

論文の内容の要旨

論文題目

Application of Laser Spectroscopic Technique to Reaction Mechanism Analysis in a Compression Ignition System

(和訳 レーザ分光法の応用による着火の反応機構解析に関する研究)

氏名

崔 南一

本論文は、解明すべき燃焼現象の中でもエンジン技術の改革のために重要とされる、圧縮自着火過程をその化学反応機構の点で理解を深めることを目的とした。特にその実験的手段としてレーザ分光法を応用することで上記目的を果たした。その内容は、1. 燃焼機構に関わる素反応の速度・生成物の決定、2. 稼動するエンジンシリンダ内の燃焼診断による現象把握、3. 観測事実を説明する反応機構解析、の三点に要約される。これらを以下の3章に分けて説明する。

1. アルコキシラジカルの検出と反応性

アルコキシラジカル (RO) は炭化水素の酸化・熱分解過程における中間体の一つで構成原子の数が多いながらも蛍光を発する数少ないラジカルである。レーザ誘起蛍光法 (Laser-Induced Fluorescence : LIF) は、その高い検出感度から反応系で生成された低濃度の不安定分子種の検出及び内部状態の観測に適しているが、3つ以上の炭素原子を持つアルコキシラジカルの LIF スペクトル検出例はまだ少ない。また炭化水素の酸化・熱分解過程におけるアルコキシラジカルの反応性が直接観測された例も少ない。そこで本研究では、未知の

LIF スペクトルの検出、並びに C_2H_5O 、 $i-C_3H_7O$ と一酸化窒素の反応性の検討を行った。さらにメトキシラジカルの異性体である CH_2OH ラジカルと酸素分子の反応性をその生成物であるホルムアルデヒド (CH_2O) を LIF でモニタしながら求めた。

アルコキシラジカルの生成には 2 通りの方法を取った。1 つはアルコールの光分解による生成、もう 1 つはヨウ化アルキルの光分解の後、 O_2 、 NO との反応により生成している。サ

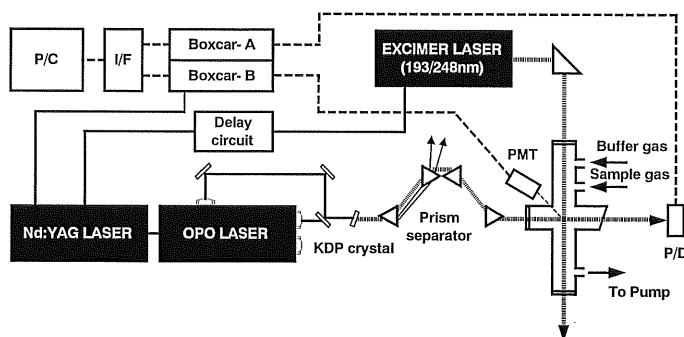


図1 実験装置の概略図

ンプル (He 希釈の ROH 又は RI) は気体で He・NO・O₂ と共にセルを通過し、濃度は RO がほぼ 10¹²[molecule・cm⁻³]となる様に設定した。図 1 に示されているように KrF/ArF Excimer (248/193nm) を光分解の光源とし、Nd:YAG を励起光源とする Surelite OPO を検出光源に使用した。目的の紫外波長可変光を得るために、OPO

