

論文・解説

43

高温高圧雰囲気場における水添加が
自着火・燃焼反応におよぼす影響The Effect of Water Addition on Auto-Ignition and
Combustion under High Temperature and Pressure Condition

葛 晰遥*1

Ge Xiyao

原田 雄司*2

Yuji Harada

清末 涼*3

Ryo Kiyosue

山下 洋幸*4

Hiroyuki Yamashita

山本 寿英*5

Toshihide Yamamoto

要 約

高圧縮比エンジンでは、ノッキングに代表される異常燃焼の抑制が課題であり、水添加による燃焼制御技術が提案されている。本研究では詳細化学反応計算を用い、水の化学的特性が自着火・燃焼化学反応に与える影響について、一般的なノッキング抑制手段であるEGR (Exhaust Gas Recirculation) ガス添加と比較した。その結果、水添加は、「EGRガス添加に比べて自着火に至る過程の反応を抑制する効果が小さい」、 「EGR添加とは違い自着火後の燃焼反応を活性化する効果がある」ことが分かった。この差は、燃焼過程におけるOHの挙動に違いがあることによる。

Summary

Knocking occurred by auto-ignition is the major issue of high compression ratio engines, and water addition has been proposed for its suppression. In this report, the effects of water addition on auto-ignition and combustion compared with EGR gas addition which is a general method for the suppression of knocking were investigated using a computer-aided engineering method based on detailed chemical kinetics. As the results, “water addition has smaller inhibiting effect on low temperature oxidization than EGR gas addition.” and “water addition has an activating effect on high temperature oxidization unlike EGR gas addition” are cleared. These differences were caused by the difference in the OH radical production and consumption process.

Key words : Heat Engine, Compression Ignition Engine, Spark Ignition Engine, Homogeneous Charge Compression Ignition, Numerical Calculation, Combustion Analysis, Additive

1. はじめに

地球温暖化やエネルギーセキュリティ等の地球規模の課題に対応するため、内燃機関の熱効率向上が強く求められている。熱効率の飛躍的な向上には、エンジンの高圧縮比化が有効である⁽¹⁾。高圧縮比エンジンでは、従来エンジンよりも圧縮端の燃焼室内温度・圧力が高くなることにより、混合気の急峻な自着火に起因するノッキング（通常圧力振動を伴う）が発生する。このノッキングにより、エンジンの信頼性が大きく損なわれる。ノッキング抑制には、ノッキング発生の起点である混合気

の自着火を抑制することや、燃焼化学反応を緩慢にすることが重要であり、従来からEGRガス添加や水添加を用いた燃焼制御技術が提案されている。EGRガス添加には、混合気中の酸素、燃料濃度を低下させることにより、混合気

の自着火抑制効果、燃焼緩慢化効果がある⁽²⁾。また、水添加による自着火抑制効果も報告されており、ガソリンエンジンのノッキング抑制手段としての活用も検討されている⁽³⁻⁶⁾。同様にディーゼルエンジンにおいても燃焼緩慢化効果、NO_x低減効果⁽⁷⁻⁹⁾があることが報告されている。このようにEGRガス添加、水添加ともに、自着火抑制効果、燃焼緩慢化効果をもつが、水添加についてはそ

*1~5 技術研究所

Technical Research Center

の物理的冷却効果（潜熱・顕熱）に着目した報告が多く、水添加が高温高压場での自着火・燃焼に与える化学的影響やEGRガス添加との差異等、明らかになっていない点が多い⁽¹⁰⁾。本研究では、水添加が自着火・燃焼の化学反応に与える影響について、冷却効果以外の化学的特性に着目し、EGRガス添加による効果との差異を明らかにすることを目的とした。

2. 計算条件

2.1 計算条件

水添加が自着火・燃焼の化学反応に与える影響について、EGRガス添加との差異を明らかにするため、化学反応速度論に基づく計算解析を実施した。計算解析は、ANSYS社製CHEMKIN-PROのClosed Homogeneous Batch Reactor modelを用い、定容かつ断熱条件として実施した。なお、2207化学種、10289素反応式をもつ反応機構を使用した。計算条件を表1に示す。標準燃料（PRF90）を供試燃料として用い、初期温度は600K～1000Kの範囲、当量比 ϕ は0.4～2.0の範囲で計算を実施した。また、希釈率を全ガスに対する水またはEGRガスの体積割合と定義し、本研究では水添加、EGRガス添加ともに希釈率10%とした。なお、水は計算開始時期において水蒸気として存在するものとした。EGRガス組成は、Cooled-EGRを想定して当量比によらず $N_2:CO_2=79:21$ とした。

