

# A Proposal for Reformulation of Heavy Fuel Oil through Sonochemistry and Phase-Equilibrium Theory

Kazuo UEDA\*, Shunichi HANADA\*\*, Koichi TANAHASHI\*, Jiro SENDA\*\*\* and Yoshiaki WATANABE\*\*\*\*

(Received February 1, 2007)

In this study, authors aim to convert heavy fuel oils or solid fuels into lighter liquid fuel with high quality and propose new fuel reformulation method through sonochemistry approach and Phase-Equilibrium theory approach. The origin of sonochemistry is acoustic cavitation; nucleation, growth, and violent collapse. Here, instantaneous hot spot region with local temperature of several thousand Kelvin and pressure of several hundred Mega-Pascal is generated by the cavitation bubble collapse. The other approach is phase equilibrium for pure or multi-component fuel. The vapor characteristics of heavy fuel oil mixed with lower boiling point fuel is improved by this approach. In this paper, the application of sonochemistry into heavy fuel or mixed fuel with two-component is reported.

**Key words** : Cavitation Bubble, Heavy Fuel Oil, Mixed Fuel, Sonochemistry, New Fuel Reformulation Method

**キーワード** : キャビテーション気泡, 重質系燃料, 混合燃料, ソノケミストリー, 新燃料改質手法

## 重質系燃料の相平衡理論・ソノケミストリー併用型燃料改質手法の提案

上田 一生・花田 俊一・棚橋 晃一・千田 二郎・渡辺 好章

### 1. はじめに

石油枯渇や環境保全の観点から、石油代替エネルギーの開発<sup>(1)(3)</sup>は現在の重要課題の一つではあるものの、限られた石油資源を有効利用することも重要である。石油精製時において副生成される重油やアスファルトは、その劣悪な性状故にエネルギー源としての需要が減少し、余剰傾向にある。また、その他にも重油と同程度またはそれより劣悪な性状を有するオイルサンドやタールシェルなどの資源が世界中に埋蔵しており、その埋蔵量は石油系燃料の3.5倍にも上ると言われている。これら重質系燃料は有効利用の観点から、

需要が多い軽質液体燃料への改質が有望視される。

そこで本研究では、重質系燃料の軽質液体燃料への改質を目的とした相平衡理論・ソノケミストリー併用型燃料改質手法を提案している。相平衡理論とは、化学熱力学により規定される溶液の相変化に関する理論である。例えば、高沸点燃料に低沸点燃料を混合すると、高沸点燃料の蒸発特性は相平衡理論により向上し、さらに、粘性や表面張力などの輸送物性も改善する<sup>(4)</sup>。一方、ソノケミストリーとは、超音波キャビテーションの化学作用を意味し<sup>(5)</sup>、これを燃料へ適用すると、燃料中の炭素結合が開裂し、炭素数の低い低分

\* Graduate Student, Department of Mechanical Engineering, Doshisha University, Kyoto  
Telephone: +81-774-65-7742, FAX: +81-774-65-7743, E-mail: [jsenda@mail.doshisha.ac.jp](mailto:jsenda@mail.doshisha.ac.jp)

\*\* TOYOTA MOTOR Co.,Ltd.

\*\*\* Department of Mechanical Engineering, Doshisha University, Kyoto  
Telephone/FAX: +81-774-65-6405

\*\*\*\* Department of Electrical Engineering, Doshisha University, Kyoto  
Telephone/FAX: +81-774-65-6268

子量成分へと改質する。ところが、ソノケミストリーによる燃料改質の効果は、溶液の蒸気圧に依存すると指摘されており<sup>(6-7)</sup>、低飽和蒸気圧である重質系燃料では改質効果が低い。そこで、先述の相平衡理論に基づき、重質系燃料に低沸点燃料を混合し、蒸発特性の向上という混合燃料の特性を利用することを試みる。

本論文では、種々の単成分燃料およびそれらの混合燃料を供試燃料とし、気泡挙動の観察および超音波燃料改質を行なった。そして、単成分燃料および混合燃料双方のソノケミストリーによる燃料改質の効果について検証した。

## 2. 燃料改質手法の提案

本研究で提案する燃料改質手法の要約を以下に記す。

### 2.1 低沸点燃料混合による物理特性の改善

物性が異なる相互溶解可能な燃料同士を混合すると、分子間相互作用により、各物理特性が変化する。その一例として、混合燃料の蒸発特性は先述の相平衡理論により規定され、図1に示すように双方の燃料の気液相が混在する二相領域を形成する。これにより、高沸点燃料である重質系燃料の蒸発特性は改善する。なお、本論文ではこれ以降、混合燃料の蒸気圧は飽和液体曲線上の圧力としている。

### 2.2 ソノケミストリーによる燃料改質

ソノケミストリーとは、超音波照射により生成したキャビテーション気泡の崩壊現象が引き起こす化学反応を指す。例えば、燃料などの溶液中に高強度な超音波を照射すると、図2に示すように生じた縦波により周期的に圧力変動が生じる。この圧力が溶液の飽和蒸気圧以下になると、溶存気体などを核にキャビテーション気泡が生成する。この気泡は、周囲の圧力変動に応じて膨張・収縮を繰り返し、やがてある大きさに達すると急激に崩壊する。この崩壊の際、気泡は準断熱圧縮され、その内部は 5000[K]、100[MPa]以上の高温・高圧場が形成される<sup>(8)</sup>。この崩壊現象を燃料へ適用すると、熱分解反応が生じ、炭素結合が開裂する。その結果、燃料は炭素数の低い低分子量成分へと改質される。また、重質系燃料中に多く含有される窒素や芳香族成分を除去することも可能であり<sup>(9)</sup>、ソノケミ

