

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510107

研究課題名(和文) バイオディーゼル燃料における化学的・物理的過程を考慮した分子構造・組成解析

研究課題名(英文) Analyses of effects of molecular structures and ingredients in biodiesel fuels on chemical and physical phases of diesel combustion

研究代表者

桑原 一成 (Kawahara, Kazunari)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：00454554

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,400,000円、(間接経費) 1,320,000円

研究成果の概要(和文)：バイオディーゼル燃料の主成分は脂肪酸メチルエステルである。詳細化学反応計算により気相燃料の着火特性を求めると、1000 Kを上回る高温条件では脂肪酸メチルエステル類の着火遅れ時間はアルカン類の着火遅れ時間よりも大幅に短い。一方、ディーゼルエンジン実験により燃料噴霧の着火特性を求めると、アルカン類の着火遅れ時間が脂肪酸メチルエステル類の着火遅れ時間よりも短い。気相の着火特性に優れるが液相の微粒化・蒸発特性に劣ることが、バイオディーゼル燃料を用いたディーゼル燃焼技術に制約をもたらしている。燃料組成設計のねらいは、着火特性を阻害することなく微粒化・蒸発特性を改善することに集約される。

研究成果の概要(英文)：Biodiesel fuels are the mixtures of fatty acid methyl esters. Computations using detailed chemical kinetic models indicate that for gas-phase fuels, the ignition delay times of fatty acid methyl esters are much shorter than those of alkanes with initial temperatures over 1000 K. On the contrary, engine operation tests indicate that for fuel sprays, the ignition delay times of alkanes are shorter than those of fatty acid methyl esters. The better ignition characteristics but the worse atomization and vaporization characteristics are a restriction against the improvement in combustion and exhaust-gas characteristics for diesel combustion using biodiesel fuels. Fuel design concepts should aim at improving the atomization and vaporization characteristics without deteriorating the ignition characteristics.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：バイオディーゼル燃料 着火特性 ディーゼルエンジン 噴霧燃焼 化学反応速度論 詳細化学反応モデル 環境負荷低減

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の抑止や新たなエネルギー資源の確保が望まれる中、植物油由来のバイオディーゼル燃料が再生可能かつカーボンニュートラルなディーゼル代替燃料として注目されている。バイオディーゼル燃料は飽和・不飽和脂肪酸メチルエステルの混合物である。メチルエステル基 ($-C(=O)OCH_3$) の中に O 原子が含まれているため、ディーゼル燃焼の主要な課題であるスート排出抑止にも効果が期待される。

燃料の着火特性や微粒化・蒸発特性はディーゼル燃焼の燃焼・排ガス特性に多大な影響をおよぼす。菜種油、大豆油、パーム油や廃棄食用油など様々な原料から製造されるバイオディーゼル燃料は、原料の分子構造が異なることにより様々な性状を示す。このため、様々な性状のバイオディーゼル燃料について燃焼・排ガス特性を比較した実験的研究が数多く見られる。しかしながら、化学反応論的視点からバイオディーゼル燃料の着火特性に言及した研究はほとんど見られない。

近年、様々な燃料の詳細化学反応モデルが構築され、これらのモデルを用いて気相燃料の着火過程を記述することが実用的に妥当であることが検証されている。

2. 研究の目的

脂肪酸メチルエステル類の詳細化学反応解析、バイオディーゼル燃料の合成および成分分析、燃料着火性燃焼性試験機を用いた着火遅れ試験、ディーゼルエンジンを用いた燃焼・排ガス試験を行う。これらの結果にもとづき、バイオディーゼル燃料における化学的過程と物理的過程の両面を考慮した分子構造・組成設計のあり方を提案することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 化学反応計算・解析方法

Lawrence Livermore 国立研究所が公開している詳細化学反応モデル⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾を用いて、ノルマルヘプタン (以後 $n-C_7H_{16}$)、ノルマルオクタン (以後 $n-C_8H_{18}$)、ノルマルデカン (以後 $n-C_{10}H_{22}$)、メチルプタノエート (以後 MB, $n-C_9H_{19}C(=O)OCH_3$)、メチルデカノエート (以後 MD, $n-C_{10}H_{21}C(=O)OCH_3$) について気相燃料の着火特性を求めた。化学反応計算プログラム CHEMKIN-PRO (Reaction Design 社) を用いて断熱密閉定容系でゼロ次元計算を行った。当量比 1.0、初期圧力 4.661 MPa、初期温度 600 K~1200 K に設定した。

