

ディーゼル機関の低温始動時におけるアルデヒド類排出挙動の解析*

林田 和宏¹⁾ 池田 勇太²⁾ 一色 理³⁾ 石谷 博美⁴⁾ 柏倉 拓⁵⁾ 南 利貴⁶⁾

Analysis of Emission Behavior of Aldehydes during Cold-Starting of Diesel Engine

Kazuhiro Hayashida Yuuta Ikeda Tadashi Isshiki Hiromi Ishitani Hiraku Kashiwagura Toshitaka Minami

The influence of diesel exhaust aftertreatment system on tailpipe emission of aldehydes during cold-starting of diesel engine was examined. Emission behavior of aldehydes at rear side of the aftertreatment system was compared with that of engine-out emission. Differences of the emission behavior indicate that dissolving of aldehydes in water and physical adsorption of aldehydes on wall surface had been taking place within the aftertreatment system during the early stage of after the engine start-up. Subsequently, the trapped aldehydes within the aftertreatment system were discharged from it as engine warm-up progressed. Emission trend of aldehydes roughly corresponds to that of exhaust odor intensity evaluated by sensory assessment.

KEY WORDS: Heat engine, Compression ignition engine, Emissions gas/harmful emissions
Aldehyde, Low-Temperature Condition, Odor (A1)

1. はじめに

ディーゼル機関の冷始動時に感じられる不快な排気臭は、排気ガスに含まれるアルデヒド類が主な原因物質とされ、特に低温条件下における始動時の排気ガスからは強い臭気が感じられる。しかし、排気ガスに含まれるアルデヒド類は多種にわたり、なおかつ個々のアルデヒドで臭気強度が異なるため、アルデヒド類の排出特性と排気臭の関連の詳細については不明な点が多い。著者らは、低温始動時のアルデヒド類排出特性と排気臭との関連性を調べることを目的に、ディーゼル排ガスに含まれるアルデヒド類を低温条件下で捕集する独自の手法を考案した¹⁾。この手法は排ガス中のアルデヒド類をDNPHカートリッジに直接捕集するものであり、カートリッジの選定や捕集試料の保存安定性、低温始動時の排ガスへの適用性等について、既報¹⁾で検証を行っている。

本研究はこの手法を用いてアルデヒド類の濃度測定を行い、ディーゼル機関の低温始動時におけるアルデヒド類排出挙動を明らかにすることを目的とする。特に、近年のディーゼル車には排気後処理装置が標準装備されているので、触媒の活性化しない低温始動時に後処理装置がアルデヒド類の排出挙動に及ぼす影響について解析を行った。さらに、パネラーによる排気ガスの臭気官能評価を行い、アルデヒド類の排出挙動と臭気強度の関連性について評価した。

2. 実験装置および方法

2.1. 供試機関および実験装置

供試機関は既報¹⁾と同じコモンレール式燃料噴射システムを搭載した4気筒4サイクルのディーゼル機関で、ボア95.4 mm、ストローク104.9 mm、総排気量2,999 cm³、圧縮比17.5である。燃料には目詰まり点-29℃、流動点-35℃のJIS特3号軽油を使用している。

実験装置の概略を図1に示す。供試機関は常温から-30℃までの範囲で室温を任意に調節できる低温室内に設置されており、排気経路中には前段にディーゼル酸化触媒(DOC: Diesel oxidation catalyst)を、後段にウォールフロー型のディーゼル微粒子除去フィルタ(DPF: Diesel particulate filter)を配した後処理装置が装着されている。また、後処理装置がアルデヒド類の排出挙動に及ぼす影響について調べるため、後処理装置をストレート管に置き換えた実験も行った。

機関始動条件を統一するため、供試機関を設定温度で10時間ソークした後に実験を開始することとした。クランキングはグローブプラグを10秒間予熱してから開始し、機関始動後は30分間の無負荷暖機運転を行い、その間に排ガスに含まれるアルデヒド類のDNPHカートリッジへの捕集、および排ガスの臭気官能評価を行った。カートリッジに捕集したアルデヒド類の濃度測定には高速液体クロマトグラフィ(HPLC: High performance liquid chromatography)を用いた。アルデヒド類の捕集方法とHPLCによる捕集試料の分析方法の詳細については既報¹⁾を参照されたい。サンプリングラインは後処理装置の下流に設置されており、官能評価用の排気取り出し口はサンプリングライン近傍(10 cm下流)に位置している。無負荷暖

