

NO₂添加の低温酸化・着火遅れに与える
影響についての化学反応論的研究

(Chemical Kinetics Study About the Effect of NO₂ Addition on
Low Temperature Oxidation and Ignition Delay)

学位取得年月 2022 年 9 月

葛 晰遥

目次

第1章 序論	1
1.1. 研究背景	1
1.1.1. 地球温暖化	1
1.1.2. 産業別の CO ₂ 排出量	2
1.1.3. 各国の電源構成比	2
1.1.4. 今後の自動車保有台数の推移	3
1.1.5. 自動車業界の排出ガス規制と技術動向	4
1.1.6. 内燃機関の燃焼方式と熱効率	5
1.1.7. 着火遅れ時間	6
1.1.8. 近年の内燃機関開発	7
1.2. 既往研究動向	8
1.2.1. 炭化水素燃料の燃焼特性	8
1.2.2. 詳細反応機構	8
1.2.3. 炭化水素の着火遅れ・層流燃焼速度と詳細反応機構	9
1.3. 化学種添加による着火遅れ時間に及ぼす影響に関する既往研究	10
1.3.1. EGR ガス中の CO ₂ ・H ₂ O・THC が着火遅れに及ぼす影響	10
1.3.2. NO _x 添加の自着火時期に及ぼす影響	11
1.4. 本研究の目的	14
1.5. 本論文の構成	15
第2章 NO _x 添加燃焼実験	16
2.2. NO ₂ 濃度計測と実験手順	17
2.3. NO ₂ 添加燃焼実験結果	19
2.4. 本章の結言	21
第3章 NO _x 反応機構構築	22
3.1. NO _x 反応機構構築と NO ₂ 添加燃焼実験再現計算	22
3.1.1. NO _x 反応機構構築と 0 次元反応計算による RCM 実験再現手法	22
3.1.2. NO ₂ 添加燃焼実験再現計算	26
3.1.3. NO ₂ 添加燃焼実験再現の反応解析	28
3.2. 本章の結言	32
第4章 NO _x 反応機構修正	33
4.1. NO _x と酸水素系ラジカルの反応速度定数の確認と修正	33
4.1.1. HNO ₃ 生成反応の反応速度定数の妥当性確認	33
4.1.2. HONO 生成反応の反応速度定数の計算及び比較	35

4.1.3.	RCM 再現計算による HONO 生成反応速度定数修正影響把握	38
4.1.4.	SI 燃焼場への NO 添加燃焼実験再現	40
4.1.5.	修正 NO _x 反応機構の反応解析	45
4.2.	NO _x と炭化水素系中間生成物との反応の検討	47
4.2.1.	NO _x と炭化水素系中間生成物の反応の整理	47
4.2.2.	RNO ₂ 生成反応の追加	48
4.2.3.	RNO ₂ の物性係数算出	54
4.2.4.	RNO ₂ 後続成反応の追加	55
4.2.5.	NO _x による開始反応/中間生成物との反応の追加	57
4.2.6.	反応速度定数修正/反応追加の着火遅れ時間への影響	60
4.3.	修正 NO _x 反応機構の妥当性確認	61
4.3.1.	修正 NO _x 反応機構を用いた SI 燃焼場への NO 添加燃焼実験再現	61
4.3.2.	ノルマルヘプタンに対する NO ₂ 添加着火遅れ計測結果との比較	62
4.4.	本章の結言	64
第 5 章	NO _x 添加の着火影響メカニズム	66
5.1.	ノルマルヘプタンの NO ₂ 添加着火影響解析	66
5.2.	イソオクタンの NO ₂ 添加着火影響解析	69
5.3.	ノルマルヘプタン・イソオクタンの NO ₂ 添加着火影響の差異解析	71
5.4.	本章の結言	76
第 6 章	NO _x 添加のエンジン自着火への影響	78
6.1.	NO _x 添加のエンジン自着火への影響把握と活用の可能性	78
6.2.	本章の結言	85
第 7 章	結論	86
	参考文献	88
	謝辞	93

第1章 序論

1.1. 研究背景

1.1.1. 地球温暖化

近年、地球温暖化が世界において解決すべき問題として注目されている。地球温暖化による気温上昇で表面化するリスクは数多くあり、海面上昇による被害や気温上昇、干ばつによる食糧不足や供給安定性の低下、海域の生態系への影響などが挙げられる。特に海面上昇については、1880年から2012年にかけて世界平均気温は0.85°C上昇したのに対して、1901年から2010年にかけては海面が0.19m上昇したという報告もある⁽¹⁾。図1.1は、世界の二酸化炭素(CO₂)排出累積と世界の平均気温上昇量の関係を示したものである⁽²⁾。図中、温度の上昇と温室効果ガスの排出量は相関関係が見られることから地球温暖化の主な原因がCO₂などの温室効果ガスだと考えられている。そして、現状のまま2100年に至ると世界平均気温が0.3~4.8°C上昇し、海面水位が0.26~0.82m上昇すると予見されている。こうした問題を解決するべく、COP21が開催され、世界各国でCO₂排出削減目標が立てられた。日本国内においては2030年までに2013年度比で26%のCO₂を削減、2050年には80%を削減するという厳しい目標が立てられており、CO₂の削減に向け舵が切られている。

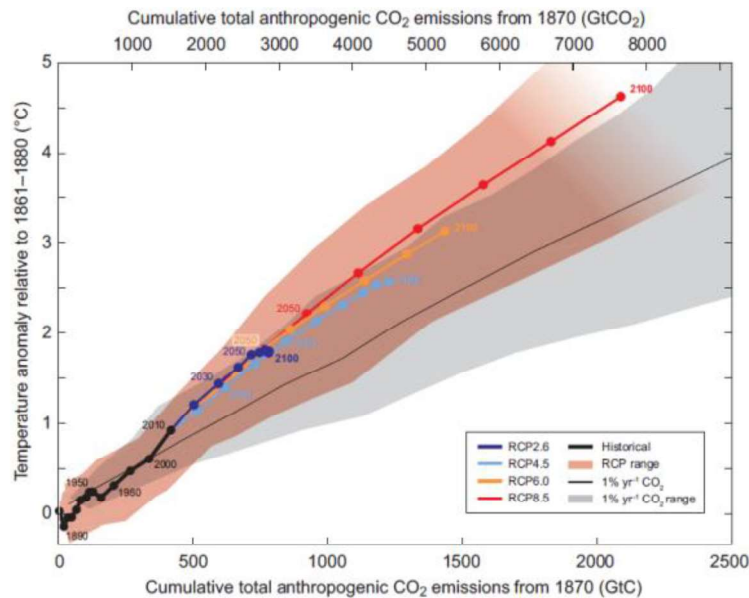


Fig. 1.1. The relation of World CO₂ emission and Average temperature rise⁽²⁾.

1.1.2. 産業別の CO₂ 排出量

地球温暖化の主要因の一つである CO₂ の排出要因をしてみる。図 1.2 は世界の CO₂ 排出割合を産業別にまとめたグラフである⁽³⁾。CO₂ 排出量は発電 42%・工業 19%・輸送 24% の 3 部門で 85%を占めていることが分かる。発電部門では火力発電，工業部門では製鉄，輸送部門では車や飛行機と化石燃料を利用してエネルギーを得て賄っている分野が多く存在している。地球温暖化の原因とされる CO₂ 排出削減には社会全体での化石燃料からの脱却が必要不可欠であると言える。

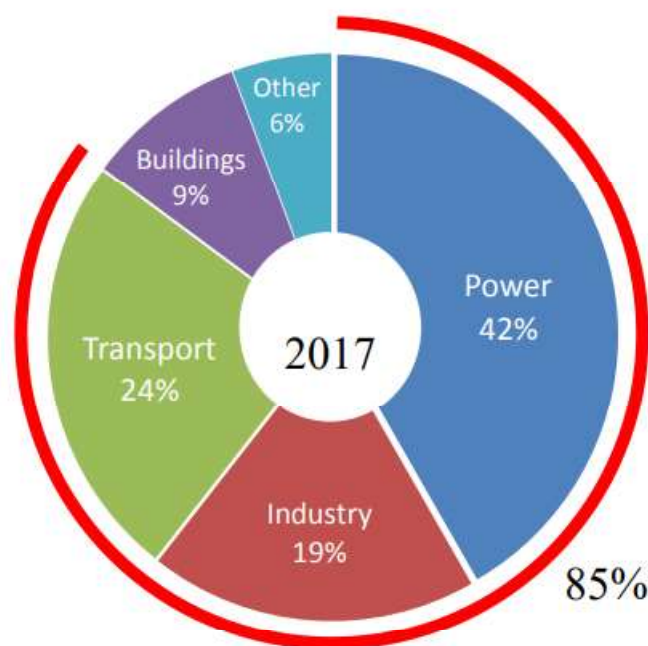


Fig. 1.2. Energy-related CO₂ emissions by sector in the world⁽³⁾.

1.1.3. 各国の電源構成比

CO₂ 排出量が最も多い発電部門について、国別の発電電力量・電源構成比率について見てみる。図 1.3 は 2019 年における国別発電量と電源構成比率である⁽⁴⁾。欧州を見るとフランスは電源の 80%以上を非化石燃料で賄っているのに対し、イギリス，イタリア，ドイツは、50%以上を化石燃料に依存しており、欧州内でも電源構成比率に差が見られる。北米についても同様にカナダは化石電源比率が 20%程度に留まっているのに対し、アメリカは化石電源比率が 60%程度である。また、日本，中国，インドは 80%が化石電源であることが分かる。化石電源比率が高い国は総じて、発電電力量が大きい傾向にあり、発電部門の CO₂ 排出量には、電力需要の高い地域の化石燃料依存度を下げていくことが求められる。

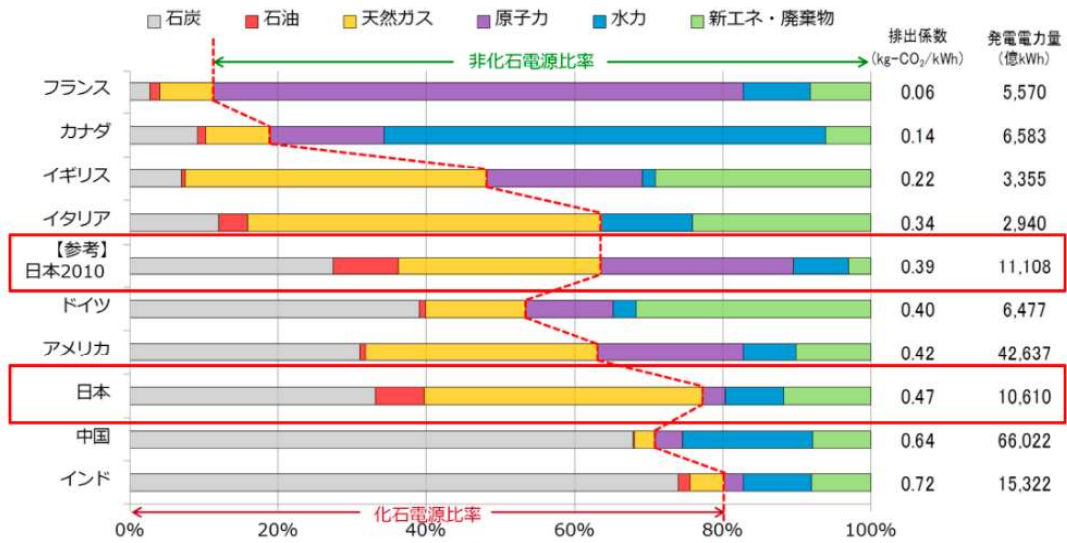


Fig. 1.3. Amount of electricity generated and power source composition ratio by country ⁽⁴⁾.

1.1.4. 今後の自動車保有台数の推移

続いて CO₂ 排出量 2 位の輸送部門について、今後の自動車台数の推移を見てみる。図 1.4 に 2050 年までの世界の四輪車保有台数推移の予測を、図 1.5 に単位台数(1.3 億台)における国別の保有台数内訳の予測を示す⁽⁵⁾。図 1.4 を見ると自動車保有台数は、年々増加していくことが予測されており、2050 年には、2015 年比 1.6 倍に達すると見込みである。特に中国、インドなどの経済発展が著しいアジア圏での保有台数の増加が顕著になることが図 1.5 から分かる。これらのことから運輸部門全体の CO₂ 排出量低減には、特に新興国の自動車 CO₂ 排出量低減が重要になるものと考えられる。

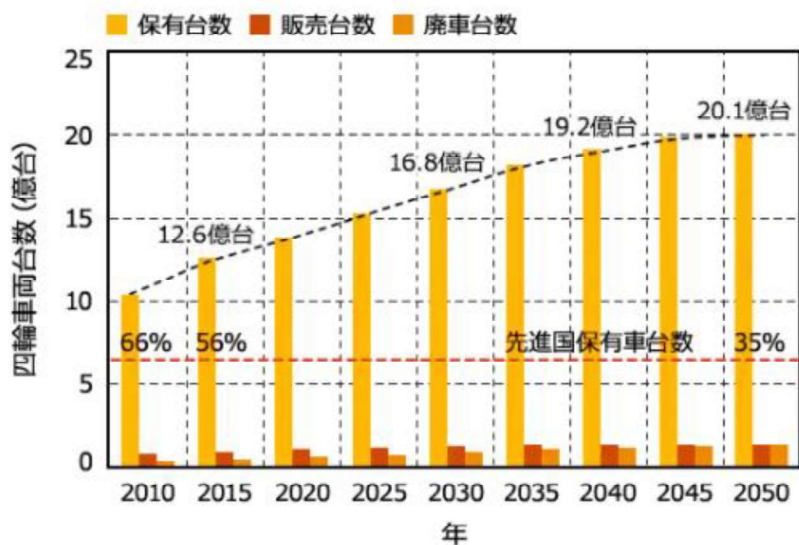
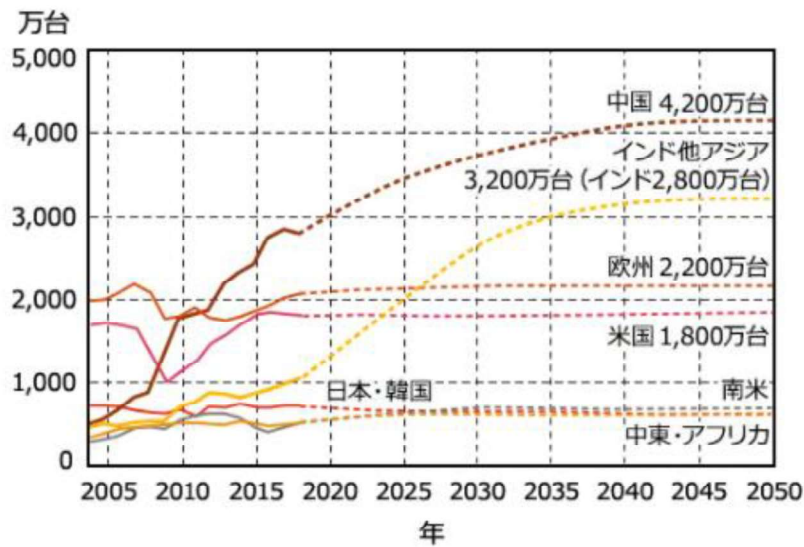


Fig. 1.4. Forecast of global car ownership trends ⁽⁵⁾.

Fig. 1.5. Forecast of car ownership breakdown by country ⁽⁵⁾.

1.1.5. 自動車業界の排出ガス規制と技術動向

自動車に対する CO₂ 排出量削減規制は年々強化されている。図 1.6 に各国の新車販売に対する CO₂ 排出量削減規制の推移と今後の目標を示す⁽⁶⁾。図中、縦軸は 1km あたりの CO₂ 排出量を表しており、実線は既に決定された規制値、破線は今後の目標値を表している。図を見ると、2000 年から先進国、発展途上国問わず、どの国においても CO₂ 排出量の規制は強化されていることがわかる。特に厳しい規制を課している EU では、2000 年時に 170g/km であった規制値が 2010 年では 140g/km、2021 年には 100g/km を下回る規制値が設けられている。また、その後も、CO₂ に対する規制は留まることなく 2030 年度には、およそ 60g/km という厳しい目標が立てられており、今後の自動車保有台数の増加を踏まえると CO₂ 排出規制はさらに厳格化されることが予想される。

近年、自動車の CO₂ 排出量削減の観点から、自動車動力源の電動化や、バイオ燃料・e-fuel 等のカーボンニュートラル燃料の導入に向けた研究・開発が盛んに行われている。とりわけ EV は自動車 CO₂ 排出量の大幅削減が期待されているが、発電にともなう CO₂ 排出が電源構成に依存するため、発電部門・運部部門合算での CO₂ 排出量低減効果は限定的なものとなる懸念がある。

バイオ燃料は大気中の CO₂ を原資の一部として生成される燃料であり、実質的な CO₂ 排出量をゼロに抑えることが可能である。e-fuel は再生可能資源から得た電気エネルギーをもとに生成された燃料であり、バイオ燃料同様実質的な CO₂ 排出量をゼロ化が期待されている。これらカーボンニュートラル燃料は、既存機器機構の大きな変更なく CO₂ 排出量を低減することが期待されるが、製造コスト、製造インフラ面に課題があり、実用化には一定の期間を要するものと考えられる。

これらのことから、社会全体での CO₂ 排出量削減に向けて、従来動力源である内燃機関は電動化技術との協調に加え、その熱効率の継続的向上、カーボンニュートラル燃料特性への適合が求められると考えられる。

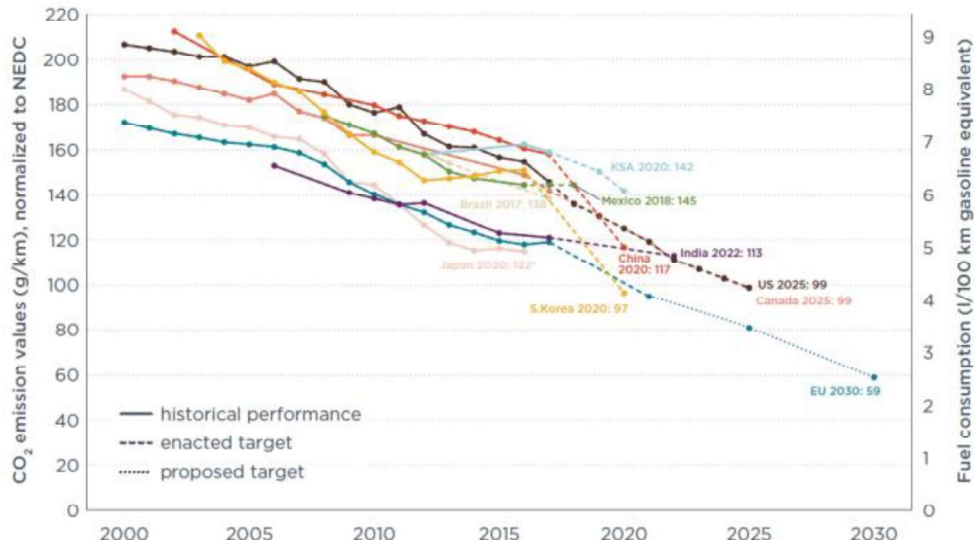


Fig. 1.6. Forecast of car ownership breakdown by country ⁽⁶⁾.

1.1.6. 内燃機関の燃焼方式と熱効率

オットーサイクルの理論熱効率の式から、比熱比、圧縮比の向上が熱効率向上に有効であることはよく知られている。比熱比向上の代表的な手段としてはリーン燃焼があげられる。一般的な火花点火式ガソリン内燃機関では、空気中の酸素と燃料が過不足なく反応する理論空燃比にて燃焼が行われる。リーン燃焼では、理論空燃比以上に燃料空気混合気を調整することで、混合気の比熱比を向上させ燃焼することで熱効率向上を図るが、燃料希薄化に伴う燃焼安定性低下、燃焼期間長期化が課題である。

$$\eta_{otto} = 1 - \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{\kappa-1} \quad (1-1)$$

これらの課題を解決する燃焼方式として HCCI(Homogeneous Charge Compression Ignition) 燃焼があげられる。HCCI 燃焼は燃料と空気を燃焼室全域で濃度が均一になるように混合し、ピストンの圧縮による温度上昇を利用し、燃料を自着火させる燃焼方式である。HCCI 燃焼は同時多点的に着火が起こるとされており、一般的な火花点火式内燃機関の火炎伝播燃焼に比べ、希薄条件下でも短い燃焼期間を実現できる特徴を持つ。また、着火が燃料の化学反応に依存する性質上、筒内圧縮端温度の高温化を要求し、高圧縮比が必要となるため、比熱比向上と合わさり更なる熱効率向上が期待されている。一方、HCCI 燃焼の課題

は着火制御，運転範囲拡大にある．先にも述べたが，着火を燃料の化学反応に依存する HCCI 燃焼は，筒内温度，圧力，ガス組成の緻密な制御が要求される．また，着火が同時多点的に発生する性質上，高負荷運転領域では燃焼が急峻になり，圧力振動を伴うノッキングの発生が問題となる．

上記の HCCI 燃焼の課題に対し，マツダは火炎伝播と自着火の特性を併用した SPCCI(Spark Controlled Compression Ignition)燃焼技術を開発し，量産化に成功している．SPCCI 燃焼は，火花点火によって発生する膨張火炎球により，未燃混合気を圧縮することで筒内温度を自着火発生温度に制御し，自着火させることで従来比最大で 20%の熱効率改善を可能としている⁽⁷⁾．

これらのことから内燃機関の熱効率向上には，自着火燃焼の活用が求められると考えられ，燃料の自着火制御性の拡大が熱効率向上の課題になると筆者は考える．

1.1.7. 着火遅れ時間

着火遅れ時間とは，燃料が自着火するまでの時間であり，内燃機関での燃料の自着火時期に深く関わるパラメータの一つである．着火遅れ時間は，物理的着火遅れ時間と化学的着火遅れ時間の二つに大別することができ，エンジン燃焼における物理的着火遅れ時間はインジェクターから液体燃料が噴霧されてから気化し空気と混合して可燃混合気を形成するまで時間を指し，化学的着火遅れ時間は燃料が着火する環境が整ってから燃料が実際に急激な発熱反応を示すまでの遅れ時間を指す．以降，本研究での着火遅れ時間は化学的着火遅れ時間を指す．

図 1.7 に燃料が着火に至るまでの OH および温度履歴を示す．燃料が高温高压条件下におかれると時間経過とともに OH の割合が上昇し，温度が微増した後 OH の割合が減少する．OH が最初にピークをとる際の発熱を，冷炎と呼び，この期間では低温酸化反応が支配的である．冷炎は，連鎖分岐反応により生成された OH 等のラジカルによる反応の発熱集合体であり，この発熱による系の温度上昇が反応平衡を変化させ，低温酸化反応が終了する．冷炎後の反応は H₂O₂-LOOP と呼ばれ，比較的緩やかな発熱を伴う反応を経過した後，急峻な OH と温度の上昇を伴う熱炎反応が発生する．H₂O₂-LOOP は炭化水素に共通した反応であるのに対し，低温酸化による冷炎の発現有無・時期は燃料の分子構造や雰囲気条件に依存する特徴を持つ．特に，ノルマルアルカンでは強い冷炎が観測され易いと言われている．

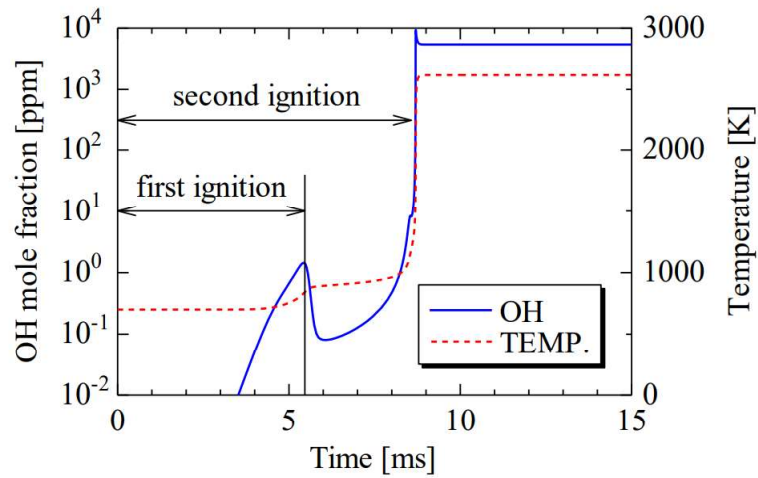


Fig. 1.7. Temporal variation of temperature and OH*.

1.1.8. 近年の内燃機関開発

近年、製造業では、モデルベース開発（MBD：Model Base Development）と呼ばれる手法が取り入れられている。机上での開発を精度よく行うことにより、時間・金銭的コストの高い実物での評価を削減し開発の効率化が図られている。自動車を構成する多くのコンポーネントに対して適応されており、内燃機関もその一つである。内燃機関の筒内燃焼を数値計算で再現しようとするとは様々なモデルが必要となる。吸排気バルブの開閉、吸排気ガスの流動、インジェクターからの噴霧モデル、燃料の詳細反応モデルなど多岐に渡る。ガソリン燃料の組成は、数百種類の化学種が混在すると言われており、現時点で全てを網羅することはできていないものが、5~7種の代表成分によりガソリン燃料を模擬することが可能となってきている。特に自着火挙動は燃料の気相反応に強く依存するため、詳細反応モデルの拡充が燃焼制御技術を構築していく上で重要となるものと考えられる。

1.2. 既往研究動向

1.2.1. 炭化水素燃料の燃焼特性

炭化水素燃料は、最も身近にあるエネルギー源の一つである。家庭用のガスや自動車など日常生活に頻繁に使用されている。炭化水素燃料は、アルカンやアルケンといった単結合や二重結合で構成されるものやシクロアルカンやベンゼンといった環状構造を持つものなど多種多様の化学種が該当する。これらを効率よく燃焼させることにより無駄なくエネルギーを取り出すことが求められる。

高効率な燃焼の実現には、その炭化水素燃料の燃焼特性を十分に理解した上での制御が必要不可欠である。炭化水素の着火・燃焼特性の研究においては、自動車や飛行機など実用機に用いるガソリンや軽油、ジェット燃料を対象に、その化学反応特性に関する研究が幅広く行われてきた。

例えばガソリンにおいては、エンジン燃焼挙動の把握の観点から着火遅れ時間や層流燃焼速度に関する研究がなされている。一般的な火花点火式ガソリンエンジンでは、高温高圧下で燃焼を行った場合、ノッキングと呼ばれる強い圧力波が発生しエンジンピストンや点火プラグに深刻なダメージを与える場合がある⁽⁸⁾。ノッキングは火花点火によって形成された火炎が筒内を伝播しきる以前に、筒内の未燃ガスが自着火することにより発生するとされており、条件によっては到達圧 10MPa を超えるスーパーノックが発生する^(9,10)。そのため、炭化水素燃料の着火遅れ時間、層流燃焼速度に関する研究は、エンジン燃焼現象の本質的理解を促し、エンジンの性能向上に貢献するものである。

実ガソリンの着火遅れ期間の測定は、アメリカの標準ガソリンである RD387 を対象にいくつかの研究グループが行った例がある⁽¹¹⁻¹³⁾。しかし、このような実ガソリンを対象とした研究は少ない。これはガソリンが数百の化学種から構成されていることに由来しており、原料である石油の採掘場所、精製方法により組成が異なり定量的な評価が難しいためである。そこで研究領域では、ガソリンを模擬したサロゲート燃料を用いて研究が進められている。基本的なサロゲート燃料は実ガソリンの代表成分で構成され、ノルマルヘプタン、イソオクタン、シクロアルカン、トルエンなど多様な化学種が使用される⁽¹⁴⁾。なかでも、ノルマルヘプタンとイソオクタンから成る PRF や PRF にトルエンを加えた TPRF に関する着火遅れ期間の測定がなされた⁽¹⁵⁻¹⁷⁾。層流燃焼速度に関しても同様にサロゲート燃料を対象とした測定がなされている^(18,19)。

1.2.2. 詳細反応機構

炭化水素燃料の着火・燃焼過程に対する詳細な現象理解には、燃料が燃焼に至る過程の化学反応をモデル化した詳細反応機構が有用である。詳細反応機構は、膨大な化学反応をいくつかの階層に分類し、各階層を積み上げていくことで炭化水素が着火・燃焼に至る過程を表現する。特に反応において重要な化学種 (HO_2 や HCO) は多様な反応経路が存在し燃焼特性を左右する。加えて、多くの炭化水素燃料は炭素数 C1~C4 の化学種を経由し最終的に

CO₂やH₂Oを生成することから、C1~C4の化学種は詳細反応機構の中でも基盤となる位置づけにあり、多くの関連した反応機構が提案されている⁽²⁰⁻²⁴⁾。

自動車用燃料などの反応メカニズムは先述したC1~C4のベースメカニズムを対象とする化学種を追加することで構成される。例えば、ガソリンサロゲート燃料として利用されているPRFはノルマルヘプタン(C₇H₁₆)とイソオクタン(C₈H₁₈)からなるが、PRFの反応機構を構築する際はこれらの燃料がC1~C4の化学種に分解する部分を追加すればよい。これは、燃料の詳細反応機構を効率的に提案することやモデルに関わる化学種や反応数を最小化するのに有効である。

産業規模の大きく、比較的炭素数の多い自動車や航空業界ではたくさんのサロゲート燃料が開発された⁽²⁵⁻²⁷⁾。ガソリンのサロゲート燃料として最も有名なものとしてPRFが挙げられ長年利用されてきた。一方、2種の燃料から構成されるPRFはあくまで実ガソリンの着火特性を表す指標であり、着火特性もある特定の温度域でしか再現することができなかった。近年では、ノルマルヘプタン/イソオクタンに対してさらにトルエン/2-メチルブタン/2-メチルヘキサン/n-ブタン/1-ヘキセン/1,2,4-トリメチルベンゼン/シクロペンタンを加えた9種の化学種から構成されるFACEガソリン⁽²⁸⁾やノルマルヘプタン/イソオクタン/トルエン/ジイソブチレン/メチルシクロヘキサンの5種で構成されるS5R⁽²⁹⁻³⁰⁾など着火特性だけでなく火炎伝播速度やガソリンの物理特性まで表現できるような燃料が提案されている。

1.2.3. 炭化水素の着火遅れ・層流燃焼速度と詳細反応機構

前述したように、着火遅れ時間や層流燃焼速度は、効率的な燃焼を目指す上で特に重要な燃焼特性である。炭化水素の着火遅れ時間は雰囲気温度・圧力・燃料濃度・酸化剤のガス組成に加え燃料の構造に影響を受けることが知られている。図1.8に酒井らのデカン(C₁₀H₂₂)の構造異性体ごとの着火遅れ時間の数値解析結果を示す⁽³¹⁾。図1.8から分かるように、炭素・水素数が同一の炭化水素であっても、その燃料構造の違いによって温度に対する着火遅れ時間の挙動は大きく異なる。この差は、燃料構造の違いに起因した低温酸化反応過程の変化に由来する。

また、酒井らは詳細反応機構を用いた数値解析から飽和炭化水素の化学構造と層流燃焼速度の関係について、反応過程で生成される水素原子、ビニルラジカル、エチルラジカルが層流燃焼速度の大小に影響を及ぼすことを報告している⁽³²⁾。

以上のことから、炭化水素燃料の着火・燃焼過程に対する詳細な現象理解の深まりから、エンジン燃焼に適した燃料構造探索に関する研究が盛んにおこなわれており、これらの研究において詳細反応機構が重要度な役割を担っている。

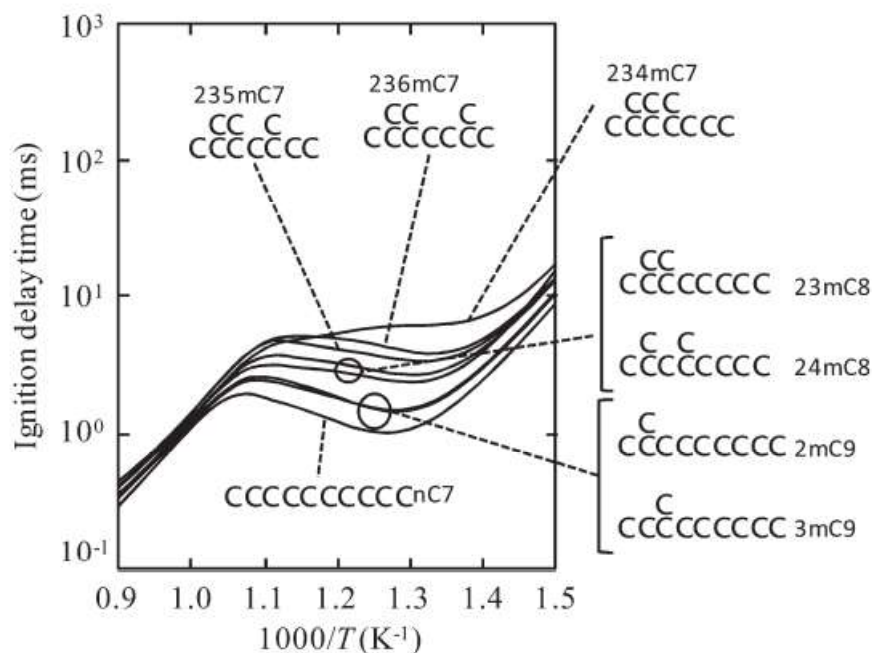


Fig. 1.8. The dependence of tertiary carbon on the ignition delay time of heptane isomers. Ignition delay times were calculated against stoichiometric fuel/air mixtures at several initial temperatures and initial pressure of 2 MPa on the assumption of adiabatic constant volume reactor⁽³¹⁾.

