[Regular Paper]

Impact of Chemical Properties of Gasoline on Engine Combustion and Engine-out Emissions

Koji OYAMA* and Tadahide SONE

JX Nippon Oil & Energy Corp., 6-3 Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8162, JAPAN

(Received November 9, 2010)

This research has been conducted to investigate the impact of chemical properties of gasoline on engine-out emissions, especially for the emissions of nitrogen oxides (NO_x), through engine experiments using fifteen types of gasoline (model fuels) and the engine combustion analysis. Numerical simulations have also been conducted on the formation of nitrogen monoxide (NO) using the extended Zeldovich mechanism for a detailed analysis of the impacts of fuel properties on emissions, which including the analysis performed from the fundamental viewpoint of the formation mechanism of NO. The research reveals that concentrations of engine-out NO_x emissions significantly vary by the type of fuels, which can be organized by two parameters: a parameter represented by adiabatic flame temperature and a parameter indicating the 50% combustion point which is determined from the experiment results. And the results of the numerical simulations indicate that these parameters are determined to represent the factor of thermodynamic characteristics of fuels and that of the changes in combustion duration caused by fuels, respectively, so that the numerical simulations serve to support the validity of the experiment results.

Keywords

Gasoline, Engine combustion, Nitrogen oxides emission, Fuel property, Chemical component

1. はじめに

ガソリン車から排出される窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) のガス状物質はエンジン内での燃焼による高濃度の生成過程、その後の三元触媒などの後処理装置による大半の浄化過程を経て排出される。後処理装置前の排出ガス (以下、エンジンアウト排出ガス) 中の NO_x 、CO、HC の排出特性は燃料の化学的特性 (水素炭素比 (H/C 比)、発熱量、燃料組成等) やエンジンの運転条件 (回転速度、負荷、空燃比) などのさまざまな条件が影響することが知られているが¹⁾、各々の排出物での生成機構が異なることから、燃料の影響因子やその影響度合もかなり異なる。ガソリンエンジンからのエンジンアウト排出ガスへの燃料影響を詳細に検討した最近の研究は少ない。一方で、これらの排出特性と燃料の化学的特性との関係を理論的な解析を含めて調べることは触媒の効きにくい条件での排出ガス低減、たとえば冷機時やリーン燃焼時における排出ガス低減の観点のみならず、排出ガスの生成機構の解明と言う基礎的観点からも有益と考えられる。

本研究では理論空燃比制御 (ストイキ制御) の市販ガソリンエンジンを用いて、ガソリン (モデル燃料) の化学的特性の違いがエンジン燃焼やエンジンアウト排出ガスにどのように影響するかを調べた。ガソリンエンジンは火花点火による予混合燃焼であり、十分暖機された定常条件下では燃料の物理的特性で

ある蒸発特性の影響は小さく、化学的特性に焦点を当てた検討ができる。また、今回実験に用いたガソリンエンジンには空燃比変更が可能な制御システムを別途導入しており、燃焼に影響の大きい空燃比 (空気過剰率) の影響も検討することで生成機構と燃料の化学特性との関係をさらに詳しく検討できた。特に、 NO_x 排出については数値シミュレーションも用いて解析検討を行っており、本報告ではこれらの結果について報告する。

2. 実 験**2.1. 試験燃料**

日本のガソリンは炭素数で4~9程度の炭化水素化合物を主体とした混合物であり、30~200℃程度の蒸発範囲を持つ。組成からはパラフィン系、オレフィン系、ナフテン系、芳香族系の四つのタイプの炭化水素化合物および含酸素化合物 (エーテル系など) に分類できる。市場レギュラーガソリンの例としては飽和分 (パラフィン系とナフテン系) が60 vol% 程度、オレフィン分が10~20 vol% 程度、芳香族分が20~30 vol% 程度となっている²⁾。

