

宇宙航空研究開発機構研究開発資料

JAXA Research and Development Memorandum

ジェットエンジンサイクル検討における熱力学物性値について

二村 尚夫

2011年2月

宇宙航空研究開発機構

Japan Aerospace Exploration Agency

ジェットエンジンサイクル検討における熱力学物性値について*

二村 尚夫^{*1}

Thermodynamic properties of working substances on jet engine cycle studies^{*}

Hisao FUTAMURA^{*1}

ABSTRACT

Thermodynamic properties of chemical equilibrium air is calculated and compared with available data. Thermodynamic functions are tabulated and partial pressures of species are drawn on charts.

Keywords; thermodynamics; chemical equilibrium; sandard atmosphere; themodynamic function; equation of state; virial coefficient

概 要

ジェットエンジンにおける熱力学,内部空気力学に重要となる空気の熱力学物性値に関し,数種類の基礎式,熱力学データを適用する場合について,実用範囲において使用される熱力学関数モデルがもたらす差異を明らかにするとともに,半理想気体として取り扱った場合の基本的なデータ数表を紹介する。

記号

C_v	定容熱容量(定容比熱)	U	内部エネルギー
C_p	定圧熱容量(定圧比熱)	Z	圧縮係数,高度
G	ギブスの自由エネルギー	f	フガシティ
H	ジオポテンシャル高度	n	モル数
P	圧力,分圧	v	比容積
R	一般ガス定数	K_p	圧力平衡定数
S	エントロピー	K_f	生成平衡定数
T	温度	ξ	電離度

1. はじめに

JAXA 航空プログラムグループでは,平成 15 年度より「クリーンエンジン技術の研究開発」事業を進めている.当事業の目的とする航空エンジンの環境適合性改善に関する指標,すなわち,エンジン騒音低減,エンジン排気中の有害物質低減,二酸化炭素排出の削減の度合いは,定められたモデル大気に対して,実際の飛行時,もしくは地上運転時におけるデータを修正する形で評価されるのが標準であり,当事業もなるべく,これに沿った形式での評価を目指している.この際,飛行状態とエンジン運転状態の組み合わせにより,エンジンサイクル中の代表点における温度,圧力,燃焼ガス組成は大きく変化し,各要素の性能,全体性能にも影響が及ぶ可能性がある.このエンジン内部の熱的,流体的状態の概略を把握する基になるのが熱力学によるエンジンサイクル計算であり,作動流体の熱物性データである.JAXA では従来より,ジェットエンジン,ロケットエンジンの性能推定および極超音速空気力学の分野で化学熱力学計算を利用している¹⁻⁵⁾.

2. 熱力学的取り扱いの背景

19 世紀に完成した古典熱力学,および 20 世紀前半に完成した量子統計熱力学に関しては,理論的な取り扱いは,入手可能な,いずれの教科書によっても,さほど大きな差異が無いと考えられる.むしろ,その後の計算機の発達の恩恵を受けて,旧来の数表に頼る利用法から,基礎式,近似式を用いた数値解析に適用方法が移っており,数表作成時の計算誤差,誤植より,採用する基礎式,化学種,近似式導出時の前提条件の吟味が大切になっている.また,第 2 の問題として S I 単

* 平成 23 年 1 月 25 日受付 (Received 25 January, 2011)

*1 研究開発本部 ジェットエンジン技術研究センター(Jet Engine Technology Research Center, Aerospace Research and Development Directorate)

位系の世界的な採用, I U P A C の温度, 圧力基準変更のため, 従来の式, 数表の中には使用上の考慮が必要になっているものが現れている。本社図書館および個人収蔵の参考文献にも直接比較が困難なものがあり, 新鮮味は無いが同じ悩みを抱える人のために理解しやすく, 利用できる冊子とすることを目的としている。なお, ガスの非理想性のうち低温, 高圧における圧力の影響については, 統報にて取り扱う。

2.1 地球・大気

2.1.1 大気組成と構造

宇宙物理学の分野では, 科学的な観察とシミュレーションにより太陽系内各惑星, 衛星の大気の解明が進んでおり, 各惑星, 衛星の大気データの取得と大気モデルの構築が進んでいる⁶⁾。地球大気は他の惑星と異なり, 二酸化炭素が少なく, 酸素が豊富な特徴を有し, さらに地表面積の70%を占める海水と大気の間で水が蒸発し, 雲となって移動し, 降雨, 降雪として陸水となり, 河川を経由して海に戻る循環により, 動植物の生息環境を維持している。航空機の飛行する地球大気は, 場所, 季節によって特性と流動状態が異なり, 日々, 時々刻々と現れる変化を気象学は取り扱っている。太陽系スケールでみれば, 大気は宇宙まで連続的に広がっており, 海面のように境目がある訳ではない。ただし, その性質は一様ではなく, 地表近くでは地球の自転や日照, 海陸の影響があり, 垂直方向には対流圏, 成層圏, 中間圏, 熱圏等の圏界が存在し, さらに超高層においては太陽からの荷電粒子, 宇宙線の影響を受けている。

航空機設計・試験の実用的な地球の大気モデルが I S O の標準として制定されており⁷⁾, 商取引を含め広く利用されている。標準大気の高さ 85 k m 以下においては, その化学的組成は一定とみなされており, 元になった米国標準大気 1976 には表 1 に示す数値が定められている⁸⁾。従前の標準大気ともほぼ一致しており, 1948 年の国際気象学会の定めた組成と事実上一致している。

