含酸素燃料によるスートフリーディーゼル機関の解析的研究＊
（第１報－すす生成過程の反応動力学的解析－）

千 田 二 郎 [*1]，藤 本　元 [*1]
伊 藤 貴 之 [*2]，保 坂 智 史 [*2]

Study of a Soot Free Diesel Engine using an Oxygenated Fuel
(1st Report: Chemical Kinetic Modelling of Soot Formation Process)

Jiro SENDA, Hajime FUJIMOTO,
Tkayuki ITO and Tomofumi HOSAKA

The equivalence ratio ϕ and temperature T are well known to have a significant effect on the quality of particulate formation, such as the soot volume fraction, particle diameter and number density. The purpose of this work is to clarify the ϕ - T dependence of soot formation for various kinds of fuels, including paraffinic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon and oxygenated hydrocarbon, and to discuss a possibility for smokeless diesel combustion. The sooting ϕ-T map, showing the tendency to generate soot particles as a function of ϕ and T, was made using a detailed soot kinetic model. The computational results show that oxygenated fuel reactions lead to a lower soot yield, and narrower sooting ϕ - T region than those of aliphatic and aromatic fuels, due to the notable reduction in production both acetylene and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Furthermore, this lower sooting tendency is emphasized as the fuel oxygen content increase. It was also found that the leaner mixture side of the soot formation peninsula on the ϕ - T map, rather than the lower temperature side, should be utilized to suppress the formation of PAHs and ultra-fine particles together with a large reduction in particulate mass.

Key Words : oxygenated fuel, emission control, smokeless combustion, soot volume fraction

1. 緒　　論

ディーゼルエンジンは高い熱効率を有し，地球温暖化の原因となる CO_2 排出量の低さでは他の熱機関を圧倒するにもかかわらず，微粒子上物質や窒素酸化物の排出量が多く，解決すべき課題が多く残されている．特にディーゼル噴霧燃焼場における微粒子状物質の生成は物理的過程と化学的過程が絡み合う複雑な現象であり，その生成，成長過程は十分に解明されたとは言い難い．しかしながら，エンジンからの微粒子排出低減には筒内での燃焼状態と微粒子生成過程の相関を詳細に調べることが不可欠であり，これまでに多くの実験および数値解析が行われている．

本研究では，排出微粒子の大幅な低減が望める含酸素燃料のすす生成低減効果に関して詳細な解析を行なった．

2. すす粒子生成モデルの構築

本研究で使用したすす反応動力学モデルは，燃料の酸化・熱分解から七環までの PAH 生成を記述できる気相反応モデルと，PAH からの粒子核形成，粒子同士の凝集，PAH の粒子表面への凝縮，気相化学種による表面成長・酸化反応を記述するすす粒子生成モデルから構成される．以下にその概略を示す．

2.1. 気相反応モデル

種々の燃料分子を対象にすす反応動力学解析を行なうには，各種燃料の酸化・熱分解過程を記述する素反応を考慮する必要がある．幸いにも，最近では比較的高級な飽和炭化水素や含酸素炭化水素の燃焼についても反応速度データが豊富に提供され，幅広い燃料に関する素反応スキームが構築されつつある．そこで本研究では，これまでに詳細すす動力学計算に適用され[(1)(2)]，実験結果とも良い一致を示している Wang and Frenklach のメカニズム[(3)]（以後: WF メカニズム）をコアモデルとし，これに計算対象とする燃料の酸化反応モデルを適宜組み合わせる手法をとった．ここで WF メカニズムとは，層流予混合アセチレン/エチレン火炎内での PAH 生成予測を目的に構築された素反応モデルであり，1）GRI-Mech[(4)]に基づく C_2 以下の低級炭化水素の酸化・熱分解反応，2）C_6 までの直線状炭化

＊原稿受付　2004 年 6 月 18 日．
*1 同志社大学（〒610-0321　京都府京田辺市多々羅都谷 1-3）．
*2 同志社大学大学院．

水素への分子成長反応，3）ベンゼン環の生成反応，4）ピレンまでの PAH 成長反応から構成される．ベンゼンおよびフェニルラジカルの生成は，C_2H_2 + C_4H_x 反応群，C_6H_x の環化反応，およびプロパルギルラジカルの再結合反応により，多環化反応は芳香族環への水素引き抜きーアセチレン付加反応（HACA メカニズム）と芳香族環同士の結合反応により記述される．