*2015年4月27日受理。

1)・4) 北見工業大学 (090-8507 北海道北見市公園町165)

2)・3) 北見工業大学大学院 (同上)

5)・6) いすゞ自動車(株) (252-8501 神奈川県藤沢市土棚8)

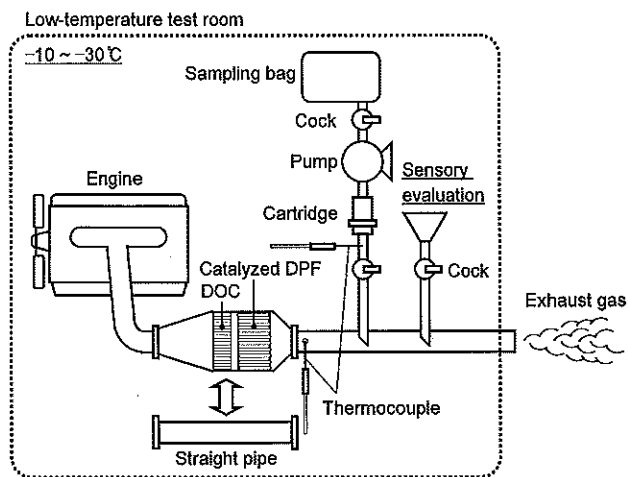


Fig.1 Experimental setup

機運転を行った後は、回転速度を 1500 rpm に上げて 20 分間運転し、続いて DPF の再生を行い、排気経路内に残った未燃炭化水素を処理してから機関を停止した。

2.2. アルデヒド類の吸着性評価

低温始動時のように排気温度が低く DOC が活性化していない場合、DOC あるいは DPF の流路壁面にアルデヒド類が物理吸着する可能性がある⁽²⁾。そこで、いくつかのアルデヒド成分について、DOC への吸着性を調べることにした。

図 2 に吸着性評価装置の概略を示す。DOC は実機と同じものを使用している。任意の温度に調節した空気流(流量 4.7 g/s)に、単一成分のアルデヒド液を 10~50 ppm 程度の濃度となるようにマイクロシリンジポンプで連続的に注入し、このアルデヒド混合ガスを DOC に供給した。そして、実機と同様の方法で DOC 前後のアルデヒド濃度を求め、前後の濃度差より DOC による低減率を求めて各成分の吸着性を評価した。なお、ガスのサンプリングは、シリンジポンプによるアルデヒド液の供給開始からアルデヒド濃度の安定する 1 分後とし、サンプリング終了後は DOC を 350°C で 10 分間加熱し、DOC に吸着したアルデヒドを除去した。

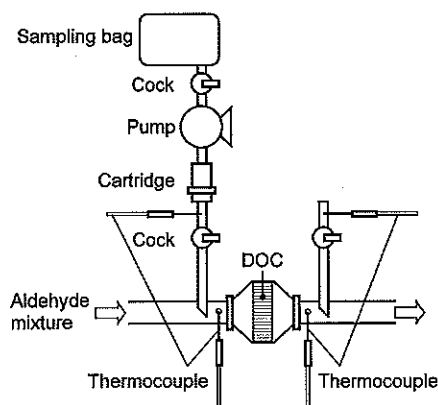


Fig.2 Schematic of adsorption test apparatus

2.3. 機関始動性

本研究は-10, -20, -25 および-30°C の温度条件で低温始動実験を行った。クランキング開始から始動に至るまでの機関回転速度の推移を図 3 に示す。既報⁽³⁾の通り、圧縮端温度の低下、燃料微粒化の悪化およびエンジンオイル粘度の増加等により、始動温度 T_s が低下するほど始動性が悪化している。後処理装置有りの方が始動性に優れるのは、後処理装置が抵抗となり背圧が高くなるため、その分残留ガスが増加し圧縮端温度が高まるためと考えている。図より、-25°C までは後処理装置の有無による始動性に大きな差は見られないものの、-30°C では後処理装置無しの方が始動時間が約 4 s 長くなっている。したがって、-30°C の始動直後におけるエンジンアウトのアルデヒド濃度は、後処理装置無しの方が幾分高いものと推測される。

