運転条件による燃料のノック性の変動に関する研究 (3)

改質ナフサのノック性とノック抑制剤の効果*

森 利 淳**, 前 田 耕***, 高 取 武 夫**, 山 崎 毅 六****

The Effects of Operating Conditions of the Engine on Antiknock Properties of Gasolines (3) Antiknock Properties of Catalytically Reformed Naphtha and Effectiveness of Antiknock Compounds*

by Toshiatsu Mori,** Tsutomu Maeda,*** Takeo Takatori** and Kiroku Yamazaki****

Summary : Antiknock qualities of clear catalytically reformed naphtha and with tetraethyl lead (TEL) and tetramethyl lead (TML) were studied under various operating conditions of the CFR engine. The operating variables investigated were engine speeds of 600, 900 and 1,200 rpm, ignition timing of 5° to 35° BTDC, air-fuel ratio between 10 and 16, and inlet mixture temperatures of 50° to 150°C. The lead response was evaluated from increase of incipient knock limited compression ratio.

The effect of TEL or TML varied with engine operating conditions, but generally, lead response in catalytically reformed naphtha was greater at richer mixture and at retarded timing of ignition.

Because the relative effectiveness of TML to TEL varied considerably, depending on operating conditions and lead concentrations, it was difficult to state absolutely which was more effective than the other. It was found that the relationship between the incipient knock limited compression ratio and lead concentration was expressed by the same type of empirical equation as found on octane number and lead concentration.

1 ま え が き

CFR エンジンの運転条件が燃料のノック性に及ぼす影響に関する実験結果¹⁾に基づいて、ガソリンの混合成分の一つである改質ナフサのノック性およびこれにアルキル鉛ノック抑制剤を添加したときのノック性とその効果をいろいろの運転条件について求めた。

実験装置は前の実験と同じく直流電気動力計を直結した CFR エンジンを用いた。実験した運転範囲は回転数 600, 900 および 1,200 rpm, 点火時期 5~35°BTDC, 混合比 10~16, 混合気温度 50~150°C, ジャケット冷却液温度 100°C, 潤滑油温度 57±5°C である。吸入空気温度, 湿度は調整しなかったが, 大気条件はできるだけ同じときの結果を選び, ノック限界圧

縮比の比較にあたってその影響がはいらないように注意した。
ノック抑制剤は市販の四エチル鉛液 (TEL) および四メチル

表 1 試料性状表

試 料	改質ナフサ A	改質ナフサ B	直留軽質ナ フサ
比 重 15/4°C	0.7794	0.7656	0.6890
蒸 留 性 状			
初 留 °C	43.5	36.5	44.0
5 % 留 出 点	66.5	50.5	57.0
10 % "	79.0	59.0	61.0
50 % "	126.5	121.0	87.0
90 % "	166.5	166.0	123.0
95 % "	186.5	183.0	138.0
終 点	204.0	205.0	155.0
留 出 量	97.1	97.0	98.0
残 油 量	1.1	1.2	1.0
減 失 量	1.9	1.8	1.0
FIA 分 析			
飽 和 炭 化 水 素 %	52.0	58.0	96.0
不 飽 和 炭 化 水 素	1.5	0.5	1.5
芳 香 族 炭 化 水 素	46.5	43.5	2.5
リサーチオクタン価	92.0	91.7	59.3
モーターオクタン価	82.6	82.5	58.2

* 昭和 39 年 7 月 3 日受理

** ゼネラル石油株式会社 (神奈川県川崎市浮島町 100) General Sekiyu K.K. (Ukishima, Kawasaki)

*** 日本鉱業株式会社中央研究所 (埼玉県北足立郡戸田町) Central Research Laboratory, Nippon Mining Co., Ltd. (Toda-cho, Kitaadachi-gun, Saitama)

**** 東京大学宇宙航空研究所 (東京都目黒区駒場町 856) Institute of Space and Aeronautical Science, University of Tokyo (Komaba-cho, Meguro-ku Tokyo)

図1 改質ナフサのノック性 (1)

図2 改質ナフサのノック性 (2)

図3 直留軽質ナフサのノック性 (1)