本研究ではガソリンの化学的特性の違いによる排出ガスへの影響を系統的かつ詳細に調べるため、試薬ベースの化合物を混合したモデル燃料を用いた。モデル燃料用の化合物としてはガソリンの主成分の化合物を中心に組成別、炭素数別に11種類の炭化水素化合物を選ぶとともにエーテル化合物としてMTBE^{*1)}を用いた。なお、ジイソブチレンについては通常ガソリンにはほとんど含まれないが、燃料の化学的特性に注目し、今回の試験に用いた。

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: koji.oyama@noe.jx-group.co.jp

Table 1 Model Fuel Components

Symbol	Chemical name	Molecular formula	Molecular weight	Boiling point [°C]	Comment
C5P	2-methylbutane	C ₅ H ₁₂	72.2	28	C5/paraffin
C6P	2-methylpentane	C ₆ H ₁₄	86.2	60	C6/paraffin
C8P	2,2,4-trimethylpentane	C ₈ H ₁₈	114.2	99	C8/paraffin
C5O	methylbutene	C ₅ H ₁₀	70.1	20	C5/olefin
C6O	2-methyl-2-butene	C ₆ H ₁₂	84.2	54	C6/olefin
C8O	di-isobutene (mixture) 2,2,4-trimethyl-1-pentene (78) 2,4,4-trimethyl-2-pentene (22)	C ₈ H ₁₆	112.2	101	C8/olefin
C6N	cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84.2	81	C6/cyclic
C7A	toluene	C ₇ H ₈	92.1	111	C7/aromatic
C8AX	<i>m</i> -xylene	C ₈ H ₁₀	106.2	139	C8/aromatic
C8AE	ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	106.2	136	C8/aromatic
C9A	1,2,4-trimethylbenzene	C ₉ H ₁₂	120.2	169	C9/aromatic
MTBE	methyl <i>t</i> -butyl ether	C ₅ H ₁₂ O	88.2	55	MTBE/ester

Table 2 Specification of Model Fuels for Tests

NO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Symbol	ISO	TOL	DIISO	25% C5P	25% C6P	25% C8P	25% C5O	25% C6O	25% C8O	25% C6N	25% C7A	25% C8AX	25% C8AE	25% MTBE	Base
Isooctane	100	—	—	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	67
Toluene	—	100	—	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	33
Di-isobutane	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25% blend component				C5P	C6P	C8P	C5O	C6O	C8O	C6N	C7A	C8AX	C8AE	MTBE	—
Av. molecular weight	114.2	92.1	112.2	95.3	99.8	106.7	94.1	99.1	106.4	98.5	100.8	105.0	105.0	100.0	104.6
C	8.00	7.00	8.00	6.83	7.16	7.66	6.78	7.14	7.66	7.09	7.39	7.68	7.68	6.84	7.56
H	18.00	8.00	16.00	13.17	13.74	14.60	12.53	13.20	14.18	13.15	11.93	12.64	12.64	13.18	13.64
O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00
H/C ratio [mole]	2.250	1.143	2.000	1.928	1.919	1.906	1.848	1.851	1.854	1.614	1.645	1.645	1.645	1.926	1.804
Air/fuel ratio [mass]	16.13	14.50	15.78	15.68	15.67	15.65	15.57	15.57	15.57	15.58	15.23	15.27	15.27	14.82	15.50
Net heat value [kJ/kmol]	5100	3772	4973	4162	4354	4649	4098	4317	4625	4271	4294	4481	4485	4132	4522
Combustion temperature [K]	2389	2500	2432	2418	2419	2419	2433	2433	2429	2423	2447	2442	2444	2419	2428

Table 1に、用いた混合用の化合物（試薬ベース：いずれも95 vol%以上の純度）を示す。

また **Table 2**に、試験燃料の各化合物の混合割合（vol%）およびその熱力学データを示す。試験燃料はイソオクタン50 vol%，トルエン25 vol%，その他化合物25 vol%の3種類を混合した燃料11種類とそのベース燃料（イソオクタン：トルエン＝2：1（容量ベース））、ならびにパラフィン、オレフィン、芳香族の各組成の代表化合物としてイソオクタン、ジイソブチレン、トルエンの3種類を単体で用いたもの、計15種類を用いた。なお、各燃料の熱力学データは文献値^{3),4)}を用いて計算で求めた。

