

すす粒子計算に関する研究

－すす粒子生成モデルにおける表面反応がすす生成に及ぼす影響－

日大生産工（院）○由井 寛久 日大生産工（院）高月 基博
日大生産工 今村 幸 日大生産工 秋濱 一弘

1 緒言

近年普及が拡大した直噴ガソリン車は良好な燃費を有する一方で、すすを含む粒子状物質（PM）の排出が懸念されている。今後、直噴ガソリン車のPM排出個数が規制強化され、規制のクリアにはPM除去フィルター（GPF）の装着が検討されているが、GPFの装着は燃費を1~5%低下させる¹⁾という研究結果も報告されている。クリーン排気のみならず燃費向上の面から考えても、GPFの装着なしに将来のPM規制に対応できることが望まれており、PM排出メカニズムの解明およびPM低減指針の提示が必要である。

すす粒子の計算に関する研究は数多いが、最近KAUSTによって提案された計算モデル²⁾³⁾はガソリンサロゲート燃料にも対応可能であり、比較的検証例も多い。しかし、その検証はバーナーを対象としており、均一反応場の衝撃波管でのすす生成に関しては検討されていない。また、ガソリンサロゲート燃料として重要な燃料であるトルエン、イソオクタンおよびノルマルヘプタンの混合燃料に関する検証も十分とは言えない。そこで本研究では、すす粒子核形成に8種の前駆体を考慮した最新の素反応モデル²⁾³⁾およびモーメント法を用い、トルエンにイソオクタンまたはノルマルヘプタンを混合した燃料について、衝撃波管を用いた既存のすす生成実験を比較対象としてすす一次粒子に関する生成特性の計算を実施し、検討を行った。

2 計算方法

2.1 すす粒子生成モデル

本研究のすす粒子計算における気相反応には、ガソリンサロゲート燃料（トルエン・イソオクタン・ノルマルヘプタン）の素反応が考慮されるRajらの機構²⁾（KM1）を使用した。核化・表面反応には、Fig.1に記す8種のPAH（Polycyclic Aromatic Hydrocarbon）をすす前駆体とするWangらの機構³⁾（KM2）を使用した。

化学種数 231、気相反応数 1350、核化反応数 36、表面反応数 19 が考慮されており、燃料分子の気相反応によって生じたPAHが、粒子化プロセス⁴⁾を経ることによってすす一次粒子を生成するモデルである。粒子化プロセスは、核形成プロセス・凝集プロセス・表面成長プロセスの3つに大別されている。

2.1.1 核形成プロセス

未解明な点が多い気相から固相への相変化を伴う核形成プロセスについて、Wang³⁾によると⁵⁾、すす粒子計算には燃料の気相反応プロセスで生じたPAHを前駆体とし、PAH同士の二体衝突によって生成した二量体を粒子核として扱うモデルが有力とされている。Fig.2は二量体による核形成プロセスの模式図であり、例としてピレン同士の核化反応を示す。

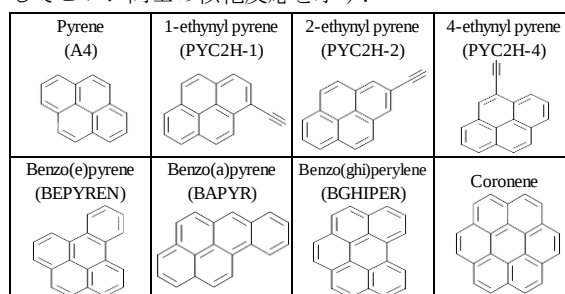


Fig.1 8 kinds of soot precursor considered in this study

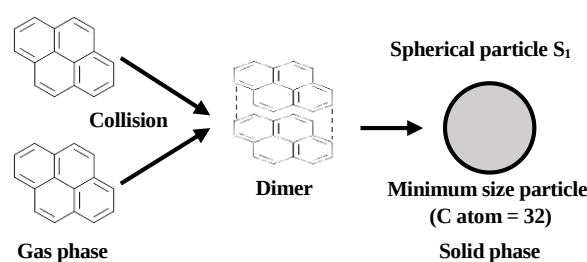


Fig.2 Schematic diagram of nucleation process

2.1.2 凝集プロセス

本研究では、球形粒子同士が衝突した場合、球形粒子が1つ生成すると仮定しており、二体衝突による凝集によって粒子数は1/2に減少する。

Study on the Soot Formation Calculations

－ Effect of Surface Reactions on Soot Formation in a Soot Particle Generation Model －

