

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

平成 28 年度

修士論文

フラン類の燃焼反応機構に関する研究

2017 年 2 月 23 日提出

指導教員 戸野倉 賢一 教授

門脇史奈

# 目次

## 第一章 緒言

### 1.1. 研究背景

#### 1.1.1. バイオマスエネルギー

#### 1.1.2. 木質バイオマス由来のバイオマスエネルギー

### 1.2. フラン類

#### 1.2.1. フラン類の特徴

#### 1.2.2. フラン類の燃焼現象と既往の研究

#### 1.2.3. 本研究の目的

## 第二章 実験

### 2.1. 原理

#### 2.1.1. 光イオン化法

#### 2.1.2. 四重極型質量分析計

### 2.2. 実験装置

#### 2.2.1. 装置の概要と検出の流れ

#### 2.2.2. 試料ガス流量

### 2.3. 装置内温度測定

#### 2.3.1. スキマーインターフェイス入口付近の温度測定

#### 2.3.2. ガス導入部からスキマーインターフェイス入口までの温度分布測定

### 2.4. フラン類の熱分解測定

2.4.1. 熱分解温度域の把握

2.4.2. 測定

2.4.3. 測定結果と考察

## 第三章 詳細化学反応モデルによるシミュレーション

3.1. 熱分解反応モデル

3.2. 熱分解反応シミュレーション

3.2.1. 最初のシミュレーション

3.2.1.1. Chemkin-PRO へのインプット

3.2.1.2. 結果と考察

3.2.2. 温度分布を加味したシミュレーション

3.2.2.1. Chemkin-PRO へのインプット

3.2.2.2. 結果と考察

3.3. パラメータの調整によるモデルの改良

3.3.1. フランの熱分解

3.3.2. 2, 5- DMF の熱分解反応における芳香族炭化水素

## 第四章 結言

参考文献

謝辞

# 第一章 緒言

## 1.1. 研究背景

### 1.1.1. バイオマスエネルギー<sup>[1]</sup>

世界各国で環境問題への取り組みが進められる現代において、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、それら化石燃料の利用によって加速する地球温暖化は二十世紀末頃から大きく注目されている問題の一つである。そんな中で、生物資源から作られるバイオマスエネルギーが注目されるようになった。バイオマスエネルギーは、化石燃料と比べて CO<sub>2</sub> の排出量をはるかに少ないこと、原料であるバイオマスの育成過程を考慮すると大気中の CO<sub>2</sub> 濃度を変化させない「カーボンニュートラル」の性質を持つなどの特徴がある。更に、日本は現在化石燃料の 8 割を輸入に頼っている。一方で、日本国内にあるバイオマスの多くが将来的な利用が可能な状態で存在している事実がある。これらを化石燃料の一部代替として利用することで、CO<sub>2</sub> 排出量の削減やエネルギー自給率の向上が見込まれる。

現在は主にバイオエタノール・バイオディーゼル燃料、ETBE(Ethyl Tertiary Butyl Ether)の 3 種類の導入が進んでいる。これらはガソリンや軽油の代替として期待されており、バイオエタノールの製造が盛んなアメリカやブラジルにおいては 100%バイオエタノールで動く車も走っている。

### 1.1.2. 木質バイオマス由来のバイオマスエネルギー

現在使われているバイオマスエネルギーのうち特にバイオエタノールは原料に豆や穀物を用いており、食料と競合してしまうことが課題である。この課題を解消するため、デンプンや糖質由来のバイオエタノールの他に、セルロース系の原料を用いたバイオマスエネルギーが注目され、日本においても国をあげて導入への取り組みがなされている。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<sup>[1]</sup>。

木の細胞壁は、グルコースが $\beta$ -1, 4 グリコシド結合により一本鎖に重合した高分子であるセルロースを骨格に、その骨格の隙間を埋めるように接着剂的役割を果たすリグニンとヘミセルロース繊維が結合した構造をとっている<sup>[2]</sup>。トウモロコシなどの穀物と違

い、木質のバイオマスを利用する際にはこのリグニンを分離する必要がある。木質バイオマスからバイオマスエネルギーを製造するには、一般的には下記の様な工程を経る。

- ① 化学的処理によりリグニンを溶出することで木材をセルロース・ヘミセルロース・リグニンに分離する。
- ② 酸触媒を用いてセルロース及びヘミセルロースを加水分解し、キシロースやグルコースなどの糖を生成する。
- ③ 更に酸触媒下で②で得られた糖からエタノールやその他バイオマスエネルギーに変換する。

この過程の概念図及びセルロース・ヘミセルロースの構造をそれぞれ図 1-1、図 1-2 に示す。これらの過程の中でも特にリグニンの分離 (①) 及び分離後のセルロースとヘミセルロースの糖化プロセス (②) のコスト削減・効率化を図る研究が現在数多く行われている。

## 1.2. フラン類

### 1.2.1. フラン類の特徴

先に述べた通り、バイオエタノールはガソリンなどの輸送燃料の代替として世界各国で利用されるようになってきているが、揮発性が高く、水を吸収してガソリンと分離しやすい、ガソリンに比べてエネルギー密度が低いと言った短所がある。そのため、輸送燃料として用いるには限界がある。

そんな中、酸触媒を用いてフルクトースを変換することで、新たなバイオマスエネルギーである 2, 5-ジメチルフラン (2, 5-DMF) へと変換する二段階触媒プロセスが 2007 年 Nature にて報告された<sup>[3]</sup>。これは Wisconsin 大学 Madison 校の研究チームが開発したものである。2, 5-DMF は、

- ・ ガソリンと同程度のエネルギー密度を持つ (表 1-1) <sup>[4]</sup>
- ・ エタノールよりも沸点が高い
- ・ 水に溶解しにくい
- ・ エタノールに比べて NO<sub>x</sub> やすすの排出量が少ない

などの長所を持ち、バイオエタノールの短所を補っている。更に、フラン類はフルクトースやグルコースから製造できるため木質バイオマスをはじめとした幅広いバイオマスを原料に出来る。短所としては、ホルムアルデヒドの排出量が比較的多いことが挙げられる。しかしその有用性から 2, 5-DMF は近年注目されており、効率的な製造を目指した研究が数多く行われている<sup>[1]</sup>。2, 5-DMF のほか、2-メチルフラン (2-MF)、フランをまとめてフラン類と呼ぶこととする。本研究ではこのフラン類を扱う。フラン類の構造を図 1-3 に、主な物性を表 1-2 に示す。

### 1.2.2. フラン類の燃焼現象と既往の研究

20 世紀にもフラン類に関する研究は行われていたが、2007 年に Wisconsin 大学 Madison 校の研究チームが酸触媒を用いてフルクトースを 2, 5- DMF に転換するプロセスを Nature に発表した<sup>[3]</sup>ことを皮切りに、翌年には Pacific Northwest National Laboratory の研究者によって酸触媒を使わずに合成する方法<sup>[4]</sup>が発表されたことで新たな有用なバイオマスエネルギーとして多くの研究者に注目されている。その研究の幅は合成から利用に至るまで様々で、フラン類の熱分解反応に関する研究もその一つである。燃焼は燃料を利用する際に必ず起こる現象であり、その前段階には熱分解反応が起こる。今後フラン類の実用化を目指すにはその詳細な熱分解・燃焼機構を把握することが必要である。そしてフラン類のこれらの現象は 2, 5- DMF、2- MF、Furan の 3 種の反応系の他、様々な副反応が起こるためとても複雑である。この現象を把握するために、シミュレーションモデルを構築し、実験結果とシミュレーション結果をすり合わせながら熱分解・燃焼現象を把握していくことが必要であると考えられている。

フラン類の燃焼機構に関する既往の研究を表 1-3 にまとめる。これらのほとんどは 2010 年以降に発表されたものである。Lifshitz らは 50 の化学種と 181 の反応からなる 2, 5- DMF の熱分解モデルを構築した<sup>[6]</sup>。また、Sirjean らは Lifshitz らのデータを用いて 2, 5- DMF 熱分解の副反応経路も含むモデルをつくり上げた<sup>[7]</sup>。更に Somers らが自身の持つ 2- MF の熱分解データ<sup>[8]</sup>と Sirjean らの 2, 5- DMF モデルを組み合わせ、545 の化学種と 2768 の化学反応からなるフラン類としての新たなモデルを発表している<sup>[9]</sup>。更には、Sirjean らは着火遅れ時間に着目して 2, 5- DMF の酸化反応経路を解析している<sup>[7]</sup>。このように、2010 年からの数年の間にフラン類の燃焼シミュレーションモデルは幾多の改良を重ねられてきた。しかしこれらの研究の中で比較されている実験のほとんどは検出部にガスクロマトグラフィー (GC) を用いている。GC では、加熱されて生成したガス成分が検出部に届くまでにラインを通らねばならず、その間に変質してしまう。そのため、フリーラジカルなどの寿命の短い化学種は検出されにくい。実際に、GC を用いて行われた研究で芳香族を検出しているのは、把握している限りでは Djokic らのみであった<sup>[10]</sup>。そこで 2014 年、Cheng らは初めてシンクロトロン真空紫外光イオン化質量分析装置を用いた実験結果を使い、2, 5- DMF 系のモデル改良を行った<sup>[11]</sup>。この装置は加熱部と検出部が一体となっている。しかし、まだフラン類の燃焼モデルは芳香族が合成される系については他の系に比べて不完全である。更には、実際の燃焼現象を現すモデルに近づけるならば幅広い圧力下での反応機構に対応していなくてはならないが、既往の研究では高圧条件のものが多く限られた範囲に止まっている。

### 1.2.3. 本研究の目的

本研究では、フラン類のバイオマスエネルギーとしての実用化に向けて、光イオン化質量分析計（PIMS）を用いた熱分解反応測定結果と Somers モデルによるシミュレーション結果とを比較検討することで既存の燃焼モデルの改良をし、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。

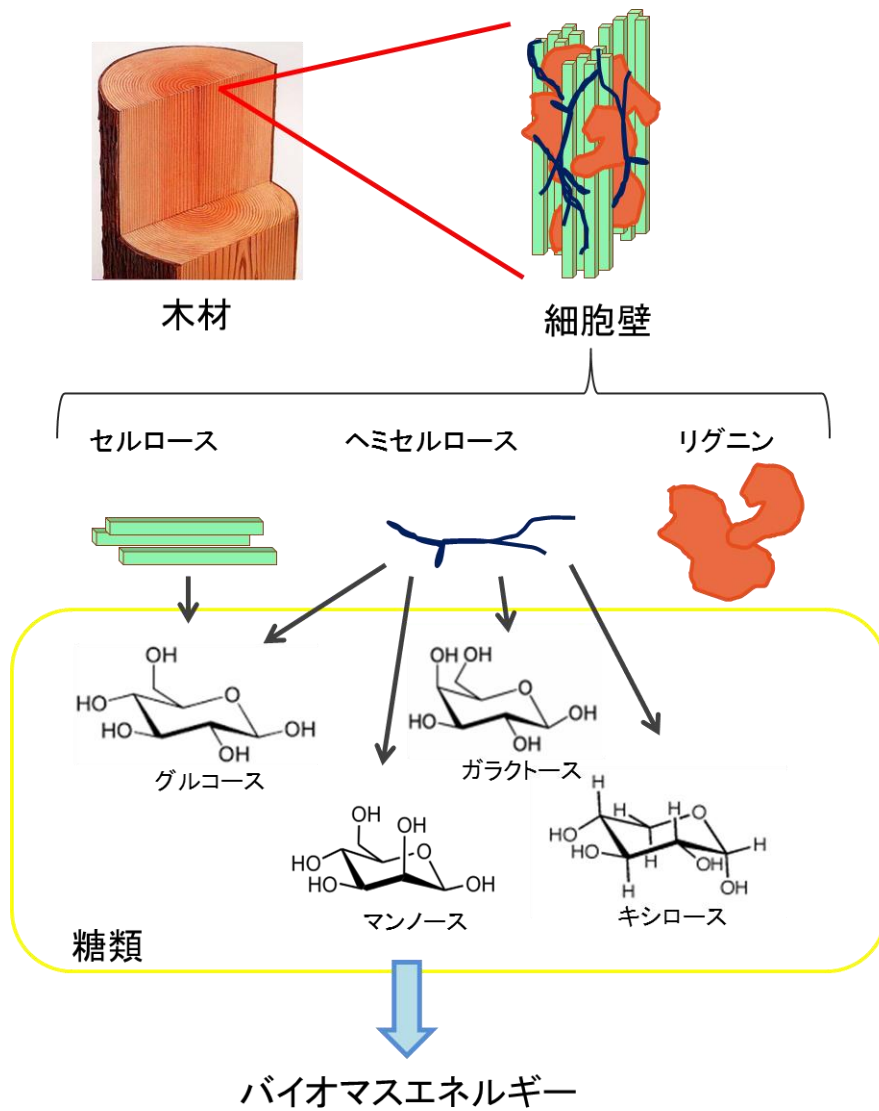
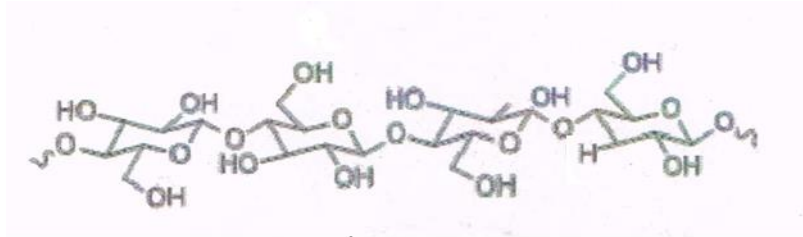
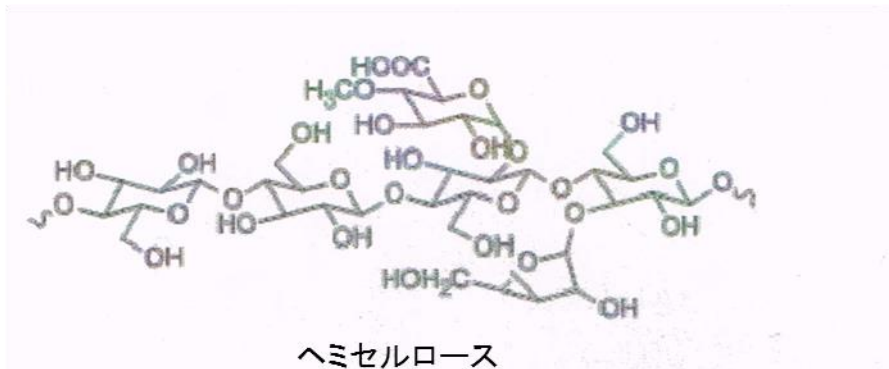


