

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月28日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2011

課題番号：20560201

研究課題名（和文） 高圧衝撃波管を用いたHCCI燃焼反応機構の構築

研究課題名（英文） CONSTRUCTION OF REACTION MECHANISM FOR HCCI COMBUSTION
USING HIGH-PRESSURE SHOCK TUBE

研究代表者

高橋 和夫 (TAKAHASHI KAZUO)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：10241019

研究成果の概要（和文）：予混合圧縮着火エンジンにおける着火時期の予測可能な包括的反応モデルの構築を目的として、新規製作した高圧衝撃波管を用いて各種炭化水素燃料の着火特性を評価した。着火に重要な素反応の速度定数を実験的・理論的に決定し、既存反応モデルを改良することにより、ヘプタン、イソオクタン、トルエンの着火誘導期の実測を幅広い圧力範囲で再現することができた。しかし、炭化水素を混合した2成分燃料の高圧着火特性は、単成分同士の研究モデルを単に重ね合わせたシミュレーション計算では再現することができなかった。これは燃焼反応の途中で生成する、ラジカル中間体同士の反応（クロス反応）に起因すると考えられ、クロス反応の解明が今後の課題である。

研究成果の概要（英文）：To construct the comprehensive reaction model that can predict the ignition timing in the homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine cycles, ignition delay times (τ) were measured in a newly produced high-pressure shock tube. The reaction models for heptane, iso-octane, and toluene ignitions were updated by using the rate coefficients determined experimentally and theoretically for the key reactions. These model calculations could reproduce the observed τ in the wide pressure range. However, the ignition delay times for two-component mixtures of these hydrocarbon fuels could not be reproduced by the reaction models constructed by combining each mechanism. These disagreements are caused by the cross reactions, which are the reactions between the radical intermediates, so elucidation of the cross reactions is a challenge for the future.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	400,000	120,000	520,000
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：燃焼化学，環境化学，反応化学，物理化学，計算化学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：HCCI燃焼，衝撃波管，着火特性，着火誘導期，燃焼反応機構
ヘプタン，イソオクタン，トルエン

1. 研究開始当初の背景

自動車エンジンから排出される窒素酸化物 (NO_x) や粒子状物質 (PM) のような有害燃焼排出物, および地球温暖化ガスである二酸化炭素が地球環境保護の観点より問題視されてから久しい。これらを根本的に解決する手段として, 燃料電池や水素エンジン等のクリーンな新動力源を利用した自動車の研究・開発が進められているが, インフラの整備等も含めると実用化にはまだ相当の時間がかかると考えられる。それまでの代替策として, 現状の炭化水素燃料を効率よく燃やすことによって結果的に二酸化炭素の排出量を低減させるとともに, 有害燃焼排出物の生成を抑えることができる新しい燃焼技術の開発が急務となっており, 現在盛んに研究されている。

このうち, 高効率燃焼と低公害とを両立させた新しい燃焼法の一つとして, 予混合圧縮着火燃焼 (**Homogeneous Charge Compression Ignition, HCCI 燃焼**) が注目されている。これは, 吸気管内で空気と燃料を予め混合し, その混合気をシリンダ内で圧縮着火させる燃焼方式である。スパーク着火とは異なり, HCCI 燃焼では多点同時に着火が起こって速やかに燃焼が完了するため熱効率が極めて高い (低燃費) ことに加え, ほぼ均質に燃焼するのでエンジン内の温度分布が均一で PM が発生しにくく, また燃料希薄燃焼が可能となるので燃焼温度を下げ NO_x の生成を抑制できるというメリットがある。しかしながら, HCCI エンジンはプラグ等による強制着火ではなく自着火を起こさせるため, 着火時期の制御が困難で運転領域が狭いことが最大の欠点となっている。これを克服する方法として, 前サイクルの燃焼ガスの一部を残留させて予混合気の温度をコントロールしたり, 燃焼室の長さを可変にして圧縮比をコントロールすることが考案されているが, いずれにせよこれらの技術は, 着火時期を予測することができて初めて実現可能となる。着火時期の予測は, セタン価のような簡単な一指標によって体系化できるような単純なものではなく, 圧縮から自着火に至るまでの化学反応の機構と速度が明らかにされなくてはならない。しかしながら, 例えばガソリン成分の一つであるヘプタンの着火特性を予測するには, 2000 個以上の素反応が必要といわれているように, 着火 (燃焼) の化学反応は大変複雑である。