2.2 定義

本研究では、Fig. 1に示すとおり計算開始からOHラジカル濃度が第一ピークを迎えるまでの期間を低温酸化反応支配期間、OHラジカル濃度の第一ピークから H_2O_2 濃度ピークまでの期間を H_2O_2 ループ支配期間、 H_2O_2 濃度ピークから熱発生量が最大となるまでの期間を高温酸化反応支配期間と定義した。

Fig. 2に本研究における着火遅れ時間、燃焼期間の定義を示す。 H_2O_2 ループ支配期間終了時期を自着火時期

(Thermal ignition) と定義し、計算開始から自着火時期までの期間を着火遅れ時間 (τ) とする。各計算における熱発生量の最大値を総発熱量とし、自着火から総発熱量の90%に至るまでの期間を燃焼期間 (τ_{comb}) とする。

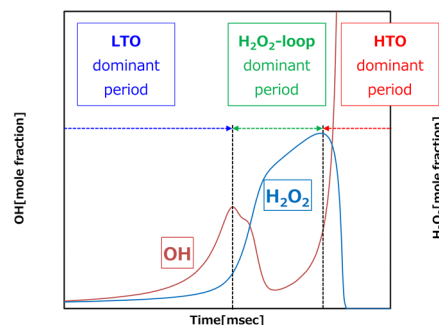


Fig. 1 Definition of LTO, H_2O_2 -loop and HTO Dominant Period

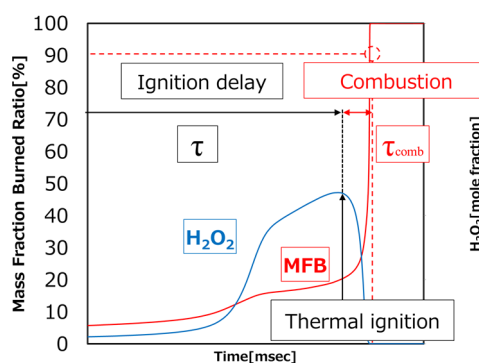


Fig. 2 Definition of Ignition Delay and Combustion Period

Table 1 Calculation Condition

Fuel	PRF90		
Initial Temperature	600~1000	K	
Initial Pressure	6.3	MPa	
Equivalence ratio	$0.4 \leq \phi \leq 2.0$		
Oxidizer Mixture	N_2	79	vol%
	O_2	21	vol%
Dilution rate	10	vol%	
Dilution gas mixture and Condition			
H_2O additon	Vapor_ H_2O	100	vol%
EGR additon	N_2	79	vol%
	CO_2	21	vol%

3. 結果・考察

3.1 着火遅れ時間への水添加とEGRガス添加の影響

希釈なし（以下Base）、水添加、EGRガス添加の着火遅れ時間をそれぞれ τ_{Base} 、 τ_{H_2O} 、 τ_{EGR} とする。Fig. 3, 4に、初期温度、当量比に対する水添加またはEGRガス添加の着火遅れ時間のBaseに対する割合（ τ_{H_2O}/τ_{Base} 、 τ_{EGR}/τ_{Base} ）を示す。またFig. 5に τ_{H_2O}/τ_{EGR} を示す。Fig. 3, 4から、水添加、EGRガス添加のいずれの条件においても、当量比、初期温度によらず τ_{H_2O}/τ_{Base} 、 τ_{EGR}/τ_{Base} は1以上であり、このことはBaseに比べて着火遅れ時間は長くなっていることを示している。これは、希釈による酸素、燃料濃度低下によるものと考えられる。Fig. 5から、700K以上において τ_{H_2O}/τ_{EGR} が1以下となっていることから、水添加がEGRガス添加に対して着火遅れ時間が短くなっていることが分かる。この温度域では、着火遅れ時間に対して H_2O_2 ループ支配期間の割合が大きい⁽¹¹⁾、

