

研究論文

流動反応装置によるディーゼル燃料の熱分解と酸化過程に関する研究

徳島大学大学院工学研究科	中美智子
ヤンマーディーゼル(株)汎用機事業本部	池田明夫
徳島大学大学院工学研究科	三輪 恵
徳島大学工学部機械工学科	木戸口 善行
徳島大学大学院工学研究科	モハンマディ・アリ

1 まえがき

ディーゼル機関は、高い熱効率と高出力の点から、輸送機関ばかりでなく産業用動力源として広範囲に利用されているが、これら機関から排出される窒素酸化物 (NO_x) や黒煙、青白煙などの粒子状物質 (PM) の大幅な低減が、環境保全の立場から緊急の課題である。そのため、ディーゼル機関では、PM と NO_x の低減のため高圧噴射や排気ガス再循環 (EGR) が採用され、また、予混合圧縮着火方式も導入されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。さらに、軽油中の芳香族組成や芳香族環数とすす生成との関係など、燃料面からの排出ガス低減も検討されている⁽⁵⁾。しかしながら、今後、ますます厳しくなる大気環境問題に対応するには、これまでの燃焼改善技術に加えて、ディーゼル燃焼過程における燃焼反応機構に関する研究が必要である。炭化水素燃料の化学反応過程と有害成分の生成過程については、炭素数 C₁~C₄ までの比較的構造の単純な燃料を対象にして、流動反応装置⁽⁶⁾や急速圧縮装置を用いた反応解析や、反応動力学を用いた詳細な数値解析⁽⁷⁾が行われ、酸化反応経路が明らかになってきた⁽⁸⁾。しかし、炭素数の大きい燃料については、ガソリン機関の自発火機構に関連してオク

タンやヘプタンの酸化反応の報告⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾が見られる程度で、ディーゼル燃料の燃焼反応機構についてはまだ十分理解されていないのが現状である。

ディーゼル燃焼では、高温高圧雰囲気中に噴射された軽油燃料が、着火遅れ期間中に微粒化、蒸発して、空気と混合する物理的過程と、熱分解や前炎反応などの化学的過程を経て、自発火に必要な混合気濃度と温度に達した特定の場所で着火して燃焼が始まる。この着火遅れ期間に準備される可燃混合気の組成とその濃度は、着火後の燃焼経過を支配して、機関性能ばかりでなく、NO_x や微粒子などの排出量に大きく影響する。ディーゼル燃焼過程における燃焼生成物の化学組成については、実機関や急速圧縮装置にガスサンプリング法を適用して、NO、炭化水素およびすす生成の時間、空間分布が調べられ⁽¹²⁾⁻⁽¹⁷⁾、また、レーザー光学計測法による OH や NO の 2 次元分布が明らかにされている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。しかし、ディーゼル燃料の燃焼反応機構や有害排出物質の生成機構を詳細に調べるには、着火開始までに準備される燃料の熱分解成分自身を明らかにすることが必要である。これまで著者らは、ディーゼル噴霧の着火遅れ期

間に燃料が低級化して、 CH_4 や C_2H_4 などの低沸点炭化水素が可燃混合気として準備されることを全量サンプリング法により調べてきたが⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、ディーゼル噴霧では、燃料の蒸発による物理的過程が介在し、また、温度の空間的な不均質が存在するため、燃料の熱分解温度と生成される炭化水素成分濃度との関係を定量的に定めることが困難であった。

そこで、本研究では、ディーゼル噴霧の着火遅れ期間での燃料の化学的挙動を明らかにするため、微粒化や蒸発などの物理的過程を除いた条件が設定できる流動反応装置を試作した。まず、この装置を用いて得られた反応ガス組成と実際のディーゼル燃焼場で得られた燃料の熱分解組成を比較して本装置の有効性を検討した。さらに、直鎖飽和炭化水素燃料と芳香族含有燃料の熱分解過程と酸化過程に及ぼす雰囲気温度の影響について、温度範囲 900 K~1500 K のもとで燃料の低級化過程とその安定化学種濃度を調べた。

2 実験装置および方法

2.1 流動反応装置

本研究で試作した流動反応装置を図 1 に示す。この装置は、燃料蒸発部、高温反応部およびガス分析部の 3 つの主要部から構成される。燃料蒸発部は、円筒容器 (内径 40mm、容積

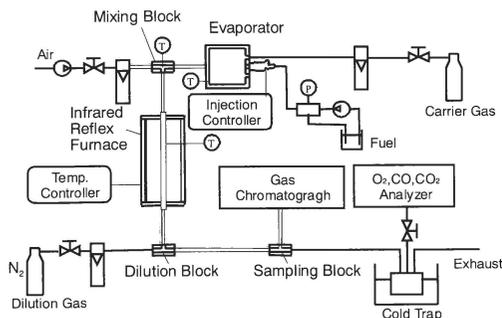


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup.

214cc) で、燃料を定期的に供給するためのガソリン機関用噴射弁を取り付け、外周部には燃料蒸発用のヒーターを設けた。燃料供給量は、噴射弁に印加するパルス間隔を変更して調節した。蒸発部内に噴射された燃料は、燃料の最終蒸発温度に加熱して、 N_2 キャリアガスと混合し、下流部の高温反応部に供給して、燃料の熱分解および酸化実験を行った。蒸発部と高温反応部との中間に空気混合部を設けて、燃料の酸化実験を行うことができる。なお、混合気の供給経路は、燃料の凝縮を防ぐため、すべて 250°C に保温した。反応部では、中心部のムライト反応管 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 内径 9mm, 長さ 400mm) を、赤外線中央集光加熱炉 (真空理工製, E410 型, 出力 8kW, 加熱有効長さ 265mm) で外周部から加熱し、反応管内ガス温度を 1500 K まで変更することができる。反応管内温度の設定は、反応管入口から 120mm の位置 (T. C. Point) に取り付けた R 型熱電対で計測し、温度コントローラで所定の温度に設定した。このことによりディーゼル噴霧が温度の異なる高温雰囲気中に噴射された状態を模擬できる。図 2 は、設定温度 900 K および 1200 K でキャリアガス流量 Q_c 1/min を変化させたときの加熱炉上流から反応