図4 直留軽質ナフサのノック性 (2)

鉛液 (TML) を用いた。

実験は改質ナフサAを主にしたが、比較のために直留軽質ナフサも用いた。それぞれの性状は表1に示した。

2 改質ナフサのノック性

回転数 900 および 1,200 rpm, 混合気温度 50°C における改質ナフサのノック性の測定結果を図1,2に、直留軽質ナフサのノック性を図3,4に示す。これらの燃料の点火時期および混合比によるノック性の変化は正標準燃料よりも大きいことが認められる。すなわち直留軽質ナフサは 60 O.N. 正標準燃料の実験結果²⁾ に比べて混合比 14~16 においてノック性が大きくなる傾向があり、改質ナフサも 90 O.N. 正標準燃料の結果²⁾ と比較すると図1に示すように薄い混合比で点火時期の進んでいるときにノック性が大きくなる。しかし改質ナフサは点火時期がある値以上に遅れていれば、90 O.N. 正標準燃料よりも高いノック限界圧縮比を示す。

図5 1,200 rpm と 900 rpm におけるノック限界圧縮比の差 (直留軽質ナフサ)

図6 1,200 rpm と 900 rpm におけるノック限界圧縮比の差 (改質ナフサ)

図7 エンジン回転数と改質ナフサのノック性

直留軽質ナフサの 1,200 rpm と 900 rpm におけるノック限界圧縮比の差を求めると図5のようになり、点火時期 15° BTDC のときにノック限界圧縮比の上昇が最も小さく、点火時期 5° BTDC のときを除き濃い混合比での上昇が大きくなる。改質ナフサでは図6に示すように点火時期が遅れるにつれてノック限界圧縮比の上昇が大きくなり、その大きさは混合比によってあまり変わらない。すなわち、改質ナフサの回転数上昇によるノック性の変化に対しては点火時期の影響が大きい。

600, 900 および 1,200 rpm での各混合比における改質ナフ

サのノック 限界圧縮比 の変化を 図 7 に示した。図中の最大出力曲線は最大出力混合比において、各回転数に対し最大出力を示す点火時期について求めたものである。

3 加鉛ナフサのノック性

改質ナフサに TEL あるいは TML を添加した 加鉛ナフサの運転条件に対するノック性の変動を求め、これから改質ナフサにおけるノック 抑制剤の效果のあらわれ方および TEL と TML の效果の比較を行なった。

エンジンの運転条件では回転数、点火時期、混合比および混合気温度を変数とし、ノック抑制剤については添加量を変えた。

ノック抑制剤の效果は加鉛ナフサと無鉛ナフサのノック限界圧縮比の差とし、 $4CR$ で示した。

改質ナフサに TEL あるいは TML をそれぞれ 燃料単位容量あたりの鉛量が等しくなるように添加して、リサーチおよびモーターオクタン価を測定した結果は表 2 のとおりである。

3.1 混合比の影響

改質ナフサについての 実験結果を 図 8~10, 直留軽質 ナフサについての 実験結果を 図 11~13 に示す。図 8 は鉛濃度を変えたときの結果で、他は鉛濃度 3.17 g Pb/gal における結果である。

これらの結果から改質ナフサに対する TEL, TML の効果は濃い混合比において大きく現れることが認められる。各運転条件について $4CR$ を求めると図 14, 15 となり、図 16 に示す直留軽質 ナフサの場合とは著しく異なる。90 O.N. 正標準燃料に TEL 2.12 g Pb/gal 添加したときの $4CR$ (回転数

表 2 改質ナフサ A に対する TEL, TML の効果

鉛 濃 度	リサーチオクタン価		モーターオクタン価	
	TEL	TML	TEL	TML
1.06 g Pb/gal	97.4	95.6	88.6	88.2
2.12	98.9	99.2	89.9	90.3
3.17	99.5	100.3	91.2	91.6

図 8 加鉛改質ナフサに対する混合比の影響 (1)

図 9 加鉛改質ナフサに対する混合比の影響 (2)

図 10 加鉛改質ナフサに対する混合比の影響 (3)

図 11 加鉛直留軽質ナフサに対する混合比の影響 (1)

