

ガソリンサロゲート詳細反応機構の構築*

三好 明¹⁾ 酒井 康行²⁾

Construction of a Detailed Kinetic Model for Gasoline Surrogate Mixtures

Akira Miyoshi Yasuyuki Sakai

Gasoline surrogate mixtures consisting of five components, isooctane (branched-chain alkane), *n*-heptane (straight-chain alkane), methylcyclohexane (cyclic alkane), toluene (aromatic), and diisobutylene (alkene), were proposed and a corresponding detailed chemical kinetic model for combustion, SIP-Gd1.0 (SIP gasoline surrogate detailed kinetic model revision 1.0), has been constructed. The mechanism well reproduces the ignition delay times measured by shock tubes and laminar premixed flame propagation velocities of air-mixtures of each component, two and three components mixtures (PRF and TRF), and five-component surrogate mixtures corresponding to JIS 2nd grade gasoline ("regular") S5R and 1st grade gasoline ("high-octane") S5H.

KEY WORDS: Heat engine, Spark ignition engine, Combustion analysis, Chemical kinetic analysis (A1)

1. まえがき

ガソリンエンジンの高効率化において、実ガソリンの火炎伝播や自着火を正確に予測することのできる詳細反応機構の開発は重要な意義を持っている。本研究では SIP「革新燃焼技術」ガソリン燃焼チーム⁽¹⁾で提案され、実際に燃焼試験に用いられている 5 成分サロゲート燃料の詳細反応機構を構築した。このサロゲート混合物は、適切な混合比において市場のレギュラーおよびハイオクガソリンの着火性⁽²⁾と火炎伝播速度⁽³⁾をほぼ再現することが報告されている。

2. 計算手法

反応計算には Chemkin Pro⁽⁴⁾あるいは Chemkin-II⁽⁵⁾パッケージとこれに含まれる senkin⁽⁶⁾および premix⁽⁷⁾を用いた。断熱火炎温度と既燃組成の初期値は CEA2⁽⁸⁾を用いて計算した。反応素過程の量子化学計算には Gaussian 09⁽⁹⁾および Molpro 2015.1⁽¹⁰⁾を用い、変分型遷移状態理論計算と RRKM 計算には gpop⁽¹¹⁾および ssumes⁽¹²⁾を用いた。

3. サロゲート燃料成分とベース反応機構

SIP サロゲート燃料の成分および、レギュラーとハイオクガソリンに対応する混合比率を表 1 にまとめる。サロゲート燃料として実際に使用された混合物ではジイソブチレンが用いられているが、詳細反応機構中では 2,4,4-トリメチル-1-ペン

Table 1 Composition and octane numbers of the SIP common gasoline surrogate mixtures

Constituent	S5R ^{a)}		S5H ^{a)}	
	vol%	mol%	vol%	mol%
isooctane (C ₈ H ₁₈) ^{b)}	29.0	23.8247	31.0	24.7040
<i>n</i> -heptane (C ₇ H ₁₆)	21.5	19.9032	10.0	8.9797
methylcyclohexane (C ₇ H ₁₄)	5.0	5.3173	5.0	5.1578
diisobutylene (C ₈ H ₁₆) ^{c)}	14.0	12.1247	14.0	11.7611
toluene (C ₇ H ₈)	30.5	38.8301	40.0	49.3974
RON	90.8		100.2	
MON	82.9		88.8	

^{a)} "S5R" and "S5H" stand for the SIP common surrogate mixture corresponding to "regular" (JIS 2nd grade) and "high-octane" (JIS 1st grade).

^{b)} 2,2,4-trimethylpentane.

^{c)} Approximately 4:1 mixture of 2,4,4-trimethyl-1-pentene and 2,4,4-trimethyl-2-pentene.

