ジメチルエーテルを用いた予混合圧縮自着火(HCCI)機関における
低温酸化過程の機構検討*山田 裕之^{*1}, 須崎 光太郎^{*1}, 手崎 衆^{*2}A Study of Low Temperature Oxidation in Homogeneous Charge
Compression Ignition (HCCI) Engine with Dimethyl EtherHiroyuki YAMADA, Kotaro SUZAKI and Atsumu TEZAKI^{*3}^{*3} Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan

Oxidation of dimethyl ether (DME) has been studied in motored internal combustion engine compression cycles. By applying a quadrupole mass spectrometer at reduced ionization energies to monitor the exhaust gas composition, it was found that fuel consumption is limited at relatively constant extent in certain ranges of intake gas temperature and fuel-air ratio of the low temperature oxidation (LTO) regime, which is in good agreement with simulations using Curran's kinetic mechanism. It is suggested that inhibition of chain branching by piled up HCHO is responsible for this behavior. The features appeared in experiment and calculation can be explained by simplified LTO of DME and HCHO oxidation.

Key Words: Ignition, Internal Combustion Engine, Chemical Reaction, Low Temperature Oxidation, HCCI, Quadrupole Mass Spectrometer, Dimethyl Ether

1. 結論

近年の地球資源の枯渇、環境保護への関心の高まりにより、内燃機関においても更なる高効率化、低公害化への要求が高くなっている。その中で予混合圧縮自己着火(以下 HCCI)機関が近年注目を集めているがこの HCCI 機関では、火花点火機関やディーゼルサイクル機関と違い、自着火の時期を制御する必要がある。

HCCI 機関に関する研究は、排気ガス特性、燃焼特性の評価^{1,2,3}, 着火の制御及び運転領域拡大の可能性の検討^{4,5,6}, 筒内可視化⁷, 燃焼中の化学種の計測⁸等、様々な研究が近年非常に盛んに行われている。Westbrook によると HCCI 機関において、自着火は冷炎反応の発熱により熱炎が発生する温度に至り発生するため、冷炎反応は自着火に大きな影響を与える⁹。

そこで、本研究ではこの冷炎反応に注目し、四重極型質量分析器を用いて冷炎反応による燃料消費、生成物の測定と共に提唱されている反応機構を用いた計算と実験結果を比較することで、冷炎反応を支配する低温酸化過程の機構を検証することを目的とする。四重極型質量分析器は構成原子数の大きな分子も計測可能

なので、低温酸化過程の観測に有効であるが、通常は冷炎に続き熱炎が発生するため、冷炎による生成物を計測するためには、筒内からサンプリングを行う必要がある。本研究では、図1のように熱炎が発生しない条件でその排気を観測することにより、系に対する影響を与えずに冷炎反応の分析を行うこととした。

Fig. 1 Pressure and heat release profiles in compression cycles of DME/air mixtures, (a) thermal flame condition, (b) cool flame only. ϕ : Equivalence ratio.

* 原稿受付 2002年4月8日。

^{*1} 東京大学大学院。^{*2} 正員, 東京大学大学院 (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)。

E-mail: yamada@comb.t.u-tokyo.ac.jp

燃料は、ジメチルエーテル(CH_3OCH_3 , 以下 DME)を用いた。DME はエーテル構造を持っているが、酸素原子は結合を作ったとき、炭素原子(sp^3)と同様の電子配置をとる。従って結合角は炭素原子の場合とほぼ等しく、一般の炭化水素と同様な低温酸化過程をたどる。また化学合成が可能であると共に、発火点の低さから自着火を起こしやすく、HCCI 機関の燃料として注目されている。さらにその構造の単純さのため、低温酸化過程は比較的簡単であり、詳細反応機構も提唱されており、その機構を用いて実験結果と比較する。

2. 実験方法

2・1 実験装置 本研究で用いたエンジンの諸元を表 1 に、実験装置を図 2 に示す。圧縮着火式エンジンをモーターで駆動し、常時 600rpm を保つ。吸気は吸気ヒーターを使って加熱し、吸気、圧縮行程における熱損失を低減するため、エンジン本体も 120℃程度に加熱した。燃料の DME の流量調整はマスフローコントローラーで行い、排気管にサンプリング用のパイプをつけ質量分析器に導入する。当量比はインテークマニホールドに取り付けられた熱電対による吸気温度、筒内圧センサーによる吸気終了時の圧力、マスフローコントローラーによる燃料量より計算した。質量分析器は四重極型の ANELVA 製 M-400GA-DTS を用いた。質量分析器内は 1×10^{-4} Pa 程度まで減圧しているため、質量分析器内に導入できる流量は非常に少なく、その流量のみではタイムラグが大きくなる。それを防ぐためにサンプリングパイプ入り口にオリフィスを設けるとともに、ポンプで減圧する事により、サンプリングパイプ入り口から質量分析器への流れをつくり、かつパイプ内圧を下げることににより、応答性のよい実験環境を構築した。

