■原著論文/ORIGINAL PAPER■

化学種の添加による自着火促進効果に対する温度および当量比の影響

Influences of Temperature and Equivalence Ratio to Auto-ignition Promotion by Additives

中野 道王*

NAKANO, Michio*

日本工業大学 〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1 Nippon Institute of Technology, 4-1 Gakuendai, Miyashiro-machi, Saitama-ken, 345-8501, Japan

2012年6月29日受付; 2012年9月3日受理/Received 29 June, 2012; Accepted 3 September, 2012

Abstract: The ignition timing of homogeneous charge compression ignition (HCCI) combustion engines is the important factor which should be controlled. In this study, the influences of the adding reaction intermediates to auto-ignition delay time were evaluated, by using a constant volume combustion simulation with detailed chemical reaction models of n-heptane and isooctane. The influences were evaluated for the initial temperature 600K-1050K and $\phi=0.3$, 0.5 and 1.0, for n-heptaneair mixture and isooctane-air mixture. For both mixtures, the lower the initial temperature becomes, the larger the effect of additives on the ignition promotion becomes. Especially in the temperature range that is lower enough than negative temperature coefficient region, this effect becomes maximum. In addition, this feature is remarkable in lean mixture. Therefore, it is appropriate to supply additives at the temperature which is dominated by low temperature oxidation reaction, in order to control the auto-ignition timing of HCCI combustion.

Key Words: HCCI, Auto-ignition timing, Additives, Simulation

1. 緒言

予混合気をピストン圧縮だけで自着火させる燃焼方法は、Thring らの研究[1]によって Homogeneous Charge Compression Ignition (以後 HCCI と略す)と称されるようになり、その後、青山ら[2]により低 NOx・低スモークと高い熱効率を両立する可能性が示されたことから、内燃機関の新しい燃焼方法として研究が進められてきた。しかし、着火時期の制御が困難であることや、対応できる負荷領域が低負荷に限られることなどから、実用化には至っていない。

これまでに筆者らは、HCCI 燃焼について、単筒エンジンと詳細な化学反応モデルによる検討を行い、HCCI 燃焼の着火時期について以下の知見を得てきた[3,4].

- (1) 着火時期は,負荷や運転環境の変化に伴う当量比,回転数,混合気温度の変化に影響される.
- (2) 着火時期を制御するためには、EGR、吸気温度制御、 可変圧縮比、燃料性状などが有効である.

また,外部 EGR と高温の既燃ガス (例えば残留ガス)を 用いた着火時期制御手法は,実用化に向けて最も期待でき る手法として多くの研究機関からも報告がなされている. 特に, ガソリンなどの比較的反応性の低い燃料を用いる 4 ストローク HCCI 燃焼エンジンに対しては, 可変バルブタ イミング機構などを用いて残留ガス割合を高め, 自着火を 促進する手法の検討が行われてきた[5-8].

残留ガスを利用した自着火の制御としては、筆者らは頭上弁式2ストロークエンジンに機械式過給機を組み合わせることで、広い負荷条件に対してHCCI燃焼が実現できることを単筒エンジンで実証した[9]. その上で、残留ガスが自着火に及ぼす影響を、詳細な化学反応モデルを用いたシミュレーションで温度と反応中間生成物の観点から検討を行い、負荷が高い運転条件では温度の影響が大きく、負荷の低い運転条件では反応中間生成物の影響が大きくなることを明らかにしてきた[10,11].

図1[10]は、2ストロークHCCI燃焼の既燃ガスに含まれる反応中間生成物の濃度と、燃料と空気のみによるHCCI燃焼に対して圧縮前に各反応中間生成物を1ppm添加したことによる自着火時期の変化を示す。低温酸化反応で生成されるPeroxyalkylhydroperoxideラジカルやAlkylhydroperoxidesは、1ppm添加することで自着火時期を4deg.CA(Crank Angle)以上早める効果があり、この結果はAcevesらの報告[12]と定性的に一致した。これらの反応

^{*} Corresponding author. E-mail: mnakano@nit.ac.jp

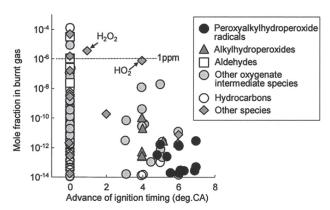


Fig.1 Mole fraction in burnt gas and effect of each species on autoignition timing by adding 1ppm in unburned mixture[10]. (A/F=30:1, initial temperature before compression=360K, 1000rpm)

中間生成物は、2分子の OH を直接生成することから、自着火の促進効果が高いと解釈された。また、これら以外の含酸素系炭化水素の中にも自着火促進効果が高い化学種が存在することが示された。しかし、これらの化学種は、いずれも既燃ガス中の濃度が低く、多いものでも 10⁴ ppm 程度であった。