最も複雑な分子構造を持つ MD の詳細化学反応モデルは 2878 個の化学種と 8537 個の素反応により構成されている。このように膨大な数の化学種と素反応により記述された着火過程における主要な反応経路を、コントリビューションマトリックス法⁽⁵⁾により追跡した。すなわち、化学反応計算により得られた温度、圧力および全化学種のモル分率の履歴、

モデルの中に記述された各素反応の反応速度パラメーター、各化学種の熱力学パラメーターから各素反応の反応速度を求めた。各化学種の総生成速度に対する各素反応による生成速度の比を、各化学種生成に対する各素反応の寄与度と定義した。また、総熱発生速度に対する各素反応の熱発生速度の比を、熱発生に対する各素反応の寄与度と定義した。これらの寄与度の履歴において寄与度が一度でも所定のしきい値を上回った素反応を重要な素反応として抽出した。燃料を起点として順次生成される各化学種の生成・消費に対して重要な素反応を抽出していくことにより着火過程における主要な反応経路を追跡した。

(2) ディーゼルエンジン実験方法

ボア×ストローク 102 mm×112 mm、圧縮比 $\epsilon = 18:1$ の直噴式ディーゼルエンジン (ダイハツ社 14B) を用いた。4 気筒のうちの無改造の 3 気筒を用いてエンジン運転を行った。これらの気筒から独立した吸気系およびコモンレール式燃料噴射系を設置した残りの 1 気筒を用いて燃料噴霧の着火特性を評価した。この気筒には噴孔数 7、噴孔円錐角 155 度のソレノイド式燃料噴射ノズルを設置した。このノズルは本来シリンダー中心軸上に配置されるものであるが、供試エンジンではシリンダー中心軸に対して斜めに配置されるため、図 1 に示すように、7 つの噴霧のうち 4 つはピストンキャビティ内に噴射されるが、残りの 3 つはピストン頂面やシリンダーヘッドに衝突する。このため、キャビティ内に噴射された噴霧の着火特性を評価することは可能であるが、着火後の燃焼について燃焼・排ガス特性を評価することは不可能である。

ノルマルヘキサン (以後 $n-C_6H_{14}$)、 $n-C_7H_{16}$ 、 $n-C_8H_{18}$ 、 $n-C_{10}H_{22}$ 、メチルオクタノエート (以後 MO, $n-C_7H_{15}C(=O)OCH_3$)、MD について燃料噴霧の着火特性を評価した。表 1 にこれらの燃料の物理的性状を示す。また、大阪工業大学学生食堂の廃棄食用油を原料として酵素法・循環回分式バイオディーゼル燃料製造装置 (関西化学機械製作社) を用いて製造されたバイオディーゼル燃料も供試した。エンジン回転数 1000 rpm、吸入空気温度 343 K、行程容積 915 cm^3 のシリンダーに対する供給空気量 710 $cm^3/cycle$ (標準状態)、燃料噴射開始時期 0.3 CAD ATDC に設定し、10 サイクルに一度、コモンレール内圧力 50 MPa で燃料噴射を行った。着火特性評価気筒には圧力セ

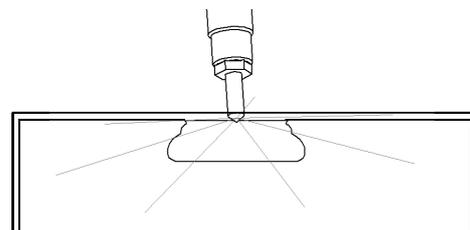


図1 燃料噴霧とピストンキャビティの関係

表1 燃料の性状

	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	MO	MD
Specific Gravity	0.660	0.684	0.701	0.731	0.878	0.873
Heat of Combustion (kJ/cm ³)	30.6	30.7	31.4	33.4	30.6	31.9
Heat of Evaporation (J/cm ³)	227	216	211	201	318	313
Boiling Point (K)	342	372	399	447	463	497
Kinetic Viscosity (mm ² /s)	0.46	0.61	0.74	1.15	1.46	2.23

ンサー (Kisler 社 6125C) を設置し、チャージランプ (Kisler 社 5018A) を介してシリンダー内圧力データを取得した。高速度ビデオカメラを用いて撮影速度 13500 FPS で常温・常圧下の燃料噴霧を観察した結果によれば、ノズル駆動信号の入力から燃料噴射が開始されるまでの遅れ時間に燃料による差は見られなかった。上記の単一成分燃料では高圧ポンプを長時間安定に作動させることが困難であったため、燃料噴射ノズルの噴射量検定を行うことはできなかった。

