

報 文 2

オレフィン分の層流燃焼速度における 当量比依存性・圧力依存性に関する研究

中央技術研究所 燃料研究所
燃料技術グループ

おばた けん
小島 健



大分大学 工学部
機械・エネルギーシステム工学科

教授

たのうえ きみとし
田上 公俊



大分大学 工学部
機械・エネルギーシステム工学科
准教授

はしもと じゅん
橋本 淳



茨城大学 工学部 機械工学科
准教授

たなか こうたろう
田中 光太郎



1. はじめに

日本国内の石油製品の需要は2000年代前半にピークを迎え、その後減少が続いている。特にガソリンや軽油等の需要減少に比して船舶用燃料やボイラー用燃料などの産業用で使用される重油需要の減少が大きく、今後も燃料油全体に占める重油の比率は減少すると見込まれている(図1)¹⁾。その対応としては、原油の精製過程で連産品として得られる重質留分を分解装置で軽質留分へ転換するのが主流であり、主に流動接触分解装置(FCC: Fluid Catalytic Cracking)が用いられる。FCCの主生産物はCCG(Catalytic Cracked Gasoline)と呼ばれるガソリン留分であり、オレフィン分(不飽和脂肪族炭化水素)を多く含むことが特徴である。需要構造の変化により、製品ガソリン中のCCG比率は上昇していくことが想定される。

また、ガソリン製造の観点からも、芳香族成分の化学品化がトレンドとなっている中、オレフィン分、ひいて

はCCG比率の増加が想定される。即ち、高オクタン価の芳香族成分(ベンゼン、トルエン、キシレン等)をガソリンから化学品にシフトする場合、ガソリンにはその代替として、他の高オクタンを有する成分を補填する必要がある。高オクタン価成分としては含酸素化合物であるETBE(Ethyl tert-butyl ether)、イソオクタン(2,2,4-Trimethyl pentane)などの分岐パラフィン類、オレフィン類などが挙げられるが、オレフィン類はFCCにより安価かつ大量に製造できる点でしばしば選択される。

ここでガソリンの製造方法から品質の方に目を転じると、最も重要視されるのはオクタン価である。オクタン価は自己着火しにくさの指標であり、オクタン価が低い燃料はノッキングと呼ばれる異常燃焼を起こしやすい。学術的には、オクタン価および自己着火性は着火遅れと呼ばれるパラメータとして研究の対象となっている。着火遅れは燃料が所定の温度に達してから着火に至る時間であり、分子構造との関連などが研究され、各種炭化水素の構造から自己