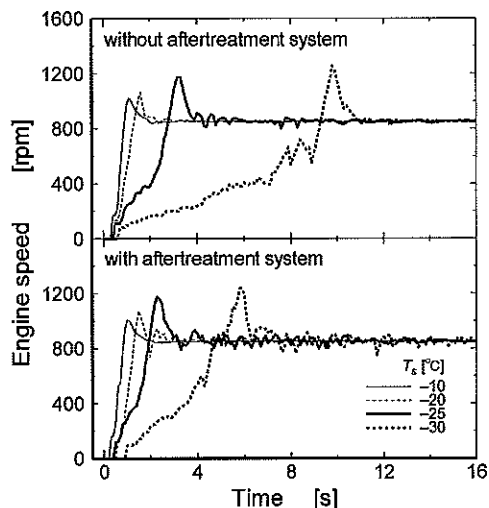


Fig.3 Comparison of low-temperature startability

3. 実験結果および考察

3.1. 後処理装置の有無によるアルデヒド濃度の違い

後処理装置下流の位置で排ガスをサンプリングし、排ガスに含まれる 12 成分のアルデヒド類(ケトン類を含む)の濃度を測定した。その結果を図 4 に示す。サンプリングは始動直後を 0 分とする 0, 5, 10, 20 および 30 分後に行っている。サンプリング時間は 1 分間であるため、得られる濃度は各時間の 1 分間の平均濃度である。なお、クロトンアルデヒドは捕集試料の保存安定性が低く⁽¹⁾、図中の値は実際の濃度よりも 2~3 倍程度高いことが予想されるものの、ここでは機関始動後の定性的な排出挙動を把握するために記載している。

後処理装置無し(図 4 左側)の結果を見ると、始動温度が低くなるほどいずれのアルデヒドも始動直後の濃度が上昇していることが確認できる。これは、始動性の悪化で不完全燃焼が増加するためであり、暖機が進むにつれて排出濃度は低下し、始動温度による差は小さくなる。