2.2. 試験エンジン

試験エンジンは2 L、4気筒の市販エンジンでマルチポートインジェクション（MPI）のストイキ制御のエンジンを用いた。**Table 3**にエンジンの諸元を示す。実験における空燃比や点火時期の制御は基本的に車載のエンジン制御システムを用いている。ただし、燃料噴射量や点火時期については外部より任意に制御できるシステムも別途導入しており、試験の目的に応じて空燃比や点火時期を変更した実験が可能なシステムとなっている。

*1) メチルターシャリーブチル：過去において日本のガソリンに高オクタン価基材として一部用いられていたが現在は使用していない。

Table 3 Specification of Gasoline Engine for Tests

Item		
Displacement	[L]	1.998
Cylinder number		4
Bore	[mm]	86
Stroke	[mm]	86
Compression ratio		10.1
Fuel injection type		MPI

る。

2.3. 実験方法

試験エンジンは雰囲気温度、湿度、圧力を制御できる試験室内に設置し、すべての試験において温度：20℃、圧力：101.3 kPa、湿度：0%一定に制御した条件で実施した。これにより気圧、気温変化等の試験誤差を極力抑えた条件での実験が可能となっている。試験はエンジンが十分暖機された条件で実施した。吸入側として吸気圧、吸入空気量を計測するとともに、排出ガスは三元触媒前よりサンプリングし、排出ガス分析装置を用いてCO₂、CO、全炭化水素（THC）、NO_xの各濃度（乾きガススペース：排出ガス中の水分除去後の値）を計測した。また、排気出口において温度計測ならびA/Fセンサーによる空燃比、O₂濃度についても参考用として計測した。空気過剰率（以下、λ）については各排出ガス濃度（CO₂、CO、THC、NO_x）

Fig. 1 Effects of Operating Conditions and Fuels on CO Emission

Fig. 2 Effects of Operating Conditions and Fuels on THC Emission

と燃料 H/C 比を用いて計算で求めた値を用いている。

運転条件については通常走行時の主要運転領域である低中回転・低中負荷領域の条件（トルク条件で 10～70 Nm，回転数は 1500～3500 rpm）で実施した。

エンジン気筒内の燃焼状態を把握するために第 1 気筒に圧力センサー内蔵の点火プラグを装着し，燃焼解析により熱発生率，燃焼期間などを求めて詳細解析用データとして用いた。

2.4. 燃料の H/C に関連するパラメーターについて

ガソリンの化学的特性として炭素水素比（H/C）は CO や THC 排出濃度に影響する。これは芳香族系などパラフィン系と比較して炭素含有量の多い燃料（H/C 比が小さい燃料）は燃焼ガスに含まれる炭素割合そのものが多く，燃料間でその排出濃度を比較する場合はこの影響を考慮する必要があるためである（たとえばイソオクタンとトルエンの理論完全燃焼を考えた場合，燃焼ガス中の CO₂ 量はイソオクタンで 14.5%，トルエンで 17.05% となる）。

ここでは元々の燃料中に含まれる炭素のどれだけの割合が THC あるいは CO として排出されたかを比較するパラメーターとして以下の CO 排出率，THC 排出率を定義した。

$$\text{CO 排出率 (\%)} = \frac{\text{CO 濃度}}{(\text{CO 濃度} + \text{CO}_2 \text{濃度} + \text{THC 濃度})} \times 100$$

$$\text{THC 排出率 (\%)} = \frac{\text{THC 濃度}}{(\text{CO 濃度} + \text{CO}_2 \text{濃度} + \text{THC 濃度})} \times 100$$

