

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3報 エ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 3 The Calculated Results of Ethanol)

Toshiaki YANO

1. まえがき

従来、燃焼ガスの平衡組成および断熱火炎温度は、その計算過程が非常に煩雑であることから、大型計算機を用いて求めるのが一般的であった。しかし、断熱火炎温度あるいは燃焼ガスの平衡組成に関する情報は、燃焼器を設計する場合の寸法・形状の決定あるいは燃焼装置からの排気ガス特性など燃焼学上の基本的な物性値であり、手軽に求められることが望ましい。第1報¹⁾では、Harker²⁾によって考案された炭化水素燃料を対象とした計算手法をパーソナルコンピュータでも計算可能なように改良するとともに、近年、化石燃料の代替として注目されているアルコール燃焼にも適用できる計算プログラムの開発を行った。この計算プログラムによる計算結果は他の研究者による計算結果とも非常に良い一致が得られ、従来の大型計算機で得られたと同程度の精度で計算することが可能となった。第2報³⁾では、この計算プログラムを用いて、メタノールについて、燃料中および空気中に含まれる水分量が燃焼ガスの比熱、NO および CO の平衡濃度あるいは断熱火炎温度におよぼす影響について検討を加えた。

これまで得られた研究成果より、メタノールはその燃焼ガスの比熱が炭化水素に比べると著しく大きいことから、断熱火炎温度を低くおさえ、NO 濃度を低下させることが可能となることが明らかとなった。メタノール中に水が含まれると NO および CO の平衡濃度は低下する。このことはアルコールが有する吸湿性が排気ガスの面ではかならずしも不利に働かないことを示している。

本報では、もう一つのアルコール燃料であるエタノールについて、前報³⁾と同様の計算を行い、燃焼ガスの比熱、NO および CO の平衡ガス組成および断熱火炎温度を求めた。また、燃料中および空気中に含まれる水の量が上記の燃焼学上の諸特性にどのような影響を与えるかを検討した。さらに、アルコール燃料と炭化水素燃料とを比較し、アルコール燃料の有する特徴を明らかにした。

2. 計算方法

本論文で使用する記号は第1報¹⁾および第2報³⁾のそれと全く同じである。混合気の初期条件は前報³⁾と同様に圧力 1 atm, 混合気温度 298K (25°C) とした。燃焼ガス温度 T_b に対する比熱およびガス組成は 1500K から 3000K まで 100K 毎について求めた。断熱火炎温度 T_a および断熱火炎温度時における平衡組成は当量比 ϕ を 0.6 から 1.4 まで 0.5 間隔で変化させて計算した。前報では燃焼ガスの比熱はモル定圧比熱 C_p (cal/mol·K) であらわしたが、本報では熱力学の計算でよく使用される定圧比熱 C'_p (kcal/kg·k) について算出した。燃料中に含まれる水の質量割合を含水率 α とし、0 から 0.5 まで変化させた。また、本報ではアルコール燃料と炭化水素燃料との比較も行った。

3. 計算結果

3.1 燃焼ガスの比熱

前報³⁾では、当量比 $\phi = 1.0$ におけるメタノールとパラフィン系炭化水素燃料の燃焼ガスのモル定圧比熱 C_p を比較し、メタノールの C_p が著しく大きいこと、 C_nH_{2n+2} 型の炭化水素では炭素数が増加するにしたがい C_p が小さくなることを明らかにした。

本報では、エタノールとメタノールおよびタイプの異なる炭化水素の燃焼ガスの比熱の比較を行った。図1に当量比 $\phi = 1.0$ における各燃料のモル定圧比熱 C_p をガス温度 T_b に対して示す。いずれの燃料中にも水は含まれていない。パラフィン系およびオレフィン系炭化水素については、それらの系列の中で一番比熱の大きい CH_4 および C_2H_4 の計算結果を示す。これらの結果から、燃焼ガスのモル定圧比熱はメタノール、エタノール、パラフィン系、オレフィン系、アセチレン系の順で小さくなる。

前報³⁾でも指摘したように、 C_p は燃焼ガス中に含まれる CO_2 および H_2O のモル分率に大きく依存する。これは CO_2 および H_2O のモル定圧比熱が他のガス成分より大きいためである。一般に、純ガスのモル定圧比熱 C_{pi} は温度の関数となっている。JANAF の熱化学的性質表⁴⁾によれば、ガス温度 $T_b = 2000K$ における C_{pi} は、 CO_2 は約 14.4 cal/mol·K, H_2O は約 12.2 cal/mol·K であるのに対して、 N_2 , O_2 , CO , H_2 は 8 ~ 9 cal/mol·K である。

