

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K04245

研究課題名(和文) 熱分解や低温酸化反応によるPM生成

研究課題名(英文) PM formation by pyrolysis and low temperature oxidation

研究代表者

小林 佳弘 (Kobayashi, Yoshihiro)

東京電機大学・工学部・准教授

研究者番号：00550576

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、反応流動管試験装置によりドデカンを当量比 = , 6.2および2.8の条件でおおよそ1050 K～1350 Kの範囲で加熱し生成されたPMとPAHの測定を行った。その結果、酸素濃度が低い条件ほど低温域からPMが生成され、高温になるほど生成量は増加していくことが分かった。さらに、反応流動管をモデル化し、CHEMKINを用いた数値解析も行った。数値解析ではHu Wang et al. modelを用いた数値計算結果がGC測定結果と概ね近い結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

火炎温度よりも低温のおおよそ1050 K～1350 Kの範囲で加熱することで熱分解や酸化反応によってPMやPAHが生成されることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：PM and PAH formed by low temperature (less than 1350K) pyrolysis and oxidation of hydrocarbon fuel using a flow reactor were investigated. The mass concentration of PM was obtained by the filter sampling method with a glass-fiber filter, while the mass concentration of PAH was analyzed by a Gas Chromatography. In addition, numerical simulation for PAH formation was performed using a CHEMKIN-Pro software. As a result, it was found that the mass concentration of PM increased with temperature raise under various equivalent ratio conditions (= , 6.2 and 2.8). Therefore, it was also found that the mass concentration of PM without oxidation condition was higher than that with oxidation condition.

研究分野：熱工学

キーワード：熱分解 PM Soot PAH

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、燃焼場から排出されるナノメートルサイズの粒子状物質 (PM : Particulate Matter) による大気汚染や人体への悪影響が問題視されており⁽¹⁾、排出量低減が求められている。一般に PM の排出要因は過濃混合気の燃焼によって生成されると言われているが、火炎が生じない場合でも熱分解や低温酸化反応などによって生成される場合もある。極限まで PM 排出を抑制する場合、火炎の発生しない比較的低温場または低酸素濃度場での PM およびその主成分である Soot の生成機構の解明が必要不可欠となる。

2. 研究の目的

本研究では火炎温度よりも低い温度領域 (およそ 1300K 以下) で各温度および各酸素濃度条件で各種炭化水素燃料を熱分解によって生成される PM の生成量の関係について明らかにすることを目的として反応流動管試験装置によりドデカンをおよそ 1050 K ~ 1350 K の範囲で加熱して生成された PM の測定を行った。またその前駆物質として考えられている多環芳香族炭化水素 (PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) の測定も行った。さらに、反応流動管をモデル化し、CHEMKIN を用いた数値解析も行った。

3. 研究の方法

3.1 反応流動管試験装置

炭化水素燃料を熱分解や酸化反応させるための反応流動管試験装置を図 1 に示す。この装置は燃料供給装置、石英ガラス管 (内径 26 mm) および加熱炉で構成されており、蒸発タンク内に一定流量で供給された供試燃料は蒸発した後に、N₂ または N₂ + O₂ 混合気により加熱炉へ輸送される仕組みとなっている。ここで、キャリアガスの混合比を変化させることで、反応管内の混合気の酸素濃度を任意に設定することが可能である。本研究では疑似軽油として用いられることの多い直鎖構造のドデカン (C₁₂H₂₆) を燃料として用いた。ドデカン濃度は 0.59 vol% になるようにドデカン流量を MD = 0.093 g/min およびキャリアガスの流量を Q_{N₂+O₂} = 2.2 L/min とした。このとき過熱炉内の滞留時間はおよそ 2 sec となり、加熱炉内で十分に平衡状態に達することを確認している。また、加熱炉入口から上流側に 230 mm の位置 (反応流動管試験装置入口) を Point-A、加熱炉出口から 100 mm の位置を Point-B、および加熱炉出口から 1370 mm の位置を Point-C とした。なお、反応流動管試験装置入口から加熱炉入口までの間は供給された燃料の凝縮を防ぐために 400 K 以上に保温した。以上の条件でドデカンを 1073 K ~ 1323 K の範囲で加熱し Point-C の位置で試料ガスを後述の方法により、サンプリングし GC 測定を行ったところ、無酸素および酸素添加条件ともにドデカンは検出されなかった。すなわち本研究の温度範囲においてドデカンのほとんどは加熱炉内で熱分解や酸化反応によって消費されたことがわかる。

