

バイオディーゼル燃料燃焼由来の過酸化物に関する研究

東京大学大学院 新領域創成科学研究科
環境システム学専攻 地球環境工学研究室

06650 江 彦 2012年3月終了

指導教官：影本浩 教授、阿久津好明 准教授

キーワード：バイオディーゼル燃料 (BDF)、過酸化物、シミュレーション、定量

1. 背景

地球温暖化と化石燃料の枯渇問題を背景に、人類は新エネルギーの開発という問題に直面している。その中で、バイオディーゼル燃料 (BDF) は様々な環境的利点から、軽油の代替燃料として、世界各国で広く注目され、利用が広がってきた。

バイオディーゼルの燃焼排ガスは軽油に比べ、粒子状物質、炭化水素などの汚染物質の排出は低減するが、高濃度のアルデヒド類が排出されることが明らかになった。アルデヒド類は大気汚染物質であるとともに、過酸化物の発生に直接関わることから、バイオディーゼルの普及は、過酸化物の大量発生につながる可能性がある。

過酸化物には過酸化水素 (H_2O_2) と有機過酸化物 (ROOH) の2種類が存在する。過酸化物は強い酸化性を持つため、大気中に排出されると酸性雨発生に寄与するほか、植物の光合成を阻害する毒性もある。日本では丹沢山地・大山などにおける森林被害の報告例がある。

2. 研究目的

本研究はバイオディーゼル燃料のエンジン内燃焼により過酸化物の排出のシミュレーションと実験調査を行い、燃焼条件と発生量の関係について調べるとともに、軽油の燃焼と比較することを目的にした。

3. バイオディーゼルと軽油燃焼のシミュレーション

3.1 モデル物質の選定

バイオディーゼルの燃焼を調査するには、反応速度モデルによるシミュレーションはひとつ重要な道具である。しかし、バイオディーゼルはその成分の複雑さゆえに、熱力学データは完備されておらず、完全に精確なシミュレーションはできない。本研究はバイオディーゼルの代表できるような簡単な代用物質を用いてシミュレーションを行った。

【バイオディーゼル代用物質】 酪酸メチルエステル

【理由】 酪酸メチルエステルの主要な原子結合の結合解離エネルギーは、バイオディーゼルの主要成分であるパルミチン酸メチルエステル ($C_{18}H_{36}O_2$) のそれとほぼ一致するためである。

