予混合低温度圧縮自着火まえ過程のガス組成と化学発光履歴*

野 勢 正 和^{*1}, 古 谷 正 広^{*2}
杉 本 統 宏^{*3}, 太 田 安 彦^{*2}Chemical Species and Luminescence Histories of
Premixed Piston-Compression Low-Temperature IgnitionMasakazu NOSE, Masahiro FURUTANI^{*4},
Tsunehiro SUGIMOTO and Yasuhiko OHTA^{*4} Department of Mechanical Engineering, Nagoya Institute of Technology,
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 466-8555 Japan

The blue-flame reaction is a real issue for the autoignition of hydrocarbon fuel/air mixtures in internal combustion engine cylinders. Once a blue flame has appeared, the following hot-flame onset would be inevitable, except for very special cases. Blue flame generates carbon monoxide briskly, and is the final induction stage of oxidation up to the real hot-flame ignition. Piston-compression ignitions of *n*-butane/air mixtures conditioned at slightly upper and lower than the lean ignitable pressure limit were compared using a rapid compression machine to elucidate the ignition promoter or ignition trigger to the final hot-flame appearance. Carbon-monoxide concentration is always superior to of the carbon dioxide during the whole induction period and its maximum is caused at the very late stage of blue-flame period. Based on chemical species histories it could be concluded that a carbon-monoxide/dioxide ratio should increase for the hot-flame establishment. A small amount of carbon-monoxide brimming over compared with carbon dioxide production rate during the blue-flame period would be a trigger for the transfer to the final hot-flame ignition.

Key Words: Internal Combustion Engine, Ignition, Premixed Combustion, Combustion Products, Spectroscopic Measurement

1. はじめに

ピストン圧縮低温度自着火まえ過程で発生する低温度炎(冷炎, 青炎)の発現時間は短かく, それを計測することは容易でなかった. このため, 1953年に発表されたNBS⁽¹⁾のガス組成履歴は現在まで貴重なデータであり続けた.

急速圧縮機と並んで, 常圧下の平坦バーナで純粋な低温度炎を作ることができ^(2,3), そこから確度の高い知見が多く得られている. 平坦バーナでは低温度炎を安定に保持するために過濃な混合気が用いられる. 内燃機関のためのデータとするには, ピストン圧縮自着火低温度炎のそれとを比較する必要がある.

近年, 良好な熱効率と清浄な排気を同時に実現できる希薄予混合圧縮自着火機関が有望視されている⁽⁴⁾. この方式が内燃機関として成立するためには, 広い負荷範囲に対応できるよう着火時期制御手法が必要であるが, それに対する確実な見通しはまだ得られていない. 先に提案した超希薄予混合圧縮自着火機関では異なるオクタン価の二つの燃料を用い, その投入比率に

よってチャージのオクタン価を調節して着火時期を制御した⁽⁵⁾. 出力を上げるには, 燃料の全投入量を増すのであるが, このとき着火時期の早期化を防ぐために, チャージ全体のオクタン価を高めて, 着火時期を上死点近傍に維持する. すなわちチャージの当量比にも着火時期の制御能力があるといえる. しかし当量比によって自着火過程がどう変化しているかはこれまで十分に調べられていない.

ここでは上記のような諸要求に応える基礎データを整備するため, 火炎伝播限界当量比以下から量論までの混合気を, 急速圧縮機を用いて, 着火遅れが負の温度依存となる範囲でピストン圧縮により自着火させ, その着火誘導期でのガス組成履歴と自発光を測定する. 得られるであろうデータと平坦バーナ低温度炎とを比較することで, 平坦バーナの有用性と限界とを確認する.

特別な場合を除いて青炎が発生すると, その直後には必ず熱炎に至る. このため熱炎抑制手法として成立しているもの^(6,7)は青炎反応に対して効果を発揮するもののみである. 熱炎が最終的に発生しないときの青炎反応は非常に弱い, あるいはそもそも生じない. このような場でのガス組成履歴を採取して, 熱炎に至る場合と比較し, そこから真の着火へと導く青炎反応の特徴を明らかにする.

