

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560227

研究課題名(和文)微量反応中間体のリアルタイム多種同時検出法による定量的着火燃焼反応機構の構築

研究課題名(英文)Combustion reaction modeling by using new homogenous compression reactor

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) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：内燃機関の燃焼中における化学反応機構を明らかにし、反応モデルを構築し改良することを目的として、均一燃焼場の生成を目指した圧縮膨脹反応器を構築した。本装置を用い、燃料としてガソリンをを念頭においた代表燃料であるヘプタン、イソオクタン、トルエンの混合物に対する圧縮自着火燃焼現象を観測した。また、実験条件に相当する初期条件下を与えた化学反応シミュレーションを行い結果を比較したところ、トルエンの自着火抑制効果に関して、反応モデルの記述は不十分であり、改良が必要であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The chemical reaction mechanism under combustion of an internal-combustion engine was examined by using new experimental system, named as Rapid Compression-Expansion Reactor (RCER). The chemical condition in this reactor was almost homogeneous because the fuel was mixed with air in advance. Time profiles of pressure in the reactor were obtained for various mix ratio of heptane and isooctane or toluene. Chemical reaction simulation was also examined under the same condition of the experiments, and the results were compared each other. In this case, both of isooctane and toluene retarded the self-ignition delay time. However, the results of simulation was not sufficient to reproduce the suppression effect of toluene, so that the reaction model used in this study should be improved.

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：燃焼反応機構 反応中間体 質量分析 反応シミュレーション

### 1. 研究開始当初の背景

人為的温室効果ガス排出量の大幅な削減が求められる中、化石燃料に対するエネルギー依存量は地球全体としてますます増大する一方であり、より一層の効率的な利用技術への要求は切実である。それ故、自動車に用いられる動力についても、燃焼と熱による従来型エネルギー技術から直接発電の技術である燃料電池の利用を前提とした革新的発展が期待されており、盛んに研究が行われている。しかし、多くの研究予算や人員が投入され続けているにも関わらず、依然としてその展開の方向は不透明である。また、小型自動車を中心に電気自動車へのシフトという方向性も出てきているが、1回充填あたりの実用移動可能距離が短いことや、充電時間・設備等の問題、さらにはバッテリーの製造コストや寿命、マテリアルの確保といった問題があり、現時点でのかなり楽観的な予測に基づいたとしても、今後20年間の普及に関しては、既存の軽自動車の置き換えなど、ある程度限定されたものになると考えられる。

このような状況の中で、特に中～長距離・大量移動用自動車のエネルギー利用技術においては、エンジン燃焼技術を基軸とした複合的利用法に頼らざるを得ない現状が当面続くであろう。故に、エンジン燃焼の利点を活かした超高効率エネルギー利用技術を速やかに発展させねばならない。近年、従来は技術者の直観や経験に頼ってきた燃焼場の改良技術開発が計算機を用いたシミュレーションを中心としたものへと向かいつつあり、実際に一部のモデル的ケースでは既にシミュレーション技法が実用に供されている。最近では、実用燃料の燃焼シミュレーションにも適用可能な大規模詳細反応機構が次々と提案され、均一反応系や火炎分析との対応付けが行われて質的・量的な検証が行われている。これらを利用した実用燃料によるエンジン燃焼のシミュレーションは、計算機能力の限界もあり残念ながらまだ発展途上であるが、そう遠くない将来には、これらの大規模詳細反応機構をシステムティックに簡略化した反応モデルを組み込んだ CFD 計算等により、計算機の中で実用的な試作エンジンが精度良く再現すると期待される。

一方、現在提案されている大規模詳細反応機構の多くは、手作業あるいは経験知をベースにした自動生成アルゴリズムによって構築されている。構築された反応機構がどの程度確からしく汎用的なものであるかは、少なくとも一つ以上の実験的方法により検証されなければならない。ところが、エンジン塔内の状況に近い燃焼条件に対して反応機構を実験的に検証することは大変難しい。その理由は、低温酸化から高温の爆発的燃焼に至るまで広い範囲の温度をカバーしなければならないこと、また少なくとも大気圧よりかなり高い圧力域の実験を行わなければなら

