

報 文



メタノール混合ガソリンを燃料とする自動車排ガスの測定

Research on Pollutants from Gasoline - Methanol Mixtures Fueled Car

花井 義道*・佐藤 篤*・加藤 龍夫*

Yoshimichi HANAI*, Atsushi SATOH* and Tatuou KATOU*

Synopsis

To research air pollutants from gasoline - methanol mixtures fueled car driving test was carried out under conditions as follows.

A general Japanese gasoline fueled car (1500cc) was used for the experiments. Gasoline, M-10 (containing methanol 10%), M-25 and M-50 were adopted as a fuel. Exhaust gas samples were collected to bags at 0, 20, 40, 60, 80 and 100km/h driving rate. Exceptionally in the case of M-50 fuel the car couldn't drive above 40km/h because of the low power. Air pollutants such as NO_x, CO, hydrocarbons, methanol, methylnitrite and formaldehyde were measured.

Concentration levels of these air pollutants under gasoline and M-10 fuel were not so different, but concentration of methanol and methylnitrite increased remarkably under M-25 fuel.

1. はじめに

石油は自動車のエネルギー源として、発熱量、貯蔵および輸送、価格の点で圧倒的な優位性があるため、現在、大部分の自動車は、石油から精製したガソリン、軽油などを燃料として走行している。しかし、化石燃料である石油資源の埋蔵量は有限で、将来枯渇することが確実であるため、また二度の石油危機に見られるように、政治情勢によっては価格が暴騰することもあり、代替エネルギーの開発が望まれている。大都市の大気汚染を改善するため、環境問題からの要請も年々強まってきている。電気自動車が有望とされているが、高性能な電池の開発が不可欠であり、この点に関して技術的な課題が残されている。現在走行中の車の内燃機関を、そのまま使用できる点で、実用性に最も近い位置にあるのがアルコール燃料である。穀物から生産されるエタノールをガソリンに混合した燃料はガソールと呼ばれ、ブラジルでは市販され実用化している。

完全な代替エネルギーとは言えないが、石油消費量の抑制の点で効果がある。わが国で有望視されているのは、メタノールで、資源が豊富な石炭、天然ガスから得られる一酸化炭素と水素から合成され、大量生産すれば、価格の点での競争力もあるとされている。しかし、メタノールの発熱量はガソリンの約1/2で、メタノールのみでは馬力が低く、燃料容量あたりの走行距離が短いなどの短所があり、またエンジンの改造、給油施設の新設が必要とされるため、ガソールと同じく、ガソリンと混合した燃料として普及していくと考えられる。本研究は、一般のガソリン自動車に、燃料としてメタノール混合ガソリンを使用し、実際に市街地を走行し、排ガス中の窒素酸化物、一酸化炭素、メタノール、ホルムアルデヒド、亜硝酸メチル、炭化水素などの有害成分を測定し、メタノール混合比、エンジン回転数、走行速度とこれら汚染物質濃度との関係について調べ、環境大気への影響を事前に評価するための資料を得ることを目的とした。

* 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境基礎工学研究室

Department of Environmental Engineering Science,
Institute of Environmental Science and Technology,
Yokohama National University.

(1994年10月30日受領)

2. 実験方法

2.1 燃料の調整

市販のレギュラーガソリンにメタノールを一定の混

合比（容量比）となるように加え、メタノール混合ガソリンを調整した。

2.2 実験自動車

現在、一般に広く使用されているガソリン自動車を、通常の定期点検を受けた後、実験用の車とした。車種は日産バネット ラルゴ（総排気量 1487cc，水冷四サイクル，原動機形式 A15）。空にした自動車の燃料タンクに、調整したメタノール混合ガソリンを給油した。排気ガスはマフラー出口から、ガラス管、テフロン管、電池式ポンプをとおしてマイラーバッグ（10ℓ）に採取し、光化学反応が進行しないように、直ちに暗袋に入れ測定室に持ち帰った後、まず窒素酸化物を測定した。排ガスからは放置時間とともに亜硝酸メチルが生成¹⁾、特にメタノールはNO₂と反応して亜硝酸メチルを生成するため²⁾、できるだけ短時間内に分析するようにした。