Hirohisa YUI, Motohiro TAKATSUKI, Osamu IMAMURA and Kazuhiro AKIHAMA

2.1.3 表面成長プロセス

表面成長には、以下の2種類の反応が考慮されている。

(1) HACA mechanism

HACA (Hydrogen-Abstraction-C₂H₂-Addition) メカニズムは、Table 1に記す(R1)から(R11)までの計11個の反応式によって与えられている。水素引き抜きは、反応で生じたH、OHなどの化学種によって行われ、Fig.3に示すようにすす粒子表面にラジカルサイトに生成される反応である。アセチレン付加は、Fig.4に示すようにラジカルサイトに対してアセチレンが付加することにより、すす粒子の炭素原子数が2増加する反応である。本モデルで考慮されるアセチレン表面付加反応は(R6)のみである。ここで、C_{soot}-Hは粒子表面のH原子結合箇所、C_{soot}・は粒子表面上のラジカルサイトを示している。このように水素引き抜きとアセチレン付加を繰り返していくことによってすす粒子が成長していく。この反応は、気相反応でベンゼン環がPAHへ多環化していく際のHACAメカニズムが基本となっている。

(2) PAH凝集

表面反応には、燃料分子の気相反応で生じたPAHが、すす粒子表面に衝突・凝集して粒子が成長するPAH凝集も考慮されている。例として、ピレンはFig.5に示すように衝突・凝集する。本モデルでは、Table 2に記す

(R12)から(R19)までの計8通りのPAH凝集反応が与えられている。

2.2 すず生成計算における基礎方程式

式(1)(2)は、すす生成計算で用いる基礎方程式である。

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

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

($i = 2 \sim \infty$)

N_i は粒子の数密度、 α_{PAH} はPAH同士の衝突頻度、 $[PAH_{k,l}]$ はPAH濃度、 $\beta_{i,j}$ 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。上記の基礎方程式はサイズクラス $i = 1 \sim \infty$ の微分方程式となっているため、本研究ではモーメント法を用いることによって粒子計算を実施した。

モーメント法より得られる1次モーメント ($r=1$) から単位体積中の粒子全体の炭素原子数が求められる。1次モーメントの値と初期の燃料中に含まれる炭素原子数との比較によって、すす生成量を表すSoot yieldが算出できる。ここで、Soot yieldとは、初期燃料中に含まれていた炭素原子がどの程度すすに変化したかを表す割合であり、計算値を実験値と比較する際の指標の1つとなる。

Table 1 HACA (Hydrogen-Abstraction-C₂H₂-Addition) mechanism considered in this study

No.	Reactions	$k = AT^n \exp(-E/RT)$		
		A ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	n	E (cal/mol)
(R1)	$\text{H} + \text{C}_{\text{soot}}\text{-H} \Rightarrow \text{C}_{\text{soot}}\text{・} + \text{H}_2$	4.2×10^{13}	0	13000
(R2)	$\text{C}_{\text{soot}}\text{・} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_{\text{soot}}\text{-H} + \text{H}$	3.9×10^{12}	0	9320
(R3)	$\text{C}_{\text{soot}}\text{・} + \text{H} \Rightarrow \text{C}_{\text{soot}}\text{-H}$	2.0×10^{13}	0	0
(R4)	$\text{C}_{\text{soot}}\text{-H} + \text{OH} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_{\text{soot}}\text{・}$	1.0×10^{10}	0.734	1430
(R5)	$\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{\text{soot}}\text{・} \Rightarrow \text{OH} + \text{C}_{\text{soot}}\text{-H}$	3.68×10^8	1.139	17100
(R6)	$\text{C}_{\text{soot}}\text{・} + \text{C}_2\text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_{\text{soot}}\text{-H} + 2\text{C(B)} + \text{H}$	8.00×10^7	1.56	3800
(R7)	$\text{CH}_3 + \text{C}_{\text{soot}}\text{-H} \Rightarrow \text{C}_{\text{soot}}\text{・} + \text{CH}_4$	3.99×10^{-1}	3.933	11771
(R8)	$\text{C}_{\text{soot}}\text{・} + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{C}_{\text{soot}}\text{-H} + \text{CH}_3$	4.48×10^{-2}	4.248	4277
(R9)	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_{\text{soot}}\text{-H} \Rightarrow \text{C}_{\text{soot}}\text{・} + \text{AC}_3\text{H}_4$	9.538	3.529	24449.2
(R10)	$\text{C}_{\text{soot}}\text{・} + \text{AC}_3\text{H}_4 \Rightarrow \text{C}_{\text{soot}}\text{-H} + \text{C}_3\text{H}_3$	1.36	3.761	1088.9
(R11)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_{\text{soot}}\text{-H} \Rightarrow \text{C}_{\text{soot}}\text{・} + \text{C}_2\text{H}_2$	2.00×10^{13}	0	0

