

## 論文の内容の要旨

論文題目 予混合圧縮着火機関における着火時期制御方法の反応論的研究

氏名 山田裕之

### 1. 結論

高効率化, 低公害化の可能性を持った内燃機関として予混合圧縮自己着火(以下 HCCI)機関が近年注目を集めているが, この HCCI 機関では火花点火機関やディーゼルサイクル機関と違い, 自着火の時期を間接的に制御する必要がある. 多くの炭化水素燃料における自着火は2段階の熱発生に別れ, 先行する小さな発熱を冷炎, 後続する発熱を熱炎と呼ぶ. 冷炎を支配する反応機構は低温酸化反応機構と呼ばれ, 非常に複雑な反応過程を経るため未知な点も多い. その一方で冷炎での発熱による温度上昇は熱炎発生時期に大きな影響を及ぼすため, HCCI 機関での着火時期予測, 制御のためには冷炎を支配する反応機構を明らかにする必要がある.

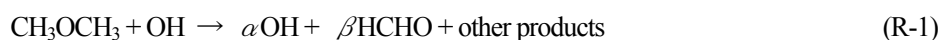
そこで, 本研究ではこの冷炎反応に注目し, その進行停止のメカニズムをジメチルエーテル(DME)を燃料とした HCCI 機関における冷炎終了時の排気成分分析により検証する. さらに近年, 反応性の高い物質を添加することにより着火時期制御を行う研究例が報告されているが, それらの添加物が自着火を支配する反応機構に与える効果を, 着火時期遅延物質としてメタノール, 促進物質としてオゾンを用いて, HCCI 機関での指圧解析, 冷炎終了時の排気成分分析より行う.

また, 近年提案されている Curran らによる詳細反応機構(1998年)を用いた計算結果と実験結果を比較することにより, その詳細反応機構を検証する.

### 2. DME 燃料における冷炎反応の進行停止メカニズムの検証

図1は冷炎終了時の排気成分分析結果を DME, ホルムアルデヒドの反応割合 (DME の場合は, 消費された DME/投入した DME, ホルムアルデヒドの場合は, 生成したホルムアルデヒド/投入した DME) として, 当量比に対して表している. 熱炎に至るまでは, 当量比によらず 30%程度の DME が消費されること, 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 になることが判る. また Curran らによる詳細反応機構の計算結果は実験結果を非常によく再現している. そのため以降ではこの詳細反応機構を用いて, 実験で確認された冷炎反応の特徴的性質を検証していく.

DME の低温での酸化過程を簡略に示すと下の(1)式ようになる.



ここで  $\alpha$  は一連の過程による DME 一分子消費毎の OH の増加率、 $\beta$  はホルムアルデヒドの生成率である。 $\alpha$ 、 $\beta$  は反応の速度定数から温度毎に一意に決まる。この(R-1)の反応に加え冷炎反応での中間生成物であり OH との反応が比較的速い(R-2)式を加え、この2つの式から OH の生成速度を求めると

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = \{(\alpha - 1)k_1[\text{DME}] - k_2[\text{HCHO}]\}[\text{OH}] = G[\text{OH}] \quad (1)$$

となる。

つまり、 $G$  が正の間だけ OH は増加し反応は進行する。反応が停止する点は、 $G$  が 0 となる時であり、

$$\frac{[\text{HCHO}]}{[\text{DME}]} = \frac{(\alpha - 1)k_1}{k_2} \quad (2)$$

となる。 $(\alpha - 1)$  は温度のみの関数であるが、低温酸化過程が活性な温度領域が非常に狭いことを考えると定数と見なせる。また、 $k_1$ 、 $k_2$  それぞれは温度の強い関数であるが、比で考えると先ほど同様ほぼ定数と見なせる。従って、初期条件とは関係なく DME 濃度とホルムアルデヒド濃度の比がほぼ一定となったところで反応は停止する。

また DME、ホルムアルデヒドの増減は

$$\frac{d[\text{DME}]}{dt} = -k_1[\text{DME}][\text{OH}] \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = (\beta k_1[\text{DME}] - k_2[\text{HCHO}])[\text{OH}] \quad (4)$$

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、下記の様になる。

$$\frac{dy}{dq} = \beta - \frac{k_2}{k_1}(1 - q)y \quad (5)$$

$$y = \frac{[\text{HCHO}]}{[\text{DME}]_0} \quad q = \frac{[\text{DME}]_0 - [\text{DME}]}{[\text{DME}]_0} \quad [\text{DME}]_0 = \text{DME 初期濃度}$$