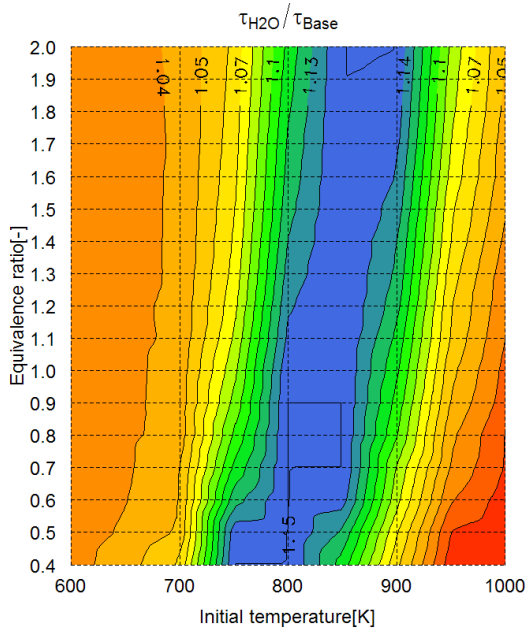


Fig. 3 Contour Plots of τ_{H_2O}/τ_{Base} against Initial Temperature and Equivalence Ratio

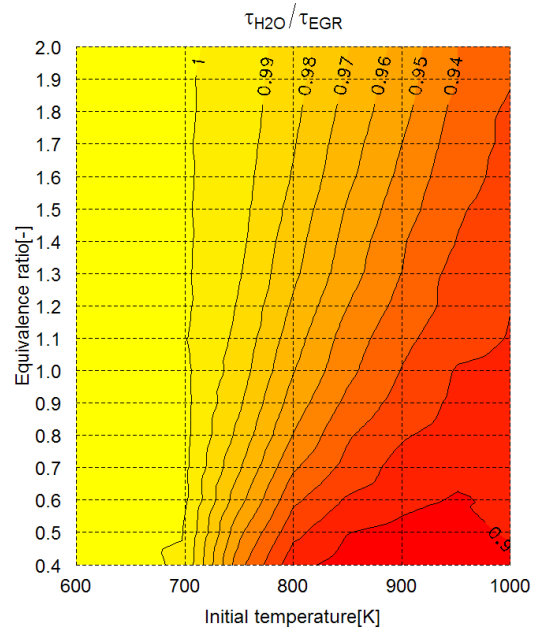


Fig. 5 Contour Plots of τ_{H_2O}/τ_{EGR} against Initial Temperature and Equivalence Ratio

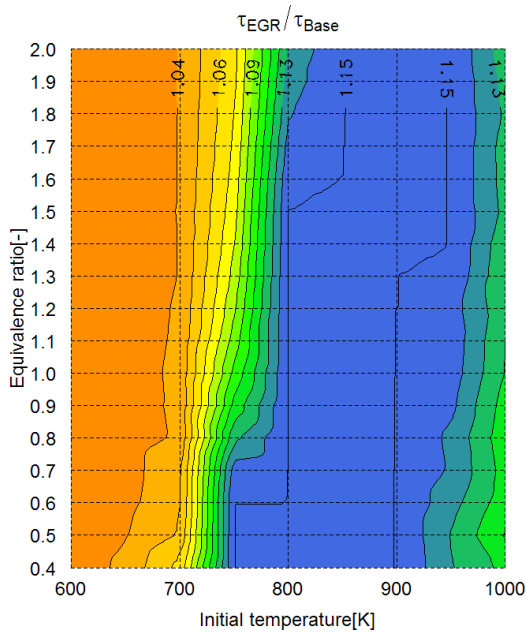


Fig. 4 Contour Plots of τ_{EGR}/τ_{Base} against Initial Temperature and Equivalence Ratio

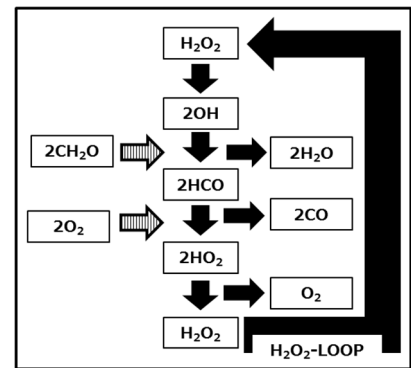
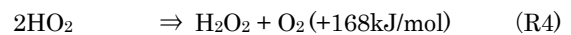
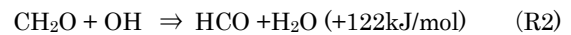