1.3. 化学種添加による着火遅れ時間に及ぼす影響に関する既往研究

1.3.1. EGR ガス中の $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{THC}$ が着火遅れに及ぼす影響

エンジン筒内の着火遅れ時間制御の代表的な手段として前サイクル燃焼ガスを再循環する EGR(Exhaust Gas Recirculation)がある。EGR の狙いとしては、筒内燃料濃度低減による燃焼温度抑制や着火遅れ時間拡大などが挙げられる、一方でエンジン運転条件によっては EGR 導入によってかえって着火遅れ時間が短縮する場合がある。これは EGR ガスの温度による物理的着火促進効果、EGR ガス中の成分による化学的着火促進効果に大別できる。EGR ガスの代表的成分には N_2 、前サイクルガス完全燃焼成分である H_2O 、 CO_2 、前サイクルガス中の未燃 THC (Total Hydro Carbon)、前サイクルガスの燃焼で生成した $\text{NO}_x(\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2)$ などがある。

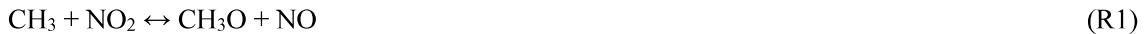
EGR ガス中の N_2 、 CO_2 、 H_2O の着火遅れ時間に及ぼす化学的効果として三好は、詳細反応機構を用いた数値解析から酸素と燃料濃度低下による影響が支配的であり、着火遅れ時間に対し低温酸化反応が支配的な温度域で着火遅れ時間の拡大効果が大きいことを報告している⁽³³⁾。

EGR ガス中の THC は種々の反応中間生成物を含むため、その着火遅れ時間への影響については明確化されていないものの、詳細反応機構を用いた数値解析にて炭化水素の原子間結合 (C-C 及び C-H 結合) を均等に開裂させた生成物を圧縮前混合気を与えること

で、主に低温酸化反応を促進させる効果を持つことが報告されており、主に燃料の着火遅れ時間縮小に作用するものと推定される⁽³⁴⁾。

1.3.2. NO_x添加の自着火時期に及ぼす影響

エンジン排気ガス中に含まれる NO_x は数十 ppm 程度の比較的低濃度であっても炭化水素の着火遅れに影響を及ぼすことが報告されている。Ricklin らは天然ガスを用いた HCCI 燃焼に対し NO_x 成分中の NO₂ を添加した際の自着火時期に及ぼす影響について調査を行った。図 1.9 は Ricklin らの 2 ストロークエンジン 800 rpm, 当量比(以下 Φ) 0.68, NO₂ 添加濃度 0, 25, 75, 178ppm の条件での Crank Angle に対するエンジン筒内圧力履歴計測結果である⁽³⁵⁾。図 1.9 から、25ppm の少量の NO₂ であっても、エンジン自着火時期が 8degree 程度進角し、NO₂ 添加濃度の増加に応じて自着火時期が進角し、178ppm で 10degree 程度進角することが確認できる。また、Ricklin らは詳細反応機構を用いた反応解析から、NO₂ 添加による自着火時期の進角効果は下記(R1), (R2)の素反応によると結論づけている。添加された NO₂ は(R1)によって燃料の反応過程で生成される CH₃ ラジカルと反応し、CH₃O と NO を生成する。



(R1) により生成された NO は (R2) によって燃料の反応過程で生成される HO₂ ラジカルと反応することで OH ラジカルと NO₂ を生成する。OH ラジカルは HO₂ ラジカルに比べ反応性が高いため、着火の促進に作用する。また、(R1), (R2) の反応では添加された NO₂ は NO を経由し循環するため反応に関与する NO₂, NO はほぼ消費されることなく反応性の高い OH ラジカルを生成する役割を担う。これが数十 ppm レベルの少量でも比較的大きな着火進角効果をもたらす要因と考えられている。



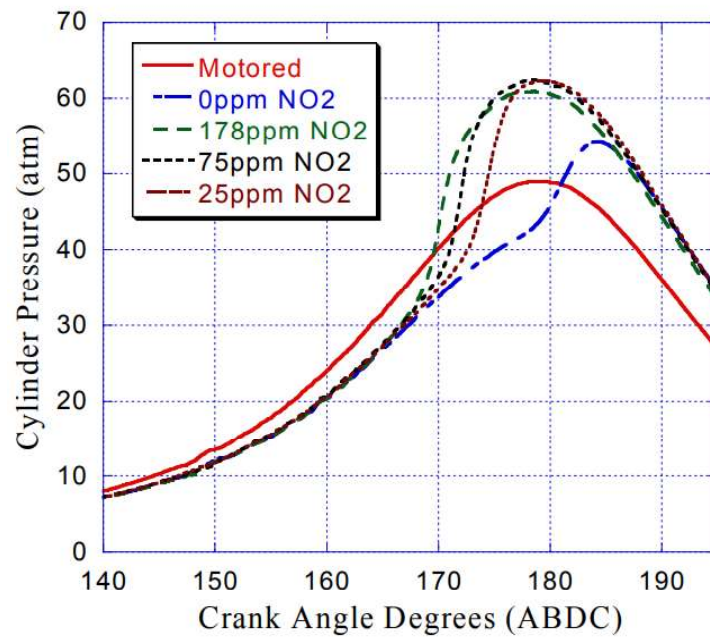


Fig. 1.9. Variation of ignition phasing with NO_x perturbation. 800rpm, $\phi = 0.68$, EGR = 23%, intake Temperature = 220°C⁽³⁵⁾.

ガソリン成分に含まれる高級炭化水素への NO_x 添加の影響については、Magnus らの SI 燃焼への NO 添加の報告が挙げられる。図 1.10 に Magnus らの 4 ストロークエンジン 1400rpm で燃料種を変え SI 燃焼させた際の NO 添加濃度に対するノッキング限界における燃焼重心時期(KL-CA50)の変化を示す⁽³⁶⁾。図 1.10 からいずれの燃料も NO の添加により燃焼重心時期が遅れており、NO の添加によってノッキングが発生しやすくなっていることが分かる。一方で、燃料種によって NO 添加濃度に対する燃焼重心時期の変化の程度は異なり、特にアルカン主体の燃料(Alkylate)は NO 添加濃度に対し、燃焼重心時期が極大値を持つ特徴があることが分かる。これは、NO_x 添加、着火抑制効果をもたらす可能性を示唆しており、NO_x 添加によって自着火時期の促進・抑制を制御できる可能性が考えられる。

以上のように高級炭化水素の種類、NO_x 添加濃度によって燃料の着火挙動が異なることが報告されているが、その詳細なメカニズムは明らかになっていないのが現状である。

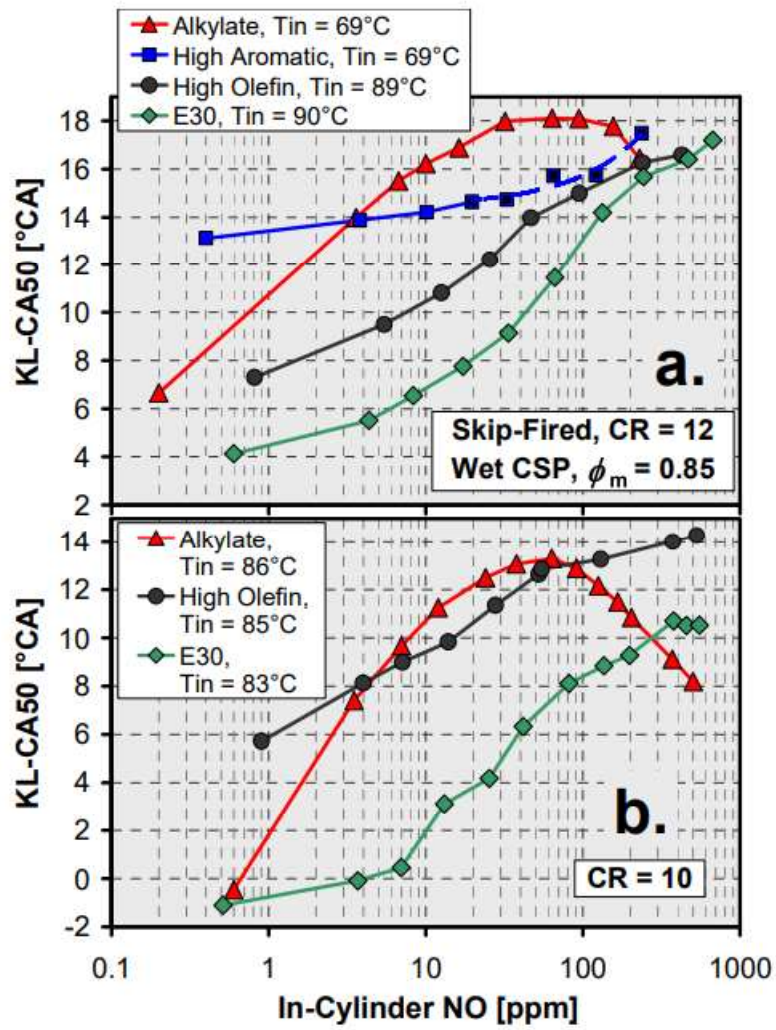


Fig. 1.10 KL-CA50 vs. in-cylinder [NO] for skip-fired operation at a) CR = 12, and b) CR = 10⁽³⁶⁾.

1.4. 本研究の目的

環境問題やエネルギーセキュリティの観点から、内燃機関の熱効率向上のため、より高効率な燃焼が求められる。高効率燃焼としては、HCCI 燃焼のような自着火を伴う燃焼が挙げられる。HCCI 燃焼は燃料をエンジン圧縮端で同時多点的に自着火させることで、燃料が希薄条件下でも短時間で燃焼を完結することが可能な特徴を持ち、リーン火炎伝播燃焼の課題である燃焼安定性悪化、燃焼期間長期化といった課題を解決することが可能である。一方で、着火を燃料の化学反応に依存するため、筒内温度、圧力、ガス組成の緻密な制御が要求され、着火時期制御が課題となる。

既往の研究から、 NO_x 添加は着火促進・抑制の両効果を持つ可能性が示唆されており、自着火制御性拡大に期待がもてる化学種である。既往研究から NO_x は添加濃度、燃料構造によって燃料の着火に及ぼす影響やその程度が異なることが報告されているが、詳細メカニズムは明らかになっていない。 NO_x 添加による挙動は NO_x に含まれる NO_2 と炭化水素との反応によると推定されるが、 NO_2 が炭化水素の着火過程に及ぼす影響について、詳細に研究された例は少ない。そこで本研究は、自着火制御性拡大の観点から、エンジン排気ガス中に含まれる NO_x 成分のうち NO_2 の着火に及ぼす影響に着目し研究を開始した。

今後のカーボンニュートラル燃料の導入を踏まえた場合、ガソリン燃料組成の大幅な変化が予想される。内燃機関の燃焼技術の燃料変化への対応という視点から、 NO_x 添加の可能性を検討する上で、燃料構造に対する NO_x 添加影響の変化について把握が必要と考える。また、近年の MBD の動向から、 NO_x 添加の着火影響は詳細反応機構という形でモデル化することで、幅広い条件で検討が可能にしておくことが求められる。そこで本研究では、 NO_x 添加の炭化水素の着火に及ぼす影響とメカニズムの把握、反応機構を構築し、構築した反応機構を用いて NO_x 添加の自着火制御性拡大の可能性を検討する。以上のことから本研究の目的を以下3点にまとめる。

- (1) NO_x 添加の自着火影響を表現可能な反応機構の構築
- (2) NO_x 添加の高級炭化水素の着火に及ぼす影響のメカニズム解明
- (3) NO_x 添加の自着火制御性拡大の可能性検討

1.5. 本論文の構成

第1章では、本研究に関連した社会背景を述べた上で、着火遅れ制御に関する研究動向について紹介した後、本論文の目的と構成について述べる。

第2章では、NO₂添加の着火影響把握のため急速圧縮装置を用いて実施したイソオクタンへのNO₂添加燃焼実験について、その試験条件、試験結果を記述する。

第3章では、NO_x添加の着火影響を表現可能な反応機構の構築に向け、既往研究をもとにNO_x反応機構の構築、RCMを用いたNO₂添加燃焼実験結果と0次元反応計算との対比を行い、構築したNO_x反応機構の妥当性、問題点及びその要因について述べる。

第4章では、第3章で明らかになった反応機構の問題点修正のため、NO_xと酸水素系ラジカル、炭化水素系中間生成物との反応の追加・見直し、妥当性確認について検討を行った内容について記述する。

第5章では、第4章にて修正を行い、妥当性が確認されたNO_x反応機構を用い、イソオクタン、ノルマルヘプタンへのNO₂添加時の着火挙動と燃料構造の違いについて、0次元反応計算結果をもとに記述する。

第6章では、エンジン運転条件変化に対するNO、NO₂添加がもたらす着火影響について示した後、NO_x添加のエンジン自着火制御性拡大の可能性について述べる。

第7章では、本研究で得られた結論について記述する

第2章 NO_x 添加燃焼実験

2.1. 実験装置

前述したように、Magnus らの報告から、アルカン主体の燃料に NO を添加した際、NO 濃度に対し、ノックキング限界における燃焼重心時期(KL-CA50)は極大値を持つことが分かっている。燃焼重心時期(KL-CA50)が極大値を持つ要因は、(R2)による OH ラジカル生成をもたらす着火遅れ時間短縮効果と(R2)の反応により副次的に生成される NO₂ の炭化水素中間生成物との反応による着火遅れ時間長期化効果の競合によると推定される。



本研究ではまず、ガソリンサロゲートとしてよく用いられ、アルカンであるイソオクタンに、NO₂ を添加した際の着火挙動の観察を実施した。実験装置には急速圧縮装置(Rapid Compression Machine 以下 RCM)を用いた。RCM の圧縮比はイソオクタンを自着火させるため 20 に設定した。また、ピストンのストロークは 95mm、ボア系は 89mm の行程容積 625cc のものを用いている。RCM は任意のタイミングでパルスジェットバルブ(PDV3-80A, CKD)を駆動させることで、空気室に蓄圧された空気が空気緩衝室に流入し、緩衝室内のピストンが押される。それに連動して、緩衝室内のピストンと連結されたカムが急速に動く。カムとローラは積熱接触しており、カムに沿ってローラが動く。そしてローラに接続されたピストンが燃焼室で動作し、圧縮を行う。カムが動き出した後の圧縮開始直前に、カムに設置した遮断板がフォトインタラプタを通過する。これにより、デジタルディレイパルスジェネレータ(DG645, Stanford Research)に信号が入力され、この信号をトリガーとして、計測システムを同期させた。

着火試験実験に際し、燃料供給はインジェクターを用いて行い、酸化剤は乾燥空気、乾燥窒素または、乾燥空気+NO₂ 500ppm の混合ガスをボンベから供給した。RCM 筒内の NO₂ 濃度計測には、testo 社製の燃焼排ガス分析計 test350 を用いた。図 2.1, 図 2.2 に装置略図を示す。

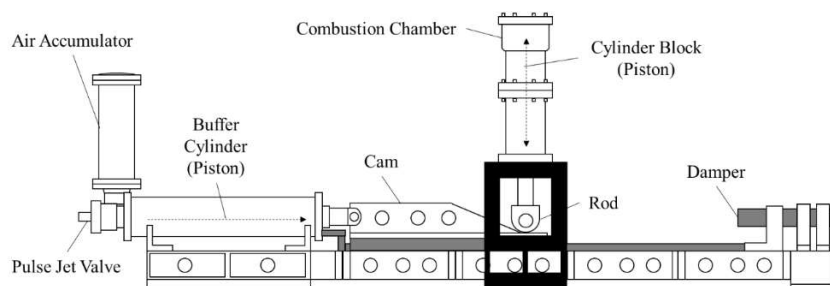


Fig. 2.1 Schematic of RCM actuated by high pressure compressed air

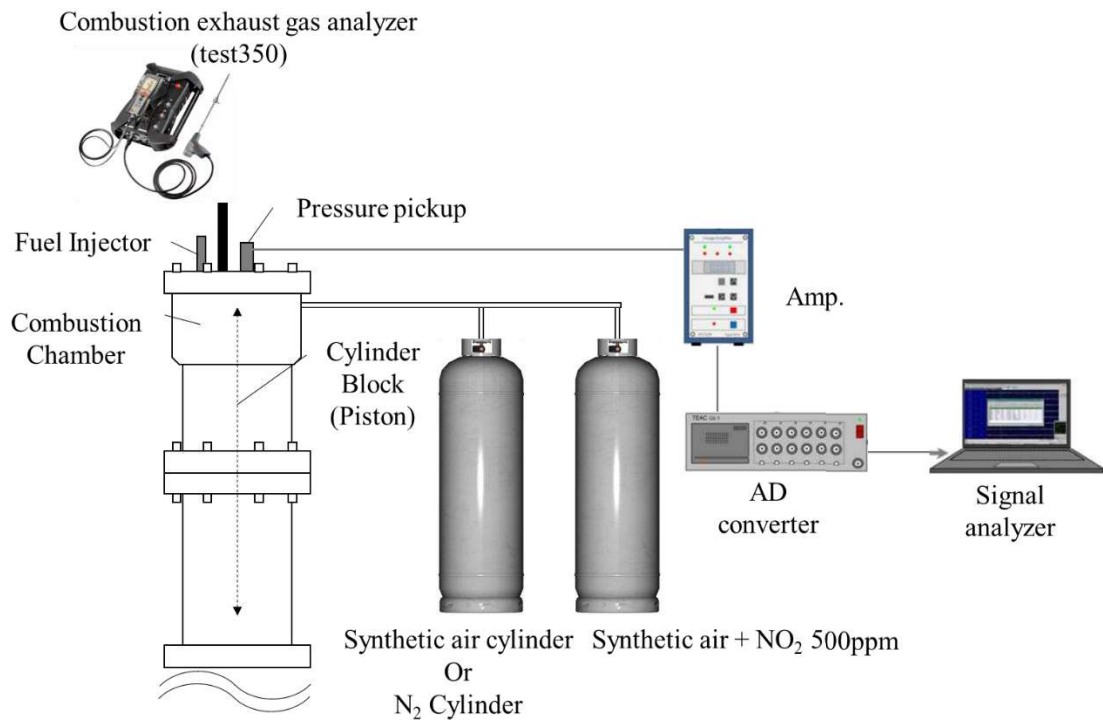


Fig. 2.2 Measurement system of pressure transducer, oxidizer gas supply and gas concentration measurement applied for RCM

2.2. NO₂ 濃度計測と実験手順

前述のとおり，着火試験に際し，NO₂ はガスボンベから 500ppm の濃度で供給することとした。NO₂ は比較的不安定であるため，筒内に供給された NO₂ 濃度を適切に管理できない懸念がある。そこで，着火試験前に複数回，乾燥空気+NO₂ ガス充填と RCM 筒内の NO_x 濃度計測を実施した。図 2.3 に乾燥空気+NO₂ ガス充填回数に対する RCM 筒内で計測された NO, NO₂ の平均濃度を示す。なお，図 2.3 は 5 回のガス充填後，一度着火試験を実施し，再度 5 回ガス充填を行う試験を 5 セット実施した際の計測 NO, NO₂ 濃度の平均値である。

図 2.3 から供給された 500ppm の NO₂ は初回のガス充填では，113ppm しか計測されず，一部 NO が計測されていることが分かる。また充填回数の増加により，計測される NO₂ の濃度は上昇し，5 回充填を行うことで計測される濃度は定常化し，NO₂ 濃度として 373ppm，NO と NO₂ の合算濃度で 388ppm まで増加する。一方で，供給された NO₂ 濃度 500ppm に対しては 100ppm 程度の乖離が発生した。供給濃度に対する計測濃度の低下，NO が計測される要因としては，化学平衡による NO₂ の NO への分解，NO₂ の装置壁面への吸着，着火試験時に生成し，壁面へ吸着した水との反応による硝酸の生成などが考えられる。

前述した，供給 NO₂ 濃度の低下を極力抑制するため，着火試験時は次に示す手順で試験を行うこととした。①乾燥空気+NO₂ ガスの RCM への供給。②RCM 筒内 NO, NO₂ 濃度計

測 (計測される濃度が定常化しない場合①へ) . ③RCM 駆動. ④排気ガス掃気. ⑤ヘッド取り外し. ⑥燃焼室乾燥・拭き上げ. ⑦ヘッド取り付け. 以上の実験手順を図 2.4 に図示する.

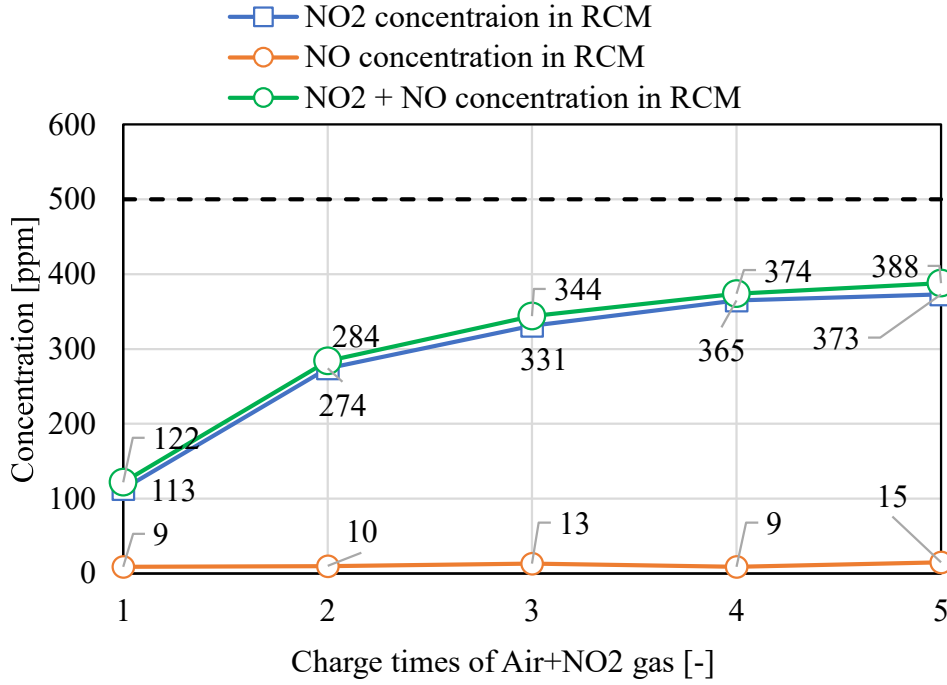


Fig. 2.3

Average concentration of NO and NO₂ against the number of charges of Air+NO₂ gas.

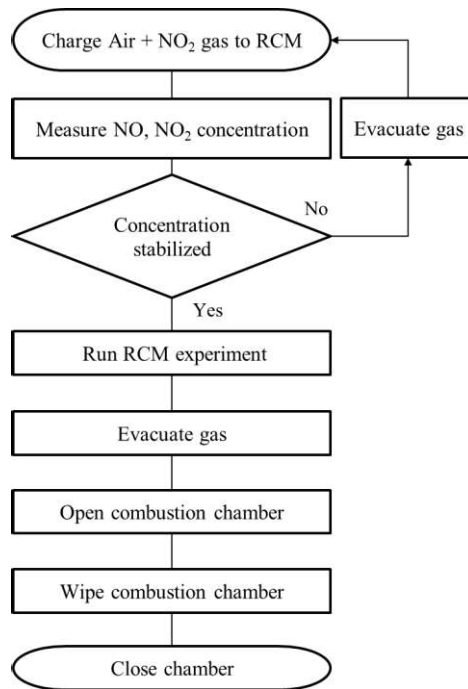


Fig. 2.4 Flow diagram for experimental procedures.

2.3. NO₂ 添加燃焼実験結果

前述の試験手順に基づき、NO₂ 添加着火試験を実施した。試験条件を表 2.1 に示す。ボア径およびストローク、圧縮比は 2.1.実験装置で述べた通りであり、燃料にはイソオクタンを用い、インジェクターによって供給を行った。混合気の均質性を確保するため、燃料噴射後から RCM の駆動まで間には、90sec のインターバルを設けている。また、NO₂ の低温酸化への影響を把握するため、混合気の当量比が 0.75 となるように燃料を供給している。また、試験装置の耐圧性の都合上、初期圧力を大気圧以下である 0.8bar とした。図 2.5 に RCM の計測圧力履歴を示し、図 2.6 に RCM 圧縮開始後 35ms-55ms までの圧力履歴の拡大図を示す。実線は着火試験時の計測圧力履歴であり、青、水色は NO₂ を添加しない条件、赤、橙色、茶色は NO₂ 添加条件である。破線は燃料-窒素混合気での計測圧力履歴(以下モータリング圧力履歴)であり、混合気の比熱比を着火試験時と揃え、燃料の酸化反応が発生しない際の圧力履歴を示したものである。

図 2.6 から NO₂ 添加した場合やや自着火時期が遅れる傾向があるが、NO₂ 添加有無で着火時期に明確な差は見受けられないことが分かる。また、NO₂ 添加有無によらず、RCM の圧縮端以降でモータリング圧力履歴と乖離が発生していることから、本条件では低温酸化による冷炎が発現していると考えられる。NO₂ 添加有無で比較した場合、NO₂ 添加条件では、NO₂ 添加無しの条件に比べ、モータリング圧力履歴との乖離が小さいことから、NO₂ 添加により、酸化反応が抑制されている可能性が考えられる。

Table 2.1 Experimental setup and conditions

Bore	63	mm
Stroke	95	mm
Compression ratio	20	-
Compression Speed BDC to TDC	40	msec
Test Fuel	Isooctane	
Fuel supply	Homogeneous charged by injection	
Oxidizer supply	Synthetic air cylinder (Without NO ₂ combustion)	
	Synthetic air + NO ₂ 500ppm mixture cylinder (With NO ₂ combustion)	
Equivalence ratio	0.75	-
Initial pressure	0.08	MPa

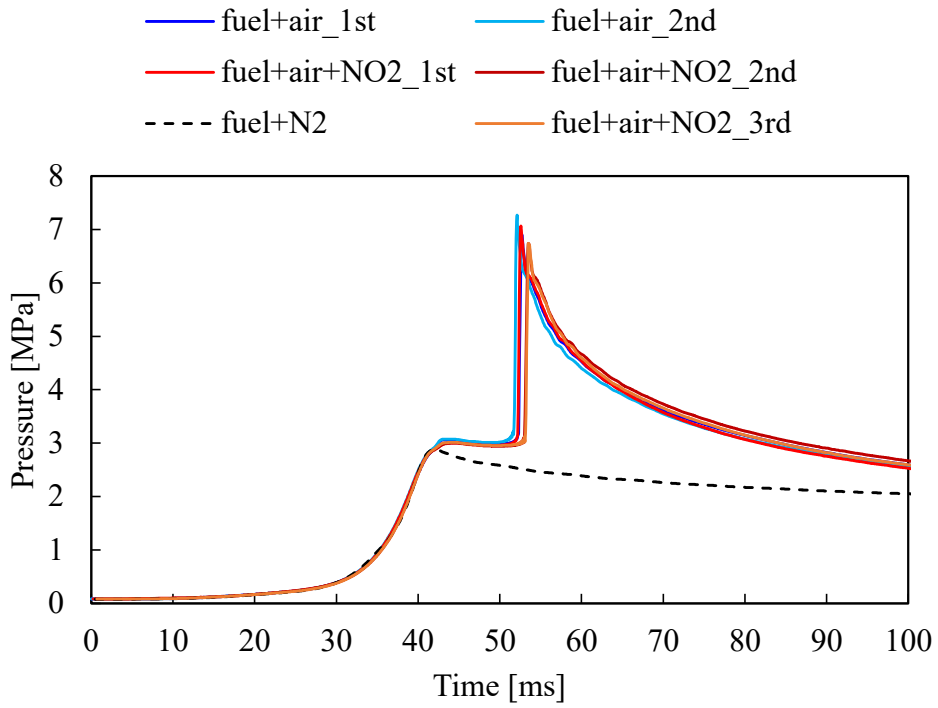


Fig. 2.5 Observed time histories of pressure during the compression of air-isooctane mixtures with and without NO₂.

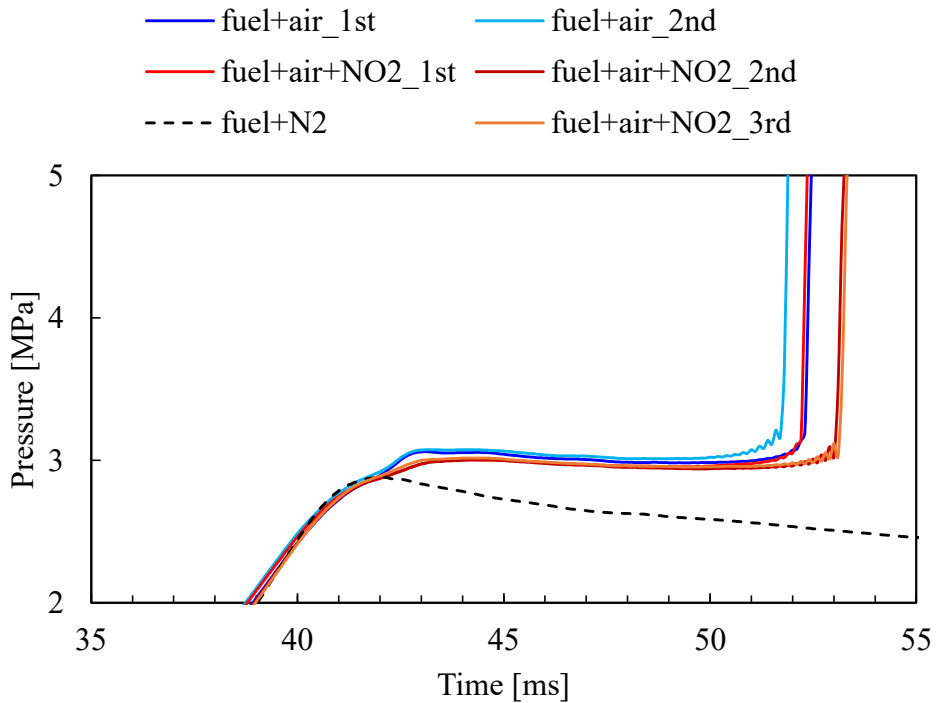


Fig. 2.6 Observed time histories of pressure at 35ms to 55ms.

2.4. 本章の結言

ガソリンサロゲートとしてよく用いられ、アルカンであるイソオクタンに、NO₂を添加した際の着火挙動の観察を目的とし、RCMを用いたNO₂添加燃焼実験を実施した。知見を以下にまとめる。

1. 着火試験前に複数回、乾燥空気+NO₂ガス充填とRCM筒内のNO_x濃度計測を実施し、RCM筒内のNO₂濃度把握を行った。供給された500ppmのNO₂は初回のガス充填では、供給の1/5程度しか計測されず、一部NOが計測された。充填回数の増加により、計測されるNO₂の濃度は上昇し、5回充填を行うことで計測される濃度は定常化する。ただし、NO₂濃度が定常化した条件においても、供給されたNO₂濃度500ppmに対してRCM筒内のNO、NO₂濃度合算値は100ppm程度少ない。供給濃度に対する計測濃度の低下、NOが計測される要因としては、化学平衡によるNO₂のNOへの分解、NO₂の装置壁面への吸着、着火試験時に生成し、壁面へ吸着した水との反応による硝酸の生成などが考えられる。
2. 1.のNO₂濃度計測結果から、着火試験手順を決定した。手順は下記である。
 - ①乾燥空気+NO₂ガスのRCMへの供給。
 - ②RCM筒内NO、NO₂濃度計測（計測される濃度が定常化しない場合①へ）。
 - ③RCM駆動。
 - ④排気ガス掃気。
 - ⑤ヘッド取り外し。
 - ⑥燃焼室乾燥・拭き上げ。
 - ⑦ヘッド取り付け。
3. 2.の試験手順に基づき着火試験を実施し、今回の実験条件ではNO₂添加有無で着火時期に明確な差はないことが分かった。また、モータリング圧力履歴との比較から、NO₂添加有無によらず冷炎が発生していること、NO₂添加条件では、冷炎による圧力上昇がやや低下する傾向があることが分かった。
4. 3.の結果から、NO₂添加により、着火に至る過程の酸化反応が抑制されている可能性が示唆された。

第3章 NO_x 反応機構構築

3.1. NO_x 反応機構構築と NO₂ 添加燃焼実験再現計算

3.1.1. NO_x 反応機構構築と 0次元反応計算による RCM 実験再現手法

NO_x 添加の自着火時期への影響を表現可能な反応機構構築に向け、既往研究をもとに NO_x 反応機構構築、RCM を用いた NO₂ 添加燃焼実験結果の再現計算を実施し、NO_x 反応機構の妥当性検証及び、問題点の抽出を実施した。本項では、検証に用いた反応機構及び、0次元反応計算による RCM 試験模擬手法について述べる。NO₂ 添加燃焼の再現計算実施にあたり、炭化水素の反応機構として、三好らが PRF(イソオクタン、ノルマルヘプタン)を対象に構築した SIP-Gd201nx-s2⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾を用いた。SIP-Gd201nx-s2 では、主に高温における NO_x 生成に関わる素反応が考慮されているが、着火過程における NO_x 添加の影響を再現することを目的とした反応機構ではないため、低温の NO_x 関連素反応は充分考慮がなされていない。そこで、SIP-Gd201nx-s2 をベースに低温の NO_x と酸水素系中間生成物との反応として、Konnovらが構築した NO_x 反応機構⁽³⁹⁾を参照し反応の追加を行った。また、着火に寄与度が高いことが分かっている、(R3)、(R4)のような反応についても追加を行った。反応速度定数には、アルキルラジカル(以下 R)もしくはアルキルペルオキシラジカル(以下 RO₂)が CH₃、CH₃OO の場合の実測結果⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾にから決定している。R、RO₂ が C≧2 以上の場合でも同一の反応速度定数を用いている。表 3.1~3.3 に追加した反応およびその反応速度定数を示す。



一般的にピストンによる圧縮・膨張過程において、冷却損失により筒内に温度分布が形成されることが知られているが、Gaura による実測及び CFD 解析から、RCM 筒内には冷却損失の影響を受けない断熱領域が存在することが報告されている⁽⁴²⁾。また、炭化水素燃料は一般的に高温程着火遅れ時間が短縮するため、断熱領域から着火することが推定される。以上のことから、0次元反応計算による RCM 実験再現では断熱領域が存在すると仮定し、計測したモータリング圧力履歴から断熱領域の体積変化率の時間履歴を算出した。

断熱領域の体積履歴算出には、Ansys 社 Chemkin Pro 2019 R2⁽⁴³⁾を用い、Closed Homogeneous Batch Reactor 定容条件へモータリング圧力履歴を入力し算出した。図 3.1 に算出した断熱領域の体積変化率時間履歴を示す。なお、この後の RCM 再現計算では図 3.1 の体積変化率時間履歴を用いている。

Table. 3.1 Added reactions about NO_x with oxygen and hydrogen radical in the developed mechanism.

NO _x with Oxygen radical and Hydrogen radical Reactions			
Reaction	A	b	E(cal/mol)
NO+O3=NO2+O2	8.43E+11	0	2603
NO2+O3=NO3+O2	8.43E+10	0	4908
NO3+O=NO2+O2	1.02E+13	0	0
NO3+OH=NO2+HO2	1.20E+13	0	0
NO2+NO2=NO3+NO	4.34E+09	0.8395	22421
NO2+NO2=NO+NO+O2	3.95E+12	0	27590
NO2+O(+M)=NO3(+M)	1.33E+13	0	0
	LOW/1.49E+28 -4.08 2467/ TROE/0.86 10 2800/ H2O/10.0/O2/0.8/H2/2.0/CO2/0/		
NO3=NO+O2	2.50E+06	0	12120
NO3+NO2=NO+NO2+O2	1.20E+11	0	3200
NO3+NO3=NO2+NO2+O2	5.12E+11	0	4870
NO3+H=NO2+OH	6.62E+13	0	0
NO3+HO2=HNO3+O2	5.55E+11	0	0
NO3+HO2=NO2+OH+O2	1.51E+12	0	0
HNO3+H=H2+NO3	5.56E+08	1.53	16400
HNO3+OH=NO3+H2O	1.03E+10	0	-1240
N2O4+H2O=HONO+HNO3	2.52E+14	0	11590
N2O3+H2O=HONO+HONO	3.79E+13	0	8880
NO2+OH(+M)=HNO3(+M)	2.41E+13	0	0
	LOW/6.42E+32 -5.49 2350/ TROE/0.837 1E-90 1.657E+03/ H2O/10.0/O2/2.0/Ar/0.75/H2/2.0/CO2/0.0/		
NO+HO2+M=HNO3+M	1.50E+24	-3.5	2200
HNO3+H=H2O+NO2	6.08E+01	3.29	6290
HNO3+H=OH+HONO	3.82E+05	2.3	6980
NO2+HO2=HONO+O2	4.64E+11	0	-479
NO2+H2=HONO+H	7.33E+11	0	28800
HNO+NO2=HONO+NO	6.02E+11	0	2000
NO+OH(+M)=HONO(+M)	2.00E+12	-0.05	721
	LOW / 5.08E+23 -2.51 -67.6 / TROE/0.62 10 100000 / H2O/10.0/O2/2.0/Ar/0.75/H2/2.0/CO2/0.0/		
NO2+H+M=HONO+M	1.40E+18	-1.5	900
HONO+H=HNO+OH	5.64E+10	0.86	4970
HONO+H=NO+H2O	8.12E+06	1.89	3840
HONO+O=OH+NO2	1.20E+13	0	5960
HONO+OH=H2O+NO2	1.69E+12	0	-517
HONO+NH=NH2+NO2	1.00E+13	0	0
HONO+HONO=H2O+NO2+NO	1.00E+13	0	8540
HONO+NH2=NO2+NH3	5.00E+12	0	0
HONO+CH3=NO2+CH4	8.10E+05	1.87	5504
HONO+NCO=HNCO+NO2	3.60E+12	0	0
CH3O+NO2=HONO+CH2O	3.00E+12	0	0
NO2+CH2O=HONO+HCO	1.00E+10	0	15100
NO2+HCO=HONO+CO	1.00E+13	0	0
N2O4(+M)=NO2+NO2(+M)	4.05E+18	-1.1	12840
	LOW/1.96E+28 -3.8 12840./ Ar/0.8/N2O4/2.0/NO2/2.0/		
N2O4+O=N2O3+O2	1.21E+12	0	0
NO2+NO(+M)=N2O3(+M)	1.60E+09	1.4	0
	LOW/1.0E+33 -7.7 0.0/ N2/1.36/		
N2O3+O=NO2+NO2	2.71E+11	0	0

Table. 3.2 Added reactions about NO₂ with R radical.

