

■解説論文／REVIEW PAPER■

往復動内燃機関におけるバイオ燃料の高度利用

Advanced Technologies of Bio Fuels for Reciprocating Internal Combustion Engines

森棟 隆昭^{1*}・是松 孝治²MORIMUNE, Takaaki^{1*} and KOREMATSU, Koji²¹ 湘南工科大学工学部 〒251-8511 藤沢市辻堂西海岸 1-1-25
Shonan Institute of Technology, 1-1-25 Tsujidou-nishikaigan, Fujisawa, Kanagawa 251-8511, Japan² 工学院大学工学部 〒192-0015 八王子市中野町 2665-1
Kogakuin University, 2665-1 Nakano-cho, Hachioji, Tokyo192-0015, Japan

2009年7月6日受付; 2009年8月31日受理 / Received 6 July, 2009; Accepted 31 August, 2009

Abstract : This review paper, which is based on the survey about bio fuels in the committee of the Combustion Society of Japan (2005-2007) and in addition with our recent experimental researches, presents the potential of advanced technologies of bio fuel engines.

It is shown that the ethanol fueled chemical turbo engine (CTE) has good promise of performance and efficiency gains. The CTE essentially has two advantages over usual spark ignition engines. First advantage is recover of heat of exhaust gas as chemical energy of gas mixture can be produced by reforming of ethanol at comparatively low temperature, around 600K. With the advances in reformer technology, the use of higher fractions of hydrogen and other flammable species, could provide the second advantage of CTE i.e. Increase of the indicate work due to the higher mass burning rate.

We also experimentally evaluate a performance and exhaust emissions of diesel engine without any modifications operating on BDF (biodiesel fuel) reforming by ozone-rich air generated by corona discharge ozonizer. The combustion characteristics, exhaust emissions are compared with the case of BDF as baseline fuel. It is expected that the flammable ozonide is generated in double bond of fatty acid contained in BDF by fuel reforming. On the other hand, the ozone rich air is mixing into intake air of diesel engine as oxidizer, and exhaust emissions of engine fueled with BDF are studied.

Key Words : Fuel, Bio-Fuel, Ethanol, SI engine, CI engine, Chemical turbo engine, Ozone treated biodiesel fuel

1. 緒言

地球温暖化を防止するため温室効果ガスの排出削減を策定した京都議定書の目標達成計画においては、動植物を原料とするバイオ燃料の燃焼に伴い排出されるCO₂は、温室効果ガスの排出量の合計には算入しないこととされている。日本においては、運輸部門におけるCO₂排出が全排出量の約20%を占めており、バイオ燃料の使用等によるCO₂排出量削減が進められている。ガソリン機関については、エタノール化合物を添加したバイオガソリンが試験販売されており、アルコール添加率は低く抑えられていることもあって、使用時に懸念されたアルミ部品の腐食や、排ガス中のアルデヒド類の増加はほとんど問題となっていない。今後バイオエタノールの添加率を増加させた場合の問

題点や、バイオエタノールの確保および効率的な利用技術等について検討することが重要と考えられる。

一方、ディーゼル機関については、動植物油脂をエステル交換して製造するバイオディーゼル燃料BDFのニート(100%)使用とともに、軽油に5%混合するB5などの利用が可能である。BDFは国内100以上の自治体でゴミ収集車、公用車などに用いられている。しかし、BDFのニート使用時には、燃料フィルターが目詰まりや燃料漏れ、デポジット生成による噴射ノズルの閉塞などの発生が報告されている。バイオガソリンと同様に使用時に問題の生じない燃料製造法や化学処理など、新しい利用技術の確立が必要と考えられる。

バイオ燃料をとりまく以上のような状況のもとで、本稿は日本燃焼学会に設置された調査研究委員会の活動成果を本誌に4回連載の解説としてまとめたものであり、本稿はその最終回で、バイオ燃料の高度利用技術について報告す

* Corresponding author. E-mail: morimune@mech.shonan-it.ac.jp

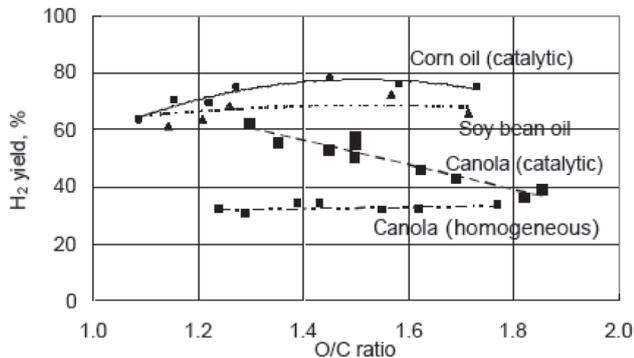


Fig.1 Hydrogen yield for catalytic reformation of corn, canola and soybean oil [4-5]

る。内容は調査研究委員会の報告書と議論を基礎にするが、報告書に未掲載の技術動向や著者らの経験も含めた解説としている。

2. バイオ燃料の高度利用技術について

ここで言うバイオ燃料の高度利用技術とは、研究の進展によって燃料の有効利用と環境特性が飛躍的に改善されることが期待できる技術である。つまり、従来技術の延長線上にない技術としたいところであるが、その判断はきわめて難しい。調査研究委員会の議論を基礎に、候補技術を以下に分類する。

1) バイオ燃料を原料とする水素リッチガスの製造

ガソリンやディーゼル燃料だけでなく、植物油などバイオ燃料からも水素を発生することのできる改質器が MIT より提案されている。この車載のプラズマトロン燃料改質器[1-5]を用いると、植物油やエタノール等バイオ燃料の部分酸化による生成ガスを触媒に通すことで水素リッチなガスが得られる。図1にプラズマトロンによる水素発生例[4,5]を示す。コーン油や大豆油を用いた場合、水素含有率約70~80%のガスが得られており、生成ガスをガソリン機関の吸気に混入させて希薄燃焼上限を高めノック限界を上昇させることができる。また、エンジンの排ガスに水素リッチガスを注入してNO_x防除に用いることも可能である。アークプラズマ中にエタノールと空気を混合注入して、水素リッチガスを生成する方法も提案されている[6]。

エンジンの排気熱からエネルギーを得てエタノールを加熱し、触媒を通過させて水素リッチガスを台上で生成する自動車すなわちケミカルターボエンジンシステムが研究されている[7]。

2) 燃料特性を活かすガソリン機関

ノック回避のためオクタン価の高いエタノールを機関に直接注入する高圧縮比エンジンにおいては、いろいろな運転サイクルの下でエタノールの必要な注入量を化学動学的に計算することが可能である[8]。また、エタノールの燃料特性と高圧縮比化を組み合わせたアルコールエンジンが開

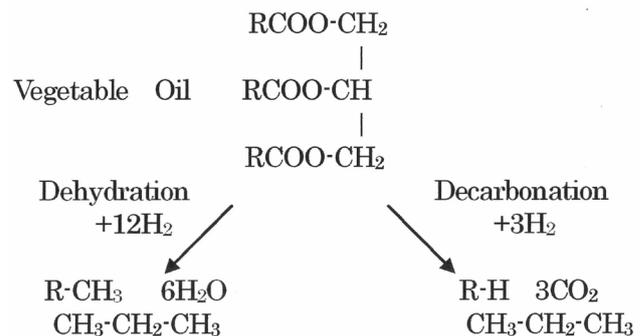


Fig.2 Scheme of hydrodeoxygenation reaction [13]

