

含水アルコール燃料の平衡燃焼ガス組成と断熱火炎温度

(第1報 計算方法と計算精度の検討)

矢野 利明

(1985年10月15日 受理)

The Equilibrium Flame Gas Compositions and Adiabatic Flame Temperature of Hydrated Alcohol Fuels

(Part 1 The Method of the Calculation and the Accuracy
of the Calculated Results)

Toshiaki YANO

1. ま え が き

石油ショック以来, わが国のエネルギー供給源は多様化する傾向にある。このような状況の下で, メタノールあるいはエタノールなどの低級アルコール類が代替燃料の候補として注目されている。アルコール燃料の内燃機関への適合性についてはすでに多くの研究が行われており, 明るい見通しが得られつつある^{1)~6)}。また, 発電用燃料として利用する際の技術的な検討も加えられている^{7)~9)}。

一方, アルコール燃料の実用化にあたっては, コストの面から, 現在使用されているような精製された純度の高いアルコールではなく, 粗アルコールと呼ばれる精製前の水分などの不純物を含むアルコールになると予想される。これはアルコールの製造コストが, 精製して水分を完全に除去しようとする, 極めて高くなるからである。このため, 今後アルコールを実際に利用しようとする, 燃料中に含まれる水分量の許容限界が問題となってくる。

アルコール燃料の燃焼に関する基礎資料については, これまで純アルコールに対して, 燃焼速度^{10)~12)}, 燃焼ガス組成¹³⁾, 断熱火炎温度¹³⁾, 点火エネルギー¹⁴⁾, 消炎距離¹⁵⁾などに関する資料が得られているが, 含水アルコールのそれらについてはほとんど報告されていない。

本論文では, 含水アルコールの燃焼特性を明らかにするため, 燃焼ガスの平衡組成と断熱火炎温度をパーソナルコンピュータ (以下パソコン) を用いて化学平衡計算法により求めた。従来, 化学平衡計算はその計算過程が煩雑なため, プログラムが大きくなり大型計算機の助けを借りなければならなかった。最近になって高速でしかも記憶容量の大きいパソコンが安価に手に入れることができるようになったことから, これらの計算をマイコンで行うことを試みた。

本計算では, Harker¹⁶⁾によって考案された炭化水素燃料を空气中で燃焼させる場合に利用できる方法を含水アルコール燃料に適用できるようにするとともに, 計算方法および計算プログラムの簡

単化を行って市販のパソコンでも計算できるように改良した。本報では、計算方法の手順と完成した計算プログラムにより得られた計算結果の精度について検討を行った。なお、本論文の目的とする含水アルコールの燃焼特性、すなわち、アルコール中に含まれる水分の量が断熱火炎温度や平衡ガス濃度におよぼす影響については次報にて詳細に検討する。

2. 記 号

$a = \text{CO}$ の分圧 ($=P_{\text{CO}}$)	$M_a = \text{空気の平均分子量}$ [28.94]
$b = \text{CO}_2$ の分圧 ($=P_{\text{CO}_2}$)	$M_f = \text{燃料の分子量}$
$c = \text{O}_2$ の分圧 ($=P_{\text{O}_2}$)	$M_w = \text{水の分子量}$
$d = \text{H}_2$ の分圧 ($=P_{\text{H}_2}$)	$K_i = i$ 成分の生成平衡定数
$e = \text{H}_2\text{O}$ の分圧 ($=P_{\text{H}_2\text{O}}$)	$P = \text{全圧}$
$f = \text{OH}$ の分圧 ($=P_{\text{OH}}$)	$P_i = i$ 成分の分圧
$g = \text{H}$ の分圧 ($=P_{\text{H}}$)	$P_s = \text{水蒸気の飽和圧力}$ [mmHg]
$h = \text{O}$ の分圧 ($=P_{\text{O}}$)	$T_a = \text{断熱火炎温度}$ [K]
$i = \text{NO}$ の分圧 ($=P_{\text{NO}}$)	$T_b = \text{燃焼ガス温度}$ [K]
$j = \text{N}_2$ の分圧 ($=P_{\text{N}_2}$)	$T_u = \text{未燃混合気の温度}$ [K]
$k = N_c/N_h$	$x = \text{燃料 1 分子中の炭素の原子数}$
$l = N_o/N_h$	$y = \text{燃料 1 分子中の水素の原子数}$
$m = N_n/N_h$	$z = \text{燃料 1 分子中の酸素の原子数}$
$N_c = \text{未燃混合気中の炭素の原子数}$	$X_i = i$ 成分の化学種
$N_h = \text{未燃混合気中の水素の原子数}$	$\xi = \text{燃料 1 モル中に含まれる水のモル数}$
$N_o = \text{未燃混合気中の酸素の原子数}$	$\sigma = \text{空気 1 モル中に含まれる水のモル数}$
$N_n = \text{未燃混合気中の窒素の原子数}$	$\phi = \text{当量比}$
$C_{p,i} = i$ 成分の比熱 [cal/mol·K]	$\chi = \text{燃料中に含まれる水の質量割合}$
$h_i = i$ 成分のモルエンタルピ [cal/mol]	$\rho = \text{空気の相対湿度}$
$H_b = \text{燃焼ガスのエンタルピ}$ [cal/mol]	$\phi = \text{空気の絶対湿度}$
$H_u = \text{未燃混合気のエンタルピ}$ [cal/mol]	