2. 研究の目的

このような背景のもと, 広い温度・圧力・濃度範囲で着火時期の予知が可能となる包括的な詳細反応モデルの構築が望まれており, HCCI エンジンでも引き続き燃料として

採用されるであろう, ガソリン燃料 (C₄~C₁₀ 炭化水素) の燃焼 (酸化) 反応機構および速度をデータベース化する国際的プロジェクトが現在複数立ち上がっているが, 困難も多い。その最大の理由として, HCCI エンジンの運転条件である 15~60 気圧という高圧における素反応速度データが極めて少ないことが挙げられる。自着火現象は, 高温においては燃料の分解過程, 低温においてはアルキルラジカルに酸素分子が付加してアルキルペルオキシラジカル (ROO·) が生成する過程がそれぞれ重要となるが, どちらの反応の速度データも強い圧力依存性を示し, 分子の構造 (複雑さ) に関連することから, 類似則によってこれらの速度データを予測することが難しい。このことが, 常圧付近で最適化された燃焼反応モデルでは HCCI 燃焼を再現することができない最大の原因となっている。一方では, このような高圧下において化学反応を調べるための実験的手段は限られている。高圧での自着火特性を実験的に調べる手段として, 急速圧縮機 (**Rapid Compression Machine, RCM**) が古くから存在するが, 固体ピストンを移動させて圧縮を行うために, 昇圧・昇温過程に一定の時間を要し, また断熱圧縮の扱いは成立せず, 正確な温度の評価が困難である。さらに, 圧縮後の反応部体積は通常数 10 cm³ 程度しかなく, 非常に大きな境界層の影響を受けるため, 反応部の温度は空間的に均一ではない。以上の理由により, RCM を用いて正確な化学反応速度データを得ることは本質的・原理的に困難である。

そこで本研究では, 上述の問題点を有する RCM の代わりに衝撃波管装置を用い, 着火特性および反応速度データを実験的に得ることにより, HCCI 燃焼条件下で適用可能な包括的な燃焼反応モデルの構築を目指した。

3. 研究の方法

(1) 高圧化学衝撃波管の製作

衝撃波管は ns オーダーの立ち上がりで, 空間的に均一な昇圧・昇温が可能であり, 温度は簡単な流体の保の保存式から精度よく計算できる。つまり, 衝撃波管は上述の RCM の欠点を全てクリアしており, 化学反応速度データの測定が可能な反応装置である。申請者は過去 20 年にわたり, 化学衝撃波管を用いて炭化水素の着火研究, 素反応過程の解明および速度の測定を行ってきた。そのノウハウを生かして, 次に示すような条件を満たす高圧化学衝撃波管を製作した。

- ① HCCI 燃焼の圧力条件が再現できること: HCCI 燃焼の圧力条件である 15~60 気圧を実現できるように, 100 気圧の耐圧仕様とした。
- ② 圧力が広い範囲で変化できること: “研究

目的 “で述べたように、自着火過程における重要な化学反応の多くは fall-off 領域にあるため、速度データは強い圧力依存性を示す。そこで、圧力を 0.5~60 気圧の範囲で連続的に変化させることができるようにした。

③ 加熱持続時間が長くとれること：HCCI 燃焼を再現するためのもう一つの重要な条件は、1000 K 以下の比較的低温を実現することである。しかし、低温になると着火に至るまでの誘導期が長くなり、加熱持続時間を長くとる必要がある。そこで全長を 10 数 m にして、5 ms の加熱持続時間獲得を目指した。