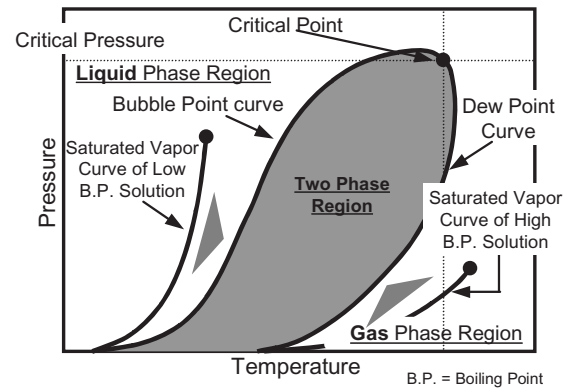


Fig. 1 Pressure-Temperature diagram of two-component fuel and pure fuel

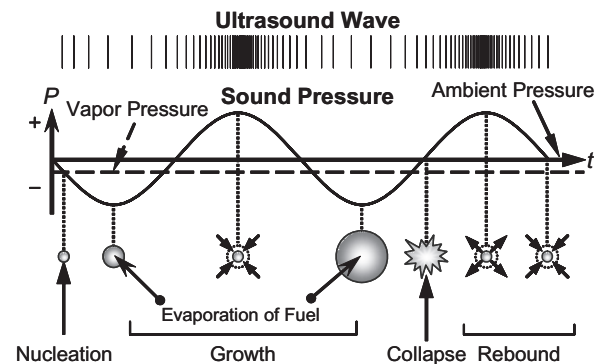


Fig. 2 Acoustic cavitation growth process from nucleation to collapse

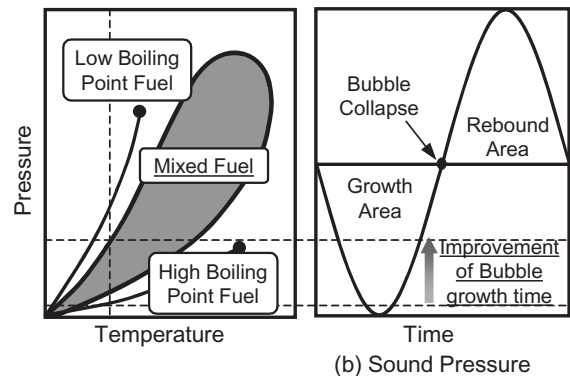


Fig. 3 Concept of applying of sonochemistry into fuel with two-component

ストリーは燃料改質において有効な手法である。

### 2.3 低沸点燃料混合によるソノケミカル反応の高効率化

上述した気液平衡の概念を利用すると、図3に示すように、超音波の音圧や周波数を変化することなく、ある等しい温度にて液体の圧力が溶液の蒸気圧以下となる負圧期間を改善することが可能となる。負圧期間は気泡の生成、成長に影響を与えることから、ソノ

ケミカル反応の効果を改善できる。重質量系燃料では、気泡の生成量や成長割合が低いため、蒸気圧の向上という混合燃料の特性を利用することで、高効率な反応が期待できる。また、本手法のアプローチでは、高効率な反応の他、同時に半固体状である重質系燃料の凝固点降下が生じ、低温流動性の向上効果も得られる。

### 3. 実験装置, 方法および条件

#### 3.1 供試燃料

本研究で使用した供試燃料はn-ヘプタン, n-デカン, n-ドデカン, n-トリデカン, n-ヘキサデカンの5種類の単成分燃料と、低飽和蒸気圧燃料であるn-ヘキサデカンをベースに、比較的飽和蒸気圧が高いn-デカンまたはn-ヘプタンを混合した燃料(以下, C16/C10 および C16/C7 と表記する)である。これら燃料の物性を表1, 2, 3にそれぞれ示す。単成分燃料はその種類と雰囲気温度を、混合燃料は混合割合および組成をそれぞれ変更することで、任意の物理特性を持つ燃料とした。なお, C16/C10の混合割合はデカンのモル分率 $X_{C10}=0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ とし, C16/C7の混合割合はヘプタンのモル分率 $X_{C7}=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ とした。また, 混合燃料の温度は293[K]一定である。

#### 3.2 気泡群挙動観察の実験方法および条件

単成分, 混合燃料双方におけるキャビテーション気泡群の挙動を把握するために, キャビテーション気泡の背景光撮影を行なった。光学系の概略を図4に, 実験条件を表4にそれぞれ示す。超音波装置には可変出力型超音波ホモジナイザー(SONICS & MATERIALS VC750, 発振周波数: 20[kHz])を使用した。光源としてハロゲンランプを, 撮影系には高速度ビデオカメラ(PHOTRON, FASTCAM-APX RS 250K, 撮影速度: 10000[fps])をそれぞれ用いた。供試燃料をアクリルで作成した容器内(60[mm]×60[mm]×105[mm], 378[cc])に充填し, その容器を中心に光源とカメラをそれぞれ反対の位置になるように設置し, 背景光撮影を行なった。なお, 撮影領域は, 振動子先端から鉛直方向に59[mm], 振動子の中心軸から半径方向に12.25[mm]である。また, 時刻 $t_{cav}$ とは, 画像上にて最初にキャビテーション気泡を確認してからの時間である。なお, 振動子の振幅 $\delta_{probe}$ を31, 62, 93, 124[ $\mu\text{m}$ ]と変えた。

Table 1 Pure fuel properties

Test Fuel	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	
Molecular Weight	100	142	170	184	226	
Specific heat ratio $\kappa$	1.30	1.340	1.341	1.354	1.450	
Density* $\rho_l$ [kg/m <sup>3</sup> ]	684	739	749	756	773	
Viscosity* $\eta_l$ [ $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ ]	414	943	1490	1880	3450	
Surface Tension* $\sigma \cdot 10^3$ [N/m]	20.9	23.4	25.0	26.1	27.6	
Vapor Pressure $P_v$ [Pa]	278K		35.7	2.15	0.658	
	293K	4720	120	9.74	3.45	
	300K					0.117
	308K		344	35.8	14.2	0.311
	323K		867	111	48.6	1.59

\* at 293K, 0.1MPa

Table 2 C16/C10 fuel properties

Mole Fraction of C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0.05	0.1	0.15	0.2	0.4	0.6	0.8
Specific heat ratio $\kappa$	1.445	1.439	1.433	1.428	1.406	1.385	1.365
Density $\rho_l$ [Kg/m <sup>3</sup> ]	792	791	790	788	739	769	756
Vapor Pressure $P_v$ [Pa]	0.61	2.03	3.8	6.08	20.27	42.56	72.95
Surface Tension $\sigma_l \cdot 10^3$ [N/m]	30.43	30.08	29.75	29.42	28.16	27.00	25.96
Viscosity $\eta_l \cdot 10^6$ [Pa·s]	3214	3049	2892	2742	2203	1731	1312

Table 3 C16/C7 fuel properties

Mole Fraction of C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.2	0.4	0.6	0.8
Specific heat ratio $\kappa$	1.41	1.37	1.35	1.32
Density* $\rho$ [Kg/m <sup>3</sup> ]	785	772	753	725
Vapor Pressure* $P_v$ [kPa]	0.71	1.52	2.53	3.65
Surface Tension** $\sigma \cdot 10^3$ [N/m]	28.66	26.54	24.42	22.31
Viscosity* $\eta \cdot 10^6$ [Pa·s]	2454	1743	1194	758

