

## すす粒子計算に関する研究

日大生産工(院) ○高月 基博 日大生産工(学部) 由井 寛久  
 日大生産工(院) 池谷 洋平 大分大・工 橋本 淳  
 日大生産工 秋濱 一弘

## 1 まえがき

近年, 良好な熱効率の直噴ガソリンエンジンが市場に普及し始めている. しかし, 直噴車はすすを含む粒子状物質(PM)の排出が懸念されている. 欧州では直噴ガソリン車について, PMの排出個数が 2014 年 9 月から  $6 \times 10^{12}$  [個/km] に, 2017 年からは  $6 \times 10^{11}$  [個/km] に制限され, PM除去フィルターGPFの装着を余儀なくされると予想される. GPFは熱効率を 1~5%低下させるため<sup>(1)</sup>, 今後の更なる熱効率改善の大きな弊害となることは間違いない. GPFを装着せず, 排出量制限をクリアするため, 3次元CFDによるエンジン筒内でのすす生成量に加えて粒子数の予測が望まれている.

粒子生成計算としては, モーメント法とセクショナル法が代表的である. モーメント法は少ない計算負荷で物理量を計算できるが, 個々の粒子に着目しないため粒径分布を表すことはできない. 一方で, セクショナル法は個々の粒子を各セクション(各粒径)に分割して計算するため粒径分布を表せるが, 計算負荷は大きい. 本研究においては, 将来の3次元CFDソフトに搭載する粒子計算方法の検討を目的に, その手始めとして, 衝撃波管でのすす生成を対象に, 両方法から得られるすす生成特性を比較した.

また, すすの計算においては, 多環芳香族炭化水素(以下 PAH と記す)の二量体をすす粒子の核と扱う場合が多い. KAUST の Wang ら<sup>(2)</sup>は二量体形成について, 8 種の PAH に対して 36 通りの核化反応を彼らの反応モデルで考慮している. しかし各々の核化反応がどの程度すす生成に影響するかは調べられていない. そこで本研究では, 36 通りの各核化反応が, すす粒子生成に及ぼす影響についても検討した.

## 2 実験方法および測定方法

計算は, Hogan ら<sup>(3)</sup>の衝撃波管のすす生成実

験を再現した. 燃料  $C_3H_8$ , 酸化剤を空気とし, 当量比は 8 とした. 圧力は 4atm, 反応時間 2ms 時の種々の温度におけるすす特性を計算した. なお計算には CHEMKIN-PRO を使用した.

粒子計算に使用した反応機構に関しては, KAUST の Wang ら<sup>(2)</sup>による KM2 モデルを気相反応および核化・表面反応メカニズムとして用いた. 1351 個の素反応から成る気相反応では 7 環までの PAH 成長を扱う. 各 PAH の構造を Table1 にまとめた (カッコ内は PAH の略称であり, 以下略称を用いる). また核化反応は, PAH をすすの前駆体と考え, それらの二量体をすすの核としている. 4 環から 7 環の計 8 種の PAH 同士の 36 通りの二量体核形成反応が考慮されている. 本研究においては, 評価対象の核化反応のみを反応モデルから除いて計算することで, 各核化反応のすす粒子生成への影響を検討した.

Table1 PAH molecules considered as soot-inception species

PAHs	Structure	PAHs	Structure
Pyrene (A4)		Benzo(a)pyrene (BAPYR)	
Benzo(e)pyrene (BEPYREN)		1-ethynyl pyrene (PYC2H-1)	
Benzo(ghi)perylene (BGHIPER)		2-ethynyl pyrene (PYC2H-2)	
Coronene		4-ethynyl pyrene (PYC2H-4)	

## Study on the soot formation calculations

Motohiro TAKATSUKI, Hirohisa Yui, Youhei IKEGAYA,  
 Jun HASHIMOTO and Kazuhiro AKIHAMA

以下に、粒子化プロセスの基礎方程式を記す  
(4) .

