

ディーゼル排出ガスに及ぼす軽油性状の影響
第2報) 軽油特性とパティキュレート量の関係解析

小川忠男

Fuel Effects on Particulate Emissions from D.I. Engine
Part 2. Relationships between Fuel Properties and Particulate Emissions

Tadao Ogawa

要 旨

軽油と蒸留残油，エンジン排気，パティキュレート (PM) について，炭化水素に注目した分析を行った。その結果，主成分の比較において，軽油とエンジン排気，蒸留残油とPM中の炭化水素がそれぞれ対応することが判った。即ち，未燃で排出された軽油の高沸点分がPM中の炭化水素 (SOF) であることが判った。軽油9点のエンジン試験結果について，排気温度 (エンジン条件) によるSOF量とISF (不溶成分) 量の変化を調べた。その結果，軽油の未燃高沸点分を源とするSOFと軽油の炭化反応で生じるISFはトレードオフの関

係にあることが判った。これらの結果と軽油の分析結果 (第1報) に基づいて見出したPMの生成指標： $R_{310} \times (C/H)_{310}$ ，ここで， R_{310} は蒸留温度310°Cでの残油率， $(C/H)_{310}$ は同残油のC/H比，は低負荷から中負荷でのPM量に対して高い相関を示すことが判った。次に， R_{310} と $(C/H)_{310}$ を，切り離し，それらを説明変数とする重回帰分析または， $(C/H)_{310}$ を $(C/H)_{Total}$ に置換した重回帰分析を行った。その結果， $(C/H)_{Total}$ を用いた回帰式は， $(C/H)_{310}$ を用いた回帰式に比べて，より広いエンジン条件でのPM量を説明することが判った。

Abstract

Hydrocarbons in a diesel fuel, the backend fraction, exhaust gas, and the particulate (PM) were analyzed. It was found that hydrocarbons in exhaust gas corresponded to those in the fuel and that the hydrocarbons in PM corresponded to those in the backend fraction. That is, the high boiling point fraction of unburnt fuel was found to correspond to the hydrocarbons in PM or SOF.

Using a set of emission data from a D.I. diesel engine supplied with 9 fuels, the changes in ISF or SOF with changes in engine conditions were determined. SOF, whose main components stemmed from the high boiling point fraction of unburnt fuel, was found to be in a trade-off relation with ISF, formed by carbonization of fuel.

An indicator estimating PM : $R_{310} \times (C/H)_{310}$, which was found from the above results and the analytical results of a diesel fuel (cf. Part 1), showed high determination coefficients against PM emissions obtained under low- and medium-load conditions. Here, R_{310} is the backend fraction at a distillation temperature of 310°C, and $(C/H)_{310}$ is the C/H ratio of the fraction.

Linear regression analyses using R_{310} and $(C/H)_{310}$ or $(C/H)_{Total}$, which shows the C/H ratio of the whole fuel, were performed. Regression formulas with $(C/H)_{Total}$ were found to show higher correlation coefficients for the particulate emissions obtained under various engine conditions than the formula with $(C/H)_{310}$.

キーワード 軽油，パティキュレート，蒸留残油，炭素／水素比，重回帰分析

1．まえがき

ディーゼル車の排気対策において、パーティキュレート（以下、PMと略す）とNO_xの低減は最も重要な課題である。PMを構成する成分はジクロルメタンへの溶解性によって、可溶性有機成分（SOF）と不溶性成分（ISF）に分けられる¹⁾。また、その生成源によって、軽油に由来する成分と潤滑油に由来する成分に分けられる。軽油特性とPM量の関係については、過去約20年間、多くの研究がなされてきた。これまでに検討されてきた軽油特性を物理的なものと、化学的なものに分類し、Table 1に示した^{2～28)}。軽油とPMの関係が研究され始めた頃はもっぱらアロマ量が検討されていたが、最近では環数別のアロマ量が検討される傾向にある。その他、不飽和度別の量²⁰⁾、H/C比²¹⁾も検討されている。しかし、PM量を説明できる決定的な指標は、今日まで見い出されていない。

本研究では、PM量を説明できる決定的な指標を見い出すことを目的として、軽油の組成と特性の関係を解析する手段としての分析法を検討した。見い出した軽油の分析法（第1報で報告）を

用いて、排気とSOFを分析し、それらの組成と軽油の組成を比較した。その結果から、PM量を予測する新たな指標を見い出し、その指標と台上試験で求められたPM量との関係を調べた。また、エンジン排気中の炭化水素の量（以下、HC量と記す）とSOF量、ISF量の関係を解析し、上記のPM生成指標の見直しを行った。

2．実験

2．1 軽油，排気中炭化水素，PMの分析

軽油特性とPM量の関係を明らかにする為、軽油組成と排気中炭化水素およびPM中炭化水素の組成を調べた。

2．1．1 エンジン試験

‘94年の国内市販軽油を短期規制対応の試作ディーゼルエンジン（直噴，4気筒，4L，無過給，EGR無し）に供給し，アイドル，低負荷および中負荷で運転した。そして，その排気を次に述べる方法で採取した。

2．1．2 排気の採取

ディーゼルエンジンの排気をFig. 1に示すサンプラーで採取した。ディーゼルエンジンの排気マニホールドの合流部から20cm下流の排気管に，

Table. 1 Fuel parameters determined so far.

Ref. No.	Year	Dens.	Visc.	Physical properties			R(BEF)	C.N.	Chemical properties (Composition)					S-qty	Regression equation etc.	R ²
				T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀			Arom.	Ring-A	DBE	C/H				
2	1979	*	*	*	*	>>	>>	*	>>					*	PM=a・T ₉₀ + b・A + c	0.814
3	1981					>	>>		>>						PM= a・R ₆₄₀ + b・A +c	0.967
4	1982							?	>							
5	1984					>			>>					>>	PM= a・T ₉₀ + b・A + c	0.91
6	1985			*		-			>					>		
7	1986	>>				>			>>						Arom.= Aromatic C(%)	
23	1987								>						Arom. VS. PM	
1	1988	>														
25	1988													>>	S vs. PM	
9	1988					>		>	>					>		
8	1988	>>			*	>	>	-	>							
24	1989											>			Carbon No. vs. PM	
10	1989				>?	*			>>					>>	PM= a・T ₉₀ + b・A +c・S	0.76 ~ 0.88
20	1991							*	>	>>	>>>			>	IS = DBE x Wt (DBE>1)	
11	1992							*	*					>	Structure of Aroma.	
12	1992		>>?					>						>>?	Std. Dev. of Distill.	
26	1992	>>>				>		-	-					>	D<0.86	
13	1992		>>						>>							
14	1992	>						>	>	>>				>		
21	1992					-	-		>	>>		>>>				
15	1993	>>				>		>	-					>		
16	1993	>>>						>	>	>>				>>?		
17	1993	>>				> (T ₉₅)		>	>	>>				>		
18	1994							>	>	>						
19	1994	>	>									>				
22	1994	>>						>	*	>				>	HD & LD	
27	1995					>>		>	>	>>						
28	1995				"									>>		

>>>: Proposed, >>: Strong effect, >: Narrow effect, *: Determined

内面を硝子でコートしたステンレス管（4mm I.D. × 300mm）を挿入した。そして、取り出した排気を250℃に保温しながら、50℃のPM捕集フィルタまたは0℃に制御したTenax-GC捕集管（石英硝子製試料管に、ポリマービーズ：Tenax-GCを充填したもの）に導いた。これらの排気はPMフィルタまたはTenax-GC捕集管の下流に設けたポンプで吸引された。