一方、 H_2O_2 や HO_2 に着目すると、1 ppm 添加することによる自着火促進効果は H_2O_2 で 1 deg.CA、 HO_2 で 4 deg. CA 程度であるが、既燃ガス中の濃度は高い。特に H_2O_2 の濃度は 10 ppm 程度であり、Peroxyalkylhydroperoxide ラジカルなどに対しては 10^5 倍以上存在した。このことから、実際のエンジンにおいて、残留ガス中の反応中間生成物が自着火時期に及ぼす影響は、残留ガス中の濃度を考慮した検討を行うことが必要であるとの結論に至った。

そこで筆者らは、図 2 [11]に示すように、2 ストローク HCCI 燃焼の既燃ガスに含まれる反応中間生成物の濃度を、燃料と空気のみによる HCCI 燃焼に対して圧縮前に添加することで、各成分の反応性と濃度を同時に考慮した検討を行った。その結果、H2O2 は残留ガス中に 3000 ppm 以上存在することから、残留ガスによる自着火促進効果について最も寄与の大きい中間生成物であることが示唆された。また、燃料の低温酸化物である炭化水素の過酸化物は数 ppm以下の低濃度でありながら、自着火促進効果への寄与が高いことも示された。一方、HCHO や CO は、残留ガス中に高濃度で存在し、高い着火抑制効果を有していることが明らかになった。

このように、残留ガスによる自着火の制御については、 実験およびシミュレーションの両面から検討が行われてき たが、実用化には至っていない。その理由は、吸排気シス テムのコスト上昇、制御の複雑化、そしてガソリンの自着 火に必要な残留ガス量の導入が容易ではないことなどと考 えられる。

一方、近年は内燃機関の点火技術としてプラズマを利用

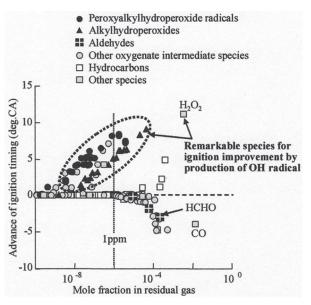


Fig.2 Mole fraction of each species in residual gas and effect of that on auto-ignition timing as an additive to unburned mixture[11].
 (A/F=30:1, initial temperature before compression=350K, 1000rpm)

する研究[13,14]が注目されており、白石らは HCCI 燃焼の 自着火制御にも適用できることを報告した[15]. プラズマ の内部では、電子との衝突でイオンや準安定状態の分子お よび原子が生成され、これらが安定状態にある分子と衝突 することで反応性の高いラジカルを生成すると考えられ る. それにより、混合気の反応を促進し、自着火を早期化 する効果を有すると考えることができる。このことから、 プラズマは残留ガスと同様に反応性の高い化学種を供給で きる手法と考えられるが、プラズマは発生させるタイミン グの自由度が高いことが大きく異なる。つまり、残留ガス を供給する手法では、反応性の高い化学種は圧縮開始前に 供給されることになるが、プラズマでは任意のタイミング でラジカル等を供給することができる可能性が高い。

プラズマのような自着火制御手法を想定した時、自着火を促進する上で適した温度条件や化学種を明らかにすることが重要と考えられる。そこで本研究では、n-heptane および isooctane の詳細な化学反応モデルを用い、モデルに含まれる主要な化学種を未燃混合気に添加することによる自着火促進効果について、温度と当量比の影響を検討した。

2. 計算方法

本研究では、n-heptane-air 混合気と isooctane-air 混合気を検討対象とし、当量比 (ϕ) は 1.0、0.5、0.3 に対して検討を行った。

n-heptane の化学反応モデルには LLNL の詳細反応モデル [16]を用いた. このモデルは, 654 の化学種と 2827 の素反応式から構成されている. isooctane の化学反応モデルには

LLNL の詳細反応モデル[17]を用いた。このモデルは、874 の化学種と 3796 の素反応式から構成されている。本研究が対象とするシミュレーションに対して、isooctane と n-heptane の混合物である PRF (Primary Reference Fuel) の反応モデルを使用することもできるが、本研究では計算時間を考慮して上記のモデルを適用した。

自着火遅れ時間は定容反応場で求め、反応計算にはReaction Design 社の CHEMKIN-PRO を用いた。自着火遅れ時間を定義するために、混合気温度が 1500 K に到達した時点を着火と定義した。ただし、当量比が小さく初期温度が低い計算条件においては、熱発生量が小さいために燃焼反応終了後においても混合気温度が 1500 K に達しないことがある。そこで、当量比が 0.3 の計算条件では、混合気温度が初期温度から 400 K 上昇した時点を着火と定義した

個々の化学種が自着火遅れ時間へ及ぼす影響の検討では、n-heptane または isooctane と空気からなる混合気に対して対象とする化学種のみを 10 ppm 添加した計算を行い、自着火遅れ時間の変化を比較した。その際、n-heptane または isooctane と空気だけからなる混合気の自着火遅れ時間 τ base と、これに任意の化学種を 10 ppm 添加した時の自着火遅れ時間 τ add との比から、自着火遅れ時間の短縮率 $R\tau$ を以下のように定義した。

$$R\tau = \tau_{\text{add}}/\tau_{\text{base}}$$
 (1)

本研究では,炭素数 3 以下の主な反応生成物 (n-heptane については 65 成分,isooctane については 116 成分) と,低温酸化反応メカニズムで考慮されている化学種 (n-heptane については 105 成分,isooctane については 79 成分) について検討を行った.