【軽油の代用物質】 iso-octane と n-heptane の 1:1 混合物

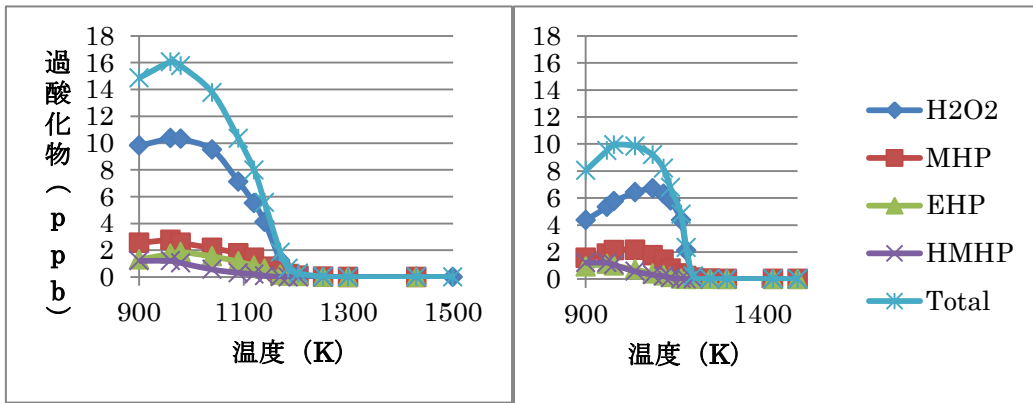
【理由】 H/C 比、燃焼温度、煙点、粘度などが軽油に類似する。

シミュレーションには Chemkin-II を使い、Senkin サブルーチンで行い、すべての反応は定圧断熱系の条件に指定した。

3.2 シミュレーション結果

3.2.1 過酸化物発生量とエンジン燃焼開始温度の関係を調べた (Fig.1)。

全体の傾向としては、燃焼開始温度が 900~1100K の範囲にある場合、過酸化物の排出量が 970K 付近で極大値となる。温度がさらに上昇するにつれ、発生量が急速に下がり、1200k 付近でほとんどなくなる。これは過酸化物の分解が加速することが原因だと考えら



バイオディーゼル

軽油

Fig.1 燃焼開始温度と過酸化物発生量の関係

れる。H₂O₂は最も濃度の高い成分で、全量の半分以上を占めている。H₂O₂は1つの分子が2つのOHラジカルに分解するので、有機過酸化物と比べ大気酸化能に与える影響が大きい。

バイオディーゼルと軽油燃焼から発生する過酸化物の全量を比較するため、両者の過酸化物全体発生量の曲線を Fig.2 にまとめた。

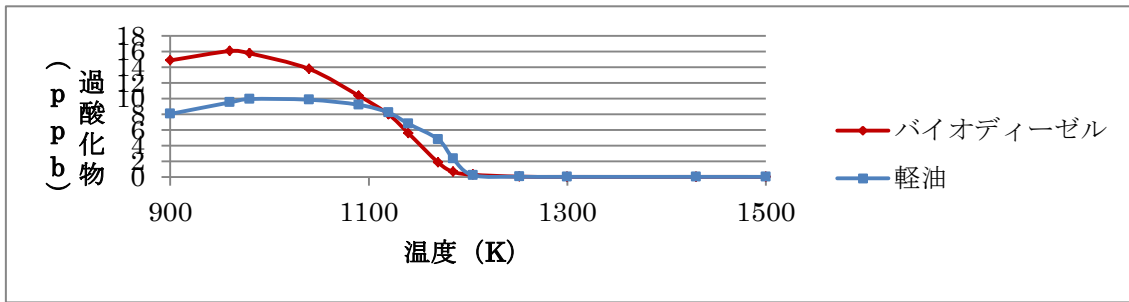


Fig.2 バイオディーゼルと軽油燃焼から発生する過酸化物の全量の比較

900~1110Kの間にはバイオディーゼルの方が多いが、1110Kから過酸化物がなくなる温度まで軽油の方が多く発生する。この温度の変化による逆転は、過酸化物自体の分解以外にも、ほかの関連物質の発生と関係するかもしれない。そのため、過酸化物の発生に関係するアルデヒド類、および消失に関するNOの発生傾向を Fig.3 プロットした。