Table 4 Experimental conditions for photographing of cavitation behavior

Test Fuel	Pure Fuel	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> , C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> , C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> , C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
	Mixed Fuel	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> /C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> , C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> /C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
	Mole Fraction of C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> for each Mixed Fuel	0.2, 0.4, 0.6, 0.8
Test Fuel Volume $V_{fuel}$ [cm <sup>3</sup> ]	150	
Ultrasonic Frequency $f$ [kHz]	20	
Probe Diameter $d_{probe}$ [mm]	13	
Probe Amplitude $\delta_{probe}$ [ $\mu\text{m}$ ]	31, 62, 93, 124	
Ambient Temperature $T_{amb}$ [K]	293	
Ambient Pressure $P_b$ [MPa]	0.101	

#### 3.3 超音波燃料改質の実験方法および条件

単成分, 混合燃料それぞれにおけるそのケミストリーによる燃料改質の効果を把握するために, 超音波分解実験を行なった。実験装置の概略を図5に, 実験条件を表5にそれぞれ示す。超音波発生装置から振動子へ電力を供給し, 溶液に直接超音波を照射する。その際, ガラス製の容器内(直径: 22[mm], 高さ: 83.5[mm],

31.7[cc])に、予め比熱比が高いアルゴン(以下、Arと表記する)をバブリングした燃料を封入し、密閉にした。ここで、バブリングにより燃料の溶存気体はアルゴンとなり、この効果を調べるために、窒素(以下、N<sub>2</sub>と表記する)をバブリングした燃料と比較した。また、バブリングは流量 100[l/min]で 30 分間行なった。そして、3 分毎に、振動子付近の燃料を 1[μl]サンプルとして採取し、ガスクロマトグラフを用いて成分分析を行なった。なお、背景光撮影同様、超音波振動子の振幅を 31, 62, 93, 124[μm]と変え、総照射時間は 12 分とした。

#### 4. 実験結果および考察

##### 4.1 気泡群挙動の観察実験

###### 4.1.1 超音波強度の定義

超音波強度  $I$  [W/cm<sup>2</sup>] は、音波の進行方向に対して垂直方向に単位面積、単位時間当たり通過するエネルギーとして定義される<sup>(10)</sup>。超音波強度は、超音波振動子に供給した消費電力量から次式で表すことができる。

$$I = 4 \frac{(W_{\text{solution}} - W_{\text{air}})}{\pi d_{\text{probe}}^2} \quad (1)$$

ここで、 $W_{\text{solution}}$ ,  $W_{\text{air}}$  [W] はそれぞれ供試燃料および空气中で超音波を発生した際の消費電力量を示す。なお、超音波の振動子が 31, 62, 93, 124[μm] の場合、超音波強度は約 10, 19, 31, 50 [W/cm<sup>2</sup>] となる。

###### 4.1.2 燃料物性の気泡生成量域への影響

$I=19, 50$  [W/cm<sup>2</sup>],  $t_{\text{amb}}=0.3$  [s] での各単成分燃料および各 C16/C10 混合燃料における気泡画像を図 6, 図 7 にそれぞれ示す。なお、各画像ともに  $t_{\text{amb}}=0.2$  [s] であり、得られた画像からこれ以降では、巨視的には気泡生成量の変化は見られない。図 6 より、超音波強度によらず、飽和蒸気圧が高い燃料の気泡生成量が多い。また、図 7 も同様に、低沸点燃料の混合割合が増加するすなわち蒸気圧が増加するに伴ない気泡生成量が多い。これは、蒸気圧が高くなるにつれ、蒸気圧以下の期間つまり減圧時間が増加したことに起因する。また、核生成理論から、液体に与えた過熱度の増加に伴ない発泡気泡数が指数関数的に増加する<sup>(11)</sup>。ここで、過熱度とは音圧と蒸気圧の差圧により規定されることから、蒸気圧の増加は過熱度の増大に繋がり、発泡気泡数が多

Table 5 Experimental conditions for fuel reformulation

Test Fuel	Pure Fuel	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> , C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> , C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
	Mixed Fuel	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> /C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
	Mole Fraction of C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0.05, 0.1, 0.15 0.2, 0.4
Test Fuel Volume $V_{\text{fuel}}$ [cm <sup>3</sup> ]	15	
Ultrasonic Frequency $f$ [kHz]	20	
Probe Diameter $d_{\text{probe}}$ [mm]	13	
Probe Amplitude $\delta_{\text{probe}}$ [μm]	31, 62, 93, 124	
Ambient Temperature $T_{\text{amb}}$ [K]	279, 293, 300, 308, 323	
Total Irradiation Time $t_{\text{total}}$ [min]	12	
Dissolved Gas (Specific Heat Ratio*)	Ar(1.67), N <sub>2</sub> (1.40), Air(1.40)	
Bubbling Time** $t_{\text{pub}}$ [min]	30	

\* at 298K, 0.1MPa \*\* 100ml/min, at 293K, 0.1MPa

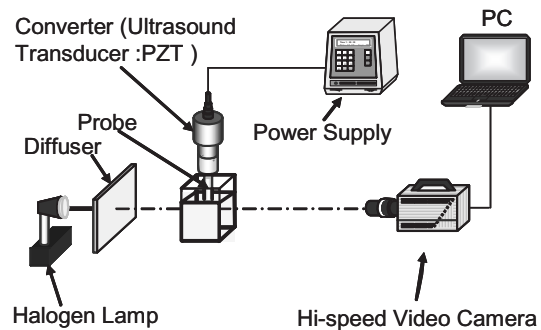


Fig. 4 Schematic diagram of transmitted light method for observation of cavitation behavior

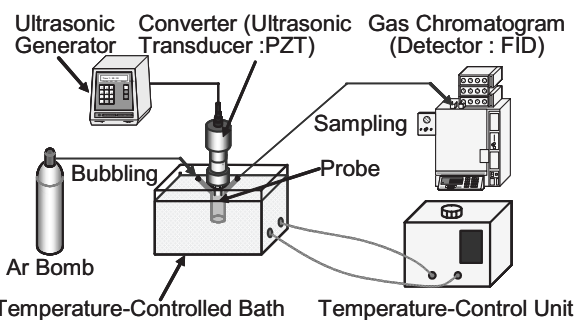


Fig. 5 Schematic diagram of experimental apparatus for fuel reformulation

くなる。以上より、単成分燃料および混合燃料ともに、蒸気圧の増加に伴ない気泡生成量を増加することが可能である。

###### 4.1.3 超音波強度の気泡生成量域への影響

$t_{\text{amb}}=0.3$  [s], n-デカンとn-ヘキサデカンおよびそれらの混合燃料 C16/C10 ( $X_{\text{C10}}=0.6, 0.2$ ) における超音波強度とボイド率の関係を図 8 に示す。なお、ボイドは得られた画像を白黒の 2 値化画像に変換し、撮影領域と気泡生成量との比より算出した。各燃料ともに超音波強度が増大するにしたがいボイド率は高い。これは、キャビテーション気泡を生成するには飽和蒸気圧以下