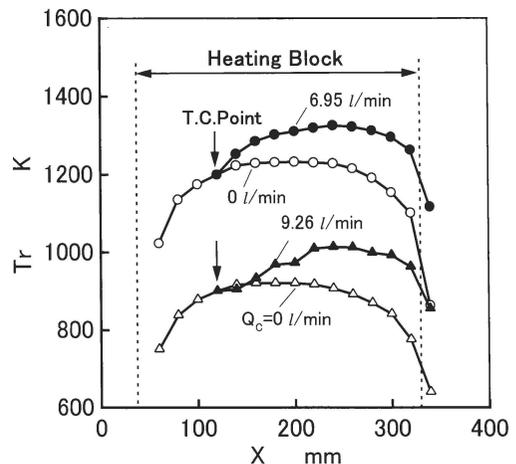


Fig. 2. Temperature distribution in infrared reactor.

管内軸方向 X の温度分布を示す。いずれの設定温度でも軸方向の温度分布は、ほぼ一定の値を示すが、キャリアガスを流すと下流側の温度は設定温度よりも 100 K ほど高くなる。本実験では、反応管内最高温度を雰囲気温度 T_r と定義し、加熱部有効長 265mm をガスが通過する時間を滞留時間 t_r とした。なお、燃料流量とキャリアガス流量は、キャリアガスを酸素濃度 5% と仮定したときの当量比が 2.5 となるように設定した。また、有効加熱部を通過する混合気の滞留時間は 20ms から 50ms で、管内の流れはレイノズル数 1300 以下の層流である。反応管を通過した反応ガスは、希釈部を経てガス分析部に送られ、高沸点、中沸点、低沸点炭化水素および無機ガスを分析した。炭化水素の分析には FID ガスクロマトグラフ (柳本製 G3800) を用い、中・高沸点炭化水素は、250°C に加熱した高温サンプラーを用いて分析部に導入した。燃料および中沸点炭化水素は、シリコン OV-101 5% クロモソープ W カラム (内径 3mm, 長さ 2m) を、炭素数 4 までの低沸点炭化水素は、スクワラン 2% 活性炭アルミナカラム (内径 3mm, 長さ 3m) で昇温分析した。また、無機ガスのうち O_2 と CO にはモレキュラーシーブ 5A (内径 3mm, 長さ 2m), H_2 と CO_2 には活性炭カラム (内径 3mm, 長さ 2m) を使用した。

2.2 試験燃料

試験燃料には、軽油の熱分解、酸化過程を模擬するため、直鎖飽和炭化水素燃料 AR0 および芳香族燃料 AR100 を混合した燃料を使用した。試験燃料 AR0, AR100 および JIS1 号軽油 GO1 の性状を表 1 に示す。軽油 GO1 (密度 835kg/m^3 , 低発熱量 $42,880\text{kJ/kg}$, セタン指数 56.3, 芳香族含有率 25.7%) に対し、燃料 AR0 (Solvent#0M, 密度 756kg/m^3 , 低発熱量 $47,450\text{kJ/kg}$, セタン指数 80.0) は、 $C_{12}H_{26}$, $C_{13}H_{28}$, $C_{14}H_{30}$ を質量割合でそれぞれ 27.0wt%, 47.0wt%, 26.0wt% 含む直鎖飽和炭化水素で、燃料 AR100 (Swasol 1800, 密度 933kg/m^3 , 低発

Table 1. Test fuel properties

Fuel Code	AR0	AR100	GO1
Fuel	Solvent	Swasol	Gas Oil
Density kg/m^3 (15°C)	756	933	835
Viscosity mm^2/s (30°C)	3.02	1.46	3.78
Distillation Temp. °C			
IBP	218.0	194.0	165.0
10 vol%	223.5	202.0	215.5
50 vol%	227.0	211.5	286.0
90 vol%	230.0	239.0	341.5
FBP	248.0	254.5	356.5
Saturates wt%	100	0	74.3
Aromatics wt%	0	100	25.7
1 Ring	0	59.1	21.2
2 Rings	0	40.9	3.2
3 Rings	0	0	1.3
C/H kg/kg	5.43	9.74	6.39
Sulfur wt%	1 >	0.0002	0.14
LHV kJ/kg	47450	40435	42880
Theoretical air kg/kg	15.12	13.59	14.54
Cetane Index	80.0	12.1	56.3

熱量 $40,435\text{kJ/kg}$, セタン指数 12.1) は、1 環芳香族 59.1wt% (アルキルベンゼン類 50.6wt%, ナフテンベンゼン類 8.5wt%) および 2 環芳香族 40.9wt% (ナフタレン類) の芳香族 100% 燃料である。芳香族燃料の影響を調べる場合、AR0 燃料に AR100 燃料を容積割合で 50vol% 混合した燃料 AR50 を使用した。

3 直鎖炭化水素燃料の熱分解と酸化過程

3.1 直鎖炭化水素燃料の熱分解過程

まず、芳香族を含まない直鎖飽和炭化水素燃料について、キャリアガスに N_2 を用いて酸素のない状態で燃料 AR0 の熱分解過程を調べた。図 3 は滞留時間 $t_r=25\text{ms}$ のもとで、雰囲気温度 T_r を変更したときの燃料成分のガスクロマトグラムをガスクロマトグラフの保持時間 t_R に対して示す。雰囲気温度 $T_r=900\text{K}$ では、保持時間 2~3min 付近に低沸点成分がわずかに検出されるが、主に検出される成分は、炭素数 C_{12} , C_{13} および C_{14} の燃料成分である。 T_r が 1050K を越えると、炭素数 4 以下の低沸点成分が急激に増

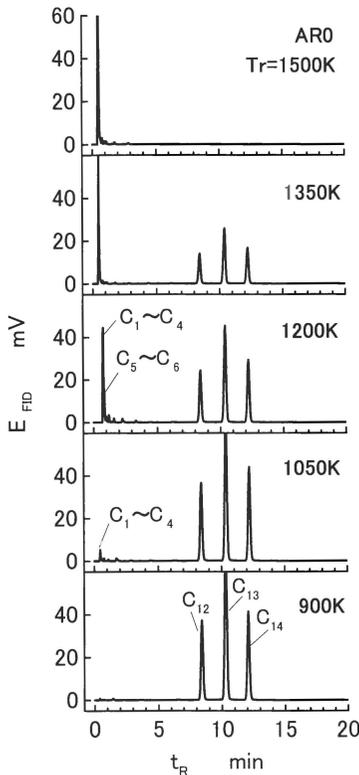


Fig. 3. Chromatograms of thermal cracking experiment of ARO fuel.