ないこと、などである。その上、燃焼反応で生成する中間体や排出される生成物などが時々刻々と変化する本質的に非定常的な系では、温度・圧力プロファイルのほかに多数の反応生成物の変化を時間軸に沿って個々にモニターせねばならず、そのような手段は非常に限られているのが現状である。従って、何らかの新しい手段・方法によって大規模反応機構の本質的な部分を十分に検証し、特に、複数化学種から構成されている実燃料の燃焼反応や、排気再循環システム等により燃焼残余成分が塔内に再供給された時の燃焼条件の変化に関するインパクト評価といった、従来の燃焼反応研究ではほとんど検討が行われていない領域に踏み込んで定量的な評価を行うことが必要と考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、広範囲に波長可変できる真空紫外レーザー光を用いた単光子イオン化飛行時間型質量分析法による燃焼に関連した反応中間体の分析、および、エンジン塔内を模擬した繰り返し急速圧縮型反応器を組み合わせ、低温から高温(500~1500K)かつ高圧(1~20 bar)条件下における燃焼反応機構の検証システムを開発し、詳細反応機構によるシミュレーションと対比させる。

### 3. 研究の方法

本研究で製作した連続式圧縮膨張反応器は、反応器のベースとして単気筒ディーゼルエンジンを採用している。そのエンジンの出力軸と電動モータの出力軸がVベルトで接続されており、エンジンはモータの駆動力で強制回転される。モータを周波数制御することでモータの回転数を可変させることができ、それに伴いエンジンの回転数も任意に設定することが可能である。ベースとして使用したディーゼルエンジンは、球形渦流室方式と呼ばれる構造を持ち、ピストンが稼働する領域と燃料室が分かれており、燃料室内にピストンで圧縮されたガスが入ると、渦状のガスの流れが燃焼室内で発生し、より完全な燃焼に近づけることができる特徴がある。この燃焼室にひずみゲージを取り付け、燃焼室内の圧力を測定できるように改造した。図1に、本装置全体の概要を示す。

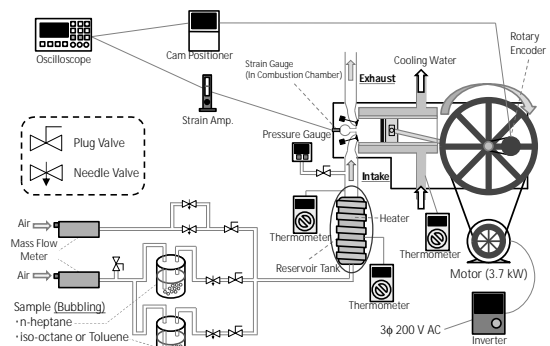


図1 圧縮膨張反応器の概念図

本装置による燃焼では、予混合燃焼方式を採用した。これは、流体の特性や混合などの物理的条件が燃焼状況に極力影響しないようにするためであり、化学反応機構を解析する上で重要な設定である。また、この反応器による実験結果の妥当性を検証するため、従来用いていた単発の自由ピストン型圧縮自着火反応器を併用して実験を行った。

分析装置としては、レーザーイオン化-飛行時間型質量分析器を設計製作した。反応中にリアルタイムサンプリングされた試料は真空チャンバ-中に吹き出され、さらにスキマーで分子線として切り取った。分子線中の生成物分子は真空紫外レーザー光(118 nm)によってイオン化された。イオンはWiley-McLaren型電極によって一定の運動エネルギーを与えられ、ドリフトチューブ内を飛行したのち、マイクロチャンネルプレート(MCP)によって検出された。MCPから発生するパルス信号はアンプで増幅され、マルチチャンネルスケーラー(MCS)によりカウントされた。チャンネル当たりの時間幅は1 nsとし、5000回積算してTOF質量スペクトルを得た。