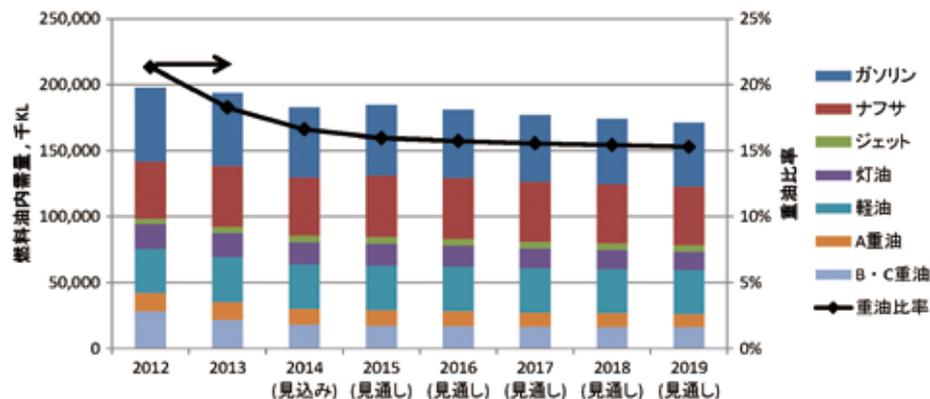


図1 石油製品の国内販売量推移

着火の反応スキームを自動生成するソフトウェアも開発されている²⁾。

一方、エンジン内で実際に起こっている燃焼を考慮したとき、着火性だけでなく燃焼速度も重要な性質であると考えられる。ガソリンエンジンではスパークプラグで点火を行い、火炎が燃焼室側面やピストン上面へ伝播する。理想的なガソリンエンジンのサイクルであるオットーサイクルでは、ピストンが一番上に来た時(上死点)に一瞬で燃焼が完了することを想定しており、その場合は燃焼のエネルギーが最も効率よくピストンを押す力となって高い熱効率が実現される。実際のエンジンでは燃焼の伝播速度は有限であり、点火のタイミング等の調整により最適化を行うものの、下がり始めたピストンを後から燃焼面が追いかけて押すような形となり、オットーサイクルに比べ熱効率が劣ってしまう。即ち、燃料の燃焼速度はエンジンの熱効率や燃費に影響する。燃焼速度の学術的な検討については、着火遅れに比べると進んでいないのが現状である。これは、着火遅れの測定に比べて装置が複雑になってしまうこと、また物質輸送が燃焼速度に影響するため反応スキームの検討が難しいこと、などが原因として考えられる。

そこで、本稿では今後ガソリン中の比率が上昇すると想定されるオレフィンを対象とし、燃焼速度についてオクタン価標準燃料として用いられる n-ヘプタン、イソオクタンと比較した。また、エンジンの燃焼室内はピストンによる圧縮で高圧になっていることに鑑み、燃焼速度の基本的な特性である当量比(空気と燃料の比)依存性だけでなく、圧力依存性の検討も行った。

2. 層流燃焼速度とその測定方法

エンジンの燃焼室内での燃焼速度は、燃料そのものの特性だけでなく空気の流れの影響を受けるため、本稿では燃料そのものの特性である層流燃焼速度に着目した。火炎は空間的な制約や空気の流れの影響が無ければ点火を行った点から球状に伝播するが、伝播に従って火炎面の面積は増大するため、火炎が引き伸ばされることになる。層流燃焼速度は球状に伝播する際の火炎伝播速度を解析し、密度を除いて得た燃焼速度に対して火炎伸長の影響を除くことで算出する(図2)。なお、乱れの影響を受けた状態においても、局所の火炎面の先端の進む速度は層流燃焼速度に対応するため、実エンジンでの燃焼解析においても層流燃焼速度は重要なパラメータである。

層流燃焼速度を算出するための元データである火炎伝播速度は、図3に示した定圧燃焼容器で測定される。一般的に用いられる定容燃焼容器ではなく、燃焼による圧力上昇の影響を除くため、圧力の逃し弁を設置して定圧としている点が大きな特徴である。本装置では内部容器(容積約1L)と外部容器(容積約18L)の二重構造となっており、初期の圧力は2つの容器の間で同じ値としてある。燃焼によって内部容器の圧力が上昇すると、逃し弁が作動して内

外の差圧が無くなるまでガスの移動が起きる。外部容器は内部容器に対して十分に大きい(約18倍)ので、全体としてはほぼ定圧下での実験が可能となる。

火炎伝播の測定は、燃料と空気を燃焼容器内に導入し、ファンにより十分に攪拌した後、気体の流れがなくなるまで静置してから電極を用いて点火させ、その様子を高速度カメラで撮影し画像を解析することで求めた。

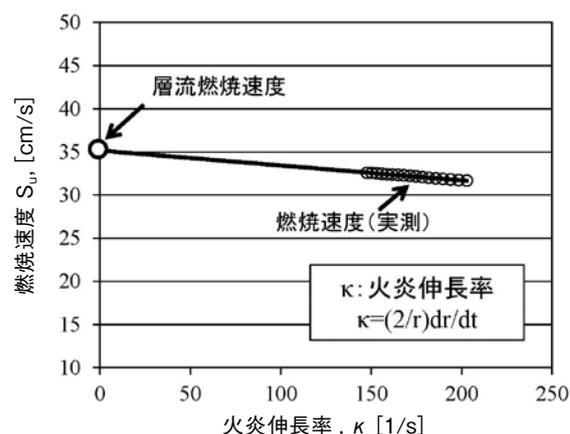


図2 層流燃焼速度の算出

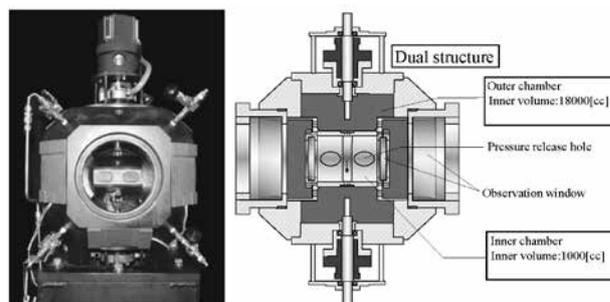


図3 定圧燃焼容器(左:装置写真、右:内面模式図)

