NH₃-H₂ 混合燃料を用いる火花点火エンジンの窒素酸化物に関する研究小池 誠^{*1}, 鈴置 哲典^{*2}, 宮川 浩^{*3}NO_x emissions from ammonia-hydrogen fueled SI EnginesMakoto KOIKE^{*1}, Tetsunori SUZUOKI^{*2} and Hiroshi MIYAGAWA^{*3}^{*1,*2,*3} Toyota Central R&D Labs., Inc.

41-1 Yokomichi, Nagakute-shi, Aichi 480-1192, Japan

Received: 17 April 2019; Revised: 11 November 2019; Accepted: 9 March 2020

Abstract

Ammonia has been suggested as a potential carbon-free fuel for spark ignition reciprocating engines. As ammonia is a nitrogen compound, nitrogen oxide (NO_x) emissions are important subjects to study. This paper clarifies features of NO_x emissions of an ammonia-hydrogen fueled engine by experiment and NO_x formation and extinction process in the cylinder by numerical simulation. Engine test results show the sensitivities of spark timing, load and equivalence ratio are major differences from gasoline engines. Additionally, the use of hydrogen as a combustion promoter tends to promote NO_x emissions. Numerical simulation focused on NO, as greater part of NO_x was nitric oxide (NO). Three representative chemical kinetic models were applied and compared each other and with experiment. Each model shows the largest NO concentration at flame zone. The values are several times higher than equilibrium although each model predicts quite different value. Two-step calculations are investigated to simulate NO history in the cylinder. First step calculation is to simulate NO formation at the flame zone. Qualitative effects of hydrogen and load on NO corresponded to the experiment, although the effects of spark timing and equivalence ratio slightly differs from the experiment. Multi zone engine simulator was applied in the second step to estimate extinction of NO in burned gas zone by applying the results of first step NO. It was found for NO to decrease considerably in the burned zone and come closer to the experiment at the end of the expansion stroke. Qualitative trends of NO by spark timing and equivalence ratio corresponded to the experiment by two-step calculation although the effect of hydrogen became small. The results provide a possibility to predict NO emissions by this simplified method.

Keywords : Ammonia, Hydrogen, Reciprocating engine, Combustion, Premixed flame propagation, Nitrogen oxides

1. 緒 言

温室効果ガスの二酸化炭素排出削減を狙いとして、炭素/炭化水素から水素を基軸とした新たなエネルギーシステムへの移行が求められている。液化アンモニアは単位体積当たりの水素密度が 121 kg-H₂/m³ と液化水素の 70.8 kg-H₂/m³ より大きいだけでなく、液化条件が LPG (Liquefied Petroleum Gas) と同等で比較的液化しやすい利点があり、水素の効率的運搬・貯蔵を可能にするエネルギーキャリアとして注目されている。水素に戻すことなくアンモニアを直接利用できれば、さらに利便性が高まることが期待される。

過去を振り返ると、既に 1900 年代前半からアンモニアをレシプロエンジンの燃料として用いる試みがあり (Zardi and Zardi, 2009), 第 2 次世界大戦中の 1944 年には、一般社会で利用できる燃料に枯渇したベルギーで、路線バスのエンジンに使われた記録がある (Kroch, 1945)。1960 年代には、化石燃料から脱却し、軍用燃料を現地で製造する研究が米国で行われ (Rosenthal, 1965), アンモニアが有力候補として取り上げられた (Grimes, 1965)。それ以降、大きく取り上げられることはなかったが、近年、CO₂ を排出しない燃料として再び注目されている。

燃焼の観点で見ると、アンモニアは自着火温度が約 650°C と高く (Vandebroek et al., 2002), 層流燃焼速度が

10cm/sec 未満と遅い特徴がある (Hayakawa et al., 2015). アンモニアを実際にレシプロエンジンに適用した例はそれほど多く報告されていないが、圧縮着火機関に対してはアンモニアを混合気で吸入し、軽油をパイロット燃料として燃焼させる方法が複数の機関から報告されており (Pearsall and Garabedian, 1967) (Reiter and Kong, 2008), 近年では DME との混合燃料を直接筒内に噴射・燃焼させる方法 (Gross and Kong, 2012) も提案されている. 火花点火機関に対しては、一部の運転条件でアンモニア専焼が可能なものの、全体的には燃焼安定性と燃焼効率の確保のために、ガソリンまたは水素との混焼が必要であることが報告されている (Grannell et al., 2008) (Garabedian and Johnson, 1966) (Koike et al., 2013).

