層流拡散火炎のすす生成*

西 田 修 身** Irvin Glassman***

Soot Formation in Laminar Diffusion Flame

By Osami Nishida, Irvin Glassman

Profiles of gas species concentration and temperature (T_{max} : K) near the tip in normal diffusion flames of various fuel structures are measured, paying special attention to the role of reaction zone on the formation mechanism of soot precursors in the blue-violet flame. The fuels chosen for study are 1-Butene, 2-Butene, 1, 3-Butadiene, Acetylene, Allene, Benzene, Toluene, and Ethene. The sooting tendency of employed fuel becomes much higher as the T_{max} is measured much lower.

Toluene>Benzene>Allene>Butadiene>Acetylene>Ethene.

It shows that sooting tendency due to fuels is independent of the initial fuel concentration from the measured results of temperature.

1. ま え が き

炭化水素系燃料の燃焼によって、発生するすすの生成機構は大変複雑であり、過去、その生成過程において諸説が報告されているが、確証がないのが現状である。これらの生成過程をある程度明確にすることによって、すす生成の低減策を構築出来るものと思われる。近年、筆者の一人であるIrvin Glassmanら^{1), 2)}は種々の燃料をもちいて、すす発生直前の燃焼状態と火炎温度をもとに、すす生成過程の予測を試み、種々の報告をしている。その結果、予混合火炎では温度が高いほど、すす化の傾向が低くなる。しかし、拡散火炎では温度が高いほどすす化の傾向が高くなる。個々の燃料の差に注目すれば拡散火炎において、すす発生直前の温度が低い物質ほど、すす化が容易である。本報告はこれらの結果に加え、

飽和、不飽和の鎖状構造並びにベンゼン環構造燃焼火炎で温度測定とガス分析を行なうことによって、鎖状の生成物からMONO-AROMATIC RINGの形成、さらにDI-AROMATIC RINGの生成の機構を推測した。また、すす発生直前の火炎形成のために、種々の不活性ガスを添加した場合、すす化におよぼす影響について調べた。

2. 実験装置および方法

燃料、添加ガス（窒素ガス、アルゴンガス、炭酸ガス）および酸化剤の流路系、並びにバーナの全体系を図1に示した。図2はバーナの詳細図である。燃料は内径φ12.2mm、肉厚0.25mm長さ700mmのステンレス管より、上向きに流出される。空気又は酸素の供給は内径83mm、肉厚3mmの管で燃料管と同軸になっている。空気又は酸素の流れを均一流にするために、直径3mmのGlass Beadsをつめ、上部にStainless SteelのHoneycombを設けた。ガス流量はローターメーターで設定し、石ケン膜流量計

*原稿受付 平成4年6月18日

平成4年春季学術講演(平成4年5月27日)

**正会員 神戸商船大学(神戸市東灘区深江南町5-1-1)

***Princeton Univ. (New Jersey, USA)

図1 実験装置全体の構成写真

図2 バーナの詳細図

図3 熱電対の測定部の詳細図

(Soap film flow meter)で測定した。BenzeneやTolueneの液体燃料についてはImpingers Bubble Tankによって、蒸気ガスを発生し火炎を形成した。透明の燃焼管 (Plexiglass Chimney, 内径86mm) に熱電対や、ガスサンプリングプローブを固定した。燃焼管は火炎軸方向に移動可能で、燃焼管に固定しているマイクロマニピュレーターにて、プローブを火炎軸に対して垂直方向に移動可能であり、任意の位置の測定が可能である。酸化剤の供給管と燃焼管との空き間はOリングによってシールをした。熱電対の測定部の詳細は図3に示した。Platinum・6%RhodiumとPlatinum・30%Rhodium (Type B) で出来ており、素線系は $\phi 0.002\text{in}$ ($\phi 50\mu\text{m}$) で長さ約7mmで、触媒反応の影響 (Catalytic effects) を防止するために、表面を SiO_2 でコーティングをした。さらに線径0.010inで支えられている。図4にガスサンプリングプローブの先端部を示す。全体はQuartz (石英) でつくり、ガス吸引口は $\phi 75\mu\text{m}$ とし、一回当たり250ccのガス量をサンプリングした。ガスクロマトグラフィはHEWLETT PACKARD 5890Aを使用した。キャリアーガスに窒素ガスを用い、内径0.32mm、長さ60mのCapillary Column (Liquid Phase DB-1, Non Polar Dimethyl Silicone塗布) にて、オープン温度を -20°C から 240°C に設定し、FIDによって検出した。

