



Title	単組成炭化水素・空気予混合火炎におけるスート微粒子の生成特性
Author(s)	宮本, 登; 小川, 英之; 鈴木, 和治
Citation	北海道大學工学部研究報告, 152, 47-56
Issue Date	1990-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42251
Type	departmental bulletin paper
File Information	152_47-56.pdf



単組成炭化水素・空気予混合火炎におけるスート微粒子の生成特性

宮本 登 小川 英之 鈴木 和治*

(平成 2 年 6 月 30 日受理)

Soot Formation Characteristics in Hydrocarbon-Air Premixed Combustion

Noboru MIYAMOTO, Hideyuki OGAWA and Kazuharu SUZUKI

(Received June 30, 1990)

Abstract

The soot formation processes for 12 kinds of hydrocarbons were measured optically to determine the effect of fuel properties on soot formation. In the experiment, a disc-shaped constant-volume chamber with 8 spark plugs for ignition around the side casing was filled with a rich hydrocarbon-air mixture. The soot concentration at the center of the chamber was measured with laser light extinction.

The results showed that differences in the critical equivalence ratios for the onset of soot formation ϕ_c in different kinds of fuels were relatively small.

However, with higher equivalence ratios than the critical value ϕ_c , the soot-conversion ratios of the fuels with lower critical equivalence ratio tended to increase more.

The effects of C/O and C/O* ratios in the overall mixture on the soot-conversion ratios were also investigated for different mixture strength. Here, O* is the number of oxygen atoms in the mixture extracting half the hydrogen atoms in the fuels. The critical C/O ratios for the onset of soot formation were almost the same for different fuel properties, and the soot-conversion ratio increased similarly with increased C/O ratio in different fuels. The critical C/O* ratio was about 1.0 for aromatic fuels and about 2.0 for other fuels.

1. ま え が き

炭化水素の拡散燃焼におけるスート生成過程は、燃料と空気の混合といった物理的因子のほか、燃料自体の化学的性質によっても大きく影響されるが、その解明には、混合過程を考慮する必要のない予混合燃焼におけるスート生成過程の解析が有効である。

この種の研究例として、Street ら¹⁾がブンゼンバーナを、また Wright ら²⁾がかくはん燃焼器を各々用いることによって、各種炭化水素のスート発生限界における混合気濃度および C/O 比を求めてはいるが、スート生成濃度を定量するには至っていない。一方、スート生成過程を定量的に

解析した例としては、拡散火炎³⁾⁴⁾、ディーゼル機関^{5)~7)}、および予混合火炎⁸⁾⁹⁾を対象にした報告がある。その中で、襄らは定容燃焼器と透過光減衰法の組合せにより、プロパン予混合気でのスート生成特性の圧力依存性を定量的に解析している⁹⁾。しかし、燃料性状に着目してスート生成の特性や速度などを系統的に解析した例はなく、今後の研究が待たれている。

本研究では、12種類の単組成炭化水素燃料について定容燃焼器における予混合燃焼時のスート濃度を光学的に測定し、スート生成特性の燃料依存性について定量的な解明を試みた。

以下に本研究で得られた結果について詳述する。

2. 実験装置および方法

実験に用いた定容燃焼容器は、図1に示すように直径200 mm、厚さ30 mmの円盤形を有しており、周囲には45°毎に8本のプラグが配置されている。燃焼室の上面と下面には、透過光を解析するため130 mm×20 mmの石英ガラスの観測窓を並列に設けたが、スート定量化ではその中心部に直径12 mmの枠を設置することにより測定領域を限定した。

実験では、空気-炭化水素燃料の予混合気を8本のプラグにより同時点火し、中心付近に生成されるスート濃度を透過光減衰法を用いて測定した。この方法では、火炎が周辺部から中心に向かって未燃焼領域を圧縮しながら伝播するので、観測部においては、予混合気が高温になると同時に、ガス移動が微小になるという利点がある。

燃料としては、直鎖、および側鎖のパラフィン系、オレフィン系、ナフテン系、およびアロマティック系など12種類の単組成炭化水素燃料を用いた。各々の燃料性状を表1に示す。