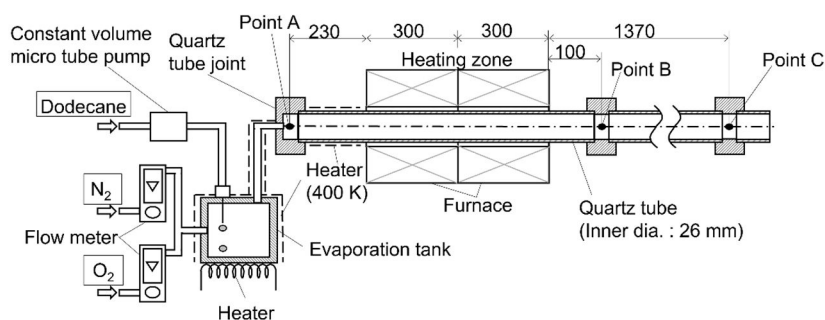


Fig. 1 Flow reactor

3.2 ガスおよび PM のサンプリング方法

図 2 に熱分解や酸化反応によって生じたガスおよび PM のサンプリング方法を示す。ガスサンプリングは Point-C に内径 4.5 mm のサンプリングプローブを挿入し、混合気を真空チャンバー内に取り付けたサンプリングバッグ内に捕集した。また、プローブ先端には ϕ = 2.5 mm の穴が 10 個空いている。なお、サンプリングバッグへ等速吸引を行うため、反応流動管内とサンプリングプローブ内はほぼ同じ流速になるようサンプリング流量は 200 ml/min とした。ガス中のベンゼン濃度を GC-TCD (Gas Chromatography + Thermal Conductivity Detector, GC-8A, 島津製作所) により求め、ドデカンおよび PAH 濃度を GC-FID (Gas Chromatography + Flame Ionized Detector, GC-2014, 島津製作所) により求めた。なお、本研究で同定した PAH は、ナフタレン (C₁₀H₈)、ピフェニル (C₁₂H₈)、アントラセン (C₁₄H₁₀)、フェナントレン (C₁₄H₁₀)、ピレン (C₁₆H₁₀) の 5 つである。また、ガス中の PM はガラスフィルタによって濾過することで捕集した。この時の質量を Wet PM と定義し、この Wet PM を 120°C のオープンで 12 時間加熱し水分などの 120°C 以下で揮発する成分を十分に除去したものを Dry_{120°C} PM と定義し、さらにその後 240°C の

オープンで 3 時間加熱することにより 240°C以下で揮発する成分を除去させたものを Dry240°C PM と定義した．なお，反応流動管試験装置により生成される PM において，PM 中に含まれる揮発性成分のほとんどは 240°Cで 3 時間の乾燥処理で除去されることを確認している．そのため Dry240°C PM は水分や SOF といった揮発性成分を除去した Dry-soot に近い状態である．

