

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 22 年 6 月 21 日現在

研究種目：若手研究 (B)
研究期間： H18~H20
課題番号：18760159
研究課題名 (和文) ディーゼル機関用バイオ燃料の燃焼詳細反応機構の解明
研究課題名 (英文) Development of detailed chemical kinetic mechanism for bio-fuel
研究代表者 山田 裕之 (Hiroyuki Yamada)
交通安全環境研究所
研究者番号：60419124

研究成果の概要 (和文) : 近年の大きな環境問題である地球温暖化の対策としてバイオマス燃料が注目されている。この燃料は従来の石油系燃料に比べ NO_x 排出量が多い等、従来の燃料と違った傾向がある。また、ディーゼルエンジン特有の問題であるすすの生成メカニズムに関しても、反応機構は不明な点が多い。そこで本研究では純粋に化学反応のみに注目し、すすの成長過程の測定を行い、生成メカニズムの構築に重要な知見を得た。また、バイオマス燃料に特有なメチルエステル構造をもつ物質の酸化過程の検証を行った。

研究成果の概要 (英文) : Bio-fuel is paid attention because of the issue of global warming. And it is known that bio-fuel exhibits different feature from traditional fuel. In addition, the formation process of soot which it typical to diesel engine is not well studied. Thus in this project, some traces which is important to understand soot formation process were obtained by the experiments with flow reactor. Kinetic mechanism for the species which have methyl ester structure was also built.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	900,000	0	900,000
2007年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,500,000	780,000	4,280,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：詳細反応機構、すす、バイオ燃料、自着火課程

1. 研究開始当初の背景

近年の大きな環境問題として、地球温暖化が注目されているが、その対策としてカーボンニュートラルという考え方がある。これは植物から精製した燃料を用いれば、その燃料を燃焼させた場合に排出される CO₂ は植物が生育の過程で吸収した量以下となるため、グロ

ーバルに見ると CO₂ が増加しないという考えである。このカーボンニュートラルの考え方により注目されているバイオマス燃料は、従来の石油系燃料に比べ NO_x 排出量が多い傾向があるが、燃料中の硫黄含有率が低いため触媒を用いた後処理により NO_x 排出量を低減できる可能性がある。後処理による排気ガス浄

化を最適に行うためには、エンジン内での燃焼を厳密に制御する必要があり、年々厳しくなる自動車排気ガス規制を満たすためには、従来行われてきた燃焼予測を格段に発展させた燃焼現象の理解が必要である。

このような要求により、燃焼という現象の把握はこの 10 年間で非常に進歩した。その主要な要因は詳細反応機構による素反応計算が普及し、幅広い分野で用いられるようになってきた。その精度が飛躍的に向上した点である。この詳細反応機構は炭化水素燃料では n-ヘプタン、iso-オクタン、含酸素燃料としてはジメチルエーテル等、数多くの実在燃料に関して提唱されている。

バイオマス燃料は 12 個以上の炭素からなる直鎖炭化水素の末端にメチルエステル (RCOOCH₃; R は炭化水素基) を持つ構造を有しており、また炭化水素基には 2 重結合が含まれる場合もある。上記のように飽和炭化水素の素反応に関しては近年理解が進んでいるが、2 重結合を含む不飽和炭化水素に関しては、未知の点も多い。同様にエステル結合に関しても反応過程はあまり解明されていないため、バイオマス燃料の詳細反応機構は、非常に小さく 2 重結合を含まない methyl butanoate (nC₃H₇COOCH₃) が提案されているだけである。実際のエンジンでの後処理を最適に行い排出ガスを抑制するためには、信頼性が高く実用上の燃料構造までカバーする詳細反応機構の開発が必要である。

また、バイオ燃料を使用する、しないにかかわらず、ディーゼル機関特有の問題として、すすの排出がある。このすすが生成する過程に関しても、実際には不明な点が多い。一般的に燃料過濃な条件で炭化水素が結合し、その結果生成した芳香族がさらに多環化する。このようにして巨大化した物質が気層から析出し個体のすすになるが、それらの各段階でどのように成長していくのか等の詳細な課程には不明な点が多い。

