低温度圧縮自着火過程における多環芳香族炭化水素類 PAHs の生成

Soot Precursor Formation in Low-Temperature Compression Ignition of Mixtures

学 白崎 耕平 (名工大)

正 古谷 正広 (名工大)

正 太田 安彦 (名工大)

Kouhei SHIRASAKI, Masahiro FURUTANI and Yasuhiko OHTA

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

Key Words : Ignition, Premixed Combustion, Combustion Products, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

1. はじめに

伝播火炎でのすす生成限界以下の希薄混合気であっても、低温度圧縮自着火火炎は黄赤光を呈する。圧縮自着火火炎では、希薄でもすすが発生しており、前すす物質は着火誘導期から生成されている可能性がレーザ透過光減衰法によって示された⁽¹⁾。Kuwabaraら⁽²⁾やMuraseら⁽³⁾が観測した圧縮自着火の自発光スペクトル分布には、熱炎が発生するあたりからすすの輻射とおぼしき自発光分布が得られている。すすの前駆物質が着火誘導期に生成されるのかどうかを知るために、常圧、層流下で作動する平たんバーナ低温度炎中の多環芳香族炭化水素類 PAHs 濃度を先に調べた⁽⁴⁾。PAHs はすすの前駆物質とされている。平たんバーナ低温度炎では冷炎と青炎とが空間的に重ならず、熱炎発生も抑えられているので、低温度着火まえ反応で前すす物質が発生するかどうかを純粹に調べるには好都合である。結果は、平たんバーナ冷炎から fluorene や pyrene などが生成されはじめており、青炎に至ってその濃度は急増するというものであった。

ピストン機関の環境に近付けるため、急速圧縮機による希薄予混合圧縮自着火過程で PAHs が検出されるかどうかを調べる。当量比 2.0 と 0.7 の n-butane 混合気を低温度圧縮自着火させて、所定時刻に燃焼室内ガスをほぼ全量採取して、それに単環の芳香族炭化水素類や PAHs が含まれているかどうかを高速液クロマトグラフ HPLC を用いて調べた。あわせて、ベンゼンを微量に添加したときにガス組成に現れる変化についても検討を加えた。

予混合圧縮自着火機関は火花点火機関に比べて未燃炭化水素排出量が多い。このなかに PAHs が含まれている可能性は高い。ディーゼル機関の着火遅れは低温度酸化反応に支配されている。低温度自着火まえ反応での PAHs 生成機構が明らかになれば、機関から排出されるすすや PAHs の排出低減策を考える上で有益な情報となろう。

2. 実験装置および方法

ピストン圧縮自着火炎は急速圧縮機(ボア×ストローク: ϕ 65 × 140)で作る⁽¹⁾。燃焼室はパンケーキ型であり、シリンダヘッドに指圧計(共和電業: PE-70KP)を取り付けてある。用意した混合気は n-butane/O₂/Ar, 当量比は 2.0 と 0.7 である。

燃焼室内ガスは燃焼室側壁に取り付けられたサンプリング弁を通して採取される。サンプリング弁が開くと燃焼室内のガスは急激に膨張して、弁に繋がった採取容器に流れ込む。予備実験の結果、熱炎を発生させたときには燃焼室内が PAHs で汚染されることがわかった。ガス成分であればこのようにならないはずで、PAHs は沸点が高いために膨張冷却によって凝縮するためと思われた。採取弁と配管系を複数個用意し、使用後に洗浄し乾燥させ、PAHs が残留していない

ことを確認して用いた。着火遅れを計測するために熱炎を発生させた後には燃焼室もあわせて洗浄した。

PAHs の分析手法には土屋⁽⁵⁾の方法を参考にした。採取されたガスは吸収液(acetonitrile)を入れたガラス製捕集容器に貯えられる。20 ml 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(島津: LC-VP, 分離カラム: 逆相カラム Sigma-Aldrich: Supelcocoil LC-PAH, 充填剤粒子径 5 μ m)に投入して、こう配分離する。移動相の流速は 1.5 ml/min である。分離同定した物質は benzene, toluene, xylene, naphthalene, fluorene, phenanthrene, pyrene である。これら HPLC で分析された物質の量をいずれも 20 ml の吸収液に含まれる質量で表示する。

Acetylene と ethylene, 熱炎後方での benzene の濃度については FID ガスクロマトグラフ(島津: GC-8, 分離カラム: Shincarbon ST, Shinchrom F51)で分析する。これらの物質に関しては mol % で表示する。

3. 実験結果および考察

当量比 2.0 の平たんバーナ低温度炎で PAHs が検出されているので、圧縮自着火でも PAHs が生成されるであろう当量比 2.0 から始める。図 1 は芳香族炭化水素類の濃度履歴とそれ採取したときの圧力、青色自発光の履歴である。冷炎は圧縮完了後 7.5 ms から発生しはじめる。冷炎の自己縮退はさほど明確ではなく、11.3 ms から青炎は始まる。

Benzene は冷炎による圧力上昇が始まる時期から濃度が上がる。冷炎が自己縮退しはじめる時期で一旦急激に減少し、青炎期間に入ると再び増加する。熱炎後方では 0.0137 mg に達しており、着火誘導期での最大値の約 27 倍となる。Xylene と toluene も benzene とほぼ同じ傾向となる。Naphthalene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene は冷炎が発生する時期から検出されて、自己縮退後には減少する。クロマトチャートをみてもこれより大きな PAHs の分子ピークは得られていない。