3. 計 算 方 法

3.1. 化学種の決定

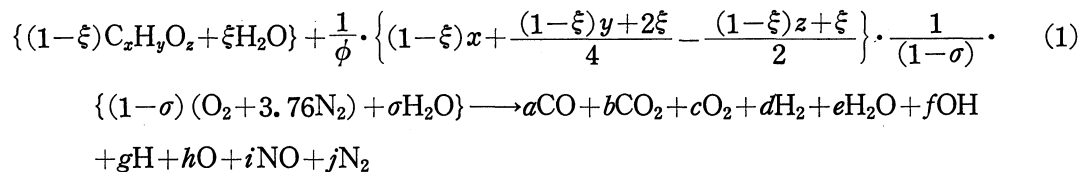
計算の手順で最初に行うことは、化学平衡時に存在する化学種を仮定することである。この選定は反応系の組成をどれくらい詳しく表わすかにより異なってくる。厳密に言えば、平衡にある燃焼ガス成分は系に存在する元素から生成されるあらゆる化学種を含む。採用する成分数は研究者によって異なるが、一般に6~12個程度^{16)~19)}となっている。なお、38個²⁰⁾あるいは39個¹³⁾の化学種を組

み入れて計算した例もある。しかし、実際に数値計算するにあたっては、方程式が非線形となることから試行錯誤法で解くため、系の平衡組成に影響力の少ない微小濃度の化学種を採用すると、収束条件が厳しくなり、計算時間がながくなる割に精度はあがらない。また、化学種の数が増えると、それに伴う熱力学的データ数が増し、記憶容量の小さい計算機では解くことができなくなる。

本論文では、アルコール燃料を対象としていることから、燃料中にはイオウやその他の不純物は含まれておらず、また、燃焼ガス温度は 3000K 以上になることはないと予想されることから、CO, CO₂, O₂, H₂, H₂O, OH, H, O, NO, N₂ の10種類の化学種を選定した。なお、燃焼ガス中にはアルコール燃焼特有の CH₂O, CHO などの中間生成物や HO₂, H₂O₂ などの化学種も含まれることが予想される。しかしながら、現在、これらの化学種に対する信頼できるエンタルピ値や生成平衡定数が得られていないため、本計算にはこれらの化学種は採用しなかった。

3.2. 平衡燃焼ガス組成の計算

燃料および空気中に水分が含まれる場合の含酸素燃料 (C_xH_yO_z) の反応式はつぎのように書くことができる。



ここで、 x, y, z は燃料の種類によって定まり、 ξ, σ, ϕ は混合気の初期条件より求めることができる。未知数は $a \sim j$ の10個である。これらの未知数は原子数保存則、全圧と分圧の関係、それに平衡定数と分圧の式を連立させて、試行錯誤法で求められる。

燃焼ガス温度 T_b が与えられた場合の平衡燃焼ガス組成の求め方は文献 (21), (22) に示されたほぼ同じ計算手順に従って行った。なお、本論文では、燃料および空気中に水分が含まれる場合を想定しているため、未燃混合気中の原子数の比、 k, l, m をつぎのように修正して計算を行った。

$$k = (1-\xi)x/\eta \quad (2)$$

$$l = \left\{ (1-\xi)z + \xi + \frac{\zeta}{\phi} \cdot \frac{2-\sigma}{1-\sigma} \right\} / \eta \quad (3)$$

$$m = 7.52\zeta / \phi \cdot \eta \quad (4)$$

ただし

$$\zeta = (1-\xi)x + \frac{(1-\xi)y + 2\xi}{4} - \frac{(1-\xi)z + \xi}{2} \quad (5)$$

$$\eta = (1-\xi)y + 2\xi + \frac{2}{\phi} \cdot \frac{\sigma}{1-\sigma} \cdot \zeta \quad (6)$$

である。

3.3. 断熱火炎温度の計算

未燃混合気の初期条件が与えられた場合の断熱火炎温度とその時の平衡燃焼ガス組成を計算するにはつぎの手順による。未燃混合気の初期条件から燃料1モル当りの未燃混合気のエンタルピ H_u を計算する。この H_u を、燃料中に水分が含まれていることを考慮して、つぎの式により燃焼ガス1モル当りの値 H_u^* に換算する。

$$H_u^* = H_u \cdot \frac{1}{1-\xi} \cdot \frac{P_{CO} + P_{CO_2}}{P} \cdot \frac{1}{x} \quad (7)$$