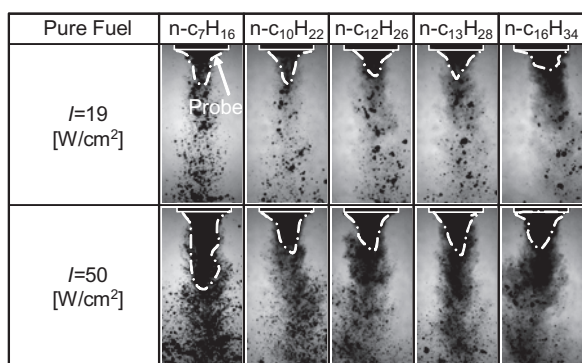


Fig. 6 Ultrasonic cavitation image of pure fuel with variable ultrasonic intensity ( $t_{\text{au}}=0.2[\text{s}]$ ,  $\delta_{\text{probe}}=62, 124[\mu\text{m}]$ )

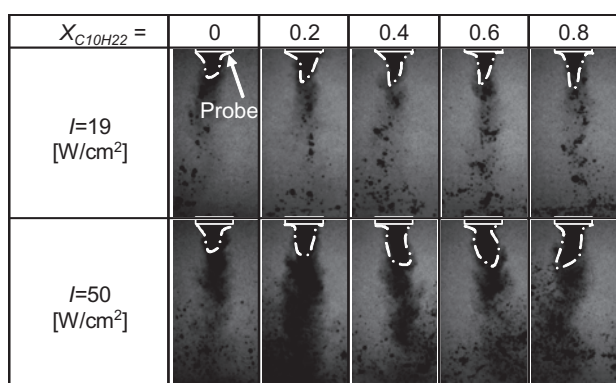


Fig. 7 Ultrasonic cavitation image of mixed fuel with variable mole fraction ( $t_{\text{au}}=0.2[\text{s}]$ ,  $\delta_{\text{probe}}=62, 124[\mu\text{m}]$ )

の圧力が必要であり、超音波強度の増加により、この条件を満たす音圧が振動子表面から下流域の広範囲まで及んだことに起因する。したがって、超音波強度の増加に伴ない発泡気泡数は増加する。

#### 4.1.4 混合燃料の特性が気泡生成挙動に与える影響

$I=19 [\text{W}/\text{cm}^2]$ ,  $t_{\text{au}}=0.3[\text{s}]$ での各単成分燃料および各混合燃料におけるボイド率変化を図9に示す。単成分燃料、混合燃料ともに蒸気圧が高くなるにつれ、ボイド率は高くなるが、その増加率は異なる。この要因として、混合燃料の蒸発特性すなわち気液二相領域の形成が考えられる。つまり、混合燃料の蒸発特性は、飽和液体曲線から飽和蒸気線までの圧力幅を有することから、同じ蒸気圧の単成分燃料と比較すると、混合燃料は蒸発し難い。

次に、 $I=19, 50[\text{W}/\text{cm}^2]$ ,  $t_{\text{au}}=0.3[\text{s}]$ でのC16/C10およびC16/C7混合燃料の各低沸点成分の混合割合とボイド率変化を図10に示す。同じ超音波強度で同じ低沸点燃料の混合割合で比較すると、C16/C7はC16/C10よりボイド率が高い。これは、蒸発特性の改善効果が異

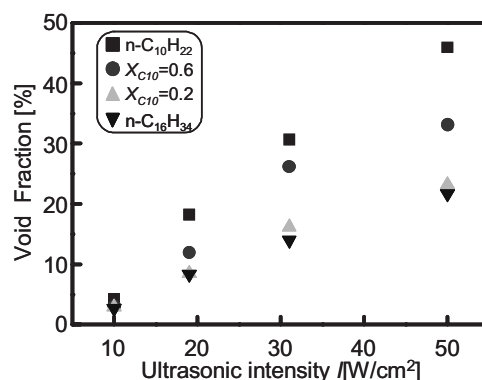


Fig. 8 Relation between ultrasonic intensity and void fraction ( $t_{\text{au}}=0.3[\text{s}]$ )

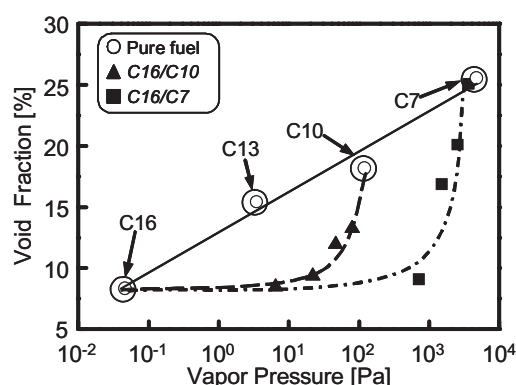


Fig. 9 Relation between vapor pressure and void fraction ( $t_{\text{au}}=0.3[\text{s}]$ )

なることが要因である。例えば、一例として、C16/C10およびC16/C7混合燃料において、それぞれ低沸点成分の混合割合が0.6での温度-圧力線図を図11に示す。図に示すように、C16/C7はC16/C10混合燃料より、蒸気圧が高く且つ飽和蒸気曲線上の圧力はほぼ等しい。すなわち、デカンより蒸気圧が高いヘプタンを混合すると、液体に与える過熱度が増加し、その結果、気泡生成量が多くなる。以上より、単成分燃料と混合燃料の気泡生成量を比較すると、混合燃料は混合組成および混合割合により、気泡生成量が変化し、任意に制御することが可能となる。

## 4.2 超音波燃料改質実験

### 4.2.1 供試燃料の液体成分への分解割合

本論文では、各条件下における超音波燃料改質割合の比較のため、ガスクロマトグラフの分析から得られた各分解生成物の生成速度  $dM/dt[\text{mol}/(\text{l}\cdot\text{min})]$ から各供試燃料の分解割合  $dS/dt[\mu\text{mol}/(\text{l}\cdot\text{min})]$ すなわち燃料改質割合を次式より算出した。

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\sum dM/dt \cdot C_{product}}{C_{fuel}} \quad (2)$$

