ISSN 2186-5647

3-36

すす粒子計算に関する研究

－ガソリンサロゲート燃料のすす粒子生成モデルに関する研究－

日大生産工（院）○由井 寛久　日大生産工（院）生井 裕樹
日大生産工　岩田 和也　日大生産工　今村 宰
日大生産工　秋濱 一弘

1. 緒言

近年普及が進む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．欧州では，粒子排出個数での規制（PN 規制）が新たに導入されることで厳しい排出基準となり，PM 除去フィルター装着による規制クリアが検討されている．しかし，PM 除去フィルターの装着によって燃費が数パーセント悪化するという報告もあり [1]，燃費向上の面から考えても，PM 除去フィルターに頼らず将来の PM 規制に対応できることが望まれる．

本研究では，従来検討が十分行われていないガソリンサロゲート燃料に関するすす粒子計算を検討した．衝撃波管により新たに測定された実験値 [2]を対象に，反応計算結果とすす粒子の生成量を比較することで，すす粒子計算モデルの妥当性の検証を行った．

2. 計算方法

2.1 すす粒子生成モデル

本研究で扱う気相反応・核形成モデルには，既報のモデル [3]に，橋本ら [4]が提案した 6-7 環の PAH の分解反応を考慮したもの（改良 KAUST モデル）を採用している．このモデルは，ガソリンサロゲート燃料に対応し，化学種数 233，気相反応数 1375，核化反応数 36，表面反応数 19 となっている．本モデルの核化反応は，Fig.1 に記した 4 環のピレンから 7 環のコロネンまでの 8 種の PAH をすすの前駆体と考え，PAH 同士の二体衝突による 36 通りの核化反応が考慮されている．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，Wang 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．

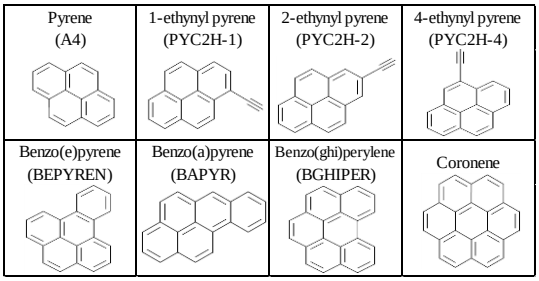

Fig.1　8 kinds of soot precursor considered in this study

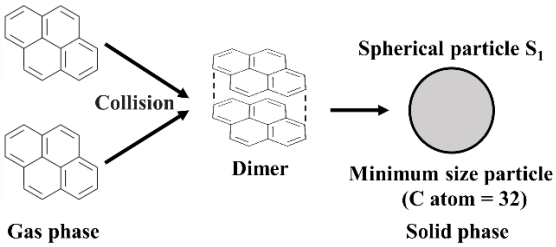

Fig.2　Schematic diagram of nucleation process

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
－ Study on Soot Particle Generation Model for Gasoline Surrogate Fuel －

Hirohisa YUI, Yuki NAMAI, Osamu IMAMURA, Kazuya IWATA and Kazuhiro AKIHAMA

2.1.3 表面成長プロセス

(1) HACA メカニズム

HACA（Hydrogen - Abstraction - C_2H_2 - 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，すす粒子表面にラジカルサイトが生成される反応である．アセチレン表面付加反応(R6)は，ラジカルサイトに対してアセチレンが付加することで炭素原子数が 2 増加し，すす粒子が成長する反応である．ここで，Csoot-H は粒子表面の H 原子結合箇所，Csoot・は粒子表面上のラジカルサイト，C(B)は粒子に付加された炭素原子を示している．