このように、アンモニアは圧縮着火機関、火花点火機関どちらにおいても単独で用いることは困難であり、使用時には別の燃料種との混焼が望ましいことが示されている. 補助燃料の中でも水素は混焼しても燃料起因の二酸化炭素を排出しないだけでなく、アンモニア分解によって水素を生成できるため、複数種の燃料を用意しなくても良い利点がある. Frigo and Gentili (2013), Koike ら (2013) はアンモニア改質器を備えたエンジンシステムについて報告している.

上記に代表される、アンモニアを燃料とするレシプロエンジンの研究は、熱機関の成立性を対象としたものであり、その内容は燃焼安定性や動力性能、燃料消費率に重きが置かれており、燃焼生成物に関する研究は少ない.

燃焼反応面からみると、アンモニアは窒素化合物である点がこれまでと大きく異なる. ガソリンをはじめ広く利用されている炭化水素燃料には窒素化合物がほとんど含まれないため、排気ガス中に含まれる窒素酸化物 NO_x は主にサーマル NO_x によって説明されてきたが (Heywood, 1988), アンモニア燃焼ではフューエル NO_x の影響が無視できない. アンモニアエンジンの排出 NO_x に関しては、当量比の影響について幾つか報告があり、量論比における NO_x 濃度は炭化水素燃焼と同程度であるが、希薄燃焼における NO_x 濃度が炭化水素燃焼より高くなることが示されている (Starkman et al., 1966) (Mørch et al., 2011). 一方、その他 NO_x 濃度に影響を与えられられる点火時期や負荷、水素割合の影響について系統的に調べられた報告はなく、さらに、筒内における NO_x 変化と排気濃度の関係についてはほとんど調べられていない. Sawyer ら (1968) は筒内 NO の赤外分光計測を試み、筒内 NO 濃度は排気濃度の 5~10 倍に相当する 1.5~2% になることを報告しているが、膨張行程後半に濃度が上昇するなど排気濃度との関係には矛盾がある. また、エンジン筒内の NO_x 履歴を計算した例は報告されていない.

そこで、本研究では、まず、アンモニア-水素混合燃料を火花点火式レシプロエンジンに適用した時の NO_x 排出特性を調べ、ガソリン燃焼との特徴的な違いを明らかにした. そして、反応計算によって排気 NO_x 濃度の予測を試みた. 排気中の NO_x のほとんどは NO であったので、本研究では NO を対象とした.

現在普及しているエンジンのように、NO の大部分がサーマル NO の場合は、N の起源が空気中の窒素であるため、NO 生成は燃料の酸化反応と直接関係がなく、燃焼温度を与えれば、Zeldovich 機構 (Zeldovich, 1946) によりエンジンサイクル中の NO 濃度を計算できるが、アンモニア燃焼の場合は N の起源に燃料が加わるため、NO 濃度の予測には燃料の酸化反応を考慮する必要がある.

2. 実験および計算方法

2・1 エンジン実験

実験装置を図 1 に示す. エンジンはボア径 86mm, ストローク 86mm, 排気量 500cc のペントルーフ型シリンダヘッドを持つ試験用単気筒エンジンで、圧縮比は 13.8 とした. 空気とアンモニア、水素、窒素の各流量はマスフローコントローラにより調整し、ミキサーを介してエンジンに供給した. 水素はアンモニア分解から得ることを想定し、水素 3 モルに対して 1 モルの窒素を加えた. これにより、当量比が同じであれば、水素とアンモニアの比率を変えても混合気中の N, H, O の元素比は変化せず、同じ温度・圧力における平衡組成は同じになる. 当量比は排気管に設けた空燃比センサ (イノバートテクノロジー, DLG-1) により、排気中の NO, NO_2 , N_2O は FTIR (岩田電業, FAST-2000) により測定した. 比較用にガソリン燃焼時の NO_x を測定する場合は、吸気ポートにガソリンを噴射し、 NO_x 濃度は自動車排ガス分析計 (堀場製作所, MEXA-7100D) により計測した. また、クランク角に同期して筒内圧力を測定し、100 サイクルの平均値から筒内圧力ならびに筒内平均ガス温度を計算した.

試験は火花点火エンジンの NO_x に影響することが知られている、当量比、点火時期、負荷と水素の混合割合をパラメータに選び、表 1 に示す実験条件で実施した. エンジン回転数は 1200rpm とした. なお、水素割合が 40

LHV_%のときにガソリンエンジンとほぼ同じ点火時期, 燃焼期間となることがわかっているため (Koike et al., 2013), この水素割合を中心にパラメータを設定した.

Fig. 1 Schematic of engine test system.

Table 1 Test Conditions.