ここで、 $C_{product}$ 、 $C_{fuel}$ は分解性生物および供試燃料の炭素数をそれぞれ示す。但し、混合燃料における炭素数 $C_{fuel}$ は、混合割合から次式より求めた。

$$C_{fuel} = \sum X_i \cdot C_{fueli} \quad (3)$$

ここで、 $X$ はモル分率を表し、添字の $i$ は各化学種を表す。

#### 4.2.2 超音波燃料改質の改質効率

各供試燃料において、振動子を駆動させる際に消費した電力量と供試燃料の分解速度から燃料改質効率 $\eta$ を次式より求めた。

$$\eta = \frac{4 \cdot \sum dH_{product} \cdot dS/dt}{60 \cdot I \cdot \pi d_{probe}^2} V_{fuel} \quad (4)$$

ここで、 $dH_{product}$ [KJ/mol]は各成分を生成するのに必要なエンタルピ、 $V_{fuel}$ [cm<sup>3</sup>]は供試燃料の体積、 $d_{probe}$ [mm]は振動子先端の直径をそれぞれ表す。

#### 4.2.3 n-アルカンの超音波燃料改質における分解生成物

n-トリデカン、 $T_{amb}=278$ [K]、Ar雰囲気下、 $I=31$ [W/cm<sup>2</sup>]の条件で12分間超音波照射を行なった後のクロマトグラムを図12に示す。この図から、n-アルカンの超音波燃料改質における主な分解生成物は1-アルケンおよびn-アルケンである。加えて、ペンタン(図中C5成分)よりも早期のピークも確認できる。Suslickら<sup>(6)</sup>はn-アルカンの超音波分解における主な分解生成物として、水素、エチレン、低分子量アルケンおよびアルカンを報告している。したがって、これらの成分は炭素数1から4の気体成分である。

次に、 $I=31$ [W/cm<sup>2</sup>]、 $T_{amb}=293$ [K]のトリデカンにおける分解生成物C5、C7、C9、C11成分の生成濃度を図13に示す。この図から、各分解生成物は時間の経過に伴ない生成濃度は増加するが、その増加割合が分解生成物ごとに異なり、低炭素数成分になるに従い生成濃度が高い。この要因として、熱分解反応機構が挙げられる。熱分解反応機構はRiceら<sup>(12)</sup>の熱分解反応モデルにより整理されるが、ヘンリーの法則により燃料に飽和溶解している空気の影響を考慮していない。そ

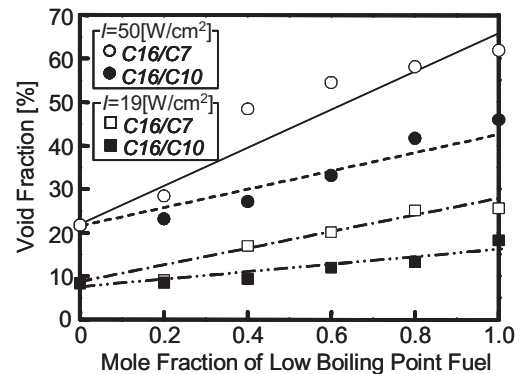


Fig. 10 Relation between mole fraction of low boiling point fuel and void fraction ( $t_{att}=0.3$ [s],  $I=19, 50$ [W/cm<sup>2</sup>])

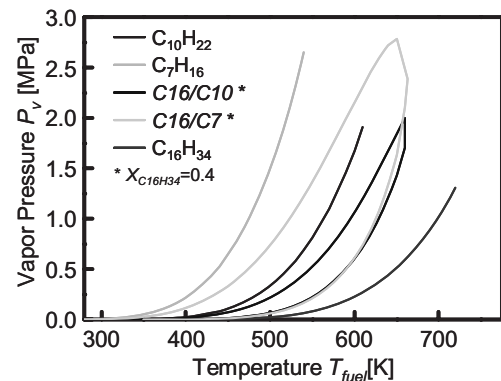


Fig. 11 Pressure-Temperature diagram of n-decane, n-hexadecane, C16/C10, and C16/C7 ( $X_{C16H34}=0.4$ )

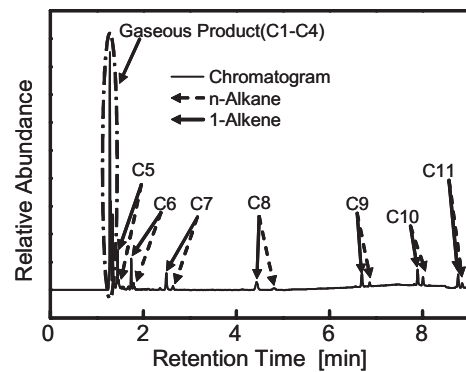


Fig. 12 Chromatogram of n-tridecane after 12min ultrasonic irradiation ( $I=31$ [W/cm<sup>2</sup>],  $T_{amb}=278$ [K])

ここで、Curranら<sup>(13)</sup>が発案したn-ヘプタンの酸化反応モデルを用いて、CHMKIN III<sup>(14)</sup>により反応機構の解析を行ない、その結果を図14に示す。なお、計算条件はソノケミストリーにおいて、一般的に言われている雰囲気条件の $P_{amb}=100$ [MPa]、 $T_{amb}=5000$ [K]である。この図より、低級炭素成分ほど生成濃度が高く、各炭素数でアルカンと1-アルケンを比較すると、1-アルケンの生成濃度が高く、実験結果と同様の傾向である。したがって、ソノケミストリーのような高温反応場では、

$\beta$ 分解による炭素結合の開裂が支配的且つ連鎖的に起こり、燃料種は炭素数の低い不飽和炭化水素が主に生成し、その一部は水素付加反応やアルキルラジカル同士の再結合により飽和炭化水素へとなる。

#### 4.2.4 溶存気体が超音波燃料改質に与える影響

溶存気体の種類と分解生成物の生成速度 $dM/dt$ の関係を図 15 に示す。なお、供試燃料はn-トリデカン、 $I=31[\text{W}/\text{cm}^2]$ である。ここで本実験では、脱気を行っていないため供試燃料には予め空気が溶存している。したがって、本実験における溶存気体とは空気および各気体となるが以下ではそれぞれAr,  $\text{N}_2$ もしくは空気(以下, Airと表記する)と記述する。