まず、停止状態でエンジン回転数（回/分）を1000から500づつ3000まで上げていき、それぞれで試料ガスを採取した。次に、市街地の道路および高速道で走行し、時速20km/hから20km/hづつ100km/hまで、それぞれで試料ガスを採取した。

2.3 測定方法

窒素酸化物（NO_xとNO）は、減圧化学発光方式の日本サーモエレクトロン（MODEL 512L）に、採取したバッグを接続して測定した。装置内のNO_x還元触媒は亜硝酸メチルもNOに変換するため、計器の表示したNO_x測定値から亜硝酸メチルの濃度を差し引いてNO_xの値とした。

未燃のメタノール、特に毒性が強いとされるホルムアルデヒド、それにメタノールと亜硝酸のエステルである亜硝酸メチルはSIM法で測定した。GC/MSは日本電子（DX 303 HF）、カラムはPorapak T（80~100 mesh）、2 mmφ×0.6mを用い、試料ガス1 mlを導入し、キャリアーガス He 12 ml/min、70℃~15℃/min~130℃まで昇温で分析した。設定質量数は、ホルムアルデヒドと亜硝酸メチルの基準ピークである30と、メタノールの基準ピークである31とした。なお亜硝酸メチルの標準試料は市販されている亜硝酸イソアミル（東京化成工業）に過剰のメタノールを加えエステル交換によって合成し、GC-FIDで検定した。³⁾ 図1に自動車排ガスのSIMクロマトグラムを示す。

COはラネーニッケル触媒と水素でメタンに還元し、GC-FIDで分析した。GC-FIDは島津 GC-4B、カラムはMolecularsieve 13X（60~80 mesh）、3 mmφ×2 mを用い、キャリアーガス N₂ 30 ml/min、

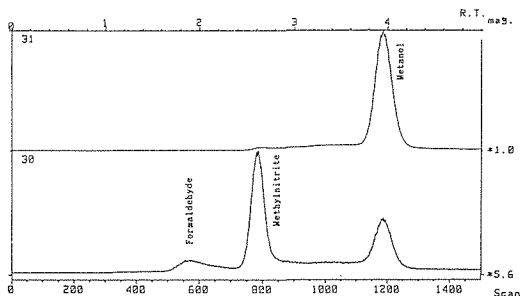


図1 自動車排ガス中のホルムアルデヒド、亜硝酸メチル、メタノールのSIMクロマトグラム

試料ガス1 mlを導入し、室温で分離したメタンも同時に測定した。炭素数2~4の低級炭化水素成分はGC-FID 島津 GC-4B、カラムは Activated alumina（60~80 mesh）、3 mmφ×3 mを用い、試料ガス1 mlを導入し、キャリアーガス N₂ 30 ml/min、80℃~10℃/min~120℃まで昇温で分析した。

炭素数5以上の中沸点炭化水素成分は、GC-FID Hewlett Packrad 5890A、カラムは Quadrex methyl silicone 5 μm×0.32mmφ×25m、試料ガス1 mlを導入し、80℃~10℃/min~120℃まで昇温で分析した。全炭化水素（THC）も、このカラムで得られたインテグレーターの全面積値をメタン換算して求めた。

3. 測定結果

メタノール混合ガソリンを燃料として、十分な馬力が得られ、実際に走行することができたのは、混合率が50%以下の場合に限られた。50%のメタノール混合ガソリンでは、40km/hまでの走行しかできなかったが、25%のメタノール混合ガソリンでは運転上支障は感じられず、100km/hでも十分走行することができた。

ガソリン、メタノール混合率10%、25%、50%のメタノール混合ガソリンを燃料とした各運転条件下での自動車排ガス中のCO、NO_x、NO、全炭化水素、メタン、メタノール、ホルムアルデヒド、亜硝酸メチルの測定値を表1に、炭化水素の各成分の測定値を表2に示す。なお、表2の速度0 km/hの値は回転数1000の場合である。

また燃料別に、走行速度と排ガス中のNO_x、NO、NO₂濃度の関係を図2に、CO濃度の関係を図3に、未燃成分であるTHC、メタノール、メタン濃度の関係を図4に、ホルムアルデヒド、亜硝酸メチル濃度の関係を図5に示す。