R+NO ₂ =RO+NO			
Reaction	A	b	E(cal/mol)
CH ₃ +NO ₂ =CH ₃ O+NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₂ H ₅ +NO ₂ =C ₂ H ₅ O+NO	1.35E+13	-0.2	0
nC ₃ H ₇ +NO ₂ =nC ₃ H ₇ O+NO	1.35E+13	-0.2	0
iC ₃ H ₇ +NO ₂ =iC ₃ H ₇ O+NO	1.35E+13	-0.2	0
nC ₄ H ₉ +NO ₂ =nC ₄ H ₉ O+NO	1.35E+13	-0.2	0
sC ₄ H ₉ +NO ₂ =sC ₄ H ₉ O+NO	1.35E+13	-0.2	0
iC ₄ H ₉ +NO ₂ =iC ₄ H ₉ O+NO	1.35E+13	-0.2	0
tC ₄ H ₉ +NO ₂ =tC ₄ H ₉ O+NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₅ H _{11a} +NO ₂ =C ₅ H _{11Oa} +NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₅ H _{11b} +NO ₂ =C ₅ H _{11Ob} +NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₅ H _{11c} +NO ₂ =C ₅ H _{11Oc} +NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₅ H _{11d} +NO ₂ =C ₅ H _{11Od} +NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₅ H _{11e} +NO ₂ =C ₅ H _{11Oe} +NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₅ H _{11f} +NO ₂ =C ₅ H _{11Of} +NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₆ H _{13a} +NO ₂ =C ₆ H _{13Oa} +NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₆ H _{13b} +NO ₂ =C ₆ H _{13Ob} +NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₆ H _{13c} +NO ₂ =C ₆ H _{13Oc} +NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₆ H _{13d} +NO ₂ =C ₆ H _{13Od} +NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₆ H _{13e} +NO ₂ =C ₆ H _{13Oe} +NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₆ H _{13f} +NO ₂ =C ₆ H _{13Of} +NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₆ H _{13g} +NO ₂ =C ₆ H _{13Og} +NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₇ H _{15a} +NO ₂ =C ₇ H _{15Oa} +NO	1.35E+13	-0.2	0
C ₇ H _{15b} +NO ₂ =C ₇ H _{15Ob} +NO	1.35E+13	-0.2	0
nC ₇ H _{15a} +NO ₂ =nC ₇ H _{15Oa} +NO	1.35E+13	-0.2	0
nC ₇ H _{15b} +NO ₂ =nC ₇ H _{15Ob} +NO	1.35E+13	-0.2	0
nC ₇ H _{15c} +NO ₂ =nC ₇ H _{15Oc} +NO	1.35E+13	-0.2	0
nC ₇ H _{15d} +NO ₂ =nC ₇ H _{15Od} +NO	1.35E+13	-0.2	0
iC ₈ H _{17a} +NO ₂ =iC ₈ H _{17Oa} +NO	1.35E+13	-0.2	0
iC ₈ H _{17b} +NO ₂ =iC ₈ H _{17Ob} +NO	1.35E+13	-0.2	0
iC ₈ H _{17c} +NO ₂ =iC ₈ H _{17Oc} +NO	3.50E+12	-0.2	0
iC ₈ H _{17d} +NO ₂ =iC ₈ H _{17Od} +NO	1.35E+13	-0.2	0

Table. 3.3 Added reactions about NO with RO₂ radical.

RO ₂ +NO=RO+NO ₂			
Reaction	A	b	E(cal/mol)
CH ₃ OO+NO=CH ₃ O+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₂ H ₅ OO+NO=C ₂ H ₅ O+NO ₂	1.08E+11	0	-795
nC ₃ H ₇ OO+NO=nC ₃ H ₇ O+NO ₂	1.08E+11	0	-795
iC ₃ H ₇ OO+NO=iC ₃ H ₇ O+NO ₂	1.08E+11	0	-795
nC ₄ H ₉ OO+NO=nC ₄ H ₉ O+NO ₂	1.08E+11	0	-795
sC ₄ H ₉ OO+NO=sC ₄ H ₉ O+NO ₂	1.08E+11	0	-795
iC ₄ H ₉ OO+NO=iC ₄ H ₉ O+NO ₂	1.08E+11	0	-795
tC ₄ H ₉ OO+NO=tC ₄ H ₉ O+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₅ H ₁₁ OOa+NO=C ₅ H ₁₁ Oa+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₅ H ₁₁ OOb+NO=C ₅ H ₁₁ Ob+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₅ H ₁₁ OOc+NO=C ₅ H ₁₁ Oc+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₅ H ₁₁ OOd+NO=C ₅ H ₁₁ Od+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₅ H ₁₁ OOe+NO=C ₅ H ₁₁ Oe+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₅ H ₁₁ OOf+NO=C ₅ H ₁₁ Of+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₆ H ₁₃ OOa+NO=C ₆ H ₁₃ Oa+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₆ H ₁₃ OOb+NO=C ₆ H ₁₃ Ob+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₆ H ₁₃ OOc+NO=C ₆ H ₁₃ Oc+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₆ H ₁₃ OOd+NO=C ₆ H ₁₃ Od+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₆ H ₁₃ OOe+NO=C ₆ H ₁₃ Oe+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₆ H ₁₃ OOf+NO=C ₆ H ₁₃ Of+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₆ H ₁₃ OOg+NO=C ₆ H ₁₃ Og+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₇ H ₁₅ OOa+NO=C ₇ H ₁₅ Oa+NO ₂	1.08E+11	0	-795
C ₇ H ₁₅ OOb+NO=C ₇ H ₁₅ Ob+NO ₂	1.08E+11	0	-795
nC ₇ H ₁₅ OOa+NO=nC ₇ H ₁₅ Oa+NO ₂	1.08E+11	0	-795
nC ₇ H ₁₅ OOb+NO=nC ₇ H ₁₅ Ob+NO ₂	1.08E+11	0	-795
nC ₇ H ₁₅ OOc+NO=nC ₇ H ₁₅ Oc+NO ₂	1.08E+11	0	-795
nC ₇ H ₁₅ OOD+NO=nC ₇ H ₁₅ Od+NO ₂	1.08E+11	0	-795
iC ₈ H ₁₇ OOa+NO=iC ₈ H ₁₇ Oa+NO ₂	1.08E+11	0	-795
iC ₈ H ₁₇ OOb+NO=iC ₈ H ₁₇ Ob+NO ₂	1.08E+11	0	-795
iC ₈ H ₁₇ OOc+NO=iC ₈ H ₁₇ Oc+NO ₂	1.08E+11	0	-795
iC ₈ H ₁₇ OOD+NO=iC ₈ H ₁₇ Od+NO ₂	1.08E+11	0	-795

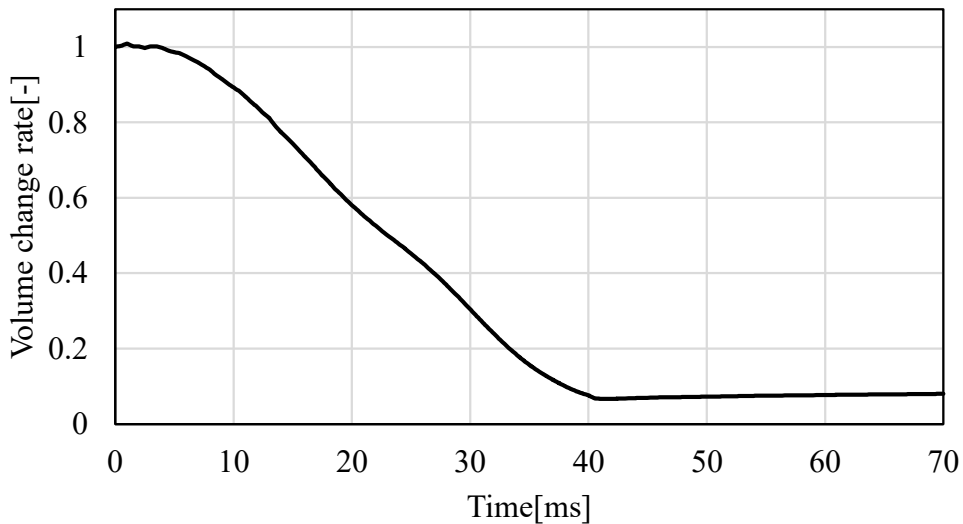


Fig. 3.1 Calculate time history of the volume change rate in adiabatic area in RCM.

3.1.2. NO₂ 添加燃焼実験再現計算

前述の NO_x 反応機構及び、実測から算出した断熱領域の体積変化率時間履歴を用いた 0 次元反応計算による NO₂ 添加燃焼実験の再現計算結果について述べる。計算条件を表 3.4 に示す。計算の燃料にはイソオクタンを用い、当量比は 0.75 とし、着火試験条件に揃えている。NO₂ 添加条件の NO₂, NO 濃度はそれぞれ 373ppm, 15ppm とし、NO₂ 濃度計測結果にて計測 NO_x 濃度が定常化した際の値を用いた。圧縮初期温度は、NO₂ 添加無し条件の熱着火時期が着火試験時の着火時期(52ms)と同等となるように決定した。

Table 3.4 Initial condition of calculation

Model	Closed Homogenous Batch Reactor		
Problem type	Constrain Volume with volume profile		
Fuel	Isooctane		
Equivalence ratio	0.75	-	
Initial pressure	0.08	MPa	
Initial temperature	338	K	
Added species concentration (with NO ₂)	NO ₂	373	ppm
	NO	15	ppm

図 3.2 に 0 次元反応計算による RCM 着火試験の再現計算の圧力履歴を示す。図 3.2 から計算の NO₂ 添加無し条件の熱着火時期を着火試験と同等とした際、41-42ms にて冷炎が発生していることが分かる。着火試験においても 42-43ms にてモータリング圧力履歴との乖離が発生しており、冷炎による圧力上昇が発生していると考えられる。以上のことから、計算に用いたイソオクタンの反応機構、及び RCM 着火試験の再現計算は一定の妥当性を有すると考えられる。一方、計算の NO₂ 添加条件は、NO₂ 添加なしと同一の初期温度においては、熱着火に至らず失火しており、着火試験との乖離が見られる。本研究にて実施した RCM 試験では筒内温度の計測を実施していないため、着火試験ごとに初期のバラつきが考えられる。試験に用いた RCM は圧縮比 20 であるため、初期温度差は圧縮端にてより拡大することが考えられる。そこで NO₂ 添加条件の計算において、初期温度のバラつきが発生したと仮定し、着火試験結果を再現することが可能な初期温度の探索を実施した。初期温度以外の計算条件は表 3.4 と同一としている。図 3.3 に NO₂ 添加無し条件 初期温度 338K, NO₂ 添加条件 初期温度 398K の計算の圧力履歴を示し、図 3.4 に計算の断熱領域温度履歴を示す。図 3.3 から、初期温度に 61K の差が発生したとした場合、本計算に用いた NO_x 反応機構で

RCM 着火試験結果を再現することが出来ることが分かる。ただし、この際圧縮端では 150K 程度の温度差が発生することが図 3.4 から分かる。着火試験においては、ガスの加熱等を行っていないため、NO₂ 添加有無の差により初期温度に 60K 程度の差が発生することは考え難い。以上のことから計算に用いた NO_x 反応機構に誤りがある可能性が高いと考えられる。

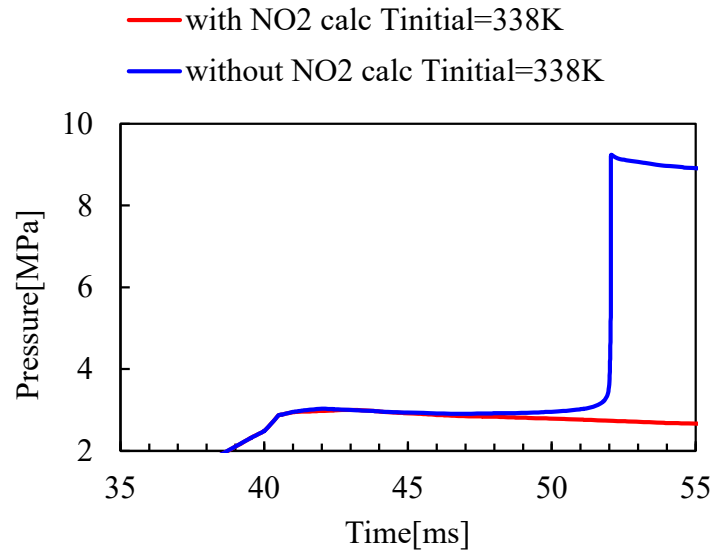


Fig. 3.2 Time histories of pressure calculated for air-isooctane mixtures with and without NO₂ at initial temperature 338K.

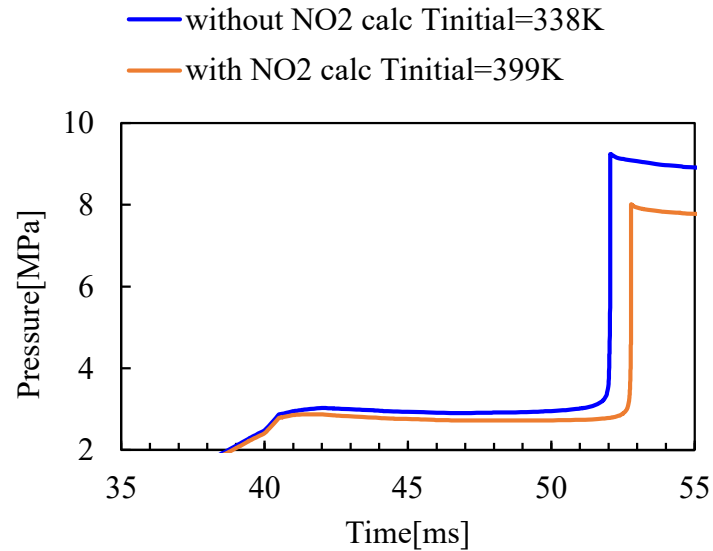


Fig. 3.3 Time histories of pressure calculated for air-isooctane mixtures with NO₂ at initial temperature 399K. and without NO₂ at initial temperature 338K.

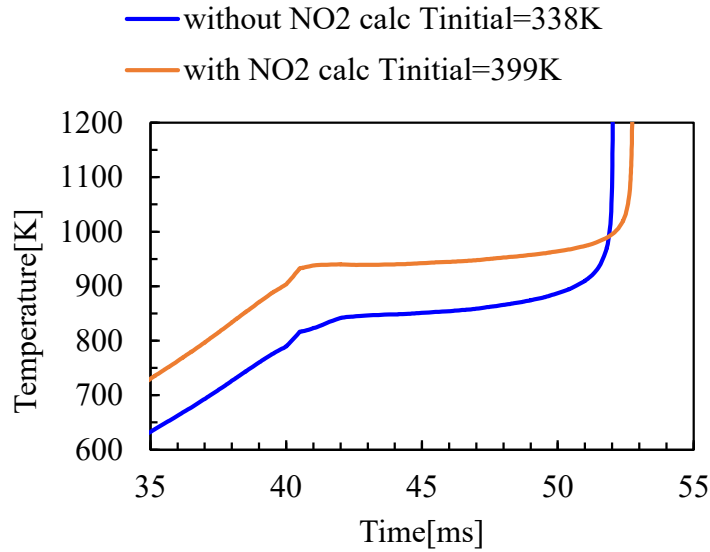


Fig. 3.4 Time histories of temperature calculated for air-isooctane mixtures with NO₂ at initial temperature 399K. and without NO₂ at initial temperature 338K.

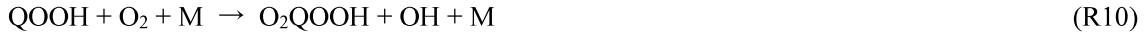
3.1.3. NO₂ 添加燃焼実験再現の反応解析

計算に用いた NO_x 反応機構の問題点を明らかにするため実施した反応解析結果を述べる。

反応解析の前に、炭化水素の着火に至る過程の反応について触れておく。1章にて述べたように、一般的に炭化水素が着火に至る過程は大きく低温酸化反応と H₂O₂-LOOP の 2 つに分けられる。

アルカンの低温酸化反応過程では、(R5)により燃料から R が生成、R は(R6)により O₂ と結合し RO₂ を生成する。生成した RO₂ は(R7)によるアルケン(以下 alkene)と HO₂ ラジカル生成する反応もしくは、(R8)の分子内水素引き抜きにより、ヒドロペルオキシアルキルラジカル(以下 QOOH)の生成反応に分岐する。また、(R8)により生成した QOOH は(R9)により、環状エーテル(以下 Cy Ether)と OH ラジカルを生成するか、(R10)により O₂ と結合しヒドロペルオキシアルキルペルオキシラジカル(以下 O₂QOOH)を生成する反応に分岐する。さらに、O₂QOOH は再度分子内水素引き抜きを起こした後、ケトヒドロペルオキシド(以下 KetOOH)と OH を生成する(R11)。KetOOH はその後熱分解により OH と炭化水素系ラジカルを生成する縮退分岐を起こす(R12)。(R7)、(R9)~(R12)にて生成したラジカルは(R5)の燃料水素引き抜きへ寄与し新たに R を生成することで、酸化反応が進行する。

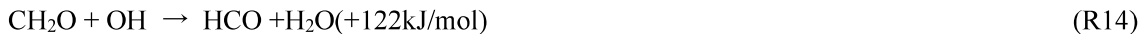




低温酸化反応過程では、ラジカルの指数関数的な増加に付随し、発熱も指数関数的に増加する。低温酸化反応初期では、発熱の観測は困難であるが、反応が一定レベルまで進行すると発熱が計測可能なレベルに達し、この発熱を冷炎と呼んでいる。冷炎による発熱は(R6)の反応が平衡に達するまで続き、(R6)の反応が平衡に達した後、RはCH₃のような低級の炭化水素中間生成物へ熱分解し、低温酸化反応は停止する。低温酸化反応停止後の熱着火までの過程はH₂O₂-LOOPが支配する。

H₂O₂-LOOPにおける主要な反応を(R13)~(R16)に示す。H₂O₂-LOOPにおいては、(R13)のH₂O₂の吸熱反応によりOHラジカルを生成し、生成したOHラジカルにより(R14)~(R16)の発熱反応が発生し、(R16)により再度H₂O₂が生成される。(R13)~(R16)の過程でH₂O₂は循環し、大きな濃度上昇を伴うことなく、反応熱により緩やかに系の温度を上昇させる。H₂O₂-LOOPによる緩やかな発熱により系が一定の温度に到達した後に熱着火に至る。

図3.5に以上の炭化水素の着火至る過程の反応略図を示す。



以上の炭化水素の着火至る過程の反応を踏まえ、再現計算に用いたNO_x反応機構の反応解析を実施した。

反応解析に際し、まずNO_x反応機構を用いたRCM再現計算結果の観察を行った。図3.6にNO₂添加なし条件、NO₂添加条件の初期温度338Kでの熱発生率履歴の計算結果を示す。図3.6から、NO₂添加条件では、NO₂添加無し条件と比べ、冷炎発生時期がやや遅れていることが分かる。これは、計算に用いた反応機構においてNO₂添加がやや低温酸化反応の抑制に作用していることを示している。ただし、NO₂添加有無での差異は、主に冷炎発生後に現れており、NO₂添加条件では、熱発生がNO₂添加無し条件に比べ弱い特徴がある。このことから、計算に用いたNO_x反応機構では、NO₂添加によるH₂O₂-Loop抑制に反応が含まれており、その反応の影響を過大に評価していることが推定される。

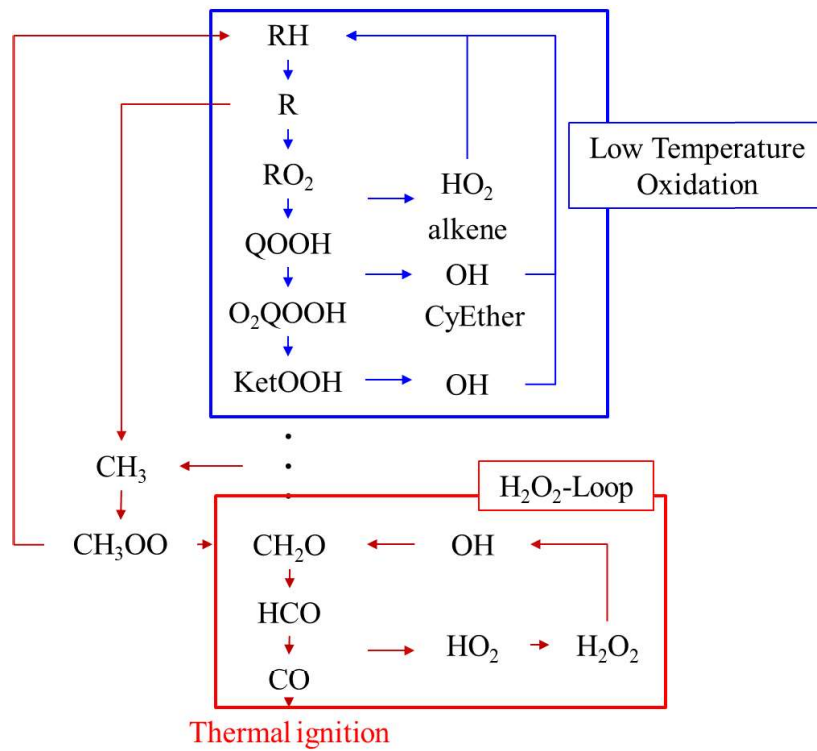


Fig. 3.5 Schematic diagram of the reaction of hydrocarbons in the process of thermal ignition.

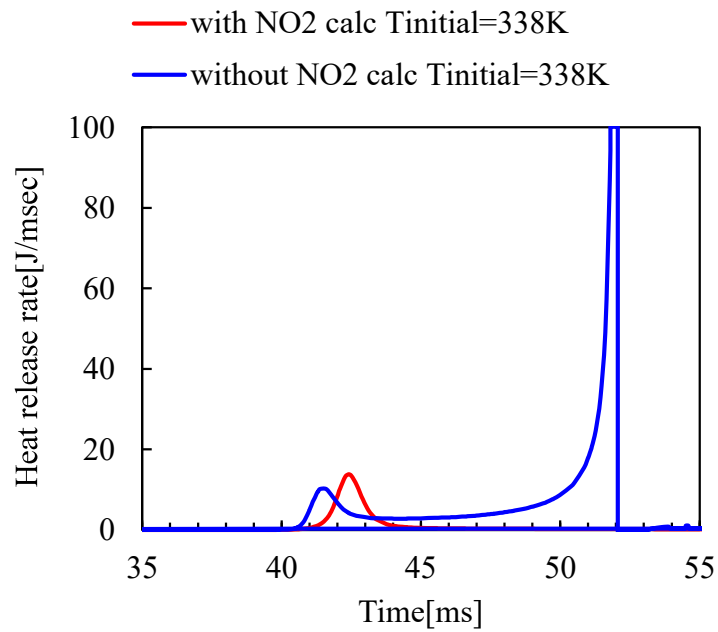


Fig. 3.6 Time histories of heat release rate calculated for air-isooctane mixtures with and without NO₂ at initial Temperature 338K.

計算に用いた NO_x 反応機構において、着火抑制に作用した反応を特定するため、Chemkin Pro 2019 R2 を用い温度に対する反応の感度解析を実施した。図 3.7 に NO₂ 添加条件 初期温度 338K の 43ms 以降の温度に対する NO₂, NO に関わる反応の感度解析結果の上位 10 を示す。なお、図 3.7 の各反応の感度は感度係数絶対値最大に対する比で示している。

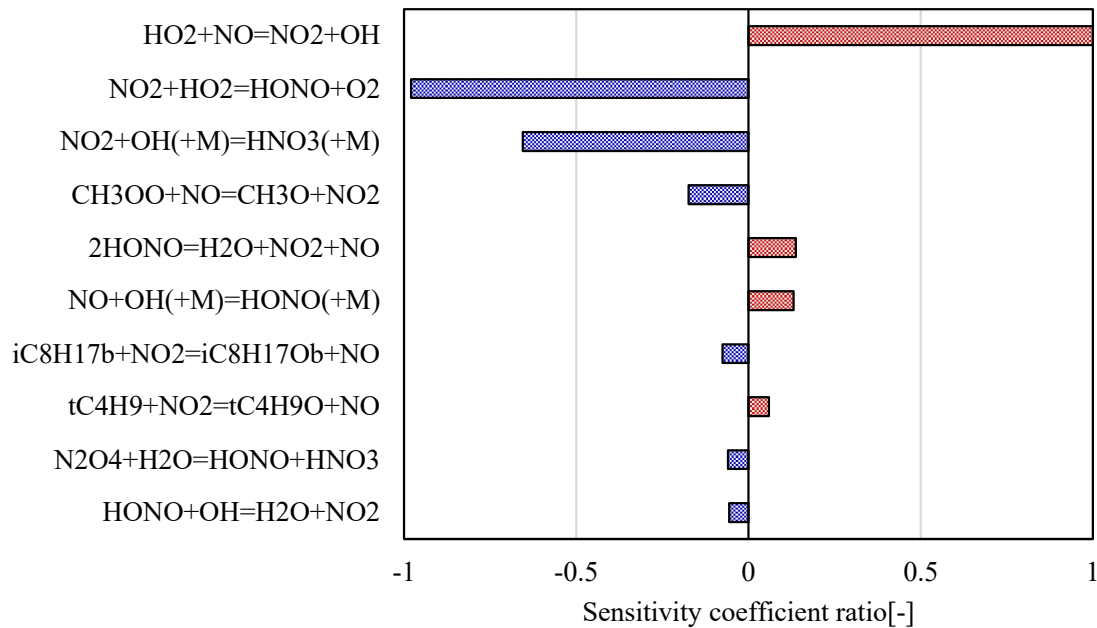


Fig. 3.7 Sensitivity coefficient ratio of the reactions of NO and NO₂ for temperature at with NO₂ at initial temperature 399K after 43ms.

図 3.7 から、(R2)の NO による OH ラジカル生成反応が最も感度が高く、系の温度上昇すなわち着火促進に寄与していることが分かる。また(R17)の NO₂ と HO₂ ラジカルによる HONO および O₂ 生成反応、(R18)の NO₂ と OH ラジカルによる HNO₃ 生成反応が、(R2)に続き高い感度を持ち、着火抑制に作用していることが分かる。(R17)、(R18)における OH ラジカルや HO₂ ラジカルは H₂O₂-Loop の反応において重要な役割を担うラジカルである。NO₂ 添加に計算にて失火に至った要因として、(R17)もしくは(R18)の反応速度定数の過大評価が考えられる。

3.2. 本章の結言

NO_x 添加の自着火時期への影響を表現可能な反応機構構築に向け、RCM を用いた NO₂ 添加燃焼実験結果の再現計算を実施し、既存 NO_x 反応機構の妥当性検証及び、問題点の抽出を実施した。本章での検討内容及び知見を以下にまとめる。

1. SIP-Gd201nx-s2 をベースに Konnov らが提案する低温の NO_x 反応、および R, RO₂ と NO_x との反応を反応速度定数の実測結果に基づき追加した反応機構を構築した。
2. RCM 筒内に断熱領域が存在することを仮定し、RCM のモータリング圧力履歴計測結果から、断熱領域の体積変化率の履歴を算出した。これに 0 次元反応計算による RCM 着火試験の再現計算を可能とした。
3. 1, 2 を用いて RCM の着火試験再現計算を実施。NO₂ 添加無しの条件では、熱着火時期が実測と同等となる初期温度 338K の計算条件において、着火試験時と概ね同等となる 42ms 程度で冷炎が発生した。このことから 0 次元反応計算による RCM の着火試験再現計算の一定の妥当性を確認した。
4. 3. の NO₂ 添加無し条件と同等の初期温度 338K の条件において NO₂ 添加行った場合、計算では、熱着火に至らず失火し、RCM 着火試験結果と差異があることが分かった。
5. RCM 着火試験での圧縮開始温度のバラつきを考慮し、着火試験結果を再現可能な圧縮開始温度探索を行い、NO₂ 添加条件を計算にて再現するためには、初期温度に 60K 程度の差が必要であることが分かった。このことから 1. にて構築した反応機構は NO₂ 添加による着火抑制効果を過大評価していることが示唆された。
6. 1. の反応機構において、着火抑制に作用している反応を特定するため、NO₂ 添加条件にて感度解析を実施し、下記(R17), (R18)の反応が系の温度上昇抑制への寄与度が高いことを明らかにした。以上のことから 1. の反応機構においては、(R17), (R18)の反応速度定数が過大評価されている可能性があることが分かった。



第4章 NO_x 反応機構修正

4.1. NO_x と酸水素系ラジカルの反応速度定数の確認と修正

3章の検討から、構築したNO_x反応機構はNO₂添加による着火抑制効果を過大に見積もっていることが明らかになった。感度解析の結果から、着火抑制へ寄与度が高い反応が下記(R17), (R18)であり、構築したNO_x反応機構の反応速度定数の過大評価が示唆された。本節では、(R17)および、(R18)の反応速度定数の見直しとその影響について述べる。



4.1.1. HNO₃ 生成反応の反応速度定数の妥当性確認

(R17), (R18)の反応速度定数の見直しにあたり、まず既往研究例が多い(R18)から確認を行った。(R18)は圧力依存性を持つ反応であることが知られているため、高圧極限、低圧極限における反応速度定数をそれぞれ比較している。図4.1に(R18)の既往研究と反応機構との温度に対する反応速度定数の比較結果を示す。なお、低圧極限にはTsang, Wらの検討結果を、高圧極限にはDeMore, W.Bらの計測結果⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾を用いた。図4.1から低圧極限の反応速度については、既往研究との乖離は無いことが分かる。高圧極限においては、DeMore, W.Bらの計測結果は温度の上昇に対して、反応速度定数が低下する傾向を持つが、反応機構では、温度に対し反応速度定数が変化しない形になっていることが分かる。RCM圧縮端近傍の温度では、DeMore, W.Bらの計測結果の外挿値と、反応機構中の反応速度定数には、数倍程度の差が発生しており、反応機構では(R18)の影響を過大評価している可能性が考えられる。

(R18)の反応速度定数の差の影響を把握するため、DeMore, W.Bらの計測結果の近似から求めた反応速度定数を用い、RCMの再現計算を実施した。計算条件は表3.4と同一である。図4.2に(R18)の高圧極限の反応速度定数を修正した反応機構を用いたRCM再現計算の圧力履歴を示す。図4.2から(R18)の高圧極限の反応速度定数修正した場合でも、NO₂添加条件で失火が発生することが分かる。このことから、RCM着火試験と計算との差異は(R18)の反応によるものではないと考えられる。

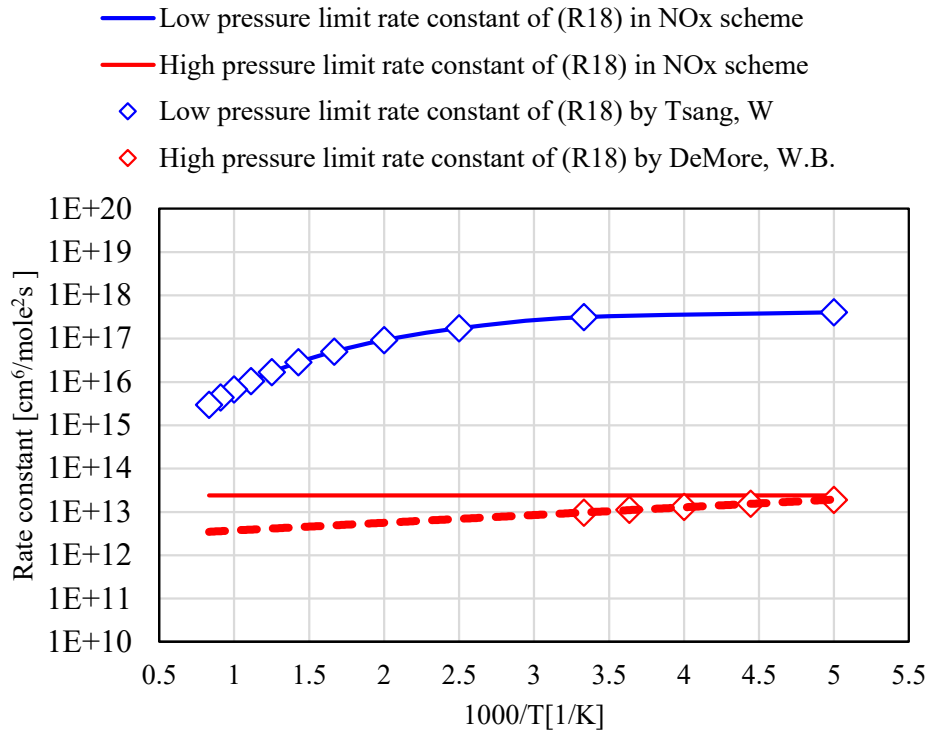


Fig. 4.1 Comparison of reaction mechanism and measured reaction rate constants.