つぎに、断熱火炎温度 T_a を適当に仮定し、その温度での燃焼ガス組成を前述の方法で計算する。燃焼ガス組成 P_i と T_a における X_i 成分のモルエンタルピ h_i からつぎの式により燃焼ガスのエンタルピ H_b を求める。

$$H_b = (h_{CO}P_{CO} + h_{CO_2}P_{CO_2} + h_{O_2}P_{O_2} + h_{H_2}P_{H_2} + h_{H_2O}P_{H_2O} + h_{OH}P_{OH} + h_H P_H + h_O P_O + h_{NO}P_{NO} + h_{N_2}P_{N_2}) / P \quad (8)$$

$H_u^* \neq H_b$ ならば T_a の値を増減させ、 $H_u^* = H_b$ になるまで計算を繰返す。

3.4. 物性値の与え方

3.4.1. 平衡定数

断熱火炎温度の計算にあたっては、 K_{CO} 、 K_{CO_2} などの生成平衡定数の値を温度の関数として与えなければならない。任意の温度における平衡定数の求め方は、各人工夫して色々な形の近似式を提案¹³⁾¹⁹⁾しているが、広い温度範囲にわたって精度の良い近似式を作成することはなかなかむずかしい。現在、最も信頼できる平衡定数は JANAF の熱化学表²³⁾に掲載されている。この表には、本論文で採用したすべての化学種の生成平衡定数が $\log_{10} K_p$ の形で 0-6000K まで 100K おきに与えられている。

本計算プログラムでは、この表の中から 200-3100K までの値をデータとして与え、ニュートンの前進補間公式の二次の項までとって補間し、任意の温度における K_{CO} 、 K_{CO_2} などの値を求めた。ここで、温度範囲を 200-3100K としたのは、アルコール-空気火炎では燃焼温度が 3000K を越えることはない予想されることと、パソコン (PC-9801F) の DATA 文の長さが254字以内 (行番号も含めて) に制限されているためである。

3.4.2. 定圧比熱とエンタルピ

燃焼ガスの状態量である化学種 X_i のモル定圧比熱 $C_{p,i}$ およびモルエンタルピ h_i は温度の関数であり、各研究者¹³⁾¹⁸⁾¹⁹⁾²⁴⁾によって種々の近似式が提案されている。本計算プログラムでは文献 (18)に提示された近似式を採用した。すなわち、 $\theta = T_b/1000$ とすると、 $T \geq 1200K$ では

$$C_{p,i} = a_1 + a_2/\theta + a_3/\theta^2 + a_4/\theta^3 + a_5/\theta^4 \quad (9)$$

$$h_i = a_{11} + 1000 \left(a_1 \theta + a_2 \ln \theta - a_3/\theta - \frac{1}{2} a_4/\theta^2 - \frac{1}{3} a_5/\theta^3 \right) \quad (10)$$

で、また $T < 1200\text{K}$ では

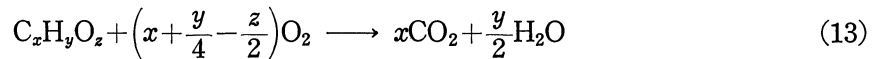
$$C_{p_i} = a_6 + a_7\theta + a_8\theta^2 + a_9\theta^3 + a_{10}\theta^4 \quad (11)$$

$$h_i = a_{12} + 1000 \left(a_6\theta + \frac{1}{2}a_7\theta^2 + \frac{1}{3}a_8\theta^3 + \frac{1}{4}a_9\theta^4 + \frac{1}{5}a_{10}\theta^5 \right) \quad (12)$$

で近似した。化学種 X_i に対する $a_1 \sim a_{12}$ の値は文献 (18) に掲載されている値を計算プログラム中にデータとして与えてある。

3.4.3. 標準生成エンタルピ

燃焼ガスの標準生成エンタルピ $\Delta H_{f,298}^0$ はすべて JANAF の表²³⁾より引用した。また、アルコール燃料の標準生成エンタルピ $\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)$ は文献 (25) に載っている標準反応熱 $\Delta H_{298}^0(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)$ と生成エンタルピとの関係から求めた。すなわち、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ の燃料が燃焼して CO_2 と H_2O になる反応は



で表わされるから、 $\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)$ はつぎの式で求められる。

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = \Delta H_{298}^0(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) + x \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) + \frac{y}{2} \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) \quad (14)$$

ここで、 $\Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2)$ 、 $\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})$ は CO_2 、 $\text{H}_2\text{O}(l)$ の標準生成エンタルピである。このようにして求めたメタノールおよびエタノールの $\Delta H_{f,298}^0$ の値を表 1 に示す。表中 g および l とあるのは、燃料が気体状であるか液体状であるかを意味する。

表 1. アルコールの標準生成エンタルピ

燃 料	状 態	$\Delta H_{f,298}^0(\text{cal/mol})$
メタノール (CH_3OH)	g	-48108
メタノール (CH_3OH)	l	-57048
エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	g	-56279
エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	l	-66399