4. 研究成果

(1) 化学反応計算・解析結果および考察

図2に初期温度と着火遅れ時間の関係を示す。 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$, $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, MDには明確な負の温度係数を示す温度領域が見られる。これは、低温条件では着火過程が低温酸化反応

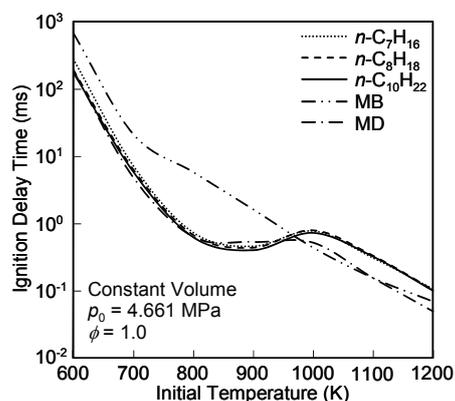


図2 初期温度と着火遅れ時間の関係

により特徴づけられていることを意味する。MBには明確な負の温度係数域は見られない。これは、アルキル基が短いことにより低温酸化反応が進行しにくいためであり、メチルエステル基が存在することには無関係である。アルカン類の着火遅れ時間は炭素数の減少にともない長くなるが、燃料による着火遅れ時間の差は大きくない。注目すべきは、1000 Kを上回る高温条件ではMBおよびMDの着火遅れ時間がアルカン類の着火遅れ時間よりも大幅に短いことである。

図3, 4に、 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, MDのそれぞれについて高温条件の着火過程における主要な反応経路を示す。化学種の表記は詳細化学反応モデルの中の記述に従った。MDについては、メトキシ基のC原子にm, カルボニル基のC原

