ディーゼル排出ガスに及ぼす軽油性状の影響 第3報)軽油の精密分析法

小川忠男

Fuel Effects on Particulate Emissions from D.I. Engine Part 3. Precise Analytical Methods of Diesel Fuel

Tadao Ogawa

ディーゼル車から排出される粒子状物質(PM) は、その大部分が軽油に由来する。

研究報告

第2報では,煤の生成し易さに関する因子として 軽油全体のH/C比を,SOFに関わる因子として, T₈₀~T₉₀に相当する温度(例.310)での残油率: R₃₁₀を見い出した。そして,これらの因子から成る 線形回帰式がPM量の予測に有効であることを示し た。

ところで,軽油に対して,今後より進化した改 質がなされることを考えた場合,H/C等の包括的な 値による評価は軽油性状とPM排出量の関係を解析 する上で不十分で,より詳細な評価が必要になる

.

旨

要

と考えられる。

本報では,元素分析,高速液体クロマト等,従 来の包括的な評価に,軽油のH/C分布に準ずる不飽 和度分布と軽油の反応性を評価する構造別(直鎖, 分枝等)炭素量の評価を加えた精密分析法を構築 した。DBE別分布と構造別の炭素量を求める方法 として,それぞれ電場イオン化質量分析法,核磁 気共鳴吸収法を検討した。また,これらの分析を 行う上で必要となる溶液濃縮装置を開発した。

上記の精密分析法を国内とスウェーデンの市販 軽油の分析に適用し,その有効性を調べた。

Abstract

Particulate matter (PM) exhausted from a diesel engine is produced mainly from diesel fuel.

In Part 2, of this papers series the ratio of hydrogen to carbon in the whole fuel (H/C) and the back end fraction at the temperature corresponding to T_{80} - T_{90} (e.g. 310), R_{310} , were found as the parameter showing the tendency of the fuel to form soot and the parameter closely related to SOF, respectively. As a result, the regression equation consisting of H/C and R_{310} was found to be effective in estimating PM emission.

Considering more advanced reformation of diesel fuel in future, the evaluation with inclusive parameters, such as H/C, will be insufficient to examine the relationships between fuel properties and PM emissions, and more precise evaluation of diesel fuel will be required.

In this study, to construct a series of precise analytical

methods, evaluation of the distribution of hydrocarbon by double bond equivalence value (DBE), which corresponds to H/C distribution, and that of the amounts of carbon in the different partial structures, such as straight chain and branch, were added to the conventional methods, such as elementary analysis and high pressure liquid chromatography.

As the methods to obtain DBE distribution and the amounts of carbons in different structures, field ionization mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectrometry were studied, respectively. The high pressure liquid chromatography fractions for these analyses were concentrated by the enricher which was developed in this study. The precise analytical methods were applied to the analyses of commercial fuels in Japan and Sweden to ascertain the validity of the methods.

キーワード 軽油,パティキュレート,FIMS,NMR,DBE分布,部分構造,溶液濃縮装置

1.まえがき

1970年代に,ディーゼル車から排出される粒子 状物質(以下, PMと略す)と環境の関係が注目さ れる様になって以来,軽油性状とPM排出量の関係 について,多くの研究がなされてきた1~8)。しかし, これ迄に報告された研究報告の数に比べ、検討さ れてきた軽油性状の数は, Table 1に示す様に, 極 めて少ない。過去20年以上もの間,これらの性状 が繰り返し検討されてきた。しかし,未だに,PM 量を予測できる決定的な指標または性状は報告さ れていない。その原因の1つとして,軽油組成の複 雑さが挙げられる。例えば,一般の軽油には分子 式で約130種の芳香族炭化水素(一般にはアロマ分 と呼ばれている)が含まれる。その芳香族炭化水 素の中にはガソリン相当の低沸点成分から潤滑油 相当の高沸点成分が含まれる。この様に沸点が大 きく異なる炭化水素はエンジンのシリンダ内で異 なる挙動をすると考えられるが、そのことについ て触れた報告は極めて少ない。この例で代表され る様に、これ迄、アロマ量等の軽油性状が、PM生 成に対して持つ意味は殆ど吟味されていなかった。

この様な背景の下,本研究では,第1報において, 軽油基材の組成を詳細に分析し,従来検討されて きた軽油性状がPM生成に対して持つ意味を吟味し た⁹⁾。さらに,第2報においては,エンジン排気及 び可溶性有機成分(以下,SOFと記す)の組成を軽 油の組成と比較し,PM量を予測する為の指標を見 い出した。即ち,SOF量を主に予測する軽油の残 油率(例えば,310 残油率: R_{310})と煤量を主に 予測するH/Cから成る線形回帰式[$PM = a \cdot R310 + b \cdot (H/C) + c$]を見い出した。この線形回帰式は,

Physical Property	Chemical Property
Specific Gravity	Quantity of Sulfur
Vicosity	Cetane Value*
Boiling Point	Quantity (Aromatics)
Distillation Temp. (ex. T ₉₀)	Quantity (Multi-Ring)
Backend fraction (ex. R ₃₁₀)**	Quantity (DBE)
	H/C (Atomic ratio)**

Table 1 Fuel properties.

