

論文の内容の要旨

ガソリンサロゲート燃料の燃焼反応モデル構築と応用

A Chemical Kinetic Modeling Study on Gasoline Surrogate Fuel Combustion and its Application

氏名 酒井 康行

1. 序論

自動車の燃費規制、窒素酸化物(NO_x)や粒子状物質(PM)などの排出ガス規制が年々厳しくなる状況の中、燃焼形態や燃料側からのアプローチとして予混合圧縮着火(HCCI: Homogeneous Charge Compression Ignition)燃焼やバイオ燃料の実用化に向けた研究が盛んに行われている。図1にガソリンの主成分であるノルマルヘプタンの圧縮自着火の熱発生プロファイルを示す。最初の小さな熱発生ピークは低温酸化反応によるものであり、ここでの熱発生量とそのタイミングが燃料の着火時期を決定する。また低温酸化反応はノッキングの発生にも大きく関与している。このように燃料の燃焼反応は内燃機関において重要な要素であり、燃焼反応機構についての詳細な知見が必要とされている。

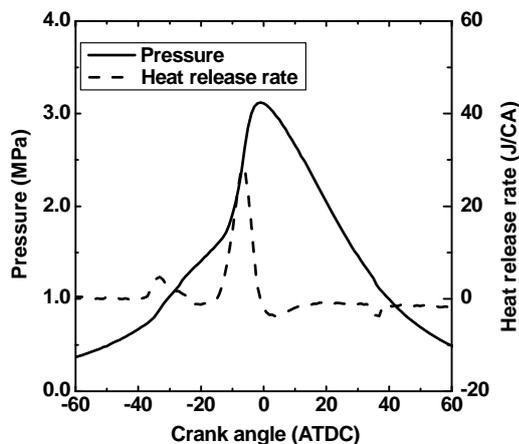


Figure 1. Profiles of pressure and heat release rate for the compression ignition of n-heptane.

ガソリンや軽油などの実用燃料は数百にも及ぶ炭化水素成分からなる混合物であり、これら実用燃料の物理的あるいは化学的性質をすべて組み込んだシミュレーションは現状では極めて困難である。しかしながら実用燃料の燃焼特性はより少数の炭化水素成分からなる燃料によって表現できることが知られている。Gauthier ら[1]は、ガソリンとノルマルヘプタン、イソオクタン、トルエンの混合モデル燃料の着火誘導時間を衝撃波管により測定し、組成を調整すればこのモデル燃料とガソリンの着火誘導時間が一致することを示している。このように実燃料を模擬する単純な組成のモデル燃料を「サロゲート燃料」と呼ぶ[2]。たとえば、最も単純なガソリンサロゲート燃料としてはイソオクタンが用いられる。またノルマルヘプタンとイソオクタンの混合燃料はオクタン価を決める標準燃料(PRFF: Primary Reference Fuel)であるが、ガソリンサロゲート燃料として用いられることが多い。より多成分系のサロゲート燃料は内燃機関の燃焼効率や排出ガス特性を調べるため、あるいは新規燃料設計を行う

ために用いることができる。このようにサロゲート燃料を用いることの利点は、サロゲート燃料が明確に定義された化学種より構成されているために燃焼反応モデルを構築することが可能となり、これを用いたシミュレーションにより燃焼特性の予測が可能になることである。サロゲート燃料としてどのような燃料成分を選択すべきかという問題は、対象となる実用燃料のどのような性質を模擬しようとしているのかに依存する。一般的には実用燃料に含まれる炭化水素を、その炭化水素を特徴付ける化学結合に基づいてタイプ別に分類し、各タイプから代表的な化合物を選択する手法が採られている。ガソリンにはパラフィンが30-80%、芳香族が10-40%、オレフィンが1-20%、ナフテンが2-10%程度含まれている[2]。Naik ら[3]は、パラフィンからはノルマルヘプタンとイソオクタン、オレフィンからは1-ペンテン、芳香族からはトルエン、ナフテンからはメチルシクロヘキサンを選んでガソリンサロゲート燃料とし、その燃焼反応モデルを構築している。またYahyaoui ら[4]はイソオクタン、トルエン、1-ヘキセン、ETBE (Ethyl Tert-Butyl Ether) の混合燃料をガソリンサロゲート燃料としている。最も多くの研究例のあるガソリンサロゲート燃料はノルマルヘプタン、イソオクタン、トルエンの三成分の混合燃料(PRFF/トルエン)であり、燃焼反応モデルもいくつか提案されている[5-8]。しかしながら、既往のPRFF/トルエンの燃焼反応モデルには問題があり、着火誘導時間などの実験値をすべての条件において説明できるとは言い難い。これは主にトルエンの燃焼反応機構が十分に解明されていないことによる[2]。

本研究では、広範な温度及び圧力条件下に適用可能なガソリンサロゲート燃料(PRFF/トルエン)の燃焼反応モデルを構築し、エンジン内での燃焼反応機構を理解することを目的とした。まずトルエンの燃焼反応機構について詳細な検討を行い、次にPRFFとトルエンの反応に注目しPRFF/トルエンの燃焼反応モデルを構築した。反応経路解析及び感度解析を基にPRFF/トルエンの燃焼について考察を行った。また構築したモデルのエンジン燃焼への応用の一例として、オクタン価(RON: Research Octane Number, MON: Motor Octane Number)の計算を行った。

2. 反応モデル構築手法

燃焼反応モデルを構築するターゲットとなる燃料について、文献調査により燃焼反応モデル、関連する素反応の速度定数、化学種の熱力学データ等を収集して初期段階のモデルを構築した。また文献等で得られない素反応については、量子化学計算から速度定数や熱力学量の推測をした。