測定対象とした物質は DME、ホルムアルデヒド、酸素、 CO 、 CO_2 、 H_2O の 6 種類。その中で DME、ホルムアルデヒド、酸素は定量化を行った。それ以外の物質は定性的な計測のみを行った。定量化の手法は、DME は吸気を加熱しない状態でエンジンに一定濃度の DME を流して、排気をサンプリングすることで校正を行った。酸素も同様な条件で空気中の酸素濃度 (20.95vol%) で行った。ホルムアルデヒドはあらかじめ用意したサンプルガスを直接質量分析器で観測し校正した。なお、electron impact のイオン化エネルギーは 12eV ですべての実験を行った。図 3 に示すように、このレベルのエネルギーでは DME の fragment の影響はほとんど無い。また通常 CO は質量数が等し

く、空気中に多量に存在する N_2 により信号が埋もれてしまい観測できないが、この条件ではイオン化エネルギーの違いにより (CO :14.0eV, N_2 :15.8eV) 信号のほとんどが CO によるものになるため、観測が可能である。

Table 1 General specifications of test engine.

Type of engine	4-stroke side valve HCCI
Cooling system	Air cooled
Number of cylinders	1
Bore $\times$ Stroke	64 $\times$ 46[mm]
Compression ratio	6.84

Fig. 2 Experimental apparatus.

Fig. 3 Fragment ion signals from DME at various ionization energies.

2・2 低温酸化過程の概要 炭化水素の酸化過程は高温時(1000K 以上程度)と低温時(700K~1000K 程度)で大きく異なる⁽¹⁰⁾。高温時は炭化水素から水素が引き抜かれた alkyl ラジカル(R)が生成された後、次々と結合が切れて原子数の少ない分子へと分解されてい

く、また、OH, H, O が関わる連鎖反応機構によって急加速的に反応が進行する。

それに対して、低温時は、alkyl ラジカル(R)が生成された後、次に結合を切るだけの十分なエネルギーが得られず、また OH 等の活性ラジカルが殆ど存在できないため、酸素分子との再結合によって alkyl peroxy ラジカル (ROO) を生成し、その後環状の遷移状態を経由する内部異性化を経て分解あるいは次の酸素付加へと進んでいく。内部異性化の際に 6 員環構造がもっともバリアが低く有利であるため、エタンとプロパンでは自着火温度が大きく異なる。また、alkyl ラジカルへの O_2 の付加反応は平衡反応であり、この平衡は高温になると $R+O_2$ に偏るため、ある範囲で高温ほど反応が進まなくなる negative temperature coefficient を持つ。

Fig. 4 Generalized low and high temperature oxidation pathways of hydrocarbon fuels.

Fig. 5 Experimental and calculated maps of hot flame combustion limit. ϕ : Equivalence ratio. Curran mechanism was used for the calculation.

2・3 反応計算 DME の燃焼過程における詳細反応機構の代表的なものとして、Curran らによるもの⁽¹¹⁾ (化学種数 78, 素反応数 336)がある。飯田らは Curran の機構を用いた計算による冷炎の発生時期が彼らの実験および Pfahl らのショックチューブでの実験結果⁽¹²⁾⁽¹³⁾とよい一致を示すと報告している⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。従って本研究では、この Curran の機構について実験で使用したエンジンと同様の体積変化を与え、CHEMKIN II の Senkin⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾により、断熱、空間 0 次元の化学動力学計算を行った。その中で当量比と吸気温度の組み合わせを種々に変え、熱炎の発生の有無を調べ燃焼限界を求めた結果、および実験による低当量比側の燃焼限界を図 5 に示す。燃焼範囲が熱損失の影響で Curran の機構による計算結果より狭くなっているが、下限当量比が吸気温度にあまり依存しないという特徴は、実験、計算共に確認できる。

Fig. 6 Species consumption/generation relative to initial amount of DME as a function of equivalent ratio, (a) DME consumption, (b) HCHO generation. Intake gas temperature = 414K.

Fig. 7 Species mole fractions at the exhaust as a function of equivalence ratio, (a) O_2 , (b) CO, (c) H_2O , (d) CO_2 . Intake gas temperature = 414K.