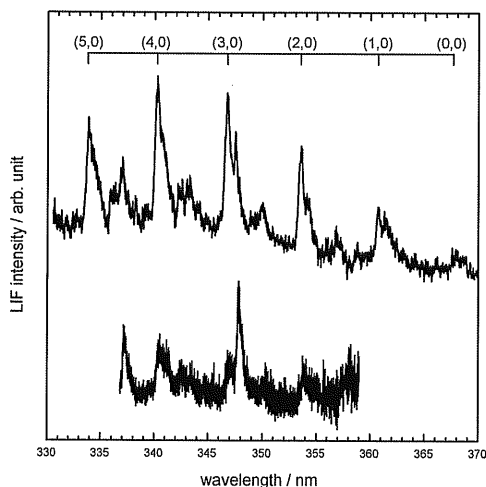


図2 エトキシラジカルの LIF スペクトル

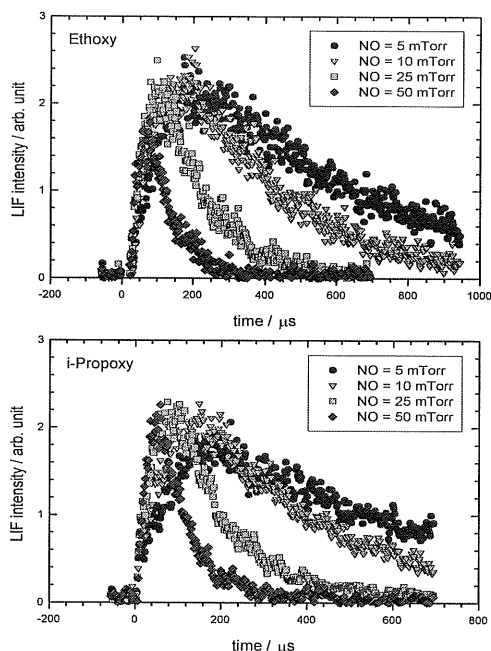


図3 アルコキシラジカルの Time Profile

を行うことによって、冷炎反応を支配する低温酸化過程の機構を検証する。

圧縮着火式エンジンをモーターで駆動し、常時一定回転数を保つ。吸気は吸気ヒーターを使って加熱し、吸気、圧縮行程における熱損失を低減するため、エンジン本体も 120℃程度に加熱した。自作ヘッド部にレーザーパルスを通させる窓と観測窓を付けてレーザー分光実験が出来る様に改造した。実験措置の概略図を図 4 に示す。燃料は、ジメチルエーテル(CH₃OCH₃, DME)を用いた。DME はクリーンな代替ディーゼル燃料として注目されながら、反応機構も比較的信頼度の高いものが提案され、低温酸化反応機構を詳細に検討する対象として最適な分子である。

の可視出力と YAG 赤外光とを KDP 結晶に同軸入射する和周波混合法を用いた。これはこの種の OPO 光源を用いた試みとして本研究で独自に開発したものである。それぞれ 2 通りの方法で C₂H₅O, i-C₃H₇O を生成し、検出した LIF スペクトルを図 2 に示す。次に初期条件の NO の濃度を 0, 5, 10, 25, 50[mTorr]と変化させ、C₂H₅O, i-C₃H₇O 各々について Time Profile を計測した。その結果を図 3 に示す。アルコキシラジカルを中間体とした 2 ステップの 2 次反応として解析し、以下の速度定数を決定した。

(1) C₂H₅O₂ + NO → C₂H₅O + NO₂, (2) i-C₃H₇O₂ + NO → i-C₃H₇O + NO₂, (3) C₂H₅O + NO → Products (4) i-C₃H₇O + NO → Products: $k_1 = (7.72 \pm 0.75) \times 10^{-12}$, $k_2 = (7.33 \pm 0.38) \times 10^{-12}$, $k_3 = (1.91 \pm 0.20) \times 10^{-11}$ and $k_4 = (2.79 \pm 0.28) \times 10^{-11}$, [cm³ molecule⁻¹ s⁻¹].

2. レーザ分光法によるエンジン内の燃焼診断

エンジンの一層の高性能化や低公害化を目的として、燃焼システムの開発・設計の合理化や燃焼現象自体の詳細な解明が必要不可欠とされている。その中で予混合圧縮着火 (HCCI) 機関は希薄燃焼及び非伝播型予混合燃焼であるため、高効率化とともに、すすと窒素酸化物の同時低減を実現する技術として大いに期待されている。HCCI 機関は火花放電時期や噴射時期のような、従来のエンジンが持っている着火制御手段を持たず、着火及び燃焼が予混合気の圧縮によるため化学反応に大きく依存している。従来の予混合圧縮着火機関での燃焼に関する研究では、様々な機関と燃料を対象とした実験的な運転研究が多く、着火時期と燃焼期間に及ぼす多くのパラメーターの影響に関して、化学反応を含めた自着火の研究はまだ数少ない。

