

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560221

研究課題名(和文)炭化水素燃焼における排出微粒子の微細構造と酸化機構の解明

研究課題名(英文)A Study on Oxidation Processes and Structure of Soot Particulates Formed in Hydrocarbon Combustions

研究代表者

小酒 英範 (Kosaka, Hidenori)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50225413

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：熱機関において、排気中粒子状物質除去フィルタ上に堆積した微粒子を燃焼させフィルタを再生するためのエネルギーを最小化するには、フィルタ上および燃焼室内での微粒子の酸化過程を予測することが重要であるが、現在用いられている微粒子酸化モデルの予測精度は十分でない。本研究では、微粒子酸化モデルの高精度化のために、熱機関から排出された微粒子を衝撃波管において瞬時加熱し、その後の微粒子の酸化による粒径変化をレーザー散乱光法により計測し酸化速度を求めた。温度と酸素体積濃度を変化させ計測を実施し、得られた計測データをもとに従来モデルのNSCモデルとNeohモデルのモデル定数を修正し、高精度化した。

研究成果の概要(英文)：The reduction of energy for regeneration of particulate filter for exhaust gas from internal engines is important issue on the improvement of total efficiency of internal combustion engines. The prediction of oxidation of soot particulate is strong tool for the optimization of the after treatment device. However, the accuracy of the conventional oxidation model, such as NSC model and Neoh model, is not sufficient for this purpose. In this study, the oxidation rates of soot particulates shock heated in a shock tube are measured by laser scattering technique at the various temperatures and oxygen fractions of surroundings. The measured oxidation rates of soot particulates are used to modify the model constants in the NSC and Neoh models. The modified NSC and Neoh models are coupled with each other for the prediction of soot oxidation rate. The predicted oxidation rates of soot particles by the modified model are agree with the measured one approximately.

研究分野：熱工学，燃焼工学，内燃機関

キーワード：微粒子 熱機関 炭化水素燃焼 酸化機構

1. 研究開始当初の背景

ガソリンや軽油に代表される液体炭化水素燃料を用いる燃焼機関においては、粒子状物質の排出量低減が求められている。このために燃焼室内の粒子状物質発生量の低減に加え、微粒子フィルタのような後処理装置が使用されるが、フィルタに蓄積された微粒子を定期的に燃焼除去しフィルタを再生しなければならない。フィルタの再生周期は、長すぎると多量に蓄積された微粒子の燃焼発熱によりフィルタを損傷させ、短すぎると投入エネルギーの増加を招き機関全体のエネルギー効率を低下させる。また、燃焼室内の微粒子発生量の低減は、フィルタの負荷低減とフィルタ再生に要するエネルギーの低減の両面において重要である。以上の燃焼室内における微粒子の低減と後処理装置における微粒子燃焼の高効率化制御のためには、微粒子の酸化速度を精度良く予測できるモデルが必要である。これまでに多くの研究者が粒子状物質の酸化速度を計測してきた[1-4]。しかしながら、用いた微粒子の性状が明らかでない、雰囲気温度、圧力、組成などが明確でない、燃焼室内の雰囲気条件とは異なる大気圧下の試験である、などの問題があり、現状の熱機関における粒子状物質の酸化モデルを構築するには不十分である。図1はこれまでに計測された代表的な粒子状物質酸化速度のアレニウスプロットである。同じ温度下であっても測定された酸化速度の違いは大きく、この原因も明らかではない。これまでに提案された酸化モデルとしては、酸素による酸化速度を与える NSC モデル[1]と OH による酸化速度を与える Neoh の式[2]が広く用いられている。これらのモデルは大気圧下の炭素棒やバーナー火炎における炭素の酸化実験結果に基づくモデルであり、エンジン等に代表される高圧場での予測精度は低く、これらモデルを燃焼制御や後処理装置の再生制御に用いることは困難である。