2. 研究の目的

(1) すず生成メカニズムの解明

この研究を行うに当たり、ディーゼルエンジンの特徴である煤の生成メカニズムに関する研究を行う。ディーゼルエンジンでの燃焼は拡散燃焼であり、化学反応に加え拡散等の影響が複雑にからみあった現象である。そのため、すすの成長メカニズムはいまだに不明な点が多いのが現状である。そこで本研究では拡散、空間的不均一性等の事象を複雑にする原因を排除し、予混合、等温の条件を再現できる流通式反応管を用いて、純粋に化学反応のみに注目し、すすの成長過程を測定する。

(2) バイオマス燃料の詳細反応機構構築

バイオマス燃料の特徴であるメチルエステ

ル構造をもつ物質の酸化過程がどのような課程なのかを検証する。その結果をうけ、炭素数 10 のメチルエステルの詳細反応機構を構築する。その際、考えられる反応をすべて導入すると膨大な反応数となるため、寄与度の高い反応のみで作成する。

3. 研究の方法

(1) すず生成メカニズムの解明

図 1 に本研究で用いた実験装置の概要を示す。燃料であるベンゼンは気化ユニット (掘場エスチック, MV 気化システム) を用いて希釈ガスである窒素と混合した。窒素、ベンゼンの流量はマスフローコントローラを用いて制御し、ベンゼンの濃度は 0.84 % に固定した。その後、同じくマスフローコントローラで流量を制御した酸素と混合し、反応管に導入される。反応管は内径 40 mm の石英製で、外側から長さ 400 mm のシリコンヒーターにより加熱する。反応管に導入される混合気の流量は 4 SLM 一定とし、高温部での滞留時間は約 5.65 秒である。この滞留時間は今回の実験条件において平衡状態に至るのに十分な時間である。

流通式反応管から排気されたガスはガスタイトシリンジを用いてサンプルし、GC-MS (Agilent Technology 5973 + 6890) を用いて分析を行った。蒸気圧の低い物質の壁面での凝集を防ぐため、サンプリングから GC-MS への導入は 3 秒以内に行った。分析には PAH 用 One (HP-5ms, 30 m × 0.25 mm, ID: 0.25 μm, Agilent Technology) と低級炭化水素用 (HP-AL/S, 50 m × 0.53 mm, ID: 15 μm, Agilent Technology) の 2 つのカラムを使用した。これらのカラムにより、芳香族としてベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、フルオレン、フェナントレンおよびアントラセンを、低級炭化水素としてエチレンとアセチレンを分析した。分析した物質は標準試薬を用いて定量化し、反応管の温度、反応ガスの当量比がベンゼンからこれらの物質への変化に与える影響を調査した。

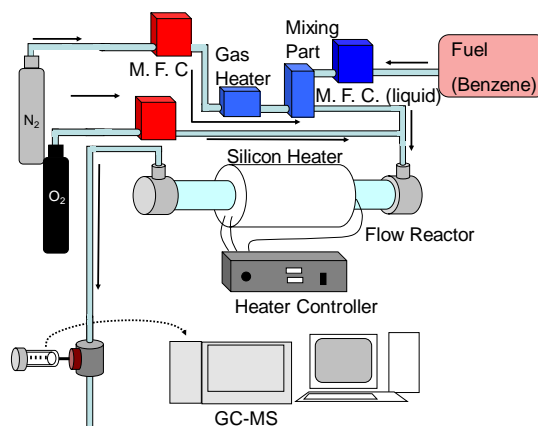


Fig. 1 Experimental apparatus.

