

エンジン内のガソリンの蒸発および燃焼におよぼす 燃料組成の影響

尾 山 宏 次

目次

| | |
|------------------------------------|-----------|
| 第 1 章 緒論 | 1 |
| 1.1 研究の背景 | 1 |
| 1.2 エンジン内の各現象の概略および研究の目的 | 8 |
| 1.3 従来の研究 | 20 |
| 1.3.1 混合気形成におよぼす燃料組成の影響 | 20 |
| 1.3.2 エンジン燃焼におよぼす燃料組成の影響 | 22 |
| 1.3.3 排出ガス生成におよぼす燃料組成の影響 | 24 |
| 1.4 本論文の構成 | 26 |
| | |
| 第 2 章 混合気形成時の蒸発におよぼす燃料組成の影響 | 28 |
| 2.1 はじめに | 28 |
| 2.2 ガソリンの蒸発の動的挙動への理論的アプローチ | 33 |
| 2.2.1 多成分系燃料の蒸発速度式の導出 | 33 |
| 2.2.2 ガソリンの蒸発への蒸発速度式の適用 | 39 |
| 2.3 気筒内の混合気組成におよぼす燃料組成の影響 | 42 |
| 2.3.1 実験システム | 42 |
| 2.3.2 試験燃料 | 44 |
| 2.3.3 実験方法 | 46 |
| 2.3.4 実験結果 | 49 |

| | |
|---------------------------------------|----|
| 2.3.4.1 気化率におよぼすエンジン油水温の影響 | 49 |
| 2.3.4.2 気化率におよぼす燃料組成の影響 | 50 |
| 2.3.5 蒸発速度式を用いた気筒内混合気組成の計算および解析 | 55 |
| 2.4 加速時の運転性および壁流挙動におよぼす燃料組成の影響 | 61 |
| 2.4.1 文献における実験および結果の概要 | 61 |
| 2.4.2 試験燃料の性状と組成および実験結果 | 64 |
| 2.4.3 壁流量の時間変化を表わす壁流モデルの構築 | 67 |
| 2.4.4 壁流モデルによる計算および解析 | 70 |
| 2.4.5 運転性におよぼす燃料組成の影響の解析 | 75 |
| 2.5 まとめ | 82 |
| 第 2 章における使用記号 (Nomenclatures) | 83 |

| | |
|--|-----|
| 第 3 章 火炎伝播燃焼および NO_x 、 CO 、 HC 生成におよぼす燃料組成の影響 | 85 |
| 3.1 はじめに | 85 |
| 3.2 エンジン実験 | 91 |
| 3.2.1 試験燃料 | 91 |
| 3.2.2 試験エンジン | 94 |
| 3.2.3 実験方法 | 94 |
| 3.2.4 燃料の H/C 比を考慮した排出ガス指標の設定 | 96 |
| 3.3 実験結果 ($1500\text{rpm} \cdot 60\text{Nm}$ ・ストイキ制御の同一条件での比較) | 97 |
| 3.4 火炎伝播燃焼におよぼす燃料組成の影響 | 99 |
| 3.5 反応速度論に基づいた数値計算による NO 生成の解析 | 103 |

| | |
|--|-----|
| 3.5.1 NO 生成モデルの概要 | 103 |
| 3.5.2 NO 生成モデルによる数値計算結果 | 106 |
| 3.6 NO _x 生成におよぼす燃料組成の影響(実験結果と考察) | 111 |
| 3.7 CO 生成におよぼす燃料組成の影響 | 114 |
| 3.8 HC 生成におよぼす燃料組成の影響 | 116 |
| 3.8.1 HC 排出におよぼすエンジン運転条件の影響(ストイキ条件) | 116 |
| 3.8.2 THC 排出率におよぼす燃料組成の影響(ストイキ条件) | 119 |
| 3.8.3 THC 排出率におよぼす炭化水素化合物および空気過剰率の影響 | 121 |
| 3.8.4 排出 HC 組成におよぼす燃料の化学構造および空気過剰率の影響 | 124 |
| 3.9 反応速度論に基づいた数値計算による排出 HC 解析 | 125 |
| 3.9.1 排出 HC 生成のモデル化とその数値計算方法 | 125 |
| 3.9.2 HC 生成モデルによる計算結果および解析 | 127 |
| 3.9.2.1 計算におけるパラメータ値の設定 | 127 |
| 3.9.2.2 THC 排出率におよぼす空気過剰率の影響の解析 | 128 |
| 3.9.2.3 排出 HC 組成におよぼす炭化水素化合物の影響の解析 | 130 |
| 3.10 まとめ | 134 |
| 3.10.1 火炎伝播燃焼および NO _x 、CO、HC 生成におよぼす燃料組成の影響 に関する総合的な考察 | 134 |
| 3.10.2 まとめ | 138 |
| 第 3 章における使用記号(Nomenclatures) | 139 |

| | |
|--|------------|
| 第 4 章 HCCI 燃焼の自己着火におよぼす燃料組成の影響 | 140 |
| 4.1 はじめに | 140 |
| 4.2 HCCI 燃焼における着火時期推定方法 | 144 |
| 4.2.1 炭化水素化合物の自己着火現象とエンジンにおける着火時期の推定 | 144 |
| 4.2.2 着火時期の推定方法 | 145 |
| 4.2.3 文献(実験値)との比較による妥当性の検証 | 155 |
| 4.3 解析および考察 | 161 |
| 4.3.1 自己着火現象におよぼすオクタン価などの各要因の影響 | 161 |
| 4.3.2 HCCI 燃焼をエンジンに適用する場合の着火時期制御に関する考察 | 168 |
| 4.4 まとめ | 172 |
| 4.4.1 HCCI 燃焼における燃料組成の影響に関する一考察 | 172 |
| 4.4.2 まとめ | 177 |
| 第 4 章における使用記号 (Nomenclatures) | 178 |
| 第 5 章 結論 | 179 |
| 5.1 結論 | 179 |
| 5.2 今後の研究について | 186 |
| 参考文献 | 190 |

付録

| | |
|---|-------|
| Appendix A:自動車ガソリンの製造・品質等について | A-1~9 |
| Appendix B:UNIFAC 法による活量係数の算出およびその計算結果におよぼす影響 | B-1~8 |
| Appendix C:炭化水素化合物の理論燃焼温度 | C-1~9 |
| Appendix D:NO 生成に関する数値計算の詳細 | D-1~6 |
| Appendix E:HC 排出に関する数値計算および Toluene の酸化素反応機構 | E-1~9 |

第1章

緒論

1.1 研究の背景

自動車ガソリンは、主に自動車用火花点火式内燃機関（ガソリンエンジン）等に用いる燃料として、原油を元に製油所内の各種装置、すなわち蒸留装置、分解装置、改質装置、異性化装置、アルキレーション装置などから製造される中間製品のガソリン基材を混合し、日本工業規格（JIS 規格）および各社で独自に定める品質規格に適合するように調整・製造した揮発油である。参考例として、Fig.1-1 に主要装置から得られるガソリン基材の特徴（オクタン価および蒸留範囲の中間点（℃））を示した。なお、同じ装置から製造されるガソリン基材でも製造装置の運転条件により基材の特徴は変化する。また必要に応じてガソリン基材の蒸留範囲を変えることもあるため、実際の製油所におけるガソリン基材はさらに多様となる。

このように多様な混合用基材を持つガソリンは、石油製品の中でも基材の選択肢やその混合比率において製造上の自由度が大きく、各製油所、各製造時期でその製造方法は異なっている。

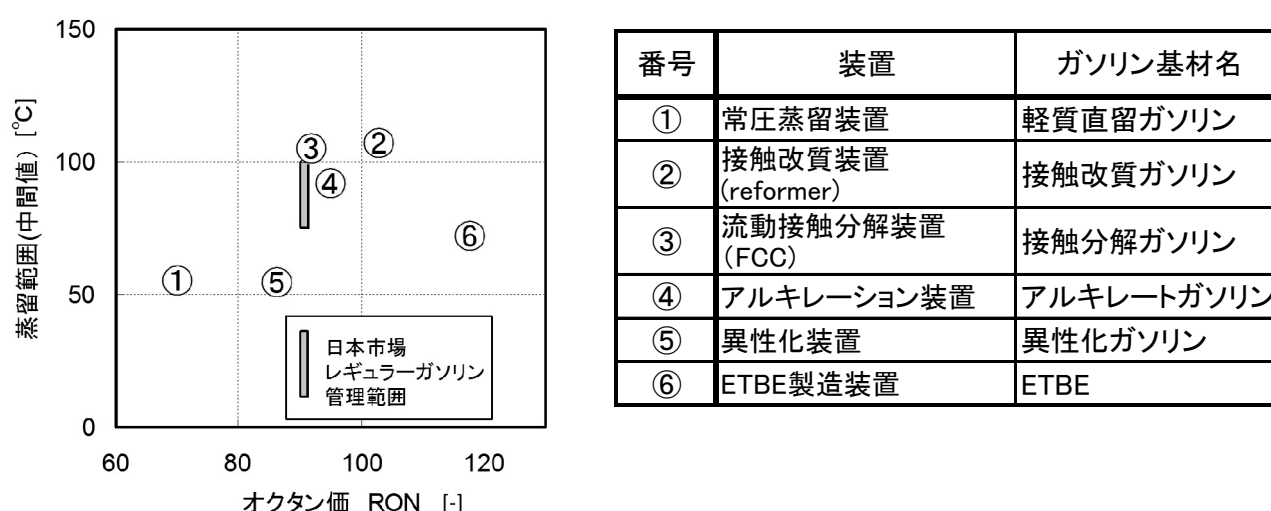


Figure 1-1 Characteristic of blending base stocks for gasoline

一方、ガソリンの組成成分に着目すると、その成分は炭素数が 4 から 10 程度のパラフィ

ン系、オレフィン系、ナフテン系、芳香族系で分類される炭化水素化合物であり、異性体も含めて 100 種以上の炭化水素化合物より構成されている。また含有率に着目すると、1 体積%以上の成分だけでも 30 から 40 種程度存在し、それらの含有率も製造場所や時期により異なり、一様ではない¹⁾。加えて最近では、地球温暖化抑止の観点よりバイオ由来のエタノールやそのエタノールを原料として製造したエチル tert ブチルエーテル (Ethyl tert-Butyl Ether: ETBE)などの含酸素化合物も、混合用ガソリン基材として用いられている。(ガソリンの製造方法、規格、市場分布等の詳細は Appendix A 参照)

一般にガソリンを含む燃料油の品質管理は、JIS 規格等で定められた各種試験法に従った計測値、石油分野では「燃料性状」と呼ぶ指標を用いて規格を設定し、燃料性状がその規格に適合するように製造することで行っている。Table 1-1 に自動車ガソリンの JIS 規格 (K2202)を参考として示す。なお、日本の石油会社では、JIS 規格よりも厳しい各社独自の規格を設定して品質管理を行っている。

Table 1-1 JIS K2202 Motor Gasoline Specification

| 項目 | JIS K 2202 | JIS試験法 |
|--------------|----------------------|----------|
| グレード | 1号/2号 | |
| オクタン価(RON) | 1号96.0以上 2号89.0以上 | ▲▲ K2280 |
| 密度(15℃、g/mL) | 0.783以下 | K2249 |
| 蒸留性状 | | |
| 10%留出温度 | 70以下 | K2254 |
| 50%留出温度 | 75-110 | |
| 90%留出温度 | 180以下 | |
| 終点 | 220以下 | |
| 残油量(体積分率%) | 2.0以下 | |
| 銅板腐食(50℃、3h) | 1以下 | K2513 |
| 蒸気圧(kPa) | 44-78 ^{*1} | K2258 |
| 酸化安定度(分) | 240以上 | K2287 |

| 項目 | JIS K 2202 | JIS試験法 |
|----------------|-------------------|--------|
| 硫黄分(質量分率%) | 0.0010以下 | K2541 |
| 実在ガム(mg/100mL) | 5以下 ^{*2} | K2261 |
| ベンゼン(体積分率%) | 1.0以下 | K2536 |
| MTBE(体積分率%) | 7以下 | |
| エタノール(体積分率%) | 3以下 | |
| 酸素分(質量分率%) | 1.3以下 | |
| 鉛(g/L) | 検出されず | K2255 |
| メタノール | 検出されず | K2536 |
| 灯油(体積%) | 4以下 | |
| 色 | オレンジ色 | - |

注*1 寒候用の上限は93kPa、夏季用の上限は65kPa

注*2 未洗実在ガムは、20mg/100ml以下

ガソリンの燃料性状として重要かつ代表的なものは、揮発油としての蒸発特性を示す蒸留性状、およびノッキングと呼ばれるエンジンでの打撃音・振動の起こりにくさを表わすオクタン価が挙げられる。蒸留性状は、Fig.1-2 に示したように単段の蒸留試験装置により、気液平衡状態に近い緩やかな昇温条件で外部加熱・蒸発させ、規定の体積%が蒸発(留出)した時点での温度を表記した蒸発特性である。すなわち、蒸留性状で「50%留出温度(T50)が 100℃」は、蒸留試験において、ガソリンの 50 体積%が留出した時の温度が

100℃であることを示している。また自動車ガソリン規格(JIS K2202)では、蒸留性状のT10、T50、T90、終点(T100に相当)の4つの留出温度を用いて、それぞれの留出温度に対する温度範囲を規格値として定めている。

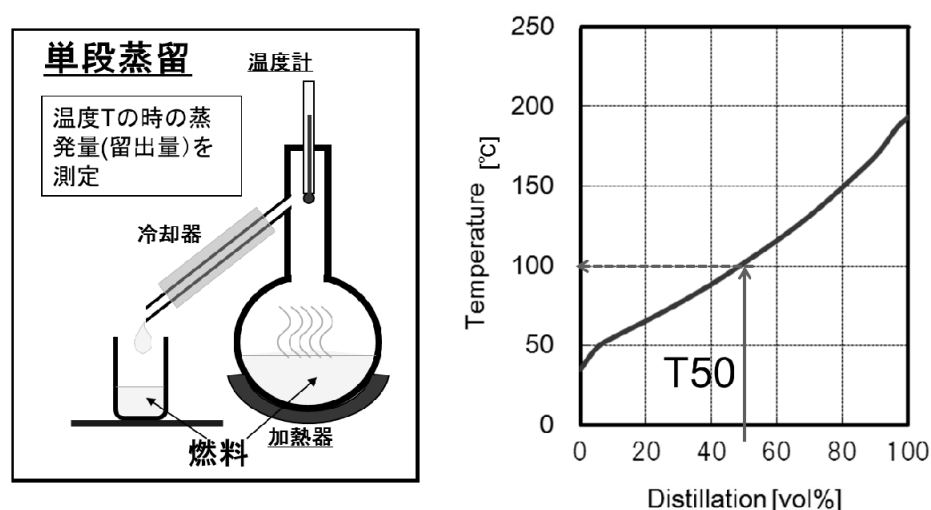


Figure 1-2 Schematic diagram of distillation test and distillation curve

一方、もう一つの代表的な燃料性状として知られるオクタン価は、CFR エンジンと呼ばれる圧縮比が変更可能な専用エンジンを用いて、発生したノッキングを計測することにより決定される。ノッキングは、ガソリン混合気エンジン内で自己着火による異常燃焼を起こし、打撃音や振動を発生させる現象であり、オクタン価はこのノッキングの起こりにくさを示すことから、ガソリンの自己着火特性を表わす指標と考えられている。オクタン価の計測には、標準燃料(PRF: Primary Reference Fuel)と呼ばれる n-Heptane と iso-Octane(2, 2, 4-trimethyl-pentane)を任意に混合した 2 成分系混合ガソリンを用いており、ノッキングしやすい n-Heptane100%をオクタン価 0、ノッキングのしにくい iso-Octane100%をオクタン価 100 で示す。最初にオクタン価を計測するガソリンを用いて CFR エンジンでノッキングを発生させ、次にこのノッキングが発生した圧縮比条件でのノッキング強度を合致させるように 2 成分系の PRF の混合比を実験的に求め、この時の iso-Octane の体積%の値をオクタン価としている。また試験条件の違いにより、リサーチオクタン価(RON: Research Octane Number)とモータオクタン価(MON: Motor Octane Number)の 2 種類のオクタン価が規定されており、日本ではリサーチオクタン価 RON が自動車ガソリンの規格として用いられている。日本の市販レギュラーガソリンは通常 90RON(規格は 89 以上)であり、これはリサーチオクタン価の試験条件において iso-Octane が 90 体積%、n-Heptane が 10 体積%の混

合比の PRF 燃料と同等な自己着火特性を持つことを意味する。

ガソリンにおける規格値の設定は、燃料性状を変えた何種類ものガソリンを調整し、これを用いて車両やエンジンによる性能試験を繰り返し、実験による知見を長年に渡り積み重ねることにより行ってきた。車両やエンジンによる性能試験としては、運転者の意図通りに車を運転できるかどうかの状態を表わす車の性能である運転性(ドライバビリティ)を調べる試験や排出ガス濃度を調べる試験などが挙げられる。このうち運転性は、ガソリンの蒸発特性の違いにより大きく変化することが知られている。このためガソリンの蒸発特性を表わす燃料性状、すなわち蒸留性状の影響を調べる試験方法として、燃料毎に、車両を用いた一定条件下での運転時におけるもたつき(Hesitation)、いきつき(Stumble)などの運転者が不快に感じる現象が官能評価で調べられてきた。また官能評価に頼らない運転性の評価方法として、エンジンのトルク応答性などの物理的計測値を用いた評価試験法なども開発されてきた。これらの結果を受け、ガソリンの蒸留性状を指標とし統計解析方法により回帰式を求めることで、運転性におよぼすガソリンの蒸留性状の影響を数式化してきた。例えば ASTM D4814 のガソリン規格では多数の運転性試験の結果を元に、ガソリンの蒸発特性が運転性におよぼす影響を示す運転性指標(DI:ドライバビリティ指標)を定めており、蒸留性状の T10、T50、T90 を用いた以下の式で定義している。

$$\text{Driveability Index (DI)} = 1.5 \times T10 + 3.0 \times T50 + 1.0 \times T90 \quad \text{注 1)} \quad (1.1)$$

注 1) エタノールを含まないガソリンの DI 式 単位華氏

この運転性指標 DI は蒸留性状より計算で簡単に求めることができ、この値が小さいガソリンほど運転性が良いことを意味する。ASTM D4814 では地域(気候で区分)毎にガソリンの運転性指標 DI に上限値を定めることでガソリン品質を規定している。このように燃料性状と車両・エンジンの性能試験との関係について、統計解析等で関係式を作成し、この関係式をガソリンの品質管理に用いる方法は、経験則に基づく実用的な方法としてよく実施されている。この燃料性状を用いた経験則の積み重ねによる品質管理の方法はその因果関係が必ずしも明確ではないものの、燃料組成が異なる混合物の製品品質を管理する方法としては利便性の高い方法と言える。その一方で Fig.1-3 に示したように燃料組成やエンジン内の現象をブラックボックスに近い状態のままで取り扱うため、これまで経験のある範囲を超えた関係性については、従来の規格が適用できるかどうかは必ずしも明確ではない。このため適用外の場合は、新たに試行錯誤により多くの実験を行い、適用の可否を確認することが必要となる。

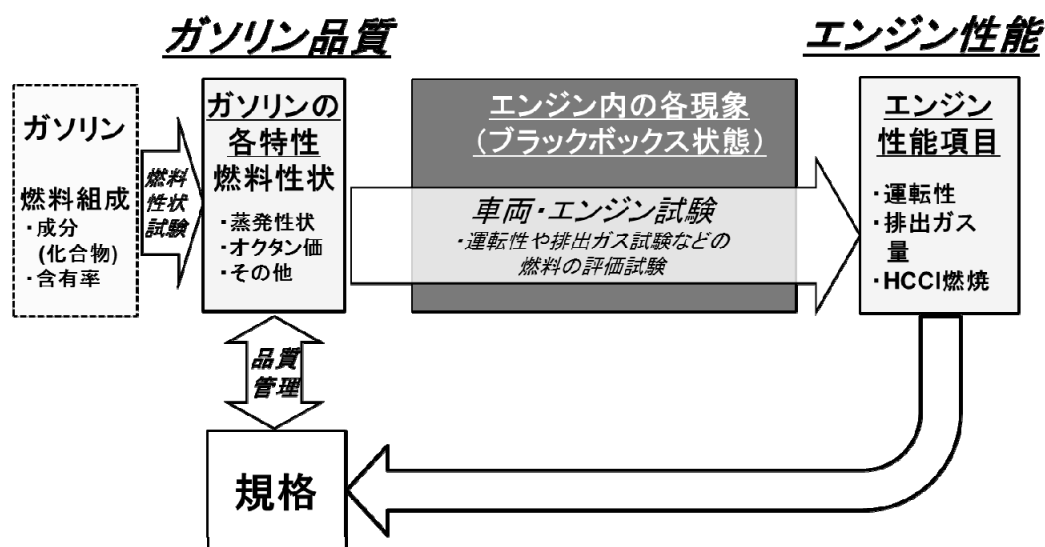


Figure 1-3 Current quality control flow for gasoline

ところで日本市場の現行ガソリンの品質レベルに注目すると、現行ガソリン車（理論混合比（ストイキ）制御および三元触媒浄化システム搭載の火花点火ガソリンエンジン車）に対して、日本のガソリンは十分満足できる品質となっている。これは、石油各社にとってガソリンが一般消費者向けの主力商品であり、またプレミアムガソリン、いわゆるハイオクガソリンのような各社のブランドとなる商品も存在するため、ガソリン品質への対応を優先的に行ってきたためである。また現行ガソリン車のストイキ制御と三元触媒を組み合わせた技術は、日本で1977年に最初に導入されて以来、長期に渡り主流のエンジンシステム技術として成熟しており、このため現行ガソリンの品質に十分適合していることも理由の1つとして挙げられる。

一方、将来におけるガソリン品質に目を向けると、2つの課題が考えられる。1つは今後重油比率の低下（白油化）、化学品原料比率の増加、ガソリン/軽油比率の低下などの石油製品の構成変化が進むことによる、ガソリンの製造方法の変化である。これは製油所内の石油製品が独立的に製造できないという、いわゆる連産品の制約に起因するものであり、従来は製油所内の石油製品全体の構成比変更と品質維持を両立させるために、品質規格の項目が少ない重油の製造方法の変更で調整することが行われてきた。しかしながら将来的には重油比率が低下することで、重油を調整代として用いることが難しくなることが予想されており、その代わりとして、基材の選択肢が多く製造の自由度を持つガソリンの製造方法を変更することによる調整が考えられている。このガソリンの製造方法の変更により燃料組成がこれまで製造実績のない範囲にまで変化することも考えられる。このため、このような範疇の燃料組成のガソリン品質が従来のガソリン品質規格で管理できるかどうかを確認す

ることが必要になる。

もう1つの課題は、将来の自動車技術に応じてガソリン品質規格の見直しが必要になる可能性である。ガソリン車への性能向上の要求はますます高くなっており、この要求に対応するための自動車技術の開発が継続的に行われている。特にガソリン車の場合、燃費の更なる向上が求められており、このため新規エンジン技術（過給ダウンサイジング、HCCI 燃焼など）の開発・導入が検討されている。仮にこれらの技術導入が行われた場合、必要とされるガソリンの特性が変化し、現在とは異なる品質規格が新たに求められる可能性も考えられる。このため、この点においても技術的な備えが必要になる。

このように今後ガソリンの燃料組成がこれまでとは異なってくることに加え、新たな自動車技術の導入によりガソリンへの要求特性が変わることが同時に起こる可能性もあり、ガソリンの品質維持に対してこれまで以上に難しい技術対応を求められることが考えられる。さらには、製造する側にとってこれらの課題に対応する際にはガソリン規格全体を見直すことも必要であり、強化する規格項目に加え、緩和する規格項目についても合わせて検討することが望まれる。これは連産品である石油製品の構成比変更をガソリン製造方法の変更で調整・対応を継続的に行うためには、ガソリンの製造方法自体の自由度を確保する手段を常に模索する必要がある、そのためガソリン規格全体の見直しが製造側ニーズとして潜在的にあるためである。

以上、本研究における背景を述べた。これまでの燃料性状を用いた品質管理方法のように経験則の積み重ねでは、このような課題に直面した場合、新たな試行錯誤による多数のガソリン品質の評価試験が必要となり、迅速かつ適切な対応が難しいと考えられる。迅速かつ適切な対応を可能にするためには、現在および将来のエンジン性能（運転性、排出ガス性能など）におよぼす燃料組成の影響について理論的に明らかにしておくこと、すなわちエンジン内での蒸発および燃焼現象に影響するガソリンの特性を見いだし、それらの特性がどのような機構でエンジン性能に影響するかを理論的に明らかにするとともに、燃料組成とこれらの特性との関係も明らかにしておくことが重要となる。このようにエンジン内の現象の機構が明らかになることで、燃料組成の変化によるエンジン性能への影響が事前に推定できるとともに、新たな技術に対して必要となる品質規格についても推定できることになる。また事前の推定を可能とすることで、車両やエンジンを用いた評価試験数の大幅削減が可能となり、迅速な対応を可能にすることが期待できる。

以上、エンジン内の現象を理論的に明らかにすることを念頭において、まず次項では、複合的な現象であるエンジン内の現象を混合気形成時の蒸発、火炎伝播燃焼、窒素酸化

物 (NO_x) の生成、一酸化炭素 (CO) の生成、炭化水素 (HC) の生成の 5 つの現象に分け、その上で既存の知見をまとめることにより、本研究で取り組むべき課題を具体化することとする。また将来の自動車技術として、今後の技術開発が期待されている新燃焼技術の HCCI 燃焼を取りあげることとし、同様に既存の知見をまとめ、課題を具体化する。

1.2 エンジン内の各現象の概略および研究の目的

ガソリンエンジンは、一般的に吸気・圧縮・膨張・排気の4つの工程から成る4ストロークエンジンであり、定常運転時であっても1回のエンジンサイクル内で混合気形成時の蒸発、エンジン内での燃焼、その燃焼による NO_x 、CO、およびHCの生成といったさまざまな非定常な現象、すなわち動的な現象が起きている。また、後処理システムでは、触媒浄化としてエンジンで生成したこれらの排出ガス中の成分の酸化還元反応が起きている。Fig.1-4は、エンジンサイクル内のこれらの蒸発、エンジン燃焼、 NO_x 、COおよびHCの生成、触媒浄化の現象を模式的に示したものである。なお、縦軸は、各現象における概略の温度領域を示している。

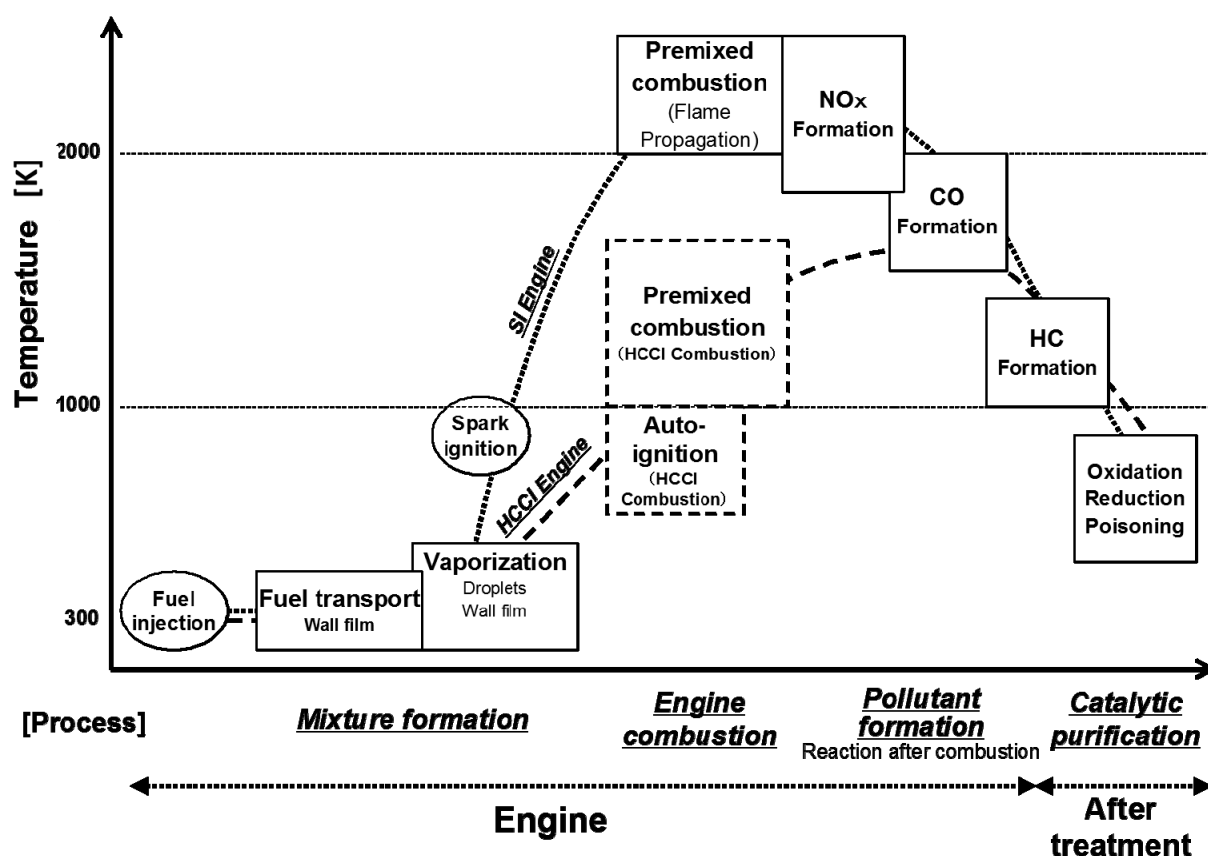


Figure 1-4 Phenomena through process in a gasoline engine cycle

エンジン内の各現象は、着火を境として化学反応の有無により2つに大別できる。着火前の前半では混合気形成、すなわち噴射されたガソリンが蒸発し、空気と混合することで混合気の形成が起きている。一方、着火後の後半ではエンジン燃焼、排出ガス生成が起きている。ここでの現象には気相での化学反応が含まれている。

また、エンジン燃焼は着火方式の違いで2つに区別できる。Fig.1-4に点線で示したSI

engine でのエンジン燃焼は、火花点火 (SI: Spark Ignition) による強制着火を用いた従来の主流の着火方式によるものであり、またその燃焼は高温酸化反応帯である火炎が混合気中を伝播することで起こる。一方、破線で示した HCCI engine (HCCI: Homogeneous Charge Compression Ignition) でのエンジン燃焼は、自己着火を用いた着火方式によるものであり、また燃焼も混合気全体でほぼ同時に着火することで全体的な燃焼、すなわちバルク燃焼となる。この 2 つのエンジン燃焼はいずれも酸化反応を含むが、その燃焼形態も酸化反応機構も異なっている。このため HCCI 燃焼に影響するガソリンの化学的特性は、火炎伝播燃焼に影響する化学的特性と必ずしも同じではない。なお、HCCI エンジンとは、実用化を目指して研究開発中のエンジン技術であり、現在主流の SI エンジンとは、エンジン制御方法の点でも異なる。例えば、SI エンジンでは、三元触媒を効率よく機能させるために、混合気をストイキ条件に制御するのに対し、HCCI エンジンではリーン条件で制御する。また HCCI 燃焼では NO が生成しない低温条件での燃焼になるように混合気組成の制御を行っている。このように HCCI エンジンの燃焼現象は、従来の SI エンジンでの燃焼現象とは着火を含めて現象そのものに違いがあるため別の現象として取り扱う必要がある。しかしながら、その前後の現象、つまり混合気形成時の蒸発現象および燃焼後の排出ガス生成の現象は、本質的に SI エンジンでの現象と同じと考えられる。このため、Fig.1-4 に示した SI エンジンの各現象に HCCI エンジンでの燃焼現象を追加することで、従来エンジンおよび将来エンジンのいずれについてもエンジン内の現象をすべて論じることが可能となると考えられる。

次にエンジン内で発生する各現象について、全体像を理解するために既存の知見を元にその概要をまとめる。

ガソリンエンジンでは、ガソリンがエンジン内に噴射され、それが蒸発して空気と混合する、いわゆる混合気形成が起きる。この混合気形成では、まず吸気ポート部上流側に装着された燃料噴射弁よりガソリンが噴霧される。噴霧された液滴状のガソリンは、吸入空気とともに、蒸発を伴いながら気筒内に導入される。またガソリンの一部は、液状のまま吸気ポートなどの壁面に付着する。壁流と呼ばれるこの液膜状のガソリンは、壁面からの熱により蒸発するが、冷機始動時のように壁面温度が低い状態の時は蒸発が遅く、かなりの量のガソリンが壁面に付着したまま残る。この吸気ポート部の壁流の一部は、液体のままで気筒内に流れ込むが、次のエンジンサイクルでガソリン噴射が始まる時点でも一部のガソリンは吸気ポート部に残存したままになる。Fig.1-5 にこのポート噴射ガソリンエンジンでの混合気形成時における壁流を含めたガソリンの挙動を模式的に示す。

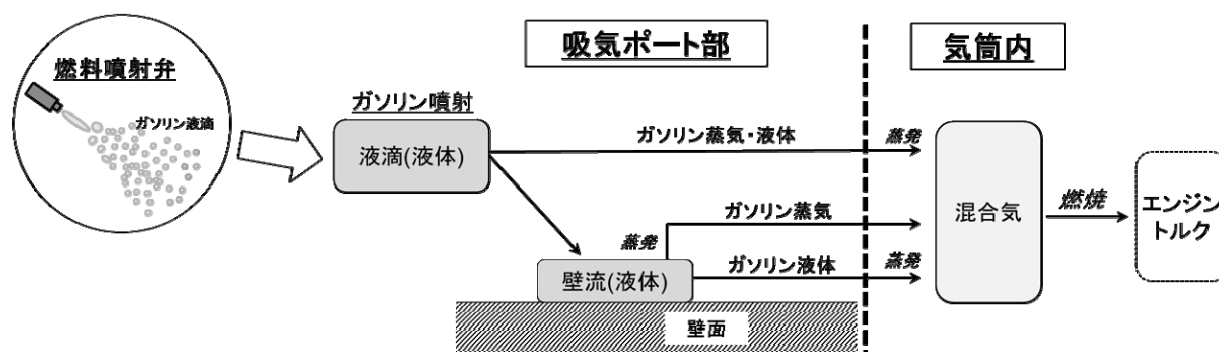


Figure 1-5 Schematic mechanism of mixture formation in a port-injected gasoline engine

定常運転時の壁流量は壁流から気筒内に流入する量と新たに壁流となる量がバランスした状態になっている。しかしながら加速時のガソリン噴射増量の直後には、吸気ポート部の壁流量が噴射増量分に応じて増加することにより、ガソリン液体の気筒内への流入に遅れが発生する。これはガソリンの気筒内への液体での流入に対して壁流が貯水ダムのようなバッファのような働きをするためであり、結果的に気筒内へのガソリン流入の応答性が悪くなることでの混合気がリーン化し、さらには燃焼時にトルク低下をまねき、運転性悪化を引き起こす。また蒸発しにくいガソリンを用いた場合やエンジン油水温が低く蒸発しにくい条件の場合は、壁流となるガソリンがさらに多くなるため、気筒内へのガソリン流入の応答性がさらに低下し、運転性のさらなる悪化をまねくこととなる。このように加速時では、ガソリンの蒸発特性が壁流を介して混合気形成の良否に影響することで、運転性に大きな影響をおよぼすことが知られている。したがって、混合気形成時の蒸発現象として、エンジン性能を維持する上で加速時の運転性におよぼすガソリンの蒸発特性の影響を調べるのが最も重要になる。また、この時の運転性の良否は壁流量と密接な関係があることから、壁流量の時間変化を調べるのが解析上有効となる。

またガソリンの蒸発特性の指標としてこれまで蒸留性状を用いてきたことも問題となる。蒸留性状はその単段蒸留での試験方法から考えて、準平衡状態での静的に近い条件下での蒸発特性の指標であり、本質的にエンジン内の動的な蒸発挙動を表わす特性の指標には適していないと考えられる。このため新たにこの動的な蒸発挙動、すなわちガソリンの蒸発速度を表わすことのできる新たな方法を検討することが必要になる。

SI エンジンでは混合気形成の次に、形成された混合気が圧縮行程の途中で火花点火

により強制着火され、燃焼が開始する。火花点火で生じた火炎は、混合気中を伝播し、その火炎面の拡大とともに乱流火炎に移行することで火炎伝播速度も急速に増大していく。火炎面では高温（通常 2000K 以上）の酸化反応が発生しており、その火炎伝播速度は混合気組成の違いにより異なることが知られている。

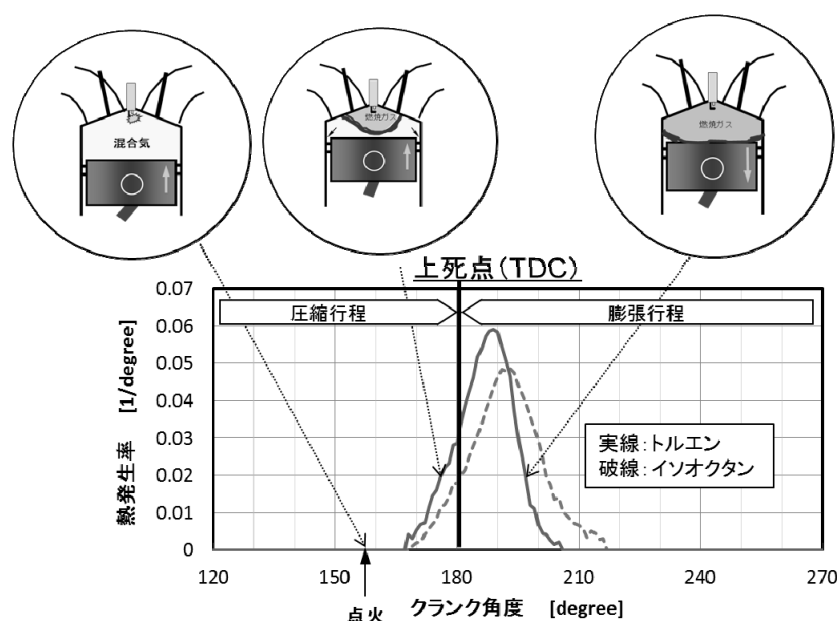


Figure 1-6 Example of heat release rates during an engine cycle

Fig.1-6 に Toluene と iso-Octane を燃料に用いて、同一エンジン条件（1500rpm、60Nm）での 1 エンジンサイクルにおける熱発生率の計測結果を示す。単体の燃料を用いた極端な比較例ではあるが、この図より Toluene の方が iso-Octane よりも熱発生が早いタイミングで起きることが分かり、燃料組成の違いが熱発生率履歴に影響することが分かる。この熱発生率履歴の違いは燃料組成の違いにより生じる火炎伝播速度の違いが影響したものと考えられる。一般にエンジン内のように空間が閉じた系での層流火炎伝播速度 S_F は、以下の式で表すことができる。

$$S_F = \frac{\rho_b}{\rho_u} S_L \quad (1.2)$$

ここで ρ_u は火炎面前の混合気密度、 ρ_b は火炎面後の燃焼ガス密度、 S_L は層流燃焼速度を示す。このことから乱れのない層流での火炎伝播速度は、燃焼前後の熱膨張による影響および層流燃焼速度の影響を受けることになる。熱膨張は燃焼ガス温度に依存する。また層流燃焼速度は未燃ガス中を進む火炎伝播速度と定義され、大気圧・ストイキ条件下での炭化水素化合物の層流燃焼速度は混合気組成に応じて 0.3～0.5m/s 程度の範囲で固有の値をとることが知られている。また燃焼ガス温度もガソリンの燃焼熱や比熱などの熱

力学物性に依存していることから、熱発生率履歴の違いはガソリンの燃焼ガス温度および層流燃焼速度の違いにより生じるものと考えられる。

なお、実際の燃焼ガス温度は燃焼条件により変化するが、大気条件・ストイキ条件・断熱条件の混合気を仮定すると熱力学物性より計算で一義的に定まる燃焼温度を求めることができる。この温度を理論燃焼温度と定義すると、各燃料の理論燃焼温度の序列は同一燃焼条件での燃焼ガス温度の序列と一致することから、この理論燃焼温度は各燃料の燃焼ガス温度の指標になると考えられる。

自動車排気規制の対象となるガス状物質である NO_x 、 CO 、および HC は火炎伝播燃焼の進行に伴い生成する。これら排出ガスの生成機構は成分毎に異なっており²⁾、このため影響するガソリンの特性もそれぞれ異なる。

SI エンジンでの CO 排出濃度は燃焼における酸素の過不足の影響、すなわち空燃比の影響が大きく、燃料が過剰な条件(リッチ条件)では、空気過剰率の減少(さらにリッチ条件化)に従い CO 排出濃度は単調に増加することが知られている。一方、酸素が過剰な条件(リーン条件)になると CO 排出濃度は低下し、空気過剰率でおよそ 1.05 以上での CO 排出濃度はモル分率で 10^{-3} のオーダーまで低下する。以下に火炎中における炭化水素化合物の CO 生成に関わる概略の反応経路を示す。



ここで R は炭化水素ラジカルを表わす。また火炎中の CO 濃度は断熱火炎温度での平衡 CO 濃度よりも高い。以下にその後の CO から CO_2 に至る主反応を示す。



(1.4)の反応速度は(1.3)の反応速度よりも遅いものの、SI 燃焼のピーク温度(2800K)であれば速やかに CO は CO_2 に酸化し、 CO 濃度は平衡濃度となる。その後の膨張行程において気筒内の燃焼ガス温度が低下すると、(1.4)の右への反応速度が低下し、 CO 濃度が平衡状態から外れ、排気時の温度条件での平衡濃度よりも高い CO 濃度で排出される。このようにエンジンから排出される CO は、一旦平衡状態になった CO が反応凍結により排出されるため、反応凍結直前の平衡燃焼ガス組成における CO 濃度に近い値となる。また平衡燃焼ガス組成はガソリン全体の元素比である炭素含有率、すなわち水素炭素比(H/C 比)の特性で決まることから、 CO 生成濃度もこれらの H/C 比の指標と相関を持つことが考えられる。

なお、低温でのバルク燃焼が可能な HCCI 燃焼においては、燃焼ガス温度の最大値が 1500K 以下まで低下すると、上記(1.4)に示した CO から CO_2 への酸化反応が進まず、大

量の CO が排出ガス中に生成することが知られている。大量の CO 生成はエンジン効率の低下にもつながることから、HCCI 燃焼においては燃焼ガス温度が 1500K 以上になるように制御することが求められる。

SI エンジンで生成する NOx は気筒内における空気中の窒素の酸化により生成する NO が主たる発生源であり、この NO のことを一般にサーマル NO と呼んでいる。燃料中に窒素分が含まれる場合は、燃焼によりその窒素分の一部が NOx (フューエル NOx) に転換することもある。日本のガソリンには窒素分がほとんど含まれていないことから、ガソリンエンジンでの NOx 生成はサーマル NO のみを考慮すれば良いと考えられる。このサーマル NO の生成は以下に示す拡大ゼルドビッチ反応機構に従って生成することが知られている。



上記の反応式では、(1.5)の反応、および、(1.6)と(1.7)の逆反応の活性化エネルギーが高いことから、NO 生成は強い正の温度相関を持つ反応である。よって NO 生成量を推定する場合、気筒内の平均的な燃焼ガス温度を用いると、気筒内の温度分布が考慮されないことから、NO 生成量を過小に見積もることになる。したがって NO 生成量の推定には、部分的に高温になることを含め気筒内の燃焼ガスの温度分布を考慮する必要がある。特にピストンの上下動に起因した気筒内ガス温度の変化が生じることによる熱発生率履歴に違いがある場合は、対応する燃焼ガス温度の違いが生じることから、影響を考慮する必要がある。このようなエンジンでの NO 生成量の計算方法として、0次元のエンジンモデルにおける燃焼ガス温度に着目し、1 エンジンサイクルでの燃焼ガスを熱発生率履歴により細分化した上で、それらの燃焼ガスの温度履歴に対応した NO 生成量の時間変化を反応速度論に基づいた数値計算で求め、すべてを積算することで全体の NO 生成量を求める方法が知られている²⁾。本研究についても、このような NO 生成モデルに燃料組成の違いによる影響を加味することで、NO 生成量の時間変化が計算できるものと考えられる。

一方、HC の生成機構は、燃焼ガス中に生成する CO や NO の生成機構とは異なり、複雑な機構をとる。HC 生成は、最初にエンジン内のクレビスや潤滑油に入り込むなどしてエンジンの主燃焼を回避し、未燃となった燃料がその後の膨張、排気行程で気筒内に放出され、燃焼ガスと混合し、比較的緩やかな酸化により部分酸化を受けながら排出されることによる。この際、未燃燃料が燃焼ガスと混合した際の温度が 1400K 以上の高温の場合は、

酸化速度が速く、排出までにすべて CO や CO_2 に酸化されると言われており、 HC 生成条件は、部分酸化で留まる 1400K 以下と考えられている。またこの温度条件下では、燃料の酸化速度の違いによる影響が現れることも知られている⁴⁾。したがって HC 生成量におよぼす燃料組成の影響は、2つの異なる現象、すなわち主燃焼の退避による未燃燃料が生成する前半の現象とその未燃燃料が酸化する後半の現象が組み合わさった現象であることを理解して調べる必要がある。前半においては燃焼が終了する時期、すなわち熱発生率履歴の違いにより生じる未燃燃料量の違いに着目する必要があると考えられる。また後半では、先に示した通り、ガソリン中の燃料組成の酸化速度の違いによる未燃燃料の酸化現象への影響に着目する必要があると考えられる。さらに、 HC 生成は炭素を含む化合物であることから、 CO 生成と同様、 H/C 比で代表されるガソリン中の炭素含有率の影響も考慮することが必要と考えられる。

Fig.1-7 はここまでの SI エンジンにおける火炎伝播燃焼、 CO 生成、 NO_x 生成、 HC 生成について既存の知見からの概略の機構を図示したものである。

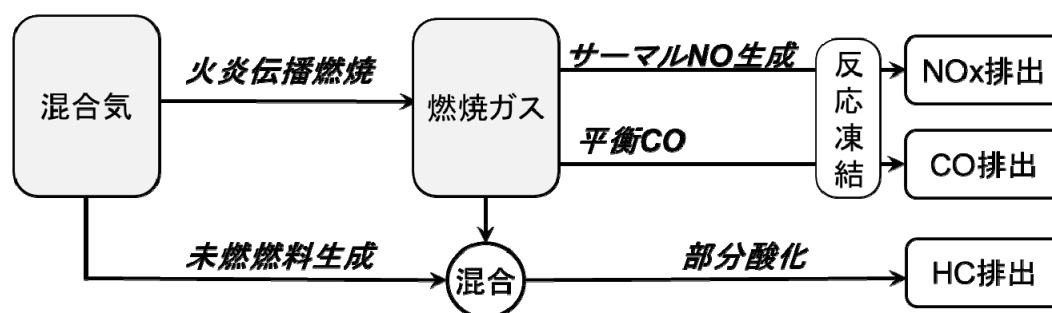


Figure 1-7 Schematic mechanism of NO_x , CO , and HC emissions during engine combustion

エンジン内で生成した CO 、 NO_x 、 HC は、次の後処理システムにおける触媒上での酸化還元反応により、きわめて低い濃度になり、排気管より大気に放出される。SI エンジンのほとんどは後処理システムとして三元触媒システムを採用しており、高い浄化率を保つためには、燃焼ガスの空燃比をストイキ条件に制御することが重要になる。このことは、混合気形成の良否が後処理における三元触媒のもので排出ガス浄化率にも影響することを意味し、すなわち排気管からの排出ガス濃度にはガソリンの蒸発特性が影響することになる。本研究では、後処理システムでの浄化率におよぼす燃料組成の影響については言及しないが、ガソリンの蒸発特性が空燃比の制御を介して触媒浄化率に影響し、最終的には排気管からの排出ガスにも影響するため、ガソリンの蒸発特性におよぼす燃料組成の影響を知る

ことが後処理システムへの影響を考察する上でも重要になる。

なお、後処理システムに対するガソリン品質上の課題として、ガソリンに含まれる原油由来の硫黄分が長期的に触媒機能を低下させることが知られている。このため触媒性能におよぼすガソリンの硫黄濃度の影響に関する研究はガソリンの硫黄分濃度の上限規格を規定する上での重要な研究として多数実施されている⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾。

最後に新しいエンジン燃焼技術である HCCI 燃焼について改めて説明する。HCCI 燃焼は、前述した通り、予混合化した燃料を自己着火でバルク燃焼させる燃焼方式である。HCCI 燃焼をガソリンエンジンに採用することの利点の一つは、燃費をディーゼルエンジン並みに改善できることにある。HCCI 燃焼で燃費が向上する理由は、空気量の多いリーン条件での燃焼を行うことで吸気絞り損失および熱損失を低減できること、および高圧縮比化による理論熱効率の向上によるものである。また HCCI 燃焼のもう 1 つの特徴として、火炎伝播燃焼では不可能とされる低温(1700K 以下)での燃焼が可能になることであり、この低温燃焼を行うことでサーマル NO をほとんど生成させない燃焼を実現できることが挙げられる。このように HCCI 燃焼は、熱効率向上と NO 排出低減の両立が期待できる優れた燃焼方式であるが、課題点として HCCI 燃焼の運転可能な領域が狭く、運転領域を拡大しようとする場合、着火時期制御が挙げられる。Fig.1-8 に HCCI 燃焼における着火時期の制御要因を示す。

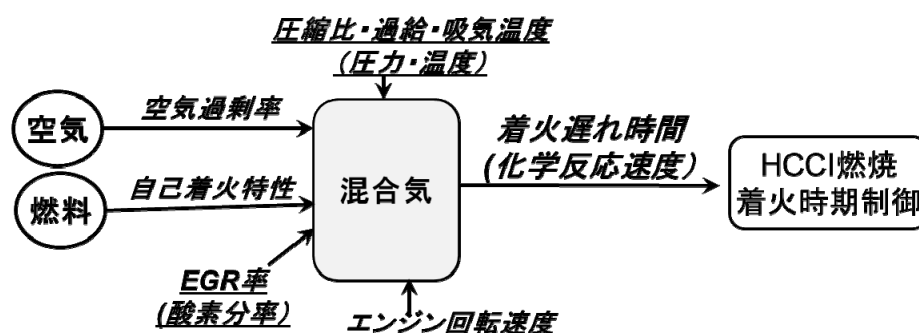


Figure 1-8 Schematic diagram of controlling ignition timing for HCCI combustion

HCCI 燃焼の着火時期の制御のためには、自己着火に至るまでの酸化反応時間(着火遅れ時間)という化学反応を制御する必要があり、このためエンジン側の複数の要因(噴射量、過給、EGR 率、吸気温度、圧縮比など)を制御し、化学反応場の条件(燃料量、酸素量、温度、圧力)を変化させて自己着火を制御する必要があり、複雑である。ま

た、エンジンのピストンの上下動により圧力・温度条件が動的に変化することも化学反応の制御をさらに難しいものになっている。したがって SI エンジンのように火花点火のみで着火時期を独立的に制御できる方式と比較すると、HCCI 燃焼の着火時期の制御は複雑ではるかに難しい。加えて、自己着火に至る酸化反応は燃料の自己着火特性の影響を大きく受け、燃料組成の違いによりその制御を変える必要があることも制御を一層難しくしている要因になっている。Fig.1-9 に炭化水素化合物の自己着火に至る酸化反応機構の概略を示す。

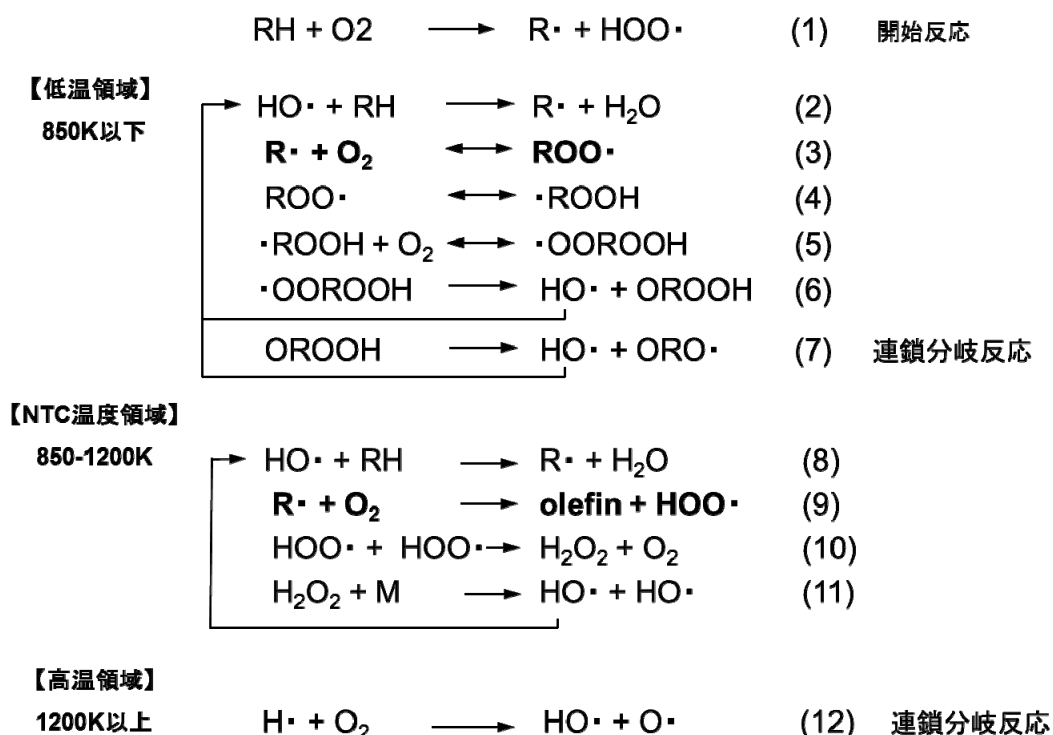


Figure 1-9 Main reaction mechanism of autoignition of hydrocarbon

自己着火に至るまでの酸化反応機構は低温領域の酸化機構と高温領域の酸化機構の異なる 2 つの酸化機構の組み合わせた反応機構になっている。このため反応速度式を一つの単純な Arrhenius 型の式で表せない複雑な機構を持つ。また低温酸化機構から高温酸化機構に切り替わる途中段階においては、負の温度係数領域 (NTC (Negative Temperature Coefficient) 領域) と呼ばれる領域が存在し、その領域においては、温度が上昇しても酸化速度が上昇しないか、あるいは逆に酸化速度が低下するという特徴を持つ。自己着火による酸化反応過程では、最初に低温酸化領域における酸化速度の速い Alkylperoxy radical ($\text{ROO}\cdot$) を経由した反応経路をとる。その後、温度の上

昇とともに、酸化速度の遅い Hydroperoxyl radical ($\text{HOO}\cdot$)を経由する NTC 酸化機構 (NTC: Negative Temperature Coefficient)に切り替わり、先に言及したように一旦酸化速度が低下する。そののち酸化反応で蓄積された過酸化水素 (H_2O_2)が分解し、これにより酸化速度が急激に増加することで、着火が起こる。また温度上昇後は Hydroxyl radical ($\text{HO}\cdot$)が酸化を支配する酸化機構に移行する⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。これらの酸化反応機構やその速度定数は、燃料の化学構造に依存しており、例えば、n-パラフィン系化合物では自己着火において低温酸化機構の影響が強く表れること、逆に芳香族化合物の酸化反応機構には低温酸化機構が存在しないことが知られている。

HCCI 燃焼の着火時期を制御することは、このように自己着火の酸化反応そのものを制御することになり、自己着火の酸化反応機構の理解なしではその制御が難しく、また燃料組成の影響のみならずエンジン側の制御で決まる酸素濃度、空気過剰率、圧力、温度の各要因の影響を含めて理解することが重要になる。

このような HCCI 燃焼における自己着火に至るまでの酸化反応を解析する方法として、反応速度論に基づいた化学反応シミュレーションの活用がコンピュータの高速化とともに盛んになってきている。この方法は炭化水素化合物の詳細な酸化反応機構を用いて反応速度論に基づいた数値シミュレーション計算により、着火時期までのラジカルを含む成分の時間変化、およびその時のエンジン制御による各要因の影響を詳細に解析することができる¹³⁾。しかしながら、このような数値計算による方法は、個々の条件における詳細解析にはきわめて有効な方法であるものの、HCCI 燃焼における燃料の自己着火特性を含むさまざまな要因の影響を全体的に理解する方法としては必ずしも有効ではなく、制御方法を検討する方法としては適しているとは言えない。このため本研究では HCCI 燃焼での自己着火における各要因の影響を理解するために、これらの要因の自己着火への影響を簡便に推定する方法を確立し、その方法を用いて解析することで各要因の影響を全体的に理解することを試みることとした。

以上、エンジン内で発生する各現象を蒸発、火炎伝播燃焼、 NO_x 生成、 CO 生成、 HC 生成に分け、さらにはエンジンの新技術として HCCI 燃焼を加え、これら各々の現象について既存の知見を整理し、各現象の概要をまとめるとともに、本研究においてそれら燃料組成の影響を調べる上での課題や方法を示した。

本研究の目的は、将来予想されるガソリンの製造方法の変更による燃料組成の変化、および将来の自動車技術導入によるガソリンに要求される特性の変化に対して、ガソリン品質規格の見直しが適切かつ迅速に対応できるようにするために、現在および将来のエンジ

ン性能（運転性、排出ガス性能など）におよぼす燃料組成の影響について現象解明を含めて理論的に明らかにすることである。このため、現行の SI エンジン内で起こる複合的な現象を混合気形成時の蒸発、およびエンジン燃焼時の火炎伝播、NO_x 生成、CO 生成、HC 生成に分け、さらに将来のエンジン燃焼技術として HCCI 燃焼の現象を加えた上で、燃料組成から導かれるガソリンの特性を用いて、各現象における動的挙動をモデル化し、実験およびシミュレーションによりそのモデルの妥当性を確認することとした。また、本研究においては試薬ベースの炭化水素化合物の混合物をモデルガソリンとして用いることで、燃料組成と混合物としてのガソリンの特性との関係を明確化することとする。

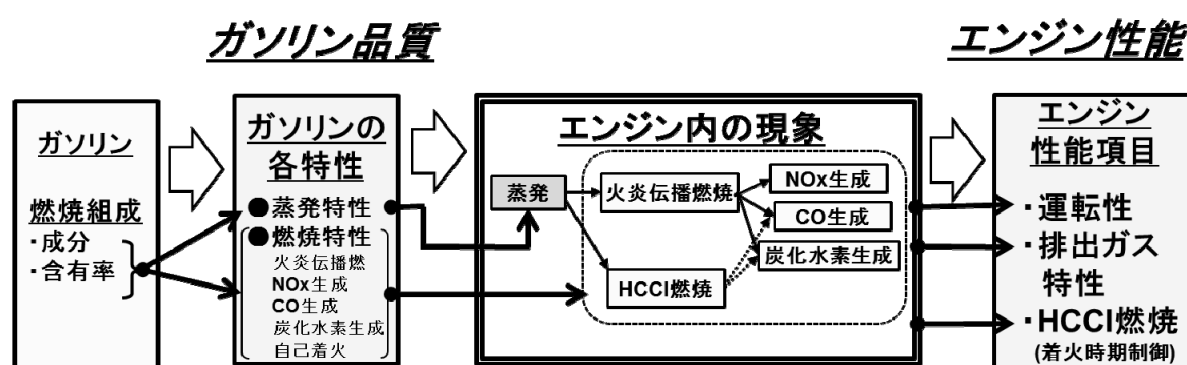


Figure 1-10 Research methods for acquiring scientific knowledge of gasoline qualities in this paper.

これにより上図に示すように、燃料組成がガソリンのどのような特性を介して、エンジン内の各現象にどのような機構で影響をおよぼすかについて理論的に明らかにすることができ、燃料組成の変更がおよぼすエンジン性能への影響を定量的に推定できると考えられる。また本研究では得られた知見を元に、結論として、将来におけるガソリンの製造方法やエンジン技術に対しての方向性を論じる。また本研究を今後さらに進展させることを念頭に今後必要となる研究課題についても述べる。

以下に本研究で取り扱う具体的な研究目的を示す。

- (1) 混合気形成時のエンジン内の蒸発現象におよぼす影響として、重要なエンジン性能である加速時の運転性、すなわち吸気ポート部における壁流量の時間変化に注目し、この運転性におよぼすガソリンの蒸発特性の影響を明らかにする (Fig.1-11 A) 参照)。またこの影響検討に先立ち、ガソリンの蒸発の動的挙動を表わすことができる新たなガソリンの蒸発特性を見いだす。

- (2) SI エンジンでのエンジン燃焼時における火炎伝播速度、NO_x 生成、CO 生成、HC 生成におよぼす燃料組成の影響を理論的に明らかにする。ここでは Fig.1-11 B) に示す通り、燃料組成の違いによる火炎伝播速度の違いが排出ガスに影響する可能性があることからその影響も含めて検討する。
- (3) HCCI 燃焼の着火時期におよぼす各要因(自己着火特性、温度、圧力、酸素分率、空気過剰率など)の影響を簡便に推定できる方法確立し、その方法を用いて解析し、HCCI 燃焼の着火時期におよぼす各要因の影響を明らかにする (Fig.1-11 C) 参照)。
- (4) 上記より得られた結果を元に、ガソリンの製造法やエンジン技術などへの将来に向けた提案を行う。さらには今後必要と考えられる研究課題を示す。

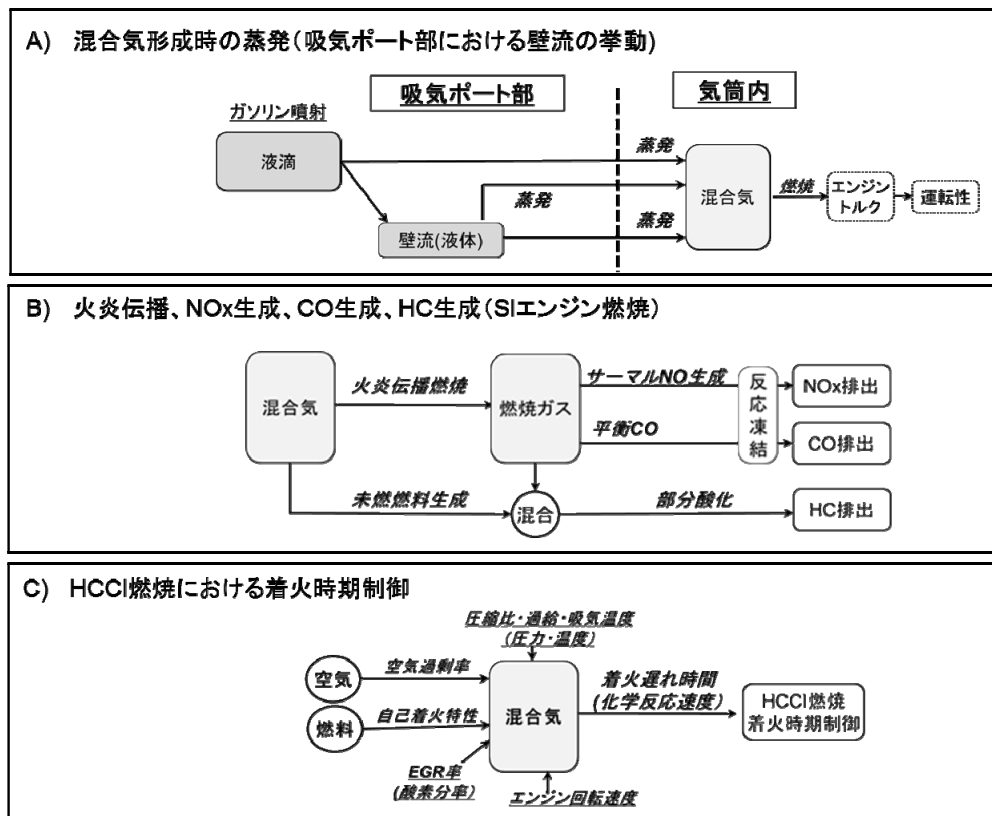


Figure 1-11 Schematic mechanism of phenomenon focused on this research

1.3 従来の研究

この項では、最近の研究を中心にまとめ、前項における知見を補足する。

1.3.1 混合気形成におよぼす燃料組成の影響

エンジンでの混合気形成に関する研究は、ガソリンが蒸発しにくい冷機始動時における課題解決を中心に進められており、その研究の成果は、エンジン設計、制御技術、およびガソリンの品質規格として反映されてきた。エンジン内で噴射されたガソリンの蒸発挙動については、永岡ら¹⁴⁾¹⁵⁾が、実験と3次元シミュレーションを用いて、詳細に調べており、壁面温度303K(30℃)での冷機条件(定常状態)においては、噴射量の10倍以上の燃料量が吸気ポート部等に液膜状の燃料(壁流)として存在することを示した。また、彼らは燃料の蒸発の経路として、噴霧された燃料がそのまま液滴として蒸発する割合は1/3程度であり、残りの2/3に相当する燃料は一旦壁流になった後に蒸発することも示した。佐藤ら¹⁶⁾は、ガソリンを噴射し、平板に衝突させ、その液膜挙動を観察することで、壁面温度(壁温)や燃料組成の影響について調べた。この実験より、n-Heptaneの単体成分燃料では壁温上昇とともに核沸騰の現象が観察されたが、多成分系燃料では液膜が薄く均一となるなど、その液膜の蒸発の挙動が単体成分燃料とは異なることを示した。

混合気形成の蒸発現象におよぼす燃料組成の影響については、吸気ポート部の壁流と運転性の関係を調べた研究が行われている。Odaら¹⁷⁾は、エンジン実験により、混合気の空燃比を意図的にステップ状に変化させ、その後の輸送遅れによる空燃比応答の遅れを調べる実験を行い、その応答性と燃料性状との関係を調べた。この結果、空燃比応答性は燃料の50%留出温度(T50)と酸素含有率で導いた燃料指標と相関があることを示した。それに続く研究としてShibataら¹⁸⁾は、空燃比(空気過剰率)の応答性を調べるエンジン実験を、純炭化水素化合物から構成されたモデルガソリン71種類を含む83種類のガソリンで実施し、その実験結果を元に統計解析手法によりガソリンの蒸留性状を用いた運転性指標(ドライバビリティインデックス)を作成した。さらにこの運転性指標が別仕様のエンジンで実施した応答性試験の結果にも適用できることを示した。Langら¹⁹⁾は、エンジン始動時の第1サイクルの混合気形成におけるガソリンの蒸発挙動を調べるために、エンジンの点火プラグ近傍に取り付けたプローブを用いて混合気を連続的にサンプリングし、高速FID(Flame Ionization Detector)により炭化水素(HC)濃度を計測することで、エンジンサイクルにおける混合気のHC濃度の時間変化を実験的に求めた。この結果、実験で得られた気筒内混合気のHC濃度がガソリンの飽和蒸気圧を用いた気液平衡モデルの熱力学計算によるHC濃度の推定値と良く一致することを示した。

一方、エンジン内の蒸発現象を推定する方法として3次元シミュレーションモデルである

KIVA-II モデル²⁰⁾などを用いた数値計算による方法も実施されている。このモデルを用いた計算では、単体成分での液滴蒸発を想定し、質量輸送式と熱輸送式を連立することで解いている。なおガソリンの物性として通常の場合、n-Heptane (C₇H₁₆) の物性を用いている。この蒸発モデルの式は、液滴から雰囲気への質量蒸発率を \dot{m} 、雰囲気から液滴への熱伝達量 \dot{Q}_{g-d} として、拡散による物質および熱の保存を考慮することで、以下の式で表される。

$$\dot{m} = 2\pi r_d (\rho D) Sh * \ln(1 + B_M) \quad (1.8)$$

$$\dot{Q}_{g-d} = 2\pi r_d k_{\infty} * Nu * (T_{g\infty} - T_d) * \frac{\ln(1 + B_M)}{B_M} \quad (1.9)$$

$$B_M = \frac{Y_{ds} - Y_{\infty}}{1 - Y_{ds}} \quad (1.10)$$

ここで r_d は液滴半径 [m]、 ρ は液滴表面の燃料密度 [kg/m³]、 D は拡散係数 [m²/s]、 Sh は Sherwood 数、 k_{∞} は気体の温度伝導率 [W/(m²・K)]、 Nu は Nusselt 数、 $T_{g\infty}$ は気相温度、 T_d は、液相温度、 Y_{∞} は液滴表面での質量分率である。

また、最近では単体成分の蒸発式を多成分系燃料に拡張し、多成分系ガソリンの蒸発挙動を計算することも行われている²¹⁾¹⁴⁾。多成分系ガソリンの液滴蒸発モデル式は、気液界面での相平衡に理想溶液を仮定した Raoult 則を適用した以下の式で表されている。

$$\dot{m}_i = \left(Y_{is} + \frac{Y_{is} - Y_i}{B} \right) \dot{m} \quad (1.11)$$

$$\dot{m} = 2\pi r_d \rho_{\ell} D_m * Sh * \ln(1 + B) \quad (1.12)$$

$$B = \frac{\sum_i Y_{is} - \sum_i Y_i}{1 - \sum_i Y_{is}} \quad (1.13)$$

ここで \dot{m}_i は燃料中の i 成分の質量蒸発率、 Y_{is} は液滴表面の飽和蒸気の質量割合、 Y_i は蒸発質量割合、 D_m は平均拡散係数である。

液面からのガソリンの蒸発速度を表わす Knudsen 型の蒸発式を発展させた式²²⁾も提唱されている。これは混合系溶媒の質量蒸発速度 N_w [kg/m²s] が、各成分の蒸発速度 $N_{w,i}$ [kg/m²s] の和に等しく、さらに溶媒成分の分圧 P_i [N/m²] が活量係数 γ_i も含めた Raoult の法則に従うとしたものであり、2 成分系の蒸発速度を良く推算できることが示されている。

$$N_w = \sum N_{w,i} = \sum \gamma_i x_i N_{w,i}^0 = \beta \sum \gamma_i x_i P_i^0 (M_i / 2\pi RT)^{0.5} \quad (1.14)$$

ここで N_w^0 は純溶媒の蒸発速度 [$\text{kg/m}^2\text{s}$]、 β は溶媒が蒸発する気相の乱れを表わす係数 [-]、 P^0 は純溶媒の飽和蒸気圧 [N/m^2]、 M は純溶媒の分子量 [kg/mol]、 R は気体定数 [$8.314\text{J/mol}\cdot\text{K}$]、 T は絶対温度 [K]である。

1.3.2 エンジン燃焼におよぼす燃料組成の影響

(1) 火炎伝播燃焼 (SI エンジン燃焼) における燃料組成の影響

SI エンジンにおける火炎伝播燃焼の火炎速度には、燃料の層流燃焼速度で表されるガソリンの特性が影響していることが知られている²⁾。各炭化水素化合物の層流燃焼速度は、これまで多くの研究者により計測されてきたが、Bradley ら²³⁾は、これらの既存データを整理し、燃料の単位体積当りの発熱量が層流燃焼速度と相関があることを示した。また、Farrell ら²⁴⁾は、球状密閉容器による装置を用いて、ガソリン中に含まれる 45 種類の炭化水素化合物の層流燃焼速度 (304kPa, 450K 条件) を計測した。この結果より、類似の構造を持つ炭化水素化合物においてオレフィン (Alkene) の方がパラフィン (Alkane) よりも燃焼速度が速いこと、また直鎖構造の炭化水素化合物は分岐構造が多い化合物よりも燃焼速度が速くなること、さらには同一分子式のオレフィンでも二重結合の位置が端にある化合物が速い傾向を持つことを示した。また、芳香族についてはベンゼン環の側鎖の位置や構造で燃焼速度が大きく異なることも示した。反応速度論を用いた考察により、化学構造の違いによる層流燃焼速度の差は、酸化反応で生成する分解生成ラジカルの酸化速度に依存している可能性を示した。

(2) 燃料が予混合圧縮着火燃焼 (HCCI 燃焼) におよぼす影響

HCCI の研究は 1979 年に大西ら²⁵⁾が 2 ストロークエンジンに ATAC 燃焼 (Active Thermo Atmosphere Combustion) として適用した研究が最初と言われている。それ以降、燃費および排出ガスの改善を両立させる技術として研究が進められてきた。ガソリンを燃料として用いるガソリン HCCI については、ガソリンエンジンの燃費向上を目的として研究されてきた。なお、ガソリン HCCI エンジンにおいては、2 つの方式が検討されている。1 つは Full Time HCCI と呼ばれる方式であり、新たな HCCI 専用燃料の開発も含めて全回転負荷領域を HCCI 燃焼で運転することを目指した方式である。もう 1 つは Part Time HCCI (または CAI: Condoled Auto Ignition) と呼ばれる方式であり、従来のレギュラーガソリンを燃料とし、SI エンジン燃焼で燃費の悪い中低負荷回転領域のみを HCCI 燃焼で置き換えることを目指した方式である。

ガソリンエンジンでの HCCI 燃焼方式の実用化は、ホンダによるオートバイ用 2 ストローク

エンジンでの **AR (Activated Radical)** 燃焼が最初と言われている²⁶⁾。**AR** 燃焼は、低負荷領域で、高温の残留ガスによる内部 **EGR** を活用した自己着火の燃焼方式であり、2 ストロークエンジンの課題であった低負荷領域での不整運転や排出ガス、燃費での改善を可能としている。

HCCI エンジンを実用化する上の課題は、着火時期の制御、酸化反応速度の制御、高出力の確保、燃焼完結性の確保が挙げられており、この中で燃料組成の影響が特に大きいものは、着火時期の制御である²⁷⁾。着火時期の制御に対しては、エンジン側の制御要因(噴射量、過給、**EGR** 率、吸気温度、圧縮比など)による方法のみならず、自己着火特性の大きく異なる燃料、例えば、メタンと **DME** などのように低温酸化反応を有する燃料と有さない燃料を混合し制御する方法なども検討されている²⁸⁾。自己着火現象には、燃料の化学構造に起因した自己着火特性が大きく影響することが知られており、オクタン価を指標とした研究や燃料組成に注目した研究が多く実施されている。柴田ら²⁹⁾³⁰⁾³¹⁾は、**HCCI** 燃焼におよぼす燃料組成の影響を調べるために、4 気筒ガソリンエンジン(圧縮比 15、電気モータ駆動式スーパーチャージャ付)を用いたエンジン実験により、純炭化水素化合物を混合して作ったモデルガソリンによる **HCCI** 燃焼の熱発生を計測した。その結果、燃料組成が変わることで **HCCI** 燃焼時の低温酸化における熱発生率が変化し、その結果、着火につながる高温酸化の挙動に大きな影響を与えることを示した。また低温酸化による熱発生の大きさが **n-パラフィン** > **iso-パラフィン** > **オレフィン** > **ナフテン** および芳香族であることを示した。**Amann** ら³²⁾はオクタン価の異なる燃料を用いて可変圧縮のエンジンによる運転可能な領域を実験的に求め、中程度のオクタン価 (**77RON**) のガソリンが最も運転範囲が広くなることを示した。

ガソリンの自己着火に関する研究は、元々ノッキングの現象解明を目的として比較的古くより研究されてきた⁹⁾。このため、ガソリンのオクタン価計測に用いる標準燃料 (**PRF: Primary Reference Fuel**) の詳細な酸化反応機構を構築することが行われてきた。最近のコンピュータ技術の進歩に伴い、**HCCI** 燃焼の研究として、これらの酸化反応機構による反応速度論に基づいた化学反応シミュレーションを利用して、燃料の自己着火特性を調べる研究が盛んに行われるようになってきた。しかしながら、理論混合比近傍の自己着火現象であるノッキングに比べると、**HCCI** 燃焼における自己着火の条件(温度、圧力、空燃比など)ははるかに広範囲であり、ガソリンに対してこの広範囲の条件で信頼性のある酸化反応機構を構築するためには今後も多くの研究が必要な状況にある。酸化反応機構の構築に向けた最近の研究では、**Toluene** の酸化機構に関わる研究が多く実施されるようになっている。**Toluene** はガソリンの主要成分であるとともにパラフィン系とは酸化特性が大きく異

なる芳香族系の代表的な炭化水素化合物である。Sivaramakrishnanら³³⁾は Toluene の高温高圧での酸化について衝撃波管による実験より Toluene の酸化反応機構の改良を行った。また、Herzlerら³⁴⁾は、衝撃波管を用いた実験により n-Heptane と Toluene の混合系燃料の着火遅れ時間を調べた。この実験結果は、Andraeら³⁵⁾によって、Toluene を混合したガソリンによる HCCI エンジンでの着火時期を反応速度論に基づいた計算により推定した検討において、その検証実験として用いられた。一方、反応速度論に基づいた化学反応シミュレーション計算は膨大な計算量となることから、計算に関わる時間を短縮するために、酸化反応機構を簡略化することの工夫も試みられている、Tanakaら³⁶⁾³⁷⁾は急速圧縮装置から得られた炭化水素化合物の着火遅れ時間の実験結果を元に、簡略化した酸化反応機構を構築するとともに、自己着火における燃料組成の影響について考察している。

HCCI 燃焼の実用化に向けた新たな試みとして、大型エンジン(ディーゼル)へのガソリンの利用や他の燃焼方式との組み合わせなどの検討も進められている。Hildingssonら³⁸⁾はディーゼルエンジンにガソリンを用いることで PPC(Partially Premixed Combustion)と呼ばれる高負荷領域の運転を可能とする燃焼方式を提案している。この燃焼方式は、HCCI 燃焼ほどの均一性がないことから、条件によっては PM が生成するものの、ガソリン噴射時期の制御により、着火遅れ時期をある程度制御できるというメリットもあり、Pmax(最大燃焼圧力)を高くできる大型用エンジンへの適用を目指している。また、養祖ら³⁹⁾は DISC-HCCI ハイブリッド燃焼エンジンと呼ばれる直噴成層燃焼(DISC)と HCCI 燃焼を組み合わせたエンジンシステムを検討している。このエンジンシステムは直噴成層燃焼の高温の燃焼ガスを HCCI 燃焼における大量の希釈ガスとして用いることで、自己着火における低温酸化機構の影響を弱め、着火時期制御を容易にする狙いがある。

1.3.3 排出ガス生成におよぼす燃料組成の影響

エンジンでの CO 生成および NOx 生成におよぼす燃料組成の影響に関しては、前項 1.2 での説明以上に追加すべき研究が見当たらないことから、ここでは HC 生成におよぼす燃料組成の影響に関する既存研究に絞って述べる。

HC 生成におよぼす燃料組成の影響の研究は、米国の 1990 年の大気浄化法改正が契機となり、数多く実施されてきた。この当時の米国では、HC と NOx との光反応による都市部での光化学スモッグ(オゾン)が大きな問題となっており、その原因物質である HC の主たる排出源が自動車であったことから、自動車からの HC 排出低減が必要とされていた。また光反応によるオゾン生成反応には、HC 組成も大きく影響するため、自動車からの HC 排出に

については量のみならずその組成も含めた研究が行われてきた経緯がある。加えて、米国では大気浄化法改正により、大気環境基準の未達成地区において MTBE などの含酸素化合物を混合した燃料（環境対策用のガソリン（**Reformulated gasoline**））の使用義務付けが始まった。このためこの当時は米国のみならず欧州、日本でも排出ガスへの燃料組成の影響やガソリン品質のあり方についての関心が高まった時期であり、米国を皮切りに欧州、日本でも石油業界と自動車業界とで将来の燃料品質に関する共同研究が開始された時期でもある。

HC 生成時には、未燃燃料が燃焼ガスと混合し、酸化反応による部分酸化が起きている。このため炭化水素化合物の酸化素反応機構による反応速度論に基づいた数値計算により、その HC 生成における燃料組成の影響を調べた研究が多く見受けられる。Wu ら⁴⁰⁾、Cheng ら⁴¹⁾の一連の研究では、ガソリン車からの排出される HC 量や HC 組成におよぼす燃料組成の影響を調べるために、炭化水素化合物の酸化反応機構を用いて反応速度論に基づいた **plug flow** モデルの数値計算による解析を行い、燃料の化学構造、温度、圧力、空燃比（当量比）がおよぼす HC 量や HC 組成への影響を調べた。その結果、エンジンで HC を生成する温度は 1400K 以下と考えられ、それ以上の温度では、炭化水素化合物のほとんどが CO、CO₂、H₂O まで酸化が進むことを示した。また燃料の化合物間の比較では芳香族化合物が他の炭化水素化合物よりも酸化速度が遅いことを示した。その他の研究として、実験により排気ポート部における HC 酸化過程を調べる研究も行われている。Drobot ら⁴¹⁾は、排気時の HC 生成時の酸化挙動を調べるために、大量の CO₂ で希釈により酸化反応を凍結させ、酸化反応がどの部分で発生するかを調べた。その結果、酸化反応は排気弁直後に酸化が進行していることを明らかにした。また排出される HC 組成については反応速度論に基づいた数値計算で推定することも行われている。Lee ら⁴²⁾は、Toluene と iso-Octane を燃料として用い、エンジン実験により排出される HC 組成およびその排出量を計測し、燃料組成と排出される HC 組成の間に 1 次的相関があることを示した。これによりガソリン中の各炭化水素化合物が、独立的に酸化して排出されるものとして取り扱える可能性を示すとともに、排出される HC 組成を推定する方法として、未燃燃料と燃焼ガスとの混合を **stirred reactor** モデル（混合槽モデル）を用いて反応速度論に基づいた計算を適用する方法を提案している。また Zervas ら⁴³⁾⁴⁴⁾はモデルガソリンを用いてガソリンエンジンからの排出される HC の組成分析を行い、それ結果を元に HC 生成における酸化反応機構を推定し、提案している。

1.4 本論文の構成

本論文は5章より構成されている。以下に各章の内容の概略を述べる。

1章は、緒論であり、今回の研究の背景および目的について述べている。ここでは研究の背景を述べるとともに、本研究で取り扱うエンジン内の各現象（蒸発、燃焼・排出ガス生成）について、既存の知見をまとめている。これにより本研究の全体の進め方ならびに各現象における研究上の課題および方法を明確にしている。

2章では、混合気形成時の蒸発現象におよぼす燃料組成の影響を取り扱っている。まず既存の知見をまとめ、研究上の課題を述べている。これにより混合気形成時の蒸発現象として運転性におよぼすガソリンの蒸発特性の影響を調べる重要性であること、およびガソリンの蒸発における動的挙動を検討するために従来の蒸留性状に代わる新たな蒸発特性を見いだす必要があることを示している。

最初にガソリン中の各成分の蒸発速度に着目し、気体分子運動論による平均分子速度を用いた蒸発速度式の導出について述べている。次にこの導出した蒸発速度式の妥当性を検証するために行った実験について、その方法および結果を述べ、この実験結果と新たに導出した蒸発速度式による計算結果を比較検討することで、導出した蒸発速度式の妥当性を示している。

次に加速時の運転性におよぼすガソリンの蒸発特性の影響について述べている。まず加速時の運転性は壁流量の時間変化と関係していることを示し、この壁流量の変化を表わすモデルを構築している。このモデルによる壁流量の計算値を引用文献における壁流量の実験値と比較することで、モデルの妥当性について述べている。また構築したモデルを用いて燃料組成がおよぼす運転性への影響について解析を行い、その結果を述べている。

3章では、SIエンジンでの火炎伝播燃焼、 NO_x 生成、 CO 生成、 HC 生成におよぼす燃料組成の影響を取り扱っている。まず既存の知見より、各現象の機構を整理し、影響すると考えられるガソリンの各特性を抽出している。次にモデルガソリンを用いたエンジン実験による排出ガス計測および燃焼解析について、その方法および結果の概略を述べている。その後、火炎伝播燃焼、 NO_x 生成、 CO 生成、 HC 生成の順で各現象における実験結果について、数値計算あるいはガソリンの特性で合理的に説明できるかどうかを解析し、その考察を述べている。なお NO_x 生成についてはエンジン内でのサーマル NO 生成量の時間変化に着目したモデルを構築し、そのモデルを用いた数値計算により解析を行っている。また HC 生成については燃焼ガスと未燃燃料の混合による酸化反応による影響を調べることとし、詳細な酸化反応機構を用いた反応速度論に基づいた数値計算により燃料組成の影響について解析を行っている。またこの項のまとめとして火炎伝播速度、 NO_x 生成、 CO 生成、

HC 生成におよぼす燃料組成の影響の大きさを考察し、まとめを述べている。

4 章では、HCCI 燃焼における着火時期制御に関する燃料組成の影響を取り扱っている。研究の背景として HCCI 燃焼の実用化に向けては、燃料の自己着火特性およびエンジン側の制御要因が着火時期におよぼす影響を十分理解することが重要であることを述べている。次に本研究におけるこの課題への対応方法として、HCCI 燃焼における着火時期を複数の Arrhenius 式を組み合わせた近似式を用いて簡便に推定する方法を導き、既存文献における HCCI 燃焼の着火時期の実験結果との比較検討することで、その着火時期の推定方法の妥当性について述べている。さらにこの推定方法を用いた解析により、HCCI 燃焼での自己着火による着火遅れ時間が特徴付ける新たな指標を見いだし、この指標と燃料の自己着火特性やエンジン側の制御要因との関係について述べている。

5 章は、結論の章であり、2 章～4 章での各現象におよぼす燃料組成の影響についてまとめている。また将来におけるガソリンの製造方法などについて、燃料組成の観点から考察を行い、今後の方向性を述べている。

第2章

混合気形成時の蒸発におよぼす燃料組成の影響

2.1 はじめに

ガソリンエンジンの混合気形成は、エンジン燃焼を適正に行うための重要な過程であり、燃焼後の排出ガス生成、触媒浄化にも影響する。このため、エンジン制御を適正に行う上で、またガソリン品質を維持する上でも最重要の課題の1つとして研究が進められている。

ポート噴射ガソリンエンジンにおける混合気形成では、吸気ポート部に装着された燃料噴射弁より0.3MPa程度の噴射圧でガソリンが噴射・霧化され、粒径150～200 μm の液滴となり、気筒内に流入しながら蒸発し、さらには吸入空気と混合することが起こる¹⁴⁾。また噴射されたガソリンの一部は、吸気ポート部の壁面に付着することで、壁流と呼ばれる液膜状のガソリンとなる。エンジンが十分暖機され壁面温度が高い状態ならば、壁面からの十分な熱流入により蒸発が促進されるので、壁流となるガソリンの量は少ない。一方、冷機時の壁面温度が低い状態では蒸発が起きにくいいため、壁流量が増加する。1章のFig.1-5で壁流を含む混合気形成の挙動を模式的に示したが、永岡ら¹⁵⁾は、これらの混合気形成の挙動をエンジン実験と3次元シミュレーションを組み合わせることで定量的に調べている。Fig.2-1はその結果である。

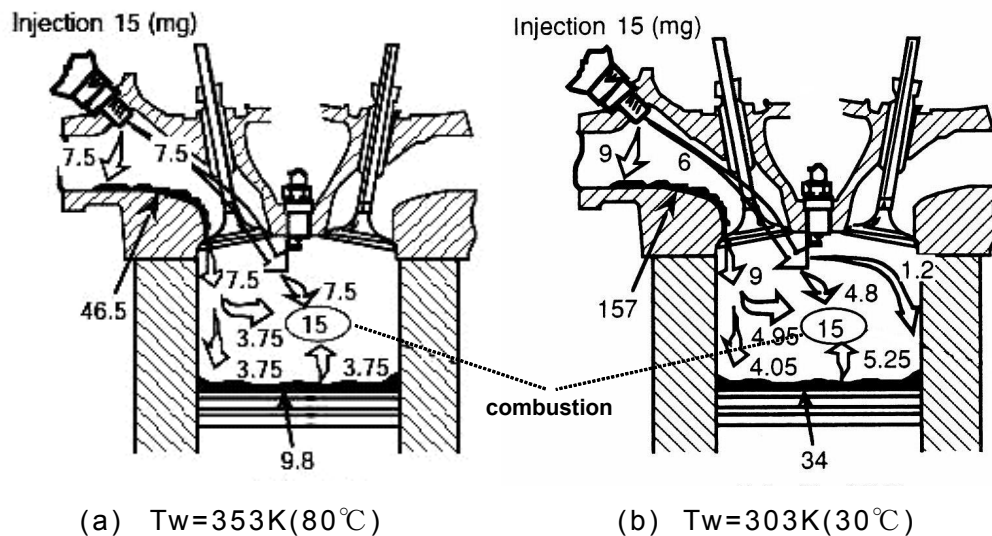


Figure 2-1 Fuel delivery in gasoline engine¹⁾

上図の(a)が壁面温度 353K(80°C)、(b)が 303K(30°C)の条件であり、いずれもエンジン

回転速度は定常の 1200rpm である。なお、図中の数字は燃料量 [mg] を示している。Fig.2-1 の値を求めるにあたって、計算上のガソリンの物性として n-Heptane(炭素数 7)の物性を用いていることや吸気ポート部への燃焼ガス吹き返しの蒸発促進効果を考慮していないなど、実際の条件とは仮定が少し異なる点もあるが、この結果は混合気形成時における蒸発現象を含むガソリンの挙動を定量的に知る上で非常に有益である。Fig.2-2 は、Fig.2-1 のデータより、噴射されたガソリンがどのような経路でどれだけ蒸発するかを相対値で示した模式図である。Fig.2-2 中の数字は、壁面温度 30℃における経路毎の相対的なガソリン量であり、1 エンジンサイクルあたりの噴射量を 100 とした時の値である。また、括弧内の数字は、壁面温度 80℃における相対的なガソリン量の値である。