図 1-1 木質由来バイオマスエネルギー製造過程の概念図



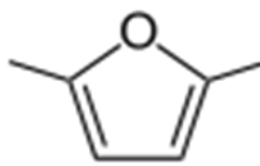


セルロース



ヘミセルロース

図 1-2 セルロースとヘミセルロースの構造



2,5- DMF



2- MF



Furan

図 1-3 フラン類の構造

表 1-1 エネルギー密度の比較

エネルギー密度	
2, 5- DMF	30.0 MJ/L
ガソリン	34.6 MJ/L
軽油	38.2 MJ/L
バイオエタノール	21.2 MJ/L

表 1-2 フラン類の物性

出典：MSDS (Material Safety Data Sheet) 化学物質安全性データシート

	2, 5- DMF	2- MF	Furan
分子式	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O
分子量	96.13	82.1	68.07
密度	0.91 g/mL	0.91 g/mL	0.94 g/mL
沸点	92～94°C	63°C	31°C
自然発火点	未知	450°C	413°C
蒸気圧	5.0kPa/20°C	20.7kPa/25°C	80.0kPa/25°C
常温常圧下での状態	液体	液体	液体

表 1-3 フラン類の燃焼に関する既往の研究例

	Year	Temperature(K)	Pressure	Reactor	Reference
Pyrolysis	1985	1050-1270	1 mTorr	Flow reactor	Grela et al. <sup>[#]</sup>
	1998	1070-1370	2-3 atm	Shock tube	Lifshitz et al. <sup>[6]</sup>
	2011	1280-1520	1.6, 4.7 bar	Shock tube	Friese et al. <sup>[#]</sup>
	2013	873-1098	1.7 bar	Flow reactor	Djokic et al. <sup>[10]</sup>
	2013	1200-1350	2-2.5 atm	Shock tube	Somers et al. <sup>[9]</sup>
	2014	800-2000K	30,150, 760 Torr	SVUV-PIMS	Cheng et al. <sup>[11]</sup>
				<b>Equivalence ratio</b>	
Oxidation	2013	770-1220	10 atm	0.5, 1.0, 2.0	Somers et al. <sup>[9]</sup>
Ignition delay times	2013	1300-1831	1, 4 bar	0.5, 1.0, 1.5	Sirjean et al. <sup>[7]</sup>
	2013	1350-1800	1 atm	0.5, 1.0, 2.0	Somers et al. <sup>[9]</sup>
Premixed laminar flame	2009	—	30 Torr	2.0	Wu et al. <sup>[#]</sup>
	2013	—	20, 40 mbar	1.0, 1.7	Togbe et al. <sup>[#]</sup>
Laminar burning velocity	2010	—	0.1 MPa	0.6-2.0	Tian et al. <sup>[#]</sup>
	2011	—	0.1, 0.25, 0.75 Mpa	0.8-1.5	Wu et al. <sup>[#]</sup>
	2013	—	1 atm	0.6-1.6	Somers et al. <sup>[9]</sup>

## 第二章 実験

### 2.1. 原理

本実験では、光イオン化質量分析法（PIMS）を用いた。使用した PIMS に関する原理を以下のようにまとめる<sup>[12]</sup>。

#### 2.1.1. 光イオン化法

光イオン化法とは、電氣的に中性な分子にその分子のイオン化エネルギーよりも大きな光子エネルギーをもつ光を照射することでイオン化する方法である。

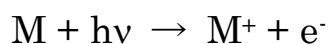
ひとつの光子が持つエネルギーの大きさは以下の式で表される。

$$E = h\nu$$

$E$  : エネルギー、 $h$  : プランク定数、 $\nu$  : 振動数

よって、光子のもつ振動数が大きいほど光子エネルギーの大きさは大きくなる。

また、分子（M）が光によってイオン化される様子は以下の反応式で表される。



光イオン化法の特徴として、イオン化の際に起こる分解反応を抑制出来ることがある。これは、イオン化したい対象分子のイオン化エネルギーに近い大きさのエネルギーを与えることが出来ることによる。もしイオン化エネルギーの大きさよりも過大なエネルギーを与えてしまうと、その分子のフラグメンテーションを促すこととなり、分子が壊れてしまう。このように光による分子の分解を抑えた光イオン化法は特に光ソフトイオン化法と呼ばれる。光ソフトイオン化法における光子エネルギーは一般的に約 10 eV である。分子を壊すことなくイオン化することができるため、芳香族などの分子量の大きな分子をもそのまま分子イオンとして検出出来ることが光イオン化法の大きな利点である。試料として用いるフラン類はいずれも複素環式芳香族化合物であるため、後述の電子衝撃イオン化法よりもこちらの手法が適していると考えられる。

光イオン化法と対照的なイオン化法として、電子衝撃イオン化法<sup>[13]</sup>（EI 法）が挙げられる。EI 法では、フィラメントから供給された電子が対象の分子にぶつかることで分子の持つ電子 1 つをたたき出すことで分子をイオン化する。EI 法では一般的に約

70eV のエネルギーをもつ電子が利用される。そのため、目的の分子イオンの他、フラグメントイオンが多く生成する。

### 2.1.2. 四重極型質量分析計

四重極型質量分析計<sup>[2]</sup>では、真空容器中に 4 本の金属製電極が中心軸から等距離かつ平行に配置されている。電極は内側が双曲面に作られている。

イオン化部を経て生成したイオンは比較的弱い電圧をかけることで検出部に向かって加速される。やがて四重極域に達すると、電極間にかけている電圧によってある特定の範囲の質量電荷比 ( $m/z$ ) をもつイオンのみが安定な振動状態となり、四重極域を通り抜けて検出部にたどり着ける。この四重極域におけるイオンの振動は以下に示す Mathieu の方程式に従うことが知られており、イオンの初速度や初期位置はその安定性に影響しない。

$$\frac{m}{z} = K \frac{V}{r^2 \omega^2}$$

K : 定数、r : 電極の距離、 $V \cos(\omega t)$  : 電極間高周波交流電圧

上述の式によって、イオン質量  $m$  と振動数  $\omega$  が決まるとイオンが安定に振動する条件も定まる。このようにして四重極型質量分析計では  $m/z$  2000 程までの幅広い範囲のイオンを検出することが可能となっている。また、高い真空度が必要とされる質量分析において比較的低い真空度でも機能することも利点である。

## 2.2. 実験装置

### 2.2.1. 装置の概要と検出の流れ

使用した PIMS 装置の内部概略図を図 2-1 に示す。この装置では、装置右側からスキマーに向かって一定流量でキャリアガスが流れ、そのキャリアガスに合流する形で図中の矢印の通りに試料ガスが導入される。導入されたガスは図の左方向に向かって運ばれ、加熱部 ( $\phi = 20 \times 104$  mm) で加熱された後、スキマーインターフェイス<sup>[4]</sup>に流れ込む。ここで、スキマーインターフェイスの概略図を図 2-2 に示す。

スキマーインターフェイスは不安定なガス成分を導入するのに優れている。キャリアガスによってスキマー内に到達した試料ガス成分は、分子量による拡散速度の違いによって濃縮度が異なる。そのため余分なキャリアガスをポンプなどによって図の通り排気でき、試料ガス成分が 2 つ目の穴を通してイオン化部及び検出部へと運ばれる。このと

きガス成分は装置内壁に接触することなく運ばれるため、吸着によるロスや副反応を回避できる。これはスキマーインターフェイスの大きな特徴である。

その後イオン化部へと運ばれた試料ガス成分は重水素ランプによる光イオン化で分子イオンとなり、四重極型質量分析部を経て検出される。

加熱部、スキマーインターフェイス、検出部が同じ装置内に存在することで、本実験はキャピラリーと GC を用いた既往の研究と比較して、より熱分解反応をタイムリーに捉えることができる。

### 2.2.2. 試料ガス流量

本研究で扱うフラン類はいずれも液体試料であるので、PIMS 装置に導入する際にディフュージョンチューブを用いてガス化した。(図 2-3) 第一章で記したフラン類の物性からもわかる通り、フラン類、特にフランは沸点が低く揮発しやすい。そこで装置に導入する流量を調整するため、フラン類それぞれの測定の際にディフュージョンチューブを 20°C、15°C、10°C の恒温に保ち、キャピラリー部分の長さも 75 mm のものと 50 mm のものを試料によって使い分けた。また、既往の研究よりフラン類の拡散係数はそれぞれの温度において、2, 5-DMF : 0.0689、2-MF : 0.0786、フラン : 0.0767 [cm<sup>2</sup>/s] とわかっている。これらをディフュージョンチューブ固有の式に代入することにより揮発したフランの流量  $n_w$  を計算した。計算式を下記に、各パラメータの説明を表 2-1 に示す。

$$n_w = \frac{D_0 S P_0}{l R T} \times \ln\{P (P - P_L)\}$$

$n_w$  : VOC 発生ガス量、 $D_0$  : 拡散係数、 $S$  : キャピラリー断面積、 $P_0$  : 大気圧 (1013.25 hPa)、 $M$  : 分子量、 $l$  : キャピラリー長さ、 $R$  : 気体定数 (8.31 × 10<sup>6</sup> Pa cm<sup>3</sup>/K mol)、 $T$  : 温度、 $P$  : 全圧、 $P_L$  : 飽和蒸気圧、 $F$  : 希釈ガス量

これにより、装置に導入される試料のモル流量を次の様に算出した。

2, 5-DMF : 4.63E-04 [mol/s]、2-MF : 2.60E-04 [mol/s]、フラン : 1.74E-04 [mol/s]

## 2.3. 装置内温度測定

本研究を遂行するに当たって、装置内の温度プロファイル測定を二回行った。実際はフラン類を用いた実験と時系列が前後するが、それについては後述することとし、ここでまとめて述べる。

### 2.3.1. スキマーインターフェイス入口付近の温度測定

実験で得られた結果をシミュレーション結果と比較するために、装置の加熱炉 ( $\phi = 20 \times 104 \text{ mm}$ ) において試料ガスがどのような温度環境下を通過し分解され、スキマーインターフェイスに導入されるかを把握する必要があった。炉は横向きの円柱形であるが、そのまわり一周が加熱帯となっている。この一度目の測定では、より検出部に近いスキマー入口付近で中心軸方向に位置をずらして二点の温度プロファイル測定を行った。炉内は系が  $20 \text{ mm}$  と狭く、測定手法が限られてしまう。そのため測定には熱電素線を用いた。熱電素線は K タイプの卑金属熱電対(クロメル-アルメル)で外径  $0.075 \text{ mm}$ 、長さ  $300 \text{ mm}$  のものを、絶縁管にはセラミック製の 2 穴丸型絶縁管で外径  $3/64 \text{ インチ}$ 、長さ  $6 \text{ インチ}$  のものを使用した。データの読み取りにはハンドヘルド熱電対データロガーと温度表示器の 2 種類を用いた。絶縁管に通した熱電素線を 2 本用意し、スキマーインターフェイスに添わせて接着する。一方 (A) はスキマーの穴の位置に先を合わせ、もう一方 (B) はスキマーの穴よりも  $1.5 \text{ cm}$  ほど先まで延びるように接着した。この様子を図 2-4 に写真で示す。

測定は二度行い、二度目は A と B の位置を入れ替え、どちらも二箇所の温度を感知するようにした。その間、データロガーは常に A に、温度表示器は常に B につないでおり、各回で表示機器による差が出ないように行った。測定中は実際にフラン類の測定を行う時と条件が大きくずれないように、キャリアガスとして He を  $380 \text{ mL/min}$  で流し、 $20^\circ\text{C/min}$  で  $1000^\circ\text{C}$  まで昇温し、その間  $700^\circ\text{C}$  から  $50^\circ\text{C}$  おきに  $10 \text{ 分}$  ずつ温度を保持した。これは、後述の実験の温度プログラム設定と同様にするためである。A 及び B が感知した温度と測定装置自身が示す温度を時間 [s] に対してプロットしたものを図 2-5 に示す。