3. 計算結果および考察

3.1. 反応モデルの精度検証

使用した化学反応モデルの自着火時期の再現性は、Fieweger ら[18]による衝撃波管実験の結果を用いて確認した。図3に、n-heptane-air および isooctane-air の量論比混合気に対する自着火遅れ時間の検証結果を示す。これより、本研究で用いた化学反応モデルは、isooctane-air 混合気の800 K から 1000 K での自着火遅れ時間が実験より長いという問題はあるが、全体としては実験の自着火遅れ時間を良好に再現していると言える。

3.2. 化学種添加による自着火促進効果の検討

3.2.1. 基本的特徴の検討

図 4 に、当量比 0.5 の n-heptane-air 混合気および isooctane-air 混合気に O を 10 ppm 添加したことによる自着 火遅れ時間の変化について、初期温度と初期圧力の影響を検討した結果を示す。いずれの混合気においても、O を添

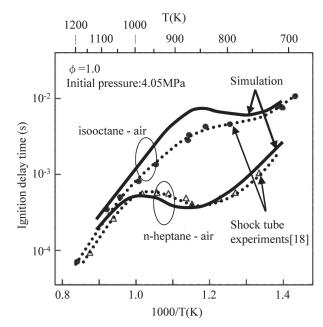


Fig.3 Evaluation of the reaction model on ignition delay time. (equivalence ratio=1.0)

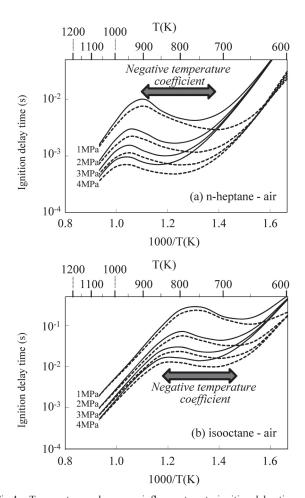


Fig.4 Temperature and pressure influence to auto-ignition delay time for with and without additives. (Constant volume condition, equivalence ratio=0.5, solid line: without additive, dashed line: with additive (10ppm O).)

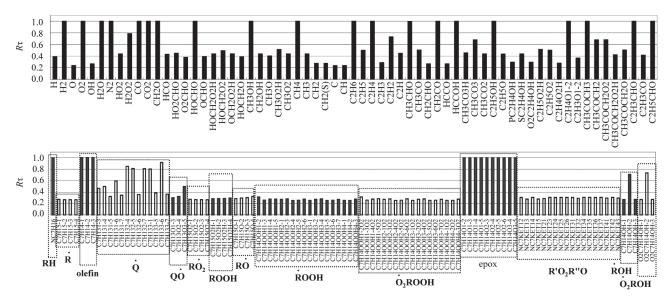


Fig.5 Effect of each species as an additive on reduction rate of auto-ignition delay time. (Constant volume condition, base mixture: n-heptane-air, equivalence ratio=0.5, additives concentration=10ppm, initial temperature=650K, initial pressure=1.52MPa)

加することで、自着火遅れ時間は初期温度・初期圧力に関わらず短縮される。自着火遅れ時間を短縮する効果は、低温で大きく、高温では小さくなる傾向を示す。

図 4(a) の n-heptane-air 混合気では初期温度 800 K 付近に、また図 4(b) の isooctane-air 混合気では 700K 付近に、初期温度を高めると自着火遅れ時間が長期化する負の温度係数 (Negative Temperature-Coefficient、以下 NTC) が見られる。NTC を示す温度域より低温では低温酸化反応が、またNTC を示す温度域より高温では高温酸化反応が支配的となる。図 4 より、O を添加することによる自着火遅れ時間の短縮効果は、NTC を示す温度域より低温で特に大きいことがわかる。

このように NTC を示す温度域の近傍で自着火促進効果の大きさが変化することから、本研究では、初期温度が600 K から 1050 K の範囲について詳細反応モデルに含まれる様々な化学種が自着火促進効果に及ぼす影響を検討する.

3.2.2. 各化学種の自着火促進効果

ここでは、初期温度 650 K、初期圧力 1.52 MPa、 ϕ = 0.5 の n-heptane-air 混合気について、各化学種を添加することによる自着火促進効果を比較する。図 5 上段は炭素数 3 以下の主な反応生成物 65 成分による効果を、図 5 下段には、n-heptane の低温酸化反応メカニズムで考慮されている 105 成分の効果を示す。図 5 下段では、異性体をまとめたグループ名を併記した。ここで、アルファベット上の黒丸はラジカルの位置を、RH は燃料分子を示す。R は燃料分子から水素原子が一つ引き抜かれた alkyl ラジカルを示し、Q は olefin から水素原子が一つ引き抜かれた alkenyl ラジカルを示す。また、R'や R" は燃料分子の一部分を表す。

