

メタノール、ガソリン混合燃料と 排気ガス中アルデヒド濃度

土 田 茂 雄・市 川 邦 彦

1 はじめに

自動車の排気ガスには一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物、酸、カルボニル化合物（アルデヒド、ケトン）などの種々の化合物が含まれる。CO、HC に比べアルデヒドなどは極微量成分である。一般にアルデヒドは粘膜を刺激する性質が強く、アセトアルデヒドのように悪臭物質として規制の対象になっているものもある。アセトアルデヒドは極めて反応性に富み、光化学反応性ばかりでなく潤滑剤などへの影響についても検討を要すると考えられる。

石油危機によって代替燃料の開発が緊急の課題となりアルコール燃料の実用化に関する広汎な研究が急速になされた⁽¹⁾。アルコール燃料でエンジンを運転すると、石油燃料に比べ排気中のアルデヒド濃度が高くなることは以前から知られていた。そのために、アルコールでエンジンを運転したときのアルデヒドの排気特性についても調査がなされた。

その後燃料事情が変化し、石油が安定的に供給されることによってアルコール燃料は経済性の点で石油に比べ不利となった。現在では低公害燃料および燃料の多様化という観点から将来有望な燃料の一つとして、より長期的な視野にたって実用化が検討されている⁽²⁾。このようなアルコール燃料の実用化に関する変化に加え、触媒装置によってアルデヒドの排出濃度をある程度低減できるので、アルデヒドの排気特性についてはあまり研究されなくなった。アルデヒドの測定についての現在までの報告^{(3)~(7)}は数が少なく広汎な研究がほとんど行われていない。また、報告によって運転条件などの測定条件がさまざまに測定値を比較することはできない。

しかしながら、触媒装置によってアルデヒドの排出濃度を低減するとしてもアルデヒドの排気特性を調べておくことは大切で、排気特性について数多くの測定を行う必要があると思う。著者等はエンジン仕様をそのままにしてメタノール-ガソリン混合燃料によって運転したときエンジン回転数、メタノールの混合比によって排気ガス中のアルデヒド濃度がどのように変化するかをDNPH 誘導体法によって測定した。

2 実験方法

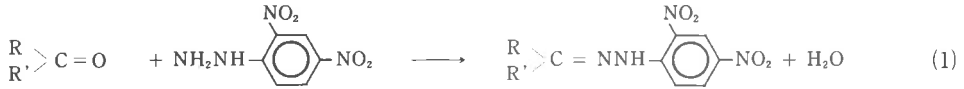
2・1 供試エンジンと運転条件

供試エンジンの主要諸元を表1に示す。実験ではガソリンエンジンの仕様を全く変更せず、メ

タノール混合燃料で運転した。混合燃料として、メタノールの割合が、0、15、30、45%の4種類について、スロットルバルブの開度調整のみでエンジン回転数を1000~5000rpmの範囲で変化させ、排気マニホールドから排気を採取した。

2・2 DNPH 誘導体による排気中アルデヒド分析法の概要

DNPH (2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン) は排気中の種々の成分のうちカルボニル化合物とのみ選択的に反応し、次のような誘導体結晶を生成する。



DNPH の塩酸溶液を捕集液として、排気ガスを捕集液中に導き各種アルデヒド類を DNPH と化学反応させ、それぞれの DNPH 誘導体の形として捕集する。生成した DNPH 誘導体は捕集液に不溶な結晶で有機溶媒に可溶である。DNPH 誘導体を例えばクロロホルムなどの適当な溶媒相に抽出し、そのうちの一定量をとって FID ガスクロマトグラフで分離・定量した。

2・3 サンプリング及び分析

1) 捕集液の調製

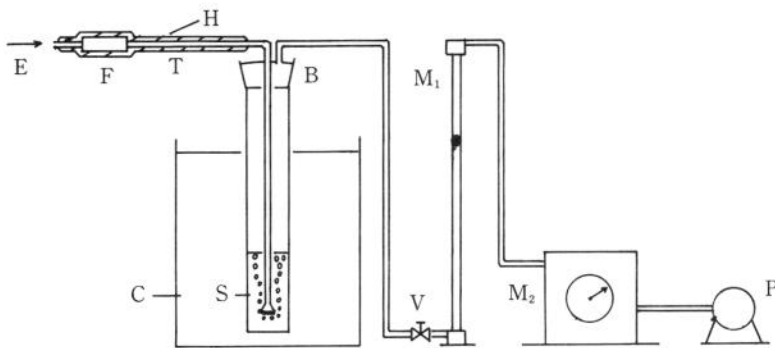
2 N 塩酸溶液に DNPH を溶解し飽和させた後にろ過し、ろ液を約1/2倍量のクロロホルムで洗浄して捕集液とした。なお、使用直前には再び洗浄して使用した。