加し、1500 K では燃料成分は検出されず低沸点成分に分解していることがわかる。

つぎに、燃料の熱分解反応がどの程度進行したかを評価する指標として、投入燃料中の炭素原子および水素原子のなかで、熱分解あるいは酸化反応によって反応生成物に変換された炭素と水素の割合を、燃料および反応生成物中の炭素原子モル数および水素原子モル数の比 C_p/C_f および H_p/H_f として、それぞれ式 (1) および式 (2) で定義した。

$$\frac{C_p}{C_f} = \frac{\sum_{i=1}^n X_{pi}^c}{X_f^c} \quad (1)$$

$$\frac{H_p}{H_f} = \frac{\sum_{i=1}^n X_{pi}^H}{X_f^H} \quad (2)$$

ここで、 X_{pi}^c 、 X_{pi}^H および X_f^c 、 X_f^H は、それぞれ燃料中の炭素原子モル数と反応生成物中の炭素原子モル数および水素原子モル数、添え字 “f”、および “p” は、それぞれ燃料、生成反応物、また、“i” は反応生成物のなかの特定成分を示す。

上式を用いて、燃料の熱分解反応や酸化反応で生成するそれぞれの原子のモル数比を求める場合、反応管出口ですべての成分を分析して、各成分のモル比を知る必要があり、また、反応後のモル数の増加や反応の進行度などによる誤差が考えられる。ただ、本実験のように酸素分率が低い場合では、反応前後の C_p/C_f の誤差は、最大 5% 程度であった。

図 4 は、雰囲気温度 Tr を変更したときの直鎖飽和炭化水素燃料 ARO の熱分解の進行度を、炭素原子モル数比 C_p/C_f および水素原子モル数

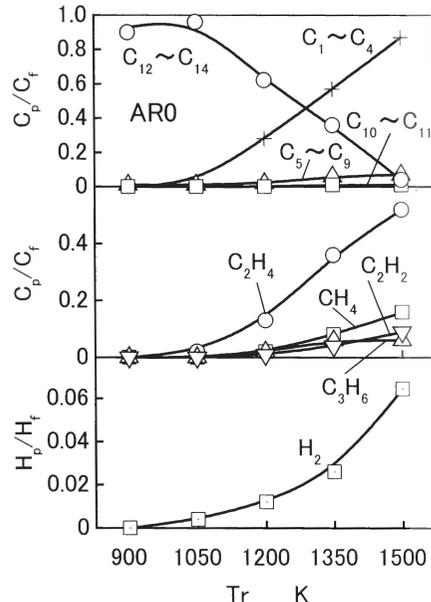


Fig. 4. Effect of ambient temperature on thermal cracking of ARO fuel.

比 H_p/H_f で示す。図の上段は、燃料成分 $C_{12} \sim C_{14}$ 、熱分解によって生成された中沸点成分 $C_{10} \sim C_{11}$ と $C_5 \sim C_9$ 、および低沸点成分 $C_1 \sim C_4$ 別に分類したものである。燃料 ARO は、1000 K 付近で中沸点成分 $C_5 \sim C_9$ や低沸点成分 $C_1 \sim C_4$ に分解し、雰囲気温度の上昇とともに燃料成分は低沸点成分に分解されることがわかる。ただ、このとき燃料の炭素数に近い C_{10} や C_{11} に比べて $C_1 \sim C_4$ の低沸点成分が多く生成される。さらに、高温の 1500 K では、燃料中の炭素は、ほとんど低級化してガス状炭化水素となる。中段は、低沸点成分中の各ガス成分構成を示す。いずれの雰囲気温度においても、低沸点成分のうち C_2H_4 が最も多く生成される。これは、直鎖炭化水素燃料の熱分解では、比較的低温で水素の引き抜きが進行し、 β 開裂により C_2H_4 が主体に生成されるため、 CH_4 を除き炭素数 2 以上の低沸点成分は、 C_2H_2 や C_3H_6 などの不飽和炭化水素が多いことが特徴である⁽²²⁾。また、図の下段に示すように、熱分解の開始とともに水素が生成され、 H_p/H_f 値は生成した低沸点炭化水素 C_p/C_f の約 10% となり、雰囲気温度が 1350 K を超えると水素濃度が急激に増加する。

次に、燃料の低級化過程に及ぼす反応時間の影響を、燃料が反応管を通過する滞留時間を変化させて調べた。図 5 は、雰囲気温度 $Tr=1350$ K の窒素雰囲気中で、滞留時間 tr を 20ms から 50ms まで変化させたときの熱分解反応の進行度を C_p/C_f および H_p/H_f で示す。滞留時間が長くなると、 $C_{12} \sim C_{14}$ の燃料成分は単調に減少して、熱分解によって生成される低沸点成分の量は、反応管内の滞留時間に比例して増加するが、燃料が反応管内で単位時間当たりを受熱する熱量で考えると、反応時間よりもむしろ雰囲気温度の影響の方が大きいと考えられる。

3.2 直鎖炭化水素燃料の酸化過程

前節では、酸素のない雰囲気での直鎖炭化水素燃料 ARO の熱分解反応について検討を行ったが、本節では、酸素雰囲気中での燃料の低級化

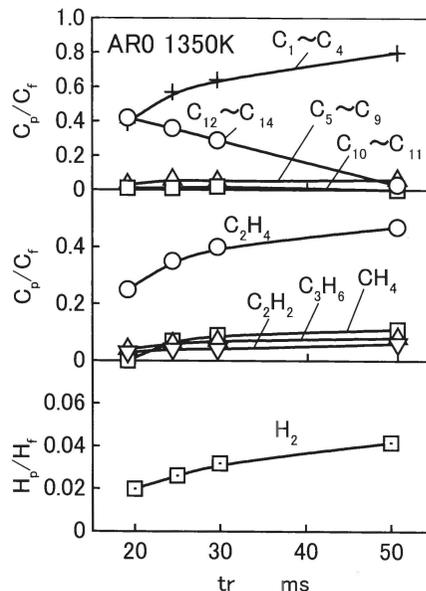


Fig. 5. Effect of residence time on thermal cracking of ARO fuel.

