ディーゼル噴霧火炎内のすす生成に関する化学反応論的解析*

伊藤 貴之^{*1}, 保坂 智史^{*2}
千田 二郎^{*3}, 藤本 元^{*3}

Detailed Kinetic Analysis for Soot Formation in a Diesel Jet Flame

Takayuki ITO, Tomofumi HOSAKA,
Jiro SENDA^{*4} and Hajime FUJIMOTO^{**}Department of Mechanical Engineering, Doshisha University,
1-3 Miyakodani, Tatara, Kyotanabe-shi, Kyoto, 610-0321 Japan

This work investigates the soot formation process in a diesel jet flame using a detailed kinetic soot model implemented into the KIVA-3 V multidimensional CFD code. The numerical model is based on the KIVA code which is modified to use CHEMKIN as the chemistry solver. The detailed soot model used is based on the method of moments, which begins with fuel pyrolysis, followed by the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons, their growth and coagulation into spherical particles, and finally, surface growth and oxidation of the particles. The model can describe the spatial and temporal characteristics of soot formation processes such as soot precursors distributions, nucleation rate and surface reaction rate. The calculation results show that the soot particles are formed to surround the soot precursor formation region and to extend downstream. It is also found that the dominant soot growth process differs by the region in the fuel jet. The particle inception is fast around the central region of the jet, and C_2H_2 surface reaction rate becomes higher toward the periphery of the jet.

Key Words: Diesel Engine, Combustion, Chemical Kinetics, Soot Formation, Computational Fluid Dynamics

1. 結 論

ディーゼルエンジンは熱効率が高く、地球温暖化の原因となる CO_2 排出量の点で他の熱機関を圧倒するにもかかわらず、微粒子状物質および窒素酸化物の排出など、解決すべき問題が多く残されている。特に、ディーゼル噴霧燃焼場における微粒子状物質の生成は物理的過程と化学的過程が絡み合う複雑な現象であり、その生成・成長過程は十分に解明されたとは言えない。しかしながら、エンジンからの微粒子排出低減には筒内での燃焼状態と微粒子生成過程の相関を詳細に調べることが不可欠であり、これまでに多くの実験および数値解析が行われている。

近年のレーザ計測技術の発展により、ディーゼル噴霧燃焼場におけるすす生成過程の詳細が明らかにされつつある。小酒ら^①はレーザ誘起赤熱法(LII)およびレーザ誘起散乱光法(LIS)を自由噴霧火炎に適用し、自由噴霧火炎断面内の相対すす濃度、相対すす粒

径、相対すす数密度の2次元分布を測定している。その結果、噴霧火炎中心領域ではすすの生成が開始される領域であるため、小粒径・高数密度のすすが確認され、火炎先端周囲領域では凝集・合体により、大粒径・低数密度のすすに成長していることが明らかとなった。更に、相澤ら^②は僅かな時間差を設けた紫外光および赤外光レーザにより、すす前駆体である多環芳香族(PAH)のレーザ誘起蛍光法(LIF)とLIIの同時2次元計測を行い、すす粒子からのLIIシグナルはPAHからのLIFシグナルが観測される領域の周囲に分布し、下流方向へ広がって行くことを明らかにしている。

一方、ディーゼル燃焼シミュレーションにおけるすす生成予測は現象論モデルによるものが殆どである^{③④}。現象論モデルでは、核生成や凝集、表面反応などのすす生成の諸過程を詳細に追跡することは困難である。これに対し、混合気組成、温度が均一な場においては、詳細な化学反応過程を考慮したすす生成特性の解析が可能になりつつある^{⑤⑥}。そこで本研究では、これらの化学反応過程を考慮した詳細すす生成モデルを多次元CFDに組み込み、ディーゼル噴霧火炎内におけるすす生成過程の解析を行った。

* 原稿受付 2004年2月5日。

^{*1} 正員、同志社大学大学院工学研究科(〒610-0321 京田辺市多々羅都谷1-3)。^{*2} 学生員、同志社大学大学院工学研究科。^{*3} 正員、同志社大学工学部。

E-mail: jsenda@mail.doshisha.ac.jp

2. 計算手法およびモデル

本研究では、草鹿ら⁹⁾と同様に多次元流体解析コード KIVA-3V[®]に反応解析コード CHEMKIN[®]の一部を直接組み込むことで、詳細反応を考慮した多次元シミュレーションを可能とした。両コードの結合は KIVA における各計算タイムステップにおいて、各計算格子内の化学種濃度、温度、圧力などの熱力学情報を CHEMKIN へ受け渡し、CHEMKIN で計算された化学種濃度変化量を KIVA へ返すことで実現される。

2.1 燃焼モデル

計算格子内において、燃料蒸気、酸化剤および燃焼生成物は分子レベルで均一に混合しているとは限らず、化学反応速度と乱流混合速度の関係を記述する燃焼モデルが必要とされる。本研究では Kong らのモデル¹⁰⁾を一部修正して使用した。以下にその概略を述べる。

本モデルでは、反応速度は乱流特性時間と反応特性時間から決定される。各化学種の反応特性時間は完全均一条件下において、化学種濃度が平衡状態に達するまでに必要とされる時間であり、乱流特性時間は渦塊の崩壊に要する時間として決定される。ここで乱流特性時間は全化学種に対して同一に与えられるが、反応特性時間は各化学種によって異なり、化学種 i の生成速度は次式で表される。

$$\omega_i = \frac{Y_i^* - Y_i}{\tau_{kin,i} + f\tau_{turb}} \quad (1)$$

ここで、 Y_i は化学種濃度、 Y_i^* は瞬時局所平衡濃度、 τ_{ki} は反応特性時間、 τ_{tb} は乱流特性時間であり、乱れエネルギー k と消散率 ϵ を用いて、 k/ϵ に比例する形で表される。また、 f は燃焼の進行度によって 0~1 まで変化する値であり、Kong ら¹⁰⁾に従って与えた。ここで完全な化学反応律速の場合、乱流特性時間が無視でき、式(1)は次式のように表される。

$$\omega_{kin,i} = \frac{Y_i^* - Y_i}{\tau_{kin,i}} \quad (2)$$

また、反応律速での化学種の生成速度は CHEMKIN による解を用いると、次式でも表される。

$$\omega_{kin,i} = \frac{Y_i' - Y_i}{dt} = \frac{\Delta Y_i}{dt} \quad (3)$$

ここで、 dt は KIVA の時間刻み、 Y_i 、 Y_i' はそれぞれ、CHEMKIN 計算ルーチンの実行前後での化学種濃度で

ある。式(2)、(3)より、各化学種の反応特性時間と平衡濃度の関係は次式となる。

$$\tau_{kin,i} = \frac{Y_i^* - Y_i}{\Delta Y_i} dt \quad (4)$$

ここで、タイムステップ毎に各化学種の瞬時局所平衡濃度を求め、それぞれの反応特性時間を決定すると、計算時間が膨大になるため、以下の2つの仮定を設ける。

- (1) すべての化学種の反応特性時間は燃料種のものと同じ。
- (2) 燃料はたとえ燃料過濃条件下においても、反応開始直後に熱分解反応等により、中間生成物へと変化してゆくため、燃料化学種の瞬時局所平衡濃度はゼロである。

この仮定により、すべての化学種の反応特性時間および瞬時局所平衡濃度は CHEMKIN の結果を利用して以下で表される。

$$\tau_{kin} = (-Y_f / \Delta Y_f) dt \quad (5)$$

$$Y_i^* - Y_i = (-Y_f / \Delta Y_f) \Delta Y_i \quad (6)$$

$$Y_i^* - Y_i = \tau_{kin} \Delta Y_f / dt \quad (7)$$

ここで、 ΔY_f 、 ΔY_i は CHEMKIN の計算結果から得られた燃料種および化学種 i の濃度変化量である。ただし、燃料種の濃度がゼロの場合は、反応特性時間が極めて小さく見積もられるため、燃料過濃および希薄条件でそれぞれ平衡濃度がゼロに向かう O_2 および CO の反応特性時間の大きい方で代替した。

式(1)、(7)から、各タイムステップにおける化学種濃度変化量は次式で得られる。

$$Y_i^{n+1} - Y_i^n = \frac{\tau_{kin}}{\tau_{kin} + f\tau_{turb}} \Delta Y_i \quad (8)$$

2.2 詳細すす生成動力学モデル

本研究で使用したすす反応動力学モデルは、これまでに均一混合気を対象に行なったすす生成特性解析⁶⁾で用いたものとはほぼ同様であり、図1に示すように、燃料の酸化・熱分解から四環までの PAH 生成を記述できる気相反応モデルと、PAH からの粒子核生成、粒子同士の凝集、PAH の粒子表面への凝縮、および気相化学種による表面成長・酸化反応を記述するすす粒子生成モデルから構成される。以下にその概略を示す。

気相反応モデルは、燃料の酸化・熱分解反応、および多環化反応に大別される。酸化・熱分解反応モデルには Curran の *n*-ヘプタン酸化反応モデル⁽¹²⁾を基に簡略化された Golovichev らのモデル⁽¹³⁾を使用した。このモデルはディーゼル噴霧の着火過程を再現する上で重要となる低温酸化反応機構を含み、均一予混合気の着火遅れの温度、圧力依存性を良く再現できる。

また、多環化反応モデルには、芳香族環への水素引き抜き-アセチレン付加反応 (HACA sequence)、芳香族環同士の結合反応、およびアロマラジカルへのビニルアセチレン付加を考慮している Apple らのモデル⁽¹⁴⁾を用いた。このモデルは多くの一次元平面予混合火炎内の多環芳香族濃度分布を良く再現できることが確かめられている。これに上記の *n*-ヘプタン酸化反応モデルを組み合わせることで、最終的に気相反応モデルは化学種総数 118、反応式総数 606 で構成される。

一方、すす粒子生成モデルには Frenklach らのモーメント法による粒子生成モデル⁽¹⁵⁾を使用した。モーメント法は、粒子に対して次式の濃度モーメントを定義することで、無限個の微分方程式の解法を回避できる利点を持つ。

$$M_r = \sum_{i=1}^{\infty} m_i^r N_i \quad (9)$$

ここで、 M_r は粒子の r 次濃度モーメント、 m_i : サイズクラス i の粒子中の炭素原子数、 N_i : サイズクラス i の粒子数密度を示す。気相反応計算により算出される温度および気相化学種濃度 (四環芳香族、アセチレン、水素分子、水素原子、酸素分子、OH ラジカル) を入力データとし、すす粒子の生成・成長を記述するモーメント方程式を解くことで、すす体積濃度および粒子数密度などの統計的物理量を求めることができる。な

Fig. 1 Schematic diagram of soot formation model

お、モーメント法については文献[15]に詳しい。

2.3 計算手法

本研究のように、KIVA の各タイムステップ、計算格子において CHEMKIN によるサブサイクルを計算する場合、大規模な反応モデルの導入や計算格子の細分化が、膨大な計算時間を招いてしまう。そこで本研究では、図2に示すように、MPI(Message-Passing Interface)により、最も計算時間を要する化学反応計算ルーチンを計算格子に対して並列化することで、計算時間の短縮を図った。並列化による計算速度の向上は次式により予測可能である。

$$S = \frac{1}{(1-F) + \frac{F}{N}} \quad (10)$$

ここで、 S は計算速度の向上倍率、 F は計算時間全体における並列化割合、 N は計算ノード数 (計算を担当する CPU の数) を表す。本計算では計算に要する時間の 95%以上が反応計算に費やされるため、反応計算ルーチン(CHEMKIN)を計算格子に対して並列化することで大幅な速度向上が望める。計算には Pentium4 2.53GHz、メモリ 512MB の PC8 台を 100Mbit Ethernet で接続した Linux クラスタを使用した。

3. その他のサブモデルおよび計算条件

Fig. 2 Flow chart of calculation with multiple CPUs

燃料液滴の分裂モデルには修正 TAB モデル⁽¹⁶⁾を、乱流モデルには RNG $k-\epsilon$ モデル⁽¹⁷⁾を用いた。

軽油は膨大な種類の炭化水素から構成される多成分燃料であるため、未だ軽油を対象とした素反応モデルは構築されていない。そこで、燃料は軽油と同等のセタン価を有する n -ヘプタンとし、表 1 に示す条件下で計算を行った。なお計算は簡単のため、半径 30mm、噴射軸方向 120mm の円筒空間とし、それぞれ 60×80 分割した 2 次元メッシュを用いて行なった。

この条件で燃料噴射開始後 10ms までの計算に上記 PC クラスタを用いて約 40 時間を要した。

Table 1 Calculation condition

Ambient gas temperature.....	900 K
Ambient gas density.....	16.2 kg/m ³
Injection pressure drop.....	70 MPa
Nozzle orifice diameter.....	0.2 mm
Injection duration.....	2.65 ms
Injection quantity.....	19 mg
Fuel.....	n -Heptane

4. 計算結果

4.1 熱発生率に関する実験結果との比較

Fig. 3 Comparison of calculated and measured heat release rate

図 3 に計算により得られた熱発生率線図を示す。図には同一条件下において定容燃焼容器を用いて行われた実験のものも併記してある。着火遅れ期間は実験とかなり良い一致を示している。また、着火直後に見られる予混合的燃焼によるスパイク状の熱発生率形状および拡散燃焼期の熱発生率も実験をよく再現できていると思われる。

4.2 噴霧火炎発達過程

燃料噴霧の燃焼による温度分布の時間変化を図 4 に示す。ここで、TASI は燃料噴射開始からの時間を表す。また、図中のドットは液滴の存在領域を示して

Fig. 4 Temporal change of distribution of flame temperature calculated by KIVA-3V coupled with detailed chemistry (fuel: n -heptane, $T_{amb}=900$ [K], $\rho_{amb}=16.2$ [kg/m³], $p_{inj}=70$ [MPa], $\Delta t_{inj}=2.65$ [ms])

いる。噴射開始後 0.7ms 付近で噴孔出口から約 40mm の位置に明確な温度上昇がみられ、その後噴霧の発達とともに、高温領域が拡大する。燃料噴射期間中は噴孔出口から 40mm 付近に噴射軸方向の温度勾配が急峻な領域が存在し、ディーゼル噴霧燃焼でみられる火炎の浮き上がり現象⁽⁸⁾が再現されている。空間的な温度分布に着目すると、噴射終了後を除いて周囲ガスとの混合が活発な噴霧外縁で温度が高く、噴霧中心軸付近で低い傾向を示している。

4.3 すず粒子生成・成長過程

図 5 (a) にすす前駆体の代表として二環芳香族ナフタレンの濃度、(b)にすす体積濃度、(c)にすす粒子径の時間変化を示す。ナフタレンは明確なすす生成が見られる時期に先駆けて噴霧火炎内部全域に高濃度で生成され、その後、その生成領域の外縁側からすす粒子へと変化していく様子が伺える。また、噴霧半径方向の分布に着目すると、燃料噴射期間中は噴霧中心軸付近に高濃度のナフタレンが分布し、それを包むように高濃度のすすが分布する傾向を示している。一方、噴霧軸方向で比較すると、ナフタレン濃度は比較的上流側で高く、下流に向かうに従いすす粒子へと変化し、噴

Fig. 5 Two-dimensional distribution of naphthalene mass fraction, soot volume fraction and particle diameter in diesel jet flame calculated by KIVA-3V coupled with detail soot model. (fuel: n-heptane, $T_{amb}=900[K]$, $\rho_{amb}=16.2[kg/m^3]$, $p_{inj}=70[MPa]$, $A_{inj}=2.65[ms]$)

霧先端付近に高濃度のすすが分布する様子が伺える。なお、三環、四環芳香族の濃度分布も定性的にナフタレンの分布と一致する。これらの傾向は相澤らの PAH-LIF と LII の同時 2 次元計測により得られた結果⁹⁾と定性的に良い一致を示している。

次に粒子径に着目すると、すす生成開始直後は 5nm 以下の微小粒子が殆どであり、噴射開始からの時間の経過に伴い、噴霧の外縁から大粒子のすすへと成長する様子が伺える。また噴霧中心軸付近は小粒子径のすすで占められており、この領域では粒子の成長が緩慢であることが示唆される。なおディーゼル噴霧火炎内のすす粒子径の定量的計測法は確立されておらず、粒子径の絶対値の妥当性を議論することは困難である。しかしながら定性的な粒子径の分布に関しては、これまでのレーザ計測により得られた結果^{10,11)}と良い一致を示しており、噴霧火炎内におけるすす粒子の成長および酸化過程を比較的良好に再現できていると考えられる。

図 6 に燃料噴射開始後 2.5ms において、すす粒子の成長過程で重要な役割を担う核生成速度、アセチレンの付加反応による表面成長速度、OH ラジカルおよび酸素分子によるすす粒子の酸化反応速度の空間分布を示す。核生成速度の高い領域はナフタレン濃度の高い領域とほぼ一致しており、主に噴霧中心軸付近に分布している。一方、アセチレン表面反応速度は核生成が盛んな領域よりも噴霧外縁よりの領域で高い値を示している。従って、噴霧外縁ですす濃度が高く、粒子径が大となるのは、この領域でアセチレンによる表面反応が活発であるためと結論付けられる。

すす粒子の酸化は主に粒子表面における炭素原子と酸化剤が反応することにより進行する。本計算モデルでは酸化剤として火炎中での濃度が十分高い酸素分子および OH ラジカルを考慮しているが、OH ラジカルの表面反応速度は酸素分子のものに比べ 100 倍程度高く、すすの酸化反応は主に OH ラジカルによる表面反応が支配的といえる。なお酸化反応が活発な領域はアセチレン表面反応が高い値を示す領域とほぼ一致しており、噴霧の外縁側の比較的高温な領域に位置する。

5. 結 論

多次元流体解析コード KIVA3-V と反応解析コード CHEMKIN を連結し、ディーゼル噴霧火炎内部のすす粒子生成過程を対象に詳細反応過程を考慮した化学反応論的解析を行い、以下に示す知見を得た。

- (1) 本計算手法は、すす前駆体濃度、すす体積濃度、およびすす粒子径の時空間分布に関して、これまでのレーザ計測により得られた下記(2)～(4)の項目を定性的に再現できる。
- (2) すす粒子前駆体である PAH は噴霧中心軸付近で濃度が高く、それを包むように高濃度のすす粒子が分布する。
- (3) PAH は噴霧上流側で濃度が高く、すす粒子はその下流域で高濃度を示す。
- (4) 噴霧中心軸付近は小粒子径のすすが分布しており、大粒子径のすすは噴霧外縁側に位置す

Fig. 6 Distribution of nucleation rate, C₂H₂, O₂ and OH surface reaction rate in diesel jet flame calculated by KIVA-3V coupled with detailed soot model (fuel: n-heptane, $T_{amb}=900[K]$, $\rho_{amb}=16.2[kg/m^3]$, $p_{inj}=70[MPa]$, TASI=2.5[ms])

る。

- (5) 噴霧内の粒子核生成速度の分布は PAH 濃度分布と強い相関を持ち、噴霧中心軸付近で高い値を示し、またアセチレンの表面反応による粒子成長速度は核生成が活発な領域よりも噴霧外縁側で高い値を示す。
- (6) すず粒子の酸化反応は酸素分子よりも OH ラジカルによる反応が支配的であり、噴霧外縁の高温領域で活発である。

参考文献

- (1) 小酒英範, 西垣隆弘, 原田伸一, 神本武征, 日本機械学会論文集(B 編), 61 巻, 590 号, pp.28-33, 1995
- (2) 相澤哲哉, 小酒英範, 松井幸雄, 日本機械学会論文集(B 編), 69 巻, 680 号, pp.981-987, 2003
- (3) Hiroyasu, H. and Kadota, T., SAE paper 760129, 1976
- (4) Han, Z., Uludogan, A., Hampson, G. H. and Reitz, R. D., SAE paper 960633, 1996
- (5) 高島芳樹, 秋浜一弘, 燃焼研究, 122 号, pp.21-31, 2000
- (6) 北村高明, 伊藤貴之, 千田二郎, 藤本元, 自動車技術会論文集, Vol.34, No.1, pp.33-38
- (7) 草鹿仁, 大聖泰弘, 自動車技術会論文集, Vol.32, No.2, pp.43-48, (2001)
- (8) Amsden, A. A., LA-13313-MS, (1997)
- (9) Kee, R. J., Rupley, F. M., Miller, J. A., SAND 89-8009, (1989)
- (10) Kong, S.-C., Marriott, C. D., Reitz, R. D., Christensen, M., SAE paper 2001-01-1026, (2000)
- (11) Kong, S.-C., Han, Z., and Reitz, R. D., SAE paper 950278, (1995)
- (12) Curran, H. J., Gaffuri, P., Pitz, W. J. and Westbrook, C. K., Combust. Flame, Vol.114, pp.149-177, (1998)
- (13) Golvichev, V. I., <http://www.tfd.chalmers.se/~valeri/MECH.html>
- (14) Apple, J., Bockhorn, H. and Frenklach, M., Combust. Flame, Vol.110, pp.122-136, (2000)
- (15) Frenklach, M. and Wang, H., Soot Formation in Combustion-Mechanism and Models, ed. Bockhorn, H., Springer-Verlag, pp.165-192, (1994)
- (16) Senda, J., Dan, T., Takagishi, S., Kanda, T., Fujimoto, H., Proceedings of ICLASS-97(Seoul), pp.149-156, (1997)
- (17) Han, Z. and Reitz, R. D., Combust. Sci. and Tech., vol. 106, pp.267-295, (1995)
- (18) Siebers, D. and Higgins, B., SAE paper 2001-01-0530, (2001)
- (19) Dec. J. E., Espey, C., SAE paper 950456, (1995)