3. 層流燃焼速度測定結果

オレフィン分として2-ペンテンを、比較対象として n-ヘプタン、イソオクタンを用い、層流燃焼速度を測定した。図4に大気圧下での当量比依存性を示す。横軸の当量比は燃料が完全燃焼するのに必要な空気量と実際の空気量との比であり、低いほど燃料が希薄な状態であることを意味する。なお、実際のガソリンエンジンでは、後段の排出ガス処理の都合上当量比1付近で運転される。どの燃料も当量比1.1をピークとした山なりのカーブを示した。当量比1未満(希薄側)では n-ヘプタンが最も高い層流燃焼速度を示したが、実用域を含む当量比1以上(理論空燃比及び過濃側)では2-ペンテンが最も高い層流燃焼速度を持つことが分かった。

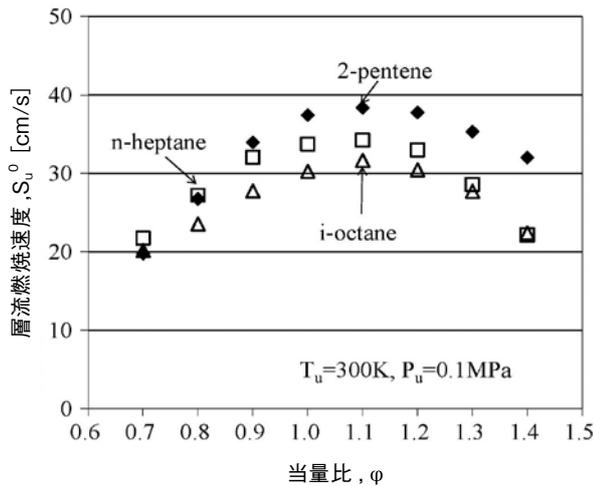


図4 層流燃焼速度の当量比依存性

図5に、層流燃焼速度の圧力依存性を示す。なお、当量比1.0付近では火炎伝播が不安定化し層流燃焼速度を測定することができなかつたため、火炎の安定化のためHeを添加し、かつ当量比0.8で測定を行った。n-ヘプタンとイソオクタンはほぼ同じ層流燃焼速度を示す一方、2-ペンテンは1.0MPaではn-ヘプタン、イソオクタンより高く、逆に2.0MPaでは低い結果となった。炭化水素の層流燃焼速度の圧力依存性については、Spaldingによる簡易解析として $S_u^0 \propto P^{(n-2)/2}$ (S_u^0 は層流燃焼速度、 P は圧力、 n は総括反応次数) という関係にあることが知られており³⁾、図5に示したような両対数グラフでは直線関係となる。2-ペンテンではやや直線性が悪く、今後誤差も含めた形での精査が必要となる。

上記のとおり、2-ペンテンは実用的な当量比においてオクタン価の標準燃料として用いられるn-ヘプタン、イソオクタンよりも高い層流燃焼速度を持つ可能性が示された。ただし、実際のガソリン製造を想定した時、オクタン価維持の観点および芳香族の化学品化の観点から、オレフィン分は芳香族類との振替になると考えられる。既往の報告では、一点データであり、かつ火炎伸長の影響を無視しているものの、ガソリン中の代表的な芳香族類であるトルエンはイソオクタンとn-ヘプタンとの中間程度の層流燃焼速度を持ち、2-ペンテンよりも低いことが示されている(図6)⁴⁾。今後トルエンの層流燃焼速度の当量比依存性、圧力依存性についても実験を進め、芳香族分からオレフィン分への振替が層流燃焼速度に及ぼす影響について検証する予定である。