および酸化過程を、燃料とキャリアガスの質量流量比 $F/G=0.04$ 、酸素濃度 5% (当量比 2.5)、滞留時間 $tr=25$ ms のもとで、雰囲気温度 Tr を 900 ~ 1500 K 間で変化させて調べた。このとき反応管を出た生成ガスの反応を凍結するため、反応管出口で室温の窒素ガスと希釈したのち、250°C に保温したガス導入管を通して分析計へ導いた。また、反応管内では酸素付加による発熱反応で温度上昇をとまうが、管内に設けた熱電対によって設定温度を一定に保って実験を行った。図 6 に燃料成分、中・低沸点炭化水素および無機ガスに対する雰囲気温度の影響を、炭素原子モル比 C_p/C_f および水素原子モル比 H_p/H_f で示す。図の下段には、 H_2 、 CO 、 CO_2 および反応後の O_2 濃度を示す。図からわかるように、 O_2 雰囲気中においても燃料の熱分解開始温度は、およそ 1000 K 付近で、窒素雰囲気中と同様の傾向となる。このことから、この温度では O_2 が存在しても酸化反応が緩慢で、燃料の熱分解反応が主体に進行しているといえる。1200 K を越えると、燃料中の炭素原子のうち

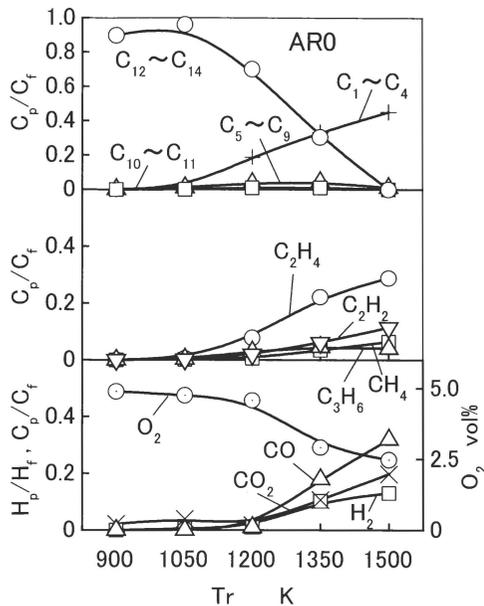


Fig. 6. Effect of ambient temperature on oxidation of ARO fuel.

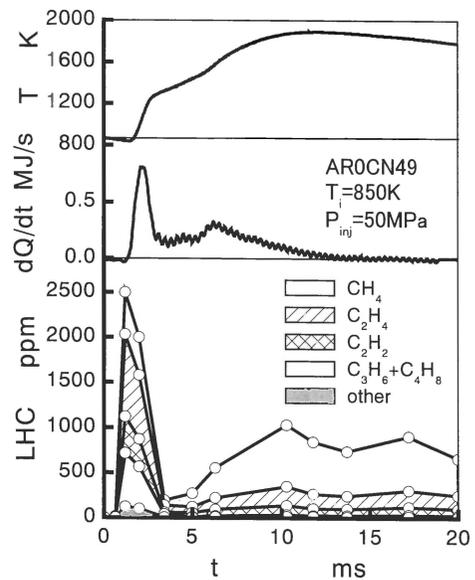


Fig. 7. History of LHCs, heat release rate and gas temperature during typical diesel combustion.

30%程度が低沸点炭化水素として検出されるが、このとき燃焼生成物であるCOやCO₂はほとんど検出されずO₂の消費も少ない。さらに、温度が高くなると燃料成分は、温度上昇とともに単調に減少し、生成されたC₂H₄などの低沸点成分は、COやCO₂に転換され、O₂濃度は初期O₂濃度の約半分になる。

次に、前述まで得られた流動反応管による結果が、ディーゼル燃焼での燃料の挙動を、どの程度まで表現できているかを確認するため、急速圧縮装置を用いてディーゼル噴霧の燃焼過程における混合気組成の時間履歴を全量サンプリング法を用いて調べた。図7は、直鎖飽和炭化水素燃料ARO CN49(密度788kg/m³、低位発熱量43,910kJ/kg、セタン価CN48.8)を用いて、噴射圧力P_{inj}=50MPa、霧囲気温度T_i=850Kの条件で、ディーゼル燃焼期間中の炭素数4以下の低沸点炭化水素成分(LHC)の時間履歴と熱発生率経過dQ/dtを噴射開始からの時間tに対し

て示す。図からわかるように、着火遅れ期間後半に、燃料は熱分解し高濃度のC₂H₄、C₂H₂、C₃H₆などの不飽和炭化水素が蓄積して、急激な初期燃焼を経て拡散燃焼期に移行する。このとき初期燃焼期では、高濃度のC₂H₄が生成されるのに対して、拡散燃焼期では、CH₄を主体に燃焼が進行することが大きな特徴である。図8(a)、(b)は、燃料AROの着火遅れ期間後半t=2.2msにおける燃料成分(C₁₂H₂₆、C₁₃H₂₈、C₁₄H₃₀)以外の中沸点炭化水素成分(MHC)の構成割合と低沸点炭化水素成分の内訳をそれぞれCH₄換算値で示したものである⁽¹⁷⁾。図から、ディーゼル噴霧の着火遅れ期間に準備される可燃混合気は、約50%の低沸点炭化水素成分と中沸点成分で構成され、低沸点炭化水素のうち50%以上がC₂H₄で、CH₄以外の成分はC₂H₂やC₃H₆などの不飽和炭化水素である。この結果は、前述の流動反応管による熱分解成分の構成と同様の傾向を示すことがわかる。ただ、流動反応