3. 結果

図6は吸気温度 414K 一定の条件における DME, ホルムアルデヒドの反応割合 (DME の場合は、消費された DME/投入した DME, ホルムアルデヒドの場合は、生成したホルムアルデヒド/投入した DME) を当量比に対して表している。実験においては当量比 0.58 付近で熱炎 (高温燃焼) が発生するがその条件におけるデータは採取していない。熱炎に至るまでは、当量比に

よらず 30%程度の DME が消費されること、すなわち 30%程度の燃料が消費された時点で、燃料、酸素共に大量に残っているにも関わらず反応が停止すること、消費された DME と生成されたホルムアルデヒドはほぼ 1 : 1 になることが判る。実験と同一の条件であるエンジン回転数 600rpm での計算では前記のように実験より低い当量比で熱炎に至り、DME の反応割合は 1 になると共に、ホルムアルデヒドは消滅するが、熱炎が発生しない領域においては、定量的にも実験結果とよい一致を示す。また、1200rpm における計算結果では 600rpm と比較して熱炎が発生する当量比が異なるが、冷炎のみ発生する条件においてはほぼ同じ割合の燃料の消費、ホルムアルデヒドの生成が見られる。図7は図6の条件における O_2 , CO, H_2O , CO_2 の実験、及び計算結果を示す。ここで、 O_2 以外の3種類は定量化を行っていないので、計算結果に対するフッティングである。いずれの物質も DME, ホルムアルデヒド同様、熱炎が発生しない領域では計算と良く一致する。

Fig. 8 Species consumption/generation relative to initial amount of DME as a function of intake gas temperature. (a) DME consumption, (b) HCHO generation.

図8に吸気温度を変えた場合の実験結果を示す。DME, ホルムアルデヒド共に、反応割合に対する当量比の影響はあまり見られない。計算において、吸気温 350K 付近を越えると急激に反応が進行していること

が判るが、この温度は当量比を適当に選ぶことにより熱炎を発生させることができる最低吸気温度と概ね一致する。また、当量比が高いほど低い吸気温度で熱炎が発生し反応が完了する。実験結果では反応進行度の立ち上がりの吸気温度が計算よりやや高温側にあり、この吸気温度も実験における当量比を適当に選ぶことにより熱炎を発生させることができる最低吸気温度と概ね一致する。この立ち上がりの反応進行度の変化が計算と比較すると鈍っているが、これは熱損失による温度不均一のため、反応が進行する体積が徐々に増加するためと思われる。

4. 考察

図9に Curran の機構における DME の分解過程を示す。圧縮過程初期の温度が低い条件においては、OH が非常に少ないため、 O_2 等と反応し CH_3OCH_2 が生成するが、OH が増加すると反応(1)が主となる。

その後の過程は

となる。反応(2)の O_2 付加、反応(3)の異性化の後反応(4)と反応(5)が競争する。反応(4)に至る場合は一連の反応により OH の数の増減はない。反応(5)の second O_2 addition の後は、反応(6)、反応(7)の分解により2つの OH を生成するので、この経路はラジカルを増加させる chain branching である。

高温側では CH_3OCH_2 の直接熱分解反応(8)が反応(2)と競争するようになる。

これは比較的不活性な化学種のみを生成する termination として働く。以上をまとめると、DME の低温酸化過程は多くの並行反応、連続反応が cycle を形成する連鎖反応である。連鎖担体である OH の数を増加、保存、減少させる3つの経路が存在し、それらへの分岐比により、連鎖の進行、停止が決まる。

Fig. 9 Oxidation pathway of DME in Curran scheme

Fig. 10 Branching index (Number of OH increase at a cycle of chain reaction) of DME oxidation in Curran mechanism.

図 10 は一連の chain cycle を 1 周することによる OH の増加率を温度の関数として示す。この中では一連の分解反応は速やかに進行すると仮定している。これによると、低温では熱的に有利な OH を増加させる経路のみとなり増加率はほぼ 1 である。しかし低温では、一連の分解反応の進行が遅く反応(1)~(8)以外の OH を減少させる termination のため反応はそれほど進行しない。高温になると、OH を増加させる経路内の反応(2), (5)が持つ negative temperature coefficient の影響で、OH を増加させる経路への分岐率が下がるため、OH を減少させる経路との競争となり、増加率は低下する。そして、850K を越えると増加率が負の値をとるため、一連の分解過程によって OH が減少するため反応は停止すると予想される。

