

燃料性状からの微粒子低減に関する研究

2008 年 3 月

北川 浩史

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の目的と得られた成果の概要	2
1.2 ディーゼル機関排出 PM に関する研究の動向	6
1.3 燃料性状が PM の生成過程に及ぼす影響に関する研究の動向	9
1.4 含酸素系燃料による PM 低減に関する研究の動向	11
第2章 実験装置および方法	13
2.1 高沸点成分用熱分解装置	14
2.2 瞬間加熱熱分解装置	17
2.3 低沸点成分用熱分解装置	19
2.4 反応流動管装置	22
2.5 燃料濃度の測定	24
2.6 低沸点炭化水素成分の分析	26
2.7 高沸点炭化水素成分の分析	28
2.8 酸化・部分酸化成分の分析	30
2.9 PM 重量濃度の測定	32
2.10 再燃焼温度の測定	34
2.11 供試燃料主要性状	35
第3章 DMC 混合燃料が PM の生成機構に及ぼす影響	36
3.1 軽油, ならびに DMC 混合燃料を熱分解した際の分解・重縮合過程	37

3.2	窒素雰囲気における酸化・部分酸化，ならびに分解成分の生成過程	43
3.3	酸素・窒素混合雰囲気における分解・重縮合成分の分析	48
3.4	加熱時間が PM の生成過程に及ぼす影響	53
3.5	3 章に関する結論	59
第 4 章	含酸素系燃料の性状と PM 抑制機構の関連	60
4.1	燃料性状の違いによる PM 生成過程	61
4.2	対象含酸素物質の検討	62
4.3	1-ヘキセンに DEC を混合した場合の影響	64
4.4	ベンゼンに DEC を混合した場合の影響	70
4.5	燃料性状と PM 抑制機構の関係	75
4.6	DEC を混合した際の PM 抑制機構	77
4.7	含酸素物質の性状が PM 抑制機構に及ぼす影響	82
4.8	含酸素物質の性状の影響	86
4.9	4 章に関する結論	91
第 5 章	燃料性状と PM 生成機構・生成特性の関連	92
5.1	芳香族含有割合の影響	93
5.2	芳香族成分の含有割合と PM 生成特性の関連	96
5.3	蒸留性状と PM 生成特性の関連	104
5.4	5 章に関する結論	113
第 6 章	燃料性状が PM 再燃焼温度に及ぼす影響	114
6.1	芳香族成分含有割合が PM 再燃焼温度に及ぼす影響	115

6.2	蒸留性状が PM 再燃焼温度に及ぼす影響	118	
6.3	含酸素物質の混合が生成される PM の再燃焼温度に及ぼす影響	120	
6.4	PM 再燃焼温度測定装置の試作	122	
6.5	PM 再燃焼温度	測定結果	125
6.6	6 章に関する結論	129	
第 7 章 結 論		130	
参考文献		133	
謝 辞		149	

図の目次

図 2.1.1	高沸点成分用熱分解装置概要	16
図 2.2.1	瞬間加熱熱分解装置概要	18
図 2.3.1	低沸点成分用熱分解装置概要	21
図 2.4.1	反応流動管装置概要	23
図 2.5.1	燃料濃度測定装置概要	25
図 2.6.1	低沸点炭化水素成分分析装置概要	27
図 2.7.1	高沸点炭化水素成分分析装置概要	29
図 2.8.1	酸化・部分酸化成分分析装置概要	31
図 2.9.1	フィルター処理のフローチャート	33
図 3.1.1	窒素雰囲気における DMC20%混合燃料 ならびに軽油の熱分解成分分析結果の一例	39
図 3.1.2	軽油ならびに DMC 混合燃料を熱分解した場合の 分解・重縮合成分の生成量	40
図 3.1.3	DMC 混合割合を変化させた場合の LHC, ベンゼンの関係	41
図 3.1.4	DMC 混合割合を変化させた場合のベンゼン, PAH の関係	42
図 3.2.1	DMC 混合燃料, ならびに軽油の熱分解成分分析結果の一例	45
図 3.2.2	DMC 混合燃料ならびに軽油における LHC の生成過程	46
図 3.2.3	DMC 混合燃料における CO, CO ₂ の生成過程	47
図 3.3.1	軽油, 軽油の空気過剰率 0.022 雰囲気, ならびに DMC 混合燃料における LHC の生成過程	50
図 3.3.2	軽油, 軽油の空気過剰率 0.022 雰囲気, ならびに DMC 混合燃料におけるベンゼンの生成過程	51
図 3.3.3	軽油, 軽油の空気過剰率 0.022 雰囲気, ならびに DMC 混合燃料における Total PAH の生成過程	52
図 3.4.1	軽油, ならびに DMC20%混合燃料における分析結果の一例	55
図 3.4.2	DMC 混合割合を変化させた場合の LHC 生成量の比較	56

図 3.4.3	DMC 混合割合を変化させた場合のベンゼン生成量の比較	57
図 3.4.4	DMC 混合割合を変化させた場合の LHC からベンゼンへの変換率	58
図 4.1.1	PM 生成機構	61
図 4.2.1	含酸素物質の分子構造	63
図 4.3.1	DEC 混合割合を変化させた場合の PM 生成量 [Fuel : 1-ヘキセン]	66
図 4.3.2	低沸点成分分析結果の一例 [Temp. : 1100°C]	67
図 4.3.3	高沸点成分分析結果の一例 [Temp. : 1100°C]	68
図 4.3.4	DEC 混合割合を変化させた場合のベンゼン環数成分の生成量	69
図 4.4.1	DEC 混合割合を変化させた場合の PM 生成量の比較	72
図 4.4.2	低沸点成分分析結果の一例 [Temp. : 1100°C]	72
図 4.4.3	高沸点成分分析結果の一例 [Temp. : 1100°C]	73
図 4.4.4	DEC 混合割合を変化させた場合のベンゼン環数成分の比較	74
図 4.5.1	混合割合を変化させた場合の PM 生成量の比較	76
図 4.6.1	加熱温度を変化させた場合の PM 生成量の比較	79
図 4.6.2	加熱温度を変化させた場合のアセチレン, TLHC 生成量の比較	80
図 4.6.3	加熱温度を変化させた場合の TLHC 生成量の比較	81
図 4.6.4	加熱温度を変化させた場合の アルキルベンゼン類, 2・3 環成分生成量の比較	81
図 4.7.1	1-ヘキセンに混合する含酸素物質を変えた際の 加熱温度に対する PM 生成量の比較	83
図 4.7.2	ベンゼンに混合する含酸素物質を変えた際の 加熱温度に対する PM 生成量の比較	84
図 4.7.3	PAH 成分の分析結果の一例 [Temp. : 1100°C]	85
図 4.8.1	含酸素物質の熱分解成分分析結果の一例 [Temp. : 800°C]	88
図 4.8.2	加熱温度に対するアセチレン, 不飽和 LHC, ならびに Total LHC 生成量の比較	89
図 4.8.3	加熱温度に対する無機ガス成分生成量の比較	90
図 5.1.1	対象燃料の分析結果	95

図 5.2.1	各実験燃料の PM, SOF, Dry-Soot 生成量の比較	98
図 5.2.2	低沸点炭化水素成分分析結果の一例 [Temp. : 1000°C]	99
図 5.2.3	加熱温度に対する飽和, 不飽和の低沸点炭化水素, ならびにベンゼン生成量の比較	100
図 5.2.4	重縮合成分分析結果の一例 [Temp. : 1000°C]	101
図 5.2.5	加熱温度に対する重縮合成分生成量の比較	102
図 5.2.6	芳香族成分含有割合に対する PM 生成量の関係	103
図 5.3.1	対象燃料の蒸留性状	107
図 5.3.2	PM 生成量の比較	108
図 5.3.3	低沸点炭化水素成分分析結果の一例 [Temp. : 1150°C]	109
図 5.3.4	不飽和の低沸点炭化水素, アセチレン, ならびにベンゼン生成量の比較	110
図 5.3.5	高沸点炭化水素成分分析結果の一例 [Temp. : 1150°C]	111
図 5.3.6	PAH 生成量の比較	112
図 5.3.7	50%留出温度と PM 生成量	112
図 6.1.1	加熱温度に対する PM 再燃焼温度の比較	116
図 6.1.2	Dry-Soot 割合に対する PM 再燃焼温度の比較	117
図 6.2.1	加熱温度に対する PM 再燃焼温度の比較	119
図 6.3.1	含酸素物質を混合した際の再燃焼温度 [Temp. : 1200°C]	121
図 6.4.1	PM 再燃焼温度測定装置概観	123
図 6.4.2	PM 再燃焼温度測定例 [Fuel : Acetylene Black]	124
図 6.5.1	芳香族成分の異なる燃料の PM 再燃焼温度の結果 [Temp. : 1200°C]	126
図 6.5.2	PM 生成機構の異なる燃料に含酸素物質を 混合した際の PM 再燃焼温度の結果 [Temp. : 1200°C]	127
図 6.5.3	蒸留性状の異なる燃料の PM 再燃焼温度の結果 [Temp. : 1200°C]	128

表の目次

表 2.1.1	高沸点成分用熱分解装置分析条件	15
表 2.2.1	瞬間加熱熱分解装置分析条件	17
表 2.3.1	低沸点成分用熱分解装置分析条件	20
表 2.5.1	燃料濃度測定条件	23
表 2.6.1	低沸点炭化水素成分分析条件	26
表 2.7.1	高沸点炭化水素成分分析条件	28
表 2.8.1	酸化・部分酸化成分分析条件	30
表 2.11.1	JIS#2 主要性状	35
表 4.2.1	含酸素物質主要緒元	62
表 5.1.1	対象燃料の主要性状	94
表 6.4.1	PM 再燃焼温度測定条件	123

第 1 章 序論

1.1 本研究の目的と得られた成果の概要

近年、環境汚染や自然破壊が大きな社会問題となっている。これらの原因とされる環境汚染物質は、化石燃料の燃焼により生成されるものが大半であり、排出源を大別すると工場などの固定発生源、自動車などの移動発生源となる。

固定発生源である工場や火力発電所は脱硫・脱硝装置等による環境汚染に対する対策がなされており、環境汚染物質の大幅な低減が可能となっている。しかし、自動車等の移動排出源は狭いスペースの中で解決策を見いだすことは非常に困難であり、自動車の需要の増加に伴い大気汚染、環境悪化が大幅に進行している。

移動排出源の中でもディーゼル機関は、ガソリン機関に比べて熱効率が高いことから、商用車、建築・農作業機械、船舶のみならず乗用車の動力源として幅広く用いられている。また、一酸化炭素(CO)、未燃炭化水素(HC)の排出量が少なく、熱効率が高いことから地球温暖化の原因物質でもある二酸化炭素(CO₂)の排出量削減の面でも期待されている。また、欧州では環境に対する意識も高く、乗用車の新車登録台数に占めるディーゼル乗用車の比率が各国とも概ね上昇傾向にあり、オーストリア、ベルギー、フランス等ではディーゼル比率が60%を超えており、欧州全体では約44%となっている⁽¹⁾。

一方、ディーゼル車の増加に伴い、環境保護の観点からディーゼル機関より排出される窒素酸化物(NO_x)と微粒子(PM:Particulate Mater)の低減が緊急の課題となっている。しかしながら、両者はトレードオフの関係にあるため、熱効率の高いディーゼル機関の燃費を悪化させることなく、両者を低減させるためには熱効率、ならびに耐久性の面から燃焼室内においてPMの低減を図り、それに伴い生成されるNO_xは、排気後触媒により低減を図ることが望ましいと考えられる。

近年の燃焼室内におけるPM低減対策としては、コモンレール方式の採用により、エンジン回転数によらない高圧噴射が可能となり、大幅にPMを低減することが可能となっている。また、含酸素物質をディーゼル機関用燃料として用いると、PMが大幅に低減されるということが報告されている⁽²⁾。これは、燃料分子中に存在する酸素がPMの生成過程に影響を及ぼすためと考えられるが、PMの低減過程・低減機構は十分に明らかにされていない。ま

た、ディーゼル機関の燃料性状を変化させることによりPMの低減を図る際には、この燃料性状の変化がPMの生成機構にどのような影響を与えるのかを明らかにする必要があると考えられる。

PMの低減を図るためには、当面はDPF(Diesel Particulate Filter)によってPMを捕集する方法がとられると考えられる。DPFは、PMを一定量捕集した後、燃焼除去してフィルタを再生しなければならないため、各燃料で排出されたPMの燃焼温度を測定し、燃料性状の違いによってPMの再燃焼温度にどのような影響を及ぼすかを検討する必要がある。

以上のことから、燃料性状を考慮に入れたPMの低減機構・低減特性の解明は急務であると考えられる。

本論文は、上述のような背景をもとに、ディーゼル機関から排出されるPMの低減を図る上で、燃料性状の違いによるPM生成機構・生成特性、含酸素物質を混合した際のPM低減機構・低減特性におよぼす燃料、ならびに含酸素物質の性状の影響、また、DPFを用いた際に影響のある、燃料性状によって生成されるPMの再燃焼特性の関連を検討することによって、ディーゼル機関に最適な燃料要求性状を明らかとすることを目的として行ったものである。

含酸素物質がPMの低減機構・低減特性に及ぼす影響を検討するために、燃料分子中に53%の酸素を含むDMC(ジメチルカーボネート)を熱分解装置により種々の雰囲気中で熱分解し、燃料成分からPMの前駆物質である多環芳香族炭化水素(PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)に至る過程で含酸素物質中の酸素がPAHの低減過程・低減機構に及ぼす影響について検討を行った。その結果、DMCを混合することにより、熱分解によって生成される不飽和の低沸点炭化水素(LHC: Low Hydrocarbon)が含酸素物質中の酸素により酸化、減少することによってベンゼンの生成量が減少し、ベンゼンの重縮合・多環化を抑制することがPM抑制機構の主要因であることを明らかとした。

また、燃料性状の違いによってPMの生成機構・生成特性が異なることが明らかとなっていることから⁽³⁾、含酸素物質を混合した際の燃料性状の違いによるPM抑制機構・抑制特性の検討を行った。対象燃料にはPM生成機構生成特性の異なる脂肪族鎖式の1-へ

キセン (C_6H_{12}), 脂肪族環式炭化水素シクロヘキサン (C_6H_{12}), ならびに芳香族炭化水素ベンゼン (C_6H_6) に, 含酸素物質として DEC (ジエチルカーボネート) の混合割合を変化させて行った. その結果, 脂肪族系の炭化水素に DEC を混合した場合は, DEC 中の酸素により熱分解が促進され, 不飽和の LHC が増加するためにベンゼン環が多く生成され, これらの多環化により PAH, PM の生成が促進されるが, 混合割合がある程度以上になると酸化反応が促進し, アセチレンが減少するために, ベンゼン環の生成量が減少し, PM の生成が抑制される. また, 芳香族炭化水素のベンゼンは, 単体では分解されることなく直接重縮合・多環化することによって PAH を経て PM が生成されるが, DEC を混合した場合には DEC の熱分解によって生成される LHC がベンゼン環に側鎖として付加し, アルキルベンゼン類が多く生成されるため, ベンゼンが直接重縮合・多環化することを抑制し PM が減少したことを明らかとした.

また, 含酸素物質の性状が PM の低減過程・低減機構に及ぼす影響について調べるために, 1-ヘキセン, ならびにベンゼンを対象に, 含酸素割合がほぼ一定で炭素数・分子構造が異なる炭素数 5 のカーボネート系の DEC (ジエチルカーボネート), エーテル系の DGME (ジエチレングリコールモノメチルエーテル), ならびに炭素数 7 のアセテート系の PGDA (プロピレングリコールジアセテート) を対象に, これらを混合した燃料を加熱した際の熱分解成分・重縮合成分の分析, ならびに PM 生成量の測定などを行い, PM 抑制機構, 抑制特性に及ぼす燃料性状, ならびに含酸素物質の性状が及ぼす影響の検討を行った. その結果, 脂肪族系燃料では, 熱分解で生成される酸素が不飽和の LHC のアセチレンを酸化減少することによってベンゼンの生成が抑制され, ひいては PAH, PM の生成が抑制されることが明らかとなった. 芳香族系燃料では, 含酸素物質の熱分解により生成された成分がベンゼン環に側鎖として付加することによりベンゼン環が直接重縮合・多環化することを抑制することが明らかとなった. また, 含酸素割合がほぼ一定でも, 炭素数が小さい含酸素物質の方が幾分, 抑制効果は高いことが明らかとなった.

つぎに, 実用燃料は炭素数・分子構造の異なる種々の炭化水素が混合されていることから, 燃料性状の違いによる PM の生成機構・生成特性を調べるために, 芳香族成分含有割合の違う JIS #2 (20.3-wt%), カスタム燃料 Class-1 (3.8 wt%), そして芳香族成分を全

く含まないGTL-CN55(0.0wt%)の3種類の燃料,ならびに芳香族成分を含まない脂肪族系燃料であり,50%留出温度の異なるF175,F210,F260,F290の4種類,計7種類の燃料を対象として検討を進めた.実験では反応流動管装置を用いて窒素雰囲気中で加熱し,熱分解成分である低沸点炭化水素(LHC),重縮合成分である多環芳香族炭化水素(PAH)を分析すると共にPM生成量を測定し,燃料性状とPM生成過程,生成特性の関連を解明し,PMの抑制を図るための燃料要求性状を検討した.その結果,燃料性状によって熱分解の開始温度,ならびに熱分解成分の生成量に差が生ずるが,その主要因として,燃料中のパラフィン成分の炭素数,分子構造によってC-C結合の解離エネルギーが異なることが明らかとなった.PMの生成特性に対しては,ほとんど分解することなく直接重縮合多環化し,PAHを経てPMに至る芳香族炭化水素の含有割合に大きく支配されることが明らかとなり,PMの抑制を図るためには,芳香族炭化水素成分を含まない成分で構成することが重要であると考えられる.

また,脂肪族燃料であっても燃料性状によりPM生成特性が異なり,50%留出温度が低い燃料ほど,PM生成量が少ないことが明らかとなった.これは,50%留出温度が低い燃料ほど,熱分解開始温度が高く生成量も減少し,重縮合多環化による重縮合成分,PMの生成開始温度が高く生成量が少なくなるためである.したがって,PMの抑制を図るためには,留出温度が低い燃料,すなわち沸点の低い炭化水素の含有割合を多くすることが重要であることが明らかとなった.

つぎに,燃料に含酸素物質を混合した際に生成されるPM,ならびに燃料性状を変化させた場合に生成されるPMが,DPFのPM再燃焼温度に及ぼす影響を検討するために試作したPM再燃焼実験装置を用いて,燃料性状がPM再燃焼温度に及ぼす影響の検討を行った.その結果,PMの再燃焼温度は,燃料性状によって幾分異なるが,高い温度で生成されるPMほど再燃焼温度が高く,燃料性状により生成されるPMの粒径分布,炭化度,またPM生成機構が異なることによりPMの性状が変化し,PM再燃焼温度に差が生じることが明らかとなった.

1.2 ディーゼル機関排出 PM に関する研究の動向

ディーゼル機関は、ガソリン機関に比べて熱効率が高いことから、商用車、建築・農作業機械、船舶のみならず乗用車の動力源として幅広く用いられている。また、熱効率が低いことから、CO、HC の排出量が少なく、地球温暖化の原因物質でもある CO₂ の排出量削減の面でも期待されている。しかし、環境汚染物質である NO_x、PM の削減は早急に解決しなければならない課題であり、特に PM は機関の最高出力を制限するばかりではなく、発ガン性物質を含んでいるとの報告もある。さらに、非常に微細であるために大気中に長期間浮遊し、呼吸器官から肺の深部にまで到達する可能性もあり、人体に対する健康障害を生ずることも予想される^{(4) - (6)}。以上のことから、ディーゼル機関の排出 PM に対する規制強化の気運が高まりつつあり、2009 年度排出ガス規制値は、PM が 0.005g/km と非常に厳しい規制値となっているが、その低減対策はいまだに確立されてはいない。この一因としては、ディーゼル機関の燃焼が極めて複雑であり、PM の生成機構・生成特性が明確にされていないことが挙げられる。また、1997 年京都議定書に定められたように、地球温暖化物質である CO₂ の抑制が早急に望まれている⁽⁷⁾。このためには、燃料電池などのクリーンなエネルギー源の開発が必要であるが、当分の間はエネルギーの利用効率をより高くすることで対応せざるを得ない。この点から、熱効率の高いディーゼル機関は有望であると言える。

以上のような背景から、燃料の性状を考慮に入れたディーゼル機関より排出される PM 低減に関する研究は極めて重要な意義を持つものであり、当面の急務とされるものである。

PM の低減に関する研究としては、燃焼形態あるいは燃焼室形状の変更によるもの、燃焼室内ガス流動の制御、燃料噴射系の改善、また、燃料性状の改善によるもの、さらに DPF などによる後処理などが検討されている。

燃料噴射系としては、コモンレール方式が主流となり、燃料をコモンレールに蓄えることにより安定した噴射圧力を確保することが出来、インジェクタより燃焼室内に高圧噴射することにより燃料の微粒化を促進するとともに、噴射量・噴射時期を最適に制御

することにより燃焼温度を低く抑え、NO_x およびPM の排出量を低減することが可能となることが報告されている^{(8) - (10)}。たとえば吉村らは、インジェクタに高速高応答のピエゾアクチュエーターを採用し噴射圧力を180MPaとした180MPa ピエゾコモンレールシステムにより、出力向上及び低エミッション化を実現している⁽¹¹⁾。

また、燃焼室内においては燃焼室形状の改善や、スキッシュとスワールにより強化された乱れによって、過濃混合気と空気の混合を促進し、PM を低減する方法、多段噴射や噴射口の改善により燃料と空気の混合を促進させる方法などが検討されている^{(12) - (17)}。たとえば、三輪らはディーゼル噴霧の初期液滴の形状と粒径の局所的な空間分布に及ぼすノズル噴口径の影響を詳細に画像解析し検討を行っている^{(18) (19)}。合田らは、高スキッシュ燃焼室に高圧噴射を組合せ、NO_x とPM の同時低減を図るために燃焼室形状および噴射時期を変更し、燃焼及び排気特性の検討を詳細に行っている⁽²⁰⁾。

燃焼方法としては、完全燃焼生成物であるNO_x と不完全燃焼生成物であるPM の同時低減を図るためにディーゼルの新燃焼研究が行われている⁽²¹⁾。たとえば、木村らはMK (Modulated Kinetics)燃焼による低温燃焼によりNO_x の低減と予混合燃焼によるPM の同時低減を可能としている^{(22) - (26)}。相吉澤らは、コモンレール式噴射系を用いて行程容積300 cm³クラスの小型ディーゼル機関を対象にMK燃焼の成立性について検討を行い、高効率でNO_x およびPM の同時低減を可能としている⁽²⁷⁾。堀田らは、渦流室式ディーゼルエンジンにおける燃焼改善による排気浄化、特にPM低減方策を探索し、それによるPM低減メカニズムを詳しく解析を行っている。また、直接噴射式ディーゼルエンジンにおいても燃焼改善によるPM低減を試みている^{(28) - (33)}。

また、近年燃焼方式として注目されているのが、予混合圧縮自己着火 (PCCI: Premixed charge compression ignition) (HCCI: Homogeneous charge compression ignition)機関である。予混合圧縮着火機関は空気と燃料の予混合気を燃焼室内に導入しピストンの圧縮により高温・高圧とすることで多点同時に自己着火することにより、高効率・低公害を実現しうる機関として注目されている⁽³⁴⁾。しかしながら、予混合圧縮自己着火機関は希薄予混合気の着火・燃焼特性が圧縮中の燃料と空気の酸化反応過程に大きく依存しており、着火時期および燃焼期間の制御が困難である。予混合気の着火は筒内ガス温度に

大きく依存しており，着火温度は燃料の分子構造の違いにより異なるため，メタンをはじめ DME など様々な燃料について検討が行われている⁽³⁴⁾⁻⁽⁴⁴⁾。

また，PM の後処理技術として DPF がある。DPF は多孔子状になったセラミック系のフィルタを設置し，そこに排気中を流れてくる PM を捕集し，外に排出されないようにする⁽⁴⁵⁾。しかし，フィルタに PM が付着し排圧が高くなりフィルタの性能が低下すると，フィルタ内の PM を燃焼させ再生しなければならない。また，山根らは，BDF (Bio diesel fuel) を用いることにより，BDF 中に残留していたカリウムメトキシドが SOF として DPF に付着することにより，自己再生現象が発生することを明らかにしている⁽⁴⁶⁾。

1.3 燃料性状が PM の生成過程に及ぼす影響に関する研究の動向

ディーゼル機関の燃焼は極めて複雑な拡散燃焼であり、PM は酸素濃度が非常に低い燃料噴射軸、燃料液滴中心付近で高温にさらされ、分解重縮合反応により生成されるものと考えられる。PM の生成機構を解明するため、燃焼室を模擬した熱分解装置、ならびに反応流動管などのモデル実験による研究が行われている⁽³⁾⁽⁴⁷⁾。その結果、パラフィン系燃料とアロマチック系燃料ではその熱分解、重縮合過程が明らかに異なることが明らかになってきている。すなわち、パラフィン系燃料は C-C 結合が切れることにより LHC が生成され、加熱温度の上昇に伴い Diels-Alder 反応⁽⁴⁸⁾によってベンゼンが生成され、ベンゼンが重縮合・多環化することにより PAH を経て PM に至る経路を経る。一方、アロマチック系燃料は、ほとんど LHC に分解されることなく直接重縮合・多環化することにより PAH、PM へと反応が進行することが報告されており⁽⁴⁹⁾、H. Bockhorn らはこのプロセスを詳細に検討している⁽⁵⁰⁾。たとえば、草鹿らは燃焼室内における PM の生成要因を明らかとするために、吸気加熱された均一過濃予混合気を圧縮自己着火させることにより、燃焼特性や燃料性状が PM の生成に及ぼす影響について調査し、PAH の生成傾向について検討している⁽⁵¹⁾。この際、燃焼ガスを直接サンプリング・分析して、すす生成シミュレートとの比較検討を行うとともに、各種運転条件において排出される固相炭素を中心に粒子状物質の排出量及び粒子系分布の測定を行い、混合気濃度がそれら排出特性に与える影響を調査し、数値解析モデルとの妥当性の検証を行っている⁽⁵²⁾⁻⁽⁵³⁾。千田らは、高沸点・低沸点混合燃料を用いて低エミッション・燃焼制御を実現する燃料設計コンセプトを提案するために、噴霧燃焼特性、蒸気特性について調査を行い、減圧沸騰による画期的な噴霧制御法を実現し、実機関を用いた排気・性能試験を行っている⁽⁵⁴⁾⁻⁽⁵⁷⁾。中北らは、JIS#2 ならびに藤本ら⁽⁵⁸⁾による改質燃料 Improved, スウェーデン Class-1 の 2 種類の改質軽油を対象に小型 DI ディーゼルエンジンを用いて排気・燃焼特性の解析を行った⁽⁵⁹⁾。高島らは、流動反応管と衝撃波管の 2 つの反応装置を使用し PM を低減するためには芳香族成分ならびに不飽和炭化水素成分の低減も重要であるが、飽和炭化水素成分に関してもの脂肪族鎖式・環式成分の岐構造及び分岐数が PM 生成に影響を及ぼす可能

性を示唆している⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾。李らは、JIS#2 よりも PAH 含有割合が低い軽質軽油を用いて、定容容器ならびにエンジン実験において詳細に検討を行っており、数値流体解析プログラムである KIVA-3 を用いて燃料の噴霧特性の影響をシミュレートしている⁽⁶²⁾。

また、石油枯渇などの観点から、天然ガスや石炭を原料とし合成液化された GTL (Gas to Liquid) をディーゼル機関用代替燃料として用いることも検討されている。GTL は既存のインフラを利用でき、セタン価も高く低サルファであることからサルファーフリー燃料として期待されている⁽⁶³⁾。また、成分のほとんどが直鎖のパラフィン系炭化水素であり芳香族成分を含まないために PM の生成量は JIS#2 に比べて少ない⁽⁶⁴⁾⁻⁽⁶⁸⁾。

以上のように、石油の枯渇化により代替燃料の利用が必要不可欠となり、また、PM 低減のために大幅な燃料性状の変化が予想される。しかしながら、燃料性状の変化が PM の生成機構にどのような影響を与えるのかは明らかとはなっていない。

1.4 含酸素系燃料によるPM低減に関する研究の動向

前述までのように、ディーゼル機関より排出されるPM低減の方策として、機関噴射系の改善、燃料性状の改善、ならびにDPFなどの後処理などが検討されているが、ディーゼル機関用燃料として含酸素物質を用いることにより、無煙で良好な燃焼が実現されることが報告されている⁽⁶⁹⁾。たとえば、村山らは含酸素物質の一種であるアルコール系燃料のエタノールを主燃料として用い、軽油を補助噴射し着火を確保することによってNO_xを70%程度低減し、完全な無煙燃焼が可能であることを明らかにしている⁽⁷⁰⁾。また、補助燃料としてバイオマス燃料であるひまし油を用いることによりNO_x濃度ならびに、PMの大幅な低減が可能であることを明らかにしている⁽⁷¹⁾。

また現在、石油枯渇や地球温暖化ガスであるCO₂低減の観点から再生可能エネルギーとして注目されているバイオディーゼルフューエル(BDF)も含酸素燃料の一種であり、京都市では廃食用油から年間150万リットルのBDFが製造されている⁽⁷²⁾。

有馬らは、各種含酸素物質を混合した際のディーゼル燃焼・排気特性に及ぼす検討を行っている。その結果、燃料中の酸素含有割合が増加するに従ってPMは顕著に減少することを明らかにしている⁽⁷³⁾。

宮本らは、圧縮着火可能な含酸素物質を軽油に対して高濃度で溶解混合することによりPMの大幅な低減に加えて、THC、COおよびNO_xの各エミッションと熱消費率の著しい改善が得られることを明らかにし、下方可視化機関を用いた燃焼解析ならびに素反応計算による化学動力的解析によりPMの低減過程を詳細に検討している⁽⁷⁴⁾⁻⁽⁷⁶⁾。

土屋らは、含酸素燃料によるディーゼルエンジンの排出ガス低減の研究において、含酸素燃料における粒子状物質の低減は主にDry-sootの低減によるものであることを明らかにしている⁽⁷⁷⁾。

森久らは、8種類の含酸素燃料を3種類のディーゼル機関により性能評価を行い、酸素含有割合の増加に伴い噴射ノズルの清浄性は若干悪化する傾向が見られるが、実用性能上問題のないことを明らかにしている⁽⁷⁸⁾。

S. C. Sorensonらは、エーテル系の含酸素物質であるジメチルエーテル(DME)をディー

ゼル機関に用いることにより無煙で良好な燃焼が実現し得ることを報告している⁽⁷⁹⁾。

H. Bockhorn らは、すすの生成は直鎖系燃料の熱分解によって生成された不飽和低級炭化水素から環状化しさらに多環化していくことを明らかにしている⁽⁸⁰⁾。

北村らは、含酸素燃料を用いた無煙噴霧燃焼コンセプトを提案するために、化学反応論的解析を詳細に行い、噴霧火炎内部の混合気当量比を 4 以下に制御できれば、量論無煙噴霧燃焼（筒内総括当量比 $\phi_{a11}=1.0$ ）が可能となることを明らかにしている。また、定容燃焼容器を用いた検討において、含酸素燃料噴霧火炎内のすす生成特性と火炎温度の相関を実験的に明らかにしている⁽⁸¹⁾⁻⁽⁸⁶⁾。

しかしながら、PM 生成機構、生成特性の異なる燃料に、炭素数・分子構造の異なる含酸素物質を混合した際の PM 抑制機構、抑制特性については明らかとはなっていない。

第2章 実験装置および方法

本章では，本研究に使用した高沸点成分分析用熱分解装置，低沸点成分分析用熱分解装置，瞬間加熱熱分解分析装置，反応流動管装置，および高沸点・低沸点・無機ガス成分分析装置等について述べると共に，PM 重量濃度の測定法，PM 再燃焼温度の測定法についても触れる．

2.1 高沸点成分用熱分解装置

高沸点成分用熱分解装置を用い、DMC を加熱した際の高沸点成分の分析条件を表 2.1.1 に、分析流路を図 2.1.1 に示す。図に示すように、分析流路は熱分解雰囲気調整流路、分析カラムで構成されている。熱分解雰囲気調整流路は、加熱雰囲気を任意に設定するために設けてあり、燃料の加熱には赤外線ゴールドイメージ炉（真空理工株式会社 RHL-E25P）、温度制御にはデジタル温度プログラムコントローラー（真空理工株式会社 HPC-7000）を用いた。スプリッタはキャピラリーカラムの内径により変わる試料導入量を調整し、セプタムパージはセプタムによって発生するダミーピークの発生を防止する働きをもっている。

燃料の加熱によって生成された熱分解・重縮合成分は、分析系に至るまでの凝縮を防ぐためにヒータボックスを加熱炉とガスクロマトグラフの間に設け、雰囲気調整流路切り替えバルブもこの中に組み込んだ。

分解・重縮合成分の分析には FID（水素炎イオン化検出器）付きガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-14APFs）、データ処理にはクロマトパック（島津製作所 C-R4A）を用いた。

表 2.1.1 高沸点成分用热分解装置分析条件

Main column	OV-1 Bonded (ϕ 0.25mm \times 25m d. f. 0.5 μ m)
Carrier gas	He (3.9mL/min)
Split ratio	16
Heater box temp.	270 $^{\circ}$ C
Column oven initial temp.	40 $^{\circ}$ C
Column oven final temp.	280 $^{\circ}$ C
Column oven initial time	10min
Program rate	4 $^{\circ}$ C/min
Injection temp.	300 $^{\circ}$ C
Detector temp.	300 $^{\circ}$ C

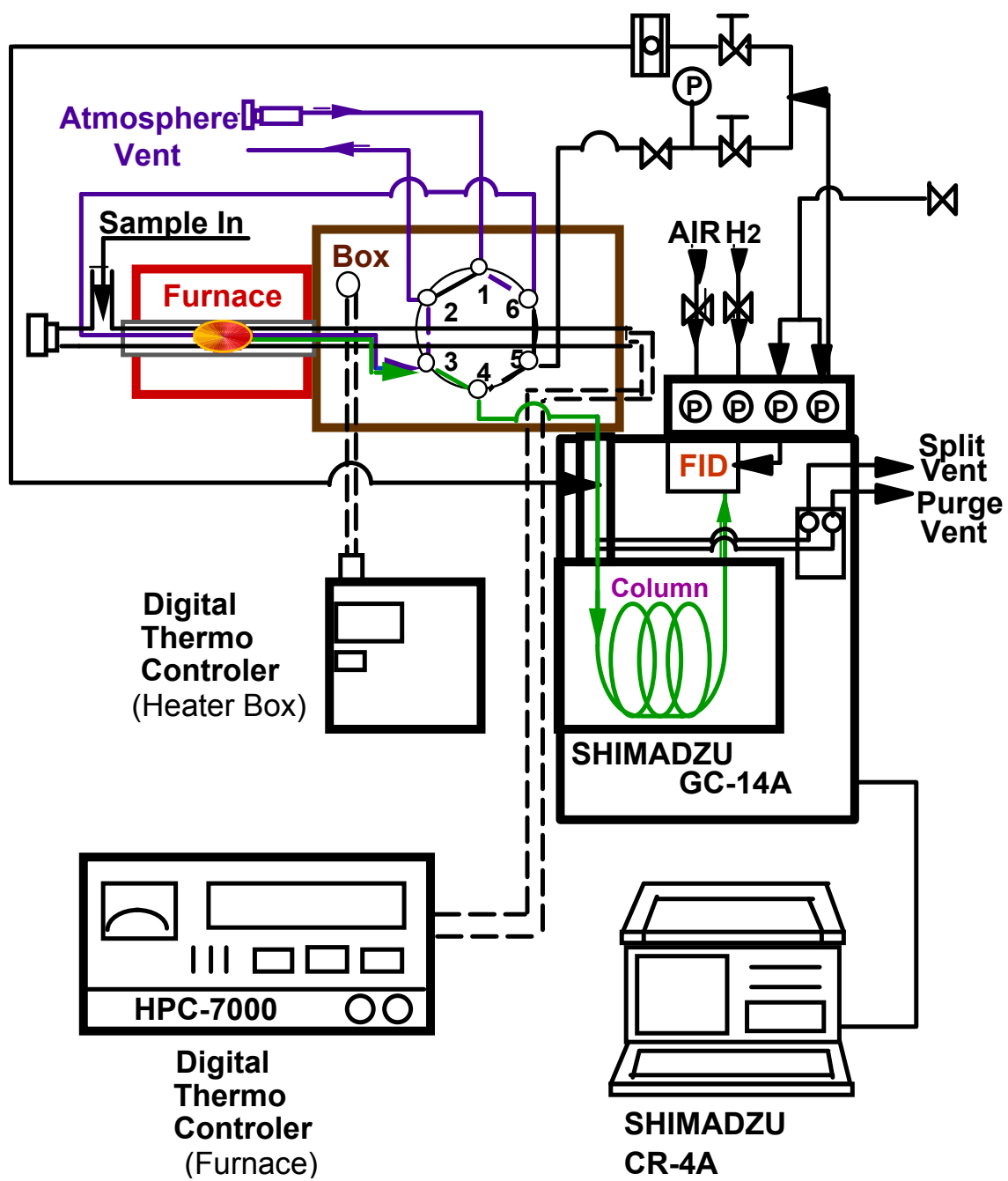


图 2.1.1 高沸点成分用热分解装置概要

2.2 瞬間加熱熱分解装置

実際の燃焼室内と熱分解装置での加熱時間との反応時間格差を少なくするために、燃料の加熱には短時間で加熱することが可能である瞬間加熱装置（ケミカルデータシステムズ CDS パイロプローブ モデル 120）を用いた。

瞬間加熱熱分解装置の分析条件を表 2.2.1 に、分析流路を図 2.2.1 に示す。図に示すように、燃料は瞬間加熱装置により瞬間加熱され、生成された分解・重縮合成分は FID 付きガスクロマトグラフ（GC-14AH）に導入され、クロマトパック（島津製作所 C-R4A）によりデータ処理を行った。

表 2.2.1 瞬間加熱熱分解装置分析条件

Main column	Neutra Bonded-5 (ϕ 0.53mm \times 30m d. f. 2.0 μ m)
Carrier gas	He (3.9mL/min)
Sprit ratio	16
Heater box temp.	280°C
Column oven initial temp.	40°C
Column oven final temp.	280°C
Column oven initial time	10min
Program rate	4°C/min
Injection temp.	300°C
Detector temp.	300°C

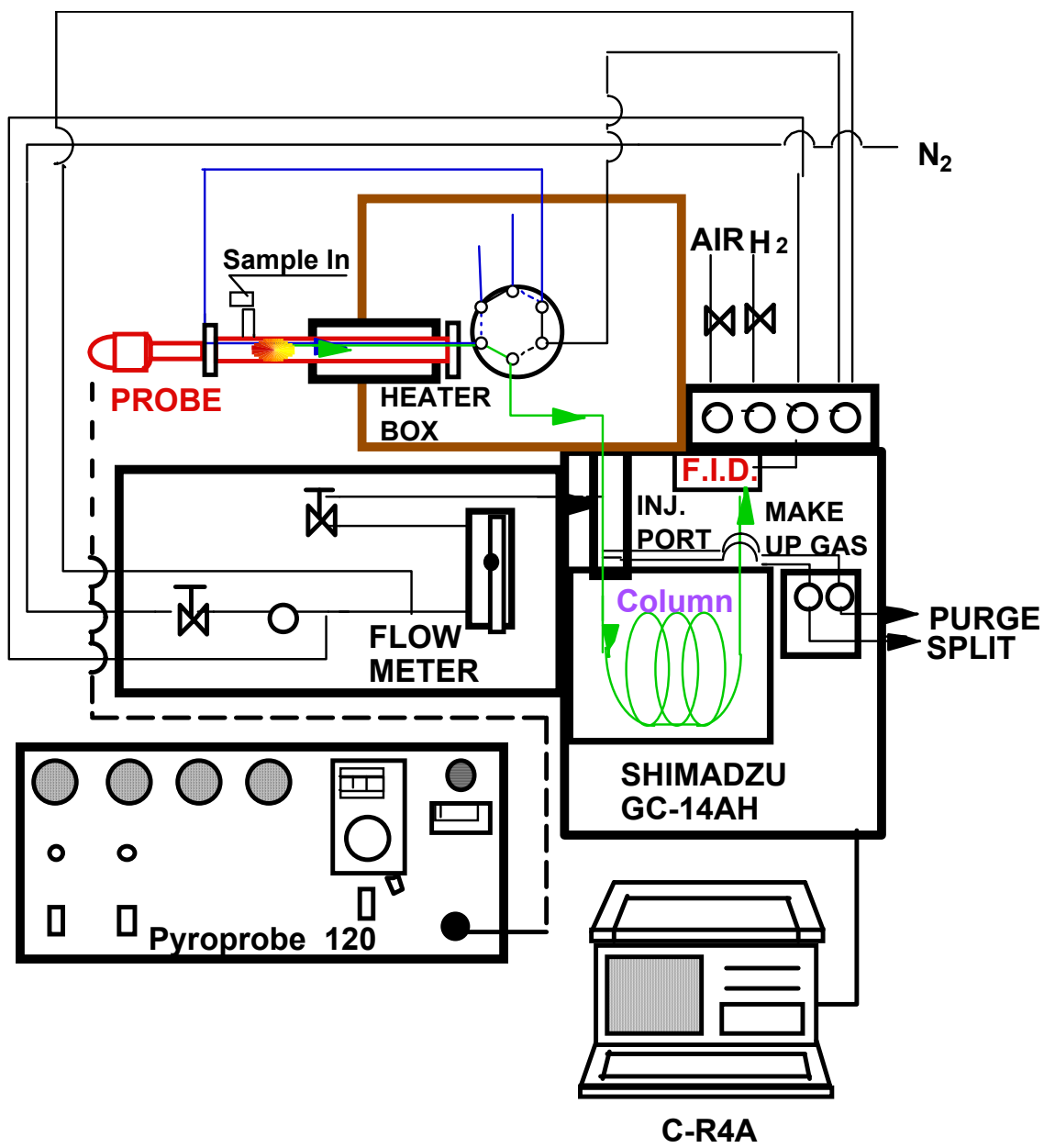


图 2.2.1 瞬間加熱熱分解装置概要

2.3 低沸点成分用熱分解装置

低沸点成分用熱分解装置の分析条件を表 2.3.1 に、分析流路を図 2.3.1 に示す。図に示すように、分析流路は雰囲気調整流路、プレカット流路、ならびに分析カラムから構成されている。

雰囲気調整流路は、加熱雰囲気を任意に調整し、燃料を様々な雰囲気において加熱することが可能である。

熱分解成分のうち比較的高沸点の成分は、分析時間短縮のためにプレカット流路により分析系外に排出され、分解、酸化、部分酸化成分のみ FID 付きガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-14APFs）に導入され、クロマトパック（島津製作所 C-R4A）によりデータ処理を行った。

また、無機ガス成分である CO, CO₂, ならびにホルムアルデヒド（以下 HCHO）は、分析カラムと検出器の間に設けた Ni 触媒によってメタンに還元され検出される。

表 2.3.1 低沸点成分用熱分解装置分析条件

Main column	Gaskuropak 54 (ϕ 3mm \times 2.5m) +Porapak N (ϕ 3mm \times 0.5m)
Precut column	Porapak Q (ϕ 3mm \times 1m)
Carrier gas	N ₂
Flow of carrier gas	40mL/min
Flow of purge gas	40mL/min
Heater box temp.	220°C
Column oven initial temp.	40°C
Column oven final temp.	180°C
Initial time	3min
Program rate	8°C/min
Ni-catalyst temp.	425°C
Flow of hydrogen	20mL/min

