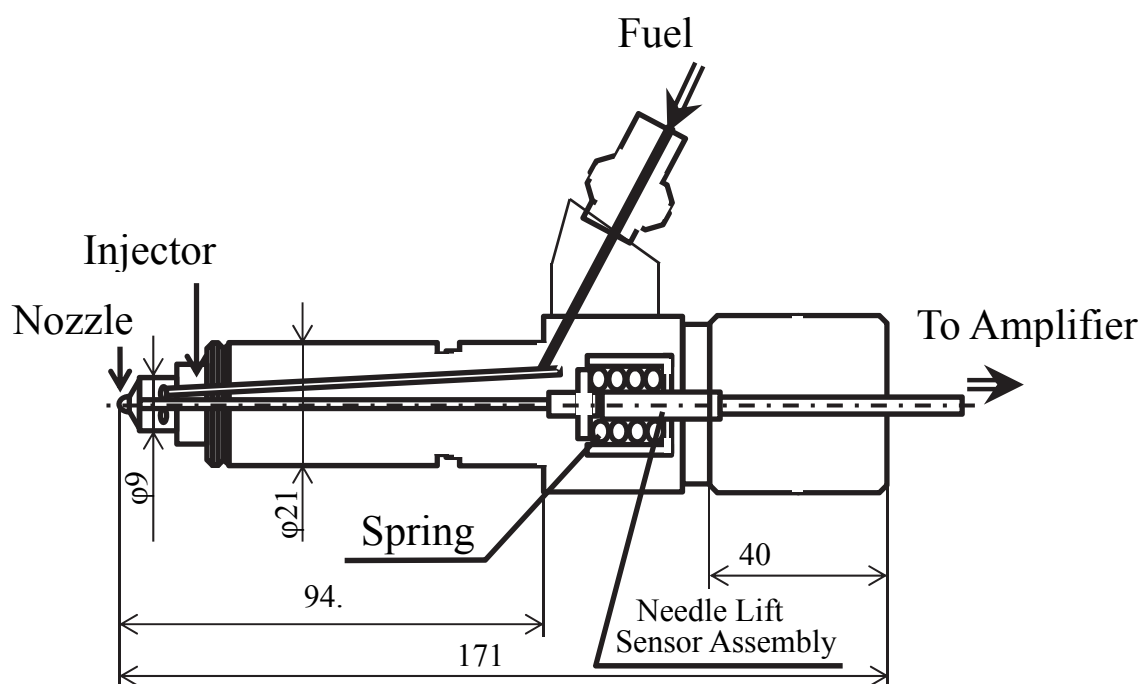


図 2-8 リフトセンサ取り付け位置

2.1.8 圧力波形測定装置

① 主燃焼室指圧計

機関燃焼室内チャージ圧力を時間経過と共に測定するため、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エンジン指圧変換器（ひずみゲージ式指圧計：Pressure Indicator）を使用した。受感部にはひずみゲージが装着されており、そのひずみ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。

本実験で用いたエンジン圧力変換器の諸元は、前述の表 2-2 に示す通りである。

② スコープコーダ（オシロスコープ付きデータレコーダ）

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を測定トリガーとして入力させたクランク角度検出システムにより、主燃焼室圧力、ニードルリフトの2波形は、1deg.CA 毎に計測し、上死点は、360deg.CA 毎に計測したものをスコープコーダに取り込み MO ディスクに記録させた。

表 2-12 にスコープコーダの諸元を示す。

表 2-12 スコープコーダの諸元

名称	スコープコーダ（横河電機社製）
型式	DL750
チャンネル数	64ch 最大
入力レンジ	4 レンジ(±1V,±2V,±5V,±10V)
周波数特性	DC200kHz (-3dB)
レコード長	50K
ビット数	16bit
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

クランク角度検出器用増幅器，投受光器，スリット円盤で構成されエンジンのクランクシャフトの回転角度を検出するシステムで，受光器は上死点および下死点検出用基準パルス（1パルス/1回転）とクランクシャフト角度検出用パルス（360パルス/1回転）を出力する。

表 2-13 にクランク角度検出用増幅器，表 2-14 に投受光器，表 2-15 にスリット円盤の諸元を示す。

表 2-13 クランク角度検出用増幅器の諸元

名称	クランク角度検出器用増幅器 (株式会社 小野測器社製)
型式	PA-500A
応答周波数	DC ~80kHz
出力信号電圧	Hi : 4.5V 以上 Lo : 0.2V 以下
使用温度 (湿度) 範囲	0~40°C, 93%RH (結露なきこと)
電源	AC100V~240 (50/60Hz), 6VA 以下
投受光器電源	DC12V, 100mA
絶縁抵抗	10MΩ 以上 (DC500V メガにて)
入力インピーダンス	1kΩ 以上
入出力信号伝達速度	4μs 以下 (80kHz 時)

表 2-14 投受光器の諸元

名称	投受光器 (株式会社 小野測器社製)
型式	PP-932
応答周波数	DC ~80kHz
出力信号	Angle:360 P/R TDC (上死点) :1 P/R
使用温度 (湿度) 範囲	0~65°C, 85%RH (結露なきこと)
電源	DC 4.75 ~ 5.25V, 60mV DC 11.4 ~ 12.6V, 60mV
負荷抵抗	DC5V 時 : 470Ω 以上 DC12V 時 : 2.2kΩ 以上

表 2-15 スリット円板の諸元

名称	スリット円板 (株式会社 小野測器社製)
型式	PP-010A
直径	φ200
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	360P/R & 1P/R

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を用いて供試燃料間の違いを明確にするために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。

表 2-3 に示した間接冷却水冷過電流制御型電気動力計で負荷を無負荷から最大負荷までの 5 段階に設定し、機関回転数は定格回転の 90%にあたる 2000rpm 一定で行い、その回転数は±5rpm の範囲になるように手動で表 2-4 に示した電気動力計制御装置にて調整し実験を行った。

低回転数、低負荷で十分に暖機運転後、設定回転数に合わせ、冷却水温度変化が一定となったところで実験を開始した。

負荷は正味平均有効圧力 (BMEP : Brake mean effective pressure) で 0MPa (無負荷), 0.17MPa (負荷率 25%), 0.34MPa (負荷率 50%), 0.50MPa (負荷率 75%), 0.67MPa (負荷率 100% : 最大負荷) の 5 段階に変化させ、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。

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

クランク角度、ニードルリフト量、シリンダ内の圧力波形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したデータを用いて解析処理を行った。

表 2-16 に本実験での負荷率、正味平均有効圧力および制動動力の関係を示す。

表 2-16 負荷率、正味平均有効圧力および制動動力

負荷率	%	0	25	50	75	100
正味平均有効圧力 (BMEP)	MPa	0	0.17	0.34	0.50	0.67
制動動力	kW	0	3.0	6.0	9.0	12.0

2.3 諸計算式

2.3.1 機関性能計算

① 燃料の低発熱量

Gas Oil	: $HI = 43.12$ MJ/kg
CME	: $HI = 35.22$ MJ/kg
CEE	: $HI = 35.93$ MJ/kg
CPE	: $HI = 35.60$ MJ/kg
CBE	: $HI = 36.69$ MJ/kg
CiBE	: $HI = 36.69$ MJ/kg
CBE-B10	: $HI = 36.32$ MJ/kg
CBE-B20	: $HI = 35.95$ MJ/kg
CBE-B30	: $HI = 35.58$ MJ/kg
CBE-B40	: $HI = 35.21$ MJ/kg
CiBE-B10	: $HI = 36.32$ MJ/kg
CiBE-B20	: $HI = 35.95$ MJ/kg
CiBE-B30	: $HI = 35.58$ MJ/kg
CiBE-B40	: $HI = 35.21$ MJ/kg

1-ブタノール、イソブタノール混合燃料については計算値かつイソブタノールの低発熱量を1-ブタノール同等とした。

② 制動動力： L

$$L = \frac{2\pi \times L_D \times M \times n}{60 \times 1000} \quad [\text{kW}]$$

ただし、

M : 電気動力計制動荷重 [N]

L_D : 動力計の腕の長さ [m]

N : 機関回転数 [rpm]

③ 正味平均有効圧力： P_{me}

$$P_{me} = \frac{2 \times L \times 60}{n \times v \times 1000} \quad [\text{MPa}]$$

ただし、 v ：行程容積 $[\text{cm}^3]$

④ 燃料消費量： B

$$B = F \times 60 \quad [\text{g/h}]$$

ただし、 F ：1分間当たりの燃料消費量 $[\text{g/min}]$

⑤ 燃料消費率： b_e

$$b_e = \frac{B}{3.6 \times L} \quad [\text{g/MW} \cdot \text{s}]$$

または、

$$b_e = \frac{B}{L} \quad [\text{g/kWh}]$$

⑥ 体積効率： η_v

$$\eta_v = \frac{Q_a}{Q_{th}} \times 100 \quad [\%]$$

$$Q_{th} = \frac{V \times N}{2 \times 1000} \quad [\ell/\text{min}]$$

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

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

ただし、

H_v ：体積効率 $[\%]$

Q_{th} ：行程容積を基準にした場合の
一分間当たりの理論吸入空気量 $[\ell/\text{min}]$

Q_a ：層流型空気流量計による実測吸入空気量 $[\ell/\text{min}]$

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
 t_1 : 大気温度 [°C]

⑦ 充てん効率 : η_c

$$\eta_c = \eta_v \times \frac{\rho_a}{\rho_{20}} \quad [\%]$$

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

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

ただし, η_c : 充てん効率 [%]
 ρ_a : t_2 °C, 大気圧における空気の密度 [kg/m³]
 ρ_{20} : 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 : 大気圧 [mmHg]
 t_2 : 吸気温度 (サージタンクの温度) [°C]

⑧ 吸入空気量 : G_a

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

⑨ 正味熱効率 : η_e

$$\eta_e = \frac{1000}{Hl \times b_e} \times 100 \quad [\%]$$

2.3.2 圧力波形解析

圧力波形解析については、重錘型圧力計検定器の片側にエンジン圧力変換器（ひずみゲージ式指圧計）を取り付け、標準圧力を 1.078MPa から 0.98MPa ずつ 8.918MPa まで増加した場合のデータをデジタル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)

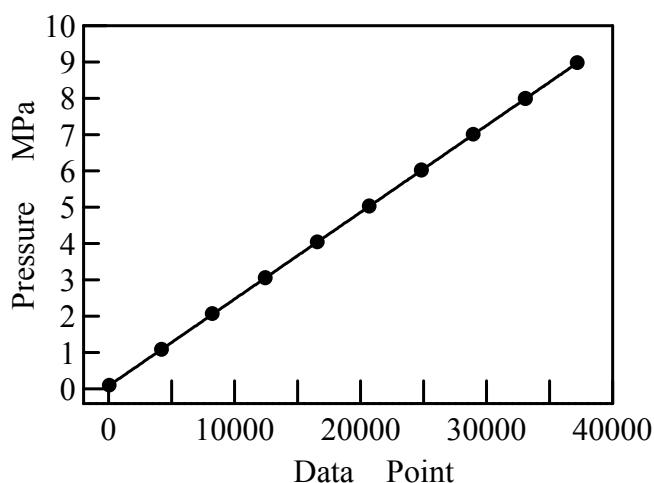


図 2-9 主燃焼室用指圧計

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した場合，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

$$dQ = dU + PdV \quad ①$$

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

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

ここで，シリンダ内ガスを完全ガスとみなすと，内部エネルギーに対して

$$dU = mc_v dT \quad ③$$

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

が成り立つから

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

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

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

これを⑤式に代入して整理すると

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

または、上記を c_v と R を用いると

$$\frac{dQ}{d\theta} = \left(1 + \frac{c_v}{R} \right) P \frac{dV}{d\theta} + \frac{c_v}{R} V \frac{dP}{d\theta} \quad ⑧^{(2)}$$

と表すことができ， c_v ， R を仮定すると指圧線図より計算することができる⁽²⁾。

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

Q : 発生熱量

R : ガス定数

T : ガス絶対温度

κ : ガスの比熱比

V : シリンダ容積

P : シリンダ内圧

θ : クランク角度

m : ガスの質量

U : ガスの内部エネルギー

クランク角度 θ におけるシリンダ容積 V , $dV/d\theta$ 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 : すきま容積 [m³]

A : ピストン断面積 [m²]

シリンダ内ガスを完全ガス（理想気体）とし、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熱量を表す。しかし、実際の場合にはシリンダ内ガスは、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気であり、着火後には燃焼ガスとなり、また、シリンダガスと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算出した方が望ましい。しかしながら計算は非常に複雑なものとなる。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、着火前のポリトロープ指数を一定として着火後では、負荷に応じて $n=1.29\sim 1.32$ の範囲で 4 段階に変化させた。

表 2-17 に実際に用いたポリトロープ指数を示す

表 2-17 ポリトロープ指数

圧縮工程		1.26
膨張行程	無負荷, 負荷率 25%	1.32
	負荷率 50%	1.31
	負荷率 75%	1.30
	全負荷 (負荷率 100%)	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、低発熱量、動粘度、流動点等の燃料性状、正味燃料消費量、正味熱効率、着火遅れ期間、熱発生率線図、ニードルリフト等のディーゼル燃焼特性および炭化水素濃度、一酸化炭素濃度、窒素酸化物濃度、排気煙濃度等の排ガス特性について述べる。

2.4.1 燃料性状

バイオディーゼル燃料は、軽油代替燃料として期待されており、高速ディーゼル機関に用いられることを想定している。そのためバイオディーゼル燃料の評価には軽油の性状と比較して論じられることが多い。バイオディーゼル燃料の評価を行う上で注目すべき燃料性状について列挙する。

軽油は原油の蒸留によって得られた、沸点 170～360℃程度の炭化水素が主成分である。流動点により特 1 から特 3 号まで 5 種類に分類され、使用ガイドラインに基づき季節、地域に応じて適切な種類が供給されている。

表 2-18 に JIS K2204 「軽油」による軽油の分類および性状を示し、重要な項目について以下に述べる。

表 2-18 JIS K2204 による軽油の分類および性状⁽³⁾

試験方法	試験方法	種類				
		種類 特 1 号	1 号	2 号	3 号	特 3 号
引火点 °C	JIS K2265	50 以上			45 以上	
蒸留性状 90%蒸留温度 °C	JIS K2254	360 以下		350 以下	330 以下 (*1)	330 以下
流動点 °C	JIS K2269	+5 以下	-2.5 以下	-7.5 以下	-20 以下	-30 以下
目詰まり点 °C	JIS K2288	—	-1 以下	-5 以下	-12 以下	-19 以下
10%残油の残留 炭素分質量%	JIS K2270	0.1 以下				
セタン指数(*2)	JIS K2280	50 以上		45 以上		
動粘度(30°C) mm ² /s	JIS K2283	2.7 以上		2.5 以上	2.0 以上	1.7 以上
硫黄分 質量%	JIS K2541-1, JIS K2541-2, JIS K2541-6, 又は JIS K2541-7	0.0010 以下				
密度(15°C) g/cm ³	JIS K2249	0.86 以下				

(*1) 動粘度 (30°C) が 4.7mm²/s 以下の場合には、350°Cとする。

(*2) セタン指数は、セタン価を用いることもできる。

・蒸留性状

分留性状ともいわれ、液体燃料の揮発性を示す指標として用いられる。燃料の揮発性は機関の始動、加速などに密接な関連をもち、点火前にシリンダ内で完全に蒸発している必要がある⁽⁴⁾。蒸留（分留）して得られる留出液の最初の1滴が得られる温度を初留点と呼び、その後留出液の容量で5%になった時の温度を5%留出温度と呼び、その後5%ごとに95%留出温度、終点まで13段階の留出温度がJIS K2254「石油製品－蒸留試験方法」により規定されている。この中で、バイオディーゼル燃料においては、90%留出温度での蒸留性状で評価されている。

蒸留性状は、燃料組成や乾燥性に加えてエンジン性能としての着火性、エンジン始動温度の評価の目安として用いられる。

・流動点（pour point）

液体燃料の低温における流動性を示す指標で、静止状態にある液体燃料の温度を下げていくとやがて固化して流動性を失う⁽⁵⁾。この流動性を失う直前の流動する最低温度を流動点という。バイオディーゼル燃料の重要な評価指標となっている。この流動点が高いと、低温時において、タンク内、燃料配管および燃料噴射ノズル等の燃料噴射系の液体燃料が固化し、あるいは粘度が上昇し、機関への燃料の供給が不能となる⁽⁶⁾。

バイオディーゼル燃料においては、飽和脂肪酸メチルエステルが多いものほど流動点は高くなり低温流動性が低下する。流動点が高い場合、低温時には油が固化しやすいため、フィルター目詰まりが生じ易く冷始動性が悪くなる⁽⁷⁾。

流動点の測定にはJIS K2269「原油及び石油製品の流動点並びに石油製品曇り点試験方法」に準拠した流動点試験機を用いて測定した。

・目詰まり点（cold filter plugging point）

燃料を冷却しながら一定減圧下でろ過を行い、析出ワックスによる目詰まりが発生する温度のことで、この温度が高くなると、寒冷時軽油中のワックスが析出し、そのワックスが燃料フィルタを通過できず目詰まりする⁽⁶⁾。

目詰まり点の測定にはJIS K2288「石油製品－軽油－目詰まり点試験法」による。

・残留炭素分

残留炭素分は、ディーゼル機関の燃焼室内での炭化物の生成量の目安となるもので、燃料を空気不足の状態燃焼した場合コークス状の炭化物を残すが、これを残留炭素分として表す⁽⁵⁾。この値が大きくなると燃焼室や噴射系にデポジットが堆積し、噴射ポンプの潤滑性に影響する⁽⁶⁾。

測定方法は、JIS K2270「原油及び石油製品－残留炭素分の求め方」に規定されてる。

・セタン価 (Cetane number)

セタン価は、ディーゼル機関における自己着火のしやすさおよびディーゼルノックの起こりにくさを表す指標として用いられる。着火性が良い燃料では着火遅れが短いため始動性が良く、燃焼圧力の急上昇が抑えられ円滑な運転となる。セタン価は、15 ～ 100 の値をとり、セタン価が高いほど自己着火しやすく、ディーゼルノックを起こしにくい。その設定方法は、着火性の良いノルマルヘキサデカン（旧名称：n-セタン）のセタン価を 100 とし、着火性の悪いヘプタメチルノナンのセタン価を 15 としてこれらを混合した標準燃料を作り、CFR エンジンを用いて評価し、その標準燃料との比較からセタン価が決められている。

・動粘度 (Kinematic viscosity)

動粘度は流体に働く粘性力の強さを表す指標で動粘度係数とも呼ばれ、バイオディーゼル燃料の重要な評価指標の一つとなっている。ディーゼル機関では、燃焼室へ燃料を噴霧し燃焼させるため噴霧した液滴粒子の大きさに燃焼状態が左右される。動粘度があまり大きいと、インジェクタからの燃料の噴射特性が悪くなる⁽⁶⁾。すなわち燃料粒子が大きく微粒化・分散性が悪くなり⁽⁶⁾着火性・燃焼不良となり排気ガス特性の悪化を招くなどの悪影響が出る。

また、ディーゼル機関の場合、燃料は高圧噴射のために燃料自体が燃料噴射系のシステムの潤滑油の役割を果たすため、動粘度が小さいと潤滑作用が低下し、噴射ポンプの摺動面に焼付摩耗や噴射ノズルニードル弁の膠着発生等により不整噴射で出力低下⁽⁷⁾の問題が発生する。

動粘度の測定には、JIS K2883「原油及び石油製品—動粘度試験方法及び年度指数算出方法」に準じ、キャノンフェンスケ粘度計を使用し測定した。ただし、温度はバイディーゼル燃料に関しては40°Cで測定した。

・密度 (density)

燃料の密度は、一般に単位体積当たりの質量であるが、軽油性状評価において、15°Cにおける密度がセタン指数の算出に用いられるため、密度とセタン価は密接な関係にある。ディーゼルエンジンでは、シリンダー内の空気中に噴射した燃料の細かい粒子がどこまで飛んでいくか、つまり空気と混じり合いやすいかどうかと関係する因子でもある⁽⁸⁾。

密度の測定にあたってはJIS Z8804「液体の密度及び比重の測定方法」に準じた方法で、浮ひようを用いて15°Cにおいて測定した。

・揮発性

液体燃料の蒸発のしやすさを表す指標で、燃焼室内に燃料を直接噴霧し気化させたのち自己着火させる方式のディーゼル機関においては重要な性状である。特に、高速回転エンジン用としては643K以下で留出するものでなければならない。また、排煙、燃焼室の堆積物などからASTM法の90%点はおよそ613K以下であることが望ましい⁽⁶⁾。

・着火性

液体燃料を直接燃焼室内に噴霧し気化させ、自己着火による方式のディーゼル機関の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⁽⁶⁾。燃料により着火性も異なり、排気ガス特性への影響も異なる。ディーゼル機関の着火性の指標としてセタン価が用いられる。

・炭素 (C) ,水素 (H) ,酸素 (O) ,窒素 (N) 元素含有割合

バイオディーゼル燃料においては、炭素 (C)、水素 (H)、酸素 (O)、窒素 (N) 元素等の含有割合は、これをディーゼル機関に用いた場合、燃焼特性や排気ガス特性に影響を与えるため重要な要素である。植物系の燃料であるバイオディーゼル燃料は、石油系燃料である軽油にはない特徴として酸素 (O) を含んでいることが知られている。この酸素 (O) は燃焼・排

ガス特性の向上に大きく寄与していると考えられる。燃料中に窒素化合物を含んでいる場合は、燃焼中に酸化されてNOとなることで生成されるNO_x，すなわちフューエルNO_xの原因となる場合がある。

・水分

バイオディーゼル燃料は、一般的に吸湿性が高く貯蔵中に水分含有率が上昇すると言われている。この水分は加水分解反応を引き起こし酸価の上昇により、金属腐食の原因となると言われている。燃料中の水分含有率の上昇は、大気中からの吸湿に加えて、バイオディーゼル燃料の製造過程における水分除去不足等により引き起こされている。

水分測定には、カールフィッシャー水分計を用いた。

表 2-19 にカールフィッシャー水分計の諸元を示す。

表 2-19 カールフィッシャー水分計の諸元

名称	カールフィッシャー水分計 (アドバンテック東洋株式会社製)
型式	MKA-610ST
測定方法	カールフィッシャー容量滴定法
測定範囲	滴定量 : 0.005 ~ 99.995ml 水分量 : 0.1 ~ 500mgH ₂ O 水分濃度 : 10 ppm ~ 100%H ₂ O
ビュレット精度	容量 : 10 ml ビュレット 吐出制度 : 0.015 ml 繰返性 : ±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	正適正 正適正/逆適正/水-メタノールによる 自動力価校正

・低発熱量

燃料の持つ発熱量は、高発熱量（高位発熱量）と低発熱量（低位発熱量）の2種類に分けられる。高発熱量は、燃焼により生成された水蒸気の凝縮潜熱を含めたもので、燃焼ガス中に含まれる生成水蒸気の凝縮潜熱を含ま

ない物を低発熱量と呼ぶ。ディーゼル機関の熱効率等の算出には、低発熱量を用いる。

低発熱量は、株式会社島津製作所製 形燃研式自動ポンプ熱量計 CA-3 により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 2-20 に燃研式自動ポンプ熱量計の諸元を示す。

低発熱量の算出式は、下記の式を用いた。

$$\text{供試燃料の低発熱量} : Hl = Hh - Hw \quad [\text{kcal/kg}]$$

$$\text{供試燃料の高発熱量} : Hh \quad [\text{kcal/kg}]$$

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

ただし、

$$W : \text{燃料中の水分の質量割合} \quad [\text{mass}\%]$$

$$H : \text{燃料中の水素分の質量割合} \quad [\text{mass}\%]$$

表 2-20 燃研式自動ポンプ熱量計の諸元

名称	燃研式自動ポンプ熱量計 (株式会社 島津製作所製)
型式	CA-3
測定範囲	1000 7500 [cal]
測定精度	熱量標定用安息香酸 (6321cal/g) 1g 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
大きさ	600 × 490 × 1250
重量	78 kg

2.4.2 ディーゼル燃焼特性

① 正味燃料消費率 (BSFC)

正味燃料消費率 (BSFC : Brake specific fuel consumption) とは, 内燃機関における経済性 (効率) を示す指標であり, 単位時間に消費される燃料 (燃料噴射量) を機関の正味出力 (軸出力) にて割った値のこと.

一般的に, 正味燃料消費率は燃料の低発熱量に依存する. 低発熱量が低い燃料ほど同一出力を得るためにより多くの燃料消費量が必要となるため正味燃料消費量は高くなる. また, 正味燃料消費量は高負荷になるに従って減少する. これは高負荷側では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使われるからである.

② 正味熱効率 (BTE)

正味熱効率 (BTE : Brake thermal efficiency) とは, 供給された燃料が持っている熱量と, 機関から得られた正味仕事 (有効仕事) の比のことを示す. 正味熱効率と正味燃料消費率とは反比例の関係にある. 正味熱効率は, 低発熱量が等しい場合は正味燃料消費率と反比例する. すなわち, 高負荷になるに従って正味燃料消費率が減少するため, 正味熱効率は上昇する.

③ 着火遅れ期間 (Ignition Delay) ⁽⁹⁾

燃料噴射開始時期から着火時期までの時間を着火遅れ期間という. 高温, 高圧の燃焼室内空気に対して高圧で噴射された燃料は分裂, 微粒化, 蒸発しつつ空気によって加熱され, 前炎反応を経て着火に至る. 着火遅れ期間中は微粒化, 蒸発, 混合といった物理的現象と燃料の前炎反応という化学反応が併行して進行している⁽⁹⁾.

燃料のセタン価が同一であれば, 雰囲気温度と圧力が着火遅れを支配する主要因子である. したがって, 圧縮比の増加, 吸気予熱, 過給, 燃焼室の遮熱化などにより圧縮上死点近傍の温度あるいは圧力は高まるので, 着火遅れ期間は短縮される⁽⁹⁾.

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.

④ 予混合燃焼期間⁽¹⁰⁾

着火遅れ期間中に準備された可燃混合気が、ひとたびどこかで自然着火すると（自己着火は空間的にも時間的にも確率的な現象であって、多数点で同時に着火するケースが多いと考えている）、その火炎が直ちに予混合気内を急速に伝ばする形態で燃焼が進行する。この期間は燃料噴射率による制御が困難であり、無制御燃焼期間とも呼ばれている。一般的には、着火遅れが長くなるほど予混合燃焼量が増大するために、熱発生率のピーク値（最大熱発生率）は増大する。機関性能や排出物特性との関連では、機械損失や冷却損失に影響を及ぼすとともに、窒素酸化物生成量(NOx)にも関係する⁽¹⁰⁾。

⑤ 拡散燃焼期間⁽¹⁰⁾

予混合燃焼が終了すると、噴射された燃料要素は順次、蒸発・拡散・混合の各過程を経てから燃焼する。いわゆる拡散燃焼の形態をとりながら燃焼が進行する。この期間は噴射燃料量の時間的割合、すなわち、燃料噴射率によって熱発生率をコントロールすることが可能であり、制御燃焼期間とも呼ばれている。エンジンの効率を良くするためには、速やかな混合気形成を図り、拡散燃焼を活性化する必要がある。この期間はディーゼルエンジンにおける熱発生過程の主要部をなしており、微粒子生成特性にも影響を及ぼす⁽¹⁰⁾。

⑥ 熱発生率線図 (Heat release rate)

熱発生率は、クランク角度およびエンジン圧力変換器（ひずみゲージ式指圧計）によるシリンダ内圧力により求めた値であり、クランク角度1度あたりのシリンダ内での発生熱量を示す。これにより、着火時期、最大熱発生時期、最大熱発生率を知ることが出来る。着火が遅くなる（着火遅れが長くなる）と最大熱発生率が高くなる。

⑦ ニードルリフト線図 (Needle lift profile)

ニードルリフト線図は、クランク角度およびニードルリフトセンサにより測定した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。これにより、燃料噴射期間がわかる。上記、熱発生率線図と合わせて着火遅れ期間を読み取ることができる。

2.4.3 ディーゼル排ガス特性

① 炭化水素(HC)濃度，一酸化炭素(CO)濃度

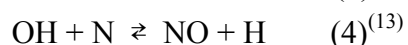
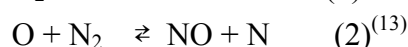
炭化水素 (HC) と一酸化炭素 (CO) は，燃料噴霧の中心部や壁面に当たる燃料過剰領域，また空気が極めて過剰な領域，また燃焼温度が低い場合，過濃状態での酸素不足や酸化反応の凍結により未燃燃料や不完全燃焼生成物が排出されることにある。

一般的に着火遅れが長くなると，燃料と空気が過剰に混合して燃料希釈部分を多く形成することに加えて，着火遅れによる燃料膨張中のシリンダ内温度が低下することにより，HC・CO 濃度は増加する。

② 窒素酸化物(NO_x)濃度

窒素酸化物(以下 NO_x)は，NO，NO₂，N₂O，N₂O₂ などの窒素酸化物の総称のことで，燃焼室内で窒素(N₂)と酸素(O₂)が高温で化合して NO となり，その後の温度低下による再分解反応速度の低下などで，そのまま分解せずに排出される物質であり，吸入空気中の N₂ を起源とし，1800K 以上の高温で生成されるサーマル NO_x と燃料中の窒素が酸化して生成するフューエル NO_x がある⁽¹¹⁾。排出される NO_x の大半が NO で，残りのほとんどが NO₂ である⁽¹²⁾。ディーゼルエンジンにおける NO_x の大部分はサーマル NO_x である。

NO_x の生成については，拡大 Zeldovich 機構によるものが主体である。これは反応(1)により高温で酸素分子から酸素原子が生成され，それがもとになり，(2)と(3)の連鎖反応(Zeldovich 反応)が生じて NO が生成され，これに副次的に反応(4)が加わる。このように燃焼で生成する大半が NO であり，これが膨張行程後半や排気行程，さらには大気中に放出された後に一部が酸化して有害な NO₂ となる⁽¹³⁾。



一般的に，不完全燃焼によって増加する Smoke，CO および HC とは逆に，NO_x は燃焼が良い(完全燃焼)と増加するトレードオフの関係である。

③ 排気煙(Smoke)濃度

排気煙はエンジンの始動直後，またはライナが摩耗したエンジン等の場合に発生しやすい白く濃い煙のホワイトスモーク (白煙)，暖機前のエンジンや低負荷時に見られる薄い青色をした刺激臭を伴うブルースモーク (青煙)，高負荷時

に発生し、黒または灰色のブラックスモーク（黒煙）の 3 種類に分類される。ディーゼル機関の代表的な排出スモークは、ブラックスモークであり、自動車排気ガス規制の対象となるのは、ブラックスモークである。

ブラックスモークは局所的に当量比が 2 を超える燃料過剰な燃料噴霧内で生成される。炭化水素燃料は高温において酸素不足になると、熱分解と脱水素反応によって低級化しアセチレン等の不飽和成分となり、さらにそれらが重合し多環芳香族化し、微粒子物質の核となるものが形成する。この核がさらに重合することによりブラックスモークとなる。しかし、各過程において、酸素によって酸化し消滅する過程も同時に進むため、結果的に排出されるスモークは生成されたもののごく一部である。予混合燃焼では、吸入空気と十分に混合された予混合気の燃焼であるため、酸素不足に陥りにくくブラックスモーク発生の原因にはならない。逆に拡散燃焼・後燃えでは、局所的な酸素不足になりブラックスモークを形成する。

参考文献

- (1) 是松孝治, 森棟隆昭, エンジンー熱と流れの工学ー, p.79,(2005).
- (2) 廣安博之, 寶諸幸男, 大山宜茂, 改訂内燃機関, p.69,(1986).
- (3) JIS K2204:2007, 軽油, 日本工業規格, p2,(2007).
- (4) 廣安博之, 寶諸幸男, 大山宜茂, 改訂内燃機関, p.43,(1986).
- (5) 是松孝治, 森棟隆昭, エンジンー熱と流れの工学ー, pp.8-9,(2005).
- (6) 廣安博之, 寶諸幸男, 大山宜茂, 改訂内燃機関, pp.48-49,(1986).
- (7) 池上詢, 改訂版バイオディーゼル・ハンドブック, p.96,(2007).
- (8) 田坂 英紀, 内燃機関, p.66,(1995).
- (9) 自動車技術ハンドブック 基礎・理論編, 自動車技術会,p.35,(1990).
- (10) 是松孝治, 森棟隆昭, エンジンー熱と流れの工学ー, p.100,(2005).
- (11) 是松孝治, 森棟隆昭, エンジンー熱と流れの工学ー, p.92,(2005).
- (12) 加藤征三編著, 義家亨, 丸山直樹, 松田淳, 吉田尚史, 廣田真史, 新エネルギーシステム, p.35,(1999).
- (13) 自動車排出ナノ粒子および DEP の測定と生体影響評価, (株)エヌ・ティ
ー・エス, p.6,(2005).

