

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：12101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18023

研究課題名(和文) 中赤外分光法を応用した燃料成分の瞬時計測による燃料の自着火予測法の開発

研究課題名(英文) Development of the estimation method of fuel ignitability using a real-time measurements of the fuel components with laser absorption spectroscopy

研究代表者

田中 光太郎 (Tanaka, Kotaro)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号：10455470

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では中赤外レーザーを用いて炭化水素成分を計測し、燃料性状を把握する手法を開発するとともに、その燃料性状の着火性を、化学反応モデルを用いて予測できるようにすることを目的とし、特にバイオ燃料に特化して、バイオ燃料濃度の計測手法とその着火特性の予測に必要な化学反応モデルの構築を進めた。

燃料性状は、中赤外分光法を応用し、燃料に含まれるバイオ燃料濃度を計測できる手法を開発した。さらに、バイオ燃料が含まれる場合の化学反応モデルを構築し、その着火性を予測可能にした。この成果により、バイオ燃料の含有量が未知な燃料においても、燃料の着火特性を予測でき、精度の高いエンジン制御などに応用できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed the measurement device of the bio-fuel concentration in the blended fuel using mid-infrared absorption spectroscopy. In addition to that, the chemical kinetic model for estimation of the ignitability of the bio-blended fuel has been developed.

The spectra of the representative hydrocarbons included in the bio-blended fuel were obtained using a Fourier-transform infrared spectroscopy and the appropriate absorption band for quantitative measurements of the bio-fuel was selected. The chemical kinetic model for the estimation of the ignition characteristics of 2-methylfuran- and 2,5-dimethylfuran-blended fuel was constructed, because there are no chemical kinetic models for the furan derivative blended fuel, which are the new bio-fuel. These measurement device and chemical kinetic model are useful for the precise engine control when the unknown bio-fuel blends are used.

研究分野：熱工学

キーワード：燃料 自着火 中赤外分光法 量子カスケードレーザー 急速圧縮装置

### 1. 研究開始当初の背景

希薄予混合気を圧縮自着火するシステムや、火花点火機関におけるノッキング(火炎伝播する前に未燃予混合気が自着火する現象)抑制など、先進内燃機関の制御には、燃料性状で変化する燃料の着火特性を明らかにする必要がある。その一方で先進内燃機関に使用される実用燃料は、多量の炭化水素成分の混合物である。また、日本の燃料規格では、着火の指標となる RON(Research Octane Number)や蒸発特性、密度など、様々な物性値が、ある値以上、もしくは以下になるよう、規格に書かれているのみである。そのため、実用燃料の炭化水素成分の混合割合は、常に一定ではなく、変動しているのが現状である。燃料の燃焼特性は、含有する炭化水素成分で変化し、そのわずかな変化が先進内燃機関の最適な燃焼制御には重要であり、燃料性状の把握と、その燃料性状における基礎着火特性を、熱機関制御に必要な時間分解能(ミリ秒以下)で得ることが必要である。燃料性状がわかれば、着火特性は、これまでの研究で明らかになった化学反応モデルによる計算で得ることができるが、燃料性状を瞬時にモニターする手法は検討されていないのが現状である。

燃料性状の分析は、質量分析計や液体クロマトグラフなどを用いて、精緻な計測が行われている。しかし、前処理や計測時間が長いという問題がある。燃料性状の把握において、レーザー吸収分光法を用いた計測も可能である。レーザー吸収分光法は、炭化水素の構造に対応する吸収線により成分を計測することから、最適な波長を選択すれば、燃料性状の把握をリアルタイムに行うことができる。炭化水素は中赤外領域に強い吸収帯を持つことが知られており、これらの波長領域から最適な波長を選択することで、燃料性状を把握することが可能になると考えられる。

### 2. 研究の目的

中赤外分光法を応用した瞬時燃料性状把握手法を確立し、化学反応モデルを用いて先進内燃機関の燃焼制御として重要な因子の一つである予混合気の着火特性を予測する手法の開発を行うことを目的とする。特に、この助成期間内では、以下の点を明らかにする。

- バイオ燃料に特化し、ガソリンに含まれるバイオ燃料として利用されているエタノール、エチルターシャリーブチルエーテル(ETBE)、今後バイオ燃料として利用される可能性のあるフラン類の定量計測を実施可能な波長を選択すること。
- 選択した波長をもとに、量子カスケードレーザーを光源としたバイオ燃料濃度計測装置を構築すること。
- バイオ燃料を含む混合燃料の着火特性を予測可能な化学反応モデルを構築すること。