図 11 は吸気温度 430K において DME 添加量 1~10%の各条件で計算した OH 濃度履歴をそのときの筒内温度で示したものである。これによると、どの条件でも反応が開始される(OH の増加が確認できる)温度は 710~730K の範囲でありほぼ一定と見なせる。従って、圧縮による温度上昇により約 720K に到達しないと反応は開始しない。これ以下の温度では反応(7)等の熱分解反応の絶対速度が小さく、反応(1)~(8)に含まれていないラジカル再結合等の停止反応が勝っているものと考えられる。そして、反応が開始されると、低温酸化反応による発熱が起きるので、当量比を選ぶことによって熱炎を起こすことができる。従って実験で確認されたように、吸気温度が熱炎を発生させることが可能な最低吸気温度を超えないと反応が進行しない。

また、図 10 によると条件によらず反応が停止する、すなわち OH が減少を開始する温度は 850K で一定となるはずであるが、図 11 によるとこの温度は条件により 780~900K と大きな差ができる。OH が減少を

始める温度が 850K を越えることは OH を増加させる経路が $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$ で滞留することで説明できるが、OH が減少する温度が 850K を下回することは説明できない。従って反応(1)~(8)のみでは低温酸化過程における OH の増減を議論するのに不十分である。

Fig. 11 OH concentration as a function of temperature. Intake gas temperature 430K, DME 1-10%.

Fig. 12 Profiles of temperature, OH concentration and OH generation rate as a function of crank angle. Intake gas temperature 395K, initial DME mole fraction = 3%.

図 12 は吸気温度 395K, DME3%における計算結果の OH 濃度、及び反応(0)から(8)までの反応から計算した OH の生成速度とそれに下記の反応(9)を加えた生成速度である。

反応(9)は、この温度領域ではその後 OH を再生しないため、OH を単純に減少させる反応である。この反応を加えないと OH の生成速度は常に正の値をとり実際の OH の増減と矛盾する。それに対し反応(9)を加えるとおよそ OH の増加する領域において生成速度は正の値をとり、OH が減少する領域においては負の値をとる。従って反応(0)～(9)までにより、DME の低温酸化過程における OH の増減は示される。

DME の減少に関わる一連の過程は下記の(1)', (9) 式に簡略化して示すことができる。

ここで α は一連の分解過程による OH の増加率、 β はホルムアルデヒドの生成率である。 α 、 β は反応(2)～(8)の速度定数から温度毎に一意に決まる。Fig 9 の値は $(\alpha-1)$ となる。この時 OH の生成速度は次の様に表すことができる。

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = \{(\alpha-1)k_1[\text{DME}] - k_9[\text{HCHO}]\}[\text{OH}]$$

つまり、この式の右辺[OH]にかかる係数(以下進行係数と呼ぶ)が正の間だけ OH は増加し反応は進行する。反応が停止する点は、進行係数が 0 となる時であり、

$$\frac{[\text{HCHO}]}{[\text{DME}]} = \frac{(\alpha-1)k_1}{k_9}$$

となる。 $(\alpha-1)$ は図 10 より温度のみの関数であるが、低温酸化過程が活性な温度領域が非常に狭いことを考えると定数と見なせる。また、 k_1 、 k_9 それぞれは温度の強い関数であるが、比で考えると先ほど同様ほぼ定数と見なせる。従って、初期条件とは関係なく DME 濃度とホルムアルデヒド濃度の比がほぼ一定となったところで反応は停止する。

また DME、ホルムアルデヒドの増減は

$$\frac{d[\text{DME}]}{dt} = -k_1[\text{DME}][\text{OH}]$$

$$\frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = (\beta k_1[\text{DME}] - k_9[\text{HCHO}])[\text{OH}]$$

と示せる。これを時間に依らない式とするための変数変換を行うと、下記に示す様になる。

$$\frac{dy}{dq} = \beta - \frac{k_9}{k_1}(1-q)y$$

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

$[\text{DME}]_0 = \text{DME 初期濃度}$

冷炎反応が活性な 720K から 850K における β の温度依存性は比較的少なく、定数と考えても良い。したがって、ホルムアルデヒドの生成率 y は DME の消費率 q のみに依存し初期条件によらない。以上より実験、および計算で確認された初期条件によらず反応が同程度進行した時点で、冷炎反応が停止する特徴を説明できる。

また、この微分方程式を y について解くと、

$$y = \beta \exp\left\{-\frac{k_9}{k_1}\left(q - \frac{1}{2}q^2\right)\right\} \times A$$

$$A = \int_0^q \exp\left\{\frac{k_9}{k_1}\left(q' - \frac{1}{2}q'^2\right)\right\} dq'$$

