

Team SFP 含酸素燃料の分子構造が熱分解成分の生成特性に及ぼす影響

担当者

伊藤貴之 浅尾憲 東浩一郎 米虫祐介

2003 研究概要

1. 緒言

本研究では、含酸素燃料をディーゼル機関に適用した際におけるすす低減機構の解明を目的として研究を進めている。現在までに含酸素燃料のすす低減効果を把握するための多くの研究が行われており、その効果は含酸素燃料の酸素含有量および分子構造に依存しているということが明らかにされている。しかし、燃料の分子構造がすすの生成に及ぼす影響については、統一的な見解が得られておらず、未だ不明な点が残されている。

そこで、本研究では、含酸素燃料の化学的すす抑制効果のみに着目するため、熱分解クロマトグラフィ法を用いた実験を行った。その結果、熱分解で生成される酸化成分および多環芳香族炭化水素（PAH）には燃料分子構造による明確な差異が現れた。

2. 実験装置及び実験条件

本実験では、一酸化炭素(CO)や二酸化炭素(CO₂)に加え、ベンゼン以下の低級不飽和炭化水素を対象とした低沸点成分分析実験と、PAHの分析を行う高沸点成分分析実験の二種類の実験を行った。図1に実験装置の概略図を示す。また、表1、2に低沸点成分分析実験および高沸点成分分析実験の各実験条件を示す。

3. 供試燃料

本実験では、分子構造及び酸素含有量を考慮し、表3に示す9種類の燃料を選定した。燃料はエーテル系燃料とエステル系燃料に大別でき、さらにエステル系燃料はアセテート系燃料とマレエート系燃料に分類することができる。

4. 結果および考察

・燃料分子構造が熱分解特性に及ぼす影響

低沸点成分分析実験で得られた熱分解成分の生成収率を各燃料で整理した結果を図2に示す。ここで生成収率とは、各熱分解成分中の炭素原子数を、注入した燃料の総炭素原子数で除した値を百分率換算した値であり、熱分解成分の生成量を示す指標である。また、

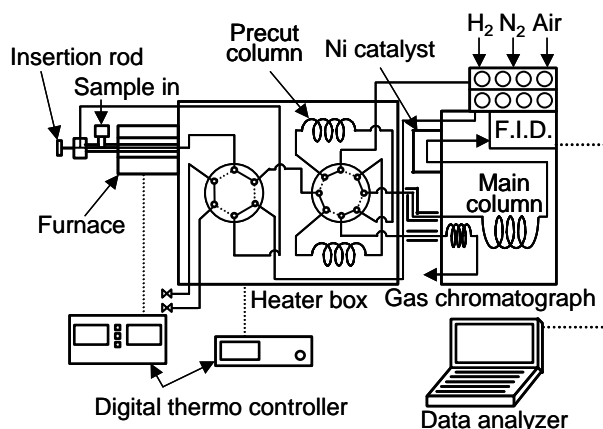


Fig. 1 Schematic diagram of pyrolysis apparatus for low-boiling hydrocarbon

Table 1 Experimental condition for low boiling point hydrocarbon

Quantity of sample	1 μ l	
Carrier gas	N ₂ 40ml/min	
Furnace	Heating temp.	800, 1000, 1200K
	Heating time	30sec
Heater box	Precut oven temp.	493K
Gas chromatograph	Main column	Gaskuropack 54 + Porapack N
	Initial temp.	313K
	Initial time	3min
	Program rate	6K/min
	Final temp.	453K
	Detector temp.	473K
Ni catalyst	Temp.	623K

Table 2 Experimental condition for high boiling point hydrocarbon

Quantity of sample	1 μ l	
Carrier gas	N ₂ 40ml/min	
Furnace	Heating temp.	1000, 1200, 1400K
	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
	Sprit ratio	40

Table 3 Oxygenated component for pyrolysis experiment

Oxygenates (Code name)	Molecular structure type	Molecular equation	Oxygen content [mass%]
Dibutyl ether (DBE)	Ether	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	12.3
Diethylene glycol dibutyl ether (DGB)	Ether	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	22.0
Diethylene glycol diethyl ether (DGE)	Ether	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5$	29.6
Diethylene glycol dimethyl ether (DGM)	Ether	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	35.8
2-ethylhexyl acetate (2EHA)	Ester (acetate)	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{OCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	18.6
Butyl acetate (BA)	Ester (acetate)	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	27.6
Ethyl acetate (EA)	Ester (acetate)	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{OC}_2\text{H}_5$	36.4
Dibutyl maleate (DBM)	Ester (Maleate)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{OC})(\text{CH})_2(\text{CO})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	28.1
Diethyl maleate (DEM)	Ester (Maleate)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{OC})(\text{CH})_2(\text{CO})\text{OC}_2\text{H}_5$	37.2