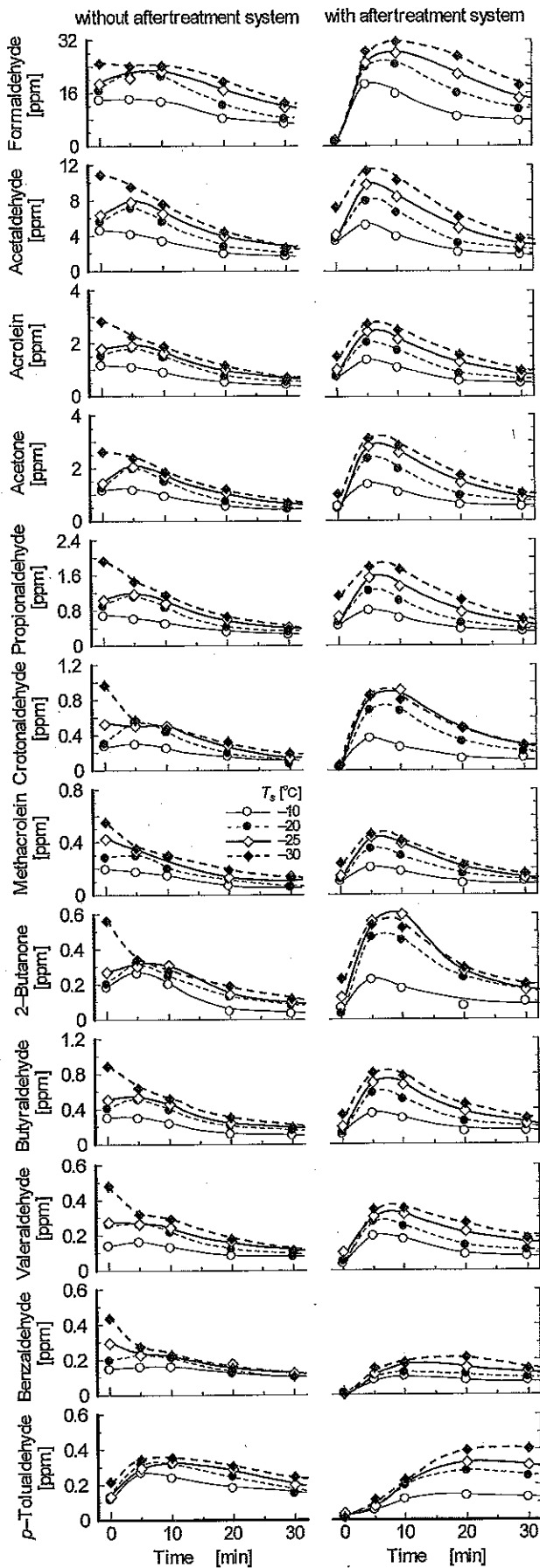


Fig.4 Comparison of each aldehyde concentration

一方、後処理装置有り (図4 右側) の結果を見ると、いずれの始動温度も始動直後 (0分) のアルデヒド濃度が極端に低くなっており、5~10分後にかけて濃度が大きく上昇している。始動直後に DOC は活性化しておらず、アルデヒド類が DOC によって浄化されたとは考えにくい。したがって、始動直後に排出されたアルデヒド類が後処理装置にトラップされ、暖機が進むにつれてトラップされたアルデヒド類が下流に排出されたと考えるのが妥当である。なお、程度は小さいものの、5~10分後にかけて濃度が上昇する傾向は後処理装置無しについても確認することができ、排気管内へのトラップも少なからず生じていると考えられる。始動後20~30分の濃度も後処理装置有りの方が高いのは、暖機中については後処理装置有りの方がエンジンアウトのアルデヒド濃度が高いか、あるいは後処理装置に吸着した未燃炭化水素が触媒の作用でアルデヒド類に変化した可能性が考えられる。

3.2. 後処理装置におけるアルデヒド類のトラップ要因

低温始動時のアルデヒド類の後処理装置におけるトラップの主な要因としては、

- (i) 低温壁面への凝縮
- (ii) 排気経路内に生じた水への溶解
- (iii) 低温壁面への物理吸着

の三通りが考えられる。以下では、各要因について個別に検討する。

まず(i)の可能性についてであるが、一般に混合ガス中のある成分の凝縮は、その成分の分圧が飽和蒸気圧を上回る場合に生じる。本研究で最も凝縮の生じやすい実験条件は、アルデヒド濃度が最も高く、かつ飽和蒸気圧の低い-30℃であるので、この条件を例に考えてみる。始動直後におけるアルデヒド濃度 (後処理装置無し, $T_s = -30^\circ\text{C}$)、このアルデヒド濃度と後処理装置入口における背圧から計算した分圧 P_a' および-30℃における各成分の飽和蒸気圧 P_v (文献^(4,5)より計算) を表1に示す。前述の通り、後処理装置無しの方が始動性が悪いので、始動直後におけるエンジンアウトのアルデヒド濃度は後処理装置有りよりも高いと考えられるが、ここでは後

Table 1 Concentration, partial pressure P_a' and saturated vapor pressure P_v at -30°C of each aldehyde

Compound	Conc. [ppm]	P_a' [kPa]	$P_v (-30^\circ\text{C})$ [kPa]	Ref.
Formaldehyde	24.83	2.55E-03	60.604	(4)
Acetaldehyde	10.87	1.11E-03	10.479	(4)
Acrolein	2.82	2.89E-04	2.071	(4)
Acetone	2.61	2.68E-04	1.555	(4)
Propionaldehyde	1.93	1.98E-04	2.354	(4)
Crotonaldehyde	0.97	9.93E-05	0.143	(4)
Methacrolein	0.55	5.64E-05	1.000	(5)
2-Butanone	0.56	5.77E-05	0.411	(4)
Butyraldehyde	0.89	9.11E-05	0.448	(4)
Valeraldehyde	0.48	4.92E-05	0.111	(5)
Benzaldehyde	0.44	4.47E-05	0.001	(4)
p-Tolualdehyde	0.22	2.22E-05	N/A	

処理装置無しの排ガスが -30°C の後処理装置に入った場合について考える。表より、各アルデヒド濃度は数～数十ppm程度であり、その分圧は -30°C における飽和蒸気圧より二桁以上も低い。したがって、 -30°C の低温壁面に排ガスが触れても、いずれの成分も凝縮の発生は考えにくい。