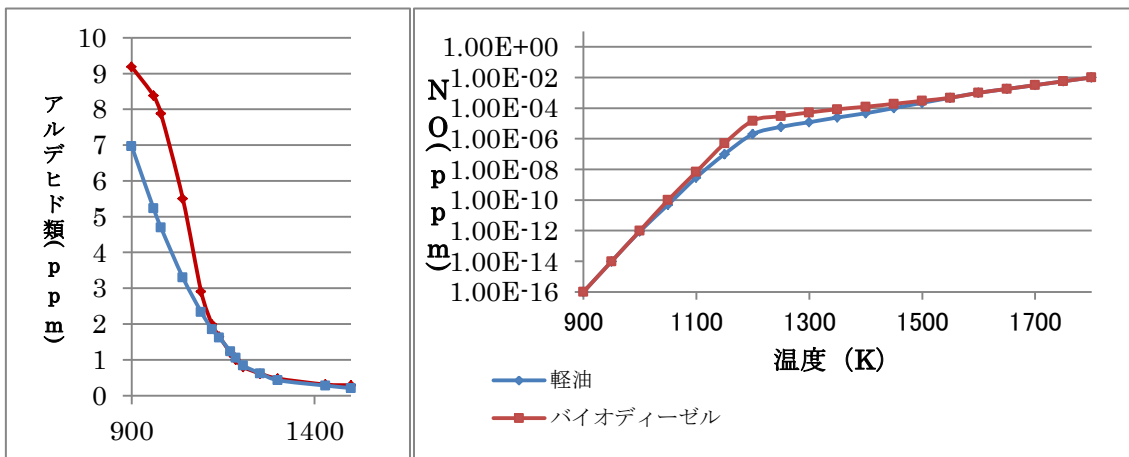


Fig.3 燃焼開始温度とアルデヒド類、NO 発生量の関係

バイオディーゼルの燃焼から軽油より多量なアルデヒド類が排出される結果を認めた。特に 1000K 前後においては両者に 3ppm の差がある。この温度付近での過酸化物の排出が最も多く、しかも差異が最も顕著に表れる。よってこの温度付近でアルデヒド類の濃度は過酸化物の発生に対する影響が大きい可能性がある。

NO は過酸化物と速やかに反応し、過酸化物の濃度を下げる作用を持つ。バイオディーゼルは軽油と比べ、1200K 前後で多く発生する NO が過酸化物の発生量に大きく影響している可能性が非常に高い。特に 1200K における 1 桁の差は、1110~1200K の間にバイオディーゼルの過酸化物発生量が軽油より下回る主要な原因だと考えられる。

3.2.2 当量比による過酸化物の排出変化を Fig.4 に示す。

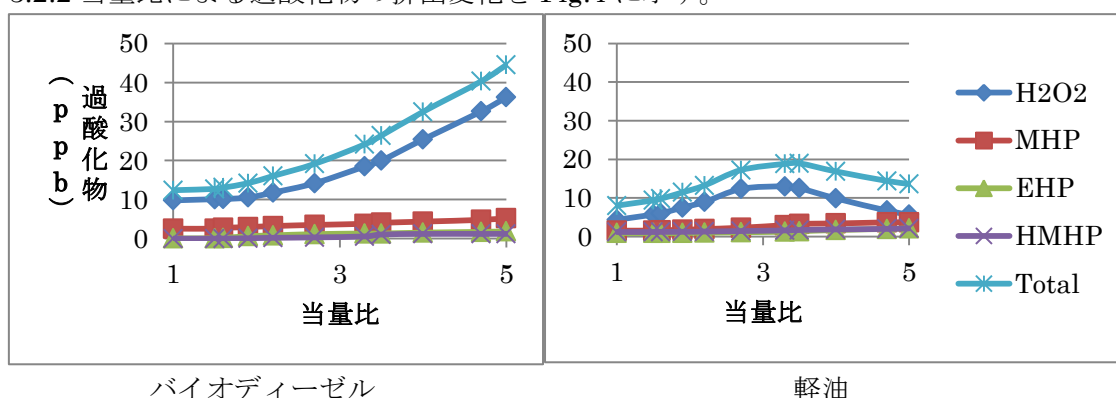


Fig.4 当量比と過酸化物発生量の関係

バイオディーゼルは、空気が過剰になるにつれ、過酸化物の発生の増加が認められた。特に H₂O₂ の増加が著しく、ほかの過酸化物の発生量を大きく上回った。この増加傾向の原因は 3 つあると推定する：①空燃比が上昇すると燃焼温度が下がり、過酸化物自体の分解反応が遅くなる。②NO の発生量が減少し、過酸化物の消耗も次第に減少する。③過酸化物が発生するラジカル反応には酸素が関与するため、酸素濃が高いほうが過酸化物の発生量が増える。