各成分の生成速度 $dM/dt$ は溶存気体の種類に依存するとはいえAr, Air,  $\text{N}_2$ の順に高い値をとることがわかる。しかしながら、各成分間の $dM/dt$ の傾向は溶存気体の種類に依らず同様であることがわかる。すなわち、超音波燃料改質において、溶存気体はその反応機構には直接寄与しないといえる。これは先述したCurranらのモデルによる計算結果と同様であり、生成したラジカル種は酸素付加反応が生じし難いことに起因する。Arが $\text{N}_2$ に比べて、各成分の生成速度が高い要因として、溶存気体の比熱比および供試燃料への溶解度が高いことが挙げられる。これは、気泡内比熱比が上昇し、崩壊温度が高くなり、また、溶存気体量の増加は発泡気泡核数の増加に繋がるため、Arを溶存した燃料は崩壊気泡数が多く且つ各々の気泡の燃料改質割合が高まるからである。一方、溶存気体を $\text{N}_2$ とした条件はAirの場合に比べ、 $dM/dt$ が低い原因としてはバブリングによる影響が考えられる。つまり、バブリングを行なったことにより燃料中に溶存する溶存気体の気泡核径が増大し、その結果、気泡崩壊温度の低下もしくは崩壊しない気泡の生成に寄与したと考えられる。さらに、窒素は空気より供試燃料への溶解度が低いため、気泡核数の減少により、反応場の減少による影響も考えられる。以上より、溶存気体の比熱比および溶解度が高いほど超音波による燃料改質の割合が増加するといえる。

#### 4.2.5 超音波強度が超音波燃料改質に与える影響

n-トリデカンにおける超音波強度 $I$ と分解速度 $dS/dt$ の関係を図 16 に示す。この図より、超音波強度の増

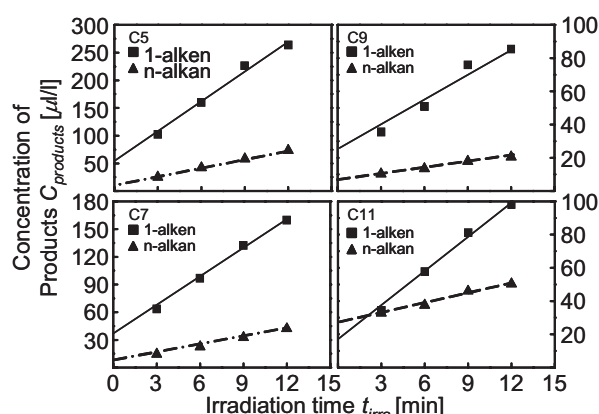


Fig. 13 Temporal change in concentration of lower carbon number ( $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ ,  $I=31[\text{W}/\text{cm}^2]$ )

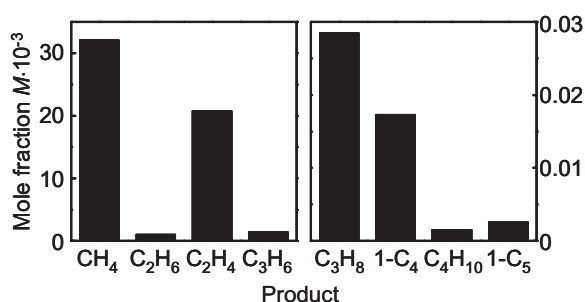


Fig. 14 Calculation results for Pyrolysis of n-heptane ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ,  $T_{amb}=5000[\text{K}]$ ,  $P_{amb}=100[\text{MPa}]$ )

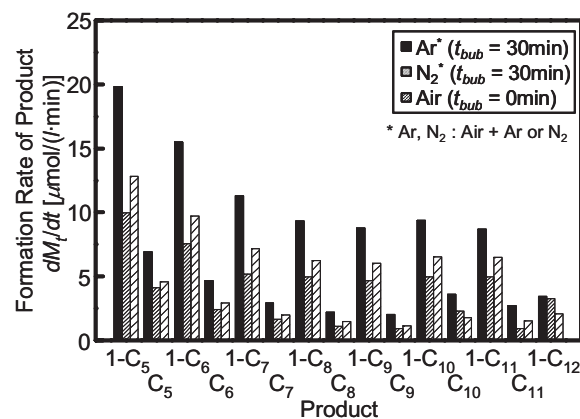


Fig. 15 Relation of dissolved gas to formation rate of product

加に伴ない分解速度が高くなることがわかる。これは、4.1.2 節で述べたように超音波強度の増大により気泡生成量つまり反応数が増加したこと起因する。さらに、超音波強度の増大に伴なう音圧の向上により気泡の崩壊温度が増加したことも要因であると推測される。一方、超音波強度が高くなるにつれ、分解速度の増加率は次第に減少する。これは気泡数の増加および最大気泡径の拡大に伴ない気泡同士の合体する確立が高まり、崩壊に至る気泡つまり化学反応を引き起こ

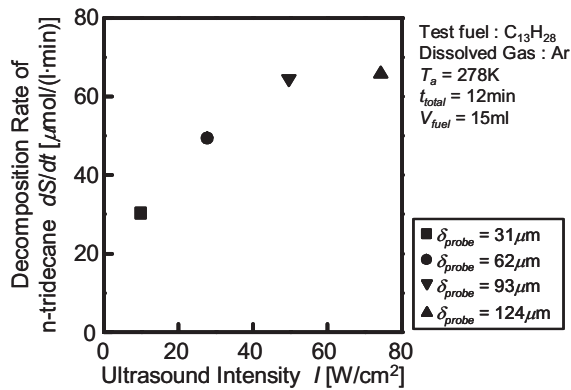


Fig. 16 Relation of ultrasonic intensity to decomposition rate of pure fuel

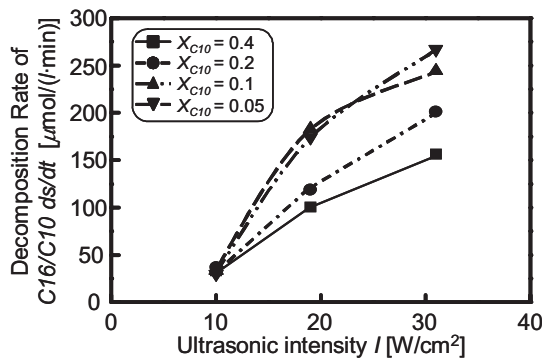


Fig. 17 Relation of ultrasonic intensity to decomposition rate of C16/C10

す気泡が発泡気泡数に対して増加したからである。

次に、各C16/C10混合燃料における超音波強度と分解割合の関係を図17に示す。この図より、混合燃料においても、超音波強度の増大により分解割合は増加し、 $X_{C10}=0.1$ の条件下において、分解割合の増加率の減少が確認できる。したがって、超音波強度の過度増加は過剰に気泡を生成し、反応に寄与しない気泡が増加する。また、超音波強度増大による分解割合の増加率は燃料物性が多大な影響を及ぼすといえる。

#### 4.2.6 燃料蒸気圧が超音波燃料改質に与える影響

ソノケミストリーによる燃料改質の効果は、ある蒸気圧にて最大値を持つとの結果が多数報告されている<sup>(6-7)</sup>。その理由として、以下に示す二つが挙げられる。