以降の結果および解析では CO と THC の排出に関しては CO 排出率と THC 排出率で整理した値を用いた。

3. 実験結果および解析

3.1. トルエンとイソオクタンを用いた場合の各運転条件の排出ガス特性

ストイキ制御におけるエンジンアウト排出ガス試験として，燃料 2 種（トルエンとイソオクタン），回転数 3 条件（1500, 2500, 3500 rpm），トルク 7 条件（10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 Nm）での試験を実施した。トルエンとイソオクタンは H/C 比で 1.14 と 2.25 であり，今回の供試燃料中では最小値と最大値になっているとともに，組成面からは芳香族系とパラフィン系とタイプが異なることから燃料の排出特性の違いを把握するのに適していると考えられる。なお， λ についてはすべての条件でおよそ 1.01～1.02 の範囲で制御されていた。Figs. 1～3 に結果を示す。

λ を変更した試験として 2500 rpm，40 Nm における条件で同

Fig. 3 Effects of Operating Conditions and Fuels on NO_x Emission

Fig. 4 Effects of Excess Air Ratio and Fuels on CO Emission

様にトルエンとイソオクタンでの実験を行った。Figs. 4～6 に結果を示す。

CO 排出率については Fig. 1 からは燃料や運転条件ではっきりとした傾向が認められない。一方，Fig. 4 から CO 排出率への λ の影響は大きく， $\lambda=1$ 近傍では λ で 0.01 の差が CO 排出率の絶対値として約 1% 程度となっていることから， λ 変動の影響割合が大きいことが分かる。それに対してトルエンとイソオクタンの燃料間の差は λ の影響割合と比較すると相対的に小さいことが分かる。

以上のことから CO 排出においては λ の影響が支配的であり，燃料中の H/C 比以外の要因ならびに運転条件の影響は小さいと考えられる。CO 排出は燃焼ガス中の平衡状態にある CO がピストン下降時の膨張行程で動力学的に反応が凍結して排出されたものが主体である¹⁾。平衡状態における CO を含む燃焼ガス組成は λ と燃料の H/C および温度に依存しており，反応が

Fig. 5 Effects of Excess Air Ratio and Fuels on THC Emission

Fig. 6 Effects of Excess Air Ratio and Fuels on NO_x Emission

凍結される条件が運転条件等で変わらないのであれば今回の結果はその生成機構から考えても妥当な結果と考えられる。

THC 排出特性については Fig. 2 から回転速度の影響が最も大きく、次いで負荷条件となり、燃料の影響は小さいことが分かる。また Fig. 5 より、 λ を変化させた試験では $\lambda=1$ 近傍で二つの燃料間の差は大きくないが、 $\lambda>1.05$ のリーン条件では燃料間の差が認められている。HC の排出機構はクレビスなどに入り込んだ燃料が通常の火炎伝播（でんぱ）による燃焼を回避し、その後、燃料がピストンの下降によりエンジン内に放出され、それが高温の燃焼ガスと混合することで後燃え的な緩慢な酸化反応を起こし、その一部がそのままあるいは部分酸化されて排出されたものが主体である¹⁾。このため HC 排出特性に影響する因子として燃料ガス中の残存酸素量および温度、燃料組成の酸化特性の違いなどが考えられる。 λ の違いにより燃料の影響が異なる理由として、理論混合比近傍の場合は燃焼ガス中の残存酸素濃度が低く、部分酸化のみで完全な酸化に至らずに排出される一方で、リーン条件では燃焼ガス中に酸素が十分存在し、温度条件によっては燃料の酸化特性の違いの影響が現れたものと考えられる⁵⁾。

NO_x 排出特性については Fig. 3 より影響が最も大きいのは燃料であり、次いで負荷条件、回転速度の順となっている。また Fig. 6 からは、NO_x 排出が最大となる点がトルエンでは 1.1 近傍に対してイソオクタンでは 1.05 となっており、全体的な傾向も異なることが分かる。以降は燃料の影響が大きい NO_x 排出に焦点を当てて、その化学的な要因との関係を中心にさらに詳しい実験および解析を実施した。