このようにして構築した反応モデルを実験値と比較し妥当性を検討した。

3. トルエン燃焼反応機構

エンジン内での燃焼に適用可能な幅広い温度、圧力条件下におけるトルエンの燃焼過程を記述できるモデルの構築を目的とした。比較的最近に提案され、広範な条件下においてトルエンの燃焼過

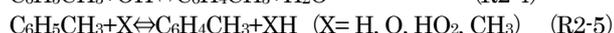
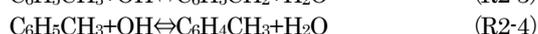
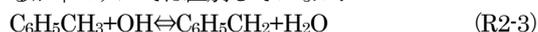
程を検討している Pitz ら[9]のモデルを出発点としてモデルの改良を行った。まず Pitz モデルを用いて初期温度 800-1800 K, 圧力 1 atm の条件でトルエン燃焼の反応経路解析及び感度解析を行い、燃焼過程において重要と考えられる素反応の抽出を行った。温度 1100 K 以下では連鎖分岐反応 (R2-1), 温度 1100 K 以上では連鎖分岐反応 (R2-2) により系のラジカル種の数が増加し、その結果として反応速度が大きくなり着火に至る。



そのため着火誘導期間内での、 H_2O_2 , H ラジカル, OH ラジカル, O ラジカルを生成または消費する素反応, 熱発生に寄与する反応 (熱発生により H_2O_2 , H 等を生成または消費する素反応の反応速度が増加) がトルエンの着火に重要であると考えられる。反応経路解析や感度解析の結果から上記ラジカル種の生成や消費, 熱発生に関与する素反応は主にトルエンとベンジルラジカルの反応であることがわかった。よってトルエン燃焼反応モデル構築にあたって、トルエン, ベンジルラジカルの反応について詳細に検討していくことにした。以下に主な改良点について述べる。

3.1. トルエンの反応

トルエンの反応の速度定数は数多くの報告があり, 単分子分解反応[10], 酸素分子[11], H ラジカル[12], OH ラジカル[13]との反応については, 実験及び理論計算により速度定数が求められている。これらは比較的幅広い温度及び圧力に条件下で検討されているため信頼性が高く, 本モデルではこれらの速度定数に変更した。また Seta ら[13]の報告によると, トルエンと OH ラジカルとの反応で, メチル基からの水素引き抜き反応 (R2-3) とともに, 高温条件下ではフェニル基からの水素引き抜き反応 (R2-4) も競合しメチルフェニルラジカル ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) が生成するとしている。そこで各ラジカル種とトルエンとのフェニル基からの水素引き抜き反応 (R2-5) をモデルに追加した。また生成されるメチルフェニルラジカルの反応も Silva ら[14]のメチルフェニルラジカルと酸素との反応を参考に追加した。メチルフェニルラジカルは水素が引き抜かれる位置により, オルト, メタ, パラの 3 つの異性体が考えられるが本モデルでは区別していない。



Pitz モデルによると, 1000 K 以下の低温領域ではベンジルラジカルと酸素分子の反応によりフェノキシラジカルが生成される。そのためフェノキシラジカルによるトルエンの水素引き抜き反応 (R2-6) はこの温度領域において着火に対し感度の大きい素反応であった。この反応については, 実験, 理論計算による速度定数は求められていない。そこで遷移状態理論を用いて速度定数を求めた。



量子化学計算には Gaussian03 パッケージ[15]を用いた。反応物, 生成物, 遷移状態の構造, 振動数は B3LYP/6-311+G(d,p), エネルギーは G3MP2// B3LYP/6-311+G(d,p) レベルを用いた。分配関数計算の際には, メチル基は内部回転として取り扱った。遷移状態理論により得られた (R2-6) の速度定数は以下の式となった。

$$k = 5.431 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{20923.0}{RT}\right) [\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}] \text{ for } (\text{R2-6})$$

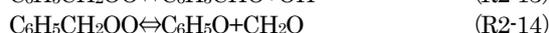
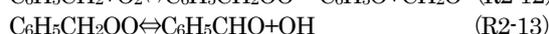
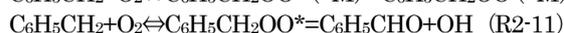
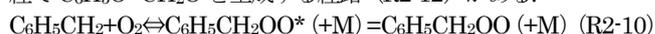
得られた速度定数は Pitz モデルの速度定数と比較して数桁異なり, 特に低温領域でのモデルの精度向上が期待される。

3.2. ベンジルラジカルの反応

低温条件下ではベンジルラジカルの再結合反応 (2-7) も起こると考えられる。Pitz らのモデルでは考慮されていない反応なので, (R2-7-2-9) のパイベンジルを生成しスチルベンまで反応していく素反応を追加した。

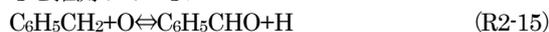


ベンジルラジカルと酸素分子の反応については, 実験的には検討されているものの, 室温付近での検討が多く, 本モデルがターゲットにしている燃焼場での検討はされていない。Murakami ら[16]は量子化学計算によりベンジルラジカルと酸素分子の反応のポテンシャルエネルギー面 (PES: Potential Energy Surface) を求めた。Murakami らの計算によれば, まず付加生成物ペルオキシベンジルラジカルが生成する (R2-10)。この付加生成物の反応は, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{O}_2$ を基準として 16.4 kcal/mol の障壁を経て $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{OH}$ を生成する経路 (R2-11), 16.5 kcal/mol の障壁を経て $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$ を生成する経路 (R2-12) がある。