*: Cetane value is thought to be physicochemical property.

**: Proposed in previous paper.²⁾

長期排気規制に対応したエンジンから排出される PM量を決定係数0.98で説明できることを確認した¹⁰)。

ところで,上記の線形回帰式を構成する残油率 とH/Cは,いずれも軽油を包括的に評価した値であ る。例えば,これらの評価は炭化水素の異性体に ついての評価を含んでいない。その為,PM排出量 がさらに低くなって,軽油の違いによるPM排出量 の差が小さくなった場合には,上記の線形回帰式 でPM量を予測することは困難になると考えられ る。そして,軽油のより詳細な分析法が必要にな ると考えられる。

以上の観点から,本研究では,H/C,残油率といった包括的な値による評価を補足する為,軽油中炭化水素のH/Cに対する分布に相当する不飽和度(本文の図表においては,DBE:Double Bond Equivalence valueと略す)分布と反応性を評価する構造別炭素量の分析を加えた精密分析法を検討した。

2. PM量予測法の問題点とその解決法

2.1 PM量予測法¹⁰⁾の概要

PMはジクロルメタンへの溶解性によって,SOF と不溶性成分(以下,ISFと略す)に分けられる¹¹。 第2報での結果から,Fig.1に示す様に,SOFの主 成分は未燃で排出された軽油(炭化水素)の高沸点 分で,軽油の高沸点分量(例えば,蒸留温度 310 ~320 における残油の量:R₃₁₀~R₃₂₀)が深く関 与していることが判った。一方,煤(低硫黄軽油 においてISFの主成分となる)に関しては,炭化水 素のH/Cが低いもの程,熱安定性が高く,また煤 (H/C = 0)に近い為,Fig.2の右に示す様に,煤に 成り易いと考えられた。



Fig. 1 Relationship among fuel, exhaust gas and SOF (PM).

これらの結果に基いて見い出された,H/Cと残油 率から成る線形回帰式は,Fig.3に示す様に,長期 排気規制に対応した軽油で運転されたエンジンか らのPM排出量を,高い決定係数で説明できること を示した¹²。

 2.2 H/CによるPM量予測法の問題点とその解 決法

ところで,煤の生成し易さを,H/Cで評価するこ とには,次の2つの問題がある。その第一は,H/C は軽油基材の平均組成を示すが,あくまでも平均 値であることである。Fig.4に示す様に,H/Cが同 じで,H/Cに対する分布が異なる軽油2点(軽油A と軽油B)が存在した場合,両者の識別は不可能で ある。Fig.4において,H/Cの小さい炭化水素を多 く含む軽油Bは,軽油Aに比べて煤を多く生成する と考えられるが,H/Cのみによる評価で,これらの



Fig. 2 Influence of H/C of hydrocarbons on soot formation.



Fig. 3 Relationship between observed PM and estimated PM.

軽油の違いを評価することはできない。

その第2は, Fig. 5に示す軽油の組成マップにお いて,1点のプロット,即ち1つの分子式で示され る炭化水素(群)は,熱安定性,反応性が異なる多 種類の構造異性体の集まりであることである。例 えば,Fig.5において,H/C=2.13のC₁₄H₃₀の炭化水 素に対しては1858の異性体が存在すると言われて いる¹³⁾が,H/Cでこれらの異性体を識別すること はできない。即ち,図中の円内に示される炭化水 素-Aと同-Bは分子式が同じ(従ってH/Cも同じ)構 造異性体で,反応速度が異なるにも関わらず,識 別されない。

以上より,ポスト長期排気規制によって,PM排 出レベルが低くなり,軽油の違いによるPM排出量 の差が小さくなった場合,これらの問題を考慮し た分析法または評価法が必要になると考えられる。 その方法として,本報では,次節に示す不飽和度 (以下,DBE:Double Bond Equivalence valueと略す)



Fig. 4 DBE distributions of the fuels with the same H/C.



