プロピレンをバーナー低温度炎に添加したときの芳香族生成挙動

Effect of polypropylene addition on aromatic hydrocarbon formation in diethyl-ether low-temperature flames

○学 山崎 友博 (名工大)

学 大河 誠 (名工大)

正 古谷 正広 (名工大)

Tomohiro YAMAZAKI, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya

Makoto OHKAWA, Nagoya Institute of Technology

Masahiro FURUTANI, Nagoya Institute of Technology

Key Words: Internal Combustion Engine, Fuel, Combustion Products, Ignition, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

1. はじめに

低温度炎中での多環芳香族炭化水素 PAH の生成挙動を調べてきている。ジエチルエーテルのバーナー低温度炎では当量比 2.0 付近よりも低い当量比では青炎の後に Yellow column と呼ばれる発光帯が現れる。Yellow column では混合気中の酸素は残存しておらず、温度は 1350 K に達する。このことは Yellow column は高温還元場であることを示している。ディーゼル燃焼場は極めて複雑であるが、着火後の噴霧内は高温還元場である。

単純な高温還元場である Yellow column での芳香族生成過程の状況を知るために、プロピレンを当量比 2.4 のジエチルエーテルバーナー低温度炎に添加して、芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素の濃度がどのように変化するのかを高速液体クロマトグラフとキャピラリーガスクロマトグラフを用いて調べる。

2. 実験装置および方法

ポリングバーナーの上に設置した石英製円筒 (内径: 104.6 mm, 長さ: 172 mm) の内部で低温度炎を保持する。燃料としてジエチルエーテル (東京化成製) をあてる。燃料と空気を混合槽で十分に混ぜ合わせてバーナーに供給する。空気供給量は $10^4 \text{ cm}^3/\text{min}$ に設定されている。

低温度炎中のガスがバーナー中心軸上に設置されたサンプリングプローブから等速吸引される。40 cm³ の採取ガスを 2 cm³ の吸収液 (アセトニトリル) を入れたガラス製捕集容器に導く。容器を振動攪拌させた後に、 $200 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ の吸収液を分光蛍光検出器付き高速液体クロマトグラフ HPLC (島津: LC-VP, 分離カラム: 逆相カラム Sigma-Aldrichs: Supelcosil LC-PAH, 充填剤粒子径 5 μm) に投入して、こう配溶離する。プロピレン (高千穂化学) は当量比 2.4 のジエチルエーテル混合気投入する。添加濃度は 1000 ppm と 4000 ppm である。プロピレンを添加した場合

Fig. 1 Temperature profile of a diethyl ether low temperature flame

の当量比は添加濃度 1000 ppm では 2.44, 4000 ppm では 2.51 になる。

低温度炎の温度は、線径 50 μm の K 型熱電対の感温部をバーナー中心軸上に置き、リニアアクチュエータで 1 mm/s でバーナー長手方向に移動させて計測する。熱電対出力に輻射損失補正は施されていない。

3. 実験結果および考察

プロピレンを添加した場合での低温度炎の温度履歴を図 1 に示す。横軸はバーナー出口からの距離である。無添加では冷炎による温度上昇は 48 mm 付近から始まる。青炎の温

Fig. 2 Concentration profiles of aliphatic hydrocarbon for the cases with/without propylene addition. ●: without propylene addition, □: 1000-ppm propylene addition, △: 4000-ppm propylene addition.

度上昇は 55 mm から始まっている。プロピレンを添加すると冷炎の開始は遅れる。1000 ppm の青炎は無添加の場合よりも早くなる。ベンゼンを添加しても冷炎の発生は遅れるが、青炎は促進されない。

脂肪族の濃度履歴を図 2 に示す。低温度炎の位置がプロピレンの添加濃度によって変化する。そこでこれ以降に示す濃度履歴の図の横軸は採取位置とした。位置 1, 2, 3, 4, 5 は冷炎の発光帯からバーナー出口方向に 8 mm, 6 mm, 4 mm, 2 mm, 1 mm であり、位置 6 は冷炎発光帯、位置 7 は冷炎と青炎の中間位置、位置 8 は青炎発光帯、位置 9 は青炎と Yellow column の中間位置、位置 10, 11, 12 は Yellow column の下端、中間位置、上端である。

無添加での履歴をみるとメタンとアセチレン以外の物質は Yellow column では検出されない。これはメタンとアセチレンの温度安定度が他の物質よりも高いためであろう。ここで分析同定した物質のいずれもが冷炎から検出され始めている。このことは冷炎ですでに燃料分解が起こっていることを示している。

添加した場合での履歴をみるとプロピレンは冷炎から減少し始めている。図 1 に示したようにプロピレンを添加すると冷炎の発現は遅れる。これは添加プロピレンが前炎反応に干渉するためであることを示唆している。アセチレンは青炎から Yellow column までに増加しているが、アセチレンとメタン以外の物質は Yellow column では検出されない。アセチレンとメタンはこれら以外の物質よりも温度安定性が高いためであろう。アセチレンは H-Abstraction- C_2H_2 -Addition (HACA) 機構¹⁾では重要な中間物である。

図 3 は単環芳香族の検出履歴である。無添加では Yellow column から単環芳香族は検出される。プロピレンを添加すると Yellow column では単環芳香族の濃度は増加し

Fig. 3 Concentration profiles of single aromatic hydrocarbons for the cases with/without propylene addition. ●: without propylene addition, □: 1000-ppm propylene addition, △: 4000-ppm propylene addition.

ている。トルエンとスチレンの増加割合は大きい。トルエンでのメチル基やスチレンでのビニル基はプロピレンが分解することで得られている可能性がある。

図 4 は多環芳香族の結果である。多環芳香族の検出量はプロピレンを添加すると増加する。フルオランテンとピレンの増加割合は大きい。Fahr ら²⁾はピレンの生成反応として次の反応を提案している。

この反応ではアセチレンが関わっている。Yellow column での芳香族生成は C_2 化学種が果たす役割は大きいことが示唆されている。

4. おわりに

当量比 2.4 のジエチルエーテル/空気混合気に 1000 ppm, 4000 ppm のプロピレンを平坦バーナー低温度炎に添加すると、青炎後方に発生する Yellow column での芳香族は増加する。アセチレンもしくはエチレンを添加した場合での芳香族の生成挙動については近々報告する。

文 献

- 1) Frenklach, M., Clay, D. W., Gardiner, W. C. Jr. and Stein, S. E., 20th Symposium (International) on Combustion, pp. 887 (1984).
- 2) Fahr, A. and Stein, S. E., 22th Symposium (International) on Combustion, pp. 1023 (1988).

Fig. 4 Concentration profiles of single aromatic hydrocarbons for the cases with/without propylene addition. ●: without propylene addition, □: 1000-ppm propylene addition, △: 4000-ppm propylene addition.