

平成 21 年 6 月 2 日現在

研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18360098  
 研究課題名（和文） 刷新的分子分光手法による未解明燃焼反応機構の探求  
 研究課題名（英文） Investigation of Unresolved Combustion Reaction Mechanism by means of Innovative Molecular Spectroscopic Method

## 研究代表者

手崎 衆 (TEZAKI ATSUMU)  
 富山大学・大学院理工学研究部・教授  
 研究者番号：50236965

## 研究成果の概要：

紫外吸収帯を有するが蛍光を発しないラジカル化学種の高感度検出のため、紫外パルスレーザを多重反射させる装置を開発し、従来法より一桁以上の感度改善を達成した。

エンジン内の酸化反応過程を追う手段として、高速サンプリング質量分析手法を適用した。オクタン価基準燃料の冷炎・熱炎の二段着火の過程で時々刻々の燃料消費、アルデヒド等の中間生成物を追い、発熱履歴、着火特性を決める因子を解析した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	6,900,000	0	6,900,000
2007 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2008 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	13,000,000	1,830,000	14,830,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：燃焼

## 1. 研究開始当初の背景

現在地球的課題である温暖化の抑制を含めた環境保全のため、さらなる効率向上と排気清浄化が燃焼応用技術には求められている。化石燃料に頼らないエネルギー源の大規模普及には未だ相当の年数を要し、当面化石燃料をいかに効率よく用いるか、そのための燃焼科学・技術の一層の進歩が依然として重要である。バイオマスの様な新エネルギー源の一部も炭化水素燃料であり、性状・特性の新たな燃料の燃焼工学がやはり重要である。

近年のコンピュータと数値計算技術の飛躍的な発達により、内燃機関やタービン燃焼器のシミュレーションが広く行われるようになり、機器の設計と運転状態の最適化のために欠かせぬものになった。燃焼現象の数値計算においては、流体部分は限られた次数の確立した基礎式であるのに対し、反応部分は化学種濃度を変数としその増減に関わる素反応速度を係数として与えられた多次元連立方程式である。その規模はガソリン主成分であるノルマルヘプタン、イソオクタンの為の詳細反応機構の例では、化学種数 500 以上、

素反応数 3000 以上といったものである。その中のサブセットとして、燃焼として低温領域である概ね 600 – 900 K で進む低温酸化反応機構があり、ディーゼル着火、新燃焼方式である予混合自着火エンジンの取り扱いにおいては必須の要素である。近年の詳細反応モデルは低温酸化反応機構を取り込んだことが特色となっているが、当該部分はその複雑さ、燃料毎の個別の特性、従来の検証実験の乏しさのため、現状モデルにおいて未だ信頼性に欠ける部分である。高温の酸化反応が燃料分子の概ね一方的に分解低分子化する機構であるのに対し、低温酸化ではアルキルラジカル+酸素反応が基幹反応であるとされる。その機構に含まれアルキル過酸化ラジカル(ROO $\cdot$ )、過酸化水素化アルキルラジカル(-ROOH)、HO $_2$ ラジカルといった重要な中間生成物が検出困難であることが解明の立ち遅れの一つの原因である。

## 2. 研究の目的

本研究提案の表題にある未解明燃焼機構には、燃焼現象の諸要素の内の「低温酸化過程」や「煤生成初期過程」が含まれる。本提案は、当該過程の一層の解明を妨げている計測技術の限界を打ち破るための、分子検出手法の開発をまず行い、それらを適用した当該現象の解明を進める。その分子検出技術として、(1)ピストン往復エンジンにおける高速ガスサンプリング・質量分析法、(2)レーザー閃光分解反応場での紫外パルスレーザー多重反射吸収分光法、(3)すす生成前駆物質へのレーザーラマン分光法適用、を本研究計画で実施した。本提案研究により対象化学種とその検出精度および適用反応場が拡大することで、ガソリン主成分のようなより大きな、広く実使用されている燃料分子の機構解明を進めることが出来ると目論んだ。

