

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04214

研究課題名（和文）低速プレイグニッションの化学反応過程を明らかにする

研究課題名（英文）Chemical kinetics analysis on the low-speed pre-ignition

研究代表者

酒井 康行（Sakai, Yasuyuki）

茨城大学・理工学研究科（工学野）・准教授

研究者番号：70511088

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：燃焼の詳細反応モデルを利用した0次元計算の結果から、ガソリンエンジンの異常燃焼である低速プレイグニッション（LSPI）の発生メカニズムを考察した。LSPI発生に必要な熱量やラジカル濃度は、添加剤であるカルシウムスルホネートの濃度と比較するとかなり大きい。一方で、基油のパラフィン成分はガソリンよりも着火性が高く、エンジン筒内の温度及び圧力条件において、ガソリンの燃焼を誘発する。したがって、化学反応論的には、LSPIの発生は潤滑油基油の燃焼に由来する可能性が高いと結論付けた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガソリンエンジンの熱効率向上を阻む異常燃焼の一つとして、近年採用されている高過給ダウンサイジングエンジンでは低速プレイグニッション（LSPI）の発生が問題視されている。本課題では、燃焼の化学素過程から、初めてLSPIの発生原因を解析して、基油の燃焼が原因と結論付けたところに意義がある。また、解析に利用したガソリン、添加剤熱分解成分、基油の模擬成分の反応モデルは、CAEを利用した高効率・クリーン燃焼技術の開発にも有効なツールとなる。

研究成果の概要（英文）：Based on the results of 0-dimensional combustion simulations using detailed chemical kinetics models, we have investigated the mechanism of low-speed pre-ignition (LSPI) which is one of abnormal combustion in spark-ignition engines. The amount of heat and radical concentration required to generate LSPI is quite large with considering the concentration of calcium sulfonate, an additive in lubricant. On the other hand, the paraffinic components of the base oil have higher reactivity compared to that of gasoline. Base oil can induce the ignition of gasoline under the temperatures and pressures encountered in spark-ignition engines. Therefore, from a chemical kinetics point of view, we concluded that the generation of LSPI is most likely derived from the combustion of the lubricant base oil.

研究分野：燃焼化学

キーワード：低速プレイグニッション 化学反応 潤滑油基油

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ガソリンエンジンの熱効率向上を阻む異常燃焼の一つとして、近年採用されている高過給ダウンサイジングエンジンでは LSPI (Low-Speed Pre-Ignition: 低速プレイグニッション) の発生が問題視されている。LSPI は火花点火以前に燃料が自己着火する現象であり、特に低回転・高負荷領域において突発的に発生する。LSPI の発生はエンジン筒内温度を上昇させ、続くサイクルにおいて破壊的な燃焼を引き起こすこともある。過去の実験的研究から明らかにされていることは、LSPI は数千から数万サイクルで突発的に発生して、一度発生すると周期的に発生し続けること、ピストンクレビス内に存在するガソリンと潤滑油の混合液滴が着火源 (図1) となること、潤滑油添加剤であるカルシウムスルホネートを除くと LSPI が発生しないことである [窪山ら、日本燃焼学会誌 58 (2016) 20-26]。現状は、カルシウムスルホネートを除いた潤滑油を用いることで LSPI の発生を避けている状況である。しかしながら、ピストンクレビスから燃焼室内に飛散するガソリン/潤滑油混合液滴の蒸発、その後の気相反応など個々の過程に関する知見は少ない。

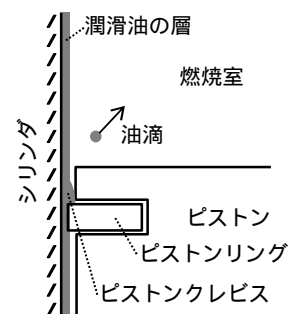


図1 油滴説

2. 研究の目的

量子化学計算、化学反応速度論計算、0次元燃焼計算を駆使して、化学反応論的な視点から LSPI の発生メカニズムを考察することを目的とした。特に、潤滑油中のカルシウムスルホネートの熱分解生成物または基油のどちらが LSPI 発生の原因になるのかを考察する。

3. 研究の方法

図2にカルシウムスルホネートの化学構造を示す。高融点を有する同化合物は、エンジン筒内では蒸発せずに熱分解して、カルシウム系や硫黄系の化合物、各種炭化水素などの気相化学種を生成すると予想される。研究協力者が実施したカルシウムスルホネートの熱分解実験の結果からは、気相反応生成物に H_2S の存在が指摘されている。また、 $CaCO_3$ などは化学蓄熱材としての機能があり、エンジン筒内での発熱により LSPI の発生原因となる指摘 [Y. Moriyoshi et al., SAE Int. J. Engines 9 (2016) 98-106] もある。