図2は各燃料を $\phi = 1.0$ で燃焼させた時の H_2O

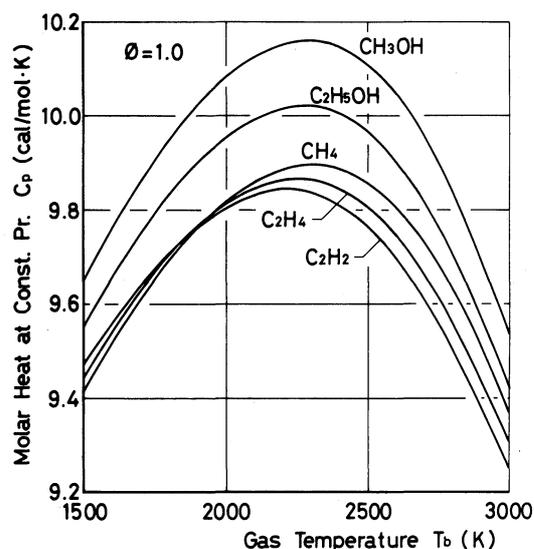


図1 各燃料の燃焼ガスのモル定圧比熱 ($\phi = 1.0$)

と CO_2 のモル濃度を示したものである。 H_2O 濃度は、含酸素燃料であり燃料中の H/C の比の大きい CH_3OH が際立って大きく、以下、 H/C 比の大きい燃料の順に従って低下し、 $\text{H}/\text{C} = 1$ の C_2H_2 が最低となっている。一方、 CO_2 濃度は C/H 比の大きい C_2H_2 が著しく大きい。結局、燃焼ガスのモル定圧比熱は、 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 濃度の高い燃料の順で大きくなる。

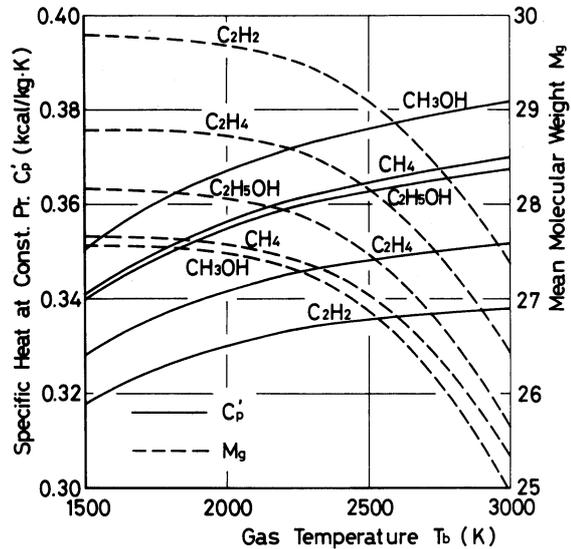
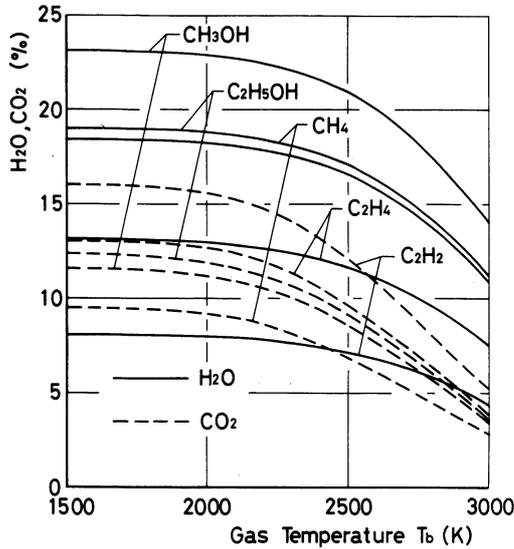


図2 各燃料の燃焼時における H_2O と CO_2 のモル濃度 図3 各燃料の燃焼ガスの定圧比熱と平均分子量 ($\phi=1.0$) ($\phi=1.0$)

一般に熱力学の計算ではモル定圧比熱 $C_p(\text{cal}/\text{mol}\cdot\text{K})$ よりも定圧比熱 $C'_p(\text{kcal}/\text{kg}\cdot\text{K})$ が多用される。図3に $\phi=1.0$ における各燃料の C'_p の計算結果を実線で示してある。いずれの燃料についても C'_p は温度上昇に対して単調に増加する右上がりの傾向を示し、図1に示した C_p とは異なる温度特性を示す。このような温度特性となる理由としては、つぎのようなことが考えられる。前報³⁾の式(3)で示したように、燃焼ガスの平均分子量を M_g とすると、 C'_p は C_p/M_g で与えられる。図3には各燃料の M_g を破線で示してあるが、 M_g はガス温度の増加に対し減少傾向を示し、特に T_b が2500K以上では急激に低下する。このため、 C_p は2300K以上で減少はじめるが、 M_g も同時に減少するため、 C'_p は最終的には図3に示したような温度特性となる。

3.2 含水率による比熱の変化

図4(a), (b), (c)はエタノール燃料中に水が含まれた時の $\phi=0.8, 1.0, 1.2$ の燃焼ガスのモル定圧比熱 C_p の計算結果である。エタノール中の含水率 x は0から0.5まで変化させた。これらの結果は前報³⁾で示したメタノールの計算結果と比較し、 C_p 値はメタノールの C_p 値よりすべての当量比およびすべての含水率において小さくなっているが、ガス温度および含水率に対する特性は同様の傾向を有する。すなわち、いずれの ϕ についても、含水率が大きくなると C_p は増加する。これは含水率が増加すると、比熱の大きい CO_2 が $x=0$ から0.5までにおいてわずかに0.7~1.4%程度減少するに過ぎないが、もう一つの比熱の大きい H_2O が9.2~11.2%とかなり増加するためである。含水率の増加にともなう比熱の増加は $\phi=1.2$ の場合が最も大きくなっている。これはメタノールの場合