Fig. 6 Schematic Diagram of H₂O₂ Chemistry

主たる反応経路であるH₂O₂ループ (H₂O₂ Chemistry) ⁽¹²⁾ における素反応に着目する。Fig. 6に、H₂O₂ループにおける主たる反応経路を模式的に示す。H₂O₂ループの主たる反応は以下に示す (R1) ~ (R4) で構成されており、H₂O₂の吸熱反応 (R1) によるOHラジカルの生成、燃料の熱分解から生成されるCH₂OとOHラジカル反応を起点とした発熱反応 (R2) ~ (R4) によってH₂O₂を生成する

ループ反応である。



H₂O₂ループの役割は (R1) ~ (R4) の反応によって系の温度を上昇させることにある⁽¹³⁾。そこで、水添加、EGRガス添加のH₂O₂ループ支配期間中の温度変化を比較する。Fig. 7にφ=1.0, 初期温度850Kの環境下の水添加、EGRガス添加の温度、OHラジカルの時間変化を示す。Fig. 7から、水添加、EGRガス添加ともに1.0msec以降はH₂O₂ループ支配期間であることが分かる。また、水添加はEGRガス添加に比べ1.5msec以降の温度上昇が速いこ

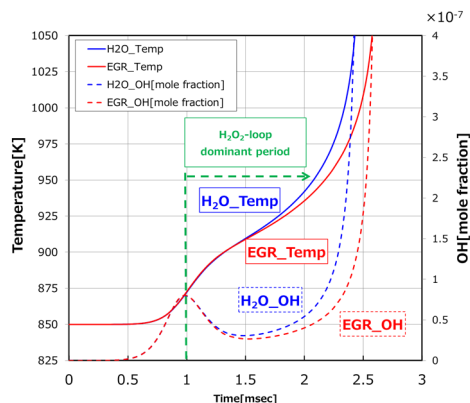


Fig. 7 Temporal Variation of Temperature and OH Radical under the Condition of H₂O Addition and EGR Addition in 850K of Initial Temperature and $\phi = 1.0$

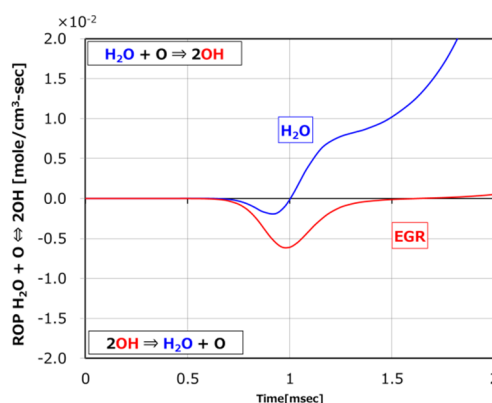


Fig. 9 Temporal Variation of the ROP of OH Radical Generated by H₂O + O \rightleftharpoons 2OH Reaction under the Condition of H₂O Addition and EGR Addition in 850K of Initial Temperature and $\phi = 1.0$

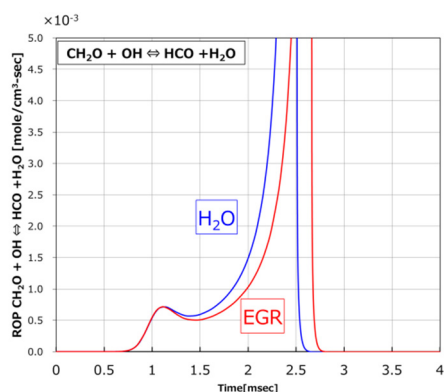


Fig. 8 Temporal Variation of the ROP of H₂O Radical Generated by CH₂O + OH \rightleftharpoons HCO + H₂O Reaction under the Condition of H₂O Addition and EGR Addition in 850K of Initial Temperature and $\phi = 1.0$