第3章 種々のアルコールにより製造されるココナッツ油 BDFの燃料性状とディーゼル燃焼特性

3.1 研究背景

バイオディーゼルは、毒性が低く生分解性が良いライフサイクル CO₂ 排出量の削減に寄与できるディーゼル代替燃料である⁽¹⁾⁽²⁾。含酸素燃料であるバイオディーゼルは、従来のディーゼル燃料よりもスモークの排出量が少ない。

従来の研究によれば、種々のバイオディーゼル燃料の中で、ココナッツ油メチルエステル (CME) は、カプリン酸やカプリル酸等の中鎖脂肪酸を含む脂肪酸メチル (FMEA) で構成されているためカウリン酸やパルミチン酸等の長鎖脂肪酸に比べ沸点や動粘度が低く、酸素含有率がなたね油メチルエステルおよび大豆油メチルエステルに比べて約 4mass% 低いために、他のバイオディーゼルに比べて HC, CO, NO_x やスモークの排出量が低いと報告されている⁽³⁾⁽⁴⁾。

一般的にバイオディーゼルは、エステル交換により植物油およびメタノールから製造される。しかしながら、バイオディーゼルは、種々の有機物質から発酵により製造されたバイオアルコール、例えば、エタノール、ブタノール等の他のアルコールを使用して作製することができる⁽⁵⁾。

バイオアルコールにより製造されたバイオディーゼル燃料は、メタノールにより製造されたものに比較して、よりライフサイクル CO₂ を削減できる。パーム油バイオディーゼル燃料は、アルコールの炭素数 4 までのアルコールを用いて製造するにつれ流動点が改善されることが報告されている⁽⁶⁾。そこで、1-ブタノール、イソブタノールなどの高炭素数のアルコールを用いて製造したココナッツ油バイオディーゼルの流動点の低下が期待できる。

3.2 研究目的

本研究では、ココナッツ油バイオディーゼル燃料の低温流動性の改善とバイオアルコールの併用利用をはかるため、製造におけるエステル交換反応に使用されるアルコールに炭素数 4 までのもの (エタノール, 1-プロパノール, 1-ブタノール, イソブタノール) を用いて製造したココナッツ油エステル燃料に対して、燃料性状を測定するとともに、直噴ディーゼル機関に適用して燃焼・排ガス特性に関する実験を行い、既存のメタノールによるココナッツ油メチルエステル (CME), JIS2 号軽油の場合と比較検討することにより、製造に用いるアルコールの違いによる差を明確にし、バイオディーゼル燃料として有望な燃料を見出すことを目的とした。

3.3 燃料としてのアルコールについて

燃料としてのアルコールは、ディーゼル機関およびガソリン機関等の内燃機関にアルコール単独または、他の燃料と混合して使用されるようになってきている。また近年の大量消費によって枯渇が危惧されている化石燃料の代替燃料としての利用価値が高まってきている。

アルコールは脂肪族炭素水素の1個または複数個の水素原子を水酸基（ヒドロキシル基，OH）で置換した有機化合物の総称⁽⁷⁾。水酸基の結合している炭素原子にアルキル基が1個結合している場合第一級アルコールとよび，以下アルキル基2個，3個の場合それぞれ第二級アルコール，第三級アルコールと分類する⁽²⁰⁾。図3-1にアルコールの分類を示す。

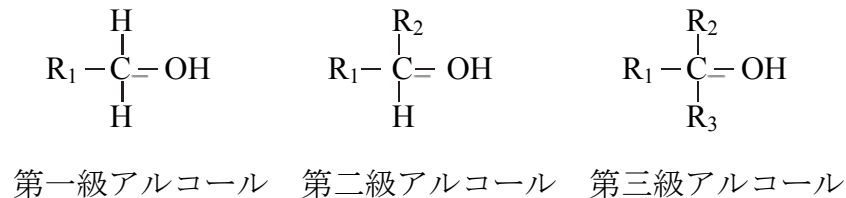


図3-1 アルコールの分類

その中でもメタノール，エタノール，ブタノール，プロパノールは，バイオマスからの製造が可能でアルコール燃料としての研究対象となっている。

3.3.1 メタノール

CH₃OH. メチルアルコール. 木精. 無色でアルコール臭を持つ液体. 有毒で，少量の摂取で失明する. 沸点 65°C. 冬緑油（ヒメコウジ（姫柑子. ツツジ科）の精油）など種々の植物油中にエステルとして存在する⁽⁸⁾。一般には，天然ガスまたはコークス炉ガス中のメタンを酸素と水蒸気の存在下に一酸化炭素と水素からなる合成ガスとしたのち，さらに触媒存在下で反応させてメタノールとする⁽⁹⁾。石油代替燃料としては，エタノールより安価で価格競争力のある代替燃料である。バイオディーゼル燃料を製造する際のエステル交換反応には主にメタノールが用いられている。

3.3.2 エタノール

C_2H_5OH , エチルアルコール, アルコール, 酒精. 快い匂いを持つ無色液体. 沸点 $78.3^{\circ}C$. 水と混和する. その際発熱し体積の減少を伴う. 純粋なエタノールは水蒸気を吸収する⁽¹⁰⁾. 糖類やデンプン質を原料として酵母または酵素剤を作用させる発酵法のほか, エチレンを原料とする硫酸水和法やリン酸触媒による直接水和法で製造される⁽¹¹⁾. ガソリン代替燃料として既に実用化されている.

エタノール発酵は, グルコースはフルクトースなどの糖質が酵母などの微生物により, 分子状酸素のない嫌気的条件下で分解され, エタノールと二酸化炭素を生成する反応である⁽¹²⁾. エタノール発酵は図 3-2 のような発酵式となる. 工業用に用いられ実績のあるエタノール発酵微生物は *Saccharomyces cerevisiae* と呼ばれる酵母で, エタノール発酵能が強く, エタノール耐性も強い⁽¹²⁾. 図 2-2 の発酵式により糖質 100g からエタノール 51.4g を生成する⁽¹²⁾. 質量では約半分に減少するが, 糖質のエネルギーの約 91% が生成するエタノールに変換されるので. エタノール発酵は液体燃料への転換法として優れた技術である⁽¹²⁾.

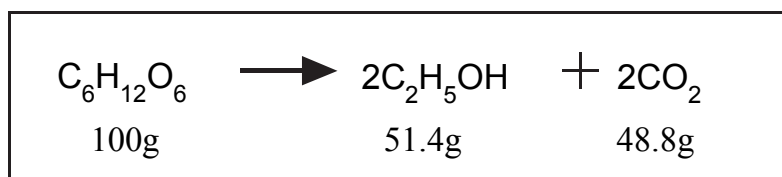


図 3-2 エタノール発酵の発酵式⁽¹²⁾

3.3.3 プロパノール

C_3H_7OH . ヒドロキシ基の位置により, 1-プロパノール(プロピルアルコール), 2-プロパノール(イソプロピルアルコール)の異性体がある. 1-プロパノールはエチレンのオキシ反応によって得られ, 化粧品, 歯科用ローション, 殺虫・殺菌剤などに用いられる⁽¹³⁾. 2-プロパノールは, プロペンの水付加により製造される. 酸化によるアセトンの製造, エステル(例えば, 溶媒用の酢酸エステル), アミン(ジイソプロピルアミンなど), グリセロール, 過酸化水素の製造に用いられる⁽¹⁴⁾.

3.3.4 ブタノール

C_4H_9OH . ブチルアルコール. 1-ブタノール (n-ブタノール), 2-メチル-1-プロパノール (イソブタノール), 2-ブタノール (sec-ブタノール), 2-メチル-2-プロパノール (tert-ブタノール) と 4 種の構造異性体をもつ. 図 3-3 にブタノールの構造式を示す.

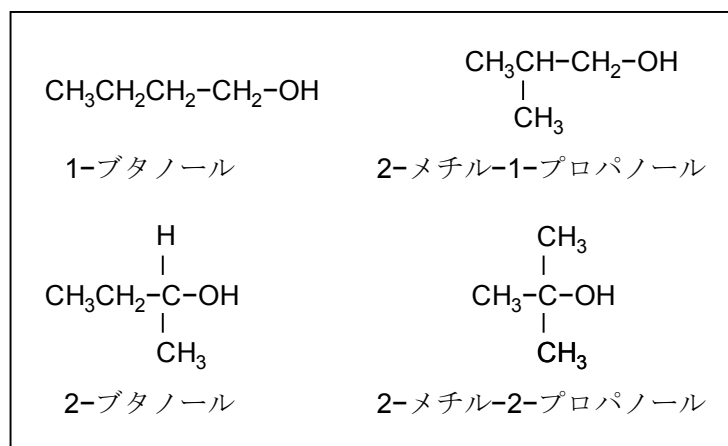


図 3-3 ブタノールの構造式

1-ブタノール： $CH_3(CH_2)_3OH$. 炭水化物のアセトン-ブタノール菌によりアセトン，エタノールとともに生成する⁽¹⁵⁾. 無色の液体. 沸点 $117.9^\circ C$. 塗料溶剤，酢酸ブチル，アクリル酸ブチル製造原料，医薬などの用途がある⁽¹⁵⁾.

2-メチル-1-プロパノール： $(CH_3)_2CHCH_2OH$. フーゼル油の一成分. アミルアルコール様の臭気を有する可燃性，無色の液体. 融点 $-108^\circ C$ ，沸点 $107.89^\circ C$ ⁽³⁰⁾. エタノール，ジエチルエーテルと任意の割合で混じる. 溶剤として，またフタル酸ジイソブチルとして可塑剤に用いられる. 皮膚に対し刺激性があり，吸入すると麻酔が起こる⁽¹⁶⁾.

2-ブタノール： $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$. ラセミ体は，ハロゲン化エチルマグネシウムとアセトアルデヒドの反応，エチルメチルケトンの還元などにより得られる⁽¹⁵⁾. 無色の液体. 沸点 $99.50^\circ C$ ， $-114.7^\circ C$ で固化する. 溶剤，塩化ビニル，可塑性原料，界面活性剤，浮遊選鉱剤，香料原料などの用途がある⁽¹⁵⁾.

2-メチル-2-プロパノール： $(CH_3)_3COH$. トリメチルアセチルクロリド，トリメチル酢酸などの還元によって得られる⁽¹⁵⁾. 無色の液体. 融点 $25.66^\circ C$ ，沸点 $82.45^\circ C$. 有機合成化学反応の溶媒として用いられるほか，カリウムまたはナトリウム-t-ブトキシドは，ナトリウムエトキシドよりも強い塩基で有機合成において，カルボアニオンの生成に用いられる⁽¹⁵⁾.

2009年にはバイオブタノールの燃料市場への展開を図るために米国のDuPont株式会社と英国のBP社の合弁によるBetamax Advanced Biofuels LLCが設立され⁽¹⁷⁾、とうもろこしやサトウキビからバイオエタノールを製造し、そのエタノールをもとにバイオブタノールの本格生産を計画している。一方、日本でも2010年に出光興産と地球環境産業技術研究機構(RITE)が共同で設立したブタノール製造技術研究組合と東京工業大学によってABE発酵法とは異なるコリネ型細菌による革新的なプロセスで非可食バイオマス由来糖から高効率バイオブタノール工業生産プロセス確立の技術的可能性の研究が進められており⁽¹⁸⁾、本格的なバイオブタノール生産に向けた動きが加速している。

また、DuPont社とBP社及びBritish Sugar社が共同出資するVivergo Fuels社がHullのBP社の工場敷地内に小麦のでんぷんを原料とする年産1.1億ガロンのエタノール商業生産設備を建設中で、完成後にブタノールの生産に転用し、2012～2013年にブタノールの商業生産を開始するとされ、グローバル市場に対しては2013年をめどに製造技術の供与などを開始していくことを目標としている⁽¹⁹⁾。

3.4 アセトン・ブタノール・エタノール発酵 (ABE発酵)⁽²⁰⁾ について

微生物によるデンプン質あるいは糖質原料からのアセトンやブタノールなどのソルベント生産は、近代発酵工業の幕開けを演じ、今また、石油枯渇と大気中二酸化炭素増大による環境問題の深刻化により、ふたたび化学原材料生産手段としての重要性を増している。

3.4.1 発酵式⁽²⁰⁾

アセトン・ブタノール菌やブタノール・イソプロパノール菌はヘテロ発酵菌であり、しかも対数増殖期には有機酸（酢酸と酪酸）を生成し、定常期では有機酸を再取込みしつつ、ソルベント〔ブタノール、アセトン、(イソプロパノール)、エタノール〕を生成する。また菌株あるいは培養条件によりソルベント生成比率が異なるため、ホモ発酵菌であるアルコール酵母のように固有の発酵式を記述することはできない。しかし、アセトン・ブタノール菌の代表的菌株である*Clostridium acetobutylicum*の最終生成物量のデータをもとに、ソルベントとガス状生成物のみが生成されるとした場合、以下のような発酵式となる⁽²⁰⁾。

(図 3-4)

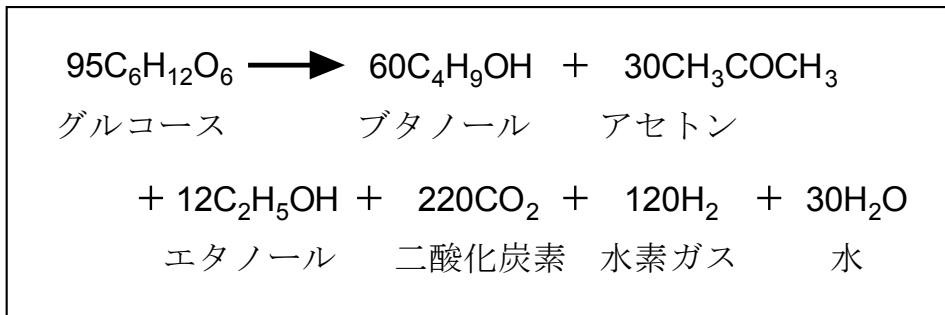


図 3-4 ABE 発酵の発酵式⁽²⁰⁾

3.4.2 発酵菌⁽²⁰⁾

ABE 発酵に用いられる発酵菌は、アセトン・ブタノール菌とブタノール・イソプロパノール菌であり、工業的溶剤生成菌は偏性嫌気性芽胞形式グラム陽性桿菌である *Clostridium* 属細菌に属する。その主生産物によりアセトン・ブタノール菌のほかアセトンが還元されたイソプロパノールを産生するブタノール・イソプロパノール菌がある⁽²⁰⁾。

これら溶剤生成菌の工業利用に重要な形質として、溶剤の対糖収率のほか、発酵基質資化能と生成物量比がある。デンプンや可溶性糖など発酵基質資化能は余剰農産物への応用性を決定し、発酵生成物量比は需要の高い生成物に対する生産能を示している。従来、アセトン・ブタノール菌では、これら工業生産に必須の形質により分類が行われ、ワイツマン型菌（デンプン質資化性菌）とサッカロ型菌（可溶性糖質資化性菌）とに 2 大別され、さらに発酵生成物量比により細分化され、多様な種名が与えられてきた⁽²⁰⁾。

しかし、発酵糖質や生成物量比は分類指標として有意でないことから、溶剤発酵に用いられてきた工業使用菌株は、ブタノール・イソプロパノール菌である *C. beijerinckii* (syn. *C. butylicum*) を除き、*C. acetobutylicum* に属するものであると考えられるようになっていた。ところが、最近になって、これら工業生産に用いられてきた菌株が単一の微生物種に属するものではなく、多様な菌種からなることが明らかになった。すなわち、DNA-DNA ハイブリダイゼーションおよび 16SrRNA 配列の比較により、ワイツマン型とサッカロ型のアセトン・ブタノール菌は異なる菌種であり、さらに、サッカロ型アセトン・ブタノール菌は *C. saccharoacetobutylicum*, *C. saccharoperbutylacetonicum* に分類された。*C. beijerinckii* を含めてこれらの菌株間での DNA-DNA ハイブリダイゼーションによる相同性は 10~20% しかない⁽²⁰⁾。

3.4.3 発酵経路⁽²⁰⁾

アセトン・ブタノール菌およびブタノール・イソプロパノール菌は、生育期に依存して異なる生成物を菌体外に蓄積する。その生成物の違いから、対数増殖期の有機酸生成期 (acidogenic phase) と定常期に至ってのソルベント生成期 (solventogenic phase) とに2分される⁽²⁰⁾。

基本的な代謝経路は、ピルビン酸からブチリル CoA に至る経路である。図 3-4 に ABE 発酵におけるソルベント生成菌の代謝経路を示す。図 3-4 に示すように、グルコースから EMP 回路を経て生成されたピルビン酸は酸化的脱炭酸によりアセチル CoA となる。さらにアセチル CoA が縮合してアセトアセチル CoA となり、ブチリル CoA に至る。有機酸生成期 (対数増殖期) にはアセチル CoA とブチリル CoA から生成されたアセチルリン酸とブチリルリン酸は ATP 生成と共役して、酢酸と酪酸となる。酪酸のみが生成されると仮定した場合、グルコース 1mol から ATP 3mol が生成されることになる⁽²⁰⁾。

一方、基質酸化により生じる電子は、EMP 経路における NADH のほか、ピルビン酸の酸化的脱炭酸反応に共役して生じた還元型のフェレドキシンを介して、水素ガスまたは NADH の生成に利用される。有機酸生成期ではブチリル CoA に至る経路で生成酪酸当たり 2 分子の NADH が消費され、他は水素ガスとして放出される。そのため、有機酸生成期では、ピルビン酸の酸化的脱炭酸反応において生成される二酸化炭素と等量の水素ガスが生成される⁽²⁰⁾。

ソルベント生成期においては、エタノール、アセトン、ブタノールがそれぞれアセチル CoA、アセトアセチル CoA、ブチリル CoA から分岐した経路を通じて生成される。たとえばブタノールのみが生成されると仮定した場合、NADH はすべてブタノール生成に消費されることになる。しかし、実際の発酵においては、廃棄されるべき電子は NADH と水素ガスに分配される。生成に NADH を必要としないアセトンは、これら電子廃棄のバランスに則った代謝生成物量のバランス (あるいはその逆) をとるのに必要不可欠な存在である。菌株間の生成物量比の違いは、菌種固有の電子バランスおよび代謝生成物バランスを司る酵素の特性の違いが反映されていると考えられる⁽²⁰⁾。

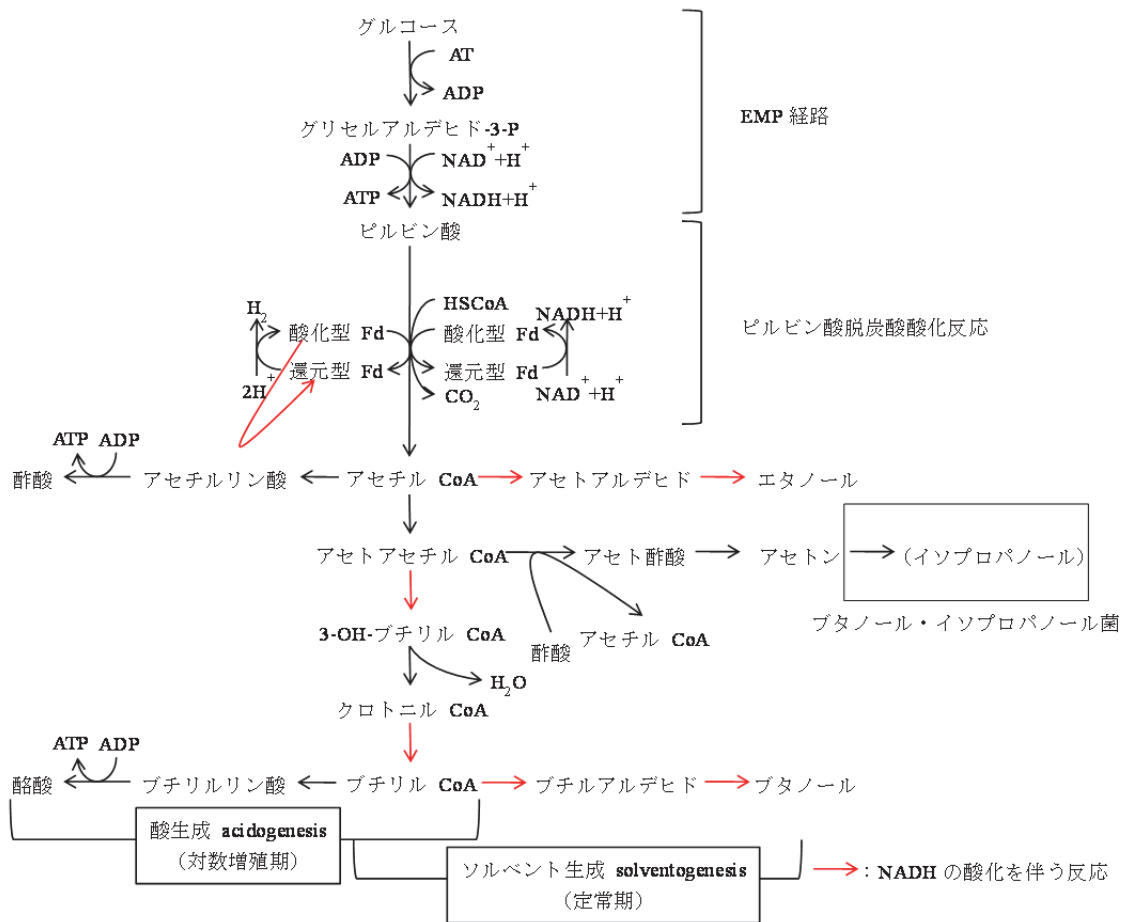


図 3-5 ABE 発酵におけるソルベント生成菌の代謝経路⁽²⁰⁾

3.4.4 生物系廃棄物からの ABE 発酵

ABE 発酵の原料としてバイオマス利用について、特に生物系廃棄物からのアセトン・ブタノール生産についていくつか例を紹介する。

・ ザコデンブン廃液およびパーム油廃液の利用⁽²¹⁾

ザコヤシは東南アジアに広く分布する植物で、ザコヤシからデンプン抽出の際に生じるザコデンブン廃液がそのまま廃棄されており、環境汚染物質として問題になっている。また、ザコヤシと同様に東南アジアに広く生息オイルパームも、パーム油の製造工程で排出されるパーム油廃液が環境汚染の原因になっている。このザコデンブン廃液やパーム油廃液を加水分解処理したものを発酵原料として ABE 発酵を行い、ブタノールを生産できた。

・焼酎蒸留廃液および生ごみの利用⁽²²⁾

日本では、一般廃棄物中の生ごみの年間排出量は増え続けており、生ごみの処理方法とリサイクル方法は環境保全のために重要な課題である。また、焼酎の製造工程で排出される焼酎蒸留廃液の年間排出量は40万t以上である。加水分解処理した生ごみ（米、ニンジン、キャベツ、バナナ、刺身等）を発酵原料とした場合、標準培地と比べて遜色ない量のブタノールを生産できた。また、加水分解処理した4種類の焼酎蒸留廃液（イモ、ムギ、ソバ、ゴマ）を発酵原料とした場合、少量のブタノールしか生産できなかったが、前述の生ごみを添加すると、高いブタノール生産量が得られた。

・余剰汚泥の利用⁽²³⁾

日本の活性汚泥プロセスでは年間4000万m³以上の余剰汚泥が発生し、一部を除いて有効利用されずに焼却や埋め立てにより廃棄されているのが現状である。この余剰汚泥のABE発酵への利用を試みたところ、余剰汚泥のみではブタノールは生産できなかったが、グルコースや生ごみを添加するとブタノール生産が確認された。

3.5 バイオディーゼル燃料(BDF)について

バイオディーゼル燃料（BDF）とは、バイオマス由来の油脂（動植物油）を原料として、化学処理を行い製造される燃料の総称で、米国のBDF品質規格であるASTM D6751では、「動植物油から製造された、ひとつのエステル鎖にひとつのアルキル基を持つ長鎖脂肪酸エステル」と定義している。

一般的には、油脂（トリグリセライド）とメタノールをエステル交換反応によりメチルエステル化することで製造された、脂肪酸メチルエステル（FAME）を主成分とするディーゼル燃料のことをいう。図3-6にトリグリセライドとメタノールとのエステル交換反応式を示す。一般にアルカリ触媒等を使用し、この化学反応により得られたFAMEがBDFとして使用される。このFAMEはトリグリセライドの状態に比べ、動粘度が低く、揮発性が高いためにディーゼル燃料として使用し易いとされる。また、一般に油脂をメチルエステル化すると流動点を降下させることができる（パーム油、ココナッツ油）が、例外として大豆油などのように却って流動点が上昇するものも存在する。

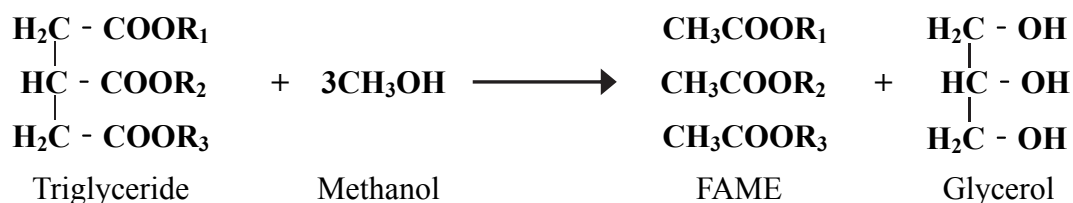


図 3-6 トリグリセライドのエステル交換反応式

3.5.1 規格

3.5.1.1 各国の BDF 規格

BDF を軽油代替燃料として普及させるにあたり、品質規格のない状況下では粗悪な燃料が市場に出回り、エンジントラブルなどの問題を引き起こすことになる。そのため、BDF が積極的に用いられている国々では、その品質を保証するための独自の規格が設けられている。日本では 2007 年 3 月に任意規格 JASO M360 が施行され、2008 年 2 月 20 日をもって JIS 強制規格が正式に制定された。表 3-1 に BDF の EU 統一規格 EN 14214、米国規格 ASTM D6751 および日本における JIS K2390 を示す⁽²⁴⁾。

EN 14214 は軽油との混合燃料としての使用のみに限らず、B100 での使用も想定した品質設定となっている。ASTM D6751 も B100 に対する規格であるが、軽油に 20%混合 (B20) して利用することを前提としている。また、JIS K2390 は EN 14214 を基に制定されたが、揮発油等の品質の確保等に関する法律 (品確法) においては B5 での使用に制限されており、これ以上混合する場合は軽油引取税の課税対象となるが、自己責任においては B100 (ニート) での使用が認められている。これらの規格で定められた項目は、BDF でディーゼル機関を良好に運転させるための重要な要素である。