Fig. 7 Effects of Model Fuels on NO_x Emission

Fig. 8 Effects of Model Fuels on Combustion Duration

3.2. 燃料の化学的特性が NO_x 排出に及ぼす影響

3.2.1. 各種燃料が NO_x 排出および燃焼時期へ及ぼす影響

Table 2 の燃料 15 種類において、1500 rpm・60 Nm・ストイキ制御の条件でのエンジンアウト排出ガス試験および燃焼解析を実施した。Fig. 7 に各燃料の NO_x 排出の結果、Fig. 8 に各燃料の熱発生時期（燃焼時期）を示す。各燃料において NO_x 排出濃度ならびに燃焼時期も変化することが分かる。

3.2.2. 燃料の化学的特性と NO_x 排出

(1) エンジン内の燃焼ガス温度に影響する燃料の化学的特性
エンジン燃焼過程における NO_x 生成は空気中の窒素と酸素が高温により反応するサーマル NO である。サーマル NO 生成機構は燃焼ガスの温度履歴と強い相関を持つことが知られている。 λ が一定条件でのエンジン燃焼過程においては、燃焼ガス温度に影響する因子としては①燃料の熱力学的特性の違いによる燃焼ガス温度への影響要因、②エンジン燃焼時の燃焼時期の違いによる影響要因の二つの主要因が考えられる。①は燃料の熱力学的要因（H/C 比、含酸素量、発熱量など）が燃焼ガス温度として影響する要因である。この要因を表す燃料のパラメーターとして 1 気圧の定圧条件での理論火炎温度を用いた。なお、ここでの理論火炎温度は燃料特性の相対的な指標として用いることから下式で示した簡便な近似手法による値を用いた。

$$\begin{aligned} C_n H_m O_l + (n + 0.25m - 0.5l) \times O_2 + \Phi(n + 0.25m - 0.5l) \times N_2 \\ \Rightarrow n \times CO_2 + 0.5m \times H_2O + \Phi(n + 0.25m - 0.5l) \times N_2 \\ \text{Combustion temp. (K)} = \frac{\Delta Q}{n \times C_{p(CO_2)} + 0.5m \times C_{p(H_2O)} + \Phi(n + 0.25m - 0.5l) \times C_{p(N_2)}} \end{aligned}$$

Fuel component (ave.): $C_n H_m O_l$

$C_{p(CO_2)}$: average CO₂ heat capacity (298-2500 K), 55.37 [kJ/kmol/K]

$C_{p(H_2O)}$: average H₂O heat capacity (298-2500 K), 44.92 [kJ/kmol/K]

Fig. 9 Correlation between Measured and Estimated NO_x Emissions

$C_{p(N_2)}$: average N₂ heat capacity (298-2500 K), 33.75 [kJ/kmol/K]

Φ : ratio of N₂/O₂ in air, 3.773

ΔQ : net heat value [kJ/kmol]

理論火炎温度は一般的には芳香族系>オレフィン系>パラフィン系の順となる。

一方、燃焼ガス温度はエンジンでの燃焼時期の違いも影響する。通常、回転数、負荷が同一であれば燃料によらず点火時期は同一に制御されているが、燃焼時期やその燃焼期間については燃料の違いにより変化が認められる。これらの変化は燃料の層流燃焼速度や燃焼ガス温度、燃焼前後でのモル比変化などの火炎伝播速度に関わる特性が影響していると考えられる。層流燃焼速度は一般的にはモルあたりの発熱量が大きいものが相対的に速く、また組成としてはオレフィン系が速いことが知られており、化学的特性と関係があることが知られている⁶⁾。ただし、複合的な化学的特性と考えられることからここでは実験で得られた50%燃焼時期のクランク角度(50%燃料点CA)を燃焼時期の違いを表す代表パラメーターとして用いた。