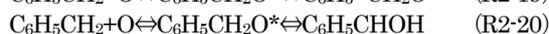
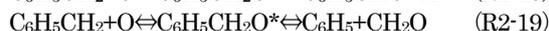
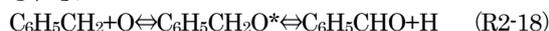


(R2-11, 2-12) の反応は (R2-10) の反応と競合するために圧力依存を持つ。またその他の経路は反応障壁が高いため通常の燃焼温度では無視できると判断した。これらの速度定数の圧力依存を Murakami らの量子化学計算を基に, RRKM-支配方程式解析プログラムである Variflex[17]により求め, 反応モデルに反映させた。

高温で重要な, ベンジルラジカルと酸素ラジカルの反応に関して, Bartels ら[18]は実験で測定した生成物から, ベンジルラジカルと H ラジカルを生成する経路 (R2-15), ベンゼンとホルミルラジカルが生成する経路 (R2-16) が主要経路であると推測している。これに対し Emdee ら[19]は, 生成エンタルピーと QRRK 計算から, ベンズアルデヒドと H ラジカルを生成する経路 (R2-15), フェニルラジカルとホルムアルデヒドを生成する経路 (R2-17) が主要な反応経路であるとし, 反応の分岐比は 3 : 1 であると推測している。また Bartels らが測定したベンゼンは, この反応で生成したフェニルラジカルが H ラジカルと再結合したものと考察している。また Hippler ら[20]は実験と反応モデルの比較からベンジルラジカルと酸素ラジカルの総括の速度定数は $3.0 \times 10^{14} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度であると推測している。



そこでベンジルラジカルと酸素ラジカルの反応について, 反応経路と反応の分岐比の見積もりを行った。反応物, 中間体, 生成物, 遷移状態の構造, 振動数は B3LYP/6-31G(d), エネルギーは G3MP2B3 レベルを用いた。量子化学計算により得られた $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{O}$ 反応系の PES を図に示す。ベンジルラジカルと酸素原子は, $-\text{CH}_2$ 基に酸素原子が付加することによりベンゾキシラジカルを生成する。付加体の反応は, 以下の (R2-18-2-20) が考えられる。



(R2-18) は 17.3 kcal/mol の反応障壁を経て, ベンズアルデヒドと水素原子を生成する。遷移状態の構造から C-H 結合切断, C=O 結合生成が同時に起こりながら反応が進行する。(R2-19) では, C-C 結合の切断によりフェニルラジカルとホルムアルデヒドを生成する。25.6 kcal/mol の反応障壁を経由する (R2-20) は, 異性化により $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$ を生成する。PES からは, (R2-18, 2-19) が主要な経路であると考えられる。またベンゼンとホルミルラジカルを生成する経路 (R2-16) の遷移状態は見つからなかった。量子化学計算の結果を基に, Unimol パッケージ[21]を用いて $k(E)$ を計算し反応の分岐比を推測した。分岐比は $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{O}$ の反応の入り口の高さにおける $k(E)$ の比として定義した。この定義における反応の分岐比は (R2-18) : (R2-19) = 1.8 : 1 となった。この分岐比に Hippler らが実験的に求めた総括の速度定数を掛けた値を, 各反応の速度定数をしてモデルに組み込んだ。

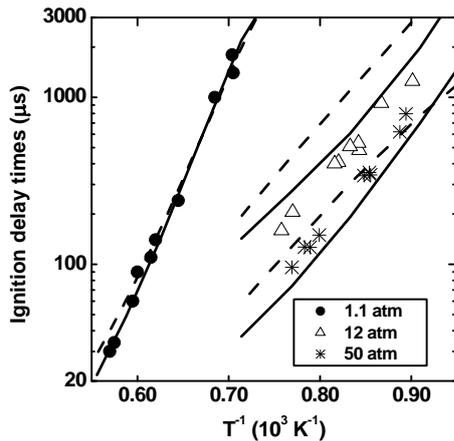


Figure 2. Comparison of ignition delay times between experiments[23, 24] (symbol) and simulation (lines: this work, dashed lines: Pitz model) with various pressures.

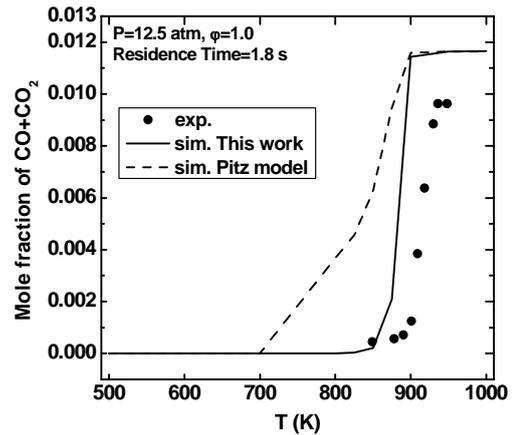


Figure 5. Comparison of CO+CO₂ mole fractions between experiments[8] (symbol) and simulation (lines: this work, dashed lines: Pitz model) in flow reactor at 12 atm with initial temperatures.

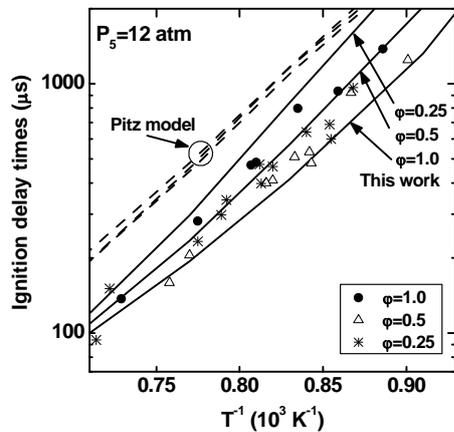


Figure 3. Comparison of ignition delay times between experiments[24] (symbol) and simulation (lines: this work, dashed lines: Pitz model) at 12 atm with various equivalence ratio.