表 3-1 各国の BDF 品質規格⁽²⁴⁾

Property		EU EN14214	USA ASTM D6584	Japan JIS K2390
Ester Content	mass%	≥96.5	—	≥96.5
Density@15°C	kg/m ³	860-900	—	860-900
Viscosity@40°C	mm ² /s	3.5-5.0	1.9-6.0	3.5-5.0
Flash point	°C	≥120	≥130	≥120
Sulfur content	mg/kg	≤10	≥15or500	≤10
Carbon residue (on 10% distillation residue)	mass%	≤0.3	≤0.05	≤0.3
Cetane number		≥51.0	≥47	≥51.0
Sulfated ash content	mass%	≤0.02	≤0.02	≤0.02
Water content	mg/kg	≤500	≤0.05(vol%)	≤500
Total contamination	mg/kg	≤24	—	≤24
Copper strip corrosion (3h@50°C)	rating	class1	≤class3	≤1
Oxidation stability,110°C	hours	≥6	—	—
Acid value	mgKOH/g	≤0.5	≤0.8	≤0.5
Iodine value	g iodine/100g	≤120	—	≤120
Linolenic acid methyl ester	mass%	≤12	—	≤12
Polyunsaturated (>=4 double bonds) methyl ester	mass%	≤1	—	≤1
Methanol content	mass%	≤0.2	—	≤0.2
Monoglyceride content	mass%	≤0.8	—	≤0.8
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%	≤0.25	≤0.24	≤0.25
Group I metals (Na+K)	mg/kg	≤5	—	≤5
Group II metals(Ca+Mg)	mg/kg	≤5	—	≤5
Phosphorus content	mg/kg	≤10	≤10	≤10
90% distillation point	°C	—	≤360	—

3.5.2 BDF に含まれる不純物とその影響

以下に BDF に含まれる各不純物が機関運転に与える影響について述べる。

・メタノール

バイオディーゼル燃料製造の際に原料として使用するため、余剰分が燃料中に混在する可能性がある。金属に対して攻撃性を持っており、金属を腐食させる性質がある。また本研究において、製造後にメタノールの含有量が多い粗悪なバイオディーゼル燃料は、後述するアルカリ金属分(K 分)も多く含有しており、余剰アルコール除去を行うとグリセリンが析出することから、残留グリセリンも多く含まれると考えられる。これより、バイオディーゼル燃料におけるメタノール含有量は、品質を総合的に表す一つの指標になると考えられる。本研究では、メタノールの他に 1-ブタノールを用いたバイオディーゼル燃料の製造も行っており、メタノールに比べ腐食性は低いといわれているものの、1-ブタノールの混入についても同様に考慮するべきである。

・アルカリ金属類

エステル交換反応の際、触媒に用いたカリウムやナトリウムが除去されずに残留したもので、デポジットとして蓄積されることで燃料流量を低下させ、出力低下や排ガス悪化の原因となる。また、酸化触媒の作用があり、酸化安定性を低下させる原因になることも考えられる。エステル交換反応の際、その大部分は沈殿除去されるグリセリン分に含まれるが、メタノールの項で述べたように、粗悪な BDF においては残留グリセリンに含まれる形で燃料中に存在すると考えられる。

・リン分

BDF 特有の不純物として、農薬などから由来するリンが考えられる。触媒を劣化させ、排ガス特性の悪化につながる恐れがある。

・水分

材料腐食に対して大きく影響するほか、BDF の加水分解を引き起こす。原因として雰囲気空気からの吸湿のほか、BDF 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。

・固形異物

軽油の製造と異なり、BDF の製造過程では蒸留が行われているわけではな

く、異物が混入する可能性がある。特に日本においては、廃食油を原料とする場合の濾過不足による微細な天ぷらかすなどの混入が考えられ、これらの混入はフィルタの詰まりやインジェクタの磨耗の原因となる。

・トリグリセライド

BDF 製造の際の未反応油脂分であり、未反応スラッジとして析出し燃料フィルタの詰まりや、部品の摺動不良を引き起こす。また、燃焼残渣になり易く、残留炭素分が増加することから、排ガス特性を悪化させる原因になる。

・モノグリセライド，ジグリセライド

モノ・ジグリセライドは BDF 製造の際の中間生成物であり、トリグリセライドと同様にスラッジになり易い。図 3-7 にエステル交換反応中のモノ・ジグリセライド生成の化学式を示す。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 中にモノグリセライド，ジグリセライドが残留することになる。

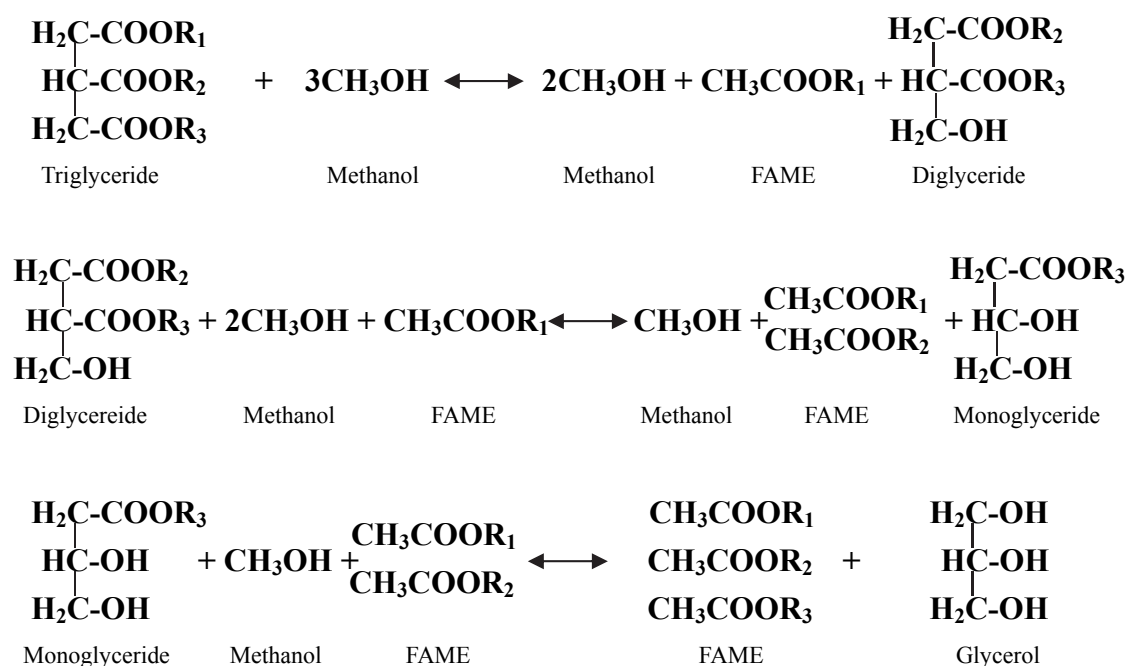


図 3-7 エステル交換反応中のモノグリセライド，ジグリセライドの生成

3.5.3 バイオディーゼルの原料

3.5.3.1 植物油

BDF は主に植物油等の油脂から製造され、原料としてパーム油やなたね油、大豆油が多く用いられる。表 3-2 に世界の植物油生産量を示す⁽²⁵⁾。表 3-2 より、前述の植物油は生産量が上位に位置していることが分かる。また、本研究で使用したココナッツ油の生産量はあまり多いとは言えないが、大部分をフィリピンなどの東南アジアで占め、東南アジア方面ではパーム油について豊富な資源と言える。一般に油脂の性状は油脂を構成する脂肪酸組成の影響を受け、BDF 化した後の燃料性状も原料油脂の特徴に影響される。

表 3-2 世界の植物油生産量⁽²⁵⁾ (単位：千 t)

	2008/09	2009/10	2010/11	2011/12	2012/13	2013/14 (見込み)
パーム油	44,586	46,421	49,516	52,466	55,947	58,642
大豆油	35,997	38,866	41,345	42,215	42,140	43,782
なたね油	21,412	23,958	24,059	24,434	25,035	25,687
ひまわり油	12,818	12,631	12,400	15,259	13,571	15,637
綿実油	4,822	4,451	4,793	5,146	4,994	4,860
落花生油	4,313	4,134	4,270	4,098	3,856	4,107
オリーブ油	2,888	3,298	3,384	3,630	2,586	3,440
とうもろこし油	2,305	2,389	2,526	2,690	2,898	2,999
やし油	3,099	3,621	3,090	3,123	3,451	3,210

・ココナッツ油

ココナッツ油は東南アジアで豊富に取れる資源である。生産量はパーム油や大豆油と比較すると少ないが、単位面積当たりの生産量は約 2300kg oil/ha と全植物油の中でパーム油の 5000kg oil/ha に次ぐ 2 位と高く、生産量の約 90%が東南アジアでの生産であるため、今後バイオ燃料の実用化が進んだときに、東南アジアを中心とした地域での需要の増加に応えるだけの増産が可能であると考えられる。ラウリン酸、ミリスチン酸を主成分としている、これらの脂肪酸は飽和脂肪酸であり、酸化安定性に優れた油といえる。

3.5.3.2 脂肪酸

油脂は脂肪酸とグリセリンのエステルであるトリグリセライドのことを示す。図 3-8 にトリグリセライドの生成式を示す⁽²⁶⁾。

脂肪酸とは分子内にカルボキシル基 (COOH) を持つ一価のカルボン酸 (R-COOH) の名称である。R は炭化水素基を示し、鎖状構造を持つ。また、炭素数の低い脂肪酸のことを短鎖脂肪酸 (酢酸・酪酸等)、炭素数の高い脂肪酸を長鎖脂肪酸 (炭素数 12 以上のラウリン酸・パルミチン酸等)、中間のものを中鎖脂肪酸と呼ぶ。カプロン酸やカプリル酸・カプリン酸はこの中鎖脂肪酸に分類される。

また、脂肪酸は主に分子内に二重結合を有さない飽和脂肪酸と二重結合を有する不飽和脂肪酸に分類される。飽和脂肪酸の場合、炭素数の増加に伴い融点が上昇し、メチルエステル化した際のセタン価が向上する。また、不飽和脂肪酸では不飽和度が高くなると脂肪酸の融点は低下するものの、抗酸化性が低下し、メチルエステル化した際のセタン価も低下する。以下の表 3-3 に油脂を構成している代表的な脂肪酸を示す⁽²⁶⁾。

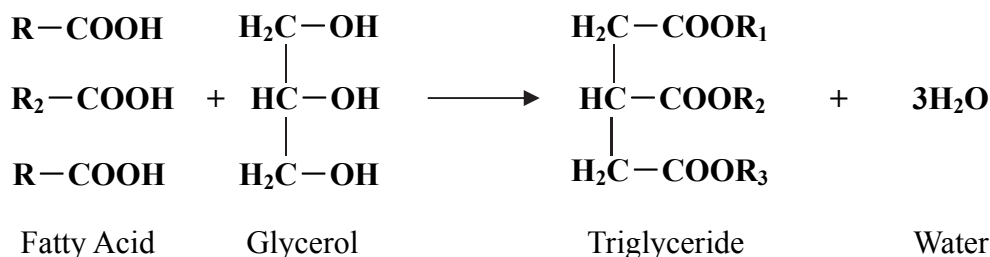


図 3-8 トリグリセライドの生成式

表 3-3 油脂を構成する代表的な脂肪酸

Fatty acid	C;N	Formula	Melting Point(°C)	Famous Oil
Caproic	6;0	C ₅ H ₁₁ COOH	-3.4	Milk oil
Capric	8;0	C ₇ H ₁₅ COOH	16.7	Coconut oil
Caprylic	10;0	C ₉ H ₁₉ COOH	31.6	Coconut oil
Lauric	12;0	C ₁₁ H ₂₃ COOH	43	Coconut oil
Miristic	14;0	C ₁₃ H ₂₇ COOH	53	Coconut oil
Palmitic	16;0	C ₁₅ H ₃₁ COOH	62	Palm oil
Stearic	18;0	C ₁₇ H ₃₅ COOH	71	Palm oil
Oleic	18;1	C ₁₇ H ₃₃ COOH	13	Repsed oil
Linoleic	18;2	C ₁₇ H ₃₁ COOH	-5	Soybean oil
Linolenic	18;3	C ₁₇ H ₂₈ COOH	-11.3	Linseed oil

3.5.3.3 アルコール

BDF 製造用のアルコールとしては主にメタノールが用いられる。メタノールは、同じ一価アルコールであるエタノールやブタノールに比べ反応性が良く、価格も安価である。一般に天然ガスや石炭の部分酸化で製造した一酸化炭素と水素から酸化銅および酸化クロムを触媒として製造されるが、近年、木質バイオマスのガス化による製造法に関する研究が進んでいる。以下の表 3-4 にメタノールの性状を示す。

表 3-4 メタノールの性状

Properties		Methanol
Formula		CH ₃ OH
Cetane number		3
High calorific value	MJ/kg	23
Low calorific value	MJ/kg	20
Boiling point	°C	64.5
Melting point	°C	-98
Density	Kg/m ³	973

3.5.3.4 触媒

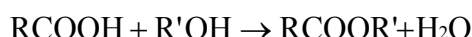
BDF (FAME) の製造には触媒としてアルカリ触媒である水酸化カリウム (KOH) や水酸化ナトリウム (NaOH)、また、酸触媒である硫酸やベンゼンスルホン酸などが用いられる。一般に、アルカリ触媒に比べ酸触媒は常温常圧下では反応が遅いためアルカリ触媒が多く用いられる。本研究では NaOH に比べ反応性の高い KOH を使用した。アルカリ触媒は反応性が高く、エステル交換も容易であることから FAME 製造に長く用いられてきた。しかし、原料油脂中の遊離脂肪酸や水分によりエステル交換を妨害され易く⁽²⁶⁾、アルカリ触媒を用いる場合は原料油脂の品質に注意する必要がある。

3.5.4 バイオディーゼルの製造方法

3.5.4.1 エステル化について

植物油は高級脂肪酸で構成されているために粘度が高くそのままでは燃料として利用しにくい。そこでエステル交換することでメチルエステル化して動粘度を下げる必要がある。

有機酸または無機酸とアルコールから水を失って生ずるような構造を持つ化合物を一般にエステルという。例として、カルボン酸とアルコールの場合を以下の式に示す。



しかし、広い意味でエステルを生成する反応をすべてエステル化ということもあり、これには上記のように酸とアルコールとの直接反応のほか、

- 1) エステルのアルコール交換反応
- 2) 酸塩化物、酸アミドとアルコールの反応
- 3) 酸の塩とのハロゲン化アルキル反応
- 4) ケトンあるいはイソシアン酸塩とのアルコール反応
- 5) ニトリルとアルコールと水の反応
- 6) 酸とエチレンオキシドまたはジアゾメタン反応
- 7) アルデヒド2分子反応
- 8) アルコールと一酸化炭素の反応

などが挙げられる。上述した式に示されるカルボン酸とアルコールのエステル化反応は可逆的で平衡定数 K は以下の式によって示される。

$$K = \frac{[\text{RCOOR}'] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}] [\text{R}'\text{OH}]}$$

エステル化は一般に平衡に達するのに時間を要するので、触媒として種々の酸を用いて加速する。この場合、通常、硫酸、塩酸、トルエンスルホン酸などが用いられ、また三フッ化ホウ素、酸性イオン交換樹脂、酸素なども用いられる。また、エステル化により工業的に製造されるエステル類の代表的なものを挙げると、酢酸エチル、酢酸ブタン、フタル酸ジブチル、アセチルセルロース、ニトログリセリン、ニトロセルロースなどがある。

本研究では、1) のエステルのアルコール交換反応を用いた。植物油とメタノールでアルコール交換反応を行っている。

図 3-9 にエステル生成反応式を示す。

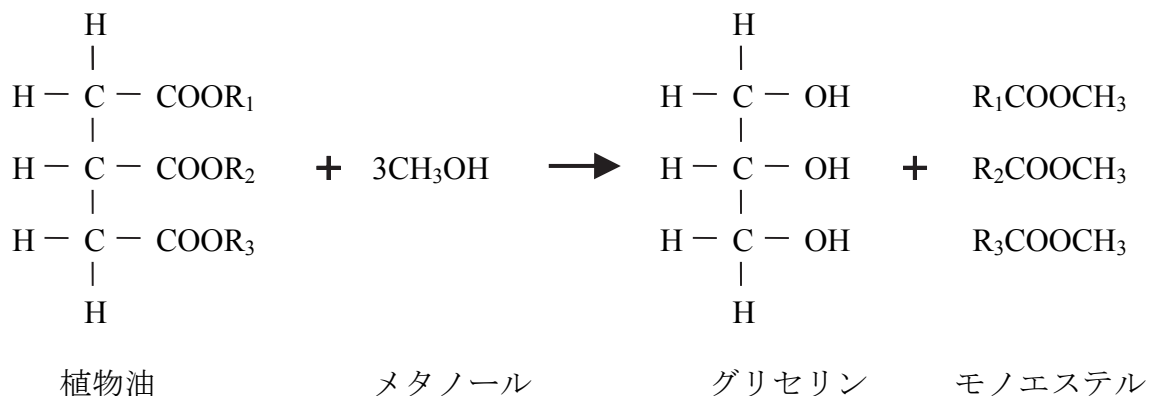


図 3-9 植物油とメタノールのアルコール交換反応

3.5.5 触媒および理論メタノール量

油脂に適切な触媒とともに他のエステルを反応させると、脂肪酸部分が入れ替わるといふ反応が見られる。これをエステル交換反応と呼び、水酸化カリウム (KOH) や水酸化ナトリウム (NaOH) などが触媒として用いられる。バイオディーゼルを製造する際、副生成物として多くのグリセリンを作り、グリセリン層ができるが、その層にナトリウム塩が含まれるとそのまま捨てることはできず、その処理に費用がかかる。しかし残存カリウムの場合、農場の土の栄養剤として利用することができるので、こちらの方がコストの面からも、環境保護の面からも望ましい。よって本研究では、触媒として水酸化カリウムを使用した。

余剰の触媒はセッケンとなり、歩留まりやその後の工程の妨げとなるため、触媒量についてはメチルエステル化に必要な最小量が望ましい。適切な触媒量を調べる方法として、けん化価がある。油脂 1g をけん化するのに必要な水酸化カリウムのミリグラム数をけん化価という。図 3-10 に反応式を示す。

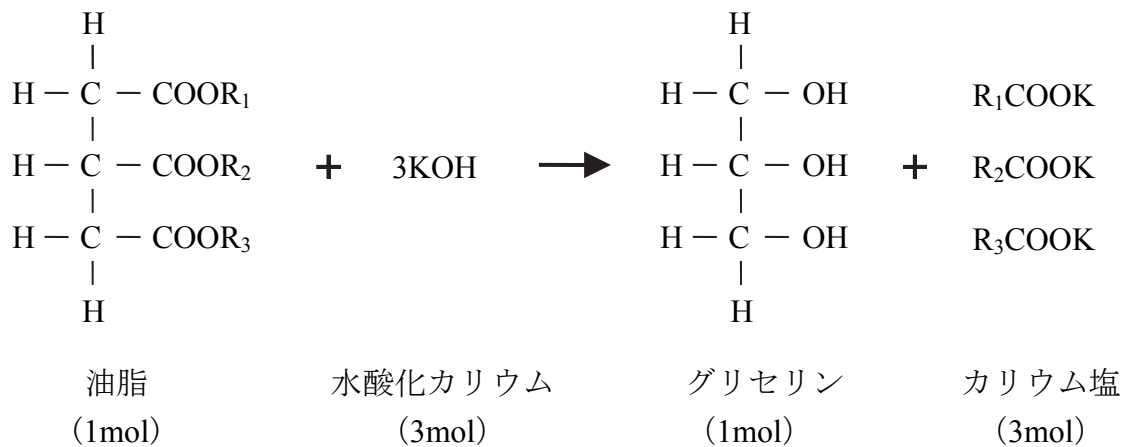


図 3-10 加水分解

油脂 1mol をけん化するのに水酸化カリウムが 3mol 必要であるので、油脂の分子量を M とすると、M(g) の油脂をけん化するのに水酸化カリウム (KOH=56) が 3×56 (g) 必要ということになる。従って、1 (g) の油脂をけん化する水酸化カリウムの質量はけん化価を S とすると、次の比例式で求められる。

$$M \text{ (mg)} : 3 \times 56 \times 1000 \text{ (mg)} = 1 \text{ (g)} : S \text{ (mg)}$$

上記の式から、油脂の分子量 (M) が分かればけん化価 (S) を求めることができ、逆にけん化価 (S) が分かれば、油脂の分子量 (M) を求めることもできる。けん化価が大きい油脂ほど分子量は小さくなる。

3.5.6 けん化価 (Saponification Value) 測定方法

- (1) 定義: 試料 1g を完全にけん化するのに要する水酸化カリウムの mg 数.
- (2) 適用範囲: 油脂
- (3) 装置および用具
 - ・けん化用フラスコ 200~300mL の耐アルカリ性平底フラスコ.
 - ・冷却器外形は 6~8mm, 長さ 1m 程度の薄肉ガラス管よりなる空気冷却器または還流冷却器. (いずれもけん化用フラスコの口にすり合わせ接続のできるものが望ましい.)
 - ・水浴, 砂浴, または熱板 (約 80°C に温度調節できるもの.)
- (4) 試薬

- ・ 0.5mol/L 水酸化カリウム-エタノール溶液
- ・ フェノールフタレイン指示薬
- ・ メチレンブルー指示薬
- ・ 0.5mol/L 塩酸標準液

(5) 方法

- ① 試料 1.5~2.0g をけん化用フラスコに正しくはかり取る。
- ② 0.5mol/L 水酸化カリウム-エタノール溶液 25mL を正しく加える。
- ③ フラスコに冷却器をつけ、時々振り混ぜながら、還流するエタノールが冷却器の上端に達しないように加熱温度を調節して穏やかに加熱する。
- ④ フラスコの内容物を 30min 沸騰させた後直ちに冷却し、内容物が寒天状に固まらないうちに冷却器をはずして、フェノールフタレイン指示薬を数滴加え 0.5mol/L 塩酸標準液で滴定し、指示薬の微紅色が消え、それが 30s 続いたときを終点と定める。なお本試験と並列して空試験（試薬なし）を行う。

(6) 計算方法

$$\text{けん化価 (SV)} = \frac{28.05 \times (A - B) \times F}{C}$$

ただし、A：空試験の 0.5mol/L 塩酸標準液使用量 (mL)

B：本試験の 0.5mol/L 塩酸標準液使用量 (mL)

C：試料採取量 (g)

F：0.5mol/L 塩酸標準液のファクター

備考：けん化しにくい場合は、上述の測定と同時に 1h 加熱した場合のけん化価を測定し、1h の時のけん化価が明らかに大きければ 2h 加熱の場合のけん化価を測定する。もし 2h 加熱の結果大きな値が得られれば引き続き 4h、6h～と長時間反応を行い完全にけん化させる。

図 3-10 の加水分解の式から導き出される式を以下に示す。

$$\text{けん化価 (SV)} = \frac{3 \times 56 \times 1000}{M}$$

(M：油脂の平均分子量， 56：水酸化カリウムの式量)

以上の計算式により油脂の平均分子量 M を求めることができ、また理論メタノール量を計算することができる。

3.5.7 ココナッツ油エステル燃料の製造方法

3.5.7.1 原料

供試燃料には以下の原料を使用した。

油脂

・ココナッツ油 (精製ヤシ油) 不二製油株式会社

アルコール

・メタノール (和光一級) 和光純薬工業株式会社
・エタノール (和光一級) 和光純薬工業株式会社
・1-プロパノール (和光一級) 和光純薬工業株式会社
・1-ブタノール (和光一級) 和光純薬工業株式会社
・イソブタノール (和光一級) 和光純薬工業株式会社

触媒

・水酸化カリウム (鹿一級) 関東化学株式会社

3.5.7.2 BDF の製造方法

BDF 製造の基本的な工程は、次の通りである。

- I. アルコールに水酸化カリウム(以下 KOH)を溶解，反応させ，カリウムアルコールシドを含むアルコール溶液を製造する。
- II. 油脂に I，で製造した溶液を加え加熱攪拌し，エステル変換反応させる。
- III. 反応後静置して，下層に沈殿した粗製グリセリンを除去する。
- IV. 余剰アルコールを除去する。
- V. 残留グリセリンを除去し，完成

JIS 規格を満たす高品質なバイオディーゼル燃料を製造するため，各工程において綿密な検討を行い，必要ならば上記工程に新たな工程を加えなければならない。製造するバイオディーゼル燃料が可能な限り高品質となるよう，燃料ごとに製造方法の最適化を行った後，供試燃料の製造を行った。以下，詳細な製造方法を項目ごとに分けて述べる。

3.5.7.3 カリウムアルコキシドを含むアルコール溶液の製造

アルコールに KOH を溶解，反応させ，カリウムアルコキシドを含むアルコール溶液を製造する．製造に用いたアルコール量，KOH 量については以下に記す．

・アルコール量

エステル変換反応は図 3-6 に示す反応式のとおり，油脂 1mol に対しアルコール 3mol を必要とする．燃料製造に際し，まず油脂ごとのけん化価を測定し，それをもとに油脂 100g が完全反応するために必要なアルコールの理論量(g) を算出し表 3-5 に示す．

表 3-5 各油脂のけん化価と反応に必要なアルコール量

	けん化価	アルコール理論量(g)/100g			
		メタノール	ブタノール	エタノール	プロパノール
ココナッツ油	224	14.45	32.24	20.77	27.1

理論量ちょうどのアルコール量ではエステル変換反応が完全には行われず，反応しなかったトリグリセリドがバイオディーゼル燃料中に残留することになる．よって，バイオディーゼル燃料製造に用いるアルコール量は理論量より多くすることが一般的である．反応はアルコール量が多いほど進行しやすいが，一定量以上ではあまり変化がなくなる．また，過剰な量の投入はバイオディーゼル燃料精製の際の余剰アルコール除去に余分な時間をかけることになるほか，コストの面からも好ましくない．従って，高品質なバイオディーゼル燃料を製造するために必要なアルコール量の最適化を行う必要がある．本研究では，製造に用いるアルコール量がそれぞれ異なる数種類のバイオディーゼル燃料を製造し，ガスクロマトグラフにてそれぞれの燃料中に含まれるトリグリセリド量を測定することで，製造に用いる最適なアルコール量を決定した．表 3-6 に示す．

・触媒量

触媒にはアルカリ触媒である KOH を用いた．エステル変換反応は触媒量が増すほど進行しやすいが，過剰な量の投入はセッケン分生成の原因となり燃料の精製過程において悪影響を及ぼす．また，燃料中に残留した場合には，機関の運転にも悪影響及ぼす．従って，高品質なバイオディーゼル燃料を製造するために必要な KOH 量の最適化を行う必要がある．本研究では，製造に用いる KOH 量がそれぞれ異なる数種類のバイオディーゼル燃料を製造し，ガ

スクロマトグラフにてそれぞれの燃料中に含まれるトリグリセリド量を測定することで、製造に用いる最適な KOH 量を決定した。表 3-6 に示す。

表 3-6 アルコール・KOH 必要量

	対理論量	KOH 量(g)/油脂
メタノール	2.0	1.2
エタノール	2.4	1.5
プロパノール	2.4	1.8
1-ブタノール	2.8	1.6
イソブタノール	3.8	1.8

3.5.7.4 エステル変換反応

油脂に 3-5-7-3. で製造した溶液を加え加熱攪拌し、エステル変換反応させる。エステル変換反応時の反応温度、反応時間については以下に記す。

・反応温度、反応時間

エステル変換反応は反応中の温度が高いほど進行する。高品質なバイオディーゼル燃料の製造にあたり、アルコールの沸点の違いにより反応速度が違ったためそれぞれ異なる温度・時間となった。それを表 3-7 に示す。

表 3-7 反応温度・反応時間

	反応温度 (°C)	反応時間
メタノール	60	1 時間
エタノール	70	2 時間
プロパノール	75	3 時間
1-ブタノール	80	3 時間
イソブタノール	80	3 時間

3.5.7.5 静置

メチルエステル燃料，エチルエステル燃料，プロピルエステル燃料の場合，

加熱攪拌による反応後，すぐに粗製グリセリンが分離するが，十分に沈殿させるため数時間静置した．ブチルエステル燃料系の場合，余剰アルコール分をある程度除去しなければ粗製グリセリンが分離しないことから，反応物が白濁するまで残留アルコールを除去し，その後グリセリンを十分に沈殿させるため数時間静置した．

3.5.7.6 グリセリン除去

反応物下層に粗製グリセリンが十分沈殿したのを確認後，除去する．

3.5.7.7 残留アルコール除去

燃料中に含まれる残留アルコールを大気開放系で加熱攪拌し，除去する．加熱温度は燃料の劣化を避けるため，エステル変換反応時の温度より低めに設定した．

3.5.7.8 再グリセリン除去

残留アルコール除去後，燃料下層に再び少量の粗製グリセリンの沈殿が確認できるため，再度除去する．

3.5.8 アルコール混合バイオディーゼル燃料の製造方法

1. ココナッツ油 BDF とアルコールを質量割合で三角フラスコに投入し，5分間攪拌する

3.6 供試燃料

本章で用いた供試燃料およびベース燃料の名称および略称を以下に紹介する．

Gas Oil : JIS 2 号軽油

Methanol : メタノール

Ethanol : エタノール

1-propanol : 1-プロパノール

1-Butanol : 1-ブタノール

Isobutyl alcohol : イソブタノール

CME (Coconut oil Methyl Ester) : ココナッツ油メチルエステル
 CEE (Coconut oil Ethyl Ester) : ココナッツ油エチルエステル
 CPE (Coconut oil 1-propyl Ester) : ココナッツ油プロピルエステル
 CBE (Coconut oil 1-butyl Ester) : ココナッツ油ブチルエステル
 CiBE (Coconut oil isobutyl Ester) : ココナッツ油イソブチルエステル

3.6.1 供試アルコールおよび供試ココナッツ油エステル燃料の性状

ココナッツ油エステル燃料の製造に使用される 5 アルコール (メタノール, エタノール, 1-プロパノール, 1-ブタノール, イソブタノール) の性状を表 3-8 に示し, 表 3-9 に CiBE, CBE, ココナッツ油, 1-プロピルエステル (CPE), ココナッツ油エチルエステル (CEE), CME の流動点測定結果を示す. テスト燃料及び、JIS バイオディーゼル燃料 (K2390) の性状を表 3-10 に示す.