発されている[9]。

3) エチルエステル化

バイオディーゼル燃料 BDF を、メチルエステル化によらずエタノールを使用するエチルエステル化によって作製する製法が1990年代より試みられている[10-11]が、バイオエタノールを用いることから最近再び脚光を浴びており、良好なディーゼル燃料が得られたことが報告[12-13]されている。

4) オゾン利用と水素化処理

ひまわり油のメチルエステル化により製造されたバイオディーゼル燃料 BDF をオゾンにより改質し、電気化学的還元処理により低粘度・低分子の燃料にする方法[14-15]や、植物油を石油系原料に混合して水素化分解により軽油に近い性状の燃料を得る方法が提案[16-17]されている。植物油の水素化処理による改質は本特集2に詳述されているが、水素化により植物油の不飽和結合を飽和化し酸素を脱離するとともに、植物油のトリグリセリド構造が分解されることで軽油の沸点に近い飽和炭化水素の液体燃料を製造する技術であり、第二世代 BDF として期待されている。LCAの結果では、Well-to-Wheel CO₂は同原料油のメチルエステル化 BDF と同じであるが、軽油に比べて約60%減少する。図2に植物油の水素化脱酸素反応スキームを示す。この水素化精製した燃料を10%混合した軽油は代替燃料としてハイブリッドバスに搭載されており、実車走行実証[18]が行われている。

バイオ燃料については、上記のほか、バイオマスからガス化プロセスを経て得られ軽油代替となる液体燃料 BTL (Biomass to Liquids) [19]や、気体燃料 DME [20]などの製造技術開発が進められており、資源循環型エネルギー社会の構築に寄与している。

後章では、火花点火エンジンに対してエタノール燃料ケミカルターボエンジンを、ディーゼルエンジンではオゾン処理した BDF を燃料とした場合および吸気にオゾンを混合させた場合のエンジン性能について取り上げる。

3. エタノール燃料の高度利用 (ケミカルターボエンジンシステム)

エタノールは, すでにブラジルなどで自動車に利用されている[21]. さらにエタノールの本格的な普及を図るには, 効果的にエンジンで利用できる技術を開発することが大切である. ここでは有力な高度利用技術の一つとして, エタノール燃料のケミカルターボエンジンシステム[7] (CTE) の研究・開発状況について論ずる.

3.1. CTE とその周辺技術

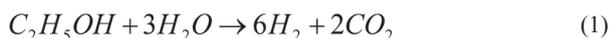
1) メカニカルターボエンジンとケミカルターボエンジン

エンジンの排気エネルギーを機械的動力に変換する機械システムに「排気ターボ過給」および「ターボコンパウンド」と呼ばれるものがある. 前者は排気エネルギーをタービンで回収し, 圧縮機を駆動し吸入空気密度を高め出力の増大を図るシステムである. 後者はタービンの動力を直接利用するものである. いずれにしても, 排気エネルギーを機械的動力に変換するので「メカニカルターボエンジン」と呼ぶ.

これに対して, 投入した燃料 (ここではエタノール) を, エンジンの排気エネルギーで改質し, 水素を含むガスに変換することで燃料の化学エネルギーとして回収するのが CTE である.

2) 燃料改質エンジンとケミカルターボエンジン

燃料タンクに供給する燃料の化学成分を台上 (Onboard) で変化させて, エンジン燃焼室に送り燃焼させるのが, 「燃料改質エンジン」である. エタノールの場合の理想的な改質反応は



であり, これは反応熱 174 kJ/mol の吸熱反応である. この分だけ生成した水素の発熱量はエタノールを上回る. この吸熱量を無駄に捨てるエンジンの排気エネルギーで賄うのが CTE である.

注目すべき点は, 燃料改質エンジンと CTE は同一のものではない. CTE でない燃料改質エンジンの例として, 固体燃料である木炭, 木材, 石炭などを燃料とする自動車がある. この燃料改質装置における反応は, 全体として発熱反応になる. つまり燃料の保有しているエネルギーの一部を消費し, 残りをエンジンで動力に変換するわけである. 固体燃料をエンジンに利用する手段として改質装置を取り付けたもので, 石油が入手困難な第 2 次世界大戦後の短い期間に実用されたこともあった[22].

3) CTE の 2 つの効果

CTE は, 改質反応が吸熱反応である「燃料改質エンジン」で, 必要な熱を排気エネルギーから供給するシステムである. この排気エネルギー回収で熱効率が上昇する効果を「ケミカルターボ第一効果」と呼ぶ.

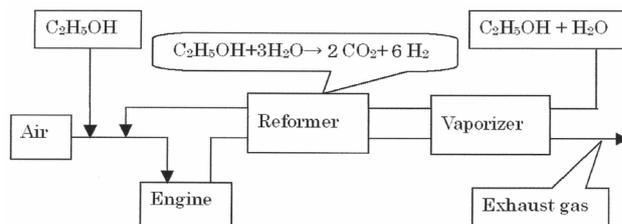


Fig.3 Ethanol fueled CTE

Table 1 The potential of improvement of fuel economy due to the first type advantage of CTE

Fuel	Ethanol	Methanol	Methane	Octane
Zr (kJ/mol)	174	49.5	165	930
Zo (kJ/mol)	-961	-443	-559	-209
Z = Zr/Zo	0.181	0.112	0.295	0.228

Zr: Heat of the reforming reactions

Zo: Heat of the oxidation reactions

CTE の生成ガスには必ず水素が含まれている. 燃焼速度の速い水素による図示熱効率の向上やアンチノック性が高いことによる高圧縮比化も期待できる. 水素リッチな生成ガスによるエンジン熱効率の向上効果を「ケミカルターボ第二効果」と呼ぶ.

3.2. エタノール燃料 CTE のケミカルターボ第一効果

1) 第一効果のポテンシャルと燃料

図 3 にエタノール燃料 CTE の概要を示す. まず, エンジン排ガスの熱でエタノールと水の混合液を蒸発器で蒸発させる. 反応器で改質反応を起こし, 発生した水素リッチガスをエタノールと空気に混合しエンジンに供給して動作させるシステムである.

その理想的な改質反応は式 (1) に示したとおりであり, その吸熱量は 174 kJ/mol であり, エタノールの酸化反応の -961 kJ/mol との比の絶対値

$$Z = | \text{改質反応の吸熱量} / \text{酸化反応熱} | \quad (2)$$

がケミカルターボ第一効果のポテンシャルを表す. Z は燃料の種類によって異なる. 4 つの燃料の Z の値を表 1 に示す. Z の値は大きいほどよいのだが, 排ガスの温度レベルや保有する熱量で改質反応が進むかどうかの情報が必要である.