となる。冷炎反応が開始される 720K においては $k_9/k_1=2.4$ 、 $\beta=1.3$ であるので、図 13 にこれらの値を用いて y を数値的に求めた結果、及びこの y から求めた無次元化進行係数 $D(q)$ を示す。この無次元化進行係数は

$$D(q) = (\alpha-1) \frac{k_1}{k_9}(1-q) - y$$

と定義した。これは進行係数を $[\text{DME}]_0$ 及び k_9 で無次元化した値であり、進行係数が 0 となる条件で $D(q)$ も 0 となる。図 13 によると、全域にわたり $y=q$ であり、消費される DME と生成するホルムアルデヒドが 1:1 であるという実験結果を説明できる。

また図 13 によると、 $D(q)=0$ となるとき q の値は 0.22 である。実験結果で反応が停止するのは $q=0.3$ 程度であり概ね一致する。

Fig. 13 $y(\text{HCHO}/\text{DME}_0)$ and $D(q)$ (non dimensional chain branching index) as a function of q (consumed DME/DME_0).

5. 結論

四重極型質量分析器を用いて、DME を燃料とする予混合圧縮着火機関の筒内での低温酸化反応を排気より観測すると同時に、Curran の反応機構を用いた計算を行った。両者は次の様な点で定量的にもほぼ一致した特性を示す。熱炎発生直前の条件までは、燃料消費は部分的で、排気中にはホルムアルデヒドが当量比に関わらず、ほぼ一定の割合で生成される。また、消費される DME と生成されるホルムアルデヒドの割合はほぼ 1:1 となる。

この様子は簡略化した DME の分解過程および、ホルムアルデヒドと OH との反応で示すことができる。冷炎反応が活性である温度領域が狭いため、反応が停止するときの DME とホルムアルデヒドの濃度の比は初期条件によらない定数のみで決定される。

同様にホルムアルデヒドの投入した DME に対する生成割合 (y) は、投入した DME に対する消費された DME の割合 (q) の関数として示すことができ、 $y=q$ となる。

反応が停止するときの q の値はこの簡略化した計算では 0.22 であるのに対して実験では 0.3 程度であり、概ね一致する。

文献

- (1) 金野満・梶谷修一・陳之立・鈴木喜博, 機論, 67-659 B (2001), 241-246.
- (2) 小熊光晴・町田英之・嶺岸澄貴・金野満・梶谷修一, 機論, 66-648 B (2000), 321-327.
- (3) 田大秀・石井和明・佐藤進・飯田訓正, 第 39 回燃焼シンポジウム前刷集, (2001), 247-248.
- (4) 島崎直基・宮本武司・赤川久・辻村欽司, 機論, 66-651 B (2000), 275-281.
- (5) 酒井学・飯田訓正, 機論, 67-659 B (2001), 1842-1848.
- (6) Azetsu, A., Kim, K.O., Oikawa, C., Proceedings of the 4th JSME-KSME Thermal Engineering Conference, 3(2000), 412-417.
- (7) 河原伸幸・富田栄二・加賀城央, 第 39 回燃焼シンポジウム前刷集, (2000), 225-226.
- (8) 磯貝鉄也・酒井雄作・木下勝之・石川理恵・野勢正和・古谷正広, 太田安彦, 第 39 回燃焼シンポジウム前刷集, (2001), 243-244.
- (9) Westbrook, C. K., Twenty-eighth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, (2000), 1563-1577.
- (10) Pilling, M. J., *Low-temperature Combustion and Autoignition*, Volume 35 of series 'Comprehensive Chemical Kinetics', (1997), Elsevier, Amsterdam.
- (11) Curran, H. J., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Dagaut, P., Boettner, J. C., Cathonnet, M., International Journal of Chemical Kinetics, 30 (1998), 229-241.
- (12) Pfahl, U., Fieweger, K., Admeit, G., Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, (1996), 781-789.
- (13) Pfahl, U., Admeit, G., SAE970897, (1997).
- (14) 小山崇・茨木康充・飯田訓正, 機論, 67-657 B (2001), 165-171.
- (15) 小山崇・茨木康充・飯田訓正, 機論, 67-657 B (2001), 172-179.
- (16) Kee, R. J., Rupley, F. M., Miller, J. A., Sandia report, SAND87-8215B, UC-4, (1994).
- (17) Lutz, A. E., Kee, R. J., Miller, J. A., Sandia report, SAND87-8248, UC-401, (1995).
- (18) Kee, R. J., Rupley, F. M., Miller, J. A., Sandia report, SAND89-8009B, UC-706, (1995).