

キーワード：フラン類、燃焼、質量分析

1. 緒言

二十世紀末頃から、石油・石炭や天然ガスなどの化石燃料が有限であることや、年々深刻化する地球温暖化にそれらが大きく関係していることが問題視されている。そんな中で、廃棄物を資源として再利用するバイオマスエネルギーが注目されるようになった。これらは化石燃料に比べてCO₂の排出量のはるかに少なく、更にはバイオマスの育成過程とで大気中のCO₂濃度を変化させない「カーボンニュートラル」の性質を持っている。現在は主にバイオエタノール・エチルターシャリーブチルエーテル・バイオディーゼル燃料の3つが導入されており、これらはガソリンや軽油の代替として期待されている^[1]。しかし、これらは原料に豆や穀物を用いるため食料と競合してしまうことが課題である。

一方で、近年木質バイオマスが注目されている。木質バイオマスは、廃棄物である建設発生木材や工場の残材、そして未利用の林地残材として存在している。このうち特に林地残材は国内で約340万t/年が発生するが、そのうちほんの2,3%が製紙・パルプ工業に利用されるのみで、残りは手つかずとなっている。これを原油換算すると、約400万kLにもなる^[2]。

本研究で扱うフラン類(フラン、2-メチルフラン(2-MF)、2,5-ジメチルフラン(2,5-DMF))(図1参照)は、木質バイオマス由来のセルロースから製造できることが報告されている^[2]。バイオエタノールと比べて1.4倍のエネルギー密度であり、NO_x やすすの排出量が少ないという特徴をもつ有効なエネルギー源である。そのため、近年実用化に向けた研究が進められている。しかしフラン類の燃焼現象は複雑であり、詳細に把握するのは難しい。2010年以降フラン類の詳細反応モデルを用いて燃焼シミュレーションを行い燃焼機構を解明する研究が幾つも行われているが、燃料として実用化するにはまだ多くの課題がある。

2. 目的

本研究ではフラン類のバイオ燃料としての実用化に向けて光イオン化質量分析計(PIMS)^[3]を用いた熱分解反応測定結果とシミュレーション結果とを比較検討し現存の燃焼モデルの改良を試み、その燃焼反応機構をより詳細に把握することを目的とする。



図1 フラン類の構造

3. フラン類の昇温測定

< 実験 > PIMSを用いてフラン類の熱分解反応測定を行った。ディフュージョンチューブ(径3.8mm、長さ75mm)にフラン類を約1mL充填させ、一定温度に保ち、HeガスにのせてPIMS装置に10mL/minで送り込んだ。保つ温度はフラン類それぞれの蒸気圧を考慮して2,5-DMFは20°C、2-MFは15°C、フランは10°Cに設定した。装置内は380 mL/minでHeキャリアガスが流入し、図内のポンプによって100 mL/minで排出した。φ20×104 mmの炉において図2の温度プログラムに従って

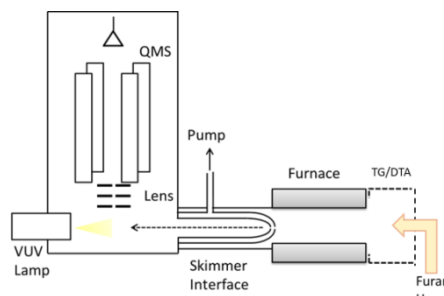


図2 PIMS装置概略図

20°C/min で 600°C から 1000°C まで昇温させて試料ガスを加熱した。加熱されたガス成分はキャリアガスの流れにのってスキマーインターフェイスに導入される。その後光イオン化法(PI法)でイオン化され、検出部へと運ばれる。

図4にフランの熱分解反応によって得られたスペクトルを示す。いずれも各フラン類で同じような結果が出ており、得られた主なスペクトルの挙動は3パターンに分類できた。試料であるフラン類やそのラジカルが800°Cすぎに熱分解され、C₄H₆など m/z の小さい分子となり、その後生成した m/z の小さい分子同士が結合して C₆H₆ をはじめとする分子量の大きな分子が生成すると考えられる。

4. Chemkin による燃焼反応シミュレーション

Chemkin-Pro を用いてフラン類の燃焼反応モデルのシミュレーションを行った。詳細化学反応モデルは既往の研究で構築されており、本研究で用いたものは、Lifshitz らが構築した50の化学種と181の反応からなる2, 5-DMFの熱分解モデル^[4]を元にSirjean らが改良^[5]し、更にそこにSomers らが自身の持つ2-MFの熱分解データを組み合わせて作られた545の化学種と2768の化学反応からなるモデル^[6]である。

実験に近い条件でシミュレーションを行うために、恒温のガスミキサーを通し、装置の炉と同じφ20×104 mmのPFRを反応器とした。その他、圧力: 1 atm、温度: 炉の温度プロファイルを元に600~1000°Cまで加熱条件とした。導入するガス流量も3で述べたと同量とした。