図 12 加鉛直留軽質ナフサに対する混合比の影響 (2)

図 13 加鉛直留軽質ナフサに対する混合比の影響 (3)

図 14 改質ナフサに対する TEL, TML の効果

図 15 改質ナフサに対する TEL の効果

図 16 直留軽質ナフサに対する TEL, TML の効果

図 17 改質ナフサに対する混合比と鉛濃度の影響 (1)

900 rpm, 点火時期 15° BTDC, 混合気温度 50°C) を比較のために図 15 に合わせて示してある。これも濃い混合比での ΔCR が大きい, その大きさは混合比によって改質ナフサほど変化していない。

改質ナフサに対する TEL と TML の相対的效果は混合比によって異なる。表 2 に示したリサ-

チオクタン価測定結果によれば, 改質ナフサに対する TML の効果はある鉛濃度以上になると TEL の効果よりも大きくなることが認められる。図 8 の 600 rpm における結果によると, 混合比 14 付近においては運転条件がリサーチオクタン価測定条件に近いために述べたような相対的效果が示されている。しかし混合比が 14 よりも濃くなった場合, あるいは薄くなった場合には TEL と TML の効果の差は小さくなり, 混合比 11 および 17 付近では同じ効果を示すようになる。また 900 rpm の結果によると図 9 から明らかなように混合比 11~13 の間では TEL, TML 両者の効果の差はほとんどなく, 点火時期が進んだときに薄い混合比において効果が違ってくるだけである。直留軽質ナフサについてみると図 11, 12 に示されるように 600, 900 rpm では混合比がどうであっても TEL の効果が TML よりも大きいことが明らかであるが, 1,200 rpm になると図 13 からわかるように点火時期 35° BTDC におい

図 18 改質ナフサに対する混合比と鉛濃度の影響 (2)

図 19 改質ナフサに対する混合比と鉛濃度の影響 (3)

図 20 改質ナフサに対する混合比と鉛濃度の影響 (4)

ては両者の効果は同じとなる。

混合比による TEL と TML の相対的效果をさらに詳しく求めるために、鉛濃度を変えて実験した結果が図 17~20 である。

この結果によると 600 rpm, 混合比 14 においては鉛濃度 3.17 g Pb/gal で、TEL と TML の効果の差がかなり現れているが、900 rpm になると同程度の混合比についての両者の効果の差は小さくなっている。また 900 rpm, 混合比 12.5 の場合、鉛濃度 2.12 g Pb/gal においては TEL と TML の効果の差は明らかであるが、鉛濃度 3.17 g Pb/gal になると両者の差が認められなくなる。しかし 1,200 rpm, 混合比 13.0 にあつては鉛濃度 2.12, 3.17 g Pb/gal いずれの場合も TML の効果が TEL よりも大きいことが示されている。900 rpm において混合気温度をかえた図 18 と図 20 の結果を比較すると、

混合比 12.5 にあつては TEL と TML の相対的效果は混合気温度 50°C と 150°C の場合とで鉛濃度に対し同じような変化を示すが、混合比 14.5 になると混合気温度 150°C のときに TEL と TML の効果の差がはっきり現れてくる。すなわち回転数、混合気温度が変わると混合比に対する加鉛ナフサのノック性の変動がノック抑制剤およびその添加量によって異なるものとなり、それに伴って TEL と TML の相対的評価が各運転条件で違ってくる。回転数、混合比によってノック抑制剤の相対的效果が異なってくることは、実車の走行における加鉛ナフサのノック性にも関連があるのでとくに注意する必要があると思われる。

3.2 点火時期の影響

改質ナフサに TEL, TML を 3.17 g Pb/gal 添加したときの点火時期とノック性の関係を図 21, 22 に、直留軽質ナフサ

図 21 加鉛改質ナフサに対する点火時期の影響 (1)

図 22 加鉛改質ナフサに対する点火時期の影響 (2)

図 23 加鉛直留軽質ナフサに対する点火時期の影響

図 24 改質ナフサに対する TEL, TML の効果

図 25 直留軽質ナフサに対する TEL, TML の効果 (1)