表 1 国際標準大気の組成⁸⁾

化学種	分子記号	分子量[kg/kmol]	モル分率	累積
窒素	N ₂	28.0134	0.78084	0.78084
酸素	O ₂	31.9988	0.209476	0.990316
アルゴン	Ar	39.948	0.00934	0.999656
二酸化炭素	CO ₂	44.00995	0.000314*	0.99997
ネオン	Ne	20.183	0.00001818	0.99998818
ヘリウム	He	4.0026	0.00000524	0.99999342
クリプトン	Kr	83.80	0.00000114	0.99999456
キセノン	Xe	131.30	0.000000087	0.99999543
メタン	CH ₄	16.04303	0.000002	0.99999743
水素	H ₂	2.01594	0.0000005	0.99999793
以下は JIS W 0201-1990 による				
一酸化窒素	N ₂ O	44.0128	0.0000005*	0.99999843
オゾン(夏)	O ₃	47.9982	0.0000007 まで	0.99999913
オゾン(冬)	O ₃	47.9982	0.0000002 まで	0.99999913
二酸化硫黄	SO ₂	64.0628	0.000001 まで	1.0
二酸化窒素	NO ₂	46.0055	0.0000002 まで	1.0
よう素	I ₂	253.8088	0.0000001 まで	1.0
注*ガスの含量は, 時刻又は場所によって大きく変動することがある。				

また, 標準大気における垂直方向の温度と温度勾配は表 2 のように定められている。

表 2 標準大気の高度変化⁸⁾

ジオポテンシャル 高度[km]	分子スケール温度 勾配[K/km]	大気温度[K]	大気圧[Pa]
-2.00	-6.5	301.15	
0	-6.5	288.15	101325
11	0.0	216.65	22632
20	1.0	216.65	5474.8
32	2.8	228.65	868.01
47	0.0	270.65	110.90
51	-2.8	270.65	66.938
71	-2.0	214.65	3.9564
84.8520		187.65	0.39814

2.1.2 変動成分

表 1 に示される二酸化炭素,一酸化窒素は大気組成上の変動が認められている.また,表から除外されている水は地球環境を特徴付ける上で最も影響を及ぼしている物質であり,雲,雨,雪,霧,霜,氷と地上の気象条件下でも固体,液体,気体とその性状を変える.表 1 の化学種が地球表面上のいかなる場所,時間においても,ほぼ一定の大気組成を示すのに対し,水分は場所と時間により,さまざまに変化し,含有量は最大 4%に達するという.ISO 標準大気のもととなった US Standard Atmosphere 1976 の前文抜粋を付録に記す.

2.2 空気の物性値

2.2.1 標準大気の物性値

航空機の登場した 20 世紀初頭には気象学はすでに確立されており,各国が気象台を設置して定常的な観測を行っていた.また大気の高度変化に関しても高山,気球による観測などで温度,圧力の変化と熱力学的性質も理解されていた.英国,欧州では航空計器の基準と校正の必要性があり,第一次大戦後の早くから標準大気制定の動きがあり,これに呼応して米国でも NACA が 1921 年に“STANDARD ATMOSPHERE”を発行し⁹⁾,1950 年の ICAO 発足に際し,国際的大気表制作の要求に基づき“STANDARD ATMOSPHERE-TABLES AND DATA FOR ALTITUDES TO 65,800FEET”¹⁰⁾を発行している¹¹⁾.

前項にも示したとおり,大気の性状は水分を除いては,温度 180~300K,圧力 1/100000~1 気圧の化学的組成が一定の混合気体とみなされる.この温度,圧力の範囲では,乾燥した空気は半理想気体として扱うことが可能である.

US Standard Atmosphere 1976 の定義する下層大気(86km 以下)に関する定数群は表 3 とおりである.

 表 3 物理定数等⁸⁾

定数	記号	値	単位
ボルツマン定数	K	1.380622×10^{-23}	Nm/K
アボガドロ数	N_A	6.022169×10^{26}	Kmol ⁻¹
一般ガス定数	R^*	8.31432×10^3	Nm/kmolK
重力定数	g_0	9.80665	m/s ²
基準海面上大気圧	P_0	1.013250×10^5	N/m ²
地球半径	r_0	6.356766×10^6	Km
基準海面上大気温度	T_0	288.15	K
サザランド定数	S	110	K
サザランド粘性式中の定数	β	1.458×10^{-6}	kg/(smK ^{1/2})
空気の比熱比	γ	1.40	
平均有効衝突半径	σ	3.65×10^{-10}	m

また、平衡の仮定として、86km 以下では、大気は高度によらず乾燥した組成一定の理想気体であり、ダルトンの分圧の法則が成り立つとされている。

ここで重力ポテンシャルは、万有引力ポテンシャルと遠心力ポテンシャルの和であり、これをもとにジオポテンシャル高度が定義されている。重力定数は緯度 45° における海面上の平均重力として定められたが、厳密には 45° 32' 33" の値である。

本報では、空気および燃焼ガスの構成分子を（半）理想気体の混合ガスとして取扱うことを念頭におき、非理想性を吟味して修正することを考えているので、各分子の熱力学的特性とモル分率から想定される影響を考える。

理想気体の条件は剛体分子モデル粒子の完全弾性衝突から導かれる $C_v(T) = \text{定数}$ 、かつ $Pv = nRT$ なる状態方程式に従うことである。これに対し、半理想気体は気体構成粒子の回転、振動、電子励起による内部エネルギー U が $U = C_v(T)T$ において $C_v(T) \neq \text{定数}$ でありながら、 $Pv = nRT$ に従うとみなすことにある。各気体成分は物質としてヘリウムを除き三態を示しうるので、飽和線内および、その近傍では、この条件を満たさない。実在気体では、構成化学種間の化学反応平衡を考慮することと、剛体反発の代わりに排除体積と分子間力を分子間距離の関数として、分子間ポテンシャルを定義し、主にレナードジョーンズ型ポテンシャルと多原子分子における遠心力によるポテンシャルの変形に基づいて計算される圧縮係数 $Z = Pv/RT$ の値に関する 1 からの乖離の程度によって、その非理想性が示される。