* 原稿受付 2000年12月20日.

^{*1} 正員, 名古屋工業大学大学院生.^{*2} 正員, 名古屋工業大学工学部(☎466-8555 名古屋市昭和区御器所町).^{*3} 名古屋工業大学大学院生.

E-mail: furutani@megw.mech.nitech.ac.jp

2. 実験装置および方法

ピストン圧縮自着火炎は急速圧縮機(ボア×ストローク: $\phi 65 \times 140$)で作る。燃焼室はパンケーキ型であり、シリンダヘッドに指圧計(共和電業: PE-70KP)を取り付けてある。用意した予混合気は当量比 0.4, 0.45, 0.65, 1.0 の n-ブタン/空気である。n-ブタンは広い温度範囲で着火遅れデータが得られている⁽⁸⁾純物質であり、着火過程の詳細な数値シミュレーション⁽⁹⁾もなされているので、これを炭化水素混合気の圧縮自着火過程を代表する燃料として選んだ。

燃焼室内ガスは燃焼室側壁に取り付けられたサンプリング弁を通して採取される。サンプリング弁には 110 °C に保温された容器が連結されている。ガス分析は 2 台のバックドカラムガスクロマトグラフ(ジーエルサイエンス: GC-390DDTF, GC-390DDT)によって行われる。分析対象化学種は二酸化炭素、一酸化炭素、ホルムアルデヒド、水蒸気、水素、1-ブテン、エチレンである。一酸化炭素、二酸化炭素、ホルムアルデヒドの着火誘導期での濃度は低いいため、これらをメタナイザでメタンに還元した後、水素炎イオン化検出器(FID)に検出させる。カラム充填剤は Molecular Sieve 13X と Porapak Q-S である。

自発光分光測定には、シリンダヘッドに熔融石英製透過窓を付けて、出てくる光をモノクロメータ(日本分光: CT-25N: スリット幅 0.3 mm)に入れ、電子冷却(浜松ホトニクス: C659-S)された R3896 型光電子増倍管(浜松ホトニクス: 分光感度範囲 185 ~ 900 nm)で受ける。色ガラス、もしくは干渉フィルタを用いた分光観察では燃焼室側壁に取り付けられた熔融石英製透過窓から光を取り出す。用いられた色ガラスフィルタは青色ガラスフィルタ(東芝化成: V-42: 透過波長域 350 ~ 520 nm)、もしくは赤ガラスフィルタ(東芝化成: R-62: 透過波長 620 nm ~)である。これらを通過した光は 1P28 型光電子増倍管(浜松ホトニクス: 分光感度範囲 180 ~ 640 nm)に検出させる。青色ガラスフィルタを介して得られる光は Emelus 冷炎バンドのそれであり、以降これを青色光と呼ぶ。また、赤ガラスフィルタを透過した光を赤色光(620 ~ 640 nm)と呼ぶ。青色光と圧力履歴から冷炎と青炎が、圧力上昇と赤色光とから熱炎が同定される。得られた光電流値には光電子増倍管の分光感度補正は施されていないが、時間経過による感度低下は無視できる。

3. 実験結果および考察

3.1 量論混合気でのガス組成と自発光履歴 希薄

混合気を調べる際の基準を得るためにまず量論混合気を調べる。平坦バーナで作られた青炎では冷炎よりも燃料分解が盛んになる⁽²⁾。量論混合気では分解すべき燃料が希薄混合気の場合より多く、青炎が示す挙動は明確である。ただしその時間は短い。圧縮終わり温度を、着火遅れの温度依存性が負となる温度範囲に設定した。負の温度係数域圧縮自着火過程では、冷炎と青炎とが空間的、時間的に重なり合うことは少ない⁽¹⁰⁾。