テンで代表しており、成分炭化水素の着火性の検証においては 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンが用いられている。本研究の反応機構の出発点となるベース反応機構は、KUCRS⁽¹³⁻¹⁷⁾を用いてトルエンを除く 4 種の燃料について生成した反応機構に Sakai ら⁽¹⁸⁾によるトルエンの酸化反応モデルを結合することで生成した。これにさらに Curran のグループのモデル^(19,20)に含まれる C₃-C₄ 不飽和化学種の反応を追加した。本研究で構築した反応機構 (化学種数 1761 反応素過程数 5802) を以下では SIP-Gd1.0 (SIP gasoline surrogate detailed kinetic model revision 1.0) と略記する。

* 2017 年 6 月 6 日受理。2017 年 5 月 25 日 自動車技術会春季学術講演会において発表。

1) 広島大学 (739-8527 東広島市鏡山 1-4-1)
(E-mail: akiramys@hiroshima-u.ac.jp)

2) 福井大学 (910-8507 福井市文京 3-9-1)

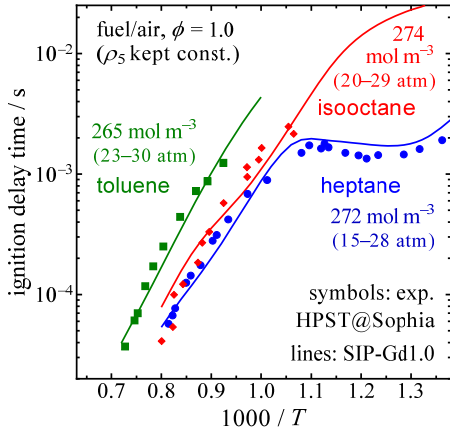


Fig. 1. Ignition delay times measured by the high-pressure shock tube at Sophia University (HPST@Sophia) and those simulated by the proposed surrogate mechanism SIP-Gd1.0 for the stoichiometric air mixtures of fuel components, isooctane, heptane, and toluene.

4. 成分炭化水素の燃焼特性

サロゲート燃料の成分のうち、一次標準燃料 (PRF: primary reference fuel) の成分であるイソオクタンと *n*-ヘプタンの着火特性について、これまでに検証⁽¹⁴⁾ 結果を報告している。こ

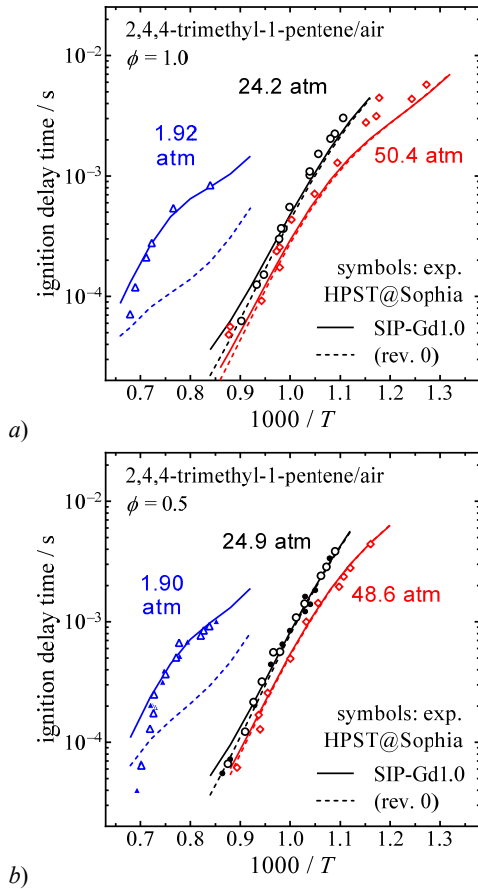
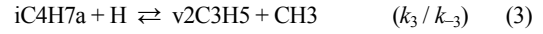
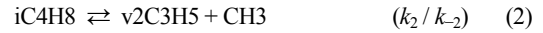


Fig. 2. Comparison of the experimental ignition delay times and kinetic simulations by the surrogate mechanism SIP-Gd1.0 for the 2,4,4-trimethyl-1-pentene / air mixtures a) with equivalence ratio, $\phi = 1.0$ and b) $\phi = 0.5$.

れらを含めたトルエン標準燃料 (TRF: toluene reference fuel) の成分であるイソオクタン, *n*-ヘプタン, トルエンと空気の当量混合気の着火遅れ時間を, 衝撃波管による測定結果⁽²¹⁾ と比較したものを図 1 に示す. トルエンを含めて反応機構は実験値をよく再現していることがわかる. ここで示した実験値は圧力一定ではなく密度一定の条件で温度を変化させたものであり, 圧力一定の場合とは異なることに注意されたい.

