

平成 30 年 8 月 29 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03929

研究課題名(和文) 微粒子形成前駆体の生成を削減する新規高効率燃焼システムの開発

研究課題名(英文) Development of a reduction system for PAH generation in combustion

研究代表者

小口 達夫 (Oguchi, Tatsuo)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90324491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：エンジン燃焼塔内で生成する多環芳香族炭化水素(PAH)の生成・排出抑制に資する反応機構の研究を行った。エンジンを模擬した圧縮膨脹反応装置を用いて、飽和炭化水素および芳香族炭化水素の混合燃料の着火燃焼特性を検討した結果、オクタン価と良い相関があることが解った。また、芳香族炭化水素から生成するPAH類の生成抑制には、酸素当量比3以下に抑える必要があることを直接的に確認した。芳香族炭化水素を含む混合燃料からPAHが生成する反応モデルを構築し、模擬エンジン燃焼条件におけるPAH生成をシミュレーションで確認した結果、実験と同様に、酸素当量比3以下に抑制することが重要であることが解った。

研究成果の概要(英文)：The reaction mechanism which contributes to generation/reduction control of the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) generated in an engine combustion was studied. As a result of examining the ignition combustion characteristic of the composite fuel of saturated hydrocarbon and aromatic hydrocarbon using the rapid compression-expansion reactor which simulated the engine cylinder, it turned out that the character of ignition for the mixed fuels has good correlation with research octane number. Also, it was found that equivalence ratio for oxygen in the air should be suppressed under 3 with generation control of PAH(s) generated from aromatic hydrocarbon in the fuel. Moreover, a reaction model which includes primary reference fuel with toluene and PAH generation was constructed from existing models for system integration. As a result of chemical kinetic simulation it was also found that it is important to control the equivalence ratio less than three.

研究分野：燃焼化学

キーワード：燃焼 多環芳香族炭化水素 抑制

1. 研究開始当初の背景

自動車のディーゼルエンジンのような負荷変動の激しい燃焼器においては、過渡的に多量のすすやナノカーボン等の微粒子(PM)が生成し、環境・健康被害や大気エアロゾル核生成の原因物質などとして従来から問題視されてきた。しかし近年、コモンレール方式燃料噴射装置や排ガス処理フィルタ(DPF)といった新技術が採用され、排気管からのPM排出量に関しては大幅な抑制が実現された。現在、先進各国においてはPMフィルタ捕捉測定法による排出総量に対する規制が適用されており、その範囲においてはほぼ極限に近いレベルまでの規制が適用されている。

「PM2.5」と呼ばれる粒径2.5マイクロメートル以下の浮遊状粒子が新たな社会問題として注目を集めたことは記憶に新しいが、なかでも最近では、DPFや測定用捕捉フィルタを通過してしまう超微粒子(ナノサイズ粒子)の存在が問題となっている。新技術の効果により粒径の大きな粒子の排出が減少した分、かえって超微粒子の排出量や数が増え、従来とは異なる新たな環境・健康影響につながりかねないという指摘もある。そこで新たに、排出粒子数に対する規制値を設ける動きが始まっており、対応が急務である。そもそも、DPFによる処理はフィルタの目詰まり等を防ぐために再生(再燃焼)処理を必要とするが、これは貴重な燃焼エネルギーの一部を排ガス処理に回すことに相当する上、排気の圧力損失に伴う効率の低下が生じ、結果として全体のエネルギー効率の低下につながっていることは否めない。人や物の流れの根幹を担う大型自動車向けパワーソースとして将来も必要不可欠なディーゼルエンジンに対し、より一層の技術発展と抜本的なPM対策が必要である。

PM発生メカニズムに関しては、これまでも多くの研究が行われている。現在もっとも有力な説は、未燃の燃料に由来する不飽和炭化水素が多環芳香族炭化水素(PAH)を形成し、それが核になるという考え方である。PAH生成の反応素過程に関する知見も徐々に明らかにされており、従来考えられてきたアセチレンの環化・付加反応のほか、アリルラジカル(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>)やプロパルギルラジカル(CH<sub>2</sub>CCH)のようなC<sub>3</sub>不飽和共鳴安定化ラジカルの重合反応、燃料成分として元々含有される芳香族炭化水素(アルキルベンゼンなど)由来のラジカル連鎖反応も重要な起源となることが解ってきた。また生成されるPAHの検出技術も向上し、光イオン化質量分析法によって、芳香族およびその誘導体が火炎中から直接的に抽出され検出・同定されるようになった。また、実際のエンジン塔内における燃焼状況を再現し、そこで起こる様々な現象を模擬するモデリングも進んでいる。そこで、これらの手法を活用し、PAH生成を抑制し、燃焼をスムーズに行う新たな燃焼方

