

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 5 日現在

機関番号：12101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820057

研究課題名(和文) 食料と競合しない新規バイオ燃料であるジメチルフランの基礎燃焼特性に関する研究

研究課題名(英文) Study on fundamental combustion characteristics of a new biofuel candidate
2,5-dimethylfuran

研究代表者

田中 光太郎 (Tanaka, Kotaro)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号：10455470

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：食料と競合しないセルロースから触媒を用いて精製される新たなバイオ燃料であるジメチルフランを自動車用燃料として使用できるか確認するため、急速圧縮装置を用いて着火遅れ時間を計測し、着火特性を明らかにした。ジメチルフランの着火遅れ時間はオクタン価90のガソリン着火を模擬したPrimary reference fuelの着火遅れ時間よりも長く、エタノールよりも短いことがわかった。このことから、火花点火機関に用いると耐ノック性が高く、熱効率改善に貢献できる可能性があることが示された。詳細化学反応モデルは、既存のモデルのわずかな改良で、実験で得られた着火遅れ時間をよく再現した。

研究成果の概要(英文)：2,5-dimethylfuran (DMF) has attracted attention as new biofuels. To utilize DMF as an alternative fuel, fundamental studies on the combustion characteristics are required. In this study, the ignition delay times of DMF were measured using a rapid compression machine and compared with those of gasoline and ethanol. To investigate the effect of the addition of DMF to gasoline, the ignition delay times of DMF-gasoline surrogate fuel blends were also measured. The ignition delay times of DMF were longer than those of gasoline and shorter than those of ethanol. The simulation results using the DMF kinetic model were in reasonable agreement with those of the experiments.

研究分野：燃焼工学

キーワード：ジメチルフラン 着火遅れ時間 急速圧縮装置 詳細化学反応モデル 中赤外レーザー ホルムアルデヒド

1. 研究開始当初の背景

バイオ燃料は熱機関の持続可能な利用に貢献する重要な燃料の一つであり、これまでバイオエタノールやエチルターシャリーブチルエーテルといった燃料が既存燃料に混合され、利用が始まっている。近年、稲わらや木材など食料と競合しないセルロースを糖化し、触媒を利用して2メチルフラン(2MF)と2.5-ジメチルフラン(DMF)を精製する過程が考案された[Y. Roman-Leshkov, 2007]。その中でもDMFは表1に示すように、単位体積当たりの発熱量がガソリンとほぼ同等で、バイオエタノールの1.5倍であり、精製過程における消費エネルギーがバイオエタノールに比べ1/3程度であることから、燃料としてのメリットが大きい。着火や火炎伝播などの燃焼特性や排気特性などが詳細にわかっておらず、燃料としての利用価値の高さを認識されていないのが現状である。また、水に溶けないことも、既存燃料に混合する場合は有利で、取り扱いのしやすさもメリットである。

Table 1 Properties of fuels.

Fuel	DMF	MF	Gasoline	Ethanol
Molecular Formula	C ₆ H ₁₀ O	C ₆ H ₁₂ O	C ₂ - C ₁₄	C ₂ H ₆ O
RON	103	101	>96	111
LHV [MJ / L]	28.5	33.7	35.1	21.1
Density @ 20°C	913.2	889.7	<783 (@15°C)	790.9
Water Solubility	insoluble	insoluble	insoluble	highly soluble

バイオ燃料として精製可能であることが発表されて以降、DMFの燃焼特性に関する研究が精力的に進められてきた。高圧場の広い温度域(0.1~7.6 MPa, 820~1900 K)で着火遅れ期間が計測され、0.1 MPa, 298 Kでの層流燃焼速度の計測も行われている。そして、それらの結果と量子化学計算を基にした酸化反応モデルの検討が行われた[B. Sirjean et al., 2013, K. P. Somers et al., 2013]。しかし、熱機関において燃料が着火するとされる高圧、低温場(700~1000 K)における着火遅れのデータは十分でなく、酸化反応モデルも実験を再現できていないことから、さらなる詳細な研究が必要である。

また、酸化反応モデルの構築には着火遅れ時間などの計測とともに、中間生成物の定量データも重要である。中赤外レーザー領域において、炭化水素の計測が感度よくできることから、中間生成物計測に中赤外半導体レーザーを応用できるが、あまり行われていない。