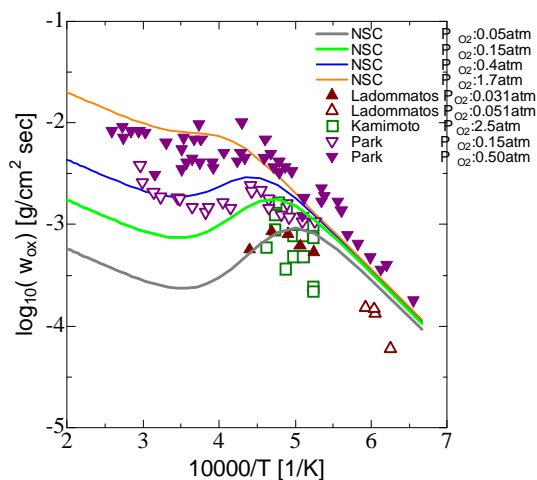


図1 従来研究における粒子状物質の酸化速度

また、最近では、使用燃料の違いが粒子状物質の酸化速度に影響することも報告されており、再生可能燃料として注目されるバイオ燃料を用いた場合の発生粒子状物質のナノ構造が化石燃料を用いた場合と異なり、これが粒子状物質の酸化過程に影響しているとの報告[4]もある。今後の再生可能燃料を含めた燃料多様化に対応するには、さまざまな燃料により生成される粒子状物質のナノ構造と酸化速度の関係についても調べる必要がある。

2. 研究の目的

燃焼機関から排出される大気汚染物質の一つである粒子状物質(すす)の排出量低減のために各種フィルタが用いられるが、蓄積された粒子状物質を燃焼させフィルタを再生するためのエネルギー低減が課題である。フィルタ再生の高効率化には、燃焼室内およびフィルタ内における粒子状物質の酸化過程を解明する必要がある。粒子状物質の酸化過程は温度や酸素濃度などの雰囲気条件のみならず粒子のナノ構造や化学組成にも影響される複雑な現象である。本研究では粒子状物質の酸化機構を解明するために、燃焼機関からの排出ガス中の粒子状物質のナノ構造を把握した上で、これを衝撃波管に導き、広範な雰囲気条件下で衝撃波加熱し、その酸化速度を計測する。得られた酸化速度を基に粒子状物質の酸化モデルを構築することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、実燃焼機関からの排出粒子状物質を衝撃波管内に導き、衝撃波加熱により酸化させる。石英ガラス製の衝撃波管端部にレーザー光を入射し、粒子状物質からの散乱光強度を2方向から計測しその強度比から粒径を計測する。計測された粒径変化率より酸化速度を求める。測定対象の粒子状物質のナノ構造はTEMにより計測する。実機関からの排出微粒子と排出ガスの組成は、機関と衝撃波管の間に設置された混合希釈器、サーモデュダにより調整される。これにより、雰囲気組成、温度、圧力、粒子状物質の組成、ナノ構造が明確にされた下で粒子状物質の酸化速度を計測することができ、これらの因子と酸化速度の関係を明らかにすることが可能となる。

図2に酸化速度計測装置の概要を示す。本装置は、以下の3つの部分から構成される。(i)粒子状物質発生装置および調質部：粒子状発生装置として現時点において最新のディーゼルエンジンを用いる。エンジンは動力計に接続され、回転数、負荷、EGR率などの運転条件を変化できる。これにより運転条件による粒子状物質の性状変化がその酸化速度に与える影響についても調査可能である。エンジンからの排気をサーモデュダに通すことで、粒子状物質の可溶性有機成分含

有率を制御する．さらに，アルゴンや酸素などを混合希釈装置において添加し酸化雰囲気組成を調整する．

(ii) 衝撃波管：雰囲気条件を調整された粒子状物質を含む試験気体は衝撃波管に導かれ，衝撃波加熱により，粒子状物質は酸化される．反射衝撃波到達後の温度を 750K ~ 2500K の範囲で変化させることができる．

(iii) 粒径計測装置：衝撃波管端部には石英ガラス製の光学計測用燃焼器が設置されており，石英ガラスを通してアルゴンイオンレーザー光が燃焼室内に入射される．レーザー光上の粒子状物質からの散乱光強度は入射方向に対し 2 つの方向から計測される．これらの散乱光強度の比は散乱微粒子の粒径の関数で表され，凝集体の散乱理論を用いて散乱光強度比から粒子状物質の粒径を求めることができる．計測された粒径の時間変化率から酸化速度を算出する．

