

機関番号：13401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009年度～2010年度

課題番号：21760151

研究課題名 (和文) エンジン内での燃料からナノ粒子生成過程の解明

研究課題名 (英文) A Study on the Formation of PAHs in the Internal Combustion Engine

研究代表者

酒井 康行 (SAKAI YASUYUKI)

福井大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70511088

研究成果の概要 (和文)：

エンジン内での燃料の着火・燃焼からナノ粒子成長に至る一連の過程において、燃料の着火、ナノ粒子生成の前駆体となる多環芳香族生成に大きく関与するアルケン等のフラグメント生成は未解明な点が多い。ノルマルヘプタン/イソオクタン/トルエン混合燃料は、ガソリンの燃焼シミュレーションに必要な最低限のサロゲート (代表) 燃料であるとされている。本研究では、エンジン内での燃焼条件に適用可能なガソリンサロゲート燃料の燃焼反応モデルの構築を目的とした。

文献データ・量子化学計算などから反応モデルを構築し、エンジン燃焼条件で重要である低温酸化反応機構を詳細に反映させたガソリンサロゲート燃料の燃焼反応モデルを構築することができた。またモデル評価に必要な着火遅れ時間等の実測値を得るために、高圧衝撃波管、定容燃焼器の設計・試作を行った。

研究成果の概要 (英文)：

On the growth of nano-particles in the internal combustion engines starting from the ignition and combustion of fuels, following points were little known; the ignition mechanism of real fuels, and the reaction mechanism of unsaturated species which strongly related to the production of poly aromatic hydrocarbons, the precursor of the nano-particle. The ternary mixture of n-heptane, iso-octane, and toluene is assumed to be a minimum surrogate fuel, which is a model fuel for the combustion simulation of gasoline. The goal of this study is the development of the detailed chemical kinetic model for the oxidation of gasoline surrogate fuels under the engine environment.

The model was constructed based on the literature data and the quantum chemical calculations. The proposed gasoline surrogate fuel model includes low temperature oxidation kinetics, which is important under the engine environment. And, to obtain the measurement data such as ignition delay times for the validation of the model, high-pressure shock tube and constant volume chamber were designed and developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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, 内燃機関, ナノ PM, 化学反応

## 1. 研究開始当初の背景

ディーゼル自動車から排出される粒子状物質 (PM: Particulate Matter) の規制は年々強化されつつある一方で、近年は粒径 50 nm 以下の粒子 (ナノ PM) の有害性が指摘され始めている。ナノ PM は質量としては少ないものの、粒子数の割合では PM の大部分を占めており、相対的に表面積も大きいため、呼吸器官への残留による健康悪影響が懸念されている。またガソリン自動車からの排出も確かめられおり、ナノ PM に対する規制が予想される。ナノ PM はその粒径からフィルター等で捕集することは限界があり、本質的に燃焼により排出を改善する必要がある。しかしながら、その生成過程については明らかになっていない。

PM は、燃焼反応により生成された多環芳香族炭化水素 (PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) を前駆物質として、核形成・凝集・表面成長などの物理過程、また同時に酸化反応を経て生成すると考えられている。前駆体である PAHs の生成機構は、以下の 2 経路が提案されている。

1) 燃料成分中の芳香環が付加反応を繰り返す経路

2) 燃料が一旦分解・酸化して生成したアセチレンなど二重結合や三重結合を持つ化学種が、その後、付加反応を繰り返して芳香環を生成する経路

文献調査の結果、1) については数多くの研究報告が近年なされており、実験値を定量的に再現することができる芳香環の成長過程を記述するモデルが提案されている。一方で、2) の燃料からアルケン、アセチレン等のフラグメントが生成し付加する過程についてのモデルは提案されているものの、実験値を定性・定量的に再現することはできていない。また燃料の燃焼過程でこれらアルケン等がどのように生成するのかも明らかになっていない。以上のように、エンジン内での燃料の着火・燃焼からナノ粒子成長に至る一連の過程において、燃料の着火、ナノ粒子生成の前駆体となる多環芳香族生成に大きく関与するアルケン等のフラグメント生成に特に焦点をあてる必要がある。

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 らは、ガソリンとノルマルヘプタン ( $nC_7H_{16}$ )、イソオクタン ( $iC_8H_{18}$ )、トルエン ( $C_6H_5CH_3$ ) の三成分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<sup>(1)</sup>。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<sup>(2)</sup>。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二成分混合燃料はオクタン価を決める標準燃料 (PRF: 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。