2. 1. 3 排気試料および軽油等の分析法

排気中炭化水素：排気を捕集したTenax-GC捕集管をHe中350℃で加熱し、発生したガスをGC/MSで分析した。

PM：フィルタに捕集されたPM試料を、極性、沸点、または分子量で分離する3種類の方法で分析した。即ち、PMをフィルタと共に、He中、350℃で加熱し、発生したガスをGC/MSで分析する方法、PMをジクロロメタン中で超音波抽出し、その抽出物、即ち、SOFをガスクロ法（以下、GCと略す）または液体クロマト法（以下、HPLCと略す）で分析した。

軽油および残油：上記のエンジンに供給した軽油をGC法とHPLC法で分析した。また、同軽油を蒸留試験し、90%留出温度（ T_{90} ）に相当する温度（310℃）で回収した残油（以下、 R_{310} と略す）を、HPLCで分析した。また、同残油に310℃での留出分（以下、 E_{310} と記す）に相当する量のn-ヘキサンを加えて、GCで分析した。

2. 2 PM量評価試験

PM排出量が少なくなる様に調製された試作軽油について、短期規制対応のディーゼルエンジンを用いて、PM量の評価を行った。

2. 2. 1 軽油

これまでの研究報告および経験に基づいて、 T_{90} 、アロマ量、セタン価を調節した試作軽油の9点を用意した。それらの軽油の主な性状をTable 2に示す。

2. 2. 2 エンジン試験

直噴、4気筒、無過給の4L、2バルブ、ディーゼルエンジンをD13モードの代表点で運転し、PMを捕集した。なお、いずれの運転条件においても、NO_x排出濃度が一定になる様に、燃料噴射時期が制御された。

3. 結果と考察

3. 1 軽油、エンジン排気およびSOFの組成
軽油からPMが生成する過程を明らかにする為、軽油とエンジン排気そしてSOFの3者について、炭化水素の組成を調べた。

3. 1. 1 排気中炭化水素

排気を捕集したTenax-GC試料管をHe気流中、350℃で加熱し、GC/MSで分析した。また、軽油そのものをTenax-GC試料管の充填剤に担持して、同様に分析した。それらのGC/MS結果より、n-パラフィンの分子イオン強度を読み取り、それらの

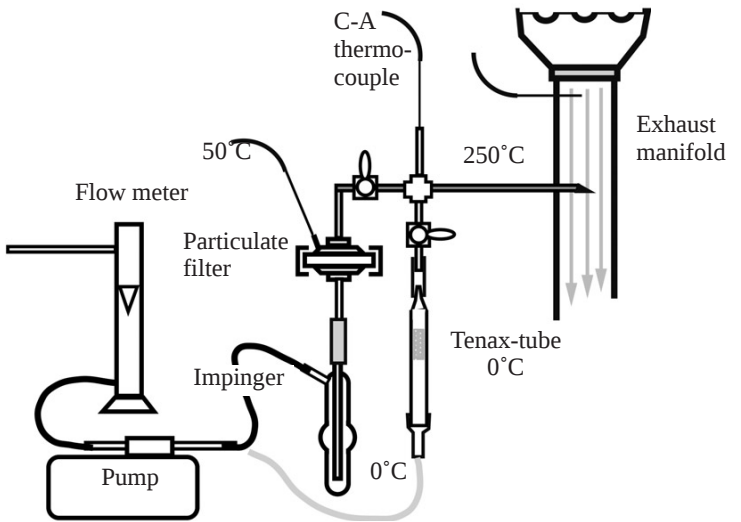


Fig. 1 Sampler for exhaust gas and particulate.

Table 2 Properties of test fuels.

Item	Unit	TD1	TD2	TD3	TD4	TD5	TD6	TD7	TD8	TD10
Density	kg/m ³	0.830	0.826	0.826	0.818	0.832	0.828	0.822	0.814	0.807
Cetane Index (ASTM '66)		54	54	54	54	58	58	61	61	58
Viscosity	mm ² /s	2.863	2.635	3.041	2.445	3.341	3.158	3.509	2.853	2.290
Total Aromatics	vol.%	24.6	25.4	16.9	15.1	24.6	24.4	16.4	13.9	14.2
Sulfur Content	wt.%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02

炭素数に対してプロットした。その結果をFig. 2に示す。排気中のn-パラフィンの炭素数分布は軽油中のパラフィンの炭素数分布とほぼ等しいことが判る。その他の炭化水素についても、同様の結果が得られた。これらの結果より、排気中炭化水素は、軽油中炭化水素とほぼ同じ組成であることが判った。

3.1.2 SOF

アイドル、低負荷および中負荷で捕集されたSOF、軽油およびその残油のGC結果より、n-パラフィンのピーク強度を読み取り、それらの炭素数に対してプロットした。その結果の一部をFig. 3に示す。アイドル、低負荷および中負荷でのSOFはその炭素数分布が互いに似ている。Fig. 3

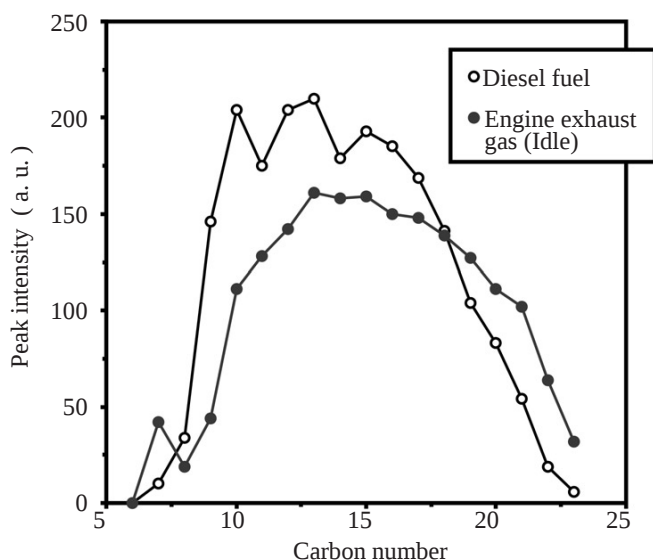


Fig. 2 Carbon number distribution of paraffin in engine exhaust gas and diesel fuel.

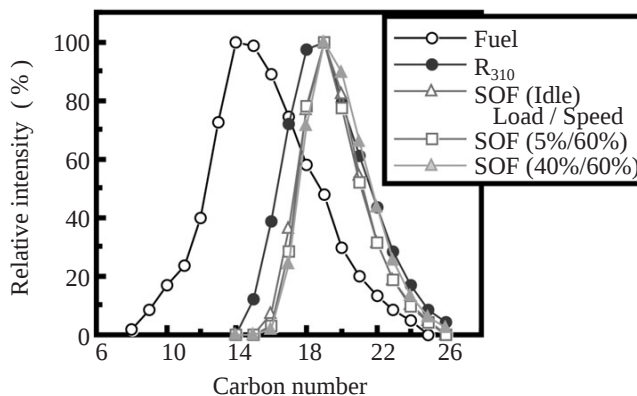


Fig. 3 Carbon number distribution of paraffin in diesel fuel, backend fraction and SOF.