また，これまでに提案されている下記の 7 種類の酸化反応モデルの一部（各々の燃料の酸化・熱分解過程を記述する反応群のみ）を WF メカニズムに組み込み，飽和炭化水素，芳香族炭化水素，含酸素炭化水素を含む 8 種類の燃料を扱えるよう改良した．飽和炭化水素の酸化反応モデルには，軽油相当の約 56 のセタン価を持つ n-ヘプタンの酸化反応モデルを選択した．また，含酸素燃料に関しては，すす低減に対する燃料中の酸素含有量の影響に加え，分子構造の影響も考慮できるよう，5 種類の酸化反応モデルを選択した．特に，DME とエタノールは C_2H_6O の共通の分子式で表される．これらの含酸素燃料の特性を表 1 に要約する．

Table 1 Oxygenated component

Oxygenates (Code name)	Molecular equation	Oxygen content [mass%]	Stoichiometric Air/Fuel ratio [kg/kg]
Methanol (MeOH)	CH_3OH	50.0	6.44
Dimethoxymethane (DMM)	$CH_3OCH_2OCH_3$	42.1	7.23
Dimethyl ether (DME)	CH_3OCH_3	34.8	8.96
Ethanol (EtOH)	CH_3CH_2OH	34.8	8.96
Methyl butanoate (MB)	$CH_3(CH_2)_2(CO)OCH_3$	31.4	8.75

【飽和炭化水素の酸化反応モデル】
(1)Curran らの n-ヘプタンモデル(5)
【芳香族炭化水素の酸化反応モデル】
(2)Emdee らのベンゼン・トルエンモデル(6)
【含酸素炭化水素の酸化反応モデル】
(3)Curran らのジメチルエーテル（DME）モデル(7)
(4)Daly のジメトキシメタン（DMM）モデル(8)
(5)Fisher らのメチルブタノエート（MB）モデル(9)
(6)Westbrook and Dryer のメタノール（MeOH）モデル(10)
(7)Marinov のエタノール（EtOH）モデル(11)

ベンゼンからコロネン（七環 PAH）までの多環化反応は，芳香族環への水素引き抜きーアセチレン付加反応（HACA メカニズム）と芳香族環同士の結合反応（Ring-ring condensation）を考慮している Frenklach グループ(2)(12)および Richter ら(13)の PAH 成長反応を主体とし，これに Marinov ら(14)が提案する五員環ラジカル同士の結合による低級 PAH（ナフタレンおよびフェナントレン）の生成反応を融合したものである．

2.2. 一次すす粒子生成モデル

すす粒子生成モデルには Frenklach らのモーメント法による粒子生成モデル(15)を使用した．このモデルではすす粒子生成・成長を支配すると考えられる，1)PAH から凝縮核ができる「核形成プロセス」，2)粒子同士の衝突・合体による「凝集プロセス」，3)粒子と気相化学種の表面反応および粒子表面への PAH の凝縮による「表面成長プロセス」の 3 つの過程を考慮している．モーメント法は，粒子に対して次式の濃度モーメントを定義することで，無限個の微分方程式の解法を回避できる利点を持つ．

$$M_r = \sum_{i=1}^{\infty} m_i^r N_i \qquad (1)$$

ここで，M_r は粒子の r 次濃度モーメント，m_i：サイズクラス i の粒子中の炭素原子数，N_i：サイズクラス i の粒子数密度を示す．図 1 に示すように，気相反応計算により算出される温度および気相化学種濃度（四～七環芳香族，アセチレン，水素分子，水素原子，酸素分子，OH ラジカル）を入力データとし，すす粒子の生成・成長を記述するモーメント方程式を解くことで，すす体積濃度および粒子数密度などの統計的物理量を求めることができる．モーメント法に関しては文献 15 に詳述されている．

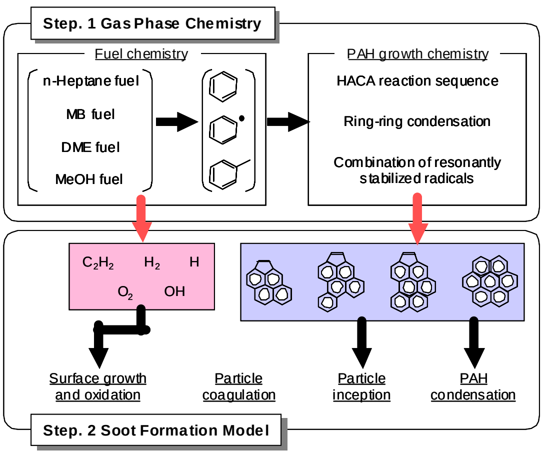


Fig. 1 Schematic diagram of soot model

3. すす粒子生成に関する当量比-温度依存性に及ぼす燃料組成の影響

低エミッション燃焼法について考察する際，すすとNO生成の当量比-温度マップ（以下，ϕ-T マップとする）解析が有効である．ここでは，ϕ-T マップ解析による低エミッション燃焼コンセプトの解釈とすす生成のϕ-T マップに及ぼす燃料組成の影響について述べる．