本研究では冷炎反応に注目し、レーザー分光法を用いて冷炎反応による生成物の測定と共に、素反応を用いた数値解析を

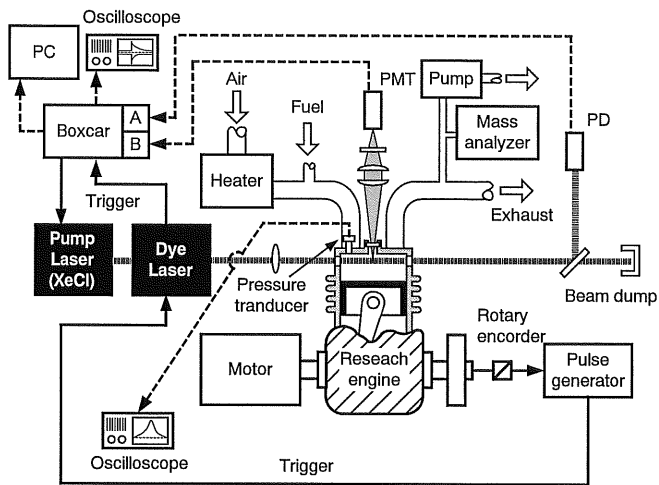


図4 エンジン実験装置の概略図

レーザ分光は LIF を用いて、DME 混合気から発生する CH_2O を検出した (図 5)。LIF 感度は分子衝突による消光 (quenching)、圧力広がり、温度依存の回転分布によって変化するため、その補正が大変重要である。特に組成にも依存する消光寿命が予測困難であり、本研究ではクランク角の関数として筒内で別途実測した。図 6 に示すように、冷炎の条件、熱炎着火条件共に、補正後のプロファイルは Curran のメカニズムを用いた予測と合っている。これにより、冷炎段階で急速に発生した CH_2O が熱炎発生により即座に消滅すること、冷炎のみ条件では CH_2O 量が一定値となってそのまま排出されることが確かめられた。さらに冷炎段階の組成を反映する条件下での質量分析器を用いた排気組成の定量分析の結果と比較から当量比によらず 30%程度 of DME が消費されること、すなわち 30%程度 of 燃料が消費された時点で、燃料、酸素共に大量に残っているにも関わらず反応が停止すること、消費された DME と生成されたホルムアルデヒドはほぼ 1 : 1 になることが判った。

3. 圧縮着火の反応機構の解明

エンジン実験の観測結果は OH を連鎖担体とする連鎖反応で説明できる。表 1 にその連鎖反応を構成する主なる素反応をしめす。DME の低温酸化過程は多くの並行反応、連続反応が cycle を形成する連鎖反応である。連鎖担体である OH の数を増加、保存、減少させる 3つの経路が存在し、それらへの分岐比により、連鎖の進行、停止が決まる。図 7 は一連の chain cycle を 1 周することによる OH の増加率を温度の関数として示す。この中では一連の分解反応は速やかに進行すると仮定している。これによると、低温では熱的に有利な OH を増加させる経路のみとなり増加率はほぼ 1 である。しかし低温では、一連の分解反応の進行が遅く反応(1)~(8)以外の OH を減少させる termination のため反応はそれほど進行しない。高温になると、OH を増

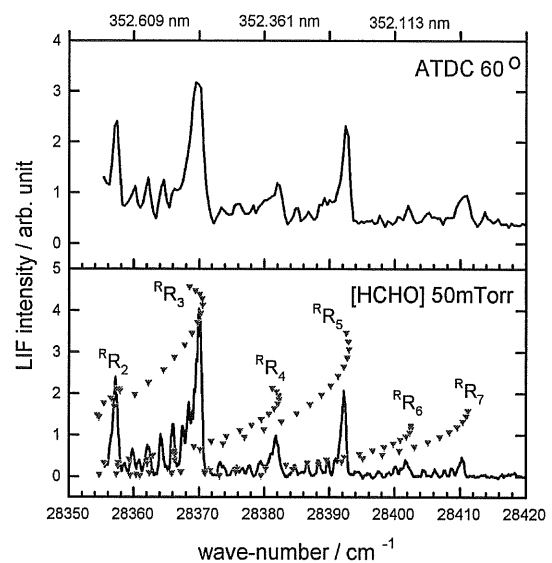


図5 ホルムアルデヒドの LIF スペクトル

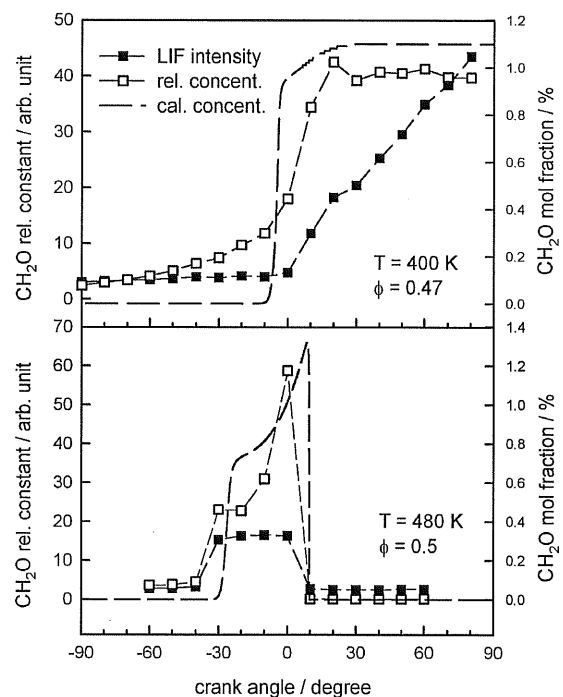
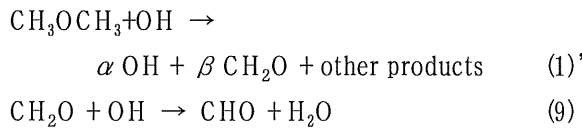


図6 クランク角に対するホルムアルデヒドの profile

加させる経路内の反応(2)、(5)が持つ negative temperature coefficient の影響で、OH を増加させる経路への分岐率が下がるため、OH を減少させる経路との競争となり、増加率は低下する。そして、850K を越えると増加率が負の値をとるため、一連の分解過程によって OH が減少するため反応は停止すると予想される。