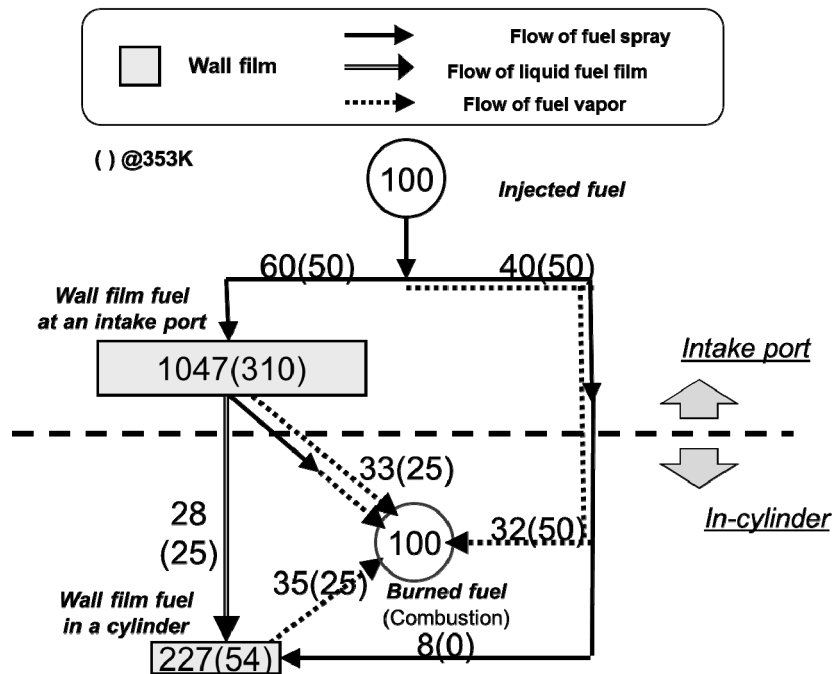


Figure 2-2 Fuel balance in port-injection gasoline engine referred from the literature¹⁾

Fig.2-2 より、壁面温度 30℃ の冷機時での吸気ポート部には、噴射量の約 10 倍量の壁流が存在することが分かる。これは壁面温度が低いことにより壁流からの蒸発量が少なくなり、多量のガソリンが滞留するためと考えられる。また、気筒内のピストン頂面などにも噴射量の約 2 倍量に相当する壁流が存在している。この気筒内の壁流は排気中の HC 排出源になりうることから、この気筒内で蒸発した 35 に相当するガソリンには主燃焼後の後燃えで燃焼する分や HC として排出される分など、混合気形成に直接関与しないガソリンも含まれ

と考えられる。また吸気ポート部で一旦壁流となった燃料のうち、61 に相当するガソリンが気筒内に流入するが、一部は再度、霧化されることで、33 に相当する燃料の蒸発が起きている。以上のことから冷機時の混合気形成では、暖機時と比較すると壁面温度が低く、壁面に付着したガソリンの蒸発が悪くなることで吸気ポート部に残存する壁流量も多くなっていることが分かる。

このような壁流が存在する条件下において、加速のためにガソリンの噴射増量を行った場合、もたつき(Hesitation)と呼ばれる運転性悪化が起こることがある。もたつきは運転性においてアクセルを踏んでも予想した加速が得られない状態であり、これは加速条件に応じて増量した燃料が気筒内へ適切に流入しないことによるトルク応答性の悪化が原因である。すなわち噴射増量時にその増加分に応じて壁流量も増加し、その壁流量増加分に相当するガソリンの気筒内流入量が減少することで、加速に必要な燃料量が供給不足となり、トルク応答が追従しないことによる。この気筒内へのガソリン流入の応答性は壁流量が多いガソリン、つまり蒸発の悪いガソリンほど悪くなる。Fig.2-3 は加速時における気筒内へのガソリン流入の応答性におよぼす蒸留性状の影響を調べた試験(空気過剰率ステップ応答性試験)の結果例である。詳細の試験方法については 2.4 項で後述するが、この Fig.2-3 は、加速時を模擬して噴射量をステップ状に増加させた後、気筒内に流入するガソリン量を空気過剰率の変化として縦軸に、横軸は時間をエンジンのサイクル数で表した図である。

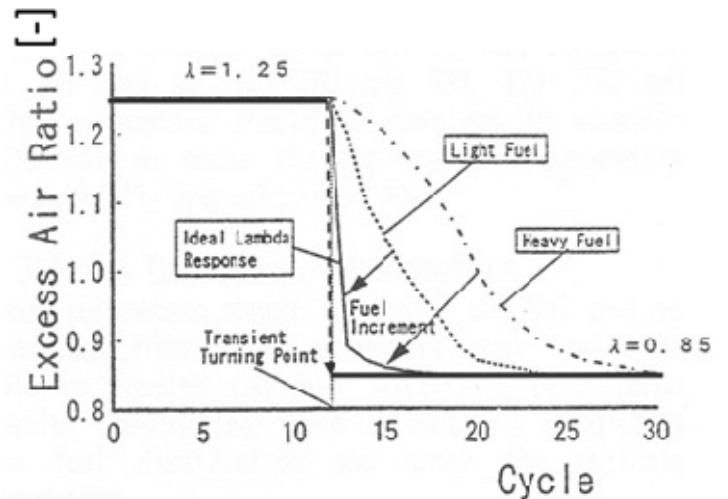


Figure 2-3 Transient Lambda change on λ response test¹⁸⁾

上図より軽質なガソリンは噴射増量に応じて空気過剰率も速やかに応答するのに対して、重質なガソリンでは空気過剰率の応答性が悪いことが分かる。実際のエンジンではこのような気筒内へのガソリン流入の応答遅れによる運転性の悪化を避けるために、応答遅れ分に

相当するガソリン量をエンジン制御でさらに増量する補正を行っている。しかしながら、過度の補正は燃費および排気の悪化につながるため、増量補正は必要かつ最小限レベルに設定されている。このため、蒸発性の悪いガソリンを使用した場合は、ガソリン流入の応答遅れを補正しきれずに運転性の悪化が起こる。このように、冷機時の混合気形成を噴射量制御で適正に行うためには、エンジン内のガソリンの蒸発挙動とともにそのガソリンの蒸発特性との関係を十分理解することが重要となる。また、ガソリン製造時、例えばガソリン中の芳香族化合物の配合を考える上でも、ガソリンの蒸発挙動とそのガソリンの蒸発特性との関係を理解することは重要である。ガソリンの主要基材の1つである改質ガソリン基材には芳香族化合物(炭素数:7~10、沸点:110~200℃)が多く含まれるが、この芳香族化合物はガソリンの成分において高オクタン価という優れた特性を持つ反面、高沸点という蒸発にとってはあまり良くない特性を持つ。この芳香族化合物は石油化学の重要な原料でもあるため、改質ガソリン基材から特定の芳香族化合物、特にポリエステルの中間原料であるテレフタル酸の原料となるパラキシレン(炭素数 8))のみを抽出することも多く、この場合その残りの基材がガソリン基材として使用される。今後改質ガソリンから芳香族化合物の成分を抽出すケースがさらに増加していくと予想されており、この特殊な蒸発特性を持つと考えられる基材を混合してガソリンの蒸発特性を適正な品質に保つためにはガソリンの蒸発挙動とその蒸発特性の関係について十分な知見が必要になる。

本章の目的は混合気形成時でのガソリンの蒸発特性が影響する現象の中で、特に影響が大きい加速時の運転性における燃料組成の影響を理論的に調べることにある。これまでこのような解析を行う際には、ガソリンの蒸発特性として蒸留性状が用いられてきた。しかしながら蒸留性状は、蒸留試験法(JISK2254)に規定された方法に従い、単段の蒸留装置を用いて外部加熱を行うことで、すべてが蒸発するまでに20分間程度の時間を要する条件で計測した値である。したがって蒸留性状は気液平衡状態に近く、静的とも言える条件、かつ昇温条件における蒸発特性を表わした指標であり、エンジン内の蒸発現象のように0.1秒以下で起こる非平衡状態の動的現象を表わす蒸発特性としては本質的に適していないと考えられる。これまでにエンジン内の蒸発現象を動的な現象として取り扱ってきた例としてはKIVAモデルで代表されるように、ガソリンの蒸発現象を熱・物質移動の方程式で表した蒸発サブモデルを組み込んだ3次元シミュレーションモデルが挙げられる。しかしこの方法は熱と物質移動を同時に解くために膨大な計算量となり、ガソリンの蒸発特性の解析に用いる方法としては複雑になることから、なるべく簡便な方法を用いることが望ましい。このため、本章における最初の重要な研究上の課題として、このガソリン蒸発の動的挙動を表

わすためのガソリンの蒸発速度式の導出が新たに必要と考えられる。その上で導出したガソリンの蒸発速度式を用いて混合気形成時の蒸発現象、特に運転性におよぼす影響を理論的に明らかにすることが必要になる。

本章では、まず 2.2 項でガソリンのような多成分系燃料の蒸発の動的挙動を表わすことのできるガソリンの蒸発速度式を導出するところから述べる。2.3 項では導出されたガソリンの蒸発速度式の妥当性を検証するための実験および計算との比較・解析について述べる。2.4 項では、このガソリンの蒸発速度式を用いて、ガソリンの蒸発特性が大きく影響する加速時の運転性への燃料組成の影響について解析した結果を述べる。最後に 2.5 項でまとめを述べる。

2.2 ガソリンの蒸発の動的挙動への理論的アプローチ

2.2.1 多成分系燃料の蒸発速度式の導出

蒸発は気相・液相間の相変化を伴う物質・熱同時移動現象である。Fig.2.4 に示すように蒸発現象は液面から気相への蒸発と気相から液面への凝縮が同時に発生しており、非平衡状態での両者の速度差が正味の蒸発速度となる。この液面から気相への流出速度および気相から液面への流入速度は温度、蒸気圧、分子量を用いて気体分子運動論による平均分子速度から算出できる。

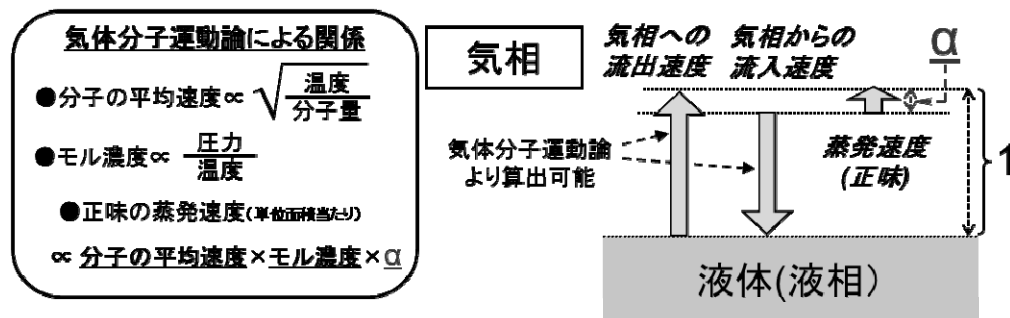


Figure 2-4 Evaporation of kinetic theory of gas

上記の考え方にもとづき、この蒸発の動的挙動を表わす単体成分での蒸発速度式として、気体分子運動論より導いた Hertz-Knudsen-Langmuir と呼ばれる式が知られている⁴⁵⁾。

$$\dot{m} = \sqrt{\frac{M}{2\pi R}} \left(\frac{P_l}{\sqrt{T_l}} - \frac{P_v}{\sqrt{T_v}} \right) \quad (2.1)$$

ここで \dot{m} は単位面積当たりの液面からの気相への正味の質量蒸発速度 [$\text{kg/m}^2\text{s}$]、 P_v は液体成分の気相での蒸気分圧 [N/m]、 P_l は液体成分の飽和蒸気圧 [N/m]、 T_v は気相の温度 [K]、 T_l は気相の温度 [K]であり、 M は分子量 [kg/mol]、 R は気体定数を示す。Eq.(2.1)の括弧内の左項が液面から気相への流出(蒸発)を表わし、括弧内の右項が気相から液面への流入(凝縮)を表わしている。凝縮および蒸発における質量速度はモル濃度と平均分子速度の積(モル移動速度)に分子量 M を掛けたものに相当するが、気体分子運動論からモル濃度は P/T に比例し、平均分子速度は (T/M) の平方根に比例することから、Eq.(2.1)は蒸発速度に液相の条件を用い、凝縮速度(右項)に気相条件を用いて表した式になっていることが分かる。

ここで気液間の温度差および圧力差を用いて気相の温度 T_v と分圧 P_v を以下の式で表

す。

$$\begin{aligned} P_v &= P_l + \Delta P \\ T_v &= T_l + \Delta T \end{aligned} \quad (2.2)$$

上記の ΔP と ΔT は気液間の圧力差と温度差である。この式を Eq.(2.1)に代入し、液面のごく近傍での条件を考え、圧力差 ΔP と温度差 ΔT が微小とすると以下の式が得られる。

$$\dot{m} = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT_l}} P_l \left(\frac{\Delta P}{P_l} - \frac{\Delta T}{2T_l} \right) \quad (2.3)$$

上記の式は文献²²⁾での純有機溶媒の蒸発速度を表わした以下の式と同じ形になる。

$$\dot{m}^0 = \alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} P^0 \quad (2.4)$$

ここで \dot{m}^0 は純溶媒の単位面積当たりの正味の質量蒸発速度 $[\text{kg}/\text{m}^2\text{s}]$ 、 α は溶媒が蒸発する気相の乱れを表わす係数 $[-]$ 、 P^0 は純溶媒の飽和蒸気圧 $[\text{N}/\text{m}]$ 、 M は純溶媒の分子量 $[\text{kg}/\text{mol}]$ 、 T は溶媒温度 $[\text{K}]$ である。また α は Eq.(2.4)との比較により以下の式で与えられる。

$$\alpha = \left(\frac{\Delta P}{P_l} - \frac{\Delta T}{2T_l} \right) \quad (2.5)$$

Eq.(2.5)の式における係数 α (1以下)は飽和蒸気圧に対する気液間の圧力差および液温に対する温度差で表され、液表面近傍の気相側の状態で決まる値であり、 $\alpha=0$ は、液界面からの蒸発速度と気相からの液界面への凝縮速度が同じ条件、つまり気液平衡状態を意味しているのに対して、 $\alpha=1$ は、液界面からの蒸発のみとなる条件であり、気相から液界面に戻る凝縮速度がゼロの条件、つまり仮想的な真空条件での蒸発速度を意味している。 α の値は、液表面近傍の気体の流れが速いほど、あるいは圧力が低いほど気相側からの流入速度が小さくなるため、1に近づく。

この蒸発挙動を表わすことができる単体成分系液体の蒸発速度式 Eq.(2.4)を元に、多成分系液体の蒸発速度式に発展させた式として次式が提案されている²²⁾。

$$\dot{m}_{all} = \sum \dot{m}_i = \alpha \sum \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} P_i = \alpha \sum \gamma_i x_i \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} P_i^s(T) \quad (2.6)$$

ここで \dot{m}_{all} は液体の単位表面積当たりの正味の質量蒸発速度 $[\text{kg}/\text{m}^2\text{s}]$ 、 \dot{m}_i は溶液中の i 成分の単位表面積当たりの質量蒸発速度 $[\text{kg}/\text{m}^2\text{s}]$ 、 P_i は液体中の i 成分の飽和蒸気圧 $[\text{N}/\text{m}]$ 、 γ_i は i 成分の活量係数 $[-]$ 、 x_i は液中の i 成分のモル分率 $[-]$ 、 M_i は i 成分の分子

量[kg/mol]、 $P_i^s(T)$ は液温度 T における i 成分単体での飽和蒸気圧 [N/m]である。この式は単体成分から多成分系に拡張するために、以下の **Raoult** 則による i 成分の液相のモル分率と飽和蒸気圧との関係を適用して導出した式である。

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^s(T) \quad (2.7)$$

ここで Eq. (2.6)においてすべての成分で α を同一と置くことの妥当性を考察する。 α を表わす Eq.(2.5)で温度項 $\Delta T/T_i$ は成分によらず共通の値であることから、各成分の α の値は圧力項 $\Delta P/P_i$ の各成分の値、すなわち液表面の各成分の飽和蒸気圧 P_i と液面近傍の各成分の分圧 P_{vi} との差に依存することになる。各成分のモル数が保存されている条件ではこの各成分の分圧 P_{vi} は各成分の飽和蒸気圧 P_i にすべて比例することから各成分の α の値は同一となる。非定常な蒸発では各成分の拡散速度の差によりモル数が保存されないと考えられるものの、ガソリン全体の蒸発速度が大きい場合はその拡散速度の差による影響は小さく、近似的には α は成分によらず同一とすることが可能と考えられる。このため、ここでのガソリンの蒸発速度式においては各成分の α を同一として、式を導くこととし、この各成分の α の値を同じと仮定することの妥当性については、後で実験により確認することとした。

ガソリン液中の i 成分の蒸発速度は、ガソリンの総質量を m_{total} [kg]、ガソリン中の i 成分の質量を m_i [kg]とすると、以下の式で与えられる。

$$\frac{dm_i}{dt} = -\alpha A \gamma_i x_i \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} P_i^s(T) \quad (2.8)$$

ここで、 A はガソリンが蒸発する表面積 [m^2]である。また式中の x_i とおよびガソリンの総質量 m_{total} は以下の式で与えられる。

$$x_i = \frac{m_i / M_i}{\sum_j \left(m_j / M_j \right)} \quad (2.9)$$

$$m_{total} = \sum m_i \quad (2.10)$$

Eq.(2.8)中の活量係数 γ_i は液相の燃料組成(化合物およびその混合割合)に依存した係数である。この活量係数 γ_i は、グループ寄与法(**UNIFAC** 法⁴⁷⁾)による推算法を用いて、燃料組成から計算で求めることができることから、総質量 m_{total} および i 成分の質量

m_i の時間変化は、すべての i 成分に関する Eq.(2.8)~(2.10)を連立させて積分することで計算が可能である。

なお、一般に炭化水素化合物のみで構成されるガソリンの場合は、各成分間の相互作用が小さく、 γ_i の値は 1 近傍の値をとることが考えられる。事前に蒸発挙動におよぼす活量係数 γ_i の影響を調べる検討として本研究でのモデルガソリンにおいて、UNIFAC 法を用いて γ_i を計算し、Eq.(2.8)~(2.10)と組み合わせて蒸発計算を行い、蒸発によるガソリン質量の変化(各成分変化含む)および活量係数の変化を求めた。また同様な条件で $\gamma_i=1$ 、すなわち相互作用がないと仮定した場合についても計算を行い、計算結果の比較を行った。その結果、本研究で用いた炭化水素化合物で構成されるガソリンであれば $\gamma_i=1$ としてもガソリンの蒸発による組成変化の差は小さく、計算結果に大きな差異を与えないことを確認した(Appendix B 参照)。このため、本章で蒸発の計算においては、活量係数 γ_i をすべて 1 として計算を行うこととした。

活量係数 γ_i をすべて 1 とし、Eq.(2.8)と Eq.(2.9)をまとめると以下の式になる。

$$\frac{dm_i}{dt} = -\alpha A \frac{m_i a_i}{\sum_j \left(\frac{m_j}{M_j} \right)} \quad (2.11)$$

ここで Eq.(2.11)を簡略化するために i 成分単体でのモルベースの蒸発速度(単位面積当たり)を $a_i[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ とし、以下の式で表した。

$$a_i = \frac{P_i^s(T)}{\sqrt{2\pi M_i R T}} \quad (2.12)$$

ガソリンの蒸発の動的挙動は、ガソリン中の各成分の Eq.(2.11)について、すべてを連立させた計算により求めることができる。つまり、Eq.(2.11)の蒸発速度式はガソリンの各成分の蒸発特性を表わしていることになる。

なお時間変数 t' として、 $t' = [\alpha A / m_{\text{total}(0)}] \cdot t$ で定義し、ガソリン全体の残存率(残存する質量割合)を時間変数 t' の関数として $f_{T,\text{comp}}(t') = m_{\text{total}} / m_{\text{total}(0)}$ [mass%]と定義すると、以下の式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{df_{T,\text{comp}}(t')}{dt'} &= \frac{1}{m_{\text{total}(0)}} \frac{dm_{\text{total}}}{dt'} \\ &= \frac{1}{m_{\text{total}(0)}} \sum \frac{dm_i}{dt'} \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$\frac{dm_i}{dt'} = - \frac{m_i a_i}{\sum_j \left(\frac{m_j}{M_j} \right)} \quad (2.14)$$

ここで $f_{T,comp}(t')$ の添え字 T と $comp$ はそれぞれ液相の蒸発温度と初期の燃料組成を表わしており、 $f_{T,comp}(t')$ はこれらをパラメータとした時間 t' の関数であり、液相の蒸発温度と初期の燃料組成の条件を与えると $f_{T,comp}(t')$ の値を一義的に計算で求めることができる。このため、数値計算により $f_{T,comp}(t')$ をあらかじめ解として求めておけば、 α と A の値に応じて時間変数軸を調整するだけで全ガソリンおよび各成分の残存率の時間変化を求めることができる。

さらに Eq.(2.11) は解析的に解くこともできる。Eq.(2.11) を i, j 成分の蒸発速度について、その比を求めると、次の式に変形することができる。

$$\begin{aligned} \frac{dm_i}{dt} \bigg/ \frac{dm_j}{dt} &= \frac{dm_i}{dm_j} \\ &= \frac{m_i a_i}{m_j a_j} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Eq.(2.15) より、 i 成分と j 成分の蒸発速度比（蒸発による i 成分の減少量と j 成分の減少量の比率）には、 α および A が含まれておらず、ガソリン全体の蒸発速度に依存しないことが分かる。この Eq.(2.15) を積分すると、 j 成分を基準成分（1 と標記）とすると i 成分と基準成分 1 の関係式として、以下の式が得られる。

$$Z_i = Z_1^{\frac{a_i}{a_1}} \quad (2.16)$$

ここで Z_i は Eq.(2.16) で示した i 成分の初期量に対する残存率 [-]（蒸発しないで液相に残っている割合）であり、以下の式で定義される。

$$Z_i = \frac{m_i}{m_{i(0)}} \quad (2.17)$$

$$\frac{a_i}{a_1} = \frac{P_i^s(T)}{P_1^s(T)} \sqrt{\frac{M_1}{M_i}} \quad (2.18)$$

ここで $m_{i(0)}$ [kg] は $t=0$ 時点のガソリン中に含まれる i 成分の質量を表わす。またモルベースの蒸発速度比 a_i/a_1 は飽和蒸気圧および分子量の平方根の逆数の積で表される。

Eq.(2.16) より Z_i は蒸発時の基準成分の残存率 Z_1 にモルベースの蒸発速度比 a_i/a_1 の指数関数で表わすことができる。

さらに Eq.(2.10)よりガソリン全体の残存率は基準成分の残存率 Z_1 を用いて以下の式で表すことができる。

$$m_{total} = \sum m_{i(0)} Z_1^{\frac{a_i}{a_1}} \quad (2.19)$$

また気相側の蒸発した i 成分の割合を $E_i[-]$ とすると、 E_i は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} E_i &= 1 - Z_i \\ &= 1 - \left(1 - E_1\right)^{\frac{a_i(T)}{a_1(T)}} \end{aligned} \quad (2.20)$$

なお、Eq.(2.11)に Eq.(2.19)を代入して積分すると、蒸発開始からの時間 t のとガソリン中の各成分の残存率の関数として、以下の式を得ることが出来る。

$$t = \sum \left[\left(1 - Z_1^{\frac{a_i}{a_1}}\right) \frac{m_{i(0)}}{\alpha A M_i a_i} \right] \quad (2.21)$$

Eq.(2.21)は、式中に α と A を含んでおり、このことはガソリンの蒸発速度は気相側の流れや圧力などの影響、およびガソリンの蒸発表面積などの影響を受けることを示している。また、Eq.(2.21)より、燃料全量が蒸発する時間を t_{evp} とすると、以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} t_{evp} &= \sum \frac{m_{i(0)}}{\alpha A M_i a_i} \\ &= \sum t_{evp(i)} \end{aligned} \quad (2.22)$$

ここで $t_{evp(i)}$ は以下で定義した式である。

$$t_{evp(i)} = \frac{m_{i(0)}}{\alpha A M_i a_i} \quad (2.23)$$

Eq.(2.22)はガソリン中の各成分が単体成分として蒸発した場合の蒸発時間を表わしている。このことから蒸発表面積が時間に依らず一定で変わらないと仮定すると、ガソリン全量が蒸発する時間は、ガソリン中の各成分が単体で蒸発する時間の総和の値になることを意味している。このことは、ガソリン全体の蒸発時間を短くするためには蒸発速度の遅い成分を極力少なくすることが効果的であることが推察できる。

2.2.2 ガソリン蒸発への蒸発速度式の適用

ガソリンの蒸発速度を計算する場合、ガソリン中の各成分（炭化水素化合物）の各温度における飽和蒸気圧が必要となる。これら各成分の飽和蒸気圧については、温度と飽和蒸気圧の関係を示す以下の Antoine 式により計算で求めた。

$$\log_{10} P^s(T) = A - \frac{B}{C+T} \quad (2.24)$$

なお各成分の炭化水素化合物における Antoine 式の係数 A,B,C は文献値⁴⁷⁾⁴⁸⁾を用いた。Table 2-1 に、本研究のモデルガソリン中の各成分の炭化水素化合物について、その係数を示す。

Table 2-1 Antoine coefficients of individual components

| Hydrocabon component | Symbol | Boiling point, °C | Density @15°C kg/m ³ | Antoine coefficients | | |
|-----------------------------|--------|-------------------|---------------------------------|----------------------|----------|---------|
| | | | | A | B | C |
| n-Butane | C4P | -0.5 | 584.0 | 6.32267 | 1161.100 | -3.107 |
| 2Methylbutane | C5P | 27.9 | 624.7 | 6.32287 | 1279.080 | -4.481 |
| 2-Methyl 1,3-butadiene | C5O' | 34.1 | 686.4 | 6.01047 | 1071.578 | -39.637 |
| 4-Methyl 1-pentene | C6O | 53.8 | 668.7 | 5.94694 | 1114.082 | -44.332 |
| 2-Methyl pentane | C6P | 60.3 | 657.8 | 5.97783 | 1142.992 | -45.657 |
| Cyclohexane | C6N | 80.7 | 783.5 | 5.96620 | 1201.531 | -50.503 |
| 2,2,4-Trimethyl pentane | C8P | 99.2 | 699.2 | 6.11511 | 1358.750 | -41.745 |
| 2,4,4-Trimethyl 1-pentene | C8O | 101.2 | 719.3 | 5.93872 | 1261.611 | -53.843 |
| Toluene | TOL | 110.6 | 874.3 | 6.08627 | 1349.122 | -53.154 |
| M-Xylene | mXYL | 139.1 | 869.4 | 6.14083 | 1467.244 | -57.442 |
| O-Xylene | oXYL | 144.4 | 884.9 | 6.13132 | 1480.155 | -58.804 |
| 1,2,4-Trimethyl benzene | TMBz | 169.4 | 880.6 | 6.16695 | 1572.687 | -64.593 |
| 1,2,3,5-Tetramethyl benzene | TeMBz | 198.0 | 894.5 | 6.20280 | 1675.430 | -72.010 |

また、Fig.2-5 に、Eq.(2.24)と Table 2-1 の係数を用いて計算した各炭化水素化合物の飽和蒸気圧と温度との関係を示す。この図より炭化水素化合物の違いにより飽和蒸気圧が大きく異なることが分かる。また飽和蒸気圧におよぼす温度影響も大きいことがうかがえ、蒸発速度が飽和蒸気圧に比例することを考えると、蒸発速度には燃料組成の違いおよび温度の影響が大きいことが考えられる。

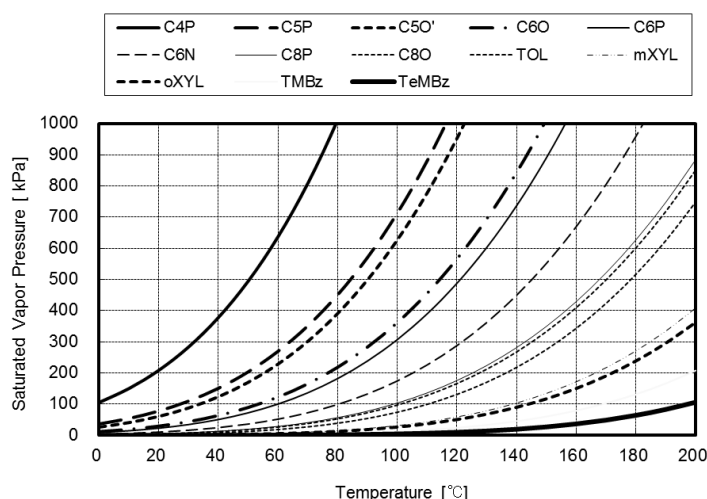


Figure 2-5 Saturated vapor pressures of individual components with varying temperature

Fig.2-6 は基準成分を iso-Octane (C8P:2,2,4-Trimethyl pentane)とし、蒸発時の i 成分における蒸発割合 E_i を、Eq.(2.20)より求めた計算結果である。なお温度条件(ガソリンの液相温度)は、40℃および 150℃である。

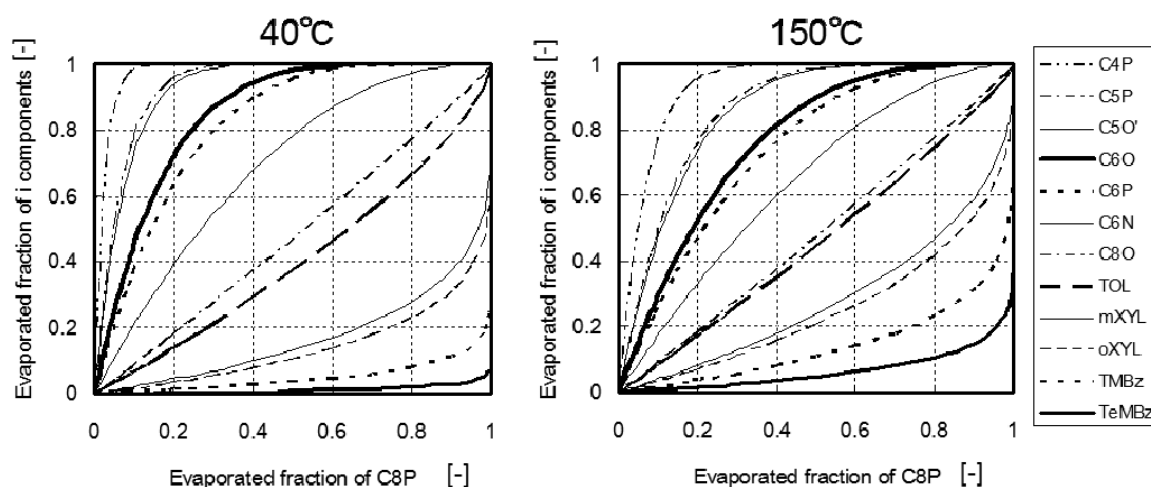
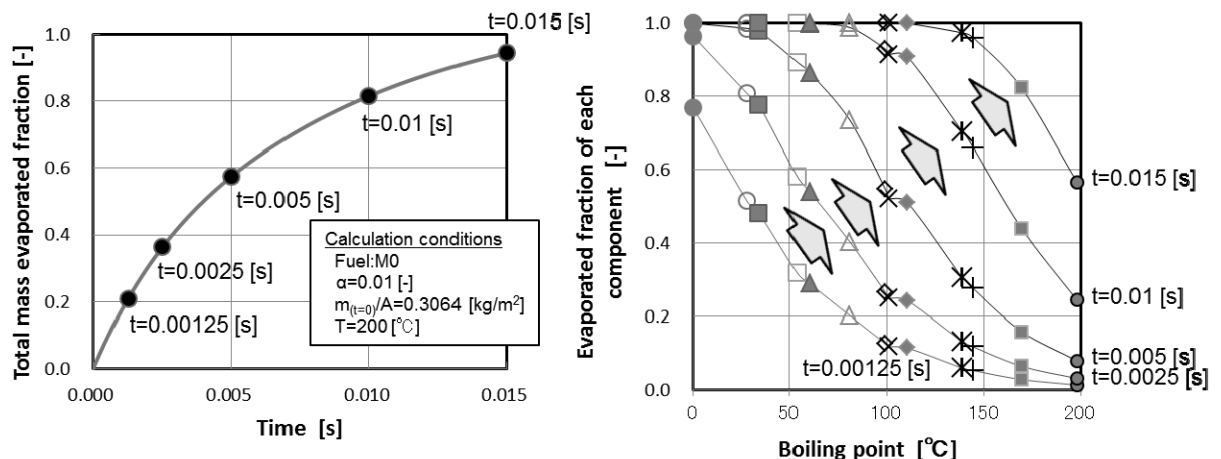


Figure 2-6 Evaporated fractions of individual components based on that of Iso-Octane calculated by Eq.(2.16)

この図より、Table 2-1 に示した 13 種類の炭化水素化合物を成分としたガソリンにおいて、1 つの成分の気化率が決まると残りの成分の気化率は温度より一義的に決まることが分かる。また成分間の速度差は温度条件が高いほど相対的には縮まる傾向がある。例えば、40℃(液相温度)で蒸発する場合、ガソリン中の iso-Octane の気化率が 50% の場合は、沸点 60℃以下の C6P までの成分ではほぼ 100%蒸発しており、また、TOL(Toluene)で 38%

程度、TeMBz (1,2,3,5-Tetramethylbenzen) では 1% 程度の蒸発割合となる。一方、150℃の条件では TOL(Toluene)で 48%程度、TeMBz (1,2,3,5-Tetramethylbenzen)で 5%程度の気化率となり、高沸点成分の気化率は向上している。

Fig2-7 は、ガソリン中の各成分の蒸発速度式 Eq.(2.11)を連立させてガソリンの蒸発挙動の時間変化を求めた計算例である。計算条件は M0 燃料を想定し、蒸発温度(ガソリン液温度)を 200℃、ガソリン液膜厚さを 400 μm ($m_0/A=0.3064$ に相当)とした。数値計算の方法は、Runge-Kutta 法を用いた。



(a) Change of evaporated fraction (b) Change of gasoline compositions

Figure 2-7 Transient of Total mas evaporated fraction and evaporated compositions calculated by (2.11)

Fig.2-7(a)が M0 燃料の質量ベースの気化率の時間変化を表わす計算結果であり、Fig.2-7(b)が時間 (0.00125、0.0025、0.005、0.01、0.015 秒の 5 点)における混合気組成 (各成分の気化率で表記) の計算結果である。この図より、蒸発の初期ではガソリンの蒸発速度は速く、沸点の低い成分ほど先に蒸発する様子がうかがえる。また時間とともに、沸点の高い成分の蒸発も起きていることが分かる。これは、ガソリン中の沸点の低い成分が先に蒸発し、時間とともに液側の高沸点成分の濃度が高まることで高沸点成分の蒸発速度が上昇し、蒸発が促進されるためである。

次項では、気筒内におけるガソリンの蒸発挙動として実験により点火前のガソリン蒸気の組成を調べ、その結果について述べる。この実験に結果を Eq.(2.11)を用いた計算結果と比較を行うことでガソリン中の各成分の蒸発速度式の妥当性の確認を行っている。

2.3 気筒内の混合気組成におよぼす燃料組成の影響

2.3.1 実験システム

試験エンジンには、Table 2-2 に示す市販の 4 気筒ポート噴射ガソリンエンジンをベースエンジンとして用いた。

Table 2-2 Engine specification

| Item | unit | |
|---------------------|------|-------|
| Displacement | L | 1.596 |
| Cylinder number | | 4 |
| Bore | mm | 76 |
| Stroke | mm | 88 |
| Compression ratio | | 9.9 |
| Fuel injection type | | MPI |

このエンジンの第 2 気筒に点火プラグと一体化させたガスサンプリング装置を取り付け、気筒内の混合気をサンプリングした。混合気のサンプリングは、あらかじめ設定されたタイミングで高速電磁弁を開閉し、ピストン上昇時の圧縮圧力を利用することで行った。Fig.2-8 に実験システムを、Fig.2-9 に高速ガスサンプリング装置を内蔵した点火プラグ(写真)を示す。

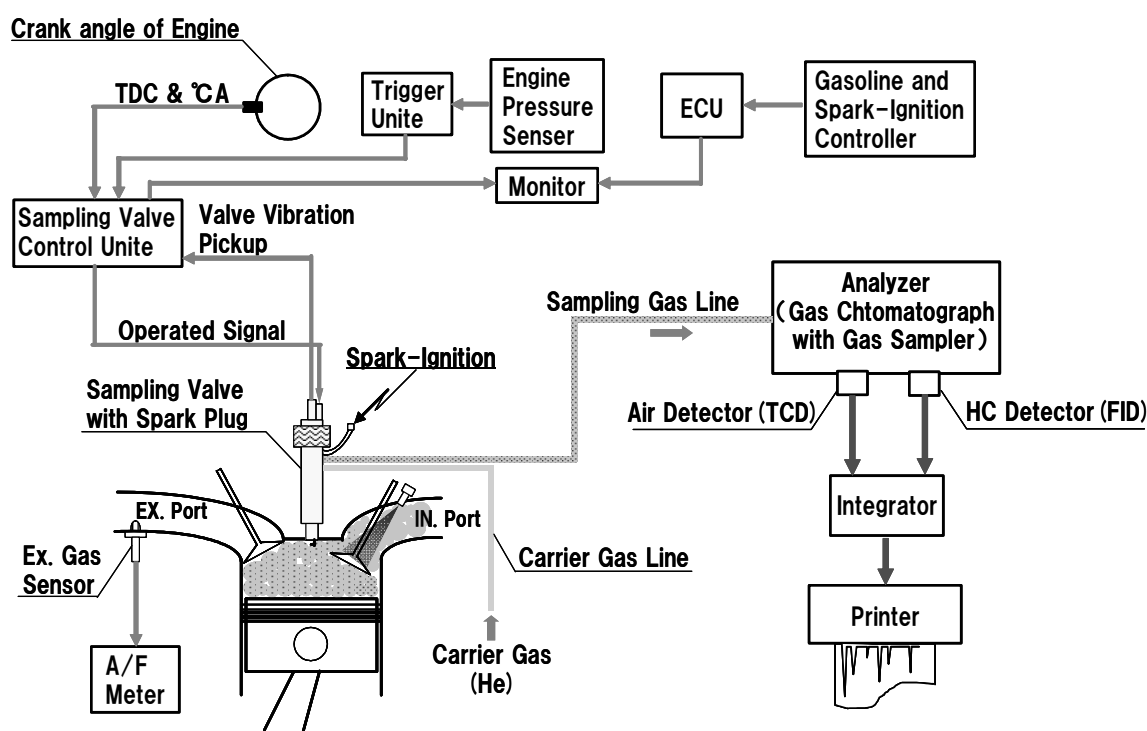


Figure 2-8 Schematic diagram for in-cylinder gas sampling system

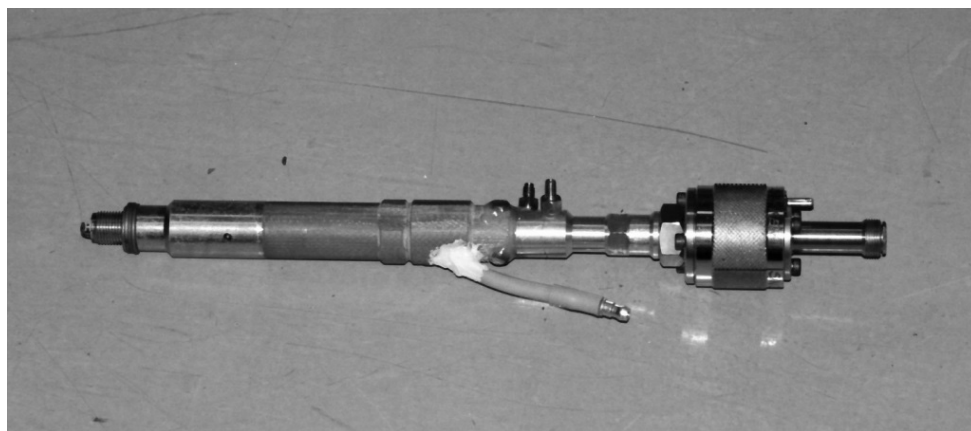


Figure 2-9 Sampling valve with spark plug

サンプリングされた混合気は一旦電磁弁内にためられた後、ヘリウムでガスクロマトグラフィ分析装置(GC)に導かれる。GCの検出器としてFID(Flame Ionization Detector)とTCD(Thermal Conductivity Detector)が組み込まれており、FIDで炭化水素化合物の分析を、TCDで混合気中の窒素と酸素の分析ができるようになっている。電磁弁の内部や導管の経路には、ガソリンの凝縮を避けるために高温リボンヒーターを巻いて200℃以上の加熱を行った。

なお、いずれの試験においてもO₂センサーによる空燃比のフィードバック制御は行わない設定とした。

2.3.2 試験燃料

試験燃料は、Table 2-1 に示した 13 種類の炭化水素化合物を混合して作ったモデルガソリンである。いずれも試薬ベースの炭化水素化合物を用いており、95%以上の純度を持っている。ガソリン成分として用いる炭化水素化合物の選定に当たっては、日本、米国、欧州の市場で販売されているガソリンについて、各市場 20 サンプル程度を GC による全成分分析を行い、各成分で 1 体積%以上含まれる化合物の中から、飽和分、オレフィン分、芳香族分の分類毎に絞り込んだものである。Table 2-3 に用いた 10 種類のモデルガソリンの燃料組成および性状を示す。また、Fig.2-10 にモデルガソリンの蒸留性状を示す。なお、Table 2-3 中の蒸留性状に関する E70、E100、E130、E160 は、それぞれ 70℃、100℃、130℃、160℃までの留出量(体積%)を示す値である。

Table 2-3 Specifications and compositions of model fuels

| | M0 | M-M | M-L | M-H | M-G1 | M-G2 | M-G3 | M-G4 | M-G5 | M-G6 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Density, kg/m ³ | 766 | 763 | 725 | 802 | 739 | 739 | 754 | 770 | 790 | 792 |
| RVP, kPa | 52.3 | 54.8 | 65.4 | 41.6 | 76.8 | 56.4 | 50.9 | 47.5 | 48.3 | 50.1 |
| RON | 101 | 101 | 100.8 | 102.2 | 101.3 | 99.8 | 104.6 | 102.4 | 101.1 | 100.8 |
| MON | 87.6 | 87.7 | 89.9 | 88.5 | 87 | 86.2 | 99.9 | 87.1 | 88.2 | 87.9 |
| Distillation, °C | | | | | | | | | | |
| IBP | 35.0 | 33.5 | 33.5 | 38.0 | 29.0 | 35.5 | 37.0 | 34.5 | 35.0 | 34.0 |
| 5 | 48.5 | 46.5 | 44.5 | 56.0 | 37.5 | 48.0 | 52.5 | 52.0 | 48.0 | 48.0 |
| 10 | 55.0 | 53.5 | 48.5 | 68.5 | 41.5 | 53.0 | 60.0 | 60.5 | 58.0 | 56.5 |
| 20 | 65.5 | 63.5 | 53.5 | 89.0 | 47.5 | 59.0 | 70.0 | 73.5 | 74.0 | 71.5 |
| 30 | 76.5 | 74.5 | 59.5 | 105.5 | 53.5 | 65.0 | 79.0 | 86.0 | 90.5 | 89.0 |
| 40 | 88.5 | 86.5 | 66.0 | 117.5 | 62.0 | 71.5 | 87.0 | 96.0 | 107.5 | 109.0 |
| 50 | 102.0 | 101.0 | 74.0 | 127.5 | 76.0 | 80.0 | 95.0 | 104.5 | 123.0 | 130.5 |
| 60 | 116.0 | 115.0 | 84.0 | 137.5 | 97.0 | 92.0 | 102.0 | 111.0 | 133.0 | 150.5 |
| 70 | 131.5 | 130.5 | 97.0 | 148.5 | 117.0 | 112.5 | 111.5 | 118.5 | 140.5 | 165.0 |
| 80 | 149.5 | 149.0 | 114.0 | 159.5 | 140.0 | 136.0 | 133.5 | 132.0 | 146.0 | 174.0 |
| 90 | 169.0 | 168.0 | 150.5 | 175.5 | 161.5 | 160.5 | 160.5 | 158.5 | 155.5 | 183.0 |
| 95 | 182.5 | 182.0 | 167.5 | 184.5 | 179.5 | 176.0 | 177.0 | 176.5 | 172.5 | 188.5 |
| 97 | 188.0 | 187.5 | 180.5 | 188.0 | 186.5 | 182.5 | 184.5 | 184.0 | 182.5 | 190.5 |
| EP | 193.5 | 194.0 | 188.5 | 194.5 | 193.0 | 192.0 | 194.0 | 195.0 | 195.5 | 196.5 |
| Distillation, vol% | | | | | | | | | | |
| E70 | 25.0 | 26.0 | 45.0 | 11.0 | 47.0 | 38.5 | 20.0 | 17.5 | 17.5 | 19.5 |
| E100 | 49.0 | 49.5 | 72.0 | 26.5 | 62.0 | 65.0 | 58.0 | 45.0 | 35.5 | 36.0 |
| E130 | 69.5 | 69.5 | 84.5 | 53.0 | 77.0 | 78.5 | 79.5 | 79.5 | 57.0 | 50.0 |
| E160 | 87.0 | 86.0 | 93.0 | 81.0 | 89.5 | 90.0 | 90.0 | 91.0 | 92.0 | 67.5 |
| Compositions, vol% | | | | | | | | | | |
| C4P | 3.81 | 3.43 | 3.88 | 3.71 | 3.46 | 3.77 | 4.15 | 4.11 | 4.02 | 4.00 |
| C5P | 7.15 | 6.91 | 11.29 | 3.71 | 15.41 | 5.42 | 5.50 | 5.69 | 5.33 | 5.44 |
| C5O' | 7.78 | 7.42 | 12.15 | 3.99 | 16.87 | 5.90 | 5.96 | 6.18 | 5.80 | 5.89 |
| C6O | 7.81 | 7.40 | 11.83 | 3.94 | 5.67 | 17.52 | 6.06 | 6.04 | 5.72 | 5.76 |
| C6P | 7.06 | 6.73 | 10.78 | 3.57 | 5.15 | 15.90 | 5.32 | 5.46 | 5.15 | 5.18 |
| C6N | 8.15 | 7.75 | 12.20 | 4.12 | 5.98 | 6.13 | 17.81 | 6.17 | 5.92 | 5.86 |
| C8P | 8.11 | 7.78 | 11.98 | 4.01 | 6.08 | 6.14 | 17.51 | 5.91 | 5.84 | 5.76 |
| C8O | 7.84 | 7.55 | 3.85 | 11.61 | 5.88 | 5.93 | 5.71 | 17.01 | 5.67 | 5.55 |
| TOL | 8.34 | 8.05 | 4.15 | 12.37 | 6.27 | 6.34 | 6.02 | 18.21 | 6.09 | 5.93 |
| mXYL | 8.51 | 8.70 | 4.24 | 12.45 | 6.78 | 6.64 | 6.30 | 6.17 | 18.71 | 6.18 |
| oXYL | 8.58 | 8.90 | 4.30 | 12.54 | 6.93 | 6.73 | 6.39 | 6.27 | 19.05 | 6.26 |
| TMBz | 8.75 | 9.65 | 5.20 | 12.56 | 7.68 | 7.01 | 6.76 | 6.52 | 6.56 | 19.74 |
| TeMBz | 8.05 | 9.73 | 4.14 | 11.43 | 7.85 | 6.56 | 6.51 | 6.26 | 6.14 | 18.45 |

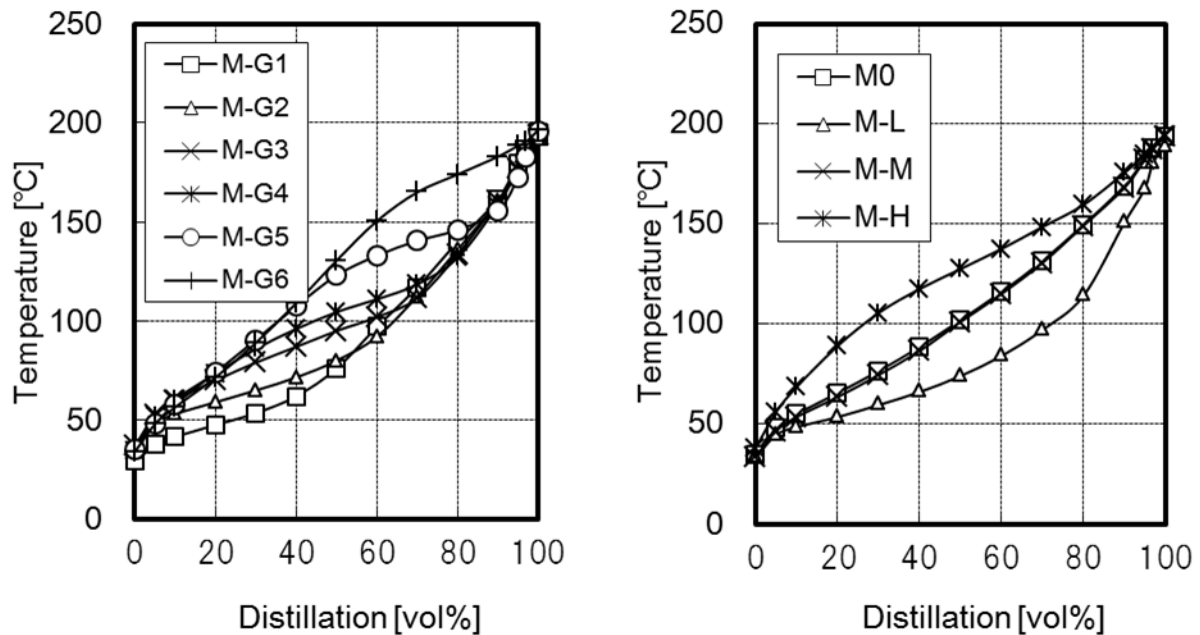


Figure 2-10 Distillation properties of model fuels

M0、M-M 燃料は各成分の割合を 8 体積％程度となるべく均等にしたベース燃料である。また M-L、M-H 燃料は M-M 燃料に対して燃料組成を大きく変えた燃料であり、M-L 燃料は低沸点側の C5P、C5O'、C6O、C6P、C6N、C8P の 6 成分を約 11～12 体積％とした軽質ガソリンであり、M-H 燃料は高沸点側の C8O、TOL、mXYL、oXYL、TMBz、TeMBz の 6 成分を約 11～13 体積％とした重質ガソリンである。また M-G1～M-G6 燃料は C4P 以外の成分を沸点順に隣り合わせた 2 成分毎に G1～G6 の 6 つのグループに分け、それぞれ順に 18 体積％を目標に増量した燃料であり、これらの燃料は燃料中の各成分の影響を詳細に調べることを目的とした燃料である。具体的には G1 は C5P と C5O' の成分、G2 は C6O と C6P の成分、G3 は C6N と C8P の成分、G4 は C8O と TOL の成分、G5 は mXYL と oXYL の成分、G6 は TMBz と TeMBz の成分とし、M-G1～M-G6 は G1～G6 をそれぞれ増量させた燃料になっている。

なお、Table 2-3 における各成分の含有率は GC 分析値である。

2.3.3 実験方法

エンジン実験は、混合気形成が難しく、燃料組成の影響が表れやすい冷機時条件で行った。また、実験精度を考え、定常運転条件でのエンジン実験を行うこととした。今回用いたエンジンベンチにおけるエンジン冷却能力で、定常運転時での常時可能な最低油水温の条件が 40°C であったことから、この温度を冷機時の基本設定温度とした。

エンジン実験は、油水温影響の試験と燃料組成影響の二通りの試験を実施した。前者としては、M0 燃料を用いて油水温条件を 30°C 、 40°C 、 50°C 、 60°C 、 80°C と変化させて行った。一方、後者としては、M-L、M-M、M-H の 3 種類および M-G1～M-G6 の 6 種類、計 9 種類の燃料に対して油水温 40°C で試験を行った。

サンプリング時期は終了時期を点火時期 (30°BTDC) 直前の 32°BTDC とし、なるべく点火直前の混合気をサンプリングした。また開始時期は 59°BTDC とし、電磁弁の応答遅れを考慮した。またサンプリング回数を 15 サイクルとし、分析のためのサンプリング量を確保した。Fig.2-11 に、電磁弁のサンプリング信号と応答性およびサンプリング時期を示す。

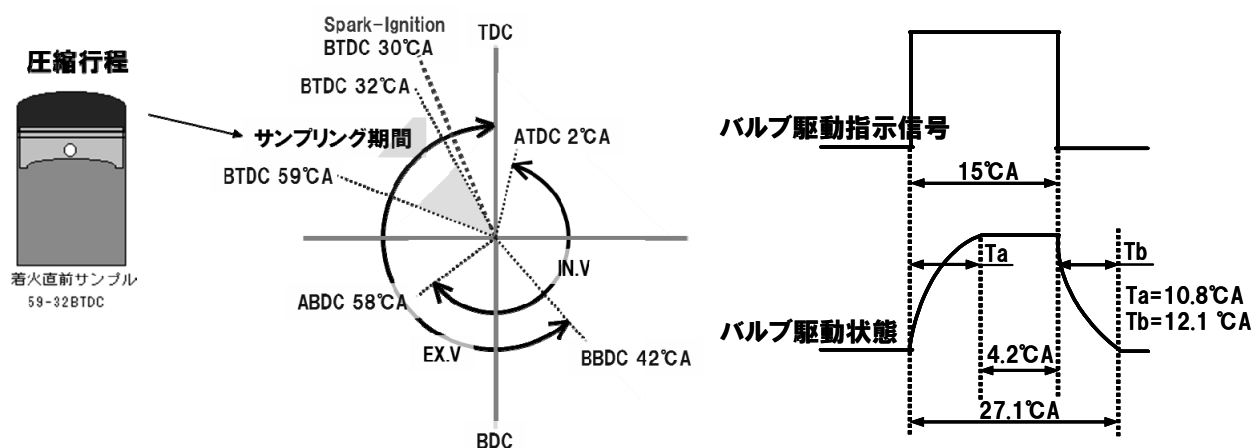


Figure 2-11 Sampling valve timing chart

エンジン運転条件はいずれも市街地走行 (40km/h 定速走行) を想定したエンジン回転数 20s^{-1} (1200rpm)、吸気負圧 -60kPa (-450mmHg) とし、サンプリングは油水温が安定した後の定常状態で実施した。ガソリンの噴射量は元々のエンジン制御で設定された噴射設定値 (噴射時期および噴射時間) とし、M0 燃料の場合、 40°C 条件で 12.3mg である。前述の通りフィードバック制御は行っていないため、燃料密度の違いが噴射量に若干であるが影響する。ただし、主要な実験結果は各炭化水素化合物の蒸発した割合、気化率で整理していることから、噴射量の違いが実験に与える影響は少ないと推察している。Fig.2-12 は

高速サンプリングにおける GC 分析結果の例である。

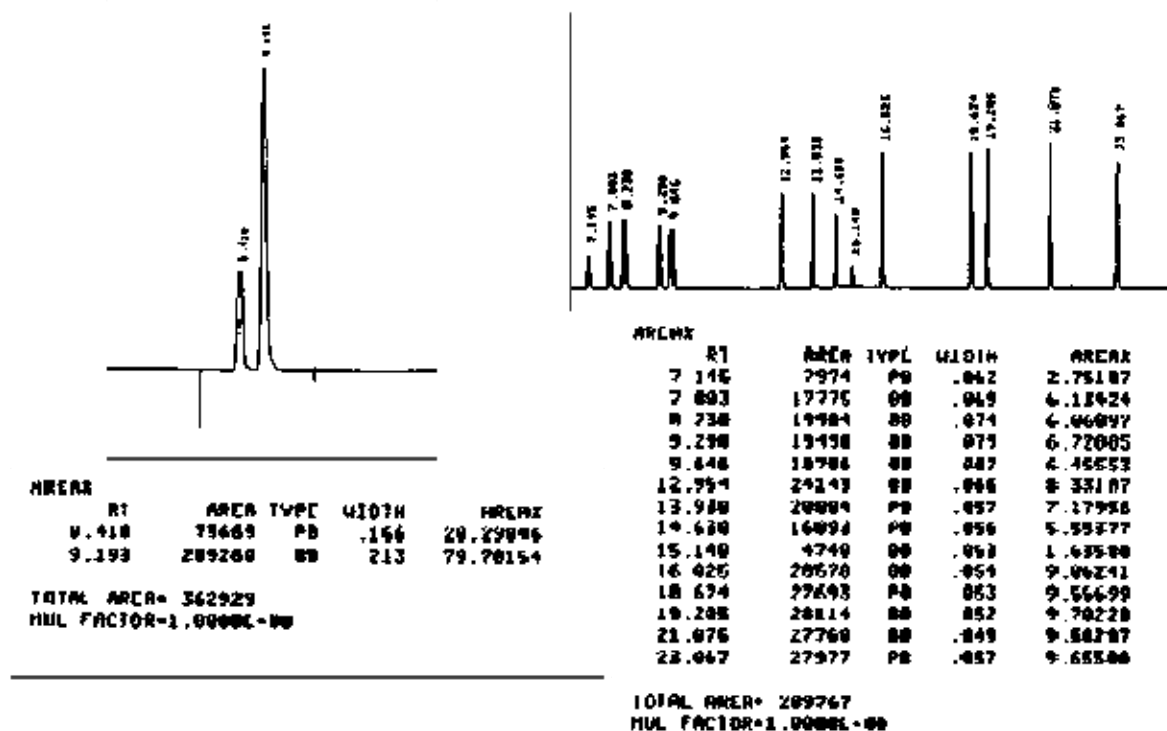


Figure 2-12 Example of GC chart

1 試験条件において4回試験を実施し、その平均を取って計測値とした。Table 2-4 は、同一条件における4回の高速ガスサンプリングによる繰り返し精度の確認試験の結果である。高速ガスサンプリング試験の各濃度のばらつきの標準偏差(σ)は $\pm 0.05 \sim 0.38\%$ であり、低濃度である高沸点側の炭化水素化合物でばらつきが大きくなる傾向にあるものの 2σ の値でいずれも $\pm 1\%$ 以内の値となることから今回の試験における濃度計測において十分に高い精度を持つことを確認した。

Table 2-4 Repeatability of mole fraction of hydrocarbon components in the gases sampled by the experimental system

| Symbol | mol% | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|-------|----------|
| | Test 1 | Test 2 | Test 3 | Test 4 | Ave. | σ |
| C4P | 7.30 | 7.33 | 6.95 | 7.17 | 7.19 | 0.17 |
| C5P | 11.15 | 11.41 | 10.84 | 11.10 | 11.13 | 0.23 |
| C5O' | 13.37 | 13.72 | 12.93 | 13.29 | 13.33 | 0.32 |
| C6O | 10.57 | 10.81 | 10.34 | 10.59 | 10.58 | 0.19 |
| C6P | 9.34 | 9.60 | 9.22 | 9.45 | 9.40 | 0.16 |
| C6N | 11.15 | 11.38 | 10.99 | 11.25 | 11.19 | 0.16 |
| C8P | 7.13 | 7.17 | 7.00 | 7.14 | 7.11 | 0.08 |
| C8O | 6.70 | 6.71 | 6.59 | 6.67 | 6.67 | 0.05 |
| TOL | 8.43 | 8.43 | 8.57 | 8.55 | 8.50 | 0.08 |
| mXYL | 5.13 | 4.88 | 5.55 | 5.25 | 5.20 | 0.28 |
| oXYL | 4.90 | 4.61 | 5.38 | 5.01 | 4.98 | 0.32 |
| TMBz | 3.17 | 2.73 | 3.66 | 3.10 | 3.17 | 0.38 |
| TeMBz | 1.65 | 1.20 | 1.98 | 1.43 | 1.57 | 0.33 |

実験結果は、ガソリン中の各成分の気化率を用いて整理した。気化率の算出は、ガソリン中の **C4P**(n-Butane:沸点 -0.5℃)が 100%蒸発するものと仮定した上で **C4P** を基準として以下の通りとした。

$$\text{ガソリン中の } i \text{ 成分(炭化水素化合物)の気化率(\%)} = 100 \times B_i / (A_i \times B_1 / A_1)$$

ここで A_i は元の燃料中の i 成分の質量%、 A_1 が **C4P** の質量%、 B_i が実験により求めた混合気中の i 成分の質量%、 B_1 が **C4P** の質量%である。

また上記の各成分の気化率の値を元に、総質量ベースの気化率も求めた。

2.3.4 実験結果

2.3.4.1 気化率におよぼすエンジン油水温の影響

Fig.2-13 に M0 を用いて油水温を 30℃、40℃、50℃、60℃、80℃ と変化させた場合の総質量ベースの気化率を示す。また Fig.2-14 に各成分の沸点を横軸に、各温度条件における各成分の気化率の値を縦軸にとって整理した図を示す。

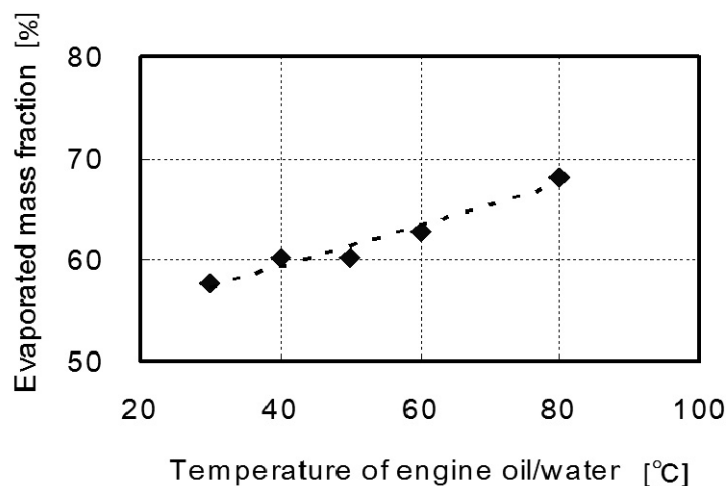


Figure 2-13 Effect of engine oil/water temperature on total evaporated mass fractions

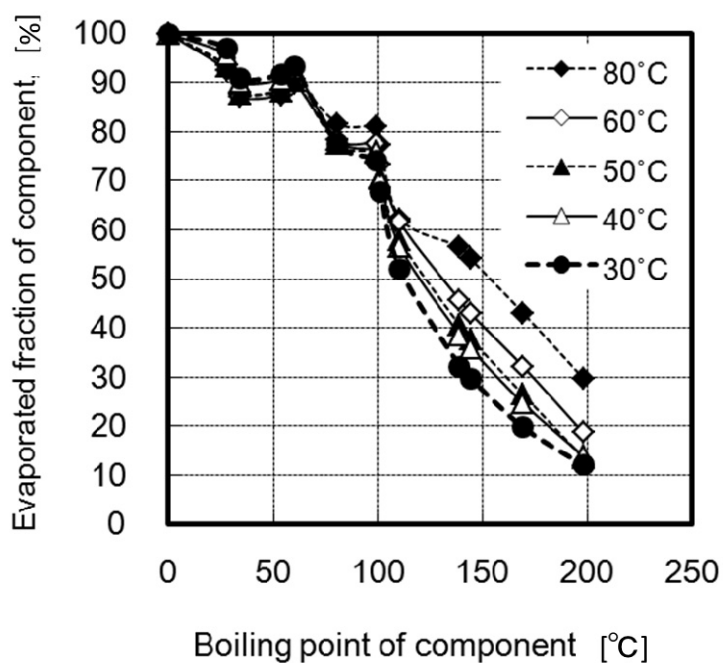


Figure 2-14 Experimental findings of evaporated fractions of individual components in M0 fuel with varying temperature of oil/water

Fig.2-13より総質量ベースの気化率は油水温が上昇するに従い高くなっており、油水温に対してほぼ直線的な関係があることが分かる。また、Fig.2-14より各成分の気化率はほぼ沸点が高い順に低くなっており、沸点が60℃以下の低沸点成分は、気化率が90%程度でほぼすべてが蒸発しているのに対して、100℃以上の高沸点側で気化率が低下している。なお、油水温の上昇による全体の気化率の向上は、高沸点成分の気化率上昇によるものである。燃料中の各成分の気化率は、具体例として、沸点が99℃の2,2,4-Trimethyl pentane(C8P)の気化率で74～81%、198℃と最も高い1,2,3,5-Tetramethyl benzene (TeMBz)の気化率は12～30%であった。

2.3.4.2 気化率におよぼす燃料組成の影響

燃料組成を変化させた3燃料 M-L、M-M、M-Hの実験結果を示す。Fig.2-15は総質量ベースの気化率を示した図であり、Fig.2-16は燃料中の各成分の気化率を沸点で整理した図である。

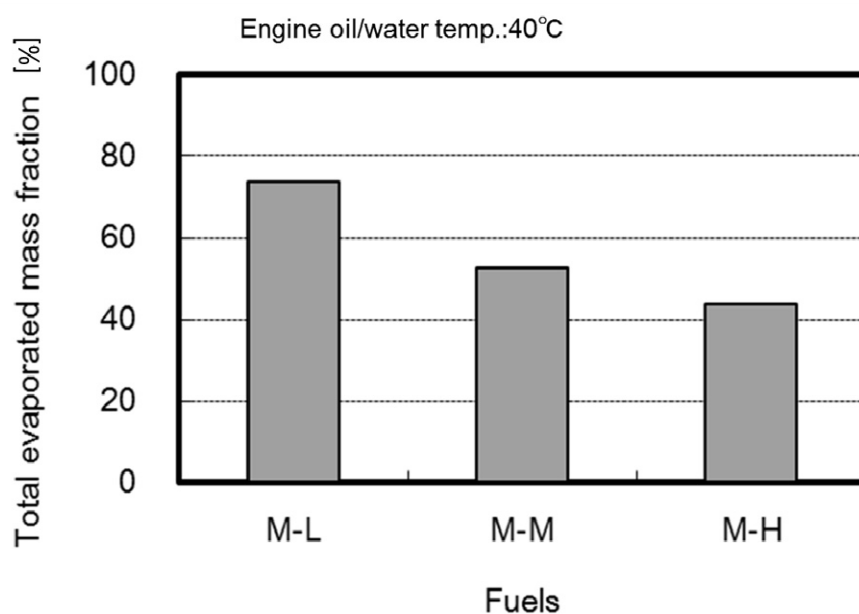


Figure 2-15 Comparison of total evaporated mass fractions of M-L, M-M and M-H

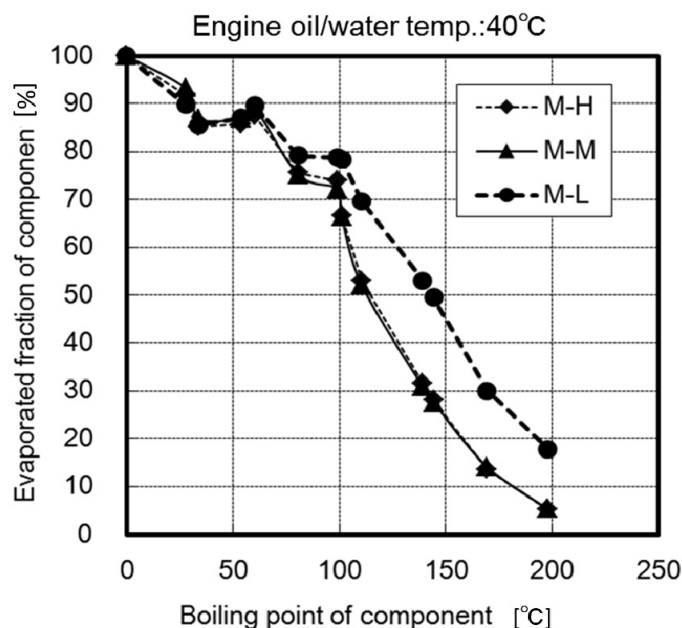


Figure 2-16 Experimental findings of evaporated fractions of individual components in M-L, M-M and M-H

Fig.2-15 に示されるように、総質量ベースの気化率は M-L、M-M、M-H と軽質な燃料順に高く、M-H が 44% に対して、最も軽質な M-L で 74% となり大幅に高い。また、Fig.2-16 に示されるように、各成分の気化率は沸点が 60℃ 以下の低沸点成分は気化率が 90% 程度と高く、M-L は M-M および M-H と比較して 80℃ 以下の沸点成分の気化率が上昇していることが分かる。また M-H と M-M での各成分の気化率はほぼ同じ値になった。ガソリン中の成分の気化率は具体例として、C8P で 72～79%、TeMBz で 5～18% であった。

次に M-G1～M-G6 の 6 燃料の実験結果を示す。Fig.2-17 中に、総質量ベースの気化率および G1～G6 のグループ分けをした成分の気化率の関係を示した。また Fig.2-18 に各成分の気化率の結果を示す。

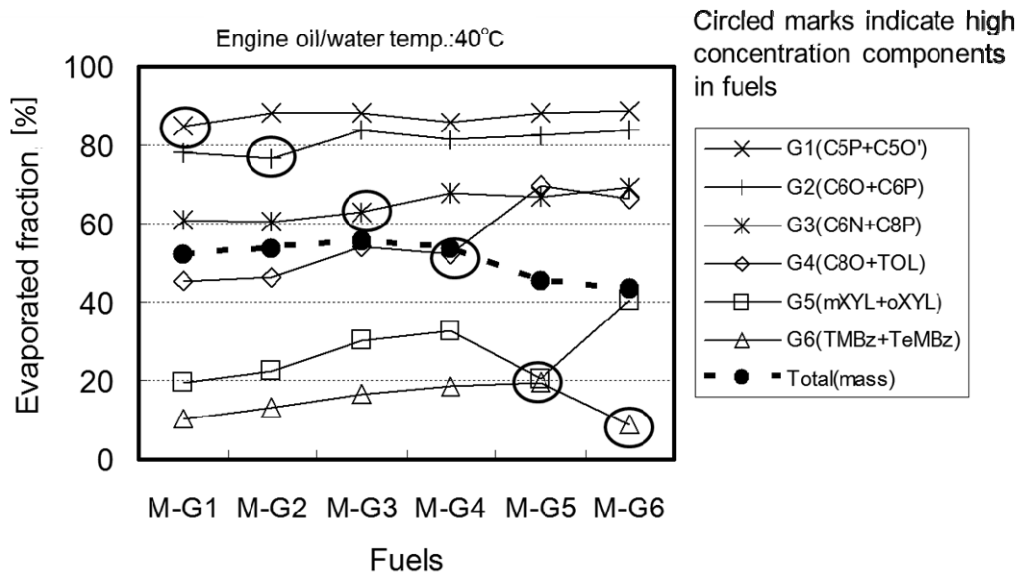


Figure 2-17 Comparison of evaporated fractions of G1 to G6 components in M-G1 to M-G6

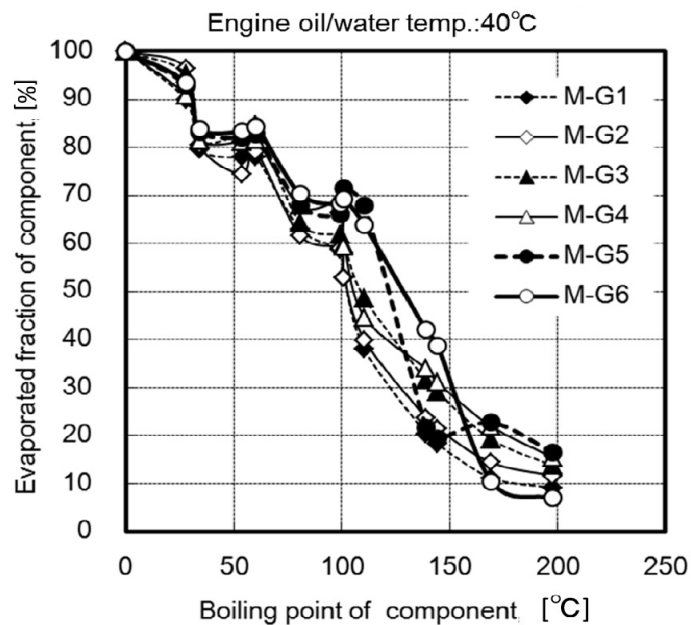


Figure 2-18 Experimental findings of evaporated fractions of individual components in M-G1 to M-G6

Fig.2-17 中に Total(mass)で示された総質量ベースでの気化率は、M-G1～M-G4 までほぼ同じ程度、M-G5、M-G6 は順に低下が認められる。つまり全体の蒸発量に影響が表れはじめる成分は G5 より沸点の高い成分、沸点 139°C の mXYL からであり、沸点 110°C の TOL 以下の成分では全体の蒸発量へ影響はほとんど認められなかった。なお、M-G1～

M-G4 までの総質量ベースの気化率を比較すると、M-G1 が若干ではあるが低い値となっている。M-G1 は最も低沸点成分である G1 を増量した燃料であるが、他の燃料と比較するとわずかなではあるが G5 や G6 の成分の含有率が高く、このことが総質量ベースの気化率に影響した可能性が考えられる。Fig.2-17 で各成分 (G1~G6) の気化率を燃料間で比較した場合、図中の丸で囲んだ成分増量を行った燃料での気化率を除くと、いずれもその成分の気化率が M-G1 から M-G6 に向かって全体的に増加する傾向が認められる。一方、図中に丸で囲んだ成分増量を行った気化率の値は、各成分の全体的な増加傾向から見ると、いずれも落ち込む傾向が認められる。なお、これらの気化率が全体的に増加する傾向、および落ち込みの傾向については 2.3.5 項で考察を行う。

今回の実験で得られた気化率と燃料の蒸留性状との関係を調べるために、10 燃料すべて(油水温 40℃)の総体積ベースの気化率を求め、それらの値と蒸留性状である T10、T30、T50、T70、T90 および E70、E100、E130、E160 の各指標との間の単相関を調べた。結果を Table 2-5 に示す。

Table 2-5 Correlation coefficients between distillation indexes and total evaporated volume fractions

| Distillation index | T10 | T30 | T50 | T70 | T90 |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Correlation coefficient | 0.5284 | 0.7061 | 0.7739 | 0.8080 | 0.6354 |

| Distillation index | E70 | E100 | E130 | E160 |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Correlation coefficient | 0.6518 | 0.8268 | 0.8022 | 0.5645 |

この表からは蒸留性状として E100 の指標を用いると相関係数が最も高く、次に T70、E130 の指標が続いている。一方、Fig 2-17 から得られた結果として、全体の蒸発量が見え始める成分の沸点は 139℃以上であることを考えると、その近傍の E130 の指標が最も高い相関を持っても然るべきと考えられる。Fig.2-19 に、E100 および E130 に対する総体積ベースの気化率の相関図をそれぞれ示したが、この図からは M-L と M0 の 2 燃料が E100 および E130 のいずれでも相関を悪くしていることがうかがえる。M-L と M0 について、それぞれを除外した場合の相関係数を、E100 および E130 の両者について計算し比較すると、M-L を除いた場合は E130 が最も相関が高くなっている。一般に蒸留性状の指標として単

一の蒸留性状の値のみでは、さまざまな燃料におけるエンジン内の蒸発特性を代表させることが難しく、今回の場合では、M-L が他の燃料よりも沸点 100℃以上の成分が極端に少ないために E130 との相関が低くなったものと考えている。

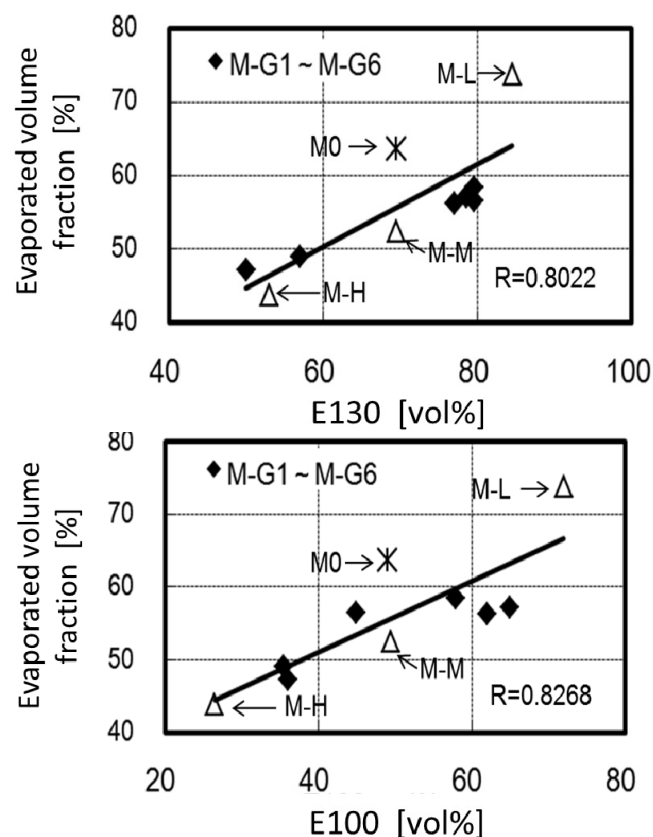


Figure 2-19 Correlation between evaporated volume fractions and E100 of model fuels

これまでの実験結果をまとめると、以下の通りとなる。

- ・ ガソリン中の各成分の気化率の値はほぼ沸点が高いほど低い。
- ・ 今回の冷機時を想定した条件において全体の蒸発量に対して影響が表れはじめる成分は mXYL(m-xylene: 沸点 139℃)以上の炭化水素化合物である。
- ・ 今回の実験におけるガソリン中の各成分の気化率は、具体例として、沸点 99℃の C8P (2,2,4-Trimethyl pentane) で 59 ~ 81 %、沸点が 198℃と最も高い TeMBz(1,2,3,5-Tetramethyl benzene)の気化率で 5 ~ 30 %であった。
- ・ 蒸留試験による蒸留特性 (E100、T70、E130) と気筒内の蒸発特性との間に相関が認められた。

2.3.5 蒸発速度式を用いた気筒内混合気組成の計算および解析

エンジン内のガソリン蒸発は、液滴のガソリンおよび壁流となった壁面の液膜状のガソリンから発生する。冷機条件の場合は壁面温度が低いため壁流から蒸発するガソリン割合は小さく、このため気筒内の液滴から蒸発するガソリンの割合が相対的に高くなると考えられる。Fig.2-20 はエンジン実験条件における気筒内空気の圧力と温度との関係を示した図である。

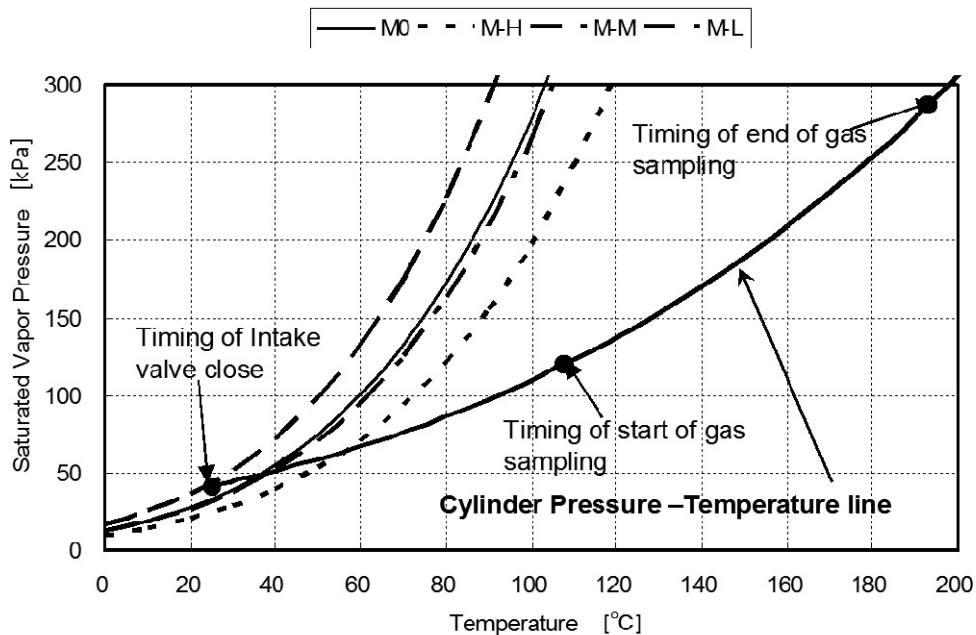


Figure 2-20 Correlation between saturated vapor pressure of test fuels and ambient pressure at the inlet port and in-cylinder

上図における気筒内空気の圧力と温度の関係はポリトロープ指数 ($PV^n = \text{一定} : n=1.3$) に従うものとして求めており、初期条件の圧力および温度は吸気弁が閉じたタイミング (58° ABDC) の吸気圧である 41.3 kPa、温度を 25°C とした。この図よりサンプリング開始時期でのガス温度は 100°C、終了時期で 200°C 程度となり、壁面温度である 40°C よりもかなり高い温度条件になる。蒸発速度は飽和蒸気分圧に比例し、Fig.2-5 に示したように飽和蒸気圧に対する温度の影響が大きいことを考えると、冷機時でのガソリンの蒸発は、気筒内における液滴からの蒸発が主たるものと推察できる。またこの場合、気筒内空気の圧力および温度は運転条件のみでほぼ決まることから、蒸発温度および圧力条件はガソリンによらず同一と仮定できると考えられる。なお Fig.2-20 には M-M、M-H、M-L の 3 種類の試験燃料の飽和蒸気圧と温度の関係も合わせて示したが、ガソリンの温度が気筒内ガス温度と等しいと仮定すると圧縮行程の初期途中からガソリンの飽和蒸気圧の方が高くなることがうかがえる。

実際の蒸発では燃料組成の変化による飽和蒸気圧の低下や気化潜熱によるガソリン液体の温度低下などが考えられるものの、蒸発に必要な熱流入が十分な条件であれば迅速にガソリン蒸発が進むことを示している。

液滴状のガソリンからの蒸発を計算する場合、気筒内の液滴の燃料温度を設定する必要がある。Fig.2-20 からサンプリング開始時期でのガス温度は 100°C 、終了時期で 200°C 程度であり、蒸発速度は温度上昇に応じて速くなることから、気筒内の液滴の燃料温度は中間の 150°C 一定として仮定して計算することとした。また、1 気筒 1 サイクル当たりのガソリンの体積噴射量は M-M 燃料での実験値 0.016ml を用い、ガソリンが蒸発する表面積は平均液滴径 $150\text{ }\mu\text{m}$ の球状を仮定して初期値として 6.4cm^2 とし、この値をすべてのガソリンに対して用いた。さらに液滴の蒸発を仮定していることから蒸発表面積がガソリン液体の体積の $2/3$ 乗で減少するものとした。また α の値は全体の蒸発速度に影響するが、Eq.(2.15) より各成分間の蒸発速度比には影響しないため、 α の値が違っても計算上の混合気組成の変化履歴に違いは生じない。このため係数 α は $\alpha=0.01$ として計算した。

Fig.2-21 に Eq.(2.11) を用いて、M-M 燃料の蒸発温度 150°C におけるガソリンの総質量ベースの気化率の時間変化および気筒内混合気組成を計算した結果を示す。

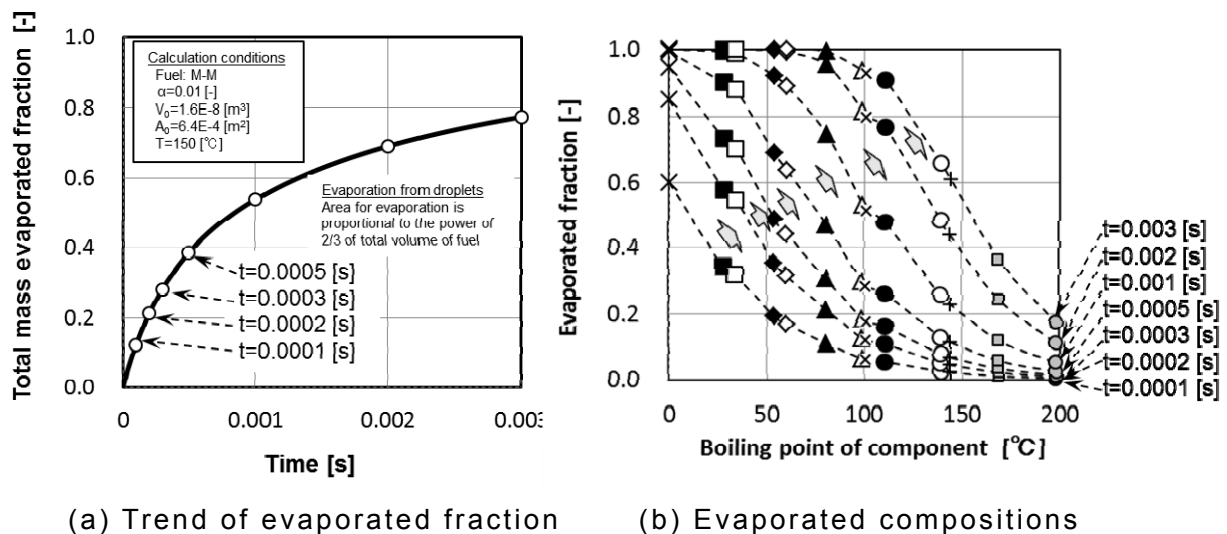


Figure 2-21 Transient of total mass evaporated fraction and evaporated compositions calculated by (2.11)

上図よりガソリンの質量ベースの蒸発速度は時間とともに低下することが分かる。また蒸発速度の速い低沸点成分が先に蒸発し、時間とともに高沸点成分の蒸発が進む様子がみてとれる。この M-M 燃料の計算と同様に他の 9 種類のガソリンについても同じ計算条件でその総質量ベースの気化率およびその混合気組成の変化を計算した。

混合気組成の実験結果と計算結果の比較を行う場合、実験でサンプリングした時間に相当する蒸発時間を設定し、その時の混合気組成を用いる必要があることから、この蒸発時間の設定については、実験での各ガソリンの総質量ベースの気化率を元に決めることとした。Fig.2-22 に各ガソリンの総質量ベースの気化率の時間変化の計算値を示す。図中には各ガソリンの総質量ベースの気化率の実験値を黒丸で示したが、これら 10 燃料での気化率に対応するすべての時間の平均を求め、その平均値である 0.000913 秒を蒸発時間として設定した。その上でこの 0.000913 秒での各燃料における各成分の気化率を求めることで実験における各成分の気化率と比較することとした。

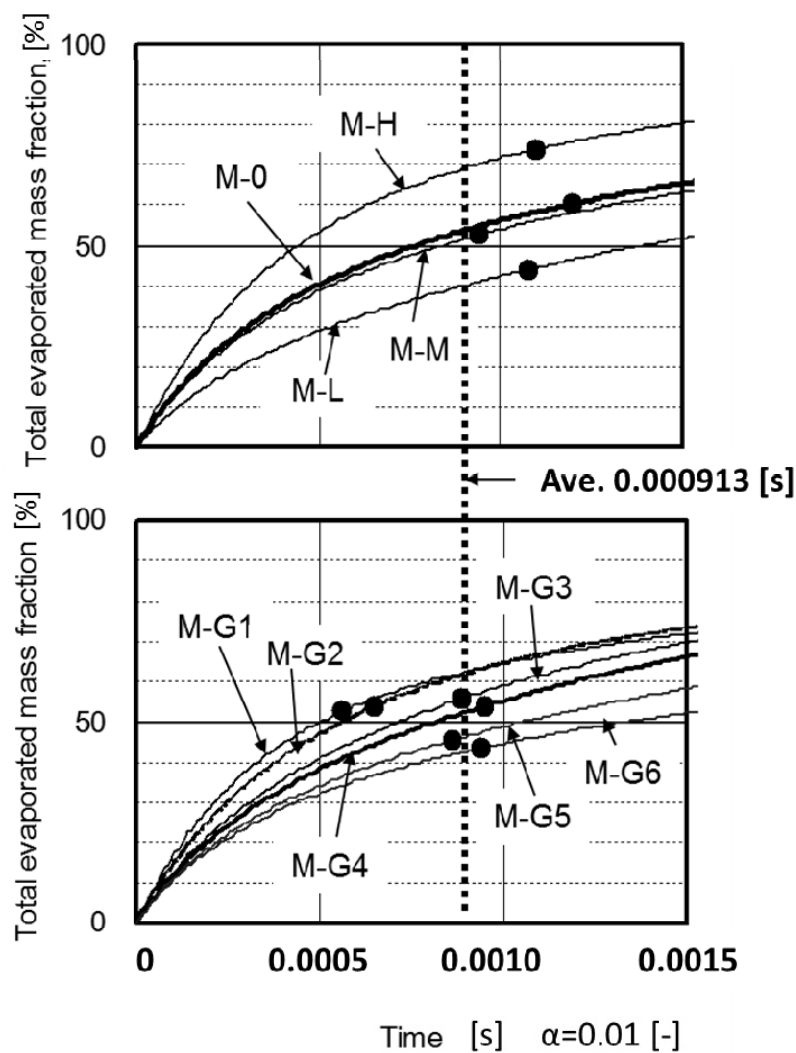


Figure 2-22 Calculated values of evaporated mass fraction trends of all fuels

Fig.2-23 に計算による各成分の気化率の結果、および比較用として実験による M-M 燃料の気化率を示す。

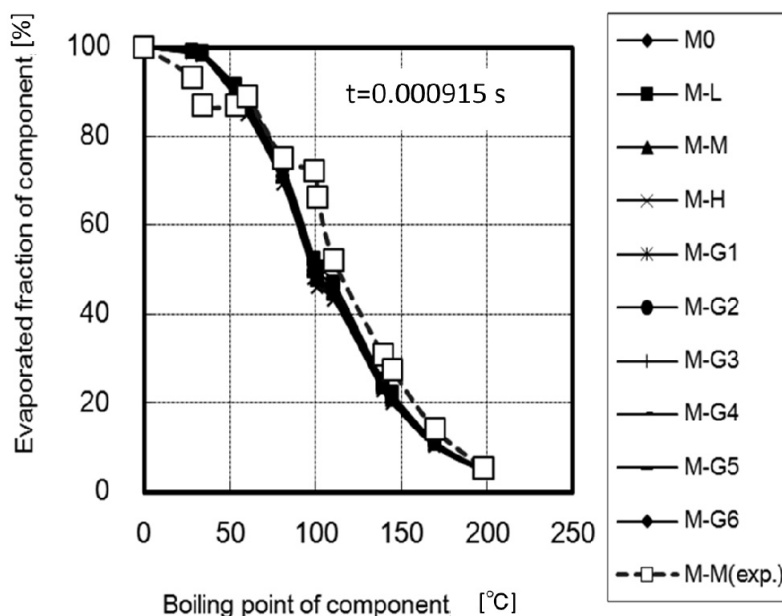


Figure 2-23 Calculated values of evaporated fractions of individual components of all fuels

Fig.2-23 に示されるように、計算で得られた各成分の気化率はいずれのガソリンにおいても Eq.(2.16)の関係が成立し、実験での M-M 燃料の気化率の値と良く一致していることが分かる。これにより計算で求めた各成分の気化率は実験での各成分の気化率の傾向を良く表わしていることが分かる。しかしながら計算結果からは、燃料間で気化率に差がほとんど表れておらず、Fig.2-16 および Fig.2-18 における実験で得られた燃料間の違いが認められない。これは、計算では考慮していない液滴以外のガソリン、すなわち壁流からの蒸発による影響、例えば吸気ポート部での燃焼ガスの吹き返しによる蒸発による影響によるものと推察した。また、混合気組成を整理する上で用いた気化率のような元の含有率を基準とした表し方の場合、同じ蒸発量でも元の含有率が少ない成分ほどその変化としての値は大きくなり、実験による絶対値で表される計測値の誤差要因が大きく表れる可能性がある。このため各成分の気化率に蒸発前のガソリンの各成分の質量%を掛け、ガソリン中の各成分の蒸発量を絶対値として表わすことで、各燃料の実験による混合気組成および計算による混合気組成の比較も行った。Fig.2-24、Fig.2-25 より各成分の蒸発量(蒸発した質量濃度分)として比較すると各ガソリンの各成分における実験値と計算値が概ね一致していること

が分かる。

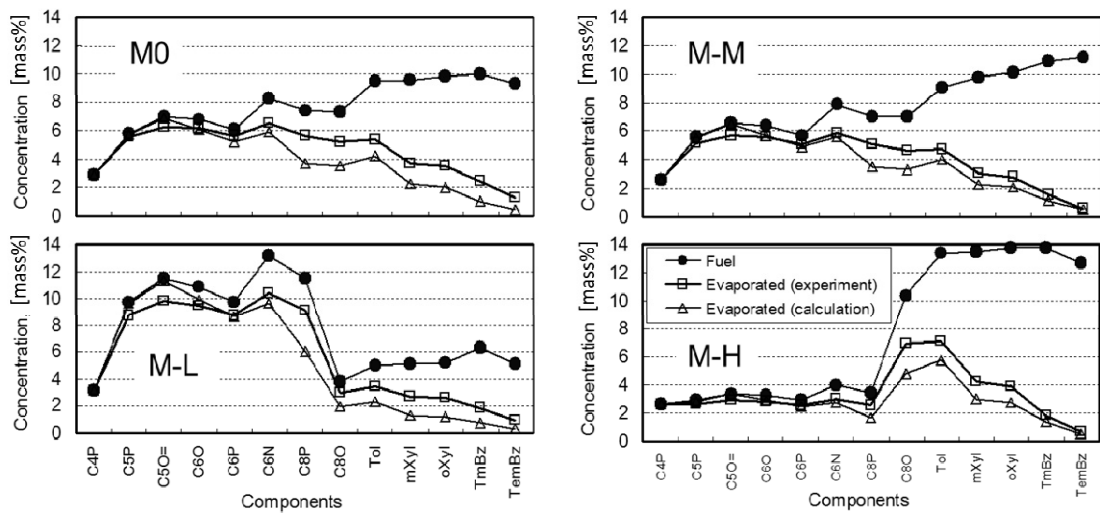


Figure 2-24 Comparison between evaporated mass concentrations of fuel components from experiments and calculations in M0, M-L, M-M, and M-H

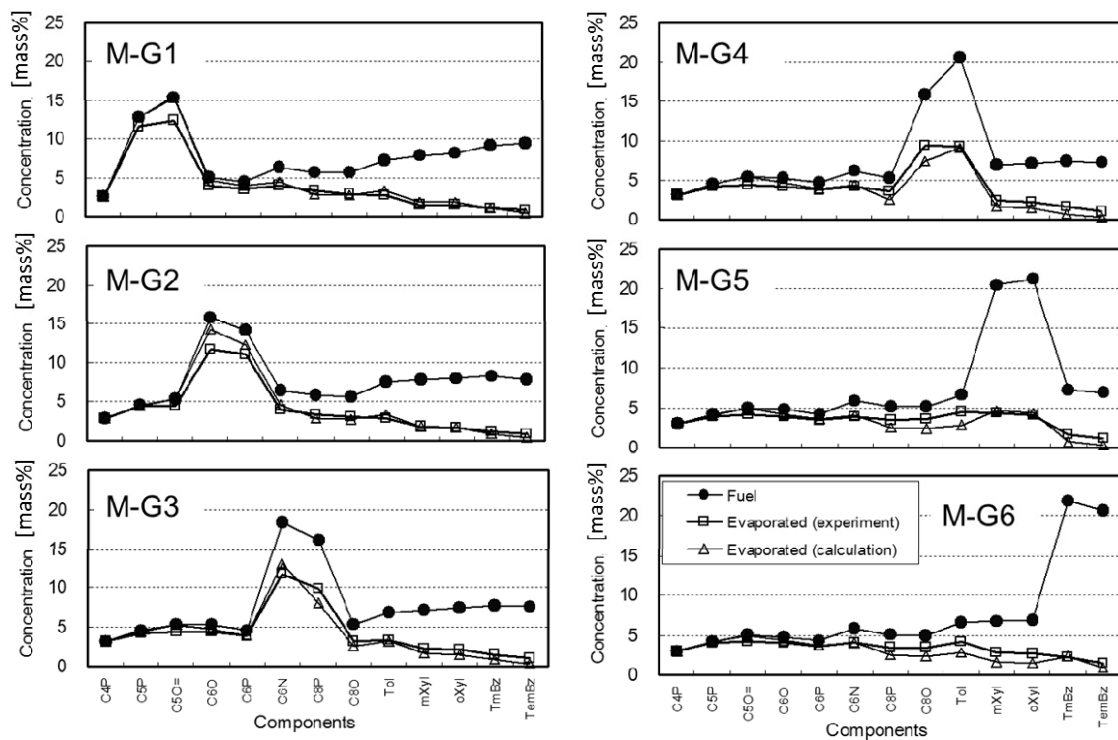


Figure 2-25 Comparison between evaporated mass concentrations of fuel components from experiments and calculations in M-G1 to M-G6

Fig.2-26 に、Fig.2-24 および Fig.2-25 での各成分の蒸発による蒸発量について、実験値と計算値を比較し、その相関を示した。相関係数としても $R^2 = 0.9154$ と良い相関を持つことが分かる。したがってガソリンの蒸発の動的挙動は、ガソリン中の各成分の蒸発速度式 Eq.(2.11) で求めることができ、実験によりエンジンの蒸発現象において各成分における係数 α を計算上、同一としても問題がないことを確認した。

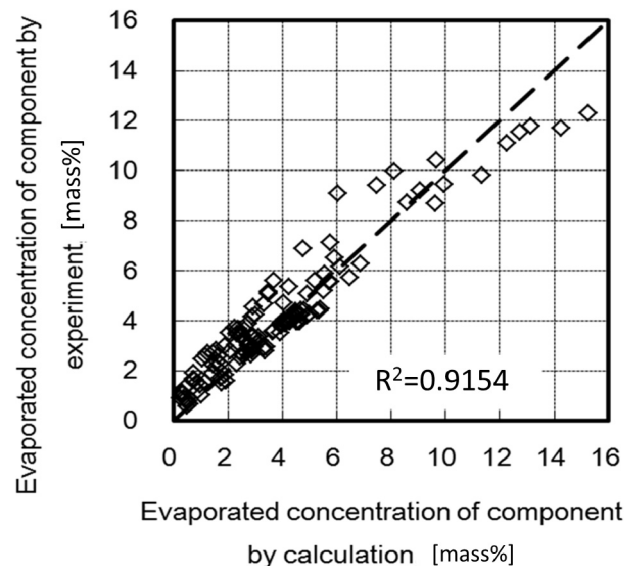


Figure 2-26 Correlation between evaporated concentrations of components from experiments and calculations

以上まとめると、ガソリンの蒸発の動的挙動は、新たに導出した Eq.(2.11) で表されるガソリン中の各成分の蒸発速度式により計算で求めることができ、実験によりこの蒸発速度式がエンジン内の蒸発現象に適用できることを確認した。この結果、気体分子運動論の平均分子速度から導出したガソリン中の各成分の蒸発速度式が、蒸発の動的挙動を表す新たな蒸発特性を表わす式として適用でき、これによりガソリンのような多成分系での蒸発は、蒸発速度の速い成分、すなわち低沸点成分より先に蒸発し、時間とともに液中の高沸点成分の濃度が上昇することで高沸点成分の蒸発が進行することが分かった。またその各成分の気化率の関係は Eq.(2.16) に示されるガソリン中の各成分の蒸発速度、すなわち飽和蒸気圧と分子量で表される関係がある。なお、このガソリンの蒸発の動的挙動における特徴から考えると、ガソリン中の成分の蒸発は蒸発速度の遅い成分、すなわち高沸点成分ほど蒸発が進行する序列が後になることから、高沸点成分ほど液体として残りやすいことが分かる。

2.4 加速時の運転性および壁流挙動におよぼす燃料組成の影響

本項では、混合気形成時のガソリンの蒸発特性の影響が表れやすい冷機条件での加速時の運転性におよぼす燃料組成の影響について、前項におけるガソリンの蒸発特性として導出した各成分の蒸発速度式を用いて解析を行う。まず既存文献¹⁸⁾における運転性および運転性に関係する壁流量を調べた実験結果を引用し、その実験結果に対してガソリンの蒸発特性を表わす蒸発速度式 Eq.(2.11)を用いた解析を行うこととする。以下に既存文献における実験結果の概要を示すとともに、その解析結果を述べる。

2.4.1 文献¹⁸⁾における実験および結果の概要

試験エンジンには、Table 2-2 に示した市販の 4 気筒ポート噴射ガソリンエンジン(1.594L)をベースとして、燃料噴射を気筒毎に制御できるように改造したエンジンを用いた。このエンジンを用いて、空気過剰率(λ)ステップ応答性試験と呼ばれる実験を行っている。この λ ステップ応答性試験の概要は以下の通りである。

冷機時を想定した油水温 40℃条件で、回転速度 1200rpm、吸気圧 -52kPa での定常運転を行う。この際、第 2、3、4 気筒ではストイキ条件の燃焼をさせ、第 1 気筒のみで空気過剰率(以下、 λ と記載)を 1.25 のリーン条件の燃焼を行う。油水温を含む運転条件が安定した後、第 1 気筒の噴射量を $\lambda = 0.85$ に相当する燃料量までステップ的に増量させる。第 1 気筒の排気マニホールド部にあらかじめ装着した空燃比センサーを用いて、第 1 気筒からの燃焼ガスの各サイクルの λ 値を計測し、その変化をサイクル応答性とする。Fig.2-27 に燃料噴射および λ のサイクル応答性を示す。

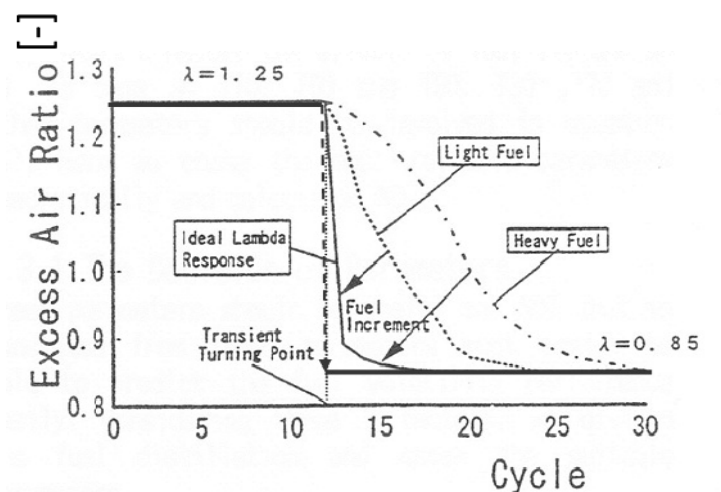


Figure 2-27 Transient Lambda change on λ response test¹⁸⁾

各サイクルの燃焼ガスの λ の値は、 $\lambda = 1.25$ を0%、 $\lambda = 0.85$ を100%として標準化し、燃

料噴射増量後の最初の燃焼サイクル(第1サイクル)から10サイクル分(1秒間に相当)の平均値を求め、この値をLSN(Lambda Step Number)と定義した。Fig.2-28にLSN値の求めた例を示す。

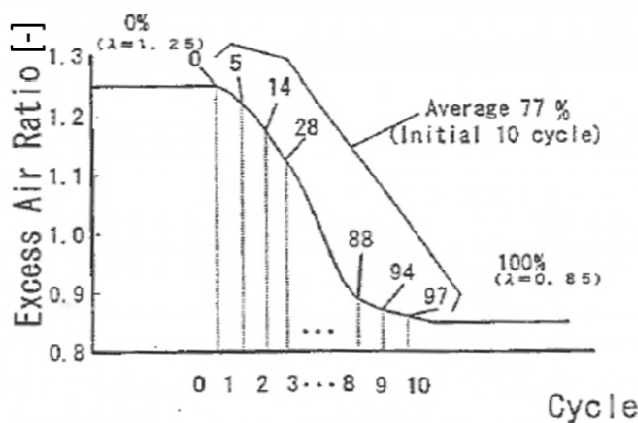


Figure 2-28 Trend of Lambda change and LSN¹⁸⁾

このLSN値は、燃焼した燃料量に比例し、エンジンのトルク応答性にも直接関連することから、運転性の良否を表す指標(値が高い方が良好)になる。また、LSNを100より引いた値は噴射増量分のうち、燃焼せずに壁流量となった割合(%)を示している。なお実際のSIエンジンにおける加速条件下では噴射量の増加に見合う空気流量の増加も同時に起こるが、この試験方法は、空気流量を一定のままとし、噴射量のみを増加させることで、空気流量の応答性の影響を排除した試験になっていることが特徴である。このため、噴射増量時のガソリン蒸発の動的挙動を調べる上でガソリンの蒸発特性の影響に絞った試験となっている。

実験では、市販ガソリンおよびモデルガソリンを含む83種類のガソリンを用いて各ガソリンのLSNを求めている。求めた各ガソリンのLSNを元に、ガソリンの蒸留性状との関係を統計解析手法で解析し、蒸留性状を用いた以下の式を導き、運転性指標(ドライバビリティ指標:NDI)としている。

$$NDI = 4 \times E1 + 3 \times E2 + 2 \times E3 - 1 \times E4 - 4 \times E5 \quad (2.25)$$

ここでE1は70℃以下の留分量(%), E2は70～100℃間の留分量、E3は100～130℃間の留分量、E4は130～160℃間の留分量、E5は160℃以上の留分量であり、いずれも各ガソリンの蒸留性状より求めた値である。NDI値が小さいガソリンほど、運転性が悪化しやすいガソリンであることを示している。Fig.2-29にNDIとLSNの相関を示す。

この NDI 式については、別な 2 つのエンジンにおいて同様な λ ステップ応答性試験を実施し、得られた各燃料の LSN と NDI に良い相関があることを確認している。これによりガソリンの NDI 値はエンジン設計の違いによらずガソリンによる運転性への影響を示す指標になることを示している。

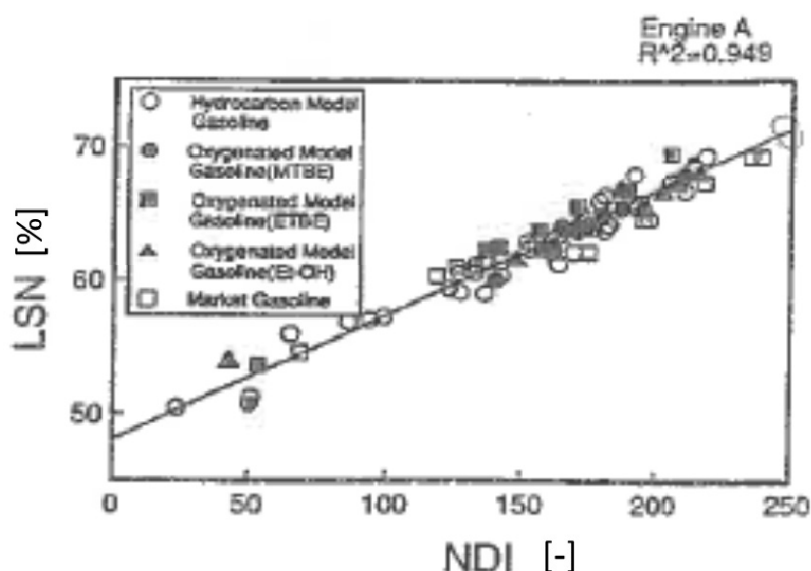


Figure 2-29 Correlation of λ step response test with NDI¹⁸⁾

ここまでの既存文献での実験および結果の概要である。次項以降では、実験に供試されたガソリンのうち、炭化水素化合物のみをガソリン成分としたモデルガソリン 37 種類の燃料組成データおよび運転性の実験結果を表わす指標の LSN を用いて、ガソリンの蒸発特性を表わす蒸発速度式 Eq.(2.11)を適用した解析を実施する。LSN の値からは壁流量を計測値として求めることができることから、加速時の運転性におよぼす影響について、壁流量の時間変化に注目した解析を行った。

2.4.2 試験燃料の性状と組成および実験結果

試験燃料は、Table 2-1 の 13 種類の炭化水素化合物を混合して作ったモデルガソリンを用いた。次に示す Table 2-6 に、これらモデルガソリン 37 種類の燃料性状と燃料組成およびステップ応答性試験における LSN の結果値を示す。

**Table 2-6 Specifications, compositions and experimental results
(LSN:Lamda Step Number) of model fuels¹⁸⁾**

| | M00 | M01 | M02 | M03 | M04 | M05 | M06 | M07 | M08 | M09 | M10 | M11 | M12 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Density, kg/m ³ | 796.9 | 781.6 | 771.7 | 776.4 | 779.0 | 769.2 | 774.6 | 774.8 | 757.6 | 758.9 | 757.0 | 760.0 | 757.7 |
| RVP, kPa | 52.4 | 42.5 | 45.7 | 53.6 | 53.7 | 54.3 | 53.7 | 56.7 | 55.6 | 56.0 | 55.8 | 56.7 | 55.1 |
| RON | 101.0 | 101.4 | 100.6 | 100.8 | 102.3 | 103.2 | 101.0 | 100.4 | 100.7 | 100.8 | 101.2 | 101.1 | 101.1 |
| MON | 87.5 | 87.8 | 88.4 | 88.3 | 88.4 | 90.6 | 87.4 | 88.2 | 87.8 | 87.4 | 87.8 | 87.7 | 87.8 |
| Distillation, °C | | | | | | | | | | | | | |
| IBP | 37.0 | 37.5 | 35.5 | 33.5 | 33.5 | 32.5 | 34.5 | 34.0 | 35.0 | 33.5 | 33.5 | 34.0 | 33.0 |
| 5 | 47.0 | 55.0 | 52.0 | 45.0 | 45.0 | 45.0 | 46.0 | 44.5 | 45.5 | 46.0 | 46.0 | 46.5 | 46.0 |
| 10 | 54.0 | 62.5 | 60.0 | 54.0 | 53.0 | 51.5 | 52.0 | 51.0 | 51.0 | 52.5 | 52.5 | 52.5 | 52.5 |
| 20 | 63.5 | 73.5 | 72.5 | 66.0 | 65.0 | 62.0 | 61.0 | 60.0 | 60.5 | 61.0 | 60.5 | 61.5 | 61.5 |
| 30 | 74.0 | 84.0 | 84.0 | 80.0 | 78.5 | 74.0 | 71.5 | 70.0 | 70.0 | 70.5 | 70.0 | 70.5 | 71.0 |
| 40 | 86.0 | 94.5 | 95.5 | 94.5 | 94.0 | 89.5 | 84.5 | 82.0 | 81.5 | 80.5 | 80.5 | 81.0 | 81.5 |
| 50 | 99.5 | 107.0 | 107.0 | 107.5 | 107.5 | 107.5 | 101.5 | 98.0 | 97.0 | 93.5 | 93.0 | 93.0 | 94.0 |
| 60 | 113.5 | 120.0 | 119.0 | 119.0 | 119.5 | 122.0 | 120.5 | 117.0 | 114.5 | 107.0 | 106.0 | 105.0 | 106.5 |
| 70 | 128.5 | 135.0 | 134.0 | 133.5 | 134.0 | 136.0 | 137.0 | 135.5 | 135.0 | 121.5 | 119.5 | 117.5 | 118.5 |
| 80 | 148.0 | 152.0 | 151.0 | 151.0 | 151.5 | 152.5 | 152.5 | 151.5 | 154.0 | 149.0 | 144.0 | 133.5 | 133.0 |
| 90 | 166.5 | 170.5 | 169.0 | 168.5 | 168.5 | 170.5 | 171.0 | 168.5 | 169.5 | 172.5 | 172.5 | 157.0 | 147.5 |
| 95 | 181.0 | 183.0 | 182.0 | 181.0 | 182.0 | 183.5 | 183.5 | 181.0 | 183.0 | 183.0 | 183.5 | 184.0 | 154.5 |
| 97 | 186.5 | 188.5 | 187.0 | 186.5 | 187.0 | 188.0 | 188.5 | 186.0 | 188.0 | 187.5 | 188.0 | 189.5 | 159.0 |
| EP | 195.5 | 189.5 | 193.5 | 191.0 | 193.5 | 192.5 | 191.0 | 192.5 | 192.5 | 194.0 | 194.5 | 196.0 | 172.5 |
| Distillation, vol% | | | | | | | | | | | | | |
| E1(IBP-E70) | 26.5 | 17.0 | 18.0 | 23.0 | 24.5 | 27.5 | 29.5 | 30.0 | 30.0 | 29.5 | 30.0 | 29.5 | 29.5 |
| E2(E70-E100) | 24.0 | 28.0 | 26.5 | 21.0 | 20.5 | 19.0 | 20.0 | 21.5 | 22.0 | 26.5 | 26.0 | 27.0 | 25.5 |
| E3(E100-E130) | 20.5 | 24.0 | 24.5 | 24.0 | 23.5 | 20.5 | 17.0 | 15.5 | 16.0 | 19.0 | 19.5 | 22.5 | 23.5 |
| E4(E130-E160) | 16.5 | 17.0 | 17.0 | 18.5 | 17.5 | 19.0 | 19.5 | 19.5 | 17.5 | 9.5 | 10.0 | 12.5 | 19.5 |
| E5(E160-EP) | 12.5 | 14.0 | 14.0 | 13.5 | 14.0 | 14.0 | 14.0 | 13.5 | 14.5 | 15.5 | 14.5 | 8.5 | 2.0 |
| Compositions, vol% | | | | | | | | | | | | | |
| C4P | 3.40 | 3.42 | 3.70 | 3.66 | 3.48 | 3.69 | 3.68 | 3.49 | 3.64 | 3.64 | 3.86 | 3.56 | 3.65 |
| C5P | 7.50 | 0.02 | 8.43 | 8.07 | 7.83 | 8.11 | 8.12 | 7.69 | 8.21 | 8.17 | 8.29 | 7.78 | 7.90 |
| C5O | 7.70 | 8.10 | 0.02 | 8.46 | 8.19 | 8.37 | 8.45 | 8.03 | 8.60 | 8.50 | 8.68 | 8.22 | 8.34 |
| C6O | 7.60 | 8.10 | 8.63 | 0.03 | 8.17 | 8.11 | 8.33 | 8.04 | 8.54 | 8.33 | 8.42 | 8.20 | 8.28 |
| C6P | 7.20 | 7.68 | 8.20 | 7.90 | 0.01 | 7.65 | 7.88 | 7.64 | 8.06 | 7.89 | 7.92 | 7.81 | 7.87 |
| C6N | 7.70 | 8.47 | 8.94 | 8.66 | 8.55 | 0.01 | 8.62 | 8.42 | 8.77 | 8.71 | 8.56 | 8.64 | 8.63 |
| C8P | 7.70 | 8.80 | 8.92 | 8.70 | 8.83 | 8.41 | 0.01 | 8.71 | 8.80 | 8.85 | 8.58 | 8.87 | 8.83 |
| C8O | 7.30 | 8.31 | 8.39 | 8.35 | 8.34 | 7.98 | 8.27 | 0.01 | 8.37 | 8.38 | 8.12 | 8.43 | 8.43 |
| TOL | 7.80 | 8.89 | 9.01 | 8.85 | 8.92 | 8.68 | 8.95 | 8.94 | 0.02 | 9.17 | 8.71 | 9.02 | 9.06 |
| mXYL | 8.30 | 9.32 | 8.97 | 9.18 | 9.28 | 9.19 | 9.17 | 9.42 | 9.10 | 0.04 | 9.02 | 9.45 | 9.31 |
| oXYL | 8.30 | 9.22 | 8.85 | 9.10 | 9.19 | 9.28 | 9.14 | 9.40 | 9.05 | 9.18 | 0.04 | 9.40 | 9.22 |
| TMBz | 8.90 | 9.29 | 8.64 | 9.13 | 9.34 | 9.62 | 9.22 | 9.66 | 8.96 | 9.19 | 9.32 | 0.02 | 9.33 |
| TeMBz | 9.50 | 9.33 | 8.32 | 8.98 | 9.30 | 9.87 | 9.11 | 9.70 | 8.81 | 9.02 | 9.44 | 9.50 | 0.03 |
| Other | 1.10 | 1.05 | 0.98 | 0.93 | 0.57 | 1.03 | 1.05 | 0.85 | 1.07 | 0.93 | 1.04 | 1.10 | 1.12 |
| NDI | 152.5 | 127.0 | 127.5 | 130.5 | 133.0 | 133.0 | 136.5 | 142.0 | 142.5 | 164.0 | 169.0 | 197.5 | 214.0 |
| LSN % | 62.41 | 60.59 | 59.11 | 60.78 | 61.20 | 60.60 | 61.58 | 61.40 | 61.96 | 62.91 | 62.15 | 64.59 | 68.72 |

Table 2-6 Specifications, compositions and experimental results
(LSN:Lamda Step Number) of model fuels¹⁸⁾ (continued)

| | M13 | M14 | M15 | M16 | M17 | M18 | M19 | M20 | M21 | M22 | M23 | M24 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Density, kg/m ³ | 749.4 | 757.1 | 754.0 | 753.6 | 767.4 | 759.0 | 766.9 | 778.6 | 776.0 | 776.4 | 777.9 | 784.5 |
| RVP, kPa | 65.8 | 61.9 | 55.1 | 52.0 | 53.4 | 63.9 | 42.3 | 50.2 | 52.3 | 52.3 | 52.6 | 50.1 |
| RON | 100.5 | 101.7 | 101.5 | 99.2 | 105.4 | 101.1 | 102.1 | 101.5 | 101.3 | 100.7 | 100.9 | 100.9 |
| MON | 87.5 | 86.8 | 86.8 | 86.6 | 91.5 | 88.1 | 87.0 | 87.6 | 88.0 | 87.4 | 87.7 | 87.5 |
| Distillation, °C | | | | | | | | | | | | |
| IBP | 32.5 | 33.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 34.5 | 38.5 | 36.0 | 33.5 | 35.5 | 36.0 | 34.0 |
| 5 | 40.0 | 43.0 | 45.0 | 47.0 | 50.0 | 50.5 | 52.5 | 48.5 | 47.0 | 47.5 | 48.5 | 47.0 |
| 10 | 45.0 | 48.5 | 51.0 | 53.0 | 56.5 | 57.0 | 59.5 | 56.0 | 54.0 | 56.0 | 55.5 | 55.5 |
| 20 | 52.5 | 56.0 | 59.5 | 61.0 | 66.0 | 68.0 | 70.0 | 68.0 | 67.0 | 68.5 | 67.5 | 67.5 |
| 30 | 60.5 | 64.0 | 67.0 | 69.5 | 75.5 | 79.5 | 80.5 | 80.0 | 80.0 | 82.0 | 81.5 | 80.5 |
| 40 | 72.5 | 74.5 | 76.0 | 78.0 | 84.5 | 90.5 | 92.0 | 92.5 | 94.5 | 97.0 | 96.5 | 96.0 |
| 50 | 88.5 | 89.5 | 87.0 | 89.0 | 94.0 | 101.0 | 102.5 | 104.0 | 110.5 | 112.5 | 114.0 | 113.0 |
| 60 | 106.0 | 107.5 | 103.0 | 104.0 | 104.5 | 110.5 | 112.5 | 114.0 | 123.5 | 126.0 | 131.0 | 131.0 |
| 70 | 122.5 | 124.0 | 120.5 | 122.0 | 120.0 | 122.0 | 123.0 | 124.5 | 136.0 | 139.0 | 148.5 | 153.0 |
| 80 | 144.0 | 144.5 | 142.0 | 143.5 | 143.5 | 142.5 | 142.5 | 141.0 | 147.0 | 149.0 | 160.0 | 172.5 |
| 90 | 163.5 | 165.0 | 163.5 | 164.5 | 164.0 | 165.5 | 165.0 | 164.5 | 160.0 | 161.5 | 170.0 | 186.5 |
| 95 | 181.0 | 181.0 | 179.0 | 181.5 | 180.0 | 181.0 | 180.5 | 181.0 | 180.0 | 179.5 | 177.5 | 190.5 |
| 97 | 187.0 | 187.0 | 185.5 | 187.5 | 186.5 | 187.0 | 186.0 | 187.5 | 186.5 | 186.5 | 183.5 | 191.5 |
| EP | 198.5 | 195.0 | 188.0 | 196.0 | 194.0 | 194.5 | 199.5 | 198.5 | 193.5 | 194.0 | 190.5 | 195.5 |
| Distillation, vol% | | | | | | | | | | | | |
| E1(IBP-E70) | 38.5 | 36.5 | 33.5 | 31.5 | 25.0 | 22.0 | 20.0 | 22.5 | 23.0 | 22.0 | 22.0 | 22.0 |
| E2(E70-E100) | 18.5 | 20.0 | 25.0 | 27.0 | 27.0 | 27.5 | 27.5 | 25.0 | 21.0 | 20.5 | 20.5 | 20.5 |
| E3(E100-E130) | 17.5 | 17.5 | 16.5 | 16.5 | 23.5 | 25.5 | 26.5 | 27.5 | 22.0 | 21.0 | 17.0 | 17.0 |
| E4(E130-E160) | 14.0 | 14.5 | 13.5 | 13.5 | 14.0 | 13.0 | 13.5 | 14.5 | 24.5 | 26.0 | 21.5 | 14.5 |
| E5(E160-EP) | 11.5 | 11.5 | 11.5 | 11.5 | 10.5 | 12.0 | 12.5 | 10.5 | 9.5 | 10.5 | 19.0 | 26.0 |
| Compositions, vol% | | | | | | | | | | | | |
| C4P | 4.10 | 3.34 | 4.06 | 3.89 | 3.96 | 4.07 | 2.20 | 3.85 | 4.65 | 4.19 | 3.99 | 3.42 |
| C5P | 18.40 | 6.82 | 6.35 | 6.26 | 6.43 | 6.22 | 6.40 | 6.36 | 6.65 | 6.91 | 6.67 | 6.45 |
| C5O' | 6.74 | 18.23 | 6.62 | 6.53 | 6.74 | 6.51 | 6.71 | 6.67 | 6.89 | 7.15 | 6.99 | 6.71 |
| C6O | 6.63 | 6.89 | 18.77 | 6.59 | 6.74 | 6.50 | 6.77 | 6.70 | 6.72 | 6.94 | 6.80 | 6.59 |
| C6P | 6.26 | 6.49 | 6.27 | 17.91 | 6.40 | 6.16 | 6.42 | 6.36 | 6.34 | 6.53 | 6.41 | 6.21 |
| C6N | 6.82 | 7.02 | 6.87 | 6.87 | 18.89 | 6.85 | 7.11 | 7.00 | 6.85 | 7.03 | 7.01 | 6.74 |
| C8P | 6.92 | 7.07 | 7.02 | 7.08 | 7.12 | 19.07 | 7.37 | 7.17 | 6.85 | 6.96 | 7.00 | 6.80 |
| C8O | 6.55 | 6.70 | 6.66 | 6.71 | 6.74 | 6.66 | 17.05 | 6.81 | 6.49 | 6.57 | 6.65 | 6.46 |
| TOL | 6.99 | 7.15 | 7.11 | 7.08 | 7.12 | 7.09 | 7.37 | 18.70 | 6.95 | 6.99 | 7.12 | 6.92 |
| mXYL | 7.31 | 7.37 | 7.32 | 7.37 | 7.31 | 7.43 | 7.67 | 7.42 | 18.33 | 7.10 | 7.19 | 7.23 |
| oXYL | 7.27 | 7.32 | 7.26 | 7.31 | 7.23 | 7.39 | 7.59 | 7.34 | 7.28 | 19.04 | 7.14 | 7.21 |
| TMBz | 7.50 | 7.37 | 7.35 | 7.45 | 7.29 | 7.50 | 7.69 | 7.42 | 7.51 | 6.92 | 19.46 | 7.42 |
| TeMBz | 7.63 | 7.23 | 7.27 | 7.40 | 7.14 | 7.70 | 7.46 | 7.32 | 7.63 | 6.71 | 6.66 | 20.98 |
| Other | 0.88 | 1.00 | 1.07 | 1.55 | 0.89 | 0.85 | 2.19 | 0.88 | 0.86 | 0.96 | 0.91 | 0.86 |
| NDI | 184.5 | 180.5 | 182.5 | 180.5 | 172.0 | 160.5 | 152.0 | 163.5 | 136.5 | 123.5 | 86.0 | 65.0 |
| LSN % | 65.40 | 66.40 | 64.22 | 63.76 | 64.96 | 62.22 | 62.99 | 61.23 | 59.04 | 59.38 | 56.88 | 56.00 |

Table 2-6 Specifications, compositions and experimental results
(LSN:Lamda Step Number) of model fuels¹⁸⁾ (continued)

| | M25 | M26 | M27 | M28 | M29 | M30 | M31 | M32 | M33 | M34 | M35 | M36 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Density, kg/m ³ | 731.9 | 747.3 | 744.6 | 742.5 | 770.0 | 749.2 | 756.7 | 789.1 | 791.4 | 793.8 | 794.1 | 799.1 |
| RVP, kPa | 78.0 | 71.3 | 56.7 | 54.1 | 49.2 | 48.2 | 47.8 | 47.1 | 46.7 | 47.1 | 48.6 | 48.0 |
| RON | 100.1 | 102.5 | 102.0 | 97.7 | | 101.2 | 102.9 | 102.0 | 101.8 | 100.5 | 100.8 | 100.9 |
| MON | 87.7 | 86.2 | 86.3 | 86.0 | | 88.8 | 86.5 | 87.8 | 88.9 | 87.5 | 88.1 | 87.8 |
| Distillation, °C | | | | | | | | | | | | |
| IBP | 28.5 | 32.0 | 35.5 | 35.5 | 36.0 | 35.0 | 36.0 | 33.5 | 34.0 | 33.0 | 35.0 | 34.5 |
| 5 | 36.0 | 39.0 | 47.0 | 49.0 | 53.5 | 52.0 | 54.5 | 52.0 | 50.0 | 49.0 | 48.0 | 48.0 |
| 10 | 40.0 | 43.0 | 52.0 | 53.5 | 60.0 | 60.5 | 62.5 | 61.5 | 60.0 | 58.5 | 57.0 | 56.0 |
| 20 | 45.0 | 48.5 | 58.0 | 60.0 | 69.0 | 72.0 | 74.0 | 75.0 | 75.5 | 74.5 | 72.0 | 71.0 |
| 30 | 51.0 | 54.0 | 63.5 | 66.5 | 76.5 | 83.0 | 85.5 | 87.5 | 92.0 | 91.5 | 89.5 | 88.0 |
| 40 | 59.0 | 61.0 | 70.0 | 72.5 | 83.5 | 92.0 | 95.5 | 98.5 | 108.5 | 109.5 | 109.5 | 107.5 |
| 50 | 72.5 | 72.5 | 78.0 | 80.0 | 90.0 | 100.5 | 103.5 | 107.5 | 122.5 | 124.5 | 130.5 | 130.0 |
| 60 | 94.0 | 92.0 | 91.0 | 91.5 | 97.5 | 107.0 | 110.0 | 114.0 | 131.5 | 135.0 | 147.0 | 155.0 |
| 70 | 114.5 | 115.0 | 112.0 | 111.5 | 109.0 | 114.5 | 118.0 | 121.0 | 139.0 | 142.5 | 158.5 | 174.5 |
| 80 | 136.5 | 137.0 | 135.5 | 136.0 | 134.5 | 130.0 | 132.5 | 132.5 | 144.5 | 148.0 | 164.5 | 185.5 |
| 90 | 161.5 | 160.0 | 160.5 | 161.0 | 161.0 | 160.0 | 162.0 | 158.5 | 155.5 | 157.5 | 169.5 | 190.5 |
| 95 | 178.5 | 177.5 | 177.5 | 178.5 | 178.5 | 176.0 | 179.5 | 178.5 | 175.0 | 174.5 | 174.5 | 192.0 |
| 97 | 185.5 | 185.0 | 185.0 | 185.5 | 186.0 | 184.0 | 186.5 | 186.0 | 184.0 | 184.5 | 178.5 | 192.5 |
| EP | 196.0 | 196.0 | 192.5 | 195.0 | 194.0 | 194.5 | 198.5 | 196.5 | 192.0 | 193.5 | 184.0 | 198.5 |
| Distillation, vol% | | | | | | | | | | | | |
| E1(IBP-E70) | 49.0 | 49.0 | 40.0 | 36.5 | 22.0 | 19.0 | 17.5 | 16.0 | 16.0 | 17.5 | 19.0 | 19.5 |
| E2(E70-E100) | 14.0 | 15.0 | 25.0 | 28.5 | 42.0 | 30.5 | 29.5 | 25.5 | 18.5 | 17.5 | 17.0 | 17.5 |
| E3(E100-E130) | 15.0 | 14.0 | 13.0 | 13.5 | 15.0 | 30.5 | 32.5 | 36.5 | 24.0 | 20.0 | 13.5 | 13.0 |
| E4(E130-E160) | 11.5 | 12.5 | 11.5 | 11.0 | 10.5 | 10.0 | 10.0 | 12.5 | 32.5 | 37.0 | 24.0 | 12.5 |
| E5(E160-EP) | 10.5 | 9.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.0 | 10.5 | 9.5 | 9.0 | 8.0 | 26.5 | 37.5 |
| Compositions, vol% | | | | | | | | | | | | |
| C4P | 3.81 | 3.59 | 3.45 | 3.72 | 3.60 | 3.54 | 4.02 | 4.09 | 3.45 | 3.84 | 3.88 | 3.61 |
| C5P | 28.39 | 5.62 | 5.45 | 5.40 | 5.46 | 5.35 | 5.90 | 5.88 | 5.38 | 5.55 | 5.47 | 5.26 |
| C5O | 5.97 | 29.03 | 5.79 | 5.67 | 5.74 | 5.65 | 6.14 | 6.09 | 5.71 | 5.85 | 5.73 | 5.55 |
| C6O | 5.89 | 5.82 | 28.31 | 5.73 | 5.67 | 5.62 | 5.88 | 5.79 | 5.67 | 5.71 | 5.57 | 5.51 |
| C6P | 5.59 | 5.50 | 5.47 | 26.87 | 5.47 | 5.39 | 5.55 | 5.47 | 5.39 | 5.43 | 5.31 | 5.20 |
| C6N | 6.12 | 6.05 | 6.03 | 6.03 | 29.90 | 6.05 | 5.99 | 5.83 | 5.95 | 5.93 | 5.83 | 5.82 |
| C8P | 6.21 | 6.10 | 6.20 | 6.22 | 6.15 | 30.53 | 6.04 | 5.84 | 6.09 | 5.99 | 5.87 | 6.01 |
| C8O | 5.79 | 5.69 | 5.87 | 5.82 | 5.73 | 5.74 | 28.10 | 5.45 | 5.68 | 5.57 | 5.46 | 5.71 |
| TOL | 6.17 | 6.10 | 6.21 | 6.21 | 6.12 | 6.07 | 5.99 | 29.57 | 6.13 | 5.96 | 5.93 | 5.96 |
| mXYL | 6.31 | 6.30 | 6.48 | 6.51 | 6.34 | 6.30 | 6.19 | 6.07 | 31.28 | 6.38 | 6.08 | 6.18 |
| oXYL | 6.28 | 6.29 | 6.48 | 6.49 | 6.32 | 6.27 | 6.18 | 6.08 | 6.25 | 30.68 | 6.21 | 6.16 |
| TMBz | 6.29 | 6.37 | 6.56 | 6.63 | 6.39 | 6.36 | 6.34 | 6.37 | 6.19 | 6.16 | 31.69 | 6.28 |
| TeMBz | 6.14 | 6.39 | 6.54 | 6.60 | 6.31 | 6.32 | 6.47 | 6.73 | 6.06 | 6.09 | 6.13 | 31.91 |
| Other | 1.04 | 1.15 | 1.16 | 2.10 | 0.80 | 0.81 | 1.21 | 0.74 | 0.77 | 0.86 | 0.84 | 0.84 |
| NDI | 214.5 | 218.5 | 207.5 | 205.5 | 191.5 | 178.5 | 171.5 | 163.0 | 99.0 | 93.5 | 24.0 | -6.0 |
| LSN % | 68.48 | 69.37 | 67.35 | 67.44 | 67.96 | 66.01 | 64.39 | 63.38 | 57.28 | 57.02 | 50.47 | 46.94 |

2.4.3 壁流量の時間変化を表わす壁流モデルの構築

λ ステップ応答性試験は、前述の通り、 $\lambda=1.25$ での定常運転後に、 $\lambda=0.85$ に相当するガソリンの噴射量をステップ的に増加（噴射量を1.47倍に増加）させた時の気筒内に流入するガソリン量のサイクル応答性を調べた試験である。この試験で得られる応答性指標であるLSN値(%)は10サイクル分のガソリン噴射増量分に対する燃焼した増加分の割合(%)を示している^{注1)}。このため、LSN値を100から引いた値は気筒内に流入していない燃料量、すなわち壁流量の増加分に相当する割合(%)になる。Table 2-7に、Table 2-6で示したモデルガソリンのLSN値から求めた10サイクル時点の壁流増加率（1サイクル当たりの燃料噴射増量を1とした時の値）を示す。

**Table 2-7 Increment ratio of wall film fuel after 10th engine cycle
calculated by λ step response engine test**

| Fuel name | M00 | M01 | M02 | M03 | M04 | M05 | M06 | M07 | M08 | M09 | M10 | M11 | M12 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Increment ratio of wall film fuel | 3.76 | 3.94 | 4.09 | 3.93 | 3.88 | 3.94 | 3.84 | 3.86 | 3.80 | 3.71 | 3.79 | 3.54 | 3.13 |
| min | | | | | | | | | | | | | |
| Fuel name | M13 | M14 | M15 | M16 | M17 | M18 | M19 | M20 | M20 | M21 | M22 | M23 | M23 |
| Increment ratio of wall film fuel | 3.46 | 3.36 | 3.58 | 3.63 | 3.50 | 3.78 | 3.70 | 3.88 | 4.10 | 4.06 | 4.31 | 4.40 | 4.40 |
| Fuel name | M24 | M25 | M26 | M27 | M28 | M29 | M30 | M31 | M32 | M34 | M35 | M36 | M36 |
| Increment ratio of wall film fuel | 3.15 | 3.06 | 3.27 | 3.26 | 3.20 | 3.40 | 3.56 | 3.66 | 4.27 | 4.30 | 4.95 | 5.31 | 5.31 |
| max | | | | | | | | | | | | | |

Increment ratio of wall film fuel = $10 \times (100 - \text{LSN}) / 100$

注1) 空気過剰率は空気量/燃料量を基準としているため、空気過剰率の変化は燃料変化量とは厳密には比例しない（空気過剰率の逆数である当量比は比例関係にある）。しかしながら、理論混合比である1近傍であれば、近似的に $1 - x = y - 1$ (x : 空気過剰率、 y : 当量比) として取り扱うことができるため、上記の近似関係を用いた。

この表より10サイクル時点では、ガソリン噴射増量の3～5サイクル分に相当する量の燃料が壁流として増加し、その量はガソリンの違いにより異なることが分かる。次に、壁流量の時間変化についてモデル化を行い、壁流量の動的挙動を計算で求めることを試みた。

Fig.2-30 は、Fig.2-2 を参考にして、燃料の吸気ポート部での経路・バランスを示した図である。

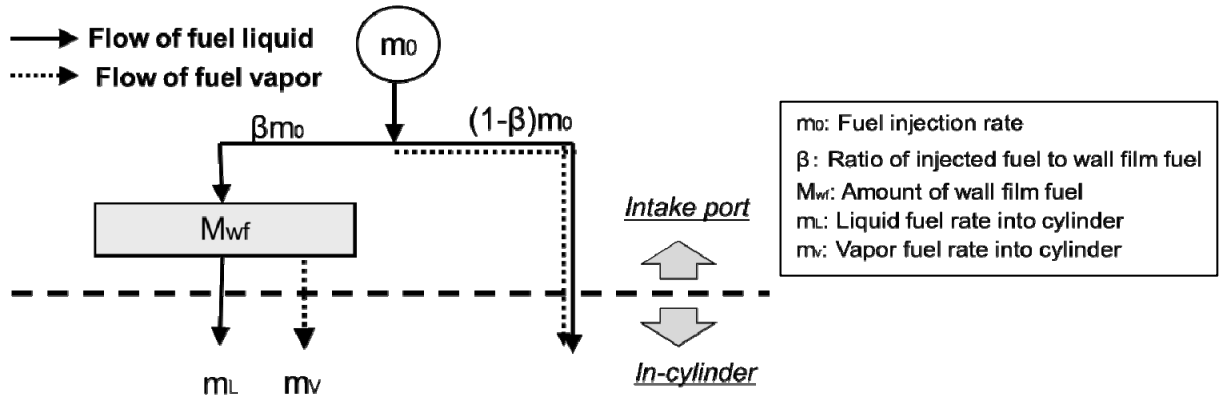


Figure 2-30 Schematic fuel flow in intake port for modeling

ここで $m_0[\text{kg/s}]$ は単位時間当たりのガソリン噴射率(一定値)である。また、 $\beta[-]$ は噴射された燃料のうち、一旦壁流になる燃料の割合を示しており、エンジンの特性で決まる定数とした。また、 $M_{wf}[\text{kg}]$ は吸気ポート部の壁流量を示し、 $m_L[\text{kg/s}]$ と $m_v[\text{kg/s}]$ は、それぞれ気筒内へのガソリン液体での流入速度、およびガソリン蒸気での流入速度である。なお、気筒内にも壁流が存在すると思われるが、Fig.2-1 より吸気ポート部の方がはるかに多いと考えられることから、今回の壁流挙動のモデル化においては省略した。さらにモデル化に際しては、エンジンのガソリン噴射がエンジンサイクルで連続的に噴射されているものとして取り扱った。またモデルの数式はすべて質量単位とした。

λ ステップ応答性試験を模擬し、 $t=0$ でガソリン噴射率を m_0 から $m_0 + \Delta m_0$ (Δm_0 は一定量) に増量した場合を考える。壁流量 M_{wf} の時間変化について、以下の式で記述できる。

$$\begin{aligned} \frac{dM_{wf}}{dt} &= \beta(m_0 + \Delta m_0) - (m_L + m_v) \\ &= \beta(m_0 + \Delta m_0) - aM_{wf} - (m_{v0} + \Delta m_v) \end{aligned} \quad (2.26)$$

ここで m_L は M_{wf} に比例するものと仮定し、その比例定数を a と置いている。なお、 m_{v0} は $t=0$ 時点で噴射増量前での定常状態における壁流からの蒸発速度とし、 Δm_v はガソリン噴射増量後における蒸発速度の増加分を示す。

$t=0$ の条件ではそれ以前の噴射量 m_0 の条件で定常状態のため、左辺は 0 になっている。このため、燃料噴射率 m_0 時での定常状態の壁流量を M_{wf0} 、壁流量の増加分を ΔM_{wf} とし、壁流量 M_{wf} を $M_{wf0} + \Delta M_{wf}$ と表記し直すと、以下の関係式が成り立つ。

$$0 = \beta m_0 - a M_{wf0} - m_{v0} \quad (2.27)$$

ここで Eq.(2.27) を Eq.(2.26) に代入するとともに、気筒内への液体でのガソリン流入速度の項を省略すると壁流量増分である ΔM_{wf} は以下の式で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{dM_{wf}}{dt} &= \frac{d(\Delta M_{wf})}{dt} = \beta \Delta m_0 - a(\Delta M_{wf}) - \Delta m_v \\ &\approx \beta(\Delta m_0) - \Delta m_v \end{aligned} \quad (2.28)$$

Eq.(2.28) 中の $a(\Delta M_{wf})$ が気筒内へのガソリン液体による流入速度を表わす項である。噴射増量直後の $a(\Delta M_{wf})$ の値は 0 であり、また定常状態における壁流量が噴射量の 10 倍レベルであることも考えると a の値も小さいと考えられる。このため噴射増量直後の初期時における $a(\Delta M_{wf})$ の値はガソリン蒸気による流入速度増加 Δm_v と比較して小さいと推定でき、この項を省略することとした。Eq.(2.28) 中の Δm_v はガソリン噴射増量分のうち一旦壁流になる増加分 ($\beta(\Delta m_0)$) からの蒸発分に相当する。この蒸発分 Δm_v が燃料に関わらず係数 α と蒸発表面積 A が同じ条件で蒸発する場合、Eq.(2.13) から求められる燃料全体の残存率の時間変化を表わす関数 $f_{T,comp}(t')$ を用いることができる。ここで $t' = \alpha A t / (\beta(\Delta m_0))$ とすると、 $\Delta m_v = \beta(\Delta m_0) \cdot (1 - f_{T,comp}(\alpha A t / (\beta(\Delta m_0))))$ と表わすことができる。この式を Eq.(2.28) に代入すると、次式になる。

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta M_{wf})}{dt} &= \beta(\Delta m_0) - \beta(\Delta m_0) (1 - f_{T,comp}(\alpha A t / (\beta(\Delta m_0)))) \\ &= \beta(\Delta m_0) \cdot f_{T,comp}(\alpha A t / (\beta(\Delta m_0))) \end{aligned} \quad (2.29)$$

$f_{T,comp}(t')$ はガソリン液体の温度と初期の燃料組成により一義的に決まる関数であることから、上記 Eq.(2.29) において αA の値および β の値が設定されれば、壁流量増分 ΔM_{wf} の時間変化は数値積分で求めることができる。

2.4.4 壁流モデルによる計算および解析

前項の壁流モデルを用いて壁流量の時間変化を計算した。計算条件は、実験¹⁸⁾での油水温 40℃を蒸発温度とし、各 37 種類のモデルガソリンの燃料組成を Eq.(2.13)、Eq.(2.14)に適用し、各モデルガソリンにおける残存率の時間関数 $f_{T=40,comp}(t')$ を Runge-Kutta 法による数値計算で求めた。次に、Eq.(2.29)より積分近似式を作成し、計算で得られた $f_{T=40,comp}(t)$ の時間毎の値を元に、壁流量増分 ΔM_{wf} の時間変化を求めることとした。以下の Eq.(2.30)は計算に用いた Eq.(2.29)の積分近似式である。

$$\begin{aligned}
 & \frac{\Delta M_{wf}}{(\Delta m_0 / (rpm / 120))} \\
 & \approx \beta (rpm / 120) \sum_{k=0}^n \frac{1}{2} \cdot \left\{ f_{T=40,comp}(\alpha A k \Delta t / (\beta(\Delta m_0))) + f_{T=40,comp}(\alpha A (k+1) \Delta t / (\beta(\Delta m_0))) \right\} \Delta t
 \end{aligned} \quad (2.30)$$

ここで Δt を時間差分とし、 $t = k \Delta t$ (k は整数) と置いた。また rpm はエンジンの毎分当たりの回転数を示す。また、壁流量増分 ΔM_{wf} を 1 燃焼サイクルの噴射増量分である $\Delta m_0 / (rpm / 120)$ で割ることで 1 燃焼サイクルの噴射増量分に対する比率で表した。このように壁流量の計算結果を壁流増加率で表すことで Table 2-8 の実験結果と直接比較が可能となる。

上記の Eq.(2.30)の式中において、係数 α 、蒸発表面積 A および一旦壁流となる燃料の割合 β を与える必要がある。ここでは用いたモデルガソリン中で中間的な蒸発特性を持つと考えられる M01 燃料での λ ステップ応答性試験のサイクル毎の λ の実験値を利用し、計算結果が実験結果と合致するように α 、 A および β の係数を決めた。以下にその方法について Fig.2-31 を用いて示す。

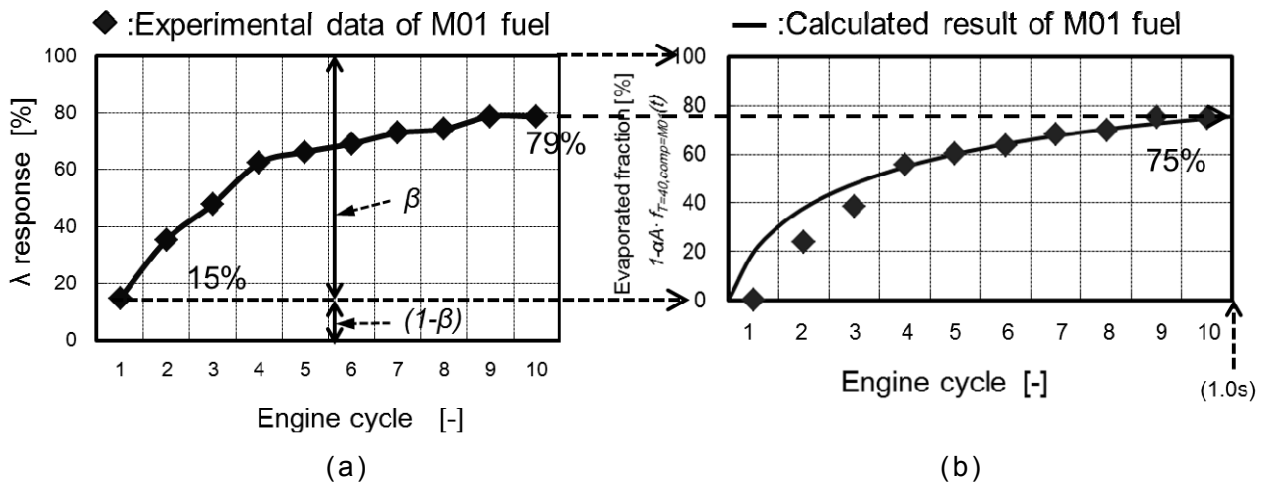


Figure 2-31 Comparing experimental data for M01 with $f_{T=40,comp=M01}(t)$ of M01 calculated by Eq.(2.24)

Fig.2-31(a)はM01燃料のλステップ応答性試験でのサイクル毎のλ応答値を示した図である。まず第1サイクルのλ応答値が、直接噴霧として気筒内に導入される燃料割合に相当する値(1-β)になると仮定した。今回の場合、左図の第1サイクルの応答性の値が15%であったことから、βの値を0.85[-]と設定した。Fig.2-31(b)には、蒸発計算で求めた蒸発による質量ベースの気化率 $1-f_{T=40,comp=M01}(\alpha A t / (\beta \Delta m_0))$ の時間変化を示した。ここでM01燃料の第10サイクルのλ応答の実験値が計算による10サイクル(1秒に相当)後の蒸発割合の値と一致するように係数αAの値を求め、 $\alpha A = 0.00012[m^2]$ とした。なお、実験値であるFig.2-31(a)の第1サイクルのλ応答値15%の点がFig.2-30(b)では0%となることから、Fig.2-31(a)の第10サイクルの値79%は、Fig.2-30(b)の75% $((79-15)/(100-15) \times 100 = 75\%)$ と置いている。また、1サイクル当たりの増量分 $(\Delta m_0 / (\text{rpm}/120))$ はM01燃料の実験値4.7mgを用いた。

以上のようにαA、βを設定したが、Fig.2-31(b)により初期サイクル(第1,2,3サイクル)でのλ応答値は計算値の方が実験値より高くなっていることが分かる。計算では、ガソリンの蒸発表面積が噴射率に比例すると仮定し、時間項の係数 $\alpha A / (\beta \Delta m_0)$ を一定と置き、蒸発表面積の増加には時間的な応答遅れはないものとしている。しかしながらFig.2-30(b)の結果から考えると噴射増量直後の初期サイクルで表面積増加の時間的な遅れがあったと仮定した方が計算値を実験値に良く合うことが分かった。このため第1,2,3サイクルのAの値に対して、応答遅れによる補正を行うこととした。

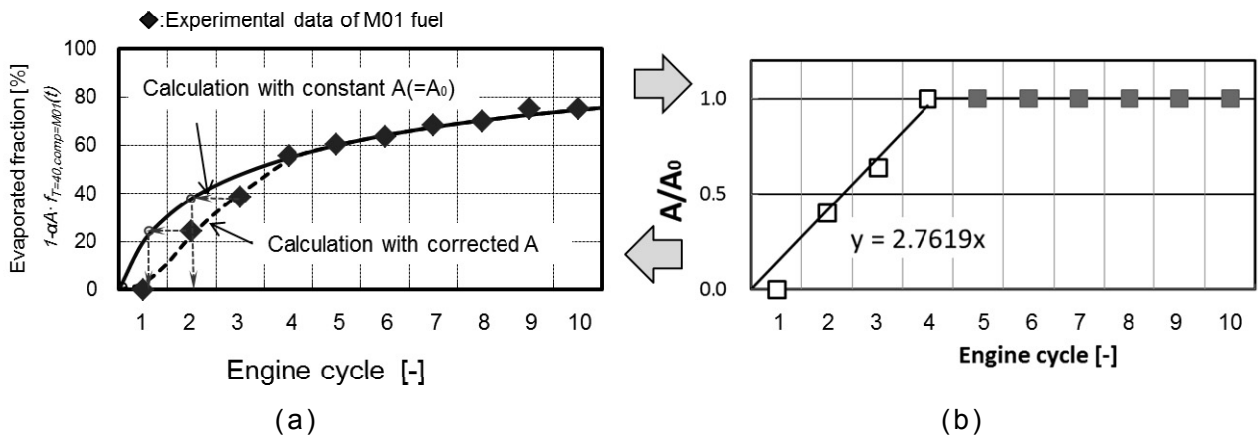


Figure 2-32 Correlation of A value (surface area of gasoline liquid)

上図 Fig.2-32 はその補正方法を示した図である。第4サイクル以降は計算値と実験値が良く一致していることから、これ以降の表面積を一定値の A_0 とし、1,2,3 サイクル目の実験値が $1-f_{T=40,comp=M01}(\alpha A t / (\beta \Delta m_0))$ の計算値にそれぞれ一致するようにAの値を決めた。Fig.2-32(b)にこのように決めた A/A_0 の値を示した。初期サイクルの A/A_0 の値については1

～4 サイクル目までの値を元に最小二乗法で求めた原点を通る直線で近似することとした。なお、 A の補正を加味して M01 燃料の蒸発割合を計算した結果を Fig.2-32(a)の点線に示したが、補正により第 1～4 サイクルも含めて一致することが分かる。

このようにして得られた係数 αA および β の値、さらには第 1,2,3 サイクルでの表面積 A/A_0 の補正を、すべての燃料に対して同様に適用し、各ガソリンの $1-f_{T=40,comp=M01}(\alpha A t / (\beta \Delta m_o))$ [mass%]の時間変化を計算した。Fig.2-33 にその計算結果を示す。図中には燃料として M01 の計算結果、および最も蒸発しやすい M12 と最も蒸発しにくい M36 の計算結果を示した。

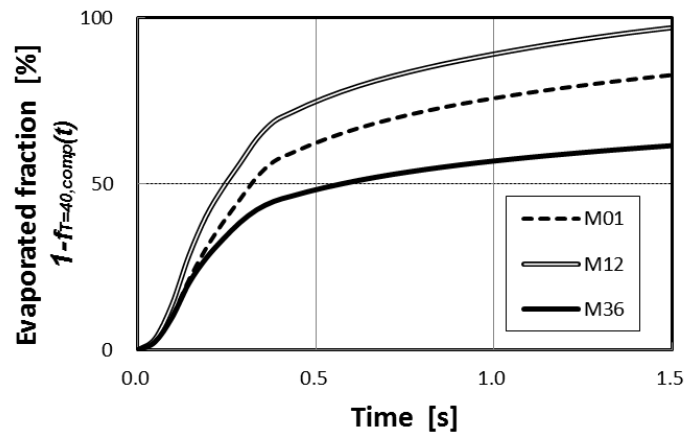


Figure 2-33 Calculation values of evaporated fraction

この結果より Eq.(2.30)を用いて壁流量の時間変化を求めた。Fig.2-34 に M01、M12、M36 の結果を示す。

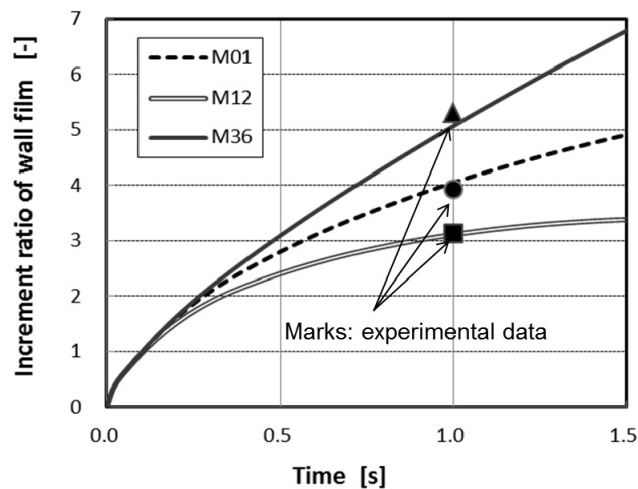


Figure 2-34 Trend of increment ratio of wall film fuel for several model fuels

Fig.2-34 より 10 サイクル終了時 ($t=1.0$)における M01 の壁流増加率は 4.05、M12 の壁流増加率は 3.11、M36 の壁流増加率は 5.07 となり、Table 2-8 における値 (M01 が 3.94、M12 が 3.13、M36 が 5.31)と比較しても良く一致していることが分かる。また Fig.2-35 に 37 種類のすべてのモデルガソリンにおける計算結果と実験結果の相関を示す。

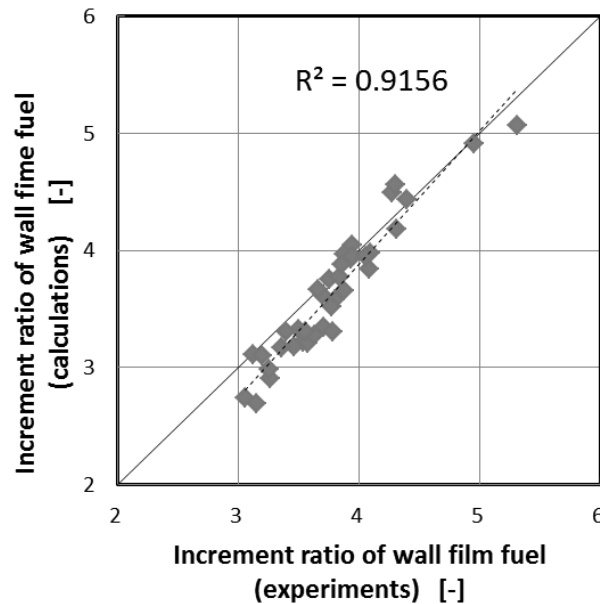


Figure 2-35 Correlation of increment ratios of wall film fuel between experimental and calculated results

10 サイクル後の壁流量増分における実験値と計算値は良く一致し、高い相関 (相関係数 $R^2=0.91$) が得られた。なお、壁流の少ない燃料では計算の方が過小気味の傾向を持ち、壁流の多い燃料では過大気味の傾向が認められる。これは Eq.(2.28)の $a(M_{wf}-M_{wf0})$ の項を除外して係数の合わせ込みを行ったためと考えている。つまり、気筒内への流入量に対しては蒸発の影響の方が大きく、基準の燃料 (M0 燃料) に対してすべてが影響の大きい蒸発による流入量として係数を合わせ込むと、壁流量が基準よりも多い燃料では計算値が過大に、壁流量が基準より少ない燃料では計算値が過小になることが考えられるためである。

以上、本章におけるこれまでの結果・考察より、ガソリンのような多成分系燃料の蒸発では、ガソリン中の蒸発速度が速い低沸点成分が先に蒸発し、液側の高沸点成分の濃度上

昇により高沸点成分の蒸発が進行することが分かった。このような動的な蒸発挙動をとることで、高沸点成分ほど蒸発が遅れ、壁流になりやすいことも明らかになった。加速時の運転性の悪化は噴霧された燃料の一部が壁流となるために発生し、その壁流量はこのようなガソリンの蒸発挙動により高沸点成分の影響が大きく表れ、高沸点成分が多いガソリンほど運転性におよぼす影響が大きくなることを理論的に示した。またガソリンの蒸発特性はガソリン中の各成分のモルベースの蒸発速度、すなわち各成分の飽和蒸気圧と分子量で特徴付けられることも分かった。

2.4.5 運転性におよぼす燃料組成の影響の解析

この項では燃料組成がおよぼす壁流増加率への影響、すなわち運転性への影響について、構築した壁流モデルを用いて考察する。これまでの結果よりガソリン中の高沸点成分ほど壁流になりやすく、このため高沸点成分が多いガソリンほど運転性が悪化しやすいことが分かった。ここではガソリンの燃料組成変更による加速時の運転性への影響を具体的な例を挙げて定量的に調べる。また蒸発温度の上昇もガソリンの蒸発速度を増加させ、運転性を改善させることから、温度上昇による運転性の改善効果についても合わせて考察する

具体例として挙げるガソリンはモデルガソリン中の M00 燃料とし、燃料組成の変更としてはこのガソリンに含まれる炭素数 10 の化合物で最も高沸点成分である TeMBz(9.50vol%) を他成分に置き換えた場合およびすべて削除した場合を想定した。また運転性の指標として壁流増加率を用いることとし、壁流モデルにより、その量的変化を数値計算で求めた。また蒸発温度を上昇させた場合の壁流増加率の変化も同様に求めた。なお壁流モデルを用いた計算での前提条件 (α , A , β の与え方) はこれまでの計算と同一とした。Fig.2-36 に計算結果を M00 燃料の壁流増加率の値からの低減率として示す。

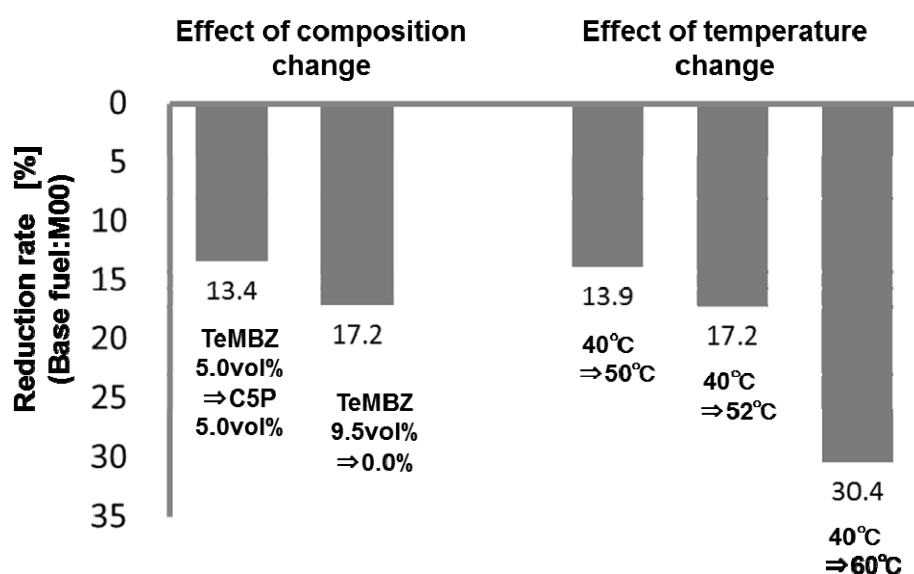


Figure 2-36 Effects of composition change and temperature change on reduction rate for incremental rate of wall film fuel based on M00 fuel at 40°C

上図より M00 燃料中の TeMBz のうち 5.0vol% を低沸点成分 C5P で置き換えた燃料は元の M00 燃料での壁流増加率と比較して、その低減率は 13.4% となり、燃料組成の変更により大きな運転性改善が見込めることが分かる。また、M00 燃料中の高沸点成分である

TeMBz (含有率 9.5vol%) をすべて取り除いた場合の低減率は 17.2% となる。この値は TeMBz 分の削減率 9.5% のほぼ 2 倍に相当しており、ガソリンから高沸点成分を削減するだけでも運転性改善に大きな効果があることが分かる。また蒸発温度を上昇させた場合、その壁流増加率の低減率は 40℃ から 50℃ に上昇の場合で 13.9%、40℃ から 60℃ に上昇の場合で 30.4% となり、こちらも大きな効果があることが分かる。ちなみに TeMBz の 9.5vol% すべてを削減する場合と同じ低減率とするためには蒸発温度を 52℃ にすれば良いことが分かる。このように蒸発温度の変更も運転性に大きな影響をおよぼすことが分かる。

次にこれらの燃料組成変更による壁流増加率への改善効果がガソリンの各成分における蒸発速度とどのような関係にあるかを明らかにするために Eq.(2.29) の壁流量の時間変化の式を解析的に解くことを試みた。まず Eq.(2.29) に各成分の残存率の関係式である Eq.(2.19) を代入すると以下の式で得られる。

$$\frac{d(\Delta M_{wf})}{dt} = \beta(\Delta m_0) \cdot \sum y_{i(0)} Z_1^{\frac{a_i}{a_1}} \quad (2.31)$$

Eq.(2.31) 中の Z_1 は基準成分の残存率の時間関数であり、 $y_{i(0)}$ は蒸発前の元のガソリン中の各成分の質量% である。この Eq.(2.31) を積分すると以下の式となる。

$$\begin{aligned} \Delta M_{wf} &= \beta(\Delta m_0) \cdot \int \left(\sum y_{i(0)} Z_1^{\frac{a_i}{a_1}} \right) dt \\ &= \beta(\Delta m_0) \cdot \sum y_{i(0)} \int Z_1^{\frac{a_i}{a_1}} \frac{dt}{dz_1} dz_1 \end{aligned} \quad (2.32)$$

上式の dt/dZ_1 は基準とする成分 1 の残存率の時間微分の逆数である。ここで dt/dZ_1 の傾向を調べるために M00 燃料での蒸発温度 40℃ における各成分の残存率の時間変化を数値計算で求めた。Fig.2-37 にガソリン中の各成分の残存率の時間変化について、計算結果を示す。

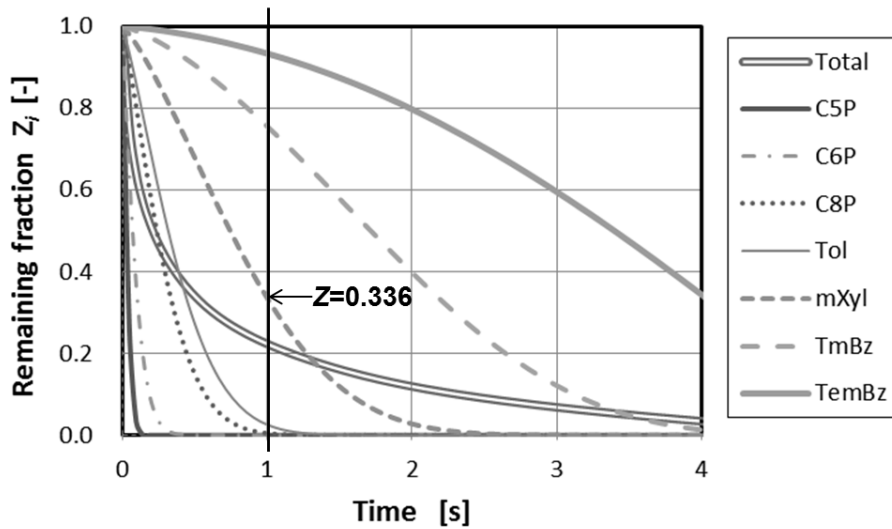


Figure 2-37 Trends of the remaining fractions for some components in M00 fuel

上図より $mXYL$ の残存率は 0~1 秒あたりまで直線的に減少していることが分かる。ガソリンの各成分の蒸発速度は蒸発による液体中の濃度変化に応じて変化するが、40℃条件で M00 燃料のガソリン全体の蒸発速度と $mXYL$ の蒸発速度がたまたま比例したため、蒸発による液体中の $mXYL$ の濃度変化が少なくなり、このため $mXYL$ の蒸発速度の変化も少なかったものと考えられる。このことから基準成分 1 を $mXYL$ とすれば、Eq.(2.32)中の dt/dZ_1 が定数 c_1 で近似できると考えられ、これにより Eq.(2.32)は解析的に積分可能になる。この場合、時間 Δt 後では $\Delta t = c_1(1 - Z_1)$ となり、以下の式が成立する。

$$\begin{aligned}
 \Delta M_{wf} &= \beta(\Delta m_0) \cdot c_1 \sum y_{i(0)} \int_{Z_1}^1 Z_1^{\frac{a_i}{a_1}} dz_1 \\
 &= \beta(\Delta m_0) \cdot \frac{\Delta t}{(1 - Z_1)} \sum y_{i(0)} \left(\frac{1 - Z_1^{\frac{a_i}{a_1} + 1}}{\frac{a_i}{a_1} + 1} \right) \\
 &= \beta(\Delta m_0) \cdot \Delta t \sum y_{i(0)} \left(\frac{1 - Z_1^{\frac{a_i}{a_1} + 1}}{(1 - Z_1) \left(\frac{a_i}{a_1} + 1 \right)} \right)
 \end{aligned} \tag{2.33}$$

上式を変形すると壁流増加率は以下のガソリン中の各成分の質量%を用いた式で表すことができる。

$$\begin{aligned}
\text{Increment ratio of wall film fuel} &= \frac{\Delta M_{wf}}{\Delta m_o / (rpm / 120)} \\
&= \sum (\beta \cdot \Delta t \cdot (rpm / 120)) b_i y_{i(0)} \\
&= \sum C \cdot b_i y_{i(0)}
\end{aligned} \tag{2.34}$$

ここで C は $\beta \Delta t (rpm/120)$ で定数、 b_i は以下に定義した式である。

$$b_i = \frac{1 - Z_1^{a_i+1}}{(1 - Z_1) \left(\frac{a_i}{a_1} + 1 \right)} \tag{2.35}$$

Eq.(2.34)の壁流増加率を表わす式は燃料組成、すなわちガソリン中の各成分の質量%とEq.(2.35)で示した b_i の値の積で表すことができる。またこの b_i の値は Z_1 をパラメータとしてガソリン中の各成分のモルベースの蒸発速度比 a_i/a_1 の値で決まる。なお、 b_i の値は加速後 Δt 秒間に噴射された噴射増量分のうち、壁流増加分である i 成分の残存割合を意味しており、 Z_1 が1、すなわち蒸発が起きていない時点では b_i の値はすべて1になる。ここで Z_1 をmXYLの壁流増加率の1秒時点での数値計算による値0.336とし、この時の各成分の b_i をEq.(2.35)により求めた。結果をTable 2-8に示す。

Table 2-8 Values of b_i coefficients calculated by Eq.(2.35), using $Z_1=0.336$ and values of a_i/a_1 @40°C based on mXYL component

| Base component: mXYL | | | | | | | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Components | C4P | C5P | C5O' | C6O | C6P | C6N | C8P |
| b_i | 0.0074 | 0.0205 | 0.0242 | 0.0516 | 0.0648 | 0.1261 | 0.2549 |

| Components | C8O | TOL | mXYL | oXYL | TMBz | TeMBz |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| b_i | 0.2705 | 0.3431 | 0.6680 | 0.7162 | 0.8940 | 0.9722 |

Table 2-8より高沸点成分ほど b_i の値が大きく、加速時の壁流増加におよぼす影響が定量的に表されていることが分かる。この表に示した各成分の b_i の値を用いてモデルガソリン(37種類)の燃料組成の値を元にEq.(2.34)を用いて壁流増加率を計算した。なお、定数 C は実験における全モデルガソリンの壁流増加率の平均値3.793が計算で求めた平均値と同じになるように C の値を設定することとし、 $C=9.27$ とした。Fig.2-38に計算結果と実験結果の相関を示す。

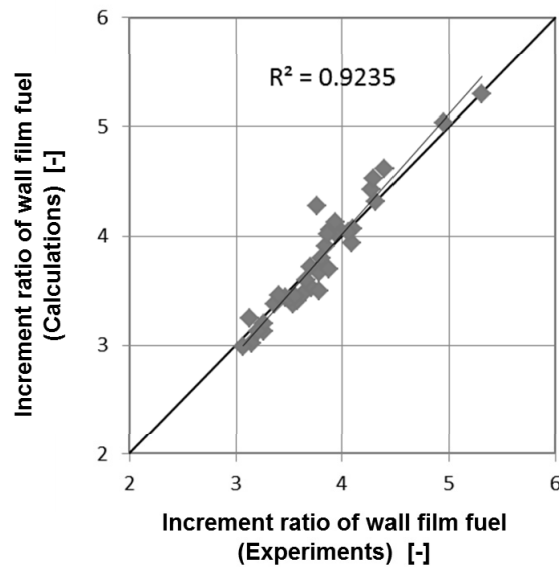


Figure 2-38 Correlation of increment ratios of wall film fuel between experimental and calculated values

上図より壁流増加率における実験値と計算値が良く一致していることが分かる。なお、Eq.(2.34)の解析解を求める際にすべての燃料で $mXYL$ の成分の残存率が時間に対して同じ傾きで直線的に減少することを仮定しているが、厳密にはこの傾向が外れる燃料もあるものと考えられる。しかしながら Fig.2-38 の結果からは Eq.(2.35)で示した b_i の値は少なくとも近似式として成立することを意味しており、壁流増加率におよぼす各成分の影響は b_i の値、すなわち Z_1 をパラメータとしてガソリン中の各成分のモルベースの蒸発速度比 a_i/a_1 の値で特徴付けられることが分かる。またその b_i の値の大きさが各成分における壁流のなりやすさ、すなわち運転性に与える影響の大きさを表わしていることになる。なお、Table 2-8 の b_i の値は 40℃条件での値を求めたものであるが、各成分の b_i の値が蒸発温度の変化でどのように変化するかを Eq.(2.35)を用いて考察することもできる。まず 40℃における $mXYL$ の a_1 の値を基準とし、蒸発温度を 0～100℃の間で変化させた時の各成分のモルベースの蒸発速度比 $a_i(@T^{\circ}C)/a_1(@40^{\circ}C)$ を Eq.(2.18)より求める。各成分、各温度に対して求めた a_i/a_1 を Eq.(2.35)に代入し、 Z_1 をそのまま 0.336 とすることで各温度、各成分における b_i の値を求めることができる。Fig.2-39 に結果を示す。

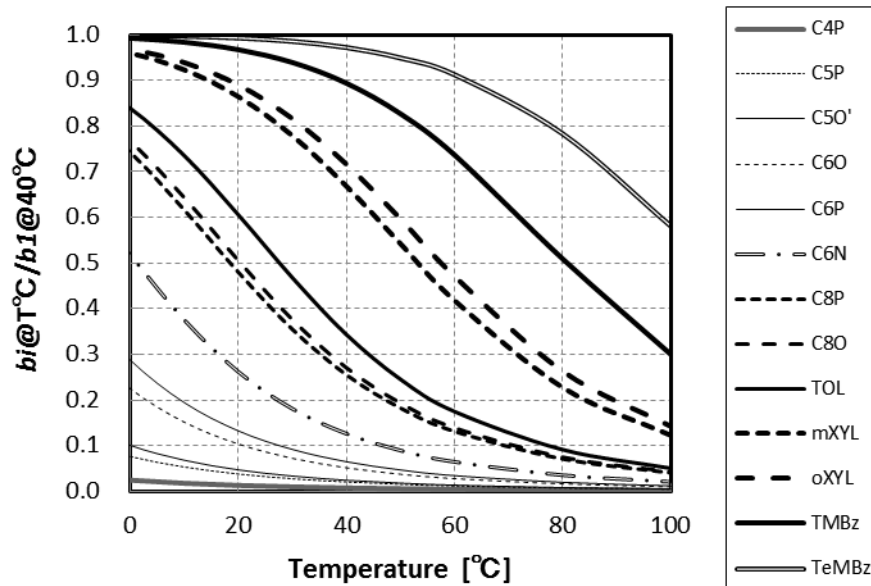


Figure 2-39 Correlation of increment ratios of wall film fuel between experimental and calculated values

上図における各成分、各温度における b_i の値は、壁流のなりやすさ、すなわち運転性に与える影響の大きさを表わしている。この図からは各成分の壁流のなりやすさは温度上昇に伴いいずれも低下傾向は持つものの、温度が b_i におよぼす影響度合は成分により異なることが分かる。例えば **TeMBz** のように最も重質な成分はその蒸発速度が遅いため b_i の値の温度変化による低下傾向が緩やかであり、暖機時の $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ 条件においても b_i の値は高い。このことは **TeMBz** が暖機後でも壁流として吸気ポート部に残りやすく、暖機時の運転性に影響する成分になることが推定される。また最も軽質な **C4P** や炭素数 5 の **C5P** や **C5O'** の成分は蒸発速度が速く、壁流中に含まれる割合が元々低いことから、温度による b_i の値の変化は小さい。一方、**mXYL**、**oXYL** の成分に注目すると 10°C から 80°C において b_i の値の変化が最も大きいことが分かる。このことは例えば中間的な蒸発特性を持つ成分である炭素数 6~8 を中心に構成されたガソリンおよび軽質な成分である炭素数 5 および重質な成分である炭素数 9, 10 を中心に構成されたガソリンを比較した場合、仮に 40°C での運転性が同等と評価されるガソリンであっても、前者のガソリンは油水温の温度上昇による運転性の改善効果が高いのに対して、後者のガソリンは温度上昇による改善効果が低いことが予想される。すなわち燃料組成が異なると温度上昇による運転性の改善効果も異なってくる可能性があることを示している。もちろん実際のエンジンでは燃料噴射制御による増量補正

を緻密に行っており、燃料組成の違いによる影響がそのまま表れるとは限らないが、ガソリンの蒸発を動的挙動として取り扱うことで運転性におよぼすガソリンの燃料組成の影響や温度条件の影響をあらかじめ理論的に推定できることが分かる。このように今後の燃料組成の変化やエンジン技術の変化においてエンジン内の蒸発現象にどのような影響があるかをあらかじめ推定する上で本章での方法が非常に有効であることが分かる。

以上、これまでの結果をまとめると、加速時の運転性は燃料組成、すなわちガソリン中の成分とその含有率で決まり、その各成分がおよぼす運転性への影響はモルベースの蒸発速度比 a_i/a_1 で決まることが分かった。またガソリンの蒸発特性の改善のためには高沸点成分の削減が有効であり、またその削減による運転性への改善効果は高沸点成分ほど効果が高いことも理論的に明らかになった。また油水温などを制御し、蒸発温度を上昇させることも蒸発特性の改善方法として効果が大きいことも示した。

2.5 まとめ

2章では混合気形成時の蒸発におよぼす燃料組成の影響を調べるために、13種類の炭化水素化合物(沸点範囲:0~200℃)を混合したモデルガソリンを用いて実験および数値シミュレーション計算による解析を行った。これにより得られた結果における全体のまとめは以下の通り。

- ✧ 多成分系であるガソリンの蒸発の動的挙動を表わすために、ガソリンの蒸発速度に着目し、気体分子運動論による平均分子速度を用いて、ガソリン中の各成分に対する蒸発速度式を導出した。さらにエンジン内の混合気組成を実験的に求め、導出した蒸発速度式を用いた混合気組成の計算結果と比較検討し、その蒸発速度式が妥当であることを確認した。
- ✧ これによりガソリンの蒸発では、ガソリン中の低沸点成分、すなわち蒸発速度の速い成分が先に蒸発し、時間とともにガソリン液体中の高沸点成分の濃度が高まることで高沸点成分の蒸発が進行していくことを示した。またこの蒸発挙動をとることで高沸点成分ほど蒸発が遅れ、壁流になりやすいことが分かった。
- ✧ 重要なエンジン性能の1つである運転性には吸気ポート部の壁流を介したガソリンの蒸発特性が大きく影響しており、加速時の運転性の悪化はガソリン噴射増量時に壁流量が増加することで、気筒内へのガソリン流入に応答遅れが生じるために起こる。この加速時の運転性におよぼす燃料組成の影響を調べるために、導出したガソリンの蒸発速度式を適用することで壁流量の時間変化をモデル化した。この構築したモデルを用いて壁流量の時間変化を計算し、得られた計算結果を既存文献における加速時の壁流量変化を計測した実験値と比較検討を行い、このモデルが妥当であることを確認した。
- ✧ これにより加速時の運転性の悪化は、壁流となったガソリンの気筒内流入の応答遅れによるものであり、蒸発速度の遅い高沸点成分が多く含まれるガソリンほど壁流量が多くなるために、運転性の悪化度合が大きくなるが分かった。また運転性におよぼす各成分の影響の大きさは各成分の飽和蒸気圧と分子量で求められるモルベースの蒸発速度で決まることを明らかにした。
- ✧ 以上のことから、ガソリンの蒸発特性の改善のためには高沸点成分の削減が有効であり、またその削減による効果は高沸点成分ほど高いことが分かった。また蒸発温度の上昇も運転性の改善方法として効果が大きいことを明らかにした。

第2章における使用記号 (Nomenclatures)

A : Surface area of liquid [m^2]

a : Coefficient factor [s^{-1}]

$a_i(T)$: Definition given by Eq.(2.12)

E_i : Evaporated fraction of i component [-]

$f_{T,comp}(t)$: Function of time for evaporated fraction rate [-] ;

Subscripts of $T,comp$ in $f_{T,comp}(t)$ are parameters;

T : Temperature of liquid; $comp$: initial composition of gasoline

LSN: Lambda Step Number

M_i : Molecular mass of i component [kg/mol]

M_{wf} : Amount of wall film fuel [kg]

M_{wf0} : Amount of wall film fuel at $t=0$ [kg]

m_0 : Fuel injection rate at $t=0$ [kg/s]

m_i : Mass of i component in gasoline [kg]

m_L : Liquid fuel rate from wall film fuel into cylinder [kg/s]

m_{total} : Mass of total components in gasoline [kg]

$m_{total(0)}$: Initial mass of total components in gasoline [kg]

m_v : Vapor fuel rate from wall film fuel into cylinder [kg/s]

m_{v0} : Vapor fuel rate from wall film fuel into cylinder at $t=0$ [kg/s]

N_i : Mole of i component in liquid [mol]

$N_{i(0)}$: Initial mole of i component in liquid [mol]

$P_i^s(T)$: Saturated vapor pressure of i component at temperature T [Pa]

R : Gas constant [$\text{m}^2\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$]

T : Temperature of liquid [K]

t_{evp} : Time for vaporizing all components in fuel [s]

$t_{evp(i)}$: Time for vaporizing i components, definition given by Eq.(2.23) [s]

x_i : Mole fraction of i component in liquid [-]

y_i : Mass fraction of i component in liquid [-]

$y_{i(0)}$: Initial mass fraction of i component in liquid [-]

Z_i : Remaining (non-evaporated) fraction of i component [-]

α : Factor [-]

β : Fraction of wall film fuel to injected fuel [-]

γ_i : Activity coefficient of i component [-]

ΔM_{wf} : Increment of wall film fuel [kg/s]

Δm_o : Increment of fuel injection rate [kg/s]

Δmv : Increment of vapor fuel rate from wall film fuel into cylinder [kg/s]

第3章

火炎伝播燃焼および NO_x、CO、HC 生成におよぼす燃料組成の影響

3.1 はじめに

SI エンジンでは、Fig.3-1 に示すようにガソリン蒸気と空気による混合気が火花点火で着火し、火炎伝播燃焼が発生するとともに窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) の排出ガスの生成・排出の一連の現象が起こる。

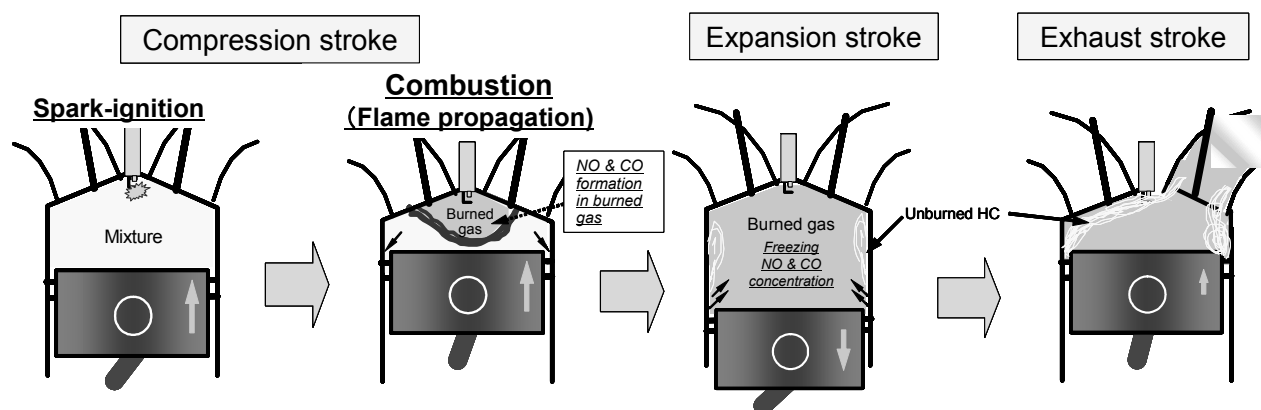


Figure 3-1 Schematic diagrams during engine combustion

SI エンジンのこれら各現象の概要については既に 1 章で述べたが、以下に本章における導入部として、改めてその概略を記載する。

SI エンジンでの燃焼は、圧縮行程の途中で、ストイキ条件の混合気を火花点火方式で強制着火することで起こる。火花点火で生じた小さな球状の火炎核は混合気中を伝播し、その火炎面積が拡大する。この火炎では通常 2000K 以上の高温の酸化反応が起きており、その反応帯の厚さは 0.1mm 程度と言われている。火炎は、気筒内の流れによる乱れの発生により乱流火炎に移行し、その火炎伝播速度も増大していく。

排出ガスのうち、CO および NO_x は、火炎伝播に伴う燃焼ガス中に生成する。CO は高温の燃焼ガス組成として平衡状態で存在している。また NO_x 生成は、燃焼ガス中の窒素と残存酸素との反応 (拡大ゼルドビッチ反応) により、サーマル NO と呼ばれる一酸化窒素 (NO) によるものである。燃焼ガス中のこれら CO と NO は、膨張行程における温度低下により反応

凍結を起こし、高濃度で排出される。一方、HC 生成では、燃料の一部がエンジン内のクレビスと呼ばれる気筒内の狭い間隙あるいは潤滑油に溶解込むことでエンジン燃焼を回避し、排出 HC の元になる未燃燃料が生じる。この未燃燃料がその後の膨張・排気行程で燃焼ガスと混合することで部分酸化を受けながら排出されたものが排出 HC となる。

Fig.3-2 にエンジン燃焼におけるこれらの現象について、ここまでで説明した機構の概略を示す。(Fig.1-7 の再掲)

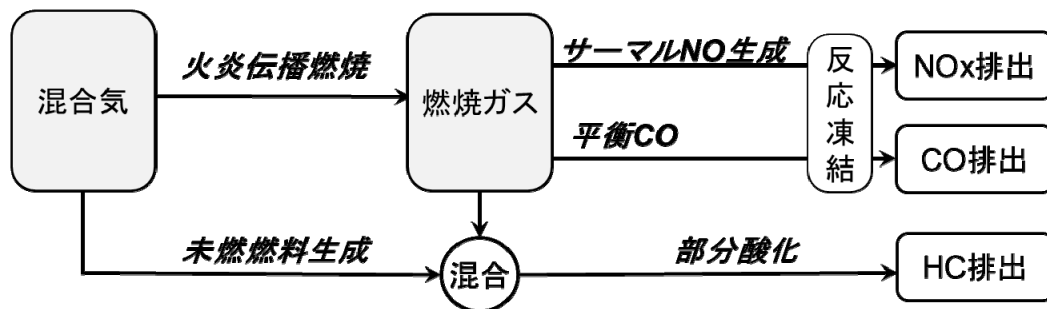


Figure 3-2 Schematic mechanism of NOx, CO, and HC emissions during engine combustion

排出ガス生成は、上図に示したように火炎伝播燃焼とも関係しており、本章では、SI エンジンにおける火炎伝播燃焼、NOx 生成、CO 生成、HC 生成の 4 つの現象について、総合的に調べることにする。またこれらの現象について、既存の知見を整理し、これを参考にした上で、本章における各現象の研究上の課題とその解析方法についてまとめる。

(1) 火炎伝播燃焼

1 章の Fig.1-6 に示したように燃料の違いによりエンジン燃焼での 1 エンジンサイクル中の熱発生率履歴が異なることが知られている。この熱発生率履歴の違いは燃料組成の違いにより生じる火炎伝播速度の違いにより生じるものと考えられる。一般にエンジン内のように空間が閉じた系での層流火炎伝播速度 S_F は、以下の式で表すことができる。

$$S_F = \frac{\rho_b}{\rho_u} S_L \quad (3.1)$$

ここで ρ_u は火炎面前の未燃の混合気密度、 ρ_b は火炎面後の燃焼ガス密度、 S_L は層流燃焼速度（静止した未燃ガス中への火炎伝播速度と定義される速度）であり、層流火炎伝播速度は、 ρ_b/ρ_u で表される燃焼前後の熱膨張と層流燃焼速度の影響を受けることを意味している。燃焼後の熱膨張は燃料の熱力学物性で計算できる理論燃焼温度と関連する。

(理論燃焼温度の説明は Appendix C 参照) また、層流燃焼速度もストイキ条件であれば燃料組成により決まる。

Fig.3-3 に、各炭化水素化合物の層流燃焼速度と理論燃焼温度との関係を示す。この図より層流燃焼速度と理論燃焼温度の間の相関が低く、両者は独立した物性値になっていることが分かる。

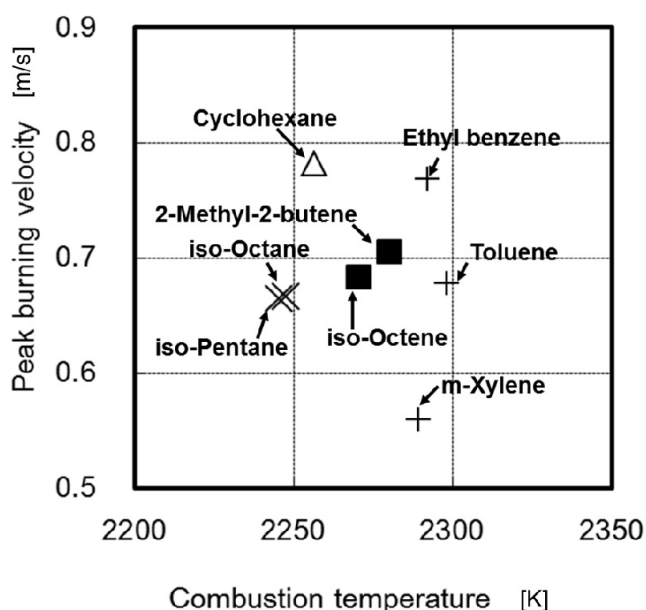


Figure 3-3 Correlation between laminar burning velocities reported ²⁴⁾ and theoretical combustion temperatures in Appendix C table C1

上図で、例えば同じ炭素数 8 の芳香族化合物である Ethyl-benzene と m-Xylene を比較すると、理論燃焼温度はほぼ同一であるものの、層流燃焼速度は大きく異なることが分かる。層流燃焼速度は火炎中における酸化速度や拡散速度が影響することから、燃料の化学構造の違いによる影響が強く表れるものと考えられる。以上のことから、火炎伝播速度に影響するガソリンの特性として層流燃焼速度と理論燃焼温度を選び、エンジン実験(燃焼解析)で求めた熱発生率履歴の違いを火炎伝播速度の指標として、これら 2 つのガソリンの特性との関係について調べることとする。

(2)NO_x 生成

燃料組成の違いはエンジンからの NO_x 排出濃度に影響することが知られており、例えば芳香族系成分を多く含むガソリンの NO_x 排出濃度は高くなる。NO_x 生成は Fig.3-2 に示したように主に燃焼ガス中の窒素と残存酸素との反応で生じるサーマル NO によるもの

であり、芳香族化合物のように理論燃焼温度が高い化合物は、エンジン内の燃焼ガス温度も高くなることから、それに応じて NO 排出濃度が高くなると考えられている。また火炎伝播速度が速いガソリンにおいても、熱発生率が早まることでサーマル NO を増加させる効果を持つ。これはピストンの上下動があるエンジン内の NO 生成では、最大筒内圧力に達する前に燃焼した燃焼ガスが断熱圧縮で高温化することで、燃焼ガス中の NO 生成量の増加するためである。つまり火炎伝播速度の違いは NO 生成に対して熱発生率履歴の変化を介した間接的な影響をもたらす。これらの NO 生成への直接的および間接的におよぼす燃料組成の影響を調べるために、エンジン内の NO 生成については既存の知見を参考とし、燃焼ガス中の燃焼ガス温度の違いを考慮した NO 生成モデルを構築し、この NO 生成モデルにより燃料組成の影響を調べることにする。

(3)CO 生成

一般に芳香族化合物を多く含むエンジンアウトの CO 排出濃度は高くなる。これは芳香族化合物の炭素含有率が高いことで、燃料全体の炭素含有率が高くなることによる。つまり、燃料中に含まれる炭素割合が高くなることで燃焼ガス中に含まれる炭素割合も高くなり、その影響が CO 濃度として表れていると考えられる。この燃料の炭素含有率を表わす指標として、燃料中の水素と炭素の元素比、H/C 比を用いている。例えば Toluene は分子内に炭素 7 個、水素 8 個であることから H/C 比は 8/7、つまり 1.143 と表わされる。同様に iso-Octane の H/C 比は 18/8=2.25 となる。ストイキ条件でガソリンがすべて H₂O と CO₂ に完全燃焼したとすると燃焼ガス(乾きガス:水蒸気を除去した燃焼ガス)中の CO₂ のモル分率は以下の式で表される。(完全燃焼式の説明は Appendix C を参照)

$$x_{co_2} = \frac{n}{n + 3.773 \times (n + 0.25m - 0.5\ell)} \quad (3.2)$$

$$= \frac{1}{4.773 + 0.9433 \times (m/n) - 1.887 \times (\ell/n)}$$

ここで x_{co_2} は完全燃焼した燃焼ガス(水蒸気を除外した乾きガス)中の CO₂ のモル分率を示し n, m, ℓ は平均ガソリン分子式におけるそれぞれ炭素数、水素数、酸素数を示している。Eq.(3.2)中の m/n が H/C 比に相当する。含酸素化合物が含まれない場合を考え、 ℓ/n を省略し、 x_{co_2} を燃焼ガス(乾きガス)中の炭素分率 x_c を表わす値とすると、H/C 比との関係は Fig.3-4 に示す通りになる。

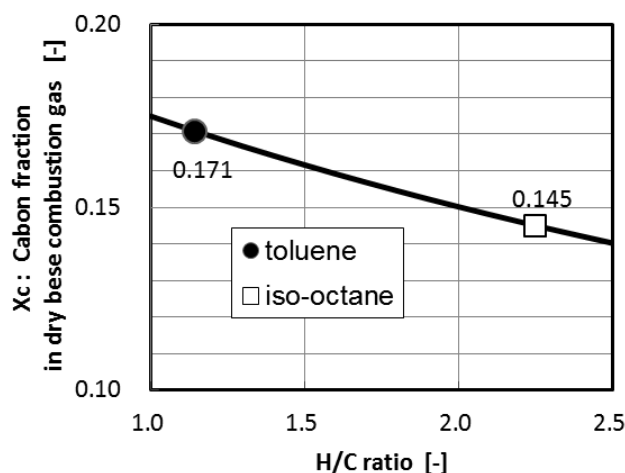


Figure 3-4 Effect of H/C ratios on carbon fraction in drybase combustion gas

上図より H/C 比の増加で乾き燃焼ガス中の x_c は低下し、iso-Octane および Toluene の場合で x_c は、それぞれ 14.5%、17.1%となる。つまり Toluene の燃焼ガス(乾きガス)中に含まれる炭素濃度は iso-Octane の 1.18 倍になることが分かる。このことはストイキ条件で燃焼させた時に分子中に炭素を含む CO および HC への転換率が燃料によらず同じであっても、炭素含有率の違い、つまり H/C 比の違いが CO や HC の濃度に影響することを意味する。このため CO 排出濃度と HC 排出濃度に対しては、ガソリンの H/C 比の違いを考慮して、元々の燃料に含まれる炭素含有率の違いによる影響を調べる必要がある。CO 生成は燃焼ガスの平衡状態にある CO が反応凍結により生成・排出されることから、エンジン実験により H/C 比の影響を最初に調べ、その上でガソリンの他の特性による影響の有無を調べることにする。

(3)HC 生成

HC 生成についても CO 生成と同様、ガソリンの H/C 比による影響が考えられることから、最初にその影響を調べ、その上で他の特性の影響を調べる。その際に HC 生成における前半の現象、すなわち未燃燃料の生成量におよぼす燃料組成の影響、および後半の現象である未燃燃料の酸化過程での燃料組成の影響について調べる。未燃燃料の発生においては、主燃焼の終了時が遅くなるほど未燃燃料の量が減少することから、火炎伝播速度が遅い燃料ほど生成する未燃燃料の量が少なくなると考えられる。一方、後半の現象では、未燃燃料が燃焼ガスと混合することで酸化するため、酸化速度の影響、すなわち

燃焼ガス温度、残存酸素濃度および燃料組成の違いによる酸化速度に影響を受けるものと考えられる。以上のことから、HC 生成においてはガソリンの H/C 比の影響、火炎伝播速度におよぼす理論燃焼温度および層流燃焼速度の影響、さらには反応速度論における燃料の酸化速度の違いが影響すると考えられる。これらの影響を明らかにするために、エンジン実験で HC 排出を計測し、火炎伝播速度との関係を調べるとともに、HC 生成における酸化反応の挙動をモデル化し、反応速度論に基づいた数値計算により燃料の酸化速度の違いによる影響を調べることとする。

本章の構成として、3.2 項でエンジン実験における排出ガス計測および燃焼解析の方法について説明する。3.3 項では各現象を個別に解析するに先立ち、同一条件でのエンジン実験による計測値を一覧表にまとめるとともに、燃料組成の違いによる各排出ガスの変化率を比較し、燃料組成の影響についての全体的な傾向を述べる。3.4 項では、エンジン実験の熱発生率履歴の結果を元に、火炎伝播速度に関わる燃料組成の影響について述べる。3.5 項および 3.6 項では、NOx 生成・排出におよぼす燃料組成の影響について述べる。このうち 3.5 項では、NOx 生成がサーマル NO による生成として NO 生成モデルを構築し、このモデルを用いた解析結果について述べる。また 3.6 項では、エンジン実験での NO 排出計測の結果より、燃料の特性による排出量への影響について、統計解析を用いて調べた結果を述べる。3.7 項では、CO 排出におよぼす燃料組成の影響について述べる。3.8 項および 3.9 項では、HC 生成・排出におよぼす燃料組成の影響を述べる。このうち 3.8 項では、エンジン実験による HC 排出量および排出 HC 組成の計測結果により、ガソリンのどの特性が HC 排出量に影響するかを統計解析により調べた結果を述べる。また 3.9 項では、燃焼ガスと未燃燃料の混合による酸化反応による HC 生成について、混合槽モデルを用いた反応速度論に基づいた数値計算を適用し、HC 生成における酸化反応の挙動を調べることを試みており、この計算および実験結果について述べる。最後に 3.10 項で火炎伝播速度および NOx 生成、CO 生成、HC 生成におよぼす燃料組成の影響について、まとめを行う。

3.2 エンジン実験

3.2.1 試験燃料

試験燃料は、実験結果と燃料組成との関係を明確にするために、試薬ベースの化合物を混合したモデルガソリンを用いた。混合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タイプ別、炭素数別に 11 種類の炭化水素化合物を選んだ。また含酸素化合物としてエーテル化合物の Methyl tert Butyl Ether (MTBE)^{注1)}を選んだ。この中で 2-methyl butane、2-methyl pentane、2,2,4-tri-methyl pentane (iso-octane)、toluene、m-xylene は市場ガソリン中の主要化合物である。一方、di-isobutylene については通常ガソリンにはほとんど含まれないが、オレフィン系炭化水素化合物の特性を調べることを目的に混合用化合物として加えた。

Table 3-1 に用いた化合物(試薬ベース:いずれも 95 体積%以上の純度)を示す。また、Fig.3-5 に化合物の構造を示す。

Table 3-1 Model fuel components

| Symbol | Chemical Name | molecular formula | molecular weight | boiling point °C | Comment |
|--------|--|-------------------|------------------|------------------|-------------|
| C5P | 2-methylbutane | C5H12 | 72.2 | 28 | C5/parafine |
| C6P | 2-methylpentane | C6H14 | 86.2 | 60 | C6/parafine |
| C8P | 2,2,4-trimethylpentane | C8H18 | 114.2 | 99 | C8/parafine |
| C5O | 2-methyl-2-butene | C5H10 | 70.1 | 20 | C5/olefine |
| C6O | 4-methyl-1-pentene | C6H12 | 84.2 | 54 | C6/olefine |
| C8O | di-isobutene (mixture) 2,2,4-trimethyl-1-pentene (78) 2,4,4-trimethyl-2-pentene (22) | C8H16 | 112.2 | 101 | C8/olefine |
| C6N | cyclohexane: | C6H12 | 84.2 | 81 | C6/cyclic |
| C7A | toluene | C7H8 | 92.1 | 111 | C7/aromatic |
| C8AX | m-xylene | C8H10 | 106.2 | 139 | C8/aromatic |
| C8AE | ethylbenzene | C8H10 | 106.2 | 136 | C8/aromatic |
| MTBE | methyl tert-butyl ether | C5H12O | 88.2 | 55 | MTBE/ester |

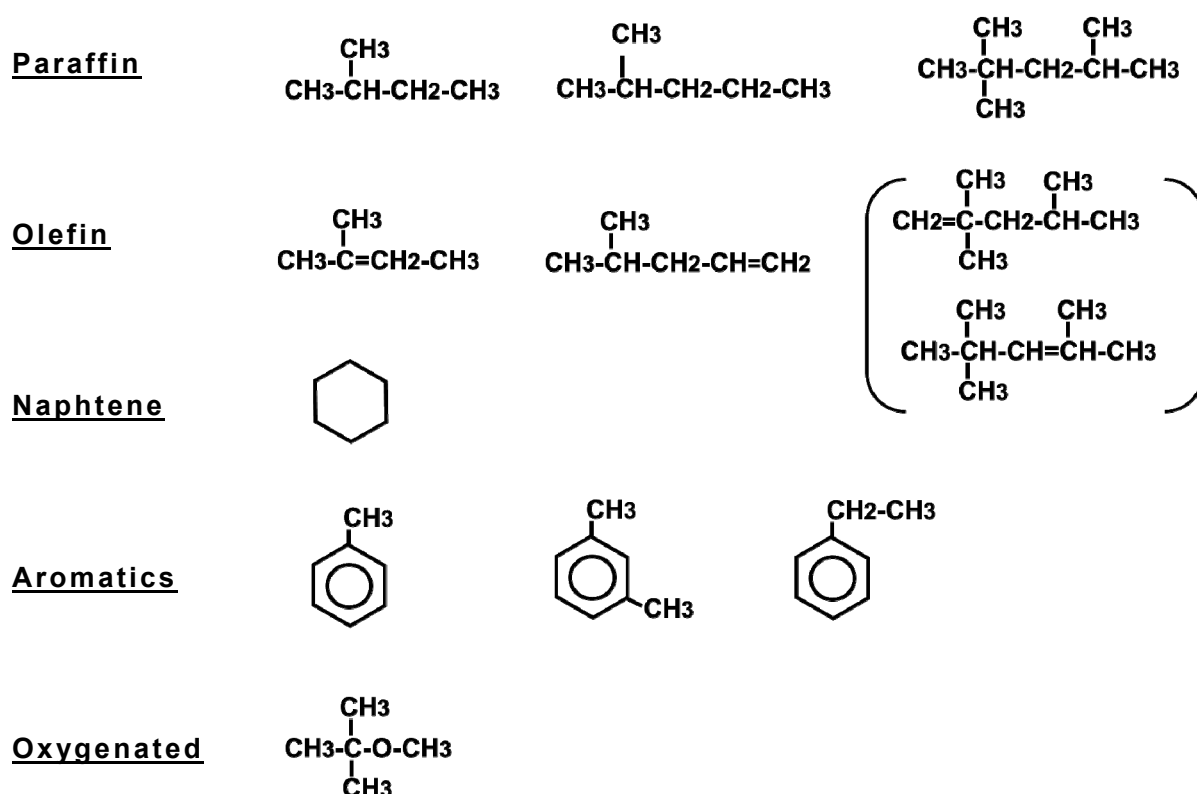


Figure 3-5 Chemical structure of components for model fuels

Fig.3-5 より、同じ炭素数のパラフィン系とオレフィン系の炭化水素化合物を比較すると、分岐位置の化学構造が類似しており、二重結合の有無の影響が比較できることが分かる。

Table 3-2 に試験に用いたモデルガソリンの燃料組成(成分とその体積%)およびその熱力学特性の値を示す。試験燃料は iso-Octane を 50 体積%、Toluene を 25 体積%、その他化合物を 25 体積%の 3 種類を混合して作った燃料 11 種類に加え、そのベース燃料 (iso-Octane:Toluene=2:1(体積ベース))、ならびにパラフィン、オレフィン、芳香族の各タイプの代表化合物として単体利用による iso-Octane、Toluene、Diisobutylene(ジイソブチレン、C₈O)の炭化水素化合物 3 種類、計 15 種類のモデルガソリンを用いた。なお各燃料の熱力学物性(生成エンタルピ等)の値および理論燃焼温度の計算方法については Appendix C に示した。

注 1) MTBE 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日本では使用されていない。(海外では使用している国もある)

Table 3-2 Specification of model fuels for tests

| NO | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Symbol | ISO | TOL | DIISO | 25%C5P | 25%C6P | 25%C8P | 25%C5O | 25%C6O |
| iso-Octane | 100 | - | - | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Toluene | - | 100 | - | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| di-Isobutane | - | - | 100 | - | - | - | - | - |
| 25%blend component | | | | C5P | C6P | C8P | C5O | C6O |
| Av.molcula weight | 114.2 | 92.1 | 112.2 | 95.3 | 99.8 | 106.7 | 94.1 | 99.1 |
| Average molcula | C | 8.00 | 7.00 | 8.00 | 6.83 | 7.16 | 6.78 | 7.14 |
| | H | 18.00 | 8.00 | 16.00 | 13.17 | 13.74 | 14.60 | 13.20 |
| | O | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H/C ratio (mole) | 2.250 | 1.143 | 2.000 | 1.928 | 1.919 | 1.906 | 1.848 | 1.848 |
| Air/Fuel ratio (mass) | 16.13 | 14.50 | 15.78 | 15.68 | 15.67 | 15.65 | 15.57 | 15.57 |
| Net heat value (kJ/kmol) | 5100 | 3772 | 4973 | 4162 | 4354 | 4649 | 4098 | 4317 |
| Combustion temperature (K) | 2389 | 2500 | 2436 | 2418 | 2419 | 2419 | 2433 | 2433 |

| NO | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|----------------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|-------|
| Symbol | 25%C8O | 25%C6N | 25%C7A | 25%C8Ax | 25%C8Ae | 25%MTBE | Base |
| iso-Octane | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 67 |
| Toluene | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 33 |
| di-Isobutane | - | - | - | - | - | - | - |
| 25%blend component | C8O | C6N | C7A | C8Ax | C8Ae | MTBE | - |
| Av.molcula weight | 106.4 | 98.5 | 100.8 | 105.0 | 105.0 | 100.0 | 104.6 |
| Average molcula | C | 7.66 | 7.09 | 7.39 | 7.68 | 6.84 | 7.56 |
| | H | 14.18 | 13.15 | 11.93 | 12.64 | 13.18 | 13.64 |
| | O | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.28 | 0.00 |
| H/C ratio (mole) | 1.851 | 1.854 | 1.614 | 1.645 | 1.645 | 1.926 | 1.804 |
| Air/Fuel ratio (mass) | 15.57 | 15.58 | 15.23 | 15.27 | 15.27 | 14.82 | 15.50 |
| Net heat value (kJ/kmol) | 4625 | 4271 | 4294 | 4481 | 4485 | 4132 | 4522 |
| Combustion temperature (K) | 2429 | 2423 | 2447 | 2442 | 2444 | 2419 | 2428 |

3.2.2 試験エンジン

試験エンジンは2L、4気筒の市販エンジンで、ストイキ制御のマルチポートインジェクション(MPI)方式である。Table 3-3 にエンジンの諸元を示す。

Table 3-3 Specification of gasoline engine for tests

| Item | unit | |
|---------------------|------|-------|
| Displacement | L | 1.998 |
| Cylinder number | | 4 |
| Bore | mm | 86 |
| Stroke | mm | 86 |
| Compression ratio | | 10.1 |
| Fuel injection type | | MPI |

実験時の空燃比や点火時期の設定は、基本的に車載のエンジン制御のままとした。ただし、ガソリンの噴射量や点火時期を外部より任意に設定できる制御装置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も行った。

3.2.3 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た。すべての試験は、温度:20℃、圧力:101.3kPa(1気圧)、湿度0%一定に制御した大気条件、かつエンジンが十分暖機された条件で実施した。またエンジンの吸気圧、吸入空気量を計測するとともに、排出ガスを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: Total hydrocarbon)、NOx について乾きガスベース(排出ガス中の水分除去後の値)での濃度を計測した。また、空燃比(A/F)センサーによる空燃比、および O₂ 濃度も、参考値として計測した。なお、空気過剰率(以下、 λ)は、各排出ガス濃度(CO₂、CO、THC、NOx)と燃料の H/C 比を用いたカーボンバランス法による計算値を用いた。また、排出 HC 組成の分析については、排出ガス分析用ラインの切り替え操作を行い、乾きガスでの排出ガスをデドラーバッグにサンプリングし、ガスクロマトグラフィを組み合わせた HC 組成分析システムによりこのサンプリングガスの定量分析を行った。

エンジン運転条件については、車両における通常走行時の運転領域となる低中回転・低中負荷領域の条件(トルク条件で 10Nm~70Nm、回転数は 1500~3500rpm)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、ピエゾ型圧力センサーを内蔵した点火プラグを第1気筒に装着し、気筒内圧力の計測による燃焼解析を行い、熱発生率、燃焼期間などを計算で求めた。燃焼解析では、計算で得られた熱発生率を積算して総発熱量を計算し、その総発熱量の10%、50%、90%に相当する発熱量のクランク角度時期をそれぞれ10%燃焼点、50%燃焼点、90%燃焼点とした。また、着火点から10%燃焼点までの期間(クランク角度)を10%燃焼期間とし、同様に着火点から50%燃焼点、90%燃焼点までの期間をそれぞれ50%燃焼期間、90%燃焼期間とした。Fig.3-6に10%燃焼点、50%燃焼点、90%燃焼点を例示する。

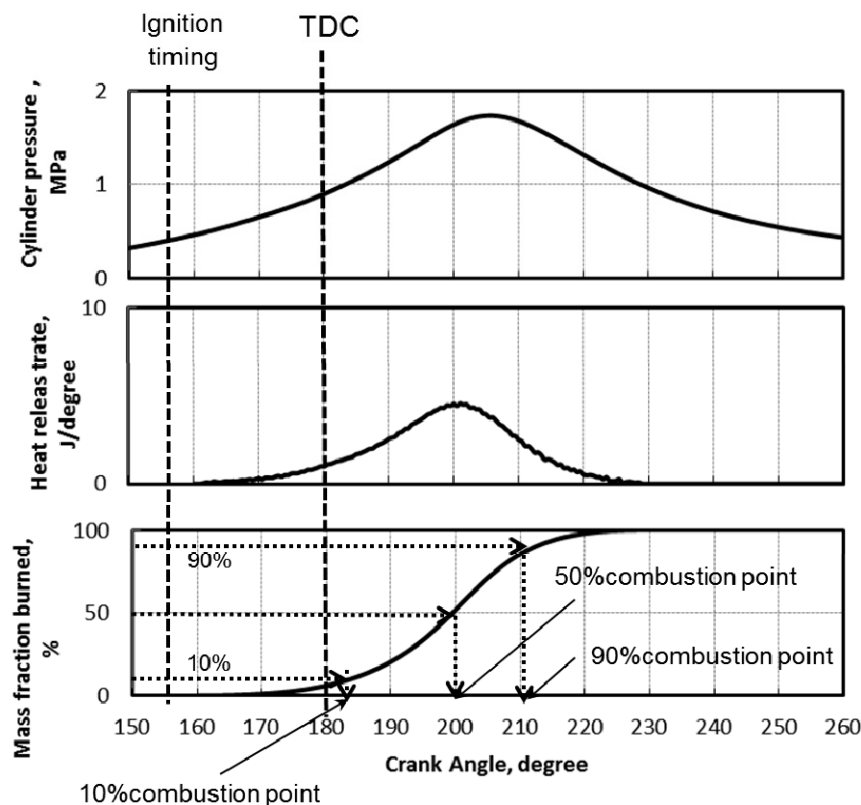


Figure 3-6 Combustion analysis and 10%/50%/90% Combustion points

また排気温度は第1気筒の排気ポート部の排気弁近傍での温度を用いた。Fig.3-7にエンジン試験システムの概要を示す。

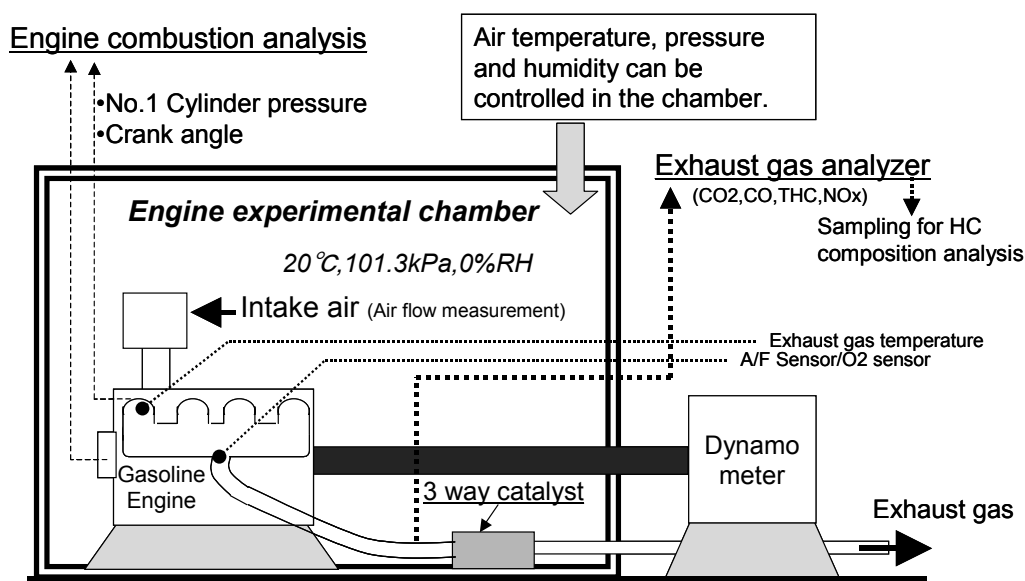


Figure 3-7 Schematic diagrams for engine experimental system

3.2.4 燃料の H/C 比を考慮した排出ガス指標の設定

3.1 項で述べたように CO および HC の排出濃度はガソリンの H/C 比の違いによる影響を受ける。このため、本章では H/C 比の違いによる排出濃度への影響を除くことを目的に新たな指標として以下の CO 排出率と THC 排出率を定義した。

$$\text{CO 排出率 (\%)} = \text{CO 濃度} / (\text{CO 濃度} + \text{CO}_2 \text{ 濃度} + \text{THC 濃度}) * 100 \quad (3.3)$$

$$\text{THC 排出率 (\%)} = \text{THC 濃度} / (\text{CO 濃度} + \text{CO}_2 \text{ 濃度} + \text{THC 濃度}) * 100 \quad (3.4)$$

この CO および THC 排出率はガソリン中の含まれる炭素が CO および HC に転換した割合 (%)を示す値である。すなわち CO 排出率と THC 排出率は H/C 比の影響を除いた CO 排出および HC 排出の指標であり、H/C 比以外の特性による影響を調べる場合はこの排出率を用いている。

3.3 実験結果 (1500rpm・60Nm・ストイキ制御の同一条件での比較)

最初に火炎伝播速度および NOx 生成、CO 生成、HC 生成におよぼす燃料組成の影響の全体的な傾向をつかむために、1500rpm・60Nm・ストイキ制御の条件 (点火時期：156CAdeg.(ATDC))における 15 種類のモデルガソリンを用いたエンジン実験の結果を示す。Table 3-4 は火炎伝播速度 (指標値として 0-50%燃焼期間を用いた)、および排出ガス計測 (NOx、CO、THC、CO₂ の各濃度および CO 排出率、THC 排出率)の結果を一覧表にまとめたものである。また表中には各計測値の平均に対する増減率の最大最小差の値 (%)を燃料組成の影響の度合 (impact)として示した。この値を比較することで本実験の試験燃料における各現象、すなわち火炎伝播速度および NOx 生成、CO 生成、HC 生成への燃料組成の影響の大きさを比較した。

Table 3-4 Measurements of combustion durations and emissions for model fuels

| Mesurnent Fuel | 0-50% combustion duration [CA degree] | NOx concentration [ppm] | CO concentration [%] | THC concentration [ppm] | CO2 concentration [%] | Normalized CO emission [%] | Normalized THC emission [%] |
|-----------------------|--|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| ISO | 38.3 | 2206 | 0.763 | 3165 | 13.29 | 5.31 | 2.20 |
| TOL | 34.5 | 3303 | 0.953 | 3715 | 15.59 | 5.63 | 2.20 |
| DIISO | 36.3 | 2721 | 0.825 | 2867 | 13.77 | 5.54 | 1.93 |
| 25%C5P | 37.8 | 2498 | 0.789 | 3220 | 13.88 | 5.26 | 2.15 |
| 25%C6P | 36.2 | 2556 | 0.765 | 3209 | 13.86 | 5.12 | 2.15 |
| 25%C8P | 38.2 | 2392 | 0.876 | 3317 | 13.90 | 5.80 | 2.20 |
| 25%C5O | 37.2 | 2639 | 0.789 | 3336 | 14.09 | 5.18 | 2.19 |
| 25%C6O | 35.9 | 2735 | 0.804 | 3242 | 13.97 | 5.32 | 2.15 |
| 25%C8O | 38.1 | 2536 | 0.890 | 3274 | 13.94 | 5.87 | 2.16 |
| 25%C6N | 36.8 | 2707 | 0.759 | 3233 | 14.08 | 5.01 | 2.13 |
| 25%C7A | 37.1 | 2740 | 0.834 | 3543 | 14.50 | 5.32 | 2.26 |
| 25%C8Ax | 38.6 | 2588 | 0.837 | 3543 | 14.45 | 5.35 | 2.27 |
| 25%C8Ae | 37.1 | 2763 | 0.876 | 3418 | 14.44 | 5.59 | 2.18 |
| 25%MTBE | 40.9 | 2404 | 0.905 | 3126 | 13.97 | 5.96 | 2.06 |
| Base | 37.3 | 2501 | 0.862 | 3407 | 14.10 | 5.63 | 2.23 |
| Average | 37.4 | 2619 | 0.835 | 3308 | 14.12 | 5.46 | 2.16 |
| Max. | 40.9 | 3303 | 0.953 | 3715 | 15.59 | 5.96 | 2.27 |
| Min. | 34.5 | 2206 | 0.759 | 2867 | 13.29 | 5.01 | 1.93 |
| Δ:Max-Min. | 6.4 | 1097 | 0.194 | 848 | 2.30 | 0.95 | 0.34 |
| Impact (Δ/Average) | 17% | 42% | 23% | 26% | 16% | 17% | 16% |

上記の CO₂ 濃度に着目するとその最大値は Toluene の 15.59%、最小値が iso-Octane の 13.29%であり、Toluene/iso-Octane 比は 1.17 となる。この値は、3.1 項で述べた完全燃焼時の CO₂ 濃度 (Eq.(3.2)による計算値)での Toluene/iso-Octane 比 1.18 とほぼ一致することが分かる。このことは燃料の違いによる CO₂ 濃度の違いは燃料の特性として H/C 比の違いによることが分かる。したがって残りの CO₂ 以外の炭素分である CO および HC も同程度の H/C 比の燃料組成の影響があると考えられる。

Table 3-4 により火炎伝播速度、NO_x 濃度、CO 濃度、THC 濃度の計測値からの燃料組成の影響の大きさを比較すると NO_x 濃度が 42%と最も高く、THC 濃度の 26%、CO 濃度の 23%、火炎伝播速度の 17%の順となっている。また H/C 比の影響を除いた指標である THC 排出率と CO 排出率について、それらの排出率における燃料組成の影響の大きさは、それぞれ 17%と 16%となる。このことは HC 排出と CO 排出については H/C 比の影響以外にも燃料の何らかの特性が影響している可能性があり、この影響についての解析が必要となる。

これ以降において、火炎伝播速度および NO_x 生成、CO 生成、HC 生成におよぼす燃料組成の影響を個別に解析し、それらの結果を述べる。

3.4 火炎伝播燃焼におよぼす燃料組成の影響

Fig.3-8 に、1500rpm・60Nm・ストイキ制御でのエンジン実験で、15 種のモデルガソリンの燃焼解析による熱発生率の結果として、10%燃焼点、50%燃焼点、90%燃焼点およびその 10-50%燃焼期間と 50-90%燃焼期間を示す。なお点火時期は 156CAdeg. (ATDC)である。

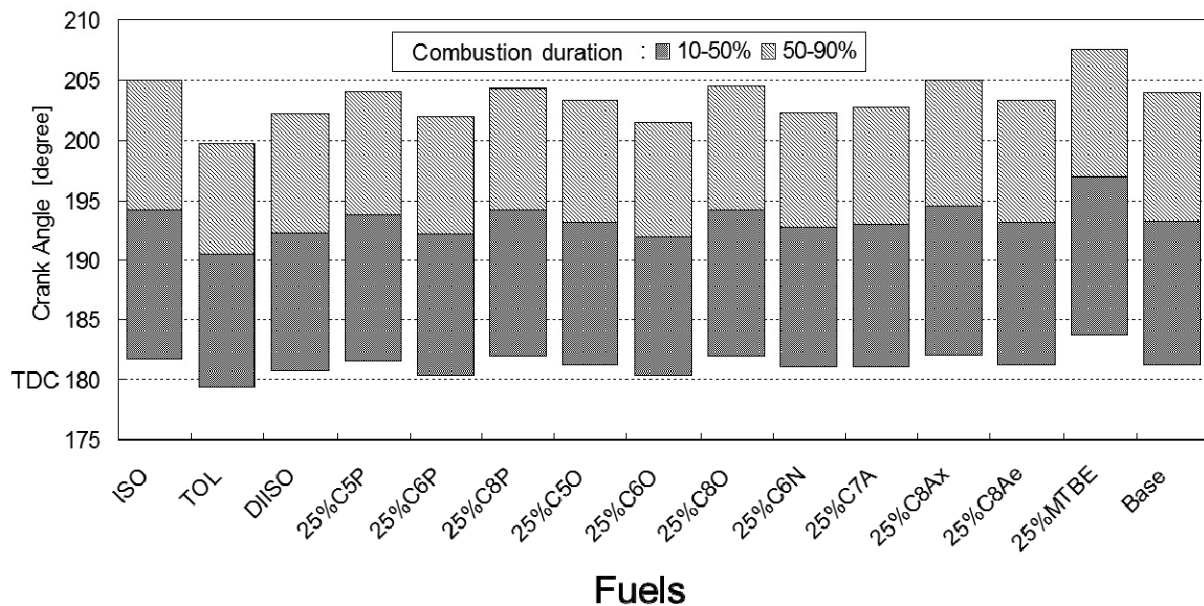


Figure 3-8 Effects of fuels on combustion duration

試験燃料の 0-50%燃焼期間を比較すると、最大で 40.9[CAdeg.]、最小で 34.5[CAdeg.]である。いずれの試験燃料においても 0-10%燃焼期間までの期間が 0-90%燃焼期間に対して約 53%となり、熱発生が立ち上がるまでの時間が長いことが分かる。また上図より、各燃料の 10%燃焼点のクランク角度の序列は、50%燃焼点、および 90%燃焼点での序列と同じであることが分かる。Fig.3-9 は Iso-Octane と Toluene での燃焼時期の比較を行ったものであり、ほぼ直線関係があることが分かる。このことは、燃料の違いによる火炎伝播速度の差異は全燃焼期間を通じてほぼ一定の比率で影響しているものと考えられる。このことから Eq.(3.1)で示す層流火炎伝播速度の関係は乱流燃焼に移行後も同様に成立しているものと考えられる。

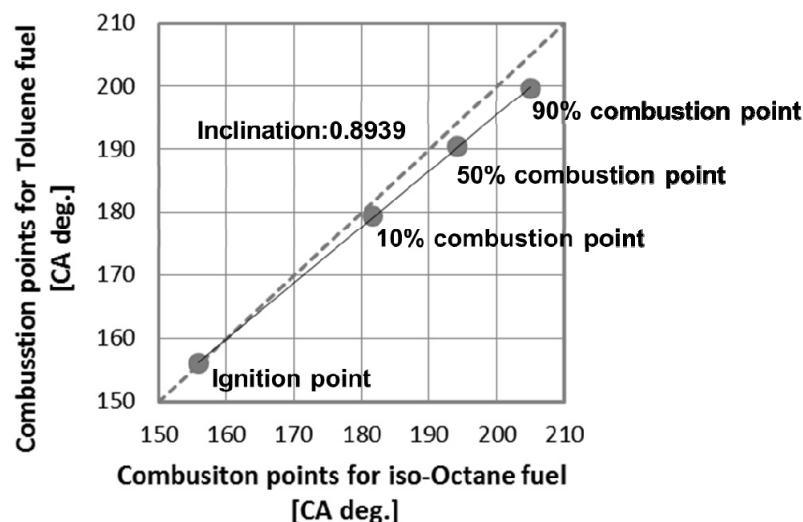


Figure 3-9 Correlation between combustion points of iso-Octane fuel and Toluene fuel

なおパラフィン系、オレフィン系、芳香族系の組成タイプの中ではオレフィン系の燃焼速度が速いと言われているが、今回の試験燃料からは、これらタイプ別に特定の傾向は認められなかった。一方、パラフィン・オレフィン系において、炭素数 5 の化合物の火炎伝播速度が速い傾向が認められた。明確な理由は不明であるが、既存文献における反応速度論に基づいた素反応数値計算からの解析²⁴⁾によれば、層流燃焼速度は化合物の化学構造と関係しており、火炎帯での中間生成物として水素ラジカル $H\cdot$ などの活性の高いラジカルが多く生成し、逆にメチルラジカル $CH_3\cdot$ などの安定なラジカルの生成が少ない反応機構を持つ化合物ほど層流燃焼速度が速くなることが指摘されており、このような化学構造に起因した影響が考えられる。

3.1 項で火炎伝播速度におよぼすガソリンの特性として層流燃焼速度および理論燃焼温度の 2 つの特性を挙げたが、ここでは火炎伝播速度の指標として 50%燃焼点を用いて、重回帰分析により層流燃焼速度および理論燃焼温度の影響を整理することとした。なお各燃料の層流燃焼速度は、Table 3-5 に示したガソリンの燃料成分(化合物単体)の層流燃焼速度の値を用いて、各成分の体積混合率で按分して求めた。各成分の層流燃焼速度は、文献²⁴⁾の最大層流燃焼速度の値であり、C6PとC6Oについてはこの文献で計測データが存在しないことから、この成分を含むガソリンは除外して解析することとした。

Table 3-5 Peak burning velocities for model fuel components

| Symbol | Peak burning velocity, m/s | Symbol | Peak burning velocity, m/s |
|--------|----------------------------|--------|----------------------------|
| C5P | 0.664 | C6N | 0.782 |
| C6P | - | C7A | 0.678 |
| C8P | 0.666 | C8AX | 0.56 |
| C5O | 0.705 | C8AE | 0.768 |
| C6O | - | MTBE | 0.693 |
| C8O | 0.683 | | |

重回帰分析は 50%燃焼点を従属変数とし、層流燃焼速度と理論燃焼温度を独立変数として行った。得られた回帰式を以下に示す。

50%CP(Combustion Point) [CA degree]

= -0.0365*Combustion Temperature [K]

-32.251*Burning Velocity [m/s] + 304.058 (3.5)

また Fig.3-10 に実験値と回帰式による計算値との相関を示す。

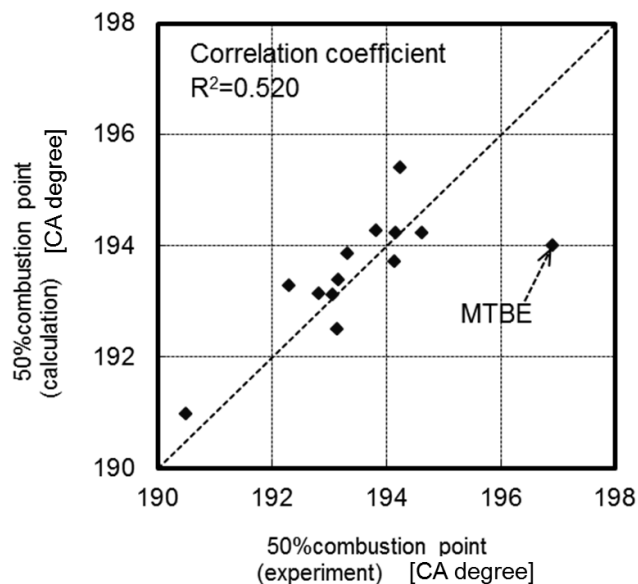


Figure 3-10 Correlation between 50%combustion point of experiment and calculation

Fig.3-10 における実験値と回帰式による計算値の相関係数は $R^2=0.520$ で、相関はあまり高くない結果となった。相関を個別に見ると図中の **MTBE25%混合燃料**の点のみが大きく外れており、この点が存在することで全体の相関性を悪くしていることがうかがえる。**MTBE** は化学構造から考察すると酸化反応の分解物としてメチルラジカルを多量に発生し、按分で考慮した以上に層流燃焼速度を遅くする効果があることが考えられる。この **MTBE25%混合燃料**を除くと、実験値と回帰式による計算値との相関係数は $R^2=0.77$ になり、比較的良い相関が認められる。このことから火炎伝播速度におよぼすガソリンの特性は層流燃焼速度と理論燃焼温度の2つではほぼ説明できると考えている。

なお、今回の火炎伝播速度におよぼす燃料組成の影響を調べるにあたり、課題点として、ガソリンに含まれる化合物の層流燃焼速度のデータベースが少なく、またガソリンのような混合系に適用できるような推定方法(数値計算方法など)の知見も不足していることが分かった。今後この分野の研究の推進が望まれる。

3.5 反応速度論に基づいた数値計算による NO 生成の解析

ガソリンエンジンにおける NO_x 生成は、燃焼ガス中の窒素と残存酸素との反応で生じるサーマル NO によるものであり、その生成量への影響は、燃料の違いが燃焼ガス温度に直接的あるいは熱発生率履歴を介して間接的に影響したものである。本項ではエンジン内の NO 生成を計算できるモデルを構築し、そのモデルを用いた反応速度論に基づいた数値計算により、NO 生成におよぼす燃料組成の影響を調べる。

拡大ゼルドビッチ反応機構に従うサーマル NO 生成において、その生成速度は温度の影響が大きいことから、部分的に燃焼ガス温度が高い部分があると NO 生成量に大きく影響することが知られている³⁾。このため、次に示す既存文献を参考に NO 生成モデルを構築した。

3.5.1 NO 生成モデルの概要

NO 生成に関するモデル化は Heywood ら²⁾⁴⁹⁾による方法になった。この方法はエンジン実験における諸条件とデータ(エンジン諸元、エンジン回転数、使用燃料の熱力学物性、吸入空気量、圧力履歴、熱発生率)をモデルによる計算の前提条件として用いる方法であり、エンジンサイクルの熱発生率履歴や圧力履歴はエンジン実験データを用いている。この NO 生成モデルでは、実験での熱発生率履歴より計算される各クランク角度でのガソリン混合気が瞬時に定圧燃焼し、それらが独立的に断熱圧縮・膨張するものとして取り扱っている。また各クランク角度での燃焼ガス(以下、燃焼ガスエレメントと呼ぶ)中にサーマル NO が生成し、その生成量は各燃焼ガスエレメントで独立的に圧力・温度条件の時間変化に従い拡大ゼルドビッチの反応機構で計算した。このように求めた各燃焼ガスエレメント中の NO 生成量を燃焼ガスエレメントすべてで積算し、エンジン内の全 NO_x 量を求めている。また反応速度論に基づいた NO 生成反応の計算では、定常状態近似法を用いることとし、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)が平衡状態と仮定し、NO のみが以下の式で生成するものとしている。

$$\frac{d(NO)}{dt} = 2k_1(O)(N_2) - 2k_{-1}(NO)(N) \quad (3.6)$$

ここで k_1 は拡大ゼルドビッチ反応での $O + N_2 \rightarrow NO + N$ の反応速度係数であり、 k_{-1} はその逆反応の速度係数を示す。(なお NO 生成モデルの詳細は Appendix D 参照)

Fig.3-11 にこのモデルを用いた計算例を示す。この図は、下死点後 160、170、180、190、200、210、220、230 クランク角度[CAdegreeBDC]での各燃焼ガスエレメントにおける温度履歴および NO 生成履歴を示したものである。なお平衡ガス組成の計算には平衡濃

度計算プログラム⁵⁰⁾を用い、反応速度論に基づいた NO 生成濃度の時間変化を求める数値計算方法として Runge-Kutta 法を用いた。

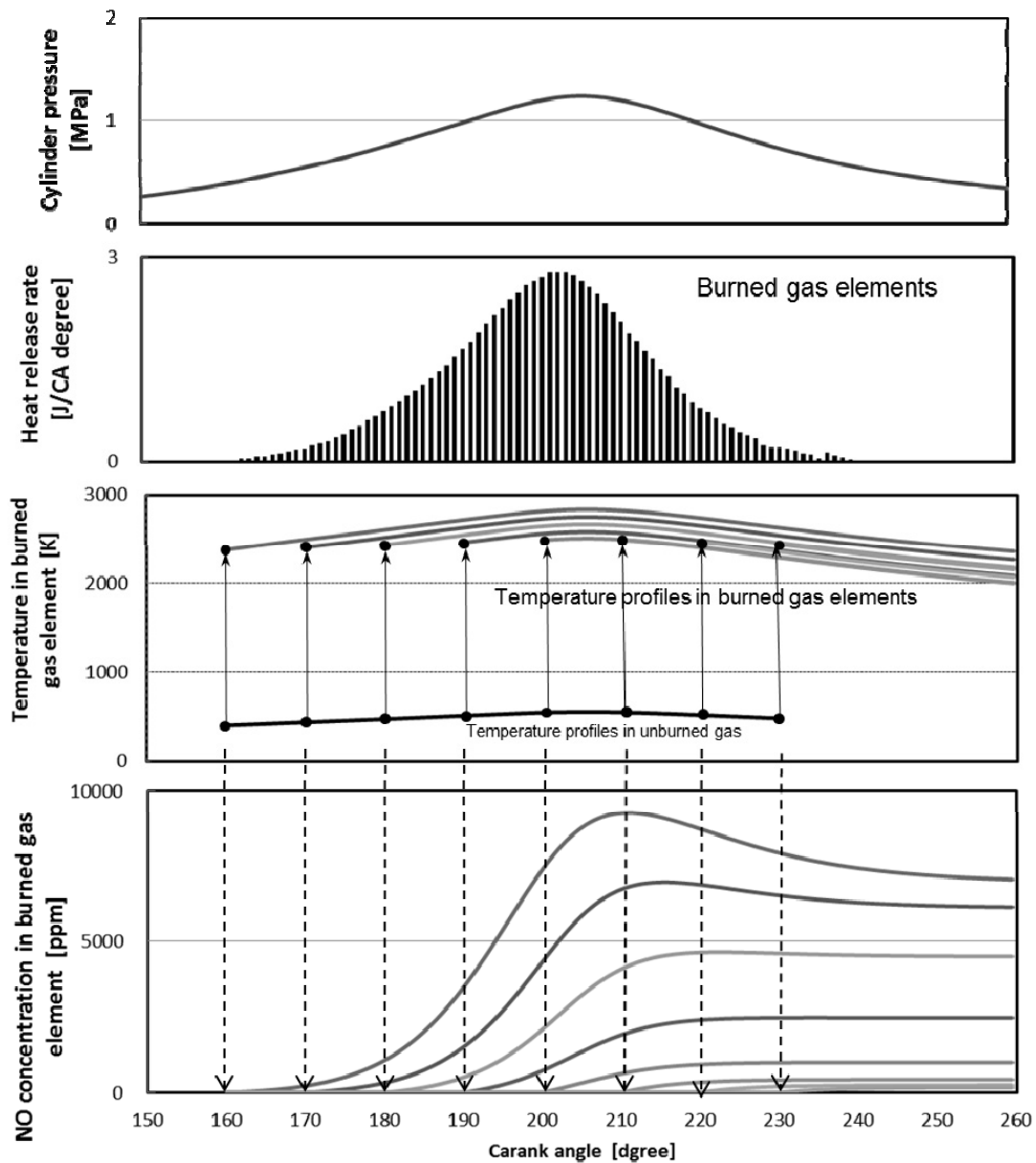


Figure 3-11 Example of calculated NO concentration profiles in burned gas elements

上図に示すように燃焼ガスエレメント中の NO 濃度は燃焼開始後に時間とともに増加しはじめ、最大筒内圧力後の比較的早い段階で反応凍結し、一定値となることが分かる。また、反応凍結後の燃焼ガスエレメントの NO 濃度は、燃焼時期が早い燃焼ガスエレメントほど断

熱圧縮により高温になるため、その NO 濃度が高くなることが分かる。

なお気筒内には残留ガス(前の燃焼サイクルの燃焼ガスが完全に排出されずに気筒内に残存したガス)が存在する。この残留ガス量はエンジン内の燃焼ガス温度に大きく影響するため、この量を見積もることが計算上、重要になる。残留ガス量を実験で直接的に計測することは困難なため、本研究では気筒内圧力、排気弁直後の燃焼ガス温度、吸入空気量および燃料量の計測値を元に熱的バランスを考えた計算による推定方法で求めた。Appendix D に NO 生成モデルの詳細および残留ガスの推算法の詳細について記載した。

3.5.2 NO 生成モデルによる数値計算結果

(1) 実験と計算の比較による検証

NO 生成モデルの検証用の実験データを得ることを目的に、iso-Octane、Toluene、Diisobutylene の3燃料を用いたエンジン実験を行った。Toluene と iso-Octane を選んだ理由は、NO_x 排出濃度が試験燃料中でそれぞれ最大値と最小値をとるためであり、Diisobutylene はタイプの異なる成分のためである。エンジン実験は 1000rpm から 3000rpm の回転数、10Nm から 90Nm までのトルク条件において、燃料の違いを含めて 33 条件で実施し、その時の NO_x 排出量および燃焼解析による熱発生率を計測した。Fig.3-12 に実験での NO_x 排出濃度を縦軸に、NO 生成モデルを用いた計算濃度を横軸にとった相関を示す。

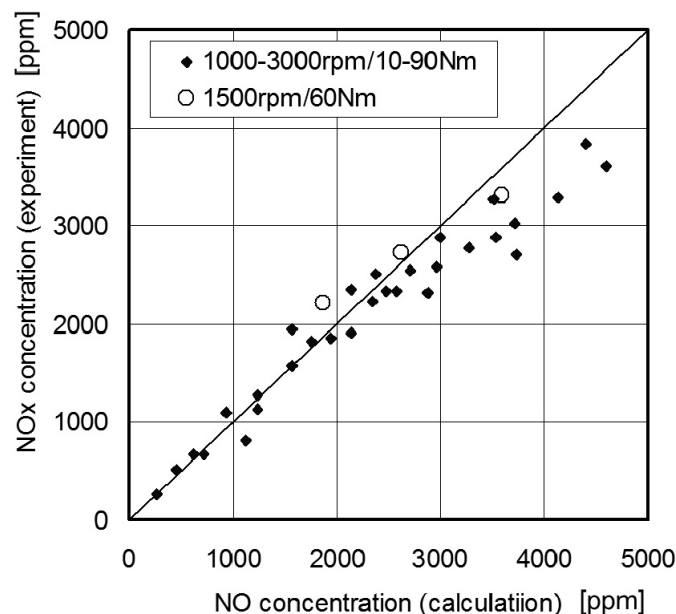


Figure 3-12 Correlation between calculation of NO concentration and experiment of NO_x concentration

上図より NO 濃度の高濃度排出時におけるモデルでの計算値が過大に見積もられる傾向が認められるが、全体的には良く一致していることが分かる。以下にこの NO 生成モデルによる計算でのシリンダ内の NO 生成挙動ならびに燃料組成の影響について解析した。

(2) 燃焼ガス中の NO 生成挙動の解析

Fig.3-13 は Toluene と iso-Octane に用いて、1500rpm・60Nm の条件におけるエンジンサイクルにおける熱発生率履歴を示した図である。

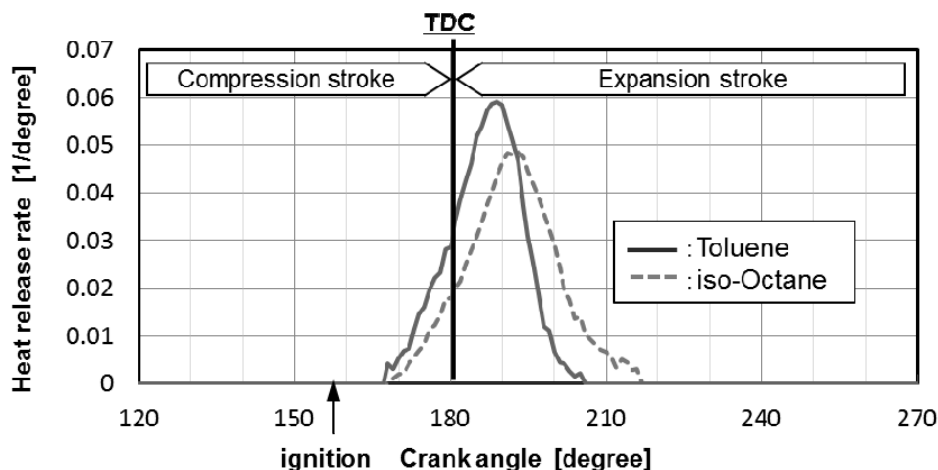


Figure 3-13 Heat release rates during an engine cycle

NO 生成の計算には、上図に示す Toluene と iso-Octane の熱発生率履歴の違いが包含された計算になる。したがって NO 生成におよぼす燃料組成の影響には、燃料の熱発生率履歴の違いを介して燃焼ガス温度を変化させる間接的な影響、および理論燃焼温度の違いが燃焼ガス温度を変化させる直接的な影響の 2 つがある。

Fig.3-14 は、Toluene および iso-Octane での各燃焼ガスエレメントにおける反応凍結後の NO 濃度を示した図である。図中の横軸は各燃焼ガスエレメントの燃焼時のクランク角度、縦軸は各燃焼ガスエレメントの凍結後の NO 濃度である。

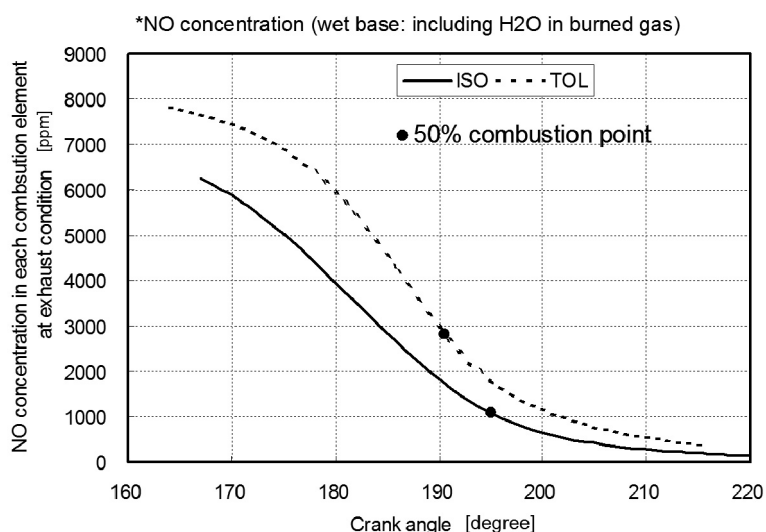


Figure 3-14 NO concentration of each combustion element at exhaust condition by NO simulation

この図よりいずれの燃料においても燃焼初期に燃焼した燃焼ガスエレメントでの NO 濃度は高く、燃焼時期が遅い燃焼ガスエレメントほど NO 濃度が急激に低下していることが分かる。これは燃焼時期が早い燃焼ガスエレメントほど、その後の断熱圧縮により温度が高くなるためである。また Toluene と iso-Octane の同一燃焼時期での燃焼ガスエレメント中の NO 濃度は常に Toluene が高く、最大で 2000ppm 程度高くなっている。この濃度差は燃料の理論燃焼温度に起因した燃焼ガス温度の差によるものと考えられる。

Fig.3-14 における各クランク角度時の燃焼ガスエレメント中の凍結後の NO 濃度に対して、Fig.3-13 の熱発生率からの燃焼ガスエレメント量を掛けることで、各クランク角度で燃焼した燃焼ガスエレメント中に生成した NO 量を求めることができる。Fig.3-15 はこのようにして求めた各燃焼ガスエレメント中で生成する NO 量について、縦軸を NO 排出濃度における寄与濃度として表わした図である。

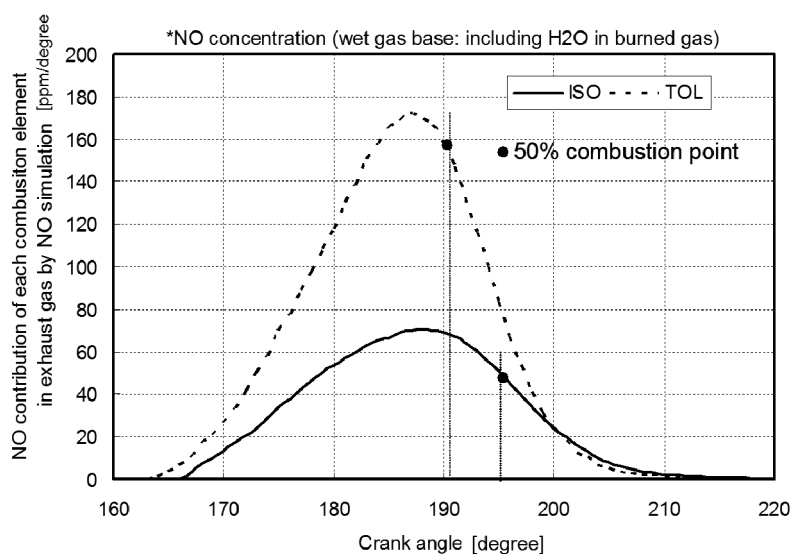


Figure 3-15 NO contribution of each combustion element to exhaust NO concentration by NO simulation

上図より、50%燃焼点より先に燃焼した燃焼ガスエレメントからの NO 生成量がいずれの燃料でも NO 生成全体の 7~8 割程度を占めていることが分かる。このことから、NO 生成においては、エンジン燃焼の早期に燃焼した燃焼ガスが NO 生成量に大きく影響することが確認できた。また、その NO 生成量におよぼす燃焼組成の影響は、理論燃焼温度が燃焼ガス温度を変化させることによる直接的な影響と、燃料による熱発生率履歴への変化を介して、燃焼ガスエレメントの量的分布が変わることによる間接的な影響の 2 つの影響があることも確認できた。

Fig.3-16 は同一条件での iso-Octane と Toluene でのシリンダ内で生成する燃焼ガス中の NO 濃度(全ガス量における平均値)の時間変化を計算で求めた結果である。図中の細線(HypoTOL/ISO)は Toluene による圧力履歴と熱発生率履歴のデータを用いて、熱力学物性のみを Toluene から iso-Octane の物性値に変更して計算した結果である。これは、NO 生成への燃料組成がおよぼす 2 つの影響、すなわち燃料の理論燃焼温度の違いによる直接的な影響、および熱発生率履歴の違いを介した間接的な影響について、これらの影響を仮想的に分離することを目的に計算したものである。

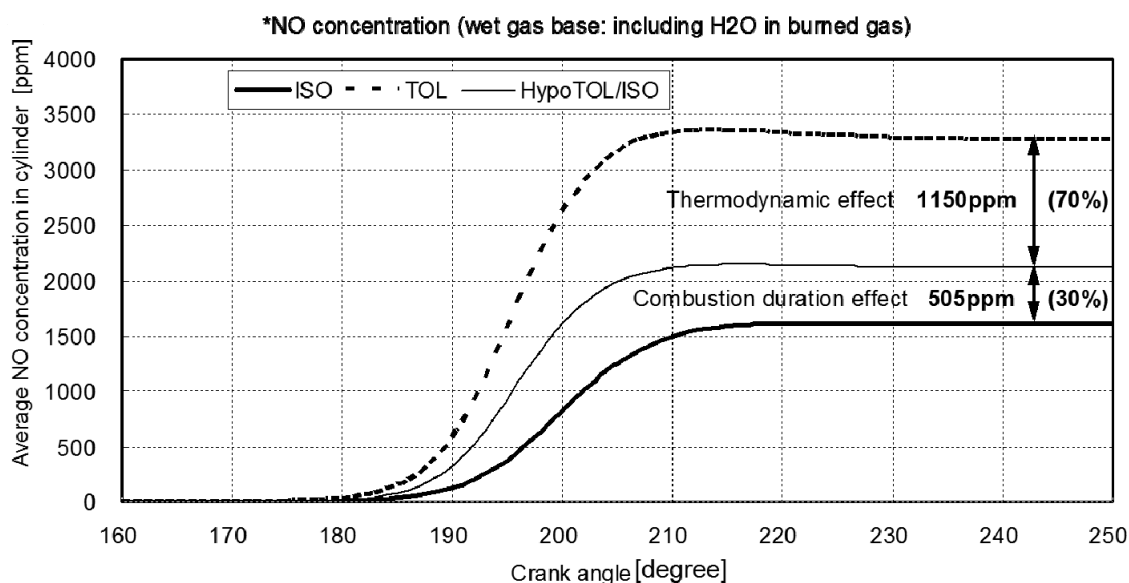


Figure 3-16 Average NO concentration in cylinder by NO simulation

上図より iso-Octane と Toluene の反応凍結後の計算による NO 濃度の差は 1655ppm となる。一方、Toluene の熱発生率履歴を用いて、熱力学物性のみを iso-Octane とし手計算した NO 濃度では Toluene の NO 濃度よりも 1150ppm 程度低い値となる。このことから計算で求めた Toluene と iso-Octane の NO 量の差の 1655ppm のうち、1150ppm が熱力学物性の違いによる燃焼ガス温度の違いにより生じたものであり、残りの 505ppm が燃料による熱発生率履歴の遅角化による影響と考えられる。すなわち燃料組成の直接的な影響が 70%、間接的な影響が 30%と計算により見積もることができる。

以上のことからエンジン内の NOx 生成は燃焼ガス中のサーマル NO によるものであり、NO 生成量は NO 生成モデルを用いた解析により、燃料組成がおよぼす影響として、理論燃焼温度による直接的な影響および燃料の火炎伝播速度の違いを介して発生する間接的な影響の 2 つの影響があることを確認した。なお火炎伝播速度は 3.3 項で述べた通り、燃料

の層流燃焼速度および理論燃焼温度が影響する。また燃料組成の直接的な影響については、ガソリンの理論燃焼温度によるものであることから、NO 生成には燃料組成の違いによる層流燃焼速度および理論燃焼温度の 2 つの特性が影響していることが考えられる。これらの特性の影響については次項のエンジン実験結果を考察し、調べることとする。

なお NO 生成モデルでは、燃焼ガスエレメントが独立的、すなわちエレメント間で混合が起きないという仮定をしているが、乱れの大きい気筒内流動において、このような仮定は成立しないようにも思える。しかしながら、Fig.3-11 に示したように NO 濃度は 210 クランク角度付近ではほぼ一定になり、NO 生成反応はかなり早い時期に凍結することが推察される。また燃焼ガスエレメントの混合が進行する前に凍結した場合、それ以降での混合は NO 生成濃度の計算値には影響しない。今回の NO 生成モデルを用いた計算結果が実験結果と比較的良好く一致したことも考えると、NO 生成の反応凍結が早い時期に起こることで燃焼ガスエレメントの混合が進行しておらず、燃焼ガスエレメントが独立的と取り扱えたものと推察している。

3.6 NOx 生成におよぼす燃料組成の影響 (実験結果と考察)

前項では NO 生成モデルより、NO 生成におよぼす燃焼組成の影響として、理論燃焼温度による直接的な影響、および燃料の火炎伝播速度の違いを介して発生する間接的な影響の 2 つの影響があることを示した。また、これにより NO 生成への影響がガソリンの理論燃焼温度と層流燃焼速度により整理できることが推定された。

本項ではこれらのガソリンの特性がおよぼす NO 生成への影響について、15 種のモデルガソリンを用いたエンジン実験による NOx 排出濃度計測の結果を元に、統計解析により調べることにした。

Fig.3-17 に 1500rpm・60Nm・ストイキ制御条件におけるエンジン実験による 15 種のモデルガソリンの NOx 排出濃度の結果を示す。

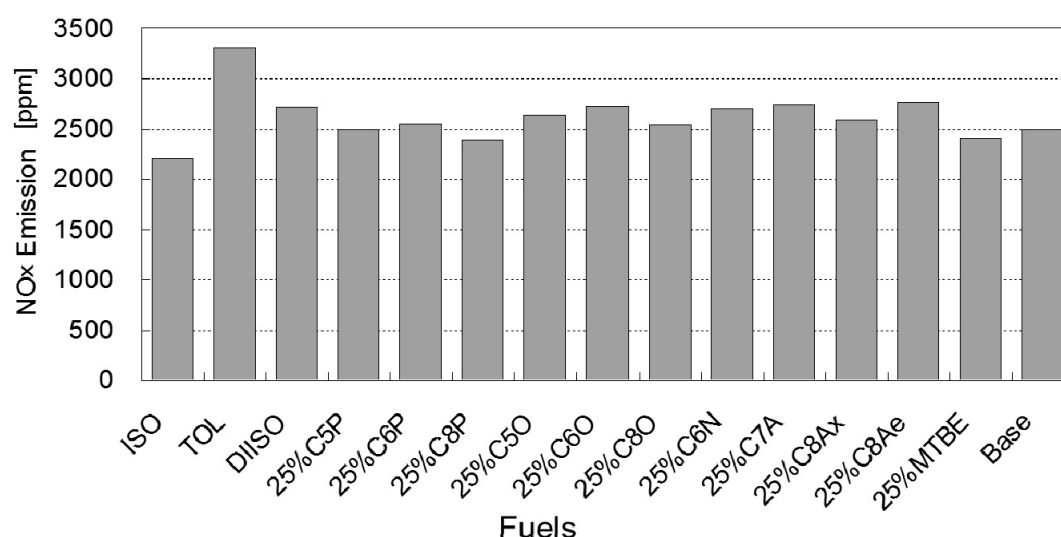


Figure 3-17 Effects of model fuels on NOx emission

まず実験による NOx 排出濃度について、理論燃焼温度による直接的な影響と熱発生率履歴の違いによる間接的な影響の 2 つの影響の大きさを調べるために重回帰分析を行った。重回帰分析においては、NOx 排出濃度を従属変数とし、各燃料の理論燃焼温度と各燃料の実験による 50%燃焼点を独立変数と選んだ。独立変数として選んだ 2 つの指標間の相関は 0.328 と低く(共線性が低い)、独立変数として取り扱うことができること確認している。以下に NOx 排出濃度についての得られた回帰式を示す

$$\text{NOx emission [ppm]} = -53.4 \cdot 50\% \text{CP (Combustion Point) [CA degree]} + 7.915 \cdot \text{Combustion Temperature [K]} - 53.4 \quad (3.7)$$

また、Fig.3-18 に回帰式による計算値と実験値との相関を示す。

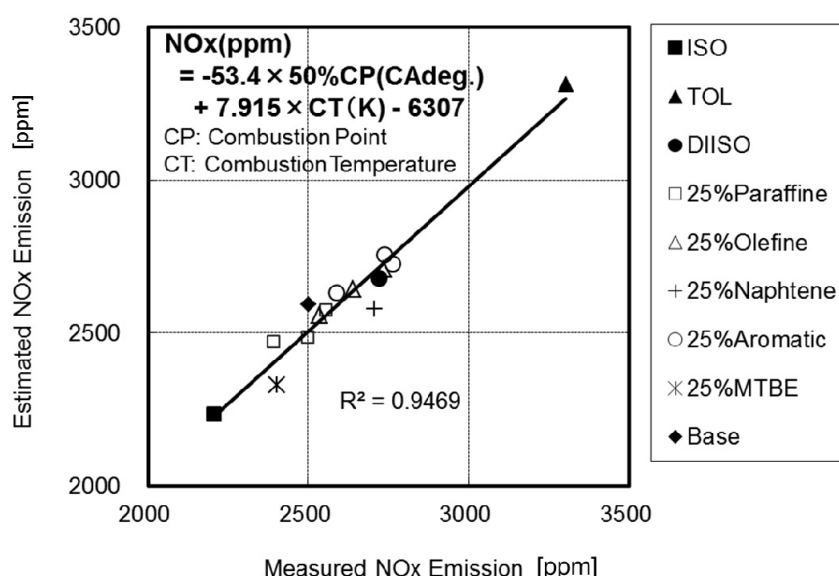


Figure 3-18 Correlation between measured and estimated NO_x emissions

上図より実験値と回帰式による計算値との R^2 の相関係数は **0.94** と高いことを確認した。また図中に記載した回帰式の係数より、今回の実験条件においては、**50%**燃焼点が **1** クランク角度大きくなると **NO** 濃度として **53.4ppm** 低下し、理論燃焼温度が **1K** 低下すると **7.9ppm** 低下することが分かる。実験による Toluene と iso-Octane との **NO_x** 濃度の差は **1071ppm** であり、この回帰式より **871ppm** (約 **80%** に相当) が燃料の理論燃焼温度、すなわち燃料組成の直接的な影響であり、**200ppm** (約 **20%** に相当) が燃料の **50%**燃焼点の変化、すなわち熱発生率履歴の変化による燃料組成の間接的な影響と考えられる。この結果を前項での **NO** 生成モデルを用いた結果と比較すると、実験での **NO** 排出量自体が計算値よりも低い値になっているものの、**2** つの燃料組成の影響による寄与の割合で比較すると良く一致することが分かる。

なお補足的な実験として **1500rpm・60Nm** (燃料:Toluene)の同一運転条件で、点火時期を強制的に変化させた **NO_x** 排出濃度を計測することで、点火時期の変更が **NO_x** 排出濃度におよぼす影響を調べた。この実験結果より、点火時期を **1** 度遅角させると **NO_x** 排出濃度で **64ppm** 程度の低下が起こることが分かった。この値は重回帰式より得られた **50%**燃焼点が **1** クランク角度変化当たりの係数 **53.4ppm** と同程度であり、回帰分析で求めた熱発生率履歴の変化による影響の妥当性を、実験結果より裏付けているものと考えている。

ここで火炎伝播速度、すなわち熱発生率の違いは層流燃焼速度および理論燃焼温度により Eq.(3.5)の回帰式で表されることから Eq.(3.5)を Eq.(3.7)に代入することで、NO_x 排出濃度を理論燃焼温度と層流燃焼速度の 2 つの燃料の特性で表すことができる。以下にその式を示す。

$$\begin{aligned} \text{NO}_x \text{ concentration [ppm]} \\ = & 9.864 * \text{Combustion temperature [K]} \\ & + 1722.2 * \text{Burning velocity [m/s]} - 22544 \end{aligned} \quad (3.8)$$

上式より理論燃焼温度の影響は約 10 ppm/K、層流燃焼速度の影響は 17ppm/(cm/s) と見積もられた。理論燃焼温度の影響については Eq.(3.7)より直接的な影響として 7.9ppm/K であったことから、これに 2ppm/K 程度の間接的な影響分が加わることが分かった。以上のように NO 生成に影響するガソリンの特性は理論燃焼温度と層流燃焼速度と考えられ、今回の実験条件では理論燃焼温度の影響の方が大きいことが分かった。

以上、3.5 および 3.6 項における NO_x 生成の検討結果をまとめると、以下の通りとなる。エンジン内の NO_x 生成は燃焼ガス中のサーマル NO によるものであり、その生成機構である拡大ゼルドビッチ反応機構の持つ強い正の温度依存性により NO 生成量は燃焼ガス温度の影響を大きく受ける。このため NO 生成量におよぼす燃料組成の影響としては、理論燃焼温度による直接的な影響に加え、ガソリンの火炎伝播速度の違いを介して発生する間接的な影響の 2 つの影響があることが分かった。また NO 生成に影響するガソリンの特性は理論燃焼温度と層流燃焼速度であり、今回の実験条件ではこの 2 つのうち理論燃焼温度の影響の方が大きいことが分かった。

3.7 CO 生成におよぼす燃料組成の影響

CO 生成については 3.3 項で示したように H/C 比の影響が考えられる。また CO 排出率での燃料組成の影響の大きさは Table 3-4 より 17%であり、H/C 比以外の影響の可能性も考えられる。この H/C 比以外の影響について追加のエンジン実験(ストイキ制御)を実施し、調べた。

実験条件は Toluene と iso-Octane の 2 種類の単体燃料、回転数 3 条件 (1500,2500,3500rpm)、トルク 7 条件 (10,20,30,40,50,60,70Nm)とした。Toluene と iso-Octane は H/C 比で最小と最大であり、組成面からもガソリンを代表する芳香族とパラフィンであることから、排出ガス特性におよぼす燃料組成の影響を比較するには適した燃料と考えられる。Fig.3-19 に CO 排出濃度および CO 排出率の結果を示す。

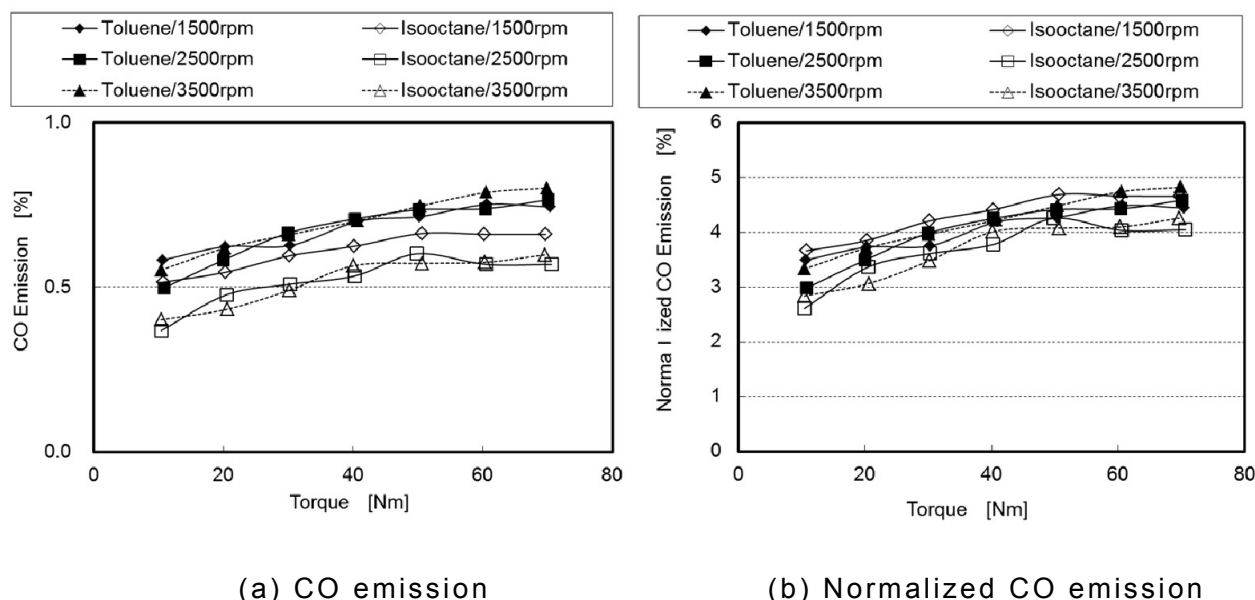


Figure 3-19 Effects of operating conditions and fuels on CO emission and Normalized CO emission

Fig.3-19 において、(a)は CO 排出濃度、(b)は CO 排出率を表わしているが、この両者において、同一運転条件における iso-Octane と Toluene の差を比較すると、CO 排出率の方が CO 排出濃度よりも値の幅が狭くなる傾向は認められる。しかしながら実験条件により iso-Octane と Toluene の序列が変わるなど、燃料組成の影響と考えられるような明確な傾向が認められなかった。このため次に燃料組成以外の影響による要因を考えることとし、CO 生成に大きく影響する空気過剰率 λ の影響について実験により調べた。

エンジン実験は燃料として Toluene および iso-Octane を用いて、エンジン運転条件を

2500rpm、40Nm とし、外部より任意に設定できるガソリン噴射制御装置を用いて λ を強制的に変化させた時の CO 排出率を求めた。Fig.3-20 にその結果を示す。

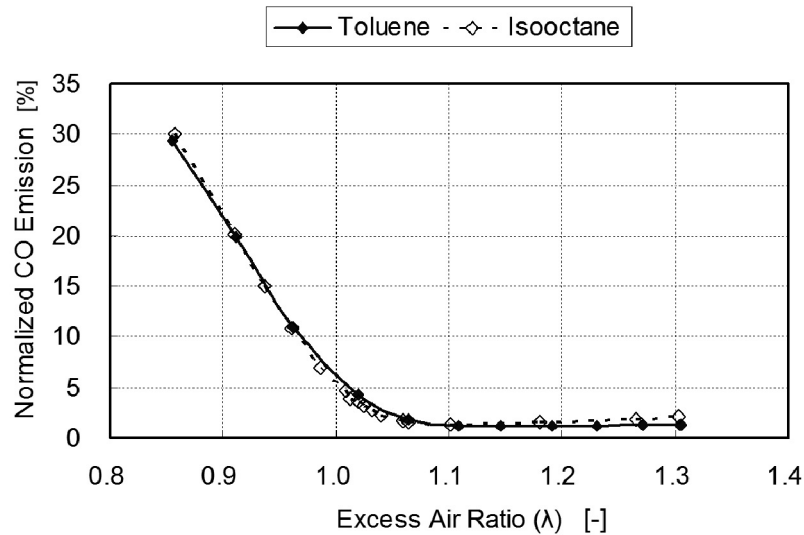


Figure 3-20 Effects of excess air ratio and fuels on Normalized CO emission

上図より Toluene と iso-Octane において、CO 排出率はほぼ同一線上となることが分かる。また λ を大きく変化した場合、CO 排出率は大きく変化し、特に λ が 1.05 以下の条件では CO 排出率におよぼす λ の影響は大きく、ストイキ近傍で $\lambda:0.01$ の変化に対して CO 排出率の絶対値で 1%程度の大きな変化があることが分かった。一方、今回のエンジン実験でのストイキ制御時の λ の変動範囲が 0.996~1.005(最大最小で約 0.01 の幅)であり、 λ の変動幅が 0.01 程度あることから、その λ の変動幅がおよぼす CO 排出率への影響も 1%と見積もられることが分かった。このことから CO 排出率は λ の変動幅、すなわち λ の制御上のバラツキによる大きな影響を受けることが分かった。以上のことから Fig.3-19 で見られた CO 排出率の変動の原因は、 λ の制御上の変動によるものであり、燃料による影響ではないと考えられた。またこれにより CO 排出におよぼす燃料組成の影響は H/C 比による影響であり、それ以外の燃料組成の影響は仮にあったとしても小さいと考えられた。

3.8 HC 生成におよぼす燃料組成の影響

3.8.1 HC 排出におよぼすエンジン運転条件の影響(ストイキ条件)

3.1 項で述べたように HC の生成機構から考えると、熱発生を終了時期の違いにより排出される HC の元となる未燃の燃料量に影響し、その結果、HC 排出量を変化させることが考えられる。まずこの影響を調べるために、エンジンの運転条件を変更した実験を行い、熱発生率の終了時期を違いも含めて運転条件の違いが HC 排出量にどの程度影響するかを調べた。また試験燃料中で H/C 比が最小および最大の値を持つ Toluene と iso-Octane の2種類の単体燃料を同一運転条件で比較することで HC 排出における H/C 比の影響についても合わせて調べた。

エンジン運転条件はストイキ制御での回転数3条件(1500,2500,3500rpm)、トルク7条件(10,20,30,40,50,60,70Nm)とした(前項 CO 排出計測と同一実験)。Fig.3-21 は Toluene と iso-Octane の2種類の単体燃料による THC 排出濃度および THC 排出率の実験結果である。

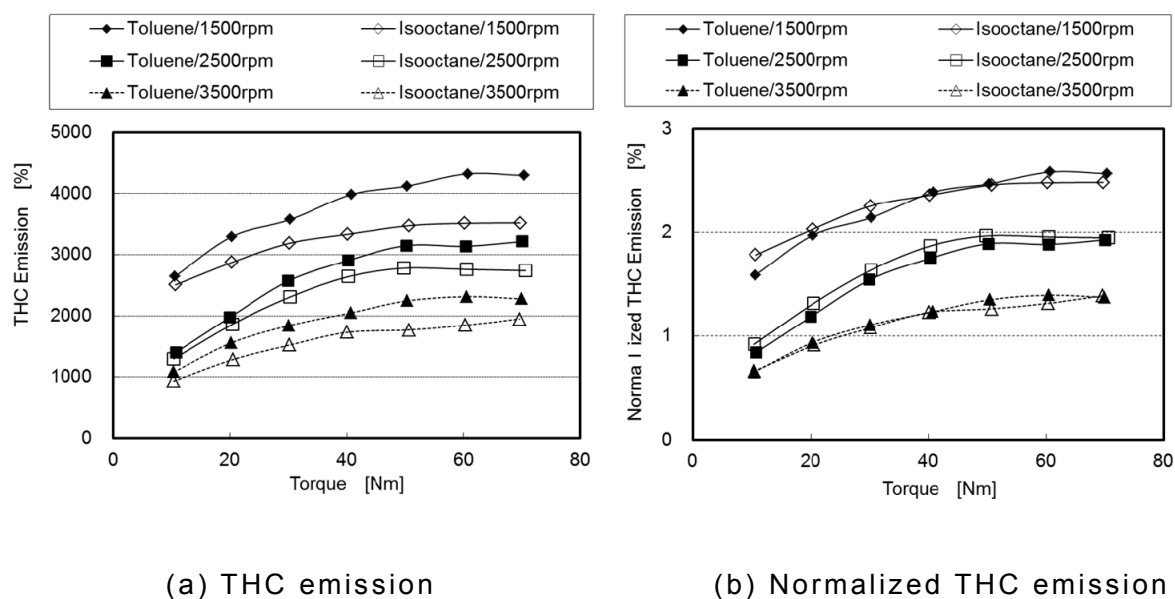


Figure 3-21 Effects of operating conditions and fuels on THC emission and Normalized THC emission

Fig.3-21 において、(a)は THC 排出濃度、(b)は THC 排出率を表わしている。(a)より、Toluene と iso-Octane で THC 排出濃度では差が認められるが、(b)より、H/C 比を補正した THC 排出率で比較すると燃料間の影響がほぼキャンセルされていることが分かる。このことは、THC 排出濃度におよぼす燃料組成の影響として、炭化水素化合物の炭素含有率の

違い、つまり H/C 比の影響が大きいことが考えられる。また Fig.3-21(b)からは運転条件の影響としては、特に回転速度の影響が大きく、回転数の増加により THC 排出率が低下することが分かる。

エンジンの運転条件の違いにより THC 排出率におよぼす影響としては、①熱発生終了時期の違いによる主燃焼を回避した未燃燃料量の変化、②その後の酸化速度に影響する温度条件の違いなどが考えられる。ここで運転条件の違いを表わす指標として 90%燃焼点、排気温度の 2 つを変数として選び、この 2 つの指標の影響を調べた。この解析には Fig.3-21 で示した 42 条件の実験による 90%燃焼点および排気温度の計測値を用いた。90%燃焼点および排気温度の 2 つの指標を独立変数とし、THC 排出率を従属変数とした重回帰分析を行うことで、以下の回帰式を求めた。

$$\begin{aligned} \text{Normalized THC Emission}[\%] = & \\ & -0.02538 \cdot 90\% \text{CP (Combustion Point)} [\text{CA degree}] \\ & -0.00583 \cdot \text{Exhaust Gas Temperature } [^{\circ}\text{C}] + 5.74977 \end{aligned} \quad (3.9)$$

Fig.3-22 は回帰式 Eq.(3.9)による THC 排出率の計算値と実験値との相関を示した図である。

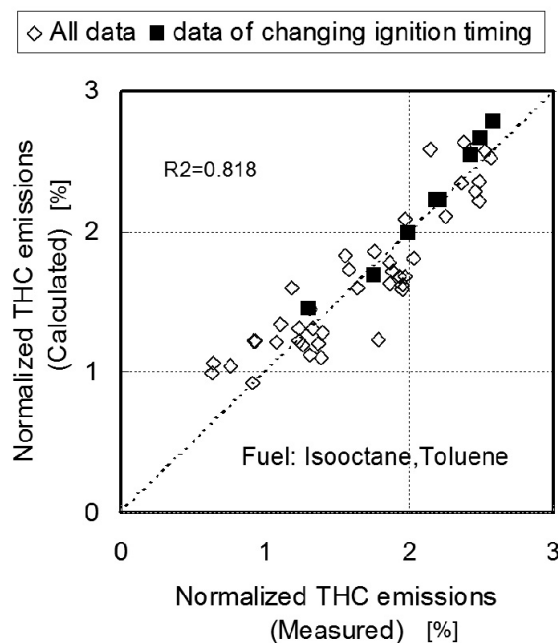


Figure 3-22 Correlation between the measured and the calculated of THC emissions

Fig.3-22 からは計算値と実験値との間に良い相関があることが分かる。また回帰式の妥当性を確認するために追加実験として、点火時期を外部制御で変更させることで 90% 燃焼点を強制的に変更させた実験 (1500rpm、40Nm、燃料:Toluene)を行った。Fig.3-22 中の黒四角(■)の点は、追加実験より得られた THC 排出率の実験値とその時の 90%燃焼点と排気温度の値を用いた回帰式の計算値を用いたプロットである。この結果からも THC 排出率において回帰式による計算値と実験値が広い運転条件で良く一致することが確認できる。

以上のことから、ストイキ条件での HC 排出に影響する要因としては、燃料での H/C 比に加え、排気温度および熱発生率の終了時期が挙げられる。なお、排気温度は燃料の理論燃焼温度が影響し、主燃焼の終了時期、すなわち火炎伝播速度は理論燃焼温度と層流燃焼速度が影響すると考えられことから、次項ではこれらの H/C 比以外の燃料の特性による影響について調べた。

3.8.2 THC 排出率におよぼす燃料組成の影響(ストイキ条件)

前項では、THC 排出率において、運転条件の違いによる排気温度および主燃焼終了時期が影響していることを示した。本項ではこれらの H/C 比以外の燃料組成の影響について、その有無も含めて調べることにする。

Fig.3-23 は、Table 3-4 に示した試験条件(1500rpm・60Nm・ストイキ制御)での排出ガス計測で求めた 15 種のモデルガソリンの THC 排出率の結果である。

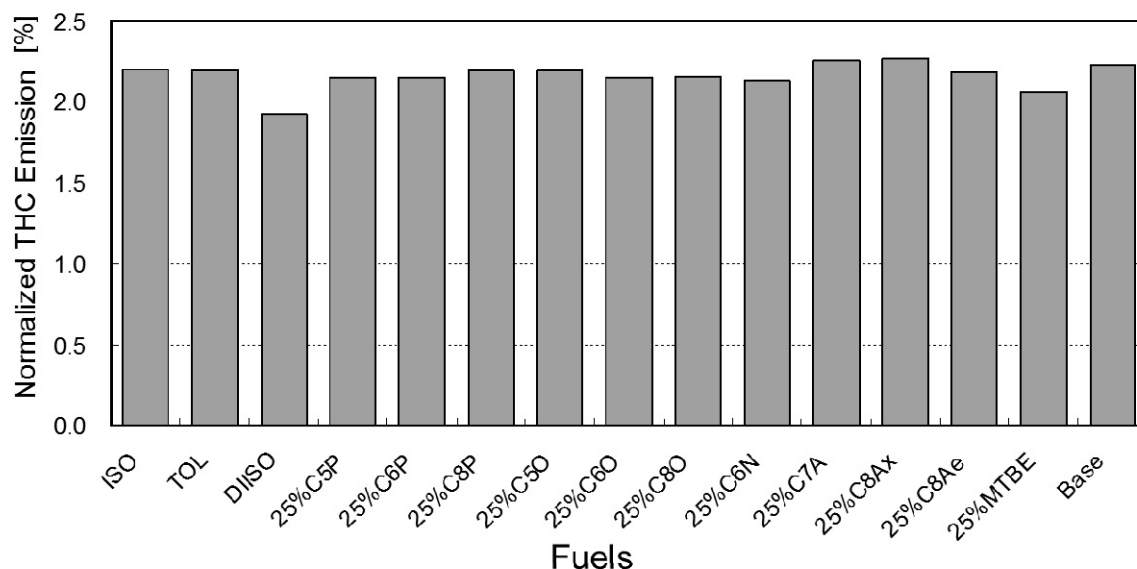


Figure 3-23 Effects of model fuels on Normalized THC emission

上図より試験燃料の THC 排出率は最大で 2.27%、最小で 1.93%と、その差は 0.34% となり、平均の THC 排出率(2.16%)に対しての燃料組成の影響の大きさは 16%となった。個別にみると Diisobutylene の THC 排出率が若干低い値となった以外は、THC 排出率はほぼ 2.0~2.3%の狭い範囲におさまっていることが分かる。

ここで前述の THC 排出率を 90%燃焼点と排気温度で示した回帰式 Eq.(3.9)を用いて、Fig.3-23 の結果を解析することを行った。実験では試験燃料の 90%燃焼点での最大最小差が 10 クランク角度程度であり、また排気温度は 514~535℃の範囲にあり、最大最小で 20℃程度の差が認められる。解析においては回帰式 Eq.(3.9)より THC 排出率を求め、THC 排出率の実験値と比較し、90%燃焼点および排気温度以外の影響の有無の可能性を調べた。

Fig.3-24 に THC 排出率の実験値および Eq.(3.9)による計算値を試験燃料毎に並べて示した。また図中にはこれらの実験値と計算値の差分も示した。

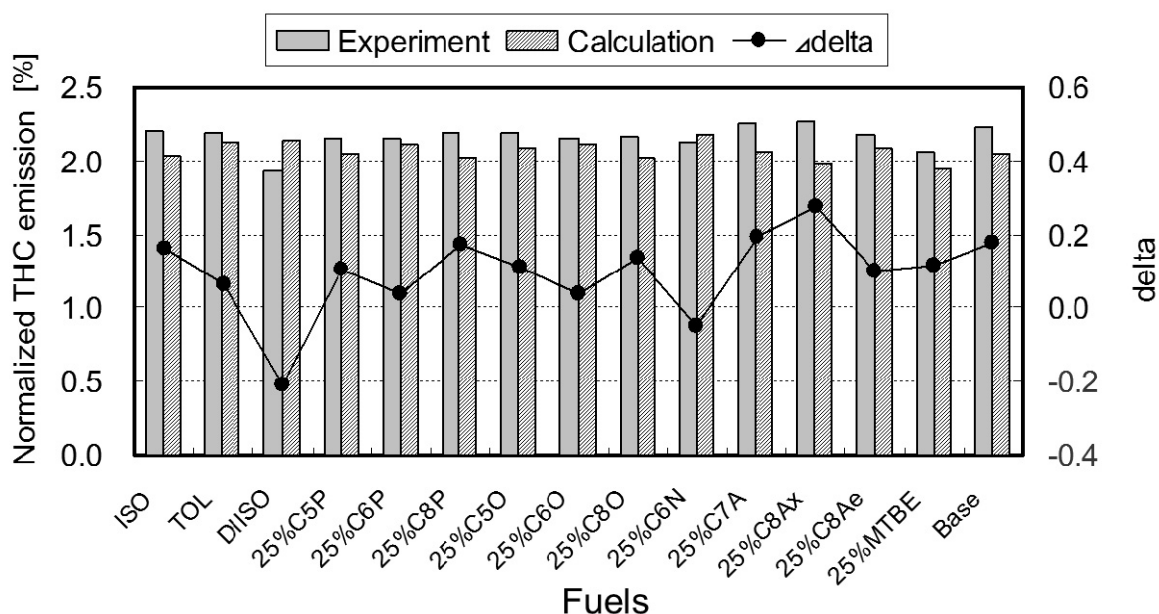


Figure 3-24 Comparison normalized THC emission of experiment with that calculated by equation of Table 3-4

上図の実験値を計算値と比較すると、Diisobutylene では実験値の方が低い値になっている。一方、C8 芳香族の 25%C8Ax と 25%C8Ae は実験値の方が高い傾向が認められる。つまりオレフィン系が低めに、芳香族系が高めになっており、主燃焼終了後に燃焼ガスとの混合による酸化反応において、その酸化のしやすさ、すなわち酸化速度の違いによる影響が表れた可能性が考えられる。また、25%C8P、25%C8O、25%C8Ax の沸点の高い炭素数 8 以上の炭化水素化合物を混合した燃料では、それぞれパラフィン、オレフィン、芳香族の同一タイプ中での比較においては、実験値の方が計算値よりも高く、差も大きくなっている。このため沸点の違いによる影響の可能性も考えられた。以上のことから、H/C 比以外で HC 排出に影響するガソリンの特性として、理論燃焼温度、層流燃焼速度、反応速度論での酸化速度、沸点などのいくつかの特性が影響することが考えられた。ただし、これらの特性による燃料組成の影響をすべて合わせてもその影響の大きさは 16%程度であることから、個々の特性による影響はあまり大きくないと推定できる。

以上、HC 排出におよぼす H/C 比以外の特性の影響をまとめると、理論燃焼温度、層流燃焼速度に加え、酸化速度や沸点の影響の可能性も考えられた。一方これらの個々の特性による HC 排出におよぼす影響の大きさは H/C 比による影響と比較すると小さいと考えられた。

3.8.3 THC 排出率におよぼす炭化水素化合物および空気過剰率の影響

前項の結果よりストイキ条件では HC 排出において、THC 排出率 (H/C 比の影響を除外した指標) におよぼす燃料組成の影響は小さく、また酸化速度の違いによる影響も小さいと考えられた。一方、既存文献⁴⁰⁾⁴¹⁾より条件によっては燃料の違いによる酸化速度の違いが HC 排出に影響することも知られており、このため本項ではこの酸化速度による影響について、実験により空気過剰率 λ の影響を含めて調べることにした。

エンジン運転条件としてはトルク 40Nm 一定、回転数 1500, 2500, 3500rpm の 3 条件とし、 λ を 0.8~1.3 程度まで変化させて CO₂、CO、THC 排出ガス濃度を計測し、この計測結果より THC 排出率を求めた。また iso-Octane および Toluene の 2 種類の単体燃料を用いることで燃料の化学構造の違いによる酸化速度の違いについても調べた。Fig.3-25 に THC 排出率におよぼす λ の影響を示す。

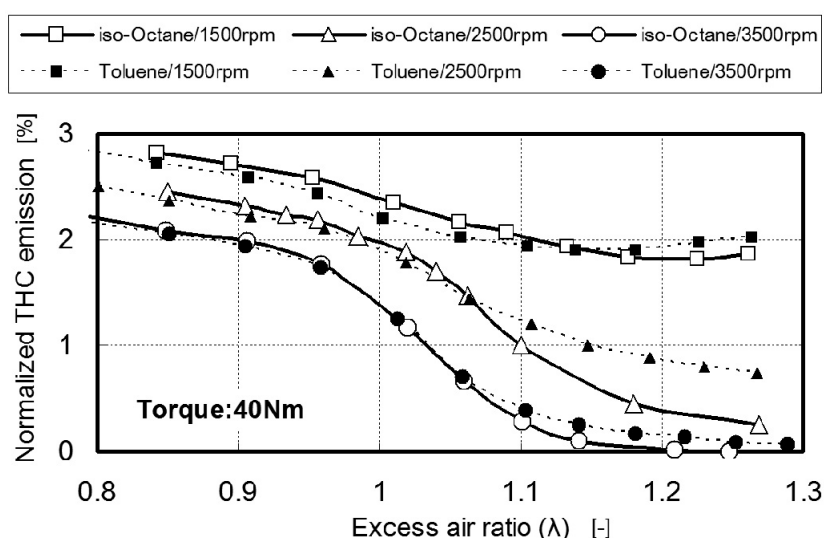


Figure 3-25 Effect of fuel, engine speed and excess air ratio on Normalized THC emission

上図より回転数が高い条件ほど THC 排出率が低い傾向を持つ。またいずれの条件においても λ が低いほど THC 排出率が増加する傾向が認められる。この実験においてはトルク一定条件で実施しており、このためエンジンに導入される燃料量は λ に関わらずほぼ同じと考えられ、 λ の変化は吸入空気量の変化によるものと考えられる。この場合、 λ が低下するとエンジン内に導入される空気量は減少することから、全体の混合気量も減少し、結果として燃料濃度は増加することになる。主燃焼を回避する未燃燃料がクレビスに混合気

が退避することにより発生する場合、その退避する混合気の体積が λ の変化によらず一定と考えることができ、このため未燃の燃料量は λ の低下(リッチ側へ)に従い増加することになる。このことから、 λ の低下により THC 排出率が増加する原因は、一定体積の混合気中の未燃燃料が主燃焼を退避するため、その時の混合気中の燃料濃度が増加することによると考えた。ここでこの影響を補正するために、THC 排出率の値に λ を掛けた値(以下、補正 THC 排出率と呼ぶ)を新たな指標として用いた。この補正 THC 排出率は λ の変化により変化する未燃燃料量をストイキ条件での未燃燃料量に補正したものである。このため補正 THC 排出率を用いることで、前半の未燃燃料量の違いを補正し、後半の燃焼ガスとの混合・酸化における酸化速度の影響のみを比較できると考えられる。Fig.3-26 に補正した結果を示す。

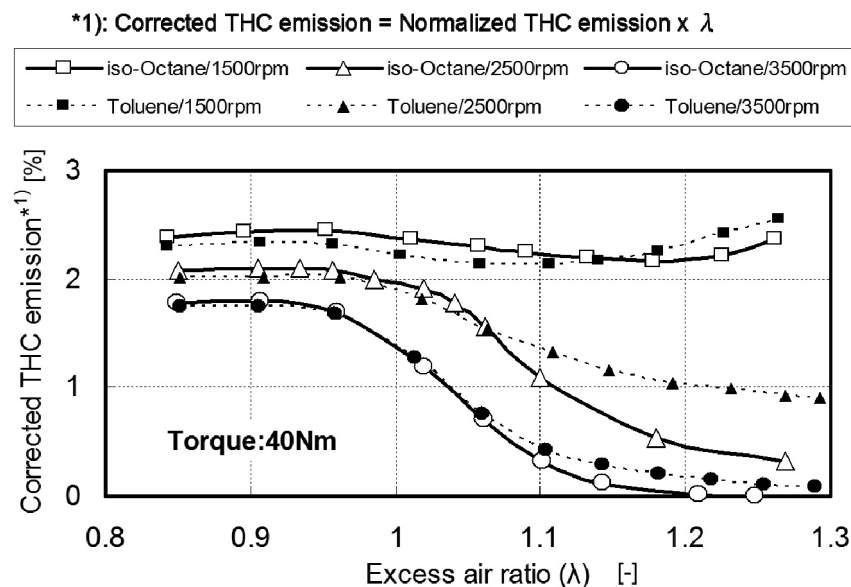


Figure 3-26 Effect of fuel, engine speed and excess air ratio on Corrected THC emission

Fig.3-26 より、いずれのエンジン条件でも λ が 0.95 以下の条件では補正 THC 排出率はほぼ一定をとる。これは λ が 0.95 以下の条件では燃焼ガス中の残存酸素が少なく、HC の酸化が進まないためと考えられる。一方、 λ が 0.95 より大きい条件では、回転数条件の違いにより THC 排出率の低下の傾向が異なることが分かる。また 2500rpm かつ λ が 1.1 以上の条件で燃料の違いにより修正 THC 排出率に違いが認められるが、それ以外の条件では燃料の違いによる影響は大きくないことも分かる。この理由を考察するためにまず、酸化速度に大きく影響すると考えられる温度条件に着目した。Fig.3-27 に Fig.3-26 の各

条件における排気温度を示す。

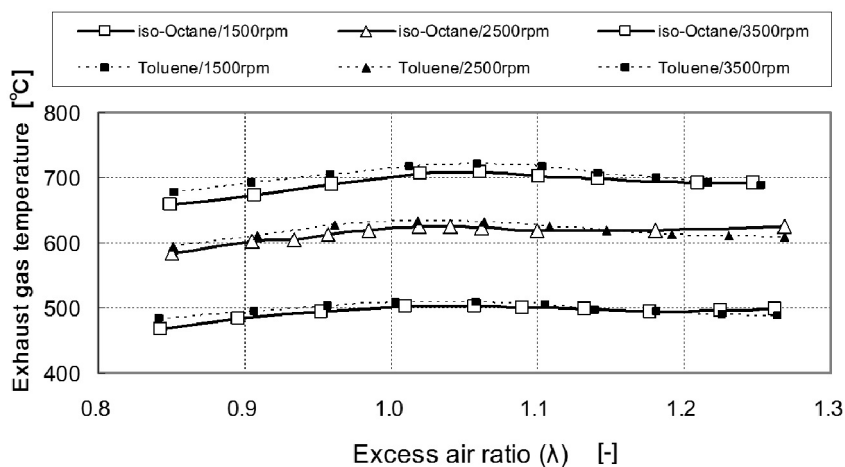


Figure 3-27 Effect of fuel, engine speed and excess air ratio on exhaust gas temperature

上図より 1500rpm で約 510℃、2500rpm で約 630℃、3500rpm で約 720℃の排気温度であることが分かる。このことから回転速度が 1000rpm 上昇するに従って約 100℃の大きな温度上昇が認められ、回転速度の違いは燃焼ガス温度への影響を介して修正 THC 排出率、すなわち HC 排出における酸化速度に影響していると考えられる。つまり 1500rpm では燃焼ガス温度が低いため HC の酸化が進まず λ の影響が認められないと考えられる。一方、3500rpm では燃焼ガス温度が高いため、λ の増加、すなわち酸素濃度の上昇に応じて HC の酸化速度が速くなることで酸化が進み、1.2 以上では完全酸化まで進行することが分かる。また 2500rpm では iso-Octane と Toluene の間で HC 酸化の進み具合に差が認めらる。このことは後半の HC 酸化の現象においては、燃料による酸化速度の違いの影響が表れるのは、温度条件が限定的な範囲で λ の条件が 1.05 以上の領域であると考えられる。またストイキ条件に限ると THC 排出率で iso-Octane と Toluene 間に差がほとんどないことが分かる。この結果は、Fig.3-23 で示したストイキ条件における THC 排出率におよぼす燃料組成の影響が小さいことと整合性を持つ結果となる。

なお、1500rpm の運転条件では 1.15 を超したあたりから修正 THC 排出率の上昇傾向が認められるが、これは燃料リーン化により火炎伝播燃焼が不安定化し、HC が増加したためと推定している。

3.8.4 排出 HC 組成におよぼす燃料の化学構造および空気過剰率の影響

この項では λ を変化させた場合の排出 HC 組成におよぼす影響を調べた。3.8.3 項と同様に iso-Octane および Toluene の 2 種類の単体燃料を用い、エンジン運転条件としてトルク 40Nm 一定、回転数 1500, 2500, 3500rpm の 3 条件において、 λ が 0.9 と 1.1 で排出された HC 組成を分析・計測した。Fig.3-28 に結果を示す。HC 組成の各成分の割合は各条件で λ が 0.9 の THC 排出率を基準として表示している。

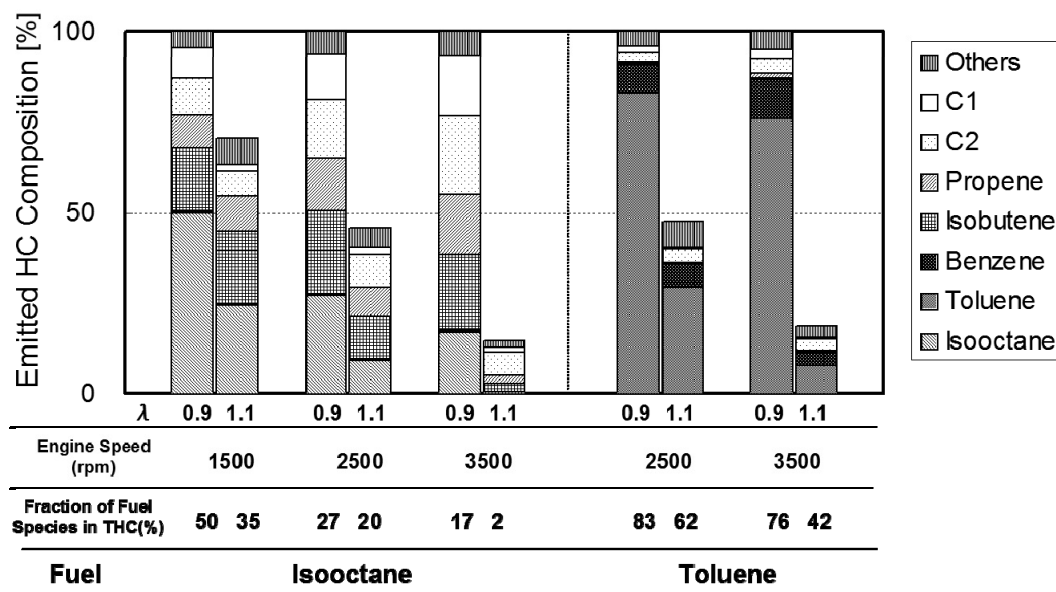


Figure 3-28 Results of emitted HC composition

排出された HC 組成は燃料およびその部分酸化物で構成されており、燃料中の炭化水素化合物の化学構造にほぼ依存していることが分かる。また上図より HC 中の燃料成分 (iso-Octane および Toluene) の割合は Toluene が iso-Octane よりもいずれの条件においても高くなっていることが分かる。このことから HC 組成においても燃料の酸化速度の違いによる影響が表れていることが考えられる。また回転速度が高いほど、燃料成分の割合が低下してきており、酸化に関する温度条件が高くなることで酸化が進行し、HC 組成が変化していることが考えられる。

以上、ここまでの実験結果をまとめると、ストイキ条件では、HC 排出量は燃料の H/C 比の影響が主な要因となり、H/C 比以外の燃料の特性の影響は小さい。また燃料の酸化速度の違いによる影響が表れるのは温度と λ において限定的な条件と考えられる。一方、HC 組成についてはいずれの条件においても燃料の化学構造に依存すると考えられる。

3.9 反応速度論に基づいた数値計算による排出 HC 解析

3.9.1 排出 HC 生成のモデル化とその数値計算方法

本項では反応速度論に基づいた酸化反応に関する数値計算を用いて THC 排出率および HC 組成を解析し、その結果について述べる。

Lee ら⁴²⁾は主燃焼を退避した未燃燃料が気筒内の燃焼ガスと混合するモデルとして 2 つの領域 (Fig.3-29 の 1st pulse (排気弁開により急激に気筒内圧力が低下する最初の過程) と 2nd pulse (ピストン上昇により気筒内ガスが押し出される過程)) について PSR (Perfectly Stirred Reactor: 完全混合反応槽) モデルを適用し、各 PSR モデルで一定温度および滞留時間を設定した計算を行う方法により、HC 排出量およびその HC 組成を推定した。

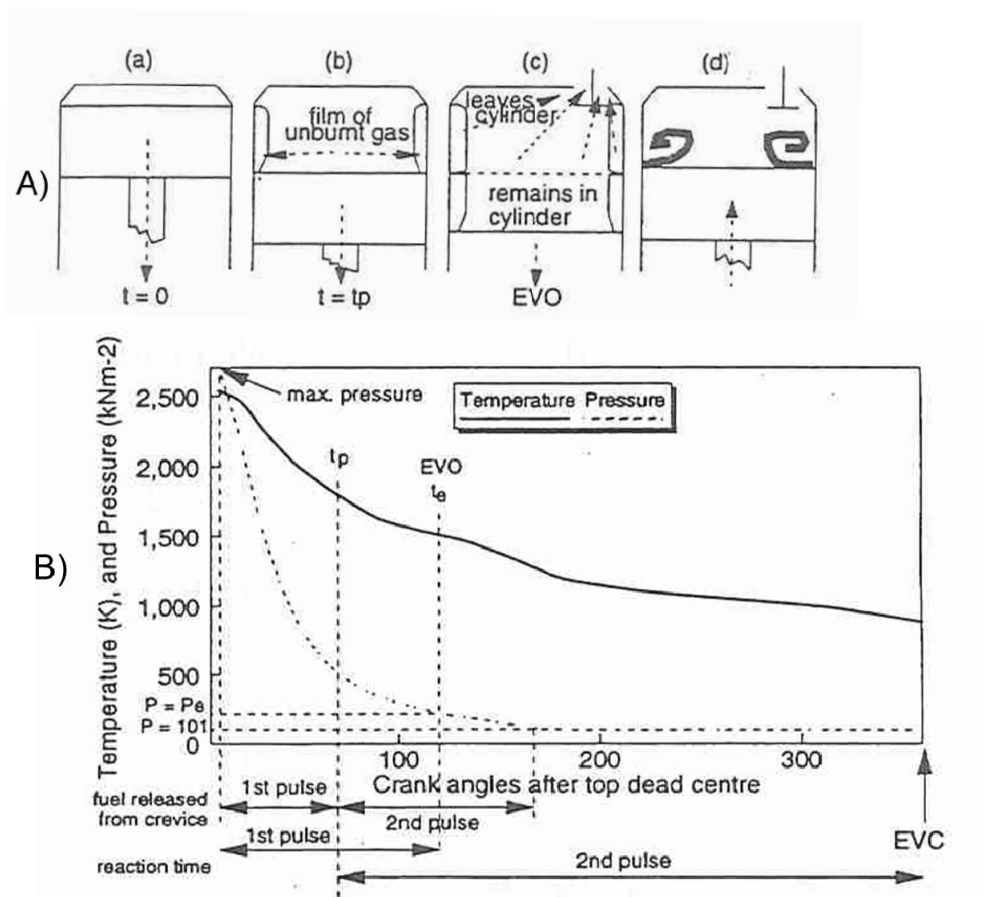


Figure 3-29 A) Schematic showing the hydrocarbon emissions in the cylinder, B) In-cylinder temperature and pressures profiles⁴²⁾

Lee らは 2 つの PSR モデルを段階ごとに適用した計算を行っているが、本検討では PSR モデルを 1 つの条件で適用することを試みた。Fig.3-29 A)の[d)に示したように排気弁開による気筒内圧力の低下後にピストンの上昇で未燃燃料が燃焼ガスと混合し酸化を

受けながら排出されるものと仮定した。また未燃燃料が燃焼ガスと混合する過程としては Fig.3-30 で示すように残存した未燃燃料が高温の燃焼ガスと瞬時に均一混合し、HC 酸化が起こるものと仮定した。計算は、Fig.3-25 と Fig.3-28 で示した iso-Octane と Toluene における λ とエンジン回転数を変更した実験条件を想定して行い、温度はパラメータとして取り扱い、実験結果との比較による解析を行った。

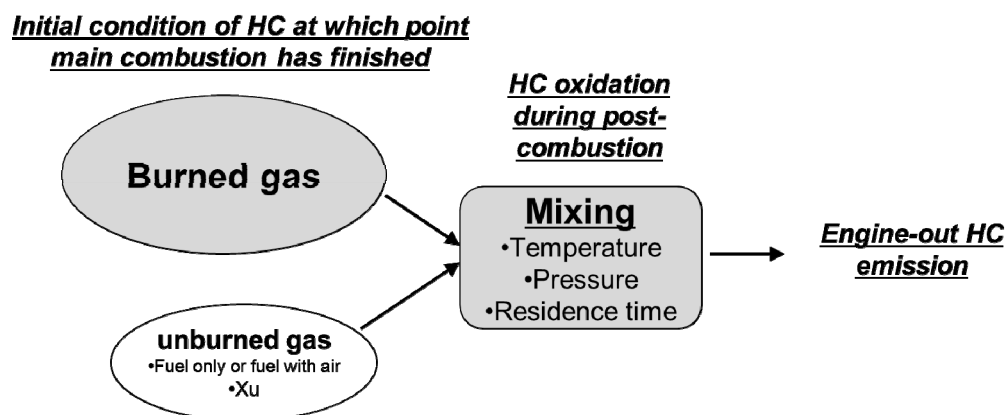


Figure 3-30 Schematic diagrams for HC oxidation process during post-combustion

PSR モデルによる反応速度論に基づいた数値計算には CHEMKIN II プログラム⁶⁾を用いた。計算に用いる iso-Octane と Toluene の酸化反応機構については、文献³⁾⁴⁰⁾で用いられている反応機構を入手し利用した。用いた iso-Octane の酸化機構では、66 の化学種および 455 の素反応式より構成されており、Toluene の酸化機構は 54 の化学種および 262 の素反応式を考慮している。なお HC 酸化(1000K 以上の温度領域)においては低温酸化機構(アルキルパーオキシサイドを経由する酸化反応)の影響は小さいことから今回の計算には含めていない。なお Toluene の酸化機構については Appendix D に示した。

3.9.2 HC 生成モデルによる計算結果および解析

3.9.2.1 計算におけるパラメータ値の設定

PSR モデルを用いた数値計算に必要なパラメータとしては①酸化における温度・圧力、②平均滞留時間、③未燃燃料と燃焼ガスの量的比率、④燃焼ガス組成が挙げられる。

圧力条件については、排気弁開後の排気ポート部での混合が主たるものと想定して、1 気圧 (大気圧) 一定とした。温度については Fig.3-28 に示した実験での排気温度 (1500rpm/40Nm: 約 780K、2500rpm/40Nm: 約 900K、3500rpm/40Nm: 約 990K) を参考に、燃料の違いによる燃焼ガス温度の差を考慮して設定することとした。一方、平均滞留時間は 2500rpm の 1 回転に相当する時間 0.024 秒と一定とした。また主燃焼を回避する未燃燃料量については全体の酸化速度への計算条件への影響が比較的小さいとの知見⁴⁰⁾があることから 0.05 (主燃焼で燃焼した燃料が 0.95) と固定した値を用いた。HC 酸化は未燃燃料が燃焼ガスと混合することで進行するが、その燃焼ガスの組成は前提となる温度条件での平衡燃焼ガス組成とした。その計算には熱力学平衡計算プログラム STANJAN⁷⁾を用いた。

HC 酸化過程においては燃焼ガス中の酸素濃度や OH ラジカル濃度が大きく影響することが考えられる。Fig.3-31 に各温度条件における平衡燃焼ガス組成中の酸素濃度、OH ラジカル濃度の計算値を示す。Fig.3-31 より、 λ が酸素濃度および OH ラジカル濃度に大きく影響し、燃料リッチ条件と燃料リーン条件とで OH ラジカル濃度が 3 乗オーダー以上異なる。このように HC 酸化過程に対しては燃焼ガス組成の影響が大きいことが考えられる。またこれらの濃度は 1.05 以上のあたりで高濃度になっており、Fig.3-25 に示した燃料の化学構造の違いが表れる λ の範囲とほぼ一致している。

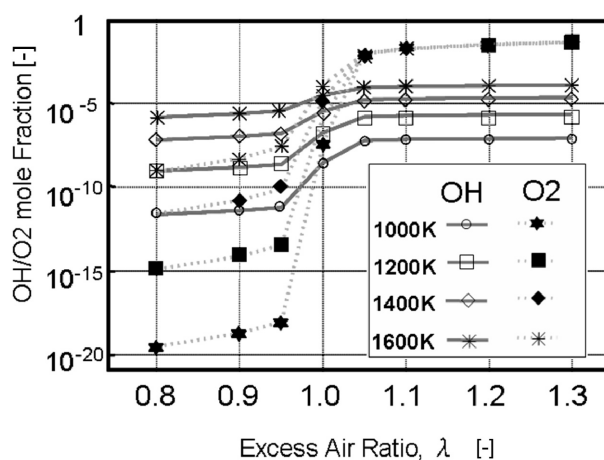


Figure 3-31 Concentration of OH and O₂ in burned gas by equilibrium calculation

3.9.2.2 THC 排出率におよぼす空気過剰率の影響の解析

Fig.3-32 に iso-Octane および Toluene を用いたエンジン実験(回転速度 1500rpm、2500rpm、3500rpm の3条件、負荷条件:いずれも 40Nm)の結果と計算による結果を比較で示す。計算での温度条件は 1100K、1200K、1300K、1400K の 100K きざみの4条件を設定し、計算した。実験結果については Fig.3-32 の修正 THC 排出率において λ が 0.8~0.9 での値を 100%とした時の値に変換し、THC 残存率として定義した。また計算結果については、初期値の未燃燃料量(炭素モル量)に対する排出 HC 量(炭素モル量)の比を THC 残存率として標記し、酸化の進み具合を THC 残存率により比較ができるようにした。

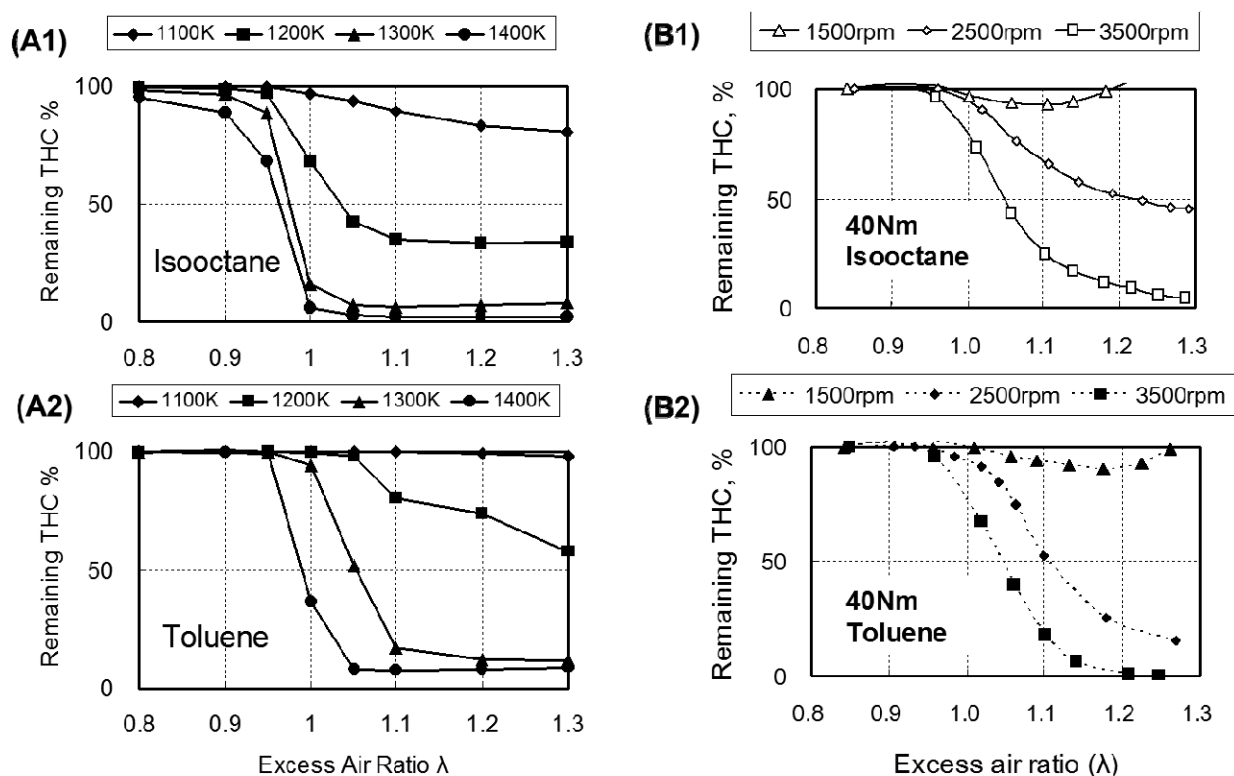


Figure 3-32 Comparison with experimental results and calculated results for the remaining THC

上図(A1)と(A2)が計算結果であるが、いずれも λ の増加に従い、0.95あたりより THC 残存率が低下する。また温度条件の上昇に従い、THC 残存率の低下の度合も大きくなる傾向が見て取れる。この傾向は上図(B1)と(B2)の実験における傾向と一致している。(A1)と(A2)の図から燃料間の比較、つまり iso-Octane と Toluene の THC 残存率の挙動を比較すると、同一温度では Toluene の方がその THC 残存率が高い傾向を持つ。この理由

は Toluene の方が iso-Octane よりも酸化速度が遅いためと考えられる。一方、Toluene と iso-Octane の理論燃焼温度を比較すると Toluene が iso-Octane よりも 50K 程度高い。この Toluene の理論燃焼温度が高いことにより排気温度も高くなり、この温度上昇が Toluene の酸化速度の遅さを補っている可能性が考えられた。

3.9.2.3 排出 HC 組成におよぼす炭化水素化合物の影響の解析

前項では THC 残存率のみに着目したが、ここでは排出 HC 組成も含めて計算と実験の比較を行った。Fig.3-33 に温度 1100-1400K、 λ が 0.9 および 1.1 の条件での HC 組成を混合槽モデルで計算した結果を示す。リーン条件の $\lambda=1.1$ では両燃料とも 200K 程度の温度変化で HC が急激に減少する様子がよみとれる。また $\lambda=0.9$ において燃料成分の残存している割合に注目すると iso-Octane は Toluene よりもかなり少ないことが分かる。この HC 組成の傾向は Fig.3-28 に示した実験結果と類似しており、計算により排出 HC 組成の傾向を説明できるものと考えられる。

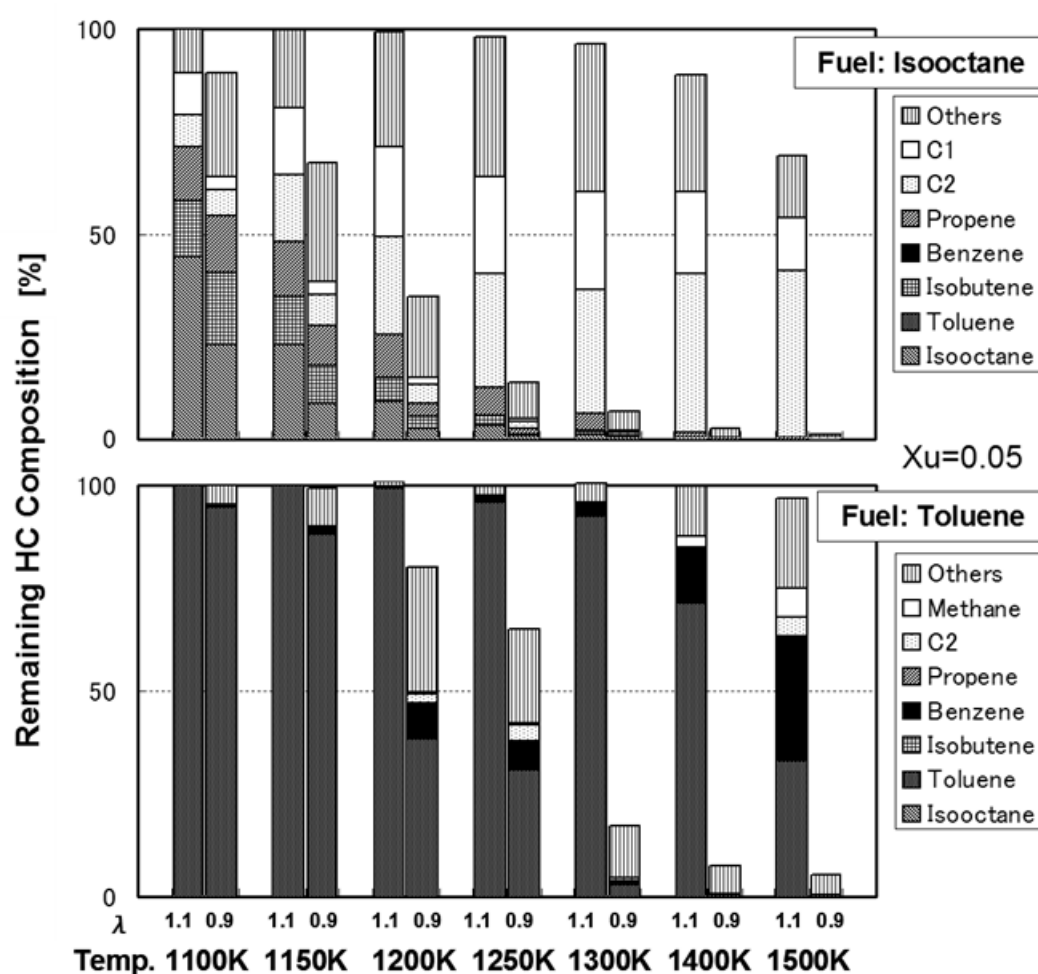


Figure 3-33 Results of remaining HC composition by PSR calculation

以下に 1500rpm、2500rpm、3500rpm(いずれも 40Nm)における $\lambda = 0.9$ および 1.1 の条件で、実験より得られた HC 組成 (THC 残存率で整理) およびそれに相当する計算で得られた結果 (5 条件) を Fig.3-34～3-38 に示す。計算の温度条件の設定については THC 排出率や HC 組成が実験結果となるべく合致するように選んでいる。

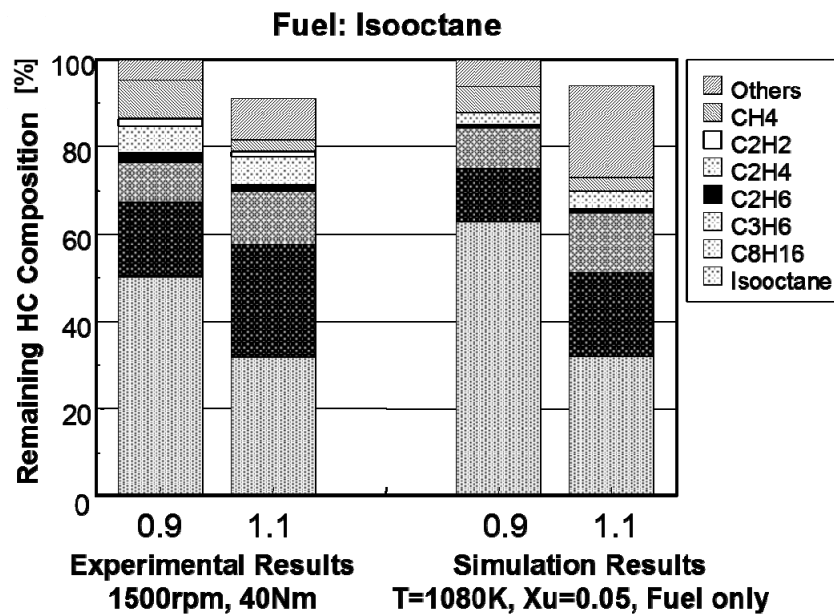


Figure 3-34 Comparison with experiment and PSR simulation: Case 1

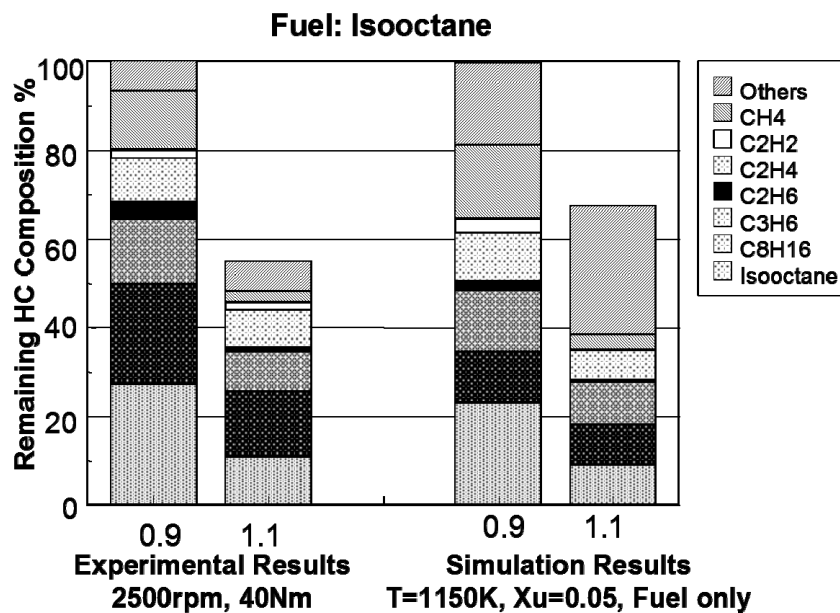


Figure 3-35 Comparison with experiment and PSR simulation: Case 2

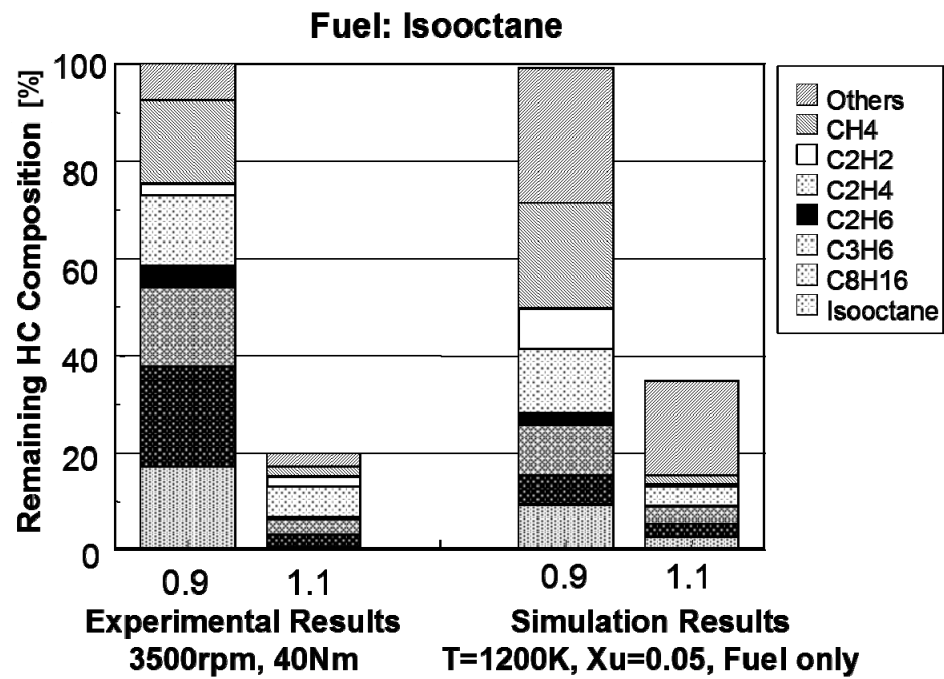


Figure 3-36 Comparison with experiment and PSR simulation: Case 3

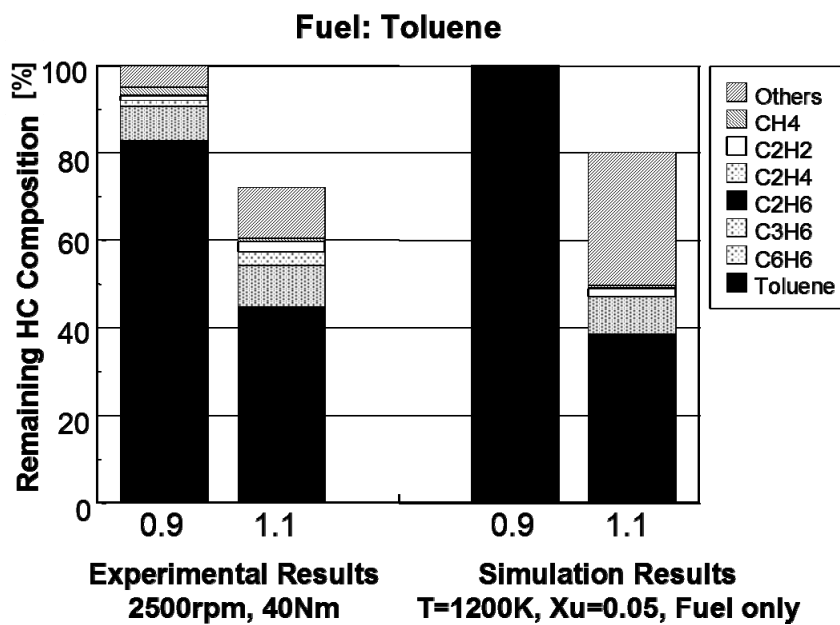


Figure 3-37 Comparison with experiment and PSR simulation: Case 4

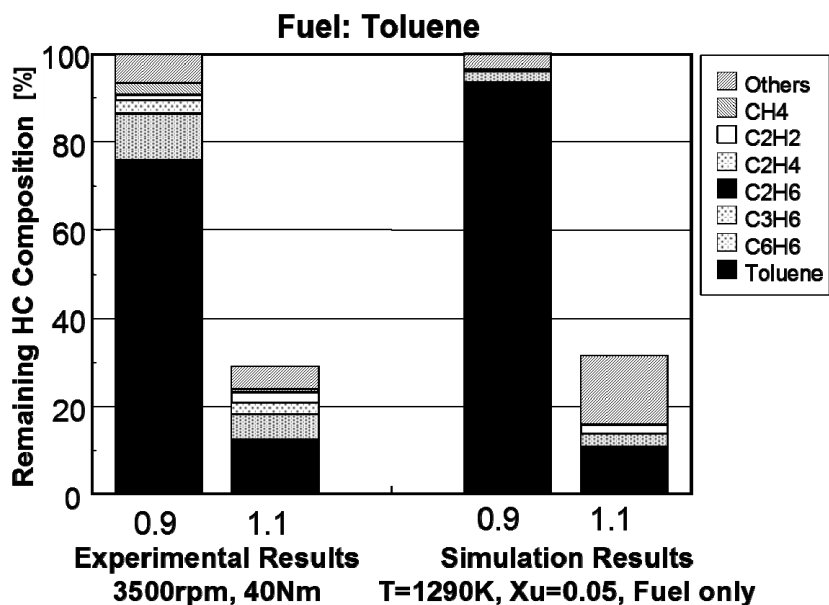


Figure 3-38 Comparison with experiment and PSR simulation: Case 5

Fig.3-34～3-38 のいずれの結果も THC 残存率および HC 組成、特に燃料の炭化水素化合物の残存率において、温度を適切に設定することでそれらの傾向はかなり良く一致させることができる。なお、同一運転条件の計算においては Toluene の方が iso-Octane よりも温度条件で 50~90K 高い値を用いている。この温度差については前項における Toluene と iso-Octane の理論燃焼温度の違いによる燃焼ガス温度差としてある程度説明できると考えている。

今回用いた HC 生成モデルは簡単な混合槽モデルを用いて温度をパラメータとしたモデルであるが、定量的に HC 排出量を予測する上では条件の与え方も含めて今後さらに検証が必要と考えられる。しかしながらその燃料の化学構造の違いによる酸化速度の違いがおよぼす HC 排出への影響を考察する方法としては有力な方法になりうるものと考えている。

以上、3.8 および 3.9 項における HC 生成の検討結果をまとめると、次の通りである。

HC 生成は主燃焼を回避した未燃燃料が燃焼ガスと混合し、その部分酸化が起こることで生成する。HC 生成量におよぼすガソリンの特性は H/C 比であり、その他の特性として理論燃焼温度、層流燃焼速度、反応速度論における酸化速度の違いが影響することが考えられる。ストイキ条件では H/C 比以外の特性の影響は小さいと考えられる。HC 排出に燃料の違いによる影響が表れる条件は入および温度条件で限定的な範囲である。これは HC 排出における酸化過程が燃焼ガスの酸素濃度や温度に依存しているためと考えられる。また排出 HC 組成については燃料の炭化水素化合物の構造に強く影響を受けることが分かる。

3.10 まとめ

3.10.1 火炎伝播燃焼および NOx、CO、HC 生成におよぼす燃料組成の影響に関する総合的な考察

3章では火炎伝播燃焼および NOx、CO、HC 生成の各現象について、影響する燃料の特性を見いだし、その特性による影響を定量的に調べた。本項ではこれらの特性と燃料組成との関係を踏まえて、これら各現象におよぼす燃料組成の影響を定量的に整理する。

Table 3-6 に火炎伝播燃焼および NOx、CO、HC 生成の各現象に影響する特性および各現象への燃料組成の変更による影響の大きさ(実験平均値に対する最大最小幅を%表示)をまとめた。

Table.3-6 Correlations between phenomena in engines and characteristics of fuels

| 特性 現象を表わす指標 | | 燃料特性(燃料指標) | | | | 備考 |
|--------------------------------|------|---------------|----------------|------------------|--------------------------|--|
| | | H/C | 理論 燃焼 温度 | 層流 燃焼 速度 | 反応速 度論に よる酸 化特性 | 燃料組成の変更による影響の大きさ 実験平均値に対する最大最小幅の%を表記 |
| 火炎伝播速度(SI燃焼) (0-50%燃焼期間を指標) | | | ○ | ○ | | 17% |
| CO排出濃度 | | ○ | | | | 17% (H/C比の影響) |
| NOx排出濃度 | | | ○ | ○ | | 42% |
| HC | 排出濃度 | ○ | ○ | ○ | (○) | 26% [H/C比の影響:【17%】 H/C比以外の影響:【16%】] |
| | 排出組成 | | ○ | | ○ | (化合物の構造に依存) |
| 試験燃料の分布幅 | | 1.14 ~2.25 | 2389 ~2500K | 0.64 ~0.70m/s | | (○)は限定的な条件のみでの影響を示す |

ここで火炎伝播速度、CO排出濃度、NOx排出濃度、HC排出濃度におよぼす燃料組成の影響を比較すると、平均値に対する最大最小幅の割合はそれぞれ順に 17%、17%、42%、26%となる。なお、CO排出濃度の燃料組成の影響は Table 3-4 で 23%となっているが、3.7 項でその多くはλ制御のバラツキによる影響の可能性が考えられたことから、ここでは主要因である H/C 比の燃料特性の影響のみとした。この表を元に、試験燃料の組成分布も考慮し、仮に燃料組成の分布範囲を最大限に見積もった時にこれらの現象におよ

ぼす燃料組成の影響の大きさがどの程度変化するかを考察し、燃料組成の変更による影響を最大源に見積もることとした。

Fig.3-39~42 は各炭化水素化合物における H/C 比、理論燃焼温度、層流燃焼速度を、沸点を横軸として示したものである。図中には試験燃料の燃料特性の幅も記載した。なお、炭化水素化合物を 6 つのタイプに分類した。具体的にはパラフィン、オレフィン、ナフテン、芳香族の一般的な分類に加え、酸化反応機構における化学構造の特徴も考慮し、パラフィンとオレフィンについてはそれぞれ 2 つに分け、直鎖パラフィン(n-Alkane)、分岐パラフィン(iso-Alkane)、1 オレフィン(1-Alken)、それ以外のオレフィン(other Alkene)、ナフテン(cycloalkane)、芳香族(Aromatics))とした。

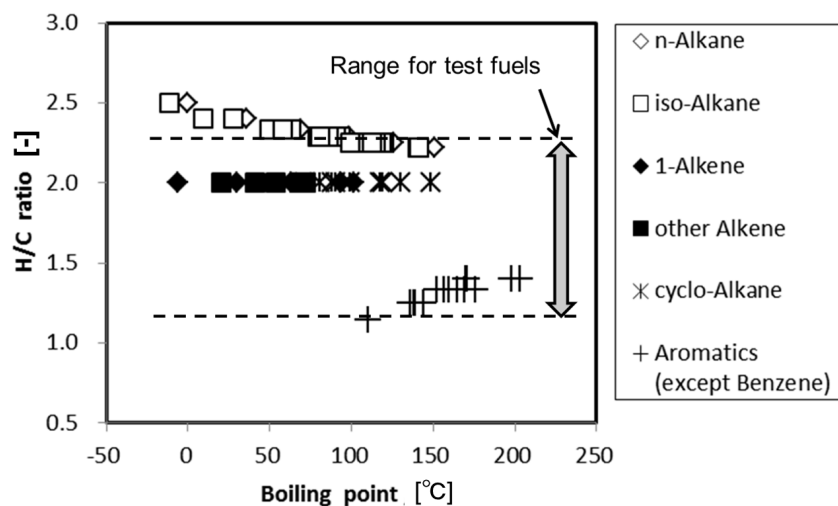


Figure 3-39 H/C ratios vs. Boiling points for hydrocarbon components

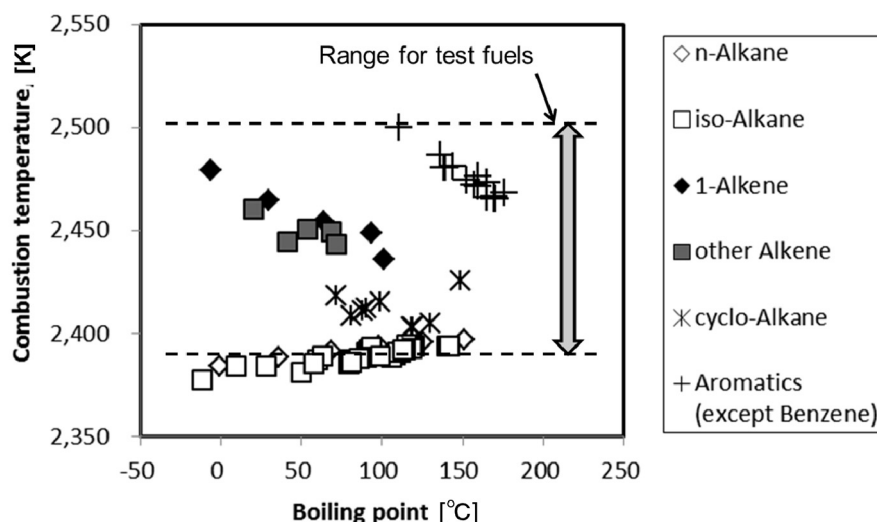


Figure 3-40 Combustion temperatures vs. Boiling points for hydrocarbon components

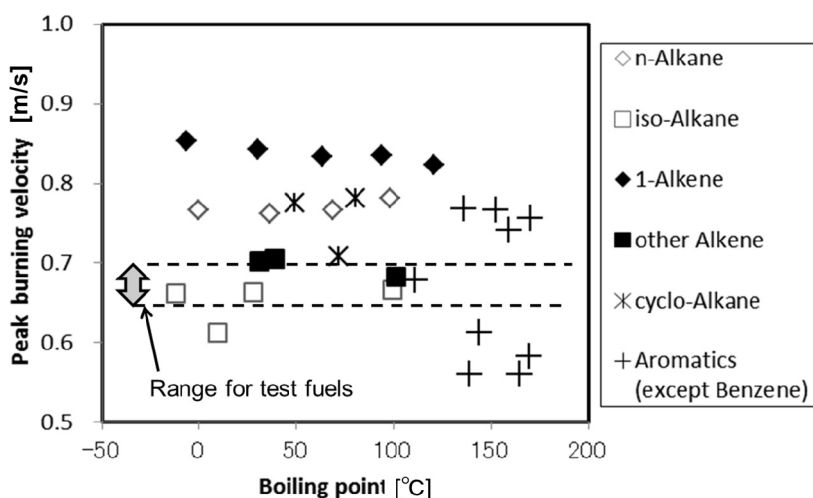


Figure 3-41 Burning velocities vs. Boiling points for hydrocarbon components

Fig.3-39 および 3-40 より、H/C 比および理論燃焼温度については、試験燃料の範囲が考えられる燃料組成の分布幅をほぼカバーしている。一方、Fig.3-41 より、試験燃料の層流燃焼速度の範囲(0.64~0.70m/s)は比較的狭く、全体の分布幅を十分にカバーしていない可能性が考えられる。このため、層流燃焼速度については燃料分布の範囲を仮に 0.60~0.80m/s と想定し、その場合の各現象への影響の大きさがどの程度変化するかを見積もることとした。

これまでの結果より層流燃焼速度は火炎伝播速度に影響することで熱発生率履歴が変化し、その結果、NO_x 排出および HC 排出に影響することが分かっている。NO_x 排出量におよぼす層流燃焼速度の変化の影響については、Eq.(3.8)に示した回帰式よりおおよそその変化量を推定することができる。まず層流燃焼速度の元の範囲が 0.64~0.70m/s であり、その最大最小幅は $\Delta 0.06\text{m/s}$ であったものが、層流燃焼速度の範囲が 0.60~0.80m/s に拡大したとすると、最大最小幅は $\Delta 0.20\text{m/s}$ となり、差分 $\Delta 0.14\text{m/s}$ が層流燃焼速度の増加分となる。Eq.(3.8)より層流燃焼速度 1m/s の増加は NO_x 排出濃度に対して 1722ppm の増加効果を持つ。このため $\Delta 0.14\text{m/s}$ に相当する NO_x 排出濃度の変化分は $\Delta 241\text{ppm}$ に相当する。NO_x 排出濃度の平均値が 2619ppm であることから、この変化分は変化率として 9%に相当する。すなわち層流燃焼速度の範囲を拡大することで NO_x 排出濃度の最大最小差が 42%相当であったものが 51%相当まで拡大する可能性が分かる。一方、HC 排出に対しては Eq.(3.5)および Eq.(3.9)を用いて推定した。まず

Eq.(3.5)より層流燃焼速度 1m/s の増加は 50%燃焼点を 32.251CAdeg.分だけ遅くする効果がある。このため層流燃焼速度の増加分 $\Delta 0.14\text{m/s}$ に相当する 50%燃焼点の変化分は $\Delta 4.51\text{CAdeg.}$ となる。また Eq.(3.9)より 90%燃焼点 1CAdeg.に相当する THC 排出率の変化は $\Delta 0.02538\%$ となる。ここで 50%燃焼点の変化と 90%燃焼点の変化が同じとすると燃焼点の変化分 $\Delta 4.51\text{CAdeg.}$ は THC 排出率 $\Delta 0.114\%$ に相当する。THC 排出率の平均値が 2.16%であることから、この変化分 $\Delta 0.114\%$ は変化率でみると 5%となる。すなわち層流燃焼速度の範囲を拡大することで THC 濃度の最大最小差が 26%相当であったものが 31%相当まで拡大する可能性があると考えられる。以上のことから層流燃焼速度の範囲の拡大により燃料組成の変更による NO_x 排出および HC 排出におよぼす影響も変わるものの、大きく変化しないと推定され、ここまでの結論を変えるものではないことが分かった。

以上、燃料組成の変更による排出ガスにおよぼす影響には、H/C 比、理論燃焼温度、層流燃焼速度が影響し、その影響が最も大きい排出ガスは NO_x であることが分かった。また、燃焼や排出ガスに影響する特性である H/C 比、理論燃焼温度、層流燃焼速度、反応速度論での酸化速度の違いは、いずれも燃料全体としての特性、すなわち燃料中の各成分の平均的な特性になる。このためガソリンの燃焼組成の変更により積極的に排出ガスを低減させようとした場合、今回の結果からは燃料組成を 100%変更しても最大 50%程度までの低減効果と見積もられる。このことは、仮に 10%に相当する成分を変更した場合の排出ガスの変化は最大でも 5%程度の低減効果と推定される。2章で示した通り、燃料組成変更による運転性への改善効果は高沸点成分の削減を行うことでその削減割合以上の運転性の改善効果が期待できることが明らかになっている。したがって燃料組成の変更による排出ガスへの低減効果はこの運転性の改善効果ほどは大きくないことが分かった。

3.10.2 まとめ

3章では火炎伝播燃焼および NO_x、CO、HC 生成の各現象に影響する燃料組成の影響を調べるために 15 種類のモデルガソリン(単体成分 3 種類含む)を用いてエンジン実験を行うとともに、燃料組成の違いによる燃料の特性(理論燃焼温度、層流燃焼速度など)がどのように影響するかを数値計算や回帰分析により調べた。これより得られた結果から、火炎伝播燃焼および NO_x、CO、HC 生成の各現象におよぼす燃料組成の影響について、全体のまとめは以下の通り。

- ◇ 火炎伝播速度には燃料組成により決まる層流燃焼速度および理論燃焼温度が影響する。なお理論燃焼温度は燃焼時の熱膨張を介して火炎伝播速度に影響する。また燃料の火炎伝播速度の違いはエンジン燃焼時の熱発生率履歴に影響し、この挙動の違いは排出ガス濃度にも影響する。
- ◇ エンジンの NO_x 生成は燃焼ガス中の窒素と酸素が拡大ゼルドビッチ機構で反応するサーマル NO であり、その生成量には燃焼ガス温度が影響する。この燃焼ガス温度におよぼす影響として、燃料の理論燃焼温度の違いが直接的に燃焼ガス温度におよぼす影響、および燃料による熱発生率履歴の違いを介して燃焼ガス温度に影響する間接的な影響の 2 つがある。これより NO 生成量に影響するガソリンの特性は理論燃焼温と層流燃焼速度となる。
- ◇ CO 生成量には燃焼ガス中の炭素含有率が影響する。H/C 比は燃焼ガス中の炭素含有率を表わす指標であり、CO 生成量に影響する特性となる。
- ◇ HC 生成量には未燃燃焼中の炭素含有率が影響する。このため、CO 生成量と同様、H/C 比は HC 生成量に影響する特性となる。また反応速度論での燃料の酸化速度の違いによる影響も認められる。ただし、ストイキ条件では燃焼ガス中の残存する酸素濃度が低く、酸化速度が遅くなるため、燃料の違いによる影響はほとんどない。HC 生成に燃料の酸化速度の違いが現れる条件は、リーン条件でかつ限定的な温度条件時のみと考えられる。また理論燃焼温度や層流燃焼速度も HC 排出に小さいながらも影響している可能性が認められる。一方、排出 HC 組成は燃料の化学構造の影響がある。これは HC 組成が燃料の酸化反応における中間生成物で構成されるためである。
- ◇ 燃料組成の変化によりガソリン全体の特性が変化し、NO_x、CO、HC の各排出量は変化する。燃料組成の変更による NO_x、CO、HC の各排出における低減率を比較すると NO_x 排出の低減率が最も大きい。これは NO 生成の反応が高い温度依存性を持つため、燃料組成の違いによる燃焼ガスのわずかな温度変化が NO_x 排出量に大きく影響するためと考えられる。

◇ 第3章における使用記号 (Nomenclatures)

CO 排出率 : normalized emission of carbon monoxide defined by Eq.(3.2)

PSR: perfect stirred reactor

S_F : flame speed [m/s]

S_L : laminar burning velocity [m/s]

THC: total hydrocarbon

THC 排出率 : normalized emission of total hydrocarbon defined by Eq.(3.3)

X_{CO_2} : CO₂ fraction in dry base burned gas

X_C : Carbon fraction in dry base burned gas

ρ_u : density of unburned gas [kg/m³]

ρ_b : density of burned gas [kg/m³]

修正 THC 排出率: Corrected THC emission defined by equation of normalized
THC emission multiplied by excess air ratio

第4章

HCCI 燃焼の自己着火におよぼす燃料組成の影響

4.1 はじめに

予混合圧縮着火 (Homogeneous Charge Compression Ignition: HCCI) 燃焼はエンジンの排気クリーン化と燃費改善を両立できる燃焼方式として、研究開発が進められており、燃料研究としてもここ近年において最も盛んに行われているテーマである。

Fig.4-1 に HCCI 燃焼方式のエンジンの特徴を示した。この燃焼の特徴はガソリンエンジンのように予混合気化した燃料をディーゼルエンジンのように自己着火で燃焼させる点にある。

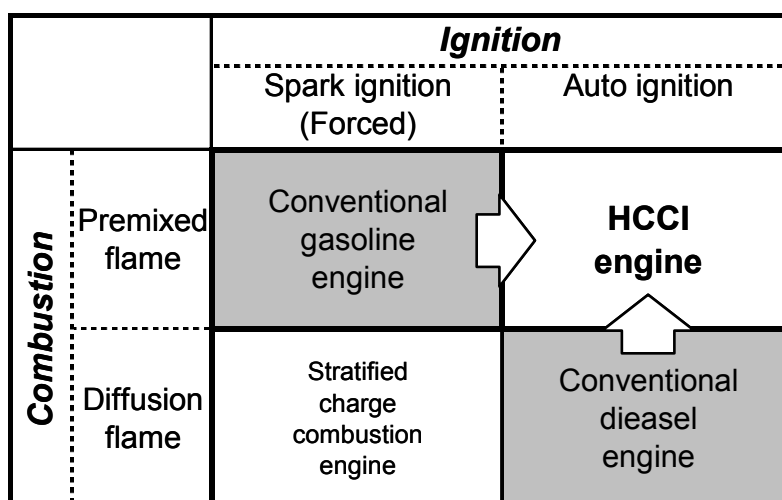


Figure 4-1 Classification of ignition and combustion among engines

HCCI エンジンでは吸入空気量の調整がディーゼルエンジンと同じく不要であり、通常スロットルバルブを用いないことから、SI エンジンで発生する吸気絞りによるエネルギー損失がない。また、HCCI 燃焼を用いると、火炎伝播燃焼では不可能とされる、低温 (1700K 以下) での燃焼が可能であり、EGR や過給により不活性ガス量や余剰の空気量を増やすことにより燃焼温度を下げることでサーマル NO がほとんど生成しない燃焼となる。またこの低温燃焼により熱損失の低減による効率改善の効果も期待できる。一方、予混合化の効果により、ディーゼル燃焼のようなスス生成しない。さらに、HCCI エンジンの圧縮比は自己着火をさせるために 15 程度と、通常のガソリンエンジン (圧縮比 10 前後) と比較して高く、この高圧縮比化も熱効率向上に寄与する。

このように HCCI 燃焼はガソリンとディーゼルの 2 つの燃焼方式の優れる部分が組み合わせた燃焼方式であるが、一方で欠点は、HCCI 燃焼を適用できる運転範囲(回転、負荷条件)が狭いことにある。これは HCCI 燃焼の着火制御が化学反応による自己着火に依存していることにより、エンジン側での制御できる範囲が限定されるためである。この課題に対して、HCCI 燃焼をガソリンエンジンに適用する方法として、2 つの方式が検討されている。1 つは Part Time HCCI(または CAI: Controlled Auto Ignition)と呼ばれる方式であり、燃料としてレギュラーガソリンを想定し、低中負荷領域のみに HCCI 燃焼を適用し、高負荷条件では通常の火花点火による火炎伝播燃焼を用いることで対応する SI と HCCI の切り替え方式のエンジンである。もう 1 つは Full Time HCCI と呼ばれる方式であり、エンジン全域において HCCI 燃焼を適用し、HCCI 燃焼の専用燃料も視野に入れた方式である。いずれの方式においても燃料の自己着火特性が HCCI 燃焼におよぼす影響は大きく、燃料に関する研究が必要となるが、本論文では後者の HCCI 燃焼の専用燃料の開発も視野に入れている。

HCCI 燃焼の実用化のためには、自己着火方式による着火時期の制御可能な範囲を広範囲に拡大することが必要となる。エンジン側の制御要因は圧縮比、吸気温度、EGR 率、過給圧などが挙げられるが、これらの条件を変更することで化学反応における制御条件である酸素濃度、燃料濃度、温度、圧力を変化させ、これにより着火に至るまでの酸化反応時間を制御している。このことは火花点火時期の制御のみで着火時期を制御できる SI エンジンと比較すると、はるかに難しい制御になることが分かる。また、着火遅れ時間は燃料の自己着火特性の影響を大きく受けることから、燃料の自己着火特性に関する知見なしでは HCCI 燃焼の制御は難しい。

またこれまでの HCCI の研究から、HCCI 燃焼での燃料の自己着火特性を示す指標として、従来の燃料性状であるオクタン価^{注 1)}だけでは不十分と考えられている。HCCI 燃焼における圧力・温度条件の違いがおよぼす着火遅れ時間への影響は、燃料組成が変わると大きく変化し、このため燃料の着火遅れ時間の序列が HCCI 燃焼の制御条件の違いにより変わることが起こる。これは、オクタン価が規定された試験条件における自己着火特性の序列を表わす指標であり、広範な条件となる HCCI 燃焼条件のすべてを網羅した指標ではないためと考えられる。

注 1) オクタン価は、ガソリンの耐ノッキング性能を表わす指標であり、専用エンジン(CFR エンジン)を用いて、標準燃料(PRF: Primary Reference Fuel)と呼ばれる n-Heptane と iso-Octane を用いた 2 成分系混合燃料とのノッキング特性と比較することで計測した値である。ノッキングは、ガソリン混合気がエンジン内で自己着火による異常燃焼を

起こして、打撃音や振動を発生する現象であり、HCCI 燃焼での着火条件とは異なるものの自己着火という点では同じ現象である。オクタン価は、同等のノッキング特性が得られた PRF 中の n-Heptane と iso-Octane の容量混合比 (n-Heptane 100% をオクタン価 0、iso-Octane 100% をオクタン価 100) より求めた値であり、試験条件により、リサーチオクタン価 (RON: Research Octane Number) とモータオクタン価 (MON: Motor Octane Number) に分かれている。なお、日本においては RON がガソリン規格項目として用いられている。

Fig.4-2 は、HCCI 燃焼において吸気温度を変化させた場合に、燃料組成が着火時期におよぼす影響を調べたデータ¹¹⁾を元に、燃料の自己着火特性の指標としてリサーチオクタン価 (RON) を用いてまとめ直したものである。この図では、5 条件での HCCI 燃焼の着火時期の結果を示しているが、全体的に見ると各条件において RON とはある程度の相関を持つことが分かる。この試験で用いた燃料は、n-パラフィン、iso-パラフィン、オレフィン、ナフテン、芳香族に属する 11 種類の炭化水素化合物を混合したモデルガソリンであり、RON の違いとともに燃料組成も異なっている。つまり、HCCI 燃焼条件での燃料の自己着火特性については、主たる特性として RON を用いることができるものの、着火制御に用いるほどの精緻さはなく、何らかの副次的な燃料組成およびエンジン側の影響を考慮する必要があることを示していると考えられる。

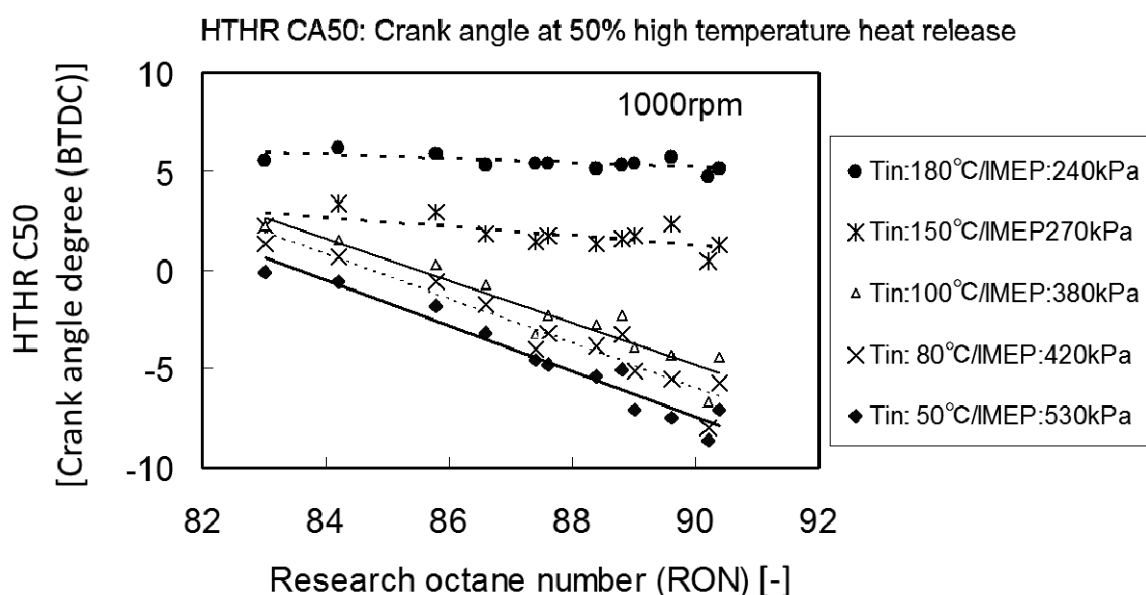


Figure 4-2 Effects of varying intake air temperature and RON on engine ignition timing

このことは、燃料の自己着火特性とエンジン側の制御要因が HCCI 燃焼の着火時期制御におよぼす影響を総括的にとらえることが目的とするならば、RON 計測用の燃料、すなわち、n-Heptane / iso-Octane 混合燃料(以下、PRF 燃料と表記)に燃料組成を絞った検討により、その自己着火特性の影響の概略をつかむことができることを示している。したがって HCCI 燃焼の着火時期制御について、燃料組成の影響とエンジン条件の関係を調べるには、まずは PRF 燃料での自己着火特性の影響を Fig.4-3(Fig.1-8 の再掲)に示すように他の制御要因との関係を含めて明確にし、その次のステップとして、2 成分以外の炭化水素化合物を含む燃料組成の違いによる影響を調べる手順が有効と考えられる。

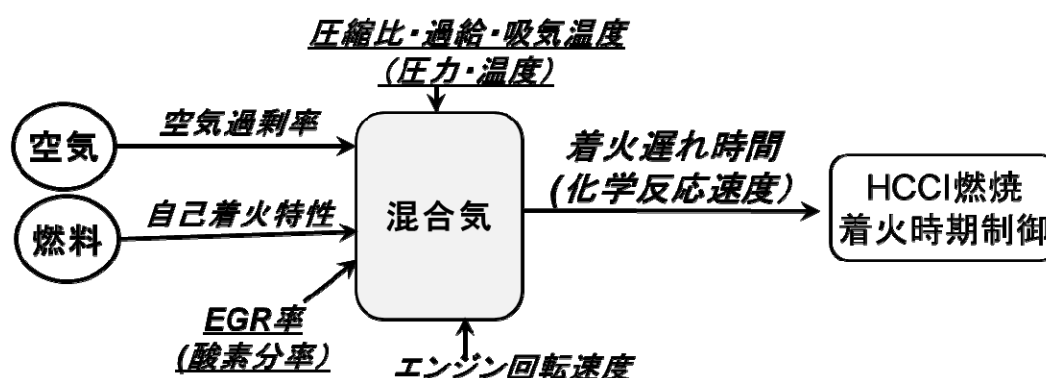


Figure 4-3 Schematic diagram of controlling ignition timing for HCCI combustion

4 章では HCCI 燃焼における着火時期について燃料の自己着火特性とエンジン側の制御要因との関係についての理解を促進するために、PRF 燃料による着火時期を他の制御要因の影響も含めて簡便に推定できる方法を考案し、その検証による妥当性について述べる。またこの推定方法を利用して燃料の自己着火特性の影響、自己着火現象を特徴付ける燃料特性に焦点を当てて考察する。なお HCCI 燃焼に関する現在入手できる技術知見では、次のステップである多成分の燃料組成の影響について十分な検討ができる状況ではない。このため今回の得られた結果により、今後多成分の燃料組成の影響を検討する上でどのように活用できるかを示すまでに留め、今後の HCCI 燃焼の実用化に向けて必要となる研究について述べるものとする。

4.2 HCCI 燃焼における着火時期推定方法

4.2.1 炭化水素化合物の自己着火現象とエンジンにおける着火時期の推定

Fig. 4-4 は炭化水素化合物が自己着火するまでの時間、いわゆる着火遅れ時間について、炭化水素化合物の詳細な酸化素反応機構を適用した数値計算による結果（燃料：n-Heptane / iso-Octane 混合燃料=40/60(体積%)，定容・断熱条件）である。一般的に炭化水素系化合物の着火遅れ時間は温度に対して特異な挙動をとり、全温度領域を1つの Arrhenius 式で表すことができない。また、エンジンでの自己着火現象はピストンの上下動によりシリンダ容積が時間的に変化する場での現象であり、圧力・温度が一定ではない反応場であることも HCCI 燃焼での自己着火現象の理解を難しくしている一因となっている。

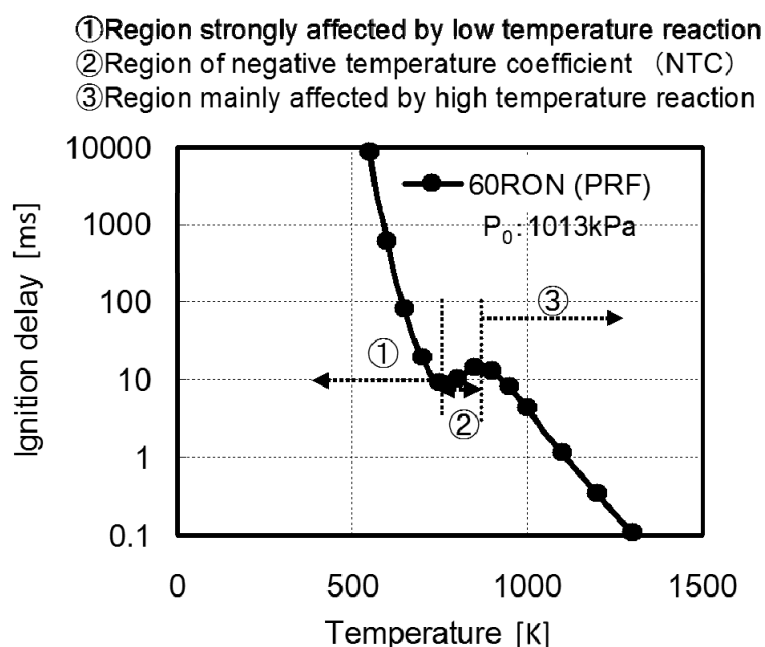


Figure 4-4 Behavior of ignition delay of hydrocarbon with varying temperature

このような動的条件下での自己着火現象を解析する方法として、CHEMKIN などのように炭化水素化合物の酸化反応機構を用いた反応速度論に基づいた数値計算が利用されており、これにより着火時期や着火に至るまでの化合物の酸化挙動を推定することが可能となっている。また、計算時間を短縮するために数千以上ある詳細な酸化反応機構を簡略化する手法開発なども行われており¹³⁾、これらの反応速度論に基づく化学反応シミュレーション計算は現象の解明に有効な手段となっている。しかしながら、このような反応機構を用いた数値計算による方法は個々の条件下での着火時期の推定や着火における化合物の

詳細な酸化挙動の理解には適しているものの、エンジン制御のために様々な影響要因について全体的な特徴を捉える方法としてはやはり複雑であり、必ずしも適しているとは言えない。

一方、圧力・温度が時間的に変化するエンジンでの着火時期の推定方法として、実験等で得られた圧力・温度等に対する着火遅れ時間の関係式を次に示す Livengood-Wu 積分式と組み合わせることにより推定する方法が知られている⁵¹⁾。

$$\int_0^{\tau_{ig}} \left(\frac{1}{\tau} \right)_{P,T} dt = 1 \quad (4.1)$$

ここで τ は初期圧力 P 、初期温度 T の定容条件での着火遅れ時間を示しており、 τ_{ig} はエンジンにおける着火遅れ時間を示している。Livengood-Wu 積分式は圧力・温度がピストンの上昇による断熱圧縮で動的に変化するエンジンにおいて、着火遅れ時間が定容条件での着火遅れ時間の積分値で表されるとした式である。この積分式は、経験的な式ではあるものの、実験結果と比較的良好に一致することが知られており、過去より着火時期の推定方法として用いられている。本研究の目的の1つとして、エンジンでの自己着火現象の理解を促進する観点より、なるべく簡便な着火時期を推定する方法を確立することを目指しており、このため、定容条件での着火遅れ時間を圧力・温度等をパラメータとした近似式で表した式と Livengood-Wu 積分式を組み合わせることによって着火時期を容易に推定できる方法を考案することとした。

4.2.2 着火時期の推定方法

この項では着火時期の推定方法として着火遅れ時間に関する近似式の作成およびその式と Livengood-Wu 積分式を組み合わせた推定方法について述べる。

(1) 着火遅れ時間に関する近似式の作成

Fig. 4-4 で示したように自己着火による着火遅れ時間はほぼ3つの温度領域で分けることができるが、これは圧力・温度条件の違いにより酸化反応機構が変わることによる。Fig.4-5 に自己着火における酸化反応機構を示す。低温領域ではその酸化反応機構が酸化速度の速い Alkylperoxy radical ($\text{ROO}\cdot$)を経由する酸化経路になる。温度の上昇に伴い、酸化反応機構が酸化速度の遅い Hydroperoxyl radical ($\text{HOO}\cdot$)を経由する NTC 酸化機構 (NTC: Negative Temperature Coefficient) に切り替わり、いったん酸化速度が低下したのち蓄積された過酸化水素 (H_2O_2) の分解することでラジカルが急増し、急激に着火に至る。温度上昇後は Hydroxyl radical ($\text{HO}\cdot$) が酸化反応の主体となる高温

酸化機構に移行する⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。

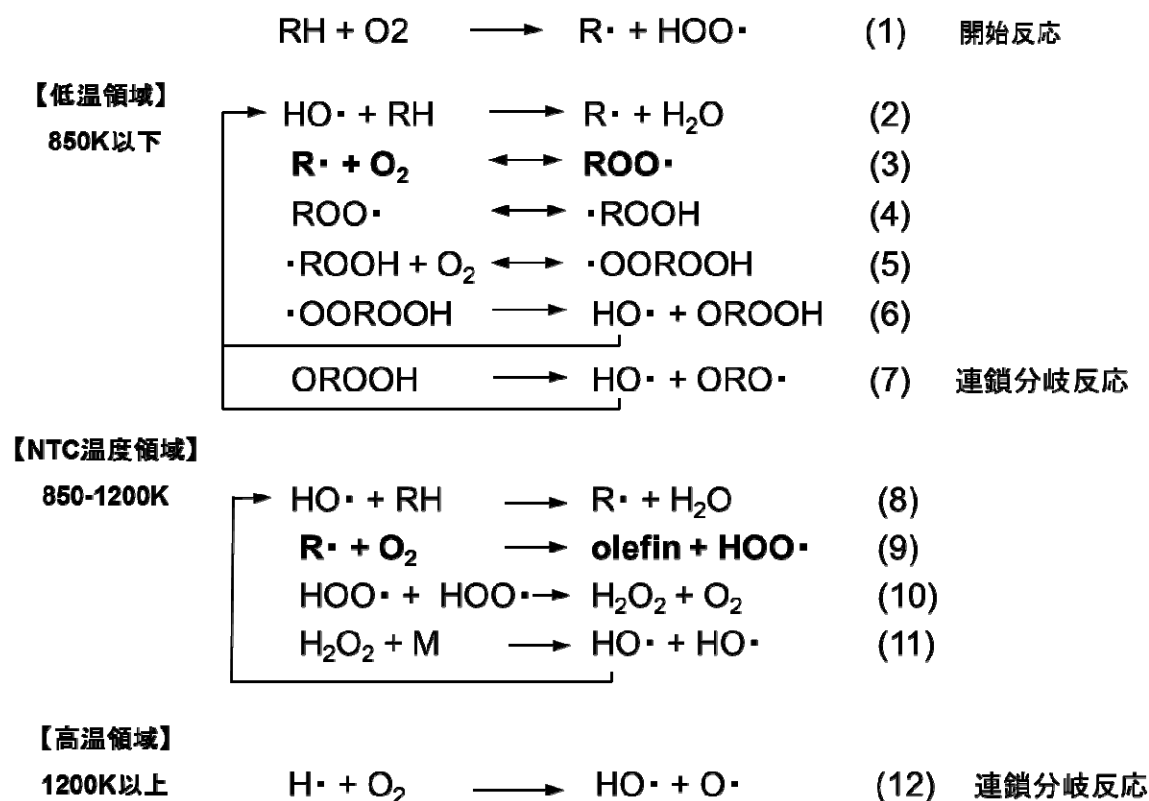


Figure 4-5 Main reaction mechanism of autoignition of hydrocarbon

上記の酸化反応機構より Fig. 4-4 の①の領域は着火に至るまでの全体の反応機構として低温酸化の影響が大きい温度領域、③は低温酸化の影響が少なく高温酸化機構が支配的な温度領域、②がその中間領域とし、①を低温酸化領域、②を NTC 領域、③を高温酸化領域と呼ぶこととする。なおこれらの温度領域は燃料の自己着火特性の違いや圧力条件で領域が異なる。

着火遅れ時間を数式化する際には、圧力・温度条件で場合分けにより適用する式を変更してゆく方法も考えられるが、場合分けの条件設定が必要であり、さらに複雑になることが考えられる。このため燃料組成の影響を除く他の要因について、全領域の着火遅れ時間を1つに式に表すこととし、低温領域、NTC 領域、高温領域の3つの着火遅れ時間を組み合わせた式を考え、それぞれの着火遅れ時間に対して Arrhenius 型の式で化学反応における各要因の影響を包含させることで、次に示す4つの式で表される着火遅れ時間の近似式を検討した。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_L + \tau_{ntc}} + \frac{1}{\tau_H} \quad (4.2)$$

$$\tau_L = A_L (x_{O_2})^{\alpha_L} \lambda^{\beta_L} P^{\delta_L} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right) \quad (4.3)$$

$$\tau_{ntc} = A_{ntc} (x_{O_2})^{\alpha_{ntc}} \lambda^{\beta_{ntc}} P^{\delta_{ntc}} \exp\left(\frac{E_{ntc}}{RT}\right) \quad (4.4)$$

$$\tau_H = A_H (x_{O_2})^{\alpha_H} \lambda^{\beta_H} P^{\delta_H} \exp\left(\frac{E_H}{RT}\right) \quad (4.5)$$

ここで A は係数、 x_{O_2} は酸素分率、 λ は空気過剰率、 P は初期圧力、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は初期温度であり、添え字の L 、 ntc 、 H はそれぞれ低温領域、NTC 領域、高温領域を示す。

Arrhenius 式は一般に圧力項を含む形となっており、また酸素濃度や燃料濃度も着火遅れ時間に影響すると考えられる。このため Eq.(4.3)、(4.4)、(4.5)については Arrhenius 式に用いるパラメータとして圧力、酸素分率、空気過剰率(酸素分率を空気過剰率で除することで燃料分率 x_{fuel} に比例した値 ($x_{fuel} \propto x_{O_2}/\lambda$)となる)を用いた。

一方、近似式作成上、元になる着火遅れ時間のデータについては PRF 燃料での酸化反応機構による反応速度論に基づく数値計算を行い、その値を用いた。これは、4.1 項で示したように燃料の自己着火特性とエンジン側の制御要因が HCCI 燃焼の着火時期制御におよぼす影響を全体的にとらえることが目的であれば、燃料組成を PRF 燃料に絞っても問題ないと考えられることに加え、PRF 燃料の酸化反応機構について機構解明の研究が数多く実施され、ほぼ確立した酸化反応機構が存在しているためである。また、燃料の自己着火の特性を表す指標としてガソリン規格であるオクタン価をそのまま特性値として用いることができることも利点となる。PRF 燃料の酸化反応機構は米国 Lawrence Livermore National Laboratory から公表されている詳細反応機構⁵²⁾を利用し、数値計算の解法ソフトは CHEMKIN II を用いた²⁰⁾。

Table 4-1 に着火遅れ時間の計算条件を示す。なお1燃料に対して222点の条件での着火遅れ時間を計算した。

Table 4-1 Calculation conditions

| |
|---|
| <p>■Fuels: Primary Reference Fuels (n-Heptane / iso-Octane mixture)</p> <p>■Chemical reaction mechanism: Lawrence Livermore National Laboratory (Referene:7)</p> <p>■Calculation method: CHEMKIN</p> <p>■Parameters:</p> <p>Ignition parameters of fuels: Research octane number: 0-100 RON</p> <p>Initial temperature: 500 -1300 K</p> <p>Initial pressure: 1, 10, 60 atm</p> <p>Oxygen fraction: 0.11, 0.16, 0.2</p> <p>Excess air ratio: 1, 2, 4</p> |
|---|

また詳細反応機構に基づく計算上の着火開始時期は H_2O_2 濃度の最大値となる時点とした。この点は H_2O_2 の分解反応により OH ラジカルが急激に増加し始める点であり、この直後に熱発生・温度上昇の立ち上がる点が表れる⁸⁾。

なお詳細反応機構による数値計算にあたって予混合気中の初期条件における不活性成分は N_2 のみを考慮して計算した。実際のエンジンにおいては EGR で酸素濃度を変化させるために不活性成分として CO_2 なども含まれるが、希釈による着火遅れ時間の観点から成分の違いによる影響は大きくないとの知見もあり²⁸⁾、ここでは N_2 で希釈したものとして計算している。詳細反応機構による計算結果を Table 4-2 に示す。

**Table 4-2 Ignition delay times using detail chemical kinetic oxidation
mechanism calculated by CHEMKIN**

| Initial conditions | | | | Fuel | | |
|--------------------|------|----------------|---|-------------------------|--------|--------|
| P | T | O ₂ | λ | PRF0 | PRF70 | PRF100 |
| atm | K | fraction | | Ignition delay time, ms | | |
| 60 | 500 | 0.21 | 1 | | | |
| 60 | 550 | 0.21 | 1 | 3420 | 9030 | 14000 |
| 60 | 600 | 0.21 | 1 | 266 | 611 | 941 |
| 60 | 650 | 0.21 | 1 | 35.2 | 72.2 | 110 |
| 60 | 700 | 0.21 | 1 | 6.58 | 13.4 | 21.1 |
| 60 | 750 | 0.21 | 1 | 1.8 | 3.7 | 6.54 |
| 60 | 800 | 0.21 | 1 | 0.607 | 1.5 | 3.42 |
| 60 | 850 | 0.21 | 1 | 0.343 | 0.996 | 2.8 |
| 60 | 900 | 0.21 | 1 | 0.301 | 0.904 | 2.25 |
| 60 | 950 | 0.21 | 1 | 0.383 | 0.822 | 1.26 |
| 60 | 1000 | 0.21 | 1 | 0.499 | 0.588 | 0.641 |
| 60 | 1050 | 0.21 | 1 | 0.395 | 0.345 | 0.331 |
| 60 | 1100 | 0.21 | 1 | 0.231 | 0.195 | 0.182 |
| 60 | 1200 | 0.21 | 1 | 0.0806 | 0.0658 | 0.0621 |
| 60 | 1300 | 0.21 | 1 | 0.031 | 0.0235 | 0.0222 |

| Initial conditions | | | | Fuel | | |
|--------------------|------|----------------|---|-------------------------|--------|--------|
| P | T | O ₂ | λ | PRF0 | PRF70 | PRF100 |
| atm | K | fraction | | Ignition delay time, ms | | |
| 60 | 500 | 0.21 | 4 | 115000 | 417000 | 694000 |
| 60 | 550 | 0.21 | 4 | 4250 | 12300 | 21200 |
| 60 | 600 | 0.21 | 4 | 332 | 810 | 1410 |
| 60 | 650 | 0.21 | 4 | 46.6 | 105 | 182 |
| 60 | 700 | 0.21 | 4 | 11 | 26.1 | 47.5 |
| 60 | 750 | 0.21 | 4 | 4.16 | 11.8 | 24.8 |
| 60 | 800 | 0.21 | 4 | 2.37 | 7.71 | 20.6 |
| 60 | 850 | 0.21 | 4 | 1.82 | 6.03 | 18.6 |
| 60 | 900 | 0.21 | 4 | 1.65 | 4.86 | 11.3 |
| 60 | 950 | 0.21 | 4 | 1.68 | 3.52 | 5.24 |
| 60 | 1000 | 0.21 | 4 | 1.73 | 2.09 | 2.36 |
| 60 | 1050 | 0.21 | 4 | 1.15 | 1.1 | 1.11 |
| 60 | 1100 | 0.21 | 4 | 0.64 | 0.554 | 0.587 |
| 60 | 1200 | 0.21 | 4 | 0.187 | 0.143 | 0.134 |
| 60 | 1300 | 0.21 | 4 | 0.0545 | 0.041 | 0.0385 |

| | | | | | | |
|----|------|------|---|-------|-------|-------|
| 10 | 500 | 0.21 | 1 | | | |
| 10 | 550 | 0.21 | 1 | 3220 | 9630 | 15600 |
| 10 | 600 | 0.21 | 1 | 298 | 703 | 1180 |
| 10 | 650 | 0.21 | 1 | 42.2 | 94.1 | 180 |
| 10 | 700 | 0.21 | 1 | 9.01 | 23 | 61.2 |
| 10 | 750 | 0.21 | 1 | 3.3 | 12.8 | 74.2 |
| 10 | 800 | 0.21 | 1 | 2.55 | 15.4 | 98 |
| 10 | 850 | 0.21 | 1 | 4.56 | 18.3 | 49 |
| 10 | 900 | 0.21 | 1 | 9.06 | 13.9 | 18.4 |
| 10 | 950 | 0.21 | 1 | 8.08 | 7.81 | 7.81 |
| 10 | 1000 | 0.21 | 1 | 4.61 | 4.08 | 3.91 |
| 10 | 1100 | 0.21 | 1 | 1.34 | 1.16 | 1.16 |
| 10 | 1200 | 0.21 | 1 | 0.405 | 0.326 | 0.337 |
| 10 | 1300 | 0.21 | 1 | 0.115 | 0.106 | 0.118 |

| | | | | | | |
|----|------|------|---|--------|--------|--------|
| 10 | 500 | 0.21 | 4 | 81400 | 357000 | 594000 |
| 10 | 550 | 0.21 | 4 | 3850 | 11900 | 20600 |
| 10 | 600 | 0.21 | 4 | 390 | 1070 | 1910 |
| 10 | 650 | 0.21 | 4 | 81.8 | 292 | 621 |
| 10 | 700 | 0.21 | 4 | 35.7 | 175 | 522 |
| 10 | 750 | 0.21 | 4 | 26.2 | 141 | 663 |
| 10 | 800 | 0.21 | 4 | 25.1 | 119 | 484 |
| 10 | 850 | 0.21 | 4 | 26 | 86.8 | 187 |
| 10 | 900 | 0.21 | 4 | 31.6 | 49.8 | 64.6 |
| 10 | 950 | 0.21 | 4 | 22.8 | 23.1 | 24.1 |
| 10 | 1000 | 0.21 | 4 | 11.2 | 9.8 | 9.38 |
| 10 | 1100 | 0.21 | 4 | 2.36 | 1.67 | 1.53 |
| 10 | 1200 | 0.21 | 4 | 0.441 | 0.325 | 0.318 |
| 10 | 1300 | 0.21 | 4 | 0.0936 | 0.0858 | 0.0873 |

| | | | | | | |
|---|------|------|---|-------|-------|-------|
| 1 | 500 | 0.21 | 1 | | | |
| 1 | 550 | 0.21 | 1 | 3620 | 10800 | 20500 |
| 1 | 600 | 0.21 | 1 | 374 | 1120 | 4100 |
| 1 | 650 | 0.21 | 1 | 90.3 | 561 | 6620 |
| 1 | 700 | 0.21 | 1 | 101 | 1080 | 18600 |
| 1 | 750 | 0.21 | 1 | 261 | 1760 | 8110 |
| 1 | 800 | 0.21 | 1 | 541 | 1220 | 2060 |
| 1 | 850 | 0.21 | 1 | 541 | 581 | 631 |
| 1 | 900 | 0.21 | 1 | 261 | 251 | 261 |
| 1 | 950 | 0.21 | 1 | 111 | 108 | 120 |
| 1 | 1000 | 0.21 | 1 | 50.2 | 45.1 | 51.1 |
| 1 | 1100 | 0.21 | 1 | 10.2 | 8.62 | 10.4 |
| 1 | 1200 | 0.21 | 1 | 2.08 | 2.25 | 2.9 |
| 1 | 1300 | 0.21 | 1 | 0.493 | 0.705 | 0.981 |

| | | | | | | |
|---|------|------|---|-------|--------|--------|
| 1 | 500 | 0.21 | 4 | 73200 | 316000 | 553000 |
| 1 | 550 | 0.21 | 4 | 5610 | 23900 | 49100 |
| 1 | 600 | 0.21 | 4 | 1610 | 11100 | 35700 |
| 1 | 650 | 0.21 | 4 | 1250 | 10700 | 59400 |
| 1 | 700 | 0.21 | 4 | 1450 | 11700 | 79000 |
| 1 | 750 | 0.21 | 4 | 1660 | 8240 | 25700 |
| 1 | 800 | 0.21 | 4 | 1820 | 4090 | 6240 |
| 1 | 850 | 0.21 | 4 | 1410 | 1530 | 1670 |
| 1 | 900 | 0.21 | 4 | 581 | 504 | 484 |
| 1 | 950 | 0.21 | 4 | 217 | 157 | 144 |
| 1 | 1000 | 0.21 | 4 | 78.5 | 49.2 | 46.9 |
| 1 | 1100 | 0.21 | 4 | 8.27 | 6.14 | 6.71 |
| 1 | 1200 | 0.21 | 4 | 1.15 | 1.22 | 1.38 |
| 1 | 1300 | 0.21 | 4 | 0.256 | 0.31 | 0.357 |

**Table 4-2 Ignition delay times using detail chemical kinetic oxidation
mechanism calculated by CHEMKIN (continued)**

| Initial conditions | | | | Fuel | | |
|--------------------|------|----------------|-----------|-------------------------|--------|--------|
| P | T | O ₂ | λ | PRF0 | PRF70 | PRF100 |
| atm | K | fraction | | Ignition delay time, ms | | |
| 60 | 500 | 0.21 | 2 | 106000 | 346000 | 562000 |
| 60 | 550 | 0.21 | 2 | 3820 | 10600 | 17600 |
| 60 | 600 | 0.21 | 2 | 292 | 702 | 1160 |
| 60 | 650 | 0.21 | 2 | 39.2 | 82.5 | 138 |
| 60 | 700 | 0.21 | 2 | 7.63 | 16.1 | 29.1 |
| 60 | 750 | 0.21 | 2 | 2.16 | 5.12 | 11 |
| 60 | 800 | 0.21 | 2 | 0.915 | 2.7 | 7.57 |
| 60 | 850 | 0.21 | 2 | 0.628 | 2.14 | 7.23 |
| 60 | 900 | 0.21 | 2 | 0.628 | 2.02 | 7.23 |
| 60 | 950 | 0.21 | 2 | 0.759 | 1.72 | 2.7 |
| 60 | 1000 | 0.21 | 2 | 0.91 | 1.11 | 1.26 |
| 60 | 1050 | 0.21 | 2 | 0.664 | 0.609 | 0.603 |
| 60 | 1100 | 0.21 | 2 | 0.381 | 0.321 | 0.306 |
| 60 | 1200 | 0.21 | 2 | 0.117 | 0.0903 | 0.0844 |
| 60 | 1300 | 0.21 | 2 | 0.0373 | 0.0276 | 0.026 |

| | | | | | | |
|----|------|------|---|--------|--------|--------|
| 10 | 500 | 0.21 | 2 | 75200 | 321000 | 522000 |
| 10 | 550 | 0.21 | 2 | 3510 | 10500 | 17600 |
| 10 | 600 | 0.21 | 2 | 320 | 782 | 1400 |
| 10 | 650 | 0.21 | 2 | 47 | 120 | 271 |
| 10 | 700 | 0.21 | 2 | 11.7 | 44 | 162 |
| 10 | 750 | 0.21 | 2 | 6.51 | 36.2 | 222 |
| 10 | 800 | 0.21 | 2 | 7.06 | 42.3 | 232 |
| 10 | 850 | 0.21 | 2 | 10.6 | 41.2 | 100 |
| 10 | 900 | 0.21 | 2 | 16.9 | 27 | 35.2 |
| 10 | 950 | 0.21 | 2 | 13.6 | 13.5 | 13.6 |
| 10 | 1000 | 0.21 | 2 | 7.2 | 6.23 | 6.03 |
| 10 | 1100 | 0.21 | 2 | 1.75 | 1.34 | 1.26 |
| 10 | 1200 | 0.21 | 2 | 0.403 | 0.309 | 0.31 |
| 10 | 1300 | 0.21 | 2 | 0.0953 | 0.0877 | 0.0939 |

| | | | | | | |
|---|------|------|---|-------|--------|--------|
| 1 | 500 | 0.21 | 2 | 66200 | 281000 | 492000 |
| 1 | 550 | 0.21 | 2 | 3820 | 12400 | 25600 |
| 1 | 600 | 0.21 | 2 | 460 | 2110 | 9580 |
| 1 | 650 | 0.21 | 2 | 202 | 2010 | 19200 |
| 1 | 700 | 0.21 | 2 | 318 | 3440 | 39200 |
| 1 | 750 | 0.21 | 2 | 603 | 3920 | 14600 |
| 1 | 800 | 0.21 | 2 | 961 | 2260 | 3620 |
| 1 | 850 | 0.21 | 2 | 865 | 944 | 1040 |
| 1 | 900 | 0.21 | 2 | 392 | 360 | 362 |
| 1 | 950 | 0.21 | 2 | 158 | 134 | 136 |
| 1 | 1000 | 0.21 | 2 | 64.1 | 48.2 | 50.2 |
| 1 | 1100 | 0.21 | 2 | 9.44 | 7.43 | 8.44 |
| 1 | 1200 | 0.21 | 2 | 1.51 | 1.61 | 1.97 |
| 1 | 1300 | 0.21 | 2 | 0.322 | 0.433 | 0.562 |

| Initial conditions | | | | Fuel | | |
|--------------------|------|----------------|-----------|-------------------------|--------|--------|
| P | T | O ₂ | λ | PRF0 | PRF70 | PRF100 |
| atm | K | fraction | | Ignition delay time, ms | | |
| 60 | 500 | 0.11 | 1 | 106000 | 341000 | 552000 |
| 60 | 550 | 0.11 | 1 | 3820 | 10600 | 17600 |
| 60 | 600 | 0.11 | 1 | 302 | 705 | 1050 |
| 60 | 650 | 0.11 | 1 | 40.2 | 84.4 | 141 |
| 60 | 700 | 0.11 | 1 | 8.01 | 17.1 | 31.6 |
| 60 | 750 | 0.11 | 1 | 2.38 | 6.02 | 14 |
| 60 | 800 | 0.11 | 1 | 1.15 | 3.57 | 11.1 |
| 60 | 850 | 0.11 | 1 | 0.951 | 3.23 | 10.6 |
| 60 | 900 | 0.11 | 1 | 1.11 | 3.04 | 6.11 |
| 60 | 950 | 0.11 | 1 | 1.51 | 2.31 | 2.83 |
| 60 | 1000 | 0.11 | 1 | 1.34 | 1.33 | 1.32 |
| 60 | 1050 | 0.11 | 1 | 0.798 | 0.71 | 0.709 |
| 60 | 1100 | 0.11 | 1 | 0.45 | 0.412 | 0.411 |
| 60 | 1200 | 0.11 | 1 | 0.16 | 0.138 | 0.135 |
| 60 | 1300 | 0.11 | 1 | 0.0561 | 0.0474 | 0.0476 |

| | | | | | | |
|----|------|------|---|-------|--------|--------|
| 10 | 500 | 0.11 | 1 | 76200 | 311000 | 512000 |
| 10 | 550 | 0.11 | 1 | 3520 | 10600 | 18600 |
| 10 | 600 | 0.11 | 1 | 330 | 821 | 1510 |
| 10 | 650 | 0.11 | 1 | 50 | 131 | 350 |
| 10 | 700 | 0.11 | 1 | 14 | 61 | 280 |
| 10 | 750 | 0.11 | 1 | 9.95 | 60.6 | 462 |
| 10 | 800 | 0.11 | 1 | 13.7 | 71 | 302 |
| 10 | 850 | 0.11 | 1 | 23.5 | 60.3 | 106 |
| 10 | 900 | 0.11 | 1 | 29.1 | 34 | 38.2 |
| 10 | 950 | 0.11 | 1 | 17.2 | 17 | 17.2 |
| 10 | 1000 | 0.11 | 1 | 8.64 | 8.83 | 9.58 |
| 10 | 1100 | 0.11 | 1 | 2.56 | 2.41 | 2.6 |
| 10 | 1200 | 0.11 | 1 | 0.694 | 0.65 | 0.725 |
| 10 | 1300 | 0.11 | 1 | 0.176 | 0.205 | 0.253 |

| | | | | | | |
|---|------|------|---|-------|--------|--------|
| 1 | 500 | 0.11 | 1 | 66300 | 291000 | 532000 |
| 1 | 550 | 0.11 | 1 | 4100 | 13600 | 32100 |
| 1 | 600 | 0.11 | 1 | 541 | 3080 | 20600 |
| 1 | 650 | 0.11 | 1 | 356 | 4090 | 55200 |
| 1 | 700 | 0.11 | 1 | 708 | 7600 | 64200 |
| 1 | 750 | 0.11 | 1 | 1410 | 7720 | 16100 |
| 1 | 800 | 0.11 | 1 | 1960 | 3020 | 3920 |
| 1 | 850 | 0.11 | 1 | 1120 | 1200 | 1340 |
| 1 | 900 | 0.11 | 1 | 463 | 512 | 622 |
| 1 | 950 | 0.11 | 1 | 196 | 216 | 271 |
| 1 | 1000 | 0.11 | 1 | 88.2 | 87.3 | 108 |
| 1 | 1100 | 0.11 | 1 | 16.2 | 16.6 | 21.2 |
| 1 | 1200 | 0.11 | 1 | 3 | 4.26 | 6.01 |
| 1 | 1300 | 0.11 | 1 | 0.701 | 1.28 | 1.91 |

**Table 4-2 Ignition delay times using detail chemical kinetic oxidation
mechanism calculated by CHEMKIN (continued)**

| Initial conditions | | | | Fuel | | |
|--------------------|------|----------------|-----------|-------------------------|--------|--------|
| P | T | O ₂ | λ | PRF0 | PRF70 | PRF100 |
| atm | K | fraction | | Ignition delay time, ms | | |
| 60 | 500 | 0.16 | 1 | 98400 | 306000 | 482000 |
| 60 | 550 | 0.16 | 1 | 3610 | 9640 | 15400 |
| 60 | 600 | 0.16 | 1 | 281 | 652 | 1020 |
| 60 | 650 | 0.16 | 1 | 37.4 | 77.2 | 122 |
| 60 | 700 | 0.16 | 1 | 7.29 | 14.6 | 24.5 |
| 60 | 750 | 0.16 | 1 | 1.95 | 4.3 | 8.61 |
| 60 | 800 | 0.16 | 1 | 0.77 | 2.04 | 5.41 |
| 60 | 850 | 0.16 | 1 | 0.49 | 1.55 | 4.9 |
| 60 | 900 | 0.16 | 1 | 0.505 | 1.53 | 3.51 |
| 60 | 950 | 0.16 | 1 | 0.687 | 1.3 | 1.81 |
| 60 | 1000 | 0.16 | 1 | 0.79 | 0.841 | 0.882 |
| 60 | 1050 | 0.16 | 1 | 0.538 | 0.473 | 0.46 |
| 60 | 1100 | 0.16 | 1 | 0.31 | 0.266 | 0.256 |
| 60 | 1200 | 0.16 | 1 | 0.108 | 0.0897 | 0.0862 |
| 60 | 1300 | 0.16 | 1 | 0.0397 | 0.0315 | 0.0305 |

| | | | | | | |
|----|------|------|---|-------|--------|--------|
| 10 | 500 | 0.16 | 1 | 73200 | 296000 | 482000 |
| 10 | 550 | 0.16 | 1 | 3410 | 10000 | 16800 |
| 10 | 600 | 0.16 | 1 | 311 | 742 | 1300 |
| 10 | 650 | 0.16 | 1 | 45 | 104 | 220 |
| 10 | 700 | 0.16 | 1 | 10.2 | 30.6 | 114 |
| 10 | 750 | 0.16 | 1 | 4.71 | 22.8 | 161 |
| 10 | 800 | 0.16 | 1 | 5.39 | 30.1 | 166 |
| 10 | 850 | 0.16 | 1 | 9.55 | 31.1 | 68.3 |
| 10 | 900 | 0.16 | 1 | 15.6 | 20.6 | 25 |
| 10 | 950 | 0.16 | 1 | 11.4 | 10.8 | 10.8 |
| 10 | 1000 | 0.16 | 1 | 6.01 | 5.61 | 5.71 |
| 10 | 1100 | 0.16 | 1 | 1.75 | 1.56 | 1.64 |
| 10 | 1200 | 0.16 | 1 | 0.51 | 0.431 | 0.461 |
| 10 | 1300 | 0.16 | 1 | 0.138 | 0.139 | 0.162 |

| | | | | | | |
|---|------|------|---|-------|--------|--------|
| 1 | 500 | 0.16 | 1 | 65200 | 271000 | 486000 |
| 1 | 550 | 0.16 | 1 | 3810 | 11600 | 23500 |
| 1 | 600 | 0.16 | 1 | 410 | 1500 | 7420 |
| 1 | 650 | 0.16 | 1 | 140 | 1210 | 15600 |
| 1 | 700 | 0.16 | 1 | 230 | 2510 | 33100 |
| 1 | 750 | 0.16 | 1 | 541 | 3120 | 11000 |
| 1 | 800 | 0.16 | 1 | 963 | 1820 | 2710 |
| 1 | 850 | 0.16 | 1 | 752 | 784 | 863 |
| 1 | 900 | 0.16 | 1 | 336 | 336 | 376 |
| 1 | 950 | 0.16 | 1 | 144 | 145 | 170 |
| 1 | 1000 | 0.16 | 1 | 63.2 | 59.2 | 70.3 |
| 1 | 1100 | 0.16 | 1 | 12.4 | 11.4 | 14 |
| 1 | 1200 | 0.16 | 1 | 2.41 | 2.93 | 3.92 |
| 1 | 1300 | 0.16 | 1 | 0.567 | 0.906 | 1.3 |

Arrhenius 式の係数の求め方としては、数値計算で得られた着火遅れ時間のデータのうち、低温酸化領域および高温酸化領域と考えられるデータを分類した上で、各々のデータを用いた最小二乗法により、低温酸化領域および高温酸化領域での A 、 α 、 β 、 δ 、 E/R の係数をそれぞれ求めた。また②の NTC 領域のデータについては先の①、③で得られた係数で計算した値で元データを補正し、補正後のデータを用いて同様に最小二乗法で求めた。

Table 4-3 に 0、70、100 の各オクタン価 (RON) の燃料 (以下、PRF0、PRF70、PRF100 と記載) に関して得られた近似式の係数を示す。

Table 4-3 Constants for Arrhenius equations for ignition delay approximations

| RON | Temp. region | A | $(x_{O_2})^\alpha$ | λ^β | P^δ | E/R | Remark |
|-----|--------------|-----------|--------------------|-----------------|------------|----------|----------------|
| | | | α | β | δ | | $\alpha+\beta$ |
| 0 | High | 1.109E-07 | -0.681 | 0.227 | -0.754 | 18651.27 | -0.454 |
| | NTC | 1.551E+05 | -2.614 | 1.567 | -2.164 | -7916.02 | -1.047 |
| | Low | 1.834E-09 | -0.226 | 0.278 | -0.064 | 15440.84 | 0.052 |
| 70 | High | 1.855E-07 | -1.073 | 0.326 | -0.853 | 17341.63 | -0.747 |
| | NTC | 3.495E+03 | -2.761 | 2.080 | -2.074 | -3956.44 | -0.681 |
| | Low | 3.539E-10 | -0.229 | 0.237 | -0.057 | 16949.84 | 0.008 |
| 100 | High | 4.707E-07 | -1.139 | 0.497 | -0.947 | 16359.65 | -0.642 |
| | NTC | 1.842E+07 | -3.088 | 1.962 | -2.600 | -8164.31 | -1.126 |
| | Low | 7.425E-10 | -0.224 | 0.245 | -0.107 | 16909.50 | 0.021 |

Fig.4-6 に PRF100 における詳細反応機構による計算で求めた値 (対数値) と近似式の値 (対数値) の関係を示す。相関係数 R^2 は 0.9954 と高いことが分かる。なお、PRF70、PRF0 においても同様にして求めた値の相関係数 R^2 はそれぞれ 0.9966、0.9954 であり、PRF0、PRF70、PRF100 のいずれも詳細反応機構で得られた値と十分近似した値が得られた。次に着火遅れ時間を求める近似式に燃料組成の影響としてオクタン価をパラメータとして追加することを考えた。Fig. 4-7 は PRF 燃料のオクタン価と着火遅れ時間との関係を示した図である。この図より、低温酸化領域、高温酸化領域のいずれでも着火遅れ時間の対数値は、オクタン価とほぼ直線関係にあることが分かる。また NTC 領域と考えられる温度領域においても RON で 70~100 程度の範囲であればほぼ直線的な関係があることが認められる。

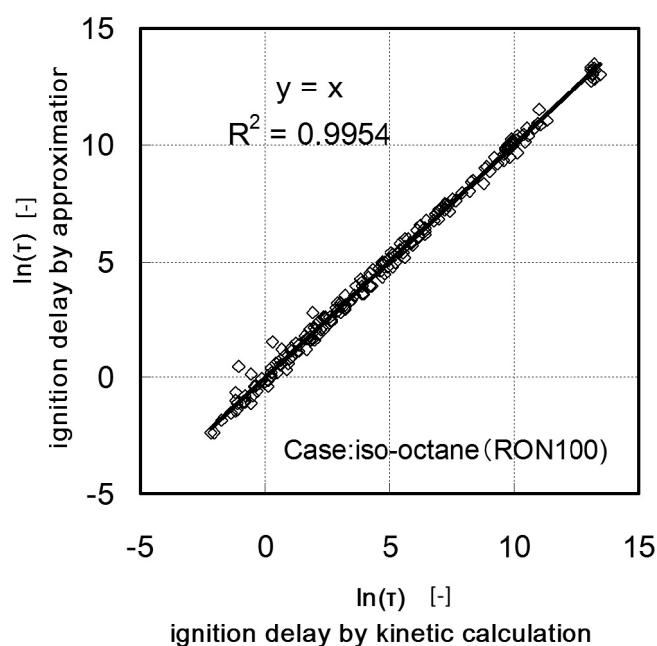


Figure 4-6 Correlation between ignition delay times predicted by detail kinetic calculations and approximations

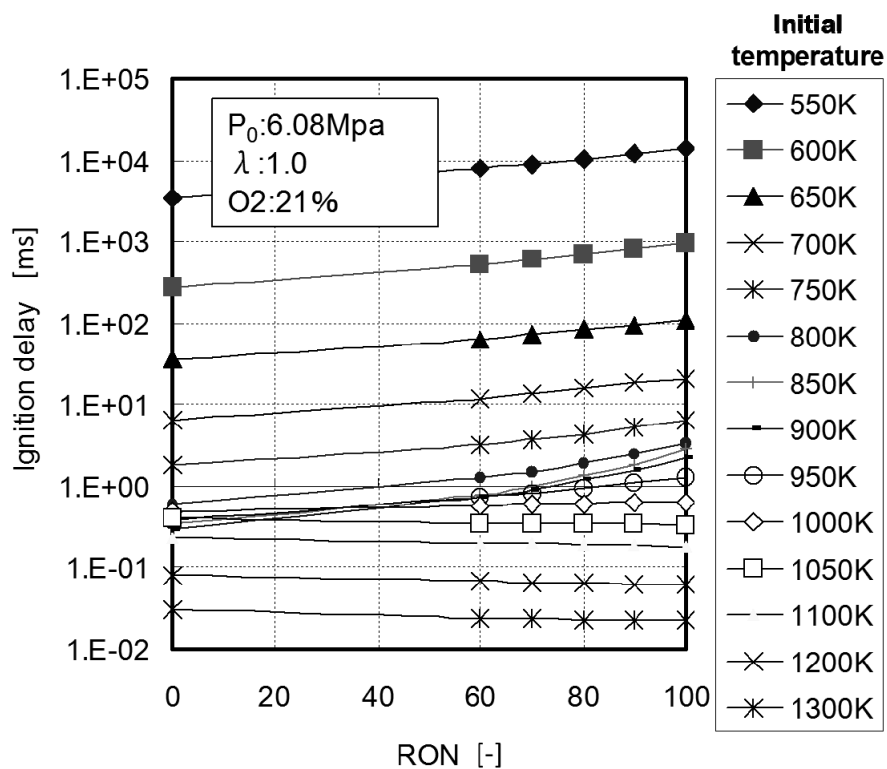


Figure 4-7 Correlation between ignition delay times and research octane numbers (RON)

このことから RON70～100 の間の任意のオクタン価については PRF70 と PRF100 との着火遅れ時間の値を用いて補間することとした。 $\tau(x)$ を RON が x の値における着火遅れ時間とすると、RON70 と RON100 の着火遅れ時間の関係を用いると以下の式となる。

$$\ln(\tau(x)) = \frac{100-x}{30} \ln(\tau(100)) + \frac{x-70}{30} \ln(\tau(70)) \quad (4.6)$$

上式より求めた PRF80、PRF90 での着火遅れ時間について数値計算結果との比較を行い、相関係数 R^2 値で 0.999 と、ほぼ同一の値をとることを確認した。なお今回の検討においては検証用の実験データの関係上 RON70～100 のみを近似式の対象範囲に限定したが、同様な補間方法で RON0～70 の補間が可能と考えている。

以上、今回の方法によりオクタン価が 70-100 の範囲および 0 について断熱・定容条件下の着火遅れ時間を推定する近似式を得ることができた。

(2) Livengood-Wu 積分式による着火時期の推定方法

エンジン等における圧力・温度が外的要因で変化する条件での着火時期を推定するために前項で得られた着火遅れ時間の近似式を Livengood-Wu 積分式に適用することで推定することとした。具体的には圧力と温度の時間履歴のデータを近似式に適用し、各時点における着火遅れ時間を次に示す式に代入して、1 を越えた点を着火時期とした。

$$\int_0^{\tau_{ig}} \left(\frac{1}{\tau} \right)_{P,T} dt \approx \sum \frac{\Delta t}{(\tau)_{P,T}} = 1 \quad (4.7)$$

なお実験との比較検討に際しては実験値と計算値とのずれを調整するために近似式全体に一定の値を補正值として掛けることで補正を行うこととした。なお、同一の実験系の結果においてはすべて同じ値の補正值を使うことで整合性を確保している。

実際の計算にあたっては圧力と温度の時間履歴を元に各クランク角度(各時間)で着火遅れ時間を表計算ソフト(Excel)上で計算し、Livengood-Wu 積分式で積算した値により着火時期を判定した。

4.2.3 文献(実験値)との比較による妥当性の検証

(1)文献¹³⁾³⁶⁾³⁷⁾⁾を用いた検証(その1)

比較検討用の文献データ¹³⁾³⁶⁾³⁷⁾⁾は急速圧縮装置(RCM)を用いて PRF 燃料での着火遅れ時間を計測した実験値である。計算に必要な圧力と温度の時間履歴については文献に記載されている圧力計測データと各実験の最大圧力データを用いて作成した。また、温度については圧力挙動に対して断熱的に変化するものとして計算した。このようにして PRF0、PRF75、PRF90、PRF100 を用いた 22 条件毎に圧力と温度の時間履歴のデータを作成し、それらデータを元に着火時期を求めた。なお補正值として計算で得られた着火遅れ時間の値に 0.4360 を補正係数として掛けることで実験値との違いを調整した。結果については文献での試験条件を含めて Table 4-4 に示す。また初期温度の影響に関する比較を Fig.4-8 に、また PRF90 についての空気過剰率の影響を Fig.4-9 に示す。

Table 4-4 Experimental data reported and ignition delay times calculated by the simplified method¹³⁾

Pi: Initial pressure =0.1 MPa CR=16

| NO | Test conditions of RCM | | | | | Ignition delay ms | Calculated ignition delay ms |
|----|------------------------|--------|---------|---------|-----------|----------------------|---------------------------------------|
| | RON | ϕ | Ti K | Tc K | Pc Mpa | | |
| 1 | 0 | 0.5 | 318 | 805 | 8.53 | 0.67 | 0.5 |
| 2 | 0 | 0.4 | 318 | 827 | 7.04 | 0.63 | 0.3 |
| 3 | 0 | 0.3 | 318 | 851 | 5.46 | 0.78 | 0.3 |
| 4 | 0 | 0.2 | 318 | 875 | 3.74 | 0.98 | 0.2 |
| 5 | 0 | 0.4 | 305 | 798 | 7.39 | 0.85 | 0.5 |
| 6 | 0 | 0.4 | 330 | 854 | 6.75 | 0.45 | 0.3 |
| 7 | 0 | 0.4 | 341 | 878 | 6.50 | 0.38 | 0.2 |
| 8 | 75 | 0.4 | 318 | 827 | 7.04 | 2.29 | 3.2 |
| 9 | 90 | 0.5 | 318 | 805 | 8.51 | 3.90 | 4.9 |
| 10 | 90 | 0.4 | 318 | 827 | 7.04 | 5.84 | 6.8 |
| 11 | 90 | 0.3 | 318 | 851 | 5.44 | 8.24 | 8.5 |
| 12 | 90 | 0.2 | 318 | 875 | 3.74 | 12.75 | 9.4 |
| 13 | 90 | 0.4 | 305 | 798 | 7.39 | 6.17 | 6.7 |
| 14 | 90 | 0.4 | 330 | 854 | 6.74 | 5.05 | 5.9 |
| 15 | 90 | 0.4 | 341 | 878 | 6.49 | 5.03 | 4.6 |
| 16 | 100 | 0.5 | 318 | 805 | 8.51 | 7.42 | 8.4 |
| 17 | 100 | 0.4 | 318 | 827 | 7.04 | 11.32 | 11.3 |
| 18 | 100 | 0.3 | 318 | 851 | 5.45 | 16.30 | 12.6 |
| 19 | 100 | 0.2 | 318 | 875 | 3.74 | 30.67 | 11.3 |
| 20 | 100 | 0.4 | 305 | 798 | 7.39 | 11.84 | 11.1 |
| 21 | 100 | 0.4 | 330 | 854 | 6.75 | 11.91 | 9.1 |
| 22 | 100 | 0.4 | 341 | 878 | 6.50 | 9.17 | 6.4 |

Ti : Initila temperature

Tc : Temperature at end of compression of RCM

Pc: Pressure at end of compression of RCM

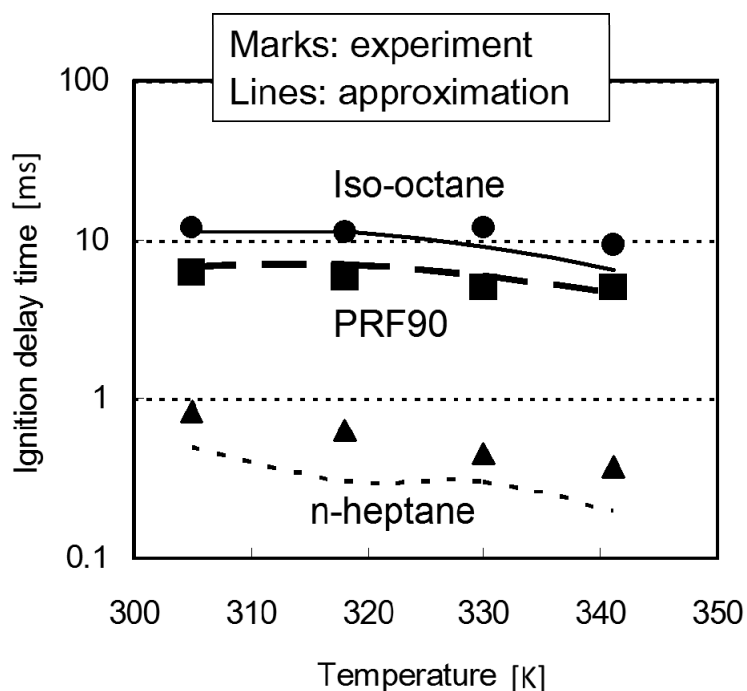


Figure 4-8 Effects of initial temperatures on ignition delay times for RCM, comparing experimental data from reference ¹³⁾ with results predicted by approximations

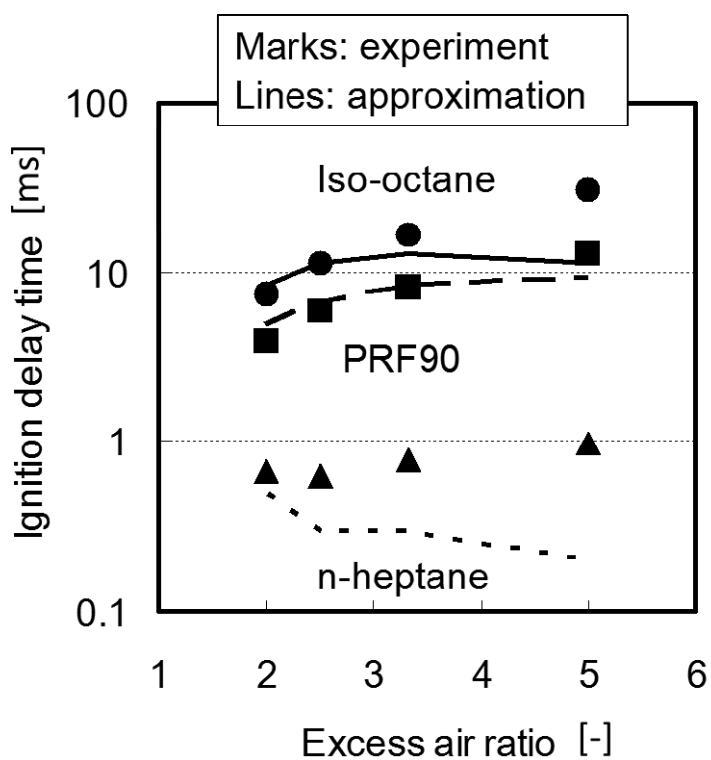


Figure 4-9 Effects of excess air ratio on ignition delay times for RCM, comparing experimental data from reference ¹³⁾ with results predicted by approximations

Fig.4-8 より、空気過剰率が大きい領域で着火遅れ時間がはずれる傾向があるが、Fig4-9 より、温度影響については傾向が良く一致していることが分かる。

(2)文献³²⁾⁵³⁾を用いた検証(その2)

比較検討用の文献データ³²⁾⁵²⁾には可変圧縮機構を有した単気筒エンジンでの実験による結果を用いた。このエンジン実験では、熱効率を高く確保するためにエンジンの圧縮比を変更することで着火開始時期を上死点後 3~5 度に設定している。自然吸気(NA)、過給条件(Boost)で回転速度、負荷条件、燃料を変えたデータのうち、27 条件について選択し、それらの気筒内圧力計測データよりモータリング時を想定した各条件での圧力履歴を作成した。またこれらの圧力履歴に対して吸入圧力・温度条件を初期値とした場合の断熱条件(比熱比 1.35)での温度履歴を作成し、これを圧力と温度の時間履歴として計算に用いた。なおこの実験で使用した燃料は製油所基材によるガソリンであり、PRF 燃料ではない。しかし、前述の通り着火遅れ時間はほぼオクタン価の序列にほぼ従うことから¹¹⁾¹²⁾、近似式に対しては燃料のオクタン価(RON)の値を用いて計算した。また補正係数は 0.1827 とした。結果については文献での試験条件を含めて Table 4-5 に示す。

Table 4-5 Experimental data reported and ignition timing calculated by the simplified method⁵³⁾

| NO | Engine conditions | | | | | Compress ion ratio | Compressed pressure @TDC atm | Calculated ignition timing ATDC |
|----|-----------------------|-----------------------|---------------------|-----------|------|-----------------------|---------------------------------------|--|
| | revolutio n rpm | Intake air | | λ | Fuel | | | |
| | | P ₀ atm | T ₀ C | | | | | |
| | | | | | | | | |
| 1 | 604 | 1.0 | 49.3 | 2.144 | 91.0 | 14.1 | 32.3 | -2.0 |
| 2 | 601 | 1.0 | 49.8 | 3.957 | 91.0 | 18.6 | 41.6 | 3.5 |
| 3 | 1200 | 1.0 | 51.2 | 2.644 | 91.0 | 18.4 | 44.3 | 2.0 |
| 4 | 1202 | 1.0 | 49.3 | 3.929 | 91.0 | 20.3 | 50.3 | 2.5 |
| 5 | 1801 | 1.0 | 48.7 | 2.779 | 91.0 | 17.2 | 47.8 | 19.0 |
| 6 | 1802 | 1.0 | 49.0 | 3.066 | 91.0 | 17.8 | 49.2 | 9.5 |
| 7 | 1801 | 1.0 | 49.7 | 3.701 | 91.0 | 18.5 | 52.0 | 10.5 |
| 8 | 1800 | 1.0 | 50.0 | 4.047 | 91.0 | 18.7 | 52.9 | 11.0 |
| 9 | 1212 | 2.0 | 45.2 | 2.859 | 91.0 | 11.8 | 60.1 | 0.0 |
| 10 | 1195 | 2.0 | 49.5 | 5.244 | 91.0 | 15.5 | 78.2 | 4.0 |
| 11 | 1801 | 2.0 | 47.0 | 3.189 | 91.0 | 12.6 | 67.6 | 3.0 |
| 12 | 1795 | 2.0 | 48.4 | 4.042 | 91.0 | 14.2 | 77.6 | 5.0 |
| 13 | 2203 | 2.0 | 49.6 | 3.307 | 91.0 | 16.0 | 72.0 | 7.0 |
| 14 | 596 | 1.0 | 50.9 | 1.827 | 77.0 | 9.8 | 22.5 | 1.0 |
| 15 | 603 | 1.0 | 50.7 | 3.943 | 77.0 | 14.6 | 34.4 | 1.5 |
| 16 | 1203 | 1.0 | 49.3 | 2.508 | 77.0 | 13.9 | 35.8 | -0.5 |
| 17 | 1201 | 1.0 | 50.0 | 3.843 | 77.0 | 16.3 | 42.7 | 5.5 |
| 18 | 1801 | 1.0 | 52.4 | 2.789 | 77.0 | 15.1 | 42.0 | 3.5 |
| 19 | 1806 | 1.0 | 51.0 | 4.021 | 77.0 | 17.3 | 48.5 | 8.0 |
| 20 | 2198 | 1.0 | 50.2 | 3.003 | 77.0 | 19.9 | 46.8 | 6.5 |
| 21 | 2196 | 1.0 | 50.5 | 3.332 | 77.0 | 20.7 | 48.7 | 8.5 |
| 22 | 1203 | 2.0 | 50.3 | 2.736 | 77.0 | 9.7 | 49.3 | 2.0 |
| 23 | 1197 | 2.0 | 50.7 | 5.495 | 77.0 | 12.8 | 66.6 | 2.5 |
| 24 | 1801 | 1.9 | 47.4 | 2.961 | 77.0 | 10.2 | 54.6 | 3.0 |
| 25 | 1801 | 1.9 | 50.0 | 3.662 | 77.0 | 11.5 | 61.9 | 1.5 |
| 26 | 2199 | 2.0 | 51.1 | 3.040 | 77.0 | 13.0 | 59.1 | 3.0 |
| 27 | 2203 | 2.0 | 50.5 | 3.467 | 77.0 | 14.5 | 65.8 | 2.5 |

Experimental Ignition timing of all test were controlled at 3 to 5 crank angle degree after TDC

Fig. 4-10 に着火遅れ時間について実験値と計算値の相関を示す。なお着火遅れ時間は上死点前 30deg からの時間として表している。回転速度、吸気圧、燃料が異なる種々の条件下であっても着火遅れ時間の傾向を比較的良く表していることが分かる。

以上の通り、今回の方法による着火時期の推定方法とこれらの文献データを比較検討した結果、全体としてかなり良い一致が認められる。このことから、燃料(オクタン価)の影響を含む解析検討に用いる目的においては十分な適用性を持つと考えた。

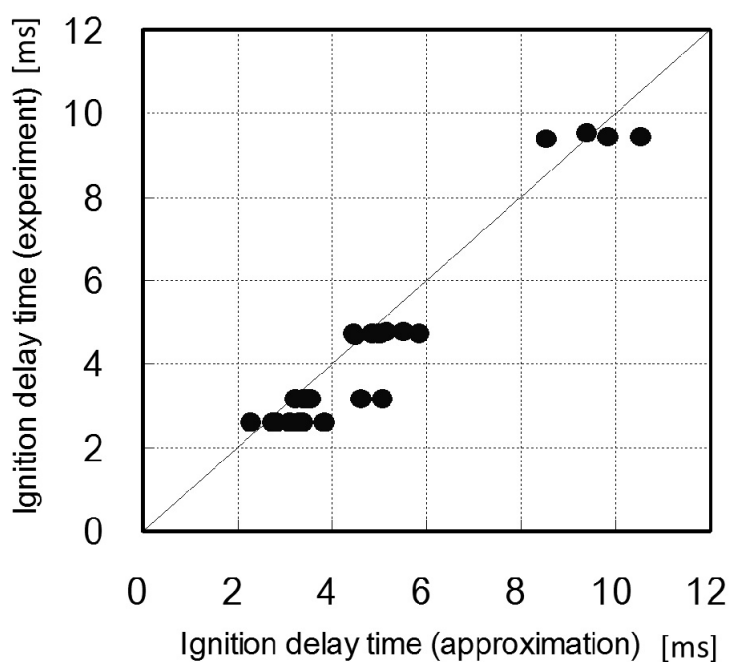


Figure 4-10 Comparison of ignition delay times between experimental data from reference ⁵³⁾ and results calculated by approximations

4.3 解析および考察

4.3.1 自己着火現象におよぼすオクタン価などの各要因の影響

今回の方法における特徴は表計算ソフトで簡便に着火時期が推定できることに加え、Arrhenius 式における係数や計算値を比較することで燃料組成の影響およびその他の制御要因の全体的な特徴が容易に推定できることが挙げられる。Table 4-6 は、低温酸化および高温酸化の各 Arrhenius 式に、エンジン制御として想定される空気過剰率、酸素分率、圧力の値を代入し、その変化の大きさを示したものである。

Table 4-6 Constants for Arrhenius equations for ignition delay approximations

| Parameters | | Oxygen fraction | | Excess air ratio | | Pressure | |
|------------|--------------|---|---------------|-------------------------------------|-------------|---------------------------|---------|
| | | $(x_{O_2})_1$ | $(x_{O_2})_2$ | λ_1 | λ_2 | P_1 | P_2 |
| | | 0.21 | 0.1 | 1 | 5 | 0.1 | 0.2 MPa |
| RON | Temp. region | $(x_{O_2})_2^\alpha / (x_{O_2})_1^\alpha$ | | $\lambda_2^\beta / \lambda_1^\beta$ | | P_2^δ / P_1^δ | |
| 0 | High | 1.66 | | 1.44 | | 0.59 | |
| | Low | 1.18 | | 1.56 | | 0.96 | |
| 70 | High | 2.22 | | 1.69 | | 0.55 | |
| | Low | 1.19 | | 1.46 | | 0.96 | |
| 100 | High | 2.33 | | 2.23 | | 0.52 | |
| | Low | 1.18 | | 1.48 | | 0.93 | |

上表より、空気過剰率、酸素分率、圧力のパラメータが着火遅れ時間に対して、どの程度影響するかを比較できる。まず特徴的なこととして、低温酸化領域ではオクタン価の大小に関わらず各パラメータの影響の違いが小さいことが分かる。例えば酸素分圧を 0.21 から 0.1 に低下させた場合の低温酸化領域での着火遅れ時間は PRF0、PRF70、PRF100 の順に 1.18、1.19、1.18 となお、オクタン価によらずほぼ同じ値となる。また空気過剰率および圧力の着火遅れ時間の影響も同様にオクタン価に対する依存度は比較的小さい。一方、高温酸化領域ではオクタン価に対する依存度は低温酸化領域と比較して大きい。例えば酸素分圧を変化させた場合、PRF0、PRF70、PRF100 とオクタン価が増加するに従い、1.66、2.22、2.33 と増加傾向が認められる。また、空気過剰率に対しても同様に増加傾向

が認められる。なお圧力に対する依存度は比較的小さいことが分かる。

Fig.4-11 は Table 4-3 における高温酸化領域の着火遅れ時間 (τ_H)と低温酸化領域の着火遅れ時間 (τ_L)の Arrhenius 式を用いて PRF0、PRF70、PRF100 について着火遅れ時間と温度の関係を示したものである。

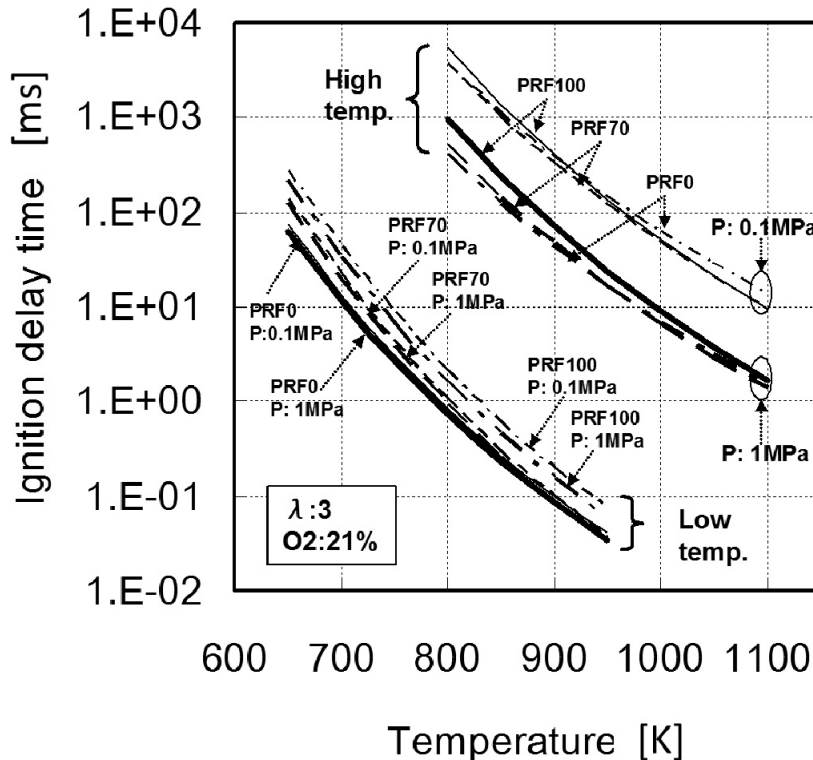


Figure 4-11 Behavior of ignition delay times calculated by Arrhenius equations for low temperature region and high temperature region

上図から、高温酸化領域での着火遅れ時間は低温酸化領域での値よりも同一温度条件で10の2乗～4乗のオーダーで長く、低温酸化機構が自己着火における酸化を促進していることが分かる。一方、オクタン価は一般に着火遅れ時間に大きな影響をおよぼすことが知られているが、上図の高温酸化領域および低温酸化領域の着火遅れ時間からは、オクタン価間でほとんどその差は認められない。Fig.4-12 はオクタン価の違いにより着火遅れ時間がどのように変化するかを比較した図である。この図よりオクタン価が低いほど低温酸化領域が高温側に広がる様子が分かる。このことからオクタン価の影響は、酸化速度の速い低温酸化領域が維持される温度領域が変化することで表れると考えられる。

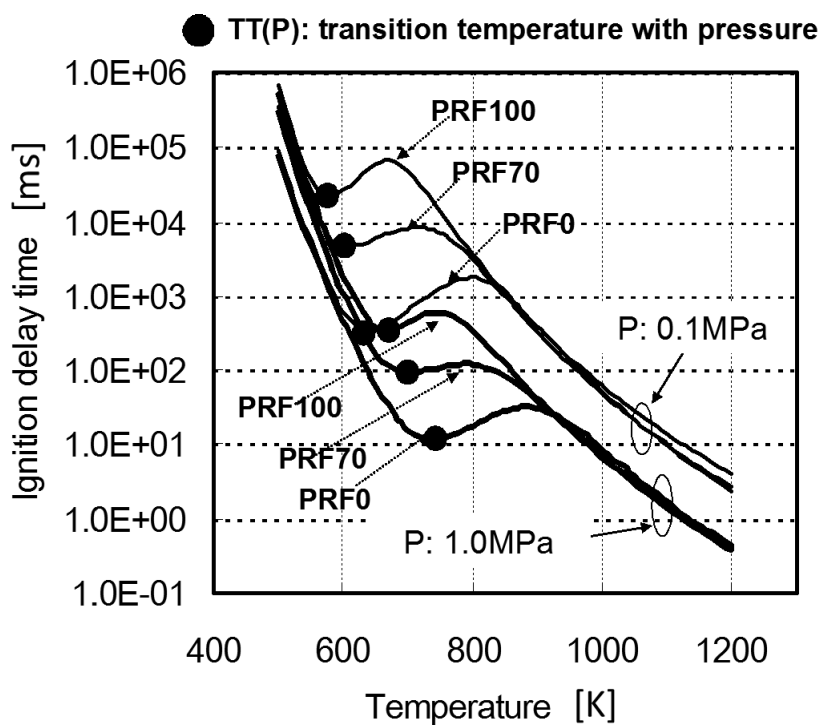


Figure 4-12 Effects of ignition properties and pressures on behavior of ignition delay times

この影響を調べるために Fig.4-12 のグラフ中に黒丸で示した極小値の温度、つまり与えられた圧力 P に対して低温酸化領域から NTC 領域に遷移する温度を圧力に対する関数 $TT(P)$ と定義し、PRF0、PRF70、PRF100 の 3 燃料について近似式から $TT(P)$ を求めた。Fig.4-13 に $TT(P)$ の圧力・温度の関係を示す。

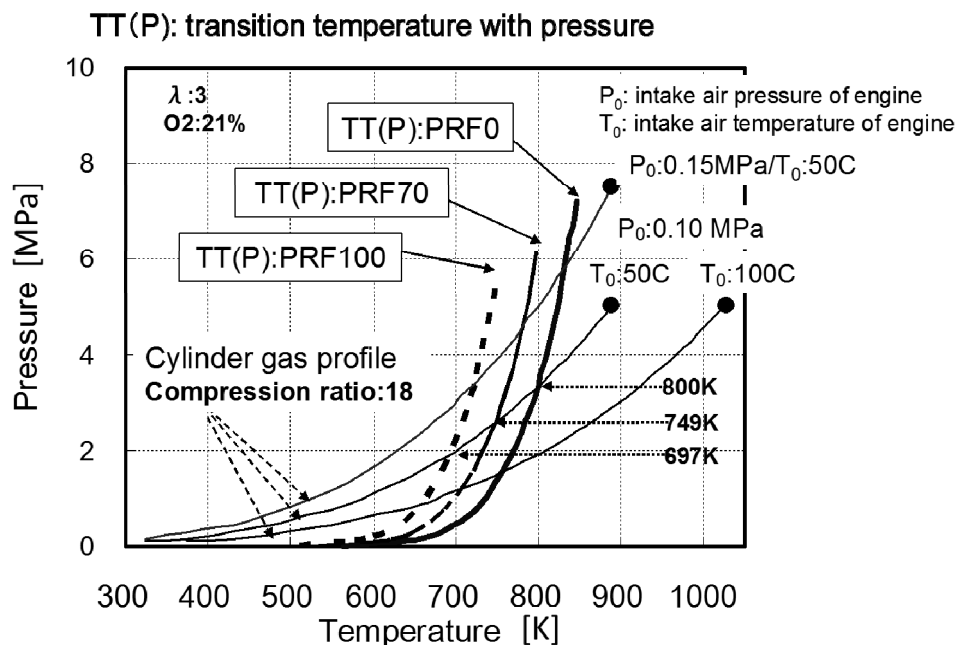


Figure 4-13 Effects of fuel ignition properties on transition temperature with pressure (TT(P))

上図よりオクタン価が低いほど、TT(P)の圧力・温度の関係を示す曲線が高温側にシフトしており、低温酸化領域が拡大する傾向が見て取れる。図中にエンジンの圧力・温度曲線(吸入空気の圧力・温度条件として $P_0: 0.10 \text{ MPa}/T_0: 50^\circ\text{C}$ 、 $P_0: 0.15 \text{ MPa}/T_0: 50^\circ\text{C}$ 、 $P_0: 0.10 \text{ MPa}/T_0: 100^\circ\text{C}$ の 3 条件。いずれも断熱圧縮(比熱比 1.35)と仮定して温度を求めたもの)も併記したが、自然吸気条件(初期条件 $P_0: 0.10 \text{ MPa}/T_0: 50^\circ\text{C}$)では、PRF100、PRF70、PRF0 の 3 燃料での TT(P)の値はそれぞれ 698K、749K、800K となり、オクタン価の低下に伴って低温酸化領域が高温側への拡大していることが分かる。

一方、オクタン価の違いに関わらず圧力(酸素分圧)上昇に伴い、TT(P)の温度が高くなる傾向が認められる。下図は Fig.4-5 での $R\cdot + O_2$ の競争反応である反応式(3)と(9)を表わした図である。

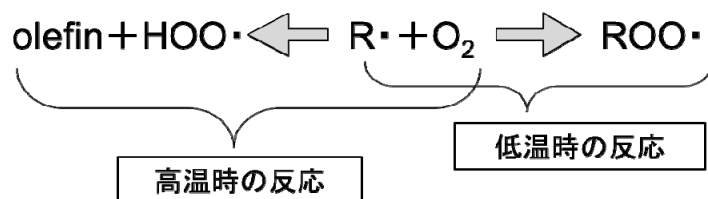


Figure 4-14 Competitive reactions on alkyl radical with oxygen in auto-ignition mechanism

低温酸化反応が温度上昇により終了する理由は、Fig.4-14 中の $R\cdot + O_2$ が低温時には右に進む結合反応が優位なのに対して、温度上昇とともに **olefin** を生成する左への分解反応が優位になり、これにより低温酸化反応の起点となる $ROO\cdot$ のラジカル濃度が低下するためである。この左右の反応が切り替わる温度は圧力の影響を受け、酸素分圧が高いと右への結合反応が優位になることから、酸素分圧の上昇に応じて反応が切り替わる温度も上昇することになる。このため酸素分圧が高い場合、 $ROO\cdot$ に進む右への反応が高温条件でも維持されることになる。Fig.4-13 中の ($P0:0.15MPa/T0:50^\circ C$) の圧力・温度線は過給による初期圧の上昇を想定したエンジンの圧力・温度曲線であるが、この過給条件の場合、低温酸化領域が他の条件よりも高温側に拡大しており、着火遅れ時間が短くなることが予想される。通常、過給条件でノッキングが発生しやすくなるという現象はこのように $TT(P)$ の圧力・温度曲線が高温にシフトすること、すなわち酸化速度の速い低温酸化機構がより高温まで維持され、着火遅れ時間が短くなるためと考えられる。また、エンジンで吸入空気温度を上昇させた条件の場合 (Fig.4-13 中で $P0:0.10MPa/T0:100^\circ C$ の条件) は、 $TT(P)$ が他のエンジン条件よりも低温になり、この条件では高温酸化が支配的な酸化機構になることが分かる。

次に **EGR** を用いて酸素分率を大幅に低下させた場合の着火時期遅延に効果について解析した。エンジンでは同一負荷条件 (燃料量) で比較しており、例えば、酸素分率 0.21、空気過剰率 3 と同一負荷条件 (燃料量) となる条件は、酸素分率を半分にした 0.105 の場合でかつ空気過剰率も同様に半分の 1.5 で比較する必要がある。このため、ここにおける酸素分率の変化は同一負荷 (燃料量) 条件を前提としたものである。

酸素分率が着火遅れ時間におよぼす影響を Table 4-3 の Arrhenius 式の指数係数から考察するためには、酸素分率と空気過剰率の指数係数を足した値 ($\alpha + \beta$) で評価する必要がある。Table 4-3 の備考欄にはこの ($\alpha + \beta$) の値を示したが、低温酸化反応での値は 0.008~0.052 と、いずれも非常に小さい値であることが分かる。このことは低温酸化反応機構による着火遅れ時間には酸素分率がほとんど影響しないことを意味している。すなわち酸素分率の違いは低温酸化領域における反応速度自体にほとんど影響せず、着火遅れ時間の変化は $TT(P)$ の変化によるものと考えられる。Fig.4-15 はオクタン価の異なる 2 燃料 (PRF70 および PRF85) の酸素分率 0.21 および酸素分率 0.105 とした場合の $TT(P)$ の圧力・温度曲線の変化を示した図である。また酸素分率 0.21 での PRF70 および PRF85 の各々の $TT(P)$ が同じ値になるように酸素分率 0.105 でのオクタン価を求めたところ、それぞれ PRF78 と PRF98 になり、その時の $TT(P)$ の圧力・温度曲線はそれぞれ一致する。

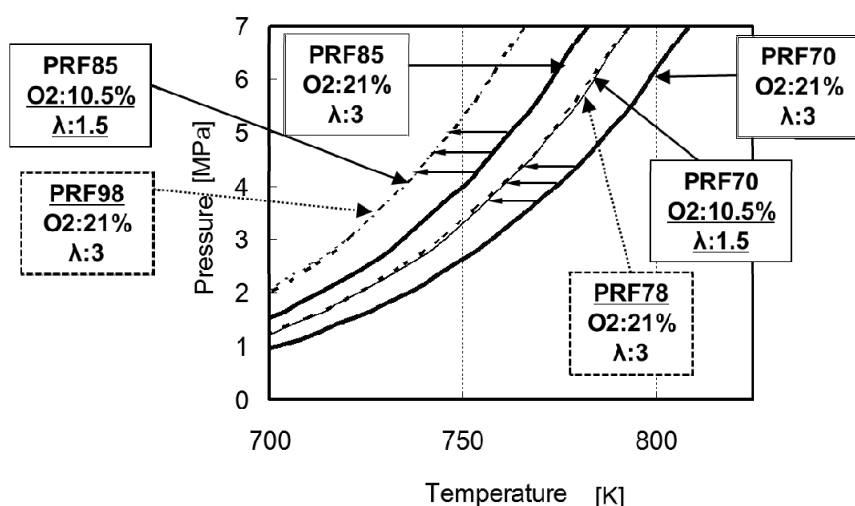


Figure 4-15 Comparison between effects of fuel ignition properties and oxygen fraction on TT(P)

この図より酸素分率の低下により、TT(P)の圧力・温度曲線は低温側にシフトし、低温酸化領域が狭くなることが分かる。この酸素分率が TT(P)におよぼす影響の度合をオクタン価で表すと、Fig.4-15 より、PRF70 の場合で PRF78 に相当する影響の大きさ、PRF85 の場合で PRF98 に相当する影響の大きさとなり、オクタン価をそれぞれ 8 および 13 程度高くした効果とほぼ同じになることが分かる。Fig.4-16 はこの TT(P)の圧力・温度曲線が同一である RF98/O₂:21%/λ=3 の条件と PRF85/O₂:10.5%/λ=1.5 の条件について、今回の近似式より圧力・温度に対する着火遅れ時間(補正係数 0.1827)を求め、等時間線図として表記した図である。

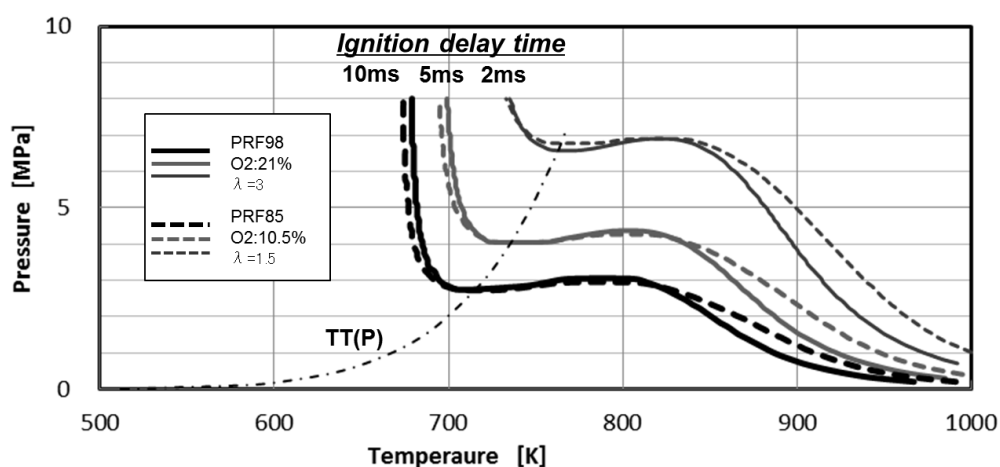


Figure 4-16 Contours maps of constant ignition delay times with the same TT(P), calculated by approximations

この図より燃料の自己着火特性、空気過剰率、酸素分圧が異なる条件であっても $TT(P)$ の値が一致すれば、圧力・温度に対する低温酸化領域での着火遅れ時間の関係はほぼ同じになることが分かる。

以上のことから PRF での低温酸化領域における着火遅れ時間では、酸素分率の変化による酸化速度への影響は小さく、酸化速度の遅い高温酸化にシフトする温度を変化させることによる間接的な影響が主なものであることが分かる。また、酸素分率の変化がおよぼす着火遅れ時間への影響はオクタン価による影響と同様、低温酸化反応が次の反応に切り替わる温度条件が変化すること、すなわち $TT(P)$ の圧力・温度曲線がシフトすることが原因であり、着火遅れ時間におよぼす酸素分率の影響とオクタン価の影響は反応機構の切り替わりという同じ機構を介して影響すると考えられる。このためオクタン価と酸素濃度は着火遅れ時間を制御する上で同じような効果を持つことが考えられる。なお、高温酸化領域の着火遅れ時間については、酸素分率の違いにより差異が認められるが、これは酸素分率の低下することで高温酸化領域での酸化速度の低下することによるものと考えられる。

以上のことから着火遅れ時間におよぼす燃料の自己着火特性、空気過剰率、酸素分圧の3つの要因による影響が $TT(P)$ で表される1つの指標により整理できる可能性が分かった。これにより $TT(P)$ が HCCI 燃焼での着火時期を制御する上で重要な指標になることが示唆された。

4.3.2 HCCI 燃焼をエンジンに適用する場合の着火時期制御に関する考察

エンジンに HCCI 燃焼を適用し、高い熱効率を維持するためには着火時期を上死点后 3～5deg になるように制御することが望ましい⁵²⁾。Fig.4-17 は 4.2.3 項で示した検証において、近似式から計算した各クランク角度での Livengood-Wu 積分の値を示したものである(補正係数 0.1827 を掛けた補正後の値)。

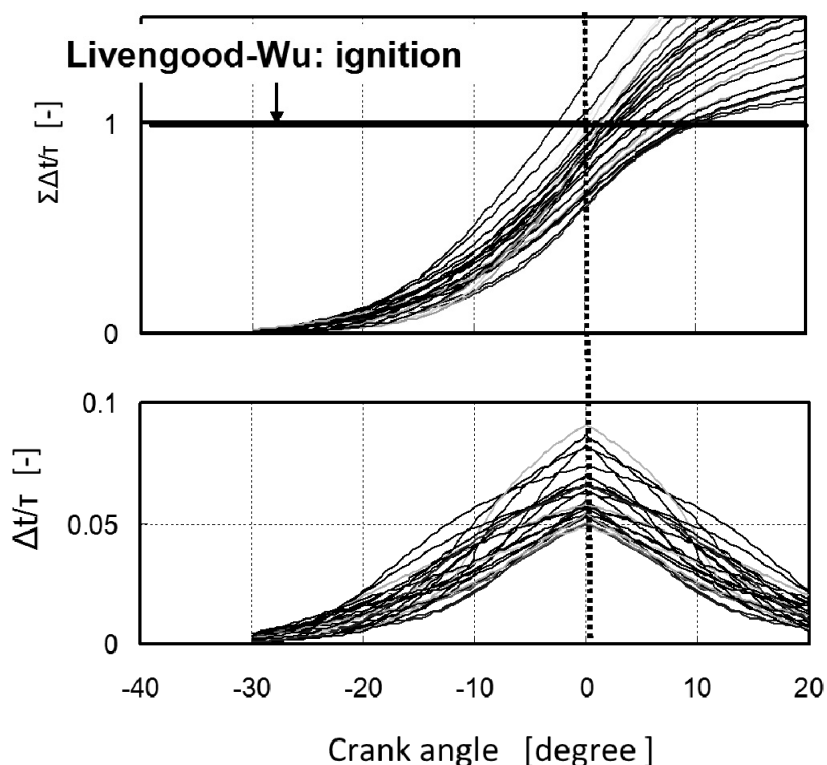


Figure 4-17 Livengood-Wu integral values calculated by approximations with corresponding experimental data by reference⁵²⁾

この図より着火時期に影響をおよぼす圧力・温度になる領域は上死点前約 20deg 以降であり、上死点後に着火時期がくるように制御するためには上死点で 0.05～0.09 の値にする必要がある。この値は着火遅れ時間としては回転速度に影響され、次の Fig.4-18 で示したように 600rpm では 3～5ms、2200rpm で 1～1.5ms になるように制御することが必要となる。つまり、高効率のままで幅広い回転速度に HCCI 燃焼を適用するためには上死点近傍での着火遅れ時間を 1～5ms 程度の範囲で制御することが必要になる。

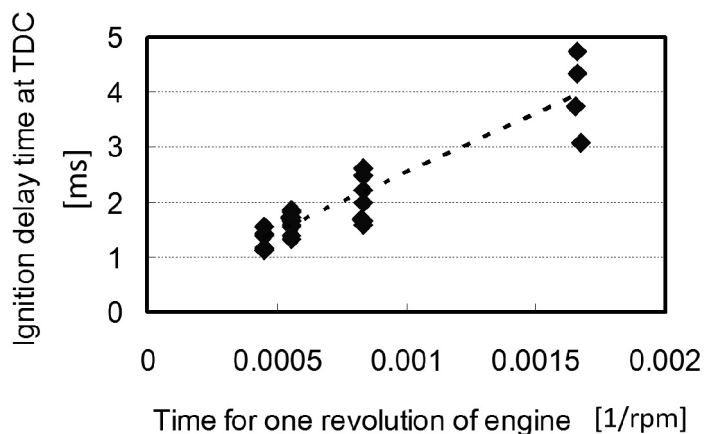


Figure 4-18 Correlation between ignition delay times at TDC and engine speed

Fig.4-19 は与えられた圧力・温度条件に対して PRF90 と PRF77 の 2 燃料条件での着火遅れ時間(補正係数 0.1827)を計算し、等時間線図として示したものである。また図中にはエンジンのシリンダ圧力と温度の断熱圧縮の関係線および圧縮比との関係も加えた。この図からはオクタン価が低いほど $TT(P)$ が低圧低温側にシフトしていることが分かる。このようにオクタン価の違いは $TT(P)$ を変化させ、それにより等時間線の分布に影響することが分かる。

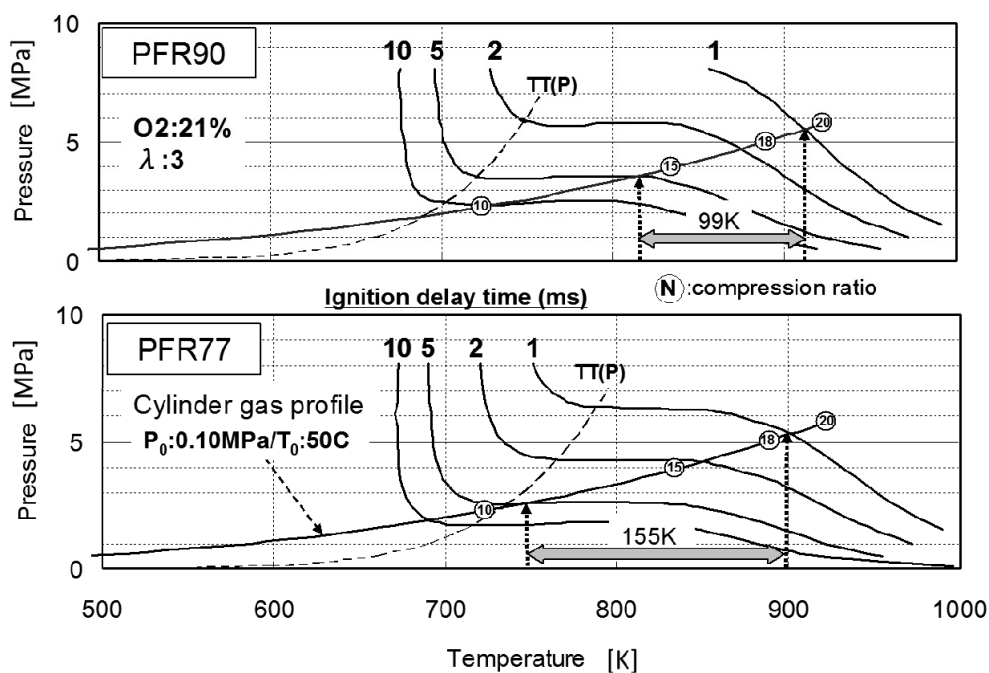


Figure 4-19 Contours maps of constant ignition delay times calculated by approximations with PRF90 and PRF77

着火遅れ時間で **1ms** と **5ms** との等時間線の間隔は **2** 燃料ともにかなり広がっており、オクタン価が低い方がその広がり傾向が大きい。例えば、シリンダ圧力と温度の関係線と等時間線 **1ms** および **5ms** との交点間を温度幅で見た場合、**PRF90** では **99K**、**PRF77** では **155K** の温度幅を持つことが分かる。このように広範な回転速度でエンジン制御による着火時期制御を可能にするためには温度条件の広範に制御する必要があり、このためにはエンジンシステム側で圧縮比を変化させることが有効であると考えられる。一方、圧縮比が固定のエンジンの場合は制御するパラメータが吸入空気温度、空気過剰率、酸素分圧になるが、吸入空気温度を上昇させることは高温酸化による着火が支配的となる。このことは制御面でオクタン価影響を少なくできるという利点はあるものの、高温化によりシリンダ内の空気量が減少することから、高負荷側への運転領域拡大の観点からは不利に働くことが考えられる。このように **HCCI** 燃焼を熱効率が高いままで広い領域に拡大するためには圧縮比変更による制御が欠かせないことが示唆される。また **Fig.4-19** より **PRF90** で圧縮比が **14~20** 程度、**PRF77** で圧縮比が **11~18** 程度と圧縮比にかかなりの幅があることを考えると可変圧縮比機構を持つエンジンシステムの導入が必要と考えられる。

今回の近似方法では、**Eq.(4.2)~Eq.(4.5)**により計算される着火遅れ時間 (τ) を **Livengood-Wu** 積分式を適用することで着火時期を推定したが、この自己着火において各温度領域での酸化反応の影響を見積もることができる。**Eq.(4.5)**の高温酸化領域の着火遅れ時間 (τ_H)を用いると、以下に示す式で着火時期 τ_{ig} までの **Livengood-Wu** 積分値 x_H を求めることができる。

$$x_H = \int_0^{\tau_{ig}} \left(\frac{1}{\tau_H} \right)_{P,T} dt \approx \sum \frac{\Delta t}{(\tau_H)_{P,T}} \quad (4.8)$$

この x_H の値は仮想的ではあるが、**HCCI** 燃焼の各運転条件における高温酸化が全体の着火に与える寄与率を示す値と考えられ、 x_H が **0** に近い場合は着火現象がほぼ低温酸化が支配的な条件下で起こることを示し、 x_H が **1** に近い場合は着火現象が主に高温酸化支配の条件下で起こるものと推定できる。**Table 4-7** は文献⁵²⁾での運転条件についてその値を示したものである。

Table 4-7 Contribution of high temperature reaction for ignition timing on engine operating conditions

| NO | Engine conditions | | | | X_H LW value of HT ignition delay |
|----|-----------------------|--------------|-----------|------|--|
| | revolutio n rpm | Intake air | λ | Fuel | |
| | | P_0 atm | | | |
| 1 | 604 | 1.0 | 2.144 | 91.0 | 0.06 |
| 2 | 601 | 1.0 | 3.957 | 91.0 | 0.39 |
| 3 | 1200 | 1.0 | 2.644 | 91.0 | 0.39 |
| 4 | 1202 | 1.0 | 3.929 | 91.0 | 0.64 |
| 5 | 1801 | 1.0 | 2.779 | 91.0 | 0.40 |
| 6 | 1802 | 1.0 | 3.066 | 91.0 | 0.41 |
| 7 | 1801 | 1.0 | 3.701 | 91.0 | 0.61 |
| 8 | 1800 | 1.0 | 4.047 | 91.0 | 0.65 |
| 9 | 1212 | 2.0 | 2.859 | 91.0 | 0.03 |
| 10 | 1195 | 2.0 | 5.244 | 91.0 | 0.24 |
| 11 | 1801 | 2.0 | 3.189 | 91.0 | 0.07 |
| 12 | 1795 | 2.0 | 4.042 | 91.0 | 0.16 |
| 13 | 2203 | 2.0 | 3.307 | 91.0 | 0.11 |

| NO | Engine conditions | | | | X_H LW value of HT ignition delay |
|----|-----------------------|--------------|-----------|------|--|
| | revolutio n rpm | Intake air | λ | Fuel | |
| | | P_0 atm | | | |
| 14 | 596 | 1.0 | 1.827 | 77.0 | 0.01 |
| 15 | 603 | 1.0 | 3.943 | 77.0 | 0.10 |
| 16 | 1203 | 1.0 | 2.508 | 77.0 | 0.06 |
| 17 | 1201 | 1.0 | 3.843 | 77.0 | 0.24 |
| 18 | 1801 | 1.0 | 2.789 | 77.0 | 0.17 |
| 19 | 1806 | 1.0 | 4.021 | 77.0 | 0.40 |
| 20 | 2198 | 1.0 | 3.003 | 77.0 | 0.26 |
| 21 | 2196 | 1.0 | 3.332 | 77.0 | 0.33 |
| 22 | 1203 | 2.0 | 2.736 | 77.0 | 0.01 |
| 23 | 1197 | 2.0 | 5.495 | 77.0 | 0.08 |
| 24 | 1801 | 1.9 | 2.961 | 77.0 | 0.02 |
| 25 | 1801 | 1.9 | 3.662 | 77.0 | 0.03 |
| 26 | 2199 | 2.0 | 3.040 | 77.0 | 0.02 |
| 27 | 2203 | 2.0 | 3.467 | 77.0 | 0.04 |

この表より、 x_H の値が 1 に近づく条件、つまり着火において高温酸化の寄与度が高くなる条件を見ると、燃料では RON が高い条件、過給有無では無い条件、空気過剰率では高い条件、回転速度では高速条件が当てはまる。これらの条件はいずれも自己着火が難しくなる条件であり、このような条件になるほど高温酸化の寄与度が大きくなっている。つまり着火に不利な条件になるほど制御上、高温酸化に頼る必要があり、このためには温度条件を高温にする制御が必要になることが考えられる。このことは前述したように幅広い運転条件での運転を可能にするためにはエンジン側で高温条件を設定できる制御（圧縮比向上や吸気温度上昇）が必要になる。また、Table 4-8 で RON91 と RON77 の燃料間の x_H 値を比較すると RON77 の燃料の方が x_H 値は低めの傾向がある。すなわちオクタン価の低い燃料を用いた場合、低温条件など、より容易な条件で着火制御できることを示しており、このためオクタン価の低い燃料を用いる方がエンジンシステムに求められる制御システム（高圧縮比化、吸気加熱など）の要件が容易になる可能性がある。

以上、PRF 燃料における HCCI 燃焼の着火時期の制御に対して、今回の着火時期の推定方法を用いることで、燃料およびエンジン側の制御要因の影響解析が比較的容易に行うことができ、また燃料の自己着火特性、空気過剰率、酸素分率の要因を TT(P) の指標でより簡単に整理できることが分かった。これらのことから今回の着火時期の推定方法は、HCCI 燃焼の特性を理解し、着火時期の制御方法を考案する上でも有効なツールになると考えている。

4.4. まとめ

4.4.1 HCCI 燃焼における燃料組成の影響に関する一考察

本章では **n-Heptane/iso-Octane** 混合系燃料 (**PRF** 燃料) に限定した上でオクタン価影響を含めた **HCCI** 燃焼における着火時期を簡便に推定する方法を確立した。今後、**HCCI** 燃焼におよぼす燃料組成の影響を総合的に理解するためには、ガソリン中に含まれる芳香族やオレフィンなど、**PRF** 燃料以外の燃料組成の影響を調べる必要があると考えられる。これらの燃料組成の影響を調べる方法としても、今回提案した **Arrhenius** 型の近似式を適用し、高温酸化反応式および低温酸化反応式、ならびに **TT(P)** について **PRF** 燃料と比較検討することが有効と考えられる。しかしながら今回の方法を用いるためには、ガソリン中の各炭化水素化合物、およびそれらの混合系燃料における酸化素反応機構が確立されていることが前提となる。**PRF** 燃料以外の炭化水素化合物の酸化反応機構に関わる研究として、ガソリンの主成分の 1 つである **Toluene** および **PRF** との混合系燃料についての構築が進められているが、**HCCI** 燃焼のような広い運転条件 (温度・圧力・空気過剰率) での自己着火現象をシミュレートできる酸化反応機構としてはまだ不十分であり、その他のオレフィン系などの炭化水素化合物も含めた燃料にについては、これからの段階である。

以上の状況より、この項では、自己着火特性におよぼす燃料組成の影響を調べる上で、今回の手法の有効性を示すことを目的に、限定的ではあるが比較素反応機構が整備されている **Toluene** に対して、条件を絞った上で今回の方法を適用し、**PRF** 燃料と **Toluene** 混合系燃料との自己着火特性の違い、例えば、低温領域および高温領域の酸化反応速度式や **TT(P)** の適用性を調べることを試みた。

Toluene は低温酸化機構が存在せず、高温酸化領域の反応速度が遅いことなど、パラフィン系炭化水素化合物の酸化特性とはかなり異なることが知られている。**Toluene** の酸化反応機構については 3 章で用いた **Toluene** の酸化機構を用いることとし、この酸化機構に **LLN** の **n-Heptane** の酸化機構に追加し、重複する素反応機構を削除することで **Toluene/n-Heptane** 混合燃料の酸化反応機構を構築した。なお作成した酸化機構には、**Toluene** と **n-Heptane** 間のラジカルを受け渡しである **cross reaction** までは考慮していないが、**Toluene** の酸化速度は **n-Heptane** の酸化速度と比較すると非常に遅く、このような場合は酸化速度が大きく異なる反応系での **cross reaction** の影響は小さいことから¹¹⁾、計算においては大きな誤差にはならないものと考えた。

燃料としては **Toluene/n-Heptane=60vol%/40vol%** (以下、**Tol60** と呼ぶ) とし、空気との理論混合比条件 ($\lambda=1$, $X_{O_2}=0.21$) での着火遅れ時間に絞って計算した。この **Tol60** のオクタン価は **RON 76.4 (MON 68.7)** であり、同じ **RON** である **PRF76.4** の着火遅れ時間と

比較することで燃料組成の違いを調べることにした。

反応速度論に基づいた着火遅れ時間の計算にあたっては、CHEMKIN を用いて、初期圧力 P を 0.1、1、6MPa (1,10,60atm) の 3 条件、温度を 650～1300K を想定して計算した。Fig.4-20 に Tol160 での着火遅れ時間の計算結果を示す。

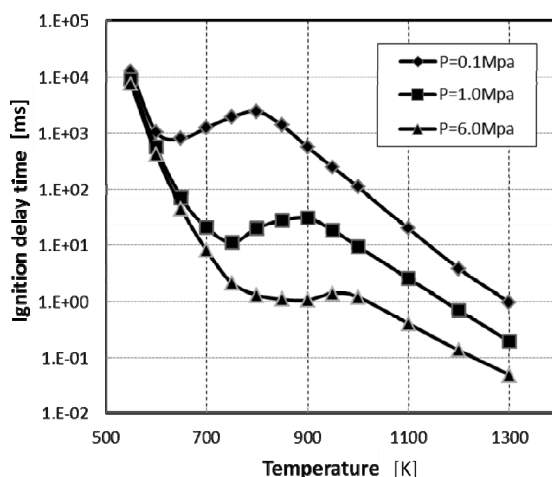


Figure 4-20 Ignition delay times using a detail chemical kinetic oxidation mechanism of n-Heptane adding Toluene calculated by CHEMKIN

Fig.4-20 の計算結果を元に着火遅れ時間 τ [ms]を表わす近似式を Eq.(4.2)～Eq.(4.5)にならって、以下の式として、同様に最小二乗法により近似式の係数を求めた。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_L + \tau_{ntc}} + \frac{1}{\tau_H} \quad (4.9)$$

$$\tau_L = A_L P^{\delta_L} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right) \quad (4.10)$$

$$\tau_{ntc} = A_{ntc} P^{\delta_{ntc}} \exp\left(\frac{E_{ntc}}{RT}\right) \quad (4.11)$$

$$\tau_H = A_H P^{\delta_H} \exp\left(\frac{E_H}{RT}\right) \quad (4.12)$$

ここで A は係数、 P は初期圧力[atm]である。得られた係数を Table 4-8 に示す。

Table 4-8 Constants for Arrhenius equations for ignition delay approximations of TOL60

| | TOL60 (RON 76.4) | | |
|------|------------------|----------|----------|
| | Coefficients | | |
| | A | δ | E/R |
| High | 2.922E-06 | -0.887 | 17108.48 |
| NTC | 7.367E+06 | -2.131 | -6167.97 |
| Low | 1.041E-09 | -0.213 | 16615.11 |

なお、TOL60 の近似式で求めた着火遅れ時間(対数値)と詳細素反応計算(対数値)より求めた着火遅れ時間の相関は $R^2=0.997$ となり、十分近似していることを確認した。また PRF76.4 の燃料についてはこれまでの方法と同様に Eq.(4.2)~(4.8)の式を用いて、RPF76.4、 $\lambda=1$ 、 $X_{O_2}=0.21$ として計算した。P=1MPa(10atm)での結果を Fig.4-21 に示す。なお、参考として Toluene100%の同じ条件での着火遅れ時間も図中に示した。

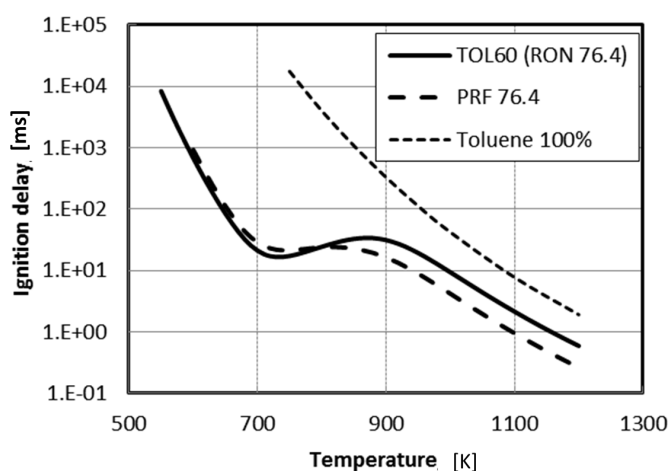


Figure 4-21 Comparison behavior of ignition delay for PRF76.4 with that for TOL60 (Toluene/n-Heptane=60/40, RON76.4)

この図より TOL60 は同じ RON を持つ PRF76.4 と比較すると、TOL60 の方が低温酸化領域での着火遅れ時間は若干短い傾向が見られる。また NTC 領域では重なる点が存在し、高温酸化領域では、TOL60 の方が着火遅れ時間が長くなる傾向が認められる。また低温酸化領域から NTC 領域に遷移する TT(P)についても比較を行った。結果を Fig.4-22 に示す。

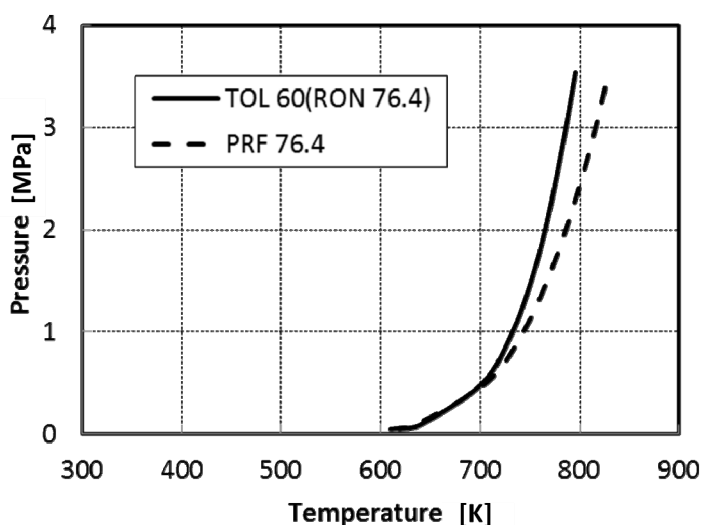


Figure 4-22 Comparison behavior of TT(P) for TOL60 with that for PRF76.4

この図より TOL60 の TT(P)の圧力・温度曲線は PRF76.4 の曲線も低温側にあり、重なる圧力・温度条件の点は存在するものの PRF 燃料のように TT(P)の曲線自体は完全には重ならないことが分かる。Fig.4-21 からは、TOL60 の方が低温酸化の反応速度が速い傾向が認められたが、RON 計測条件では早い段階で低温酸化反応が終了することで PRF76.4 と計測上同じような着火遅れ時間を持つものと考えられる。また、この TT(P)の圧力・温度曲線が低温側にあることは、過給圧条件で TOL60 は PRF76.4 と比較して自己着火しにくく、着火遅れ時間が長くなることを示している。一般に RON と MON 値の差であるセンシティビティ ($S = \text{RON} - \text{MON}$ S: Sensitivity) の高い燃料は、吸気加熱条件では自己着火によるノッキング現象が起きやすく、逆に過給条件ではノッキングしにくいと言われており、PRF76.4 のセンシティビティが 0 で、TOL60 が 7.7 であることを考えると、今回の TT(P)の結果は従来のこのノッキングの知見と一致している。

以上、Toluene 混合系燃料の着火遅れ時間を同一 RON の PRF 燃料と比較すると、類似性はあるものの低温酸化反応、高温酸化反応、および TT(P)の圧力・温度曲線での関係で若干の違いが認められ、このような違いが燃料組成の違いに応じて表れるものと推察された。つまり、同一 RON を持つガソリンにおいて、その燃料組成の違いは TT(P)の圧力・温度曲線で表される特性に対して若干ではあるが違いが存在し、これにより圧力・温度条件に対する着火遅れ時間の関係も異なってくるものと考えられる。

以上の結果より、今回の HCCI 燃焼における着火時期の推定方法が PRF 燃料以外の燃料組成における自己着火特性におよぼす影響を調べる上でも有効な方法と考えられ、

特に燃料組成の違いにより生じると考えられる $TT(P)$ の温度・圧力曲線の違いに着目することで圧力・温度条件に対する着火遅れ時間におよぼす燃料組成の影響を特徴付けることのできる可能性が分かった。

なお、今回の結果より HCCI 燃焼における着火時期におよぼす燃焼組成の影響を詳細に解析するためには PRF 燃料以外にガソリンに含まれる芳香族やオレフィンなどの炭化水素化合物およびその混合系燃料に対する酸化反応機構に関する詳細な知見が必要であり、今後この分野の研究の促進が望まれる。

4.4.2 まとめ

4 章では HCCI 燃焼の着火時期におよぼす燃料組成の影響について、**n-Heptane** と **iso-Octane** の 2 成分混合による燃料 (PRF 燃料) に絞り、検討を行った。全体のまとめは以下の通り。

- ◇ HCCI 燃焼の着火時期におよぼす PRF 燃料の自己着火特性およびその他の反応を制御する要因の影響を調べるために、**Arrhenius** 式を組み合わせた近似式を用いて、HCCI 燃焼の着火時期を簡便に推定する方法を確立した。この方法を用いることで HCCI 燃焼の着火時期におよぼす各要因の影響について、解析を行った。
- ◇ 今回得られた推定方法を用いた解析により、HCCI 燃焼における着火時期は燃料の自己着火特性、空気過剰率、酸素分圧が異なっても、低温酸化領域から **NTC** 領域に遷移する温度 (圧力の関数として **TT(P)** と定義) が一致する条件であれば、圧力・温度に対する着火遅れ時間の関係が同じになることを明らかにした。これにより燃料の自己着火特性、空気過剰率、酸素分圧の 3 つの要因は **TT(P)** で表される 1 つの指標を用いることで、圧力・温度条件に対する着火遅れ時間の関係をより簡単に整理できる可能性を示した。またこれにより、着火遅れ時間に対して、オクタン価と酸素濃度は反応機構の切り替わりという同じ機構を介して影響すると考えられた。
- ◇ 本研究における HCCI 燃焼の着火時期の推定方法を用いた解析により、HCCI 燃焼において、高効率を維持したままで運転範囲を拡大するためには、エンジン技術による広範な温度制御を可能にする必要があることを明らかにした。このため実際のエンジン制御技術でこのような温度制御を可能にするためには可変圧縮比機構を導入し、断熱圧縮による温度制御を行う必要があると考えられた。
- ◇ PRF 燃料以外の炭化水素化合物を含む燃料組成の影響についても今回の推定方法が適用することで、HCCI 燃焼の着火時期制御において、**TT(P)** が指標になる可能性を示した。今後、多成分系のガソリンについて HCCI 燃焼における自己着火におよぼす燃料組成の影響を調べるためには芳香族やオレフィンなどの成分およびそれらの混合系燃料における酸化反応機構に関する知見が必要となり、酸化反応機構に関する今後の研究推進が望まれる。

第 4 章における使用記号 (Nomenclatures)

A: coefficient in Arrhenius equation

E/R: value of activation energy in Arrhenius equation divided by gas constant [K]

PRF: Primary Reference Fuel

P: pressure in Arrhenius equation [atm]

P₀: initial pressure [MPa]

T: temperature [K]

T₀: initial temperature [K]

TT(P): Transit Temperature with pressure [K]

x_H: Livengood-Wu integral value calculated by high temperature ignition delay time equation [-]

x_{O₂}: mole fraction of oxygen [-]

α: exponent for oxygen fraction [-]

β: exponent for excess air ratio [-]

δ: exponent for pressure [-]

λ: excess air ratio [-]

τ: ignition delay time [ms]

τ_{ig}: ignition delay time of engine [ms]

τ(x): ignition delay time for x octane number [ms]

H: negative temperature coefficient region (subscript)

L: low temperature region (subscript)

ntc: negative temperature coefficient region (subscript)

第 5 章

結 論

5.1 結 論

本研究は、エンジン内の蒸発、燃焼、排出ガス生成の各現象、具体的には混合気形成時の蒸発(運転性)、火炎伝播燃焼、 NO_x 生成、 CO 生成、 HC 生成、および将来技術として HCCI 燃焼の 6 つの現象について、これら各現象に燃焼組成がどのように影響するかを理論的に明らかにすることを目的に実施した。しかるにガソリンエンジン内の現象は 3 次元空間における熱移動、物質移動、化学反応などを伴う複雑な現象となっており、その現象の詳細をモデル化することは非常に複雑で難しい。またこれらの現象を詳細に記述できるモデルを仮に構築しても、燃料組成の影響を調べる本研究の目的として用いるには複雑すぎると考えられる。このため本研究では研究のアプローチ方法として、現象毎に影響すると考えられる燃料の特性を見いだし、その燃料組成とその特性を理論的に関係付けることを行い、それ以外の要因による影響はなるべく簡略化することでモデルを構築した。その上でこれらのモデルが燃料組成の影響を定量的に表せることを実験と比較検証することで示した。具体的には2章では蒸発速度式を用いて、運転性の指標となる壁流量の時間変化を表わす壁流モデルを構築し、3章ではエンジン内の燃焼ガス中の温度履歴を用いた NO 生成モデル、および燃焼ガスとの燃料との混合による酸化素反応計算による HC 排出モデルを構築し、4章では HCCI 燃焼における着火遅れ時間を推定するために複数の Arrhenius 式を組み合わせた近似式を構築し、その近似式を用いた着火遅れ時間の推定方法を確立した。これらの中で 2 章での壁流量の時間変化を表わす壁流モデルについては、動的な蒸発速度を考慮して構築した初めてのモデルであり、本論文で特筆すべき点と考えている。これらのモデルにより、これまで経験則としてガソリンの燃料性状を用いて理解していた運転性への影響や排出ガスへの影響を燃焼組成から推定することを可能にできたと考えている。

以下には、各章の結果をまとめ、得られた知見を整理して、将来に向けたガソリン製造法やエンジン技術への提案を行うとともに、今回の研究を通じて得られた今後必要と考えられる燃料研究についての方向性を示す。

(1) 2~4 章のまとめ

本論文の 2~4 章においては、エンジン内の蒸発、燃焼、排出ガス生成の各現象、具体的には混合気形成時の蒸発(運転性)、火炎伝播燃焼、 NO_x 生成、 CO 生成、 HC 生成、および将来技術として HCCI 燃焼の 6 つの現象について、これら現象に影響をおよぼすガソ

リンの特性を見だし、これらの特性がどのような機構で各現象に影響するかを実験およびシミュレーションにより確認した。またこれらガソリンの特性と燃料組成との関係を明らかにすることで、最終的にエンジン性能におよぼす燃料組成の影響を定量的に明らかにした。

2章ではガソリンの蒸発現象として加速時の運転性に着目し、燃料組成がおよぼす影響について調べた。運転性は重要なエンジン性能の1つであり、加速時における運転性の良否は、ガソリンの蒸発特性が大きく影響していることが知られている。エンジン内に噴射されたガソリンにおいてその一部は吸気ポート部の壁面に液膜状のガソリン(壁流)として付着しており、その量はガソリンの蒸発特性が影響している。加速のためにガソリンの噴射増量を行う際には、この壁流を経由したガソリン(液体)の気筒内への流入に応答遅れが生じ、運転性を悪化させる。またこの応答遅れは壁流量が多いほど、すなわちガソリンの蒸発特性が悪いほど大きくなる。このため本研究では、運転性の指標となる吸気ポート部の壁流量の動的挙動に注目し、その壁流量の時間変化におよぼすガソリンの蒸発特性の影響をモデル化することで、理論的に調べた。

このモデル化を行うに先立ち、従来の蒸留特性として用いてきた蒸留性状に代わる新たな蒸発特性として、多成分系燃料のガソリンの蒸発の動的挙動を表わすことのできる蒸発速度式について、気体分子運動論における平均分子速度を用いて導出した。またこの導出した蒸発速度式を用いて気筒内の混合気組成を計算した結果を、実験で計測した混合気組成の実験値と比較検討し、この蒸発速度式の妥当性を確認した。これによりガソリンの蒸発現象が低沸点成分より先に蒸発し、液体側の高沸点成分の濃度が上昇することで高沸点成分の蒸発が進行することを明らかにした。またこのような蒸発挙動をとるために高沸点成分ほど壁流になりやすいことが分かった。次にこのガソリンの蒸発特性を表わす蒸発速度式を吸気ポート部の壁流からの蒸発現象に適用することで、壁流量の時間変化を表わすモデルを構築した。さらにこの壁流モデルを用いて壁流量を計算し、その計算値を既存文献における加速時の壁流量変化を計測した実験値と比較検討することで、このモデルの妥当性を確認した。これにより加速時の運転性の悪化は、蒸発速度の遅い高沸点成分が壁流になり、気筒内へのガソリン流入に応答遅れを引き起こすことで発生し、ガソリン中の蒸発速度が遅い成分、すなわち高沸点成分が多く含まれるほど、運転性悪化の度合いが大きくなることが分かった。また運転性におよぼす各成分の影響の大きさは、各成分の飽和蒸気圧と分子量によるモルベースの蒸発速度で決まることを明らかにした。

構築したモデルを用いた検討により、燃料組成の変更で運転性を改善させるためには高沸点成分の削減が有効であり、運転性の改善効果が高沸点成分の削減率以上になることを明らかにした。また蒸発温度を上昇させることも運転性の改善に大きな効果を持つこと

を明らかにした。

3 章では SI エンジンにおける火炎伝播速度、NO_x 排出量、CO 排出量、HC 排出量に着目し、それら現象におよぼす燃料組成の影響を調べた。まず既存の知見よりこれら現象の機構を整理し、影響をおよぼすと考えられるガソリンの各特性を選びだすことを行った。次にこれら各特性の影響を調べるためにエンジン実験による排出ガス計測および燃焼解析の実験を行い、この実験結果を元に、モデルを用いたシミュレーション計算および回帰分析によりガソリンの各特性との関係を確認した。この結果、NO_x 生成は高温の燃焼ガス中のサーマル NO 生成によるものであり、燃料の理論燃焼温度および層流燃焼速度の違いが燃焼ガス温度を変化させることで、NO 生成量が増加することを明らかにした。また CO 排出量および HC 排出量については H/C 比の違いが燃焼ガス中および未燃燃料中の炭素分率を変化させることで、それらの排出量が増加することが分かった。なお HC 生成には H/C 比以外の特性として、理論燃焼温度や層流燃焼速度が影響することも認められたが、それらの特性による影響は小さいことが分かった。また燃料組成の変更による排出ガスの改善効果が最も大きいものは NO_x 排出であり、この理由は生成反応機構であるサーマル NO の温度依存性が高いためと考えられた。最終的に燃料組成の変更における NO_x、CO、HC 生成への改善効果は、高沸点成分の削減による運転性への改善効果ほどは大きくないことを明らかにした。

4 章では HCCI 燃焼の実用化に向けた着火時期に制御への対応として、酸化反応である自己着火の着火時期制御におよぼす各要因、すなわち燃料の自己着火特性および反応を制御するその他の要因の影響を調べた。自己着火の化学反応は多くの要因を含む複雑な酸化反応であることから、まず燃料の自己着火特性として PRF 燃料 (n-Heptane / iso-Octane 混合燃料: オクタン価計測用燃料) に絞った上で、HCCI 燃焼での着火時期の簡便な推定方法の確立を試みた。最初に自己着火反応の詳細な酸化反応機構を用いた数値計算により着火遅れ時間を求め、その計算結果と一致するように、着火遅れ時間を求めるために Arrhenius 式を組み合わせた近似式を作成し、その近似式を用いてエンジンでの HCCI 燃焼における着火時期を推定する方法を考案した。さらに既存文献における着火時期の実験結果とこの方法で推定した着火時期の計算結果を比較検討し、この推定方法の妥当性を確認した。この得られた推定方法を用いて HCCI 燃焼の着火時期におよぼす各要因の影響について解析を行った。その結果、燃料の自己着火特性、空気過剰率、酸素分率が異なっても、低温酸化反応から次の反応 (負の温度係数の反応) に切り替わる時の温度 (TT(P): 圧力の関数) を同一にすることで、圧力・温度に対する着火遅れ時間の関係が同じになることを明らかにした。さらに HCCI 燃焼を広い運転範囲で実現するために

は制御できる温度範囲を幅広くする必要があり、この制御を実現するためには可変圧縮比機構を導入し、断熱圧縮による温度制御を行う必要があることを示した。

以上の2~4章の結果より、将来に向けて燃料組成の変更によるガソリンの品質改善を効果的に行うためには、排出ガス改善よりも運転性改善を狙う方が良く、高沸点成分の削減により蒸発特性の効果的な改善効果が得られることが分かった。

(2) 将来のガソリン製造法への提案

本研究により、ガソリンの燃料組成の変更による品質改善を考える場合は、高沸点成分の削減により蒸発特性を改善し、運転性の改善を狙うことが効果的であることが分かった。特にSIエンジンでは、混合気がストイキ条件に精度良く制御されていれば、三元触媒による排出ガスの浄化率も高く維持できるため、蒸発特性の改善により触媒後のテールパイプ排出ガスの低減効果も期待できる。したがって、将来に向けてガソリンの燃料組成の変更が必要になる際には、高沸点成分を極力低減することでガソリンの蒸発特性の維持・改善を行うとともに、もう1つの重要なガソリン品質項目であるオクタン価の維持を前提とすることが重要と考えられる。

ここでガソリンに含まれる炭化水素化合物の沸点とオクタン価の関係について Fig.5-1 に示す。また炭化水素化合物については直鎖パラフィン(n-Alkane)、分岐パラフィン(iso-Alkane)、1 オレフィン(1-Alken)、それ以外のオレフィン(other Alkene)、ナフテン(cycloalkane)、芳香族(Aromatics))の6つのタイプに分類した

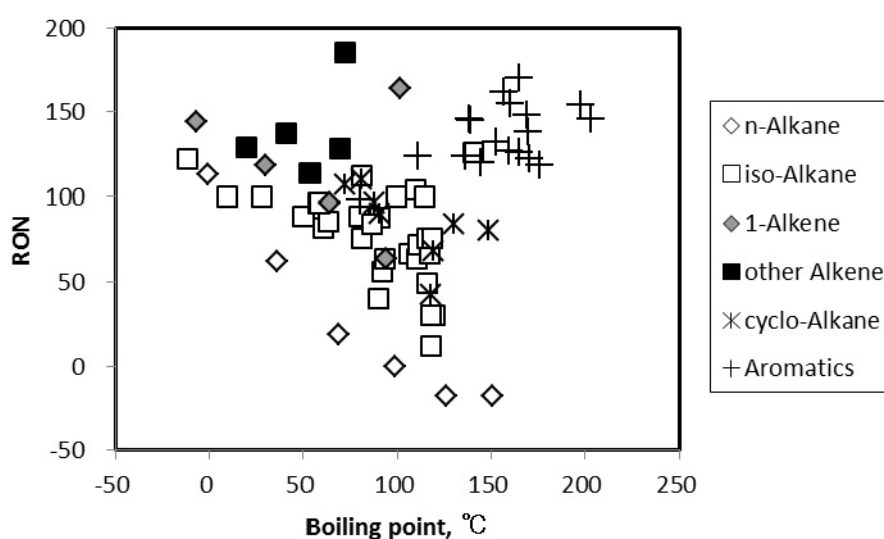


Figure 5-1 Correlation between boiling points and octane numbers (RON) of fuels

また Table 5-1 にこれら炭化水素化合物の分類毎にそのおおよその沸点で代表させた蒸発特性とオクタン価(RON)の特徴を示す。

Table 5-1 Characteristic of each hydrocarbon type for boiling point and RON

| | Boiling point (Vaporization characteristic) | Research Octane Number |
|--------------|--|------------------------|
| n-Alkane | Low-Medium | Low |
| iso-Alkane | Low-Medium | Medium |
| 1-Alkene | Low-Medium | Medium |
| other Alkene | Low-Medium | Medium-High |
| cyclo-Alkane | Medium | Medium |
| Aromatics | High | High |

ガソリンの成分である炭化水素化合物の中では、芳香族化合物が最もオクタン価が高く、また沸点も高い。このため、蒸発特性の維持・向上のために単純に高沸点成分を削減するとそのほとんどが芳香族化合物のため、オクタン価が低下し、規格を満足しないことが考えられる。この不足するオクタン価を補う方法としては、芳香族の代わりとしてオレフィンを利用することが有効と考えられる。ガソリンに用いられるオレフィン分は **Table 5-1** に示す通り、比較的オクタン価が高い上に、沸点も比較的低いものが多い。このため将来のガソリン品質の維持・向上策として、高沸点成分である芳香族化合物の削減によるオクタン価の低下をオレフィン分の混合比率を増加させることで、オクタン価を維持しつつ、蒸発特性を改善する方向に持っていくことが良いと考えられる。またガソリン基材においてオレフィン分を多く含む基材は接触分解 (**FCC**) 装置より製造される分解ガソリン基材であるが、この基材を製造する **FCC** 装置は、原油の重油留分の分解装置であり、また日本の製油所の主力分解装置でもある。このため、この **FCC** 装置の運転稼働率が高まることは将来予想される石油製品構成の変化(重油比率低下)に対応する方策としても望ましいものと考えられている。このようにオレフィン分の増量、結果的に **FCC** 基材のガソリンへの増量は品質面からも製油所の製造バランス上からも好ましい方向になる。

以上のことから、将来に向けたガソリン製造方法として、ガソリンの高沸点成分の削減を行うとともに、不足分のオクタン価については **FCC** 基材からのオレフィン分の増量で対応することを提案する。これによりガソリン品質において蒸発特性の維持・改善が可能となり、加えて **FCC** 基材の利用拡大が将来の製油所における石油製品生産の需給バランスを維持する上からも好ましい方向になる。なお **Part Time HCCI** エンジンにおいても燃焼方式で **SI** 燃焼が残ることから、このエンジンに使用するガソリンには、**SI** エンジンに用いるガソリンと同じ品質が求められることになる。

なお、Full Time HCCI エンジンに用いるガソリンについては、エンジンそのものが実用化されていないこともあり、現時点において最適な燃料組成を具体的に提案することは難しい。これはエンジン側の圧縮比設定はエンジン設計上のさまざまな課題を考慮して決定する事項のためであり、仮に圧縮比を高く設定することが有利ならば自己着火しにくい燃料（高 RON）が求められ、また圧縮比をなるべく低く設定する方が良いのであれば自己着火しやすい燃料（低 RON）が求められる。4.3.2 項で述べたが、エンジンシステム上およびガソリン製造上の要件から考えると比較的lowめのオクタン価（現行レギュラー以下）のガソリンを用いることが望ましい可能性もあるが、この点については今後の HCCI 燃焼技術の実用化に向けた研究開発や燃料供給の可能性も含めて対応すべき課題と考えられる。ただしガソリンエンジンにおいては、燃焼前に予混合気化を行うことが前提となることから、ガソリンの蒸発特性が良好であることは、どのようなガソリンエンジンシステムが採用されても必要な特性となる。このため、前述の SI エンジンにおけるガソリンの将来に向けた製造方法の提案は将来 Full Time HCCI 用ガソリンが導入された場合においても同様に有効な提案と考えられる。ただしその場合、オレフィン分の自己着火特性および HCCI 燃焼用のガソリンとしてオレフィン分が多いことの長所あるいは短所については、その詳細の知見が乏しいことから今後の研究を通じて明らかにしていく必要がある。

またエンジンシステム側への提案として Full Time HCCI 燃焼を採用する場合は、4 章でも述べた通り、エンジン側に圧縮比の可変機構の導入が必要と考えている。Part Time HCCI 燃焼の場合は HCCI 燃焼を用いる運転範囲について、可変動弁機構を用いた実効圧縮比の制御可能な範囲内に限定することも可能と考えられる。しかし Full Time HCCI 燃焼については、広範な運転領域での HCCI 燃焼の実現が必要であり、特に回転速度の範囲を拡大するためには広範な温度制御が必要となり、エンジン技術として可変圧縮比機構を導入し、断熱圧縮による幅広い温度制御が必須と考えられる。

なおオレフィンの酸化安定性は組成タイプの中では一般的にあまり良くないと言われている。ガソリン規格には、ガソリンの長期保存を想定した酸化安定性の規格項目（酸化安定度）がある。現時点ではガソリンの品質上ほとんど問題になっていないが、最近では車両の燃費向上により車両の燃料タンク中でガソリンが長期間にわたり残存しているケースも想定され、ガソリンの酸化安定性は今後注意すべき規格項目になることも考えられる。提案したガソリン製造方法の実施にあたっては、この酸化安定性への影響にも留意し、場合によっては酸化防止剤の添加などの対策も含めた検討が必要と考えている。

5.2 今後の研究について

本研究ではガソリンの燃料組成に注目した検討を行った。その検討の中で反応速度論による化学反応シミュレーションを用いたアプローチ、つまり詳細な酸化反応機構を用いた反応速度論に基づく数値計算による解析方法が、燃焼現象、特に自己着火現象を解析する上で非常に有効な知見が得られることが分かった。しかしながら現状では酸化反応機構が確立していると言える炭化水素化合物は PRF 燃料である **iso-Octane** と **n-Heptane** の混合系などのごく限られた化合物のみである。このため今後の研究として、パラフィン系以外の炭化水素化合物の酸化反応機構の確立させることが重要と考えられる。例えば、オレフィンの高温酸化機構はこれまでの研究からパラフィン系とほぼ同じ酸化機構であることが知られている。その一方でオクタン価は比較的高く、自己着火しにくい特性を持つ。これはオレフィン分子内に二重結合が存在することでオレフィンからの水素引き抜き反応により生成する **Alkyl radical (R \cdot)** がエネルギー的に安定化し、酸素との結合による **Alkylperoxy radical (ROO \cdot)** への反応が遅くなることで低温酸化領域における酸化速度が遅くなり、自己着火に至る着火遅れ時間が長くなるためと考えられている。このオレフィン分の自己着火特性におよぼす影響は **n**-パラフィンやイソパラフィン、さらには芳香族化合物とも異なっており、またこのオレフィン分およびオレフィン分を含む混合系のガソリンによる自己着火特性の知見も不足している。このため将来において **HCCI** 燃焼の導入を考えるのであれば、オレフィン分およびそれ以外の化合物も含めて酸化反応機構の確立が望まれる。また反応速度論での酸化速度や自己着火特性については、混合系燃料について加成性が成り立たないケースも存在すると考えられ、多成分が前提であるガソリンに適用するために混合系燃料における酸化反応機構の確立も望まれる。

またガソリンの特性の 1 つである層流燃焼速度については、その計測条件が実験方法で異なり、共通に利用できるデータベースが限定的という課題がある。また混合系燃料における計測値や混合系の場合の推定方法についての研究例も少ないことも課題となる。本研究の中では層流燃焼速度が排出ガスにおよぼす影響はあまり大きくはなかったが、仮に将来、リーン条件の火炎伝播燃焼がエンジン技術として採用される場合を想定すると、この層流燃焼速度はエンジン燃焼の安定性に大きく影響する可能性が考えられる。研究成果のガソリン品質への適用の観点からは優先度が少し落ちるものの、炭化水素化合物の層流燃焼速度に関するデータベース化についても今後の進展が望まれる研究分野と考えられる。

新しいエンジン技術によるガソリンへの要求特性の変化に目を向けると、例えば気筒内に直接燃料を噴射する方式のエンジン(直噴ガソリンエンジン)での燃料の蒸発特性の影響

などが考えられる。今回のガソリンの蒸発特性の研究対象は現在の主流であるポート噴射ガソリンエンジンであったが、課題である壁流をエンジンシステム側から根本的に改善するエンジン技術として、直噴ガソリンエンジンが開発され、この直噴ガソリンエンジンを搭載した自動車のシェアも高くなってきている。この直噴ガソリンエンジンでは、吸気ポート部での壁流がなくなる一方で、蒸発時間が短くなることを補うために噴霧圧の高圧化やエアーアシストにより噴霧粒径を微細化することを行っている。このような直噴ガソリンエンジンでは吸気ポート部に壁流が存在しないことから過渡時の運転性が改善される一方で、燃料が液滴として気筒内で蒸発することから燃料組成の影響もかなり異なることが考えられる。燃料が液滴として気筒内で蒸発する場合、2.3.5 項で述べたようにその蒸発に必要な熱は断熱圧縮により温度上昇した空気から供給され、またその蒸発温度も吸気ポート部の壁面からの温度よりも高くなることが考えられる(2.3.5 項で想定した運転条件においては断熱圧縮温度として150℃以上)。この場合、ガソリンの成分間の蒸発速度比が温度により変化することが考えられる。

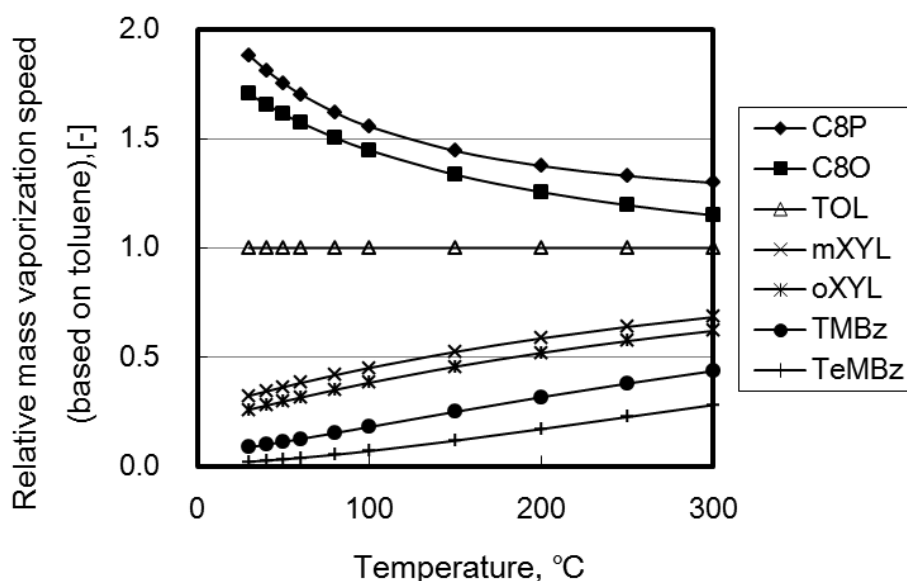


Figure 5-2 Relative mass vaporized speed of components based on toluene

上図 Fig.5-2 は基準となる成分を TOL (トルエン) とし、質量ベースで同じ混合率の場合の質量蒸発速度の比を Eq.(2.15) を用いて計算した結果である。この図より蒸発温度の上昇に従い、ガソリン中の成分間の蒸発速度比は相対的に小さくなり、成分の違いによる蒸発特性の差が小さくなることが分かる。このことは将来、市場のガソリン車のすべてが直噴ガソリンエンジン搭載車になり、この直噴エンジン技術のみに適合させるのであれば、ガソリンの蒸

発特性を変更できる可能性が考えられる。この件については実際の実験も含めた今後の検討課題ではあるが、このように本研究で実施したエンジン内の現象を理論的にとらえることで、将来のエンジン技術の変化により要求されるガソリンの特性の変化をあらかじめ予想できることになる。今後この点も含めてエンジン技術の変遷に応じてガソリン品質として要求される特性の変化について、継続的に研究を進めることも重要になる。

本研究ではガソリンの燃料組成に着目したが、今回のように燃焼組成に着目する方法を軽油などの分子量の大きい成分を含む燃料に適用することは、現時点では分析技術や反応機構などのデータベースの制約から難しいと考えられる。しかしながら最近では、重質油等を高度利用する際の研究開発基盤技術として、ペトロリオミクス(Petroleomics)技術と称し、原油の分子の詳細構造分析と分子反応のモデルとの融合的な技術体系が米国を起点に立ち上がってきている。日本においても石油エネルギー技術センター(JPEC)が、この新しい研究分野の発展に向けた研究開発事業を開始している。このような分子、組成に焦点を当てた研究が製造研究、および軽油などの製品研究にも拡大し、かつ両者を融合することができれば、石油という、これまで燃料性状で管理してきた炭化水素化合物の混合物の利用に関して、燃料組成の観点より極限レベルまで有効利用することも考えられる。このためには膨大な周辺研究(分析技術や計測技術、膨大な反応モデルを取り扱うシステム)も必要になるため、一朝一夕での研究成果は期待しにくい面もあるが、長期的には将来の石油の有効利用に関わる研究として、大きな成果が期待できる分野と考えている。

以上、本論文を総括すると、SI エンジン内で起こる蒸発、火炎伝播燃焼、NO_x 生成、CO 生成、HC 生成、および将来技術として HCCI 燃焼の 6 つの現象において、燃料組成がガソリンの各特性を介して、どのように影響するかを実験で調べるとともに、燃料組成の影響に特化したモデルを構築し、そのモデルを用いたシミュレーションにより明らかにした。これにより燃料組成が変化した場合に、各現象におよぼす影響を定量的に推定することができるようになった。その結果、燃料組成の変更による運転性への改善について、ガソリン中の高沸点成分を削減することが運転性の改善に大きく寄与すること、またその改善効果は燃料組成の変更による排出ガスへの改善よりも大きいことが分かった。これはガソリンの蒸発が低沸点成分より先に蒸発し、高沸点成分ほど壁流となりやすく、運転性、すなわち壁流量を増加させる影響が大きくなるためである。この運転性におよぼす燃料組成の影響については、ガソリン中の各成分の蒸発速度式の導出し、その式を用いて壁流量の動的挙動をモデル化することで、本論文で初めて理論的に明らかにした。またこの結果より、

本研究の結論として、将来におけるガソリンの製造方法の提案として、芳香族化合物を多く含む接触改質装置からのガソリン基材において、その高沸点成分をなるべく削減するとともに、その削減により不足する高オクタン価を、軽質なオレフィン分を多く含む接触分解装置からのガソリン基材の増量で補うことが望ましいことを示した。

参考文献

- 1) 金子タカシ,「ガソリン品質の市場調査結果」,日石レビュー,第 40 巻 第 3 号(1998 年 8 月)
- 2) Heywood, J. B., "*Internal Combustion Engine Fundamentals*", McGraw-Hill Publishing Company, (1988)
- 3) Cheng, W. K., Hochgreb, S., Norris, M. G., Wu, K. C., "Auto-Oil Program II Heavy Hydrocarbon Study: Fuel Species Oxidation Chemistry and Its Relationship to the Auto-Oil Data", SAE paper 941970 (1994)
- 4) Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program; Effects of Fuel Sulfur on Mass Exhaust Emissions, Air Toxics, and Reactivity. Technical Bulletin No. 8 (February 1992).
- 5) Petit, A., Jeffrey, J., Palmer, F., and Steinbrink, R., "European Programme on Emissions, Fuels and Engine Technologies (EPEFE) - Emissions from Gasoline Sulphur Study," SAE Paper 961071, (1996)
- 6) 第 3 回 JCAP 成果発表会(2002.2.21-22 開催) JCAP ガソリン車 WG 報告
http://www.pecj.or.jp/japanese/jcap/jcap1/pdf/3rd/jcap10_3-3b.pdf
- 7) Akimoto, J., Kaneko, T., Ichikawa, T., Hamatani, K., Omata, T., "The Effect of Sulfur on Emissions from a S.I. Engine", SAE paper 961219 (1996)
- 8) Westbrook, C. K., "Invited topical review: Chemical kinetics of hydrocarbon ignition in practical combustion systems", *Proceedings of Combustion Institute*, 28, 1563-1577 (2000)
- 9) 小島晋爾,勝見則和,「ガス燃料の統一的素反応群モデル」, 燃焼の科学と技術 5 (4), 269-290 (1998)
- 10) 『石油製品添加剤の開発(岡部平八郎・大勝靖一監修)「オクタン価向上剤」』シーエムシー出版 1998 年 (普及版) 2004 年
- 11) 柴田元、博士論文(早稲田大学)「HCCI 燃焼における炭化水素の自己着火特性に関する研究」2007 年 2 月
- 12) Kalghatgi, G.T., "Fuel Anti-Knock Quality - Part I. Engine Studies", SAE Paper 2001-01-3584, (2001)
- 13) 田中重行、博士論文(早稲田大学),「予混合圧縮着火燃焼に及ぼす燃料性状の影響に関する反応速度論的研究」 2004 年 7 月

- 14) 永岡真、「ポート噴射ガソリン機関における燃料挙動の三次元シミュレーション」豊田中央研究所 R&D レビュー、(33), 2 号(1998)
- 15) 永岡真, Brent CRARY, 大沢克幸, 山田敏生, 杉浦繁貴, 今竹信夫,「ポート噴射ガソリンエンジン内の燃料挙動の数値解析」日本機械学会論文集(B 編) 63 ,(611), (1997)
- 16) 佐藤孝明、高橋幸宏、中瀬善博、久保田正人、「平板に衝突するガソリン燃料噴霧の液膜挙動解析」デンソーテクニカルレビュー 13,(1) (2008)
- 17) Oda, K., Hosono, K., Isoda, T., Aihara, H., Kojima, K., Shibata, G., “Effect of Gasoline Composition on Engine Performance”, SAE paper 930375 (1993)
- 18) Shibata, G., Omata, T., Isoda, T., Hosono, K., Nakamura, K., Tsuneishi, J., Kawano, H., “The Development of Driveability Index and the Effects of Gasoline Volatility on Engine Performance”, SAE paper 952521 (1995)
- 19) Lang, K. R., Cheng, W. K., “Effect of Fuel Properties on First Cycle Fuel Delivery in a SI Engine”, SAE paper 2004-01-3057 (2004)
- 20) Kee, R. J., Rupley, F. M., Miller, J. A., "Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics", Sandia Report SAND89-8009.UC-401, (1989)
- 21) 宮川浩、永岡真、大澤克幸、山田敏生,「燃料多成分を考慮したガソリン噴霧蒸発モデル」自動車技術会学術講演会(春季大会)前刷集 971, 321-324 (1997-5)
- 22) 岡本勝弘, 博士論文(横浜国大)「多成分系液体燃料の蒸発特性と着火危険性に関する研究」,2010 年 3 月
- 23) Bradley, D., EL-Din Habik, S., EL-Sherif, S. A.,”A Generalization of Laminar Burning Velocities and Volumetric Heat Release Rates”, Combustion & Flame 87, (3-4) 336-346 (1991)
- 24) Farrell, J. T., Johnaston, R. J., Androulakis, I. P., "Molecular Structure Effects on Laminar Burning Velocities at Elevated Temperature and Pressure”, SAE paper 2004-01-2936 (2004)
- 25) Onishi, S., Jo, S.H., Shoda, K., Jo, P.D., and Kato, S., “Active Thermo-Atmosphere Combustion (ATAC) – A New Combustion Process for Internal Combustion Engines”, SAE Paper 790501 (1979)
- 26) <http://www.honda.co.jp/news/1996/2961224.html>

- 27) 飯田 訓正、佐藤進、HCCI エンジンの燃焼制御 20044509 ディーゼル・燃料潤滑油フォーラム (2004)
- 28) 佐藤進、博士論文(慶応大学)「予混合圧縮自己着火燃焼に及ぼす燃料成分の影響」2005 年度
- 29) 柴田元、尾山宏次、漆原友則、仲野剛、「燃料の組成が HCCI エンジンの燃焼特性に与える影響」、自動車技術会論文集 2005 年
- 30) Shibata, G., Oyama, K., Urushihara. T., Nakano, T., “The Effect of Fuel Properties on Low and High Temperature Heat Release and Resulting Performance of an HCCI Engine”, SAE paper 2004-01-0553 (2004)
- 31) Shibata, G., Oyama, K., Urushihara. T., Nakano, T., “Correlation of Low Temperature Heat Release with Fuel Composition and HCCI Engine Combustion”, SAE paper 2005-01-0138 (2005)
- 32) Amann, M., Ryan, T., and Kono, N., “HCCI Fuels Evaluations-Gasoline Boiling Range Fuels”, SAE Technical Paper 2005-01-3727 (2005)
- 33) Sivaramakrishnan, R., Tranter, R. S., Brezinsky, K., Durgam, S., Vasudevan, H., “High Temperature, High Pressure Oxidation of Toluene”, Proceedings of the Third Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute (March 2003)
- 34) Herzler. J., Fikria, M., Hitzblecka, K., Starkea, R., Schulza, C., Rotha, P., Kalghatgib, G. T., “Shock-tube study of the autoignition of *n*-heptane/toluene/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures”, Combustion & Flame 149, (1-2), 25-31 (2007)
- 35) Andrae, J.C.G., Björnbo, P., Cracknell, R. F., Kalghatgib, G.T., “Autoignition of toluene reference fuels at high pressures modeled with detailed chemical kinetics”, Combustion & Flame 149, (1-2), 2-24 (2007)
- 36) Tanaka, S., Ayala, F., Keck, J.C., “A Reduced Chemical Kinetic Model for HCCI Combustion of Primary Reference Fuels in a Rapid Compression Machine”, Combustion & Flame, 133, (4), 467-481, (2003)
- 37) Tanaka, S., Ayala, F., Keck, J.C., Heywood, J.B., “Two-Stage Ignition in HCCI Combustion and HCCI Control by Fuels and Additives”, Combustion & Flame, 132, (1-2), 219-239, (2003)

- 38) Hildingsson, L., Kalghatgi, G.T., Tait, N., Johansson, B. and Harrison, A.J.,
“Fuel Octane Effects in the Partially Premixed Combustion Regime in
Compression Ignition Engines,” SAE Paper 2009-01-2648, (2009)
- 39) 養祖隆, 西本敏朗, 林好徳, 藤川竜也, 山川正尚, 「DISC-HCCIハイブリッド燃
焼エンジンの解析」、マツダ技法 No.25 140-145 (2007)
- 40) Wu, K., Hochgreb, S., and Norris, M.G., "Chemical Kinetic Modeling of
Exhaust Hydrocarbon Oxidation," Combust. Flame 100:193-201 (1995).
- 41) Drobot, K., Cheng, W. K., Trinker, F. H., Kaiser, E. W., Siegl, W. O., Cotton,
D.F., Underwood, J., "Hydrocarbon Oxidation in the Exhaust Port and
Runner of a Spark Ignition Engine", Combustion & Flame, 99, 422-430
(1994)
- 42) Lee, G. R., Morley, C., "Chemical Modeling of Hydrocarbon Exhaust
Emissions", SAE paper 941958 (1994)
- 43) Zervas, E., Mntagne, X., Lahaye, J., "Influence of fuel and air/fuel
equivalence ratio on the emission of hydrocarbons from a SI engine. 1.
Experimental findings", Fuel, 83, 2301-2311 (2004)
- 44) Zervas, E., Mntagne, X., Lahaye, J., "Influence of fuel and air/fuel
equivalence ratio on the emission of hydrocarbons from a SI engine. 2.
Formation pathways and modeling of combustion precesses", Fuel, 83,
2313-2321 (2004)
- 45) Rahimi, P., Ward. C. A., "Kinetics of Evaporationd: Statistical Rate Theory
Approach", Int., J. of Thermodynamics, 8, (1) 1-14, (2005)
- 46) Fredenslund, A., Gmehling, J., Rasmussen, P., "Vapor-Liquid Equilibria
using UNIFAC", Elsevier, (1977)
- 47) Stephenson, R. M., Malanowski, S., "Handbook of the thermodynamics of
organic compounds; section on vapor-liquid critical constants of fluids, D.
Ambrose.", Elsevier, (1987)
- 48) Antoine Coefficients, Source of data: Yaws, C. L., Yang, H. C., "To estimate
vapor pressure easily antoine coefficients relate vapor pressure to
temperature for almost 700 major organic compounds", Hydrocarbon
Processing, 68, (10), 65-68, (1989)

- 49) Komiyama, K., Heywood, J. B., "Predicting NO_x Emissions and the Effects of Exhaust Gas Recycle in the Spark-Ignition Engines", SAE Paper 730475 (1973)
- 50) Reynold, W. C., "*The Element Potential Method for Chemical Equilibrium Analysis. Implementation in the Interactive Program STANJAN*", Tech. Rep. Stanford Univ. (1986)
- 51) Livengood, J. C., Wu, P. C., "Correlation of Autoignition Phenomena in Internal Combustion Engines and Rapid Compression Machines", 5th Symposium on Combustion (1955), 347-356
- 52) Lawrence Livermore National Laboratory
https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion-prf
Access date :Feb.21,2012
- 53) 石油産業活性化センター 2004年度HCCI委託研究報告会資料 2005年2月28日

Appendix A:自動車ガソリンの製造・品質について

A-1.自動車ガソリンの製造方法

ガソリン・軽油などの石油製品は原油を蒸留装置で沸点の違いにより分留した上で二次装置と呼ばれる装置により分解・改質・脱硫等を行った各種基材を元に、各石油製品の規格ならびにその供給量を満足するように混合・調整することで製造される。製油所における石油製品製造のフローの例を Fig.A1 に示す¹⁾。

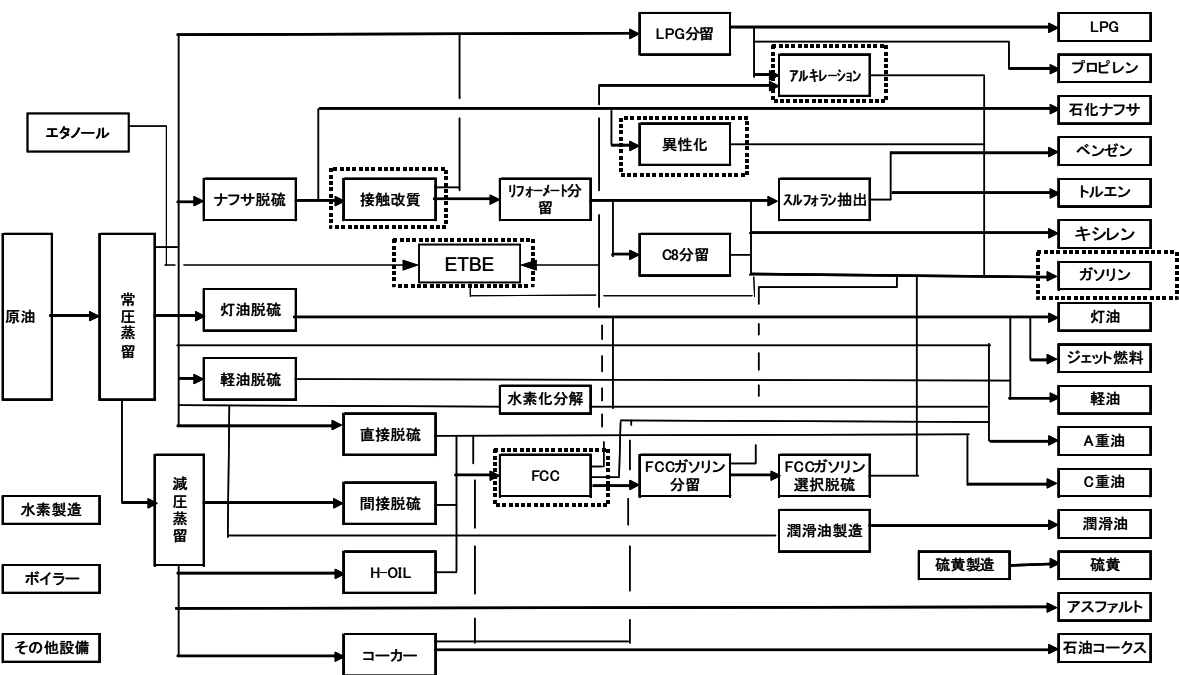


Fig.A1 製油所の石油製品製造のフロー例

このうちガソリンは各種装置からのガソリン留分(30～150℃程度の沸点成分)を混合することで製造される。製品ガソリンに用いるガソリン基材としては、常圧蒸留装置より分留されたガソリン留分(一般にナフサと呼ばれる)、および上図中に破線囲みで示した各装置(接触分解装置(FCC装置)、接触改質装置、アルキレーション装置、異性化装置、およびETBE(エチルターシャリーブチルエーテル)装置)からの製造された基材が主として用いられる。

以下にこれら各装置の概略を説明する。

a) 常圧蒸留装置

原油が製油所に入ったときに、最初に通される装置。常圧下にて原油を加熱、蒸留し、沸点差で沸点の高い順に LPG、ガソリン(ナフサ)、灯油、軽油、重質軽油、常圧残油などの半製品に分留する。これらの半製品は次の工程へと送られる。

b) 流動接触分解装置 (FCC)

重質な軽油を分解してガソリンにする装置。日本ではガソリン等軽い燃料油の需要が多いため、必要となる装置である。具体的には、減圧蒸留装置からの減圧軽油を脱硫した重質の軽油を分解し、オクタン価の高いオレフィン系炭化水素を主体としたガソリンを製造する装置である。同様な装置として重油より分解する重油流動接触分解装置 (R-FCC) もある。これらの装置より製造されるガソリン基材は接触分解ガソリン、あるいは分解ガソリンと呼ばれる。

c) アルキレーション装置

軽い炭化水素からガソリンを作る装置。具体的には、重油流動接触分解装置から生産されるブチレンと LPG 中のブタンを反応させて、イソパラフィン系炭化水素が製造される。この装置から製造されるガソリン基材をアルキレートガソリンと呼んでいる。アルキレートガソリンは iso-Octane (100RON) が主体となっている。

d) 異性化装置

オクタン価を上げる装置である。具体的には直鎖状のノルマルパラフィンを異性化反応によりイソパラフィンへ転化させ、オクタン価を向上させる装置。この異性化装置より製造されるガソリン基材を異性化ガソリンと呼んでいる。

e) 接触改質装置

オクタン価の低いナフサ留分のオクタン価を上げる装置。具体的には、重質ナフサ(パラフィン系の炭化水素)を改質(脱水素・環化)し、接触改質ガソリン(改質ガソリン)と呼ばれるオクタン価の高い芳香族系の炭化水素にする。接触改質装置には固定床タイプと連続触媒再生式 (CCR タイプ) の二種類があり、CCR タイプの方がより高収率装置である。

f) ETBE 製造装置

エーテル系含酸素化合物である ETBE を製造する装置。他より購入したエタノールと FCC 装置などで作られるイソブテンを合成することで製造している。

なお、ガソリンに用いられる他の含酸素化合物として MTBE(メチルターシャリーブチルエーテル)が日欧米で用いられていたが、米国でのサービスステーションでの漏洩による汚染(飲料水への臭い等の問題)を契機に米国および日本では現在は使用されていない。

以上のように各製造装置の特徴によりこれら基材に含まれる組成は異なっている。例えば蒸留より得られる直留留分のナフサは原油に多く含まれる n-パラフィンが多く含まれる。一方、アルキレート装置・異性化装置はオクタン価を向上させることを目的としたイソパラフィン系を製造する装置であることから、そのガソリン基材中にはイソパラフィンが多く含まれる。また FCC(接触分解)装置は重油に用いられるような重質な留分を分解し、ガソリンを含む軽質な留分を製造する装置であることから、そのガソリン基材中には分解でできたオレフィン系が多く含まれる。また接触改質装置はオクタン価の低い重質ナフサ留分よりオクタン価の高い芳香族を製造する装置であり、ガソリン基材中にも芳香族が多く含まれる。

Table A1 に各装置からの基材の代表的な例(オクタン価、50%蒸留温度など)を示す。

Table A1 ガソリン基材の特徴(代表例)

| 装置 | 名称 | オクタン価 | | 揮発性 | | 特徴 |
|--------------------------------------|------------------------|------------|-----|-----------|------------|---|
| | | RON | MON | 蒸留 範囲℃ | T50 ℃ | |
| 接触改質装置 (リフォーマ) | 接触改質ガソリン | 103 | 93 | 30~185 | | 高オクタン価／高沸点 |
| | 軽質改質ナフサ (C5,ラフィネート) | 80~85 | | | 85 | 低～中オクタン価／低沸点 |
| | 芳香族 C7 芳香族 C9 | 104 112 | | | 108 150 | 高オクタン価／高沸点 |
| 流動接触分解装置 (FCC) 重油流動接触分解装置 (R-FCC) | 接触分解ガソリン | 92 | 81 | 35~175 | | 中オクタン価／中沸点 |
| | 軽質接触分解ガソリン | 94 | 82 | 30~90 | 55 | 接触分解ガソリンから軽質分を分留したもの (比較的高オクタン価) |
| | 重質接触分解ガソリン | 87 | | | 130 | 接触分解ガソリンから重質分を分留したもの (比較的低オクタン価) |
| アルキレーション 装置 | アルキレートガソリン | 95 | 93 | 35~150 | 110 | 高オクタン価／中沸点／パラフィン系基材 |
| 異性化装置 | 異性化ガソリン | 87 | 84 | 30~80 | 45 | 中オクタン価／低沸点／パラフィン系基材 |
| 常圧蒸留装置 | 軽質直留ガソリン | 70 | 67 | 30~80 | 48 | 低オクタン価／低沸点／パラフィン系基材 |
| ETBE製造装置 | ETBE | 118 | - | 72 | 72 | オクタン価が高い／酸素分含む |
| 常圧蒸留装置 | ブタン(純ブタン) | 96 | 92 | - | 30 | 蒸気圧調整に使用される／超低沸点 |
| | エタノール | 111 | - | 78 | | オクタン価が高い／ガソリンに混合すると蒸発 性が大幅に増加(蒸気圧上昇) |

ガソリン規格については次項で記述するが、耐ノッキング特性であるオクタン価、および揮発特性である蒸留性状が特に重要な規格であり、これらの規格を含めて満足するように各基材を混合して製品ガソリンを製造している。

また、ガソリン基材は各製油所での装置の有無やその装置能力、製油所全体の製造フロー、原油の違い、更には蒸留における条件範囲等も異なっていることから基材の性状は各社、各製油所でも異なっている。このため製品化する際のガソリン基材の混合比率も異なっており、結果として製品のガソリン中の燃料組成に違いが出てくる。

A-2. ガソリン品質について

ガソリン品質を定める規格は JISK2202 で規定されているとともに法的には「揮発油等の品質の確保等に関する法律（略称：品確法）」においても規定されている。強制規格は法的に準拠しなければならない規格であり、標準規格は望ましい規格として JIS を元に定められた規格である。これらの標準規格も含めた規格を遵守することで SQ マークの表示が認められている。

Table A2 にガソリン JIS 規格 (JIS K2202) を示す。なお、2012 年の規格改訂でエタノール 10% 混合ガソリンの規格が新たに追加されている²⁾。

Table A2 自動車ガソリン JIS 規格について

| 規格番号 | JIS K 2202 |
|----------------|----------------------|
| 制定又は改正(確認)年 | 2007 |
| グレード | 1号/2号 |
| オクタン価(RON) | 1号96.0以上 2号89.0以上 |
| 密度(15°C、g/mL) | 0.783以下 |
| 蒸留性状 | |
| 10%留出温度 | 70以下 |
| 50%留出温度 | 75-110 |
| 90%留出温度 | 180以下 |
| 終点 | 220以下 |
| 残油量(体積分率%) | 2.0以下 |
| 銅板腐食(50°C、3h) | 1以下 |
| 硫黄分(質量分率%) | 0.0010以下 |
| 蒸気圧(kPa) | 44-78* ¹ |
| 実在ガム(mg/100mL) | 5以下* ² |
| 酸化安定度(分) | 240以上 |
| ベンゼン(体積分率%) | 1.0以下 |
| MTBE(体積分率%) | 7以下 |
| エタノール(体積分率%) | 3以下 |
| 酸素分(質量分率%) | 1.3以下 |
| 鉛(g/L) | 検出されず |
| メタノール | 検出されず |
| 灯油 | 4vol%以下 |
| 色 | オレンジ色 |

注*1 寒候用の上限は93kPa、夏季用の上限は65kPa

注*2 未洗実在ガムは、20mg/100ml以下

Table A3-A4 に日本市場のレギュラーガソリン品質の調査例(2008 年夏、2009 年冬)を示す³⁾。ガソリンは外気温でその揮発特性への影響が異なることから夏と冬で狙いとする蒸留性状が異なっており、冬は夏に比べると揮発性が高い特性を持つ。

組成面からは日本の市場レギュラーガソリンは飽和分(パラフィン系とナフテン系)が 60% 程度、オレフィン分が 10~20% 程度、芳香族分が 20~30% 程度となっている。なおガソリ

ン品質を適正に保つために日本の石油各社では JIS 規格よりも厳しい社内基準を設けて製造管理しており、このため市場における規格項目の性状分布幅は狭い範囲に保たれている。

Table A3 日本市場における夏季ガソリン例

| 試験項目 | | 単位 | 日本 | | | | | | | | | |
|-------|---------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| | | | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J |
| 密度 | @15℃ | g/cm3 | 0.7398 | 0.7272 | 0.7214 | 0.7265 | 0.7297 | 0.7389 | 0.733 | 0.7305 | 0.7338 | 0.7322 |
| オクタン価 | RON | | 91.0 | 90.6 | 90.1 | 90.0 | 90.2 | 90.5 | 89.7 | 90.1 | 90.0 | 90.4 |
| | MON | | 81.6 | 81.8 | 81.7 | 80.6 | 81.6 | 81.3 | 81.0 | 81.4 | 81.3 | 81.5 |
| 蒸気圧 | @37.8C | kPa | 63 | 61 | 61.5 | 63 | 62 | 60 | 62 | 63.5 | 62 | 64 |
| MTBE | | 容量% | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 |
| 灯油 | | 容量% | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 |
| メタノール | | 容量% | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 |
| エタノール | | 容量% | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 |
| 含酸素率 | | 質量% | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 |
| 蒸留 | IBP | ℃ | 33.5 | 35.5 | 34.5 | 34 | 33.5 | 34 | 32.5 | 33 | 33.5 | 33 |
| | 10容量% | ℃ | 51 | 51 | 52.5 | 51.5 | 51.5 | 55 | 51.5 | 49.5 | 51.5 | 51.5 |
| | 30容量% | ℃ | 69.5 | 65.5 | 68.5 | 68 | 71 | 74.5 | 73.5 | 65.5 | 69 | 71 |
| | 50容量% | ℃ | 94.5 | 87 | 88.5 | 89.5 | 95.5 | 97.5 | 99 | 88.5 | 92.5 | 96 |
| | 70容量% | ℃ | 126 | 120.5 | 110 | 115 | 122.5 | 118 | 128 | 121.5 | 120.5 | 124 |
| | 90容量% | ℃ | 163 | 164 | 147 | 143.5 | 158.5 | 141.5 | 170 | 169 | 163 | 166 |
| | EP | ℃ | 187 | 194 | 175 | 173.5 | 192.5 | 171.5 | 198.5 | 203.5 | 200.5 | 199 |
| 硫黄分 | | 質量ppm | 6 | 5 | 4 | 7 | 8 | 10 | 8 | 8 | 8 | 11 |
| 窒素分 | 全窒素 | 質量ppm | 8 | 11 | 5 | 12 | 19 | 7 | 17 | 20 | 18 | 19 |
| | 塩基性窒素 | 質量ppm | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1未満 | 1未満 | 2 | 1 |
| 実在ガム | (未洗/実在) | mg/100mL | 1/0 | 1/0 | 1/0 | 1/0 | 1/0 | 1/1 | 1/0 | 2/0 | 2/1 | 2/1 |
| 銅板腐食 | | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 酸化安定度 | | 分 | 800以上 | 800以上 | 800以上 | 800以上 | 800以上 | 800以上 | 800以上 | 800以上 | 800以上 | 800以上 |
| 組成 | ベンゼン | 容量% | 0.5 | 0.5 | 0.4 | 0.8 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | 0.5 | 0.7 | 0.4 |
| | 飽和分 | 容量% | 53.5 | 59.4 | 64.4 | 55.9 | 60.1 | 55.1 | 59.2 | 59.1 | 60.0 | 56.1 |
| | 芳香族 | 容量% | 30.7 | 24.4 | 19.5 | 20.8 | 23.2 | 30.4 | 21.8 | 24.7 | 26.1 | 25.6 |
| | 不飽和 | 容量% | 15.8 | 16.2 | 16.1 | 23.3 | 16.7 | 14.5 | 19.0 | 16.2 | 13.9 | 18.3 |

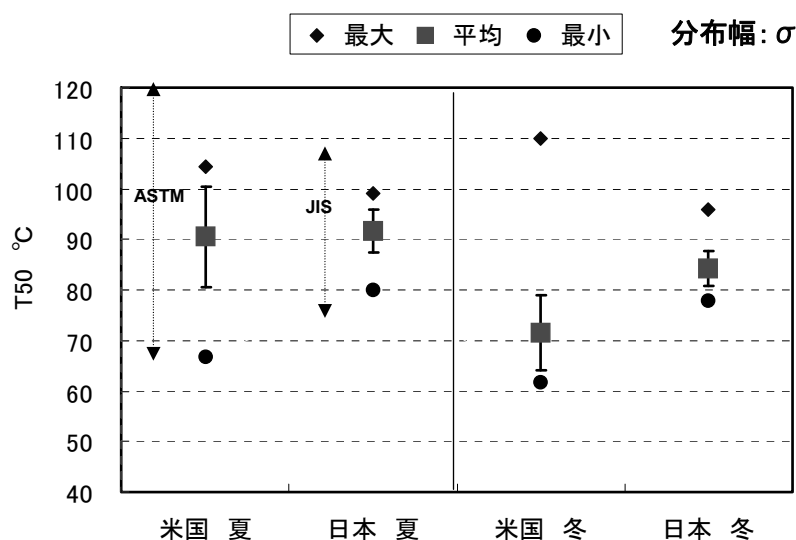
Table A4 日本市場における冬季ガソリン例

| 試験項目 | | 単位 | 日本 | | | | | | | | | |
|-------|---------|----------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J |
| 密度 | @15℃ | g/cm3 | 0.7266 | 0.7211 | 0.725 | 0.7118 | 0.7173 | 0.7278 | 0.7288 | 0.7146 | 0.7221 | 0.7172 |
| オクタン価 | RON | | 90.6 | 90.0 | 90.9 | 90.1 | 90.0 | 90.6 | 89.9 | 90.1 | 89.4 | 90.5 |
| | MON | | 81.8 | 81.5 | 82.5 | 80.6 | 81.8 | 82.0 | 81.5 | 81.8 | 80.6 | 81.4 |
| 蒸気圧 | @37.8C | kPa | 79 | 77.5 | 80 | 92.5 | 88.5 | 80.5 | 86 | 84.5 | 86 | 84 |
| MTBE | | 容量% | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 |
| 灯油 | | 容量% | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 | 1.0未満 |
| メタノール | | 容量% | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 |
| エタノール | | 容量% | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 | 0.5未満 |
| 含酸素率 | | 質量% | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 | 0.1未満 |
| 蒸留 | IBP | ℃ | 28.5 | 31 | 30 | 26 | 27.5 | 31 | 28 | 29.5 | 27.5 | 28 |
| | 10容量% | ℃ | 44.5 | 45 | 45 | 39.5 | 41 | 45.5 | 42.5 | 42 | 42.5 | 43.5 |
| | 30容量% | ℃ | 63 | 61 | 63.5 | 58.5 | 59 | 65.5 | 68 | 58 | 62 | 62 |
| | 50容量% | ℃ | 86.5 | 82 | 87 | 80.5 | 82.5 | 90.5 | 94.5 | 78.5 | 85 | 84 |
| | 70容量% | ℃ | 117 | 113.5 | 114.5 | 107.5 | 113.5 | 118.5 | 121 | 108.5 | 115 | 112.5 |
| | 90容量% | ℃ | 151 | 149.5 | 156.5 | 138 | 148 | 145.5 | 167 | 155.5 | 156.5 | 155.5 |
| | EP | ℃ | 185 | 180.5 | 180 | 165.5 | 173 | 178 | 201.5 | 197 | 191.5 | 190 |
| 硫黄分 | | 質量ppm | 6 | 5 | 3 | 6 | 5 | 5 | 8 | 6 | 7 | 6 |
| 窒素分 | 全窒素 | 質量ppm | 12 | 6 | 3 | 10 | 6 | 5 | 13 | 14 | 20 | 12 |
| | 塩基性窒素 | 質量ppm | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1未満 | 2 | 1 | 1 |
| 実在ガム | (未洗/実在) | mg/100mL | 1/0 | 2/1 | 1/0 | 2/1 | 0/0 | 1/0 | 1/1 | 0/0 | 2/0 | 0/0 |
| 銅板腐食 | | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 酸化安定度 | | 分 | 800以上 | 800以上 | 800以上 | 800以上 | 800以上 | 800以上 | 800以上 | 800以上 | 800以上 | 800以上 |
| 組成 | ベンゼン | 容量% | 0.6 | 0.6 | 0.4 | 0.8 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.5 | 0.8 | 0.5 |
| | 飽和分 | 容量% | 58.1 | 62.8 | 62.7 | 58.0 | 64.1 | 60.2 | 63.2 | 63.7 | 59.3 | 58.6 |
| | 芳香族 | 容量% | 25.0 | 21.5 | 25.4 | 17.2 | 21.9 | 26.8 | 20.9 | 20.6 | 21.2 | 19.6 |
| | 不飽和 | 容量% | 16.9 | 15.7 | 11.9 | 24.8 | 14.0 | 13.0 | 15.9 | 15.7 | 19.5 | 21.8 |

再生可能エネルギーによる CO₂ 削減やエネルギーセキュリティの観点よりブラジル、米国等ではガソリンへのバイオエタノールの直接混合による利用がされているが、日本においてはエタノール混合時の製造時や流通時の水分管理や蒸気圧上昇等の課題を避け、ガソリン基材としての取り扱い易さを考慮して、主に ETBE に変換して用いている。

日欧米でのガソリン規格については、各地域での使用する条件の違い(気候や走行パターンなど)、自動車の排出ガスなどの規制の違いおよびそれに対応するための自動車技術の違い、およびガソリン規格制定における歴史的経緯の違い等の理由により同じではない。特にレギュラーガソリンのオクタン価については、米国ではリサーチ法で 92 程度、欧州では 95、日本では 90 となっている。また日本のガソリンは欧米と比較すると、組成面で比較的オレフィン分が多いこと、蒸留性状の 50%留出温度や 90%留出温度が低いことなどの特徴がある。また市場におけるガソリンの性状分布幅は日本においては比較的狭く、その意味で日本市場におけるガソリン品質は良く管理されていると言える。

Fig.A2 に日米の比較例として蒸留性状の 1 つである 50%留出温度(T50)における米国と日本の比較を示す。日本における T50 の市場分布幅は米国と比較しても非常に狭いことが分かる。



米国ガソリンはほとんどがE10のためE10のみを抽出

市場データ

- ・米国:2010(AAM)
- ・日本:2009(JARI)

Fig.A2. 米国および日本における T50 のガソリン市場分布

A-3. ガソリンに含まれる炭化水素化合物について

日本の燃料組成を調査した報告例としては 1997 年の調査⁴⁾がある。プレミアムガソリンおよびレギュラーガソリンについて、通年での組成タイプ別、炭化水素化合物の炭素数別の容量%についての平均値を Table A5、Table A6 に示す。現在のガソリンでは当時のガソリンと比較して、ベンゼン濃度が 1 容量%以下の規制が加わったことや当時のプレミアムガソリン(一部)に用いられていた MTBE が現在では用いられていないことなどの点では異なっている。しかしながらそれ以外の例えば蒸留性状などではほとんど変化がないこと、また日本における製油所の装置構成自体も大きくは変化していないなどを考えると、1997 年の調査結果は現在においてもほぼ当てはまるものと考えられる。

Table A5: プレミアムガソリンの炭素数・タイプ別含有率 (通年)

| Carbon number | Type | | | | subtotal(min-max) |
|--------------------|------------------|------------------|---------------|------------------|-------------------|
| | Paraffin | Olefin | Naphthene | Aromatic | |
| 4 | 4.9 | 1.6 | 0.0 | 0.0 | 6.5 (3.7- 10.9) |
| 5 | 15.2 | 6.7 | 0.2 | 0.0 | 22.1 (16.2-31.9) |
| 6 | 9.3 | 3.9 | 0.9 | 1.2 | 15.3 (3.2-18.6) |
| 7 | 3.8 | 1.1 | 0.6 | 19.3 | 24.8 (11.8-32.8) |
| 8 | 8.6 | 0.1 | 0.4 | 9.1 | 18.1 (11.8-35.4) |
| 9 | 0.3 | 0.0 | 0.1 | 7.5 | 7.9 (2.3-18.9) |
| 10 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 1.1 | 1.3 (0.8- 3.1) |
| 11 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 (0.0- 1.4) |
| subtotal (min-max) | 42.5 (24.4-48.6) | 13.5 (10.0-20.3) | 2.0 (1.1-3.1) | 38.2 (31.0-43.7) | 96.2 |

Other: MTBE 3.3%(0.0-6.4)

Table A6: レギュラーガソリンの炭素数・タイプ別含有率 (通年)

| Carbon number | Type | | | | subtotal(min-max) |
|--------------------|------------------|-----------------|---------------|------------------|-------------------|
| | Paraffin | Olefin | Naphthene | Aromatic | |
| 4 | 5.4 | 1.8 | 0.0 | 0.0 | 7.2 (3.9- 8.0) |
| 5 | 16.9 | 5.2 | 0.5 | 0.0 | 22.6 (16.2-24.0) |
| 6 | 15.8 | 4.0 | 1.8 | 2.1 | 23.6 (12.9-27.1) |
| 7 | 8.3 | 2.4 | 1.8 | 8.4 | 20.8 (11.8-32.2) |
| 8 | 3.7 | 0.8 | 1.3 | 7.8 | 13.5 (9.4-35.4) |
| 9 | 1.7 | 0.3 | 0.4 | 6.3 | 8.7 (3.6-18.6) |
| 10 | 0.7 | 0.1 | 0.0 | 1.4 | 2.2 (0.1- 6.2) |
| 11 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.2 (0.0- 1.4) |
| subtotal (min-max) | 52.5 (45.4-56.3) | 14.6 (0.8-19.2) | 5.7 (2.3-8.4) | 26.0 (20.7-40.5) | 98.8 |

オクタン価の異なるプレミアムガソリン(100RON)とレギュラーガソリン(90RON)を比較した場合、最も大きな違いは芳香族量が異なるところにある。またいずれも含有される炭化水素化合物の炭素数は、5～8が主体となっており、炭素数4および9については10%以下5%以上含まれていることが分かる。

また、含有率の高い炭化水素化合物としてはイソブタン、n-ブタン、イソペンタン、n-ペンタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2-メチルー2-プテン、2,2,4-トリメチルペンタン、Toluene、m-キシレン、o-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼンなどが挙げられる。

Appendix A 参考文献

- 1) (財)石油産業活性化センター報告書 PEC-2006JC-15「平成 18 年度報告書 ガソリンオクタン価と CO₂ 排出および製造装置に関する調査」2007 年 7 月
- 2) 経済産業省委託調査：平成 22 年度石油製品代替製品等品質実態調査(E10 燃料規格導入等調査)に関する委託報告「自動車用ガソリンへのバイオ燃料利用に関する規格検討会報告書」2011 年 3 月 7 日(委託先：(財)石油産業活性化センター)
- 3) (財)石油産業活性化センター報告書 PEC-2008JP-06「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」2009 年 3 月
- 4) 金子タカシ,「ガソリン品質の市場調査結果」,日石レビュー,第 40 巻 第 3 号(1998 年 8 月)

Appendix B: UNIFAC 法による活量係数の算出およびその計算結果におよぼす影響

溶媒中の物質間の相互作用を表わす活量係数を推定する方法としては、化学物質の構造を元に推定するグループ寄与法がある。これは各純成分の化学的グループに基づいて活量係数を推算する方法であり、代表的なモデルとして UNIFAC 法や、ASOG 法が挙げられる¹⁾。

本論文の 2 章では炭化水素化合物のみで構成されたガソリンの蒸発挙動を取り扱っているが、一般的に強い極性基を持たない炭化水素化合物間の相互作用は小さく、活量係数も 1 に近い値を取る。このため活量係数を 1、つまり成分間の相互作用がないと仮定しても蒸発速度やその組成変化におよぼす影響は小さく、計算上の差は小さいことが考えられる²⁾。この Appendix B では、ガソリン中の各成分（炭化水素化合物）の活量係数を UNIFAC 法で推定し、蒸発計算を行った場合と活量係数を 1 とおいて蒸発計算を行った場合とを比較し、本研究での炭化水素化合物の範疇であれば活量係数を 1 と仮定してもガソリン蒸発を解析する上ではほとんど問題ないことを示す。

以下 B-1 項には活量係数を計算するための UNIFAC 法の概要をしめす。また、B-2 項に蒸発計算の結果を元に活量係数の考慮の有無が計算結果におよぼす影響について考察する。

B-1. UNIFAC 法について(詳細は文献参照)¹⁾³⁾

グループ溶液モデルの基本的な考え方は、混合物を構成する各純成分の化学的グループに基づいて活量係数を推算する方法であり、混合物中の i 成分の活量係数の対数値 $\ln \gamma_i$ は構成する分子の大きさ、形状の違いによる寄与項 $\ln \gamma_i^C$ (コンビナトリアル項) およびグループ間相互作用による $\ln \gamma_i^R$ (残余項) の和として、以下の式で表される。

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad \text{Eq. (B1)}$$

UNIFAC 法ではコンビナトリアル項の $\ln \gamma_i^C$ を以下の Stavernmann-Guffenheim 式で表す。

ϕ_i と θ_i は成分 i の表面積分率と容積分率である。

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad \text{Eq. (B2)}$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad z = 10$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j x_j q_j}; \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j x_j r_j}$$

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k; \quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k$$

ここで $\nu_k^{(i)}$ は、分子 i 中のグループ k の数 (整数) であり、グループパラメータ R_k および Q_k は次に示すファンデルワースグループ体積および表面積 V_k および A_k で表すことができる。

$$R_k = V_k / 15.17; \quad Q_k = A_k / (2 \cdot 10^9) \quad \text{Eq. (B3)}$$

一方、残余項の $\ln \gamma_i^R$ は以下の活量係数 $\ln \Gamma_k$ の式で表される。

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad \text{Eq. (B4)}$$

ここで Γ_k はグループ k の残余活量係数、 $\Gamma_k^{(i)}$ は分子 i 中のグループ k の残余活量係数を表わしており、UNIFAC 法ではこの $\ln \Gamma_k$ を以下の UNIQUAC 式で表す。

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{m,k} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{k,m}}{\sum_n \theta_n \psi_{n,m}} \right] \quad \text{Eq. (B5)}$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}; \quad X_m = \frac{\sum_i \nu_m^{(i)} x_i}{\sum_i \sum_k \nu_k^{(i)} x_i} \quad \text{Eq. (B6)}$$

$$\psi_{m,n} = \exp \left(- \frac{a_{m,n}}{T} \right) \quad \text{Eq. (B7)}$$

ここで Q_k は前述のグループ k の表面積パラメータ、 θ_m はグループ表面積である。また、 $\psi_{m,n}$ はグループ間相互作用パラメータの温度依存性を表わす式である。なお、Eq.(B3)、Eq.(B6)、Eq.(B7)を求める上で必要となるパラメータ R_k 、 Q_k 、 $a_{m,n}$ の値については文献 3) で示されている。

以上、ガソリンの液相中の各成分の活量係数を計算するには、各炭化水素化合物に対してその構造を元に UNIFAC 法で定義されたグループに分類した上で、混合比率を元に計算ができる。

B2. 蒸発計算結果および相互作用の有無の比較検討結果

蒸発計算については 2 章における Eq.(2.5) 以下の式を用いた計算を行った。

$$\frac{dm_i}{dt} = -\alpha A \gamma_i x_i \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} P_i^s(T) \quad \text{Eq. (B8)}$$

$$x_i = \frac{m_i / M_i}{\sum_j \left(m_j / M_j \right)}$$

$$m_{total} = \sum m_i$$

また、各成分の単体での飽和蒸気圧については以下の **Antonie 式** (Eq.(2.16))を用いており、式中の係数 **A、B、C** については **Table 2-1** の値を用いて計算した。

$$\log_{10} P^s(T) = A - \frac{B}{C+T} \quad \text{Eq.(B9)}$$

Eq.(2.5)の連立微分方程式の解法には数値計算として **Runge-Kutta 法**を用いた。実際の計算は末尾に示した **FORTTRAN** で記述したプログラムを用い、ガソリン中の成分 **i** の活量係数の算出には **UNIFAC 法**の文献₃₎に記述されている **FORTTRAN** プログラム(397 行目以降)をサブルーチンプログラムとして利用して求めた。計算に際して用いた各炭化水素化合物の **UNIFAC 法**におけるグループ分類を **Table B1** に示す。

Table B1 モデルガソリン中の炭化水素化合物(13 種)の **UNFAC** でのグループ分類

| Carbon Number | Symbol | Unifac method: Group volume and surface-area parameters | | | | | | | | | | | | |
|---------------|--------|---|---------|---------|--------|-------|------------|-----------|----------|-----------|---------|---------|------------|------------|
| | | Main Group | 1 "CH2" | | | | 2 "C=C" | | | | 3 "ACH" | | 4 "ACCH2" | |
| | | (No.) Sub Group | (1) CH3 | (2) CH2 | (3) CH | (4) C | (5) CH=CH2 | (6) CH=CH | (7) CH=C | (8) CH2=C | (9) ACH | (10) AC | (11) ACCH3 | (12) ACCH2 |
| | | Chemical name | | | | | | | | | | | | |
| 4 | C4P | n-Butane | 2 | 2 | | | | | | | | | | |
| 5 | C5P | 2Methylbutane | 3 | 1 | 1 | | | | | | | | | |
| 5 | C5O' | 2-Methyl 1,3-butadiene | 1 | | | | 1 | | | 1 | | | | |
| 6 | C6O | 4-Methyl 1-pentene | 2 | 1 | 1 | | 1 | | | | | | | |
| 6 | C6P | 2-Methyl pentane | 3 | 2 | 1 | | | | | | | | | |
| 7 | C6N | Cyclohexane | | 6 | | | | | | | | | | |
| 8 | C8P | 2,2,4-Trimethyl pentane | 5 | 1 | 1 | 1 | | | | | | | | |
| 8 | C8O | 2,4,4-Trimethyl 1-pentene | 4 | 1 | | 1 | | | | 1 | | | | |
| 7 | TOL | Toluene | | | | | | | | | 5 | | 1 | |
| 8 | mXYL | M-Xylene | | | | | | | | | 4 | | 2 | |
| 8 | oXYL | O-Xylene | | | | | | | | | 4 | | 2 | |
| 9 | TMBz | 1,2,4-Trimethyl benzene | | | | | | | | | 3 | | 3 | |
| 10 | TeMBz | 1,2,3,5-Tetramethyl benzene | | | | | | | | | 2 | | 4 | |

以下に計算した例およびその考察を示す。

(1) 計算例 ; その1

● 計算条件

➤ ガソリン M0 燃料 [vol%]

C4P: 3.81, C5P: 7.15, C5O': 7.78, C6O: 7.81, C6P: 7.06, C6N: 8.15,

C8P: 8.11, C8O: 7.84, TOL: 8.34, mXYL: 8.51, oXYL: 8.58, TMBz: 8.75,

TeMBz: 8.05

➤ 温度条件(液相温度) 200℃

➤ 単位表面積当たりのガソリン液膜厚さ 400 μm, α=0.01 として計算

● 計算結果

燃料全体の質量ベースの気化率(蒸発した割合)の時間変化の計算結果について、活量係数を考慮した場合としない場合の両方を Fig.B1 に示す。また両者間の差を見るために、活量係数を 1 とした時の気化率を基準として、活量係数を考慮した場合の気化率の相対比について時間変化も示す。

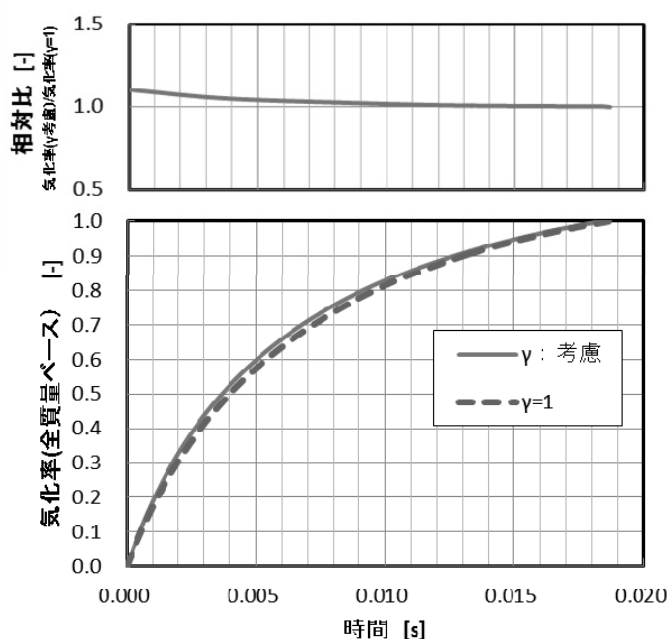
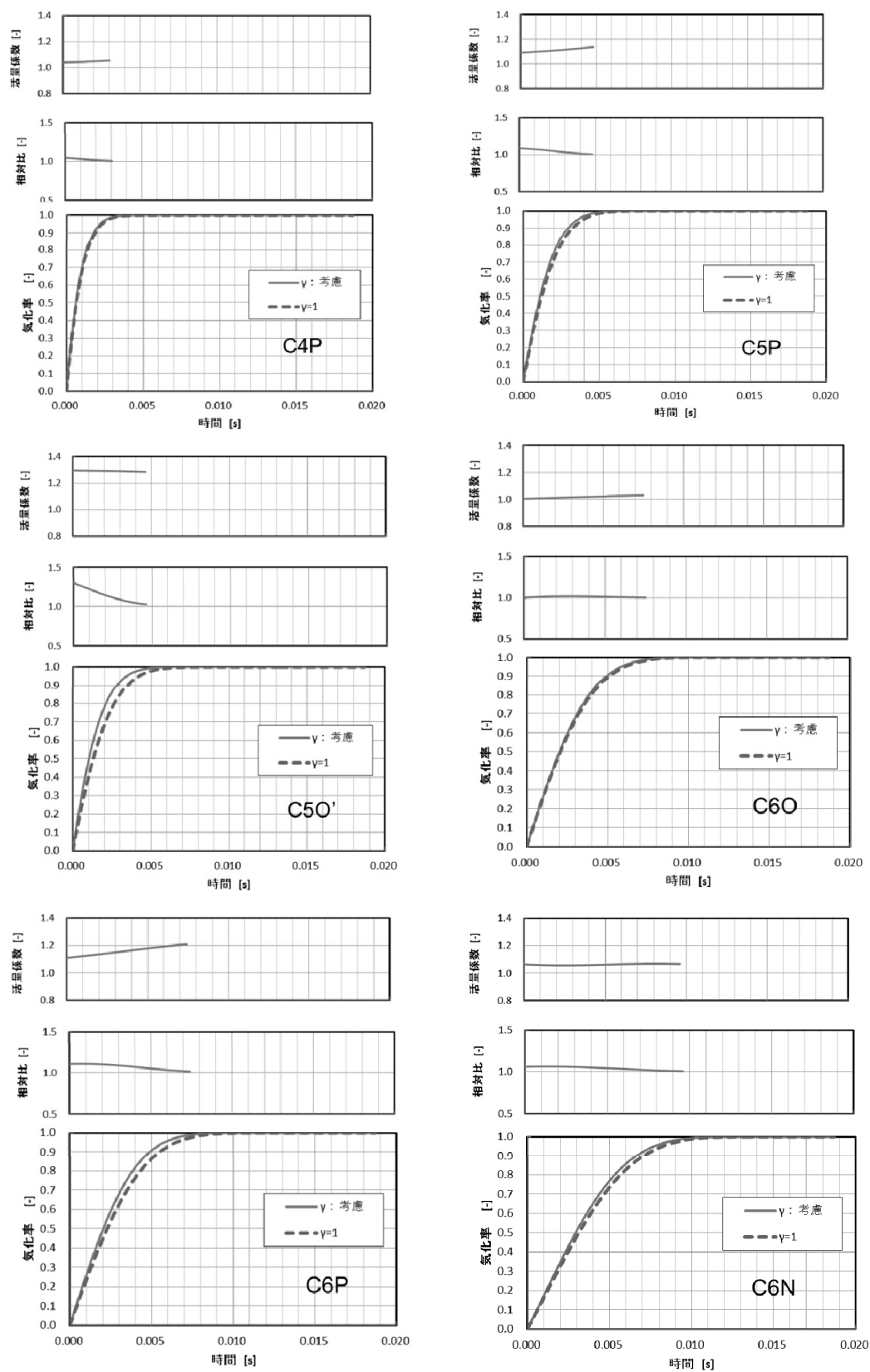
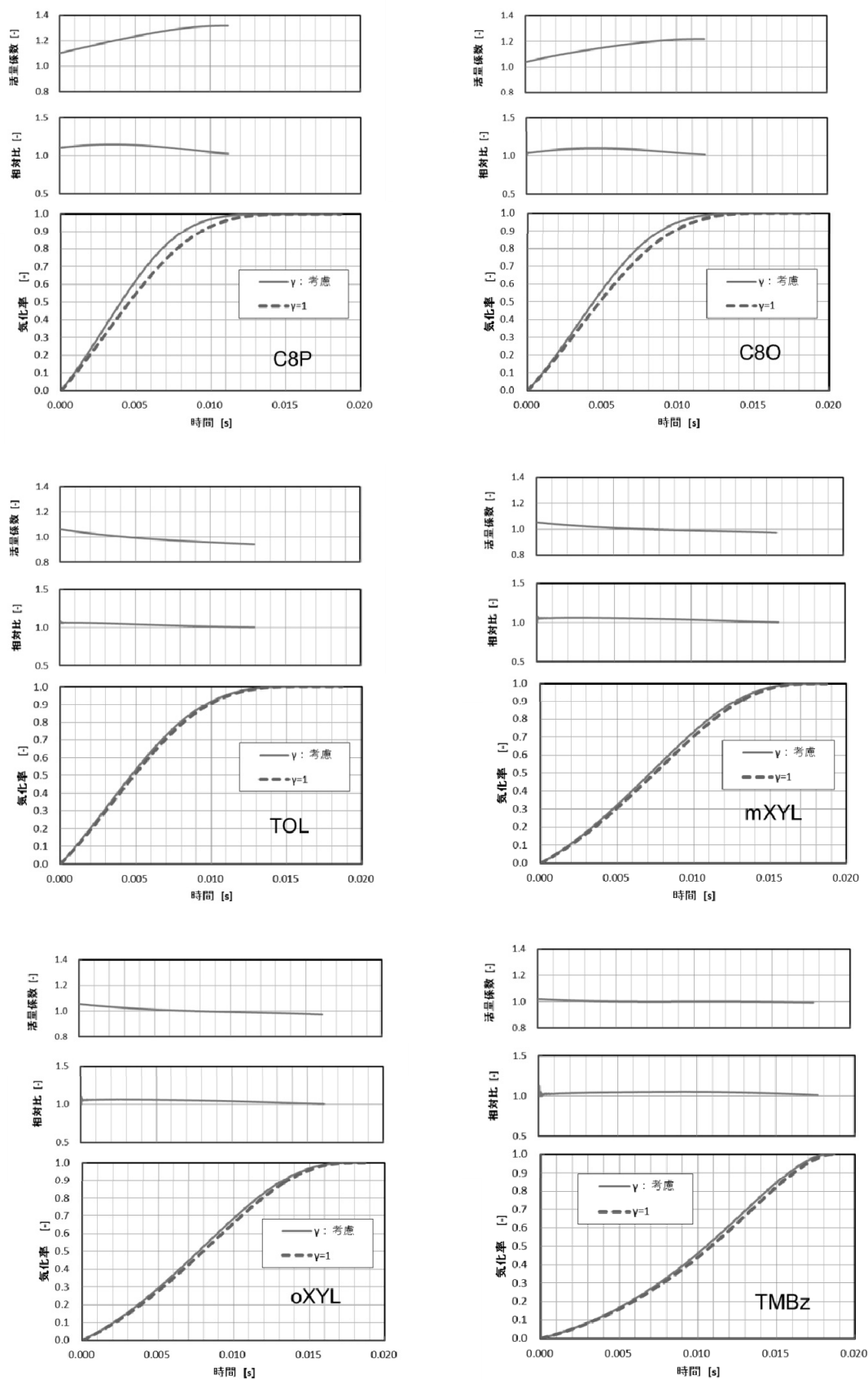


Fig.B1 活量係数を考慮した場合と考慮しない場合の気化率挙動の比較 (M0 燃料)

Fig.B1からは気化率におよぼす影響は最初の段階で最大 1 割程度の差が認められるが、その相対的な差は時間経過とともに差がなくなることが分かる。

次に示す Fig.B2 には、ガソリン中の 13 種類の炭化水素化合物の各気化率の時間変化および液相中の活量係数の時間変化、相対比(各成分の活量係数を 1 とした時の気化率を基準として、活量係数を考慮した場合の気化率の比)をそれぞれ記した。なお、図中の活量係数と相対比については気化率 99%までの時点の値を記載している。計算結果より、化合物中に二重結合を 2 つ持つ C5O'(2-Methyl 1,3-butadiene)の活量係数が蒸発初期時に最大値として 1.29 になり、相対比も蒸発初期での 1.3 が最大の値であった。その一方で蒸発が進むにつれて相対比は 1 に近づく傾向も認められた。これは各成分が蒸発することで液相中のモル分率が低下し、その影響による蒸発速度の低下が活量係数よりも大きくなるためと考えられ、その結果として相対比が縮まるものと考えられる。つまり、活量係数が今回の程度の 1 近傍であれば、蒸発速度はモル分率の低下による影響が支配的となり、活量係数の影響が現れにくくなることを示している。

Fig.B2 ガソリン中の各成分の酸化率、相対値 (γ 考慮の有無)、活量係数(続き)

Fig.B2 ガソリン中の各成分の酸化率、相対値 (γ 考慮の有無)、活量係数(続き)

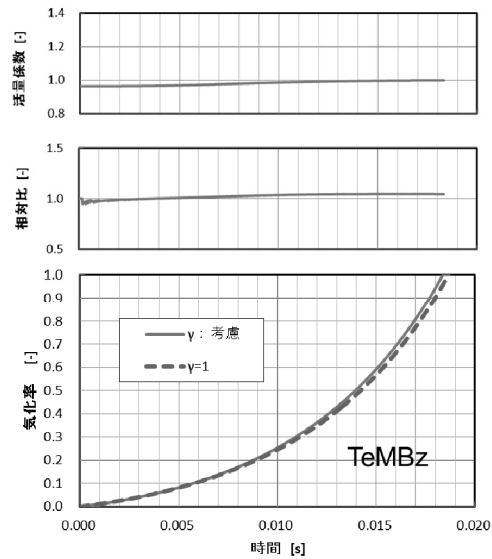


Fig.B2 ガソリン中の各成分の気化率、相対値 (γ 考慮の有無)、活量係数

(2) 計算例 : その2

他の燃料として **M-G5** 燃料および温度条件として **100℃** と **200℃** の条件についても計算した。

● 計算条件

➤ ガソリン G5 燃料 [vol%]

C4P: 4.02, C5P:5.33, C5O':5.80, C6O: 5.72, C6P:5.15, C6N: 5.92,
C8P: 5.84, C8O:5.67, TOL: 6.09, mXYL: 18.71, oXYL: 19.05, TMBz: 6.56,
TeMBz: 6.14

➤ 温度条件(液相温度) 100℃および 200℃

➤ 単位表面積当たりのガソリン液膜厚さ $400 \mu\text{m}$, $\alpha=0.01$ として計算

● 計算結果

計算結果について全燃料の気化率の時間変化を Fig.B3 に示す。気化率における活量係数の有無による相対比については同じ **200℃** 条件では、**M0** 燃料と同程度であり、また各成分の活量係数の値についても、最大でも **1.4** 以下程度と **M0** 燃料と同じような傾向を示した。また **100℃** の温度が低い条件では相対比が低下する傾向があるとともに **200℃** の活量係数よりも **1** に近い値になり、活量係数の影響が弱まることが分かった。

以上のことから今回検討する範囲においては活量係数の影響よりも蒸発によるモル分率低下による影響が大きく、相互作用を考慮しない($\gamma=1$)としても、計算上大きな問題になることはないと考えられる。

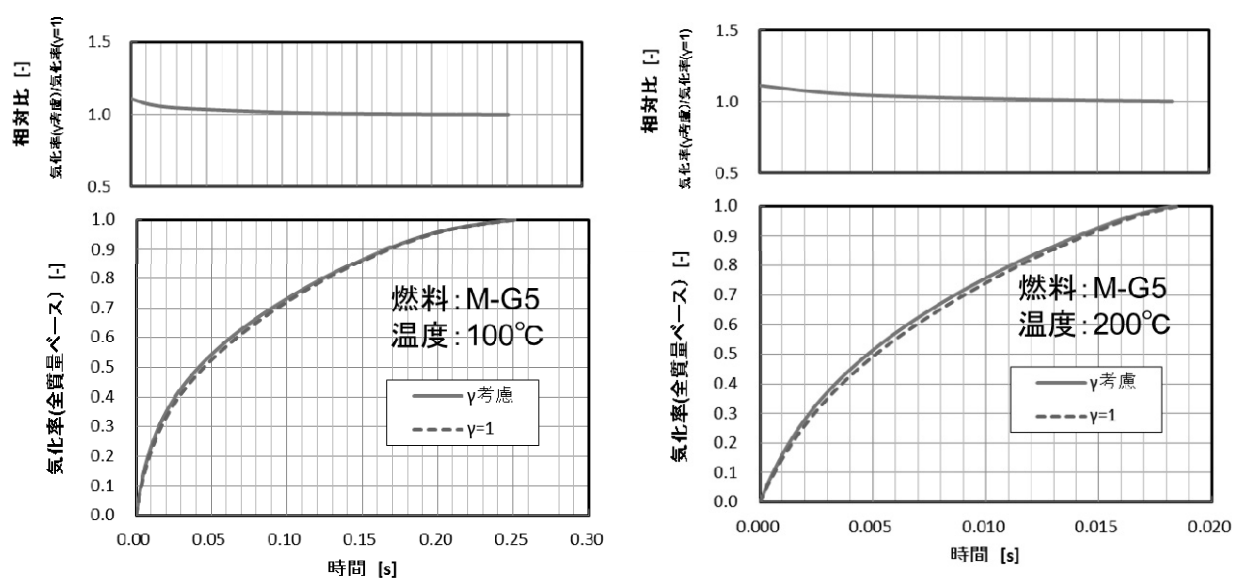


Fig.B3 活量係数を考慮した場合と考慮しない場合における気化率挙動の比較
(M-G5 燃料)

Appendix B 参考文献

- 1) 栃木勝己、小島和夫、「グループ溶液モデルによる熱力学物性の推算」、石油学会誌 37,(3)、236-245(1994)
- 2) 宮川浩、永岡真、大澤克幸、山田敏生、「燃料多成分を考慮したガソリン噴霧蒸発モデル」自動車技術会学術講演会(春季大会)前刷集 971, 321-324 (1997-5)
- 3) Fredenslund, A., Gmehling, J., Rasmussen, P., "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC", Elsevier, (1977)

Appendix C: 炭化水素化合物の理論燃焼温度

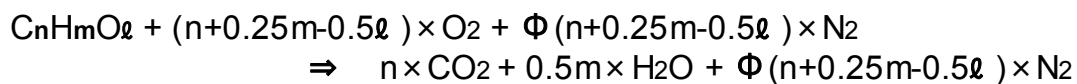
本論文の第 2 章におけるガソリン中の炭化水素化合物の熱力学データについては文献¹⁾²⁾による標準生成エンタルピーを引用した。また本論文の燃焼熱 (Net heat value)、および理論燃焼温度 (ここでは後述する Eq.(C2) で示した簡易式による計算による値とする) については以下の方法で算出した。

【燃焼熱の算出方法】

燃料熱については添付の Table C1 に示した各化学種の生成エンタルピー (すべて Gaseous (ガス状態、1 気圧、25℃) での値を採用) から燃焼熱を算出した。なおまた H₂O についてもガス状態での生成エンタルピーを用いて計算している。

CO₂(g) 生成エンタルピー: -393.55 kJ/mol (-8942.0 kJ/kg)

H₂O(g) 生成エンタルピー: -241.77 kJ/mol (-13420.0 kJ/kg)

**【理論燃焼温度の算出方法】**

理論燃焼温度については以下の式 (1) により算出した。

$$\frac{\Delta \text{Combustion temp. (K)}}{\Delta Q} = \frac{\Delta Q}{n \times \text{Cp}_{(\text{CO}_2)} + 0.5m \times \text{Cp}_{(\text{H}_2\text{O})} + \Phi(n+0.25m-0.5l) \times \text{Cp}_{(\text{N}_2)}} \quad \dots \dots \text{Eq. (C1)}$$

Fuel component (ave.): C_nH_mO_l
 Cp_(CO₂): average CO₂ heat capacity (298-2500K) :55.37 [kJ/kmol/K]
 Cp_(H₂O): average H₂O heat capacity (298-2500K) :44.92 [kJ/kmol/K]
 Cp_(N₂): average N₂ heat capacity (298-2500K) :33.75 [kJ/kmol/K]
 Φ: ratio of N₂/O₂ in air :3.773
 ΔQ: net heat value [kJ/kmol]

$$\Delta Q = \text{Hf}(\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_l) - n \times \text{Hf}(\text{CO}_2) + 0.5m \times \text{Hf}(\text{H}_2\text{O}) \\ = \text{Hf}(\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_l) - 393.55n + -120.89m \text{ (kJ/mol)} \quad \dots \dots \text{Eq. (C2)}$$

なお、実際の 2000K 以上の燃焼時においては CO₂ ⇌ CO + 1/2O₂ などの CO₂ 解離反応などを平衡状態として考慮する必要があるが、ここでは炭化水素種による熱力学上の違いを表すパラメータとして用いることを目的としているため、簡便な計算で取り扱える方法で理論燃焼温度を求めた。

以下に平衡計算における断熱火炎温度と Eq.(C2)より求めた理論燃焼温度との比較を参考までに実施した。

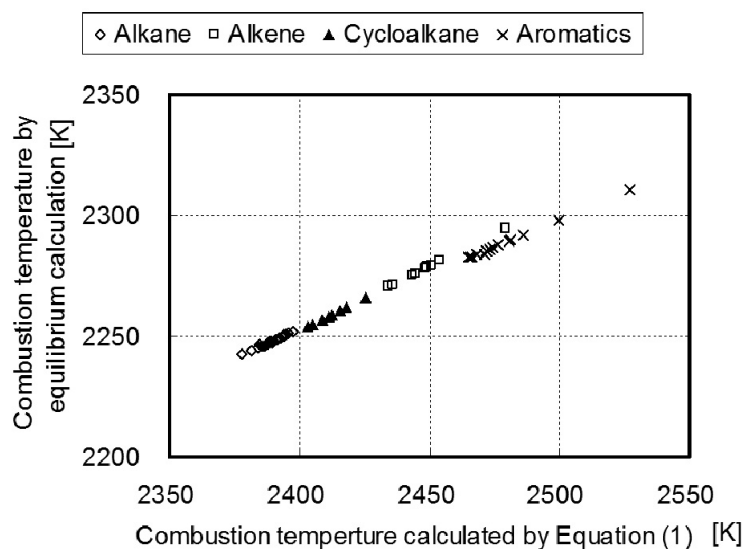


Fig.C1. Comparison with Eq.(C2) and Equilibrium calculation of combustion temperature

上図より理論燃焼温度について以下のことが言える。

- 炭化水素化合物の燃焼温度の序列という観点からは傾向が一致するが、Eq.(C2)による温度の方が平衡計算における断熱火炎温度より高い
- Eq.(C2)による 100K の温度変化が平衡計算からは半分の 50K 程度となり、熱力学物性で計算される温度変化の大きさが異なる
- パラフィン系、オレフィン系、シクロ系についてはほぼ同一直線上にのっているが、芳香族系だけは少し下へスライドした直線(5K 程度下にシフト)となっている。

これらの主な理由としては高温条件下における $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 1/2 \cdot \text{O}_2$ の CO_2 解離反応による影響と考えられる。Eq.(C2)では CO_2 などの解離エネルギーが考慮されていないことから全体的に温度が高い。しかし実際の高温条件下では CO_2 の解離が進み、この解離のために多くのエネルギーが使われることから温度が上昇しにくくなる。また炭素比率の高い芳香族系はその解離エネルギーがパラフィン系等よりも相対的に大きくなることからより影響が大きいものと考えられる。

なお、炭化水素化合物について同じ炭素数で比較した場合、ガソリンに含まれるパラフィン系、オレフィン系、シクロ系、芳香族系のタイプ別により質量当たりの燃焼熱は Fig.C2 の通りとなる。

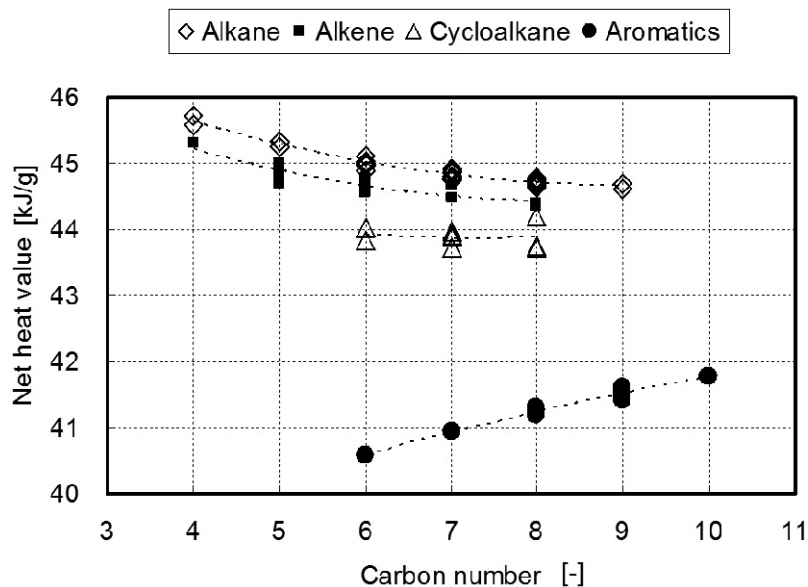


Fig.C1 Net heat values for carbon numbers of types of hydrocarbons

また、参考としてガソリンの蒸発留分範囲の炭化水素化合物の熱力学特性について Table C1 にまとめた。

Appendix C 参考文献

- 1) Pedley, J.B., Naylor, R.D., Kirby, S.P., "*Thermochemical Data of Organic Compounds*", Second edition, London; New York: Chapman and Hall (1986)
- 2) Benson, S. W., "*Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters (2nd.ed.)*", John Wiley & Sons Inc (1976)

Table C1 Hydrocarbon data base (continued)

| | | molecular weight | boiling point °C | C | H | O | H/C | Air-Fuel Ratio (mass) | Standard enthalpy of formation | | Net heat value kJ/mol | Combustion Temp. | | RON*1 (20% blending) |
|---------------|-----------------------|------------------|---------------------|---|----|---|------|-----------------------|--------------------------------|---------|--------------------------|------------------|-------------------|-------------------------|
| | | | | | | | | | Condensed | Gaseous | | Equation 1 | Equilibrium calc. | |
| | | | | | | | | | kJ/mol | kJ/mol | | K | K | |
| Alkane(C4-C7) | | g/mole | °C | | | | | | | | kJ/mol | K | K | |
| C4H10 | n-Butane | 58.12 | -0.5 | 4 | 10 | | 2.50 | 15.5 | -146.6 | -125.6 | 2657.5 | 2384.4 | 2246.4 | 113 |
| | Isobutene | 58.12 | -11.7 | 4 | 10 | | 2.50 | 15.5 | -153.5 | -134.2 | 2648.9 | 2377.7 | 2242.6 | 122 |
| C5H12 | n-Pentane | 72.15 | 36.1 | 5 | 12 | | 2.40 | 15.3 | -173.5 | -146.9 | 3271.5 | 2388.4 | 2248.0 | 62 |
| | 2-Methylbutane | 72.15 | 27.9 | 5 | 12 | | 2.40 | 15.3 | -178.5 | -153.7 | 3264.7 | 2384.1 | 2245.6 | 100 |
| | Neopentane | 72.15 | 9.5 | 5 | 12 | | 2.40 | 15.3 | -178.5 | -153.7 | 3264.7 | 2384.1 | 2245.6 | 100 |
| C6H14 | n-Hexane | 86.18 | 68.7 | 6 | 14 | | 2.33 | 15.2 | -198.7 | -167.1 | 3886.6 | 2391.8 | 2249.4 | 19 |
| | 2-Methylpentane | 86.18 | 60.3 | 6 | 14 | | 2.33 | 15.2 | -204.6 | -174.8 | 3878.9 | 2387.6 | 2247.1 | 82 |
| | 3-Methylpentane | 86.18 | 63.3 | 6 | 14 | | 2.33 | 15.2 | -202.4 | -172.1 | 3881.6 | 2389.1 | 2247.9 | 86 |
| | 2,2-Dimethylbutane | 86.18 | 49.7 | 6 | 14 | | 2.33 | 15.2 | -213.8 | -186.1 | 3867.6 | 2381.6 | 2243.7 | 89 |
| | 2,3-Dimethylbutane | 86.18 | 58.0 | 6 | 14 | | 2.33 | 15.2 | -207.4 | -178.3 | 3875.4 | 2385.8 | 2246.1 | 96 |
| C7H16 | n-Heptane | 100.20 | 98.3 | 7 | 16 | | 2.29 | 15.2 | -224.2 | -187.7 | 4501.3 | 2394.1 | 2250.4 | 0 |
| | 2-Methylhexane | 100.20 | 90.0 | 7 | 16 | | 2.29 | 15.2 | -229.5 | -194.6 | 4494.4 | 2390.8 | 2248.7 | 40 |
| | 3-Methylhexane | 100.20 | 91.8 | 7 | 16 | | 2.29 | 15.2 | -226.4 | -191.3 | 4497.7 | 2392.4 | 2249.5 | 56 |
| | 3-Ethylpentane | 100.20 | 93.3 | 7 | 16 | | 2.29 | 15.2 | -224.8 | -189.6 | 4499.4 | 2393.2 | 2250.0 | 64 |
| | 2,2-Dimethylpentane | 100.20 | 79.2 | 7 | 16 | | 2.29 | 15.2 | -238.3 | -205.9 | 4483.1 | 2385.6 | 2245.7 | 89 |
| | 2,3-Dimethylpentane | 100.20 | 90.6 | 7 | 16 | | 2.29 | 15.2 | -233.1 | -198.9 | 4490.1 | 2388.8 | 2247.6 | 88 |
| | 2,4-Dimethylpentane | 100.20 | 80.5 | 7 | 16 | | 2.29 | 15.2 | -234.6 | -201.7 | 4487.3 | 2387.5 | 2246.8 | 76 |
| | 3,3-Dimethylpentane | 100.20 | 86.0 | 7 | 16 | | 2.29 | 15.2 | -234.2 | -201.2 | 4487.8 | 2387.8 | 2247.0 | 84 |
| | 2,2,3-Trimethylbutane | 100.20 | 80.9 | 7 | 16 | | 2.29 | 15.2 | -236.5 | -204.5 | 4484.5 | 2386.2 | 2246.1 | 112 |

*1: Blending Octane Number (20%blending into 60 RON of PRF)

Reference“Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons” ASTM(1958)

Table C1 Hydrocarbon data base (continued)

| | | molecular weight | boiling point °C | C | H | O | H/C | Air-Fuel Ratio (mass) | Standard enthalpy of formation | | Net heat value | Combustion Temp. | | RON*1 (20% blending) |
|----------------|----------------------------|------------------|---------------------|---|----|---|------|-----------------------|--------------------------------|---------|----------------|------------------|-------------------|----------------------|
| | | | | | | | | | Condensed | Gaseous | | Equation 1 | Equilibrium calc. | |
| Alkane(C8-C10) | | g/mole | °C | | | | | | kJ/mol | kJ/mol | kJ/mol | K | K | |
| C8H18 | n-Octane | 114.23 | 125.7 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -250.1 | -208.6 | 5115.7 | 2395.6 | 2251.1 | -18 |
| | 2-Methylheptane | 114.23 | 117.6 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -255.0 | -215.4 | 5108.9 | 2392.9 | 2249.5 | 12 |
| | 3-Methylheptane | 114.23 | 120.0 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -252.3 | -212.5 | 5111.8 | 2394.0 | 2250.2 | 30 |
| | 4-Methylheptane | 114.23 | 118.0 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -251.6 | -212.0 | 5112.3 | 2394.3 | 2250.3 | 30 |
| | 2,2-Dimethylhexane | 114.23 | 106.0 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -261.9 | -224.6 | 5099.7 | 2389.1 | 2247.4 | 67 |
| | 2,3-Dimethylhexane | 114.23 | 115.8 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -252.6 | -213.8 | 5110.5 | 2393.5 | 2249.9 | 70 |
| | 2,4-Dimethylhexane | 114.23 | 110.0 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -257.0 | -219.2 | 5105.1 | 2391.3 | 2248.7 | 64 |
| | 2,5-Dimethylhexane | 114.23 | 108.0 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -260.4 | -222.5 | 5101.8 | 2389.9 | 2247.9 | |
| | 3,3-Dimethylhexane | 114.23 | 111.0 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -257.5 | -220.0 | 5104.3 | 2391.0 | 2248.5 | 72 |
| | 3,4-Dimethylhexane | 114.23 | 117.0 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -251.8 | -212.8 | 5111.5 | 2393.9 | 2250.1 | 67 |
| | 3-Ethylhexane | 114.23 | 116.0 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -250.4 | -210.7 | 5113.6 | 2394.8 | 2250.6 | 49 |
| | 3-Ethyl-2-methylpentane | 114.23 | 115.6 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -249.6 | -211.0 | 5113.3 | 2394.7 | 2250.5 | 76 |
| | 3-Ethyl-3-methylpentane | 114.23 | 118.2 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -252.8 | -214.8 | 5109.5 | 2393.1 | 2249.7 | 76 |
| | 2,2,3,3-Tetramethylbutane | 114.23 | 106.0 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -268.9 | -225.6 | 5098.7 | 2388.7 | 2247.2 | |
| | 2,2,3-Trimethylpentane | 114.23 | 109.8 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -256.9 | -220.0 | 5104.3 | 2391.0 | 2248.5 | 104 |
| | 2,2,4-Trimethylpentane | 114.23 | 99.2 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -259.2 | -224.0 | 5100.3 | 2389.3 | 2247.6 | 100 |
| | 2,3,3-Trimethylpentane | 114.23 | 114.6 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -253.5 | -216.3 | 5108.0 | 2392.5 | 2249.3 | 100 |
| | 2,3,4-Trimethylpentane | 114.23 | 112.8 | 8 | 18 | | 2.25 | 15.1 | -255.0 | -217.3 | 5107.0 | 2392.1 | 2249.1 | |
| C9H20 | Nonane | 128.26 | 150.8 | 9 | 20 | | 2.22 | 15.1 | -274.7 | -228.2 | 5731.5 | 2397.4 | 2251.8 | -18 |
| | 2,2,3,3-Tetramethylpentane | 128.26 | 140.3 | 9 | 20 | | 2.22 | 15.1 | -278.3 | -237.1 | 5722.6 | 2394.1 | 2250.0 | 126 |
| | 2,3,3,4-Tetramethylpentane | 128.26 | 141.6 | 9 | 20 | | 2.22 | 15.1 | -277.7 | -236.9 | 5722.8 | 2394.2 | 2250.1 | |

*1: Blending Octane Number (20%blending into 60 RON of PRF)

Reference "Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons" ASTM(1958)

Table C1 Hydrocarbon data base (continued)

| | | molecular weight | boiling point | C | H | O | H/C | Air-Fuel Ratio (mass) | Standard enthalpy of formation | | Net heat value | Combustion Temp. | | RON*1 (20% blending) |
|--------|---------------------------|------------------|---------------|---|----|---|------|-----------------------|--------------------------------|---------|----------------|------------------|-------------------|----------------------|
| | | | | | | | | | Condensed | Gaseous | | Equation 1 | Equilibrium calc. | |
| | | | | | | | | | kJ/mol | kJ/mol | | K | K | |
| Alkene | | g/mole | °C | | | | | | | | kJ/mol | K | K | |
| C4H8 | 1-Butene | 56.11 | -6.6 | 4 | 8 | | 2.00 | 14.8 | -20.5 | 0.1 | 2541.4 | 2479.2 | 2294.5 | 144 |
| C5H10 | 1-Pentene | 70.13 | 30.0 | 5 | 10 | | 2.00 | 14.8 | -46.9 | -21.3 | 3155.3 | 2464.5 | 2288.0 | 118 |
| | 2-Pentene | 70.13 | | 5 | 10 | | 2.00 | 14.8 | -53.7 | -27.6 | 3149.0 | 2460.2 | 2285.7 | 154 |
| | 2-Methyl-1-butene | 70.13 | | 5 | 10 | | 2.00 | 14.8 | -61.0 | -35.3 | 3141.3 | 2454.9 | 2283.0 | 146 |
| | 3-Methyl-1-butene | 70.13 | 20.1 | 5 | 10 | | 2.00 | 14.8 | -51.5 | -27.6 | 3149.0 | 2460.2 | 2285.7 | 129 |
| | 2-Methyl-2-butene | 70.13 | | 5 | 10 | | 2.00 | 14.8 | -68.6 | -41.8 | 3134.8 | 2450.5 | 2280.2 | 176 |
| C6H12 | 1-Hexene | 84.16 | 63.5 | 6 | 12 | | 2.00 | 14.8 | -74.2 | -43.5 | 3768.4 | 2454.3 | 2281.5 | 96 |
| | 2-Hexene | 84.16 | 68.8 | 6 | 12 | | 2.00 | 14.8 | -83.9 | -52.3 | 3759.6 | 2449.2 | 2278.4 | 128 |
| | 3-Methyl-1-pentene | 84.16 | 53.6 | 6 | 12 | | 2.00 | 14.8 | -78.2 | -49.5 | 3762.4 | 2450.8 | 2279.3 | 114 |
| | 3,3-Dimethyl-1-butene | 84.16 | 41.2 | 6 | 12 | | 2.00 | 14.8 | -87.6 | -60.5 | 3751.4 | 2444.5 | 2275.9 | 137 |
| | 2,3-Dimethyl-2-butene | 84.16 | 72.0 | 6 | 12 | | 2.00 | 14.8 | -93.3 | -62.6 | 3749.3 | 2443.3 | 2275.3 | 185 |
| C7H14 | 1-Heptene | 98.19 | 93.6 | 7 | 14 | | 2.00 | 14.8 | -97.9 | -62.3 | 4384.9 | 2448.6 | 2278.1 | 64 |
| | 3-Methyl-3-hexene | 98.19 | | 7 | 14 | | 2.00 | 14.8 | -115.9 | -79.4 | 4367.8 | 2440.2 | 2274.7 | 143 |
| C8H16 | 2,4,4-Trimethyl-1-pentene | 112.21 | 101.2 | 8 | 16 | | 2.00 | 14.8 | -145.9 | -100.6 | 4982.0 | 2436.0 | 2271.4 | 164 |
| | 2,4,4-Trimethyl-2-pentane | 112.21 | | 8 | 16 | | 2.00 | 14.8 | -142.4 | -104.9 | 4977.7 | 2434.1 | 2270.4 | 148 |

*1: Blending Octane Number (20%blending into 60 RON of PRF)

Reference "Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons" ASTM(1958)

Table C1 Hydrocarbon data base (continued)

| | | molecular weight | boiling point | C | H | O | H/C | Air-Fuel Ratio (mass) | Standard enthalpy of formation | | Net heat value | Combustion Temp. | | RON*1 (20% blending) |
|-------------|--------------------------|------------------|---------------|---|----|---|------|-----------------------|--------------------------------|---------|----------------|------------------|-------------------|----------------------|
| | | | | | | | | | Condensed | Gaseous | | Equation 1 | Equilibrium calc. | |
| | | | | | | | | | kJ/mol | kJ/mol | | K | K | |
| Cycloalkane | | g/mole | °C | | | | | | | | kJ/mol | K | K | |
| C6H12 | Cyclohexane | 84.16 | 80.7 | 6 | 12 | | 2.00 | 14.8 | -156.4 | -123.4 | 3688.5 | 2408.5 | 2256.6 | 110 |
| | Methylcyclopentane | 84.16 | 71.8 | 6 | 12 | | 2.00 | 14.8 | -137.9 | -106.2 | 3705.7 | 2418.4 | 2261.9 | 107 |
| C7H14 | Cycloheptane | 98.19 | 118.0 | 7 | 14 | | 2.00 | 14.8 | -190.1 | -154.7 | 4292.5 | 2403.3 | 2253.7 | 42 |
| | 1,1-Dimethylcyclopentane | 98.19 | 87.9 | 7 | 14 | | 2.00 | 14.8 | -172.0 | -138.2 | 4309.0 | 2411.4 | 2258.1 | 96 |
| | 1,2-Dimethylcyclopentane | 98.19 | 99.2 | 7 | 14 | | 2.00 | 14.8 | -165.3 | -129.5 | 4317.7 | 2415.6 | 2260.4 | |
| | 1,3-Dimethylcyclopentane | 98.19 | 90.6 | 7 | 14 | | 2.00 | 14.8 | -170.1 | -135.9 | 4311.3 | 2412.5 | 2258.7 | 90 |
| C8H16 | Cyclooctane | 112.21 | 148.6 | 8 | 16 | | 2.00 | 14.8 | -167.7 | -124.4 | 4958.2 | 2425.8 | 2265.9 | 80 |
| | 1,2-Dimethylcyclohexane | 112.21 | 130.0 | 8 | 16 | | 2.00 | 14.8 | -211.8 | -172.1 | 4910.5 | 2405.3 | 2254.8 | 84 |
| | 1,4-Dimethylcyclohexane | 112.21 | 119.0 | 8 | 16 | | 2.00 | 14.8 | -215.6 | -176.6 | 4906.0 | 2403.4 | 2253.8 | 68 |

*1: Blending Octane Number (20%blending into 60 RON of PRF)

Reference“Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons” ASTM(1958)

Table C1 Hydrocarbon data base

| | | molecular weight | boiling point °C | C | H | O | H/C | Air-Fuel Ratio (mass) | Standard enthalpy of formation | | Net heat value kJ/mol | Combustion Temp. | | RON*1 (20% blending) |
|-----------|----------------------------|------------------|---------------------|----|----|---|------|-----------------------|--------------------------------|---------|--------------------------|------------------|-------------------|-------------------------|
| | | | | | | | | | Condensed | Gaseous | | Equation 1 | Equilibrium calc. | |
| | | | | | | | | | kJ/mol | kJ/mol | | K | K | |
| Aromatics | | g/mole | °C | | | | | | | | kJ/mol | K | K | |
| C6H6 | Benzene | 78.11 | 80.1 | 6 | 6 | | 1.00 | 13.3 | 49.0 | 82.6 | 3169.2 | 2526.8 | 2310.5 | 98 |
| C7H8 | Toluene | 92.14 | 110.6 | 7 | 8 | | 1.14 | 13.5 | 12.4 | 50.4 | 3772.3 | 2499.9 | 2298.3 | 124 |
| C8H10 | o-Xylene | 106.17 | 144.4 | 8 | 10 | | 1.25 | 13.7 | -24.4 | 19.1 | 4376.3 | 2481.3 | 2289.7 | 120 |
| | m-Xylene | 106.17 | 139.1 | 8 | 10 | | 1.25 | 13.7 | -25.4 | 17.3 | 4374.5 | 2480.4 | 2289.2 | 145 |
| | p-Xylene | 106.17 | 138.4 | 8 | 10 | | 1.25 | 13.7 | -24.4 | 18.0 | 4375.2 | 2480.7 | 2289.4 | 146 |
| | Ethylbenzene | 106.17 | 136.2 | 8 | 10 | | 1.25 | 13.7 | -12.3 | 29.0 | 4386.2 | 2486.2 | 2292.2 | 124 |
| C9H12 | 1-Methyl-2-Ethylbenzene | 120.19 | 164.8 | 9 | 12 | | 1.33 | 13.8 | -46.4 | 1.3 | 4993.9 | 2473.3 | 2286.3 | 126 |
| | 1-Methyl-3-Ethylbenzene | 120.19 | 157.0 | 9 | 12 | | 1.33 | 13.8 | -48.7 | -1.8 | 4990.8 | 2471.9 | 2285.6 | 162 |
| | 1-Methyl-4-Ethylbenzene | 120.19 | 160.0 | 9 | 12 | | 1.33 | 13.8 | -49.8 | -3.2 | 4989.4 | 2471.3 | 2284.3 | 155 |
| | Isopropylbenzene | 120.19 | 152.4 | 9 | 12 | | 1.33 | 13.8 | -41.1 | 4.0 | 4996.6 | 2474.4 | 2286.9 | 132 |
| | Propylbenzene | 120.19 | 159.5 | 9 | 12 | | 1.33 | 13.8 | -38.3 | 7.9 | 5000.5 | 2476.1 | 2287.8 | 127 |
| | 1,2,3-Trimethylbenzene | 120.19 | 176.1 | 9 | 12 | | 1.33 | 13.8 | -58.5 | -9.5 | 4983.1 | 2468.6 | 2283.9 | 118 |
| | 1,2,4-Trimethylbenzene | 120.19 | 169.4 | 9 | 12 | | 1.33 | 13.8 | -61.8 | -13.8 | 4978.8 | 2466.7 | 2283.0 | 148 |
| | 1,3,5-Trimethylbenzene | 120.19 | 164.7 | 9 | 12 | | 1.33 | 13.8 | -63.4 | -15.9 | 4976.7 | 2465.8 | 2282.5 | 170 |
| C10H14 | Isobutylbenzene | 134.22 | 170.5 | 10 | 14 | | 1.40 | 13.9 | -69.8 | -21.5 | 5606.4 | 2465.1 | 2282.7 | 122 |
| | tert-Butylbenzene | 134.22 | 170.0 | 10 | 14 | | 1.40 | 13.9 | -63.2 | -21.5 | 5606.4 | 2465.1 | 2282.7 | 138 |
| | 1,2,3,4-Tetramethylbenzene | 134.22 | 203.0 | 10 | 14 | | 1.40 | 13.9 | | | | | | 146 |
| | 1,2,3,5-Tetramethylbenzene | 134.22 | 198.0 | 10 | 14 | | 1.40 | 13.9 | | | | | | 154 |

*1: Blending Octane Number (20%blending into 60 RON of PRF)

Reference“Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons” ASTM(1958)

Tabel.B1 Hydrocarbon data base (continued)

Table C2 Oxygenated Hydrocarbon data base (continued)

| | | molecular weight | boiling point °C | C | H | O | H/C | Air-Fuel Ratio (mass) | Standard enthalpy of formation | | Net heat value | Combustion Temp. | | RON*1 (20% blending) |
|----------------------------------|----------|------------------|---------------------|---|----|---|------|-----------------------|--------------------------------|---------|----------------|------------------|-------------------|-------------------------|
| | | | | | | | | | Condensed | Gaseous | | Equation 1 | Equilibrium calc. | |
| Oxygenated compound | | g/mole | °C | | | | | | kJ/mol | kJ/mol | kJ/mol | K | K | |
| Ether | | | | | | | | | | | | | | |
| C ₅ H ₁₂ O | MTBE | 88.15 | 55.1 | 5 | 12 | 1 | 2.40 | 10.0 | -313.6 | -283.5 | 3134.9 | 2378.9 | | 148 |
| C ₆ H ₁₄ O | ETBE | 102.18 | 73.1 | 6 | 14 | 1 | 2.33 | 10.5 | | | | | | |
| Alcohol | | | | | | | | | | | | | | |
| CH ₄ O | Methanol | 32.04 | 64.7 | 1 | 4 | 1 | 4.00 | 4.3 | -239.1 | -201.5 | 675.6 | 2307.5 | | |
| C ₂ H ₆ O | Ethanol | 46.07 | 78.3 | 2 | 6 | 1 | 3.00 | 6.7 | -288.2 | -235.2 | 1277.2 | 2333.5 | | |

*1: Blending Octane Number (20%blending into 60 RON of PRF)

Reference“Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons” ASTM(1958)

Appendix D:NO 生成に関する数値計算の詳細**D-1. NO 生成に関する数値計算方法**

ガソリンエンジン内で生成するNOのほとんどは下表に示した拡大ゼルドビッチ機構による空気中の酸素と窒素から生成されるサーマル NO と言われている。

Table D1 Rate constants for NO formation mechanism¹⁾

| Reaction | Rate constants, cm ³ /mol・s |
|-----------------------------------|---|
| (1) $O + N_2 \rightarrow NO + N$ | $7.6 \times 10^{13} \exp(-38000/T)$ |
| (-1) $N + NO \rightarrow N_2 + O$ | 1.6×10^{13} |
| (2) $N + O_2 \rightarrow NO + O$ | $6.4 \times 10^9 T \exp(-3150/T)$ |
| (-2) $O + NO \rightarrow O_2 + N$ | $1.5 \times 10^9 T \exp(-19500/T)$ |
| (3) $N + OH \rightarrow NO + H$ | 4.1×10^{13} |
| (-3) $H + NO \rightarrow OH + N$ | $2.0 \times 10^{14} \exp(-23650/T)$ |

NO の生成反応機構は高い活性化エネルギー(上記式(1))を持つため、他の燃焼ガス中の化学種の生成速度と比べると生成速度が遅く、また温度による影響も大きい。このためエンジン燃焼のような温度変化が大きかつ速い条件下では、NO 生成反応が途中で凍結することから平衡状態で計算される NO 濃度とは大きなずれが生じることとなる。このことからエンジン燃焼での NO 生成を予測するには反応速度論の取り扱いが必要となることが知られている。

ここでは NO 生成の数値計算は参考文献 2)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実験より得られたデータ(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反応速度論に基づいた計算で求めたものである。

具体的には以下の条件を仮定して NO 生成のモデル化を実施した。

- (1) 計算にあたっては実際のエンジンシリンダー(第 1 気筒で実施)の圧力計測から得られたシリンダ圧力挙動の結果及び燃焼解析計算による熱発生率履歴を用いた。また計算に必要な熱力学データ(比熱など)は JANAF³⁾などのデータ集からのデータを用いた。
- (2) 計算で得られた熱発生率と実際に燃焼した割合(質量燃焼率)は比例するものとして求めた。
- (3) シリンダ内の混合気は各クランク角度に対応した質量燃焼率で定圧燃焼するものとし、その燃焼ガス量(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。また各燃焼ガス

エレメントは混合しないものとして計算した。今回の計算においては1クランク角度毎に燃焼する混合ガスの質量割合を用いた。排出NO濃度はその各燃焼ガスエレメントの NO 濃度をモル割合で重み付けた平均とした。

- (4) 各燃焼ガスエレメントは CO_2 、 CO 、 O_2 、 N_2 、 H_2 、 OH 、 O 、 H 、 N 、 NO の 10 種類の化学種で構成されているものとし、 NO 以外はその温度における平衡濃度とする。(NO 以外の生成速度は充分速い)
- (5) NO 濃度大ゼルドビッチ機構で生成し、(N)について準定常近似を行うことで以下の反応速度論の取り扱いをする。(反応定数は表の値を用いた)

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = k_1(\text{O})(\text{N}_2) + k_2(\text{N})(\text{O}_2) + k_3(\text{H})(\text{OH}) - k_{-1}(\text{NO})(\text{N}) - k_{-2}(\text{NO})(\text{O}) - k_{-3}(\text{NO})(\text{H})$$

$$\frac{d(\text{N})}{dt} = k_1(\text{O})(\text{N}_2) - k_2(\text{N})(\text{O}_2) - k_3(\text{H})(\text{OH}) - k_{-1}(\text{NO})(\text{N}) + k_{-2}(\text{NO})(\text{O}) + k_{-3}(\text{NO})(\text{H})$$

ここで N の濃度は他の濃度と比較して低いことから

$$\frac{d(\text{N})}{dt} = 0$$

と仮定する(準定常近似)と

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = 2k_1(\text{O})(\text{N}_2) - 2k_{-1}(\text{NO})(\text{N})$$

- (6) 平衡ガス組成は参考文献 4)による平衡濃度計算プログラム(STANJAN)を用いて計算した。また NO 生成挙動については平衡計算で得られた N_2 、 OH 、 O 、 H 、 N 、濃度を上記の式に代入して、Runge-Kutta 法による数値計算で求めた。

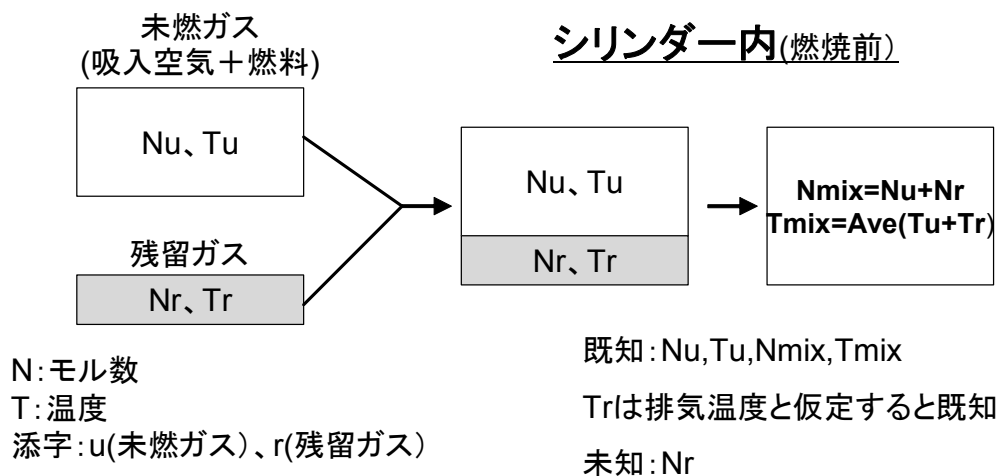
D-2. 残留ガスの推計

エンジンには前の燃焼によりシリンダ内に残留するガス、いわゆる残留ガスがあり、各燃焼ガスエレメントの温度を計算で精度良く見積もるためには残留ガス量を精度良く求める必要がある。残留ガス量は運転条件（回転速度および吸気圧（負荷））により変化し、この割合の違いが燃焼ガス温度の計算、ひいては NO 生成量の計算結果に大きく影響するためである。しかしながら残留ガス量（あるいは残留ガス割合）を直接計測により求めるには気筒内ガスサンプリングによる CO₂ 計測などの方法が必要でありかなりの困難を伴う。このため今回の数値計算においては熱バランスによる方法を考えて推定することとした。

(1) 残留ガスの推定方法

シリンダ内のガス量は吸入空気量（燃料含む）と残留ガス量との和である。このためシリンダ内のガス量と吸入空気量が判ればその差より残留ガス量が求めることが可能である。吸入空気量および燃料量は直接計測が可能である。またシリンダ内ガス量は吸気弁閉時のシリンダ体積および圧力よりシリンダ内の平均温度が推算できれば推定できると考えられる。これらの熱的なバランスをを考えて推定した。

[算出方法の考え方]



吸気弁閉時期: BTDC後57degであるのでその時の圧力とシリンダ体積より以下の関係式が成り立つので①②を満たすTmixを求める

$$\textcircled{1} P_{57\text{deg}} \cdot V_{57\text{deg}} = R \cdot N_{\text{mix}} \cdot T_{\text{mix}} \quad (V_{57\text{deg}} = 0.00046932 \text{m}^3)$$

$$\textcircled{2} N_u \cdot C_p(T_{\text{mix}} - T_u) = N_r \cdot C_p(T_r - T_{\text{mix}})$$

上記の考え方を元に燃焼ガスの比熱及び未燃ガスの比熱を仮定して計算した。なおシリンダ内の初期ガスとしては燃料、O₂、N₂、CO₂、H₂O を考え、それぞれのエンタルピーH については以下の多項式、及びそ

の係数については下表の値を用いた。

$$H = \left(C_1 + C_2 \frac{T}{2} + C_3 \frac{T^2}{3} + C_4 \frac{T^3}{4} + C_5 \frac{T^4}{5} + \frac{C_6}{T} \right) RT$$

| | | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|------|---------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Fuel | | -4.202E+00 | 1.115E-01 | -7.942E-05 | 2.945E-08 | -4.483E-12 | -3.191E+04 |
| O2 | 1000K以上 | 3.622E+00 | 7.362E-04 | -1.965E-07 | 3.620E-11 | -2.895E-15 | -1.202E+03 |
| | 1000K以下 | 3.626E+00 | -1.878E-03 | 7.056E-06 | -6.764E-09 | 2.156E-12 | -1.048E+03 |
| N2 | 1000K以上 | 2.896E+00 | 1.516E-03 | -5.724E-07 | 9.981E-11 | -6.522E-15 | -9.059E+02 |
| | 1000K以下 | 3.675E+00 | -1.208E-03 | 2.324E-06 | -6.322E-10 | -2.258E-13 | -1.061E+03 |
| CO2 | 1000K以上 | 4.461E+00 | 3.098E-03 | -1.239E-06 | 2.274E-10 | -1.553E-14 | -4.896E+04 |
| | 1000K以下 | 2.401E+00 | 8.735E-03 | -6.607E-06 | 2.002E-09 | 6.327E-16 | -4.838E+04 |
| H2O | 1000K以上 | 2.717E+00 | 2.945E-03 | -8.022E-07 | 1.023E-10 | -4.847E-15 | -2.991E+04 |
| | 1000K以下 | 4.070E+00 | -1.108E-03 | 4.152E-06 | -2.964E-09 | 8.070E-13 | -3.028E+04 |

(2) 計算された残留ガス量について

(1)に示した算出方法を用いて燃料として、iso-Octane、Diisobutylene、Toluene を用いた場合の各運転条件での結果を Fig.D1 に示す。

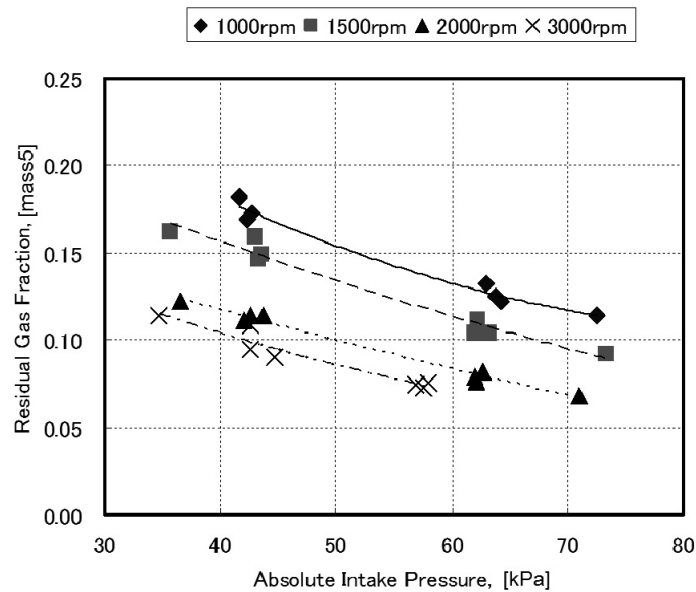


Fig.D1 Results of calculated residual gas fractions

回転速度が遅いほど、また吸気絶対圧が低いほど残留ガスの割合が高くなっており、この傾向は理論的には妥当な傾向となっている。参考文献 4)において、吸排気弁のバルブオーバーラップ期間を考慮して残留ガス割合を推定し、実際の残留ガス計測を行った実験データにより係数を定めた式があり、この式を用いた残留ガス割合との比較を参考までに行った。以下に参考文献 5)に記載された式を示す。

$$Xr = C_1 \frac{OF}{N} \left(\frac{P_i}{P_e} \right)^{-0.87} \sqrt{|P_e - P_i|} + C_2 \Phi \frac{(P_i/P_e)^{-0.74}}{r_c}$$

$$OF = \frac{1.45}{B} (107 + 7.8\theta + \Delta\theta^2) \frac{L_{V,\max} D_V}{B^2}$$

ここで記号は以下の通りである。

X_r : 残留ガス質量割合 P_i : 吸気圧(絶対圧) P_e : 排気圧(絶対圧) N : エンジン回転数

Φ : 燃料当量比 r_c : 圧縮比 θ : クランク角度 $\Delta\theta$: バルブオーバーラップ期間

$L_{V,\max}$: 平均最大バルブリフト D_V : 平均バルブ径

C_1, C_2 : 実験データより求めた係数 $C_1: 1.266$ $C_2: 0.632$

なお今回のケースでは以下の値を用いて計算を実施した。

$r_c = 10.1$, $L_{V,\max} = 8.5\text{mm}$, $B = 86\text{mm}$, $D_V = 31\text{mm}$ $\theta = 14$ $OF = 0.247606052$

以下の図は残留ガス質量割合 X_r について、今回の熱的バランスで求めた方法と文献による方法とを比較したものである。

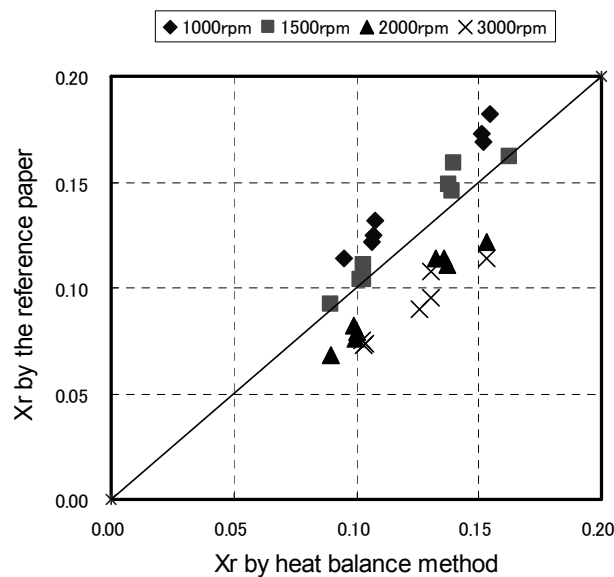


Fig.D2 Comparison between calculated residual gas fractions by this paper and the reference⁵⁾

1000rpm の条件では本論文による方法での計算が少し低めの値が、1500rpm はほぼ同じ値、2000rpm、3000rpm については少し高めの値となっているが、同一エンジン条件での燃料間での相対比較を主眼とした観点からはいずれも問題ないと考えられる。このため今回については熱的バランスによる方法で計算した。

Appendix D 参考文献

- 1) Heywood, J.B., "*Internal Combustion Engine Fundamentals*", McGraw-Hill Publishing Company, (1988) p567-619
- 2) Komiyama, K., Heywood, J.B., "Predicting NO_x Emissions and the Effects of Exhaust Gas Recycle in the Spark-Ignition Engines", SAE Paper 730475 (1973)
- 3) JANAF Thermochemical Tables (1971)
- 4) Reynold, W.C., "*The Element Potential Method for Chemical Equilibrium Analysis. Implementation in the Interactive Program STANJAN*", Tech. Rep. Stanford Univ. (1986)
- 5) Fox, W.Jonathan, Cheng, K. Wai, Heywood, J. B., "A Model for Predicting Residual Gas Fraction in Spark-Ignition Engines", SAE Paper 931025 (1993)

Appendix E: HC 排出に関する数値計算および Toluene の酸化素反応機構

反応速度論に基づいた数値計算については米国の Sandia 国立研究所で開発された CHEMKIN II プログラム¹⁾を用いた。このプログラムは燃焼などの反応速度論に基づいた計算を行うためのソフトであり、いくつかの反応系モデルに関する計算がパッケージ化されている。このため反応系モデルおよびその反応機構を設定すれば連立微分法的式を計算できるようになっている。本研究ではその中で SENKIN に含まれる PSR モデルを用いた。これは反応完全混合槽における反応を計算するためのソフトであり、素反応式を定義した上で平均滞留時間と反応温度を設定すれば計算結果が得られる。

燃料組成の違いによる酸化速度の違いを考えた場合、ガソリン中の炭化水素化合物の酸化素反応機構が現時点ですべて解明されている訳ではない。このため、HC 生成における酸化機構のように高温酸化機構のみを考慮し、iso-Octane および Toluene の単体燃料のみとすることで既報の素反応機構が利用した²⁾。実際の燃料組成にすべてに適用するためには他の炭化水素化合物の酸化反応速度定数およびその酸化機構を明らかにすることが必要である。

今回の研究で用いた素反応機構および酸化速度に関する定数、活性化エネルギー等のデータについては次に記載した。なお、逆反応については JANAF³⁾を中心とした熱力学データベース、ならびに含まれていない化学種については推定ソフト THERM⁴⁾を用いて決定したものを利用している。参考までに Toluene の主たる反応機構の概略図と詳細酸化機構を示す。

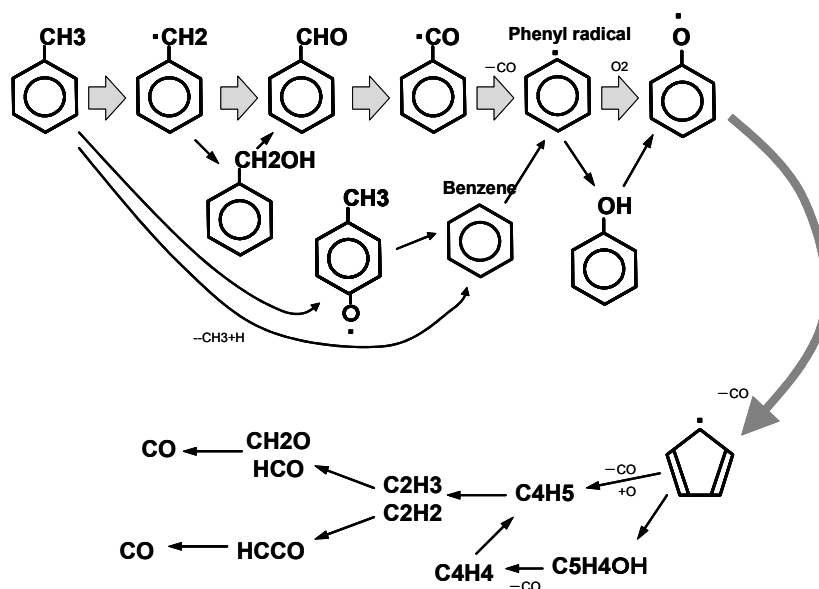


Fig.E1. Oxidation mechanism of Toluene

【Toluene 酸化の素反応機構】

ELEMENTS C H O N END

SPECIES H O H2 O2 OH HO2 H2O H2O2 CO CO2 HCO

CH CH2 CH2O CH3 CH2OH CH3O CH4

C2H HCCO C2HO C2H2 C2H2O C2H3 C2H4

C3H2 C3H3 C3H4

C4H2 C4H3 C4H4 C4H5 C4H6

C5H4O C5H4OH C5H5 C5H5O C5H6

C6H5 C6H5O C6H5OH C6H6

C6H5CO C6H5CHO C6H5CH2 OC6H4CH3 C6H5CH3 BENZOL CRESOLS

C6H5C2H3 C6H5C2H5

BIPHENYL BIBENZYL

N2

END

REACTIONS

| | | | | |
|---------------------------|----------|------|-------|--------------|
| C6H6+O2 => C6H5+HO2 | 6.30E+13 | 0 | 60000 | !#2 of Emdee |
| C6H5OH+O => C6H5O+OH | 2.81E+13 | 0 | 7352 | !#12 |
| C2H3+C6H5OH => C2H4+C6H5O | 6.00E+12 | 0 | 0 | !#13 |
| C4H5+C6H5OH => C4H6+C6H5O | 6.00E+12 | 0 | 0 | !#14 |
| C6H5+C6H5OH => C6H6+C6H5O | 4.91E+12 | 0 | 4400 | !#15 |
| C5H5+O => C4H5+CO | 1.00E+14 | 0 | 0 | !#17 |
| C5H6+O2 => C5H5+HO2 | 2.00E+13 | 0 | 25000 | !#20 |
| C5H6+HO2 => C5H5+H2O2 | 1.99E+12 | 0 | 11660 | |
| C5H6+OH => C5H5+H2O | 3.43E+09 | 1.18 | -447 | |
| C5H6+H => C5H5+H2 | 2.19E+08 | 1.77 | 3000 | |
| C5H6+O => C5H5+OH | 1.81E+13 | 0 | 3080 | |
| C5H6+C2H3 => C5H5+C2H4 | 6.00E+12 | 0 | 0 | !#25 |
| C5H6+C4H5 => C5H5+C4H6 | 6.00E+12 | 0 | 0 | !#26 |
| C5H4OH => C5H4O+H | 2.10E+13 | 0 | 48000 | !#29 |
| C5H4O => CO+C2H2+C2H2 | 1.00E+15 | 0 | 78000 | !#30 |
| C4H5+M => C4H4+H+M | 2.98E+33 | -5.0 | 44320 | !#32 |
| C4H5+O2 => C4H4+HO2 | 1.20E+11 | 0 | 0 | !#33 |
| C2H3+O2 => C2H2+HO2 | 1.20E+11 | 0 | 0 | !#35 |
| C2H2+O => HCCO+H | 5.80E+06 | 2.09 | 1562 | !#36 |
| CH2+O2 => H+OH+CO | 6.02E+11 | 0 | 0 | !#38 |
| CH2+O2 => CO+H2O | 2.41E+11 | 0 | 0 | !#39 |
| HCCO+O2 => OH+CO+CO | 1.46E+12 | 0 | 2500 | !#40 |

| | | | | |
|-------------------------------------|----------|------|-------|-------|
| H2O2+O => OH+HO2 | 9.55E+06 | 2.0 | 3970 | !#58 |
| C6H5CH2+H => C6H5CH3 | 1.80E+14 | 0 | 0 | !#69 |
| C6H5CH3 => C6H5+CH3 | 1.40E+16 | 0 | 99800 | !#70 |
| C6H5CH3+O2 => C6H5CH2+HO2 | 3.00E+14 | 0 | 41400 | |
| C6H5CH3+OH => C6H5CH2+H2O | 1.26E+13 | 0 | 2583 | |
| C6H5CH3+H => C6H5CH2+H2 | 1.20E+14 | 0 | 8235 | |
| C6H5CH3+H => C6H6+CH3 | 1.20E+13 | 0 | 5148 | |
| C6H5CH3+O => OC6H4CH3+H | 1.63E+13 | 0 | 3418 | !#75 |
| CH3+C6H5CH3 => CH4+C6H5CH2 | 3.16E+11 | 0 | 9500 | |
| C6H5+C6H5CH3 => C6H6+C6H5CH2 | 2.10E+12 | 0 | 4400 | |
| C6H5OH+C6H5CH2 => C6H5O+C6H5CH3 | 1.05E+11 | 0 | 9500 | |
| CRESOLS+C6H5CH2 => OC6H4CH3+C6H5CH3 | 1.05E+11 | 0 | 9500 | |
| C6H5CH2+O => C6H5CHO+H | 2.50E+14 | 0 | 0 | !#80 |
| C6H5CH2+O => C6H5+CH2O | 8.00E+13 | 0 | 0 | |
| C6H5CH2+HO2 => C6H5CHO+H+OH | 2.50E+14 | 0 | 0 | |
| C6H5CH2+HO2 => C6H5+CH2O+OH | 8.00E+13 | 0 | 0 | |
| C6H5CH2+C6H5CH2 => BIBENZYL | 2.51E+11 | 0.40 | 0 | |
| C6H5C2H5 => C6H5CH2+CH3 | 2.00E+15 | 0 | 72700 | !#85 |
| C6H5CH2+OH => BENZOL | 6.00E+13 | 0 | 0 | |
| BENZOL+O2 => C6H5CHO+HO2+H | 2.00E+14 | 0 | 41400 | |
| BENZOL+OH => C6H5CHO+H2O+H | 8.43E+12 | 0 | 2583 | |
| BENZOL+H => C6H5CHO+H2+H | 8.00E+13 | 0 | 8235 | |
| BENZOL+H => C6H6+CH2OH | 1.20E+13 | 0 | 5148 | !#90 |
| BENZOL+C6H5CH2 => C6H5CHO+C6H5CH3+H | 2.11E+11 | 0 | 9500 | |
| BENZOL+C6H5 => C6H5CHO+C6H6+H | 1.40E+12 | 0 | 4400 | |
| C6H5CHO+O2 => C6H5CO+HO2 | 1.02E+13 | 0 | 38950 | |
| C6H5CHO+OH => C6H5CO+H2O | 1.71E+09 | 1.18 | -447 | |
| C6H5CHO+H => C6H5CO+H2 | 5.00E+13 | 0 | 4928 | !#95 |
| C6H5CHO+H => C6H6+HCO | 1.20E+13 | 0 | 5148 | |
| C6H5CHO+O => C6H5CO+OH | 9.04E+12 | 0 | 3080 | |
| C6H5CH2+C6H5CHO => C6H5CH3+C6H5CO | 2.77E+03 | 2.81 | 5773 | |
| CH3+C6H5CHO=>CH4+C6H5CO | 2.77E+03 | 2.81 | 5773 | |
| C6H5+C6H5CHO => C6H6+C6H5CO | 7.01E+11 | 0 | 4400 | !#100 |
| C6H5C2H5+OH => C6H5C2H3+H2O+H | 8.43E+12 | 0 | 2583 | |
| C6H5C2H5+H => C6H5C2H3+H2+H | 8.00E+13 | 0 | 8235 | |
| C6H5C2H5+O2 => C6H5C2H3+HO2+H | 2.00E+14 | 0 | 41400 | |
| OC6H4CH3+H => CRESOLS | 2.50E+14 | 0 | 0 | |
| OC6H4CH3 => C6H6+H+CO | 2.51E+11 | 0 | 43900 | !#105 |

| | | | | |
|----------------------------|-----------|--------|----------|--------------|
| CRESOLS+OH => OC6H4CH3+H2O | 6.00E+12 | 0 | 0 | |
| CRESOLS+H => OC6H4CH3+H2 | 1.15E+14 | 0 | 12400 | |
| CRESOLS+H => C6H5CH3+OH | 2.21E+13 | 0 | 7910 | |
| CRESOLS+H => C6H5OH+CH3 | 1.20E+13 | 0 | 5148 | |
| C6H5CO => C6H5+CO | 3.98E+14 | 0 | 29400 | !#110 |
| CH4 => CH3+H | 6.14E+14 | 0 | 103800 | |
| CH4+HO2 => CH3+H2O2 | 1.81E+11 | 0 | 18580 | !#115 |
| CH3+OH => CH2OH+H | 1.09E+11 | 0.40 | -708 | !#117 |
| CH2OH+O2 => CH2O+HO2 | 2.41E+14 | 0 | 5000 | !#124 |
| CH2OH+M => CH2O+H+M | 1.67E+24 | -2.50 | 34190 | !#125 |
| CH2O+HO2 => HCO+H2O2 | 1.99E+12 | 0 | 11660 | !#129 |
| C6H6+O2=C6H5O+OH | 4.000E+13 | 0.0 | 34000.0 | ! BITTKER 91 |
| C6H6+C6H5=BIPHENYL+H | 4.000E+11 | 0.0 | 4000.0 | |
| C6H6=C6H5+H | 5.000E+15 | 0.0 | 108000.0 | |
| C6H6+H=C6H5+H2 | 2.500E+14 | 0.0 | 16000.0 | |
| C6H6+O=C6H5O+H | 2.780E+13 | 0.0 | 4910.0 | !#5 |
| C6H6+OH=C6H5+H2O | 2.130E+13 | 0.0 | 4580.0 | |
| C4H3+M=C4H2+H+M | 1.000E+16 | 0.0 | 60000.0 | |
| C6H5O=C5H5+CO | 2.510E+11 | 0.0 | 43900.0 | |
| C6H5+O2=C6H5O+O | 2.100E+12 | 0.0 | 7470.0 | |
| C6H5+HO2=C6H5O+OH | 5.000E+13 | 0.0 | 1000.0 | !#10 |
| C6H5=C4H3+C2H2 | 4.500E+13 | 0.0 | 72530.0 | |
| C6H5OH=C6H5O+H | 2.000E+16 | 0.0 | 88000.0 | |
| C6H5OH+H=C6H6+OH | 2.200E+13 | 0.0 | 7910.0 | |
| C6H5OH+H=C6H5O+H2 | 1.150E+14 | 0.0 | 12400.0 | |
| C6H5OH+C5H5=C6H5O+C5H6 | 2.67E+14 | 0.0 | 25200.0 | !#15 |
| C5H6=C5H5+H | 8.13E+24 | -2.981 | 78682.0 | |
| C5H6+O2=C5H5O+OH | 1.000E+13 | 0.0 | 20712.0 | |
| C6H5OH+OH=C6H5O+H2O | 3.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| C6H5OH+HO2=C6H5O+H2O2 | 3.000E+13 | 0.0 | 15000.0 | |
| C5H5O=C4H5+CO | 3.000E+16 | 0.0 | 15000.0 | !#20 |
| C5H5+O=C5H5O | 1.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| C5H5+OH=C5H4OH+H | 1.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| C5H4OH=C4H4+HCO | 1.000E+15 | 0.0 | 0.0 | |
| C5H5+HO2=C5H5O+OH | 2.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| C6H5+C6H5=BIPHENYL | 3.100E+12 | 0.0 | 0.0 | !#25 |
| C4H5=C2H3+C2H2 | 1.400E+13 | 0.0 | 32900.0 | |
| C4H2+O=C2HO+C2H | 1.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |

| | | | | |
|-----------------------------|-----------|------|----------|-------|
| $C_4H_2+O=CO+C_3H_2$ | 1.200E+12 | 0.0 | 0.0 | |
| $C_4H_2+OH=HCO+C_3H_2$ | 3.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| $C_2H_4+M=C_2H_2+H_2$ | 9.330E+16 | 0.0 | 77200.0 | ! #30 |
| $C_2H_4+OH=C_2H_3+H_2O$ | 4.790E+12 | 0.0 | 1230.0 | |
| $C_2H_4+O=CH_3+HCO$ | 3.310E+12 | 0.0 | 1130.0 | |
| $C_2H_4+O=CH_2O+CH_2$ | 2.510E+13 | 0.0 | 5000.0 | |
| $C_2H_4+OH=CH_3+CH_2O$ | 2.000E+12 | 0.0 | 960.0 | |
| $C_2H_3+M=C_2H_2+H+M$ | 3.000E+15 | 0.0 | 32000.0 | ! #35 |
| $C_2H_3+O_2=CH_2O+HCO$ | 3.980E+12 | 0.0 | -250.0 | |
| $C_2H_3+H=C_2H_2+H_2$ | 6.000E+12 | 0.0 | 0.0 | |
| $C_2H_3+OH=C_2H_2+H_2O$ | 5.000E+12 | 0.0 | 0.0 | |
| $C_2H_3+CH_2=C_2H_2+CH_3$ | 3.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| $C_2H_3+C_2H=C_2H_2+C_2H_2$ | 3.000E+13 | 0.0 | 0.0 | ! #40 |
| $C_2H_3+O=C_2H_2O+H$ | 3.300E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| $CH_2+CH_2=C_2H_2+H_2$ | 4.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| $CH_2+CH_2=C_2H_3+H$ | 5.000E+12 | 0.0 | 0.0 | |
| $CH_2+OH=CH+H_2O$ | 2.510E+11 | 0.67 | 25700.0 | |
| $CH_2+O=CH+OH$ | 2.000E+11 | 0.68 | 25000.0 | ! #45 |
| $CH_2+O_2=CO_2+H+H$ | 1.590E+12 | 0.0 | 1000.0 | |
| $C_2H_2+M=C_2H+H$ | 4.170E+16 | 0.0 | 107000.0 | |
| $C_2H_2+C_2H_2=C_4H_3+H$ | 2.000E+12 | 0.0 | 45900.0 | |
| $C_2H_2+O=CH_2+CO$ | 1.600E+14 | 0.0 | 9890.0 | |
| $C_2H_2+O=C_2HO+H$ | 4.000E+14 | 0.0 | 10660.0 | ! #50 |
| $C_2H_2+OH=C_2H+H_2O$ | 6.310E+12 | 0.0 | 7000.0 | |
| $C_2H_2+OH=C_2H_2O+H$ | 3.200E+11 | 0.0 | 200.0 | |
| $C_2H_2+C_2H=C_4H_2+H$ | 3.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| $C_2H_2+CH_2=C_3H_3+H$ | 1.200E+13 | 0.0 | 6600.0 | |
| $C_3H_4+M=C_3H_3+H+M$ | 2.000E+17 | 0.0 | 65000.0 | ! #55 |
| $C_2H_2O+OH=CH_2O+HCO$ | 2.800E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| $C_2H_2O+OH=C_2HO+H_2O$ | 7.500E+12 | 0.0 | 3000.0 | |
| $C_2H_2O+H=CH_3+CO$ | 1.130E+13 | 0.0 | 3428.0 | |
| $C_2H_2O+H=C_2HO+H_2$ | 7.500E+13 | 0.0 | 8000.0 | |
| $C_2H_2O+O=C_2HO+OH$ | 5.000E+13 | 0.0 | 8000.0 | ! #60 |
| $C_2H_2O+O=CH_2O+CO$ | 2.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| $C_2H_2O+M=CH_2+CO+M$ | 2.000E+16 | 0.0 | 60000.0 | |
| $C_2HO+O_2=CO+CO+OH$ | 1.460E+12 | 0.0 | 2500.0 | |
| $C_2HO+O=CO+CO+H$ | 1.200E+12 | 0.0 | 0.0 | |
| $C_2HO+OH=HCO+HCO$ | 1.000E+13 | 0.0 | 0.0 | ! #65 |

| | | | | |
|--|-----------|-----|---------|--------|
| $\text{C}_2\text{HO} + \text{H} = \text{CH}_2 + \text{CO}$ | 5.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| $\text{C}_2\text{HO} + \text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$ | 3.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| $\text{C}_2\text{HO} + \text{CH}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}$ | 1.000E+13 | 0.0 | 2000.0 | |
| $\text{C}_2\text{HO} + \text{C}_2\text{HO} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}$ | 1.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| $\text{C}_2\text{H} + \text{OH} = \text{C}_2\text{HO} + \text{H}$ | 2.000E+13 | 0.0 | 0.0 | ! #70 |
| $\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{HO} + \text{O}$ | 5.000E+13 | 0.0 | 1500.0 | |
| $\text{C}_2\text{H} + \text{O} = \text{CO} + \text{CH}$ | 5.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| $\text{CH}_4 + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$ | 2.000E+17 | 0.0 | 88000.0 | |
| $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$ | 7.940E+13 | 0.0 | 56000.0 | |
| $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$ | 1.260E+14 | 0.0 | 11900.0 | ! #75 |
| $\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | 2.500E+13 | 0.0 | 5010.0 | |
| $\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$ | 1.900E+14 | 0.0 | 11720.0 | |
| $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$ | 4.790E+13 | 0.0 | 29000.0 | |
| $\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}$ | 6.300E+12 | 0.0 | 0.0 | |
| $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$ | 5.000E+13 | 0.0 | 21000.0 | ! #80 |
| $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$ | 1.000E+12 | 0.0 | 6000.0 | |
| $\text{CH}_3\text{O} + \text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ | 2.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ | 1.000E+16 | 0.0 | 32000.0 | |
| $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ | 1.290E+14 | 0.0 | 2000.0 | |
| $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{HCO}$ | 1.000E+10 | 0.5 | 6000.0 | ! #85 |
| $\text{CH}_3 + \text{HCO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$ | 3.000E+11 | 0.5 | 0.0 | |
| $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ | 2.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| $\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$ | 5.000E+16 | 0.0 | 76500.0 | |
| $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ | 3.000E+13 | 0.0 | 1200.0 | |
| $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{HCO} + \text{H}_2$ | 2.500E+13 | 0.0 | 3900.0 | ! #90 |
| $\text{CH}_2\text{O} + \text{O} = \text{HCO} + \text{OH}$ | 3.500E+13 | 0.0 | 3510.0 | |
| $\text{HCO} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ | 1.000E+14 | 0.0 | 3000.0 | |
| $\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ | 2.940E+14 | 0.0 | 15570.0 | |
| $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$ | 3.310E+12 | 0.0 | 7000.0 | |
| $\text{HCO} + \text{OH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ | 1.000E+14 | 0.0 | 0.0 | ! #95 |
| $\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$ | 2.000E+14 | 0.0 | 0.0 | |
| $\text{HCO} + \text{O} = \text{CO} + \text{OH}$ | 1.000E+14 | 0.0 | 0.0 | |
| $\text{CH} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{O}$ | 1.000E+13 | 0.0 | 0.0 | |
| $\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$ | 5.900E+15 | 0.0 | 4100.0 | |
| $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$ | 2.500E+12 | 0.0 | 47690.0 | ! #100 |
| $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ | 4.170E+11 | 0.0 | 1000.0 | |
| $\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$ | 5.750E+13 | 0.0 | 22930.0 | |
| $\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{OH}$ | 6.800E+13 | 0.0 | 18365.0 | |

| | | | | |
|--|-----------|-------|----------|---------------------|
| H+O2=OH+O | 1.890E+14 | 0.0 | 16400.0 | |
| O+H2=OH+H | 4.200E+14 | 0.0 | 13750.0 | !#105 |
| H+HO2=H2+O2 | 7.280E+13 | 0.0 | 2126.0 | |
| O+HO2=OH+O2 | 5.000E+13 | 0.0 | 1000.0 | |
| HO2+OH=H2O+O2 | 8.000E+12 | 0.0 | 0.0 | |
| H+HO2=OH+OH | 1.340E+14 | 0.0 | 1070.0 | |
| H2+HO2=H2O2+H | 7.910E+13 | 0.0 | 25000.0 | !#110 |
| OH+H2O2=H2O+HO2 | 6.100E+12 | 0.0 | 1430.0 | |
| HO2+HO2=H2O2+O2 | 1.800E+12 | 0.0 | 0.0 | |
| H+H2O2=OH+H2O | 7.800E+11 | 0.0 | 0.0 | |
| H2O2+M=OH+OH+M | 1.440E+17 | 0.0 | 45510.0 | |
| H2/2.3/ O2/0.78/ H2O/6.0/ H2O2/6.6/ | | | | |
| H2+OH=H2O+H | 4.740E+13 | 0.0 | 6098.0 | !#115 |
| H+O2+M=HO2+M | 1.460E+15 | 0.0 | -1000.0 | |
| H2/3.0/ O2/1.3/ H2O/21.3/ N2/1.3/ CO2/7.0/ C6H6/20.0/ CH4/5.0/ | | | | |
| H2O+M=H+OH+M | 1.300E+15 | 0.0 | 105140.0 | |
| H2/4.0/ O2/1.5/ H2O/20.0/ N2/1.5/ CO2/4.0/ C6H6/20.0/ | | | | |
| H+O+M=OH+M | 7.100E+18 | -1.0 | 0.0 | |
| H2+M=H+H+M | 2.200E+14 | 0.0 | 96000.0 | |
| H2/4.1/ O2/2.0/ H2O/15.0/ N2/2.0/ | | | | |
| O2+M=O+O+M | 1.800E+18 | -1.0 | 118000.0 | !#120 |
| C6H5+HO2 => C6H6+O2 | 1.270E+09 | 0.75 | -2740.0 | !# 2 backward Emdee |
| C6H5O+OH => C6H5OH+O | 1.220E+11 | 0.52 | 22782.0 | !# 12 " |
| C2H4+C6H5O => C2H3+C6H5OH | 6.79E+14 | -0.08 | 20600.0 | !#13 " |
| C4H6+C6H5O => C4H5+C6H5OH | 4.48E+14 | -0.13 | 20430.0 | !#14 " |
| C6H6+C6H5O => C6H5+C6H5OH | 1.51E+16 | -0.59 | 29850.0 | !#15 " |
| C4H5+CO => C5H5+O | 3.08E+04 | 1.76 | 57320.0 | !#17 " |
| HO2+C5H5 => C5H6+O2 | 1.64E+14 | -0.67 | -440.0 | !#20 " |
| C5H5+H2O2 => C5H6+HO2 | 2.54E+15 | -1.06 | 24980.0 | !#21 " |
| C5H5+H2O => C5H6+OH | 6.44E+10 | 0.74 | 44213.0 | !#22 " |
| C5H5+H2 => C5H6+H | 1.88E+08 | 1.52 | 32030.0 | !#23 " |
| C5H5+OH => C5H6+O | 1.05E+13 | -0.30 | 30360.0 | !#24 " |
| C5H5+C2H4 => C2H3+C5H6 | 9.02E+16 | -0.90 | 32440.0 | !#25 " |
| C5H5+C4H6 => C5H6+C4H5 | 5.96E+16 | -0.95 | 32280.0 | !#26 " |
| C5H4O+H => C5H4OH | 4.03E+12 | 0.44 | 4860.0 | !#29 " |
| CO+C2H2+C2H2 => C5H4O | 7.14E-05 | 3.59 | -4360.0 | !#30 " |
| C4H4+H+M => C4H5+M | 1.48E+31 | -4.46 | -1470.0 | !#32 " |
| C4H4+HO2 => C4H5+O2 | 1.81E+09 | 0.44 | 3350.0 | !#33 " |

| | | | | |
|--|----------|-------|----------|---------|
| $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2$ | 8.90E+11 | -0.13 | 8995.0 | !#35 " |
| $\text{HCCO} + \text{H} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}$ | 4.34E+06 | 1.94 | 20422.0 | !#36 " |
| $\text{H} + \text{OH} + \text{CO} \Rightarrow \text{CH}_2 + \text{O}_2$ | 1.39E+10 | 0.39 | 57090.0 | !#38 " |
| $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CH}_2 + \text{O}_2$ | 3.87E+10 | 0.51 | 176300.0 | !#39 " |
| $\text{OH} + \text{CO} + \text{CO} \Rightarrow \text{HCCO} + \text{O}_2$ | 4.02E+04 | 1.98 | 87150.0 | !#40 " |
| $\text{OH} + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$ | 4.33E+03 | 2.76 | 17920.0 | !#58 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{H}$ | 8.79E+14 | 0.37 | 90840.0 | !#69 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | 1.17E+06 | 1.96 | -3700.0 | !#70 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{O}_2$ | 1.86E+14 | -0.48 | -300.0 | !#71 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{OH}$ | 6.95E+12 | -0.02 | 33300.0 | !#72 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{H}$ | 1.31E+12 | 0.27 | 23070.0 | !#73 " |
| $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{H}$ | 1.20E+12 | 0.0 | 15970.0 | !#74 " |
| $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 + \text{H} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{O}$ | 7.49E+17 | -1.01 | 19060.0 | !#75 " |
| $\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | 10E+13 | -0.42 | 27000.0 | !#76 " |
| $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | 4.09E+16 | -1.06 | 27910.0 | !#77 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ | 1.04E+10 | 0.63 | 13912 | !#78 " |
| $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \Rightarrow \text{CRESOLS} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ | 8.47E+10 | 0.61 | 13650 | !#79 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{H} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{O}$ | 5.59E+14 | 0.24 | 66600 | !#80 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{O}$ | 8.79E+06 | 1.98 | 58100 | !#81 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{H} + \text{OH} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{HO}_2$ | 2.72E+11 | 0.82 | 104 | !#82 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{HO}_2$ | 4.28E+03 | 2.55 | -8399 | !#83 " |
| $\text{BIBENZYL} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ | 1.38E+18 | -0.50 | 67170 | !#84 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ | 9.05E+06 | 1.49 | -7160 | !#85 " |
| $\text{BENZOL} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{OH}$ | 3.77E+18 | -0.59 | 84820 | !#86 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{HO}_2 + \text{H} \Rightarrow \text{BENZOL} + \text{O}_2$ | 1.01E+11 | 0.47 | -29540 | !#87 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H} \Rightarrow \text{BENZOL} + \text{OH}$ | 9.73E+09 | 0.69 | 1748 | !#88 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2 + \text{H} \Rightarrow \text{BENZOL} + \text{H}$ | 4.22E+09 | 0.88 | -8225 | !#89 " |
| $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{BENZOL} + \text{H}$ | 1.95E+08 | 0.98 | 16640 | !#90 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{H} \Rightarrow \text{BENZOL} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ | 2.72E+08 | 0.77 | -22210 | !#91 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H} \Rightarrow \text{BENZOL} + \text{C}_6\text{H}_5$ | 3.51E+13 | -0.28 | -3800 | !#92 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{O}_2$ | 3.39E+10 | 0.22 | 900 | !#93 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{OH}$ | 1.25E+07 | 1.64 | 31080 | !#94 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}$ | 1.67E+10 | 0.64 | 20840 | !#95 " |
| $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HCO} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}$ | 1.08E+08 | 1.19 | 17550 | !#96 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} + \text{OH} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{O}$ | 2.04E+09 | 0.59 | 17230 | !#97 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ | 2.26E+01 | 3.35 | 6437 | !#98 " |
| $\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ | 2.22E+03 | 2.93 | 23930 | !#99 " |
| $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ | 1.11E+14 | -0.52 | 28570 | !#100 " |

| | | | |
|---|----------|-------|-----------------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$ | 2.21E+09 | 0.83 | -11850 ! #101 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2 + \text{H} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$ | 9.57E+08 | 1.01 | -21820 ! #102 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3 + \text{HO}_2 + \text{H} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2$ | 2.28E+10 | 0.60 | -43140 ! #103 " |
| $\text{CRESOLS} \Rightarrow \text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 + \text{H}$ | 1.51E+15 | -0.23 | 86690 ! #104 " |
| $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H} + \text{CO} \Rightarrow \text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ | 1.55E+00 | 2.44 | 760 ! #105 " |
| $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CRESOLS} + \text{OH}$ | 6.88E+12 | 0.36 | 32550 ! #106 " |
| $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CRESOLS} + \text{H}$ | 6.03E+12 | 0.55 | 29330 ! #107 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{OH} \Rightarrow \text{CRESOLS} + \text{H}$ | 1.70E+07 | 1.51 | 7438 ! #108 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{CRESOLS} + \text{H}$ | 7.27E+05 | 1.64 | 13090 ! #109 " |
| $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CO} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ | 1.45E+06 | 2.08 | 1970 ! #110 " |
| $\text{CH}_3 + \text{H} \Rightarrow \text{CH}_4$ | 5.35E+12 | 0 | -1187 ! #111 " |
| $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{HO}_2$ | 2.43E+12 | -0.66 | 1003 ! #115 " |
| $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$ | 9.48E+14 | -0.60 | -3772 ! #117 " |
| $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$ | 7.85E+12 | 0.61 | 25860 ! #124 " |
| $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M} \Rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{M}$ | 1.27E+23 | -2.03 | 5990 ! #125 " |
| $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$ | 7.96E+12 | -0.42 | 8659 ! #129 " |

END

Appendix E 参考文献

- 1) Kee, R. J., Rupley, F. M., Miller, J. A., "Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics", Sandia Report SAND89-8009.UC-401, (1989)
- 2) Tamura, T.M. , Hochgreb.S., "Chemical Kinetic Modeling of the Oxidation of Unburned Hydrocarbons, SAE 922235 (1992)
- 3) JANAF Thermochemical Tables (1971).
- 4) Ritter, E. R., Bozzelli, W. J., "THERM: Thermodynamic Property Estimation for Gas Phase Radicals and Molecules", International Journal of Chemical Kinetics, ol.23, 767-778 (1991)