次に、(ii)について考えてみる。図5は後処理装置出口における排ガス温度の時間変化である。後処理装置無しの排ガス温度は、機関始動から2分後には 40°C 近くまで上昇している。これに対し、後処理装置有りでは始動後に約 25°C まで上昇し安定した後、5分前後より再度排ガス温度が上昇している。このことは、始動から5分前後にかけては温度の低い後処理装置内において、エンジンアウトの排ガスに含まれる水蒸気の凝縮が生じていることを示唆するものと考えられる。また、供試機関のソーク時に後処理装置内に付着した霜の排気熱による融解も少なからず生じていると考えられる。したがって、この時間帯には後処理装置内に水が存在しており、水蒸気の凝縮や霜の融解で生じた水にアルデヒド類が溶解したため、後処理装置有りにおいて始動直後のアルデヒド濃度が極端に低くなったと理解できる。

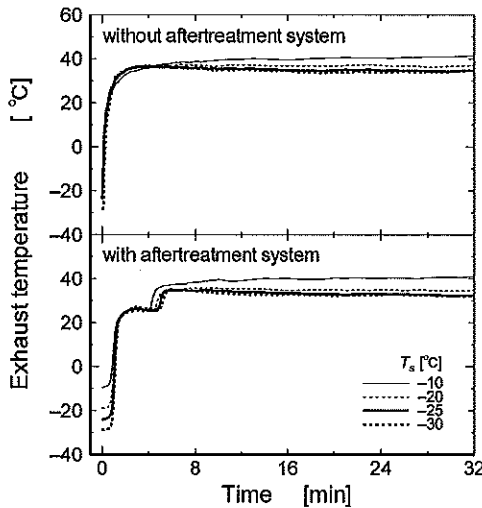


Fig.5 Exhaust temperatures at rear of aftertreatment system

液体への気体の溶解度はヘンリーの法則で表現され、その比例定数はヘンリー定数と呼ばれ、ヘンリー定数が大きい成分ほど液体への溶解性が低いことが知られている⁽⁶⁾。後処理装置内に水分が存在すると考えられる。始動から5分前後にかけての排ガス温度 (25°C) における各成分のヘンリー定数 K_H (文献^(6,7)より計算) を表2に示す。表より、各成分でヘンリー定数は大きく異なることが確認できる。

図4に示した始動直後 (0分) のアルデヒド濃度から後処理装置による各成分の低減率を求め (後処理装置無しの排ガスが後処理装置を通過したと仮定)、ヘンリー定数で整理した結果を図6に示す。ヘンリー定数が大きくなるほど低減率が低下する傾向が確認でき、このことは後処理装置内で生じた

Table 2 Henry's law constant K_H and saturated vapor pressure P_v at 40°C of each aldehyde

Compound	Molar mass [g/mol]	K_H (25 °C) [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$]	P_v (40 °C) [kPa]	References	
				K_H	P_v
a Formaldehyde	30.03	0.031	784.230	(6)	(4)
b Acetaldehyde	44.05	7.116	202.479	(6)	(4)
c Crotonal	56.06	13.774	64.972	(6)	(4)
d Acetone	58.08	3.531	55.844	(6)	(4)
e Propionaldehyde	58.08	7.585	75.714	(6)	(4)
f Crotonaldehyde	70.09	1.964	10.154	(6)	(4)
g Methacrolein	70.09	23.601	37.769	(6)	(5)
h 2-Butanone	72.11	5.373	23.490	(6)	(4)
i Butylaldehyde	72.11	10.361	28.578	(6)	(4)
j Valeraldehyde	86.13	15.543	10.066	(6)	(5)
k Benzaldehyde	106.12	2.685	0.431	(6)	(4)
l p-Toluolaldehyde	120.15	1.761	0.106	(7)	(5)

