温度分布制御マイクロフローリアクタによる 大規模燃料の燃焼排出物生成初期過程の解明

Investigations on an initial process of a particle growth in combustion of large-hydrocarbon-fuel by using a micro flow reactor with a controlled temperature

profile

研究代表者 東北大学 流体科学研究所 丸田 薫 共同研究者 東北大学 流体科学研究所 中村 寿 共同研究者 ロシア科学アカデミーシベリア支部・ITAM Sergey Minaev (研究協力者 東北大学 流体科学研究所 鈴木 聡史・清水 貴茂)

1. 緒言

燃焼からのすす排出はディーゼルエンジンの効率化による性能向上を阻害する最大の因子 となっており、すすおよびその前駆体である PAHs(Polycyclic aromatic hydrocarbons)の生 成機構を調べることは重要である.しかし、高級炭化水素であるディーゼル燃料では、混合 気形成において燃料の凝集が起こりやすく、過濃混合気を対象とした衝撃波管や高速圧縮試 験装置による実験は原理的に困難である.本研究では、予混合火炎の反応帯を温度レベル毎 に空間的に分離し、複数の反応帯として定常的に安定化することが可能な独自手法である温 度分布制御マイクロフローリアクタ[1]による「火炎クロマトグラフィ」を基盤技術として、 ディーゼル燃料を対象にすすおよび PAHs の生成過程を定量評価する基礎データを取得する ことを目的とする.また、温度域別に進行する中間化学種のサンプリングを行い、PAHsの 濃度計測からすす生成のメカニズムを明らかにする.

燃料には、実用ディーゼル燃料を構成する種々の成分の中で、燃料の特性を代表する n-セ タン(Hexadecane)および iso-セタン(2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonane)を用いた。両燃料は ディーゼル基準燃料として注目され、近年盛んに研究されている。n-セタンおよび iso-セタ ンは共に C₁₆H₃₄の分子式を持つ炭化水素の構造異性体である(図 1). Glassman らの報告に よると燃料の炭素数が大きいほどすす生成がしやすく、分子式が同一であれば分子構造がす す生成に与える影響は小さい[2]とされている。n-セタンと iso-セタンは分子式は同じである が分子構造が大きく異なるので、本リアクタにおいてすす生成の挙動に差異がみられれば、 すす生成メカニズムの構築に非常に有用な知見になると期待される。



図1 n-セタン(上)及びiso-セタン(下)の分子構造

2. 実験装置および観察方法

図2に温度分布制御型マイクロフローリアクタの概略図を示す.内径2mmの石英管をリ アクタとして用いた.図2に示す最高1300Kの管内壁温度分布を水素・空気予混合平面バ ーナで形成した.管内壁の温度分布は直径250 µmのインコネルシース熱電対を下流側から 挿入することで計測した.座標原点はバーナ上流側端部の鉛直上方とした.燃料の供給はマ イクロシリンジを用いて行い,燃料供給部の上流から流入する空気を加熱することで,燃料 の気化を促進した.燃料および空気の流量制御はそれぞれ,ステッピングモータおよびマス フローコントローラを用いて行った.

本研究では混合気平均流速(以下流速, u)および当量比を所定の条件に設定して一定時間を 保ち,定常状態に達したマイクロリアクタ内部をデジタル一眼レフカメラで撮影した.ここ で,撮影された画像においてすすの赤熱による発光が観察された条件をすすが生成された条 件と定義し,火炎の発光が観察された条件を火炎が形成された条件と定義した.すべての実 験は大気圧下で行った.



図 2 実験装置概略図

3. すす生成の応答

流入流速と当量比の変化に対するすす生成の応答を観察した.その結果,条件に応じて火炎,すすの堆積,何も観察されないという三種類の応答が確認された.これらの結果は,メタンを燃料とした過去の実験結果[3]と定性的に一致する.

図3に三種類の応答を示す. 混合気は左側から流入しており, 図中下に示すスケールは図2に示す座標原点に対応する. 高当量比条件では図3(a)に示す, すすが管内壁に堆積し赤熱している様子が観察された. すすは高温の下流側で堆積し始め, 時間経過とともに低温の上

流側に進展し,一定時間を経過すると定常状態に達した.高当量比かつ高流速条件では図 3(b) のようにすすおよび火炎は観察されなかった.量論混合比周辺では図 3(c)に示すように,火炎のみが観察された.



すすが堆積する領域は混合気の流入流速に応じて変化した.当量比4におけるすす堆積領域の流速依存性を図4に示す.流速が10 cm/sの条件ではすすの堆積領域の幅は約26 mmであるが,流速の増加に伴い,その領域は縮小していく.流速が70 cm/sの条件では21 mmの位置にわずかに堆積が確認され,80 cm/sの条件では堆積は確認されなかった. 同様の観察をiso-セタンを燃料として行ったところ, n-セタンと同様に低流速ほど広範囲にすすが堆積する様子が確認された.