Fig. 5 Influence of isomer on soot formation.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 33 No. 3 (1998.9)

分布と部分構造別の量を評価する方法を検討した。

2.3 不飽和度(DBE)分布とその分析法

軽油全体のH/Cを補足する情報として,最も適し たものは,H/Cに対する軽油基材の分布である。し かし,分子式が同じ,従ってH/Cが同じ炭化水素は, 極性,沸点が異なる炭化水素の集合である。その 為,炭化水素をそのH/Cに沿って厳密に分離する方 法は存在しない。

これに代わる評価として,極性に対する分布と DBEに対する分布による評価が考えられる。極性 に対する分布を得る方法としては,順相の高速液 体クロマト法(HPLC)があげられる。順相の HPLCにおいて,炭化水素は,シリカゲル等との相 互作用によって分離されるが,この方法で得られ る極性分布は,次の欠点を含んでいる。

1)炭化水素の極性に相当する溶出時間が,シリカ ゲル等の活性変化によって,変化する。

2) 炭化水素の極性と溶出時間の関係を示す定量的 なデータを得ることが難しい。従って,煤の生成 し易さに対する重み付けが困難である。

3) 脂肪族炭化水素について,不飽和度別の分離は 困難である。

そこで,本研究では,極性分布に代わるものとして,後者のDBE分布を取り上げた。DBE に対する分布を求める方法として,1969年に,H.D.Beckeyが開発した電場イオン化質量分析法(FIMS)がある¹⁴⁾。電場イオン化法(FI)では,炭化水素が低いエネルギーでイオン化される為,主に分子イオンを生じる。そして,その分子イオンスペクトルから分子式レベルの組成が得ら

れ, DBE 別の組成を求めることができる。

但し,このFIイオン化法にも,次の欠点 がある。

1) イオンの生成量が電子イオン化法に比べて,約2桁低い,

2) イオン強度の再現性が低い,

3) 炭化水素のタイプによって,感度が異なる¹⁵⁾,

4) 炭化水素のタイプによる感度差が, FIエ ミッタの劣化によって助長される¹⁶⁾, 等。

しかし、これらの欠点を持っているにも 関わらず、FIMSは炭化水素の分子式レベル での組成を与える唯一の方法として、現在 も用いられている。よって、本研究では、 DBE別の分布を得る方法として、FIMSを取 り上げた。

2.4 部分構造別評価とその分析法

軽油基材は異性体の数で約1万の炭化水素から成 る。従って,軽油基材を異性体レベルで分析する ことは不可能である。そこで,本研究では,異性 体に関する評価として,燃焼反応の初期において 軽油基材から生ずるフラグメントに着目した分析 を検討した。

炭化水素は,燃焼反応の初期において,分子内 の最も弱い結合で切断される。その結果,Fig.6の 右端に示される様なフラグメントを生じる。それ らのフラグメントを構成する構造単位として,4種 の構造,即ち,分枝構造(例,i-パラフィン), 脂 環構造(例,シクロパラフィン),直鎖構造(例, n-パラフィン),芳香環構造(例,アルキルベンゼ ン)が挙げられる。軽油基材を構成する炭化水素 が,熱分解を受け,上記の構造で示されるフラグ メントになった段階においては,元の炭化水素と の関わりは無くなる。即ち,以後の反応は,これ らの構造の反応性,熱安定性に依存することになる。

この考え方に基づいて,軽油基材の異性体に関 する評価を,部分構造別の量評価で行うこととし た。

軽油基材(炭化水素)の異性体に関する評価を, 部分構造別の炭素量で評価する為,炭素(¹³C)を 標的とする核磁気共鳴吸収法を検討した。即ち, 軽油を構成する全ての炭素原子について,4種類の 炭素量:直鎖構造の炭素,分枝構造の炭素(厳密 には,分枝周辺の炭素),脂肪族不飽和結合の炭素, 芳香環炭素の各量を求める方法を検討した。



Fig. 6 Examples of hydrocarbons in fuel and their fragments.