図 5 より、初期温度 650 K、初期圧力 1.52 MPa、 ϕ = 0.5 で最も自着火促進効果の高い化学種は C, O, CH であり、これらの $R\tau$ は約 0.24 で大きな差はない。その他にも CH_2 , HCCO, OH なども自着火促進効果が大きく $R\tau$ は 0.3 以下である。また、H の $R\tau$ は 0.39 であり、これも自着火促進効果が高い。このことから、自着火を促進するためには、低

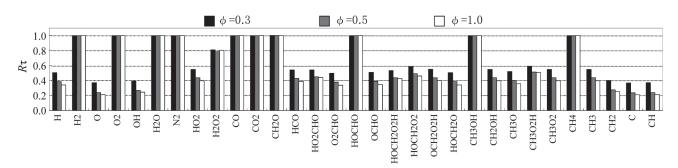


Fig. 6 Effect of each species as an additive on reduction rate of auto-ignition delay time.

(Constant volume condition, base mixture: n-heptane-air, additives concentration=10ppm, initial temperature=650K, initial pressure=1.52MPa)

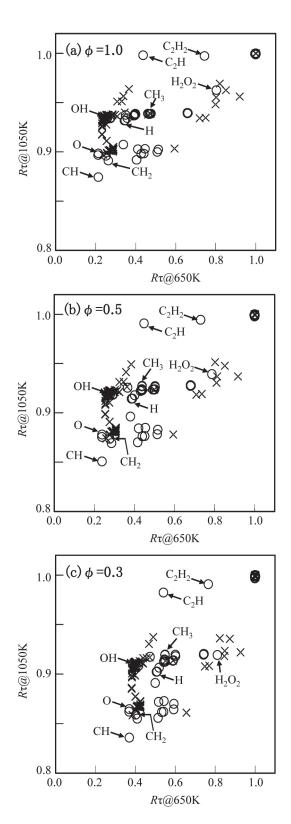


Fig. 7 Difference of $R\tau$ between 650K and 1050K of n-heptane -air mixture. (Constant volume condition, additives concentration=10ppm, initial pressure=1.52MPa, \bigcirc :chemical species whose number of carbons is three or less, \times :important chemical species in low temperature oxidation.)

分子量のラジカルを供給することが効果的であると言える.

これらとは反対に、 C_2H_5 CHO、 C_2H_5 OH、 CH_2 CO、 CH_2 O などは自着火を抑制する効果が大きく、中でも CH_2 O は最も抑制効果が大きい。ただし、 $R\tau$ は 1.0 を僅かに上回る程度であることから、多量に存在しなければ自着火への影響は少ないと考えられる。

次に図5下段に着目すると、RH、olefin、epox 以外の $R\tau$ は小さな値を示し、多くの化学種で $R\tau$ は 0.3以下である。つまり、低温酸化反応における反応中間生成物の多くは、C、CH、O、OH、H などと同程度の自着火促進効果を有することがわかる。これらの $R\tau$ が小さい化学種はそれ自身がラジカルであったり、またそれ自身の分解によって OH を生成できることから高い自着火促進効果を有すると考えられる。

なお、 $R'O_2R''O$ 、 $\dot{R}OH$ 、 \dot{O}_2ROH は、低温酸化反応の最終段階として 1 ステップで 3 つ以上の分子に分解することを仮定しており、そこには複数の反応ステップが省略されていると考えることができる。

3.2.3. 各化学種の自着火促進効果と当量比の影響

ここでは、初期温度 650 K、初期圧力 1.52 MPa で当量比を変化させた場合の $R\tau$ を比較する。図 6 には、n-heptaneair 混合気について、主要な化学種に関して当量比が $R\tau$ に及ぼす影響を示す。図 6 より、多くの化学種では希薄な混合気で $R\tau$ が大きくなることから、何らかの化学種を添加することによる自着火促進効果は希薄混合気では小さくなると言える。しかし、 $R\tau$ への当量比の影響は化学種によって異なり、例えば H_2O_2 は当量比を変化させても自着火促進効果にほとんど差が見られない。

一方,図 6 の特徴は初期温度が 650 K の条件で得られた 結果であることから,初期温度の影響を検討する必要がある。そこで,n-heptane-air 混合気について,個々の化学種について初期温度 650 K および 1050 K での $R\tau$ を比較した結果を図 7 に示す。図 7 では,炭素数 3 以下の主な反応生成物 65 成分と n-heptane の低温酸化反応メカニズムで考慮されている 105 成分を分けて表示し,いくつかの化学種を併記した。なお,ここで 650 K は低温酸化反応が支配的な温度条件の例として,また 1050 K は高温酸化反応が支配的な温度条件の例として選んだ。

図 7(a), (b), (c) に着目すると、混合気の希薄化にともなってプロット全体は右下に移動する。これは、ほとんどの化学種において、初期温度 650 K では混合気が希薄であるほど自着火促進効果は小さく、反対に初期温度 1050 K では混合気が希薄であるほど自着火促進効果が大きいことを示している。また、当量比に関わらず、初期温度 1050 K で最も自着火促進効果が高い化学種は CH である。一方、初期温度 650 K では、O は CH と同等の自着火促進効果があり、この傾向も当量比には依存しない。低温酸化反応メカニズムで考慮されている 105 成分は、低温酸化反応の寄与がほとんどない高温条件でも自着火促進効果を有し、成分によっては CH₂ や O と同等の自着火促進効果を示す。