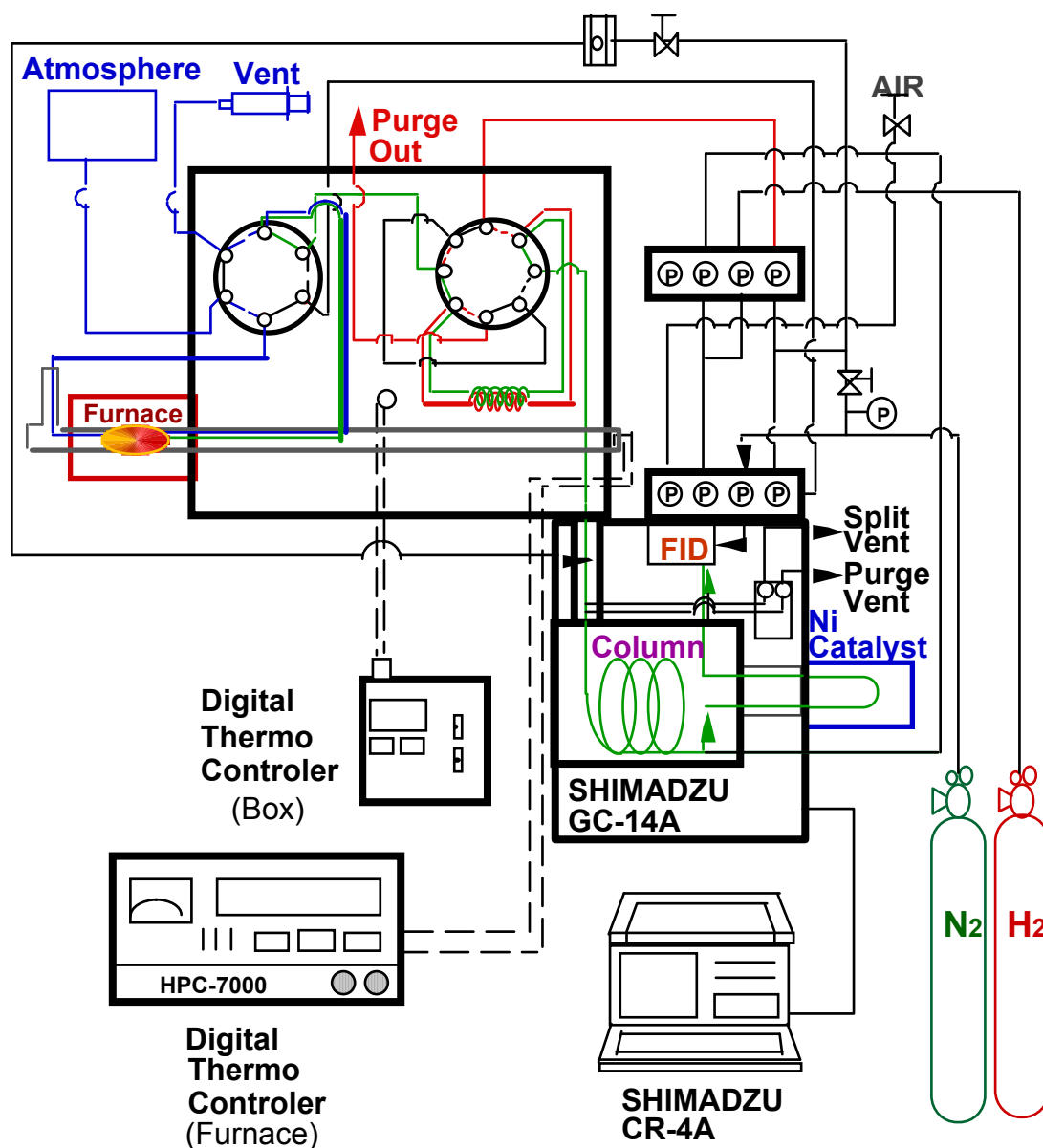


图 2.3.1 低沸点成分用熱分解装置概要

2.4 反応流動管装置

図 2.4.1 は赤外線ゴールドイメージ炉（真空理工，RHL=216）を用い試作した反応流動管装置の概要を示したものである。この装置は，マイクロフィーダーで燃料流量を，ニードルバルブにより窒素と酸素の流量を調整することで加熱雰囲気，空間速度の調節が可能となっている。また，雰囲気ガスと対象燃料が上部の気化器内で一様に混合された状態で，赤外線ゴールドイメージ炉へ送られ，トラップフィルターを通過し，流量計を通り排気される仕組みとなっている。なお，空間速度は 5000/h 一定とする。空間速度は次式で定義される。

$$S V = Q / V$$

S V : 空間速度 [h^{-1}]

Q : 流量 [m^3 / h]

V : 反応流動管加熱部容量 [m^3]

赤外線ゴールドイメージ炉の温度制御には，PID 制御を用いたデジタル温度プログラムコントローラー（真空理工 HPC-7000）を用い，温度測定には R 熱電対（白金ロジウム - 白金 $\phi 0.5mm$ ）を使用した。熱電対は加熱炉の温度分布を調べ，最高温度となる赤外線ゴールドイメージ炉出口手前 10cm の位置に固定し，ここの温度を変化させて実験を行った。

燃料濃度を測定するためのガスは，反応流動管装置入口から採取し，加熱後のガスは反応流動管装置出口から採取して分析を行った。また，PM は加熱後のガスをポンプにより等速吸引して一定量引き込んでフィルターホルダーに装着したフィルターに捕集して測定を行った。

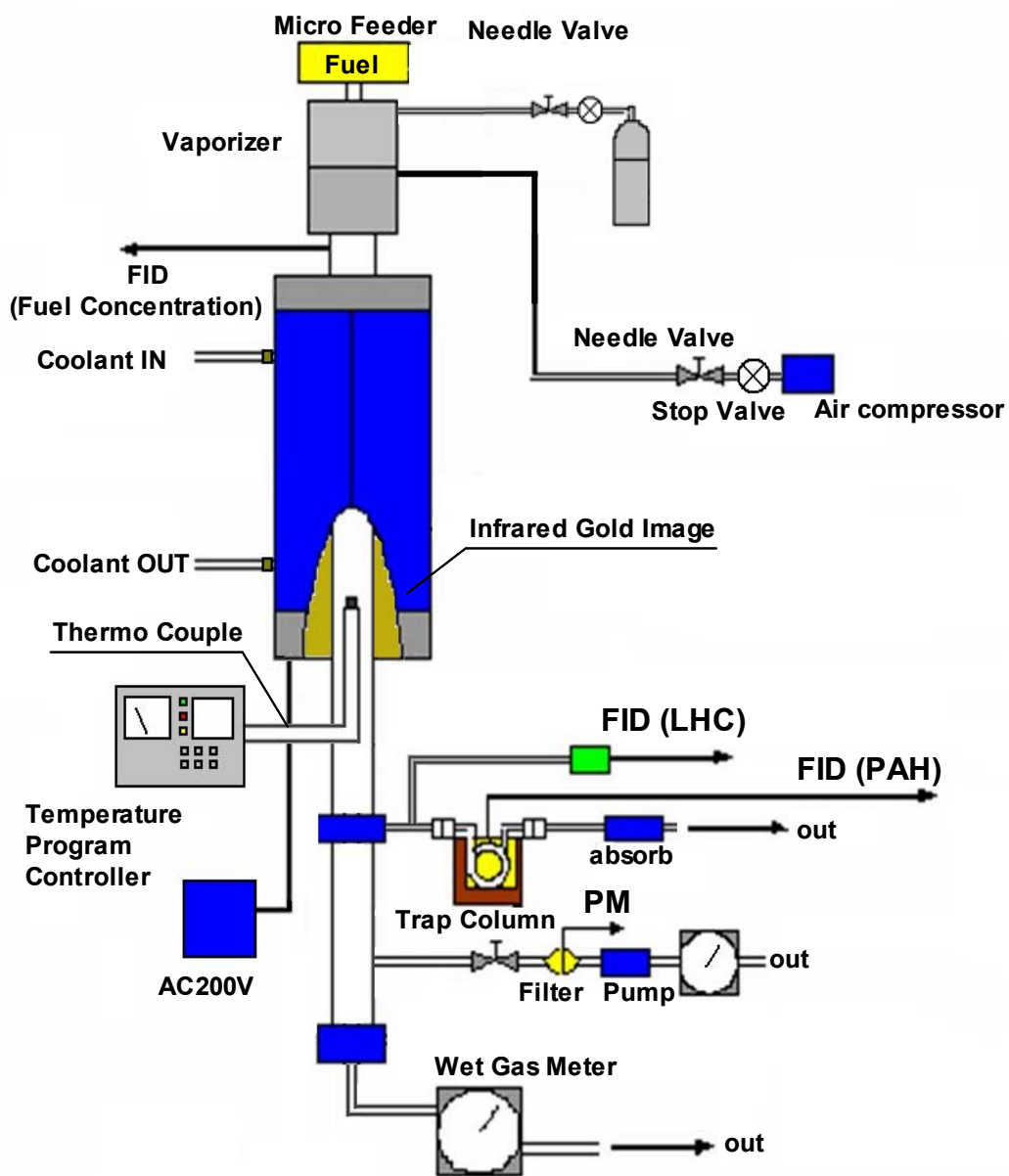


图 2.4.1 反应流动管装置概要

2.5 燃料濃度の測定

燃料濃度の測定に用いた燃料濃度測定装置の分析条件を表 2.5.1 に、分析流路を図 2.5.1 に示す。測定には FID 付きガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-9A）、データ処理にはクロマトパック（島津製作所 CR-8A）を使用した。燃料濃度は各種燃料をメタン濃度に換算し調整を行った。すなわち、燃料濃度は、各種燃料の炭素数の違いを考慮し、単位体積あたりの炭素質濃度を等しくするために、炭素数 1 のメタンに換算することにより、燃料濃度を 2.5% C または、3% C として実験を行った。

表 2.5.1 燃料濃度測定条件

Main column	Chromosorb (φ 3mm×0.15m)
Carrier gas	N ₂
Flow of carrier gas	60mL/min
Column oven temp.	190°C
Injector temp.	200°C
Detector temp.	200°C

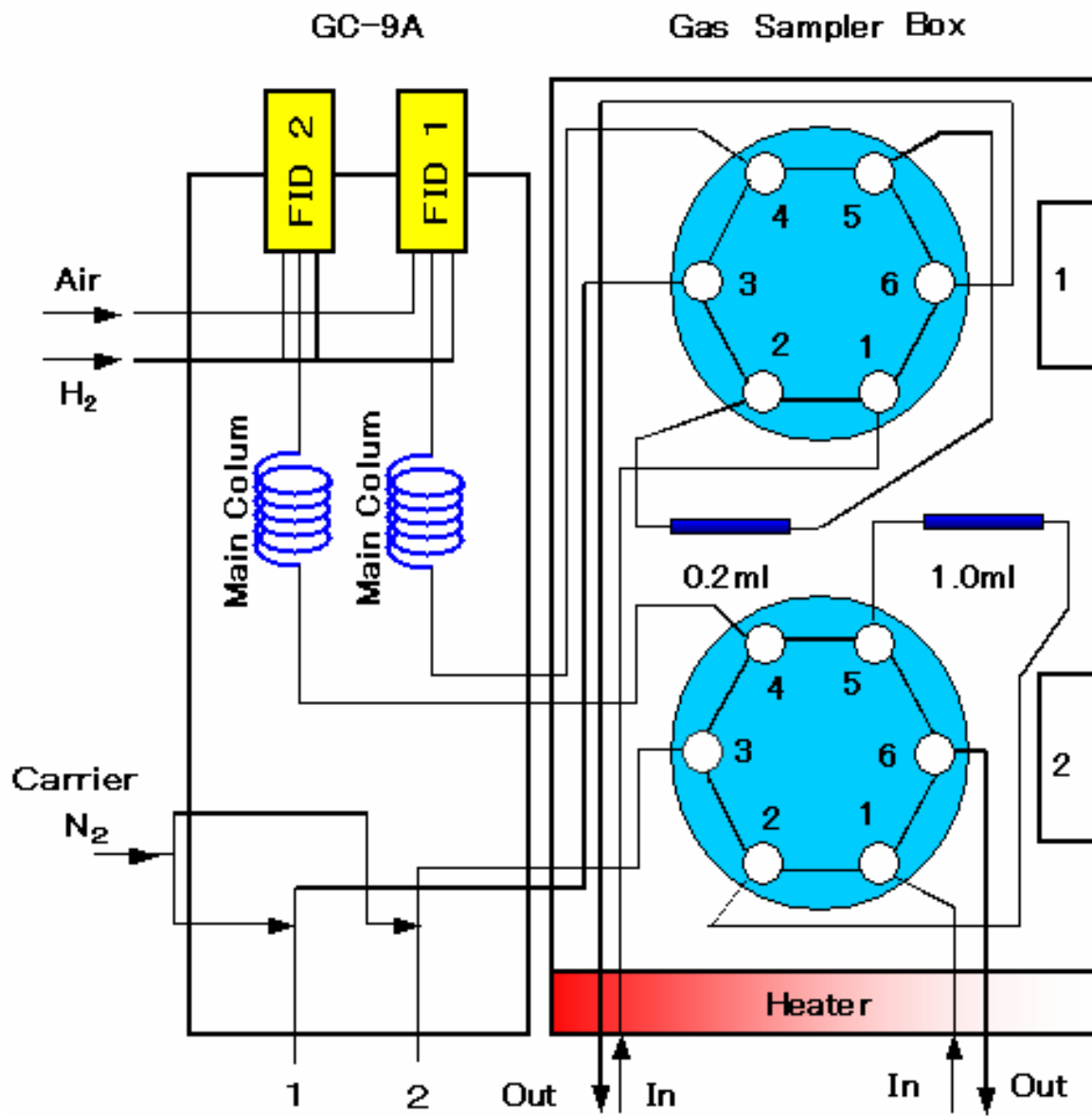


图 2.5.1 燃料濃度測定装置概要

2.6 低沸点炭化水素成分の分析

燃料の熱分解成分である低沸点炭化水素成分（LHC）は，反応流動管装置の出口から成分の凝縮を防ぐために高温に保温したシリンジによって採取した。

低沸点炭化水素成分分析装置の分析条件を表 2.6.1 に，分析流路を図 2.6.1 に示す．低沸点成分の分析には，FID 付きガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-9A），データ処理にはクロマトパック（島津製作所 CR-4A）を使用した．GC-9A には，サンプルガスを一定量検出器に送るための装置として，計量管を組み込んだガスサンプラーボックスが備え付けられている．さらに，ガスサンプラーボックスには不要な高沸点成分を分析系外に排出するためのプレカット流路が組み込まれている．

表 2.6.1 低沸点炭化水素成分分析条件

Main column	Unipak - S (φ 3mm×2m)
Precut column	OV - 101 (φ 3mm×3m)
Carrier gas	N ₂
Flow of carrier gas	30mL/min
Initial temp.	50°C
Final temp.	170°C
Program rate	10°C/min
Injector temp.	200°C
Detector temp.	200°C
Initial time	5min
Precut time	105s

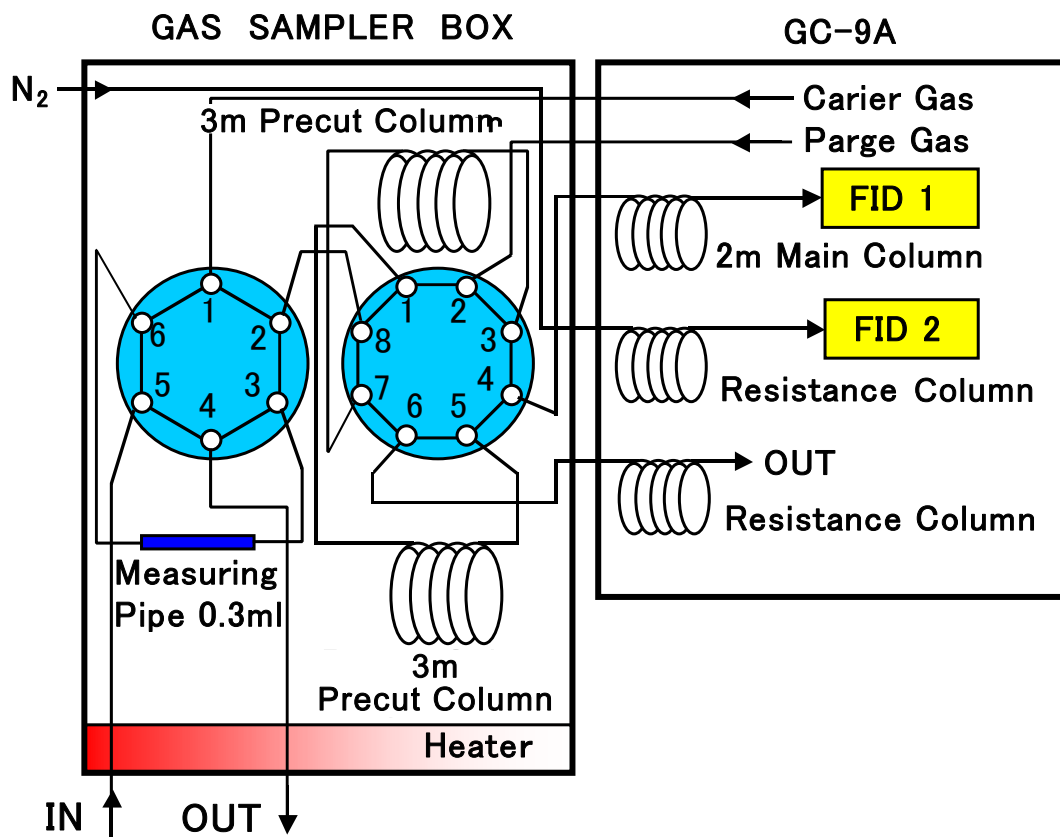


图 2.6.1 低沸点炭化水素成分分析装置概要

2.7 高沸点炭化水素成分の分析

燃料を反応流動管装置で加熱し、脱水素・重縮合反応によって生成される芳香族炭化水素及び PAH の分析には FID 付きガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-14A）、データ処理にはクロマトパック（島津製作所 CR-4A）を使用した。

ガス採取法として、100mL を等速吸引し、液体炭酸ガスとメタノールを用いて -40°C にしたカラム内を通過させ冷却し、高沸点成分をトラップする低温カラム凝縮法により、芳香族炭化水素及び PAH をトラップカラムに捕集した。トラップカラムを取り付けるための試料導入装置とトラップカラムを加熱するための電気抵抗炉が組み合わせてあり、試料導入装置は 270°C に、電気抵抗炉は 350°C に設定してある。分析条件を表 2.7.1 に、分析流路を図 2.7.1 に示す。

表 2.7.1 高沸点炭化水素成分分析条件

Main column	Neutra Bonded - 5 ($\phi 0.53\text{mm} \times 30\text{m}$ d. f. $2.0\ \mu\text{m}$)
Carrier gas	N_2 (10mL/min)
Initial temp.	40°C
Final temp.	280°C
Program rate	$4^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Injector temp.	300°C
Detector temp.	300°C
Initial time	10min
Split ratio	10:1

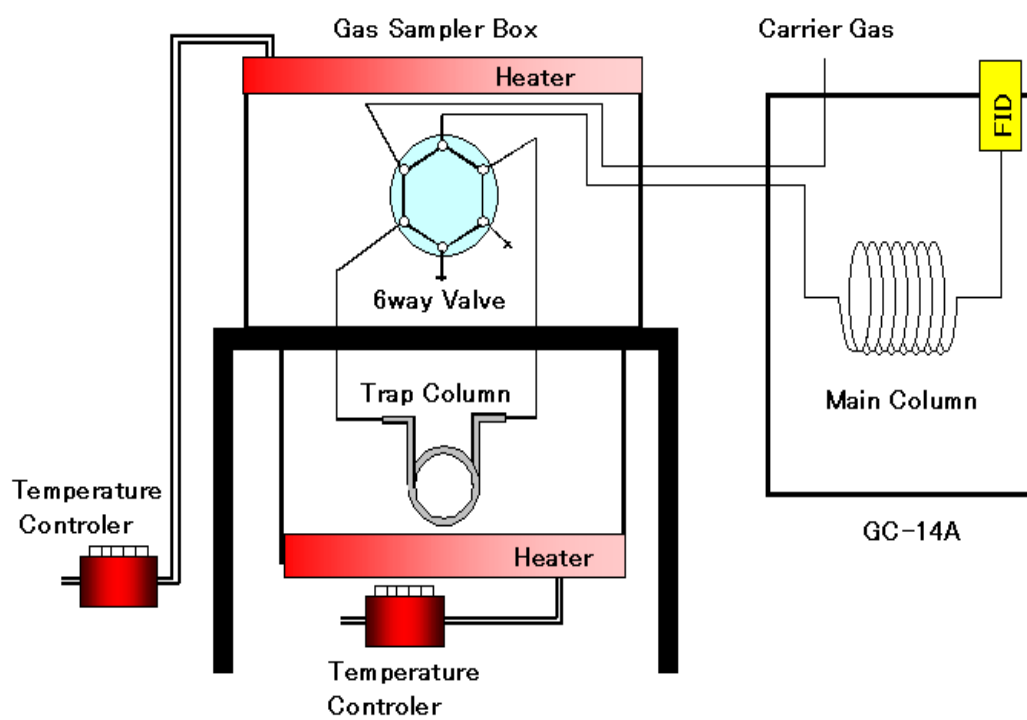


图 2.7.1 高沸点炭化水素成分分析装置概要

2.8 酸化・部分酸化成分の分析

無機ガス成分である CO, CO₂ならびに O₂の測定にはガスサンプラ流路を組み込んだ TCD 付きガスクロマトグラフ (島津製作所 GC-8A), データ処理装置 クロマトパック (島津製作所 CR-8A) を使用した. 無機ガス成分分析装置の分析条件を表 2.8.1 に, 流路図を図 2.8.1 に示す.

表 2.8.1 酸化・部分酸化成分分析条件

	O ₂ , CO	CO ₂
Main column	Molecular sieve 5A (φ 3mm×3m)	Porapak-Q (φ 3mm×3m)
Precut column	Molecular sieve 5A (φ 3mm×1m)	Porapak-Q (φ 3mm×1m)
Carrier gas	H ₂ 30mL/min	H ₂ 30mL/min
Purge gas	H ₂ 30mL/min	H ₂ 30mL/min
Column oven temp.	100℃	100℃
Injector temp.	110℃	110℃
Detector temp.	110℃	110℃
Precut time	40s	45s

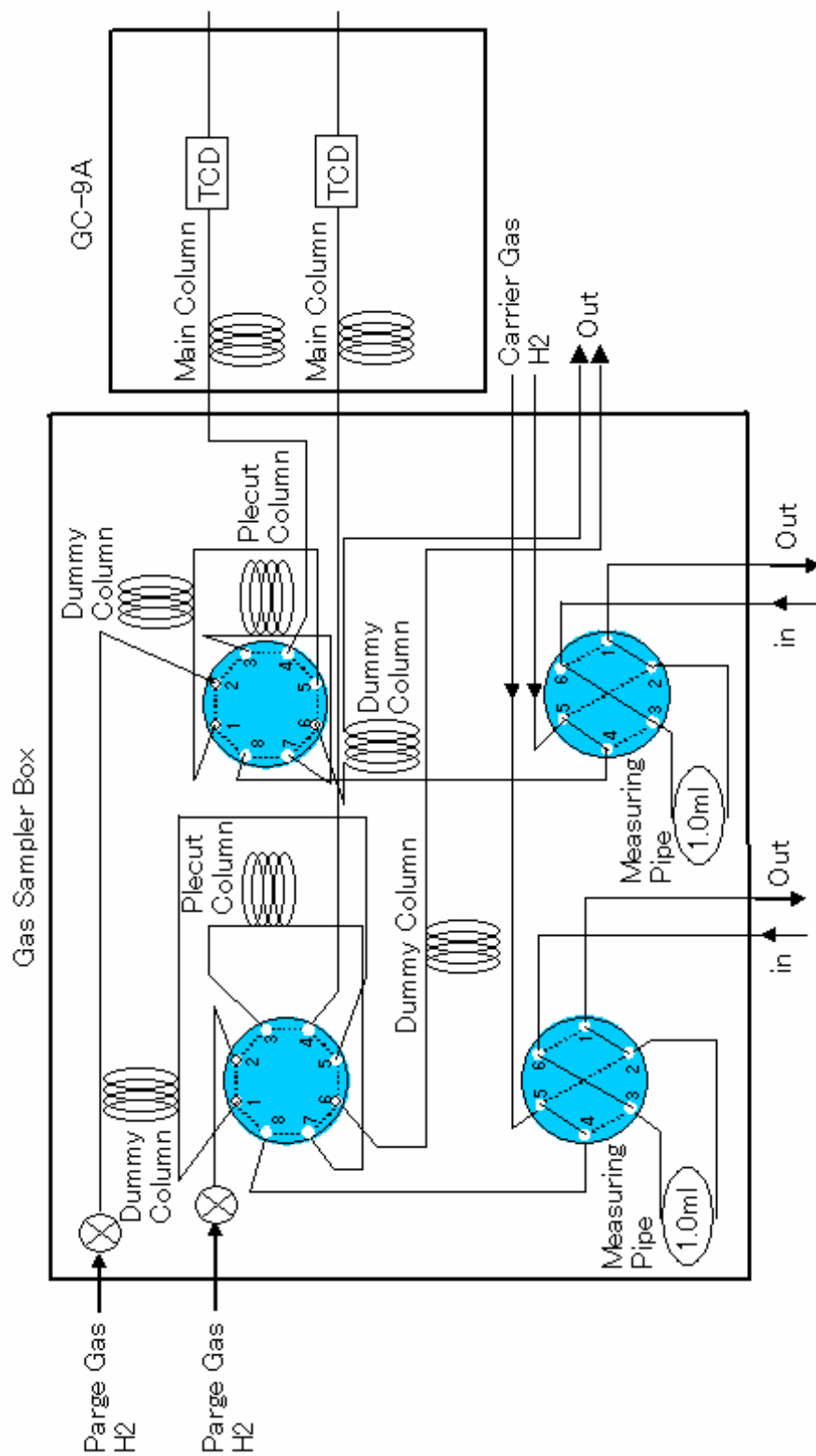


图 2.8.1 酸化・部分酸化成分分析装置概要

2.9 PM 重量濃度の測定

PM の重量濃度測定にはバルブ操作により加熱後のガスをポンプにより等速吸引して一定量引き込み、フィルターホルダーに装着したフィルターで PM を捕集した。この時、吸引するガス量は流量計で測定する。また、PM がポンプ内に入るのを防ぐためにポンプの前にトラッパーを装備した。PM の重量濃度は、PM 捕集前後のフィルター重量から求めることとした。フィルター重量は上皿電子分析天秤（島津製作所 AEU-210）を使用し、フィルターを通過するガス量をポンプに取り付けられた流量計により測定し、単位体積あたりの質量に換算して PM の質量を求める。PM を SOF, Dry - Soot に分類する溶媒にはジクロロメタンを用いた。PM の捕集に用いるフィルターは湿度等の影響を取り除くため前処理を行った。

図 2.9.1 にフィルターの処理、PM の捕集、測定のプロフローチャートを示す。M1, M2, M3 をフィルターの各質量とすると $M2-M1=PM$, $M3-M1=Dry - Soot$, なお、SOF は PM と Dry - Soot の差から求めることとした。

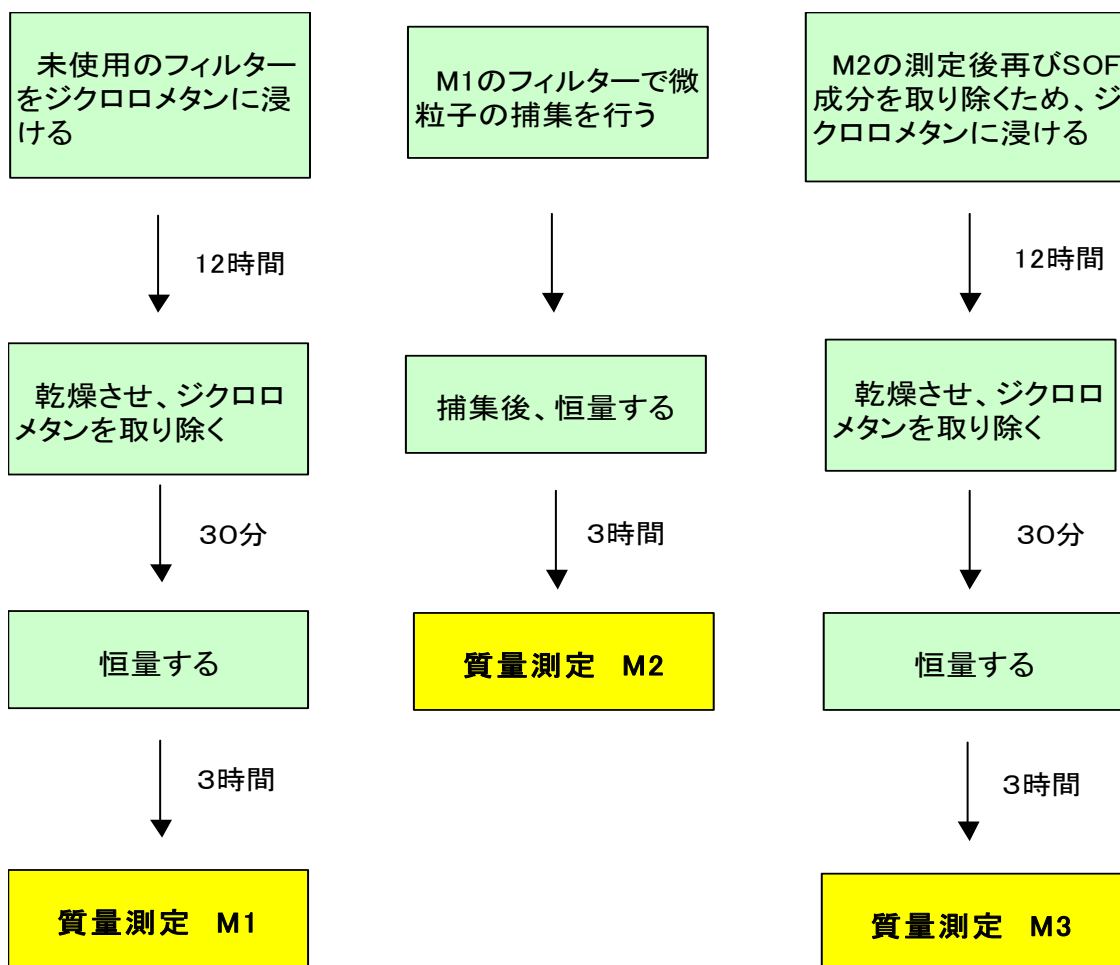


図 2.9.1 フィルター処理のフローチャート

2.10 再燃焼温度の測定

PM 再燃焼温度の測定には電気オーブン(ヤマト科学株式会社 Electric-Furnace type FMK3)を使用した。測定方法は、各加熱温度で生成されたPMを捕集したフィルターを電気オーブン内に設置し、約350℃付近から電気オーブン内温度を序々に上昇させ、5℃間隔ごとに目視で観察しPMが消滅した温度を計測した。温度の計測にはK熱電対を用いた。

2.11 供試燃料主要性状

本実験では，基準燃料として JIS#2 を使用した．表 2.12.1 に JIS#2 の主要性状を示す．

表 2.11.1 JIS#2 主要性状

Fuel properties	JIS#2
Density [g/cm ³]	0.8221
Viscosity (30°C) [mm ² /s]	3.192
Cetane number	55
Cetane index	59
Carbon [mass %]	86.1
Hydrogen [mass %]	13.9
Sulfur [ppm]	26
Total paraffin [vol %]	79.7
Olefins	0
Total aroma [vol %]	20.3
Distillation (%) [°C]	
IBP	175.5
5	197
10	208.5
20	227
30	244.5
40	259
50	272.5
60	284.5
70	297
80	312
90	332
95	348
EBP	357.5

第3章 DMC 混合燃料が PM の生成機構に及ぼす影響

含酸素系燃料をディーゼル機関用燃料として用いると、PM は大幅に低減されることが報告されているが⁽⁶⁹⁾、これは燃料分子中に存在する酸素が PM の生成過程に影響を及ぼしているためと考えられる。しかし、その抑制機構・抑制特性は十分に明らかにはされていない。

本実験においては、含酸素物質が PM を大幅に低減する機構を明らかにするために、1 分子中に 3 原子の酸素を含む DMC を軽油に添加し、その熱分解過程から含酸素系物質が PM の生成過程に及ぼす影響について調べた。

3.1 軽油，ならびに DMC 混合燃料を熱分解した際の分解・重縮合過程

有馬らは，DMC を軽油に混合して用いた場合，DMC の混合割合がわずかでも大幅に PM を低減することが可能であることを報告している⁽⁷³⁾．そこで，この理由を明らかにするために軽油，ならびに DMC 混合燃料を窒素雰囲気において加熱し，その際の熱分解成分・重縮合成分を分析し比較検討を行った．

図 3.1.1 は，軽油，ならびに DMC20%混合燃料を高沸点用熱分解装置を用いて，窒素雰囲気において熱分解した際の分析結果を比較して示したものである．図より，加熱温度 400℃では，軽油の場合は軽油の構成成分のみであり分解成分は見られないが，DMC 混合燃料の場合には 4.8 分付近に DMC，3.2 分付近に LHC が検出されていることが分かる．LHC が検出された原因として，混合されている DMC が熱分解された影響が大きいと考えられるが，9.0 分，ならびに 23.0 分付近にもピークが認められることから，軽油成分の一部も熱分解されていると考えられる．また，加熱温度 600℃における軽油の分析結果からもこれらの成分が検出されていることから，DMC を混合することにより軽油の熱分解が促進されていることが明らかと言える．

加熱温度 1000℃では LHC，ベンゼン，ならびに PAH 成分が検出されているが，DMC 混合燃料の場合，軽油に比較して 2 環以上の重縮合成分の生成量が減少していることが分かる．

図 3.1.2 は，窒素雰囲気における加熱温度を変化させた場合の軽油，ならびに DMC20%混合燃料の熱分解過程を示したものである．図に示すように，DMC 混合燃料の場合， $C_1 \sim C_3$ の低沸点炭化水素成分ならびにベンゼンの生成開始温度が低温度側に移行しており，加熱温度 700℃付近までの温度域においては生成量は増加するが，それ以上の高温度域においては減少している．また，PAH は全加熱温度範囲において軽油に比較して DMC 混合燃料のほうが減少する傾向を示している．

軽油に DMC を混合した場合は LHC，ならびにベンゼンの生成開始温度が低温

度側に移行していることから、DMC中の酸素により熱分解が促進されるものと考えられる。そこでつぎに、混合されたDMCがLHCよりベンゼンへの環状化、ならびにベンゼンからPAHへの多環化に及ぼす影響について調べるために、DMCの混合割合を変化させた場合のLHCとベンゼンの生成量の比、ならびにベンゼンとTotal PAHの生成量の比について調べた。

図3.1.3は、DMCの混合割合を変化させた場合のLHCとベンゼンの生成量の比を各加熱温度に対して示したものである。前述のように低温度域においてはDMC混合燃料の方が熱分解が促進されるためにLHC、ベンゼン共に生成量が増加するが、図に示すように環状化に与える影響は少ない。しかし、加熱温度800℃以上の高温度域においては、DMCの混合割合が増加するに従いベンゼンへの環状化は抑制されていることが分かる。

図3.1.4は、DMCの混合割合を変化させた場合のベンゼンとPAHの生成量の比を各加熱温度に対して示したものである。図に示すように、LHCとPAHの関係はベンゼンとPAHの関係と同様の傾向であり、DMC混合燃料の場合には加熱温度が上昇するに従いPAHへの重縮合は抑制され、DMCの混合割合が増加するに従いその傾向はより強くなっている。

以上の結果から、軽油にDMCを混合することにより、低温度域においてはDMC中の酸素により燃料成分の熱分解が促進されるのに対し、加熱温度800℃以上の高温度域においてはLHCがDMC中の酸素によりその一部が酸化・減少するため生成量が減少するため、LHCからベンゼンへの環状化、ベンゼンからPAHへの多環化が抑制され、その結果PAHの生成量が減少したものと考えられる。