Table 1　HACA mechanism considered in this study

No.	Reactions	$k = AT^n \exp(-E/RT)$ A ($cm^3 mol^{-1} s^{-1}$)	n	E (cal / mol)
(R1)	$H + C_{soot}\text{-}H \Rightarrow C_{soot}\cdot + H_2$	4.2×10^{13}	0	13000
(R2)	$C_{soot}\cdot + H_2 \Rightarrow C_{soot}\text{-}H + H$	3.9×10^{12}	0	9320
(R3)	$C_{soot}\cdot + H \Rightarrow C_{soot}\text{-}H$	2.0×10^{13}	0	0
(R4)	$C_{soot}\text{-}H + OH \Rightarrow H_2O + C_{soot}\cdot$	1.0×10^{10}	0.734	1430
(R5)	$H_2O + C_{soot}\cdot \Rightarrow OH + C_{soot}\text{-}H$	3.68×10^{8}	1.139	17100
(R6)	$C_{soot}\cdot + C_2H_2 \Rightarrow C_{soot}\text{-}H + 2C(B) + H$	8.00×10^{7}	1.56	3800
(R7)	$CH_3 + C_{soot}\text{-}H \Rightarrow C_{soot}\cdot + CH_4$	3.99×10^{-1}	3.933	11771
(R8)	$C_{soot}\cdot + CH_4 \Rightarrow C_{soot}\text{-}H + CH_3$	4.48×10^{-2}	4.248	4277
(R9)	$C_3H_3 + C_{soot}\text{-}H \Rightarrow C_{soot}\cdot + AC_3H_4$	9.538	3.529	24449.2
(R10)	$C_{soot}\cdot + AC_3H_4 \Rightarrow C_{soot}\text{-}H + C_3H_3$	1.36	3.761	1088.9
(R11)	$C_2H + C_{soot}\text{-}H \Rightarrow C_{soot}\cdot + C_2H_2$	2.00×10^{13}	0	0

(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．例えばピレン（A4）の凝集反応は，

A4 + 20Csoot-H => 16C(B) + 20Csoot-H + $5H_2$

で表される．本モデルでは，Fig.1 に示すようにピレンからコロネンまでの計 8 種の PAH が考慮されているため，8 通りの PAH 凝集が考慮されている．

2.2 すす粒子計算における基礎方程式

式(1)(2)は，すす粒子計算で用いる基礎方程式である．N_iは粒子の数密度，α_{PAH}は PAH 同士の衝突頻度，$[\mathrm{PAH}_{k,l}]$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．

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

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

$(i = 2\sim\infty)$

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，本研究では式(3)のモーメントを定義することによって，無限個の微分方程式を数学的に有限個のモーメント方程式に変換して粒子計算を行うモーメント法を使用した．m_iは粒子 1 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の粒子数密度を表している．

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

モーメント法より得られる 0 次モーメント（r = 0）で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）では単位体積中の粒子全体の炭素原子数が表される．本研究では 5 次モーメントまでを考慮し計算を行った．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の割合により，すす生成量を表す Soot yield が算出できる．ここで，Soot yield は，計算値と実験値を比較する際の指標の 1 つとなる．

2.3　計算条件

本研究では，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．実験条件を Table 2 に示す．本研究では，Alexiou ら[6]の 2 成分混合燃料（A-G）と新たに測定された[2] 3 成分混合ガソリンサロゲート燃料（Y）を対象とした．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．圧力については各条件の平均圧力を使用した．

Table 2　Experimental conditions on shock tube

	Mixture (mol% in Argon) C_7H_8	n-C_7H_{16}	i-C_8H_{18}	Temperature (K)	Pressure (kPa)	Reaction Time
A	1.0	—	—	1668-2414	187-329	>1ms
B	0.7	0.3	—	1733-2419	205-340	>1ms
C	0.5	0.5	—	1754-2361	218-334	>1ms
D	0.3	0.7	—	1824-2384	231-346	>1ms
E	0.7	—	0.3	1634-2418	189-337	>1ms
F	0.5	—	0.5	1740-2380	215-347	>1ms
G	0.3	—	0.7	1794-2399	232-362	>1ms
Y	0.25	0.1	0.65	1740-2380	210-260	1~2ms

3. 結果及び考察

3.1　2 成分混合燃料の計算結果

Fig.3 は Alexiou らの実験における Soot yield の値と本研究による詳細反応モデルを用いた計算値とを比較した結果である．Table 2 で示した A-G に対応しており，トルエンにノルマルヘプタンまたはイソオクタンを混合させた条件となっている．結果より，A-G どのパターンもベル特性を定性的に再現しているが，文献の実験値（Fig.3 プロット）を本モデルより得られる計算値（Fig.3 実線）が上回っている．Soot yield は初期燃料中に含まれる炭素原子がすすに変化した割合を示しているため，炭素の変化割合に影響を与える反応に着目した．

本研究で用いているモデルは詳細ではあるが，複雑なすす表面へのアセチレン付加を 1 つの反応式(R6)のみで代表している．したがって，その反応速度定数には不確かさが存在するのは否定できない．そこで，実験値との差を調整する方法として，不確さが残る反応速度定数の値を変更した．既報 [3]での検討と同様に，アセチレン表面付加反応(R6)の化学反応速度式(4)に与えられている反応速度定数の値を変更することで調整を行った．

$$k = AT^{n} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \qquad (4)$$

A ファクターは頻度因子，n ファクターは A の温度依存性，E ファクターは活性化エネルギーであり，アセチレン表面付加反応(R6)には，A=8.0×10^{7}，n=1.56，E=3800 という値が与えられている [7]．ここで，A ファクターを 1/4（2.0×10^{7}）に変更して計算したところ，A-G の条件で実験値と概ね一致することが分かった．