Table 2 PAH condensation reactions considered in this study

No.	Reactions	$k = AT^n \exp(-E/RT)$		
		A ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	n	E (cal/mol)
(R12)	$\text{A4} + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H} \Rightarrow 16\text{C(B)} + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H} + 5\text{H}_2$	7.51×10^{-4}	0	0
(R13)	$\text{PYC2H-1} + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H} \Rightarrow 18\text{C(B)} + 5\text{H}_2 + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H}$	1.271×10^{-3}	0	0
(R14)	$\text{PYC2H-2} + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H} \Rightarrow 18\text{C(B)} + 5\text{H}_2 + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H}$	1.271×10^{-3}	0	0
(R15)	$\text{PYC2H-4} + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H} \Rightarrow 18\text{C(B)} + 5\text{H}_2 + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H}$	1.271×10^{-3}	0	0
(R16)	$\text{BAPYR} + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H} \Rightarrow 20\text{C(B)} + 6\text{H}_2 + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H}$	1.44×10^{-3}	0	0
(R17)	$\text{BEPYREN} + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H} \Rightarrow 20\text{C(B)} + 6\text{H}_2 + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H}$	1.44×10^{-3}	0	0
(R18)	$\text{BGHUPER} + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H} \Rightarrow 22\text{C(B)} + 6\text{H}_2 + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H}$	1.79×10^{-3}	0	0
(R19)	$\text{CORONEN} + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H} \Rightarrow 24\text{C(B)} + 6\text{H}_2 + 20\text{C}_{\text{soot}}\text{-H}$	2.541×10^{-3}	0	0

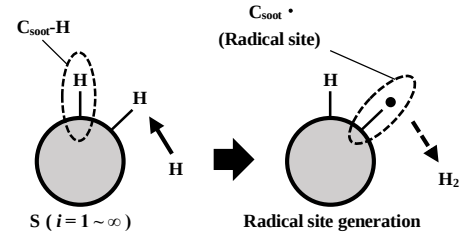


Fig.3 Hydrogen-Abstraction reaction (R1)

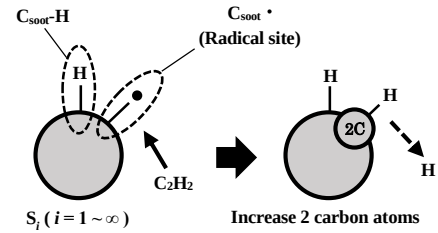


Fig.4 Acetylene Addition reaction (R6)

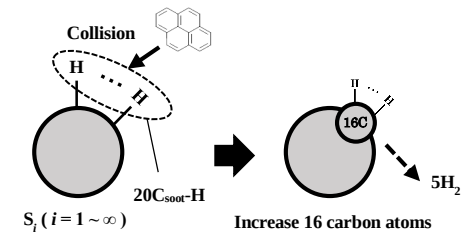


Fig.5 PAH condensation reaction (R12)

3 実験結果および検討

本研究では, Alexiouら⁶⁾の衝撃波管を用いたすす生成実験をCHEMKIN-PROの0次元計算によって再現した. Alexiouらの実験条件をTable 3に示す. 計算では, 温度領域を1500Kから2500Kとし, 100Kごとに定圧・定温計算を実施した. また, 圧力は, 各条件の平均圧力を使用した.

Fig.6は, Soot yield (すす生成量) についてAlexiouらの実験値と本モデルによって得られた計算値を比較した結果である. 図より, ベル特性を再現できており, 定性的に一致しているといえる. 一方, 燃料組成およびReaction Timeに関わらず, 計算値が実験値を上回る傾向が見られた. そこで, 1msにおけるトルエン0.5%とイソオクタン0.5%の混合燃料を対象とし, すす生成量に及ぼす因子についての検討を行った. 比較的検証が進んでいるPAH生成までを計算する気相反応モデルを妥当と仮定し, 検討対象を粒子成長モデルとした. 本モデルの表面反応にはHACAメカニズムおよびPAH凝集が考慮されているため, 各反応がすす生成量に与える影響を比較した.