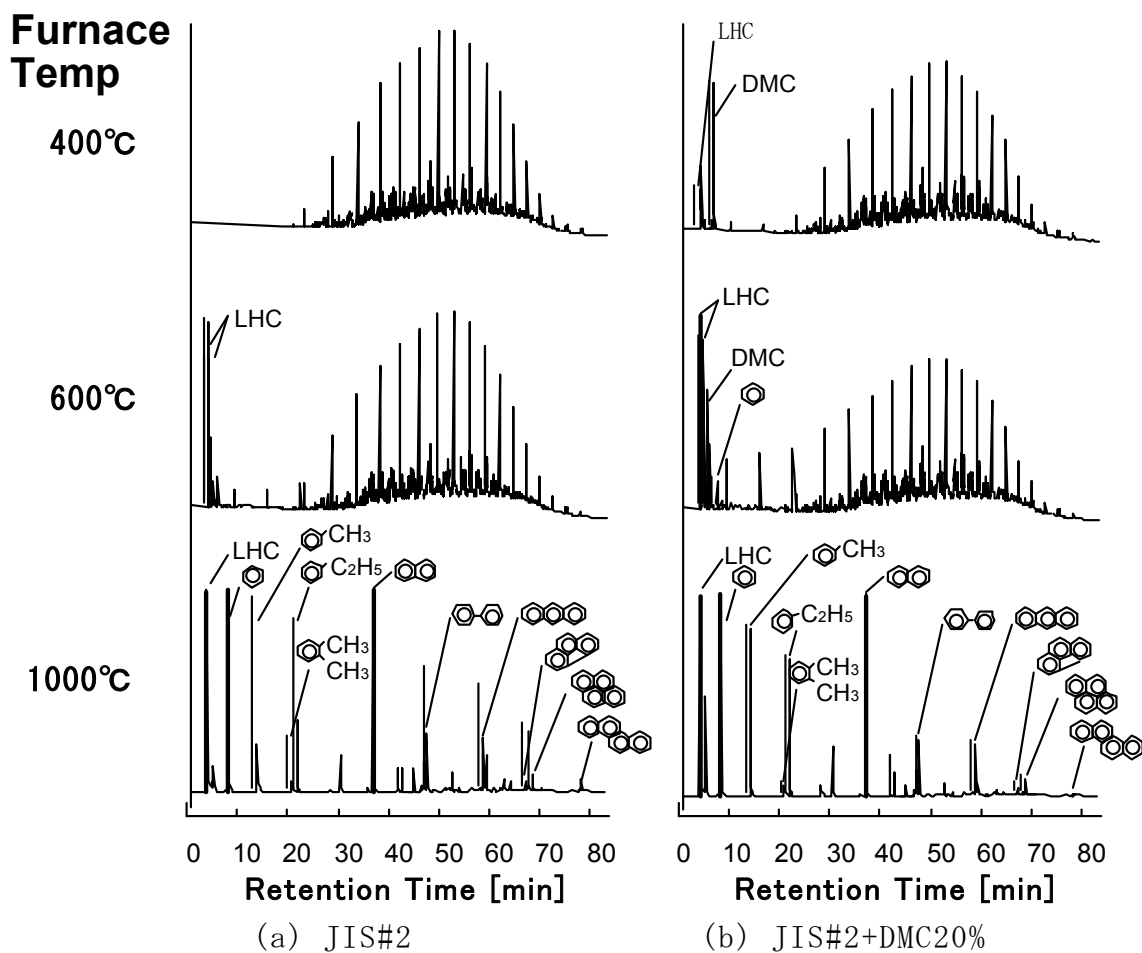


図 3.1.1 窒素雰囲気における DMC20%混合燃料
ならびに軽油の熱分解成分分析結果の一例

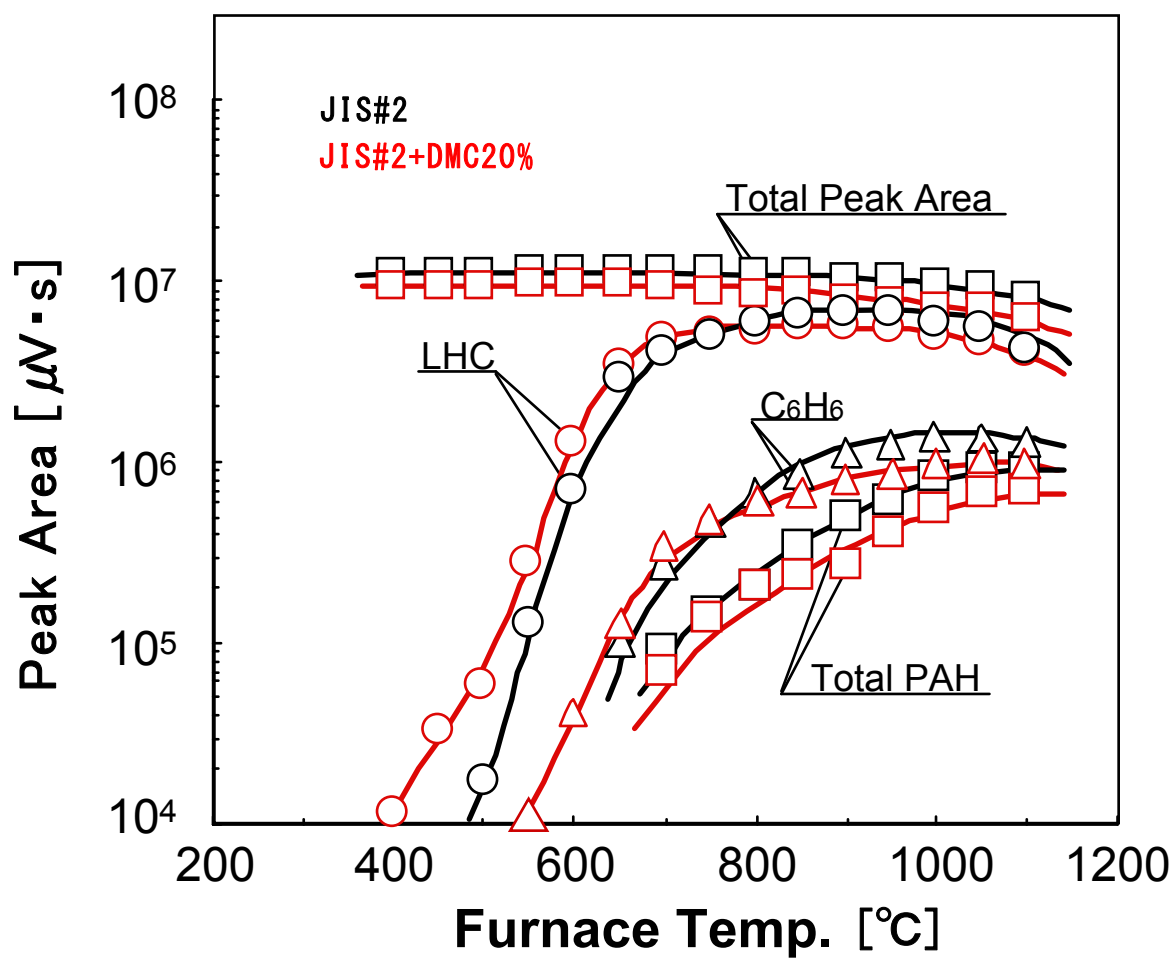


図 3.1.2 軽油ならびに DMC 混合燃料を熱分解した場合の
分解・重縮合成分の生成量

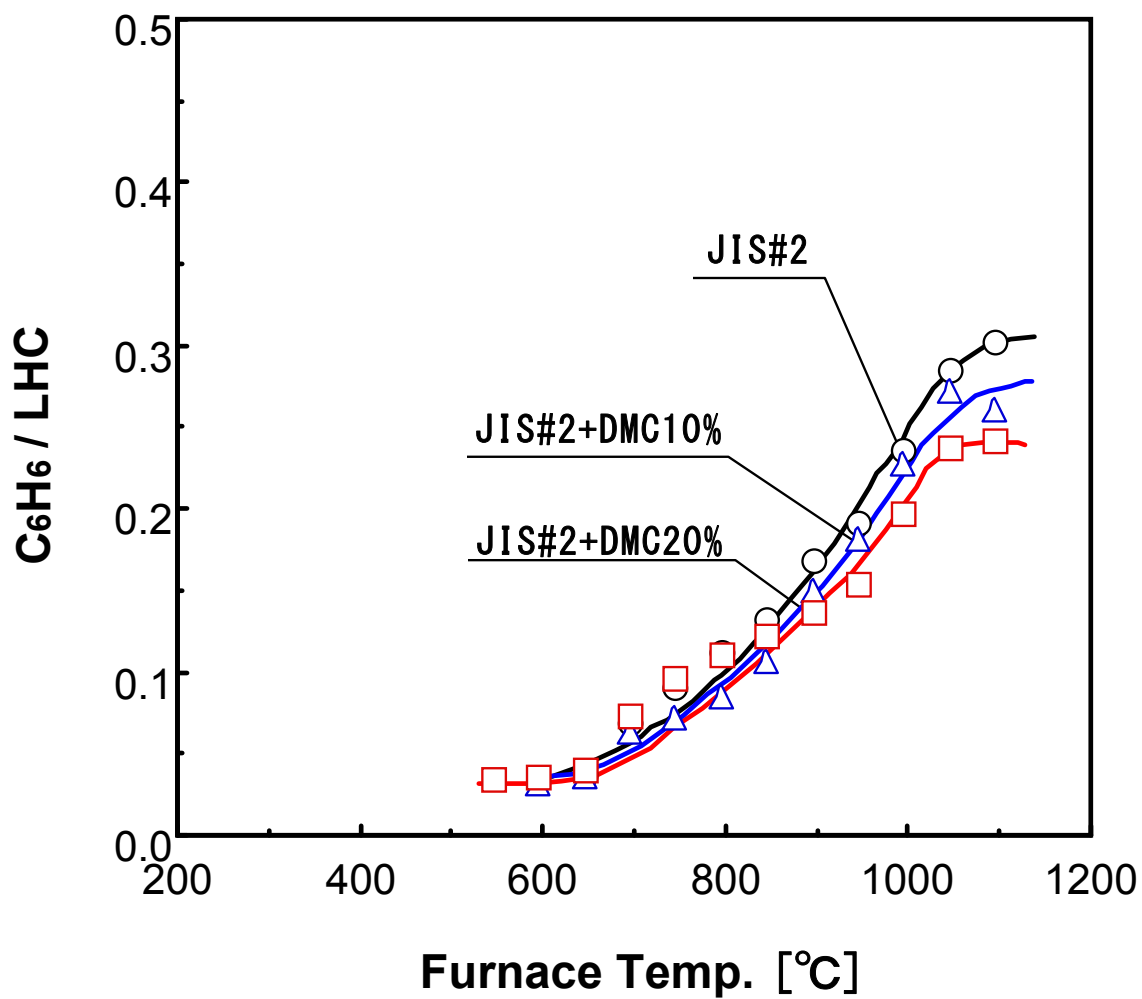


図 3.1.3 DMC 混合割合を変化させた場合の LHC, ベンゼンの関係

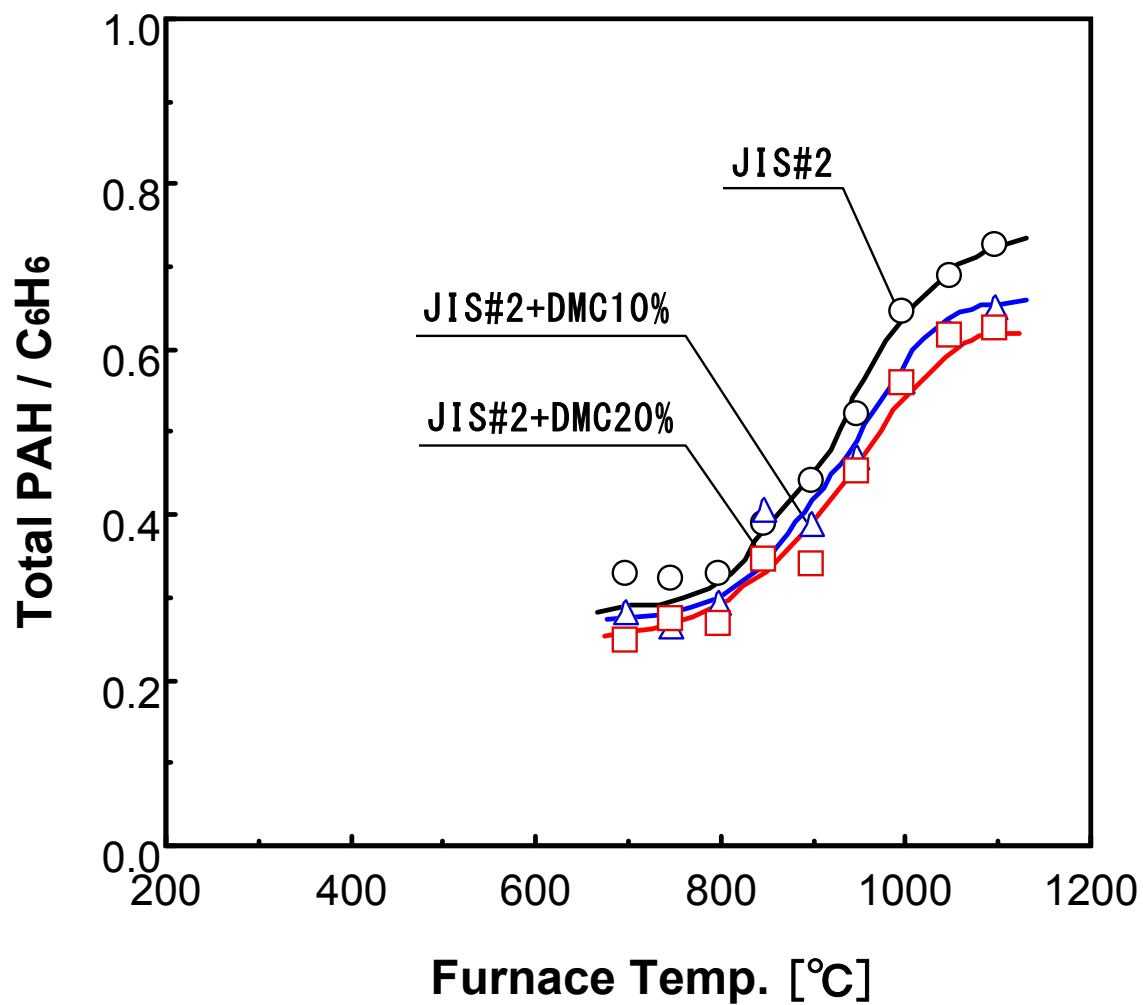


図 3.1.4 DMC 混合割合を変化させた場合のベンゼン，PAH の関係

3.2 窒素雰囲気における酸化・部分酸化，ならびに分解成分の生成過程

軽油に DMC を混合した場合，700℃以上の温度域においてベンゼン，ならびに PAH の生成量が抑制されているが，これは DMC に含まれる酸素の影響だと考えられる．そこで，DMC がベンゼンならびに PAH の抑制機構に及ぼす影響を明らかにするために，低沸点成分用熱分解装置を用いて窒素雰囲気中での熱分解過程を調べた．

図 3.2.1 は，各加熱温度における分解・酸化成分の分析結果を示したものである．図に示すように，軽油の場合に加熱温度 400℃ではほとんど分解成分が見られないのに対し，DMC 混合燃料においては CO，CO₂，ならびにメタノール等の酸化・部分酸化成分の他にメタンも生成されていることが分かる．また，加熱温度 700℃では軽油，ならびに DMC 混合割合ともに C₁～C₄の炭化水素成分が検出されているが，DMC 混合燃料の方がそれらの生成量はやや多い．加熱温度 1000℃になると混合された DMC は全て分解され，CO，CO₂の酸化成分，C₁～C₄の炭化水素成分，ならびにベンゼンへと変換されている．また，検出されている低沸点成分の大部分はメタン，アセチレンであるが，DMC 混合燃料の場合，軽油に比較して明らかに減少しており，ベンゼンに関しても同様に DMC 混合燃料の方が減少していることが分かる．

図 3.2.2 は，軽油ならびに DMC 混合燃料を熱分解した際の各加熱温度に対する低沸点成分の生成傾向を示したものである．なお，図中の低沸点成分は飽和の LHC，不飽和の LHC に分けて示している．両燃料ともに飽和成分は，加熱温度の上昇と共に増加する傾向を示す．また，不飽和成分は 900℃付近までは急激に増加するが，それ以上の温度では急激に減少していることが分かる．高温域において不飽和成分が減少しているのは，低沸点の不飽和成分が脱水素・重縮合することにより，環状化・多環化が進行し PAH へと移行したためと考えられる．

DMC 混合燃料の場合には，軽油に比較して飽和成分ならびに不飽和成分の生

成開始温度は低温側に移行し、生成量は 800~900°C以上の温度域において減少している。これは、DMC が分子中に酸素を含んでいることから熱分解が促進され、分解成分の一部が酸化されたためと考えられる。そこでつぎに、DMC 混合燃料を加熱した際の酸化・部分酸化成分について検討を行った。

図 3.2.3 は、窒素雰囲気において DMC 混合燃料を熱分解した際の各加熱温度に対する CO, CO₂ の生成量を示したものである。図に示すように、酸化成分は 400°C 付近から生成されているが、500°C を超えるとその生成量は増加しており 1000°C 付近でほぼ一定値となっている。このことから、DMC 混合燃料の場合には 500~1000°C 付近の温度範囲において主として燃料分子中の酸素によって不飽和炭化水素が酸化、減少するために、その環状成分であるベンゼンの生成量も減少したのと考えられる。

以上の結果から、軽油に DMC を混合することにより、DMC 中の酸素によって熱分解初期の低温度域から分解成分の酸化が促進されるとともに CO, CO₂ が生成されることから、その一部が酸化されこの発熱反応も熱分解を促進させる一因と考えられる。また、CO, CO₂ の生成量が増加している高温度域においては、DMC 中の酸素によって主に不飽和の LHC が酸化、減少するために、LHC の環状化ならびにベンゼンの多環化が抑制され、PM の前駆物質である PAH の生成量が減少したのと考えられる。

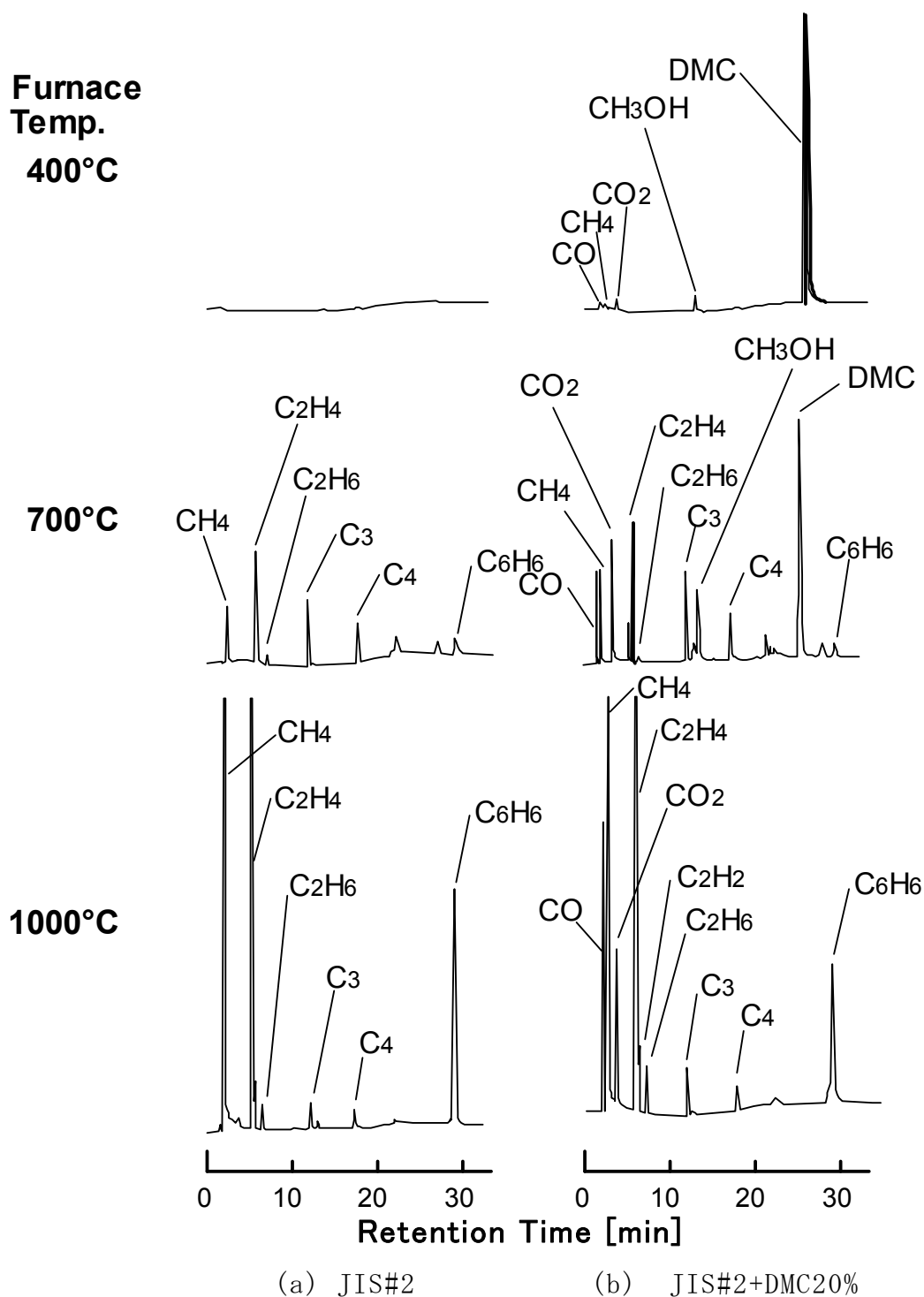


図 3.2.1 DMC 混合燃料，ならびに軽油の熱分解成分分析結果の一例

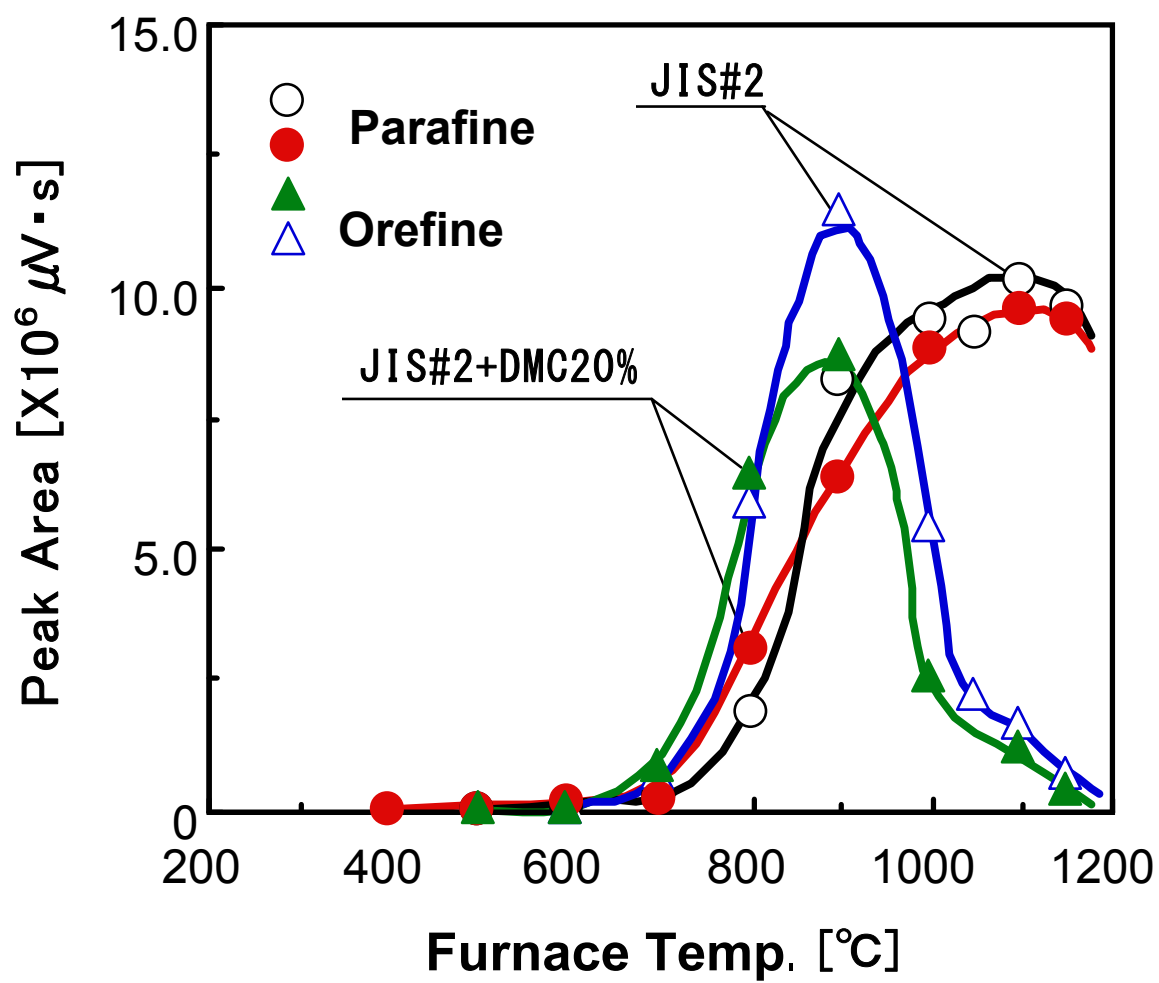
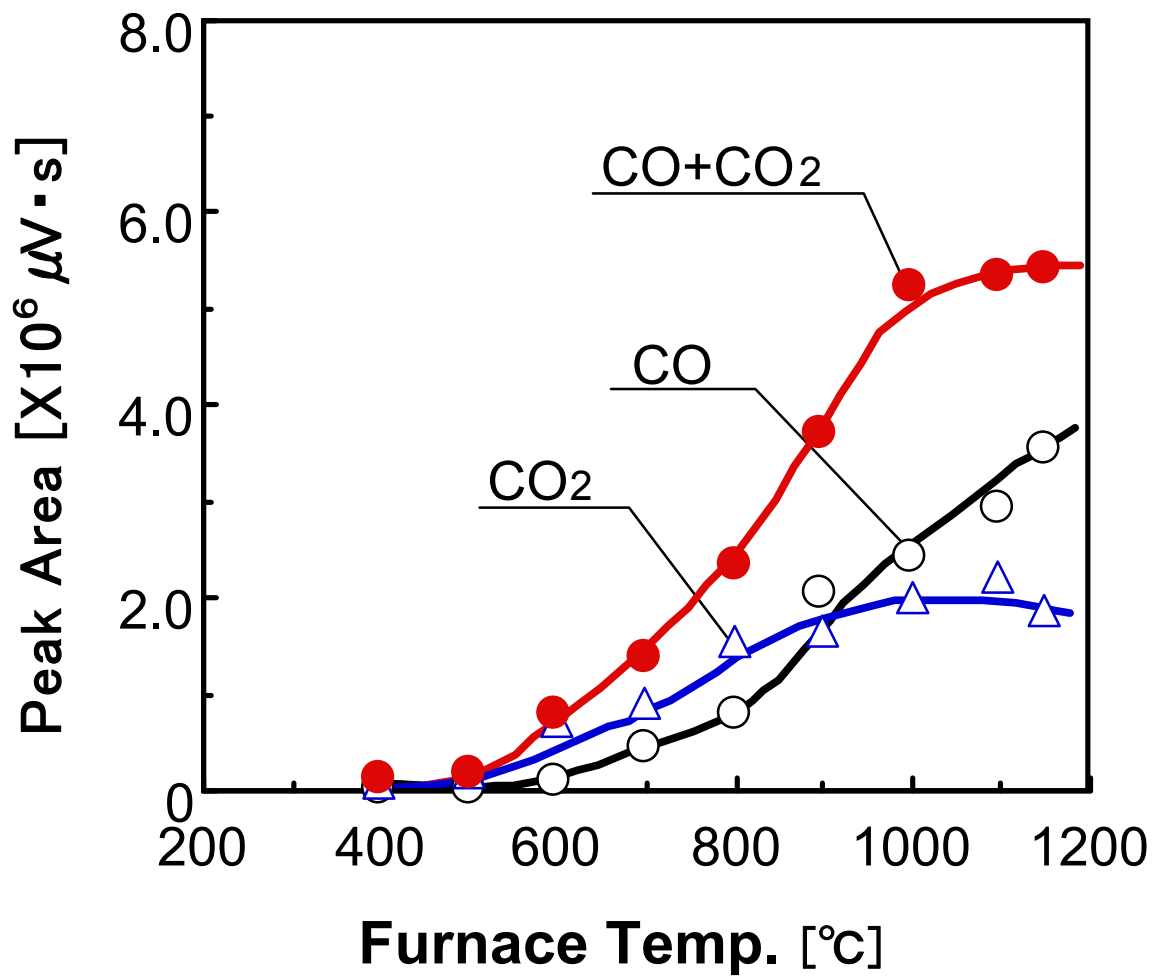


図 3.2.2 DMC 混合燃料ならびに軽油における LHC の生成過程

図 3.2.3 DMC 混合燃料における CO, CO₂ の生成過程

3.3 酸素・窒素混合雰囲気における分解・重縮合成分の分析

燃料分子中の酸素が存在する場合と、雰囲気中に酸素が存在する場合において、酸素が燃料成分の熱分解過程に及ぼす影響を明らかにするために、DMC混合燃料に含まれる酸素量と同量の酸素を雰囲気中に混合した場合の軽油の熱分解過程について検討を行った。DMC10%混合燃料と同等の酸素を含有する軽油単体で空気過剰率 $\lambda=0.022$ を比較した。

図 3.3.1 は、軽油を空気過剰率 $\lambda=0.022$ 雰囲気、ならびに DMC10%混合燃料を窒素雰囲気中で熱分解した際の LHC の生成量を各加熱温度に対して比較して示したものである。比較のために、軽油を窒素雰囲気中で熱分解した際の結果も同時に示した。図に示すように、空気過剰率 $\lambda=0.022$ 雰囲気中で軽油を熱分解した場合と DMC 混合燃料を熱分解した場合を比較すると、LHC の生成開始温度は共に 450℃付近であり顕著な差異は見られない。加熱温度 900℃付近までの温度領域においては DMC 混合燃料の方が僅かではあるが生成量が多いが、それ以上の温度域においては両者とも同程度の生成量となる。

図 3.3.2 は、軽油を空気過剰率 $\lambda=0.022$ 雰囲気、ならびに DMC10%混合燃料を窒素雰囲気中で熱分解した際のベンゼンの生成量を各加熱温度に対して比較して示したものである。図に示すように、空気過剰率 $\lambda=0.022$ 雰囲気中で軽油を熱分解した場合と DMC 混合燃料を熱分解した場合を比較すると、ベンゼンの生成開始温度は共に 600℃付近であり顕著な差異は見られない。加熱温度 900℃付近までの温度領域においては DMC 混合燃料の方が僅かではあるが生成量は少ないが、それ以上の温度域においては両者とも同程度の生成量となる。

図 3.3.3 は、軽油を空気過剰率 $\lambda=0.022$ 雰囲気、ならびに DMC10%混合燃料を窒素雰囲気中で熱分解した際の Total PAH の生成量を各加熱温度に対して比較して示したものである。図に示すように、加熱温度 900℃付近までの温度領域においては DMC 混合燃料の方が僅かではあるが生成量は少ないが、それ以上の温度域においては両者とも同程度の生成量となっている。

以上の結果から、燃料分子中に酸素が存在する場合と雰囲気中に酸素が存在する場合で若干の影響は見られるが、酸素が存在する条件によって LHC、ベンゼン、ならびに PAH の生成に及ぼす影響には顕著な差異は見られなかった。しかし、本実験装置における燃料の加熱時間は 30 秒(s)と実際のディーゼル燃焼に比べ非常に長いため、必ずしもディーゼル燃焼に近い状態を模擬できていない可能性がある。そこで、加熱時間を任意に設定可能な瞬間加熱型熱分解装置を用いて、加熱時間が熱分解過程に及ぼす影響について検討を行った。

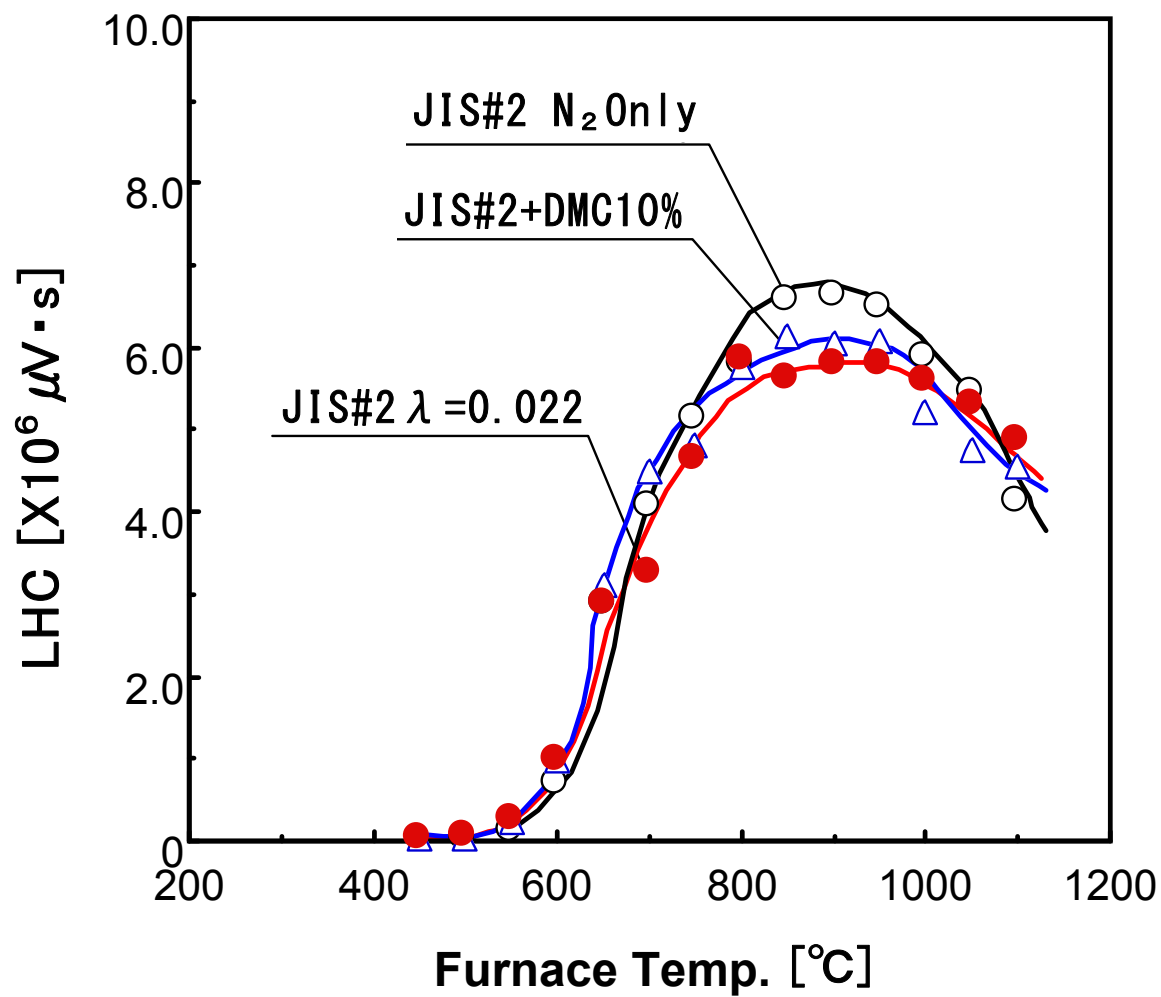


図 3.3.1 軽油，軽油の空気過剰率 0.022 雰囲気，
ならびに DMC 混合燃料における LHC の生成過程

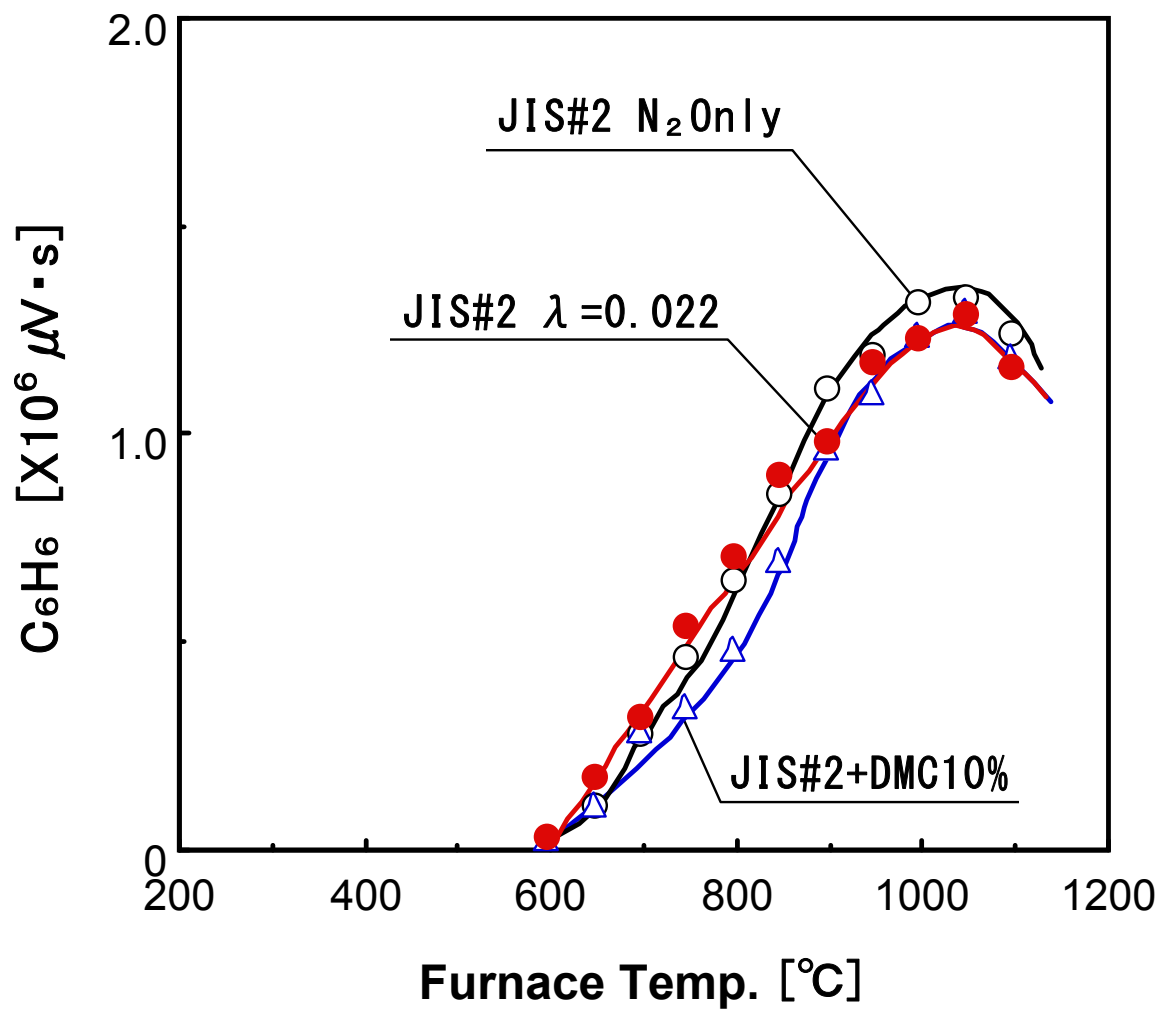


図 3.3.2 軽油，軽油の空気過剰率 0.022 雰囲気，
ならびに DMC 混合燃料におけるベンゼンの生成過程

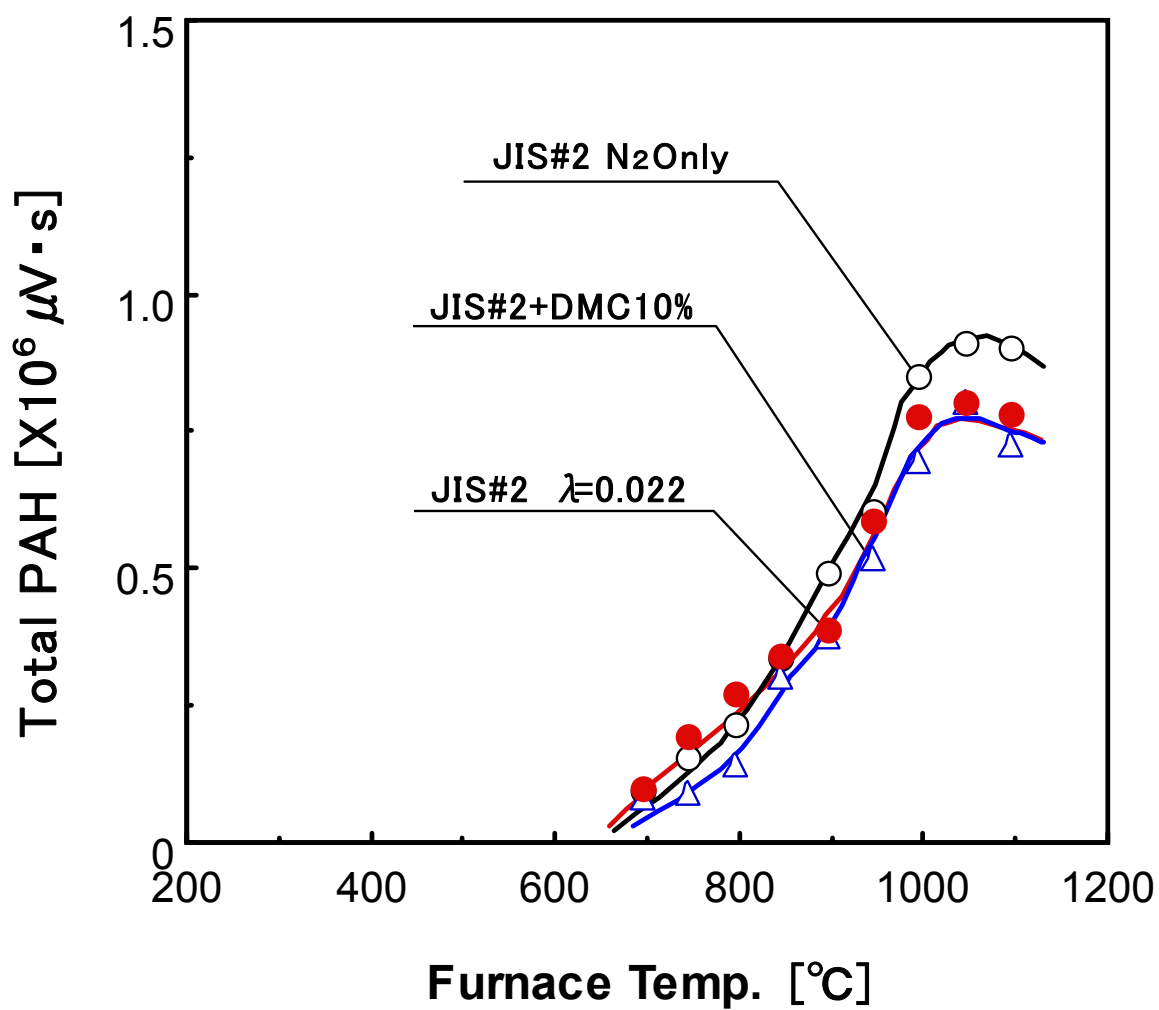


図 3.3.3 軽油，軽油の空気過剰率 0.022 雰囲気，
ならびに DMC 混合燃料における Total PAH の生成過程

3.4 加熱時間がPMの生成過程に及ぼす影響

図 3.4.1 は、加熱温度 1000°Cにおいて加熱時間を 0.05, 0.5, 2.0 秒と変化させた場合の分析結果を軽油ならびに DMC20%混合燃料について分析を行った結果の一例を比較して示したものである。図に示すように、加熱温度 0.05 秒の場合、軽油では燃料成分がほとんど熱分解されていないが、DMC 混合燃料では LHC が検出されており、燃料成分の一部もそのピークエリアが減少している。これは、DMC が混合されることにより短時間に DMC 自体が熱分解されると共に、軽油成分の熱分解も促進されたと考えられる。加熱時間 0.5, 2.0 秒においては、両燃料共に熱分解が促進され LHC の生成量が多くなり、重縮合成分であるベンゼンも生成されているが、より加熱時間が長い方が生成量は多くなっている。

図 3.4.2 は、以上の結果から軽油、ならびに DMC の混合割合を変化させた場合の LHC の生成量を各加熱時間に対して示したものである。図に示すように、DMC 混合燃料は軽油に比べて短時間で LHC が生成され 1 秒付近でその生成量はほぼ一定値となっているが、軽油の場合にはまだ増加傾向にあることが分かる。また、DMC の混合割合が増加するに従い短時間から LHC の生成が抑制されているが、これは DMC 混合燃料の熱分解が促進されるにつれて、DMC 中の酸素により酸化も同時に進行するためと考えられる。

図 3.4.3 は、以上の結果から軽油、ならびに DMC の混合割合を変化させた場合のベンゼンの生成量を各加熱時間に対して示したものである。図に示すように、ベンゼンの生成傾向も LHC の生成量とほぼ同様の傾向が見られるが、加熱時間 2 秒においても一定値にはならず増加する傾向を示していることが分かる。

図 3.4.4 は、以上の結果から加熱時間を変化させた場合の LHC とベンゼンの生成量の比を示したものである。図に示すように、加熱時間が長くなると LHC からベンゼンへの変換割合は高くなる傾向を示すが、DMC の混合割合が増加す

るに従いその比は小さくなっており環状化が抑制されていることが分かる。

すなわち, DMC 混合燃料の場合, 軽油に比較して特に熱分解初期において LHC の生成は早い, ベンゼンへの環状化は生成初期から抑制されている。この傾向は DMC 混合割合の増加ならびに加熱時間の増加にともないより明確になることから, 混合された DMC 中の酸素と加熱時間が増加すると共に酸化反応が進行しているものと考えられる。

以上の結果から, ディーゼル燃料である軽油を熱分解した場合, 熱分解初期に生成される不飽和 LHC は比較的短時間にベンゼンへと環状化するが, DMC を混合した場合には燃料分子中の酸素によって不飽和の LHC が一部酸化されることにより環状化が抑制され, ベンゼンの生成量が減少したものと考えられる。そして高温域においてはさらに酸化が進行し不飽和の LHC ならびにベンゼンの生成量が減少し, ベンゼンから PAH への多環化が大幅に抑制され PAH の生成量が減少したものと考えられる。