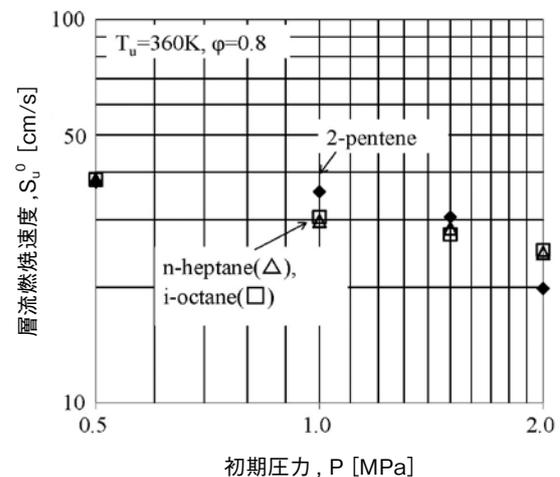
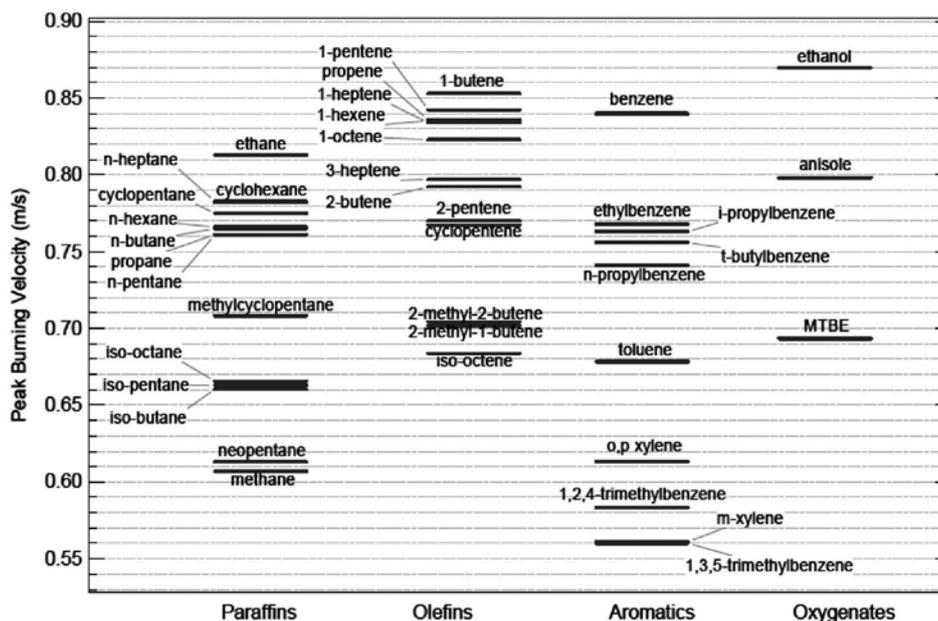


図5 層流燃焼速度の圧力依存性

図6 既往の燃焼速度報告値⁴⁾

4. 反応モデルによる検証・考察

実験値に対する考察の一助として、2-ペンテンについて反応モデルによる検証を行った。ここで、反応モデルはラジカル等の反応中間体の生成・消費を含む素反応群と各素反応の反応速度を総称したものである。対象物質や簡略化の度合いにもよるが、反応モデルは100を超える反応中間体と1,000を超える素反応を含むことがあるため、反応動力学に基づいて自動的に反応モデルを生成するソフトが使用されることが多い。本検討では、フランスのナンシー大学が開発したEXGAS⁵⁾を用いて反応モデルを作成した。数値計算で層流燃焼速度を算出するには、反応モデルだけでなく温度・圧力等の条件を与えて実際の反応計算を行う必要があり、本検討では化学反応解析支援ソフトCHEMKIN-PRO⁶⁾を用いた。

2-ペンテンの当量比依存性についての検証結果を図7に、圧力依存性についての検証結果を図8に示す。当量比依存性については、当量比1以下(希薄側)では定量的にも良く一致する結果が得られ、当量比1を超える領域(過濃側)でも山なりのカーブになる点および過濃側が希薄側に比べ高い層流燃焼速度を示す点など定性的な傾向を再現することができた(cf. n-ヘプタン、イソオクタンは希薄側と過濃側の層流燃焼速度が同程度)。圧力依存性については、定量的には改善の余地が残るものの、両対数グラフ上で圧力上昇により直線的に減少していく点など、こちらも定量的には理論と一致する結果が得られた。