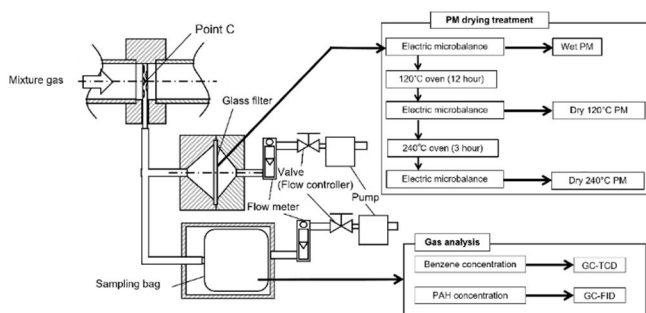
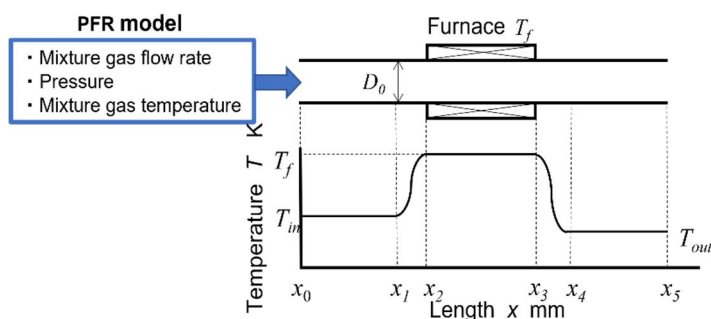


Fig. 2 Gas and PM sampling method

3. 3 反応流動管のモデル化および解析ソフトウェア概要

反応流動管によって得られる PAH と比較するため CHEMKIN-Pro を用い，図 3 に示す Plug Flow Reactor (PFR) model による数値解析を行った．また，表 1 に示すように PFR 入口内径，加熱領域の内径，および PFR 出口内径は反応流動管内径と同様にそれぞれ $D_0 = 26$ mm とし，加熱炉上流側の助走長さを 300 mm，加熱炉長さを 600 mm および加熱炉下流側を 2100 mm とした．また，ドデカン-窒素-酸素混合気の流量および圧力についても実験条件と同様にした．PFR 入口温度は 513 K，出口温度は 300 K とし，加熱炉温度は 1073 K から 1323 K の範囲で計算を行った．そして加熱炉両端の温度は図 4 下段に示す式に基づいた指数曲線によって再現した．本研究では Gas-phase Kinetics model に 4 環のピレンまでの PAH 成長反応を含む 2 種類のモデルを用いた．100 の化学種と 432 の素反応からなる Hu Wang et al. model⁽²⁾，155 の化学種と 1164 の素反応からなる Mingshan Sun et al. model⁽³⁾を用い解析を行った．Hu Wang et al. model は化学種および素反応数が比較的少ない簡略化されたモデルである．また，Mingshan Sun et al. model は Hu Wang et al. model より炭化水素の反応が多く含まれたモデルである．なお，Thermodynamics Data は各気相反応モデルに付随するデータを使用した



Temperature model in PFR

$$\begin{aligned}
 x_0 \leq x < x_1 & \quad T(x) = T_{in} \\
 x_1 \leq x < x_2 & \quad T(x) = T_{in} + (T_f - T_{in}) / \left\{ 1 + \exp \left[\frac{x_1 - x + \frac{x_2 - x_1}{2}}{3} \right] \right\} \\
 x_2 \leq x < x_3 & \quad T(x) = T_f \\
 x_3 \leq x < x_4 & \quad T(x) = T_{in} + (T_{out} - T_f) / \left\{ 1 + \exp \left[\frac{x - x_3 + \frac{x_4 - x_3}{2}}{3} \right] \right\} \\
 x_4 \leq x < x_5 & \quad T(x) = T_{out}
 \end{aligned}$$

Fig.3 Plug flow reactor model

Table 1 Analysis conditions.