④ 高感度時間分解分光測定が行えること：本研究では高圧衝撃波管を用いて単に着火特性を調べるだけに留まらず、高圧条件での自着火反応に重要な反応経路を解明し、反応速度データを決定することを目的とする。そのためにレーザー誘起蛍光 (LIF) や原子共鳴吸収 (ARAS) 等の高感度時間分解分光測定を実施できるよう、反応部は高い真空度 (1×10^{-5} Pa) を保てるようにした。

⑤ 生成物分析が行えること：反応経路を検討する実験的手段として、衝撃波加熱後の試料気体を採取してガスクロ、GC-MS および FT-IR で生成物分析を行う。そのためには、衝撃波の多重反射による試料の再加熱を防ぐ必要があり、衝撃波管にダンプタンクを取り付けた。

⑥ 境界層の影響を小さくすること：境界層の影響を抑えて試料温度が空間的に均一になるように、内径 10 cm 程度の通常より太い衝撃波管を製作した。

(2) ガソリン燃料成分の高圧着火特性の実験的評価

高圧自着火における反応経路の追跡および速度論的研究を行うに先立ち、着火特性を理解しておく必要がある。そこで、新規に製作した高圧化学衝撃波管を用いてガソリン燃料である高級炭化水素の着火特性を実験的に評価した。着火特性の定量的尺度として着火誘導期に注目し、測定を行った。着火誘導期は、OH 化学発光 ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_1$, 測定波長 308 nm) をモニターすることによって測定した。具体的な炭化水素として、ガソリンの代表的成分であるヘプタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等を対象とし、これらを燃料として幅広い当量比の空気混合物を調製し、着火誘導期を温度、圧力を関数として測定した。

(3) 既存の詳細反応モデルの問題点の把握

着火誘導期の測定と並行して、既存の詳細反応モデルを用いて着火誘導期をシミュレーション計算した。実測値と計算値を比較・検討することにより、既存の反応モデルの中で重要であるが信頼性に問題がある反応経

路および反応速度データを明らかにした。

(4) 生成物分析をもとにした反応経路の探索—マクロ的アプローチ

高圧衝撃波管で加熱した試料気体の一部を採取し、GC-MS、ガスクロマトグラフおよび FT-IR を用いて最終および中間生成物の定性・定量分析を行った。これにより、着火誘導期のシミュレーション計算で問題点として浮き彫りになった反応経路を実験的に解明した。

(5) 分光学的手法をもとにした素反応過程の探求—ミクロ的アプローチ

生成物分析から得られた反応経路のうち、律速段階やその他の鍵となる素反応の速度論的追跡を行う。高感度測定が可能であるレーザー誘起蛍光法 (LIF)、レーザー吸収法、原子共鳴吸収法 (ARAS) を用いて目的とする素反応の追跡を実験的に試みた。

(6) 量子化学的手法による反応速度データの理論的決定

上記の (4)、(5) の実験的手法では追跡することのできない化学反応も多数存在する。そのような反応の経路および速度データを補完する手段として、非経験的分子軌道法に基づいた量子化学計算を用いて、理論的に解明した。

(7) 包括的反応モデルの構築

上記 (4)~(6) で得られた成果をもとに、既存反応モデルの修正を行った。修正モデルを用いてシミュレーション計算を行い、(2) で測定した高級炭化水素の高圧着火特性を再現できるかを確認した。この一連の手続きを繰り返すことにより、HCCI 燃焼条件下で適用可能な包括的な燃焼反応モデルの構築を目指した。