図 1 にガスを採取しない場合の圧力と青色光・赤色光の履歴を示す。横軸は圧縮が完了してからの時間である。縦軸については、青色光・赤色光が検出されれば下に振るよう、圧力は上に振るよう描いてある。圧縮終わり温度は 744 K、圧縮終わり圧力は 0.98 MPa である。4.7 ms 付近から青色光が検出されはじめ、6.9 ms 付近から圧力が上昇しはじめる。その後、青色光と圧力の履歴に典型的な縮退が見られる。これは冷炎の特徴である。18 ms あたりから青色光は再び強くなり始めて、圧力も徐々にではあるが上昇しはじめる。24.5 ms では熱炎が発生して、赤色光が検出され、圧力も急激に

Fig. 1 Pressure, blue- and red-light emission histories of n-butane/air ignition at equivalence ratio $\phi=1.0$

Fig. 2 Pressure, blue- and red-light emission histories of n-butane/air compression when the sampling process was carried out

上る。圧縮が完了してから冷炎が発生するまでの遅れは冷炎着火遅れ τ_1 、冷炎が発生してから青炎が発生するまでは青炎着火遅れ τ_2 (冷炎期間)、青炎から熱炎までの遅れは熱炎着火遅れ τ_3 (青炎期間) である。圧縮が完了してから熱炎が発生するまでの遅れを全着火遅れ τ_T と呼ぶ。図 1 の圧縮自着火では $\tau_1 < (\tau_2 + \tau_3)$ となっており、負の温度係数域圧縮自着火の特徴を備えている。

図 2 は図 1 と同じ圧縮終わり温度・圧力までピストン圧縮して、着火誘導期でガス採取弁を開けたときの圧力、青色光・赤色光の履歴である。ガス採取弁を開いたために 22 ms 付近から圧力が下がる。熱炎の発生を意味する赤色光は検出されていない。ガスを取り出すと、それ以降前炎反応が進まないで、採取した位相が着火遅れのどの時期に相当していたかを判断しなければ

ならない。ここではガスを取り出す前・後回で、ガスを取り出さず熱炎にまで至らせ、全着火遅れ τ_T を計測して着火遅れの再現性を確認する。ガスを取り出したときには、圧力、青色光、赤色光の履歴を併せて見て、採取時期が本来の着火遅れ期間中のどの段階であったかを評価した。

図 1 とほぼ同じ圧縮終わり温度、圧力にそろえ、その着火誘導期でガスを順次採取したときのガス組成と一酸化炭素、二酸化炭素の比率 (CO/CO_2)、圧力、青色光・赤色光の履歴を図 3 に示す。再現性の程度はこの図からも知られる。青色光と赤色光については図 1 の再掲である。

ガス採取時期にあたる時刻 B あたりから冷炎が発生している。この時期に一酸化炭素をはじめとする生成物は検出されはじめる。時期 C には冷炎は自己縮退する。ホルムアルデヒドと水蒸気の濃度は冷炎縮退以降では飽和する。時期 F からはホルムアルデヒドは減少しはじめるのに対して、水素、水蒸気、一酸化炭素、エチレンと 1-ブテン濃度は増加する。自己縮退以降の一酸化炭素濃度は二酸化炭素よりも常に高く、その比率 (CO/CO_2) は単調に増加する。平坦バーナ青炎でも、冷炎に比べて燃料と酸素の消費が盛んになり、水素、水蒸気、一酸化炭素、エチレンは急激に生成される。図 3 の時期 F 以降でのガス組成履歴は平坦バーナ青炎とよく対応している。

Gaydon ら⁽¹¹⁾ は常圧下で発生させた低温炎を観察して、青炎を同定できるスペクトルとして HCO の発光を挙げている。ここでも 330 nm (HCO: Vaidya Hydrocarbon Flame Bands 相当) の発光をモノクロメータを介して観察した。図 4 がその結果で、330 nm の発光は上に振るよう描かれている。18.0 ms 以降で検出頻度が高くなる。青色発光はこの時期、再び強度を増している。最終的に現れる急激な圧力上昇は熱炎によるもの

Fig. 3 Species concentration profiles in n-butane/air ignition at equivalence ratio $\phi=1.0$, associated with pressure, blue- and red-light traces, End of compression: 740 K, 0.98 MPa

Fig. 4 Pressure, blue-light and 330 nm (HCO) emission histories of n-butane/air ignition at equivalence ratio $\phi=1.0$