実在効果を含む状態方程式には、ファン・デル・ワールスの状態方程式の他、さまざまな状態方程式が提案されているが、各気体成分に関し統一的なデータが用意されていない状況下では、ベリアル状態方程式を用いるのが妥当である。圧縮係数は低圧では真空に近づくに連れ理想気体に近づくが、臨界温度付近の低温では 1 以下になり、逆に高温では個々の分子の反発力が大きく、1 以上となる。さらに高温では分子の解離、さらに超高温では電離を生じ、空気の化学組成が変化することになる。

反応、相変化など、過程の前後で混合物が時間的に安定して存在する状態、すなわち系の化学平衡を考える上では、全化学種のギブスの自由エネルギー $G_i(P, T)$ の総和が最小となることに等しいが、計算方法としては、自由エネルギー最小化法と平衡定数法の二つの実用的な方法が開発されており、後者においては、半理想気体の平衡定数を実在気体について使用する場合、圧力 P の代わりにフガシィ f を用いることで同様の結果を得ることができる。

2.2.2 エンジンサイクル中での空気の物性値

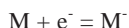
下層標準大気の熱物性値の妥当性のもとで、この状態を環境とする開放系の熱サイクルを構成することを考える。空気および炭化水素燃焼生成ガス中の各化学種の非理想度は圧縮係数またはフガシィによって吟味可能である。また、高温状態では熱解離、化学反応が生じ、組成そのものが変化する。

2.2.3 電離の可能性

JANAF 表には、電子、イオンも掲載されている。化学平衡状態にある電氣的に中性な化学種 M とそのイオン M^+ 、 M^- それぞれの気相総括反応式の関係は



および



であり、圧力平衡定数は各分子、イオン、電子の生成平衡定数と電離度 ξ を用いて

$$K_p(T) = K_f(T)_M M^+ / K_f(T)_M = [P_{M^+}][P_{e^-}] / [P_M] = \xi^2 / (1 - \xi)$$

$$K_p(T) = K_f(T)_M M^- / K_f(T)_M K_f(T)_M = [P_{M^-}] / [P_M][P_{e^-}] = \xi / (1 - \xi)^2$$

と表される。正負のイオン濃度は等しいので

$$K_f(T)_M M^+ / K_f(T)_M = [P_{M^+}][P_{e^-}] / [P_M] = [P_{M^+}]^2 / [P_M]$$

$$K_f(T)_M M^- / K_f(T)_M = [P_{M^-}][P_{e^-}] / [P_M] = [P_{M^-}]^2 / [P_M]$$

となる。電子は標準生成物質なので $\log K_f = 0$ であり、イオン濃度は結局、

$$[P_M^+] = \sqrt{(K_f(T)_M^+ K_f(T)_e^- / K_f(T)_M)} \sqrt{[P_M]} = \sqrt{K_f(T)_M^+ / K_f(T)_M} \sqrt{[P_M]}$$

$$[P_M^-] = \sqrt{(K_f(T)_M^- K_f(T)_e^- / K_f(T)_M)} \sqrt{[P_M]} = \sqrt{K_f(T)_M^- / K_f(T)_M} \sqrt{[P_M]}$$

となる。

希ガス Ar, Ne, Kr, Xe のイオン Ar^+ , Ne^+ , Kr^+ , Xe^+ と電子との電離反応式は,例えばアルゴンでは $Ar \rightleftharpoons Ar^+ + e^-$ の電離平衡状態に対しては,希ガスも標準生成物質で $\log K_f = 0$ であり,

$$K_p(T) = P_Ar^+ P_e^- / P_Ar$$

$$\log K_p(T) = \log K_f_Ar^+ + \log K_f_e^- - \log K_f_Ar = \log K_f_Ar^+$$

$$K_p(T) = K_f_Ar^+$$

電離度 $\xi \ll 1$ の条件下で, $\xi = \sqrt{K_f_Ar^+}$ と表される.表 4 に代表的温度における希ガスの電離度を示す.

表 4 希ガスの電離度

T/K	ξ_Ar^+	ξ_Ne^+	ξ_He^+	ξ_Kr^+	ξ_Xe^+
300K	10^{-132}	10^{-180}	10^{-206}	10^{-117}	10^{-101}
1000K	10^{-38}	10^{-53}	10^{-61}	10^{-34}	10^{-30}
2000K	10^{-18}	10^{-25}	10^{-30}	10^{-16}	10^{-14}
3000K	10^{-11}	10^{-16}	10^{-19}	10^{-10}	10^{-8}
6000K	10^{-4}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-4}	10^{-3}

その他の C,N,H,O より合成されるイオンの平衡定数については, NO_2^- , CO_2^- など常温で $\log K_f > 0$ のイオンもある.さらに混合ガスの電離については $[P_M^+] \neq [P_e^-]$, $[P_M^-] \neq [P_e^-]$ であるから,電子の密度が非常に高ければ,イオンが生じる可能性はあるが,実際問題としては,電氣的に中性である空気では正のイオンの数以上には電子が存在する状況はあり得ない.後述する化学平衡計算結果では,クリーンエンジン研究が対象とする大気およびエンジン内部状態において,そのモル分率は 0.01%以下となっている。従って 3000K を上限とするガスタービンサイクルを考える上で高温での電離は考慮しないでよいことになる。