図 26 直留軽質ナフサに対する TEL, TML の効果 (2)

図 27 TEL, TML 添加量と効果
(直留軽質ナフサ)

図 28 TEL, TML 添加量と効果
(改質ナフサ)

図 29 TEL, TML 添加量と効果
(改質ナフサ)

図 30 TEL, TML 添加量と効果
(改質ナフサ)

図 31 TEL, TML 添加量と効果
(改質ナフサ)

図 32 TEL, TML 添加量と効果
(改質ナフサ)

についての実験結果を 図 23 に示した。

直留軽質ナフサでは、無鉛ナフサと加鉛ナフサの点火時期に対するノック性の変動は比較的似かよった傾向を示している。しかし加鉛改質ナフサは先にみたように濃い混合比で TEL, TML の効果が大きくなるために、点火時期に対するノック性の変化は混合比によって違ってくる。

加鉛改質ナフサと加鉛直留軽質ナフサの 4CR を求めたのが 図 24~26 である。改質ナフサでは薄い混合比になると点火時期が進むにしたがって 4CR が小さくなるが、濃い混合比ではあまり変わらない。直留軽質ナフサでは 900 rpm においては薄い混合比についての 4CR は点火時期によってほとんど変わらず、1,200 rpm になると混合比に関係なく 4CR は点火時期が進むにしたがって小さくなる傾向がある。

改質ナフサに対する TEL と TML の効果は 表 2 の結果によれば、リサーチおよびモーター法のいずれの場合もある鉛濃度以上になると TML の効果が TEL の効果よりも大きくなる。しかし 3.1 で述べたようにその相対的效果は混合比によ

ってかなり違ってくる。そこで今度は混合比を 14.0~14.5 に固定して、鉛濃度を変えたときに TEL, TML の効果が点火時期、回転数、混合気温度によってどう現れてくるかを求めた。

実験結果を 図 27~32 に示す。この実験に用いた改質ナフサ B は 表 1 に示す性状のものである。図 27 は直留軽質ナフサについての実験結果を、図 28~30 の 600 rpm における結果にはイソオクタンについての測定結果をそれぞれ比較のために示した。

これらの実験結果から TML と TEL の効果について次の諸現象が認められる。

- (1) 回転数 600 rpm, 点火時期 13 および 8° BTDC においては混合気温度が高くなるにしたがって TML と TEL の効果の差が小さくなる。
- (2) 回転数 600 rpm, 点火時期 20° BTDC ではどの混合気温度においても TML と TEL は等しい効果を示す。
- (3) リサーチ法運転条件に近い回転数 600 rpm, 点火時期 13° BTDC, 混合気温度 50°C においては鉛濃度が約 1.5 g Pb/

gal 以上になると TML の効果が TEL よりも大きくなる。

(4) 回転数 900 rpm, 混合気温度 150°C, 点火時期 25°BTDC の実験結果では鉛濃度 1.06 g Pb/gal 以上 5.29 g Pb/gal までの範囲で TML の効果が TEL よりも大きいことが示されている。しかし点火時期 10° および 15°BTDC においては鉛濃度 1.06 g Pb/gal でも TML の効果のほうが TEL よりも大きく、また鉛濃度を 4~5 g Pb/gal に増すと TML と TEL のいずれの効果も等しくなる。

(5) 回転数 900 rpm, 混合気温度 70°C の運転条件ではリサーチおよびモーターオクタン価測定結果に示されるようなノック抑制効果の傾向は認められない。

(6) 一般に TEL, TML の添加量が増すにしたがって加鉛改質ナフサのノック限界圧縮比は点火時期によって大きく変化するようになる。すなわち点火時期によるノック性の変動が大きくなる。

以上の実験結果に示されたように TEL, TML の効果は運転条件に対して複雑に変化し、それに伴い両者の相対的評価も異なってくる。改質ナフサに対しては TML が TEL よりも効果があるということに関するいろいろの議論を考慮してもこの現象を簡単に説明することはできないようである。

図 28~30 のイソオクタンに関する結果から、混合気温度上昇によるノック限界圧縮比の低下はイソオクタンよりも加鉛改質ナフサのほうが大きいことが知られる。しかし混合気温度が高いときの点火時期によるノック性の変化はイソオクタンのほうが大きい。すなわち混合気温度 50°C の場合に点火時期 8° と 20°BTDC のノック限界圧縮比の差を求めるとイソオクタンが 0.52, 5.29 g Pb/gal TML 添加の改質ナフサが 0.82 であるのに対し、混合気温度 100°C の場合にはイソオクタンが 1.46, 加鉛改質ナフサが 0.97 となる。

イソオクタンについての点火時期 8°BTDC における結果をみると混合気温度が上昇するにしたがってノック限界圧縮比がやや高くなる。この傾向は改質ナフサあるいは直留軽質ナフサには認められないが、Rifkin ら³⁾がモーター駆動エンジンで混合気温度と自発着火限界圧縮比の関係をイソオクタンについて求めた結果とは一致する。

3.3 鉛濃度とノック限界圧縮比の関係

混合比 14 付近における図 27~32 の実験結果から鉛濃度とノック限界圧縮比との関係を検討して、オクタン価と鉛濃度についての実験式⁴⁾と同形の次式が当てはまることがわかった。

$$\epsilon - \epsilon_0 = \frac{x}{ax + b} \quad (1)$$

ϵ : 加鉛ナフサのノック限界圧縮比

ϵ_0 : 無鉛ナフサのノック限界圧縮比

x : 鉛濃度

a, b : 運転条件, 燃料, ノック抑制剤によって決まる定数
また実験した鉛濃度の範囲では次の実験式⁵⁾でもよい。

$$\log \epsilon = a \log(x + b) + c \quad (2)$$

ϵ : 加鉛ナフサのノック限界圧縮比

x : 鉛濃度

a, b, c : 運転条件, 燃料, ノック抑制剤によって決まる定数

この実験で検出している初期ノックは燃焼室内の全混合気が燃焼するのに要する時間と末端ガスの自発着火遅れ時間が等しくなっている状態であると考えられる。すなわち、ある時期から測った混合気の燃焼時間を t_b , 末端ガスの自発着火遅れ時間を τ とすればノック限界は $t_b = \tau$ で表わされ、 t_b あるいは τ はそのときのノックの発生する時期を示すことになる。

燃焼時間および自発着火遅れ時間は、回転数、点火時期、圧縮比などの運転条件と燃料によって変る。ノック抑制剤の効果は主として末端ガス中で起る炎前反応を抑制することによって自発着火遅れ時間を長くすることに現れる。したがってノックに至るまでの末端ガス内で起る反応に対する運転条件およびノック抑制剤の効果を一般的な関数として表わすことができれば、式 (1) および (2) は上のような考え方で説明できると思われる。しかし実際にはノック抑制剤の自発着火遅れ時間に対する影響を一般的な形で表わすことは困難である。

4 ま と め

改質ナフサおよびノック抑制剤を添加した改質ナフサの CFR エンジンの運転条件に対するノック性の変動を求め、同時に TEL と TML の効果を比較した。

改質ナフサのエンジン回転数上昇によるノック性の変化に対しては混合比よりも点火時期が大きく影響することが認められた。

改質ナフサに対する TEL, TML の効果は回転数、点火時期、混合比によって異なるが、一般に濃い混合比での効果が大きく、また点火時期の遅れているときに効果が大きくなることが示された。

TEL と TML の効果の相対的評価はエンジンの運転条件によって複雑に変化するためにいずれの効果が大きいかわかりにくく示すことはできない。

参 考 文 献

- 1) 山崎, 森, 前田, 高取, 石油誌, 8, (8), 597 (1963).
- 2) 山崎, 森, 前田, 高取, 石油誌, 8, (8), 602 (1963).
- 3) Rifkin, E.B., Walcutt, C., SAE Trans., 65, 552 (1957).
- 4) Spausta, F., "Treibstoffe für Verbrennungsmotoren", 217 (1939) Verlag von Julius Springer, Wien.
- 5) Buerstetta, F.D., Hesselberg, H.E., Riggs, R.J., Warren, T.W., 6th World Petroleum Congress, Section IV, Paper 23 (1963).