ジイソプチレンの主成分である 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンと空気の混合気体の着火遅れ時間を図 2 に示す. ベース反応機構 (rev. 0) では高圧 (~24 および ~50 atm)・低温の着火遅れ時間は良く再現するものの, 低圧 (~1.9 atm)・高温の着火遅れ時間を著しく過小評価している. このため反応経路解析と感度解析を行い, 以下の反応が重要であることを突き止めた.



MRSDCI+Q/aug-cc-pVQZ レベルの量子化学計算の結果から計算された反応速度定数の温度・圧力依存性を図 3 に示す. 反応速度定数は 1~100 atm の圧力範囲で強い圧力依存性を示すことがわかる. 類似の反応でやはり圧力依存性が強いと思われる以下の反応 (4)~(6) についても同様な計算を行った.

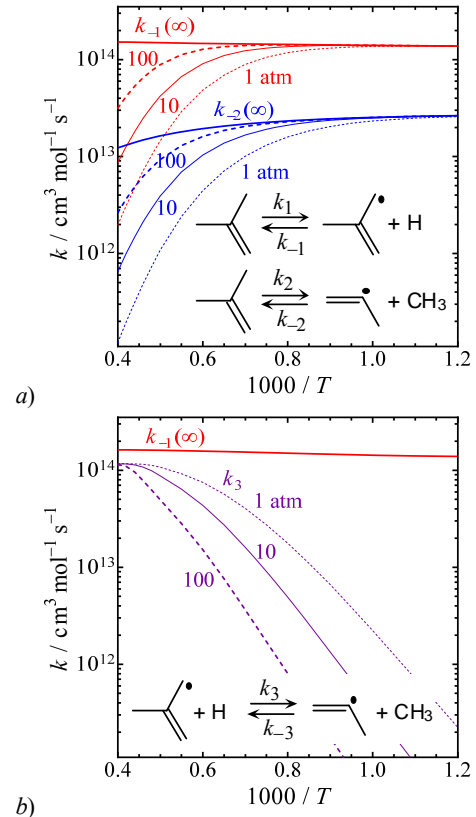


Fig. 3. Pressure and temperature dependence of the calculated rate coefficients for reactions (1) through (3). The infinite signs (∞) indicate the high-pressure limiting rate coefficients.

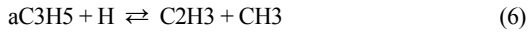


図 2 の実線に示すように修正後の反応機構は定圧・高温を含めて実験値をよく再現している。同様な比較をメチルシクロヘキサン-空気混合気について行ったものを図 4 に示す。反応機構は修正を必要としていないと考えられる。

予混合層流火炎伝播速度の実験値と計算値⁽²²⁻³⁵⁾を比較したものを図 5 に示す。実験値は比較的低圧、常温よりやや高温程度に限定されるが、反応機構は実験結果をよく再現している。ジイソブチレンについては層流火炎伝播速度の測定値は報告されていない。

5. 混合燃料の燃焼特性

衝撃波管を用いて計測された PRF および TRF の着火遅れ時間を図 6 に示す。オクタン価 80~100 程度の範囲にある燃料の着火遅れ時間の差は小さく明瞭ではないが、オクタン価に対応した着火遅れ時間の変化は見られる。図 7 に示したように層流火炎伝播速度の差も小さいが、オクタン価が高いほど火炎伝播速度が小さくなる傾向を見ることができ、これらのいずれの傾向も詳細反応モデルによって、よく再現されていると考えられる。TRF については実ガソリンとの層流火炎伝播速度の一致はよいことが報告されている。