3. 軽油の精密分析法

3.1 精密分析の流れ

2.3および2.4で述べたFIMS,¹³C-NMRと第1報お よび第2報で用いた分析法(HPLCと元素分析法) を組み合わせた軽油の精密分析法を作成した。Fig. 7に示す分析法は,以下の3段階に分けられる。

第1段階:軽油そのもののHPLC,元素分析及び ¹³C-NMR

第2段階:脂肪族炭化水素フラクション(以下,脂 肪族フラクションと略す)と芳香族炭化水素フラ クション(以下,芳香族フラクションと略す)の分 取及び濃縮

第3段階:脂肪族フラクションのFIMSと芳香族フ ラクションのHPLC

3.2 軽油そのものの分析(第一段階)

(1) HPLC (石油学会法) [HPLC (JPI)]¹⁷⁾

日本石油学会(JPI)が開発したHPLCによって, 飽和脂肪族炭化水素(n-パラフィン,i-パラフィン, シクロパラフィン),不飽和脂肪族炭化水素(オレ フィン),環数別芳香族炭化水素の量比を求める。

上記のクロマトピーク(面積)をJPI法に従い, 軽油そのものについて予め測定された密度と粘度 で補正し,体積組成に換算する。

(2) 元素分析法

軽油そのものを元素分析して,H/C(原子比)を 求める。

(3) 13 C-NMR

軽油そのものを重水素化クロロホルムの溶液として,炭素(¹³C)の核磁気共鳴吸収スペクトル



Fig. 7 Sheme for precise analysis of diesel fuel.

(¹³C-NMR)を測定する。この¹³C-NMRにおいて, 軽油中の全ての炭素原子は装置の磁場強度で決ま る基本周波数(1.0705 Mc/kG)の電磁波を吸収す る。しかし,厳密には,その共鳴周波数は炭素原 子の周辺の電子雲の分布によって微妙に変化する¹⁸)。 その結果,単結合,二重結合,直鎖,分枝,不飽 和環結合等,結合状態が異なる炭素原子を識別す ることができる。即ち,炭化水素が熱分解して生 じるラジカルに注目した4種の部分構造(直鎖,分 枝,不飽和脂肪族,芳香環)の炭素量を求めるこ とができる¹⁹)。

3.3 軽油の分取(第二段階)

(1) 分取の必要性

従来の軽油はDBEにおいて0~13または14の炭 化水素,即ち14~15種類のDBEの炭化水素で構成 されている。一方,DBEにおいて7異なる炭化水素 の間には,整数分子量が同じ炭化水素が存在する [例えば,脂肪族のC₉H₂₀(DBE = 0, MW = 128)と 芳香族のC₁₀H₈(DBE = 7, MW = 128)]という問題 がある。その為,軽油そのものを,2.2で述べた FIMSによって測定した場合*¹⁾,これらの炭化水素 は識別されない。従って,スウェーデン軽油の様 に,芳香族炭化水素の量が極めて少ない軽油を除 き,予め,脂肪族と芳香族に分離する必要がある。 (2)軽油の分取法とフラクションの濃縮法

軽油を脂肪族と芳香族に分離する方法として, HPLC,カラムクロマト法または超臨界クロマト法 (SFC)²⁰⁾がある。ここでの分離においては,芳香 族炭化水素の環数別分離は不要で、少量の溶媒で 分離できることが望ましい。この点から,シリカ ゲルカラムを用いる従来のHPLCが適している。と ころで、少量の溶媒で分離できる従来のHPLCを用 いた場合においても、得られるフラクションの濃 度は極めて低い。例えば,濃度100%の軽油20μLを 分離した場合、得られる脂肪族フラクションの濃 度は, Fig. 8に示される様に, 0.9%程度である。ま た,脂肪族フラクションに比べ,長時間に渡って 分離される芳香族フラクションはさらに低い濃度 (0.03%)となる。現在,この様に希薄な溶液を, そのまま分析して,詳細な組成を得ることができ る分析法,分析装置は極めて限られている*2)。

*1)DBEで7異なる炭化水素の精密分子量は異なる為,高 分解能測定によって,識別できるが,感度が2桁程犠牲 となる為,実用できない。 従って,これらのフラクションを分析するに先 立ち,溶液の99%以上を占める溶媒を除く必要が ある。この為,本研究では,次項の溶液濃縮装置 を開発した。

(3) 溶液濃縮装置の開発

溶媒を除く方法として最も穏やかな方法は,フ ラクションをビーカー等に入れ,室温で濃縮する 方法である。従来のHPLCで分取した脂肪族フラク ション(軽油20µLを2回注入して得たフラクション) を50mLのビーカーに入れ,室温のドラフト内で濃 縮した。そして,その濃縮物をガスクロ/質量分 析法(GC/MS)で分析した。そのGC/MSデータよ リ,n-パラフィンの分子イオン強度を読み取って, 軽油そのもの(10%のn-ヘキサン溶液)についての 結果と比較した。その結果をFig.9に示す。Fig.9 より,ビーカー内で濃縮したものは,炭素数10以 下の炭化水素が揮散していることが判った。この 濃縮に伴う軽油低沸点分の揮散は軽油を詳細に分 析する上での大きな障害となっていた。