## 3. 研究の方法

### (1) エンジン高速サンプリング

装置の概略図を図.1 に示す。単気筒の汎用エンジンのエンジンヘッドに任意のクランク角度、開弁期間で開弁させられるパルスバルブを取り付け、そこから採取されたガスはオリフィス、メカニカルブースターポンプなどで構成する差動排気系によって減圧され、四重極型質量分析計で検出される。本研究ではノルマルヘプタン(n-C $_7$ H $_{16}$ )とイソオクタン(iso-C $_8$ H $_{18}$ )、ホルムアルデヒド(HCHO)、過酸化水素(H $_2$ O $_2$ )の四種の化学種を測定対象とした。

本装置のパルスバルブは最小 0.1ms 程度の開閉速度を持つが、開弁時間が短いと反応し

ていない壁付近の境界層成分のみとなり、反応コア成分が噴出するのは約 1ms 以降であり、コア成分が主要となるには数ミリ秒の開弁時間を要する。それでは時間分解能として不十分となるので、本研究では特別の工夫として異なる開弁時間の成分信号強度の差分をとる補正を行った。例えば  $t_a=0.8ms$ 、 $t_b=1.3ms$  の差分をとり、実効時間分解能 0.5ms を得た。

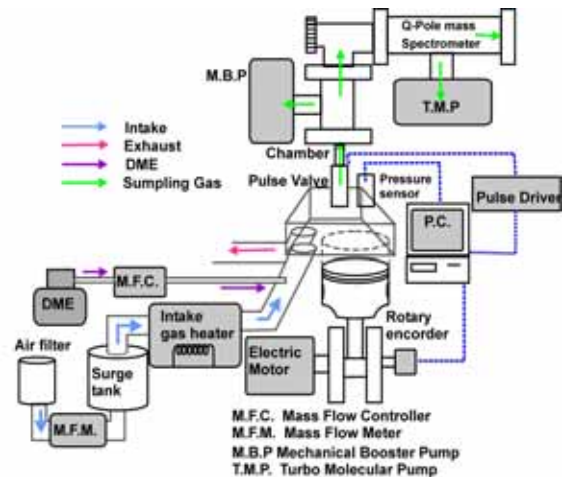


図 1 エンジン高速サンプリングシステム

### (2) 紫外パルスレーザー多重反射吸収分光法

レーザー吸収分光法での長光路による吸光度の増大のために Herriott 型マルチパス光学系を用いる(図 2)。凹面鏡には計測用レーザーの入射射のためスリットと、光分解レーザー用の穴が設けられている。一方のスリットから入射したレーザー光は平行に置かれた 2 つの凹面鏡の、中心軸から同一半径上の異なる点(スポット)上で反射を繰り返して空間ではリサージュ図形を描いて、他方のスリットから射出する。光路長は鏡面間の距離と反射回数に依存し次式の関係から求められる。

$$S = b(1 + \cos(\theta/2))$$

ここで、 $\theta$ :スポット間角度、 $S$ :鏡面間距離、 $b$ :凹面鏡の曲率半径。本研究は曲率半径 750mm、鏡面間距離を 1463mm として、スポ

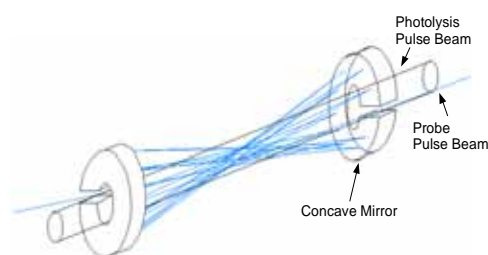


図 2 Herriott 多重反射光学系  
ット間角度は 36 度、すなわち反射スポット

10点(19回往來)となり、光路長は約27mとなる。しかし、光分解と組み合わせる時の正味の吸収長は両レーザーの重なり領域のみとなり、光分解用レーザーのビーム径を15mmとした場合、約11mとなる。

本光学系を適用する反応実験装置の概略を図3に示す。セルは合成石英製で、4つの枝管より、ガスの流入、排出、圧力モニター、温度モニターができ、セラミックヒータによりセル内部の温度制御を行う。セル内の両端部には凹面鏡を設け、真空条件下でもアライメントが可能になっており、これによりレーザーを多重反射させる。吸収分光法に用いる計測用レーザーはNd:YAGレーザーの2倍高調波を励起光源とした色素レーザーの2倍高調波を使用し、反応管内で多重反射させ検出器で受光し、発振ごとの光強度の変動を補正するためセル内の入射前にも検出器で受光する。He-Neレーザーは計測用レーザーのアライメントに使用する。セル内へ混合ガス流入後にラジカル反応を開始させる手法に光分解法を用い、光源にはNd:YAGレーザーの3倍高調波を用いる。計測用と光分解用の各々のレーザーはラジカルの生成するタイミングにあわせて光分解用レーザーと検出用レーザーの発振タイミングをパルスジェネレータで調整する。