### 3. 研究の方法

#### (1) バイオ燃料の定量計測に向けた波長選定

燃料の分光計測を行うため、フーリエ変換赤外分光光度計(FT/IR-420, 日本分光)を使用した。フッ化カルシウム( $\text{CaF}_2$ )の窓を用いた光路長 0.025 mm の液体用固定セル(日本分光)に、マイクロシリンジ(710SNR, ハミルトン)を用いて計測する燃料を充填し、吸収スペクトルを計測した。吸収スペクトルは、波数測定分解能  $1 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  の波数範囲で、積算回数は 20 回とした。燃料単体で計測を行う場合、吸光度が FTIR の測定限界を超えてしまうため、各燃料は分光分析用の四塩化炭素で希釈し計測を行った。

ガソリンは数百種の炭化水素成分で構成されており、そのすべてを考慮した上でバイオ燃料成分の計測波数を選定することは難しい。そこで、ガソリンを構成する数百種の炭化水素成分のうち、代表的な化学構造を持つイソオクタン、ノルマルヘプタン、トルエン、ジイソブチレン、メチルシクロヘキサンの5種の炭化水素成分で構成されたガソリンサロゲート燃料<sup>(1)</sup>を使用することにした。

本実験では供試燃料として、炭化水素成分のイソオクタン、ノルマルヘプタン、トルエン、ジイソブチレン、メチルシクロヘキサン、バイオ燃料成分のエタノール、ETBE、2-メチルフラン(MF)、2,5-ジメチルフラン(DMF)、三好らが提案した5成分で構成されるガソリンサロゲート燃料<sup>(1)</sup>、茨城県日立市で 2017 年 2 月に購入したバイオガソリンを使用した。

#### (2) 量子カスケードレーザーを用いた ETBE 計測

構築した ETBE 計測装置の概要図を Fig. 1 に示す。中心波長が  $8.93 \mu\text{m}$  の量子カスケードレーザー(QD8500CM1, Thorlabs)を用い、ETBE の吸収スペクトルを得るため、レーザーの発振波長を温度、電流値により制御した。レーザーの発振波長は素子の温度と印加電流値をレーザーコントローラ(ITC4002QCL, Thorlabs)を用いて制御し、ファンクションジェネレーター(WaveStation, Teledyne)が

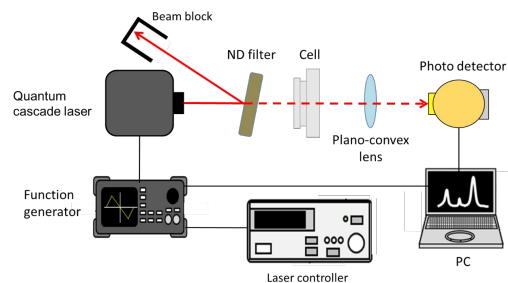


Fig. 1 Schematic diagram of the measurement system for the ETBE concentration in the blended fuel.

ら出力される三角波電圧をレーザーコントローラーに印加することでレーザーの波長を掃引した。発振したレーザー光を透過率10%のIR用NDフィルタ(NDIR10B, Thorlabs)を用いて減光し, 光路長0.027 mmの液体用固定セル(日本分光)に入射させた。セル通過後のレーザー光は, 焦点距離50 mmの平凸レンズを用いて集光し, 液体窒素冷却型フォトディテクター(Model KMPV8-0.5-J1, Kolmar Technologies)により検出を行った。得られたシグナルはAD変換器(USB-6216 BNC, National Instruments)によりPCに取得した。

検量線作成のために, ガソリンサロゲート燃料<sup>(1)</sup>にETBEを添加し, 吸収スペクトルを取得した。ガソリンサロゲートにETBEを体積混合比2.5, 5, 7.5, 10 vol%となるよう混合してサンプルを作成した。

検量線を作成後, 実際に販売されているガソリンに含まれるETBEの定量計測を行った。市販ガソリンは2017年2月に日立市で購入したものを使用した。

### (3) バイオ燃料の着火特性を予測する化学反応モデルの構築～フラン類～

バイオ燃料として利用されているエタノールおよびETBEを既存ガソリンに混合した場合の着火特性の予測は, 既存の詳細化学反応モデルにより, 概ね可能である<sup>(2)</sup>。近年バイオ燃料候補として注目されているフラン類については, 既存燃料に混合した場合の着火特性を予測するモデルが存在しないことから, フラン類を混合した場合の着火特性を予測可能な化学反応モデルの構築を行った。着火遅れ時間は, Fig. 2に示す急速圧縮装置を用いて行った。MF, DMFおよびガソリンサロゲートとしてPRF90を用い, それらの着火遅れ時間を計測するとともに, PRF90に体積割合で30vol.%混合した場合の着火遅れ時間も取得した。計測温度, 圧力は670~900 K, 2~3 MPaとした。化学反応モデルは, 既往のPRFモデルとDMFモデルを組み合わせて構築した。