濃縮に伴う低沸点分の損失を解決する手段とし て,キャピラリカラムを用いた濃縮装置を開発し た²¹⁾。この装置において,試料溶液は溶媒の沸点 に相当する温度で加熱され,不活性ガスによって, バブリングされる。そして,溶媒のみがキャピラ リへ送られ,系外に運ばれる。沸点が溶媒(n-へキ サン)の沸点に近い為,溶媒と共にキャピラリへ 運ばれる軽油中の低沸点成分は,キャピラリ(ポ

*²⁾LC(APCI)/MSが数少ない方法として挙げられるが,本 報の試料には適用できない。



Fig. 8 Concentration of conventional-HPLC fraction.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 33 No. 3 (1998.9)

リジメチルシロキサンで内面を被覆したもの)に よって,捕捉される。捕捉された低沸点成分は濃 縮が終了した後,不活性ガス及び溶媒による Backflushによって,回収される。

この考え方を具体化した装置をFig. 10に示す。 この装置と方法で濃縮した脂肪族フラクションを, GC/MSで分析した。その結果を先に示したFig. 9の 結果に重ね合せたものを, Fig. 11に示す。Fig. 11 より,この装置で濃縮したフラクションの炭素数 分布は,元の軽油の炭素数分布とほぼ同じで,低 沸点分が揮散することなく濃縮されていることが 判る。

この装置によって,軽油を脂肪族炭化水素と芳 香族炭化水素に分割することが出来,精密な分析 が可能となった。

3.4 軽油分取物の分析(第三段階)

シリカゲルカラムによる従来のHPLCによって, 分取された脂肪族フラクションと芳香族フラクシ ョンを本研究で開発した溶液濃縮装置(Fig. 10)で 濃縮し,次の方法で分析する。

(1) 脂肪族フラクションのFIMS

HPLCで分取し, さらに溶液濃縮装置で濃縮した 脂肪族フラクションに, 少量のn-ヘキサンを加え て溶液としたものをFIMSで分析する。そのスペク トルより, DBE別(主に, DBE = 0~3)の炭化水 素の量,即ちDBE別分布(H/Cに対する分布に準ず る)を得る。



Fig. 9 Carbon number distribution of fuel and its concentrate.



Fig. 10 Enricher for HPLC fraction.

(2) 芳香族フラクションのHPLC(JPI)

シリカゲルカラムによるHPLCで分取された芳香 族フラクションには,整数分子量が重なる炭化水 素群が3組(DBE=4とDBE=11,DBE=5とDBE= 12,DBE=6とDBE=13)以上存在する。その為, 芳香族フラクションをそのままFIMSで分析した場 合には,例えば,DBE=4とDBE=11の炭化水素は 識別されず,DBE別の組成を得ることはできない。 従って,FIMSで分析するに先立って,予め,芳香 族フラクションを芳香環数別に分取する必要がある。

しかし, Fig. 12に示す様に,軽油を構成する炭 化水素の炭素数分布は広い為,同じ不飽和度の炭 化水素においても極性が大きく異なる。換言すれ ば,不飽和度が異なる炭化水素の間に同じ極性の 炭化水素が存在している。従って,Fig. 12の極性 Windowで示される様に,軽油を厳密に環数別分離 することは不可能である。以上の理由から,FIMS でDBE 別の量比較を行うことは不可能であると結 論される⁹。

そこで,芳香族フラクションについては, HPLC(JPI)による分析を行うこととする。通常,軽



Fig. 11 Carbon number distribution of fuel and its concentrate.

油に含まれる芳香族炭化水素の量(濃度)は4~ 30%である。その為,脂肪族フラクションと同じ 量の芳香族フラクションを得る為の分取回数は, 脂肪族フラクションを得る為の分取回数の3~24 (70/30~96/4)倍となる。分取に多くの時間を要す るという欠点はあるが,その結果得られるHPLCク ロマトグラムのS/Nは,軽油そのものを分析した場 合の 3~ 24倍高いものとなる。その結果,環数 別の量比較について,所間比較が可能となる。