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^8 \sum_{l=1}^{8-(k-1)} \alpha_{PAH} [PAH_k] [PAH_l] - N_1 \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{1,j} N_j - k_s N_1 S_1 \quad (1)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{j,i-j} N_j N_{i-j} - N_i \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} N_j + k_s (N_{i-1} S_{i-1} - N_i S_i), \quad (i = 2 \sim \infty) \quad (2)$$

$N_i$ は粒子の数密度,  $1/2$ は量論係数,  $\alpha_{PAH}$ はPAH同士の衝突頻度,  $[PAH_k]$ はPAH濃度,  $\beta$ は粒子同士の衝突頻度,  $k_s$ は表面成長速度,  $S$ は粒子の表面積を表す. (1)式における第一項が核形成項, 第二項及び(2)式における第一項, 第二項が凝集項, 第三項が表面成長項となる. 通常, 粒子の特性を得るには, 本来無限個の微分方程式を解く必要がある. この解法としてモーメント法, およびセクショナル法が用いられる.

モーメント法では, 粒度分布関数に対して下式 (3) のモーメントを定義し, 無限個の方程式を有限個の方程式として計算する.

$$M_r = \sum_{i=1}^{\infty} (m_i)^r N_i \quad (3)$$

$m_i$ は粒子一個当たりの炭素原子数,  $r$ はモーメントの次数,  $N_i$ はサイズクラス  $i$  の粒子の数密度を表す. 0次モーメント ( $r=0$ ) は全てのサイズを含んだ粒子の数密度, 1次モーメント ( $r=1$ ) は単位体積中の粒子全体の炭素原子数を表す. これらから平均粒径, すず生成収率 (Soot yield) の計算が可能である.

セクショナル法<sup>(5),(6),(7)</sup>では, それぞれの粒子を各粒径ごとのセクションに分け, 計算する. 各セクションの粒子体積の上限と下限の比を一定とし, 等間隔に分割する. この時の粒子体積比を Spacing Factor と呼び, 本研究においては 2.0 とした. また, セクション数は 50 とし計算を行った. 本方法ではセクション毎の粒子数が計算されるため, セクション分割に応じた粒径分布を得ることができ, モーメント法と同様に平均粒径も得られる.

### 3 結果および考察

#### 3-1 モーメント法, セクショナル法の比較

同計算条件における粒子数密度のモーメント法とセクショナル法の比較を Fig.1 に示す. なお, セクショナル法の数密度は全セクションの数密度の総和である. 粒子数は計算法が異なる両方法において同程度となっていることが分かる. 同じ反応機構において比較した場合, 核形成・凝集過程において両計算法は概ね同等であると考えられる. すなわち, 粒径分布の予測が不要ならば, 粒子数密度予測にはモーメント法で十分と言える.

Fig.2, 3は炭素原子数とすす生成収率のモーメント法とセクショナル法における比較を表したものである. すず転化した炭素原子数はモーメント法がセクショナル法よりも, 倍程度大きい値となっている. 粒子数が同程度でこのような結果が得られる場合は, すずの大きさが異なることが考えられる. Fig.4は, 両計算法において平均粒子直径を比較した結果である. 粒子直径は, モーメント法がセクショナル法よりも常に大きく, この差が炭素原子数に影響したものと考えられる. 粒子直径に差が生じる要因として, 式 (1) と (2) の計算において, モーメント法では単一の平均粒径のみを計算に用いるが, セクショナル法では各セクションの各々の異なる平均粒径を用いる. このため凝集自体や表面積の違いによる表面反応の差が生じたものと考えられる. しかし図から, 計算方法が全く異なる両者は妥当な範囲で実験値と一致している. このことは, 粒子の重量予測には, 計算負荷の軽いモーメント法で十分であることを示している.

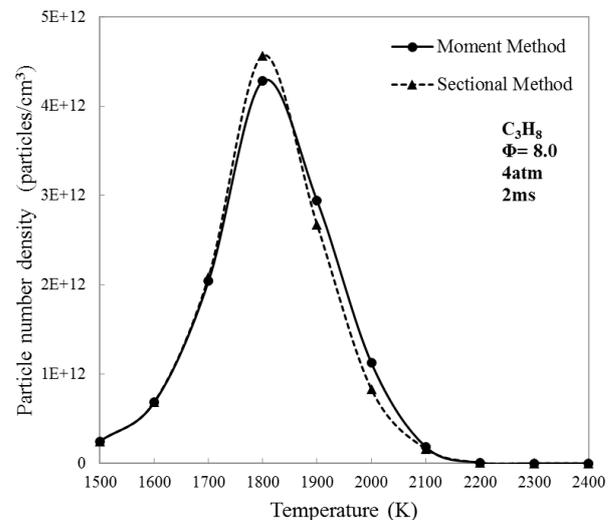


Fig.1 Comparison of particle number density between Moment Method and Sectional Method