法の開発や、生成したPM等を圧力損失なく回収・再燃焼させる方法の開発が求められる。

2. 研究の目的

本研究では、内燃機関内部における超微粒子生成のメカニズムに焦点を当て、PAHが生成する過程を直接的に観測し、それを削減する機構を開拓することとする。

3. 研究の方法

模擬エンジン装置としての繰り返し型急速圧縮膨脹反応機を用いて、圧縮自着火による燃焼過程で生成する生成物等の検出システムを構築した。また、PAH類の酸化処理を念頭に置き、フローチューブ型反応処理装置を用いて、PAHの酸化プロセスに関する基礎的調査を行った。さらに、燃焼により生成したPAH類を燃焼時再生処理により低減させる反応メカニズムの検討を行った。

図1に、構築した測定装置の概略を示す。モーターでドライブされる単気筒エンジンの頂部に、専用のサンプリングポートを設け、パルスバルブを介して測定部へガスを注入する。差動排気室を経て、イオン化・加速電極室に入ったガス流が、Nd:YAGレーザーの3倍波(355nm)より発生させた真空紫外レーザー光によりイオン化される。イオンは加速電極に印加された高電圧により加速され、イオン検出器(MCP)へ到達する。イオン化から到達までの経過時間はイオンの質量に依存するため、イオン信号の時間プロファイルを変換し、質量スペクトルを得る。また、着火タイミングに関しては、塔頂部にとりつけた圧力センサーの信号を別途測定し、急激な圧力変化のある時刻を着火点とした。なお本研究においては、反応機構がある程度理解されているヘプタンをベースとした燃料を主として用いた。

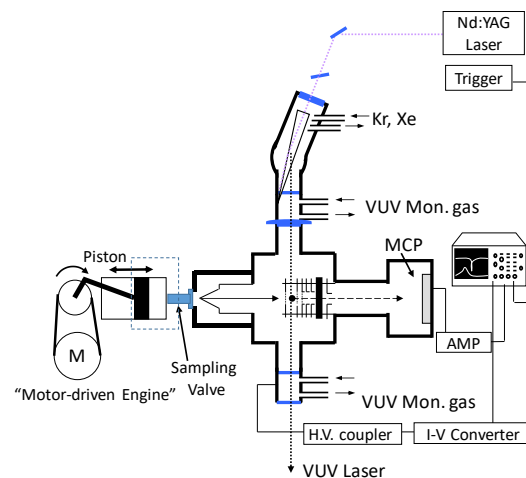


図1 エンジン塔内ガスサンプリング観測システム

#### 4. 研究成果

構築した装置により、塔内反応物の検出を行った。図2に一例を示す。ガソリンを模擬した燃料として Primary Reference Fuel (PRF) を用いて、実際にピストン圧縮により加熱したガスのサンプリングを行い、反応物の検出に成功した。検出された信号強度は濃度にほぼ比例し、定量性もあることが確認された。

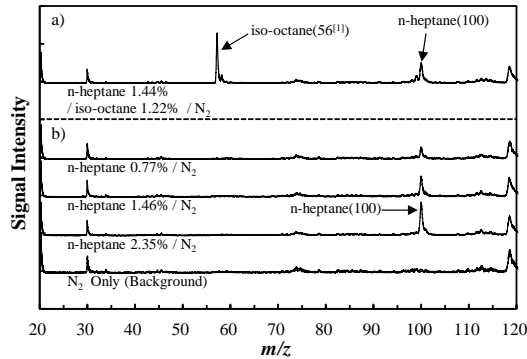


図2 PRF 燃料による反応物の検出

また、PAH 形成の抑制には燃料濃度に対する着火特性の把握が重要となるため、ヘプタン燃料を基準燃料として空気中の酸素に対する当量比変化に対する着火特性の検討を行った。図3にその結果を示す。当量比の変化に依存して着火するタイミングが変化する様子がみられた。この特性を反応シミュレーションにより再現できるか確認するため、公表されている複数の詳細化学反応モデルを用いて実験と同条件におけるシミュレーションを行ったところ、いずれのモデルにおいても、実験を完全に再現することはできないことがわかった。全体の傾向として、PAH 形成で重要な過濃側(当量比1以上)の領域を希薄側と矛盾無く説明できるモデルは文献[1]のモデル(LLNL)がもっとも適しているものの、着火タイミングの絶対値はクラック角で約10度ずれている。文献[2]のモデル(Curran)は文献[1]モデルの修正版に相当するが、希薄側の再現性は非常に良いものの、