(2) バイオマス燃料の詳細反応機構構築

メチルエステル構造を持つ燃料の着火過程がどのような過程となるのかを、各素反応速度、反応経路に関する近年の研究を参考に調査する。

その結果を受けて、炭素数 10 のメチルエステルに関して、詳細反応機構を構築する。この際、構成する素反応数が膨大になることが予想されるので、着火過程に関して寄与度の低い反応は省略する等して、構成素反応数を削減する。

4. 研究成果

(1) すず生成メカニズムの解明

図 2 に酸素なしの条件における反応管温度の影響を、排気中の各物質の濃度を投入燃料に対する比として示す。これを見ると、温度が 1080 K 程度を超えるとベンゼンの量が直線的に減少し、それに伴いその他の物質が増加することが確認できる。最も多量に生成されるのが、アセチレンであり、フェナントレン、ピフェニルがそれに続く。ただし燃料に含まれる炭素原子のうちで、低級炭化水素に分解されるものと、PAH に成長していくもので比較すると、全ての温度領域で PAH に成長していく炭素原子が、分解されるものの約 3 倍となる。つまり、ベンゼンの消費が確認される 1080 K を超える温度では全域で PAH への成長が支配的である。

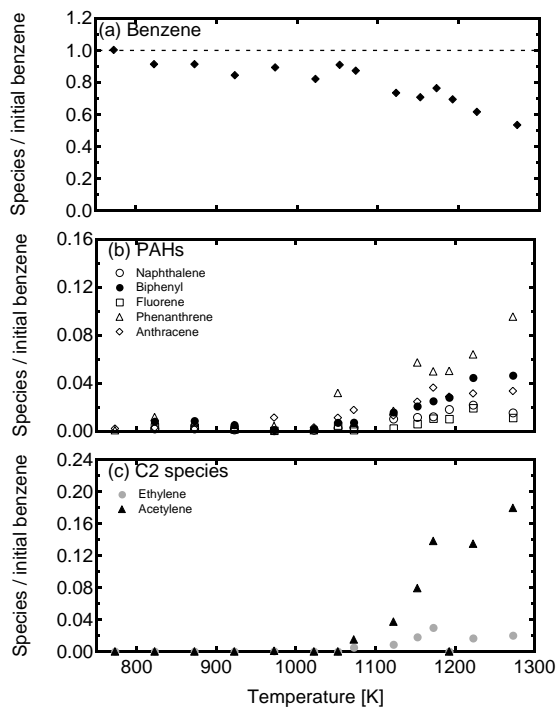


Fig. 2 Species in exhaust relative to initial amount of fuel as a function of temperature. No oxygen was added.

次に図 2 の結果においてベンゼンの消費が確認される温度より若干低い 1053 K において酸素を添加した場合について議論する。図 3 には、この条件におけるベンゼンの残存割合を空気過剰率の関数として、また図 4 にはその他の物質の生成割合(燃料中の炭素原子がどれだけの割合でその物質になったか)を当量比の関数として示す。図 3 によるとベンゼンは投入酸素量の増加に伴い直線的に減少し、量論混合比付近でほぼ全てのベンゼンが消費される。ただし、図 4 によるとベンゼンの減少に伴う PAH の生成はほとんど確認できない。つまりこの温度においては、酸素を添加するとベンゼンは分解され低級炭化水素、もしくは CO, CO₂ になる。このとき PAH はほとんど生成されない。

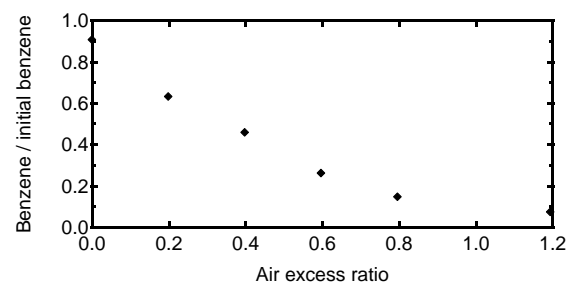


Fig. 3 Observed benzene relative to the initial amount of benzene as a function of air excess ratio. Temp. = 1053 K.