3. 従来のデータに関する考察

3.1 使用される圧力, 温度範囲

液化ガスを除いては,エンジンサイクルに使用される圧力は巡航可能な高度における大気圧力から高圧力比のターボファン圧縮機出口圧力,温度は低温日の成層圏温度から,炭化水素の当量比燃焼温度程度がサイクル解析に必要な範囲である.一方で,広く使われている熱力学物性値表はさらに広い範囲で計算されている。

3.2 大気表

2.2.1 に述べたとおり,実際の大気状態ではなく,モデル化された大気である. 主なものとして他に,

- 1) NACA によるもの(文献 12~14),
- 2) 米国政府によるもの(文献 15,16),
- 3) 米国 MIL 規格によるもの(文献 17)
- 4) 日本国政府による翻訳(文献 18,19)
- 5) 学会等によるもの(文献 20)

などもある. 緯度,季節による変化など必要に応じて拡張されているが,低高度の標準大気については相互に参照されており,統一されている. 和書にも多く引用されている.

大気表については最新のものが好ましいが,U.S. Standard Atmosphere1962 年版以降,成層圏以下では変更は無い.SI 表示のものが使いやすい

3.3 熱力学データ

熱力学の教科書では量的に扱いきれない実用的なデータを供するため、混合気体である空気と燃焼ガス等の物性を計算するために必要となる以下のような熱力学データが公表されている。

3.3.1 化学種物性表

古典的な Hilsenrath et al., 1960²¹⁾, H. D. Baehr et al., 1961²²⁾, 学会の後刷り集 AGARD²³⁾, 燃焼ガス計算の一部をなすもの Pearson et al., 1965²⁴⁾, J. H. Keenan et al., 1983²⁸⁾, 国家的な熱力学数値表 JANAF²⁵⁾³⁰⁾, 大学による数値表 W. C. Reynolds, 1979²⁶⁾, 日本の学会によるもの流体の熱物性値集, 1983²⁷⁾, 燃焼工学ハンドブック, 1995²⁹⁾, 機械工学便覧, 2006³¹⁾, 物理データ事典, 2006³²⁾, 外国の物理化学ハンドブック CRC Handbook of Chemistry and Physics, D. R. Lide et al., 2009³³⁾ 新しいばかりでなく、細かい温度間隔、使用する範囲で使いやすい表現、SI 単位のものが好ましい、特に参照温度基準が 0K, 273.15K(0°C), 298.15K, 298.16K, 参照圧力が 1 気圧, 1bar であるかに注意が必要となる。

3.3.2 空気物性表

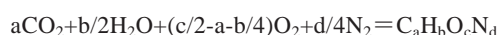
上記の文献 21~23, 26~29, 31~33 には、混合気体としての空気の物性値も掲載されている。他には極超音速飛行、大気圏突入、核物理などで必要となる高圧特性、高温度特性を計算したものが多数公表されている 34~44。一定組成のもの、化学平衡を考慮したもの、理論的に求めたもの、実験的に求めたものなど吟味が必要である。最近のものでは、Lemmon によるレポートの比較的低い圧力の部分が参考になる³⁴⁾。

大気の圧縮、燃焼、ガスの膨張を一貫して取り扱うため、サイクル計算では空気の熱力学物性値は参考、あるいはプロセスの予測に用いるにとどめる。一方、要素研究ではデータが豊富である空気の輸送物性値を用いるのが妥当である。

3.3.2.1 半理想気体としての空気物性

ジェットエンジンのサイクル検討には、米国の蒸気表や熱力学教科書の著者として有名な Keenan と Kaye による半理想空気の熱物性値表が工学上しばしば使用されてきた。しかしながら燃焼ガスの温度と特性の推定には更に多くの化学種について高温域の熱物性データが必要となり、熱物性データの収集が進んだ。また、ジェットエンジンが高圧力比化するにつれて、圧縮機出口などでは化学組成の変化が無視できなくなっている。3.4 で化学平衡空気の熱力学特性を計算するに当たっては、効率的ではないが定義に従って、JANAF 熱力学表の生成平衡定数 $\log K_{f,M}$ を用いて標準生成物との分圧比を次のようにして計算する。

ある電離していない分子 M が $M = C_a H_b O_c N_d$ なる化合物であるときの生成反応は

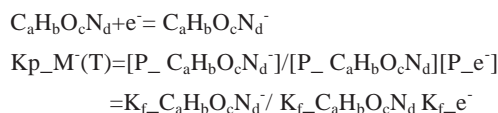


であり、反応の化学平衡定数は各分子の分圧と生成平衡定数を用いて

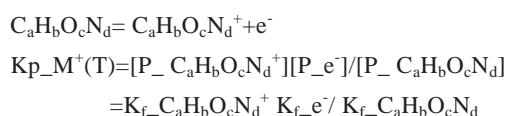
$$\begin{aligned} K_{p,M}(T) &= [P_{C_a H_b O_c N_d}] / [P_{CO_2}]^a [P_{H_2O}]^{b/2} [P_{O_2}]^{(c/2 - a - b/4)} [P_{N_2}]^{d/4} \\ &= K_{f,C_a H_b O_c N_d} / K_{f,CO_2}^a K_{f,H_2O}^{b/2} K_{f,O_2}^{(c/2 - a - b/4)} K_{f,N_2}^{d/4} \end{aligned}$$