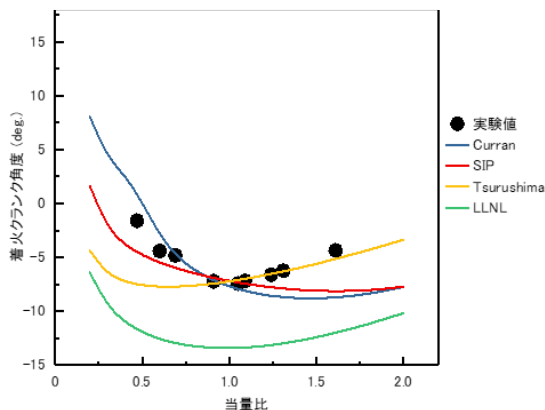


図3 ヘプタンを燃料とした場合の着火特性と当量比の関係

過濃側の再現性は悪化している。文献[3]のモデル(Tsurushima)は文献[1]のモデルをベースにした骨格モデルであるが、元のモデルの傾向とはずれている。文献[4]のモデル(SIP)は最新のモデルであるが当量比1以外の領域の再現性は十分ではない。いずれにしても、モデルシミュレーションは絶対的な数値を得ることを目指すのではなく、相対的な傾向をみるべきであると言える。

次に、芳香族炭化水素を添加した場合の着火特性の変化について調べた。燃料の当量比は1とし、ヘプタンをベース燃料としてトルエン、オルトキシレン、パラキシレンを添加剤とし配合比を変化させた場合の着火特性の変化を図4に示す。

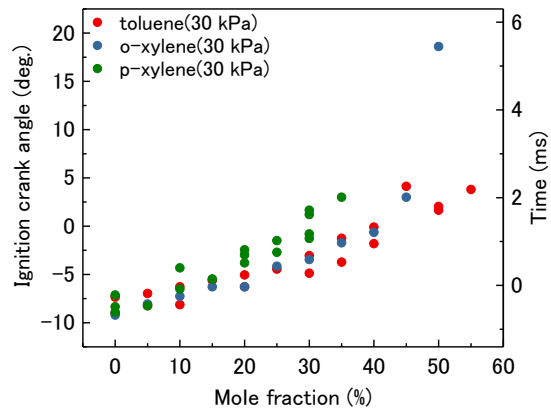


図4 芳香族炭化水素類を添加した場合の着火特性の変化

トルエンとオルトキシレンとはほぼ同じような特性を示し、パラキシレンは着火を抑制する効果が僅かに強く表れた。この傾向はそれぞれのオクタン価の傾向と対応しており、燃料中の芳香族炭化水素類の含有量と種類が着火特性に大きな影響を与えることが確認された。

さらに、芳香族炭化水素類から形成されるPAHの酸化特性を明らかにするため、フローチューブ型反応装置を用いて高温熱分解実験を行った。図5に結果の一例を示す。1350 Kにおいて、トルエンのみを熱分解させて生成する化合物の質量スペクトルには、質量数78(ベンゼン)、104(フェニルエチレン)、116(インデン)、128(ナフタレン)、178

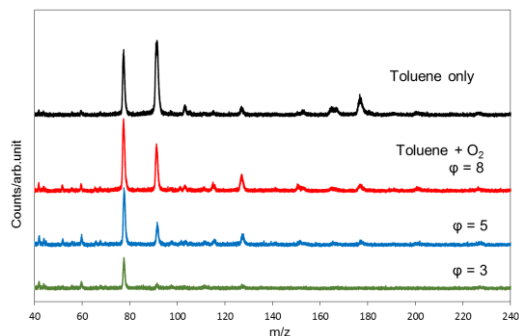


図5 トルエンから生成するPAHと酸素による消滅

(アントラセン)等が検出された。この系に対して酸素を添加すると、酸素の添加量を増大させることで、重い化合物から順に消失または減少していく傾向がみられた。また、酸素添加による新たな生成物は検出されなかった。このことから、PAH生成が増大する領域は当量比3以上であり、形成したPAH核に成長してPMの生成につながるものと推察された。