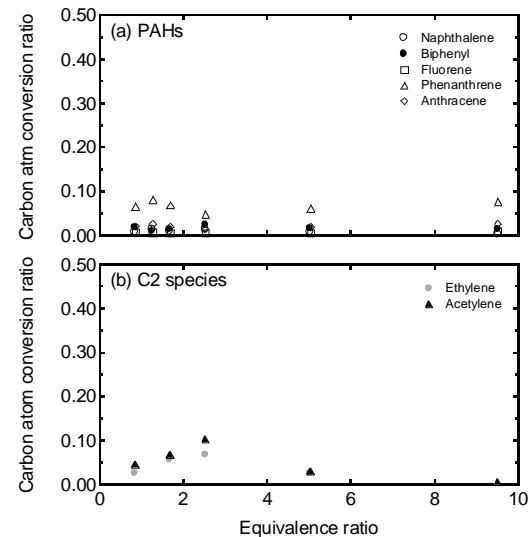


Fig. 4 Amount of carbon atoms relative to initial amount of carbon in fuel as a function of equivalence ratio. Temp. = 1053 K.

図 5、および 6 には温度 1153 K、すなわち図 2 においてベンゼンの減少が確認される温度より高い温度における酸素添加の影響を図 3、図 4 と同様の書式で示す。図 5 による

と、1053 K の場合と同様に、酸素添加に伴って直線的にベンゼンが減少し、量論混合比付近でほぼ全てのベンゼンが消費されている。一方図 6 によると 1053 K の場合と異なり、多量の PAH の生成が確認できる。PAH は当量比 3 程度の場合に最も多量に観測され、それよりも濃い場合も、薄い場合も生成量は減少する。生成される PAH の割合は、酸素付加なしの場合と同様、フェナントレン、ビフェニルの順となる。

PAH の生成が観測された条件すべてにおいて、フェナントレン、ビフェニルが多量に観測されたことから、この領域での PAH への成長は、フェニルラジカル同士の再結合によるビフェニルの生成、ビフェニルからの水素原子引き抜き、アセチレン付加によるフェナントレンへと進む過程が支配的であり、ナフタレンの生成量が少ないことより、HACA (hydrogen abstraction - acetylene addition) メカニズムによる成長はほとんど起きていないと考えられる。

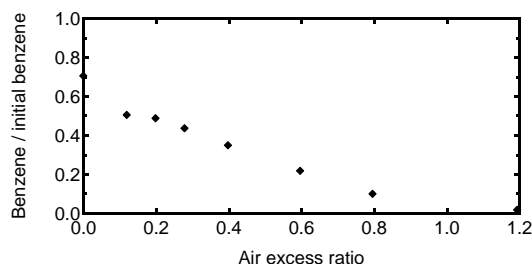


Fig. 5 Observed benzene relative to the initial amount of benzene as a function of air excess ratio. Temp. = 1243 K.

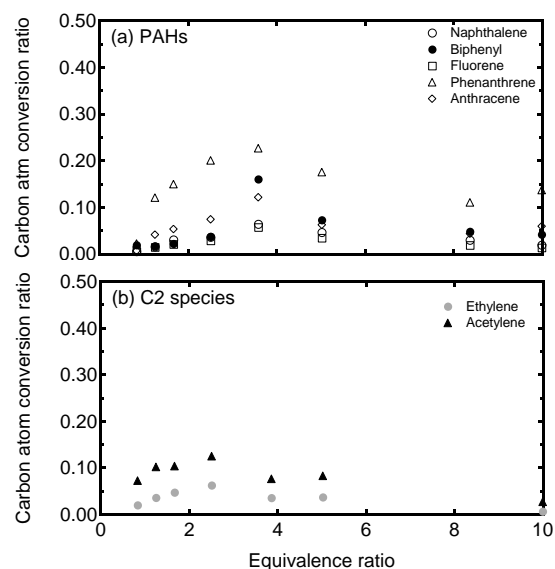


Fig. 6 Amount of carbon atoms relative to initial amount of carbon in fuel as a function of equivalence ratio. Temp. = 1153 K.