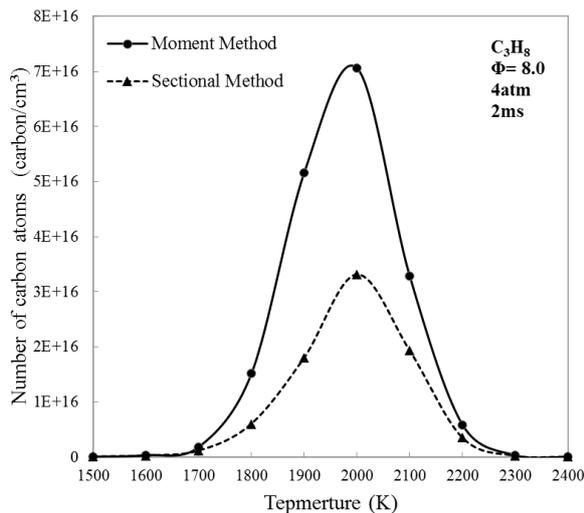


Fig.2 Comparison of number of carbon atoms between Moment Method and Sectional Method

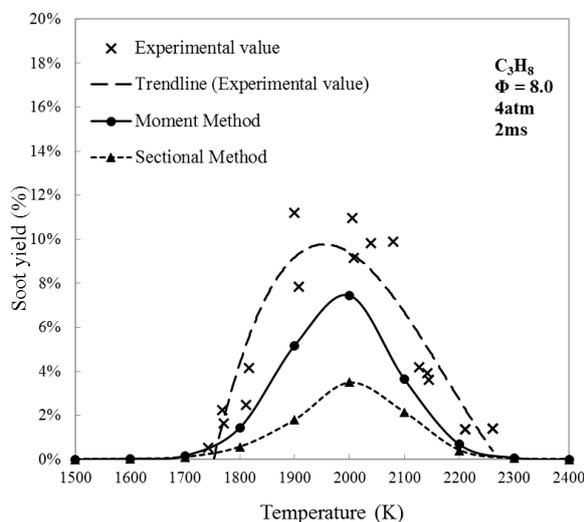


Fig.3 Comparison of soot yield between Moment Method and Sectional Method

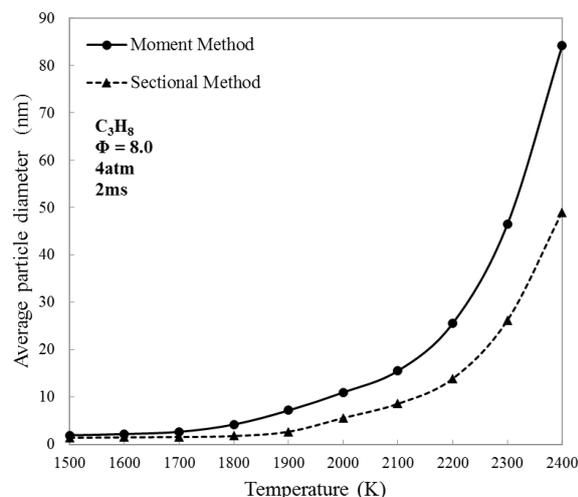


Fig.4 Comparison of average particle diameter between Moment Method and Sectional Method

### 3-2 各核化反応がすすり粒子生成に及ぼす影響

Fig.3 の衝撃波管でのすすり生成量の実験値と計算値の比較から、両者は概ね一致しており、計算がある程度妥当なことが分かる。

Fig.5 は温度 1500K における soot yield に関する計算結果を示している。基準となる 36 通りの核化反応による計算値に比べ、それぞれの核化反応を除いた計算値がどの程度変化したかの% 変化割合を示す。結果より 1500K では 4 環の PAH が主にすすり生成に寄与していることが分かる。また、Fig.6 は 1700K における計算結果を示しており、温度が高くなるほど 5 から 7 環の PAH が核形成に及ぼす影響が強くなることが分かる。