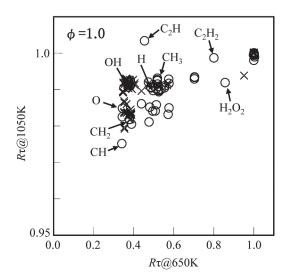


Fig. 8 Difference of *Rτ* between 650K and 1050K of isooctane -air mixture. (Constant volume condition, additives concentration=10ppm, initial pressure=1.52MPa, \bigcirc :chemical species whose number of carbons is three or less, \times :important chemical species in low temperature oxidation.)

初期温度 650 K では当量比の影響をほとんど受けない H_2O_2 は、初期温度 1050 K では混合気が希薄であるほど自 着火促進効果が大きくなることから、高温条件では他の化 学種と同様の特性を有することがわかる。

acetylene (C_2H_2) および ethynyl ラジカル (C_2H) は, $\phi=1.0$ の場合,初期温度 650 K では有意な自着火促進効果を有するが,初期温度 1050 K ではほとんど自着火を促進しない。しかし,混合気が希薄な場合には初期温度 1050 K での $R\tau$ が 1.0 より小さくなり,自着火促進効果が得られるようになる。本研究で使用した反応機構より,そのメカニズムは次のように考えられる。 C_2H_2 は,次の 2 反応により C_2H を生成する。

$$O + C_2H_2 = C_2H + OH$$

 $C_2H + H + M = C_2H_2 + M$

また、 C_2H は次の反応により CH_2O を消費して C_3H_3 および O を生成する.

$$C_3H_3 + O = CH_2O + C_2H$$

 CH_2O は、既に述べたように自着火を抑制する成分であり、低温酸化反応で多量に生成されることが知られている。つまり、 C_2H は、低温酸化反応の影響が強い温度条件では CH_2O を消費し O を生成することで反応全体を促進するが、 CH_2O の影響が相対的に少ない高温条件では反応促進効果が小さくなると考えることができる。

図 8 には, isooctane-air について, 図 7(a) と同様の検討 結果を示す. 図 7(a) と図 8 の縦軸および横軸のスケールに 着目すれば、初期温度 650 K の Rt の範囲に大きな差は見られないが、初期温度 1050 K では isooctane-air 混合気の Rt の範囲は狭くなっている。このことから、1050 K における各化学種の自着火促進効果は、isooctane-air 混合気では小さく、n-heptane-air 混合気では相対的に大きいことがわかる。一方、isooctane-air 混合気に対しても、CH、CH2、O などは自着火促進効果が高く、また低温酸化反応メカニズムで考慮されている化学種が低温酸化反応の寄与がほとんどない高温条件でも自着火促進効果を有することが示されている。

このように、何らかの化学種を添加することによる自着 火の促進効果の検討においては、温度だけでなく、当量比 と燃料性状にも着目する必要がある.

3.2.4. 自着火促進効果への温度と当量比の影響

上述のように、低温酸化反応が支配的な温度条件である 初期温度 650 K と、また高温酸化反応が支配的な温度条件 である初期温度 1050 K を比較した結果、自着火促進効果 の温度依存性は当量比の影響を受けることが明らかになった。そこで、NTC を示す温度域での自着火促進効果の特徴 を明らかにするために、初期温度を 650 K とした場合の $R\tau$ を横軸として、その他の初期温度における $R\tau$ を縦軸として比較した。図 9 には n-heptane-air 混合気の $R\tau$ を示す。

図 9(a), (b), (c) に着目すると、希薄化にともなってプロット全体は右上に集中する。これは、希薄化によって初期温度による自着火促進効果の差が小さくなることを示している。ただし、図 9(c) で明らかなように、希薄化によって初期温度 750 K~1050 Kの $R\tau$ は 0.7~1.0 の範囲に集中することに対して、横軸に示す初期温度 650 Kの $R\tau$ は 0.4~1.0 の範囲にあることから、初期温度が低温酸化反応の支配的な条件にあれば、希薄化による $R\tau$ の増大は相対的に小さいと言える。

また、図 9(a), (b), (c) において、750 K (◆)、850 K (■)、 950 K (△)、1050 K (○) の Rτ を比較すると、

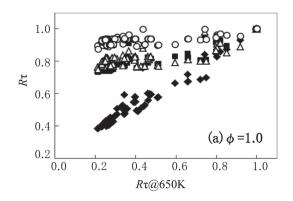
 $\phi = 1.0$ の時:

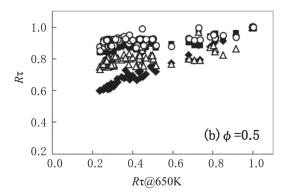
 $R\tau$ @750K $< R\tau$ @850K $= R\tau$ @950K $< R\tau$ @1050K $\phi = 0.5$ の時:

 $R\tau@750{
m K} < R\tau@950{
m K} < R\tau@850{
m K} ≒ R\tau@1050{
m K}$ $\phi = 0.3$ の時:

 $R\tau$ @950K $< R\tau$ @750K $< R\tau$ @1050K $< R\tau$ @850K という傾向が見られる。つまり, $R\tau$ の温度依存性は温度に 対して単調には変化せず,自着火遅れ時間における NTC のように特異な傾向を示す温度条件が存在することがわか る。そして,その特徴は当量比によって大きく異なること が示唆される。

図 10 には、isooctane-air 混合気について、図 9(a) と同様の検討結果を示す。図 9(a) と図 10 の縦軸および横軸のスケールに着目すれば、初期温度 650 K の $R\tau$ の範囲に大きな差は見られないが、それより高い初期温度では isooctane-air 混合気の $R\tau$ の範囲は狭くなっている。このことから、





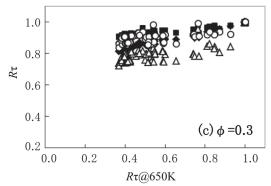


Fig.9 Comparison of Rτ in various initial temperature of n-heptaneair mixture. (Constant volume condition, additives concentration=10ppm, initial pressure=1.52MPa, ○:1050K,
 △:950K, ■:850K, ◆:750K.)

isooctane-air 混合気では,650 K と 750 K の間で, $R\tau$ が急に大きくなることが示唆される.また,図 9(a) と図 10 において,750 K (\spadesuit),850 K (\blacksquare),950 K (\triangle),1050 K (\bigcirc) の $R\tau$ を比較すると, ϕ = 1.0 については,

n-heptane-air 混合気の場合:

 $R\tau$ @750K $< R\tau$ @850K $= R\tau$ @950K $< R\tau$ @1050K isooctane-air 混合気の場合:

 $R\tau$ @750K $< R\tau$ @850K $< R\tau$ @950K $< R\tau$ @1050K となり、 $R\tau$ の温度依存性においても燃料性状による差が無視できないことがわかる.

3.2.5. 自着火促進効果と負の温度依存性

上述のように、RT の温度依存性は温度に対して単調には

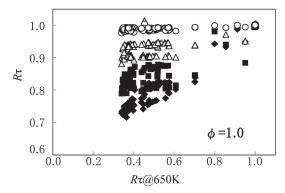


Fig.10 Comparison of Rτ in various initial temperature of n-heptaneair mixture. (Constant volume condition, additives concentration=10ppm, initial pressure=1.52MPa, ○:1050K, △:950K, ■:850K, ◆:750K.)

変化せず、その特徴は当量比によって大きく異なることが 示唆された。一方、これらの特徴に対する化学種の影響は 相対的に小さいと言え、これは図9および図10中のプロットが初期温度条件ごとに概ね分離できることから推察される。そこで、特定の化学種にのみ着目し、自着火促進効果への初期温度の影響を詳細に検討した。

図 11 および図 12 は、代表的な 8 化学種について $R\tau$ の 温度依存性を当量比ごとに示したもので、それぞれ n-heptane-air 混合気および isooctane-air 混合気に対する結果を示す。

図 11(a) より n-heptane-air 混合気の $\phi = 1.0$ に着目すると、 H_2O_2 と C_2H_2 は低い初期温度条件でも $R\tau$ は 0.8 程度であり、他の化学種に比べて自着火促進効果が小さい。 C_2H は 初期温度 800 K 以上では H_2O_2 と C_2H_2 と同程度の $R\tau$ であるが、初期温度 800 K 以下では $R\tau$ が小さくなり自着火促進効果が大きくなることがわかる。これらを除く 5 化学種は、初期温度 850 K~950 K の温度条件で $R\tau$ がほぼ一定となる以外、温度の低下とともに $R\tau$ は小さくなる。

これに対して図 11(b) に示す $\phi = 0.5$ では, C_2H_2 を除き,初期温度 950 K 付近で $R\tau$ の値が明確な極小値をとり,また初期温度 850 K 付近で極大値をとる.また,これらの化学種では,初期温度 850 K と 1050 K の $R\tau$ はほぼ同等である.一方,初期温度 650 K 以下における $R\tau$ は $\phi = 1.0$ とほぼ同等であることから,低温酸化反応が支配的な温度条件では当量比が自着火促進効果に及ぼす影響が小さいことが示唆される.

さらに希薄な ϕ = 0.3 の混合気では、図 11(c) に示すように、初期温度 750 K~850 K で極大値かつ $R\tau$ が 0.9 以上となり、この初期温度条件での自着火促進効果は小さくなる。また、化学種ごとの傾向に着目すると、多くの化学種で初期温度 800 K 付近の $R\tau$ より初期温度 1050 K の $R\tau$ が小さくなる。初期温度 600 K の $R\tau$ は、他の当量比の結果とほぼ同等となる。