$\beta$  も  $\alpha$  と同様狭い温度範囲では定数と考えても良い。冷炎反応が開始される 700K においては  $k_2/k_1 = 2.4$ 、 $\beta = 1.3$  であるので、図 2 にこれらの値を用いて(5)式より  $y$  を数値的に求めた結果、及びこの  $y$  から求めた(1)式に示される  $G$  を  $[\text{DME}]_0$  及び  $k_1$  で無次元化した値( $g$ )を示す。図 2te によると、

$g=0$ となる点で $y \doteq q$ 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。さらに $g=0$ となるときの $q$ の値は0.22である。実験結果で反応が停止するのは $q=0.3$ 程度であり概ね一致する。

### 3. メタノール添加による着火時期遅延メカニズムの検証

図3に当量比(DMEのみを考慮、以下同様)0.42, 吸気温度383Kの条件下でメタノールを添加した場合の指圧, 熱発生率, 温度プロファイルの実験値の変化を示す。図中のメタノール添加量は初期燃料に対する割合で示している。これによると, メタノール添加量を増やすことにより着火時期の遅延が確認できる。また遅延は, メタノール添加により冷炎反応が活性となる下限温度が高くなることによる冷炎発生時期の遅延化, 冷炎での熱発生量の減少によるその後の到達温度の低下, この2要因により起こることが判る。

図4に図3と同一条件における計算結果を示す。計算は断熱, 空間ゼロ次元の条件であるため, 熱発生率, 温度および圧力は実験と比較すると急激な変化を示すが, 実験で確認されたメタノール添加による冷炎発生時期の遅延, 冷炎における発熱量の減少による着火時期の遅延を良く再現している。

添加物無しの条件での冷炎進行停止メカニズムは(R-1)、(R-2)式を用いて議論してきたが今回はメタノールと連鎖担体であるOHとの反応(R-3)式を加えて議論する。



これらの3つの式から前記の議論同様 $g$ を求めると、

$$g_{\text{MeOH}} = (\alpha - 1)(1 - q) - \frac{k_2}{k_1}y - \frac{k_3}{k_1}r = 0, \quad r = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{DME}]_0} \quad (6)$$

と表せる。メタノール添加無しの条件での議論ではDMEの低温酸化が活性な範囲ではほぼ $dy/dq = 1$ で推移することを示した。ここでも $y \doteq q$ の近似が成り立つとして整理すると

$$q_{\text{term}} = \frac{-k_3/k_1 r + \alpha - 1}{\alpha - 1 + k_2/k_1} \quad (7)$$

となる。前記の議論同様 $\alpha$ ,  $k_2/k_1$ ,  $k_3/k_1$ を定数と見なすと,  $q$ は $r$ のみを変数とした単調減少の一次関数となる。

図5にHCCI機関における冷炎終了時の排気成分分析結果および同条件でのCurranらの詳細反応機構を用いた計算結果を投入燃料量で無次元化した値, および上記の(7)式を用いた計算結果を示す。上記の議論同様、実験および計算結果においては燃料消費割合は初期燃料に対するメタノールの添

加割合のみに依存して、その他の初期条件によらないことが判る。また、上記の簡略予測式は冷炎での燃料消費を良く再現している。

#### 4. オゾン添加による着火時期促進メカニズムの検証

図6に実験で確認された HCCI 機関における圧力、熱発生率、温度プロファイルのオゾン添加の有無による違いを示す。この結果を見ると非常に微量の添加であるのに、熱炎発生時期が大きく促進していることが判る。温度プロファイルを見ると、オゾン添加により 600K を越えた辺りで緩やかな温度上昇が確認され、着火時期が促進されていることが判る。

図7には図6と同様の条件における計算結果を示す。このとき Curran らの詳細反応機構にはオゾンに関する素反応が含まれていないため、(R4)式を追加した。



またオゾン添加の際の添加量は、実験で確認された着火時期を再現する値とした。添加量は実験と比較すると約 40 分の 1 となる。この大きな差異は、金属部品を多用しているエンジン内で、吸気、圧縮行程において、金属表面を触媒としたオゾンの分解が活発に起きているためだと考えられる。