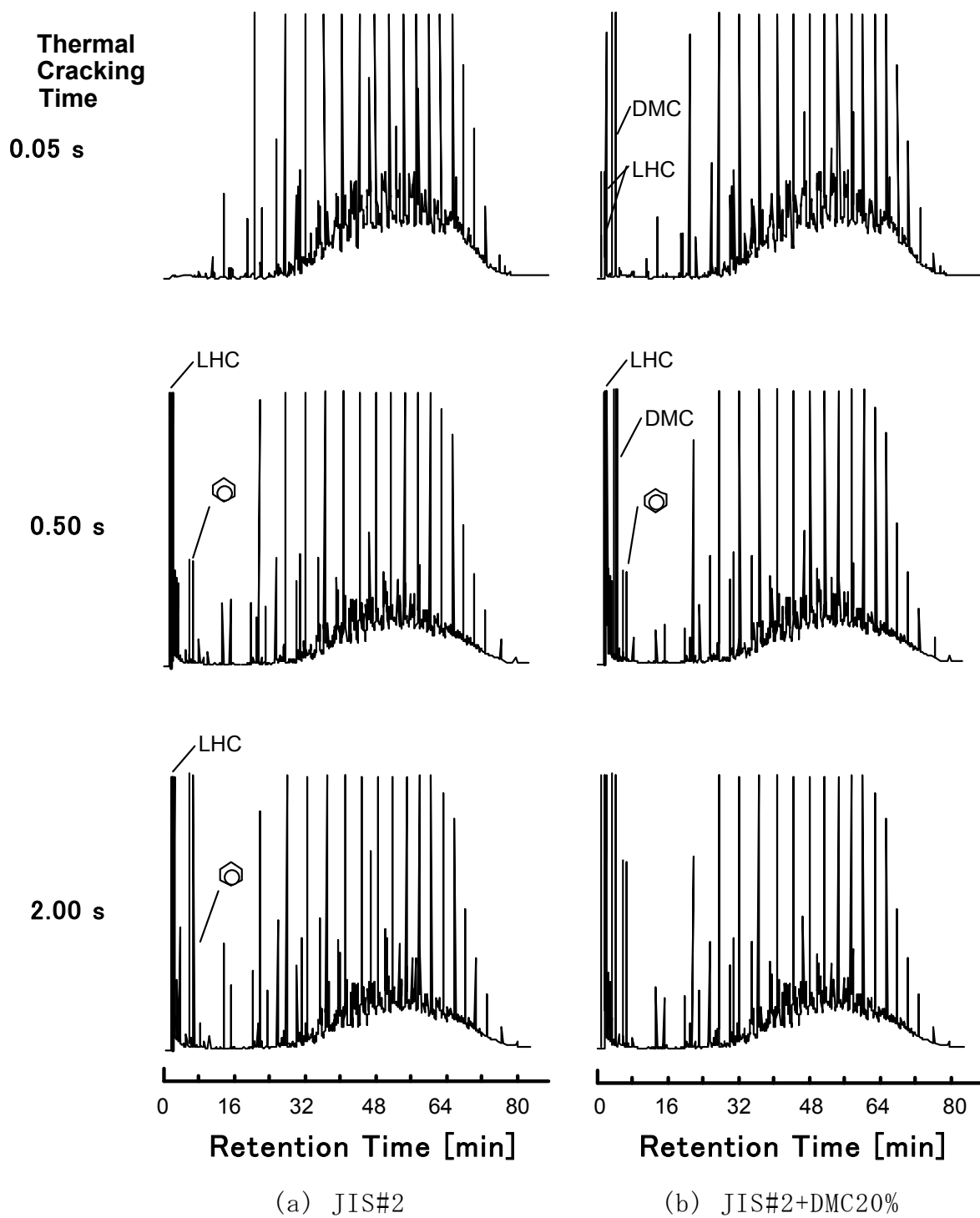


図 3.4.1 軽油，ならびに DMC20%混合燃料における分析結果の一例

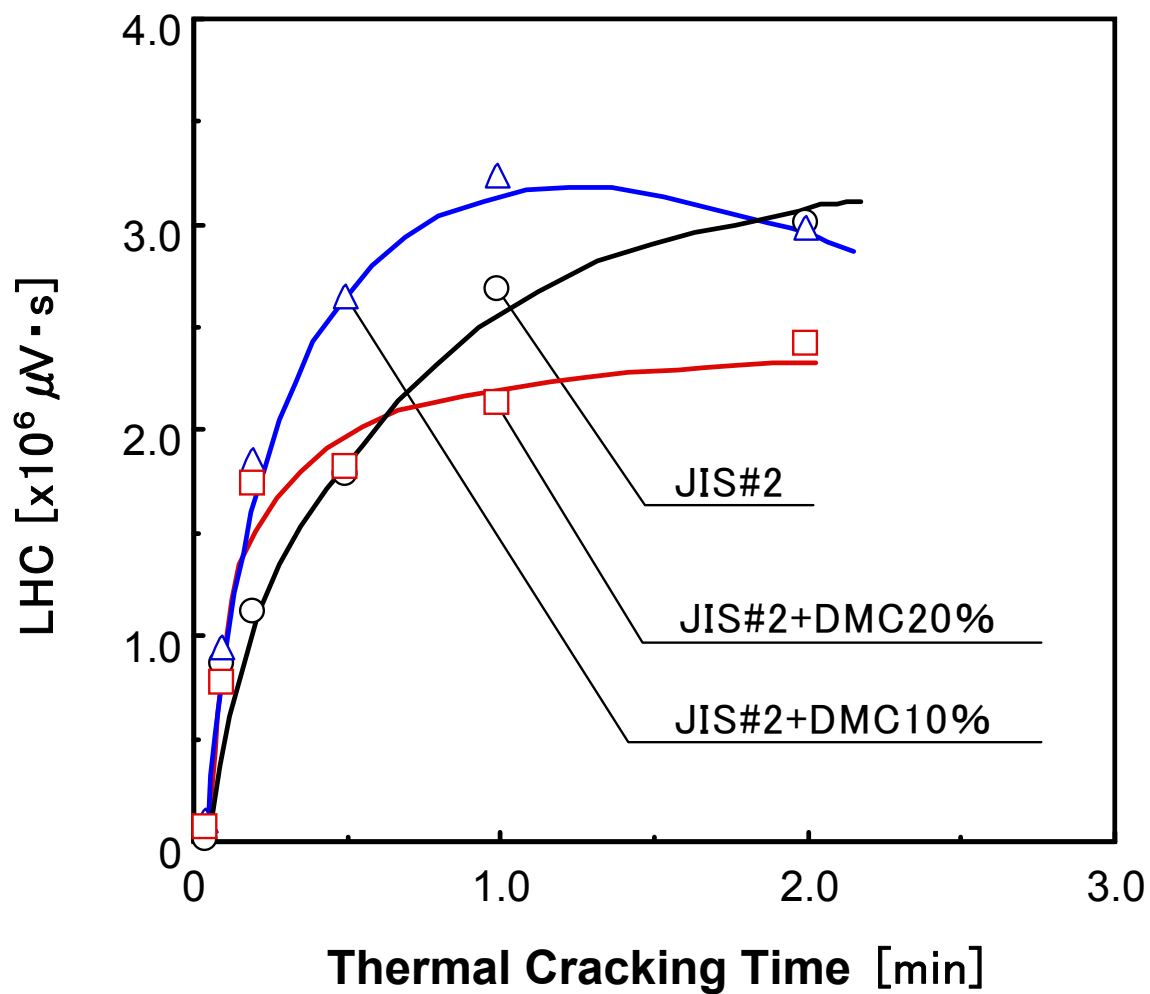


図 3.4.2 DMC 混合割合を変化させた場合の LHC 生成量の比較

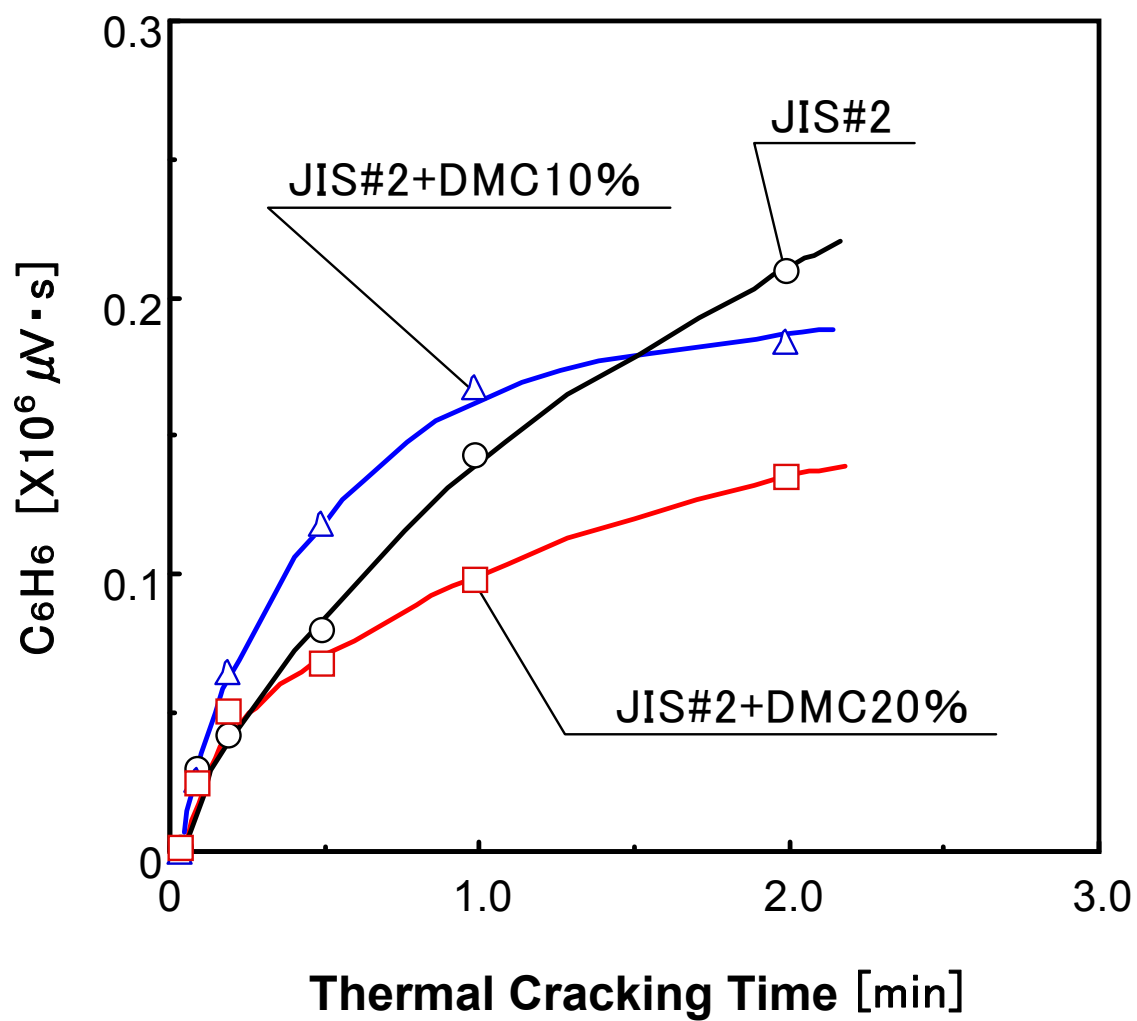


図 3.4.3 DMC 混合割合を変化させた場合のベンゼン生成量の比較

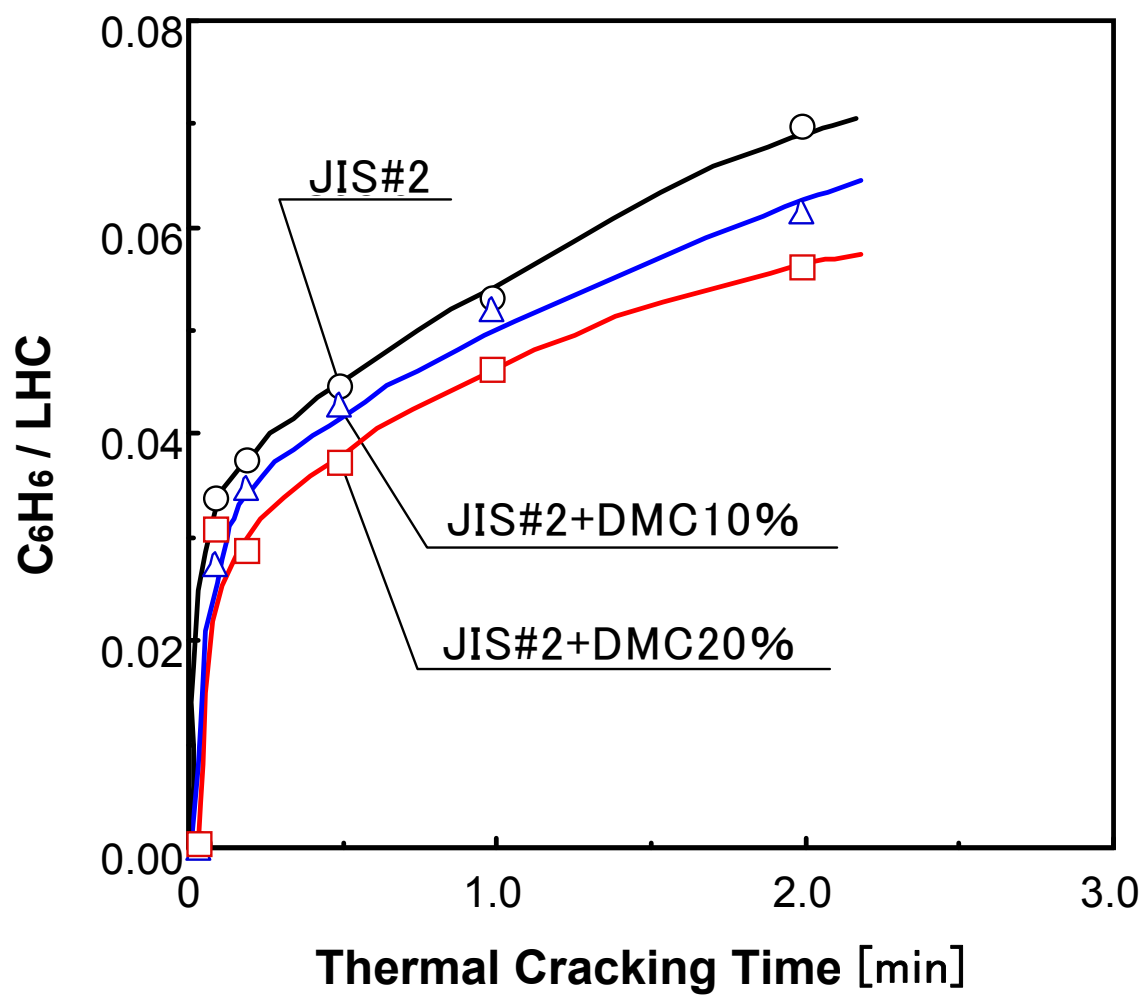


図 3.4.4 DMC 混合割合を変化させた場合の LHC からベンゼンへの変換率

3.5 3章に関する結論

含酸素物質として DMC を用いた場合の PM 低減過程を明らかとするために、JIS#2 ならびに DMC 混合燃料を 3 種類の熱分解装置を用いて、その熱分解過程の検討を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 軽油に DMC を混合した場合、熱分解が促進されるが、高温域においては、主としてエチレン、アセチレン等の不飽和成分が DMC 中の酸素により酸化されるため、LHC の生成量が減少し、これらから生成される環状成分であるベンゼン、ベンゼンの多環化によって生成される PAH の生成が抑制され、その結果 PM の生成が低減することが明らかとなった。
- (2) 瞬間加熱装置を用いて熱分解過程に及ぼす加熱時間の影響について調べた結果、DMC の混合割合の増加とともに熱分解が促進され、短時間で LHC ならびにベンゼンが生成されるが、その生成量は加熱初期から抑制されていることが明らかになった。

第4章 含酸素系燃料の性状とPM抑制機構の関連

PMは、含酸素物質を混合した燃料を用いることで、大幅な低減が可能であると報告されているが、その抑制機構・抑制特性は十分解明されてはいない。また、含酸素物質も性状によって炭素数、分子構造、酸素含有割合が異なるが、含酸素物質の性状とPM抑制機構・抑制特性の関連についても解明されていない。

そこで、本章では燃料性状、あるいは含酸素物質の性状にかかわらず、加熱温度、濃度、滞留時間を任意に制御可能な反応流動管装置を用い、同一条件で加熱した際の熱分解・重縮合成分などの分析、ならびにPM生成量の測定を行い、燃料性状ならびに含酸素物質の性状とPM抑制機構・抑制特性の関連を解明することを目的として検討を行った。

4.1 燃料性状の違いによるPM生成過程

図4.1.1は、登坂らの³⁾検討により明らかとなっている炭素数6一定で分子構造の異なる燃料によるPMの生成機構を示したものである。図に示すように、脂肪族鎖式の1-ヘキセンは熱分解によりLHCを生成し、生成された不飽和のLHCからDiels-Alder反応によりベンゼンを生成し、重縮合・多環化することによりPAHを経てPMに至る。脂肪族環式のシクロヘキサンは熱分解によりLHCを生成する経路と、脱水素によりシクロ環から直接ベンゼンを生成し、重縮合・多環化することによりPAHを経てPMに至る。また、芳香族のベンゼンは直接重縮合・多環化することによりPAHを経てPMに至ることが明らかとなっている。

以上のことから、PM生成機構の異なる1-ヘキセン、ならびにベンゼンを対象に検討を行うこととした。

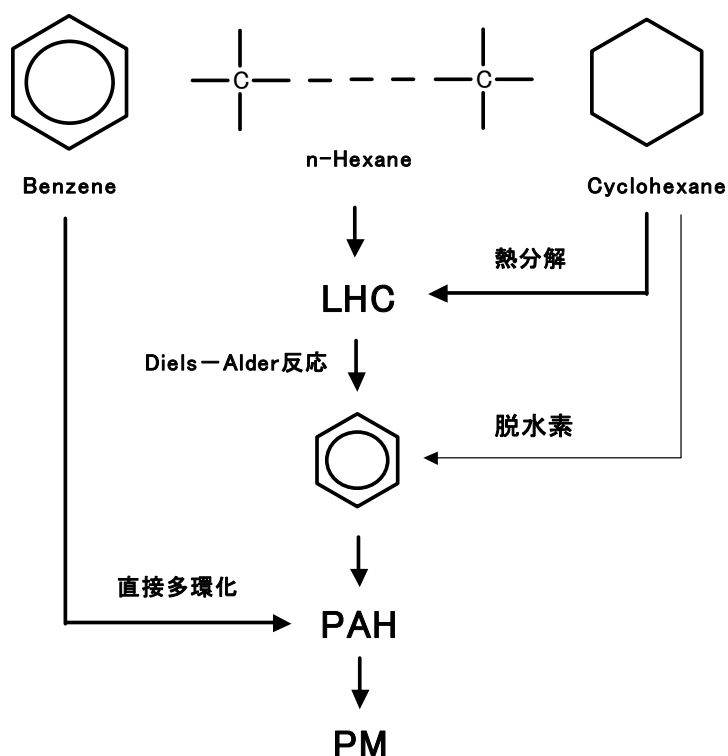


図4.1.1 PM生成機構

4.2 対象含酸素物質の検討

含酸素物質の炭素数，分子構造の違いによるPM抑制機構・抑制特性の検討を行うために，対象とする含酸素系物質の検討を行った。

表 4.2.1 は主な含酸素物質の分子式，ならびに含酸素割合を示したものである。含酸素物質の性状の違いによるPM抑制機構・抑制特性を明らかにするために，含酸素割合が約40%一定で，炭素数・分子構造の異なる，炭素数5でカーボネイト系のジエチルカーボネート(DEC)，エーテル系のジエチレングリコールモノメチルエーテル(DGME)，ならびに炭素数7でプロピレングリコールジアセテート(PGDA)を対象に検討を行うこととした。図 4.2.2 にそれぞれの分子構造を示す。

表 4.2.1 含酸素物質主要緒元

	含酸素物質名	分子式	含酸素割合 (%)
カーボネート系	ジメチルカーボネート(DMC)	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$	53.3
	ジエチルカーボネート(DEC)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}$	40.6
エーテル系	ジエチレングリコールジメチルエーテル(DGDE)	$(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	35.8
	ジエチレングリコールモノメチルエーテル(DGME)	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	40.0
アセテート系	プロピレングリコールジアセテート(PGDA)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OOCCH}_3)\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$	40.0
	プロピレングリコール 1-モノメチルエーテルアセテート(PGMA)	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OOCCH}_3)\text{CH}_3$	36.3

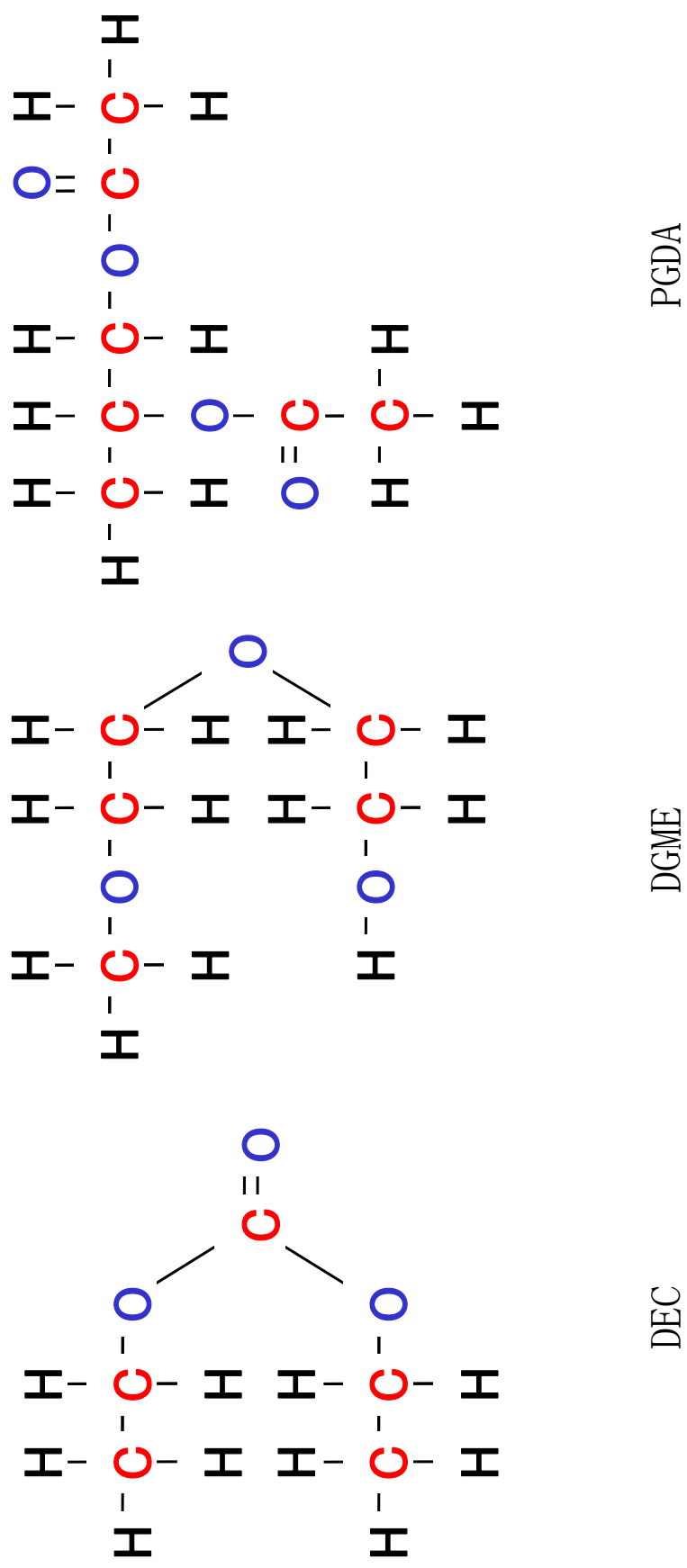


図 4.2.1 含酸素物質の分子構造

4.3 1-ヘキセンに DEC を混合した場合の影響

図 4.3.1 は, 加熱温度 1100°C 一定で 1-ヘキセンに DEC の混合割合を変化させた際の PM, SOF, ならびに Dry-soot の生成量を比較して示したものである. 図に示すように, PM 生成量は DEC の混合割合の増加と共に一旦増加し, 20%以上になると急激に減少している. また, PM 生成量が最大となる 20%付近では Dry-Soot が大幅に増加しており, PM 中の Dry-Soot の割合も高くなっている.

図 4.3.2 は, DEC 混合割合 0%, 30%における LHC の分析結果を比較して示したものである. 図から, いずれも同様にメタン, エチレン, アセチレンならびにベンゼンが明瞭なピークとして検出されていることが分かる. これは C-C 結合の解離により LHC が生成され, 自由生成エネルギーが小さく, 熱的に安定な成分へと熱分解が進行し, ついで熱分解成分である不飽和の LHC から Diels-Alder 反応を主たる経路としてベンゼンが生成されたものと考えられる. なお, DEC を混合した場合には, メタン, エチレンのピークが明らかに大きくなり, アセチレン, ベンゼンのピークは幾分小さくなっていることから, DEC を混合することにより熱分解が促進される一方, DEC に含まれている酸素によってアセチレンの一部が酸化されて減少するためにベンゼンの生成量が抑制されたものと考えられる.

図 4.3.3 は, DEC 混合割合を変化させた場合の PAH 成分の分析結果の一例を比較して示したものである. 図から, DEC の混合割合によって検出される成分のピークの大きさは明らかに異なっており, 10%混合した場合には検出されるピークはいずれも大きくなり, 30%になると全体に小さくなっている. 一方, いずれも 1 環のベンゼン, アルキルベンゼン類, ならびに 2 環~4 環の PAH 成分が検出されており, 熱分解成分である不飽和の LHC から生成されたベンゼンが直接重縮合多環化するとともに, ベンゼン環に熱分解成分が側鎖として付加し, アルキルベンゼン類が生成され, これらの側鎖の反応によってジベンジル, スチレンなどを介し多環化し PAH が生成されたものと考えられる.

図 4.3.4 は, 前述の分析結果から検出された主な成分をベンゼン環数毎に分類し, そのトータルピークエリアと DEC の混合割合との関係を示したものである. 図から, いず

れの環数の成分も DEC 混合割合 10% で増加し、その後混合割合の増加とともに減少している。PM と PAH の生成量が最大となる混合割合が異なるのは、混合割合の増加にともなってガスクロでは測定困難な高沸点の PAH, Dry-Soot へと多環化が進行したことによると考えられる。なお、DEC の混合割合が 20% 以上になると、酸素量も増加するため酸化反応が進行して不飽和のアセチレンが酸化・減少することによりベンゼンの生成量が抑制され、ベンゼンの重縮合・多環化によって生成される PAH ならびに PM が抑制されたものと考えられる。

以上の結果から、1-ヘキセンの場合は、DEC を混合することにより熱分解が促進され LHC の生成量が増加するためにベンゼン環の生成量が増加し、それらの多環化が進行して PAH, ひいては PM が増加したものと考えられる。一方、DEC の混合割合がある程度以上になると、酸素量の増加に伴い酸化反応が進行するため不飽和の LHC が減少し、ベンゼン環の生成が抑制されるため PAH, PM が抑制されたものと言える。

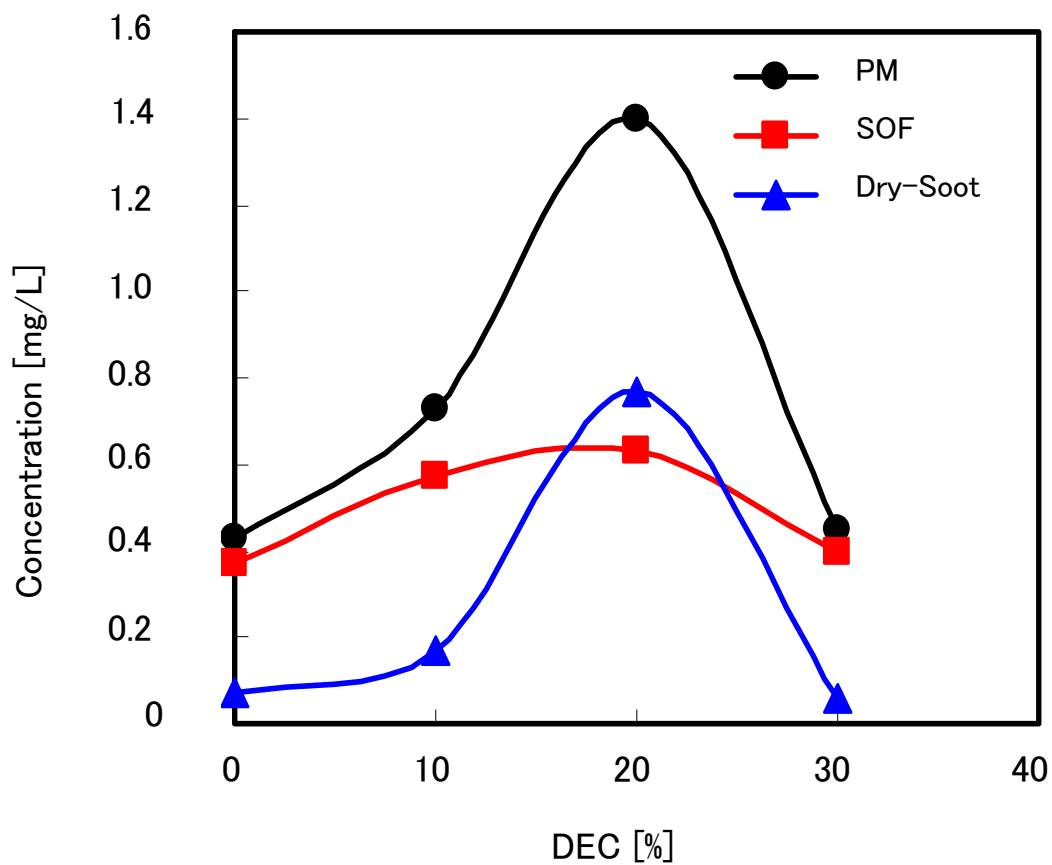


図 4. 3. 1 DEC 混合割合を変化させた場合の PM 生成量
 [Fuel : 1-ヘキセン]

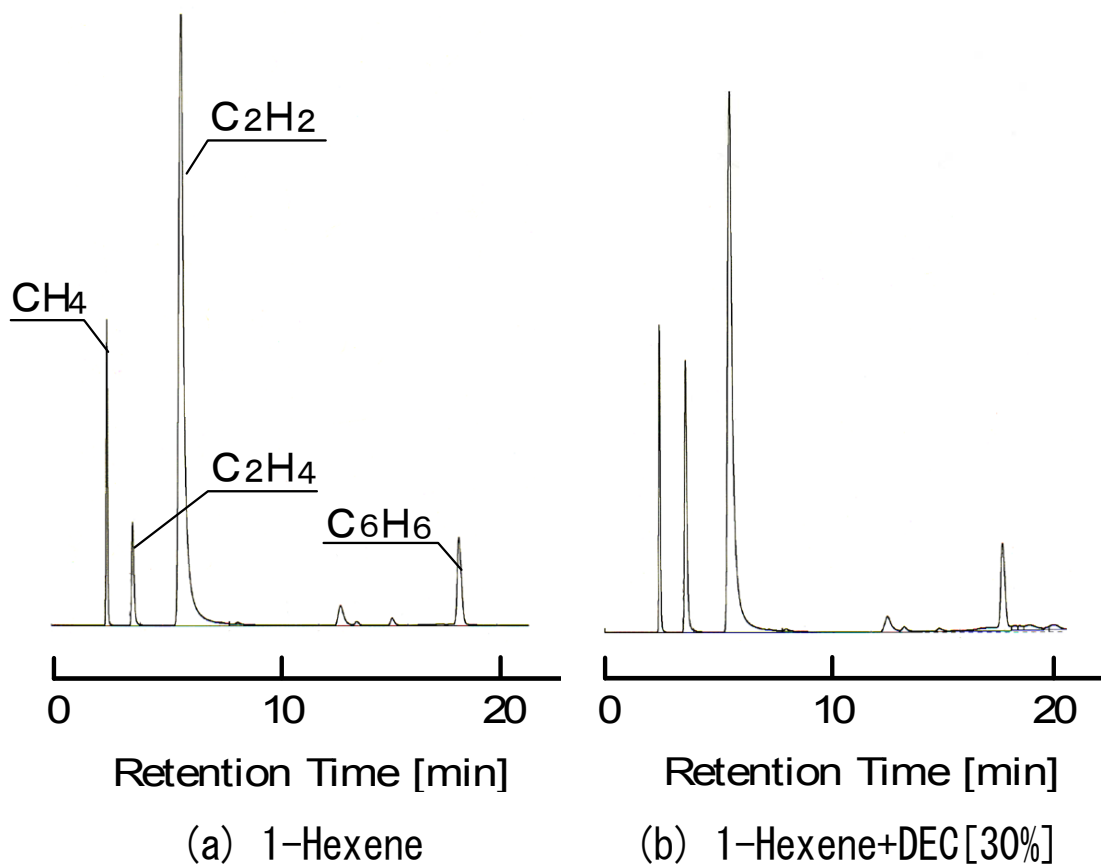


図 4.3.2 低沸点成分分析結果の一例

[Temp. : 1100°C]

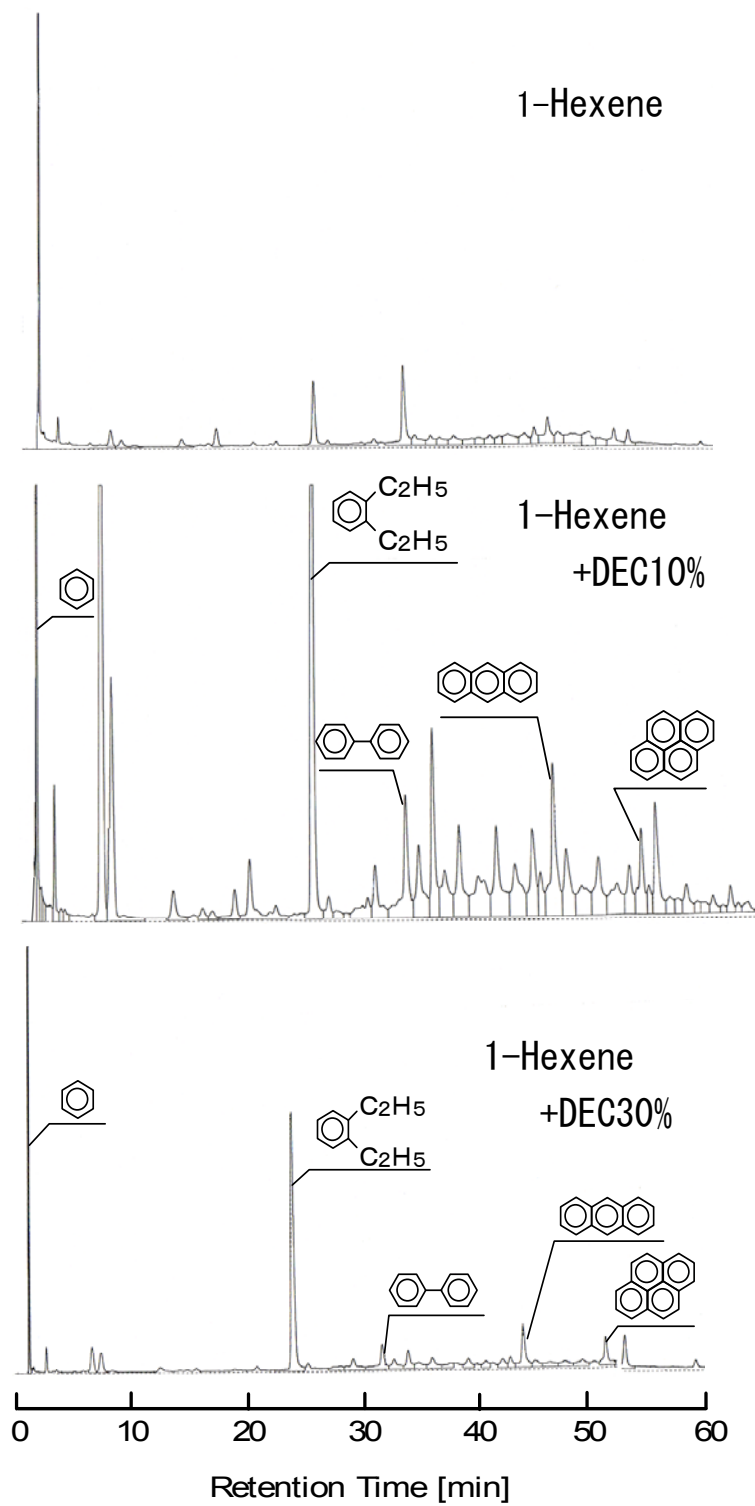


図 4.3.3 高沸点成分分析結果の一例

[Temp. : 1100°C]

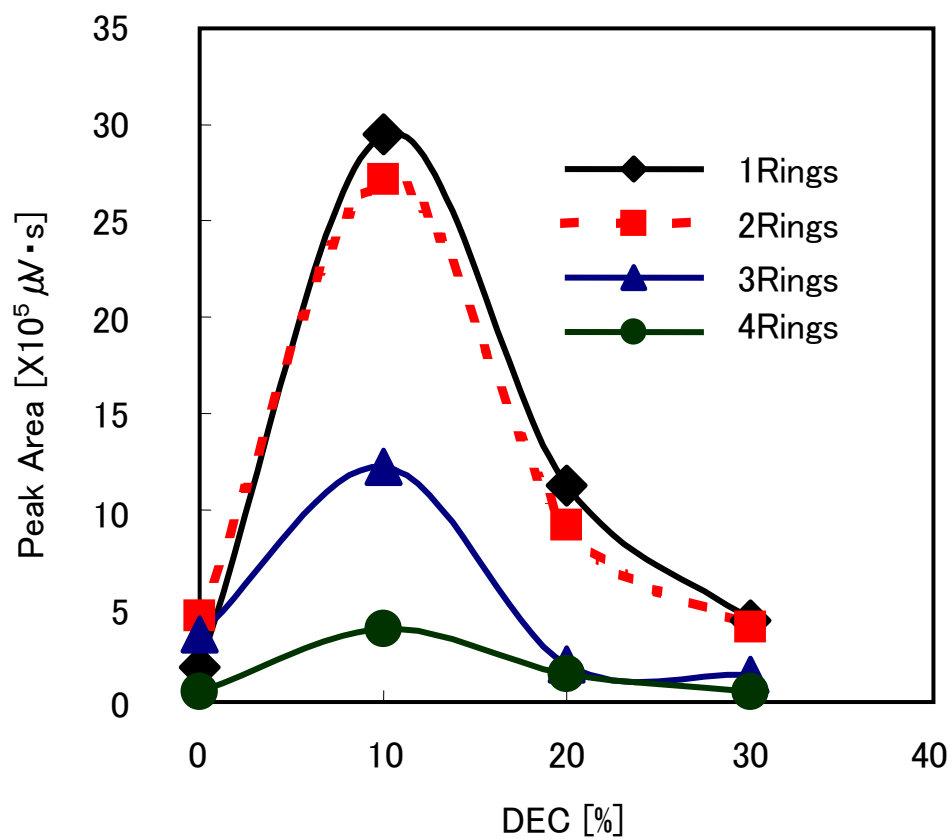


図 4.3.4 DEC 混合割合を変化させた場合のベンゼン環数成分の生成量

4.4 ベンゼンに DEC を混合した場合の影響

図 4.4.1 は、ベンゼンに DEC を混合した場合の混合割合に対する PM, SOF, ならびに Dry-Soot の生成量を示したものである。図から、ベンゼンに DEC を混合した場合には、混合割合の増加とともに PM, SOF, ならびに Dry-Soot のいずれも減少していることが分かる。

図 4.4.2 は、DEC 混合割合 0%, 30%における LHC の分析結果の一例を比較して示したものである。図から LHC は DEC を混合した場合には混合しない場合に比べて、明らかに増加している。これらの LHC は混合した DEC の熱分解によって生成されたものと考えられる。

図 4.4.3 は、DEC 混合割合 0%, 30%における PAH 成分の分析結果を比較して示したものである。図から DEC を混合した場合には 1 環のアルキルベンゼン類, ならびに 2 環～3 環の PAH 成分が明らかに大きなピークとして検出されていることが分かる。この原因は、DEC の熱分解により LHC が生成され、これがベンゼン環に側鎖として付加することでアルキルベンゼンが生成され、これらの側鎖の反応によってジベンジル, スチレン等を介して多環化したことによるものと考えられる。

図 4.4.4 は、前述の分析結果から検出された主な成分をベンゼン環数毎に分類し、そのトータルピーク面積と DEC の混合割合との関係を示したものである。図から、混合割合の増加と共にいずれの環数成分も増加していると言えるが、高沸点成分である 3 環, 4 環成分の増加傾向は小さく、4 環成分はほとんど変化していないことが分かる。なお、検出される PAH 成分が増加するのにも係わらず、前述の図 4.4.1 に示されるように、SOF の生成量が減少しているのは、本実験における分析条件で検出できる PAH 成分が 4 環程度であることから、DEC を混合しない場合は測定困難な高沸点の PAH 成分へ多環化が進行し、混合した場合には多環化が抑制されるために比較的環数の小さい PAH 成分が多く検出されたことによるものと考えられる。

これらの結果から、DEC の混合割合が増加すると PAH の生成量が増加して行くにもかかわらず PM が減少するのは、DEC の熱分解により生成された LHC がベンゼン環に側鎖とし

て付加し、アルキルベンゼン類が生成され、それらを介して多環化が進行することが、ベンゼン環が直接重縮合多環化し、ガスクロでは測定困難な高沸点のPAHを経てPMが生成されるのを抑制したものと言える。

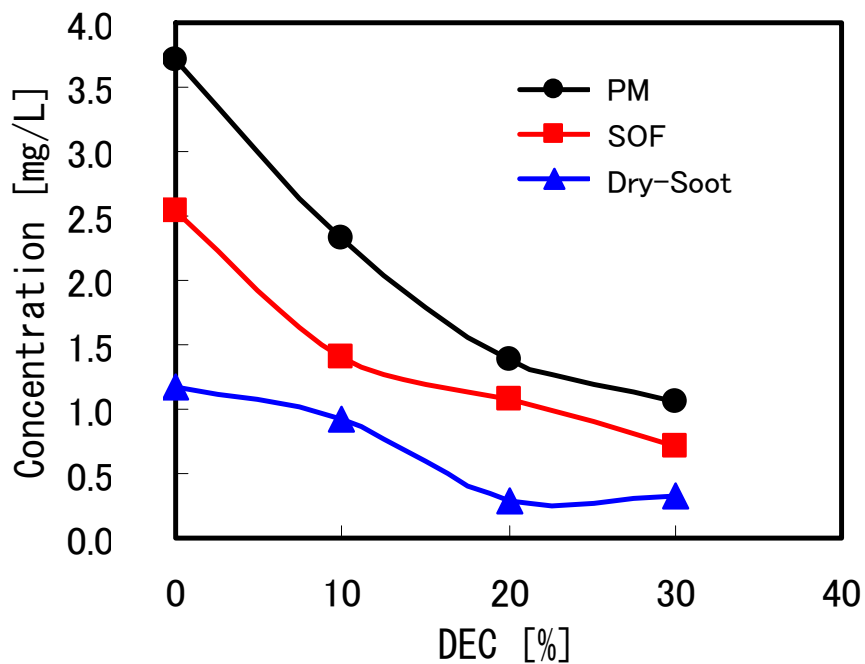


図 4. 4. 1 DEC 混合割合を変化させた場合の PM 生成量の比較

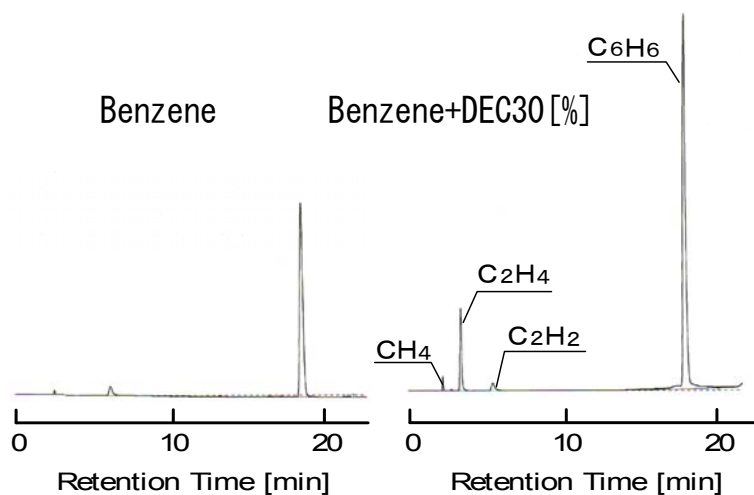


図 4. 4. 2 低沸点成分分析結果の一例

[Temp. : 1100°C]

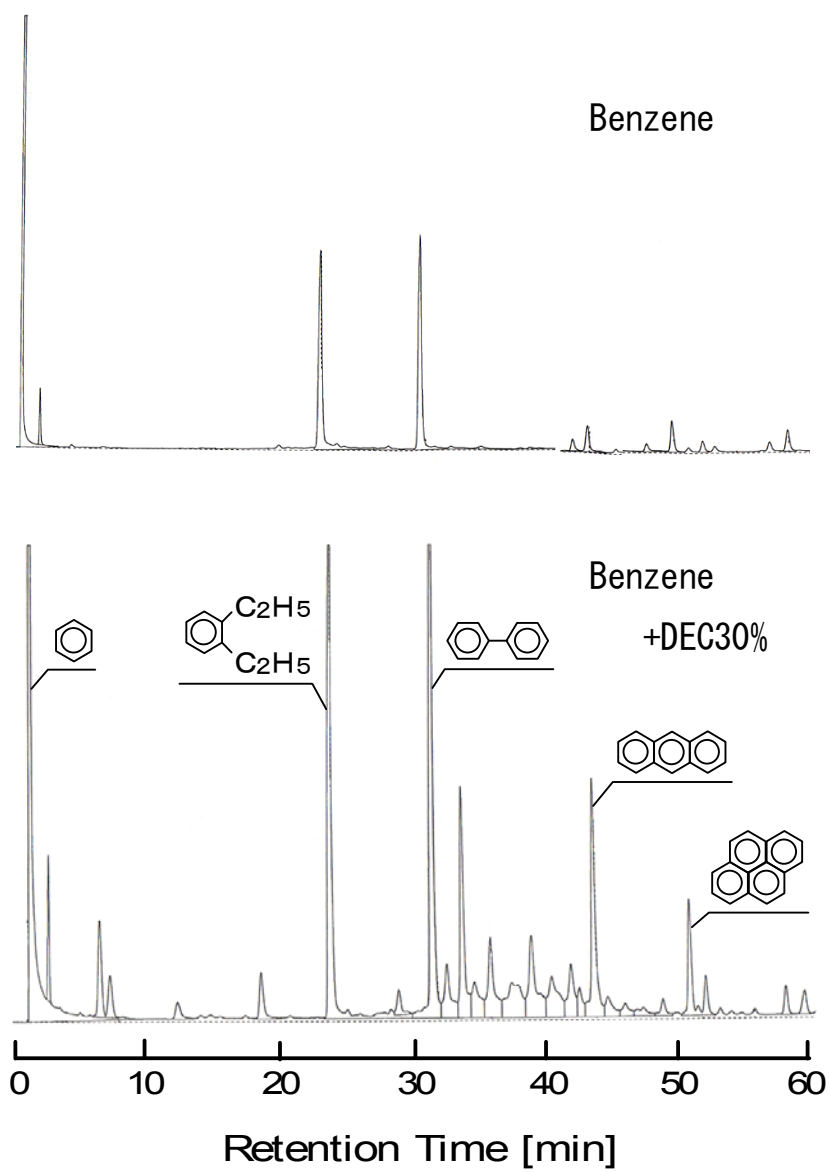


図 4.4.3 高沸点成分分析結果の一例

[Temp. : 1100°C]