2) 平衡計算による温度と生成ガス成分

改質による生成ガス成分を H_2 , CO_2 , C_2H_5OH , H_2O とした場合の平衡計算による温度と濃度の関係を図 4 に示す. 温度が上がると水素濃度が高くなり, 600 K でエタノールの 96 % が改質している. この結果はエンジン排ガスの

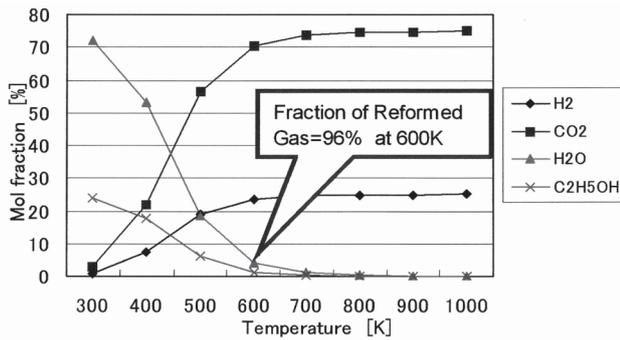
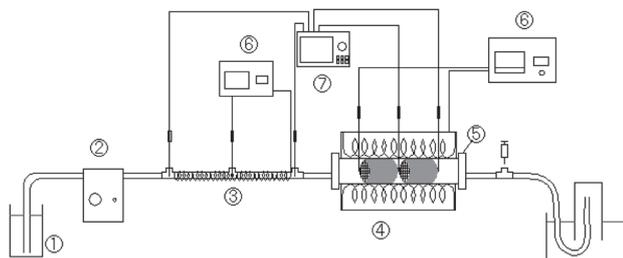


Fig.4 Mole fractions of 4 species by equilibrium calculation by theoretical reforming reaction expressed as Eq.(1)



①Ethanol + Water ②Pump ③Vaporizer ④Reformer ⑤Flow meter
⑥Temperature controller unit ⑦Data logger

Fig.5 Test rig of ethanol reformer

温度レベルで実現可能範囲であることを示している。

3) 実験

メタノールの改質に関する実験的研究は古くから多くの検討が行われており、技術情報は豊富であり、著書[23]や解説[24-25]などによくまとめられている。これに対してエタノール改質の技術情報はやや不足している[26]。ここでは、筆者の実験を紹介する。図5が実験装置である。Pd-Al₂O₃系の触媒の充填された反応器内を温度調節機器付き電気炉で一定温度に保つ。そこにエタノール 1 mol と水 3 mol の混合液を 0.1 mL/min で送り、出てきた気体をガスクロマトグラフで分析する。図6の実験結果からこの温度範囲では生成ガス中の成分は H₂ がもっとも多いことがわかる。500 K, 600 K といった温度領域で CH₄ の発生が確認できる。約 700 K まで温度が高くなると H₂ の発生量が減り、C₂H₆ と C₂H₄ が生じている。さらに高い温度領域になると式 (1) の反応が主になり、H₂ 濃度は平衡計算の値に近づく。エタノール燃料改質ガスでは、エンジン排ガスの温度レベルである 500-600 K で水素濃度が 37-40 % に達する。これは、メタン経由の改質では温度の低いところで発熱反応が生じており、触媒面の温度は反応器の管理温度(この実験では反応器の入口)を上まわっているためである。

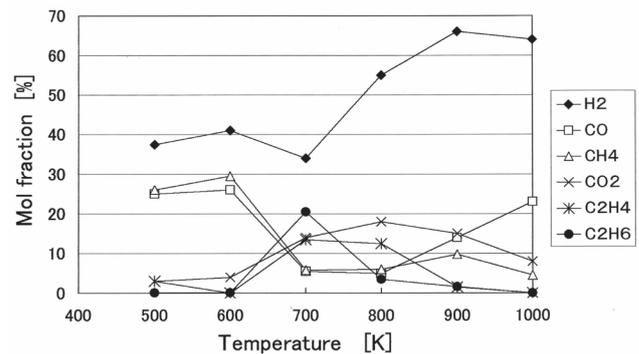
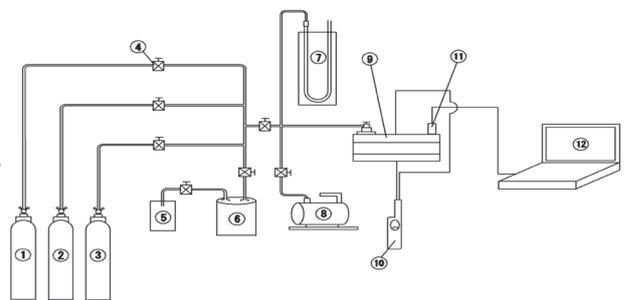


Fig.6 Measured chemical species vs. temperature at the reference point of the reformer



①Air vessel ②Hydrogen vessel ③Carbon dioxide ④Flow control valve
⑤Ethanol ⑥Vaporizer ⑦Manometer ⑧Vacuum pump
⑨Combustion vessel ⑩Igniter ⑪Pressure gauge ⑫Memory recorder

Fig.7 Experimental equipment

3.3. ケミカルターボ第2効果

1) 基礎的な考察

CTE では燃料がエタノールから水素リッチガスに変換されることで、エンジン燃焼過程が好転し性能が上昇する[27]。

改質で生じた水素リッチなガスの層流燃焼速度はもとのエタノールよりも大きな値を持つ。エンジン内は強い乱れが存在する乱流状態であるが、やはり水素リッチな改質ガスの乱流燃焼速度はエタノールに比べて大きくなる。火花点火エンジンの理想加熱過程 (Otto サイクル) は等容すなわち上死点で瞬時に燃焼が完結することを求めている。すなわち、燃焼速度が大きい水素リッチガスが多くなると、シリンダ内の容積変化が小さい間に燃焼が完了して Otto サイクルに近づく。

さらに、燃焼速度の大きい水素リッチガスはエンドガスにおいて自発火が起こる前に火炎が到達することと自発火自身も起こりにくい性質もある。これにより、圧縮比 ϵ をディーゼルエンジン並みの 17 にすることも可能であると指摘されている[28]。この場合の理論熱効率は、 $\epsilon = 10$ で 0.602, $\epsilon = 17$ で 0.678 となる (作動ガスの比熱比 1.4 の場合)。

これら水素リッチガスによるシリンダ内の燃焼現象による性能改善効果が「ケミカルターボ第2効果」である。

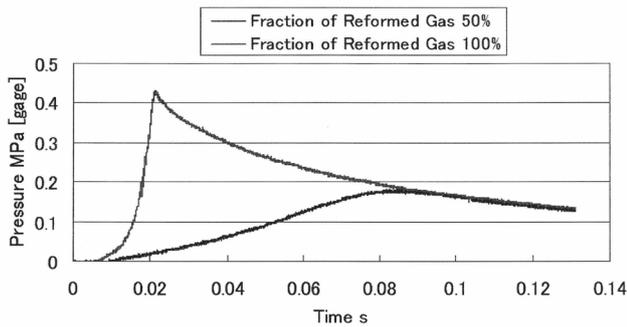


Fig.8 Time history of pressure in the combustion vessel (Initial pressure and temperature = 0.10MPa, 295K, Fuel/Air = 0.11 (kg/kg))

2) 燃焼容器実験

水素リッチな改質ガスが、どの程度燃焼速度に影響を及ぼすかについて、図7に示す燃焼容器による実験を行った。燃焼容器⑨に、水素、二酸化炭素容器②、③を用いて、模擬改質ガス(6 molの水素と2 molの二酸化炭素の混合ガス)をつくる。これに⑤のエタノールを⑥の蒸発器を通過させて供給する。さらに①のポンペから空気を供給して所定の混合ガスを作り、点火装置⑩で点火・燃焼させ圧力の時間経過を⑪の圧力計で測定し、そのデータを⑫のメモリーレコーダーで記憶する。その測定結果を図8に示す。全燃料中の模擬ガス量(理論改質率と同じ)が増え、最大圧力 Pmax が増加し、点火から Pmax にいたるまでの時間が短縮する。Pmax が増加するのは燃焼熱の増加と燃焼期間の短縮による容器からの伝熱量の減少のためである。この実験結果は、水素リッチガスの燃焼経過の特徴を示している。

アルコールやそれ以外の炭化水素系燃料に水素を加えると燃焼速度が増加することを扱った研究[27-30]と矛盾はない。

3) 燃焼質量割合と図示仕事

実用的観点から、最終的に知りたいのは水素リッチガスがエンジンの図示仕事へあたえる影響である。シリンダ内に供給する1サイクルあたりの燃料の質量 m_f のうち燃焼した質量の比を質量燃焼割合といい、これを、燃焼の始まりのクランク角を θ_0 、燃焼終わりのクランク角を θ_b であらわすとひとつの関数で表現できることはよく知られている。ここでは、以下の式(3)で質量燃焼割合 x の計算を行った。

$$x = \frac{1}{2} \left[1 - \cos \left(\frac{\theta - \theta_0}{\theta_b} \pi \right) \right] \quad (3)$$

