

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13885

研究課題名(和文)新しい高感度汎用分光法を活用した自着火現象の解析手法の開拓

研究課題名(英文)Development of analytical process for auto-ignition phenomena by using spectroscopic method

研究代表者

小口 達夫(Oguchi, Tatsuo)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90324491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：非コヒーレント光源を用いた汎用的分光法を活用し、大容量反応器を備える急速圧縮機による自着火現象の追跡を行った。大容量反応器内の流動観測ならびに分光観測に対して非コヒーレント光源を適用し、流体の可視化ならびに温度分布の測定を行い、反応器中心部の挙動が断熱的であると仮定するコア・ガスモデルが比較的よい近似になっていることを確認した。本装置を用いて、典型的なパラフィン燃料と芳香族炭化水素類による混合燃料における混合比率と自着火遅れ時間の計測を行い、さらに反応解析を行ったところ、初期温度条件を正確に見積もる必要性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：General-purpose spectroscopic method using an incoherent light source was developed for the auto-ignition phenomena by using a rapid compression machine. The incoherent light source was applied to the flow observation in the reactor of rapid compression machine, and also spectrum observation. Visualization of fluid and measurement of temperatures distribution in the reactor were performed. As a result, it was found that the core-gas model was comparatively good approximation for analyzing rapid compression machine. Also, the measurement of auto-ignition of basic paraffin fuel with aromatic hydrocarbons were carried out by using this machine. The reaction analysis by using detailed chemical kinetic model with core-gas model suggested that the initial temperature after compression by the piston was carefully estimated because the ignition delay time was very sensitive to the initial temperature of the reaction.

研究分野：燃焼化学

キーワード：光学計測 自着火現象 流動

1. 研究開始当初の背景

炭化水素の自着火現象は本質的に化学反応の問題であり、その機構に関する議論は、実験と理論との両面からのアプローチにより、過去20年間に飛躍的に進んだ。現在、知識データベースに基づいた反応モデルの自動生成アルゴリズムが考案され、通常の飽和炭化水素(パラフィン類)であれば、実用に耐える大規模反応モデルが手軽に生成可能になっている。しかし、その精度を担保する実験的検証は、主に衝撃波管や急速圧縮機による圧縮自着火とその着火遅れ時間の対応づけや、高速流混合反応器による最終生成物の測定などに拠っており、燃焼反応過程における、反応物の挙動が生成モデルとどの程度合致しているか検討された例はほとんど無い。特に、反応メカニズムが複雑で、現在でも十分解明されたとは言えない芳香族炭化水素の分解酸化過程や、燃料高濃度条件下における多環芳香族の生成過程など自着火現象が起こりにくい条件下での検証はほとんど進んでおらず、新たな方法論に基づく実験による検証が強く望まれている。そのためには、圧縮自着火過程における流体的効果と化学反応のカップリングや壁面近傍の熱損失の影響などをする手段として有効な観測方法の開発が必要であった。

2. 研究の目的

大容量かつ大口径の観測窓を備えた独自の急速圧縮機に対して非コヒーレント光源を用いた光学的分析法を適用し、広範囲の空間・時間プロファイルおよびを観測する技術を確立する。この技術により、従来は難しかった燃焼反応容器内における流体空間分布等の計測を行い、反応物の検出を試みる。また、化学反応モデルによるシミュレーションと比較してモデルの妥当性を検証し、いまだ確立されていない環状炭化水素化合物の分解や酸化反応経路、炭素微粒子生成過程の解

明を行う。

3. 研究の方法

大容量急速圧縮機は、高温化学反応研究分野でよく用いられている衝撃波管の仕組みを転用して構築された。図1に、装置全体の概要を示す。動作の原理は次のようである。

圧縮管内に設置された自由ピストンは、高圧部に充填されたアルゴンガスにより駆動され、被圧縮部を急速に圧縮する。被圧縮部に設けられた反応室(直径50mm×長さ50mm)の下部(上死点)に到着したピストンは前方の被圧縮気体の反発力およびO-リングとの摩擦力により停止すると同時に反応室を空間的に分離・密閉する。密閉直後には、ピストン前方の空間に残った高圧のガスをポリエステルフィルムの膜の破壊によって解放し、ピストンの反発を防いでいる。反応室内の圧力履歴は圧縮開始時より歪みゲージにより測定され、デジタルオシロスコープを通じてPCに記録される。また、被圧縮部の各所にはフォトセンサが取り付けられており、ピストンの移動状況が圧力履歴と同時に記録される。

