

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2報 メタノールの計算結果)

矢野 利明

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

(Part 2 The Calculated Results of Methanol)

Toshiaki YANO

1. ま え が き

アルコールのなかでも炭素数の少ない低級アルコールは吸湿性であるため、その製造過程にあるいは貯蔵中において、水の混入が避けられない。これを精製して水分を除去しようとする、かなりのコスト高となるため、含水状態で使用されることになると思われる。このため、アルコール燃料を用いた燃焼器を製作する場合には、燃料中に含まれる水分量を十分に考慮した設計がなされなければならない。燃焼室の寸法や形状の決定あるいは燃焼装置の排気ガス特性を知るための基礎資料として、断熱火炎温度あるいは燃焼ガスの平衡組成に関する知識は重要であり、平衡組成あるいは断熱火炎温度がアルコール中の含水量によってどのような影響を受けるかを明らかにしておく必要がある。しかしながら、これまで含水アルコールの燃焼特性に関する報告例は少ない。

筆者は前報¹⁾において、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をパーソナルコンピュータを用いて化学平衡計算法により求めるプログラムを開発した。本報では、この計算プログラムを用いて、アルコール燃料のうち、今回はメタノールについて、燃料中に含まれる水の量および空気中に含まれる水分量が燃焼ガスの比熱や NO および CO の平衡ガス組成あるいは断熱火炎温度におよぼす影響について詳細に検討した。

2. 計 算 方 法

本論文で使用する記号は前報のそれと全く同じである。平衡燃焼ガス組成および断熱火炎温度は前報で詳述した計算方法に基づいて求めた。本報の計算では、圧力は 1 atm、初期混合気の温度は 298K (25°C) としている。メタノール-空気混合気の濃度は当量比 ϕ であらわす。 ϕ は過濃混合気 (量論混合気より燃料過剰の混合気) では 1 より大、希薄混合気では 1 より小、量論混合気で 1 となる。

燃料中に含まれる水の量は質量割合 χ であらわす。計算を行うにあたっては χ をモル率 ξ に置き換える必要がある。 χ と ξ の関係は表 1 に示す通りである。

表 1 燃料中の水の質量割合とモル分率の関係

質量割合 (χ)	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
モル分率 (ξ)	0	0.165	0.308	0.433	0.542	0.640

また、空気中に含まれる水分量は相対湿度 ρ (%) で表示する。 ρ から絶対湿度 ψ (kg/kg) は前報の式(16)より求められる。また、モル分率 σ (mol/mol) は前報の式(17)に誤りがあり、つぎの式から求められる。

$$\sigma = \frac{1}{1 + 0.21 \frac{M_w}{M_a} \cdot \frac{1}{\psi}} \quad (1)$$

ここで M_w および M_a は水の分子量と空気の平均分子量である。 ρ , ψ , σ の関係を表 2 に示す。

表 2 空気中に含まれる水分の相対湿度、絶対湿度、モル分率 (1atm, 298K)

ρ (%)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ψ (kg/kg)	0	0.0020	0.0039	0.0059	0.0079	0.0099	0.0119	0.0140	0.0160	0.0181	0.0201
σ (mol/mol)	0	0.0147	0.0290	0.0431	0.0568	0.0702	0.0833	0.0961	0.1087	0.1209	0.1330

燃焼ガス全体のモル定圧比熱 c_p (cal/mol·K) は燃焼ガス中における化学種 X_i のモル分圧 P_i (完全ガスではモル分圧はモル分率に等しい) と化学種 X_i のモル定圧比熱 c_{pi} とを用いて、次式で計算される。

$$c_p = \sum c_{pi} \cdot P_i \quad (2)$$

なお、ガス温度に対する c_{pi} は前報の式(9)および(11)で与えられる。燃焼ガス温度 T_b が与えられた時の P_i は平衡ガス組成より求まる。また、熱力学の計算でよく使われる定圧比熱 c_p' (kcal/kg·K) は、燃焼ガスの平均分子量を M_g とすると、

$$c_p' = c_p / M_g \quad (3)$$

で与えられる。また、 M_g はつぎの式より求める。

$$M_g = \sum (M_i \cdot P_i) \tag{4}$$

ここで、 M_i は X_i 成分の分子量である。

3. 計算結果

3.1 燃焼ガスの比熱

燃焼ガスの比熱はガスの状態変化の諸計算、火炎温度の推定、燃焼器の熱負荷の計算、燃焼速度の算定、 NO_x 濃度の予測等、熱力学上および燃焼工学上欠くことのできない物性値である。燃焼ガスの比熱は式(2)に示すように、純ガスの比熱 c_{pi} とガス組成 P_i から求められる。 c_{pi} に関しては JANAF の熱化学的性質表²⁾等を参考にすることができるが、 P_i についてはガス温度に対する平衡組成が必要となり、燃焼ガスの比熱を求めることを困難にしている。このため、燃焼ガスの定圧比熱に関する資料は少なく、メタノール燃料に関しても例外ではない。