には、従来よりPM量に対して相関を持つと言われている T_{90} に相当する温度 (310°C) での蒸留残油 (R_{310}) の結果を併せて示す。SOF中の炭化水素は炭素数分布において、 310°C 以上の蒸留温度での残油に相当することが判る。

これらの試料をHPLCで分析した結果をFig. 4に示す。3種のSOFの極性分布は互いに似ており、また R_{310} の極性分布とも似ている。一方、軽油そのもの、または 310°C 留出油 (E_{310}) の極性分布とは、明らかに異なっている。

以上の結果より、エンジン排気中の炭化水素の組成は軽油そのものとほぼ同じであり、SOFの主成分は排気中炭化水素の高沸点分で、軽油に対する 310°C 以上での残油に相当する部分であることが判った。即ち、未燃で排出された軽油成分の内、高沸点分がトラップされたものがSOFの主成分であることが判った。

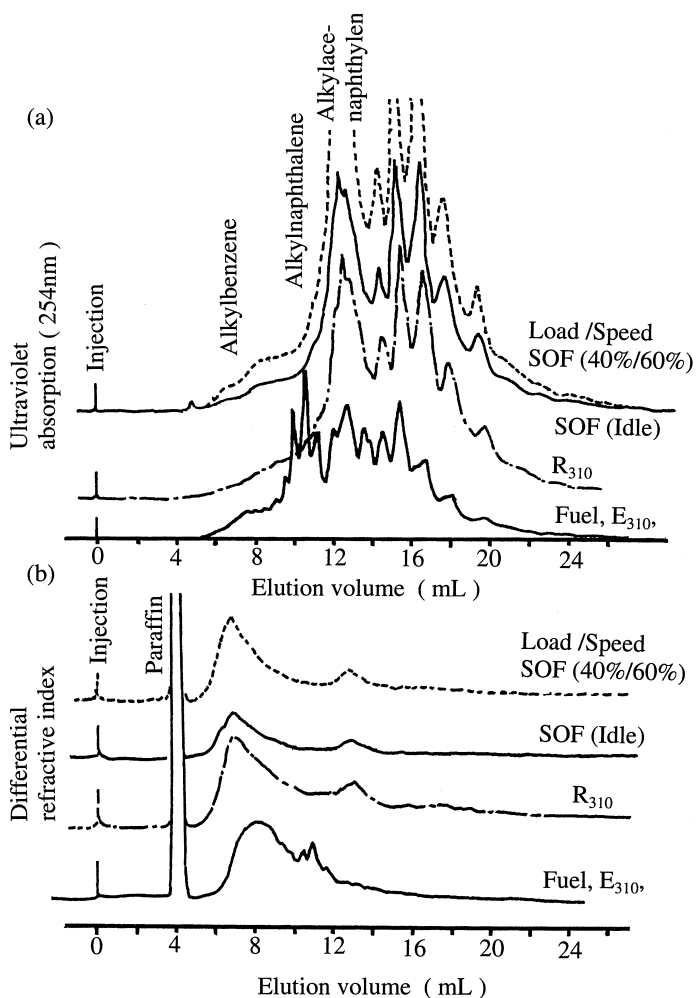


Fig. 4 HPLC chromatograms of diesel fuel, R_{310} , E_{310} and SOF.

3.2 PM生成指標

PMはジクロロメタンに可溶性成分 (SOF) と不溶性成分 (ISF) で構成される。軽油に由来する SOF は、3.1 の分析結果から軽油の高沸点分と深い関わりを持つことが判った。これは従来から PM 量に対して、 T_{90} が相関を示すと言われていることに対応する。 T_{90} は軽油の高沸点分量を反映する値であるが、高沸点分量を定量的に示す値ではない。そこで、 T_{90} に代わる値として、 T_{90} 相当温度での残油率を取り上げた。

一方、ISF (ISF の内、軽油に由来する成分) はすす、多環芳香族炭化水素 (PNA)、サルフェート及び灰分から成る。ここで、すすと PNA は軽油の炭化反応によって生じる。軽油の炭化反応には、大きく分けて、次の4つの反応が含まれると言われている²⁹⁻³³⁾。即ち、

分解反応：不飽和度 (DBE) が高くなり、炭素数が減少する。

環化反応：DBE のみが高くなる (炭素数是不変)。

縮合反応：DBE が高くなり、炭素数が増加する。

凝集反応：DBE が高くなり、炭素数が急増する。

これらの反応を、ペンタデカン ($C_{15}H_{34}$) を例にとって、Fig. 5 の軽油の組成マップ上に示した。これらの反応はいずれも炭化(脱水素)反応である為、炭化水素の DBE は高くなるが、反応の種類によって炭素数の変化が異なる。環化反応、縮合反応、凝集反応はいずれも PNA またはすすを生ずる。また、分解反応で生ずるフラグメントも、続く縮合反応、凝集反応によって、PNA、すすとなる。これらの反応を総括すると、上記の炭化反応に共通する座標は、Fig. 5 に示される様に、H/C 比またはその逆数であることが判る。

以上より、SOF と ISF から成る PM の量を予測する指標として、軽油の高沸点分量を示す残油の『率』及び残油とすすの間の距離を示す『C/H 比』が有効であることが判った。

3.2.1 新指標とPM量の関係

Table 2 に示す9点の軽油について、蒸留曲線より、 $T_{80} \sim T_{90}$ に相当する温度、即ち、 $290^{\circ}\text{C} \sim 340^{\circ}\text{C}$ での残油率を求めた。そして、その値と PM 量との関係を調べた。その結果、Fig. 6 に示される様に、 310°C での残油率 (R_{310}) と PM 量 (負荷/

回転数：40%/60%) の間に0.969という決定係数が得られた。その他の温度での残油率およびその他のエンジン条件での相関関係をFig. 7(a) (負荷が80%での結果を除いた。その理由については後述する) に示す。 310°C または 320°C での残油率 (R_{310} ,

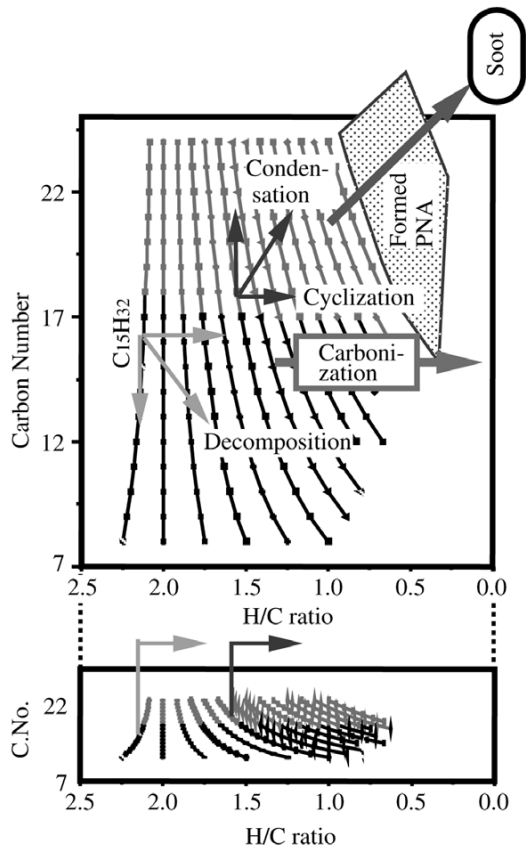


Fig. 5 Coordinate for particulate formation.

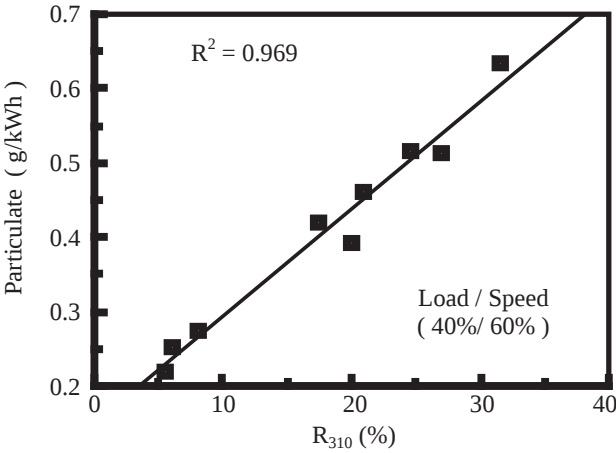


Fig. 6 R_{310} vs. particulate emission.