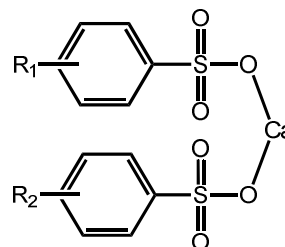


図2 カルシウムスルホネートの化学構造

本課題では、上記のようなカルシウムスルホネートの熱分解生成物の反応や反応熱、または基油の反応がガソリンの着火に与える影響を、燃焼の素反応過程を考慮した反応モデルを利用して考察する。ガソリンサロゲート燃料にはイソオクタンまたはイソオクタン、ノルマルヘプタン、トルエンを含む3成分ガソリンサロゲート燃料を選択した。潤滑油基油の代表成分としてデカンを選択した。燃焼反応モデルは自着火に対して検証済みのモデル [A. Miyoshi, J. Phys. Chem. A. 115 (2011) 3301-3325; 三好ら, 自動車技術会論文集 48 (2017) 1021-1026] を利用した。また、 H_2S の反応モデルは H_2S /メタン混合気の燃焼に対して検証された反応モデル [D. Bongartz, et al., Combust. Flame 162 (2015) 544-553] から硫黄原子を含む反応機構を抜粋したものを利用した。また、 H_2S に関わる反応で未知のものは、量子化学計算と遷移状態理論計算により反応速度定数を推定した。量子化学計算には Gaussian09 [Gaussian 09, Revision E.01, M.J. Frisch, et al., Gaussian Inc., Wallingford CT, (2004)] を利用し、G4法 [L.A. Curtiss, et al., J. Chem. Phys. 126 (2007) 084108] により反応物、生成物、遷移状態の構造最適化、振動解析、エネルギー計算、振動解析を実施した。遷移状態理論計算には GPOP [A. Miyoshi, GPOP software, rev. 2022.01.20m1, available from the author. See <http://akrmys.com/gpop/>. (参照 2022年6月10日)] を利用して反応速度定数を求めた。トンネル効果には一次元非対称 Eckart ポテンシャル近似による補正 [B.C. Garrett, et al., J. Phys. Chem. 83 (1979) 2921-2926] を行った。反応モデルを利用した定容容器や圧縮・膨張場における燃焼シミュレーションには、Ansys Chemkin [CHEMKIN-PRO 17.2, ANSYS, Inc., San Diego (2016)] を利用した。

4. 研究成果

カルシウムスルホネートの熱分解気相生成物として挙げられる H_2S がガソリンの着火に与える影響を考察した。ガソリンを模擬する燃料としてイソオクタン、ノルマルヘプタン、トルエンを含む3成分ガソリンサロゲート燃料を選択した。断熱定容条件下における燃料/空気均一予混合気の燃焼を仮定して、反応モデルを利用して着火遅れ時間を計算した。ガソリンサロゲート燃料と当量の H_2S を混合した時の着火遅れ時間の比較を図3に示す。初期温度は 625-1666 K、圧

力は 20 bar、ガソリンサロゲート燃料と空気は当量比 1 の混合率である。H₂S は低温域と高温域で着火を促進する効果がある一方で、温度約 800 K 付近では着火への影響は小さい。しかしながら、燃料濃度に相当する H₂S が存在する場合での結果であり、LSPi の主要因とは考えられない。

