

課題番号	2170013
課題名（和文）	反応流動管を用いた Soot 特性の研究
課題名（英文）	
研究代表者	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 工学部機械工学科、准教授 氏名 小林佳弘
共同研究者	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名

研究成果の概要（和文）

燃焼場から排出される粒子状物質（PM : particulate matter）の主成分であるすすは炭化水素燃料の熱分解や部分酸化によって生成される。本研究では反応流動管試験装置を用いてベンゼンと各々濃度の酸素 ($\phi = \infty$, 6.2 および 2.8) の混合気を流動管の炉で加熱する ($T_f = 1073\text{K}$, 1173K, 1273K および 1338K) ことでベンゼンを熱分解させ、その結果生成された多環芳香族炭化水素（PAHs : polycyclic aromatic hydrocarbons）および PM の質量を測定した。その結果、 $\phi = \infty$ （酸素無添加）の条件では二環のビフェニルは同じく二環のナフタレンよりも高い質量濃度となった。しかしながら、酸素添加条件である $\phi = 6.2$ ではビフェニルとナフタレンの質量濃度はほぼ同程度となり、さらに酸素濃度の高い $\phi = 2.8$ の条件ではビフェニルの値はナフタレンよりも低い値となった。次に PM 生成量についてみると、雰囲気温度が 1200K 未満の場合、酸素濃度の増加に伴い生成される PM の質量濃度は増加していく傾向であった。また、加熱温度が 1300K 以上の場合ではどの酸素濃度条件でも PM の質量濃度はほぼ同様の値となった。

研究成果の概要（英文）

The main component of PM (particulate matter) formed in the combustion field is soot. Soot is formed by pyrolysis, polymerization and partial oxidation of hydrocarbon fuel. In this experimental research, the effects of temperature and oxygen on PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) and PM formed from benzene-oxygen mixture were investigated by independent control of temperature ($T_r = 1,073$ K, 1,173 K, 1,273 K, and 1,338 K) and oxygen concentration ($\phi = \infty, 6.2, \text{ and } 2.8$). As the result, it was found that mass concentration of biphenyl (two-ring PAH, $n_c = 12$) was higher than naphthalene (two-ring PAH, $n_c = 10$) under benzene-N₂ mixture condition (without oxygen condition: $\phi = \infty$). Mass concentrations of biphenyl and naphthalene were almost same levels under $\phi = 6.2$ condition. Furthermore, under $\phi = 2.8$ condition, mass concentration of naphthalene was higher than that of biphenyl. Biphenyl and naphthalene concentration change was obvious at 1,250±20 K. Under low temperature condition of 1,200 K, small amount of PM was formed from benzene pyrolysis without oxygen and PM concentration increased with an addition of oxygen. When the temperature increased over 1,300 K, much of PM was formed and it had no difference in with and without oxygen.

1. 研究開始当初の背景

炭化水素燃料の燃焼により排出される PM (Particulate Matter) は、大気汚染や健康へ悪影響を及ぼすため問題となっている。燃焼過程において燃料が熱分解した後に環化することで多環芳香族炭化水素 (PAH) が生成され、PAH が Soot に遷移することが知られている。しかしながら、PAH の反応機構や Soot への遷移過程などで詳細が不明な点は多く、燃料種と Soot 生成量の関係や、酸素濃度と Soot 生成量の関係など様々な研究が行われている。例えば衝撃波管を用いた研究では、種々の炭化水素燃料に酸素を添加することで Soot 生成が抑制される結果が得られているが、実験条件次第では、酸素の添加によって Soot 生成が促進されることも示されている。酸素添加による Soot 生成促進は、圧力および温度が低い条件で起こるとされていることから、Soot 生成に支配的な物質が、高温と低温の条件下で変化していると考えられている。Soot の生成機構を解明するためには、Soot の抑制と促進が切替わる温度を調べる必要があるが、1300K 以下の低温条件については明らかにされていない。また、エンジン排気管内で PM が生成される場合があるといった研究結果もあり、低温雰囲気での Soot 生成を

明らかにすることは非常に重要である。

2. 研究の目的

雰囲気温度と酸素濃度を独立して制御することの可能な反応流動管試験装置を用い、1300K 以下の雰囲気温度における無酸素 ($\phi = \infty$) および酸素添加時のベンゼンの熱分解および生成される PAH と Soot について測定を行い、PAH および Soot の生成量への酸素濃度の影響について調査を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