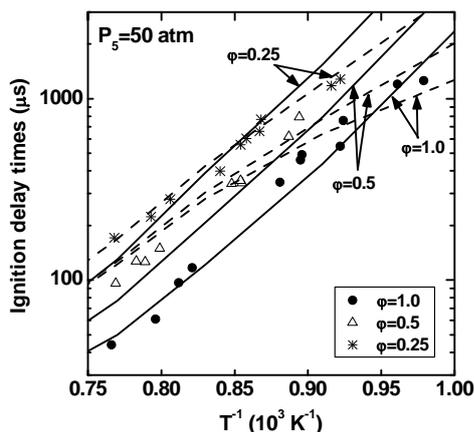


Figure 4. Comparison of ignition delay times between experiments[24] (symbol) and simulation (lines: this work, dashed lines: Pitz model) at 50 atm with various equivalence ratio.

3.3. 実験値との比較

構築したトルエンの燃焼反応モデルの妥当性を検討するために、衝撃波管で測定された着火誘導時間と比較した。また衝撃波管のデータのない低温領域 (1100 K 以下) では、流通式反応管により測定された燃焼中間生成物との比較を行うことにより本モデルの妥当性を検討した。シミュレーションはすべて Chemkin4.1 パツ

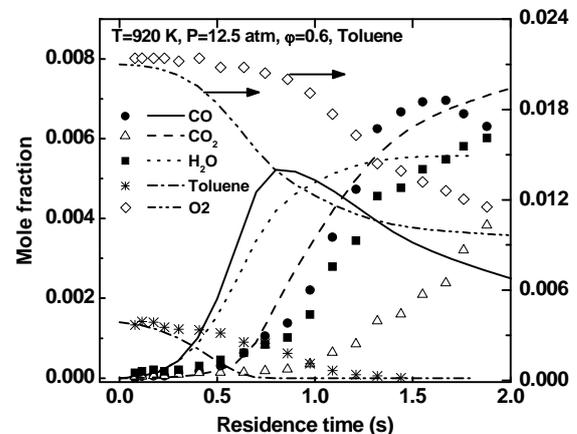


Figure 6. Comparison of intermediates mole fractions between experiments[8] (symbol) and simulation (lines: this work) in flow reactor at 920 K, 12 atm as a function of residence time.

ケージ Closed homogeneous reactor[22]を用い、衝撃波管については定容及び断熱条件、流通式反応管については定圧及び断熱条件とした。また本モデルと Pitz モデルの両方でシミュレーションを行い、本モデルの精度向上の確認も行った。

ほぼすべての条件下において、本モデルは Pitz モデルよりも実験値と良い一致をしている。Pitz モデルと比較して本モデルの精度が著しく向上した点は、圧力依存、高圧下での温度及び当量比依存の2点である。図2に反射波背後の圧力1-50 atmでの着火誘導時間の実験値[23, 24]と計算値の比較を示している。本モデルがトルエンの着火誘導時間の圧力依存性をかなり精度よく予測できていることがわかる。また図3及び4に反射波背後の圧力12, 50 atmのときの着火誘導時間の実験値[24]と計算値の比較を示す。12, 50 atmにおいて着火誘導時間の温度依存性を Pitz モデルよりも再現できていることがわかる。またこの高圧下において Pitz モデルでは着火遅れ時間はほとんど当量比に依存しないと予測しているが、本モデルでは実験値と同様に着火遅れ時間の当量比依存性を再現することができている。

次に流通式反応管の実験データ[8]との比較を示したものを図5に示す。図5より1000 K以下の低温領域でのトルエンの反応性を本モデルは Pitz モデルよりも精度よく再現できている。ただし実験では初期温度900 K付近から反応性が増加しているが、本モデルでは870 Kあたりから反応性が増加している。本モデルはトルエンの反応性を大きく見積もっている。図6に920 Kにおけるトルエン、燃焼中間生成物の時間変化の実験値と計算値を比較した

ものを示す。先ほど述べたのと同様に、本モデルはトルエンの反応性を大きく予測している。この点に関しては、Pitzモデルと比較して著しく向上したものの、さらなる検討が必要であると考えている。

以上、本モデルの妥当性を検討した結果、本モデルの性能は、特にエンジン燃焼環境に近い高圧（1–50 atm）、低温（1100 K以下）の条件下において大幅に向上したと判断できる。

3.4. トルエンの燃焼過程の解析

構築したトルエン燃焼反応モデルを用いて温度 800–1800 K、圧力 1–50 atm の条件下でのトルエン燃焼の反応経路解析、感度解析を行い素反応レベルからの考察を行った。

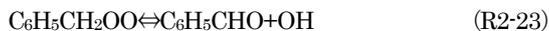
ペルオキシラジカルへの酸素の付加と分子内異性化反応で振興するアルカン等の低温酸化反応の機構はトルエンでは起こらず、重要な連鎖分岐反応としては過酸化水素の分解（R2-1）または H ラジカルと酸素分子（R2-2）の連鎖分岐反応である。これらの反応は低温から高温になるにつれ（R2-1）から（R2-2）へ、低圧から高圧になるにつれ（R2-2）から（R2-1）の連鎖分岐反応が着火に至るために支配的な反応になっている。この支配的な連鎖分岐反応の移り変わりは、ホルミルラジカルの反応に依存しており、

