燃料分子構造が PAH 生成特性に及ぼす影響*

北村 泰隆^{*1}, 浅尾 憲^{*2}, 東 浩一朗^{*2}
北村 高明^{*3}, 千田 二郎^{*4}, 藤本 元^{*4}
登坂 茂^{*5}, 藤原 康博^{*5}

Influence of Molecular Structure on PAH Formation Process

Yasutaka KITAMURA^{*6}, Satoru ASAO, Koichiro HIGASHI,
Takaaki KITAMURA, Jiro SENDA, Hajime FUJIMOTO,
Shigeru TOSAKA and Yasuhiro FUJIWARA^{*6} Kyoto University, Graduate School of Energy Science,
Yoshida Hon'machi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto, 606-8501 Japan

The effect of molecular structure on pyrolysis products has been investigated for paraffin fuels and oxygenated fuels. Reaction products from the pyrolysis of various fuels were analyzed with gas chromatography. Results show that paraffin fuel with higher carbon numbers, produces much more poly-aromatic hydrocarbons (PAHs). Furthermore, the experiments using normal-octane, iso-octane revealed that PAH formation becomes high in order of cyclo-octane, iso-octane and normal-octane. For oxygenated fuels, the characteristics of PAH formation depends on C-O/C-C ratio in molecular structure of fuel. These results indicate that ether fuels have more effective PAHs suppression effect than ester fuels.

Key Words: Diesel Engine, Molecular Structure, Poly-Aromatic Hydrocarbon (PAH)/Pyrolysis, Gas Chromatography, Paraffin Fuel, Oxygenated Fuel

1. はじめに

本研究では、含酸素燃料をディーゼル機関に適用することで、生成段階においてすすを抑制し、微小粒子すらも排出されない新たなクリーン燃焼法の可能性について研究を行っている。これまでに、化学反応論的立場から含酸素燃料のすす抑制効果とすす粒子特性の当量比温度依存性を明らかにするために、詳細な素反応モデルを用いたすす生成に対する当量比(φ)-温度(T)マップ解析を行ない、含酸素燃料は、すす前駆物質の大幅な低減により、芳香族系炭化水素や脂肪族系炭化水素よりも、すす生成φ-T領域の縮小化が可能となる⁽¹⁾ことを明らかにした。しかし、これらの素反応モデルを用いた計算では、提案されているモデルの問題から多種多様な燃料分子構造の差異がすす生成特性へ及ぼす影響を実験的に明らかにすることは困難である。

そこで本報では、熱分解クロマトグラフィ法を用いて、炭化水素系燃料と含酸素燃料の分子構造が PAH 生成特性に及ぼす影響を調べた。

2. 実験装置および実験手法

2-1 熱分解クロマトグラフィ法

一般に、ディーゼル噴霧火炎内部におけるすす生成過程は、噴霧内部における燃料過濃領域において、燃料が熱分解反応により生成された低級不飽和炭化水素を起源として、多環芳香族系炭化水素である PAH を経由してすすへと成長すると認識されている。このように、燃料の熱分解反応から生成される低級不飽和炭化水素と PAH は、すす前駆物質としてすすの生成に重要な役割を果たす。本研究では、こうした熱分解反応後に生成される炭化水素系燃料および含酸素燃料の PAH 生成特性を明らかにするため、熱分解クロマトグラフィ法を用いて、ベンゼン以下の低級炭化水素および酸化成分の分析を目的とした低沸点成分分析実験に加え、ベンゼン以上の芳香族系炭化水素の分析を目的とした PAH 分析実験の2種類の実験を行った。図1に本研究で使用した実験装置の概要図を示す。本実験装置は、燃料の熱分解を行う高温炉(真空理工製 RHL-E25P)、ヒーターボックス、FID 付きガスクロマトグラフ(島津製作所製 GC-14B)およびデータ処理装置(島津製作所製 CR-7Ae)で構成される。

表1に低沸点成分分析実験の実験条件を示す。熱分解反応は、主に 800K よりも高温領域で支配的となる。このことを考慮して、本実験では、高温炉への燃料注入量を 1μl で一定とし、炉内温度を、化学種の生成がもっとも活発であった 1200K とした。分析カラムは低