表 1 自動車排ガス測定結果

メタノール 混合率 %	速度 km/h	回転数 RPM	CO %	NO _x ppm	NO ppm	THC ppm	CH ₄ ppm	CH ₃ OH ppm	HCHO ppm	CH ₃ ONO ppm	メタノール 混合率 %	速度 km/h	回転数 RPM	CO %	NO _x ppm	NO ppm	THC ppm	CH ₄ ppm	CH ₃ OH ppm	HCHO ppm	CH ₃ ONO ppm	
0	0	1000	1.6	63	58	3400	200	2.7	49	0.8	25	0	1000	0.20	59	41	2400	40	760	8	7	
0	0	1500	6.4	72	69	3600	420	3.7	12	1.7	25	0	1500	1.33	113	104	1800	120	490	7	7	
0	0	2000	5.5	87	83	3800	380	2.1	16	1.0	25	0	2000	1.29	131	125	870	120	600	3	10	
0	0	2500	4.4	170	163	6600	340	1.1	16	1.1	25	0	2500	1.02	238	226	1600	124	500	2	28	
0	0	3000	4.1	183	181	6200	390	2.4	35	2.3	25	0	3000	1.00	201	192	2100	160	1070	13	29	
0	20	1000	9.0	110	101	3900	330	1.1	8	0.7	25	20	1000	3.1	344	202	2800	110	470	48	85	
0	40	1700	6.9	390	301	3700	260	1.0	33	2.1	25	40	1700	0.64	1230	270	2100	58	12	25	260	
0	60	2500	2.8	1160	827	3000	124	1.2	47	1.4	25	60	2500	0.37	1280	218	1600	34	13	24	260	
0	80	3400	1.2	1780	967	2100	87	1.8	13	2.9	25	80	3300	0.24	725	147	2200	39	350	9	220	
0	100	4000	1.2	2000	1020	1800	73	1.5	12	3.5	25	100	4100	0.23	759	194	1100	29	110	85	120	
10	0	1000	0.37	67	61	2500	44	30	14	2.6	50	0	1000	0.23	54	36	3300	41	1320	24	7	
10	0	1500	5.6	81	76	2200	310	33	18	1.9	50	0	1500	0.28	114	96	2100	33	1510	13	6	
10	0	2000	5.3	100	96	2600	270	37	9	0.8	50	0	2000	0.23	122	90	2400	26	1390	19	10	
10	0	2500	4.6	158	150	3000	340	34	13	3.4	50	0	2500	0.28	114	75	2400	46	680	40	11	
10	0	3000	3.7	140	105	2900	270	44	14	3.3	50	0	3000	0.26	170	163	4800	46	640	35	10	
10	20	1000	4.0	202	155	2400	150	26	6	6	50	20	1300	0.92	250	107	4600	96	480	29	49	
10	40	1700	2.8	974	349	2100	120	0.7	18	14	50	40	2500	0.58	170	81	6900	60	390	33	23	
10	60	2500	0.35	1260	197	1100	39	0.7	39	9												
10	80	3300	0.17	1780	460	1100	30	2.0	25	11												
10	100	4000	0.10	1940	510	740	38	1.9	37	10												