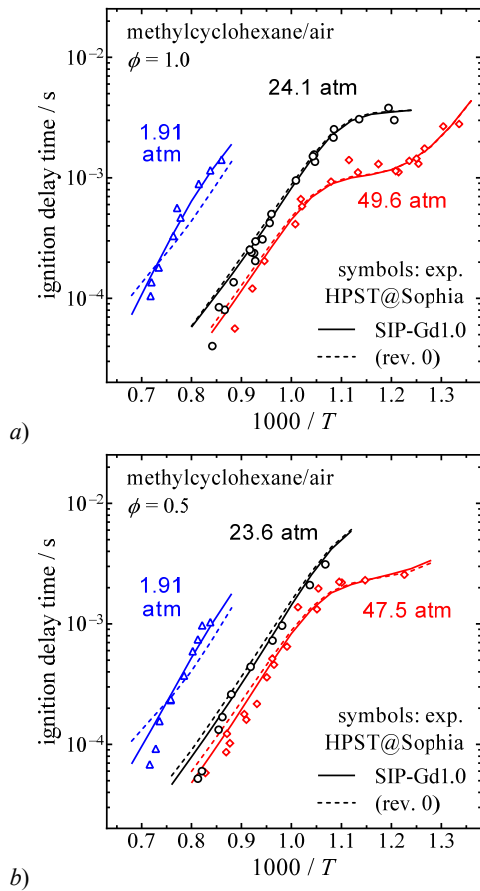


Fig. 4. Experimental and simulated ignition delay times for the methylcyclohexane / air mixtures a) $\phi = 1.0$ and b) $\phi = 0.5$.

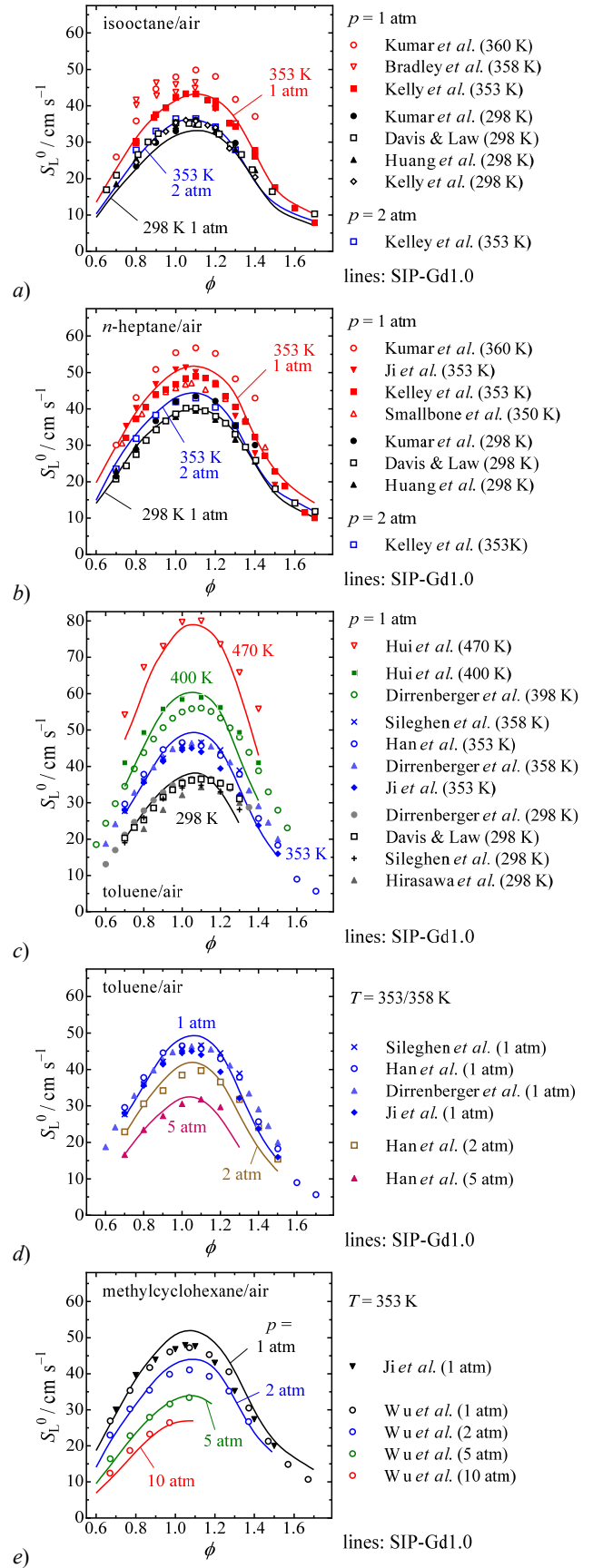


Fig. 5. Comparison of experimental and simulated laminar premixed burning velocities of air mixtures of a) isooctane, b) n-heptane, c),d) toluene, and e) methylcyclohexane.