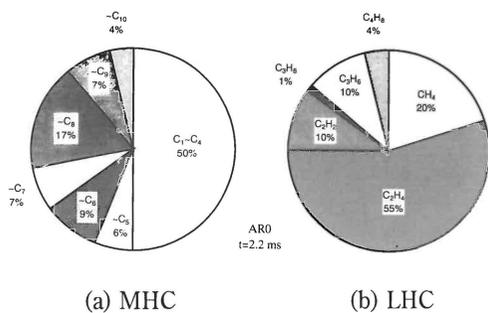


Fig. 8. Composition of mixture during ignition delay period.

管と急速圧縮装置との設定温度条件に差がみられるが、この温度の差は、ディーゼル噴霧の着火遅れ期間の後半では、局所的な発熱反応もあり、また C_2H_2 も生成されていることを考えると⁽²³⁾、ディーゼル噴霧では、周囲空気温度よりも高温の反応領域で熱分解が進行していることを示唆しているといえる。以上のことから、流動反応管での分析結果は、ディーゼル噴霧の着火遅れ期間の燃料の化学的挙動を表現できているといえる。

4 芳香族炭化水素燃料の熱分解と酸化

前章では、直鎖飽和炭化水素燃料の熱分解と酸化過程について解析を行ったが、ディーゼル軽油には、芳香族炭化水素成分が 20 数% 含まれており、これらの成分が NO_x や微粒子の排出に大きく影響することが知られている⁽⁵⁾。そこで、本章では、芳香族炭化水素の熱分解に及ぼす雰囲気温度と O_2 濃度の影響を調べた。試験燃料には、直鎖飽和炭化水素 AR0 を基材燃料として、芳香族燃料 AR100 を体積割合で 50% 混合した AR50 燃料を使用した。

4.1 芳香族混合燃料の熱分解過程

図 9 は、AR50 燃料で雰囲気温度 Tr を変化したときのクロマトグラムを示す。 $Tr=1050$ K 付近までは、燃料の成分分布と変わらず、低沸点成分が検出される 1200 K においても $C_{10} \cdot C_{11}$

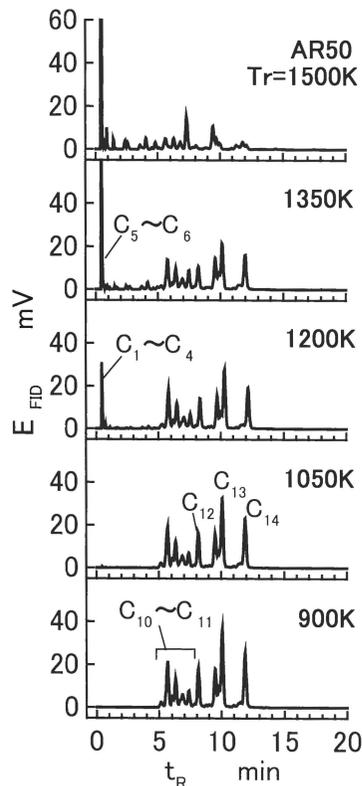


Fig. 9. Chromatograms of thermal cracking of AR50 fuel.

の芳香族成分にはあまり変化がみられない。また、1500 K においては燃料中の芳香族成分 $C_{10} \cdot C_{11}$ ばかりでなく、基材燃料成分 $C_{12} \sim C_{14}$ も低級化されずに多く残る。図 10(a), (b) は、それぞれ燃料 AR0 と燃料 AR50 について、雰囲気温度 Tr を変化させたときの各炭化水素反応成分を CH_4 換算で算出した構成割合を示す。図中の右端の数値は、反応管出口における全炭化水素成分の CH_4 換算総量を示し、いずれの温度でもほぼ投入燃料の 90% 以上が反応生成物として回収されている。図から直鎖炭化水素燃料 AR0 の場合 (同図 a)、1050 K を越えると低沸点炭化水素成分が生成されるのに対して、芳香族含有燃料 AR50 (同図 b) では、1200 K 付近で低沸点成分が検出され、1500 K においても 50% 程

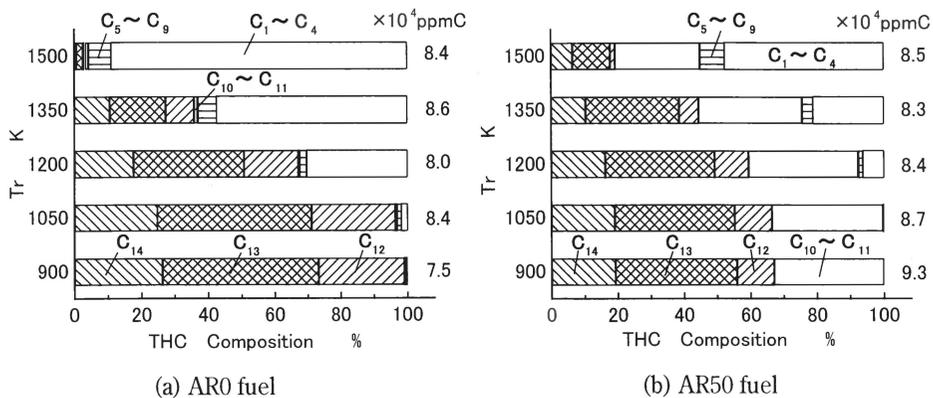


Fig. 10. Effect of ambient temperature on thermal cracking of AR0 and AR50 fuels.

