予混合圧縮着火過程における高温燃焼発生メカニズム*

山田 裕之^{*1}, 手崎 衆^{*2}, 後藤 雄一^{*1}A Mechanism of Thermal Ignition Appearance in
Homogeneous Charge Compression Ignition ProcessHiroyuki YAMADA^{*3}, Atsumu TEZAKI and Yuichi GOTO^{*3} National Traffic Safety and Environment Laboratory,
7-42-27 Jindaiji-Higashimachi, Chofu-shi, Tokyo, 182-0012 Japan

The transition process from cool flame to thermal flame in homogeneous charge compression ignition is discussed in this paper. It was confirmed in HCCI engine experiments using dimethyl ether, *n*-heptane and *n*-decane as fuels that the heat release rate during transition process from the cool ignition to the thermal ignition exhibits linear shape in an Arrhenius plot, and activation energies are in agreement with that of H_2O_2 thermal decomposition reaction, regardless of the fuels. These features were not affected by methanol addition, which suppresses the cool ignition and retards the ignition timing, although the heat release rates were lowered. The results of simulation, using SENKIN in CHEMKIN II package with reaction mechanisms of Lawrence Livermore National Laboratory, were consistent with the experimental results. The mechanism in this process was explained quantitatively by thermal explosion theory, in which rate determining reaction is H_2O_2 thermal decomposition, assuming this reaction obeys an Arrhenius type rate constant, and considering OH reproduction process and the amount of heat release during fuel and intermediate species oxidation process.

Key Words: Ignition, Internal Combustion Engine, Chemical Reaction, HCCI Engine, Numerical Simulation, Dimethyl Ether

1. 結 言

予混合圧縮着火(HCCI)機関はその高熱効率、低排気エミッションの可能性ゆえ、次世代の内燃機関のひとつと考えられているが¹⁾、直接の点火装置を有していないため、着火火を支配する条件設定によって間接的に点火時期を制御する必要がある。圧縮着火過程では冷炎と熱炎と呼ばれる2つの熱発生があることが知られており、その中で冷炎は低温酸化過程と呼ばれる反応機構により成立し、その熱発生による温度上昇が後続する熱炎の発生に大きな影響を及ぼす。また、低温酸化過程は高温の過程と比べて一層複雑であるとともに、燃料構造依存性が強い。以上の理由により、着火火の予測と制御のためにこの冷炎に注目した研究が数多く行われてきた^{2)~4)}。

以前のわれわれの研究⁵⁾では、ジメチルエーテル(DME)を燃料とした HCCI 機関において、冷炎の発生および停止メカニズムを、熱炎が後続しない条件での排気成分分析および反応動力学計算により議論した。冷炎の進行は連鎖担体である OH の増減で記述でき、一連の燃料分解による OH 再生により OH が増加する領域で反応は継続するが、同時に生じるホルムアルデヒド等の中間生成物が OH を消費して再生せず、その結果 OH の正味再生率が負となることにより連鎖反応は停止すると考えた。この説による冷炎燃料消費率は実験事実と一致した。

またその後の研究⁶⁾では、OH と速やかに反応し OH を再生しないメタノールの添加により、冷炎は抑制され着火時期は効果的に遅延すること、低温で酸素原子を生成しその酸素原子と DME の反応により OH を増加させるオゾンの添加により着火時期は早期化することを定量的に示した。

これらの研究のように冷炎に関する研究は多数存在する一方で、熱炎の発生に関する研究は少ない。これは、熱炎の発生が燃料に依らない共通の反応メカニズムからなり、

* 原稿受付 2006年4月28日。

^{*1} 正員、交通安全環境研究所(☎182-0012 調布市深大寺東町7-42-27)。^{*2} 正員、東京大学大学院工学系研究科(☎113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)。

E-mail: h-yamada@ntsel.go.jp

ほぼ一定の温度で発生するとみなされてきたためであるが⁷⁾, 最新の報告では熱炎の発生温度も燃料構造, 圧力に依存することが確認されている⁸⁾.

冷炎の発熱は着火時期の決定に大きな影響を与えるが, 冷炎反応の終了から熱炎の発生までは 5msec 程度の間隔があり, より詳細な着火時期制御, 予測のためにはこの間の現象の理解が必要不可欠である. 従って本研究では, この冷炎終了から熱炎の発生に至るまでの挙動を, DME, n-heptane, n-decane を燃料とした HCCI 機関を用いた実験, 詳細反応機構を用いた計算, さらにそれらの結果より得られた熱発生速度を Arrhenius plot で示すことにより議論する. 加えて, 以前の研究で強い着火抑制効果が確認されたメタノール添加がこの領域に与える影響を評価する.

2. 実験及び計算方法

本研究で用いたエンジンの諸元を表 1 に示す. このエンジンはモータにより駆動し回転数は 600rpm を保つ. また, 吸気はヒーターを通して加熱し, 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°C 程度に加熱した. 燃料は DME, n-heptane, n-decane を用い, DME の場合はマスフローコントローラにより流量調整を行い, その他の液体燃料はガソリンエンジン用インジェクタを用い, 双方ともインテークマニホールドで吸気と混合するとともに, 吸入空気量をマスフローメータにより計測し当量比を求めた.

メタノールを添加した実験においては, メタノールを氷水で 0°C に保った容器に入れ, 乾燥空気を流すことによりバブリングを行った. メタノールの供給量は別途校正を行い 0°C の蒸気圧で気化していることを確認した. 筒内装着した圧力センサー, クランク軸に取り付けたロータリーエンコーダの信号により, クランク角度毎の指圧を計測した.

Table 1 General specifications of the test engine.

Manufacturer (model)	Fuji industry (EY40B)
Type of engine	4-stroke side valve HCCI
Displacement	388[cc]
Number of cylinders	1
Bore × Stroke	84 × 70 [mm]
Compression ratio	8.0
Cooling system	Air cooled

計算は, 実験で使用したエンジンと同様の体積変化を与え, CHEMKIN II パッケージに含まれる SENKIN⁹⁾⁻⁽¹¹⁾により, 断熱, 空間ゼロ次元の化学動力学計算を行った. 計算の初期条件は, 吸気圧力を大気圧とし, 実測された空気

の吸気, 吸気加熱なしの条件における吸気流量を再現するタイミング (BTDC105 度) で吸気バルブが閉じるとし, 内部 EGR はピストンが上死点にあるときの燃焼室容積分だけ次のサイクルに留まるとして, 温度は 1000K, 組成は当量比 0.5 の混合気完全燃焼した排気と仮定した. 詳細反応機構は Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) が提唱する DME¹²⁾ および n-heptane の反応機構¹³⁾, n-decane に関しては n-heptane の反応機構を元に拡張した反応機構¹⁴⁾を用いた. DME に関する反応機構は LLNL から 1998 年に提唱され, その後 2000 年に改良版^{15),(16)}が発表されたが, 本研究では, 以前のわれわれの研究で用いてきた 98 年版を用いる. なお 2000 年度版では本稿で議論の対象とする冷炎から熱炎への移行領域に関する反応に変更は無いが, 冷炎メカニズムに関しては変更が行われており, 冷炎での生成物の相違が移行領域に何らかの影響を与える可能性がある.

Fig. 1 Calculated profiles of temperature (a), contributing path of OH formation (b), and OH concentration (c) in an autoignition process with constant volume condition. Initial temperature = 650K, initial pressure = 10atm and fuel = DME.

3. 結果および考察

3・1 冷炎終了から熱炎への移行過程 図 1 に定容の条件における自着火過程の計算より得られた温度, OH 生成速度に対する各 OH 生成反応の寄与率, さらに OH 濃度のプロファイルを示す. この図によると自着火過程は, 重要となる反応の違いにより 3 つに大別されることがわかる. 前記のように低温酸化過程における OH の再生が重要

となるLTO(Low Temperature Oxidation)領域は、冷炎終了までを支配し、その後は高温のため燃料分解過程でのOH再生率の減少、OHを再生しない中間生成物とOHの反応によるOHの消費によりこの経路は失活し、変わって冷炎で生成した H_2O_2 が、反応(1)によりOHとなり燃料を酸化する H_2O_2 領域となる。この領域は熱炎の発生まで続く。

酸化過程で生成したH原子は低温では反応(2)により比較的反応性の低い HO_2 となり失活していくが、高温の領域では反応(3)が反応(2)に変わり支配的となり、この反応により増殖した活性種により反応が進行する $\text{H} + \text{O}_2$ 領域となる。この領域は火炎伝播等、主に熱炎発生後に重要である。

Fig. 2 Arrhenius plot of calculated rate of heat release (a), contribution of OH forming reactions (b), and OH concentration (c) in HCCI process. Initial temperature = 650K, initial pressure = 10atm, fuel = DME and vertical gray lines indicate time steps of 0.05msec during the process.

このような領域分けは発熱速度のArrhenius plotによって区別することが可能である。図2には図1に示される計

算結果をArrhenius plotとして示す。この図ではLTO領域、 H_2O_2 領域、 $\text{H} + \text{O}_2$ 領域に対応した3つのピークが確認できる。また、この図に引かれた灰色の縦線は0.05msecごとに引かれており、密度が高いほど遅い現象といえる。低温酸化過程が活性となる以前の温度領域同様、冷炎のピークと H_2O_2 領域のピークの間は密度が高く、この領域の現象を正確に把握することが、詳細な着火時期予測、制御には重要である。

図3には今回の実験で得られたDME, n-heptane および n-decane を燃料とした際の圧力プロファイルから状態方程式により求めた温度プロファイル、またその結果から得られた発熱速度のArrhenius plotを示す。それぞれの燃料において初期条件は、TDC付近で熱炎が発生する条件を選んだ。Arrhenius plotにおいて、図2の計算結果で見られた高温のピークと中間領域のピークは区別できず、LTOのピークと他の2つのピークが重複したものと、2ピークになっている。この原因としては、熱炎が活性である1500K程度の温度領域では反応が拡散速度と比較し迅速であるとともに、壁面での熱損失が大きいに起因する、化学種、温度の空間的不均一性によるものと考えられる。この温度領域にいたる以前の温度領域では、低温のピークは燃料により大きく異なるのに対して、本研究で注目しているその後の熱炎への移行領域においては、燃料によらずほぼ同じ傾き(活性化エネルギー = 38 kcal/mol, 本稿ではエネルギーの単位に化学反応論で広く用いられる[cal]を用いる: 1cal = 4.184J)を持ち、直線的に発熱速度が増加しているという特徴が確認できる。

Fig. 3 Observed temperature profiles (a) and Arrhenius plots of rate of heat release with DME, n-heptane and n-decane. Initial temperature = 383K and equivalence ratio = 0.42 (DME), 393K and 0.52 (n-heptane and n-decane).

Fig. 4 First order rate constant of decomposition reaction (1) at various pressure adopted in the reaction mechanism of LLNL.

発熱過程が式(1)に示されるような熱爆発理論に従う場合には、発熱速度が Arrhenius plot において直線になることが知られている⁽⁷⁾。

$$\frac{dq}{dt} = QVC^n A \exp(-E/RT) \quad (1)$$

q : 総発熱量 Q : 単位体積あたりの発熱量

V : 反応部容積 C^n : 反応速度の濃度項

$A \exp(-E/RT)$: 反応速度定数

図3に示される冷炎から熱炎への移行過程においては、前記のように反応(1)により OH が生成され酸化が進行するが、反応(1)は圧力依存を持つ反応であり、活性化エネルギーが温度により変化することが知られている。図4に今回計算に使用した反応機構に含まれる反応(1)の速度定数を圧力 1 ~ 40atm の間で示す。今回使用した3つの反応機構に用いられている値はすべて等しく、この図に示される値である。この図からわかるようにこの圧力範囲でこの反応は fall-off 領域あり、活性化エネルギーも温度により変化している。ただし下段の図に示されるように冷炎から熱炎への移行がおきる狭い温度領域では、ほぼ直線となり活性化エネルギーは温度によらず一定とみなせる。また、図中の細線はすべて活性化エネルギー42 kcal/mol の直線であるが、20atm 以下の領域においては、反応速度定数はこれらの直線とほぼ一致する。つまり反応(1)はこの移行過程においては温度圧力によらず、活性化エネルギーが42 kcal/mol であり、実験で得られた発熱速度の Arrhenius plot で確認される活性化エ

ネルギー(38 kcal/mol)とほぼ一致する。

3・2 反応計算 図5には図3に示した実験結果に対応した計算結果から n-heptane および n-decane について温度プロファイル及びそれから求めた発熱速度の Arrhenius plot を示す。計算は断熱、ゼロ次元で行ったため、実験と比較すると冷炎、熱炎の発熱が急激になっているほか、熱炎発生による圧力上昇の開始が実験結果からそれぞれ5クランク角度程の差異が生じている。発熱速度の Arrhenius plot においては、実験結果同様燃料の違いにより冷炎での発熱に違いを確認できるが、その後の移行領域では燃料によらず実験で確認されたようにほぼ直線となる領域が存在する。この結果から移行領域における活性化エネルギーを求めると、約42 kcal/mol と図4から求めた反応(1)の反応速度を Arrhenius 型に近似した場合の活性化エネルギーとよく一致する。

Fig. 5 Calculated temperature profiles (a) and Arrhenius plots of rate of heat release with n-heptane and n-decane. Conditions are the same with those in fig. 3.

以前のわれわれの研究ではメタノール添加による着火時期遅延効果を議論した⁽⁶⁾。添加したメタノールと OH の反応は燃料と OH の反応に競合し、その後の過程で OH を再生しないため連鎖担体である OH を減少させ、着火時期が遅延すると結論付けた。図6には DME を燃料とする HCCI 機関において燃料に対し10%程度までメタノールを添加した際の温度、熱発生率のプロファイル及び発熱速度の Arrhenius plot の実験結果を示す。冷炎でのメタノールの消費は添加量に対して10%程度と少なく大量のメタノールが移行過程においても残されているが、Arrhenius plot を見るとメタノール添加による低温ピークでの発熱の減少が確認

できるものの、移行領域ではメタノール添加量に係わらず活性化エネルギー38 kcal/molの直線になっている。ただし、メタノール添加により発熱量が減少し、プロットが全体に下シフトしていることがわかる。

Fig. 6 Observed temperature profiles (a), rate of heat release (b) and Arrhenius plot of rate of heat release (c) in the case of methanol addition to DME fueled HCCI. Initial temperature = 413K and equivalence ratio = 0.41.

図6に示す実験結果に対応した計算結果を図7に示す。実験で観測された上記の傾向が計算でも再現されている。また、図7にはあわせて、計算で得られた H_2O_2 のプロファイルも横軸に筒内温度の逆数(1000/T)をとり示す。計算によると移行領域における H_2O_2 のもっとも主要な生成経路は下記の反応(4)~(6)を通る過程であり、生成した H_2O_2 は再び反応(1)によりOHを生成する。

このサイクルだけでは連鎖担体は増加しないが、実際ここはこの経路は主要ではあるが、圧倒的ではなく、様々な反応が複雑に絡み合った chain reaction mechanism を形成している。その中で連鎖担体の増加に寄与する反応は下記の反応(7), (8)である。

反応(7)はひとつの HO_2 から H_2O_2 をひとつ生成するだけでなく、その後のDME酸化過程でOHが生成するため連鎖担体は増加する。また反応(8)は同様にひとつの HO_2 から H_2O_2 をひとつ生成し、さらに連鎖過程に現れるCHOを生成する。また termination reaction としては、代表的なものとして下記の反応(9), (10)があげられる。

反応(9)は、本来 H_2O_2 からは反応(1)によりOHを2つ生成するのに対し、この反応では H_2O_2 とOHを1つずつ消費し、連鎖の継続に関わる化学種としては HO_2 を1つ生成するのみであるため、連鎖担体は減少する。また、反応(10)は燃料の酸化の初期反応であり、冷炎が活性な温度領域では後続の反応によりOHが増加する chain branching となるが、温度上昇とともにOHの再生率(後のa)は低下し、冷炎が不活性となる移行領域の多くではOHを減少させる chain termination の役割を果たす。

Fig. 7 Calculated temperature profiles (a), Arrhenius plot of rate of heat release (b) and total amount of H_2O_2 in cylinder as a function of 1000/T (c) in the case of methanol addition to DME fueled HCCI. Initial temperature = 413K and equivalence ratio = 0.41.

図7に示される H_2O_2 プロファイルを見ると、冷炎から熱炎への移行過程でいったん増加速度が鈍り、その後熱炎で

の活発な反応により再び増加している。これは冷炎で重要な OH が冷炎終了によりいったん減少するため反応(4)の速度が遅くなるためである。また、メタノールを添加することによりこの1段階目の H_2O_2 生成量の減少も同様にメタノール添加による OH の減少で説明できる。その後の移行領域で H_2O_2 が増加しているが、これは反応(1)が活性であるが、後続する反応(4)～(8)の一連の chain reaction により H_2O_2 が増加するためである。また、この chain reaction は中間生成物であるホルムアルデヒドが消費され減少することにより、反応(4)が不活性となり反応(9)の影響等で失活する。

以上のようにこの移行領域は複雑な chain reaction mechanism を形成しているが、反応(1)が律速反応であることを考えると、前記の式(1)は下記のように書き換えることが出来る。

$$(1') \quad \frac{dq}{dt} = 2BQVA_{R-1} \exp(-E_{R-1}/RT)[\text{H}_2\text{O}_2]$$

ここで、 q は総発熱量、 B は反応(1)により生成したひとつの OH がその後燃料と反応し燃料を消費し、さらにその燃料消費により再生された OH が新たな燃料を消費していく過程で消滅するまでにいくつの燃料を消費するかの期待値、 Q は 1mol の燃料が消費される際の発熱量、 V はシリンダー容積、 $A_{R-1} \exp(-E_{R-1}/RT)$ は反応(1)を Arrhenius 型で示した反応速度定数である。式(1')では発熱は燃料消費によるものだけとしたが、実際には OH は燃料と反応するだけでなく、この領域においては中間生成物である HCHO と反応し発熱を生じる過程もあるためこれを考慮すると、 Q は式(2)のように示せる。

$$Q = \frac{k_{\text{DME}+\text{OH}} R_{\text{DME}}}{k_{\text{DME}+\text{OH}} R_{\text{DME}} + k_{\text{HCHO}+\text{OH}} R_{\text{HCHO}}} Q_{\text{DME}} + \frac{k_{\text{HCHO}+\text{OH}} R_{\text{HCHO}}}{k_{\text{DME}+\text{OH}} R_{\text{DME}} + k_{\text{HCHO}+\text{OH}} R_{\text{HCHO}}} Q_{\text{HCHO}} \quad (2)$$

ここで、 $k_{\text{DME}+\text{OH}}$ 、 $k_{\text{HCHO}+\text{OH}}$ はそれぞれ DME、HCHO と OH の反応速度、 R_{DME} 、 R_{HCHO} は冷炎終了時の DME、HCHO の投入燃料に対する割合、 Q_{DME} 、 Q_{HCHO} は DME、HCHO が酸化される際の発熱量である。また、DME と OH の反応による単サイクルでの OH の再生率を α とすると、HCHO と OH の反応からは OH が再生されないため、 n 回目の DME もしくは HCHO と反応する ($n-1$ 回再生する) OH の割合 a_n は式(3)のように示すことができる。また $a_1 = 1$ である。

$$a_n = \left[\frac{k_{\text{DME}+\text{OH}} R_{\text{DME}}}{k_{\text{DME}+\text{OH}} R_{\text{DME}} + k_{\text{HCHO}+\text{OH}} R_{\text{HCHO}}} \alpha \right]^{(n-1)} \quad (3)$$

この漸化式の和をとることにより B は(4)式ようになる。

$$B = \sum_{n=1}^{\infty} a_n = \frac{1}{1 - \frac{k_{\text{DME}+\text{OH}} R_{\text{DME}}}{k_{\text{DME}+\text{OH}} R_{\text{DME}} + k_{\text{HCHO}+\text{OH}} R_{\text{HCHO}}} \alpha} \quad (4)$$

移行過程の代表温度を 900K としてそれぞれの変数にこの 900K での値、具体的には $k_{\text{DME}+\text{OH}} = 8.16 \times 10^{12} \text{ cc}(\text{mol sec})$ 、 $k_{\text{HCHO}+\text{OH}} = 1.35 \times 10^{13} \text{ cc}(\text{mol sec})$ 、 $Q_{\text{DME}} = 128.1 \text{ kcal/mol}$ 、 $Q_{\text{HCHO}} = 56.9 \text{ kcal/mol}$ 、 $\alpha = 0.8$ 、また以前の我々の研究では冷炎での燃料消費は条件によらず 3 割程度、かつほぼ同量の HCHO が排出されたので、 $R_{\text{DME}} = 0.7$ 、 $R_{\text{HCHO}} = 0.3$ を代入すると(3)式、(4)式より $Q = 98.6 \text{ kcal/mol}$ 、 $B = 1.88$ が得られる。このとき Q_{DME} は DME が HCHO と CO になるときの発熱量、 Q_{HCHO} は HCHO が CO になるときの発熱量とした。また、式(1')に含まれる $V[\text{H}_2\text{O}_2]$ は筒内の総 H_2O_2 量となり、計算から得られた図7に示される $1000/T = 1.15$ のときの値と上記の Q 、 B より式(1')の計算結果と、図6に示される発熱速度の Arrhenius plot を移行過程の温度領域を中心として図8に示す。実験結果の活性化エネルギーは前記のように反応(1)と異なるため、傾きに若干の違いは確認できるが、メタノール添加により冷炎での H_2O_2 生成量の減少に起因する移行領域での発熱量の減少を式(1')は再現している。

Fig. 8 Arrhenius plot of rate of heat release. Symbols are experimentally observed and lines obtained from eq. (1'). Conditions are the same as in fig. 6.

図9には定容容器を模擬した着火過程の計算において、反応(1)を Arrhenius 型の反応として表現し、活性化エネルギー

一に図4から得られる42 kcal/mol, 52 kcal/mol および 32 kcal/mol の値を入れた場合の発熱速度の Arrhenius plot を示す。この図から得られる活性化エネルギーは反応(1)の活性化エネルギーを変えてもこの値と一致しており、このことからこの領域の発熱量の温度依存が反応(1)により支配されていることがわかる。

Fig. 9 Arrhenius plot of rate of estimated heat release during autoignition process with various activation energy of reaction (1). Fuel = DME, initial temperature = 650K, initial pressure = 10atm and equivalence ratio = 0.5

4. 結 論

予混合圧縮着火における冷炎終了から熱炎の発生に至る過程を、DME, n-heptane, n-decane を燃料とした HCCI 機関、及び空間ゼロ次元の化学動力学計算により検証した。

その結果、発熱速度の Arrhenius plot においてこの移行領域では、燃料によらずほぼ等しい傾きを持つ直線となる。また、この傾きは H_2O_2 熱分解反応の活性化エネルギーとほぼ一致することが確認された。

メタノールを添加した際には、冷炎終了時大量のメタノールが残存しているにもかかわらずこの領域の活性化エネルギーには影響を与えない。ただし、メタノール添加により発熱速度が減少するが、この減少はメタノール添加による冷炎での H_2O_2 生成の抑制によるものである。この移行領域での現象は複雑な chain reaction mechanism によるものだが、 H_2O_2 の熱分解反応が律速であることに注目し、以前のわれわれの研究に基づく燃料消費の際の発熱量、OH が消費する燃料量の期待値、計算で得られた移行領域での H_2O_2 の代表濃度を用いて H_2O_2 の熱分解反応が支配する熱爆発理論で定量的にも説明できる。また、計算において H_2O_2 の熱分解反応の活性化エネルギーを変化させると、Arrhenius plot における移行領域の傾きもこの値にあわせて変化する。以上のことより、冷炎終了から熱炎にいたる過程は、複雑な chain reaction であるが、 H_2O_2 熱

分解反応が律速となる thermal explosion theory により、比較的容易に記述することが出来る。

謝 辞

本研究の一部は鉄道建設・運輸施設整備支援機構の基礎的研究推進制度(2005-05)「混合気の着火性制御による高圧縮比内燃機関開発に関する基礎的研究」、および科学研究費補助金・基盤研究(B)15360106「低温酸化反応機構解明からの圧縮着火制御へのアプローチ」によって成された。

文 献

- (1) Zhao, F., Asmus, T. W., Assanis, D. N., Dec, J. E., Eng, J. A., Najt, P. M., ed., "Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) Engines", Society of Automotive Engineers, (2003).
- (2) Ohta, Y., Yamaya, Y., Furutani, M., SAE Paper 2004-01-1977, (2004).
- (3) Ogawa, H., Miyamoto, N., Kaneko, N., Ando, H., SAE Paper 2003-01-1828, (2003).
- (4) Konno, M., Chen, Z., and Miki, K., SAE Paper 2003-01-1826, (2003).
- (5) Yamada, H., Suzuki, K., Sakanashi, H., Choi, N., Tezaki, A., *Combustion and Flame*, **140**, 24, (2005).
- (6) Yamada, H., Yoshii, M., Tezaki, A., *Proc. Combust. Inst.*, **30**, 2773, (2005).
- (7) Westbrook, C. K., *Proc. Combust. Inst.*, **28** 1563, (2000).
- (8) Shibata, G., Urushihara, T., SAE Paper 2006-01-0207 (2006).
- (9) Kee, R. J., Rupley, F. M., Miller, J. A., Sandia report, SAND87-8215B, UC-4, (1994).
- (10) Lutz, A. E., Kee, R. J., Miller, J. A., Sandia report, SAND87-8248, UC-401, (1995).
- (11) Kee, R. J., Rupley, F. M., Miller, J. A., Sandia report, SAND89-8009B, UC-706, (1995).
- (12) Curran, H. J., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Dagaut, P., Boettner, J. C., Cathonnet, M., *Int. J. Chem. Kinet.*, **30**, 229 (1998).
- (13) Curran, H. J., Gaffuri, P., Pitz, W. J., and Westbrook, C. K., *Combustion and Flame*, **114**, 149, (1998).
- (14) Yamada, H., Yoshii, M., Tezaki, A., SAE Paper 2004-01-1912, (2004).
- (15) Fischer, S. L., Dryer, F. L., and Curran, H. J., *Int. J. Chem. Kinet.*, **32**, 713 (2000).
- (16) Curran, H. J., Fischer, S. L., and Dryer, F. L., *Int. J. Chem. Kinet.*, **32**, 741 (2000).
- (17) Glassman, I., "Combustion, 3rd. ed.", Academic Press (1996).