冷炎段階の連鎖反応停止を決めるメカニズムは下記の(1)'、(9)式に簡略化して示すことができる。



ここで α は一連の分解過程による OH の増加率、 β はホルムアルデヒドの生成率である。 α 、 β は反応(2)~(8)の速度定数から温度毎に一意に決まる。DME、ホルムアルデヒドの増減は

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{DME}]}{dt} &= -k_1[\text{DME}][\text{OH}] \\ \frac{d[\text{CH}_2\text{O}]}{dt} &= (\beta k_1[\text{DME}] - k_9[\text{CH}_2\text{O}])[\text{OH}] \\ \frac{d[\text{OH}]}{dt} &= \{(\alpha - 1)k_1[\text{DME}] - k_9[\text{CH}_2\text{O}]\}[\text{OH}] = D[\text{OH}] \end{aligned}$$

と示せる。これを時間に依らない式とするための変数変換を行うと、下記に示す様になる。

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dq} &= \beta - \frac{k_9}{k_1}(1-q)y \\ y &= [\text{CH}_2\text{O}]/[\text{DME}]_0 \quad q = ([\text{DME}]_0 - [\text{DME}]_t)/[\text{DME}]_0 \end{aligned}$$

冷炎反応が活性な 720K から 850K における β の温度依存性は比較的少なく、定数と考えても良い。したがって、ホルムアルデヒドの生成率 y は DME の消費率 q のみに依存し初期条件によらない。以上より実験、および計算で確認された初期条件によらず反応が同程度進行した時点で、冷炎反応が停止する特徴を説明できる。図 8 によると、全域にわたり $y \doteq q$ であり、消費される DME と生成するホルムアルデヒドが 1 : 1 であるという実験結果を説明できる。連鎖反応の終点は OH の増加率 $D(q) = 0$ で示され、これも観測された DME 消費率と概ね一致する。

以上の実験及び解析で示した、冷炎反応過程の特性および簡略モデルによる説明は、本研究で見出したものであり、今後エンジン実機の制御技術の革新にも結びつく成果と言える。

表1. 連鎖反応を構成する重要な素反応

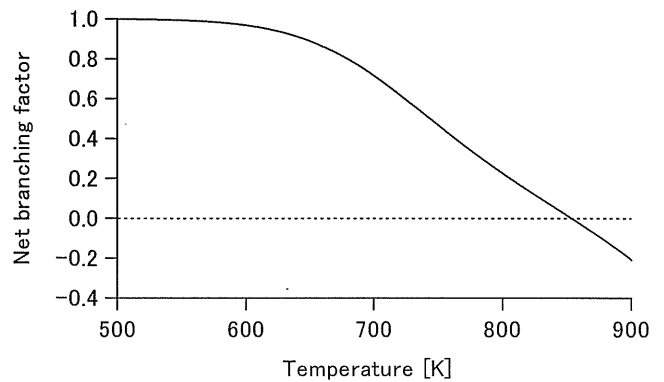
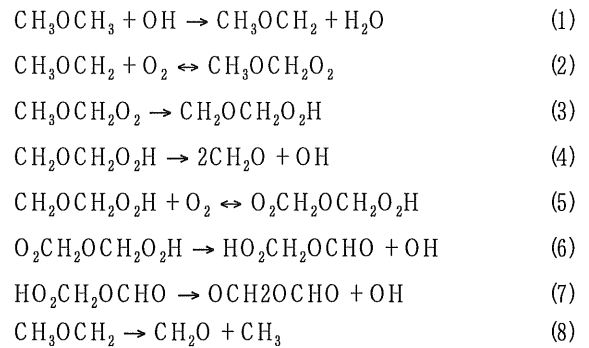


図7 chain cycle を1周することによる OH の増加率

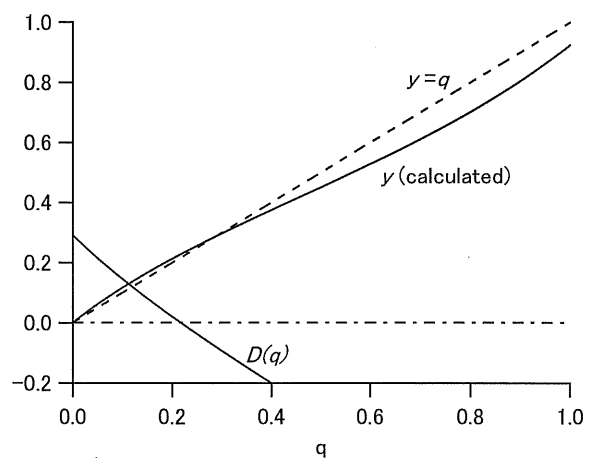


図8 DME 消費率(q)に対するホルムアルデヒド生成率(y)