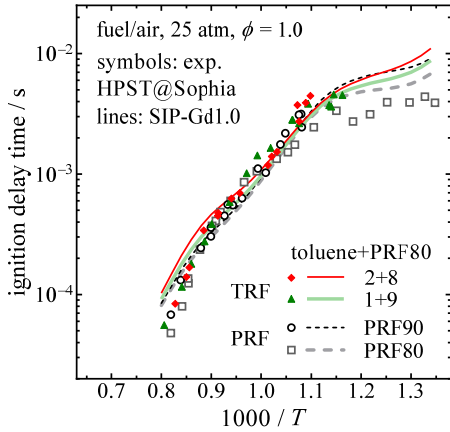


Fig. 6. Ignition delay times of the stoichiometric air mixtures of PRF and TRF.

6. サロゲート混合燃料の燃焼特性

表1に示した混合比のサロゲート燃料 (S5RおよびS5H) の当量比 1.0 および 0.5 の着火遅れ時間の衝撃波管による測定値と、反応機構を用いた計算値を図 8 に比較する。"extended ST" は、高圧部を拡張した衝撃波管による測定値である⁽²¹⁾。高圧かつ低温の領域で定容反応計算との乖離が見られる。衝撃波管の非理想性によるものである可能性もあるため、これについては今後、さらに詳細を検討する必要があると考えられる。

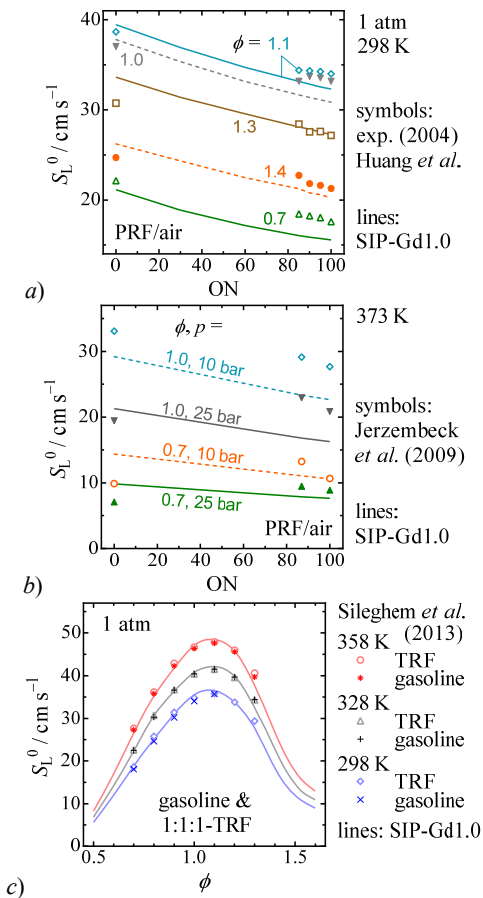


Fig. 7. Laminar premixed burning velocities of a), b) PRF and c) TRF.