3.1. 従来のすす低減燃焼コンセプト

図2は，すすおよびNO生成のϕ-Tマップ（ただし，燃料：n-ヘプタン，圧力：6MPa）上で，代表的なクリーンディーゼル燃焼法[16-19]の燃焼条件（混合気の当量比および燃焼温度）を比較したものである．ここで，等すす濃度線および等NO濃度線の一間隔の変化量は，それぞれ1%（すす生成収率）および500ppm（NOモル分率）である．

これまで，燃焼改善によりすす排出重量を効果的に低減するには，ϕ-T マップ上においてすす生成半島とNO生成半島との谷間が理想的な燃焼条件である[16]とされ，混合気形成過程の改善およびすす酸化過程の促進を図った急速燃焼法が適用されてきた．最近では，すす生成半島の燃料希薄側かつNO生成半島の低温側を利用したHCCI燃焼法[17]および低温予混合燃焼法[18]が，さらにすす生成半島の低温側を利用した低温リッチ燃焼法[19]が提案され，すすとNOの排出重量の大幅な同時低減に成功している．

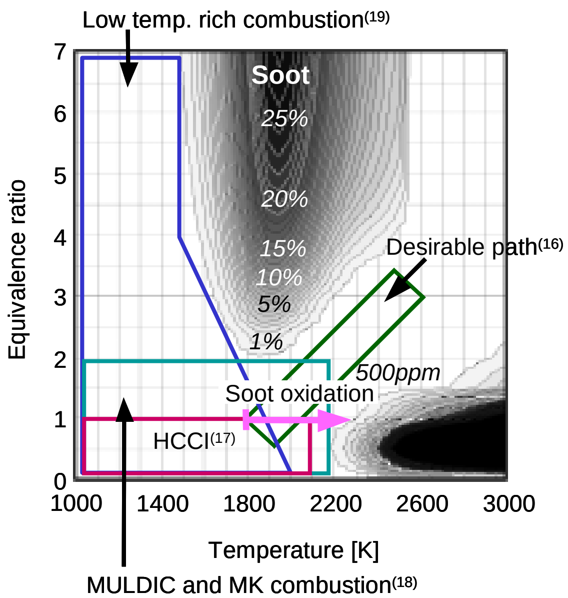


Fig. 2 Comparison of representative diesel combustion method on conventional ϕ -T map

(fuel: n-Heptane, p=6MPa, reaction time: t=2ms)

このように，従来のすす低減燃焼法は，ϕ-T マップ上のすす生成半島に対し，その低温側を利用する「温度制御型」とその燃料希薄側を利用する「当量比制御型」に大別される．

3.2. 燃料組成がϕ -T マップに及ぼす影響

ここでは，種々の燃料成分に関して，ディーゼル燃焼場に相当する温度・圧力場でのすす生成ϕ-T 依存性について調べた結果を示す．燃料には，ベンゼン，トルエン，n-ヘプタン，MB，DME，DMMおよびメタノールの7種類を対象とし，温度範囲1300K - 2500K，圧力6MPa，当量比範囲0 - 7，反応時間2msの条件下で定圧一定温燃焼計算を行なった．