* 原稿受付 2003年4月18日。

^{*1} 正員, 京都大学エネルギー科学研究科(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)。^{*2} 学生員, 同志社大学大学院機械工学専攻。^{*3} 正員, 同志社大学大学院機械工学専攻。^{*4} 正員, 同志社大学工学部(〒610-0321 京都府京田辺市多々羅都谷1-3)。^{*5} 正員, 北海道工業大学工学部(〒006-8585 札幌市手稲区前田7条15-4-1)。

E-mail: kitamura@elan.energy.kyoto-u.ac.jp

Fig. 1 Schematic diagram of pyrolysis chromatography

Table 1 Experimental condition for low boiling point hydrocarbon

Quantity of sample		1 μ l
Carrier gas		N ₂ 40ml/min
Purge gas		N ₂ 40ml/min
Furnace	Heating temp.	1200K
	Heating time	30sec
Heater box	Precut column	Porapak Q
	Precut time	440sec
	Precut oven temp.	493K
Gas chromatograph	Main column	Gaskuropack 54 + Porapak N
	Initial temp.	313K
	Initial time	3min
	Program rate	6K/min
	Final temp.	453K
	Detector temp.	473K
	Flow of air	500ml/min
	Flow of hydrogen	50ml/min
Ni catalyst	Temp.	623K
	Flow of hydrogen	50ml/min

沸点成分の分離に優れた充填カラム (Gaskuropack 54: 80/100 mesh 2.5m + Porapak N: 80/100 mesh 0.5m) を使用した。また、低沸点分析実験では、分析対象外の成分である高沸点成分を分析系外に排出するため、ヒーターボックス内に充填カラム (Porapak Q: 50/80 mesh 1m) を使用し、プレカット操作を行うことにより、不要成分を分析系外に排出した。また、含酸素燃料特有の熱分解成分である一酸化炭素 (CO) と二酸化炭素 (CO₂) はニッケル触媒を介してメタンに還元することにより分析を行った。

表 2 に PAH 分析実験における実験条件を示す。燃料注入量は、低沸点成分分析実験と同様に 1 μ l で一定とし、炉内温度を、1200K とした。分析カラムは、

PAH の分離能に優れたキャピラリーカラム (Tough Cap-5: 内径 0.32mm, 長さ 30m, 膜厚 0.25mm) を使用した。また、加熱時間の決定には、すすの成長過程はギブスの自由エネルギーに従い、安定な物質へと向かう反応が支配的であるため、化学平衡状態になる時間を考慮して、炭化水素系燃料では 60 秒、含酸素燃料では 30 秒とした。なお、本実験では熱分解反応により生成される前駆物質を調べることを目的とするため、すべての条件において燃料の加熱は窒素雰囲気場において行った。

2.2 供試燃料

2.2.1 炭化水素系燃料

本研究で使用した燃料は、燃料分子構造が PAH 生成過程に及ぼす影響を明らかにするため、炭化水素系燃料と含酸素燃料を用いた。

炭化水素系燃料は、表 3 に示すように大別するとノルマルパラフィン系燃料、イソパラフィン系燃料およびシクロパラフィン系燃料の 3 種類の燃料を選択した。ノルマルパラフィン系燃料には炭素数の影響を調べるため、n-オクタン、n-デカン、n-トリデカンおよび n-ヘキサデカンを選択した。イソパラフィン系燃料には、n-オクタンと同一の炭素数を有する i-オクタン (2,2,4-トリメチルペンタン) を選定し、シクロパラフィン系燃料には、n-オクタンと同一の炭素数を有するシクロオクタンを選択した。これらの燃料を選択することにより、直鎖構造、分枝構造および環状構造を有する燃料の PAH 生成特性を比較でき、さらにノルマルパラフィン系燃料における炭素数が PAH 生成特性に及ぼす影響についても調べることが可能となる。