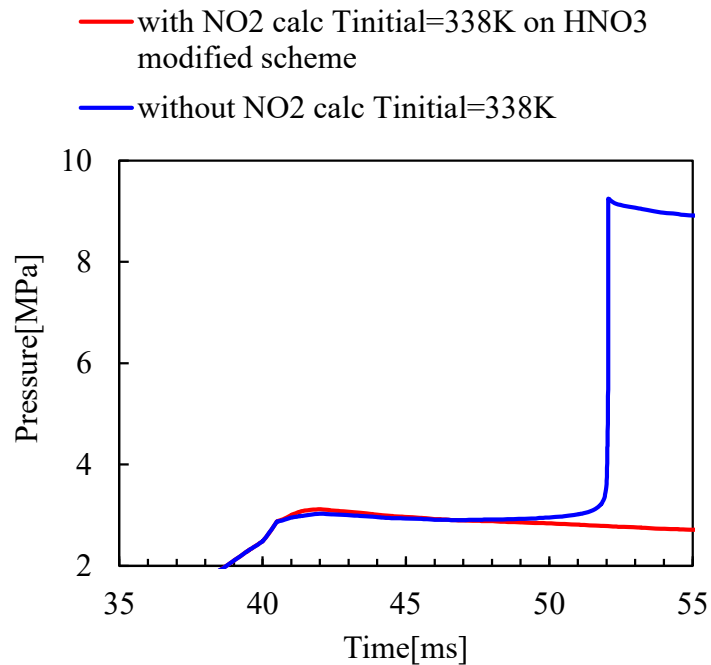


Fig. 4.2 Time histories of pressure calculated for air-isooctane mixtures with and without NO₂ at initial temperature 338K by using modified scheme.

4.1.2. HONO 生成反応の反応速度定数の計算及び比較

本節では、(R17)の反応速度定数の検討結果について述べる。



(R17)の反応は大気化学において、マイナーな反応であり、反応速度定数についての検討例が少ない。そこで、量子化学計算により反応速度定数の見積もりを行うこととした。量子化学計算には Gaussian16⁽⁴⁵⁾を用いた。構造最適化、振動数算出、遷移状態探索には B3LYP 汎関数を用いた DFT 法、ポテンシャルエネルギーの計算には CBS-QB3 法を用いている。図 4.3 に反応物、遷移状態、生成物の反応座標に対するポテンシャルエネルギーの変化を示し、図 4.4 に各遷移状態の計算結果を示す。

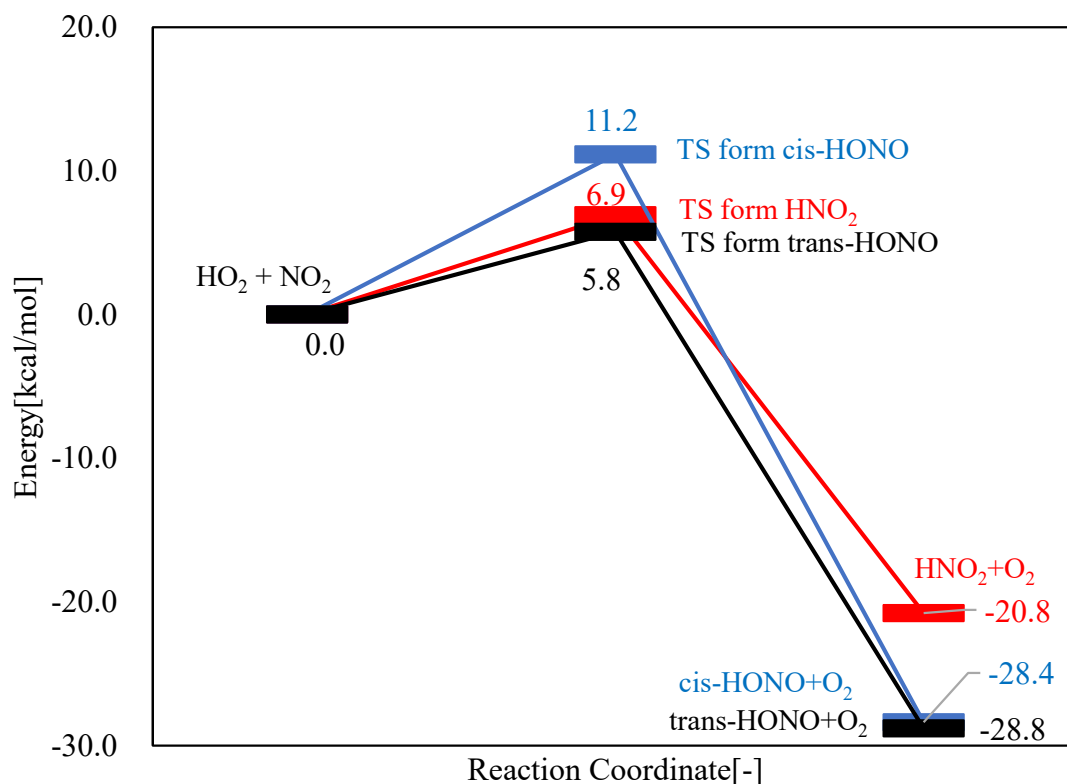
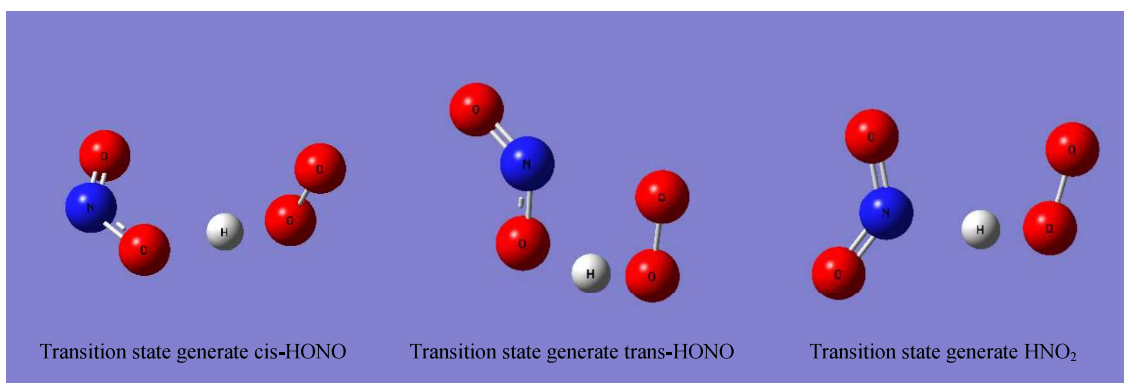


Fig. 4.3 Potential energy for reaction coordinates of $\text{NO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HONO} + \text{O}_2$ reaction.

Fig. 4.4 Transition state calculation results of $\text{NO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HONO} + \text{O}_2$.

量子化学計算から(R17)の反応には、シス型、トランス型の HONO, HNO₃ を生成する遷移状態が確認された。このことから、(R17)の反応機構中の反応速度定数は、(R17-a), (R17-b), (R17-c)の反応速度定数の合算値と比較することとした。量子化学計算の結果から GPOP⁽⁴⁶⁾ を用い、(R17-a), (R17-b), (R17-c)反応速度定数を算出し、反応機構中の(R17)の反応速度定数との比較を実施した。図 4.4 に、量子化学計算の結果から算出した(R17-a), (R17-b), (R17-c)の反応速度定数の合算値と、Konnov らの反応機構中の反応速度定数の比較結果を示す。

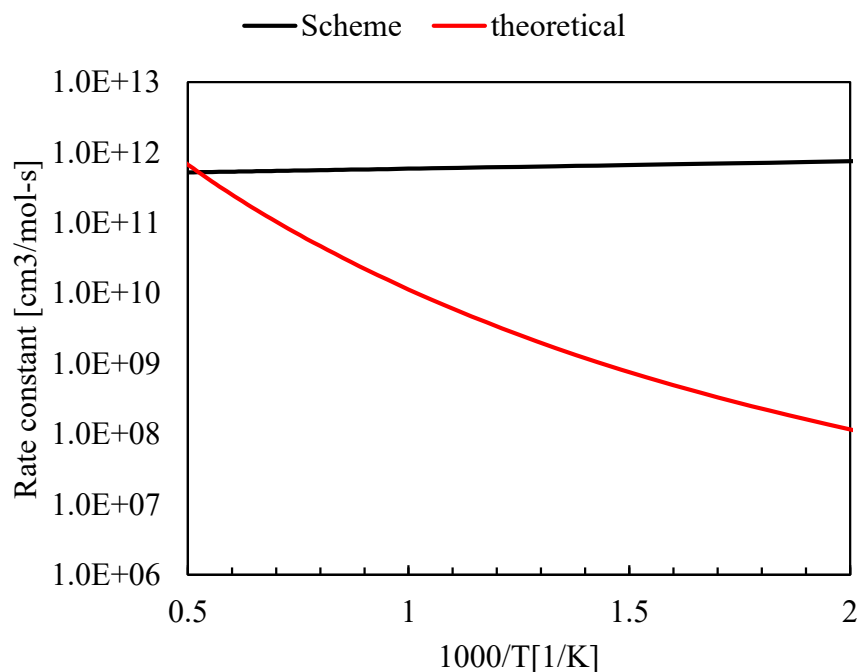
Fig. 4.5 Arrhenius plot of the rate constant for $\text{NO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HONO} + \text{O}_2$ reaction.

図 4.4 から反応機構中の反応速度定数と量子化学計算による反応速度定数には、2000K 程度の温度域では大きな差はないものの、低温領域では大きな乖離があり、600K~1200K 程度の温度域で起こる、低温酸化反応、H₂O₂-loop に対しては、(R17)の反応速度定数を過大評価していたことが明らかになった。以上のことから、(R17)の反応速度定数は、量子化学計算から得たものを採用することとした。表 4.1 に修正した反応速度定数を示す。

Table 4.1 Modified reaction rate constant of (R17)

Reactions	A	b	E(cal/mol)	Comment
NO ₂ +HO ₂ =HONO+O ₂ DUP	8.07E+01	3.26	8434	From cis-HONO reaction
NO ₂ +HO ₂ =HONO+O ₂ DUP	1.81E-02	3.93	1913	From trans-HONO reaction
NO ₂ +HO ₂ =HNO ₂ +O ₂	1.22E+01	3.41	4722	

反応機構中の(R17)の反応速度定数は Konnov らの提案する反応機構を参照したものである。低温の反応速度定数の乖離の要因としては、Konnov らの提案する NO_x 反応機構が予混合火炎中の NO_x 反応を対象としたことが考えられる。火炎温度程度の 2000K 以上の温度域では Konnov らの提案する NO_x 反応機構中の(R17)の反応速度定数と量子化学計算から得たものとの間に大きな差がないことから、低温の反応速度定数の乖離は火炎中の NO_x 挙動に影響を及ぼさなかったと考えられる。

4.1.3. RCM 再現計算による HONO 生成反応速度定数修正影響把握

(R17)の反応速度修正影響の把握のため、修正を行った NO_x 反応機構を用い RCM で行った NO₂ 添加燃焼の再計算を実施した。図 4.6 に修正 NO_x 反応機構を用いた RCM 着火試験の再現計算結果の圧力履歴を示し、図 4.7 に熱発生率を示す。なお、図 4.6、図 4.7 の NO₂ 添加条件は初期温度が NO₂ 添加無し条件と同等の場合、実験にて初期温度バラつきが発生したと仮定し初期温度を変更した場合を示している。

図 4.6 から(R17)の反応速度定数修正により、3 章で構築した NO_x 反応機構の問題点であった NO₂ 添加による失火が改善したことが分かる。また、(R17)の反応速度定数修正により NO₂ 添加時に冷炎発生時期が早期化していることが分かる。これは(R17)の反応が低温酸化過程に対しても作用することを示している。ただし、着火試験においては、NO₂ 添加有無で優位な着火時期差は確認できなかったのに対し、修正反応機構による計算では、同一初期温度の場合、NO₂ 添加により 5ms 程度着火時期が早期化し、熱着火時期が同等になるためには、初期温度に 10K 以上の差が必要となる。反応速度定数の修正前に比べ、RCM 添加燃焼実験の再現に要求される初期温度差は縮小し、改善傾向にはあるものの NO_x 添加時の挙動を十分に表現できているかは不明確である

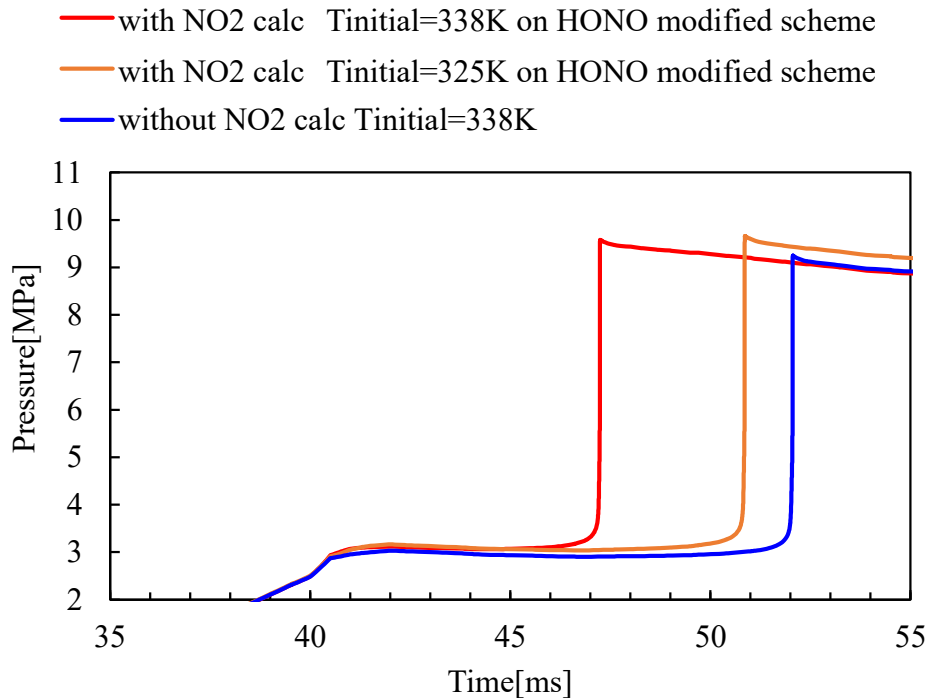


Fig.4.6 Time histories of pressure calculated for air-isooctane mixtures by modified scheme with NO₂ at initial temperature 338K, 325K and without NO₂ at initial temperature 338K.

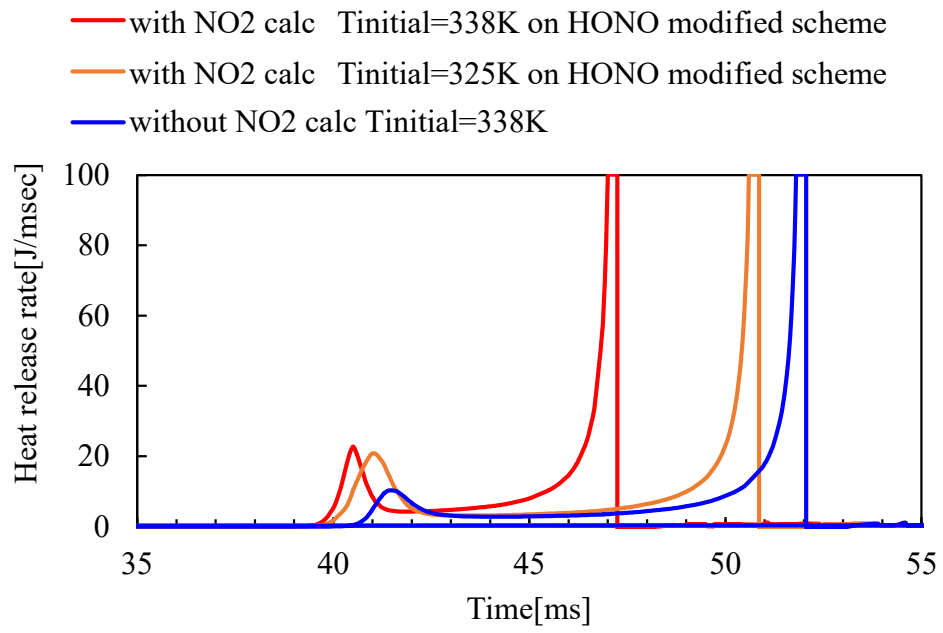


Fig.4.7 Time histories of heat release rate calculated for air-isooctane mixtures by modified scheme with NO₂ at initial temperature 338K, 325K and without NO₂ at initial temperature 338K.

4.1.4. SI 燃焼場への NO 添加燃焼実験再現

前項の検討から(R17)の反応速度定数を修正した反応機構により、NO₂ 添加時の着火時期の再現性が向上したことが確認された。ただし、NO₂ 添加による着火時期、冷炎発生時期の早期化の点において依然予実差が発生している。この予実差に起因する影響が適応先と想定するエンジン場においてどの程度の影響を持つか、Magnus らのエンジン SI 燃焼への NO 添加実験の再現にて確認することとした。

1 章にて Magnus らの報告については触れているが、再度結果について振り返る。下記に図 1.10 を再度示す。

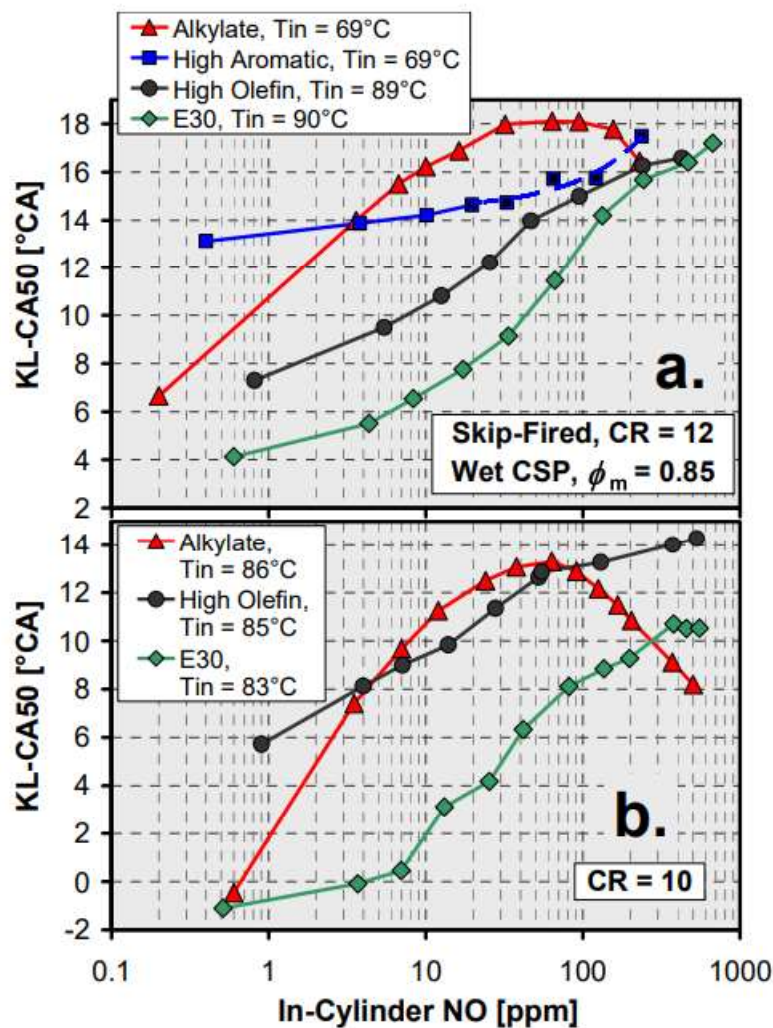


Fig. 1.10 KL-CA50 vs. in-cylinder [NO] for skip-fired operation at a) CR = 12, and b) CR = 10⁽³⁶⁾.

Magnus らの実験から燃料種によらず、NO 添加を行うことでノック限界時の燃焼重心時期が遅れていることが、示されている。NO の添加によってノッキングが発生しやすくなっ

ていることが分かる。燃料種ごとの結果に着目すると、“High Aromatic”，“High Olefin”，“E30”と呼称している燃料は、NO 添加濃度の増加に対し、ノック限界時の燃焼重心時期が単調に遅れていることが分かる。一方、“Alkylate”と呼称する燃料のみ、NO 添加濃度に対しノック限界時の燃焼重心時期が極大値を持つ傾向が確認される。ここで、表 4.2 に Magnus らが実験に用いた“Alkylate”とイソオクタンとの燃料性状比較を示す。表 4.2 から Magnus らが実験用いた“Alkylate”燃料は大部分がアルカンによって構成されていることが分かる。また、イソオクタンと比較するとオクタン価(RON, MON)の値に多少の差異はあるものの、オクタン感度(RON-MON)が小さい点、低位発熱量、量論混合 A/F がオクタン価と一致することが分かる。これらの点を踏まえると Magnus らが実験に用いた“Alkylate”の大部分がイソオクタンにより構成されていることが推定される。そこで、再現計算の燃料にはイソオクタンを用いることとした。

Table 4.2 Comparison of Fuel Properties of “Alkylate” and Isooctane.

	Alkylate	Isooctane
RON	98	100
MON	96.7	100
Octane Sensitivity	1.3	0
Oxygenates [vol.%]	0	0
Aromatics [vol.%]	0.7	0
Alkanes [vol.%]	98.1	100
Cycloalkanes [vol.%]	0	0
Olefins [vol.%]	0.1	0
Lower heating value [MJ/kg]	44.5	44.5
Stoichiometric A/F	15.1	15.1

再現計算には Chemkin Pro 2019 R2 中の SI Engine Zonal Simulator を用いた。SI Engine Zonal Simulator は既燃部と未燃部の 2 領域から構成されるモデルである。既燃部はユーザーが設定した熱発生率に沿って生成される。既燃部生成速度に応じた発熱量が、各領域の圧力・温度に反映される。未燃部ではこの圧力・温度の履歴をもとに反応を解くことで自着火の発生時期を算出する。

Magnus らは“Alkylate”を用い NO が添加されていない条件にて実 EGR ガスと完全燃焼成分による模擬 EGR ガス(Wet CSP)の燃焼感度を評価している。この条件を対象として再現することで、基準条件を決定した。エンジン諸元、エンジン回転数、圧縮比、初期温度、初期圧力、混合気の当量比は Magnus らの試験条件に即して決定し、計算開始のタイミングは-180deg.aTDC とした。なお冷却損失は考慮せず断熱条件としている。図 4.8 に Magnus らの

NO 添加無し条件での圧力履歴及び、圧力から算出した熱発生率を示し、図 4.9 に再現計算の圧力・熱は性率履歴を示す。図 4.8, 4.9 から圧縮端圧力、最大圧力及び時期が実験と計算でよく一致していることから、計算は良好に実験を再現できていることが分かる。

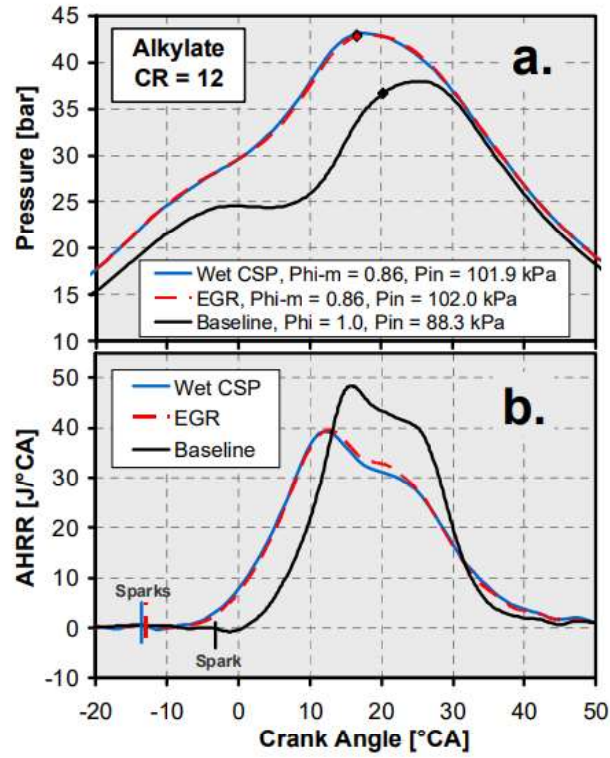


Fig. 4.8 Comparison of pressure for operation with Wet CSP and Real EGR using Alkylate at CR = 12. ⁽³⁶⁾.

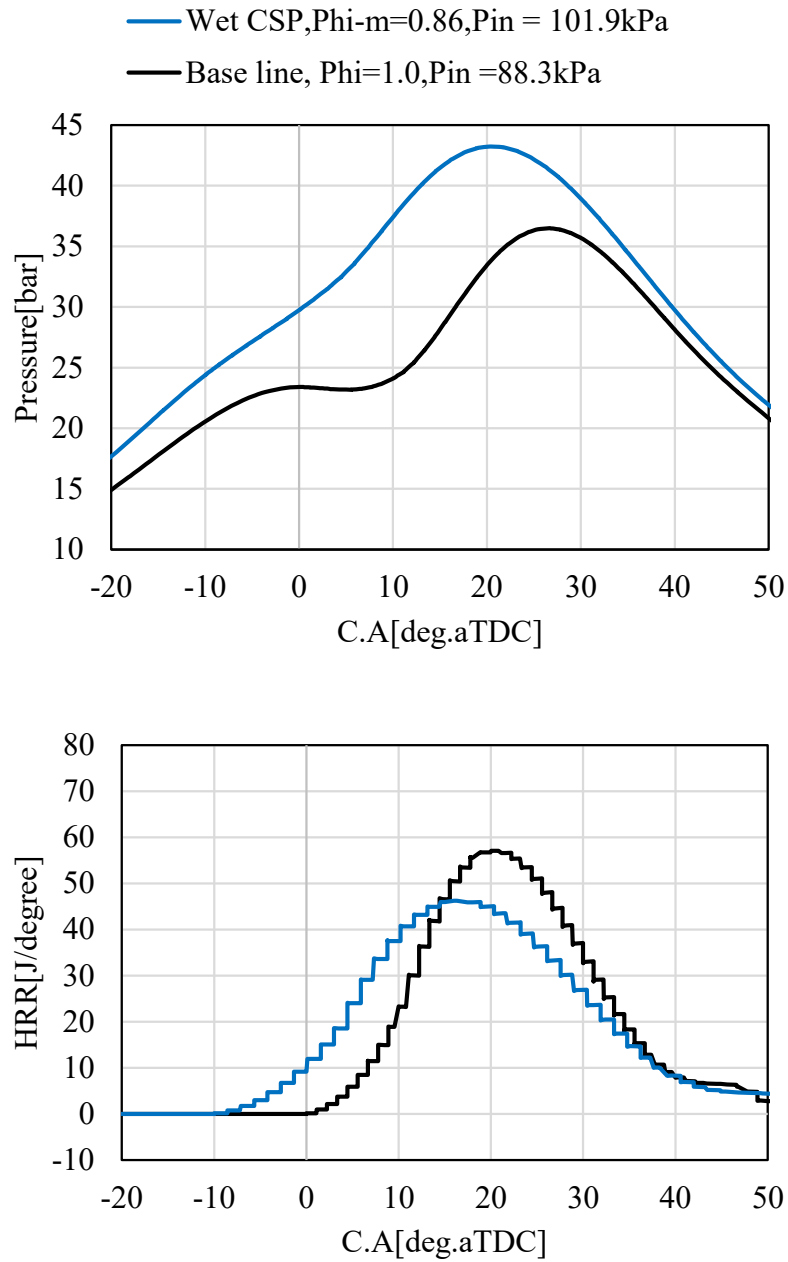


Fig. 4.9 Time histories of pressure and heat release ratio calculated for test conditions of Magnus et al.

続いて、NO 添加濃度に対するノック限界時の燃焼重心の挙動の再現を行った。計算初期条件のうち、燃焼開始時期以外には、図 4.9 の Base line 条件を用いている。計算条件を表 4.3 に示す。ノック限界時の燃焼重心探索では、燃焼期間を 60degree 固定で、燃焼開始時期をパラメータとし、計算の質量燃焼割合 90% 時期に自着火が発生する場合と定義した。

Table 4.3 Engine specifications and initial conditions for calculation.

Model	SI Engine Zonal Simulator	
Bore	86	mm
Stroke	95.1	mm
Connecting rod length	166.7	mm
Compression ratio	12	-
Fuel	i-octane	
Engine speed	1400	rpm
IVC	-180	deg.aTDC
T _{IVC}	342.15	K
P _{IVC}	88.3	kPa
Start of combustion	Parameter	
Burn duration	60	degree

図 4.10 に Magnus らの実験結果と計算の NO 添加濃度に対するノック限界時の燃焼重心時期の変化を示す。図 4.10 から修正 NO_x 反応機構を用いた計算結果では、NO 添加によるノック限界時の燃焼重心時期の遅角効果を過大評価していることが分かる。また、NO 添加濃度の増加により、ノック限界時の燃焼重心時期の遅角量が低下する挙動をとるものの、NO 添加濃度に対しノック限界時の燃焼重心時期が極大値をとる特徴を再現できていない。これは、修正 NO_x 反応機構においても十分に NO_x 添加時の着火挙動を再現できていないことを示唆しており、更なる修正が必要だと考えられる。

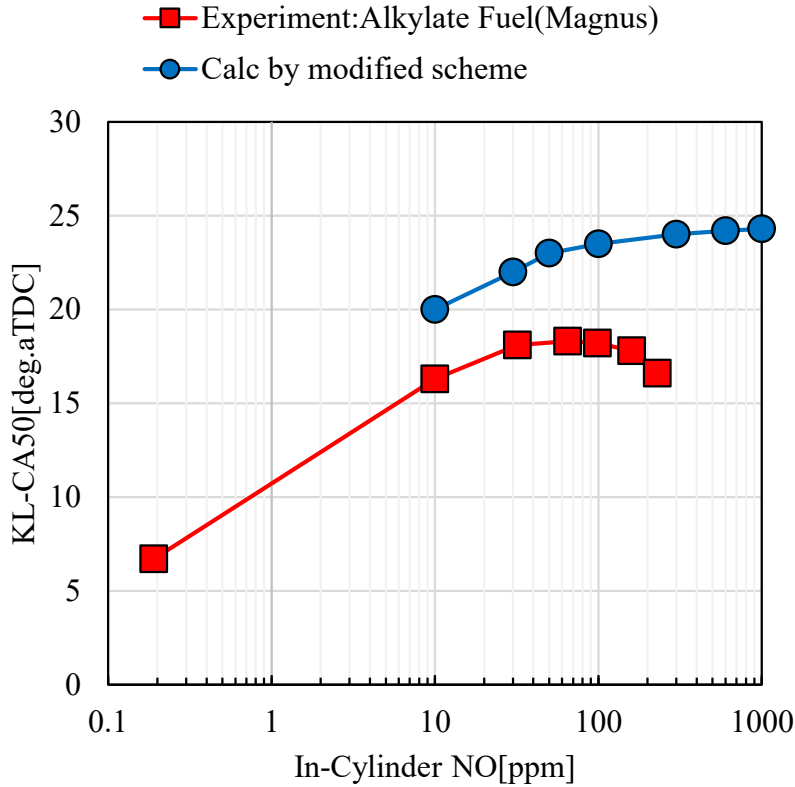


Fig. 4.10 KL-CA50 vs. in-cylinder NO concentration.

4.1.5. 修正 NO_x 反応機構の反応解析

NO_x 反応機構の修正箇所を洗い出すため、まず、SI 燃焼エンジンへの NO 添加の計算結果観察を実施した。図 4.10 にて計算は NO 添加濃度の増加により、ノック限界時の燃焼重心時期の遅角量が低下する挙動をとっていることから、NO_x 反応による着火促進効果の過大評価もしくは着火抑制効果の過少評価が考えられる。そこで、修正反応機構における NO_x 反応の感度解析を行うこととした。反応解析を行うにあたり、エンジン場におけるノック限界の圧力・温度域を明らかにするため、図 4.10 の NO 添加 300ppm ノック限界燃焼重心時期 24deg.aTDC の計算の筒内圧力履歴と未燃部温度履歴の確認を行った。図 4.11 に結果を示す。図 4.11 から、ノック限界における未燃部の温度圧力は 900K、30bar 程度であることが分かる。そこで、初期温度 900K、初期圧力 3.0MPa、当量比 1.0 でのイソオクタン NO 300ppm の定容での温度に対する NO_x 反応の感度解析を行った。図 4.12 に結果を示す。

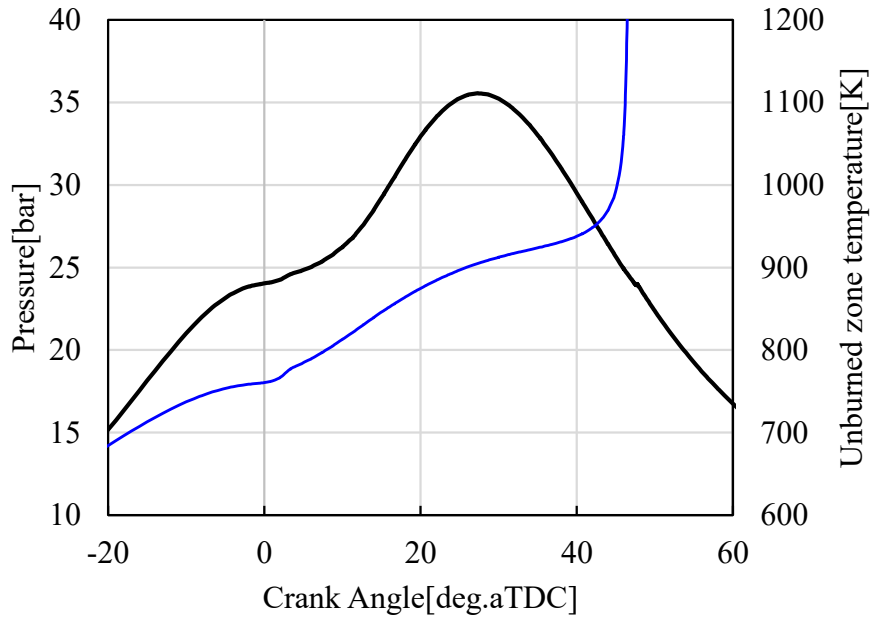


Fig. 4.11 Time histories of pressure and unburned temperature calculated for KL-CA50=24deg.aTDC NO addition 300ppm in-cylinder condition.

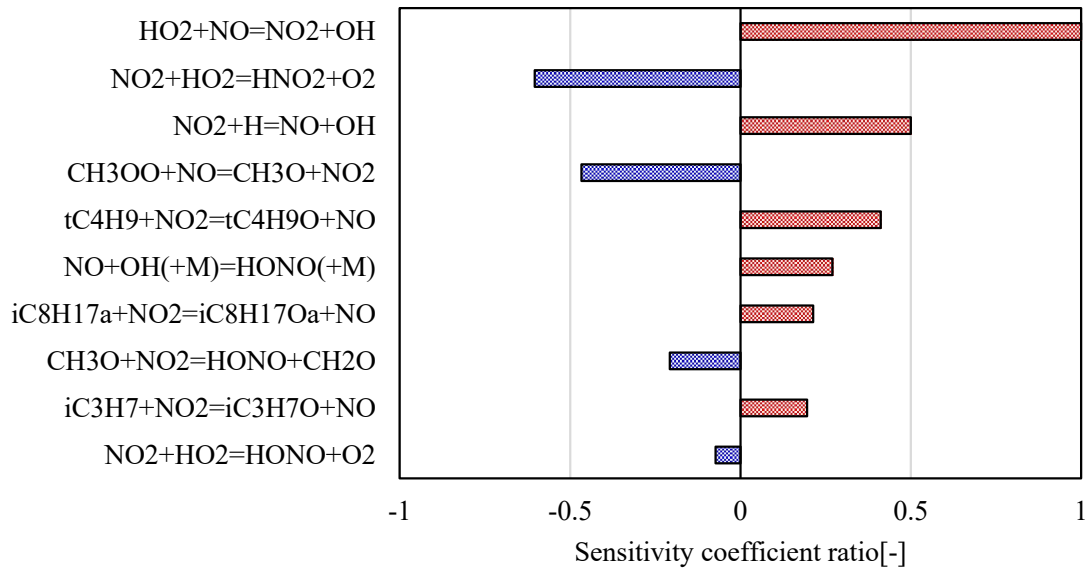


Fig. 4.12 Sensitivity coefficient ratio of the reactions of NO and NO₂ for temperature on with NO 300ppm initial temperature 900K initial pressure 3.0MPa.