実験に際しては、燃焼器を420 Kに加熱し、マイクロシリンジにより計量した燃料を燃焼器中に注入して混合気濃度を設定した。その際、燃料が完全に気化し、混合気が均一に拡散するまで十分に時間を経た後に点火を行った。

レーザ透過光減衰法では、光源としてHe-Neガスレーザ（出力5 mW、波長632.8 nm）を、光量測定には高応答性のPINシリコンフォトダイオード（浜松フォトニクス社製S1863）をそれぞれ用い、光量変化は直線性を有する光量アンプにより増幅した。図2にその光学系を示す。なお、スート濃度は、Mieの散乱理論に基づいた透過光減衰法により求めた¹⁰⁾¹¹⁾。

燃焼に伴う燃焼器内の圧力変化は、歪ゲージ式エンジン指圧変換器

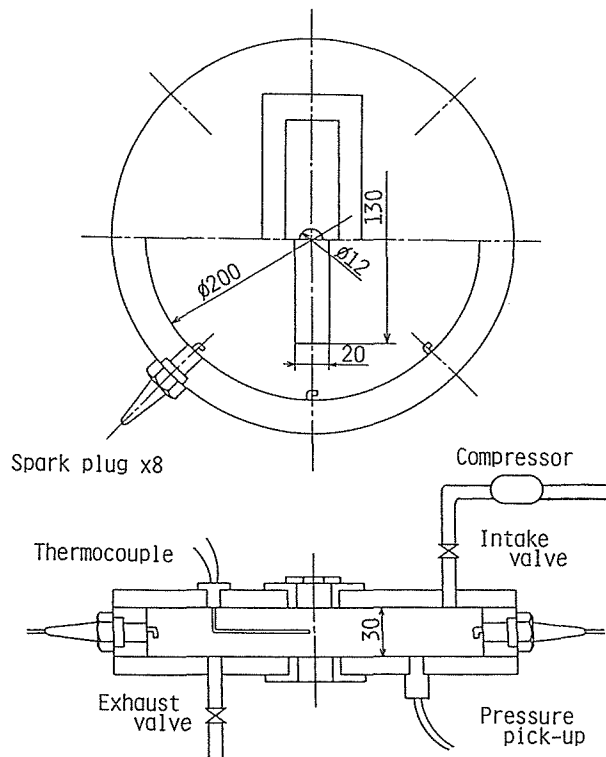


図1 供試定容燃焼器

表 1 燃料性状

Fuel name	C_nH_m	T_{boil} ($^{\circ}\text{C}$)	ρ (g/ml)	Hu (kcal/mol)	ΔG_f° (kcal/g-mol)	C% (wt%)
Benzene	C_6H_6	80	0.88	757.52	30.98	92.3
Toluene	C_7H_8	111	0.87	894.30	29.22	91.3
o-Xylene	C_8H_{10}	144	0.88	1034.16	29.17	90.6
m-Xylene	C_8H_{10}	139	0.87	103.90	28.40	90.6
p-Xylene	C_8H_{10}	139	0.86	1034.20	28.90	90.6
n-Pentane	C_5H_{12}	36	0.63	775.68	-2.00	83.3
n-Hexane	C_6H_{14}	69	0.66	921.37	-0.07	83.7
n-Heptane	C_7H_{16}	98	0.68	1067.11	1.94	84.0
n-Octane	C_8H_{18}	126	0.70	1212.85	3.95	84.2
Isotane	C_8H_{18}	99	0.69	1208.30	3.06	84.2
Cyclohexane	C_6H_{12}	80	0.78	873.76	7.59	85.7
1-Hexene	C_6H_{12}	59	0.67	891.46	20.94	85.7