反応室両側には合成石英製窓が取り付けられており、光学的な観察が行えるようになっている。この窓を通じて、非コヒーレント光源を照射し、観察を行う。本研究で用いた光源は、LDLS光源および重水素ランプである。これらを用いて、反応室内の流動および分子の状態観察を行い、燃焼特性を測定する反応器としての特性試験を行った。

4. 研究成果

1) LDLS光源適用可能性の検証

本研究では、高輝度点光源として開発されたLDLS白色光源の適用可能性を検証した。図2に、広帯域分光器により観測したLDLS光源の発光スペクトルの例を示す。図の縦軸は見かけの輝度を表しており、LDLS光源の発光特

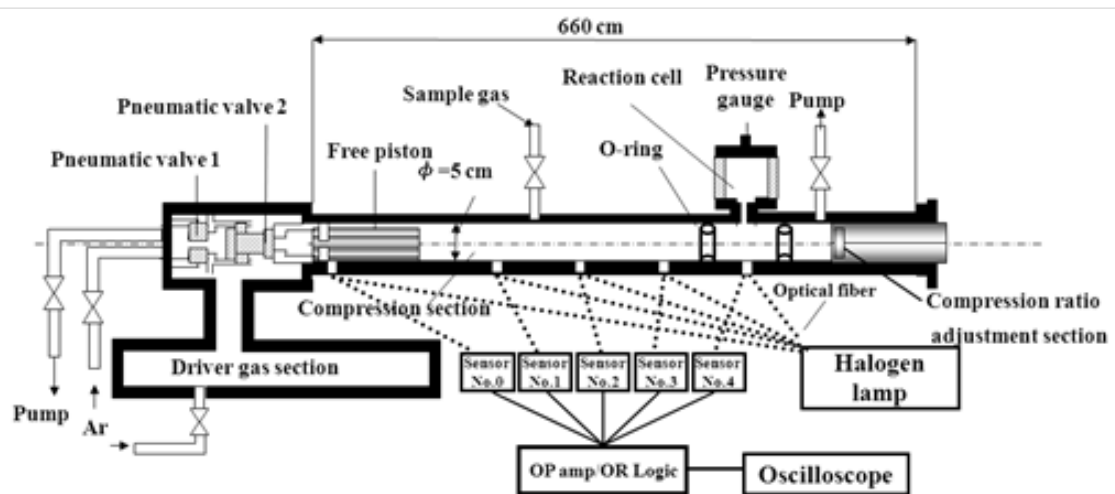


図1 衝撃波管を転用した急速圧縮機概念図

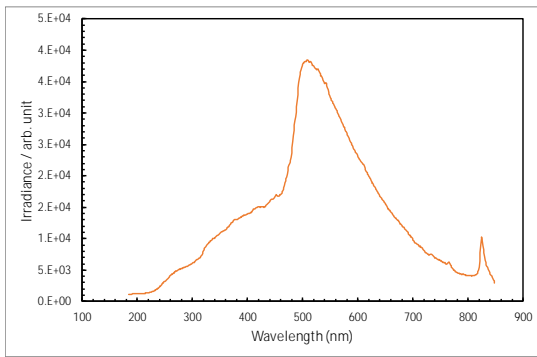


図2 LDLS光源の発光スペクトルの例

性のみならず、分光器がもつセンサーの波長感度特性や光の導入に用いた石英製光ファイバーの特性にも左右されるが、200 nm から 850 nm までの広範囲にわたりブロードな発光特性を持ち、可視域の中央付近である 500 nm 付近にピークをもつことがわかる。また、発光点のサイズは直径 0.1 mm というスペックをもつため、レンズ系を適切に用いることで、良質の高輝度な光源を得ることができる。そこで本研究では、この光源を用いた反応室内の流れ場の観察を行った。計測はシュリーレン法を用い、LDLS 光源により照射される拡散光を、2 枚のレンズ系および球面鏡 2 枚を組み合わせた光学系により平行光を得て、反応室内の流動をカメラにより撮影した。その結果、反応室下部のガス流れ込み口からの流動を捉えることに成功した。

## 2) 急速圧縮反応器の内部流動と壁面熱損失

反応器内部の流動の細かな状況を確認するため、3次元流体計算ソフトウェア FORTE を用いて、反応室圧縮時の流動を模擬し、化学反応が起き着火に至る状況に対応したシミュレーションを行った。まず、反応器壁面