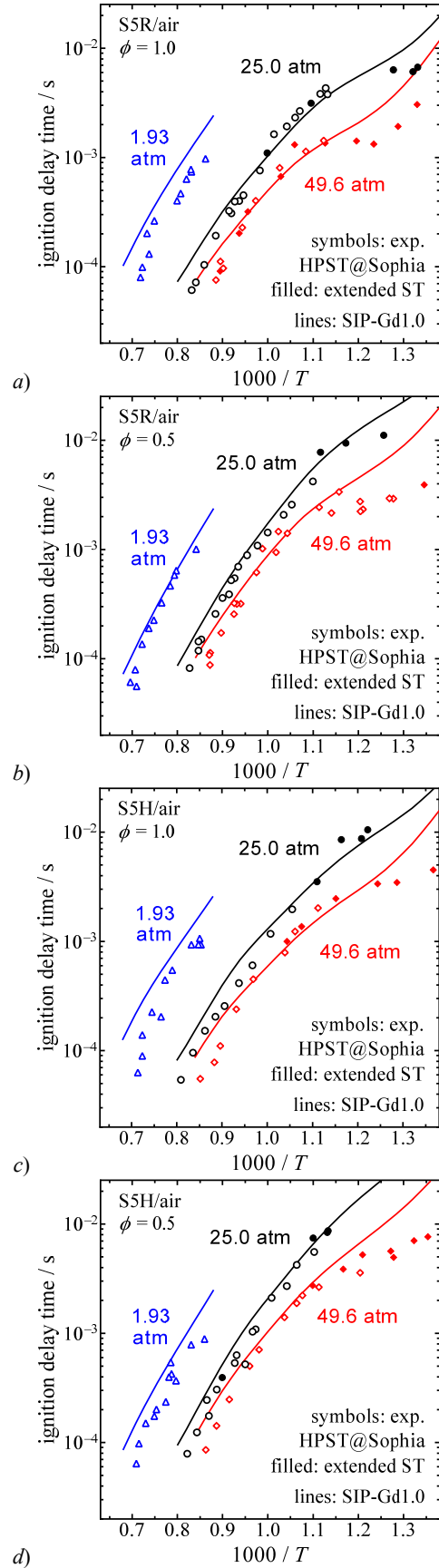


Fig. 8. Ignition delay times of the air mixtures of a) S5R $\phi = 1.0$, b) S5R $\phi = 0.5$, c) S5H $\phi = 1.0$, d) S5H $\phi = 0.5$. "extended ST" indicates the shock tube with extended high-pressure section.

しかしながら、それ以外の温度・圧力領域では反応モデルはほぼ満足できる結果を与えている。

S5R および S5H の層流火炎伝播速度を図9にまとめる。大阪府立大の測定結果⁽³⁾とも、おおむねよく一致している。ブタンを燃料とした計算結果⁽³⁶⁾と基本的に同じ温度依存性と圧力依存性がみられる。おおむね900 K程度より高温の火炎伝播速度の計算では計算上のアーテファクト⁽³⁶⁾と見られる現象が観測された(図9c, 9d)。

7. まとめ

イソオクタン(分岐鎖アルカン), *n*-ヘプタン(直鎖アルカン), メチルシクロヘキサン(環状アルカン), トルエン(芳香族), ジ

イソブチレン(アルケン) から構成される5成分ガソリンサロゲート燃料の燃焼の詳細反応機構を構築した。反応機構は成分炭化水素, 2-3成分混合物 (PRF, TRF), 5成分サロゲート (S5R, S5H) の着火遅れ時間と層流火炎伝播速度を良好に再現することを検証した。

謝辞

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議のSIP(戦略的イノベーション創造プログラム)「革新的燃焼技術」(管理人: JST)によって実施された。反応機構を検証するために、公表前に着火遅れ時間の測定結果を提供して頂いた、上智大学の高橋和夫准教授、茨城大学の田中光太郎准教授と金野満教授、層流火炎伝播速度の測定値を提供して頂いた、大阪府立大学の片岡秀文助教と瀬川大資教授に謝意を表す。

参考文献

- (1) 横森 剛, 松田 昌祥, 飯田 訓正, 浦田 泰弘, 横尾望, 中田 浩一: 高効率ガソリンエンジンのためのスーパーリーンバーン研究, 自動車技術会 2016 年春季大会学術講演会予稿集, No.59-16, pp1413-1418, 20165267 (2016).
- (2) 田中光太郎, 岡田寛也, 小山貴久, 金野満: 急速圧縮装置を用いた日本の実用ガソリンの自着火機構に関する研究, 自動車技術会論文集 2016, Vol.47, No. 3, 679-684 (2016).
- (3) 松井 良介, 植阪 弘和, 土井 翔太, 松浦 聖満, 柴田 悟志, 片岡 秀文, 瀬川 大資: ガソリンサロゲート燃料の層流燃焼速度に及ぼす当量比の影響, 第27回内燃機関シンポジウム講演論文集, 講演番号 15 (2016).
- (4) CHEMKIN Pro 15151, ANSYS Reaction Design: San Diego, 2016.
- (5) R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. Miller : Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics, Sandia Report, SAND89-8009B•UC-706 (1995).
- (6) A. E. Lutz, R. J. Kee, and J. A. Miller : SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics With Sensitivity Analysis, Sandia Report, SAND87-8248•C-401 (1995).
- (7) R. J. Kee, J. F. Grcar, M. D. Smooke and J. A. Miller: A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames, Sandia Report, SAND85-8240•UC-4 (1995).
- (8) S. Gordon and B. J. McBride: Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition and Applications, NASA Reference Publication 1311 (1996).
- (9) Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- (10) MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, W. Györfy, D. Kats, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov,