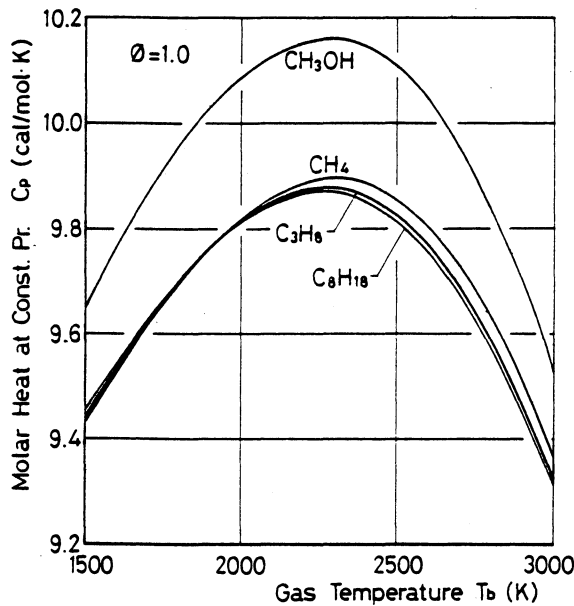


図1 各燃料の燃焼ガスのモル定圧比熱
($\phi = 1.0$ の場合)

図1は、メタノールと炭化水素燃料を燃焼させた時のモル定圧比熱を1500K から3000K のガス温度について計算したものである。混合気の濃度は $\phi = 1$ であり、いずれの燃料中にも水は含まれていない。図より、炭化水素燃料に比べメタノールの c_p が際立って大きい点が注目される。これは、メタノールが酸素燃料であることから、比熱の大きい水のモル分率が高くなることに起因している。表3に各燃料の燃焼ガス中に含める水のモル分率を示す。メタノールのそれはメタンの約1.2倍、プロパンの1.5倍、オクタン1.7倍となっている。 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 型の炭化水素燃料では、炭素数が増加すると水のモル分率が小さくなり、それに伴ってわずかながら比熱が小さくなる。

メタノールおよび炭化水素とも、 c_p はガス温度が2300K 付近で最大となっている。一般に純ガスの c_{pi} はガス温度の上昇とともに大きくなる。それに反して、燃焼ガスの c_p がガス温度に対して図のような曲線になるのは、表3に示したように、温度の増加にともない比熱の大きい H_2O のモル分率が小さくなるためである。

つぎに、メタノール燃料中に水が含まれた時の燃焼ガスのモル定圧比熱 c_p の値を $\phi = 0.8, 1.0, 1.2$ について、含水率を $\chi = 0$ から0.5まで変化させて計算した結果を図2(a), (b), (c)に示す。い

表3 燃焼ガス中の水の本分率 (%) ($\phi=1.0$ の場合)

ガス温度(K)	メタノール	メタン	プロパン	オクタン
1500	23.1	19.0	15.5	14.1
2000	22.9	18.8	15.3	13.9
2500	20.9	17.1	13.9	12.6
3000	14.0	11.2	9.0	8.1

れの ϕ においても、含水率が大きくなると c_p は増加する。これは含水率の増加にともない水のモル分率が大きくなるためである。 ϕ の違いによる c_p の値は、 $\chi=0$ では量論混合気の $\phi=1.0$ の場合が最も大きく、 $\chi=0.5$ では $\phi=1.2$ の場合が最も大きくなっている。これらの結果から、メタノール中への水の混入による比熱の増大は濃混合気ほど顕著である。ガス温度に対する c_p の変化は、いずれの χ についても、 $\chi=0$ と同じ傾向を示す。すなわち、 $\chi=0$ で最大となるガス温度が他の χ の場合にも c_p を最大にしており、 $\phi=0.8$ では2400K、 $\phi=1.0$ では2300K、 $\phi=1.2$ では2400K