4.精密分析法による分析例

本報で検討した「軽油の精密分析法」を用いて, 国内の市販軽油(S分:0.2%)とスウェーデンの市 販軽油(Class-1)の詳細な分析を行った。

4.1 軽油そのものの分析結果

(1) HPLC(JPI)によるタイプ別炭化水素量

軽油2点のHPLCクロマトグラム[示差屈折率(RI) クロマトグラム]をFig. 13に示す。Fig. 13より,国 内の市販軽油に比べて,スウェーデン軽油(Class-1)は芳香族炭化水素が極めて少ないことが判る。 これらのクロマトグラムを感度補正し,タイプ別 の量を求めた。その結果をTable 2に示した。 (2)元素分析による軽油全体のH/C 軽油2点の元素分析から求めたH/C(原子比)を Table 2の最下段に示す。Table 2に示される様に, スウェーデン軽油(Class-1)のH/Cは,国内の市販 軽油に比べて高いことが判る。この結果は4.1の HPLCの結果と対応している。

(3)¹³C-NMRによる部分構造別炭素量

軽油2点の¹³C-NMRのスペクトルをFig. 14に示 す。Fig. 14より,スウェーデン軽油(Class-1)は, Fig. 13のHPLCの結果と対応して,芳香環炭素の量 が極めて少ないことが判る。Fig. 14に示すスペク トルより,2点の軽油を構成する全ての炭化水素に 含まれる飽和炭化水素部分について,部分構造別 炭素量としての分枝炭素の量を比較した。

¹³C-NMRにおいて,飽和な炭化水素の炭素原子 は0~60ppmの領域に現われる。その中で,a,b, c,dのピークは直鎖の炭化水素に由来するピーク である。一方,分枝炭素に由来するピークは,32 ~60ppmに現われる¹⁹⁾。そこで,分枝炭素の量を 比較する方法として,Table 3に示す様に,分枝炭 素のみに由来するピーク面積(32~60ppmのピーク



Fig. 12 Possibility of separation by No. of aromatic ring.





Fig. 13 HPLC chromatograms.

Table 2	Results of HPLC	(JPI) and e	lemental	analys	is.
---------	-----------------	-------------	----------	--------	-----

НС Туре	Domestic Fuel (vol. %)	Swedish Class-1 (vol. %)
Aliphatic	78.2	96.1
Olefinic		
Mono-Aromatic	16.4	8.3
Di-aromatic	4.9	0
Multi-Aromatic	0.6	0
H/C	1.90	1.97

面積のみ, Table 3のe)を用いる方法と,分枝以外 の炭素を一部含むピーク面積(0~60ppmのピーク 面積から,ピークa,b,c,dのピーク面積を差し引い た値, Table 3のf)を用いる方法を採用した。Table 3に示される様に,いずれの値もスウェーデン軽油 は,分枝炭素の量が多いことを示している。なお, 分枝を持つアルキル鎖は,直鎖のアルキル鎖に比 べて着火し難い²²⁾ことから,スウェーデン軽油は, 純粋なn-パラフィンに比べて,煤生成量が多いと 推定される。

 4.2 脂肪族フラクションのFIMSに よる不飽和度分布

2つの軽油について,軽油そのものと脂肪族フラ クションのFIMSスペクトルをFig. 15とFig. 16に示 す。Fig. 15とFig. 16の上段(a)のスペクトルおよび それらを整理したTable 4より,以下のことが判 る。

国内の市販軽油:スウェーデン 軽油(Class-1) に比べて,DBEが4以上の芳香族炭化水素が多い。 また,脂肪族炭化水素の主成分は,DBE = 0のパラ フィンである。

スウェーデン軽油(Class-1):DBEが4以上の芳 香族炭化水素が少ない。また,芳香族炭化水素の 主成分は芳香族炭化水素の中で最も

上成方は方皆族灰化示素の中で最も DBEの低いアルキルベンゼン(DBE=4) である。従って,3.3(1)で述べた様な 「DBEで7異なる炭化水素」が含まれる 可能性は低い。即ち,Fig.16に示される スウェーデン軽油(Class-1)について は,FIMSに先立って,脂肪族炭化水素 と芳香族炭化水素に分離する必要は無 いことが判る。

一方, Fig. 15とFig. 16の下段(b)に示 す脂肪族フラクションのスペクトルよ り,以下のことが判る。

芳香族炭化水素に由来するイオン (DBE 4)は殆ど認められない。即ち, HPLCによる分離が良好であることが判 る。これら下段(b)のスペクトルより, DBE分布を求めて比較した結果をFig. 17に示す。Fig. 17より,以下のことが 判る。