容器実験などで明らかのように改質率が大きくなると、燃焼期間 $\Delta\theta = \theta_b - \theta_0$ が短くなる。このときの図示仕事を計算してみる。

まず、シリンダ内圧力の経過を計算したのが図9である。計算条件は、(1)連カン比 = 3.34, 行程体積 $V_s = 338$ cc, 隙間体積 $V_c = 40.7$ cc, (2)空気質量 $m_a = 0.395$ g, 燃焼熱 $H_u = 26.8$ MJ/kg, 1サイクルあたりの供給燃料質量 $m_f = 0.024$ g,

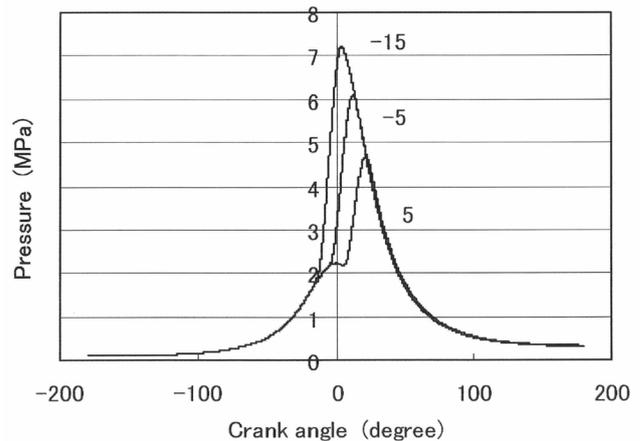


Fig.9 Effect of θ_0 on Pressure in Cylinder-Crank angle for $\Delta\theta = 20$ degree CA

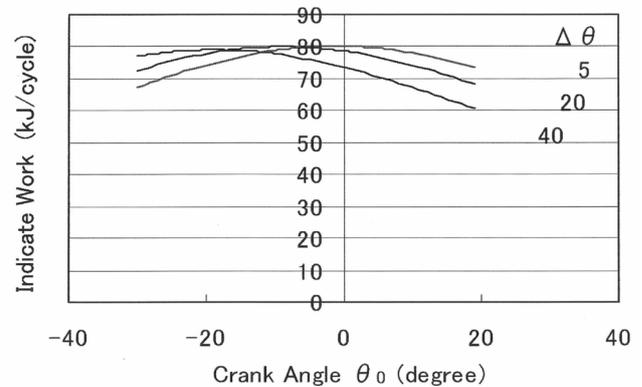


Fig.10 Indicate Work vs. θ_0 for $\Delta\theta = 40^\circ, 20^\circ, 5^\circ$

(3) 圧縮開始圧力 = 0.101 MPa などである。また、燃焼室からの伝熱量は無視する。

図9は $\Delta\theta = 20^\circ$ の場合に点火時期を $\theta_0 = -15, -5, +5^\circ$ に変化した場合のシリンダ内の圧力経過である。同じ燃焼期間であっても点火時期によって圧力経過が大きく異なる。このときの図示仕事を計算すると、 $\theta_0 = -15^\circ$ で 82.4 kJ, $\theta_0 = -5^\circ$ で 82.5 kJ, $\theta_0 = 5^\circ$ で 79.0 kJ である。このように、図示仕事はシリンダ内の点火時期によって支配される。

図10は $\Delta\theta$ と θ_0 の図示仕事への影響を示す計算結果である。横軸は点火時期 θ_0 でありパラメータは燃焼期間 $\Delta\theta$ である。 $\Delta\theta$ に対して最適の点火時期が表2のように存在する。このことは、水素リッチな燃料に改質したので、燃焼が促進され理論サイクルに近づくので性能がよくなると単純に説明することはできないことを意味している。つまり、ケミカルターボ第2効果を発揮するには改質器で発生した水素リッチガスの割合に応じたエンジンの開発と運転条件の最適化が必要である。このためには、水素リッチガス成分比率と専用に開発された高圧縮比エンジンの燃焼経過の基礎データの集積が求められる。

Table 2 Crank angle of start of combustion θ_0 at maximum indicate work

$\Delta \theta$	Maximum indicate work(kJ/cycle)	θ_0 at maximum indicate work
5	83.18	-2
20	82.94	-10
40	81.89	-20

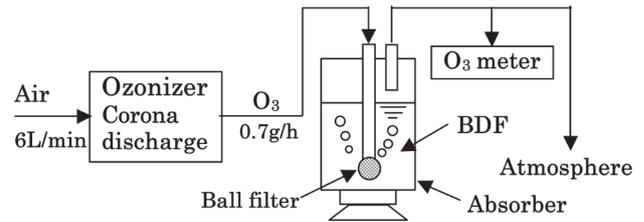


Fig.11 Corona discharge type ozonizer and BDF ozonization

3.4. まとめ

第3章では、エタノール燃料ケミカルターボエンジンシステムの研究状況を述べた。エタノールの高度利用技術の観点から、改質反応による排気熱の回収効果と改質ガス中の水素の存在による火花点火エンジンの性能改善効果について論じた。要約すると以下のようになる。

- (1) エタノール燃料ケミカルターボエンジンシステムの理論改質反応開始温度は通常のエンジン排気温度レベルである。
- (2) Pd系触媒を選択し、外部加熱源を排気温度レベルにするとメタン経由で水素を発生することがわかった。
- (3) 発生した水素リッチガスは、高い燃焼速度をもつので図示仕事が増大する。ただし、点火時期の影響を強く受けるので注意する必要がある。
- (4) 改質ガスはノッキングを起こしにくいので、高圧縮比エンジンが利用できる。

今後、高圧縮比火花点火エンジンを採用したエタノール燃料ケミカルターボエンジンを改質率、点火時期や混合気濃度などを最適条件で作動するシステムの実現が期待される。

4. BDF のオゾン処理と吸気改善

バイオディーゼル燃料 BDF の改質・改良に関連して、これまで植物油と軽油との混合燃料[31]や、固体動物油脂の加熱による低粘性化燃料[32-34]をディーゼル機関に使用した場合の機関性能、排ガスの環境特性を検討してきた。松村ら[14-15]はひまわり油を原料とする BDF の特性改善のためにオゾンが付加し、動粘度は数倍の値に増加したが、高粘性となった燃料を還元工程により低分子・低粘性化したところ引火点の低い燃料が製造されたとしている。

本研究では BDF 特性の改良のためにオゾン吸収による燃料処理を行い、また、機関の性能向上のために、オゾンによる吸気改善を行う。BDF のオゾン処理によって油脂中の脂肪酸は酸化され動粘度が増加すると報告[14]されているが、本研究ではオゾンの吸収量を少なくして動粘度の増加率を少なくした場合に、ディーゼル燃料としての着火性や燃焼性を向上できるかを検討する。また、オゾンを経典機関の吸気管に注入して吸入空気を活性化し、燃焼改善・着火遅れ期間の短縮によりセタン価向上と同様の効果

が得られる可能性を検討する。以上より本研究においては、BDF のオゾン処理やオゾンの吸気混合によって、環境にやさしいディーゼル燃料の創生とともに、環境対応型のディーゼル機関システムの構築を目指している。