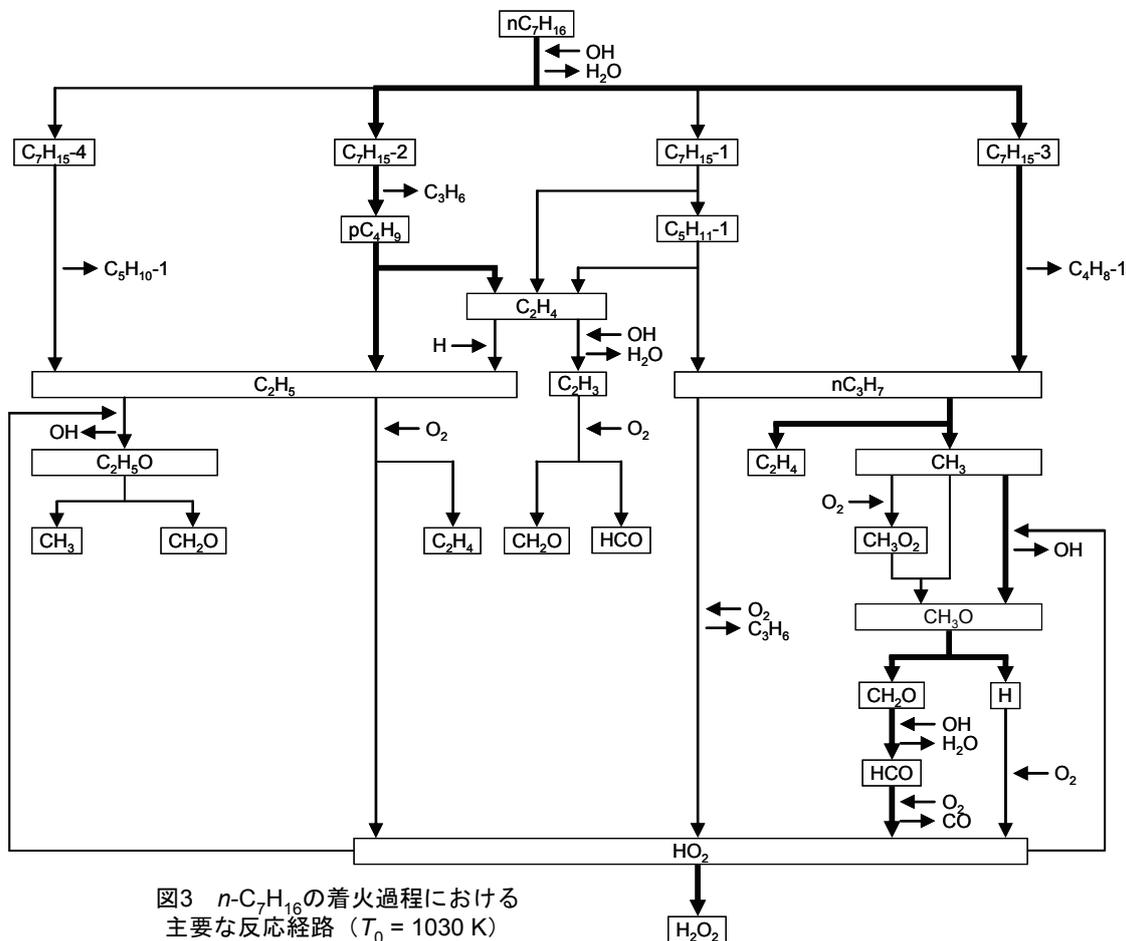


図3 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ の着火過程における主要な反応経路 ($T_0 = 1030\text{ K}$)

よび熱発生が, MD の着火遅れ時間がアルカン類の着火遅れ時間よりも短いこと的主因子である.

- (R1) $\text{MDm} + \text{O}_2 = \text{MDmO}_2 + 178 \text{ kJ}$
 (R2) $\text{MD3j} + \text{O}_2 = \text{MD3O}_2 + 157 \text{ kJ}$
 (R3) $\text{MDxO}_2 = \text{MDxOOH2j} - 36 \text{ kJ} \quad (x = m, 3)$
 (R4) $\text{MDmOOH2j} = \text{MD0m-2} + \text{OH} + 123 \text{ kJ}$
 (R5) $\text{MD3OOH2j} = \text{MD2d} + \text{HO}_2 - 50 \text{ kJ}$
 (R6) $\text{Mym} + \text{O}_2 = \text{MymO}_2 + 178 \text{ kJ} \quad (y = E, P)$
 (R7) $\text{MymO}_2 = \text{MymOOH2j} - 36 \text{ kJ} \quad (y = E, P)$
 (R8) $\text{MEmOOH2j} = \text{ME0m-2} + \text{OH} + 99 \text{ kJ}$
 (R9) $\text{MPmOOH2j} = \text{MP0m-2} + \text{OH} + 123 \text{ kJ}$

MB についても, C2 原子の C-H 結合エネルギーが小さいため MBmj, MB3j への O_2 付加反応を経て反応が進行することが, 着火遅れ時間が短いことの主因子である.

(2) ディーゼルエンジン実験結果および考察

図 5 に, 燃料噴射ノズル駆動信号のデューティを同一に設定した場合の熱発生率および熱発生量の履歴を示す. 総熱発生量に燃料による差が見られる. 図 5 には, 熱発生率を総熱発生量で除した正規化熱発生率の履歴も示す. 図 6 に, ノズル駆動信号のデューティを変化させて総熱発生量を同一に設定した場合の熱発生率の履歴を示す. 図 5 の正規化熱発生率履歴と図 6 の熱発生率履歴は同様の様相を示す. すなわち, ノズル駆動信号デューティ一定の実験でも正規化熱発生率により着火遅れ時間を妥当に評価することが可能である.

着火遅れ時間は $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} < n\text{-C}_8\text{H}_{18} < n\text{-C}_7\text{H}_{16} < \text{MD} < n\text{-C}_6\text{H}_{14} < \text{MO}$ の順番に長い. 燃料噴射直前のシリンダー内空気温度は 1000 K を上回る. 燃料の蒸発により当量比 3.0 の混合気形成されるとして蒸発熱を混合気の温度低下に換算すると, $n\text{-C}_6\text{H}_{12}$, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$, $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, MD についてそれぞれ 41 K, 39 K, 37 K, 34 K, 53 K であり, いずれの燃料についても混合気温度は 1000 K 程度である, と考えられる. しかしながら, 図 2 とは異なり, 脂肪酸メチルエステルの着火遅れ時間はアルカン類の着火遅れ時間よりも長い. アルカン類の着火遅れ時間は炭素数の減少にともない長くなる. 脂肪酸メチルエステルの着火遅れ時間も炭素数の減少にともない長くなる. しかしながら, アルカン類と脂肪酸メチルエステル類を合わせた着火遅れ時間の順番には液相燃料の微粒化・蒸発特性が大きく関与している, と考えられる.