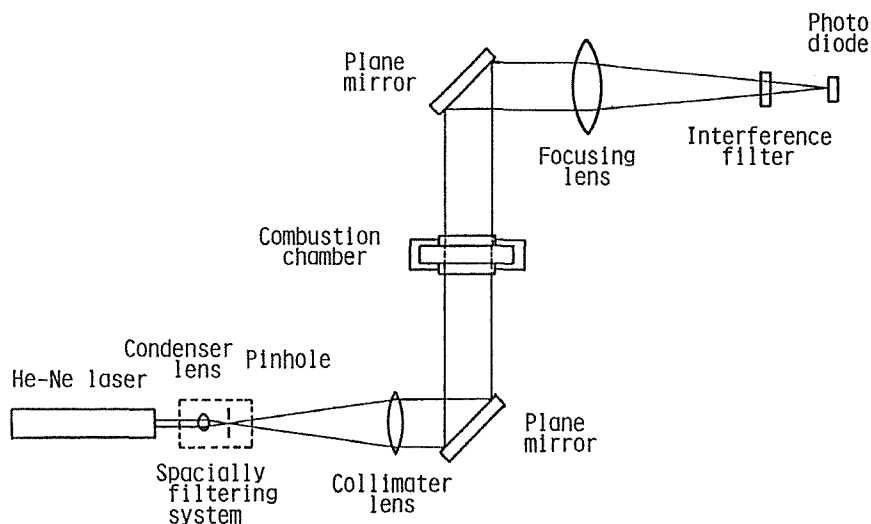


図 2 透過光減衰法の光学系

(共和電業製 PE 100 KVS) を、容器内の温度は、シース型 K 熱電対 (線径 0.25 mm) をそれぞれ用いて測定し、その出力は透過光量の出力とともに、A/D 変換を行った後、パソコン (NEC PC-9801 VX 2) によりオンライン処理を行った。各データのサンプリングは、点火時期を起点として 2 kHz のサンプリング周波数で 1.0 s にわたって行った。

3. 実験結果および考察

3.1 供試定容容器におけるスート生成特性

図 3 は、スート生成過程の典型的な測定例である。スート濃度は観測窓に設置された直径 12 mm の円内における平均値として表される。図に見られるように、この種の装置では圧力がおおむね最大となる時点、すなわち火炎面が中心に到達した時点からスートが急激に生成され、その

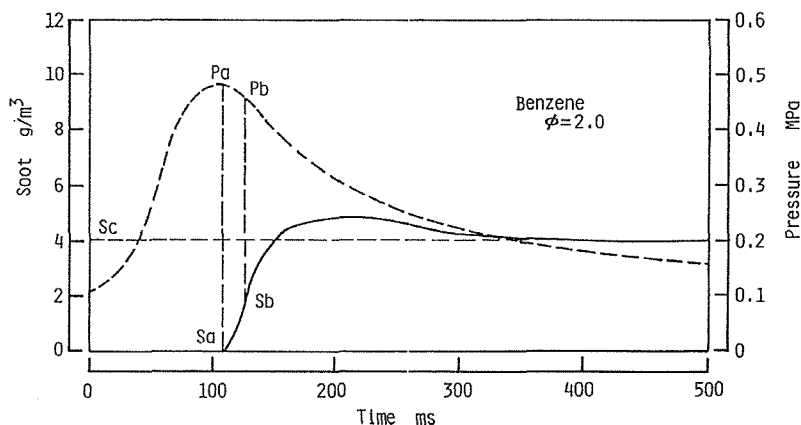


図3 スート生成過程の測定例

後はほぼ一定濃度となる。また、スート濃度の傾きが最大となる時点は、圧力が最大となる時点よりもわずかに遅れている。

本研究では、スート濃度がほぼ一定となった時の値、すなわち S_c を、スートが容器内に十分に拡散した状態の濃度と考えて、スート濃度として定量化すると同時に、それを燃料中の炭素単位重量あたりのスート重量、すなわちスート転換率 S に換算した。スート濃度からスート転換率の換算は、(1)式によった。

$$S = \frac{V \cdot C_w}{L_c \cdot \rho_c \cdot C_c} \quad (1)$$

C_c : 燃料中の炭素重量割合

C_w : スート生成濃度 (g/m^3)

L_c : 燃料注入量 (l)

V : 容器容積 (m^3)