4. 研究成果

(1) 高圧化学衝撃波管の製作

主管、接合部、光学窓およびその他測定部に改良を重ねた結果、耐圧 100 気圧で最大 60 気圧までの着火特性を評価できる高圧衝撃波管を製作することができた。また、1000K 以下の低温で起こる HCCI 着火反応を追跡するために、衝撃波管の全長を長くして 5ms 程度の加熱持続時間を確保することに成功した。

(2) 単成分炭化水素燃料の高圧着火特性の実験的評価と反応モデルの構築

① ヘプタン着火

ヘプタン着火では、低圧 (2 気圧)・中圧 (25 気圧)、高圧 (50 気圧) いずれの圧力においても、従来の反応モデルで着火誘導期の実測を

再現することができた。

② イソオクタン着火

イソオクタン着火については、従来の反応モデルにイソブテンの酸化反応機構を加えることにより、広い温度・圧力・濃度範囲で実測値を再現することに成功した。

③ トルエン着火

トルエン着火については、従来の反応モデルでは実測を十分に再現するには至らなかった。そこで、着火を支配する重要な素反応速度データの妥当性を実験的・理論的に検討（後述）し、ミクロな観点より反応モデルの改良を行った。さらに、ベンゼン環の開環・酸化反応の素過程の改良も行った。

④ ベンゼン着火

ベンゼン着火においても、トルエン着火同様、実測の従来の反応モデルでは着火特性を十分に再現できなかった。そこで、理論計算をもとにモデルの改良を行った（後述）。

(3) 芳香族炭化水素着火を支配する重要な反応の速度データの決定

着火時期を予測することが十分でなかったトルエンおよびベンゼン着火に関して、ミクロな観点から反応モデルの改良を試みた。具体的には、トルエン燃焼の初期過程で重要なH原子やO原子と素反応について、レーザー光分解-原子共鳴吸収-衝撃波管法を用いて追跡し、その速度定数を決定するとともに、分子軌道計算を行って妥当性を評価した。また、ベンゼンと酸素分子との反応についても理論計算結果をもとに速度定数の改良を行った。

(4) 芳香族炭化水素の包括的燃焼反応モデル構築

上述のようなミクロな観点から反応モデルの改良を行うことにより、圧力 1~50 気圧、当量比 0.33~1 というかなり広い条件で着火特性を再現できるベンゼン・トルエン燃焼反応モデル構築に成功した。

(5) 2成分炭化水素燃料の高圧着火特性の実験的評価と反応モデルの検証

上記炭化水素を混合した2成分燃料の高圧着火特性を調べたところ、単成分の炭化水素着火には見られなかった、極めて複雑な着火特性が認められた。この複雑な挙動は、単成分同士の反応モデルを単に重ね合わせたシミュレーション計算では再現することができなかった。これは燃焼反応の途中で生成する、ラジカルを主とする中間体同士の反応（Cross Reactions）の重要性を示唆している。ヘプタン、イソオクタン、トルエンのうち、2成分混合燃料の高圧着火特性を広い温度・圧力・濃度範囲で実験的に調べたところ、ヘプタン-イソオクタン混合燃料の着火は

かなり精密に予測可能となったものの、トルエンを含む混合燃料の着火時期予測は未だ改善の余地が残った。芳香族炭化水素燃料を含んだ混合燃料燃焼における Cross Reactions の解明は今後の課題である。