2.2.2 含酸素燃料

含酸素燃料の選定には、分子構造および酸素含有量を考慮し、表 4 に示す 9 種類の燃料を選定した。ディーゼル代替燃料には、密度やハンドリングの観点から液体燃料であることが望ましいため、本実験では液体燃料のみを選択している。燃料分子構造は大別すると、エーテル系およびエステル系燃料に分類される。さらに、エステル系燃料はさらにアセテート系とマレエート系に分類される。エーテル系燃料として、ジ n ブチルエーテル (以下、DBE とする)、ジエチレングリコールジブチルエーテル (以下、DGB とする)、ジエチレングリコールジエチルエーテル (以下、DGE とする) およびジエチレングリコールジメチルエーテル (以下、DGM とする) を選定した。また、アセテート系燃料として、酢酸 2 エチルヘキシル (以下、

2EHA とする), 酢酸ブチル (以下, BA とする) および酢酸エチル (以下, EA とする), マレエート系燃料として, マレイン酸ジブチル (以下, DBM とする) およびマレイン酸ジエチル (以下, DEM とする) を選定した. 上記の燃料を用いることで酸素含有量が 12.3~37.2 [mass%] の比較的広範囲において, 酸素

含有量が熱分解成分や PAH に及ぼす影響を調査することができる. また, 酸素含有量が約 36[mass%] で概ね一定である, DGM, EA, DEM を比較することで, 分子構造の影響についても検証できる. ただし, 高沸点成分分析実験では, DBE は実験を行っていない.

2.3 実験手法

実験を行う際には, まず, 燃料 1 μ l をゴールドイメージ炉中央部へ導入し, 所定の時間, 熱分解を行った後に, 6 方弁を切り換えることにより, 熱分解成分を分析系内に導入し, ガスクロマトグラフの昇温プログラムおよびデータ処理をスタートさせる. その後, プレカット時間の経過と同時に, 8 方弁を切り換えてプレカット操作を行ない, ベンゼン以降の高沸点成分を分析系外へ排出し, データ処理装置によりクロマトグラムの保存および各化学種の積算シグナル値の記録を行う. ただし, 高沸点成分分析実験では, プレカット操作を行う必要がないため, 8 方弁を切り換える必要はない.

3. 結果および考察

3.1 炭化水素系燃料の PAH 生成特性

Table 2 Experimental condition for high boiling point hydrocarbon

Quantity of sample		1 μ l
Carrier gas		N ₂ 40ml/min
Furnace	Heating temp.	1200K
	Heating time	30sec
Heater box	Heater box temp.	543K
Gas chromatograph	Main column	TC-5 (30m)
	Initial temp.	313K
	Initial time	6min
	Program rate	6K/min
	Final temp.	593K
	Detector temp.	613K
	Flow of air	500ml/min
	Flow of hydrogen	50ml/min
	Sprit ratio	40

Table 3 Molecular structure of paraffin fuels

Fuel	Molecular equation
n-Octane	n-C ₈ H ₁₈
n-Decane	n-C ₁₀ H ₂₂
n-Tridecane	n-C ₁₃ H ₂₈
n-Hexadecane	n-C ₁₆ H ₃₄
i-octane	$ \begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} $
cyclo-octane

Table 4 Oxygenated component for pyrolysis experiment

Oxygenates (Code name)	Molecular structure type	Molecular equation	Oxygen content [% by mass]
Dibutyl ether (DBE)	Ether	[CH ₃ (CH ₂) ₃] ₂ O	12.3
Diethylene glycol dibutyl ether (DGB)	Ether	[CH ₃ (CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂] ₂ O	22.0
Diethylene glycol diethyl ether (DGE)	Ether	[C ₂ H ₅ O(CH ₂) ₂] ₂ O	29.6
Diethylene glycol dimethyl ether (DGM)	Ether	[CH ₃ O(CH ₂) ₂] ₂ O	35.8
2-ethylhexyl acetate (2EHA)	Ester (acetate)	CH ₃ (CO)OCH ₂ C(C ₂ H ₅)HC ₄ H ₉	18.6
Butyl acetate (BA)	Ester (acetate)	CH ₃ (CO)OC ₄ H ₉	27.6
Ethyl acetate (EA)	Ester (acetate)	CH ₃ (CO)OC ₂ H ₅	36.4
Dibutyl maleate (DBM)	Ester (Maleate)	C ₄ H ₉ O(OC)(CH) ₂ (CO)OC ₄ H ₉	28.1
Diethyl maleate (DEM)	Ester (Maleate)	C ₂ H ₅ O(OC)(CH) ₂ (CO)OC ₂ H ₅	37.2