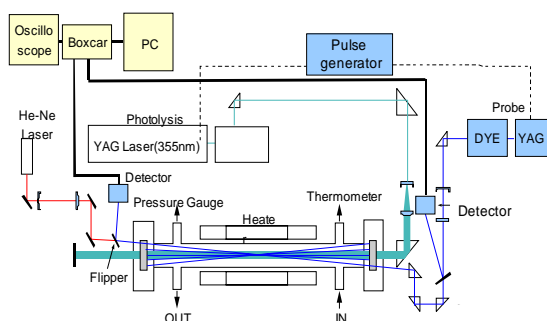


図3 レーザ閃光分解・多重反射分光計測装置

### (3) すず生成前駆物質へのレーザーラマン分光法

ディーゼル機関から排出される粒子状物質は、DPF(Diesel Particulate Filter)の開発等により、従来のフィルター捕集による重量計測では測定不可能なほどの微量になりつつあるが、重量法での計測が難しい微小粒子による人体への影響が指摘され、微小粒子の環境への影響を評価し適切な規制値を決定するためには、それらの寿命を知ることが重要である。

自動車が出す微小粒子で粒径100nm付近にピークを持つもの(Accumulation mode)は大部分が固体であるとされる。固体微小粒子の大部分を占める炭素は、結合の違いにより異なる物性を示すことが知られている。一般的に自動車

排ガス中の炭素はグラファイトとアモルファスの構造を持ち、グラファイトはアモルファスと比べ非常に安定であるため、その判別は粒子の寿命を評価する上で非常に有意義な情報である。ラマン分光法による構造解析は、構成する炭素の構造を知るのに有効な方法であるが、ディーゼル排気について粒径別に行った例はない。したがって本研究では、ELPI(Electrical Low Pressure Impactor)を用いて微小粒子を粒径別に捕集し、それらのラマン分光計測を行うこととした。

本研究に用いた実験装置の概要を図4に示す。エンジンは4000cc コモンレール直噴ディーゼルエンジンを使用した。制御はエンジンコントロールユニットをそのまま使い、ガスのサンプルはDPFの上流で行った。サンプルガスは揮発性微粒子の影響を排除するために、150に過熱した希釈空気で8倍程度に希釈し、DECATI社製ELPIを用いて捕集した。ELPIでは粒子のMobility Diameterの違いにより12個のStageに選別されるが、それらのうちで目視により十分な量の捕集が確認された1000nm程度までのサンプルを日本分光社製レーザーラマン分光器NRS-2000により解析した。

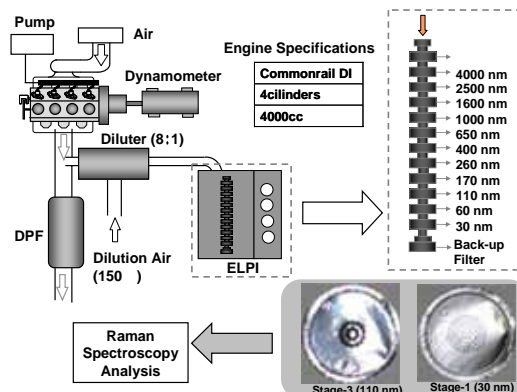


図4 ディーゼル排出微粒子解析システム

## 4. 研究成果

### (1) エンジン高速サンプリング

図5にPRF0(ノルマルヘプタン100%)の、図6にPRF50(50%ノルマルヘプタン+50%イソオクタン)の予混合圧縮着火における圧力・熱発生率と成分濃度のプロファイルを示す。いずれの燃料系でも二段階の発熱が確認でき、濃度プロファイルでは燃料が二段階で消費していることが分かる。また冷炎で生成された中間生成物が熱炎で消費されるプロファイルも取得できている。両燃料系の比較では、冷炎終了から熱炎発生まで時間幅はPRF50、すなわちオクタン価の高い方が長くなっており、その傾向は詳細反応機構による計算でも表されている。