と表される。

イオンの電離平衡については負イオンの場合



正イオンの場合



として平衡定数が定まる。

JANAF 表のうち、 H_3O^+ Hydromium イオンに関しては、中性分子としての H_2O の熱力学データが無いため、同じ H-O 系のイオンのうち生成平衡定数の大きいものを選び、かつ反電離反応で分子数が変化しない $2\text{H}_2\text{O}=\text{H}_3\text{O}^++\text{OH}^-$ なる反応式を用いた。平衡定数は

$$\begin{aligned} K_{p_H_3O^+}(T) &= [P_H_3O^+][P_OH^-]/[P_H_2O]^2 \\ &= K_{f_H_3O^+} K_{f_OH^-} / K_{f_H_2O}^2 \end{aligned}$$

3.3.2.2 空気物性値データの比較

Hilsenrath, 機械学会, Lemmon 等の熱物性値集の 1 気圧における定圧比熱データと後述する試算結果をグラフで比較すると図 1 の様であり、450K から 1500K までの範囲では良い一致をしている。1500K 以上では Hilsenrath の値は大きくなり過ぎる。また、組成一定の空気物性では、3000K 以上で、熱解離の影響で化学平衡空気との差異が大きくなる。3.4 における試算は、日本機械学会の値と良く一致していることがわかる。JANAF の第 3 版と第 4 版では差は認められない（ただし第 3 版には Ar 等の稀ガスが含まれていない）。一方、低温では圧縮率の影響で定圧比熱が上昇する効果が半理想気体では考慮されていない。成層圏では 200K 近辺であることから、熱力学関数の計算には実在気体効果を考慮する必要がある。なお、空気は混合気体であるから化学種、組成をあらかじめ決めないと化学平衡状態が計算できない。空気物性表を比較するときに留意すべき点である。

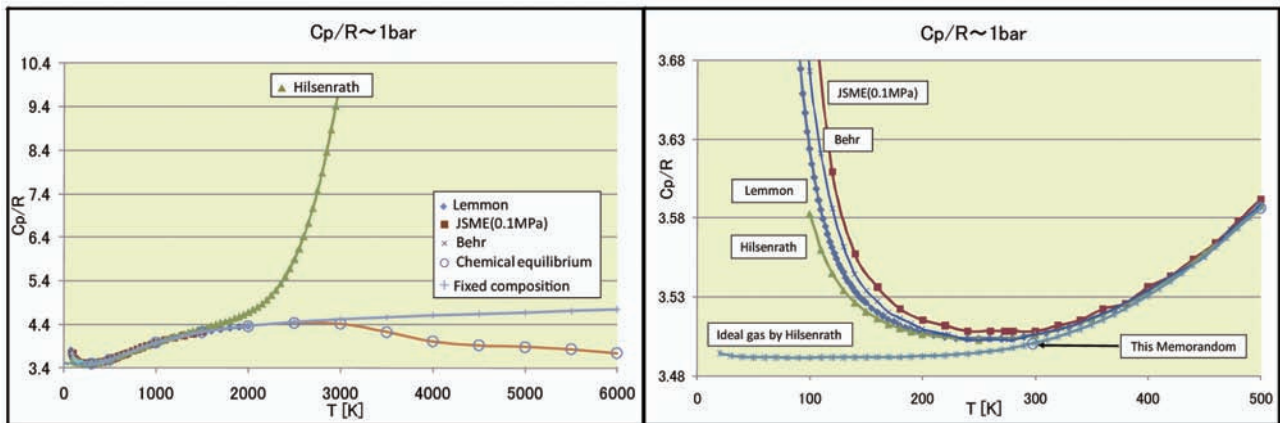


図 1 各熱物性値集における空気の定圧比熱の比較

3.3.3 近似式

熱力学物性は連続的な性向を有するため従来から近似式が提案されている。状態方程式が P,V,T 関係を記述しているのに対し、熱力学関数を温度、あるいはまた圧力の解析関数で表記するところが異なる。また、温度域で近似式を分割することもある。

1) PROTHERO⁴⁵⁾

$$C_p^0 = a_1 + a_2x + a_3x^2 + a_4x^3 + a_5x^4 + a_6x^5 + a_7x^6 \quad (0.3 \leq x \leq 2)$$

$$C_p^0 = a_8 + a_9x + a_{10}x^2 + a_{11}x^3 + a_{12}x^4 + a_{13}x^5 + a_{14}x^6 \quad (2 \leq x \leq 6)$$

$$X = 10^{-3} T$$

2) 水谷⁴⁶⁾

$$C_{pj} = a_1 + a_2/\theta + a_3/\theta^2 + a_4/\theta^3 + a_5/\theta^4 \quad (1.2 \leq \theta)$$

$$C_{pj} = a_6 + a_7\theta + a_8\theta^2 + a_9\theta^3 + a_{10}\theta^4 \quad (\theta \leq 1.2)$$

$$\theta = T/1000,$$

$$\text{CO, CO}_2, \text{O}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O, OH, H, O, NO, N}_2$$

3) REYNOLDS²⁴⁾

$$\begin{aligned}
P = & \rho RT + \rho^2 [A_1 T + A_2 T^{1/2} + \sum A_i T^{3-i}] + \rho^3 \sum A_i T^{7-i} + \rho^4 \sum A_i T^{11-i} + \rho^5 A_{13} \\
& + \rho^6 (A_{14}/T + A_{15}/T^2) + \rho^7 A_{16}/T + \rho^8 (A_{17}/T + A_{18}/T^2) + \rho^9 A_{19}/T^2 \\
& + [\rho^3 (A_{20}/T^2 + A_{21}/T^3) + \rho^5 (A_{22}/T^2 + A_{23}/T^4) + \rho^7 (A_{24}/T^2 + A_{25}/T^3) \\
& + \rho^9 (A_{26}/T^2 + A_{27}/T^4) + \rho^{11} (A_{28}/T^2 + A_{29}/T^3) \\
& + \rho^{13} (A_{30}/T^2 + A_{31}/T^3 + A_{32}/T^4)] e^{-\gamma \rho^2}
\end{aligned}$$

$$C_v = \text{mixture } N_2, O_2, Ar$$

4) 機械工学便覧²⁹⁾

$$C_p^0 = \sum a_i (T/T_0)^{b_i}$$

3)は飽和状態から 200MPa までカバーしており,完全に近いが定数が 32 と多い.

