日本機械学会論文集(B編)
73巻730号(2007-6)

論文 No. 06-1072

含酸素物質を混合した際の反応プロセスと微粒子抑制特性*

北川浩史*1, 多田真和*2, 西澤 透*3
登坂 茂*4, 藤原康博*4

The Reaction Process and Particulate-Formation-Inhibition Properties when Oxygenating Agents are Mixed into the Fuel

Hiroshi KITAGAWA*5, Masakazu TADA, Toru NISHIZAWA,
Shigeru TOSAKA and Yasuhiro FUJIWARA

*5 Department of Automotive Engineering, Hokkaido Automotive Engineering College,
2-6-2-1 Nakanoshima, Toyohira-ku, Sapporo-shi, Hokkaido, 062-0922 Japan

This research tested hydrocarbon fuels with differing particulate formation mechanisms and oxygenating agents with differing carbon numbers and molecular configurations. In order to find out the relationship between the property of hydrocarbon fuels and the particulate-formation-inhibition properties of oxygenating agents, a fluid reaction tube apparatus was employed to heat the hydrocarbon fuels in order to compare their thermal cracking, condensation polymerization, and the quantity of formed particulate matter. The objective of this experiment was to find a way to optimize the fuel properties by reducing the formation of particulate matter. As a result of this test, we found that the mechanisms for the inhibition of particulate matter formation were different according to the differing hydrocarbon fuels, and also according to the differing properties of oxygenating agents mixed into the fuel.

Key Words: Diesel Engine, Liquid Fuel, Combustion, Combustion Products, Combustion Phenomena, Fuel Properties, Oxygenated Fuel, Thermal Cracking, Condensation Polymerization

1. まえがき

本研究室では，これまでに炭素数・分子構造の異なる種々の単体燃料の微粒子生成機構・生成特性，ならびに含酸素物質を混合した際の微粒子抑制機構・抑制特性を調べた結果，燃料性状によって微粒子生成機構・生成特性が異なること，また，含酸素物質を混合した際の微粒子抑制機構・抑制特性が異なることを明らかとしてきた[(1)~(6)]．

本研究では，これまでの単体燃料を用いた結果を元に[(1)]，微粒子生成機構・生成特性の異なる燃料，ならびに含酸素物質を混合した燃料を対象に，反応プロセスと微粒子抑制機構・抑制特性の関連を調べ，燃料性状と熱分解・重縮合の反応プロセスと微粒子抑制機構・抑制特性の関連を解明し，微粒子低減を図るための燃料要求性状を見出すことを目的としている．

2. 実験装置及び方法

燃料性状によって，着火性，蒸留性状，粘度などが異なり，実機を用いた場合には，微粒子生成の重要因子である温度，濃度，加熱時間が燃料性状によって変化するため，微粒子抑制機構・抑制特性の関連を解明することが困難と考えられる．したがって，燃料性状にかかわらず同一条件で加熱した際の熱分解・重縮合成分の分析，微粒子生成量の測定が必要といえる．