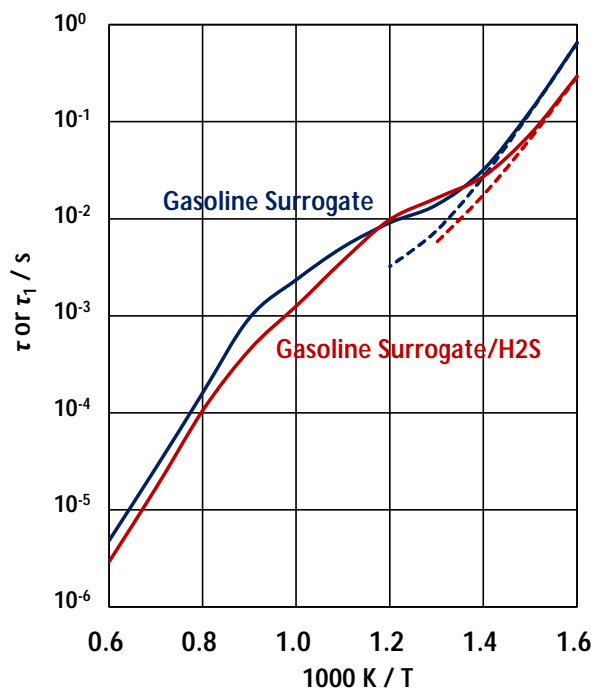


図3 H₂Sがガソリンサロゲート燃料の着火遅れ時間に与える影響

潤滑油に含まれるカルシウムスルホネートの詳細な化学構造は公開されていない。そこで、カルシウムスルホネートの熱分解時に生成する化学種の反応に由来する熱やラジカルに注目して、熱やラジカルが LSPi の原因になり得るのか、反応モデルを利用した圧縮・膨張場の燃焼シミュレーションにより検討した。ガソリンを模擬する燃料として、イソオクタンを選択した。吸気弁を閉じる -135 deg. ATDC から 90 deg. ATDC までを計算対象にして、吸気温度 360 K、吸気圧力 1.9 atm、圧縮比 10、回転数 1000 rpm、当量比 1 の条件でのイソオクタン/空気均一予混合気の燃焼を考える。-70 deg. ATDC の時に、温度上昇またはラジカル混合を行い、イソオクタンの着火タイミングに与える影響を考察した。ここでは、-10 deg. ATDC に達する前にイソオクタンが着火すると、LSPi の条件を満たすと仮定した。図 4 と図 5 にそれぞれ温度上昇、OH ラジカル混合を行った計算結果を示す。温度上昇、OH ラジカル混合のいずれもイソオクタンの着火タイミングを早期化する。温度上昇が約 200 K 以上の時に -10 deg. ATDC 前にイソオクタンが着火するため、200 K 以上の温度上昇が LSPi の熱源としては必要である。また、混合した OH ラジカル濃度が 2000ppm を超えると -10 deg. ATDC 前にイソオクタンが着火するため、2000ppm 以上の OH ラジカル濃度の生成が LSPi の発生には必要である。いくつかの仮定が入った検討ではあるが、LSPi 発生に必要な熱量やラジカル濃度のおおよその見積を行うことができた。また、熱とラジカル濃度のいずれも相当量の大きさであるため、熱分解時に生成する何かしらの化学種による熱発生やラジカル生成が LSPi の発生原因になるとは考えにくい。