このプロットを見ると、熱電対 A、B と装置の表示温度は加熱されるに従って同じように昇温の様子を示している。 $10 \text{ 分}$  ずつ温度保持した温度プログラムもいずれのプロットからもしっかりと読み取れた。そして、PIMS 装置の表示する温度と熱電対 A、B が感知した値のずれはおおよそ  $\pm 10^\circ\text{C}$  の範囲におさまっており、目立った挙動の違いは見られなかった。そのため、スキマー付近で温度分布のずれはほとんどないものと判断した。

### 2.3.2. ガス導入部からスキマーインターフェイス入口までの温度分布測定

一度 PIMS 装置内の温度測定を行ったが、そこから考えられる  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  のずれを鑑みても実験とシミュレーション結果（後述）には大きな温度域のずれがあった。そこで今回はガス導入部からスキマーインターフェイス入口までの流路全体において温度分布測定を行った。装置の性質上ガス導入部側から熱電対を挿入することが出来ず、また、スキマーを付けたままではガス導入部まで熱電対を到達させることも、装置内での位置を把握することも難しかったため、実際の測定環境とは異なるが、スキマーを外した状態で本来スキマーが入る側から測定を行った。使用した機器や道具は前節の測定と同じである。今回はスキマーの代わりに熱電対を固定するものとして適した管やロッドが無かったため、絶縁管を接いで支えとした。温度表示にはロガーを使用した。

測定においてはキャリアガスとして He を  $380\text{ mL/min}$  で流した。温度プログラムは  $20^{\circ}\text{C/min}$  で  $1000^{\circ}\text{C}$  まで昇温した。その間、今回は温度保持の幅を広くとり、 $500^{\circ}\text{C}$  から  $50^{\circ}\text{C}$  おきに 15 分ずつ温度を保持した。15 分と長めの時間をとったのは、各温度での測定点が多いことを考慮したことによる。ガス導入部からスキマー入口までは  $10.4\text{ cm}$  である。ガスの流れに従って、導入部を  $0\text{ cm}$ 、終点であるスキマー入口を  $10.4\text{ cm}$  として、目一杯挿入した熱電対を  $1\text{ cm}$  ずつ引き抜き、終点まできたらまた  $1\text{ cm}$  ずつ挿入しながら表示温度を確認し、1 つの温度について 21 点ずつ記録した。保持中も僅かながら安定するまで温度が上がってしまうため、2 度測定した点（終点以外）の温度は平均をとった。この測定による結果のまとめを図 2-7 に示す。

図 2-7 をみると、各保持温度での温度分布がきれいに現れている。特にガス導入部に近い地点では装置の表示温度からは大きく離れており低い。目的の温度付近に達するのは  $8\text{ cm}$  をすぎた辺りからであり、実験とシミュレーション結果を比較したときに、実験において熱分解反応が進むのがより高温に寄っている主な原因であったと考えられる。この測定後に行ったシミュレーションでは全てこの温度分布を考慮して計算を行っている。



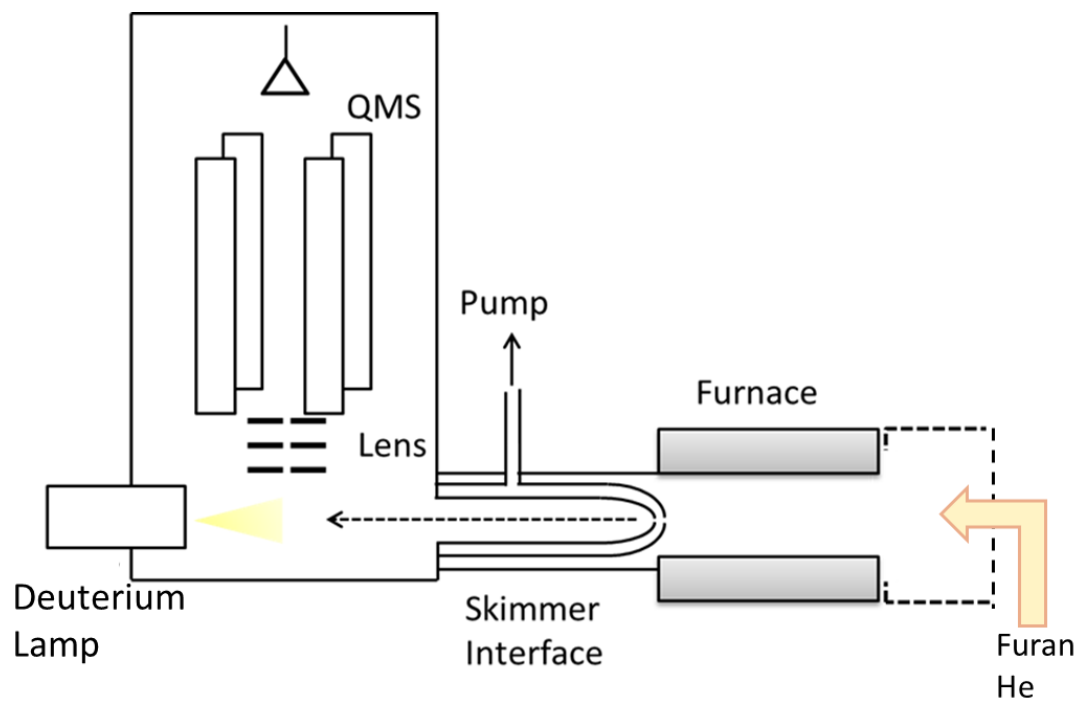


図 2-1 実験装置内部概略図

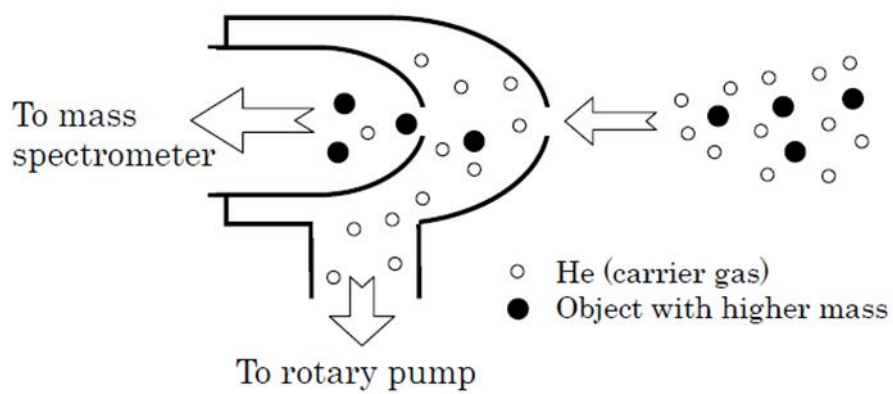


図 2-2 スキマーインターフェイス概念図<sup>[14]</sup>



図 2-3 使用したディフュージョンチューブ(75 mm)

表 2-1 ディフュージョンチューブ固有の式 各パラメータ

		2, 5- DMF	2- MF	フラン	単位
$n_w$	VOC発生ガス量				
$D_0$	拡散係数	0.0689	0.0786	0.0767	cm <sup>2</sup> /s
$S$	キャピラリー断面 積		0.38		cm $\phi$
$P_0$	大気圧		1013.25		hPa
$M$	分子量	96.13	82.1	68.07	g/mol
$l$	キャピラリー長さ	5.0	7.5	7.5	cm
$R$	気体定数		8.31E+06		Pa cm <sup>3</sup> /K mol
$T$	温度	20	15	10	°C
$P$	全圧		101325		Pa
$P_L$	飽和蒸気圧	5195	15220	43271.9	Pa

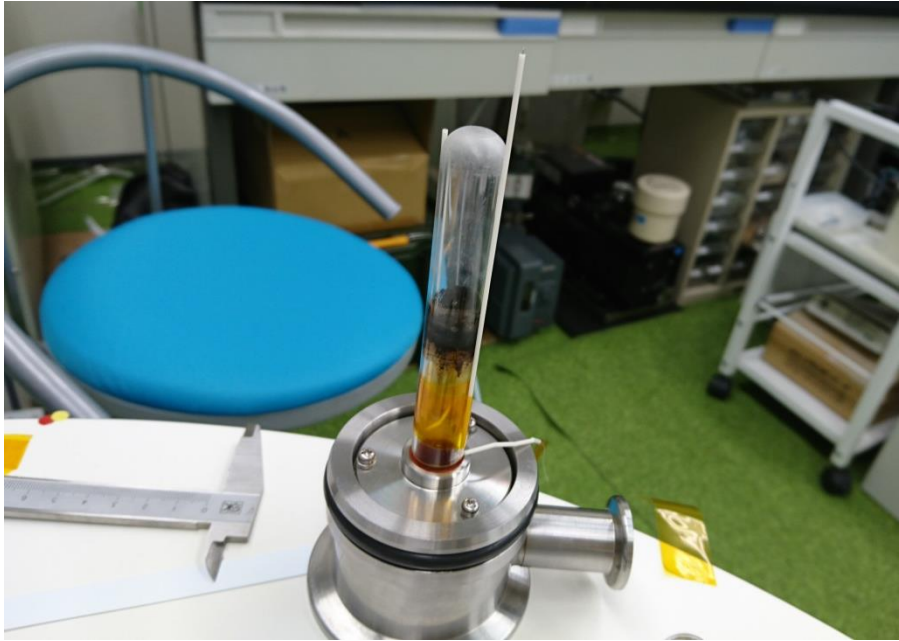


図 2-4 スキマーに熱電対を接着した様子

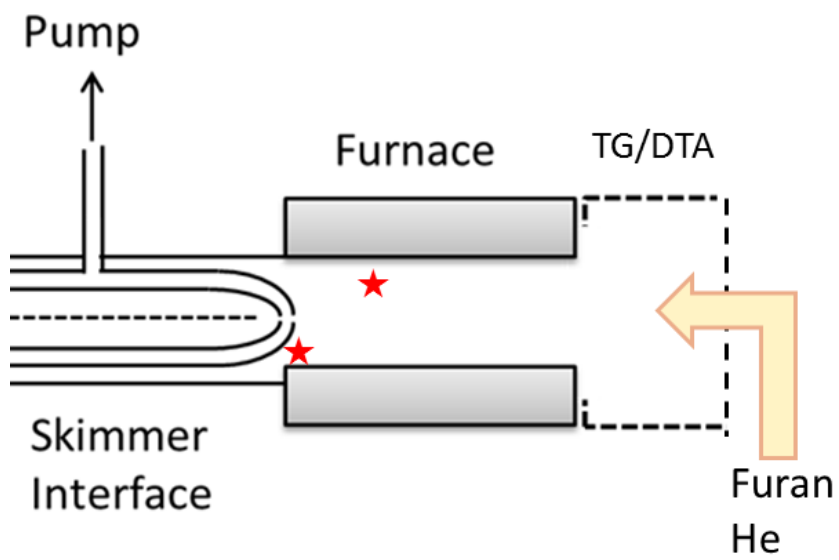


図 2-5 第 1 回温度測定で測定した 2 地点

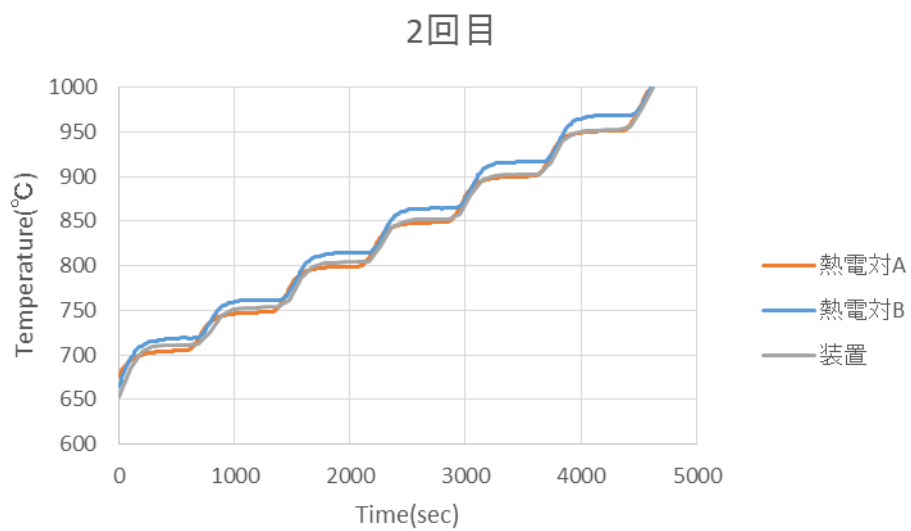
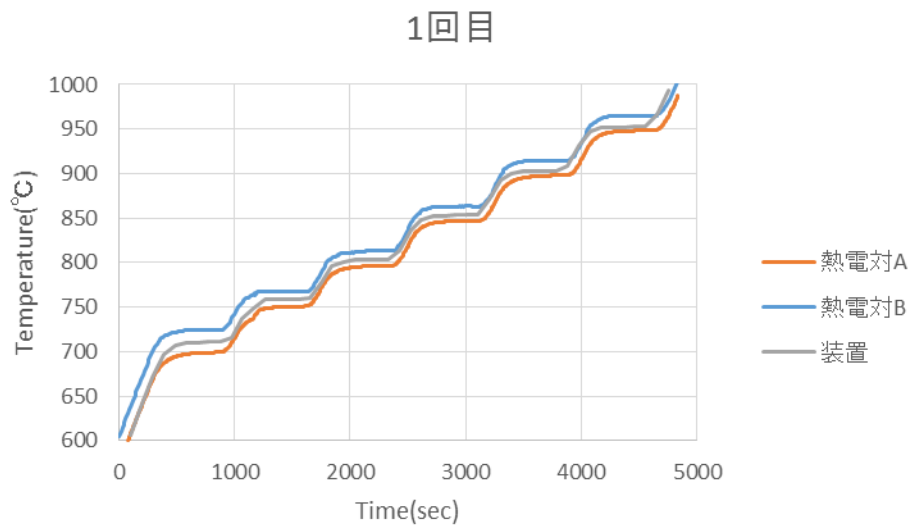