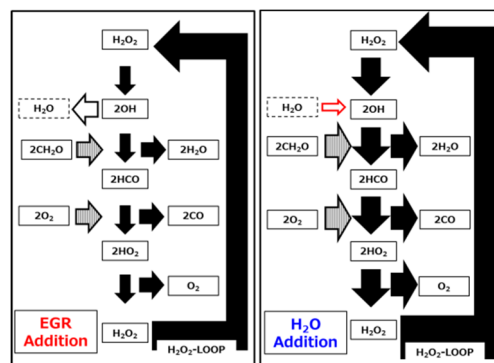


Fig. 10 Effect of H₂O addition on H₂O₂ Chemistry

とから、水添加はEGRガス添加に比べH₂O₂ループが活性化していることが分かる。H₂O₂ループ支配期間の温度上昇はCH₂OとOHラジカルを起点とした (R2) ~ (R4) 依存する。そこで、(R2)の反応速度の時間変化を比較することとした。その結果をFig. 8に示す。Fig. 8より、水添加の場合、EGRガス添加に比べH₂O₂ループ支配期間での (R2) の反応速度が速いことが分かる。この反応速度差を分析するため、水添加、EGRガス添加のOHラジカルの生成速度 (Rate Of Production 以下ROP) について調査した。その結果、H₂O₂ループ支配期間中のOHラジカル生成速度に明確な差が観察できたのは、以下に示すH₂O₂ループの主たる反応以外の素反応 (R5) であることが分かった。



Fig. 9に水添加、EGRガス添加における (R5) の反応

速度を示す。水添加の場合、H₂O濃度が高いため、OHラジカル消費速度が相対的に小さくなり、(R5)によるOHラジカル濃度が増加する。その結果、水添加はEGRに比べH₂O₂ループに関与可能なOHラジカルの濃度が高くなり、Fig. 8における (R2) の反応速度上昇に繋がったものと考えられる。以上の考察を模式的に示すとFig. 10となる。なお、図中において、矢印の太さは生速度の大きさを相対的に表す。

以上のことから、水添加、EGRガス添加ともに、希釈による効果により、Baseに対して着火遅れ時間が長くなる。また、水添加とEGRガス添加を比較した場合、水添加は (R5) によりOHラジカル生成が促進されることで、R2)が活性化し、H₂O₂ループ支配期間における温度の上昇が早まる。そのため、水添加は、EGRガス添加に比べて自着火に至る過程の反応を抑制する効果が小さい。

3.2 高温酸化反応への水添加とEGRガス添加の影響

次に、水添加、EGRガス添加が高温酸化反応 (HTO) に与える影響について考察する。高温酸化反応の主たる

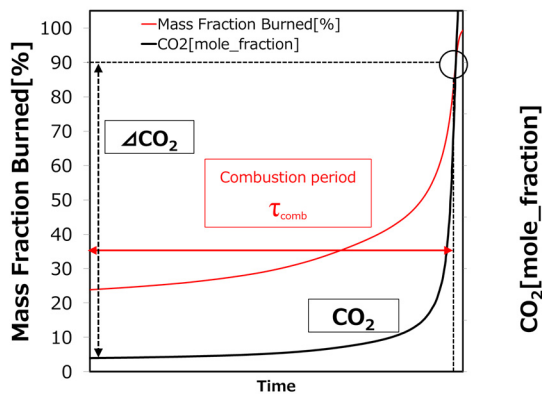


Fig. 11 Definition of Mean CO₂ ROP during Combustion Period

反応は、H₂-O₂ Chemistry⁽¹²⁾、CO₂ Chemistry⁽¹²⁾であり、COとCO₂の酸化・還元反応が律速反応となっている。そこで、Base、水添加及び、EGRガス添加での高温酸化反応中のCO₂平均生成速度 (CO₂ ROP) を比較する。なお、CO₂平均生成速度はFig. 11に示すとおり燃焼前のCO₂濃度と燃焼質量割合90%におけるCO₂濃度の差を τ_{comb} で除した値と定義し、以下の式で求める。