PFR diameter [mm]	
D_0	26
PFR Length [mm]	
X_0	0
X_1	200
X_2	300
X_3	900
X_4	1000
X_5	3000
Volumetric flow rate [cm ³ /sec]	37.4 (2.2 L/min)
Pressure [atm]	1.0 (Constant)
Temperature [K]	
T_{in}	513
T_f	1073~1323
T_{out}	300
Simulation Software	
Chemkin-pro Ver.19	
Gas-Phase Kinetics Model	
Hu Wang et al. model (100 species 432 reactions)	
Mingshan Sun et al. model (155 species 1164 reactions)	

4. 研究成果

4.1 PAH の質量濃度と CHEMKIN による数値解析結果の比較

各種 PAH の質量濃度について GC 測定と CHEMKIN-Pro による 2 つのモデルによる数値解析を行った．図 4 に GC 測定結果と Hu Wang et al. model および Mingshan Sun et al. model を用いた数値解析結果を示す．図中のプロットは GC 測定による測定結果を示しており，実線は Hu Wang et al. model，破線は Mingshan Sun et al. model による数値解析結果を示している．図には単環芳香

族のベンゼン，二環のナフタレンおよび三環のフェナントレンについての結果を代表として示している．なお，二環のピフェニルおよび四環のピレンやこれより高級な PAH についても GC 測定を行ったが本実験条件においては GC 測定下限以下により検出されなかった．

図 4 に示した $\phi = 1$ ， $\phi = 6.2$ および $\phi = 2.8$ における GC 測定結果を見ると，すべての条件で単環のベンゼンはどの加熱温度においても最も高濃度で検出されており，二環のナフタレン，三環のフェナントレンの順に質量濃度は低い値となった．また，当量比が低い条件になるほど（酸素濃度が高くなるほど）各種 PAH 質量濃度は減少していった．Hu Wang et al. model を用いた数値解析結果を見ると， $\phi = 1$ の場合で二環のナフタレンで分布パターンが異なったもののそれぞれの PAH で GC 測定結果と質量濃度のオーダーは同程度となった． $\phi = 6.2$ および $\phi = 2.8$ でもわずかに異なる部分も見られたが，概ね近いオーダーであった．これに対して Mingshan Sun et al. model の場合，ベンゼンは Hu Wang et al. model の場合と比べ分布パターンや濃度でやや実験結果との差異が大きいように見られた．2 つの計算モデルごとの解析結果は化学種および素反応数の数により大きく変わってくる．本実験条件では GC 測定結果と概ね近い特徴を捉えている，化学種および素反応数が比較的少ない Hu Wang et al. model が PAH 多環過程を調査するモデルとして最適と考える．