2) サンプリング

サンプリング装置を図1に示す。排気マニホールドにフィルタ及び、ステンレス導管を接続した。ステンレス導管中で排気中の水分が凝縮するとアルデヒド類が凝縮水分に溶解

表1 供試エンジン主要諸元

| | |
|----------|-----------------|
| 機関の種類 | 水冷4サイクルガソリンエンジン |
| 弁機構 | OHC |
| シリンダ配列 | 直列4気筒 |
| ボア×ストローク | 85×78 (mm) |
| 総排気量 | 1770 (cc) |
| 圧縮比 | 8.5 |



E: 排気マニホールド F: フィルタ T: ステンレス導管
 H: ヒーター B: バブラ M₁: 流量計 C: アイスバス
 S: 捕集液 V: 流量調整弁 M₂: 湿式ガスメータ P: ポンプ

図1 サンプリング装置

して捕集が不完全になるので，導管を130～150℃に保温した。G1フィルタのついた30mlバブラーに捕集液を20ml入れ，排気による捕集液の昇温を防ぐため，バブラーを氷冷しながら通気した。文献⁽⁵⁾によれば排気の吸引速度が1（ℓ/min）以上では反応が不完全になり捕集効率が低下することがわかっているので吸引速度は約0.6（ℓ/min）とした。採取する排気ガスの量は約5ℓとし，湿式ガスメータで測定した。

3) 溶媒抽出

排気ガスを捕集液中に通気させた後，捕集液を分液ろ斗に移す。クロロホルム約5mlを正確に秤量しバブラーに加えてバブラーの壁面に付着して残っているDNPH誘導体結晶をよく洗浄し，洗液を分液ろ斗に加える。洗浄操作を再び繰り返し，分液ろ斗中のクロロホルム相を約10mlとした後，振とう機に3分間かけクロロホルム相と捕集液を激しくふりまぜ，DNPH誘導体をクロロホルム相に抽出する。クロロホルム相を分離した後，約2倍量の2N塩酸でよく洗浄した。

4) GC分析

塩酸で洗浄したクロロホルム相の1μlをFID—ガスクロマトグラフに注入した。スプリットレス法で試料をキャピラリーカラムに導入して分析した。分析条件はつぎのとおり。

試料の導入法 スプリットレス

キャリアガス He

カラム HR101 25m×0.25mm (ID)

カラム温度 180℃

注入口温度 250℃

5) DNPH誘導体の標準溶液

アルデヒド DNPH誘導体を標準的な方法⁽⁶⁾で合成した。デシケーター中で乾燥したアルデヒド DNPH誘導体結晶の少量を秤量後，容量を正確に計ったクロロホルムに溶かして標準溶液とし，検量線を描いた。

6) 排気中アルデヒド濃度の計算

クロマトグラムからクロロホルム相のDNPH誘導体濃度を求め，(2)式によって排気濃度を計算した。

$$C_{EXH} = C \times W \times (1/m) \times v \times (1/V) \times f_T \times 10^6 \quad (2)$$

C_{EXH} 排気濃度 (ppm)

C クロロホルム相中のDNPH誘導体濃度 (g/g 溶液)

W 分液ろ斗に加えたクロロホルム相の重量 (g)

m アルデヒド DNPH誘導体の分子量

v 標準状態において気体のアルデヒド1モルが占める体積 (ℓ/モル)

V 採取した排気ガス量 (ℓ)

f_T 採取した排気ガス量を標準状態の体積に換算するための補正係数

なお実験の前に、既知濃度のホルムアルデヒドの標準ガスを図1のサンプリング装置で捕集し、1)~5)の手順にしたがって分析して(2)式で濃度を計算したところ、測定濃度が標準ガスの濃度とよく一致することを確認した。