2. 研究の目的

熱機関の持続的な使用に貢献できる、新規なバイオ燃料であるDMFを利用するため、燃焼、排気特性を明らかにすることを目的とし、本助成期間内には以下の点を明らかにする。
1) 熱機関で燃焼が起きる圧力、温度域におけるDMFの着火遅れ時間の計測及び酸化機構の

検討。

2) 着火に重要なHCHOの燃焼場におけるリアルタイム定量計測手法の開発。

3. 研究の方法

3-1 着火遅れ時間の計測

着火遅れ時間の計測は急速圧縮装置を用いて行った。装置の概要を図1に示す。高圧空気によりドライバピストンを駆動し、スライドしたカムにより燃焼室ピストンを押し上げ、燃焼室を急速圧縮する。ピストンの直径は100 mm、ストロークは130 mm、圧縮比は14.1であり、圧縮時間は約40 msとした。燃焼室は直径107 mm、厚さ8.95 mmのパンケーキ型で、燃焼室上部に設置した圧力変換器により燃焼室内の圧力を計測した。

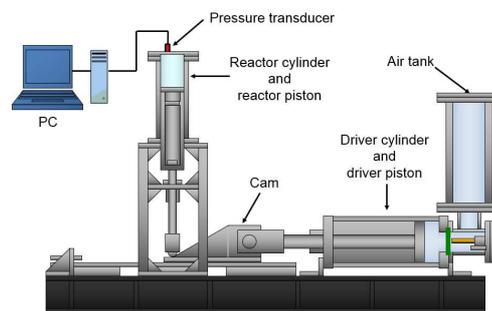


Fig. 1 Schematic diagram of the rapid compression machine (RCM).

燃焼室中心部は断熱条件で圧縮されると仮定したAdiabatic core hypothesis(16)より、圧縮後の燃焼室内温度を算出した。

$$\int_{T_0}^{T_c} \frac{\gamma}{\gamma-1} \cdot \frac{dT}{T} = \ln\left(\frac{P_c}{P_0}\right) \quad (1)$$

ここで、 T_0 , P_0 , P_c , γ は初期条件における温度、圧力、圧縮後の圧力、燃焼室内の温度に依存したガスの比熱比を示す。圧縮後温度は、混合気中のアルゴンあるいは二酸化炭素のモル分率を変え比熱比を変化させることで調整した。

実験条件は、温度 692 - 935 K, 圧力 1.97 - 2.76 MPa, 酸素濃度 16%, 当量比 1, 0.5とした。予混合気は別の定容容器で予め混合し、燃焼室に導入した。

図2に $\phi = 0.5$, $[O_2] = 16\%$, 温度 $T_c = 922$ K, 圧力 $P_c = 2.57$ MPa でDMFを自着火させた際の燃焼室内圧力と圧力上昇率を示す。ピストンによる圧力上昇が 0 MPa/ms となった点を圧縮終了時点とし、着火遅れ時間は、圧縮終了時点から燃焼室内圧力上昇率が最大となった時点までの時間と定義した。

供試燃料にはDMF, PRF90を使用し、既存のバイオ燃料の代表であるエタノールの着火遅れ時間も計測した。また、メチルフラン(MF)についても着火遅れ時間の計測を同じ条件で行った。

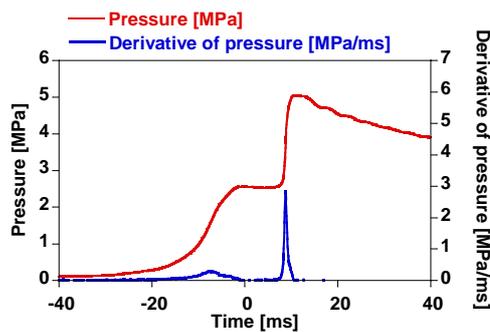


Fig. 2 Definition of ignition delay time (τ) (DMF, $\phi = 0.5$, $T_c = 922$ K, $P_c = 2.57$ MPa).