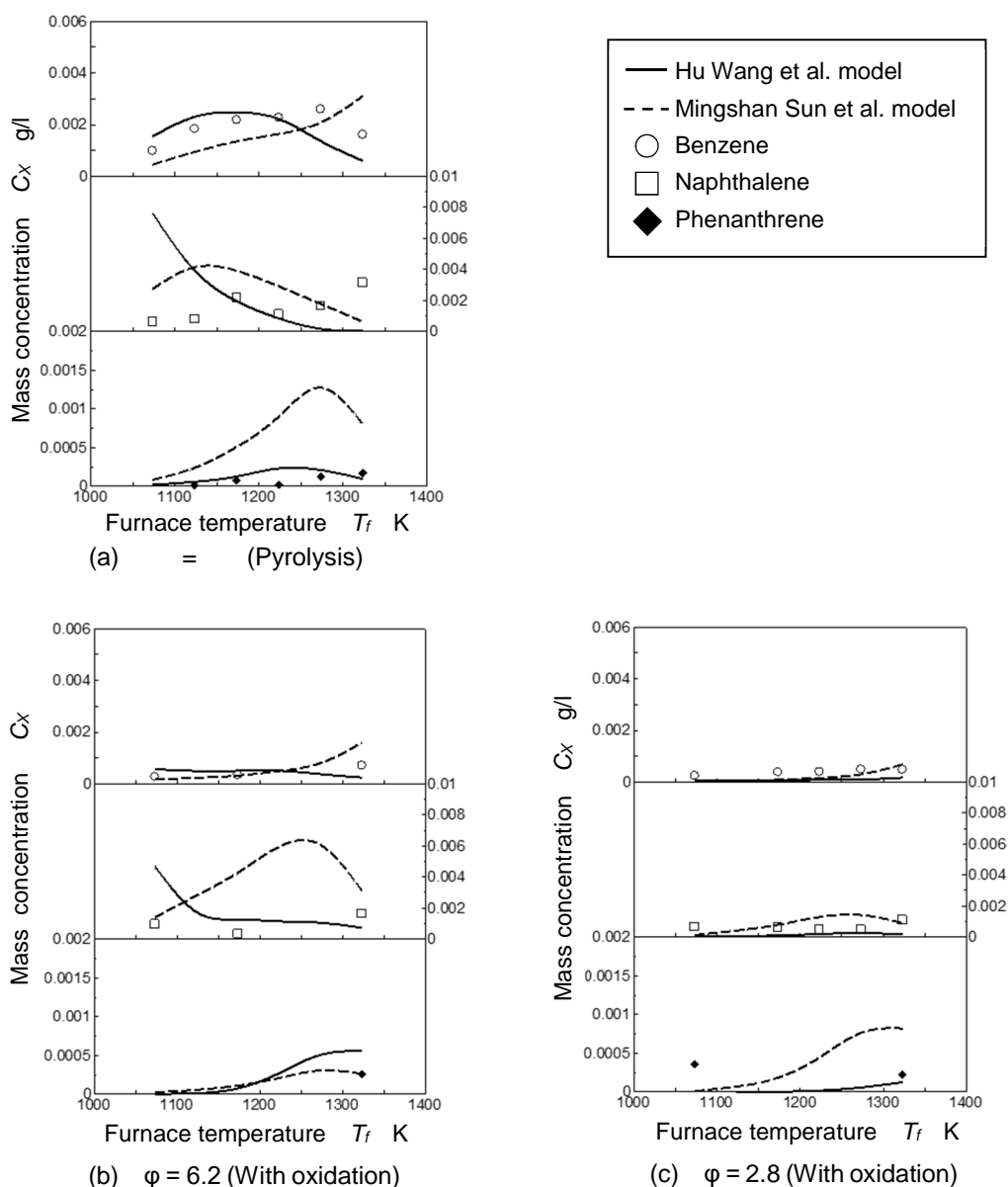


Fig.4 PAH mass concentration

4.2 無酸素および酸素添加後の PM 生成量

図 5 にドデカンを各加熱温度で加熱した後に生成された Wet PM，Dry 120°C PM および Dry 240°C PM の質量濃度について示す．図 5 (a) に示した $\phi = 1$ の場合， $T_f = 1073$ K から Wet PM および Dry 240°C PM が検出され，高温になるにつれて PM の生成量が増加していった．図 5 (b) および (c) に示した $\phi = 6.2$ および 2.8 の場合ではおおよそ $T_f = 1200$ K 以上で PM が生成され，そして加熱温度が高温になるほど生成量は増加した．また，各当量比条件で比較すると，酸素濃

度が高くなるほど PM 生成量は少なくなっていく傾向であった。既報のベンゼンを対象に各当量比で熱分解させた場合、単環芳香族であるベンゼンの方が PM 生成量は高く、また酸素を付加することで PM 生成量が増加する⁽⁴⁾ 場合が示されたが、本研究で用いたパラフィン系のドデカンの場合では酸素添加量が少ないほど、また加熱温度が高くなるほど PM 生成量は増加する傾向であった。