3.4 試算結果

JANAF 熱化学表第 4 版に記載されている,1087 化学種のうち,N,O,C,H の化合物および Ar,Ne,He,Kr,Xe の希ガスとそのイオンおよび遊離電子,計 90 化学種の気体データをもとに標準大気組成の空気とその化学平衡状態を計算した.

1) 一定組成空気の分圧と物性値

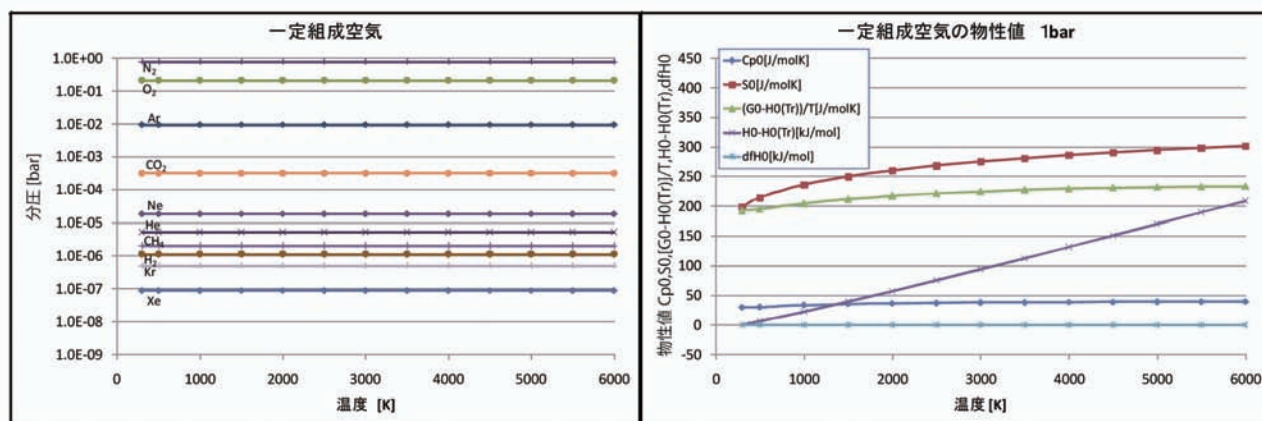


図 2 一定組成空気の分圧と物性値

2) 化学平衡空気分圧と物性値(1, 10, 100bar)