既存の詳細素反応モデルを用い、着火遅れ時間及び反応メカニズムについて、詳細化学反応解析ソフト CHEMKIN-PRO を使用して計算した。RCM の圧縮行程及び熱損失を考慮した計算を行った。熱損失は各温度で PRF90 と不活性ガスの混合気を圧縮させ、取得した圧力履歴及び上死点温度を再現するように与えた。計算における初期条件は実験で取得した上死点圧力及び温度と一致するように調整した。詳細素反応モデルには、PRF、DMF、エタノール、MF の酸化反応を含んでいる PRF-DMF モデルを使用した。PRF-DMF モデルは Curran らが構築した PRF モデル (H. Curran et al., 2002) と、Somers らが構築した DMF モデル (Somers K. P. et al., 2013) を組み合わせて作成し、1343 の化学種に 5468 の素反応式で構成されている。

3-2 中赤外レーザーを用いたホルムアルデヒドの定量計測

ジメチルエーテル予混合バーナー火炎中のホルムアルデヒド (HCHO) 計測に用いた実験装置の概略図を図 3 に示す。中心波長が 3561 nm (2808.2 cm^{-1}) のインターバンドカスケードレーザー (ICL) から発振させたレーザー光を直径 20 mm のバーナー火炎に入射し、透過したレーザー光の強度を InSb 検出器で検出した。検出後、ロックインアンプを用いて位相敏感検出し、変調周波数の 2 倍の成分を検波した。得られたシグナルは AD 変換器により PC に取得した。用いるレーザーの波長校正のために直径 25 mm、長さ 400 mm の光学セルに濃度既知の HCHO を導入し、直接吸収スペクトルを取得した。セルの圧力、温度をそれぞれ、3 kPa, 393 K とした。既知濃度の HCHO ガスは粉末状の paraholmualdehyde をガラス瓶に入れ、443 K に加熱することで気化させ、計測したい濃度になるよう窒素で希釈した。

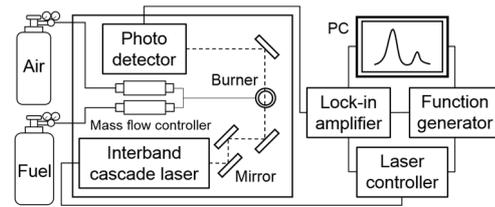


Fig. 3 Schematic diagram of laser measurement system.

4. 研究成果

4-1 DMF の着火遅れ時間計測および酸化過程の検討

DMF, PRF90, エタノール, MF の着火遅れ時間の計測結果を図 4 に示す。当量比は $\phi = 1.0$ である。DMF の着火遅れ時間はガソリン模擬燃料である PRF90 よりも全計測温度域において長くなった。また、エタノールよりは着火遅れ時間が短いことがわかった。また、MF に比べて DMF の着火遅れ時間は短くなった。詳細化学反応モデルを用いて計算した結果は概ね実験の傾向を再現した。

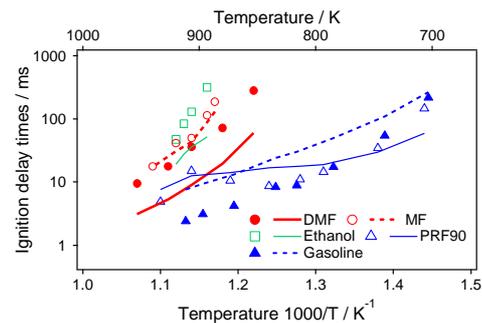


Fig. 4 Ignition delay times of DMF, MF, ethanol, PRF90, and commercial gasoline at an equivalence ratio of 1.0 in the 692-930 K temperature range and 2.14-2.76 MPa pressure range. The symbols and lines denote the experimental and simulation results, respectively.