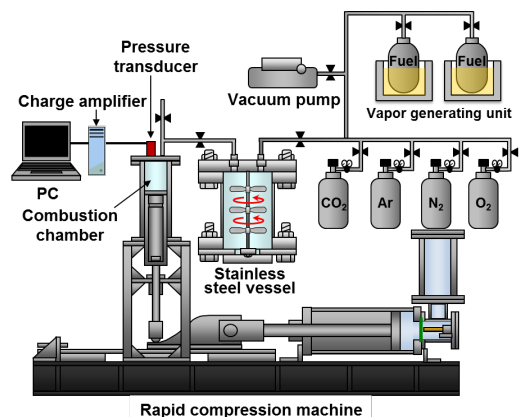


Fig. 2 Schematic diagram of a rapid compression machine.

## 4. 研究成果

### (1) バイオ燃料の定量計測に向けた波長選定結果

ガソリンと5種で構成されたガソリンサロゲート燃料のFTIRスペクトルを比較した結果をFig. 3に示す。概ね両者のスペクトルが一致したことから, ガソリンサロゲート燃料を用いて, バイオ燃料の定量計測に最適な波長を選択した。

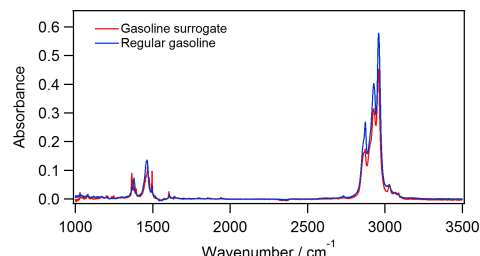


Fig. 3 FTIR spectra of commercial gasoline and gasoline surrogate.

ガソリンサロゲート燃料とそれらに体積割合で5vol.%エタノールとETBEをそれぞれ添加した場合のFTIRスペクトルをFig. 4に示す。炭化水素成分の干渉ができるだけ小さい吸収線が存在することがわかったことから, エタノールについては1052 cm<sup>-1</sup>, ETBEについては, 1117 cm<sup>-1</sup>で計測することと決定した。

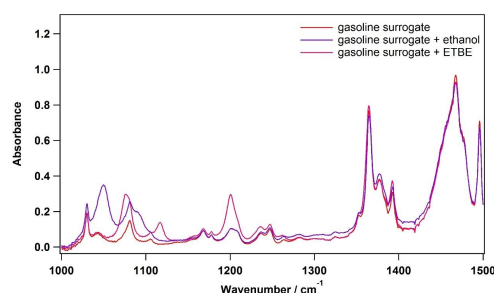


Fig. 4 FTIR spectra of gasoline surrogate, gasoline surrogate with ethanol, and gasoline surrogate with ETBE.

同様の手法を用いて, MFおよびDMFの最適波長を選定した結果, 他の炭化水素成分の干渉が少ない波長として, MFについては1147 cm<sup>-1</sup>, DMFについては1023 cm<sup>-1</sup>で定量計測が可能であることがわかった。

以上から, ガソリンに含まれるバイオ燃料の定量計測を実施可能な波長を選定することができた。

## (2) ガソリン中の ETBE 濃度の計測結果

ガソリンサロゲート燃料に ETBE を 0~10 vol.% 混合し, その吸光度を計測して検量線を作成した. 量子カスケードレーザーの波数は  $1117\text{ cm}^{-1}$  にセットし,  $\pm 0.6\text{ cm}^{-1}$  でスペクトルを計測し, その信号強度から吸光度を算出した. 得られた検量線を Fig. 5 に示す. ベースにガソリンサロゲートの吸収がわずかに存在するが, ETBE の濃度に対して, 吸光度は 1 次に変化しており, よい相関が得られた.

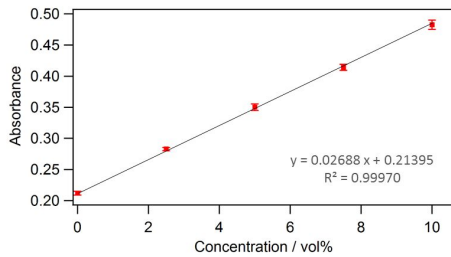


Fig. 5 Absorbance at  $1117\text{ cm}^{-1}$  as a function of ETBE concentration in the fuel.