国内市販軽油:脂肪族炭化水素の主 成分は,DBE=0のパラフィンである。

スウェーデン軽油(Class-1):脂肪族

炭化水素の主成分は,DBEが1,2のナフテン*³⁾で ある。一般に,ナフテンはパラフィンに比べて熱 的安定性が高く,パラフィンに比べて煤を生成し 易いことが判っている。これらのナフテンは,脱 硫処理によって,芳香族炭化水素が水素添加され たものと思われる。

4.3 芳香族フラクションのHPLC(JPI)による 環数別組成

国内市販軽油の芳香族フラクションを16回分取 し,濃縮したものを,HPLC(JPI)法で分析した。そ の結果をFig. 18に示す。軽油そのものを分析した クロマトグラム(Fig. 13)に比べて,環数毎のピー クが,明瞭になっている。このクロマトグラムの S/Nは,Fig. 13のクロマトグラム(芳香族ピークの S/Nは,約2~3)に比べて,十分高いものとなって いる。

芳香族炭化水素は,パラフィン等の脂肪族炭化 水素に比べて,煤に近い存在であり,また熱的に 安定であることから,少量存在する場合において

*³⁾HPLC(JPI)での分析から,不飽和脂肪族炭化水素(オ レフィン)は検出されなかった。従って,DBE = 1~3の 炭化水素はナフテンが主成分と判断される。



Fig. 14 ¹³C-NMR spectra of diesel fuels.

 Table 3
 Results of ¹³C-NMR - analysis of alkyl moiety.

Peak	а	b	с	d	e	f
Chemical Shift (ppm)	14	22	29	32	32-60	P*-(a+b+c+d)
Domestic Fuel	7.7	9.5	27.7	6.7	20.7	48.4
Swedish Class-1	6.7	9.7	17.0	6.0	30.5	60.8

*: Total peak area with a chemical shift in the range of 0 to 60 ppm



Fig. 15 FIMS spectra of domestic fuel(a) and its aliphatic fraction(b). Note: Number in parenthesis means DBE



Fig. 16 FIMS spectra of Swedish fuel(a) and its aliphatic fraction(b). Note: Number in parenthesis means DBE.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 33 No. 3 (1998.9)

も,無視できない。即ち,量的に少ない場合にお いても,S/N高く測定する必要がある。その様な観 点から,低濃度の芳香族フラクションについて, S/N高く環数別の量比較ができるこの方法は,今後, 普及すると考えられる深度脱硫軽油の評価にも有 効と考えられる。

5.まとめ

軽油を構成する炭化水素のH/Cに対する分布に準 ずる「不飽和度分布」及び反応性を評価する「構 造別(直鎖,分枝,不飽和脂肪族,芳香環)炭素 量」の分析を,従来の包括的な評価(高速液体ク ロマト法(HPLC)によるタイプ別組成,元素分析に よる軽油全体のH/C)に加えた一連の精密分析法を 構築した。

即ち,軽油全体の反応性を比較する方法として, 核磁気共鳴吸収法(NMR)による部分構造別炭素量 を検討した。また,脂肪族をDBE別に比較する方 法として,脂肪族フラクションの電場イオン化質 量分析法(FIMS),芳香族を高精度に測定する方法 として,芳香族フラクションのHPLC(JPI)を採り入



Fig. 17 DBE composition of aliphatic fraction.

Table 4FIMS of aliphatic fraction.- DBE distribution (a.u.) *-

DBE	Domestic Fuel	Swedish Class-1
0	48	17
1	26	24
2	18	41
3	7	7

*: Uncompensated

れた分析体系を確立した。なお,これらの作業に 合わせて,上記フラクションを濃縮する為の溶液 濃縮装置を開発した。

これらの方法で,国内とスウェーデンの市販軽 油を分析し,その有効性を調べた。その結果,以 下の結論を得た。

1) 軽油の反応性に関する評価:

軽油そのものをNMRで分析することにより,軽油 を構成する全ての炭化水素について,部分構造 (直鎖,分枝,不飽和脂肪族,芳香環)別の炭素量 を比較することができる。そして,軽油の異性体 レベルでの組成の違いによる反応性の違いを評価 することができる。

2) 溶液濃縮装置:

HPLCで分離された脂肪族と芳香族を,その組成に 変化をもたらすことなく,濃縮することができる。 3)軽油のH/Cに対する分布:

脂肪族フラクションをFIMSで分析することによ リ,脂肪族の詳細な組成(例えば,DBE別分布, DBE別炭素数分布)が得られる。また,芳香族フ ラクションをHPLCで分析することにより,芳香族 炭化水素の環数別組成を高いS/Nで求めることがで きる。

以上,本研究の精密分析法で得られる分析結果 は,今後の軽油の改質に伴う軽油組成の変化の調 査に有効と思われる。

6. 謝辞

本研究を進めるにあたり,トヨタ自動車(株),第 1エンジン技術部の中田雅彦シニアスタッフエンジ



Fig. 18 HPLC chromatograms of whole fuel and its aromatic fraction.