密度, 動粘度, 流動点, 50%蒸留温度は, 測定値である. 表 3-11 のエステル燃料 (CiBE, CBE, CPE, CEE, CME) の炭素・水素・酸素の割合は, 脂肪酸エステル組成からの推参値である. 以下に重要な項目についての考察を述べる. 低発熱量は, 高発熱量の測定値を用いて算出した値である.

表 3-8 供試アルコールの性状

Alcohol	Molecule Formula	Melting point, °C	Boiling point, °C	Solubility in water
Methanol	CH ₃ OH	-93.0	65.0	Soluble
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	-117.0	78.5	Soluble
1-propanol	C ₃ H ₇ OH	-127.0	97.4	Soluble
1-butanol	C ₄ H ₉ OH	-90.0	117.0	Soluble (7.7g/100ml at 20 °C)
Isobutanol	C ₄ H ₉ OH	-108.0	107.9	Soluble (8.7g/100ml at 20 °C)

表 3-9 ココナッツ油エステル燃料の流動点

Coconut Oil Ester		Alcohol	Pour point (2.5 °C scale), JIS K2269
Methyl Ester	CME	Methanol	-5.0
Ethyl Ester	CEE	Ethanol	-7.5
1-propyl Ester	CPE	1-propanol	-10.0
1-butyl Ester	CBE	1-butanol	-10.0
Isobutyl Ester	CiBE	Isobutanol	-12.5

表 3-10 供試燃料の性状

Properties	JIS K2390	CiBE	CBE	CPE	CEE	CME	Gas Oil (JIS No.2)
Cetane number	51 min	—	—	—	—	57 ^a	56
Net calorific value MJ/kg	—	36.69 ^a	36.69 ^a	35.60 ^a	35.93 ^a	35.22 ^a	43.12
Density @ 288K kg/m ³	860 - 900	860	865	867	869	874	837
Kinematic viscosity @ 313K mm ² /s	3.5 - 5.0	3.7	3.7	3.2	3.0	2.7	2.5
Pour point ^c °C	—	-12.5	-10.0	-10.0	-7.5	-5.0	-15.0
C mass %	—	75.7 ^a	75.7 ^a	75.1 ^a	74.5 ^a	73.8 ^a	87.3
H mass %	—	12.6 ^a	12.6 ^a	12.6 ^a	12.5 ^a	12.4 ^a	12.5
O mass %	—	11.7 ^a	11.7 ^a	12.3 ^a	13.0 ^a	13.8 ^a	—
50% Distillation temp. °C	—	303	308	295	284	275	274
Stoichiometric air-fuel ratio	—	12.50	12.50	12.40	12.27	12.12	14.20

a) Estimated value

表 3-11. Fatty acid composition of coconut oil ⁽²⁷⁾

Fatty acid	C:N	Coconut oil (mass%)
Caproic	6:0	0.4
Caprylic	8:0	7.0
Capric	10:0	6.0
Lauric	12:0	47.5
Myristic	14:0	19.1
Palmitic	16:0	9.8
Stearic	18:0	3.8
Oleic	18:1	5.9
Linoleic	18:2	0.4
Linolenic	18:3	0.1

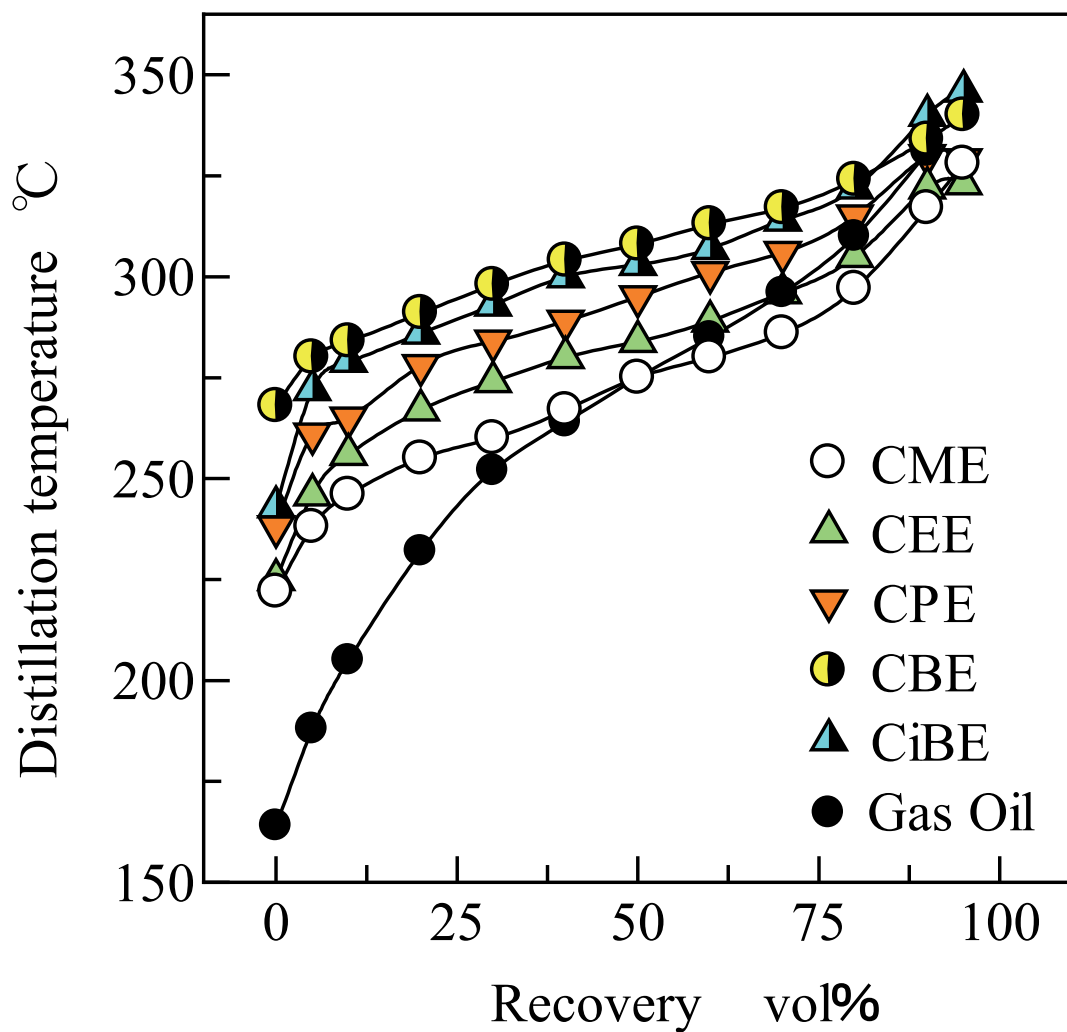
C: No. of carbons in the fatty acid,

N: No. of carbon-carbon double bonds in the fatty acid (the level of unsaturation)

ココナッツ油エステル燃料の動粘度と密度は、バイオディーゼル燃料製造で使用するアルコールの炭素数の増加に伴って低下する。これは、分子量が増えるためである⁽²⁸⁾。ココナッツ油エステル燃料の発熱量は、酸素含有量の増加に伴い低下する。ココナッツ油エステル燃料の流動点は、炭素数多い（炭素数 4 まで）アルコールを用いて製造するほど、流動点は低下する。エステル燃料間で、CiBE の流動点が一番低く -12.5°C。CBE の流動点は -10°C で 2 番目に低い。

供試燃料の蒸留温度を図 3-11 に示す。CME の蒸留温度は、軽油と比較すると留出量 50% 以上では軽油より低く、留出量 50% 未満では、軽油より高くなっている。その他のココナッツ油エステル燃料は、軽油と比較して高い蒸留温度になっている。図 3-11 と表 3-10 よりココナッツ油エステル燃料の蒸留温度は、バイオディーゼル燃料の製造に使用するアルコールの炭素数が増えることにより上昇することがわかる。

CiBE と CBE は JIS 規格をほぼ満足する BDF であるが、表 3-6 から CBE の方がアルコールと KOH の使用量が少ない。したがって、低温流動性の点からは CiBE、エステル変換の容易さからは CBE がディーゼル燃料として優れていると考えられる。



☒ 3-11. Distillation temperature of test fuels

3.7 実験結果及び考察

CBE, CiBE は, CPE, CEE, CME に比較して, より良好な低温流動性を有している.

したがって, CBE, CiBE は, ディーゼルエンジンのテスト燃料として適している. CBE, CiBE は, 始動性, 運転時の機関回転数の安定性に問題はなかった.

3.7.1 ディーゼル燃焼特性

図 3-12 に供試燃料の燃料噴射時期, 着火時期および着火遅れを示す. これらの値は, 供試エンジンの燃料噴射ノズルのニードルリフトと燃焼室の熱発生率から求めた. CME の燃料噴射時期は軽油とほぼ同じであり, これは CME の主な成分であるメチルラウリン酸の体積弾性率が軽油と同じためである⁽²⁹⁾. CBE と CiBE の燃料噴射時期は, 両者の間では, ほとんど差はなく, CME と軽油と同等である. この結果から, CME, CBE, CiBE の体積弾性率は, 軽油とほぼ同じであると予想される.

ココナッツ油エステル燃料の着火遅れは, 軽油と比較して短い. ココナッツ油エステル燃料の着火遅れは, CME, CBE, CiBE の順に若干長くなる. 一般的には, 炭化水素のセタン価は, 分子の直鎖性が増すほど, 側鎖性が減るほど, 高くなる. したがって, 脂肪酸エステルのセタン価は, 分子の直鎖が長くなることに起因することによりメチルよりブチルが高くなり, 側鎖性が増すことに起因することによりイソブチルよりブチルが高くなることが予想される. しかし, CBE の着火遅れは CME よりもわずかに長い. これはおそらく, CME に比べ CBE が高い動粘度と低い揮発性によるものである. 以上の結果から, CiBE 及び CBE は, 高着火性を有しており, それらのセタン価は, 57 と推定される.

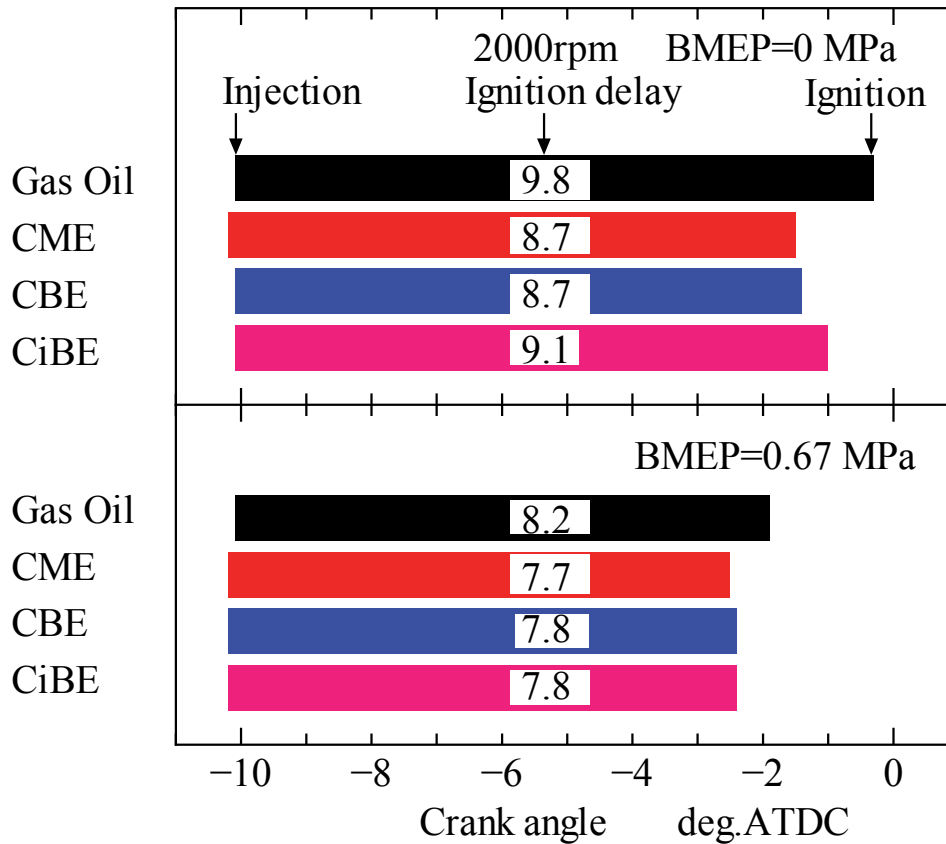


図 3-12. Injection timing and ignition delay of test fuels

図 3-13 および図 3-14 に負荷 0%と負荷 100%での熱発生率線図と噴射ノズルのニードルリフトを示す。これらの値は、50 サイクルの平均値である。図 3-13 及び図 3-14 から、ココナッツ油エステル燃料の燃料噴射期間は軽油よりも長いことが分かる。燃料噴射期間は燃料の低発熱量に依存する。低発熱量が低い燃料ほど同じ熱量を得るのに燃焼室へより多くの燃料を供給しなければならない。低発熱量が低いココナッツ油エステル燃料は、軽油に比べて燃料噴射期間が長くなっている。

ココナッツ油エステル燃料は、燃料間でほぼ同じ熱発生プロファイルを示した。CiBE と CBE の最大熱発生率は軽油に比べて低い値を取っており、CME とほぼ同じ値である。着火遅れが長いほど、着火遅れ期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した。従って、図 3-12 から図 3-14 より、着火遅れが長いほど、最大熱発生率が高くなっていることがわかる。CiBE と CBE の燃焼終了時期は、CME や軽油とほぼ同じである。

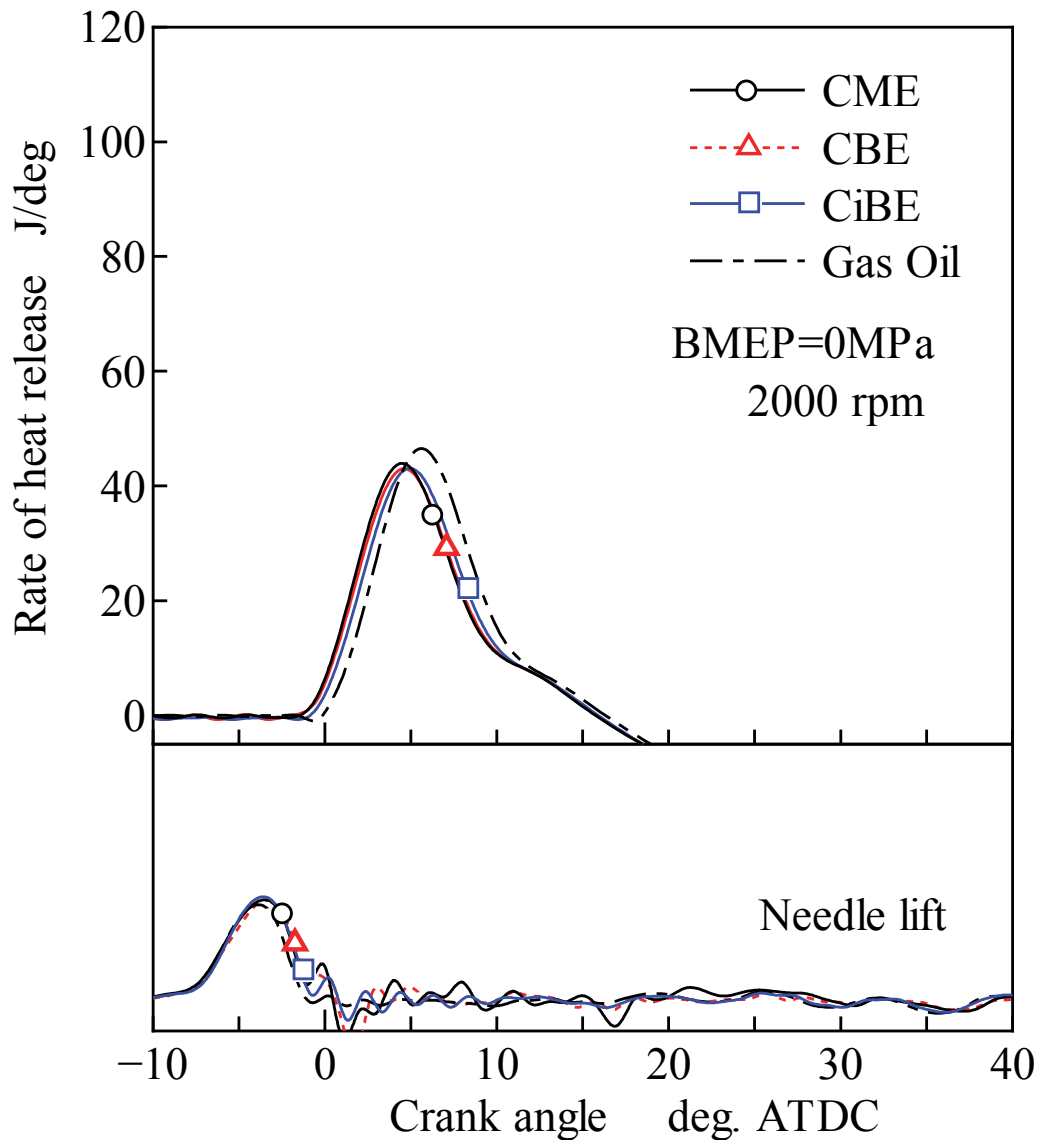
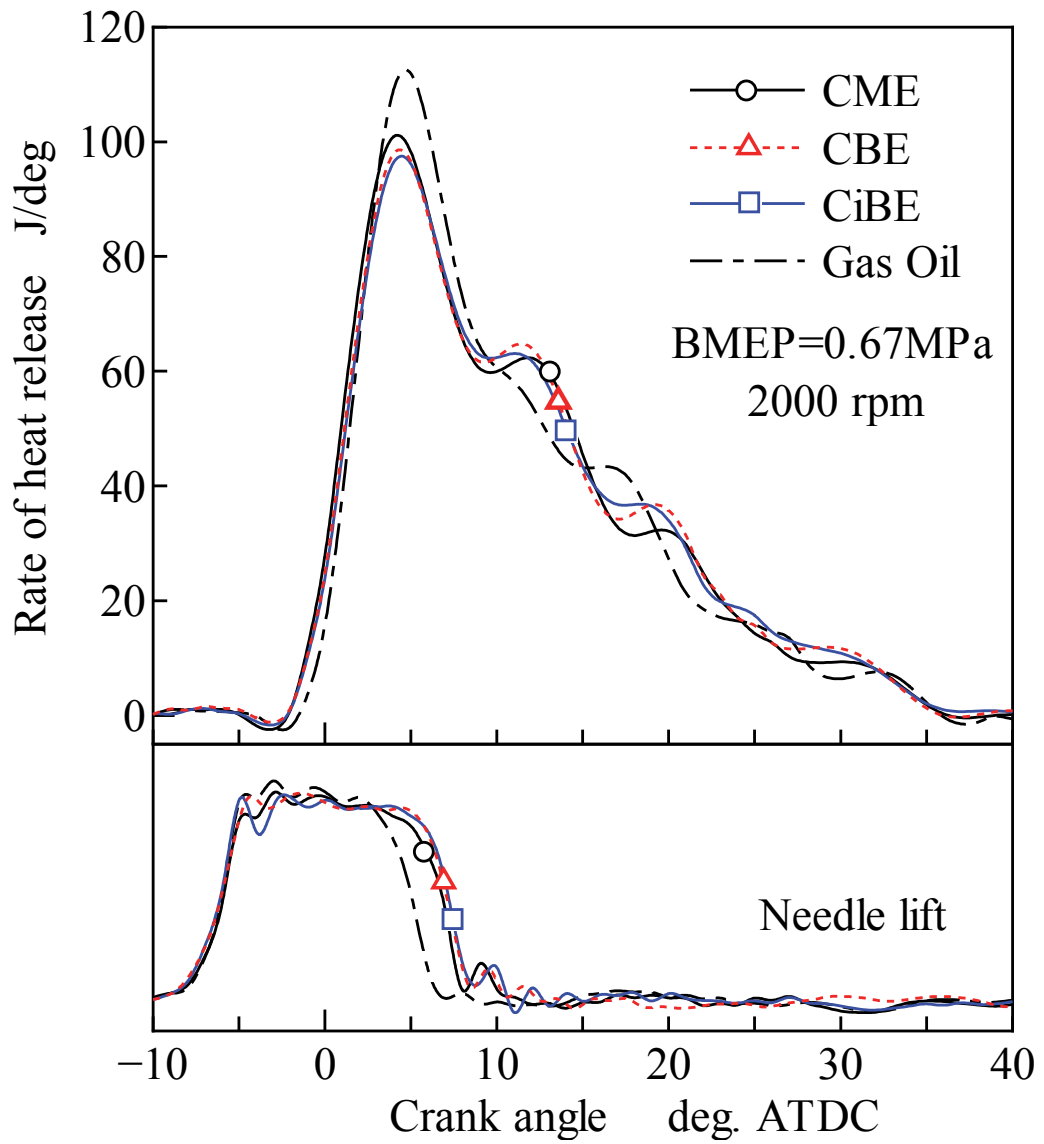


图 3-13. Rate of heat release and needle lift at BMEP=0MPa



☒ 3-14. Rate of heat release and needle lift at BMEP=0.67MPa

3.7.2 熱効率と排ガス特性

図 3-15 に供試燃料の正味燃料消費率(BSFC)と正味熱効率(BTE)を示す。ココナッツ油エステル燃料の BSFC は、軽油に比べて増加している。BSFC の増加は、供試燃料の低発熱量が低いためである。しかし、エステル燃料の BTE は、軽油と同等である。

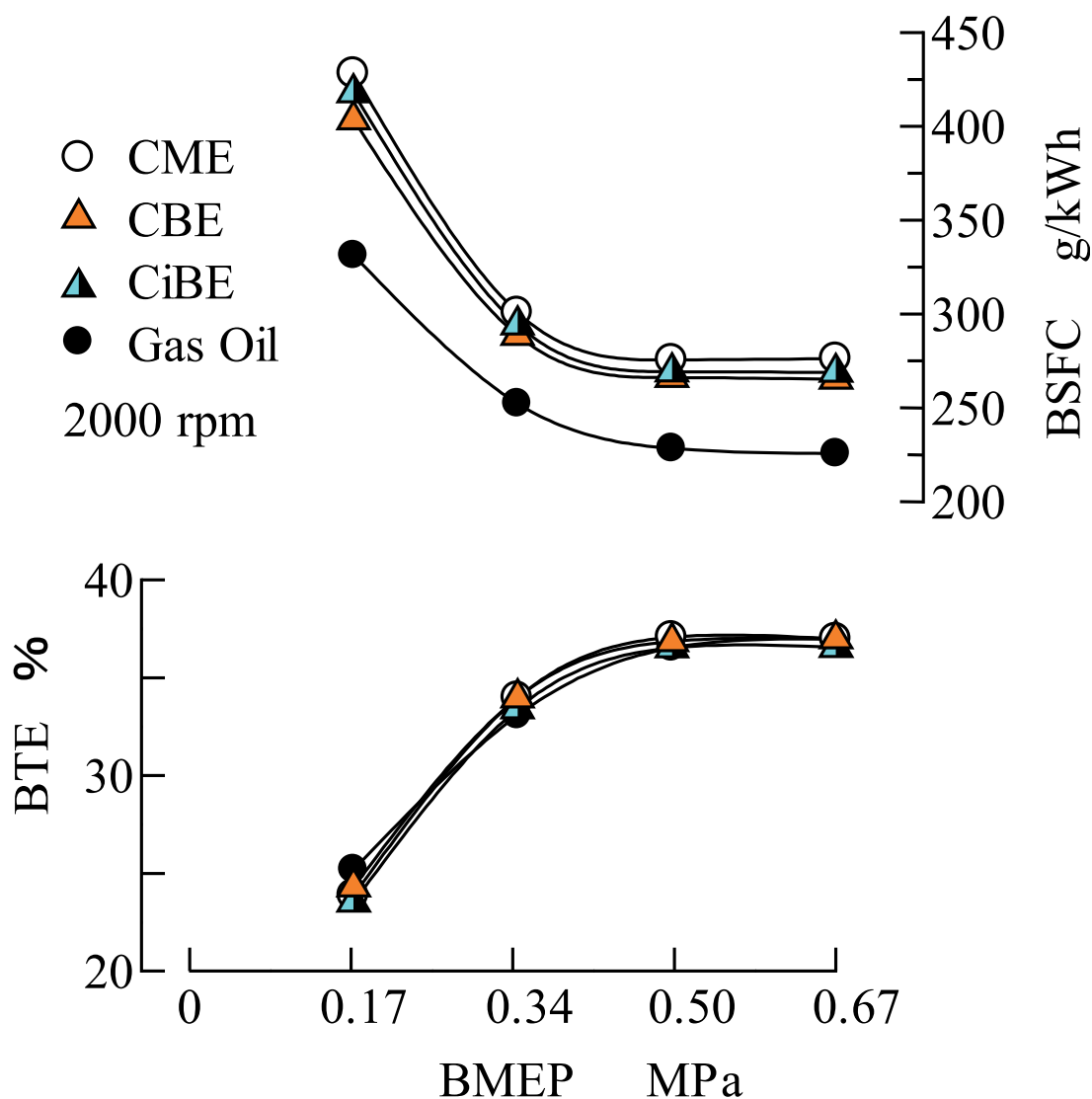


図 3-15. Brake specific fuel consumption and brake thermal efficiency of test fuels

図 3-16 に供試燃料の BMEP に対する排ガス中の HC 濃度を示す。ココナッツ油エステル燃料の HC 濃度は軽油より低くなっている。これはおそらくココナッツ油エステル燃料中の酸素が燃焼行程で寄与し不完全燃焼が減少したためだと思われる。したがって、高酸素含有の CME は、CBE と CiBE に比較して HC 濃度が低い。さらにエステル燃料は、着火遅れが短く、HC 排出量削減効果がある。図 6 より CBE と CiBE の HC 濃度は、ほぼ同じである。

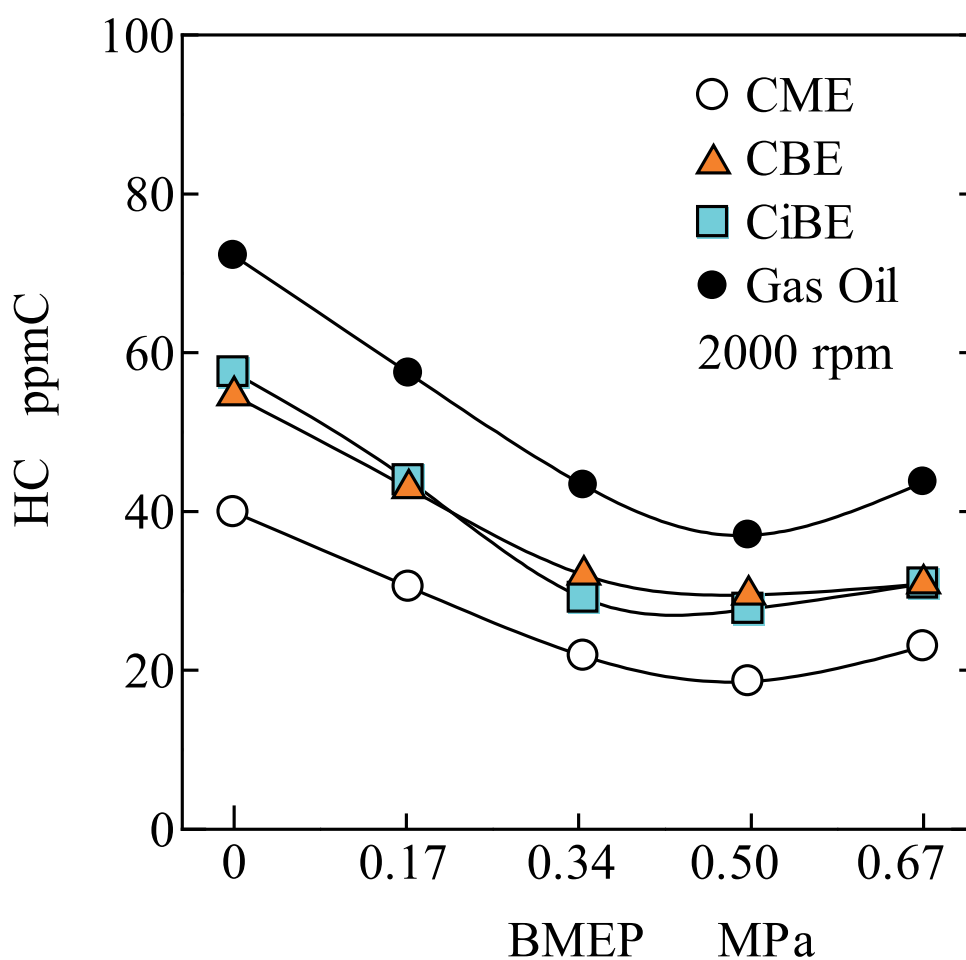


図 3-16. HC emissions of test fuels

図 3-17 に供試燃料の BMEP に対する排ガス中の CO 濃度を示す。CME の CO 濃度は、供試燃料の中で最も低く、CBE と CiBE は、軽油よりもわずかに低い値である。エステル燃料の高い酸素含有量により CO 濃度の大幅な削減が見られる。これは、CME に比べて CBE と CiBE の蒸発性の低下と酸素含有量減少によるものである。