図 2-6 第 1 回温度測定の結果

## PIMS装置内の温度分布

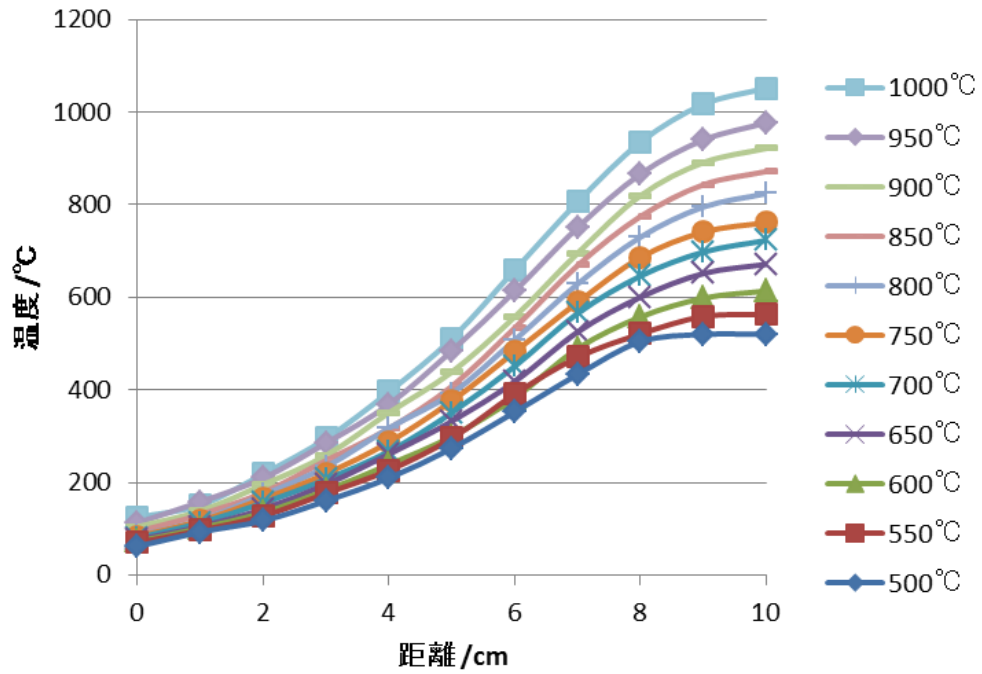


図 2-7 第 2 回測定による装置内温度分布まとめ

## 2.4. フラン類の熱分解測定

第二章のここまでの節で述べた PIMS 装置を用いて、フラン類の熱分解反応における質量分析を行った。用いた試料は、和光純薬工業株式会社の 2, 5- DMF (純度 97 %以上) 及び 2- MF (純度 98 %以上)、東京化成工業株式会社のフラン (純度 99 %以上) の 3 種類である。ディフュージョンチューブに容量の 8 割ほど液体試料を移し、恒温層にセットした。恒温層は室温よりも低温に保つため、保冷剤を層内に置いた。2.2.2. に記した通りディフュージョンチューブから気化した試料ガスを 10 mL/min の He にのせて PIMS 装置のガス導入部へと運んだ。それと同時に装置に 380 mL/min の He をキャリアガスとして流した。スキマーインターフェイスにおいて 100 mL/min で排気を行ったため、装置内に流したガス流量は実質 290 mL/min である。質量分析部の MS 条件は、SEM : 2600 V (2, 5- DMF)、2400 V (2- MF)、2000 V (フラン)、測定質量範囲 : 10~200、測定可能温度域 : 0~1500 °C、イオン化法 : PI に設定した。

### 2.4.1. 熱分解温度域の把握

まず、フラン類の熱分解反応が実際に何度で開始するのかを調べる為、温度プログラムは 20°C/min の単純昇温で室温から 1000°Cまでフラン類それぞれを加熱した。得られた結果を図 2-8 に示す。

この結果より、フランはおよそ 800°C以降、2- MF 及び 2, 5- DMF はおよそ 700°C以降で熱分解反応が起こることがわかった。そこで熱分解反応による生成物を見逃さないために、今後の測定では 20°C/min での昇温過程で 700°Cから 50°Cおきに 10 分ずつ温度保持するプログラムを設定した。

### 2.4.2. 測定

これまでに本節で述べた条件でフラン類 3 種について熱分解反応の測定を行った。

### 2.4.3. 測定結果と考察

測定の結果、フラン類の他様々な  $m/z$  をもつ反応生成物が確認できた。 $m/z = 40, 52, 54, 78, 92, 94, 104$  などである。既往の研究をもとにこれらを帰属したところ、それぞれ  $C_3H_4$ 、 $C_4H_4$ 、 $C_4H_6$ 、 $C_6H_6$  (ベンゼン)、 $C_6H_5CH_3$  (トルエン)、 $C_6H_5OH$  (フェノール)、 $C_6H_5C_2H_3$  (スチレン) と同定できた。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 (2, 5- DMF、2- MF、フラン) と  $C_4H_6$ 、 $C_6H_6$  のスペクトルを例として図 2-9 に示す。図の様に、①800°Cすぎから減少するもの ②①が減るころに生成してきて 900°Cすぎから減少するもの ③②が減少する 900°C付近から生成するもの、の 3 種である。このこ

とから、試料であるフラン類やそのラジカルが 700 または 800°C すぎに熱分解され、 $C_4H_6$  など  $m/z$  の小さい分子となる。その後生成した  $m/z$  の小さい分子同士が結合し、 $C_6H_6$  をはじめとする芳香族などの分子量の大きな分子が生成すると考えられる。これは、既往の研究から推察されているフラン類の熱分解反応機構 (図 2-10) とおよそ一致する。

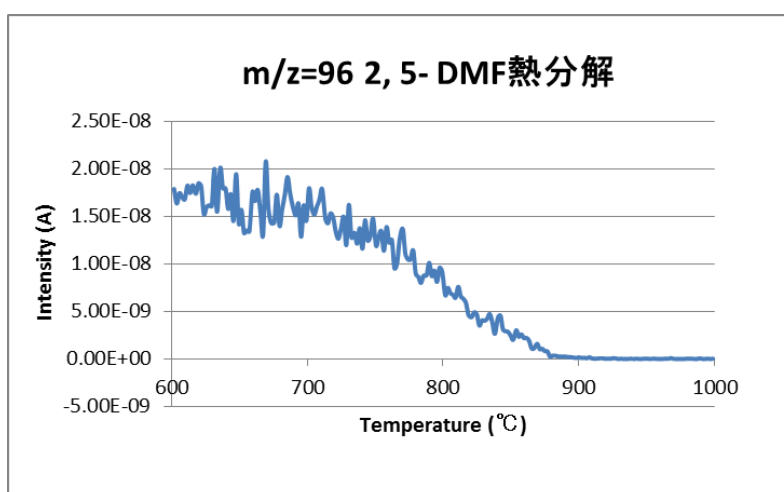
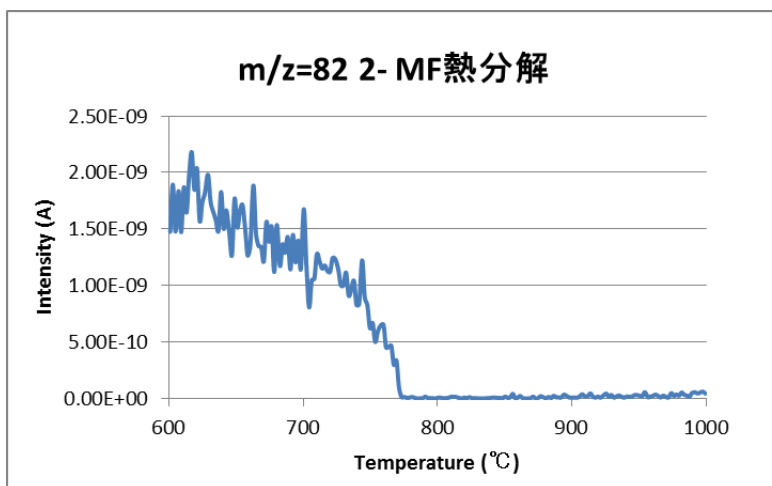
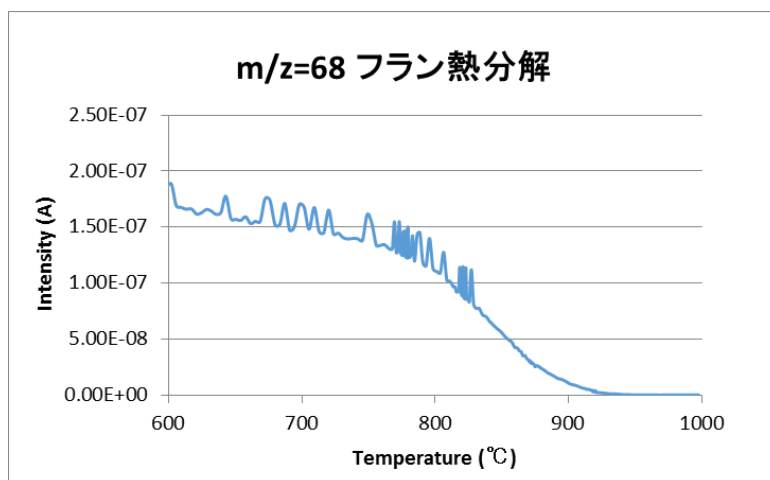
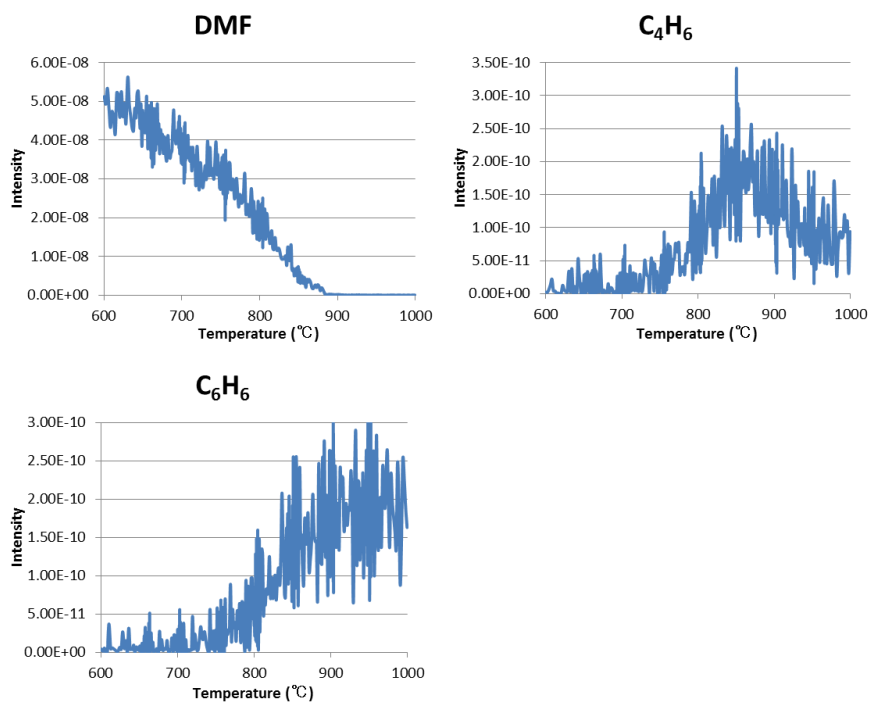


図 2-8 単純昇温による熱分解スペクトル



(a)



(b)