PAHs は benzene から始まるとする説⁽⁶⁾がある。燃焼場での benzene そのものの生成機構は確定されていないが、いずれの機構でも acetylene が重要な役割を果たす。Acetylene は ethylene から得られる。冷炎から芳香族炭化水素が検出されるのであれば、acetylene と ethylene も冷炎に存在すると予想された。図 1 とほぼ同じ混合気、圧縮終わり温度、圧力で圧縮自着火させて acetylene と ethylene の濃度履歴を採取した。ここでは示さないが、冷炎が発生する時期からこれらの物質は検出され始めて、自己縮退時期に入って生成速度は落ちる。

当量比 0.7 でも同様の実験を行った。図 2 がその結果である。単環の芳香族は冷炎が発生する時期から増加しはじめて、自己縮退期間で一旦濃度は下がる。PAHs は冷炎が発生する時期に増加する。しかしながら当量比 2.0 と比較すると生成量

は非常に少なく、naphthalene で比べると当量比 0.7 では当量比 2.0 の約 7% に過ぎない。Acetylene と ethylene はともに冷炎から検出されており、当量比 2.0 と同じ傾向にある。

低温酸化反応場で ethylene が生成されるとき、同時に hydro peroxy radical HO_2 も生成されることが多い。 HO_2 は冷炎期間での熱発生に欠かせない物質である。図 1 や図 2 をみると冷炎の自己縮退後も熱発生が起きている。冷炎縮退後に芳香族炭化水素の濃度が減少するのは、芳香族炭化水素に対しても HO_2 が盛んに攻撃するためと考えられる。

着火誘導期で生成された PAHs と熱炎後方での PAHs との関係を探りはじめている。圧縮完了時の温度を上げると熱炎後方でレーザ透過光の減衰量が少なくなる⁽¹⁾。熱炎初期核は着火まえ反応の成果物であり、着火まえ反応が進んだ場所にそれ以降も熱炎が広がるから、熱炎は着火まえ反応の影響を受ける。Akihama ら⁽⁷⁾ はディーゼル機関の排気中に含まれる benzene やすすの生成量に対して燃料の分子構造が影響を及ぼすとしている。

当量比 2.0 の n-butane 混合気に benzene を 10 ppm 添加して、図 1 とほぼ同じ圧縮終わり温度、圧力で圧縮自着火させて、熱炎後方での benzene の濃度を計測した。ガスを採取した時期は熱炎が発生してから 30 ms である。無添加での benzene 濃度は 74 ppm であったものが、添加時には 39 ppm まで減少した。当量比 0.7 でも同様の実験を行った。無添加の場合では 0.3 ppm であったが、ベンゼンを添加することで 0.2 ppm まで減少した。この結果に対して二つの可能性が考えられる。まずは PAHs への成長が促進されたために benzene が減少したこと。Hasegawa ら⁽⁸⁾ は methane の対向拡散火炎に benzene を添加すると benzene や phenanthrene, naphthalene などが増加するとしている。もう一つの見方としては benzene を添加すると着火誘導期での benzene 生成が抑えられ、その結果熱炎後方でも benzene が減少すること、である。着火誘導期で benzene が減少することが原因であれば、着火まえ反応を操作することで PAHs の排出量を削減できる。Benzene 添加時の着火誘導期と着火後の PAHs 濃度を現在調べており、近々報告する。

Fig. 1 Species concentration profiles in n-butane/ O_2 /Ar ignition at an equivalence ratio $\phi = 2.0$, associated with pressure, blue- and red-light traces, End of compression: 618 K, 1.0 MPa

4. おわりに

当量比 2.0 と 0.7 の n-butane/酸素/アルゴン混合気で作ったピストン圧縮低温自着火の着火誘導期から多環芳香族炭化水素 PAHs が検出された。PAHs は冷炎が発生する時期から検出されはじめて、冷炎が自己縮退すると減少するが、青炎期間に入ると再び増加する。単環芳香族炭化水素類も PAHs とほぼ同じ傾向にある。これらの生成挙動は当量比 2.0 と 0.7 と同じである。当量比 2.0 と 0.7 の混合気に benzene を 10 ppm 添加すると熱炎の後方での benzene は減少する。n-Butane のピストン圧縮低温自着火でも平たんバーナ低温炎と同様の結果を得られ、平たんバーナ低温炎とピストン圧縮自着火まえ反応との共通性がここでも確認された。

参考文献

- (1) 古谷 正広・太田 安彦・寺田 耕・高橋 和, 機論, 57B-537, (1990), 1906-1911.
- (2) Kuwahara, H., Ando, M., Furutani, M., Ohta, Y., 5th COMODIA, (2004), 65-72.
- (3) Murase, E., Hanada, K., Miyaura, T., Ikeda, J., Konishi, N., 5th COMODIA, (2004), 303-310.
- (4) 古谷 正広・高澤 雅紀・Nursuhana Bt Alauddin・太田 安彦, 日本機械学会 2004 年年次大会講演論文集, Vol.3, (2004), 115-116.
- (5) 土屋 賢次, 日本機械学会 RC207 研究分科会報告会資料 (2004).
- (6) Frenklach, M., D. W., Clary, D., W., Gardiner, W. C., Jr. and Stein, S., E., 20th Symp. (Int'l) on Comb., (1984), 887-901.
- (7) Akihama, K., Takatori, Y., Nakakita, K., R&D Review of Toyota CRDL, (2003), Vol. 37, No. 3, 46-52.
- (8) Hasegawa, Y., Yamaguchi, T., Nakamura, Y., Zhao, D., Yamashita, Y., 19th ICDERS, (2003), CD-ROM.

本研究には豊田理化学研究所から囑託された研究内容が含まれている。ここに記して感謝する。

Fig. 2 Species concentration profiles in n-butane/ O_2 /Ar ignition at an equivalence ratio $\phi = 0.7$, associated with pressure, blue- and red-light traces, End of compression: 593 K, 0.97 MPa