R_{320}) がいずれのエンジン条件でのPM量に対しても高い相関を示す。なお、本報で検討した軽油群に対し、 310°C という温度は T_{80} に相当することも判った。

次に、残油のC/H比を加味した値 $\{ R_{310} \times (C/H)_{310} \}$ とPM量の関係を、同様に調べた。その結果、Fig. 8に示される様に、負荷/回転数: 40%/60%でのPM量に対し、0.979という決定係数が得られた。その他の温度、その他のエンジン条件での関係をFig. 7(b)に示す。Fig. 7(b)に示される様に、C/H比を加味した指標は、いずれの温度での値も、4種のエンジン条件でのPM量に対して、常に高い相関を示すことが判った^{3,4)}。ここで、負荷80%のエンジン条件でのPM量に対して、 R_{310} 、 $R_{310} \times (C/H)_{310}$ はFig. 9(a)に示される様に、いずれも低い決定係数を示した。その原因を調べた結果、これらの決定係数は、Fig. 9(d)に示される様に、軽油の違いによるPMの変化量〔最大値と最小値の差: dPM, Fig. 9(c) 参照〕に強く依存しており、このdPMが、実験誤

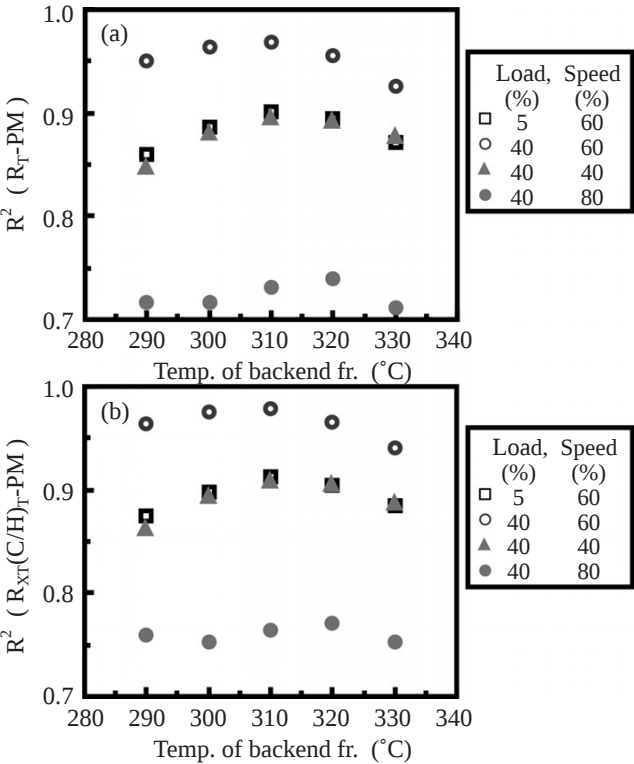


Fig. 7 Relationships between particulate emission and R_T or $R_{TX}(C/H)_T$ at several temperature.
(a) Particulate emission vs. R_T
(b) Particulate emission vs. $R_{TX}(C/H)_T$

差に近くなっている為であることが判った。

3.3 排気中HC量とPM量の関係

3.1の分析結果より、排気中HC量とSOF量は、軽油の T_{90} 相当温度での残油率によって、関係づけられる可能性が示された。そこで、加熱FIDで測定されたHC量に R_{310} を乗じた値 (HC量 $\times R_{310}$, 排気中炭化水素の高沸点分量を反映する) とPM量 (= SOF量 + ISF量) の関係を、エンジン条件を固定し軽油を変えた場合、および軽油を固定しエンジン条件を変えた場合に分けて調べた。

3.3.1 エンジン条件を固定した場合の関係

9点 (SOF, ISF量については6点) の軽油について、同じエンジン条件で得られたPM量とHC量 $\times R_{310}$ の関係を調べた。その一部をFig. 10に示す。Fig. 10に示される様に、HC量 $\times R_{310}$ に対して、SOF量, ISF量共に、正の相関を示すこと、そして、その結果、PM量も正の相関を示すことが判った。即ち、SOF量, ISF量共に、未燃HCが多くなる程 (即ち、不完全燃焼の割合が高くなる程) また軽油中の高沸点分が多い程、多くなることが判った。

3.3.2 軽油を固定した場合の関係

PM量とHC量 $\times R_{310}$ の関係を軽油ごとに調べた。個々の軽油について、5種のエンジン条件 (5%負荷での結果を含めた場合、全ての軽油で高い相関が得られた。その為、5%負荷での結果を除いて解析した) で得られたPM量とHC量 $\times R_{310}$ (ここで、 R_{310} は定数となる) の関係の一部をFig. 11に

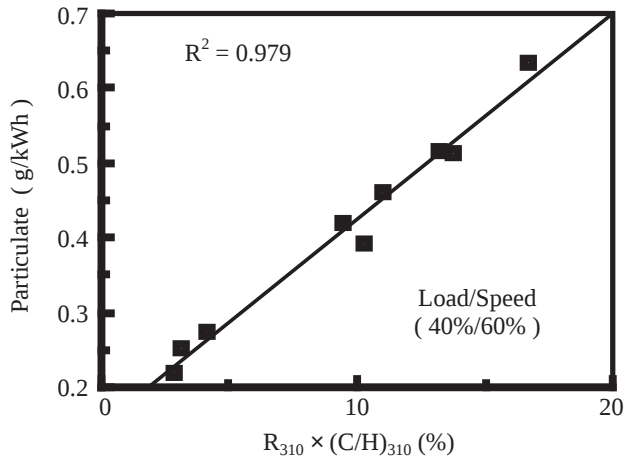


Fig. 8 $R_{310} \times (C/H)_{310}$ vs. particulate.

示す。SOF量はエンジン条件の違いによって生じたHC量× R_{310} の変化に対しても、正の相関を示す、即ち、SOF量とHC量の関係はエンジン条件の変化に殆ど影響されず、軽油の高沸点分量（ R_{310} ）で関係づけられることが判った。

一方、ISF量はエンジン条件の違いによって生じたHC量× R_{310} の変化、即ち、HC量の変化に対して、負の相関を示すことが判った。即ち、炭化という反応の生成物であるすす（ISFの主成分）の量と未反応の燃料を主とするHCの量は、エン

ジン条件の変化に対して逆の変化を示すことが判った。

エンジン条件を固定した場合に、正の相関を示したHC量× R_{310} とISF量の関係が、エンジン条件を変えた場合、負の相関を示したことは、ISFに対するエンジン条件の影響の大きさを物語っている。