（R2-21、2-22）の反応の割合により変化する。低温または高圧では、

（R2-21）の反応により過酸化水素生成に必要な HO₂ ラジカルを生成する、一方、高温または低圧では（R2-22）の反応により H ラジカルを生成する。



また過酸化水素の分解の反応速度が小さい 1000 K 以下では、ベンジルペルオキシラジカルの分解により OH ラジカルを生成する連鎖成長反応（R2-23）も系にラジカル種を供給する反応として重要であることがわかった。



このように温度、圧力条件により支配的な連鎖分岐反応が変わっていくために、（R3-1）が支配的な条件では OH ラジカルまたは酸素分子との反応がトルエンやベンジルラジカルを消費する反応が主要となり、（R3-2）が支配的な条件では H ラジカル、O ラジカル、単分子分解反応がトルエンやベンジルラジカルの消費反応として主要となることが理解される。図 7 にトルエンとベンジルラジカルの反応経路の概略図を示す。上述したように、支配的な連鎖分岐反応の移り変わりに応じて、反応経路が変化していく様子が見て取れる。本研究のモデルでは、トルエン、ベンジルラジカルとラジカルの反応を詳細に検討したこと、またベンジルラジカルと酸素分子の反応を理論計算に基づき正しい速度定数を用いたことで、広範な温度、圧力条件下でのトルエンの燃焼を記述できるモデルを構築することができたと考えられる。

4. PRF/トルエン燃焼反応機構

ガソリンサロゲート燃料のように複数の化学種からなる燃料の燃焼反応モデルを構築する際には、個々の化学種の反応モデルに加えて、個々の化学種から生成された中間生成物同士の反応も考慮しなくてはならない。このような反応を「Cross Reaction」と呼ぶ。Cross reaction が混合燃料の燃焼特性へ影響を与えるか否かについては、賛否両論わかれている状況であったが、著者ら[26]のグループによる衝撃波管を用いたイソオクタン/トルエン混合燃料の着火誘導時間の測定で cross reaction が燃焼特性に影響を与える実験事実が示された。この結果を図 8 に示す。図は温度 1500 K、圧力 2.0 atm において、ノルマルヘプタン（PRF0）、イソオクタン（PRF100）、ノルマルヘプタン/イソオクタン（PRF50）それぞれトルエンを混合していった時の着火誘導時間の実験値と計算値の比較を示したものである。実験結果よりノルマルヘプタンにトルエンを添加した場合にはトルエンの添加量とともに単調に着火誘導時間は長くなるが、イソオクタンにトルエンを 30%程度混合した場合の着火誘導時間はイソオクタン単体、あるいはトルエン単体よりも着火誘導時間が小さくなることを見出された。図 8 中の破線で示されているように、PRF とトルエンの燃焼反応モデ

ルを単純に組み合わせただけではトルエンによるイソオクタン着火促進は説明できず、cross reaction を考慮した燃焼反応モデル構築の必要性が示唆される。

前節で述べたトルエン燃焼反応モデル、Ogura ら[27]により構築された PRF/ETBE/エタノール燃焼反応モデルにさらに次節で述べる cross reaction を組み合わせたガソリンサロゲート燃料の燃

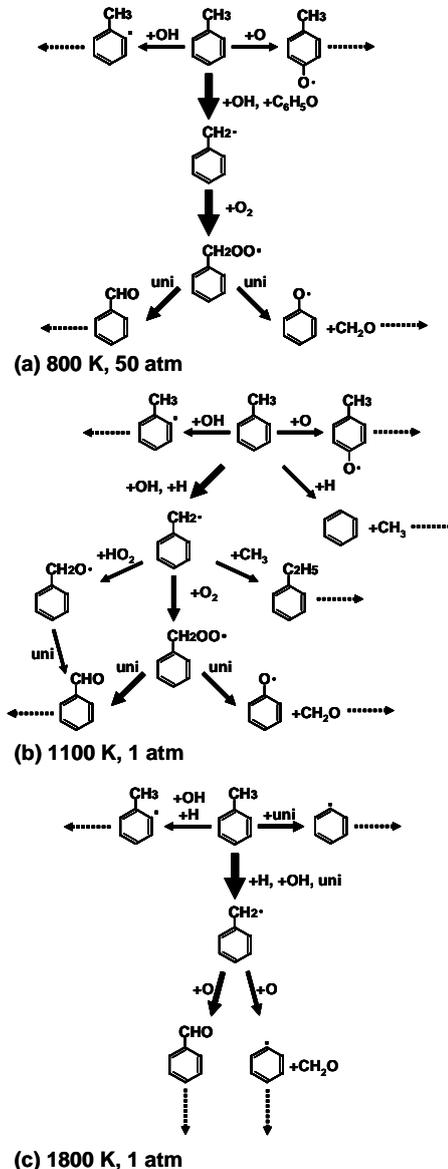


Figure 7. Calculated reaction path for the oxidation of toluene at (a) 800 K, 50 atm (b) 1100 K, 1 atm, (c) 1800 K, 1 atm. "uni" denotes unimolecular decomposition reaction.