(c) 火炎 (*ø* = 1.5, *u* = 60 cm/s)

図4より滞在時間が長いほど(低流速)すすの堆積量が多いことが明らかになった.よって、すす前駆体である PAHs の濃度も低流速ほど高いと考えられる.また、低流速ほど燃料の単位時間当たりの供給量が小さいため、反応帯における気相と壁面の温度差が小さくなる. 実際、温度差は10K程度であった.すなわち、低流速条件においてすす体積領域より低温側でガス分析を行うことにより、正確な温度管理下における PAHs の生成過程を調べることができる. 次節以降に、PAHs の濃度計測手法とその結果を示す.



図4 n-セタン/空気予混合気の流入流速に対するすす堆積範囲の応答(*φ*=4.0)

4. PAHsの濃度計測手法

ガスのサンプリングはリアクタの出口に 500 μl のガスタイトシリンジ(Hamilton 製)を 挿入して行った.シリンジでの吸引量速度は流れ場に影響を与えないように十分に遅くして いる.図2の実験装置において 1300 K となっている最大温度を変化させることで PAHs の 温度域別の濃度計測を行った.すすの堆積が確認されなかった 1100 K 以下の条件でガス分析 を行った.混合気流速は 2 cm/s,当量比は 4 とした.

濃度計測は GC/MS (Agilent 7890/5975)を用いて行った.カラムは Agilent DB-5ms UI (内 径 250 µm,長さ 60 m)を用いた.分析の対象はベンゼン、トルエン、スチレン、インデン、 ナフサレン、ビフェニル、アセナフセン、フルオレン、フェナントレン、ピレンまでの PAHs とした.濃度の定量には 1000 ppm のベンゼンの標準ガスを用いた.ベンゼン以外の芳香族 の濃度の定量はベンゼンを基準として、半定量法によって行った.図5に濃度計測手法及び 計測条件をまとめる.



5. PAHsの濃度計測結果

図6に各化学種の濃度の温度依存性を示す.実線がn・セタン,点線がiso・セタンでの計測 結果を示している.大まかな傾向として,いずれの燃料においても芳香族の環が少ないほど 濃度が高く,一員環の芳香族を起点として PAHs が成長していく過程を見ることができる. トルエンを除く化学種では,すべての温度条件でn・セタンでの計測量がiso・セタンを上回っ ていた. 直鎖型の分岐構造を持たないn・セタンは多分岐構造を持つiso・セタンよりも分解し やすいため,アセチレンをはじめとした環を形成する際に必要となる化学種が生成され易い と考えられる.最も高い計測濃度は1100 K の条件における二員環のナフサレンで 800 ppm であり,四員環芳香族であるピレンは 30 ppm であった.

また,化学種の濃度は1000-1100 K間で大きく増加しており,この温度域を境に PAHs の 生成が強く進行することがわかる.温度の上昇に伴い PAHs の生成速度は上昇するが,同時 に PAHs の酸化反応速度も上昇するため,PAHs の生成量はある温度でピークをとり,それ 以上の温度では生成量が減少する[4].本研究で行った 900,1000,1100 Kという温度は一 般的な火炎帯の温度に比べ非常に低いため,温度上昇に伴い PAHs の生成量は単調に増加し ている.

900 Kにおける濃度に注目すると、n・セタンではベンゼンをはじめとした一員環およびナ フサレン、ビフェニルの二員環の化学種で10-100 ppmの濃度が計測されている.これより、 n・セタンではベンゼンの形成を起点して PAHs の生成が発展すると考えられる.一方、iso-セタンでは、すべての化学種について 900 K で生成がほとんど確認されず、1000 K から生 成が開始している.1000 K における濃度に注目すると、ベンゼンの濃度よりもトルエンの濃 度の方が5倍程度高いことから、iso-セタンではn-セタンとは異なり、PAHs 生成の起点とな る化学種はベンゼンではなくトルエンであると推測される.燃料の分子構造がすすの生成に 与える影響は小さいとされてきた[2]が、本研究での濃度計測結果では PAHs の生成過程に明 らかな相違がみられた.本実験結果は、分子構造が PAHs およびすすの生成過程に及ぼす影 響を考慮した反応機構の開発を行う際に、有用な検証データとなりうる.