図1は，本実験に用いた反応流動管装置の概要を示したものである．燃料，および加熱雰囲気の窒素は，

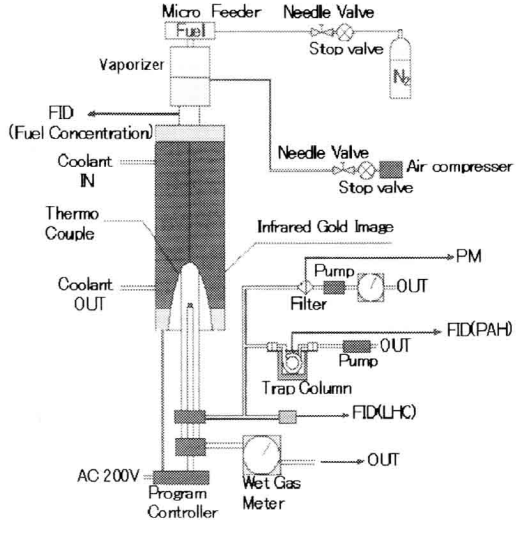

Fig.1 Experimental setup

* 原稿受付 2006年10月27日.
*1 正員，北海道自動車短期大学自動車工業科(〒062-0922 札幌市豊平区中の島2-6-2-1).
*2 学生員，北海道工業大学大学院機械システム工学専攻.
*3 日産自動車(株)総合研究所パワーソース研究所(〒237-8523 横須賀市夏島町1).
*4 正員，北海道工業大学工学部.
E-mail: kitagawa@haec.ac.jp

それぞれマイクロフィーダー，ニードルバルブにより流量を調整することで，燃料濃度，空間速度を一定とし，温度制御装置により赤外線ゴールドイメージ炉内の温度を任意に設定することで，燃料性状にかかわらず同一の条件で加熱することが可能である．

実験は，本装置を用いて燃料濃度 3%C，空間速度 5000/h の一定とし，種々の温度で加熱して行った．

実験では，微粒子生成機構・生成特性の異なる脂肪族系燃料の 1-ヘキセン，芳香族系燃料のベンゼンを対象に，炭素数・分子構造の異なる炭素数５でカーボネート系のジエチルカーボネート(DEC)，エーテル系のジエチレングリコールモノメチルエーテル(DGME)，炭素数７でアセテート系のプロピレングリコールジアセテート(PGDA)の３種類の含酸素物質をそれぞれ混合した際の微粒子生成量の測定，ならびにFID付きガスクロマトグラフを用いて熱分解成分である低沸点炭化水素（LHC），重縮合成分である多環芳香族炭化水素（PAH）などの分析を行った．

また，3 種類の含酸素物質を対象に，それぞれ単体で加熱した際の熱分解過程を調べると共に無機ガスの分析を行い，微粒子抑制特性に差異が生ずる原因の解明を試みた．

3．実験結果及び考察

3・1　含酸素物質を混合した際の微粒子抑制特性

図２は，脂肪族系燃料の 1-ヘキセン に炭素数・分子構造の異なる３種類の含酸素物質を30%混合した燃料を対象に，加熱した際の加熱温度に対する微粒子生成特性を比較して示したものである．図から，微粒子生成傾向は同様であるが含酸素物質を混合した場合の方が微粒子生成量は減少しており，その際の抑制効果は含酸素物質の炭素数が少ないほど幾分大きいことが分かる．なお，熱分解成分，重縮合成分の分析結果から，微粒子が抑制される主たる原因は，熱分解過程で生成される不飽和炭化水素のアセチレンが，含酸素物質中の酸素によりその一部が酸化減少することにより，ベンゼン環の生成量が抑制され，ベンゼンから重縮合，多環化により生成される PAH，ひいては微粒子が抑制されたものといえる．

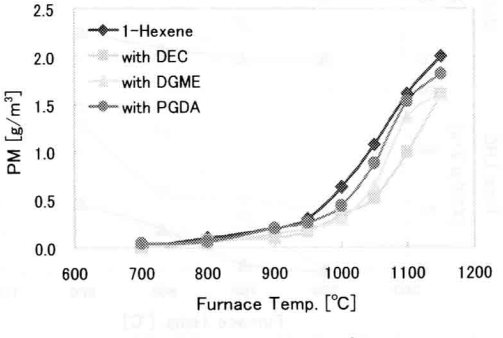

Fig. 2 Relationship between the furnace temperature and quantities of PM (Fuel : 1-Hexcene)

図３は，芳香族炭化水素のベンゼンに３種類の含酸素物質を 30%混合した燃料を加熱した際の微粒子生成特性を比較して示したものである．図に示されるように比較的温度の低い領域では含酸素物質を混合した方が微粒子生成量は多いが，高温度域では減少している．その際の抑制効果は前述同様に含酸素物質の炭素数が大きいほど小さくなる傾向が認められる．