焼反応モデルを構築した。この反応モデルには 758 の化学種、2883 の素反応からなる。

4.1. PRF/トルエンの cross reaction

温度 1500 K 付近ではノルマルヘプタン、イソオクタンともに着火誘導時間内において、単分子分解反応やβ分解等の反応によりアルケン等を生成する。PRF の燃焼反応モデルを用いたシミュレーションでは、ノルマルヘプタンの場合にはエチレンとプロペン、イソオクタンの場合にはイソブテン、プロペン、アレンが生成する。またトルエンは前節で述べたように、着火誘導時間内においてはベンジルラジカル、ベンゼン、ベンズアルデヒド等を生成する。そこで cross reaction に関係する化学種として、これらの化学種と燃料分子を選択した。以下に本モデルで考慮した 3 タイプの反応について説明する。

水素引き抜き反応

Cross reaction として水素引き抜き反応は、既往の研究[3, 6, 7]においてもいくつかの反応モデルに組み込まれている。本モデルでも cross reaction としてモデルに考慮した。

RH+Q⇌R+QH

ここで RH はトルエン、ベンゼン、ベンズアルデヒド、QH はノルマルヘプタン、イソオクタン、イソブテン、プロペン、アレンである。速度定数は既往の研究[7, 14, 28]を参考にした

再結合反応

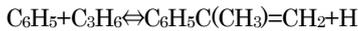
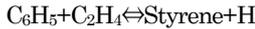
Vanhove ら[29]の急速圧縮装置 (RCM: Rapid Compression Machine) を用いてイソオクタン/トルエンの混合燃料の着火特性及び生成物を測定した。その結果、cross reaction により生成したと考えられるベンジルラジカルとイソブテニルラジカルが再結合した化合物を検出した。そこで本モデルには以下のベンジルラジカルとイソブテニルラジカルの反応を追加した。



この反応は共鳴安定化ラジカル同士の再結合反応であるので、速度定数にはベンジルラジカル同士の再結合と同じ値を用いた

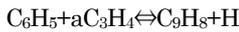
アルケンとフェニルラジカルとの反応

Fahr ら[30]は、フェニルラジカルとエチレンの置換反応の速度定数を実験的に求めている。この結果を基に、Tsang[31]はフェニルラジカルとプロペン、イソブテンの反応の生成物と速度定数を見積もっている。このタイプの反応はアルケンの二重結合へフェニルラジカルが付加し、その後β分解することにより進行する。本モデルには以下のアルケンとフェニルラジカルを追加した。



ベンジルラジカルについては、このタイプの反応は吸熱反応になってしまうので考慮しなかった。

Vereechen ら[32]は量子化学計算よりアレンとフェニルラジカルの PES を作成し、それを基に RRKM-支配方程式を解き速度定数をも積もっている。彼らの報告によるとアレンとフェニルラジカルは二重結合への付加のあとに水素移動が起こるというステップで、以下の反応が起こる。



フェニルラジカルとの構造の違いを考慮に入れて、ベンジルラジカルラジカルの場合におけるこのタイプの反応は発熱反応となり cross reaction として十分に考えられる反応となる。フェニルラジカルの反応とともに以下の反応も追加した。



以上が本研究で考慮した cross reaction である。Cross reaction を考慮したガソリンサロゲートモデルの計算値は図 8 の中の実線である。cross reaction を考慮していないモデルと比較すると、着火遅れ時間は実験値よりもシフトした。各タイプの cross reaction を個別に入れたときの計算結果、感度解析の結果からアレンとベンジルラジカルとの反応が若干着火を促進する方向に効いていることがわかった。本モデルはトルエン混合によりイソオクタン単体の着火誘導時間よりも小さくなるという傾向をまだ再現できていないが、しかしながら着火促進効果を説明できる反応としてアルケンとベンジルラジカルとの反応がキーポイントとであることが示された。

4.2. 実験値との比較

構築したガソリンサロゲート燃料の燃焼反応モデルの妥当性を検討するために実験値との比較を行った。図 9 に圧力 25, 50 atm において測定した PRF/トルエン混合燃料の着火誘導時間の実験値[1]と計算値の比較を示す。実験と計算はよい一致を示している。

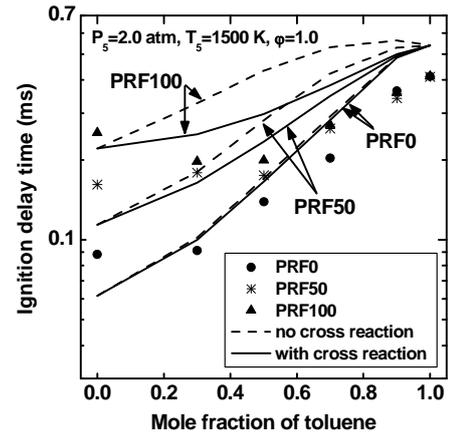


Figure 8. Comparison of ignition delay times [26] for the PRF/toluene mixtures as a function of toluene mole fraction at 1500 K, 2 atm.

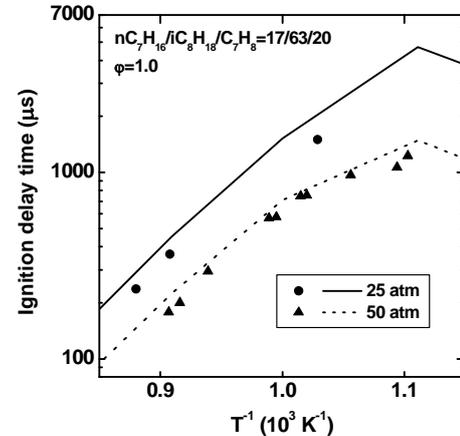


Figure 9. Comparison of ignition delay times between experiments [1] and model predictions for the gasoline surrogate mixtures at 25 and 50 atm.