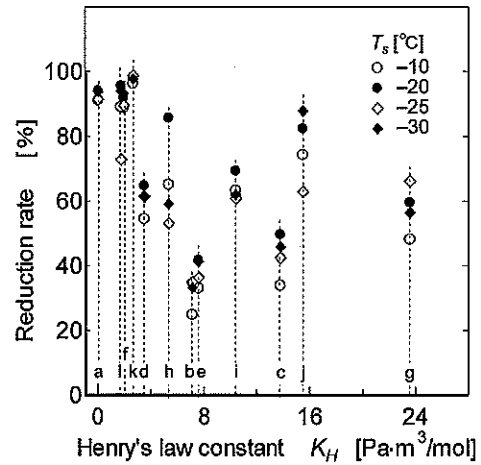


Fig.6 Relationship between Henry's law constant K_H and reduction rate

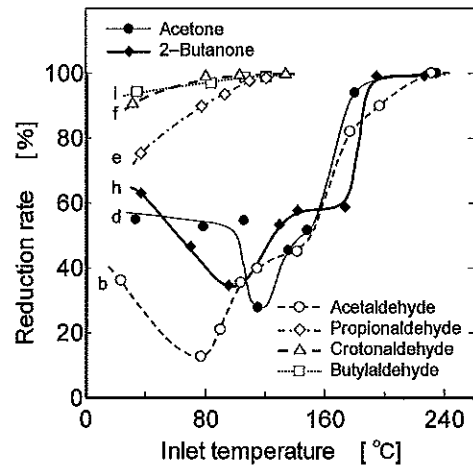


Fig.7 Variation of reduction rate by aldehydes

水へのアルデヒド類の溶解を裏付けるものと言える。しかしながら、(j)パレルアルデヒドや(g)メタクロレインのようにヘンリー定数が大きいものの低減率が比較的高い成分もあることから、水への溶解以外にもアルデヒド類が低減する要因があるものと推察される。

最後に、トラップ発生要因(iii)について考察してみる。図2の吸着性評価装置を用い、流入ガス温度を変化させDOC前後

におけるアルデヒド低減率を測定した結果を図7に示す。評価した成分は、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロトンアルデヒドとブチルアルデヒドの四種のアルデヒド類、そしてアセトンと2-ブタノンの二種のケトン類である。

この図より、温度による低減率の変化はアルデヒド類（アセトアルデヒドを除く）とケトン類で異なることが確認できる。すなわち、アルデヒド類は流入ガス温度の上昇に伴い低減率が上昇するのに対し、ケトン類は温度が低い領域では流入ガス温度が増加すると低減率が減少し、ある温度を境に増加を始めるV字型の変化を示している。アセトアルデヒドについては吸着性の低い物質であることが知られていることから⁹⁾、他のアルデヒド類と異なる挙動を示したと考えられる。

流入ガス温度の低い40℃付近のデータに着目すると、(b)アセトアルデヒドを除くアルデヒド類については、(e)プロピオンアルデヒド<(f)クロトンアルデヒド<(i)ブチルアルデヒドの順で低減率が高く、モル質量が大きい成分（表2参照）ほど吸着性が高くなる傾向が確認された。図6を見ると、モル質量の比較的大きな(k)ベンズアルデヒドや(j)バレアルデヒド、(i)ブチルアルデヒドの低減率が高く、吸着性の低い(b)アセトアルデヒドの低減率が最も低い。このように、図6の低減率には吸着性にも対応する結果が表れており、後処理装置内における物理吸着も重要なトラップ要因と言える。

図4の後処理装置有りの結果を見ると、始動直後から5~10分後にかけて大半のアルデヒド濃度が大きく上昇しているが、ベンズアルデヒドとp-トルアルデヒドについては他の成分よりも上昇する時間が遅れている。後処理装置出口側の排ガス温度(40℃)における各成分の飽和蒸気圧 P_s を表2に示す。40℃における水の飽和蒸気圧は7.307 kPaであるが、ベンズアルデヒドとp-トルアルデヒドの二成分については水よりも飽和蒸気圧が低い。したがって、後処理装置内の水に溶解したアルデヒド類は水よりも先に、あるいは水とともに蒸発し下流に排出されるが、ベンズアルデヒドとp-トルアルデヒドについては水が蒸発しても後処理装置内に残り、暖機が進むにつれて後処理装置から脱着し下流に排出されると理解できる。

以上の考察から、後処理装置が装着されている場合、低温始動時におけるアルデヒド類の排出は、概ね次のステップで進行すると推測される。

1. エンジンアウトの排ガスが後処理装置内で冷却され、排ガス中の水蒸気が凝縮して後処理装置内に結露水が発生する。また、後処理装置内の霜が融解して生じる水も存在する。
2. 後処理装置内の水に排ガス中のアルデヒド類が溶解する。アルデヒド類の溶解が進むため、始動初期は後処理装置下流のアルデヒド濃度が低くなる。
3. 後処理装置の入口側より温度上昇が進み、水が蒸発した部分の表面にアルデヒド類が物理吸着する。
4. 水の蒸発とともに、溶解していたアルデヒド類が後処理