また，燃料組成においてトルエンの比率が高い「A」よりもトルエンの比率が低い「D」や「G」の条件の方がよりピーク位置が一致している．このことから，トルエンの比率が少ないほど再現性が高くなる傾向があることも分かった．

3.2　3 成分混合燃料の計算結果

衝撃波管を用いて測定された 3 成分混合ガソリンサロゲート燃料（トルエン 0.25% + イソオクタン 0.65% +ノルマルヘプタン 0.1%）の実験値 [2]と計算値（A ファクターは従来値）の各反応時間における比較検証結果を Fig.4 に示す．1.0ms から 2.0ms では，どの反応時間においても実験値のピークを計算値が定性的に再現している．一方で，反応時間が増加するほど実験値との差が生じた．これは，計算によるすす生成量の時間変化が，実際の実験値よりも大きいためであると考えられる．

そこで，Alexiou らの 2 成分混合条件と同様にアセチレン表面付加反応(R6)の A ファクターを調整することで最適化を行った．その結果を Fig.5 に示す．1.0ms では A ファクターを 1/4（2.0×10^{7}），1.5ms では A ファクターを 1/5（1.6×10^{7}），2.0ms では A ファクターを 1/7（1.14×10^{7}）と反応速度定数を変えることで，計算値を実験値と近づけることができた．1.0ms の条件においては，Alexiou らの 2 成分混合条件においても同様の係数（A ファクター 1/4）で最適化ができている．それに加え，最も実験値と差異が大きかった 2.0ms の条件でも反応速度定数を変化させることで実験値と一致することが分か

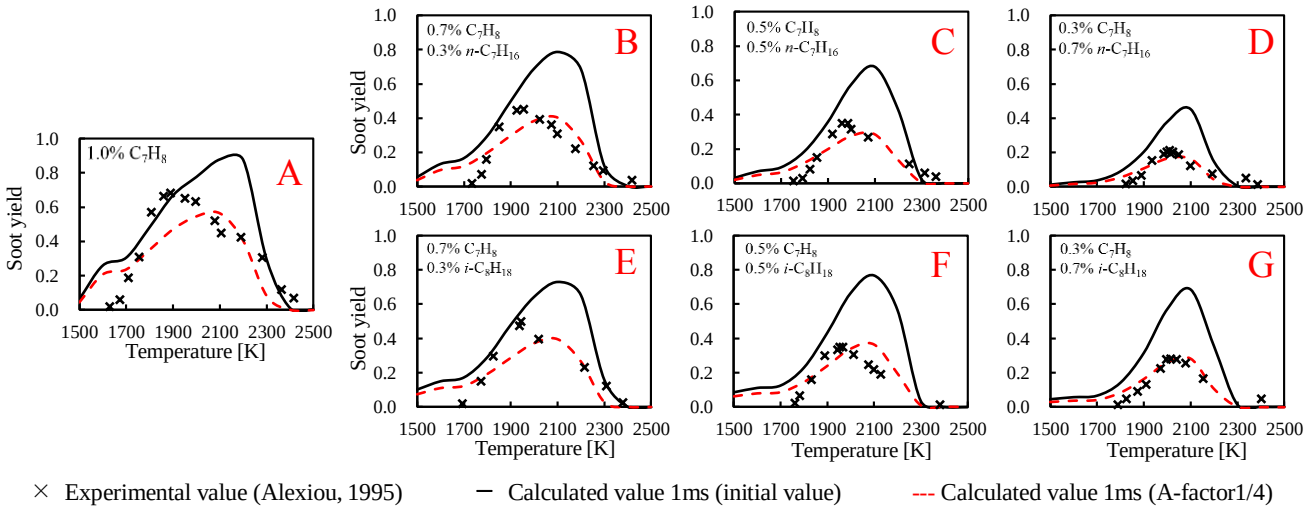

Fig.3　Validation results for two-component mixed fuel (1ms)

った．このことから，本研究での改良 KAUST モデルを用いた検証においては，燃料組成や比率，反応時間に関わらず，すす粒子へのアセチレン表面付加反応の反応速度定数を変えることが，モデル改善への有効な方法であることが分かった．