度の燃料成分が未反応のまま残り、とくに炭素数 C_{10} や C_{11} の芳香族成分の低級化反応が遅れることがわかる。図 11 は、AR50 燃料について、雰囲気温度 Tr に対する熱分解の進行度を、炭素原子および水素原子モル比 C_p/C_f 、 H_p/H_f で整理したものである。図上段の $Tr=900$ K での数値は、AR50 燃料を構成する各成分の炭素原子モル数の割合を示し、芳香族成分は30数%であ

る。図 10 でも示したように、この芳香族成分は、雰囲気温度が高くなってほとんど熱分解せずに残り、1500 K の高温でも基材燃料である直鎖炭化水素成分 $C_{12} \sim C_{14}$ も燃料成分のまま残留する。このため、低沸点炭化水素の生成量は、AR0 に比べて 50% 以下になるが、 H_2 濃度は図 4 の熱分解実験の場合とあまり変わらない。図 12 は、雰囲気温度 1350 K のもとで、芳香族含有

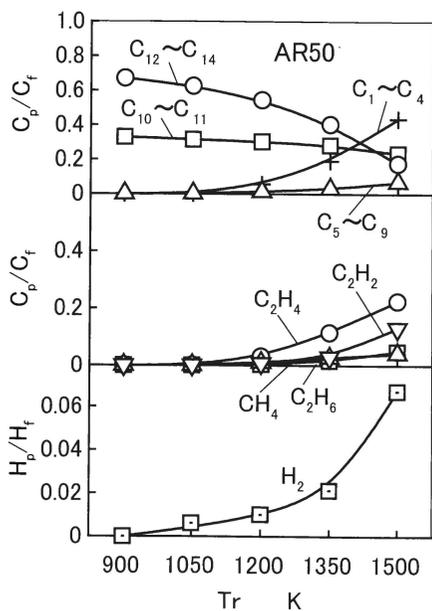


Fig. 11. Effect of ambient temperature on thermal cracking of AR50 fuel.

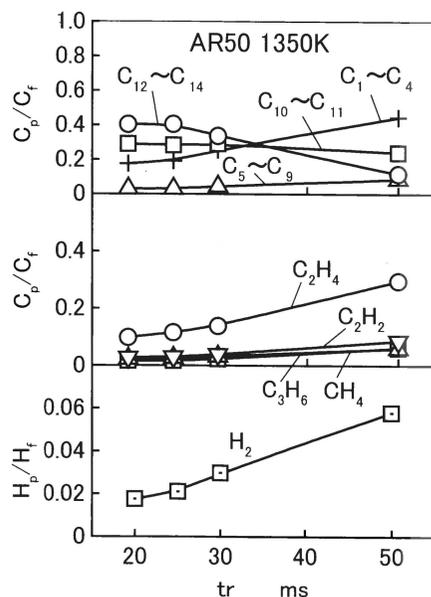


Fig. 12. Effect of residence time on thermal cracking of AR50 fuel.

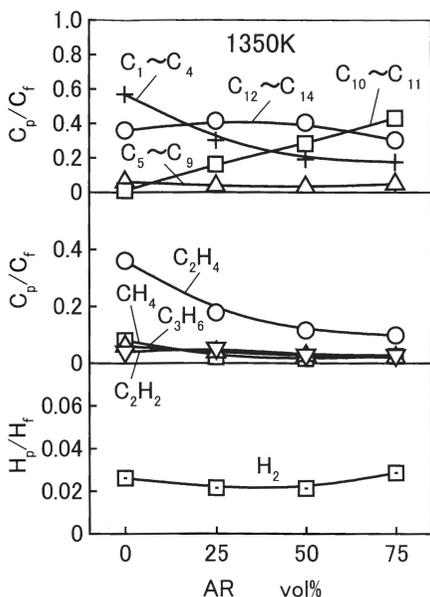


Fig. 13. Effect of aromatic content on thermal cracking of fuels.

燃料 AR50 の熱分解過程に及ぼす滞留時間の影響を示す。この図から、芳香族が燃料中に存在すると滞留時間を長くしても、芳香族成分 C_{10} や C_{11} の熱分解はほとんど進行せず、しかも直鎖飽和成分の熱分解反応も妨げられることがわかる。燃料中の芳香族成分は、PM の生成に影響を及ぼすことから、このような直鎖飽和炭化水素成分と芳香族成分との反応機構についても明らかにする必要がある。

次に、芳香族含有率が熱分解過程に及ぼす影響を調べた。図 13 は、雰囲気温度 1350 K、滞留時間 25ms のもとで、直鎖飽和炭化水素燃料 AR0 と芳香族燃料 AR100 の体積混合割合をえることにより、芳香族含有率を変更したときの熱分解成分の変化を炭素原子および水素原子モル数比 C_p/C_t 、 H_p/H_f で示す。直鎖炭化水素燃料成分 (AR0) の $C_{12} \sim C_{14}$ は、この雰囲気温度で 60% 近く低沸点成分 $C_1 \sim C_4$ に低級化するが、芳香族含有率 25vol% (AR25) では、低沸点成分 $C_1 \sim C_4$ は AR0 の約半分の濃度となる。芳香族含有率がさらに増加すると、残留する直鎖燃料成

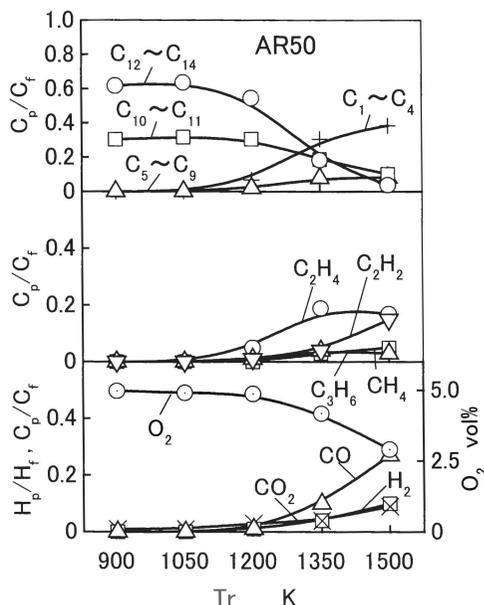


Fig. 14. Effect of ambient temperature on oxidation of AR50 fuel.