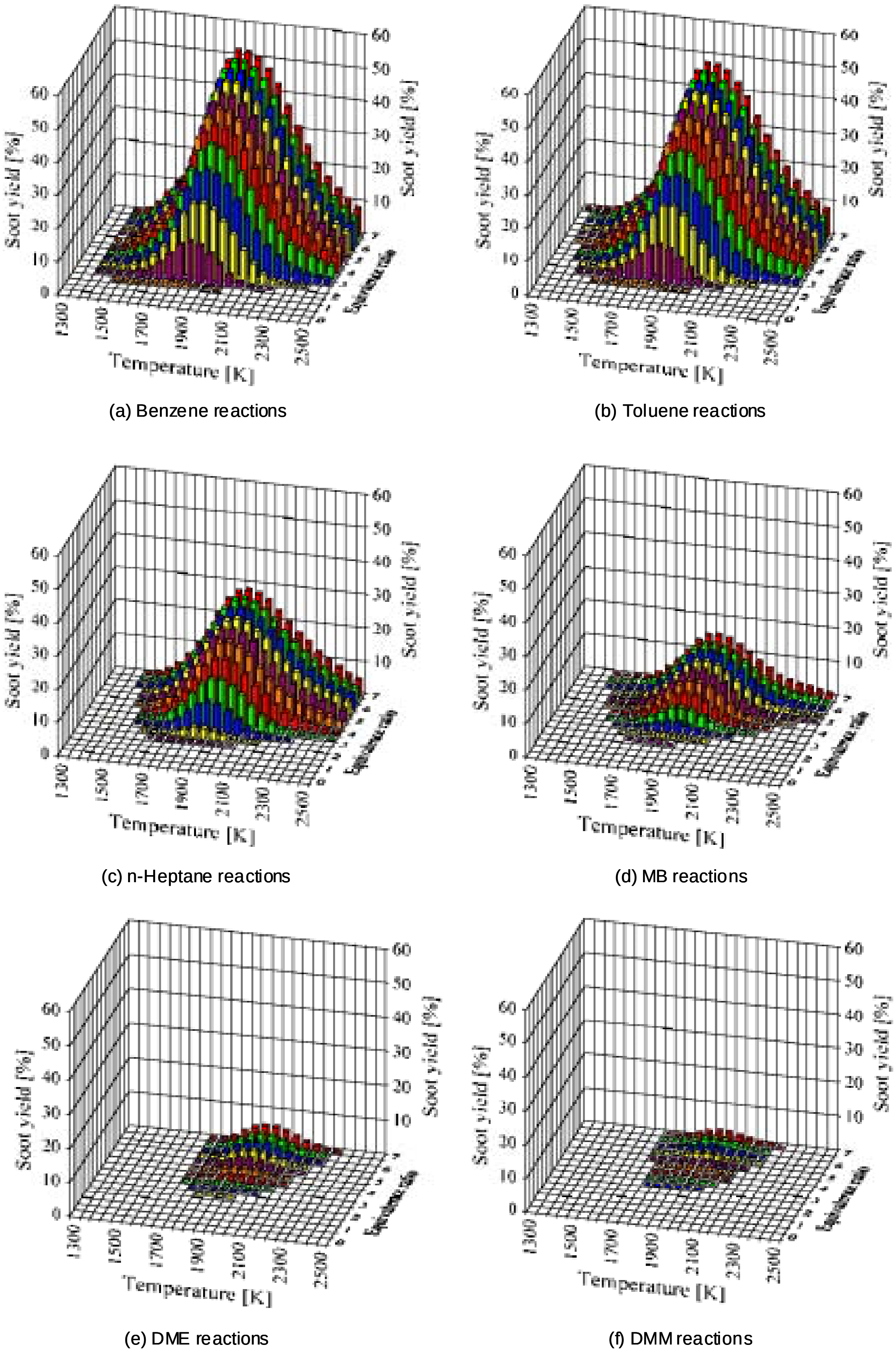
図3に，各燃料のすす生成収率のϕ-Tマップを示す．メタノールに関しては，全計算条件においてすす生成が確認されなかったため本図には記載してない．

これまでの衝撃波管などの実験結果と同様に，全ての燃料成分および当量比範囲に関して，すす生成収率は1900K - 2000Kの温度範囲でピークを持つベル型温度依存性を示す．一方，燃料成分の違いによって最大すす生成収率およびすす生成ϕ-T 領域に大きな差異が見られる．最大すす生成収率は，

芳香族系燃料 > 脂肪族系燃料 > 含酸素系燃料

の順に低くなる傾向を示し，それに伴い顕著にすす生成ϕ-T領域の縮小化が起る．中でもDMEおよびDMMの場合，他の燃料成分と対比して大幅に無煙燃焼領域が拡大しており，すす生成領域においてもその最大生成収率が10%にも満たない事は注目に値する．