得られた検量線を用い, 2017 年 2 月に日立市で購入したガソリンに含まれる ETBE 濃度を計測した結果,  $5.4 \pm 0.2\text{ vol.}\%$  と得られた.

本手法の光源を変更することにより, エタノール, フラン類についても同様の計測が可能である.

## (3) フラン類を混合したガソリンの自着火特性を模擬する化学反応モデルの構築

急速圧縮装置を用いて, 圧縮後温度  $655\text{--}905\text{ K}$ , 圧縮後圧力  $1.97\text{--}2.78\text{ MPa}$  における, DMF, MF および PRF90 の着火遅れ時間を計測した. 当量比は  $1.0$  および  $0.5$  で計測した. それらの結果を Fig. 6 に示す. また, 既存のモデルを組み合わせて構築したフラン類とガソリンの混合モデルで着火遅れ時間を計算した結果も示す. 着火遅れ時間は計測した温度域において, ガソリンに相当する PRF90 がもっとも短く, DMF, MF の順に着火遅れ時間は短くなった. 構築したモデルは, 実験の着火遅れ時間をよく再現した.

次に, DMF および MF をそれぞれ PRF90 に体積割合で  $30\text{ vol.}\%$  混合した場合の着火遅れ時間を Fig. 7 に示す. DMF および MF をそれぞれ混合した場合, 単体の着火遅れ時間と同様に, 着火遅れ時間がもっとも長くなる MF を混合した場合のほうが, DMF を混合した場合よりも着火遅れ時間は長くなった. 新たに構築したモデルは, 混合の着火遅れ時間もよく再現した.

最後に, DMF および MF の混合割合を変化させた場合の着火遅れ時間を Fig. 8 に示す.

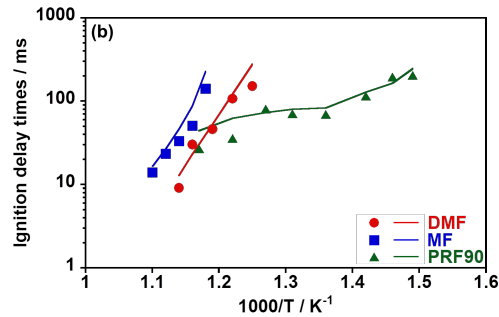
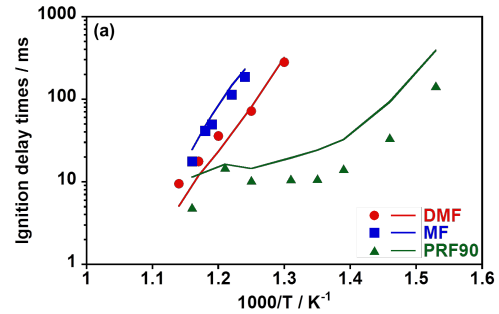


Fig. 6 Experimental and simulated ignition delay times of PRF90, DMF, and MF. ((a)  $\phi = 1.0$ ,  $T_c = 655\text{--}879\text{ K}$ ,  $P_c = 2.13\text{--}2.78\text{ MPa}$  (b)  $\phi = 0.5$ ,  $T_c = 670\text{--}905\text{ K}$ ,  $P_c = 1.97\text{--}2.71\text{ MPa}$ ).

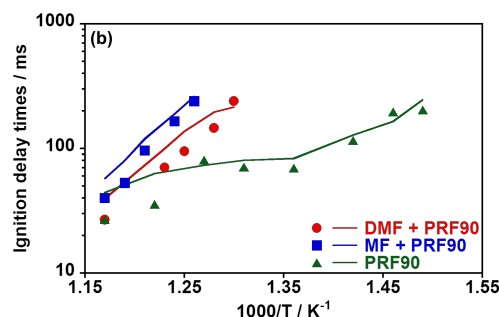
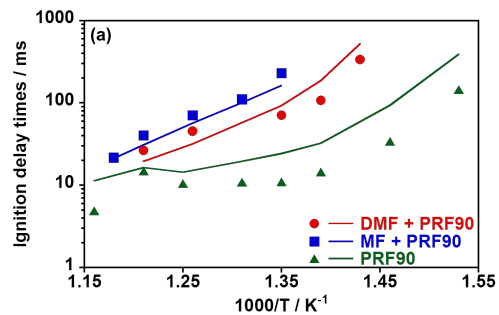


Fig. 7 Experimental and simulated ignition delay times of PRF90+DMF, and PRF90+MF. ((a)  $\phi = 1.0$ ,  $T_c = 655\text{--}861\text{ K}$ ,  $P_c = 2.13\text{--}2.72\text{ MPa}$  (b)  $\phi = 0.5$ ,  $T_c = 670\text{--}856\text{ K}$ ,  $P_c = 1.97\text{--}2.52\text{ MPa}$ ).