3 結果と検討

クロマトグラムの一例を図2に示す。クロマトグラム上ではホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドが確認できた。ホルムアルデヒド以外のアルデヒドは2つのピークとなって検出される。これは異性体の生成によるものである。プロピオンアルデヒドの濃度はガスクロマトグラフ装置の検出限界に近く、排気中にホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド濃度が高い場合にのみプロピオンアルデヒドのピークが認められた。このときプロピオンアルデヒド以外に、さらに微量のアルデヒドによると推測されるピークが検出されることもあった。これらの微量成分を測定するには試料を濃縮する必要がある。

供試エンジンについて安定な運転ができるアルコール混合比の限界は45%付近であると考えら

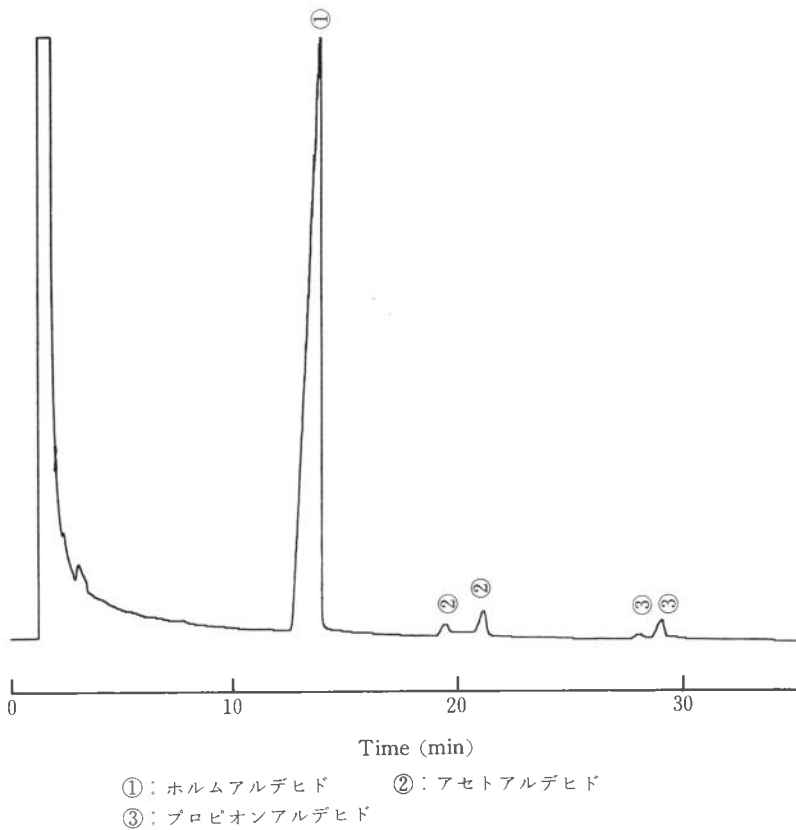


図2 クロマトグラムの一例

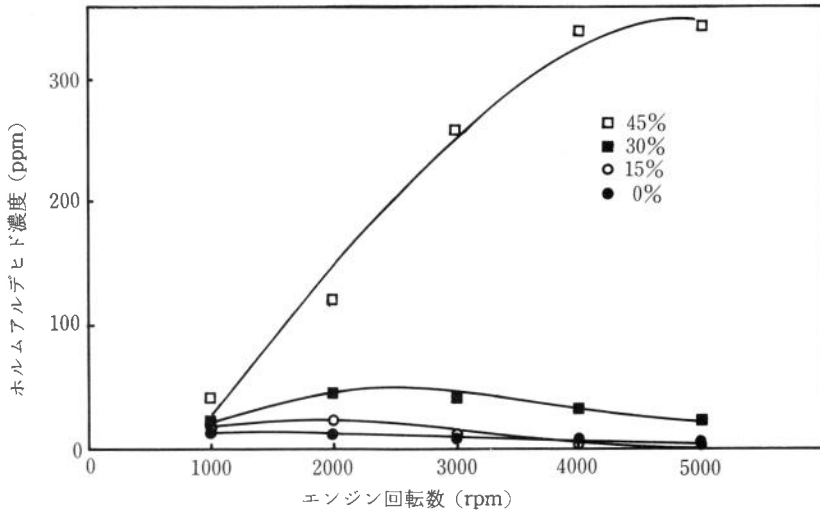


図3 エンジン回転数とホルムアルデヒド濃度の関係

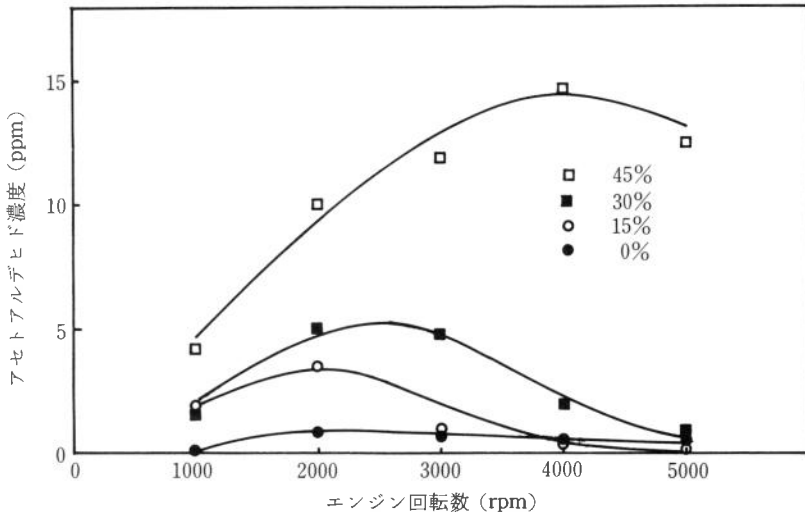


図4 エンジン回転数とアセトアルデヒド濃度の関係

れる。45%では2000rpmまでは回転が安定していたが1000rpmまで低くすると回転数やや不安定になった。60%の混合比では回転の変動がさらに著しく、5000rpm付近まで回転を上げて安定しなかった。

メタノール混合比0%～45%におけるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの濃度とエンジン回転数の関係を図3、4に示した。図3、4から認められる傾向をまとめると次のようである。

排気中アルデヒドの90%以上がホルムアルデヒドでアセトアルデヒドは10%以下であった。アルデヒド濃度はアルコール混合比が大きいほど高いが特に45%になると著しく高い値を示した。

アルデヒド濃度は回転数が増加するにしたがっていったん増大して最大値に達した後減少する。この傾向はアルコール比が低い時は顕著でない。しかしアルコール比が高い時には顕著に現れるようで、最大値を示す回転数はアルコール混合比が高いほど大きい。