図 4.12 から, (R2), (R19), (R20)が系の温度上昇すなわち着火促進に作用し, (R17-c), (R21)が系の温度低下すなわち着火抑制に作用していることが分かる. (R2), (R19)は NO_x に関する典型的な反応であり, 既往研究例も多く反応速度定数そのものに極端な乖離があるとは考えにくい. また, 同様に(R17-c), (R21)の反応速度定数は量子化学計算, 実測結果から決定した値であり, 反応速度定数は概ね妥当であることが確認されている. これらのことから, 消去法的に(R20)に関わる反応が図 4.10 における予実差を産んだ要因だと推定される.



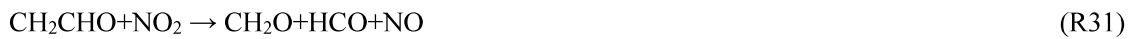
4.2. NO_x と炭化水素系中間生成物との反応の検討

4.2.1. NO_x と炭化水素系中間生成物の反応の整理

前節にて修正を行った NO_x 反応機構は, エンジン場における NO_x 添加挙動を十分に表現できていないことが明らかとなり, この要因が(R20)に関わる反応によることが示唆された. まず, (R20)について整理を行った. (R20)は, 図 4.12 において着火促進に作用する反応の (R22), (R23)と同様に, (R3)の反応に分類することができる. (R3)の典型的な反応は(R3')の CH₃ ラジカルと NO₂ の反応である. (R3')は CH₃ ラジカルのラジカル中心が NO₂ 中の O 原子が結合し, メチルナイトライト(以下 CH₃ONO)を生成する. CH₃ONO は不安定な中間生成物であるため, 容易に乖離し CH₃O と NO を生成する. 一方で, CH₃ ラジカルのラジカル中心が NO₂ 中の N 原子が結合する反応経路(R24)も存在し, この場合ニトロメタン(CH₃NO₂)を生成する. CH₃ ラジカルではなく C>2 以上の R でも同様の反応(R25)が起こることが推定される. (R3)と(R25)は競合反応であるため, (R25)が未考慮である前項の NO_x 反応機構では, (R3)による着火促進効果を過大評価していることが考えられる. また, (R25)以外の未考慮な NO_x と炭化水素系中間生成物との反応も考えられるため, 既往研究の再調査, 整理を行った.



既往研究の再調査⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾, 整理から NO_x と炭化水素中間生成物の反応として(R26)~(R31)が抽出された. (R26)は RNO₂ 生成後の後続反応であり, (R25)のへ影響を及ぼすことで間接的な着火への寄与が考えられる. また, (R27)~(R29)は開始反応であるため着火促進作用をもたらすことが推定される. (R30), (R31)は低温酸化反応過程での中間生成物と NO_x との反応であり, 低温域で着火に影響を及ぼすことが推定される. 各反応の追加の影響は 4.2.6 にて述べる.



4.2.2. RNO₂ 生成反応の追加

(R25)の反応群を考慮していくにあたり, まず(R24)の反応速度定数の追加から開始した.



(R24)の反応はエネルギー障壁を持たない結合反応であり, 圧力依存性を持つ反応であることが知られている. そのため, 適切な(R24)の反応速度定数考慮には, 広範囲の圧力温度での反応速度定数計測もしくは, 高い精度での量子力学計算によるポテンシャルエネルギーの見積もりが必要となる. (R24)の反応速度定数の検討例として, Annesley ら, Zhu らの CASPT2//CASSCF レベルの計算による 0.001atm~高圧極限の CH₃NO₂ の熱分解反応(R24')の反応速度定数計算, Zhu らによる反応速度定数の計測例がある⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾.



反応計算においては, 順反応の反応速度定数と熱物性値から算出される平衡定数を用い, 逆反応の速度定数を算出するため, (R24')の CH₃NO₂ の分解反応の反応速度定数を追加することは, (R24)を追加したことと同等になる. そこで, Annesley ら, Zhu らの(R24')の反応速度定数の検討結果の妥当性の確認を行った. 図 4.13 に Annesley ら, Zhu らが算出した, 温度及び圧力に対する反応速度定数の変化, Zhu らによる大気圧の実験結果に基づいた近似結果を示す.

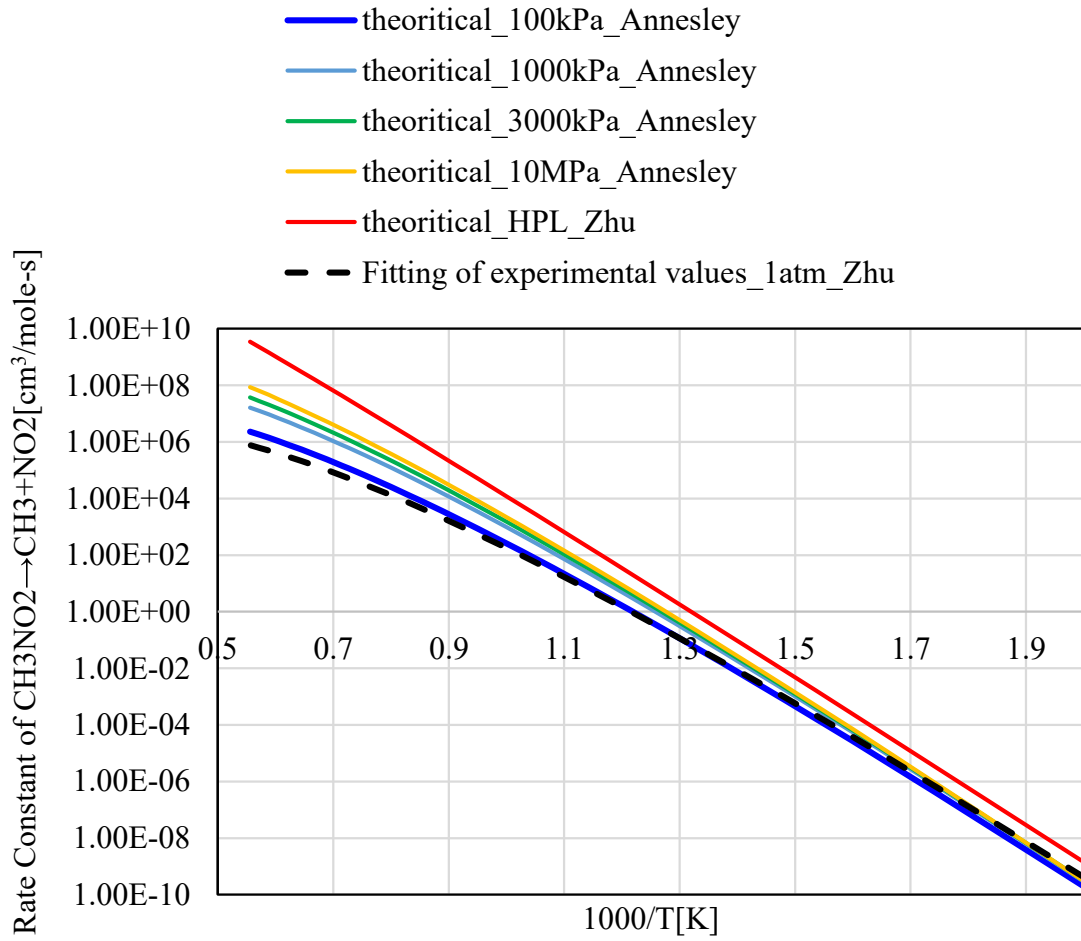
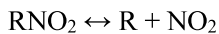


Fig. 4.13 Comparison of rate constant expressions derived from experimental and theoretical investigations.

図 4.13 から Zhu らの大気圧の実験結果からの近似結果と Annesley ら 1atm における計算値の比較から、は $1000/T=1.6\sim 1.0$ ($T=625\sim 1000\text{K}$) の範囲で良い一致を示していることが分かる。また、一般的な分解反応に見られる、圧力の上昇に伴う反応速度定数の上昇の傾向を示すことから、計算による反応速度定数の推定値は低温酸化反応、 H_2O_2 -Loop 反応の温度域では信頼できると考えられる。以上のことから、(R24')の反応速度定数には、Annesley ら、Zhu らの量子化学計算から得られた反応速度定数を用いることとした。

次に $C\geq 2$ 以上の RNO_2 分解反応速度定数(R25')について検討を行った。図 4.13 から(R24')では圧力に対して反応速度定数が比較的大きな圧力依存性を持つことが分かる。そこで、まず $C\geq 2$ の(R25')の圧力依存性の考慮要否について検討を行った。



(R25')

図 4.14 に Wilde ら, Dubikhin ら, Glaenzer らの 0.04~1.6atm の範囲 C₂H₅NO₂ の熱分解の反応速度定数の計測結果⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾と, (R24')の反応速度の比較結果を示す. なお, 図 4.14 中の黒一点鎖線は, Glaenzer らの計測結果の指数関数近似の外挿線である.

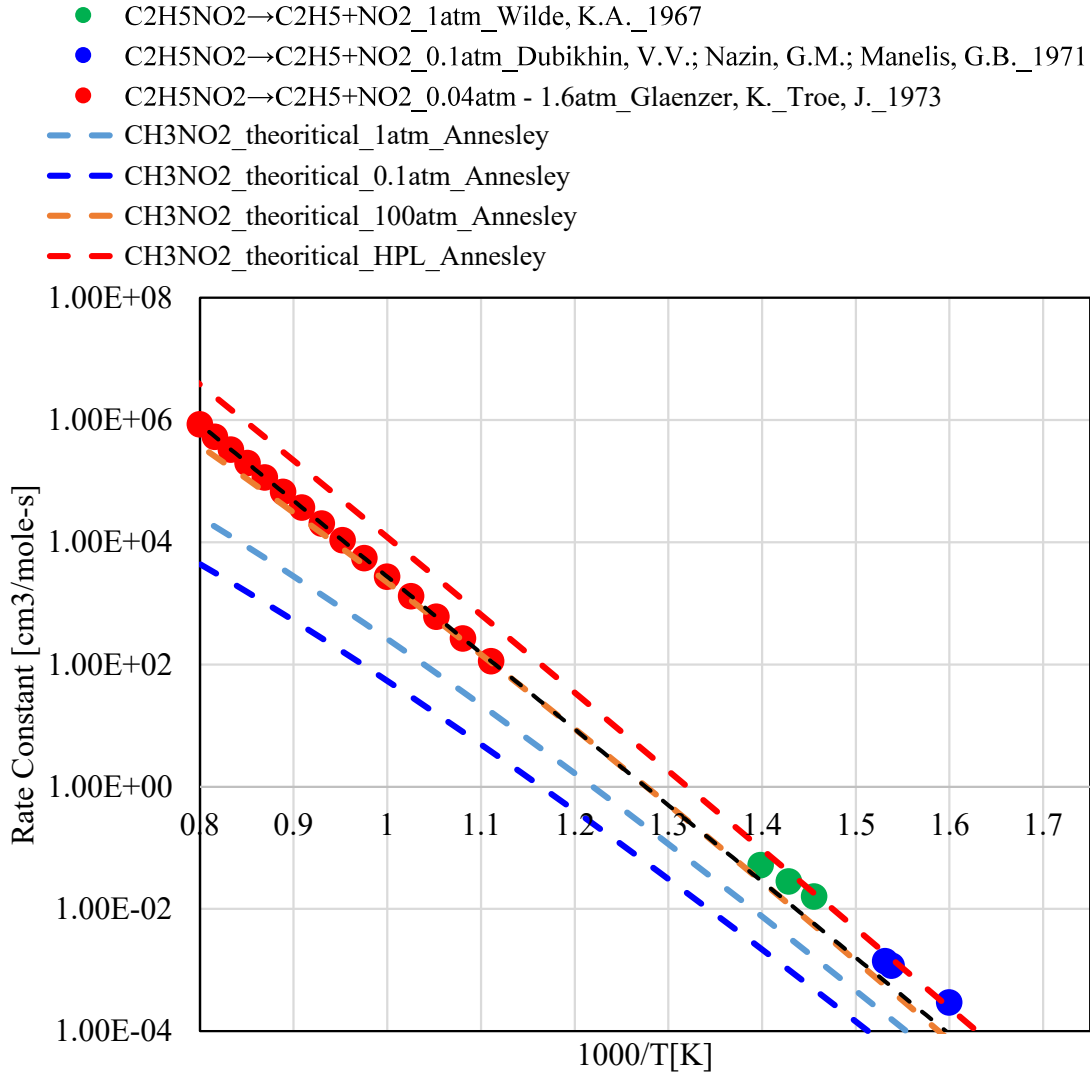


Fig. 4.14 Comparison of measured thermal decomposition rate constants of C₂H₅NO₂

C₂H₅NO₂ の熱分解の反応速度定数の計測結果から, C₂H₅NO₂ の熱分解の反応速度定数は, 0.04~1.6atm の範囲では, CH₃NO₂ の 100atm~高圧極限の範囲の速度定数と同等程度であることが分かる. また, Wilde ら, Dubikhin らの低温温の反応速度定数が, Glaenzer らの高温の反応速度定数の外挿線上に位置するとみなせることから, C₂H₅NO₂ の熱分解反応速度定数は 0.04~1.6atm の範囲では, 既に高圧極限に達していることが推定され, エンジンを対象とする場合, 圧力依存性の影響は軽微であると推定される. 以上のことから, C≧2 の R につ

いては、圧力依存性を考慮しないこととした。

続いて(R25')の R の変化に対する反応速度定数の取り扱いについて述べる。炭化水素の素反応において、類似する素反応の反応速度定数の差異は、経験的に結合の生成・消費に關与する炭素の級数で整理できる場合が多いことが知られている⁽⁵⁴⁾。(R25')の場合の素反応の場合、ラジカル中心炭素と NO₂ が結合し RNO₂ が形成される。この時ラジカル中心炭素原子は、別の炭素 1 つと結合する第一級炭素(以下 Primary)、別の炭素 2 つと結合する第二級炭素(以下 Secondary)、別の炭素 3 つと結合する第三級炭素(以下 Tertiary)の 3 種類に分類することができる。図 4.15 に炭素級数と構造の略図を示しておく。

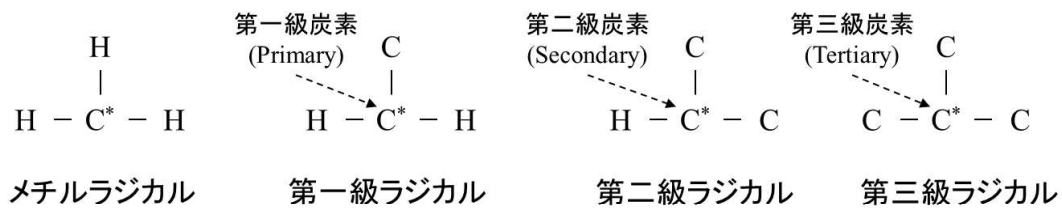


Fig. 4.15 Hydrocarbon structure and carbon classes.

ラジカル中心の結合乖離エネルギーは炭素数に依存せず、炭素級数に対し線形的に変化する場合が多い。結合乖離エネルギーは、反応速度定数 k をアレニウス式(4-1)で表現した際の活性化エネルギー E と線形の相関を持つため、炭素級数により、反応速度定数が整理可能な場合が多い。

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (4-1)$$

同一炭素級数においても R の構造変化による頻度因子 A の変化により反応速度定数が変化することも考えられるが、指数関数的に作用する活性化エネルギー E 影響が充分多いと考え、(R25')の反応速度定数は、炭素級数間の反応速度定数変化のみを考慮し、同一炭素級数での炭素数変化による影響は考慮しないこととした。

RNO₂ のメチルラジカル、Primary、Secondary、Tertiary における最も単純な反応は以下の (R24')、(R32)~(R34)であり、Primary には、(R32)の、Secondary には(R33)の、Tertiary には (R34)の反応速度定数を採用する。



図 4.16 に既往研究から算出されている温度に対する(R24'), (R32), (R33)の反応速度定数の変化を示し⁽⁵⁰⁾⁽⁵²⁾⁽⁵⁵⁾, 図 4.17 に(R24'), (R32)~(R34)の反応エンタルピーを示す.

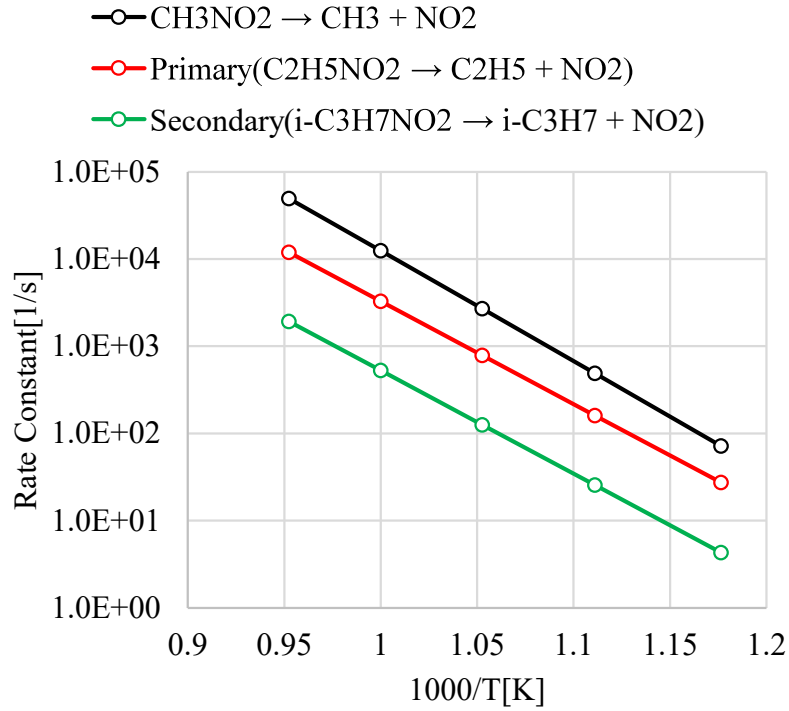


Fig. 4.16 Decomposition reaction rate constants for CH₃, primary and secondary RNO₂.

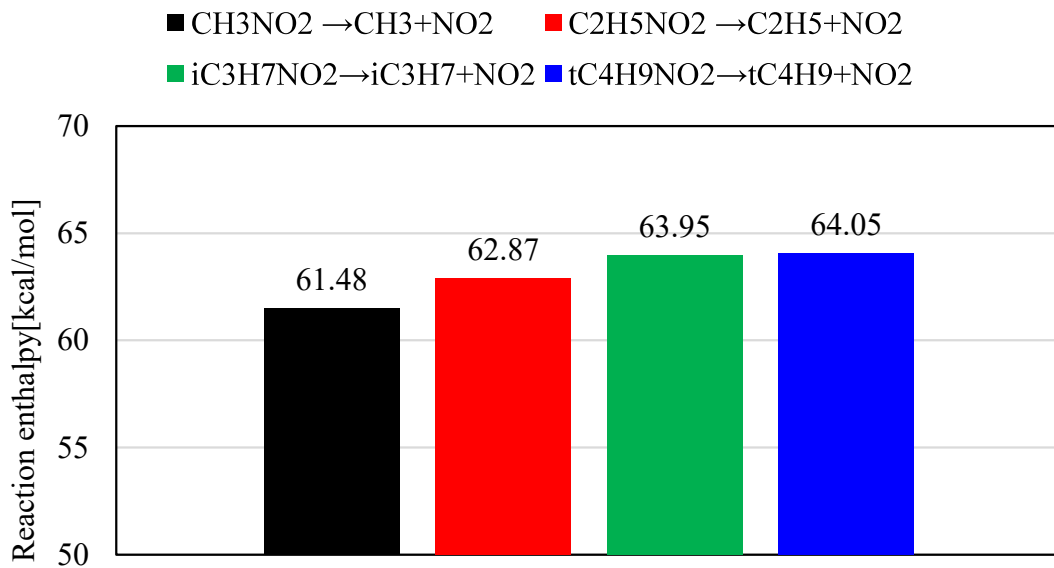


Fig. 4.17 Reaction enthalpies of (R24'), (R32)~(R34).

図 4.16 から、(R24'), (R32), (R33)は炭素級数の増加に伴い、反応速度定数が低下する傾向を持つことが分かる。(R34)については、既往研究例がないため、反応速度定数には推定値を用いることとした。反応の活性化エネルギーは反応エンタルピと相関を持つため、反応速度定数とも相関を持つ場合が多いことが知られている。図 4.16, 4.17 から、(R24'), (R32), (R33)は反応速度定数の低下に応じて、反応エンタルピは低下する傾向を持つことが分かる。また、(R34)と(R35)の反応エンタルピは概ね同等であることが分かる。このことから、(R34)の反応速度定数は、(R33)と同等であると推定し反応速度定数を決定した。

以上の検討結果をもとに(R25')の反応速度定数を決定し追加を行った。表 4.4 に追加した反応を示す。

Table 4.4 Added reactions about (R25').

RNO ₂ = R + NO ₂			
Reactions	A	b	E(cal/mol)
CH ₃ NO ₂ =CH ₃ +NO ₂	5.88E+24	-2.35	62425
	PLOG/ 0.1 3.02E+53 -12.11 70570 /		
	PLOG/ 0.3 5.11E+53 -12.03 71160 /		
	PLOG/ 1 4.15E+53 -11.84 71780 /		
	PLOG/ 3 1.2E+53 -11.53 72230 /		
	PLOG/ 10 6.07E+51 -10.99 72450 /		
	PLOG/ 30 5.96E+49 -10.27 72260 /		
	PLOG/ 100 3.7E+46 -9.2 71520 /		
C ₂ H ₅ NO ₂ =C ₂ H ₅ +NO ₂	3.85E+16	0	64870
nC ₃ H ₇ NO ₂ =nC ₃ H ₇ +NO ₂	3.85E+16	0	64870
iC ₃ H ₇ NO ₂ =iC ₃ H ₇ +NO ₂	3.85E+16	0	68200
sC ₄ H ₉ NO ₂ =sC ₄ H ₉ +NO ₂	3.85E+16	0	68200
iC ₄ H ₉ NO ₂ =iC ₄ H ₉ +NO ₂	3.85E+16	0	64870
tC ₄ H ₉ NO ₂ =tC ₄ H ₉ +NO ₂	3.85E+16	0	68200
C ₅ H ₁₁ bNO ₂ =C ₅ H ₁₁ b+NO ₂	3.85E+16	0	64870
C ₅ H ₁₁ cNO ₂ =C ₅ H ₁₁ c+NO ₂	3.85E+16	0	68200
C ₅ H ₁₁ dNO ₂ =C ₅ H ₁₁ d+NO ₂	3.85E+16	0	64870
C ₅ H ₁₁ eNO ₂ =C ₅ H ₁₁ e+NO ₂	3.85E+16	0	68200
C ₅ H ₁₁ fNO ₂ =C ₅ H ₁₁ f+NO ₂	3.85E+16	0	64870
C ₆ H ₁₃ aNO ₂ =C ₆ H ₁₃ a+NO ₂	3.85E+16	0	64870
C ₆ H ₁₃ bNO ₂ =C ₆ H ₁₃ b+NO ₂	3.85E+16	0	68200
C ₆ H ₁₃ cNO ₂ =C ₆ H ₁₃ c+NO ₂	3.85E+16	0	68200
C ₆ H ₁₃ dNO ₂ =C ₆ H ₁₃ d+NO ₂	3.85E+16	0	68200
C ₆ H ₁₃ fNO ₂ =C ₆ H ₁₃ f+NO ₂	3.85E+16	0	64870
C ₆ H ₁₃ gNO ₂ =C ₆ H ₁₃ g+NO ₂	3.85E+16	0	68200
C ₇ H ₁₅ aNO ₂ =C ₇ H ₁₅ a+NO ₂	3.85E+16	0	68200
C ₇ H ₁₅ bNO ₂ =C ₇ H ₁₅ b+NO ₂	3.85E+16	0	68200
nC ₇ H ₁₅ bNO ₂ =nC ₇ H ₁₅ b+NO ₂	3.85E+16	0	68200
nC ₇ H ₁₅ cNO ₂ =nC ₇ H ₁₅ c+NO ₂	3.85E+16	0	68200
nC ₇ H ₁₅ dNO ₂ =nC ₇ H ₁₅ d+NO ₂	3.85E+16	0	68200
iC ₈ H ₁₇ aNO ₂ =iC ₈ H ₁₇ a+NO ₂	3.85E+16	0	64870
iC ₈ H ₁₇ bNO ₂ =iC ₈ H ₁₇ b+NO ₂	3.85E+16	0	68200
iC ₈ H ₁₇ cNO ₂ =iC ₈ H ₁₇ c+NO ₂	3.85E+16	0	68200
iC ₈ H ₁₇ dNO ₂ =iC ₈ H ₁₇ d+NO ₂	3.85E+16	0	64870

4.2.3. RNO₂ の物性係数算出

NO_x 反応機構にて(R25')の影響を考慮可能にするためには、反応速度定数以外に既存反応機構で考慮されていないRNO₂の熱物性係数が必要である。熱分性値の推定は、Gaussian16を用いた量子化学計算により行った。構造最適化、振動数算出にはB3LYP汎関数を用いたDFT法、ポテンシャルエネルギー算出にはシャルエネルギーの計算にはCBS-QB3法を用いた。また、量子化学計算から熱物性係数(therm.dat)を生成する過程には、GPOPを用いている。熱物性係数生成の際の必要となる、標準生成エンタルピー(ΔH^0)には、文献値及または、量子化学計算の結果から算出した値を用いた。表4.5に各RNO₂の標準生成エンタルピー(ΔH^0)、標準エントロピー(ΔS^0)、代表温度における定圧比熱を示す。

Table 4.5. Standard enthalpy, standard entropy, and constant pressure specific heat at representative temperature for each RNO₂.

SPECIES	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol K)	C_p (kJ/mol K)						
			300K	400K	500K	600K	800K	1000K	1500K
CH3NO2	-76.4	275.7	57.99	70.44	82.02	92.05	106.83	117.49	132.96
C2H5NO2	-107.9	316.7	79.35	98.62	116.46	131.92	154.81	171.47	195.78
nC3H7NO2	-133.5	353.63	100.2	126.17	150.41	171.47	202.56	225.29	258.52
iC3H7NO2	-145.4	344.34	105.78	130.37	153.41	173.57	203.8	225.99	258.76
nC4H9NO2	-177.8	388.66	120.73	153.24	183.92	210.68	250.1	278.99	321.19
sC4H9NO2	-170.7	379.43	129.55	160.87	189.81	214.98	252.83	280.68	321.94
tC4H9NO2	-184	366.14	133.81	165.04	193.08	217.29	254.26	281.46	322.22
C5H11bNO2	-198.4	402.04	150.68	188.99	224.25	254.83	300.7	334.48	384.57
C5H11eNO2	-191.9	412.31	150.57	188.38	223.63	254.39	300.52	334.49	384.71
C5H11dNO2	-180.3	414.8	145.88	184.32	220.51	252.12	299.04	333.56	384.28
C5H11eNO2	-210.9	402.29	155.63	193.73	228.14	257.82	302.68	335.77	385.18
C5H11fNO2	-186.8	412.52	149.33	187.21	222.65	253.61	299.99	334.12	384.52
C6H13aNO2	-196.4	451.04	163.71	209.37	252.56	290.31	346.07	387.05	446.99
C6H13bNO2	-216.9	443.44	172.27	216.92	258.56	294.84	348.92	388.81	447.71
C6H13cNO2	-213.1	444.94	171.6	215.99	257.58	293.92	348.29	388.37	447.51
C6H13dNO2	-217.3	431.93	173.44	219.28	261.71	298.44	352.71	392.17	449.87
C6H13eNO2	-244.5	440.84	169.57	215.2	257.11	293.39	347.66	387.59	446.81
C6H13fNO2	-219.5	427.68	171.35	216.32	257.95	294.12	348.22	388.1	447.17
C6H13gNO2	-229.5	444.88	169.19	214.26	256.22	292.77	347.4	387.6	446.98
C7H15aNO2	-255.7	450.06	198.91	251.15	298.96	340.36	402.51	447.81	514.12
C7H15bNO2	-251.2	455.19	198.62	251.12	299.07	340.39	401.86	446.7	512.77
iC4H9NO2	-162.2	377.87	125.97	157.65	187.29	213.13	251.63	279.91	321.57
nC7H15bNO2	-233.9	481.63	187.5	239.41	288.33	331.08	394.54	441.25	509.83
nC7H15cNO2	-238.1	476.31	193.35	244.54	292.5	334.35	396.68	442.67	510.5
nC7H15dNO2	-237.7	469.99	193.46	244.78	292.83	334.71	396.95	442.89	510.61
iC8H17aNO2	-267.7	488.32	216.14	274.27	328.06	374.81	444.81	496.44	572.97
iC8H17bNO2	-270.1	481.76	217.62	275.88	329.22	375.44	445.07	496.39	572.8
iC8H17cNO2	-277.4	469.81	223.93	282.98	336.37	382.38	451.65	502.2	576.75
iC8H17dNO2	-272.3	493.33	219.49	277.45	330.6	376.69	446.11	497.32	573.45

4.2.4. RNO₂ 後続成反応の追加

4.2.1 で述べたように、RNO₂ の主要な後続反応として(R26)が存在することが既往研究から分かっている。本項では、(R26)の影響を考慮する可能にするための反応速度定数の検討結果について述べる。(R26)についても、(R25')と同様、炭素級数ごとに分類し、反応速度定数 RNO₂ の構造による反応速度定数影響を考慮することとした。



Primary, Secondary, Tertiary それぞれの反応速度定数は Gaussian16 を用いて量子化学計算により算出した。構造最適化、振動数算出には B3LYP 汎関数を用いた DFT 法、ポテンシャルエネルギー算出にはシャルエネルギーの計算には CBS-QB3 法を用い、反応速度定数の算出には GPOP を使用した。図 4.18 に C₂H₅NO₂(Primary), iC₃H₇NO₂(Secondary), tC₄H₉NO₂(Tertiary) の Alkene, HONO への分解反応速度定数の計算結果と計測結果⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾の比較を示す。

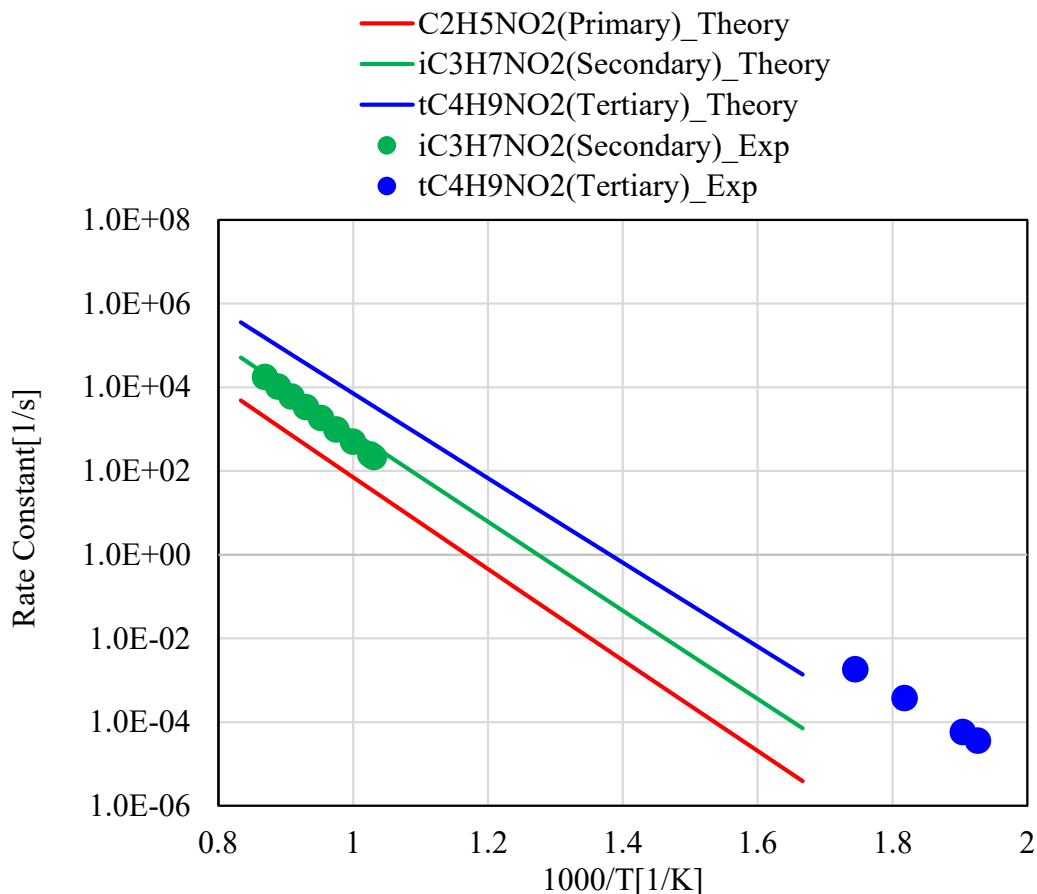


Fig 4.18 Comparison of calculated and measured reaction rate constants for (R26).

図 4.18 から量子化学計算から求めた反応速度定数は計測結果と概ね一致し、炭素級数の変

化に伴う反応速度定数の変化を捉えていることが分かる。以上のことから(R26)の反応速度定数には、量子化学計算から算出した反応速度定数を用いることとした。表 4.6 に追加した(R26)の反応一覧を示す。

Table 4.6 Added reactions about (R26).