4.1. 燃料のオゾン処理

1) オゾナイザーと燃料のオゾン処理法

オゾン処理の供試燃料としては、自治体の都市ごみ収集車に実際にニート使用されている BDF を使用する。この BDF は小中学校の給食用米ぬか廃油とメタノールから製造されたバイオディーゼル燃料である。図11に示すオゾン発生装置(オゾナイザー)と吸収装置によって BDF にオゾンを吸収させている。本装置のオゾナイザーはコロナ放電方式を用いており、中心電極を回転させることで放電を安定させて、中心・外側円筒電極間に一様に発生した放電中に空気を通過させ、空気中の酸素を放電により活性化してオゾン O_3 リッチ空気を生成している。

図12(a),(b)に中心電極と電極回転時の放電状態を示す。流入空気流量は 6 L/min で O_3 の発生量は 0.7 g/L、このときのオゾナイザー入力 は 40 W である。発生した O_3 を含む空気を吸収装置内のガラス製ボールフィルターを通し、BDF に吹き込むことでオゾンを吸収させている。排ガス出口に設置したオゾン濃度計(紫外線吸収式)による濃度測定結果は数 ppm 以下であり、 O_3 の大部分は BDF 中で吸収されているものと考えられる。オゾン吸収により BDF の粘性は上昇するが、ノズル噴霧に影響の現れない程度の粘性上昇を予備実験より求めて、BDF 1 L あたりのオゾン質量を 5 g、10 g とした。この場合、動粘度増加率は最大で 10

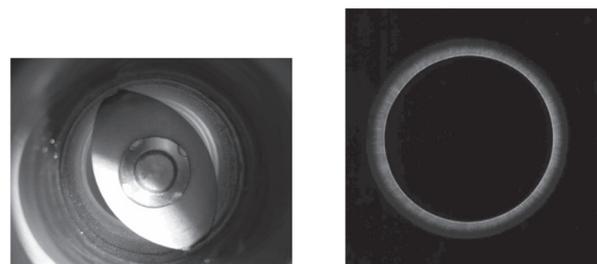


Fig.12 Rotary electrode and corona discharge condition

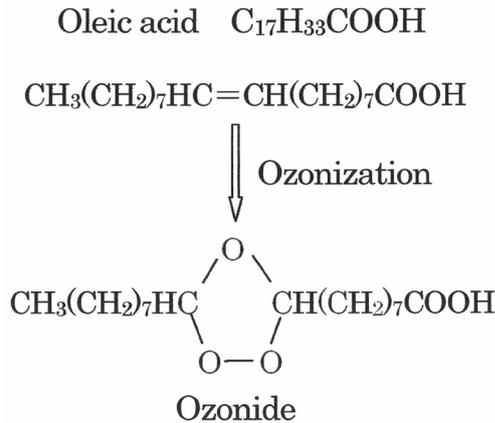


Fig.13 Ozonization of oleic acid and ozonide formation

% 程度である。なおオゾンは発生直後より分解が始まるため、オゾナイザー出口からボールフィルターまでの距離は極力短縮しており、150 mm とした。

2) BDF とオゾン処理によるオゾニド生成

動植物油脂は 3 価の脂肪酸にグリセリンが結合したトリグリセリドと呼ばれる。これにメタノールを反応させてエステル交換した脂肪酸メチルエステルは粘度が油脂の 1/10 以下となり、バイオディーゼル燃料 BDF として使用することができる。BDF に含まれる脂肪酸が飽和脂肪酸の場合は炭素-炭素の二重結合がない分子構造をもっており、炭素の単結合部分 (CH 直鎖系) が長いことから、着火性はよく燃焼は良好[35]と考えられる。従って飽和脂肪酸含有率が高い動物油脂をベースとして製造した BDF は、セタン価は高く BDF の着火性はよい[36]。不飽和脂肪酸の場合は二重結合の部分で直鎖燃焼が妨げられ、燃焼状態は良くない。

本章では、BDF にオゾンを反応させて二重結合の部分に燃焼性の良いオゾニドに変換すれば、燃焼を改善することが可能かを検討している。図 13 は動植物油脂原料の BDF に多く含まれるオレイン酸 (一価不飽和脂肪酸, 二重結合 1 つ) の場合に、オゾン処理によってオゾニド $-C-O-O-C-O-$ が生成する状況を表している。

表 3 に BDF とオゾン処理した BDF の元素分析結果を示す。BDF はもともと 10 % 程度の酸素を含む含酸素燃料であるが、オゾン処理の結果燃料中の酸素分がさらに増加していることから、BDF を構成する脂肪酸中の炭素の二重結合部分がオゾン酸化してオゾニドが生成していることが推測される。

なお、炭素、水素の分析は自動元素分析装置 (燃焼ガスーガスクロマトグラフ定量法) を用い、窒素は循環酸化-化学発光法、酸素は高温炭素反応-NDIR 検出法を用いて分析している。

図 14 にオゾンの吸収量に対する BDF の粘性変化を示す。BDF はオゾンを 10 g/L 吸収することにより動粘度が約 10 % 増加する結果が得られている。動粘度の増加は燃料中

Table 3 Elementary analysis of tested fuels

Element	Fuel	BDF	O ₃ 5g/L	O ₃ 10g/L
Carbon c (wt%)		73.5	74.4	74.8
Hydrogen h (wt%)		12.0	12.1	12.0
Nitrogen n (wt%)		<0.01	0.02	0.03
Oxygen o (wt%)		10.0	11.7	12.2

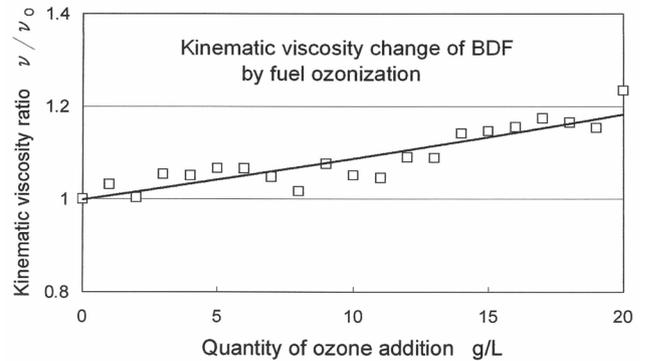


Fig.14 Kinematic viscosity change of BDF by fuel ozonization

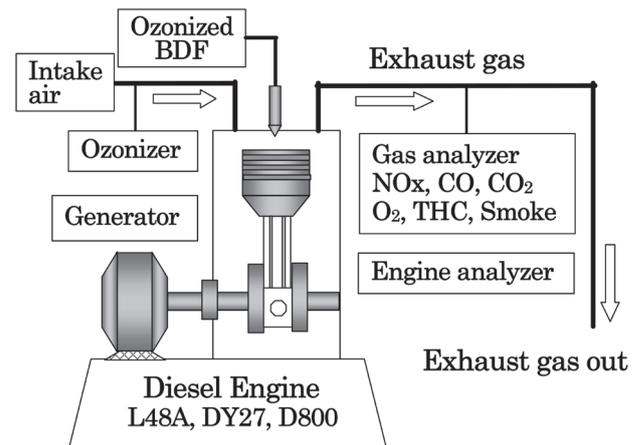


Fig.15 Experimental apparatus of diesel engine operated on ozonized BDF and ozone mixing intake air

にオゾニドが生成されて、燃料中の分子結合力が増加することに起因すると考えられる。これより BDF に含まれる不飽和脂肪酸中の二重結合には、オゾンが付着後解離して BDF の粘性が減少するオゾン分解ではなく、オゾン酸化が生じていることが推察される。