図 5 に当量比 0.5, 初期温度 709 - 935 K, 圧力 1.97 - 2.52 MPa におけるフラン類及びエタノール, PRF90 の実験で取得した着火遅れ時間と, PRF - DMF モデルによる計算結果を示す。本実験条件では, PRF90 が 710 K 付近まで着火し, 最も低温側まで着火が確認できた。フラン類とエタノールを比較すると DMF は 817 K まで, MF は 870 K 付近まで, エタノールは 880 K 付近まで着火が確認できた。フラン類とエタノールの着火遅れ時間を比較すると, DMF が最も短く, MF とエタノールは同等の着火遅れ時間となった。実験結果とモデルによる計算結果を比較すると実験結果の傾向を概ね再現した。

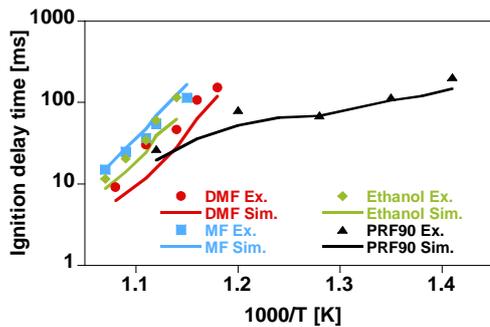


Fig. 5 Arrhenius plots of measured and simulated ignition delay times of DMF, MF, ethanol, and PRF90 ($\phi = 0.5$, $T_c = 709 - 935$ K, $P_c = 1.97 - 2.52$ MPa). The symbols and lines denote the experimental and simulation results, respectively.

計算結果が実験結果の傾向を概ね再現することから、本詳細素反応モデルを用いて5員環構造に酸素原子を含み、さらに二重結合も存在する特殊な構造をもつDMFの燃料消費反応経路を明らかにするため、反応経路解析を行った。また、既存のバイオ燃料として利用されているエタノール及びMFの消費反応経路と比較した。自着火に至る直前の燃料消費率20%におけるDMF、MF、エタノールの反応経路をそれぞれ図6(a), (b), (c)に示す。当量比は0.5で行った結果を示すが、反応の主要な経路は当量比で変化はなかった。DMFの反応経路解析より、DMFの主な消費反応は

- (1) OHラジカルやHラジカル、 CH_3 ラジカルがDMFのもつメチル基からHラジカルを引き抜く反応。
- (2) 環状構造内のC原子にOHラジカルやHラジカルが付加する反応。
- (3) Hラジカルが付加することで、環状構造が開環する反応。

の3つであることがわかった。これらのことからDMFの酸化過程では、OHラジカルやHラジカルが重要であることが分かる。同様の反応解析から、MFの酸化反応経路もDMFと同等であることが分かった。エタノールの酸化過程では、OHラジカルや HO_2 ラジカル、Hラジカルにより β 位のC原子からHラジカルを引き抜く反応の割合が最も多くなった。次いでO原子に結合するH原子がOHラジカルによって引き抜かれる反応、 α 位のC原子からHラジカルを引き抜く反応が多くなっている。これらのことから、エタノールの燃焼過程でも、DMFやMFと同様にHラジカルやOHラジカルが重要であることが分かった。

燃焼排出物として含まれる可能性のある燃焼中間生成物を、詳細素反応モデルを用いて計算した。DMF、MF、エタノールの酸化過程における主な中間生成物の圧縮終了時点からの濃度履歴をそれぞれ図7(a), (b), (c)に示す。DMFの酸化過程では、酸化の初期段階でホルムアルデヒド(HCHO)、MF、メタン(CH_4)が生

成され、後期段階ではアクロレイン($\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$)やエチレン(C_2H_4)、フランが生成されている。また、MFの酸化過程はDMFと同様に、酸化の初期段階でHCHOや CH_4 が生成され、後期段階で $\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$ や C_2H_4 、フランが生成される。また、エタノールは酸化の初期段階でHCHOと過酸化水素(H_2O_2)が生成され、後期段階で CH_4 、 C_2H_4 やエタン(C_2H_6)が生成される。DMFやMFとエタノールを比較すると概ね同様の中間生成物を生成しているが、エタノールに比べてDMF、MFは環境リスクの高い $\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$ を多く生成することが示唆された。