3．3．3 エンジン条件と燃費，HC量，PM量の関係

エンジン条件によるHC量× R_{310} の変化とPM量の変化の関係について解析を進める為、6種の工

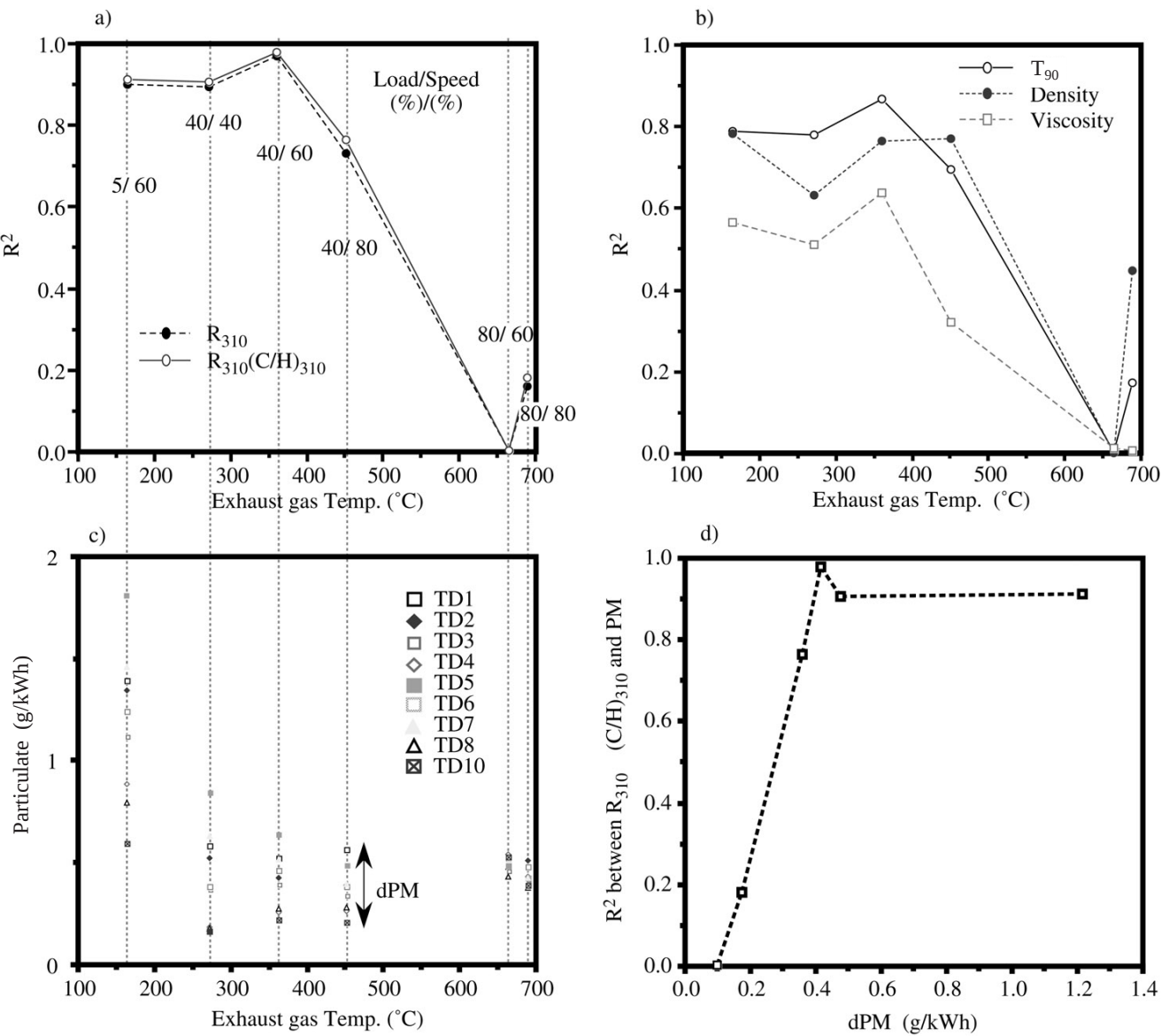


Fig. 9 Relationships between exhaust gas temperature (engine conditions) and particulate emissions.
a, b) Determination coefficient (R^2) vs. exhaust gas temperature
c) Difference in PM emissions (dPM) vs. exhaust gas temperature
d) Determination coefficient (R^2) vs. dPM

ンジン条件での燃費（SFC），HC量そしてPM量の関係を調べた。これらの量変化をFig. 12に示す。SFCはアイドル条件での高い値を除いて，エンジン条件による変化は比較的小さい。一方，HC量はエンジン条件による変化が大きく，負荷が高くなる程，減少している。なお，そのHC量はSFCの0.7～1.7%に相当する。

ここで，回転数と負荷で示されるエンジン条件

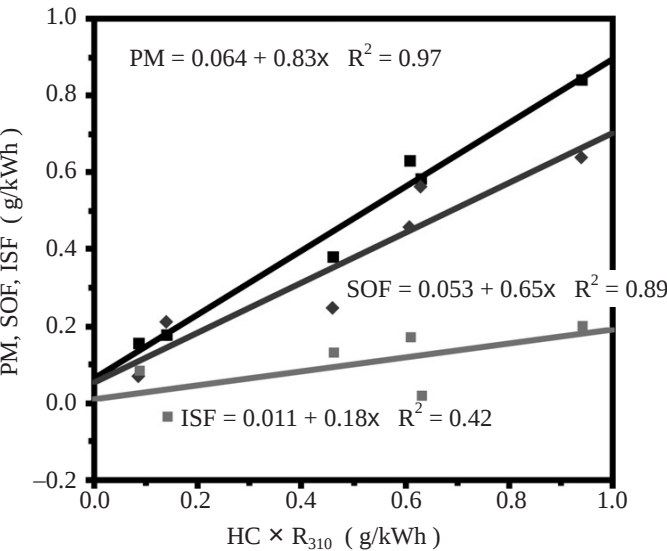


Fig. 10 Relationships between $HC \times R_{310}$ and particulate (PM), SOF or ISF under the same engine conditions (Load/Speed : 40% / 40%).

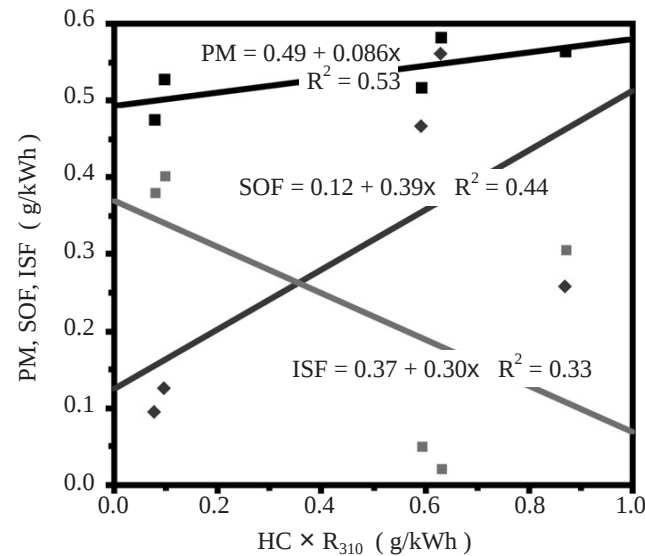


Fig. 11 Relationships between $HC \times R_{310}$ and particulate (PM), SOF or ISF for the same fuel (TD-1).

と排気温度の関係を調べた。排気マニホールドの合流部から5cm下流で測定された排気温度とエンジン条件の関係をFig. 13にプロットした。エンジン回転数が高くなる程，また負荷が高くなる程，排気温度が高くなっている。このことは，エンジン条件の代わりに排気温度を用いることができることを示している。

排気温度によるSFC，HC量，SOF量，ISF量お

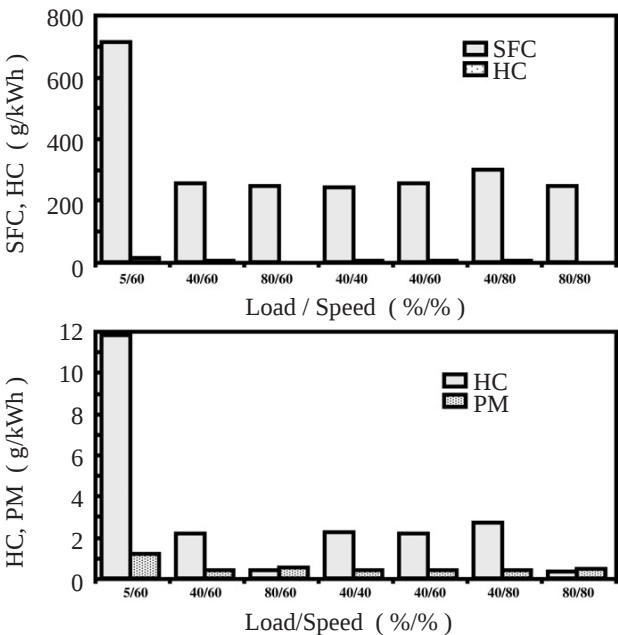


Fig. 12 SFC, HC, particulate (PM) emissions under several engine conditions.