- (1) 燃料の蒸気圧が低い場合、生成したキャビテーション気泡内に比熱比の高い燃料蒸気が混入し、崩壊温度は高くなるが、化学反応を引き起こす気泡数が少ないため、分解割合は低下する。
- (2) 燃料蒸気圧が高い場合、気泡生成量の増加により化学反応を引き起こす可能性がある気泡は多い

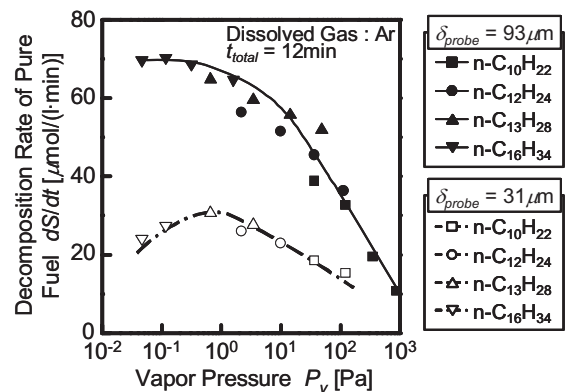


Fig. 18 Relation between vapor pressure and decomposition rate of pure fuel

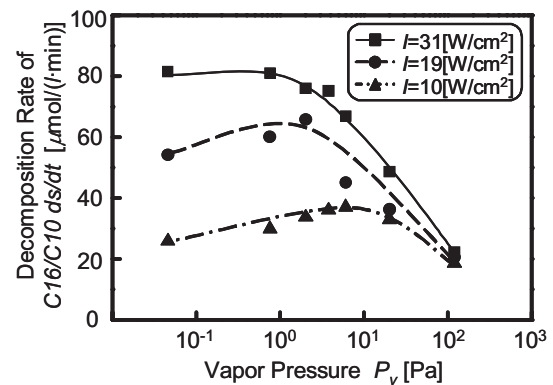


Fig. 19 Relation between vapor pressure and decomposition rate of C16/C10

が、溶液を伝播する音圧の減衰作用が大きくなり、気泡の成長あるいは崩壊が抑制され、分解割合は低下する。

$I=10, 31[\text{W}/\text{cm}^2]$ に対する各単成分燃料の蒸気圧と分解割合の関係を、 $I=10, 19, 31[\text{W}/\text{cm}^2]$ に対する各C16/C10混合燃料の蒸気圧と分解割合の関係を図18、図19にそれぞれ示す。図18より、超音波強度が高い $I=31[\text{W}/\text{cm}^2]$ 条件下では、蒸気圧の低下に伴ない分解割合は増大するが、 $I=10[\text{W}/\text{cm}^2]$ 条件下では、ある蒸気圧にて分解割合が最大値を持つ。この差異の要因として、超音波強度が高い条件下では、気泡生成量が多いため(1)の影響が回避出来たからである。一方、C16/C10混合燃料においても、同様の傾向がある。つまり、混合燃料においても、混合割合により規定される蒸気圧の向上効果が分解割合に多大な影響を与える。また、単成分および混合燃料ともに、分解割合が最大となる蒸気圧が超音波強度の低下に伴ない高蒸気圧側に移行している。すなわち、超音波強度が低下すると、分解



割合の最大値は高蒸気圧側へ移行し、(2)による影響を改善することができる。

次に、C16/C10 混合燃料の高沸点燃料の分解割合に着目し、デカンより炭素数の大きい成分のみで、分解割合を整理したものを図 20 に示す。I=31[W/cm<sup>2</sup>]の条件下では、低沸点燃料を混合した効果が見られないが、I=10, 19[W/cm<sup>2</sup>]においては、低沸点燃料の混合割合が増加するにしたがいヘキサデカンの分解割合が増加する範囲が存在し、その範囲はI=10 [W/cm<sup>2</sup>]のほうが広範囲すなわち低沸点燃料の混合割合が多い条件下となる。しかしながら、先ほどと同様に、デカンの混合割合が過剰になると、(2)の影響により、分解割合が低下する。したがって、2 成分混合燃料において、超音波強度が低い条件下では、重質系燃料の分解を促進できる低沸点成分の混合割合の範囲がある。

#### 4.2.7 混合燃料の特性が与える超音波燃料改質への影響

I=10[W/cm<sup>2</sup>]に対する単成分燃料およびC16/C10 混合燃料の蒸気圧と分解割合の関係を図 21 に示す。単成分燃料と比べて、混合燃料の分解割合が最大となる蒸気圧は高蒸気圧側となる。これは、4.1.3 節で述べたように、同一蒸気圧条件下では、混合燃料の気泡生成量が単成分燃料より減少するため、圧力の減衰効果に起因する気泡成長且つ崩壊の抑制が高蒸気圧側へと移行したからである。また、混合燃料は単成分燃料に比べ、分解割合が高い蒸気圧の範囲が存在する。これは、混合燃料が単成分燃料より気泡内比熱比が高く、それに伴ない崩壊温度が高くなることに起因する。

次に、同じ超音波強度条件下にて、単成分燃料およびC16/C10 混合燃料の蒸気圧と燃料改質効率の関係を図 22 に示す。この図より、混合燃料の改質効率が単成分燃料に比べ、非常に高いことがわかる。これは、単成分燃料に比べ混合燃料は、(1)混合燃料は気泡生成量が少ないことから、反応に寄与しない気泡数が少ない(2)混合燃料は比熱比が高いことから、崩壊温度が高く、各々の気泡による燃料改質の割合が高まるといった2点の相乗効果に起因する。以上より、低沸点燃料混合による重質系燃料の超音波分解は、投入したエネルギーに対して効率よく改質することができる。

各超音波強度での各 C16/C10 混合燃料および各単成

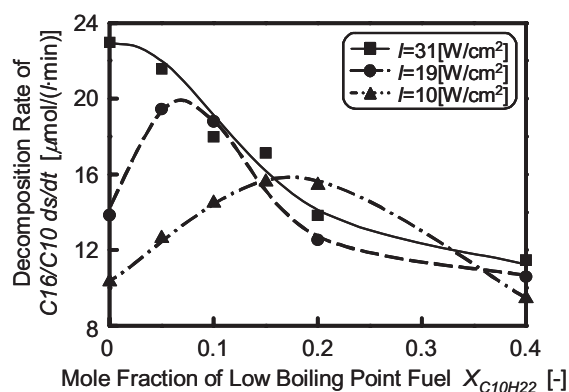


Fig. 20 Relation between mole fraction of low boiling point fuel and decomposition rate of carbon number 11 to 15 for C16/C10