本節では、炭化水素系燃料の分子構造が PAH 生成過程に及ぼす影響を明らかにする。図 2 に加熱温度 1200K において PAH 分析実験により得られた PAH のシグナルの積算値を、各燃料の炭素数で整理したものである。ここで、FID シグナル値はデータ処理装置から得られる値であり、この値は質量濃度にほぼ比例している。ノルマルパラフィン系燃料では、炭素数が増加するに従い PAH の積算シグナルは増加する傾向を示す。これは一般に、ノルマルパラフィン系燃料の熱分解過程は、 β 分解によって分解されるため、炭素数が多い燃料であるほど、熱分解により生成される PAH 前駆物質である低級不飽和炭化水素の生成量が多くなることに起因している。また、炭素数が 8 で等しい、*n*-オクタン、*i*-オクタンおよびシクロオクタンを比較すると、シクロオクタン>*i*-オクタン>*n*-オクタンの順で PAH 生成能が高い。これは、高取ら³⁾の実験結果と同様であり、燃料の消費反応経路として熱分解反応経路が主体となる場では、燃料構造に強く依存した熱分解成分が生成され、その成分の違いによりベンゼンなどの多環化開始物質の生成速度に大きな差異が生じることによる。

Fig. 2 Effect of Carbon numbers on PAH formation ($T=1200K$)

3.2 含酸素燃料の PAH 生成特性

3.2.1 官能基の差異が PAH 生成過程に及ぼす影響

本項では、官能基の差異による PAH 生成過程への影響について議論する。図 3 は、加熱温度 1200K において、各燃料から生成された低沸点成分の生成収率を比較したものである。エステル系燃料では CO_2 の生成収率が高く、逆に、 CO の生成収率が低い。一方、エーテル系燃料では、多量の CO のみ生成される結果となっている。ここで、 CO や CO_2 は、

標準ギブスの自由生成エネルギーが低級炭化水素や PAH よりも低く、高温においても安定な化学種であるため、これらの化学種はその後のすす生成過程に寄与しないと考えられる。このことを考慮すると、エーテル系燃料は酸化成分が最大値を有する燃料で 50% を占めるのに対し、エステル系燃料では酸化成分の生成収率は高いものでも、30% 程度となっており、エーテル系燃料の高い PAH 抑制効果が予測される。

次に、先程と同様の条件において、各燃料から得られた芳香族炭化水素の積算 FID シグナル値を比較した図を図 4 に示す。エーテル系燃料は、全温度条件において、エステル系燃料よりも低い PAH 生

Fig. 3 Comparison of fuel type on pyrolysis products yield ($T=1200K$)

Fig. 4 Comparison of fuel type on PAH formation ($T=1200K$)

成能を示しており、同一酸素含有量を有する燃料でも官能基の差異により、PAH の生成能が顕著に異なることが明白である。このことを裏付ける結果として、図 5 に、酸化成分中に含有される炭素原子と酸素原子を燃料中の酸素含有量で整理したものを示す。酸化成分中に含まれる酸素原子は燃料の種類にかかわらず、燃料中の酸素含有量の増加に伴い、単調に増加しているのに対し、酸化成分中に含有される炭素原子は、エーテル系燃料の方が、エステル系燃料よりも多い。これは、エステル系燃料では、CO₂ が酸化成分中に多く含まれるため、1 つの炭素原子を酸化するのに 2 つの酸素原子が必要となるのに対し、エーテル系燃料は、酸化成分の主要成分が CO であるため、1 つの炭素原子の酸化に 1 つの酸素原子で酸化できる。このことから、エーテル系燃料では、エステル系燃料よりも効率的に炭素原子を酸化できるため、低級不飽和炭化水素や PAH といったすす前駆体の抑制に効果的であると云える。

Fig. 5 Effect of oxygen content in fuel on C and O atom number in oxides ($T=1200\text{K}$)