(2) 燃料の化学的特性とNO_x排出との関係

NO_x排出について先の項目で選んだ二つのパラメーター(理論火炎温度および50%燃焼点CA)の相関係数(R²)は0.328と低いことから、この二つのパラメーターを独立変数とし、NO_x排出濃度を従属変数とした場合の重回帰分析を実施した。Fig. 9に相関式とその相関結果を示す。相関係数(R²)で0.94と高く、NO_x排出濃度は(1)の二つのパラメーターと良い相関があることが分かる。

参考のために、燃料としてトルエンを用いて1500rpm・60Nmの同一運転条件下で点火時期を強制的に変化させた場合のNO_x排出濃度変化を調べるエンジン試験を行った。この試験結果からは、点火時期を1度進角させるとNO_x排出濃度が64ppm程度の増加があることが分かった。同一燃料を用いて強制的な点火時期により燃焼時期を変化させた場合と燃料特性

Table 4 Rate Constants for NO Formation Mechanism

Reaction	Rate constants [cm ³ /mol·s]
(1) O + N ₂ → NO + N	$7.6 \times 10^{13} \exp(-38000/T)$
(-1) N + NO → N ₂ + O	1.6×10^{13}
(2) N + O ₂ → NO + O	$6.4 \times 10^9 T \exp(-3150/T)$
(-2) O + NO → O ₂ + N	$1.5 \times 10^9 T \exp(-19500/T)$
(3) N + OH → NO + H	4.1×10^{13}
(-3) H + NO → OH + N	$2.0 \times 10^{14} \exp(-23650/T)$

の違いにより結果として燃焼時期が変化した場合とでは厳密には同一条件とは言えない。しかし、試験結果からは同程度の影響度になっており、間接的ではあるが回帰分析の妥当性を裏付けているものと考えている。

回帰分析の結果からは、NO_x排出の最大値のトルエンと最小値のイソオクタン(1071ppm)は80%(871ppm)が熱力学的な要因、20%(200ppm)が燃焼時期変化と推算された。

4. NO生成の数値シミュレーションを用いた解析

エンジンでのサーマルNO排出は拡大ゼルドビッチ機構による生成反応機構が知られている⁷⁾。この反応は温度依存性が強いことからエンジン内のNO生成挙動は局所的な化学動力学の取り扱いが必要とされている。ここではエンジン内のサーマルNO生成挙動における燃料特性との関係を詳細に解析するために数値シミュレーションを実施した。

4.1. NO生成の数値シミュレーション方法

NO生成の数値シミュレーションは文献⁷⁾の方法にならった。この方法は実際のエンジン実験の諸条件とデータ(エンジン諸元、エンジン回転数、使用燃料の熱力学データ、吸入空気量、圧力履歴、熱発生率)を0次元のエンジン燃焼モデルでの計算上の前提条件とし、NO生成挙動については化学動力学を考慮した計算により求めたものである。エンジン燃焼モデルとしては、各クランク角度での質量燃焼速度に相当する燃料混合気が順次、定圧燃焼したものと仮定し、それらの各クランク角度で燃焼した燃焼ガス量(以下、燃焼ガスエレメントと呼ぶ)が独立的に断熱圧縮膨張をするものとした。計算の前提条件として用いる質量燃焼速度や圧力挙動についてはエンジン実験データを用いている。NO排出計算は燃焼ガスエレメント毎に独立的にNO生成を計算し、それらのエレメント全体の総和により排気全体のNO濃度を求めた。各燃焼ガスエレメント中のガス組成はNO以外の9化学種(CO₂, CO, O₂, N₂, H₂, OH, O, H, N)は平衡状態と仮定し、NOのみTable 4¹⁾で示した拡大ゼルドビッチ反応機構で生成するものとして求めている。平衡ガス組成は平衡濃度計算プログラム⁴⁾を用い、NO生成挙動についてはルンゲクッタ法による数値計算で求めた。

シミュレーションの検証のため、イソオクタンとトルエンおよびジイソブチレンの3種類の燃料を用いたエンジン実験を実施した。これらの3燃料は、同一運転条件下ではNO_x排出濃度がそれぞれ最小、最大、中間程度となる。実験はエンジン回転速度、負荷を変更した条件も含めて計30種類実施し、NOの計算値と実験のNO_x値との比較を行った。