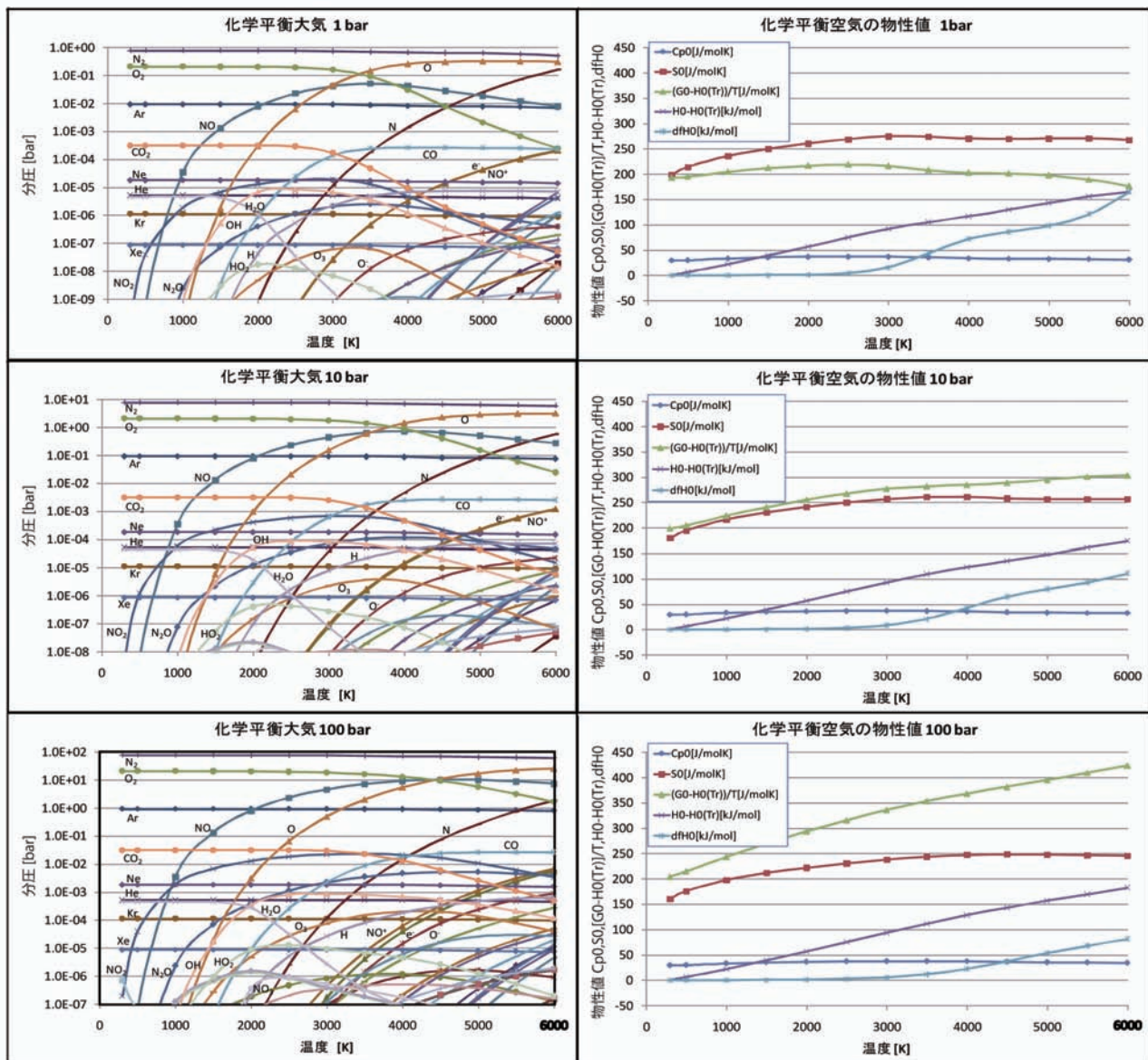


図3 化学平衡空気分圧と物性値

図2と図3の物性値を比較すると、2500K程度までは化学平衡の影響は少ない。これを分圧のグラフで見ると2000Kで約1%のNOの発生があり、これ以上の温度では影響が無視できなくなることを意味する。また、化学平衡では H_2 、 CH_4 は、ほぼ全量が O_2 と反応してしまう。電離の影響は NO^+ と電子への電離が主たるものであるが2500Kでは 10^{-9} 程度にとどまる。圧力の影響は高圧では解離、電離の影響を少なくする傾向がある。

4 まとめ

3までで、クリーンエンジンプロジェクトにおいてサイクル検討を実施する際の温度、圧力等の範囲、水分の取り扱い、燃料、燃焼生成物等の考慮すべき条件が明らかとなった。つぎのような方針とする。

4.1 化学種データ

当該プロジェクトにおいては、半理想気体としてのガス物性値はJANAF 4版の値を採用し、使いやすい温度の関数で近似する。また、実在気体効果は必要に応じてCRC、またはHilsenrathのビリアル係数を用いる。

4.2 大気表

大気組成、各高度における温度、圧力はU.S. Standard Atmosphere1976に従う

4.3 空気物性

実在気体としての物性値は Lemmon による物性値表を基準とする.化学熱力学の計算上は, N_2 , O_2 ,Ar および希ガス, CO_2 とする.圧縮過程についても同様の取り扱いとする

4.4 燃焼ガス

化学種データを元に化学平衡を計算する.C型排気ノズルを用いる限りは反応凍結を考慮しない

熱力学の計算方法に関しては,多くの書籍,レポートに記載されている(文献 47~54).特にマッカーリ&サイモン⁵⁵⁾は復習も兼ねて詳しく読んだ.この先,地球大気条件で,燃焼ガスの物性が最も変化するのが水分の凝縮,凝固であり,その影響を計るには文献 55 の蒸気表が必須となる.

5. 付録

5.1. 参考文献からの抜粋

5.1.1 US Standard Atmosphere 1976 の前文抜粋

『水蒸気地表面一大気中の水蒸気は,あらゆる体積の近傍における湿り気の湧出源と吸収源に依存している.大気中の水蒸気は大部分が空気の境界層を通じて水塊から入り込んで来る.液体,固体の水は蒸気圧を有しており,その表面温度とともに指数的に増加する.もし,この温度が,表面を覆う空気の露点を超えると蒸発が起こり,空気の飽和温度(露点)が,その水温に等しくなるまで進行する.通常はそれより僅かに低い露点において平衡に達する,というのは,地面からのより乾いた空気との対流と混合および上方向への水蒸気の地表からの拡散がこれを抑制するからである.

水の最も温かい塊はペルシャ湾であり,夏季の表面温度は $35^{\circ}C$ に達する.気象観測上の最高値である $34^{\circ}C$ はペルシャ湾岸のサウジアラビアの Sharjah で観測された(Salmela and Grantham 1972).

相対湿度のみが物理的に大気中の水蒸気の有意な指示値ではなく,混合比(単位質量の乾燥空気に対する水蒸気質量:絶対湿度)に換算される.混合比はここでは,湿り気の保存的な指示値として使われている,というのは,空気から水蒸気が足し引きされない限り,空気が垂直,水平に移動してもその値が変化しないからである.混合比の最高露点温度 $34^{\circ}C$ は大気圧を 1000mb と仮定すると 3.5×10^4 [質量 ppm] に相当する.これより高い混合比は水を人工的に加熱するか,極めて局地的にしか生じない,砂漠地帯の温泉でさえも,ある地域的な広がりを持つほどの高い値を産み出す事はできないほど,水蒸気は周囲の乾燥空気に拡散してしまう.

地表の近くの水蒸気の物理的最大限度は一般に,単純で正確,且つ非常に多くの観測により得られている.逆に,湿度の最小値は異なる物理的過程により導かれる.吸収源は水塊の温度よりは大気温度に影響される.空気を含むことの出来る水蒸気量は温度の低下とともに指数的に,常温であれば $10^{\circ}C$ で半分に,極低温では $5^{\circ}C$ で半分に減少する.そのように冷却は水蒸気を凝縮させるため,最低温度において最小の水蒸気を含むことになる.南極の Vostok (標高 3470m) で記録された $-88.2^{\circ}C$ (Riordan 1970) が最低地表温度記録である.