Fig.7 は温度 2000K における soot yield 変化割合を示す。Coronene の関与する核化反応が他の PAH よりも、すすり生成への影響が大である。Fig.8 は種々の温度における PAH のモル濃度を表している。2000K においては、Coronene の濃度が他の PAH と比べて、著しく高いことから、soot yield に影響したものと考えられる。Coronene が支配的になる要因として、KM2 の気相反応における PAH は、Coronene が最も環数の多い最終化学種であり、2000K では活発な反応進行により大半の PAH が Coronene に転化したためと考えられる。

また、現状の反応機構では、Coronene の酸化が考慮されていないため、高温域では Coronene が支配的になる要因の一つであると考えられる。実際には 7 環の Coronene 以上の PAH が生成しすすり生成に寄与していると考えられるが、Fig.3 に見られるように計算値は実験値と一致している。従って現時点では、PAH の上限として 7 環の Coronene までを考慮すれば、概ねすすり生成の予測は可能であると考えられる。ただし他の燃料・条件でさらなる調査が必要である。

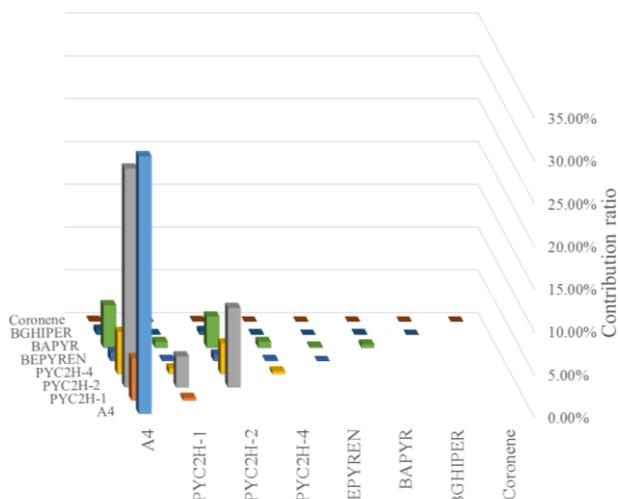


Fig.5 Comparison of Soot Yield at 1500K

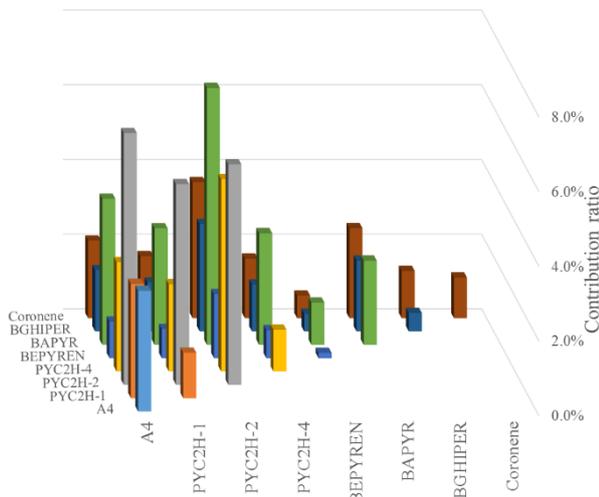


Fig.6 Comparison of Soot Yield at 1700K

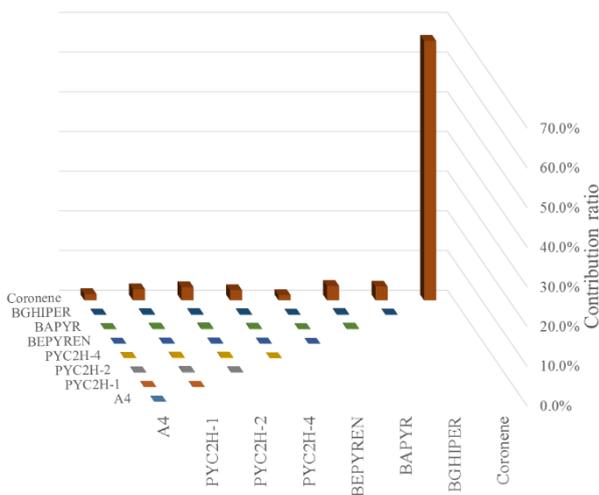


Fig.7 Comparison of Soot Yield at 2000K

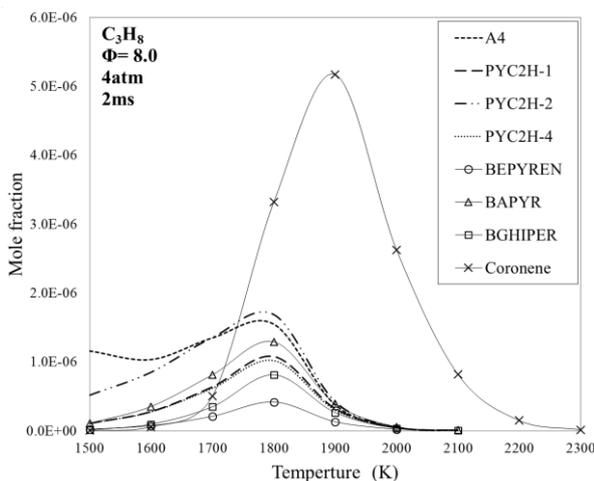


Fig.8 Comparison of PAHs mole fraction

## 5 まとめ

すす粒子数はモーメント法, 及びセクショナル法の両者において同程度のオーダーである。

Soot yield, 炭素原子数, 平均直径においては倍程度の差が存在するが, モーメント法とセクショナル法の両者の計算結果は, 概ね同等と判断される. このことから粒径分布予測を必要としないならば, 3次元CFDソフトにおけるすす生成量(総重量)と粒子数密度の予測は計算負荷の小さいモーメント法が適しているものと考えられる.

本モデルでは8種のPAHと36通りの核化反応を考慮しているが, 2000K以上の高温域では7環のCoroneneが主なすす前駆体であるが, 2000K以下の中低温域では4環のPAHが支配的であることが分かった. 一方, KAUSTのKM2モデルを用いたすす生成計算結果は, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/空気の衝撃波管実験結果と一致した. 従って, 例えば中低温の直噴ガソリンエンジン冷間始動時に見られるプール燃焼からのPM生成の予測に対しては, 7環のCoroneneまで, 場合によっては4環のPAHまでを考慮していれば良いということが推察される. ただし, 今後, 他の燃料・条件における同様の検討が必要である.