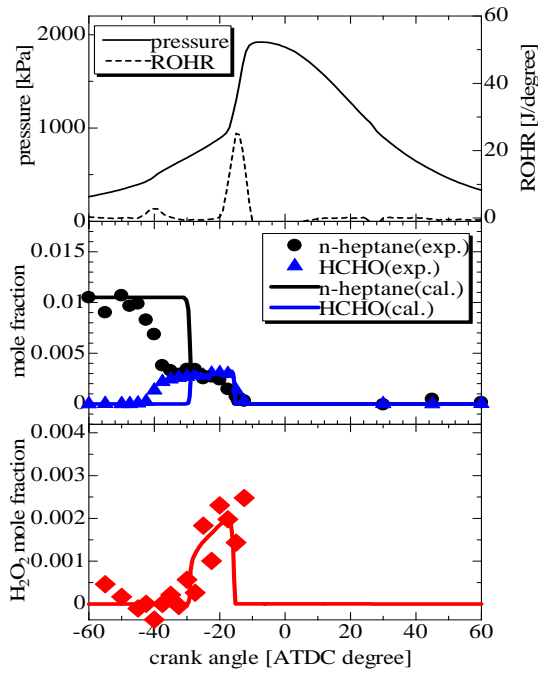


図5 PRF0の圧縮着火におけるサンプリングプロファイル。吸気予熱温度413K, 当量比0.55.

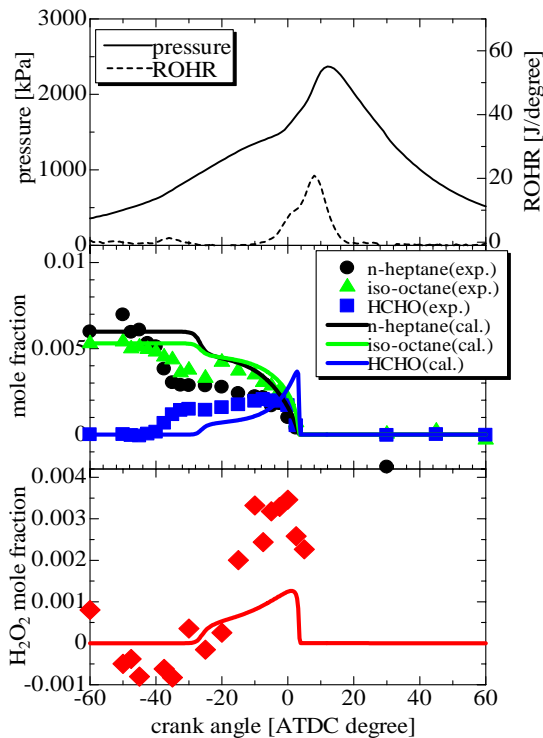


図6 PRF50の圧縮着火におけるサンプリングプロファイル。吸気予熱温度413K, 当量比0.63.

図7に冷炎による燃料消費率とHCHOの燃料の初期投入量に対する生成率を示す。冷炎のみが発生する条件、当量比0.33、吸気温度403Kで燃料のオクタン価を30から80まで

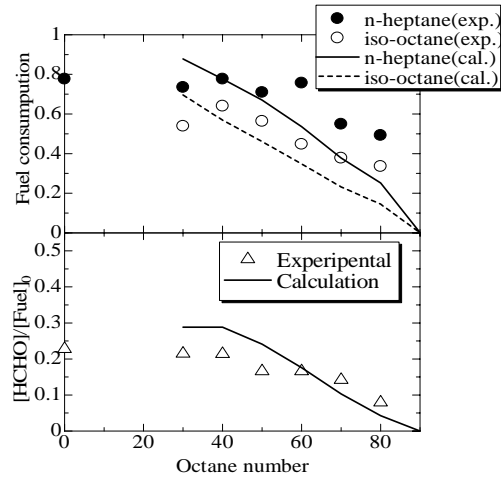
変化させた。燃料消費率はオクタン価の増加と共に減少する。どの条件においても消費率はイソオクタンの方が低い。ホルムアルデヒドの生成率もオクタン価増加によって減少するが、初期燃料量に対する比率であるので、消費燃料に対する生成率はほぼ一定している。なお PRF100 を用いた実験では反応が起らないことを確認した。