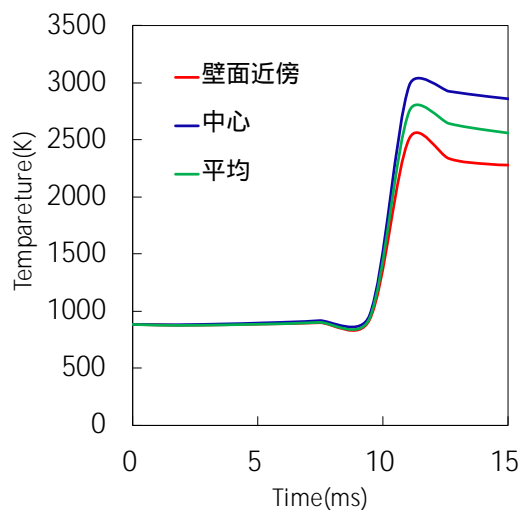


図3 反応器内の着火による温度変化と壁面の影響

温度は常時室温 (300 K) と仮定し、882K の反応ガスが静止した状態を出発点として、反応器内部から壁面へむかう熱損失効果による温度上昇および下降速度の差異を確認したところ、図3に示すように、10 ms 付近に観られる着火時まではほとんど差がみられないものの、着火後の到達温度には大きな差がみられることがわかった。これは、熱伝達速度が基本的には温度勾配に比例して速くなることと対応しており、少なくともモデル計算では、着火前の典型的な温度条件である 900 K 程度の温度では、中心部と周辺部の温度に短時間では大きな差は生まれなことが確認された。しかし、化学反応を入れない場合は急速な温度低下が再現される。特に壁面近傍においてはその傾向が顕著であり、実験的に観察される圧力の低下は、主として壁面付近で進行する温度低下に対応していることがうかがえる。従って、化学反応が起きる図3のケースにおいて着火直前まで温度変化がほとんど見られないのは、反応による発熱が壁面からの熱損失を補償し、熱損失分を見えにくくしているためと考えられる。

次に、圧縮過程を含むシミュレーションを行ったところ、断熱壁面を仮定した場合は、圧縮の進行があっても反応室内の流動はほとんどみられないのに対し、300 K 等温壁面においては壁面近傍を中心に流動が発生したものの、着火に至るまでは反応室に沿ったごく薄い領域のみ温度低下が発生した。従って、化学反応が存在し熱発生があるケースでは、着火前までの流動および温度分布は大きな影響を与えず、平均的にみれば、断熱壁面に近い状況を与えるものと考えられる。このことは、急速圧縮機による着火実験に対する解析において、反応器中心部分の断熱的な領域と壁面近傍の境界領域があると仮定し熱損失項を体積膨張で近似する、いわゆるコア・ガスモデルによる解析がある程度成功を収めている事実と対応する。すなわち、急速圧縮機における壁面での熱損失は、着火にいたるまでの時間が短ければ壁面近傍で留まり、着火のタイミングは中心部の断熱的な部分が支配しているが、熱損失による圧力変化の影響は受けるため、熱損失分の補正は不可欠、ということが確認された。

## 3) 反応器内の温度分布に関する光学計測

実際の反応器における温度分布がどの程度あるか、分光計測により観察を試みた。1000 K 程度の温度では分解がほとんど進まない二酸化硫黄 ( $\text{SO}_2$ ) を用い、 $\text{SO}_2$  のスペクトルの形状、すなわち、モル吸光係数  $\epsilon$  が温度に依存して非線形に変化することを利用して、分光的に温度の空間分布を測定した。図4に、高温セルにより観測された  $\text{SO}_2$  の吸収スペクトルからモル吸光係数を算出した結果を示す。波長 200-300 nm の領域にわたり吸収バンドがみられ、全体が非線形に変化