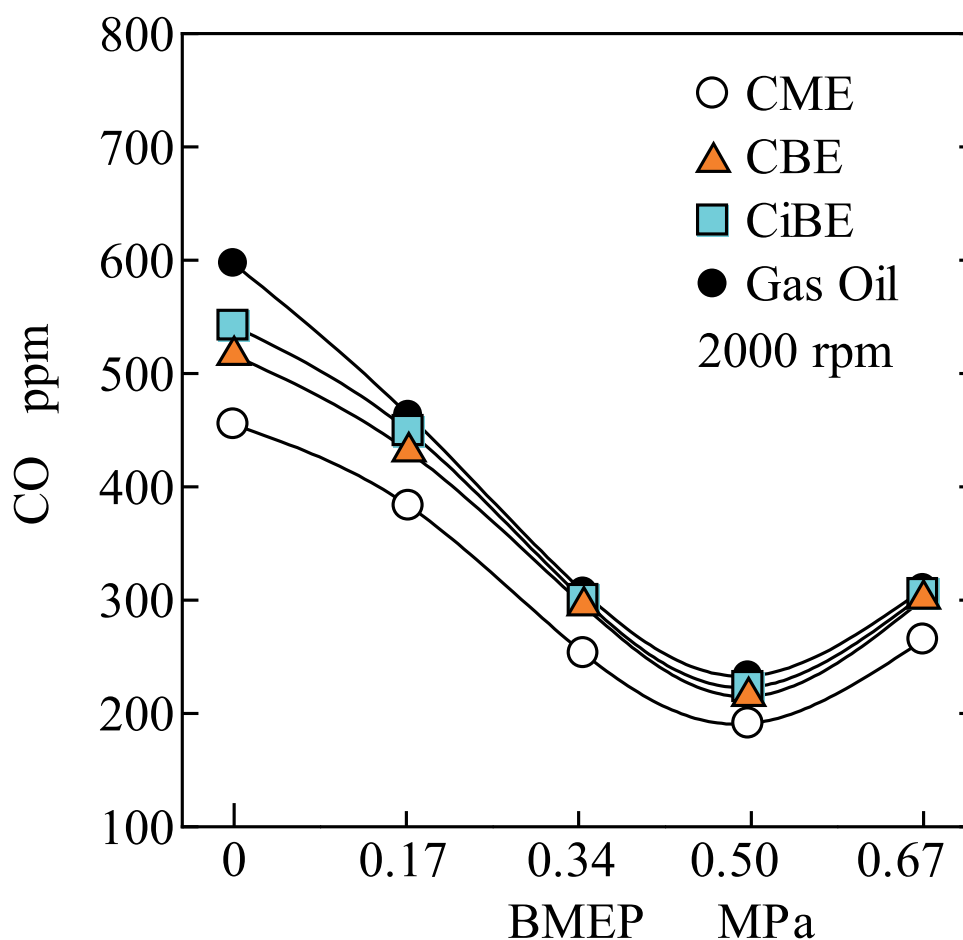


図 3-17. CO emissions of test fuels

図 3-18 に供試燃料の BMEP に対する排ガス中の NO_x 濃度を示す。低負荷においては CME, CBE と CiBE の NO_x 濃度は、ほぼ軽油と同じ値であった。BMEP=0.67MPa において、CME の NO_x 濃度は、軽油よりわずかに低くなった。これはおそらく、図 3-14 に示すように、最大熱発生率が軽油より低くなったためと思われる。しかしながら BMEP=0.67MPa における CBE と CiBE の最大熱発

生率は CME とほぼ同じであるが、NO_x 濃度は、CME のそれよりわずかに高く、軽油とほぼ同じである。これは、おそらく燃料間の噴霧特性の違いによるためである。表 3-8 と図 3-11 に示すように CBE と CiBE は、CME に比べて動粘度と蒸留温度が高いために、燃料の微粒化と蒸発特性が悪くなり、噴霧中の空気過剰率が下がったと考えられる。噴霧中の空気過剰率が下がったのは、空気の冷却効果が減少したため。従って、CBE と CiBE の NO_x 濃度は、CME よりわずかに高い。従来の研究によれば⁽⁶⁾、RME は高負荷において軽油と最大熱発生率に差が無いにもかかわらず、軽油より高い NO_x 濃度である。これは他の研究者による類似の結果がある⁽³⁰⁾。RME と軽油間での最大熱発生率と NO_x の関係は、本研究の CBE と CME 間の関係と同様である。しかしながら、BDF の NO_x 濃度に対する燃料噴霧特性の影響について更なる研究が必要である。

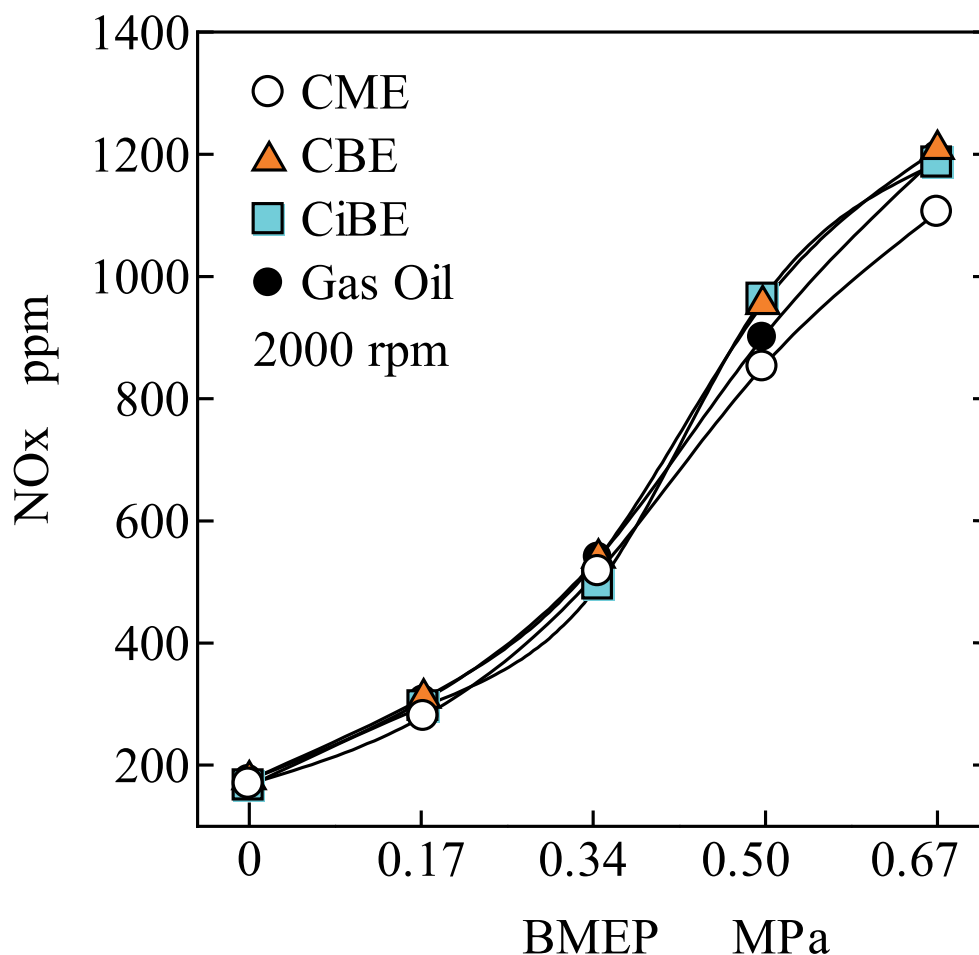


図 3-18. NO_x emissions of test fuels

図 3-19 に供試燃料の BMEP に対する排ガス中の Smoke 濃度を示す. ココナツ油エステル燃料の Smoke 濃度は, 軽油に比べ低い値となった. これはおそらく燃料中に酸素を含有しているので, 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, すすの発生を抑制したためと考えられる. CBE と CiBE の Smoke 濃度は, BMEP=0~0.5MPa においては, CME とほぼ同等. しかし, 酸素含有量が低く, 微粉無化妨げる動粘度の高さのために BMEP=0.67MPa では, CME より高い値を示す.

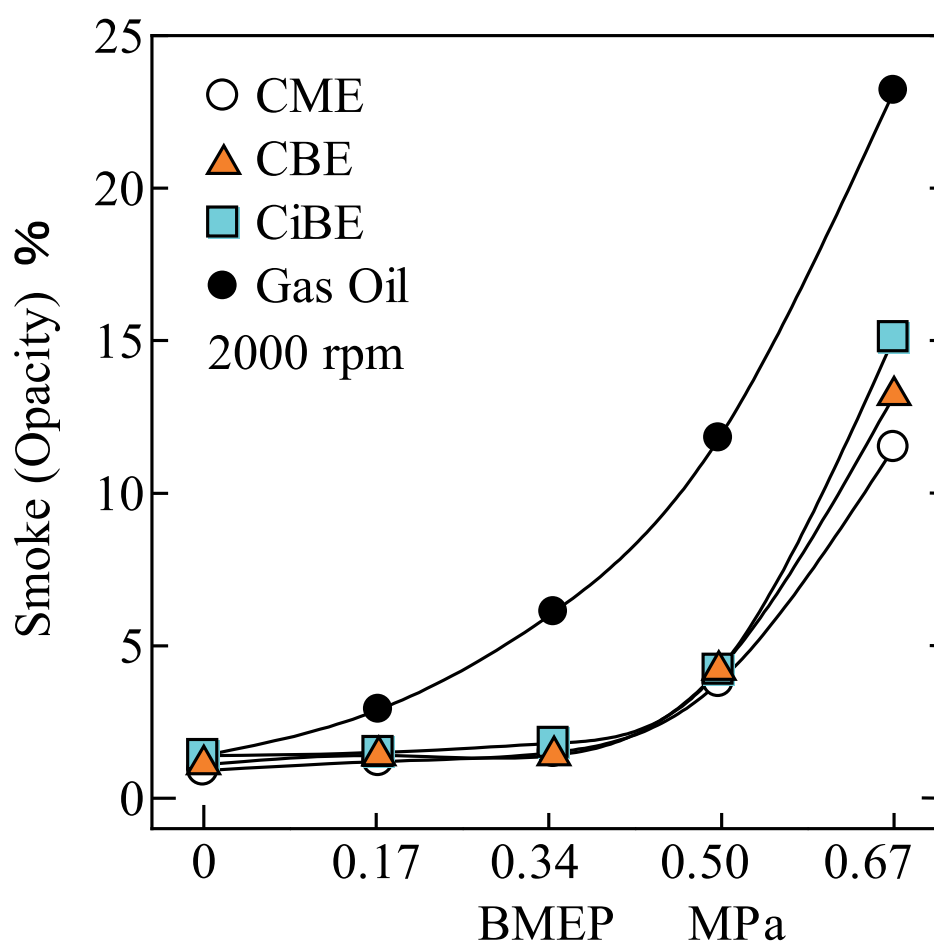


図 3-19. Smoke emissions of test fuels

3.8 本章の結論

本章では、炭素数4までのアルコール（エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、イソブタノール）により変換して製造したココナッツ油エステル燃料に対して、燃料性状を測定するとともに、直噴ディーゼル機関に適用して燃焼・排ガス特性に関する実験を行い、既存のメタノールによるココナッツ油メチルエステル(CME), JIS2号軽油と比較検討した。実験の結果から次の結論を得た。

- (1)ココナッツ油エステル燃料の流動点は、製造に用いたアルコールの炭素数や側鎖性が増加するほど流動点は低下する。検討対象の5エステル燃料中、1-ブタノールにより製造したCBEは -10°C 、イソブタノールにより製造したCiBEは -12.5°C で、CiBEはCMEに比べ 7.5°C 改善し、軽油の流動点 -15°C に近づいた。
- (2)CBEとCiBEはJIS規格をほぼ満足する。CBEとCiBEは、CMEに比較して動粘度と蒸留温度が高い。
- (3)CBEとCiBEは、軽油やCME同様安定した運転ができた。
- (4)CBEの着火遅れはCMEよりわずかに長く、CBEとCiBEの着火遅れは同等。高負荷においては、CBEとCiBEの最大熱発生率は軽油より低く、CMEとは同等。
- CBEとCiBEの燃焼終了時期は、他の供試燃料とほぼ同じである。
- (5)CBEとCiBEの熱効率は、他の供試燃料と比較すると同等の値を示す。
- (6)製造に用いたアルコールの炭素数や側鎖性が増加するほど排ガス中のHC,CO,Smokeは若干増加するものの、軽油よりは低減した。(7)CBEとCiBEのNO_x濃度は軽油と同等の値を示す。

以上の実験結果より、バイオブタノールにより製造したCBEおよびCiBEはディーゼル代替燃料として有望であり、低温流動性の点からはCiBE、エステル変換の容易さからはCBEが有望であることを示した。

3.9 本章のまとめ

製造に用いたアルコールの炭素数や側鎖性が増加するほど流動点が低下し、検討対象の5つのココナッツ油エステル燃料の中で、1-ブタノールによるココナッツ油ブチルエステルの(CBE)の流動点は -10°C 、イソブタノールによるココナッツ油イソブチルエステル(CiBE)の流動点は最も低い -12.5°C で、CiBEはCBEに比べ 7.5°C 改善し、軽油の流動点 -15°C に近づいた。また、製造に用いたアルコールの炭素数や側鎖性が増加するほど排ガス中のHC、CO、Skomeは若干増加するものの、軽油より低減した。実験の結果から、バイオブタノールにより製造したCBEおよびCiBEはディーゼル代替燃料として有望であり、低温流動性の点からはCiBE、エステル変換の容易さからはCBEが有望であることを示した。

参考文献

- (1)U.S. Department of Energy, "2006 Biodiesel Handling and Use Guidelines", DOE/GO-102006-2358, Third Edition, pp.1-69,(2006).
- (2)Sheehan, J., Camobreco, V., Duffield, J., Graboski, M., Shapouri, H., "An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles", NREL/TP-580-24772, pp.1-47,(1998).
- (3)Kinoshita, E., Myo, T., Hamasaki, K. Tajima, H., Zhang, R.K., "Diesel Combustion Characteristics of Coconut Oil and Palm Oil Biodiesels", SAE Technical Paper 2006-01-3251,pp.1-10, (2006).
- (4)Kinoshita, E., Fushimi, K., Yoshimoto, Y., "Combustion Characteristics of a DI Diesel Engine with Short and Medium Chain Saturated Fatty Acid Methyl Esters", SAE Technical Paper 2013-32-9080,pp.1-7, (2011).
- (5)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,pp65-71, (2001).
- (6)Kinoshita, E., Ueda, Y., Takata, S., "Diesel Combustion Characteristics of a DI Diesel Engine with Palm Oil Butyl and Isobutyl Esters", SAE Technical Paper 2011-01-1937,pp.1-7, (2011).
- (7) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭, 化学大辞典, 東京化学同人, p.113,(1989).
- (8)山崎昶, ペンギン化学辞典, 朝倉書店, p.486,(2011).
- (9)社団法人 日本化学会, 標準化学用語辞典,丸善, p.684,(2005).
- (10)山崎昶,ペンギン化学辞典,朝倉書店, p.61,(2011).
- (11)社団法人 日本化学会, 標準化学用語辞典, 丸善,p.67,(2005).
- (12)社団法人 日本エネルギー学会, バイオマスハンドブック,p.157,(2002).
- (13) 社団法人 日本化学会, 標準化学用語辞典,丸善, p.607,(2005).
- (14)山崎昶,ペンギン化学辞典, 朝倉書店,p.433,(2011).
- (15)大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭, 化学大辞典,東京化学同人, p.1998,(1989).
- (16)大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭, 化学大辞典,東京化学同人, p.178,(1989).
- (17)Dupon and BP disclose advanced biofuel partnership targeting multiple butanol isomers,Focus on Catalysts,Vol.2008,Issue4,p.3.

- (18) NEDO 平成 24 年 新エネルギー成果報告会資料「非可食バイオマス由来混合糖からのバイオブタノール生産に関わる基盤技術開発」
- (19)日本経済新聞, 2010 年 11 月 19 日 掲載
- (20)柄倉辰六郎, 山田秀明, 別府輝彦, 左右田健次, 発酵ハンドハンドブック, 共立出版,p19-22,(2001)
- (21)Lee T.M., Ishizaki A, Yoshino S, Furukawa K, Production of acetone,butanol,and ethanol from palm oil waste by Clostridium saccharoperbutylacetonicum N1-4, Biotechnol. Lett., 17,pp.649-654,(1955).
- (22)小宮山晶子, 小林元太, 園元謙二, 石崎文彬, 吉野貞藏, 焼酎蒸留廃液処理としてのアセトン・ブタノール発酵,九大農学芸誌,Vol.55,No.2, pp.185-191,(2001).
- (23)G.Kobayashi, K.Eto, Y.Tashiro, K.Okudo, K.Sakamoto, A.Ishizaki, Utilization of excess sludge by acetone–butanol–ethanol fermentation employing Clostridium saccharoperbutylacetonicum, Journal of Bioscience and Bioengineering, 99, p.517,(2005).
- (24)上村芳三, 甲斐敬美, 木下英二, 高梨啓和, 浜崎和則, バイオディーゼルその意義と活用, 鹿児島 TLO,(2008).
- (25) 社団法人植物油協会ホームページ <http://www.oil.or.jp>
- (26) 黒崎富裕, 八木和久, 油脂化学入門—基礎から応用まで—, 産業図書, (1995).
- (27)Japan Oil Chemists' Society, "Standard Methods for the Analysis of Fats, Oils and Related Materials", (1996). (in Japanese)
- (28)Knothe, G., "Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters", Fuel Processing Technology, Vol.86, pp.1059-1070,(2005).
- (29)Tat, M.E. and Garpen, J.H. Van, "Measurement of Biodiesel Speed of Sound and Its Impact on Injection Timing", NREL/SR-510-31462,pp.1-115, (2003).
- (30)Mizushima, N., Arai, H., Iwasa, K.,Kawano, D., Ishii, H., Goto, Y.,A Study on the Improvement of NOx Emission Performance in a Diesel Engine Fuelled with Biodiesel(1st Report), Proceedings of 2010 Society of Automotive Engineers of Japan Annual Congress(Autumn), No.148-10, pp.13-18, (2010).(in Japanese)

第4章 ココナッツ油 BDF のディーゼル燃焼に及ぼすブタノール混合の効果

4.1 研究背景

バイオエタノールやバイオディーゼル燃料 (BDF) 等のバイオ燃料は、ライフサイクル CO₂ 削減に寄与できる再生可能な含酸素燃料である。アルコールの中でブタノールは、エタノール同様、種々の有機物から発酵などにより製造可能であるが、従来のアセトン・エタノール・ブタノール発酵 (ABE 発酵) によるバイオブタノールの製造効率は低い⁽¹⁾。しかし、最近、高効率のバイオブタノール製造法に関する研究開発が盛んに行われるようになった^{(1),(2)}。そして、ブタノールはエタノールより酸素含有率が低いが、セタン価が幾分高く、吸水性が低く、軽油との相溶性があるため、エタノールよりディーゼル機関への適用が容易であると考えられ、最近、ブタノールをディーゼル燃料として利用する研究が盛んに行われるようになった^{(3)~(8)}。著者の 1 人は、市販の 1-ブタノール CH₃(CH₂)₃OH と軽油の混合燃料 (1-ブタノール混合割合 0~50 mass%) のディーゼル燃焼実験を行った結果、1-ブタノール混合割合が増加するほど着火遅れが長くなり、排ガス中の HC・CO が増加するものの、Smoke が非常に低減し、1-ブタノール混合割合 40 mass% まではエンジン回転が一定の安定した運転ができ、1-ブタノール軽油混合燃料はディーゼル燃料として使用可能であることを報告した⁽⁶⁾。

一方、BDF は既に実用化されているディーゼル代替燃料で、軽油に比べて排ガス中の CO, HC, PM (Smoke) 濃度が低減する⁽⁹⁾。BDF の中で、ココナッツ油メチルエステル (CME) は 90% 以上が飽和の脂肪酸メチルエステル (FAME) により構成され、酸素含有率が他の BDF に比べて約 3 mass% 高いために、なたね油やパーム油などの BDF に比べ、Smoke 排出が低く、NO_x も軽油より低減できる有望な BDF である⁽¹⁰⁾。

4.2 研究目的

本研究では、ココナッツ油 BDF の排ガス中の Smoke の低減をはかるため、ココナッツ油メチルエステル (CME) にバイオアルコールである 1-ブタノールを 40mass% 混合させた燃料の性状を測定し、直噴ディーゼル機関に適用して実験を行い、ディーゼル燃焼・排ガス特性について、CME、および JIS2 号軽油の場合と比較検討した。木下・中野⁽⁶⁾の結果から、本研究で用いる単気筒直噴式ディーゼル機関に 1-ブタノール混合軽油を適用した場合、エンジン回転が一定の安定した運転が可能で、熱効率の低下が無く、最も Smoke が低減する条件は 1-ブタノール混合割合が 40 mass% の場合であり、本研究においては、1-ブタノール混合割合が 40 mass% の混合燃料を実験検討の対象とした。加えて、ベース

燃料を軽油,なたね油メチルエステル(RME),パーム油メチルエステル(PME)とする1-ブタノール40 mass%の混合燃料についても実験を行い,ベース燃料の違いを検討し,排ガス中のSmokeの低減効果について,最適の燃料を見出すことを目的とした.

4.3 供試燃料

本章の供試燃料として, CME, PME, RME, JIS 2号軽油(Gas Oil)にそれぞれ1-ブタノールを40 mass%混合した燃料B40C60, B40P60, B40R60, B40G60(Bは1-ブタノール, CはCME, PはPME, RはRME, Gは軽油, 数値は質量割合を表す), 加えてCMEと軽油を用いた. 表4-1に供試燃料の性状を示す. CME, PME, RMEは一般的なアルカリ触媒法により製造しており, これらはJIS規格K2390程度の高品質BDFである.

4.3.1 供試燃料の性状

表4-1に供試燃料の性状を示す. CME, PME, RMEは一般的なアルカリ触媒法により製造しており, これらはJIS規格K2390程度の高品質BDFである. 表4-1には, 混合燃料のベース燃料であるRME, PME, 1-ブタノールの性状も示す. 表4-2にCME, PMEおよびRMEの脂肪酸メチルエステル(FAME)の組成⁽¹²⁾を示す. 表4-2において, Cは炭素数, Nは炭素の二重結合数(不飽和度)を表す. CMEは主にラウリン酸メチルエステルを多く含んでおり, 90%以上が飽和FAME(N=0のFAME)である. 一方, PMEは主にパルミチン酸メチルエステル, RMEは主にオレイン酸メチルエステルを多く含んでいる. FAME組成は燃料性状およびディーゼル燃焼・排ガス特性に影響を与える⁽¹³⁾. 特にFAMEのセタン価は, 炭素数が増えるほど高くなり, 炭素の二重結合数(不飽和度)が増えるほど低くなる⁽¹³⁾. 図4-1に, CME, PME, RMEおよび軽油に対する常圧蒸留の性状を示す. CMEは軽油に近い蒸留特性を示し, PME, RMEに比べて低沸点成分で構成される. 表4-1より, CMEの酸素含有率はPMEやRMEより約3 mass%高く, そのためCMEの低発熱量はPMEやRMEより若干低い値で, 軽油の83%程度である. PMEやRMEの動粘度は軽油より高いが, CMEの動粘度は軽油より低い. したがって, CMEは燃料噴霧の微粒化が比較的良好であることが予想される. しかし, CMEの流動点は -5°C とRMEに比較して 2.5°C 高い. B40系燃料(B40C60, B40P60, B40R60, B40G60)は1-ブタノールの混合により, 低発熱量, 動粘度, 流動点等がベース燃料に比べ低下している. B40C60の流動点は -12.5°C で, CMEの -5.0°C に比べ 7.5°C 改善する.

表 4-1 供試燃料の性状

Properties	B40C60	B40P60	B40R60	B40G60	CME	PME	RME	1-Butanol	Gas Oil
Cetane number	—	—	—	—	57	64 ^a	54	17 ^b	56
Net calorific value MJ/kg	34.33	35.31	35.20	38.81	35.22	36.85	36.67	33.00	43.12
Density @ 288K kg/m ³	852	848	855	820	874	875	883	795	830
Viscosity @ 303K mm ² /s	2.36	3.22	3.01	2.50	2.70	5.37	5.35	<2	3.04
Pour point °C	-12.5	7.5	-17.5	-25.0	-5.0	15.0	-7.5	-89.5 ^c	-17.5
C mass%	69.9	71.7	72.2	78.3	73.3	76.3	77.1	64.9	87.3
H mass%	12.8	12.8	12.6	12.9	12.3	12.3	12.0	13.5	12.5
O mass%	17.3	15.5	15.2	8.6	14.4	11.4	10.9	21.6	—
Water mg/kg	830	861	760	713	802	810	716	—	382
50% Distillation temp. °C	—	—	—	242	275	329	340	-117.7 ^d	278
(A/F)st	11.7	11.9	11.9	13.0	12.0	12.5	12.5	11.1	14.3

a) Reference (11), b) Reference (8), c) Melting point, d) Boiling point

表 4-2 CME, PME, RME の FAME 組成⁽¹²⁾, mass %

FAME	C:N	CME	PME	RME
Methyl Caprylate	8:0	7.0	—	—
Methyl Caprate	10:0	6.0	—	—
Methyl Laurate	12:0	47.5	0.3	—
Methyl Myristate	14:0	19.1	1.1	—
Methyl Palmitate	16:0	9.8	44.1	4.3
Methyl Stearate	18:0	3.8	4.5	1.9
Methyl Oleate	18:1	5.9	40.1	59.7
Methyl Linoleate	18:2	0.4	9.1	21.7
Methyl Linolenate	18:3	0.1	0.6	9.4
Others	—	0.2	0.4	3.0

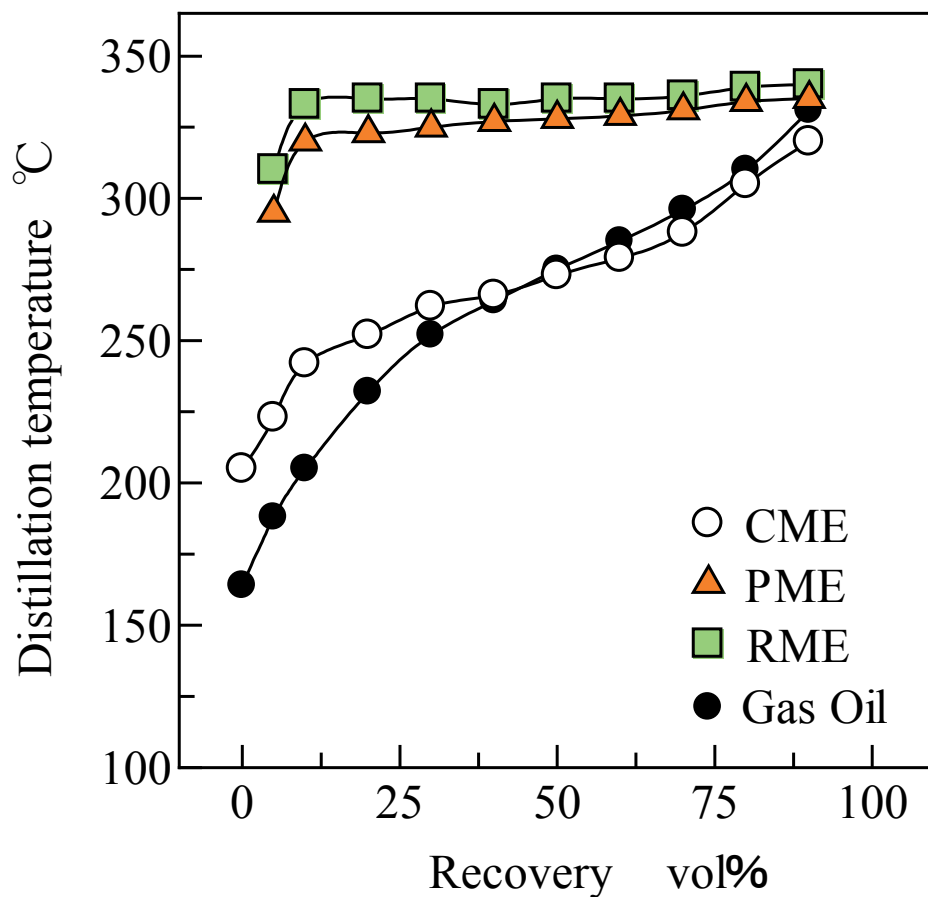


図 4-1 CME, PME, RME および軽油の蒸留性状

4.4 実験結果および考察

全ての供試燃料は、機関を確実に始動でき、全ての負荷において 2000 rpm で安定した運転ができた。

図 4-2 に、BMEP=0MPa (負荷 0%) と 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から求めた燃料噴射時期、着火遅れおよび着火時期を示す。本実験では、全ての負荷において着火が起こる際、TDC 近傍 (クランク角 0~8 deg. ATDC) において圧力上昇率が減少から増加に転じている。この圧力上昇率の極小値の点 (これは熱発生率が正になる時期とほぼ同じ) を着火時期と定義した。CME の燃料噴射時期は軽油とほぼ同じであり、これは CME の体積弾性率が軽油と同じ⁽¹⁵⁾ためである。B40G60 の燃料噴射時期は軽油より若干遅延している。1-ブタノールは軽油より密度が小さいため、体積弾性率が小さくなると予想され、そのために燃料噴射時期が遅延したと考えられ、この結果は既報⁽⁷⁾の場合と同じである。B40C60 と CME の燃料噴射時期の関係は B40G60 と軽油との関係と同様である。一方、B40P60 や B40R60 の燃料噴射時期は軽油とほぼ同じで、これは軽油より体積弾性率が大きい PME や RME⁽¹⁴⁾をベース燃料としているために、体積弾性率が小さい 1-ブタノールの混合によってその効果が相殺され、燃料噴射時期が軽油と同じになったと考えられる。

B40 系燃料は低セタン価の 1-ブタノールの混合により、着火が遅延しており、B40C60 の着火遅れは、B40P60, B40R60 に比べて長く、B40G60 と同程度である。BDF をベース燃料とする B40 系燃料を比較すると、B40P60, B40R60, B40C60 の順に着火遅れが長くなっている。BMEP=0MPa の場合には燃料噴射の終了後に着火が起こり、一方、BMEP=0.67 MPa の場合には燃料噴射の途中で着火が起こっている (後述の図 4-3 と図 4-5 を参照)。B40P60 と他の 2 つの関係はベース燃料のセタン価が低いほど混合燃料も着火遅れが長くなっており、ベース燃料に依存していることが分かる。しかし、B40C60 と B40R60 との関係は異なっており、表 1 に示すように、CME のセタン価は RME より若干高いが、同量の 1-ブタノールを混合した場合、CME の着火遅れの方が RME より長くなっている (着火遅れ: B40C60 > B40R60)。1-ブタノールは、軽油に比べて低動粘度・低沸点であるので、セタン価 17⁽⁸⁾と低セタン価である理由は主として化学的着火遅れの影響が大きいと考えられる。したがって、1-ブタノールの混合は、物理的着火遅れを改善させるが、化学的着火遅れを悪化させると思われる。したがって、CME と RME の物理的着火遅れの改善に及ぼす 1-ブタノールの効果が、物理的着火遅れが長いと考えられる RME (RME は CME より高動粘度・高蒸留