3. 実験結果と考察

3.1 燃料流量によるすす化の評価 層流拡散火炎からのすす発生点高さを模型的に示したのが図5である。火炎先端部の中央の山が高いときにはすすが排出されず、逆に低い場合には排出される。ゆえに、同一高さの場合にすす発生限界の状態である。図6は燃料にPropane (C_3H_8), n-Butane ($\text{n-C}_4\text{H}_{10}$), 2-Butene ($2-\text{C}_4\text{H}_8$), 及び

図4 ガスサンプリングプローブ

図5 すず発生点高さのモデル

図6 種々の燃料によるすす化の傾向

(a) 窒素ガス添加量とすす発生点高さ、浮き上がり距離 (B) の関係

図7(b) すず発生点高さ、火炎の浮き上がり距離の関係

図7

1-3 Butadiene (1, 3-C₄H₆) を用いて、空气中ですず発生点高さを燃料流量に対して測定した結果である。すす発生点の火炎高さ (h) 並びに形状はCathetometerで測定した。図より燃料流量が増すとすす発生点が増大する。同一すす発生点において、C-C Bonds数並びにC/H (炭素・水素原子数比) が大きくなるほど、燃料流量が少ない状態で、すす発生がみられる。すなわち、すす化が容易であるといえる。図7(a)(b)は1, 3-Butadieneおよびn-Butene中に窒素ガスを添加した場合のすす発生点高さ (h)、並びに火炎の浮き上がり距離 (B: Stand Off Distance) の状態を示した。(a)図より窒素ガス添加量を増すと燃焼時間が長くなるため、h並びにBが増加する。さらに(b)図より火炎の浮き上がり距離 (SOD) が増すと、すす発生点高さは増大する。SOD(B)が2 mmより大きくなると、火炎内への空気誘入効果が増すため、hに大きな変化が現れず、飽和に近づく。つづいて、すす化表示法として、すす発生点での燃料の質量流量 (FFM: Mass Flow Rate of Fuel at the Sooting Point) を知ることによって評価した結果を示す。図8(a)

(b)¹⁾は種々の燃料について、FFM値の逆数の対数値と計算による断熱火炎温度³⁾ (AFT) の逆数値について整理した結果を示した。FFMの逆数値は以下のような意味を有する。 $1/FFM [1/(g/sec)] \sim d S_{cr}/tr \sim A \cdot X_f \exp(-E/RT)$ 。ここに、FFM: Fuel Mass Flow Rate at the Smoke Point, $d S_{cr}$: Critical Soot Loading Formed, tr : Available Residence Time, A : Pre-Exponential Factor, X_f : Inlet Fuel Mole Fraction, E : 活性化エネルギー, R : 一般ガス定数, T : 絶対温度, 燃料流量の少ない状態で、すす発生点が現れる燃料のすす化は容易であるため、 $1/FFM$ が大きくなるほど、すす生成性が高いといえる。(a)図より、同一燃料では温度が高いほど、すす化が容易である。さらに、つぎのようにすす化が容易な燃料から困難な燃料へ順序づけられる。Benzene > Allene > Butadiene > Butenes > Acetylene。(b)図には、種々のCyclo系の燃料による結果について示した。ゆえに、同一 $1/FFM$ 値では限界すす発生状態での断熱火炎温度の低い物質ほど、すす化が容易である。

(a) 主にすす化の容易な燃料による結果

(b) 主にシクロ系の燃料による結果

図8 すず発生点高さにおける質量燃料流速と断熱火炎温度の関係

(a) Ethene and 2-Butene

(b) Acetylene and 1, 3-Butadiene

(c) 1-Butene and Allene

(d) Benzene

図9 すず発生直前の青紫 (Blue-Violet) 火炎の軸方向の温度分布 (酸素雰囲気中)

3.2 すず発生点直前の温度測定 (Measured Soot Inception Temperature) 燃料に Ethene (C_2H_6), 2-Butene ($2-C_4H_8$), Acetylene (C_2H_2), 1,3-Butadiene ($1,3-C_4H_6$), 1-Butene ($1-C_4H_8$), Allene (C_3H_4), Benzene (C_6H_6), および Toluene (C_7H_8) を用いて, すず発生直前の青紫炎 (Blue-Violet Flame) 状態にし, 火炎中心軸方向に温度測定した結果を図9(a)(b)(c)(d)に示した. 図中測定点高さを無次元表示 (z/H :ここに, H は火炎先端の高さ, z は測定点をそれぞれ示す) した. $z/H=1$ は火炎先端部を示す. 温度はノズル出口から急増し, $z/H \approx 1$ の位置で, ほぼ最高温度を示し, 以降漸減している. Methane, Propane, Ethene, Butane 火炎の温度分布のピーク値の位置は