< 装置内の温度分布のインプット前 >

初めの測定では温度分布を加味しておらず、いずれの結果においてもシミュレーション結果の方が約50°C低温側で反応が起きている結果となった。得られたシミュレーション結果と測定結果との比較は図3である。

< 温度測定 > 実験で使用する PIMS 装置(図2)の炉内温度分布を測定した。Kタイプの卑金属熱電対(外径0.075 mm、長さ300 mm)2本をスキマーインターフェイスの穴から0 cmと1.5 cmに伸ばして接着し、熱電対データロガーにつないだ。キャリアガスとしてHeを380 mL/minで流し、20°C/minで1000°Cまで昇温する間に700°Cから50°Cおきに10分ずつ温度を保持した。測定は二度行った。この結果を図4に示す。

< 温度プロファイル設定後のシミュレーション >

装置内温度測定によって得られた温度プロファイルをもとにChemkin-PROへのインプット温度プログラムを組んだ。温度プログラムは500°Cから20°Cおきに1000°Cまでの各温度においてPFRの長さを1 cmごとに区切って温度を指定した。第2回測定で得たのは温度保持をしていた50°C間隔だったため、間の温度

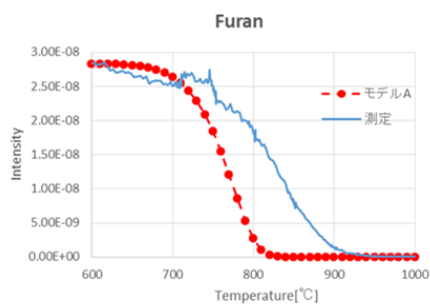


図3 初めのシミュレーション結果

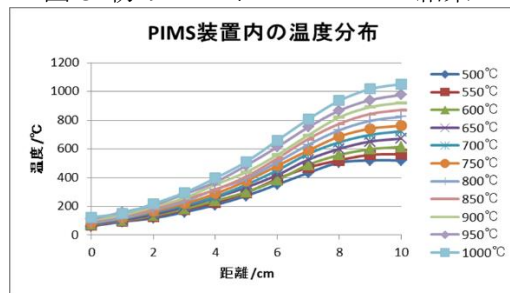


図4 装置内温度分布

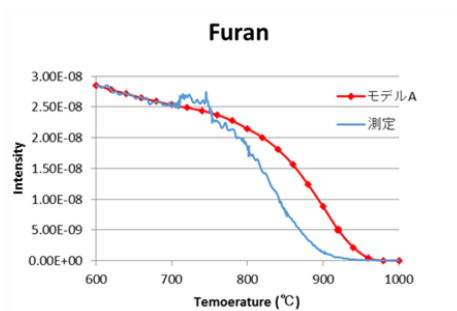


図5 温度設定後のシミュレーション結果

については最も近い2つの温度におけるデータの平均をとって入力した。装置内の温度分布を踏まえたフランの熱分解反応におけるシミュレーション結果を図5に示す。図の通り、装置内温度分布を踏まえたことでシミュレーションの中でフランの熱分解反応が進む温度はより測定の結果に近くなった。この結果から、以前のシミュレーション結果が全て低温側にシフトしていたのは測定に比べて設定温度内を流れる滞留時間が長かったためであるとわかった。

5. パラメータの調整によるモデルの改良

Somers らのモデルを用いて行った熱分解反応シミュレーションでは、測定とおよそ一致する結果となったものと、ずれが生じている結果となったものが得られた。その結果を受けて、ずれが生じているもののうち

フランの熱分解反応におけるフラン及び2, 5- DMF の熱分解反応における芳香族炭化水素 C₅H₆、C₆H₆、C₁₀H₈ について、パラメータの調整によるモデルの改良を試みた。用いたモデルにおいて C₆H₆ (ベンゼン) は「A1」、C₁₀H₈ (ナフタレン) は「A2」と表記されている。



これらの反応において、感度解析を行った。その内のひとつを図6に示す。パラメータの調整にあたって、既往の研究及びもう1つのフラン類の燃焼反応モデルを参考にした。このモデルは元は同じ Somers らのモデルだが、その後フラン類の着火遅れの現象に着目して改良を重ねられてきたものである。本研究で改良を行うモデルをモデルA、参考に用いるこのモデルをモデルBと呼ぶこととする。パラメータの調整の結果を下の表1に示す。