装置下流に排出される。このとき、飽和蒸気圧が水よりも低い成分については蒸発せずに後処理装置に物理吸着する。

5. 暖機が進むにつれて後処理装置に物理吸着した成分が脱着し、下流に排出される。

3.3. 臭気官能評価

DNPHカートリッジによるアルデヒド類のサンプリングライン近傍に排気取り出し口を設け、そこからパネラーが排ガスの臭いを直接嗅ぐ臭気官能評価を実施した。4名のパネラーが、表3に示す5段階の基準で始動後の臭気強度を評価した結果を図8に示す。なお、各プロットは4名のパネラーによる評価の平均値を示している。

Table 3 Odor rating scale

Intensity rating	Category description
0	No odor
1	Faint
2	Distinct
3	Strong
4	Very strong

後処理装置無しについて見ると、臭気強度は始動温度が低下するほど増加し、また、始動直後よりも5~10分後の方が強度が高くなっている。これは、アルデヒド類の排出挙動に概ね対応するものと言える。 $T_s = -30℃$ の始動直後についてはアルデヒド濃度の時間変化と一致しないが、始動直後はアルデヒドの排出濃度が大きく変動するものの、臭気官能評価は1分間に4名のパネラーが交代しながら行っているため、パネラーによって評価する排出ガスのアルデヒド濃度に差があることが理由の一つに挙げられる。

後処理装置有りにしても、臭気強度は始動温度 T_s が低下するほど増加し、始動後5~10分後の強度が高い。後処理装置有りの方が無しに比べると全体的に評価値が低くなっているが、これは、排気取り出し口の圧力の影響が大きいと考えられる。すなわち、臭気強度は背圧の低い方が評価値が下がるため⁹⁾、後処理装置の装着で排気取り出し口の圧力が低下したことが原因と考えることができる。

この圧力が臭気強度に及ぼす影響については、始動直後にも少なからず関係していると推測される。すなわち、始動直後は排気経路が冷えた状態であるため、排ガスの冷却により排気取り出し口の圧力が低くなり、他の時間よりも臭気強度が低めに評価された可能性がある。

既報⁹⁾において、臭気を構成する各成分の濃度 C_i をその臭覚閾値 Th_i で除した刺激量 $X_i (= C_i / Th_i)$ を用い、臭気強度への各成分の寄与について検討を行った。その結果、もっとも濃度の高いホルムアルデヒドの寄与度は比較的小さく、アセトアルデヒドやプロピオンアルデヒドの影響が大きいことが推察された。本研究では、各成分の刺激量を積算し、その時間変化についてまとめてみた。その結果を図9に示す。