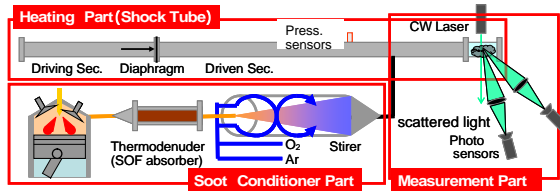


図 2 粒子状物質酸化速度計測装置の概要

#### 4. 研究成果

ディーゼル機関から排出される粒子状物質を，衝撃波加熱しその酸化速度を，レーザー散乱光法を用いて計測した．加熱温度は，1100K ~ 2700K で変化させ，圧力は温度 1300K 以下では 1.0MPa に，1500K 以上では 1.5MPa とした．1300K 以下の温度では，主に酸素により微粒子は酸化される．この温度範囲では，酸素体積割合を 3.6% ~ 24% の範囲で変化させその影響を調べた．得られた結果より，以下のことを明らかにした．

(1) 酸化速度の計測結果は，従来の微粒子酸化モデルである NSC と Neoh のモデルによる予測値と比較して，1300 K 以下では NSC モデルの  $10^3 \sim 10^4$  倍，2100 K 以上では Neoh のモデルの 1 ~ 7 倍である．

(2) 酸素体積濃度の微粒子酸化速度に対する影響は，測定値と NSC モデルの予測値で定性的に一致する．(図 3)

(3) 得られた酸化速度を用い，NSC モデルモデルのモデル定数を修正した．NSC モデルと修正した NSC モデルによる酸化速度の予測値と計測値の比較を図 3 と図 4 に示す．図 3 は酸素体積濃度が酸化速度に与える影響を，図 4 は温度が酸化速度に与える影響をそれぞれ示している．図中，赤のプロットは NSC モデル，緑が修正 NSC モデル，青が計測値を表す．図より，修正 NSC モデルは温度と酸素体積濃度の粒子酸化速度に与える影響をおおむね表現できることがわかる．

(4) 2100K 以上の高温領域において，酸化

速度の計測値に基づき，微粒子の OH による酸化モデルである Neoh モデルのモデル定数を修正し，修正 NSC モデルと合わせて使用することにより，図 5 に示すように計測値をおおむね表現できる微粒子酸化モデルを作成することができた．