4.2. ディーゼル機関実験装置と実験方法

図 15 にディーゼル機関実験装置を示す。供試した 3 基のディーゼル機関はそれぞれ 4 ストローク単気筒、直接噴射式である。ディーゼル機関 L48A, DY27 はディーゼル発電機 YDG250A, SGD3000 の搭載機関であり、動力の吸収のために発電機負荷を変化させて実験を行っている。また、シリンダ内圧力の測定には定置型ディーゼル機関 D800 を用いている。D800 のシリンダヘッドにはひずみゲージ式

Table 4 Specifications of tested engines

Diesel engine	L48A	DY27	D800
Cycle	4 stroke		
Cylinder	1		
Bore/Stroke	70/55	75/60	82/78
Displacement cc	211	265	411
Bore/Stroke	70/55	75/60	82/78
Engine speed rpm	3000	3000	2400
Compression ratio	20	21	18
Rated continued output kW	2.8	3.1	5.1
Fuel injection type	Direct injection		
Injection nozzle type	Hole nozzle		
Number of holes	4	4	4
Injection pressure MPa	19.6	19.1	21.6
Diesel engine generator	YDG250A	SGD3000	—
Generator output kVA	2	2.7	—

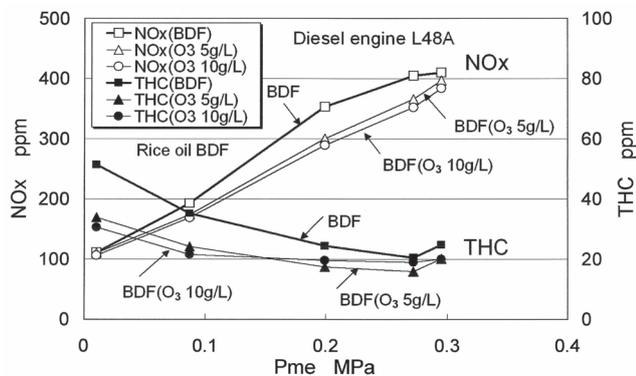


Fig.16 NOx and THC concentrations of L48A engine

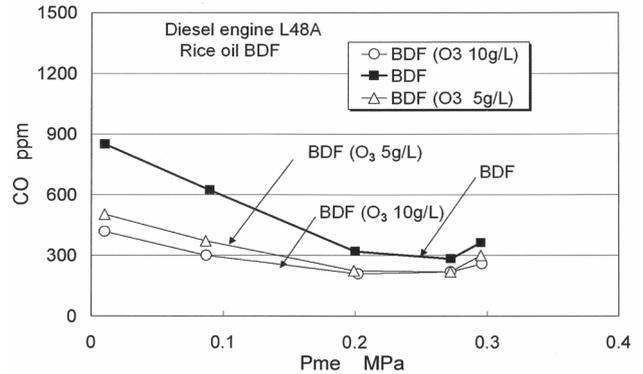


Fig.17 CO concentration of L48 engine

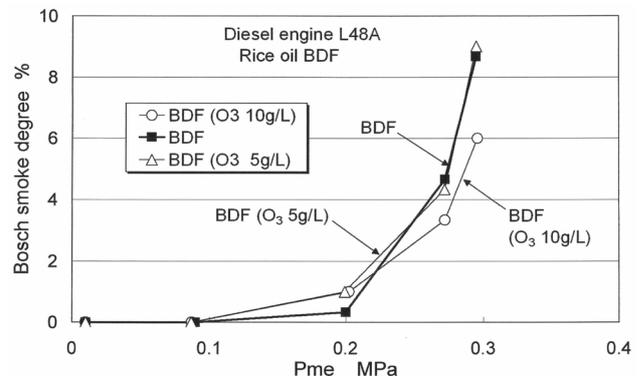


Fig.18 Smoke degree of L48 engine

圧力変換器が装着されており、これを用いて 10 サイクル平均のシリンダ内圧力計測を行っている。表 4 に使用したディーゼル機関および発電機の諸元を示す。なお、ディーゼル機関発電機の吸排気系、冷却系、潤滑系などは標準仕様から変更をしていない。

ディーゼル機関の供試燃料としては、ベース燃料である BDF とともに、前節 4.1.2) でオゾン を 5 g/L, 10 g/L 吸収させた BDF を用いている。なお、実験時期の違いによる燃料の粘性の変化を防止するために、機関への燃料の注入温度は 30℃ としている。

ディーゼル機関の排気管出口にて排ガス中の NOx, CO, THC, O₂, CO₂ の排出濃度およびスモーク濃度を測定した。排ガスの濃度測定方式としては、NOx は化学発光法、CO, CO₂ は非分散形赤外線吸収法、THC は FID 方式(プロパンベース)を、スモーク濃度については濾紙汚染式を採用した。なお、排ガス測定実験においては、機関負荷を変えた一連の実験を 2 回繰り返して行っており、2 回の実験データの誤差はどの運転条件においても 5% 以内の範囲であったことから、2 回の実験の平均値を採用している。

4.3. オゾン処理燃料使用時の機関性能と排ガスの環境特性

オゾン処理したバイオディーゼル燃料 BDF をディーゼ

ル発電機に使用した場合の平均有効圧に対する NOx, THC, CO, スモーク排出濃度を図 16, 17, 18 に示す。ベース燃料の BDF の場合と比較すると、オゾン処理することで NOx, THC はともに低減する傾向が得られた。CO 濃度についても低減する傾向が得られた。スモーク濃度についてはばらつきがあるが BDF のオゾン処理により高負荷においてスモーク濃度の低減する傾向が得られている。図 19 に示す熱効率の各燃料の傾向は同じであるが、O₃ 5 g/L の中負荷における熱効率の高いことの理由は不明である。

図 20, 21 にシリンダ内圧力変化および熱発生率の結果例(機関負荷 55%)を示すが、オゾン処理した BDF (O₃ 5 g/L) の場合、オゾン処理のない場合に比較して圧力の立ち上がり早いことがわかる。オゾン吸収量を増加させた BDF (O₃ 10 g/L) の場合、さらに立ち上がりは早くなった。これより BDF にオゾンを吸収させることで着火遅れ期間が短縮して、シリンダ内の最高圧力が低下する傾向が得られることがわかった。最高圧力の低下は図 16 における NOx の低下と対応している。NOx の低下により、燃焼が悪化しているように見受けられるが、燃料中にオゾンが吸収されたことにより、燃焼性のあるオゾニドが生成されることで燃焼が促進され、着火遅れ期間が短縮したことにより NOx, CO, THC が同時低減して、スモーク濃度も低減している