混合割合を増加すると、着火遅れ時間は長くなり、新たに構築したモデルもその着火遅れ

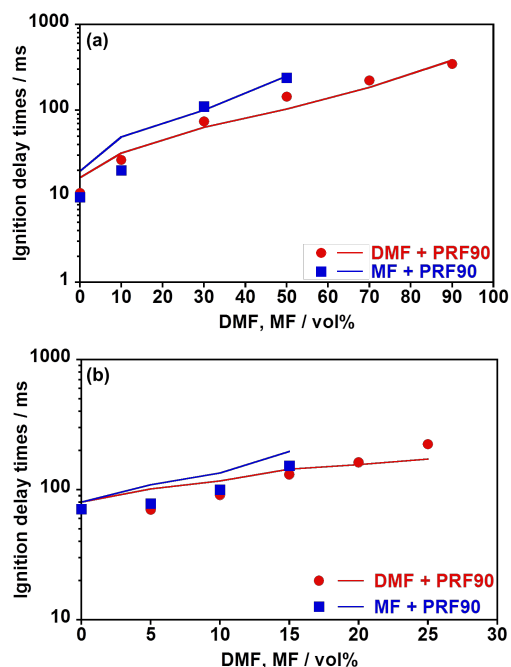


Fig. 8 Experimental and simulated ignition delay times of PRF90+DMF, and PRF90+MF with varying the volumetric fraction of DMF and MF. ((a)  $\phi = 1.0$ ,  $T_c = 759 \pm 10$  K,  $P_c = 2.305 \pm 0.105$  MPa (b)  $\phi = 0.5$ ,  $T_c = 764 \pm 3$  K,  $P_c = 2.345 \pm 0.015$  MPa)

時間をよく再現した。

以上より、フラン類を混合した場合の着火特性を予測できる化学反応モデルの構築を行い、これにより、バイオ燃料であるエタノール、ETBE、フラン類をガソリンに混合した場合の着火特性を予測できるようになった。

燃料計測手法と、これらの化学反応モデルによる着火遅れ時間の計算により、燃料性状把握から燃料の着火特性の把握まで一気に行うことができるようになったことから、この成果を用いると、バイオ燃料含有量が変化したり、また未知な場合でも、その燃料に適応したエンジン制御の実施につなげていくことができると考えられる。

#### 参考文献

- 三好明他, ガソリンサロゲート詳細反応機構の構築, 自動車技術会 2017 年春季大会 学術講演会講演予稿集, pp.1722-1727, 2017.
- K. Hashimoto et al., SAE paper 2013-01-0887.

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- Kotaro Tanaka, Kazushi Akishima, Masahiro Sekita, Kenichi Tonokura, Mitsuru Konno

“Measurement of ethylene in combustion exhaust using a 3.3- $\mu$ m distributed feedback interband cascade laser with wavelength modulation spectroscopy” Applied Physics B 123,219. (2017).

〔学会発表〕(計 5 件)

- Kotaro Tanaka, Hiroya Nagata, Shinya Sugano, Satoshi Sakaida, Mitsuru Konno “Measurements of formaldehyde in the low-temperature oxidation of iso-octane with mid-infrared laser absorption spectroscopy” 37<sup>th</sup> International Symposium on Combustion, 2018.

2. 久保田祥平, 田中光太郎, 金野満 “中赤外吸収分光法を用いたガソリン中の ETBE 計測” 日本機械学会年次大会 2018, 2018.

3. 吉田 翔一, 成毛 政貴, 和知 裕亮, 舟橋知哉, 田中 光太郎, 金野 満 “エタノール添加がガソリンサロゲート燃料の自着火特性に及ぼす影響” 第 55 回燃焼シンポジウム, 2017.

4. 関田 将大, 田中 光太郎, 金野 満 “中赤外吸収分光法を用いたガソリンに含まれるバイオ燃料成分の混合比計測” 日本機械学会年次大会 2017, 2017.

- Kotaro Tanaka, Kazushi Akishima, Mitsuru Konno, Kenichi Tonokura

“Measurement of ethylene in exhaust using 3.3- $\mu$ m distributed feedback diode laser with wavelength modulation spectroscopy”, Flair 2016, 2016.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

〔その他〕

田中光太郎研究室ホームページ  
<http://cleanenergy.mech.ibaraki.ac.jp/index.html>

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

田中光太郎 (Tanaka Kotaro)  
 茨城大学・工学部・機械システム工学科・教授

研究者番号: 10455470