温度のため、物理的着火遅れが長いと考えられる)の方が大きかったため、B40C60の着火遅れは、B40R60に比べて長くなったと考えられる。

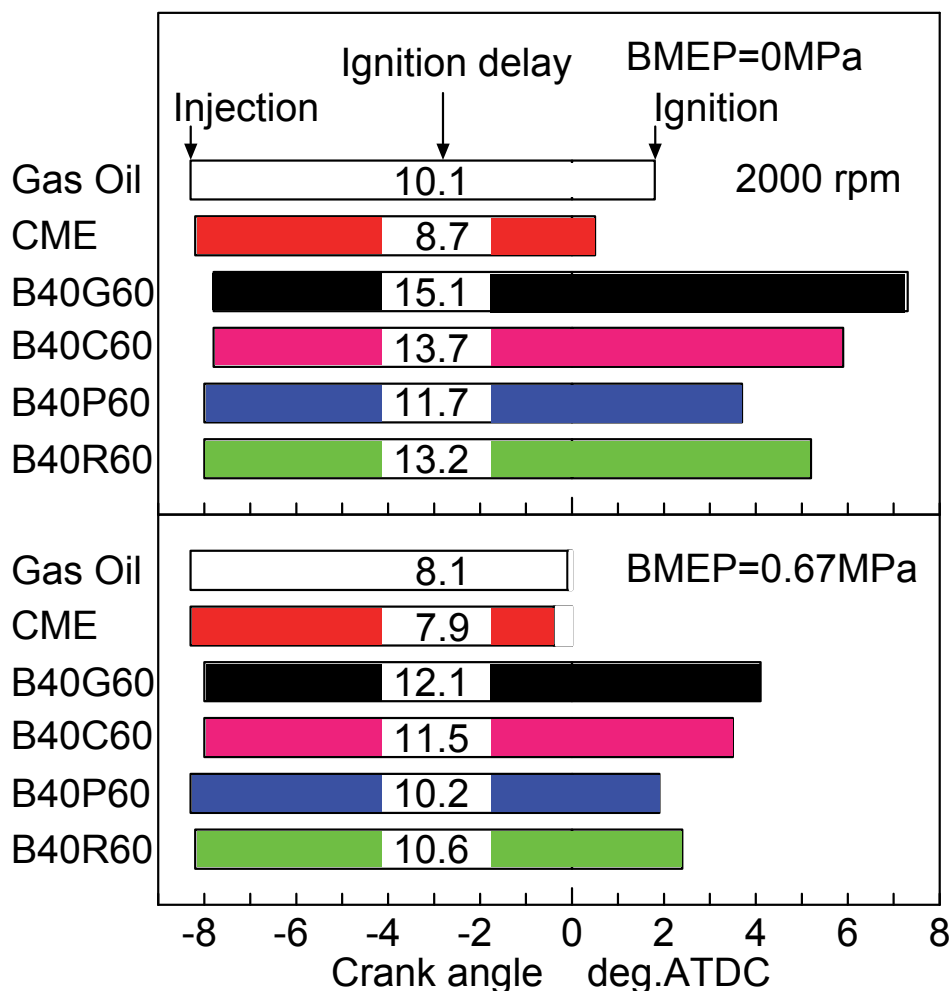


図 4-2 燃料噴射時期, 着火時期, 着火遅れ

図 4-3 に BMEP=0 MPa の場合, 図 4-4 に BMEP=0.17 MPa の場合, 図 4-5 に BMEP=0.67 MPa の場合の熱発生率線図とニードルリフト線図を示す. ニードルリフトから, 燃料噴射期間は CME の方が軽油より長く, B40 系燃料はさらに長くなっており, B40C60 が最も長い. すなわち, 低発熱量が低い燃料ほど燃料噴射期間が長くなっている. これは低発熱量が低い燃料ほど同じ熱量を得るのにより多くの燃料を必要とするためである. 図 4-3 の BMEP=0 MPa の場合と図 4-4 の BMEP=0.17 MPa の場合, 着火遅れが長い燃料ほど, それに伴って熱発生率が全体的に遅延し, 特に, BMEP=0 MPa の場合には燃焼終了時期も遅延する傾向にある. また, 図 4-3 と図 4-4 から, B40 系燃料は噴射が終了した後, 着火しており, ほとんどの燃料が予混合燃焼していることが分かる. 一方,

図 4-5 の BMEP= 0.67MPa の場合，着火遅れが長いほど，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が急激に燃焼したためと考えられる．

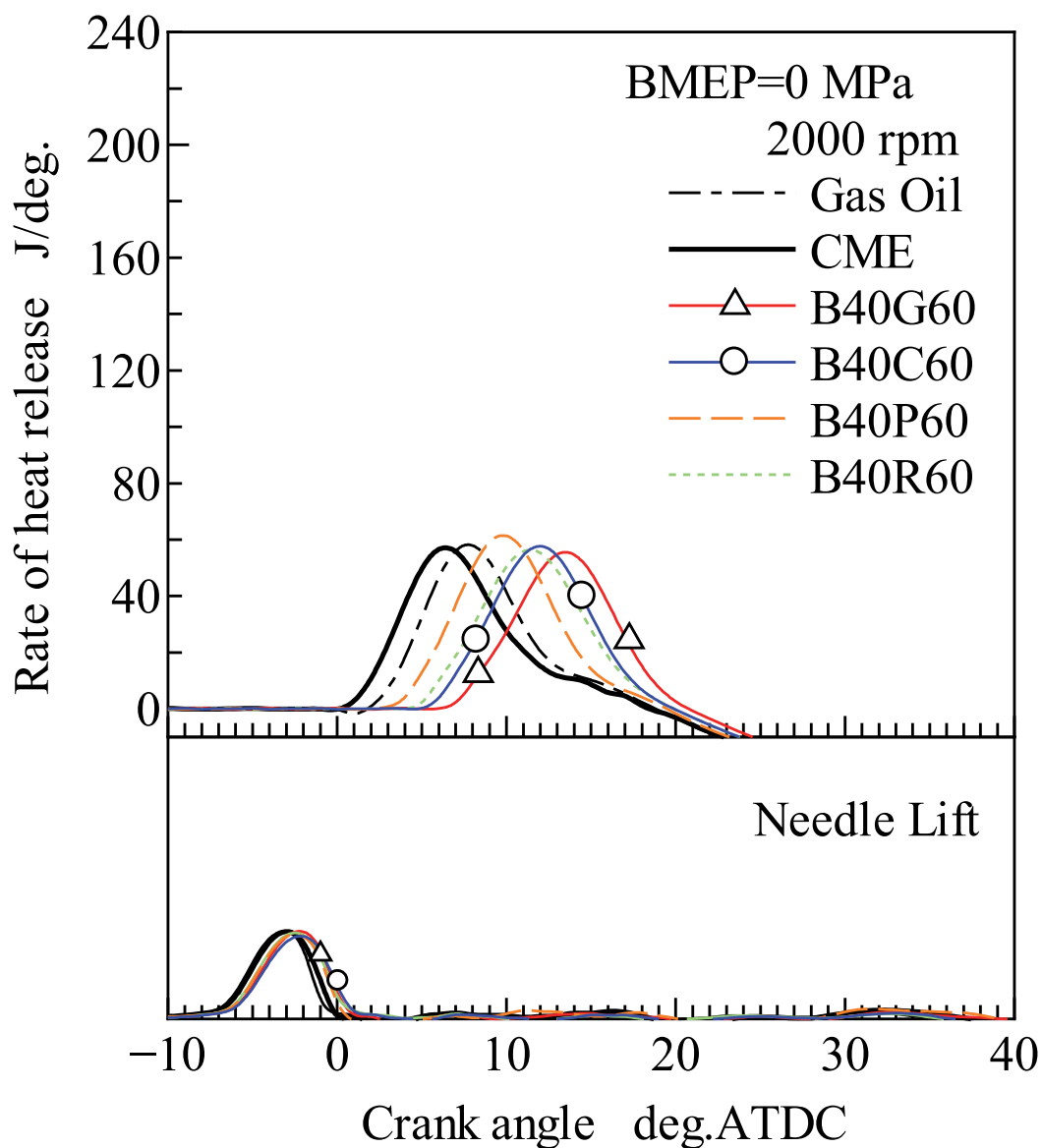


図 4-3 熱発生率線図およびニードルリフト線図
(BMEP=0MPa の場合)

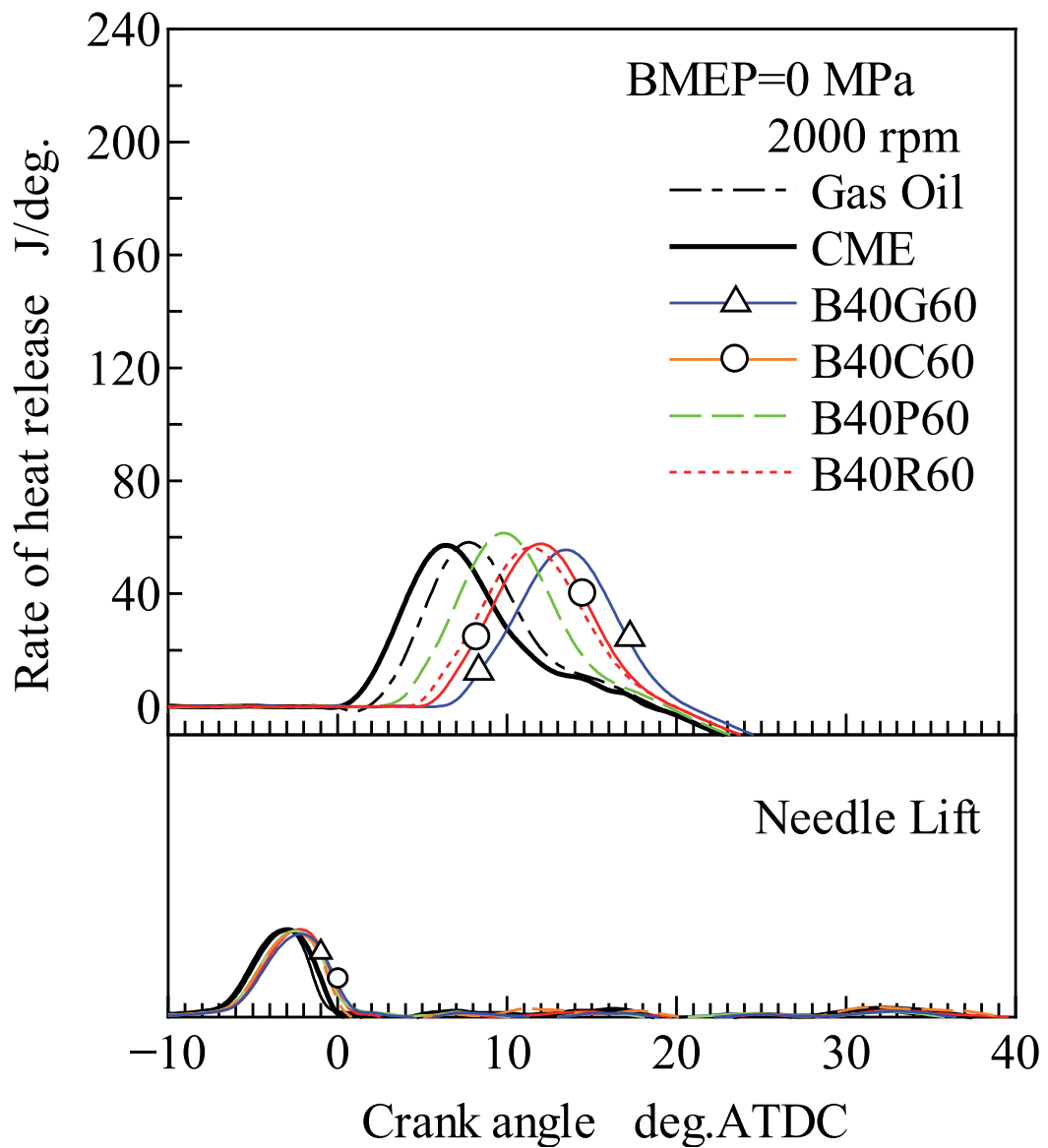


図 4-4 熱発生率線図およびニードルリフト線図
(BMEP=0.17MPa の場合)

また，図 4-5 から，B40 系燃料は着火が遅れるものの，燃料噴射の途中で着火しており，1-ブタノールの混合によって着火前の予混合化は促進されるが，拡散燃焼も存在することが分かる．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る．

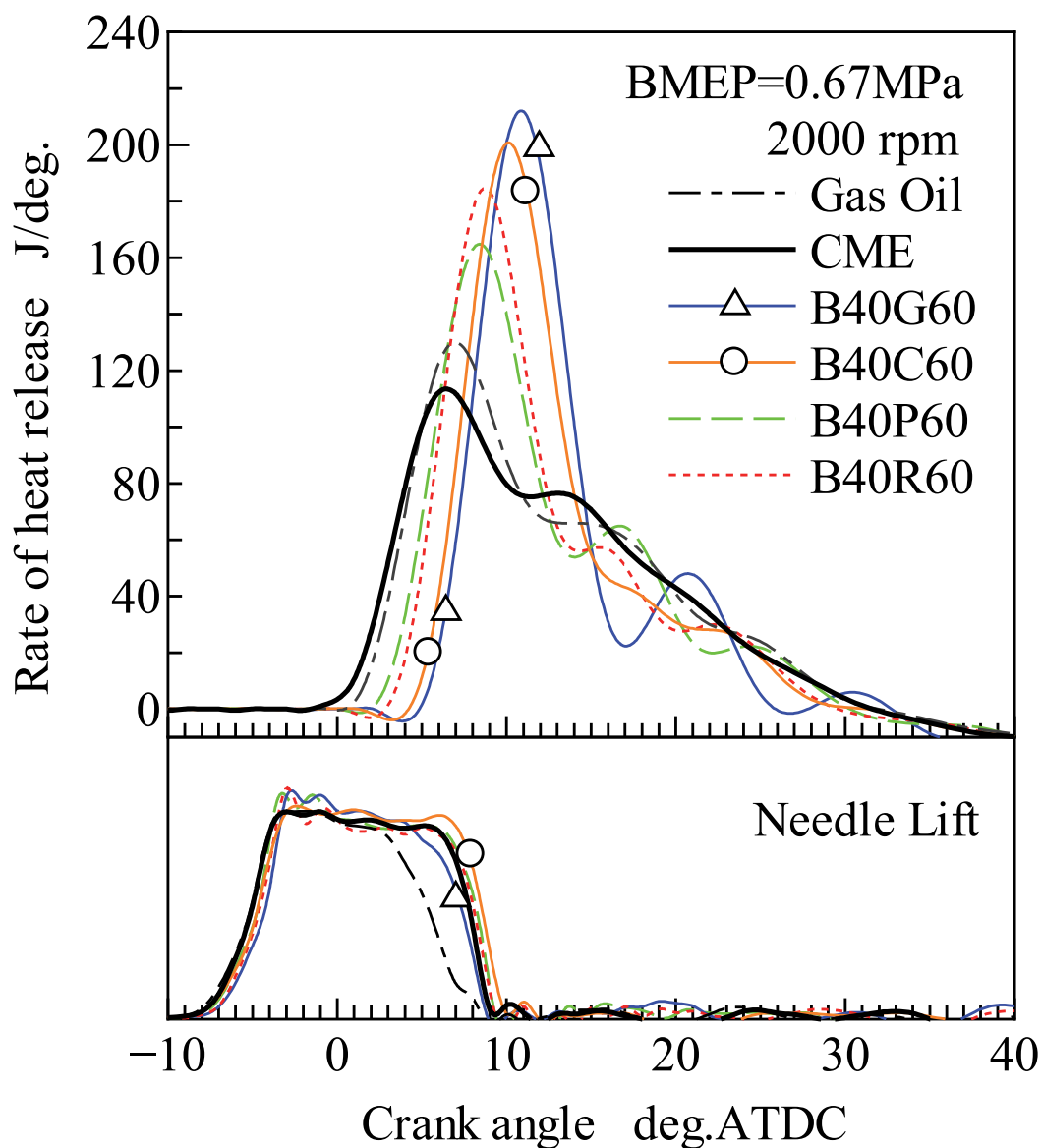


図 4-5 熱発生率線図およびニードルリフト線図
(BMEP=0.67MPa の場合)

図4-6にBMEPに対する正味燃料消費率BSFCおよび正味熱効率BTEを示す。CMEのBSFCは軽油より高く、B40系FAME燃料のBSFCはさらに高い値を示しており、この傾向は燃料の低発熱量に依存し、低発熱量が低い燃料ほどBSFCは高くなっている。しかし、図4-6からBMEP=0.17MPaの時を除いて、B40系燃料のBTEはCMEや軽油とほぼ同じことが分かる。一方、BMEP=0.17MPaの場合、B40P60、B40C60（またはB40R60）、B40G60の順にBTEが低下している。これは、図4-4に示すように、B40P60、B40R60、B40C60、B40G60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、発熱の等容度が低下したためと考えられる。BMEP=0.67MPaの場合、図4.5に示すように、B40系燃料は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CMEや軽油の場合と同様、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に燃焼速度が速い）、このためにB40系燃料のBTEが軽油と同じになったと考えられる。

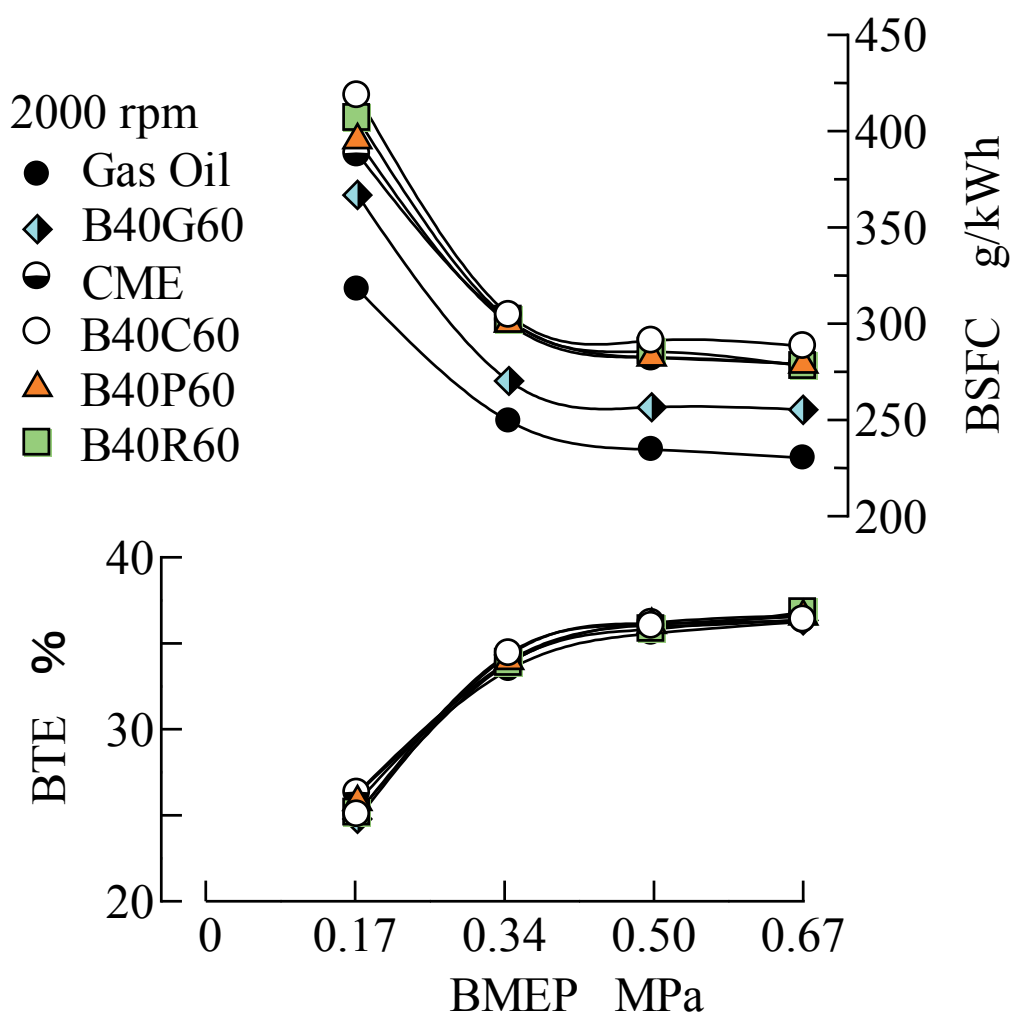


図 4-6 正味熱効率および正味燃料消費率

図 4-7 に BMEP に対する排ガス中の HC 濃度と CO 濃度を示す。B40C60 の HC と CO は CME より増加し、その他の B40 系燃料の HC と CO も 1-ブタノール混合により増加している。全ての供試燃料の傾向は、着火遅れが長いほど増加し、低負荷で顕著である。これは、1-ブタノール混合によって着火遅れが長くなり、膨張行程において燃焼室内ガス温度低下のために、火炎が冷却・消炎したためと考えられる。

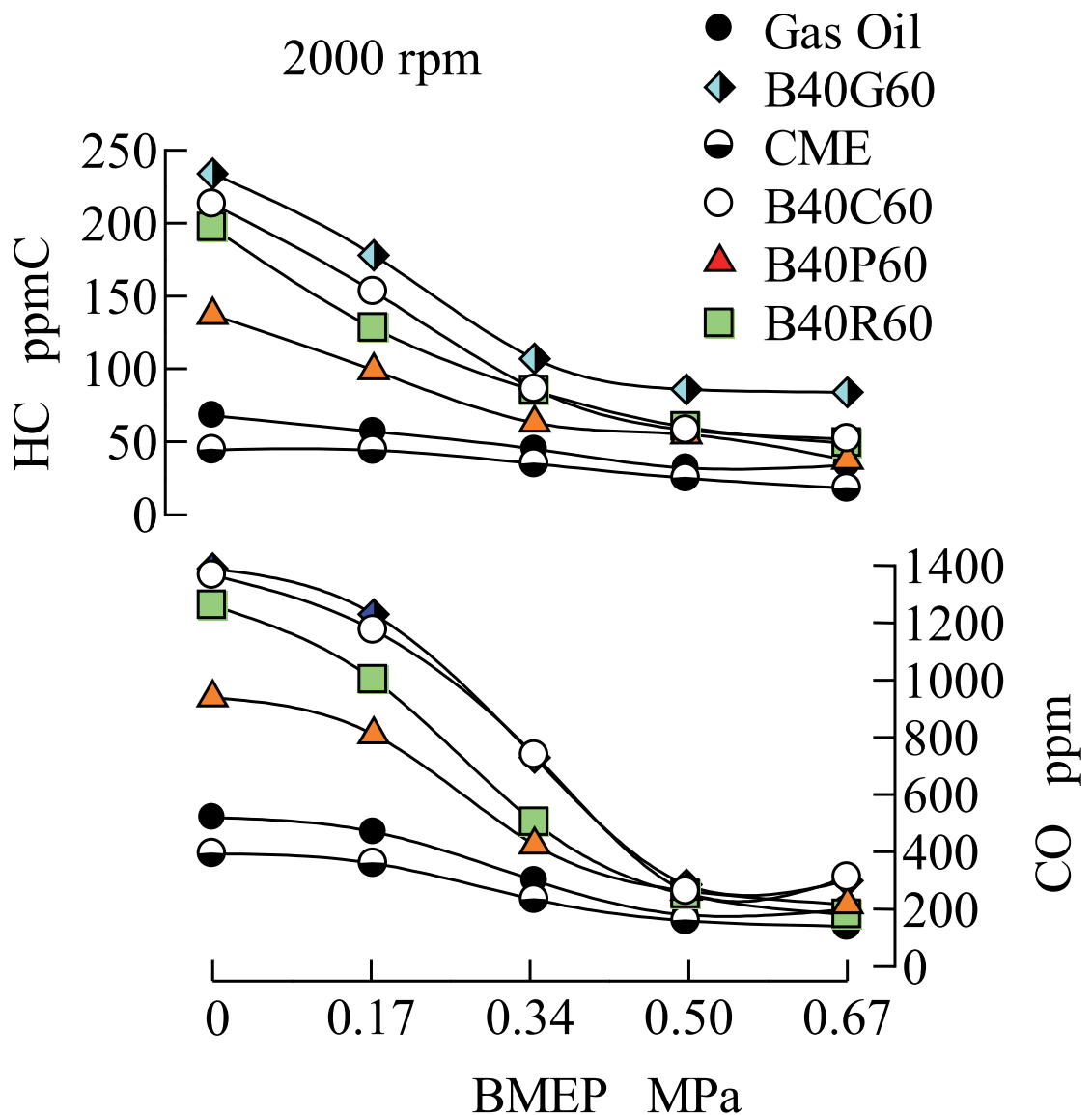


図 4-7 排ガス中の HC および CO 濃度

図 4-8 に BMEP に対する排ガス中の NO_x 濃度を示す。B40C60 の NO_x は供試燃料の中で最も低く、BMEP=0~0.17MPa の低負荷において、CME より低下し、高負荷では CME とほぼ同じである。B40C60 以外の B40 系燃料の NO_x も、低負荷において CME や軽油より低減している。これは、B40 系燃料は、図 4.3 と図 4.4 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、NO_x が低下したと考えられる。一方、BMEP=0.67 MPa の場合、図 5 の最大熱発生率が増加しているにも関わらず、NO_x は増加しなかった。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 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 NO_x がほぼ同じになったと考えられる。

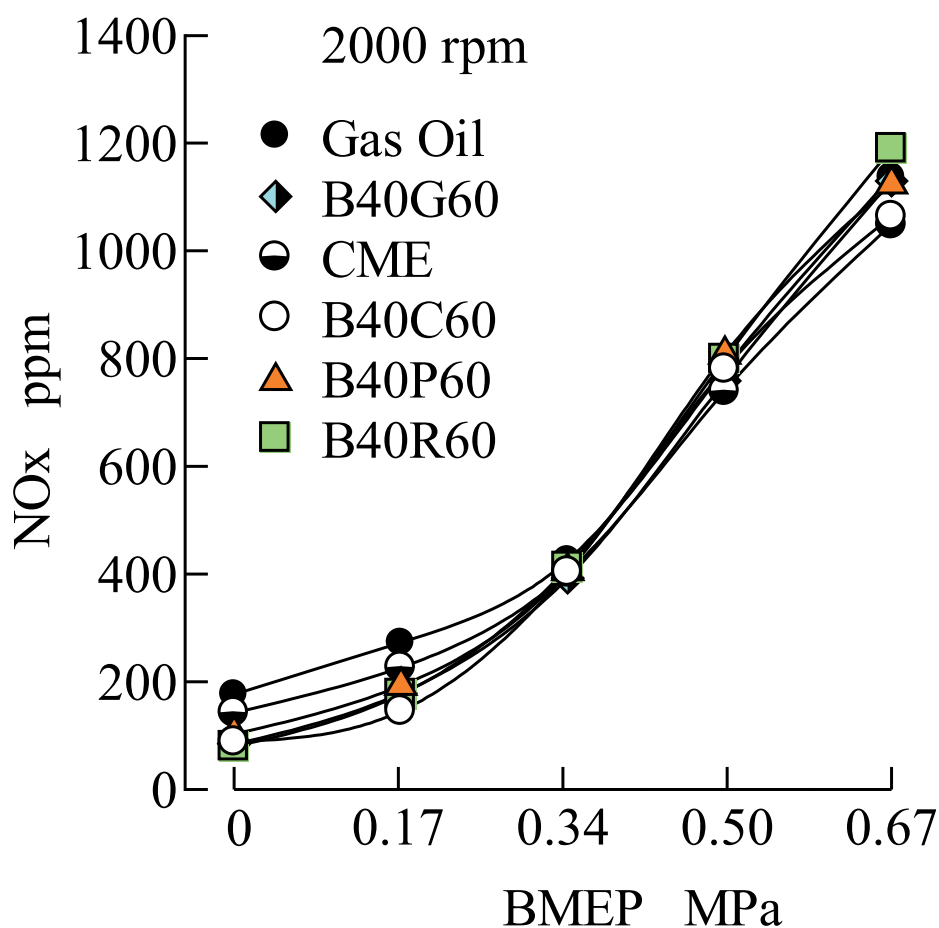


図 4-8 排ガス中の NO_x 濃度

図 4-9 に BMEP に対する排ガス中の Smoke 濃度を示す。B40 系燃料の Smoke は軽油より低減しており、B40C60 の Smoke はベース燃料である CME より低減し、供試燃料の中で最も低い値を示す。B40 系燃料および CME の Smoke 低減の理由は、燃料中に酸素を含有しているので、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、‘すす’の生成を抑制したためと考えられる。また、図 4-5 の熱発生率に示されるように、B40 系燃料は CME や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。