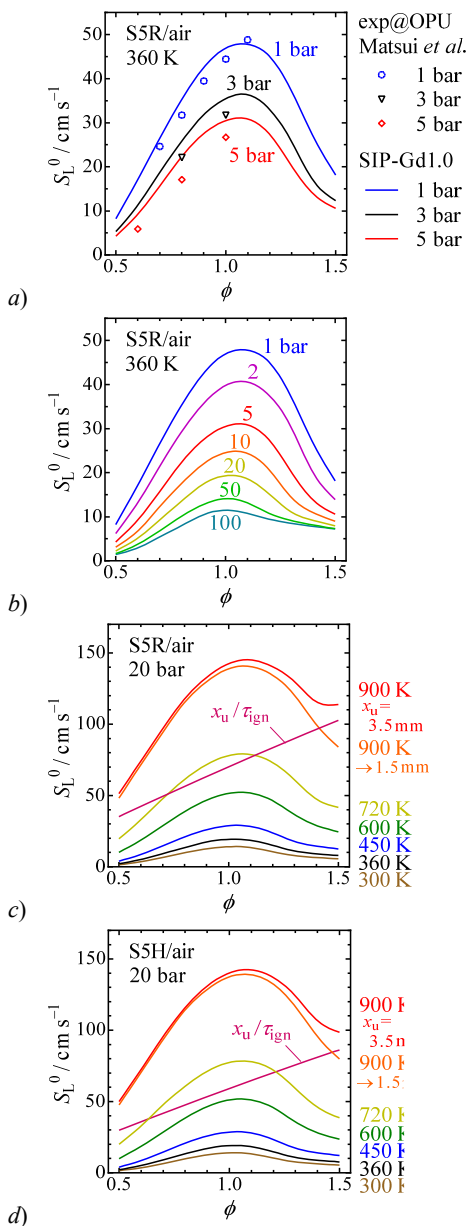


Fig. 9. Laminar premixed burning velocities of S5R and S5H. Symbols denote experimental data measured at Osaka Prefectural University (exp@OPU).