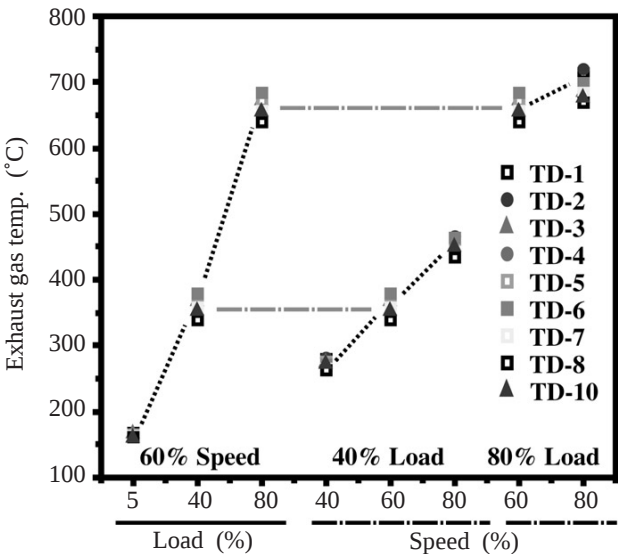


Fig. 13 Relationships between engine operating conditions and exhaust gas temperature.

よびPM量の変化をFig. 14に示す。SFCとHC量は排気温度に対して同じ様な変化を示す。また、SOFは、SFC、HCと同様、排気温度が高くなる程、減少する傾向にある。さらに、Fig. 14(b)に示される様に、SOFとISFは排気温度に対して、Trade-offの関係にあること、SOFとISFから成るPMの量は排気温度に対して極小値を示すことが判る。排気温度に対して、SOFとISFがTrade-offの関係にあることは、SOFの主成分とISFの主成分の生成機構が全く異なることを示している。即ち、SOFの主成分は未反応の軽油の高沸点分であるのに対して、ISFの主成分は軽油の炭化反応で生じたとすである。

これらの結果を基に、軽油から未燃HC、SOF、ISFが生ずる過程を整理し、Fig. 15に示した。また、生成領域のモデルをFig. 16に示した。

未燃HC：シリンダへ噴射された軽油の内、火炎から離れた位置、即ち、温度の低い領域のみを通過した成分がその源で、その主成分は軽油そのものとほぼ同じである。

SOF：未燃で排出されたHCの高沸点分で、通常の軽油においてはn-パラフィンが主成分である。従って、SOFには、軽油中の高沸点分の量、例えば、 R_{310} が深く関与すると考えられる。その他、SOFには軽油の部分酸化物（アルデヒド、アルコール等）および部分炭化物（PNA）の高沸点分が含まれる。

ISF：火炎の内側を通過した軽油成分は、その沸点、分子量、構造等に関わりなく、炭化されて、すすとなる。その他、火炎近傍の還元雰囲気（温度が少し低い）を通過した炭化水素は、炭化反応途上の生成物、即ち、PNAとなる。生成したPNAの内、縮

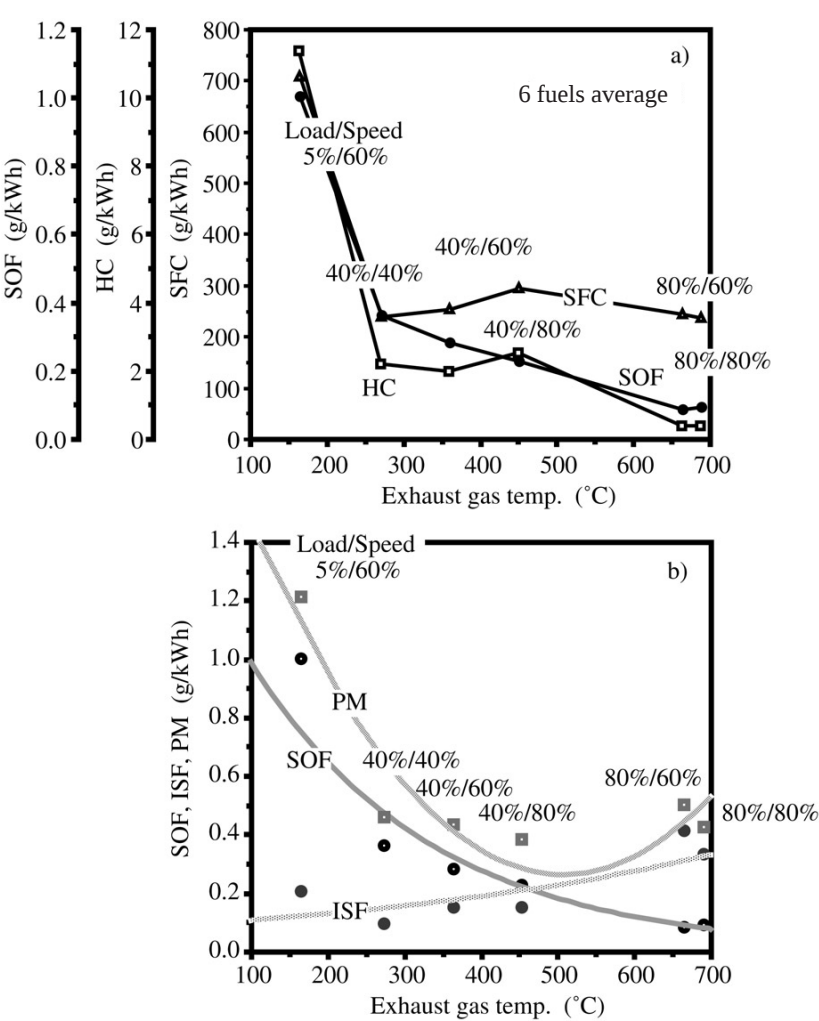


Fig. 14 Relationships between exhaust gas temperature and SFC, HC, SOF, ISF or particulate (PM).

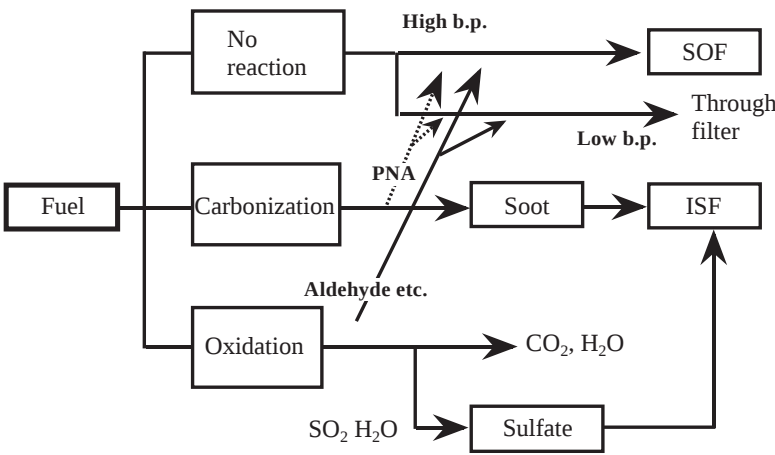


Fig. 15 Particulate formation pathway.