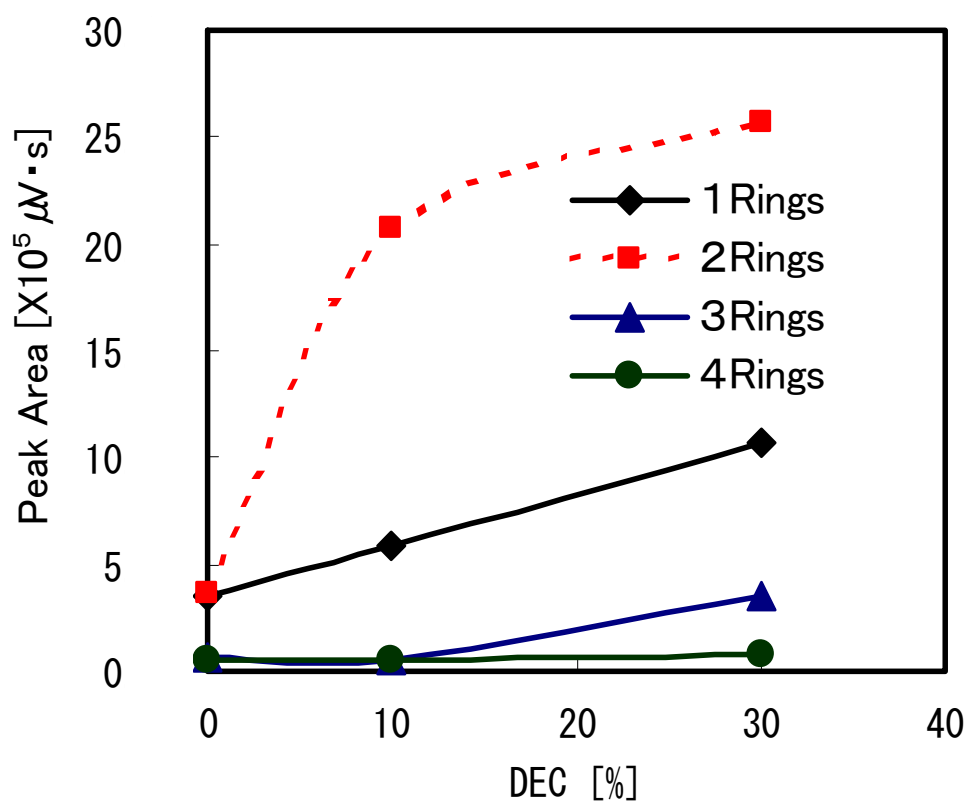


図 4. 4. 4 DEC 混合割合を変化させた場合のベンゼン環数成分の比較

4.5 燃料性状と PM 抑制機構の関係

図 4.5.1 は、脂肪族の 1-ヘキセンと芳香族のベンゼンに DEC の混合割合を変化させた場合の PM 生成量を比較して示したものである。図に示すように DEC を混合した際の PM 抑制特性は燃料の性状によって異なり、脂肪族の 1-ヘキセンは DEC の混合割合の増加に伴い、いったん生成量が増加した後減少してゆくのに対し、芳香族のベンゼンは混合割合の増加とともに減少してゆく。すなわち、脂肪族系の炭化水素に DEC を混合した場合には、熱分解が促進され LHC の生成量が増加するが、混合割合がある程度以上になると酸化反応が進行し、不飽和の LHC が酸化・減少することにより、ベンゼン環の生成、ならびに PAH, PM の生成が抑制されるものと考えられる。また、芳香族炭化水素の場合には、DEC の分解成分が側鎖として付加し、アルキルベンゼン類が多く生成されることがベンゼンが直接重縮合・多環化することを抑制し、PM の生成量が減少したものと言える。

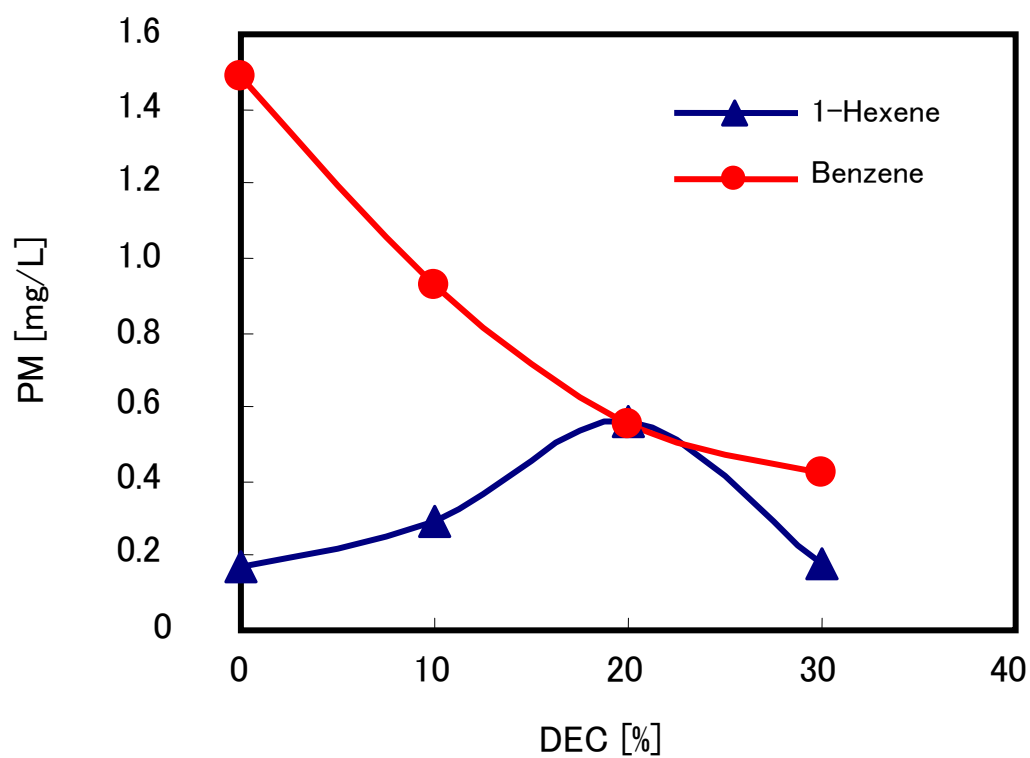


図 4.5.1 混合割合を変化させた場合の PM 生成量の比較

4.6 DECを混合した際のPM抑制機構

前述までの結果から、DECを混合した際のPM抑制機構の異なる1-ヘキセンとベンゼンを対象に、DECの混合割合を30%一定とし、加熱温度を変化させた際のPM抑制特性について検討を行った。

図4.6.1は、加熱温度に対するPM生成量を1-ヘキセン、ベンゼン単体とそれぞれにDECを混合した場合について比較して示したものである。図からいずれの燃料もPMの生成傾向は同様に、加熱温度の上昇とともに増加しているが生成量は異なり、DECを混合した場合には1-ヘキセン、ベンゼンともに減少している。なお、いずれにおいてもPM生成開始初期はPM中のほとんどがSOFであり、高温度域になるとDry-Sootが多くなることを確認している。

図4.6.2は、熱分解成分の分析結果から、加熱温度に対するTLHCとアセチレンの生成量を1-ヘキセン、ならびにDEC30%混合燃料について示したものである。図からDECを混合した場合の方が熱分解成分であるTLHCの生成開始温度は低く、生成量も概ね増加しているが、アセチレンは逆に減少していることが分かる。

これらの結果から、DECを混合することで熱分解は促進されるが、同時に熱分解成分であるアセチレンの一部はDECに含まれる酸素によって酸化減少するため、ベンゼン環の生成量が減少し、ベンゼン環の多環化によって生成されるPAH、ひいてはPMの生成量が抑制されたものと言える。

図4.6.3は、熱分解成分の分析結果から加熱温度に対するTLHCの生成量をベンゼンならびにDEC30%混合燃料について比較して示したものである。図からベンゼン単体ではほとんど分解成分が生成されないのに対し、DECを混合した場合には比較的低い温度域から生成されていることから、これらの成分はDECの熱分解によって生成されたものであり、DECは比較的低い温度から熱分解が進行していると言える。

図4.6.4は、重縮合成分の分析結果から、加熱温度に対するアルキルベンゼン、ならびに3,4環のPAH成分の生成量を、ベンゼンならびにDEC30%混合燃料について比較して示したものである。図からベンゼン単体の場合にはアルキルベンゼン類はごくわずかし

か生成されないのに対し、DEC を混合した場合には大幅に生成量が増加しており、温度の低い領域では PAH 成分の生成量も多いことが分かる。

アルキルベンゼン類の生成量が増加するのは DEC の熱分解過程で生成される低沸点成分が、ベンゼン環に側鎖として付加するためと言える。また、図 4.6.3 に見られるように、DEC を混合した場合、加熱温度が上昇しても TLHC がさほど増加しないのは、熱分解過程で生成される低沸点成分がベンゼン環に側鎖として付加することによるものと考えられる。

また、比較的温度の低い領域において 3, 4 環の PAH 成分の生成量が DEC を混合した場合の方が多くなるのは、アルキルベンゼン類の側鎖の反応によりジベンジル、スチレンなどを介して 3 環のアントラセンなどが生成されることが主要因と考えられる。なお、いずれにおいても高温域になると PAH が減少してゆくのは、PM が増加し、Dry-Soot の割合が高くなって行くことから、ガスクロでは測定困難な高沸点の PAH をへて SOF, Dry-Soot へと多環化が進行するためと言える。

これらの結果から、ベンゼンに DEC を混合した場合に PM 生成量が減少するのは、DEC の熱分解過程で生成される LHC がベンゼン環に側鎖として付加し、アルキルベンゼン類を経て多環化が進行するため、ベンゼン環が直接重縮合、多環化し PAH を経て PM に至るのを抑制することが PM 低減の主要因と言える。

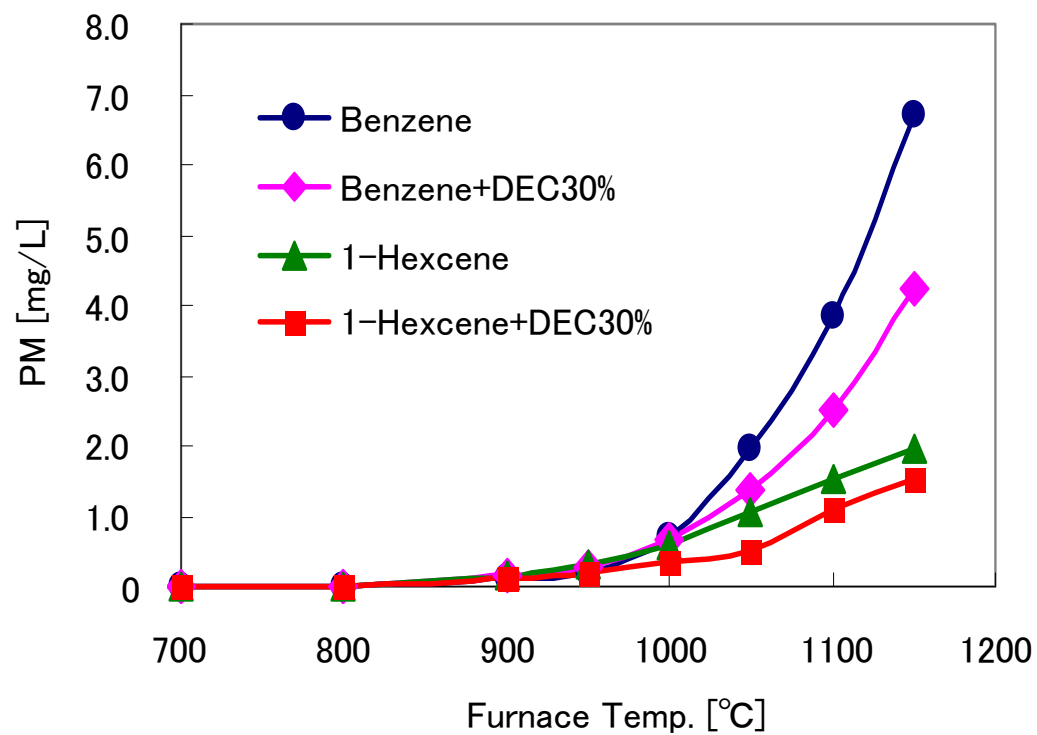


図 4.6.1 加熱温度を変化させた場合の PM 生成量の比較

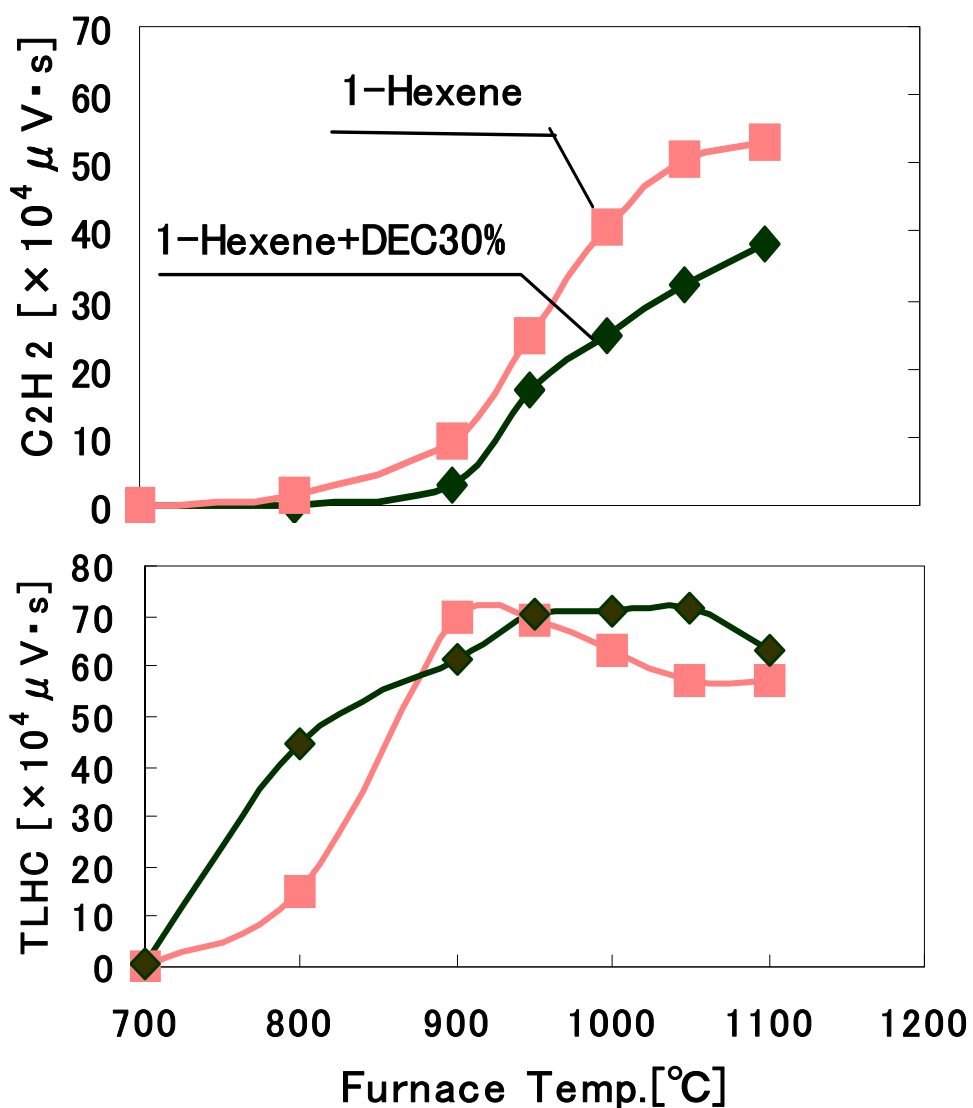


図 4.6.2 加熱温度を変化させた場合のアセチレン，TLHC 生成量の比較

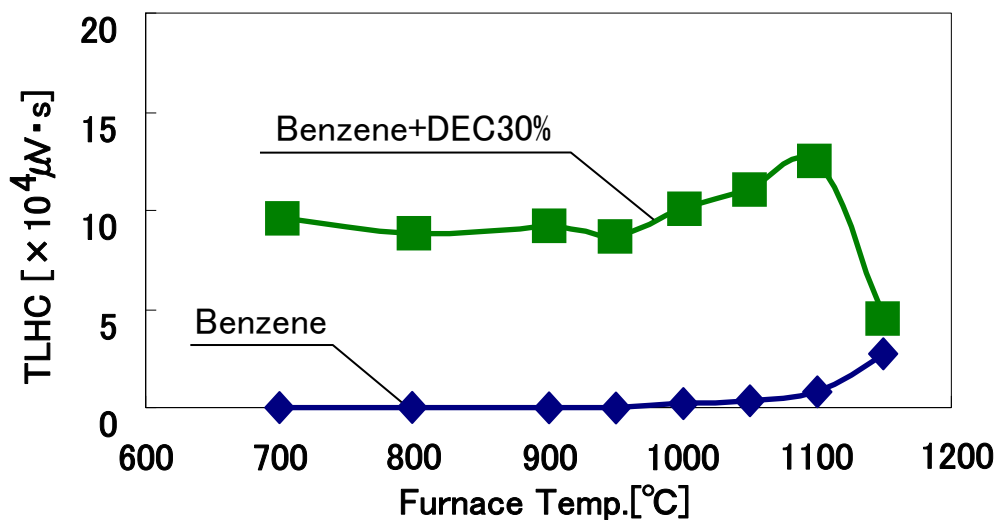


図 4.6.3 加熱温度を変化させた場合の TLHC 生成量の比較

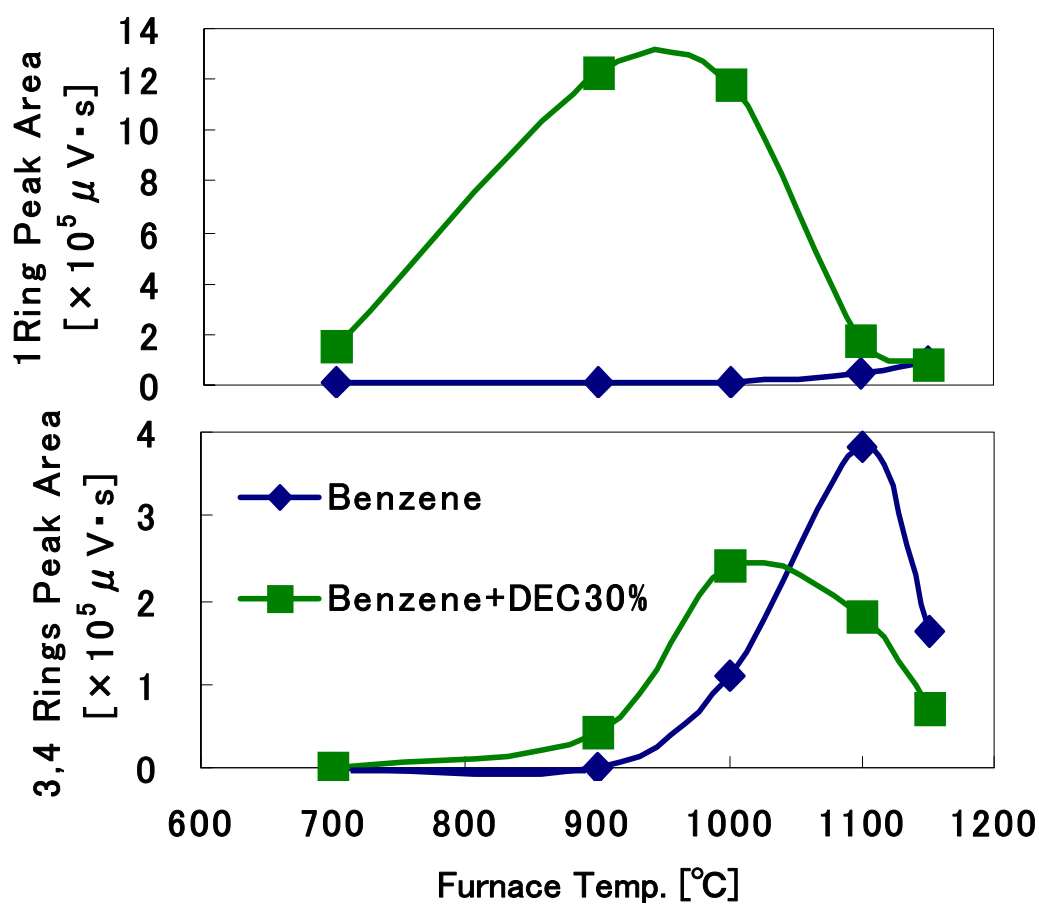


図 4.6.4 加熱温度を変化させた場合のアルキルベンゼン類,
2・3環成分生成量の比較

4.7 含酸素物質の性状が PM 抑制機構に及ぼす影響

図 4.7.1 は、脂肪族系燃料の 1-Hexcene に分子構造、炭素数の異なる 3 種類の含酸素物質を混合した燃料を対象に、加熱した際の加熱温度に対する PM 生成特性を比較して示したものである。図から、PM 生成傾向は同様であるが含酸素物質を混合した場合の方が PM 生成量は減少しており、その際の抑制効果は含酸素物質の炭素数が少ないほど幾分大きい。なお、熱分解成分、重縮合成分の分析結果から、PM が抑制される主たる原因は、熱分解過程で生成される不飽和炭化水素のアセチレンが、含酸素物質中の酸素によりその一部が酸化減少することによるものと言える。

図 4.7.2 は、芳香族炭化水素のベンゼンに 3 種類の含酸素物質を混合した燃料を加熱した際の PM 生成特性を比較して示したものである。図に示されるように比較的温度の低い領域では含酸素物質を混合した方が PM 生成量は多いが、高温度域では減少している。その際の抑制効果は前述同様に含酸素物質の炭素数が大きいほど小さくなる傾向が認められる。

図 4.7.3 は、PAH 成分の分析結果の一例としてベンゼン単体と、DEC30%混合燃料を 1000°C で加熱した際のクロマトを比較して示したものである。図から DEC を混合した場合にはアルキルベンゼン類が大幅に増加している。したがって含酸素物質を混合した際に PM が抑制される主たる要因は、含酸素物質の熱分解成分がベンゼン環に側鎖として付加し、アルキルベンゼン類を生成することが、高温度域でベンゼン環が直接重縮合、多環化し PAH を経て PM に至るのを抑制するためと言える。

以上の結果から、脂肪族系燃料と芳香族系燃料では PM 生成機構、生成特性が異なり、含酸素物質を混合した際の PM 抑制機構も異なると言える。すなわち、脂肪族系燃料の場合は、熱分解過程で生成される不飽和炭化水素の一部が含酸素物質中の酸素により酸化減少することが PM 抑制の主たる要因と考えられ、芳香族系燃料の場合には、含酸素物質によりアルキルベンゼン類を介すことが、高温度域でベンゼン環が直接重縮合、多環化し PAH を経て PM に至るのを抑制するためと言える。

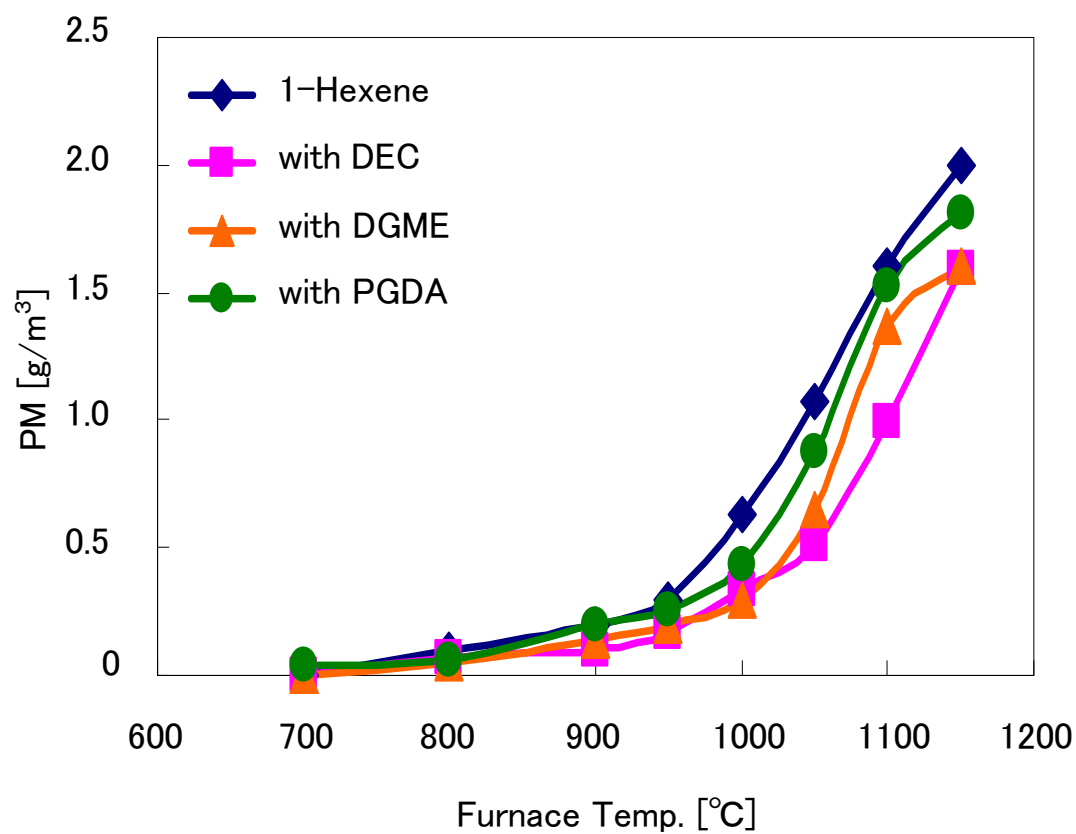


図 4.7.1 1-ヘキセンに混合する含酸素物質を変えた際の加熱温度に対する PM 生成量の比較

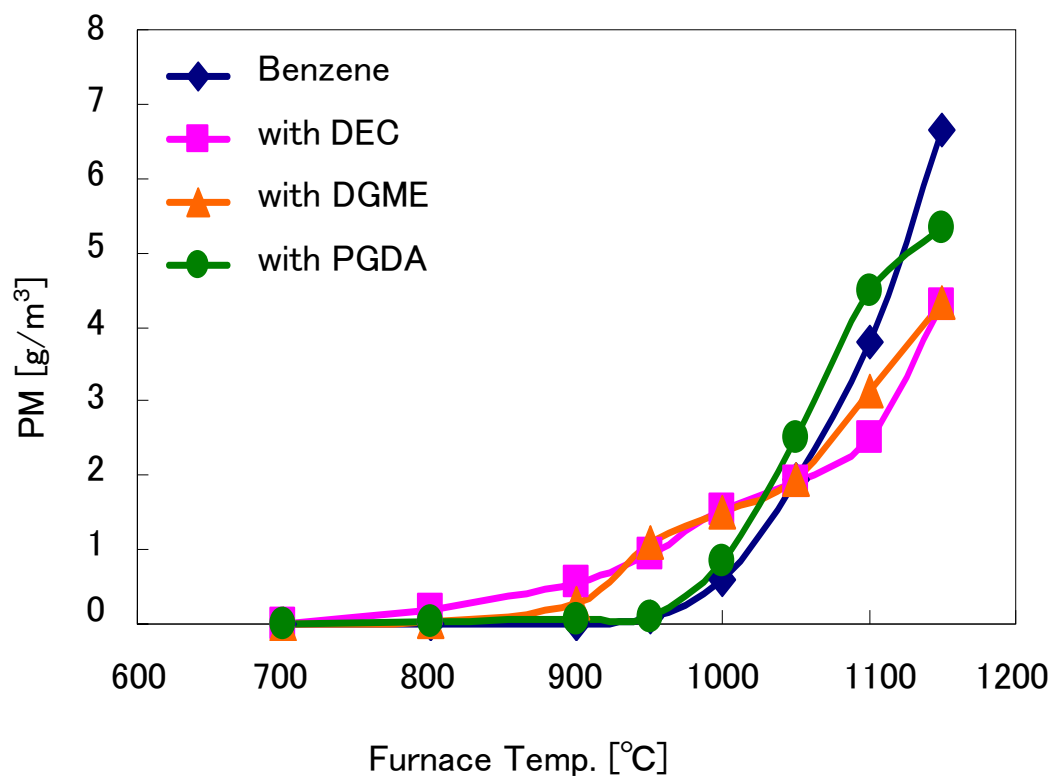


図 4.7.2 ベンゼンに混合する含酸素物質を変えた際の
加熱温度に対する PM 生成量の比較

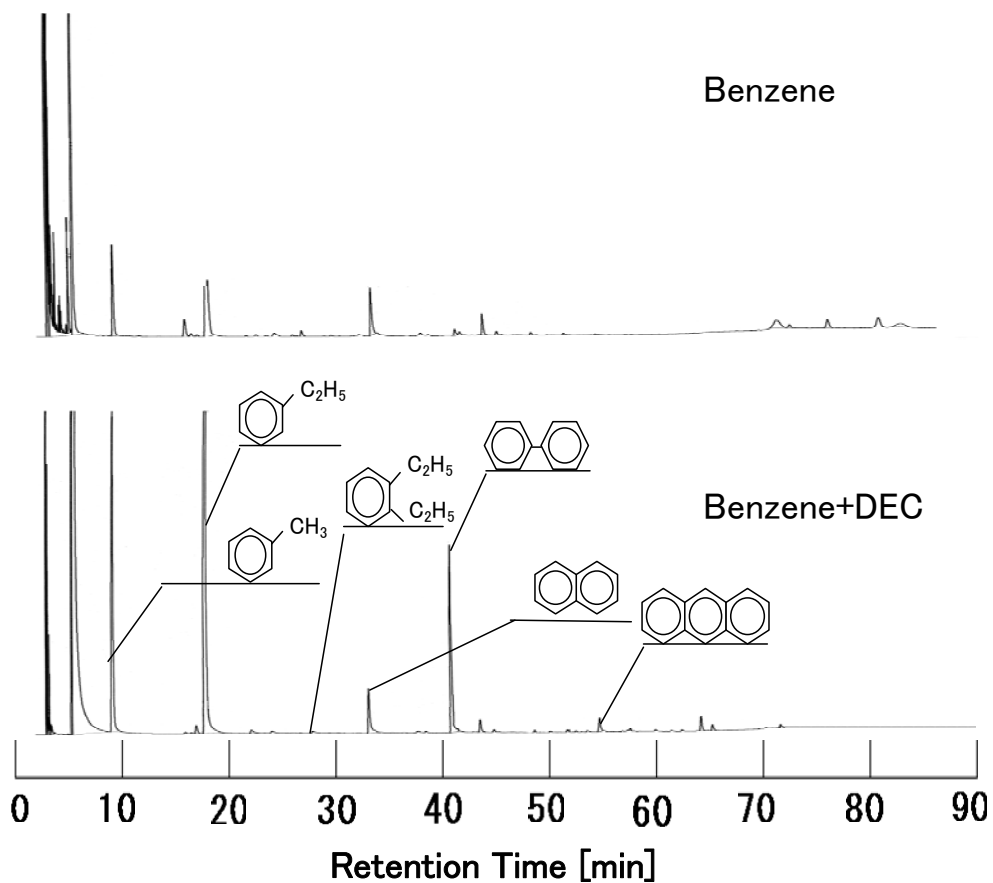


図 4.7.3 PAH 成分の分析結果の一例
 [Temp. :1100°C]

4.8 含酸素物質の性状の影響

前述のように、PM 生成機構の大きく異なる脂肪族系炭化水素の 1-Hexene と芳香族系炭化水素の Benzene に 3 種類の含酸素物質を混合し検討を行った結果、含酸素物質の性状により抑制効果が異なることが明らかとなった。これは、含酸素物質の炭素数・分子構造による熱分解特性が異なることに起因するものと考えられる。そこで次に、DEC, DGME, ならびに PGDA をそれぞれ単体で熱分解した際の熱分解特性について検討を行った。

図 4.8.1 は含酸素物質をそれぞれ単体で加熱した際の熱分解成分の分析結果の一例として、800℃の分析結果を比較して示したものである。含酸素物質により検出される成分、ならびにピークの大きさは異なっており、炭素数・分子構造で分解開始温度、分解成分が異なっていることが分かる。

図 4.8.2 は前述の分析結果から、加熱温度に対する検出された主な成分であるアセチレン、不飽和の LHC、未定性成分を含めた Total LHC の生成量を比較して示したものである。いずれの成分も、加熱温度の上昇に伴い生成量は増加しているが、含酸素物質により熱分解開始温度が異なり、炭素数の小さい含酸素物質ほど、熱分解生成開始温度が低く、生成量も多いと言える。また、アセチレンが炭化水素系の燃料に比べて少ないことから、含酸素燃料中に含まれる酸素が熱分解過程で生成され、アセチレンの一部を酸化していることが考えられる。そこで次に、無機ガス成分の分析を行った。

図 4.8.3 は TCD ガスクロを用いて無機ガス成分の分析を行った結果から、加熱温度に対する酸化、部分酸化成分である CO, CO₂, ならびに O₂ の生成量を比較して示したものである。いずれの含酸素物質も CO, CO₂ とともに温度の上昇に伴い増加する傾向にあるが、特に熱分解開始温度が低い DEC は低い温度域から CO₂ の生成量が多い。これは、熱分解開始温度が低いことから、熱分解過程で生成される O₂ の生成量が多いために、LHC の酸化・減少量が増加し、CO₂ の生成量が増加したのと考えられる。また図中の DGME の CO 生成量は、本分析装置では他の成分と明瞭に分離ができなかったために割愛した。

以上の結果から、含酸素物質の炭素数・分子構造により結合解離エネルギーが異なり、熱分解によって生成される O₂ の生成量が異なることから、熱分解で生成されるアセチレ

ンの酸化減少量が異なり、ベンゼンの生成量に差が生じるために、ベンゼンの重縮合多環化により生成される PAH、ひいては PM 生成量に差が生じたものと考えられる。

すなわち、脂肪族系炭化水素に含酸素物質を混合した場合、含酸素物質の性状によって、その分解過程が異なることが、PM 抑制特性に差が生ずる原因と言える。一方、芳香族炭化水素のベンゼンに含酸素物質を混合した場合には、ベンゼン環に側鎖として付加する不飽和の LHC の生成量が含酸素物質の性状によって異なるため、アルキルベンゼン類の生成量に差が生ずることが、PM の抑制特性に差が生ずる主要因と言える。

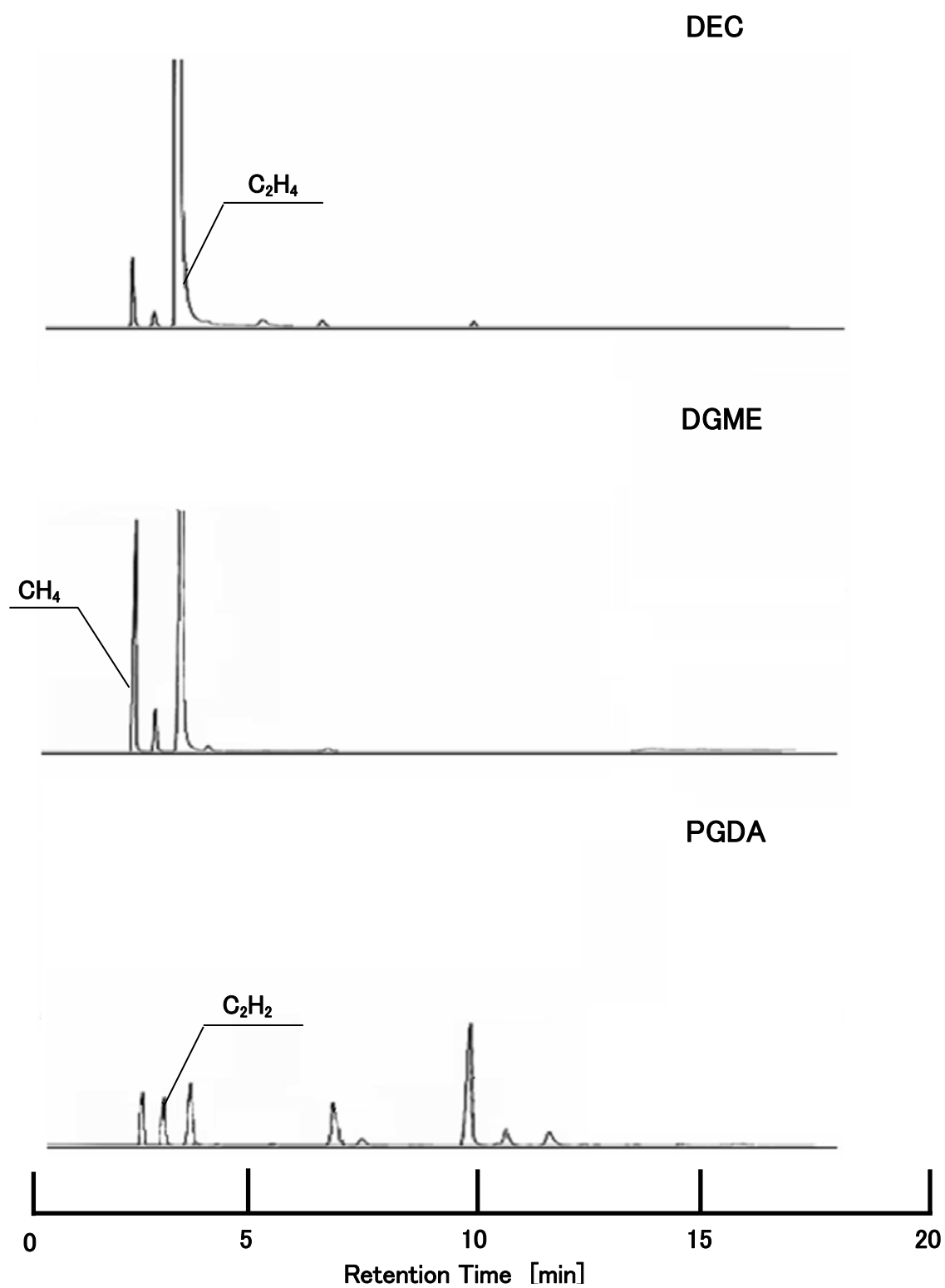


図 4.8.1 含酸素物質の熱分解成分分析結果の一例

[Temp. : 800°C]

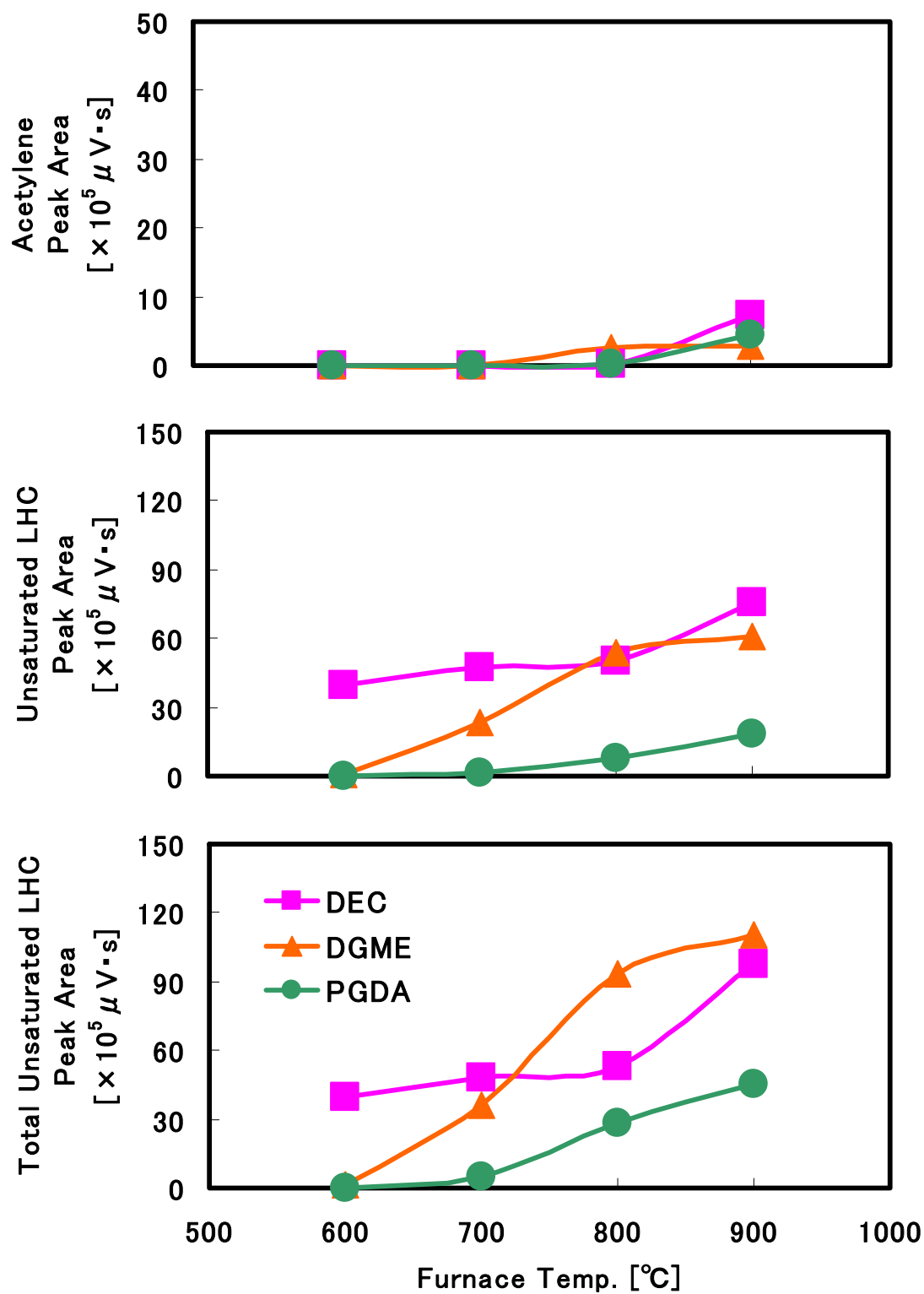


図 4.8.2 加熱温度に対するアセチレン，不飽和 LHC，ならびに Total LHC 生成量の比較

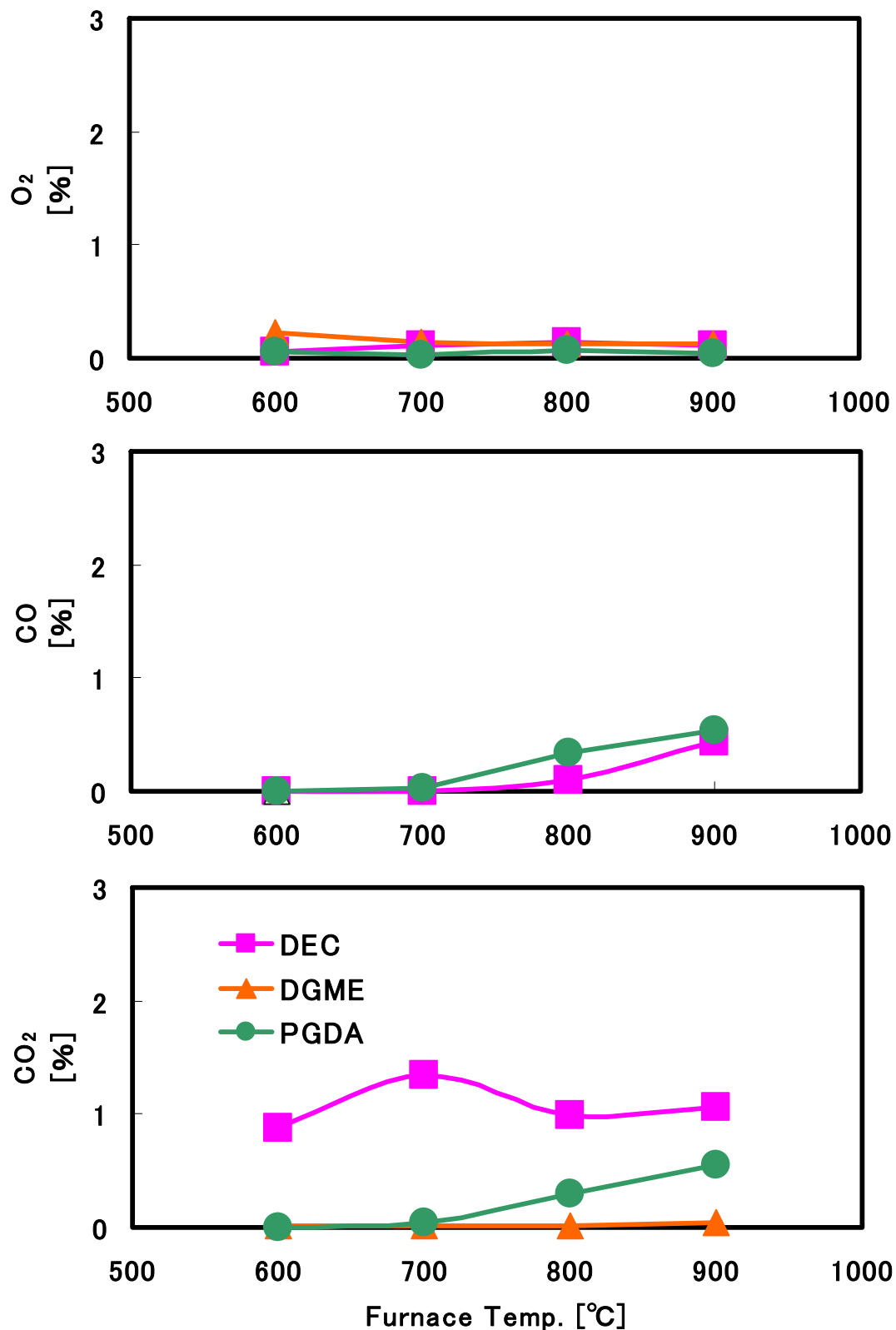


図 4.8.3 加熱温度に対する無機ガス成分生成量の比較

4.9 4章に関する結論

燃料性状にかかわらず，加熱温度，濃度，滞留時間を任意に制御可能な反応流動管装置を用いて，熱分解・重縮合成分などの分析，ならびにPM生成量の測定を行うことにより，燃料性状ならびに含酸素物質の性状がPM抑制機構・抑制特性に及ぼす影響を調べた．その結果を要約すると以下の通りである．

- (1) 含酸素物質を混合した場合のPM抑制機構は燃料性状によって異なる．
- (2) 脂肪族系の炭化水素は，含酸素物質中の酸素によりアセチレンが酸化・減少するために，ベンゼン環の生成量が減少し，PMの生成が抑制される．
- (3) 芳香族のベンゼンは，含酸素物質の熱分解によって生成されるLHCがベンゼン環に側鎖として付加し，アルキルベンゼン類が生成されるため，ベンゼン環が直接多環化することを抑制しPMが減少する．
- (4) 含酸素物質の炭素数・分子構造によりPMの低減効果は幾分異なり，炭素数が小さい含酸素物質の方が抑制効果は高いが，その要因は結合解離エネルギーが異なり，含酸素物質の熱分解に差が生ずることによるものと言える．

第5章 燃料性状とPM生成機構・生成特性の関連

本章では、実用燃料は炭素数・分子構造の異なる種々の炭化水素が混合されていることから、燃料性状がPMの生成機構・生成特性に及ぼす影響を調べるために、芳香族成分含有割合の異なる3種類の燃料、ならびに芳香族成分を含まない脂肪族系燃料であり、留出温度の異なる4種類、計7種類の燃料を対象にPMの抑制を図るための燃料要求性状について検討した。

5.1 芳香族含有割合の影響

表 5.1.1 は本実験において対象とした燃料の主要性状を示したものである。表に示すように、いずれも脂肪族(パラフィン)を主成分とするセタン価がほぼ同等の燃料であるが、芳香族成分含有割合は大きく異なり、基準燃料の JIS2 号軽油(JIS#2)は 20.3wt%、Class-1 は JIS#2 の五分の一以下の 3.8wt%、そして GTL-CN55 は芳香族成分を全く含まない燃料である。

また、燃料の蒸留性状(沸点範囲)は異なり、JIS#2 が最も沸点範囲が広く、JIS#2 と比べるといずれも沸点範囲は狭い。Class-1 は JIS#2 と比べると低沸点成分が多く、GTL-CN55 は JIS#2 に比べると高沸点成分が多い。

図 5.1.1 は実験燃料を高沸点成分分析装置を用いて分析した結果を比較して示したものである。図に示すように等間隔に鋭いピークとして検出されているのは、主成分であるパラフィン成分である。分析には無極性のカラムを用いているので、概ね炭素数の大ききの順に検出されている。つまり、炭素数の小さいものは検出時間(リテンションタイム)は短く、炭素数の大きいものになると検出時間は長くなる。したがって、Class-1 は JIS#2 と比べて検出時間が短いことから、比較的炭素数の小さい成分が多く、逆に GTL-CN55 は比較的炭素数の大きい成分で構成されていることが分かる。

表 5.1.1 対象燃料の主要性状

Fuel properties	JIS#2	Class-1	GTL-CN55
Density [g/cm ³]	0. 8221	0. 8132	0. 7827
Viscosity (30°C) [mm ² /s]	3. 192	2. 197	2. 992
Cetane number	55	52. 3	55. 4
Cetane index	59	51. 7	69. 6
Carbon [mass %]	86. 1	85	
Hydrogen [mass %]	13. 9	14. 5	
Sulfur [ppm]	26	<2	<1
Total Paraffins [vol %]	79. 7	96. 2	
Olefins	0	-	-
Total aroma [vol %]	20. 3	3. 8	0. 0
Distillation (%) [°C]			
IBP	175. 5	184. 7	190. 0
5	197. 0	-	201. 0
10	208. 5	201. 7	203. 5
20	227. 0	208. 5	209. 5
30	244. 5	215. 6	216. 5
40	259. 0	222. 8	227. 5
50	272. 5	230. 1	241. 5
60	284. 5	237. 6	260. 0
70	297. 0	-	277. 0
80	312. 0	255. 8	297. 5
90	332. 0	268. 8	307. 5
95	348. 0	280. 1	328. 0
EBP	357. 5	293. 8	334. 0

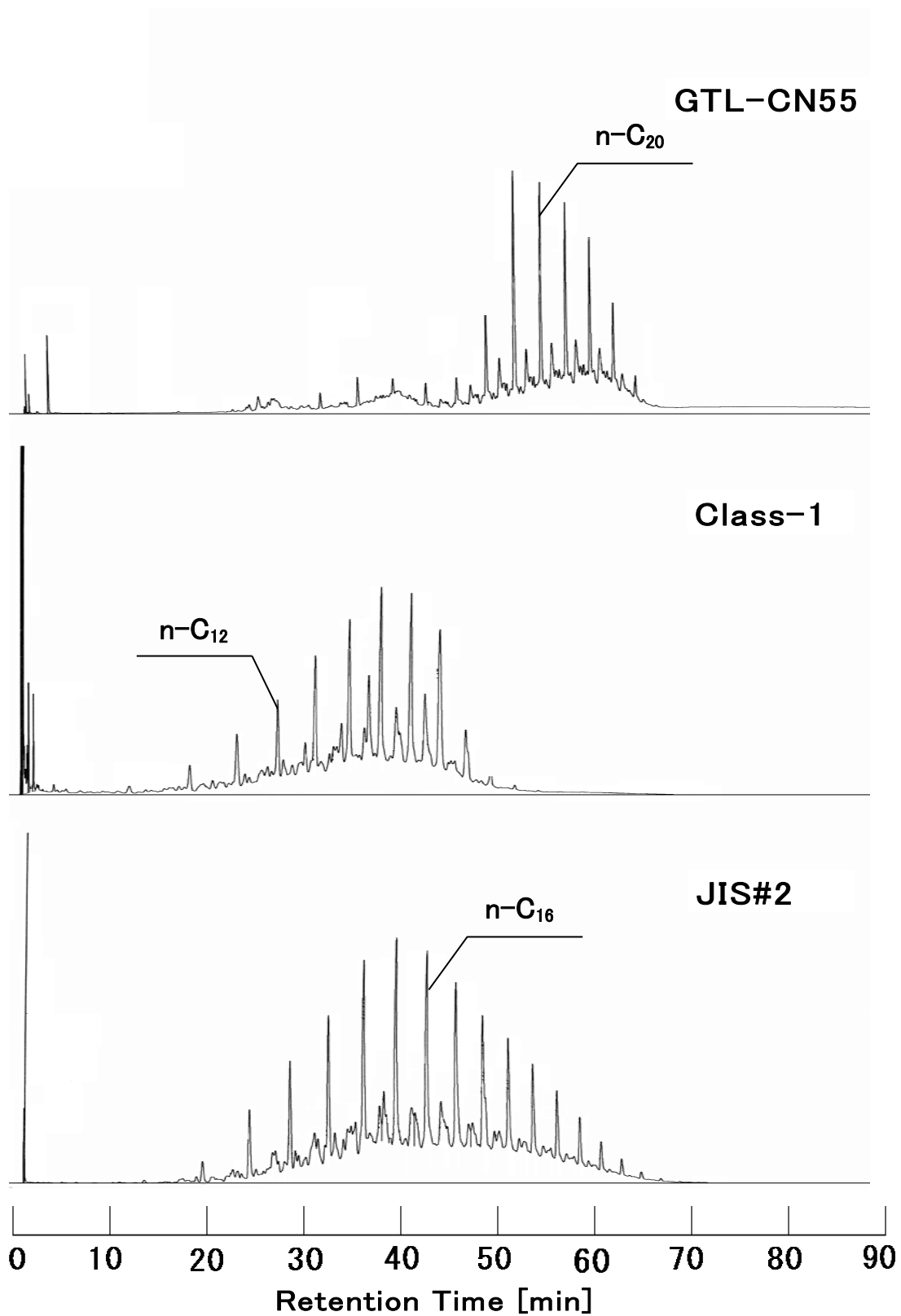


図 5.1.1 対象燃料の分析結果

5.2 芳香族成分の含有割合と PM 生成特性の関連

図 5.2.1 は、加熱温度に対する PM, ならびに SOF, Dry-Soot の生成量を JIS#2, Class-1, GTL-CN55 で比較して示したものである。図に示すように、PM の生成傾向はいずれの燃料も同様であり、比較的低い温度域では SOF 成分がなだらかに増加し、高温域になると急増し、Dry-Soot の割合も増加していることが分かる。しかし、生成開始温度・生成量は燃料によって異なり、JIS#2 が最も生成開始温度は低く生成量も多い。次いで Class-1, GTL-CN55 である。

図 5.2.2 は LHC の分析結果の一例として 1000°C における分析結果を比較して示したものである。図に示すように、検出されているピークの大きさに差異はあるものの、いずれの燃料も同様にメタン、エチレン、アセチレン、ベンゼンが検出されていることから、燃料性状の違いによる熱分解過程に大きな差異はないものと言える。

また、図 5.2.3 は前述の結果から飽和の LHC, 不飽和の LHC, ならびにベンゼンに分類し、各加熱温度に対する生成量を比較して示したものである。図に示すように比較的沸点の低い成分で構成されている Class-1 は、JIS#2, GTL-CN55 に比較して LHC の生成開始温度が高いことが分かる。これは、脂肪族系炭化水素の場合、炭素数・分子構造によって C-C 結合の解離エネルギーが異なり、炭素数が少なくなるほど C-C 結合の解離エネルギーが大きく分解されにくいことによるものと言える。したがって、炭素数・分子構造が異なると、結合解離エネルギーも異なるため分解開始温度、分解初期に生成される LHC の生成量に差が生ずる主要因だと考えられる。また、不飽和 LHC とベンゼン生成量の関係より、低温域では GTL-CN55 が不飽和 LHC の生成量が最も多いと言えるが、ベンゼンの生成量には差異がない。これは、この温度域では Diels-Alder 反応は殆ど進行していないためにベンゼンへと環状化しなかったものと考えられる。加熱温度が上昇するにしたがい JIS#2, Class-1, GTL-CN55 共に不飽和 LHC の生成量が急増しているが、その最大生成量は JIS#2 が一番多く、続いて Class-1, GTL-CN55 となり、その結果ベンゼンの生成量も同様の結果になったものと言える。

なお、いずれの燃料においても高温域になるとベンゼンの生成量が減少しているの

は、PAH へとベンゼンの多環化が進行したことによるものと考えられる。そこでつぎに、燃料性状の違いによってベンゼン環の重縮合・多環化の過程について検討を行った。

図 5.2.4 は重縮合成分の分析結果の一例として 1000℃における分析結果を比較して示したものである。図に示すように、検出されているピークの大きさに差異があり、JIS#2 と Class-1 では GTL-CN55 には見られない小さなピークが検出されていることが分かる。この小さなピークは芳香族成分を含まない GTL-CN55 では検出されていないことから燃料中に含まれている芳香族成分と考えられる。しかしながら、明瞭に検出されているピークはいずれの燃料においてもほぼ同様であることから、燃料性状の違いによる重縮合・多環化の過程に大きな差異は無いものと言える。

図 5.2.5 は前述の分析結果から、各加熱温度に対する PAH、ならびに PM の生成量を比較して示したものである。図に示すように、PAH の生成量はいずれの燃料も加熱温度の上昇にともない一旦増加し、高温度域においては減少している傾向は同様であるが生成量は異なり、PAH の生成量が多い燃料ほど PM の生成量が多いことが分かる。これは、熱分解せず直接重縮合、多環化する芳香族成分の含有割合によるものと考えられる。

なお、高温度域においていずれの燃料も PAH の生成量が減少しているのは、PM の生成量が急増していることから多環化が更に進行し、本分析装置では検出できない高沸点の PAH を経て PM に至るためと言える。

そこでつぎに、芳香族成分の含有割合と PM 生成特性との関係について検討を行うこととした。図 5.2.6 は燃料中に含まれる芳香族成分の含有割合と PM 生成量の関係を、各加熱温度について示したものである。図に示すように、PM 生成量の少ない温度域では燃料性状によって PM 生成量に明瞭な差は殆ど見られないが、高温度域においては、燃料中に含まれる芳香族成分含有割合が多くなるにつれて一義的に PM は増加している。このことから芳香族成分含有割合と PM 生成量には強い相関があり、PM 生成開始温度、生成量に差が生じる主要因は、燃料中に含まれる芳香族成分含有割合に大きく支配されているものと言える。

したがって、芳香族成分含有割合の少ない燃料を用いて、機関、噴射系の最適化を図ることにより、大幅な PM 低減が期待されると考えられる。

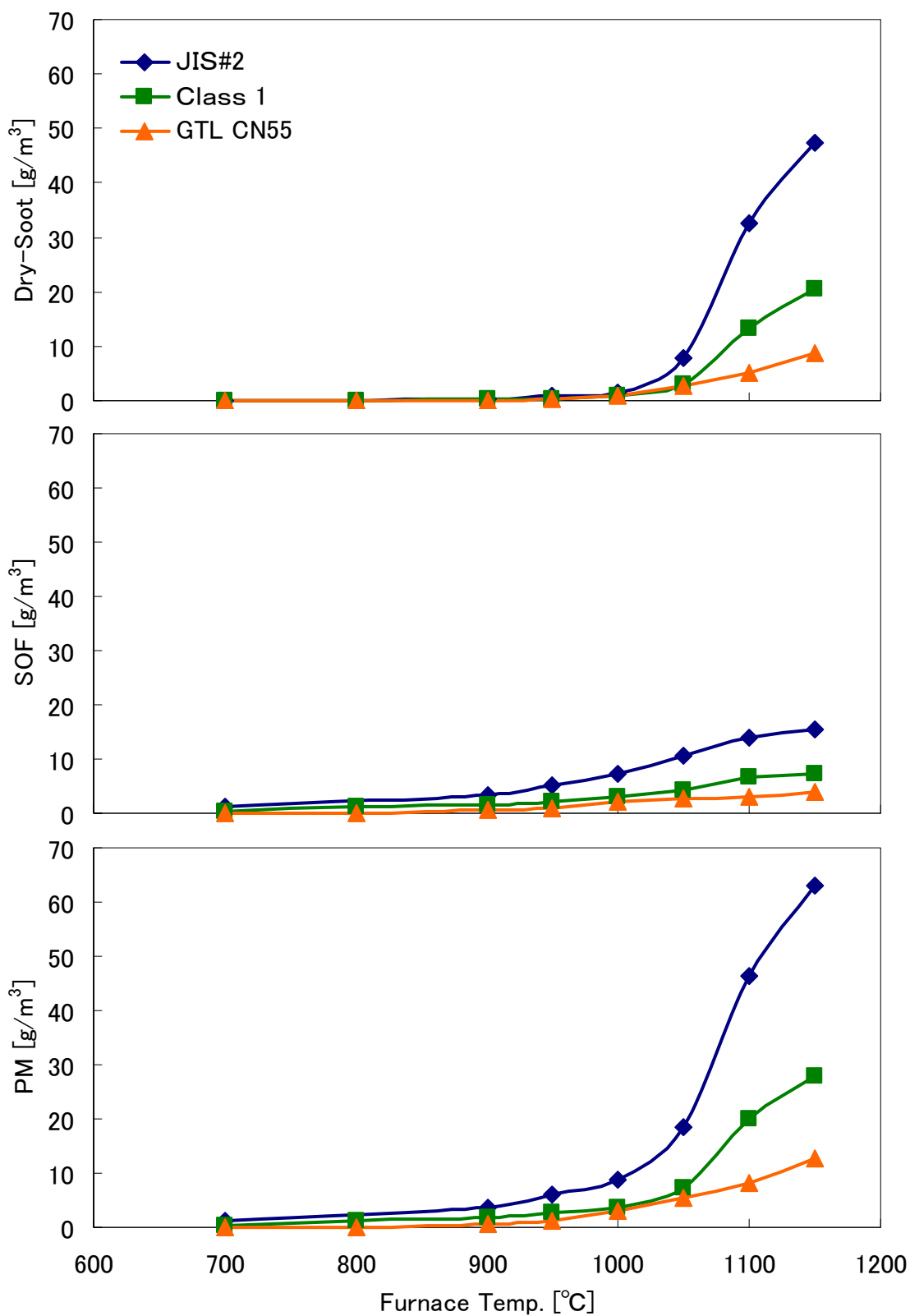


図 5.2.1 各実験燃料の PM, SOF, Dry-Soot 生成量の比較

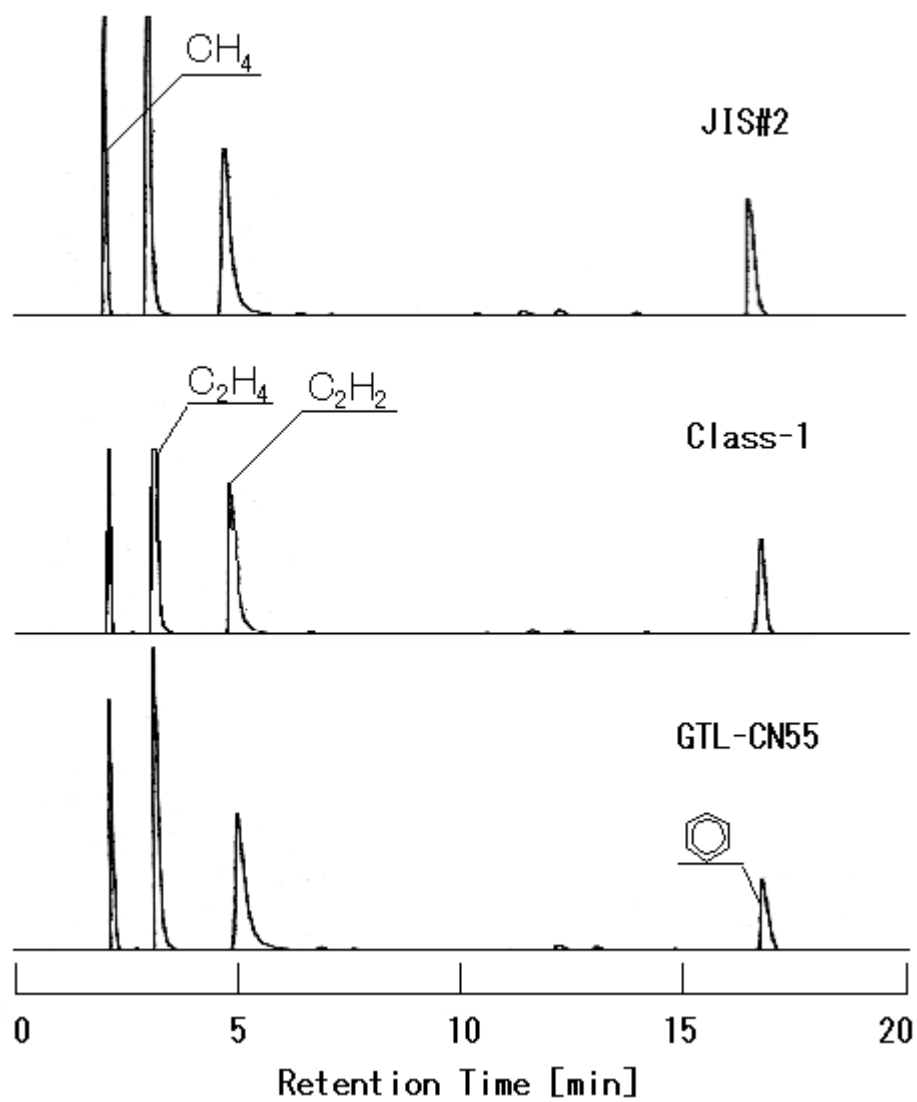


図 5.2.2 低沸点炭化水素成分分析結果の一例

[Temp. : 1000°C]

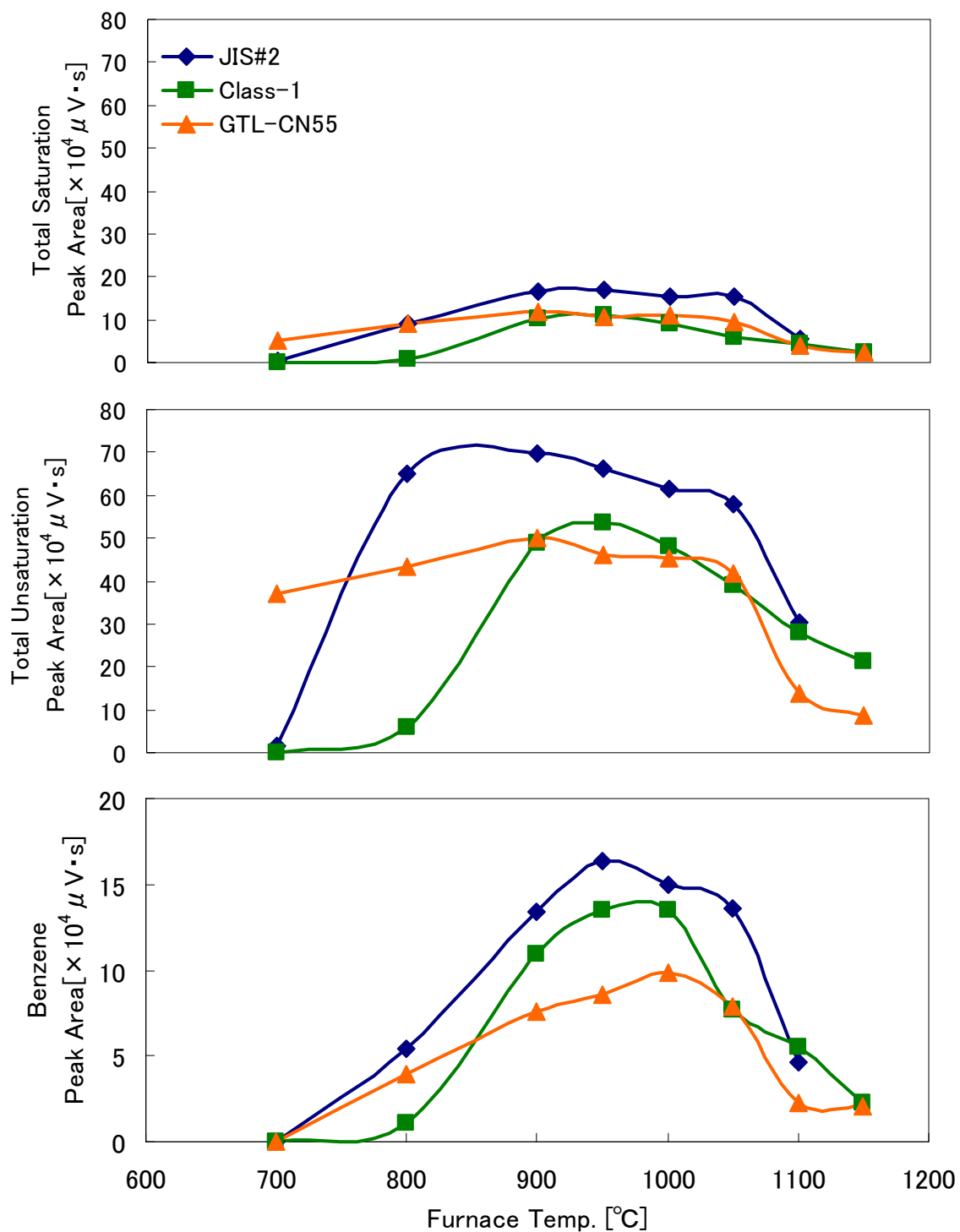


図 5.2.3 加熱温度に対する飽和，不飽和の低沸点炭化水素，
ならびにベンゼン生成量の比較

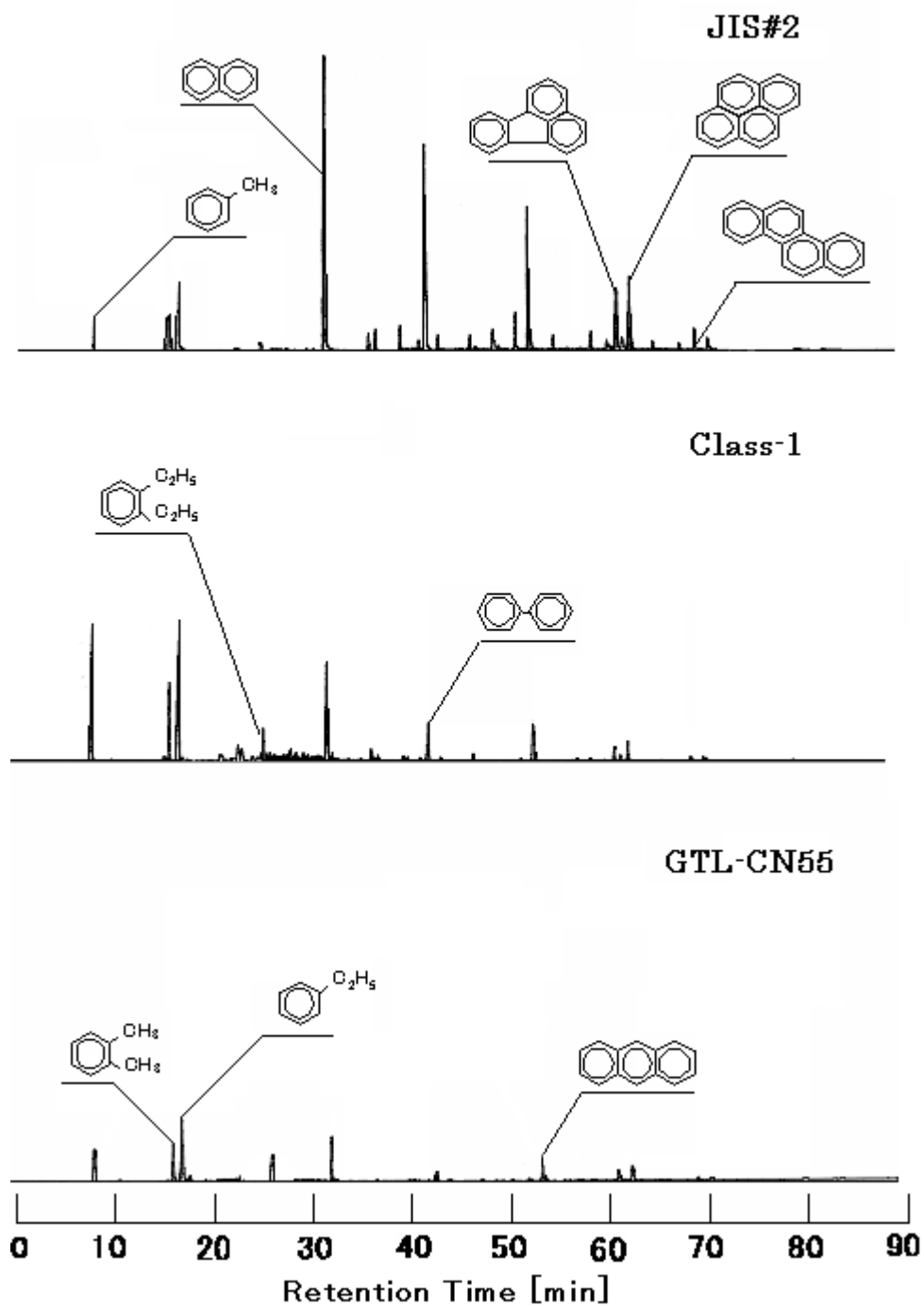


図 5.2.4 重縮合成分分析結果の一例

[Temp. : 1000°C]

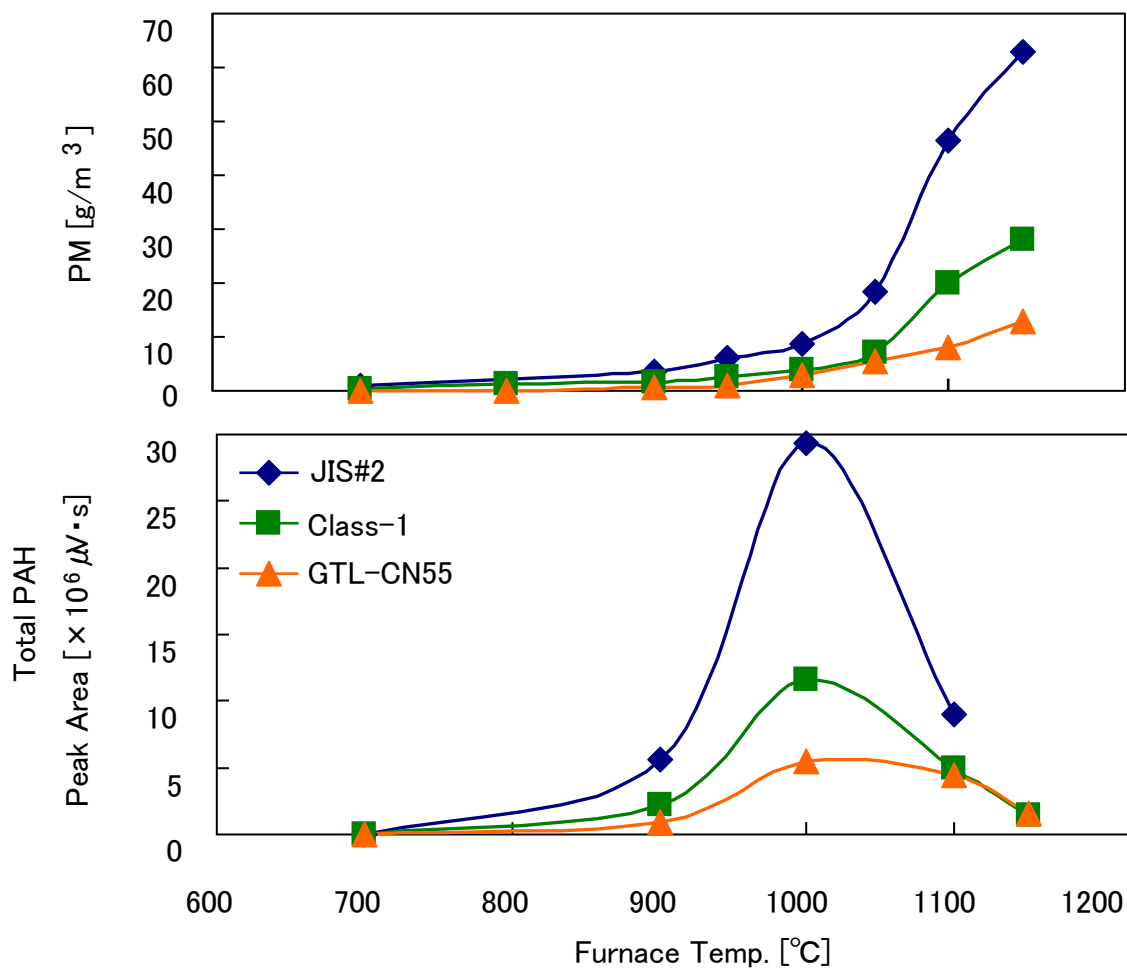


図 5.2.5 加熱温度に対する重縮合成分生成量の比較

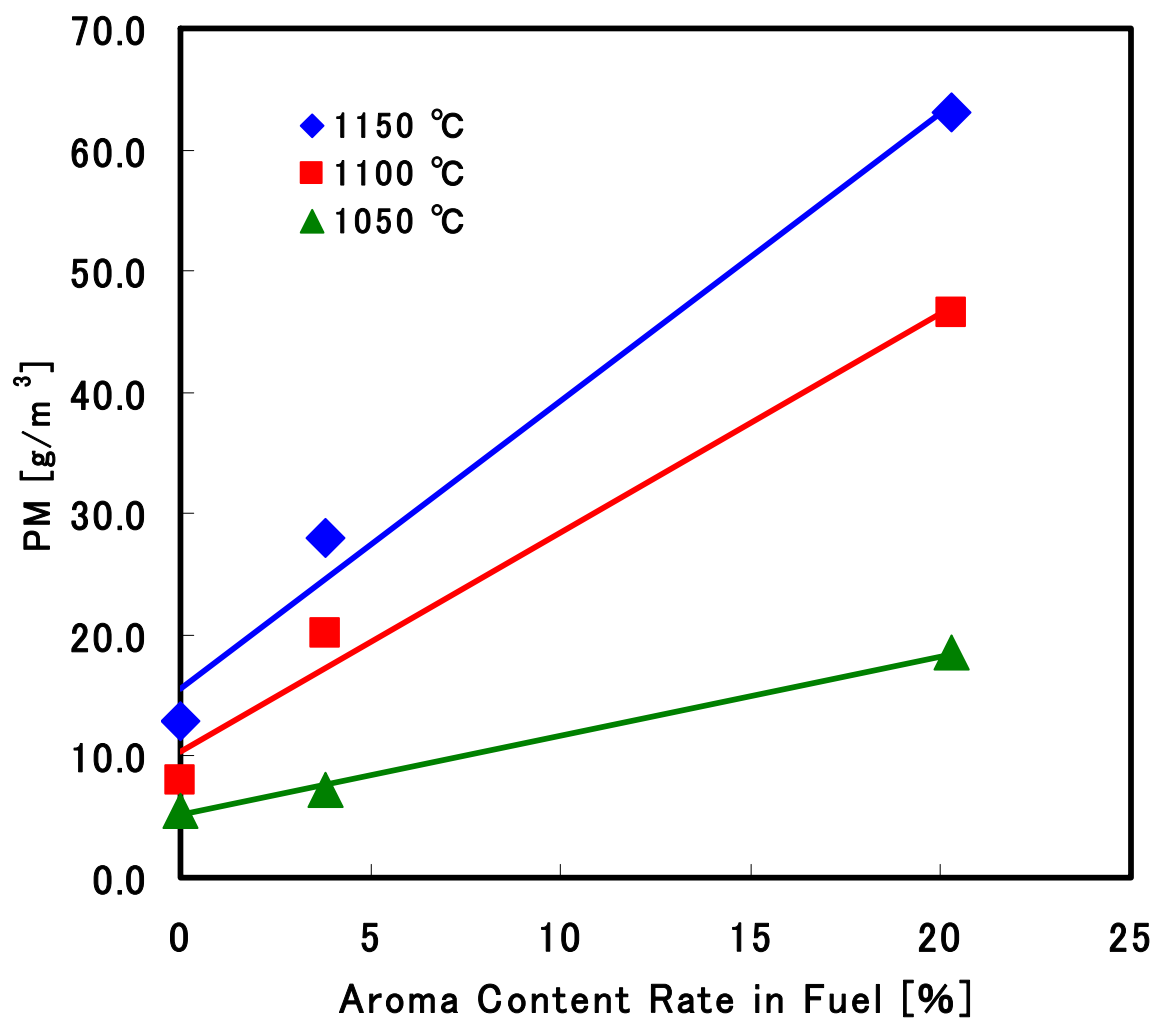


図 5.2.6 芳香族成分含有割合に対する PM 生成量の関係

5.3 蒸留性状と PM 生成特性の関連

前述のように燃料性状から PM の抑制を図るには、燃料中の芳香族成分の含有割合を少なくすることが重要であることが明らかとなった。しかしながら、前述の燃料は芳香族成分の含有割合と蒸留性状が異なっていることから、芳香族成分を含まず脂肪族系の炭化水素のみで構成された燃料を用いて、燃料の蒸留性状の影響について検討を行った。

図 5.3.1 は本実験で使用した各種実験燃料の蒸留性状を示したものである。図に示すように蒸留性状は異なり、50%留出温度を名前に取り留出温度の低い順に F175, F210, F260, F290 として検討を行った。

これまでの結果から、PM は高温度域において生成されることから 1100°C と 1150°C の二点で各燃料を加熱し、燃料性状と PM 生成量との関連を検討することとした。

図 5.3.2 は 1100°C と 1150°C で加熱した際の PM, ならびに SOF, Dry-Soot の生成量を比較して示したものである。図に示すように、燃料の蒸留性状によって PM 生成量には差が生じ、50%留出温度が高い F 290 が最も多く、50%留出温度が低くなるほど生成量が減少している。また、PM 生成量は 1100°C に比べ 1150°C で増加しているが SOF 生成量は減少している。このことから、高温度域において Dry-soot の割合が増加していることが分かる。これは、いずれの燃料もパラフィン系の燃料であり、パラフィン系の燃料は、炭素数、直鎖式、環式などの分子構造の違いに関わらずに、加熱することにより C-C 結合が切れ、一旦 LHC に分解される。ここで生成された不飽和の LHC から、Diels-Alder 反応を主たる経路として熱的に安定なベンゼン環が形成され、このベンゼン環は直接重縮合により多環化し、PAH を経て PM に至る経路と、ベンゼン環に熱分解時に生成された LHC が側鎖として付加し、アルキルベンゼン類が生成され、この側鎖反応によりスチレン、ジベンジルなどを介して多環化し PAH を経て PM に至る経路があることが考えられる。したがって、PM 生成特性に差が生じるのは、燃料の蒸留性状の違いにより C-C 結合の解離エネルギーが異なるため、熱分解成分の生成開始温度、生成量に差が生じ、それに伴い重縮合成分の生成開始温度、生成量、ひいては PM の生成量に差が生じたと考えられる。

そこでつぎに、熱分解成分についての検討を行った。図 5.3.3 は LHC の分析結果の一

例として 1150°Cにおける分析結果を比較して示したものである。図に示すように、検出されるピークの大きさに差異はあるものの、いずれの燃料も同様にメタン、エチレン、アセチレン、ベンゼンが明瞭に検出されている。このことから、蒸留性状の違いによる熱分解過程に大きな差異は無いものと言える。

図 5.3.4 は前述の分析結果から PM の生成量に影響を及ぼす不飽和 LHC、アセチレン、ならびにベンゼンの生成量を比較して示したものである。図に示すように、1100°Cにおいては不飽和の LHC、アセチレン、ベンゼンの生成量は燃料の蒸留性状によって異なっており、PM 生成量が多い燃料ほど LHC の生成量が多くなっている。このことから、PM 生成量と LHC 生成量には相関があるものと考えられる。

また、いずれの燃料においても 1150°Cのほうが 1100°Cに比べて不飽和 LHC、アセチレン、ベンゼンの生成量が少ない。これは熱分解が進行し、高温になるほど、不飽和 LHC が熱的に安定なアセチレンになり、さらに Diels-Alder 反応を主たる経路とし安定なベンゼンになって行くと考えられる。一方、ベンゼンも減少しているのは、さらに安定な高沸点成分である PAH へと多環化が進行していくためだと考えられる。しかし、生成量には差があり不飽和の LHC、アセチレン、ならびにベンゼンの生成量が多い燃料ほど概ね PAH の生成量が多いことが分かる。

図 5.3.5 は、重縮合成分の分析結果の一例として 1150°Cにおける分析結果を比較して示したものである。図に示すように、全ての成分は同定できていないが、いずれの燃料においてもピークの大きさに差異はあるものの、検出される主な成分は同じアルキルベンゼン類のトルエン、キシレン、2 環成分のナフタレン、ビフェニル、3 環成分のアントラセン、フルオランテン、4 環成分のピレン、クリセンが検出されている。このことより、検出される成分に大きな差異はないことから、蒸留性状の違いによる重縮合過程に違いはないものと言える。

図 5.3.6 は、前述の PAH 分析結果から、各加熱温度における Total PAH 生成量を比較して示したものである。図に示すように、燃料性状による Total PAH の生成量の差は、燃料の蒸留性状により不飽和 LHC の生成量に差が生じることによるものであると考えられる。このことより、不飽和 LHC、アセチレン、ベンゼン生成量と PAH 生成量には相関が

あると言える。したがってPM生成量の差は、性状により不飽和LHCの生成量に差が生じることによるものである。なお、PM並びにPAH生成量が多い燃料は1150℃で減少しているのは、多環化がさらに進行し、本分析装置では検出できない高沸点のPAHを経てPMに至るためと考えられる。

以上の結果から、蒸留性状がPM生成に対して影響を及ぼしていることから、留出温度とPM生成量の関係を調べた。図5.3.7は、50%留出温度とPM生成量の関係を示したものである。図より両者の間には、一義的な相関が見られ、50%留出温度が低い燃料ほどPM生成量が減少することが明らかである。