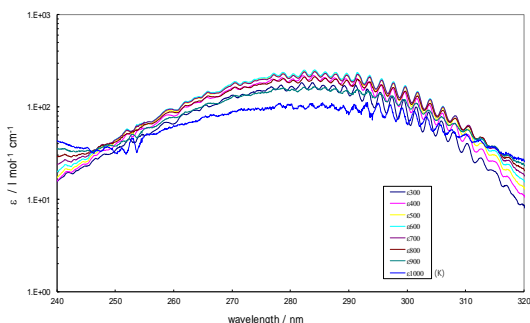


図 4 SO<sub>2</sub> モル吸光係数の温度依存性

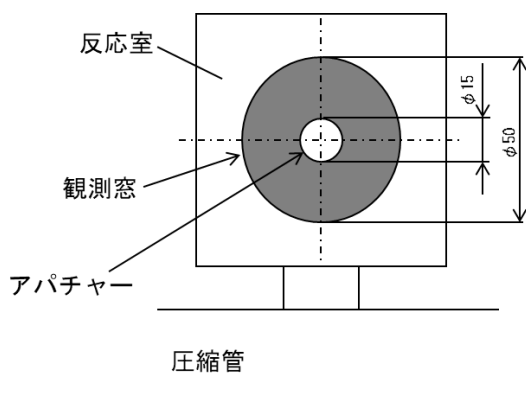


図 5 反応室窓面と観測用アパチャーの例

する様子がわかる．従って，領域全体を瞬間的に測定することができれば，特定の観測時刻における吸光スペクトルと図 4 の比較により，高い精度で温度を決定することが可能となる．

そこで，円筒形の反応室内の軸方向を光軸として，中心軸から一定の距離の部分のアパチャーで切り出し，その軸方向の積分値として吸収スペクトルを測定した．周辺部については，ドーナツ状にくりぬいたスリットを用いた．図 6 に，中心部(φ 15 mm)，中心から 11.5 ± 2 mm および 15.5 ± 2 mm における温度の測定結果を示す．図の横軸は圧縮終了時刻を原点とした時間経過である．この 3 点の範囲では，中心からの距離による差異はほとんどみられなかった．また，同時に測定した圧力プロファイルとスペクトルフィッティン

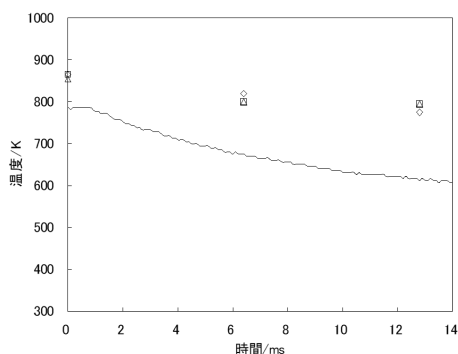


図 6 分光計測による温度分布の測定

グから得られた SO<sub>2</sub> 濃度から推定される温度変化の推定値(図の実線)との比較により，初期では 50 K 程度の差がみられ，時間が進むほど差が拡大していく様子が観察された．このことは，圧縮終了直後は反応室全体の平均と中心部分の差異は少ないが，徐々にその差が広がっていくことと対応する．これは 3 次元流体シミュレーションで得られた結果と同様の結果である．従って，急速圧縮機による化学反応の追跡においては，まず圧縮直後の初期温度を圧力ピークから推定し，その後の圧力プロファイルを用いたコア・ガスモデルによる反応場の補正を前提としながら中心部を観察すれば，ほぼ問題なく現象の追跡が可能ということがわかった．

#### 4) 急速圧縮機の自着火計測への応用

本装置を用いて，ヘプタンを基盤とした燃料中に芳香族炭化水素を混合した場合の圧縮自着火現象に対する影響を実測した．混合物として，トルエン(モノメチルベンゼン)，オルトキシレン・パラキシレン(ジメチルベンゼン)の 3 種をそれぞれ適用し，混合率に対する自着火時刻の差異を測定した．その結果，トルエンとオルトキシレンはほぼ同等の効果を示し，パラキシレンは他の 2 種よりさらに大きな自着火抑制効果を示した．反応解析のため，コア・ガスモデルおよび既存の詳細化学反応モデルを適用してトルエンの自着火時刻を再現しようと試みたが，着火遅れ時間が長くなる，混合比率の高い領域ほど差異が現れ，シミュレーションの方が短時間で着火する結果となった．実験結果を再現するよう初期条件に関するパラメータを調整した結果，初期温度を高く見積りすぎている可能性が示唆された．よって，今後より高精度の温度測定および推定法を検討することが課題である．

#### 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 1 件)

ONO Kota, SAITO Masaki, MUHAMAD KHAI RI BIN MAHAT, and OGUCHI Tatsuo, "Oxidation of methyl-substituted benzenes: the effect for auto-ignition of heptane", 32<sup>nd</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Omiya, Saitama (2016).

<http://sckd.jp/history/abst/SCKD31.pdf>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

小口達夫 (OGUCHI, Tatsuo)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90324491