合度の低いものはジクロルメタンに溶けるSOFとなり，高いものはISFとなる。これらするとPNAの生成にはC/H比が深く関わりを持つと考えられる。

以上，PMはその生成機構が全く異なるSOFとISFから成ることが判った。また，負荷または回転数が低いエンジン条件においてはSOFが主体のPMとなり，高い条件においてはISFが主体のPMとなることが判った。従って，前述の指標： $R_{310} \times (C/H)_{310}$ で，全てのエンジン条件でのPM量を説明することは不可能であることが判った。な

お，同指標における R_{310} は主にSOFを予測する指標で， $(C/H)_{310}$ は主に炭化反応および炭化水素の熱安定性に関わる指標である。以上より，広範囲のエンジン条件に対応する為には， R_{310} と $(C/H)_{310}$ を切り離す必要があることが判った。

3.4 重回帰分析によるPM量の予測

前述のPM量予測指標： $R_{310} \times (C/H)_{310}$ を分離した重回帰式とPM (= SOF + ISF) 量の関係を調べた。その結果をFig. 17(a)に示す。Fig. 17(a)には決定係数 (R^2) と偏回帰係数 (aとb) を併せて示

した。エンジン条件に合わせて，偏回帰係数の最適値が選ばれるこの重回帰式はエンジン条件個々でのPM量を最も良く説明できる。しかしながら，この重回帰分析においても，軽油の違いによるPM量の変化が実験誤差の範囲内に入っているPM量 (負荷：80%) を説明することはできない。

次に，ISFの主成分であるすすの生成に対して，軽油の高沸点分のみが関与しているか否か，即ち，火炎の内側へ入る確率が炭化水素の沸点の影響を強く受けるか否か，を明らかにする為，上記の回帰式の $(C/H)_{310}$ を軽油全体の (C/H) 比，即ち，

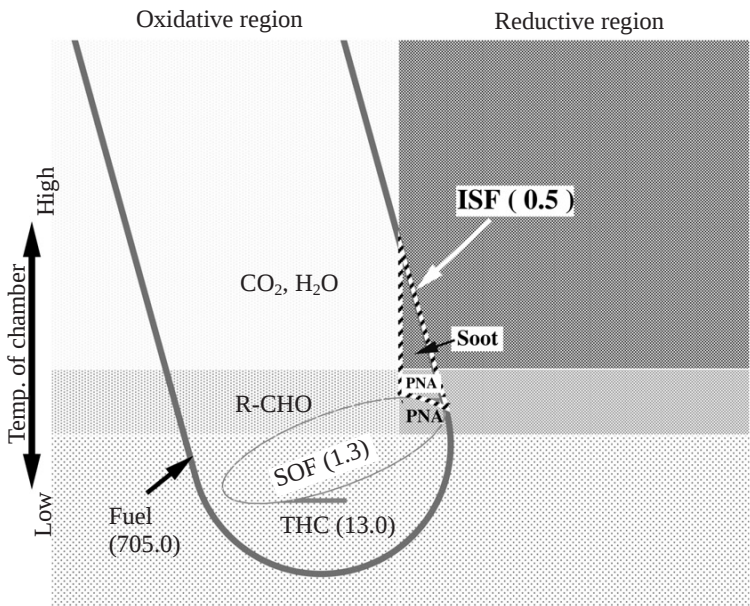


Fig. 16 Relation among HC, SOF, ISF (Soot & PNA) CO₂ and H₂O. ex. fuel: TD-5, 5% load / 60% speed (unit: g/kWh)

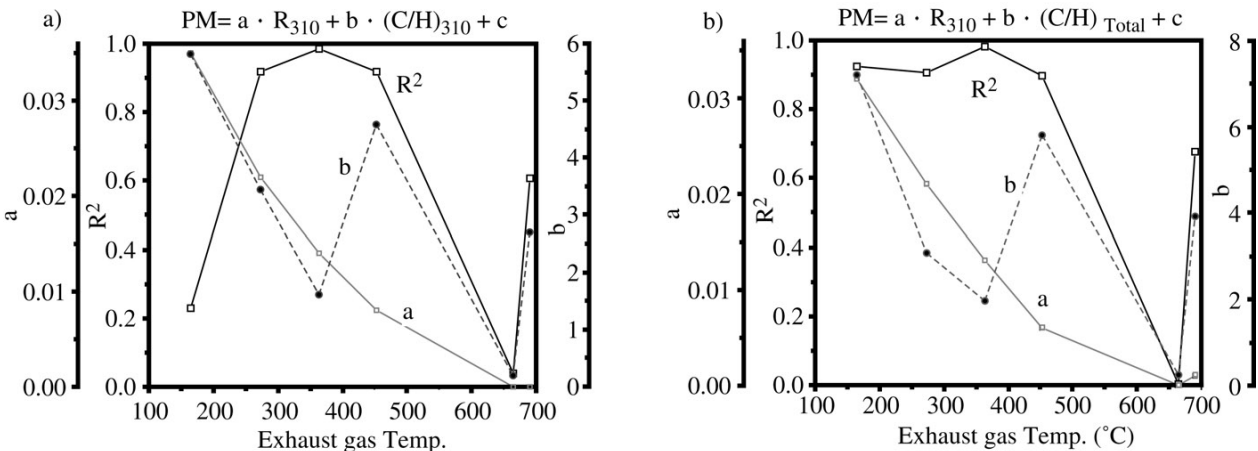


Fig. 17 Results of regression analysis vs. exhaust gas temperature.
(a) Linear regression analysis with R_{310} and $(C/H)_{Total}$
(b) Linear regression analysis with R_{310} and $(C/H)_{310}$

(C/H)_{Total} で置き換えた重回帰分析を行った。その結果を Fig. 17(b) に示す。(C/H)_{Total} を取り入れた回帰式は、全ての負荷での PM 量を良く説明する。これは、軽油の炭化反応、即ち、すすの生成には軽油の全成分が関わっている可能性が高いこと、炭化水素が火炎の内側へ入る確率は炭化水素の沸点の影響を強く受けないこと、を示唆している。即ち、すすを少なくする為には、軽油全体の C/H 比を低くする必要があることが示唆される。

以上、 R_{310} と (C/H) 比による重回帰式は、個々のエンジン条件に対して、最適な偏回帰係数を用いる為、エンジン条件ごとの指標として適している。また、複数のエンジン条件から成る試験モード (例えば、D13 モード) での総排出量に対する指標としても、この重回帰式は有効と考えられる。

4. まとめ

第1報で見出した軽油の組成分析法を用いて、エンジン排気と SOF に含まれる炭化水素を分析し、軽油組成との比較を行った。新しい PM 生成指標を見出し、台上試験で得られた PM 量との関係を調べた。排気中炭化水素の量と PM 中の SOF 量、ISF 量の関係を解析し、上記の PM 生成指標の見直しを行った。その結果、以下のことが判った。

軽油、排気、SOF の関係

1) 排気中の炭化水素は軽油とほぼ同じ組成を持ち、その高沸点分が SOF 中の炭化水素 (T_{90} 相当温度での蒸留残油とほぼ同じ組成を持つ) の主成分である。

2) SOF の主成分は未反応の軽油の高沸点分である。その他、軽油の部分酸化物および部分炭化物の高沸点分を含む。

3) SOF 量は HC 量と残油率の積に対して、高い相関を示す。

PM と軽油特性

1) SOF は軽油の T_{90} 相当温度での残油率の影響を強く受け、ISF 主成分のすすは軽油全体または上記残油の C/H 比の影響を強く受ける。

2) SOF 量と ISF 量は、排気温度に対して、Trade-off の関係にある。

3) 低負荷から中負荷での PM 量に対し、 T_{90} 相当温度 (例えば、 310°C) での残油の量 (残油率) と

その C/H 比の積 [例えば、 $R_{310} \times (\text{C/H})_{310}$] が高い相関を示す。

4) 低負荷から高負荷迄の広い運転条件での PM 量の予測に対しては、残油率と C/H 比を説明変数とする重回帰式 (偏回帰係数が、エンジン条件ごとに選ばれる) が有効である。

5) 複数のエンジン条件から成る運転モード (例えば、D13 モード等) での PM 総排出量の予測に対しても、上記の重回帰式は有効と考えられる。

最後に、本研究はトヨタ自動車(株)、第1エンジン技術部の岡田正則氏、第3エンジン技術部の藤本佳夫氏、第1材料技術部の成瀬光氏と共同で行ったものであることをお断りし、ここに厚く御礼を申し上げます。