3.4.4. 燃料および空気中の水分量

燃料中に含まれる水分の量は質量割合 χ で与える。なお、平衡計算を行うにあたっては、 χ を (1) 式に示すモル分率 ξ になおす必要がある。混合気の初期条件として χ が与えられると、 ξ はつぎの式で求められる。

$$\xi = \frac{\chi M_f}{(1-\chi)M_w + \chi M_f} \quad (15)$$

空気中に含まれる水分量は相対湿度 ρ で与える。 ρ から (1) 式中の空気中に含まれる水分のモル

分率 η を求めるにはつぎの手順による。 ρ が与えられた時の絶対湿度 ϕ は

$$\phi = \frac{M_w}{M_a} \cdot \frac{\rho P_s}{P - \rho P_s} \quad (16)$$

で表わされ、 η は

$$\eta = \frac{1}{1 + 0.21 \cdot \frac{M_w}{M_a} \cdot \phi} \quad (17)$$

で与えられる。

4. 計算精度の検討

4.1. 燃焼ガスの平衡組成

本計算プログラムは含酸素燃料の燃焼ガスの平衡組成と断熱火炎温度を求めるために作成したものであるが、混合気の初期条件を与える時、燃料 ($C_xH_yO_z$) 中の酸素の原子数を $z=0$ とすることによって炭化水素燃料についても計算可能である。そこで、本計算プログラムを用いて炭化水素燃料の平衡組成を計算し、得られた結果を本論文とは異なる化学平衡計算法で求めた他の研究者らの計算結果と比較、検討した。

表2は初期状態が $P=1\text{atm}$, $T_u=298\text{K}$ でメタン (CH_4) を理論混合気 ($\phi=1$) で燃焼させた時の $T_b=2100-2500\text{K}$ における平衡濃度 (モル分率) を文献 (20) の値と本計算プログラムにより得られた値とを比較したものである。文献 (20) の合計値が1にならないのは、この計算では22個の化学種を採用しており、表中には載せてない化学種があるためである。また、 N_2 の濃度がいずれのガス温度においても本計算結果の方が若干大きくなっているのは、本論文ではNを含む化学種を NO と N_2 の2個だけ採用したのに対し、文献 (20) ではこの2個の化学種以外に N , NO_2 , N_2O , HCN , NH , NH_2 , NH_3 , HNO などの化学種を組み入れて計算しているためである。しかしながら、これらの化学種の濃度は非常に微小であり、無視したとしても系の組成を十分に表わすことができる。排ガス組成の中で特に問題となる有害成分の NO および CO についてみると、 NO はガス温度が低くなるにしたがい両計算結果の差が大きくなり、 $T_b=2100\text{K}$ では 16ppm となっている。一方、 CO は 0.01% 程度の差が生じている。いずれの場合も排ガス組成を議論するには問題にならない濃度差であり、本計算プログラムによってかなり精度の良い平衡組成を求めることが可能である。

4.2. 断熱火炎温度

表3は $P=1\text{atm}$, $T_u=298\text{K}$ において、種々の燃料を空気で燃焼させた時の断熱火炎温度について、本計算プログラムの結果と他の研究者の結果とを比較したものである。メタンについては研究者によって計算結果のばらつきが大きく、最大で 10K の温度差があらわれている。しかし、

表 2. メタン-空気火炎の平衡組成に対する本論文の計算結果と文献(20)の計算結果との比較 ($P=1\text{atm}$, $T_u=298\text{K}$)

温 度		2100K			2200K			2300K			2400K			2500K		
モ ル 分 率		本 論 文	文 献 (20)	本 論 文	文 献 (20)	本 論 文	文 献 (20)	本 論 文	文 献 (20)	本 論 文	文 献 (20)	本 論 文	文 献 (20)	本 論 文	文 献 (20)	文 献 (20)
		5.030 $\times 10^{-3}$	4.930 $\times 10^{-3}$	8.002 $\times 10^{-3}$	7.899 $\times 10^{-3}$	1.207 $\times 10^{-2}$	1.197 $\times 10^{-2}$	1.729 $\times 10^{-2}$	1.718 $\times 10^{-2}$	2.356 $\times 10^{-2}$	2.356 $\times 10^{-2}$	2.356 $\times 10^{-2}$	2.356 $\times 10^{-2}$	2.356 $\times 10^{-2}$	2.356 $\times 10^{-2}$	2.354 $\times 10^{-2}$
	CO ₂	8.964 $\times 10^{-2}$	8.958 $\times 10^{-2}$	8.643 $\times 10^{-2}$	8.638 $\times 10^{-2}$	8.202 $\times 10^{-2}$	8.197 $\times 10^{-2}$	7.634 $\times 10^{-2}$	7.630 $\times 10^{-2}$	6.946 $\times 10^{-2}$	6.946 $\times 10^{-2}$	6.946 $\times 10^{-2}$	6.946 $\times 10^{-2}$	6.946 $\times 10^{-2}$	6.942 $\times 10^{-2}$	6.942 $\times 10^{-2}$
	O ₂	2.654 $\times 10^{-3}$	2.759 $\times 10^{-3}$	4.120 $\times 10^{-3}$	4.223 $\times 10^{-3}$	6.082 $\times 10^{-3}$	6.184 $\times 10^{-3}$	8.548 $\times 10^{-3}$	8.648 $\times 10^{-3}$	1.146 $\times 10^{-2}$	1.146 $\times 10^{-2}$	1.146 $\times 10^{-2}$	1.146 $\times 10^{-2}$	1.146 $\times 10^{-2}$	1.156 $\times 10^{-2}$	1.156 $\times 10^{-2}$
	H ₂	2.145 $\times 10^{-3}$	2.101 $\times 10^{-3}$	3.279 $\times 10^{-3}$	3.234 $\times 10^{-3}$	4.827 $\times 10^{-3}$	4.780 $\times 10^{-3}$	6.888 $\times 10^{-3}$	6.838 $\times 10^{-3}$	9.523 $\times 10^{-3}$	9.523 $\times 10^{-3}$	9.523 $\times 10^{-3}$	9.523 $\times 10^{-3}$	9.523 $\times 10^{-3}$	9.470 $\times 10^{-3}$	9.470 $\times 10^{-3}$
	H ₂ O	1.864 $\times 10^{-1}$	1.861 $\times 10^{-1}$	1.842 $\times 10^{-1}$	1.839 $\times 10^{-1}$	1.810 $\times 10^{-1}$	1.807 $\times 10^{-1}$	1.766 $\times 10^{-1}$	1.764 $\times 10^{-1}$	1.707 $\times 10^{-1}$	1.707 $\times 10^{-1}$	1.707 $\times 10^{-1}$	1.707 $\times 10^{-1}$	1.707 $\times 10^{-1}$	1.705 $\times 10^{-1}$	1.705 $\times 10^{-1}$
	OH	1.481 $\times 10^{-3}$	1.495 $\times 10^{-3}$	2.514 $\times 10^{-3}$	2.528 $\times 10^{-3}$	4.044 $\times 10^{-3}$	4.058 $\times 10^{-3}$	6.208 $\times 10^{-3}$	6.222 $\times 10^{-3}$	9.098 $\times 10^{-3}$	9.098 $\times 10^{-3}$	9.098 $\times 10^{-3}$	9.098 $\times 10^{-3}$	9.098 $\times 10^{-3}$	9.111 $\times 10^{-3}$	9.111 $\times 10^{-3}$
	H	1.438 $\times 10^{-4}$	1.423 $\times 10^{-4}$	3.213 $\times 10^{-4}$	3.191 $\times 10^{-4}$	6.696 $\times 10^{-4}$	6.664 $\times 10^{-4}$	1.315 $\times 10^{-3}$	1.311 $\times 10^{-3}$	2.446 $\times 10^{-3}$	2.446 $\times 10^{-3}$	2.446 $\times 10^{-3}$	2.446 $\times 10^{-3}$	2.446 $\times 10^{-3}$	2.439 $\times 10^{-3}$	2.439 $\times 10^{-3}$
	O	7.111 $\times 10^{-5}$	7.251 $\times 10^{-5}$	1.724 $\times 10^{-4}$	1.745 $\times 10^{-4}$	3.846 $\times 10^{-4}$	3.878 $\times 10^{-4}$	7.951 $\times 10^{-4}$	8.007 $\times 10^{-4}$	1.540 $\times 10^{-3}$	1.540 $\times 10^{-3}$	1.540 $\times 10^{-3}$	1.540 $\times 10^{-3}$	1.540 $\times 10^{-3}$	1.547 $\times 10^{-3}$	1.547 $\times 10^{-3}$
	NO	1.127 $\times 10^{-3}$	1.143 $\times 10^{-3}$	1.773 $\times 10^{-3}$	1.785 $\times 10^{-3}$	2.664 $\times 10^{-3}$	2.671 $\times 10^{-3}$	3.839 $\times 10^{-3}$	3.840 $\times 10^{-3}$	5.298 $\times 10^{-3}$	5.298 $\times 10^{-3}$	5.298 $\times 10^{-3}$	5.298 $\times 10^{-3}$	5.298 $\times 10^{-3}$	5.291 $\times 10^{-3}$	5.291 $\times 10^{-3}$
	N ₂	7.113 $\times 10^{-1}$	7.033 $\times 10^{-1}$	7.092 $\times 10^{-1}$	7.012 $\times 10^{-1}$	7.062 $\times 10^{-1}$	6.982 $\times 10^{-1}$	7.022 $\times 10^{-1}$	6.942 $\times 10^{-1}$	6.969 $\times 10^{-1}$	6.969 $\times 10^{-1}$	6.969 $\times 10^{-1}$	6.969 $\times 10^{-1}$	6.969 $\times 10^{-1}$	6.890 $\times 10^{-1}$	6.890 $\times 10^{-1}$
合 計		1.000	0.9916	1.000	0.9916	1.000	0.9916	1.000	0.9917	1.000	0.9917	1.000	0.9917	1.000	0.9918	0.9918

表 3. 各種燃料の断熱火炎温度 (K) に対する本論文の計算結果と他の研究者による計算結果との比較 ($P=1\text{atm}$, $T_u=298\text{K}$)

燃 料	状 態	本計算結果	他の研究者の計算結果
メ タ ン (CH ₄)	<i>g</i>	2226	2222 ²⁶⁾ , 2224 ¹⁹⁾ , 2226 ²⁰⁾ , 2227 ²⁷⁾ , 2232 ²⁸⁾
プ ロ パ ン (C ₃ H ₈)	<i>g</i>	2267	2267 ¹⁹⁾ , 2268 ²⁷⁾
オ ク タ ン (C ₈ H ₁₈)	<i>g</i>	2275	2277 ²⁷⁾ , 2279 ²⁰⁾
オ ク タ ン (C ₈ H ₁₈)	<i>l</i>	2266	2269 ²⁰⁾
アセチレン (C ₂ H ₂)	<i>g</i>	2539	2523 ²⁹⁾ , 2545 ²⁸⁾

Friedman ら (2222K) や Brown ら (2232K) の結果は、計算に使用した熱力学的データが古く、多少正確さを欠いている。最近では、文献 (20) および (27) の値が妥当とされており、本計算結果もこれらの値に近い。他のプロパン、オクタンあるいはアセチレンについても本計算結果は他の研究者の値に非常に近い値となっている。

5. 計算結果と考察

本論文で作成した計算プログラムによって燃焼ガスの平衡組成および断熱火炎温度が精度良く求めることができることが明らかとなった。そこで、この計算プログラムを用いて含酸素燃料であるメタノールおよびエタノールの断熱火炎温度を求めてみる。ここでは燃料および空気中に水分を含まない場合について示す。なお、水分の影響に関しては次報にて詳細に検討する。

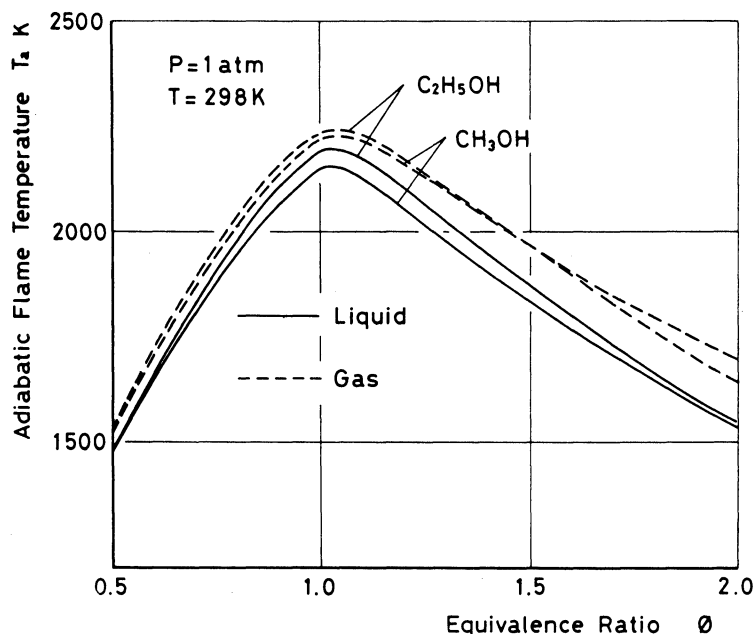


図 1. アルコール-空気火炎の断熱火炎温度

図 1 は $P=1\text{atm}$, $T_u=298\text{K}$ におけるメタノールおよびエタノールの断熱火炎温度を $\phi=0.5$ から 2.0 まで求めたものである。アルコール燃料の場合には、燃料が液体状であるか気体状であるかによって断熱火炎温度が異なってくる。この温度差は 1atm , 298K において、アルコールの気体が持つエンタルピと液体が持つエンタルピの差によるもので、この熱の差は 1atm , 298K における燃料の蒸発潜熱に等しい。このため、断熱火炎温度は両燃料とも気体状である時の方が高くなる。この温度差はメタノールの場合の方がエタノールの場合より大きく、 $\phi=1.0$ ではメタノールで 71 K エタノールで 42 K となっている。また、両燃料とも ϕ が大きく、すなわち燃料過濃になるにしたがい広がる傾向を示す。

両燃料の断熱火炎温度を比較すると、液体状である時はいずれの ϕ においてもエタノールの方

がメタノールより高い。しかし、気体状の場合には、 $\phi=0.7\sim 1.3$ ではやはりエタノールの方が、高いが、それ以外の ϕ では逆転する。気体状であるときのアルコール燃料の断熱火炎温度は、表2より、メタンやプロパンのそれとほぼ同程度であるが、アルコールと同様に常温で液体燃料であるオクタン（ガソリンの代表組成）にくらべると、メタノールで 40K、エタノールで 55K 低くなっている。この事が一般にアルコール燃料がガソリン燃料にくらべ、エンジンから排出される NO_x 濃度が低くなる大きな理由の一つであると考えられる。

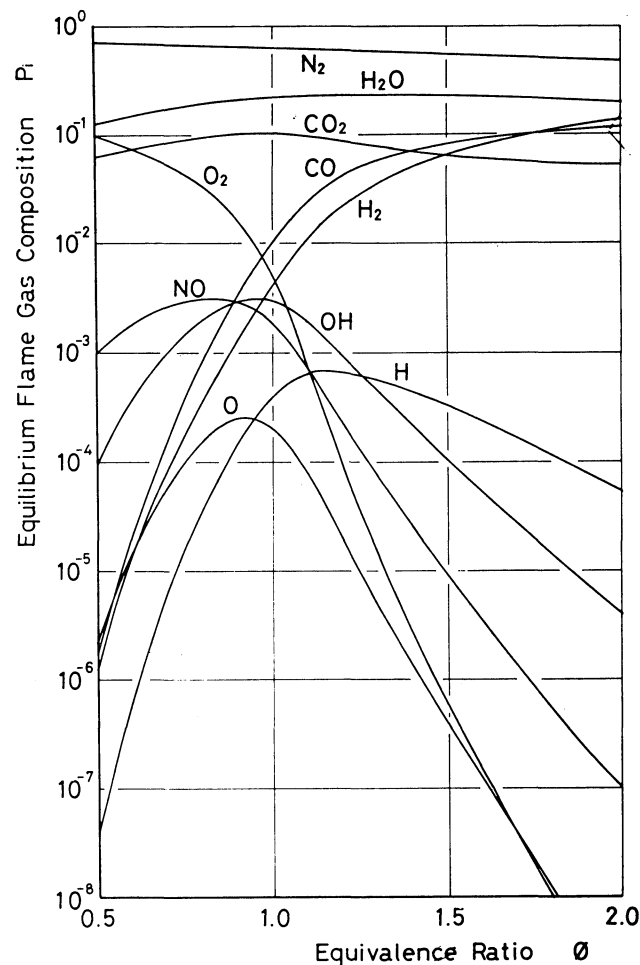


図 2. 断熱火炎温度におけるメタノール-空気火炎の平衡ガス組成

図 2 は $P=1\text{atm}$, $T_u=298\text{K}$ において気体の状態にあるメタノールが燃焼した時の $\phi=0.5\sim 2.0$ での断熱火炎温度における平衡組成である。メタノール燃焼ガス組成の特徴は H_2O の生成量が多いことである。すなわち、 $\phi=0.9\sim 2.0$ において 20% を越す。 CO_2 や H_2O の熱解離によって生ずる未燃成分の CO や H_2 は ϕ が大きくなるにしたがい増加する。 NO は $\phi=0.8$ と量論混合気より少し希薄な混合気において最大となる。一方、メタノールエンジンの排ガス中のホルムアルデヒド生成に重要な役割をはたす OH , H , O などの活性種についてみると、 OH は断熱火炎温度が最大となる $\phi=1$ で、 H は過濃側で、 O は希薄側で最大となる。また、 $\phi=1$ 付近では、 OH は H や O 原子に比べ 1 けた以上大きくなっている。これらの計算結果はこれまで著者らが行ってきたアルコー

ル燃焼ガス中のアルデヒドの生成^{30)~36)}メカニズムを解析するうえで必要であった活性種の濃度を推定するための貴重なデータとなる。

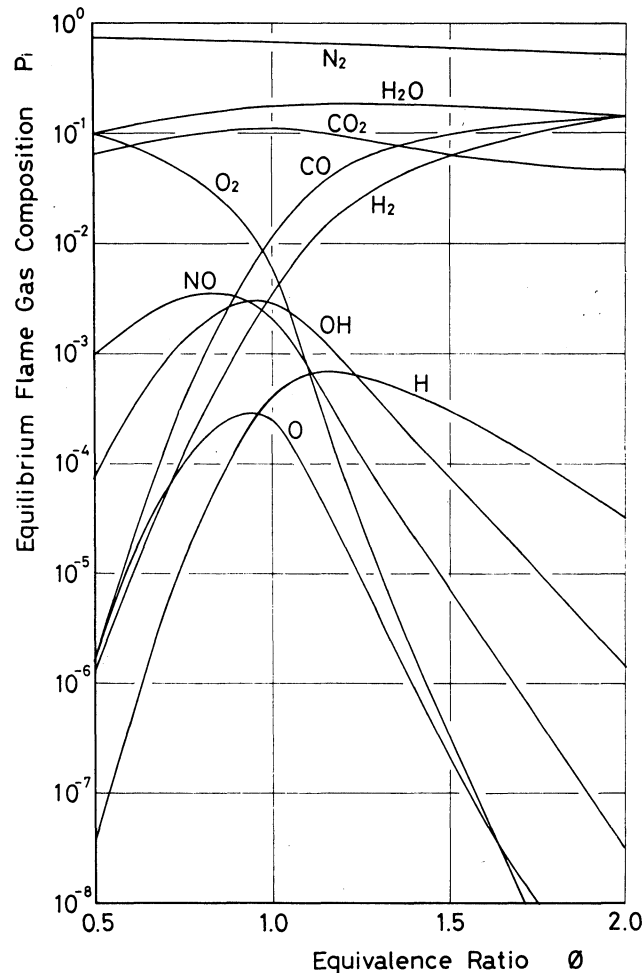


図 3. 断熱火炎温度におけるエタノール-空気火炎の平衡ガス組成

図 3 は $P=1\text{atm}$, $T_u=298\text{K}$ における気体の状態でのエタノールの断熱火炎温度における平衡組成を示す。図 2 のメタノールの場合に比較し、顕著な相違はみられない。NO の平衡濃度はメタノールに比べ少し高く、最大濃度となる $\phi=0.8$ において、両者の差は 175ppm となっている。

6. ま と め

本論文では、従来、大型計算機を用いて行われていた炭化水素-空気火炎の化学平衡計算法を基にして、含水アルコールの平衡ガス組成および断熱火炎温度をパソコンを用いて求める方法について検討した。

その結果、含酸素燃料用に開発した本計算プログラムを用いて計算した炭化水素燃料の平衡ガス組成および断熱火炎温度は他の研究者による計算結果と非常に良い一致が得られ、計算方法を簡単化したパソコンによる計算でも、従来の大型計算機で得られたと同程度の精度で計算可能となった。

また、本報で得られた純アルコール燃料に関する平衡ガス組成および断熱火炎温度は NO_x シミュレーションやアルデヒドの生成メカニズムを解析するうえで貴重なデータを与える。

参 考 文 献

- (1) Brinkman, N.D., Gallopoulos, N.E. and Jackson, M.W., SAE Paper 750120 (1975)
- (2) 鶴賀, 自動車技術, Vol. 30, No.7 (1976), p.595.
- (3) Menrad, H., Lee, W. and Bernhardt, W., SAE Paper 770790 (1977).
- (4) Hagen, D.L., SAE Paper 770792 (1977).
- (5) 岩井, 金, 松野, 自動車技術, Vol. 32, No.11 (1978), P.1058.
- (6) Bechtold, R. and Pullman, J.B., SAE Paper 800260 (1980).
- (7) 深田, GTSJ, 9-35 (1981).
- (8) 星沢, 瀬間, 遠藤, 水落, 火力原子力発電, Vol. 28, No.4 (1977), p.37.
- (9) 中山, 燃焼研究, 50号 (1979), p.13.
- (10) Gibbs, S.J. and Calcote, H.F., Journal of Chemical and Engineering Data, 4 (1979), p.226.
- (11) Zabetakis, M.G., Bureau of Mines Bulletin, 627 (1965).
- (12) 竹内, 塚本, 北田, 内燃機関, Vol. 26, No. 263 (1982), p.9.
- (13) 滝下, 日本自動車研究所研究速報, No.39 (昭50-10), p.3.
- (14) Yano, T. and Ito, K., Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, No.94 (1976-6), p.31.
- (15) 矢野, 伊藤, 燃料協会誌, 第59巻, 第644号 (昭55-12), p.1006.
- (16) Harker, J.H., Journal of Institute of Fuel, 40-316 (1967-5), p.206.
- (17) Strehlow, R.A., (水谷訳), 基礎燃焼学 (1973), 森北出版, p.126.
- (18) 水谷, 燃焼工学 (1977), 森北出版, p.61.
- (19) Agrawal, D.D. and Gupta, C.P., Trans. of the ASME (1977-4), p.246.
- (20) 日本機械学会編, 技術資料, 燃焼に伴う環境汚染物質の生成機構と抑制法 (昭55-12), p.255.
- (21) 日本機械学会編, 機械工学便覧, 改訂6版 (昭54), p.12-17.
- (22) 水谷, 内燃機関, Vol.11, No.125 (1972-7), p.79.
- (23) Stull, D.R., ほか17名, JANAF Thermochemical Tables, (1970).
- (24) Prothero, A., Combustion and Flame, Vol.13 (1969-10), p.399.
- (25) Lewis, B. and Elbe, G., Combustion, Flames and Explosions of Gases, 2nd Edition (1961) Academic Press Inc., p.685.
- (26) Friedman, R. and Levy, J.B., Combustion and Flame, Vol.7 (1963), p.195.
- (27) Starkman, E.S., Combustion-Generated Air Pollution, (1971), Plenum Press.
- (28) Brown, R.L., Everest, D.A., Lewis, J.D. and Williams, A., Journal of Institute of Fuel, 41 (1968), p.433.
- (29) Gaydon, A.G. and Wolfhard, H.G., Flames, Their Structure Radiation and Temperature, 3rd Edition, (1970), Chapman and Hall Ltd. Press, p.304.
- (30) 伊藤, 矢野, 永坂, 日本機械学会論文集 (B編), 48-428 (昭57-4), p.803.
- (31) 矢野, 伊藤, 日本機械学会論文集 (B編), 48-429 (昭57-5), p.962.
- (32) 矢野, 伊藤, 日本機械学会論文集 (B編), 48-431 (昭57-7), p.1392.
- (33) 矢野, 伊藤, 自動車技術会論文集, No.25 (昭57-12), p.3.
- (34) 伊藤, 矢野, 高畑, 日本機械学会論文集 (B編), 49-445 (昭58-9), p.1982.
- (35) 矢野, 伊藤, 日本機械学会論文集 (B編), 51-464 (昭60-4), p.1312.
- (36) 矢野, 伊藤, 高畑, 日本機械学会論文集 (B編), 52-473 (昭61-1).