炭化水素の低温酸化反応は、OH などのラジカルによる水素原子の引き抜き反応によって始まり、一連の反応によってOHを再生する連鎖反応がその再生率が1以上である間進行する。そしてOHの再生率は連鎖反応の経路で決定する。ノルマルヘプタンは単独で高いOH再生率を持ち、低温酸化発熱が顕著であるが、イソオクタンは低いので単独では不活性である。しかしPRFとして混合物中ではノルマルヘプタンの作るOHと反応することでイソオクタンのも消費がすすむ。イソオクタンの割合が多いほど総括のOH再生率が下がり、連鎖停止も早くなる。これが図7で示された結果への説明である。燃料成分の消費率の差は、それらOHとの反応速度定数で決まる。ノルマルヘプタン+OHの速度定数を  $k_h$ 、イソオクタンの+OHでは  $k_o$  とすると、燃料消費

$$\frac{[C_7H_{16}]}{[C_7H_{16}]_0} = \left( \frac{[C_8H_{18}]}{[C_8H_{18}]_0} \right)^{k_h/k_o}$$

の微分  
方程式  
を積分

することで、



が得られる。様々なオクタン価と当量比で測定された消費率の比は本式と非常に良く一致している。

図7 冷炎燃料消費率とホルムアルデヒド生成収率のオクタン価依存



(2) 紫外パルスレーザー多重反射吸収分光法

多重反射に瞬時出力の大きいパルスレーザーを用いる場合、ビーム波面の曲率と凹面鏡の曲率を一致させないと、反射ビームの焦点が不均一となり、集光されたビームで凹面鏡を損傷する可能性が生じる。そのため曲率調整の光学系設定を検討した。ビームは常に鏡面間中点でウエストをもち、各反射点からのビームが同じガウシアンビーム形状で反射を繰り返すような光学系の条件は次式となる。

$$w_0 = \left\{ (\lambda/2\pi)(S(2b-S))^{1/2} \right\}^{1/2}$$

ここで  $S$  と  $b$  は前述、 $w_0$  はビームウエスト半径、 $\lambda$  は波長である。上式は 2 枚の同じ曲率半径を持つ場合に導かれる式であり、ビームウエストサイズが上式に従い、ウエスト位置が鏡面間中心となるビームを入射することで反射するビーム形状が同じになることを示す。計測用レーザーの波長は今回 OH ラジカルの  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  帯である  $\lambda = 308\text{nm}$  とし  $w_0 = 0.1068\text{mm}$  となる。また、He-Ne レーザは  $\lambda = 632.8\text{nm}$  なので  $w_0 = 0.1531\text{mm}$  となる。

上記に従い紫外レーザー光路とアライメント用の He-Ne レーザ光路のそれぞれのレンズ系を設計、設置した評価結果を図 8 に、反射回数とスポット径の関係として示す。He-Ne ではかなり均一に、理論予測にあったスポット径が実現できた。308nm 紫外光ではビームがやや扁平であるのでガウスビーム理論とのずれが生じ、スポットサイズのばらつきがあるものの、許容範囲には収まり、損傷を回避する光学系が実現された。

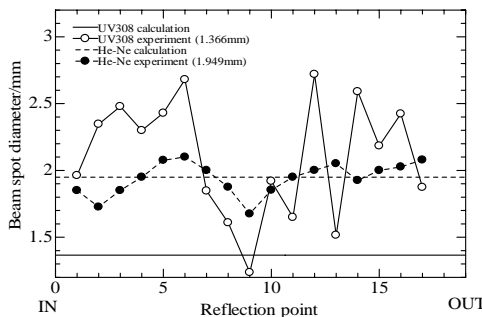


図 8 Herriott 多重反射における反射回数と反射面上スポットサイズの関係

紫外パルスレーザー多重反射系とレーザー閃光分解とを組み合わせ、OH ラジカルを発生させて吸収分光スペクトルを取得した。得られたスペクトルを図 9 に示す。OH ラジカルの発生は  $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{NO}$  混合気への 355nm パルス照射によって、光分解 Cl 原子が  $\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2$ 、OH へと順次変換される。OH レーザパルス後約  $10\mu\text{s}$  で OH 濃度はピークとなり、その濃度は  $4 \times 10^{12} \text{ molecule/cm}^3$  程度と見積もられた。この感度は従来重水素ランプ光源で得られたものより一桁以上優れており、条件最適化と積算化等でさらに向上できると期待される。