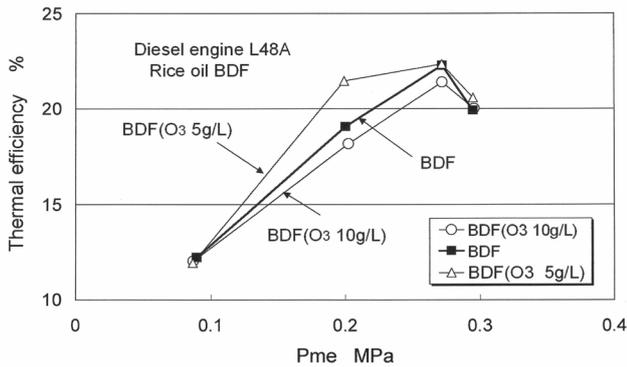


Fig.19 Thermal efficiency

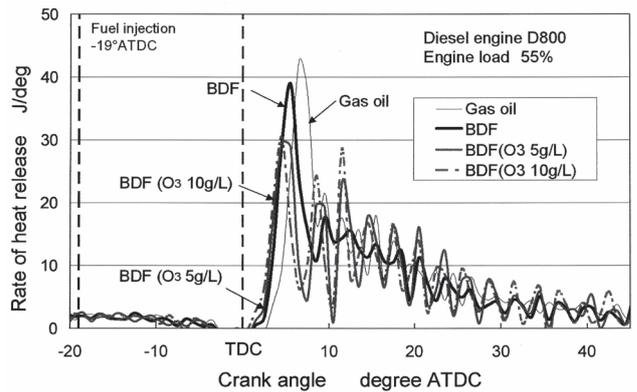


Fig.21 Rate of heat release of D800 engine

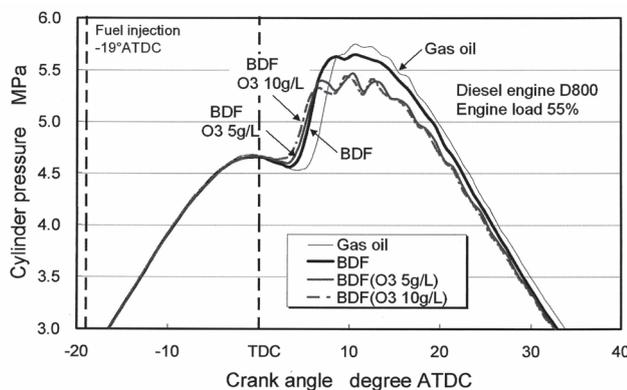


Fig.20 Cylinder pressure diagram of D800 engine

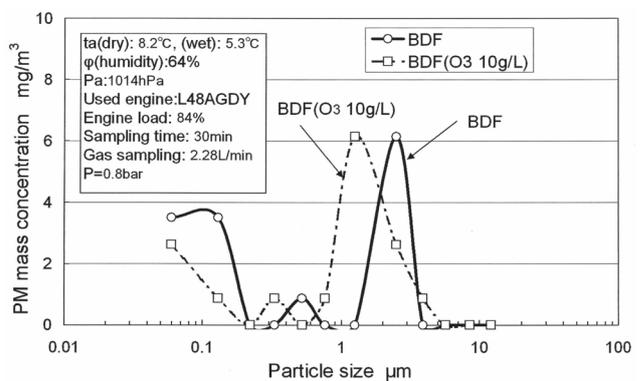


Fig.22 PM mass concentration and particle size

ことが推察される。

図 22 に排ガス中の PM 排出濃度の測定結果を示す。PM の分粒測定にはアンダーセン型カスケードインパクト (JIS K 0302) を用いている。軽油を燃料として排出濃度を求めた結果[31]によると、PM の等価粒径 0.2 μm 近傍における排出濃度が高い結果が得られている。図 22 において、ベース燃料の BDF のピークが 2.5 μm 付近に表れている理由は、BDF は軽油と比較して粘性が高く噴霧粒子径が大きくなり、排ガス中の PM 粒径の大きい部分で排出濃度のピークができたものと判断される。一方、オゾン処理した BDF のピークが 1.2 μm 付近に下がっているが、これは燃料中の酸素分の増加による再燃焼に起因するものと推察される。

オゾン処理した BDF による機関実験後の噴霧ノズル部品の状況観察からは、ノズルホール上の残留物にオゾン処理の影響は見られないが、燃料系部品の酸化が進んでいることが観察された。また、24 時間の浸漬試験より、オゾン処理した BDF 中では軟鉄の酸化が確認された。

4.4. 吸入空気へのオゾン混入による機関性能の変化

燃料処理と同じオゾナイザーを使用してオゾン混入空気 6 L/min を製造し、機関の吸気口において吸入空気と混合した。なお、オゾンを含まない同量の空気 6 L/min を吸気口に混入した場合には、機関性能、排ガ斯特性に影響しな

いことを確認している。

図 23, 24 に BDF を燃料とするディーゼル機関の運転時に吸入空気中にオゾンを混入した場合の平均有効圧に対する NOx, THC, CO 排出濃度, スモーク濃度を示す。

図 23 よりオゾンの混入によって NOx についてはわずかに増加し、THC, CO についてはわずかに低減する傾向が得られた。図 24 よりスモーク濃度は全体的にばらつきがみられるが、オゾン混入により高負荷において低減している。これより、吸入空気中に O₃ を混入することにより、燃焼に必要な酸化剤が増すことで燃焼が促進されて NOx が増加し、CO, THC が低減したものと考えられる。

熱効率、燃料消費率におけるオゾン吸入の効果は、中負荷 (0.2~0.4 MPa) においてわずかに熱効率の上昇、燃料消費率における減少が見られた。図 25 にシリンダ内圧力の変化を示す。吸入空気中にオゾンを混入させることにより、燃料処理の場合と同様に、わずかに着火遅れ期間が短縮している傾向が得られている。これはオゾンを酸化剤として投入していることと対応し、燃焼が促進されているものと考えられる。

以上より、BDF を燃料とする場合、吸入空気中にオゾンを混入することで燃焼状態は良好となり、NOx が増加するが、CO, THC は低減、中負荷において熱効率はわずかに上昇、燃料消費率は減少することがわかった。

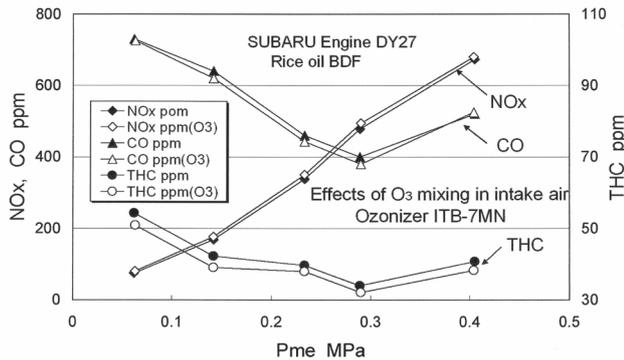


Fig.23 NOx, THC and CO concentrations of DY27 engine

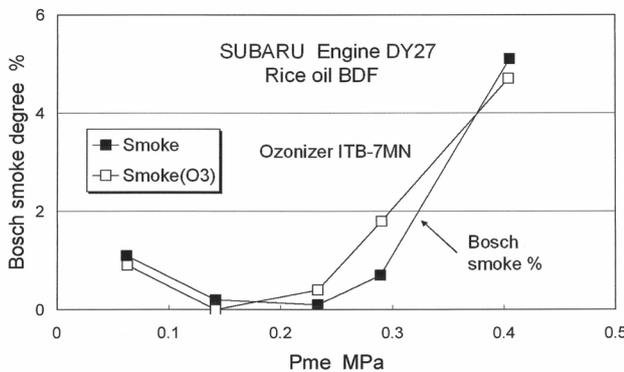


Fig.24 Bosch smoke degree of DY27 engine

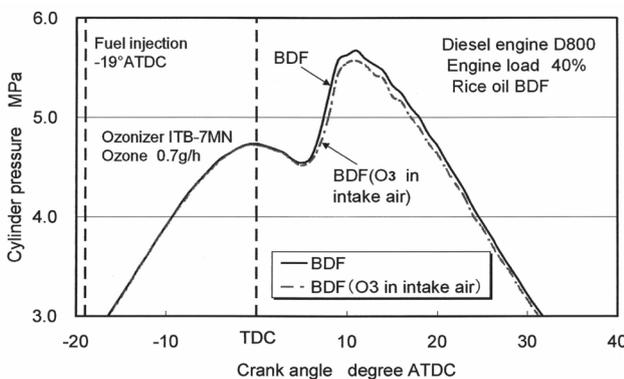


Fig.25 Cylinder pressure diagram for intake air improvement by ozone-rich air

4.5. まとめ

4章で得られた主な結論は以下のようである。

- (1) オゾン処理した BDF を燃料とするディーゼル機関においては、着火遅れ期間が短縮されて、NO_x、CO、THC、スモーク濃度が同時に低減する。また、オゾン処理により BDF 中の酸素分は増加し、燃料系の酸化腐食を増進することがわかった。
- (2) BDF を燃料とするディーゼル機関の運転時において、吸入空気にオゾンを混入すると、NO_x が増加し、CO、THC が低減する傾向が得られた。スモーク濃度について