#### 4. 研究成果

##### 1) 圧縮膨張反応器による燃焼と反応機構の解析

本研究により製作した圧縮膨張反応器を用いて実際の燃料-空気系による自着火実験を行った。ピストン動作周期は、吸気から排気までの行程を含み10 Hz(エンジン軸回転数では600回転/分)とした。吸気する混合気の総流量は、32 L/min.とした。試料は、ヘプタン-イソオクタン(空気混合気およびヘプタン-トルエンの空気混合気である。ヘプタン-イソオクタンおよびヘプタン-トルエンの混合割合を1.00:0.00から0.00:1.00まで5%ずつ変化させることで、反応器の自着火性を観測した。試料と空气中酸素の当量比は1.0とした。ここではヘプタン-トルエンによる圧力プロファイルの変化の様子を図2に示す。本図では、燃焼による圧力変化を強調するため、燃料を供給しない場合のプロファイルを提供し着火した場合のプロファイルから差し引いて示している。混合割合を変更することで、系統的に着火タイミングが変化し、トルエンが着火を遅らせていることが確認された。トルエンはオクタン価が高く、自着火性が低い燃料として知られており、本実験においてもその特性が現れていると考えられる。イソオクタンの場合も同様に、混合割合を増加させると自着火タイミングが遅れていく様子が観察された。

本装置の物理条件をベースに、既存の化学反応モデルを用いた化学反応シミュレーションを行い、プロファイル変化を解析したところ、図3のような結果を得ることができた。本シミュレーションによれば、トルエンの混合割合を0.5まで増加させても着火が起こる

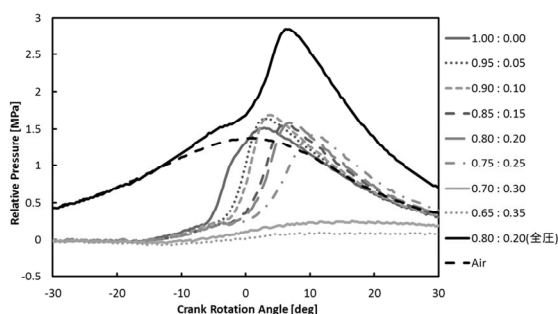


図2 圧縮膨張圧力プロファイルの例

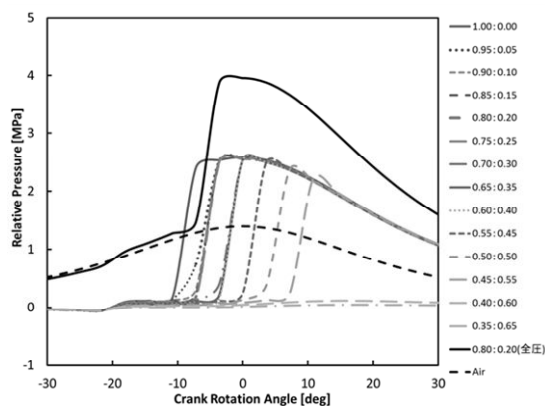


図3 反応シミュレーションによる解析

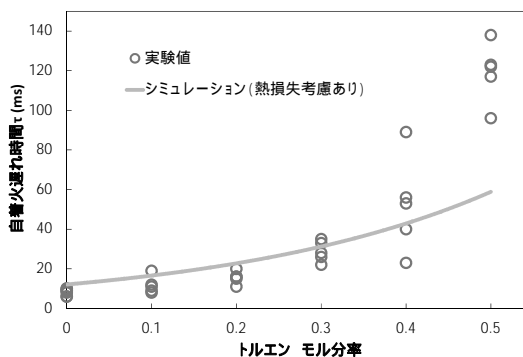


図4 単発急速圧縮機による自着火試験

が、実験では0.3で失火してしまうことが明らかとなった。比較のため、単発の急速圧縮機による自着火試験を行ったところ、図4のような結果が得られた。本装置は圧縮後の容器容量が一定に保たれるため、トルエンの割合を0.5まで増やしても着火する様子がみられたが、その遅れ時間は非常に長く、化学反応シミュレーションによる結果とは大きく乖離がみられた。これらの結果を総合すると、現状の化学反応モデルにおいてはトルエンの相対的な自着火抑制効果を過小評価しており、何らかの改良が必要と考えられる。