4.実車と燃焼実験

4.1 ディーゼル車とバイオディーゼル使用車の排気ガス過酸化物濃度

の比較 (Fig.5)。

バイオディーゼルを使用した自動車の排気から大量の過酸化物が測定された。これはシミュレーションの結果と一致する。H₂O₂ と ROOH いずれもアイドリング

ディーゼル車	直接採取 (ppb)		希釈トンネル (ppb)	
	H ₂ O ₂	ROOH	H ₂ O ₂	ROOH
アイドリング	25.3	6.5	30.3	7.1
40km/h	20.1	5.3	26.1	6.6
60km/h	10.8	5.1	13.7	5.9
10-15 モード	5.1	5.2	7.7	5.1

バイオディーゼル車	アイドリング (通常)		アイドリング (加速)	
	H ₂ O ₂	ROOH	H ₂ O ₂	ROOH
1 回目	35.2	8.3	41.2	10.5
2 回目	35.1	8.1	41.5	10.3

Fig.5 ディーゼル車とバイオディーゼル車の排気比較

時における発生量が最も多かった。アイドリング時はエンジン温度と NO 濃度が低く、過酸化物の分解も弱まる。そして燃焼効率が悪いいため、不完全燃焼が起こり、アルデヒド類の発生も増加したのではないかを思われる。

4.2 燃焼実験

温度が制御された電気炉でのバイオディーゼルの燃焼実験結果を Fig.6 に示す。

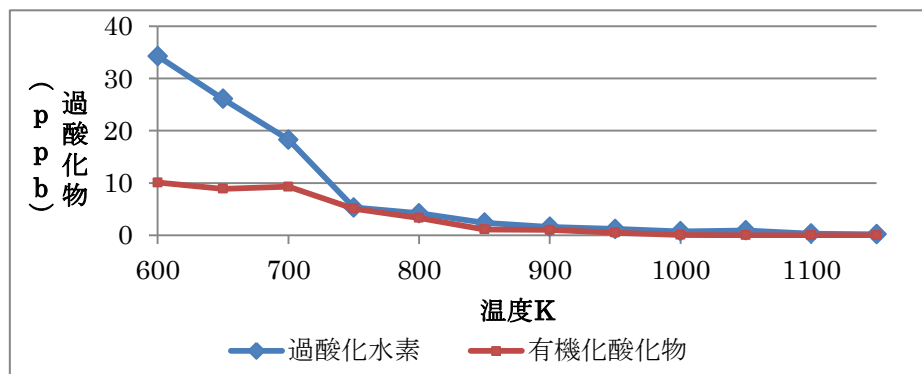


Fig.6 燃焼装置の分析結果

600~700K の温度域では比較的高濃度の過酸化物が発生することがわかった。しかし燃焼開始温度 900K の温度域ではシミュレーション結果と違い、排出量がほとんどなくなるのである。これは燃焼装置では燃焼時間が長いからである。長時間 900K 以上の温度条件下であれば、過酸化物はほとんど分解することがわかった。

5. 結言

バイオディーゼル燃焼から大量な過酸化物が発生した。最大値はシミュレーションで 44.5ppb、自動車実験で 51.7ppb、燃焼実験で 44.4ppb となり、軽油より明らかに多く発生していることがわかった。大気中の濃度としては過酸化水素が数 ppb、有機過酸化物は数百 ppt であることから、バイオディーゼルの燃焼が大気中に及ぼす影響が懸念される。

エンジンでは、バイオディーゼルの燃焼により発生する過酸化物の発生量を低減するには、燃焼温度を上げるか、空気の量を減らせることが有効な手段となる。

参考文献

- 1) 松村 正利：バイオディーゼル最前線，工業調査会(2006)
- 2) 藤本 浩介：木質バイオマス燃焼由来の過酸化物の定量的評価，東京大学大学院修士論文(2007)
- 3) R.J. Kee, F.M. Rupley and J.A. Miller, CHEMKIN- II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics, Sandia Report, SAND89-8009(1991)
- 4) Thermochemistry of CO, (CO)O, and (CO)C bond breaking in fatty acid methyl esters. Osmont. et. al. Combustion and Flame, 2008 年, 第 155 巻. 334-342.