注) 本文において、多数の異性体が存在する物質は、代表的な物質名で記した。

参 考 文 献

- 1) Cartellieri, W. P. and Herzog, P. L. : "Swirl Supported or Quiescent Combustion for 1990's Heavy-Duty DI Diesel Engines -An analysis", SAE Tech. Pap. Ser., No.880342, 23p
- 2) Burley, H. A. and Rosebrock, T. L. : "Automotive Diesel Engines Fuel Composition vs. Particulates", SAE Tech. Pap. Ser., No.790923, 12p
- 3) Bouffard, R. A. and Beltzer, M. : "Light Duty Diesel Particulate Emissions -Fuel and Vehicle Effects", SAE Tech. Pap. Ser., No.811191, 14p
- 4) Kageyama, K. and Kinehara, N. : "Characterization of Particulate Emission from Swirl Chamber Type Light-Duty Diesel Engine as a Function of Engine Parameters", SAE Tech. Pap. Ser., No.820181, 12p
- 5) Wall, J. C. and Hoekman, S. K. : "Fuel Composition Effects on Heavy-Duty Diesel Particulate Emissions", SAE Tech. Pap. Ser., No.841364, 42p
- 6) Barry, E. G., McCabe, L. J., Gerke, D. H. and Perez, J. M. : "Heavy-Duty Diesel Engine / Fuels Combustion Performance and Emissions -A Cooperative Research Program-", SAE Tech. Pap. Ser., No.852078, 23p
- 7) Yoshida, E., Nomura, H. and Sekimoto, M. : "Fuel and Engine Effects on Diesel Exhaust Emissions", SAE Tech. Pap. Ser., No.860619, 9p
- 8) Weidmann, K., Menrad, H., Reders, K. and Hutcheson, R.C. : "Diesel Fuel Quality Effects on Exhaust Emissions", SAE Tech. Pap. Ser., No.881649, 11p
- 9) Otani, T., Shigemori, M., Suzuki, T. and Shimoda, M. : "Effects of Fuel Injection Pressure and Fuel Properties on Particulate Emissions from H.D.D.I Diesel Engine", SAE

- Tech. Pap. Ser., No.881255, 8p
- 10) Ulmann, T. L. : "Investigation of the Effect of Fuel Composition on Heavy-Duty Diesel Engine Emissions", SAE Tech. Pap. Ser., No.892072, 19p
 - 11) Fukuda, M., Tree, D. R., Foster, D. E. and Surhe, B. R. : "The Effect of Fuel Aromatic Structure and Content on Direct Injection Diesel Engine Particulate", SAE Tech. Pap. Ser., No.920110, 12p
 - 12) Arai, M. : "Impact of Changes in Fuel Properties and Lubrication Oil on Particulate Emissions and SOF", SAE Tech. Pap. Ser., No.920556, 8p
 - 13) Miyamoto, N., Ogawa, H., Shibuya, M. and Suda, T. : "Description of Diesel Emissions by Individual Fuel Properties", SAE Tech. Pap. Ser., No.922221, 8p
 - 14) McCarthy, C. I., Slodoeske, W. J., Sieniki, E. J. and Jass, R. E. : "Diesel Fuel Property Effects on Exhaust Emissions from a Heavy Duty Diesel Engine that meets 1994 Emissions Requirements", SAE Tech. Pap. Ser., No.922267, 23p
 - 15) Floydsand, S. A., Vinge, F. and Betts, W. E. : "The Influence of Diesel fuel Properties on Particulate Emissions in a Catalyst Equipped European Car", SAE Tech. Pap. Ser., No.932683, 21p
 - 16) Cowley, L. T., Stradling, R. J. and Doyon, J. : "The Influence of Combustion and Properties of Diesel Fuel on Particulate Emissions from Heavy-Duty Engines", SAE Tech. Pap. Ser., No.932732, 37p
 - 17) Bertoli, C., Del Giacomo, N., Iorio, B. and Prati, M. V. : "The Influence of Fuel Composition on Particulate Emissions of DI Diesel Engines", SAE Tech. Pap. Ser., No.932733, 10p
 - 18) Ryan III, T. W., Erwin, J., Mason, R. L. and Moulton, D. S. : "Relationships between Fuel Properties and Composition and Diesel Engine Combustion Performance and Emissions", SAE Tech. Pap. Ser., No.941018, 14p
 - 19) Tamanouchi, M. and Akasaka, Y. : "Effect of Fuel Composition on Exhaust Gas Emissions from DI and IDI Imoingement Diffusion Combustion Diesel Engines", SAE Tech. Pap. Ser., No.941016, 8p
 - 20) Montagne, X., Boulet, R. and Guibet, J. C. : "Relation between Chemical Composition and Pollutant Emissions from Diesel Engines", 13th World Petroleum Congr. Forum, Topic.16
 - 21) 渋谷昌彦, 宮本登, 小川英之, 新井慶司 : "燃料中の芳香族における分子構造とディーゼル燃焼および排気特性", 日本機械学会第70期全国大会講演論文集Vol.D, (1992), 1919
 - 22) Ouden, C. J. D., Clark, R. H., Cowly, L. T., Stradling, R. J., Lange, W. W. and Mailard, C. : "Fuel Quality Effects on Particulate Matter Emissions from Light- and Heavy-Duty Diesel Engines", SAE Tech. Pap. Ser., No.942022
 - 23) Momtagne, X., Herrier, D. and Guibet, J. -C. : "Fouling of Automotive Diesel Injectors - Test Procedure, Influence of Composition of Diesel Oil and Additives", SAE Tech. Pap. Ser., No.872118
 - 24) Tosaka, S., Fujiwara, Y. and Muratama, T. : "The Effect of Fuel Properties on Particulate Formation (The Effect of Molecular Structure and Carbon Number)", SAE Tech. Pap. Ser., No.891881, 7p
 - 25) Baranescu, R. A. : "Influence of Sulfur on Diesel Particulate Emissions", SAE Tech. Pap. Ser., No.881174, 11p
 - 26) Betts, W. E., Floydsand, S. A. and Kvinge, F. : "The Influence of Diesel Properties on Particulate Emissions in European Cars", SAE Tech. Pap. Ser., No.922190, 21p
 - 27) Tsurutani, K., Takei, Y., Fujimoto, Y., Matsudaira, J. and Kumamoto, M. : "The Effects of Fuel Properties and Oxygenates on Diesel Exhaust Emissions", SAE Tech. Pap. Ser., No.952349, 12p
 - 28) Reynolds, E. G. : "The Effect of Fuel Processes on Heavy Duty Automotive Diesel Engine Emissions", SAE Tech. Pap. Ser., No.952350, 8p
 - 29) Stein, S. E. : "Thermal Reactions and Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", Acc. Chem. Res., 24(1991), 350 ~ 356
 - 30) Andrews, G. E. and Oeapipatanakul, S. : "Unburnt Hydrocarbon and Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Emissions and Their Relationships to Diesel Fuel Composition", I. Mech. E. Pap., C73/83(1983), 63
 - 31) Badger, G. M., Buttery, R. G., Kimber, R. W. L., Lewis, G. E., Moritz, A. G. and Napier, I. M. : "The Formation of Aromatic Hydrocarbons at High Temperatures Part.1. Introduction", J. Chem. Soc., (1958), 2449
 - 32) Weirsum, U. E. : "On the Mechanisms that Govern the Thermal Build-up of Polycyclic Aromatics and Soot", Janssen Chimica Acta, (1992), 3 ~ 13
 - 33) Khatri, N. J., Johnson, J. H. and Leddy, D. G. : "The Characterization of the Hydrocarbon and Sulfate Fractions of Diesel Particulate Matter", SAE Tech. Pap. Ser., No.780111, 24p
 - 34) Ogawa, T., Araga, T., Okada, M. and Fujimoto, Y. : "Fuel Effects on Particulate Emissions from D.I. Engine - Chemical Analysis and Characterization of Diesel Fuel", SAE Tech. Pap. Ser., No.952351, 21p

著 者 紹 介



小川忠男 Tadao Ogawa

生年：1949年。

所属：有機分析研究室。

分野：質量分析を主とする有機分析。

学会等：日本質量分析学会，自動車技術会，石油学会会員。

1985年科学技術庁長官賞受賞。