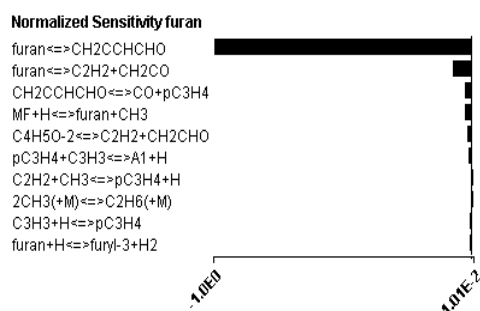


図6 フランにおける感度解析結果

表1 パラメータ調整後

	変更前	変更後
R-1	6.00×10^{58}	3.20×10^{59}
R-2	2.92×10^{85}	2.92×10^{86}
R-3	7.2×10^{13}	3.6×10^{13}
R-4	4.99×10^8	8.99×10^9
R-5	8.62×10^{15}	4.31×10^{15}

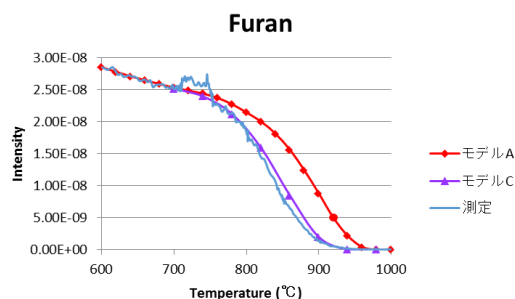


図7 パラメータ調整後のシミュレーション結果

反応速度パラメータの頻度因子 A [$\text{cm}^3/\text{mol}/\text{s}$] である。これらの調整を行ったモデル C において、再度シミュレーション計算を行った。その結果を図 7 に示す。

6. 着火遅れ時間シミュレーションによる検証

既往の研究^[7]において、 O_2 濃度 16.4%、燃料当量比 1.0 で圧縮後圧力 2.49~2.76 MPa、圧縮後温度 817~941 K の条件下で着火遅れ時間に関する実験が行われた。前節で改良を行ったモデル C はフラン類の熱分解反応に着目して書き換えを行ったが、モデルの汎用性を確かめるために着火遅れ時間にも着目してモデル C を検証した。着火遅れシミュレーションについても Chemkin-PRO を用いた。反応器は Closed Homogeneous Reactor を指定し、閉じた系で、圧力を大気圧から 2.6 MPa まで一気に上昇させ 1 秒間の様子を計算する。温度は実験範囲に合わせて 800 K、880 K、900 K、920 K、940 K、950 K の 6 点を指定した。試料ガスは 16.4 %のフランと等量の O_2 、67.2 %の Ar をインプットした。

先行研究における実験及びシミュレーション結果と、本研究におけるモデル A とモデル C によるシミュレーション結果を図 8 に示す。モデル A もモデル C も、着火遅れの挙動を再現した。いずれのモデルからもほとんど同じ着火遅れ時間を算出した。フランの熱分解において最初の反応となる反応式 R-1 の反応速度パラメータを変更したが、着火遅れへの影響は 800 K で 0 [msec]、940 K で 0.1 [msec] と高温になるに従って差は広がり、950 K で 0.2 [msec] だけモデル C の方が着火遅れを僅かではあるが短く再現することが出来た。

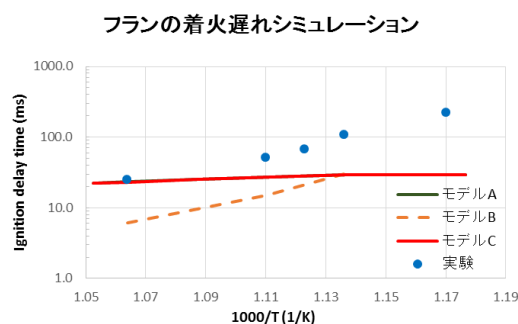


図 8 着火遅れシミュレーション

7. まとめ

本研究では、フラン類の熱分解反応に着目しながら燃焼反応モデルの一部改良に成功した。また、熱分解反応に着目して構築されてきたモデル A 及び C が、着火遅れ現象を再現できたことから、このモデルは汎用性のあるモデルであることが確認できた。

緒言ではバイオマスエネルギーについて触れたが、バイオエタノールやガソリンの代替として有用であるフラン類が今後新しいバイオマスエネルギーとして工業的に製造・利用されるようになった時に実際の熱分解・燃焼反応を完全により近い形で再現出来るようなフラン類の燃焼反応モデルの存在が工業プロセスの構築において役立つであろうと考える。

参考文献

- [1] バイオ燃料のいま (経済産業省)
- [2] Román-Leshkov, Yuriy, Christopher J. Barrett, Nature 447.7147 (2007): 982-85.
- [3] Photoionization Mass Spectroscopy. I. Omura, T. Kaneko, (s44)
- [4] A. Lifshitz, C. Tamburu, R. Shashua, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 10655–10670.
- [5] B. Sirjean, R. Fournet, P.A. Glaude, Chem. A 117 (2013) 1371-1392.
- [6] K.P. Somers, J.M. Simmie, Combust. Flame 160 (2013) 2291–2318.
- [7] Personal communication: K. Tanaka (University of Ibaraki)