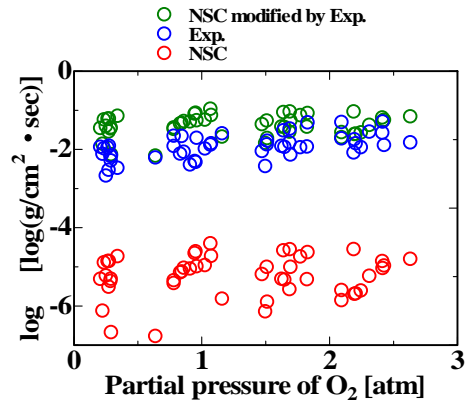


図 3 酸化速度の計測値，NSC モデル，修正 NSC モデルの比較（酸素体積濃度の影響）

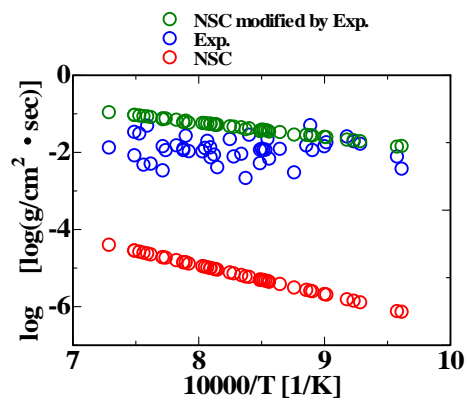


図 4 酸化速度の計測値，NSC モデル，修正 NSC モデルの比較（温度の影響）

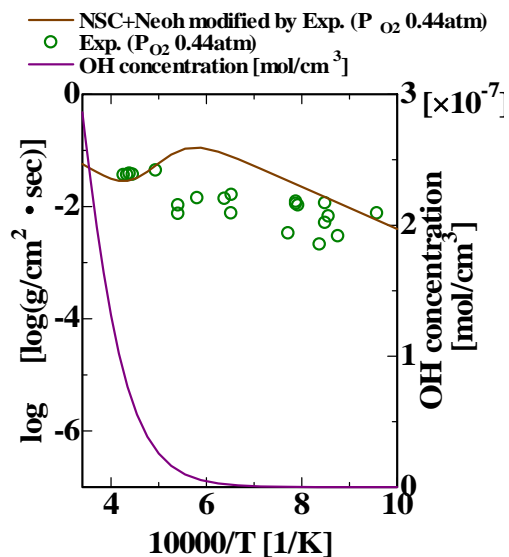


図 5 微粒子酸化速度の計測値と修正モデル予測値の比較

ディーゼル機関の運転条件が排出微粒子の構造に与える影響を明らかにするため、燃料噴射圧力70~150MPa, EGR率30~50%で変化させ、排気中の微粒子を採取し透過型電子顕微鏡(TEM)で微粒子構造を計測した。微粒子の構造を表す特性値として、微粒子の巡回半径 $R_g$ 、1次粒子径 $d_p$ 、1次粒子数 $n_p$ 、フラクタル次元 $D_f$ 、1次粒子内グラファイト層の長さ $L_f$ 、とその曲率 $T_f$ 、層間隔 $S_f$ をTEM画像処理により求めた。図6にこれらの微粒子形状特性値の概要を示す。得られた結果より、以下のことを明らかにした。

(5) 燃料噴射圧の増加に伴い、一次粒子径と巡回半径は減少する。(図7, 図8)

(6) EGR率を増加させると、一次粒子径は減少し、巡回半径、一次粒子数、フラクタル次元は増加する。(図7, 図8, 図9, 図10)

(7) 燃料噴射圧とEGR率を変化させても一次粒子内部のグラファイト層長さ、層曲率、層間隔はほとんど変わらない(図11, 図12, 図13)

(8) 一次粒子内部の中心付近(図14中Aの領域)と表面付近(図14中Bの領域)では、層長さは中心付近の方が小さく、層曲率は中心付近の方が大きい。(図15, 図16)