Fig.7は, Fig.3でのトルエン0.5%とイソオクタン0.5%の1msの計算結果に対して, 計8通りのPAH凝集反応(R12-19)を削除した計算値 (四角・点線) およびHACAメカニズム(R1-11)を削除した計算値 (三角・実線) を比較した結果である. 図より, 8種のPAH凝集反応を削除しても計算値の変化が小さいことから, PAH凝集はすす生成量にほとんど影響を及ぼしていないことが分かる. これに対して, HACAメカニズム(R1-11)の反応を削除すると計算値が1/10程度まで減少していることから, すす生成量に対してHACAメカニズムが及ぼす影響が大きいことが分かる. ここで, HACAメカニズムのうち, すす生成量に直接関わるアセチレン表面付加反応(R6)のみを削除した計算を実施したところ, (R1)から(R11)までのHACAメカニズムを全て削除した計算結果と同程度の値になった. よって, すす生成量に対しては, すす粒子表面反応におけるHACAメカニズムの中でもアセチレン表面付加反応が特に寄与が大きいといえる.

アセチレン表面付加反応(R6)の反応速度定数は, Appelら⁷⁾により提唱されたものである. アセチレン

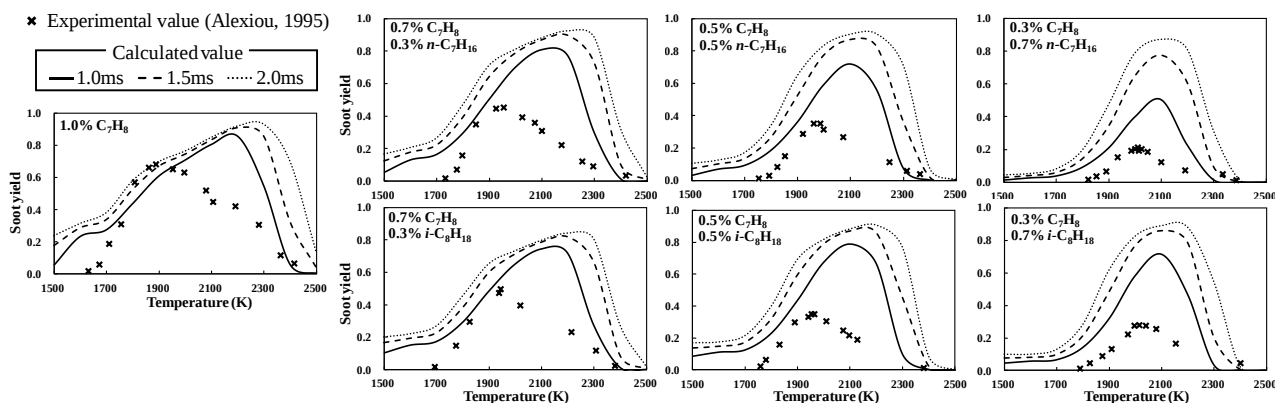


Fig.6 Comparison of the experimental and calculated

Table 3 The experimental conditions of Alexiou.et.al.

Mixture (mol% in Argon)			Temperature	Pressure	Reaction
C_7H_8	$n-C_7H_{16}$	$i-C_8H_{18}$	(K)	(kPa)	Time
1.0	—	—	1668-2414	187-329	>1ms
0.7	0.3	—	1733-2419	205-340	>1ms
0.5	0.5	—	1754-2361	218-334	>1ms
0.3	0.7	—	1824-2384	231-346	>1ms
0.7	—	0.3	1634-2418	189-337	>1ms
0.5	—	0.5	1740-2380	215-347	>1ms
0.3	—	0.7	1794-2399	232-362	>1ms

Table 4 Acetylene Addition reactions

Reactions	$k = AT^n \exp(-E/RT)$			Reference
	A ($cm^3 mol^{-1} s^{-1}$)	n	E (cal/mol)	
$C_{soot} \cdot + C_2H_2 \Rightarrow C_{soot}-H + 2C(B)$	8.00×10^7	1.56	3800	Appel et.al. ⁽⁷⁾
	3.00×10^5	0.78	3800	Murakami et.al. ⁽⁸⁾
	8.40×10^{11}	0.4	8388.9	Kazakov et.al. ⁽⁹⁾

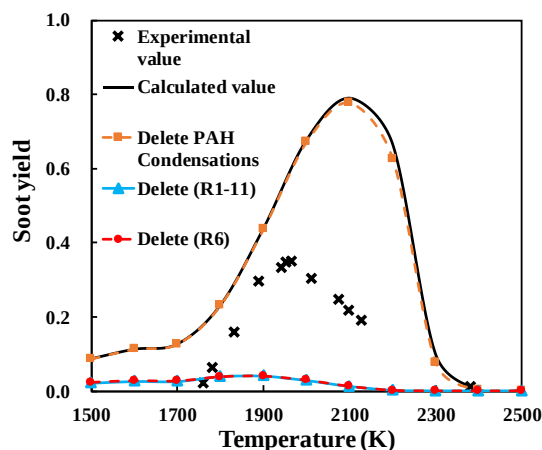


Fig.7 The sensitivity of the surface reaction (0.5% C_7H_8 + 0.5% $i-C_8H_{18}$, 1ms)