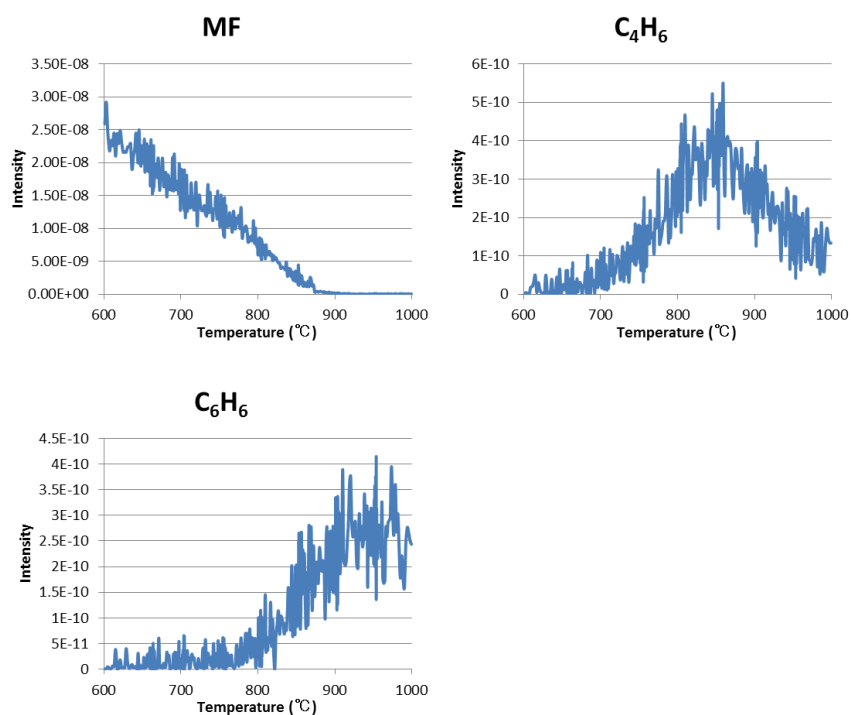


図 2-9 熱分解反応で得られた 3 分類のスペクトル例

(a) 2, 5- DMF

(b) 2- MF

(c)

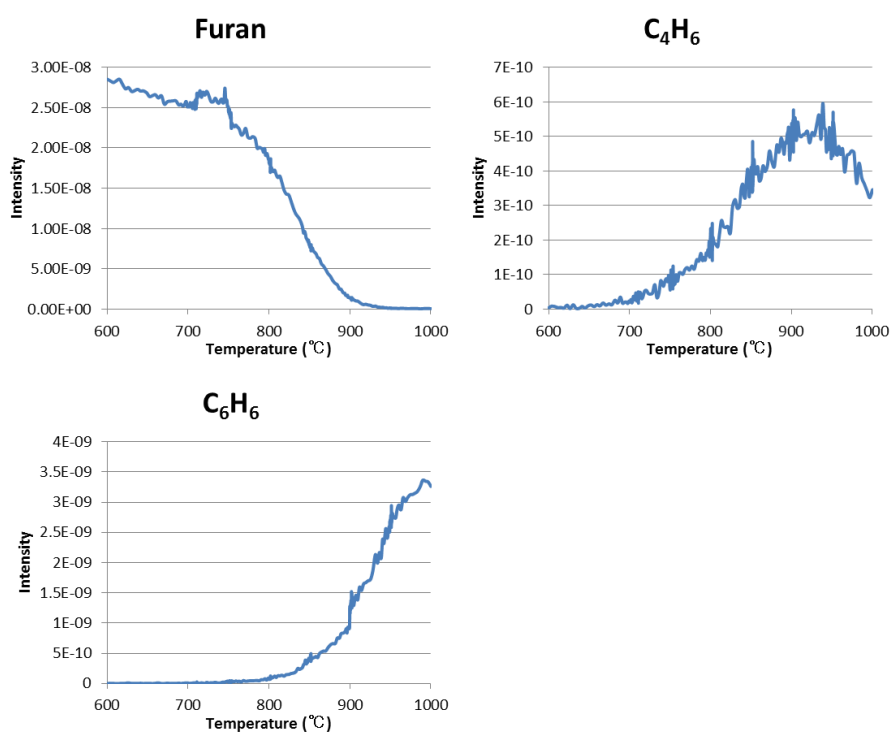


図 2-9 熱分解反応で得られた 3 分類のスペクトル例

(c) フラン

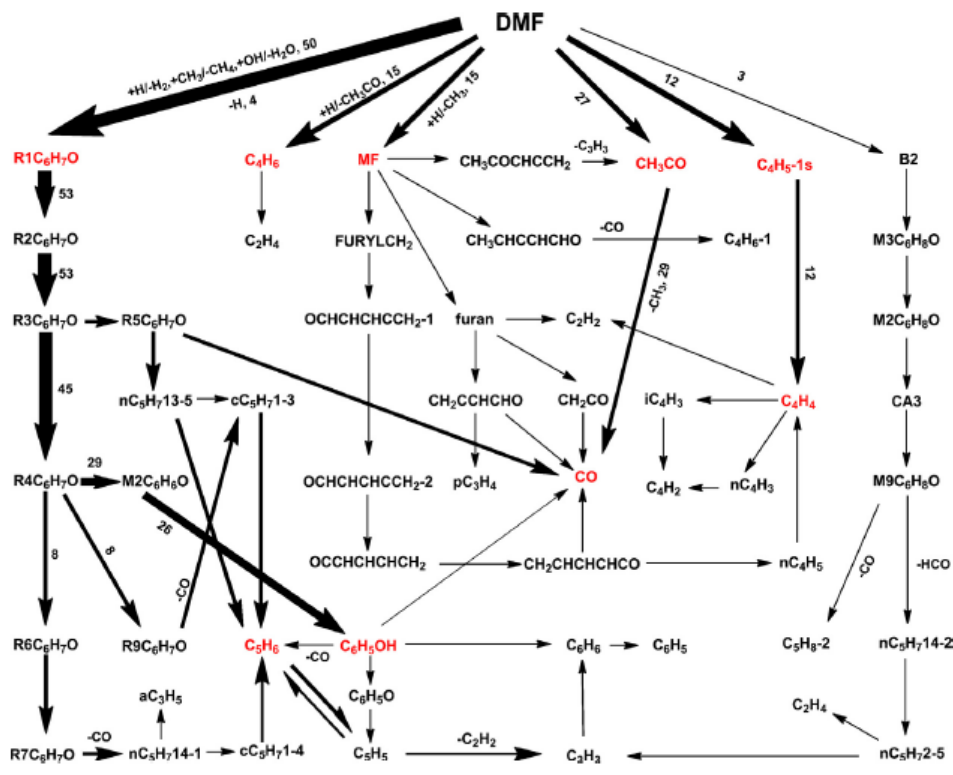


図 2-10 フラン類の熱分解反応機構<sup>[11]</sup>

## 第三章 詳細化学反応モデルによるシミュレーション

本研究では反応速度論に基づく化学反応シミュレーションソフトである Chemkin-PRO を用いて詳細化学反応モデルによるシミュレーションを行った。

### 3.1. 熱分解反応モデル

シミュレーションには Lifshitz, Sirjean, Somers らが構築した 545 の化学種と 2768 の化学反応式からなるフラン類燃焼反応モデルを元に、熱分解反応の実験結果に着目して改良されてきたモデル A を主に用いた。このモデルは 2,5-DMF、2-MF、フラン全てのパートをまとめてあるものであり、フラン類の反応メカニズムのほか、生成する炭化水素の各反応メカニズムのパート及び芳香族の各反応メカニズムのパートから成っている。モデル A に対して、後に参考として用いるモデルをモデル B と呼ぶ。モデル B はモデル A と同様のモデルが元となっているが、着火遅れに着目して改良をされたモデルである。

### 3.2. 熱分解反応シミュレーション

#### 3.2.1. 最初のシミュレーション

##### 3.2.1.1. Chemkin-PRO へのインプット

まずはじめにフランの熱分解反応シミュレーションを行った。Chemkin-PRO では反応器モデルを選択し、反応モデルと各種条件をインプットする。反応器の前にガスマキサーをセットし、測定でディフュージョンチューブが入っていた恒温層の温度 (10~20°C) をガスマキサー自身とインプットガスの温度に設定した。反応器には押し出し流れ管型反応器 (PFR) を指定し、径は 20 mm、長さ 104 mm、反応器内圧力 1 atm とした。温度は測定においてフラン類の熱分解反応が起こるとわかった 800°C より手前である 600°C から 1000°C までを 20°C おきに設定した。試料ガスとキャリアガスにおいても測定と同様の割合と流量でフランと He をインプットした。

##### 3.2.1.2. 結果と考察

得られたシミュレーション結果と測定結果との比較を図 3-1 に示す。比較にあたって、測定により得られたスペクトルの振れが激しいものについては 20°C ごとにスペクトル

強度の平均をとり見やすくした。図はフランとベンゼンの様子である。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低温側で熱分解反応及びそれに伴う生成反応が起きている結果となった。この結果について、得られた全ての結果において同じ傾向がみられたため、反応モデルではなく測定環境とシミュレーションのインプットとに違いがあるだろうと推察した。

そこで 2.3.1. に記した第 1 回の装置内温度測定を行い、スキマー付近での温度はおよそ一定であるとの結果を得た。±10°Cの範囲でずれがある可能性も示唆されたが、シミュレーション結果はその範囲を大きく超えており、問題は解決できなかった。その後 2, 5- DMF や 2- MF について熱分解反応シミュレーションを行ったが、フランと同じ結果であった。そのため、フラン類の熱分解反応測定とは条件が異なるが、スキマーインターフェイスを取り外して第 2 回の装置内温度測定を行った結果、ガス導入部からスキマーの入口付近までの間に温度分布があることが確認できた。

### 3.2.2. 温度分布を加味したシミュレーション

#### 3.2.2.1. Chemkin-PRO へのインプット

第 2 回の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。

#### 3.2.2.2. 結果と考察

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 3-2 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り、ベンゼンにおいては測定の結果とおよそ一致した。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。

2, 5- DMF と 2- MF の熱分解反応における主なシミュレーション結果も図 3-3、3-4 に示す。2, 5- DMF の熱分解反応では 2, 5- DMF 自身の分解及び低分子炭化水素である C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>の様子はおよそきれいにシミュレーションで再現されている。2, 5- DMF 由来のベンゼンは測定結果に比べて生成速度が遅く再現されている。これについて、低分子量分子に比べて芳香族炭化水素に焦点をあてたフィッティングが多くないためではないかと考えた。エチルベンゼンに関しては、測定結果に 3.2.1.2 で述べた平均化を行っているが、平均化前の結果をみるとスペクトルの振れが大きいとピーク時の温度にずれがあると言えるかどうかの判断は難しい。しかし、生成開始と再び減衰が始まる温度が

測定と一致しており、シミュレーションによっておよそ再現出来ているものと考えた。これは 2-MF 由来のエチルベンゼンにも同様のことが言える。また、2-MF の熱分解反応においても 2-MF 自身の分解の様子はきれいに再現されている。2-MF 由来の  $C_4H_4$  はわずかにシミュレーションの方が早い結果となっている。このことについては、既往の研究において一通りのフラン類燃焼反応モデルが構築された後は 2, 5-DMF を試料として用いた実験をもとにモデルの改良を行った研究が多く、その改良の過程で 2-MF の反応メカニズムに影響が出てしまった可能性も考えられる。また、2-MF 由来の炭化水素に関して、ベンゼンは  $800^{\circ}C$  付近での生成挙動に違いが見られたが、シミュレーション実施範囲における生成の様子はおよそ再現できたと言える。