$z/H=1$ より, 若干後流側にシフトするのに対し, Acetylene, Benzene, Toluene, Allene, 1, 3-Butadiene 火炎のピーク値の位置は $z/H=1$ の場所に現われる. $z/H=1$ の位置での温度を T_{max} (Measured Soot Inception Temperature) とした. T_{max} (K) の低い火炎から順に並べると, Toluene, Benzene, Allene, 1-Butene, 1, 3-Butadiene, Acetylene, 2-Butene, Ethene のようになる. 表1は種々の燃料火炎における $z/H=1$ での測定温度と計算による断熱火炎温度 (AFT)³⁾ を示した. 参考までに, Clifford A. Smith⁴⁾ のデータも併記した. 本結果より, 温度の低い状態ですす生成の容易な火炎ほど, すず生成が容易な燃料であるといえる. 以上の結果より, 温度測定を中心に, すず化の傾向を二つの火炎タイプに分類し, 整理すると表2のようになる. A Typeの火炎は完全に表面が青紫色炎で覆われており, 輪郭が明瞭であり, 下流に薄煙が認められない. 温度ピーク値の位置が $z/H=1$ に現われ, T_{max} が低く, 比較的すす生成が容易で, 分解が困難な火炎に見られる. B Typeの火炎はコーン状の青紫色炎が形成されているが, 下流に青紫色の薄煙炎がともなっている. T_{max} 値がたかく, 温度ピーク値の位置が $z/H=1$ より後流側にシフトしている. すずの分解が容易である.

表1 酸素雰囲気中で種々の燃料の燃焼によるすす発生直前の青紫炎先端部の温度と計算による断熱火炎温度 (AFT: K) の比較 (窒素ガス添加)

Fuel	Measured Inception Temperature (K) $\approx$		AFT (K)
2-Butene	1684	1623 *	2050
Acetylene	1665		
1,3-Butadiene	1650	1623 *	2010
1-Butene	1647		
Allene	1586	1613 *	1920
Benzene	1580		
Toluene	1570		
Methane		1913 *	2600
Propane		1783 *	2330
Ethene	1700	1753 *	2470
n-Butane		1723 *	2200
iso-Butane		1643 *	2090

AFT (K) is Calculated Adiabatic Flame Temperature ($=T_c$).

* is measured by Clifford A. Smith.

3.3 ガス分析結果 すず生成機構を追求する有力な手段として, 種々の燃料を用いて, 層流のBlue-Violet拡散炎を形成し, すず生成直前の先端部で, 火炎軸方向にガスサンプリングを行ない, 各種化学種の分析を実施した. 燃料にはEthene (C_2H_6), Acetylene (C_2H_2), 1,3-Butadiene ($1,3-C_4H_6$), 1-Butene ($1-C_4H_8$), Allene (C_3H_4), Benzene (C_6H_6), Toluene (C_7H_8) を用いた. 図10は測定結果であり, 無次元火炎軸高さに対して, それぞれの化学種を体積濃度 (Mole Fraction, ppm) で示した. 図より火炎先端部付近 ($z/H \approx 1$) で, それぞれの燃料の消費が著しく高い. 同時に燃料の熱分解によって生成された CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_6H_6 , C_7H_8 , C_3H_4 , 及び C_4H_6 等は $z/H \approx 0.995$ 付近より生成量が増加し, ほぼ $z/H \approx 1$ 近傍で最高濃度値を有し, それ以降は激減する. とくに, Acetylene, 1,3-Butadiene, Allene, Benzene, 及びTolueneは前節で述べたように, すず生成が容

表2 青紫炎のすす化の傾向

Type	A	B
Temperature Profile (Axial D.)
Outline of Flame
Bluish Haze (Downstream of Flame Surface)	without Bluish Haze	with Bluish Haze
$T_{max.}(K)$ at $z/H=1.0$	$T_{max.}(K)$ が低い.	$T_{max.}(K)$ が高い.
$z/H > 1.0$ での $T(K)$	温度分布は 降下する.	温度が漸増し、 低下する.
Soot Formation	容易	困難
Soot Decomposition	困難	容易
Soot Exhaust	多量に排出され やすい.	排出され にくい.
Fuel	Butene, Acetylene, Benzene, Toluene, Allene, 1,3-Butadiene	Methane, Propane, Ethene, Butane