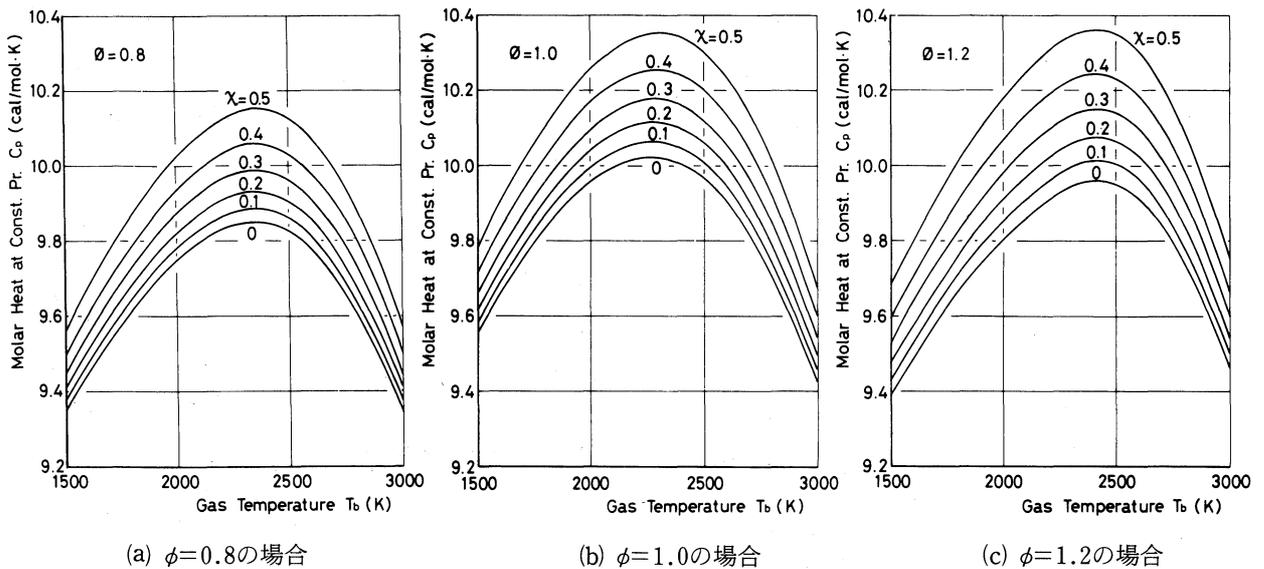


図4 含水率によるエタノール燃焼ガスのもル定圧比熱

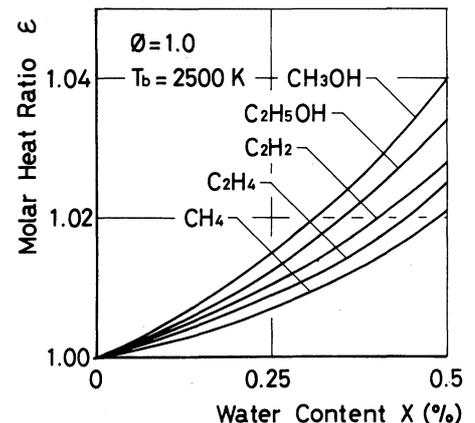
も同様であり、アルコール燃料中への水の混入による比熱の増大は濃混合気ほど顕著である。

つぎに、燃料の違いによる含水率と比熱の関係を図5に示す。図の縦軸は、燃料中に水が含まれていない $\chi=0$ の時のモル定圧比熱 C_{p0} と含水率 χ の時のモル定圧比熱 $C_{p\chi}$ との比 ϵ ($=C_{p\chi}/C_{p0}$) で示してある。含水率が增加すると、いずれの燃料についても ϵ は増加し、比熱は大きくなる。しかし、その増加率については燃料により多少の差が生じており、メタノールおよびエタノールのアルコール燃料は炭化水素燃料に比べて含水率の増大による比熱の増加が大きい。

3.3 平衡ガス組成

図6は $\phi=1.0$ におけるエタノール燃焼ガスの平衡組成を1500-3000K について示したものである。燃料中には水は含まれていない。燃焼ガスの主成分である N_2 , H_2O , CO_2 の安定化学種は温度上昇にともない低下する。一方、不完全燃焼生成物である CO および H_2 は CO_2 および H_2O の解離により生成される。温度上昇は熱解離を促進させ、ラジカル (OH, H, O) 濃度を急増させる。また、環境汚染物質として問題となる NO も T_b の増加にともない増加する。これらガスの平衡濃度は、メタノールの場合と比べ、それ程大きな差異はない。