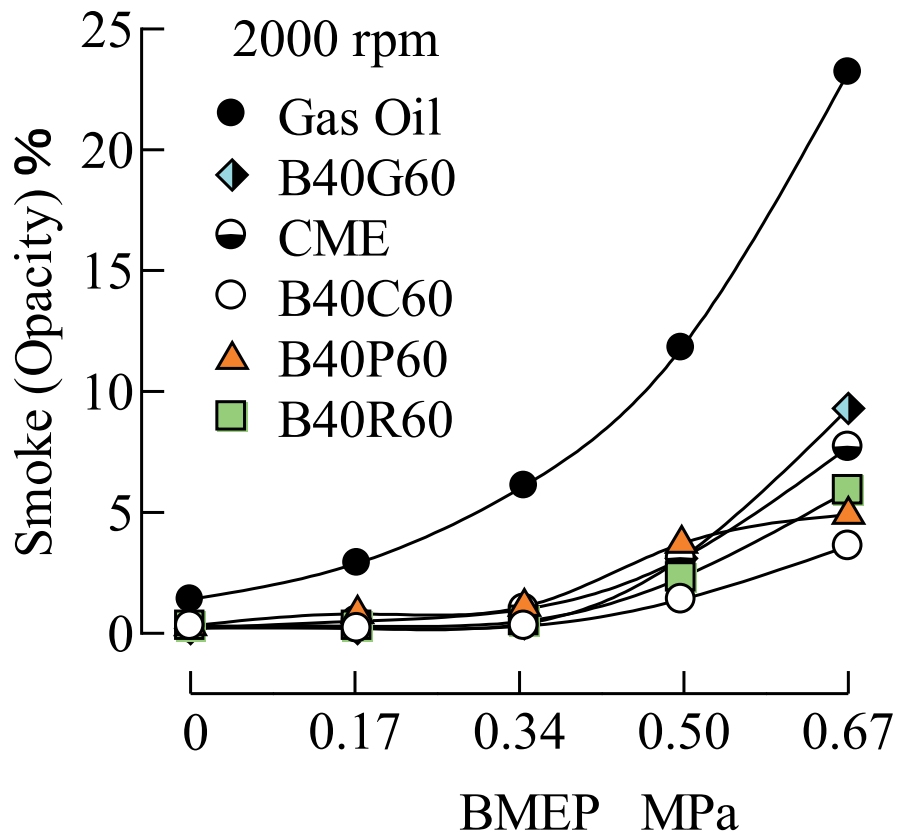


図 4-9 排ガス中の Smoke 濃度

図 4-10 に排ガス中の Smoke 濃度に及ぼす燃料中の酸素含有率の影響を示している。図中の B40BDF は B40C60, B40P60, B40R60 を総称している。図中には BMEP=0.5 MPa と BMEP=0.67 MPa の場合についてデータをプロットしており、図中の直線は Smoke と燃料中の酸素含有率との関係が直線的かどうかを判定するために引いたものである。図 4-10 より、全体的には燃料中の酸素含有率が増加するほど Smoke は低減する傾向にあるが、B40G60 は直線より低いところにデータがある。これは、図 4-5 に示すように、B40G60 は他の燃料に比べて着火遅れが長く、予混合燃焼割合が多いため、予混合化による Smoke 低減が顕著に表れたものと考えられる。Smoke 低減に及ぼす要因（酸素含有率、予混合化、噴霧の発達とピストン壁面へのインピンジメント等）は複合効果として働き、条件によっては支配的な要因が異なってくると考えられるので、今後さらに検討が必要な点と思われる。

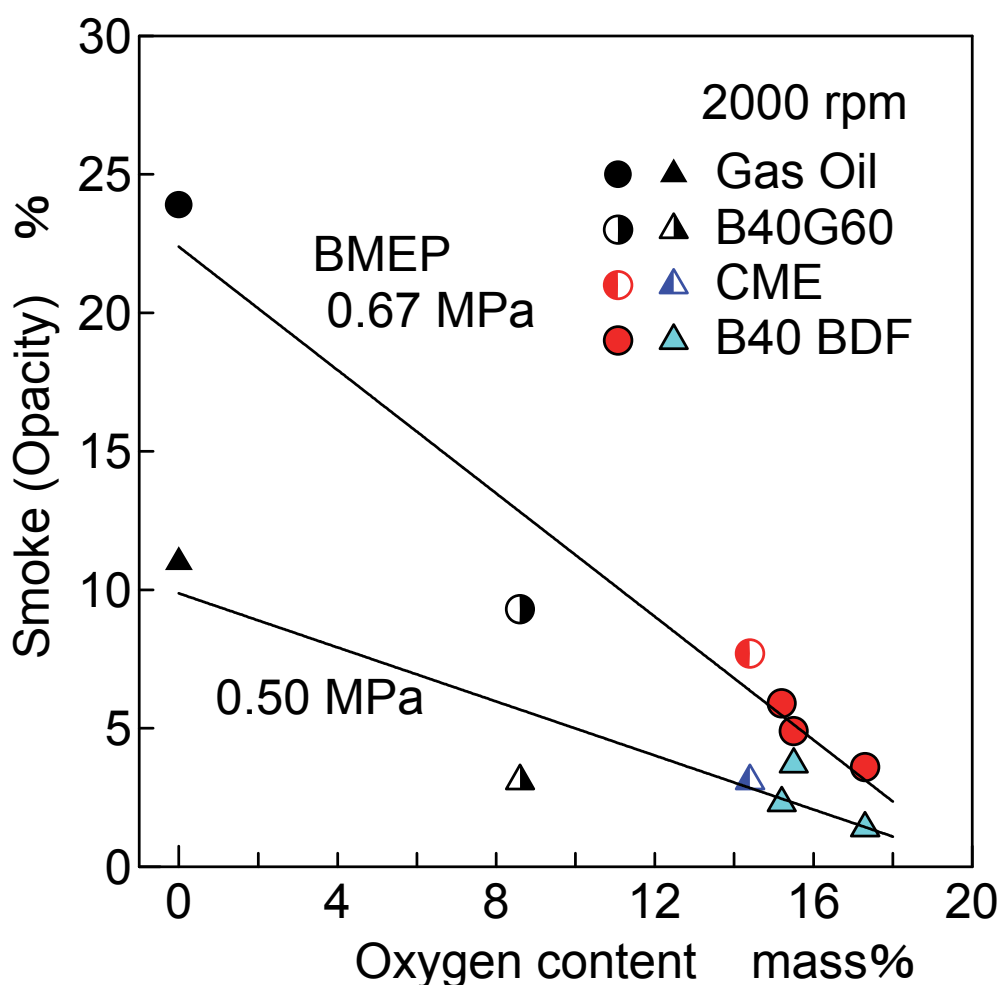


図 4-10 Smoke 濃度及ぼす燃料中の酸素含有率の影響

以上の結果から、B40C60はCMEに比べ着火遅れが長くなり、低負荷で排ガス中のHC・COが増加するが、熱効率とNO_xを悪化させることなくSmokeと流動点を改善できる有望なディーゼル燃料である。CME等のBDFと1-ブタノールによる混合燃料の熱効率、着火性、燃焼・排ガス特性に及ぼす1-ブタノール混合割合の影響は、同じ実験装置による前報⁽⁶⁾の1-ブタノール混合軽油の場合と定性的には同じになると考えられるので、ここでは1-ブタノールの混合割合を変える実験検討は省略した。CMEに対する1-ブタノール混合割合の適用可能な最大値や熱効率、排ガス等含めた1-ブタノール混合割合の最適値については別途実験検討する必要がある。

4.5 本章の結論

ココナッツ油メチルエステル(CME)にバイオアルコールである 1-ブタノールを 40mass%混合させた燃料の性状を測定し、直噴ディーゼル機関に適用して実験を行い、ディーゼル燃焼・排ガス特性について、CME、および JIS2 号軽油の場合と比較検討した。

加えて、ベース燃料を軽油、なたね油メチルエステル (RME)、パーム油メチルエステル (PME) とする 1-ブタノール 40 mass%の混合燃料についても実験を行い、その結果、以下の結論を得た。

- (1)CME に 1-ブタノールを 40 mass%混合した B40C60 の流動点は -12.5°C で、CME の -5.0°C に比べ 7.5°C 改善する。
- (2)B40C60 は、CME に比べ着火遅れが長くなるが、全ての負荷において回転が安定した運転ができ、熱効率は CME や軽油とほぼ同じである。
- (3)B40C60 は、PME や RME に 1-ブタノールを同じ割合で混合した燃料に比べ、着火遅れが長くなり、低負荷で HC・CO が高くなるが、高酸素含有率のために Smoke が最も低減する。

4.6 本章のまとめ

CME をベースとした混合燃料は、流動点が -12.5°C で、CME より 7.5°C 改善し、CME に比べて着火遅れは長くなるが、全ての負荷において回転が安定した運転ができ、熱効率は CME や軽油とほぼ同じ値となった。また、CME をベースとした混合燃料は、PME や RME をベース燃料とするものに比べ、着火遅れが長くなり、低負荷で HC・CO が高くなるが、高酸素含有量のために Smoke が最も低減し、ブタノール混合は CME の場合が最も有効であることを示した。

参考文献

- (1)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*, 37 , pp.65-71,(2001).
- (2)Atsumi, S., Hanai, T., Liao, L.C., Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels, *Nature*, 451, pp.86-89,(2008).
- (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, 148-10 , pp.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,pp.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, pp.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, pp.1101-1106,(2010).
- (7) ハリ セティアプラジャ , 原 考佑, 小澤 琢磨, 山崎 賢治, 小川 英之 : ブタノールー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論文集, Vol.42, No.5, pp.1087-1092, (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, pp.505–510,(2011).
- (9)U.S. Department of Energy, 2004 Biodiesel Handling and Use Guidelines, pp.1-60,(2004).
- (10) Thet MYO, 浜崎和則, 木下英二, 切手政貴 : ココナッツ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, 72-715, pp.846-851, (2006).
- (11)Kono, N., Fukumoto, J., Iizuka, M., and Takeda, H., Influence of FAME Blends in Diesel Fuel on Drivability Performance of Diesel Vehicle at Low Temperatures, *SAE Paper 2006-01-3306*, pp.1-9 ,(2006)..
- (12)日本油化学会, 基準油脂分析試験法, (1996),日本油化学会.
- (13)Graboski, M.S., McCormick, R.L., Alleman, T.L., Herring,A.M., The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine, *NREL/SR-501-31461*, pp.1-81,(2003).

(14)Tat, M.E. and Gerpen, J.H. Van, Measurement of Biodiesel Speed of Sound and Its Impact on Injection Timing, NREL/SR-510-31462 , pp.1-114,(2003).

第5章 ブタノール混合ココナッツ油ブチルエステルの燃料性状とディーゼル燃焼

5.1 研究背景

バイオディーゼル燃料 (BDF) やバイオブタノール等のバイオ燃料は、ライフサイクル CO₂ 削減に寄与できる再生可能な含酸素燃料である。BDF は既に実用化されているディーゼル代替燃料で、軽油に比べて排ガス中の CO, HC, Smoke 濃度が低減する⁽¹⁾。BDF の中で、ココナッツ油メチルエステル (CME) は、90% 以上が飽和の脂肪酸メチル (FAME) により構成され、酸素含有率が他の BDF に比べて高いために、Smoke 排出が低く、NO_x も軽油より低減できる有望な BDF である⁽²⁾。一方、バイオブタノールは、バイオエタノールと同様に、種々の有機物から発酵 (バイオブタノールの場合、ABE 発酵) により製造可能⁽³⁾ であり、最近、バイオエタノールに変わるガソリン代替燃料、ディーゼル代替燃料 (混合使用) として注目され、バイオブタノールをディーゼル燃料として利用する研究が盛んに行われるようになった^{(4)~(6)}。バイオブタノールはセタン価 17⁽⁷⁾ と低セタン価燃料であるが、高セタン価燃料である BDF や軽油に混合させることにより、ディーゼル燃料として使用することができ、また、バイオブタノールの混合利用は燃料中の酸素含有率を高め、Smoke 低減を図ることができると考えられる。

著者らはこれまでに、ココナッツ油メチルエステル (CME) に 1-ブタノール CH₃(CH₂)OH を 40 mass% 混合させた燃料のディーゼル燃焼実験を行った結果、着火遅れが長くなり、低負荷で HC・CO が高くなるが、高酸素含有のために Smoke が低減することを報告した⁽⁸⁾。

BDF 製造にはメタノールを使うのが一般的であるが、他のアルコールを使用することも可能で、化石燃料起源のメタノールよりもバイオマス起源のバイオブタノールを使って製造する方が、燃料としてのライフサイクル CO₂ を削減できると考えられ、さらに、BDF は高炭素数のアルコール (炭素数に上限有、パーム油 BDF の場合、炭素数 4 まで) を用いて製造するほど低温流動性が改善される⁽⁹⁾。

5.2 研究目的

本研究では、第 3 章で効果を確認した 1-ブタノールによるココナッツ油ブチルエステル(CBE)とイソブタノールによるココナッツ油イソブチルエステル(CiBE)の更なる低温流動性の改善と排ガス中の Smoke をはかるため、CBE に 1-ブタノールを 10~40mass%混合した燃料の性状を測定するとともに、ディーゼル燃焼・排ガス特性の実験を行い、1-ブタノール混合割合の影響について、CME, CBE, JIS2 号軽油の場合と比較し、バイオブタノールの混合燃料がディーゼル代替燃料として有望であることを示すことを目的とした。

5.3 供試燃料

供試燃料として、ココナッツ油と市販の 1-ブタノール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{OH}$ を用いて製造したココナッツ油ブチルエステル (CBE), CBE に 1-ブタノールを 10, 20, 30, 40 mass%混合した 1-ブタノール混合 CBE (CBEB10~40, ここで数値は 1-ブタノールの質量割合を表す), および比較燃料としてココナッツ油メチルエステル (CME), CME に市販の 1-ブタノールを 20 mass%混合した 1-ブタノール混合 CME (CMEB20), JIS 2号軽油 (Gas Oil) を用いた. CME, CBE は一般的なアルカリ触媒法により製造しており, これらは JIS K2390 程度の高品質 BDF である. 1-ブタノール混合割合が 40 mass%を超える 1-ブタノール混合 CBE においては, 高負荷域において安定した運転が不可能であったために供試燃料の対象から外した.

5.3.1 供試アルコールおよび供試ココナッツ油エステル燃料の性状

表 5.1 に CME, CBE, 1-ブタノール, 軽油の性状を示し, 表 5.2 に CMEB20, CBEB10~40 の性状を示す. 表 5.1 の低発熱量, 密度, 動粘度, 流動点, 50%蒸留温度, および表 5.2 の動粘度, 密度, 流動点は測定値である. 表 5.1 の CME と CBE の C, H, O は脂肪酸エステル組成からの推算値で, これらの低発熱量は高発熱量の測定値と C, H, O の値を用いて算出した値である. また, 表 5.2 の低発熱量は混合割合から計算した値である.

表 5-1 から, CBE の流動点は -10°C で, CME より 5°C 低いことが分かる. CBE のエステル分子は CME のエステル分子のメチル基がブチル基に替わったものであり, CBE の方が CME に比べエステル分子の側鎖性が強くなり, そのためパラフィンワックスの形成を阻害し, CBE の流動点が CME より低くなったと考えられる. また, 表 5-1 から, CBE の酸素含有率が CME より幾分低いので, CBE の低発熱量は CME より幾分高くなっており, CBE の低発熱量は軽油の 85.1%, CME の低発熱量は軽油の 81.4%である. また, 表 5-1 から, CBE の動粘度は CME より高くなっている. これは, CBE が CME より高分子の化合物のためと考えられる. また, BDF は, 未反応油脂やその中間生成物の残留量が多い程, 動粘度が上昇するので, CBE のエステル変換率が CME より若干低い, すなわち未反応油脂等が多く残存していることが CBE の動粘度を CME より高くした理由の一つと考えられる. また, 表 5-1 から, 1-ブタノールは, 密度が軽油より低く, 酸素含有率が 21.6%であるため, 低発熱量が軽油の 76.5%と低い.

表 5-1 Properties of base fuels

Properties	CME	CBE	1-Butanol	Gas Oil (JIS No.2)
Cetane number	57	-	17 ^a	56
Net calorific value, MJ/kg	35.22	36.69	33.00	43.12
Density @ 288K, kg/m ³	874	865	795	837
Kinematic viscosity @313K, mm ² /s	2.68	3.67	2.24	2.76
Pour point °C	-5.0	-10.0	(-89.5) ^b	-15.0
C, mass %	73.8	75.7	64.9	87.3
H, mass %	12.4	12.6	13.5	12.5
O, mass %	13.8	11.7	21.6	-
50% distillation temp., °C	275	308	(-117.7) ^c	274
(A/F)st	12.12	12.50	11.1	14.2

表 5-2 から、1-ブタノール混合割合が増加する程、混合燃料の密度、動粘度、低発熱量、流動点は低下することが分かる。1-ブタノール混合 CBE の動粘度は、1-ブタノール 40 mass% 混合の時、軽油と同じ値となった。CMEB20 と CBEB20 を比較すると、ベース燃料（CME、CBE）の値が高いほど混合燃料も高くなっており、ベース燃料に依存していることが分かる。

表 5-2 Properties of test blended fuels

Blended Fuels	Net Calorific Value MJ/kg	Density @288K kg/m ³	Kinematic viscosity @ 313K mm ² /s	Pour point °C
CMEB20	34.78	856	2.29	-10
CBEB10	36.30	857	3.21	-12.5
CBEB20	35.95	850	2.83	-15
CBEB30	35.58	845	2.72	-17.5
CBEB40	35.21	841	2.50	-17.5

5.4 実験結果と考察

全ての供試燃料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。

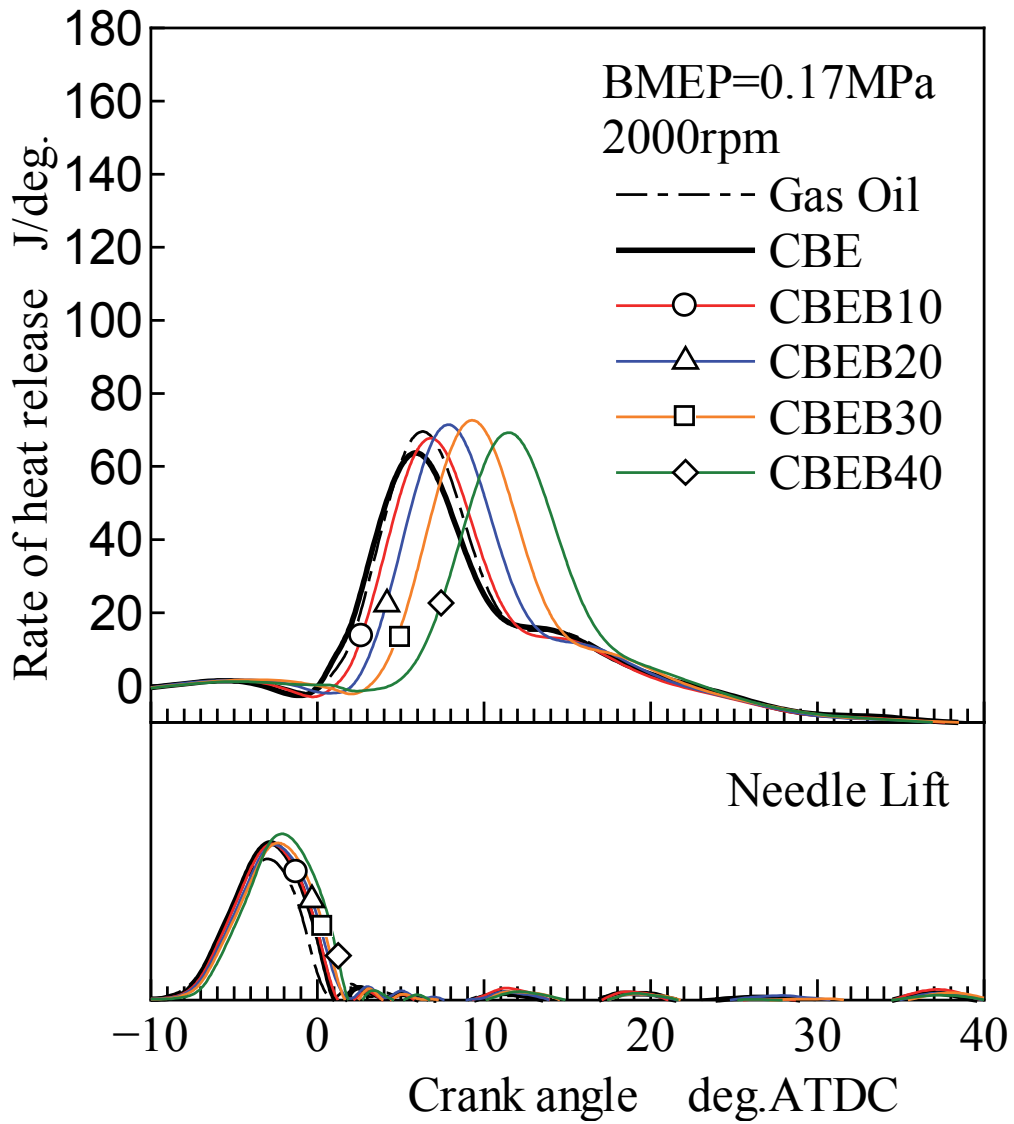
5.4.1 燃焼・排ガス特性に及ぼす 1-ブタノール混合の影響

図 5-1 に BMEP=0.17MPa(負荷 25%), 図 5-2 に BMEP=0.67MPa(負荷 100%) における熱発生率と噴射ノズルのニードルリフトを示す。ニードルリフトから、CBE の燃料噴射時期は軽油とほぼ同じであることが分かる。また、後述の図 5.5 に示す CME の燃料噴射時期は軽油や CBE と同じで、これは CME の体積弾性率が軽油とほぼ同じ⁽¹⁰⁾ ためである。したがって、CBE の体積弾性率は軽油とほぼ同じであると予想される。また、図 5-1 と図 5-2 から、1-ブタノール混合 CBE (CBE10~40) の燃料噴射時期は 1-ブタノール混合割合が増加するにつれて若干遅延している (最大 0.5°CA の遅延)。これは 1-ブタノールの密度が CBE より小さいため、体積弾性率が小さいと予想され、そのために燃料噴射時期が若干遅延したと思われる。また、CBE の燃料噴射期間は軽油より長くなっている。これは、CBE の低発熱量が軽油より低く、同じ出力を得るのにより多くの燃料を必要とするためである。また、1-ブタノール混合 CBE の燃料噴射期間は 1-ブタノール混合割合が増加するにつれて若干長くなっている。これも、1-ブタノール混合割合が増加するほど低発熱量が若干低くなるためである。

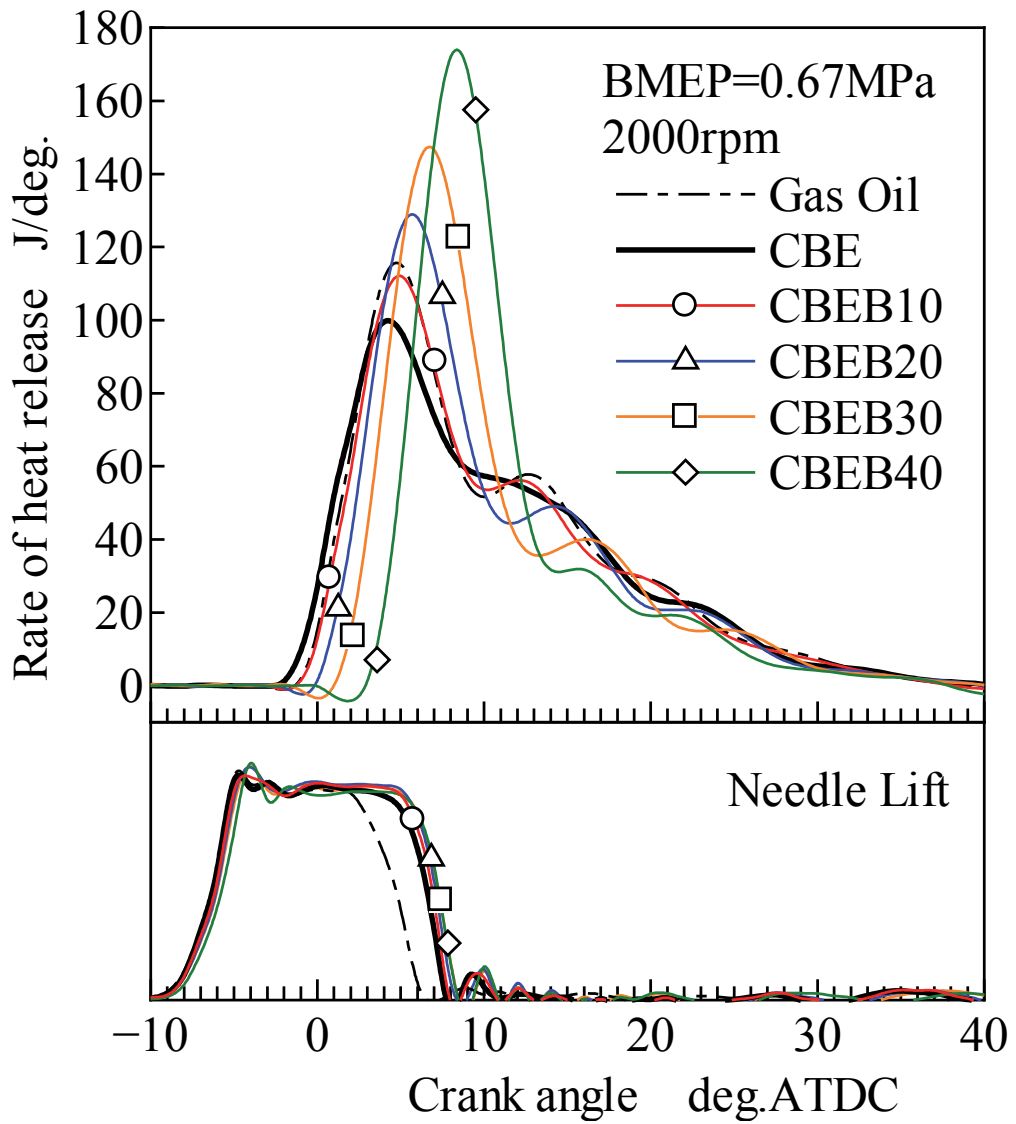
図 5-1 と図 5-2 より、CBE の着火時期は軽油より若干早いことが分かり、燃料噴射時期が軽油とほぼ同じなので、CBE の着火遅れは軽油より若干短いことになる。また、後述の図 5.5 に示す CME の着火時期も軽油より幾分早く、CBE とほぼ同じであり、燃料噴射時期が軽油や CBE とほぼ同じであることから、CME の着火遅れは軽油より幾分短く、CBE とほぼ同じということになる。CME の場合、90%以上が飽和の脂肪酸メチルで構成され、主なものは約 48%がラウリン酸メチル(セタン価 61.4⁽¹¹⁾)、約 20%がミリスチン酸メチル(セタン価 66.2⁽¹¹⁾)、約 10%がパルミチン酸メチル(セタン価 74.5⁽¹¹⁾) であり、これらは高セタン価であるため、CME は軽油より着火遅れが短くなったと思われる。CBE の場合も CME と同様の脂肪酸エステル組成であり、脂肪酸エステルはアルキル基の炭素数が増えるほどセタン価が大きくなる傾向にある (すなわち、脂肪酸ブチルのセタン価>脂肪酸メチルのセタン価)⁽¹²⁾ が、本実験で用いた CBE は CME より動粘度が幾分高いので、噴霧の微粒化が若干悪くなり、CME と同等の着火性を示したと考えられる。したがって、CBE の着火遅れが軽油より短くなった理由は、CME と同様に高セタン価の脂肪酸エステルで構成されているからである。

また、図 5-1 と図 5-2 から、低セタン価の 1-ブタノールの混合割合が増加するほど着火遅れが長くなっている。その他の負荷においても、1-ブタノールの混合割合の着火性に及ぼす影響は同様の傾向を示した。また、図 5-2 より、CBE10 の着火時期は軽油とほぼ同じで、熱発生プロファイルもほぼ同じになった。

図 5-1 の負荷 25% の場合、1-ブタノール混合 CBE は 1-ブタノール混合割合が増加するほど、着火の遅延に伴い、最大熱発生率の位置が遅延しているが、燃焼終了時期は上死点後のクランク角が約 25 度のときであり、全ての供試燃料で同じである。低沸点・低動粘度である 1-ブタノールの混合により噴霧の微粒化・蒸発が良好になり、混合気形成が促進され、その結果、燃焼期間が短縮し、燃焼終了が CBE と同じになったと考えられる。一方、図 5.2 の負荷 100% の場合、着火遅れが長い燃料ほど、最大熱発生率が高くなり、予混合燃焼割合が増加していることが分かる。これは、着火遅れが長いほど、着火遅れ期間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たためと考えられる。また、図 5-2 から燃焼終了時期は上死点後のクランク角が約 40 度のときであり、全ての供試燃料でほぼ同じである。1-ブタノール混合 CBE の燃焼終了が CBE と同じになった理由は、1-ブタノール混合による混合気形成促進のためと考えられる。



☒ 5-1 Rate of heat release and needle lift at BMEP=0.17MPa
(Effect of 1-butanol content)



☒ 5-2 Rate of heat release and needle lift at BMEP=0.67MPa
(Effect of 1-butanol content)

5.4.2 正味燃料消費率および正味熱効率に及ぼす1-ブタノール混合の影響

図 5-3 に、1-ブタノール混合 CBE の正味燃料消費率 BSFC、正味熱効率 BTE の変化を 1-ブタノール混合割合に対して示す。1-ブタノール混合割合が 0 mass% のときは CBE を表す。図 5-3 には、軽油のデータも一点鎖線で示している。図 5-3 から、低発熱量が低い CBE は軽油より BSFC が増加している。また、1-ブタノール混合割合が増えるほど低発熱量が若干減少するため、BSFC が僅かに増加していることが分かる。しかし、CBE の BTE は軽油と同等で、また、1-ブタノールを増加させても BTE はほぼ同じである。BMEP=0.17MPa と BMEP=0.67MPa の両方とも、図 5-1 と図 5-2 に示すように、1-ブタノール混合 CBE は着火遅れに伴い熱発生率の重心位置が遅れ、発熱の等容度は低下するが、燃焼終了は CBE や軽油の場合と同様、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に燃焼速度が速い）、このために 1-ブタノール混合 CBE の BTE が軽油や CBE と同じになったと考えられる。