図4は，1%すす生成収率で定義したすす生成限界をベンゼン，n-ヘプタン，DMEの三者で比較したものである．すす生成能の低い燃料成分では，低温限界がより高温側に，臨界当量比がより燃料過濃側に，高温限界がより低温側に移行するため，すす生成ϕ - T 領域の縮小化をもたらす．その傾向は含酸素燃料で強く認められ，DMEのすす生成領域はϕ > 3.6，1780K < T < 2200Kと非常に狭いϕ-T 領域内に制限される．臨界当量比ϕ_{cri}をC/O比および空燃比に換算すると，各燃料の臨界C/O比 (臨界空燃比 [kg/kg]) はベンゼンが0.51 (10.36)，n-ヘプタンが0.67 (7.19)，DMEが0.75 (2.49)となる．すなわちDMEでは燃料中の酸素原子が積極的なすす抑制効果を促すため，極めて少ない空気量ですす生成の抑制が可能になる．



(a) Benzene reactions

(b) Toluene reactions

(c) n-Heptane reactions

(d) MB reactions

(e) DME reactions

(f) DMM reactions

Fig. 3 Soot yield map as a function of ϕ and T (isothermal modeling calculations, p=6MPa, t=2ms)

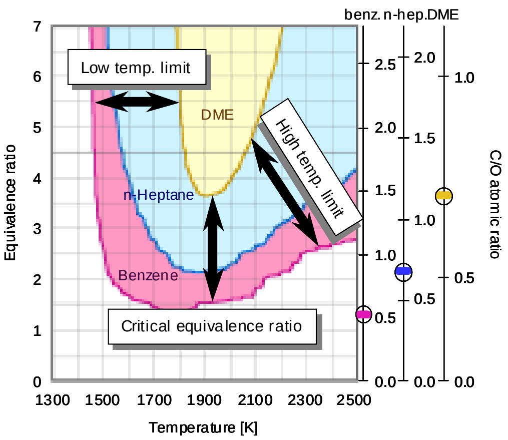


Fig. 4 Variation of soot formation limits (defined as 1% soot yield) among different type of fuels on ϕ -T diagram

4. まとめ

詳細な 0 次元すす反応動力学モデルにより含酸素燃料のすす粒子生成に関する当量比 - 温度依存性について調べた結果，以下の知見を得た.

1. 含酸素燃料では，他の燃料成分と対比し，最大すす生成収率の低減だけでなくすす生成ϕ - T 領域自身の縮小化が画期的に図れる.
2. すす生成限界は「低温限界」，「臨界当量比」，「高温限界」の 3 つに分類でき，低温限界および臨界当量比の変動は燃料成分の PAH 生成傾向に，高温限界はアセチレン生成傾向に強く依存する．そのため，すす生成ϕ - T 領域の縮小化を図るにはアセチレンおよび芳香族系炭化水素の抑制が極めて重要になる.

参 考 文 献

(1) Brown, N. J., et al., In Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, 1998, pp. 1573-1580.
(2) Appel, J., et al., Combust. Flame, 2000, Vol.121, pp.122 - 136.
(3) Wang, H. and Frenklach, M., Combust. Flame, 1997, Vol.110, pp.173 - 221.
(4) Bowman, C. T., et al., , http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, sponsored by the Gas Research Institute.
(5) Curran, H. J., et al., Combust. Flame, 1998, Vol.114, pp.149 - 177.
(6) Emdee, J. L., et al., J. Phys. Chem., 1992, Vol.96, pp.2151 - 2161.
(7) Curran, H. J., et al., Int. J. Chem. Kinet., 1998, Vol.30, pp.229 - 241.
(8) Daly, C., http://www.ucg.ie/chem/newdmm5.txt, National University of Ireland, Galway.
(9) Fisher, E. M., et al., Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-JC-137097, 2000.
(10) Westbrook, C. K. and Dryer, F. L., Combust. Sci. Technol., 1979, Vol.20, pp.125 - 140.
(11) Marinov, N. M., Int. J. Chem. Kinet., 1999, Vol.31, pp.183 - 220.
(12) Frenklach, M. and Warnatz, J., Combust. Sci. Technol., 1987, Vol.51, pp.265 - 283.
(13) Richter, H., et al., Combust. Flame, 1999, Vol.119, pp.1 - 22.
(14) Marinov, N. M., et al., Combust. Flame, 1998, Vol.114, pp.192 - 213.
(15) Frenklach, M., Wang H., Soot Formation in Combustion - Mechanisms and Models-, 1994, pp. 442 - 470 (Springer-Verlag).
(16) Kamimoto, T. and Bae, M. H., SAE Paper 880423, 1988.
(17) Ryan, T. W. and Callahan T. J., SAE Paper 961160, 1996.
(18) Kimura, S., et al., SAE Paper 2001-01-200, 2001.
(19) Akihama, K., et al., SAE Paper 2001-01-0655, 2001.