## 参考文献

- (1) B. M. Gauthier, D. F. Davidson, R. K. Hanson, Shock tube determination of ignition delay times in full-blend and surrogate fuel mixtures, *Combust. Flame* 139, p.300-311 (2004)
- (2) W. J. Pitz, N. P. Cernansky, F. L. Dryer, F. N. Egolfopoulos, J. T. Farrell, D. G. Friend, H. Pitsch, Development of an Experimental Database and Chemical Kinetic Models for Surrogate Gasoline Fuels, *SAE paper* 2007-01-0175 (2007)

## 2. 研究の目的

エンジン内での燃料の着火・燃焼からナノ粒子成長に至る一連の過程において、燃料の着火、ナノ粒子生成の前駆体となる多環芳香族生成に大きく関与するアルケン等のフラグメント生成は未解明な点が多い。ノルマルヘプタン/イソオクタン/トルエン混合燃料は、ガソリンの燃焼シミュレーションに必要な最低限のサロゲート (代表) 燃料であるとされている。本研究では、燃料の着火からナノ粒子成長過程までのシミュレーションを可能にするために、エンジン内での燃焼条件に適用可能なガソリンサロゲート燃料の燃焼反応モデルの構築を目的とした。

## 3. 研究の方法

燃焼反応モデルに含まれる素反応、反応速度定数、熱力学データは、文献、量子化学計算から推測してモデルに反映させた。また構築した燃焼反応モデルは、衝撃波管で測定された着火遅れ時間と比較することにより評価した。

#### 4. 研究成果

スタートモデルとして代表者らの構築した PRF/トルエン詳細反応モデル<sup>(3)</sup>に対し、以下に示す改良を行った。PRF サブモデル、C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub> ベースモデルについては三好により開発が進められている詳細反応モデル自動生成プログラム KUCRS (Knowledge-basing Utilities for Complex Reaction Systems) の最新版のモデル<sup>(4)(5)</sup>に置き換えた。トルエンサブモデルについては、Murakami らによるベンジルラジカル + O<sub>2</sub><sup>(6)</sup>、Silva らによるメチルフェニルラジカル + O<sub>2</sub><sup>(7)</sup>の検討を参考に低温酸化反応機構の素反応、熱力学データを見直した。改良したモデルには934化学種、2940反応が含まれる。

図1にノルマルヘプタン/イソオクタン/トルエン (17/56/28 mol%) 混合燃料の着火遅れ時間の衝撃波管により測定値とモデルによる計算値の比較を示す。計算は定容断熱条件を仮定し、反応開始から反応系の温度が1600 Kに到達するまでの時間を着火遅れ時間と定義した。また測定値は実験による相関式から圧力5.0 MPaに補正したものである。反射衝撃波背後温度800-1200 K、圧力5.0 MPa、当量比0.5-2.0の条件において、測定値と計算値はほぼ一致している。同様にノルマルヘプタン/トルエン (28/72 mol%) 混合燃料の着火遅れ時間の測定値と計算値の比較を図2に示す。反射衝撃波背後温度800-1200 K、圧力1.0-5.0 MPa、当量比0.3の条件において、測定値と計算値は2倍程度の差があるものの、温度依存性や圧力依存性等の定性的な傾向は一致している。以上のように、改良したガソリンサロゲート燃料の詳細反応モデルは、衝撃波管による着火遅れ時間を様々な温度、圧力、当量比条件下において再現することができている。モデルに含まれているノルマルヘプタン/イソオクタン/トルエン混合燃料の着火反応機構は定性、定量的にも正しく記述されていると判断した。

また詳細は省くが、近年に報告されているエンジン内での多段着火の様子もこのモデルで再現可能であることが確認されている。したがって、現在のところ欠けていた燃料からフラグメント生成までの反応過程のモデルを提案することができた。

#### 参考文献

- (3)Y. Sakai, A. Miyoshi, M. Koshi, and W. J. Pitz, A kinetic modeling study on the oxidation of primary reference fuel-toluene mixtures including cross reactions between aromatics and aliphatics, *Proc. Combust. Inst.* 32, p.411-418 (2009)  
(4)A. Miyoshi, *KUCRS software library*, revision 20110107m2, available from the