RNO ₂ = alkene + HONO			
Reactions	A	b	E(cal/mol)
C2H5NO2=C2H4+HONO	3.07E+09	9.73E-01	48284
iC3H7NO2=C3H6+HONO	2.00E+10	9.65E-01	46991
tC4H9NO2=iC4H8+HONO	9.64E+10	8.83E-01	44714
nC3H7NO2=C3H6+HONO	3.07E+09	9.73E-01	48284
nC4H9NO2=n1C4H8+HONO	3.07E+09	9.73E-01	48284
sC4H9NO2=n2C4H8+HONO	2.00E+10	9.65E-01	46991
iC4H9NO2=iC4H8+HONO	3.07E+09	9.73E-01	48284
C5H11aNO2=C5H10a+HONO	3.07E+09	9.73E-01	48284
C5H11bNO2=C5H10b+HONO	3.07E+09	9.73E-01	48284
C5H11cNO2=C5H10c+HONO	2.00E+10	9.65E-01	46991
C5H11dNO2=C5H10d+HONO	3.07E+09	9.73E-01	48284
C5H11eNO2=C5H10e+HONO	9.64E+10	8.83E-01	44714
C6H13aNO2=C6H12a+HONO	3.07E+09	9.73E-01	48284
C6H13bNO2=C6H12b+HONO	2.00E+10	9.65E-01	46991
C6H13cNO2=C6H12c+HONO	2.00E+10	9.65E-01	46991
C6H13dNO2=C6H12d+HONO	2.00E+10	9.65E-01	46991
C6H13eNO2=C6H12e+HONO	3.07E+09	9.73E-01	48284
C6H13fNO2=C6H12f+HONO	3.07E+09	9.73E-01	48284
C6H13gNO2=C6H12g+HONO	9.64E+10	8.83E-01	44714
C7H15aNO2=C7H14a+HONO	9.64E+10	8.83E-01	44714
C7H15bNO2=C7H14b+HONO	2.00E+10	9.65E-01	46991
nC7H15aNO2=C7H14a+HONO	3.07E+09	9.73E-01	48284
nC7H15bNO2=C7H14b+HONO	2.00E+10	9.65E-01	46991
nC7H15cNO2=C7H14c+HONO	2.00E+10	9.65E-01	46991
nC7H15dNO2=C7H14d+HONO	2.00E+10	9.65E-01	46991
iC8H17aNO2=C8H16a+HONO	3.07E+09	9.73E-01	48284
iC8H17bNO2=C8H16a+HONO	2.00E+10	9.65E-01	46991
iC8H17cNO2=C8H16b+HONO	9.64E+10	8.83E-01	44714
iC8H17dNO2=C8H16a+HONO	3.07E+09	9.73E-01	48284

4.2.5. NO_x による開始反応/中間生成物との反応の追加

4.21 で述べたが、既往研究の調査から、NO_x と炭化水素及びその中間生成物の反応には (R25'), (R26)以外に以下の反応があることが分かっている。本節では、既往研究を参照した以下の反応の追加について触れておく。



(R27)~(R29)は NO_x と燃料との開始反応であるため、着火促進に寄与することが想定される。(R27), (R28)の反応の追加にあたり、J.Chai らの量子化学計算による、炭素級数ごとの反応速度定数の見積もりの結果⁽⁴⁷⁾を参照し反応速度定数を決定した。(R29)については、Choi らの量子化学計算結果から算出した反応速度定数を用い(R29')の逆反応の形で考慮を子なっている。(R30)については、Marrodan らの、(R31)については、Annesley らが報告している反応速度定数を用いた。NO_x 反応機構に追加した(R27)~(R31)の反応を表 4.7~4.9 に示す。

Table 4.7 Added reactions about (R27) and (R28).

RH+NO ₂ reactions			
Reactions	A	b	E(cal/mol)
CH ₄ +NO ₂ =CH ₃ +HONO	1.51E+01	3.75E+00	34700
C ₂ H ₆ +NO ₂ =C ₂ H ₅ +HONO	9.03E+01	3.51E+00	32500
nC ₇ H ₁₆ +NO ₂ =nC ₇ H _{15a} +HONO	6.60E+14	0.00E+00	31100
nC ₇ H ₁₆ +NO ₂ =nC ₇ H _{15b} +HONO	1.16E+14	0.00E+00	28100
nC ₇ H ₁₆ +NO ₂ =nC ₇ H _{15c} +HONO	1.16E+14	0.00E+00	28100
nC ₇ H ₁₆ +NO ₂ =nC ₇ H _{15d} +HONO	5.80E+13	0.00E+00	28100
iC ₈ H ₁₈ +NO ₂ =iC ₈ H _{17a} +HONO	2.71E+02	3.51E+00	32500
iC ₈ H ₁₈ +NO ₂ =iC ₈ H _{17b} +HONO	1.80E+01	3.38E+00	29800
iC ₈ H ₁₈ +NO ₂ =iC ₈ H _{17c} +HONO	2.88E+01	3.20E+00	27200
iC ₈ H ₁₈ +NO ₂ =iC ₈ H _{17d} +HONO	1.81E+02	3.51E+00	32500
CH ₄ +NO ₂ =CH ₃ +HNO ₂	6.87E+02	3.16E+00	32000
C ₂ H ₆ +NO ₂ =C ₂ H ₅ +HNO ₂	1.13E+02	3.32E+00	26200
nC ₇ H ₁₆ +NO ₂ =nC ₇ H _{15a} +HNO ₂	9.60E+15	0.00E+00	33800
nC ₇ H ₁₆ +NO ₂ =nC ₇ H _{15b} +HNO ₂	1.20E+15	0.00E+00	30300
nC ₇ H ₁₆ +NO ₂ =nC ₇ H _{15c} +HNO ₂	1.20E+15	0.00E+00	30300
nC ₇ H ₁₆ +NO ₂ =nC ₇ H _{15d} +HNO ₂	6.00E+14	0.00E+00	30300
iC ₈ H ₁₈ +NO ₂ =iC ₈ H _{17a} +HNO ₂	3.39E+02	3.32E+00	26200
iC ₈ H ₁₈ +NO ₂ =iC ₈ H _{17b} +HNO ₂	4.83E+01	3.18E+00	22700
iC ₈ H ₁₈ +NO ₂ =iC ₈ H _{17c} +HNO ₂	7.17E+01	3.02E+00	19100
iC ₈ H ₁₈ +NO ₂ =iC ₈ H _{17d} +HNO ₂	2.26E+02	3.32E+00	26200

Table 4.8 Added reactions about (R29').

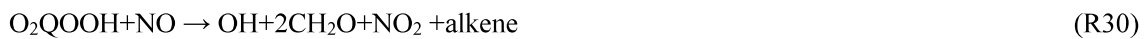
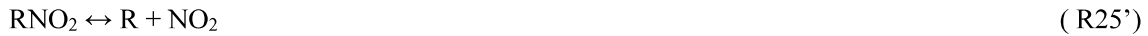
R+HNO reactions			
Reactions	A	b	E(cal/mol)
CH ₃ +HNO=CH ₄ +NO	1.47E+11	7.60E-01	349
C ₂ H ₅ +HNO=C ₂ H ₆ +NO	1.47E+11	7.60E-01	349
nC ₇ H _{15a} +HNO=nC ₇ H ₁₆ +NO	1.47E+11	7.60E-01	349
nC ₇ H _{15b} +HNO=nC ₇ H ₁₆ +NO	1.47E+11	7.60E-01	349
nC ₇ H _{15c} +HNO=nC ₇ H ₁₆ +NO	1.47E+11	7.60E-01	349
nC ₇ H _{15d} +HNO=nC ₇ H ₁₆ +NO	1.47E+11	7.60E-01	349
iC ₈ H _{17a} +HNO=iC ₈ H ₁₈ +NO	1.47E+11	7.60E-01	349
iC ₈ H _{17b} +HNO=iC ₈ H ₁₈ +NO	1.47E+11	7.60E-01	349
iC ₈ H _{17c} +HNO=iC ₈ H ₁₈ +NO	1.47E+11	7.60E-01	349
iC ₈ H _{17d} +HNO=iC ₈ H ₁₈ +NO	1.47E+11	7.60E-01	349

Table 4.9 Added reactions about (R30) and (R31).

O ₂ QOOH+NO and CH ₂ CHO+NO ₂			
Reactions	A	b	E(cal/mol)
HOOC8H16OOa+NO=OH+C6H12a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC8H16OOb+NO=OH+C6H12b+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC8H16OOC+NO=OH+C6H12c+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC8H16OOD+NO=OH+C6H12d+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC8H16OOe+NO=OH+C6H12e+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC8H16OOf+NO=OH+C6H12f+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC8H16OOg+NO=OH+C6H12g+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC8H16OOh+NO=OH+C6H12h+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC8H16OOi+NO=OH+C6H12a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC8H16OOj+NO=OH+C6H12b+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC8H16OOK+NO=OH+C6H12c+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC8H16OOl+NO=OH+C6H12d+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC8H16OOm+NO=OH+C6H12e+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC8H16OOn+NO=OH+C6H12f+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOa+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOb+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOC+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOD+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOe+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOf+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOg+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOh+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOi+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOj+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOK+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOL+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOm+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOn+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOo+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOp+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOq+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOr+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOS+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOT+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOu+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOv+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOw+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOx+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOy+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOz+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOaa+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
HOOC7H14OOab+NO=OH+C5H10a+2CH ₂ O+NO ₂	4.70E+12	0.00E+00	-358
CH ₂ CHO+NO ₂ =CH ₂ O+HCO+NO	8.90E+12	0.00E+00	-159

4.2.6. 反応速度定数修正/反応追加の着火遅れ時間への影響

4 章において、これまで量子化学計算、既往研究調査を通じて、NO_x と酸水素系中間生成物及び炭化水素起因の中間生成物の反応の反応速度定数修正、反応追加についての検討結果を述べてきた。本節では、これまでの検討から修正・追加を行った以下の反応の着火遅れ時間への影響についてまとめる。 図 4.19 に初期圧力 3.0MPa NO₂ 200ppm 添加 当量比 1.0 イソオクタン条件で下記反応の追加修正を加えていった際の着火遅れ時間を示す。



- All in NO_x scheme
- The first NO_x scheme_scheme
- - (R17) modified NO xscheme
- - (R17) modified and (R25'),(R26) added NO_x scheme
- - (R17) modified and (R25'),(R26),(R27),(R28),(R29') added NO_x scheme

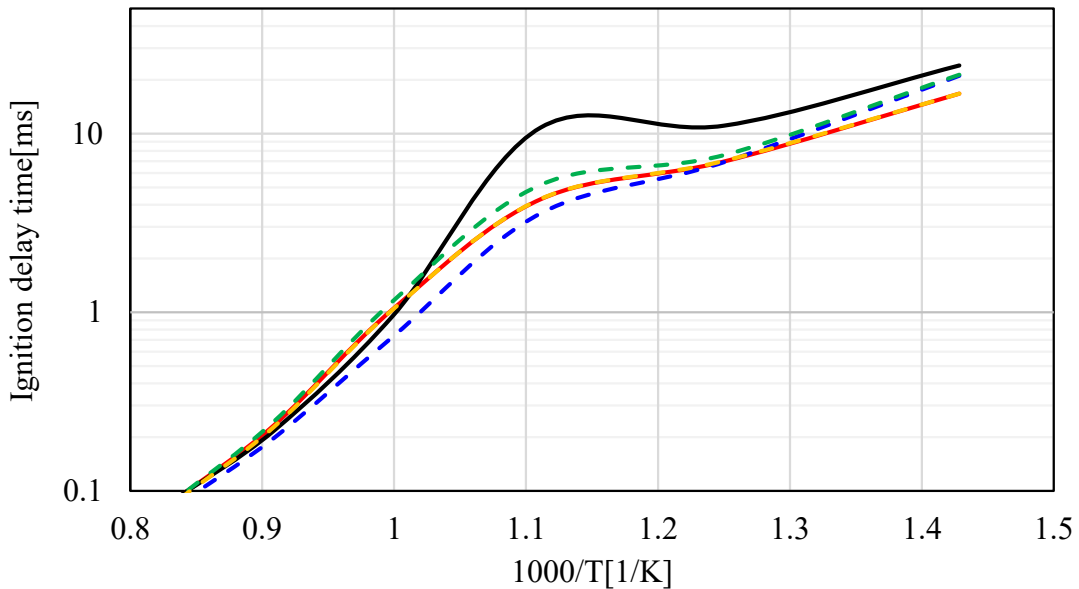


Fig. 4.19 Calculation results of ignition delay time using the reaction mechanism with modified rate constants and additional reactions for iso-octane mixture with NO₂ 300ppm at 3.0MPa ϕ 1.0.

図 4.19 から、(R17)の反応速度定数の修正によって、1000K 以下の着火遅れが大きく短縮

していることが分かる(黒実線と青破線の比較)。(R17)の反応速度定数の過大評価の着火遅れ時間への影響は大きかったことが伺える。また、(R25'), (R26)の追加により、800K以上の着火遅れが長期化している(青破線と緑破線の比較)ことから、(R25'), (R26)は着火抑制効果をもつことが分かる。さらに、(R27), (R28), (R29')の追加により着火遅れが短縮する挙動をとっている(緑破線と黄色破線の比較)。(R27), (R28), (R29')は開始反応であり、概ね想定通りの挙動である。(R30), (R31)の有無により着火遅れ差は無い(黄色破線と赤実線比較)ことから、イソオクタンについては着火影響が小さいことが分かる。ただし、燃料種変化時に影響が出る可能性も考えられるため、(R30), (R31)の反応は追加をしておくこととした。

4.3. 修正 NO_x 反応機構の妥当性確認

4.3.1. 修正 NO_x 反応機構を用いた SI 燃焼場への NO 添加燃焼実験再現

4.2 までで修正を行った NO_x 反応機構の妥当性を検証するため、Magnus らのエンジン SI 燃焼への NO 添加実験の再現計算を再度実施した。計算手法及び、計算条件は 4.1.4 で述べたものを踏襲している。図 4.20 に Magnus らの実験結果と修正 NO_x 反応機構を用いた計算の NO 添加濃度に対するノック限界時の燃焼重心時期の変化を示す。

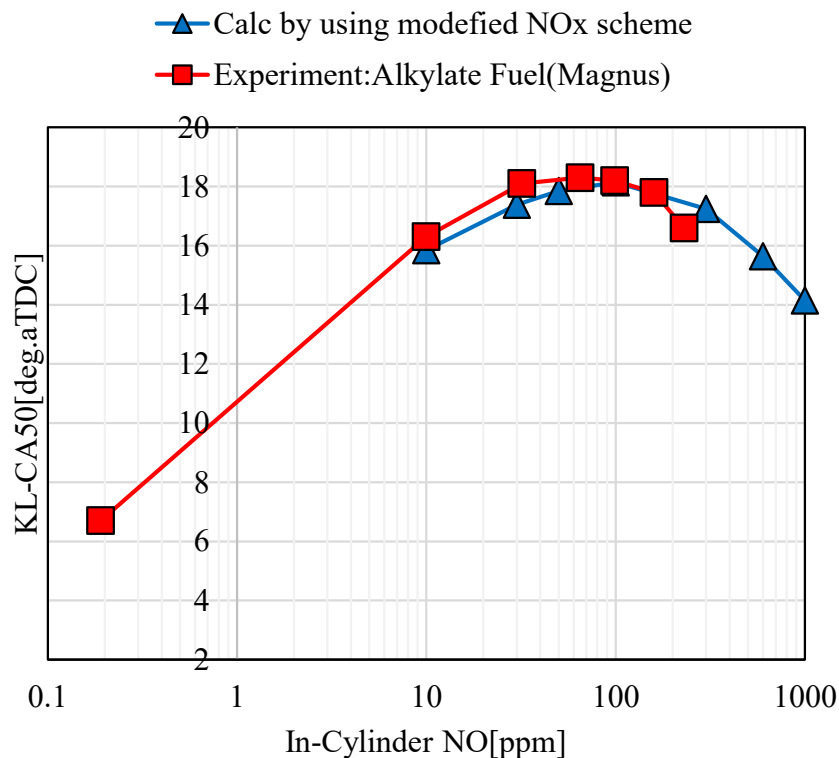


Fig. 4.20 KL-CA50 vs. in-cylinder NO concentration by using modified NO_x scheme.

図 4.20 から修正 NO_x 反応機構を用いた計算結果では、NO 添加濃度に対し、ノック限界

時の燃焼重心(KL-CA50)が極大値をとる挙動を再現出来ていることが分かる。また, Magnusらの実験結果と比較し, ノック限界燃焼重心が極大値をとる際の NO 濃度が同等程度であり, NO 添加濃度に対するノック限界燃焼重心時期の変化も概ね同等であることから, 修正 NO_x 反応機構はエンジン場におけるイソオクタン混合気に対する NO_x 添加挙動を概ね妥当に表現できているものと考ええる。

4.3.2. ノルマルヘプタンに対する NO₂ 添加着火遅れ計測結果との比較

前項の結果から, 修正 NO_x 反応機構はエンジン場のイソオクタン混合気への NO 添加挙動を概ね再現可能なことが確認できた。本項では, イソオクタンと異なる燃料構造を持つノルマルヘプタンでの妥当性を検証する。

検証には, Lei Shi らの Shock tube を用いたノルマルヘプタン混合気への NO₂ 0.5%, 1.0% 添加時の着火遅れ計測結果⁽⁵⁹⁾を用いた。表.4.10 に計算条件を示し, 図 4.21 に Lei Shi らの着火遅れ計測結果と修正 NO_x 反応機構を用いた着火遅れ計算結果を示す。図 4.21 から, 修正反応機構を用いた計算結果は, NO₂ 添加時の 700~850K の範囲の着火遅れ時間を計測結果に比べやや長く見積もるが, それ以外の温度域では, 概ね実測値と一致すること, また, NO₂ 添加濃度に対する着火遅れ時間変化の傾向を捉えていることが分かる。以上のことから, 修正 NO_x 反応機構はノルマルヘプタンへの NO_x 添加挙動も概ね妥当に表現可能であると考ええる。

Table 4.10 Initial condition of calculations

Model	Closed Homogenous Batch Reactor			
Problem type	Constrain Volume			
Initial Pressure	1		MPa	
Gas composition				
Conditions	n-heptane %	NO ₂ %	N ₂ %	O ₂ %
w/NO ₂	1.87	0.00	77.52	20.61
NO ₂ 0.5%	1.86	0.50	77.13	20.50
NO ₂ 1.0%	1.85	1.00	76.74	20.40

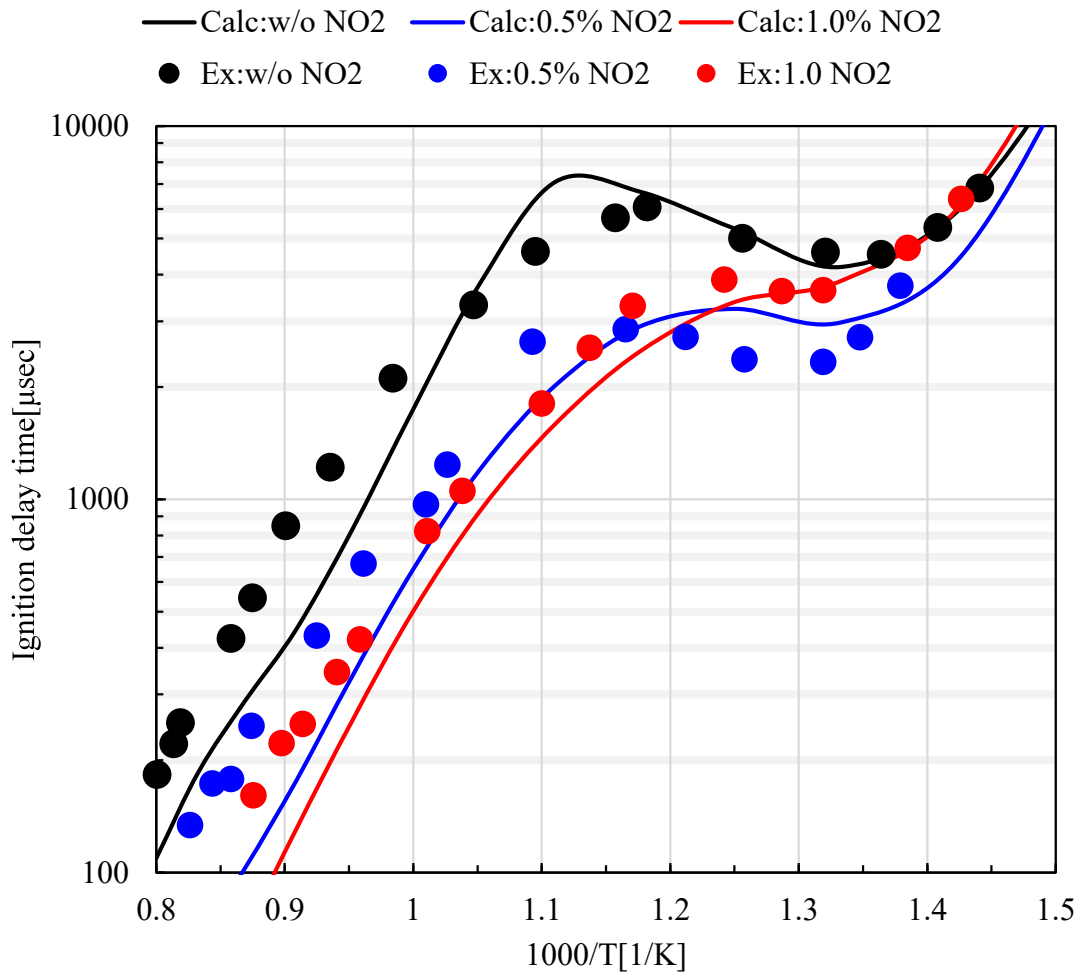


Fig. 4.20 Comparison of ignition delay measurement and calculated results. Plots are measured and lines are calculated results.

4.4. **本章の結言** 3章の検討から、構築した NO_x 反応機構は NO₂ 添加による着火抑制効果を過大に見積もっていることが明らかになった。4章では、NO_x 反応機構の修正のため、量子化学計算、既往研究調査を通じて NO_x と炭化水素系中間生成物、炭化水素系中間生成物との反応の見直しを行い、修正 NO_x 反応機構の妥当性を検証した。以下に得られた知見をまとめる。

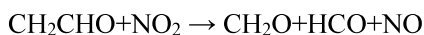
1. 量子化学計算を用い(R17)の反応速度定数を算出、反応機構との比較を行い、低温において反応速度定数が過大評価されていることを明らかにし、反応速度定数の修正を行った。NO₂ + HO₂ → HONO + O₂

(R17)

3章時点で構築した NO_x 反応機構中の(R17)の反応速度定数は Konnov らの提案する反応機構を参照したものである。低温の反応速度定数の乖離の要因としては、Konnov らの提案する NO_x 反応機構が予混合火炎中の NO_x 反応を対象としたことが考えられる。火炎温度程度の 2000K 以上の温度域では Konnov らの提案する NO_x 反応機構中の(R17)の反応速度定数と量子化学計算から得たものとの間に大きな差がないことから、低温の反応速度定数の乖離は火炎中の NO_x 挙動に影響を及ぼさなかったと考えられる。

2. 1.(R17)の反応速度定数の修正により、3章での抽出された NO_x 反応機構を用いた計算による RCM NO₂ 添加着火試験再現計算時の NO₂ 添加による失火は改善された。ただし、Magnus らの SI 燃焼場への NO 添加実験の再現計算から、(R17)の反応速度定数のみでは、エンジン場での NO_x 添加挙動を十分に表現できていないことが明らかになった。反応解析から予実の原因が NO_x と炭化水素系中間生成物との反応によることが示唆された。2の結果から、NO_x と炭化水素系中間生成物との反応について既往研究調査を実施し、以下の反応が抽出され、量子化学計算、既往研究結果を用いて反応の追加を実施した。RNO₂ ↔ R + NO₂

(R25')



1.~3.までの検討で得られた反応の着火遅れ時間への影響を調査し、(R17), (R25'), (R26), (R27), (R28), (R29)がイソオクタンの着火遅れに与える影響が大きいことが明らかになった。4章の NO_x 反応の見直しを通じて得られた修正 NO_x 反応機構の検証を実施し、修正反応機構は、エンジン場におけるイソオクタン混合気に対する NO 添加挙

動, ノルマルヘプタンへの NO₂ 添加挙動を概ね妥当に表現できていることが確認された。以上の 1~6.から, 下記の本研究目的のうち(1)NO_x 添加の自着火影響を表現可能な反応機構の構築を達成した。

- (1) **NO_x 添加の自着火影響を表現可能な反応機構の構築**
- (2) NO_x 添加の高級炭化水素の着火に及ぼす影響のメカニズム解明
- (3) NO_x 添加の自着火制御性拡大の可能性検討

第5章 NO_x添加の着火影響メカニズム

5.1. ノルマルヘプタンのNO₂添加着火影響解析

NO_x添加の高級炭化水素の着火に及ぼす影響のメカニズム解明を目的とし、4章にて構築したNO_x反応機構を用い、NO₂添加のノルマルヘプタン、イソオクタン混合気の着火遅れに及ぼす影響とその差異について解析を行った。本節ではまずノルマルヘプタン混合気へのNO₂添加着火影響について述べる。NO₂添加濃度に対するノルマルヘプタン混合気の着火遅れの変化を把握するため、比較的エンジン筒内に近い圧力条件で着火遅れ時間の計算を行った。表5.1に計算条件を示し、図5.1にNO₂添加濃度を変化させた際のノルマルヘプタン混合気の着火遅れ時間計算結果を示す。図5.1からNO₂添加濃度10~1000ppmの範囲では温度に依らず、着火遅れ短縮に作用することが分かる。NO₂添加濃度に対する着火遅れの変化を比較すると、900K(1000/T=1.11)以上では、NO₂添加濃度上昇に応じて着火遅れが短縮するのに対し、900K以下ではNO₂添加無しの条件に比べ着火遅れ時間は短縮するものの、NO₂添加濃度の上昇によって着火遅れの短縮効果が目減る様子が確認できる。これは、NO₂添加によって低温酸化反応の促進・抑制に働く反応が存在することを示唆している。

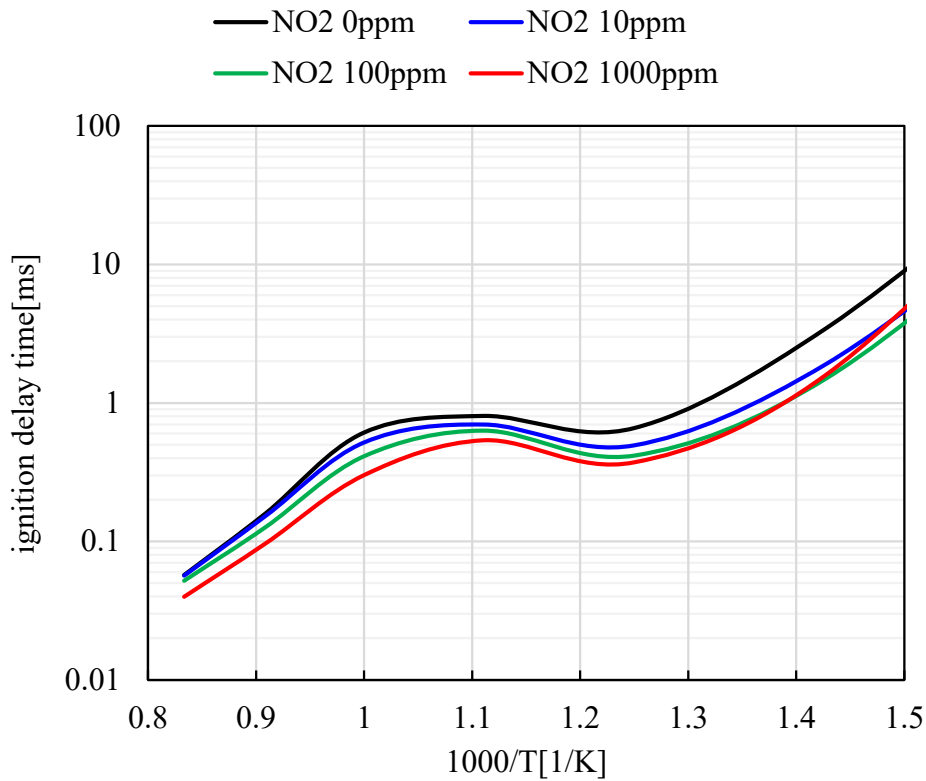


Fig. 5.1

Ignition delay times of NO₂ added n-heptane-air mixtures at different concentrations.

Table 5.1 Initial condition of calculations.

Model	Closed Homogenous Batch Reactor	
Problem type	Constrain Volume	
Initial Pressure	3.0	MPa
Fuel	n-heptane	
Equivalence ratio	1.0	-
NO ₂ Concentration	0,10,100,1000	ppm

ノルマルヘプタンの低温酸化反応過程の競合反応を明らかにするため、800K NO₂添加濃度 10ppm/1000ppm の条件の NO_x に関する反応の温度に対する感度解析を行った。図 5.2 に感度解析結果を示す。なお図 5.2 は感度係数の絶対値最大に対する比で表している。

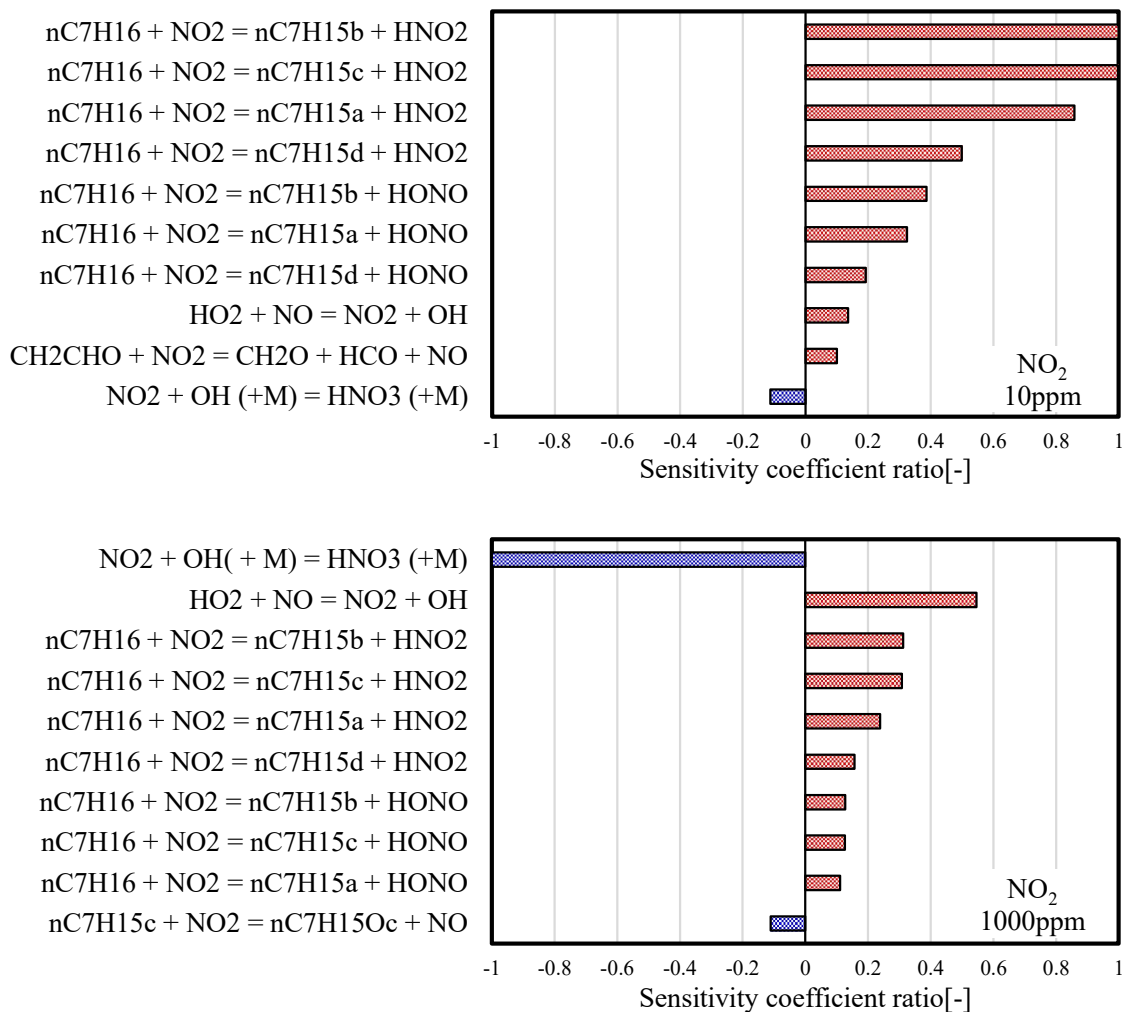


Fig. 5.2 Temperature sensitivity analysis of n-heptane-air autoignition with NO₂ 10ppm/1000ppm at initial temperature 800K

図 5.2 から、NO₂ 10ppm/1000ppm の両者とも、系の温度上昇すなわち着火促進に作用する反応は(R2), (R27), (R28)であり、系の温度低下すなわち着火抑制に作用する反応は主に(R18)であることが分かる。NO₂添加濃度の上昇によって(R18)の感度が上昇していることから、NO₂添加はノルマルヘプタンの低温酸化反応過程にて(R2), (R27), (R28)により連鎖分岐促進効果を、(R18)によって連鎖分岐抑制効果をもたらし、添加濃度によって促進・抑制効果が競合しているものと考えられる。



5.2. イソオクタンのNO₂添加着火影響解析

本節では、イソオクタン混合気にNO₂を添加した際の着火に及ぼす影響について述べる。図5.3にNO₂添加濃度を変化させ際のイソオクタン混合気の着火遅れ時間計算結果を示す。なお計算条件は燃料をイソオクタンに変更し、その他条件は表5.1と同様とした。

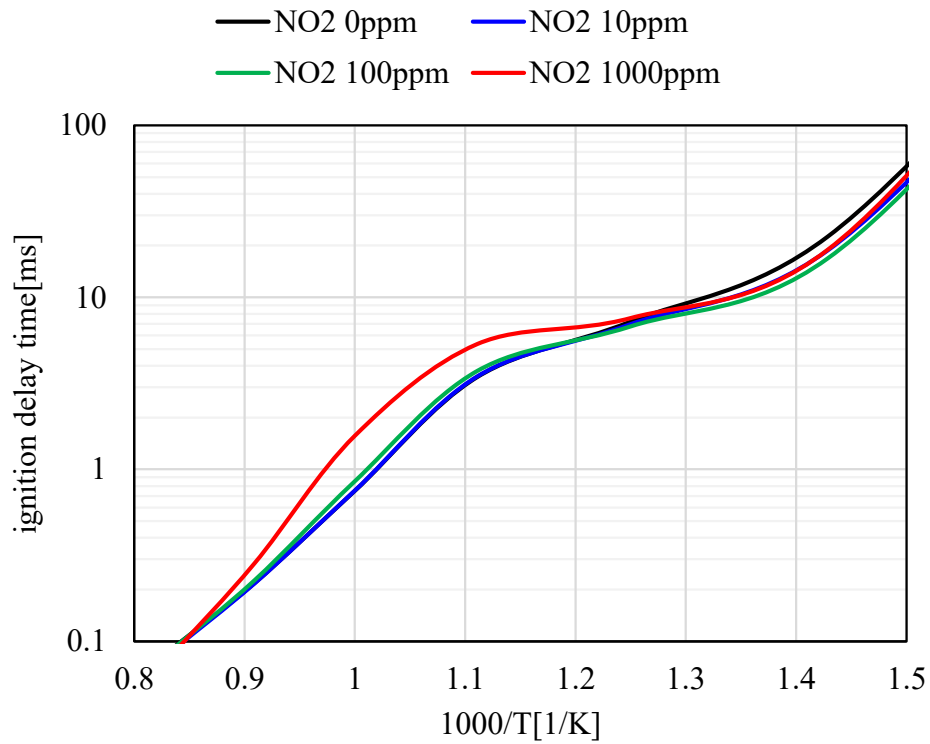


Fig. 5.3 Ignition delay times of NO₂ added i-octane-air mixtures at different concentrations.