図 7 に市販の JIS2 号軽油および自作のバイオディーゼル燃料について正規化熱発生率の履歴を示す. バイオディーゼル燃料については製造時期が異なる 4 つのサンプルを試した. バイオディーゼル燃料の着火遅れ時間は軽油の着火遅れ時間よりもわずかに短い. また, MD の着火遅れ時間よりも短い. 軽油の着火遅れ時間は $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ の着火遅れ時間よりも長い.

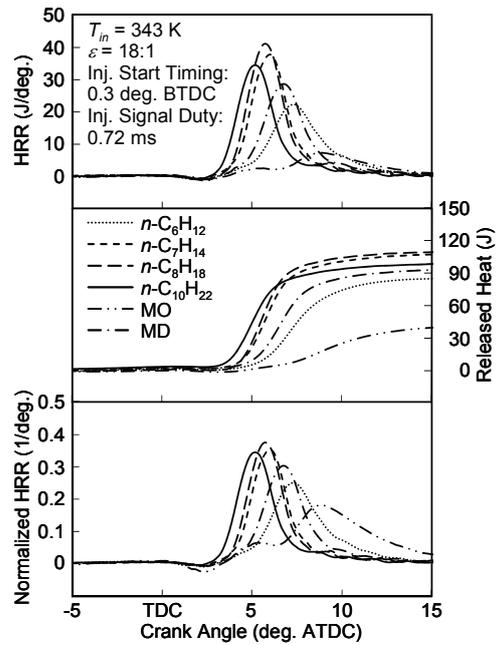


図5 熱発生率, 熱発生量および正規化熱発生率の履歴 (ノズル駆動信号一定)

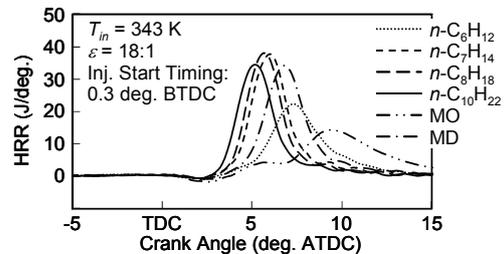


図6 熱発生率の履歴 (総熱発生量一定)

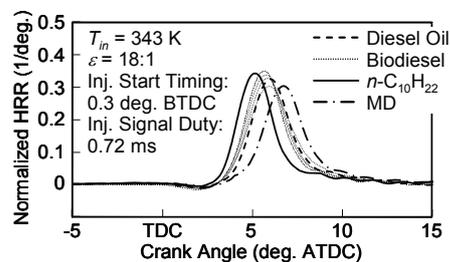


図7 軽油およびバイオディーゼル燃料の着火過程における正規化熱発生率の履歴

(3) まとめ

詳細化学反応モデルを用いて気相燃料の着火特性を求めた結果によると, 1000 K を上回る初期温度では脂肪酸メチルエステル類の着火遅れ時間はアルカン類の着火遅れ時間よりも大幅に短い. これは, カルボニル基が存在することにより隣接する C 原子の C-H 結合エネルギーが小さいためである. 一方, ディーゼルエンジン実験により燃料噴霧の着火特性を求めると, アルカン類の着火遅れ時間が脂肪酸メチルエステルの着火遅れ時間よりも短い. 気相の着火特性に優れるが液相の微粒化・蒸発特性に劣ることが, バイオディーゼル燃料を用いたディーゼル燃焼技術に制約をもたらしている. バイオディーゼル燃料の組成設計のねらいは, 着火特性を阻害することなく微粒化・蒸発特性を改善することに集約される. 千田らが提案する燃料設

計手法⁽⁶⁾は、低沸点成分と高沸点成分を混合した場合の共沸現象を利用することにより高沸点成分の蒸発を促進するとともに、気相の着火特性については高沸点成分の優れた着火特性が支配的となるように低沸点成分と高沸点成分の分布を制御することを意図している。これは、バイオディーゼル燃料の組成設計のあり方に合致するものである。