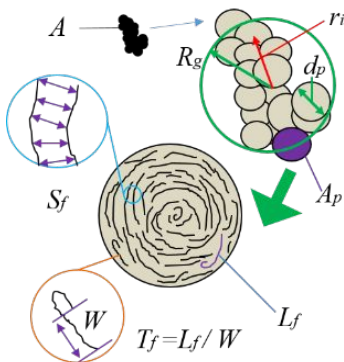


図6 微粒子の形状を表す特性値

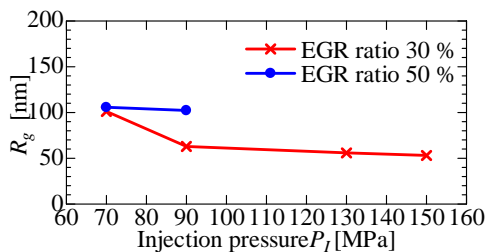


図7 燃料噴射圧力とEGR率が微粒子巡回半径に与える影響

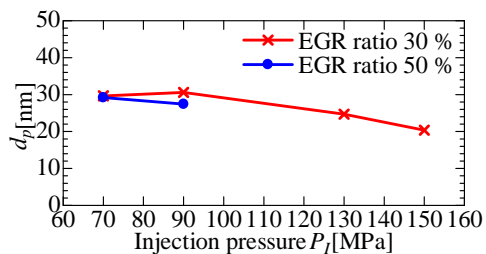


図8 燃料噴射圧力とEGR率が1次粒子直径に与える影響

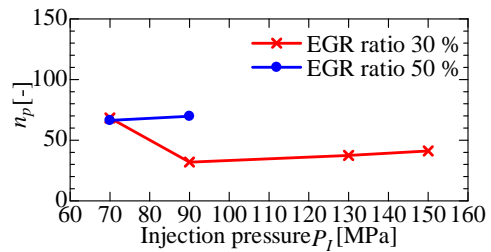


図9 燃料噴射圧力とEGR率が1次粒子直径に与える影響

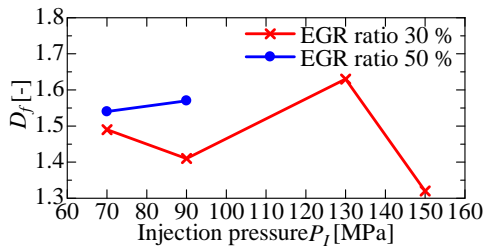


図10 燃料噴射圧力とEGR率がフラクタル次元に与える影響

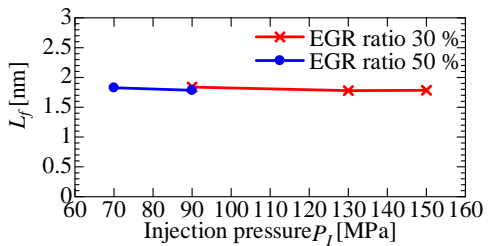


図11 燃料噴射圧力とEGR率がグラファイト層長さに与える影響

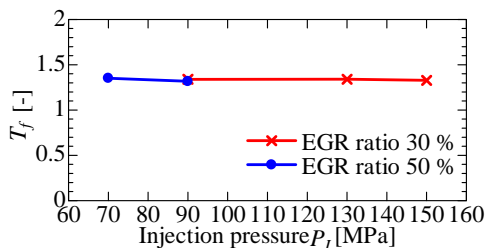


図12 燃料噴射圧力とEGR率がグラファイト層曲率に与える影響

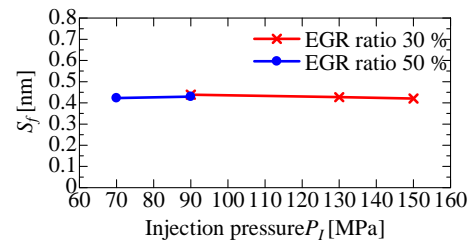


図13 燃料噴射圧力とEGR率がグラファイト層間隔に与える影響

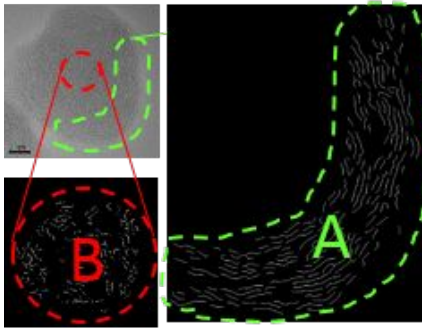


図14 1次粒子内の層構造 (TEM 画像 (左上), 層構造の2値化画像 (左下, 右), A: 粒子外周域, B: 粒子中心領域, 左上)

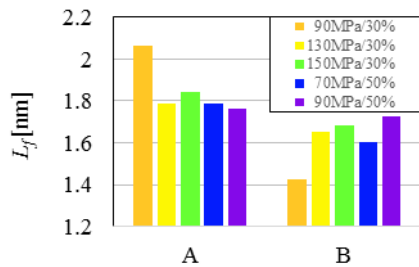


図15 1次粒子中心部と外周部における層長さの比較

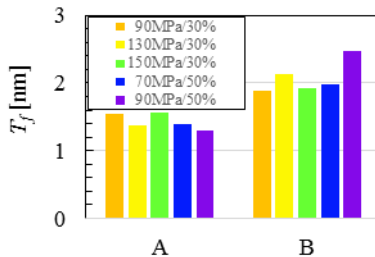


図16 1次粒子中心部と外周部における層曲率の比較

< 引用文献 >

Nagle J. and Strickland-Constable R.F., "Oxidation of Carbon between 1000-2000C", Fifth Carbon Conference, 1962

Neoh K. G.; Howard J. B. and Sarofim A. F., "Soot Oxidation in Flames", Particulate Carbon Formation During Combustion, 1981

Kennedy I. M., "Models of soot formation and oxidation", Progress in Energy and Combustion Science, Volume 23, 1997

Vander Wal R. L. and Tomasek A.J., "Soot oxidation - dependence upon initial nanostructure", Combustion and Flame, Volume 134, 2003

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計1件)

森 創一, 佐藤 進, 小酒 英範, 高温高圧下のディーゼル微粒子の酸化機構解明に関する研究, 2014年自動車技術会関東支部学術研究講演会, 2015年3月, 千葉大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小酒英範 (Kosaka Hidenori)  
東京工業大学・理工学研究科・教授  
研究者番号: 50225413