図7と図6を比較すると、実験で確認された 600K を越えたあたりの緩やかな温度上昇に起因する着火時期の促進が計算においても再現されている。また化学種履歴をみると、この緩やかな温度上昇が起きているところでオゾンは減少し、冷炎が発生する辺りではすでにほとんどのオゾンが消費されていることが判る。これは、オゾンの分解により生成した酸素原子が DME と反応しその結果として緩やかな発熱に結びつくものと思われる。

次に図8にオゾン添加ありと無しの条件における冷炎終了時の燃料消費、ホルムアルデヒド生成割合を当量比に関して示す。このとき、オゾン添加有りの条件では全ての当量比においてオゾン添加量を一定とした。この結果をみると、オゾン添加により全ての当量比において燃料消費は大きくなっている。また、低当量比ほど燃料消費は大きく、ホルムアルデヒドの生成割合は低当量比側で若干の減少が確認できる。つまり、オゾン添加無しの条件で観測された、ホルムアルデヒド生成量が燃料消費量とほぼ等しくなるという傾向はオゾンを添加した場合成り立たない。以上のような特徴は、実験、計算双方で確認されると共に定量的にも非常によく一致する。

以降ではオゾン添加したときの冷炎における燃料消費、ホルムアルデヒド生成割合の変化のメカニズムを検証していく。オゾン分解による燃料消費割合は燃料に対するオゾンの相対濃度が大きい場合当量比が低いほど大きくなる。このとき分解された DME は通常の冷炎での分解と違い温度が低い場合、HPMF(hydro-peroxy-methyl-formate)に滞留しホルムアルデヒドを生成しない。つまりホルムアルデヒド生成率( $\beta$ )が低下することになる。図10には  $g=0$  となるときの  $y$ 、 $q$  の  $\beta$  を変化させた場合の値を示す。これを見ると、 $\beta$  を減少させることにより燃料消費が増加しホルムアルデヒドの生成は減少するという実験で確認された傾向と同様な傾向が確認できる。

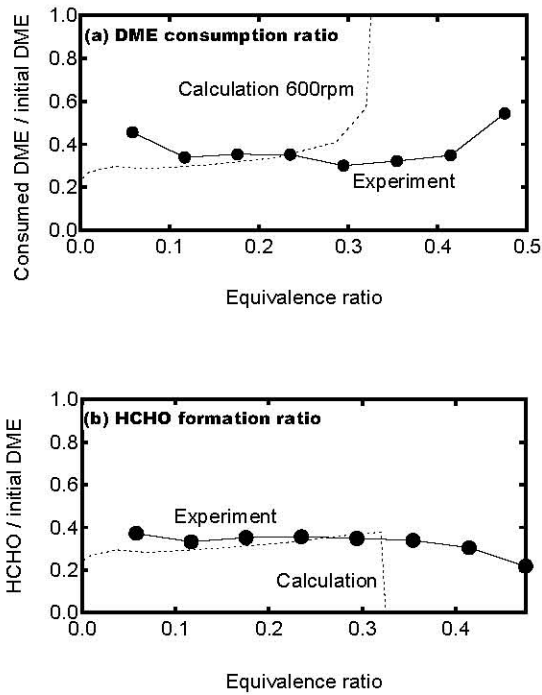


Fig. 1 Species consumption/generation relative to initial amount of DME as a function of equivalent ratio, (a) DME consumption, (b) HCHO generation. Intake gas temperature = 414K.

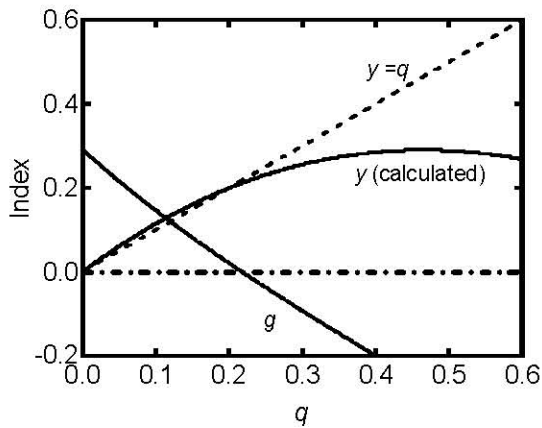


Fig. 2  $y$ (HCHO/DME<sub>0</sub>) and  $g$  (non dimensional chain branching index) as a function of  $q$  (consumed DME/DME<sub>0</sub>).