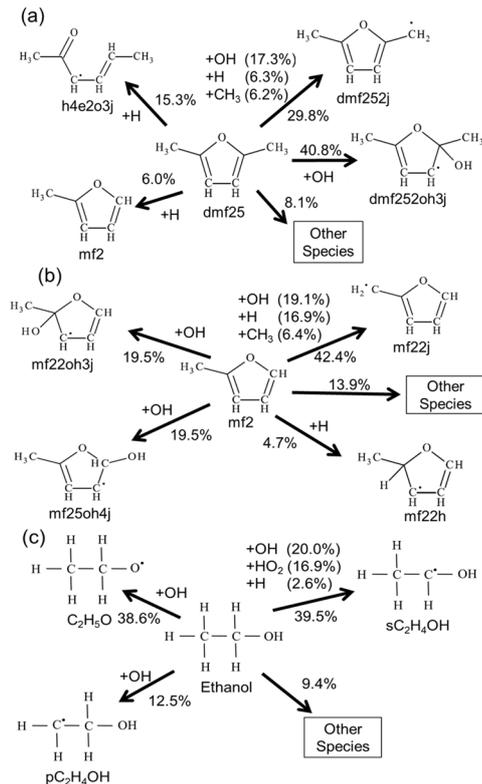


Fig. 6 Rate-of-product analysis for the consumption of (a) DMF, (b) MF and (c) ethanol using the PRF - DMF model ($\phi = 0.5$, $T_c = 929 \pm 7$ K, $P_c = 2.53 \pm 0.04$ MPa, 20% Fuel consumption).

4-2 ホルムアルデヒドの定量計測

燃焼酸化過程中的HCHOの定量計測を行うため、中赤外半導体レーザーを用いた定量計測手法を確立した。計測する中赤外レーザーの波長域でHCHOの直接吸収スペクトルを計測し、図8に示す通り、HITRAN2012のデータベースとよく一致していることを確認した。

大気圧中の予混合バーナー火炎中の定量計測を行うため、できるだけ温度依存の少ない強い吸収線を選択し、 2806.873 cm^{-1} ($1.11 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ν_5 , $19_{217} - 19_{316}$)で計測を行うこととした。

大気圧397 KでHCHOの検量線を取得し、その結果を図9に示す。信号強度と濃度が1次

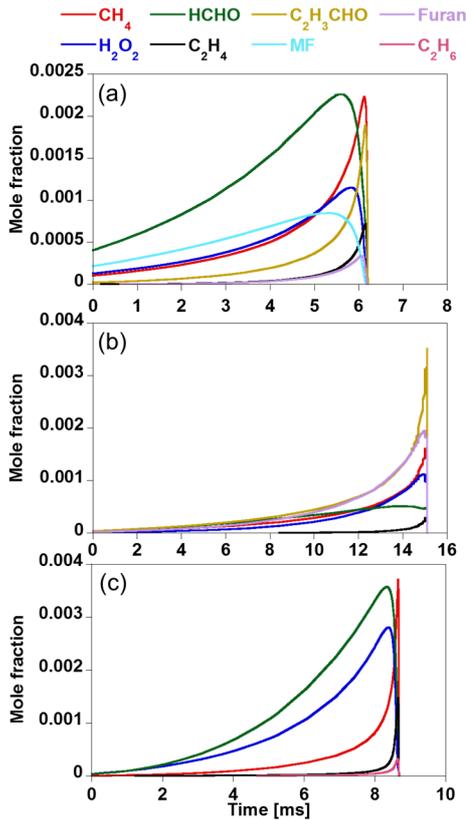


Fig. 7 Simulated profiles of intermediate species in the (a) DMF, (b) MF, and (c) ethanol oxidation ($\phi = 0.5$, $T_c = 929 \pm 7$ K, $P_c = 2.53 \pm 0.04$ MPa).

で比例していることが確認されたため、この検量線を用いて定量計測を行った。ただし、火炎中と検量線の計測温度が異なることから、分子分配関数に基づく式(2)により信号強度の温度補正を行い、ベールランベルトの法則に従って、予混合バーナー火炎中のHCHOの定量計測を実施した。

$$\frac{S(T)}{S(T_0)} = \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \left(\frac{T_0}{T}\right) \exp\left[-\frac{hcE''}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \times [1 - \exp(-\frac{hc\nu_0}{kT})]^{-1} [1 - \exp(-\frac{hc\nu_0}{kT_0})]^{-1} \quad (2)$$

バーナー火炎の温度は熱電対及び近赤外領域における水のスペクトル強度から計測した。その結果、バーナー火炎中のHCHOの定量計測に成功し、図10に示す通り、ジメチルエーテル予混合火炎中のHCHOの濃度分布は400 - 4000 ppmと計測された。