分 $C_{12} \sim C_{14}$ も多くなり、低沸点成分は減少する。しかし、芳香族成分が増加しても、水素の生成量はほぼ一定濃度となる。一般に、パラフィン系炭化水素の熱分解では、脱水素過程は C-C 結合より起こりにくいとされているが、芳香族炭化水素の脱水素反応については、アルキル基をもつ側鎖構造が関与して、その結果、水素濃度には変化がなかったものと考えられる。

4.2 芳香族混合燃料の酸化過程

図 14 は、芳香族混合燃料 AR50 の酸化実験を O_2 濃度 5vol% (当量比 2.5)、滞留時間 25ms のもとで行った結果を炭素原子および水素原子モル数比 C_p/C_t 、 H_p/H_f で示す。図からわかるように、 $Tr=1200$ K 付近まで消費される O_2 は少なく、また、燃料中の直鎖成分 $C_{12} \sim C_{14}$ および芳香族成分 C_{10} や C_{11} にもほとんど変化がみられないが、 C_2H_4 濃度は窒素中の熱分解時よりも若干高くなり、 H_2 濃度は、熱分解時よりも低下する。1350 K を越えると、温度上昇とともに生成された C_2H_4 は酸化して CO や CO_2 が生成されるが、

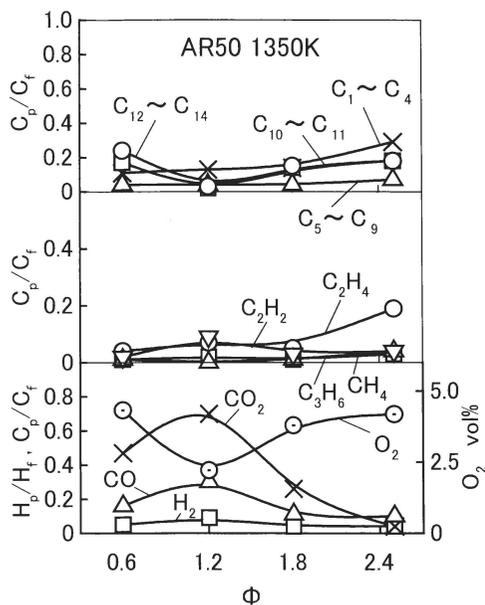


Fig. 15. Effect of equivalence ratio on thermal cracking of AR50 fuel.

C_2H_2 濃度は増加する傾向にある。また、直鎖燃料 AR0 ではほとんど検出されなかった中沸点成分 $C_5 \sim C_9$ が、温度上昇とともに増加する傾向があることから、芳香族成分の存在が熱分解で生成した中沸点成分の酸化も阻害していることが考えられる。ディーゼル燃焼では、このように熱分解を妨げられた炭化水素から PM が生成される過程を解明することが重要であると考えられる。

次に、芳香族成分の酸化に及ぼす O_2 濃度の影響を調べた。図 15 は、AR50 燃料で、雰囲気温度 1350 K、滞留時間 25ms、酸素濃度 5% 一定のもとでの C_p/C_f 、 H_p/H_f の変化を当量比 ϕ に対して示す。当量比の変化に対して直鎖燃料成分 $C_{12} \sim C_{14}$ および芳香族燃料成分 $C_5 \sim C_{11}$ は、 $\phi=1.2$ で最も少なく、このとき O_2 消費量も多く CO_2 が最高濃度となる。これより過濃側では、燃料成分自身も増加する傾向にあり、 O_2 消費量も少なく CO_2 は極端に減少する。低沸点成分については、 $\phi=1.2$ で C_2H_2 濃度が高くなり、当量比が高くなるにつれ低沸点炭化水素成分が増加

するが、この過濃側での増加は、 C_2H_4 の生成量の増加によるものである。

5 まとめ

以上、高温場におけるディーゼル燃料の化学的過程を調べるため流動反応装置を試作して、直鎖飽和炭化水素燃料と芳香族含有燃料の低級化過程に及ぼす雰囲気温度、反応時間および酸素濃度の影響を安定な炭化水素成分を対象にして調べた。さらに、急速圧縮装置によるディーゼル燃焼過程における炭化水素成分と比較して、本装置がディーゼル燃料の熱分解過程の解析に有効であることを確かめた。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) 直鎖飽和炭化水素燃料の熱分解は、雰囲気温度 1000 K 付近で始まり、温度の上昇とともに C_2H_4 、 C_2H_2 、および C_3H_6 などの不飽和低級炭化水素が単調に増加する。また、1500 K では、直鎖炭化水素燃料はすべて低級化する。

(2) このとき、燃料の熱分解過程で生成した低沸点炭化水素の約 10% の水素が生成され、その生成量は 1350 K 付近から急激に増加する。

(3) 低酸素濃度のもとでの燃料の熱分解成分濃度は、1000 K 付近までは窒素中での熱分解成分濃度とあまり変わらない。

(4) 燃料に芳香族成分が含まれると、熱分解温度は約 150 K 高くなり、1500 K においても高濃度の芳香族成分は分解されずに残り、直鎖炭化水素燃料の熱分解も妨げられる。

(5) 燃料の熱分解過程は、単位時間当たりの受熱量に支配されるので、雰囲気温度の影響が大きいと考えられる。

(6) ディーゼル燃焼過程の着火遅れ期間における燃料の低級化過程については、流動反応装置による熱分解過程で知ることができる。

参考文献

- (1) Shundoh, S., Kakegawa, T., Tsujimura, K. and Kobayashi, S., The Effect of Injection