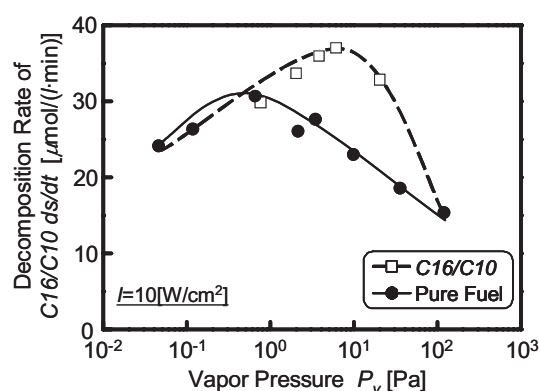


Fig. 21 Comparison of C16/C10 with pure fuel for ultrasonic intensity

分燃料における超音波燃料改質効率と超音波分解割合の関係を図 23 に示す。この図より、混合燃料、単成分燃料ともに超音波強度の低下に伴ない分解割合が低下するものの改質効率は増加する。これは、超音波強度の低下に伴ない反応場は減少するが、反応に寄与しない気泡の生成を抑制するからである。また、単成分燃料と混合燃料を比較すると、混合燃料は各超音波強度で分解割合、改質効率ともに高く、超音波強度の増加に伴ない改質効率の著しい改善効果が得られる。これは、上述した低沸点燃料混合による気泡生成量の増加、気泡成長の促進、反応に寄与しない気泡生成の抑制による影響である。したがって、低超音波強度且つ低沸点成分を混合した重質系燃料は、ソノケミストリーによる燃料改質を高効率に行なうことができる。

## 5. 結言

本研究では、相平衡理論・ソノケミストリー併用型燃料改質手法を起案し、その第一段階として、単成

分・混合燃料双方における超音波燃料改質について、実験を遂行した。以下に得た知見を記す。

- (1) 溶存気体の比熱比および溶解度が高くなると超音波燃料改質の割合は高まる。
- (2) 超音波強度の増加に伴ない超音波燃料改質の割合は高まるが、その増加率は超音波強度の増加に伴ない低下する。
- (3) 単成分燃料および混合燃料において、超音波燃料改質の割合が最大となる蒸気圧が存在する。また、その最適な燃料蒸気圧は超音波強度の低下により高蒸気圧側に移行する。
- (4) 混合燃料は単成分燃料と比べ、超音波燃料改質の割合が高い蒸気圧の範囲が存在する。
- (5) 混合燃料において、超音波強度の低下に伴ない高沸点成分の改質割合が高まる低沸点成分の混合割合の領域が多くなる。
- (6) 混合燃料は単成分燃料と比べ、効率よく超音波燃料改質を行なうことができる。

本研究は文部科学省学術フロンティア推進事業「次世代ゼロエミッションエネルギー変換システム」の支援を受けた。ここに記して謝意を表す。また、本研究遂行当時、本学学部生であった鎌田修次君および久保貴士君に多大なご協力を得た。ここに併せて謝意を表す。

#### 参考文献

- (1) 川野大輔, 石井素, 後藤雄一, 野田明, 青柳友三, 自動車技術会論文集, Vol.37, No.4, pp.167-172, (2006)
- (2) 首藤登志夫, 小野義敬, 高橋健洋, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.70, No.693, pp.1375-1382, (2004)
- (3) 辻村拓, 後藤新一, 松村秀樹, 自動車技術学会論文集, Vol.37, No.1, pp.59-64, (2006)
- (4) D.Kawano, Y.Wada, J.Senda, H.Fujimoto, SAE Paper 2003-01-1038, (2003)
- (5) K.S.Suslick, Science, Vol.247, pp.1439-1445, (1990)
- (6) K.S.Suslick, J.J.Gawienowski, P.F.Schubert, H.H.Wang, J.Phys.Chem., Vol.87, pp.2299-2301, (1983)
- (7) Y.Mizukoshi, H.Nakamura, H.Bansow, Y.Maeda, Y.Nagata, Ultrasonics Sonochemistry, Vol.6,

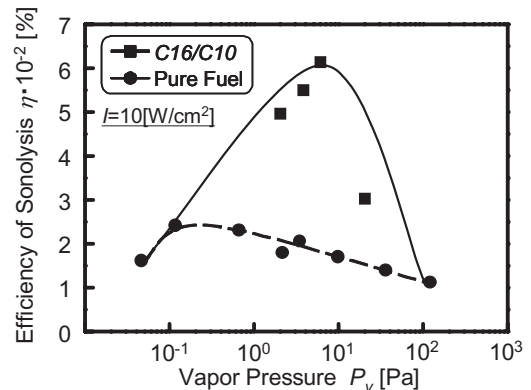


Fig. 22 Comparison of C16/C10 with pure fuel for sonolysis efficiency

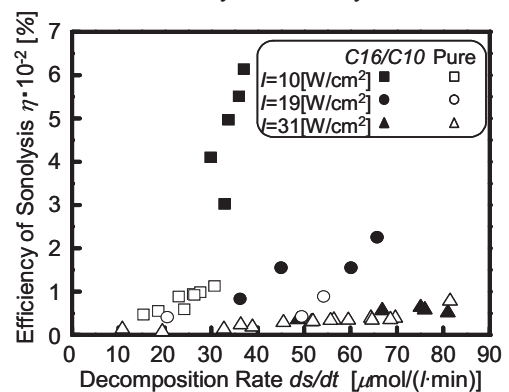


Fig. 23 Relation between efficiency of sonolysis and decomposition rate for C16/C10 and pure fuel

pp.203-209, (1999)

- (8) K.S.Suslick, J.Ame.Chem.Soc., Vol.108, pp.5641-5642, (1986)
- (9) G.J.Price and M.McCollom, Ultrasonics Sonochemistry, Vol.42, pp.597-601, (1995)
- (10) T.J.Mason, "PRACTICAL SONOCHEMISTRY User's Guide to Application in Chemistry and Chemical Engineering", Ellis Horwood, (1991)
- (11) S.V.Stralen and R.Cole, "Boiling Phenomena, 1", Hemisphere Publishing Co., p.117, (1979)
- (12) F.O.Rice, J.Ame.Chem.Soc., Vol.53, pp.1959-1972, (1931)
- (13) H.J.Curran, P.Gaffuri, W.J.Pitz, and C.K.Westbrook, Combustion and Flame, Vol.114, pp.149-1777, (1998)
- (14) R.J.Kee, F.M.Rupley, E.E.Meeks, and J.A.Miller, Sandia National Laboratories Report, SAND96-8216/UC-405, (1996)