$$CO_{2ROP} = \Delta CO_2 / \tau_{comb} \quad (1)$$

Fig. 12, 13にCO₂ ROP-H₂O / CO₂ ROP-Base, CO₂ ROP-EGR / CO₂ ROP-Baseの初期温度, 当量比に対する変化を示す。なお、CO₂ ROP-Base, CO₂ ROP-H₂O及びCO₂ ROP-EGRは、それぞれBase, 水添加及びEGRガス添加におけるCO₂平均生成速度を示す。Fig. 12, 13より、CO₂ ROP-H₂O / CO₂ ROP-Base, CO₂ ROP-EGR / CO₂ ROP-Baseはほぼ1以下であることがわかる。すなわち、水添加, EGRガス添加とも、Base条件に対して高温酸化反応中のCO₂生成速度が低下する。これは、水添加, EGRガス添加による希釈が原因であると考えられる。また、水添加とEGRガス添加におけるCO₂ ROPの差異を評価するため、初期温度, 当量比に対するCO₂ ROP H₂O / CO₂ ROP-EGRの変化を調査した。その結果を、Fig. 14に示す。これより、CO₂ ROP-H₂O / CO₂ ROP-EGRは全域で1以上であり、水添加がEGRガス添加に比べてCO₂生成速度が速いことが分かる。また、当量比が大きくなるにつれて差異が大きくなる。水添加とEGRガス添加でCO₂平均生成速度に差が生じる要因を明らかにするため、容器内温度に対するCO₂生成速度の変化を分析した。

Fig. 15に $\phi=1$, 初期温度1000Kの環境における容器内温度に対するCO₂生成速度を示す。水添加, EGRガス添加を比較すると、容器内温度1750K以上においてCO₂生成速度に差が見られ、容器内温度が高くなるにつれてこの差が拡大している。そこで、この温度域におけるCO₂生成に関連する素反応に着目して分析を行う。CO₂生成

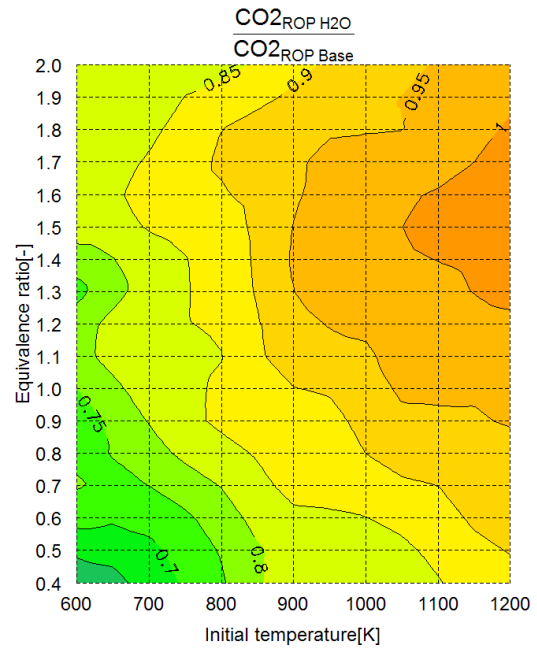


Fig. 12 Contour Plots of CO₂ ROP-H₂O / CO₂ ROP-Base against Initial Temperature and Equivalence Ratio under H₂O Addition and Base Condition

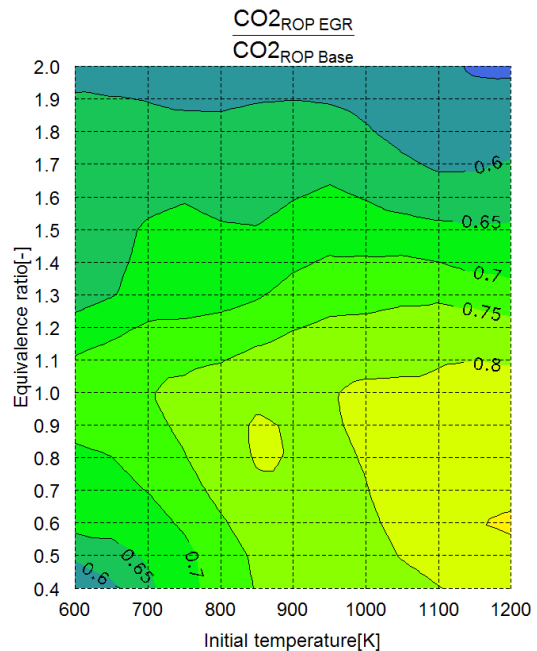


Fig. 13 Contour Plots of CO₂ ROP-EGR / CO₂ ROP-Base against Initial Temperature and Equivalence Ratio under H₂O Addition and Base Condition