易な燃料である。燃料成分以外の四種類の化学種濃度が共通して高い値を示している。ゆえに、これらの化学種並びに活性基はすす生成に強い影響を及ぼしているといえる。

図11は種々の火炎でガス分析した場合の C_2H_2 , C_4H_6 , C_6H_6 および C_7H_8 濃度値をそれぞれの火炎の $z/H=1$ での測定温度($T_{max.}$: K)の逆数値に対してプロットした。図より温度が低くなるほど、Acetylene濃度が低下し、Benzene, Tolueneおよび1, 3-Butadieneの生成量が増加する。これら化学種はすす生成に強い係わりを有するとともに、BenzeneやTolueneは広義において、すすの一部であると言える。

すす生成機構の経路は、過去より種々議論^{5), 6)}

されている。筆者の一人は1979年にプロパン火炎の実験にもとずいて、Diels-Adler反応⁷⁾により、報告した。それ以降、Smyth, K.C. and Miller, J.H.⁸⁾, Haynes, B.S. and Wagner, H.Gg.⁹⁾, Frenklack, M., Clary, D.W., Gardiner, W.C. Jr., and Stein, S.E.¹⁰⁾らの報告でも種々議論されている。最近、Irvin Glassmanらは、すす生成機構について、図12のような経路を概略的¹⁾に示すとともに、さらに、種々の燃料を用いて、すす発生点の温度並びにガス分析結果より、図13のような経路を報告¹⁾している。図より、AcetyleneはVinyl Radicalとなり、1, 3-Butadienyl Radicalを経て、Phenyl Radical(Cyclic $C_6H_5 \cdot$), つまり最初のAromatic Ringを形成する。

図10 すず発生直前の青紫炎のガス分析結果

(a) Ethene Flame

(b) Acetylene Flame

(c) 1, 3-Butadiene Flame

(d) 1-Butene Flame

(e) Allene Flame

(f) Benzene Flame

(g) Toluene Flame

図11 すず生成直前の温度変化に対するすす生成に関する化学種の濃度変化

さらにAcetyleneの添加によって、Phenylacetyleneから2環の炭化水素へと成長して行く。このモデルはPhenylradicalにAcetyl radicalやVinylradicalが結合し、環数を増加させる。図14は前述のガス分

析結果より、すす生成機構を大胆に推測したものである。^{11), 12)} Phenylradical(Cyclic $C_6H_5 \cdot$)生成までは図13と同様であるが、それ以降、 $C_4H_5 \cdot$ (1, 3-Butadienyl Radical)によって、Naphtalene

Generalized Soot Formation Mechanism

図12 概括的なすす生成機構

($C_{10}H_8$), さらに Phenanthrene ($C_{14}H_{10}$) を形成する. さらに $C_2H_3 \cdot$ (Vinylradical) の結合によって, Pyrene ($C_{16}H_{10}$) を生成し, 多環縮合炭化水素(例えば, $C_{40}H_{16}$: Circumanthracene)へと生長して行く.

3.4 初期燃料濃度によるすす生成特性¹³⁾

燃料に Ethene, 1, 3-Butadiene, 1-Butene および Allene を使用し, 添加用ガスとして Ar, N_2 , CO_2 を用い, すず生成直前の青紫層流炎を形成し, 火炎軸方向に温度分布を測定した.

図15は測定結果である. 種々比熱の異なる添加ガスを添加して, すず発生直前の青紫炎を形成させた場合, 火炎先端部 ($z/H=1$) の温度レベルは, 全て一致する.

各燃料の初期燃料濃度に対し, $z/H=1$ での温度値 (T_{max}) をプロットしたのが図16である. 図中, H はすす発生直前の青紫炎高さを示す. 燃料, 添加ガスの混合気中の燃料濃度は極めて低い. Ethene の場合は 7~19 vol. % であるが, 他は全て 2~6 vol. % の範囲である. 比熱の小さい添加ガス (Ar: 4.97 cal/mol/K @1500K) ほど多量に添加し, 比熱の大きなガス (CO_2 : 13.93 cal/mol/K