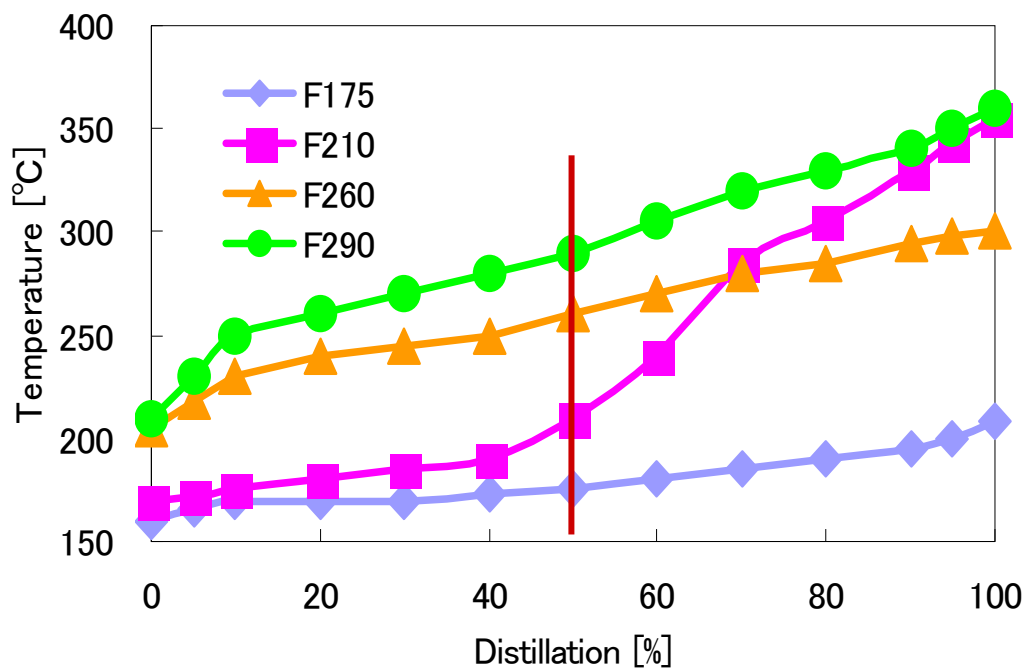


図 5.3.1 対象燃料の蒸留性状

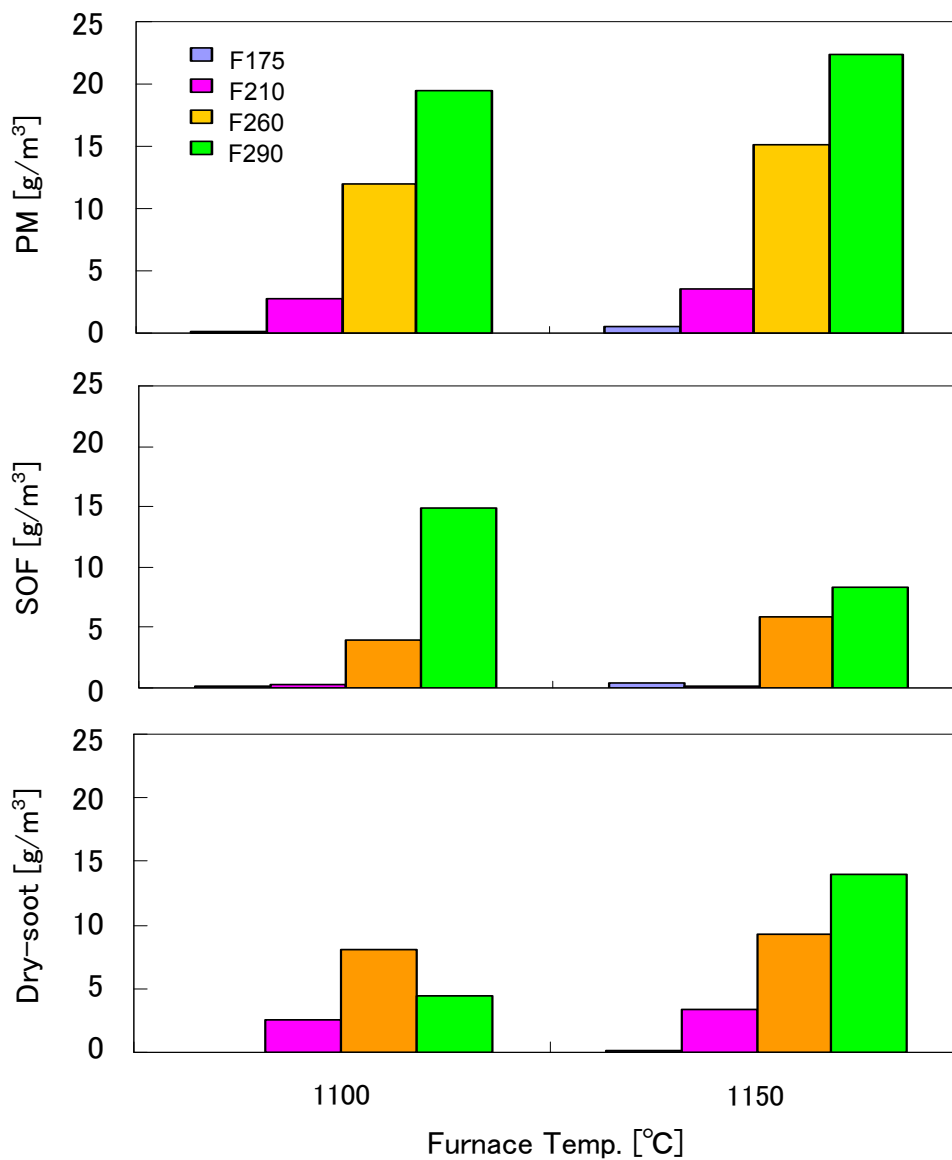


図 5.3.2 PM 生成量の比較

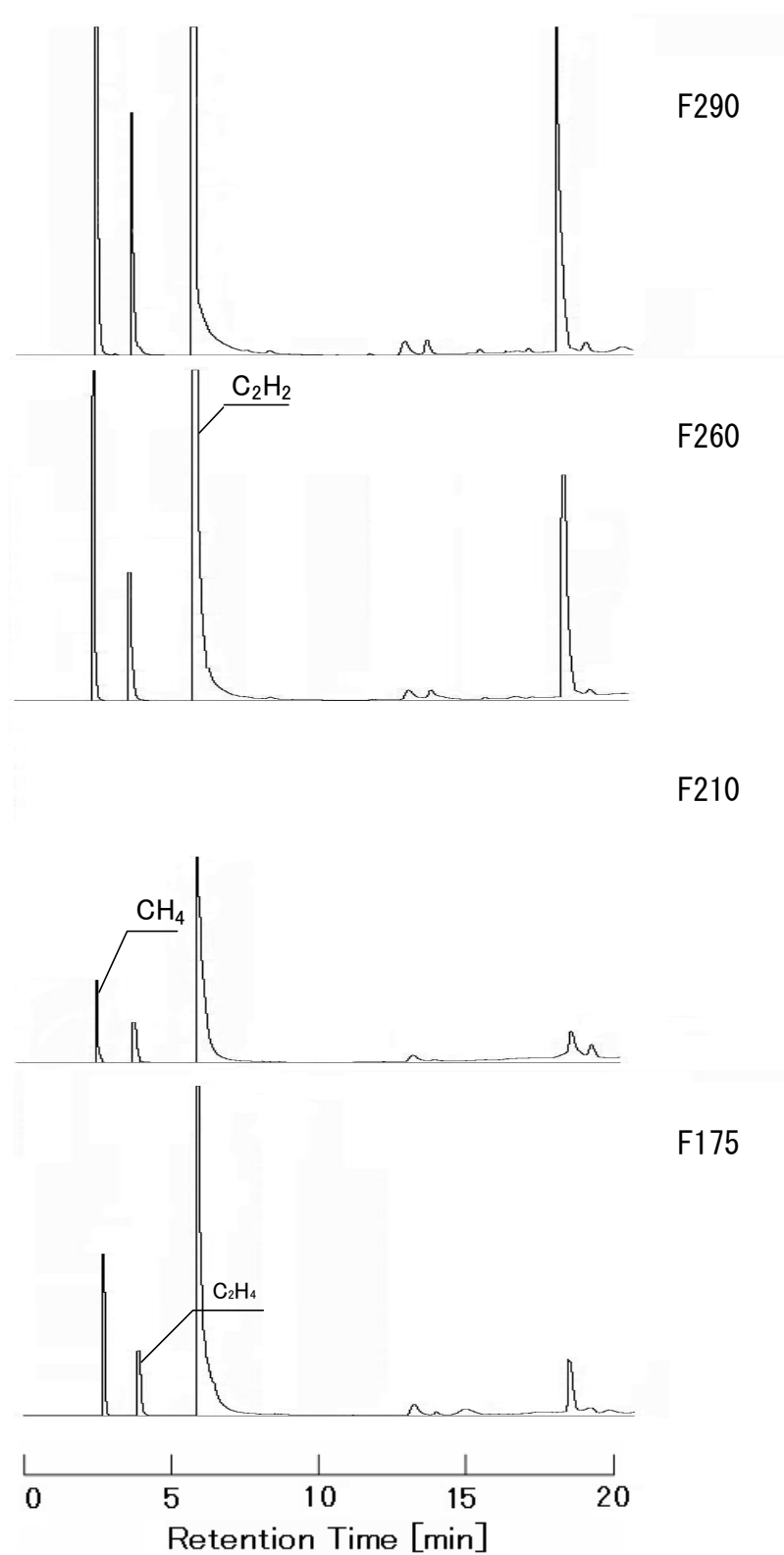


図 5.3.3 低沸点炭化水素成分分析結果の一例

[Temp. : 1150°C]

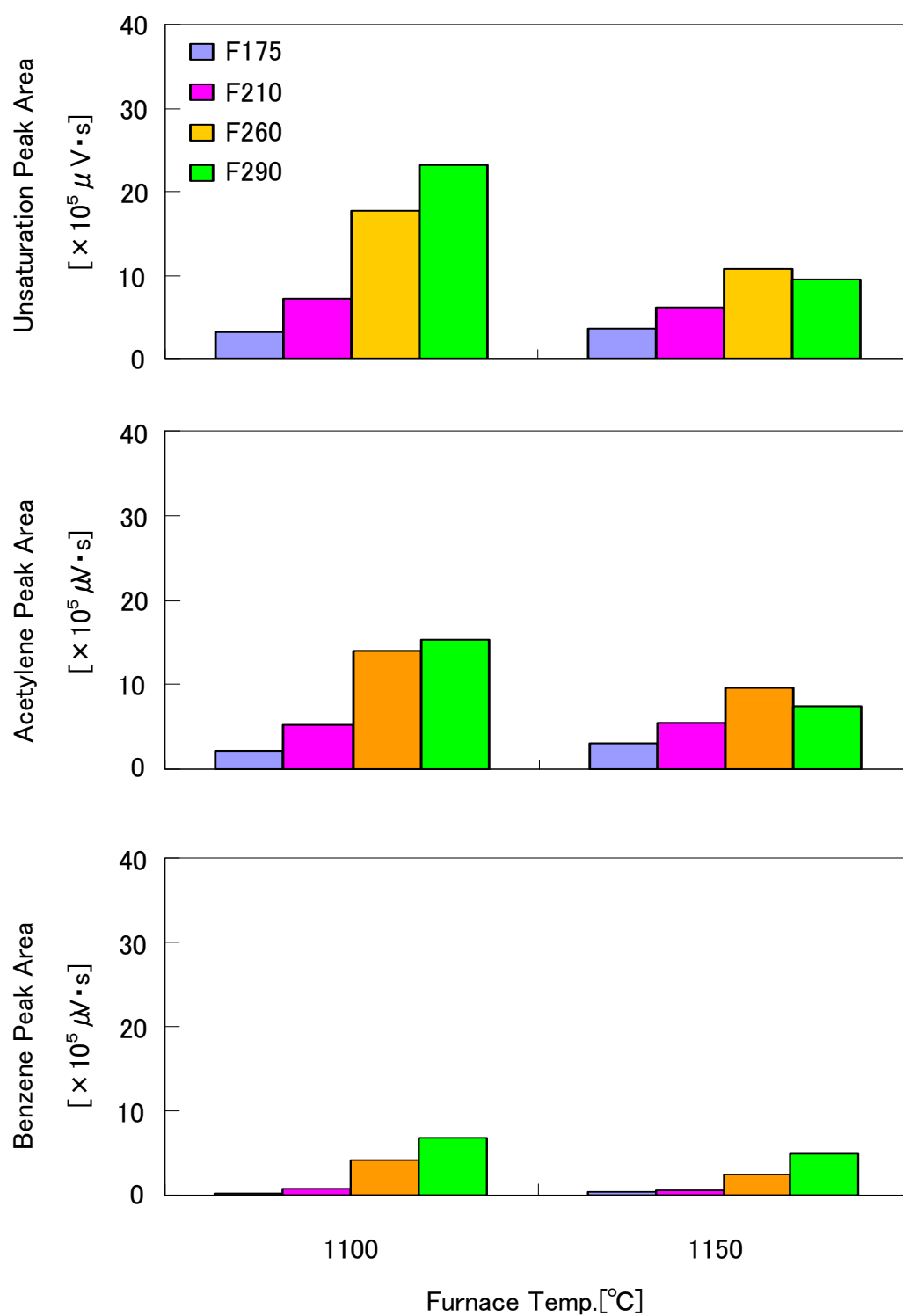


図 5.3.4 不飽和の低沸点炭化水素，アセチレン，ならびにベンゼン生成量の比較

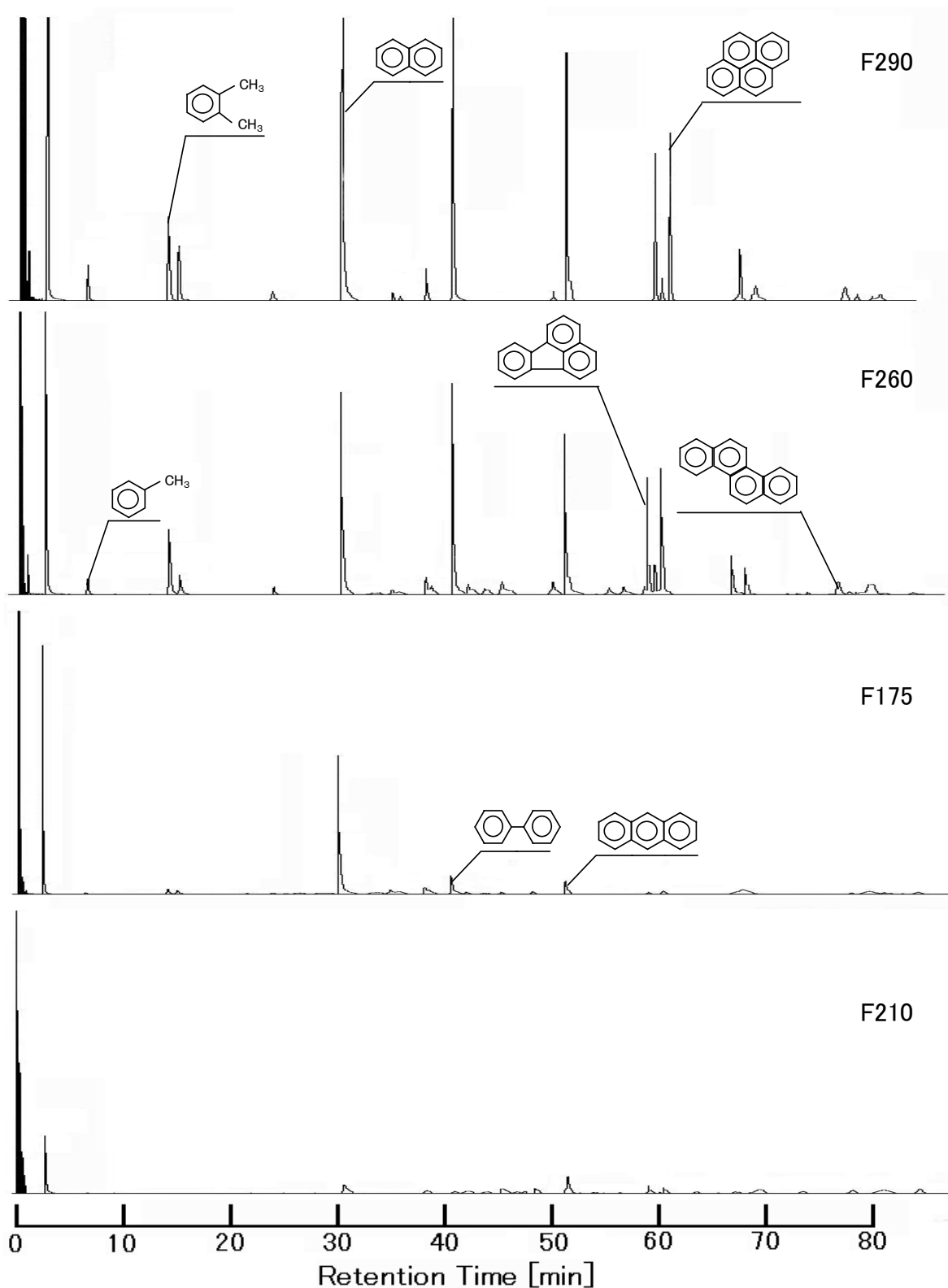


図 5.3.5 高沸点炭化水素成分分析結果の一例

[Temp. : 1150°C]

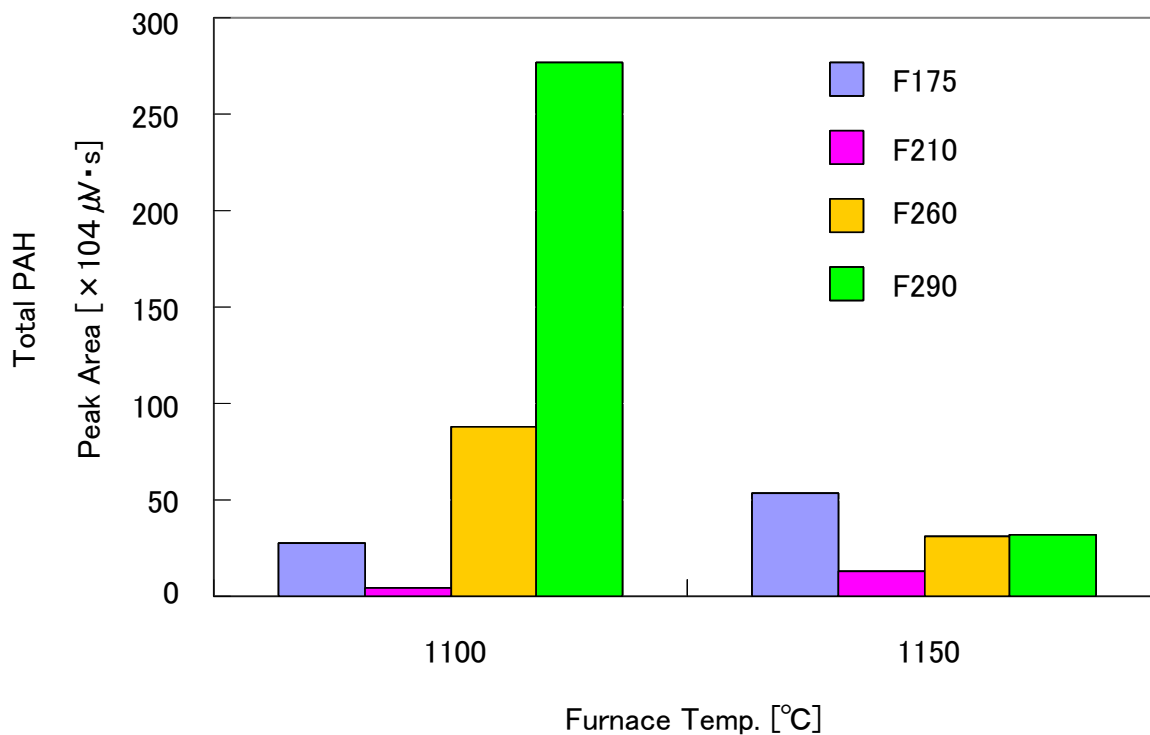


図 5.3.6 PAH 生成量の比較

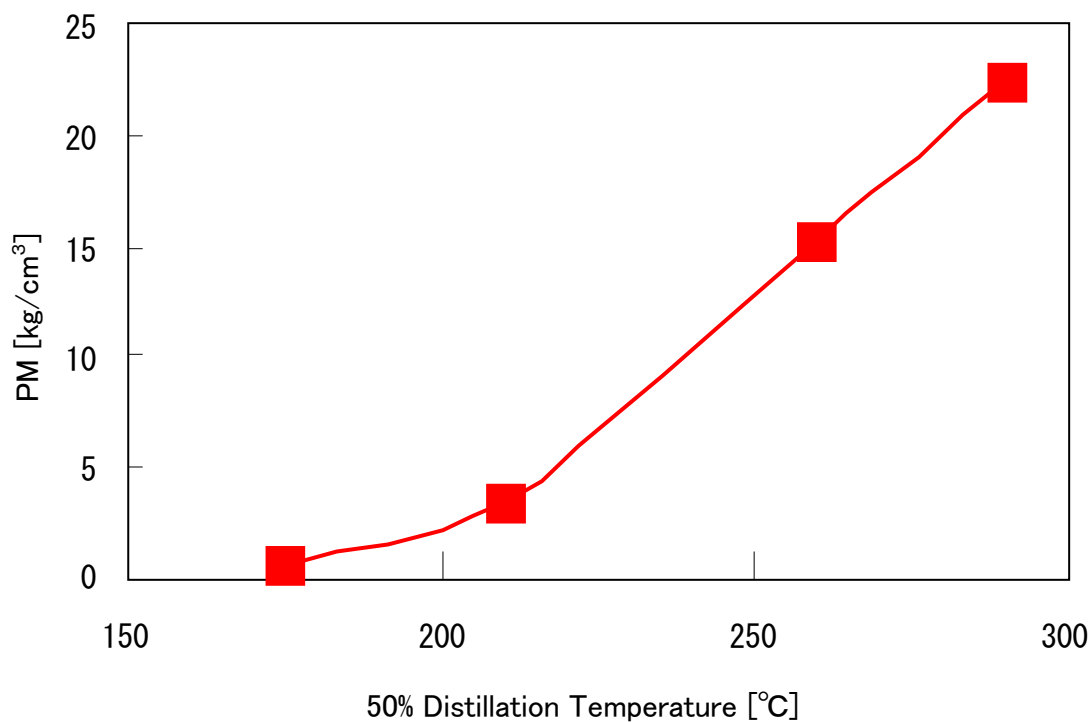


図 5.3.7 50%留出温度と PM 生成量

5.4 5章に関する結論

PMの抑制を図るための燃料要求性状を検討することを目的に性状の異なる種々の燃料を対象に、反応流動管装置を用いて実験を行った。その結果を要約すると以下の通りである。

- (1) PMの低減を図るためには、芳香族炭化水素成分を含まない燃料を用いることが有効である。
- (2) 脂肪族燃料であっても燃料性状によりPM生成特性が異なり、50%留出温度が低い燃料ほど、PM生成量が少ない。
- (3) 50%留出温度が低い燃料ほど、熱分解開始温度が高く生成量も減少し、重縮合多環化による重縮合成分、PMの生成開始温度が高く生成量が少なくなる。
- (4) 脂肪族燃料は炭素数の低い成分の含有割合が多いほど、C-C結合の解離エネルギーが大きく、熱分解開始温度が高くなり、LHCの生成量が減少するため、重縮合多環化、PMの生成開始温度が高くなり、生成量が少なくなる。
- (5) PMの抑制を図るためには、留出温度が低い燃料、すなわち沸点の低い炭化水素の含有割合を多くすることが有効である。

第6章 燃料性状がPM再燃焼温度に及ぼす影響

当面のPM低減対策として、DPFによる後処理が必要不可欠である。DPFはセラミックでできた孔子状のフィルタにPMを捕集し、外に排出されないようにするものであるが、PMをトラップしているうちに目詰まりを起こすため、適時再燃焼させフィルタを再生する必要があることから、PMの再燃焼温度が重要である。

本章では燃料性状の異なる燃料を加熱した際に生成されるPMを捕集し、DPF再生に重要な再燃焼温度の測定を行ない、燃料性状とPM再燃焼温度との関連を調べた。実験はPMをガラスフィルタに捕集し電気炉内で加熱を行ない、5℃毎に目視による確認を行いフィルタ上のPMが完全に消滅した際の温度を再燃焼温度とした。

6.1 芳香族成分含有割合がPM再燃焼温度に及ぼす影響

芳香族成分含有割合が生成されるPMの再燃焼温度に及ぼす影響を調べるために、芳香族成分含有割合が異なるJIS#2, GTL-CN55, ならびにClass-1を反応流動管で加熱した際に生成されるPMを用いて再燃焼温度の測定を行った。図6.1.1は加熱温度に対するPM再燃焼温度を比較して示したものであるが、燃料により再燃焼温度は異なっていることが分かる。また、再燃焼温度はPM生成量の最も少ないGTL-CN55が最も高くClass-1, JIS#2の順に低くなっており、PM生成量の多い燃料ほど再燃焼温度は低くなる。また、いずれの燃料も高い温度で生成されたPMほど、再燃焼温度も高くなる。これは、PM中のSOFとDry-Sootでは、Dry-Sootの方が燃焼温度は高いことが原因と考えられることから、つぎにDry-Sootと再燃焼温度の関係について検討を行った。

図6.1.2はPM中のDry-Soot割合と再燃焼温度の関係を示したものである。いずれの燃料もPM中のDry-Soot割合が多くなるほど再燃焼温度は高くなるが、同一Dry-Soot割合でも燃料により再燃焼温度が異なることが分かる。

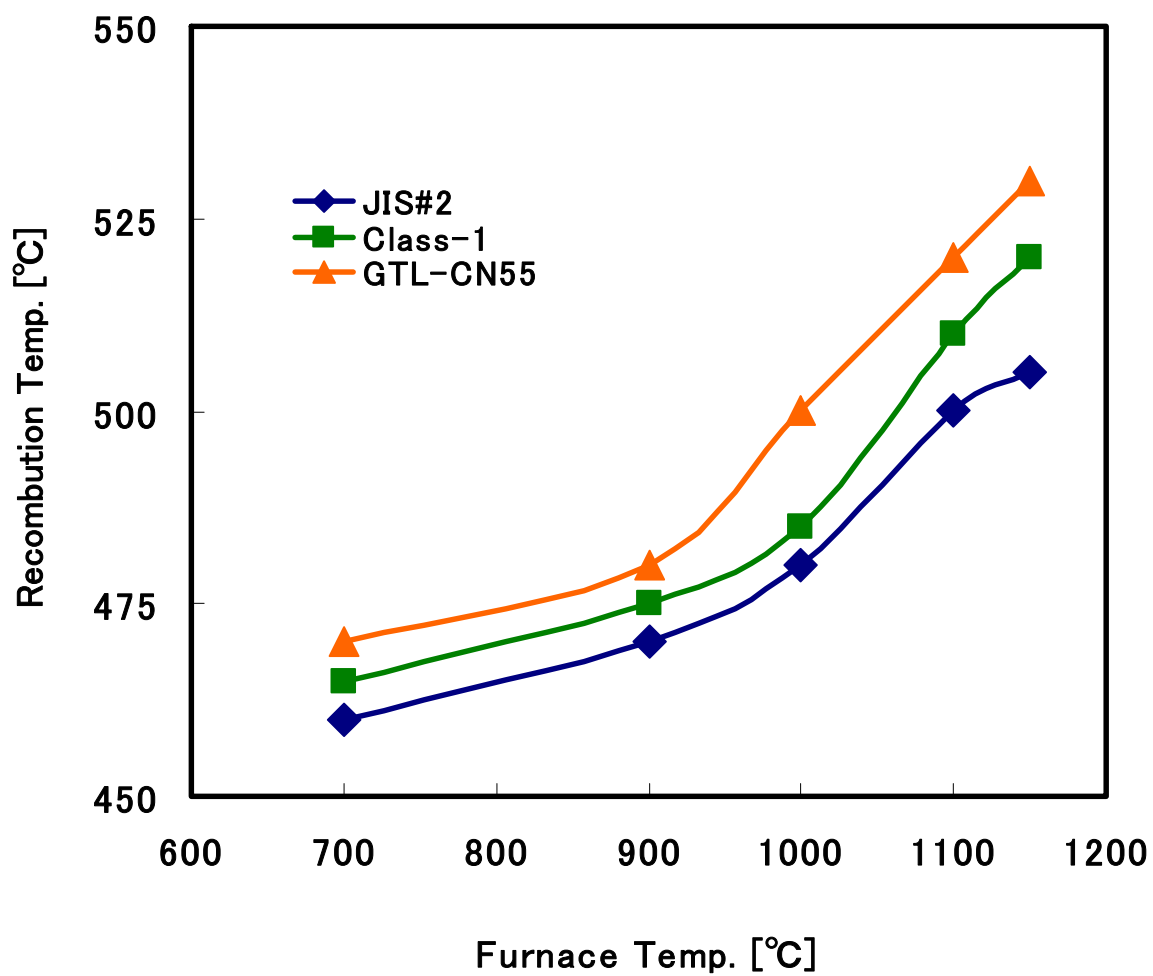


図 6.1.1 加熱温度に対する PM 再燃焼温度の比較

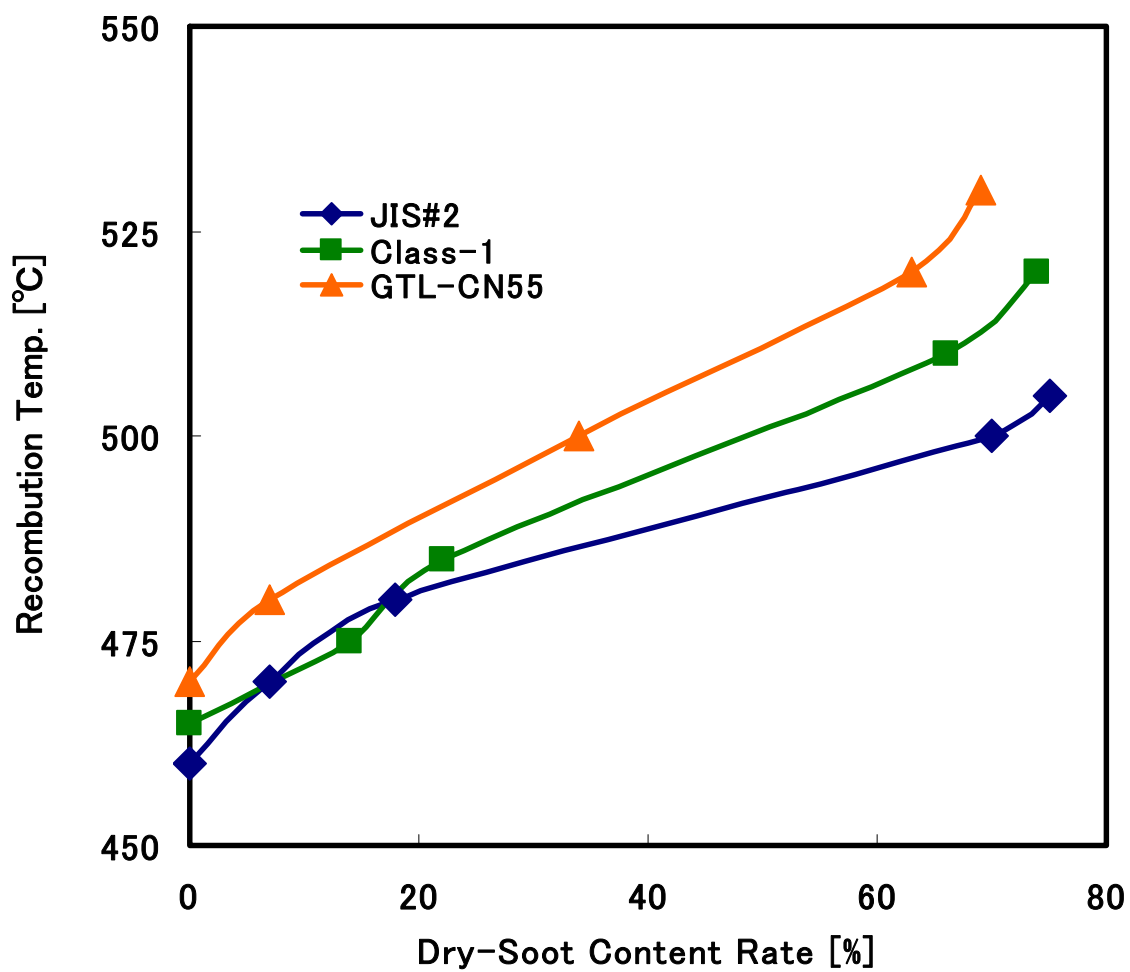


図 6.1.2 Dry-Soot 割合に対する PM 再燃焼温度の比較

6.2 蒸留性状が PM 再燃焼温度に及ぼす影響

燃料の蒸留性状が PM 再燃焼温度に及ぼす影響を調べるために、燃料の蒸留性状が異なる F-175 から F-290 の 4 種類の燃料を対象に、反応流動管で加熱した際に生成される PM の再燃焼温度の測定を行った。

図 6.2.1 は加熱温度に対する PM の再燃焼温度を比較して示したものである。また、比較のために PM 生成量も示してある。前述と同様、高い温度で生成された PM ほど再燃焼温度は高く、燃料により PM 再燃焼温度は異なっている。しかし、PM 生成量の多い燃料ほど再燃焼温度は高くなっており、前述の芳香族成分含有割合を変化させた場合とは逆の傾向を示していることが分かる。

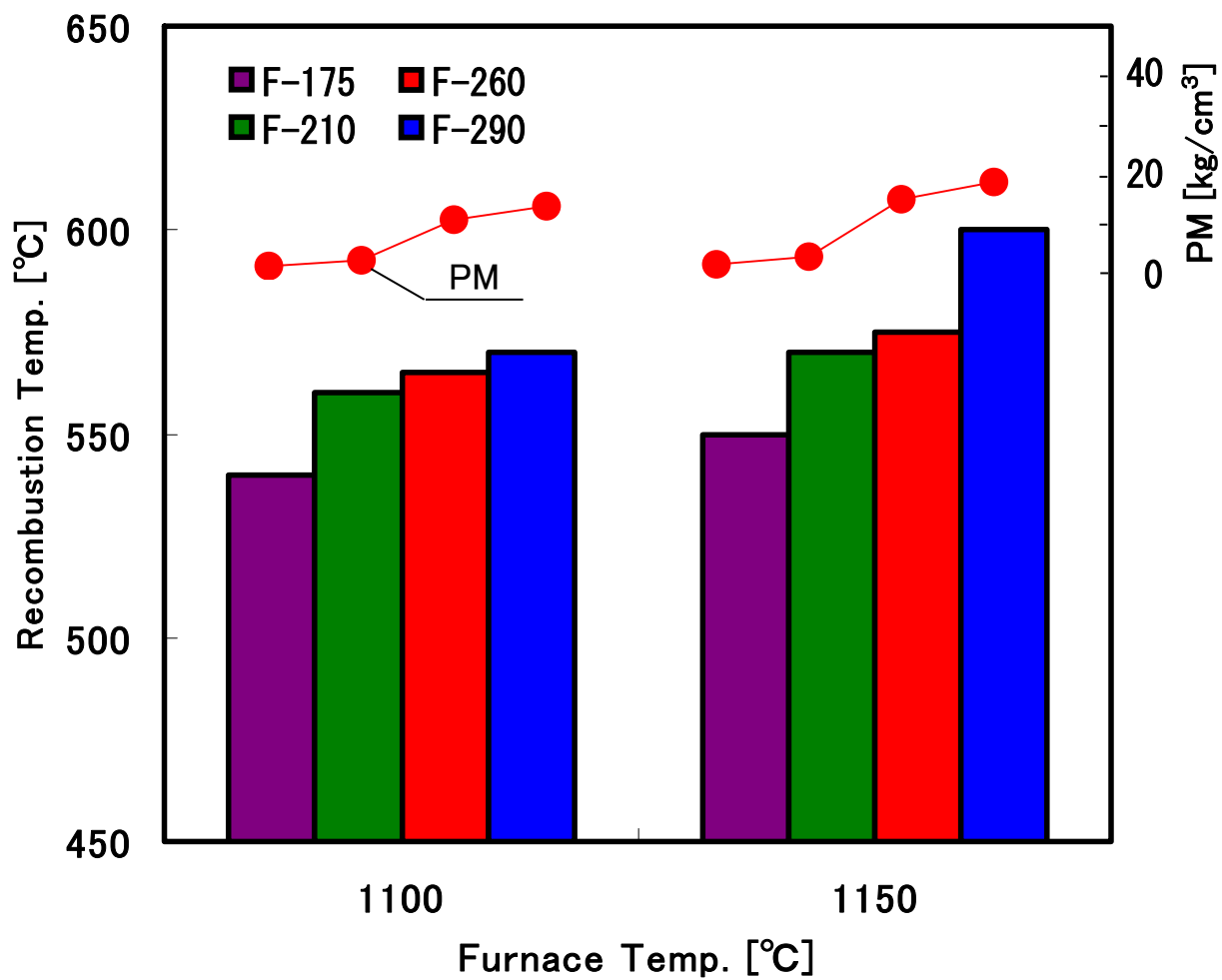


図 6. 2. 1 加熱温度に対する PM 再燃焼温度の比較

6.3 含酸素物質の混合が生成されるPMの再燃焼温度に及ぼす影響

含酸素物質を混合した際に生成されるPMが、PMの再燃焼温度に及ぼす影響を調べるために、炭素数6で分子構造の異なる1-ヘキセン、ならびにベンゼンにDECを30%混合した際に生成されるPMについて再燃焼温度の検討を行った。

図6.3.1は加熱温度1200°Cにおいて生成されたPMの再燃焼温度を比較して示したものである。図に示すように、1-ヘキセンはDECを混合した場合の方が再燃焼温度は低く、ベンゼンにDECを混合した場合は逆に高くなっていることが分かる。このことから、PM生成機構が異なる燃料によって再燃焼温度に差が生じると言える。

芳香族成分含有割合による影響を調べた際には、PM生成量の少ない燃料ほど、再燃焼温度は高くなるのに対し、燃料の蒸留性状の影響を調べた際には、PM生成量が多いほど再燃焼温度は高くなり、PM生成機構の異なることで含酸素物質を混合した際には、脂肪族系燃料では低くなり、芳香族系燃料では高くなる結果となった。

以上の結果から、PM再燃焼温度が燃料によって差が生じた要因は、燃料性状により生成されるPMの粒径分布、結晶構造等の違いによるものが考えられる。

また、この実験はフィルタに捕集されたPMを目視により観察し、フィルタのPMが消滅した際の温度を計測しているため、測定精度が不十分である可能性があるため、新たにPM再燃焼温度測定装置を試作することで、より精度の良い実験データを得ることを試みた。

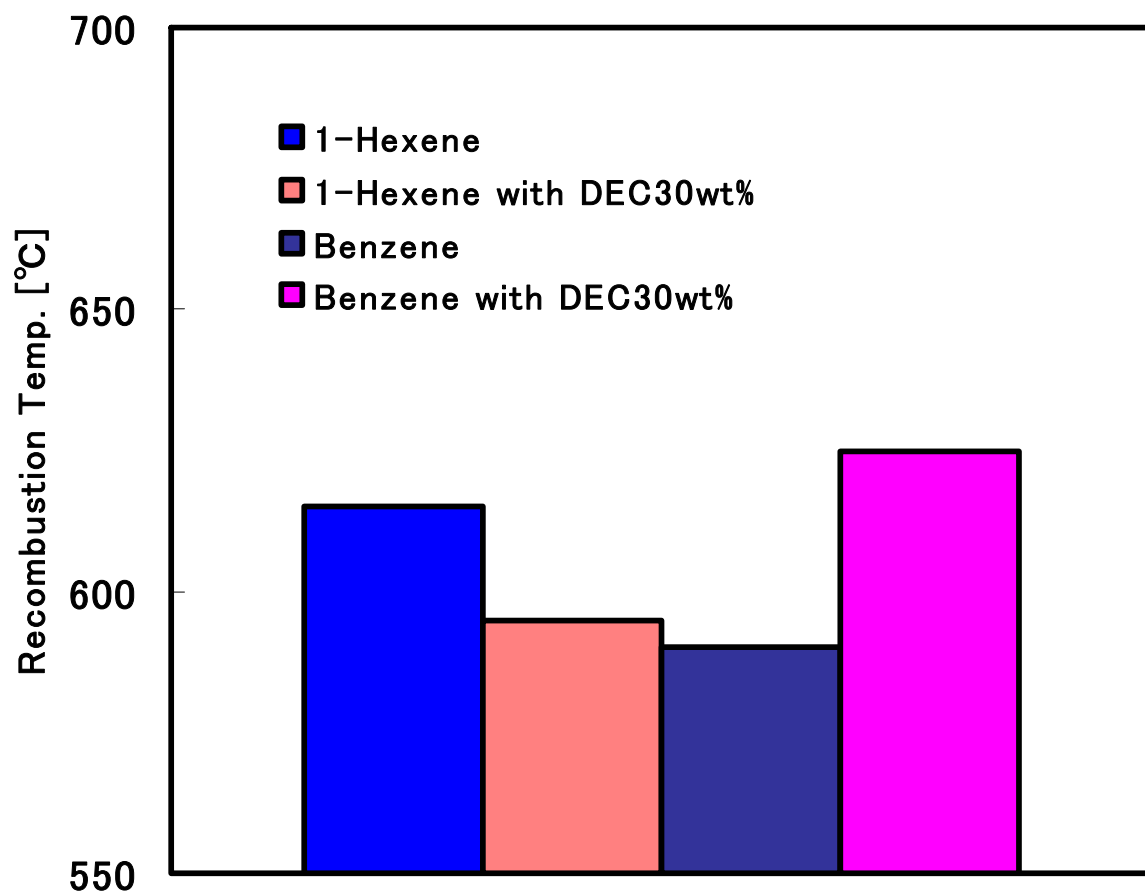


図 6. 3. 1 含酸素物質を混合した際の再燃焼温度
[Temp. : 1200°C]

6.4 PM 再燃焼温度測定装置の試作

前項までの実験において、フィルタに捕集された PM の再燃焼温度は目視により、フィルタ上の PM が消滅した際の温度を計測しているため測定精度が低い。そこで、精度の高い実験データを得るために、新たに再燃焼装置の試作を行った。

図 6.4.1 に新たに製作した PM 再燃焼温度測定装置の概観を示す。PM の加熱には赤外線ゴールドイメージ炉（真空理工 RHL=216）、及び温度制御コントローラー TPC-1000（真空理工 HPC-7000）を組み合わせることで昇温速度を任意に設定することを可能とした装置を用いて加熱した。炉中心部に設置されたパイプ内の石英管に一定重量の PM を挿入し、石英ウールにより固定することとした。燃焼に必要な空気は流路にニードルバルブを取り付け流量の調節が可能である。PM を加熱することでその PM が燃焼した際の発熱による起電力の変化を K 熱電対により検知し、クロマトパックにより測定することとした。また、予備実験を行うことにより、実験条件の再検討を行った。表 6.4.1 に実験条件を示す。

図 6.4.2 は、昇温時間に対するアセチレンブラックの再燃焼温度の測定例を示したものである。再燃焼温度は図から時間に対する傾きが大きく変化した位置を燃焼開始とし、設定した昇温速度の傾きに戻った位置を再燃焼終了温度とした。測定時間に比例的に温度は上昇し、30.990 分[632.4℃]に最初のピークが検出されていることから燃焼が開始されているといえ、32.020 分[640.15℃]に最も大きなピークとして検出されていることから、アセチレンブラックの主燃焼位置と言える。その後 35.030 分[660.7℃]まで小さなピークが検出され、昇温速度にもとづく値となっていることから、PM が完全に燃焼し消滅したと言える。また、ピークが複数に観察されるのは、生成される PM が一様ではなく、粒径、結晶構造、ならびに炭化度等が異なる PM が生成されていると考えられる。