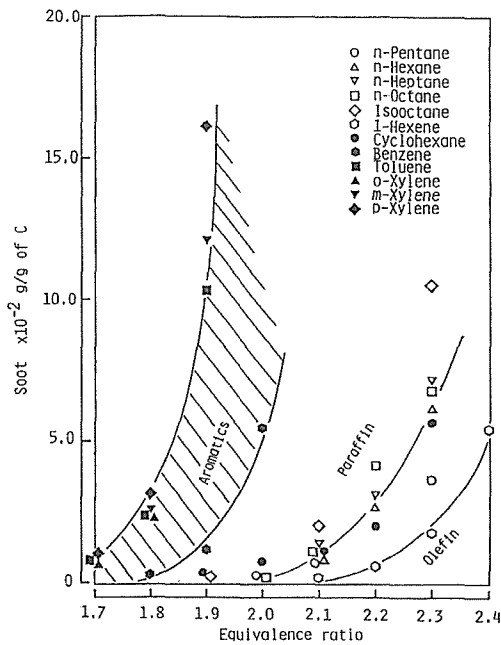
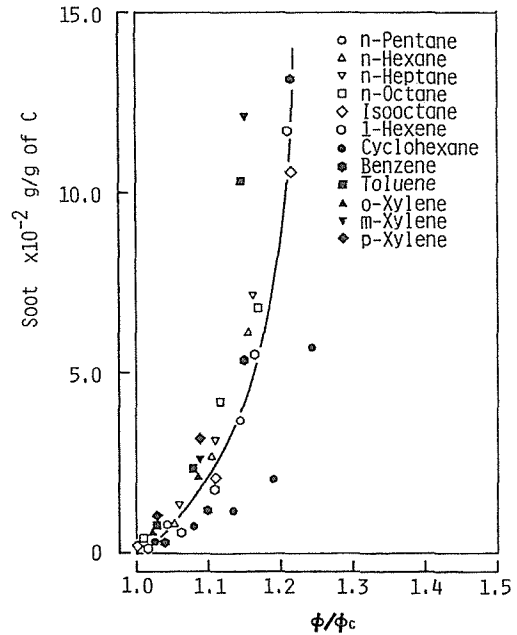
ρ_c : 燃料密度 (g/l)

また、本実験では、当量比、および燃料の種類により、燃焼時の圧力が若干異なるため、スート生成速度が最大となる時点の圧力 (P_b) を用いて得られたスート濃度を圧力の2乗に比例するとして大気圧下でのスート濃度に補正した¹²⁾。

3.2 各種炭化水素のスート生成特性

図4は、当量比に対するスート転換率を示した結果である。いずれの炭化水素燃料においても、当量比が1.7以下では、スートの発生がほとんど認められない。また、燃料によってスートが発生し始める当量比、すなわちスート発生限界当量比 ϕ_c が若干異なっているが、その程度は比較的小さい。一方、当量比が発生限界を超えた際のスート転換率の増加傾向は各燃料によって異なっており、 ϕ_c が小さいほど、発生限界を超えてからのスート転換率の増加程度が大きくなる傾向がある。なお、各種燃料の中でも、例えばパラフィン系に比べてアロマトニック系燃料においては ϕ_c が小さく、スートが生成され易いことは言うまでもない。

図5は、図4の横軸を ϕ/ϕ_c としたものである。図において、スート転換率は燃料の種類のいかんにかかわらず ϕ/ϕ_c の指数関数として次式のようにおおむね記述することができる。