表 2 自動車排ガス炭化水素成分測定結果

単位 : ppm

メタノール混合率 %	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	10	10	25	25	25	25	25	25	50	50	50
速度 km/h	0	20	40	60	80	100	0	20	40	60	80	100	0	20	40	60	80	100	0	20	40
飽和炭化水素																					
エタン	29	11	20	23	23	11	14	7.0	4.0	2.7	3.2	2.4	9.7	14	19	8.2	9.2	5.5	4.1	5.6	6.8
プロパン	2.5	0.8	2.0	1.6	1.2	2.5	5.2	64	0.2	0.1	0.1	0.1	0.8	1.0	2.0	0.5	0.7	0.3	1.0	0.7	1.0
iso-ブタン	11	6.5	8.8	7.2	3.7	3.5	6.5	2.0	1.6	1.3	0.6	0.4	3.5	8.4	5.8	3.6	5.8	2.3	6.4	12	23
n-ブタン	23	15	21	14	8.2	8.8	12	7.0	2.7	2.2	1.0	0.8	5.3	12	7.7	5.0	10	3.0	10	20	38
iso-ペンタン	29	23	25	23	11	13	26	20	19	14	11	6.0	14	24	15	11	17	10	29	52	104
n-ペンタン	34	29	29	24	13	18	30	15	20	12	10	4.4	18	24	18	12	17	7.6	31	52	105
2メチルペンタン	17	18	18	14	6.1	6.9	15	13	13	6.6	5.2	1.8	9.0	12	9.1	5.8	8.7	3.0	16	32	64
3メチルペンタン	9.3	11	11	10	3.8	4.8	8.3	7.6	8.4	4.2	4.0	1.2	5.4	8.1	5.2	3.0	4.9	1.7	9.4	19	37
n-ヘキサン	12	19	18	11	4.8	5.8	11	23	10	4.8	4.0	1.0	8.8	13	6.3	4.1	6.2	1.4	12	30	58
メチルシクロペンタン	4.7	6.6	6.2	3.4	2.1	1.8	4.3	5.6	4.9	1.7	1.6	0.4	2.6	4.3	2.5	1.6	2.3	0.5	7.3	12	26
n-ヘプタン	4.5	7.4	5.9	2.9	1.5	2.0	5.7	5.6	3.9	2.0	2.4	0.4	1.5	6.7	3.6	1.9	4.2	0.3	6.1	12	24
不飽和炭化水素																					
エチレン	240	160	240	210	230	150	120	64	37	37	52	50	130	170	210	170	220	230	90	96	110
アセチレン	320	180	210	110	120	69	64	43	28	14	19	18	49	130	86	49	50	47	29	68	38
プロピレン	60	35	64	66	69	40	36	18	12	14	15	12	43	54	82	60	69	65	33	31	39
1, iso-ブテン	6.9	6.0	22	5.5	8.2	3.8	17	7.2	5.0	1.4	1.8	1.2	8.3	9.6	12	7.3	7.6	5.1	16	18	25
芳香族炭化水素																					
ベンゼン	32	40	39	24	20	23	22	22	20	12	16	9.1	18	22	17	15	16	13	18	31	53
トルエン	57	100	103	61	35	40	47	56	41	24	15	9.1	41	58	33	24	26	11	50	88	121
エチルベンゼン	11	23	18	14	7.5	6.2	7.1	5.1	4.5	2.2	1.3	1.1	3.8	5.1	3.9	3.2	2.9	1.4	4.5	8.4	11
m,p-キシレン	35	66	53	44	21	14	21	17	14	6.7	3.5	2.9	11	13	9.6	8.6	7.0	3.7	12	24	30
o-キシレン	14	29	24	4.8	8.0	5.8	8.0	5.6	5.1	2.6	1.3	1.0	5.1	5.1	3.8	3.8	1.9	1.7	5.1	9.9	12
m,p-エチルトルエン	13	25	21	25	16	5.0	8.8	3.5	3.5	1.6	0.8	0.6	3.5	3.8	2.6	2.9	1.0	1.0	3.2	7.7	8.3
1,2,4-トリメチルベンゼン	8.8	15	11	13	8.2	2.3	9.4	3.5	3.5	1.6	0.7	0.8	4.5	5.0	3.0	3.8	1.4	1.5	6.7	9.9	10