- G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardtsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O' Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and M. Wang, see <http://www.molpro.net>. (参照 2017.03.31)
- (11) A. Miyoshi, GPOP software, rev. 2013.07.15m7, available from the author. See <http://akrmys.com/gpop/>. (参照 2017.03.31)
- (12) A. Miyoshi, SSUMES software, rev. 2014.05.20m2, available from the author. See <http://akrmys.com/ssumes/>. (参照 2017.03.31)
- (13) 三好 明 : 燃焼詳細反応機構自動生成システムの開発, 自動車技術会論文集, Vol.36, No.5, p.35–40, #20054742 (2005).
- (14) A. Miyoshi : KUCRS – Detailed Kinetic Mechanism Generator for Versatile Fuel Components and Mixtures, Proceedings of the 8th International Conference on Modeling and Diagnostics for Advanced Engine Systems (COMODIA), July 23–26, Fukuoka, Japan, paper #OS3-1 (2012).
- (15) A. Miyoshi : KUCRS software library, revision 20110107m6, available at <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/KUCRS/>. The system uses THERM program⁽²⁾ for thermodata generation. (参照 2017.03.31)
- (16) E. R. Ritter and J. W. Bozzelli : THERM: Thermodynamic Property Estimation for Gas Phase Radicals and Molecules, *Int. J. Chem. Kinet.*, Vol.23, p.767–778 (1991).
- (17) A. Miyoshi : Systematic computational study on the unimolecular reactions of alkylperoxy (RO₂), hydroperoxyalkyl (QOOH), and hydroperoxyalkylperoxy (O₂QOOH) radicals, *J. Phys. Chem. A.*, Vol.115, p.3301–3325 (2011).
- (18) Y. Sakai, A. Miyoshi, M. Koshi and W. J. Pitz : A Kinetic Modeling Study on the Oxidation of Primary Reference Fuel-Toluene Mixtures Including Cross Reactions between Aromatics and Aliphatics, *Proc. Combust. Inst.*, Vol.32, p.411–418 (2009).
- (19) D. Healy, D.M. Kalitan, C.J. Aul, E.L. Petersen, G. Bourque, and H. J. Curran : Oxidation of C1–C5 Alkane Quinternary Natural Gas Mixtures at High Pressures, *Energy and Fuels*, Vol.24, No.3, p.1521–1528 (2010).
- (20) D. Healy, M.M. Kopp, N.L. Polley, E.L. Petersen, G. Bourque, and H.J. Curran : Methane/*n*-Butane Ignition Delay Measurements at High Pressure and Detailed Chemical Kinetic Simulations, *Energy and Fuels*, Vol.24, No.3, p.1617–1627 (2010).
- (21) 松井梨紗子, 内田栄治, 長島広貴, 高橋和夫 : 加熱型高圧衝撃波管によるガソリンサロゲート着火遅れの高温領域計測と SIP 反応モデルの検証, 平成 28 年度衝撃波シンポジウム, 講演番号 1B1-3, 2017 年 3 月 8-10 日, 横須賀.
- (22) E. Ranzi, A. Frassoldati, R. Grana, A. Cuoci, T. Faravelli, A. P. Kelly and C. K. Law, *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol.38, p.468–501 (2012).
- (23) K. Kumar, J. E. Freeh, C. J. Sung and Y. Huang, *J. Propulsion Power*, Vol.23, p.428–436 (2007).
- (24) D. Bradley, R. A. Hicks, M. Lawes, C. G. W. Sheppard, R. Woolley, *Combustion and Flame*, Vol.115 p.126–144 (1998).
- (25) A. P. Kelley, W. Liu, Y. X. Xin, A. J. Smallbone and C.K. Law, *Proc Combust Inst.*, Vol.33, p.501-508 (2011).
- (26) S. G. Davis and C. K. Law, *Combust Sci. Technol.*, Vol.140, p.427-449 (1998).
- (27) Y. Huang, C.J. Sung and J.A. Eng, *Combust. Flame*, Vol.139, p.239–251 (2004).
- (28) C. Ji, E. Dames, Y. L. Wang, H. Wang, F. N. Egolfopoulos, *Combustion and Flame* Vol.157 p.277–287 (2010).
- (29) A. J. Smallbone, W. Liu, C. K. Law, X. Q. You, H. Wang, *Proceedings of the Combustion Institute* Vpl.32 p.1245–1252 (2009).
- (30) X. Hui, A. K. Das, K. Kumar and C.-J. Sung, 49th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, 4-7 January 2011, Orlando, Florida #2011-241.
- (31) P. Dirrenberger, P.A. Glaude, R. Bounaceur, H. Le Gall, A. Pires da Cruz b, A.A. Konnov F. Battin-Leclerc, *Fuel* Vol.115 p.162–169 (2014).
- (32) L. Sileghem, V.A. Alekseev, J. Vancoillie, K.M. Van Geem, E.J.K. Nilsson, S. Verhelst, A.A. Konnov, *Fuel* Vol.112 p.355–365 (2013).
- (33) T. Hirasawa, C. J. Sung, A. Joshi, Z. Yang, H. Wang and C. K. Law, *Proc. Combust. Inst.*, Vol.29 p.1427-1434 (2002).
- (34) D. Han, S. Deng, W. Liang, P. Zhao, F. Wu, Z. Huang and C. K. Law, *Proc. Combust. Inst.*, Vol.36 p.479-489 (2016).
- (35) F. Wu, A. P. Kelley, and C. K. Law, *Combust. Flame*, Vol.159, p.1417-1425 (2012).
- (36) 三好 明: 火炎伝播とノックへの EGR の効果に関する反応解析, 自動車技術会論文集, Vol.47, No.4, 873-879 (2016) #20164415.