3.1 反応流動管試験装置

反応流動管実験装置を図 1 に示す。この装置は図に示すように燃料供給装置、石英ガラス管および加熱炉で構成される。液体のベンゼンはポンプにより一定流量で蒸発タンクへ供給され、蒸発したベンゼン蒸気が N₂ および Air と混合されて加熱炉へ輸送される。本研究ではベンゼンの流量を 0.14g/min とし、混合気の総流量を 2.2L/min とした。加熱炉内滞留時間は最大 5 秒で実験を行うことが可能であるが、本研究で用いた主な滞留時間条件はおよそ 2 秒とした。N₂ と Air の混合比を変化させることで任意の酸素濃度に設定するこ

とが可能であり、本研究では当量比 $\phi = \infty$, 6.2 および 2.8 の条件で実験を行った。

反応流動管には内径 $\phi 26\text{mm}$, 長さ 2720mm の石英ガラス管を用い, 中央に配置された加熱炉 (長さ 600mm) 内で熱分解や酸化反応が進行する. Point-A, B では反応前の試料を, Point-C, D では反応後の試料をサンプリングした。

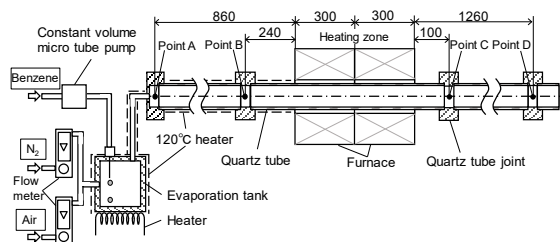


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

3.2 試料ガスの捕集と成分分析

反応流動管の Point-A, B, C および D のそれぞれの位置でサンプリングプローブを用い試料を採取した. 試料ガス中のベンゼンおよび PAH はガスクロマトグラフィー (Detector: TCD および FID) を用いて分析し濃度を求めた. 本研究では代表的な PAH として 2 環のナフタレン (C_{10}H_8) とビフェニル ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$), 3 環のアントラセン ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) とフェナントレン ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) および 4 環のピレン ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$) の濃度を求めた. また磁気風式 O_2 メータと NDIR 式 CO_2 メータによって O_2 および CO_2 濃度も求めた。

図 2 に試料ガスと PM の捕集方法および成分分析方法を示す. 反応流動管の Point-A, B, C および D のそれぞれの位置にサンプリングプローブを挿入し, PM を含む試料ガスを吸引した. 吸引した試料ガスを石英フィルタによって濾過させることで PM を捕集した. また PM を含む試料ガスをサンプリングバッグに捕集した。

フィルタによって捕集された PM は電子天秤によって秤量することで質量を求めた (Wet PM). 次にフィルタに捕集された PM をオープンによって 120°C および 240°C で乾燥処理を行い (Dry 120°C PM および Dry 240°C PM) その PM の質量を求めた. さらに超微量 PM 分析装置 (MEXA-

1370PM) を用いて Dry soot の質量の測定も行った。

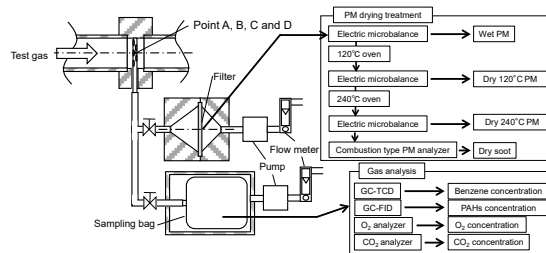


Fig. 2 PM sampling and gas sampling method

3.3 反応流動管での反応の概要

当量比 $\phi = 6.2$, 加熱炉温度 $T_f = 1273\text{K}$, (加熱炉内滞留時間はおおよそ 2 秒) の条件での反応流動管に沿った全体の反応の概要を図 3 に示す. 図上段はベンゼン, O_2 および CO_2 の濃度, 図中段は生成された PAH (ナフタレン, ビフェニル, アントラセン, フェナントレンおよびピレン) の濃度, 図下段は反応流動管に沿った温度を示す。

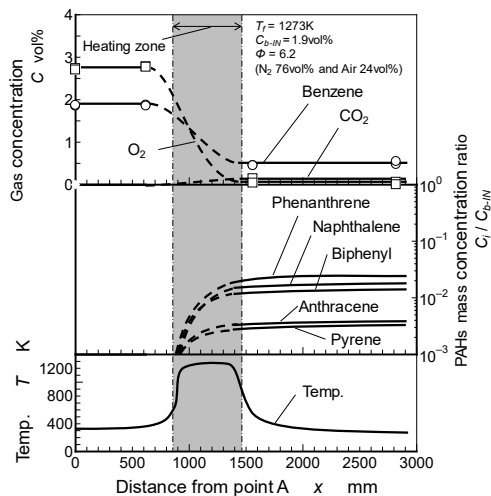


Fig. 3 Outline of pyrolysis and oxidation in a flow reactor ($T_f = 1273\text{K}$, $\phi = 6.2$)