である。図 3 では時期 F あたりから青色光が強くなり始めるので、この時期に青炎が発生していることになる。

3.2 希薄混合気でのガス組成と自発光履歴 n-ブタン/空気混合気の大気圧、25 °C での可燃希薄限界の燃料濃度は 1.8 vol % (当量比換算で 0.58) である⁽¹²⁾。ここで用いている急速圧縮機では負の温度係数域圧縮自着火炎が発生する希薄限界当量比は 0.3 付近にある⁽¹³⁾。当量比を 0.4 付近まで上げると着火遅れは安定するようになる。

当量比を 0.45 として図 1 とほぼ同じ圧縮終わり温度、圧力でピストン圧縮自着火させた。そのときの圧力、青色光・赤色光の履歴を図 5 に示す。青色発光は 1.9 ms 付近から検出されはじめる。量論混合気の図 1 と比較すると、全着火遅れは長いが、冷炎着火遅れ τ_1 は短くなっている。また、青色光の光電流値の最高値は図 1 の 4 分の 1 程度である。98.5 ms からは赤色光が検出される。量論混合気比べて熱炎の圧力上昇は緩慢であり、そのときの赤色光の光電流値も明らかに小さい。同じ圧縮終わり温度圧力であっても、当量比を低くすると青炎着火遅れ τ_2 が長くなることがわかる。

図 6 にガス組成、圧力、青色光・赤色光の履歴、ならびに一酸化炭素、二酸化炭素の比率 (CO/CO_2) を示す。青色光と赤色光は図 5 の再掲である。いずれの濃度履歴にも冷炎の縮退挙動が反映されている。一酸化炭素濃度は二酸化炭素よりも高い。燃料分解の状態を示す 1-ブテン、エチレン、水素の濃度は量論混合気よりも低い。時期 E から 1-ブテン以外の生成物は徐々に増え、青色光は強くなり始める。冷炎が自己縮退した後のホルムアルデヒドは時期 E に至るまではほぼ一定値で推移する。

当量比 0.4 の混合気を負の温度係数域で圧縮自着火させて 306 nm (OH: 306.4 nm System 相当) の発光をモノクロメータで観察した。その結果を図 7 に示す。

Fig. 5 Pressure, blue- and red-light emission histories of n-butane/air ignition at equivalence ratio $\phi=0.45$

140 ms 付近から青色光は強くなってゆき、このとき 306 nm の発光が検出される頻度は高くなる。ここでは示さないが、352 nm (O_2 : Schumann-Runge System 相当) や 330 nm (HCO : Vaidya Hydrocarbon Flame Bands 相当) の発光挙動もほぼ 306 nm のそれに近い。810 nm (H_2O : Vibration-Rotation Bands 相当) を観察した結果を図 8 に示す。この波長域も冷炎縮退以降で青色光が再び強くなるときに検出されはじめる。平坦バーナ青炎発光では 810 nm にピークが現れる。図 6 での時期 E 付近では青炎が発現していることになる。

3.3 熱炎着火に至らないときでのガス組成と自発光履歴 冷炎は発生するが、最終的に熱炎に至らない状況を圧縮終わり圧力を調節することで作る。まず、熱炎が発生する下限値を探す。つぎに熱炎が発生し、かつ安定な着火遅れが得られる最も低い圧力を探

Fig. 6 Species concentration profiles in n-butane/air ignition at equivalence ratio $\phi=0.45$, associated with pressure, blue- and red-light traces. End of compression: 734 K, 1.01 MPa

す。青炎反応の圧力依存性は冷炎反応よりも大きい(14)。そのため圧力の違いは冷炎よりも青炎に対して大きく出るが、熱炎を発生させない圧力と熱炎を発生させる圧力との差はなるべく小さい方が冷炎の状態を変えない。そこで微細な圧縮終わり条件の調整を可能にし、着火遅れを安定にするため当量比を0.65にまで上げる。また、それには当量比差によるガス組成履歴差を知る意味もある。