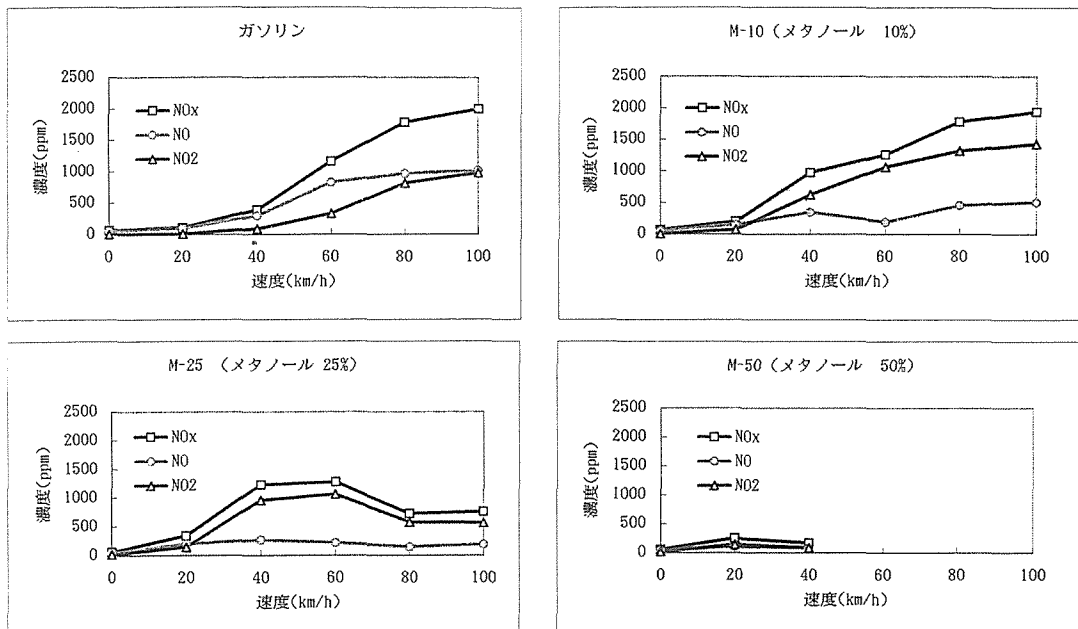


図2 燃料別走行速度と NO_x 濃度の関係

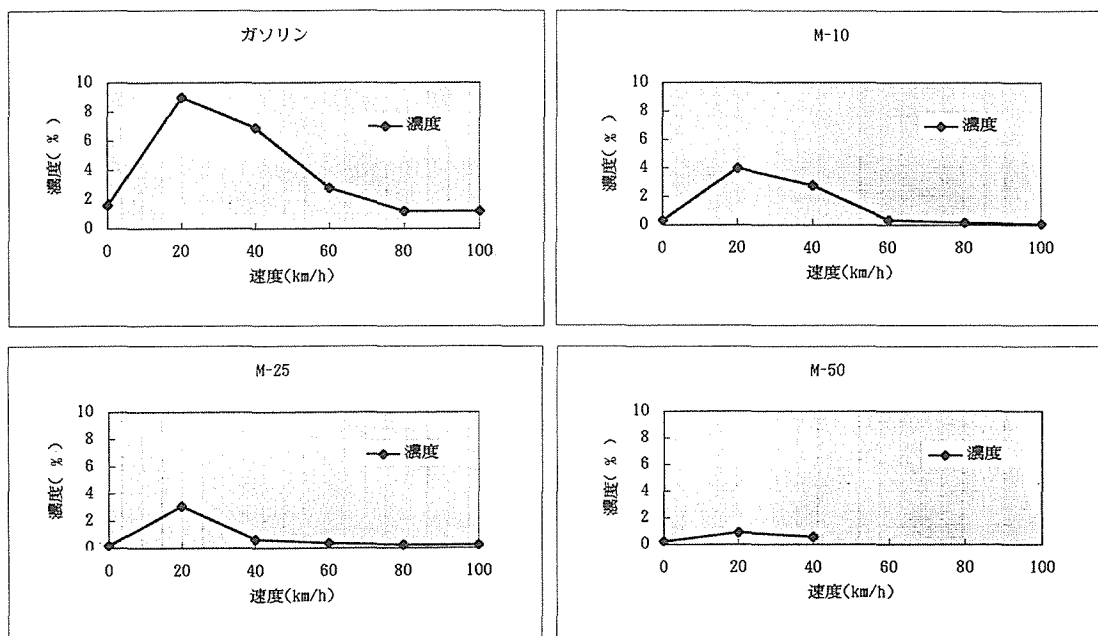


図3 燃料別走行速度と CO 濃度の関係

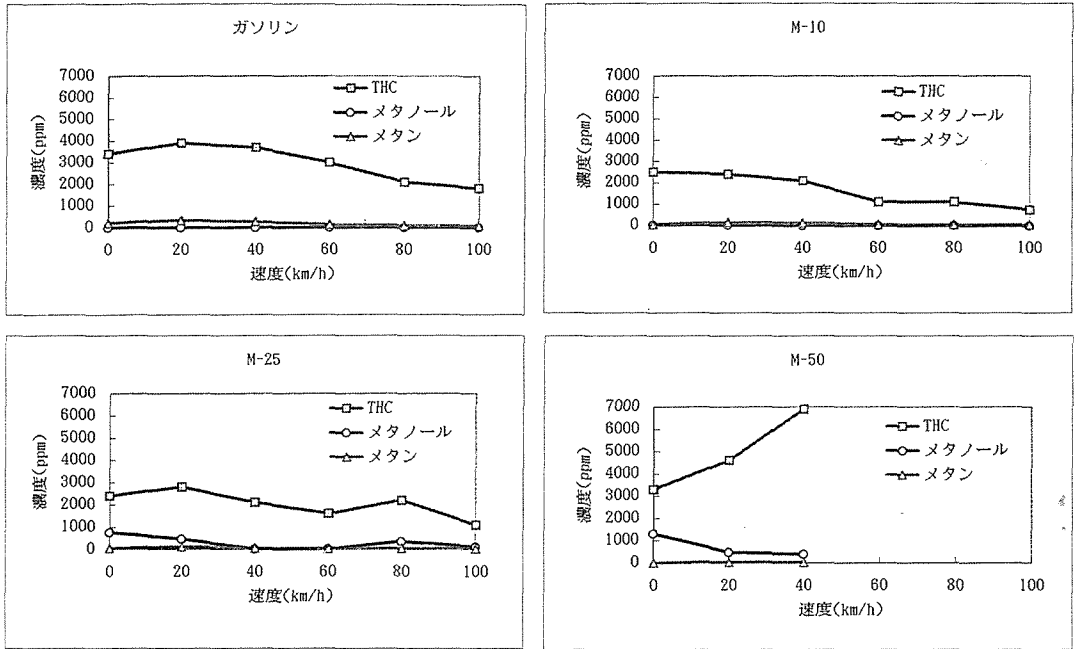


図4 燃料別走行速度と未燃焼成分濃度の関係

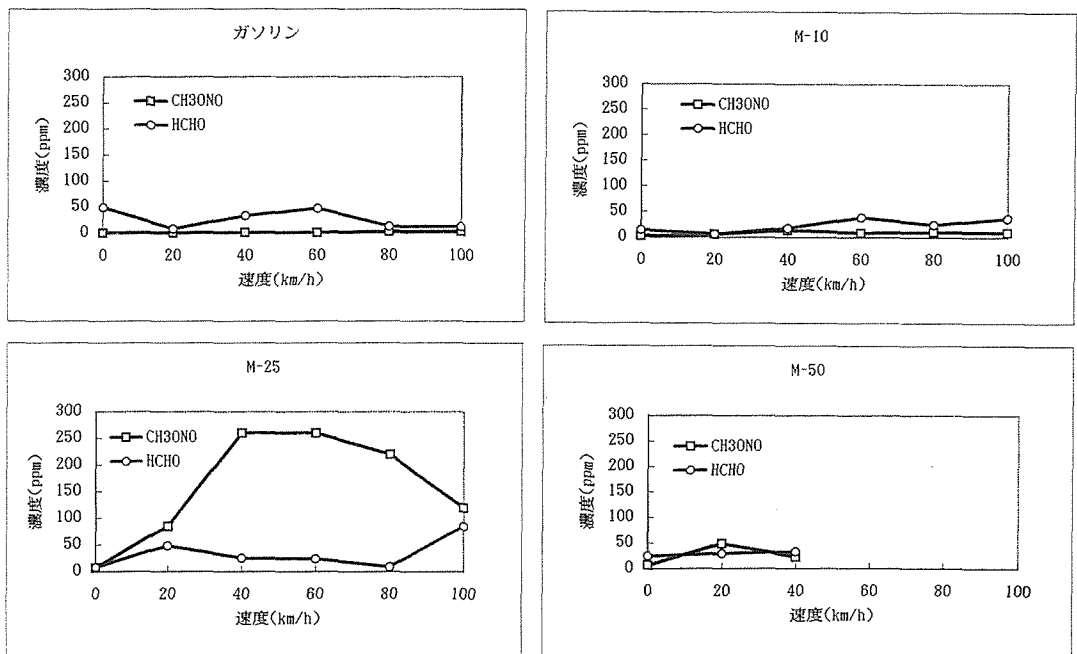


図5 燃料別走行速度と亜硝酸メチル、ホルムアルデヒド濃度の関係

NO_x はガソリン燃料で車の停車時、アイドリングの状態では低いレベルにあるが、走行し速度が高くなるにつれて濃度は急激に増加した。NO₂ の濃度も速度とともに急激に増加している。メタノール10%混合ガソリンでも同じ傾向を示しているが、NO_x のうちNO₂ の比率が高くなった。メタノール25%混合ガソリンでもNO₂ の比率が高かったが、速度60km/h以上ではNO_x およびNO₂ の濃度は速度とともに減少する傾向を示した。

CO はガソリン燃料で車の停車時、アイドリングの状態では低いレベルにあるが、アクセルを踏み、回転数を1500に上げると急激に増加した。低速走行でも高い濃度であり、時速20km/hの時に最も高く、以後速度とともに減少していった。この傾向はメタノール10%混合ガソリンについても同様であるが、値は全体的に低かった。メタノールによるCOの抑制効果は25%以上でより顕著となった。