なお、シリンダー内には残留ガス(前の燃焼サイクルの燃焼ガスが完全に排出されずにシリンダー内に残存したガス)が存

Fig. 10 Correlation between Calculation of NO Concentration and Experiment of NO_x Concentration

在し、この残留ガス量は実際のエンジン内の燃焼ガス温度に大きく影響するため、これらの量を求める必要がある。実験的に求めることが困難なため、シリンダー内圧力ならびに排気弁直後の燃焼ガス温度と吸入ガス量（吸入空気量と燃料量）の計測値から熱量バランスを考え、計算で求めた。

4.2. 数値シミュレーション結果

4.2.1. 実験と計算の比較による検証

Fig. 10 にイソオクタン、トルエン、ジイソブチレンの3燃料を用いて 1000 rpm から 3000 rpm の回転数、10～90 Nm までの33条件における実験での NO_x 排出量とその条件における数値シミュレーションでの NO 排出濃度との比較を示す。Fig. 10 より、NO 濃度について高濃度側でシミュレーションの値に過大評価の傾向があるものの比較的良く一致している。なお、燃焼ガスエレメントが独立的、つまり混合しないと言う仮定は排出時まで考えると無理があるものの、NO 生成反応が凍結するまでの間においてこの仮定が成立するなら計算結果には影響しない。後述するように、NO 濃度が凍結すると推定される時期は燃焼終了後の比較的早い段階にあることからこのような仮定を用いても大きな誤差要因にならなかったものと考えられる。以下、この数値シミュレーションを用いてシリンダー内の NO 生成量と燃料特性との関係性を考察した。

4.2.2. 燃焼ガス中の NO 生成履歴

Fig. 11 に各クランク角度で燃焼した燃焼ガスエレメント中の NO 濃度の挙動、および比較のために平衡組成計算による NO 濃度を示す。燃焼初期での燃焼ガスエレメント中の NO 濃度は平衡組成での NO 濃度よりも時間的な遅れを持ちながら上昇し、その後比較的早い段階での NO 反応が凍結し、一定となることが分かる。

Fig. 12 は、1500 rpm・60 Nm の条件でのイソオクタンとトルエンの比較例として、各クランク角度で燃焼した燃焼ガスエレメントの最終的な NO 濃度を示した図である。Fig. 12 より燃焼初期での NO 濃度が高く、燃焼後半になればなるほど NO 濃度が急激に低くなることが分かる。これは燃焼初期の燃焼ガスエレメントほどその後の断熱圧縮で高温化するためである。トルエンとイソオクタンの NO 濃度差は熱力学特性の違いによる

Fig. 11 Simulation of NO Concentration Profiles in Combustion Elements

Fig. 12 NO Concentration of Each Combustion Element at Exhaust Condition by NO Simulation

Fig. 13 NO Contribution of Each Combustion Element to Exhaust NO Concentration by NO Simulation

燃焼ガス温度差の影響で、最大で2000 ppm 程度、常にトルエンが高いことが分かる。

Fig. 13 は、各クランク角度で燃焼した燃焼ガスエレメント中の NO が最終的に排出された平均 NO 濃度に対してどの程度の寄与があったかを計算上示したものである。Fig. 13 よりいづれも 50% 以前の燃焼部分が NO 排出のほぼ7～8割程度を占めており、燃焼前半の燃焼ガスエレメントの影響が大きいことが分かる。以上の通り、燃焼ガスの局所的な温度履歴が影響する NO 生成において、燃料が影響する要因として燃焼時期変化による要因と熱力学的特性による要因があることが分かる。