加熱炉より上流側の Point-A と Point-B を比較すると, ベンゼンおよび O_2 濃度に変化は見られなかったが, 加熱炉下流 Point-C においてこれらの濃度は顕著に減少した. さらに同測定位置において, CO_2 および種々の PAH が検出された. PAH は Point-C で検出されたが B で検出されていないことから, 加熱炉内で生成された事がわかる. Point-C と D の間でガスや PAH の濃度に変化はなかった. これは, 加熱炉出口から Point-C 直前で急激に温度が低下し, Point-C より下流では

PAH 生成を含む全ての反応が停止するためである。ただし、炭素数 20 以上の高分子量炭化水素などでは、実験条件に用いたおよそ 2 秒の加熱時間では平衡に達しない可能性が考えられるが、本研究の対象とした PAH はほぼ平衡状態に達していることを確認している。

4. 研究成果

4.1 温度と酸素濃度による PAH 生成量の変化

各加熱温度および酸素濃度条件における生成された PAH の質量濃度について図 4, 5 および 6 に示す。PAH 質量濃度は、流入ベンゼンの質量濃度で規格化して示してある。ここでは 3 つの温度領域 (A) : $1190 \pm 20\text{K}$, (B) : $1250 \pm 20\text{K}$, (C) : $1310 \pm 20\text{K}$ を用いて議論を行う。

図 4 に示す $\phi = \infty$ の条件において、2 環の PAH ではビフェニルの質量濃度がナフタレンよりも高く、領域 (B) での最高値は供給したベンゼンの約 3% であった。3 環の PAH では、フェナントレンの質量濃度がアントラセンよりも高い。ビフェニルとフェナントレンは領域 (B) で増加し、どちらも明確なピークを示している。温度の上昇に伴いビフェニルが減少するが、これはビフェニルがさらに高分子量の PAH へと成長しているためと考えられる。ビフェニルは PAC (Phenyl addition cyclization) 成長機構により生成され、 C_2H_2 付加によりフェナントレンへと成長し、さらに高分子量のピレンへと成長していく経路が存在する[2] ことから、酸素の存在しない熱分解条件の場合ではビフェニル生成を経由する経路が PAH 成長の初期段階では支配的であると考えられる。

温度の高い領域 (C) では、全ての PAH の質量濃度が温度上昇とともに一度低下し、その後増加している。この濃度低下は高温で芳香族環が分解されることでベンゼンやフェニルラジカルの濃度が低下し、前述のフェニルラジカルによる成長反応が起こりにくくなり PAH 生成量が低下したものと考えられる。

ベンゼンを用いた研究では、熱分解の温度が高

いほど C_2H_2 や C_4H_2 の生成量が増加し、ベンゼンと C_2H_2 の比率が 1:1 に近いほど Soot 生成量が増加する結果が報告されている[3, 4]。さらに、ベンゼンに C_2H_2 を添加すると PAH 生成量が増加する結果も報告されていることから、領域 (C) より高い温度領域での濃度増加は、ベンゼンと C_2H_2 が高温で反応することで生じた可能性がある。

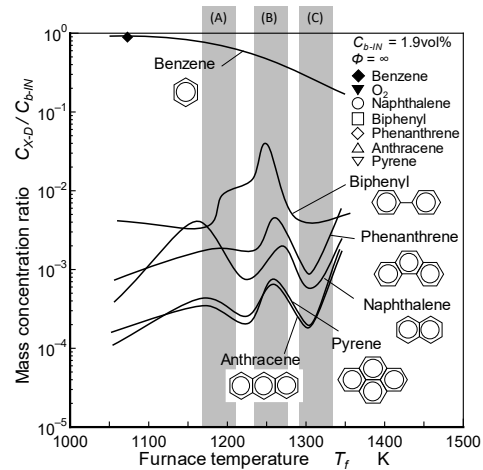


Fig. 4 PAH mass concentration ratios ($\phi = \infty$)