図４は，PAH 成分の分析結果の一例としてベンゼン単体と，DEC30%混合燃料を 1000℃で加熱した際のクロマトを比較して示したものである．図から DEC を混合した場合にはアルキルベンゼン類が大幅に増加してい

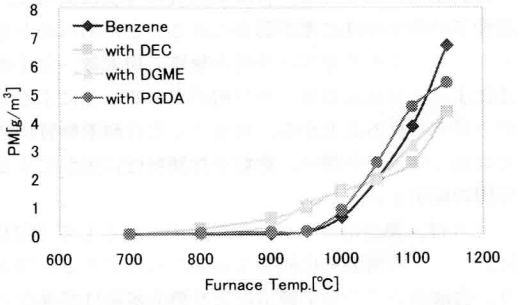

Fig.3 Relationship between the furnace temperature and quantities of PM (Fuel : Benzene)

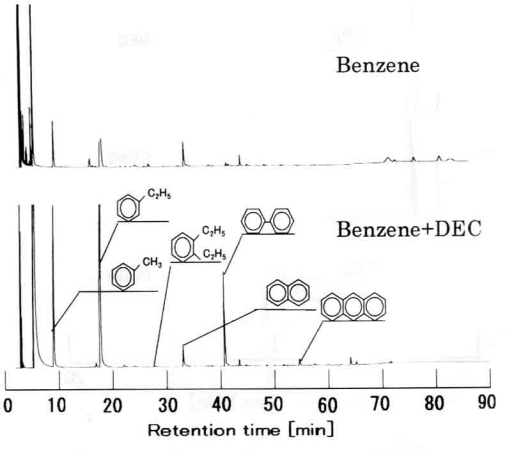

Fig.4 Chromatograms of the PAH component analysis for Benzene and Benzene + DEC

ることが分かる．したがって含酸素物質を混合した際に微粒子が抑制される主たる要因は，含酸素物質の熱分解成分がベンゼン環に側鎖として付加し，アルキルベンゼン類を生成することが，高温度域でベンゼン環が直接重縮合，多環化しPAHを経て微粒子に至るのを抑制するためと考えられる．

以上の結果から，脂肪族系燃料と芳香族系燃料では微粒子生成機構，生成特性が異なり，含酸素物質を混合した際の微粒子抑制機構も異なると言える．すなわち，脂肪族系燃料の場合は，熱分解過程で生成される不飽和炭化水素の一部が含酸素物質中の酸素により酸化減少することが微粒子抑制の主たる要因と考えられ，芳香族系燃料の場合には，含酸素物質によりアルキルベンゼン類を介すことが，高温度域でベンゼン環が直接重縮合，多環化しPAHを経て微粒子に至るのを抑制するためと言える．

3・2　含酸素物質の性状と熱分解過程

これまでの結果から，含酸素物質の性状によって，微粒子の抑制特性に差が認められることが明らかとなった．その主たる要因は含酸素物質の炭素数，分子構造によって含酸素物質の熱分解が異なることによるものと考えられることから，対象とした含酸素物質単体での熱分解過程を調べ，微粒子抑制特性に差が生ずる原因の解明を試みた．

図5は，熱分解成分の分析結果の一例として800℃における分析結果を比較して示したものである．図より，含酸素物質の分子構造により熱分解特性が異なっており，未定性成分が生成されている．これは，1-ヘキセン，ベンゼンに含酸素物質を混合したときにはほとんど検出されていないことからも，OH，CO基を含む炭化水素と考えられる．また，検出されている成分が異なることから，含酸素物質の炭素数・分子構造によって，熱分解が異なるといえる．