謝辞 本研究は, 総合科学技術・イノベーション会議のSIP(戦略的イノベーション創造プログラム)「革新的燃焼技術」(管理法人: JST)によって実施した. ここに記して謝意を表す.

## 「参考文献」

- 1) [http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f13/ace024\\_lee\\_2013\\_o.pdf](http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f13/ace024_lee_2013_o.pdf)
- 2) Yu Wang et al., 「Soot modeling of counterflow diffusion flames of ethylene-based binary mixture fuels」 Combustion and Flame, Vol.162, pp.586-596 (2015)
- 3) B.Hogan et al., 「Characterization of Soot Particles Produced from the Combustion of Hydrocarbon Fuels in a Shock-Tube」 Proceedings of the 28th International Symposium on Shock Tube, Manchester, UK, pp.343-348(2011)
- 4) 高鳥 芳樹 秋濱 一弘, 「燃焼の化学反応 - 粒子状物質生成の反応素反応 -」 燃焼研究, 122号, pp.21-34 (2000)
- 5) Reaction Design, 「CHEMKIN Theory Manual」, pp.267-328 (2012).
- 6) Kiminori Ono et al., 「Detailed kinetic analysis of the effect of benzene-acetylene composition on the configuration of carbon nanoparticles」 Chemical Engineering journal, Vol.250, pp.66-75 (2014)
- 7) A.Prakash et al., 「A Simple Numerical Algorithm and Software for Solution of Nucleation, Surface Growth, and Coagulation Problems」 Aerosol Science and Technology, Vol.37, pp.892-898 (2003)