では高負荷の場合にわずかに低減した。またオゾン処理した燃料と同様に、着火遅れ期間が短縮されることがわかった。

以上よりディーゼル機関にオゾンを添加する場合、BDF、吸入空気どちらに対して使用しても燃焼時にオゾンが酸化剤として作用し、燃焼状態が良好になって着火遅れ期間が短縮し、NO_x、THC、CO 濃度に変化が表れた。とくに燃料処理にオゾンを使用した場合に着火遅れ期間が短縮して、NO_x、THC、CO、スモーク濃度が同時低減した。吸気にオゾンを混合した場合は吸気中のオゾン濃度は低く、着火遅れのわずかな短縮が観察されたが、吸入空気にさらに高濃度のオゾンを混入した場合は、本結果以上の効果が得られる可能性は十分あると考えられる。

5. あとがき

バイオ燃料の高度利用技術について、研究の進展によって燃料の有効利用と環境特性が飛躍的に改善されることが期待できる技術の概要を2章にまとめ、第3章では火花点火エンジンにおけるエタノール燃料ケミカルターボエンジンについて、第4章ではディーゼル機関においてオゾン処理した BDF を燃料とした場合、および吸気にオゾンを混入させた場合に注目した。これらについて研究動向や具体的実験結果および理論的な背景を含めて詳細に議論した。その結論は3、4章のまとめに記述してある。バイオ燃料は「代替燃料=石油の代わりに使える」との立場から、「高度利用」の方向に合致するものと考えられる。読者にとってそのためのヒントとなれば幸いである。

本稿は、日本燃焼学会「バイオ燃料の燃焼研究動向に関する調査研究委員会」(主査 湘南工科大学 森棟隆昭, 幹事 工学院大学 是松孝治)における2年間の活動成果[37]をとりまとめ、これをさらに推し進めたものである。本調査研究を実施するにあたり、日本燃焼学会関係者各位から多大なご配慮をいただいた。ここに記して深く感謝の意を表す。

References

1. Bromberg, L., Cohn, D.R., Rabinovich, A., Alexeev, N., Green, J.B., Domingo, N., Storey, J.M.E., Wagner, R.M., Armfield, J.S., MIT PSFC-JA-99-32:1-8 (2005).
2. Bromberg, L., Cohn, D.R., Rabinovich, A., Heywood, J.B., *International Journal of Hydrogen Energy*, 26:1115-1121 (2001).
3. Bromberg, L., Cohn, D.R., Heywood, J.B., Rabinovich, A. MIT PSFC/JA-02-30:1-9 (2002).
4. Bromberg, L., Cohn, D.R., Hadidi, K., Heywood, J.B., Rabinovich, A., *Diesel Engine Efficiency and Emissions Research Conference (DEER) Workshop*, 1-7 (2004).
5. Hadidi, K., Bromberg, L., Cohn, D.R., Rabinovich, A.,

- Alexeev, N., Samokhin, A., MIT PSFC/JA-04-22:1-5 (2004).
6. Yukhymenko, V., et al., Problems of Atomic Science and Technology, No.1.Series: *Plasma Physics* (13):142-144 (2007).
 7. Korematsu, K., *Journal of Chemical Society of Japan* (in Japanese), 38:238-240 (1985).
 8. Bromberg, L., Cohn, D.R., MIT PSFC/JA-07-3:1-12 (2007).
 9. Bromberg, L., Cohn, D.R., MIT LFEE 2008-01 RP:1-21 (2008).
 10. Bam, N., Process Development of Rapeseed Oil Ethyl Ester, MS Thesis Department. Of Chemical Engineering, University of Idaho, (1991).
 11. Peterson, C., et al., Ethyl Ester Process Scale-up and Biodegradability of Biodiesel, Univ. of Idaho, Final Report, 303 (1996).
 12. Kinoshita, E., Myo, T., et al., *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Ser. B.* (in Japanese), 73(728):1135-1141 (2007).
 13. Takeda, K., Takeda, H., Moriya, S., Tanazawa, I., *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Ser. B.* (in Japanese), 70(689):279-285 (2004).
 14. Matsumura, M., Kamada, H., et al., Technical Report of NEDO, Registration number 2002GP010 (2002).
 15. Matsumura, M., Japan patent (in Japanese), No.2004-124008, (2004).
 16. Koyama, A., *Journal of Society of Automotive Engineers of Japan* (in Japanese), 61(11):22-26 (2007).
 17. Koyama, A., et al., *SAE Paper*, No.007-01-2030:1-6 (2007).
 18. Joint Project on the Commercialization of a Second-Generation Biodiesel Fuel, Bureaus of Environment and Transportation, Tokyo Metropolitan Government (2007).
 19. Sawayama, S., Endo, T., Yano, S., Sakanishi, K., *Journal of Society of Automotive Engineers of Japan*, 61-11 (2007).
 20. Uchida, K., *Journal of the Japan Institute of Energy* (in Japanese), 84-4 (2005).
 21. NEDO, Over Sea Report, No.975 (in Japanese), 1 (2006).
 22. Sionoya, K., Charcoal Fueled Vehicle, (in Japanese), 25-45, Power-sha Co. Ltd (1996).
 23. Yoshida, K., New Methanol Technology, 46-78 (in Japanese) Science Forum Co. Ltd (1987)
 24. Korematsu, K., Kagaku-keizai (Chemical Economy) (in Japanese), 41:113-123 (1994)
 25. Shutou, T, *Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers, Ser. B.* (in Japanese) 112:34-37 (2009).
 26. Essaki, K. et al. *Journal of the Japan Institute of Energy* (in Japanese) 87:72-75 (2008).
 27. Furuichi, S. et al. *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Ser. B.* (in Japanese) 75:347-353 (2009).
 28. Water Hoffmann et al. *SAE Paper 2008-01-2415* (2008).
 29. Korematsu, K., Nainenn-kikann (Internal Combustion Engine) (in Japanese), Vol.14:70-76 (1977-5)
 30. Suzaki, K. et al., *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Ser. B.* (in Japanese) 75:499-501 (2009).
 31. Morimune, T., Yamaguchi, H., Konishi, K., *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Ser. B.* (in Japanese), 66-641:294-299 (2000).
 32. Morimune, T., Morino, T., *Journal of the Japan Institute of Energy* (in Japanese), 85-11:882-887 (2006).
 33. Morimune, T., Morino, T., *Transactions of Combustion Society of Japan* (in Japanese), 49(148):98-104 (2007).
 34. Morimune, T., Morino, T., Japan patent (in Japanese), No.2006-83742 (2006).
 35. Hashimoto, K., Akutsu, Y., Arai, M., Tamura, S., *Journal of Japan Petroleum Institute* (in Japanese), 39(2):166-169 (1996).
 36. Graboski, M. S., McCormick, R.L., Alleman, T.L., Herring, A.M., NREL/SR-510-31461:1-81 (2003).
 37. Morimune, T., et al., Technical Report of the Committee of Investigation and Research on Bio fuel Combustion (in Japanese), *Combustion Society of Japan*, J1-J128, E1-E86(2008).