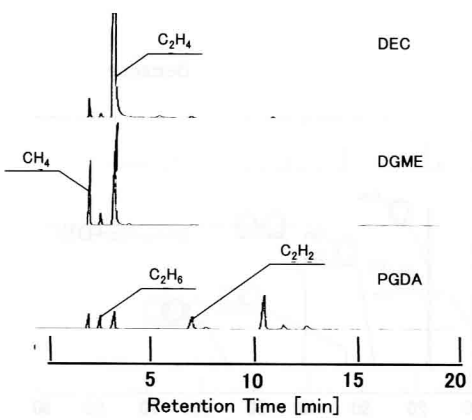

Fig.5 Chromatograms of the LHC component analysis. (Temp. 800℃)

図6は，前述の分析結果から加熱温度に対する検出された主な成分の生成量をアセチレン，不飽和のLHC，未定性成分を含めたTotal LHCの生成量として比較して示したものである．図より，温度の上昇に伴い生成量は増加するが，含酸素物質により熱分解開始温度，熱分解成分が異なり，炭素数の小さい含酸素物質ほど，熱分解生成開始温度が低く，生成量が多くなる傾向が見られる．また，DECは他の燃料に比べて熱分解開始温度が低く，熱分解成分の生成量が多いことから，熱分解過程で生成される酸化，燃焼に使用できる酸素の生成量も異なることが考えられる．その結果，酸化，部分酸化成分の生成量にも差が生ずることが考えられることから，無機ガスの成分の分析を行った．

図7は，TCDガスクロマトグラフを用いて無機ガス成分の分析を行った結果から，加熱温度に対するCO，CO2，ならびに02の生成量を比較して示したものである．なお，DGMEについてはその分解成分とCOとの分

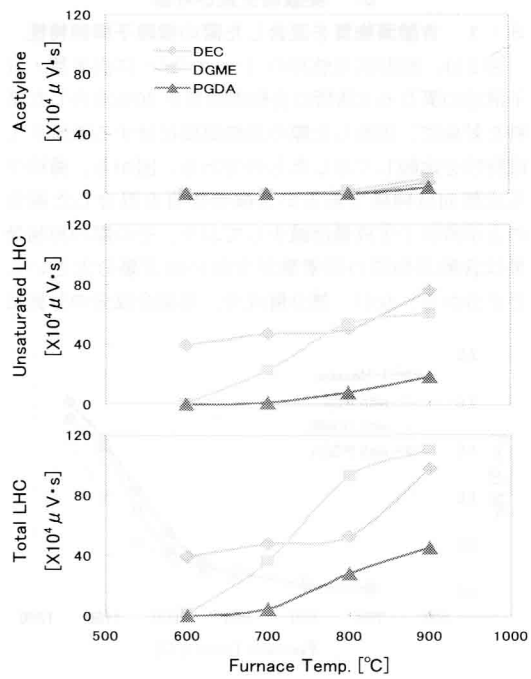

Fig.6 Relationship between furnace temperature and peak areas of Acetylene, unsaturation LHC and total LHC.

離が不十分となったため，図から割愛した．図より，いずれの含酸素物質もCO，CO2ともに温度の上昇に伴い増加する傾向にあり，熱分解開始温度が低いDECは低い温度域からでも酸化，燃焼に使用可能な O2を生成し，熱分解成分の一部を酸化することでCO2の生成量が多くなったと考えられる．

このことから，含酸素物質の炭素数・分子構造により結合解離エネルギーが異なり，熱分解の開始温度，ならびに熱分解により生成されるLHC，02の生成開始温度，生成量が異なると言える．

従って，1-ヘキセンに混合した場合，含酸素物質によって熱分解過程で生成されたアセチレンの酸化，燃焼量が異なることでベンゼンの生成量に差が生ずることが，微粒子抑制特性に差が生ずる主要因と考えられる．

また，ベンゼンに混合した場合には，含酸素物質によってベンゼン環に側鎖として付加するLHCの生成開始温度，生成量が異なり，アルキルベンゼン類の生成開始温度，生成量に差が生じ，高温度域でのベンゼン環の直接重縮合・多環化の抑制特性，ひいては微粒子抑制特性に差が生ずる主要因と考えられる．