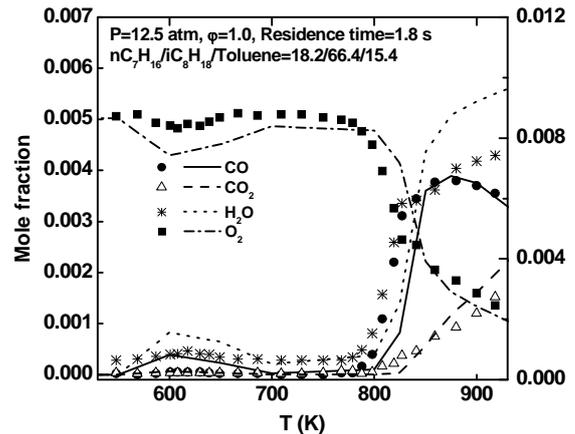


Figure 10. Comparison of species profiles in flow reactor between experiments [8] and model predictions at 12.5 atm.

また流通式反応管を用いて測定した生成物のプロファイル[8]と計算値を比較したものを図 10 に示す。図より本モデルは PRF/トルエン混合燃料の反応性を再現することができている。

以上、実験結果との比較から、本研究で構築したガソリンサロゲート燃料の燃焼反応モデルは、幅広い温度及び圧力条件下での PRF/トルエンの燃焼特性を予測することが可能である。一方、トルエンのイソオクタンに対する着火促進効果等、PRF/トルエンの反応性をすべて説明することができておらず、アルケンとベンジ

ラジカルの反応に注目してモデルの改良を行う必要性があると考えている。

5. エンジン燃焼の化学反応論的解析

オクタン価は燃料の着火性を示す代表的な指標である。またオクタン価は燃料の化学構造と関係があることがわかっている。そこで前節で構築した反応モデルを用いてオクタン価を計算することにした。Curranら [33] は、CFR エンジンで圧縮着火が起こる場合の限界圧縮比（CCR: Critical Compression Ratio）を測定し、CCR と RON の関係を実験的に求めた。CCR は燃焼反応モデルに基づいたゼロ次元エンジンシミュレーションにより評価することができるので、シミュレーションにより得られた CCR の値から RON を予測することが可能である。エンジンシミュレーションには熱損失や残留ガスの影響を考慮する必要がある。一般的には残留ガスはクリアランスボリューム分だけ考慮、熱損失は Woschni の経験式[34]等が用いられる。本研究のエンジンシミュレーションでも同様の手法を用いた。

図 11 に Curranら が実験により CCR と RON の関係、本モデルにより得られた PRF の CCR と RON の関係を示す。RON0 及び 100 では実験値と計算値は一致するが、RON50-95 では計算値は実験値よりも大きな CCR となる。これは主に PRF の反応モデルの性能に起因するものであり、反応モデルの改良が望まれる。

次に PRF80 にトルエンを 0-45%混合した燃料の RON の実験値と計算値を図 12 に示す。計算はモデルより求めた RON と

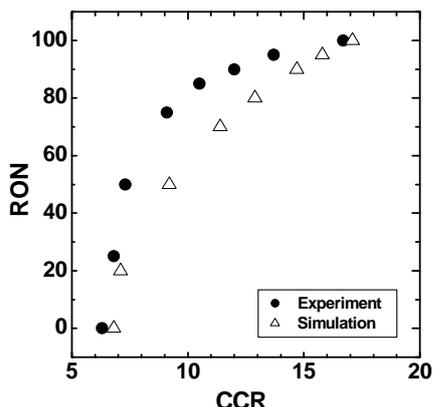


Figure 11. Relation of research octane number and critical compression ratio. Symbols are experimental results by Curran [33]. Lines are simulated CCR for PRF.

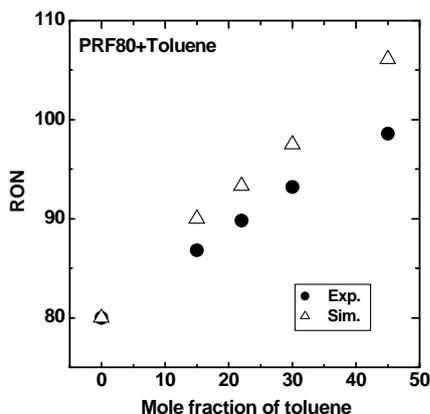


Figure 12. Measured and simulated research octane number of PRF80/toluene mixtures.

CCR の校正曲線を使って求めたものである。計算値は実験値よりもオクタン価を大きく見積もっているが、定性的にはトルエンの混合によるオクタン価の向上効果を再現できている。反応

経路解析及び感度解析によるとトルエンの混合効果は主にラジカルプールに対する影響効いている。

6. 結論

本研究では、内燃機関の燃焼への応用を目指し、幅広い温度及び圧力条件下に適用可能なガソリンサロゲート燃料（PRF/トルエン）の燃焼反応モデルを構築した。本モデルは、特にトルエンの燃焼反応モデルの大幅な改良、また PRF とトルエンの cross reaction も考慮されている。反応経路解析や感度解析によりトルエンは過酸化水素の分解や H ラジカルと酸素の反応による連鎖分岐反応以外に、温度 1000 K 以下の低温領域ではペルオキラジカルの分解が着火に重要な素反応であることがわかった。PRF/トルエン混合燃料の実験値と計算値との比較したところ、本モデルは広範な温度及び圧力条件下で衝撃波管の着火誘導時間や流通式反応管での生成物プロファイルを予測することができる。ただしトルエンによるイソオクタン着火促進効果については議論の余地があるものの、アルケンとベンジルラジカル反応が重要であることが示唆された。また構築したガソリンサロゲート燃焼のモデルを用いてオクタン価の計算も行った。計算では PRF にトルエンを混合した時の RON 向上効果を予測することができた。このように本研究ではガソリンサロゲート燃料の反応モデルを構築し、実際のエンジン内現象への応用を試みる事ができた。今後のエンジンや燃料開発のためのツールとして反応モデルが有用であることを示せた。