の主要な素反応⁽¹³⁾である (R6) におけるCO₂生成速度を Fig. 16に示す。



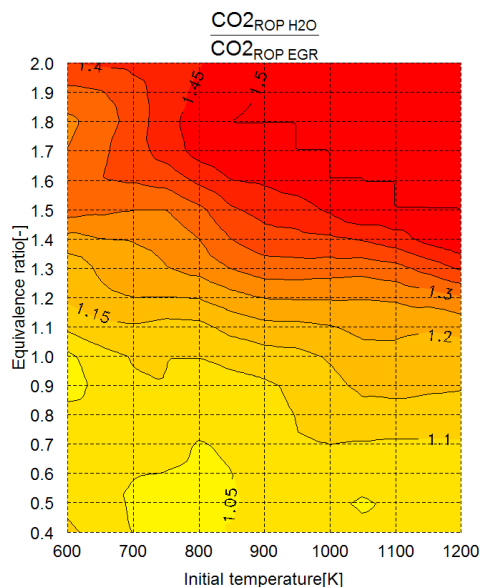


Fig. 14 Contour Plots of $CO_2_{ROP-EGR} / CO_2_{ROP-Base}$ against Initial Temperature and Equivalence Ratio under H₂O Addition and Base Condition

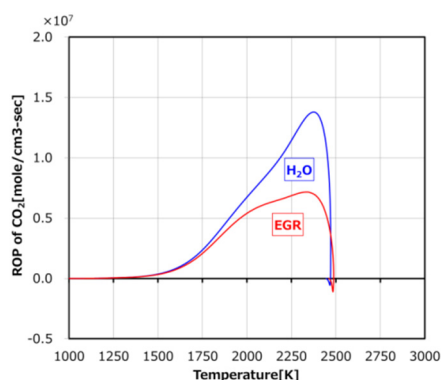


Fig. 15 CO_2_{ROP} under 1000K of Initial Temperature and $\phi = 1.0$ (H₂O Addition and EGR Addition)

Fig. 16から、水添加、EGRガス添加では (R6) におけるCO₂生成速度に違いが見られる。水添加の場合、1750K以上で(R6)におけるCO₂生成速度がEGRガス添加と比較して大きく、温度の上昇に伴い差異が大きくなる。高温酸化中のCOは燃料濃度に依存するため、OHラジカル濃度が水添加により変化していることが影響していると考えられる。そのため、H₂OとOHラジカルが関係する素反応を探索したところ、次の (R7) の反応速度に違いが見られた。



Fig. 17に(R4)によるH₂O消費速度を示す。水添加の場合、H₂O濃度が高いため、(R7)左方向の反応速度が相対

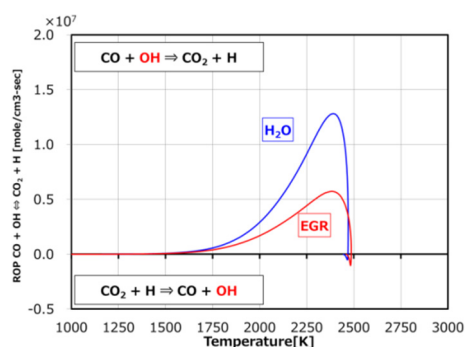


Fig. 16 CO_2_{ROP} on $CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H$ under 1000K of initial temperature and $\phi = 1.0$ (H₂O addition and EGR addition)

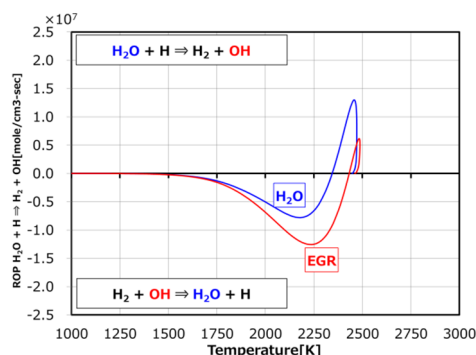


Fig. 17 ROP of H₂O on $H_2O + H \rightleftharpoons H_2 + OH$ during Combustion (H₂O Addition and EGR Addition in $\phi = 1.0$ Initial Temperature 1000K)