(2) バイオマス燃料の詳細反応機構構築
メチルエステル構造を有する燃料の自着火過程に関する調査を行った。その結果、以下のような過程であることが分かった[1]。酸化過程は高温時(1000K 以上程度)と低温時(700K~1000K 程度)で大きく異なる。高温時は炭化水素から水素が引き抜かれた alkyl ラジカル(R)が生成された後、次々と結合が切れて原子数の少ない分子へと分解されていく。また、OH, H, O が関わる連鎖反応機構によって急加速度的に反応が進行する。それに対して、低温時は、alkyl ラジカル(R)が生成された後、次に結合を切るだけの十分なエネルギーが得られず、また OH 等の活性ラジカルが殆ど存在できないため、酸素分子との再結合によって alkyl peroxy ラジカル(ROO)を生成し、その後環状の遷移状態を経由する内部異性化を経て分解あるいは次の酸素付加へと進んでいく。内部異性化の際に 6 員環構造がもっともバリアが低く有利であるため、エタンとプロパンでは自着火温度が大きく異なる。また、alkyl ラジカルへの O₂ の付加反応は平衡反応であり、この平衡は高温になると R+O₂ に偏るため、ある範囲で高温ほど反応が進まなくなる negative temperature coefficient を持つ。

この結果を受け、炭素数 10 のメチルエステルの詳細反応機構を構築した。その際、考えられる反応をすべて導入すると膨大な反応数となるため、寄与度の高い反応のみで作成したが、それでも反応数が 7000 以上となった。そこで、700K および 1100K からの自着火過程に限定し、この 2 つの条件のみに寄与度の高い反応のみを抽出しさらなる簡略化を行った結果、反応数は 4000 程度となった。この簡略化反応機構と、簡略化なしの反応機構による計算結果の差異を確認するため、700K および 1200K 当量比 0.5 の条件で比較を行った。その結果を図 7、図 8 に示す。これらによると 1200K の条件では若干の差異が確認されるが、着火遅れのずれは全体の 10%以内となっていることが確認された。しかし 700K では着火遅れの差が 20%程度となった。したがって、低温での差を縮小させるように、適切な簡略化方法を考案する必要がある。加えて、計算負荷をより下げるためにさらに構成反応数を減少させる必要もある。

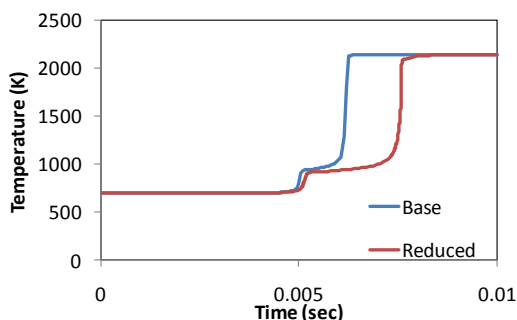


Fig. 7 Validation of reduced mechanism of methyl decanoate in auto-ignition process at 700K.

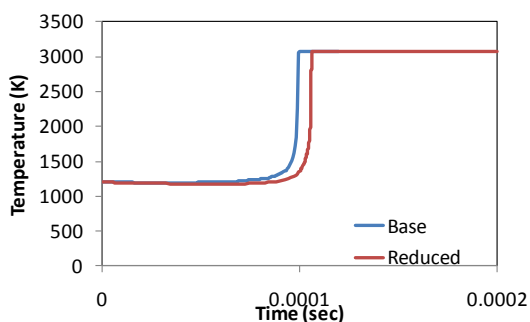


Fig. 8 Validation of reduced mechanism of methyl decanoate in auto-ignition process at 700K.

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 裕之 (YAMADA HIROYUKI)

交通安全環境研究所・研究員

研究者番号：60419124

<参考文献>

1. Herbinet, O., W. J. Pitz, and C. K. Westbrook, *Combust. Flame* **154** 507-528 (2008)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 山田裕之・後藤雄一, “流通式反応管におけるベンゼンから PAH への成長”, 第 44 回燃焼シンポジウム、広島 (2006)
- ② Hiroyuki Yamada, “Formation Process of Soot Precursors in a Laminar Flow Reactor” SAE technical paper SAE2007-01-0061 (2007)
- ③ Hiroyuki Yamada, “Reduced Chemical Kinetic Mechanism for biodiesel fuel”, The International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Minsk, Belarus (2009)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]