General mechanisms for soot formation

Details of alternate routes

図13 すず生成経路

図14 すず生成経路

(a) Ethene Flame

(b) 1, 3-Butadiene

(c) 1-Butene

(d) Allene

図15 種々の添加ガス添加によるすす発生直前の青紫炎の軸方向の温度分布

図16 初期燃料濃度によるすす生成特性
H: すず発生直前の青紫炎高さ

@1500K) ほど少ない添加量で形成されている。全ての火炎について、初期燃料濃度に関係なく、すす生成直前の火炎先端での青紫炎点(T_{max} : K, @ $z/H=1$)の温度は一定である。各火炎の平均的温度的低い火炎から並べると次のようになる。

Allene, 1-Butene, 1, 3-Butadiene, Ethene
A Type flame $\longrightarrow$ B Type Flame

4. ま と め

すす生成過程(すす化の傾向)を実験的立場から明らかにするために、種々の鎖状および環状炭化水素燃料を用いて、すす発生直前の青紫炎を形成し、温度測定とガス分析を行なった結果、次のようなことが分かった。

- (1) すず化の傾向はすす発生直前の青紫炎先端部($z/H=1$)での温度(T_{max})が低いほど容易である。すす化の大きい燃料順序は次のようになる。

Toluene>Benzene>Allene>1-Butene>
1570K 1580K 1586K 1647K
1, 3-Butadiene>Acetylene>2-Butene>
1650K 1665K 1684K
Ethene
1700K

- (2) すず化の傾向が増大するほど、すす発生直前の青紫炎先端部($z/H \approx 1$)の付近で、 C_8H_8 および C_7H_8 の化学種濃度が高くなる。
- (3) 燃料構造によるすす化の傾向は初期燃料濃度に無関係である。

文 献

- 1) Glassman, Irvin, Twenty-Second Symposium (International) on Combustion (1988), The Combustion Institute, P.295~311.
- 2) Gomez, A., Sidebotham, G., and Glassman, I., Combustion and Flame, 58 (1984), P.45~57.
- 3) Gordon, S., and McBride, B.J. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouget Detonations, NASA SP-273 (1971).
- 4) Smith, C.A., On Incipient Soot Formation in Laminar Diffusion Flames. Degree of Master of Science in Engineering, Princeton University (1990).
- 5) Street, J.C. and Thomas, A., Fuel 34(1955), P.4.
- 6) Wright, W.J., Twelfth Symposium (International) on Combustion, (1969), The Combustion Institute, P.867.
- 7) 西田・向原, 日本舶用機関学会誌, 第14巻, 第3号 (1979), P.46.
- 8) Smyth, K.C. and Miller, J.H., Science, 236(1987), P.1540.
- 9) Haynes, B.S. and Wagner, H.Gg., Prog. Energy Comb. Sci. 7 (1981), P.229.
- 10) Frenklack, M., Clary, D.W., Gardiner, W.C. Jr., and Stein, S.E., Twentieth Symposium (International) on Combustion, (1985), The Combustion Institute, P.889.
- 11) Nishida, O., Reveiw of Kobe University of Mercantile Marine Part II, No.39(1991), P.113~133.
- 12) 西田, 日本機械学会関西支部第250回講演会講演論文集, No.914-3 (1991年11月), P.203~205.
- 13) Glassman, I., and Brezinsky, K., Contractor's Meeting in Propulsion, Air Force Office of Scientific Research and University of Colorado at Boulder, (1991-June), P.84~86.

〔質 疑 応 答〕

質問者 金沢工業大学 田辺秀明

〔質問〕 すず生成の大変興味深い基礎的御研究に敬意を表します。つきましては、以下のことについて御教示ください。すず生成経路でアロマ化、多環化は重要な役割を果たすと思われますが、層流拡散火炎中では、拡散、混合等の物理的過程も含んで、どの程度の時間オーダーでそのようなことが生じているのでしょうか。また、ディーゼル機関の火炎内でも多環化等は生じると考えてよろしいのでしょうか。

〔回答〕 明らかなことは申し上げられませんが、nsecのオーダーで多環化し、すず核を形成するものと考えています。ディーゼル機関内でも同様なことがいえます。

質問者 東京商船大学 岡田 博

〔質問〕 ディーゼル噴霧火炎からのすす粒子の排出を少なくするために図4中、左の火炎形状にするには、どのような方法を用いればよいのか教示願いたい。

〔回答〕 拡散火炎において、火炎先端の中央部が周囲よりも突き出し、高くなると、すすの排出は著しく抑制されます。このような火炎をディーゼル噴霧ノズルで形成するためには、噴射孔を二重同心円に製作し、中心部と環状周囲部の噴射のタイミングおよび圧力を変えることによって、この種火炎の形成が可能ではないかと考えております。