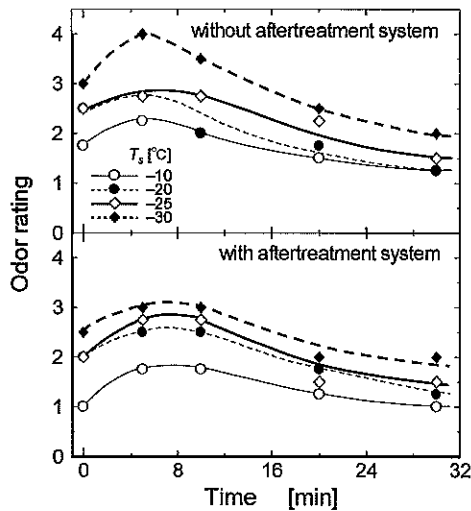


Fig.8 Temporal variations of odor rating

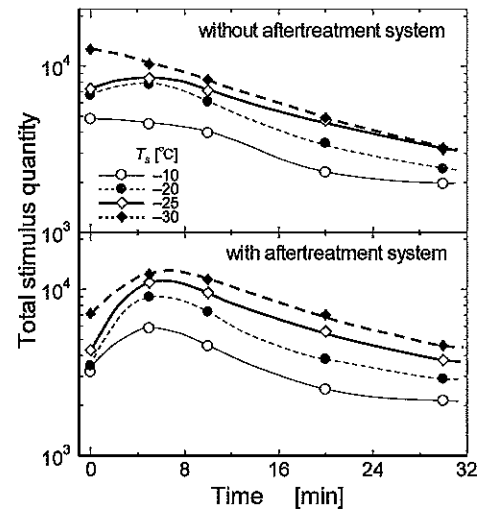


Fig.9 Temporal variations of total stimulus quantity

合計刺激量の時間変化は臭気強度の時間変化に類似することが確認できる。なお、臭覚閾値のデータが無いベンズアルデヒドと *p*-トルアルデヒドについては刺激量を求めることができないため、合計刺激量に含んでいない。前述の通り、背圧の低い始動直後や後処理装置装着時の臭気強度が低めに見積もられているとすれば、パネルアの臭ぐ排ガスの圧力条件が同程度となるように調節することで、臭気強度と合計刺激量の相関性がより高まる可能性がある。

4. おわりに

低温条件下においてディーゼル機関の冷始動試験を行い、排気ガス中に含まれるアルデヒド類の濃度を測定した。そして、触媒の活性化しない低温始動時に、後処理装置がアルデヒド類の排出挙動と排気臭に及ぼす影響について考察した。以下に得られた主な知見を述べる。

- (1) 始動温度が低下するほど機関始動性が悪化し、アルデヒド類の排出濃度が増加する。
- (2) 後処理装置の装着により始動直後のアルデヒド類が低減する。低減の要因は、後処理装置内に生じた水へのアルデヒド類の溶解と後処理装置壁面へのアルデヒド類の物理吸着である。
- (3) 官能評価による排気ガスの臭気強度は始動温度が低下するほど増加し、始動から5~10分後にかけて高くなる。この傾向は、アルデヒド類の排出挙動と概ね一致する。また、後処理装置装着時の方が、臭気強度の評価値が全体的に低くなる。

謝 辞

本研究の実施にあたり、いすゞ自動車(株)山田広行氏ならびに本学学生 柴田学君(現: 釧路ガス株式会社)、野尻雄太君(現: ミヤマ工業株式会社)、片山悟君、徳本誠太君の協力を得た。ここに謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) 林田和宏, 池田勇太, 石谷博美, 柏倉拓, 南利貴: DNPH カートリッジを用いた低温条件下におけるディーゼル排ガス中のアルデヒド類測定と排気臭の関連解析, 自動車技術会論文集, Vol.45, No.2, p.271-278 (2014)
- (2) 藤田修, 伊藤献一, 姜友, 渡辺伸央: ホルムアルデヒドの自動車用酸化触媒による浄化特性, 日本機械学会論文集(B編), Vol.59, No.565, p.2914-2918 (1993)
- (3) 林田和宏, 山田康太, 石谷博美, 松岡純一, 山田広行, 南利貴: ディーゼル後処理装置が低温始動時の排出ガスに及ぼす影響, 自動車技術会論文集, Vol.43, No.2, p.395-400, (2012)
- (4) 大江修造: Excel 蒸気圧データアントワン式定数集—第2版 (CD-ROM), 東京, データブック出版社, 2013
- (5) Iranian Chemical Engineers Website: Antoine Coefficients for Vapor Pressure, http://uc-njavan.ir/MaXUpload/88/4-5-6/ANTOINE_E_COEFFICIENTS_FOR_VAPOR_PRESSURE%5B1%5D.pdf, (参照 2015.04.24)
- (6) J. Staudinger, P.V. Roberts: A Critical Compilation of Henry's Law Constant Temperature Dependence Relations for Organic Compounds in Dilute Aqueous Solutions, Chemosphere, Vol.44, No.4, p.561-576 (2001)
- (7) U.S. Environmental Protection Agency: Estimation Program Interface (EPI) Suite, United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>, (参照 2015.04.24)
- (8) 房家正博, 雨谷敬史, 松下秀鶴, 相馬光之: 空気清浄機による臭気物質の除去性能に関する研究, 環境化学, Vol.9, No.1, p.39-52, (1999)
- (9) 常本秀幸, 石谷博美, 工藤隆司: 直接噴射式ディーゼル機関の排気臭気の評価方法について, 日本機械学会論文集(B編), Vol.62, No.604, p.4268-4274 (1996)