No.	Fuel Flow (J/st)	Equivalence Ratio	H ₂ (LHV_%)	Spark Timing
1	740	0.6 ~ 1.2	40	MBT
2	370	1	20 ~ 50	Variable, MBT included
3	740	1	20 ~ 50	Variable, MBT included

J/st; Joule per stroke, NH₃ + H₂ supply by energy (LHV) per engine cycle

LHV; Lower Heating Value, MBT; Minimum advance for the Best Torque

2・2 窒素酸化物の予測

本研究では2つのステップに分けてエンジン筒内のNO予測を試みた. 第1ステップでは, 火炎帯の酸化反応で生成されるNO濃度を計算した. エンジン筒内の燃焼は, 実際には温度, 圧力場が変化する3次元乱流燃焼であるが, 皺状層流火炎の仮定が成り立つと考え, 汎用素反応計算ソフトCHEMKIN-Pro (ANSYS) の一次元自由伝播火炎モデルを用いて火炎帯のNOを計算した. 混合気条件は燃焼期間中の筒内圧力と未燃ガス温度を燃焼開始条件とし, 筒内の混合気条件がNO生成に与える影響を予測した. エンジン筒内における未燃混合気の温度, 圧力はCHEMKIN-ProのSI Engine Zonal Simulatorによって計算した. このSimulatorは0次元の2領域モデルであり, 燃焼室内のガス温度を未燃領域と既燃領域に分けて計算する. 燃焼過程は計算せず, 未燃領域から既燃領域に移るときの状態変化は化学平衡計算による. 燃焼期間中各時刻の熱発生率は別途与える必要があり, ここでは実測の筒内圧力から求めた熱発生率と一致するように設定した. その他の入力条件はエンジン諸元および実験条件から決定した.

第2ステップでは, NO濃度の計算結果を既燃ガスのNO初期値として用い, 膨張行程の温度・圧力変化に対するNO変化を計算した. そして, 実験で得られる排気NO濃度と比較した. 計算には上述のSI Engine Zonal Simulatorを用い, 既燃領域に素反応モデルを適用してNO濃度の変化を計算した. 未燃領域から既燃領域に移動するガスの成分に, 前節で計算した濃度を初期値とするNOを加えた. 図2はこの模式図を示す.

初期値とするNO濃度は, 物質保存および混合比保存の必要性から, サイクルの途中で既燃領域に加えることはせず, 既燃領域のNO濃度が所定の値になるよう未燃領域にNOを加えた組成を設定した. 未燃領域から既燃領域に移るまでは不活性として扱われるので, 入力したNOは既燃領域に移るまで保持される. 熱発生率期間中はあらかじめ与えた熱発生率に従ってガスが移動するので, 既燃領域のNOが減少しても新たに補充されることになる. なお, 後述するように, 素反応計算結果では, NO以外の主な成分H₂O, H₂は火炎帯を過ぎるとほぼ平衡値になっていたため, NO以外の成分は変えていない.

Fig. 2 Schematic of the model.

アンモニア燃焼反応機構は幾つか提案されているが、レシプロエンジンのような高温、高圧場で検証されていないため、代表的な3つのモデル、Lindstedtらのモデル (Lindstedt et al., 1994), Tianらのモデル (Tian et al., 2009), Konnovらのモデル (Konnov and De Ruyck, 2001) を適用した。また、比較のための炭化水素燃料としてプロパン C_3H_8 についても同様の計算を、素反応モデルに GRI-Mech 3.0 (Smith et al., 2019) を用いて行った。

なお、 NH_3 による気相の脱硝反応は 1000K 以下では小さく (Jødal et al., 1991) (Javed et al., 2007) 無視できると考えて、本研究では排気過程における未燃 NH_3 と既燃ガスの混合および反応を対象としていない。

3. 実験結果 -排気 NO_x 濃度-

図3は表1のNo.1, 図4はNo.2とNo.3の条件における排気中の窒素酸化物濃度を示す。これらの図から、アンモニア-水素燃焼から排出される窒素酸化物はガソリン燃焼と比較して以下の特徴があることがわかる。

- (1) アンモニアエンジンから排出される NO_x の大部分は NO であり, NO_2 , N_2O は当量比によらず低い。
- (2) 当量比 1 以上では, NO_x 濃度はガソリン燃焼と同等または以下であるが, 希薄側ではガソリン燃焼より濃度が高くなり, 当量比 0.8 近くで最大濃度を示す。さらに希薄側では濃度が減少するが, 空気希釈されていることを考慮すると, 当量比 0.6 における NO 生成量は当量比 0.8 と同等以上である。
- (3) ガソリン燃焼では, 点火時期を遅くするほど NO_x 濃度が減少するが, アンモニア-水素燃焼では増加する。
- (4) ガソリン燃焼では, 負荷が高いほど (供給熱量が多いほど) NO_x 濃度が増加するが, アンモニア-水素燃焼では減少する。
- (5) アンモニア-水素燃焼では, 水素割合が高いほど NO_x 濃度が高くなる傾向がある。