これに対し、Litzinger ら⁽³⁾は、グリコールエーテル系とマレエート系の含酸素燃料をそれぞれ軽油に添加した場合（酸素含有量 2mass%一定）では、マレエート系燃料を用いた方が微粒子排出濃度の低減に効果的に作用するという本実験結果と相反する結果を実験的に示しており、この化学反応論的要因として、以下の効果を述べている。含酸素燃料の熱分解では、燃料中の酸素原子に起因して CO や CO₂ が迅速に生成される。この反応初期段階で生成される CO は下記に示す反応式(1)、(2)が繰り返して起こる連鎖反応により、一つの CO 分子で PAH 成長反応で重要な役割を果たす二つの水素原子ラジカルを効率よく消費することができる。

これに対し、分子内に二つの酸素原子が隣接するマレエート系燃料の熱分解では、主に CO₂ が生成されると予測され、以下の反応式(3-3)を介して水素原子ラジカルが消費され、さらに、CO および OH ラジカルの生成が生じる。

そのため、CO₂ 自身による活性ラジカルの消費に加え、反応式(1)、(2)で表される CO による水素原子消費反応サイクルに起因した凝集核生成速度の低下と OH ラジカルによるすす前駆物質の酸化促進の相乗効果が期待できるとしている。本研究で得られたマレエート系の熱分解成分の生成特性は、図 3 から明らかなように CO₂ は活発に生成されていることが確認されるが、図 4 に示されるように PAH 生成特性はエーテル系燃料よりも低い値となっており、Litzinger らの結果と相反する。この相反する理由には、主に 2100K 以上の高温条件で、反応式(3)が支配的になることが明らかになっている⁽⁴⁾。このことから、本実験における加熱温度は最高でも 1400K までしか実験を行っていないため、上記の反応式(1)、(2)および(3)で表される反応が、この温度領域では支配的でないことが考えられる。一方、Nag ら⁽⁵⁾はこれまでに提案されている種々の素反応モデルを用いた反応動力学計算（0 次元定圧燃焼計算）によりパラフィン系炭化水素に CO および CO₂ を混合させた際の PAH 生成特性を評価している。その結果、使用した素反応モデルにかかわらず、CO を混合した場合にはアセチレンおよび芳香族環の生成が抑制される期待通りの化学反応特性が確認されたのに対し、CO₂ の混合では化学的效果よりも熱的效果（火炎温度の低下）が支配的となり PAH の生成が逆に促進される結果を示している。さらに、Hallgren ら⁽⁶⁾はグリコールエーテル系およびエステル系（マレエート系、アセテート系）の含酸素化合物をそれぞれ軽油に添加（酸素含有量 8 %一定）した際の PM 排出特性を詳細に検討し、PM の粒子数密度には燃料影響がほとんど見られないものの、粒子体積分率（或いは微粒子質量）はグリコールエーテル系の混合時に最も顕著に減少することを確認している。

このように、含酸素燃料の分子構造がすす生成特性に及ぼす影響について、CO や CO₂ といった酸化成分が重要な役割を果たすことは明らかされているものの、その具体的な化学的抑制メカニズムについては、今後さらに詳細な検討を行う余地がある。

3.2.2 分子構造の観点からの PAH 生成能の支配因子

本項では、含酸素燃料の PAH 生成特性の支配因子を燃料分子構造の観点から明らかにする。図 6 に、加熱温度 1200K において得られた PAH 全体の積算 FID シグナル値を燃料中の酸素含有量で整理した図を示す。生成された PAH の積算 FID シグナル値は、酸素含有量が増加するに伴い、巨視的には減少する傾向が見られる。しかし、概ね等しい酸素含有量を有する DGE, BA および DBM の PAH の積算 FID シグナル値は大きく異なる値を示している。このことから、含酸素燃料の PAH 生成特性は、燃料中の酸素含有量のみには依存しているのではなく、その他に燃料分子構造にも大きく依存していることが明らかである。