アルコールを火花点火エンジンに使用すると、メタノールの場合にはホルムアルデヒド⁶⁾が、またエタノールの場合にはホルムアルデヒドとアセトアルデヒド⁶⁾⁷⁾が多量に排出される。これらのアル

図5 各燃料の含水率増加によるモル定圧比熱の変化 ($\phi=1.0$)

デヒドの生成には排気ガス中に残存するラジカルが重要な働きをしていることが指摘されている⁸⁾。これらアルデヒドは未燃アルコールの酸化により生成されるが、排気ガス中の NO 濃度によりアルコールの酸化速度が大きく変化する^{9)~11)}。このため、本報および前報³⁾で得られたガス温度に対するラジカル濃度および NO の平衡濃度はアルコールエンジンから排出されるアルデヒド濃度を推定するうえで特に重要である。

ガス温度の上昇にともない熱解離によって生成される OH, H, O などのラジカル類は、アルコールの酸化のみならず、炭化水素の酸化にも重要な働きを持っている。一般に、燃料の違いによって酸化速度は異なり、酸化速度を知る判断基準の一つにラジカルの平衡組成が参考にな

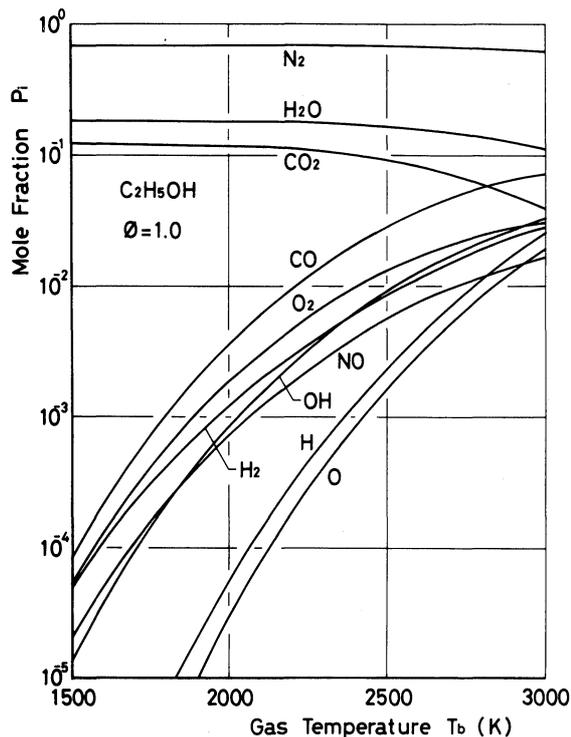


図6 ガス温度に対するエタノール燃焼ガスの平衡組成 ($\phi=1.0$)

表1 各燃料のラジカルの平衡組成 ($\phi=1.0, T_b=2500\text{K}$)

	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂
OH	1.045×10^{-2}	9.295×10^{-3}	9.098×10^{-3}	7.804×10^{-3}	6.264×10^{-3}
H	2.601×10^{-2}	2.321×10^{-3}	2.446×10^{-3}	1.953×10^{-3}	1.485×10^{-3}
O	1.663×10^{-2}	1.658×10^{-3}	1.540×10^{-3}	1.654×10^{-3}	1.746×10^{-3}

る。表1に各燃料を $\phi=1.0$ で燃焼させた時の $T_b=2500\text{K}$ におけるラジカルの平衡濃度の計算結果を示す。活性種のなかでも燃料の酸化反応に特に重要な働きを持つ OH ラジカルに注目すると、メタノール燃焼時の OH 濃度が最も高くなっている。このことから、メタノール燃料は他の燃料に比べると酸化されやすいことが予想される。これは触媒燃焼のような低温酸化反応を試みようとする場合、メタノールが非常に有望な燃料となることを示唆している。

3.4 有害成分の平衡濃度

燃焼過程から生成される環境汚染物質である CO および NO のガス温度に対する平衡濃度を図7および図8に示す。いずれの燃料も $\phi=1.0$ で燃焼させ、燃料中には水は含まれていない。CO および NO ともガス温度が上昇するとその平衡濃度は増加する。しかし、その生成メカニズムは異なり、有害成分の除去対策を困難にしている。すなわち、CO の場合は高温になるにしたがい CO₂ の熱解離が進むためであり、NO については拡大 Zeldovich 機構で説明されるように、高温になるとサーマル NO が増加するためである。図7より、CO の平衡濃度は燃料の種類により異なり、最大の C₂H₂ と最小の CH₄ の間には $T_b=2500\text{K}$ において1.2%以上の差がみられる。メタノールおよびエ

タノールの CO の平衡濃度はエチレンとメタンの間となっている。これらの順序は、図 2 に示したように燃料により燃焼ガス中の CO_2 濃度が異なるためであり、CO と CO_2 との平衡濃度の間にはよい対応がみられ、 CO_2 濃度の高い燃料の順と一致する。図 8 の NO については、燃料の種類による差異は少なく、わずかにアセチレンが他の燃料に比べると大きくなっている。NO の平衡濃度の決定要因はガス温度と当量比である。

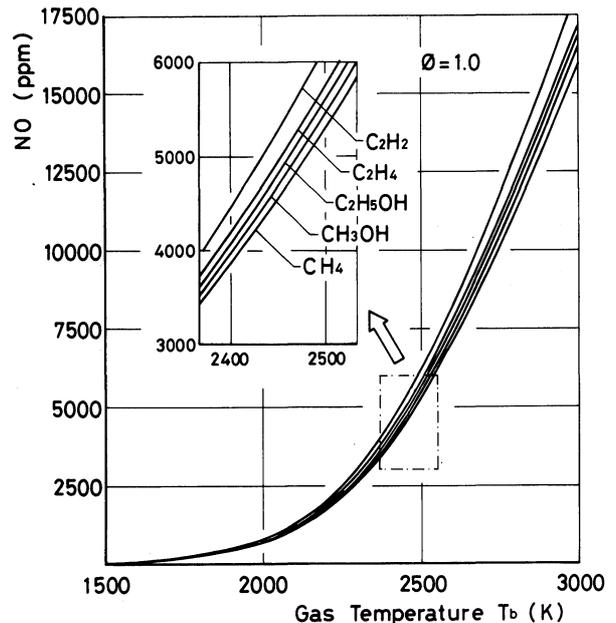
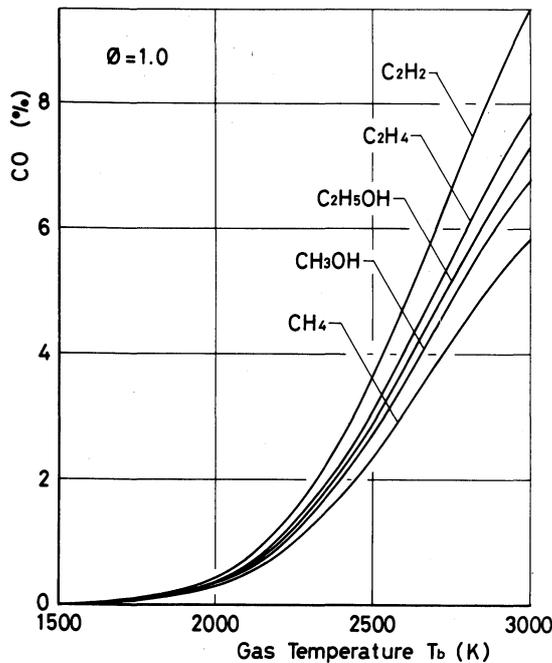


図 7 エタノール燃焼ガス中の CO の平衡濃度 ($\phi=1.0$) 図 8 エタノール燃焼ガス中の NO の平衡濃度 ($\phi=1.0$)

エタノール中に水が含まれた時の NO および CO の平衡組成を図 9 および図 10 に示す。両図とも $\phi=0.8, 1.0, 1.2$ について、含水率 $x=0$ と 0.5 の場合の計算結果である。いずれの場合も全体的な傾向については前報³⁾で示したメタノールの場合と大きな相違はみられない。すなわち、NO の平衡濃度は $\phi=0.8$ および 1.0 では燃料中に水が含まれると低下するが、 $\phi=1.2$ では逆に増加する。含水による NO の低減効果は $\phi=0.8$ の希薄混合気の場合の方が大きく、 $T_b=2500\text{K}$ において比較すると $\phi=0.8$ では 10.3% 、 $\phi=1.0$ では 6.4% の低下となっている。エタノールとメタノールでは、メタノールの方が低減率が大きく、 $\phi=0.8$ では 12.8% 、 $\phi=1.0$ では 8.1% となっている。CO の平衡濃度は、燃料中に水が含まれると、NO の場合とは異なり、いずれの ϕ においても低下する。しかし、 $\phi=0.8$ および 1.0 では含水による CO の低減効果は 2500K 以上の高温域では著しいが、低温域ではその効果はほとんどない。これに対して、 $\phi=1.2$ の濃混合気では、低温になっても CO 濃度が減少しないことから、 1500K から 3000K のすべての温度域において含水による CO の低下がみられる。このような結果は前報のメタノールについても観察された。 $\phi=1.2$ における CO の平衡濃度は、すべての温度域において、メタノールの場合より 0.6% 程度高くなっているが、含水による濃度の低減幅はメタノールの場合とほとんど同じである。

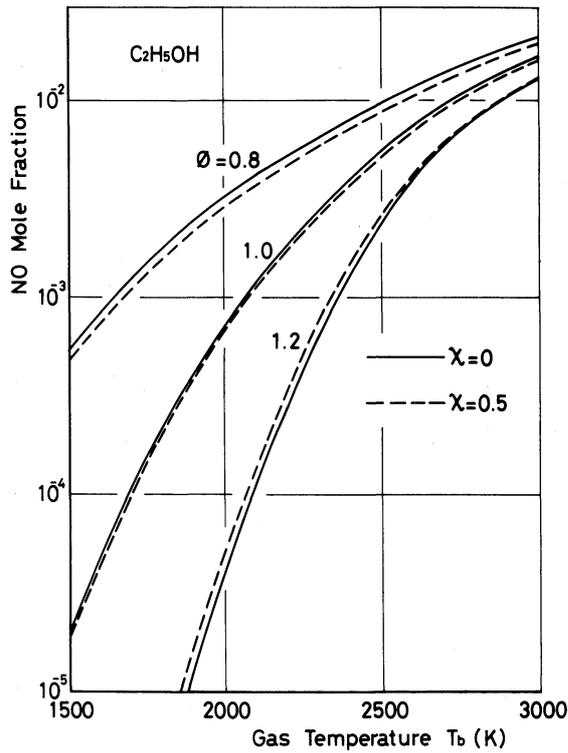


図9 エタノール中に水が含まれたときのNO濃度

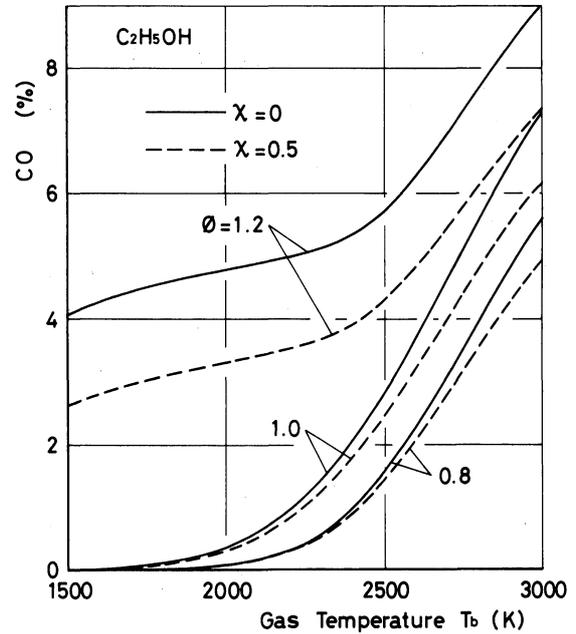


図10 エタノール中に水が含まれたときのCO濃度

3.5 断熱火炎温度

第1報¹⁾の表3に記載したように、炭化水素燃料に関する断熱火炎温度 T_a は多くの研究者によって発表されている。一方、メタノールおよびエタノールの T_a については、同報告中で計算したようにメタンやプロパンのそれとほぼ同程度であった。また、水分を含まない時の T_a は $\phi = 1.0$ において、エタノールの方がメタノールより15K高くなっている。メタノール中に水を含んだ場合の T_a については前方³⁾で報告した通りである。

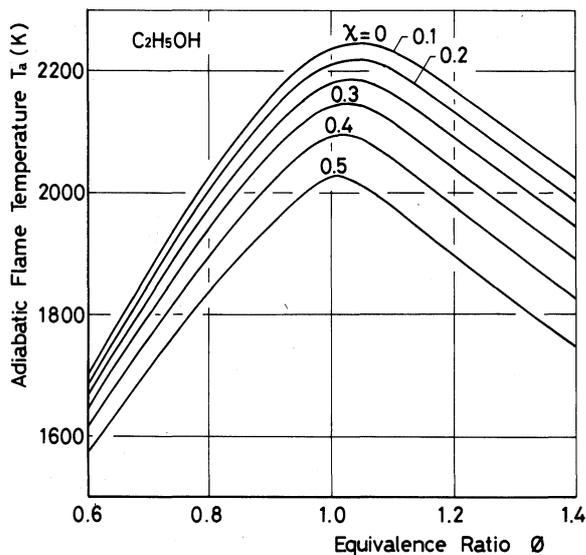


図11 エタノール中の含水率による断熱火炎温度の変化

図11はエタノール中の含水率を0から0.5まで変化させた時の当量比に対する断熱火炎温度の計算結果である。先のメタノールの場合と同様に、 $x = 0$ の T_a 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。含水率を増していくと、 T_a が最大となる当量比は希薄側に移動し、 $x = 0.5$ では $\phi = 1.0$ 付近で最大となる。また含水率が大きくなると T_a は低下する。 $x = 0$ と $x = 0.5$ との間における T_a の低下幅は ϕ が大きくなるにしたがい広くなり、 $\phi = 0.6$ では129K、 $\phi = 1.0$ では210K、 $\phi = 1.4$ では276Kと過濃混

合気程含水量増加による温度低下の効果が大きい。これらの結果を前報のメタノールの結果と比較すると、含水による温度低下の幅はメタノールの方がすべての当量比において30~60K程度大きい。

3.6 断熱火炎温度におけるNOおよびCOの平衡濃度

図12にエタノール中の含水率を $x=0$ から0.5まで変化させた時の断熱火炎温度におけるNOの平衡濃度を当量比に対して示す。いずれの含水率においてもエタノール燃焼時のNO濃度は量論混合気よりもわずかに希薄な $\phi=0.85$ 付近で最大となる。これはメタノールの場合と同様である。エタノール中に水が含まれない時のNO濃度は、メタノールの場合と比較すると、最大濃度で1700ppm程度高くなっている。NOの平衡濃度は火炎温度と燃焼ガス中の酸素濃度によって決定されるが、メタノールとエタノールについて両者を比較すると、いずれもわずかながらエタノールの方が高くなっている。

含水率が増していくと、メタノールの場合に観察されたと同じように、NO濃度は低下する。これは含水量の増加により断熱火炎温度が低下するためである。 $x=0$ と $x=0.5$ との間におけるNOの濃度差は最大濃度を示す当量比、すなわち $\phi=0.8\sim 0.9$ において最も大きい。図11に示したように、 $x=0$ と $x=0.5$ との間の断熱火炎温度の差は過濃になる程大きくなる。一方、 $x=0$ と $x=0.5$ における燃焼ガス中の酸素濃度の差は希薄になる程大きくなる。このため、NO濃度の差は両者の条件が重畳する $\phi=0.85$ 付近において最も大きく、これはNOの最大濃度を与える当量比と一致する。水が含まれることによってNO濃度は低下するが、その低減幅はエタノールよりもメタノールの方が大きく、含水によるNO濃度の低下はメタノールの方が有利である。

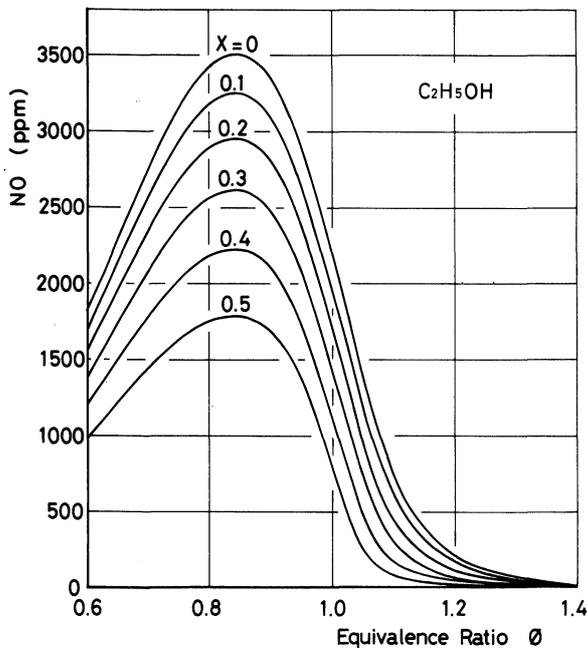


図12 エタノール中の含水率と断熱火炎温度におけるNOの平衡濃度

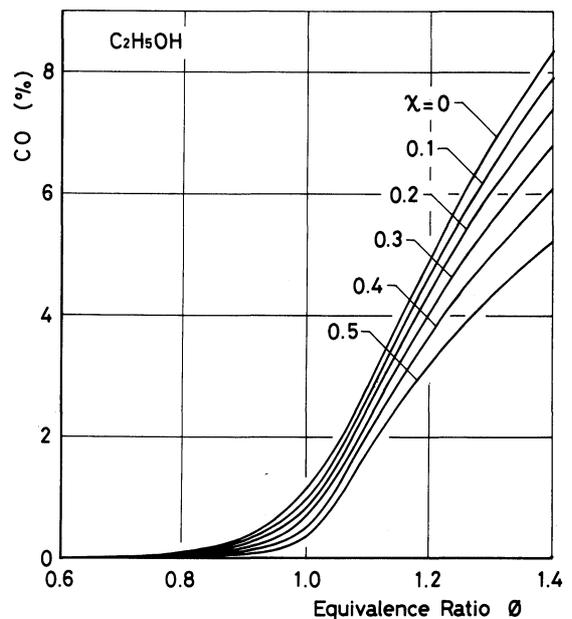


図13 エタノール中の含水率と断熱火炎濃度におけるCOの平衡濃度

図13は断熱火炎温度におけるCOの平衡濃度である。COは燃料の不完全燃焼による生成物であり、混合気中に十分な酸素があれば発生しない。化学量論上は $\phi=1.0$ 以下の希薄混合気では存在しないことになっているが、化学平衡上は高温になるとCO₂の熱解離が生ずるため、COが発生する。 $\phi=1.0$ 以上の濃混合気では酸素不足によりCO濃度は急激に増加する。エタノール燃焼時のCO濃度は、メタノール燃焼時のそれと比べると大きく、 $\phi=1.4$ では1.25%高くなっている。COもNOと同様に含水量が増すとその平衡濃度は低下する。特に濃混合気において著しい。低減幅はメタノールの場合とほぼ同じである。

以上、アルコール燃料中に水が含まれると、排気ガスの面では有利に働くことが多い。問題は含水量の増加にともない断熱火炎温度が低下するため、火炎保持が困難になることである。

3.7 空気中の水分量による影響

空気中に含まれる水分量がエタノールの断熱火炎温度や平衡ガス組成におよぼす影響は、前報のメタノールの場合にも指摘したようにそれほど大きくはない。これは相対湿度 ρ が100%であっても混合気全体からみればわずかな水分量であり、 $\phi=1.0$ においては混合気中に占める水分量は含水率 $\chi=0.115$ に相当する。結局、空気中および燃料中に含まれる水分量が断熱火炎温度や平衡ガス組成におよぼす影響は混合気中の水の絶対量によって決定される。

表2 相対湿度に対する断熱火炎温度とNOおよびCOの平衡濃度 ($\phi=1.0, \chi=0$)

ρ (%)	CH ₃ OH			C ₂ H ₅ OH		
	T _a (K)	NO (ppm)	CO (%)	T _a (K)	NO (ppm)	CO (%)
0	2221	1993	1.00	2236	2182	1.13
20	2214	1933	0.96	2229	2111	1.09
40	2206	1861	0.92	2221	2031	1.05
60	2198	1793	0.89	2211	1945	1.00
80	2188	1710	0.84	2201	1860	0.95
100	2178	1634	0.82	2190	1766	0.90
	$\Delta T=43$	$\Delta NO=350$	$\Delta CO=0.18$	$\Delta T=46$	$\Delta NO=416$	$\Delta CO=0.23$

表2は、 $\phi=1.0, \chi=0$ の条件で相対湿度 ρ を0から100%まで変化させた時の断熱火炎温度T_a、NOおよびCOの平衡濃度をメタノールとエタノールについて比較したものである。表中の ΔT_a 、 ΔNO および ΔCO は $\rho=0$ と $\rho=100\%$ におけるT_a、NOおよびCOの差を表す。エタノールを1モル燃焼させる時に必要な空気モル数はメタノールのその2倍となることから、同じ相対湿度であっても、混合気中に占める水の質量割合はエタノールの方がわずかに大きくなる。このため、T_a、NO、COについても ΔT_a 、 ΔNO および ΔCO はエタノールの方が大きくなっている。

4. 結 論

含水エタノールの燃焼ガスの比熱、平衡ガス組成および断熱火炎温度を求めた。また、メタノール

ル、エタノールおよび炭化水素との比較を行った。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

- (1) 燃焼ガスのモル定圧比熱はメタノール、エタノール、パラフィン系、オレフィン系、アセチレン系の順で小さくなる。燃料に水が混入すると、燃焼ガスの比熱は増大する。水の混入による比熱の増加は濃混合気ほど著しい。また、メタノールおよびエタノールは炭化水素に比べると、含水量の増大による比熱の増加割合が大きい。
- (2) メタノール燃焼時においては、燃料の酸化に重要な働きをするラジカル類の濃度が他の燃料に比べると高いことから、メタノール燃料は酸化されやすいことが予想される。このため、触媒燃焼のような低温酸化反応を試みる場合、メタノールは非常に有望な燃料となる。
- (3) COは燃料の違いによりその平衡濃度が異なるが、NOについては燃料の種類による差は小さい。エタノール中に水が含まれると、NOの平衡濃度は $\phi=0.8$ および 1.0 では低下するが $\phi=1.2$ では逆に増加する。一方、COの平衡濃度はいずれの当量比においても低下する。
- (4) エタノール中の含水率を大きくすると、断熱火炎温度は低下する。含水量増加による温度低下の影響は過濃混合気ほど著しい。
- (5) アルコール燃料中に水が含まれると、断熱火炎温度におけるNOおよびCOの平衡濃度は低下する。含水による濃度の低減幅は、NOの場合はエタノールよりもメタノールの方が大きい。COの場合には両燃料ともほとんど同じである。
- (6) 空気中および燃料中に含まれる水分量が断熱火炎温度や平衡ガス組成におよぼす影響は混合気中に占める水の絶対量によって決定される。空気中の相対湿度 $\rho=100\%$ は含水率 $\kappa=0.115$ に相当する。メタノールとエタノールでは理論空気量が異なるため、空気中の相対湿度がおなじであっても混合気中に占める水の質量割合はエタノールの方がわずかに大きくなる。

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) Harker, J. H., Journal of Institute of Fuel, 40-316 (1967-5), p. 206
- 3) 矢野, 鹿児島大学教育学部研究紀要, 第38巻 (昭62-3), p. 51
- 4) Stull, D. R. ほか17名, JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition (1971), U.S. Dept. of Commerce.
- 5) 伊藤, 矢野, 永坂, 日本機械学会論文集 (B編), 48-428 (昭57-4), p. 803
- 6) 伊藤, 矢野, 高畑, 日本機械学会論文集 (B編), 49-445 (昭58-9), p. 1982
- 7) 矢野, 伊藤, 高畑, 日本機械学会論文集 (B編), 52-473 (昭61-1), p. 238
- 8) 矢野, 伊藤, 日本機械学会論文集 (B編), 48-429 (昭57-5), p. 962
- 9) 矢野, 伊藤, 日本機械学会論文集 (B編), 48-431 (昭57-7), p. 1392
- 10) 矢野, 伊藤, 自動車技術会論文集, No.25 (昭57-12), p.3
- 11) 矢野, 伊藤, 日本機械学会論文集 (B編), 51-464 (昭60-4), p.1312