##### 2) 燃焼反応分解生成物の分析と生成機構

燃料過多条件で生じる未燃焼の成分の多くはすすという形で排出されるが、すすの前駆体は多環芳香族炭化水素(PAH)であると考えられている。特に、自着火性を抑制する効果の高いアルキルベンゼン類は芳香族分子を供給する主な原因物質と考えられる。そこで本研究では、トルエンを起源として生成す

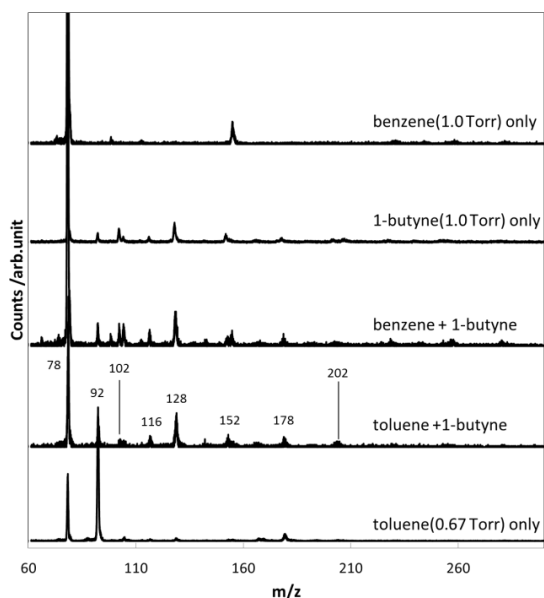


図5 多環芳香族炭化水素類の生成を示す質量スペクトル

る多環芳香族炭化水素類の分析を行い、その生成機構について検討した。分析には、本研究で構築したレーザーイオン化-飛行時間型質量分析器を用いた。

全圧 30 Torr, 反応温度 1300 K, 反応時間 0.61 s での 1-ブチン(1.0 Torr), トルエン(0.67 Torr), ベンゼン(1.0 Torr)のそれぞれ単体と混合した時の質量スペクトルを図5に示す。ベンゼン単体の主な熱分解生成物はベンゼン( $m/z = 78$ )とビフェニル(152)であった。1-ブチン単体では、1-ブチン自体はほとんどが分解され、熱分解生成物として多量のベンゼンが検出された。これは、1-ブチンよりプロパルギルラジカルが生成し、自己再結合反応によりベンゼンが形成されるためだと考えられる。他に  $m/z = 92, 102, 116, 128, 152, 178$  の生成物も検出された。1-ブチン-ベンゼン混合系では、これらの生成物が1-ブチン単体の場合よりも多く検出された。ベンゼン単体ではほとんど PAH は生成されていないが、1-ブチンが存在することで多環化が促進された。このことから1-ブチンがベンゼンのソースとなるだけでなく、プロパルギルラジカル等の C3 ラジカル付加機構のソースとして寄与していることが示唆される。

トルエンについても同様の実験を行ったところ、トルエン単体の場合は、主な生成物としてベンゼンが検出され、また微量ながら PAH と思われる生成物( $m/z = 128, 152, 178, 202$ )も検出された。トルエン単体の条件に加えて更に1-ブチンを添加すると、PAHの生成量が増加した。このことから、トルエンはベンゼンより分解しやすく、単体でも PAH を生成するが、ラジカルソースを添加することで反応がより進行することがわかった。