的に小さくなり、OHラジカル濃度が増加する。その結果、(R6)右方向のCO₂生成速度が大きくなったものと考えられる。以上から、水添加では、EGRガス添加に比べ高温酸化反応期間が短縮することにより、エンジン燃焼において燃焼期間が短縮できる可能性があると考えられる。

4. 結論

本研究では水添加が自着火・燃焼化学反応に与える影響について、冷却効果 (潜熱・顕熱) 以外の化学的特性に着目し、EGRガス添加による効果との差異を明らかにすることを目的とした。以下に得られた主な知見を示す。

- (1) 水添加、EGR ガス添加ともに、希釈効果により、希釈を行わない場合に対し、着火遅れ時間が長期化する。水添加と EGR ガス添加を比較した場合、水添加は EGR ガス添加に比べて、H₂O₂ ループに寄与する OH ラジカルが増加し、H₂O₂ ループ支配期間における温度上昇が早まるため、EGR ガス添加に比べて自着火に至る過程の反応を抑制する効果が小さい。
- (2) 自着火後の燃焼反応である高温酸化反応を活性化する

効果がある。これは、水添加によって高温酸化反応中に H_2O となる OH ラジカルが減少するためである。

以上の検討結果から、水添加は EGR ガス添加に比べ、化学的側面からは、着火遅れ拡大効果が小さく、自着火後の高温高圧場では燃焼期間が短縮できる可能性があることが分かった。これは水添加によるノッキング抑制効果と燃焼期間短縮、未燃損失低減両立の可能性を示唆している。

謝辞

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援を受け、戦略的省エネルギー技術革新プログラムの一環で実施したものである。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- (1) H. Yamashita *et al.*: Thermal Efficiency Improvement by Increasing Compression Ratio and Reducing Cooling Loss, COMODIA 2012, pp.36-42 (2012)
- (2) 三好明 : 火炎伝ばとノックへのEGR の効果に関する反応解析, 自動車技術会論文集47巻(2016) 4号 pp. 873-879
- (3) F. Hoppe *et al.*: Water Injection for Gasoline Engine: Potentials, Challenges, and Solutions, International of Engine Research 17 (2016), pp.86-96
- (4) A. d'Adamo *et al.*: A Numerical Investigation on the Potentials of Water Injection as a Fuel Efficiency Enhancer in Highly Downsized GDI Engines: SAE paper No. 2015-01-0393 (2015)
- (5) R. Yamada *et al.*: A Study on Reduction of Cooling Loss by Water Addition in SI Engine by using Rapid Compression and Expansion Machine, COMODIA 2017, A206 (2017)
- (6) B. Tesfa *et al.*: Water injection effects on the performance and emission characteristics of a CI engine operating with biodiesel, Renewable Energy 37 (2012), pp.333-344
- (7) X. Tauzia *et al.*: Experimental study of inlet manifold water injection on combustion and emissions of an automotive direct injection Diesel engine, Energy 35 (2010), pp.3628-3639
- (8) A. Maiboom *et al.*: NO_x and PM emissions reduction on an automotive HSDI Diesel engine with water-in-diesel emulsion and EGR: An experimental study, Fuel 90 (2011), pp.3179-3192
- (9) 堀場ほか: 水噴射技術による高出力・高効率ガソリン

エンジン, 自動車技術会学術講演会前刷集 No.20175342 (2017)

- (10) C. E. Roberts *et al.*: The Effect of Water on Soot Formation Chemistry, SAE paper No.2005-01-3850 (2005)
- (11) 中野道王 : 化学種の添加による自着火促進効果に対する温度及び当量比の影響, 日本燃焼学会誌 第55巻171号(2013), pp.57-66
- (12) 酒井ほか: $\text{RO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ケミストリーに基づく簡略化反応モデルの構築, 自動車技術会学術講演会前刷集 No.20105232 (2010)
- (13) 安東ほか: 炭化水素の熱着火反応は酸水素系の分岐連鎖反応と言ってよいか? 自動車技術会論文集41巻 (2009) 5号 pp. 1173-1178

■ 著 者 ■



葛 晰遥



原田 雄司



清末 涼



山下 洋幸



山本 寿英