図 12 に着目すると, isooctane-air 混合気についても

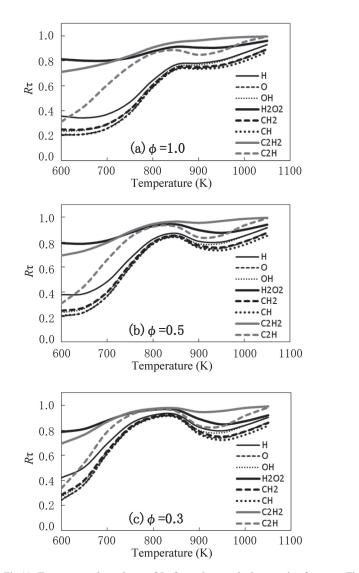


Fig.11 Temperature dependence of Rτ for various equivalence ratio of n-heptane-air mixture.
 (Constant volume condition, additives concentration=10ppm, initial pressure=1.52MPa.)

n-heptane-air 混合気と同様な傾向が見られるが, $R\tau$ が極大値や極小値をとる特徴的な温度条件は約 100 K 低く,その傾向は当量比に関わらず同様である.一方,図 4 で示したように,自着火遅れ時間において NTC が見られる温度条件も n-heptane-air 混合気の 800 K 付近に対して isooctane-air 混合気では約 100 K 低く 700 K となる.また,いずれの混合気についても,この温度条件の近傍で $R\tau$ が急増し極大値を示している.これらのことから, $R\tau$ の温度依存性と自着火遅れ時間における NTC を示す温度域には何らかの関係があると考えられる.

そこで、これらの関係を検討するために、O を 10 ppm 添加した場合を対象として、自着火遅れ時間と $R\tau$ を比較した。その結果を図 13 に示す。

図 13(a) より, n-heptane-air 混合気では希薄化とともに自 着火遅れ時間は長くなり, 同時に NTC は弱まる. 一方,

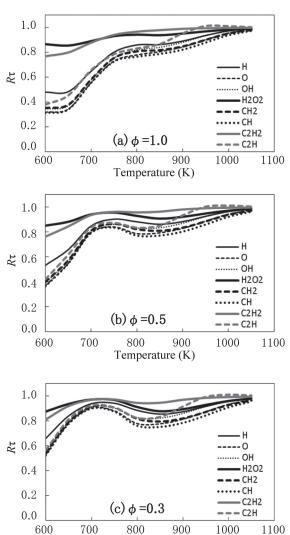
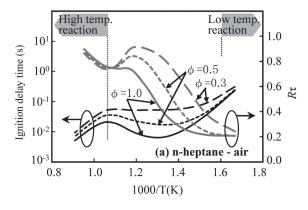


Fig.12 Temperature dependence of Rτ for various equivalence ratio of isooctane-air mixture.
 (Constant volume condition, additives concentration=10ppm, initial pressure=1.52MPa.)

Temperature (K)

NTC を示す温度域から十分に低温または高温条件では、自着火遅れ時間への当量比の影響は小さい。これに対して $R\tau$ は、NTC を示す温度域の近傍で急増し、そこでは希薄化とともに $R\tau$ は大きくなる。しかし、NTC を示す温度域より十分な低温または高温条件では、 $R\tau$ への当量比の影響は小さくなる。また、NTC を示す温度域より十分な低温条件では、当量比に関わらず $R\tau$ は 0.2 程度に収束し、反対にNTC を示す温度域より十分な高温条件では、当量比に関わらず $R\tau$ は 1.0 に向かって単調に増加する。さらに、例えば $\phi=0.5$ に着目すれば、自着火遅れ時間が極大値をとる温度条件において $R\tau$ は極小値をとる。

これらから、n-heptane-air 混合気においては、NTC を示す温度域より十分な低温条件、言い換えると低温酸化反応が支配的となる温度条件においては、当量比や温度に関わらず $R\tau$ は一定の小さな値になると言える。一方で、NTC



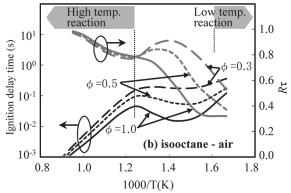


Fig.13 Relation between temperature dependence of $R\tau$ and autoignition delay time with 10ppm O as additive.

(Constant volume condition, additives concentration=10ppm, initial pressure=1.52MPa.)

を示す温度域より十分な高温で、高温酸化反応が支配的となる温度条件においては、当量比や温度に関わらず $R\tau$ は大きな値となり、1.0 に向かって単調に増加すると言える。そして、酸化に支配的な反応が低温酸化反応と高温酸化反応で入れ替わる NTC を示す温度域では、 $R\tau$ は急に増大し、希薄な混合気ほどその傾向が強いと言える。

図 13(a) から得られた n-heptane-air 混合気に対する上記の特徴は、図 13(b) に示す isooctane-air 混合気においても概ね同様である。ただし、NTC を示す温度域は n-heptane-air 混合気と比べて 100 K ほど低い。また、NTC を示す温度域より十分な低温条件で $R\tau$ が収束する値は 0.3 程度であり、これは n-heptane-air 混合気における $R\tau$ が収束する値が 0.2 であることと比べると約 1.5 倍である。