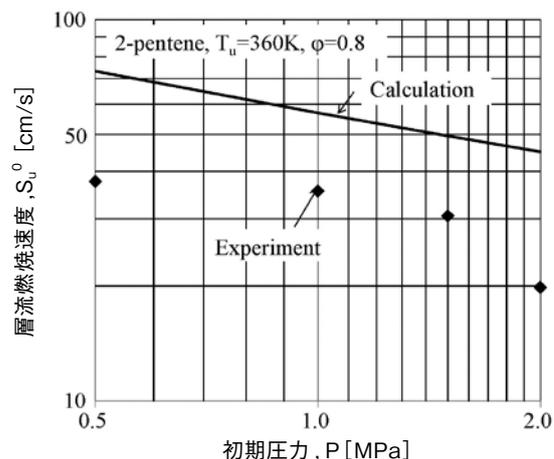


図8 2-ペンテンの実験値と計算値の比較(圧力依存性)

上記計算結果について、特に過濃側での反応速度低下が低い点に着目し、反応経路の解析を行った。過濃領域での主反応ルートを図9に示す。一番下に表記しているC₅H₁₀から直接、もしくはC₅H₉ラジカルのみを経由してCH₃ラジカルが生成するルートがあることが分かる。n-ヘプタンなどのパラフィン類は、一般にC7(炭素数7、以下同様)→C3→C2→C1などのように炭素数が順次減少するようなルートを通ることが知られており、出発物質から直接、もしくは短いルートでC1まで反応が進むことが2-ペンテンの特徴であると言える。

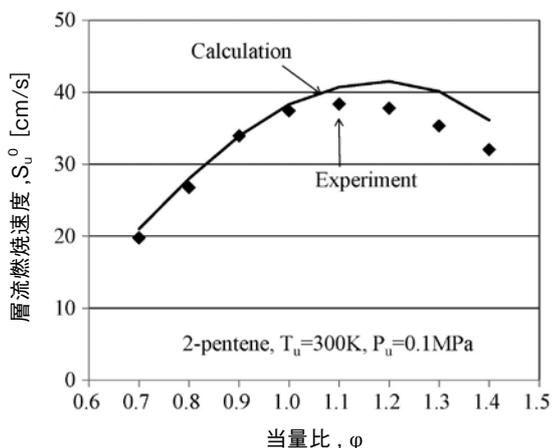


図7 2-ペンテンの実験値と計算値の比較(当量比依存性)

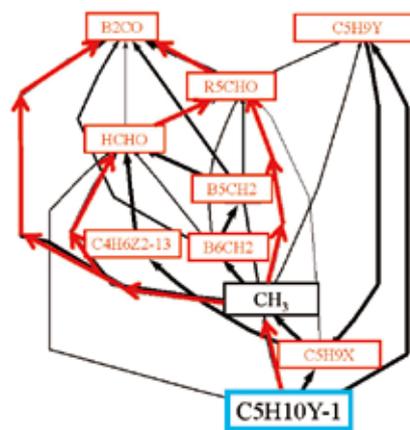


図9 2-ペンテンの圧力0.1MPa、当量比1.4における反応経路解析

(C₅H₉X等の表記は、ラジカル等の中間物質のCHEMKIN-PRO上での表記である)

過濃域での層流燃焼速度減少が小さい理由をさらに解明するため、上記反応経路で重要であることが判明したCH₃ラジカルの感度解析を行った。結果を図10に示す。感度解析とは、各反応の反応速度を変更したときの影響度を示すものであり、今回の結果では正の感度が大きい(図中右に大きいバーが出ています)ときにCH₃ラジカルが生成されやすく、負の感度が大きいときにCH₃ラジカルが消費