これらを踏まえて、次の節においてフラン類の燃焼反応シミュレーションモデルの改良をおこなった。

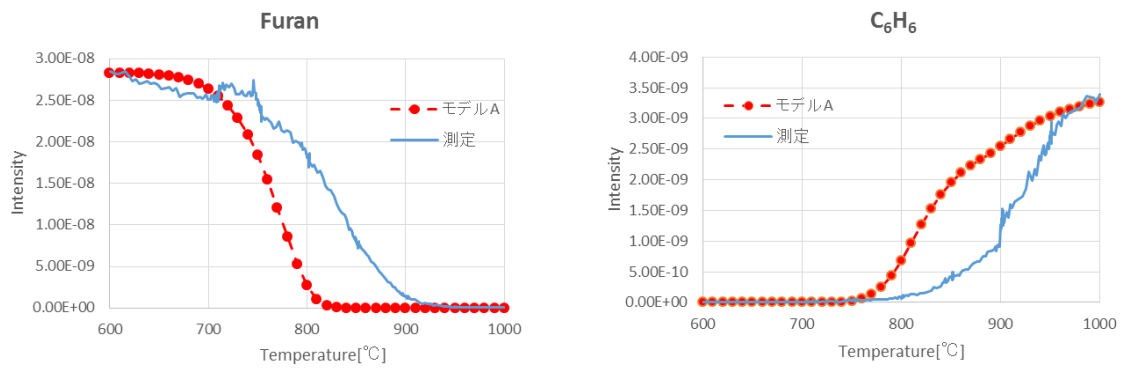


図 3-1 フランの熱分解反応シミュレーション結果（温度分布考慮前）

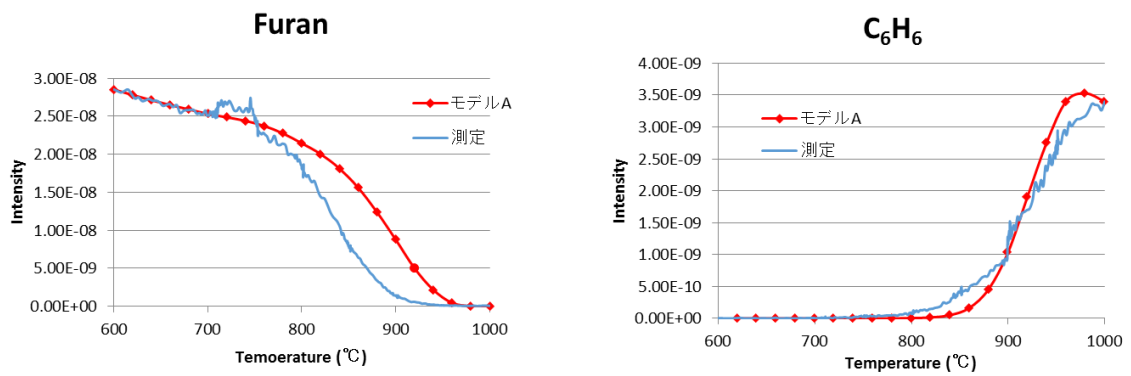


図 3-2 フランの熱分解反応シミュレーション結果（温度分布考慮後）

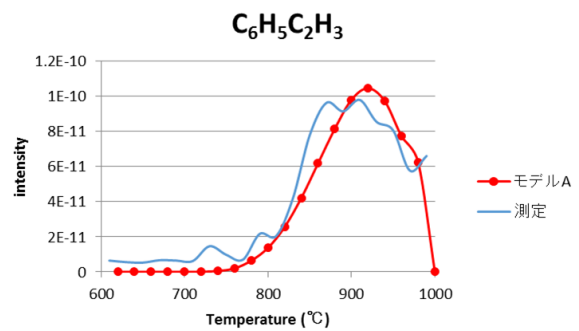
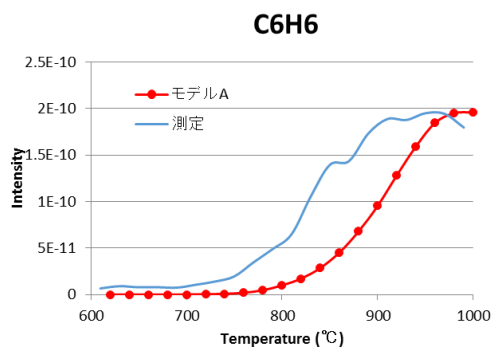
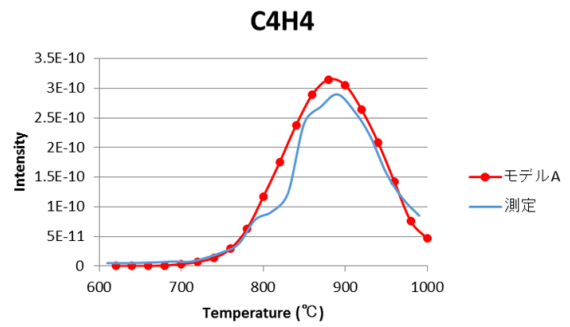
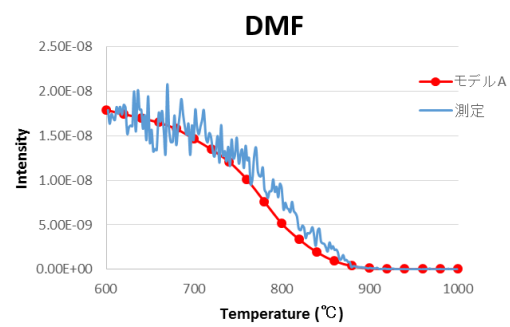


図 3-3 2, 5- DMF の熱分解反応における主なシミュレーション結果



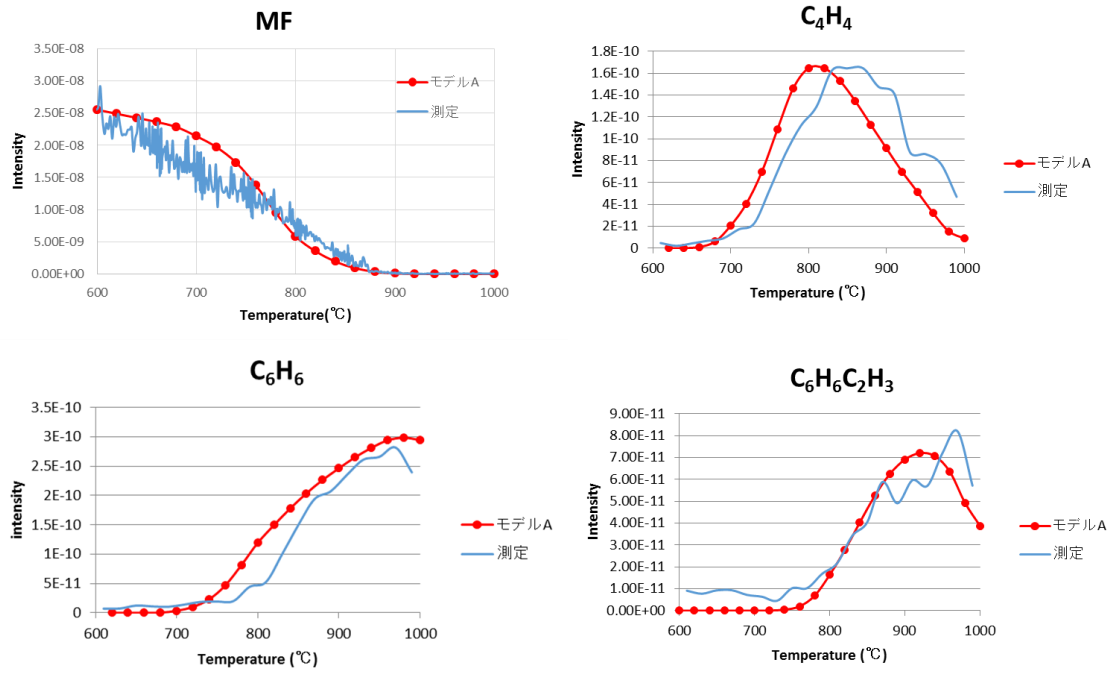


図 3-4 2- MF の熱分解反応における主なシミュレーション結果

### 3.3. 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

- ① フランの熱分解反応におけるフラン
- ② 2, 5- DMF の熱分解反応における芳香族炭化水素

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。

#### 3.3.1. フランの熱分解

シミュレーション結果において、最初に 2, 5- DMF、2- MF、フラン自身の熱分解反応の様子に着目した。図 3-2 から 3-4 をみると、2, 5- DMF と 2- MF についてはそれぞれ測定結果とおよそ同じように減衰した。しかし、フランに関してはちょうど熱分解反応が進む 800°C すぎから測定結果にそぐわなくなっている。フラン類の熱分解機構においてフラン類自身の振る舞いは反応機構全体に大きく影響するためとても重要である。そこでまず①についてモデルの改良を図ることとした。

フランは 800°C ~ 950°C にかけて分解されている。そのため、その温度域におけるフランの熱分解に対する反応感度解析を行った。その結果を図 3-5 に示す。この結果を受けて、他の反応と比較して明らかに高い感度を示した以下の式 (R-1) に着目した。



この反応はフランが開環する単分子反応である。熱分解反応中の ROP も上記反応の寄与が最も大きかった。この反応の反応速度パラメータを変更することでフランの熱分解反応の遅れの調整を行った。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 B を参考にした。モデル A とモデル B 双方において、この反応を含むフランの反応メカニズムは 2011 年に Tian ら<sup>[15]</sup>の提唱したフランの燃焼反応モデルがもとになっている。表 3-1 にモデル A、モデル B 及び Tian らの論文それぞれに記されている化学反応式 (R-1) の反応速度パラメータを示す。モデル A は Tian らが提唱したデータを用いており、モデル B にもモデル A と同じ Tian らの論文を引用したと記載があるが、その値は大きくかけ離れたものになっている。特に低圧極限での頻度因子はモデル A のおよそ  $10^{24}$  倍にもなっている。これほどの誤差が出るとは考えにくいものの頻度因子は活性化エネルギーに比べて計算過程で誤差が出やすいことや、低圧条件での研究前例が少ないこと、モデル A において高圧極限の頻度因子が 2 倍に改良されていることを参考に低圧極限の頻度因子の値を大きくすることで調整を行った。頻度因子 A [  $\text{cm}^3/\text{mol}/\text{s}$  ] に対して

変更前：  $A = 6.00 \times 10^{58}$

変更後：  $A = 3.20 \times 10^{59}$

### 3.3.2. 2, 5- DMF の熱分解反応における芳香族炭化水素

次に、②についてモデルの改良を試みた。2, 5- DMF の熱分解反応における芳香族炭化水素の熱分解反応機構を図 3-6 に示す。フラン類の燃焼反応モデルベースが確立されてから数多くの改良が行われてきたが、その多くは低分子量炭化水素に着目した研究である。そのため 2, 5- DMF の熱分解反応機構において、熱分解反応の後に生成する芳香族などの大きな分子の反応機構は低分子量炭化水素の反応機構に比べるとモデルの改良が不十分である。そのため、3.2.2. で得られた結果の中で測定結果とずれがあった  $C_5H_6$ 、 $C_6H_6$ 、 $C_{10}H_8$  に着目した。この 3 分子について、まずは 3.3.1. と同様に感度解析を行った。このシミュレーションには前節で改良後のモデル A を用いた。また、元のモデル A において  $C_6H_6$  (ベンゼン) は「A1」、 $C_{10}H_8$  (ナフタレン) は「A2」と表記されている。 $C_5H_6$  については生成時と消滅時の双方で感度解析を行った。その結果を図 3-7 に示す。この結果より、それぞれの分子の反応に大きな感度を持つもの、これら分子や大きな感度を持つ反応に関わる分子を考慮し、以下の反応式に着目した。



これらの反応においても既往の研究やフラン類の燃焼反応モデル B を参考に反応速度パラメータの調整を行うことでモデルの改良を試みた。変更は以下の通りである。

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

反応 R-2 は最も多くの分子の反応に関わっていた。また、特に R-5 についてはモデル C とモデル B は同じ引用元のデータを用いていたが、B ではフィッティングのために頻度因子を 0.5 倍にしたと記載があった。

①及び②の改良後のモデルをモデル C と呼ぶこととする。更に、モデル C インプットしたシミュレーションにおけるフランの熱分解の様子を図 3-8 に、図 3-9 に  $C_6H_6$ 、 $C_{10}H_8$ 、 $C_5H_6$  の様子を示す。結果として、測定におけるフランの熱分解反応の様子を再現することができた。この時、生成物の発生挙動については完全な再現には至っておらず、更なる検討が必要であると考えている。また、 $C_5H_6$  については低温側への強度の改善に止まったが、ベンゼン及びナフタレンについては測定結果を再現出来るよう改良できた。

**Normalized Sensitivity furan**

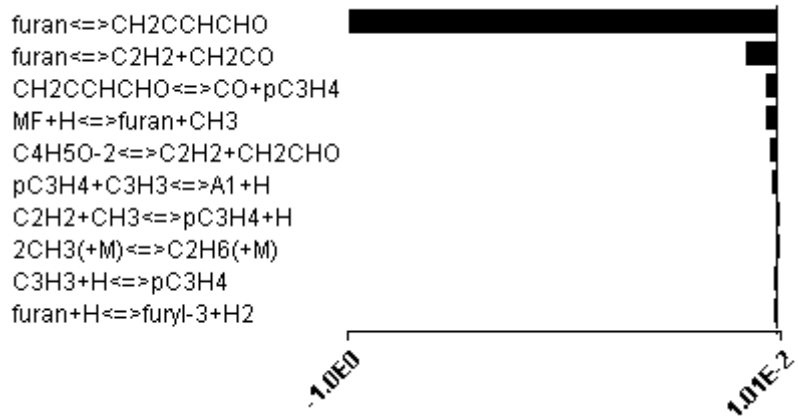


図 3-5 フランの熱分解に対する反応感度解析

	圧力依存	頻度因子 [cm <sup>3</sup> /mol/s]	温度乗数	活性化 エネルギー [kcal/mol]
モデルA	P = 4.7 kPa	6.00 × 10 <sup>58</sup>	-13.388	94.00
	P → ∞	4.58 × 10 <sup>12</sup>	0.416	79.89
モデルB	low	4.48 × 10 <sup>82</sup>	-18.73	80.87
		5.90 × 10 <sup>13</sup>	0.00	70.00
Tian ら	P = 4.7 kPa	6.00 × 10 <sup>58</sup>	-13.388	94.00
	P → ∞	2.30 × 10 <sup>12</sup>	0.416	70.89