Fig. 14 はイソオクタンとトルエンでのシリンダー内におけ

Fig. 14 Average NO Concentration in Cylinder by NO Simulation

る NO 濃度の履歴計算の結果を示したものである。図中にはトルエンでの圧力履歴および質量燃焼速度履歴のままで、仮想的に熱力学データのみをトルエンからイソオクタンに変更した計算結果も示した。この計算を元に熱力学的特性に起因した NO_x 排出への影響と燃焼時期変化の影響を分離できると考えられる。以上の計算結果からは全体の 70% 程度が熱力学的要因、残りの 30% 程度が燃焼時期変化の要因と推察された。3. 章における実験から得た回帰分析の結果と比較すると、1500 rpm・60 Nm の条件下における二つの要因の影響度は類似した結果となり、解析的にも実験結果の妥当性を裏付けることができた。

5. 結 論

ガソリンの化学的特性がエンジンアウト排出ガスに及ぼす影響を調べるためにガソリンエンジン実験、燃焼解析、数値シミュレーションを行い、以下のことが分かった。

(1) エンジンアウト CO 排出については空気過剰率の影響が大

きく、H/C 比以外の燃料の影響はあまり大きくない。また、HC 排出については $\lambda=1$ 近傍であれば H/C 比以外の燃料の影響はほとんどないが、 λ がリーン条件になると影響が現れる。

(2) エンジンアウト NO_x 排出は燃料の熱力学的特性から求められる理論火炎温度とエンジンの燃焼時期の変化(50% 燃焼点)の二つのパラメーターで整理できる。

(3) 拡大ゼルドビッチ反応機構を用いた NO 生成の数値シミュレーションより、NO 生成における燃料の影響として熱力学的要因と燃焼時期変化の要因があり、シミュレーションから得られたそれら要因の影響度は実験結果と同程度となり、妥当性が裏付けられた。

References

- 1) Heywood, J. B., "Internal Combustion Engine Fundamentals," McGraw-Hill Publishing Co., (1988), p. 567-619.
- 2) Japan Petroleum Energy Center (JPEC) Report PEC-2008JP-06.
(財)石油産業活性化センター報告書, "平成20年度日本および欧米におけるガソリンおよび軽油の品質調査報告書," 2008年3月.
- 3) Burcat, Alexander, "Thermochemical Data for Combustion Calculations," Chap. 8 of 'The Combustion Chemistry,' ed. by Gardiner, W. C., Springer-Verlag, New York (1984).
- 4) Reynold, W. C., "The Element Potential Method for Chemical Equilibrium Analysis. Implementation in the Interactive Program STANJAN," Tech. Rep. Stanford Univ., (1986).
- 5) Oyama, K., Hamatani, K., Omata, T., *JSAE Review*, **17**, 369 (1996).
- 6) Bradley, D., Habik, El-Din, El-Sherif, S. A., *Combustion and Flame*, **87**, 336 (1991).
- 7) Komiyama, K., Heywood, J. B., SAE Paper 730475, (1973).

要 旨

ガソリンの化学的特性がエンジン燃焼およびエンジンアウトの排出ガスに及ぼす影響

尾山 宏次, 曾根 忠豪

JX日鉱日石エネルギー(株), 100-8162 東京都千代田区大手町2-6-3

本研究ではガソリンの化学的特性がエンジンアウト排出ガス、特に NO_x 排出に及ぼす影響を調べることを目的に、15種類のガソリン(モデル燃料)を用いたエンジン実験およびエンジン燃焼解析を実施した。燃料の影響を詳細に解析するために、NO 生成に関する拡大ゼルドビッチ反応機構を用いた数値シミュレーションを行い、生成機構からの基礎的な観点も含めて解析を行った。その結果、エンジンアウトの NO_x 排出濃度

は燃料により大きく異なり、理論火炎温度で代表される燃料パラメーターと実験より得た 50% 燃焼点のパラメーターとの二つのパラメーターで整理できることが分かった。また、数値シミュレーションからそれらのパラメーターはそれぞれ燃料の熱力学的特性の要因と燃料による燃焼時期変化の要因を代表したものであり、実験結果の妥当性について裏付けることができた。