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11件）

- ① Kazuo Takahashi et al., Shock-tube Studies on the Reactions of o-, m-, and p-Xylenes with O(³P) Atoms., Proceedings of the Twenty-Eighth International Symposium on Shock Waves, in press (2012) 査読有
- ② Nobuhiko Kuze et al., A Study of the Structure and Conformation of 1,1-Dicyclopentene by Gas Electron Diffraction and Ab Initio Calculations., Journal of Molecular Structure, 1014, 26-31 (2012) 査読有
- ③ Nobuhiko Kuze et al., Metastable Atoms in NO₂⁺ Probed with Auger Spectroscopy, Physical Chemistry and Chemical Physics, 13, 18436-18446 (2011) 査読有
- ④ Nobuhiko Kuze et al., A Search for Interstellar Carbon Chain Alcohol HC₄OH in Star-Forming Region L1527 and Dark Cloud TMC-1., The Astrophysical Journal, 163, 744 (2011) 査読有
- ⑤ Kazuo Takahashi et al., Shock-tube studies on the reactions of some aromatic compounds with chain carriers in combustion., Proceedings of the Twenty-Seventh International Symposium on Shock Waves, 432 (2010) 査読有
- ⑥ Nobuhiko Kuze et al., Molecular structure of (E)-benzaldehyde oxime from gas-phase electron diffraction, quantum-chemical calculations and microwave spectroscopy., Journal of Molecular Structure, 987, 195-200 (2010) 査読有
- ⑦ Nobuhiko Kuze et al., Valence photoelectron spectroscopy of N₂ and CO: Recoil-induced rotational excitation, relative intensities, and atomic orbital composition of molecular orbitals. The Journal of Chemical Physics, 133, 1-13 (2010) 査読有
- ⑧ Nobuhiko Kuze et al., Microwave spectra, inversion splittings and

quadrupole coupling constants of NHDC1 and ND₂Cl., Journal of Molecular Spectroscopy, 253, 77-87 (2009) 査読有

- ⑨ Nobuhiko Kuze et al., Microwave spectra, molecular structure and theoretical calculation of two isotopic species of acetyl isocyanate CD₃C(O)NCO and ¹³CH₃C(O)NCO., Journal of Molecular Spectroscopy, 256, 163-168 (2009) 査読有
- ⑩ Nobuhiko Kuze et al., Microwave spectra, molecular structures, and theoretical calculations of (E)-sp and (E)-ac isomers of 2-methylpropanal oxime., Journal of Molecular Structure, 876, 186-193 (2008) 査読有
- ⑪ Nobuhiko Kuze et al., Laboratory detection of a linear carbon chain alcohol: HC₄OH and its deuterated species., Astrophysical Journal, 680, L93-L96 (2008) 査読有

[学会発表] (計20件)

- ① 高橋和夫 他, 衝撃波管－原子共鳴吸収分光法によるアルキルベンゼンと酸素原子との高温反応追跡, 平成23年度衝撃波シンポジウム, 2012年3月9日, 東京大学(柏)
- ② 高橋和夫 他, 衝撃波管を用いた芳香族炭化水素燃焼の速度論的研究－キシレンと酸素原子との高温反応－, 平成22年度衝撃波シンポジウム, 2011年3月17日, 青山学院大学(相模原)
- ③ 高橋和夫 他, 高圧衝撃波管を用いたガソリン燃料成分の着火研究－着火誘導期の圧力依存性－, 第48回燃焼シンポジウム, 2010年12月1日, 福岡ガーデンパレス&都久志会館(福岡)
- ④ 高橋和夫 他, 高圧衝撃波管を用いたガソリン燃料成分の着火特性－着火誘導期と着火反応機構の当量比依存性－, 第47回燃焼シンポジウム, 2009年12月4日, 札幌コンベンションセンター(札幌)
- ⑤ 高橋和夫 他, 高圧衝撃波管を用いたガソリンサロゲート燃料の着火研究－着火遅れと着火反応機構の圧力依存性－, 平成20年度衝撃波シンポジウム, 2009年3月19日, 名古屋大学(名古屋)
- ⑥ 高橋和夫 他, 高圧におけるガソリン燃料成分の着火特性と反応モデル解析, 第46回燃焼シンポジウム, 2008年12月4日, 京都テルサ(京都)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 和夫 (TAKAHASHI KAZUO)

上智大学・理工学部・准教授
研究者番号: 10241019

(2) 研究分担者

久世 信彦 (KUZE NOBUHIKO)
上智大学・理工学部・准教授
研究者番号: 80286757

(3) 連携研究者

なし