図4 当量比 ϕ に対するスート転換率S図5 無次元当量比 ϕ/ϕ_c に対するスート転換率S

$$S = \exp\{13(\phi/\phi_c - 1)\} - 1 \quad (\text{g/g of C}) \quad (2)$$

ただし、 $\phi/\phi_c \geq 1$

すなわち、発生限界当量比がわかれば、任意の当量比におけるスート転換率をある程度推測することが可能である。

3.3 分子構造がスート生成特性に及ぼす影響

分子構造がスート生成特性に及ぼす影響を検討するため、2系統6種類の炭化水素、すなわち炭素数が6でアロマティック系のベンゼン、直鎖パラフィン系のn-ヘキサン、ナフテン系のシクロヘキサン、およびオレフィン系の1-ヘキセン、さらに、炭素数が8で直鎖パラフィン系のn-オクタン、および側鎖パラフィン系のiso-オクタンについてスート転換率を調べた結果を図6に示す。炭素数が6の燃料について比較すると、スート発生限界当量比 ϕ_c は、ベンゼンが最も小さく、発生限界を超えるとスート転換率が急激に増加しており、次いで ϕ_c はシクロヘキサン、n-ヘキサンの順に若干増大し、1-ヘキセンが最も大きい、すなわち濃い混

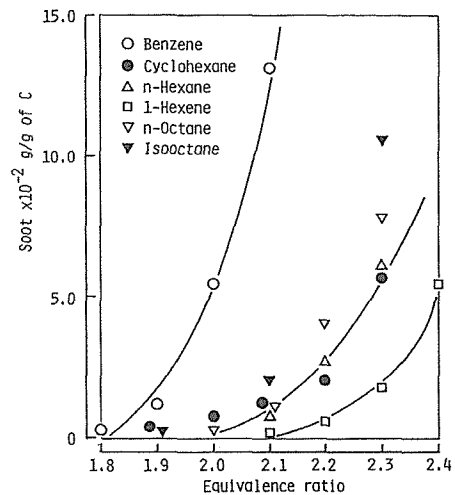


図6 分子構造がスート転換率に及ぼす影響

合気までスートが発生しない。また、パラフィンの直鎖系と側鎖系、すなわち、*n*-オクタンと *iso*-オクタンとでは、大きな差はないものの、側鎖系である後者の *iso*-オクタンでわずかにスート転換率が大きくなっている。

3.4 アロマトミック系炭化水素のスート生成特性

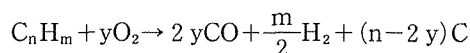
アロマトミック系炭化水素のスート生成特性について検討するため、ベンゼン、トルエン、および *o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレンの5種類についてスート転換率を検討した結果を図7に示す。図に見られるように、メチル基を持たないベンゼンに比べて、メチル基を有するトルエンおよび各キシレン異性体ではスート転換率が高いが、ベンゼン以外の各アロマトミック燃料間の差異は、トルエンが幾分低い値を示すものの大きな差異はなく、本研究の範囲では、アロマトミック系炭化水素におけるメチル基の結合状態によるスート転換率への影響は非常に小さいことがわかった。

3.5 直鎖パラフィン系炭化水素のスート生成特性

炭素の数がスート生成特性に及ぼす影響について検討するため、直鎖パラフィン系で炭素数が5から8までの *n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、および *n*-オクタンの4種類についてスート転換率を求めた結果を図8に示す。図の横軸は燃料のC/H比である。図から、同一当量比でのスート転換率はC/H比、すなわち炭素数の増加にともなって直線的に増大すること、またその程度は当量比が高いほど著しくなるなどが明かである。