当量比0.65についても、圧縮終わり温度と圧力を当量比0.45の図5と量論混合気の図1に近くなるように設定した。そのときの圧力、青色光・赤色光の履歴を図9Aに示す。圧縮終わり圧力と温度の平均値は0.93 MPa, 727 Kである。冷炎着火遅れ τ_1 は4.5 msであり、29 ms付近から再び青色光は強くなり始める。36.7 msから赤色光が検出される。これと圧縮終わり温度をほぼ同じとして、圧縮終わり圧力のみを0.71 MPa付近まで下げると、熱炎は発生しなくなった。図9Cにそのときの圧力、青色光と赤色光履歴を示してある。圧

縮終わり温度の平均値は722 Kである。青色光と圧力履歴から4.5 ms付近で冷炎が発生していることがわかる。赤色光は検出されず、冷炎発現以降に圧力上昇はない。圧縮終わり圧力を0.74 MPa付近まで上げると安定な着火遅れが得られるようになる。そのときの履歴を図9Bに示す。圧縮終わり温度の平均値は725 Kである。そのときの冷炎着火遅れ τ_1 は6.3 msであり、赤色光は95.8 msから検出される。同じ圧縮終わり温度であっても、圧力を下げると青炎着火遅れ τ_2 が長くなる。

図10にはそれぞれの条件で圧力、ガス組成履歴と一酸化炭素、二酸化炭素の比率(CO/CO_2)を示す。0.74 MPaの時期 χ までのガス組成履歴は0.71 MPaの時期 γ までとほぼ等しい。0.71 MPaでは時期 γ と時期 η とのガス組成はほとんど変わらない。最終的に熱炎に至る0.74 MPaでは、青炎期間である時期 δ でホルムアルデヒドを除き中間生成物質濃度は冷炎縮退期のそれらを上回る。このような挙動は0.93 MPaでの時期 β でも見られる。青炎期間ではホルムアルデヒド以外の中間生成物質の生成が盛んになる。0.93 MPaにおける時期 β や0.74 MPaにおける時期 δ での一酸化炭素、

Fig. 7 Pressure, blue-, red-light and 306 nm (OH) emission histories of n-butane/air ignition at equivalence ratio $\phi=0.4$

Fig. 8 Pressure, blue-, red-light and 810 nm (H_2O) emission histories of n-butane/air ignition at equivalence ratio $\phi=0.4$

Fig. 9 Pressure, blue- and red-light emission histories under n-butane/air flammable/nonflammable critical conditions at equivalence ratio $\phi=0.65$

Fig. 10 Species concentration profiles under n-butane/air flammable/nonflammable critical conditions at equivalence ratio $\phi=0.65$

二酸化炭素, ホルムアルデヒド, 水蒸気の濃度は当量比 0.45 や 1.0 とほぼ同じ水準にまで達する. これらの物質はいずれも酸化物であり, 特殊な場合を除いていずれも生成時に発熱反応を伴う. 水素, エチレンと 1-ブテンの濃度は当量比 0.45 の熱炎直前の値よりは高く, 当量比 1.0 よりも低い. これらの物質は燃料分解の状況を示す. 平坦バーナ青炎の温度は当量比によらず 850 K 付近⁽²⁾であり, 実機での熱炎直前の温度は 900 K 弱である⁽¹⁵⁾. 酸化物の濃度が最終的にほぼ同じ濃度になることとともに, 青炎の状況は当量比に影響されないことを示している.

青炎の発生が遅れるのは, 圧縮終わりの条件が同じであるが当量比が低い場合と, 当量比と圧縮終わり温度は同じであっても圧縮終わり圧力が低い場合である. この二つの場合には, 圧縮完了時点で混合気に含まれる燃料の量が共に少ない. 紫外域の発光や 1-ブテン濃度の増加などは青炎の強力な燃料分解能力を示しており, 燃料量が多いと青炎が発生しやすいのは, そのためであると示唆される.