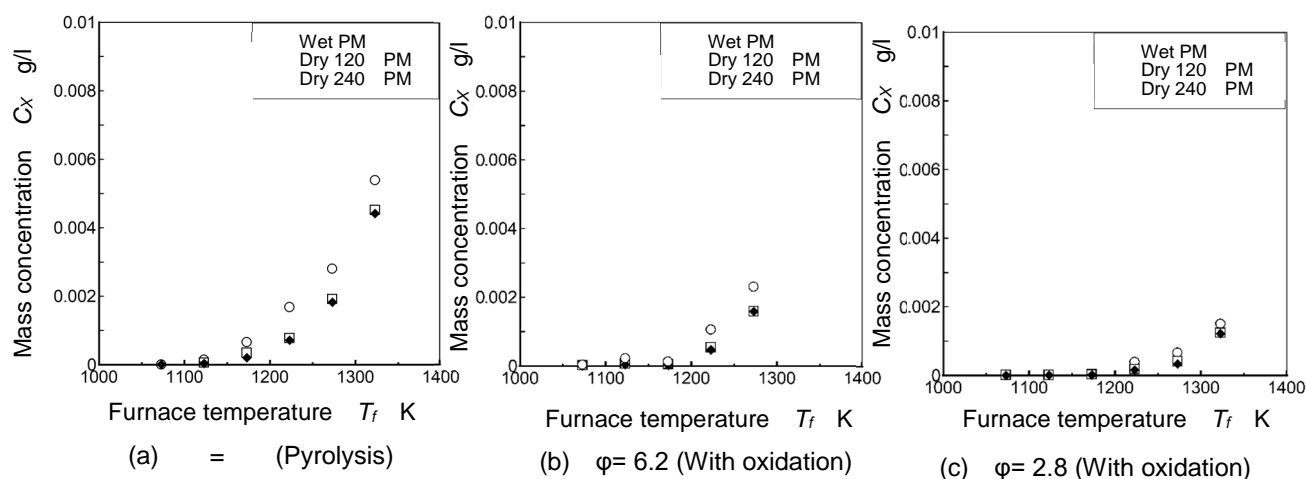


Fig.5 PM mass concentration

< 引用文献 >

- (1) M. Frenklach, M. K. Ramachandra, and R. A. Matula, "Soot formation in shock-tube oxidation of hydrocarbons," Symposium (International) on Combustion, Vol. 20, No. 1, pp. 871-878, (1985).
- (2) Hu Wang, Youngchul Ra, Ming Jia, Rolf D. Reitz, "Development of a reduced n-dodecane-PAH mechanism and its application for n-dodecane soot predictions," Fuel, Vol. 136, pp. 25-36, (2014).
- (3) Mingshan Sun, Zhiwen Gan, Yiyang Yang, "Numerical and experimental investigation of soot precursor and primary particle size of aviation fuel (RP-3) and n-dodecane in laminar flame," Journal of the Energy Institute, Vol. 94, pp. 49-62, (2021).
- (4) Koki Kashiwa, Masataka Arai, Yoshihiro Kobayashi, "Oxygen effect on PAH and PM formation in low temperature benzene pyrolysis" Fuel, Vol. 262, (2020)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐原 永都, 柏 昂希, 小林 佳弘, 新井 雅隆
2. 発表標題 炭化水素燃料の熱分解や酸化反応による PAH生成
3. 学会等名 日本機械学会2021年度年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 嶽石 宥之介, 佐原 永都, 柏 昂希, 小林 佳弘, 新井 雅隆
2. 発表標題 ドデカンの熱分解や低温酸化反応によって生成されるPAHおよびPM
3. 学会等名 自動車技術会関東支部2021年度学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本優也, 柏昂希, 小林佳弘, 新井雅隆
2. 発表標題 炭化水素燃料の熱分解によって生成されるPMおよびPAHs
3. 学会等名 日本機械学会2020年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本優也, 稲継愛毅, 柏昂希, 小林佳弘, 新井雅隆
2. 発表標題 炭化水素燃料の低温酸化反応や熱分解によって生成されるPM
3. 学会等名 自動車技術会関東支部学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Le Trung Hau, 黒田泰志, 柏昂希, 小林佳弘, 新井雅隆
2. 発表標題 低温酸化反応や熱分解において生成されるPAHs
3. 学会等名 自動車技術会関東支部学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------