3.6 予混合気中のC/Oモル比とスート生成特性

炭化水素の過濃予混合気が燃焼する際、予混合気中の酸素が全て炭素との反応に消費されたと仮定すれば、次の総括反応を近似的に考えることができる。



反応が上式に従うものとすれば、 n が $2y$ を超えたとき、すなわちC/Oモル比が1以上に

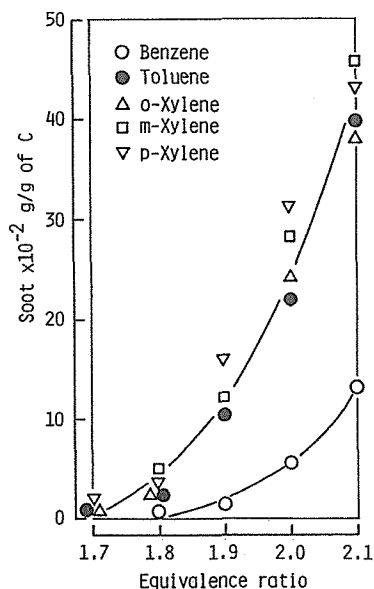


図7 アロマトミック系燃料のスート生成特性

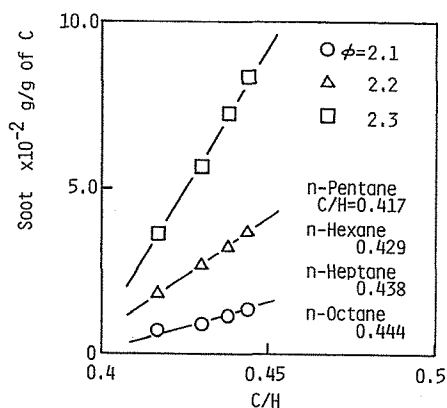


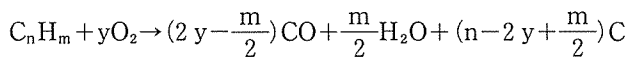
図8 直鎖パラフィン系燃料のスート生成特性

なるとスートCが発生することになる。

図9に、C/O モル比とスート転換率との関係を示す。スートが発生し始めるC/O モル比は、前述した理論値、すなわち1 よりもかなり小さくなっているが、スート発生限界におけるC/O モル比と発生限界以上でのC/O モル比に対するスート転換率の増加傾向とは、燃料によって若干の差異はあるものの大きく変わっていないことから、スート転換率とC/O モル比とは強い相関を有しているものと言える。しかしながら、例えば、発煙性の強いベンゼンにおいてはパラフィン系よりもスート転換率がむしろ低いと同時に、スート発生限界のC/O モル比が高いという結果になっている。この点については次節でさらに検討する。

3.7 予混合気中のC/O*モル比に対するスート生成特性

炭化水素の燃焼では分子中の水素が炭素よりも早期に酸素と反応するものと考えるならば、同一C/O モル比においてはC/H 比が大きい、すなわち芳香族のように水素含有割合の小さな燃料ほど実際の炭素の酸化時には酸素が豊富となり、前節で触れたベンゼンのようにスート転換率が低くなることが考えられる。そこで、厳密には炭化水素の酸化生成物質は、水性ガス反応等によって決まるものではあるが、ここではそれとは別に、次の総括反応式をあえて考える。



この反応式では、予混合気中の酸素が水素と優先的に反応し、残りの酸素O*が炭素と反応するものと仮定している。この場合、反応式中のnがO*のモル数 $2y - m/2$ より大きくなった時点、すなわちC/O*モル比が1を越えるとスートが生成されることになる。