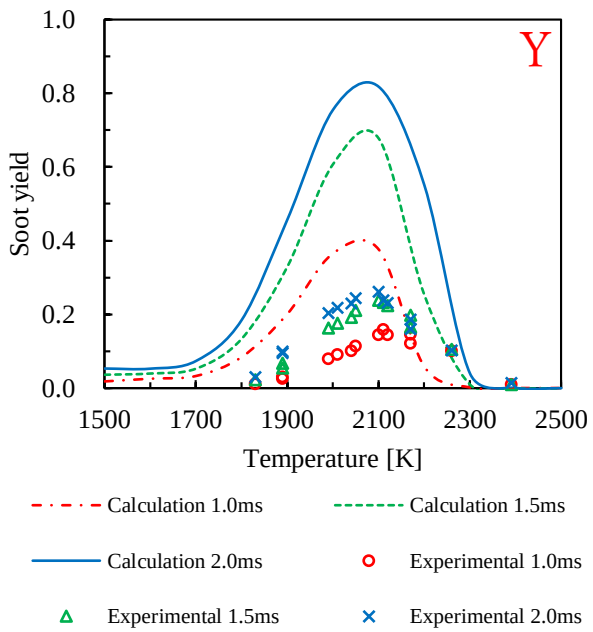

Fig.4　Verification result in three-component gasoline surrogate fuel
(0.25% C_7H_8 + 0.65% *i*-C_8H_{18} + 0.1% *n*-C_7H_{16}, 1~2ms)

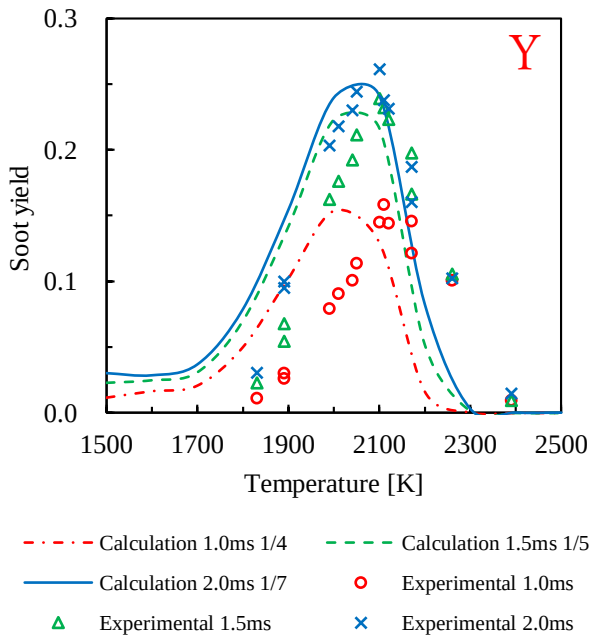

Fig.5　Optimization result in three-component gasoline surrogate fuel
(0.25% C_7H_8 + 0.65% *i*-C_8H_{18} + 0.1% *n*-C_7H_{16}, 1~2ms)

4. 結言

本研究で採用している詳細反応モデルは複雑であり，実験値との一致度合いを改善する方法も数多く考えられる．本研究では，その方法の一つとして，すす粒子表面へのアセチレン付加の反応速度定数の値を変更することを試みた結果，2 成分混合燃料および 3 成分混合ガソリンサロゲート燃料において妥当な方法であることが明らかになった．アセチレン表面付加反応の最適係数を 1.0ms から 2.0ms で考えると 1/4 から 1/7 の範囲であるが，全体的に実験値と合わせることを想定すると，最適係数は 1/5 で概ね一致すると考えられる．

「参考文献」

1) Lee, K., Particulate Emissions Control by Advanced Filtration Systems for GDI Engines, U.S. Department of Energy, http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f13/ace024_lee_2013_o.pdf, (参照 2017.10.10)

2) 田中ほか, 反射衝撃波背後におけるガソリンサロゲート燃料の煤生成に及ぼす当量比の影響，第 55 回燃焼シンポジウム講演論文集 (2017)，講演番号 B132

3) 由井ほか, すす粒子生成モデルにおける表面反応および核形成反応がすす生成特性に及ぼす影響，自動車技術会 2017 年春季大会学術講演会 講演予稿集 (2017)，文献番号：20175263

4) 橋本ほか，Toluene Reference Fuel 火炎における芳香族炭化水素の生成特性, 自動車技術会 2017 年春季大会学術講演会 講演予稿集 (2017)，文献番号：20175262

5) Wang, Y. et al., Soot modeling of counterflow diffusion flames of ethylene-based binary mixture fuels, Combustion and Flame 162 (2015), pp.586-596.

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.