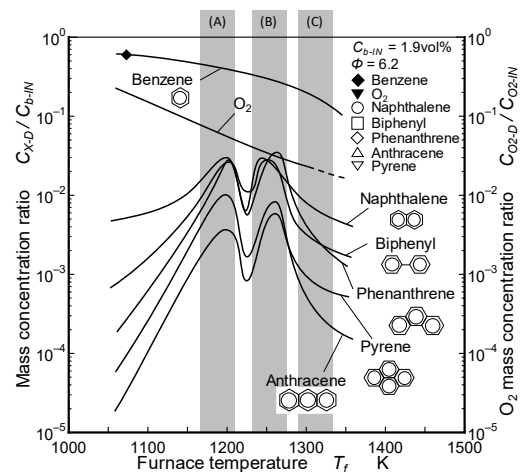


Fig. 5 PAH mass concentration ratios ($\phi = 6.2$)

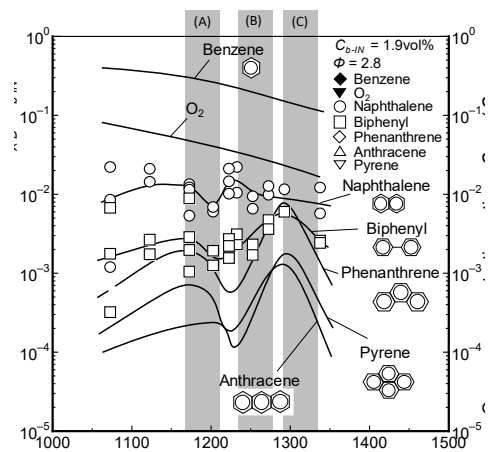


Fig. 6 PAH mass concentration ratios ($\phi = 2.8$)

図5に示す $\phi = 6.2$ の条件では、領域(A)および(B)において、全てのPAHが質量濃度のピークを示した。 $\phi = \infty$ の条件で特徴的であったビフェニル質量濃度のピークは現れず、ナフタレンとビフェニルの質量濃度は同程度であった。これは、酸素の添加により、ビフェニルの生成経路の他にナフタレンの生成経路も現れたことを意味する。

図6に示す $\phi = 2.8$ の条件では、 $\phi = 6.2$ の結果と比較すると全てのPAHの質量濃度が領域(A)および(B)で減少したが、領域(C)では大きな変化はなかった。2環のPAHはどの温度領域においてもナフタレンの質量濃度がビフェニルよりも高い。Marinovらの研究では、 O_2 によって芳香族環の分解が引き起こされ、シクロペンタジエニルを経由してナフタレンを生成することが示されている。 $\phi = 2.8$ は $\phi = 6.2$ より酸素濃度が高いことから、 O_2 によってナフタレン形成が促進されたことが考えられる。これらの結果から、酸素を添加した場合、ビフェニル生成を経由するPAH成長経路よりも、ナフタレン生成経路によるPAH成長経路が支配的な経路となるものと考えられる。

4.2 温度と酸素濃度によるPM生成量の変化

温度および酸素濃度を様々に変化させた場合の加熱炉下流でのベンゼン濃度と生成されたPMの質量について測定を行った。得られたWet PM, Dry 120°C PM および Dry 240°C PM を流入ベンゼンの質量で規格化した結果を図7, 8 および9に示す。なお、これらの結果は加熱炉滞留時間が十分に長く、反応が平衡状態に達している条件のものである。この平衡状態に達した場合の加熱後のベンゼン濃度は加熱温度によらず、酸素濃度が上昇するほどベンゼン濃度が減少した。

図7に示した $\phi = \infty$ の場合、雰囲気温度がおよそ1230K以下では温度上昇に伴いWet PM, Dry 120°C PM および Dry 240°C PM の値は増加していく傾向であったが、1230K付近でピーク

となりこれより高い温度では温度上昇に伴いPMの値は減少していった。そして1300K付近以上で再び値は増加していくといったパターンとなった。図8に示す $\phi = 6.2$ の場合、全体的には図7の場合と似た傾向となったが、1200K以下の温度領域では $\phi = \infty$ の場合よりも高い値となった。図9の $\phi = 2.8$ の場合でも全体の傾向は他の場合と似たパターンとなったが、1200K以下の温度領域では $\phi = 6.2$ の場合よりも高い値となった。このように雰囲気温度が1200K未満の場合、酸素濃度の増加に伴い生成されるPMの質量濃度は増加していく傾向であった。また、加熱温度が1300K以上の場合ではどの酸素濃度条件でもPMの質量濃度はほぼ同様の値となった。