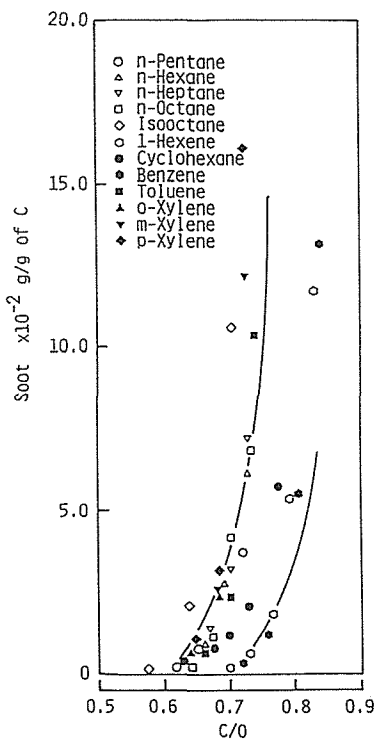


図9 C/O モル比に対するスート転換率S

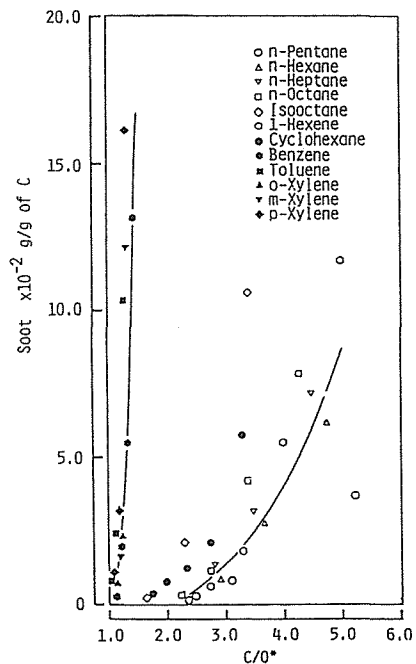


図10 C/O* モル比に対するスート転換率S

図 10 は、C/O* モル比とスート転換率との関係を示したものであり、スート発生限界での C/O* モル比は、アロマティック系が 1.0, ほかの燃料で 2.0 前後の値であって、アロマティック系に関しては理論値と一致することが明かである。

3.8 各種炭化水素のスート生成速度

各燃料における予混合燃焼時のスート生成速度について検討する。

Tesner らは拡散バーナ火炎内におけるスート粒子の数密度 N の時間変化に関して次式を提唱している³⁾。

$$\frac{dN}{dt} = (a - b \cdot N)n \quad (3)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g)n - g_0 \cdot N \cdot n \quad (4)$$

ここで、

$$n_0 = a_0 \cdot N_c \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

ただし、

a, a_0, b : 定数

E : 活性化エネルギー (kcal/kmol)

f : 分岐係数

g : 停止係数

g_0 : スート粒子停止係数

N : スート粒子の数密度 (particles/cm³)

N_c : 炭化水素モル濃度 (molecules/cm³)

n : スート活性核の数密度 (particles/cm³)

n_0 : 活性核一次生成速度 (particles/cm³/s)

R : 一般ガス定数 (kcal/kmol/K)

T : 温度 (K)

t : 時間 (S)

理論の背景には、スート生成の過程が炭化水素分子から活性核のできる第一段階と活性核の凝集によりスート粒子のできる第二段階の 2 段階からなるという思想がある。この場合のスート粒子は、炭素原子が 50 個以上凝集したものであり、スート活性核とは、それ以前の段階、すなわち、炭素原子が 49 個以下のものである。

本研究では、アセチレン拡散バーナのスート生成に対する Tesner の理論を各種燃料の予混合燃焼に対して適用することを試みた。すなわち、各炭化水素燃料ごとに実験で得られたスート粒子の数密度の時間推移に対して、Tesner の理論を適用した際の $a, n_0, f - g, g_0$ をそれぞれ求めた。まず、各係数の一次近似値の決定に際しては、表 2 に示すようなアセチレンのバーナ燃焼

表 2 スート生成速度式の各係数に対する測定例⁽³⁾
(アセチレン)

a	b	$f - g$	g_0	n_0	a_0
10^5	0.8×10^{-7}	10^2	10^{-9}	2.0×10^{13}	10^{13}
10^5	0.8×10^{-6}	10^2	10^{-9}	1.5×10^{12}	10^{13}

における Tesner の測定値³⁾) を使用した。

これらの値を一次近似として最終的に得られた a , $f-g$, g_0 の値を表 3 に示す。表より明らかなように、燃料の種類のかんにかかわらず、 $a = 10^8$, $g_0 = 10^{-11}$, $f-g = 10^2$ であることがわかる。また、スート粒子の数密度が最大 ($N_{\max}$) となるときの考えると、 $dN/dt = 0$ から、 b については、 $b = a/N_{\max}$ として求められる。

さらに、同様にして求められた n_0 から a_0 が求められる。その場合(4)式中の E を 180 kcal/mol とし³⁾ , また、温度 T を神本らのガス温度計測をもとに平衡計算による断熱火炎温度の $1/2$ の一定値とした⁹⁾ 。表 3 に見られるように、得られた a_0 は、ほかの係数と異なり、燃料の種類によってかなり大きく変わっている。温度 T の精度が必ずしも良くないにしても、得られた a_0 値をみると、スート発生核の一次生成速度は、燃料の種類によってかなり異なることが明かである。測定したスート粒子の数密度と計算数値との比較例を図 11 に示す。両者は比較的良く一致していることから、前節 3.2 で述べたスートの生成量、すなわち最大濃度を与えることによって、予混合燃焼であっても、各種の燃料に対して Tesner のスート生成速度がある程度適用できるものと言えよう。