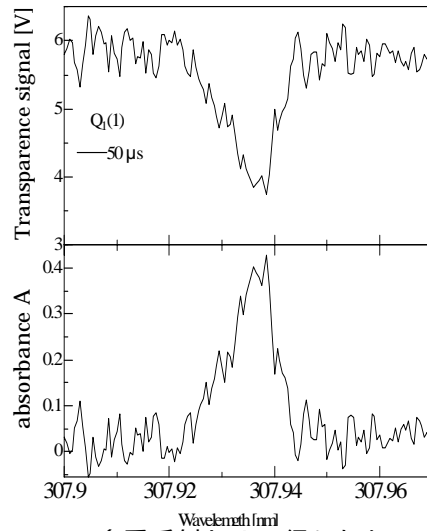


図 9 Heriott 多重反射セルで得られた OH ラジカルの吸収スペクトル。

(3) すず生成前駆物質へのレーザーラマン分光法

図 10 にエンジン回転 1600rpm、エンジン負荷 160Nm の条件で捕集した平均粒径 17nm のラマンスペクトルを示す。図に示されるような 2 つの特徴的なピークが、すべてのサンプルから観測された。1590 $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは G バンドと呼ばれ、炭素の  $sp^2$  結合に起因する振動( $E_{2g}$  G)に対応する。1350 $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは D バンドと呼ばれ、6 員環の伸縮振動( $A_{1g}$  D)に起因する。G バンドは 6 員環構造が多いほど強くなるが、D バンドは構造欠陥のないグラファイトでは禁制の振動であるため、これら 2 つのバンドの強度比はカーボンナノチューブ生成時の精度を見積もる際に広く用いられている。以降ではこの 2 つのバンドの強度比(D/G)を用いて議論を行う。

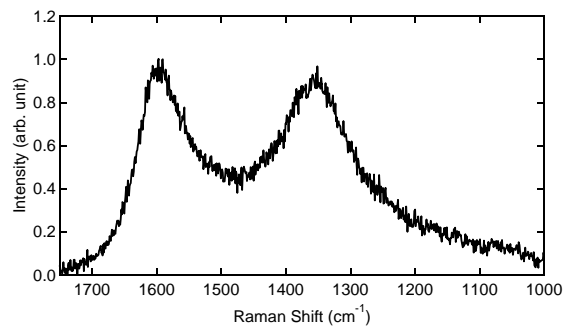


図 10 分別したディーゼル排気微粒子のラマンスペクトル(17nm)

1600rpm、160Nm の条件におけるラマンスペクトルの D/G を、平均粒径を横軸にとり図 11(a)に示す。これによると、粒径が大きくなるほど D/G が小さくなる、つまりグラファイト化が進行していることがわかる。Tuinstra らが提唱した、D/G から結晶の大きさを見積もる式を

用いて結晶サイズを求めた結果が図 11(b)である。粒径 17nm の粒子は内部構造欠陥を無視すると、粒径の 3 分の 1 程度の大きさの結晶の組み合わせと解釈でき、グラファイト化の進行に合わせて 10nm 程度まで結晶サイズは増大する。1000rpm と 1600rpm の 2 つのエンジン回転数で D/G を比較すると、エンジン回転数を低下させることにより、すべての粒径の粒子においてグラファイト化が大きく進行することがわかった。

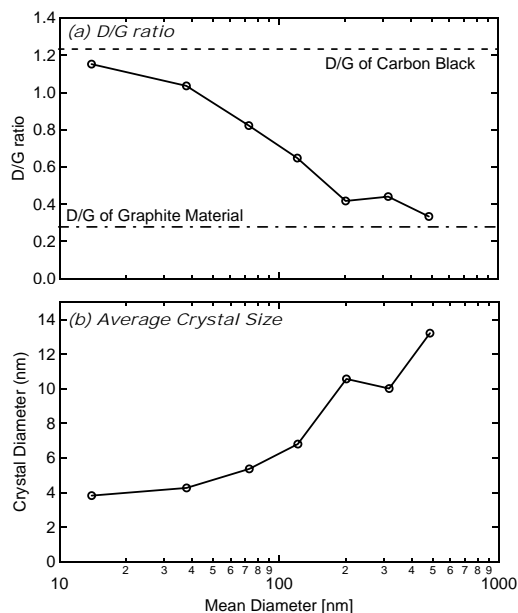


図 11 分別ディーゼル微粒子の D/G 比(a)と結晶粒径(b)。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)(全て査読有)