表 3-1 反応 R-1 における反応速度パラメータの比較

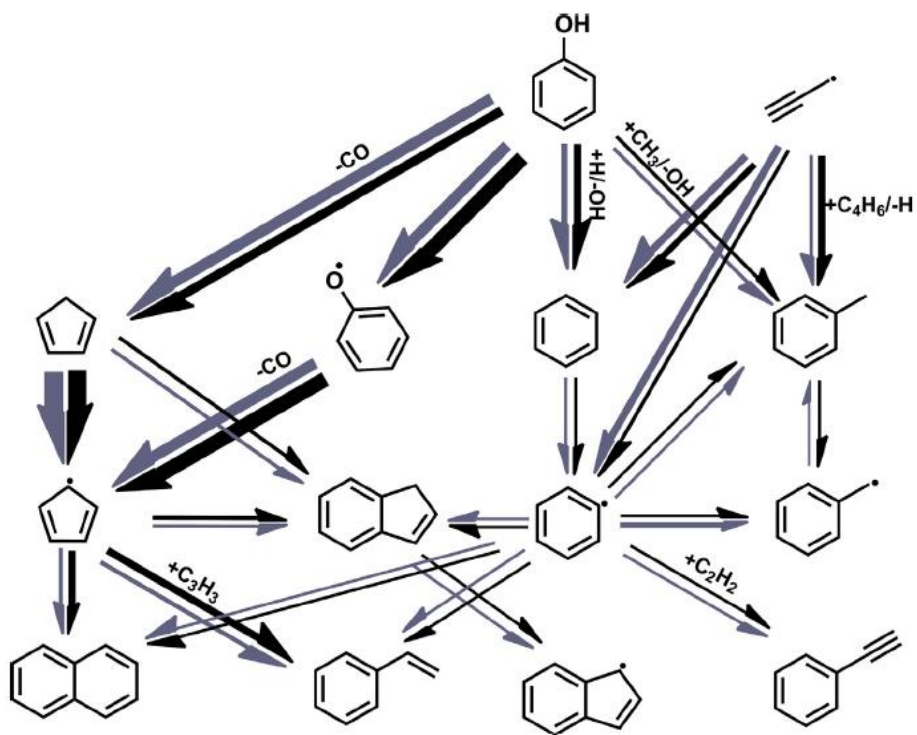
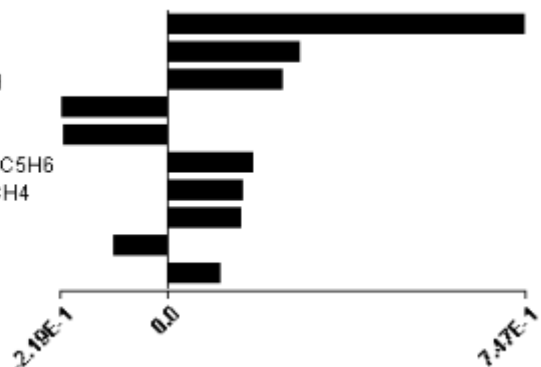


図 3-6 2, 5- DMF の熱分解反応における芳香族炭化水素の反応機構<sup>[11]</sup>

(a)

**Normalized Sensitivity A1**

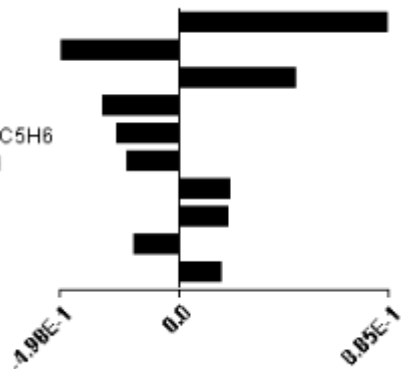
A1+OH $\rightleftharpoons$ A1OH+H  
DMF $\rightleftharpoons$ C4H5-1s+CH3CO  
R4C6H7O $\rightleftharpoons$ M2C6H6O+H  
DMF+H $\rightleftharpoons$ CH3CO+C4H6  
C5H6 $\rightleftharpoons$ C5H5+H  
DMF+C5H5 $\rightleftharpoons$ R1C6H7O+C5H6  
DMF+CH3 $\rightleftharpoons$ R1C6H7O+CH4  
DMF+H $\rightleftharpoons$ R1C6H7O+H2  
DMF+H $\rightleftharpoons$ MF+CH3  
C5H5 $\rightleftharpoons$ C3H3+C2H2



(b)

**Normalized Sensitivity A2**

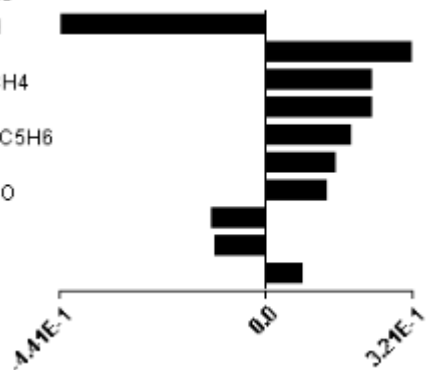
2C5H5 $\rightleftharpoons$ A2+2H  
C5H6 $\rightleftharpoons$ C5H5+H  
DMF $\rightleftharpoons$ C4H5-1s+CH3CO  
C5H5 $\rightleftharpoons$ C3H3+C2H2  
DMF+C5H5 $\rightleftharpoons$ R1C6H7O+C5H6  
R4C6H7O $\rightleftharpoons$ M2C6H6O+H  
DMF+H $\rightleftharpoons$ MF+CH3  
C5H6+H $\rightleftharpoons$ C5H5+H2  
C5H5+C3H3 $\rightleftharpoons$ A1C2H3  
C5H6+CH3 $\rightleftharpoons$ C5H5+CH4



(c)

**Normalized Sensitivity C5H6**

R4C6H7O $\rightleftharpoons$ M2C6H6O+H  
DMF+H $\rightleftharpoons$ R1C6H7O+H2  
DMF+CH3 $\rightleftharpoons$ R1C6H7O+CH4  
DMF $\rightleftharpoons$ C4H5-1s+CH3CO  
DMF+C5H5 $\rightleftharpoons$ R1C6H7O+C5H6  
R4C6H7O $\rightleftharpoons$ R6C6H7O  
R9C6H7O $\rightleftharpoons$ cC5H71-3+C0  
M2C6H6O $\rightleftharpoons$ A1OH  
C5H6 $\rightleftharpoons$ C5H5+H  
R4C6H7O $\rightleftharpoons$ R9C6H7O





(d)

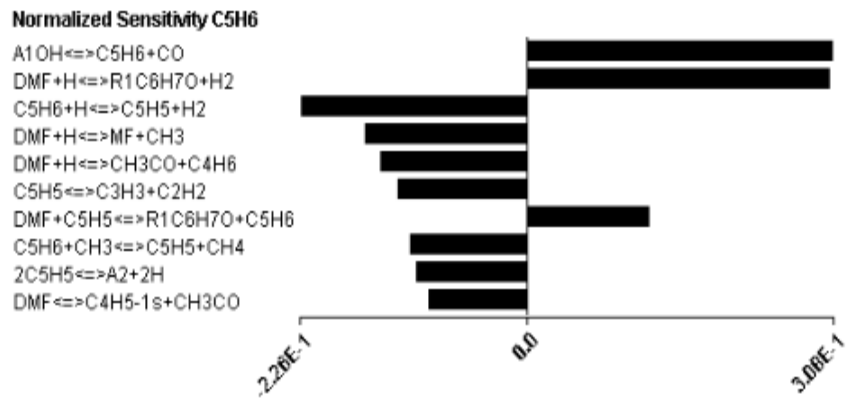


図 3-6 (a) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (A1)、(b) C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>、(c) C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> (760°C)、(d) C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> (900°C) についての感度解析結果

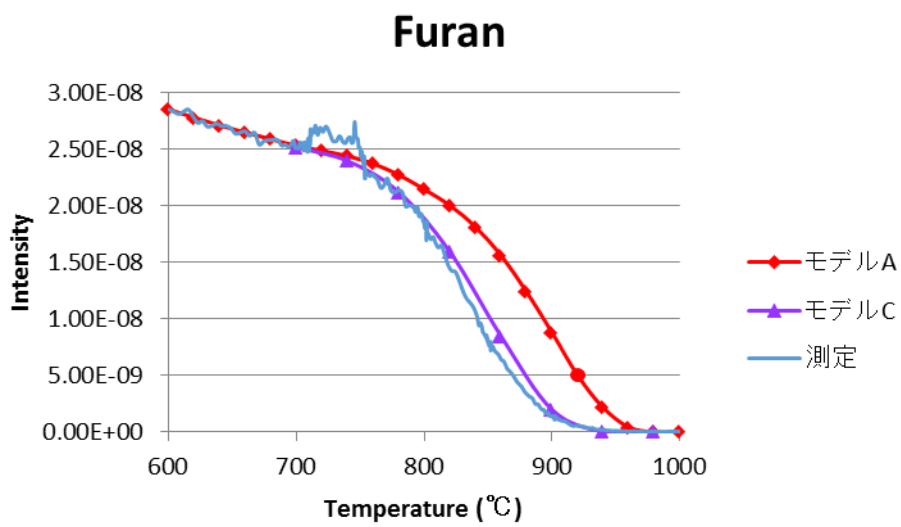
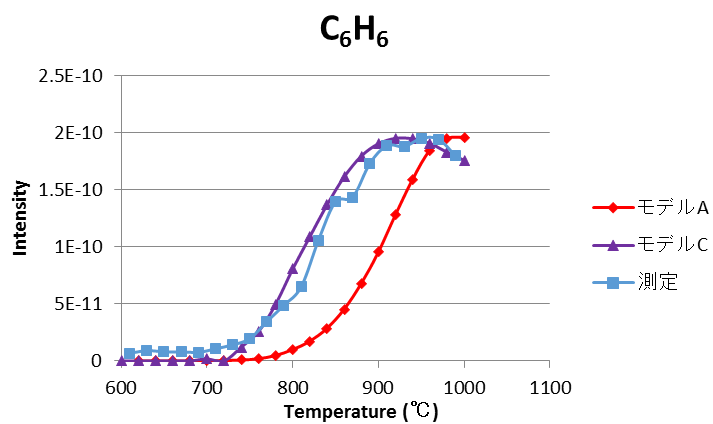
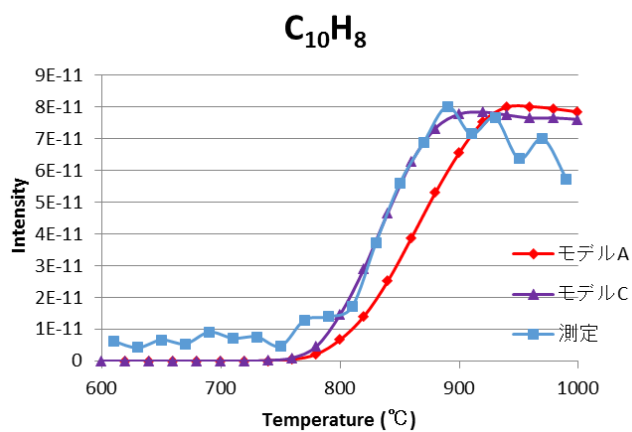


図 3-7 モデル C を用いたフランの熱分解反応シミュレーション結果

(a)



(b)



(c)

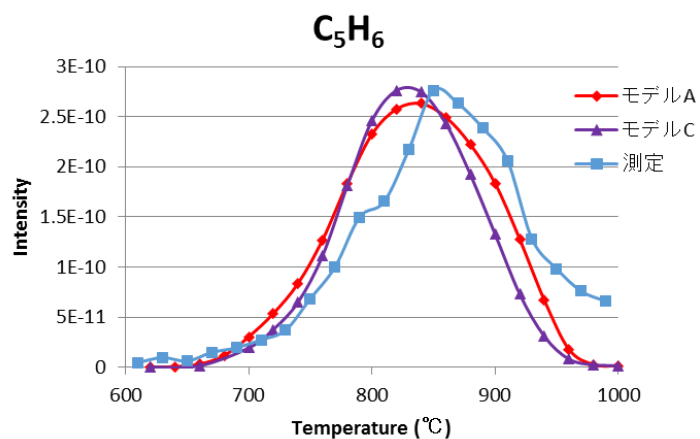


図 3-8 モデル C を用いた(a) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (A1)、(b) C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>、(c) C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> の熱分解反応シミュレーション結果

### 3.4. 着火遅れ時間シミュレーションによる検証

緒言ではバイオマスエネルギーについて触れたが、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構築を目指すのは、その反応機構を詳細に把握できるツールとなるためである。そこで、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、そ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。

#### 3.4.1. 着火遅れ時間の原理と既往の研究

ディーゼルエンジンでは、ガソリンなどの燃料が高温・高圧環境下にさらされた時に燃料自身が自着火する特性を利用している<sup>[16]</sup>。しかし高温高圧下においても燃料は直ちに着火するわけではなく、燃料の自着火性による固有のタイムラグが生じる。これは燃料が蒸発してその蒸気が過熱されるまでに要する物理的な遅れと、化学反応が起こるのに必要な化学的遅れとの双方に要因がある。このタイムラグを着火遅れ時間と呼ぶ。図 3-9 に既往の研究におけるフラン類の自着火実験圧力履歴を示す。圧力を 2.6 MPa まで上げた後、着火が起きて急激に圧力が上昇するまでの時間が着火遅れ時間である。前節で改良の参考に用いたモデル B はフラン類の燃焼反応に対して着火遅れ時間に着目した改良が行われてきた<sup>[4]</sup>。

既往の研究における実験は O<sub>2</sub>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 の条件下で行われた。この実験結果とモデル B によるシミュレーション結果とを比較したグラフが図 3-10 である。

#### 3.4.2. 量子化学計算

本研究のモデルでシミュレーションを行う前に、先に述べた図 3-9 の実験結果が妥当なものであるかどうかを確かめるためフラン類の C-C 結合及び C-H 結合について Gaussian 09 を用いて量子化学計算を行った。フラン類の自着火が起こる際には、必ず C-H 結合もしくは側鎖の C-C 結合が切れてラジカルが生じるはずである。定性的ではあるが、図 3-9 の実験に整合性があると言えるか判断するために、フラン類において各結合の結合エネルギーを算出した。計算手法には DFT を選び、基底関数 B3LYP/6-31G(d)で計算した結果を用いて B3LYP/6-31G(d, p)でも計算を行った。フランについては、1位の炭素における C-H 結合エネルギーを①、2位の炭素における C-H 結合エネルギーを②とした。また、2-MF、2,5-DMF においてはそれぞれ側鎖との C-C 結合の結合エネルギーについて計算を行った。得られた結果を以下に示す。