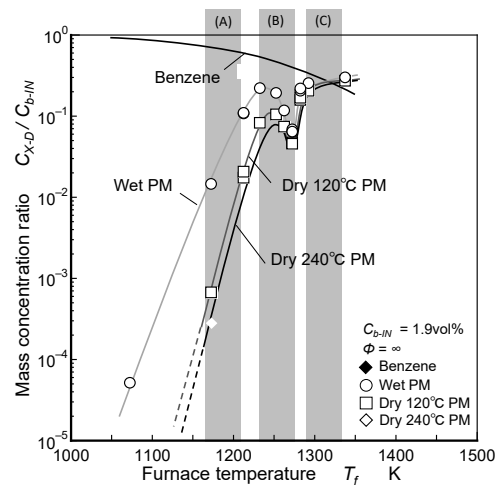


Fig. 7 PM mass concentrations ($\phi = \infty$)

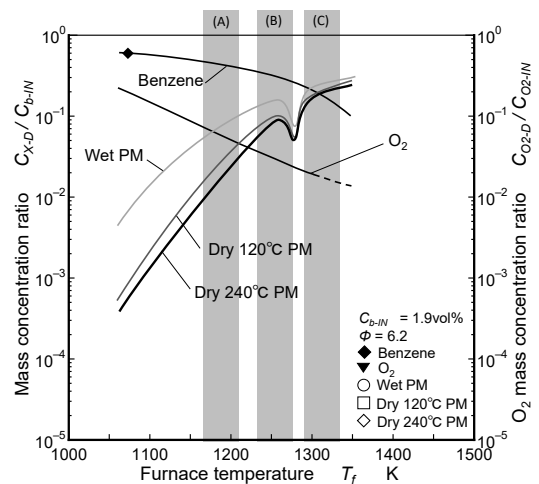


Fig. 8 PM mass concentrations ($\phi = 6.2$)

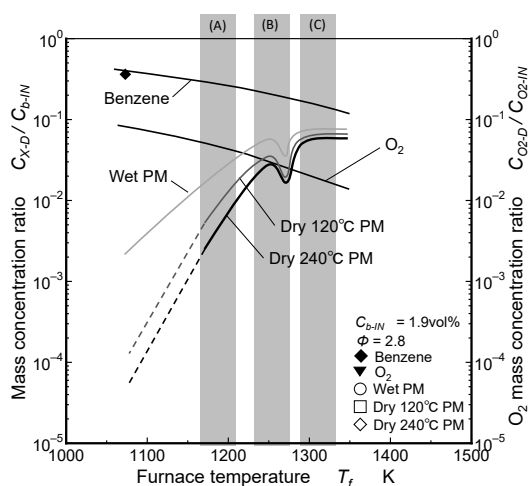


Fig. 9 PM mass concentrations ($\phi = 2.8$)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① K. Kashiwa, T. Kitahara, M. Arai, Y. Kobayashi ; Benzene Pyrolysis and PM formation Study using a Flow Reactor, FUEL, 230, (2018-5), pp.185-193
- ② M. Arai, K. Kashiwa, T. Kitahara, Y. Kobayashi ; Flow Reactor Measurement of PAHs and PM formed from Low Temperature Benzene Pyrolysis with and without Oxygen, Journal of NNA, 2 (2), (2018-7)

[学会発表] (計 5 件)

- ① 北原鷹大, 小林佳弘, 新井雅隆 : 反応流動管を用いたベンゼンの熱分解と Soot の生成に

ついでの研究, 日本機械学会 2017 年次大会, (2017-9)

- ② 北原鷹大, 相澤翼, 柏昂希, 小林佳弘, 新井雅隆 : 反応流動管を用いたベンゼンの熱分解と PM の生成についての研究, 第 5 5 回燃焼シンポジウム, (2017-11)
- ③ K. Kashiwa, T. Kitahara, Y. Kobayashi, M. Arai : A Flow Reactor Study on Benzene Pyrolysis and Oxidation, Proceedings of The 11th ASPACC, (2017-12)
- ④ 相澤翼, 北原鷹大, 柏昂希, 小林佳弘, 新井雅隆 : ベンゼンの熱分解における PAH および PM の生成についての反応流動管を用いた研究, 2017 年度自動車技術会関東支部学術研究講演会, (2018-3)
- ⑤ 柏昂希, 小林佳弘, 新井雅隆 : 反応流動管を用いたベンゼンの熱分解と PM の生成についての研究- 第 2 報 -, 第 56 回燃焼シンポジウム, (2018-11)
- ⑥ K. Kashiwa, M. Arai, Y. Kobayashi : Oxygen Effect on PAH Formation in Low Temperature Benzene Pyrolysis, The 12th ASPACC, (2019-6), 発表予定
- ⑦ K. Kashiwa, M. Arai, Y. Kobayashi : Study on PAHs and PM formed by benzene pyrolysis, SAE/JSAE PF&L meeting, (2019-9), 発表予定

[図書] (計 0 件)