ニア,岡田正則主担当員,第1材料技術部の成瀬光 担当員より,いろいろ有益な助言を頂きました。 ここに,厚く御礼を申し上げます。

参考文献

- Wall, J. C. and Hoekman, S. K. : "Fuel Composition Effects on Heavy-Duty Diesel Particulate Emissions", SAE Tech. Pap. Ser., No.841364
- Montagne, X., Boulet, R. and Guibet, J. C. : "Relation between Chemical Composition and Pollutant Emissions from Diesel Engines", 13th World Petroleum Congress Forum Topic.16
- Miyamoto, N., Ogawa, H., Shibuya, M. and Suda, T. : "Description of Diesel Emissions by Individual Fuel Properties", SAE Tech. Pap. Ser., No.922221
- 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
- Floysand, 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
- Bertoli, C., Giacomo Del, 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
- 7) 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
- Tsurutani, K., Takei, Y., Fujimoto, Y., Matsudaira, J. and Kumamoto, M. : "The Effects of Fuel Propeties and Oxygenates on Diesel Exhaust Emissions," SAE Tech. Pap. Ser., No.952349
- 9) 小川忠男:"ディーゼル排出ガスに及ぼす軽油性状の影響第1報)軽油の分析評価法の開発,"豊田中央研究所 R&Dレビュー, 32-2(1997), 75~86
- 10) 小川忠男:"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"
 豊田中央研究所R&Dレビュー, 32-2(1997), 87~98
- 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
- Ogawa, T., Nakakita, K., Yamamoto, M., Okada, M.,
 Fujimoto, Y. : "Fuel Effects on Particulates Emissions from
 D.I. Engine -Relationship among Diesel fuel", Exhaust gas,
 Particulate, SAE Tech. Pap. Ser., No.971605

- 13) 化学大辞典編集委員会:化学大辞典3, p.564
- Beckey, H. D. : "Principle of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry", Int. Ser. in Analytical Chem., 61, 244 (1971), Pergamon Press.
- 15) Scheppele, S. E., Grizzle, P. L., Greenwood, G. J., Marriott, T. D. and Perrela, N. B. : "Detemination of Field-Ionization Relative Sensitivities for the Analysis of Coal-Derived Liquids and Their Correlation with Low-Voltage Elecron-Impact Relative Sensitivities" Analytical Chem., 48-14(1976), 2105 ~ 2113
- 15a) Mead, W. L. : "Field Ionization Mass Spectrometry of Heavy Petroleum Fractions - Wax" Analytical Chem., 40-4(1968), 743 ~ 747
- 16) 浜川諭: "質量分析計による潤滑油基油のタイプ分析", 日石レビュー, 33-4(1991), 135~142
- 17) 軽油組成分析専門委員会,石油製品 炭化水素タイプ 試験方法 - 高速液体クロマトグラフ法(JPI-5S-49-97)
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C. 著, 荒木峻, 益子洋一郎 訳 有機化合物のスペクトルによる同定法MS, IR, NMR, UVの併用 第2版 (1969)
- 大城芳樹 (監修:泉美治),機器分析のてびき IR, NMR, MS, UV - データ集第2版,¹³C-NMRスペクトル 化学同人, (1996), 35 ~ 55
- 20a) Sanzo, F. P. Di and Yoder, R. E. : "Determination of Aromatics in Jet and Diesel Fuels by Supercritical Fluid Chromatography with Flame Ionization Detection (SFC-FID): A quantitative Study", J. of Chromatographic Sci., 29(1991), 4 ~ 7
- 20b) Wright, B. W., Udseth, H. R., Chess, E. K. and Smith, R. D.
 : "Supercritical Fluid Chromatography and Supercritical Fluid Chromatography/Mass Spectrometry for Analysis of Copmplex Hydrocarbon Mixtures", J. of Chromatographic Sci., 26(1988), 228 ~ 235
- 小川忠男,松井正行,水野孝教,井上雅枝:特願平9-110812
- 22) 斎藤孟監修:自動車工学全書7自動車の燃料,潤滑油 p.69

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,日本機械学会会員。
 1985年科学技術庁長官賞受賞。

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 33 No. 3(1998. 9)