以上のことから、新たに製作した装置を使うことで目視による計測より、燃料性状による PM 再燃焼温度をより詳細に調べることが可能になったと言える。



図 6. 4. 1 PM 再燃焼温度測定装置概観

表 6. 4. 1 PM 再燃焼温度測定実験条件

Air value	Air 75[mL/min]
Initial temp.	400 [°C]
Final temp.	700 [°C]
Program ratio	7.5 [°C/min]

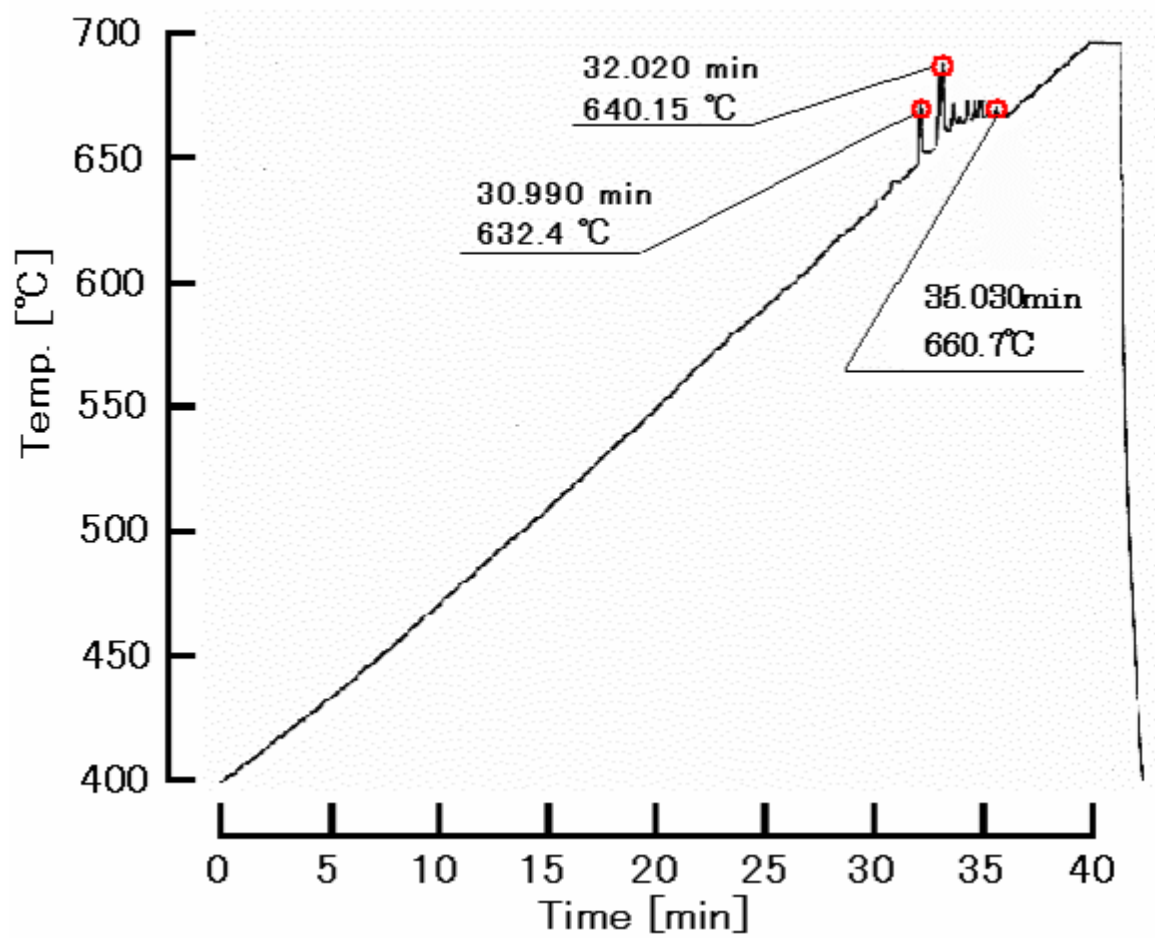


图 6.4.2 PM 再燃烧温度测定例

[Fuel : Acetylene Black]

6.5 PM再燃焼温度測定装置での再燃焼温度測定結果

前項において、PM再燃焼温度測定装置を再構築したことから、PM再燃焼温度の測定を改めて行った。

図6.5.1は6.1項において検討を行った芳香族成分含有割合の異なる燃料のPM再燃焼温度を比較して示したものである。図に示すように、前項での検討と同様に芳香族成分を多く含み、PM生成量の多い燃料ほど再燃焼温度が低くなる傾向を示したが、前項での検討と比較して再燃焼温度は全般的に高い温度を示している。

図6.5.2は6.3項において検討を行った脂肪族、芳香族にDECを混合した際のPM再燃焼温度を比較して示したものである。図に示すように、前項での検討と同様に脂肪族燃料由来のPMより芳香族燃料由来のPMの方が再燃焼温度は高い。また脂肪族燃料は含酸素物質を混合した際、PM再燃焼温度は低くなるのに対し、芳香族燃料は含酸素物質を混合した際、PM再燃焼温度は高くなる傾向を示したが、前項での検討と比較して含酸素物質を混合した際の再燃焼温度の差は非常に小さくなっていることが分かる。

以上の結果から、脂肪族、ならびに芳香族燃料単体でのPM再燃焼温度と、含酸素物質を混合した際の再燃焼温度では傾向が異なった。これは、脂肪族系炭化水素は一度熱分解によりLHCに分解され、不飽和のLHCからDiels-Alder反応によりベンゼン環を生成し、その重縮合・多環化によってPAHを経てPMを生成するのに対し、芳香族系炭化水素は殆ど熱分解することなく直接重縮合・多環化し、PAHを経てPMを生成する。これら燃料性状によりPM生成機構が異なることが、生成されるPMの性状、すなわち粒子径、炭化度、ならびに結晶構造などが異なるためと考えられる。

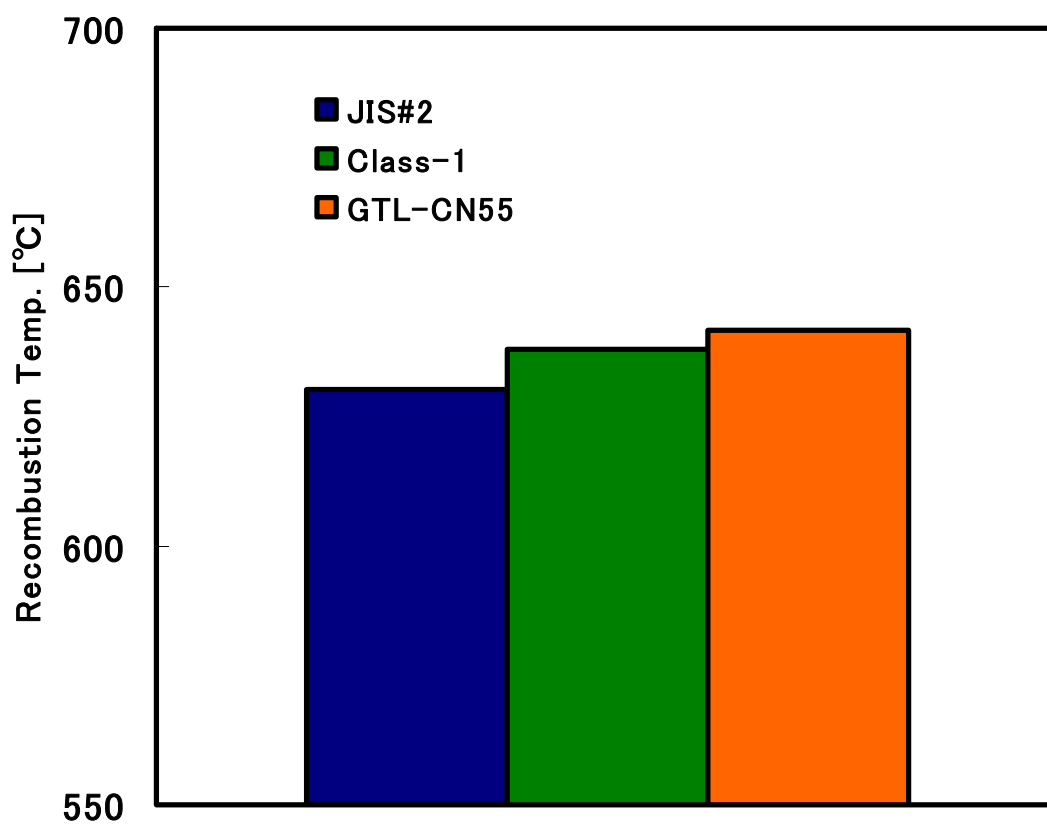


図 6.5.1 芳香族成分の異なる燃料の PM 再燃焼温度の結果
 [Temp. :1200°C]

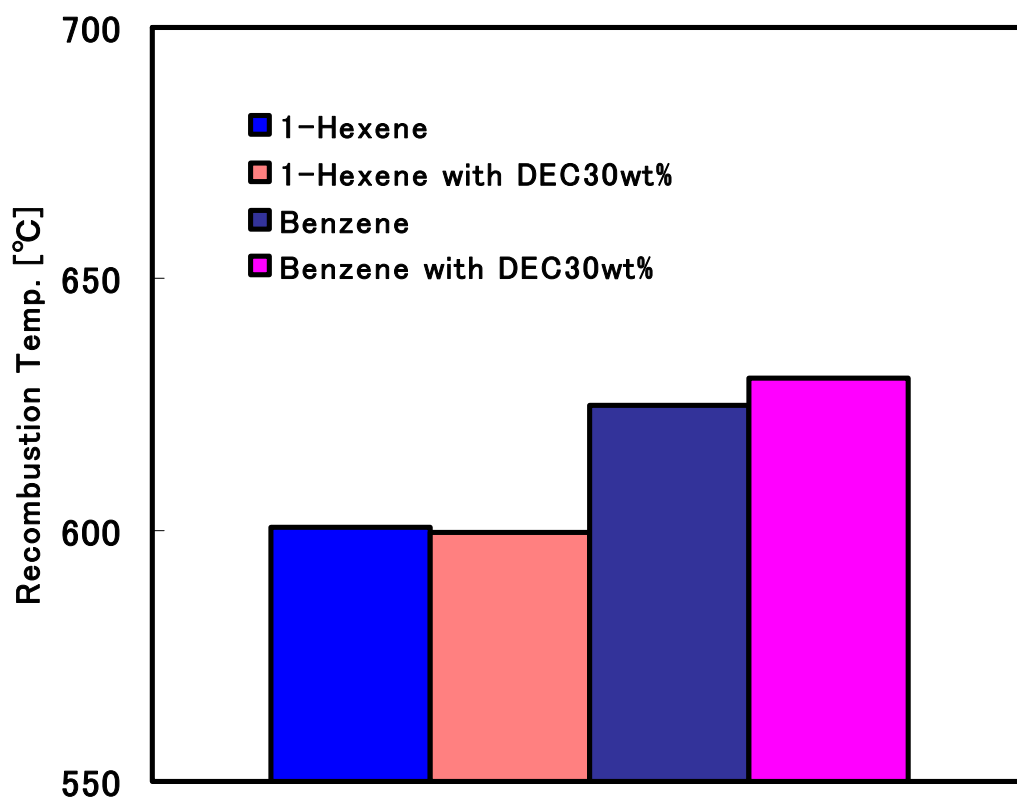


図 6.5.2 PM 生成機構の異なる燃料に含酸素物質を
混合した際の PM 再燃焼温度の結果
[Temp. :1200°C]

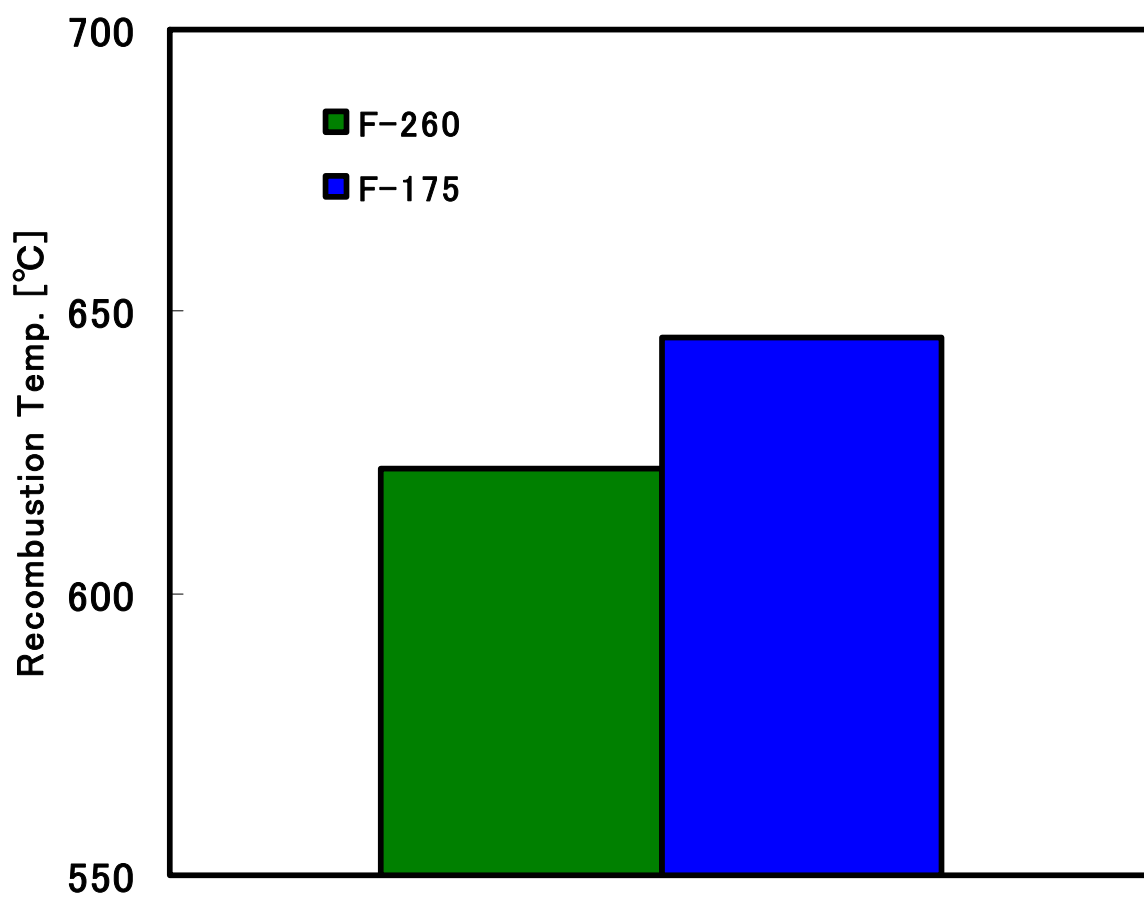


図 6.5.3 蒸留性状の異なる燃料のPM再燃焼温度の結果

[Temp. :1200°C]

6.6 6章に関する結論

燃料性状の異なる燃料を加熱した際に生成されるPMを捕集し、DPF再生に重要な再燃焼温度の測定を行ない、燃料性状とPM再燃焼温度との関連を調べた結果、以下の結論が得られた。

- (1) PMは高い温度で生成されるほど再燃焼温度は高くなるが、燃料性状によって再燃焼温度は幾分異なる。
- (2) 燃料性状によってPMの再燃焼温度が異なる主要因は、燃料性状によりPM生成機構が異なるため、生成されるPMの粒径分布、炭化度、結晶構造が変化することによるものと考えられる。

第7章 結 論

本研究においては、含酸素物質がPMを大幅に低減する機構を明らかにするために、1分子中に3原子の酸素を含むDMCを用い、JIS#2ならびにDMC混合燃料を3種類の熱分解装置を用いて、その熱分解過程の検討を行った。

また、燃料性状、あるいは含酸素物質の性状にかかわらず、加熱温度、濃度、滞留時間を任意に制御可能な反応流動管装置を用い、同一条件で加熱した際の熱分解・重縮合成分などの分析、ならびにPM生成量の測定を行い、燃料性状、ならびに含酸素物質の性状の違いによるPM抑制機構・抑制特性の検討を行った。

各種炭化水素が混合されている実用燃料で芳香族成分含有割合の違う JIS # 2(20.3-wt%)、カスタム燃料 Class-1(3.8 wt%)、そして芳香族成分を全く含まない GTL-CN55(0.0wt%)の3種類の燃料、ならびに芳香族成分を含まない脂肪族系燃料であり、50%留出温度の異なる F175, F210, F260, F290 の4種類、計7種類の燃料を対象に燃料性状とPM生成過程、生成特性の関連を解明し、PMの抑制を図るための燃料要求性状の検討を行った。

さらに、各種燃料を反応流動管装置で加熱した際に得られたPMを捕集し、DPF再生に重要な再燃焼温度の測定を行ない、燃料性状とPM再燃焼温度との関連を調べた。

得られた結果を要約すると、およそ次の通りである。

DMC 混合燃料が PM の生成機構に及ぼす影響

- (1) 軽油に DMC を混合した場合、熱分解が促進されるが、高温域においては、主としてエチレン、アセチレン等の不飽和成分が DMC 中の酸素により酸化されるため、LHC の生成量が減少し、これらから生成される環状成分であるベンゼン、ベンゼンの多環化によって生成される PAH の生成が抑制され、その結果 PM の生成が低減することが明らかとなった。
- (2) 瞬間加熱装置を用いて熱分解過程に及ぼす加熱時間の影響について調べた結果、DMC の混合割合の増加とともに熱分解が促進され、短時間で LHC ならびにベンゼンが生成されるが、その生成量は加熱初期から抑制されていることが明らかになった。

含酸素系燃料の性状と PM 抑制機構の関連

- (1) 含酸素物質を混合した場合の PM 抑制機構は燃料性状によって異なる。
- (2) 脂肪族系の炭化水素は、含酸素物質中の酸素によりアセチレンが酸化・減少するため、ベンゼン環の生成量が減少し、PM の生成が抑制される。
- (3) 芳香族のベンゼンは、含酸素物質の熱分解によって生成される LHC がベンゼン環に側鎖として付加し、アルキルベンゼン類が生成されるため、ベンゼン環が直接多環化することを抑制し PM が減少する。
- (4) 含酸素物質の炭素数・分子構造により PM の低減効果は幾分異なり、炭素数が小さい含酸素物質の方が抑制効果は高いが、その要因は結合解離エネルギーが異なり、含酸素物質の熱分解に差が生ずることによるものと言える。

燃料性状と PM 生成機構・生成特性の関連

- (1) PM の低減を図るためには、芳香族炭化水素成分を含まない燃料を用いることが有効である。
- (2) 脂肪族燃料であっても燃料性状により PM 生成特性が異なり、50%留出温度が低い燃料ほど、PM 生成量が少ない。
- (3) 50%留出温度が低い燃料ほど、熱分解開始温度が高く生成量も減少し、重縮合多環化による重縮合成分、PM の生成開始温度が高く生成量が少なくなる。
- (4) 脂肪族燃料は炭素数の低い成分の含有割合が多いほど、C-C 結合の解離エネルギーが大きく、熱分解開始温度が高くなり、LHC の生成量が減少するため、重縮合多環化、PM の生成開始温度が高くなり、生成量が少なくなる。
- (5) PM の抑制を図るためには、留出温度が低い燃料、すなわち沸点の低い炭化水素の含有割合を多くすることが有効である。

燃料性状が PM 再燃焼温度に及ぼす影響

- (1) PM は高い温度で生成されるほど再燃焼温度は高くなるが、燃料性状によって再燃焼温度は幾分異なる。
- (2) 燃料性状によって PM の再燃焼温度が異なる主要因は、燃料性状により PM 生成機構が異なるため、生成される PM の粒径分布、炭化度、結晶構造が変化することによるものと考えられる。

参 考 文 献

- (1) 大聖 泰弘, 石谷 久, 石田 繁夫, 伊藤 悟, 上田 建仁, 内田 幸雄,
浦田 隆, 角和 昌浩, 熊倉 重春, 小林 敏雄, 塩路 昌宏,
清水 和夫, 田内 常夫, フリーデマン ブリュール, 松村 幾敏,
水野 建樹, 御園生 誠, 宮木 正彦, 室山 哲也, 山本 順一
“クリーンディーゼル乗用車の普及・将来見通しに関する検討会報告
書”
クリーンディーゼル乗用車の普及・将来見通しに関する検討会, p18,
2005
- (2) 郭 建威, 近久 武美, 村山 正, 宮野 正晴
“DMEトーチ着火燃焼方式による低NO_xメタノール機関の最適化に關す
る研究”
日本機械学会論文集 (B編), 60巻577号, p. 236-240, 1994
- (3) S.Tosaka, Y.Fujiwara,
“The characteristics of chemical reaction of diesel fuel”
JSAE Review, p463-468, 2000
- (4) ディーゼル排気微粒子リスク評価検討会委員
“ディーゼル排気微粒子リスク評価検討会平成13 年度報告”
ディーゼル排気微粒子リスク評価検討会報告書, p227-p229, 2001
- (5) J.Kraft, K.H. Lies
“Polycyclic aromatic hydrocarbons in the exhaust of gasoline
and diesel vehicles”

SAE Paper, No. 810082, 1982

- (6) 加地 浩成, 中野裕司, 鈴木政之, 平沼幸二, 石渡正治
“ディーゼル排気物質の生体影響に関する研究”
自動車技術会学術講演会前刷集, No. 871, p195-198, 1987
- (7) チーム・マイナス6%
“京都議定書目標達成計画”
小学館, 2005
- (8) 伊藤 昇平
“コモンレール”
自動車技術, vol. 53, p85-86, 1999
- (9) 伊藤 昇平, 中村兼仁
“コモンレールによるディーゼル排気ガスの浄化”
自動車技術, vol. 55, p47-52, 2001
- (10) 伊藤 英次, 吉田 克則
“ディーゼルエンジン: コモンレールシステム”
自動車技術, vol. 59, p57-60, 2005
- (11) 吉村 哲也
“180MPa ピエゾコモンレールシステム”
自動車技術, vol. 60, pp101-106, 2006
- (12) 大聖 泰弘, 斎藤 孟, 池谷 信之

- “直接噴射ディーゼル機関における燃焼室形状の効果
(リエントラント形とトロイダル形の燃焼室比較)”
日本機械学会論文集 (B編), 52巻479号, p. 2768-2773, 1986
- (13) 稲垣 和久, 高須 施聞, 中北 清己, 渡部 哲
“DI 燃焼室形状因子が筒内空気流動・混合気形成に及ぼす影響”
自動車技術会論文集, vol. 31 No. 3, p. 51-56, 2000
- (14) 川島 純一, 小川 弘志, 津留 義行
“4 弁小型高速 DI ディーゼルエンジンの可変スワール吸気ポートに
関する研究”
日本機械学会論文集 (B編), 64巻622号, p. 330-335, 1998
- (15) 畔津 昭彦, 脇坂 佳史, 福地 泰彦, 及川 親
“燃焼噴射率形状が非定常噴霧燃焼に及ぼす影響
(第 1 報, 噴射率形状可変型燃料噴射システムの試作と噴霧特性の検
討)”
日本機械学会論文集 (B編), 64巻624号, p. 371-377, 1998
- (16) 岩間 経章, 中尾 臣自, 時任 大志, 小保方 富夫, 河内 勝義,
小林 一光
“2 段噴射噴霧の噴射率と噴霧特性”
自動車技術会論文集, vol. 34 No. 2, p. 63-68, 2003
- (17) 飯田 英登, 田中 健太郎, 葛綿 秀雄, 松村 恵理子,
ルドルト マリー, 千田 二郎, 藤本 元
“ディーゼル噴射ノズルにおける内部流動が噴霧の微粒化に与える影

響”

自動車技術会論文集， vol.34 No.4， p57-62， 2003

- (18) 三輪 恵，石山 拓二，劉 育民，大久保 智浩
“ディーゼル噴霧の初期液滴群の空間分布
日本機械学会論文集（B編），64巻624号，p.349-355，1997
- (19) Ali MOHAMMADI，阿部 誠，三輪 恵
“ディーゼル噴霧の液滴群の挙動と周囲気体の導入過程に関する研究”
日本機械学会論文集（B編），64巻625号，p.350-356，1997
- (20) 合田 英治，木戸口 善行，新田 雅俊，三輪 恵
“ディーゼル微粒子低減のための高圧噴射と高スキッシュ燃焼の評価”
自動車技術会論文集， vol.34 No.3， p49-54， 2003
- (21) 橋詰 剛，宮本 武司，浅海 靖男，青柳 友三
“層状混合気の圧縮着火による低スモーク燃焼”
自動車技術会論文集， vol.31 No.3， p.17-23， 2000
- (22) 松井 幸雄，木村 修二，小池 正生
“小形DIディーゼル機関の新燃焼コンセプト
- 第1報：基本燃焼コンセプトの紹介 -”
自動車技術会論文集， vol.28 No.1， p.41-46， 1997
- (23) 木村 修二，松井 幸雄，小池 正生

- “小形 DI ディーゼル機関の新燃焼コンセプト
- 第 2 報:新コンセプト燃焼の多気筒機関への適応- ”
自動車技術会論文集, vol.28 No.2, p.29-34, 1997
- (24) 木村 修二, 松井 幸雄, 小池 正生
“小形 DI ディーゼル機関の新燃焼コンセプト
-第 3 報:MK 燃焼領域拡大の可能性- ”
自動車技術会論文集, vol.29 No.3, p.55-60, 1998
- (25) 木村 修二, 松井 幸雄, 上原 哲也, 橋本 慶紀
“小形直噴ディーゼル機関の新燃焼コンセプト
-第 4 報:高圧噴射化による低温予混合型燃焼コンセプトの適用領域
の拡大- ”
自動車技術会論文集, vol.28 No.2, p.23-28, 1998
- (26) 木村 修二, 村中 重夫, 青木 敦, 橋本 慶紀
“小形直噴ディーゼル機関の新燃焼コンセプト—第 5 報:低温予混合
型燃焼(MK 燃焼)による低エミッションと高効率の可能性
自動車技術会論文集, vol.30 No.3, p.11-16, 1999
- (27) 相吉澤 英二, 長谷川 学, 川島 純一, 中村 重夫
“超小型 DI ディーゼルエンジンの燃焼特性に関する研究”
自動車技術会論文集, vol.31 No.3, p.11-16, 2000
- (28) 小川 孝, 佐藤 武, 山田 光正, 柴田 正仁, 堀田 義博, 中北 清己
“渦流室式ディーゼル機関の燃焼改善による排気浄化 -第 1 報:噴射
系・燃焼室改良による NO_x・パーティキュレートの同時低減-”

- 自動車技術会論文集, vol.27 No.4, p.33-38, 1996
- (29) 堀田 義博, 中北 清己, 稲吉 三七二, 佐藤 武, 山田 光正
“渦流室式ディーゼル機関の燃焼改善による排気浄化 -第 2 報:初期噴射率抑制による低負荷時のパーティキュレート低減-”
自動車技術会論文集, vol.27 No.4, p.39-44, 1996
- (30) 中北 清己, 稲吉 三七二, 堀田 義博, 小川 孝, 山田 光正
“渦流室式ディーゼル機関の燃焼改善による排気浄化 -第 3 報 中負荷時のスモーク生成要因とその低減-”
自動車技術会論文集, vol.27 No.4, p.45-51, 1996
- (31) 堀田 義博, 中北 清己, 稲吉 三七二, 小川 孝, 山田 光正
“渦流室式ディーゼル機関の燃焼改善による排気浄化 -第 4 報 主室形状改良によるスモーク低減-”
自動車技術会論文集, vol.28 No.2, p.47-54, 1997
- (32) 堀田 義博, 中北 清己, 稲吉 三七二, 冬頭 孝之, 渡部 哲
“小型高速 DI ディーゼルの燃焼改善 -第 1 報 高速・全負荷時のスモーク生成要因-”
自動車技術会論文集, vol.31 No.3, p.5-10, 2000
- (33) 堀田 義博, 稲吉 三七二, 中北 清己, 秋濱 一弘, 稲垣 和久, 阪田 一郎
“高過給・高 EGR と高圧噴射による HSDI ディーゼル機関の大幅排気低減 (第 1 報) -排気の低減効果とその改善メカニズム-”
自動車技術会論文集, vol.37 No.6, p139-p145, 2006

- (34) 飯田 訓正
“大学における HCCI 燃焼研究”
自動車技術会 Motor Ring, No.21, 2005
- (35) 田 大秀, 石井 和明, 飯田 訓正
“予混合自己着火機関における Methane/n-Butane 混合燃料の燃焼実験および素反応数値解析”
自動車技術会論文集, vol.34 No.4, p69-p74, 2006
- (36) Thring R. H.
“Homogeneous-Charge Compression-Ignition(HCCI) Engine”
SAE Paper 892068, 1989
- (37) 五十嵐 哲也, 飯田 訓正
“予混合圧縮着火エンジンにおける DME および n-Butane 燃料の自己着火・燃焼過程”
日本機械学会論文集 (B 編), vol.64 No.618, p.279-286, 1998
- (38) 小川 英之, 宮本 登, 酒井 厚, 赤尾 圭一
“燃料の蒸留温度低下による二段噴射予混合圧縮着火機関の燃焼改善”
自動車技術会論文集, vol.35 No.3, p29-p34, 2004
- (39) 熊野 賢吾, 飯田 訓正
“燃焼室内の不均質性が DME 空気予混合気の HCCI 燃焼に及ぼす影響”
自動車技術会論文集, vol.36 No.1, p93-p98, 2005

- (40) 小島 雄一郎, 飯田 訓正
“DME を燃料とする高効率 HCCI 機関の設計 -自己着火時期・燃焼反応速度の制御と燃焼効率の確保-
自動車技術会論文集, vol.36 No.1, p99-p104, 2005
- (41) 山下 大輔, 灌 淳杓, 佐藤 進, 飯田 訓正
“HCCI 機関におけるメタン/DME 混合燃料の自着火と燃焼機構に関する研究”
自動車技術会論文集, vol.36 No.6, p85-p90, 2005
- (42) 池本 雅里, 小島 雄一郎, 飯田 訓正
“DME を燃料とする HCCI 機関の EGR による制御システムの開発”
自動車技術会論文集, vol.37 No.1, p65-p70, 2006
- (43) 佐藤 進, 山下 大輔, 飯田 訓正
“予混合圧縮自着火燃焼に及ぼす燃料成分の影響 (第一報) -燃料成分の違いが予混合気の酸化反応過程に及ぼす影響-”
自動車技術会論文集, vol.38 No.2, p113-p118, 2007
- (44) 佐藤 進, 山下 大輔, 飯田 訓正
“予混合圧縮自着火燃焼に及ぼす燃料成分の影響 (第二報) -二成分混合燃料の混合割合が HCCI エンジンの運転領域に及ぼす影響-”
自動車技術会論文集, vol.38 No.2, p119-p124, 2007
- (45) 山根 浩二, 浅川 智洋, 沼尾 久孝, 小森 正憲
“バイオディーゼル燃料使用時の DPF の特性 (第 1 報) -DPF の車両走行およびリグ試験の結果-”

- 自動車技術会論文集, vol.35 No.3, p.59-64, 2004
- (46) 山根 浩二, 遊木 龍, 河崎 澄, 浅川 智洋, 沼尾 久孝,
小森 正憲
“バイオディーゼル燃料使用時の DPF の特性 (第 2 報) -DPF 使用時
の排ガス特性-”
自動車技術会論文集, vol.36 No.1, p.59-64, 2005
- (47) 登坂 茂, 藤原 康博
“ディーゼル機関排出微粒子の生成に及ぼす燃料性状の影響”
日本機械学会論文集(B編), 第55巻, p. 253-256, 1989
- (48) R. T. Morrison, R. N. Boyd
“モリソンボイド有機化学 (下) 第 6 版”
東京化学同人, p.1243-1244, 1994
- (49) 北村 泰隆, 浅尾 憲, 東 浩一朗, 北村 高明, 千田 二郎, 藤本 元,
登坂 茂, 藤原 康博
“燃料分子構造が PAH 生成特性に及ぼす影響”
日本機械学会論文集 (B 編), vol.70 No.696, p.2220-2226, 2004
- (50) H. Bockhorn
“Soot Formation in Combustion Mechanism and Models”
Springer-Verlag, vol.4, 1994
- (51) 草鹿 仁, 山本 高之, 大聖 泰弘, 齊藤 孟
“過濃混合気における多環芳香族及び微粒子の生成過程”

- 自動車技術会論文集, vol.31 No.3, p.63-69, 2000
- (52) 西島 英治, 草鹿 仁, 大聖 泰弘, 細井 肇, 新井 智
“多環芳香族, 微粒子の生成過程に関する基礎研究”
自動車技術会講演前刷集, No.110-01, p.11-16, 2001
- (53) 森島 彰紀, 草鹿 仁, 大聖 泰弘
“ディーゼル燃焼における微粒子生成過程の解析”
自動車技術会論文集, vol.38 No.1, p.151-156, 2007
- (54) 千田 次郎, 藤本 元, 川野 大輔, 堀田 勇, 川上 和也
“低エミッション・燃焼制御のための燃料設計コンセプト”
自動車技術会論文集, vol.31 No.2, p.11-16, 2000
- (55) 川野 大輔, 川上 和也, 島田 敦史, 千田 二郎, 藤本 元, 後藤 雄一, 小高 松男, 石井 素, 鈴木 央一
“低エミッション・燃料制御のための燃料設計コンセプト (第2報)
-混合燃料の噴霧特性に対する燃料組成の影響-”
自動車技術会論文集, vol.34 No.2, p.11-16, 2003
- (56) 川野 大輔, 島田 敦史, 畔地 直樹, 千田 二郎, 藤本 元
“低エミッション・燃焼制御のための燃料設計コンセプト (第3報) -
減圧沸騰が混合燃料の噴霧特性に与える影響-”
自動車技術会論文集, vol.34 No.4, p.107-112, 2003
- (57) 和田 好充, 川野 大輔, 島田 敦史, 千田 二郎, 藤本 元
“低エミッション・燃焼制御のための燃料設計コンセプト (第5報) -

- 混合燃料の燃焼・排気特性-”
自動車技術会講演前刷集, No. 103-02, p. 13-16, 2002
- (58) 藤本 佳夫, 塚崎 之弘, 武井 康典, 中田 雅彦, 小川 忠男
“ディーゼル排出ガス低減に関する軽油性状の研究 - 第1報 直噴ディーゼルエンジンの粒子状物質への影響 -”
自動車技術会論文集, vol. 27 No. 1, p. 46-51, 1996
- (59) 中北 清己, 高須 施聞, 伴 仁司, 小川 忠男, 塚崎 之弘
“軽油性状がディーゼル排気に及ぼす影響 -第1報:代表的な3種の軽油での燃焼・排気特性の比較-”
自動車技術会論文集, vol. 30 No. 2, p. 55-62, 1999
- (60) 高鳥 芳樹, 政所 良行, 秋浜 一弘, 木崎 好美, 中北 清己,
塚崎 之弘
“軽油性状がディーゼル排気に及ぼす影響 -第2報:パラフィン部位の分枝構造がベンゼンおよびすすに及ぼす影響-”
自動車技術会論文集, vol. 30 No. 2, p. 63-68, 1999
- (61) 高鳥 芳樹, 政所 良行, 小川 忠男, 秋浜 一弘, 中北 清己,
塚崎 之弘
“軽油性状がディーゼル排気に及ぼす影響 -第3報:シクロパラフィンがベンゼンおよびすす生成に及ぼす影響-”
自動車技術会論文集, vol. 30 No. 2, p. 69-74, 1999
- (62) 李 晟旭, 草鹿 仁, 大聖 泰弘
“ディーゼル燃料の性状が噴霧及び燃焼に及ぼす影響”
自動車技術会論文集, vol. 33 No. 3, p. 49-54, 2002

- (63) 小熊 光晴, 木下 幸一, 後藤 新一, 福本 雅弘
“GTL ディーゼルエンジンの性能と排気”
自動車技術会論文集, vol.34 No.4, p.101-106, 2003
- (64) 糸中 亮, 本田 知浩, 野口 慶明
“直噴式ディーゼル機関を用いた GTL 軽油の噴霧燃焼の可視化”
自動車技術会論文集, vol.35 No.3, p.53-58, 2004
- (65) 西海 亮児, 塚崎 之弘, 伊藤 寿記
“パラフィン燃料性状のディーゼルパーティキュレートに及ぼす影響”
自動車技術会論文集, vol.36 No.6, p.111-116, 2005
- (66) 辻村 拓, 後藤 新一, 松原 秀樹
“GTL 軽油性状がディーゼル車両排出ガス特性に及ぼす影響”
自動車技術会論文集, vol.37 No.1, p.59-64, 2006
- (67) 辻村 拓, 後藤 新一, 松原 秀樹
“GTL 軽油ディーゼル車両の粒子状物質排出特性に関する研究”
自動車技術会論文集, vol.37 No.6, p.147-153, 2006
- (68) 三澤 誠太郎, 森 昌昭, 北野 康司, 坂田 一郎,
リチャード クラーク
“GTL 燃料性状が直噴ディーゼルエンジンの燃焼に及ぼす影響”
自動車技術会論文集, vol.38 No.2, p.167-172, 2007
- (69) S.C. Sorenson, Svend-Erik Mikkelsen

“Performance and Emissions of a 0.273 Liter Direct Injection Diesel Engine Fuelled With Neat Dimethyl Ether”

SES Paper No.950064

- (70) 村山 正, 宮本 登, 近久 武美
メタノールを使用する無煙, 低 NOx ディーゼル機関に関する研究”
日本機械学会論文集 (B 編), vol.47 No.417, p.904-910, 1979
- (71) 村山 正, 宮本 登, 山田 貴延, 川島 純一
“アルコール駆動ディーゼル機関に関する研究”
日本機械学会論文集 (B 編), vol.48 No.434, p.2134-2141, 1982
- (72) 鍋谷 浩志, 岩本 悟志
“バイオディーゼル燃料に関する研究開発の動向”
日本マリンエンジニアリング学会誌, vol.40 No.6, p7-10, 2005
- (73) 有馬輝芳, 宮川健司, 宮本 登, 辻 充
“燃料への含酸素物質添加がディーゼル燃焼・排気特性に及ぼす影響”
日本機械学会論文集 (B 編), 62 巻 601 号, p282-287, 1996
- (74) 宮本 登, 小川 英之, Nobi Mohammad NURUN, 小畑 浩一,
有馬 輝芳
“含酸素燃料によるディーゼル燃焼の低エミッション・高効率化とその特性”
日本機械学会論文集 (B 編), 64 巻 620 号, p306-312, 1998

- (75) 木村 範孝, 濱田 康信, 小川 英之, 宮本 登
“下方可視化機関による高含酸素燃料のディーゼル燃焼解析”
自動車技術会学術講演前刷集, No. 76-00, p. 1-4, 2000
- (76) 小川 英之, 屋木 理志, 宮本 登
“含酸素燃料の PAH 生成機構に関する化学動力学的解析
自動車技術会論文集, vol33 No. 4, p85-90, 2002
- (77) 土屋賢次
“含酸素燃料によるディーゼルエンジンの排出ガス低減の研究
—第 3 報: エンジンの排出ガス低減技術について—”
自動車技術会学術講演前刷集, No. 74-99, p. 9-12, 1999
- (78) 森久浩樹, 富山俊男, 鈴木 護, 綿貫博亮, 滝沢千秋, 篠田実男, 寺
田 泉, 長谷川 勉, 山平茂美
“含酸素燃料によるディーゼルエンジンの排出ガス低減の研究
—第 1 報: 各種含酸素化合物の排出ガス低減効果—”
自動車技術会学術講演前刷集, No. 74-99, p. 1-4, 1999
- (79) S. C. Sorenson, Svend-Erik Mikkelsen
“Performance and Emissions of a 0.273 Liter Direct Injection
Diesel Engine Fuelled With Neat Dimethyl Ether”
SES Paper No. 950064
- (80) H. Bockhorn
“Soot Formation in combustion Mechanism and Models”
Spring-Verla, p. 4, 1994

- (81) 北村 高明, 千田 二郎, 藤本 元
 “含酸素燃料のすす生成抑制効果に関する化学反応論的解析
 —第1報: 含酸素燃料構造が PAH 生成特性に及ぼす影響”
 自動車技術会論文集, vol132 No.1, p41-46, 2001
- (82) 北村 高明, 伊藤 貴之, 千田 二郎, 藤本 元
 “含酸素燃料のすす生成抑制効果に関する化学反応論的解析
 —第2報: 燃料混合機形成が PAH 生成のベル型温度依存性に及ぼす影響”
 自動車技術会論文集, vol132 No.2, p37-42, 2001
- (83) 北村 高明, 伊藤 貴之, 千田 二郎, 藤本 元
 “含酸素燃料のすす生成抑制効果に関する化学反応論的解析 (第3報) —含酸素燃料のすす粒子生成に関する等量比—温度依存性—”
 自動車技術会論文集, vol134 No.1, p33-38, 2003
- (84) 北村 高明, 伊藤 貴之, 千田 二郎, 藤本 元
 “含酸素燃料のすす生成抑制効果に関する化学反応論的解析 (第4報) —すす生成の等量比—温度依存性を考慮した無煙ディーゼル燃焼コンセプト—”
 自動車技術会論文集, vol134 No.1, p39-45, 2003
- (85) 北村 高明, 伊藤 貴之, 植田 真人, 松本 健雄, 千田 二郎, 藤本 元
 “含酸素燃料噴霧火炎内のすす濃度に及ぼす諸因子の影響 (第1報) —火炎浮き上がり領域の空気導入特性とすす生成特性との相関—”
 自動車技術会 学術講演前刷集, No.102-02, p.13-16, 2002

- (86) 伊藤 貴之, 北村 高明, 植田 真人, 松本 健雄, 千田 二郎,
藤本 元
“含酸素燃料噴霧火炎内のすす濃度に及ぼす諸因子の影響 (第2報)
—すす生成特性に及ぼす火炎温度の影響—”
自動車技術会 学術講演前刷集, No.102-02, p.17-20, 2002

謝 辞

本研究を遂行するにあたり，終始懇切なるご指導を賜った北海道工業大学 機械システム工学科 登坂 茂教授ならびに藤原康博名誉教授に対し，深甚なる感謝の意を表する次第である。

また，本論文をまとめるにあたり，北海道大学大学院 工学研究科 小川英之教授，北海道工業大学 機械システム工学科 高島 敏行教授ならびに一ノ宮 修教授からは貴重なご指導とご助言を賜った。ここに喪心より謝意を表する次第である。

北海道自動車短期大学 村山 正 元学長からは本研究を始める機会をいただき，終始懇切なるご指導とご助言を賜った。同じく北海道自動車短期大学 丸山晃市学長には終始温かいご指導を頂いた。ここに喪心より謝意を表する次第である。

また，本研究に関して格別なご指導とご協力をいただいた北海道自動車短期大学 自動車工業科 能戸 正教授，城戸章宏教授ならびに永倉史倫技師には心から感謝の意を表する。

なお，本研究を行うにあたり，北海道工業大学大学院 機械システム専攻修了生 田沼正義氏，多田真和君，北海道工業大学大学院 機械システム専攻 恒川晴樹君，佐藤好恵さん，ならびに多くの北海道工業大学 機械工学科 熱機関研究室・エンジンシステム研究室卒業生諸氏のご協力をいただいた。ここに深く謝意を表する。

また，(株)日産自動車 パワートレイン開発本部の皆様には本研究に関して格別なご指導とご協力をいただいた。ここに深く謝意を表する。

さらに，北海道自動車短期大学 自動車工業科の諸先生，ならびに北海道工業大学 機械システム工学科の諸先生には平素多方面でお世話を頂いた。ここに心から謝意を表したい。

最後に，陰で終始献身的に研究活動を支えてくれた家族に深く感謝する。