- Parameters and Swirl on Diesel Combustion with High Pressure Fuel Injection, SAE Paper 910489, (1991).
- (2) Mikulic, L. Kühn, M., Schommers, J. and Willig, E., Exhaust-Emission Optimization of DI-Diesel Passenger Car Engine with High-Pressure Fuel Injection and EGR, SAE Paper 931035, (1993).
- (3) 柳原弘道, 佐藤康夫, 水田準一, 均一・高拡散率な混合気形成による直噴ディーゼルの燃焼解析, 自技論, Vol.28, No.4, (1997), pp.17-22.
- (4) 堀田義博, 中北清己, 稲吉三七二, 冬頭孝之, 渡部哲, 小型高速 DIディーゼルの燃焼改善 (第1報 高速・全負荷時のスモーク生成要因), 自技論, Vol.31, No.3, (2000), pp.5-10.
- (5) 赤坂行男, 桜井嘉人, 軽油性状が直噴ディーゼルエンジンからの大気汚染物質に及ぼす影響, 機論 (B編), 63 巻, 607 号, (1997), pp.1091-1097.
- (6) Litzinger, T. A., Brezinsky, K. and Glassman, I., The Oxidation of Ethylbenzene Near 1060 K, *Combust. & Flame*, 63, (1986), pp.251-267.
- (7) Marinov, N. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Vincitore, A. M., Castaldi, M. J., Senkan, S. M. and Melius, C. F., Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed n-Butane Flame, *Combust. & Flame*, 114, (1998), pp.192-213.
- (8) Hunter, T. B., Wang, H., Litzinger, T. A. and Frenklach, M., The Oxidation of Methane at Elevated Pressures: Experiments and Modeling, *Combust. & Flame*, 97, (1994), pp.201-221.
- (9) Dryer, F. L. and Brezinsky, K., A Flow Reactor Study of the Oxidation of n-Octane and Iso-Octane, *Combust. Sci. and Tech.*, Vol.45, (1986), pp.199-212.
- (10) Westbrook, C. K., Curran, H. J., Pitz, W. J., Griffiths, J. F., Mohamed, C. and Wo, S. K., The Effects of Pressure, Temperature, and Concentration on the Reactivity of Alkanes : Experiments and Modeling in a Rapid Compression Machine, 27th symp. (Int.) on Combust., The Combustion Institute, (1998), pp.371-378.
- (11) Curran, H. J., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Callahan, C. V. and Dryer, F. L., Oxidation of Automotive Primary Reference Fuels at Elevated Pressures, 27th symp. (Int.) on Combust., The Combustion Institute, (1998), pp.379-387.
- (12) Barbella, R., Ciajolo, A. and D'Anna, A., Pyrolysis and Oxidation of n-Tetradecane during Combustion in a Diesel Engine, 23rd Symp. (Int.) on Combust., The Combustion Institute, (1990), pp.1079-1085.
- (13) Rhee, K. T., Myers, P. S. and Uyehara, O. A., Time- and Space- Resolved Species Determination in Diesel Combustion Using Continuous Flow Gas Sampling, SAE Paper 780226, (1978).
- (14) Aoyagi, Y., Kamimoto, T., Matsui, Y. and Matsuoka, S., A Gas Sampling Study on the Formation Processes of Soot and NO in a DI Diesel Engine, SAE Paper 800254, (1980).
- (15) Ikegami, M., Miwa, K. and Li, X., Spray Process and Fuel Pyrolysis in the Initial Stage of Diesel Combustion, *Bull. of JSME*, Vol.29, No.253, (1986), pp.2198-2195.
- (16) 島崎直基, 畑中洋一, 横田克彦, 中平敏夫, 燃焼室内のガスサンプリングなどによるディーゼル燃焼解析, 自技論, Vol.28, No.1, (1997), pp.29-34.
- (17) Ishiyama, T., Miwa, K. and Horikoshi, O., A Study on Ignition Process of Diesel Sprays, *JSME Int. Jour. Series B*, Vol.38, No.3, (1995), pp.483-489.

- (18) 朝井豪, 倉田和郎, 横山哲也, 千田二郎, 藤本元, 直噴式ディーゼル機関におけるレーザー誘起散乱法・レーザー誘起赤熱法を用いたすす挙動の解明, 自技論, Vol.28, No.3, (1997), pp.29-34.
- (19) Corcino, F. E., Vaglieco, B. M. and Valentino, G., A Study of Physical and Chemical Delay in a High Swirl Diesel System via Multiwavelength Extinction Measurement, SAE Paper 980502, (1998).
- (20) Ishiyama, T., Miwa, K. and Kanno, A., Experimental Study on Fuel Air Mixture Formation and Ignition Process in Diesel Combustion, Int. symp. COMODIA90, (1990), pp.565-570.
- (21) 石山拓二, 三輪恵, 宮本雅信, 田尾知久, 噴霧の着火に及ぼす芳香族炭化水素の影響, 機論 (B編), 59 卷, 560 号, (1993), pp. 393-398.
- (22) 山本研一, 堤繁, 工業化学全集 5 石油・石油化学, (1966), pp.151-156, 日刊工業新聞社.
- (23) Uyehara, O. A., Estimating Mixing and Sooting in Diffusion Flames, SAE Paper 831338, (1983).

[受付：2001年5月18日, 受理：2001年8月31日]

Investigation of Thermal Cracking and Oxidation Process of Diesel Fuel Using a Flow Reactor

Tomoko NAKAMI*, Akio IKEDA**, Kei MIWA*, Yoshiyuki KIDOGUCHI***
and Ali MOHAMMADI*

*Ecosystem Engineering, Graduate school of Engineering, The University of Tokushima

**YANMAR DIESEL ENGINE CO., LTD.

***Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, The University of Tokushima

A flow reactor was used to study the chemical processes of diesel ignition such as thermal decomposition and oxidation of diesel fuels. It is found that diesel fuel decomposition begins at a temperature over 1000 K, producing mainly unsaturated light hydrocarbons such as C_2H_4 , C_2H_2 , and C_3H_6 . H_2 is produced when fuel is cracked into light hydrocarbons and its concentration shows a drastic increase as temperature exceeds 1350 K. Thermal decomposition of n-paraffins completes at a temperature of 1500 K. However, aromatic fuels decompose with difficulty, and some aromatic components remain at 1500 K. The aromatic components also restrain n-paraffin fuel from thermal cracking. The oxidation experiment shows that light hydrocarbons are oxidized into CO and CO_2 at a temperature above 1200 K.