全炭化水素、およびメタンはガソリン燃料、メタノール10、25%混合ガソリンいずれについても速度とともに減少する傾向を示した。濃度はメタノール10、25%混合ガソリンの方が低かった。しかし、メタノール50%混合ガソリンの低速走行では全炭化水素の濃度は極めて高い値となった。炭化水素の成分について見ると、いずれの燃料でも、エチレン、アセチレン、プロピレンなど熱分解成分と、ガソリン中の含有量が多いペンタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの未燃成分の値が高かった。

メタノールはガソリンのみの場合でも1ppm程度が検出された。メタノール10%混合ガソリンでは、停車時にはガソリンのみの場合の約10倍に増えたが、40km/h以上では極めて低く、ガソリンのみ場合と同程度の値であった。メタノールの混合率が25%以上となると、メタノールの濃度は急激に増加した。特に停車時に高い濃度であった。

ホルムアルデヒドについては、メタノール混合率、走行条件にともなう濃度の顕著な変化は認められなかった。

亜硝酸メチルはガソリンのみの場合でも1ppm程度が検出された。メタノール10%混合ガソリンでは、走行した時に10ppm程度のレベルとなった。メタノールの混合率が25%となると、亜硝酸メチルの濃度は急増し、特に40km/h、60km/h走行では260ppmと極めて高い値となった。なお、この時はNO₂の濃度も高い値であった。メタノール50%混合ガソリンでの走行では、NO₂の濃度が低く亜硝酸メチルの濃度は25%混合ガソリンの時より低い値であった。なお亜硝酸メチルは暗反応でも生成されるため、測定は排気直後に実施すべきであるが、今回の実験は数時間以上経過した試料もあり、プラスの誤差を含んでいる。

4. まとめ

メタノール混合ガソリンを燃料として走行した場合、その排気ガス各成分の濃度は、混合率が10%ではガソリン車とはほぼ同じレベルで、速度との関係も同じ傾向を示した。25%のメタノール混合ガソリンでは、メタノールと亜硝酸メチルの濃度が急増した。混合率が25%以下では運転上支障はなかったが、50%のメタノール混合ガソリンでは、十分な馬力が得られず、低速での走行しかできなかった。

文 献

- 1) 荒木峻, 加藤龍夫: 大気汚染の機器分析. 32pp. 化学同人 (1967)
- 2) 加藤龍夫: 大気汚染のガスクロマトグラフ技術. 335pp. 三共出版 (1975)
- 3) 日本化学会: 窒素酸化物. 170pp. 丸善 (1977)