図 5.3 からイソオクタン混合気へ NO₂ を添加した場合 800K 以下(1000/T=1.25)では、着火遅れ時間が短縮し、800K~1100K 程度(1000/T=1.25~0.9)では着火遅れ時間が長期化する挙動をとることが分かる。800K 以下の温度域の NO₂ 添加濃度の変化に対する着火遅れ時間の变化に着目すると、NO₂ 添加濃度 100ppm と 1000ppm で着火遅れ時間の短縮効果に逆転が生じている。この挙動はノルマルヘプタンの NO₂ 添加濃度の上昇と類似しており、前述した (R2), (R27), (R28)と(R18)の競合であることが推定される。イソオクタン混合気への NO₂ 添加の特徴的な点は 800K~1100K 程度の温度域(以下中温域)での着火遅れ時間の長期化にあり、ノルマルヘプタン混合気への NO₂ 添加では中温域の着火遅れ時間は NO₂ 添加濃度の上昇に応じて短縮する傾向にあったが、イソオクタン混合気では逆の傾向を示す。イソオクタン混合気への着火遅れ時間長期化に作用している反応を明らかにするため、1000K NO₂ 添加濃度 1000ppm の条件での NO_x 関連反応の温度に対する感度解析を行った。図 5.4 に温度に対する感度解析結果を示す。なお図 5.4 も図 5.2 同様、感度係数絶対値上位 10 を示しており、感度係数の絶対値最大に対する比で表している。

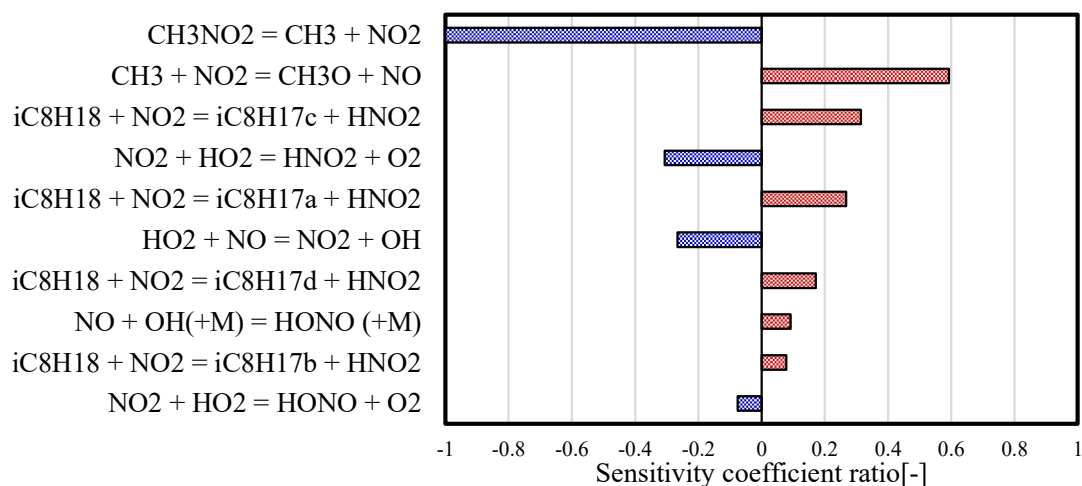


Fig. 5.4 Temperature sensitivity analysis of i-octane-air autoignition with NO₂ 1000ppm at initial temperature 800K

図 5.4 から(R24')の感度が最も高く、系の温度低下に寄与しており、系の温度上昇に寄与する反応のうち感度が最も高い(R3')を大きく上回っていることが分かる。中温域で(R24')が着火抑制に寄与した要因として(R6)の反応が平衡に達したことが考えられる。3.1.3 でも述べたが、低温酸化反応過程においては燃料から水素を引き抜かれた R は(R6)によって雰囲気中に多量に存在する酸素と結合し後続の反応が進行する。一方で 1000K 程度の温度域では、(R6)の反応は平衡に達している。この際、大きな炭素数を持つ R は炭素間結合の開裂によって、炭素数の小さい中間生成物を生成していくが、メチルラジカルは炭素間の結

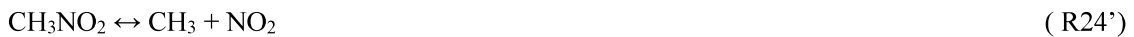
合を持たないため、炭素間結合開裂を起こさず、比較的高濃度で存在するため、(R24')の寄与度が高まっているものと考えられる。



5.3. ノルマルヘプタン・イソオクタンのNO₂添加着火影響の差異解析

5.1, 5.2 の検討から、ノルマルヘプタン混合気とイソオクタン混合気へのNO₂を添加では、中温域の着火遅れ時間に及ぼす影響が異なることが明らかになった。本節では、この差異の発生要因について解析を行い、燃料構造によるNO_x添加着火影響の違いについて述べる。

まず、中温域でのNO_x関連反応の、ノルマルヘプタン、イソオクタン混合気での違いを明らかにするため、温度に対する感度解析結果の比較を行った。図5.5に1000K NO₂添加濃度1000ppmの条件でのノルマルヘプタン、イソオクタン混合気のNO_x関連反応の温度に対する感度解析結果を示す。図5.5からノルマルヘプタン、イソオクタンともに系の温度低下に寄与する反応が感度の最上位に来ることが分かる。感度係数絶対値最大の反応を比較するとノルマルヘプタンでは(R32)が最上位であるのに対し、イソオクタンでは(R24')であり、やや異なるものの何れも(R25')のRとNO₂の結合によりRNO₂を生成する類似した反応である。また、系の温度上昇に寄与する反応を比較しても、感度係数の序列に差はあるものの、(R27), (R28)のNO₂による開始反応や、(R3)のメチルラジカルとNO₂の反応によるCH₃OとNOの生成など類似した反応であり、NO_x関連反応のシステムそのものにはノルマルヘプタンとイソオクタンで極端な差異があるとは言い難い。一方でNO₂添加によってノルマルヘプタンでは着火遅れ時間の短縮、イソオクタンでは長期化と影響が異なっていることを踏まえると、ノルマルヘプタン、イソオクタンでのCH₃, C₂H₅などのRの着火過程へ寄与度の違いに起因しているものと推定される。



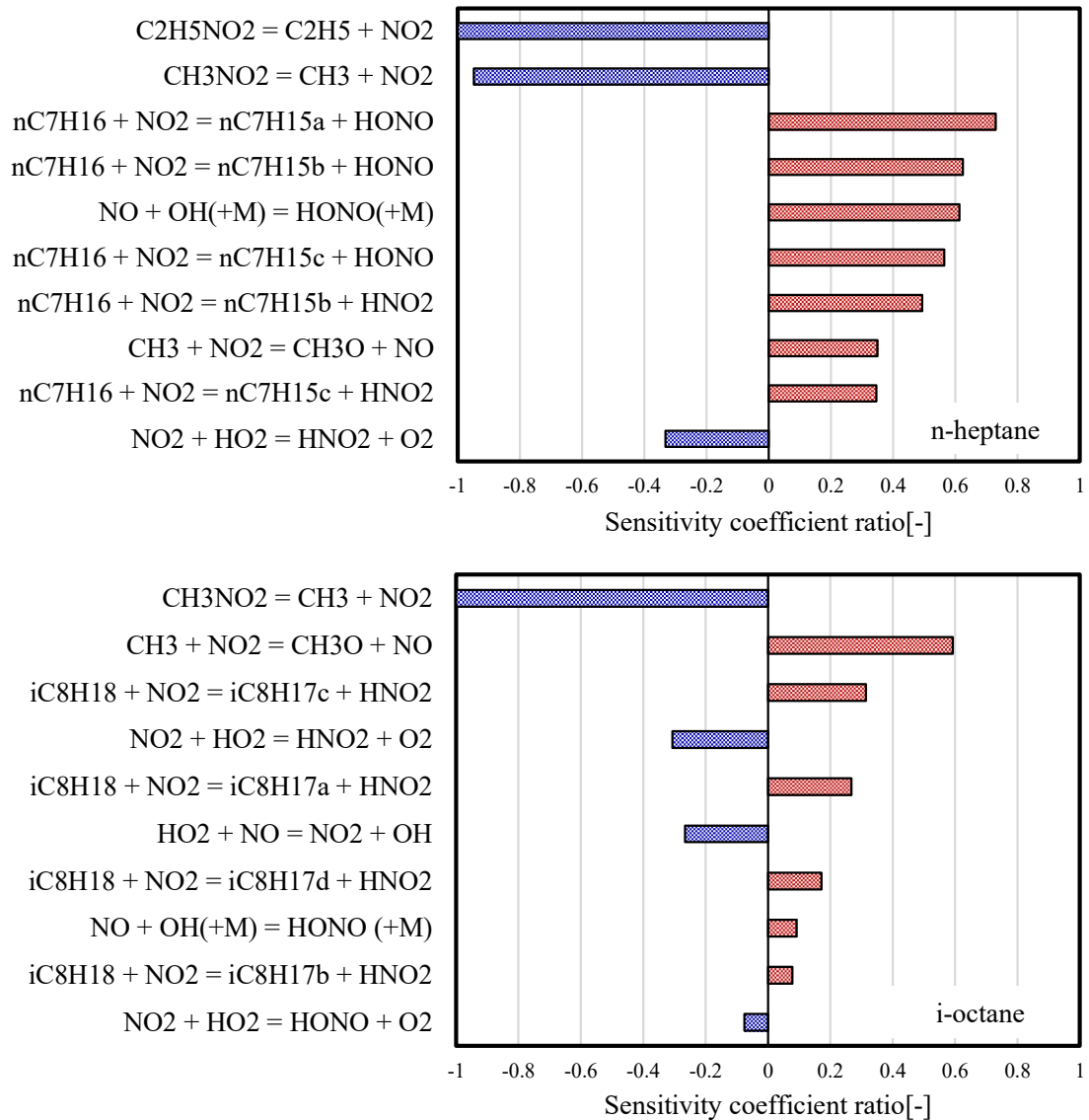


Fig. 5.5 Temperature sensitivity analysis of n-heptane/i-octane-air autoignition with NO₂ 1000ppm at initial temperature 1000K.

ノルマルヘプタンとイソオクタンの中温域での着火過程に対し寄与度の高い反応を明らかにするため、1000K NO₂添加無条件での温度に対する感度解析を行った。図 5.6 に感度解析結果を示す。

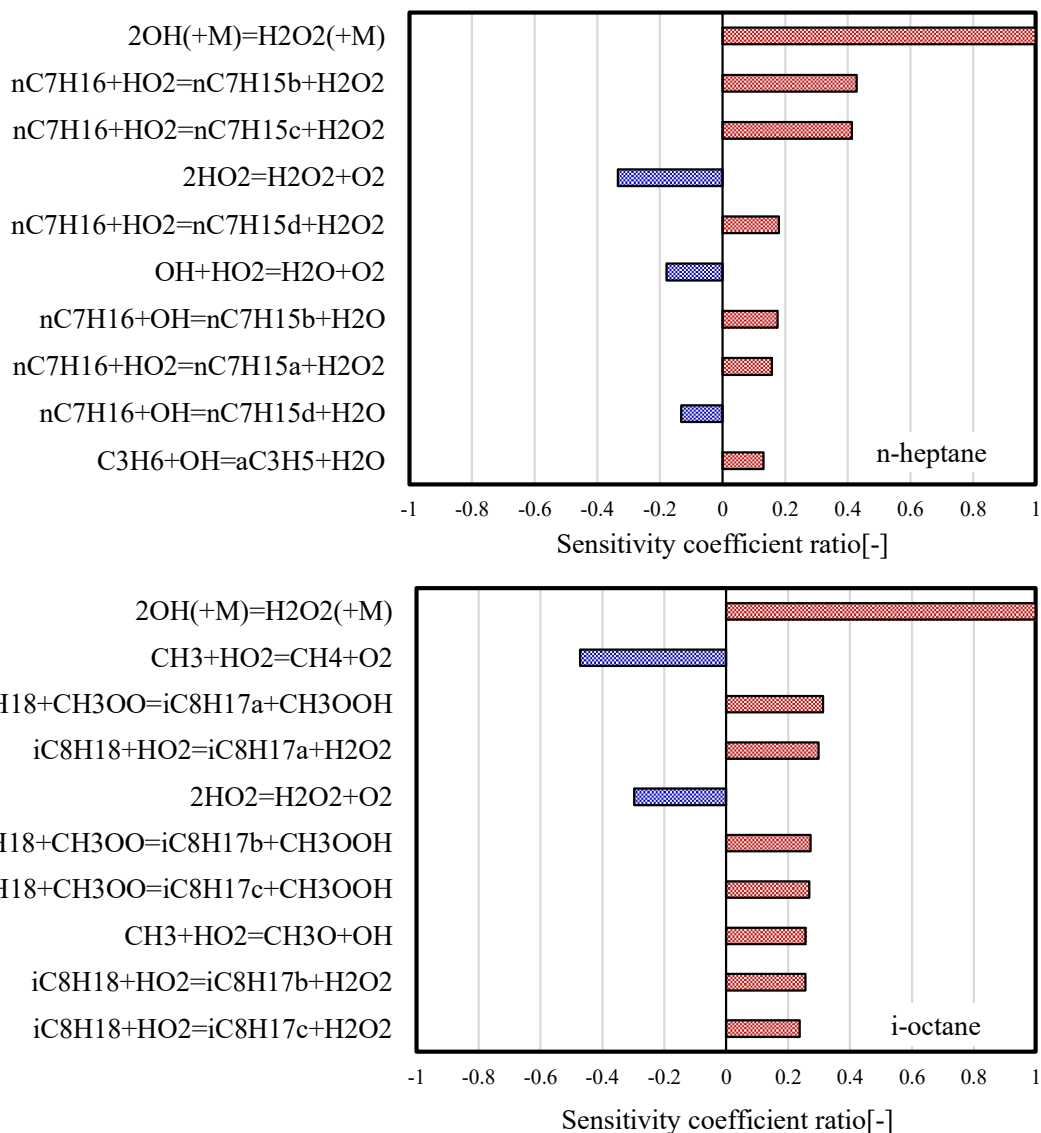


Fig. 5.6 Temperature sensitivity analysis of n-heptane/i-octane-air autoignition at initial temperature 1000K.

図 5.6 から、ノルマルヘプタン、イソオクタンともに中温域では、 H_2O_2 -LOOP に代表される (R13), (R16) による系の温度上昇低下への寄与に加え、燃料の水素引き抜きによる開始反応が系の温度上昇に作用することが分かる。ノルマルヘプタン、イソオクタンの開始反応を比較するとノルマルヘプタンは主に (R5-a) の HO_2 や OH のような酸水素系ラジカルによって水素引き抜きが発生している。一方でイソオクタンは (R5-a) に加え (R5-b) の CH_3OO によっても水素引き抜きが発生しており、更に (R5-b) は (R5-a) より感度がやや高い特徴を持っている。このノルマルヘプタンとイソオクタンの開始反応の違いは、中温域の着火過程における炭素水素系中間生成物の寄与度の違いを示しており、特にイソオクタンでは着火過程において CH_3OO の生成挙動が非常に高い感度を持つことを表している。

CH₃OO は主に(R6')のメチルラジカルと酸素の結合により生成されるため、イソオクタンへ NO₂ 添加を行った場合(R6')と(R24')が競合すると考えられる。図 5.7 にイソオクタン初期温度 1000K NO₂ 添加濃度 0ppm/1000ppm での系の温度に対する CH₃OO 濃度の変化を示す。図 5.7 から、NO₂ 添加によって同一温度での CH₃OO の濃度が低下する挙動が確認できることから、イソオクタンでは NO₂ 添加によって CH₃OO の生成が抑制されることで着火遅れ時間の長期化に至ると言える。

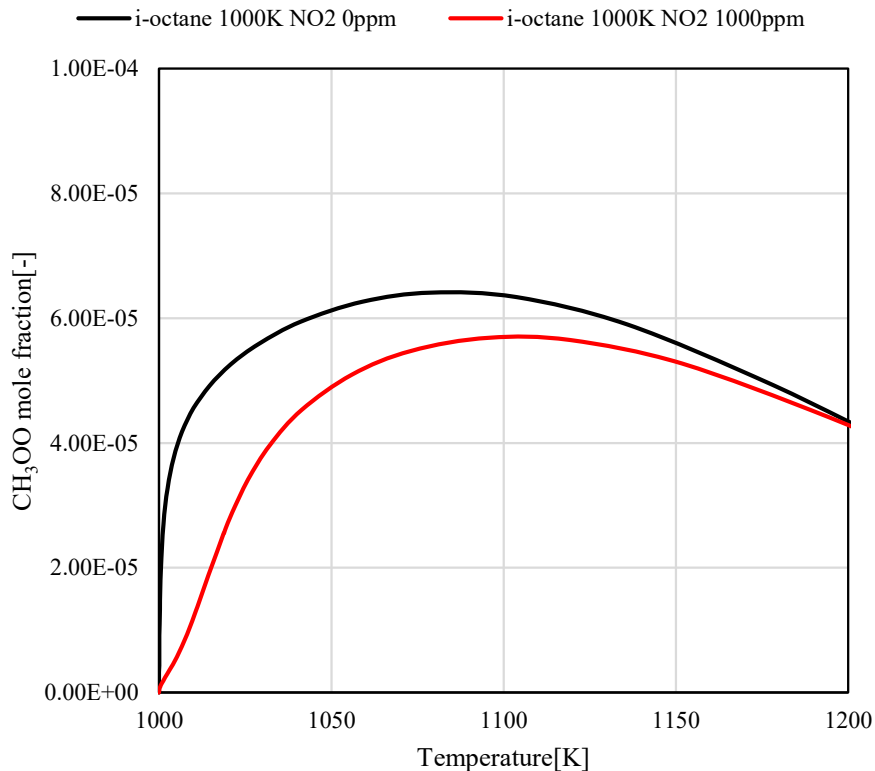


Fig. 5.7 Variations of CH₃OO concentration with temperature for i-octane at initial temperature of 1000 K and NO₂ addition concentration of 0 ppm/1000 ppm.

1000K におけるイソオクタン混合気 NO₂ 添加有無での反応のフローの差異を図 5.8 に示し

まとめる。中温域において、イソオクタンは燃料の水素引き抜きによって R を生成する。生成した R は主鎖の炭素間結合の開裂により、iC₄H₈, iC₄H₉ 等を生成，側鎖の炭素間結合の開裂によって，メチルラジカルと C7 の R を生成する。iC₄H₈, iC₄H₉, C7 の R などは更なる開裂や後続反応によって低級の炭化水素中間生成物となり H₂O₂-Loop へ関与していく。メチルラジカルは酸素と結合し CH₃OO を生成し，燃料の水素引き抜きに寄与し，着火促進に貢献する。NO₂ 添加を行った場合にはメチルラジカルの一部がニトロメタンとなり CH₃OO の生成量が低下し，燃料の水素引き抜きの発生頻度が低下することで，着火遅れ時間が長期化する。

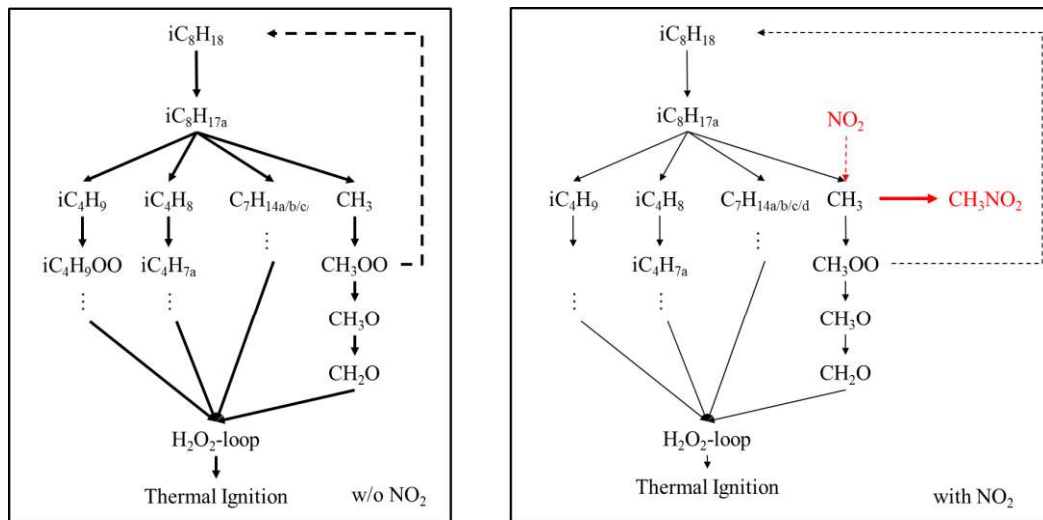


Fig. 5.8 Difference in reaction flow between isooctane mixture with and without NO₂ addition at 1000K.

また，ノルマルヘプタン，イソオクタン混合気への NO₂ 添加による中温域での着火影響の差異についてまとめる。イソオクタンでは中温域の着火過程においてメチルラジカル起因の CH₃OO のような炭化水素系中間成生物が高い感度を持つのに対し，ノルマルヘプタンではこの感度が相対的に低い。中温域において NO₂ 添加は主に燃料の水素引き抜き，CH₃NO₂，C₂H₅NO₂ の生成に作用する。着火に対して CH₃OO の寄与度が高いイソオクタンでは，NO₂ 添加による CH₃NO₂ の生成による着火抑制効果が燃料の水素引き抜きによる促進効果に勝ることで着火遅れ長期化がもたらされる。一方で着火過程に対して CH₃OO の寄与度が低いノルマルヘプタンでは，CH₃NO₂，C₂H₅NO₂ 生成による抑制以上に燃料の水素引き抜きによる促進効果が勝り着火遅れ短縮に作用する。

以上のことを踏まえると NO₂ 添加が中温域の着火遅れ時間にもたらす影響は燃料の着火過程におけるメチルラジカルの生成量に依存する。メチルラジカルの生成量は燃料構造に依存するため，イソオクタンのみならず CH₃ を側鎖に持つアルカン燃料であれば NO₂ 添加によって，着火遅れ時間長期化効果が発現するものと推定される。

5.4. 本章の結言

NO_x添加の高級炭化水素の着火に及ぼす影響のメカニズム解明を目的とし、4章にて構築した NO_x 反応機構を用い、NO₂ 添加のノルマルヘプタン、イソオクタン混合気の着火遅れに及ぼす影響とその差異について解析を行い以下の知見を得た。

1. ノルマルヘプタンに対し NO₂ を 10~1000ppm の範囲で添加した場合、NO₂ を添加しない場合に比べ、着火遅れ時間は短縮する。ただし、900K 以下の温度域では NO₂ 添加濃度の上昇によって着火遅れ時間短縮効果が目減る特徴を持つ。感度解析から、1.の NO₂ 添加濃度の上昇に対する 900K 以下の着火遅れ時間短縮効果の目減りは(R2), (R27), (R28)による連鎖分岐促進効果と(R18)による連鎖分岐抑制効果の競合によることが明らかになった。HO₂ + NO ↔ NO₂ + OH

(R2)



3. イソオクタンに対し NO₂ を 10~1000ppm の範囲で添加した場合、800K 以下では、着火遅れ時間が短縮し、800K~1100K 程度(中温域)では着火遅れ時間が長期化する特徴を持つ。NO₂ 添加濃度の上昇によって 800K 以下では着火遅れ短縮効果が目減り、800K~1100K では着火遅れ時間長期化効果が拡大する。800K 以下の着火遅れ短縮効果の目減りはノルマルヘプタンの挙動と類似し(R2), (R27), (R28)による連鎖分岐促進効果と(R18)による連鎖分岐抑制効果の競合によると考えられる。感度解析から、3.の中温域における、NO₂ 添加による着火遅れ拡大効果は(R24')によるものであることが明らかになった。また着火遅れ時間の長期化効果が中温域で発現した要因は、(R6)が反応平衡に達する温度域であるためと考えられる。



5. 1.と 3.からノルマルヘプタン、イソオクタンへの NO₂ 添加では中温域の着火遅れ時間に及ぼす影響に違いが見られ、ノルマルヘプタンでは着火遅れ時間の短縮効果、イソオクタンでは着火遅れ長期化効果が NO₂ 添加によって発現する。感度解析から 5.の違いは、ノルマルヘプタンとイソオクタンの中温域の着火過程に対して感度の高い反応の違いによることが明になった。イソオクタンでは中温域の着火過程においてメチルラジカル起因の CH₃OO のような炭化水素系中間成生物が高い感度を持つのに対し、ノルマルヘプタンではこの感度が相対的に低い。中温域において NO₂ 添加は主に燃料の水素引き抜き、CH₃NO₂、C₂H₅NO₂ の生成に作用する。着火に対して CH₃OO の寄与度が高いイソオクタンでは、NO₂ 添加による CH₃NO₂ の生成による着火抑制効果が燃料の水素引き抜きによる促進効果に勝ることで着火遅れ長期化がもたらされる。一方で着火過程に対して CH₃OO の寄与度が低いノルマルヘプタンでは、CH₃NO₂、C₂H₅NO₂ 生成

による抑制以上に燃料の水素引き抜きによる促進効果が勝り着火遅れ短縮に作用する。6.の結果から、NO₂添加が中温域の着火遅れ時間にもたらす影響は燃料の着火過程におけるメチルラジカルの生成量に依存する。メチルラジカルの生成量は燃料構造に依存するため、イソオクタンのみならずCH₃を側鎖に持つアルカン燃料であればNO₂添加によって、着火遅れ時間長期化効果が発現するものと推定される。以上の1~7.から、下記の本研究目的のうち(2) NO_x添加の高級炭化水素の着火に及ぼす影響のメカニズム解明を達成した。

- (1) NO_x添加の自着火影響を表現可能な反応機構の構築
- (2) **NO_x添加の高級炭化水素の着火に及ぼす影響のメカニズム解明**
- (3) NO_x添加の自着火制御性拡大の可能性検討

第6章 NO_x添加のエンジン自着火への影響

6.1. NO_x添加のエンジン自着火への影響把握と活用の可能性

5章の検討からNO_x添加は雰囲気温度，燃料構造によって自着火に及ぼす影響が変化する特徴を持つことが明らかとなった。本章では，NO_xの持つ特徴が運転条件，燃料種の違いによってエンジン自着火時期に及ぼす影響，NO_x添加のエンジン自着火時期制御性拡大の可能性について述べる。

4章にて構築した修正NO_x反応機構，Chemkin Pro 2019 R2中のHCCI Engine Simulatorを用い，エンジン回転数，混合気の当量比，NO及びNO₂の添加濃度をパラメータとし，自着火時期の計算を実施した。エンジン圧縮比は14とし，燃料には，イソオクタン100%であるPRF100，ノルマルヘプタンとイソオクタンを液相体積割合1:9で混合したPRF90の2種を用いた。自着火時期の判定基準はH₂O₂濃度がピークに達するタイミングとした。また，計算開始温度は，各回転数，当量比にて，NO，NO₂を添加しない条件の自着火時期が5±0.5deg.aTDCとなる温度を設定している。表6.1に計算初期条件を示し，図6.1にPRF100のNO，NO₂添加無し条件での各回転数，当量比における温度履歴を示す。

Table 6.1 Initial condition of calculations

Model		SI Engine Zonal Simulator	
Bore		86	mm
Stroke		95.1	mm
Connecting rod length		166.7	mm
Compression ratio		14	-
Engine speed		2000, 4000, 6000	rpm
IVC		-180	deg.aTDC
P _{IVC}		100	kPa
Fuel		PRF90, PRF100	
Equivalence ration		0.5, 1.0	-
Oxidizer mixture	N ₂	0.79	mol%
	O ₂	0.21	mol%
NO, NO ₂ concentration		0, 10, 100, 500	ppm
T _{IVC}	PRF100 φ=1.0 2000rpm	438	K
	PRF100 φ=0.5 2000rpm	420	
	PRF100 φ=1.0 4000rpm	466	
	PRF100 φ=0.5 4000rpm	446	

PRF100 $\phi=1.0$ 6000rpm	483
PRF100 $\phi=0.5$ 6000rpm	464
PRF90 $\phi=1.0$ 2000rpm	434
PRF90 $\phi=0.5$ 2000rpm	417
PRF90 $\phi=1.0$ 4000rpm	464
PRF90 $\phi=0.5$ 4000rpm	444
PRF90 $\phi=1.0$ 6000rpm	481
PRF90 $\phi=0.5$ 6000rpm	461

— PRF100 $\phi=1.0$ 2000rpm — PRF100 $\phi=1.0$ 4000rpm — PRF100 $\phi=1.0$ 6000rpm
- - - PRF100 $\phi=0.5$ 2000rpm - - - PRF100 $\phi=0.5$ 4000rpm - - - PRF100 $\phi=0.5$ 6000rpm

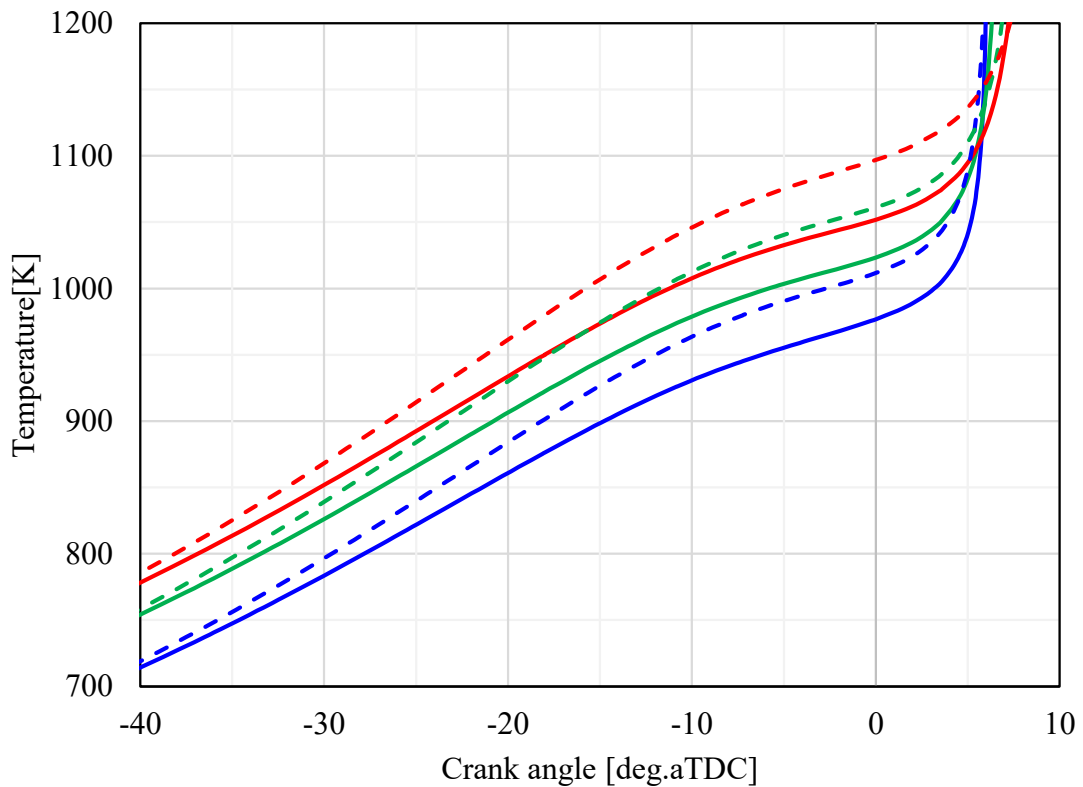


Fig 6.1 Temperature history of PRF100 at various engine speeds and equivalent ratios without NO and NO₂ addition.

図 6.1 から概ね同等の自着火時期であっても、エンジン回転数上がる程、燃料当量比が下がる程、圧縮上死点(0deg.aTDC)の温度は上昇する傾向をもつことが分かる。図 5.3 のイソオクタン混合気へ NO₂ を添加した際の着火遅れ時間の結果を踏まえると、圧縮上死点温度

が高い条件程 NO_x 添加時の自着火抑制効果が大きくなることが予想される。

図 6.2 に PRF100 当量比 1.0, 図 6.3 に PRF100 当量比 0.5 における回転数, NO, NO₂ 添加濃度に対する自着火時期を示す。図 6.2 から PRF100 当量比 1.0 に対し NO を添加した場合, 2000rpm では添加濃度によらず, 自着火時期を進角させる効果をもたらす, 添加濃度が上昇することで効果が大きくなる特徴を持つことが分かる。ただし, 4000rpm 以降では, NO 添加による進角効果は目減り, 500ppm 程度添加することで自着火時期が遅角に転じる。一方 NO₂ を添加した場合, 添加濃度 10ppm では, 回転数によらず自着火時期に優位な差はなく, 添加濃度の上昇によって遅角効果をもたらされ, 添加濃度が 500ppm になると計算上自着火に至らない程の着火抑制効果を持つ。当量比 0.5 の条件でも概ね同等の傾向を持つが, 当量比 1.0 に比べ着火抑制効果が大きくなる傾向がある。これは筒内温度上昇による, NO₂ 添加の着火抑制効果をもたらす温度域での反応時間が長期化したことが原因であると考えられる。

図 6.4 に PRF90 当量比 1.0, 図 6.5 に PRF90 当量比 0.5 における回転数, NO, NO₂ 添加濃度に対する自着火時期を示す。図 6.4, 図 6.5 から PRF90 の場合では, NO, NO₂ の何れを添加した場合でも PRF100 程の自着火時期の遅角効果はもたらされないことが分かり, NO_x 添加による自着火抑制効果は燃料組成に強く依存すると言える。PRF100, PRF90 で共通する点は, 低回転における NO 添加による自着火時期の進角効果と, 回転数の上昇に伴う自着火時期の進角効果の低下である。PRF90 の場合, 6000rpm 程度であれば, NO, NO₂ の何れを添加した場合でも添加濃度に依らず, NO_x 添加を行わない場合と自着火時期は概ね同等である。このことを踏まえると NO_x の活用法としてはエンジンの低回転低中負荷条件の自着火が発生しにくい条件に対する NO 添加による着火性向上にあると言える。また, ノッキングが問題となる高速高負荷条件へ NO₂ 添加することでノッキング頻度を大きく悪化させないか大幅に抑制できる可能性があると考えられる。ただし, NO₂ 添加による自着火抑制効果は燃料組成に対する依存性が強いいため, 実ガソリンにおいてどこまで効果に期待できるかは確認が必要である。

上記の検討から, NO_x 添加によるエンジン自着火時期への影響の把握が完了したため, NO, NO₂ の添加手法について述べておく。一般的にガソリンエンジンの燃焼ガス中に含まれる NO_x の大部分が NO であることが知られている。そのため, NO 添加の手法としては EGR が現実的な手段であると考えられる。また, EGR 中の NO を酸化させることで NO₂ の添加も可能であると考えられる。NO の酸化手段としては(R33)のオゾンの活用が有力であると考えられ, EGR 経路中もしくは, エンジン吸気系統にオゾンナイターを設けることで, NO, NO₂ を選択的に添加することが可能であると考えられる。



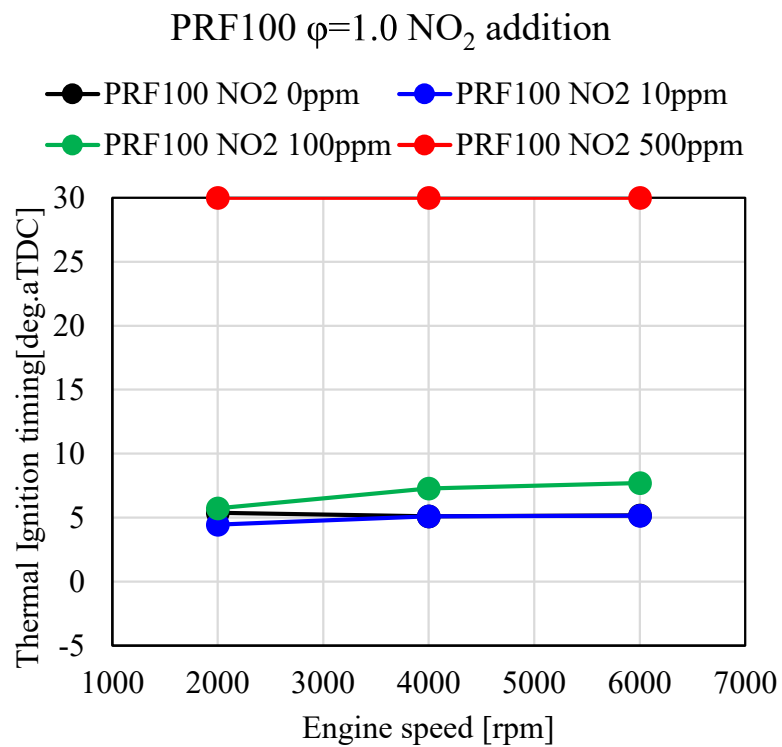
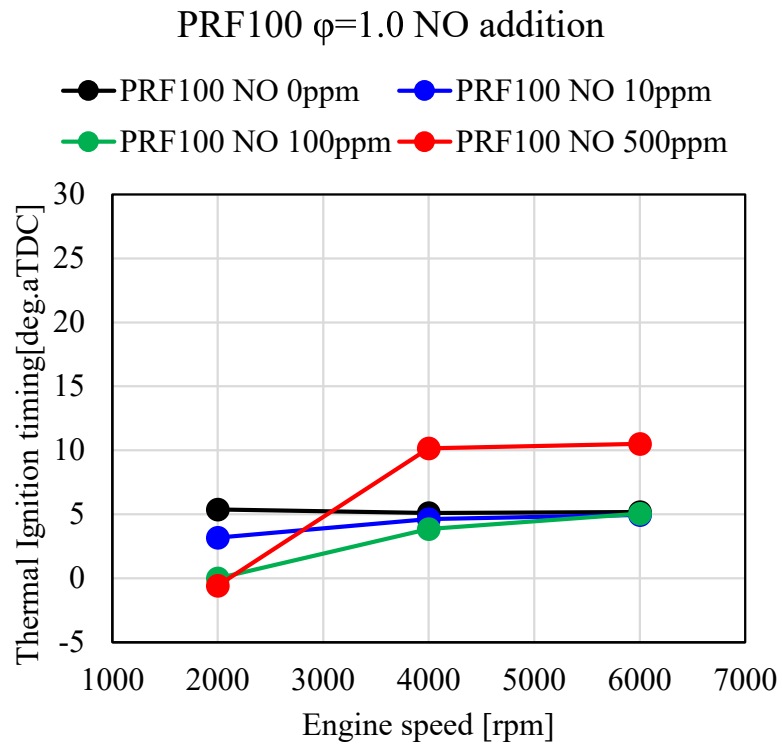


Fig. 6.2 Thermal ignition timing versus engine speed, NO and NO₂ addition concentration at PRF100 equivalence ratio of 1.0.