参考文献

- (1) https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion-mbutanoate
- (2) https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion-md
- (3) https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion-n-heptane_version_3
- (4) https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion-c8c16_n_alkanes
- (5) H. Ando, K. Kuwahara, Evaluation of Reaction Scheme at High Temperature Condition Bypassing low-Temperature Reaction, International Journal of Engine Research, Vol. 10, No. 6, 2009, pp. 389-398
DOI:10.1243/1468087JER04609
- (6) 松浦 貴, 小橋 好充, 桑原一成, 千田 二郎, 各種アルコール燃料がバイオディーゼル燃料の燃焼特性に及ぼす影響, 自動車技術会論文集, Vol. 43, No. 2, 2012, pp. 455-460

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- ① Kazunari Kuwahara, Takuya Tada, Hiroki Tanaka, Takahiro Sako, Masahiro Furutani, Yasuyuki Sakai, Hiromitsu Ando, Chemical Kinetics Study on Small-Alkane Ignition Process to Design Optimum Methane-Based Blend for HCCI, SAE International Journal of Fuels and Lubricants, 査読有, Vol. 7, No. 2, 2014, pp. 390-411
DOI:10.4271/2014-01-1281
- ② 益山 新樹, バイオディーゼル燃料 地産地消モデル実証研究, 教育と化学, 査読有, Vol. 61, No. 6, 2013, pp. 278-281
- ③ 平村 義浩, 大村 慎太郎, 桑原 一成, 酒井 康行, 安東 弘光, バイオディーゼルサロゲートの着火特性に関する反応論的解析 (第3報), 自動車技術会論文集, 査読有, Vol. 43, No. 2, 2012, pp. 431-436
- ④ Kazunari Kuwahara, Koryu Nakahara, Yoshimitsu Wada, Jiro Senda, Yasuyuki Sakai, Hiromitsu Ando, Chemical Kinetics Study on Ignition Characteristics of Biodiesel Surrogates,

SAE Technical Paper, 査読有, No. 2011-01-1926, 2011, pp. 1-18
DOI:10.4271/2011-01-1926

〔学会発表〕(計7件)

- ① Kazunari Kuwahara, Takuya Tada, Hiroki Tanaka, Takahiro Sako, Masahiro Furutani, Yasuyuki Sakai, Hiromitsu Ando, Chemical Kinetics Study on Small-Alkane Ignition Process to Design Optimum Methane-Based Blend for HCCI, SAE 2014 World Congress, 2014年4月9日, Cobo Center (米国デトロイト市)
- ② 柏原 諒, 中谷 匡希, 桑原 一成, アルカン類・脂肪酸メチルエステル類の燃料噴霧着火遅れ, 日本機械学会関西支部第89期定時総会講演会, 2014年3月19日, 大阪府立大学 (堺市)
- ③ 多田 卓矢, 桑原 一成, 理論化学に立脚したオクタン価リファレンス燃料の着火遅れ式, 日本機械学会関西支部第89期定時総会講演会, 2014年3月19日, 大阪府立大学 (堺市)
- ④ Kazunari Kuwahara, Yoshihiro Hiramura, Shintaro Ohmura, Masahiro Furutani, Yasuyuki Sakai, Hiromitsu Ando, Chemical Kinetics Study on Effect of Pressure on Hydrocarbon Ignition Process, COMODIA 2012, 2012年7月25日, 福岡リーセントホテル (福岡市)
- ⑤ 平村 義浩, 野瀬 博史, 桑原 一成, バイオディーゼルサロゲートの着火特性に関する反応論的研究, 日本機械学会関西支部第87期定時総会講演会, 2012年3月16日, 関西大学 (吹田市)
- ⑥ 平村 義浩, 大村 慎太郎, 桑原 一成, 酒井 康行, 安東 弘光, バイオディーゼルサロゲートの着火特性に関する反応論的解析 (第3報), 自動車技術会 2011年秋季大会学術講演会, 2011年10月13日, 札幌コンベンションセンター (札幌市)
- ⑦ Kazunari Kuwahara, Koryu Nakahara, Yoshimitsu Wada, Jiro Senda, Yasuyuki Sakai, Hiromitsu Ando, Chemical Kinetics Study on Ignition Characteristics of Biodiesel Surrogates, 2011 JSAE/SAE International Powertrains, Fuels & Lubricants, 2011年8月30日, 京都テルサ (京都市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑原 一成 (KUWAHARA, Kazunari)
大阪工業大学・工学部・教授
研究者番号: 00454554

(2) 研究分担者

益山 新樹 (MASUYAMA, Araki)
大阪工業大学・工学部・教授
研究者番号: 30157218