K. Suzaki, T. Chinzei, K. Tsuchiya, M. Koshi and A. Tezaki, Formation Pathways of HO<sub>2</sub> and OH Changing with the Temperature Range in Photolytically Initiated Oxidation of Dimethyl Ether, (2007) Proc. Combust. Inst., **31**, 295-303.

K. Suzaki, N. Kanno, K. Tonokura, M. Koshi, K. Tsuchiya and A. Tezaki, Formation of HO<sub>2</sub> and OH in photolytically initiated oxidation of dimethyl ether, (2006) Chem. Phys. Lett., **425**, 179 - 184.

山田裕之, 手崎衆, 後藤雄一, 予混合圧縮着火過程における高温燃焼発生メカニズム, (2006) 日本機械学会論文集 (B 編), **72(721)**, 2293 - 2299.

手崎衆, 吉井雅貴, 葛西理晴, 山内政司, 改良パルスサンプリング法による予混合圧縮着火の中間生成物観測, (2007) 日本機械学会論文集 (B 編), **73(727)**, 894 - 900.

K. Suzaki, K. Tsuchiya, M. Koshi, and A. Tezaki, Analysis of HO<sub>2</sub> and OH Formation Mechanisms Using FM and UV Spectroscopy in

Dimethyl Ether Oxidation, (2007) J. Phys. Chem. A, **111**, 3776 - 3788.

H. Yamada, K. Suzaki, A. Tezaki and Y. Goto, Transition from cool flame to thermal flame in compression ignition process (2008) Combust. Flame, **154**, 248 - 258.

[学会発表](計 8 件)( 以外は査読無)

葛西理晴, 手崎衆, 筒内中間生成物直接サンプリングによるHCCI機関の着火時期制御の研究, (2006) 機械学会年次大会, 熊本.

葛西理晴, 宮下岳穂, 西澤幸紘, 手崎衆, 筒内中間生成物直接サンプリングによるHCCI機関の着火機構検討, (2006) 熱工学シンポジウム D131, 横浜

宮下岳穂, 葛西理晴, 池田智正, 西澤幸紘, 手崎衆, 筒内圧縮着火機関における中間生成物の燃料間比較, (2007) 第19回内燃機関シンポジウム, 東京

村澤裕樹, 南波洋平, 洪闖, 吉田正道, 喜多野一幸, 手崎衆, HCCI機関における低温酸化反応の研究 (2008. 3), 日本機械学会北信越支部 第45期総会・講演会 講演論文集, 福井, pp. 265-266.

村澤裕樹, 洪闖, 手崎衆, 筒内直接サンプリング法によるn-heptaneの圧縮着火過程の検討(2008. 8), 日本機械学会年次大会講演論文集3, 79-80.

A. Tezaki, T. Miyashita and H. Murasawa, Transient Chemical Composition Analysis in HCCI of n-Heptane Fuel, Proc. 7<sup>th</sup> COMODIA, Sapporo, Japan (2008.7), pp. 329 - 334. (査読有)

村澤裕樹, 吉田昌浩, 手崎衆, 筒内直接サンプリング法を用いたPRF燃料圧縮着火過程における低温酸化反応の検討(2009.3), 日本機械学会北陸信越支部第46期総会・講演会講演論文集, pp. 139-140.

小林淳一, 南日晶之, 手崎衆, 紫外パルスレーザーによる多重反射吸収分光法の確立 (2009.3), 日本機械学会北陸信越支部第46期総会・講演会講演論文集, pp. 165-166.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

手崎衆(TEZAKI ATSUMU)  
富山大学・大学院理工学研究部・教授  
研究者番号: 50236965

### (2) 研究分担者

山田裕之(YAMADA HIROYUKI)  
独立行政法人交通安全環境研究所・環境研究領域・研究員  
研究者番号: 60419124