C-H 結合エネルギー                      フラン①                      : 524 kJ/mol

	②	: 522 kJ/mol
C-C 結合エネルギー	2- MF	: 473 kJ/mol
	2, 5- DMF	: 471 kJ/mol

この結果と図 3-9 とを比較すると、まず 2, 5- DMF が着火した直後に 2- MF が着火し、しばらく間があいてフランが着火するという現象の説明がつく。そのため、既往の研究におけるこの実験結果は妥当なものと判断した。

### 3.4.2. モデル C による着火遅れシミュレーション

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改良を図った。しかし、今後世の中で広く利用されるようになる時には、あらゆる現象を再現出来なければいけないと考える。そのため、熱分解反応に着目して改良されてきたモデル A が着火遅れをも再現できるモデルなのか、また、今回改良したモデル C もそれを再現出来るのかを、着火遅れシミュレーションを行って既往の研究における実験結果と比較することで検証した。

#### 3.4.2.1. インプット

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<sub>2</sub>、67.2 % の Ar をインプットした。

#### 3.4.2.2. 結果と考察

図 3-11 に、得られた結果を図 3-10 内にプロットしたグラフを示す。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。

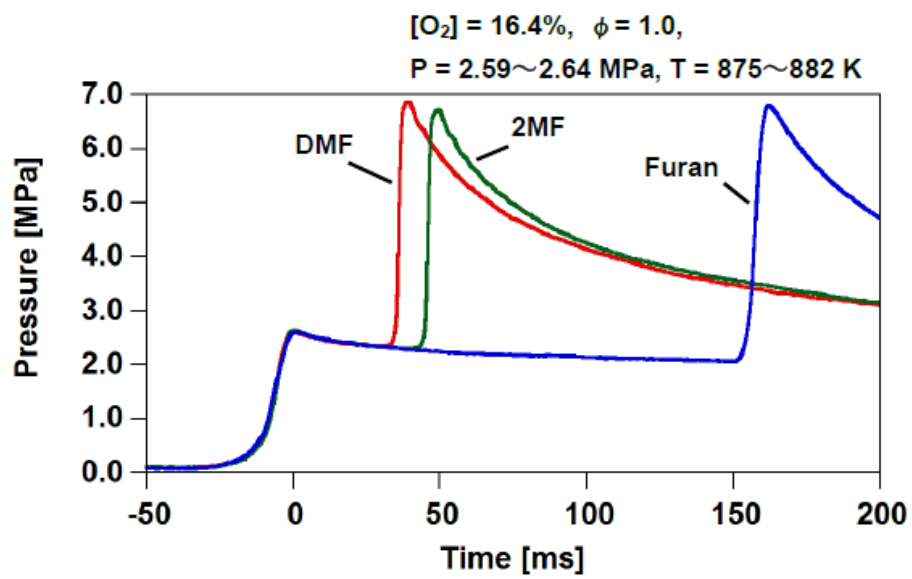


図 3-9 既往の研究におけるフラン類の自着火実験の圧力履歴（880K 付近）<sup>㊦</sup>

### フランの着火遅れ時間

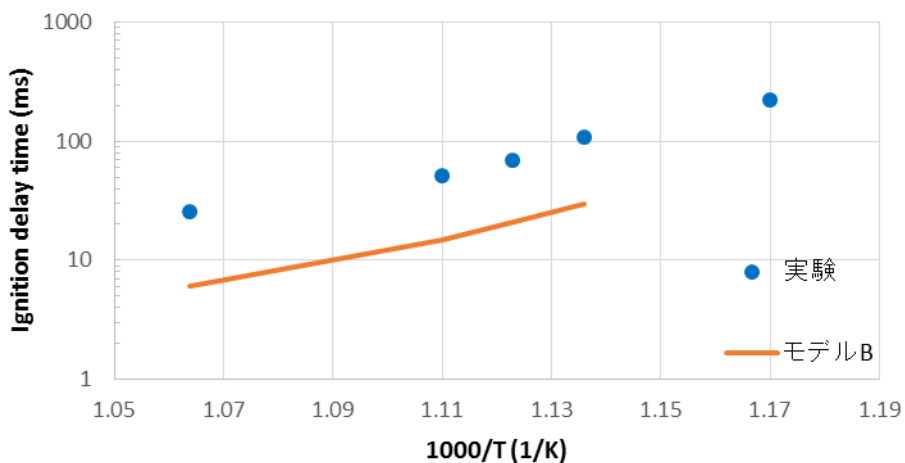


図 3-10 既往の研究におけるフランの自着火実験結果とモデル B によるシミュレーション結果の比較<sup>4)</sup>

### フランの着火遅れシミュレーション

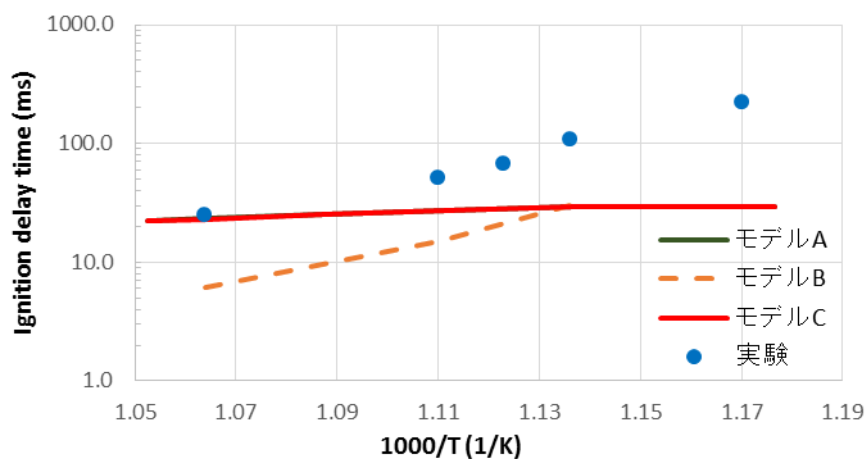


図 3-11 モデル A 及びモデル C を用いた着火遅れシミュレーション結果

## 第四章 結言

本研究では、フラン類の熱分解反応に着目して構築された燃焼反応モデルの改良を目的とした。

研究を進める中で、現存のフラン類燃焼反応モデルについて、熱分解の視点から、フランの熱分解反応におけるフランについて、更に 2, 5-DMF の熱分解反応における芳香族炭化水素の二点に着目し、それぞれの測定結果に即したモデル C へと改良することができた。また、熱分解だけでなく着火遅れ現象に着目することで、改良したモデル C がフラン類の燃焼反応モデルとして汎用性のあるモデルであるかどうかを確認した。フラン類がバイオマスエネルギーとして実用化される際には、熱分解現象だけでなく、より複雑な燃焼現象におけるモデルの検討も不可欠であると考えられる。本研究の中でもフラン類の燃焼現象について検討すべく、燃焼に関する測定も行った。しかし、燃焼反応モデルによるシミュレーションの比較対象となる整合性のある測定結果を得られなかった。そのため、本論文は複雑なフラン類の燃焼現象を検討する第一歩としての熱分解反応に特化した研究のまとめである。今後、測定結果の兆候の原因の検討を行い、酸素を加えた雰囲気下でのシミュレーションを行うことで、より実用的なフラン類の燃焼反応モデルへと更なる改良が可能になると考えられる。



## 参考文献

- [1] バイオ燃料のいま (経済産業省)
- [2] 木質系バイオマス・エネルギーの利用技術及び供給可能量の評価に関する研究 (環境省)
- [3] Román-Leshkov, Yuriy, Christopher J. Barrett, Zhen Y. Liu, and James A. Dumesic. "Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates." *Nature* 447.7147 (2007): 982-85. Web.
- [4] バイオエタノールの可能性と限界  
[http://seneca21st.eco.coocan.jp/working/yuyama/08\\_03.html](http://seneca21st.eco.coocan.jp/working/yuyama/08_03.html)
- [5] Zhao, H., J. E. Holladay, H. Brown, and Z. C. Zhang. "Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural." *Science* 316.5831 (2007): 1597-600. Web.
- [6] A. Lifshitz, C. Tamburu, R. Shashua, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 10655–10670.
- [7] B. Sirjean, R. Fournet, P.A. Glaude, F. Battin-Leclerc, W. Wang, M.A. Oehlschlaeger, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 1371–1392.
- [8] K.P. Somers, J.M. Simmie, F. Gillespie, U. Burke, J. Connolly, W.K. Metcalfe, F. Battin-Leclerc, P. Dirrenberger, O. Herbinet, P.A. Glaude, H.J. Curran, *Proc. Combust. Inst.* 34 (2013) 225–232.
- [9] K.P. Somers, J.M. Simmie, F. Gillespie, C. Conroy, G. Black, W.K. Metcalfe, F. Battin-Leclerc, P. Dirrenberger, O. Herbinet, P.-A. Glaude, P. Dagaut, C. Togbé, K. Yasunaga, R.X. Fernandes, C. Lee, R. Tripathi, H.J. Curran, *Combust. Flame* 160 (2013) 2291–2318.
- [10] M. Djokic, H.-H. Carstensen, K.M. Van Geem, G.B. Marin, *Proc. Combust. Inst.* 34 (2013) 251–258.
- [11] Cheng, Zhanjun, Lili Xing, Meirong Zeng, Weile Dong, Feng Zhang, Fei Qi, and Yuyang Li. "Experimental and kinetic modeling study of 2,5-dimethylfuran pyrolysis at various pressures." *Combustion and Flame* 161, no. 10 (2014): 2496-511.
- [12] Photoionization Mass Spectroscopy. I. Omura, T. Kaneko, (s44)
- [13] 質量分析におけるイオン化法の重要性 角田省二, 長澤由美子
- [14] T. Tkahisa. Development of Skimmer Interface for Evolved Gas Analysis and Soft-Ionization Mass Spectrometric Analysis of Desorbed/ Pyrolyzed

### Gaseous Species

- [15] Z. Tian, T. Yuan, R. Fournet, “An experimental and kinetic investigation of premixed furan/oxygen/argon flames” *Combust.* 158 (2011) 756–773
- [16] ディーゼル機関の着火と燃焼  
[http://www.geocities.jp/bequemereise/diesel\\_comb3.html](http://www.geocities.jp/bequemereise/diesel_comb3.html)
- [#] M.A. Grela, V.T. Amorebieta, A.J. Colussi, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 38–41.
- [#] P. Friese, T. Bentz, M. Olzmann, J.M. Simmie, in: *Proceedings of the European Combustion Meeting, Cardiff, UK, 2011.*
- [#] X.S. Wu, Z.H. Huang, T. Yuan, K.W. Zhang, L.X. Wei, *Combust. Flame* 156 (2009) 1365–1376.
- [#] C. Togbe, L.S. Tran, D. Liu, D. Felsmann, P. Osswald, P.A. Glaude, B. Sirjean, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, K. Kohse-Hoinghaus, *Combust. Flame* 161 (2014) 780–797.
- [#] G.H. Tian, R. Daniel, H.Y. Li, H.M. Xu, S.J. Shuai, P. Richards, *Energy Fuels* 24 (2010) 3898–3905.
- [#] X.S. Wu, Z.H. Huang, X.G. Wang, C. Jin, C.L. Tang, L.X. Wei, C.K. Law, *Combust. Flame* 158 (2011) 539–546.
- [#] Personal communication: K. Tanaka (University of Ibaraki)

# 謝辞

この修士における研究を進めるにあたり、二年間多くの方々からご協力を賜りました。簡単にではございますが、ここに謝辞を述べさせていただきます。

はじめに東京大学大学院の戸野倉賢一教授、卒論配属があった学部4年の4月から、研究に関する知識が全くなかった私に一から丁寧にご指導下さり、本当にお世話になりました。最後の最後まで、実験に伺う手配をして頂くなど大変ご迷惑をおかけ致しましたこと、心より感謝致します。また、副査として本論文の完成に向けて沢山のご助言をくださった布浦鉄兵准教授、客観的な視点から、私の思い至らなかった多くの事柄について、丁寧な指摘とアドバイスを頂戴しました。感謝申し上げます。戸野倉研究室の皆様にも、発表練習を見て頂いて助言をくださったりあ、大変なときに励ましの言葉をかけてくださるなど、本当に感謝ばかりです。三年間どうも有難うございました。そして、本研究を行う際に装置を貸して下さった神戸工業試験場の三島さん、本当にお世話になりました。何度も急な実験のお願いも快く引き受けて下さったこと、心より御礼申し上げます。今後社会人になるにあたり、このように周りの皆様に恵まれた環境で仕事ができるかはわかりませんが、覚悟を持って一層心を引き締めて臨みたいと思います。最後に、家族や友人をはじめ、本研究を行うにあたり未熟な私を支えて下さった多くの方々へ、心より御礼申し上げ、謝辞とさせていただきます。

平成 29 年 2 月 23 日

門脇史奈