燃料名の下には、燃料の酸素含有量が記してある。燃料の種類に拘わらず酸素含有量が増加するに従い、酸化成分である CO や CO₂が増加している。また、各種燃料を比較すると、アセテート系およびマレエート系燃料のエステル系燃料は酸化成分として CO と CO₂を生成しているのに対し、エーテル系燃料では CO₂の生成が殆ど確認できず、酸化成分の大部分が CO である。また、本実験条件では代表的なすす前駆物質である低級不飽和炭化水素のアセチレンは生成が確認されなかった。

図3は高沸点成分分析実験で得られた積算 FID シグナル値を各燃料で整理した結果である。ここで、積算 FID シグナル値とは、FID 検出器から得られた電圧の積算値であり、酸化成分の生成収率と共に化学種の生成量を表す指標である。燃料の種類に拘わらず酸素含有量が増加するとともに、PAHの生成が抑制されている。また、酸素含有量が同程度である DGE(エーテル)、BA(アセテート)および DBM(マレエート)を比較すると、BA や DBM に比べ DGE は PAH 生成量が少ない。これより、エステル系燃料に比べエーテル系燃料の高い PAH 抑制能が伺える。

5.今後の予定

定容燃焼容器を用いた全量ガスサンプリングを行い、燃焼過程で生じるすすの前駆物質および酸化成分をガスクロマトグラフにより分析する。

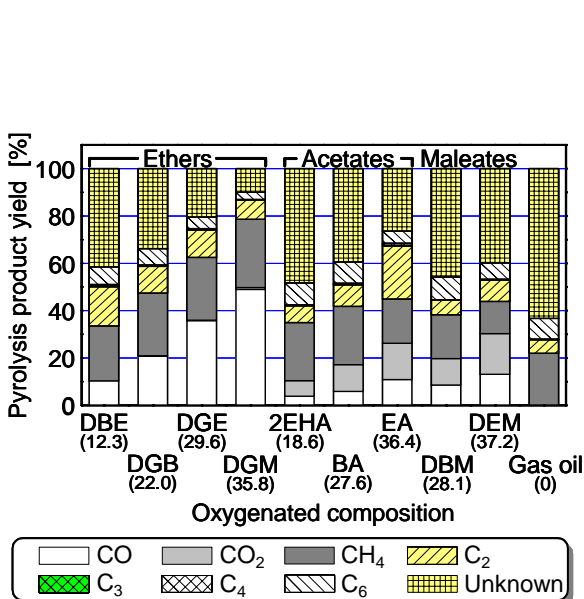


Fig. 2 Effect of fuel molecular structure on low-boiling hydrocarbon ($T=1200\text{K}$)

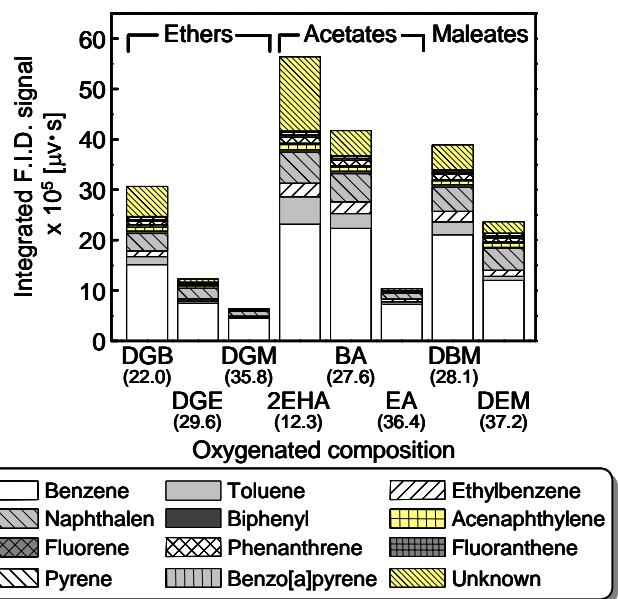


Fig. 3 Influence of fuel molecular structure on high-boiling hydrocarbon ($T=1200\text{K}$)