熱炎が発生しない 0.71 MPa では, 一酸化炭素と二酸化炭素は生成されるものの CO/CO_2 比はほぼ同じ値で推移する. これに対して, 最終的に熱炎に至る 0.74 MPa や 0.93 MPa では徐々に増加して行く. 図 7 では冷炎が縮退した後から, 頻度は低いものの 306 nm の発光が検出され, この時期には OH のようなラディカルの一時的な余剰が繰り返される. これらのラディカルは燃料の CO への酸化に使われるのであろう. 冷炎縮退後にすでに熱炎のための準備が行われ, そのわずかな準備の有無が熱炎着火実現の成否を決めている.

4. おわりに

希薄 n-ブタン/空気混合気を負の温度係数域でピストン圧縮低温着火させて, その着火誘導期でのガス組成と発光を調べた.

ここで分析した一酸化炭素, ホルムアルデヒドなど中間生成物質は冷炎が発生する時期から検出されはじめる. 冷炎が自己縮退したときには, これらの濃度変化は小さくなる.

冷炎が縮退した後, 青色光が再び強くなりはじめると 330 nm (HCO: Vaidya Hydrocarbon Flame Bands 相当), 352 nm (O_2^* : Schumann-Runge System 相当) や 306 nm (OH: 306.4 nm System 相当) の紫外域発光と 810 nm (H_2O : Vibration-Rotation Bands 相当) の検出頻度が高くなる. この時期にエチレン, 水素, 1-ブテンの濃度は急に上がる. これら着火誘導期での自発光とガス組成の履歴は, 混合気希薄の程度が変わっても同

じ傾向となる。また平坦バーナ青炎でのものとも一致する。

当量比が高くなるに従って着火誘導期での水素、エチレン、1-ブテンの濃度は高くなる。これに対して一酸化炭素、二酸化炭素、ホルムアルデヒド、水蒸気の濃度はほぼ同じ水準となる。当量比 0.45 の混合気であっても着火誘導期の一酸化炭素濃度は二酸化炭素濃度よりも高い。最終的に熱炎に至る場合には、着火誘導期の一酸化炭素、二酸化炭素の比率 (CO/CO_2) は単調に増加するが、最終的に熱炎に至らない場合には CO/CO_2 の値はほぼ一定値をとる。着火の真のトリガーがどういふところにあるかということを示唆する情報であると考え。ピストン圧縮自着火まえ過程でガス組成履歴は過濃な混合気を用いる平坦バーナ低温度炎のそれとほとんど等価であり、平坦バーナ低温度炎の有用性が確認できる。

参 考 文 献

1. National Bureau of Standards, Technical News Bulletin, 37-8, (1953), 113.
2. 野勢 正和・古谷 正広・太田 安彦, 機論, 64B-627, (1998), 341.
3. Agnew, W. G. and Agnew, J.T., 10th Symp. on Comb., (1965), 123.
4. 柳原 弘道, 機論, 63B-606, (1997), 724.
5. 古谷 正広・川島 一仁・太田 安彦, 機論, 62B-59, (1996), 1240.
6. Pipenberg, K. J. and Pahnke, A. J., Ind. Eng. Chem., 49, (1957), 2067.
7. 古谷 正広・太田 安彦, 機論, 60B-571, (1994), 1074.
8. Ohta, Y., Hayashi, A. K., Fujiwara, T. and Takahashi, H., Progress in Astronautics and Aeronautics, 113, (1988), AIAA, 225.
9. Kojima, S., Combustion and Flame, 87-136, (1994), 87.
10. 古谷 正広・太田 安彦・小松 賢二, 機論, 59B-559, (1993), 946.
11. Gaydon, A. G. and Moore, N. P., Proceedings of Royal Society (London), Series A, 233-184, (1955), 184.
12. 辻 廣, 機械の研究, 28-7, (1976), 907.
13. 福田 聡史・西村 佳晃・日比野 光宏・古谷 正広・太田 安彦, 機講論, No. 943-1, (1994), 229.
14. 太田 安彦, エンジンテクノロジー, 10, 2-5, (2000), 山海堂, 94. Ohta, Y. and Takahashi, H., Progress in Astronautics and Aeronautics, 88, (1983), AIAA, 38.
15. Furutani, M., Ohta, Y., Kono, M. and Hasegawa, M., COMODIA 98, (1998), 173.