以上の結果から、n-heptane-air 混合気や isooctane-air 混合気のように、低温酸化反応の影響を受ける混合気に対して化学種添加による自着火制御を行う場合には、NTC を示す温度域より低い温度条件が適していると言える。そして、そのような温度条件における自着火促進効果は、isooctane-air 混合気より n-heptane-air 混合気において大きいことが示された。また希薄な混合気ほど NTC を示す温度域での $R\tau$ が大きいことから、希薄燃焼の着火促進制御についてはできるだけ低温で行うことが望ましいと考えられる。

4. 結言

HCCI 燃焼の着火時期制御をプラズマで生成されるような反応性の高い化学種の供給により実現する手法を想定し、詳細な化学反応モデルを用いて自着火を促進する上で適した条件を検討した。本研究では、n-heptane-air 混合気と isooctane-air 混合気を対象として、反応モデルで考慮されている各化学種を 10ppm 添加した場合の自着火遅れ時間の短縮効果を、当量比 (ϕ) が 1.0, 0.5, 0.3 の場合について、定容燃焼シミュレーションで比較した。これより以下の結果が得られた。

- (1) 混合気に添加することで自着火を大きく促進する化学種は、C, CH, O, OH, H などの低分子量のラジカルや、低温酸化反応の生成物である。反対に、 C_2H_5CHO , C_2H_5OH , CH_2CO , CH_2O は自着火を抑制するが、単位濃度あたりの効果は自着火促進物質と比べて小さい。これらの傾向は当量比および燃料に関わらず同様である。
- (2) 低温酸化反応で考慮されている中間生成物は、エポキシ基を有する化学種とオレフィンを除いて、1050 K のように高い温度においても低分子量のラジカルと同程度の自着火促進効果を有する。これらの傾向は当量比および燃料に関わらず同様である。
- (3) 自着火促進効果の大きさは、自着火遅れ時間が負の温度係数 (Negative Temperature-Coefficient, 以下 NTC) を示す温度域より低い温度条件においてはほぼ一定であり、O を 10 ppm 添加した場合の自着火遅れ時間は、n-heptane 混合気で約 1/5 に、isooctane-air 混合気で約 1/3 に短縮される。これらの傾向は当量比にほとんど影響されない。
- (4) NTC を示す温度域における自着火促進効果の大きさは、温度条件が高いほど小さくなり、それは希薄な混合気ほど顕著である。ただし、NTC を示す温度域の高温側において O を 10 ppm 添加した場合の自着火遅れ時間は添加しない場合に対して 0.75~0.8 倍程度であり、これらの傾向は当量比および燃料にほとんど影響されない。
- (5) NTC を示す温度域より高い温度条件において O を 10 ppm 添加した場合の自着火遅れ時間は、添加しない場合に対して 0.75 倍以上となり、自着火遅れ時間の短縮効果は温度上昇とともに単調に小さくなる。また、これらの傾向は当量比および燃料ほとんど影響されない。
- (6) これらの結果から、n-heptane-air 混合気や isooctane-air 混合気に対して何らかの化学種を添加することで自着 火を促進する場合には、添加する化学種としては低分子量のラジカルや低温酸化反応の生成物が適しており、これらを添加する温度条件としては NTC を示す温度域 より低い低温酸化反応が支配的な温度条件が適していると考えられる.

References

- 1. Thring, R. H., SAE Paper 892068: (1989).
- 2. Aoyama, T., et al., SAE Paper 960081: (1996)
- 3. Nakano, M., et al., *JSAE symposium* (in Japanese) 9910: 20-25 (1999).
- 4. Nakano, M., et al., Int. J. Eng. Res. 1: 269-279 (2000).
- 5. Lavy, J., et al., SAE Paper 2000-01-1837: (2000).
- 6. Morikawa, K., et al., *Trans. Soc. Auto. Eng. Japan* (in Japanese) 33: 11-14 (2002).
- 7. Hiraya, K., et al., *Trans. Soc. Auto. Eng. Japan* (in Japanese) 33: 21-26 (2002).
- 8. Kuboyama., T., et al., 21st Internal Comb. Eng. Symp., Japan (in Japanese): 87-92 (2010).
- 9. Mandokoro, Y., et al., *Trans. Soc. Auto. Eng. Japan* (in Japanese) 37: 85-90 (2006).

- 10. Nakano, M., et al., *Proc. 43rd Symp. (Japanese) Comb.* (in Japanese): 44-45 (2005).
- 11. Nakano, M., et al., *Trans. Soc. Auto. Eng. Japan* (in Japanese) 37: 97-102 (2006).
- 12. Aceves, S. M., et al., SAE Paper 2003-01-1814: (2003).
- 13. Kawahara, N., et al., *21st Internal Comb. Eng. Symp., Japan* (in Japanese): 195-200 (2010).
- 14. Iou, T., et al., *21st Internal Comb. Eng. Symp., Japan* (in Japanese): 201-206 (2010)
- 15. Shiraishi, T., et al., *Proc. 2011 JSAE Annual Congress* (in Japanese) 25-11: 21-26 (2011)
- 16. https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion-n heptane version 3
- 17. https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion-iso_octane_version_3
- 18. Fieweger, K., et al., Combust. Flame 109: 599-619 (1997).