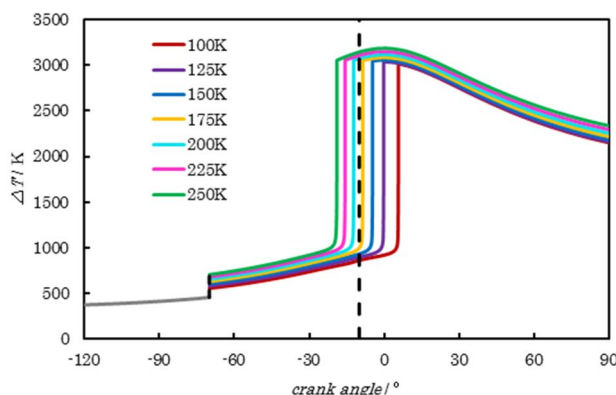


図4 温度上昇がイソオクタンの着火に与える影響

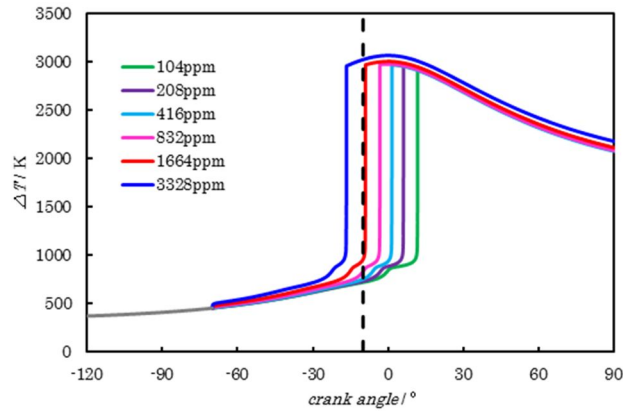


図5 ラジカル混合がイソオクタンの着火に与える影響

最後に、潤滑油の基油に着目して、基油の燃焼が LSPI を誘発する原因になるか否か、詳細反応モデルを利用した圧縮・膨張場の燃焼シミュレーションにより検討した。潤滑油基油の代表成分としてデカン、ガソリンを模擬する燃料としてイソオクタン、ノルマルヘプタン、トルエンを含む 3 成分ガソリンサロゲート燃料を選択した。吸気弁を閉じる -136.5 deg.ATDC から 90 deg.ATDC までを計算対象として、圧縮比 12.0 から 17.0、回転数 800 から 2000 rpm、吸気圧力 1 から 2 bar、吸気温度 298 K、当量比 0.5 の条件下におけるデカン/ガソリンサロゲート/空気均一予混合気の燃焼シミュレーションを実施した。混合気中のデカンの割合を変えた計算結果の一例を図 6 に示す。圧縮比 16.5、回転数 900 rpm、吸気圧 2 bar はガソリンサロゲート単独では着火しない条件であるが、デカンの混合割合を増加させ、デカンとガソリンサロゲートの混合比が 0.149:1 になると混合気は着火する。さらにデカンの混合割合が増加することにより、着火タイミングは早期化する。また、図 7 に示す燃料成分濃度の比較から、デカンはガソリンサロゲート成分よりも早い段階で消費されている。デカンの燃焼をきっかけとしてガソリンサロゲート燃料の燃焼が開始したと推測される。

したがって、上記結果を総合して判断すると、化学反応論的には、LSPI の発生は潤滑油基油の燃焼に由来する可能性が高いと考えられる。

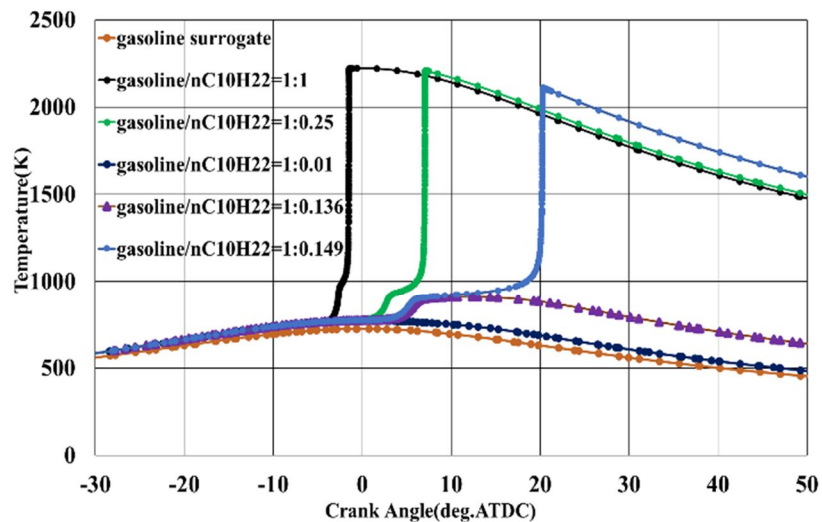


図6 基油がガソリンサロゲート燃料の着火に与える影響

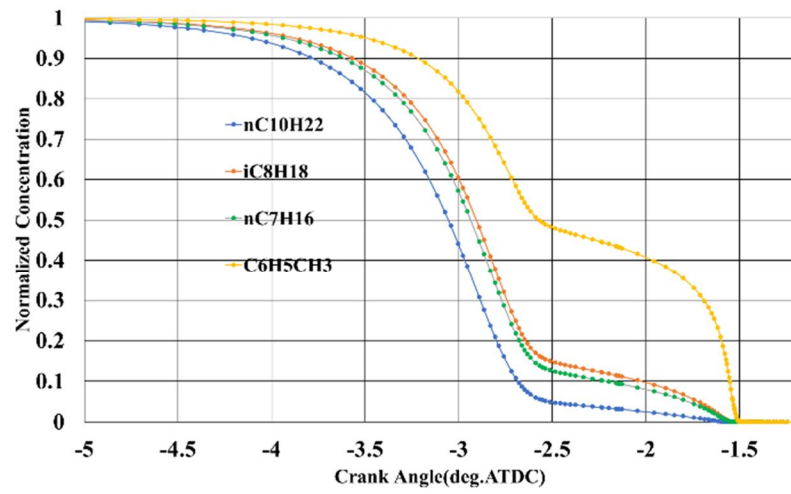


図7 デカン/ガソリンサロゲート燃料の燃焼時の各成分の濃度変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	University of Duisburg-Essen			