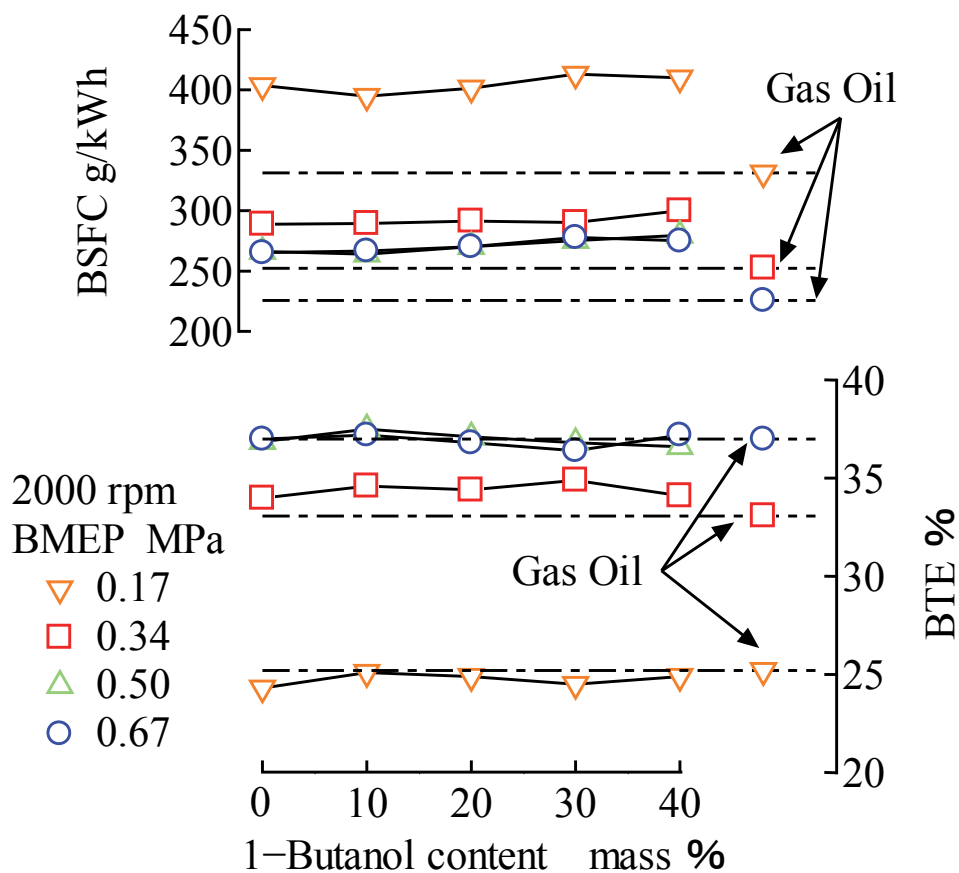


図 5-3 Effect of 1-butanol content on BSFC and BTE of test fuels

5.4.3 排ガス特性に及ぼす 1-ブタノール混合の影響

図 5-4 に、1-ブタノール混合 CBE の排ガス中の HC、CO、NO_x および Smoke (Opacity) 濃度を 1-ブタノール混合割合に対して示す。1-ブタノール混合割合が 0 mass% のときは CBE を表す。図 5-4 には、軽油のデータも一点鎖線で示している。含酸素燃料である CBE の HC 濃度は、軽油より低くなっている。また、1-ブタノール混合 CBE の HC は、1-ブタノール混合割合の増加とともに高くなっている。また、低負荷ほど 1-ブタノール混合割合に対する HC 増加の割合が大きい。これは、低セタン価である 1-ブタノールの混合割合が増加するほど着火遅れが長くなり、膨張行程における燃焼室内ガス温度がより低下し、火炎が冷却・消炎したためと考えられ、加えて、着火遅れが長くなった分だけ燃料と空気が過剰に混合して燃料希釈部分を多く形成し、不完全燃焼を起こすためと考えられる。特に低負荷においては燃焼室内ガス温度が低いために、着火遅れの増大が大きく、図 5-1 に示されるように熱発生が遅れにより燃焼温度が低下すると考えられ、HC の増加が顕著であったと考えられる。図 5-4 から、CO 濃度は、HC と同様の傾向を示すことが分かり、1-ブタノール混合による増加理由も同様と考えられる。図 5-4 から、1-ブタノール混合 CBE の HC と CO は 1-ブタノール混合割合が 20 mass% までは軽油と同等かそれ以下の値を示し、1-ブタノール 30 mass% 混合では、低負荷において CO が軽油より 25~50% 高くなった。

CBE の NO_x 濃度は軽油とほぼ同じ値を示す。また、1-ブタノール混合 CBE の NO_x 濃度は BMEP=0~0.17MPa の低負荷において、1-ブタノール混合割合が増加するほど低下し、中・高負荷では CBE とほぼ同じである。BMEP=0~0.17MPa の低負荷の場合、図 5-1 に示すように 1-ブタノール混合割合が増加した時、着火遅れの増大に伴って熱発生率が全体的に遅延しているため、燃焼温度が低下し、NO_x が低下したと考えられる。一方、BMEP=0.67 MPa の場合、図 5-2 の最大熱発生率が増加しているにも関わらず、NO_x は増加しなかった。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 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 NO_x がほぼ同じになったと考えられる。

含酸素燃料である CBE の Smoke 濃度は軽油より低くなっている。また、1-ブタノール混合 CBE の Smoke 濃度は、BMEP=0~0.17MPa の場合、CBE とほぼ同じである。一方、BMEP=0.67MPa の場合、1-ブタノール混合割合の増加とともに Smoke 濃度が減少している。これは 1-ブタノール混合割合の増加によって燃料中の酸素含有率が増加し、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、‘すす’の生成を抑制したためと考えられる。また、図 5-2

の熱発生率に示されるように，1-ブタノール混合割合の増加に伴って予混合燃焼割合が増加しており，この着火遅れ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．

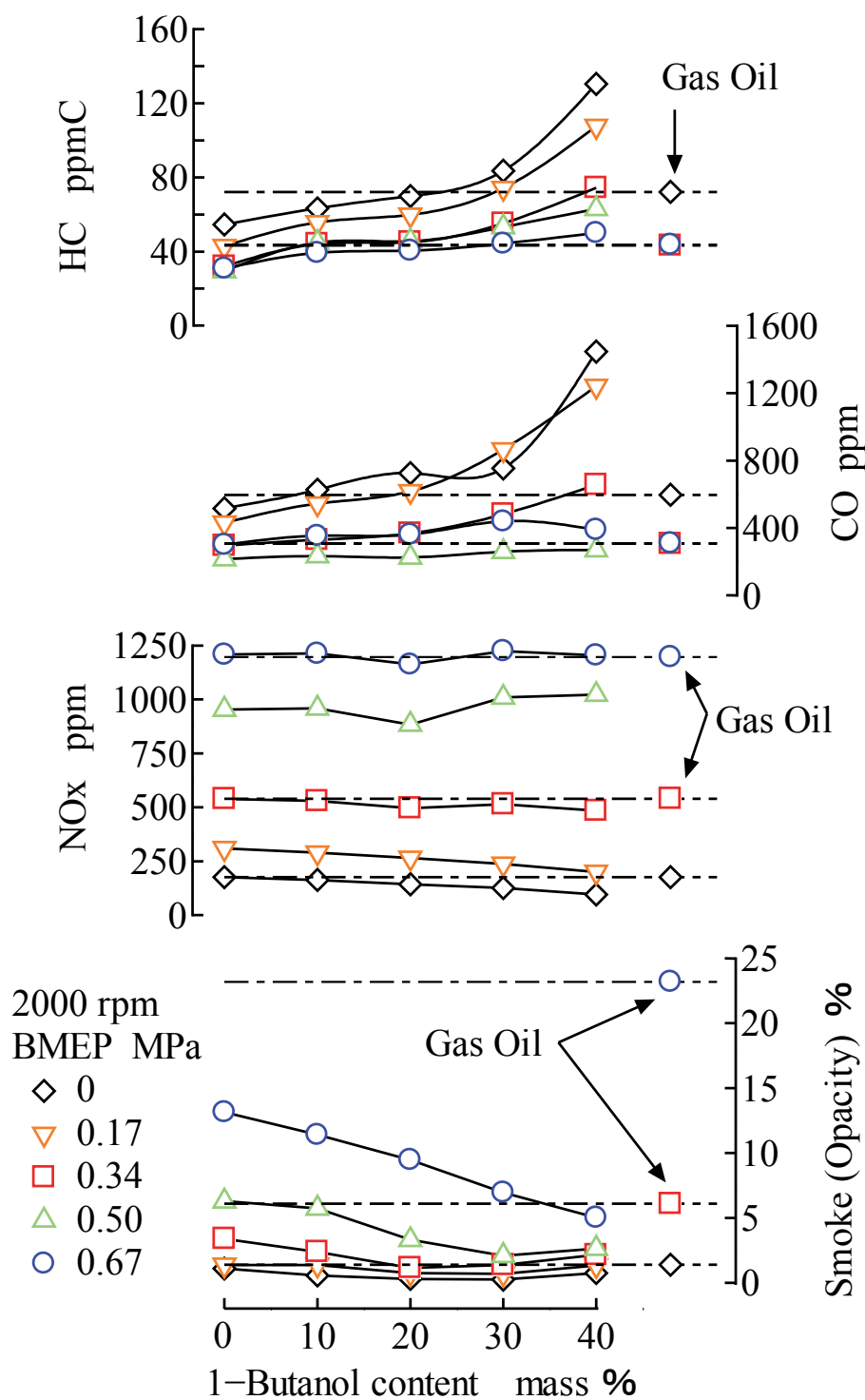


図 5-4 Effect of 1-butanol content on exhaust emissions of test fuels

5. 4. 4 CBEB20 と CMEB20 の燃焼・排ガス特性の比較

図 5-5 に BMEP=0.67MPa における熱発生率と噴射ノズルのニードルリフトに対する CBEB20 と CMEB20 の比較を示す。着火遅れと熱発生プロファイルは CBE と CME の間でほぼ同じであり、また、CBEB20 と CMEB20 間でもほぼ同じ熱発生プロファイルになっていることが分かる。

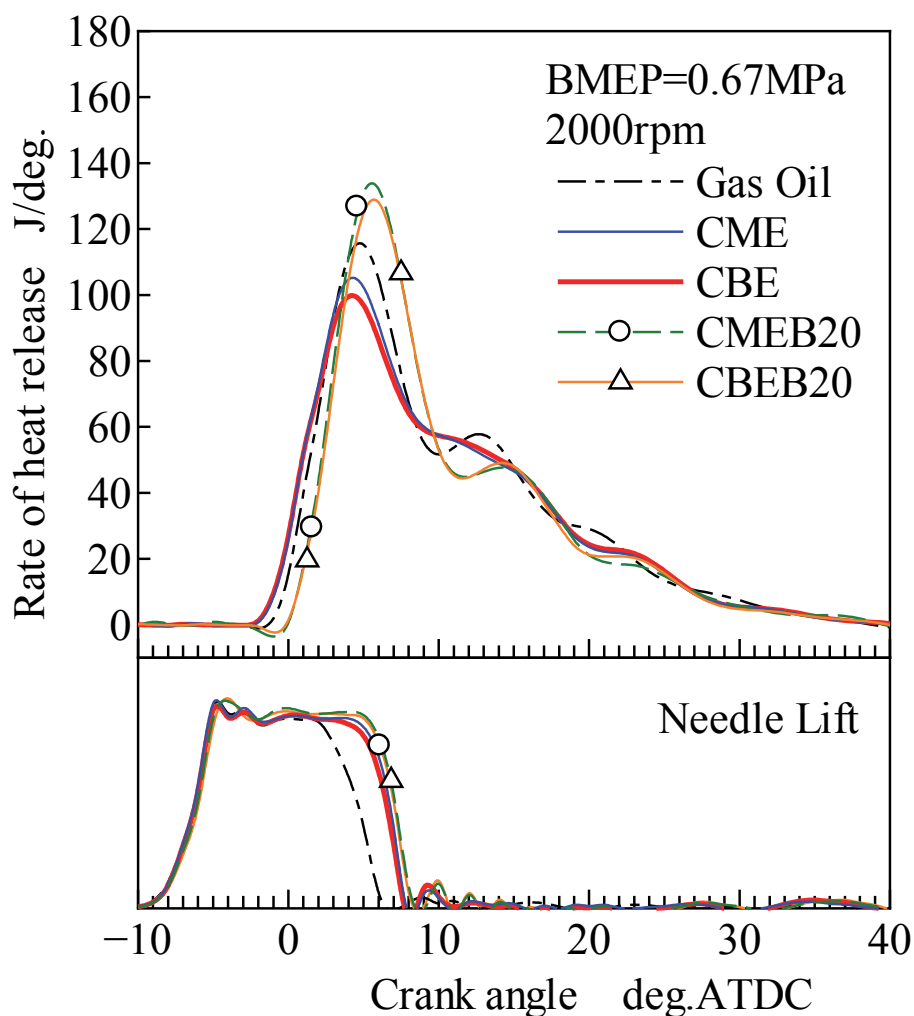


図 5-5 Rate of heat release and needle lift at BMEP=0.67MPa
(Comparison of CBE, CBE20, CME, CME20 and Gas Oil)

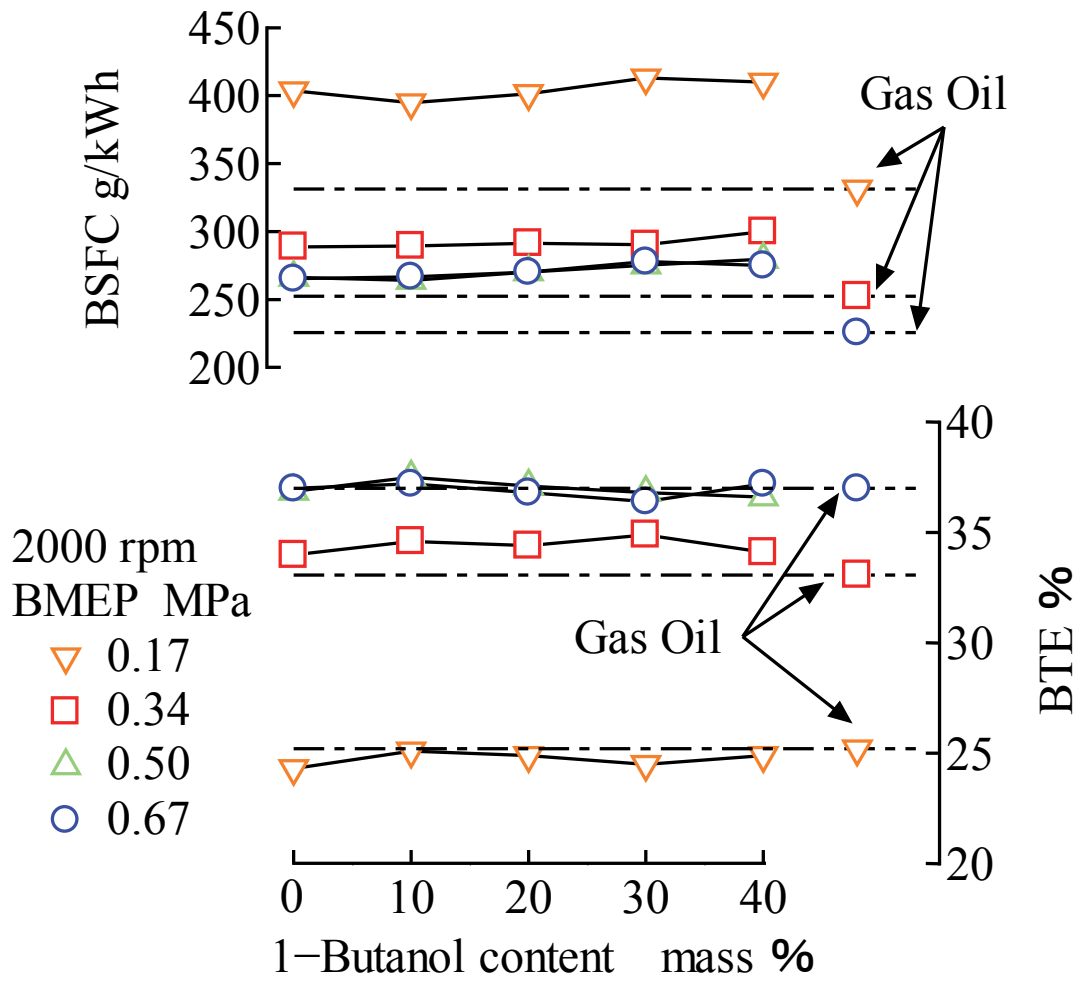
図 5-6 に排ガス濃度に対する CBEB20 と CMEB20 の比較を示す。図の横軸は BMEP をとっている。CBE の HC と CO 濃度は CME より高い値を示した。これは、表 5-1 に示すように、CBE の動粘度と蒸留温度が高いため、噴霧の微粒化と蒸発が幾分悪く、燃焼が幾分悪化したのが原因と考えられる。また、CMEB20 の HC と CO は、CBE と CBEB20 の関係と同様に、1-ブタノールの混合に伴う着火遅れの増大のため、ベース燃料の CME より増加している。CBEB20 と CMEB20 を比較すると、CBEB20 の方が HC は高く、ベース燃料 (CBE, CME) に依存していることが分かる。しかし、CO は CBEB20 と CMEB20 の間でほとんど違いが無かった。

CBE の Smoke 濃度は CME より若干高くなっており、これは燃料中の酸素含有率が幾分低く、‘すす’生成に対する抑制効果が若干低かったためと考えられる。また、CMEB20 の Smoke は、CBE と CBEB20 の関係と同様に、1-ブタノールの混合に伴う燃料中の酸素含有率上昇、着火遅れ増大による予混合燃焼割合の増加のため、ベース燃料の CME より若干低減している。CBEB20 と CMEB20 を比較すると、CBEB20 の方が Smoke は僅かに高く、ベース燃料 (CBE, CME) に依存していることが分かる。

CBE の NO_x 濃度は、BMEP=0.34MPa までは CME と同じであるが、BMEP=0.5~0.67MPa の高負荷において CME より幾分高く、軽油と同等になっている。CME は、図 5-5 に示すように、最大熱発生率が軽油より低いため、燃焼温度が低くなり、NO_x が若干低くなったと考えられる。一方、CBE は、最大熱発生率が CME より低くなっているが NO_x は CME より高い。CME の場合、動粘度と蒸留温度が軽油と同程度で、噴霧形成が軽油に近いと思われるが、CBE の場合、動粘度と蒸留温度が高いため、微粒化と蒸発特性が若干悪くなり、そのために噴霧が不均一化され易く、CME に比べ噴霧中に高温部が多く形成されたのが NO_x 増加の原因であると考えられる。

正味熱効率は図示していないが、CBE, CME, CBEB20, CMEB20 の間で違いは無く、軽油とほぼ同じ値を示した。

以上の結果から、CBE は、排ガス中の HC, CO, Smoke 濃度が CME に比べ若干高くなるが、軽油に比べ低く値を示し、また、熱効率、NO_x 濃度は軽油と同等であり、CME より流動点を改善できるので、ディーゼル代替燃料として有望であると思われる。また、CBE に 1-ブタノールを混合させることによって、着火遅れが長くなり、排ガス中の HC, CO が特に低負荷で増加するものの、熱効率と NO_x を悪化させることなく Smoke と流動点を改善でき、1-ブタノール混合割合が 30 mass% までは排ガス中の HC, CO が軽油よりあまり増加せず、Smoke と流動点が改善するので、本実験に関しては、最適な 1-ブタノール混合割合は 20~30 mass% であると言える。



⊠ 5.6 Exhaust emissions of test fuels
(Comparison of CBE, CBEB20, CME, CMEB20 and Gas Oil)

5.5 本章の結論

1-ブタノールによるココナッツ油ブチルエステル(CBE)に1-ブタノールを10～40mass%混合した燃料の性状を測定するとともに、ディーゼル燃焼・排ガス特性について、1-ブタノール混合割合の影響について、CME, CBE, JIS2号軽油の場合と比較し、その結果、以下の結論を得た。

- (1)CBEの流動点は1-ブタノールの混合割合が増加するほど低下した。CBEの動粘度はCMEより高いが、1-ブタノールを混合させることにより低下し、1-ブタノール40mass%混合で軽油と同じ値となった。
- (2)1-ブタノール混合CBEは、1-ブタノール混合割合の増加に伴って着火遅れが長くなり、低負荷において燃焼遅延が起こるが、高負荷において燃焼終了が遅延せず、1-ブタノール混合割合が40mass%まで、全ての負荷において安定した回転で運転できた。また、1-ブタノール混合割合が10mass%の時、熱発生プロファイルが軽油とほぼ同じになった。
- (3)1-ブタノール混合CBEの正味熱効率は、1-ブタノール混合割合が増加してもほぼ同じで、CBE, CME, 軽油とほぼ同等の値となった。
- (4)1-ブタノール混合CBEは、1-ブタノール混合割合の増加に伴って着火遅れが長くなるため、排ガス中のHC, CO濃度が増加するが、1-ブタノール30mass%混合までは軽油と同等以下の値を示し、1-ブタノール20mass%混合のCBEとCME間でほとんど差はなかった。Smoke濃度は、負荷100%において、1-ブタノール混合割合が増加するほど低減した。NOx濃度は1-ブタノール混合割合が増加しても、増加しなかった。
- (5)流動点、熱効率、燃焼・排ガス特性から、最適な1-ブタノール混合割合は20～30mass%であった。

以上の結果から、1-ブタノールによりエステル変換して製造したCBEはディーゼル代替燃料として有望であると思われ、CBEに1-ブタノールを混合させることによって、流動点とSmokeをさらに改善することができ、この混合燃料はディーゼル代替燃料として有望である。

5.5 本章のまとめ

CBE の流動点は、1-ブタノール混合割合の増加するほど低下した。1-ブタノール混合 CBE は、1-ブタノール混合割合の増加に伴って着火遅れが長くなるため、排ガス中の HC・CO 濃度が増加するが、1-ブタノール 30mass%混合までは軽油と同等以下の値を示し、1-ブタノール 20mass%CBE と 1-ブタノール 20mass%CME の間では殆ど差はなかった。また、Smoke 濃度は高負荷で 1-ブタノール混合割合が増加するほど低減し、NO_x 濃度は 1-ブタノール混合割合が増加しても増加は見られなかった。流動点、熱効率、燃焼・排ガス特性を総合的に考慮すると、CBE に対する最適な 1-ブタノール混合割合は 20~30mass%である。以上の結果から 1-ブタノールにより製造した CBE に 1-ブタノールを混合させることによって、流動点と排ガス中の Smoke を改善することができ、この混合燃料はディーゼル代替燃料として有望であることを示した。CiBE にイソブタノールを混合した場合も定性的には同様の結果が得られると推測される。

参考文献

- (1) U.S. Department of Energy : 2006 Biodiesel Handling and Use Guidelines, DOE/GO-102006-2358, Third Edition, pp.1-69,(2006).
- (2) Thet MYO, 浜崎和則, 木下英二, 切手政貴 : ココナッツ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, 72 巻 715 号, pp.846-851,(2006).
- (3) 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, pp.65-71, (2001).
- (4) 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, pp.1-6, (2010).
- (5) Karabektas, M., Hosoz, M. : Performance and emission characteristics of a diesel engine using isobutanol- diesel fuel blends, *Renewable Energy*, Vol.34, pp.1554-1559, (2009).
- (6) 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, pp.149-154, (2010).
- (7) 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, pp.505–510, (2011).
- (8) 木下英二, 板倉朗, 岩永東祐, 吉本康文 : 1-ブタノール混合ココナッツ油メチルエステルのディーゼル燃焼, 日本マリンエンジニアリング学会誌, 49 巻 6 号, pp.806-812, (2014).
- (9) 木下英二, 高田聖士, 笹川裕樹 : パーム油バイオディーゼルの流動点改善とディーゼル燃焼, 自動車技術会論文集, Vol.42, No.1, pp.225-230, (2011).
- (10) Tat, M.E., Garpen, J.H. Van : Measurement of Biodiesel Speed of Sound and Its Impact on Injection Timing, NREL/SR-510-31462, pp.1-114,(2003).
- (11) Klopfenstein, W.E. : Effect of Molecular Weights of Fatty Acid Esters on Cetane Number as Diesel Fuels, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol.62, No.6, pp.1029-1031,(1985).
- (12) Lapuerta, M., Rodriguez-Fernandez, J., Font de Mora, E. : Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number, *Energy Policy*, Vol.37, pp.4337-4344,(2009).

第6章 結論

まず第一にココナッツ油バイオディーゼル燃料の低温流動性改善と、バイオアルコールの併用利用をはかるため、炭素数4までのアルコール(エタノール, 1-プロパノール, 1-ブタノール, イソブタノール)により変換して製造したココナッツ油エステル燃料に対して、燃料性状を測定するとともに、直噴ディーゼル機関に適用して燃焼・排ガス特性に関する実験を行い、既存のメタノールによるココナッツ油メチルエステル(CME), JIS2号軽油と比較検討した。その結果、製造に用いたアルコールの炭素数や側鎖性が増加するほど流動点が低下し、検討対象の5つのココナッツ油エステル燃料の中で、1-ブタノールによるココナッツ油ブチルエステルの(CBE)の流動点は -10°C 、イソブタノールによるココナッツ油イソブチルエステル(CiBE)の流動点は最も低い -12.5°C で、CiBEはCBEに比べ 7.5°C 改善し、軽油の流動点 -15°C に近づいた。また、製造に用いたアルコールの炭素数や側鎖性が増加するほど排ガス中のHC, CO, Skomeは若干増加するものの、軽油より低減した。実験の結果から、バイオブタノールにより製造したCBEおよびCiBEはディーゼル代替燃料として有望であり、低温流動性の点からはCiBE, エステル変換の容易さからはCBEが有望であることを示した。

次にココナッツ油BDFの排ガス中のSmokeの低減を図るため、ココナッツ油メチルエステル(CME)にバイオアルコールである1-ブタノールを40mass%混合させた燃料の性状を測定し、直噴ディーゼル機関に適用して実験を行い、ディーゼル燃焼・排ガス特性について、CME, およびJIS2号軽油の場合と比較検討した。加えて、ベース燃料を軽油, なたね油メチルエステル(RME), パーム油メチルエステル(PME)とする1-ブタノール40 mass%の混合燃料についても実験を行いベース燃料との違いを検討した。その結果、CMEをベースとした混合燃料は、流動点が -12.5°C で、CMEより 7.5°C 改善し、CMEに比べて着火遅れは長くなるが、全ての負荷において回転が安定した運転ができ、熱効率はCMEや軽油とほぼ同じ値となった。また、CMEをベースとした混合燃料は、PMEやRMEをベース燃料とするものに比べ、着火遅れが長くなり、低負荷でHC・COが高くなるが、高酸素含有量のためにSmokeが最も低減し、ブタノール混合はCMEの場合が最も有効であることを示した。

最後に第3章で製造検討したCBEおよびCiBEの更なる低温流動性の改善と排ガス中のSmokeをはかるため、CBEに1-ブタノールを10~40mass%混合した燃料の性状を測定するとともに、ディーゼル燃焼・排ガス特性について、1-ブタノール混合割合の影響について実験を行い、CME, CBE, JIS2号軽油の場合と比較した。その結果、CBEの流動点は、1-ブタノール混合割合の増加するほど低下した。1-ブタノール混合CBEは、1-ブタノール混合割合の増加に伴って着

火遅れが長くなるため、排ガス中の HC・CO 濃度が増加するが、1-ブタノール 30mass%混合までは軽油と同等以下の値を示し、1-ブタノール 20mass%CBE と 1-ブタノール20mass%CME の間では殆ど差はなかった。また、Smoke 濃度は高負荷で 1-ブタノール混合割合が増加するほど低減し、NO_x 濃度は 1-ブタノール混合割合が増加しても増加は見られなかった。流動点、熱効率、燃焼・排ガス特性を総合的に考慮すると、CBE に対する最適な 1-ブタノール混合割合は 20～30mass%である。以上の結果から 1-ブタノールにより製造した CBE に 1-ブタノールを混合させることによって、流動点と排ガス中の Smoke を改善することができ、この混合燃料はディーゼル代替燃料として有望であることを示した。CiBE にイソブタノールを混合した場合も定性的には同様の結果が得られると推測される。

また、CBE と CiBE の両者間での優位性は、直接の比較を行っていないため、正確な判断はできないが、定性的には、同等と考えられる。製造にかかわる経済的な面を含め総合的に判断するためには、両者の直接的な比較および、経済性の検討が、今後の課題となる。

謝辞

鹿児島大学大学院 理工学研究科における研究成果を博士論文にまとめるにあたり、多くの方々からご指導、ご鞭撻、ご協力を賜りました。

鹿児島大学大学院 理工学研究科 システム情報科学専攻に入学以来3年間、機械工学専攻 熱機関工学研究室に所属し、本研究を遂行するにあたり、主指導教官として、終始丁寧かつ熱心なご指導、ご助言を賜りました鹿児島大学大学院 理工学研究科の木下英二教授に心から感謝申し上げます。

論文審査の過程におきまして、副査として本論文に対して貴重なご助言と多くの有益なご教授を賜りました鹿児島大学大学院 理工学研究科の井手英夫教授、福原稔教授、洪定杓准教授に厚く御礼申し上げます。

社会人学生として博士後期課程に入学するにあたり、入学を許可頂き、暖かく見守っていただきました第一工業大学 工学部長 山尾和廣教授に深く感謝申し上げます。

鹿児島大学大学院入学の当初から絶えず有益なご助言とご鞭撻を賜りました第一工業大学 工学部機械システム工学科 宮城雅夫教授に深く感謝申し上げます。

社会人学生として共に励み、有益なご意見を頂きました鹿児島大学大学院 理工学研究科技術部の伏見和代専門技術職員に深く感謝します。

鹿児島大学大学院 理工学研究科 機械工学専攻 熱機関工学研究室の学生諸氏をはじめ多くの皆様には多大なるご理解とご支援をいただきましたことを深く感謝いたします。

最後に社会人学生として博士後期課程への入学を理解し、寛大に許してくれ、常に支え励ましてくれた妻の直子に心より感謝します。