次に、全圧 40 Torr, 反応時間 0.82 s でトルエン(1.49 Torr), 1-ブチン(0.25 Torr)の

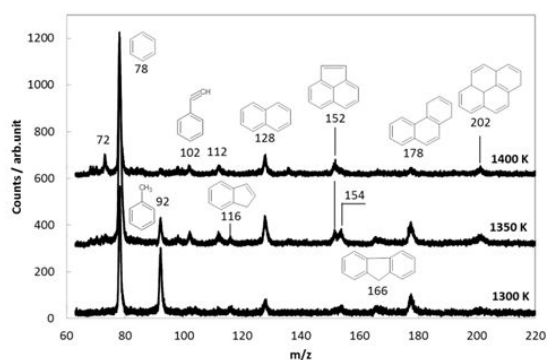


図6 トルエンの熱分解を起源とする多環芳香族の生成

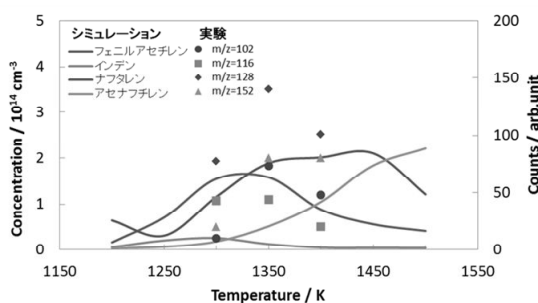


図7 トルエンの熱分解を起源とする多環芳香族の生成と温度依存性の反応シミュレーションとの比較

それぞれ単体と混合した時の温度変化(1300-1400 K)による熱分解生成物の比較を行った。トルエン単体による生成物の質量スペクトルを図6に示す。トルエン単体では、温度を上げることで、トルエンの熱分解速度が早くなり、高分子量の生成物が生成されていることが考えられる。ナフタレン(128), フェナントレン(178)は 1350 K になると生成量が増加しているが、1400 K での増加は見られない。インデン(116), フルオレン(166)は 1400 K にすることで減少がみられた。このことからナフタレンからフェナントレン、インデンからフルオレンが生成されていると考えられる。1-ブチン単体の場合、温度を上げることでベンゼン、ナフタレン、アセナフチレン(152)の生成量が増加した。これは、1-ブチンが分解重合してベンゼンになり、フェニル付加・環化機構によりナフタレンになる経路が考えられるが、高温では更に水素引き抜き-アセチレン付加機構が影響することでナフタレン、アセナフチレンへと反応が進行するためと考えられる。トルエン-1-ブチン混合系では、1300 K では、 $m/z = 116, 128, 152$  の生成物の生成が、単に合計した以上の増加が見られ、トルエンに1-ブチンを添加することで反応が促進されたと考えられる。一方、1350 K と 1400 K では1-ブチンを添加することで生成量が増加したものは確認できず、高温では1-ブチン添加効果は少ないことが分かった。

トルエンの熱分解による PAH 生成の詳細反応モデルを用いて化学シミュレーションを

行い、実験値との比較を行った。結果の一部を図7に示す。シミュレーションの結果、高温ではナフタレン、フェナントレンを過大評価、低温ではフェニルアセチレンとピレンを過小評価していることがわかったが、全体の傾向としてはシミュレーションの結果と実験値は一致していることが確認できた。このことから、反応モデルに関しては、反応速度定数の一部調整が必要と考えられるものの、本質的な機構についてはほぼ明らかになったと考えられる。

#### 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0件)

〔学会発表〕(計4件)

1) 寺島皆, 伊藤大樹, 馬場康彰, 小口達夫  
「自由ピストン急速圧縮機による炭化水素の圧縮自着火反応の計測」平成23年度衝撃波シンポジウム, 2012年3月9日, 東京大学柏キャンパス

2) 寺島皆, 小口達夫  
「大容量急速圧縮機による圧縮自着火遅れ時間の測定」第50回燃焼シンポジウム, 2012年12月07日, ウィンクあいち

3) 加納弘登, 渡辺知也, 森敬行, 小口達夫  
「アルキルベンゼンを起源とするPAH生成メカニズムの定量的解析」第51回燃焼シンポジウム, 2013年12月04日-06日, 大田区産業プラザ

4) 小野公大, 寺島皆, 小口達夫  
「炭化水素混合燃料の圧縮自着火測定」平成25年度衝撃波シンポジウム, 2014年03月05日-07日, 青山学院大学相模原キャンパス

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

小口達夫(豊橋技術科学大学)

研究者番号: 90324491

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし