

低温酸化反応により生成した炭化水素燃料改質ガス  
を利用した NO<sub>x</sub> 浄化に関する研究

Study on NO<sub>x</sub> conversion using reformed gas of hydrocarbon fuel  
produced by low temperature oxidation reaction

齋 藤 郁



## 目次

第1章	緒論	1
1.1.	研究背景	1
1.1.1.	ディーゼル機関と後処理	1
1.1.2.	HC-SCRの性能向上策	3
1.1.3.	低温酸化反応	4
1.2.	過去に行われた研究と動向	5
1.3.	本研究の目的と意義	5
1.4.	本論論文の構成	6
第2章	低温酸化反応生成物の推定（計算）	18
2.1.	はじめに	18
2.2.	素反応計算モデル	18
2.2.1.	モデルと計算方法	18
2.2.2.	化学種分類の定義	19
2.3.	素反応計算結果	19
2.3.1.	素反応モデルの検証	19
2.3.2.	当量比依存性	20
2.3.3.	温度依存性	20
2.3.4.	圧力依存性	21
2.3.5.	含酸素物質の収率と生成領域マップ	22
2.4.	まとめ	22
第3章	燃料液滴の低温酸化反応（冷炎）と冷炎点火遅れ時間	38
3.1.	はじめに	38
3.2.	実験装置および方法	38
3.2.1.	冷炎点火装置	38
3.2.2.	実験装置全体構成	39
3.2.3.	実験方法	40
3.3.	実験結果および考察	40
3.3.1.	点火装置の原理および特性	40
3.3.2.	蒸発・冷炎・熱炎生成実験	41
3.3.3.	初期液滴直径が点火遅れ時間に及ぼす影響（燃料4種）	42
3.3.4.	ディーゼル機関筒内環境下での点火遅れ時間予測	46
3.4.	まとめ	48
第4章	低温酸化反応生成物（改質成分）とNO <sub>x</sub> 浄化性能（実験）	71
4.1.	はじめに	71
4.2.	実験装置および方法	71

4.2.1.	燃料改質器.....	71
4.2.2.	実験装置全体構成.....	72
4.2.3.	計測装置.....	73
4.2.3.a	ガス分析装置.....	73
4.2.3.b	FTIR と検量線.....	74
4.2.4.	実験方法.....	74
4.2.5.	定義.....	74
4.2.5.a	当量比.....	74
4.2.5.b	NO <sub>x</sub> 浄化率.....	75
4.3.	実験結果および考察.....	75
4.3.1.	改質器の性能（流速，混合分布，CFD）.....	75
4.3.2.	改質器の作動確認試験.....	76
4.3.3.	低温酸化反応発熱量.....	77
4.3.4.	改質温度が改質ガス成分に及ぼす影響.....	79
4.3.5.	当量比が改質ガス成分に及ぼす影響.....	80
4.3.6.	その他の改質ガス成分について.....	80
4.3.7.	改質ガスと燃料蒸気の NO <sub>x</sub> 浄化性能比較（ヘキサデカン，軽油） 81	
4.3.8.	改質温度が NO <sub>x</sub> 浄化性能に及ぼす影響.....	82
4.3.9.	改質当量比が NO <sub>x</sub> 浄化性能に及ぼす影響.....	83
4.3.10.	炭化水素濃度が NO <sub>x</sub> 浄化性能に及ぼす影響.....	83
4.3.11.	含酸素物質の収率と NO <sub>x</sub> 浄化率.....	83
4.4.	まとめ.....	84
第 5 章	気相における低温酸化反応（燃料改質）と NO <sub>x</sub> 浄化反応.....	116
5.1.	はじめに.....	116
5.2.	実験装置および方法と計算方法.....	116
5.2.1.	気相反応実験装置.....	116
5.2.2.	素反応計算（NO <sub>x</sub> 含む）.....	116
5.3.	実験・計算結果および考察.....	117
5.3.1.	気相における低温酸化反応が NO <sub>x</sub> 浄化に及ぼす影響.....	117
5.3.2.	NO <sub>x</sub> 共存下での低温酸化反応ガスにおける NO <sub>x</sub> 浄化性能（触媒） 119	
5.4.	まとめ.....	120
第 6 章	総合考察.....	139
6.1.	はじめに.....	139
6.2.	実験装置および方法と計算方法.....	139
6.2.1.	エンジン筒内シミュレーション.....	139
6.2.2.	素反応計算（エンジン筒内環境）.....	140

6.3.	実験・計算結果および考察 .....	140
6.3.1.	エンジン筒内における圧力および温度予測結果.....	140
6.3.2.	エンジン筒内での低温酸化反応.....	141
6.4.	まとめ .....	142
第7章	結論 .....	155
参考文献		157
謝辞		162



## Study on NO<sub>x</sub> conversion using reformed gas of hydrocarbon fuel produced by low temperature oxidation reaction

Iku Saito

Diesel engines are employed to commercial vehicles such as trucks and buses because of their excellent fuel consumption and high durability. In the recent situation that reduction of CO<sub>2</sub> emissions is urgently needed, further improvement of the efficiency of diesel engines is necessary. In addition, post-treatment systems such as PM removal and NO<sub>x</sub> reduction of diesel emissions, which are harmful to human body and natural environment, are becoming more important for application of diesel engines. Regarding NO<sub>x</sub> reduction technology, hydrocarbons selective catalytic reduction (HC-SCR) has been researched and put into practical use. The HC-SCR uses diesel fuel as a NO<sub>x</sub> reducing agent in SCR. Hence, it does not require urea as a NO<sub>x</sub> reducing agent and its convenience is highly rated by commercial vehicles customers. However, HC-SCR has relatively low selectivity with NO<sub>x</sub>, which means its NO<sub>x</sub> reduction efficiency is lower than that of urea SCR. There are methods to enhance the NO<sub>x</sub> reduction performance of HC-SCR, such as improving the catalyst to accelerate the reaction between HC and NO<sub>x</sub>, and reforming the diesel fuel into a reducing agent that has high reaction selectivity with NO<sub>x</sub>. It is known that reducing agents produced by partial oxidation reforming of fuel is very effective. In particular, oxygenated hydrocarbons, i.e., hydrocarbons including oxygen, have a high NO<sub>x</sub> reduction performance in HC-SCR. Therefore, the low temperature oxidation reaction was focused on as a method for reforming fuel and producing oxygenated hydrocarbons. In this study, it is investigated that the improvement of NO<sub>x</sub> reduction efficiency of HC-SCR by fuel reforming technology using the low temperature oxidation reaction.

This thesis consists of seven chapters including introduction and conclusion.

Chapter 1 describes the background and purpose of the research, and explains the reasons for focusing on diesel engine exhaust gas aftertreatment technology and fuel reforming technology using low-temperature oxidation reactions.

Chapter 2 describes the results of elementary reaction calculations on the components of the hydrocarbon fuel reformed by the low-temperature oxidation reaction.

Chapter 3 describes the results of experiments and numerical calculations to verify whether the cool flame ignition of fuel droplets is possible and to estimate the ignition delay time.

Chapter 4 describes the fabricated low-temperature oxidation reaction reformer, the results of analyzing components of reformed gas, and the results of NO<sub>x</sub> conversion experiments using a reformed fuel gas and a catalyst.

Chapter 5 describes the results of experiments and calculations on the effects of NO<sub>x</sub> in the low temperature oxidation reaction field.

Chapter 6, as a comprehensive discussion, describes the results of investigating whether fuel reforming by low-temperature oxidation reaction is possible in diesel engine cylinders.

In Chapter 7, conclusions of this study and future works were summarized.



# 第1章 緒論

## 1.1.研究背景

### 1.1.1. ディーゼル機関と後処理

産業革命以来、世界の産業は科学の発展とともに目覚ましい成長を遂げてきた。その結果、人々の暮らしは豊かになり、今日のような便利な生活を送ることができている。しかしその代償として、地球温暖化といった大きな問題を抱えることになったのもまた事実である。地球温暖化の影響は年々深刻化し、気候変動や海面上昇に伴う地球規模での生態系の変化は、人々の暮らしのみならず、食物連鎖に大きな影響を及ぼすと考えられている<sup>(1)</sup>。

日本の二酸化炭素排出量の約 20%が運輸部門からの排出であり、そのうち 90%が自動車からの排出である<sup>(1)</sup>。そのため、自動車からの二酸化炭素排出量を減少させることが、地球温暖化を防止するためには重要であると考えられる。近年の電動化の流れは自動車からの二酸化炭素排出を減らす 1 つの策になり得るとされるが、世界エネルギー機構 (IEA : International Energy Agency) の予測によると、当面の間は内燃機関を用いた自動車が主力となると考えられる。図 1.1 に乗用車のパワーユニット普及予想結果を示す<sup>(2)</sup>。縦軸が乗用車の新規販売台数、横軸が年度である。近年、欧州や欧米、ついで日本を中心に、急速な電動車の普及が政府主導で進められているが、2035 年でも内燃機関搭載車は約 85%、2050 年でも 63%と依然として高い割合で推移すると予測されている。これは電動車の航続距離やバッテリーコスト、ライフサイクルアセスメントを考えたうえでの二酸化炭素排出量など、課題が多いためである。また日本のようにエネルギー資源が乏しく、東日本大震災の影響もあって火力発電による電力供給割合が高い場合は、電動車による電力需要増加の対応といった課題も存在する。そしてこの状況は乗用車にのみならず、むしろトラックやバスなどの商用車においてはより顕著である。図 1.2 に世界の商用車における電動化割合を IEA がまとめた結果を示す<sup>(3)</sup>。このデータによると、2030 年においても 95%が e-Fuel を含む内燃機関車となっており、トレンドから推察するに、2050 年においてもまだまだ内燃機関車が主力であることは想像に難くない。商用車の場合は、航続距離や積載量も重要な要素の一つであることも、電動化がより難しい一因である。以上のことから、電動車の普及も地球温暖化の抑制策の 1 つではあるが、内燃機関のさらなる効率化も必要不可欠であると言える。

一方、内燃機関から排出されるガス中に含まれる有害物質を減らすことも、二酸化炭素排出削減と同様に重要である。例えば商用車の場合、耐久性やトルクの面から、ほぼ 100%がディーゼル機関を採用している。ディーゼル機関は、拡散

燃焼を採用しているが、ゆえに高圧縮比でもノッキングの問題がなく、部分負荷時は総括的に希薄燃焼が可能になるため、熱効率の面ではガソリン機関に対して有利である。しかしながら、その排出ガス中には、PM (Particulate Matter) と窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) が比較的多量に含まれる。PM は人体に悪影響を及ぼし、特に呼吸器系や免疫系への影響が懸念されている。NO<sub>x</sub> は、血管の拡張作用や気管や肺などの呼吸器に悪影響を及ぼすことがわかっている。両者ともに代表的な環境汚染物質であることは間違いない。しかしながら、PM と NO<sub>x</sub> はトレードオフの関係にあるため、両者を同時に低減することは困難である。図 1.3 に  $\phi$ - $T$  マップを示す<sup>(4,5)</sup>。この図は、燃焼状態における PM と NO<sub>x</sub> (NO) の発生領域を当量比と燃焼温度で示したものである。スート (PM) は 2000 K 前後で当量比 2.0 以上の高温領域で生成されるのに対し、NO<sub>x</sub> は 2200 K を超える比較的低濃度・空気過剰の超高温領域で生成される。通常のディーゼル燃焼では燃料噴射が終了しないうちに着火が生ずるため、噴霧の中心部に大なり小なり当量比 2.0 以上の過濃領域が存在し、その周辺で量論混合比近傍の混合気が高温燃焼するため、 $\phi$ - $T$  マップ上のスート生成領域に入ることは避けられない。しかしながら、いったん生成したスートを高圧噴射やスワールなどの燃焼室内空気流動により混合を促進して高温の酸素過剰領域に移動させれば、排気弁が開くまでにスートは燃焼して消滅し、その排出を防ぐことができる。ところが、スートが燃焼するような高温・酸素過剰領域は NO<sub>x</sub> 生成が盛んな領域であり、スートの燃焼を図ると必ず NO<sub>x</sub> 濃度が増大する<sup>(6)</sup>、といった具合である。

主要な有害排出ガス成分である PM と NO<sub>x</sub> の排出を抑制するために、日本では 1990 年代後半から厳しい排出ガス規制が行われてきた。図 1.4 に日本における商用車の排出ガス規制を示す。縦軸は PM 排出量規制値、横軸は NO<sub>x</sub> 排出量規制値である。現在では、NO<sub>x</sub>, PM ともに世界的にも厳しい規制値となっており、未規制値の時の値と比較し、数十分の一から百分の一程度にまで低減され、「スーパークリーンディーゼル」と呼ばれるようになってきているが、今後さらに厳しくなると予想されている。図 1.5 に世界の排出ガス規制動向を示す<sup>(7)</sup>。欧州、欧米、日本は今日においても厳しい規制値をなっているが、近い将来にさらに厳しい規制値となることがわかる。また他の国や地域についてもそれに追従する形で規制値が厳しくなっており、世界中で NO<sub>x</sub>, PM の排出が抑制されるような規制が施行されていくことは間違いない。

この問題を解決するために、エンジン本体の性能向上策として、コモンレールシステムや、排気再循環 (EGR) システムなどが開発されてきた。コモンレールシステムにより高圧での燃料噴射が可能となり、燃料の微粒化が図られたことで PM の排出は大幅に改善された。また、多段噴射が可能になったことによる恩恵も大きく、プレ噴射は騒音低減に大きな効果を発揮し、アフター・ポスト噴射

は後処理に欠かせない技術である。EGR システムは、排気を吸気に再循環させることにより、燃焼室内ガスの酸素濃度低下と燃焼温度低下を図り、NO<sub>x</sub> を低減するシステムである。PM とのトレードオフも高圧噴射や高過給が可能となったことで大きく改善され、NO<sub>x</sub> 低減技術としてもっとも有効な方策となっている。

エンジン本体の性能改善や PCCI (Premixed Charge Compression Ignition) や HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) など新たな燃焼方法の開発により、NO<sub>x</sub> や PM の排出は抑制されつつある。しかしながら、現状の排ガス規制、さらには今後ますます厳しくなる排ガス規制に対応するために、エンジンの排出ガスを浄化するシステム、後処理システムは必要不可欠である。

後処理システムとは、排出ガス中に含まれる PM や NO<sub>x</sub>, CO, HC などを除去する排気装置のことで、一般的にはマフラー部分に搭載される。図 1.6 に一般的なディーゼルエンジンと後処理システムの一例を示す。PM の後処理システムとしては、DPF (Diesel Particulate Filter) が一般的に用いられる<sup>(8-26)</sup>。DPF はセラミック製のフィルタなどを用いてスootを主成分とする PM を濾過処理するシステムであり、PM の低減効果は非常に大きい。NO<sub>x</sub> 浄化技術としては、NO<sub>x</sub> 吸着吸蔵還元<sup>(27)</sup>、尿素 SCR (Urea Selective Catalytic Reduction)<sup>(28-30)</sup>、HC-SCR (HydroCarbons Selective Catalytic Reduction)<sup>(31-33)</sup>などが研究、実用化されてきた。中でも HC-SCR は、ディーゼル機関の燃料である軽油を NO<sub>x</sub> 還元を使用することから、尿素などの NO<sub>x</sub> 還元剤を必要とせず、その利便性がユーザーに評価されている。また尿素的インフラが整っていない国と地域においても有効である。しかしながら、尿素 SCR と比較すると NO<sub>x</sub> との反応選択性に劣ること、燃料を消費するため燃費の悪化を伴うなどのデメリットも存在する。

### 1.1.2. HC-SCR の性能向上策

HC-SCR の性能向上策としては、

- ①触媒性能を向上させる
- ②軽油 (HC) 添加制御を向上させる
- ③添加する軽油 (HC) の NO<sub>x</sub> との選択性を向上させる

などが考えられる。①触媒性能については担持する貴金属の量や種類、コート層の量や種類など、ミクロの視点で改良が行われている。②軽油の添加制御に関しては、近年トレンドになりつつあるモデル予測制御などを活用することにより、NO<sub>x</sub> 浄化性能を向上させることができる可能性が高い。

本研究では、③添加する軽油の NO<sub>x</sub> との選択性を向上させるという点に着目した。還元剤である軽油の改質は、NO<sub>x</sub> との選択性向上に大きな効果があることが一般に知られている。特に、炭化水素と酸素が結合した含酸素物質は高い

NO<sub>x</sub> 浄化性能を有することが知られており<sup>(34~36)</sup>, 軽油から含酸素物質を生成することができれば, 大きな性能向上につながると考えられる. 図 1.7 に HC-SCR における触媒反応メカニズムの模式図を示す. 触媒上では供給された HC が分解され含酸素化される 1 つ目の反応, 含酸素物質が NO<sub>x</sub> と反応する 2 つ目の反応が起こるとされる<sup>(31~33)</sup>. 含酸素物質を触媒に供給することができれば触媒上では 2 つ目の反応だけが起これば良いことになり, すなわち触媒上での NO<sub>x</sub> 選択性が向上すると考えられる.

軽油を含酸素物質が多く含まれる成分に改質する手法としては, 触媒を使った改質, 熱分解, 部分酸化反応, オートサーマル法など多岐に渡る. 本研究では, エンジン筒内で燃料を改質することを想定し, 大型で高価な装置が必要なく, 気相反応である, 低温酸化反応に着目した.

### 1.1.3. 低温酸化反応

低温酸化反応とは, 1000 K 以下の比較的温度が低い状態で起こる化学反応であり, 冷炎と呼ばれる低温度火炎を生じる反応として知られる. 冷炎はホルムアルデヒドの脱活によるものであり, 低温酸化反応ではホルムアルデヒド以外にも多くの中間生成物が生成される. 図 1.8 に低温酸化反応と 2 段点火の概要を示す.

ここで点火 (自着火) における化学反応を考えると, 炭化水素燃料の反応家庭は 4 つの過程に大別できる<sup>(37,38)</sup>

A : LTBC (Low-Temperature Branching Chain)

冷炎反応に相当する反応領域

B : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ループ反応ゾーン

C : HTBC (High-Temperature Branching Chain)

青炎から熱炎にかけての反応が相当する反応領域

D : 平衡ゾーン

ここで青炎はホルムアルデヒドが消費され CO が生成れるが, CO<sub>2</sub> には至っていない領域の反応である.

反応の起点は燃料 (RH) から水素原子が引き抜かれた R (アルキル基) である. R は高温と低温では異なる反応を示し, 高温では燃料の C-C 結合が切れ, 主にメタンの燃焼に帰着される. 低温では, この C-C 結合が切れる反応が起こりにくく, R は O<sub>2</sub> と結合して RO<sub>2</sub> を生成する. RO<sub>2</sub> はさらに中温と低温で 2 種類の反応に分かれ, 中温域では RO<sub>2</sub> の内部異性化により QOOH となる. ここで Q は R からさらに 1 つ H が引き抜かれた状態を指す. 生成された QOOH は OH を 1 つ排出し, 連鎖移動反応を起こす. 中温域は負の温度依存性領域に対応する. また低温域では QOOH の分解が遅いため QOOH がさらに O<sub>2</sub> と結合して,

OOQOOH を生成する。さらに同様の内部異性化により水素の引き抜き反応がおこり、結果的に連鎖分岐反応に至る。中温域と比較して連鎖反応が活発に進行するため、結果的に冷炎を生じる。その後温度が上がると、連鎖移動反応に移行するため反応が縮退する（負の温度依存係数：NTC）。冷炎の縮退後は、冷炎で生成されたホルムアルデヒドが消費されながら  $\text{H}_2\text{O}_2$  を生成し、その分解により OH が生成され（ $\text{H}_2\text{O}_2$  ループ）、青炎および熱炎に至る。

多くの高級炭化水素燃料の場合、上記に記したように、低温酸化反応で系の温度が上昇するとともに中間生成物が生成されることで、高温酸化反応（熱炎）が誘発される。通常はこの2段階点火形態を取るが、低温酸化反応で反応を停止させることができれば、低温酸化反応で生成されるホルムアルデヒドなどの中間生成物を得ることができる。この得られた中間生成物には含酸素物質が多く含まれると想定され、 $\text{NO}_x$  浄化触媒に導くことで、高い  $\text{NO}_x$  浄化性能が得られると考えられる。

## 1.2.過去に行われた研究と動向

低温酸化反応に関する研究は、燃機関の熱効率向上、特に数値シミュレーションの精度向上や燃焼制御の高度化などを目的とするものが多く、特に近年では積極的に研究が行われている<sup>(39-44)</sup>。図 1.9 に低温酸化反応（冷炎）に関する研究を年代とデバイスで分類した結果を示す。分類は JSR(Jet Stream Reactor), RCM(Rapid-Compression Machine), HCCI(Homogeneous Charge Compression Ignition), FR(Flow Reactor), Droplet, Burner と分類した。バブルの大きさは論文数を表しており、バブルが大きいほど論文数が多い。冷炎に関する研究は、古くは 1950 年代から始まっている。その後コンスタントに研究が行われているが、2000 年代後半から急激に研究論文の件数が増えていることがわかる。これは光学計測とシミュレーション技術の著しい発達により、今まで観測や計算ができなかったものができるようになってきたからだと考えられる。多くの研究は点火遅れ時間に関する論文であり、実験と計算の両方からアプローチされている。

## 1.3.本研究の目的と意義

低温酸化反応（冷炎）に関する研究は近年活発化しているが、その多くは点火遅れ時間に関する研究であり、燃料改質として低温酸化反応を利用している研究はない。また、ホルムアルデヒドや  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  など点火に寄与するとされる化学種に関する定量分析や計算は行われているが、その他の成分、特に含酸素物質の生成率（収率）に関する研究は行われていない。本研究では、低温酸化反応による燃料改質の可能性を見出すこととディーゼル機関排出ガスの  $\text{NO}_x$  浄化への効果的な利用法の確立を目的に、実験と計算の両面からアプローチを行った。

図 1.10 に研究のコンセプトを図示する。本研究は、4 サイクルディーゼル機関が主なターゲットであり、ディーゼル機関の筒内および排気管・触媒を用いて軽油から含酸素物質を生成し、NO<sub>x</sub> 浄化を行うことを目指している。まず、主燃焼後の膨張・排気行程において、燃料インジェクタから燃料を噴霧する（ポスト噴射のような噴射を想定）。噴霧された燃料は蒸発および低温酸化反応（冷炎点火）し、アルデヒド類といった含酸素物質が生成される。生成された含酸素物質は、エンジン筒内に共存する NO<sub>x</sub> と気相で反応しながら、NO<sub>x</sub> 浄化触媒へと導かれる。エンジン筒内での反応とすることで、別体の燃料改質器などを必要とせず、外部からのエネルギー供給も不必要となる。また膨張・排気工程で反応時間が足りない場合は、NO<sub>x</sub> 浄化触媒までの排気管内で低温酸化反応による燃料改質を行うことも想定する。そこで重要になってくるキー技術・要素は、

- ①より多くの含酸素物質を生成できる低温酸化反応条件の模索（低温酸化反応による燃料改質の成立性）
  - ②燃料噴霧の点火遅れ時間と燃料液滴の存在
  - ③含酸素物質による NO<sub>x</sub> 浄化性能
  - ④気相における含酸素物質と NO<sub>x</sub> との反応
  - ⑤ディーゼルエンジン筒内の温度・圧力における低温酸化反応
- などである。これらの技術に対する研究・検討を実施し、それぞれを後述する各章にまとめた。

#### 1.4.本論論文の構成

第1章では、研究背景と目的として、ディーゼル機関の排出ガス後処理技術および HC-SCR と、低温酸化反応による燃料改質技術に着目した理由を述べた。また低温酸化反応について過去に行われた研究と、本論文の位置づけ、独自性を述べた。

第2章では、低温酸化反応により生成される炭化水素燃料改質ガスの成分を、素反応計算を用いて推定した結果について記す。低温酸化反応ではホルムアルデヒドが生成されることが一般的に知られているが、その他にも燃焼中間生成物が生成される可能性が高く、その詳細成分を調べた例は少ない。2112 種の化学種と 8157 の反応式を含むモデルを用い、0 次元計算で詳細成分の当量比、温度、圧力依存性などを調べた。

第3章では、燃料液滴の冷炎点火可否とその点火遅れ時間について、実験および数値計算で検証を行った結果を記す。ディーゼル機関筒内で燃料改質を試みる場合、温度・圧力は非定常的に変化し、かつ時間が短いため、燃料インジェクタから噴霧された燃料が冷炎点火するかどうかを見積ることは非常に重要であ

る。冷炎を強制的に点火できる装置を製作し、正ヘプタン、正デカン、正ヘキサデカンおよび軽油を燃料として、通常重力下で単一燃料液滴の点火実験を実施した。

第4章では、低温酸化反応改質器を製作し、反応生成物（改質ガス）の成分分析と、触媒を用いたNO<sub>x</sub>浄化実験を行った結果を記述する。

第5章では、低温酸化反応とNO<sub>x</sub>の気相反応について、実験および素反応計算で解析を行った結果を記述する。

第6章では、第2章から5章までの総合考察として、ディーゼル機関筒内で低温酸化反応による燃料改質が可能かどうかを検討した結果を記述する。理論サイクルをベースとした自作のプログラムを用いてディーゼル機関筒内の温度および圧力履歴を計算し、それを素反応計算の入力値とすることで見積りを行った。

第7章では、本論文によって得られた知見および結論をまとめる。

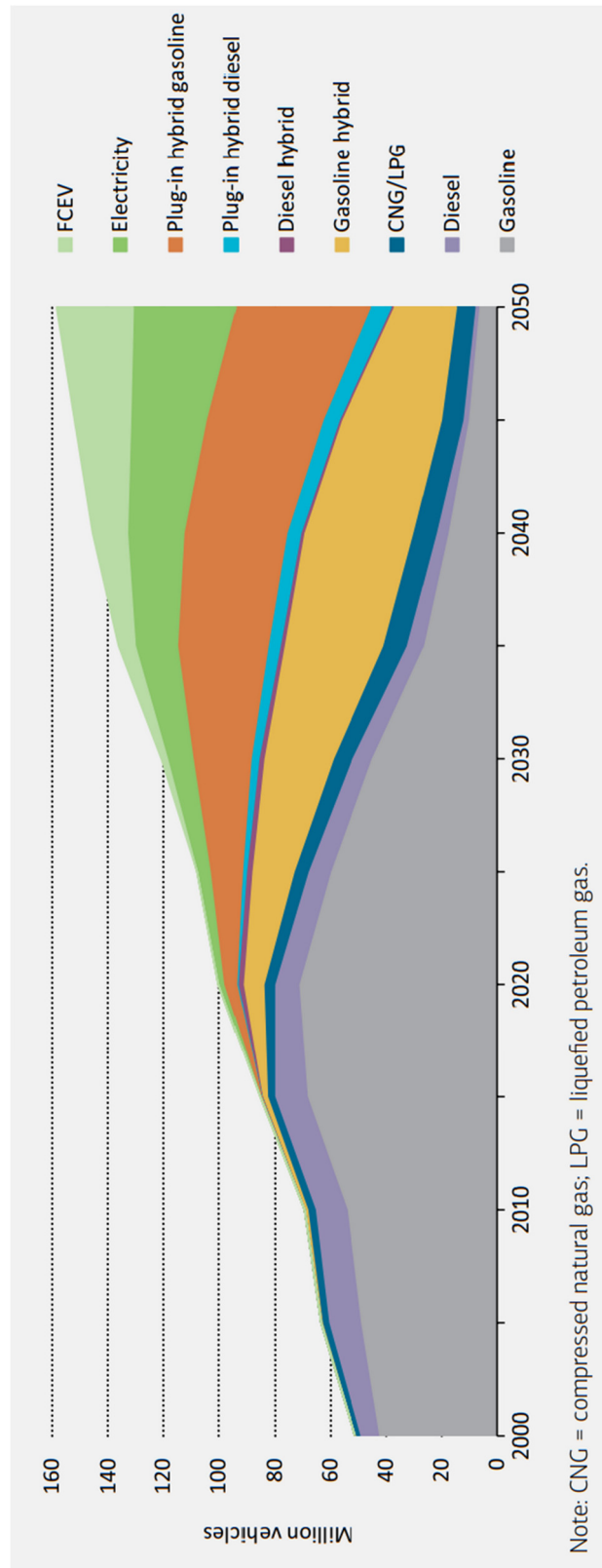


図 1.1 乗用車のパワーユニット普及予測 (2)



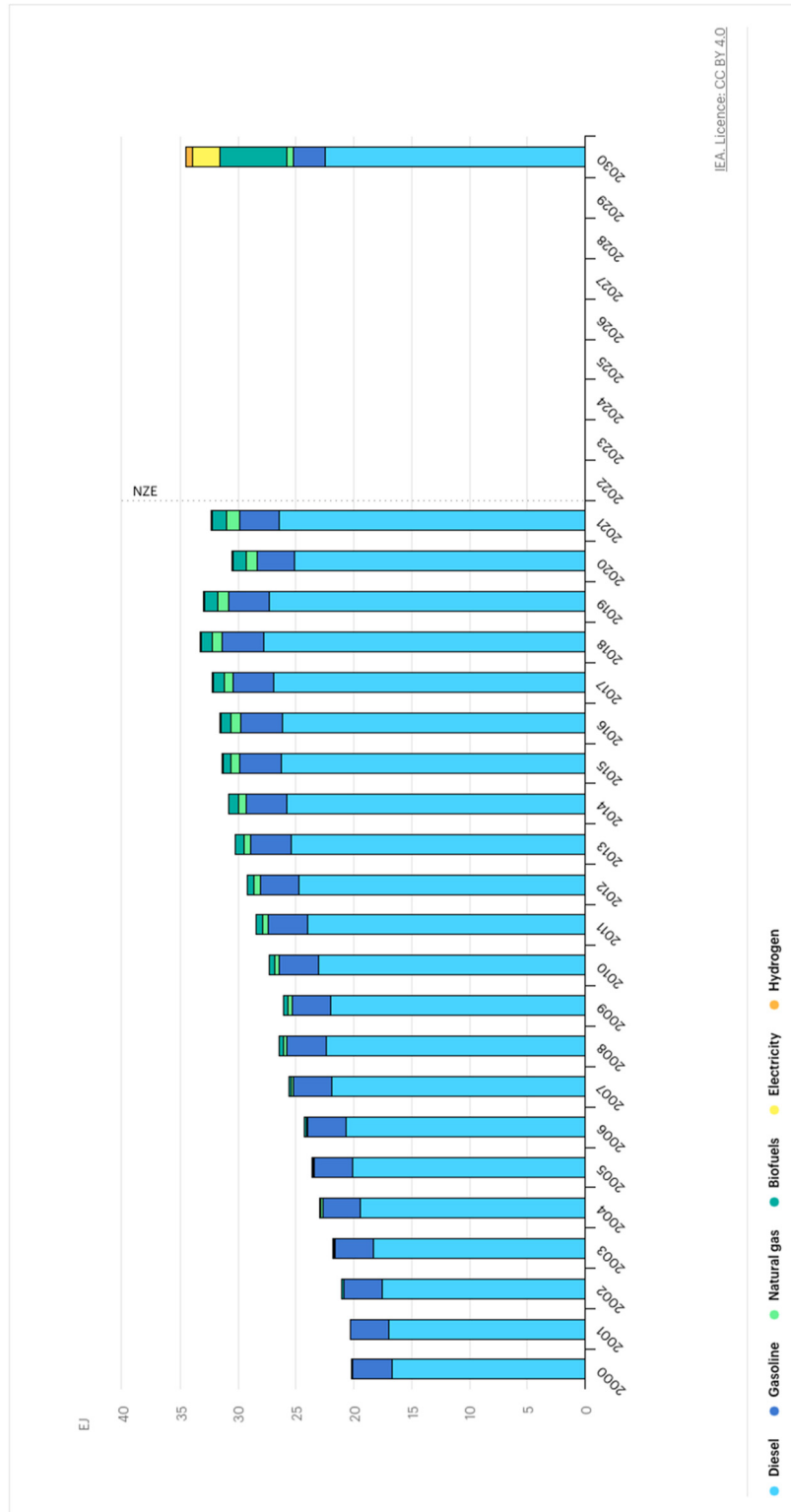


図 1.2 商用車のパワーユニット普及予測 (3)

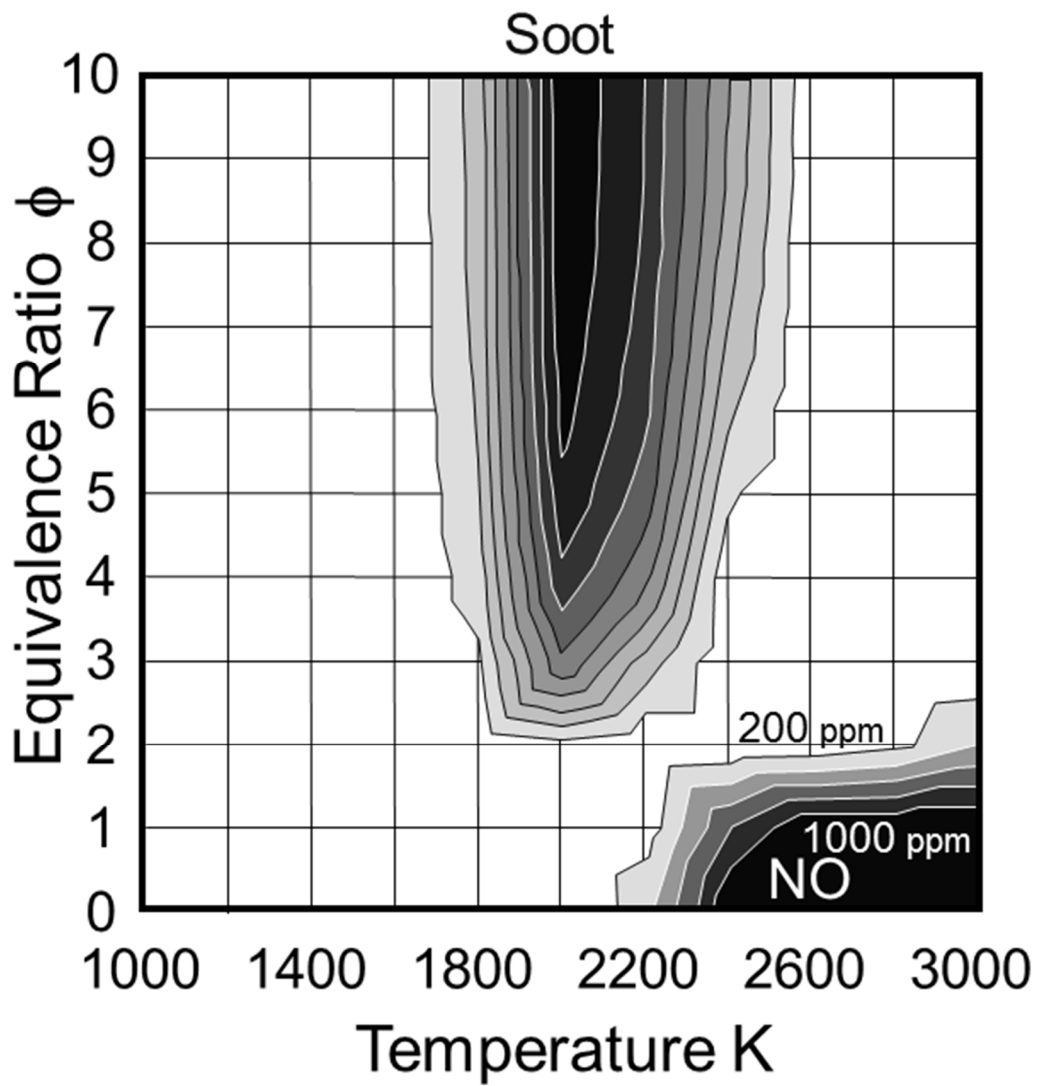


図 1.3  $\phi$ -T マップ<sup>(4,5)</sup>

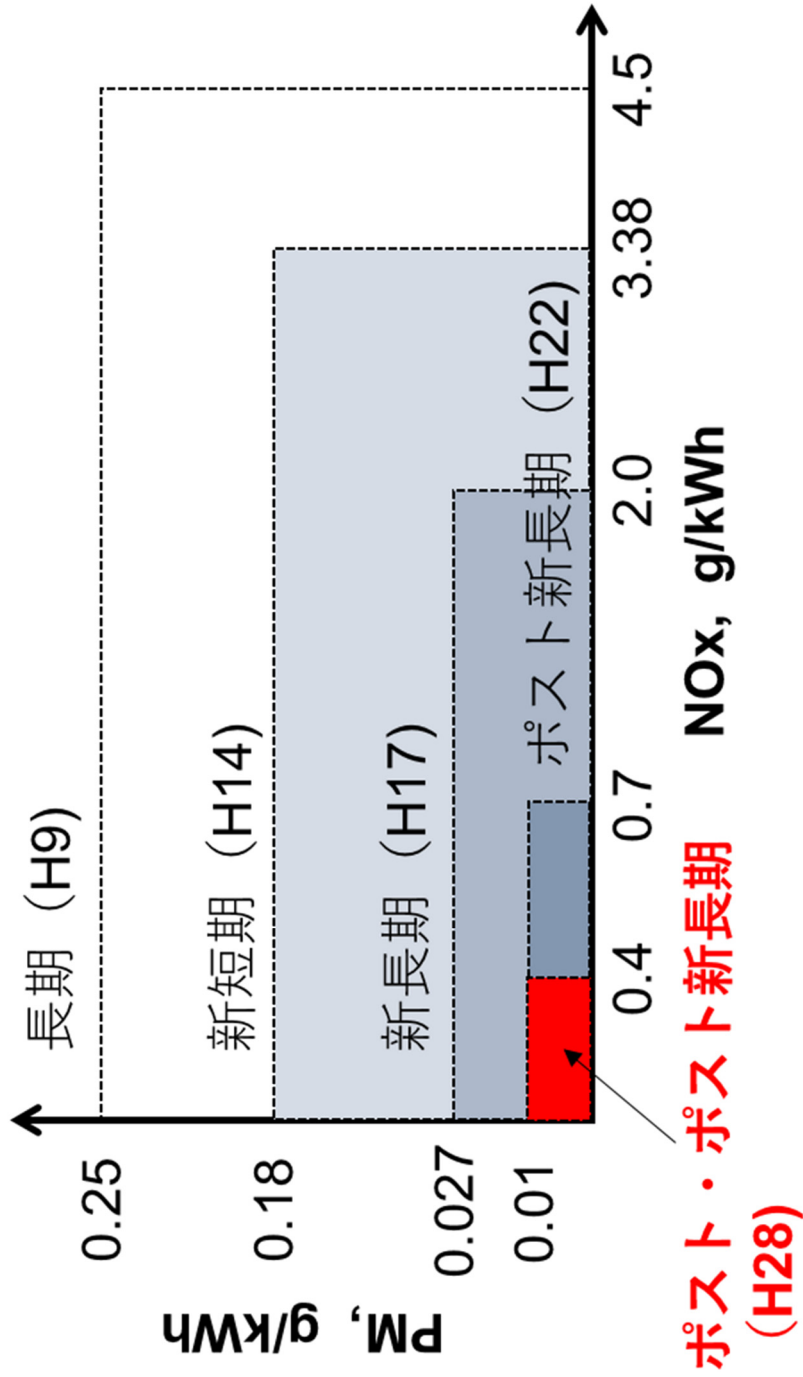


図 1.4 日本における商用車の排出ガス規制動向

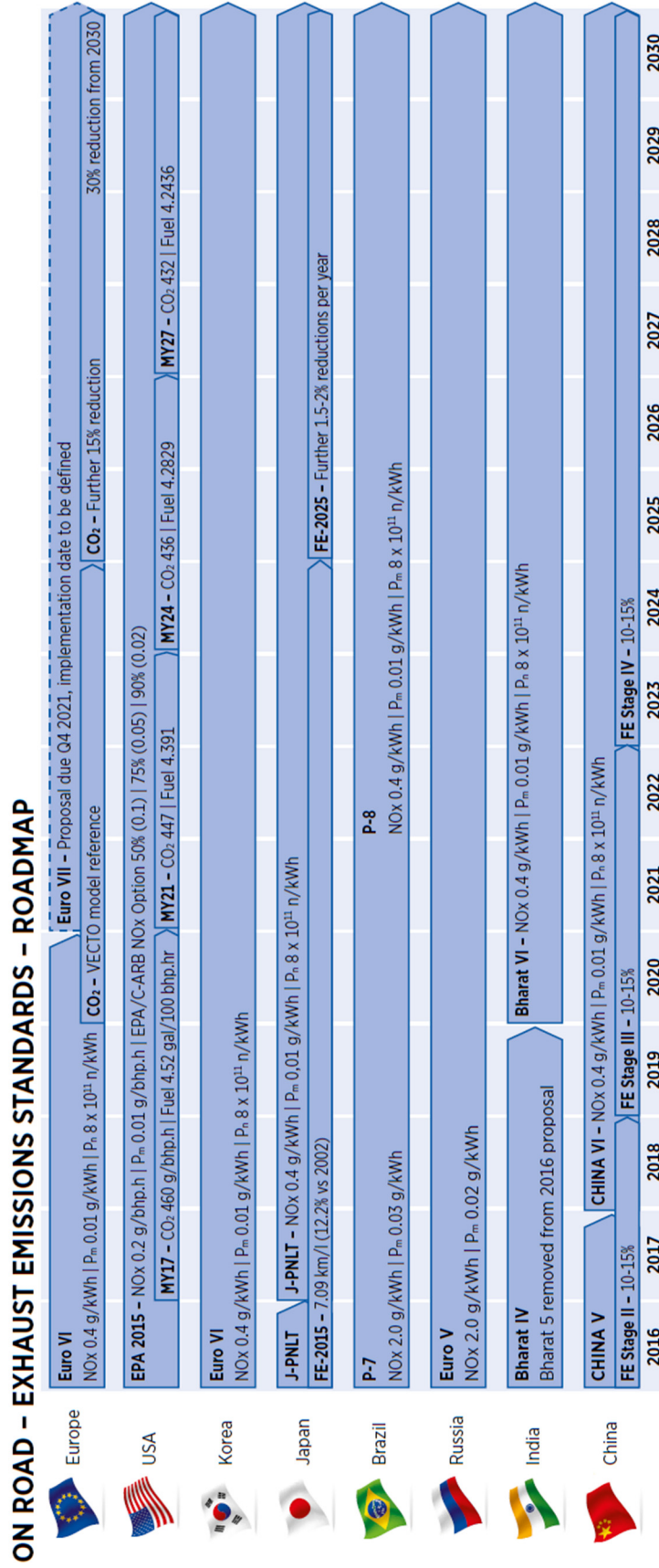


図 1.5 世界における商用車の排出ガス規制動向<sup>(6)</sup>

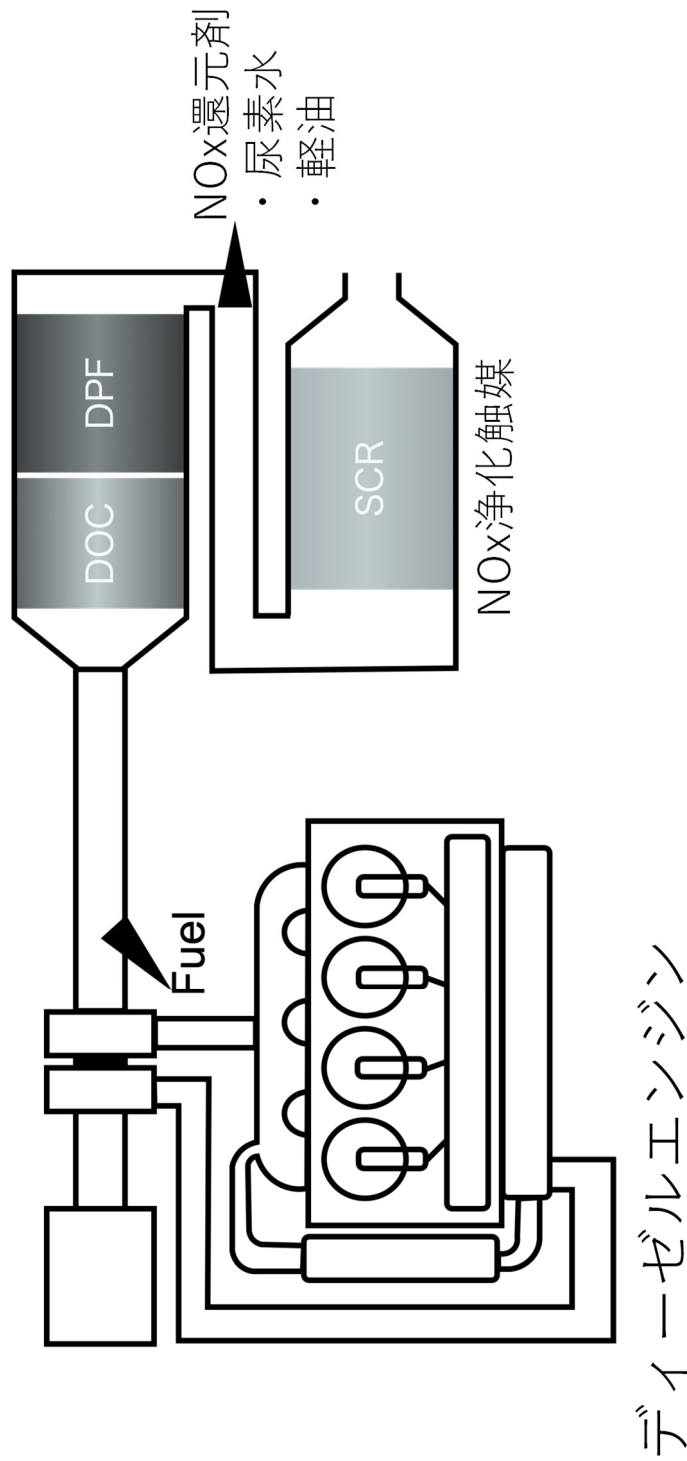


図 1.6 ディーゼルエンジンと後処理システムの一例

【触媒上での反応メカニズム】

- ①HCが触媒上で分解  
+含酸素物質化
- ②NO<sub>x</sub>と反応

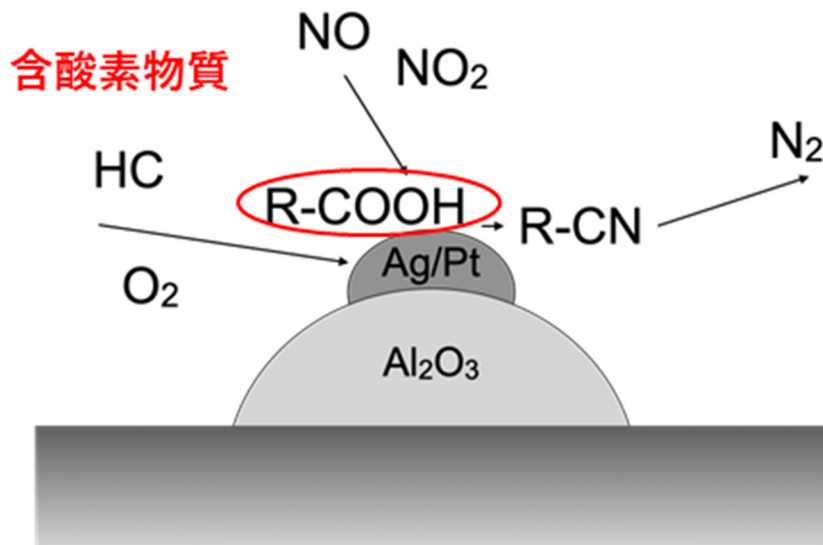


図 1.7 HC-SCR における触媒反応模式図

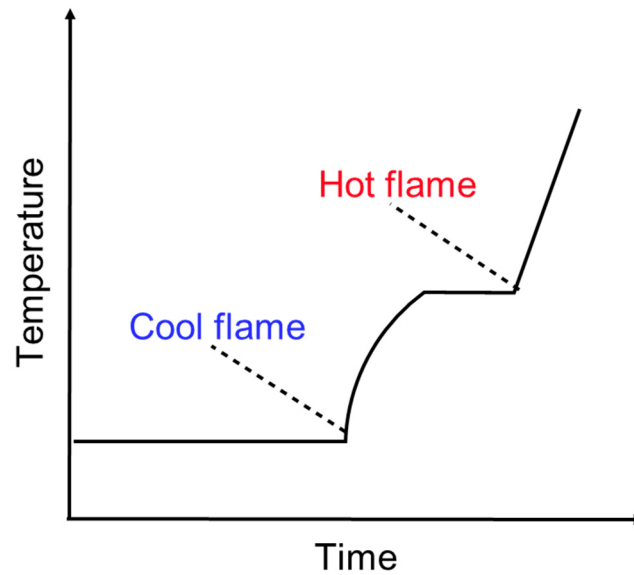
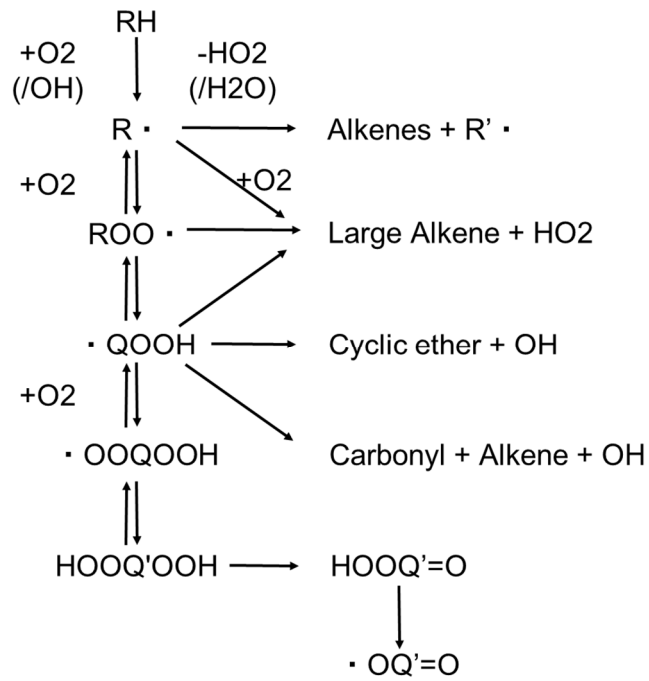


図 1.8 低温酸化反応の概要図

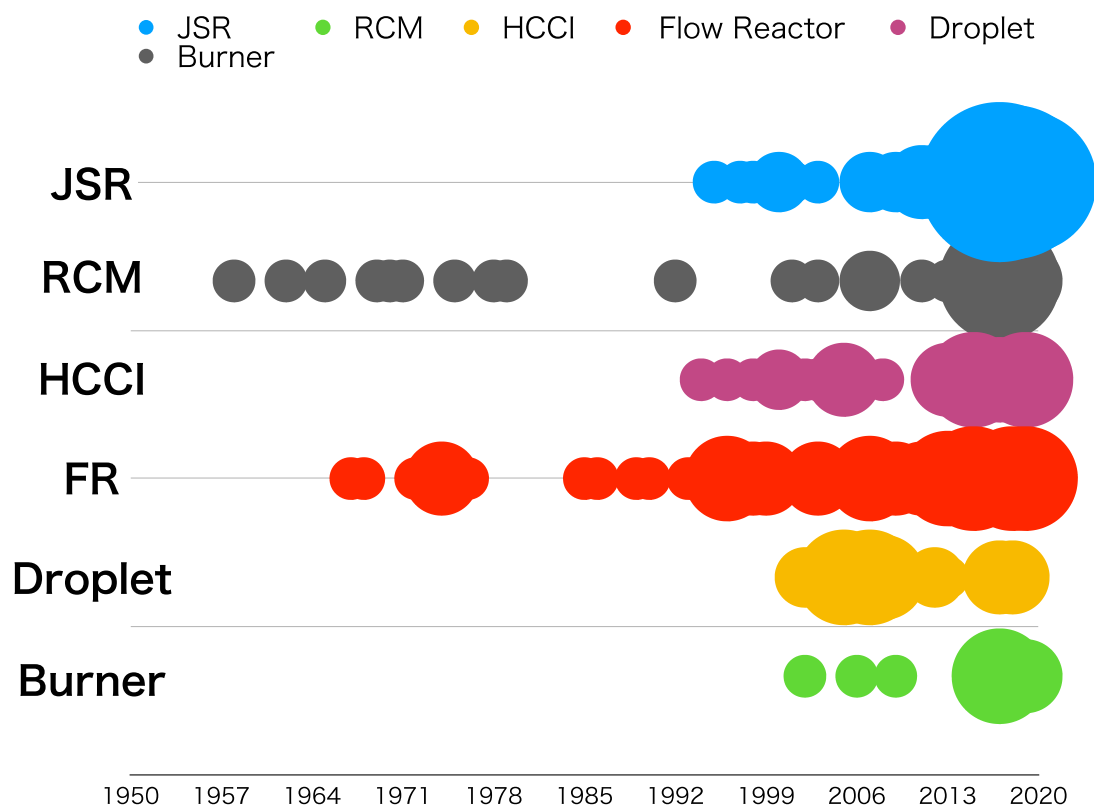


図 1.9 低温酸化反応（冷炎）に関する研究を年代とデバイスで分類した結果



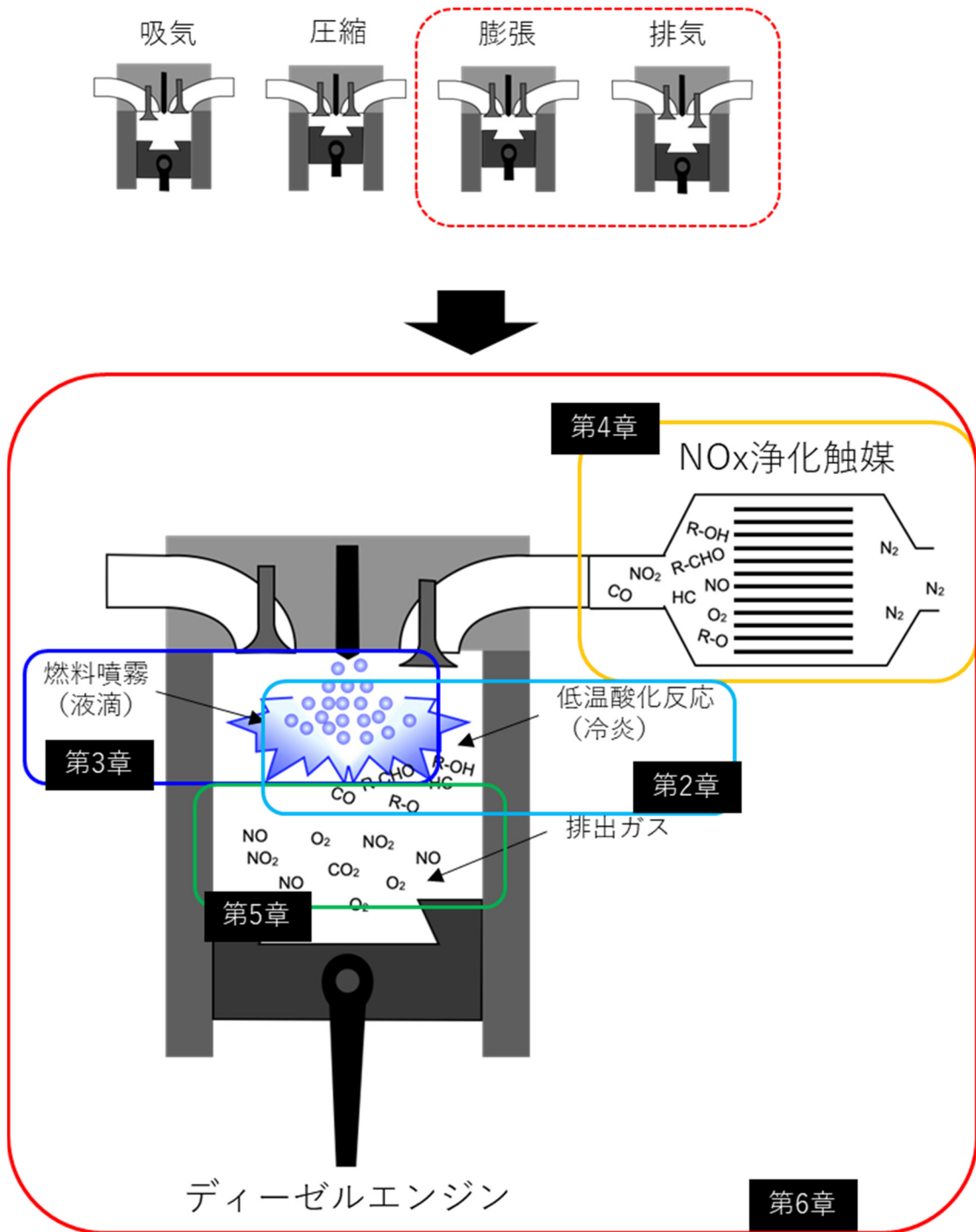


図 1.10 研究コンセプト

## 第2章 低温酸化反応生成物の推定 (計算)

### 2.1.はじめに

低温酸化反応によって生成される化学物質の種類と濃度は、NO<sub>x</sub> 浄化を目的とした燃料改質に重要な要素である。低温酸化反応は高温酸化反応前に起こる化学反応であり、ホルムアルデヒドなどの中間生成物が生成されることで高温酸化反応 (熱炎) が誘発される。それ故に点火遅れ等に深く関係するとされる因子、例えば H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> や HO<sub>2</sub> などについて研究、議論されている例はあるが、その他にどのような化学種が生成されるか、含酸素物質がどの程度生成されるかを系統的かつ詳細に調べた例はない。そこで本章では、素反応計算を用いて生成される化学物質の定量化を行った。

### 2.2.素反応計算モデル

#### 2.2.1. モデルと計算方法

素反応計算 (詳細化学反応計算) は、化学反応を素過程に分解し、分子レベルの化学反応を計算する。例えば、水素と酸素の燃焼現象の場合、総括反応式は 1 つの式で表現できるが、素反応計算は、例えば 8 種の化学種と 20 式の素反応式からなる<sup>(45)</sup>。炭化水素燃料の場合は、その化学種数と反応式数が膨大に増える。メタン燃焼で反応式数が 280 式程度、燃料分子が大きくなるにしたがって指数関数的に増大するため、例えば正ヘプタン燃料の場合は数千の素反応と数百の化学種が必要となる<sup>(45)</sup>。本研究の場合は、低温酸化反応における中間生成物の種類と量が重要であるため、素反応計算を解く必要がある。

素反応計算には、ANSYS 社の Chemkin-pro R2019 を使用した。素反応モデルには、Lowrance Livemore National Laboratory の C8-C16n-Alkanes モデル<sup>(46)</sup>を用いた。このモデルは、nC<sub>8</sub>H<sub>18</sub> (正オクタン) から nC<sub>16</sub>H<sub>34</sub> (正ヘキサデカン) 燃料の高温酸化反応および低温酸化反応が含まれている。ショックチューブやフローリアクタなど、多種多様な実験装置からの実験データとの間で検証されており、0~80 bar, 650~1600 K, 当量比 0.2~1.5 が考慮されている。また KUCRS (Knowledge-basing Utilities for Complex Reaction Systems) で自動生成したのもモデル検討過程で使用した<sup>(47)</sup>。KUCRS は炭化水素燃料の酸化・燃焼反応などの気相化学反応モデルを開発するためのツールである。反応器モデルには、Closed 0-D Reactors および、Plug Flow Reactor を使用した。詳細な計算条件を表 2.1 に示す。幅広い範囲での計算を行うことでトレンドを把握することを目的に、当量比は 0.02 から 4.0 の範囲、温度は 623 K から 1023 K, 圧力は 0.1 MPa から 20

MPa を検討範囲とした。また第 4 章における燃料改質器内のガス滞留時間（反応時間）等も考慮して、計算時間は 0.5 s とした。

### 2.2.2. 化学種分類の定義

用いた素反応モデルには 2112 種の化学種が含まれているが、例えばホルムアルデヒドといった低温酸化反応の主要な生成物については、その物質単独の濃度を計算することに意義がある。しかしながら、それと同様に重要なのは含酸素物質の合計の生成量である。そこで、2112 種の化学種を 22 種類に分類し、含酸素物質については、アルデヒド類、アルコール類、ケトン類、カルボン酸類などと分類し、酸素を含まないその他の炭化水素とに切り分けて計算結果を整理した。表 2.2 に本研究における分類表を示す。

燃料の炭素原子 1 つ当たりから生成される割合を収率と定義し、分類結果を炭素 1 個当たりのモル分率に換算（C1 換算）し、初期の燃料モル分率（C1 換算）で除すことにより求めた。

## 2.3. 素反応計算結果

### 2.3.1. 素反応モデルの検証

低温酸化反応生成物の特定には、Closed 0-D Reactors を用いた。Closed 0-D Reactors では、①エネルギー方程式を解く手法、②温度や圧力、容積を一定として解く手法、などがあり、それぞれ初期条件を設定できる。図 2.1 および 2.2 に①、②両手法で計算した場合の温度および熱発生率、CO 濃度、 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度、ホルムアルデヒド濃度、 $n\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  濃度を示す。計算時間を 0.5 s、初期温度 673 K、初期圧力 0.1 MPa、当量比を 1.0 および 0.1 とした。当量比 1.0 の場合、①エネルギー方程式を解く手法では、低温酸化反応の反応熱によって系の温度が上がり、その後熱炎点火している。ホルムアルデヒドや  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度についても低温酸化反応時に生成されているが、熱炎発生により消費されている。一方、②温度一定で解く手法の場合、系の温度が一定なので、低温酸化反応による発熱があっても、温度上昇しない。そのため、この条件においては熱炎が誘発されずに、低温酸化反応のみが起こっていることがわかる。すなわちホルムアルデヒドや  $\text{H}_2\text{O}_2$  についても、低温酸化反応で生成されたままの濃度をほぼ維持している。一方、当量比が 0.1 の場合、①エネルギー方程式を解く手法においても、低温酸化反応によって発熱し温度上昇するものの、熱炎点火には至っていない。そのためホルムアルデヒドや  $\text{H}_2\text{O}_2$  も消費されず、②手法で解いた場合とほぼ同等の濃度となっている。これは可燃限界の当量比を下回っているために、熱炎点火しなかったからだと考えられる。

以上より、解法によって計算結果は大きく変わってることがわかる。低温酸化反応による燃料改質成分を調べる場合、熱炎点火させないことが条件であり、温度をコントロールすることになる。そのため②温度や圧力、容積を一定とする解法がここでは望ましいと考え、本章では②解法を用いた。一方、点火遅れ時間等を求める場合は、①エネルギー方程式を解く手法が望ましいと考える。ただし、低温酸化反応（冷炎）点火遅れ時間についてはいずれの解法で解いても、結果は大きく変わらない。

### 2.3.2. 当量比依存性

図 2.3 に低温酸化反応に及ぼす当量比の影響を示す。当量比は、高温酸化反応の総括反応式から求めた。グラフはそれぞれ、熱発生率、正ヘキサデカンモル分率、CO モル分率、ホルムアルデヒドモル分率、過酸化水素モル分率であり、それぞれ横軸は計算時間である。温度は 673 K とした。当量比にかかわらず、ほぼ同じ時刻で低温酸化反応が発生することがわかった。これはすなわち、当量比が低温酸化反応の点火遅れ時間には影響しないことを表している。計算時間 0.5 s 間でほぼ平衡状態に到達し、当量比が高い方が CO、ホルムアルデヒド、過酸化水素の生成量が多いことがわかった。これは燃料濃度が高いことに起因する。また、当量比 0.02 といった超希薄雰囲気においても低温酸化反応は進行することが示された。

図 2.4, 2.5 に 0.5 s における各種成分の収率を整理した結果を示す。縦軸は収率、横軸は当量比である。温度は 673 K とした。収率が高い CO、アルデヒド類、ケトン類、その他炭化水素のみを比較した。CO は当量比 2 程度が最も高くなり、それよりも過濃、希薄側では収率が下がる。アルデヒド類の収率は当量比が低いほど高くなることがわかった。また、ケトン類は当量比に依らずほぼ一定の収率を示すことがわかった。希薄混合気の方が炭素 1 個あたりの酸素量が多くなるため、中間体である含酸素物質がより多く生成したと考えられる。

### 2.3.3. 温度依存性

図 2.6, 2.7 に低温酸化反応に及ぼす温度の影響を調べた結果を示す。図 2.3 と同様に、グラフはそれぞれ、熱発生率、正ヘキサデカンモル分率、CO モル分率、ホルムアルデヒドモル分率、過酸化水素モル分率であり、それぞれ横軸は計算時間である。当量比は 1.0 および 0.1 とした。当量比 1.0 の場合、623 K から 773 K を比較すると、温度が高いほど各種ガス濃度の立ち上がりが早い、すなわち冷炎点火遅れ時間が短いことがわかる。しかしながら、生成濃度については温度が高いほど低くなり、例えばホルムアルデヒドの場合、673 K と 773 K を比較すると、773 K は半分程度の濃度となっている。一方、823, 873 K では点火遅れ時間

が非常に長く、ホルムアルデヒドなどの濃度上昇も緩慢である。823K 以上では低温酸化反応はほとんど現れず、高温酸化反応に移行していると考えられる。低温酸化反応では負の温度依存性という特異的な現象が見られる。基本的に熱爆発理論を考えると、酸化反応の反応速度は温度に対して増大するため、温度の上昇とともに点火遅れ時間は短くなる。しかしながら低温酸化反応は温度の上昇とともに縮退する現象が見られ、これは負の温度依存係数(Negative Temperature Coefficient: NTC)領域と呼ばれる。823 K, 873 K はちょうどこの領域であると考えられる。また当量比 0.1 の場合も当量比 1.0 と同様の結果を示している。

図 2.8 に改質温度が各種成分の収率に及ぼす影響を示す。縦軸は収率、横軸は改質温度である。当量比は 0.1 とし、0.5 s における収率とした。アルデヒド類、ケトン類ともに低温ほど収率が高くなることがわかった。また CO についても低温ほど収率が高くなる結果を得た。これは高温ほど酸化反応が進行するため、中間体である含酸素物質の収率が低くなったと考えられる。また本研究の分類の都合上、炭素数の大きい物質、例えば小さなアルデヒドよりも大きなアルデヒドの方が収率が高くなってしまいが、低温条件では反応に時間がかかるため大きなアルデヒド類などが多い可能性もあり、それらも一因と推察される。

#### 2.3.4. 圧力依存性

図 2.9 に低温酸化反応に及ぼす圧力の影響を調べた結果を示す。図 2.3 と同様に、グラフはそれぞれ、熱発生率、正へキサデカンモル分率、CO モル分率、ホルムアルデヒドモル分率、過酸化水素モル分率であり、それぞれ横軸は計算時間である。当量比は 0.1、温度は 673 K とした。圧力が上昇するのに伴って各種成分濃度の立ち上がる時期、すなわち低温酸化反応(冷炎)点火遅れ時間が短くなることがわかる。また生成されるホルムアルデヒド濃度も圧力が高いほど高くなる傾向にある。これは、化学反応の平衡状態が圧力の上昇に伴ってホルムアルデヒドの生成反応が進む方向に移るためと考えられる。しかしながら、10 MPa 以上ではいったん生成されたホルムアルデヒドが時間の経過とともに消費される傾向が見て取れる。圧力が高いがゆえに高温酸化反応へ移行しやすいことを表していると考えられる。

図 2.10 に改質圧力が各種成分の収率に及ぼす影響を示す。縦軸は収率、横軸は改質圧力である。当量比は 0.1、温度は 673K とし、0.5 s における収率を計算した。アルデヒド類は 0.5 MPa 付近で最も収率が高くなることがわかった。一方、ケトン類は圧力が高いほど収率が低く、CO は高くなる。圧力が高いほど化学反応が進行しやすくなるが、同時に高温酸化反応への移行や、低温酸化反応で生成された中間生成物の消費反応も活発化するためだと考えられる。

### 2.3.5. 含酸素物質の収率と生成領域マップ

図 2.11 に定義した化学種分類のうち、炭素を含むものについて、収率を示す。温度は 673 K、当量比は 0.1、圧力は 0.1 MPa、計算時間は 0.5 s とした。含酸素物質はアルデヒド類が最も多く生成され、約 34% の収率であった。次いでケトン類が 10% 程度の収率であり、アルコール類は微量、カルボン酸類とヒドロペルオキシド類はほとんど生成されなかった。含酸素物質全体の収率は 43.5% であり、投入した炭素の半分弱が含酸素化されることがわかった。一方、その他の物質としては CO や環状エーテル、アルケンなどが比較的多く生成されることがわかった。

図 2.12 に温度および圧力に対するホルムアルデヒドの生成モル分率をまとめた結果を示す。縦軸は圧力、横軸は温度で、生成されたホルムアルデヒドモル分率をカラーバーで示す。赤い領域が生成量が多い領域、青い部分が生成されない、もしくは消費されてしまう領域を示しているが、600 K から 1000 K の比較的広い範囲でホルムアルデヒドが生成できる、すなわち低温酸化反応による燃料改質が可能であることがわかる。温度が低い領域では、化学反応に時間がかかるため、計算時間 0.5 s 内で反応が進行せず、生成量が少ない。また温度が高い領域では、高温酸化反応のみ、もしくは高温酸化反応に移行してしまうために、ホルムアルデヒドの生成量が少ないと考えられる。また 900 K の大気圧付近で一部ホルムアルデヒドが生成している領域があるが、これは低温酸化反応が生じているわけではなく、高温酸化反応の点火遅れ時間が長いために、ホルムアルデヒドが消費されずに残っているからだと考えられる。以上の結果より、エンジン筒内においてもこの温度・圧力範囲であれば低温酸化反応による燃料改質が可能であることが示唆された。

## 2.4. まとめ

低温酸化反応を用いた燃料改質によって生成される物質を、素反応計算を用いて見積もった結果、以下の知見が得られた。

- (1) 素反応計算の解法に依存して、導出される解は大きく異なる。低温酸化反応による燃料改質成分を調べる場合は、温度および圧力一定条件で解く手法が望ましく、点火遅れ時間を求める場合はエネルギー方程式を解く手法が望ましいと考える。
- (2) 当量比が低いほどアルデヒド類の収率は高くなる。一方、ケトン類は当量比にほとんど依存せず、CO は当量比 2.0 程度で最大値をとる。
- (3) 温度が低いほどホルムアルデヒドおよび CO の収率は高くなる。ケトン類については 623~723 K でほぼ一定の収率をであった。

- (4) 含酸素物質の代表物質であるホルムアルデヒドの収率は、0.1~0.5 MPa 程度で最大となる。
- (5) 含酸素物質の収率は、改質温度 673 K, 当量比 0.1, 圧力 0.1 MPa の条件で約 43.5%であった。
- (6) ホルムアルデヒドは 600~1000 K, 0.1~10 MPa の比較的広い領域において、生成されることがわかった。ただし、高温・高圧条件では高温酸化反応が支配的となるため生成量は少ない。

表 2.1. 素反応計算の詳細条件

Reactor Type		0D Closed Homogeneous
Problem Type		Constrain Pressure and Temperature, Constrain pressure and solve energy equation
Time	s	0.5
Temperature	K	623 ~ 1023
Equivalence ratio		0.02 ~ 4.0
Pressure	MPa	0.1 ~ 20
Volume	cm <sup>3</sup>	1
Fuel		n-Hexadecane (nC <sub>16</sub> H <sub>34</sub> ) n-Decane (nC <sub>10</sub> H <sub>22</sub> ) n-Heptane (nC <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )
Reaction model		LLNL C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub> n-Alkanes 2112 species, 8157 reactions



表 2.2. 本研究における化学種の分類

	分類	備考
1	H	
2	H <sub>2</sub>	
3	O	
4	O <sub>2</sub>	
5	OH	
6	H <sub>2</sub> O	
7	N <sub>2</sub>	
8	CO	
9	CO <sub>2</sub>	
10	HCO	低温酸化反応の代表中間生成物
11	HO <sub>2</sub>	低温酸化反応の代表中間生成物
12	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	低温酸化反応の代表中間生成物
13	Alkan	
14	Alkene	
15	Alkyne	
16	R-OH	アルコール類(含酸素物質)
17	R-O	ケトン類(含酸素物質)
18	R-COOH	カルボン酸類(含酸素物質)
19	R-CHO	アルデヒド類(含酸素物質)
20	R-O <sub>2</sub> H	ヒドロペルオキシド(含酸素物質)
21	Cyclic ether	環状エーテル
22	HC	その他のHC化合物

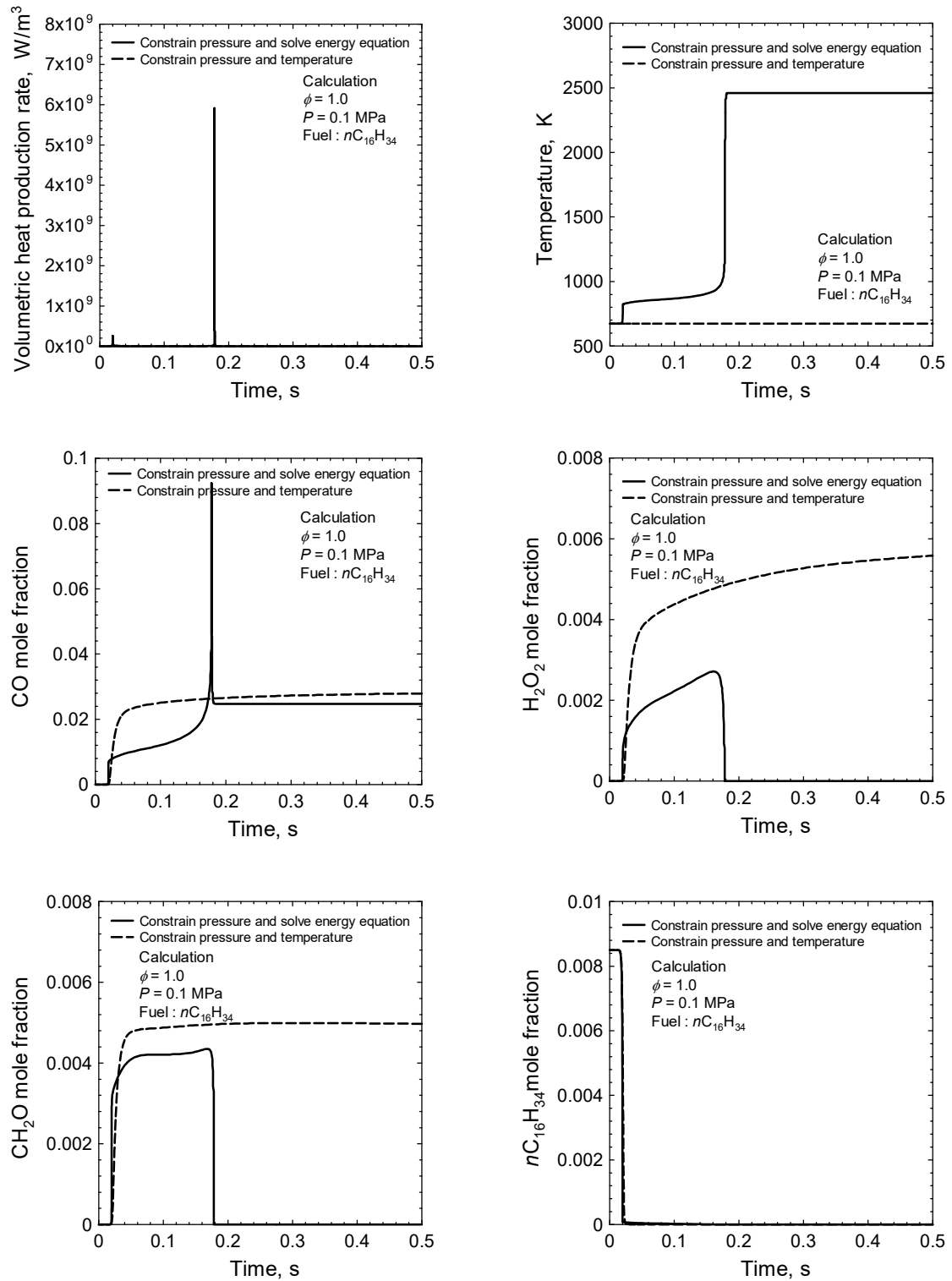


図 2.1 解法が温度および各種成分モル分率に及ぼす影響 ( $\phi = 1.0$ )

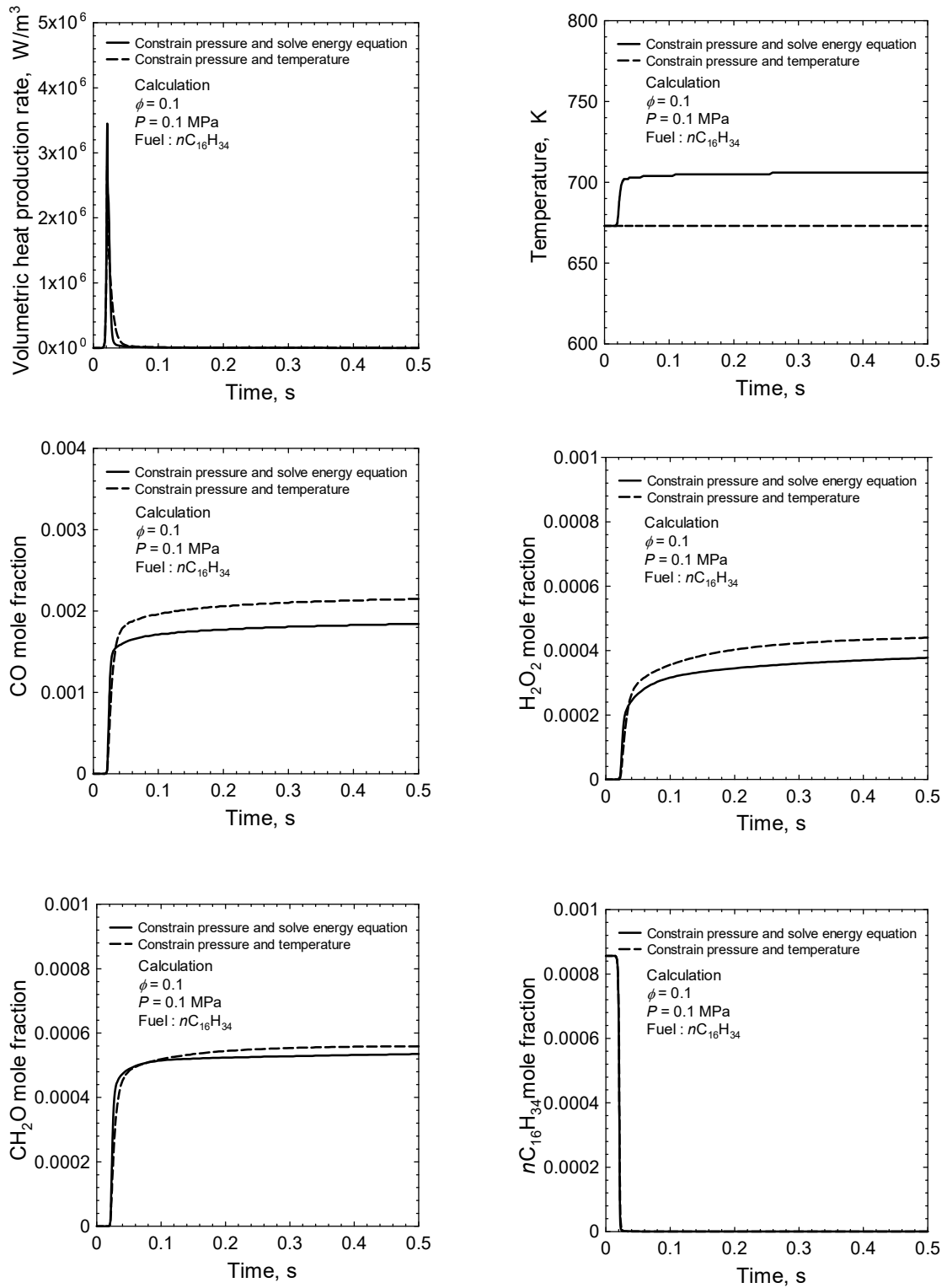


図 2.2 解法による温度および各種成分モル分率の違い ( $\phi = 0.1$ )

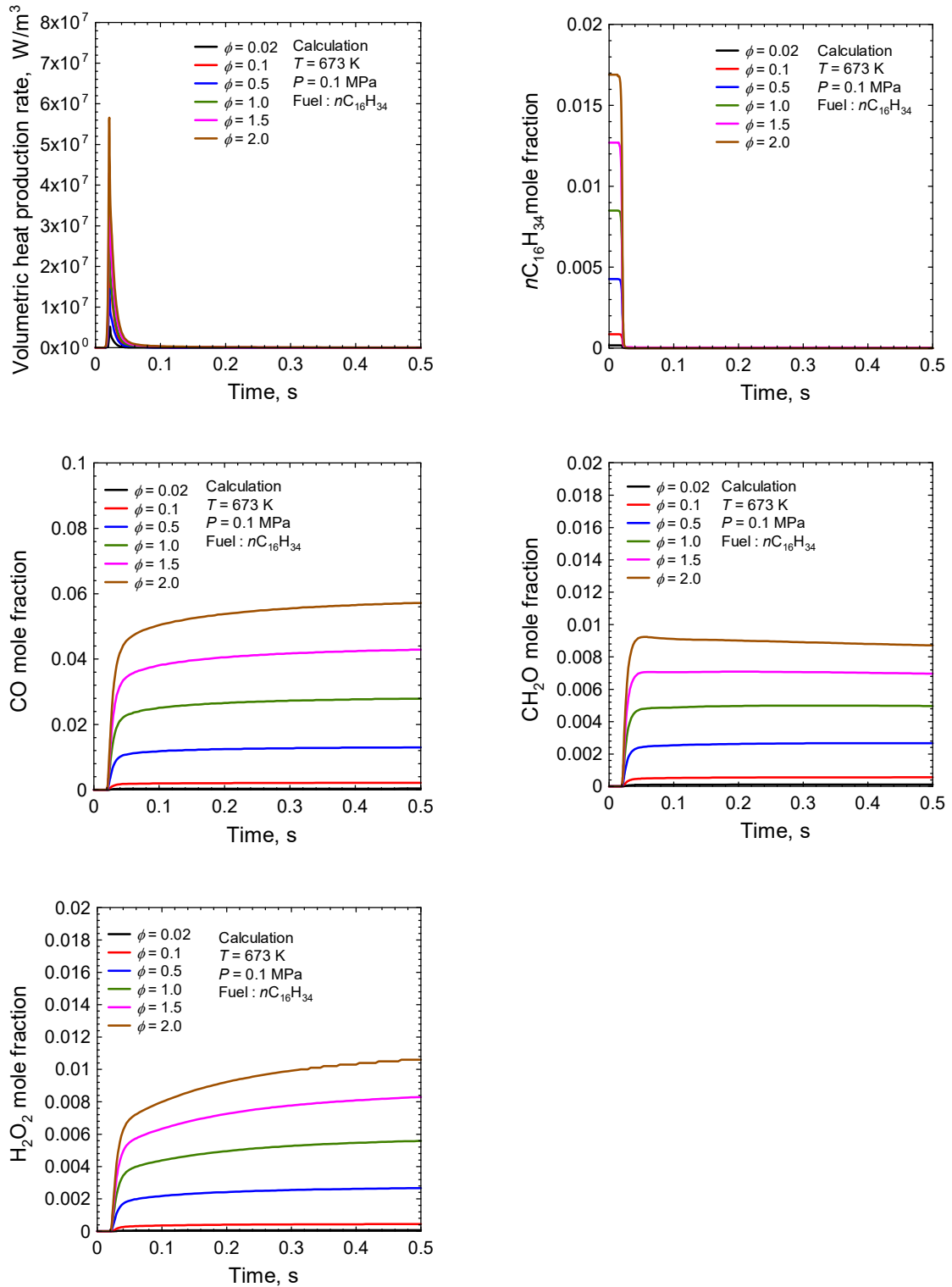


図 2.3 当量比が低温酸化反応に及ぼす影響 (時系列)

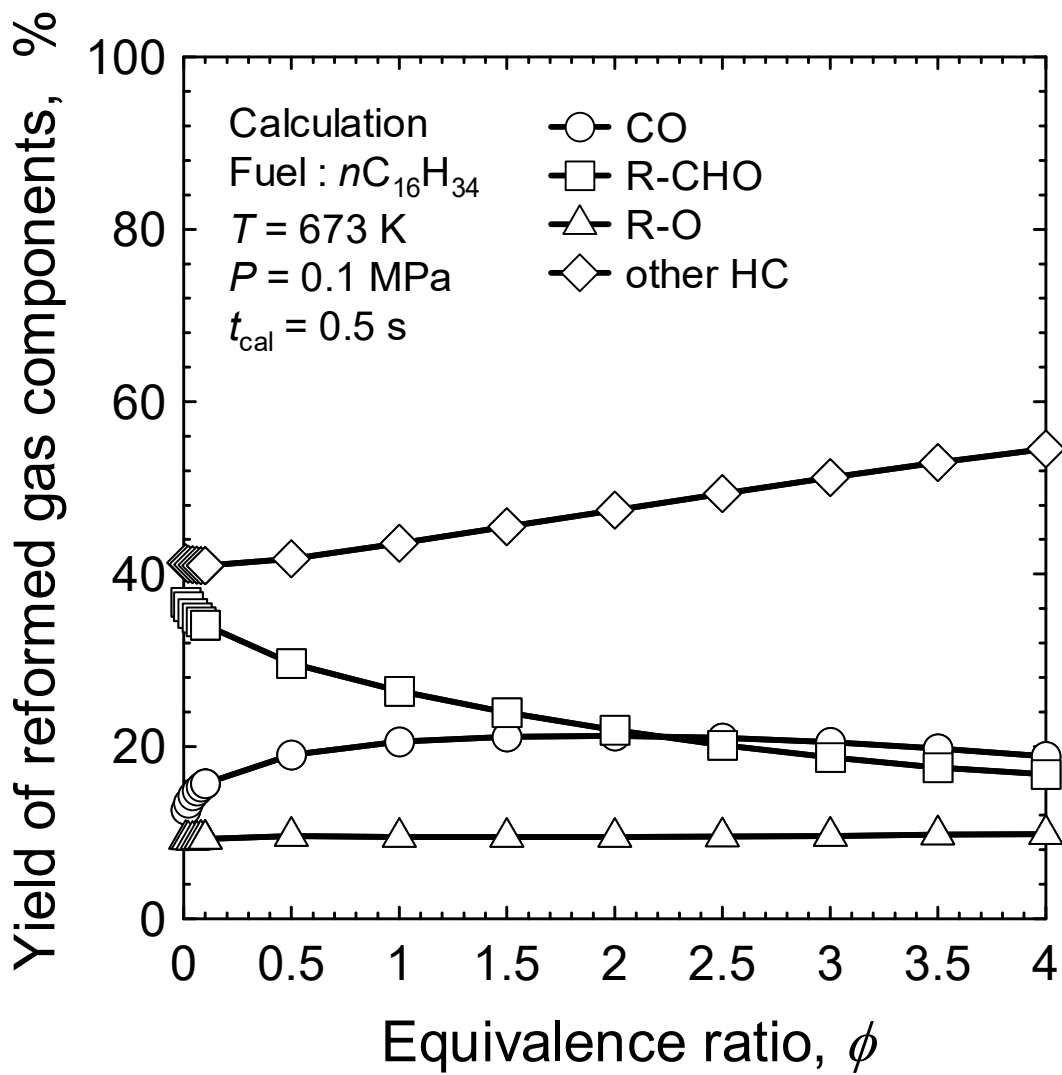


図 2.4 当量比が各種成分の収率に及ぼす影響

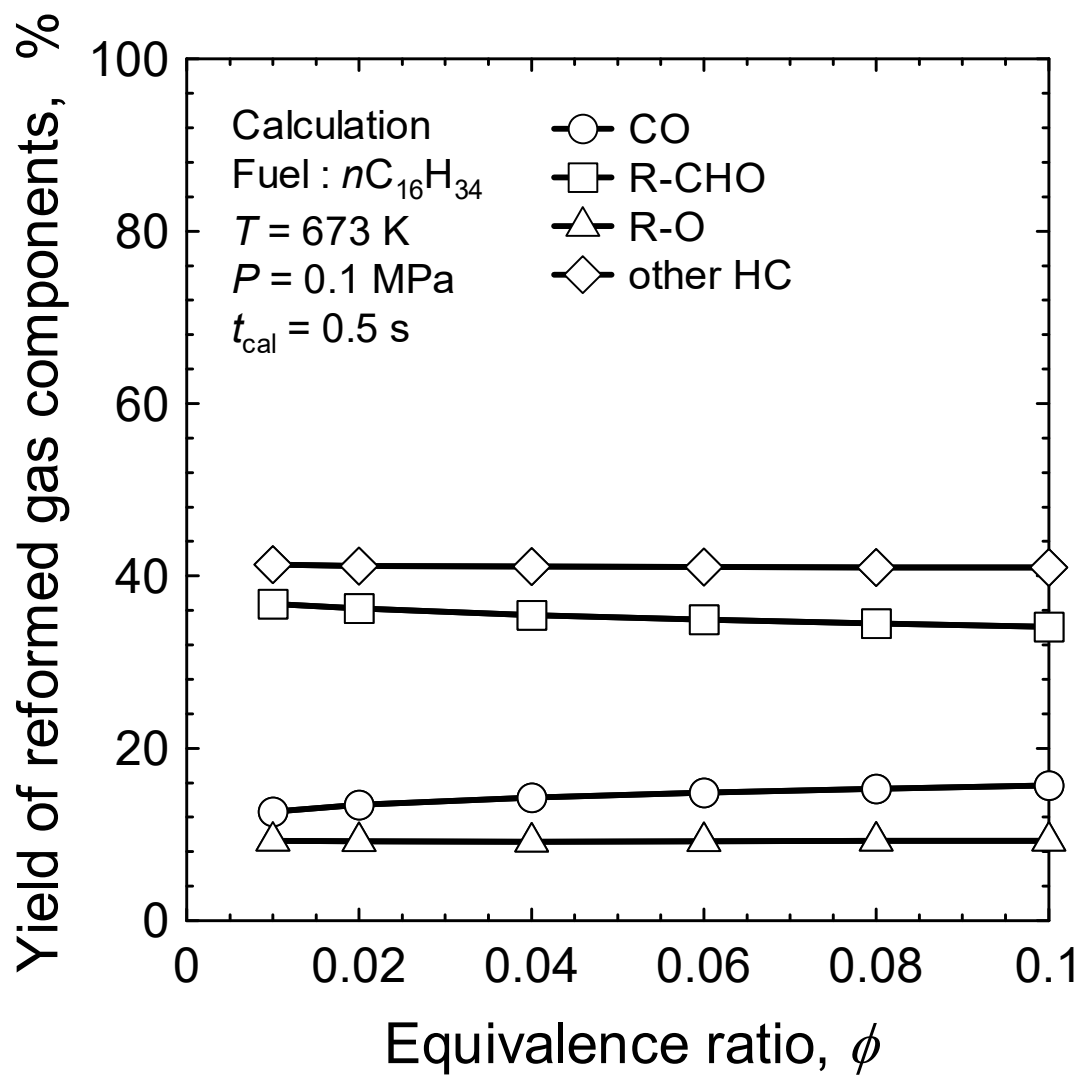


図 2.5 当量比が各種成分の収率に及ぼす影響 (低当量比側の拡大)

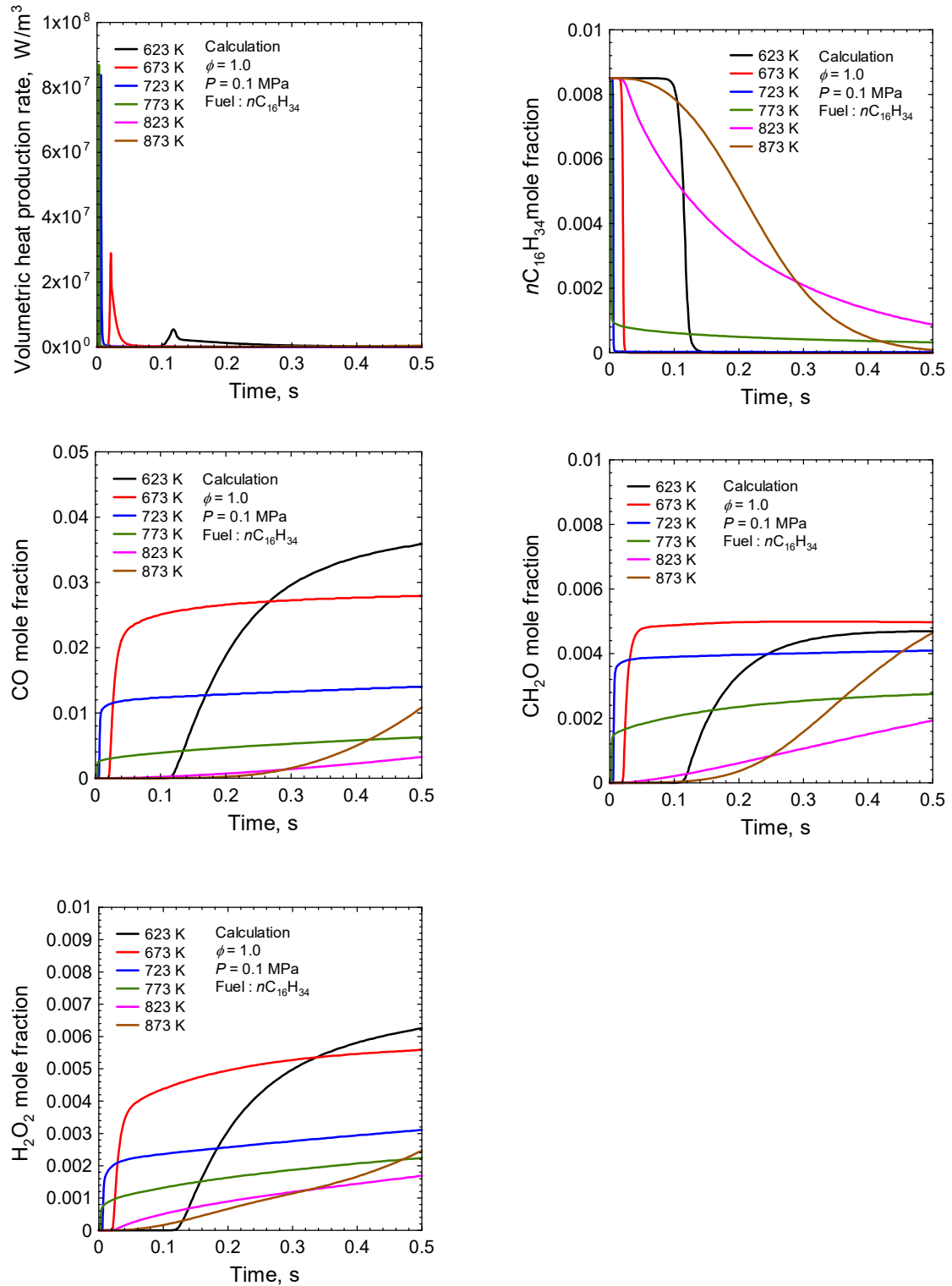


図 2.6 温度が低温酸化反応に及ぼす影響 (時系列,  $\phi = 1.0$ )

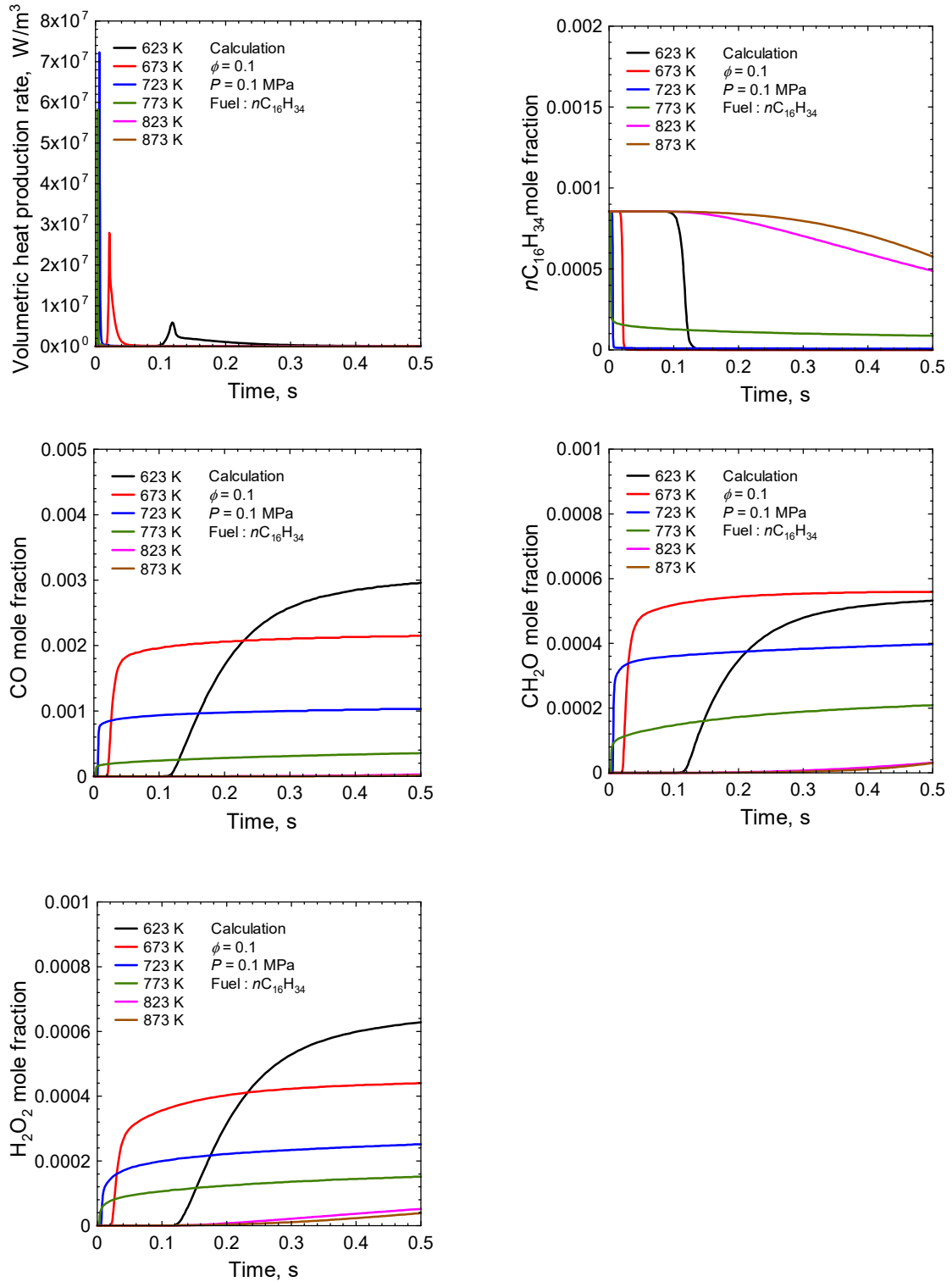


図 2.7 温度が低温酸化反応に及ぼす影響 (時系列,  $\phi = 0.1$ )



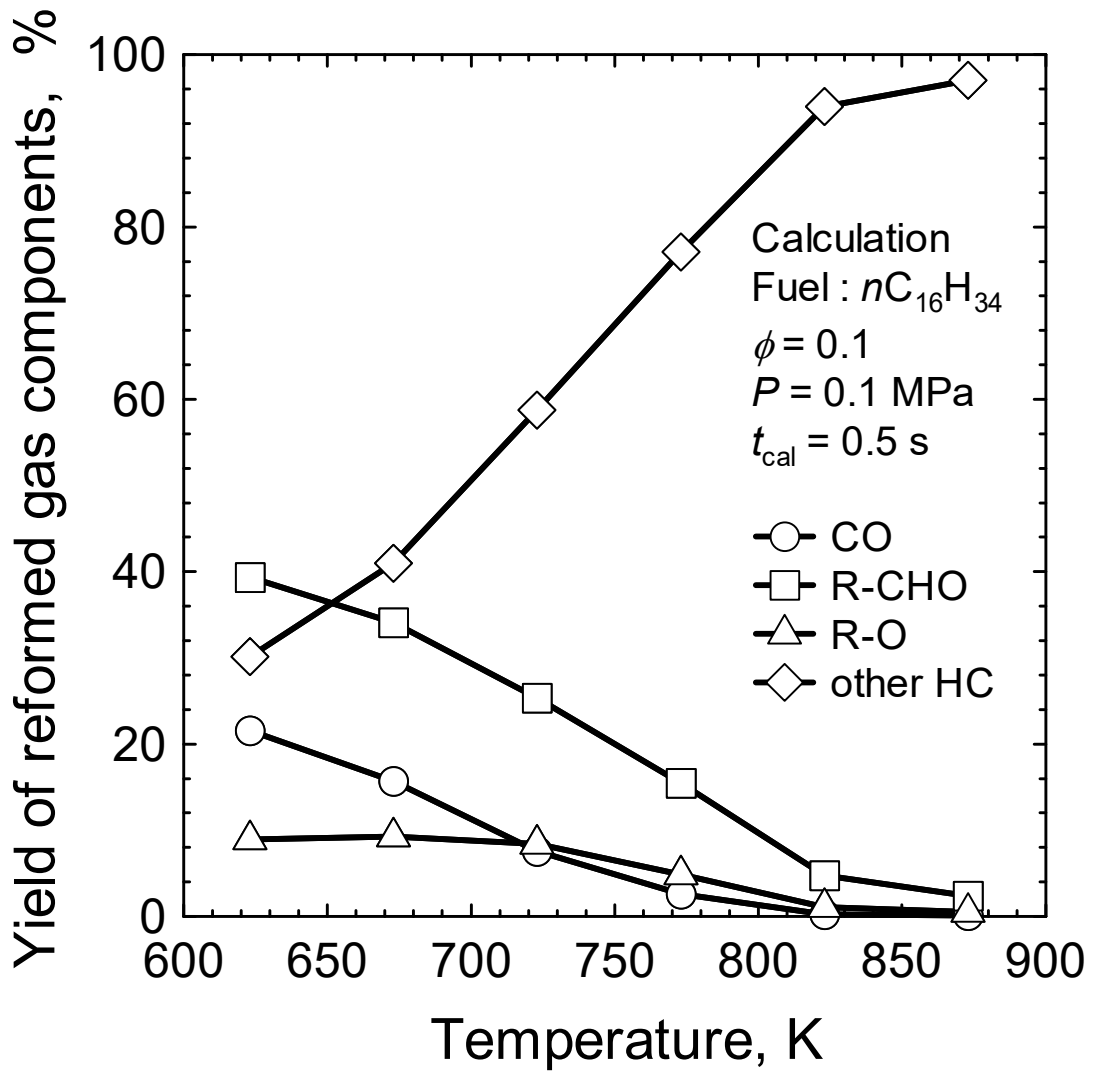


図 2.8 温度が各種成分の収率に及ぼす影響

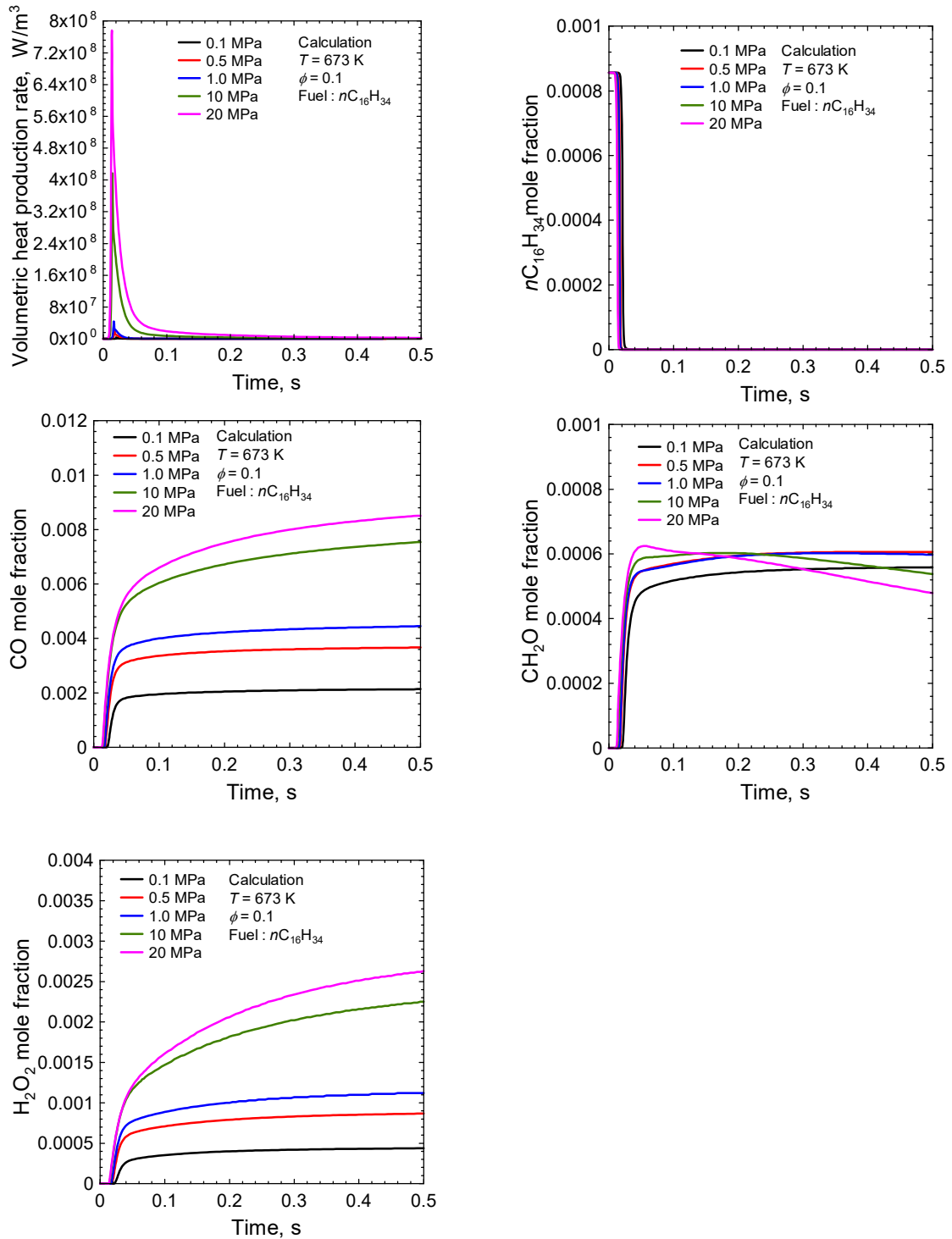


図 2.9 圧力が低温酸化反応に及ぼす影響 (時系列)

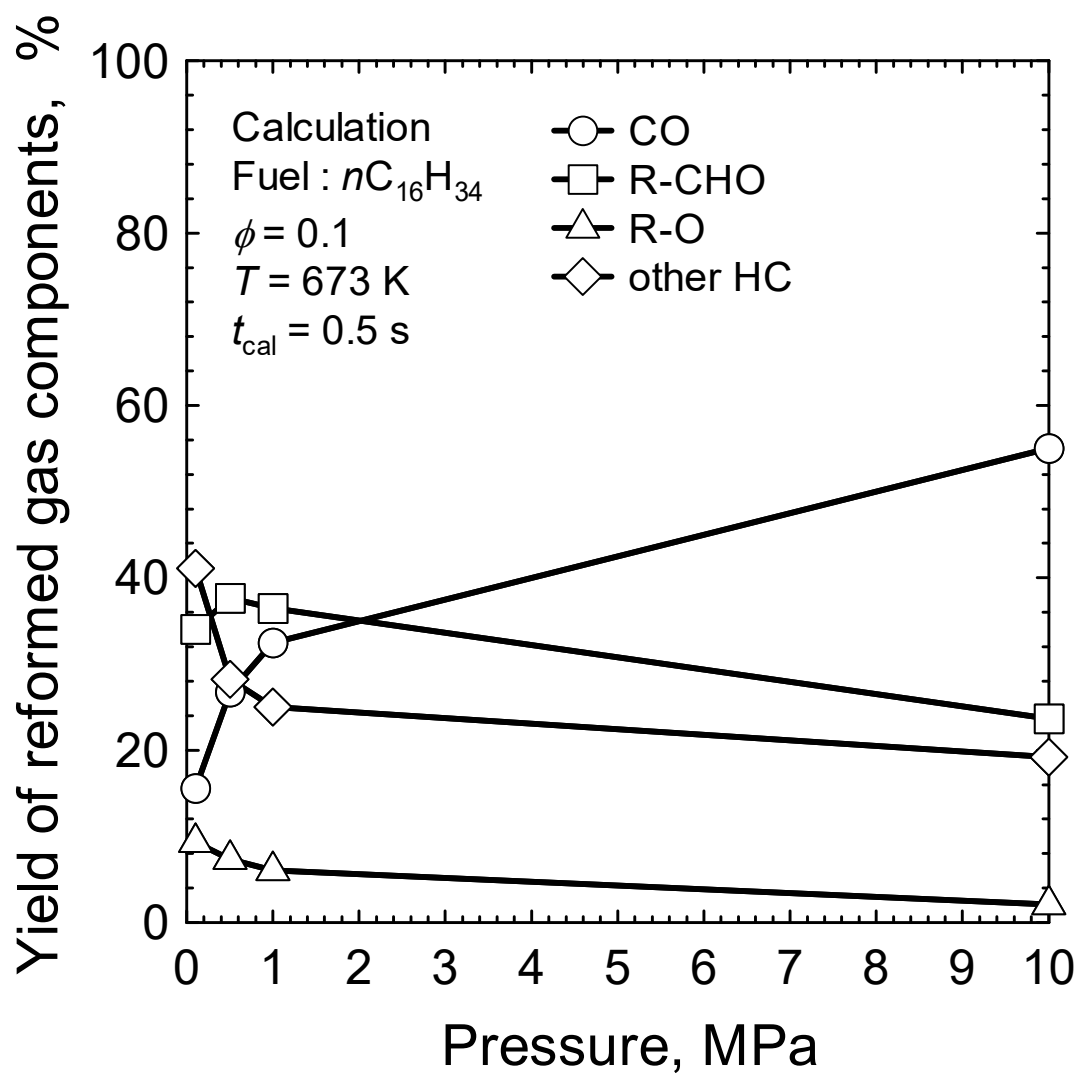


図 2.10 圧力各種成分の収率に及ぼす影響

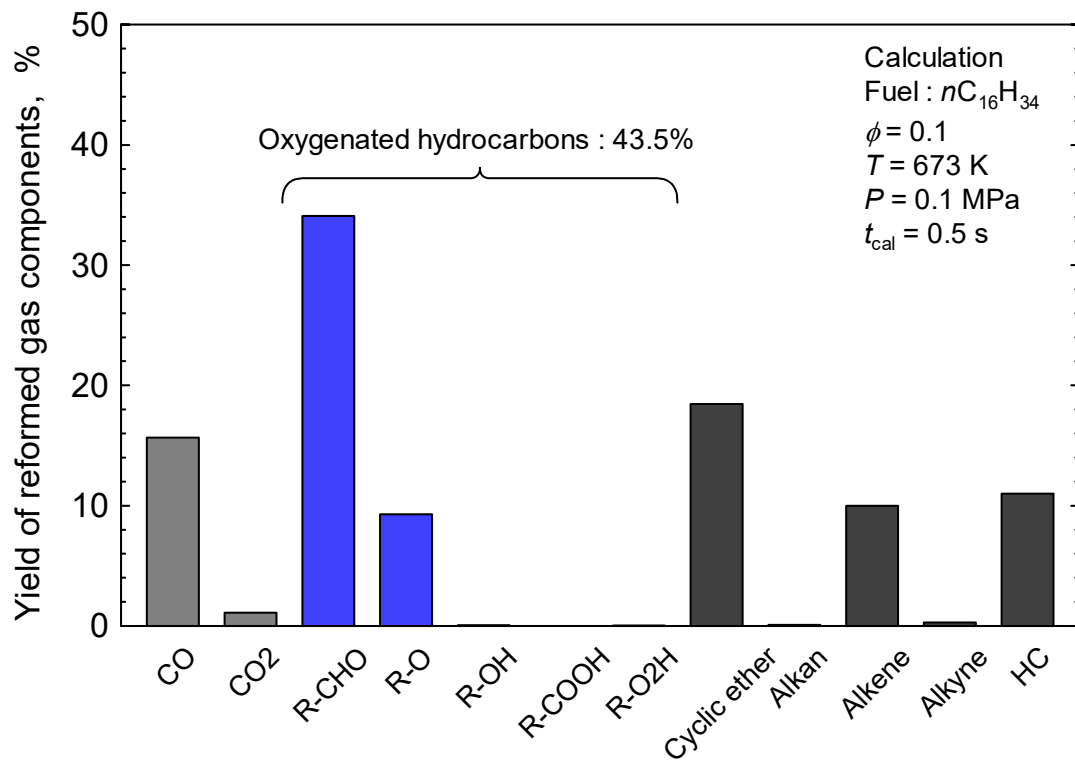


図 2.11 含酸素物質の収率

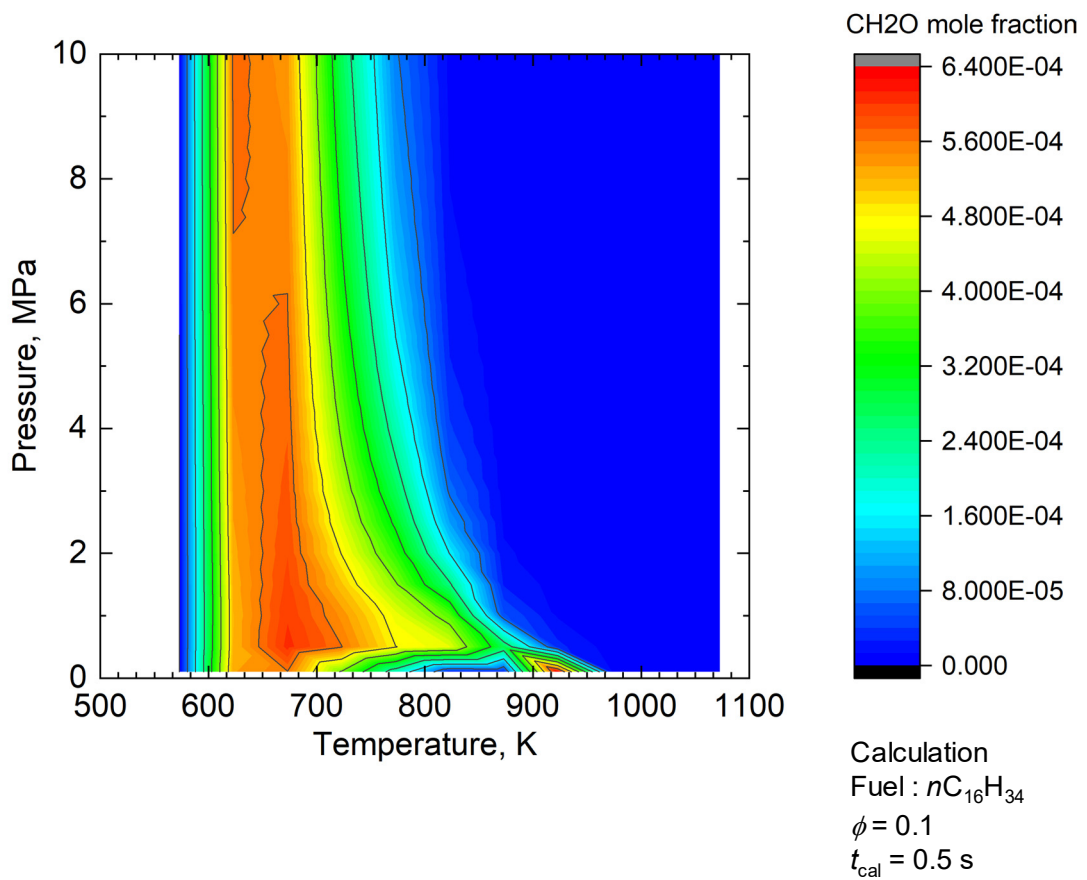


図 2.12 圧力/温度に対する低温酸化反応成立マップ

(ホルムアルデヒドモル分率マップ)

## 第3章 燃料液滴の低温酸化反応（冷炎）と冷炎 点火遅れ時間

### 3.1.はじめに

ディーゼル機関の筒内、または排気管内で低温酸化反応を実現させるためには、燃料インジェクタから噴霧される燃料が冷炎点火するかどうか重要な要素の一つになる。例えばディーゼル機関筒内を考えると、温度および圧力が時々刻々と変化する非定常な環境であり、また高いエンジン回転数では点火遅れ時間が短い必要がある。排気管内を想定した場合は、温度および圧力はほぼ一定と考えられるが、後処理用の燃料添加弁から燃料を噴霧すると一般的には粒径が大きい噴霧となるため、冷炎点火に時間を要する可能性がある。いずれの場合においても、噴霧された燃料が冷炎点火するまでの時間を把握することは重要である。

本章では、燃料噴霧を構成する最小単位である単一液滴を対象に、冷炎点火および点火遅れ時間の測定を行った。近代のディーゼル機関に採用されているコモンレール式インジェクタは、噴霧される液滴直径が数  $\mu\text{m}$  から十数  $\mu\text{m}$  であるが、観察を容易にするために  $0.5\sim 1.0\text{ mm}$  の液滴を使用した。液滴直径が大きくなると自然対流の影響を受けやすくなるため、本来は微小重力環境下で実験をすることが望ましいが、本実験においては通常重力環境下での実験とした。将来的には微小重力下での実験も行う予定である。

### 3.2.実験装置および方法

#### 3.2.1. 冷炎点火装置

冷炎点火装置には、①素早く点火できる、②温度調節ができる、③温度を一定に維持できる、④温度変化を検知できる（点火を計測できる）ことが求められる。これらを満足させるために、熱線流速計に用いられている原理を応用し点火装置の回路設計を行った<sup>(48, 49)</sup>。熱線流速計は、加熱された金属線から周囲の流体に伝達される熱量が流体の速度に依存するという KING の法則<sup>(50)</sup> を利用して流速を測定する装置である。周囲流体の流速によって金属線が冷却されることで金属線の温度（抵抗値）が変化するが、金属線温度（抵抗値）を一定に保つように設計されたフィードバック回路により、放熱量に見合った分の電流が増え、金属線温度（抵抗値）が一定になるように制御される。出力電圧と流速の関係は相対的なものであるため、事前の校正が必要になるが、校正値を用いて流速を正確に測定することが可能である。この原理を冷炎反応の点火源に用いるこ

とにより、冷炎を熱炎に移行させることなく液滴を点火できると考えた。また、点火装置の出力を計測することにより、冷炎からの発熱を熱線が感知して出力を低下させるので、点火を検出することができる。

設計した冷炎点火・検出装置の回路図を図 3.1 に示す。回路は、ホイートストンブリッジ、差動増幅器、トランジスタなどにより構成されている。ホイートストンブリッジには、点火用熱線が 1 つ、可変抵抗が 1 つ、既知の固定抵抗が 2 つ接続されている。ブリッジの先には作動増幅器およびトランジスタが接続され、ブリッジの不均衡電圧を 0 V にするようなフィードバック回路を形成している。ここで、ホイートストンブリッジの平衡状態は 4 つの抵抗の抵抗値で決まるが、点火用熱線と可変抵抗値の比が 2 つの固定抵抗の比と異なれば、ブリッジに不均衡電圧が生じ、作動増幅器へ電流が流れる。不均衡電位差が大きいほどフィードバックが強く働き、電位差を 0 V にするように作動する。トランジスタでは作動増幅器から出力された電流が増幅され、加熱に必要な電流を得る。常にブリッジの不均衡電圧が 0 V になるようにフィードバックがかかるため、点火用熱線温度を一定に保つことができる。可変抵抗値を事前に求めた点火用熱線が目標の温度になる値に設定して回路に電流を流すと、不均衡電位差が 0 V になる、すなわち熱線が目標温度になるまで加熱される。点火用熱線温度を冷炎点火が可能な温度に設定することにより、強制的な冷炎点火が可能となる。また液滴が冷炎、もしくは熱炎点火することにより点火用熱線が加熱されると、点火用熱線の抵抗値が変化する。フィードバック回路は瞬時に不均衡電位差を 0 V にするように作動するが、このときの電流変化を計測することにより、点火用熱線の温度変化、すなわち液滴の点火現象を測定することが可能となる。

点火用熱線の詳細を図 3.2 に示す。点火用熱線には、直径 1.0 mm の銅線に、直径 0.10 mm、長さ 150 mm、冷間抵抗値 0.4  $\Omega$  のニッケル線をハンダ付けし、先端を螺旋状に加工したものをを用いた。銅線は温度係数が高いものの抵抗値が非常に小さいため、点火用熱線のプロングに向いている。熱線本体は温度係数と抵抗がどちらも高いことが求められるため、耐酸化性を考慮してニッケル線を用いた。先端の螺旋形状は、液滴を周囲 360 度から均一に加熱することができる形状として採用した。

### 3.2.2. 実験装置全体構成

実験装置全体の構成を図 3.3 に示す。実験装置は、定電圧電源、自作の点火回路、点火用熱線、液滴列支持装置から構成される。計測装置は、熱電対、高速度カメラ、オシロスコープ、ポテンショ・ガルバノスタッドなどから構成される。熱電対は温度応答性確保ため、素線直径 0.01273 mm の K 種熱電対を自作した。高速度カメラは、液滴の冷炎を撮影するために、イメージインテンシファイア内

臓の高速カメラ(Lambert Instruments 社製, HiCAM500)および、液滴直径計測用の高速カメラ(ナックイメーヂテクノロジー社製, MEMORECAM Q1v)を用いた。冷炎観察時は、中心波長 400 nm, 半値幅±10 nm のバンドパスフィルタを用いた。点火線の電流-電圧特性取得には、ポテンショ・ガスバノスタット (Solartron Analytical 社製, 1287A Potentiostat/Galvanostat) を用いた。

### 3.2.3. 実験方法

冷炎点火確認実験の場合、液滴支持装置に 1 つの液滴を懸垂し、液滴を点火用熱線の螺旋部中心に設置した。初期液滴直径  $d_0$  は 0.55~1.0 mm とし、燃料には正デカンを用いた。また雰囲気温度は 293~298 K の範囲で一定とした。予め設定しておいた温度になるようにホイートストンブリッジの可変抵抗値を設定した後、液滴支持装置に燃料液滴を懸垂した。電源を投入して点火用熱線に通電・加熱し、液滴を強制点火させた。

点火遅れ時間測定実験の場合は、燃料に正デカン、正ヘプタン、正ヘキサデカンおよび軽油を用い、初期液滴直径を 0.50~1.0 mm の範囲で変化させ、35 回程度の実験を行った。電流投入時刻を 0 s とし、一定電流値 (1.320 A) から 5.5% 下がった電流値 (1.248 A) になった時刻を燃焼開始時刻と定義し、点火遅れ時間を計算した。液滴直径の計測にはバックリット法を用い、自作のアルゴリズムを用いて液滴直径履歴を算出した<sup>(51)</sup>。オシロスコープは点火用熱線に流れる電流値計測に用い、抵抗値 1 Ω の固定抵抗 (図 3.1 参照) 両端の電位差を測定することで求めた。

## 3.3. 実験結果および考察

### 3.3.1. 点火装置の原理および特性

図 3.4 に点火用熱線の電気特性を把握するために行った電流-電圧特性測定結果を示す。縦軸が電圧、横軸が電流で、全 5 回の計測を行った。電流が 0 から 0.88 A までは電圧は電流に対し曲線的に上昇しているのに対し、0.88 A 以上では一次関数的に上昇していることがわかる。すなわち 0.88 A 以上では抵抗値は、

$$R = A - \frac{B}{I} \quad (3.1)$$

のような電流の関数で表すことができることを示している。ここで、 $A$  と  $B$  は定数である。実験回数を重ねるごとにグラフの線形域の傾きがわずかに大きくなっているが、これは点火用熱線が酸化劣化したためだと考えられる。ここで、試験 1 回目をならし運転として除外し、2 回目と 5 回目の 1.04 A での電圧値を比



較すると、約 3.3%変化していた。徐々に酸化劣化が進んでいくと考えられ、定期的な計測と交換が必要であることが示唆された。

点火用熱線の電流-温度特性を把握するために行った実験の結果を図 3.5 に示す。縦軸が熱電対で測定した熱線温度、横軸が測定した電流である。電流-電圧特性と同様に、電流が 0 から 0.88A までは温度は電流に対し曲線的に上昇しているのに対し、0.88 A 以上では一次関数的に上昇していることがわかる。これは点火用熱線に用いたニッケル線の温度/電気特性によるものである。純ニッケルの場合、約 630 K が磁気変態温度であり、この温度を変曲点として電気抵抗率が変化する。今回の実験でも約 600 K が変曲点となっているため、傾向が一致する。600 K 以下で直線にならないのは、温度が低いために全抵抗に占める熱線の抵抗が相対的に小さいからだと考えられる。本実験で使用する温度、すなわち冷炎点火に必要な温度は 673~1000 K 前後であるため、十分に線形領域である。すなわち、近似直線より電流値を温度に変換することが可能となる。

図 3.6 に点火用熱線周りの温度分布を計算した結果を示す。図 3.5 で計測した温度は点火用熱線の温度であるが、周囲空気はその温度よりも下がり、液滴懸垂部では点火用熱線温度が 1000 K 時におおよそ 800 K 程度であることがわかった。2 割ほどが拡散により温度低下するものの、冷炎点火には十分な温度と温度分布が得られることが示された。

### 3.3.2. 蒸発・冷炎・熱炎生成実験

製作した点火装置は前述の通り、任意に熱線温度を変えることができる。そこで、点火用熱線の温度を変化させて、液滴の蒸発、冷炎点火、熱炎点火の実験をそれぞれ行った。燃料には正デカンを用いた。

液滴蒸発時の電流波形を図 3.7 に示す。黒色実線が液滴を懸垂した場合、灰色実線が同様の条件で液滴を懸垂していない状態で実験した場合を示す。縦軸は電流値、横軸は時間である。点火熱線温度は 612 K、初期液滴直径は約 0.8 mm とした。時刻  $t=0$  s で電流投入後、電流値が急峻に上昇しているが、これは室温の熱線を加熱するために一時的に電流が多く流れたことを示している。時刻 0.3 s 後はほぼ一定の電流値となっていることから、点火用熱線の温度が一定に保たれていることがわかる。液滴懸垂時と非懸垂時を比較すると、懸垂時は時刻 0.3 ~0.8 s および 1.2~1.6 s 付近で電流値に緩やかな上凸が見られた。これは、液滴の蒸発潜熱によって熱線が冷却され、回路中の作動増幅器が初期設定値に戻そうと出力をコントロールしていることを示していると考えられる。また、このとき冷炎および熱炎を確認できなかったことから、液滴は蒸発だけしていると考えられる。蒸発潜熱のように微小な熱の授受も製作した点火装置で検出できることがわかった。

冷炎発生時の電流波形を図 3.8 に示す。蒸発時と同様に、液滴懸垂時と非懸垂時を比較している。点火用熱線温度は 759K とした。蒸発時と同様に、電源投入後一時的に電流値が急峻なピークをとっているが、その後 0.2~1.5s で、液滴懸垂時には電流値に緩やかに下がる現象が見られた。電流値が下がっているのは、熱線が加熱されたことにより、回路中の作動増幅器が初期設定値に戻そうと出力を下げたことを示しており、蒸発時の波形と比較すると、電流値の下がり幅が大きい。また、このとき目視で熱炎を確認できなかったことから、冷炎が発生していると考えられる。

冷炎の自発光を高速度カメラで撮影した時系列画像を図 3.9 に示す。明るく見えるようにゲインを調整している。時刻 0s で電源を投入後、1.0s 後には中央に白点の集合体が観察できる。その後 1.5s で白点の集合体が大きくなり、3.0s では消滅している。高感度のカメラを用い、さらに Image Intensifier を使用してもなおこの程度の明るさであることから、非常に微弱な発光であることがわかる。また中心波長 400 nm, 半値幅 $\pm 10$  nm のバンドパスフィルタを付けて撮影していることから、この発光はホルムアルデヒドの励起・脱活による自発光と考えられる。図 3.8 の冷炎発生時の電流波形と比較しても、冷炎発生時刻と温度変化の始まりは一致しており、すなわち冷炎が発生していることを示していると考えられる。

熱炎発生時の電流波形を図 3.10 に示す。点火用熱線温度は 1130 K とした。電源投入後の急峻な電流ピークの後、0.4~1.1s で緩やかなへこみが観察され、1.1~2.1s で大きなへこみが観察された。1 つ目のへこみは電流低下が比較的緩やかであり、また図 3.7 の冷炎発生時の電流波形と比較しても近似していることから、冷炎点火であると考えられる。一方、2 つ目のへこみは大きな電流低下、すなわち熱線への大きな熱流入が見られ、また目視にて熱炎を確認できていることから、熱炎点火であると考えられる。冷炎点火のあとに熱炎点火が見られたことから、この条件において液滴は 2 段点火していると考えられる。

以上より、製作した冷炎点火・観察装置により、液滴を冷炎点火させることが可能であることがわかった。また電流値から液滴周辺の温度変化を捉え、蒸発、冷炎、熱炎を観察、また区別可能であることがわかった。

#### 3.3.3. 初期液滴直径が点火遅れ時間に及ぼす影響（燃料 4 種）

図 3.11 に燃料に正デカンを用いた場合の初期液滴直径が冷炎点火遅れ時間に及ぼす影響を示す。縦軸は冷炎点火遅れ時間、横軸は初期液滴直径である。点火用熱線温度は 1023 K とした。初期液滴直径 0.50~1.0 mm の範囲で合計 35 回の実験を行った。初期直径 0.66 mm 以下では点火用熱線の電流降下を確認できず、冷炎の発生および点火遅れ時間の検出ができなかった。液滴直径が小さくなる

とステファン流の流速が増大する。一方で化学反応速度は液滴初期直径に依存しない。よって、液滴直径の減少に伴ってダムケラー数が減少し、冷炎点火に至らなかったと推察される。しかしながら、液滴直径が小さいと発熱量が少なくなるため、発熱による熱線の温度上昇を捉えきれなかった可能性もある。0.66~0.8の範囲では初期液滴直径の増大とともに点火遅れ時間が短くなる結果を得た。また、0.8~1.0 mmの範囲においては、初期液滴直径によらずほぼ一定、もしくは点火遅れ時間が長くなる傾向があることがわかった。液滴直径が大きくなると、液滴の熱容量が大きくなり、蒸発開始時間、すなわち物理的点火遅れ時間は長くなる。一方、燃料空気と酸素の反応時間である化学的点火遅れ時間は、液滴直径が小さいほどに燃料蒸気の質量流束が増大するため長くなる。このことより、初期液滴直径 0.8 mm 付近が点火遅れ時間の極小値となっていると推察される。

燃料に正ヘプタンを用いた場合の初期液滴直径と冷炎点火遅れ時間の関係を図 3.12 に、正ヘキサデカンを用いた場合の結果を図 3.13 に示す。正ヘプタンの場合、0.67 mm 以下で冷炎の発生および点火遅れ時間の検出ができなかった。また今回実験した初期液滴直径範囲においても、初期液滴直径 0.85 mm 付近に極小値が観察された。液滴直径の増大に伴う点火遅れ時間の減少は、初期液滴直径の増大に伴うダムケラー数の増大が理由と考えられる。正デカンと比較すると、初期液滴直径 0.7 mm 以上では正ヘプタンの点火遅れ時間の絶対値が短い。これは、正デカンに対して正ヘプタンのほうが沸点が低く、物理的点火遅れ時間が短いためだと考えられる。一方、正ヘキサデカンの場合、初期液滴直径の増大に伴って冷炎点火遅れ時間が長くなった。また点火遅れ時間の絶対値は正デカン、正ヘプタンと比較して長い。これは正ヘプタンとは逆に、燃料の沸点が高くなったために、物理的点火遅れ時間に支配されたためだと考えられる。初期液滴直径 0.7 mm 以上での点火遅れ時間は、正デカンや正ヘプタンよりも長かった。

これらの結果は、燃料の揮発性が高いほど、冷炎点火限界の初期液滴直径が大きくなることを表している。熱炎点火実験から、初期液滴直径が小さい場合は、化学反応プロセスが支配的であり、初期液滴直径が大きい場合は蒸発プロセスが支配的であることがわかっている。燃料の種類についても、揮発性が高い場合は化学反応過程が支配的であり、揮発性が低い場合は蒸発過程が支配的となる。冷炎の点火遅れ時間についても同様の傾向が見られ、これはすなわち熱炎点火遅れ時間と同様に初期液滴直径と燃料種で整理が可能であることを示している<sup>(52,53)</sup>。また、製作した冷炎点火装置において点火遅れ時間を計測することも可能であることがわかった。発熱量の比較的小さい正デカンや正ヘプタン液滴の場合、初期液滴直径が小さいと検知が難しくなるが、点火用熱線と液滴間の距離を短くするなどの改善を行えば検知が可能になると考えられる。

図 3.14 に軽油を用いた場合の点火遅れ時間を示す。今回の実験においては、初期液滴直径が 0.7 mm 以下の条件では冷炎の発生および点火遅れ時間の検出ができなかったが、初期直径 0.8 mm 付近で最も点火遅れ時間が短くなる結果を得た。また、冷炎点火遅れ時間のばらつきが大きい結果となっているが、軽油が多成分燃料であることが影響している可能性が示唆される。なお、軽油の場合は点火用熱線が図 4.11～4.13 で使用した熱線と異なるため、絶対値の比較はここではできない。この点については以下で考察する。

ここで、点火用熱線と液滴との距離が点火遅れ時間に及ぼす影響について示す。図 3.15 に点火用熱線と液滴との距離が近い場合（点火用熱線 type 2）の正ヘキサデカン冷炎点火遅れ時間と初期液滴直径の関係を示す。点火用熱線の螺旋部分を小さくすることで液滴との距離を近くしている。図 3.12（点火用熱線 type 1）と比較すると、初期液滴直径の減少に伴って冷炎点火遅れ時間が短くなる傾向は同様であるが、絶対値は点火用熱線と液滴との距離が近い点火用熱線 type 2 が短くなることがわかる。これは本実験装置の測定原理からくる温度拡散時間の影響と考えられる。

温度拡散率（温度伝導率）とは温度差（温度勾配）に対する熱の伝わりやすさを示す物理量で、下記式にて表される。

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p} \quad (3.2)$$

ここで  $\alpha$  は温度拡散率 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )、 $k$  は熱伝導率 ( $\text{W}/\text{mK}$ )、 $\rho$  は密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )、 $C_p$  は比熱 ( $\text{J}/\text{kg K}$ ) である。また時間を  $t$  (s)、距離を  $x$  (mm) とすると、下記式にて簡易的に温度分布を見積もることができる。

$$T = T_0 + (T_w - T_0) \operatorname{erfc}\left(\frac{2\sqrt{at}}{x}\right) \quad (3.3)$$

$T_0$  は初期温度(K)、 $T_w$  は距離  $x = 0$  mm における温度、すなわち点火用熱線の温度、 $\operatorname{erfc}$  は誤差関数である。

上記 3.3 式を用いて、温度拡散を簡易計算した結果を図 3.16 に示す。縦軸は温度、横軸は距離（位置）である。熱源温度は 1000 K、室温は 293 K とした。点火用熱線と液滴との距離が例えば 0.3 mm であった場合、液滴近傍では 0.02 s 後にはおよそ 820 K、0.1 s 後にはおよそ 920 K となることがわかる。これが点火用熱線と液滴との距離が例えば 0.6 mm となると、0.02 s 後にはおよそ 660 K、0.1 s 後にはおよそ 840 K であり、820 K になるには 0.08 s、920 K になるには 0.2

s 以上の時間を要することがわかる。すなわち、距離が 2 倍になると、同様の温度になるまでに 4 倍の時間がかかることになる。これは 3.3 式からもわかる通り、距離と時間には二乗の関係があるからである。

これらの結果より、熱線と液滴との距離の 2 乗に比例して、熱伝導に要する時間は増大する。また本実験装置の場合、点火用熱線からの加熱と点火遅れ時間の検出という往復の温度拡散時間が影響するため、さらに距離の影響は大きくなると考えられる。点火用熱線と液滴との距離は、同一初期液滴直径であっても Type1, Type2 それぞれの点火用熱線でループの直径が違うために値が異なるが、初期液滴直径に関わらず、両値の差  $\Delta x$  は常に一定である。すなわち、ある係数を加えることで補正が可能である。

図 3.17 に各種燃料における初期液滴直径が冷炎点火遅れ時間に及ぼす影響を整理した結果を示す。各実験によって得られた近似曲線をプロットした。また軽油の点火遅れ時間に関しては、正ヘキサデカンにおける Type1, Type2 それぞれの点火用熱線で計測した値から算出した補正係数を加えることにより、点火用熱線と初期液滴直径の距離を補正、換算している。前述の通り、正デカン、正ヘプタンおよび軽油の場合は初期液滴直径に対して極小値を取る下凸の傾向を示すのに対し、正ヘキサデカンの場合は傾きがほぼ一定で初期液滴直径の増大に伴って冷炎点火遅れ時間が長くなっている。また初期液滴直径が 0.7~1.0 mm の範囲においては、正ヘプタン、正デカン、軽油、正ヘキサデカンの順に冷炎点火遅れ時間が長くなっている。ここで液滴における点火遅れ時間を考えると、蒸発潜熱が大きく、反応の活性化エネルギーが大きい場合には、初期加熱時間（物理的点火遅れ時間）と反応時間（化学的点火遅れ時間）の合計が点火遅れ時間とすることが良い近似である。図 3.18 に模式的に液滴の点火遅れ時間を表した図を示す。初期液滴直径が大きい場合には物理的点火遅れ時間が支配的となり、初期液滴直径が小さい場合には化学的点火遅れ時間が支配的となる。物理的点火遅れ時間は初期液滴直径が大きいほど熱容量が大きくなるために長くなるが、燃料種違いで考えた場合も同様に、正ヘプタン、正デカン、軽油、正ヘキサデカンの順に熱容量が大きくなるため、物理的点火遅れ時間も長くなる。これは図 3.17 の結果において、正ヘプタン、正デカン、軽油、正ヘキサデカンの順に冷炎点火遅れ時間が長くなっていることと一致し、つまりこの初期液滴直径においては、物理的点火遅れ時間の冷炎点火遅れ時間に占める割合が大きいことを意味していると考えられる。一方、冷炎点火遅れ時間の極小値を考えた場合、正ヘキサデカンの場合は今回の実験範囲においては極小値が見られなかったが、正ヘプタン、正デカン、軽油の場合はおよそ初期液滴直径 0.8 mm 付近が極小値となっている。軽油と正ヘプタン、正デカンを比較した場合、軽油の方が物理的点火遅れ時間が長いにもかかわらず、点火遅れ時間の極小値はおおよそ同等な液滴直径

に表れていることから、軽油の化学的点火遅れ時間は、正ヘプタン、正デカンと同等か、それよりも長いことが示唆される。

### 3.3.4. ディーゼル機関筒内環境下での点火遅れ時間予測

ディーゼル機関の筒内環境を考えた場合、燃料噴霧は燃料インジェクタから高圧噴射され、非常に細かく微粒化される。現在のディーゼル機関においては、SMD が数  $\mu\text{m}$  から十数  $\mu\text{m}$  であるとされ、非常に液滴直径が小さい。本節では 3.3.3 節の結果に加え、簡易計算により液滴直径および温度が蒸発時間に及ぼす影響、および素反応計算により気体における冷炎点火遅れ時間を見積もることで、ディーゼル機関筒内環境下での冷炎点火遅れ時間を予測することを試みた。

燃料液滴の蒸発には 3.4 式 Spalding model<sup>(54)</sup> および 3.5 式の剛体球の加熱に関するモデル式を用いて計算した。

$$\dot{m} = \pi d_p (\rho D)_{\infty} Sh_0 \ln(1 + B_M) \quad (3.4)$$

$$T_p = T_a + (T_0 - T_a) \exp\left(-\frac{12\lambda}{\rho C_p d^2} t\right) \quad (3.5)$$

ここで各種記号は、

$d_p$  : 液滴直径

$\rho$  : 密度

$D$  : 拡散係数

$Sh_0$  : シャーウッド数

$B_M$  : Spalding のトランスファー数

$T_p$  : 液滴温度

$T_a$  : 雰囲気温度

$T_0$  : 初期液滴温度

$\lambda$  : 熱伝導率

$C_p$  : 定圧比熱

である。また添え字は、 $\infty$  : 無限遠方（雰囲気）である。

3.4 式は質量変化を、3.5 式は温度変化をモデル化しており、各種物理値および無次元数を温度および圧力の関数で表すことで、初期液滴直径および温度、圧力が蒸発時間に及ぼす影響を解くことができる。下記に、物性値のおよび無次元数を算出するために使用した計算式を示す<sup>(55)</sup>。

$$\left. \begin{aligned}
 B_M &= \frac{Y_{Fs} - Y_{F\infty}}{1 - Y_{Fs}} \\
 Sh_0 &= 2 + 0.6Re_d^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} \\
 Nu_0 &= 2 + 0.6Re_d^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}} \\
 Sc &= \nu/D \\
 Pr &= \frac{\rho \nu C_p}{\lambda} \\
 Re &= \frac{v_p d_p}{\nu}
 \end{aligned} \right\} (3.6)$$

ここで、

$Y_{Fs}$ ：フィルム内における燃料蒸気の質量分率

$Y_{F\infty}$ ：無限遠方（雰囲気）における燃料蒸気の質量分率

$Re$ ：レイノルズ数

$Nu_0$ ：ヌセルト数

$Sc$ ：シミュミット数

$Pr$ ：プラントル数

$\nu$ ：動粘性係数

$v_p$ ：液滴速度

である。

図 3.19 に初期液滴直径が蒸発時間に及ぼす影響を計算した結果を示す。縦軸は蒸発時間、横軸は初期液滴直径で両対数グラフある。4 枚のグラフはそれぞれ 673, 773, 873, および 973 K での計算結果である。燃料は物理的点火遅れ時間が長かった正へキサデカンとした。また○のプロットは蒸発開始時間（初期加熱時間）、□のプロットは蒸発終了時間（液滴寿命）を表しており、初期加熱時間は沸点の 90% または雰囲気温度の 90% のどちらか低い温度に達した時間と定義した。準定常理論に示されるように、蒸発時間は液滴直径の二乗に比例しているため、液滴直径が小さくなると、蒸発時間は非常に短くなるのがわかる。673 K の場合、初期液滴直径が 0.5 mm で蒸発開始時間が 0.68 s、蒸発終了時間が 2.03 s、初期液滴直径が 0.01 mm で蒸発開始時間が 0.27 ms、蒸発終了時間が 0.8 ms であった。

図 3.20, 3.21 に気相状態における低温酸化反応点火遅れ時間を素反応計算によって見積もった結果を示す。縦軸は点火遅れ時間、横軸は雰囲気温度である。素反応モデルは第 2 章と同様のものを使用し、エネルギー方程式を解く手法を

用いた。燃料は正ヘプタン，正デカン，正ヘキサデカンを用い，当量比は0.1および1.0とした。当量比0.1の場合，773 K以下では低温酸化反応のみが生じ，823 K以上では高温酸化反応のみが生じている。低温酸化反応の点火遅れ時間は，温度が高いほど短くなる傾向にあり，3種の燃料間では大きな点火遅れ時間の違いがないことがわかった。673 Kにおける冷炎点火遅れ時間はおよそ0.02～0.03 sであった。一方当量比1.0の場合，773 K以下では低温酸化反応，高温酸化反応の両方が見られる，すなわち2段点火となり，823 K以上では高温酸化反応の1段点火であることがわかった。当量比0.1の場合と同様に，温度が高いほど低温酸化反応点火遅れ時間は短くなっている。しかしながら，高温酸化反応点火遅れ時間は，673 Kから823 Kの間で低温酸化反応点火遅れ時間が短くなっているにも関わらず長くなっている。これは，第2章で述べた通り，負の温度依存性の影響と考えられる。また673 Kにおける低温酸化反応点火遅れ時間はおよそ0.02～0.03 sであり，当量比に依存しない結果を得た。

これらの結果より，液滴直径が比較的大きい場合，気相における冷炎点火遅れ時間に対し，蒸発開始時間，すなわち物理的点火遅れ時間が十分に長いため，燃料液滴の冷炎点火遅れ時間に蒸発過程が及ぼす影響を無視することはできず，むしろ蒸発過程が律速といえる。一方，液滴直径が小さい場合，化学的点火遅れ時間が支配となり，さらに液滴直径が小さくなると，気相における冷炎点火遅れ時間よりも蒸発開始時間の方が短くなる。特にディーゼル機関の噴霧液滴直径である10  $\mu\text{m}$ 程度を考えると，蒸発開始時間が0.257 msに対し，気相における冷炎点火遅れ時間は30 msと100倍程度長い。すなわち，おおよその見積もりにおいては蒸発過程は無視し，気相における冷炎点火遅れ時間を考慮すれば十分であると考えられる。

#### 3.4.まとめ

燃料液滴を強制的に冷炎点火させ，かつ冷炎の発生を検知する装置を開発した。得られた知見を以下に示す。

- (1) 製作した点火装置を用いて，炭化水素燃料液滴の冷炎強制点火を行うことが可能であることがわかった。また電流（温度）を調整することで，蒸発，冷炎点火，二段着火（冷炎から熱炎への移行）のそれぞれを分類することが可能である。
- (2) 正デカン液滴の冷炎点火遅れ時間は，初期液滴直径0.8 mm付近に極小値が存在する。
- (3) 正ヘプタン液滴の冷炎点火遅れ時間も，初期液滴直径0.85 mm付近に極小値が存在する。



- (4) 正ヘキサデカンの冷炎点火遅れ時間は、初期液滴直径 0.45~1.0 mm の範囲において、初期液滴直径の増大に伴って増大する。
- (5) 燃料液滴の冷炎点火遅れ時間は、熱炎の点火遅れ時間と同様に、初期液滴直径と燃料の揮発性、化学反応速度によって整理可能であることが示唆された。
- (6) 液滴直径が比較的大きい場合、軽油の冷炎点火遅れ時間は正ヘキサデカンで近似し、液滴直径が比較的小さい場合は正ヘプタンで近似できる可能性が示された。
- (7) 軽油液滴も冷炎点火することがわかった。実機噴霧中の 10  $\mu\text{m}$  程度の軽油液滴の場合、点火遅れ時間は明らかに化学反応支配（気層反応における点火遅れ時間）で決定されることがわかった。

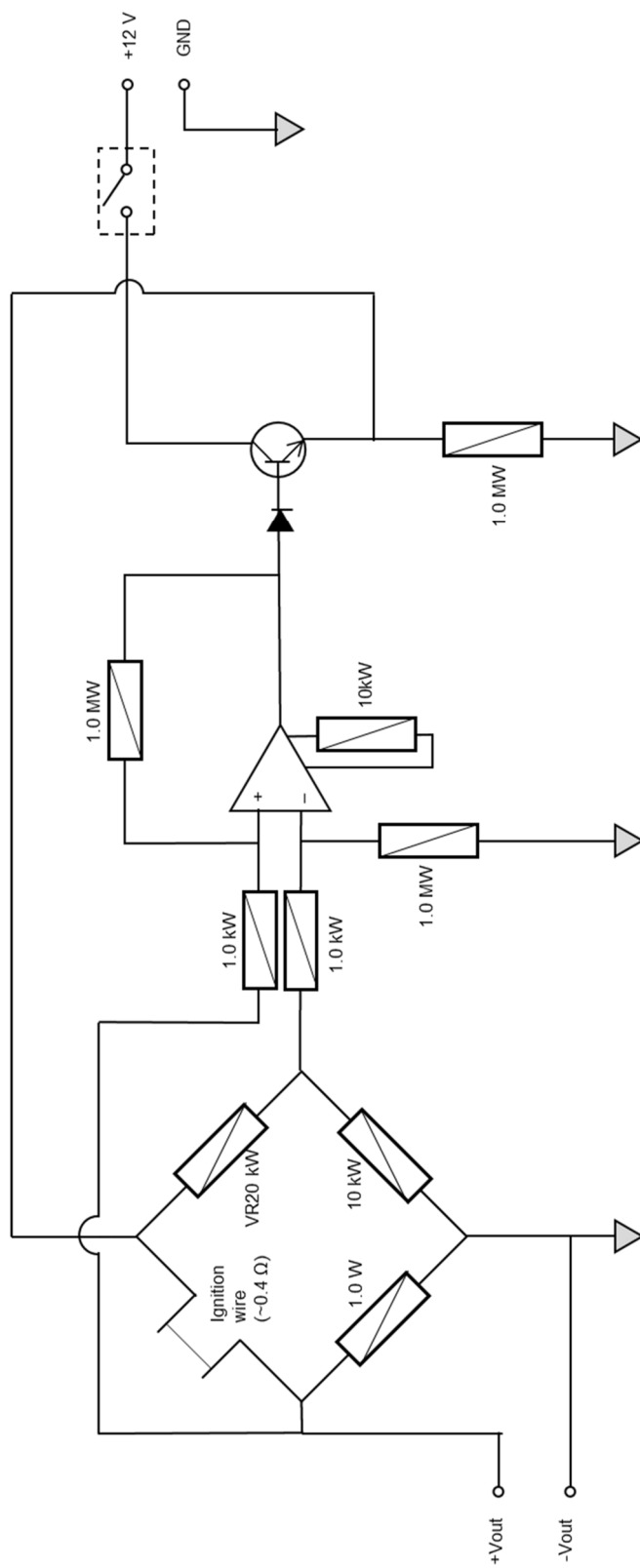


図 3.1 点火回路図

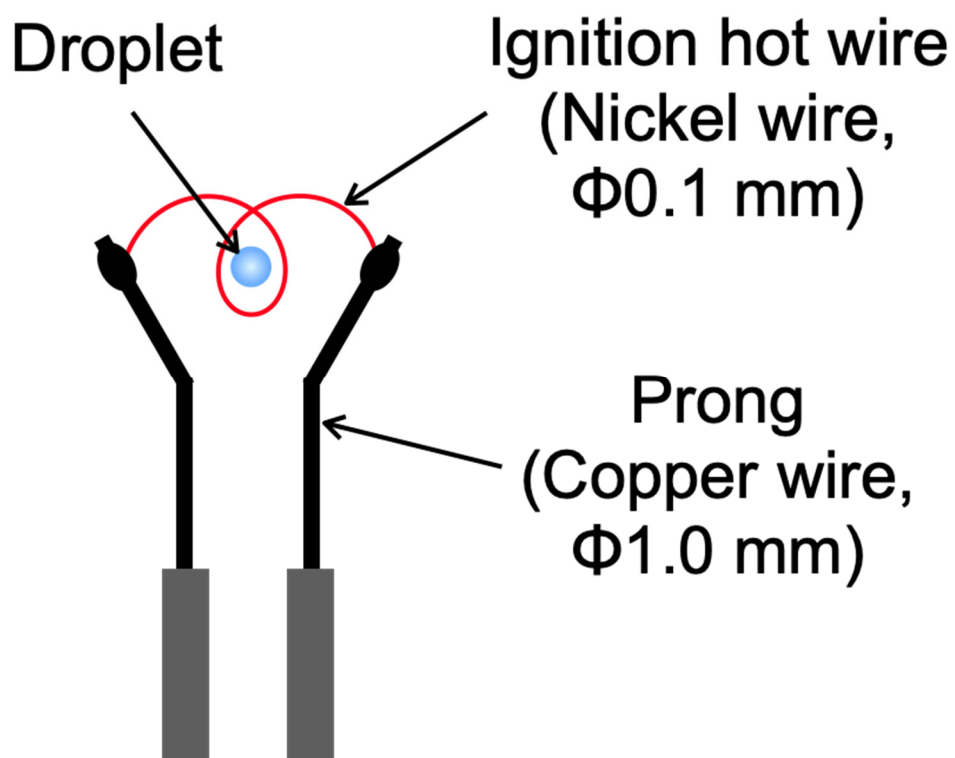


図 3.2 点火用熱線

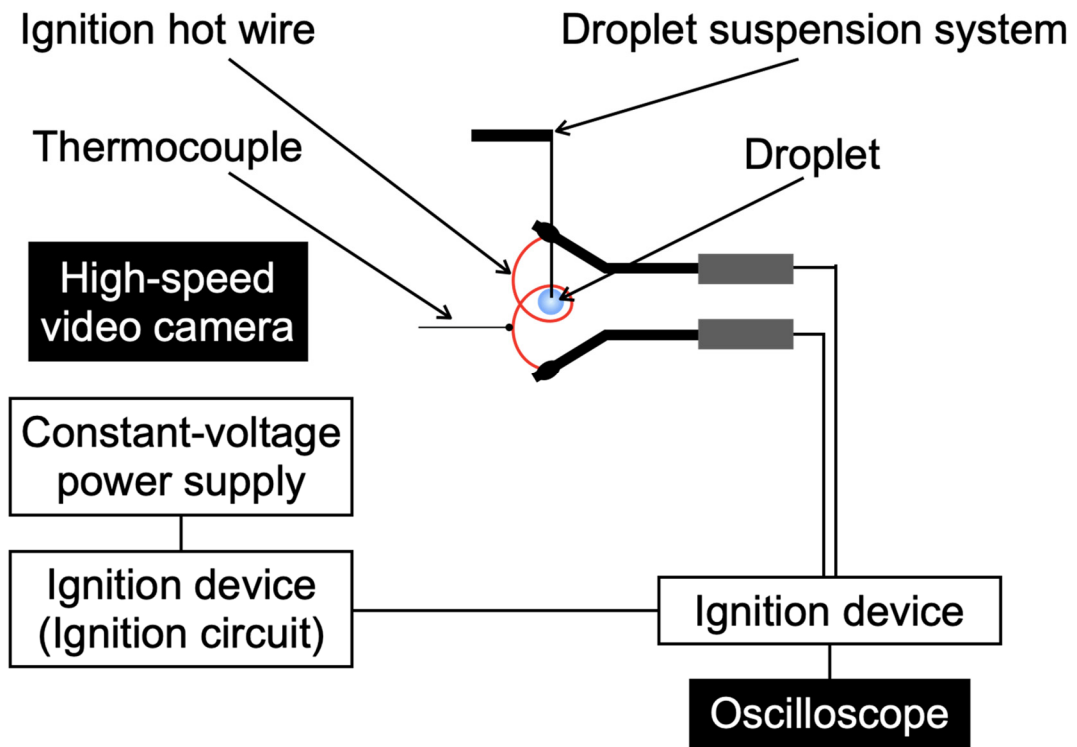


図 3.3 実験装置全体構成

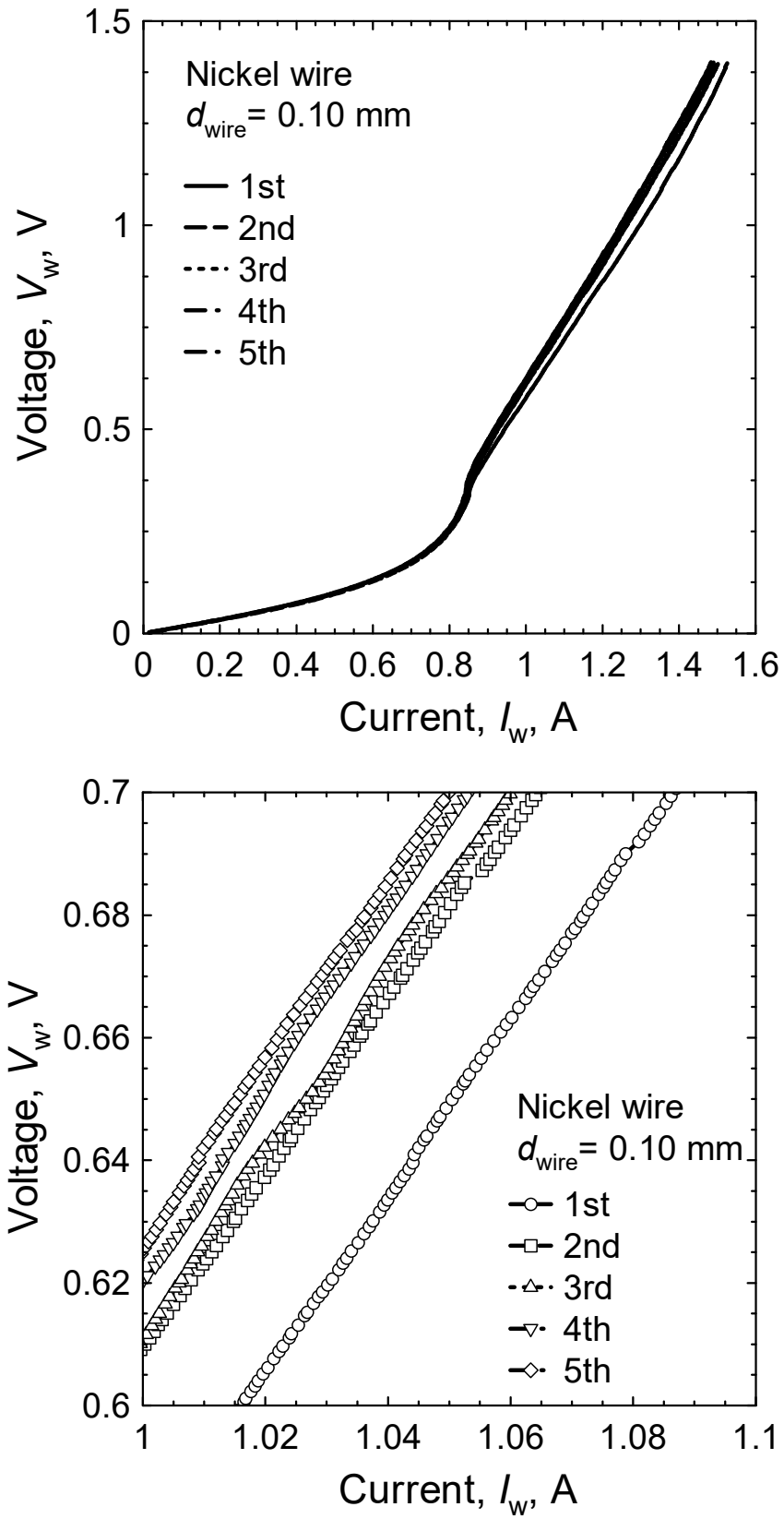


図 3.4 電圧 - 電流特性の測定結果

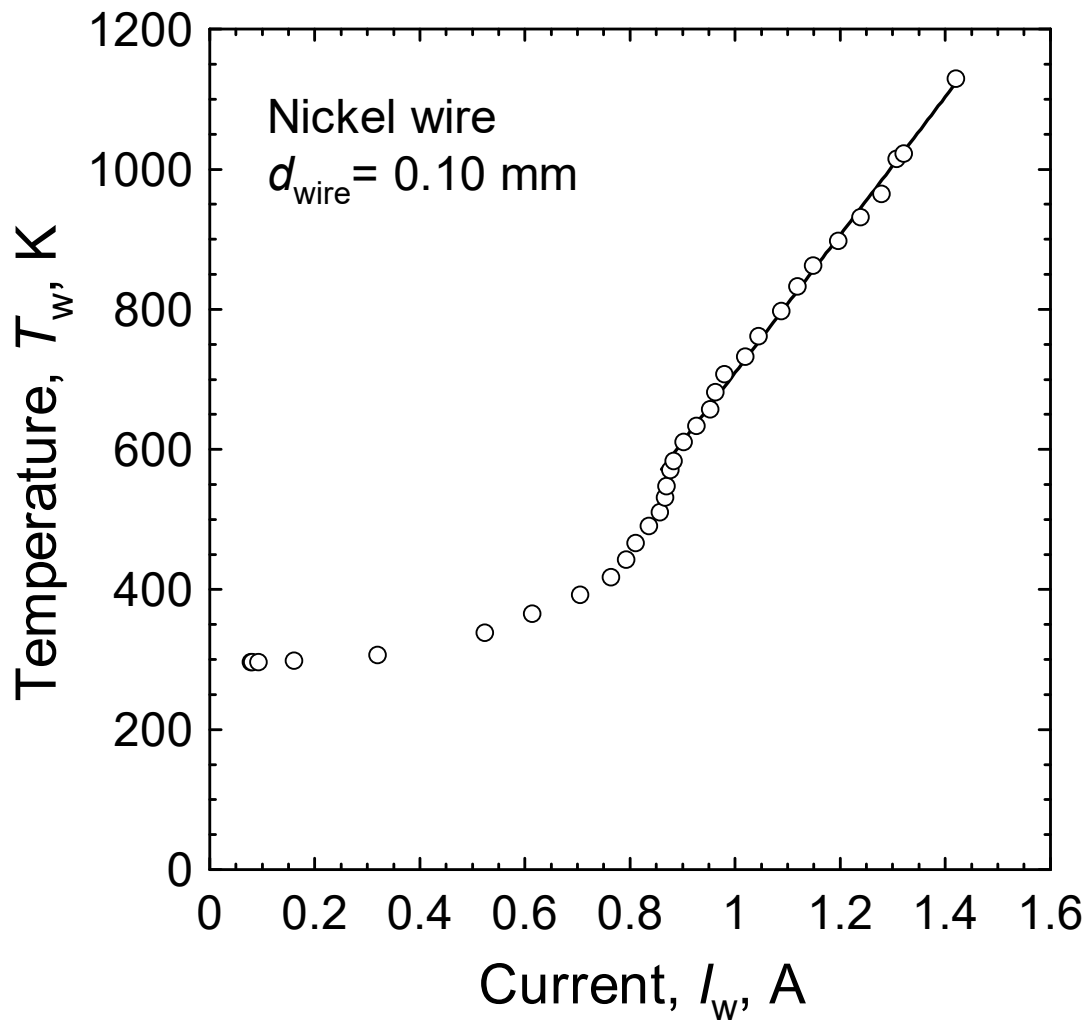
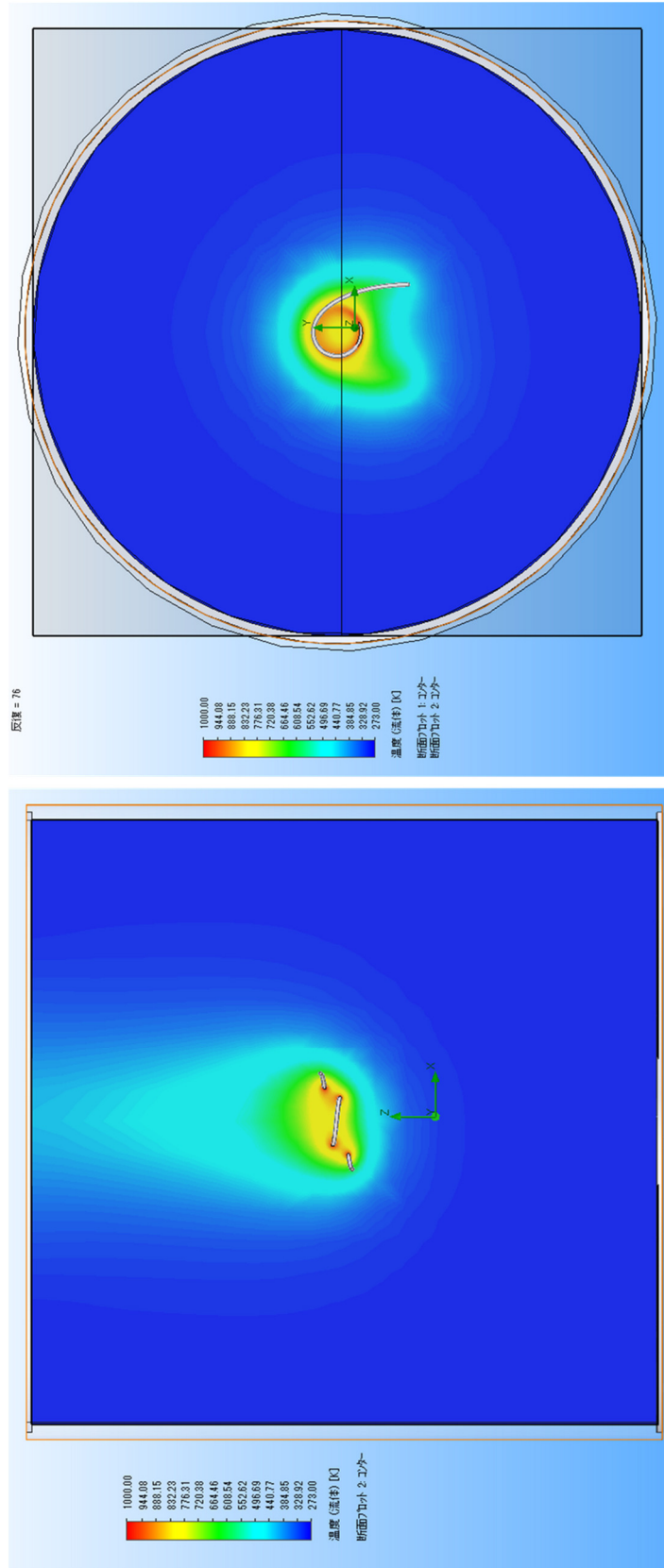


図 3.5 冷炎点火装置の電流/温度特性



(b) 上面視

図 3.6 点火線および周りの温度分布解析結果

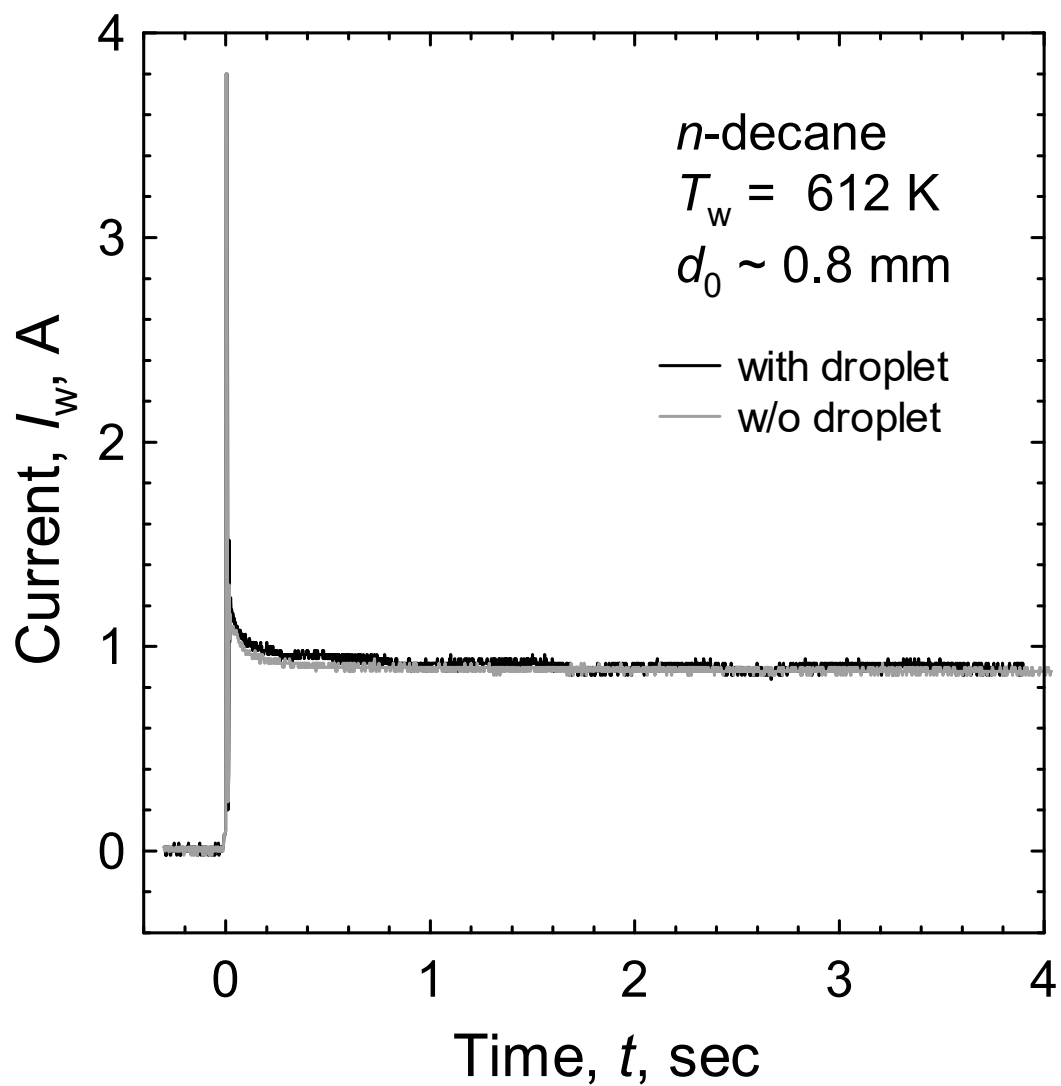


図 3.7 蒸発時の電流波形



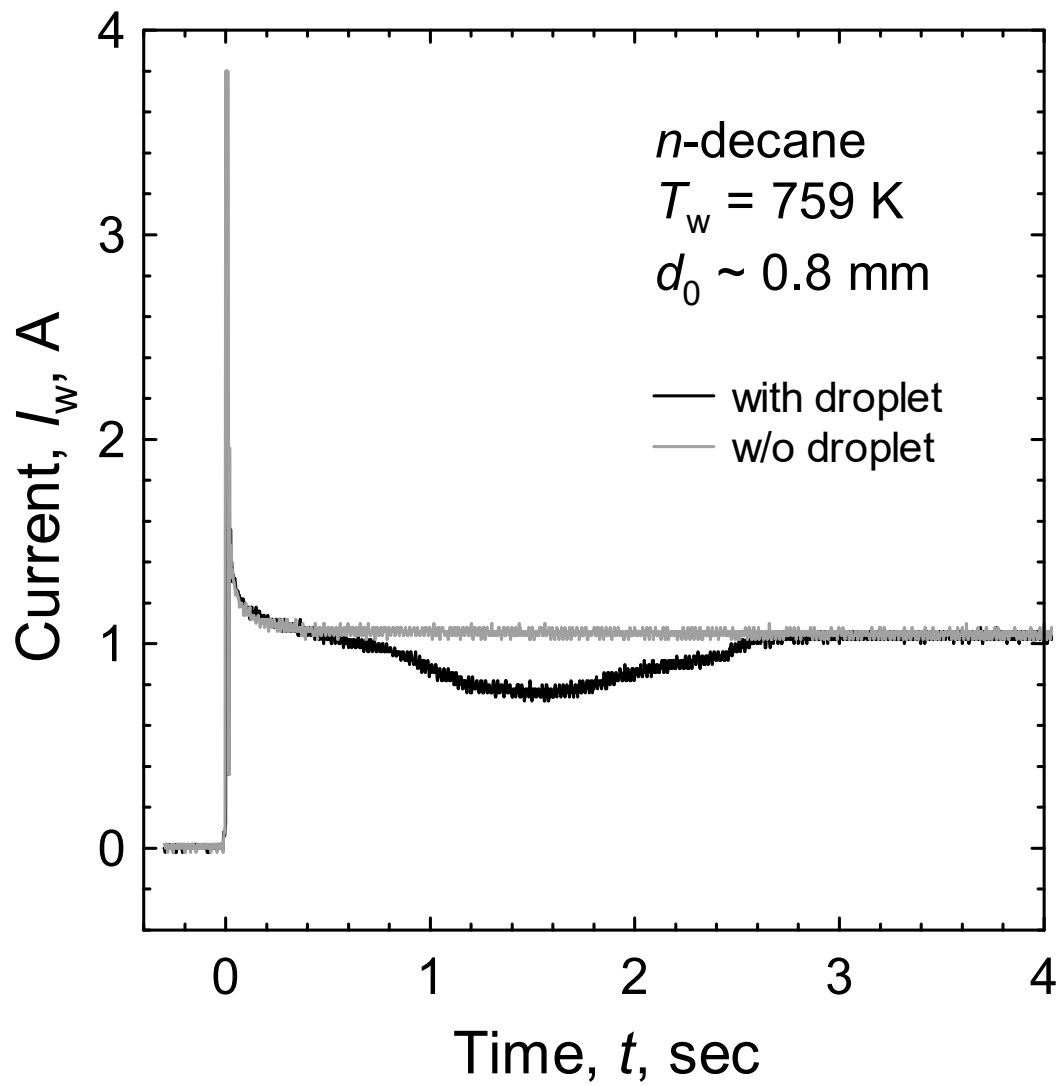


図 3.8 冷炎発生時の電流波形

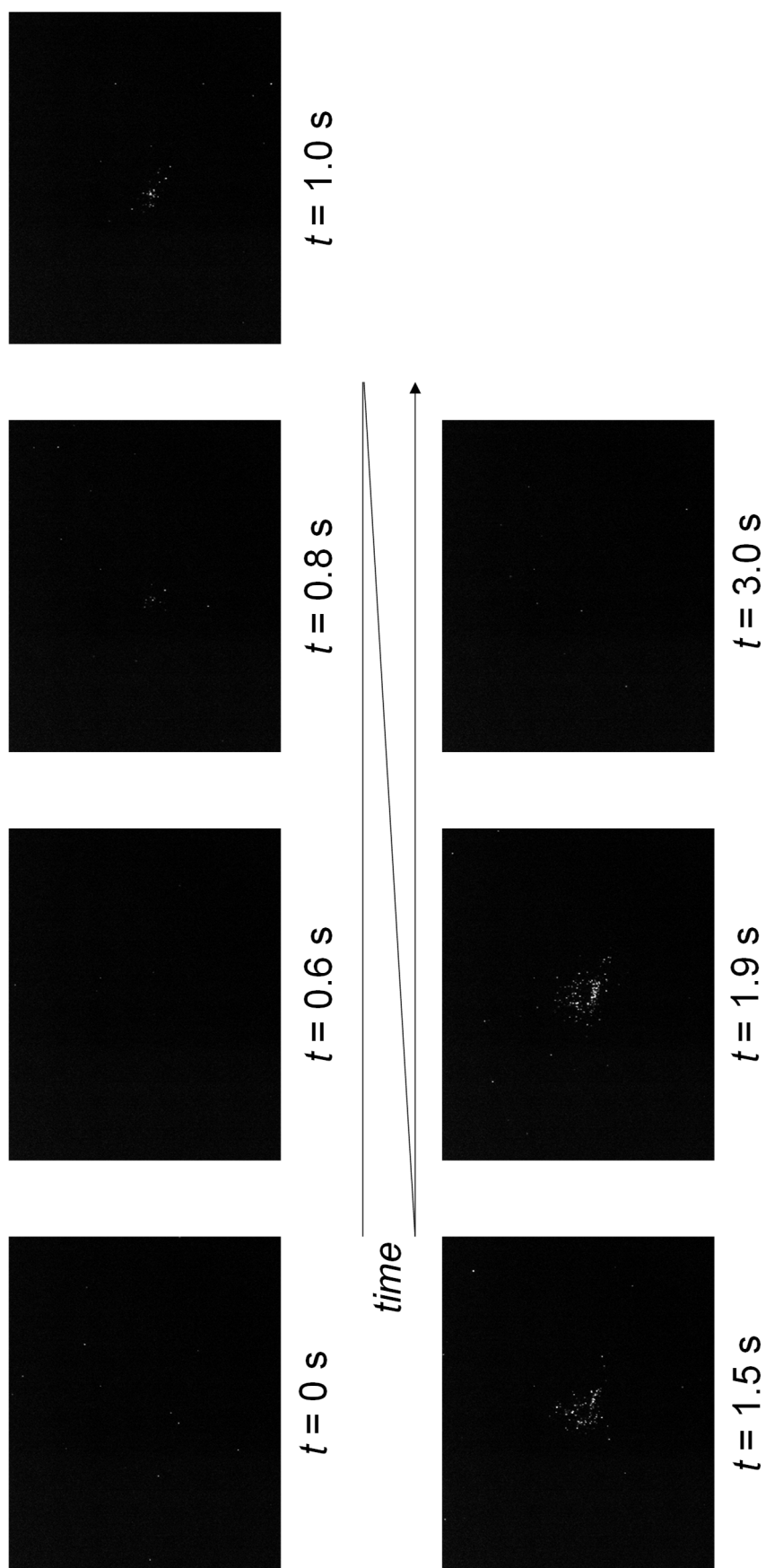


図 3.9 冷炎の連続写真

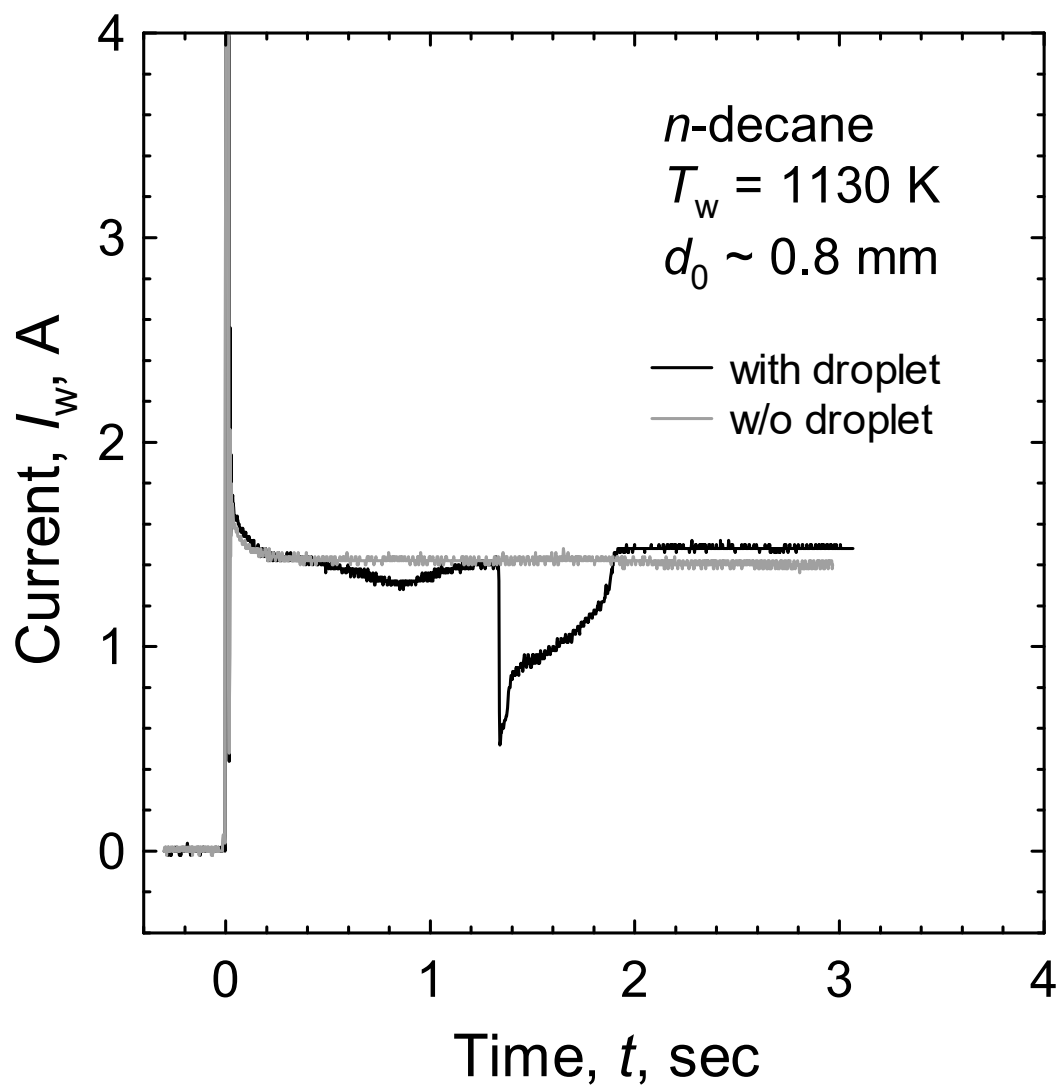


図 3.10 熱炎発生時の電流波形

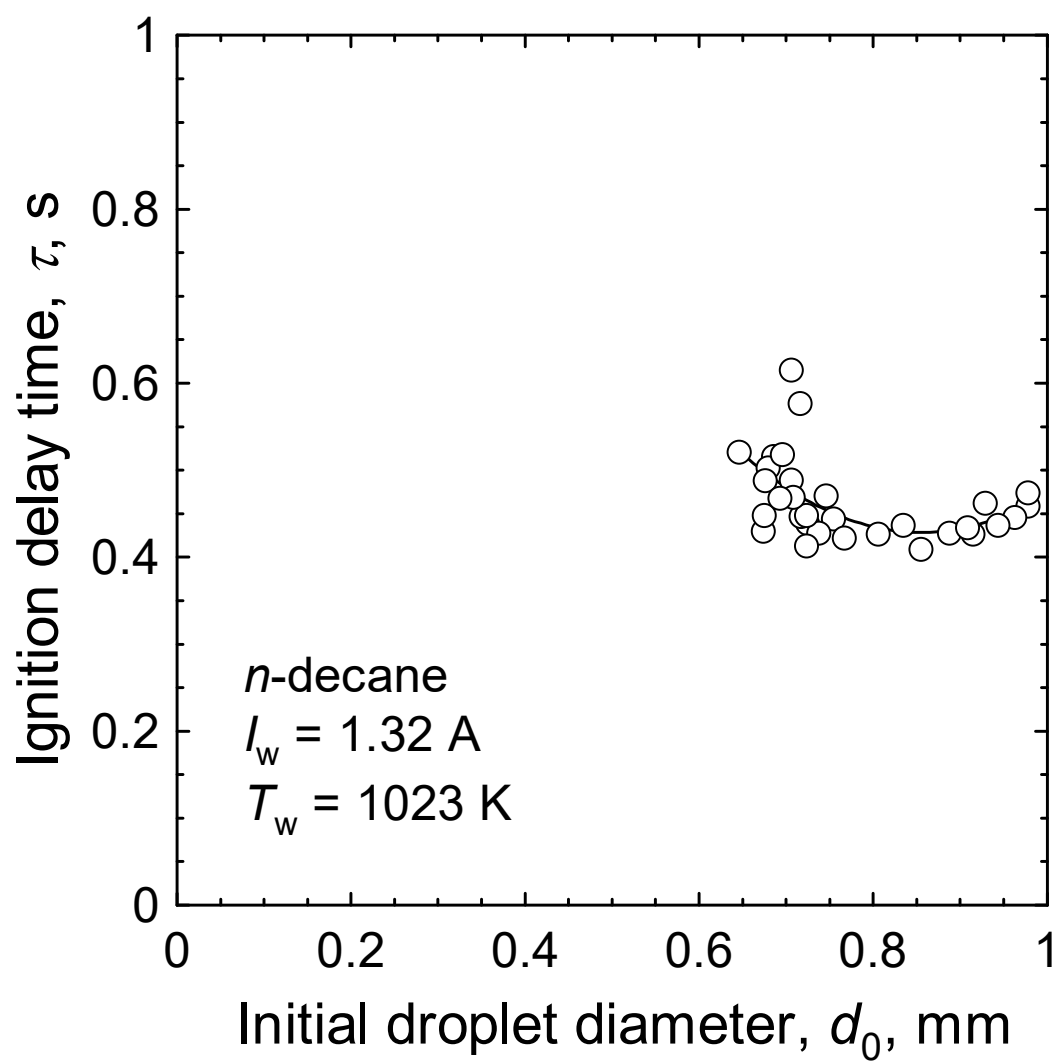


図 3.11 初期液滴直径が冷炎点火遅れ時間に及ぼす影響（正デカン）

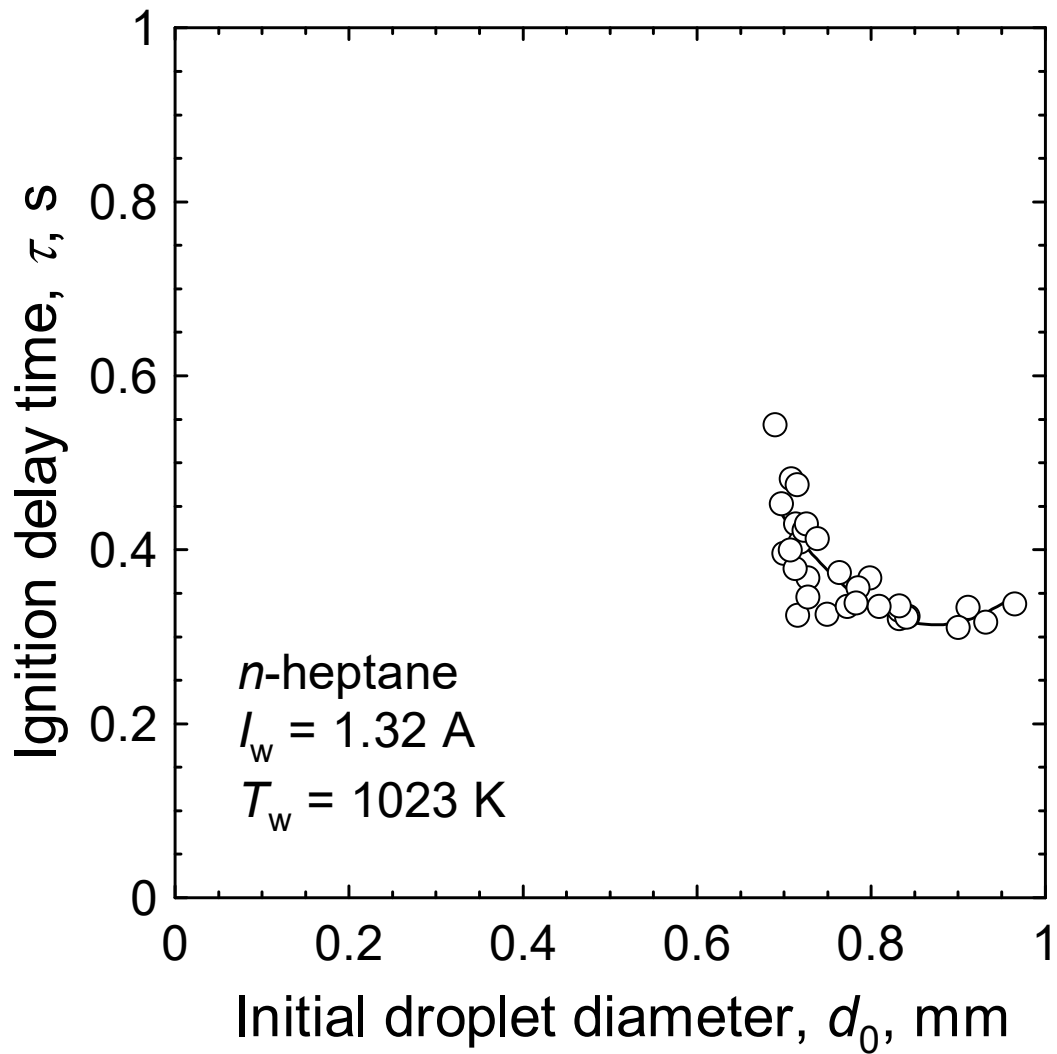


図 3.12 初期液滴直径が冷炎点火遅れ時間に及ぼす影響（正へプタン）

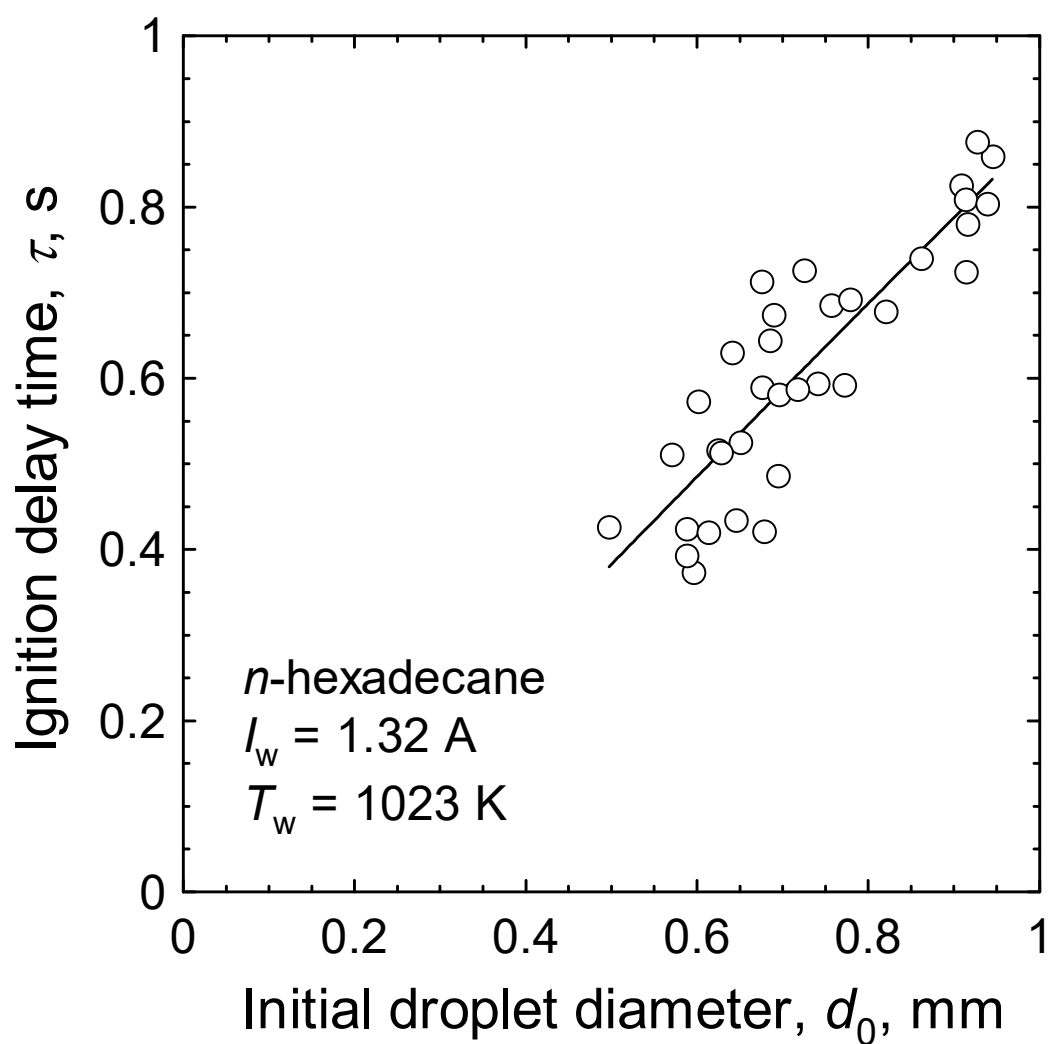


図 3.13 初期液滴直径が冷炎点火遅れ時間に及ぼす影響（正ヘキサデカン）

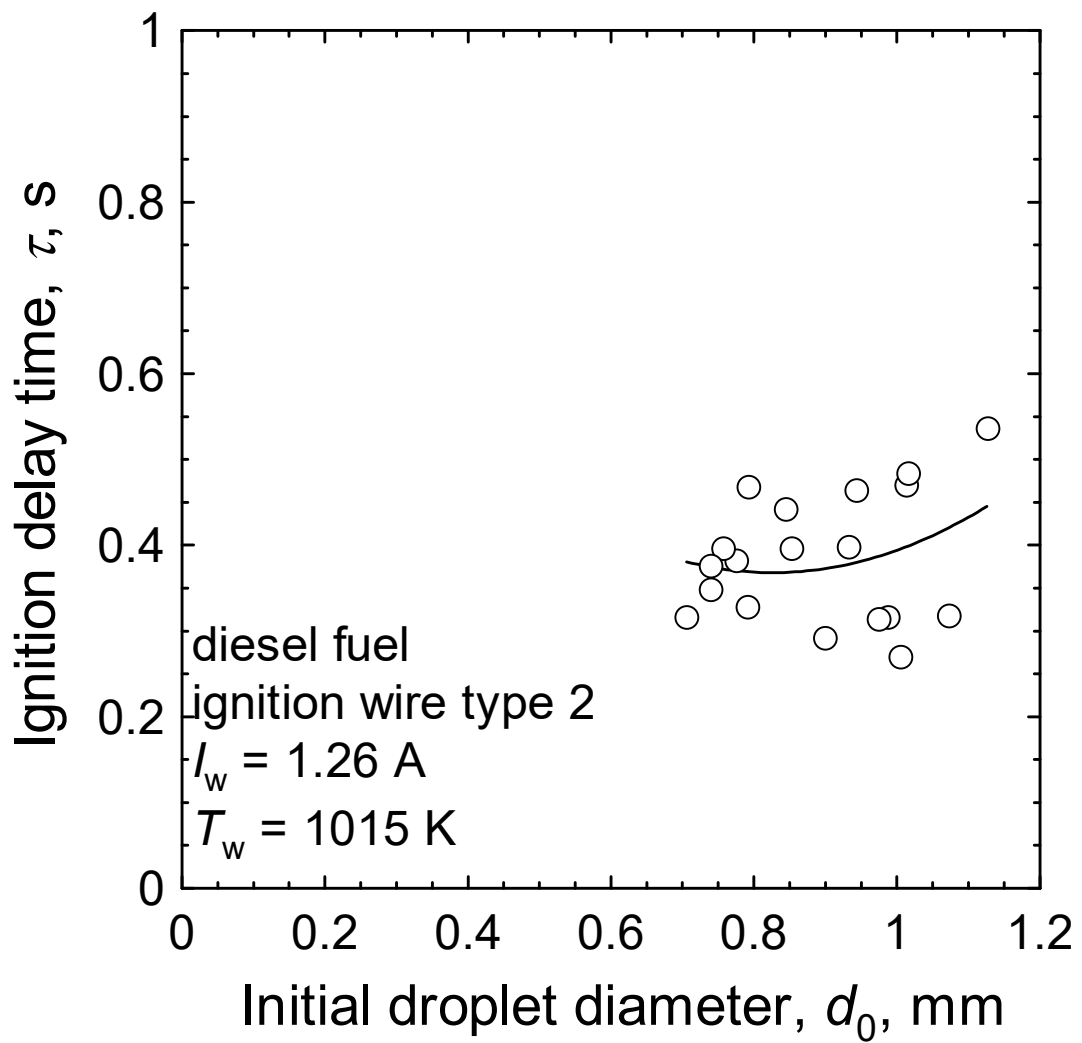


図 3.14 初期液滴直径が冷炎点火遅れ時間に及ぼす影響（軽油）

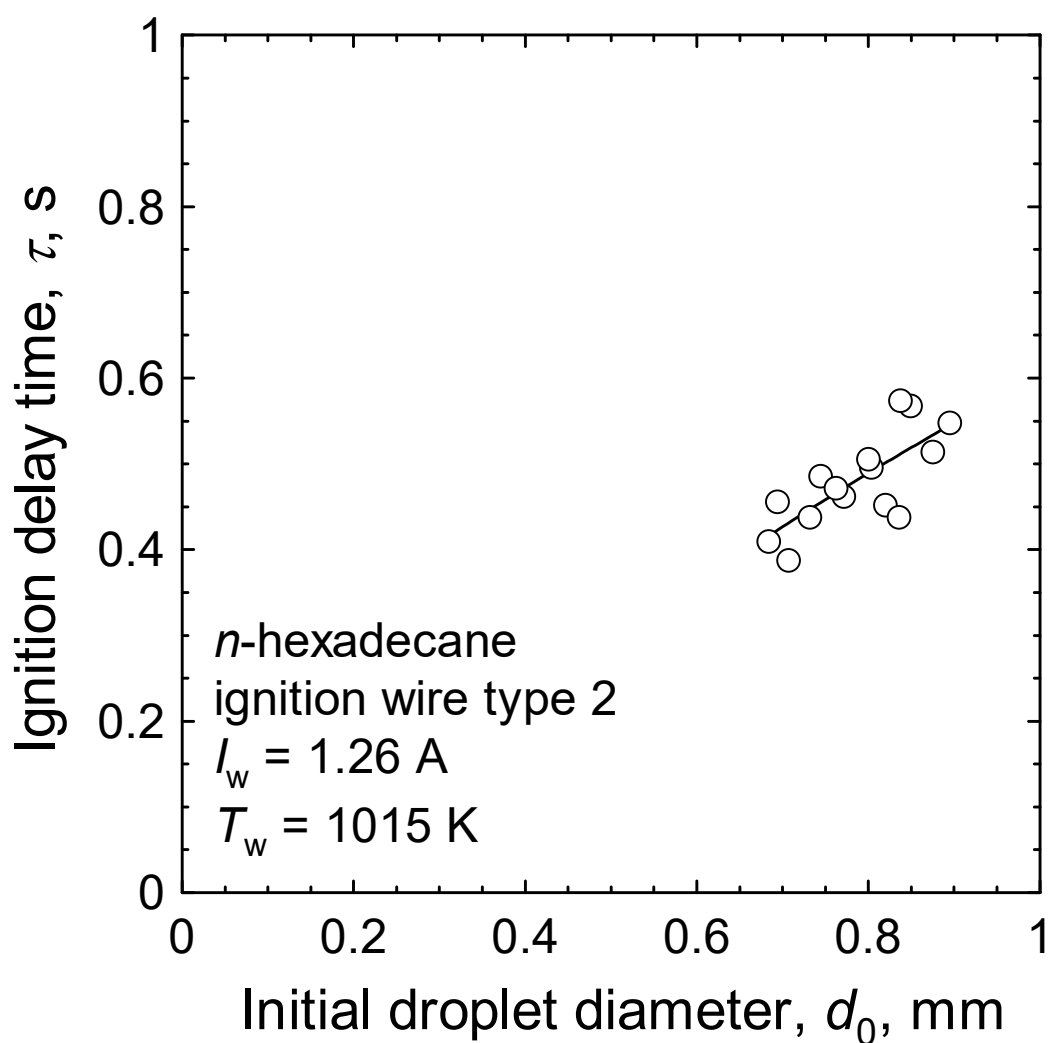


図 3.15 初期液滴直径が冷炎点火遅れ時間に及ぼす影響

(正ヘキサデカン, 点火線 Type 2)



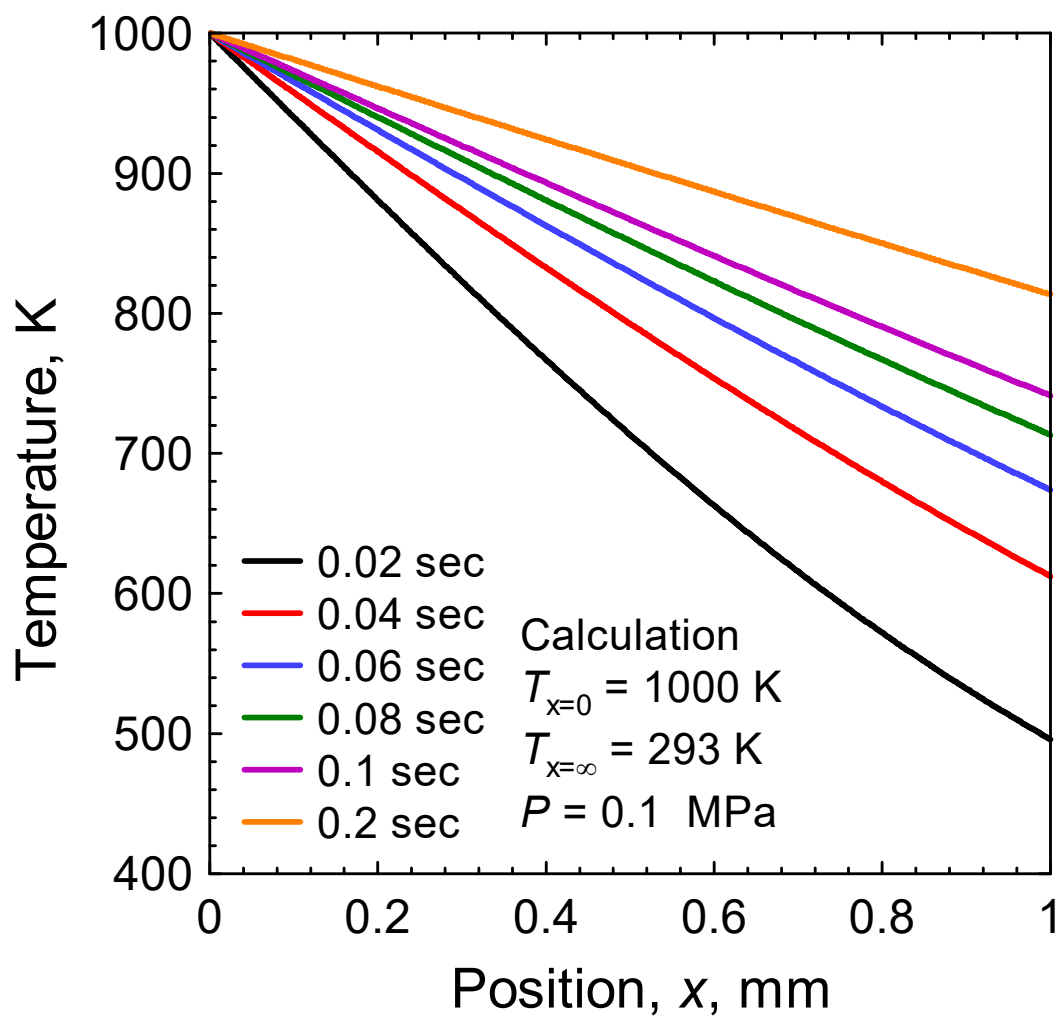


図 3.16 距離および時間に対する温度拡散計算結果

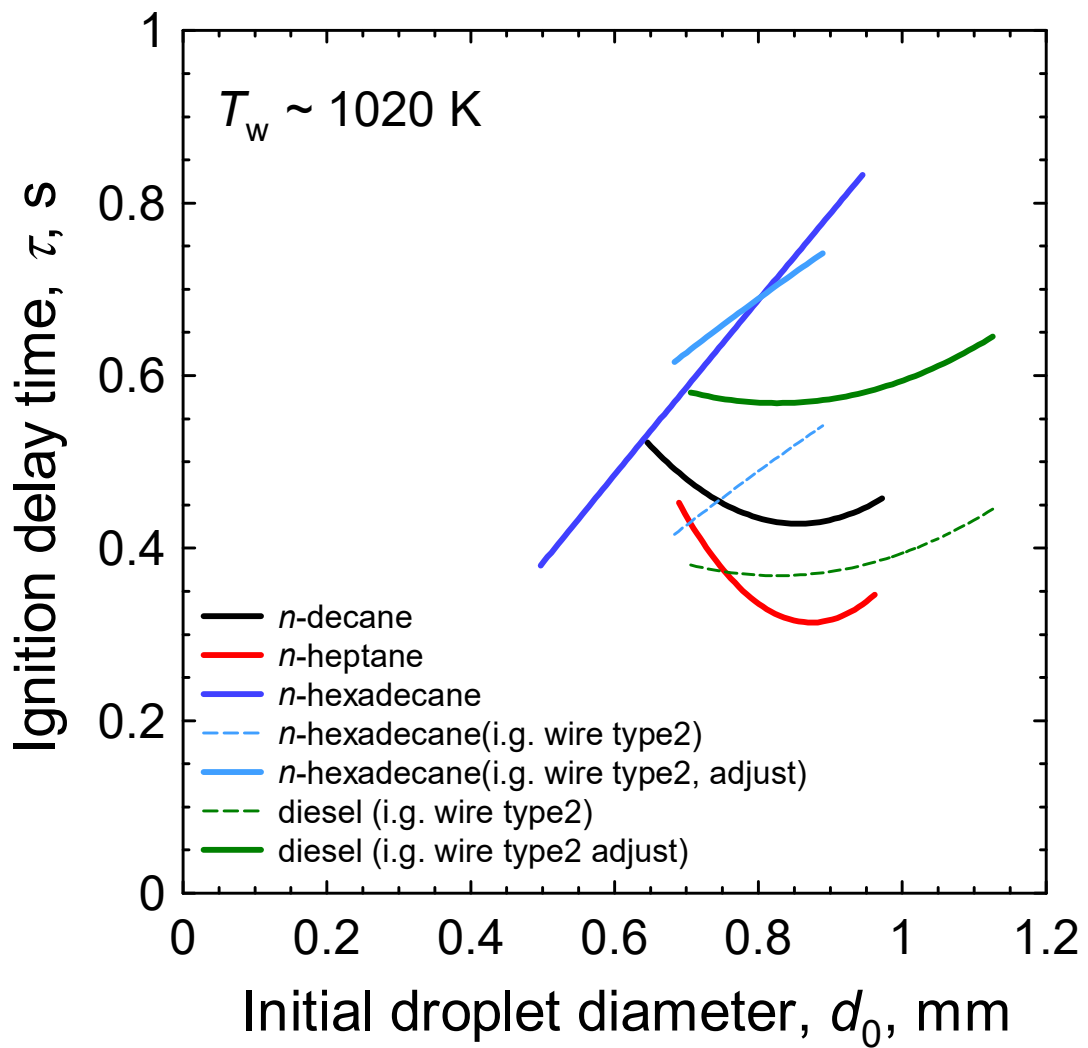


図 3.17 初期液滴直径が点火遅れ時間に及ぼす影響比較

(各種燃料)

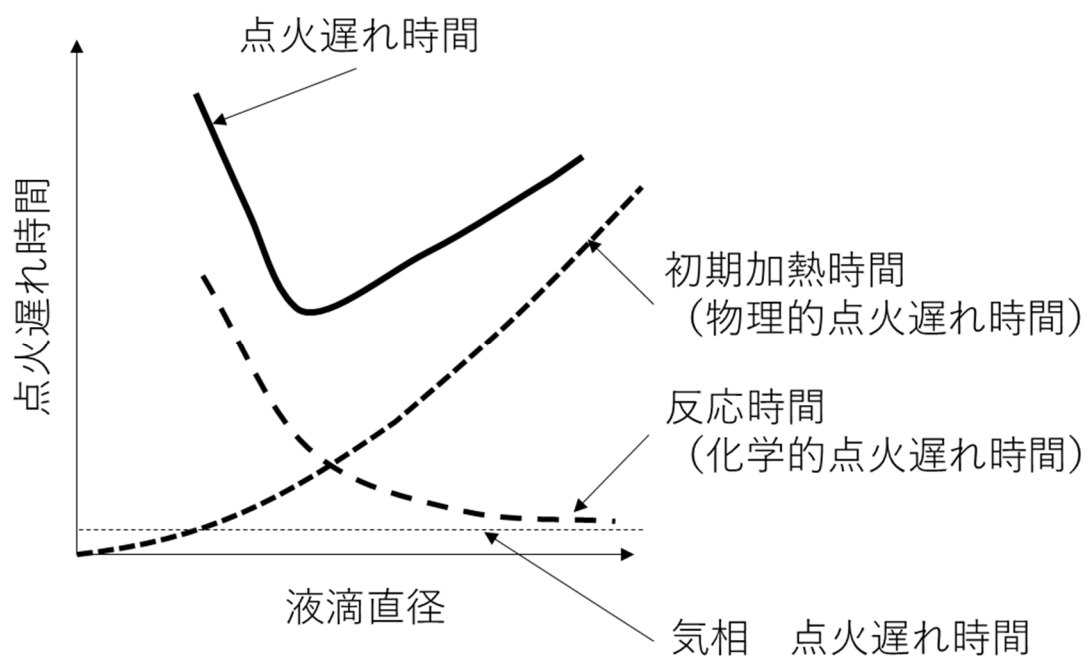


図 3.18 燃料液滴直径に対する点火遅れ時間模式図

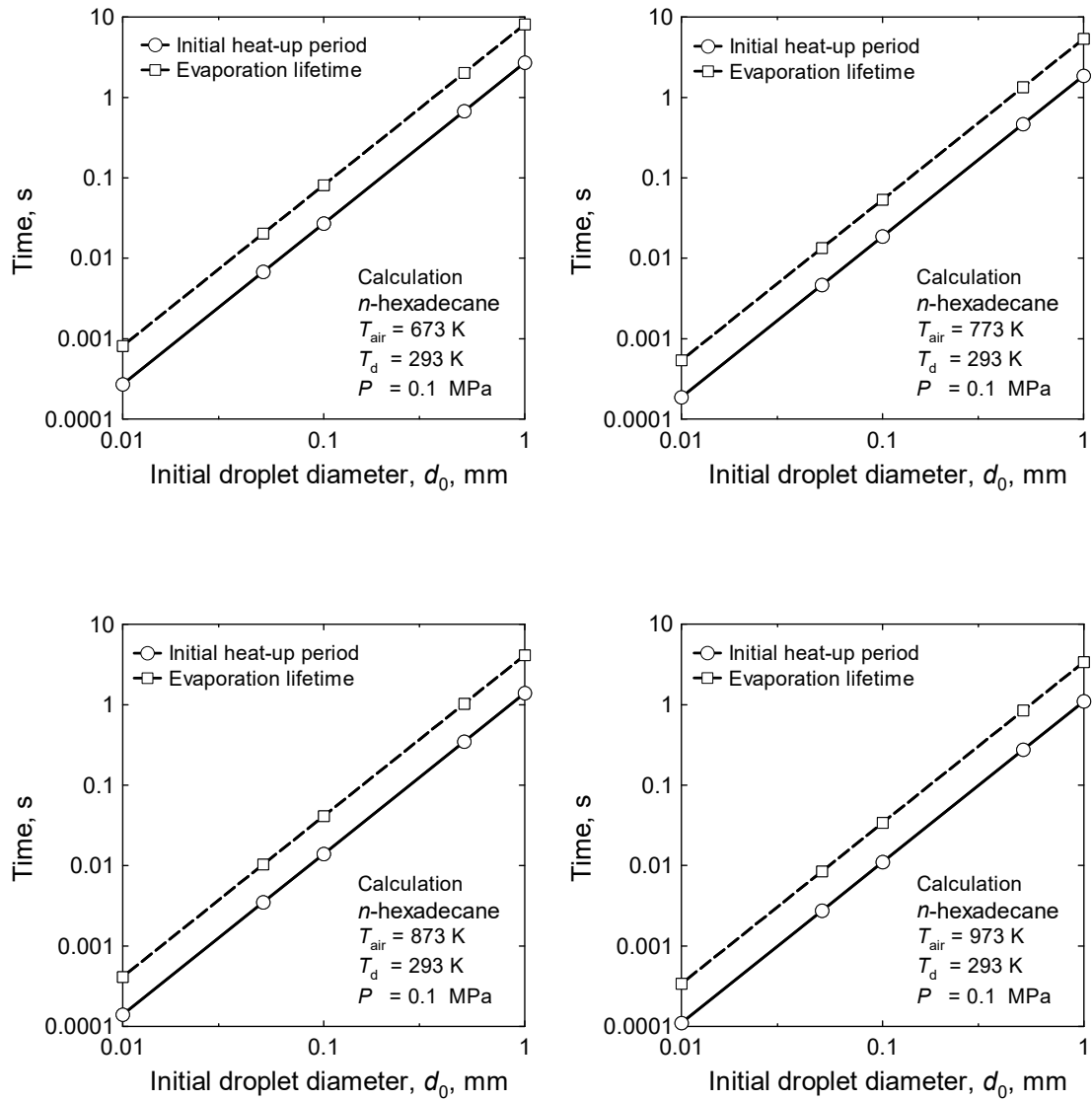


図 3.19 初期液滴直径および雰囲気温度が蒸発時間に及ぼす影響

(ヘキサデカン, 計算値)

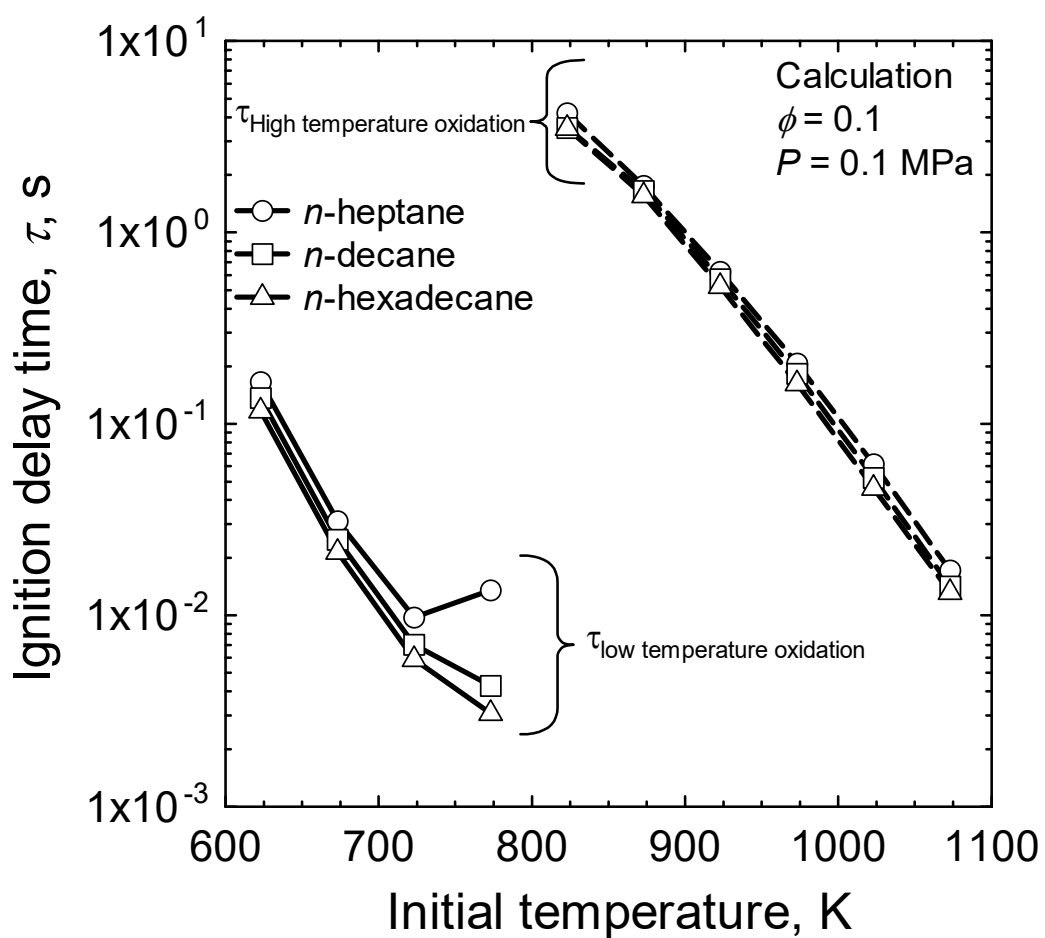


図 3.20 気相における冷炎点火遅れ時間,  $\phi = 0.1$

(正ヘプタン, 正デカン, 正ヘキサデカン, 計算値)

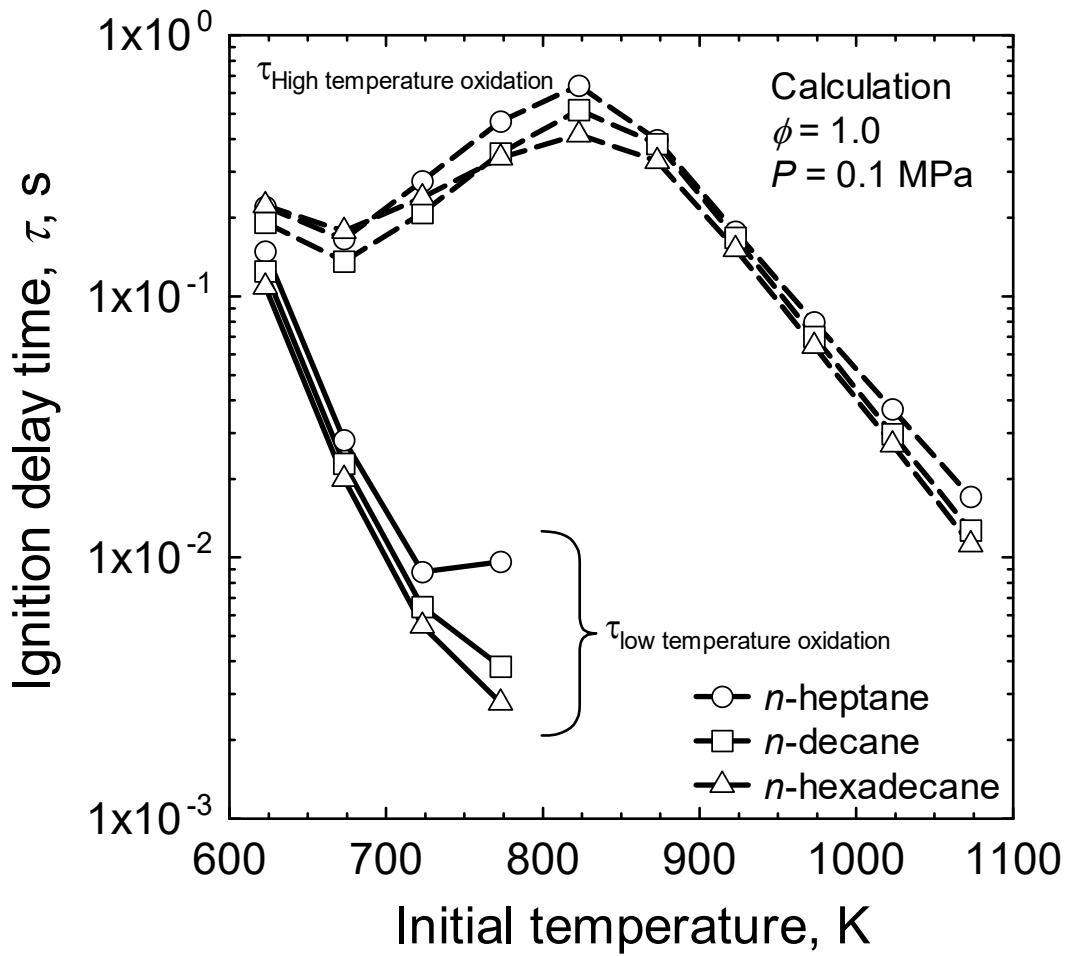


図 3.21 気相における冷炎点火遅れ時間,  $\phi = 1.0$

(正ヘプタン, 正デカン, 正ヘキサデカン, 計算値)

## 第4章 低温酸化反応生成物（改質成分）と NO<sub>x</sub> 浄化性能（実験）

### 4.1.はじめに

第2章に記述した通り、素反応計算の見積りでは低温酸化反応によって NO<sub>x</sub> 浄化性能の高い含酸素物質を多量に生成できる可能性が見出された。本章では低温酸化反応を実際に発現させ、その反応生成物（改質ガス）の成分分析と改質ガスを用いた NO<sub>x</sub> 浄化実験の結果について述べる。

エンジン筒内で燃料改質を行うことを想定の一つとしているが、エンジン実機や急速圧縮膨張機などを用いた場合、現象が間欠的かつ複雑になりすぎるため、正確に改質成分の成分分析と NO<sub>x</sub> 浄化への効果を測ることが難しいと推察される。そこで、低温酸化反応を連続的にかつ温度や当量比などのパラメータを系統的に変えながら実験ができる燃料改質器を製作した。またエンジン筒内での燃料改質ではなく、別体の燃料改質器を搭載し、そこで生成した改質ガスをエンジンからの排出ガスに混合することも想定される。燃料改質器を車載することも想定し、なるべく消費エネルギーが少ないような構造を採用した。

### 4.2.実験装置および方法

#### 4.2.1. 燃料改質器

低温酸化反応を実現するための改質反応器として必要な条件は、均一な温度分布、流速分布、燃料濃度分布が得られること、十分な化学反応時間が得られること、温度および当量比（燃料流量、空気流量）を自在に制御できることなどが挙げられる。製作した改質反応器の構造を図 4.1 に示す。改質反応器は中心から反応室、燃料/空気予混合室、空気加熱室で構成されている。また空気加熱室の外側には電気ヒータを設置している。反応室は、低温酸化反応により燃料蒸気を改質させる空間であり、温度の均一性確保のため、軸方向に長い構造となっている。反応室は直径 25 mm、長さ 250 mm 程度である。燃料/空気予混合室は燃料を蒸発させ、空気との混合気を生成する部分である。燃料はステンレス製の細管から供給する構造とし、細管内部で燃料を蒸発させる。細管を内側壁面に巻き付けることで、ヒータからの熱だけではなく反応室で発生した低温酸化反応の熱も蒸発に利用することができるため、エネルギーを無駄なく使用できる（再生加熱）。また燃料蒸気と空気を予混合させることで、均一な混合気濃度分布を得ることができる（予蒸発予混合）。空気加熱室は、酸化剤である空気の加熱を行う

部分であり、空気への伝熱を促進するために、らせん状の溝を有する構造とした。空気加熱室に供給された空気は空気加熱室で加熱され、燃料/空気予混合室へ入る。燃料/空気予混合室では細管で蒸発した燃料と高温空気が混合し、予混合気を形成する。予混合気は燃料/空気予混合室と反応室間に設置されたスリット部から反応室内に供給される。

一般的に、予蒸発予混合燃焼は液体燃料を蒸発させ、その蒸気と空気を予混合する方式である。燃料が蒸気の状態と空気と共に燃焼室内に噴射されるため、燃焼室内（反応室）での燃料液滴の蒸発に要する時間が必要なく、物理的点火遅れ時間を削減できる。また、燃料蒸気と空気があらかじめ混合している予混合燃焼であることも相まって、火炎長を噴霧拡散燃焼方式に比べて約40%短縮することができるという報告もある<sup>(56, 57)</sup>。また燃料流量を増大させる場合には、噴霧拡散燃焼の場合、燃焼器の大型化は避けられない。それに対して予蒸発予混合燃焼では、燃料改質器壁面と軽油/空気の熱伝達面積および熱伝達時間を増大させればよいため、燃焼器の小型化が可能となる。さらに蒸発式燃焼では燃料を微粒化する必要がないため、燃料インジェクタや高圧サプライポンプ等の補機類が必要なくなる。蒸発式燃焼の歴史は古く、ジェットエンジン発達初期にF.Whittleが蒸発式燃焼器の研究を行っていた。現在では、小型模型用ジェットエンジンや石油ランプ、石油ファンヒータなどで使われている<sup>(58)</sup>。燃料を蒸発させる方法は二種類あり、一つはヒータを用いて燃料を蒸発させるヒータ加熱方式である。もう一つは燃焼により発生した熱を用いて燃料を蒸発させる再生加熱方式がある。

再生加熱方式は燃焼により発生した熱を用いて燃料を蒸発させる方法である。燃焼によって発生した熱エネルギーが、液体燃料の加熱・蒸発に使われ、蒸発した燃料は軽油蒸気/空気予混合気として再び燃焼室に戻るといった熱のフィードバックが起きる意味で「再生」という言葉を使用している。

### 4.2.2. 実験装置全体構成

図4.2に実験装置全体の概要を示す。実験装置は主に改質器本体、触媒、ガス分析計や熱電対などから構成される計測装置、燃料および空気を供給するマスフローコントローラーやシリンジポンプなどから構成される制御装置から構成される。改質器で生成したガスはサンプリングプローブを介してミニタンク、ガス分析計へと導入される。改質器とミニタンクおよび計測機器間の配管は、流路内での改質反応を防ぐため、可能な限り最短となるように製作し、水と燃料の液化を防止するために約473 Kに保温した。改質ガスの成分分析には、フーリエ変換赤外分光光度計（Fourier Transform Infrared Spectroscopy：FTIR、日本分光社製VIR-200）と排出ガス分析装置（堀場製作所社製PG350P、testo社製testo350XL）



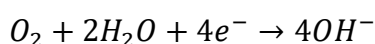
を使用した。図 4.3 にサンプリングプローブの構造を示す。サンプリングプローブは 2 重管構造とし、内管から常温の窒素ガスを供給することでサンプリングした改質ガスを瞬時に希釈し、改質ガスの温度と濃度を急速に下げることによって、反応の進行を抑制している。計測装置の計測レンジと汚損を考慮し、希釈倍率は 10 倍とした。燃料には、素反応計算結果との比較を容易にするための正ヘキサデカンと実用燃料である軽油を用いた。触媒には Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系を用い、触媒は直径 25.4 mm、長さ 25.4 mm の円柱形とした。

### 4.2.3. 計測装置

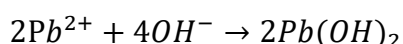
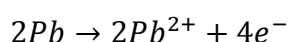
#### 4.2.3.a ガス分析装置

主に NO<sub>x</sub> や O<sub>2</sub> の分析には、testo 社製 testo350XL 分析器を用いた。排出ガス分析器は測定プローブ、ガス分析器、表示機から構成される。測定可能なガス種は NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> などである。それぞれの計測原理は、ガルバニ式電池方式、低電位電界方式、NDIR 方式（Non Dispersion type Infrared Rays absorption：非分散形赤外線吸収方式）の 3 種類を用いている。

ガルバニ電池方式酸素センサは、電解液を満たした容器内で、カソード（陽極）とアノード（陰極）で対の電極を構成し、ガス透過性膜（酸素透過膜）で外部と遮断する。カソードは貴金属の金、アノードは卑金属の鉛、電解液は水酸化カリウム、隔膜はテフロン（ポリテトラフルオロエチレン）を一般的に使用している。膜を透過してきた酸素は、カソードで下記の反応により水酸化物イオン（OH<sup>-</sup>）に還元される。



また、アノード側では下記の酸化反応が起きる。



酸素が膜を透過してくると以上のような反応が起こり、酸素量に比例した電流が回路に流れる。この電流を測定することにより酸素濃度を求めることができる。

定電位電解方式は、作用電極、基準電極、対電極、電極電位設定基準電圧電源、電解液、隔膜から構成されており、CO, NO<sub>x</sub> の濃度計測に用いられている。吸入された排出ガスは隔膜を通過して電解液中に吸収され、定電位電解により酸化される。定電位電解方式は、発生した電解電流が排出ガス濃度に比例するため、電流を測定することで排出ガス濃度を求めることができる。

NDIR 方式は赤外線発光器、光路、フィルタおよび受光器から構成されており、CO<sub>2</sub> の濃度計測に用いられる。赤外線は赤外線発光器から周期的に放射される。4.27 μm の波長の赤外線は、光路に導かれた排出ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度に比例して吸

収され、減光された光が受光部に到達する。フィルタと一体化した受光部は、4.27  $\mu\text{m}$  の波長を中心とする狭い波長域の赤外線にのみ感度があるため、NDIR方式は到達した赤外線量を測定することでCO<sub>2</sub>濃度を求めることができる。

### 4.2.3.b FTIR と検量線

改質ガス成分の詳細分析にはフーリエ変換赤外分光光度計（Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FTIR, 日本分光社製 VIR-200）FTIRを使用した。赤外分光法は、物質に赤外光を照射し、透過光または反射光を測定することで資料の構造解析や定量分析を行う手法である。赤外光は電子遷移よりもエネルギーの小さい分子の振動や回転運動に基づいて吸収されるが、その状態を変化させるのに必要なエネルギー（赤外光の波長）は、物質の化学構造によって異なる。したがって物質に吸収される赤外光を測定すれば、化学構造や状態に関する情報を得ることができる。ガスセルには加熱測定が可能なステンレス製タイプのものを使用し、光路長は3 mとした。またガスセルまでの配管およびガスセルは改質成分の液化等を防ぐために373 K程度に加熱し、光路長および温度を補正することで定量分析をした。

FTIRで定量分析を行うためには、検量線と呼ばれる基準となるスペクトルが必要となる。検量線スペクトルには、市販のスペクトルライブラリを使用した。

### 4.2.4. 実験方法

改質ガス成分分析実験の場合、改質器の暖機後、任意の流量で空気および燃料を改質器に供給した。各種温度が十分に安定した後、希釈倍率が10倍になるように希釈用窒素流量を調節し、FTIRおよび排出ガス分析装置に希釈された改質ガスを導き、成分分析を行った。

触媒を用いたNO<sub>x</sub>浄化実験で取得されるデータ例を図4.4に示す。縦軸はNO<sub>x</sub>濃度、横軸は時間である。空間速度SVは42000 h<sup>-1</sup>とした。各触媒温度条件にて3回繰り返してNO<sub>x</sub>浄化実験を行った。触媒槽をバイパスさせた状態でガス濃度などの安定を確認後、触媒槽にガスを流通させた。1回あたりの実験時間は5分間とし、各回最後の1分間の平均値とバイパス時の1分間の平均値を用いてNO<sub>x</sub>浄化率を計算した。また3回の計測のうち、最も高いNO<sub>x</sub>浄化率を結果として採用しプロットした。

### 4.2.5. 定義

#### 4.2.5.a 当量比

燃料と空気との質量比を燃空比（F/A）といい、その逆数を空燃比（A/F）という。また、燃料と空気が過不足なく反応する場合の混合比を理論燃空比、理論

空燃比という。理論混合気の混合比は、理論混合気（量論混合比、化学量論混合比）と呼ばれる。

当量比とは、燃料の濃さを表す数値として、燃焼分野においてはよく用いられる。理論空燃比を実際に供給される混合気空燃比で除した値が当量比となる。当量比は一般的に記号の  $\phi$  を用いて表す。また今回用いた理論空燃比 14.4 である。

当量比は、

$$\phi = \frac{\text{理論空燃比}}{\text{実際の混合気空燃比}} = \frac{(A/F)_{th}}{(A/F)}$$

と表せる。

また当量比  $\phi$  の逆数として空気過剰率があり、空気過剰率  $\lambda$  は以下のように表すことができる。

$$\lambda = \frac{1}{\phi}$$

燃料と空気が過不足なく反応している状態が当量比  $\phi = 1$  となる。すなわち、当量比によって、燃焼状態を把握することができる。

$\phi < 1$  ( $\lambda > 1$ ) → 希薄燃焼

$\phi = 1$  ( $\lambda = 1$ ) → ストイキオメトリ（化学量論燃焼）

$\phi > 1$  ( $\lambda < 1$ ) → 過剰燃焼

本研究では高温酸化反応の完全燃焼における量論混合比を当量比  $\phi = 1$  として、低温酸化反応の燃料と空気の混合比率を表現した。

#### 4.2.5.b NO<sub>x</sub> 浄化率

本研究における NO<sub>x</sub> 浄化率は、排出された NO、NO<sub>2</sub> 濃度の合計値を、供給した NO、NO<sub>2</sub> 濃度の合計値で除すことにより計算した。なお、NO および NO<sub>2</sub> のみを考慮し、N<sub>2</sub>O やその他の窒素酸化物は考慮していない。

$$\text{NO}_x \text{ 浄化率} = \frac{[\text{排出NO}] + [\text{排出NO}_2]}{[\text{供給NO}] + [\text{供給NO}_2]} \times 100$$

### 4.3. 実験結果および考察

#### 4.3.1. 改質器の性能（流速、混合分布、CFD）

低温酸化反応を定常的に連続して発生させるためには、均一な温度、流速、燃料濃度分布が必要である。CFD を用いてそれらを計算した。図 4.5 に CFD で計

算した流速コンター図を示す。計算は Solid Works の Flow Simulation を用いた。乱流モデルは k-ε とし、断熱条件での計算とした。5 NL/min, 673 K の高温空気を空気供給孔から供給し、改質反応器内の軸方向流速分布を計算した。改質反応器内に入ってすぐの部分では、4つのスリットから半径方向中心に向かってガスが流入してくるため、それぞれが合流するため中心部分の流速が若干速くなっている。しかしながら、その下流では壁面付近こそせん断力の影響で流速が下がっているものの、ほぼ均一な流速分布が得られていることがわかる。図 4.6 に燃料蒸気と空気の混合度合いについて同様に計算した結果を示す。空気は同様に空気供給孔から供給し、燃料は細管出口から高温の燃料ガスを噴出させることで模擬した。なお、計算に用いた燃料ガスはプロピレンであり、計算結果がわかりやすいように濃度は 1 vol%とした。気体同士の混合であるが、反応器内では十分に混合していることがわかる。狭い領域で高速で混合させたために均一な混合気を得られたと考えられる。

以上の CFD 結果より、狙い通りの均一な温度および混合気分布を得られることが示された。

#### 4.3.2. 改質器の作動確認試験

図 4.7 に製作した燃料改質器の作動を確認するために行った、改質器内温度分布計測および素反応計算との比較を示す。縦軸は温度とホルムアルデヒド濃度、熱発生率、横軸は反応器内位置を示し、0 mm が予混合気入口、250 mm が出口ノズル部である。改質反応器下部から挿入した熱電対をトラバースさせることで、反応器中心部の温度を計測した。また素反応計算には第 2 章と同様のモデルを使用し、反応器モデルに Plug Flow Reactor(1D)を用いた。反応器中心部（125 mm 付近）を改質温度として制御しているが、空気のみ（非燃焼状態：青色）での温度は設定温度 673 K に対し、最も低い反応器入口部でも 620 K 程度とほぼ均一な温度分布が得られていることがわかった。また燃料を供給した場合、30 mm の位置で急激な温度上昇が見られた。計算したホルムアルデヒド濃度と熱発生を見ても、点火遅れ時間と熱発生ピークは温度上昇している位置とおおよそ一致し、ホルムアルデヒド濃度も少し遅れて急激に立ち上がっていることから、低温酸化反応が反応器内で起こっていると推測される。またノズル出口までに十分にホルムアルデヒド濃度が飽和していることから、十分な反応時間が得られていると考えられる。

図 4.8 に製作したサンプリングプローブの健全性を確認するために行った、希釈位置が改質ガス成分濃度に及ぼす影響を調べた結果を示す。縦軸は FTIR で測定したホルムアルデヒド濃度、横軸はサンプリングプローブから FTIR までの管路の全長である。空気流量 5 NL/min, 改質温度 703 K, 改質当量比 0.3 とした。

希釈倍率は、FTIRの改質ガスによる汚損を防止するため、30倍とした。管路長を変化させても測定されたホルムアルデヒド濃度に変化はみられなかった。これは、希釈されたことによって化学反応が凍結されたことを表していると考えられる。一方、希釈位置は255 mmよりも0 mmの方が計測されたホルムアルデヒド生成濃度が高くなる結果となった。管路長が0 mmの場合、製作したサンプリングプローブを用いて改質反応器ノズル部ですぐに改質ガスを希釈してFTIRに導いているのに対し、管路長255 mmの場合はガス採取位置から255 mm離れた位置で希釈を行っている。改質ガスは反応性に富む中間生成物が多く含まれているため、正確に定量分析をするためには反応を瞬時に凍結させる必要がある。製作したサンプリングプローブでは、瞬時に希釈された結果、ホルムアルデヒド濃度が高く計測されていると推察される。管路長が255 mmの場合は管路中にコールドスポットができ、その部分で一部の物質が液化ないしは変質した可能性が高いと考える。このことから、製作したサンプリングプローブでは改質反応器内の改質ガスを、反応を凍結させた状態でFTIRに導くことができ、正確に定量分析ができることが示された。

#### 4.3.3. 低温酸化反応発熱量

製作した燃料改質器は、前述の通り、低温酸化反応で発生した熱をフィードバックする再生加熱方式を採用することで、外部から供給するエネルギーを最小限にする構造としている。本節では低温酸化反応の発熱量を見積もった。

燃料改質器出口温度の時間変化を次式で近似し、無限大の時間が経ったときの燃料改質器出口温度を予測した。

$$C \frac{dT}{dt} = \dot{W}_e + \dot{W}_c - Ah(T - T_a) \quad (4.1)$$

ここで、 $t$ は時間、 $\dot{W}_e$ はヒータ出力、 $\dot{W}_c$ は化学反応の発熱速度、 $C$ は熱容量、 $A$ は仮想実験装置表面積、 $h$ は熱伝達率、 $T_a$ は室温とし、 $\dot{W}_c$ および $T_a$ は既知の定数、 $C$ 、 $A$ および $h$ は未知の定数とした。未知の定数は、実験装置に空気のみを流して実験を行い決定した。電気ヒータの出力は一定に保ったので、出口温度は収束し一定となる。しかしながら、定常状態に至るまでに長い時間がかかってしまうため、実験で取得した温度履歴から次式を用いて収束温度を予測し実験値とした。式は式(4.1)を積分して求めたものである。

$$(T - T_0)/(T_t - T_0) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.2)$$

$T_0$ は初期温度、 $T_t$ は収束温度、 $\tau$ は時定数である。また、左辺の $(T - T_0)/(T_t - T_0)$ を無次元温度と定義した。未知定数 $T_t$ 、 $T_0$ および $\tau$ は、実験により取得した温

度履歴を式(4.2)で最小 2 乗法により近似し決定した。実験データをすべて用いて収束温度を予測した場合、温度上昇率が大きい期間のデータに強く影響され、予測した収束温度と、実験終了温度の間に大きな差が生じてしまった。そのためデータすべてを用いたときの無次元収束温度の 80%の温度を無次元解析開始温度とし、それ以降の温度履歴をデータとして用いて再度収束温度を計算した。再度計算した収束温度を用いて算出した無次元実験終了温度が 0.95~0.99 の範囲内に収まったとき（即ち、実験ではほぼ収束温度までデータを取得していたことが確認された場合）、その収束温度を実験値として採用した。

空気のみを流量 5.0 NL/min で燃料改質器に供給したときのヒータ出力と収束温度から実験時の室温を引いた値(以下、温度上昇幅)の関係を図 4.9 に示す。ヒータ出力と温度上昇幅は比例関係にあることがわかる。図 4.10 に、ヒータ出力を同一にして、燃料改質器に空気のみを供給した場合と途中から燃料を供給した場合の出口温度の時間変化を示す。燃料を投入した場合、温度上昇幅が 300 K 付近 ( $t=600$  s 付近) で急激に燃料改質器出口温度が上昇している。これは低温酸化反応が発生したことが原因と考えられる。そのため混合気温度 592 K 付近 (温度上昇幅 300 K + 室温 292 K) が低温酸化反応（冷炎）の点火温度であると考えられる。また、空気のみを供給した場合と燃料と一緒に供給した場合との温度差を  $\Delta T$  とすると、点火から十分に時間が経過すると  $\Delta T$  が約 55 K でほぼ一定であることがわかる。図 4.9 より、低温酸化反応の発熱により補われた電気ヒータの出力は 22.5 W であることがわかった。なおこの発熱速度は、燃料改質器全体が低温酸化反応の発熱によって加熱されたことを仮定して得られる値である。一方、燃焼室を通る空気のみが低温酸化反応によって加熱されたと仮定して計算した冷炎の発熱速度は 5.62 W であった。これらの推定より、燃料の蒸発潜熱と顕熱を差し引いた低温酸化反応の単位質量当たり発熱量は、2.74 kJ/g と 10.9 kJ/g の間だと見積もられる。

図 4.11 に、電気ヒータ出力 164 W、実験途中から燃料を供給したときの各部温度の履歴を示す。図中の  $T_{ex}$  は燃料改質器出口温度、 $T_{com}$  は反応器温度、 $T_{evp}$  は蒸発器温度、そして  $T_{out}$  は外壁温度である。燃料蒸発器、燃料改質器出口は途中で急激な温度上昇がみられる。これは反応器で発生した低温酸化反応の発熱によるものだと考える。また外壁温度は燃料蒸発器、燃料改質器出口が急激な温度上昇をしている時点での急激な温度上昇がみられなかった。そのため低温酸化反応の発熱は外壁までは到達していないと考えられる。このことから今回の実験での発熱量は 2.74 kJ/g と 10.9 kJ/g の間でも 2.74 kJ/g に近い値であることが推測される。

ここで、素反応計算により、低温酸化反応の発熱量を求める。図 4.12 に当量比および温度を変化させて場合の全発熱量、図 4.13 に低温酸化反応のみの発熱

量を示す。縦軸は発熱量、横軸は当量比、線種は温度である。素反応計算は第2章と同様のモデルを使用した。発熱量は計算される Volumetric heat production rate を積分することで求めた。また低温酸化反応の発熱量は、冷炎点火から熱炎点火するまでの点火遅れ期間内で最も Volumetric heat production rate が小さくなった点までを低温酸化反応の発熱量と定義した。冷炎+熱炎の総発熱量は、当量比 0.5 付近で最も高くなり、約 44 kJ/g であった。これは正ヘキサデカンの発熱量である 44.2 kJ/g と一致する。当量比 1.0 ではほぼ完全燃焼しているものの、若干未燃 HC や CO が発生していたため、発熱量が低くなっていると考えられる。また 623K で当量比 0.5 の条件、および 623~823 K で当量比 0.1 の条件では完全燃焼しなかったため発熱量が少なくなっている。一方、低温酸化反応の発熱量を見ると、温度が低いほど、また当量比が低いほど発熱量が多くなることがわかった。第2章の結果では、低当量比ほど含酸素物質の収率が高く、また 623~673 K で同様に収率が高くなる結果を得ていたが、発熱量についても同様の傾向となっている。これはすなわち、低温酸化反応は低当量比ほど活性化することを示していると考えられる。図 4.14 に総発熱量に対する低温酸化反応の発熱量割合を示す。縦軸および横軸、線種は図 4.12 および 4.13 と同様である。当量比が 0.1 および 1.5 以上では完全燃焼していないため総発熱量が低くなっており、結果低温酸化反応の発熱量割合が大きくなっているが、当量比 0.5 および 1.0 を見ると、673 K の場合はおよそ 10%であった。また温度が高くなるにつれて割合も低くなることわかる。

以上の計算結果と、燃料改質器の実験から得られた発熱量と比較すると、実験条件 673 K、当量比 0.3 における低温酸化反応の発熱量計算値はおよそ 5 kJ/g であり、実験値は 2.74 kJ/g と 10.9 kJ/g の間で見積もられていた。両者はよく一致しており、これはすなわち燃料改質器の反応器内で低温酸化反応が十分に進行していることを表している。

#### 4.3.4. 改質温度が改質ガス成分に及ぼす影響

図 4.15, 4.16, および 4.17 に、燃料改質温度が改質ガス成分に及ぼす影響を調べた結果を素反応計算結果と比較して示す。当量比は 0.1 とした。縦軸は正規化した濃度（収率）、横軸は改質温度である。最も生成量が多い一酸化炭素、低温酸化反応の代表成分であるホルムアルデヒド、比較的生成量が多かったメタノールについて比較した。CO の場合、650 K 以上の温度では、計算値と実測値はおおむね一致することがわかった。素反応計算と同様の雰囲気は反応器内に実現され、低温酸化反応が進行していることを表していると考えられる。一方 623 K では、実測値が計測値よりも低くなっている。これは、低温ほど改質器内軸方向の温度分布が大きくなり、また反応時間が長くなることが原因と考えられる。0

次元素反応計算結果より、623 K では 673 K よりも CO が生成されはじめるまでの時間がおよそ 6 倍かかり、生成速度も遅い。そのため反応器内で低温酸化反応が完結せず、CO 濃度が計算結果より小さくなったと考えられる。また 650 K は低温酸化反応が起こる下限温度に近いと予測されるため、反応が進行しにくかったと考えられる。

ホルムアルデヒドの場合、実測結果、計算結果ともに 673 K 付近で極大値を示し、定性的に傾向が一致している。しかしながら、絶対値については、実測値が計算値の半分程度であり、低温ほどその差が大きい。またメタノールの場合、計算ではほぼ生成していないのに対し、実験値は計算値を大きく上回る生成量となっている。また 673K 付近が生成濃度のピークとなっている。ホルムアルデヒドとメタノールは酸化・還元反応関係にある物質であることから、現状の装置・実験条件では平衡がメタノール側に偏っていたと推察される。素反応計算についても濃度の定量性については再現できていない可能性がある。これらの点については実験と素反応計算の両面から見直していく必要がある。さらに、3 つの成分すべての正規化された濃度は、650 K 以下で減少する傾向にあった。これは、化学反応時間が長くなるため、反応が完了しないことに起因すると考えられる。

### 4.3.5. 当量比が改質ガス成分に及ぼす影響

図 4.18, 4.19, および 4.20 に改質当量比を変化させた場合の改質ガス成分分析結果と素反応計算結果を示す。縦軸は正規化した濃度、横軸は改質当量比である。改質温度の場合と同様に一酸化炭素、ホルムアルデヒド、メタノールについて比較した。改質温度は 673 K、燃料は正ヘキサデカンとした。一酸化炭素の場合、実験値・計算値ともに当量比が高くなるほどに正規化生成濃度が高くなっている。また実験値と計算値の絶対値もほぼ等しい。これは当量比が 0.02 から 0.1 の範囲においても燃料改質器内で低温酸化反応が計算と同様に起こっていることを表している。ホルムアルデヒドの場合、計算値は当量比によらずほぼ一定の正規化生成濃度であったが、実験値は当量比が高いほど正規化生成濃度が高くなる結果を得た。また絶対値については計算値のほうが 2 倍程度高い。一方、メタノールの場合、計算値ではほぼ生成されていないのに対し、実験では当量比にほぼ依存せずに生成されている。ホルムアルデヒドとメタノールの生成濃度の関係については、改質温度の場合と同様の原因が考えられる。

### 4.3.6. その他の改質ガス成分について

4.3.4 節および 4.3.5 節では一酸化炭素、ホルムアルデヒド、メタノールについて定量的な比較を行ったが、第 2 章の結果からわかる通り、低温酸化反応では



多種多様な中間生成物が生成される。図 4.21 にヘキサデカン蒸気とヘキサデカン改質ガスについて、FTIR でガス分析した際の波形データを示す。縦軸は吸光度、横軸は波数で、炭化水素が主に吸収される 2800~3000 cm<sup>-1</sup> を中心に示す。ヘキサデカン蒸気の場合、2900~3000 cm<sup>-1</sup> 付近に大きな二つの山が現れているのが特徴的で、これは炭化水素の吸収ピークである。一方のヘキサデカン改質ガスは、その特異的なピークはなくなり、2700~3100 cm<sup>-1</sup> の範囲で多くのスパイク状のピークを持つ波形となっている。2800 cm<sup>-1</sup> 付近にはホルムアルデヒドのピークがみられるが、ホルムアルデヒド以外の成分のピークも多く、これはすなわち低温酸化反応でヘキサデカンが改質されていることを表している。本来これらすべてのピークを定量分析できるのが望ましいが、成分が多岐にわたり、詳細を解析するのは難しい。そこで簡易的な手法として、検知管を用いたガス分析を実施した。図 4.22 にホルムアルデヒド用の検知管用いてガス分析を行った結果を示す。縦軸は濃度、横軸は改質温度であり、改質当量比は 0.1 とした。比較として FTIR で計測したホルムアルデヒド濃度および素反応計算結果も合わせて記載する。ホルムアルデヒド用検知管の場合、900~1200 ppmC 程度の濃度となっており、FTIR 計測値および素反応計算値よりも値が高いことがわかる。ここで気体用検知管の原理について考えると、測定ガスと反応性に富む検知剤がガラス管内に充填されており、ガラス管内に試料ガスが通気されることで化学反応により検知剤が変色し、定量できる。簡便に濃度計測ができる一方、検知剤は干渉物質の影響を広く受け、ホルムアルデヒド用検知管の場合、アクロレインやアセトアルデヒドなどの影響を強く受ける。つまり、多くのアルデヒド類に反応すると考えられる。図 4.23 に生成濃度を初期燃料濃度で除すことで正規化した正規化ホルムアルデヒド濃度を示す。ここで素反応計算におけるアルデヒド類の正規化濃度は 673 K、当量比 0.1 の条件において、およそ 0.35 であったが、検知管によるガス分析結果より求めたホルムアルデヒドの正規化濃度はおよそ 0.1 であった。濃度的には 1/3 程度であるが、多くのアルデヒド類が生成されていることは間違いないと考えられる。またホルムアルデヒドとメタノールとの酸化還元反応により、アルコール類に変化しているアルデヒド類もあると考えられるため、これら全てを含めて収率を計算すれば、決して低い収率ではないと考えられる。

#### 4.3.7. 改質ガスと燃料蒸気の NO<sub>x</sub> 浄化性能比較（ヘキサデカン、軽油）

図 4.24 に正ヘキサデカンを用いた NO<sub>x</sub> 浄化実験の結果を示す。縦軸は NO<sub>x</sub> 浄化率、横軸は触媒温度である。また図 4.25 に触媒前後で計測した FTIR によるガス分析結果を示す。改質当量比は 0.1、改質温度は 673 K とした。正ヘキサデカン蒸気における NO<sub>x</sub> 浄化率は、空気の代わりに窒素を改質器に供給することで

得た。触媒温度 473 K から 773 K の全ての温度域において、蒸気よりも改質ガスの方が NO<sub>x</sub> 浄化率が高くなる結果を得た。これは低温酸化反応によって生成されたアルデヒド類やケトン類といった NO<sub>x</sub> 浄化効率の高い含酸素物質が、NO<sub>x</sub> 浄化に作用したためと考えられる。FTIR の波形を見てもわかる通り、ホルムアルデヒドを含む含酸素物質や炭化水素は触媒後には消費されており、すなわち NO<sub>x</sub> 浄化に寄与したと考えられる。最大の NO<sub>x</sub> 浄化率は 573~673 K でおよそ 90%であった。また触媒低温時の NO<sub>x</sub> 浄化性能も向上しており、これは触媒の活性化温度（ライトオフ温度）が低下していることを意味している。しかしながら、触媒温度低温時および高温時における NO<sub>x</sub> 浄化性能はまだ低い。低温酸化反応によって生成した物質は、含酸素物質や低級炭化水素など、触媒上で燃焼しやすい成分も多い。触媒温度が高い条件ではそれらの還元成分が高温酸化反応を起こしてしまったことで、高い NO<sub>x</sub> 浄化率が得られなかったと考えられる。触媒そのものが比較的低温の低いところで高い性能を発揮する銀系触媒であることも原因の一つと考えられる。また、触媒低温時に性能が低い要因としては、改質ガスに含まれる高沸点成分の液化による触媒の HC 被毒と考えられる。触媒温度によって効果的な還元剤種は異なってくると予想され、今回の改質条件で生成された改質ガスは、含酸素物質の収率こそ高かったものの、触媒高温側および低温側の NO<sub>x</sub> 浄化には最適ではなかった可能性がある。低温酸化反応の温度および当量比を変化させると、含酸素物質の収率もさることながら、生成される物質の種類も変わってくるということがわかっているため、触媒温度ごとに最適な低温酸化反応条件を模索していく必要がある。

図 4.26 に燃料に軽油を用いた場合の NO<sub>x</sub> 浄化性能を示す。正ヘキサデカンと同様に、全触媒温度領域で蒸気よりも改質ガスの方が NO<sub>x</sub> 浄化性能が高くなることがわかった。しかしながら、触媒低温側と高温側では、いずれも性能が低く、特に高温側では蒸気との性能差が少ない。また、正ヘキサデカン改質ガスと比較すると、全体的に NO<sub>x</sub> 浄化性能が低い。触媒低温側・高温側において性能が上がらない要因は前述の通りと考えられるが、正ヘキサデカンよりも性能が低い原因は、芳香族成分が低温酸化反応の進行および触媒反応を阻害しているためと考えられる。今回の低温酸化反応温度条件は 673 K であり、芳香族成分の改質・熱分解は見込めない。更なる性能改善には、芳香族成分を改質する手段も必要であると考えられる。

#### 4.3.8. 改質温度が NO<sub>x</sub> 浄化性能に及ぼす影響

図 4.27 に、改質温度が NO<sub>x</sub> 浄化率に及ぼす影響を調べた結果を示す。改質当量比は 0.1、燃料は正ヘキサデカンとした。また触媒温度は 523, 623, および 723 K で実験を行った。NO<sub>x</sub> 浄化効率は、すべての触媒温度において、改質温度 673

Kで最も高いことがわかった。触媒温度523 Kと623 Kでは、改質温度によるNO<sub>x</sub>浄化効率の大きな差は見られず、両者とも改質温度673 Kで最大値をとる、上凸状の改質温度依存性を示した。一方、触媒温度723 Kでは、改質温度523 Kと723 Kでの性能低下が顕著であり、NO<sub>x</sub>還元効率が約20ポイント低下している。これらの結果から、触媒温度が523 Kから723 Kの範囲においては、改質温度を約673 Kに設定することにより、高いNO<sub>x</sub>還元効率が得られることが示された。

### 4.3.9. 改質当量比がNO<sub>x</sub>浄化性能に及ぼす影響

図4.28に、改質当量比がNO<sub>x</sub>浄化率に及ぼす影響を調べた結果を示す。改質温度は673 Kとし、改質当量比は0.02~0.1の範囲で変化させた。燃料は正ヘキサデカンとし、触媒温度は523, 623, および723 Kで実験を行った。触媒温度が523と623 Kの場合、NO<sub>x</sub>浄化効率は改質当量比0.04付近でわずかに高いものの、ほぼ改質当量比に依存しないことがわかった。一方、触媒温度が723 Kの場合、改質当量比の低下に伴いNO<sub>x</sub>浄化効率も低下することがわかった。

### 4.3.10. 炭化水素濃度がNO<sub>x</sub>浄化性能に及ぼす影響

図4.29および図4.30に、改質ガス／模擬排ガス混合気中の炭化水素濃度がNO<sub>x</sub>浄化率に及ぼす影響を調べた結果を示す。触媒温度は623 K、燃料は正ヘキサデカンおよび軽油である。正ヘキサデカン改質ガスは、炭化水素濃度を高くするほどNO<sub>x</sub>浄化性能が向上し、2500 ppmC程度のHC濃度（NO<sub>x</sub>:HC=200:2500）で94%のNO<sub>x</sub>浄化率が得られることがわかった。一方、軽油改質ガスについては1600 ppmC以上で大幅なNO<sub>x</sub>浄化性能向上が見られず、およそ80%のNO<sub>x</sub>浄化効率であった。これも芳香族成分が触媒上の活性点を覆ってしまったことに起因すると考えられる。炭化水素濃度が高いほど含酸素物質の濃度も高くなるが、逆を言えば燃料消費率が上がることを意味する。例えばヘキサデカン改質ガスを用いた場合は、ヘキサデカン蒸気よりも10%ほど少ない炭化水素濃度でも同等のNO<sub>x</sub>浄化性能を出すことができ、HCのNO<sub>x</sub>選択率は向上しているが、それでもなおNO<sub>x</sub>の10倍程度の炭化水素濃度が必要である。

### 4.3.11. 含酸素物質の収率とNO<sub>x</sub>浄化率

素反応計算によって得られた含酸素物質の収率と、ガス分析結果、およびNO<sub>x</sub>浄化実験の結果を比較する。触媒を用いたNO<sub>x</sub>浄化実験では、改質温度673 KでNO<sub>x</sub>浄化性能が最も高くなる。一方、ガス分析の結果も同様に、NO<sub>x</sub>浄化に有効とされる含酸素物質であるホルムアルデヒドとメタノールの濃度が、673 K付近で最も高くなった。このことから、低温酸化反応により生成した含酸素物質

がNO<sub>x</sub>浄化に効果的であり、有効に作用していたことを示している。つまり、改質温度は673 K付近が最も効果的であることが示された。改質当量比については、触媒温度が523と623 Kの場合、メタノールの生成濃度の当量比依存性に近い、当量比0.04でNO<sub>x</sub>浄化性能が若干向上した。一方、触媒温度723 Kでは、改質当量比の減少に伴い、NO<sub>x</sub>浄化効率が低下する傾向にあり、これはホルムアルデヒドの生成濃度の当量比依存性に似ている。このことから、触媒温度が低い場合はアルコール類のNO<sub>x</sub>浄化への寄与度が高く、触媒温度が高い場合はアルデヒド類のNO<sub>x</sub>浄化への寄与度が高い可能性が示唆された。つまり、触媒温度によって有効な還元剤種が異なっていく。このことは、低温酸化反応の当量比や温度などを変化させることにより、改質成分の種類と収率を変えることが可能であり、上手く制御することができれば、触媒温度全域で高いNO<sub>x</sub>浄化効率を得ることができることを示唆している。

### 4.4.まとめ

低温酸化反応を用いた燃料改質によるNO<sub>x</sub>浄化性能について検討した結果、以下の知見を得られた。

- (1) CFDによる解析の結果、反応器内で均一な流速分布および燃料濃度分布が得られていることがわかった。
- (2) 改質器内の温度分布測定の結果、軸方向温度分布がほぼ均一になっていることが実験においても確認された。改質空気流量5.0 NL/min、改質器内温度673 Kの場合、反応器に入ってから30 mmほどのところで急峻な温度上昇が観察され、素反応計算による発熱およびホルムアルデヒドの発生ピークとも一致することから、低温酸化反応が生じていると考えられる。
- (3) 低温酸化反応による発熱量を見積もった結果、2.74 kJ/gと10.9 kJ/gの間であると見積もられた。また素反応計算による見積もりでは、全発熱量のおよそ10%程度で当たる5 kJ/gであった。両者の値は非常に近く、ゆえに低温酸化反応が生じ、5 kJ/g程度の発熱が起きていることがわかった。
- (4) 改質ガス成分分析値と素反応計算値を濃度について比較した結果、COは改質温度が650K以上でよい一致が見られたが、650K以下では実験値が低い結果であった。温度が低いと反応時間が長くなるため、改質器内で反応が十分に進まなかったと考えられる。
- (5) ホルムアルデヒドについては、実験値よりも計算値の濃度の方が高くなったが、メタノールについては逆に実験値の方が高くなる結果を得た。ホルムアルデヒドとメタノールは酸化還元の関係にあるために、平衡のバランスが実験と計算で異なっている可能性がある。

- (6) 改質温度については、673K 付近で最も含酸素物質であるホルムアルデヒドおよびメタノールの濃度が高くなることがわかった。一方、改質当量比については、0.02~0.1 の範囲においては大きな差はない。
- (7) 触媒実験の結果、ヘキサデカン蒸気と比較してヘキサデカン改質ガスは触媒温度 473~773 K の全域で NO<sub>x</sub> 浄化性能が向上する。改質ガス／模擬排ガス混合気中の炭化水素濃度が 2000 ppmC の場合、最大の NO<sub>x</sub> 浄化性能は約 90%であった。低温酸化反応により生成された含酸素物質が NO<sub>x</sub> 浄化に作用した結果と考えられる。
- (8) 軽油についても同様に、軽油蒸気よりも軽油改質ガスの方が NO<sub>x</sub> 浄化性能が高くなる結果を得た。しかしながらヘキサデカンと比較すると全体的に浄化率は低く、芳香族化合物が悪影響を及ぼしたと考えられる。

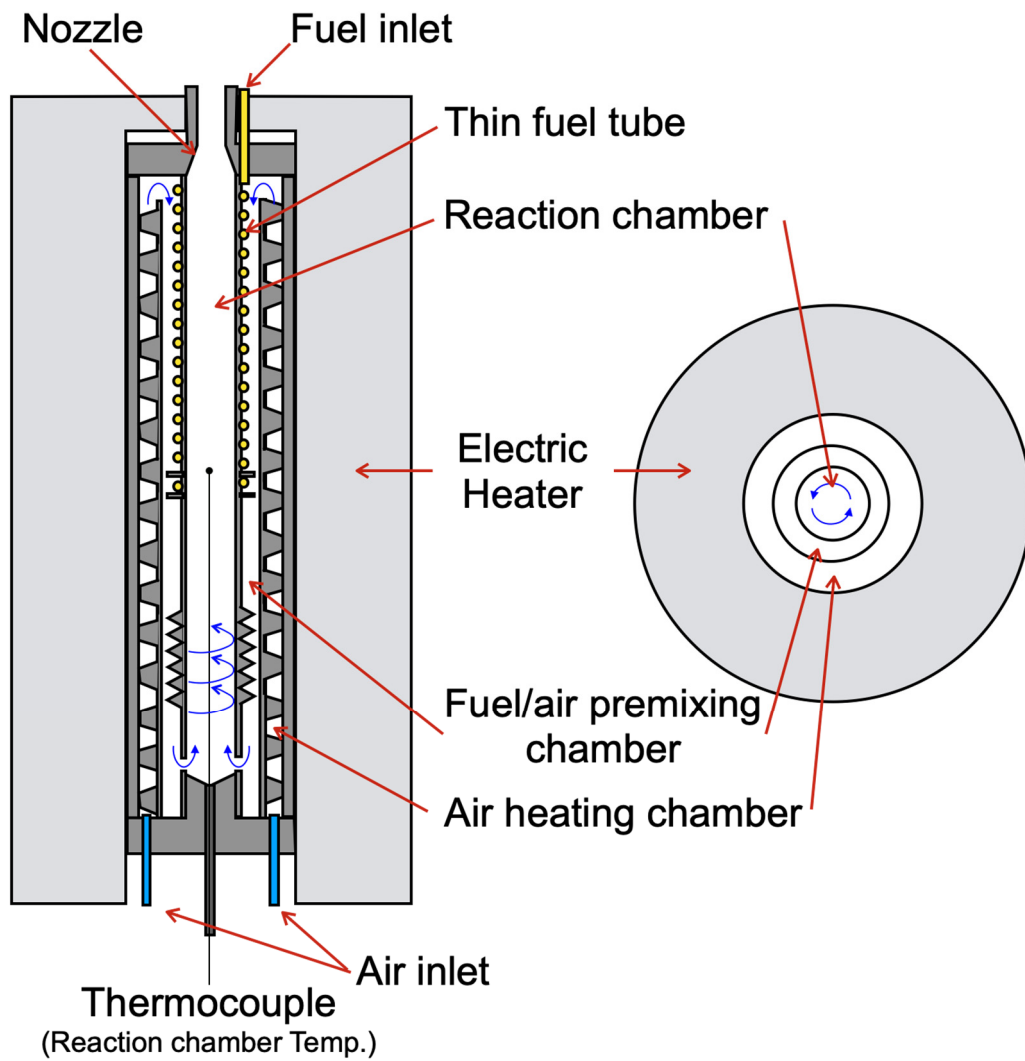


図 4.1 燃料改質器の構造

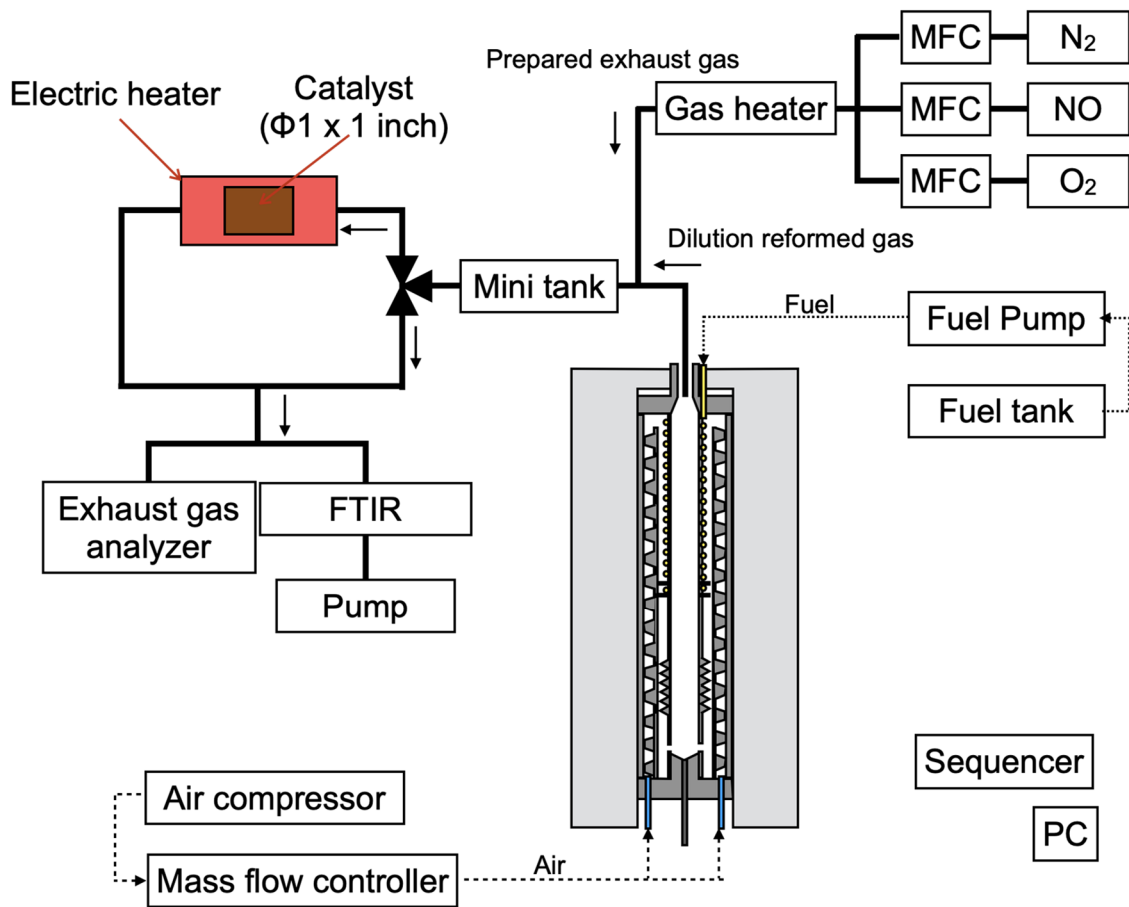


図 4.2 実験装置概要

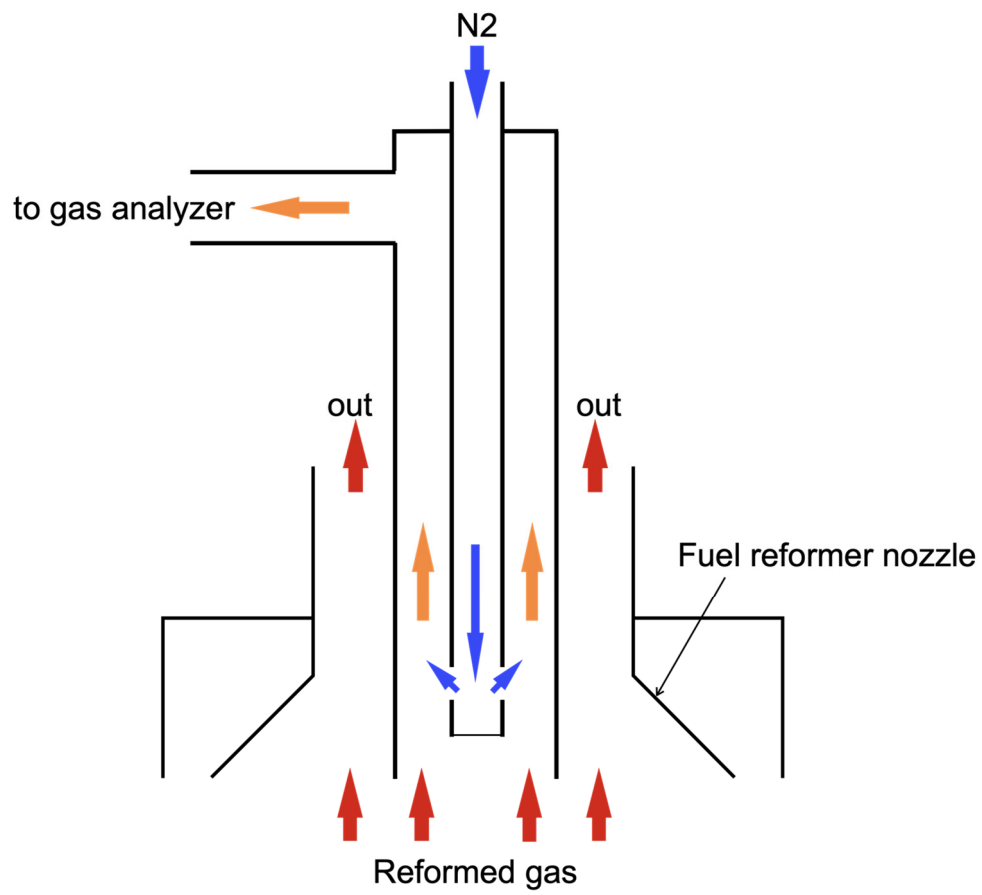


図 4.3 サンプルングプローブ構造



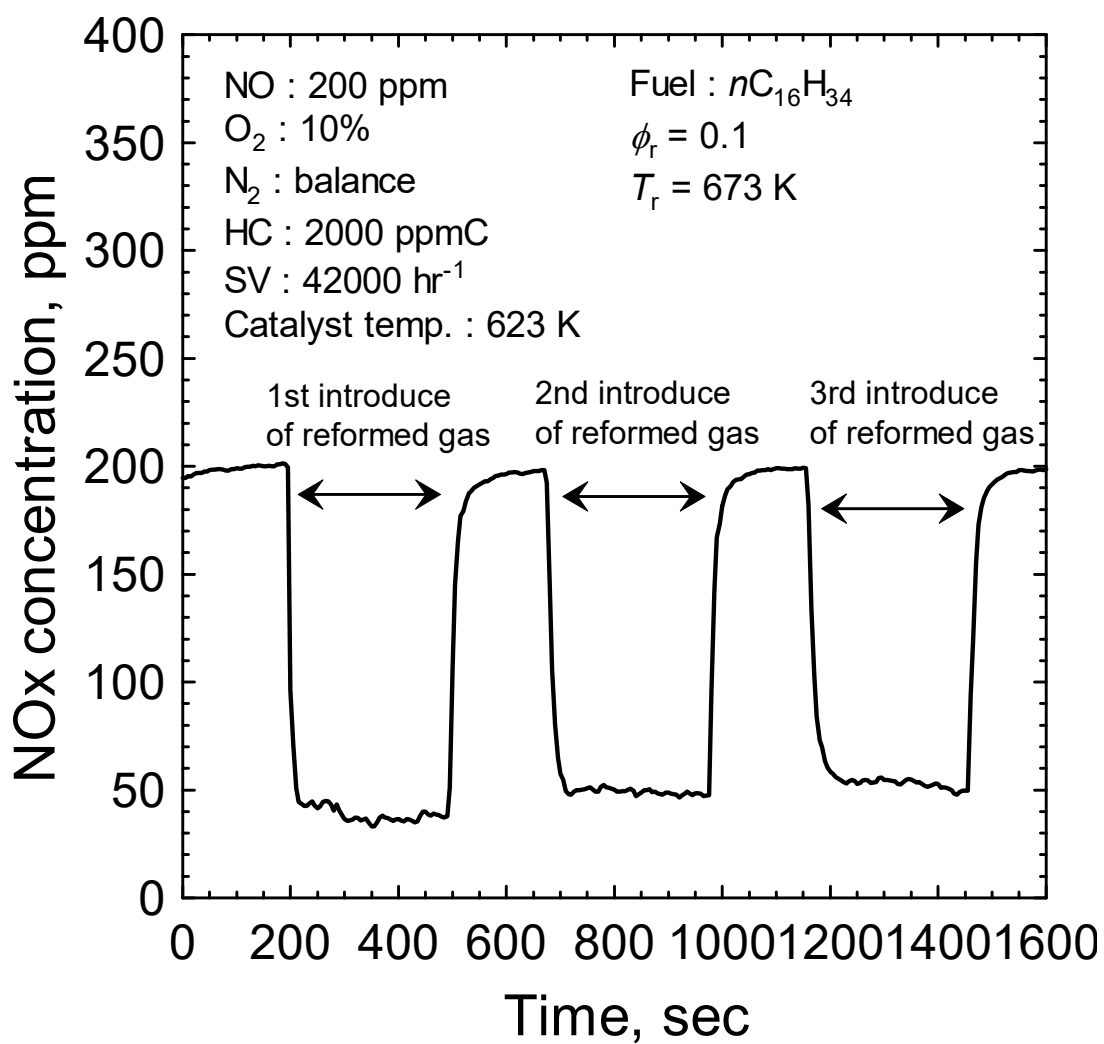


図 4.4 触媒実験時のデータ取得例

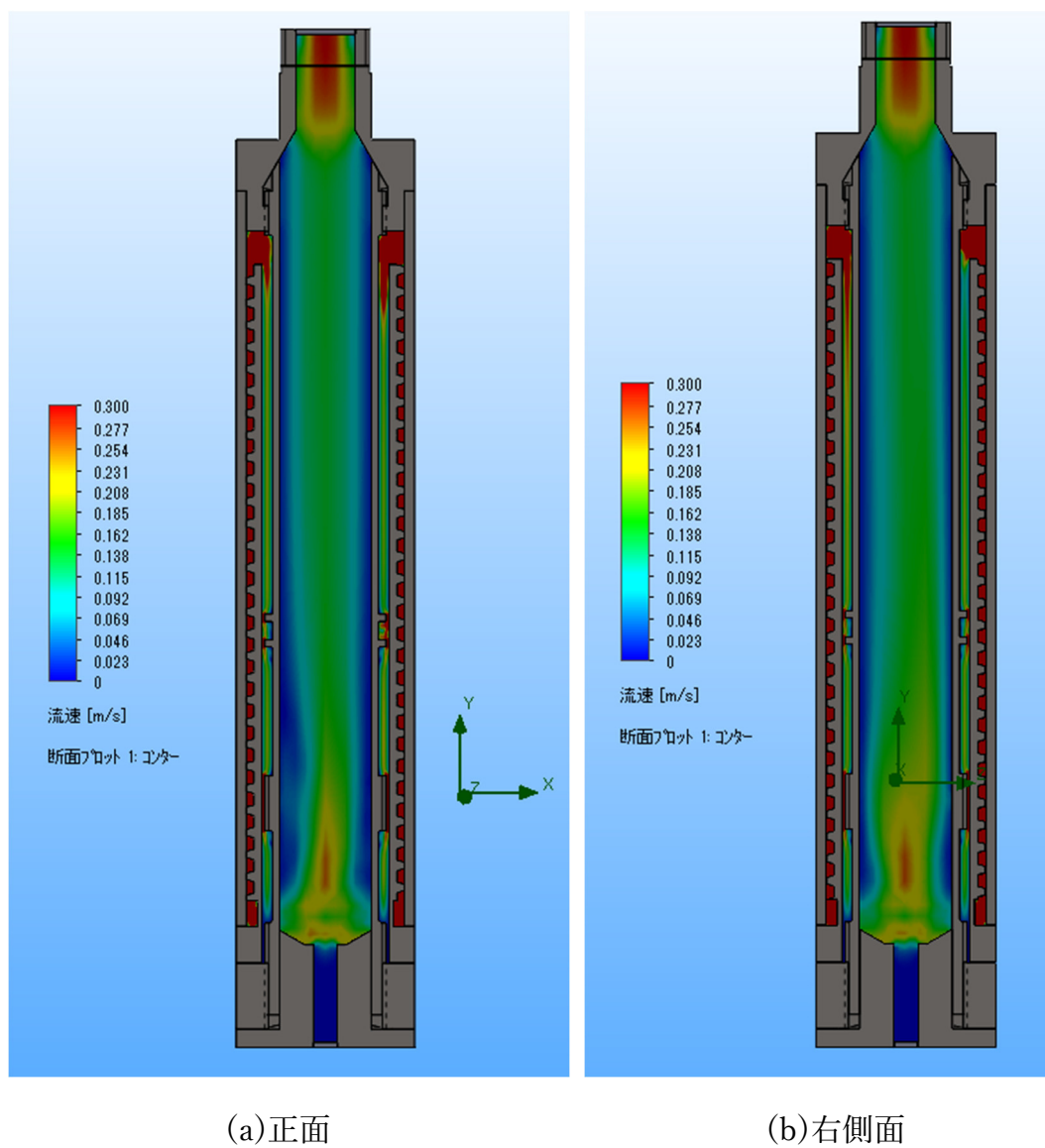
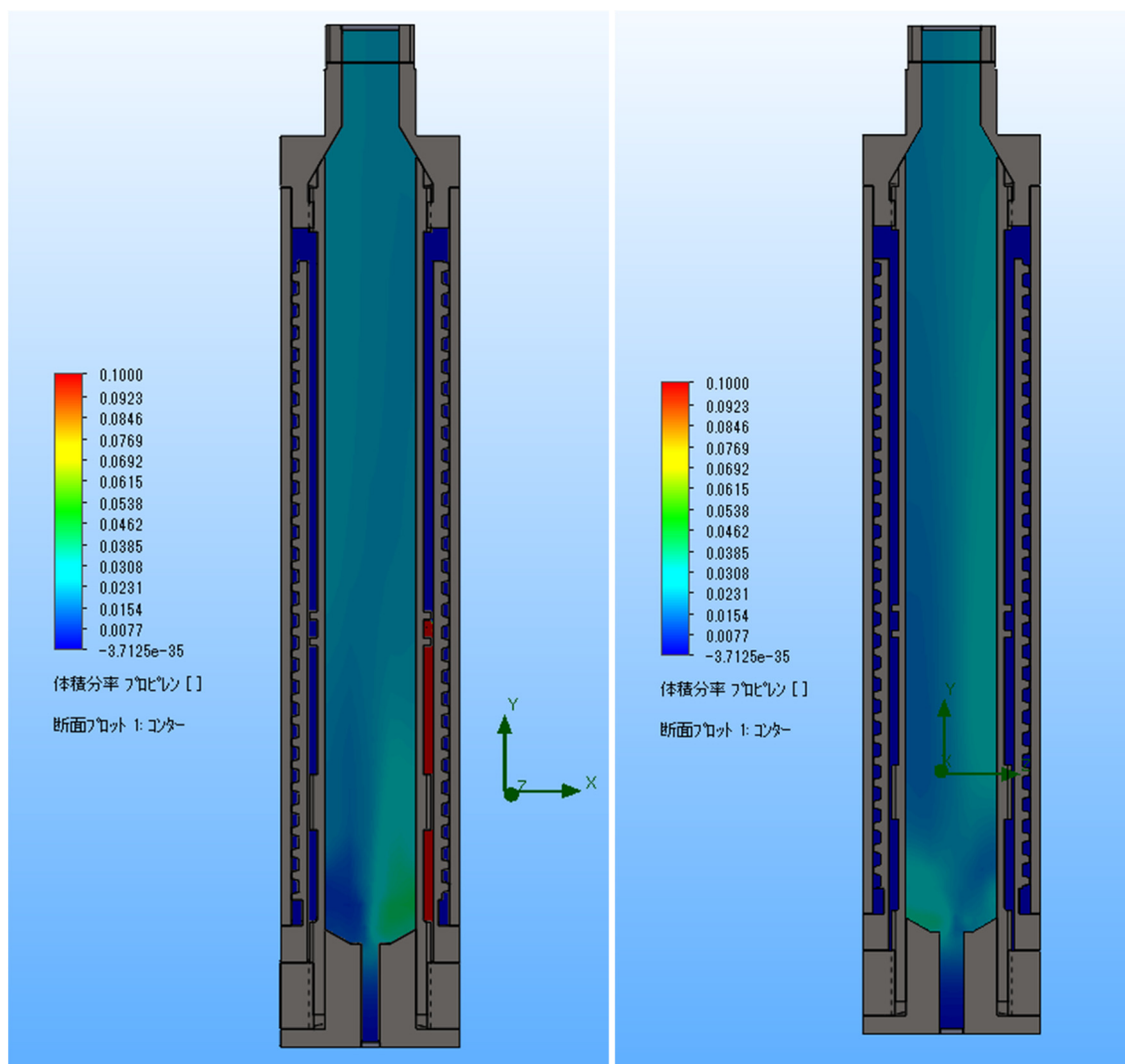


図 4.5 反応器内流速分布計算結果



(a)正面

(b)右側面

図 4.6 反応器内ガス濃度分布計算結果

(プロピレンの体積分率)

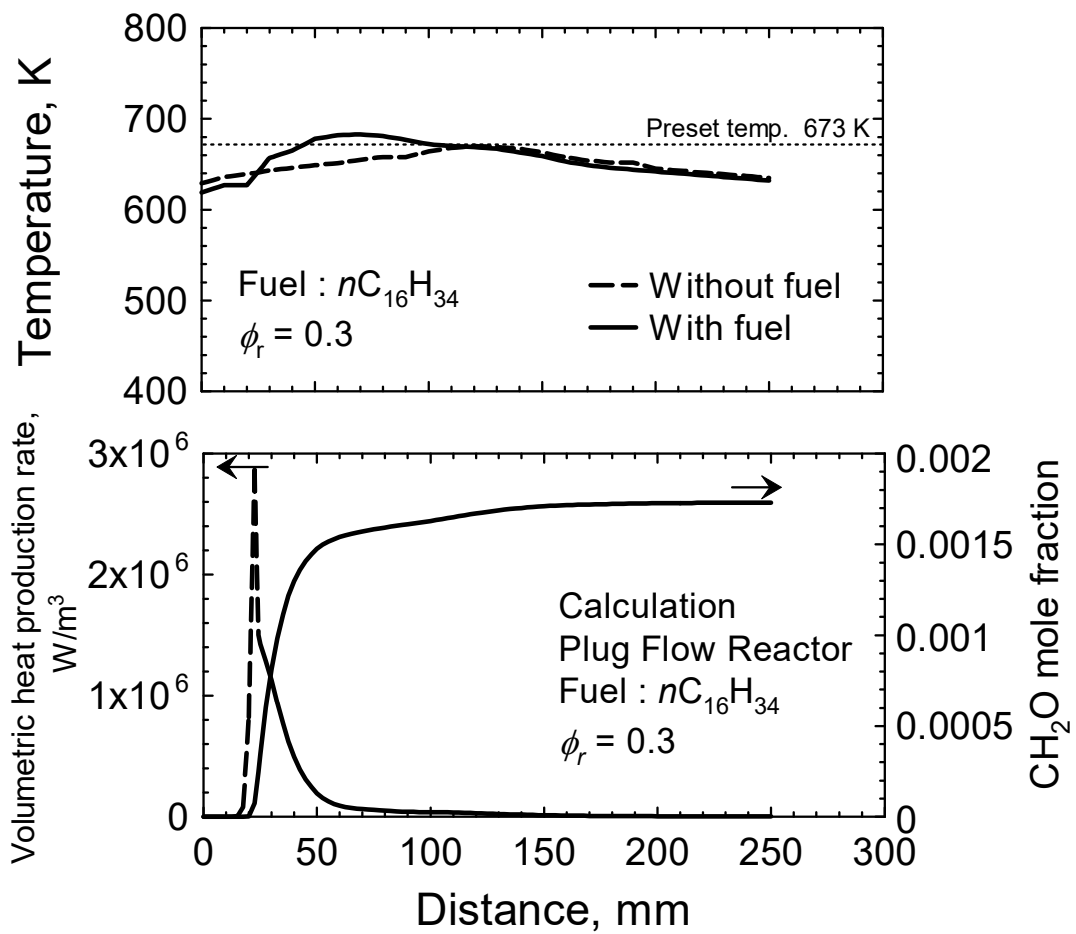


図 4.7 反応器内温度分布と素反応計算結果比較

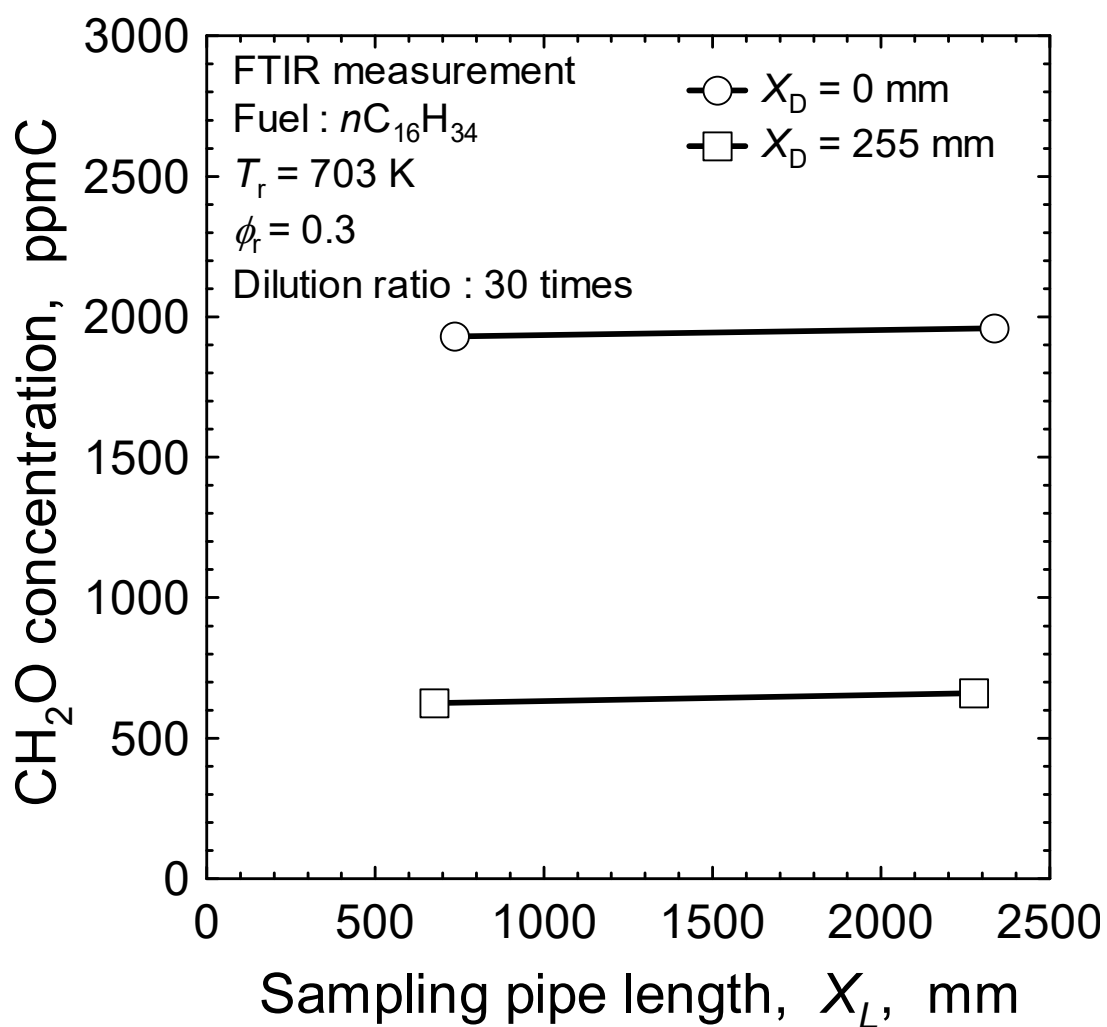


図 4.8 希釈位置がホルムアルデヒド濃度計測値に及ぼす影響

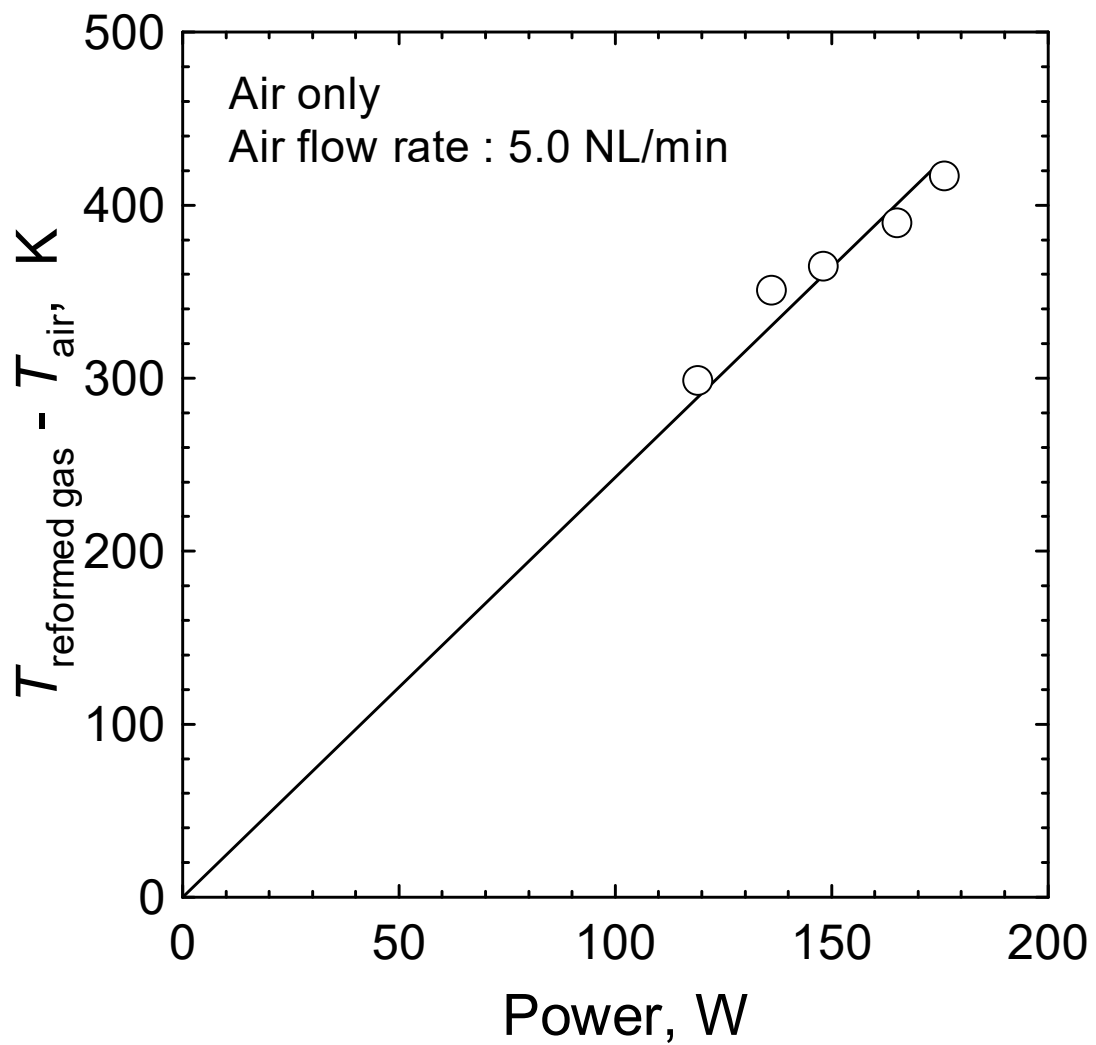


図 4.9 改質反応器出口温度とヒータ出力の関係

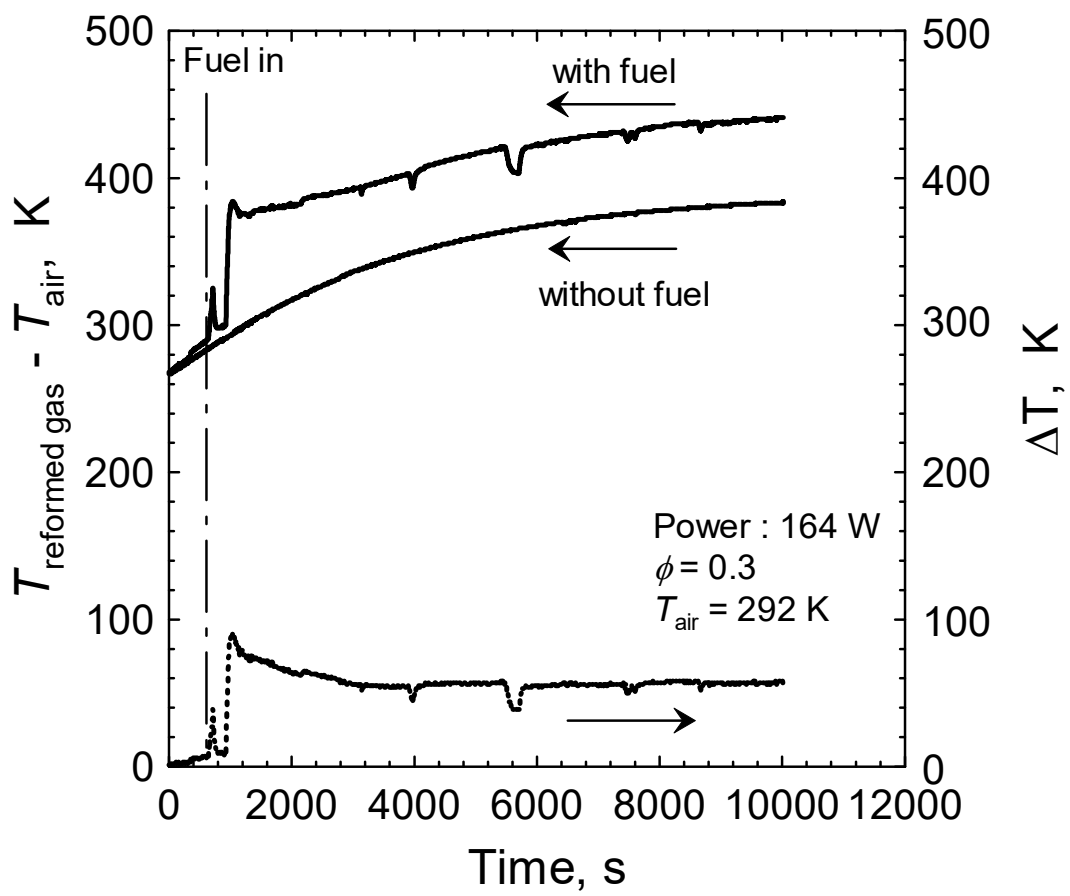


図 4.10 改質反応器温度履歴

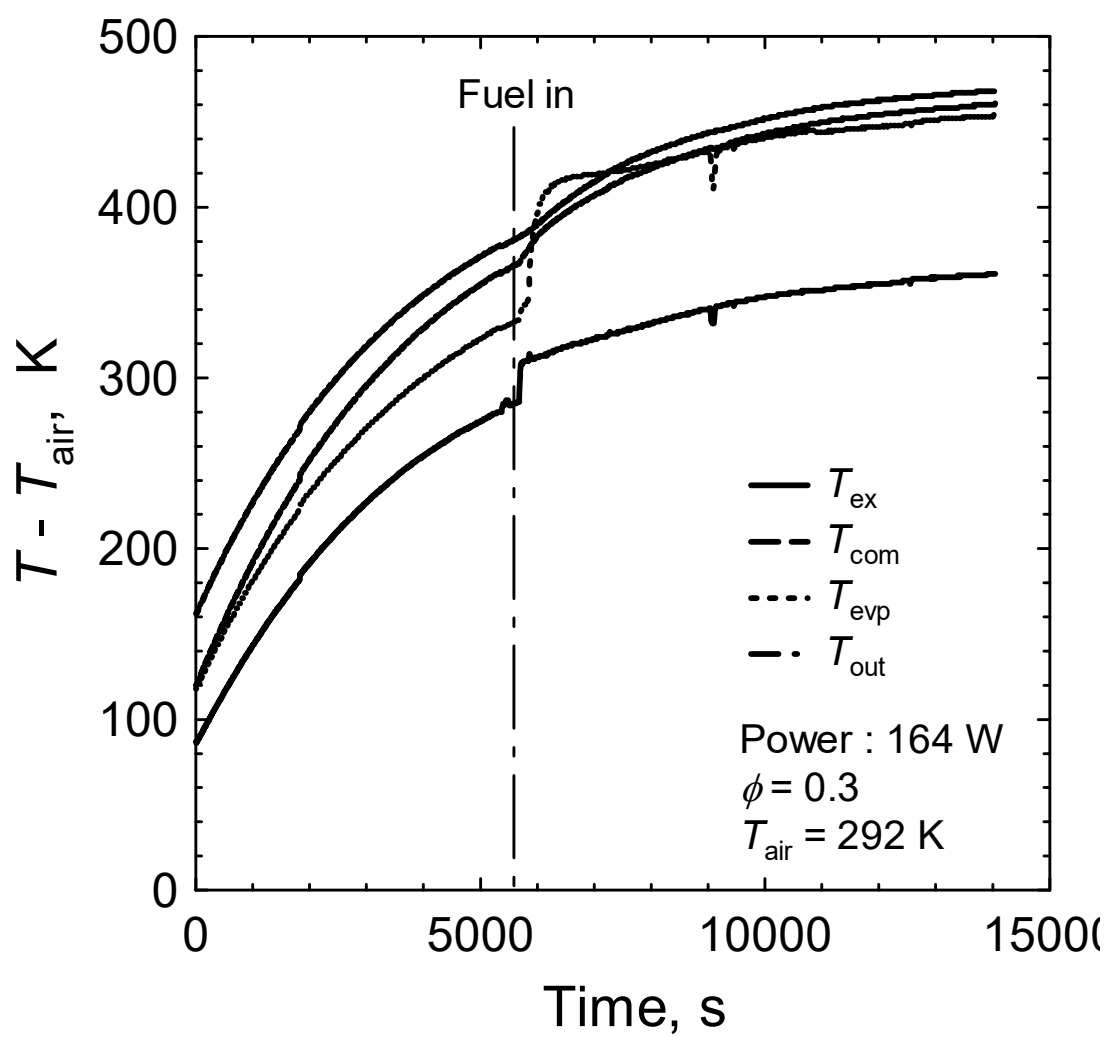


図 4.11 改質反応器各部位の温度履歴



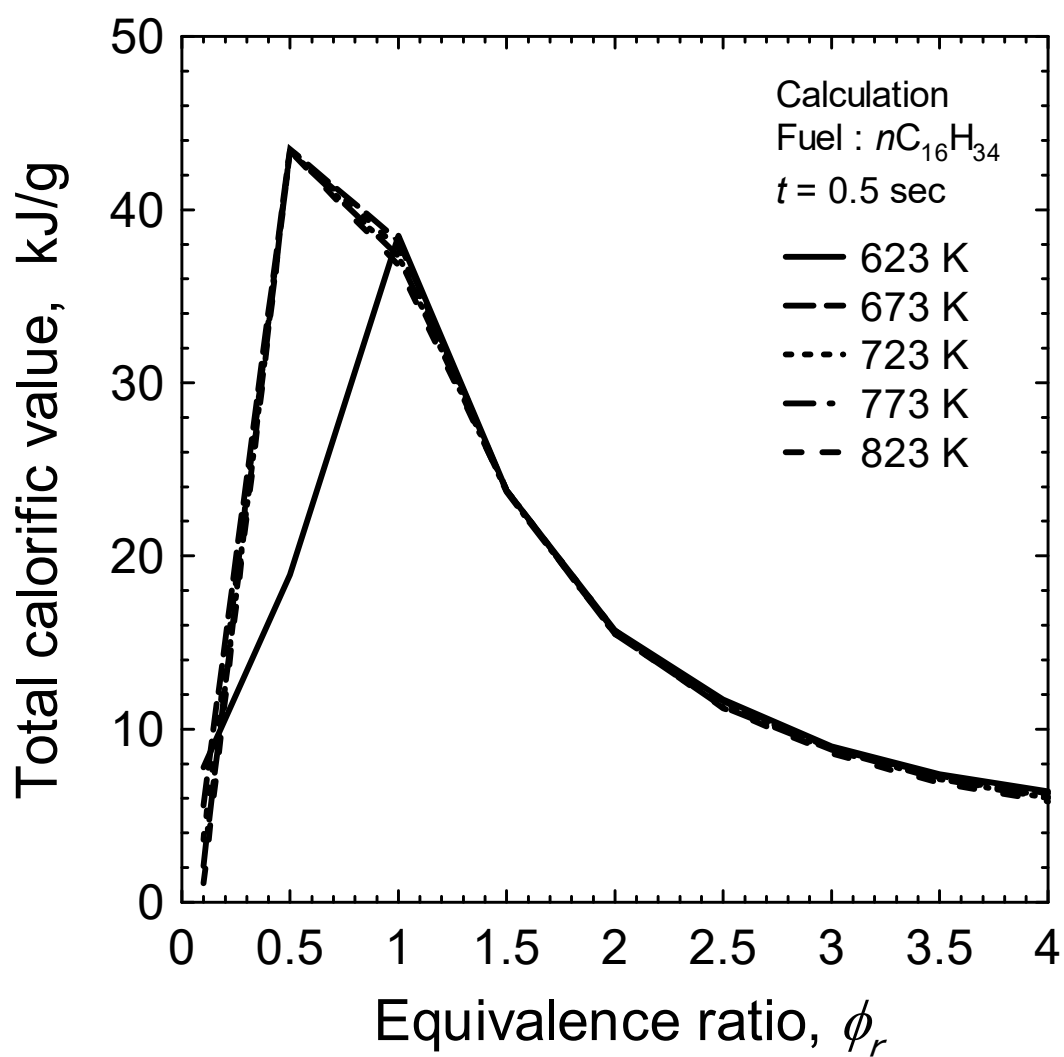


図 4.12 当量比および温度に対する総発熱量（計算値）

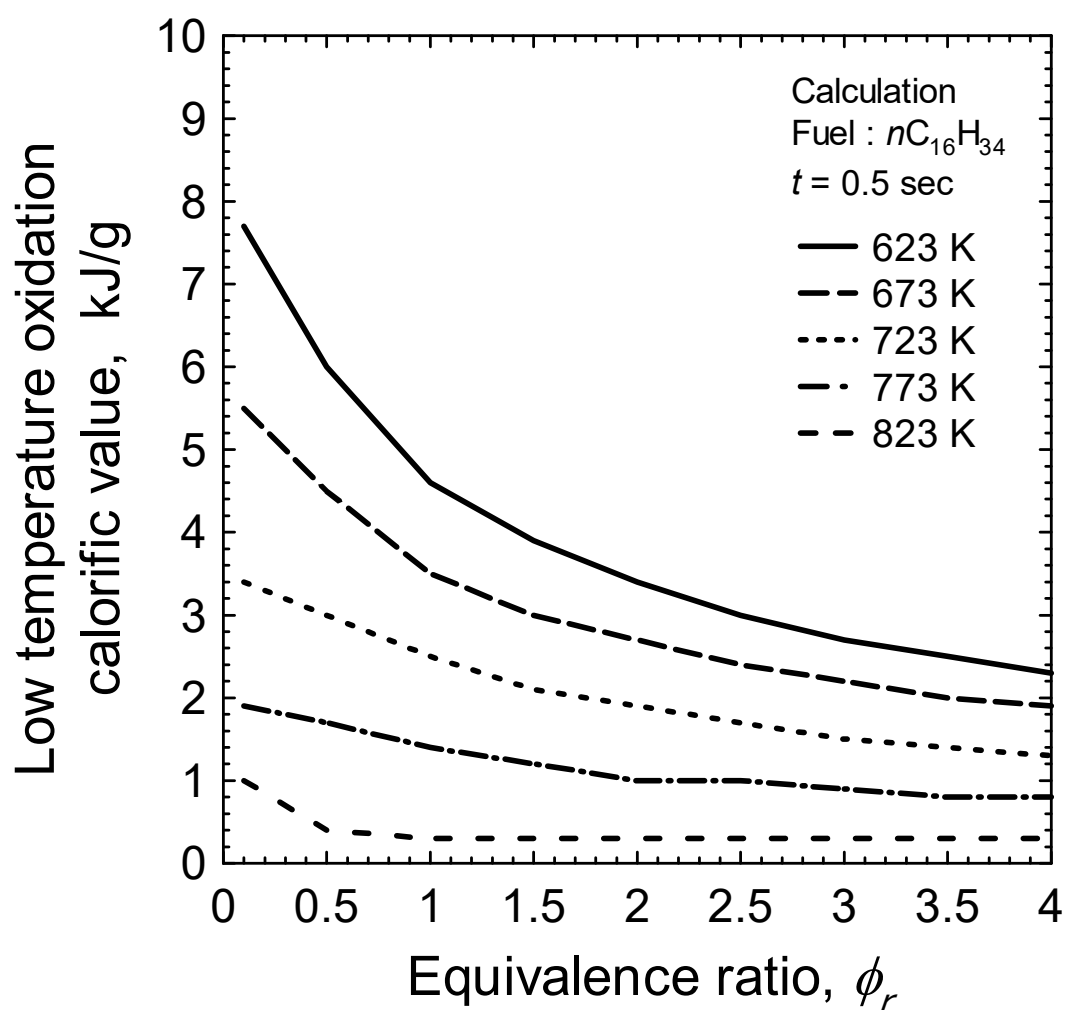


図 4.13 当量比および温度に対する冷炎発熱量（計算値）

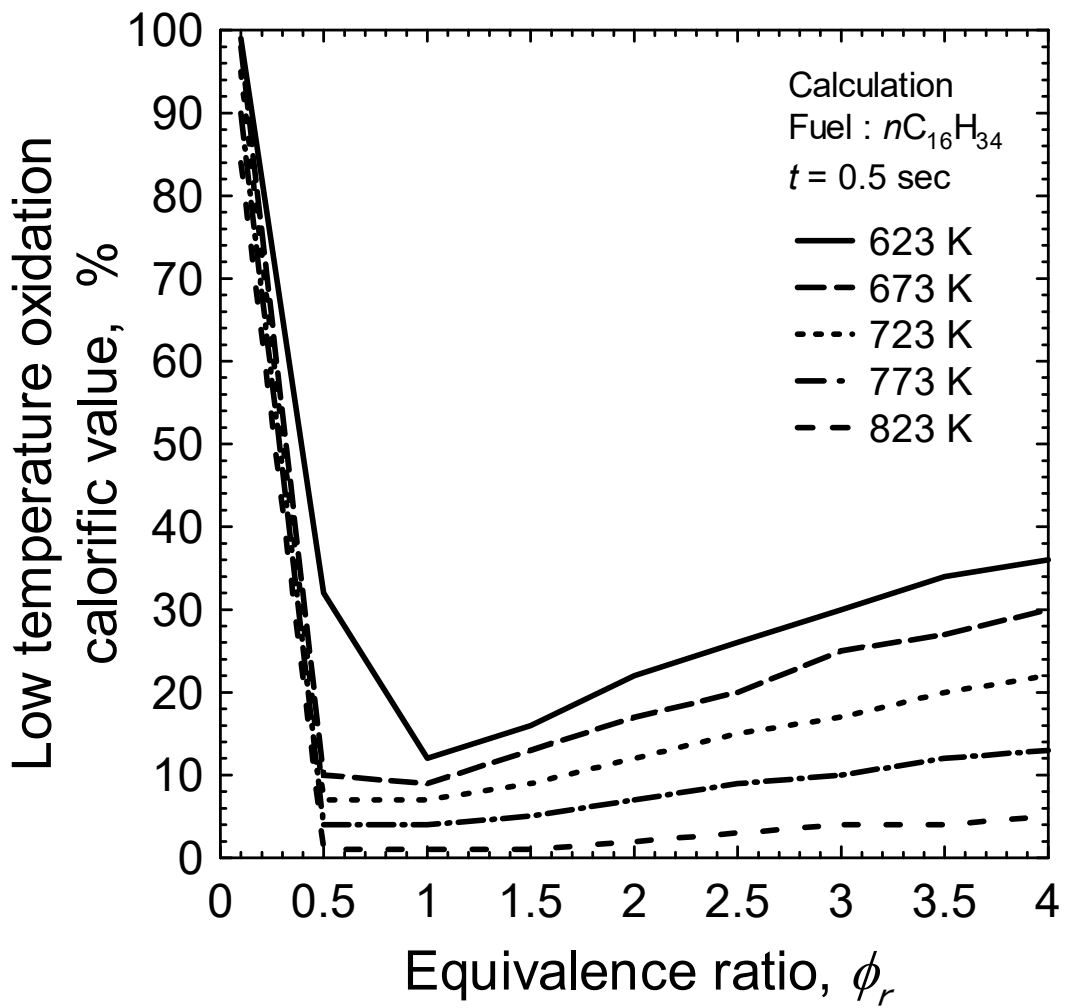


図 4.14 総発熱量に対する冷炎発熱量の割合（計算値）

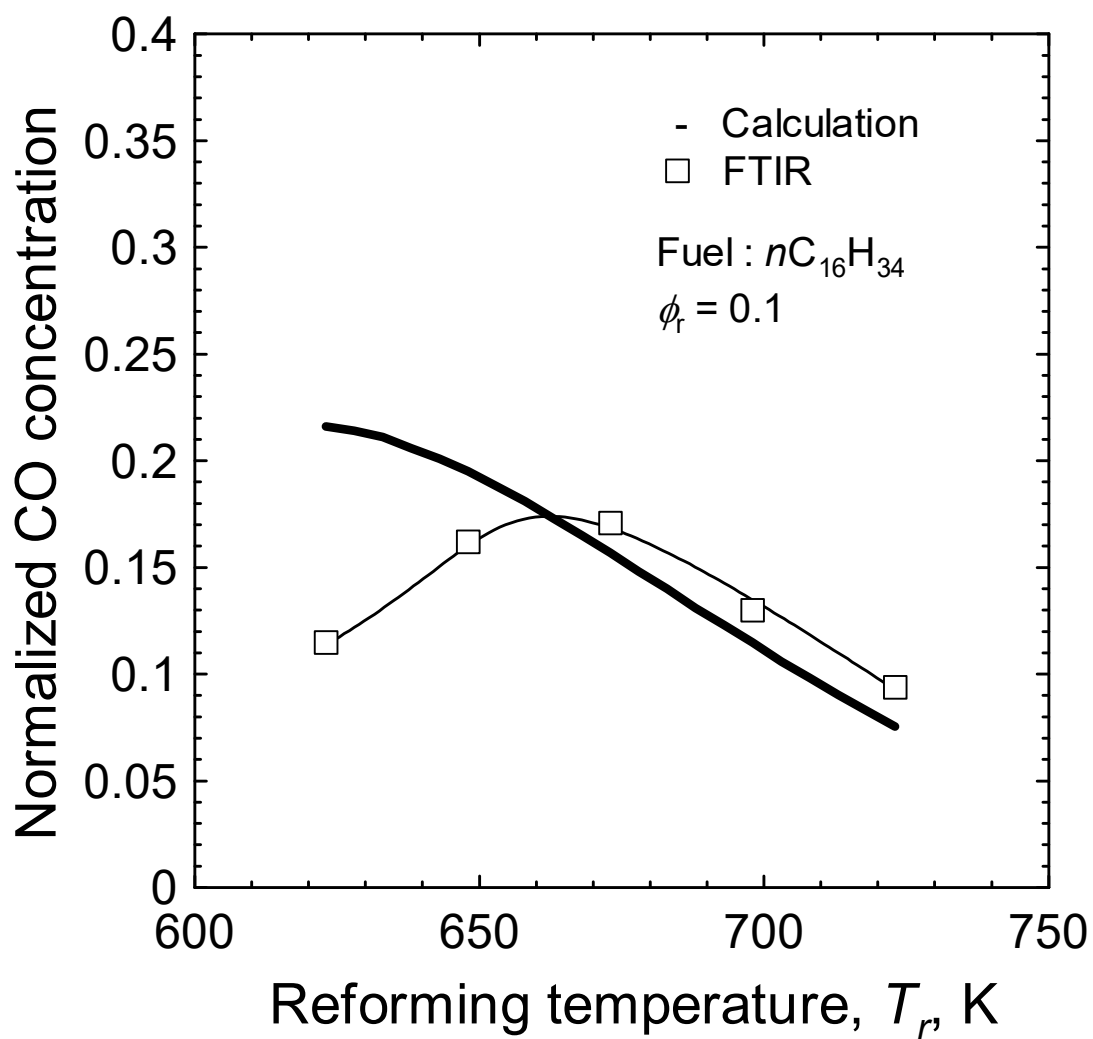


図 4.15 改質温度が正規化 CO 濃度に及ぼす影響

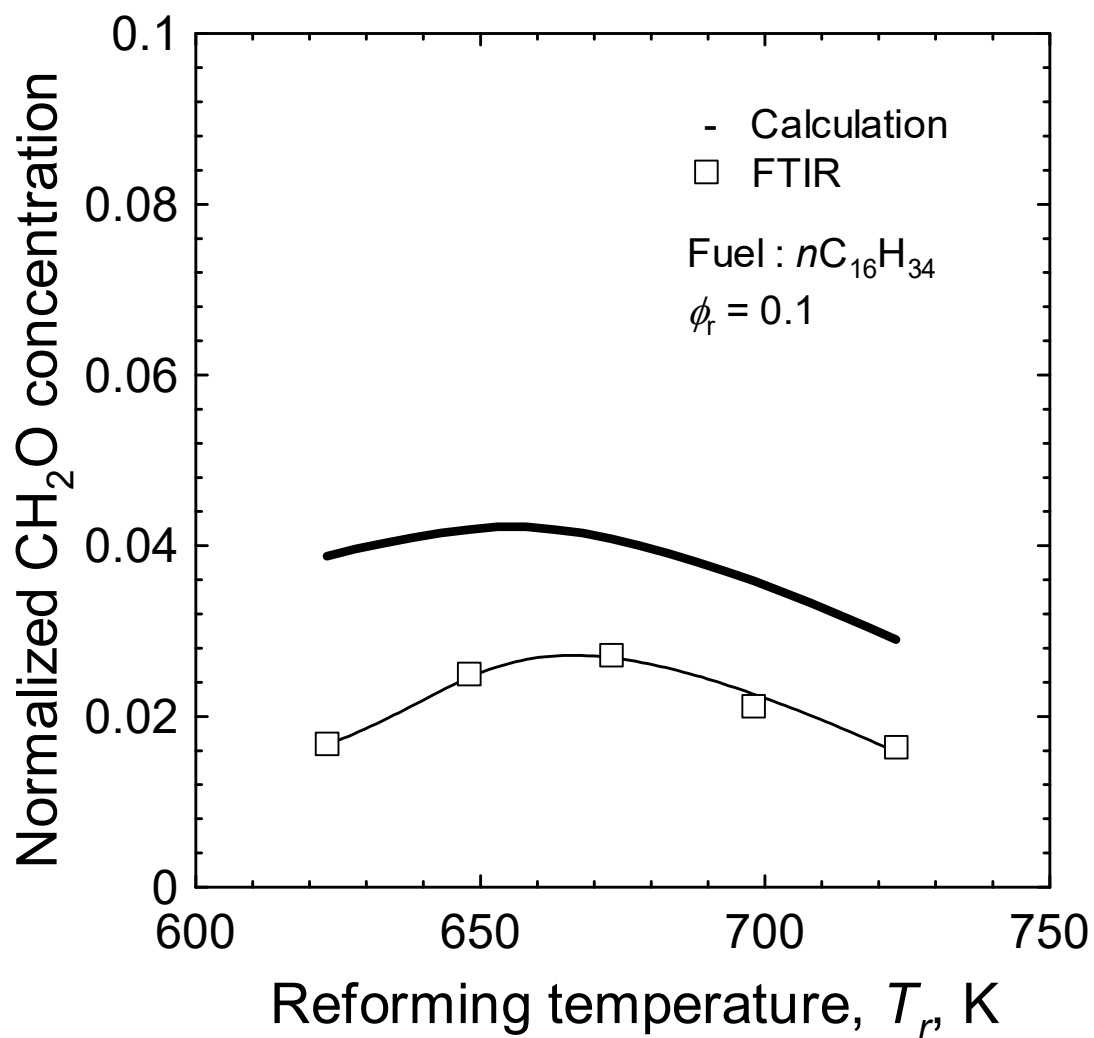


図 4.16 改質温度が正規化ホルムアルデヒド濃度に及ぼす影響

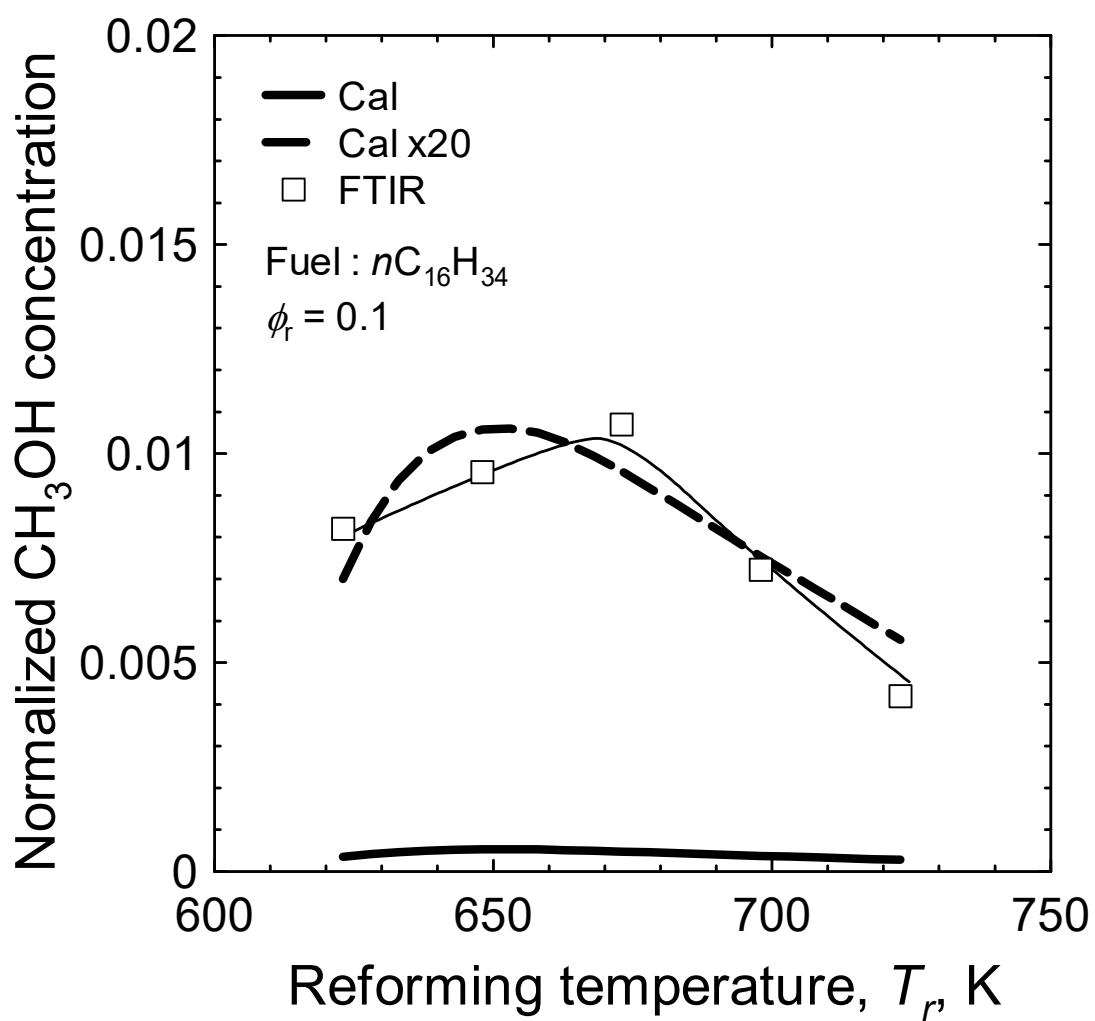


図 4.17 改質温度が正規化メタノール濃度に及ぼす影響

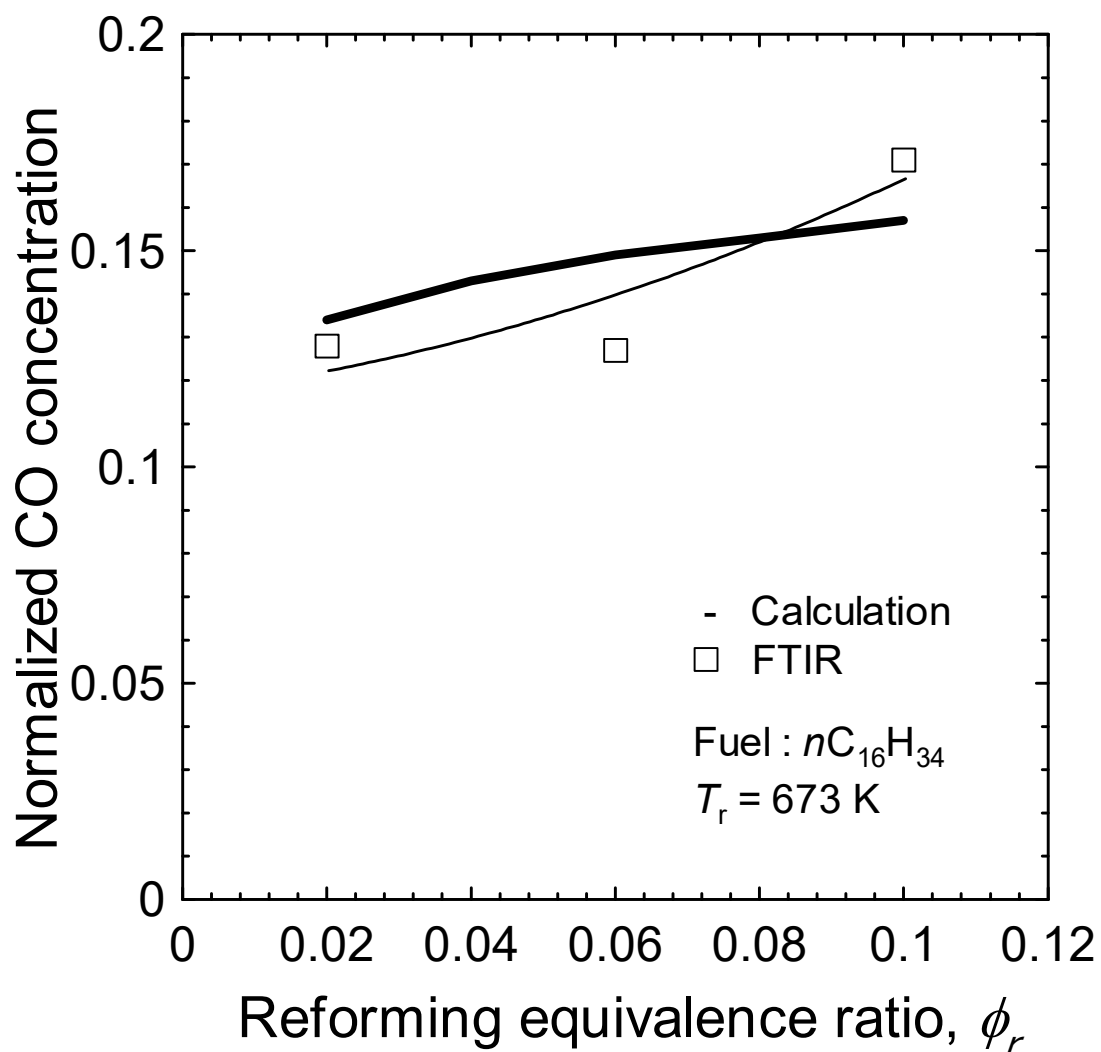


図 4.18 改質当量比が正規化 CO 濃度に及ぼす影響

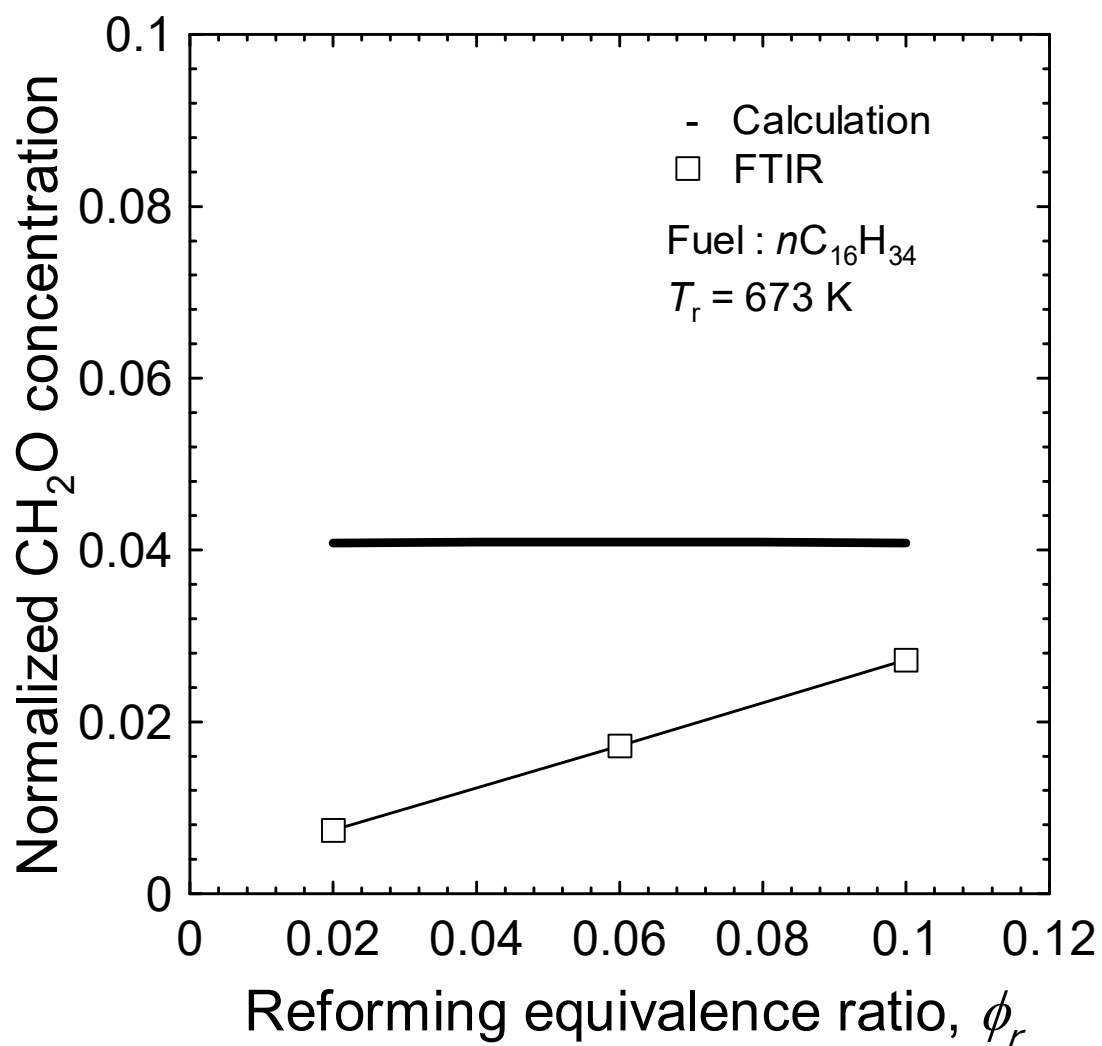


図 4.19 改質当量比が正規化ホルムアルデヒド濃度に及ぼす影響



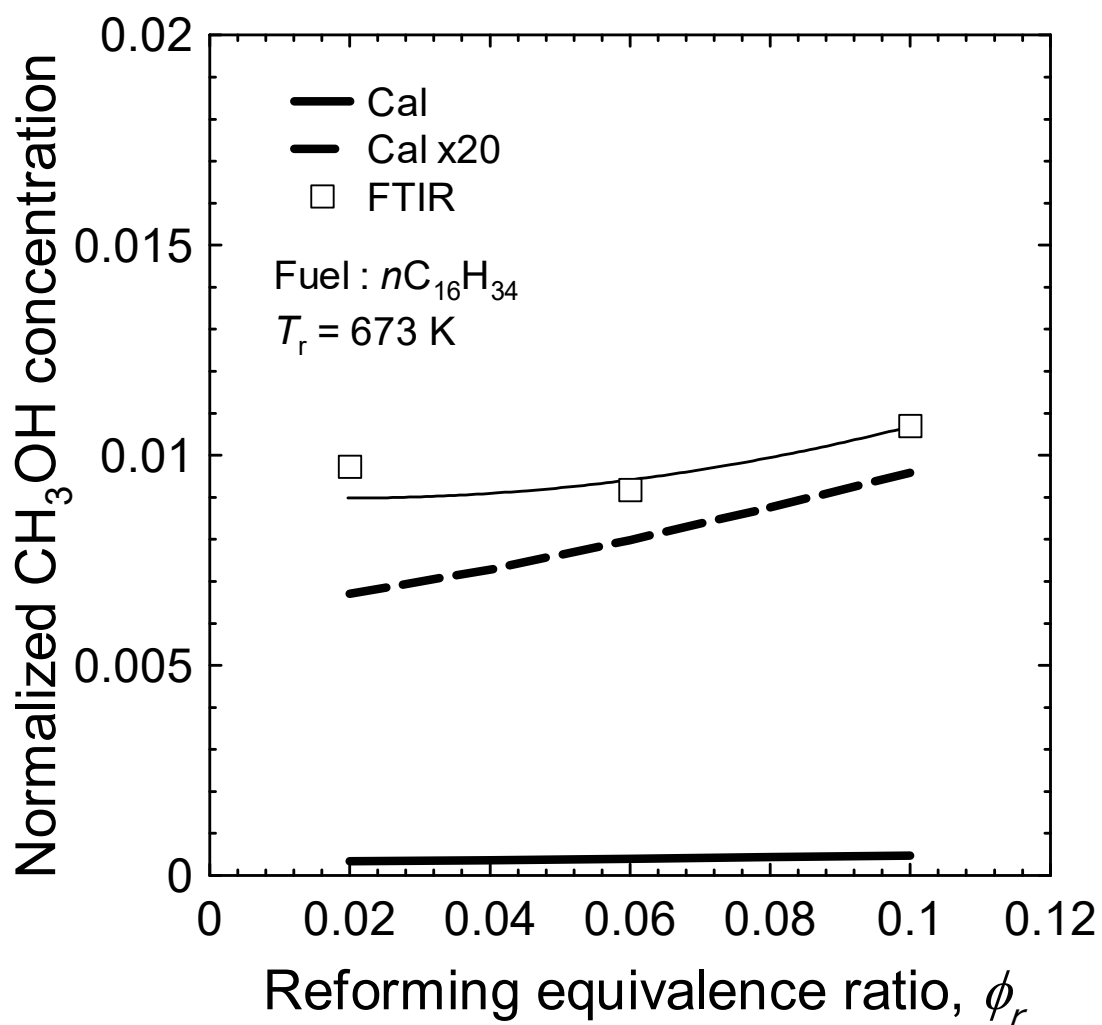


図 4.20 改質当量比が正規化メタノール濃度に及ぼす影響

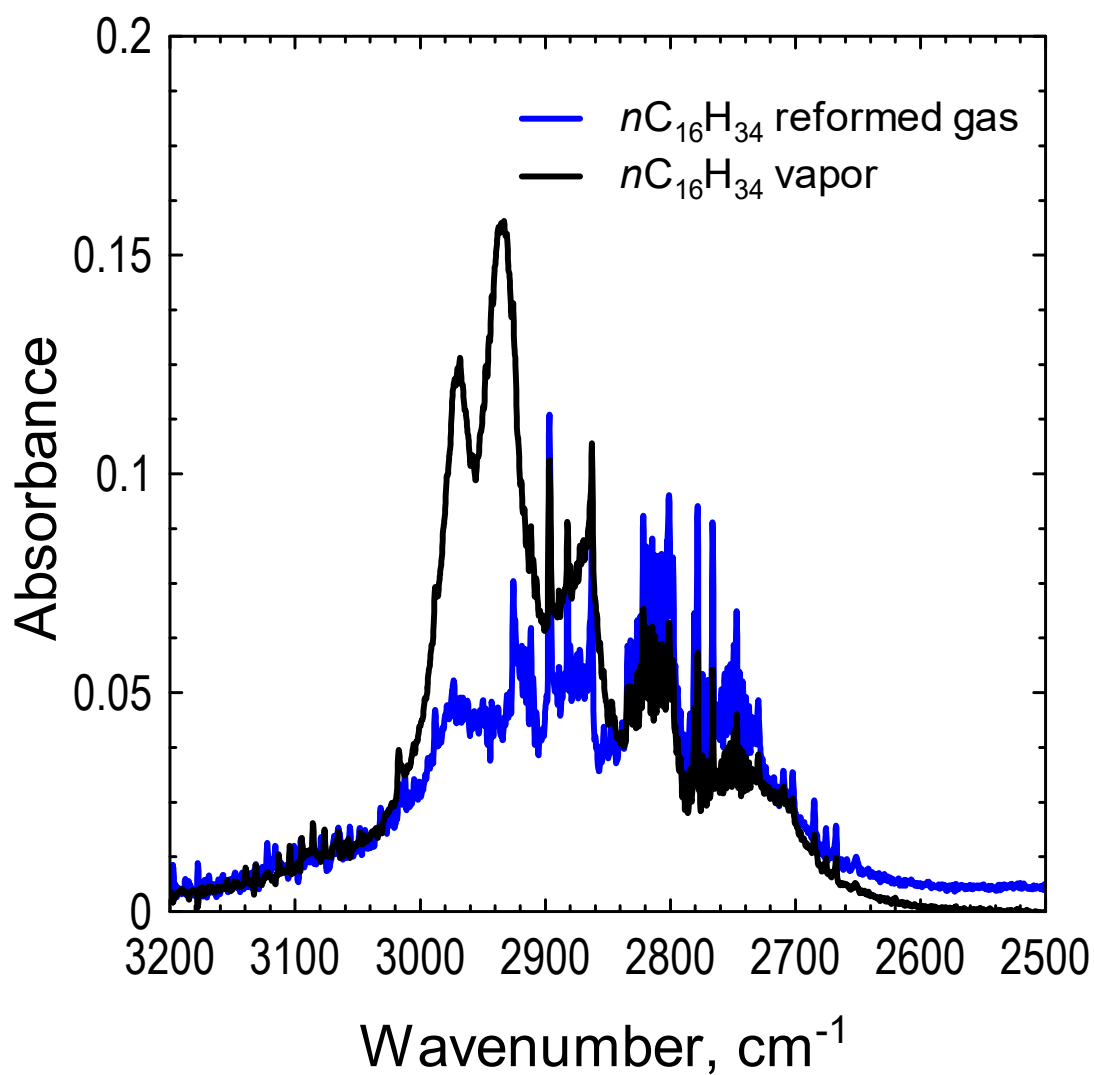


図 4.21 改質ガス分析結果（FTIR 波形）

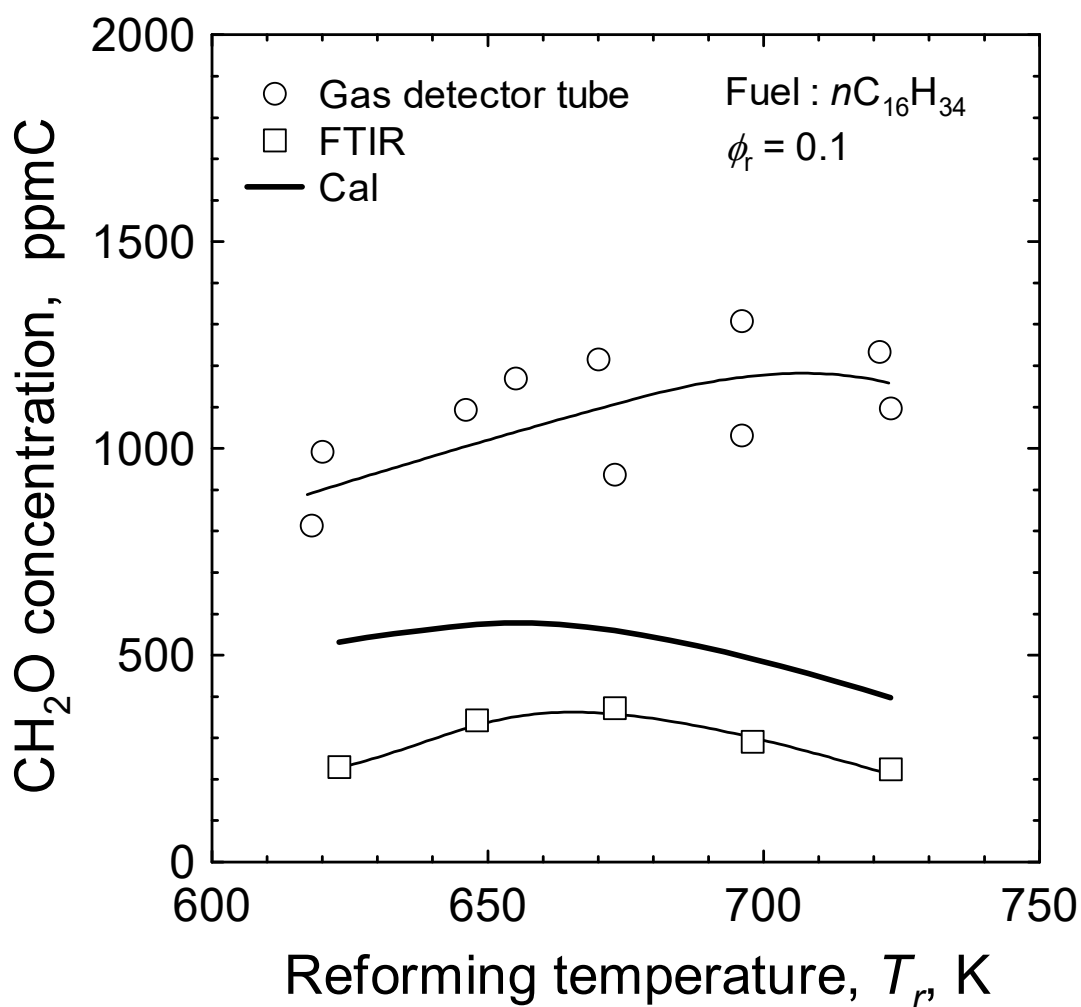


図 4.22 ホルムアルデヒド用検知管と FTIR を用いたガス分析結果比較

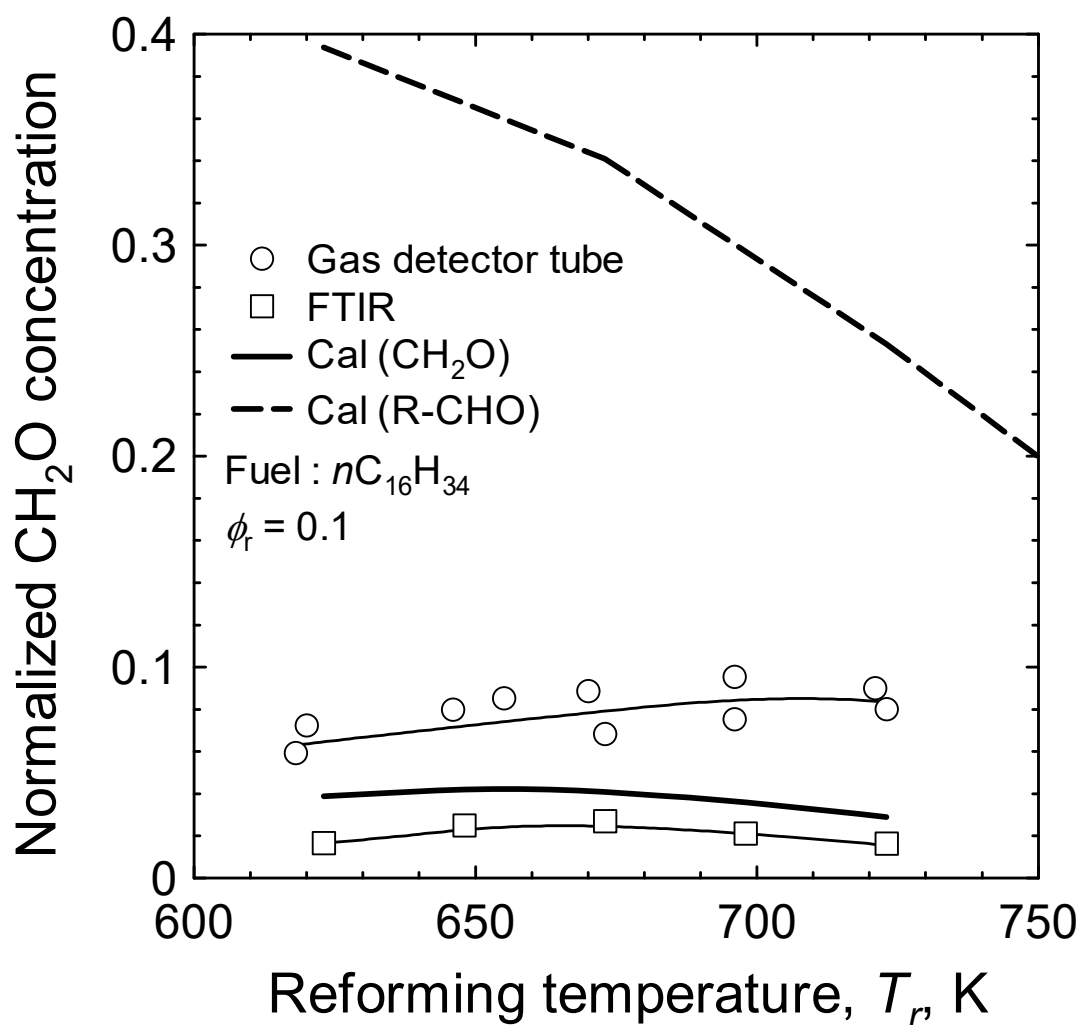


図 4.23 正規化ホルムアルデヒド濃度比較結果

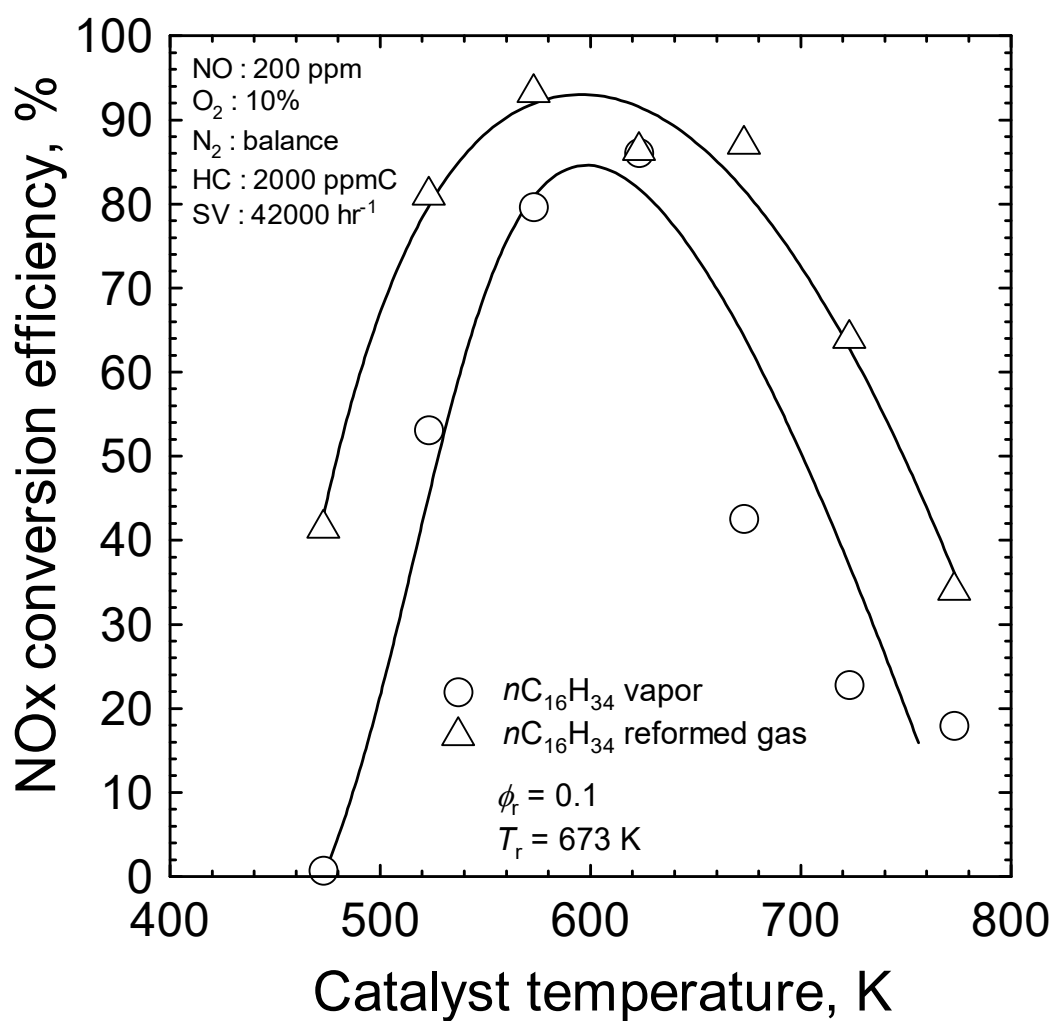


図 4.24 NO<sub>x</sub> 浄化実験結果（正へキサデカン）

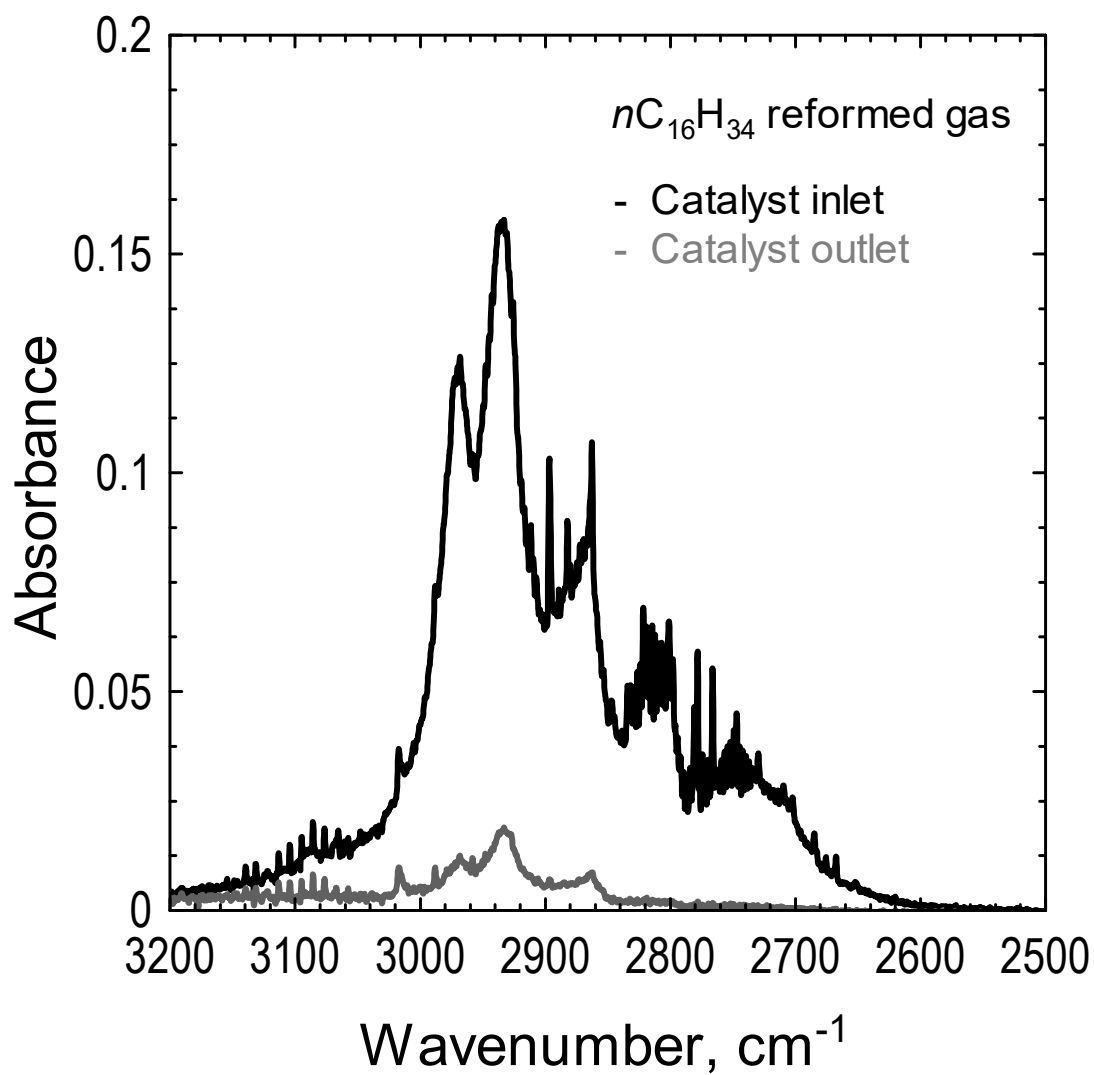


図 4.25 NO<sub>x</sub> 浄化触媒前後のガス分析結果（FTIR 波形）

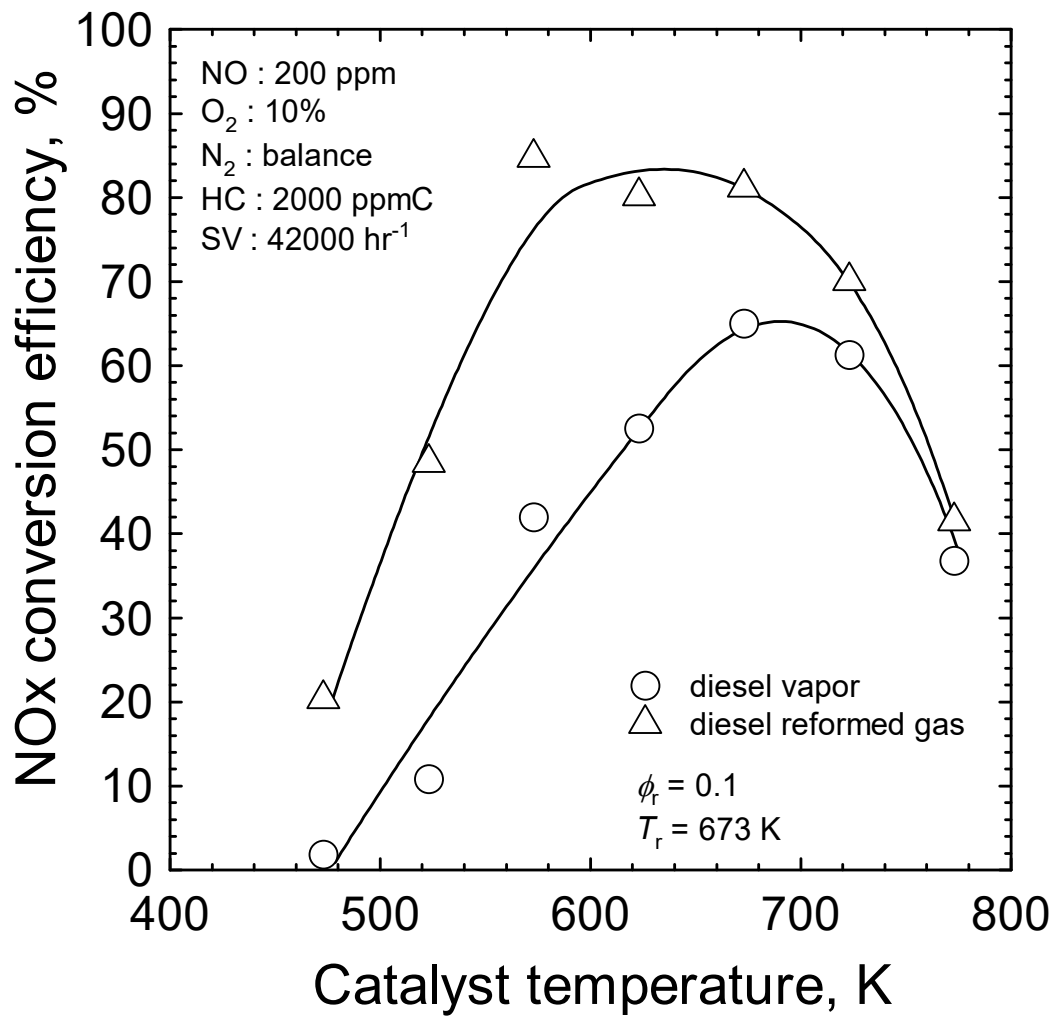


図 4.26 NO<sub>x</sub> 浄化実験結果（軽油）

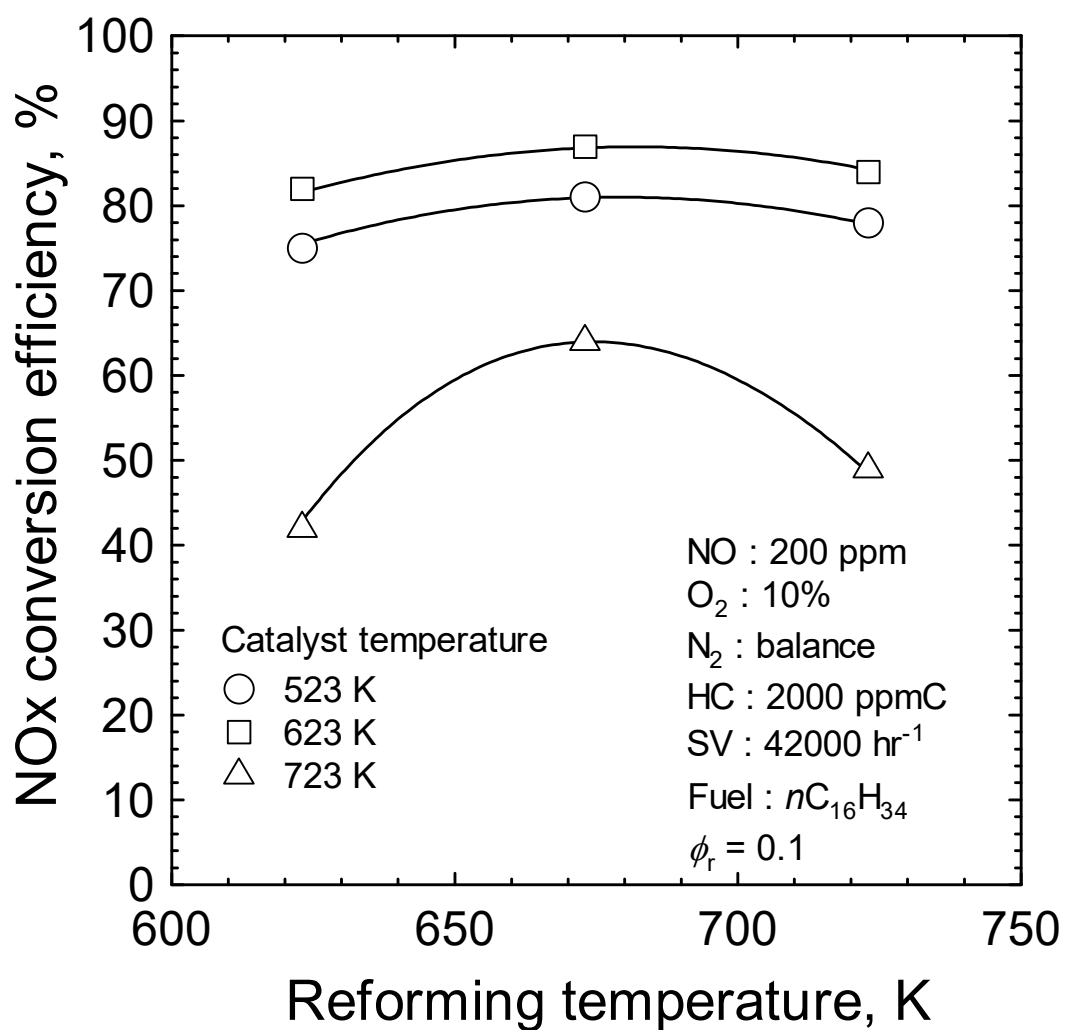


図 4.27 改質温度が NO<sub>x</sub> 浄化性能に及ぼす影響



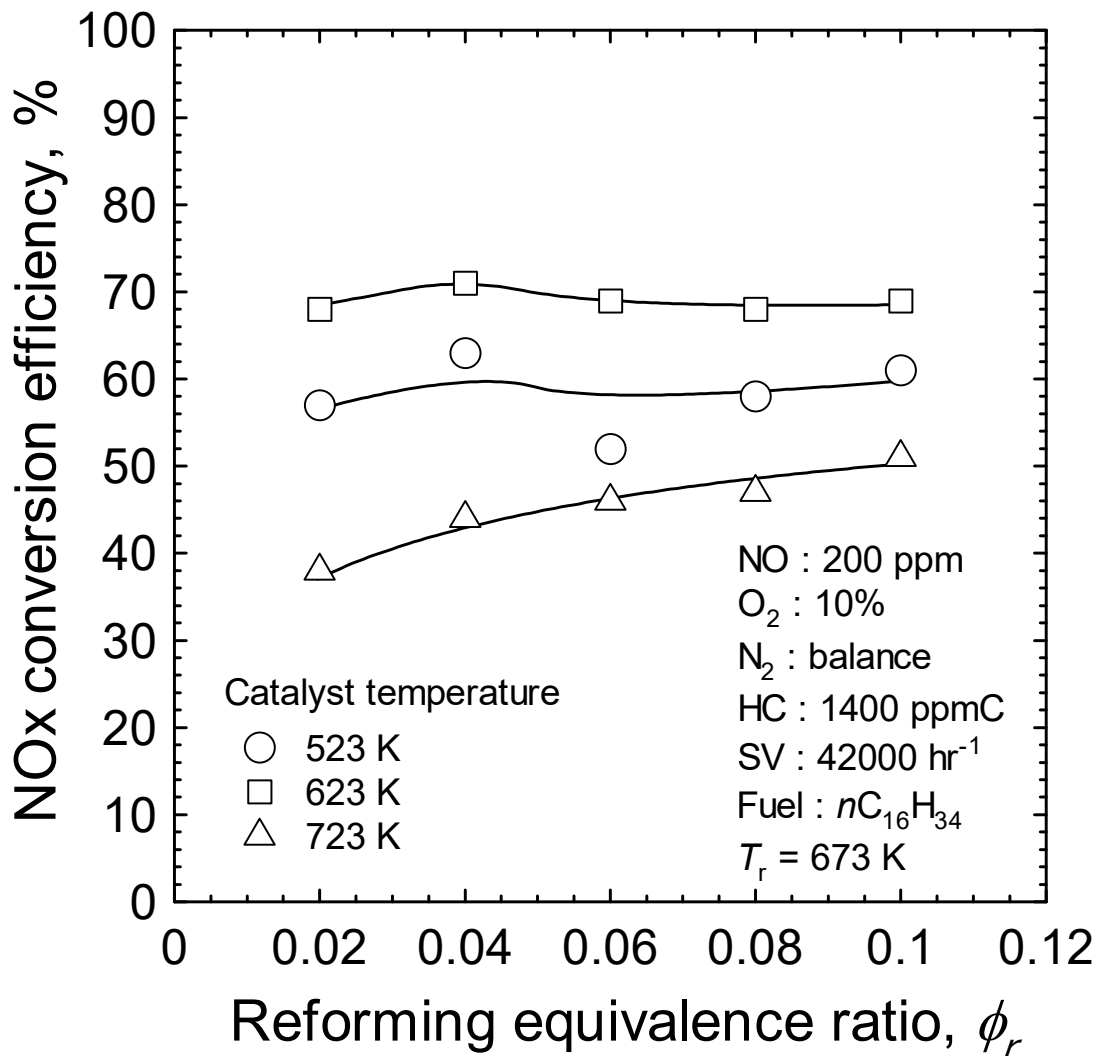


図 4.28 改質当量比が NO<sub>x</sub> 浄化性能に及ぼす影響

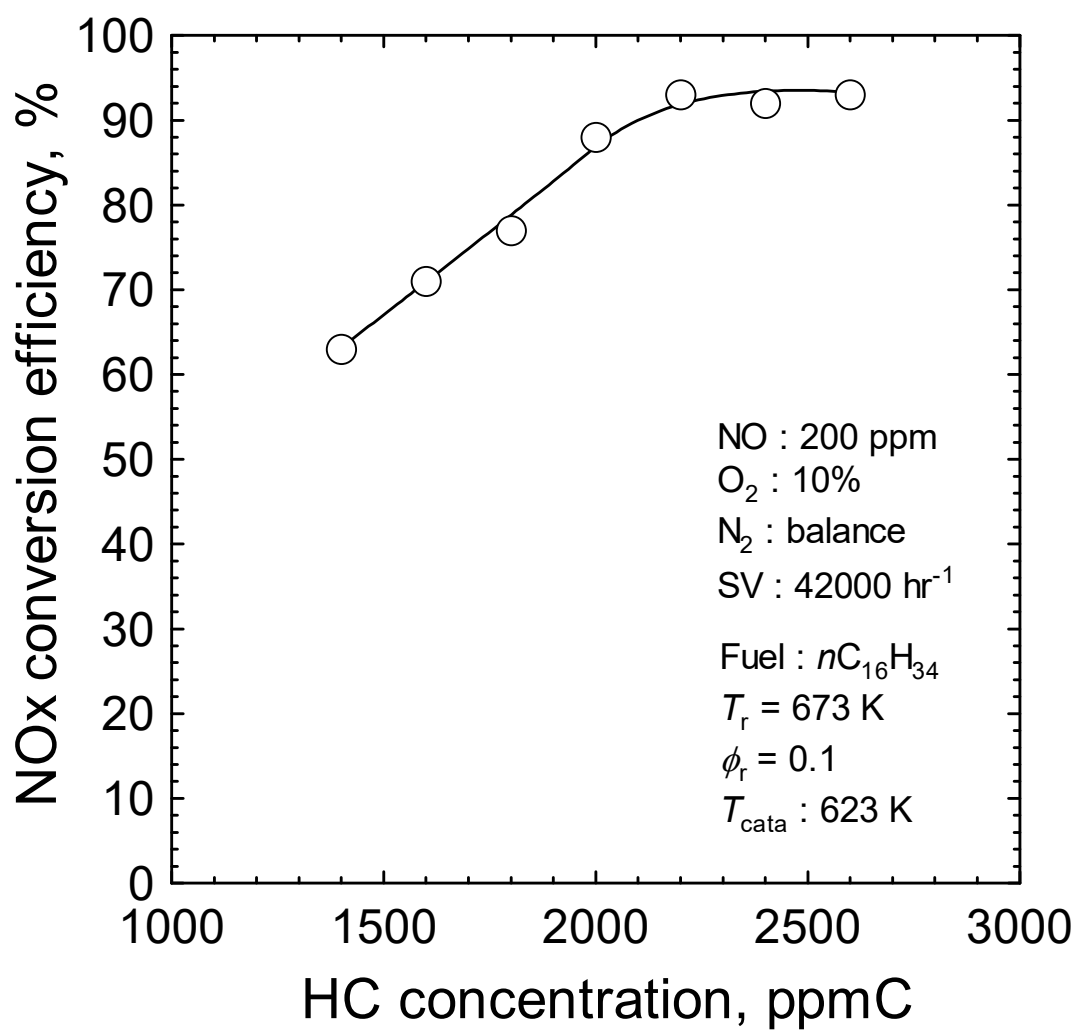


図 4.29 改質ガス／模擬排ガス混合気中の炭化水素濃度が NO<sub>x</sub> 浄化性能に及ぼす影響（正ヘキサデカン）

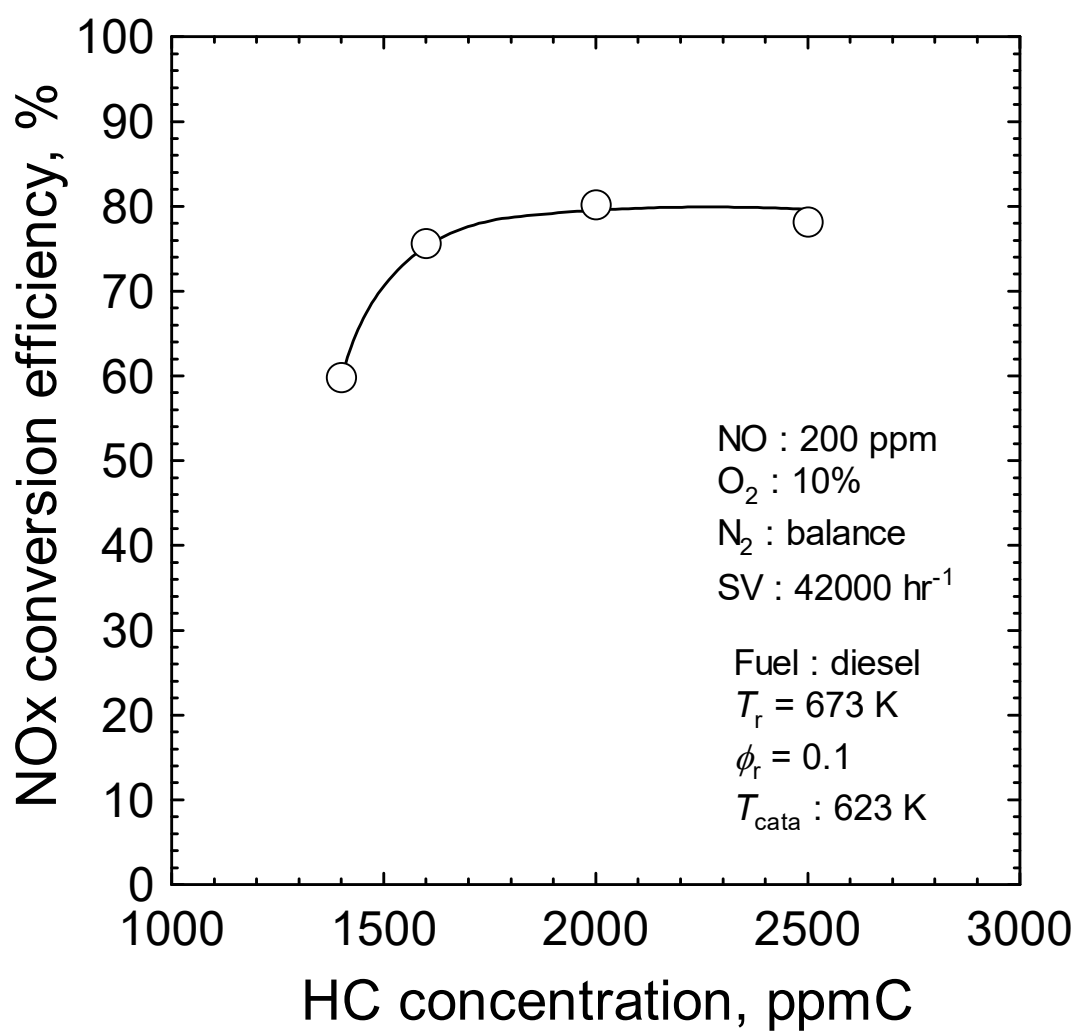


図 4.30 改質ガス／模擬排ガス混合気中の炭化水素濃度が NO<sub>x</sub> 浄化性能に及ぼす影響（軽油）

## 第5章 気相における低温酸化反応（燃料改質） と NO<sub>x</sub> 浄化反応

### 5.1.はじめに

第4章の結果より、低温酸化反応を用いた燃料改質ガスにより、触媒における NO<sub>x</sub> 浄化性能が大幅に向上することが示された。これに加え、エンジン筒内もしくは排気管内で燃料改質を行う場合、主燃焼で発生した NO<sub>x</sub> が共存した状態での反応となる。燃料改質ガスと NO<sub>x</sub> との気相での反応、また低温酸化反応に及ぼす NO<sub>x</sub> の影響について実験と素反応計算を行って検証した。

### 5.2.実験装置および方法と計算方法

#### 5.2.1. 気相反応実験装置

燃料改質ガスと NO<sub>x</sub> との気相での反応および低温酸化反応に及ぼす NO<sub>x</sub> の影響について、第4章で製作した燃料改質器を用いて実験を行った。空気を供給していたラインに、NO<sub>x</sub> を含む模擬排出ガスを供給することで、NO<sub>x</sub> 共存下（模擬排出ガス共存下）での低温酸化反応を実現した。改質ガス/模擬ガスはガス分析装置と FTIR、もしくは触媒層へ導かれ、ガス分析および気相+触媒における NO<sub>x</sub> 浄化実験を行った。図 5.1 に実験装置概略を示す。

#### 5.2.2. 素反応計算（NO<sub>x</sub> 含む）

第2章から第4章で用いた素反応モデルには NO や NO<sub>2</sub> といった窒素酸化物・窒素化合物が含まれていないため、NO<sub>x</sub> との気相反応を計算することができない。また NO<sub>x</sub> が含まれるモデルとしては、GRI-mech 3.0<sup>(59)</sup>や LLNL の C1C4 hydrocarbons with NO addition<sup>(60)</sup>などがあるが、いずれも低級炭化水素までしか含まれておらず、正ヘキサデカンの低温酸化反応と NO<sub>x</sub> の気相反応を同時に計算することはできない。そこで、低温酸化反応を計算してきた LLNL C8-C16 n-Alkanes モデルと、LLNL C1C4 hydrocarbons with NO addition モデルを組み合わせることを試みた。具体的には、LLNL C1C4 hydrocarbons with NO addition モデルに含まれる 66 種の N 化学種と 155 の化学反応式を LLNL C8-C16 n-Alkanes モデルに追加した。追加した化学反応式を表 5.1 に示す。計算は 0D Closed Homogeneous リアクターを用い、等温等圧条件とした。詳細な計算条件は第2章と同様である。

### 5.3. 実験・計算結果および考察

#### 5.3.1. 気相における低温酸化反応が NO<sub>x</sub> 浄化に及ぼす影響

低温酸化反応による改質ガスが触媒反応において NO<sub>x</sub> 浄化性能が高い還元物質であることはすでにわかっているが、気相反応における効果はわかっていない。またエンジン筒内で燃料改質を行う場合は、主燃焼後の雰囲気条件で燃料改質を行うため、NO<sub>x</sub> 共存化における低温酸化反応の理解も重要である。

図 5.2 に 623 K、図 5.3 に 673 K、図 5.4 に 723 K における、それぞれ空気流量、すなわち反応時間を変化させた場合の実験結果を示す。縦軸は NO および NO<sub>2</sub> 濃度と NO<sub>x</sub> 浄化率、横軸は空気流量であり、反応器内滞留時間にすると、およそ 0.24~0.55 s に相当する。供給ガスは NO 濃度 200 ppm、O<sub>2</sub> 濃度 10%、炭素原子換算正ヘキサデカン濃度 2000 ppmC とした。改質温度が 623K の場合、供給した NO のおよそ半分が NO<sub>2</sub> にされることがわかった。またおよそ 20%は NO のままであるが、残りのおよそ 30%は浄化されることがわかった。ここで、本論文で定義している NO<sub>x</sub> 浄化率は NO および NO<sub>2</sub> のみを考慮しているため、NO<sub>x</sub> 浄化率が 30%になるが、NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>以外の物質に変化している可能性も否めないため、計算による検討結果を後述する。反応時間に対しては、反応時間が短くなると NO→NO<sub>2</sub> の酸化反応および浄化反応が進みにくくなる傾向にある。また改質温度 673 および 723 K でも同様に、供給した NO が NO<sub>2</sub> に酸化され、一部が浄化されることがわかった。673 K の場合は反応時間にかかわらずおよそ一定の傾向を示し、723 K の場合は 623 K とは逆に反応時間が短いほど NO→NO<sub>2</sub> の酸化反応および浄化反応が進行する結果を得た。

図 5.5 に供給ガス量 5 NL/min の場合の結果をまとめて示す。縦軸は同様に横軸は改質温度とした。改質温度が 723 K の場合、前述のとおり反応時間が長い方が NO→NO<sub>2</sub> への酸化反応が進行していないため、623 および 673 K と比較すると生成された NO<sub>2</sub> 濃度が低くなっている。しかしながら、NO<sub>x</sub> 浄化率についてはほぼ同等の値となっている。これは、酸化反応は進んでいないものの N<sub>2</sub> もしくは別の窒素化合物への反応が進んでいることを表している。

図 5.6 から 5.8 に、改質場温度 623~723 K における NO および NO<sub>2</sub> 濃度履歴の素反応計算結果を示す。縦軸は NO および NO<sub>2</sub> 濃度、横軸は時間である。また計算条件は実験と合わせ、NO 濃度 200 ppm、炭素換算燃料濃度 2000 ppmC、O<sub>2</sub> 濃度 10%とした。いずれの温度条件においても、NO が NO<sub>2</sub> に酸化される傾向がみられた。また計算においても、NO は NO<sub>2</sub> 以外の物質にも一部変換されることがわかった。改質場温度 623 K の場合、約 0.15 s から酸化反応が始まり 0.3 s にはほぼ定常となっている。改質場温度 673 K の場合は、約 0.02 s から酸

化反応が始まり 0.06 s にはほぼ定常になるなど、623 K と比較しておよそ 10 倍の化学反応速度となっている。723 K の場合は、反応開始こそ 673 K の場合と同様かそれよりも早い 0.01s から始まっているが、定常になるまでに時間がかかり、計算時間 0.5s の間で定常にならなかった。図 5.2~5.4 の実験結果と比較すると、623K-10 NL/min 条件における反応器内ガス滞留時間はおよそ 0.28 s であり、計算においても反応が 0.3 s で定常になっていることから、およそ傾向が一致する。一方、723 K の場合、実験における反応時間は 5 NL/min の場合で約 0.48 s、10 NL/min の場合で約 0.24 s であるが、反応時間が短い方が酸化反応が進行している結果であったのに対し、計算では逆に反応時間が長い方が酸化反応が進行している。623 と 673K の結果と比較してもわかる通り、50~100 K の温度差で反応速度が大きく変わる。反応器内の温度分布などが影響して、実験と計算結果に差異が生まれたと考えられる。

図 5.9 に反応時間 0.5 s における計算結果をまとめて示す。温度が高いほど NO→NO<sub>2</sub> の酸化反応が進行せず、また NO<sub>x</sub> 浄化率もわずかに低下している結果となっており、図 5.5 の実験結果と比較して、良い一致が得られた。ここで、NO→NO<sub>2</sub> への酸化反応に関与する物質について考えると、炭化水素がない 623~723K の温度雰囲気では酸化反応が進行しないことから、単純に酸素による酸化反応ではない。低温酸化反応で生成されるホルムアルデヒドなどの含酸素物質や HO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> などの中間生成物が NO の酸化反応を促進していると考えられる。低温酸化反応生成物の収率の温度依存性を考えると、673~923 K の範囲では、NTC 領域の影響で収率が下がる傾向にある。これは NO の酸化反応とも傾向が一致しており、上記推察を裏付けていると考えられる。

図 5.10 に NO の有無による CO、ホルムアルデヒド、メタノールの生成量について計算結果を示す。縦軸はモル分率であり、温度は 673 K、NO 濃度 200 ppm、炭素換算燃料濃度 2000 ppmC とした。メタノールのモル分率は見やすくするために 10 倍の値とした。低温酸化反応雰囲気に NO が存在した場合、ホルムアルデヒドおよびメタノールの生成量は減り、CO の生成量は増えることがわかった。これはホルムアルデヒドやメタノールが NO を酸化したからだと考えられる。特にメタノールの場合には NO の有無で生成量が大きく異なり、NO との反応性が良いと推察される。

図 5.11 に、計算における NO の反応パスを解析した結果を示す。温度は 673K を代表して示す。矢印の太さは反応速度を表しており、太いほど反応速度が速いことを表している。主要なパスは NO→NO<sub>2</sub> であるものの、そのほかにも N<sub>2</sub>O や N<sub>2</sub>などが生成されるパスもあることがわかる。また CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>や HONO といった化合物も生成されており、これらの物質が NO と NO<sub>2</sub> 以外の窒素化合物である可能性が高い。

図 5.12 および 5.13 に、炭化水素濃度の影響について、実験および計算結果を示す。温度は 673K とした。実験、計算結果ともに、炭化水素濃度が増加すると NO→NO<sub>2</sub> の酸化反応が進行し、NO<sub>x</sub> 浄化率も高くなる傾向であった。NO<sub>x</sub> 浄化率は、実験値の場合、2000 ppmC でおよそ 30%、4000 ppmC でおよそ 50%と、いずれも計算値よりも高くなる結果を得た。

図 5.14 および 5.15 に、酸素濃度が気相反応に及ぼす影響について調べた結果を示す。炭化水素濃度は 2000 ppmC とした。実験の場合、酸素濃度が高いほど NO の酸化反応が進行し、NO<sub>x</sub> 浄化率も高くなる結果となっている。一方、計算の場合は酸素濃度の影響は小さい。

実験と計算で定性的に一致している点が多いが、炭化水素や酸素濃度の影響など定量的に一致していない条件が多い。実験側のエラー要因としては、反応器内の温度分布や燃料分布等の影響が考えられる。一方の計算側は、低温酸化反応モデルと NO<sub>x</sub> 反応モデルを本研究において結合しているため、定性的、定量的な確認ができていない。両者の改良は将来的な課題である。

### 5.3.2. NO<sub>x</sub> 共存下での低温酸化反応ガスにおける NO<sub>x</sub> 浄化性能（触媒）

前項にて、NO 共存下における低温酸化反応（気層反応）においても NO<sub>x</sub> 浄化反応が起きることが実験・計算的に示された。本項では、反応器で気相反応を起こさせた模擬燃焼ガスを還元触媒槽に導いた場合の実験結果を示す。図 5.16 に気相反応後のガスを触媒に導いた場合、図 5.17 に第 4 章と同様に NO を含む模擬ガスに低温酸化反応により改質した燃料ガスを混合して触媒に供給した場合の NO<sub>x</sub> 浄化率および NO と NO<sub>2</sub> 濃度を示す。左縦軸は NO と NO<sub>2</sub> 濃度、右縦軸は NO<sub>x</sub> 浄化率、横軸は触媒温度である。触媒温度は 523, 623, および 723K とした。エラーバーは最大値と最小値を表し、平均値をプロットしている。触媒温度 523 および 623 K の場合、気相反応と触媒表面反応では NO<sub>x</sub> 浄化率は 85% 程度であるのに対し、触媒反応のみの場合は 75% 程度と、約 10 ポイントほど性能が向上する。一方触媒温度 723K の場合、気相反応と触媒反応では NO<sub>x</sub> 浄化率が 35%、触媒反応のみでは 45%と、逆に 10 ポイントほど性能が低下することがわかった。図 5.10 に示した計算結果からもわかる通り、NO 共存下で低温酸化反応させた場合、生成された含酸素物質が NO を酸化するため、結果として触媒に供給される含酸素物質の量は減っていると推定されるが、それにもかかわらず触媒温度が低い場合は性能が向上している。これは触媒槽に導かれたときの NO と NO<sub>2</sub> 濃度の比率の影響と考えられる。触媒反応のみの場合、NO のみが触媒槽に供給されるのに対し、気相反応と触媒反応を組み合わせた場合、前項の結果から約 50% の NO が触媒槽に供給される前に NO<sub>2</sub> に変換される。触媒が 623 K 以下の場合には NO<sub>2</sub> が多く、もしくは NO と NO<sub>2</sub> 比率が 1 : 1 に近い方が

NO<sub>x</sub> 浄化反応が進行しやすく、723 K では NO 比率が高い方が浄化反応が進行しやすいと推察される。また図 5.11 に示すように、NO, NO<sub>2</sub> 以外の中間生成物（HONO や HCNO など）が生成されているが、それらの物質が触媒に導かれたことで NO<sub>x</sub> 浄化に寄与した可能性も考えられる。

#### 5.4.まとめ

低温酸化反応と NO<sub>x</sub> の気相における干渉について、実験および数値計算を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) 低温酸化反応場に NO が存在する場合、気相反応で NO が NO<sub>2</sub> に酸化される。また一部が NO, NO<sub>2</sub> 以外の物質に変換されることが、実験から示された。
- (2) 素反応モデルの改良により、実験と同様に NO の酸化および NO, NO<sub>2</sub> 以外の物質への変換を再現することができた。
- (3) NO, NO<sub>2</sub> 以外の物質としては、HONO や HCNO などの中間物質が生成されている可能性が高い。
- (4) NO 共存下における低温酸化反応では、生成された含酸素物質、特にアルコール類が NO の酸化に使われるため、含酸素物質の生成量（触媒に供給される量）は減少する。
- (5) 気相反応と触媒表面反応を組み合わせた場合、触媒反応のみの場合よりも触媒温度が 523 および 623 K で約 10 ポイントほど NO<sub>x</sub> 浄化性能が向上する。逆に触媒温度が 723 K の場合は 10 ポイントほど低下する。これは HONO や HCNO などの中間物質の効果、および NO の酸化の効果と推察される。



第5章 気相における低温酸化反応（燃料改質）とNO<sub>x</sub>浄化反応

表 5.1 追加した N 化合物に関する化学反応式<sup>(60)</sup>

Reaction	A	n	E		Reaction	A	n	E	
1 n+no=n2+o	3.50E+13	0	330	GRI-Mech2.11	81 hcnn+o=hcnn+no	2.00E+12	0	0	GRI-Mech2.11
2 n+o2=no+o	2.65E+12	0	6400	GRI-Mech2.11	82 hcnn+o2=o+hco+n2	1.20E+13	0	0	GRI-Mech2.11
3 n+oh=no+h	7.33E+13	0	1120	GRI-Mech2.11	83 hcnn+oh=h+hco+n2	1.20E+13	0	0	GRI-Mech2.11
4 n2o+o=n2+o2	1.40E+12	0	10810	GRI-Mech2.11	84 hcnn+h=ch2+n2	1.00E+14	0	0	GRI-Mech2.11
5 n2o+o=2no	2.90E+13	0	23150	GRI-Mech2.11	85 hnc+o=nh+co2	9.80E+07	1.41	8500	GRI-Mech2.11
6 n2o+h=n2+oh	4.40E+14	0	18880	GRI-Mech2.11	86 hnc+o=hno+co	1.50E+08	1.57	44000	GRI-Mech2.11
7 n2o+oh=n2+ho2	2.00E+12	0	21060	GRI-Mech2.11	87 hnc+o=nco+oh	2.20E+06	2.11	11400	GRI-Mech2.11
8 n2o(+m)=n2+o(+m)	1.30E+11	0	59620	GRI-Mech2.11	88 hnc+o=nh2+co	2.25E+07	1.7	3800	GRI-Mech2.11
9 no+h2o=n2+oh	2.11E+12	0	-480	GRI-Mech2.11	89 hnc+o=h2+nco	1.05E+05	2.5	13300	GRI-Mech2.11
10 no+o+m=no2+m	1.06E+20	-1.41	0	GRI-Mech2.11	90 hnc+o=h+nco+h2o	4.65E+12	0	6850	GRI-Mech2.11
11 no2+o=no+o2	3.90E+12	0	-240	GRI-Mech2.11	91 hnc+o=nh2+co2	1.55E+12	0	6850	GRI-Mech2.11
12 no2+h=no+oh	1.32E+14	0	360	GRI-Mech2.11	92 hnc+o=nh+co+m	1.18E+16	0	84720	GRI-Mech2.11
13 nh+o=no+h	5.00E+13	0	0	GRI-Mech2.11	93 hnc+o=h+hnc	2.10E+15	-0.69	2850	GRI-Mech2.11
14 nh+h=n+h2	3.20E+13	0	330	GRI-Mech2.11	94 hnc+o=oh+hcn	2.70E+11	0.18	2120	GRI-Mech2.11
15 nh+oh=hno+h	2.00E+13	0	0	GRI-Mech2.11	95 hnc+o=nh2+co	1.70E+14	-0.75	2890	GRI-Mech2.11
16 nh+oh=n+h2o	2.00E+09	1.2	0	GRI-Mech2.11	96 hcn+h=h+hnc	2.00E+07	2	2000	GRI-Mech2.11
17 nh+o2=hno+o	4.61E+05	2	6500	GRI-Mech2.11	97 hcco+no=hcco+co	2.35E+13	0	0	GRI-Mech2.11
18 nh+o2=no+oh	1.28E+06	1.5	100	GRI-Mech2.11	98 ch3+n=h2cn+h	6.10E+14	-0.31	290	GRI-Mech2.11
19 nh+n=n2+h	1.50E+13	0	0	GRI-Mech2.11	99 ch3+n=hcn+h2	3.70E+12	0.15	-90	GRI-Mech2.11
20 nh+h2o=hno+h2	2.00E+13	0	13850	GRI-Mech2.11	100 nh3+h=nh2+h2	5.40E+05	2.4	9915	GRI-Mech2.11
21 nh+n2=oh	2.16E+13	-0.23	0	GRI-Mech2.11	101 nh3+oh=nh2+h2o	5.00E+07	1.6	955	GRI-Mech2.11
22 nh+o=n2+oh	4.16E+14	-0.45	0	GRI-Mech2.11	102 nh3+o=nh2+oh	9.40E+06	1.94	6460	GRI-Mech2.11
23 nh2+o=oh+nh	7.00E+12	0	0	GRI-Mech2.11	103 ch3no2(+m)=ch3+no2(+m)	1.78E+16	0	58500	Glaenger 1972
24 nh2+o=h+hno	4.60E+13	0	0	GRI-Mech2.11	104 ch3no2+oh=ch2o+no+h2o	3.00E+06	2	2000	This Study
25 nh2+h=nh+h2	4.00E+13	0	3650	GRI-Mech2.11	105 ch3no2+o=ch2o+no+oh	1.51E+13	0	5354	Salter1977
26 nh2+oh=nh+h2o	9.00E+07	1.5	-460	GRI-Mech2.11	106 ch3no2+h=ch2o+no+h2	4.67E+12	0	3732	Ko1991
27 nnh=n2+h	3.30E+08	0	0	GRI-Mech2.11	107 ch3no2+ch3=ch2o+no+ch4	7.08E+11	0	11140	Ballod1980
28 nnh+m=n2+h+m	1.30E+14	-0.11	4980	GRI-Mech2.11	108 ac3h5+no2=c3h5no2	1.44E+50	-12.01	10260	This Study
29 nnh+o2=hno2+n2	5.00E+12	0	0	GRI-Mech2.11	109 c3h5no2+oh=ch2chcho+no+h2o	2.08E+06	2	-298	This Study
30 nnh+o=oh+n2	2.50E+13	0	0	GRI-Mech2.11	110 c3h5no2+h=ch2chcho+no+h2	1.15E+05	2.5	2492	This Study
31 nnh+o=h+n2o	7.00E+13	0	0	GRI-Mech2.11	111 c3h5no2+ch3=ch2chcho+no+ch4	1.48E+00	3.5	5675	This Study
32 nnh+h=h2+n2	5.00E+13	0	0	GRI-Mech2.11	112 hno2+h=no2+h2	2.40E+08	1.5	5087	Dean1997
33 nnh+oh=h2o+n2	2.00E+13	0	0	GRI-Mech2.11	113 hno2+o=no2+oh	1.70E+08	1.5	3020	Dean1997
34 nnh+ch3=ch4+n2	2.50E+13	0	0	GRI-Mech2.11	114 hno2+oh=no2+h2o	1.20E+06	2	-596	Dean1997
35 h+no+m=hno+m	8.95E+19	-1.32	740	GRI-Mech2.11	115 hno2+ch3=no2+ch4	8.10E+05	1.87	4838	Dean1997
36 hno+o=no+oh	2.50E+13	0	0	GRI-Mech2.11	116 hno2=hono	1.30E+29	-5.47	52814	Dean1997
37 hno+h=h2+n2o	4.50E+11	0.72	660	GRI-Mech2.11	117 hono+ch3=no2+ch4	8.10E+05	1.87	5504	Dean1997
38 hno+oh=no+h2o	1.30E+07	1.9	-950	GRI-Mech2.11	118 hono+oh=no2+h2o	1.26E+10	1	135	Dean1997
39 hno+o2=ho2+no	1.00E+13	0	13000	GRI-Mech2.11	119 hono+o=no2+oh	1.21E+13	0	5962	Dean1997
40 cn+o=co+n	7.70E+13	0	0	GRI-Mech2.11	120 hono+h=no2+h2	1.21E+13	0	7353	Dean1997
41 cn+oh=nco+h	4.00E+13	0	0	GRI-Mech2.11	121 hono+hono=no+no2+h2o	1.02E+13	0	8540	England1975
42 cn+h2o=hcn+oh	8.00E+12	0	7460	GRI-Mech2.11	122 no+oh(+m)=hono(+m)	2.00E+13	0	0	Forster1995
43 cn+o2=nco+o	6.14E+12	0	-440	GRI-Mech2.11	123 oh+no2(+m)=hono2(+m)	2.40E+13	0	0	Itsang1991
44 cn+h2=hcn+h	2.10E+13	0	4710	GRI-Mech2.11	124 hono2+oh=no3+h2o	1.03E+10	0	-1240	Lamb1984
45 nco+o=no+co	2.35E+13	0	0	GRI-Mech2.11	125 no3=no+o2	2.50E+06	0	12122	Johnston1986
46 nco+h=nh+co	5.40E+13	0	0	GRI-Mech2.11	126 no2+o+m=no3+m	2.94E+21	-2	0	Atkinson1989
47 nco+oh=no+h+co	2.50E+12	0	0	GRI-Mech2.11	127 no2+no2=no3+no	9.60E+09	0.73	20923	Itsang1991
48 nco+n=n2+co	2.00E+13	0	0	GRI-Mech2.11	128 no2+no2=no3+no	1.60E+12	0	26123	Itsang1991
49 nco+o2=no+co2	2.00E+12	0	20000	GRI-Mech2.11	129 ch3o+no(+m)=ch3ono(+m)	1.21E+13	0	-322	Atkinson1992
50 nco+m=n+co+m	8.80E+16	-0.5	48000	GRI-Mech2.11	130 ch3o2+no=ch3o+no2	2.53E+12	0	-358	Atkinson1992
51 nco+no=n2+o	2.85E+17	-1.52	740	GRI-Mech2.11	131 c2h5o2+no=ch3ch2o+no2	2.53E+12	0	-358	This Study
52 nco+no=n2+co2	5.70E+18	-2	800	GRI-Mech2.11	132 hoc2h4o2+no=ch2oh+ch2o+no2	2.53E+12	0	-358	This Study
53 hcn+m+h+cn+m	1.04E+29	-3.3	126600	GRI-Mech2.11	133 ac3h5o2+no=ch2chch2o+no2	2.53E+12	0	-358	This Study
54 hcn+o=nco+h	1.11E+04	2.64	4980	GRI-Mech2.11	134 hoc3h6o2+no=ch2oh+ch3hco+no2	2.53E+12	0	-358	This Study
55 hcn+o=cn+co	2.77E+03	2.64	4980	GRI-Mech2.11	135 hoc3h4o3+no=chocho+ch2oh+no2	2.53E+12	0	-358	This Study
56 hcn+o=cn+oh	2.13E+09	1.58	26600	GRI-Mech2.11	136 cccoo+no=cccoj+no2	2.11E+12	0	-358	This Study
57 hcn+oh=hcn+h	1.10E+06	2.03	13370	GRI-Mech2.11	137 c2coo+no=c2coj+no2	2.11E+12	0	-358	This Study
58 hcn+oh=hnc+o	4.40E+03	2.26	6400	GRI-Mech2.11	138 ch3o+no=ch2o+hno	6.00E+13	-0.6	0	Frost1990
59 hcn+oh=nh2+co	1.60E+02	2.56	9000	GRI-Mech2.11	139 ch3ch2o+no=ch3hco+hno	4.00E+13	-0.6	0	This Study
60 h+hcn+m=h2cn+m	1.40E+26	-3.4	1900	GRI-Mech2.11	140 ch2chch2o+no=ch2chcho+hno	4.00E+13	-0.6	0	This Study
61 h2cn+n=n2+ch2	6.00E+13	0	400	GRI-Mech2.11	141 cccoj+no=cccho+hno	4.00E+13	-0.6	0	This Study
62 c+n2=cn+n	6.30E+13	0	46020	GRI-Mech2.11	142 ch3+no(+m)=ch3no(+m)	2.17E+11	0.6	0	Jodkowski1993
63 ch+n2=hcn+n	2.86E+08	1.1	20400	GRI-Mech2.11	143 co+no2=co2+no	9.04E+13	0	33782	Itsang1991
64 ch+n2(+m)=hcnn(+m)	3.10E+12	0.15	0	GRI-Mech2.11	144 ch3+no2=ch3o+no	1.50E+13	0	0	Yamada1981
65 ch2+n2=hcn+nh	1.00E+13	0	74000	GRI-Mech2.11	145 ch3+no2(+m)=ch3ono2(+m)	1.20E+13	0	0	Atkinson1992
66 ch2(s)+n2=nh+hcn	1.00E+11	0	65000	GRI-Mech2.11	146 c2h5+no2=ch3ch2o+no	2.70E+13	0	0	Park1983
67 c+no=cn+o	1.90E+13	0	0	GRI-Mech2.11	147 ch2hco+no2=ch2o+hco+no	1.00E+13	0	0	Barnhard1991
68 c+no=co+n	2.90E+13	0	0	GRI-Mech2.11	148 ac3h5+no2=ch2chch2o+no	2.30E+13	0	0	Slagle1981
69 ch+no=hcn+o	5.00E+13	0	0	GRI-Mech2.11	149 c6h9+no2=ch2chcho+ac3h5+no	2.00E+13	0	0	This Study
70 ch+no=h+nco	2.00E+13	0	0	GRI-Mech2.11	150 no2+h2o=hono+o2	6.31E+08	1.25	5000	This Study
71 ch+no=n+hco	3.00E+13	0	0	GRI-Mech2.11	151 ch3o+no2=ch2o+hono	4.00E+12	0	2285	McCaulley1985
72 ch2+no=h+hco	3.10E+17	-1.38	1270	GRI-Mech2.11	152 ch3ch2o+no2=ch3hco+hono	2.70E+12	0	105	This Study
73 ch2+no=oh+hcn	2.90E+14	-0.69	760	GRI-Mech2.11	153 ch2chch2o+no2=ch2chcho+hono	2.70E+12	0	105	This Study
74 ch2+no=h+hcn	3.80E+13	-0.36	580	GRI-Mech2.11	154 c2coj+no2=acetone+hono	2.70E+12	0	105	This Study
75 ch2(s)+no=h+hcn	3.10E+17	-1.38	1270	GRI-Mech2.11	155 cccoj+no2=cccho+hono	2.70E+12	0	105	This Study
76 ch2(s)+no=oh+hcn	2.90E+14	-0.69	760	GRI-Mech2.11					
77 ch2(s)+no=h+hcn	3.80E+13	-0.36	580	GRI-Mech2.11					
78 ch3+no=hcn+h2o	9.60E+13	0	28800	GRI-Mech2.11					
79 ch3+no=h2cn+oh	1.00E+12	0	21750	GRI-Mech2.11					
80 hcnn+o=co+h+n2	2.20E+13	0	0	GRI-Mech2.11					

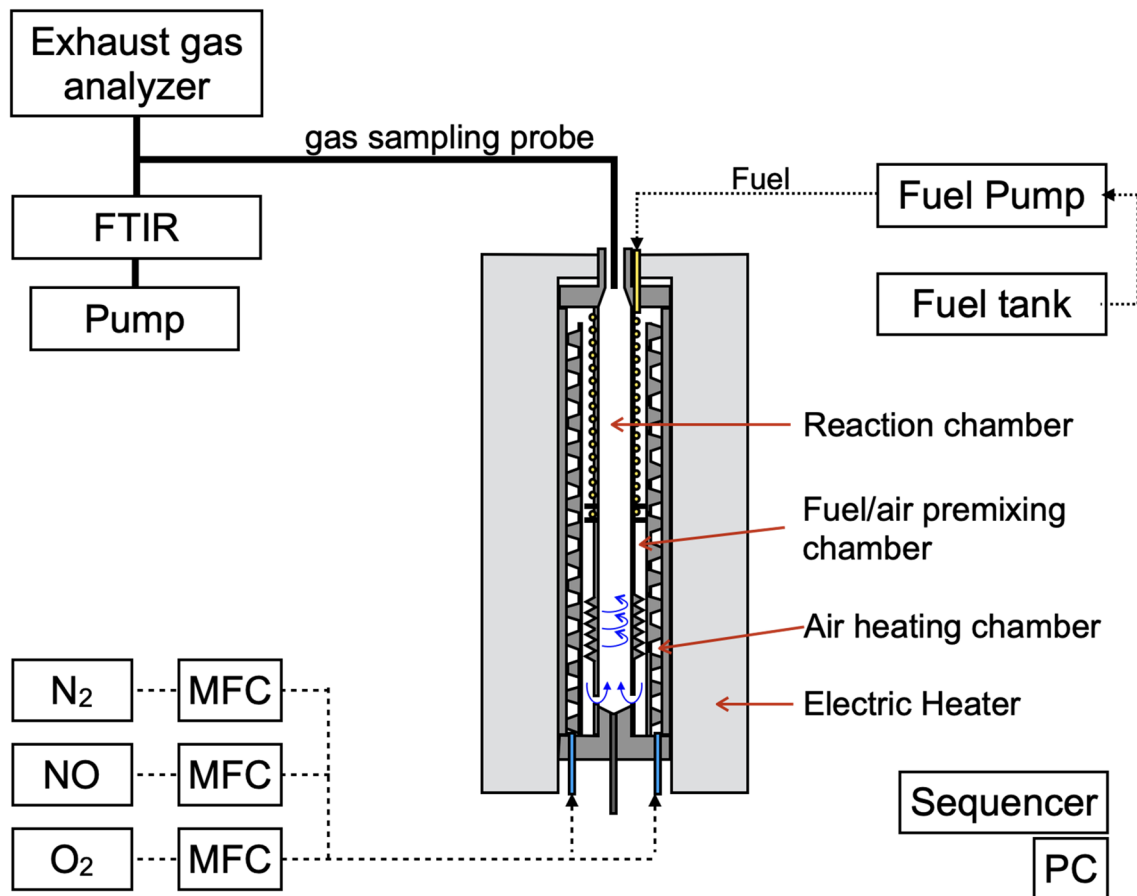


図 5.1 実験装置概要

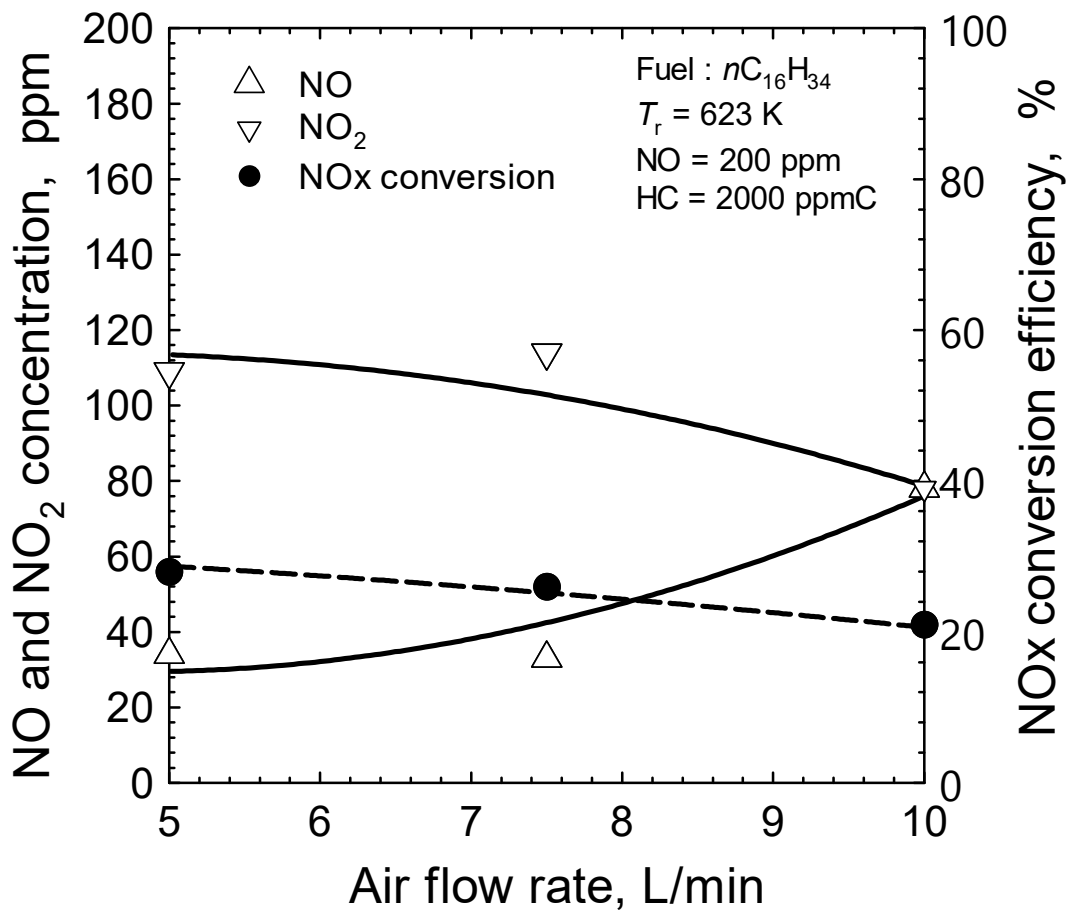


図 5.2 反応時間が気相反応に及ぼす影響 (623K)

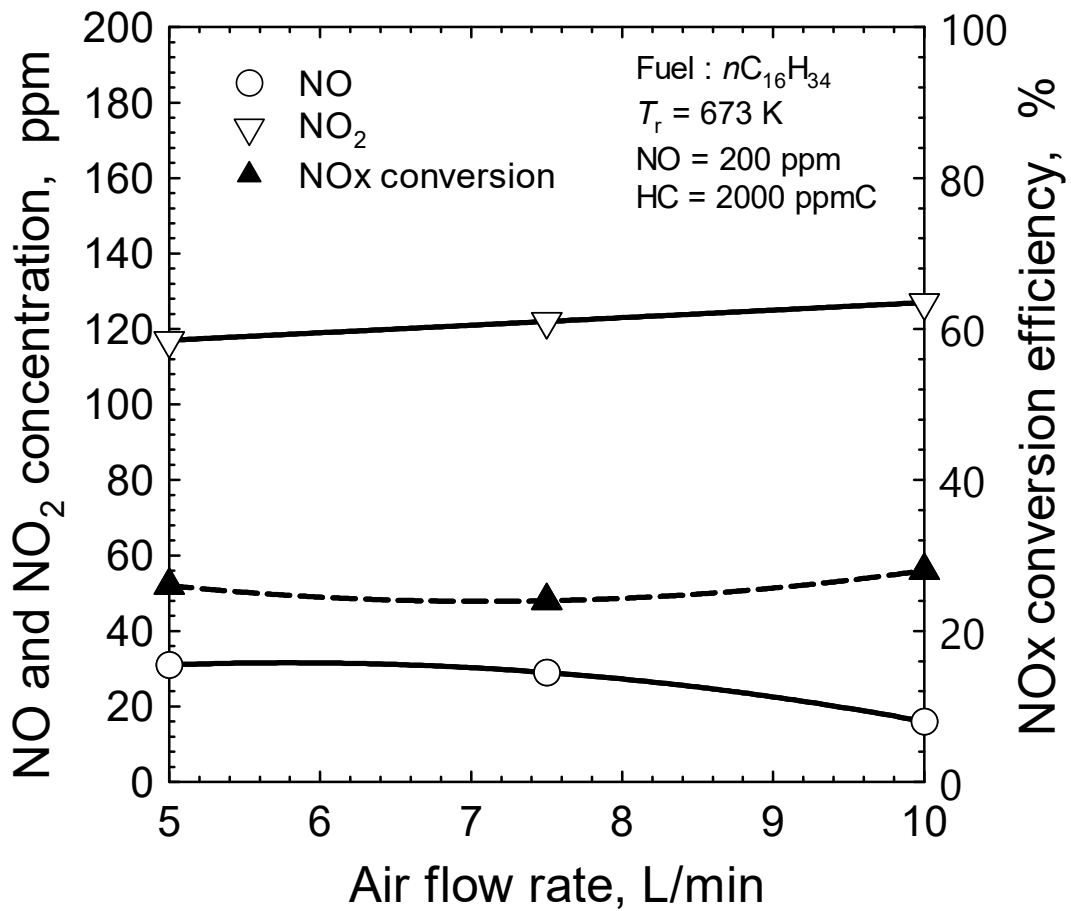


図 5.3 反応時間が気相反応に及ぼす影響 (673K)

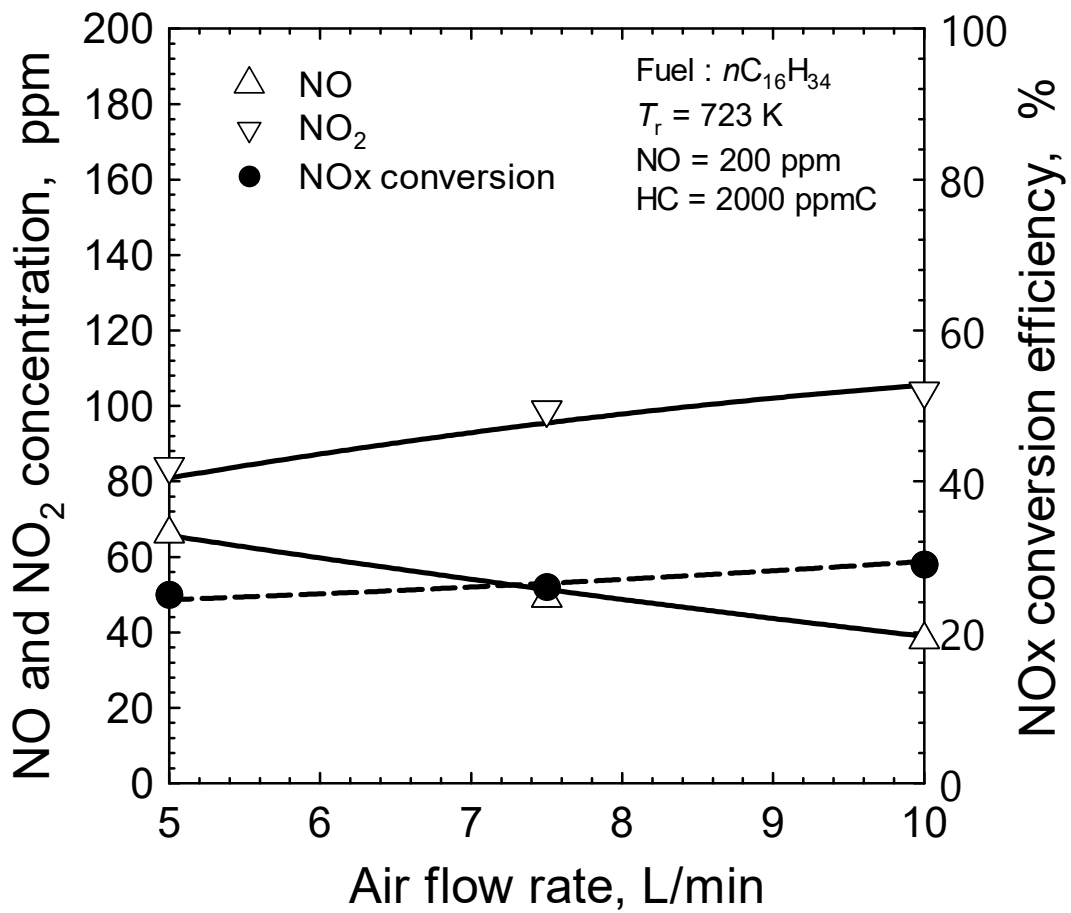


図 5.4 反応時間が気相反応に及ぼす影響 (723K)

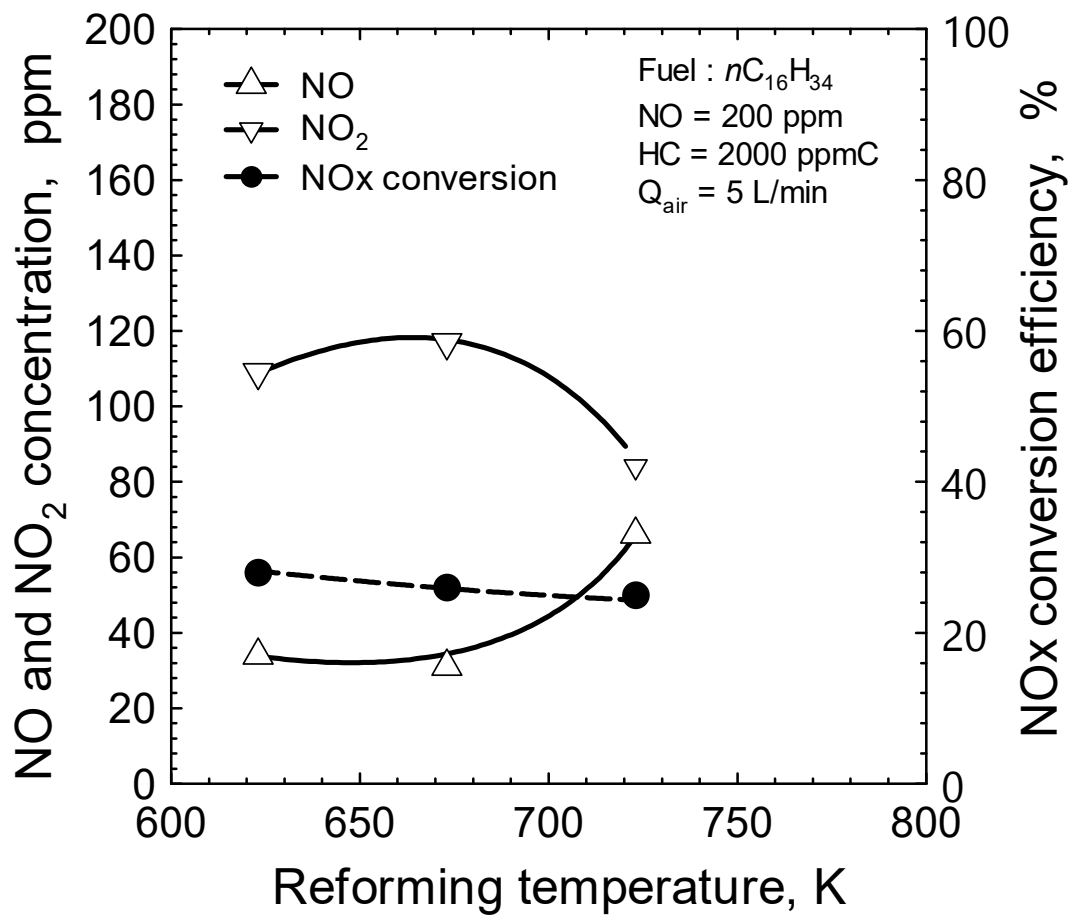


図 5.5 改質温度が気相反応に及ぼす影響

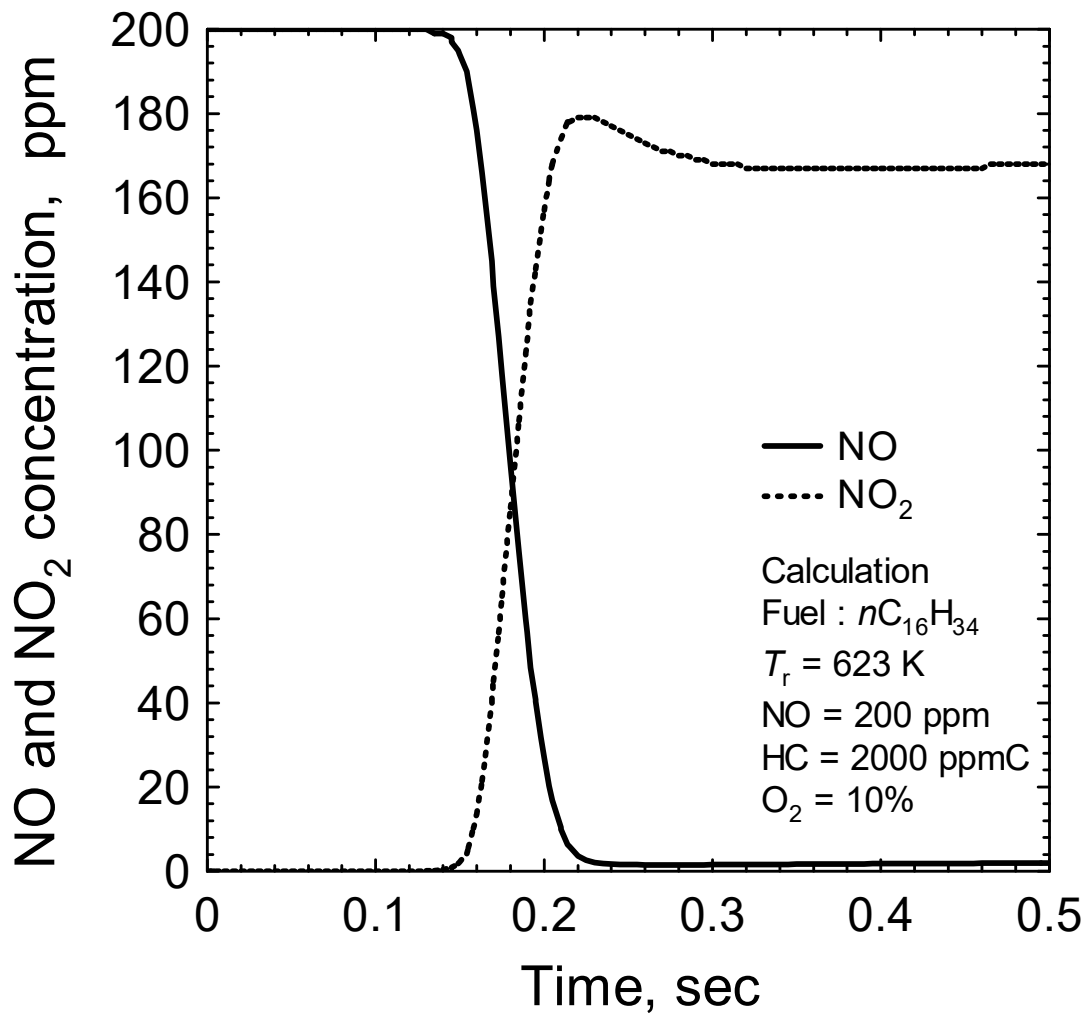


図 5.6 気相反応計算結果（時系列，623K）

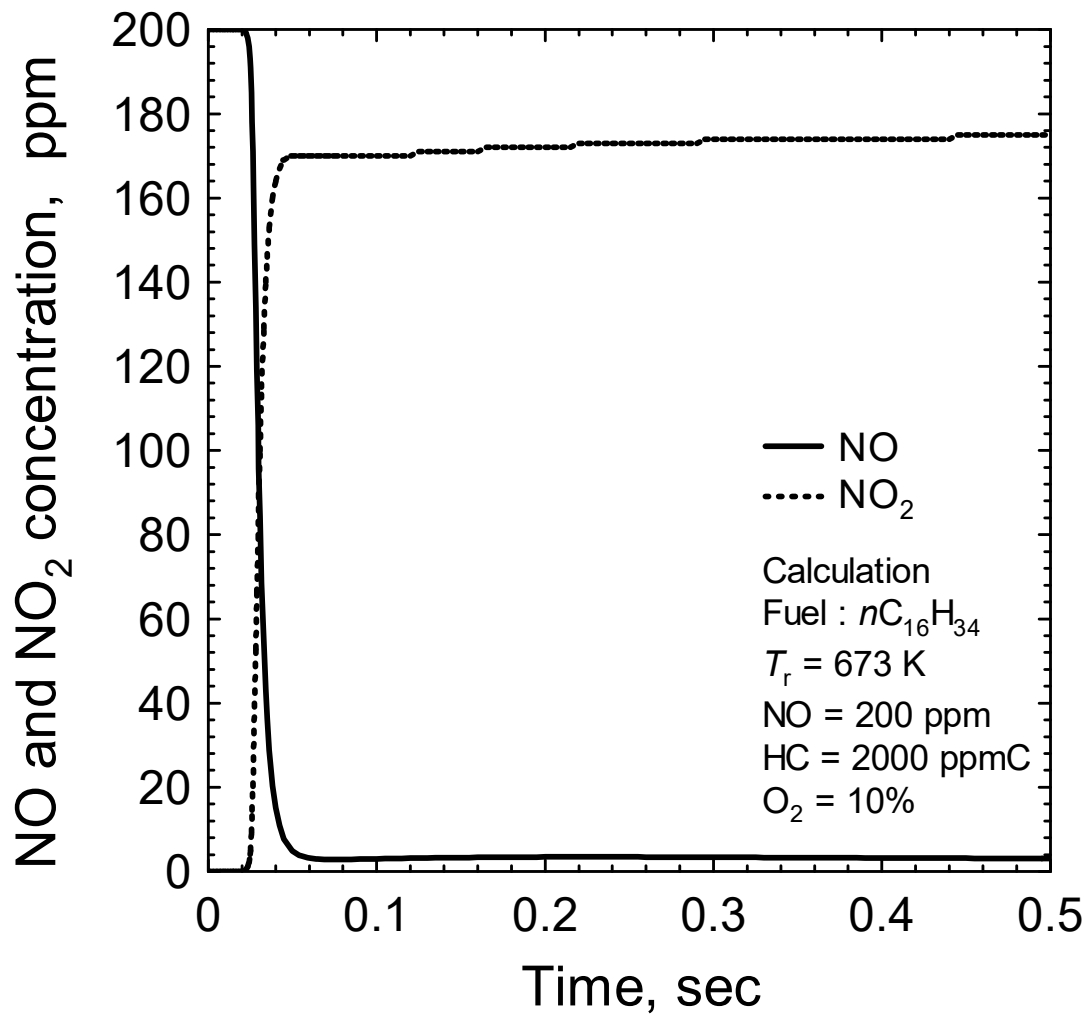


図 5.7 気相反応計算結果（時系列，673K）



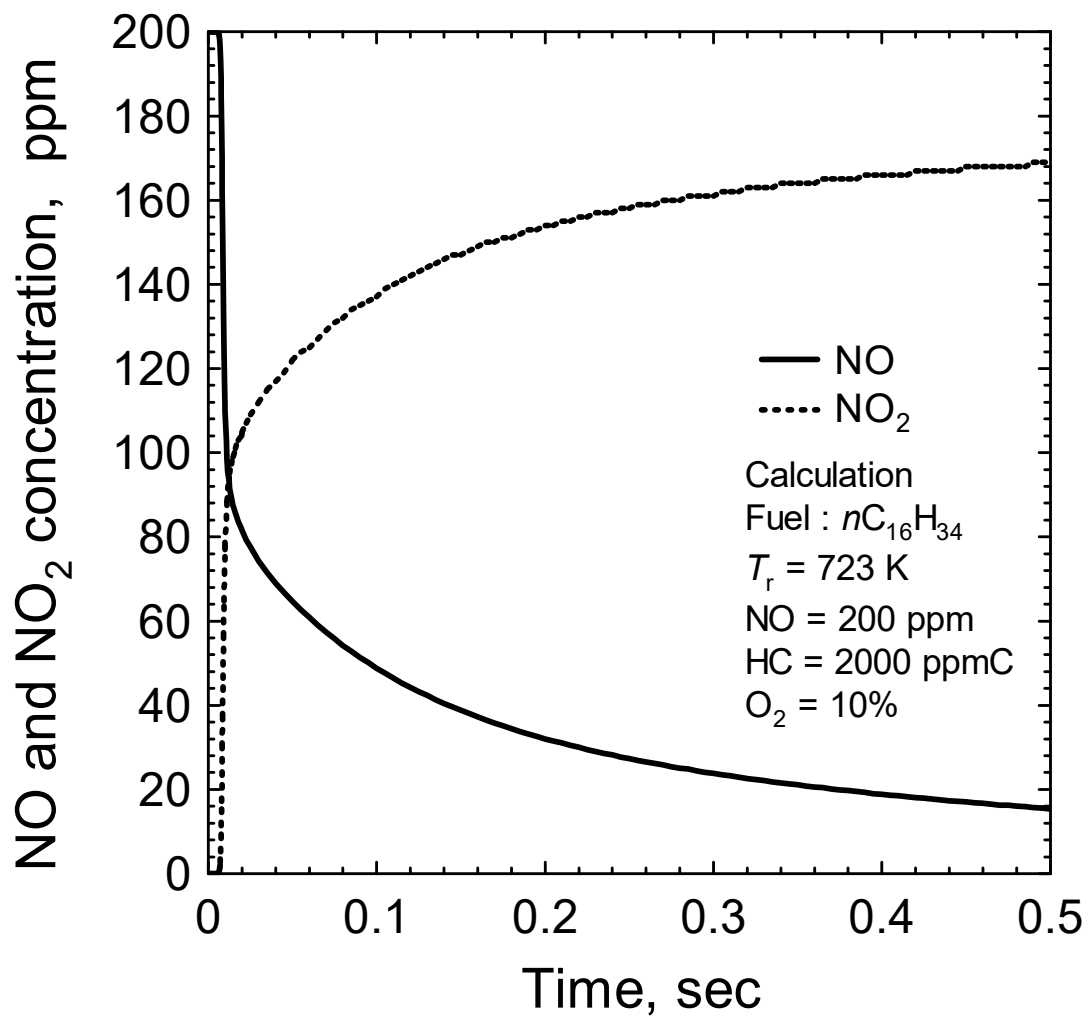


図 5.8 気相反応計算結果（時系列，723K）

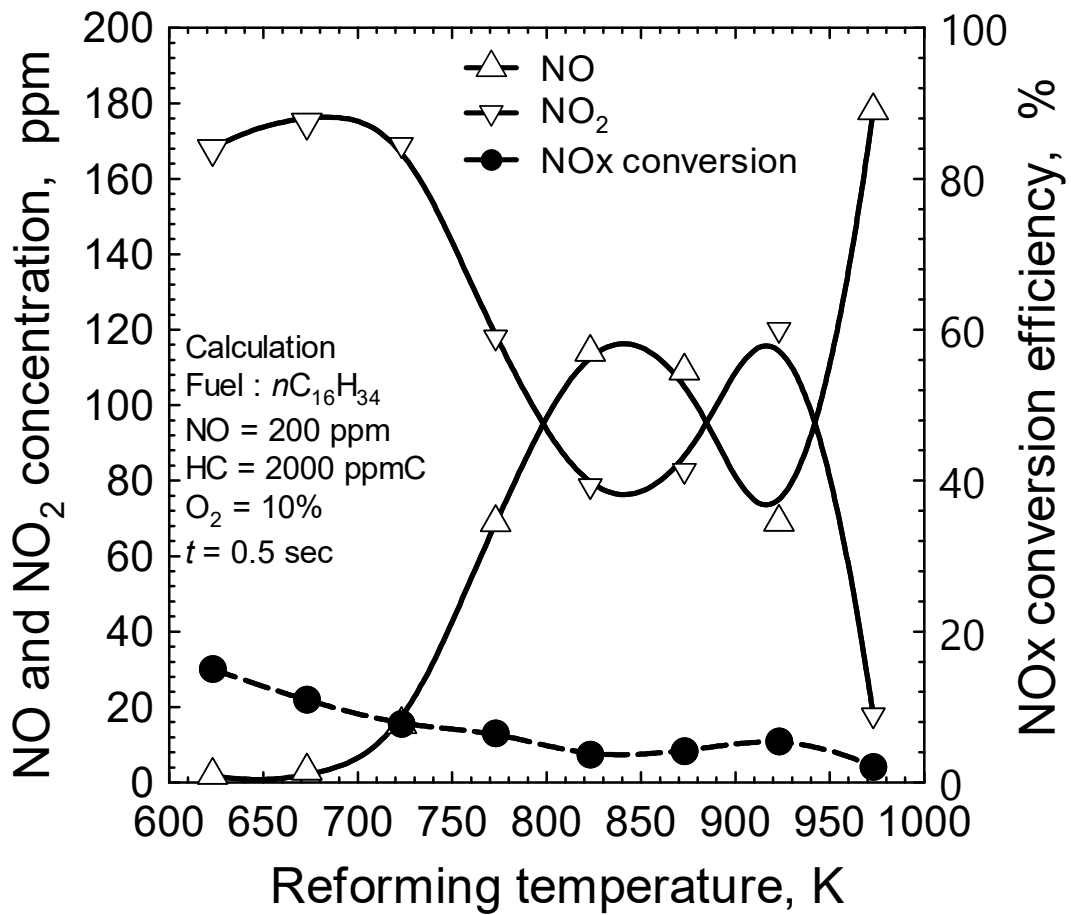


図 5.9 改質温度が気相反応に及ぼす影響（計算）

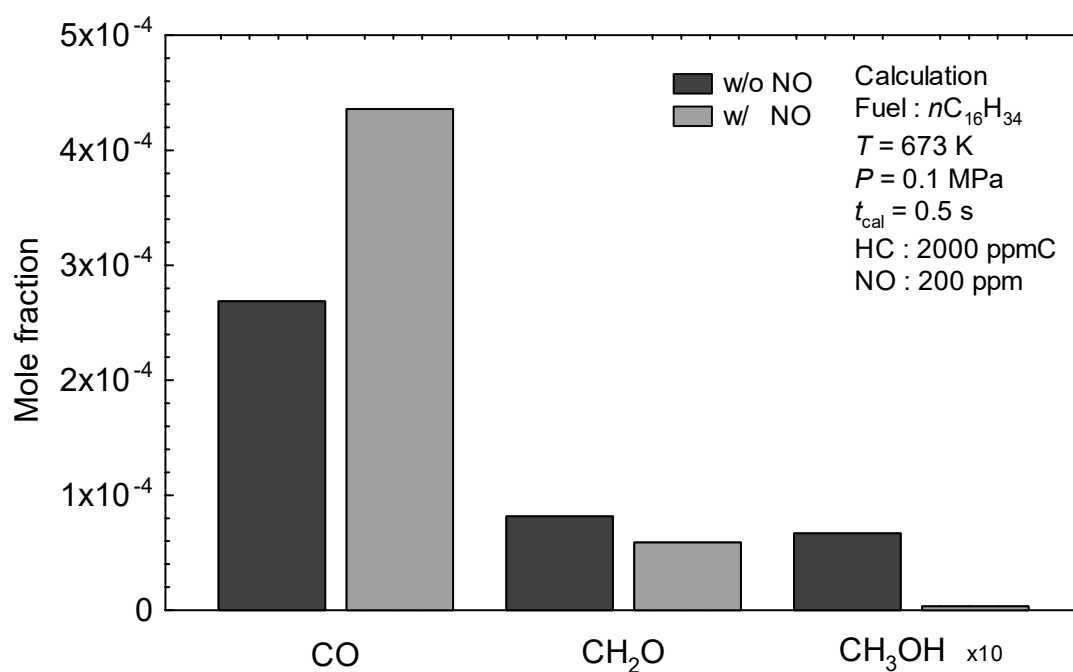


図 5.10 NO 共存下における低温酸化反応生成物



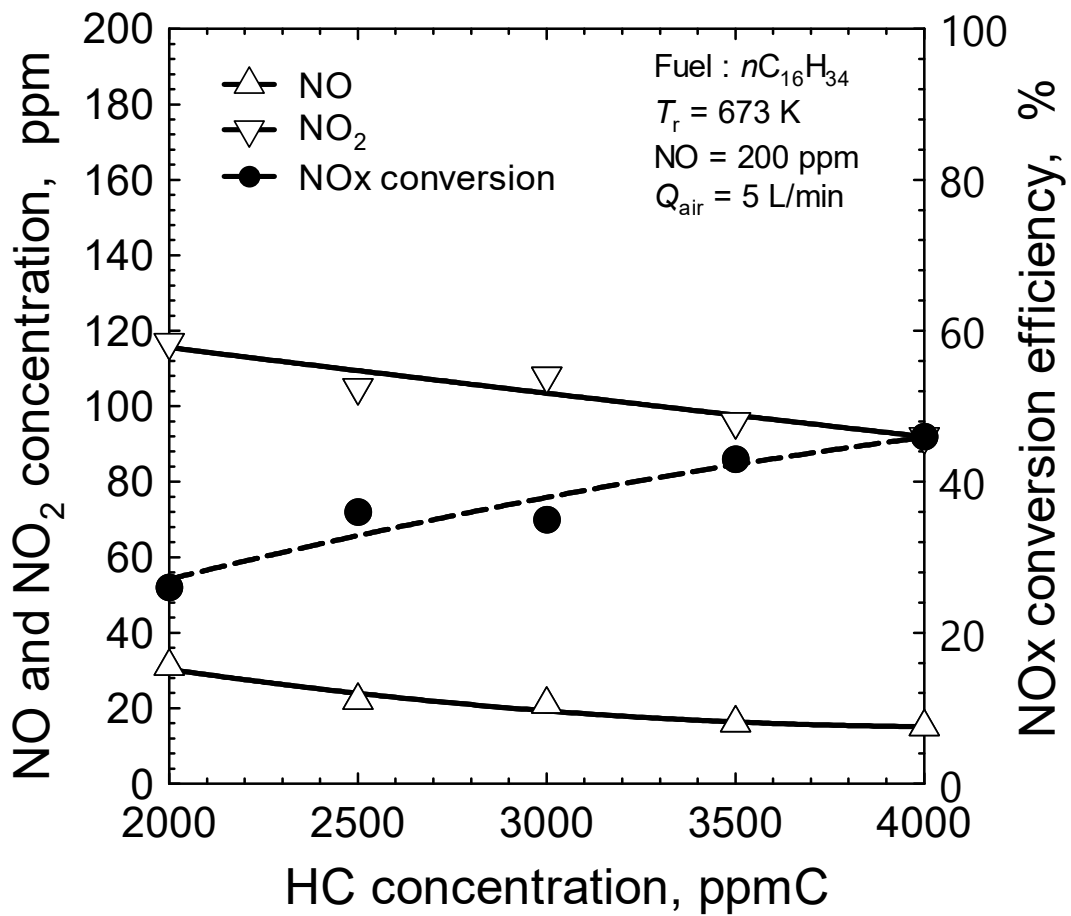


図 5.12 HC 濃度が気相反応に及ぼす影響（実験）

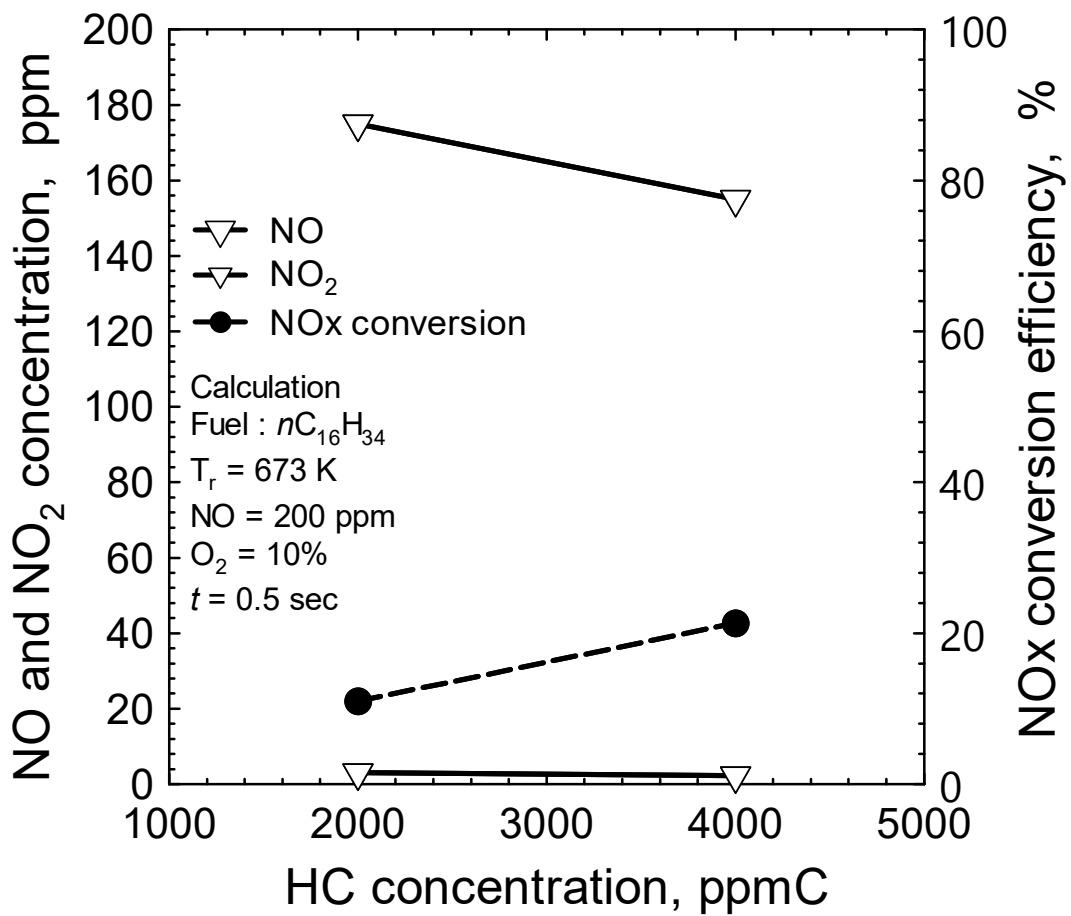


図 5.13 HC 濃度が気相反応に及ぼす影響（計算）

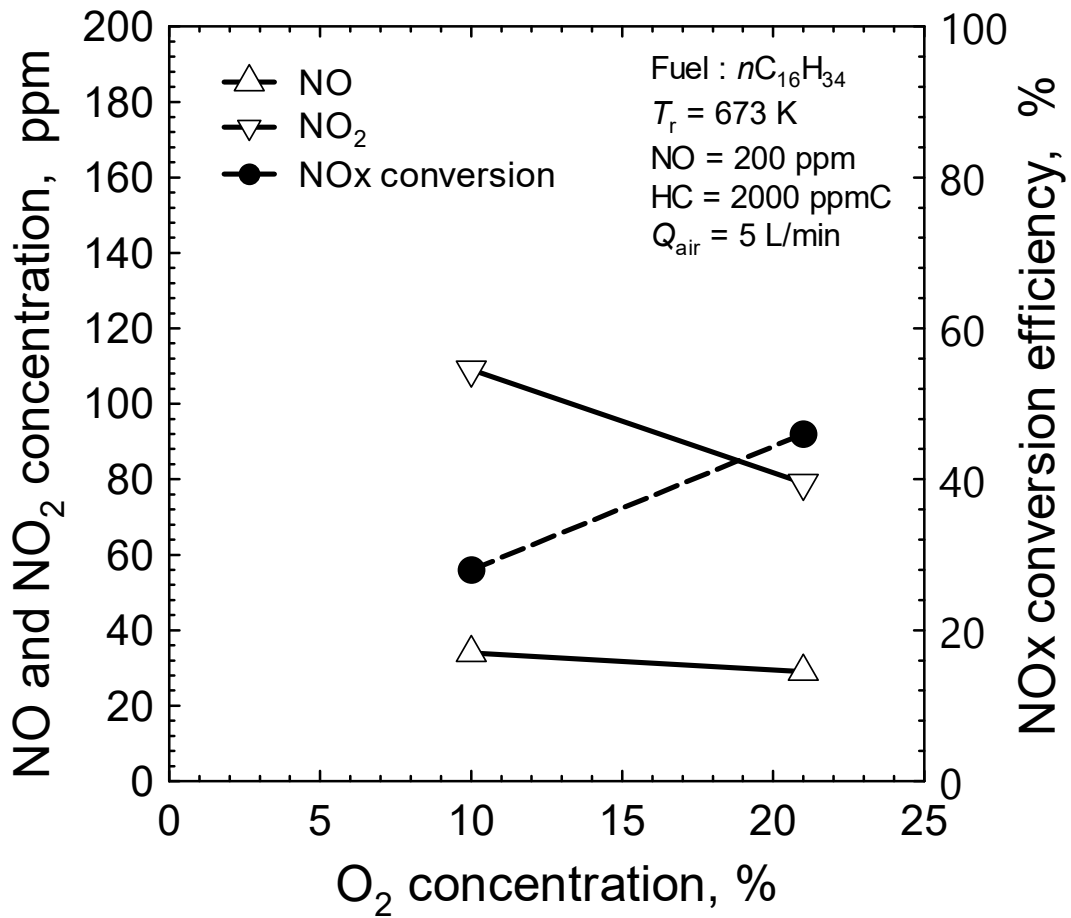


図 5.14 酸素濃度が気相反応に及ぼす影響（実験）

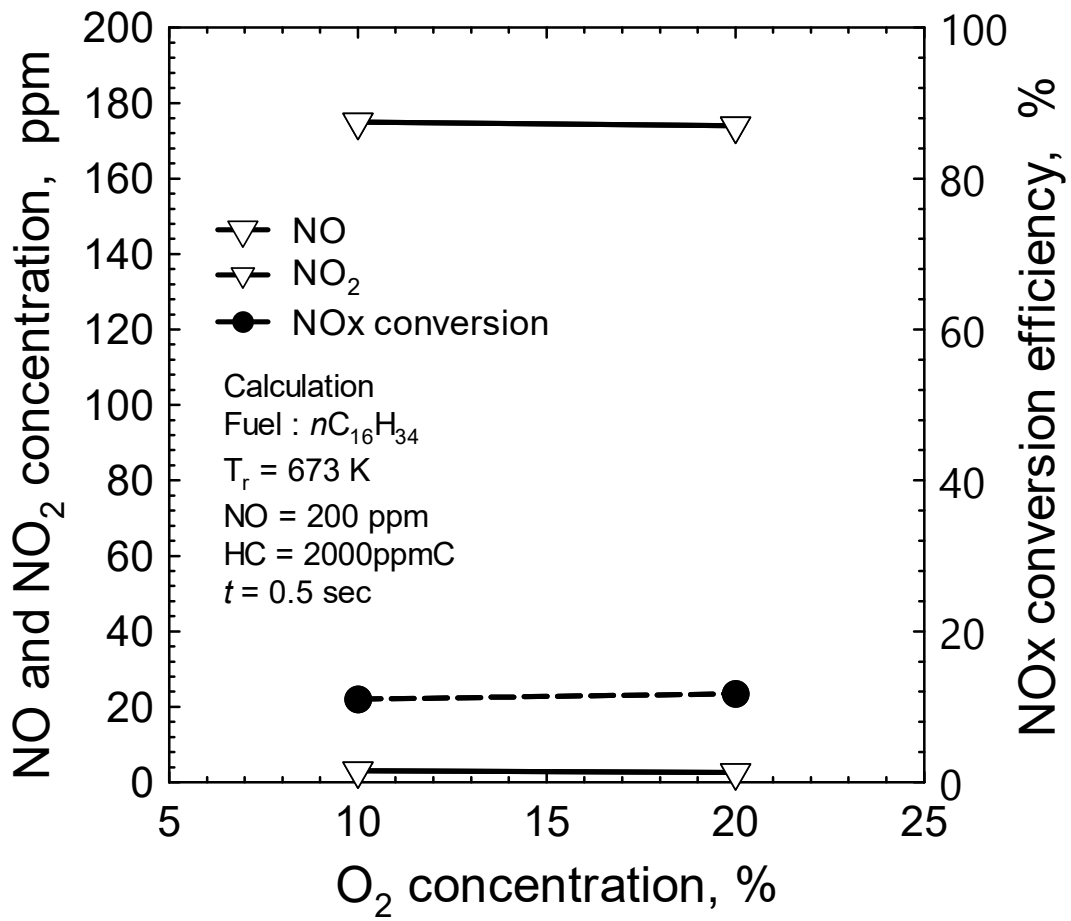


図 5.15 酸素濃度が気相反応に及ぼす影響（計算）



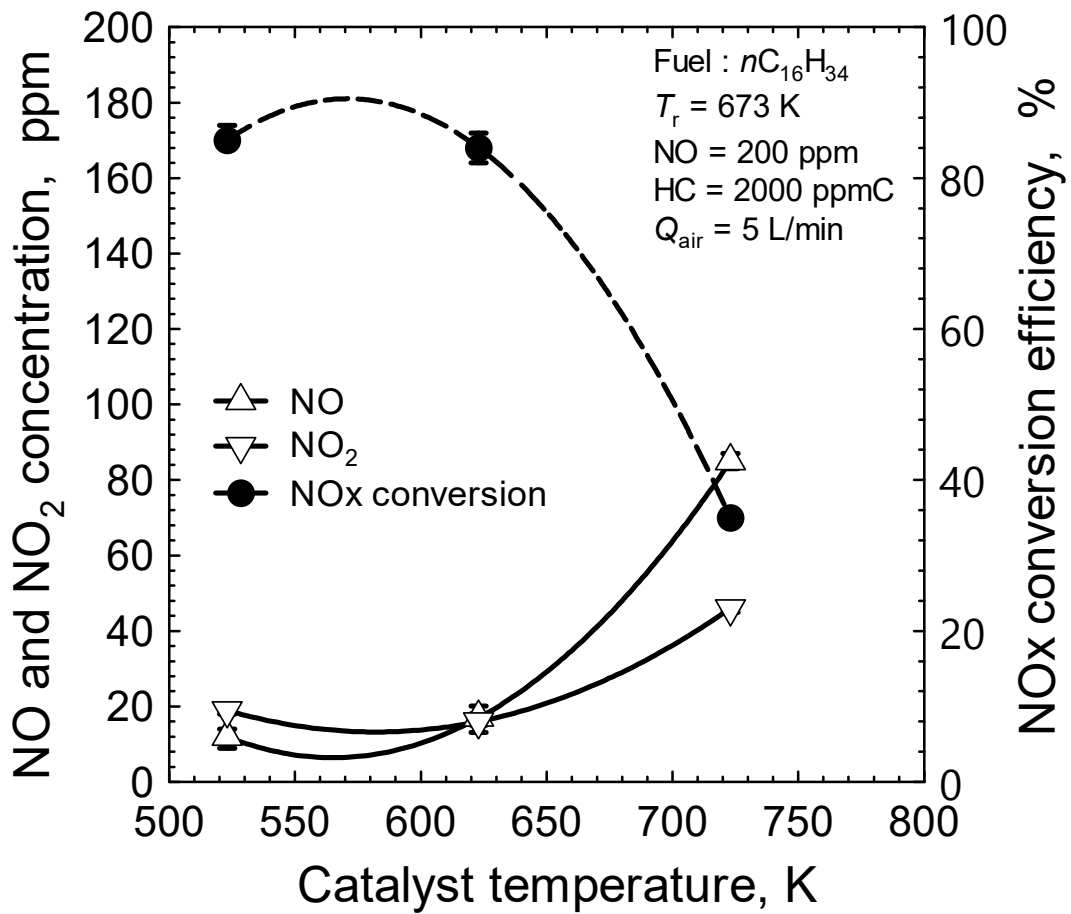


図 5.16 気相反応+触媒反応による NO<sub>x</sub> 浄化性能（実験）

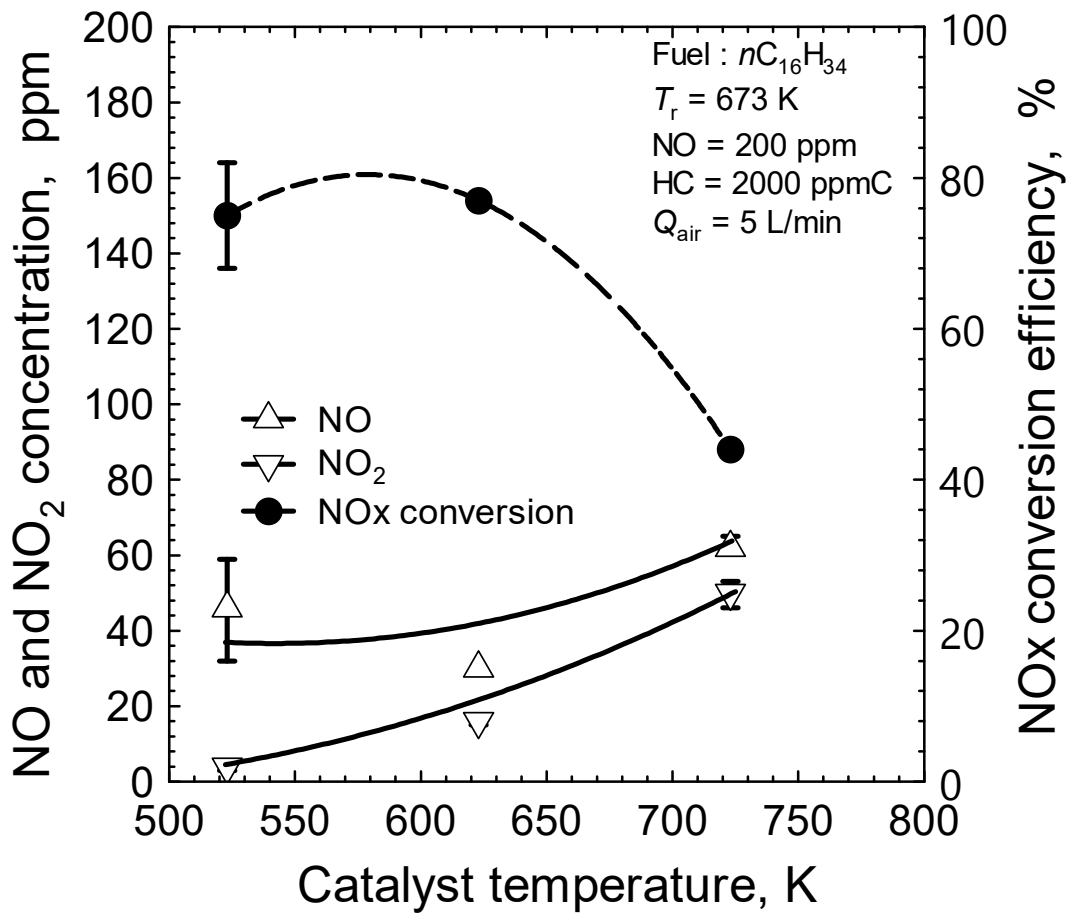


図 5.17 触媒反応における NO<sub>x</sub> 浄化性能（実験）

## 第6章 総合考察

### 6.1.はじめに

本章では第2章から第5章までの総括として、エンジン筒内および排気管内での低温酸化反応による燃料改質の可能性とNO<sub>x</sub>浄化性能について、総合的に考察を行う。第4章の結果より、低温酸化反応を用いた燃料改質ガスにより、触媒におけるNO<sub>x</sub>浄化性能が大幅に向上することが示された。これは、例えば別体の燃料改質器を設置し、そこで発生させた燃料改質ガスをエンジンの排出ガスに混合し触媒に導くことで、高いNO<sub>x</sub>浄化性能が得られることを示している。しかしながら、燃料改質器を駆動させるためには、ヒータのエネルギー源や空気・燃料の供給デバイスが別途必要になる。そこで本章では、ディーゼル機関筒内を使って燃料改質が可能かどうかを検討した。膨張過程でエンジン筒内に燃料を噴射することで低温酸化反応を起こし、排気行程でNO<sub>x</sub>とともに改質ガスを排気管、触媒へと供給する。別体の燃料改質器などを必要とせず、また外部エネルギー源も必要としないため、高効率化かつ低コスト化が期待できる。しかしながら、ディーゼル機関エンジン筒内は、膨張行程後期であっても高温・高圧状態であり、またエンジンの回転数によっては改質反応に使える時間も非常に短い条件となる。そこで、自作のプログラムにてエンジン筒内の温度および圧力履歴を計算し、その履歴を素反応計算に入力することで低温酸化反応がエンジン筒内で可能かどうかを調べた。

### 6.2.実験装置および方法と計算方法

#### 6.2.1. エンジン筒内シミュレーション

エンジン筒内の温度・圧力履歴は、自作のプログラムにより計算した。トラックやバス・建設機械等に用いられる高速ディーゼル機関の理論サイクルは通常サバテサイクルが用いられるが、今回は計算を簡易化するために、ディーゼルサイクルを使用し、系は断熱状態を仮定した。詳細なパラメータを表6.1に示す。エンジンは近年の中型トラックに広く採用されている、直列4気筒、排気量5Lクラスをモデルとした。ボア/ストロークは112 mm x 130 mm、圧縮比は18とした。エンジン回転数は500 rpmから3000 rpmとし、図示平均有効圧力IMEPは0.35 MPa (低負荷を想定) から2.5 MPa (中高負荷を想定) となるように設定し、それぞれ空気過剰率を3から1.5, EGR率を20%とした。燃焼開始時期は、ATDC 0°とした。なお、ここで計算している図示平均圧力は正の仕事のみを考慮し、ポンピングロス等負の仕事については考慮していない。

### 6.2.2. 素反応計算（エンジン筒内環境）

エンジン筒内における低温酸化反応を見積もるために、第2章から4章で用いた素反応計算を使用した。モデルは同様に LNL C8-C16 n-Alkanes モデルを使用し、0D Closed Homogeneous リアクターで計算を行った。境界条件として、6.2.1 節のシミュレーションで計算した温度および圧力履歴を入力することで、筒内の環境を模擬した。詳細な計算条件を表 6.2 に示す。

## 6.3. 実験・計算結果および考察

### 6.3.1. エンジン筒内における圧力および温度予測結果

図 6.1 および 6.2 に、IMEP が異なる条件における  $P$ - $V$  線図を示す。縦軸は圧力、横軸は時間である。また図 6.3 および 6.4 に、クランク角に対する圧力および温度の履歴の計算結果を示す。縦軸は圧力および温度、横軸はクランク角である。本シミュレーションで求めたいのは膨張行程における圧力および温度履歴であるため、 $-180^{\circ}$  ATDC から  $180^{\circ}$  ATDC を計算対象とした（断熱圧縮→断熱膨張）。IMEP が 0.35 MPa の条件では、筒内最大圧力は 3.5 MPa になり、最大筒内温度はおよそ 1600 K であった。クランク角が  $60^{\circ}$  ATDC 以降では温度が 1000 K 以下になるが、 $180^{\circ}$  ATDC 時点でも 700 K 程度あった。第2章の結果より、低温酸化反応による燃料改質は 673 K 付近が最も含酸素物質の収率が高くなるが、エンジン筒内環境を考えた場合、比較的低負荷条件を想定した IMEP が 0.35 MPa 条件でも、燃料改質にとっては温度が高いことがわかった。一方、IMEP が 2.5 MPa の条件では、筒内最大圧力は 14 MPa、最大筒内温度はおよそ 2200 K といずれも非常に高い。空気過剰率  $\lambda$  も 1.5 と設定したためストイキ燃焼に近く、そのため筒内温度が高くなったと推察される。膨張行程においても高い温度および圧力で推移し、 $180^{\circ}$  ATDC でも 1000 K 以上の温度であることがわかった。本シミュレーションは理論サイクルをベースにした簡易計算であり、特に熱損失等が考慮されていないため、温度は実機よりも高めに推移していると考えられる。

実際のエンジンを考えた場合、エンジン回転数はアイドルから 3000 rpm 程度まで変化し、負荷 (IMEP) も大きく変化する。またそれに合わせて、燃料の噴射タイミングや噴射圧、EGR 率なども変化させるため、非常に幅広い運転条件となるが、いずれにしても高負荷条件では温度および圧力が高いため、低温酸化反応が成立しない可能性が示唆された。

### 6.3.2. エンジン筒内での低温酸化反応

6.3.1.節で計算したエンジン筒内の圧力、温度履歴を用いて、低温酸化反応による燃料改質の成否を計算した結果を図 6.5~6.8 に示す。温度・圧力履歴およびエンジン実機の燃料噴射タイミングを考慮し、 $60^{\circ}$  ATDC から  $180^{\circ}$  ATDC を燃料改質の対象区間とし計算を行った。縦軸は圧力、温度、およびホルムアルデヒドのモル分率、横軸は計算時間で、1000 rpm の場合 0 s が  $60^{\circ}$  ATDC、約 0.02 s が  $180^{\circ}$  ATDC に対応し、2000 rpm の場合 0 s が  $60^{\circ}$  ATDC、約 0.01 s が  $180^{\circ}$  ATDC に対応する。エンジン回転数 1000 rpm、IMEP が 0.35 MPa の条件の場合、7 ms 付近からホルムアルデヒド濃度が立ち上がり、その後も生成濃度が上昇することがわかる。これはこの条件下では筒内で低温酸化反応が進行している、すなわち燃料改質が行われていることを表している。しかしながらホルムアルデヒドの生成濃度は 0.02 s でも飽和しておらず上昇傾向にある。また例えば 673 K の定常状態と比較すると 1/5 程度であり、これは反応時間の短さが影響していると考えられる。一方、エンジン回転数が 2000 rpm 条件の場合、回転数が 2 倍のため反応時間も 1/2 となるが、0.004 s でホルムアルデヒド濃度が立ち上がり、低温酸化反応が進行している。1000 rpm 時は 0.007 s であったのに対し、およそ半分強の時間で低温酸化反応が開始していることがわかる。クランク角に対する温度および圧力プロファイルは同様であるが、時間に対するプロファイルは異なり、2000 rpm の方が早い時刻に温度および圧力が下がったためと考えられる。またホルムアルデヒドの生成濃度に関しても、2000 rpm の方が 20%程低いものの、大きな違いはなかった。ゆえに、エンジン回転数、すなわち反応時間に関しては、今回の条件においてはそこまで大きな影響がないことが示された。

一方 IMEP が 2.5 MPa の条件の場合、1000 および 2000 rpm とともに、瞬間的にホルムアルデヒド濃度が立ち上がるものの、その後ほぼゼロで推移している。これは温度および圧力が高いために、高温酸化反応へ移行してしまった（ホルムアルデヒドが消費された）ことを表している。温度が 1000 K 以上で推移し、かつ圧力も 1~4 MPa と高いため、この条件では低温酸化反応のみを発生させることは難しいことがわかった。

図 6.9 に全エンジン運転範囲における低温酸化反応の成立範囲をマップ化した結果を示す。縦軸は IMEP、横軸はエンジン回転数である。カラーバーは、エンジン筒内温度および圧力が、図 2.11 のホルムアルデヒド生成マップにおけるホルムアルデヒド生成領域内に入っている時間、すなわち低温酸化反応による燃料改質が可能な時間とした。低回転低負荷ほど反応が可能な時間は長く、エンジン回転数が高くなるほど時間が短くなっている。また負荷が高いほど同様に時間が短くなっている。ここで第3章の低温酸化反応点火遅れ時間を考えると、気相の場合 10 ms 程度の点火遅れ時間になり、反応時間的にも成立範囲が限ら

れてくることがわかった。また高負荷条件ではそもそも温度と圧力が高く、低温酸化反応が成立する領域内に入ってこない。

この問題を解決する策として、膨張行程にプラスして排気行程を利用することを考える。図 6.10 に排気行程も利用した場合のエンジン運転範囲における低温酸化反応の成立範囲をマップ化した結果を示す。図 6.9 と比較し、反応時間が大幅に確保できていることがわかり、IMEP 2 MPa 以下の全範囲で 10 ms 以上の反応時間、すなわち低温酸化反応点火遅れ時間以上の時間を確保できることがわかった。しかしながら、この計算においては熱損失等を考慮していないため、排気行程においても温度および圧力は大きく下がらず、高負荷条件の一部では、未だに低温酸化反応が成立しない。それを解決するためには、排気管内も利用した低温酸化反応が必要である。排気管内においては熱損失により温度が下がり、それに伴い圧力も下がる。また NO<sub>x</sub> 浄化触媒までの距離があれば反応時間も稼ぐことができるため、十分に低温酸化反応を発現させることが可能であると考えられる。そのためには高温酸化反応に移行することなく、低温酸化反応のみを発現させる事が必要になるが、これは燃料噴霧の物理的点火遅れ時間をうまく活用し、また噴射タイミングをコントロールすることで可能となる。さらに、燃料液滴の存在をうまく利用すれば、さらに温度を下げることも可能である可能性もある。蒸発潜熱により液滴周りの温度、噴霧の内部および周囲の温度が下がる効果も期待できる。ただ、液滴周りは当量比が 1 になり、高温酸化反応を誘発する可能性も否めないため、綿密な制御が必要になる可能性が高い。

以上より、筒内温度、圧力環境が揃えば、十分に低温酸化反応による燃料改質をエンジン筒内で行うことが可能であることが示された。膨張行程だけでなく排気行程、さらには排気管内を使用することでエンジン運転範囲のほぼ全域をカバーすることが可能であると推察される。

#### 6.4.まとめ

エンジン筒内における燃料改質の実現可能性について、実験および数値計算を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) IMEP が 0.35 MPa の条件（比較的low負荷条件）においては、膨張行程における温度および圧力が比較的下がり 1000 K 以下となるが、IMEP が 2.5 MPa の条件においては温度圧力ともに高く低温酸化反応には適さない。
- (2) IMEP が 0.35 MPa の条件では、1000 および 2000 rpm とともに、60° ATDC から 180° ATDC の間で低温酸化反応による燃料改質が可能である。しかしながら反応時間が短いため、生成濃度は定常環境で低温酸化反応を起こさせた場合

の 1/5 程度であった。

- (3) 一方, IMEP が 2.5 MPa の条件では, 同クランク角において, 低温酸化反応は生じるものの, すぐにホルムアルデヒドが消費されてしまう (高温酸化反応) ことがわかった。
- (4) エンジン運転範囲における低温酸化反応の成立マップより, 低回転・低中負荷条件では低温酸化反応による燃料改質が可能である。
- (5) 中高回転, 低中負荷条件では反応時間確保のために, 排気行程も使用する必要がある, 排気行程の使用により十分な反応時間を確保できる可能性が示唆された。
- (6) 高負荷条件の場合, 温度および圧力が高く, エンジン筒内では低温酸化反応による燃料改質を行えない可能性が高く, 排気行程および排気管内での燃料改質および蒸発潜熱による温度低下利用を検討する必要がある。

表 6.1 エンジン筒内シミュレーション詳細条件

計算サイクル	ディーゼルサイクル
ボア/ストローク	φ112 x 130 mm
圧縮比	18
図示平均有効圧力	0.35 ~ 2.5 MPa
エンジン回転数	500 ~ 3000rpm
空気過剰率	1.5 ~ 3.0
EGR率	20%

表 6.2 エンジン筒内雰囲気気素反応計算詳細条件

Type		0D Closed Homogeneous Constant Pressure and Temperature
Time	s	筒内シミュレーションの履歴
Temperature	K	筒内シミュレーションの温度履歴
Equivalence ratio		0.1
Pressure	MPa	筒内シミュレーションの温度履歴
Volume	cm <sup>3</sup>	1
Fuel		n-Hexadecane (nC <sub>16</sub> H <sub>34</sub> )
Reaction model		LLNL C8-C16 n-Alkanes 2112 species, 8157 reactions



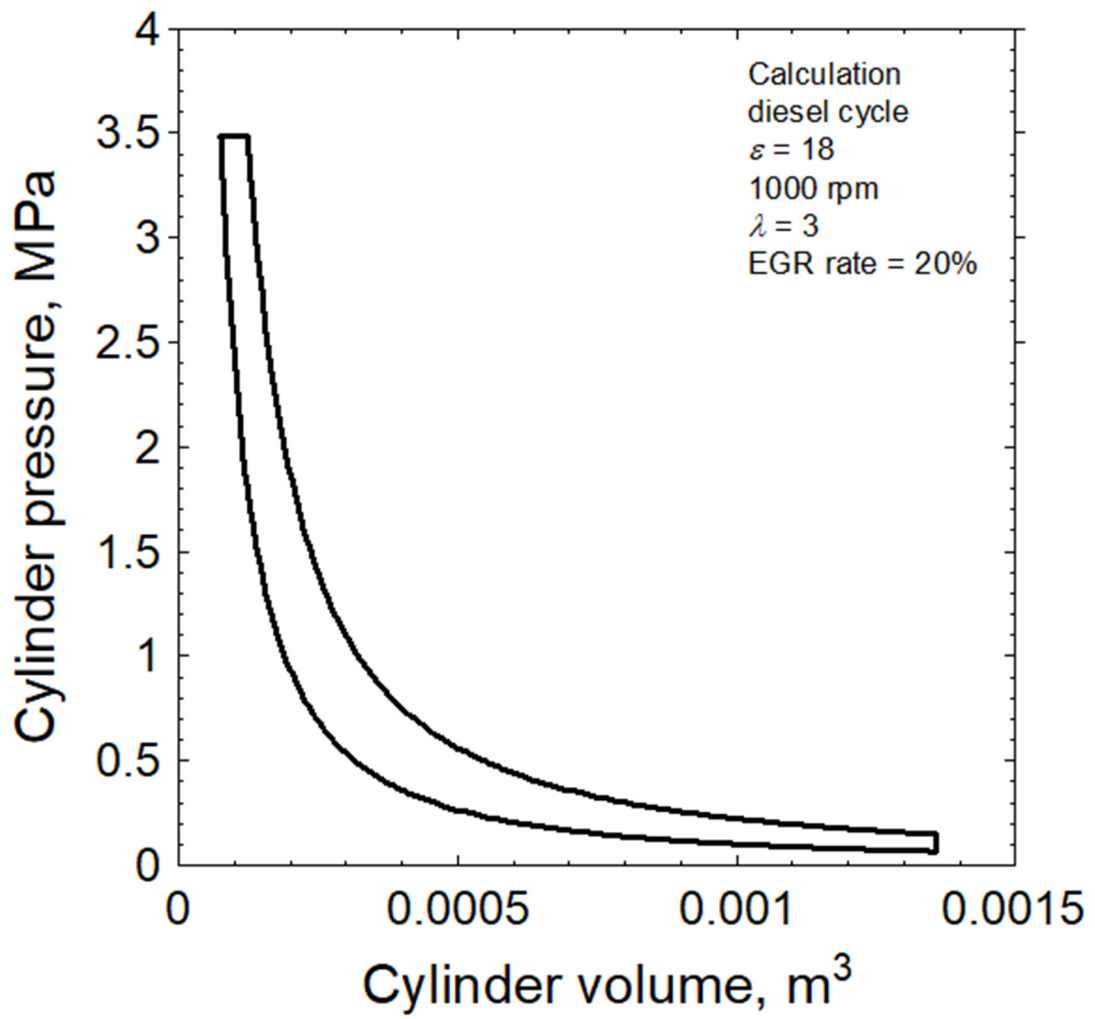


図 6.1 P-V 線図 (計算, IMEP = 0.35MPa)

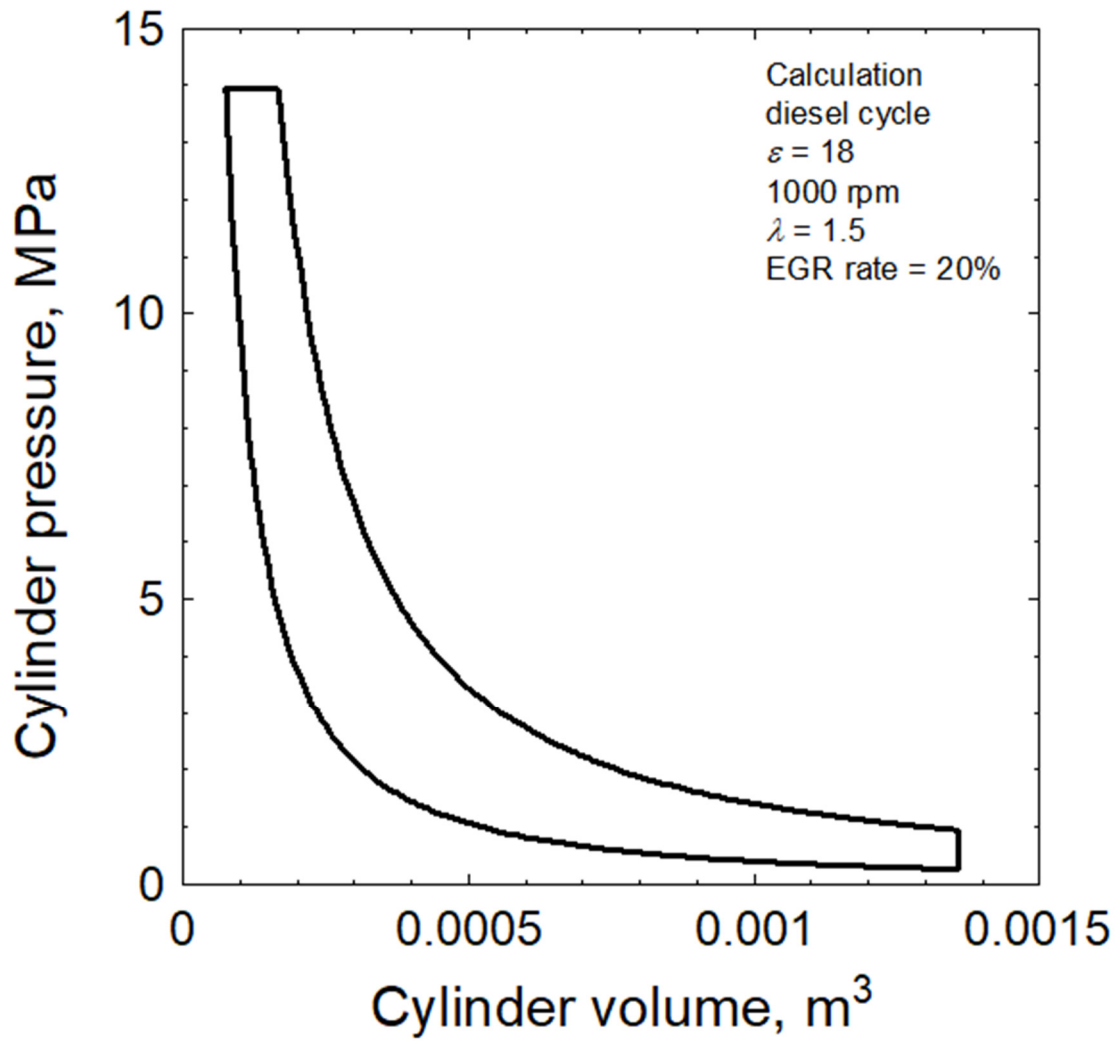


図 6.2 P-V 線図 (計算, IMEP = 2.5MPa)

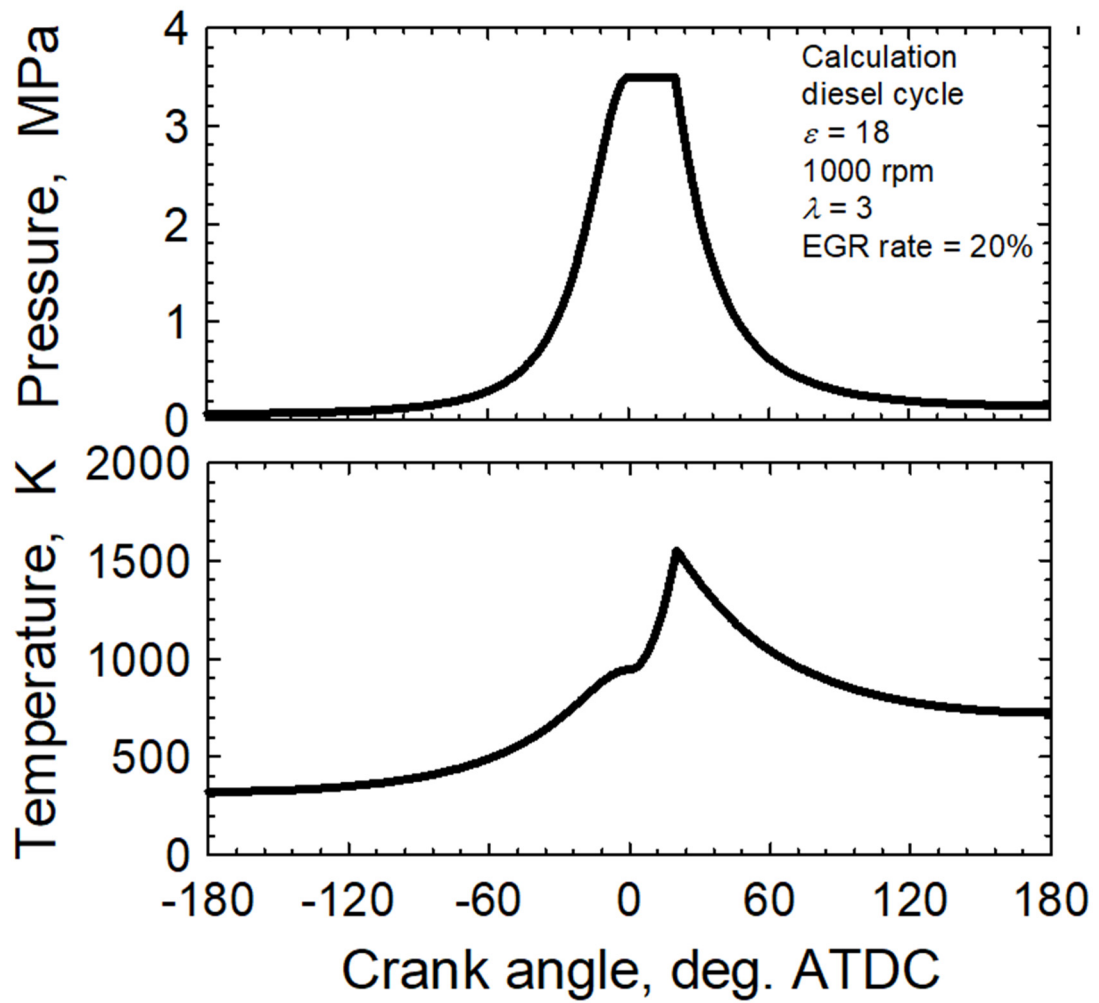


図 6.3 エンジン筒内圧力/温度履歴 (計算, IMEP=0.35MPa)

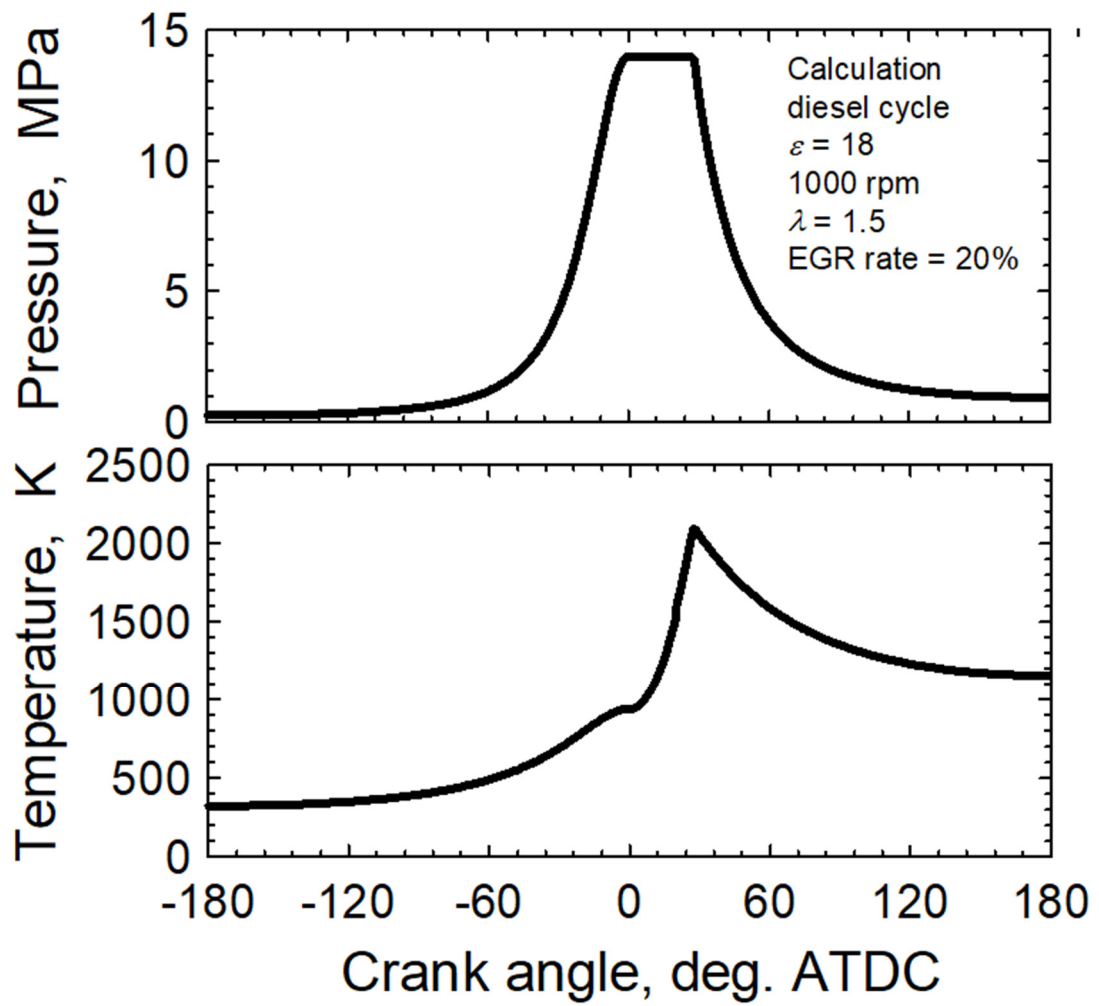


図 6.4 エンジン筒内圧力/温度履歴 (計算, IMEP=2.5MPa)

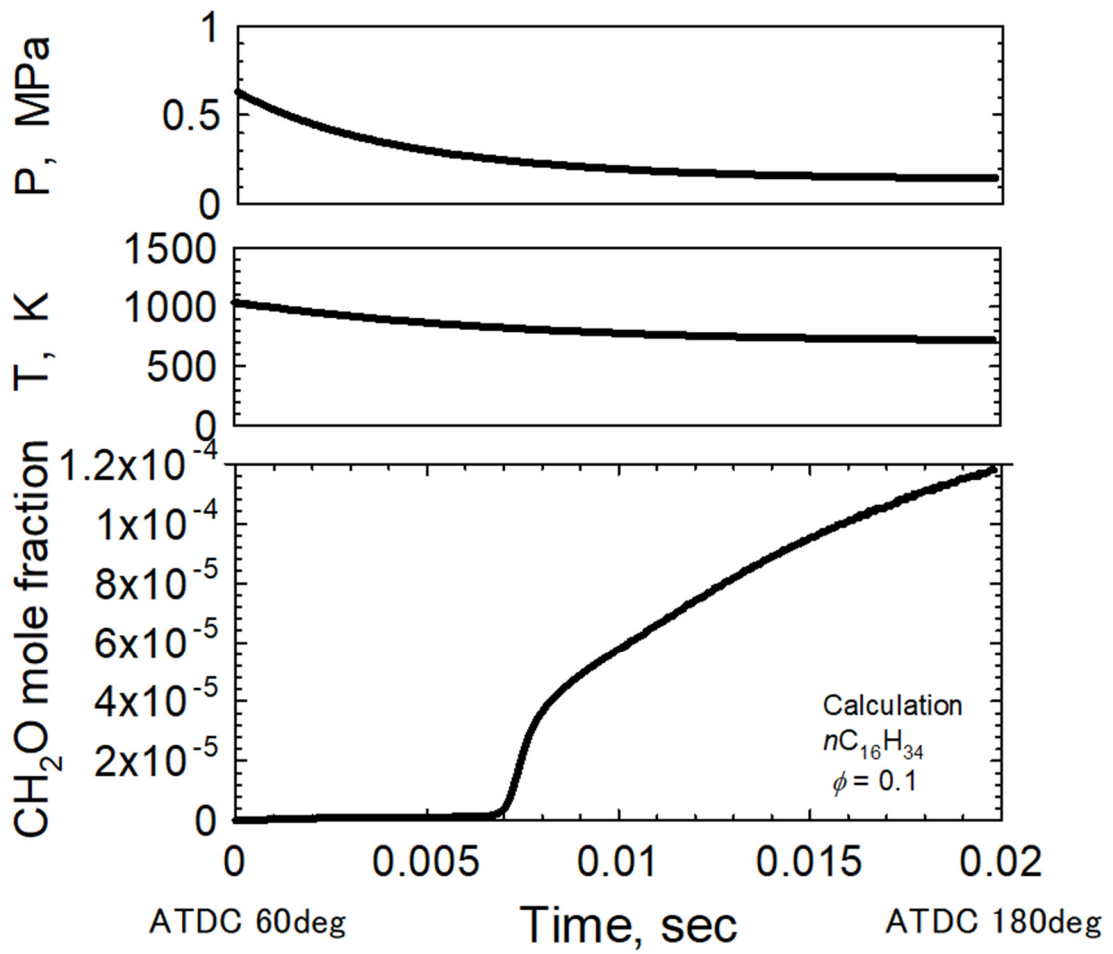


図 6.5 ホルムアルデヒド生成濃度 (計算, IMEP=0.35MPa, 1000rpm)

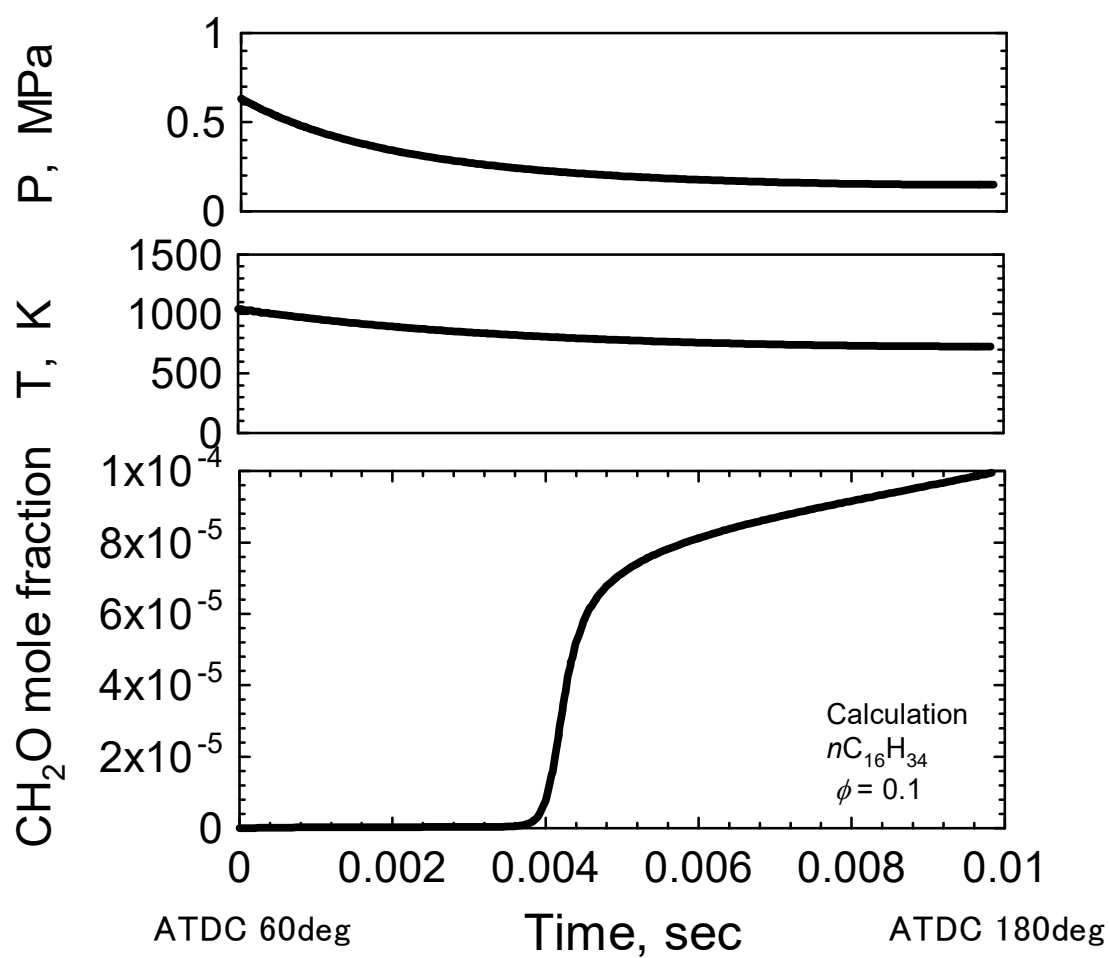


図 6.6 ホルムアルデヒド生成濃度 (計算, IMEP=0.35MPa, 2000rpm)

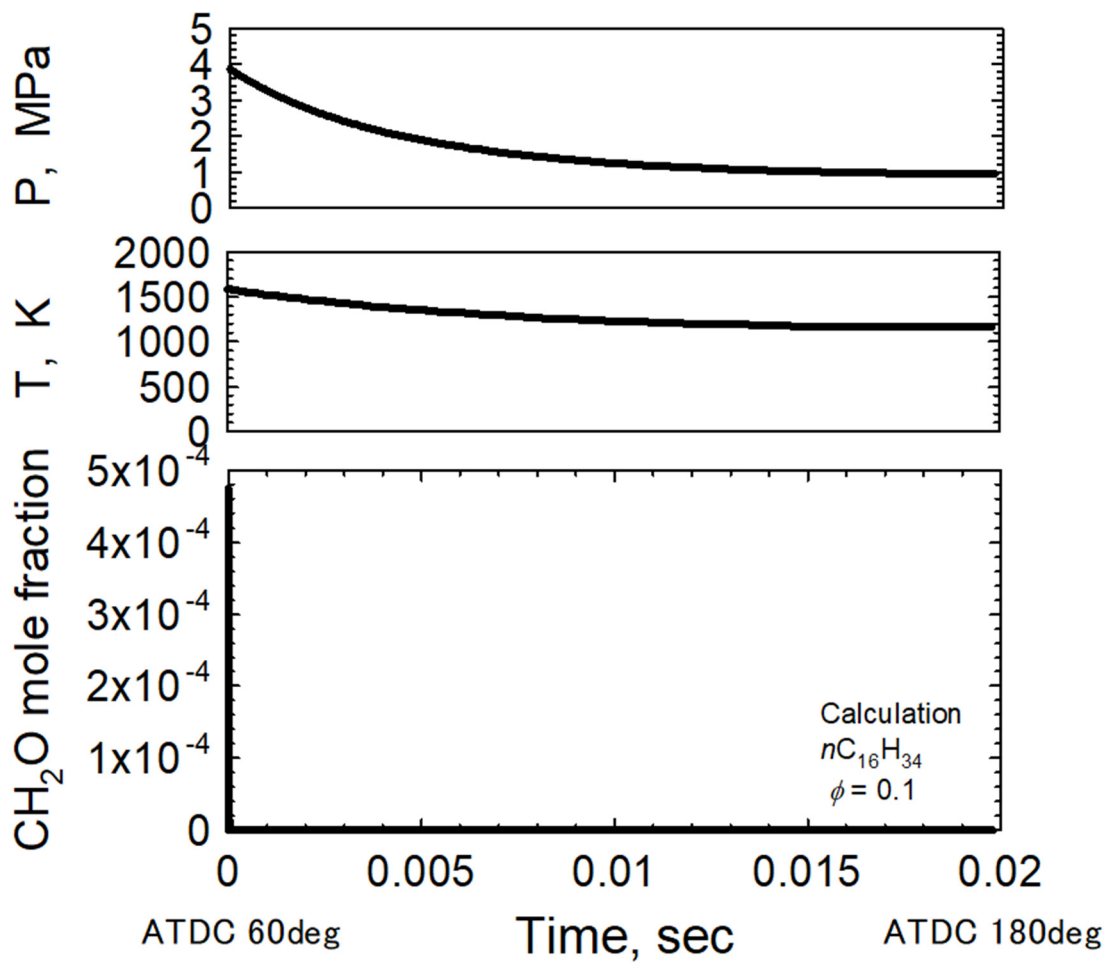


図 6.7 ホルムアルデヒド生成濃度 (計算, IMEP=2.5MPa, 1000rpm)

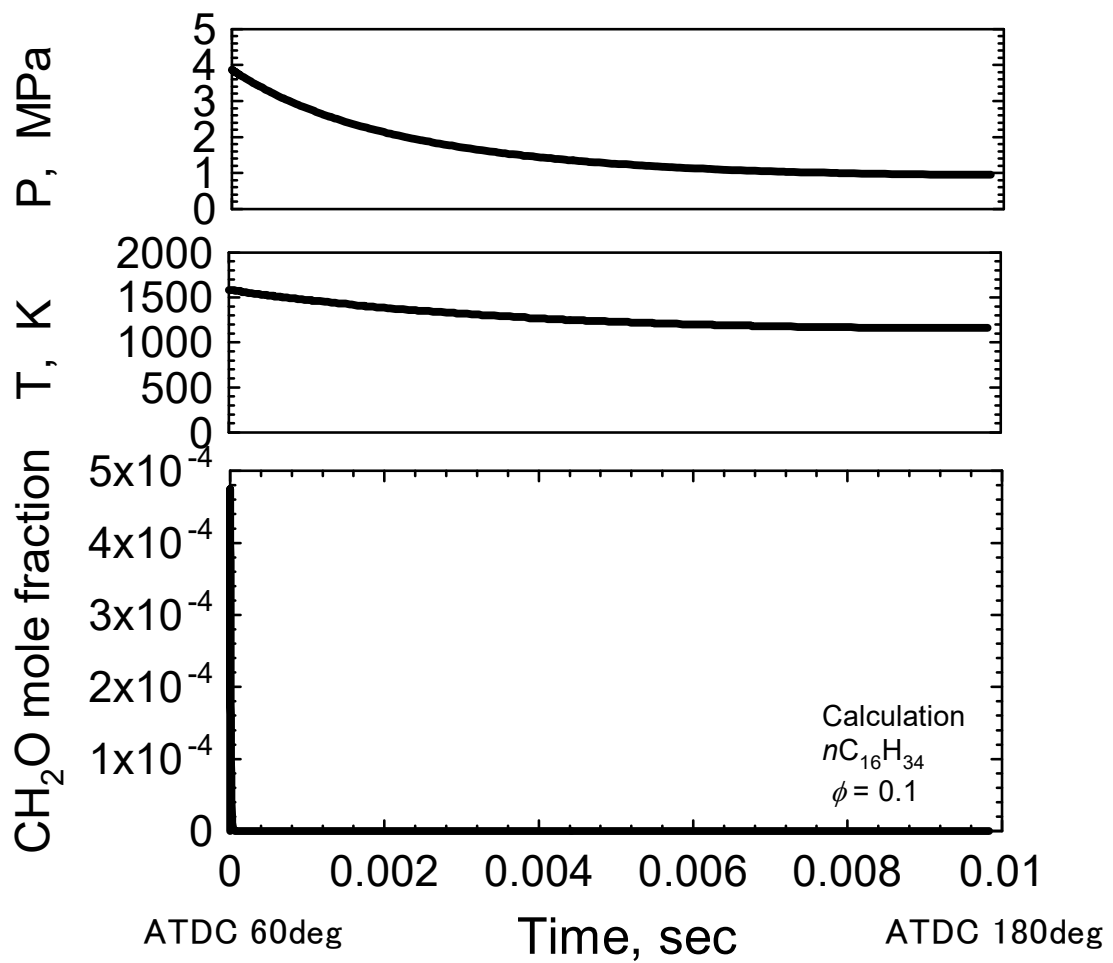


図 6.8 ホルムアルデヒド生成濃度 (計算, IMEP=2.5MPa, 2000rpm)



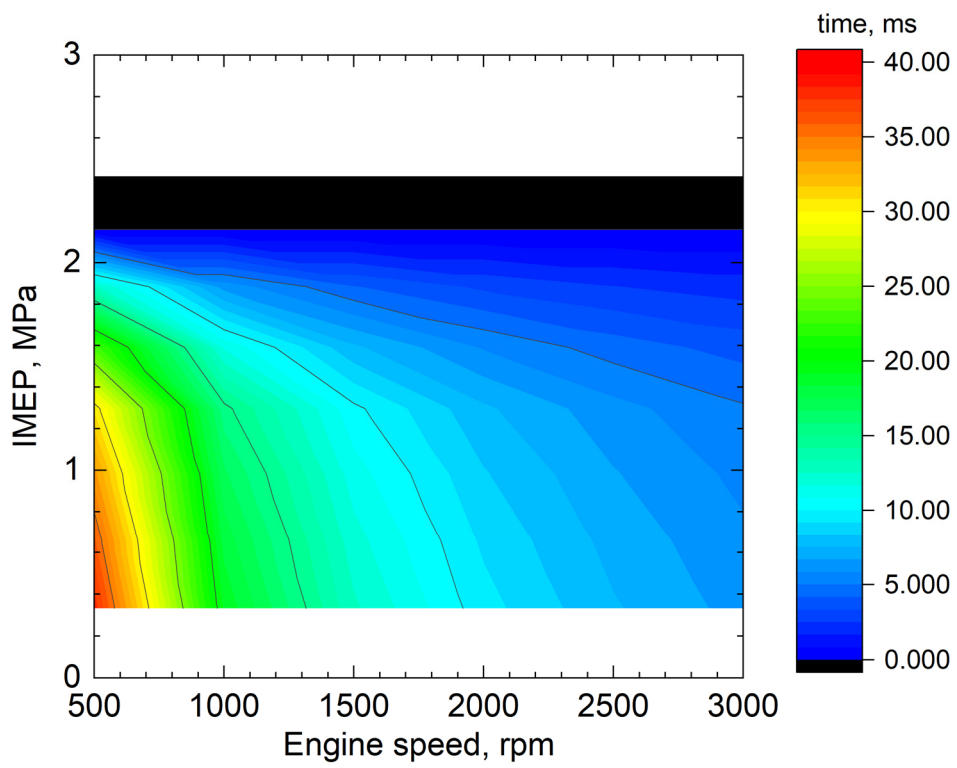


図 6.9 エンジン回転数および IMEP に対する低温酸化反応可能時間

(運転範囲における燃料改質成立領域, 膨張行程)

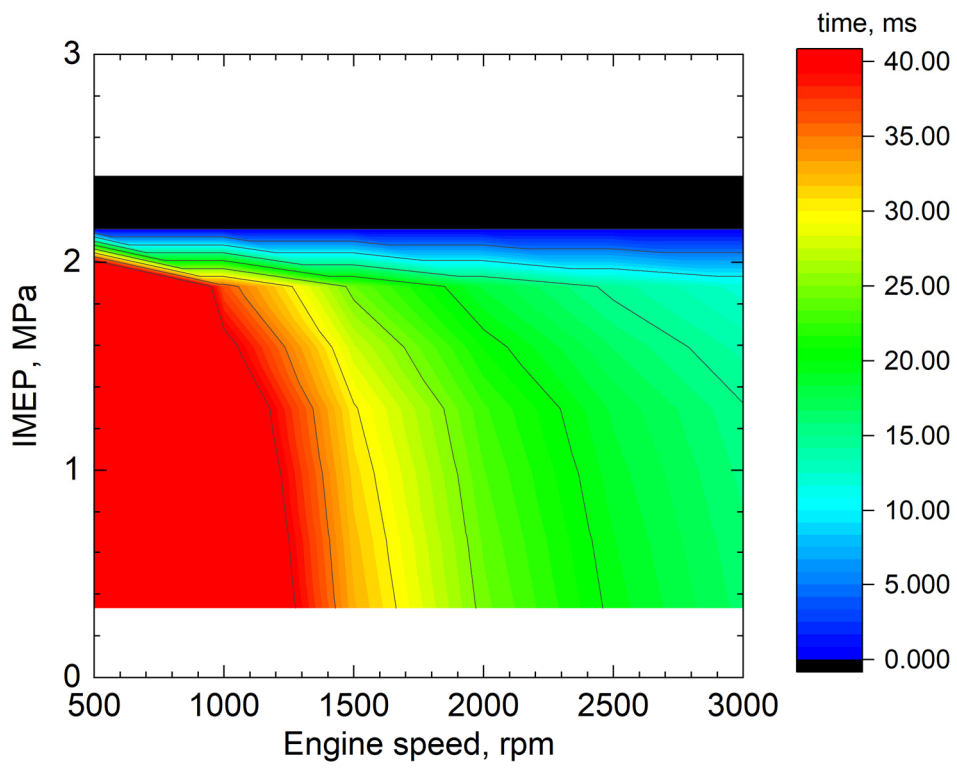


図 6.10 エンジン回転数および IMEP に対する低温酸化反応可能時間

(運転範囲における燃料改質成立領域, 膨張・排気行程)

## 第7章 結論

炭化水素燃料を低温酸化反応により改質し、ディーゼル機関排出ガスの NO<sub>x</sub> 浄化に利用することを試みた。ディーゼルエンジン筒内で燃料改質を行うことを想定し、実現に必要なキーポイントを実験と計算の両面から検討した。得られた成果を以下に示す。

- (1) 含酸素物質は当量比が低く圧力が 0.1~0.5 MPa 付近で最も収率が高くなることが素反応計算から明らかになった。また温度は 623~673K ほどで最も収率が高くなる傾向にあり、含酸素物質の収率は 40%ほどであった。低温酸化反応を定常的に維持することができれば、多量の含酸素物質を得られる可能性が示唆された。
- (2) 冷炎点火遅れ時間は熱炎点火遅れ時間と同様に、初期液滴直径と燃料種によって整理できることがわかった。また軽油も冷炎点火し、液滴直径が比較的大きい場合、軽油の冷炎点火遅れ時間は正ヘキサデカンで近似し、液滴直径が比較的小さい場合は正ヘプタンで近似できる可能性が示された。また実機の噴霧を想定した場合、液滴直径は十数  $\mu\text{m}$  程度であり、気相における点火遅れ時間が支配的である。
- (3) 熱炎（高温酸化反応）に移行させずに低温酸化反応を連続的に起こさせるためには、均一な温度分布と燃料濃度分布が必要である。この条件を実現する燃料改質器を設計・製作した。低温酸化反応生成物の成分分析を行った結果、ホルムアルデヒドといったアルデヒド類やメタノールなどのアルコール類など、含酸素物質が生成されることがわかった。素反応計算結果と比較すると、ホルムアルデヒドは計算よりも実験値が少ない傾向となり、メタノールは多くなる傾向となったが、これは酸化還元の平衡状態がメタノール側に移動していたと推察される。
- (4) 燃料改質ガスと触媒を用いた NO<sub>x</sub> 浄化実験では、正ヘキサデカン蒸気に対し、正ヘキサデカン改質ガスは触媒温度 473 K から 773 K の全領域で NO<sub>x</sub> 浄化性能が高くなり、最大 90%程度となることがわかった。また触媒活性化温度も下がる。軽油の場合も同様に、軽油改質ガスの方が NO<sub>x</sub> 浄化性能が高くなるが、ヘキサデカン改質ガスと比較すると、その絶対値は低い。これは芳香族炭化水素の影響により、低温酸化反応と触媒における NO<sub>x</sub> 浄化反応の両方が阻害されたためと考えられる。
- (5) 触媒温度が低い場合、アルコール類の NO<sub>x</sub> 浄化への寄与度が大きく、触媒温度が高い場合はアルデヒド類の NO<sub>x</sub> 浄化への寄与度が大きい可能性が示された。
- (6) 主機関の燃焼によって発生した NO<sub>x</sub> と改質燃料ガスの気相反応についても

検討した結果、低温酸化反応場に NO<sub>x</sub> が存在する場合、NO が NO<sub>2</sub> へと酸化される反応が起こることがわかった。また気相反応実験においては、NO が NO<sub>2</sub> に酸化されるのと同時に、NO と NO<sub>2</sub> 以外の物質へと変化する反応が起きることもわかった。

- (7) 主機関で発生した NO<sub>x</sub> を低温酸化反応場で改質燃料ガスと反応させてから還元触媒槽に導くと、触媒温度が 523 および 623K の場合、触媒表面反応のみで NO<sub>x</sub> 浄化を行う場合より約 10 ポイント NO<sub>x</sub> 浄化率が向上することがわかった。一方触媒温度が 723K の場合、逆に 10 ポイントほど NO<sub>x</sub> 浄化率が低下することがわかった。NO の酸化と NO, NO<sub>2</sub> 以外の物質による効果と考えられる。
- (8) 最高筒内圧力が低い場合は、膨張行程において 1000 K 以下の期間が多くなり、熱炎に至ることなく低温酸化反応を発生させることが可能であることがわかった。しかしながら機関の回転数によっては反応時間が非常に短くなるため、含酸素物質の収率が低くなる可能性がある。一方、最高筒内圧力が高い条件では、膨張行程においても筒内温度および圧力が高い状態であり、高温酸化反応に至る可能性が高いと示唆された。
- (9) エンジン運転範囲における低温酸化反応の成立マップより、低回転・低中負荷条件では低温酸化反応による燃料改質が可能であるが、中高回転、低中負荷条件では反応時間確保のために、排気行程も使用する必要があり、排気行程の使用により十分な反応時間を確保できる可能性が示唆された。しかしながら高負荷条件の場合、温度および圧力が高く、エンジン筒内では低温酸化反応による燃料改質を行えない可能性が高く、排気管内での燃料改質および蒸発潜熱による温度低下利用を検討する必要がある。

## 参考文献

- (1) 気候ネットワーク, よくわかる地球温暖化問題, 中央法規出版, p.48 (2009)
- (2) IEA / ETP ( Energy Technology Perspectives ) 2015 ,  
<https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2015>
- (3) <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-final-energy-demand-for-trucks-and-buses-by-fuel-2000-2021-and-2030-in-the-net-zero-scenario>
- (4) K. Akihama, Y. Takatori, K. Inagaki, S. Sasaki, et al., Mechanism of the Smokeless Rich Diesel Combustion by Reducing Temperature, SAE Technical Paper, 2001-01-0655 (2001)
- (5) 秋濱一弘,  $\phi$ -T マップとエンジン燃焼コンセプトの接点, 日本燃焼学会誌, Vol.56, No.178 (2014), pp. 291-297
- (6) 鈴木孝 他 36 名共著, クリーンディーゼル開発の要素技術動向, 株式会社 NTS (2008)
- (7) BorgWarner, On and Off-highway Commercial Vehicles Emissions Standards Booklet, [https://cdn.borgwarner.com/docs/default-source/default-document-library/on-and-off-highway-commercial-vehicles-emissions-standards.pdf?sfvrsn=30265b3d\\_8](https://cdn.borgwarner.com/docs/default-source/default-document-library/on-and-off-highway-commercial-vehicles-emissions-standards.pdf?sfvrsn=30265b3d_8)
- (8) 自動車技術ハンドブック編集委員会, 自動車技術ハンドブック パワートレイン編, (2005), pp.116-117, 社団法人自動車技術会
- (9) 梶原鳴雪 監修, ディーゼル車排ガスの微粒子除去技術, (2001),p.239, 株式会社シーエムシー
- (10) 内藤健太, 千林暁, ディーゼル排ガス浄化装置(DPF : Diesel Particulate Filter)の開発, 日新電機技報, Vol.57, No.1 (2012), pp37-38
- (11) Kitagawa, J., Hijikata, T., and Yamada, S., Electric Heating Regeneration of Large Wall-Flow Type DPF, SAE Technical Paper 910136 (1991)
- (12) 辜 敬之, ディーゼル車排出微粒子除去装置(DPF)の技術動向, 大気環境学会年会講演要旨集, Vol.41 (2000), pp.110-111
- (13) 大野一茂, 自動車用再結晶 SiC 多孔質体を用いたディーゼルパーティキュレートフィルタの性能に関する研究, (2006), pp. 1-12, 早稲田大学大学院理工学研究科
- (14) 横田久司 他共著 3 名, DPF の大型ディーゼルトラックへの適用実験(1), 大気環境学会誌, Vol.34, No.4 (1999), pp.299-309
- (15) Johnson Matthey, Diesel Particulate Filter DPF-BU Active, (2012), Johnson

Matthey product information

- (16) Hug filtersystems, Mobiclean R flame, Idling burner for regenerating diesel particulate filters, (2014), Mobiclean R flame product overview
- (17) Wan, Y. and Heng, W., Design and Experiment on Premixing Burner, Applied Mechanics and Materials, Vol. 505-506 (2014), pp. 297-300
- (18) Lue, D., Zhu, Z., Tan, P., and Hu, Z., Characterization of the Particle Emissions from Diesel Transit Bus Equipping Diesel Particulate Filter with Fuel Burner, Advanced Materials Research, Vol.864-867 (2014), pp 1386-1393
- (19) Fang, X., Mastbergen, D., and Paterson, C., Diesel Particulate Filter Burner System Modeling, Control and Diagnosis, SAE Technical Paper, 2011-01-2210 (2011)
- (20) Zelenka, P., Telford, C., Pye, D., and Birkby, N., Development of a Full-Flow Burner DPF System for Heavy Duty Diesel Engines, SAE Technical Paper, 2002-01-2787 (2002)
- (21) Sampath, M., Zheng, G., and Kotrba, A., Integration of Diesel Burner for Large Engine Aftertreatment using CFD, SAE Technical Paper, 2010-01-1946 (2010)
- (22) Paterson, C., Van Dyne, E., and Stanglmaier, R., Development of a Diesel Particulate Filter Burner Control System for Active Trap Regeneration, SAE Technical Paper, 2007-01-1064 (2007)
- (23) Lee, D., Kim, K., Cha, M., Lee, J. et al., Active Regenerative DPF Using a Plasma Assisted Burner, SAE Technical Paper, 2009-01-1926 (2009)
- (24) Kimura, M., Muramatsu, T., Kunishima, E., Namima, J. et al., Development of the Burner Systems for EPA2010 Medium Duty Diesel Vehicles, SAE Technical Paper, 2011-01-0295 (2011)
- (25) Kim, H., Lee, H., Lee, S., and Cho, G., Combustion Efficiency of a Plasma-Ignited Diesel Burner for DPF Regeneration, SAE Technical Paper, 2015-01-1010 (2015)
- (26) Okazoe, H., Shimizu, K., Watanabe, Y., Santiago, E. et al., Development of a Full-Flow Burner Regeneration Type Diesel Particulate Filter Using SiC Honeycomb, SAE Technical Paper, 960130 (1996)
- (27) Y. Takahashi, Y. Takeda, N. Kondo, M. Murata, Development of NOx Trap System for Commercial Vehicle -Basic Characteristics and Effects of Sulfur Poisoning, SAE Technical Paper, 2004-01-0580 (2004)
- (28) S. Sato, I. Tsumagari, Y. Takenaka, M. Hosoya, M. Shimoda, The Study of NOx Reduction Using Urea-SCR System for a Heavy-Duty Diesel Engine, in Proceedings of JSAE Annual Congress, 20045146 (2004)

- 
- (29) M. Hosoya, Y. Kawada, S. Sato, M. Shimoda, The Study of NO<sub>x</sub> and PM Reduction Using Urea Selective Catalytic Reduction System for Heavy Duty Diesel Engine, SAE Technical Paper, 2007-01-1576 (2007)
- (30) S. Sato, S. Sato, M. Hosoya, Improvement of Low-Temperature Performance of The NO<sub>x</sub> Reduction Efficiency on the Urea-SCR Catalysts, SAE Technical Paper, 2013-01-1076 (2013)
- (31) M. Iwamoto, N. Mizuno, H. Yahiro, K.C. Taylor, J. Blanco, IS. Nam, CH. Bartholomew, IS. Metcalfe, E. Iglesia, M. Sinev, D. Duprez, J. Armor, M. Misono, Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by Hydrocarbon in Oxidizing Atmosphere, Studies in Surface Science and Catalysis, No. 75 (1993), pp. 1285-1298
- (32) H. Hirabayashi, T. Furukawa, W. Koizumi, Y. Koyanagi, Y. Saitou, S. Tanaka, Development of New Diesel Particulate Active Reduction System for both NO<sub>x</sub> and PM Reduction, SAE Technical Paper, 2011-01-1277 (2011)
- (33) K. Hayashizaki, T. Jibiki, K. Inoue, Y. Koyanagi, S. Tanaka, H. Tongu, H. Hirabayashi, S. Sato, After-Treatment System of Medium Duty Engines Using Diesel Fuel as a Reducing Agent for NO<sub>x</sub> Reduction, SAE Technical Paper, 2018-01-0345 (2018)
- (34) Y. F. Tham, J. Y. Chen, R. W. Dibble, Development of a detailed surface mechanism for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ethanol on silver alumina catalyst, Proc. Combust. Inst. No. 32 (2009), pp. 2827-2833
- (35) S. J. Schmieg, B. K. Cho, S. H. Oh, Selective catalytic reduction of nitric oxide with acetaldehyde over NaY zeolite catalyst in lean exhaust feed, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 49-2 (2004), pp. 113-125
- (36) K. Shimizu, M. Tsuzuki, A. Satsuma, Effects of hydrogen and oxygenated hydrocarbons on the activity and SO<sub>2</sub>-tolerance of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for selective reduction of NO, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 71-1-2 (2007), pp. 80-84
- (37) 安東, 日本機械学会エンジンシステム部門ニューズレター, NO. 53 (2012), pp. 14-15
- (38) 飯島, エンジンにおける自着火, 日本燃焼学会誌, Vol.57, No.180 (2015), pp. 95-105
- (39) Z. Wang, L. Zhang, K. Moshhammer, et al., Additional chain-branching pathways in the low-temperature oxidation of branched alkanes, Combustion and Flame, Vol. 164 (2016), pp. 386-396
- (40) M. Tanabe, M. Kono, J. Sato, J. Koenig, C. Eigenbrod, F. Dinkelacher, H. J. Rath, Two Stage Ignition of n-Heptane Isolated Droplets, Combust. Sci. Technol., Vol.

- 108 (1995), pp. 103-119
- (41) H. J. Curran, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, G. V. Callahan, F. L. Dryer, Oxidation of Automotive Primary Reference Fuels at Elevated Pressures, Symposium (International) on Combustion, Vol.27-1 (1998), pp. 379-387
- (42) V. Nayagam, D. L. Dietrich, M. C. Hicks, F. A. Williams, Cool-flame extinction during n-alkane droplet combustion in microgravity, *Combustion and Flame*, Vol. 162 (2015), pp. 2140-2147
- (43) S. Wan, Y. Fan, K. Maruta, Y. Suzuki, Wall chemical effect of metal surfaces on DME/air cool flame in a micro flow reactor, *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 37 (2019), pp. 5655-5662
- (44) C.B. Reuter, W.S. Hee, J. Yiguang, Flame structure and ignition limit of partially premixed cool flames in a counterflow burner, *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 36 (2017), pp. 1513-1522
- (45) 三好, 燃焼の反応機構と反応素過程 (1) 概要, *日本燃焼学会誌*, Vol. 60, No. 191 (2018), pp. 41-48
- (46) C. K. Westbrook, W. J. Pitz, O. Herbinet, H. J. Curran, E. J. Silke, A Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism for n-Alkane Hydrocarbons from n-Octane to n-Hexadecane, *Combust. Flame*, Vol. 156-1 (2009), pp. 181-199, <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.07.014> LLNL-JRNL-401196
- (47) Miyoshi, KUCRS software library, revision 20211226m1, available from the author. See the web: <http://akrmys.com/KUCRS/> for update information.
- (48) H. Nagata, K. Ishii, S. Tomioka, M. Kono and J. Sato, Ignition Delay of Premixed Gases under Microgravity Conditions, *Microgravity Science and Technology*, Vol. 4 (1991), pp.117
- (49) H. Nomura, Y. Ujiie, J. Sato, Y. Marutani, H. Kawasaki and S. Yoda, Microgravity Experiments of Stationary Homogeneous Spray Formation and Combustion, *Microgravity Science and Technology*, Vol. 11 (1998), pp. 23
- (50) L. V. King: On the convection of heat from small cylinders in a stream of fluid: Determination of the convection constants of small platinum wires with applications to hot-wire anemometry, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, Vol. 214 (1914), pp. 509, DOI: 10.1098/rsta.1914.0023.
- (51) H. Nomura, T. Murakoshi, Y. Saganuma, Y. Ujiie, N. Hashimoto, H. Nishida, Microgravity Experiments of Fuel Droplet Evaporation in Sub- and Supercritical Environments, *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 36 (2017), pp. 2425-2432
- (52) T. Saitoh, S. Ishiguro, T. Niioka, An experimental study of droplet ignition characteristics near the ignitable limit, *Combustion and Flame*, Vol. 48 (1982), pp.



- 
- 27, DOI: 10.1016/0010-2180(82)90113-4.
- (53) M. Takei, T. Tsukamoto, T. Niioka, Ignition of blended-fuel droplet in high-temperature atmosphere, *Combustion and Flame*, Vol. 93 (1993), pp. 149, DOI: 10.1016/0010-2180(93)90089-L
- (54) D. B. Spalding, The combustion of liquid fuels, *Symposium (International) on Combustion*, Vol.4 (1953), pp. 847-864
- (55) W. E. Ranz, et. al., Evaporation from Drops Parts 1&2, *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 48 (1952), pp. 141-146
- (56) 渋谷亮, 津曲一郎, 細谷満, 小出敦, ディーゼル用小型バーナの研究, 自動車技術会学術講演会前刷り集, No.89-14 (2014), pp.1-4
- (57) 石田一男 滝本幸男, ジェットエンジン用蒸発形燃焼器の研究, 機械学会論文集, Vol.62, No.484 (1959), pp84-88
- (58) 小西誠一, 燃料工学概論, p.17, 裳華房(1991)
- (59) G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner, Jr., V. V. Lissianski, and Z. Qin, <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/>
- (60) M. Hori, N. Matsunaga, N. Marinov, W. Pitz, C. Westbrook, An Experimental and Kinetic Calculation of the Promotion Effect of Hydrocarbons on the NO-NO<sub>2</sub> Conversion in a Flow Reactor, *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 27 (1998), pp. 389-396

## 謝辞

本研究は、2019年度から2022年度までの4年間で、日本大学大学院生産工学研究科機械工学専攻 野村研究室において行った研究の成果をまとめたものである。

本研究を遂行するにあたり、多大なるご指導・ご鞭撻を賜りました日本大学教授 野村浩司先生に心より感謝申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、副査である日本大学教授 秋濱一弘先生、日本大学教授 今村幸先生にも数々のご指導を賜りました。心より感謝申し上げます。

また、氏家康成先生、山崎博司教授、菅沼祐介准教授にも、数多くのご助言を賜りましたこと、深く感謝申し上げます。

実験装置の製作にあたり、多大なるサポートを頂きました本学実習工場の石川誠司先生、岡本孝明先生、柄沢利浩先生、近藤政英先生、武井正先生に、心より感謝申し上げます。

共同研究者として、本研究をともに遂行して下さった、三阪遥氏、新海祥悟氏、佐野穂高氏に深く感謝申し上げます。

博士課程進学にあたり、多大なるご理解とご協力を賜りました日野自動車株式会社の下川清広氏、佐藤信也氏をはじめとする多くの方々に、この場をお借りして感謝申し上げます。

研究活動だけでなく、大変有意義な大学院生活を送ることができたのは、野村研究室をはじめ、氏家・山崎・秋濱・今村研究室の皆様のおかげです。心より感謝申し上げます。

素反応計算を行うにあたり、秋濱研究室所有の Chemkin-pro をお借りし、計算を実施いたしました。ここに感謝申し上げます。

最後に、陰ながら支えてくれた両親と妻、娘に感謝いたします。

齋藤 郁