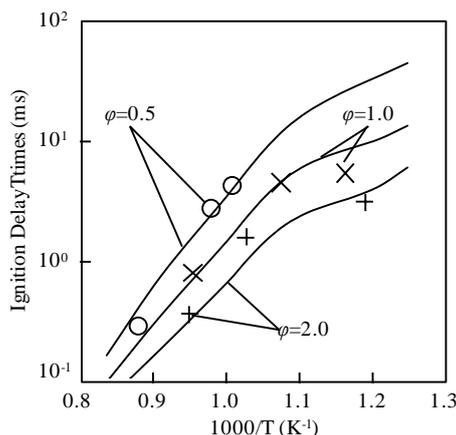


図1 初期圧力5 MPaでの着火遅れ時間の計算値(実線)と実験値(シンボル)の比較。燃料はノルマルヘプタン/イソオクタン/トルエン(17/56/28 mol%) /空気混合気を使用。実験値は衝撃波管により測定<sup>(1)</sup>。

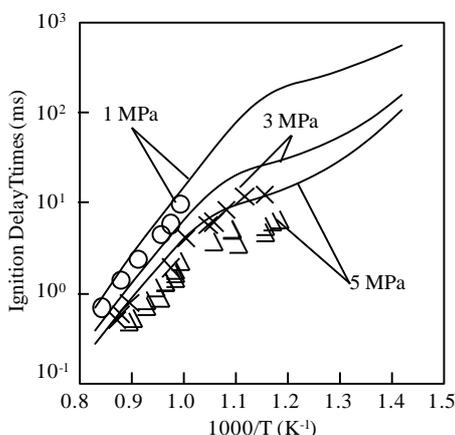


図2 各初期圧力条件での着火遅れ時間の計算値(実線)と実験値(シンボル)の比較。燃料は当量比0.3のノルマルヘプタン/トルエン(28/72 mol%) /空気混合気を使用。実験値は衝撃波管により測定<sup>(8)</sup>。

author. See the web: <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/KUCRS/> for update information. The program uses THERM program<sup>(10)</sup> for thermodata generation.

- (5)E. R. Ritter, J. W. Bozzelli, THERM: Thermodynamic Property Estimation for Gas Phase Radicals and Molecules, *Int. J. Chem. Kinet.* 23, p.767-778 (1991)  
(6)Y. Murakami, T. Oguchi, K. Hashimoto, Y. Nosaka, Theoretical Study of the Benzyl + O<sub>2</sub> Reaction: Kinetics, Mechanism, and Product Branching Ratios, *J. Phys. Chem. A* 111, p.13200-13208 (2007)  
(7)G. D. Silva, C.-C. Chen, J. W. Bozzelli, Toluene Combustion: Reaction Paths, Thermochemical Properties, and Kinetic Analysis for the Methylphenyl Radical + O<sub>2</sub> Reaction, *J. Phys. Chem. A* 111, p.8663-8676 (2007)  
(8)J. Herzler, M. Fikri, K. Hitzbleck, R.

Starke, C. Schulz, P. Roth, G. T. Kalghatgi, Shock-tube study of the autoignition of n-heptane/toluene/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures, *Combust. Flame* 149, p.25-31 (2007)

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1件)

①酒井 康行, 安東 弘光, 桑原 一成, アルカン簡略化燃焼反応モデルの中間生成物反応パッケージ, 自動車技術会論文集 Vol.42, No.1, January 2011, 213-218, 査読有

[学会発表] (計4件)

①渡邊 貴文, 酒井 康行, 安東 弘光, 量子化学計算によるデカリンの低温酸化反応機構の検討, 第47回燃焼シンポジウム, 札幌, 2009年12月4日

②Y. Sakai, T. Watanabe, H. Ando, A. Miyoshi, THEORETICAL INVESTIGATIONS ON THE REACTIONS OF CYCLOHEXYL AND DECALYL PEROXY RADICALS, 33rd International Symposium on Combustion, Beijing, China, August 3, 2010

③酒井 康行, 安東 弘光, 桑原 一成, アルカン簡略化燃焼反応モデルの中間生成物反応パッケージ, 自動車技術会 2010年秋季大会, 北九州, 2010年10月1日

④酒井 康行, 前田 博貴, 中村 昭裕, 安東 弘光, トルエン詳細反応モデルの改良と着火過程の反応論的考察, 第48回燃焼シンポジウム, 福岡, 2010年12月1日

[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]

無

6. 研究組織 (計1名)

(1)研究代表者

酒井 康行 (SAKAI YASUYUKI)

福井大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 70511088

(2)研究分担者 (0名)

(3)連携研究者 (0名)