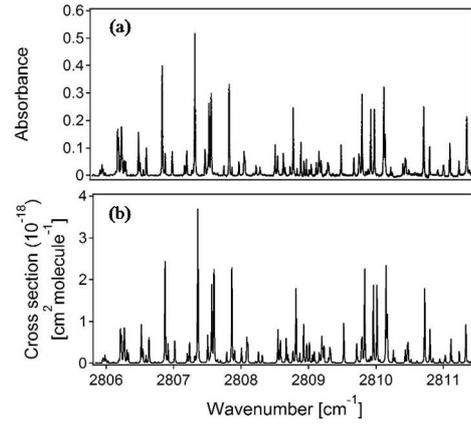


Fig. 8 (a) Experimental and (b) simulated direct absorption spectra of HCHO in the wavenumber range from 2805.7 to 2811.5 cm^{-1} at 3 kPa and 393 K.

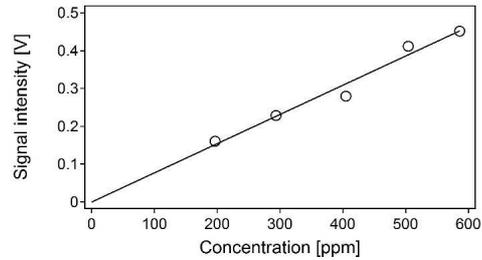


Fig. 9 WMS peak intensity as a function of HCHO concentration.

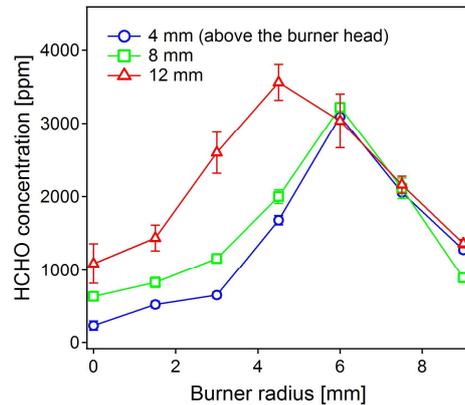


Fig. 10 Distribution of HCHO concentration in DME/air premixed flame.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

① K. Tanaka, N. Isobe, K. Sato, R. Okada, Y. Fujisawa, M. Konno, “Ignition Characteristics of 2,5-Dimethylfuran Compared with Gasoline and Ethanol”, *SAE Int. J. Engines* 9(1):39-46, 2016, doi:10.4271/2015-01-1806. (査読有)

〔学会発表〕(計 6 件)

① 岡田, 田中他, “希薄条件におけるフラン類の自着火特性”, 第 26 回内燃機関シンポジウム, 2015 年 12 月, 京都.

② 藤澤, 田中他, “中赤外半導体レーザーを用いた燃焼場のホルムアルデヒド計測”, 第 53 回燃焼シンポジウム, 2015 年 11 月, つくば.

③ K. Tanaka et al., “Ignition Characteristics of 2,5-Dimethylfuran Compared with Gasoline and Ethanol”, SAE Powertrain and Fuel and Lubricants meeting, 2015, Sept. Kyoto, Japan.

④ 磯部, 田中他, “急速圧縮装置を用いたフラン類の自着火特性”, 第 52 回燃焼シンポジウム, 2014 年 12 月, 岡山.

⑤ 佐藤, 田中他, “2-メチルフランの自着火特性及びガソリン燃焼に及ぼす影響”, 第 25 回内燃機関シンポジウム, 2014 年 11 月, つくば.

⑥ K. Tanaka et al., “KINETIC STUDY OF LOW AND INTERMEDIATE-TEMPERATURE OXIDATION OF 2-METHYLFURAN AND 2-METHYLFURAN-PRIMARY REFERENCE FUEL BLENDS”, 35th International symposium on combustion, 2014, Aug. San Francisco, USA.

〔図書〕(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ 田中光太郎研究室
<http://cleanenergy.mech.ibaraki.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 光太郎 (Tanaka Kotaro)
茨城大学・工学部・機械工学科
研究者番号: 10455470