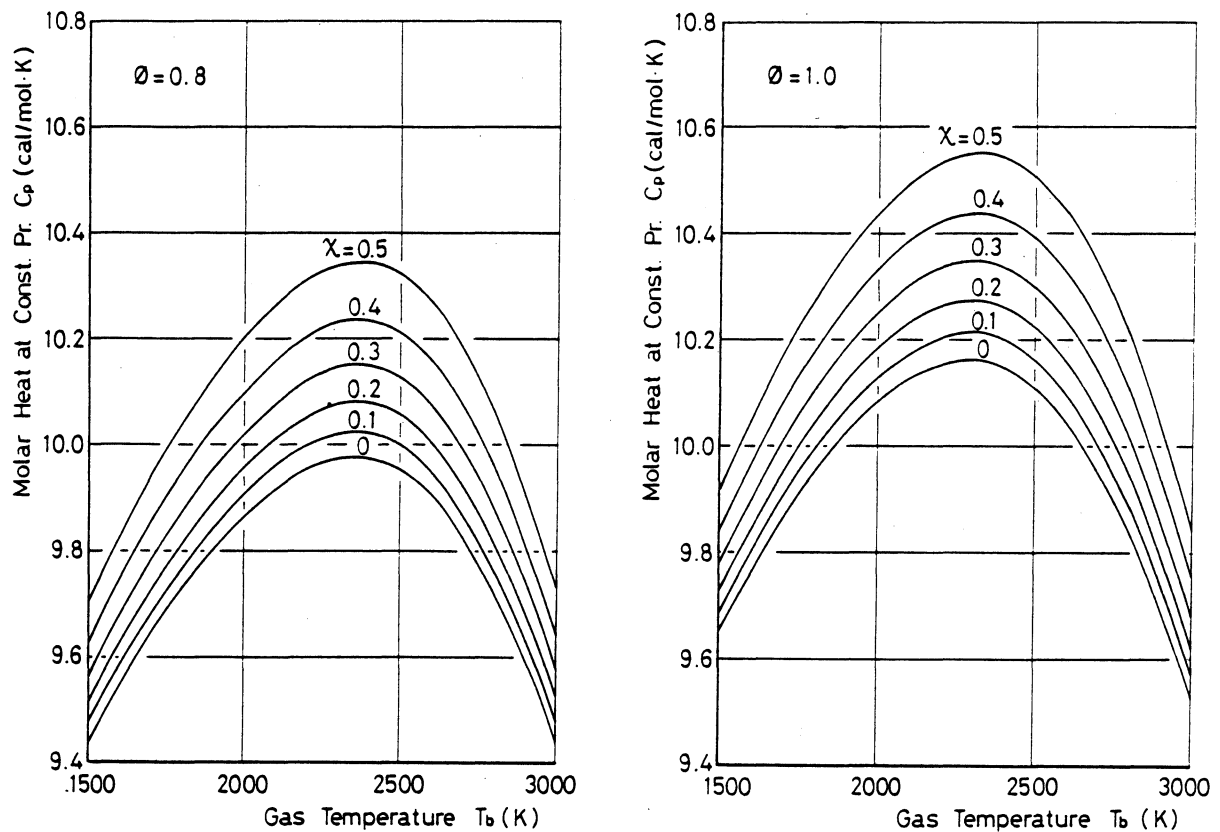
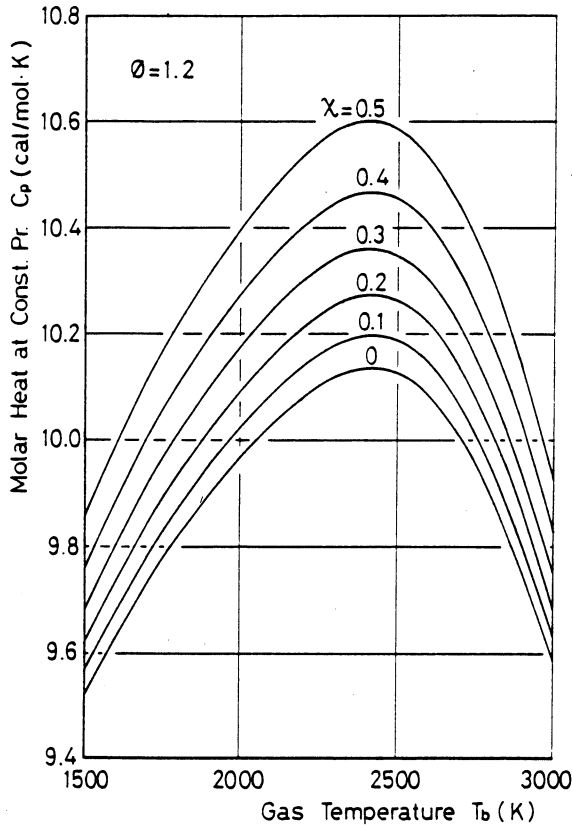


図2 含水率によるメタノール燃焼ガスのモル定圧比熱

(a) $\phi=0.8$ の場合(b) $\phi=1.0$ の場合



(c) $\phi = 1.2$ の場合

用いて計算した結果とは大きな差が生じることになり、高温の計算においてはこの点を十分に注意する必要がある。

3.2 ガス温度に対する平衡組成

図4は $\phi = 1.0$ におけるメタノール燃焼ガスの1500Kから3000Kにおける平衡組成である。図から明らかなように、温度上昇とともに熱解離生成物であるOH, H, Oなどの活性種濃度が急増する。熱解離は2000K以下では大したことはないが、2000Kを越えると急に顕著になる。熱解離による

生成物質は反応物質よりもエンタルピーが大きいので、温度上昇は熱解離を促進することになる。これらの活性種はメタノールエンジンにおけるホルムアルデヒド生成に重要な働きをしていることが指摘されており⁴⁾、ここで、得られた計算結果はアルコール燃焼ガス中のアルデヒドの生成メカニズム^{5)~9)}を解析するうえで貴重な資料となる。また、有害成分のCO, NOもガス温度の上昇とともに増大する。一方、燃焼ガスのモル定圧比熱の項でも述べたように、比熱の大きいH₂Oや

となっている。

一方、実際の熱力学の計算ではモル定圧比熱よりも定圧比熱 c_p' (kcal/kg·K) が多用される。 c_p' は式(3)より M_g が明らかになると求めることができる。図3にメタノール燃焼ガスの平均分子量 M_g を示す。 $\phi = 1.0$ については $\lambda = 0$ から0.5までの値を示し、 $\phi = 0.8$ および1.2については $\lambda = 0$ の結果のみを示す。 M_g はガス温度の増加にともない低下するが、実際に C_p' を求める場合には、 $T_b = 2500K$ までは一定として計算しても大きな誤差は生じない。また、 M_g は含水率が高くなると小さくなる。これは他の ϕ についても同様である。

これまで燃焼ガスの比熱の計算では、文献(3)にみられるように、成分ガスの組成割合は温度に対して一定として行われていたため、ガス温度の上昇にともない c_p が単純に増大する結果となっている。このため、ガス温度が2300K以上になると、本報のように平衡燃焼ガス組成を

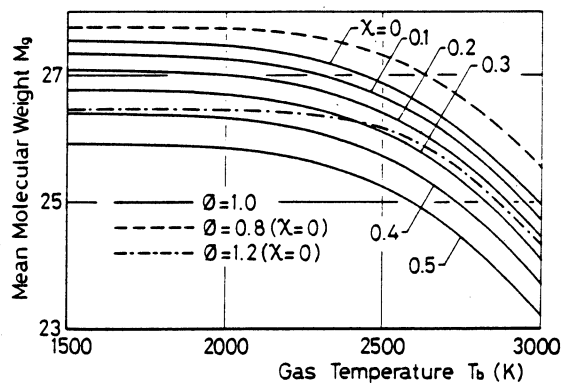


図3 メタノール燃焼ガスの平均分子量

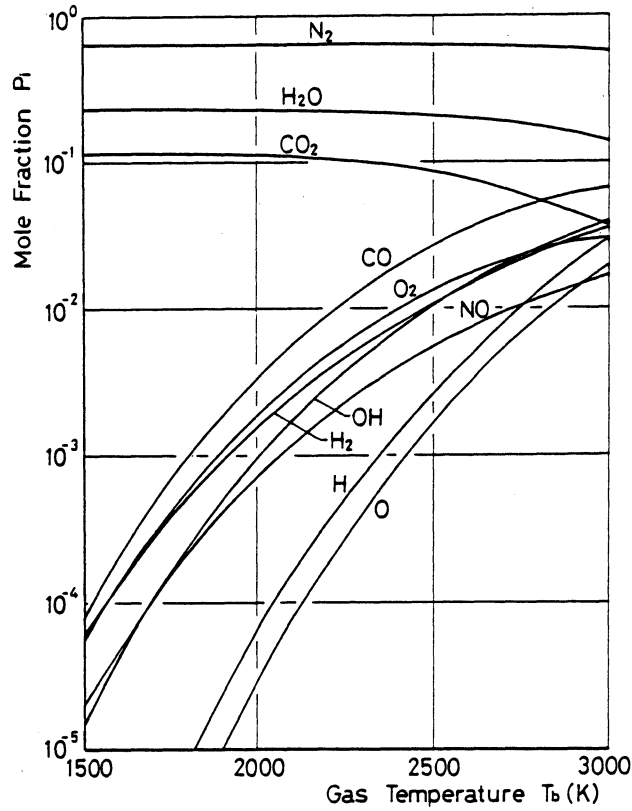


図4 ガス温度に対するメタノール燃焼ガスの平衡組成 ($\phi = 1.0$)

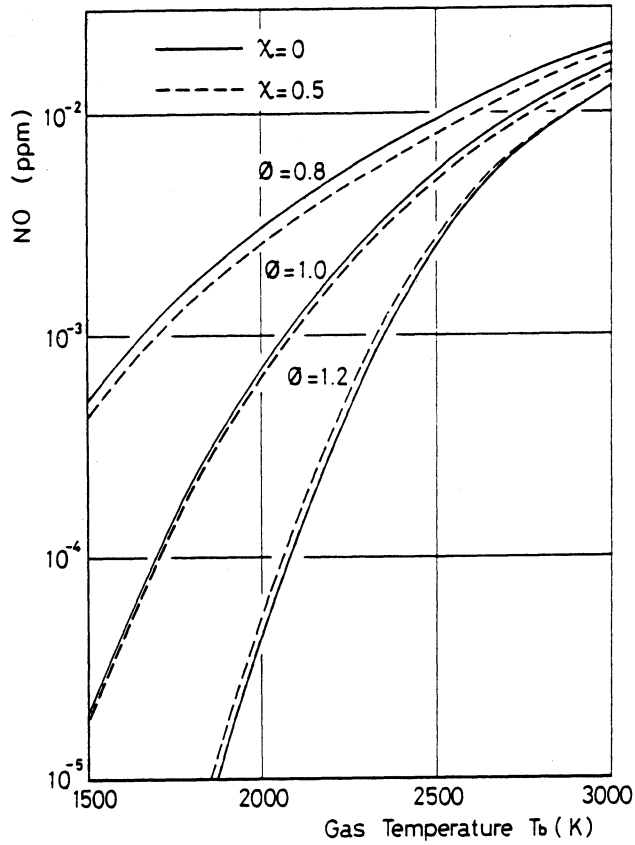


図5 ガス温度に対するNOの平衡濃度

CO_2 は温度上昇にともない低下する。

図5はガス温度に対するNOの平衡濃度を $\phi=0.8, 1.0, 1.2$ について、それぞれ含水率 $\chi=0$ と0.5の場合の計算結果である。NOの平衡濃度は、いずれの ϕ においても、ガス温度が高くなると急激に増加する。例えば、ガス温度が2500K付近では、温度がわずか50K高くなるだけでNO濃度は、 $\phi=0.8$ では約800ppm、 $\phi=1.0$ では760ppm、 $\phi=1.2$ では560ppmも増加する。また、NOの平衡濃度は ϕ によっても大きく異なり、同じガス温度でみると、 $\phi=0.8$ の場合が最も高い。これらの結果から、メタノール燃焼ガス中のNO平衡濃度も炭化水素燃料と同様にガス温度と当量比に大きく依存する。

一方、メタノール燃料中に水が含まれると、 $\phi=0.8$ および1.0ではNOの平衡濃度が低下するが、 $\phi=1.2$ では逆に増加する。水が含まれることによるNO低減の効果は希薄混合気ほど大きい。含水率 $\chi=0.5$ の場合のNO濃度は水が含まれないときの濃度よりも $\phi=0.8$ では約15%、 $\phi=1.0$ では約10%低下する。

図6はCOの平衡濃度を示す。CO濃度もNO濃度と同様にガス温度が上昇すると高くなる。しかしながら、図に示すようにCOの平衡濃度は ϕ に対する挙動がNOの場合とは異なっている。すなわち、NOとは逆に過濃混合気ほどCOの平衡濃度が高くなる。さらに、 $\phi=1.2$ ではガス温度が低くなってもCO濃度が高いままに保たれている。また、一般にCOは量論混合気を境にして、それより希薄混合気ではほとんど生成されないとされているが、この結果をみると、ガス温度が高

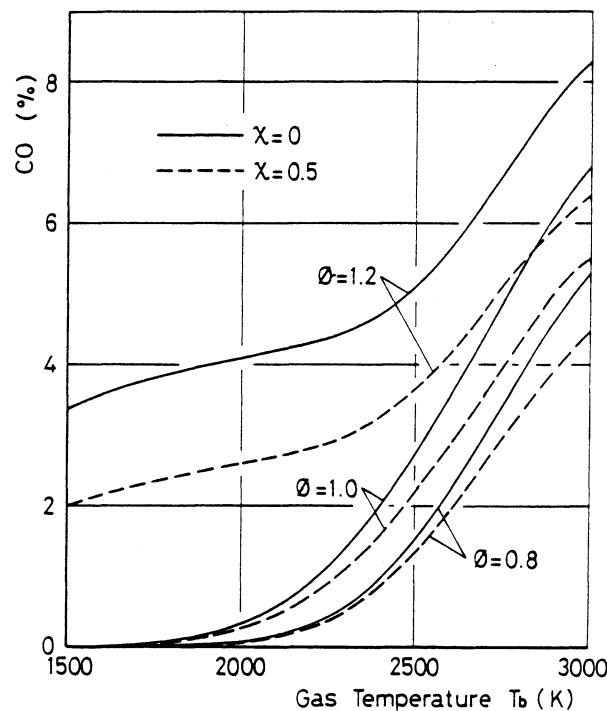


図6 ガス温度に対するCOの平衡濃度

くなると希薄混合気でもかなり高濃度となっている。例えば、 $T_b=3000\text{K}$ では $\phi=0.8$ の時、CO濃度は5%以上となっている。

メタノール中に水が混入することによるCOの平衡濃度に与える影響は、 $\phi=1.2$ の場合が最も顕著である。 $\phi=1.0$ および0.8では含水による効果は高温域でのみあらわれている。 $\phi=1.2$ の場合には1500Kから3000Kのすべての温度域においてCO濃度を1.5%程度低下させている。

3.3 断熱火炎温度

アルコールを含めて、一般に炭化水素の量論混合気1モル当りの発熱量には大きな差はないが、熱解離と比熱の相違によって、前報の表3に示したように、断熱火炎温度には多少の違いがあり、メタノールはやや低い。

図7は1 atm, 25°C のメタノール空気混合気の断熱火炎温度を $\phi=0.6$ から1.4まで計算した結果である。含水率は $\chi=0$ から0.5まで変化させてある。 $\chi=0$ の断熱火炎温度は量論混合気よりもわずかに濃混合気側で最大となり、それより希薄域でも過濃域でも低下する。濃混合気では多量のCOと H_2 を含むため断熱火炎温度は低くなる。希薄混合気では多量の O_2 および N_2 が存在するため断熱火炎温度を低下させる。また、熱解離によって量論混合比でも未燃のCOや H_2 が残るので、最高温度は量論混合気よりもやや濃い混合気で得られる。

図より明らかなように、含水率を増してゆくと断熱火炎温度は低下する。これは含水量の増加にともない水のモル分率が増大し、燃焼ガスの比熱が大きくなることに起因している。 χ の増加に対する断熱火炎温度の低下は、 χ が大きくなるほど顕著となる。また、含水率の増加にともない断熱

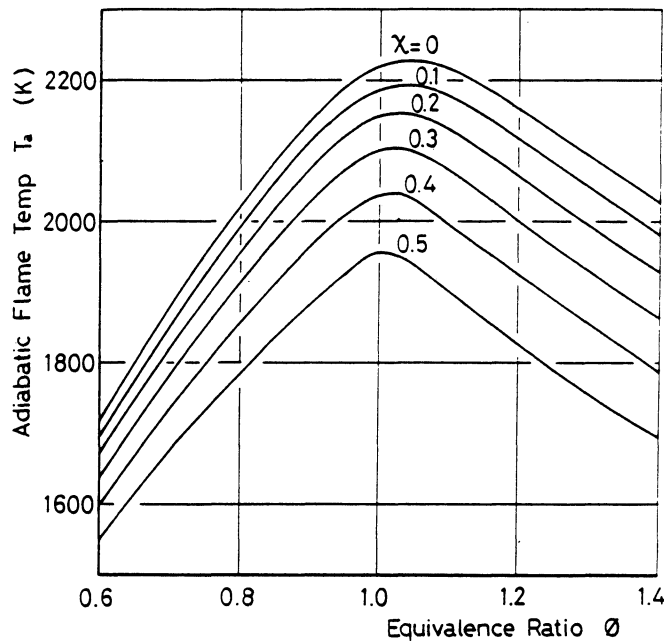


図7 含水率によるメタノール燃焼ガスの断熱火炎温度

火炎温度が最大となる ϕ は量論混合気比に近づく。図 5 に示したように、NO の平衡濃度はガス温度によって大きく異なることから、断熱火炎温度に関するデータは NO 濃度を予測するうえで貴重な資料となる。

3.4 断熱火炎温度における NO および CO の平衡濃度

図 8 は含水率を変化させた時の断熱火炎温度における NO の平衡濃度を ϕ に対して示したものである。NO 濃度は火炎温度と混合気中の酸素濃度によって決定される。断熱火炎温度は、図 7 に示したように、わずかに濃混合気側で最大となるが、NO 濃度は混合気中に酸素が不足していることから低い。一方、希薄域では酸素は十分にあるが、ガス温度が低い。このため、最終的には両者の条件が重畳した $\phi = 0.85$ 付近で NO の平衡濃度が最大となる。

実用の燃焼器においては NO_x の低減策として、燃料と空気の混合気に水を添加する方法がある。この有効性は理論的にも実験的にも確認されている¹⁰⁾。メタノールにおいても含水量が増加すると NO 濃度は低下する。これは水を加えたことによって燃焼ガス中の水蒸気分圧が増し、希釈により見掛け上の NO 濃度が低下するのではなく、含水量が増加するにつれて断熱火炎温度が低下するためである。このことはつぎの点から明らかである。すなわち、 $\phi = 0.8$ における $\chi = 0$ の断熱火炎温度は 2025K (図 7) である。図 5 から、この断熱火炎温度と同じ温度における $\chi = 0.5$ の NO 濃度をみると 2800 ppm である。これに対して、図 8 の $\chi = 0.5$ では 1400 ppm となっており、両者の差 1400 ppm が断熱火炎温度が 2025K から 1785K まで低下したことに起因している。

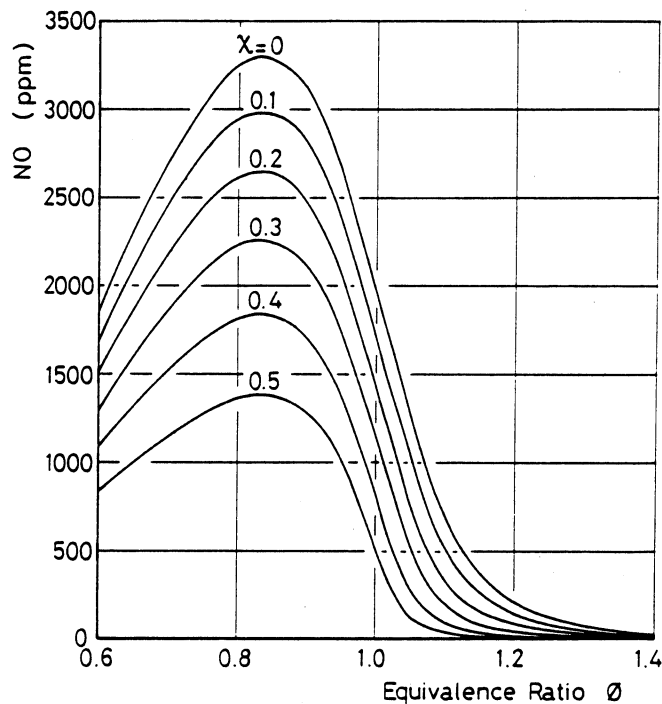


図 8 断熱火炎温度における NO の平衡濃度

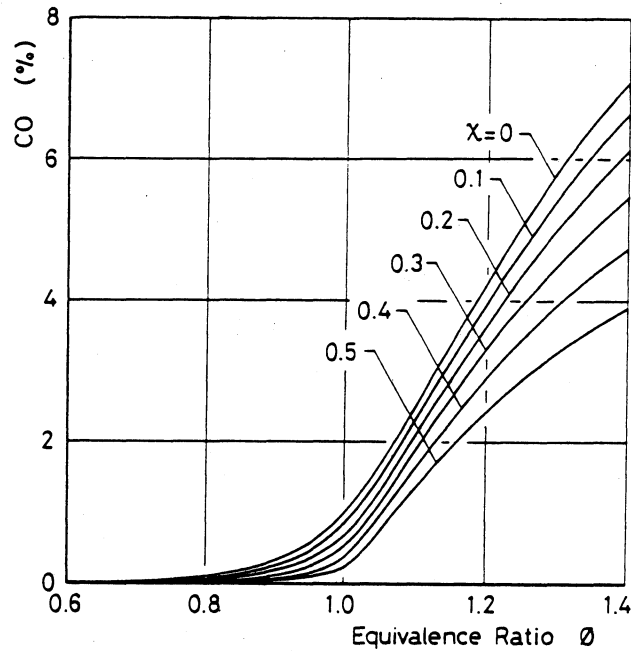


図9 断熱火炎温度におけるCOの平衡濃度

図9は断熱火炎温度におけるCOの平衡濃度である。 $\phi = 1$ 以上の濃混合気では急激に増加する。COも含水率が増してゆくとその平衡濃度が低下する。特にCO濃度が高くなる過濃混合気ではその効果が大きい。COの場合はNOとは異なり、ガス温度の低下による効果よりも水蒸気分圧の増加による影響の方が大きい。すなわち、 $\phi = 1.2$ についてみると、 $\chi = 0$ では4.25%であるが、 $\chi = 0.5$ では2.43%となっている。一方、図6において、 $\phi = 1.2$ の断熱火炎温度である2160Kにおいては、 $\chi = 0$ から $\chi = 0.5$ では4.25%から2.77%まで低下しており、両者の相違はわずかであり、温度低下による効果は少ない。

3.5 空気中の水分量による影響

空気中の水分量が断熱火炎温度とNOおよびCOの平衡濃度に与える影響を図10, 11, 12に示す。空気中に含まれる水分の影響はいずれに対してもそれほど大きくはない。また、燃料の含水率 χ によっても大きく変化することはない。これは表2に示すように、相対湿度が100%でも空気中に含まれる絶対湿度は0.0201kg/kgと微小であり、混合気全体からみてもわずかな水分量であるからである。例えば、 $\phi = 1.0$ においては、 $\rho = 100\%$ の場合、混合気中に占める水分量は $\chi = 0.115$ に相当する。このため、断熱火炎温度、NOおよびCOの平衡濃度におよぼす影響も $\chi = 0.115$ の場合に等しい。なお、図中の()内の数値は $\rho = 0\%$ と $\rho = 100\%$ 時の値の差を示したものである。

4. 結 論

含水メタノール燃料の等圧燃焼における燃焼ガスのモル定圧比熱、断熱火炎温度および平衡組成について計算した。得られた結果を要約すると、以下のとおりである。

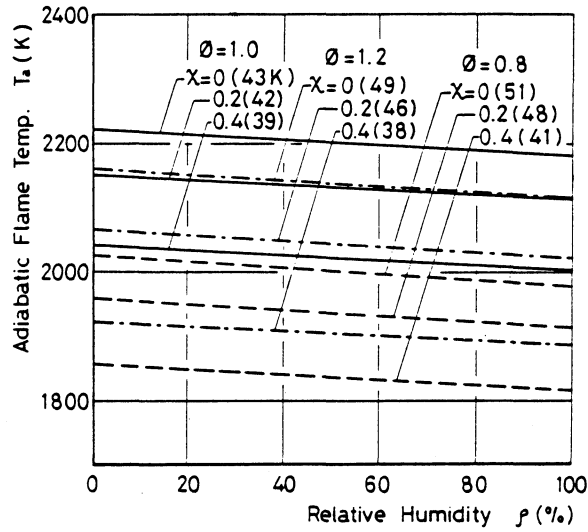


図10 相対湿度に対するメタノール燃焼ガスの断熱火炎温度

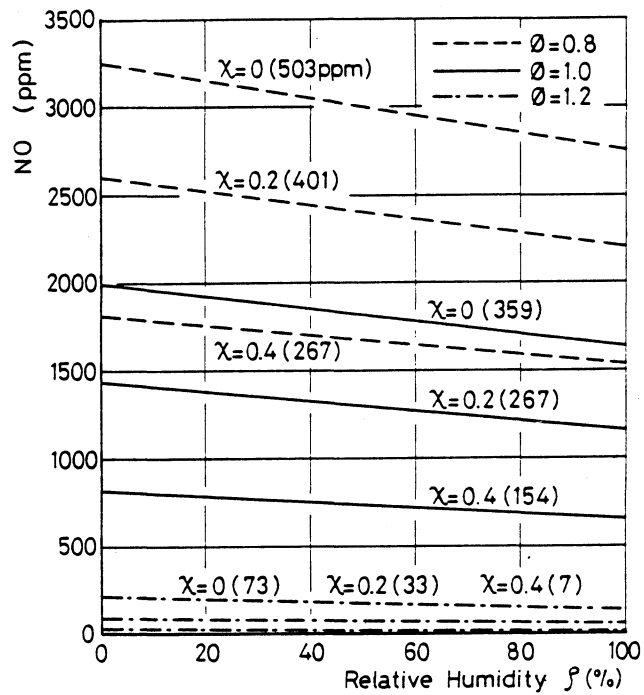


図11 相対湿度に対するNOの平衡濃度 (断熱火炎温度時)

(1) メタノールの燃焼ガスの比熱は、炭化水素燃料に比較し、著しく大きい。これはメタノールが含酸素燃料であることから、比熱の大きい水のモル分率が高いことによる。ガス温度に対しては、2300K 付近までは温度上昇にともない増加し、2300K 付近で最大となり、それ以上では低下する。

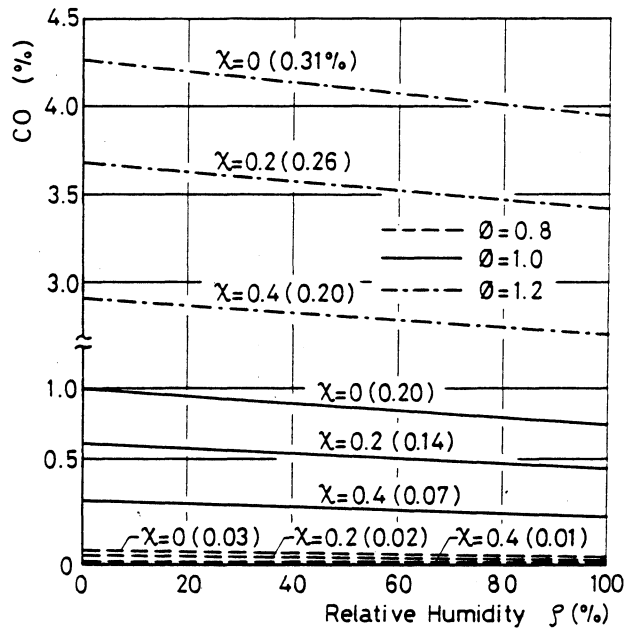


図12 相対湿度に対するCOの平衡濃度 (断熱火災温度時)

これは温度の増加にともない純ガスの比熱は大きくなるのに反し、比熱の大きい H_2O や CO_2 のモル分率が小さくなるためである。含水率が大きくなると比熱は増大する。含水量による比熱の増大は濃混合気ほど顕著である。

(2) NO の平衡濃度はガス温度が高くなると急激に増加する。同じ温度では $\phi = 0.8$ の場合が最も高い。NO の平衡濃度は、炭化水素燃料と同様に、ガス温度と当量比に大きく依存する。燃料中に水が含まれると、 $\phi = 0.8$ および 1.0 では NO の平衡濃度が低下するが、 $\phi = 1.2$ では逆に増加する。含水による NO の低減効果は希薄混合気ほど大きい。CO の平衡濃度も、NO と同様に、ガス温度が上昇すると高くなる。とくに、CO が生成されないとされている希薄混合気でも、ガス温度が高くなるとかなり高濃度となる。水の混入による CO への影響は $\phi = 1.2$ の場合が最も顕著である。

(3) 断熱火災温度は量論混合気よりもわずかに濃混合気側で最大となる。含水率を高くすると断熱火災温度は低下する。これは含水率の増加にともない水のモル分率が増大し、燃焼ガスの比熱が大きくなることに起因する。また、含水率が増してゆくと断熱火災温度が最大となる混合比が量論混合比に近づく。

(4) 含水率が増加すると NO および CO の平衡濃度は低下するが、NO の低下は断熱火災温度の降下による効果が大きく、CO の低下は水蒸気分圧の増加による希釈の効果が大きい。

(5) 断熱火災温度、NO および CO の平衡濃度に与える空気中の水分の影響はわずかである。すなわち、相対湿度 $\rho = 100\%$ では、混合気中に占める水分の量は含水率 $\chi = 0.115$ に相当し、いずれに対しても $\chi = 0.115$ の場合の效果に等しい。

参 考 文 献

- 1) 矢野, 鹿児島大学教育学部研究紀要, 第37巻 (昭61-3), p. 83
- 2) Stull, D.R. ほか17名, JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition(1971). U.S. Dept. of Commerce.
- 3) 日本機械学会編, 伝熱工学資料, 改訂版 (昭40), p. 221
- 4) 矢野, 伊藤, 日本機械学会論文集 (B編), 48-429 (昭57-5), p. 962
- 5) 矢野, 伊藤, 日本機械学会論文集 (B編), 48-431 (昭57-7), p. 1392.
- 6) 矢野, 伊藤, 自動車技術会論文集, No. 25 (昭57-12), p. 3
- 7) 伊藤, 矢野, 高畑, 日本機械学会論文集 (B編), 49-445 (昭58-9), p. 1982
- 8) 矢野, 伊藤, 日本機械学会論文集 (B編), 51-464 (昭60-4), p. 1312
- 9) 矢野, 伊藤, 高畑, 日本機械学会論文集 (B編), 52-473 (昭61-1), p. 238.
- 10) 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52-12), p. 53, p.134.