されやすいことを示している。2-ペンテンでは過濃域でもOHラジカルやOラジカルによるCH₃ラジカルの消費の感度がほとんど変わっていないことが分かる。別途実施したn-ヘプタンにおけるCH₃ラジカルの感度解析の結果を図11に示すが、n-ヘプタンでは過濃側で正負ともに感度が低くなっており、特にOHラジカルによるCH₃ラジカルの消費の感度低下が著しい。即ち、n-ヘプタンでは過濃側でCH₃ラジカルの消費が低下し、反応過程がその段階で停滞することで最終的な層流燃焼速度が低下している可能性がある。一方、2-ペンテンでは過濃側でもCH₃ラジカルの消費が保たれており、反応過程の停滞がなく層流燃焼速度も低下していないと考えられる。今後は構造と反応経路の関係や、CH₃ラジカルだけでなくOラジカル、OHラジカル等の生成・消費についても検討を行い、オレフィン分の反応について知見を深めてゆく。

5. まとめ

今後ガソリン中の比率が増加すると予想されるオレフィン分に着目し、層流燃焼速度の当量比依存性、圧力依存性を検討した。ガソリンのオクタン価標準燃料として用いられるn-ヘプタン、イソオクタンと比較したところ、当量比依存性においては過濃側で2-ペンテンが高い層流燃焼速度を示すこと、圧力依存性においては1.0MPa付近で高い層流燃焼速度を示す可能性があることが分かった。過濃側での高い層流燃焼速度については、出発物質から直接、もしくは短いルートでCH₃ラジカルが生成すること、またCH₃ラジカルの消費速度が過濃側でも低下しにくいことが原因であると考えられる。今後はオレフィン分との振替が想定される芳香族分についても実験を行い、振替による層流燃焼速度への影響について検証する予定である。

6. おわりに

本稿は、大分大学 工学部 機械・エネルギーシステム工学科 田上教授、橋本准教授および茨城大学 工学部 機械工学科 田中准教授との共同研究の結果をまとめたものである。

— 引用文献 —

- 1) 経済産業省 石油製品需要想定検討会 燃料油ワーキンググループ;平成 27 ~ 31 年度石油製品需要見通し案(2015 年 4 月 9 日)より抜粋
- 2) KUCRS <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/KUCRS/index.htm>
- 3) Turns, S.R.; Introduction to Combustion (2000), McGraw-Hill.
- 4) J. T. Farrel et.al.; SAE Paper 2004-01-2936
- 5) EXGAS <http://ticri.inpl-nancy.fr/dcpr.fr/index.php?title=Exgas>
- 6) Reaction Design: CHEMKIN-PRO 15112, Reaction Design, Inc., San Diego (2011)

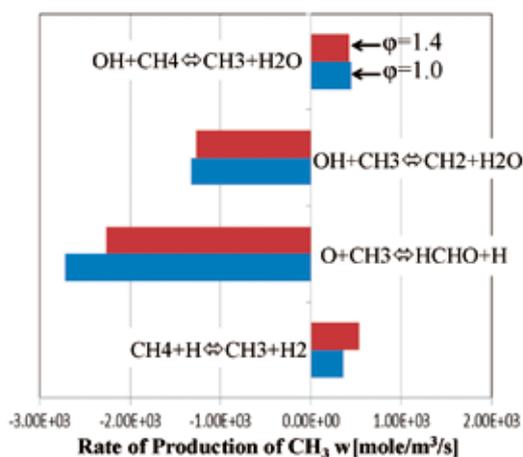


図10 2-ペンテンのCH₃ラジカル生成速度の感度解析結果

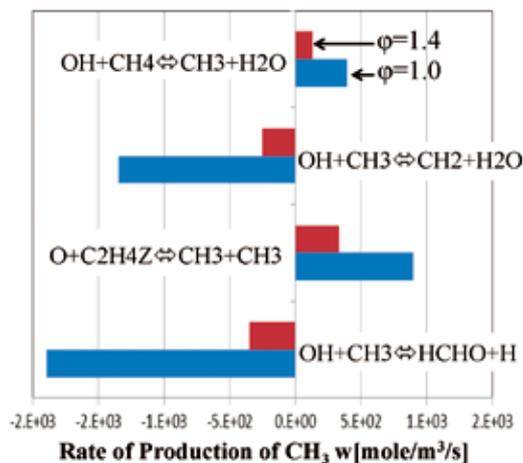


図11 n-ヘプタンのCH₃ラジカル生成速度の感度解析結果