以上の結果から、既存のPAH形成反応モデルを用いて、PAH成長の反応シミュレーションを行った。本シミュレーションでは、文献[4]のモデルに対して文献[5]のPAH形成モデルを適用し、修正を加えたモデルを用いた。本研究で構築した圧縮着火装置に対応する反応条件において、PRF-トルエン混合燃料(TRF燃料)によりガソリンを模擬し、当量比を変化させながら、1環(ベンゼン, A1)から7環(コロネン, A7)までのPAHが生成する割合を求めたところ、図6のようになった。このモデルではコロネンが最終生成物となるが、本条件下においては当量比3以上の条件でコロネンが生成する結果となった。この結果は、先に示したPAH形成の当量比条件と一致する。

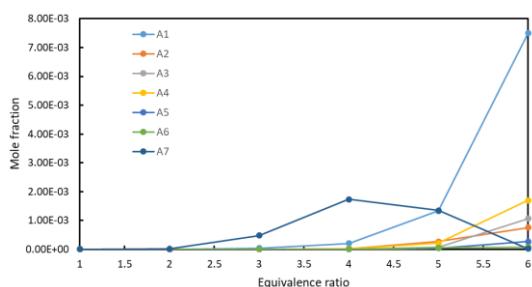


図6 燃焼条件におけるPAH形成の当量比との関係

以上の結果より、燃焼条件の制御要素としては、当量比3を超える領域が生じないよう空間的混合制御をすると共に、生成したPAHの消化のために酸素当量を十分低く制御することが重要であることが明らかとなった。

#### 参考文献:

- [1] M. Melh et al., Proc. Combust. Inst. 33 193 (2011).
- [2] K. Zhang et al., Combust. Flame 116 (2016).
- [3] 鶴島 理史, 自動車技術会論文集, 39(6), 77 (2008).
- [4] 三好 明 ほか, 自動車技術会論文集, 48(5), 1021 (2017).
- [5] Wang et al., Comb. Flame 160, 1667 (2013).

#### 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 1 件)

Takashima Kazunori, Kohno Hiromu, Katatani Atsushi, Kurita Hirofumi, Mizuno Akira, "Two-stage electrostatic precipitator using induction charging" Journal of Physics D: Applied Physics, 51, 174002, 2018. doi:10.1088/1361-6463/aab4bf (査読有)

[学会発表] (計 6 件)

- ① K. Fujino, N. Izumi, Takahiro Kondo, T. Oguchi, "Investigation of ignition characteristics for hydrocarbon fuels by using RCER" 11th Asia-Pacific Conference on Combustion, 2017, Sydney, Australia.
- ② 泉 侃人, 藤野 滉司, 近藤 貴浩, 小口 達夫, "連続式圧縮膨脹反応器による高沸点炭化水素混合燃料の圧縮着火特性の測定" 第55回燃焼シンポジウム, 2017, 富山市 富山国際会議場.
- ③ N. Izumi, K. Fujino, T. Oguchi, "A validation study on chemical modeling for the gasoline primary reference fuel and toluene" 9th International Conference on Modeling and Diagnostics for Advanced Engine Systems, 2017, Okayama, Japan.
- ④ N. Izumi, Y. Wada, K. Fujino, T. Oguchi "EXAMINATION OF THE EFFECTS OF FUEL MIXING RATIOS ON HCCI BY USING A REPETITIVE COMPRESSION-EXPANSION REACTOR", 36th International Symposium on Combustion, 2016, Seoul, Korea.
- ⑤ Takayuki Mori, Ryuma Itabashi, Hiroto Kano, Tatsuo Oguchi, "Examination of the reaction mechanism of PAHs formation from the pyrolysis of toluene" 24th International Symposium on Gas Kinetics and Related Phenomena, 2016, York, UK.
- ⑥ K. Ono, M. Saito, M.K.B. Mahat, T. Oguchi, "Oxidation of methyl-substituted benzenes: the effect for auto-ignition of heptane" 32th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2016, Ohmiya, Japan.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕  
ホームページ等  
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小口 達夫 (OGUCHI, Tatsuo)  
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・  
准教授  
研究者番号：90324491

(2) 研究分担者

高島 和則 (TAKASHIMA, Kazunori)  
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・  
教授  
研究者番号：60303707

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし