

ガソリンエンジンシステムにおける未燃炭化水素の生成・排出挙動解析

久保 修一

Formation and Emission Characteristics of Unburned Hydrocarbons During Cold Start of a Spark-Ignited Engine System

Shuichi Kubo

要 旨

低温始動時におけるガソリンエンジンシステムから排出される炭化水素の生成・排出挙動を実時間排気サンプリング手法を用いて検討した。本実験結果より、個別炭化水素の排出特性がエンジン運転条件と触媒の昇温特性によって影響されることを明らかにし、エンジンから排出される炭化水素の生成経路を推定した。

低温始動から暖機過程にエンジンから排出される炭化水素の約60%は未燃燃料成分であり、暖機の進行と共にエンジン排気中に占めるC2～C4オレフィンの割合は、急激に上昇する。

触媒における炭化水素の挙動に関しては、触媒の活性化前ではエンジン排気中のアルキルベンゼンの触媒への吸着及び脱着が起こり、活性化後ではオゾン生成能の高い炭化水素ほど浄化率が高い(C2～C4オレフィン>アルキルベンゼン>>パラフィン)。よって、触媒活性化前における触媒からの排出ガスのオゾン生成能(SR)は、C2～C4オレフィンと未燃燃料成分によって支配され、触媒活性化後では未燃燃料成分のみに支配される。

以上のことより、THC及びSRを低下させるためには、燃料性状に加えエンジン運転条件と排気浄化システムの昇温特性の最適化が重要となると考えられる。

Abstract

The emission characteristics of hydrocarbons during the cold start and the warm-up have been investigated with a timed gas sampling technique. The experimental results show that the emission characteristics of hydrocarbons are influenced by both the engine operating conditions and the heating characteristics of catalytic converters. The formation routes of engine-out hydrocarbons are estimated on the basis of the experimental results.

In the case of engine-out hydrocarbons, about 60% of them are unburned fuel components and the percentage contribution of C2-C4 olefins to the engine-out hydrocarbons increases as the warm-up proceeds.

The adsorption and desorption processes of the engine-out alkylbenzenes on the catalyst occur before the catalyst light-off. The catalyst conversion efficiencies after the catalyst light-off observed for various classes of hydrocarbons are in the order of C2-C4 olefins, alkylbenzenes and paraffins. Before the catalyst light-off, the C2-C4 olefins and unburned fuel components are dominant for the specific reactivity (SR). After the catalyst light-off, on the other hand, the unburned fuel components are dominant for the SR.

Based on these characteristics, it has been clarified that the total hydrocarbons and the SR are greatly affected by engine operating conditions, the fuel composition and the structure of a catalytic converter.

キーワード

LEV/ULEV, 燃料, ガソリンエンジン, 排気浄化システム, 低温始動, Specific reactivity, 炭化水素, C2～C4オレフィン, アルキルベンゼン, 化学反応

1. はじめに

火花点火機関等から排出される炭化水素類（含酸素炭化水素を含む）は，都市部での光化学スモッグの原因であるオゾン生成の要因の1つである。特に米国においては，マスキー法導入により自動車から排出される炭化水素量が現在までに約90%低減（4g/mile → 0.4g/mile）されたにもかかわらず，大都市部でのオゾン発生は今も問題となっている。

このため，米国では大都市部のスモッグ低減を目指して，1990年に連邦の大気浄化法（Clean Air Act）が改正（炭化水素， NO_x ，CO及び蒸発炭化水素の総排出量規制の強化）された。さらに連邦規制の他にカリフォルニア州では，総排出量規制に加えオゾン生成に対する個別炭化水素の反応性を考慮した排出炭化水素規制（LEV / ULEV Program）も導入された。また，自動車からの排出ガス組成に大きな影響を与える燃料に対しても，連邦及びカリフォルニア州において排出ガス特性を改良したReformulated Gasoline（RFG）^{1）}の導入が決定している。

このような規制強化により，自動車，石油メーカ及び各種研究機関においてガソリンエンジン車からの排出ガス低減に関する研究は精力的に行われている^{2-4）}。これらの研究の第一段階は，Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program^{5, 6）}に代表されるもので，RFGの最適性状を明確にするための各種排出ガス（炭化水素， NO_x 及びCO）生成に及ぼす燃料性状の影響を解明することにあった。この結果は，カリフォルニア州のPhase 2 RFG性状の骨格を成している。第二段階として，より一層の排出ガス低減に向けてエンジンシステムの影響を明確にする方向に進んでいる^{7-9）}。

現在のガソリンエンジン車からの排出ガス低減の大部分は触媒の働きによって達成されている。しかし，FTP（Federal Test Procedure）運転モード（LA#4モード）走行におけるテールパイプから排出される全炭化水素量の50%以上は，触媒が活性化する前の低温始動から暖機過程に排出される。このため，低温始動時に排出される炭化水素を低減させるためのエンジン側及び触媒側からのアプローチを効果的に進めるためには，低温始動時におけるエンジンから排出される炭化水素及び触媒での炭化水素の挙動を個別炭化水素の光化学反応性を考慮して明確にする必要がある。

以上のことより，本研究報告では，低温始動から暖機過程に着目し，エンジン及び排気浄化システムにおける個別炭化水素の生成・排出挙動を燃料組成を考慮して解析^{10）}した内容について述べる。

2. 低温始動実験

Fig. 1に示したエンジン及び排気浄化システムを用いて低温始動から暖機過程におけるエンジン及び排気浄化システムから排出されたガスの実時間サンプリングを行った。以下にエンジン実験及び排出ガス中の個別炭化水素の定量分析の詳細を示す。

2.1 エンジン実験手法

テストエンジンシステムとして，対米使用の2.2 liter（16valve）エンジンにClose-coupled排気浄化システムを設置（排気ポート出口下流30cmの位置）したものを使用した。排気浄化システムに使用した触媒は，約6500km走行後と同程度のエージングを行った3元触媒である。

温度測定に関しては，クロメル-アルメル（K type）熱電対を使用して，エンジン出口水温，オイルパン内部の油温，触媒入口及び出口のガス温を測定した。

テスト燃料については，燃料性状の影響を解析するために市販のレギュラーガソリン（Table 1）と2種類の単純組成燃料（100wt%イソオクタン及び92wt%イソオクタン＋8wt% α -キシレン混合）を使用した。

低温始動実験は，エンジンベンチにおいてエンジンを

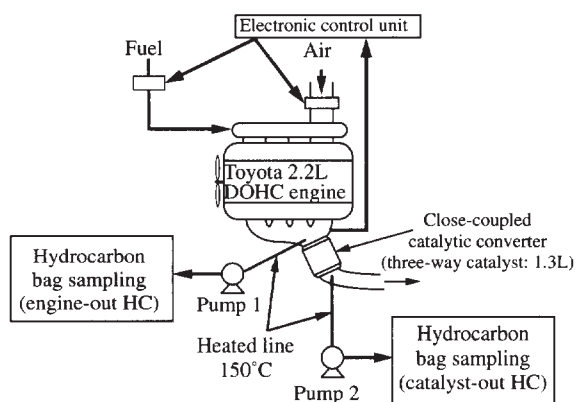


Fig. 1 Schematic diagram of experimental configuration.

動力計に直結し、実際の低温始動を模擬するために Fig. 2 に示したエンジン運転条件でエンジンを制御して行われた。また、空燃比及び点火時期は、本エンジン専用の ECU (Electronic Control Unit) によって制御された。

低温始動時の THC (Total Hydrocarbon), NO_x , CO, CO_2 の濃度変化及び空燃比の測定は、自動車排ガス分析計 (堀場製作所製 MEXA-8120) を用いて行われた。

この低温始動実験の再現性については、上記排ガス濃度変化結果より、低温始動実験結果のばらつきが $\pm 10\%$ 以内に収まることを確認した。

2.2 排出ガスのサンプリングと炭化水素分析法

エンジン及び触媒からの排出ガスは、排気浄化システム上流 45mm 位置及び排気浄化システム下流 65mm 位置よりメタルペローズポンプを介してテドラバッグ

にサンプリングされた (Fig. 1)。この時のサンプリングラインは、高沸点成分の吸着を防ぐために 150°C に加熱された。また、テドラバッグ中での水分の各種炭化水素に与える影響に関しては、本実験で対象とした個別炭化水素は全て非水溶性であるため、水分存在下での炭化水素の減衰は考慮する必要がないと判断した。次に、排出ガスのサンプリング時期及び期間については、Fig. 2 中の矢印で示した時間において 5 秒間行った。このサンプリング時間 (5 秒) に関しては、排気浄化システム前後で同一流れのガスをサンプリングするために十分な時間として決定した。

捕集した排出ガス中の個別炭化水素の定量分析は、ガスクロマトグラフ (HP 製 5890A) を用いて行われた。この時、サンプリングから分析までの時間は、バッグ内での炭化水素の安定性の検討より、6 時間後での炭化水素の減衰率が 5% 以下 (主に高沸点成分炭化水素のバッグへの吸着が原因) であったため、6 時間以内とした。

本実験では、炭素数 (C) 1 から C14 までの炭化水素を 1 台のガスクロマトグラフ装置で一斉分析するために、Table 2 に示したガスクロマトグラフィ条件で測定した。クロマトグラム上のピークの同定は、標準ガスの保持時間及びガスクロマトグラフ-質量分析装置 (GC-MS) による質量数を基にして決定された。これにより、約 200 成分の炭化水素の同定が可能となり、本システムによって検出された全炭化水素の 98% 以上が同定された。また、同定された炭化水素の濃度は、既知濃度のプロパンのピーク面積を基にして算出された。本システムの個別炭化水素の検出限界は、メタンの校正曲線より $0.05 \sim 0.5 \text{ ppmC}$ であった。

Table 1 Regular gasoline properties.

Characteristics	Test gasoline
Density 15°C (g/cm^3)	0.7240
Boiling range temperature	
T50 ($^\circ\text{C}$)	88
T90 ($^\circ\text{C}$)	153
Paraffines (wt%)	41.6
Naphthenes (wt%)	6.4
Olefins (wt%)	18.4
Aromatics (wt%)	33.6
Sulfar (ppm)	45
RVP (kg/cm^2)	0.74
RON	91

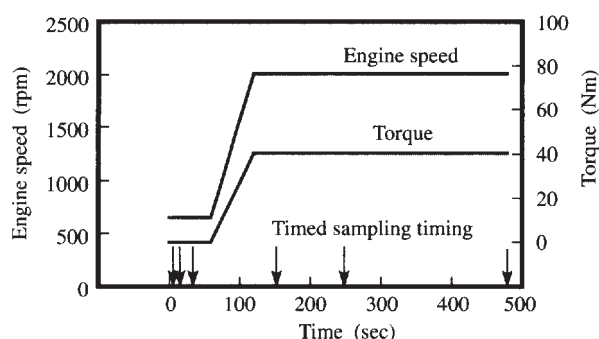


Fig. 2 Engine operating procedures and levels of timed HC sampling.

Table 2 Analytical conditions.

Column	DB-1 (0.53mm ϕ , 0.25 μm , 0.5m) + DB-1 (0.25mm ϕ , 1.0 μm , 60m)
Temperature program	-50°C (2min hold) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 20°C $\xrightarrow{4^\circ\text{C}/\text{min}}$ 100°C $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250°C (5.75min hold)
Carrier gas	He (Input pressure: 195kPa)
Split ratio	35 : 1

3. 低温始動時における未燃炭化水素の排出挙動解析

本実験に対する検討は、エンジン及び触媒からの排出ガス中の個別炭化水素の定量分析結果を基にして得られるオゾン生成能¹¹⁾に着目して行われた。この排出ガスのオゾン生成能は、Specific Reactivity (SR)として以下の式で表される。

$$SR = [\Sigma(NMOGi)(MIRi)] / \Sigma(NMOGi)$$

NMOGi; i成分の非メタン有機ガス濃度 (g/ml)

MIR (Maximum Incremental Reactivity) i;

i成分の炭化水素のオゾン生成能力係数¹²⁾
(gO₃/gNMOG)

これは、車両から排出された炭化水素 (単位質量当たり) から生成するオゾン量を算出したものであり、オゾン生成の観点から見た排気の質を表す。

また、今回の解析の特徴として、未燃燃料成分と燃料分解成分のオゾン生成に与える影響を明確にするために、定量分析された個別炭化水素を5つのグループに分類して検討した。これらのグループは、(1)メタン、(2)アセチレン、(3)C2～C4オレフィン、(4)未燃燃料成分のアルキルベンゼン及び(5)アルキルベンゼン以外の未燃燃料成分とした。上記(1)から(3)までは、燃料成分中に存在しない燃料分解成分であり、(4)及び(5)は、未燃燃料成分である。ここで示したC2～C4オレフィンは、燃料中に含まれないエチレン、プロピレン、プロパジエン、1-ブテン、1,3-ブタジエン、1-ブテン-3-イン、1-ブチン、1,3-ブタジン及び1,2-ブタジンの9成分である。

以下の3.1及び3.2項では、レギュラーガソリンを用いた実験結果を基にして解析を行った。

3.1 エンジンからの炭化水素排出挙動

低温始動時のエンジン排出炭化水素に関する結果及び考察については、排気浄化システム上流からの排出ガスのサンプリング結果を基にして行った。

Fig. 3にエンジン始動から暖機過程における空燃比及びエンジン排出全炭化水素 (THC: Total Hydrocarbon) 濃度変化を示す。

エンジン始動から暖機が進行するに従って空燃比は燃料過剰から理論混合比へと急激に上昇し、エンジン排出THC濃度はエンジン始動と同時に急激に立ち上がり、その後空燃比上昇と共に低下し一定値 (3000

ppmC) に安定することがわかる。このような低温始動時における空燃比およびエンジン排出THC濃度の変化挙動については、燃焼の安定化及び車両運動性能確保のために過濃混合気での燃焼及び点火時期の進角を行っているためであることは広く知られている。

次に、低温始動時におけるエンジンから排出される炭化水素の排出挙動及びこれらの炭化水素のオゾン反応性の詳細を理解するために、Fig. 3に示したエンジン排出THC濃度変化に対応した個別炭化水素の排出割合変化を調べた。

低温始動から暖機過程におけるグループ化した炭化水素のエンジン排出THCに占める割合変化をFig. 4に示す。これより、Knepperら¹³⁾が報告したようにエンジン排出炭化水素の約60%は、未燃燃料成分であることがわかる。各種炭化水素の排出挙動に着目すると、燃料分解成分については、エンジン始動直後に大量に排出されたメタン及びアセチレンの割合はエンジン始動から時間と共に急激に低下するが、C2～C4オレフィンの割合は増加する。また未燃燃料成分に関しては、アルキルベンゼンは増加の傾向にあるが、その他の成分 (特に燃料中の多く含まれるパラフィン) は、ほぼ同じ割合である。

この結果より、低温始動初期における大量のメタン及びアセチレンは、Kaiserら¹⁴⁾がプロパンを燃料とした平面火炎バーナ実験において燃料過剰条件下では火炎後方で大量のメタン及びアセチレンが残存するこ

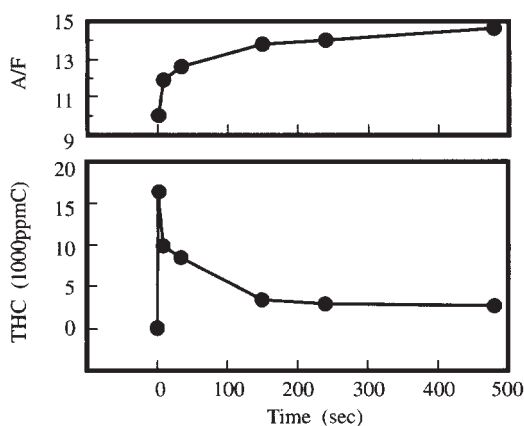


Fig. 3 Variation in air/fuel ratio and total hydrocarbon concentration in engine-out emissions during warm-up.

とを報告していることより、低温始動時の燃料過剰条件 (Fig. 3) が原因で燃焼過程に生成しエンジンから排出されたと考えられる。このため、暖機の進行により空燃比が理論混合比に近づくに従い上記の現象の寄与は低下するため、メタン及びアセチレンの生成割合が低下していくことも説明することができる。これに対して、C2～C4オレフィン割合の増加に関しては、メタン及びアセチレンと生成経路が異なり、燃焼過程に主にエンジン筒内クレビスに溜め込まれた燃料成分が膨張-排気行程期間中に高温の既燃ガス領域に取り込まれエンジン筒内及び排気ポート部において部分酸化及び熱分解により生成したと考えられる。

次に、アルキルベンゼンの排気中に占める割合の増加挙動に関しては、Kaiserら⁸⁾が報告したように高沸点 (110°C以上) のアルキルベンゼンは、エンジン始動直後では吸気ポート及びエンジン筒内に液状で残存し、その後暖機の進行と共に徐々に気化してエンジンから排出された結果であると考えられる。また、エンジン始動から150秒以降では上記のような液状燃料成分の影響は低下し、これに変わって燃焼期間中にクレビス及びエンジンオイルフィルム等に溜め込まれたアルキルベンゼンの大部分が分解せずにエンジンから排出されるため、エンジンの暖機が進行してもアルキルベンゼンの排出割合は急激には低下しないと考えられる。

以上の低温始動時におけるエンジンからの炭化水素の排出挙動の結果を基にして、このエンジンから排出される炭化水素のオゾン生成能 (SR) の変化を特にオゾン生成能の高いC2～C4オレフィンとアルキルベンゼンに着目して検討した。

Fig. 5に低温始動から暖機過程におけるエンジン排出ガスのSRの変化を示す。エンジン始動直後ではエンジン排出THC濃度レベルは非常に高く、暖機が進行するに従って、このTHCレベルは急激に低下する (Fig. 3) が、エンジン排出ガスのSR値はエンジン排出THC濃度の変化傾向とは異なり、暖機の進行と共に増加する傾向にある。

このSR値の変化は、Fig. 4のエンジン排出炭化水素の組成変化によって説明することができる。これは、エンジン始動直後では燃焼期間中に大量に生成するオゾン生成能の低いメタン及びアセチレンによってSR値は低く抑えられている。しかし、暖機の進行と共に

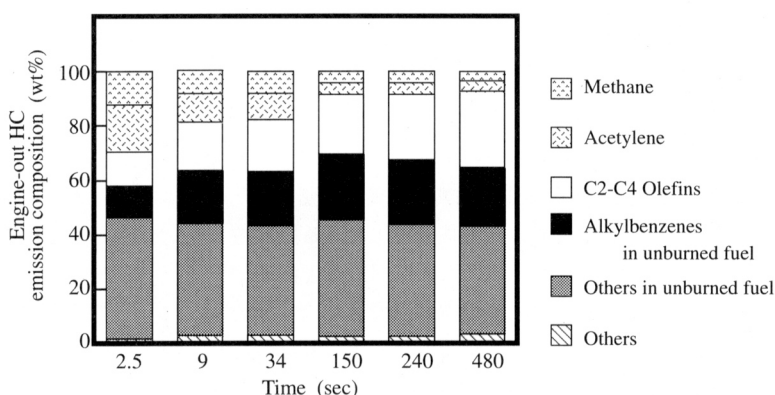


Fig. 4 Variation in engine-out hydrocarbon composition during warm-up.

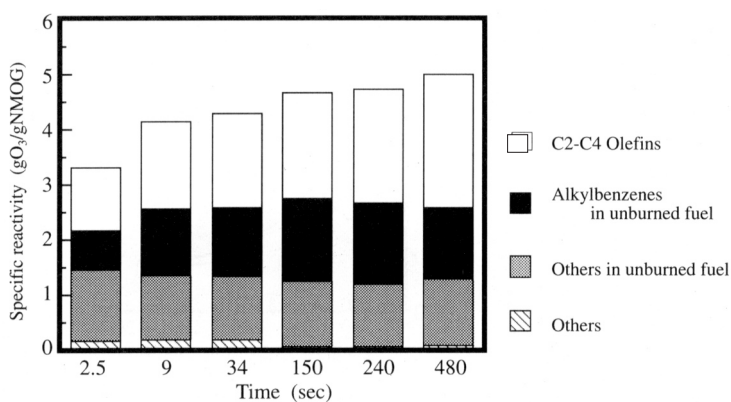


Fig. 5 Variation in specific reactivity of engine-out hydrocarbons during warm-up.

空燃比が理論混合比に近づくため、燃焼期間中におけるメタン及びアセチレンの生成が抑制され、またエンジン筒内及び排気ポート部でのガス温度の上昇により、エンジンから排出されるオゾン生成能の高いC2～C4オレフィンの割合が増加（12.3wt%→28.0wt%）するため、SR値も増加する。

低温始動から暖機過程でのSRに寄与するエンジン排出炭化水素は、未燃燃料成分（特にオゾン生成能の高いアルキルベンゼン）と燃料分解成分であるC2～C4オレフィンである。また、これらの寄与は、エンジン運転条件によって異なる。例えば、低温始動時の空燃比を理論混合比で行うと、低温始動時でのメタン及びアセチレンの生成が抑制され、C2～C4オレフィンの割合が大きく増加する⁸⁾。また、未燃燃料成分の寄与は、エンジン筒内及び排気ポート部ガス温度の急激な上昇のため低温始動直後に増加し、その後急激に低下する⁸⁾。このように、始動時のエンジン運転条件によってエンジン排出炭化水素の組成が大きく変化し、SRに主に寄与する炭化水素成分も大きく変化する。

3.2 触媒内における炭化水素の吸着・脱着挙動

本研究では、低温始動から暖機過程における触媒内での炭化水素の挙動を解析するために、触媒の活性化（Catalyst light-off）前後の2つの触媒温度領域に分離して検討した。Fig. 6にエンジン始動から暖機過程の触媒温度及びエンジン排出THCに対する触媒での浄化率変化を示す。ここで示した触媒温度は、触媒前後の平均ガス温度で示してある。触媒活性化前の解析は、エンジン始動から34秒までを対象とし、触媒活性化後については、エンジン始動後150秒以降を対象とした。また、ここで特に着目した炭化水素としては、エンジン排出ガスのSRに強い影響を及ぼしている燃料分解成分であるC2～C4オレフィンと未燃燃料成分であるアル

キルベンゼンとした。

Fig. 7(a), (b)に触媒活性化前における触媒温度変化とC2～C4オレフィン及びアルキルベンゼンの浄化率変化を示す。ここで触媒活性化前での浄化率は、触媒への炭化水素の吸着割合と触媒からの吸着した炭化水素の脱着割合を示す。これより、炭化水素の種類により触媒への吸着特性が全く異なっていることがわかる。すなわち、エンジン排出C2～C4オレフィンは、触媒にほとんど吸着せずに触媒を通過するが、エンジン始動時に排出されたアルキルベンゼンのほとんど全て

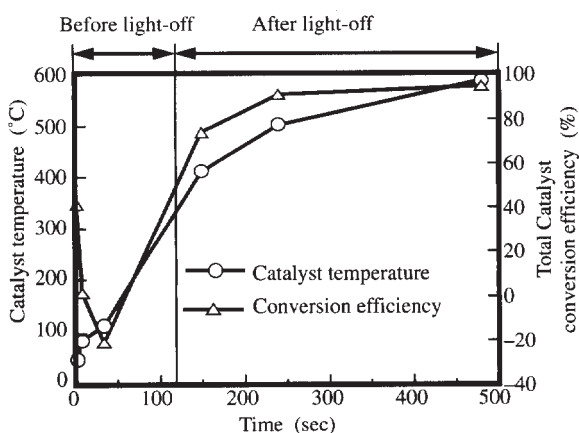


Fig. 6 Variation in catalyst temperature and total catalyst conversion efficiency during warm-up.

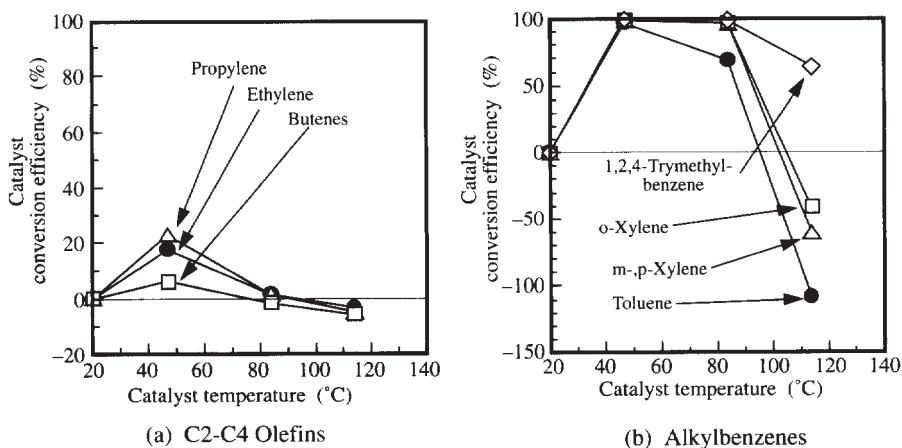


Fig. 7 Catalyst Conversion efficiencies of hydrocarbons as a function of temperature before catalyst light-off.

は触媒上に吸着し触媒温度上昇と共に触媒から脱着することがわかる。

この炭化水素の触媒への吸着挙動を説明するために、エンジン始動直後の触媒温度50℃での各種炭化水素の沸点と見掛け上の浄化率との関係を図8に示す。触媒温度より低い沸点を持つ炭化水素は触媒上にほとんど吸着せず、触媒温度より高い沸点を持つ炭化水素はほとんど全て吸着する。ここで、C2～C4オレフィン は前者に属し、アルキルベンゼンは後者に属する。

以上のことより、エンジン始動直後の触媒温度はエンジン排出ガス温度より十分低いため、エンジン排出ガス中の高沸点成分（特にアルキルベンゼン）は、触媒通過時においてガス温度の急激な低下により、触媒上に吸着すると考えられる。また、暖機の進行と共に

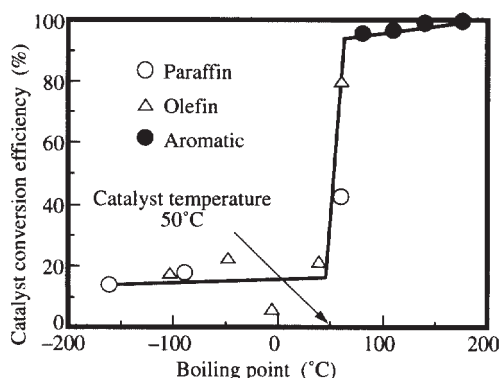


Fig. 8 Relationship between boiling points and catalyst conversion efficiencies at catalyst temperature of 50°C.

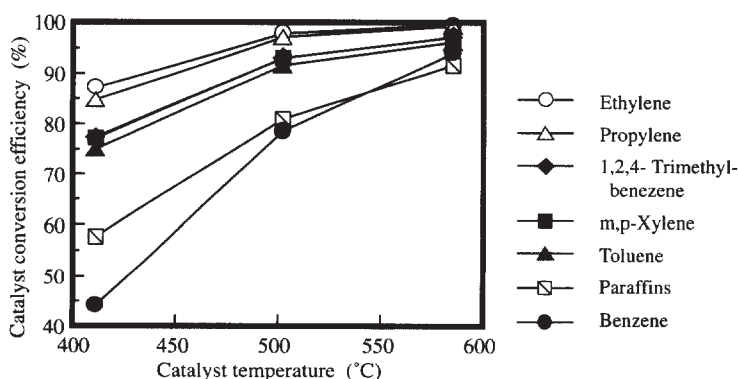


Fig. 9 Catalyst conversion efficiencies for various hydrocarbons as a function of temperature after catalyst light-off.

に触媒温度の上昇によって、触媒上に吸着していた高沸点炭化水素は、触媒温度が炭化水素の沸点に達した時触媒から脱着すると考えられる。これらのことより、低温始動から触媒が活性化するまでにおけるテールパイプ排出炭化水素の組成変化は、触媒上での炭化水素の吸着挙動により、エンジン排出炭化水素の組成変化とは異なることがわかる。

次に、触媒活性化温度領域における触媒温度変化と各種炭化水素の浄化率変化を図9に示す。この触媒活性化温度領域（特に触媒温度の低い領域）では、オゾン生成能の高いC2～C4オレフィン及びアルキルベンゼンは、オゾン生成能の低いパラフィン及びベンゼンに比べ浄化され易いことがわかる。これより、オゾン生成能の高い炭化水素に対する触媒活性化温度はパラフィン及びベンゼンに比べ低いことがわかる。

以上に示した触媒での炭化水素の挙動を基にして、エンジン始動から暖機過程での触媒から排出されるTHC濃度及びSRの変化を検討する。

Fig. 10にエンジン始動から暖機過程における触媒前後でのTHC濃度の変化を示す。触媒出口でのTHC濃度変化は、触媒へのエンジン排出炭化水素の吸着（エンジン始動から9秒間）及び吸着した炭化水素の脱着（エンジン始動後9秒から約50秒まで）により、エンジン排出THC濃度変化とは異なる。

次に、触媒の活性化前後における触媒からの排出ガスのSR変化を図11に示す。エンジン始動直後では未燃燃料成分中の高沸点成分（特にアルキルベンゼン）が触媒に吸着するため、SR値に主に寄与する炭化水素は、低沸点成分のC2～C4オレフィン（SR値の約52%を占める）である。

その後、暖機の進行と共に触媒上に吸着していたオゾン生成能の高いアルキルベンゼンの脱着とエンジン排気中のC2～C4オレフィン割合の増加により、触媒の活性化温度付近までSR値は増加する。触媒活性化後、オゾン生成能の高い炭化水素は、触媒において容易に浄化されるためSR値は低下し、エンジン始動から480秒後ではSR値の約80%が未燃燃料成分からの寄与へと変化する。

すなわち、エンジン始動直後では触媒からの排出ガスのSR値は、C2～C4オレフィン及び未燃燃料成分によって支配され、触媒活性化後では未燃燃料成分のみによって支配される。したがって、エンジン始動直後のTHC濃度レベル及びSR値の両方を低下させるためには、触媒の活性化温度の低下または活性化温度への到達時間の短縮は重要な要因である。この触媒の動作条件を制御するためには、エンジン側での制御（エンジン運転条件、燃料噴射条件またはバルブタイミング等）と排気浄化システムの昇温特性の最適化が重要となると考えられる。

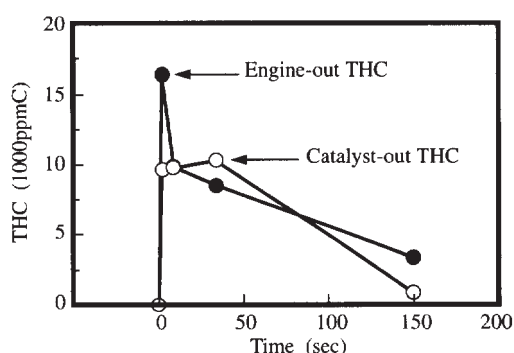


Fig. 10 Variation in total hydrocarbon concentration in engine-out and catalyst-out during warm-up.

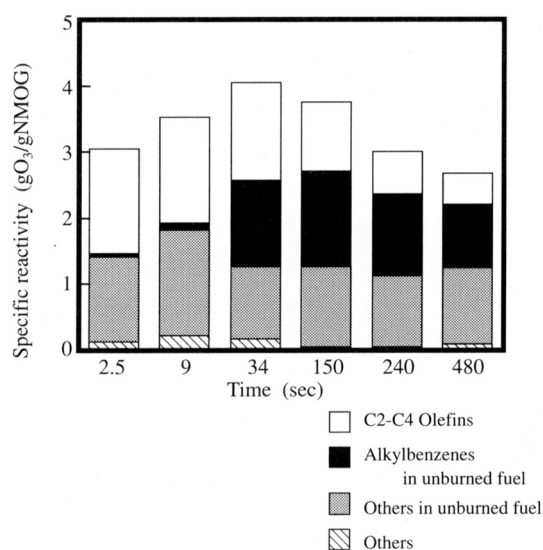


Fig. 11 Variation in specific reactivity of catalyst-out hydrocarbons during warm-up.

4. 排気炭化水素の生成経路の検討

3.1で示した低温始動時におけるエンジンから排出される炭化水素の組成変化結果を基にして、エンジン排出炭化水素の生成経路を推定する。

一般的にエンジンから排出される炭化水素の主要発生要因として、燃焼期間中にエンジン筒内クレビス、エンジンオイル層及びデポジットに溜め込まれた燃料成分と吸気ポート及び筒内に液体状態で存在した燃料成分（燃料成分液膜流）が挙げられる¹⁵⁾。しかし、（一般的に）低温始動時では燃料過剰条件下での運転であるため、これらの発生要因に加え燃焼期間中における炭化水素の形成も重要となる。

まず始めに低温始動直後に着目すると、燃料過剰条件下であるため、3.1項で示したように大量のメタン及びアセチレンが形成される。このメタン及びアセチレンの生成に寄与する燃料成分を明確にするために、レギュラーガソリン及び単純組成燃料を用いて低温始動実験を行った結果を基にして、燃料中の非芳香族炭化水素（芳香族を除く全ての燃料成分）含有率とエンジン始動から9秒後におけるメタン及びアセチレン濃度との関係をFig. 12に示す。メタン及びアセチレン濃度は、燃料中の非芳香族炭化水素含有率に比例して増加

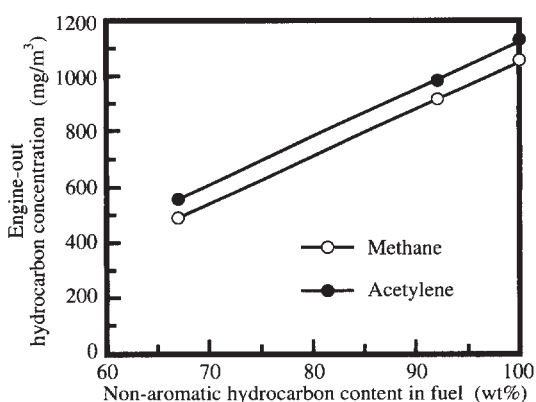


Fig. 12 Relationship between non-aromatic hydrocarbon contents in fuel and engine-out hydrocarbon (methane and acetylene) concentrations at 9 sec after cold start.

することがわかる。したがって、燃料過剰条件下での燃焼期間中に生成するメタン及びアセチレンは、主に燃料成分中の非芳香族炭化水素（パラフィン、炭素数4以上のオレフィン及びナフテン）の熱分解によって生成すると考えられる。この現象を反応面から考えると、非芳香族炭化水素は、芳香族炭化水素に比べ燃焼反応過程で容易にアルキルラジカルを形成し、その後のアルキルラジカルの熱分解（ β -scission反応）、脱水素及びH atom donorからの水素引き抜き反応によってメタン及びアセチレンを形成するためである。

次に、低温始動直後にエンジンから排出される未燃燃料成分に関しては、エンジン始動直後では3.1項で示したように壁温低下による吸気ポート及びエンジン筒内壁に液状で残存した燃料成分が、排気行程中にエンジンから排出されることが主要因であると考えられる。この液状燃料成分の排出は燃料成分の沸点に依存し、エンジン筒内壁温の上昇と共に沸点の低い炭化水素から順にエンジンから排出される。

以上のことより、燃料過剰条件下での低温始動直後におけるエンジン排出炭化水素は、主に燃焼過程中に燃料成分の非芳香族炭化水素の熱分解によって形成されるメタン及びアセチレンと吸気ポートやエンジン筒内に付着した液状燃料成分であると推定することができる。

次に、暖機過程に着目すると、空燃比が理論混合比に近づくに従って、エンジン排出炭化水素の主要発生源は、低温始動直後の現象とは異なり、燃焼期間中にエンジン筒内クレビス及びエンジンオイル層等に溜め込まれた燃料成分の排出へと変化すると考えられる。

この燃焼期間中にエンジン筒内クレビス及びエンジンオイル層等に溜め込まれた燃料成分は、膨張-排気行程において高温の既燃ガスと混合しエンジンから排出されるため、部分的に燃料成分の酸化反応が進行すると考えられる。

そこで、この膨張-排気行程における燃料成分の反応過程を推測するために、燃料成

分中の非芳香族炭化水素含有率とエンジン排気中のC2～C4オレフィンの割合との関係及び燃料成分中のアルキルベンゼン含有率とエンジン排気中のアルキルベンゼンの割合との関係をそれぞれFig. 13とFig. 14に示す。Fig. 13より、エンジンの暖機が進行するにしたがって、燃料成分中の非芳香族炭化水素含有率とエンジン排気中のC2～C4オレフィンの割合との相関が強くなるのがわかる。

燃料成分中の非芳香族炭化水素は、低温始動直後

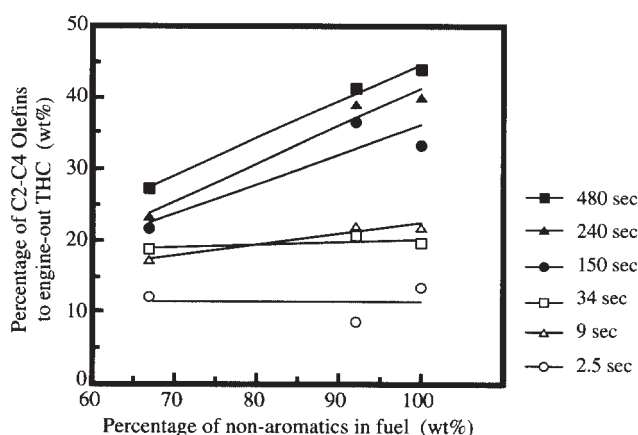


Fig. 13 Relationship between percentage of non-aromatics in fuel and percentage of C2-C4 olefins to engine-out THC during warm-up.

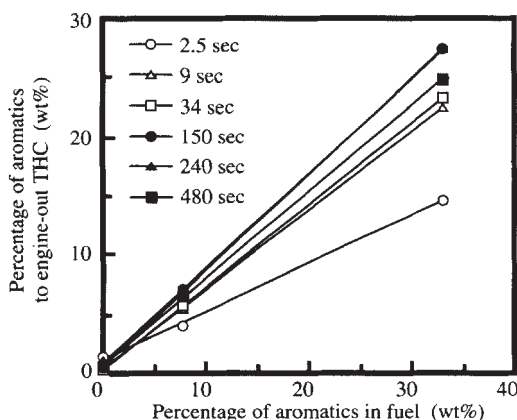
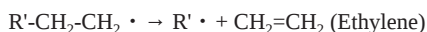


Fig. 14 Relationship between percentage of aromatics in fuel and percentage of aromatics to engine-out THC during warm-up.

では上記に示したように主にメタン及びアセチレン生成に寄与するためC2～C4オレフィンとの相関がなく、その後時間と共に空燃比が理論混合比に近づきエンジン筒内及び排気系の温度が上昇することによって、クレビス等に溜め込まれた燃料成分中の非芳香族炭化水素が、膨張-排気行程中に以下に示した反応過程（ β -scission反応）でエンジン筒内及び排気ポート部でC2～C4オレフィンを形成するようになるためと考えられる。



RH：非芳香族炭化水素

これに対して、Fig. 14では低温始動直後から燃料成分中のアルキルベンゼン含有率とエンジン排気中のアルキルベンゼンの割合との相関は強く現れている。したがって、エンジンから排出されるアルキルベンゼンの大部分は、低温始動から暖機過程にかけて未燃燃料成分であることがわかる。この暖機過程中のアルキルベンゼンと非芳香族炭化水素との挙動の違いは、これらの炭化水素の反応性及びエンジンオイル層への溶解性の違い^{16, 17)}により説明することができる。

非芳香族炭化水素は、アルキルベンゼンに比べ熱分解及びOHラジカルとの反応が比較的低温領域でも進行するC-C結合及びC-H結合を持っている。これに対しアルキルベンゼンは、反応性の低いベンゼン環を有するため、上記の反応は主に側鎖のアルキル基のみでしか進行しない。また、アルキルベンゼンは、エンジンオイル層への溶解性が非芳香族炭化水素に比べ非常に高い¹⁷⁾。これにより、オイル層に溶解したアルキルベンゼンの筒内への放出速度がクレビスからの放出速度に比べ遅いため、筒内放出時の筒内温度は低下し、筒内放出後のアルキルベンゼンの反応時間も短くなる。したがって、燃料成分中のアルキルベンゼンは、暖機過程であってもエンジンから主に未燃成分（アルキルベンゼンの一部分は側鎖部分の反応により、低分子量芳香族炭化水素を生成しエンジンから排出される）として排出されることがわかる。

以上のことより、暖機過程におけるエンジン排出炭化水素は、主にクレビスやオイル層等に溜め込まれた混合気の未燃燃料成分（特にアルキルベンゼン）及び非芳香族炭化水素の分解成分（C2～C4オレフィン）であると推定することができる。

5. まとめ

ガソリンエンジンシステムの低温始動から暖機過程に着目し、エンジン及び排気浄化システムにおける個別炭化水素の生成・排出挙動の解析を行い、以下のことを明らかにした。

－エンジンからの炭化水素排出挙動－

- (1)エンジンから排出される炭化水素の約60%は未燃燃料成分である。（低温始動時ではエンジン筒内における燃料の液膜が未燃燃料成分排出の主要因である。）
- (2)未燃燃料成分は、エンジン筒内の壁温上昇と共に低沸点炭化水素から順に排出され、高沸点成分でオゾン生成能の高いアルキルベンゼンは時間遅れをもって排出される。
- (3)低温始動時に大量に排出されるメタン及びアセチレンは、燃料過剰条件下において主に燃焼期間中に燃料成分中の非芳香族炭化水素の熱分解によって生成すると推定される。
- (4)オゾン生成能の高いC2～C4オレフィンのエンジン排気中に占める割合は、エンジンの暖機の進行と共に増加する。
- (5)C2～C4オレフィンは、主に燃焼期間中にクレビス等に溜め込まれた燃料成分中の非芳香族炭化水素が膨張-排気行程において既燃ガスと混合し熱分解及び部分酸化することによって生成すると推定される。
- (6)低温始動時におけるエンジン排出ガスのSRは、暖機の進行と共にTHC濃度の急激な低下傾向とは逆に増加する。このSRの増加傾向は、エンジン排気中のC2～C4オレフィンの割合の増加によって引き起こされる。

－触媒における炭化水素の排出挙動－

- (1)触媒の活性化温度以下では、触媒上においてエンジンから排出された炭化水素の吸着及び脱着が起こる。
- (2)触媒における吸着・脱着挙動は、主に高沸点成分であるアルキルベンゼンにおいて起こる。
- (3)触媒での炭化水素の浄化率は、オゾン生成能の高い炭化水素ほど高い（C2～C4オレフィン>アルキルベンゼン>>パラフィン）。
- (4)触媒から排出されるガスのSRは、上記(1)、(2)及

び(3)により触媒の活性化温度前において最大値を示す。

以上のことより、低温始動時におけるTHC濃度レベル及びSR値の両方を低下させるためには、触媒の活性化温度低下及び活性化温度への到達時間の短縮は非常に重要である。これを実現するためには、燃料性状に加えエンジン側での制御（エンジン運転条件、燃料噴射条件又はバルブタイミング等）と排気浄化システムの昇温特性の最適化が重要となると考えられる。

参考文献

- 1) Sawyer, R. F. : "Reformulated Gasoline for Automotive Emissions Reduction", 24th Symp. (Int.) Combust., (1992) 1423
- 2) Kaiser, E. W., et al. : "Effect of Fuel Structure on Emissions from a Spark-Ignited Engine", Env. Sci. Technol., 25 (1991) 2005
- 3) Shore, P. R., et al. : "Speciated Hydrocarbon Emissions from Aromatic, Olefinic, and Paraffinic Model Fuels", SAE Tech Pap. Ser., No. 930373, (1993)
- 4) den Otter, G. J., et al. : "Effect of Gasoline Reformulation on Exhaust Emissions in Current European Vehicles", SAE Tech Pap. Ser., No. 930372, (1993)
- 5) Hochhauser, A. M., et al. : "The Effect of Aromatics, MTBE, Olefins, and T90 on Mass Exhaust Emissions from Current and Older Vehicles - The Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program", SAE Tech Pap. Ser., No. 912322, (1991)
- 6) Benson, J. D., et al. : "Effects of Gasoline Sulfur Level on Mass Exhaust Emissions - The Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program", SAE Tech Pap. Ser., No. 912323, (1991)
- 7) Yamazaki, S. et al. : "Effects of the Gasoline Composition and Emission Control Systems on Exhaust HC Emissions", SAE Tech Pap. Ser., No. 922182, (1992)
- 8) Kaiser, E. W., et al. : "Time-Resolved Measurement of Speciated Hydrocarbon Emissions During Cold Start of a Spark-Ignited Engine", SAE Tech Pap. Ser., No. 940963, (1994)
- 9) Nitschke, R. G. : "Reactivity of SI Engine Exhaust Under Steady-State and Simulated Cold-Start Operating Conditions", SAE Tech Pap. Ser., No. 932704, (1993)
- 10) Kubo, S. et al. : "Speciated Hydrocarbon Emissions of SI Engine During Cold Start and Warm-up", SAE Tech Pap. Ser., No. 932706, (1993)
- 11) CARB Mail-out #92-23
- 12) Lowi, A. and Carter, W. P. L. : "A Method for Evaluating the Atmospheric Ozone Impact of Actual Vehicle Emissions", SAE Tech Pap. Ser., No. 900710, (1990)
- 13) Knepper, J. C., et al. : "Fuel Effects in Auto/Oil High Emitting Vehicles", SAE Tech Pap. Ser., No. 930137, (1993)
- 14) Kaiser, E. W., et al. : "Effect of Fuel-Air Equivalence Ratio and Temperature on the Structure of Laminar Propane-Air Flames", Combust. Sci. Technol., 33(1983), 123
- 15) Cheng, W. K., et al. : "An Overview of Hydrocarbon Emissions Mechanisms in Spark-Ignition Engines", SAE Tech Pap. Ser., No. 932708, (1993)
- 16) Kaiser, E. W., et al. : "The Effect of Oil Layers on the Hydrocarbon Emissions Generated During Closed Vessel Combustion", 18th Symp. (Int.) Combust., (1981), 1881
- 17) Gatellier, B., et al. : "Hydrocarbon Emissions of SI Engines as Influenced by Fuel Absorption-Desorption in Oil Films", SAE Tech Pap. Ser., No. 920095, (1992)

著者紹介



久保修一 Shuichi Kubo
 生年：1963年。
 所属：反応制御研究室。
 分野：炭化水素の燃焼化学および赤外レーザー分光法による反応解析。
 学会等：日本分光学会会員。