ここで、含酸素燃料の分子構造が PAH 生成特性に及ぼす影響をより明確にするため、CO および CO₂ の生成能に着目する。前述したように熱分解反応中において、CO および CO₂ といった酸化成分の生成能が高い含酸素燃料はすす抑制効果が高いと考えられる。図 7 は、加熱温度 1200K における PAH の積算 FID シグナル値を、同条件下で得られた CO と CO₂ の生成収率の合算値で整理したものである。CO と CO₂ の生成収率が高くなるに従い、PAH の積算 FID シグナル値は概ね直線的に減少する傾向を示す。これは、酸化成分の生成能が高くなることに起因して、PAH 生成に寄与する炭素原子が少なくなり、熱分解過程で生成される PAH 前駆物質が抑制されることにより、結果的に PAH 生成能が低くなるためである。

さらに、この CO と CO₂ の生成能の決定因子を、燃料分子構造の観点から明らかにする。図 8 に、加熱温度 1200K において得られた CO と CO₂ の生成収率の合算値と PAH の積算 FID シグナル値を、燃料構造中に含まれる C-O 結合数を C-C 結合数で除した値(以下、C-O/C-C 比とする)で整理した図を示す。C-O/C-C 比が高くなると、CO と CO₂ の生成収率が高くなると同時に、PAH の積算 FID シグナル値は減少しており、含酸素燃料の PAH 生成特性は、C-O/C-C 比に概ね依存している。この理由として以下のことが類推できる。一般に、C-O 結合は C-C 結合よりも結合エネルギーが高く、酸素原子に隣接している炭素原子は、燃料熱分解過程において PAH 前駆物質である低級不飽和炭化水素の生成に寄与しない。このため、この炭素原子は、熱分解成分中に含まれる CO や CO₂ として生成される。この結果、より高い C-O/C-C 比を有する燃料は、燃料中の炭素原

子がすす生成へと寄与しないため、結果として PAH 生成を抑制することが可能となる。このことを考慮すると、よりすす抑制に対して効果的な燃料構造は、エ

Fig. 6 Effect of oxygen content in fuel on PAH formation ($T=1200K$)

Fig. 7 Effect of oxides (i.e. CO and CO₂) yield on PAH formation ($T=1200K$)

Fig. 8 Effect of C-O/C-C ratio on PAH formation and oxides ($T=1200K$)

ーテル系燃料のように分子構造中に酸素原子が均等に配置されている燃料が理想的であると言える。

4. おわりに

燃料の分子構造が PAH 生成特性に及ぼす影響を明らかにするため、熱分解クロマトグラフィ法を用いた実験を行ない、分子構造の観点からのすす生成特性を調べた結果、以下の新たな知見を得た。

- (1) ノルマルパラフィン系燃料の PAH 生成特性は、炭素数の増加に伴い、PAH の生成が促進される。
- (2) 炭化水素系燃料の PAH 生成特性は、シクロパラフィン系燃料>イソパラフィン系燃料>ノルマルパラフィン系燃料の順で PAH 生成能が高い。
- (3) エーテル系燃料は、アセテート系燃料やマレアート系燃料よりも、効果的に PAH を抑制する。
- (4) 含酸素燃料の PAH 生成特性は、C-O/C-C 比によって概ね整理でき、より効果的にすす抑制が可能な分子構造は、分子構造中に酸素原子が均等に配置されている燃料である。

参考文献

- (1) Kitamura, T., Ito, T., Senda, J., Fujimoto, H., Int. J. Engine Research, Vol. 3, No. 4, pp.223 – 248.
- (2) 高島 芳樹, 政所 良行, 秋浜 一弘, 木崎 好美, 中北 清己, 塚崎 之弘, 自動車技術会論文集, 1999, Vol.30, No.2, pp.63 – 67.
- (3) Litzinger, T., Stoner, M., Hess, H. and Boehman, A., Int J Engine Research, 2000, Vol.1, No.1, pp.57 – 70.
- (4) 北村高明・伊藤貴之・北村泰隆・千田二郎・藤本元, 第 17 回内燃機関シンポジウム, 20026024 (2002)
- (5) Nag, P., Song, K. H., Litzinger, T. A. and Haworth, D. C., Int J Engine Research, 2001, Vol.2, No.3, pp.163 – 175.
- (6) Hallgren, B. E. and Heywood, J. B., SAE Paper 2001-01-0648, 2001.