今回の結果は少ない測定回数から得た値をまとめたものなので、この結果についてはさらに測定を重ね吟味したい。また空燃比、点火時期等を変更し、吸入空気温度を上げてアルコールの気化性を改良するなどアルコール混合燃料に適したエンジン仕様に変更したときどのような傾向が現れるかについて検討することがより重要と考える。

おわりに、サンプリング装置の作成にご協力いただいた本学の青木恒夫先生、実験に協力いただいた山崎弘弥先生、本稿をまとめるにあたり助言をいただいた助教授、大脇澄男先生に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 例えば、太田博雄，市川邦彦：現行ガソリン機関とアルコール混合燃料について，全国自動車短期大学研究発表会誌，8（1980），65.
- 2) 例えば，メタノール自動車に関する国際シンポジウム，講演前刷集（TOKYO，1988）運輸経済研究センター.
- 3) 中野ほか：アルコール—ガソリン混合燃料のエンジン排ガス特性—微量成分を中心として—，自動車技術会講演前印集，782（1978），393.
- 4) K. Bergmann et al.: Gas Chromatographic Method to Determine Formaldehyde Traces in Automobile Exhaust Gases, *Chromatographia*, 15 (1982), 631.
- 5) 加地ほか：DNPH 誘導体によるアルデヒドの組成分析法—ガスクロマトグラフィー（FID）による分析—，自動車技術会論文集，15（1978），44.
- 6) 齊藤ほか：ガラスキャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフィーによる自動車排気ガス中微量低級カルボニル化合物の定量，*BUNSEKI KAGAKU*, 32（1983），33.
- 7) 加地ほか：ガラスキャピラリーカラムを用いた DNPH誘導体—GC 法による自動車排出ガスの脂肪族アルデヒドの分析，自動車技術会論文集，18（1979），88.
- 8) R. L. Shriner et al.: *The Systematic Identification of Organic Compounds—A Laboratory Manua*, 4th ed., Wiley, New York (1956), 219.