- 246 -



図 6(b) n-セタン及び iso-セタンでの温度域別の PAHs 濃度計測結果

なお, iso・セタンでは PAHs 生成の初期温度条件である 900 K ではベンゼンなどの PAHs はほとんど計測されなかったが, n・セタンでは観測されなかった 2,4,4・トリメチルペンテン (図 7) が約 1000 ppm 計測された. 2,4,4・トリメチルペンテンは図 7 に示すように, 燃料と して用いた iso・セタンの分解によって生じると考えられる. 多分岐のオレフィンの存在は一 員環の芳香族の形成を促進することが報告されている[5]. 加えて, 2,4,4・トリメチルペンテ ンでは二重結合を持つ炭素がメチル基を有するため, 一員環を形成する際, ベンゼンよりも トルエンを形成する経路が卓越するため, トルエンの濃度はベンゼンよりも高かったと推測 される.



図7 2,4,4-トリメチルペンテン(上)及び iso-セタン(下)の分子構造

6. 素反応数値計算による解析

本研究で燃料として用いた n-セタン及び iso-セタンに関する素反応モデルの開発は近年盛 んに行われているが、両燃料の酸化及び PAHs の生成を考慮した反応モデルは著者の知見で は Ranzi らの CRECK モデリンググループが開発した反応モデル[6]だけである. Ranzi らの モデルを CHEMKIN3 パッケージの PREMIX に適用し数値計算を行ったが、本実験系を模 擬した条件では収束解を得ることができなかった.

直接的な比較はできないが、分子構造が PAHs 生成に与える影響を考察するために、ガソ リン基準燃料として詳細な研究が行われている n-ヘプタン及び iso-オクタンを模擬した反応 モデルを用いて解析を試みた.両燃料の酸化及び PAHs の生成を考慮した Pitsch らの反応モ デルを用いた[7]. n-ヘプタンは n-セタン同様に直鎖型の炭化水素であり、iso-オクタンは iso-セタン同様に多分岐構造を有する(図 8).数値計算コードには PREMIX をベースとしたコ ード[1]を用いて、実験条件と同様に最大温度を 900, 1000, 1100 K として計算を行った.



図 8 n-ヘプタン(左)及び iso-オクタン(右)の分子構造

PAHs の生成において重要な役割を果たすアセチレン,ベンゼンおよびトルエンの濃度の 温度依存性を図9に示す.分解が起きやすいn-ヘプタンのアセチレンの濃度はiso-オクタン の約2倍であり,PAHsの生成がしやすいと考えられる.しかし,ベンゼンとトルエンの濃 度はiso-オクタンの方が高く,アセチレンの濃度が低くても,高濃度の一員環芳香族がみら れた.iso-オクタンは,酸化過程でオレフィンである2,4-ジメチルペンテンを生成するため, 2,4-ジメチルペンテンを経由してベンゼン及びトルエンが生成される反応経路の存在が推測 される.同様の機構がiso-セタンでも生じていると推測される.



図 9 数値計算による n-ヘプタン及び iso-オクタンでの温度域別のアセチレン,ベンゼン, 及びトルエンの濃度

7. 結言

本研究では独自の手法である温度分布制御型マイクロフローリアクタを用いて、ディーゼル基準燃料である n-セタン及び iso-セタンの過濃条件における火炎とすすの応答を観察し、加えてすす前駆体である PAHs の濃度計測を行った.過濃条件では火炎、すすの堆積、何も観察されないという三種類の応答が確認された.これらの応答は過去のメタンを燃料とした実験結果と定性的に一致した.また、すす生成より低温部においてガス分析を行い、n-セタン及び iso-セタンを燃料とした場合の PAHs の生成過程の温度依存性を計測した.計測結果

から気相の温度上昇に伴い PAHs の成長が進行する挙動および, n-セタンと iso-セタンでの PAHs の生成過程に相違がみられることを確認した.

謝辞

本研究の実施にあたり公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成を受けた. ここに記して謝辞を 表する.

参考文献

- K. Maruta, T. Kataoka, N.I. Kim, S. Minaev and R. Fursenko, Proc. Combust. Inst. 30: pp.2429-2436 (2005).
- [2] I. Glassman, et al., Combustion, Elsevier. Inc: pp.465-466 (2008).
- [3] R. Tanimoto, T. Tezuka, S. Hasegawak H. Nakamura, K. Maruta, AJTEC2011-44454.
- [4] Ali Ergut, Rick J. Therriena, Yiannis A. Levendis, Henning Richter, Jack B. Howard, Joel B. Carlson, Combust. Flame 155: pp.232-246 (2008).
- [5] Charles S. McEnally, Lisa D. Pfefferle, Proc. Combust. Inst. 30: 1425-1432 (2005).
- [6] http://creckmodeling.chem.polimi.it/kinetic.html.
- [7] G. Blanquart et.al., Combustion and Flame 156: 588-607 (2009)