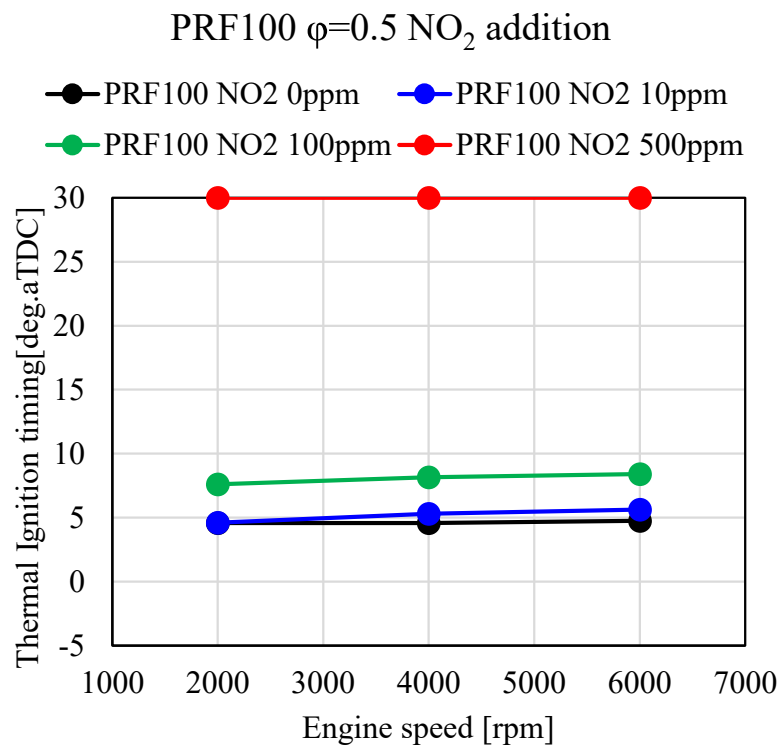
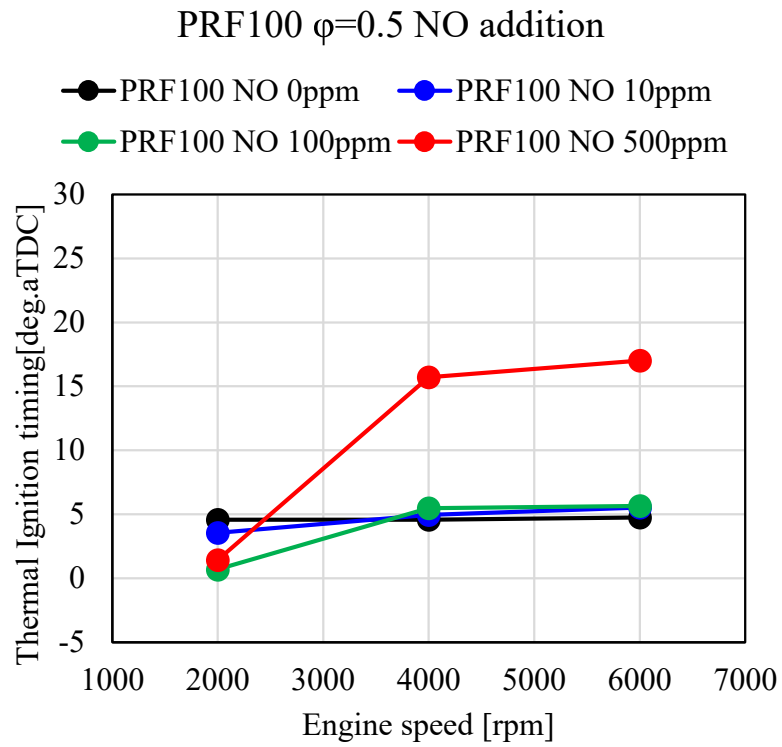


Fig. 6.3 Thermal ignition timing versus engine speed, NO and NO₂ addition concentration at PRF100 equivalence ratio of 0.5.

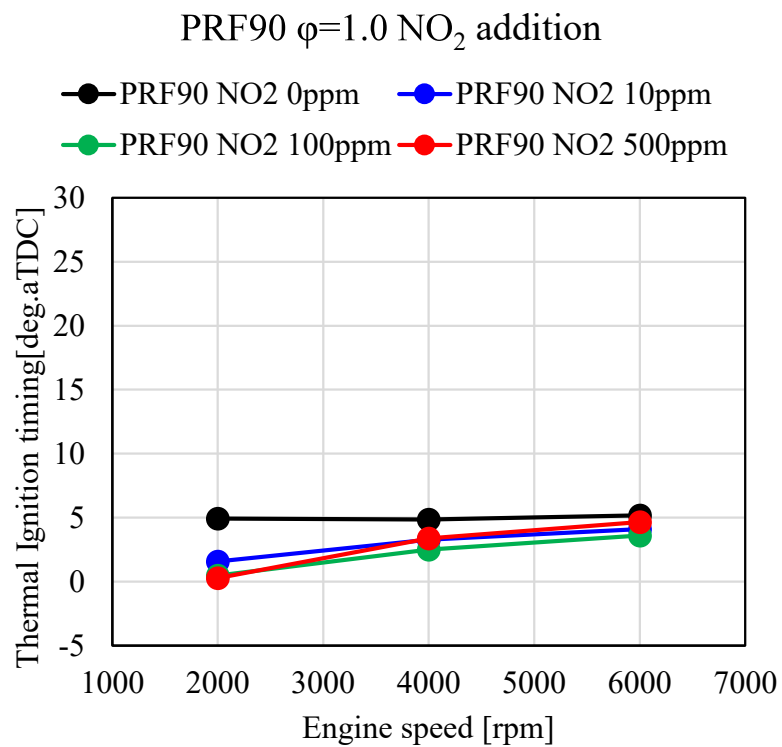
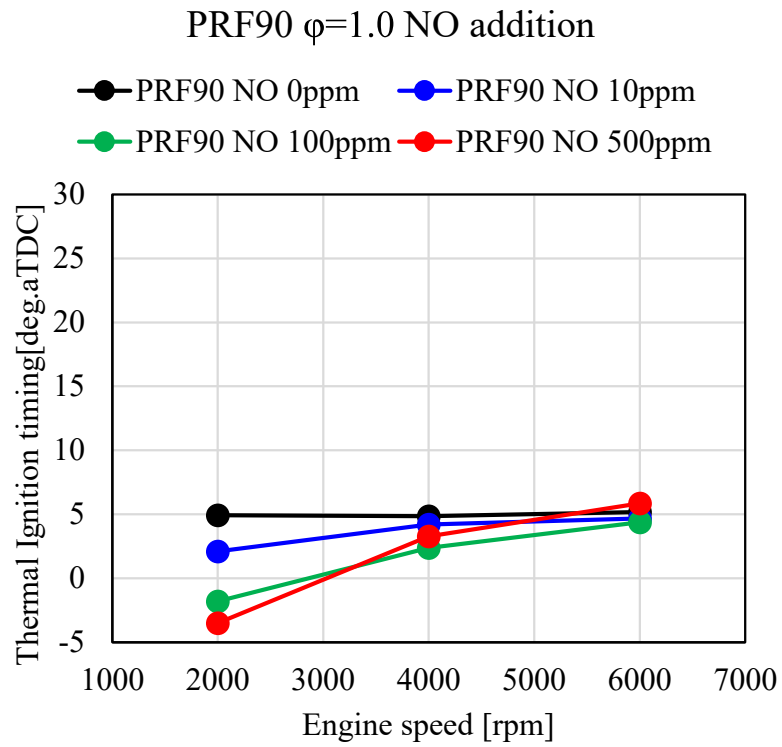


Fig. 6.4 Thermal ignition timing versus engine speed, NO and NO₂ addition concentration at PRF90 equivalence ratio of 1.0

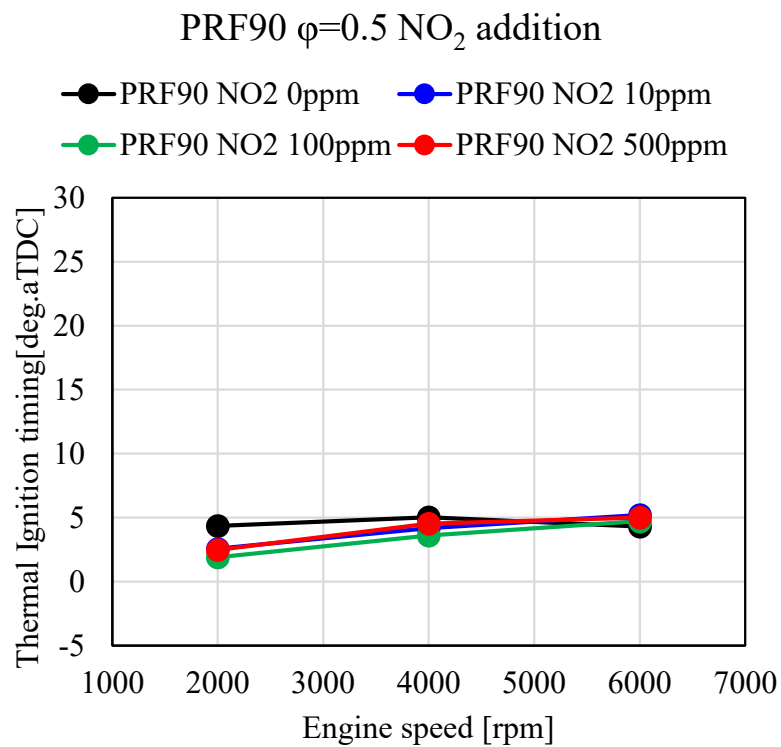
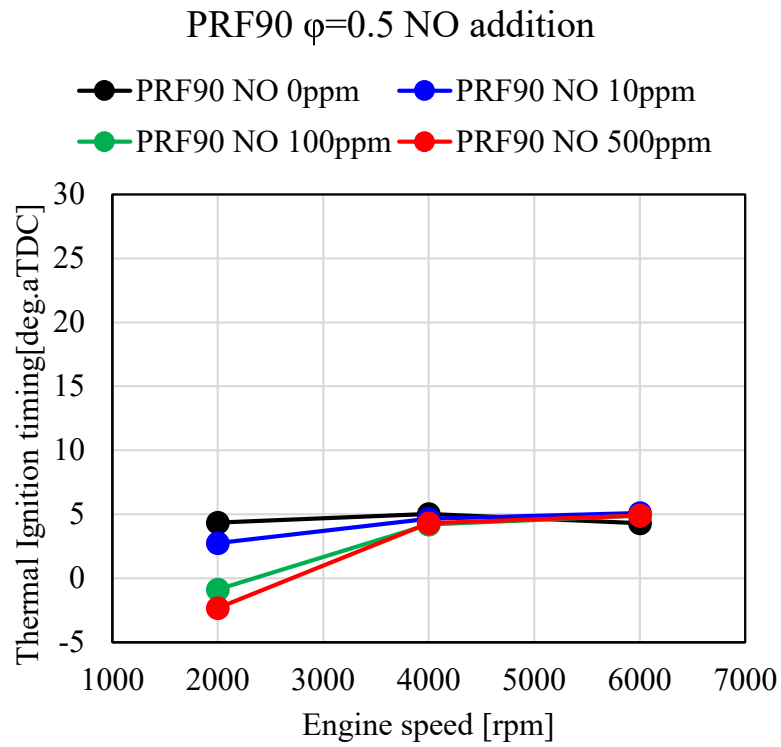


Fig. 6.5 Thermal ignition timing versus engine speed, NO and NO₂ addition concentration at PRF90 equivalence ratio of 0.5.

6.2. 本章の結言

本章では、NO_x の持つ特徴が運転条件、燃料種の違いによってエンジン自着火時期に及ぼす影響把握を構築した NO_x 反応機構を用い実施した。NO_x 添加のエンジン自着火時期制御性拡大の可能性について検討を行った。以下に検討から得られた知見を示す。

1. PRF100 当量比 1.0 の条件へ NO を添加した場合、エンジン回転数が 2000rpm 程度の低回転では添加濃度によらず自着火時期を進角させる効果をもたらす。NO 添加濃度が上昇した場合自着火時期の進角効果は大きくなる特徴を持つ。4000rpm 以降の高回転域では、NO 添加による進角効果は目減り、500ppm 程度添加することで自着火時期は遅角に転じる。
2. PRF100 当量比 1.0 の条件へ NO₂ を添加した場合、添加濃度 10ppm では、回転数によらず自着火時期に優位な差はなく、添加濃度の上昇によって遅角効果がもたらされる。500ppm 程度添加を行うと計算上自着火に至らない程の着火抑制効果が得られる。
3. PRF100 当量比 0.5 の条件においても、1., 2.と同様の傾向を示すが、当量比 1.0 に比べ自着火時期遅角側に作用する効果が大きい。これは当量比 0.5 において、当量比 1.0 と同等の自着火時期を達成するため、筒内温度が高温化し、NO₂ が着火抑制に作用する温度域の反応時間が長期化したことに起因する。
4. PRF90 の場合、2000rpm NO 添加での自着火進角効果の傾向は PRF100 と一致する。ただし PRF100 で見られた、NO 添加の高回転条件、NO₂ 添加時の自着火時期の遅角効果は PRF90 では得られない。
5. 4.ことから、NO_x 添加による自着火時期抑制効果は燃料組成に強く依存する。
6. PRF100, PRF90 の共通する点は、低回転における NO 添加による自着火時期の進角効果、回転数の上昇に伴う自着火時期の進角効果の低下にある。PRF90 では、6000rpm 程度の高回転では、NO, NO₂ の何れを添加した場合でも添加濃度に依らず、NO_x 添加を行わない場合と自着火時期は概ね同等となる特徴を持つ。
7. 6.から NO_x の活用法としては低回転低中負荷条件の NO 添加による着火性向上、高速高負荷条件への NO₂ 添加によるノッキング抑制への期待にあると考えられる。ただし、5.で述べたように NO₂ 添加による自着火抑制効果は燃料組成依存性するため、実ガソリンに対する効果については確認が必要。
8. EGR+オゾナイター機構を設けることでエンジンにて選択的に NO, NO₂ 添加を行うことが可能であると考えられる。

以上の 1.~8.から、下記の本研究目的のうち(3) NO_x 添加の自着火制御性拡大の可能性検討を達成した。

- (1) NO_x 添加の自着火影響を表現可能な反応機構の構築
- (2) NO_x 添加の高級炭化水素の着火に及ぼす影響のメカニズム解明
- (3) NO_x 添加の自着火制御性拡大の可能性検討

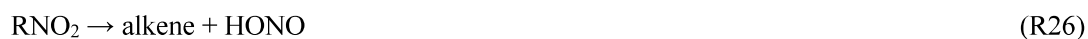
第7章 結論

本論文では、エンジン排気ガス中に含まれる NO_x のガソリンのような高級炭化水素燃料の着火遅れ時間に及ぼす影響に着目し研究を開始した。主な関心事項は以下の3点である。

- (1) NO_x 添加の自着火影響を表現可能な反応機構の構築
- (2) NO_x 添加の高級炭化水素の着火に及ぼす影響のメカニズム解明
- (3) NO_x 添加の自着火制御性拡大の可能性検討

(1) NO_x 添加の自着火影響を表現可能な反応機構の構築

1. 三好らが構築した PRF を対象とした SIP-Gd201nx-s2 をベース反応機構に用い、Konnov らの酸素水素系中間生成物と NO_x との反応, (R3), (R4), (R25'), (R26), (R27), (R28), (R29'), (R30), (R31) を追加し, (R17) の反応速度定数を見直した反応機構を構築した。

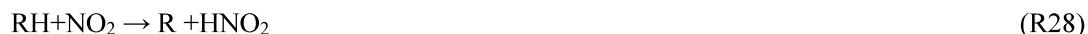


2. 1. で構築した NO_x 反応機構は、エンジン場におけるイソオクタン混合気に対する NO 添加時のノッキング限界の変化、ノルマルヘプタン混合気への NO₂ 添加時の着火遅れ計測結果を概ね再現可能であることを確認した。

(2) NO_x 添加の高級炭化水素の着火に及ぼす影響のメカニズム解明

1. (1) にて構築した反応機構を用いた反応解析から、ノルマルヘプタン、イソオクタンへの NO₂ 添加は 900K 以下の着火遅れ時間短縮に作用する。ただし、NO₂ 添加濃度により着火遅れ時間短縮効果は目減る特徴を持つ。これは、(R2), (R27), (R28) による着

火遅れ時間短縮効果と(R18)による着火遅れ時間長期化効果が競合することに起因する。



- (1)にて構築した反応機構を用いた反応解析から、 NO_2 添加には900K以上1100K以下のノルマルヘプタンの着火遅れ時間短縮効果を持つのに対し、イソオクタンの着火遅れ時間長期化効果を持つ。この差は(R24')によるメチルラジカル濃度低下効果の着火過程への寄与度の違いに起因する。以上のことから NO_2 添加が900K以上1100K以下の着火遅れ時間にもたらす影響は燃料の着火過程へのメチルラジカルの寄与度で決まる。メチルラジカルの寄与度は燃料構造に依存する。



- 2.のことから、イソオクタンのみならず CH_3 を側鎖に持つアルカン燃料であれば NO_2 添加によって、着火遅れ時間長期化効果が発現することが示唆された。

(3) NO_x 添加の自着火制御性拡大の可能性検討

- (1)にて構築した反応機構を用いた数値計算から、エンジンへの NO 添加が自着火に及ぼす影響は、筒内温度、燃料組成に依存する。2000rpm程度の低回転では筒内温度が比較的低温であるため、PRF100、PRF90ともに NO 添加によって着火時期進角効果をもたらされる。4000rpm以上の高回転で自着火が発生するような筒内温度条件では、PRF100では NO 添加により自着火時期遅角に作用するが、PRF90では着火時期進角効果は低下するものの、PRF100のような自着火時期遅角効果はない。
- (1)にて構築した反応機構を用いた数値計算から、エンジンへの NO_2 添加はPRF100には自着火時期遅角効果をもたらすが、PRF90に対しては、 NO 添加時と同様の傾向を示し、自着火時期抑制効果はない。ただし、PRF90では、6000rpm程度では、 NO 、 NO_2 の何れを添加した場合でも添加濃度に依らず、 NO_x 添加を行わない場合と自着火時期は概ね同等となる特徴を持つ。
- 2.から NO_x 添加の自着火制御性拡大の可能性は低回転低中負荷条件の NO 添加による着火性向上、高速高負荷条件への NO_2 添加によるノッキング抑制への期待にあると考えられる。ただし、2.で述べたように NO_2 添加による自着火抑制効果は燃料組成依存性するため、実ガソリン対する効果については確認が必要。

参考文献

- (1) IPCC, In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change., 2013.
- (2) 国立環境研究所, “日本国温室効果ガスインベントリ報告書”, 2015.
- (3) IEA, World Energy Outlook, 2018.
- (4) 電気事業連合会, 「CO2 排出実績の分析・評価」.
<https://www.fepec.or.jp/environment/warming/kyouka/index.html>, (参照 2021-11-16)
- (5) PwC Japan グループ, 「自動車の将来動向：EV が今後の主流になりうるのか第4章」. <https://www.pwc.com/jp/ja/knowledge/thoughtleadership/automotive-insight/vol6.html>, (参照 2021-11-16)
- (6) ICCT, Light-duty vehicle greenhouse gas and fuel economy standards, 2017.
- (7) 磯部利太郎, 遠藤孝次, 末岡賢也, 「新世代ガソリンエンジン SKYACTIV-X の紹介」, 『マツダ技報』第36巻, 2019年, P.16-23.
- (8) Z. Wang, H. Liu, T. Song, Y. Qi, X. He, S. Shuai, J.X. Wang, Relationship between super-knock and pre-ignition, International J of Engine Research, 2014.
- (9) J. Pan, G. Shu, H. Wei, Interaction of flame propagation and pressure waves during knocking combustion in spark-ignition engines, Combustion Science and Technology, 2014.
- (10) Z. Wang, H. Liu and R.D. Reitz, Knocking combustion in spark-ignition engines, Progress in Energy and Combustion Science 61 (2017), pp.78-112.
- (11) N. Peters and B. Kerschgens, Super-knock prediction using a refined theory of turbulence, SAE int. J. Engines 6(2) (2013).
- (12) 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 (2014), pp.300-311.
- (13) G. Kukkadapu, K. Kumar, C.J. Sung, M. Mehl, W.J. Pitz, Experimental and surrogate modeling study of gasoline ignition in a rapid compression machine 159 (2012), pp. 3066-3078.
- (14) 田中光太郎, 吉田翔一, 岡田寛也, 成毛政貴, 金野満, 高圧燃焼馬における実用 ガソリンの自着火特性, 自動車技術会論文集, Vol.47, No.6 (2010), pp.691-696.
- (15) S.M. Sarathy, G. Kukkadapu, M. Mehl, T. Javed, A. Ahmed, N. Naser, A. Tekawade, G. Kosiba, M. Aiabbad, E. Singh, S. Park, M.A. Rahidi, S.H. Chung, W.L. Roberts, M.A. Oehlschlaeger, C.J. Sung, A. Farooq, Compositional effects on the ignition of FACE gasolines, Combust. Flame 169 (2016), pp. 171-193.
- (16) K. Fieweger, R. Blumenthal and G. Adomeit, Self-ignition of S.I. Engine Model Fuels: A shock tube investigation a high pressure, Combust. Flame 109 (119), pp. 599-619.
- (17) S. Tanaka, F. Ayala, J.C. Keck, J.B. Heywood, Two-stage ignition in HCCI combustion and

- HCCI control by fuels and additives, *Combust. Flame* 132 (2003), pp. 219–239.
- (18) G. Kukkadapu, K. Kumar, C.J. Sung, M. Mehl, W.J. Pitz, Autoignition of gasoline and its surrogates in a rapid compression machine, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013), pp. 345-352.
- (19) S. Jerzembeck, N. Peters, P.P. Desjardins and H. Pitsch, Laminar burning velocities at high pressure for primary reference fuels and gasoline: Experimental and numerical investigation, *Combust. Flame* 156 (2009), pp. 292-301.
- (20) W.K. Metcalfe, S.M. Burke, S.S. Ahmed, H.J. Curran, A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C1 – C2 Hydrocarbon and Oxygenated Fuels, *International Journal of Chemical Kinetics* 45 (2013).
- (21) S. M. Burke, U. Burke, O. Mathieu, I. Osorio, C. Keesee, A. Morones, E. Petersen, W. Wang, T. DeVerter, M. Oehlschlaeger, B. Rhodes, R. Hanson, D. Davidson, B. Weber, C. J. Sung., J. Santner, Y. Ju, F. Haas, F. Dryer, E. Volkov, E. Nilsson, A. Konnov, M. Alrefae, F. Khaled, A. Farooq, O. Durreberger, O. A. Glaude, G. BattinLeclerc, An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements, *Combust. Flame* 162 (2015) , pp. 296-314.
- (22) J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, M. Chaos, F.L. Dryer, J.J. Scire, A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH combustion, *International Journal of Chemical Kinetics* 39 (2007).
- (23) D. Healy, N.S. Donato, C.J. Aul, E.L. Petersen, C.M. Zinner, G. Bourque, H.J. Curran, n-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations, *Combust. Flame* 157 (2010), pp. 1526-1539.
- (24) D. Healy, N.S. Donato, C.J. Aul, E.L. Petersen, C.M. Zinner, G. Bourque, H.J. Curran, IsoButane Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations, *Combust. Flame* 157 (2010), pp. 1540-1551.
- (25) W.J. Pitz, N.P. Cernansky, F.L. Dryer, F.N. Egolfopoulos, J.T. Farrell, D.G. Friend and 参考文献 99 H. Pitsch, Development of an Experimental Database and Chemical Kinetic Models for Surrogate Gasoline Fuels, *Journal of Engines* (2007), pp. 195-216.
- (26) M. Colket, T. Edwards, S. Williams, N.O. Cernansky, D.L. Miller, F. Egolfopoulos, P. Lindstedt, K. Seshadri, F.L. Dryer, C.K. Law, D. Friend, D.B. Lenhert, H. Pitsch, A. Sarofim, M. Smooke, W. Tsang, Development of an Experimental Database and Kinetic Models for Surrogate Jet Fuels, 45th AIAA (2007).
- (27) J.T. Farrell, N.P. Cernansky, F.L. Dryer, C.K. Law, D.G. Friend, C.A. Hergart, R.M. McDavid, A.K. Patel, C.J. Mueller, H. Pitsch, Development of an Experimental Database and Kinetic Models for Surrogate Diesel Fuels, SAE International (2007).
- (28) S.M. Sarathy, G. Kukkadapu, M. Mehl, T. Javed, A. Ahmed, N. Naser, et al. Compositional

- effects on the ignition of FACE gasolines, *Combust Flame*, 169 (2016), pp. 171-193
- (29) 三好 明, 酒井 康行, ガソリンサロゲート詳細反応機構の構築, 自動車技術会 論文集, 48 (5), 1021-1026(2017) #20174744.
- (30) 三好 明, 酒井 康行, ガソリンサロゲート詳細反応機構の構築, 自動車技術会 2017 年春季大会学術講演会講演予稿集, 講演#311, 論文#20175311, 2017 年 5 月 24 日～5 月 26 日, 横浜
- (31) 酒井 康行, 安東 弘光, 桑原 一成, 低温酸化反応機構から考えるオクタン価, 日本燃焼学会誌 第 54 巻 170 号 (2012 年) P.221-229.
- (32) 酒井 康行, 三好 明, 飽和炭化水素の化学構造と層流燃焼速度の関係, 自動車技術会論文集 Vol.50, No.1, (2019 年 1 月) P.25-30.
- (33) 三好 明, 火炎伝播とノックへの EGR の効果に関する反応解析, 自動車技術会論文集 Vol.47, No.4, (2016 年 1 月) P.873-879.
- (34) 三好 明, 燃焼の自由度を高めるための基礎検討, 第 28 回内燃シンポジウム講演論文集, 講演番号 99 (2017)
- (35) Ricklin, P. U. Kazakov, A. The Effects of NO_x Addition on the Auto Ignition Behavior of Natural Gas under HCCI Conditions, *Fuels & Lubricants Meeting & Exhibition Reno*, Nevada May 6-9, 2002.
- (36) Sjöberg, Magnus Yokoo, Nozomi On the Role of Nitric Oxide for the Knock-Mitigation Effectiveness of EGR in a DISI Engine Operated with Various Gasoline Fuels, *SAE 2019-01-2150*.
- (37) 三好 明・酒井 康行, ガソリンサロゲート詳細反応機構の構築, 自動車技術会論文集, 48 (5), 1021-1026 (2017) #20174744.
- (38) 三好 明・酒井 康行, ガソリンサロゲート詳細反応機構の構築, 自動車技術会 2017 年春季大会学術講演会講演予稿集, 講演#311, 論文#20175311, 2017 年 5 月 24 日～5 月 26 日, 横浜.
- (39) KONNOV, A.A. Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism. *Combustion and Flame*, DOI 10.1016/j.combustflame.2009.03.016.
- (40) Atkinson, R.; Baulch, D.L.; Cox, R.A.; Crowley, J.N.; Hampson, R.F, Jr.; Kerr, J.A.; Rossi, M.J.; Troe, J. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry Web Version December 2001 pp.1 – 56
- (41) Asan Bacak, et al, Kinetics of the Reaction of CH₃O₂ + NO: A Temperature and Pressure Dependence Study with Chemical Ionization Mass Spectrometry, *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, pp.10681-10687
- (42) GAURAV MITTAL, A RAPID COMPRESSION MACHINE – DESIGN,

- CHARACTERIZATION, AND AUTOIGNITION INVESTIGATIONS, WESTERN RESERVE UNIVERSITY, January, 2006
- (43) Tsang, W.; Herron, J.T., Chemical kinetic data base for propellant combustion. I. Reactions involving NO, NO₂, HNO, HNO₂, HCN and N₂O, J. Phys. Chem. Volume 20, 1991, pp. 609-663.
- (44) DeMore, W.B.; Sander, S.P.; Golden, D.M.; Hampson, R.F.; Kurylo, M.J.; Howard, C.J.; Ravishankara, A.R.; Kolb, C.E.; Molina, M.J., Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12, JPL Publication 97-4, 1997, pp. 1 – 266
- (45) Frisch, M.J. Gaussian 16, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016
- (46) A. Miyoshi, GPOP software, rev. 2013.07.15m7, <http://akrmys.com/gpop/>
- (47) J. Chai et al., Rate coefficients for fuel+NO₂: Predictive kinetics for HONO and HNO₂ formation, Proceedings of The Combustion Institute 2017, 26, P.617-626
- (48) Lorena Marrodan, et al., Effects of Bath Gas and NO_x Addition on n-Pentane Low Temperature Oxidation in a Jet-Stirred Reactor, Energy Fuels 2019, 33, P.5655-5663
- (49) Christopher J. Annesley, John B. Randazzo, Stephen J. Klippenstein, Lawrence B. Harding, Ahren W. Jasper, Yuri Georgievskii, Branko Ruscic, and Robert S. Tranter, Thermal Dissociation and Roaming Isomerization of Nitromethane: Experiment and Theory, J. Phys. Chem. A 2015, 119, pp. 7872–7893
- (50) R. S. Zhu, P. Raghunath, M. C. Lin, Effect of Roaming Transition States upon Product Branching in the Thermal Decomposition of CH₃NO₂, J. Phys. Chem. A 2013, 117, pp. 7308–7313
- (51) Dubikhin, V.V., Nazin, G.M., Manelis, G.B., Thermal decomposition of mononitroalkanes communication. 1. Nitroethane, 1-nitropropane, and 2-nitropropane, Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.) 1971, 1319 – 1322.
- (52) Glaenger, K.; Troe, J. Thermische Zerfallsreaktionen von Nitroverbindungen in Stosswellen. II. Dissoziation von Nitroethan, Helv. Chim. Acta Vol. 56 1973.
- (53) Wilde, K.A., Decomposition of C-nitro compounds. II. Further studies on nitroethane, J. Phys. Chem. A 1967, P. 385 – 388
- (54) 三好 明, 燃烧化学の第一原理, 日本燃烧学会誌 2009 年 51 卷 157 号, P.175-181
- (55) Rissanen, M.P. et al., Kinetics of the R + NO₂ Reactions (R = i-C₃H₇, n-C₃H₇, s-C₄H₉ and t-C₄H₉) in the Temperature Range 201-489 K, J. Phys. Chem. A, 2010, 114, P.4811-4817.
- (56) Spokes, G.N. et al., Very low pressure pyrolysis. II. Decomposition of nitropropanes, J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, P.6030-6035
- (57) Dubikhin, V.V. et al., Thermal decomposition of mononitroalkanes. Communication 2. 2-methyl-2-nitropropane, Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci., 1971, 20.
- (58) Choi, Y.M.; Lin, M.C., Kinetics and mechanisms for reactions of HNO with CH₃ and C₆H₅

- studied by quantum-chemical and statistical-theory calculations, *Inter. J. Chem. Kinet.*
Volume 37,2005,pp.261-274.
- (59) Lei Shi et al., An experimental and kinetic study the effect of nitrogen dioxide addition on autoignition of n-heptane, *Combustion and Flame* 2021,232,111540.

謝辞

本研究は、マツダ株式会社 技術研究所 次世代パワーソース部門との共同研究テーマとして2018年より開始したものです。本研究を行うにあたり、多くの方々にご協力頂きました。

本研究を遂行するにあたり、豊富な知識と経験の下、熱心なご指導と適切なお助言を頂き、また、お忙しい中お時間を割いてご指を賜りました、三好 明教授、本研究に関して、ゼミナール場で多くのご助言、ご提案を賜りました下栗 大右 准教授に深く感謝致しますと共に、御礼申し上げます。

共同研究テーマとして本研究に携わる機会を提供下さいました、マツダ株式会社 技術研究所 山本 寿英 所長、マツダ株式会社 技術研究所 次世代パワーソース部門 山下 洋幸 部門長に厚く御礼申し上げます。また、本研究の遂行に際し、実験のご協力、ディスカッションを通じた多くのご助言を賜りました、大野 諒平 主任、原田 雄司 主任に心より感謝申し上げます。

最後に、博士課程の進学にあたり快く背中を押してくれ、常にサポートをしてくれた妻 早紀、苦しい時にも笑顔で癒しを与えてくれた息子 太耀に心から感謝申し上げます。二人がいなければ今日の私はありませんでした。ありがとうございます。

以上