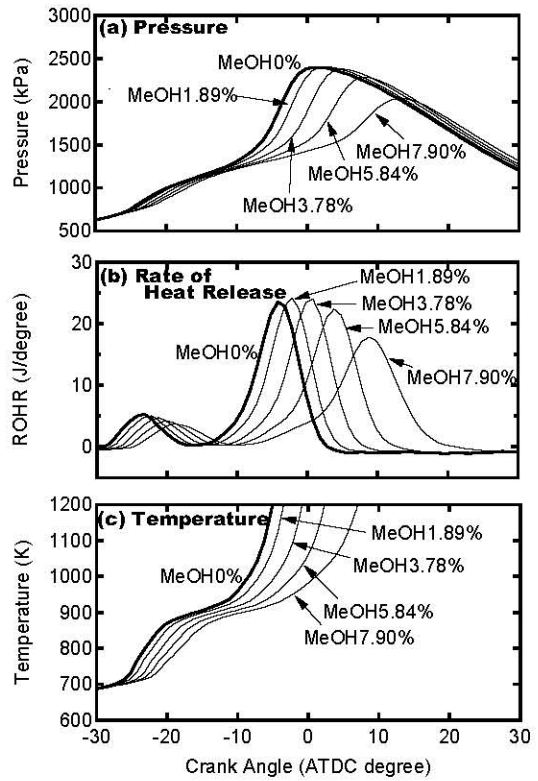


Fig. 3 Observed pressure(a), rate of heat release(b) and temperature(c) profiles at various methanol/DME ratio as a function of crank angle. Intake gas temperature = 383K, DME equivalence ratio = 0.42.

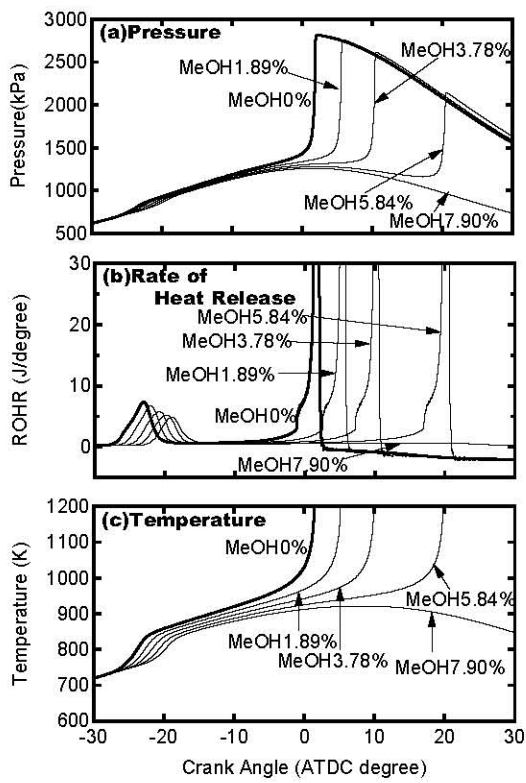


Fig. 4 Calculated pressure(a), rate of heat release(b) and temperature(c) profiles at various methanol/DME ratio as a function of crank angle. Intake gas temperature = 383K, DME equivalence ratio = 0.42.

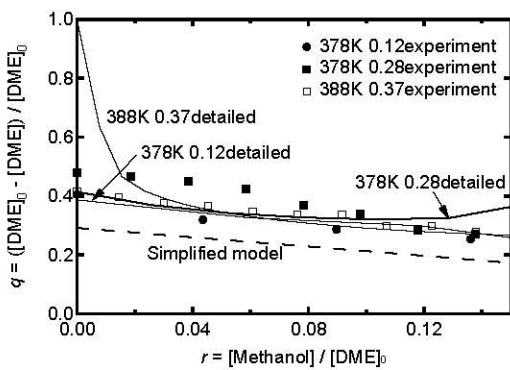


Fig. 5 Normalized DME consumption vs. normalized methanol addition. Symbols are observations, solid lines are detailed model calculations, and a dashed line is the simplified model formula (eq. 7).