以上の結果から，DEC を混合した場合，熱分解開始温度が低く，不飽和のLHC生成量も多いことから，酸化に必要な酸素が比較的容易に乖離され，アセチレンを酸化する事で微粒子の生成が抑制され，酸化成分であるCO2の生成量が増加したものと考えられる．また，PGDAの微粒子抑制効果が低かった原因として，含酸素割合は一定であるが，PGDAは他の含酸素物質に比べ熱分解開始温度が高く，LHC 生成量も少ない事から，酸化に必要な酸素の生成量が低かったことが考えられる．

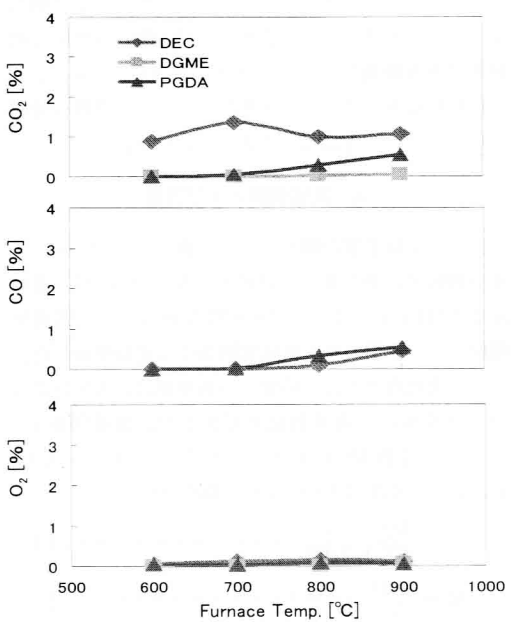

Fig.7 Relationship between furnace temperature and peak areas of inorganic gas.

4．結　論

1. 含酸素物質を混合した際の微粒子抑制機構，抑制特性は燃料性状によって異なる．
2. 脂肪族系燃料では，熱分解で生成される酸素がアセチレンを酸化減少することで微粒子は抑制される．
3. 芳香族系燃料では，含酸素物質の熱分解により生成された成分がベンゼン環に側鎖として付加することがベンゼン環の多環化を抑制したと言える．
4. 炭素数が小さい含酸素物質の方が幾分，抑制効果は高いと言える．

本研究は，日本機械学会 RC-220 研究分科会の助成を受けて行ったことを付記し，謝意を表す．

文　献

1) Tosaka, S., Kitagawa, H., The Effect of Fuel Properties on Characteristics of Particulate Formation. JSME,RC189(Final Report),(2003),pp25-30

2) Tosaka, S., Kitagawa, H., The Effect of Oxygenated Fuel Properties on Mechanism of Inhibition in Particulate Matter. JSME,RC207 (Final Report),(2005), pp25-30

3) Kitagawa, H., Murayama, T., Tosaka, S., Fujiwara, Y., The Effect of Oxygenated Fuel Additive on the Reduction of Diesel Exhaust Particulates, *SAE Paper*, 2001-01-2020(2001), pp.1-8

4) Kitagawa, H., Tosaka, S., Fujiwara, Y., The Effect of Oxygenated Fuel Properties on Mechanism of Inhibition in Particulate Matter, *Proceedings of the Mechanical Engineering Congress, 2004 Japan*, No.80-04(2004.), pp1-4

5) Fujiwara, Y., Tosaka, S., Noto, T., Murayama, T., The Influence of Oxygenated Agents Addition to Diesel Fuel on Reductions in Particulate Matter, *Memoirs of the Hokkaido Institute of Technology*, No.28(2000), pp.1-8

6) Fujiwara, Y., Tosaka, S., Effect of Oxygenated Agents Addition Diesel Fuel on Formation Processes and Toxic Substances, *RC-170 of the JSME (2001)*, pp.83-88