表 3 スート生成速度式の各係数に対する計算結果

Fuel name	a	$f-g$	g_0	a_0
Benzene	10^8	10^2	10^{-11}	7×10^{14}
Toluene	10^8	10^2	10^{-11}	2×10^{13}
o-Xylene	10^8	10^2	10^{-11}	3×10^{13}
n-Pentane	10^8	10^2	10^{-11}	2×10^{21}
Cyclohexane	10^8	10^2	10^{-11}	1×10^{21}

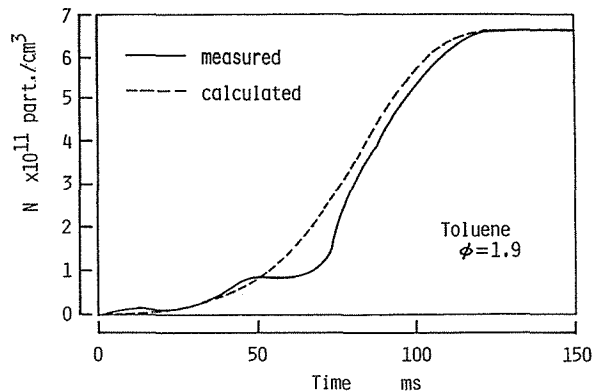


図11 スート粒子数密度の測定値と計算値との比較例

4. 結 論

本研究で得られた結果を要約すると、およそ次の通りである。

- (1) 燃料の種類によるスート発生限界当量比の差異は比較的小さいが、発生限界を超えると、当量比の増加によるスート転換率の増加傾向は燃料によって大きく異なる。
- (2) 各燃料のスート転換率は、燃料のかんにかかわらず、当量比とスート発生限界当量比との比、すなわち無次元当量比 ϕ/ϕ_c によって、おおむね定量的に記述される。したがって、スート発生限界当量比が既知であれば、各燃料に対するスート生成量の予測が可能である。
- (3) スート発生限界での C/O モル比は、理論値すなわち 1 よりもかなり小さいが、その限界値と発生限界を越えた際の C/O モル比に対するスート転換率の増加傾向は、燃料の種類によって大きくは変わらず、スート転換率と C/O モル比とは強い相関関係を有する。
- (4) スート発生限界での C/O* モル比は、アロマティック系で 1.0、それ以外の系で 2.0 前後となり、アロマティック系燃料では理論値 1 に接近している。
- (5) アロマティック系炭化水素燃料のメチル基の数あるいは結合状態とスート転換率との相関はほとんど認められない。

- (6) パラフィン系炭化水素燃料は、炭素数増加とともにスート転換率が高くなる。
- (7) 各種燃料の予混合燃焼におけるスート生成速度に対して Tesner の理論を適用することはある程度可能である。

本研究を遂行するに当り協力を頂いた本学学部学生平泉 尚君に対し、感謝の意を表する次第である。

参考文献

- 1) Street et al. : Fuel, 34 (1955), 4.
- 2) Wright et al. : 12 th Symp. (Int.) on Comb., (1969), 867.
- 3) Tesner et al. : Combustion and Flame, 17(1971), 253.
- 4) Graham et al. : Proc. Roy. Soc., A 344 (1975), 259.
- 5) Khan et al. : Inst. Mech. Eng., C 142 (1971), 205.
- 6) Farmer et al. : Particulate Carbon, Plenum Press, 299 (1981).
- 7) Kau et al. : U. S. Dept. of Commerce, N. T. I. S., PB-262204 (1976).
- 8) Bockhorn et al. : 20 th Symp. (Int.) on Comb. (1984), 979.
- 9) 藁ら : 機論, 53-493 (昭 62-9), 2884.
- 10) Mie : Annalen der Physik., vol.25 (1908). 377.
- 11) 宮本ら : 機論, 54-506 (昭 63-10), 2961.
- 12) McFarlane et al. : Combustion and Flame, 8 (1964), 215.