参考文献

1. B. M. Gauthier, D. F. Davidson, R. K. Hanson, *Combustion and Flame* 139, 300, 2004.
2. W. J. Pitz, N. P. Cernansky, F. L. Dryer, F. N. Egolfopoulos, J. T. Farrell, D. G. Friend, H. Pitsch, SAE paper 2007-01-0175, 2007.
3. C. V. Naik, W. J. Pitz, M. Sjoberg, J. E. Dec, J. Orme, H. J. Curran, J. M. Simmie, C. K. Westbrook, 2005 Joint meeting of the US Section of Combustion Institute, UCRL-CONF-208916, 2005.
4. M. Yahyoui, N. D. -Chaumeix, P. Dagaut, C. E. Paillard, S. Gail, *Proc. Combust. Inst.* 31, 385, 2007.
5. R. Ogink and V. Golovitchev, SAE Paper 2002-01-1745, 2002.
6. J. Andrae, D. Johansson, P. Bjorbornbom, P. Risber, G. Kalghatgi, *Combustion and Flame*, 140, 267, 2005.
7. J. Andrae, P. Bjornbom, R. F. Cracknell, G. T. Kalghatgi, *Combustion and Flame* 149, 2-24, 2007.
8. M. Chaos, Z. Zhao, A. Kazakov, P. Gokulakrishnan, M. Angioletti, F. L. Dryer, 5th US Combustion Meeting, 2007.
9. W. J. Pitz, R. Seiser, J. W. Bozzelli, I. Da Costa, R. Fournet, F. Billaud, F. Battin-Leclerc, K. Seshadri, C.K. Westbrook, In Proceedings of the 2nd Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute, 2001.
10. M. A. Oehlschlaeger, D. F. Davidson, R.K. Hanson, WSSCI Fall 2005 Meeting.
11. M. A. Oehlschlaeger, D.F. Davidson, R.K. Hanson, *Combustion and Flame* 147, 195-208, 2006.
12. M. A. Oehlschlaeger, D.F. Davidson, R.K. Hanson, *J. Phys. Chem. A* 110, 9867-9873, 2006.
13. T. Seta, M. Nakajima, A. Miyoshi, *J. Phys. Chem. A* 110, 5081-5090, 2006.
14. G. Silva, C. Chen, J. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A* 111, 8663-8676, 2007.
15. Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y.

- Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
16. Y. Murakami, T. Oguchi, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem.*, 2007, in press.
17. S. J. Klippenstein, A. F. Wagner, R. C. Dunbar, D. M. Wardlaw, S. H. Robertson, J. A. Miller, Varilfex Version 1.13m, 2003.
18. M. Bartels, J. Edelbattel-Einhaus, K. Hoyer mann, *Symp. Int. Combust. Proc.* 22, 1041, 1989.
19. J. L. Emdee, K. Brezinsky, I. Glassman, *J. Phys. Chem.* 96, 2151-2161, 1992.
20. H. Hippler, C. Reihs, J. Troe, *Symp. Int. Combust. Proc.* 23, 37-43, 1991.
21. Gilbert, R. G.; Smith, S. C.; Jordan, M. J. T., UNIMOL program suite (calculation of fall-off curves for unimolecular and recombination reactions) (1993). Available from the authors: School of Chemistry, Sydney University, NSW 2006, Australia or by email to: gilbert_r@summer.chem.su.oz.au.
22. Kee, R. J., Rupley, F. M., Miller, J. A., Coltrin, M. E., Grcar, J. F., Meeks, E., Moffat, H. K., Lutz, A. E., Dixon-Lewis, G., Smooke, M. D., Warnatz, J., Evans, G. H., Larson, R. S., Mitchell, R. E., Petzold, L. R., Reynolds, W. C., Caracotsios, M., Stewart, W. E., Glarborg, P., Wang, C., McLellan, C. L., Asigun, O., Houf, W. G., Chou, C. P., Miller, S. F., Ho, P., Young, P. D., Hodgson, D. W., Petrova, M. V. and Puduppakkam, K. V., CHEMIKIN Release 4.1, Reaction Design, San Diego, CA, 2006.
23. G. Pengloan, Ph.D. Thesis, University of Orleans, 2001.
24. M. A. Oehlschlaeger, private communication.
25. G. Pengloan, Ph.D. Thesis, University of Orleans, 2001.
26. Y. Sakai, H. Ozawa, T. Ogura, A. Miyoshi, M. Koshi, W. J. Pitz, SAE paper 2007-01-4104, 2007.
27. T. Ogura, Y. Sakai, A. Miyoshi, M. Koshi, P. Dagaut, *Energy & Fuels*, 2007 in press.
28. I. Da Costa, R. Fournet, F. Billaud, F. Battin-Leclerc, *Int. J. Chem. Kinet.* 35, 503-524, 2003.
29. G. Vanhove, G. Petit, R. Minetti, *Combustion and Flame* 145, 521-532, 2006.
30. A. Fahr, S. E. Stein, *Twenty-Second Sympo. (International) on Combustion*, 1023-1029, 1988.
31. W. Tsang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20, 221-273, 1991.
32. L. Vereecken, J. Peeters, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, , 2807-2817, 2003.
33. H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, *Proc. Combust. Inst.* 26, 2669, 1996.
34. J. B. Heywood, "Internal Combustion Engine Fundamentals", McGraw-Hill, 1988.