表面付加反応がすす生成量に及ぼす影響を検討するため、Appel らの定数のほかに、Table 4 に示す村上ら⁸⁾の定数および Kazakov ら⁹⁾の定数を用いてすす粒子計算を行った。

Fig.8は、1msにおけるトルエン0.5%とイソオクタン0.5%の混合燃料に関して、アセチレン表面付加反応の速度定数を変更して計算を実施した結果である。反応速度定数の値によってSoot yieldの計算値が異なることから、本モデルより計算されるすす生成量は、アセチレン表面付加反応の反応速度定数の影響が大きいことが分かった。一方、Appelらの定数は、Wangら¹⁰⁾によるフェニルラジカルに対してのアセチレン付加と類似できると仮定されている。この仮定の妥当性も十分検討されていないのが現状である。また、種々の表面状態での反応を1つの反応で代表させているため、実験値に対して過大となる本モデルの最適化において、アセチレン表面付加反応の速度定数を調整することは可能と考えられる。ただし、今後更なる検討が必要と考えられる。

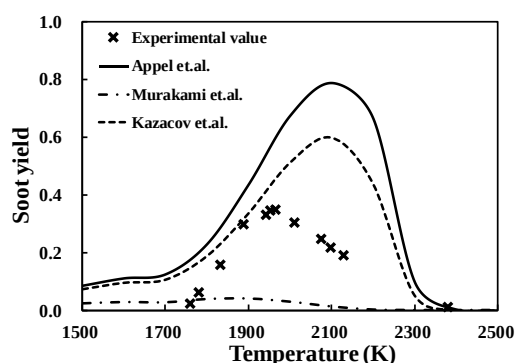


Fig.8 Calculated value used another C_2H_2 -Addition reactions (0.5% C_7H_8 + 0.5% $i-C_8H_{18}$, 1ms)

4 まとめ

本研究で用いた最新のすす生成モデルは、ベル特性を再現し定性的には実験値と一致するが、条件によらず、計算によって得られるすす生成量が実験値を上回る傾向がある。表面反応がすす生成量に及ぼす影響を検討したところ、PAH凝集はすす生成量に対して感度が低く、HACAメカニズムにおけるアセチレン表面付加反応が特にすす生成量に対して影響を及ぼしている。

本モデルより計算されるすす生成量は、計算に用いるアセチレン表面付加反応の反応速度定数によって計算値が大きく変化する。様々な表面状態での反応を1つの反応で代表させているアセチレン表面付加反応の速度定数を調整することで、すす生成量の計算値を最適化することは可能と考えられるが、今後、モデルの最適化に向けて更なる検討が必要である。

「参考文献」

- 1) Lee, K., "Particulate Emissions Control by Advanced Filtration Systems for GDI Engines," (Online) Available from http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f13/ace024_lee_2013_o.pdf
- 2) Raj, A. et al., "A reaction mechanism for gasoline surrogate fuels for large polycyclic aromatic hydrocarbons," Combustion and Flame 159 (2012), pp.500-515.
- 3) Wang, Y. et al., "Soot modeling of counterflow diffusion flames of ethylene-based binary mixture fuels," Combustion and Flame 162 (2015), pp.586-596.
- 4) 高島芳樹, 秋濱一弘, "燃焼の化学反応-粒子状物質生成の反応素過程-, 燃焼研究 122 号 (2000), pp.21-34.
- 5) Wang, H., "Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames," Proceedings of the Combustion Institute Vol.33 (2011), pp. 41-67.
- 6) Alexiou, A. et al., "Soot formation in shock-tube pyrolysis of toluene - n-heptane and toluene - iso-octane mixtures," Fuel 74 (1995), pp.153-158.
- 7) Appel, J. et al., "Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C2 hydrocarbons," Combustion and Flame 121 (2000), pp.122-136.
- 8) 村上洸史, 草鹿仁, 村山善保, 神本武征, "詳細な微粒子反応を考慮した Soot モデルによる筒内の Soot 生成・酸化過程の解析," 日本機械学会 東北支部第 46 期秋季講演会 講演論文集 (2010), pp.147-148.
- 9) Kazakov, A. et al., "Detailed modeling of soot formation in laminar premixed ethylene flames at a pressure of 10 bar," Combustion and Flame 100 (1995). pp.111-120.
- 10) Frenklach, M., and Wang, H., "Detailed modeling of soot particle nucleation and growth," Twenty - Third Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute (1990), pp. 1559-1566.