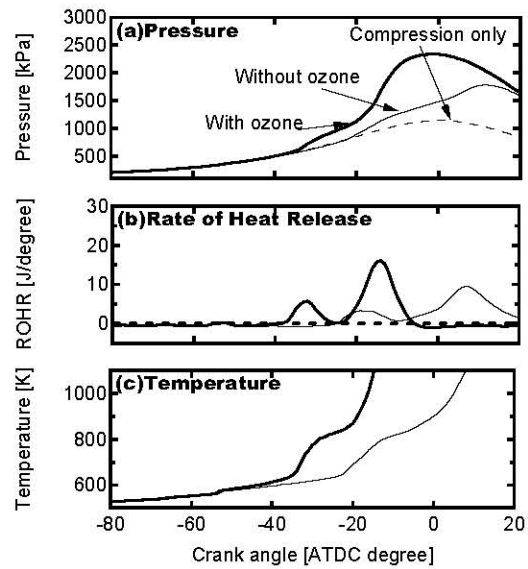


Fig. 6 Experimentally observed profiles of pressure (a), rate of heat release (b), and temperature (c) with and without ozone addition. Intake gas temperature = 383K, equivalence ratio = 0.37, initial oxygen mole fraction in air = 0.217, estimated [ozone] / [DME] =  $6.75 \times 10^{-3}$  [molar ratio].

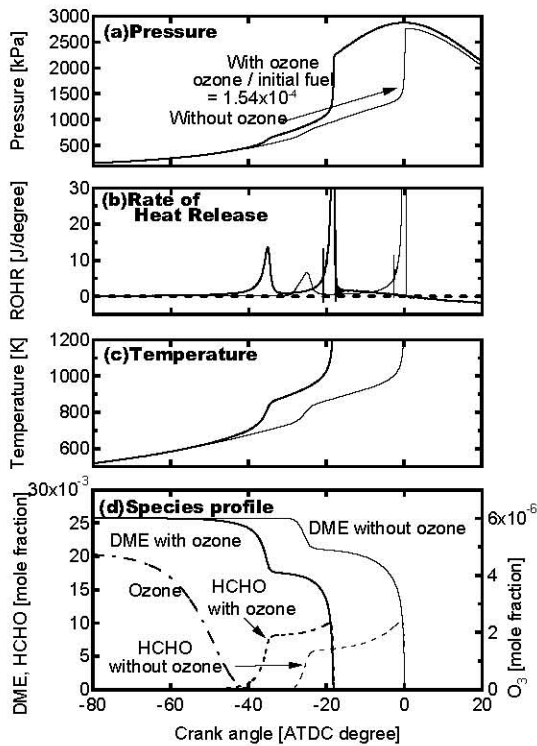


Fig. 7 Calculated profiles of pressure (a), rate of heat release (b), temperature (c), and species mole fractions (d) with and without ozone addition. Intake gas temperature = 383K, equivalence ratio = 0.37, initial oxygen mole fraction in air = 0.217, and [ozone] / [DME] =  $1.54 \times 10^{-4}$  [molar ratio].

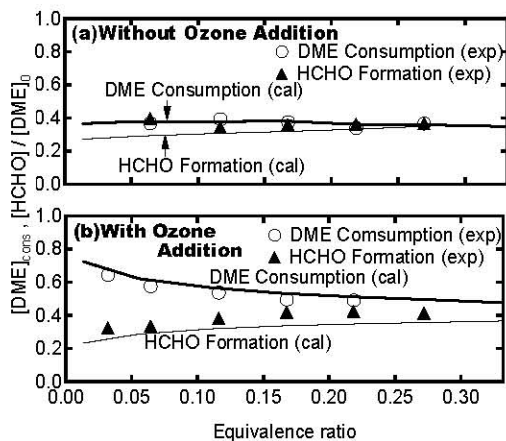


Fig. 8 Experimental and calculated DME consumption and HCHO formation relative to initial DME as a function of equivalence ratio without ozone addition(a) and with ozone addition(b). Intake gas temperature = 383K, initial oxygen mole fraction in air = 0.217. Ozone mole fraction =  $1.37 \times 10^{-4}$  in experiment and  $3.95 \times 10^{-5}$  in calculation.

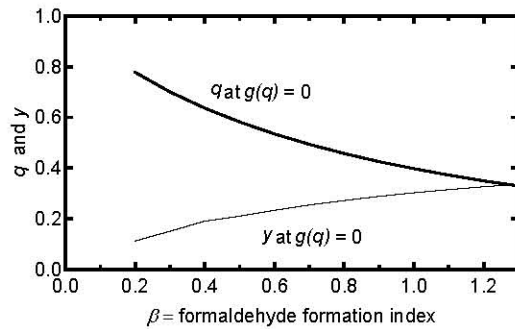


Fig. 9 Normalized HCHO fraction  $y$  and normalized DME consumption  $q$  at the termination of cool ignitions ( $g = 0$ ) as a function of HCHO formation index  $\beta$ .