フューエル NO_x も温度依存性はあるが, サーマル NO_x より温度影響が少ないことから, サーマル NO_x に対して効果のある希薄燃焼や点火遅角に対して異なる傾向を示したと考えられる。一方, 火炎温度が減少する点火の遅角側で NO 濃度が上昇し, ガス温度が上昇する高負荷側で NO 濃度が下がるなど温度だけでは説明できない特徴がある。

Fig. 3 Comparison of nitrogen oxide in exhaust from ammonia-hydrogen engine and gasoline engine (Test condition; No.1).

Most of nitrogen oxide from ammonia-hydrogen engine is NO . Major difference is found in equivalence ratio less than 1.

Fig. 4 Comparison of nitrogen oxide in exhaust from ammonia-hydrogen engine and gasoline engine (Test condition; No.2,3).

Ammonia-hydrogen engine and gasoline engine exhibit opposite trends in spark timing and fuel flow. NO_x emissions tend to increase as H₂ fraction increases.

4. アンモニア-水素燃焼の NO 生成解析

4・1 素反応モデルによる火炎構造の比較

図 5 は Tian らのモデル, Lindstedt らのモデル, Konnov らのモデルを同一条件に適用した時の一次元自由伝播火炎の計算結果を示す. 計算条件は, 表 1, No.2 の水素割合 40 LHV_%, MBT における燃焼開始時期のエンジン筒内の混合気条件, 圧力 0.66MPa, 初期温度 769K とした. 何れのモデルにおいても, はじめに H₂ が減少して H₂O が立ち上がり, NH₃ が減少し始めると NO が上昇するように変化する. NO が上昇する過程では HNO や N₂O などが生成するが, これらが減少し, NH₃ がほぼ消滅するタイミングで NO 濃度は最大となり, その後, 緩やかに減少する. 図中のプロットは, 化学平衡計算プログラム CEA (Gordon and McBride, 1996) によって計算した定圧断熱変化における NO, H₂, H₂O の平衡濃度を示す. 火炎帯後方の H₂, H₂O は直ぐに平衡濃度に近づくが, NO 濃度は何れのモデルも平衡濃度より大きな値となった. このような火炎構造の特徴は同じであるが, NO の最大濃度はモデルによって異なり, Tian らのモデルでは平衡濃度 1800ppm の 6 倍, Lindstedt らのモデルでは 7.5 倍, Konnov らのモデルでは 10 倍近い値となった. NO は火炎後方で徐々に平衡濃度に近づくように変化するので, NO の最大濃度は火炎帯後縁付近となっている. CHEMKIN-Pro の出力として得られる素反応毎の ROP (Rate of Production) から反応経路を調べると, 何れのモデルにおいても N₂ の分解は NO 生成に比べて極めて少ないことから, 空気中の N₂ は NO 生成にほとんど関与せず, ほぼ全ての NO はフューエル NO と考えて良いことがわかった. 最大濃度を示す時の NH₃ から NO への転換率を計算すると, Tian らのモデルで 7.2%, Lindstedt らのモデルで 9.6%, Konnov らのモデルで 12.3% となった. なお, 同時に求まる層流燃焼速度は Tian らのモデルで 103cm/sec, Lindstedt らのモデルで 160cm/sec, Konnov らのモデルで 148cm/sec であった.

図 6 は同じ条件で計算した C₃H₈ 火炎の計算結果を示す. 比較しやすいように, 図の縦軸と横軸は図 5 とそろえている. 火炎帯で生成される NO 濃度は極めて低く, 火炎後流に向かって徐々に増加するように変化する. すなわち, 炭化水素燃焼とアンモニア-水素燃焼では NO の変化が全く異なる. アンモニア-水素燃焼では火炎帯で高濃度の NO を生成し, 徐々に減少するが, 炭化水素燃焼では火炎帯での NO 生成はほとんどなく, 火炎後方で徐々に増加する. ただし, 平衡濃度はアンモニア-水素燃焼の方が低いので, 充分時間が経過した後は, NO 濃度が逆転し, アンモニア-水素燃焼の方が低くなると考えられる.

Fig. 5 Variations of mole fractions in flame structure by three ammonia combustion models. Each model shows highest NO fraction just after the flame zone and its value is much higher than chemical equilibrium. The amount of NO production varies depending on the model.

Fig. 6 Variations of mole fractions in C_3H_8 flame structure. NO history differs from ammonia-hydrogen combustion. NO production in flame zone is small but chemical equilibrium is higher than that of ammonia-hydrogen reaction.

4・2 エンジン筒内の各混合気条件における NO 生成

本節では、第 1 ステップにおける NO の計算結果を示す。ここで計算する NO は燃焼期間中の未燃混合気の温度、圧力を初期値とする次元自由伝播火炎の火炎帯で生成される NO 最大濃度であり、表 1 に示した試験条件をパラメータとした。

図 7 は表 1 の No.2, 水素割合 40%, MBT の条件における計算結果を示す。この図は燃焼期間中の熱発生率、筒内圧力、未燃ガス温度と、燃焼期間の中から選択した 5 点の圧力、温度に対する素反応モデルの計算結果および同一条件における断熱火炎の NO 平衡濃度を示している。素反応モデルによる NO 濃度の計算結果は、図 5 と同様、何れも平衡濃度より大幅に高く、Konnov>Lindstedt>Tian の順となっていることが確認できる。また、温度、圧力は変化するが、素反応モデルから求まる NO 濃度は燃焼期間の前半から徐々に減少するものの、その変

化はあまり大きくないことがわかった。図8は未燃ガス温度と圧力に対する火炎帯における生成NOの等濃度線と未燃混合気の温度圧力履歴の関係を示す。火炎帯で生成されるNO濃度の最大値は、同じ温度であれば圧力が高くなるほど下がる傾向があるので、エンジンのように圧縮されて温度が上がる場合は、圧力上昇を伴うために温度が上昇してもNO濃度の上昇は抑えられる傾向にある。膨張する場合も同様であるため、未燃混合気の温度、圧力変化に対する変化は緩慢になると考えられる。

そこで、各混合気条件に対して生成される最大NO濃度は、熱発生率が大きいタイミングの値を代表値とした。図9に各パラメータに対する火炎帯の最大NO濃度を示す。①は燃料流量（負荷）、②は当量比、③は点火時期、④は水素割合の影響を表している。これらは第1ステップとして計算された火炎帯でのNO濃度であるが、3章で示した実測の排気濃度も併記し、混合気条件の影響を対比した。この図より、以下の特徴があることがわかる。

- (1) 混合気条件が変わっても Konnov らのモデルによる NO 濃度が最も高く、次いで Lindstedt らのモデル、Tian らのモデルとなる。
- (2) 混合気条件に対しては、当量比の一部を除いて何れのモデルもほぼ同じ変化を示す。
- (3) Tian らのモデルは希薄化によって NO 濃度が上昇するが、Lindstedt ら、Konnov らのモデルによる結果は希薄条件と量論比でほぼ同じ NO 濃度となり、排気濃度との相関は小さい。
- (4) ①燃料流量（負荷）と④水素割合の影響は排気ガス濃度の傾向と一致する。①は作動ガス量の増加によって圧力が高くなることから、図8の未燃混合気の履歴が高圧力側にシフトし、NO 生成量が減少するためと解釈できる。
- (5) 点火時期を変えた時の NO 濃度の変化は何れのモデルも小さく、排気濃度とは異なる傾向を示す。

Fuel flow; 370J/st, H₂ ratio; 40LHV_%, Equivalence ratio; 1, MBT

Fig. 7 Unburned gas conditions and NO formation at flame zone during combustion duration. Among three kinetic models, Konnov model predicts the highest NO, ranging from 14400 ppm to 16800 ppm. Variation of NO during combustion duration is not so large in every model.

Equivalence ratio; 1, H₂ ratio; 40 LHV_ %

Fig. 8 Contour map of NO formation calculated by the Tian et al. model and temperature-pressure history of the engine. As pressure functions to inhibit NO formation, variation of NO formation during combustion is not so large.

Fig. 9 NO formation at flame zone at each engine operating condition. Every model shows the same trend in engine operation parameters. The trends of ① and ④ agree with those of exhaust gas NO.

4・3 燃焼後の NO 濃度変化と排気濃度の比較

本節では、第2ステップにおける既燃領域内での反応計算結果を示す。各パラメータにおける初期値の NO 濃度は図9に示した値を用いた。図10は熱発生開始後、すなわち既燃領域生成以降の NO 濃度の変化を示す。サーマル NO と比較するため、同一条件で C_3H_8 を燃料としたときの NO 計算結果も合わせて示す。何れも NO 濃度は既燃領域の平均濃度を表す。まず、アンモニア-水素燃焼について見ると、燃焼初期の濃度は高いが、直ぐに減少し始め、熱発生が終了するクランク角 30deg.ATDC、既燃ガス温度が約 2100K 近くになると変化が小さくなり、ほぼ一定値に近づく。初期に 8000~15000ppm あった NO は膨張行程後半では 4000ppm 前後まで減少する。このことから、アンモニア-水素燃焼ではエンジン筒内で NO 濃度が大きく変化する特徴があり、生成反応だけでなく、消滅反応が排気の NO 濃度に大きな影響を与えることがわかった。NO 生成の場合と同様に、NO の減少割合は反応モデルによって異なり、Konnov らのモデルが最も大きく、次いで Lindstedt らのモデル、Tian らのモデルとなった。その結果、燃焼直後の NO 濃度はモデルによる差が大きかったが、膨張行程後半には小さくなり、ほぼ同じ NO 濃度になった。

Fuel flow; 740J/st, H_2 ratio; 40LHV_%, Equivalence ratio; 1, MBT

Fig. 10 NO history in burned zone. NO drastically reduces soon after heat release starts. Difference between NO results from kinetic models becomes small. Change in NO is mainly due to the extended Zeldovich mechanism.

NO が減少するときの ROP を調べると、反応量に寄与が大きいのは下記の式(1), (2)に示す 2 つの反応であり、何れのモデルにも共通であることがわかった。これらは拡大 Zeldovich 機構に含まれるサーマル NO の生成反応であるが、アンモニア-水素燃焼では NO 減少を牽引する。 C_3H_8 の場合もほぼ同じタイミングで NO が一定値に漸近しており、燃焼後の NO 変化は従来と同様に Zeldovich 機構による反応が中心と考えられる。ただし、モデルから計算した NO 消滅反応の速度定数は図 11 に示すようにモデル毎に異なっている。速度定数が大きい反応式(1)については Konnov らのモデルの速度定数が最も大きく、NO 濃度変化の大きい要因の一つと考えられる。

Fig. 11 Comparison of rate constant between kinetic models. The Konnov et al. model has the highest rate constant of reaction $NO+N \rightarrow N_2+O$, that contributes sharp reduction in NO in burned zone. The rate constant of reaction $NO+H \rightarrow N+OH$ shows the reverse order

図 12 の(a)~(d)は、前節で取り上げた各混合気条件、燃料流量（負荷）、当量比、点火時期と水素割合の影響を示す。NO 濃度変化の傾向についてはモデルによる違いが小さかったので、ここでは、Lindstedt らのモデルによる計算結果を示す。これらの図から以下のことがわかる。

- 燃料流量については、既燃領域の反応を考慮しても NO 濃度が燃料流量に対して負の相関があることには変わりはない。燃料流量を増やすと相対的に熱損失が減少するため、既燃ガス温度が増加し、NO の減少はやや大きくなるため、燃焼時の差は拡大する傾向にある。
- 当量比が低い場合には NO の減少が少ない。そのため、初期の NO は量論比と同等であるが、膨張行程後半では量論比との差が拡大する。この間の反応は主に Zeldovich 反応によるものであるから、既燃ガス温度が低くなることが NO 減少の少ない要因と解釈される。この当量比による NO 減少の違いにより、膨張行程後半の NO 濃度は実測の傾向に近づくことから、希薄化によって NO 濃度が高くなる大きな要因は、既燃ガス温度が低くなって NO の消滅反応が遅くなるためと考えられる。
- 点火時期が早い場合は遅い場合に比べて速く NO が減少する。点火時期を早めると、熱発生期間中のガス温度が高いため、既燃領域に加わった NO の消滅反応が早く進行するためと考えられる。一方、遅角側ではガス温度が下がってから既燃領域に NO が加わるため、NO の減少が遅くなると解釈される。
- 初期の NO 濃度は水素割合が高いほど高いが、水素割合が高い条件の方が NO の減少が早く、クランク角 20deg.ATDC 付近になると、水素割合による NO 濃度の違いは小さくなる。これは、水素割合が高い混合気ほど燃焼期間が短いために、既燃ガス温度が高くなって NO 消滅反応が早く進むことによると考えられる。さらに、水素割合が低い場合は燃焼期間が長く、既燃ガスに高濃度の NO が追加されるため、膨張行程の後半では水素割合が低い条件の NO 濃度の方が高くなるケースも見られる。後者については、NO の初期値を燃焼時期に因らず一定としていることも要因の一つと考えられ、今後の検討を要する。

Fig. 12 Effect of engine operating parameters on NO reaction in burned zone. Difference in gas temperature as well as pressure affects NO history and changes the trend of parameters on NO fraction at the end of exhaust stroke except (d). (a); Higher gas temperature and shorter combustion duration of high H_2 ratio makes NO variation small. (b) Lower gas temperature of lean mixture moderate NO reaction. (c); Lower gas temperature by retarded spark timing cause high NO fraction at the end of expansion stroke.

図 13 は 2 ステップモデルによって求めた膨張行程後期のクランク角 140deg.ATDC における NO 濃度を示す。ここには図 12 に示した Lindstedt らのモデルによる結果だけでなく、Tian らのモデル、Konnov らのモデルによる結果も示す。図 9 で見られたモデル間の差は小さくなり、概略同じ濃度となった。特に一番濃度が高かった Konnov らのモデルは第 2 ステップにおける NO 減少が大きく、火炎帯では最も NO 濃度が低かった Tian らのモデルの計算結果とほぼ同じ値となった。また、試験パラメータに対する変化傾向もモデルによる違いは見られなかった。実測の排気濃度と比較すると、濃度の絶対値は何れの条件も大きい。④を除く条件については試験パラメータの影響を捉えており、本手法による予測が有用であると考えられる。

Fig. 13 NO fraction at the end of expansion stroke. Difference between models becomes small compared with figure 8. Every model predicts qualitatively effect of operating parameters except H₂ ratio.

5. 結 言

アンモニア-水素混合気を火花点火式レシプロエンジンに適用した時の窒素酸化物の排出特性について調べた。アンモニア-水素を燃料とするエンジンから排出される窒素酸化物の大部分は NO であった。このことは一般的なガソリンエンジンと同じであるが、窒素酸化物に影響が大きいとされるパラメータの当量比、点火時期、負荷に対してはガソリンエンジンの排出特性と異なり、希薄燃焼、点火遅角、低負荷で NO 濃度が高くなった。

アンモニア-水素燃焼に適用可能な 3 種類の素反応モデル (Tian ら、Lindstedt ら、Konnov ら) を用いて一次元自由火炎伝播計算を行った結果、内燃機関の混合気条件では、火炎帯で断熱火炎温度の化学平衡濃度により数倍高い濃度の NO が生成されることがわかった。濃度はモデルによって大きく異なるが、その大小関係 (Konnov > Lindstedt > Tian) は混合気条件を変えても変化しないことから、モデルの固有差であると考えられる。

エンジン排気の NO エミッションに対する各パラメータの影響を予測するために、火炎帯と既燃ガスに分けて NO 反応を計算する 2 ステップのシミュレーションを試みた。第 1 ステップの火炎帯計算では NO 濃度が高いが、

第2ステップの既燃ガスでNOが大きく減少し、排気ガスで計測されるNO濃度に近い値となった。エンジン筒内ではNO濃度が大きく変化することから、エンジン排気濃度の予測には生成反応だけでなく、消滅反応の予測精度が重要である。消滅反応に大きく影響するのはZeldovich反応機構であり、サーマルNOでは生成反応であるのに対して、アンモニア-水素燃焼ではNO消滅反応として働くことがわかった。また、第1ステップでは当量比、点火時期の影響を十分に予測できなかったが、第2ステップと組み合わせることによって実測と同じ傾向を捉えることができ、本手法の有用性を確認できた。ただし、水素濃度の影響については実測と異なる結果となった。第1ステップでは実測と同じ傾向が捉えられているため、第2ステップの計算方法に改良が必要と考えられる。

なお、第1ステップでNO生成の大きかったモデルは第2ステップでのNO減少が大きくなり、2ステップ計算結果として得られる膨張行程後半のNO濃度は、モデルによる差が小さくなった。また、何れのモデルも実測の排気ガス濃度より高い値を予測した。そのため、排気ガス濃度との比較ではモデル間の優位性の違いを判断できなかった。モデルの評価および改良には、今後筒内における火炎帯でのNO計測やNO濃度の時間履歴などを計測する必要があると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、内閣府、総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）の支援によるものである。ここに記し謝意を表する。

References

- Frigo, S. and Gentili, R., Analysis of the behavior of a 4-stroke Si engine fueled with ammonia and hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.38 (2013), pp.1607-1615.
- Garabedian, C.G. and Johnson, J.H., The theory of operation of an ammonia burning internal combustion engine, *Proceedings of the 1966 Army Science Conference* (1966), pp.333-348.
- Gordon, S. and McBride, B. J., Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications, NASA Reference Publication 1311 (1996).
- Grannell, S. M., Assanis, D. N., Bohac, S. V. and Gillespie, D. E., The fuel mix limits and efficiency of a stoichiometric, ammonia, and gasoline dual Fueled spark ignition engine, *ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 130 (2008), pp.042802 1-8.
- Grimes, P. G., Energy depot fuel production and utilization, *SAE Transactions-V74-A*, 650051 (1965), pp.281-326.
- Gross, C. W. and Kong, S.-C., Performance characteristics of a compression-ignition engine using direct-injection ammonia-DME mixtures, *Fuel*, Vol. 103 (2013), pp. 1069-1079.
- Hayakawa, A., Goto, T., Mimoto, R., Arakawa, Y., Kudo, T. and Kobayashi, H., Laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/air premixed flames at various pressures, *Fuel*, Vol.159 (2015), pp. 98-106.
- Heywood, J. B., *Internal combustion engine fundamentals* (1988), McGraw-Hill.
- Javed, M. T., Irfan, N. and Gibbs, B.M., Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction, *Journal of Environmental Management*, Vol.83 (2007), pp.251-289.
- Jødal, M., Nielsen C., Hulgaard, T. and Dam-Johansen, K., Pilot-scale experiments with ammonia and urea as reductants in selective noncatalytic reduction of nitric oxide, *Symposium (International) on Combustion*, Vol.23 (1991), pp. 237-243.
- Koike, M., Miyagawa, H., Suzuoki, T. and Ogasawara, K., Ammonia as a hydrogen energy carrier and its application to internal combustion engines, *Sustainable Vehicle Technologies* (2013), pp.61-70, Woodhead Publishing.
- Konnov, A. A. and De Ruyck, J., A possible new route for NO formation via N₂H₃, *Combustion Science and Technology*, Vol.168 (2001), pp.1-46.
- Kroch, E., Ammonia – a fuel for motor buses, *Journal of the Institute of Petroleum* (1945), pp.213-223.
- Lindstedt, R. P., Lockwood, F. C. and Selim, M. A., Detailed kinetic modelling of chemistry and temperature effects on ammonia oxidation, *Combustion Science and Technology*, Vol. 99 (1994), pp.253-276.
- Mørch, C. S., Bjerre, A., Gøttrup, M. P., Sørensen, S. C. and Schramm, J., Ammonia/hydrogen mixtures in an SI-engine: Engine performance and analysis of a proposed fuel system, *Fuel*, Vol. 90 (2011), pp. 854-864.

- Pearsall, T. J. and Garabedian, C.G., Combustion of anhydrous ammonia in diesel engines, SAE Transactions-V76-A 670947 (1967), pp.3213-3221.
- Reiter, A. J. and Kong, S-C., Demonstration of compression-ignition engine combustion using ammonia in reducing greenhouse gas emissions, Energy & Fuels, Vol.22 (2008), pp.2963-2971.
- Rosenthal, A. B., Energy depot - A concept for reducing the military supply burden, SAE Transactions-V74-A 650050 (1965), pp.274-326.
- Sawyer, R., Starkman, E., Muzio, L. and Schmidt, W., Oxides of nitrogen in the combustion products of an ammonia fueled reciprocating engine, SAE Paper 680401 (1968).
- Smith, G. P., Golden, D. M., Frenklach, M., Moriarty, N. W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C. T., Hanson, R. K., Song, S., Gardiner, W. C. Jr., Lissianski, V. V. and Qin, Z., GRI-Mech 3.0, available from <<http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/>> (accessed on 1 November, 2019).
- Starkman, E. S., Newhall, H. K., Sutton, R., Maguire, T. and Farbar, L., Ammonia as a spark ignition engine fuel: Theory and application, SAE Transactions-V75-A (1966), pp.765-784.
- Tian, Z., Li, Y., Zhang, L., Glarborg, P. and Qi, F., An experimental and kinetic modeling study of premixed $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ flames at low pressure, Combustion and Flame, Vol.156 (2009), pp.1413-1426.
- Vandebroek, L., Verplaetsen, F., Berghmans, J., Aarssen, A., Winter, H., Vliegen, G. and Oost, E., Auto-ignition hazard of mixtures of ammonia, hydrogen, methane and air in a urea plant, Journal of Hazardous Materials, Vol.93 (2002), pp.123-136.
- Zardi, U. and Zardi, F., History of the birth of the modern synthetic ammonia industry, Nitrogen & Syngas International Conference and Exhibition (2009), pp.22-25.
- Zeldovich Y. B., The oxidation of nitrogen in combustion and explosions, Acta Physicochimica, Academy of Sciences U.S.S.R., Vol.21 (1946), pp.577-628.