$-88^{\circ}C$ の霜点では混合比は 0.1ppm であり,成層圏における値よりも一桁小さい.即ち,地表における水蒸気量は 5 桁以上の範囲で変化することがわかる.一般に,地表の蒸気は緯度とともに減少するが,局地的な湧出源と吸収源によって変化している.

対流圏-対流圏における相対湿度とその温度は繰り返し実施された標準気象探査(ラジオゾンデ)により計測されている.残念ながら,多くのラジオゾンデは $-40^{\circ}C$ に近づくと温度の感度が失われてしまう.結果的に極地の冬のこの気温付近における湿度データは得られていない.最も暖かい大気状態でも高度 10km を超える湿度観測は殆ど無い.相対湿度センサの感度に制約はあるものの,8km までの水蒸気の分布に関するデータは十分に得られている.湿度の世界地図がこれらのデータから生成されている(Gringorten 他 1966).これは北半球の 400mb までの圧力面,約 6~8km において,5,25,50,75,95%の湿度を表している.研究データとしては成層圏の湿度観測において付随的に得られた上部対流圏のデータが存在する.』

5.1.2 JANAF Thermochemical Tables 1st 初版の前文

『1950 年代半ば,炭素,水素,酸素,窒素,塩素,フッ素といった古典的な元素以外の元素がロケット推進剤に含まれるようになると,理論性能の計算に困難が生じた.最初の大きな問題はその計算の方法であり,二番目には精確な熱力学データの欠如があった.

1959 年末には計算技法に関しては、自由エネルギー最小化法をデジタル計算機に適用することでほぼ解決した。この時点で計算はその基礎となる熱力学データと同程度に精確となった。しかしながら使用できるデータとは深刻な隔たりがあった。推進剤成分に関しては、計算上必要なデータは生成エンタルピーのみであるが、このデータは非常に精確でなければならない。燃焼生成物に関してはエンタルピーとエントロピーが標準生成熱に相対的な温度の関数として知られる必要があった。

この問題を解決するために相当な熱力学実験研究計画が Advanced Research Projects Agency の PRINCIPAL プロジェクトとして開始され、同時に推進剤の燃焼生成物の熱力学特性表の評価と集積が宇宙産業による利用の為に開始された。JANAF 熱化学表として知られるこのプロジェクトは Dow Chemical 社によって実施された。プロジェクトの目的は産業界全体として使用できる唯一の最良のデータを揃えることであったから、JANAF 熱化学パネルはその公表と配布に先立ってレビューを実施した。この方式により表は可能な限り高品質なものとなった。』

6. 計算データ集

表 5.1 一定組成空気

T [K]	C_p^0 [J/molK]	S^0 [J/molK]	$[G^0-H^0(Tr)]/T$ [J/molK]	$H^0-H^0(Tr)$ [kJ/mol]	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]
298.15	29.101	198.821	192.701	0.000	-0.12357
500	29.819	213.999	195.063	5.932	-0.12361
1000	33.047	235.673	204.582	21.662	-0.12391
1500	35.075	249.500	211.882	38.746	-0.12424
2000	36.207	259.758	217.319	56.590	-0.12459
2500	36.945	267.921	221.464	74.849	-0.12504
3000	37.479	274.707	224.681	93.501	-0.12563
3500	37.887	280.516	227.201	112.346	-0.12637
4000	38.212	285.598	229.180	131.374	-0.12725
4500	38.489	290.115	230.727	150.550	-0.12825
5000	38.761	294.184	231.922	169.862	-0.12936
5500	39.046	297.891	232.824	189.311	-0.13061
6000	39.400	301.303	233.478	208.919	-0.13200

表 5.2 化学平衡空気(1bar)

T [K]	C_p^0 [J/molK]	S^0 [J/molK]	$[G^0-H^0(Tr)]/T$ [J/molK]	$H^0-H^0(Tr)$ [kJ/mol]	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]
298.15	29.101	198.816	192.699	0.000	-0.12361
500	29.818	213.994	195.062	5.932	-0.12365
1000	33.047	235.671	204.579	21.662	-0.12073
1500	35.075	249.585	211.788	38.746	-0.00465
2000	36.200	260.184	216.712	56.584	0.67550
2500	36.822	268.792	218.930	74.654	3.58296
3000	36.629	274.388	216.043	91.697	15.37266
3500	35.075	273.805	208.023	105.037	43.28322
4000	33.293	269.962	202.727	116.264	71.47294
4500	32.534	269.204	200.984	129.412	85.59067
5000	32.217	270.186	197.471	143.400	97.69987
5500	31.785	270.327	189.457	156.031	120.58383
6000	31.041	267.618	176.641	165.322	164.32865

表 5.2 化学平衡空気(10bar)

T [K]	C_p^0 [J/molK]	S^0 [J/molK]	$[G^0-H^0(Tr)]/T$ [J/molK]	$H^0-H^0(Tr)$ [kJ/mol]	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]
298.15	29.101	179.671	198.407	0.000	-0.12361
500	29.818	194.849	204.634	5.932	-0.12365
1000	33.047	216.527	223.724	21.662	-0.12060
1500	35.075	230.443	240.505	38.746	-0.00449
2000	36.204	241.043	255.034	56.590	0.62363
2500	36.897	249.780	267.405	74.789	2.48082
3000	37.167	256.787	276.791	92.891	7.79079
3500	36.729	260.816	282.000	109.447	20.86577
4000	35.494	260.612	284.563	123.190	42.68511
4500	34.125	258.144	288.749	135.253	64.70081
5000	33.281	256.754	295.178	147.995	79.97098
5500	32.826	256.678	300.909	161.477	92.87576
6000	32.470	256.557	303.771	174.427	110.95243

表 5.3 化学平衡空気(100bar)

T [K]	C_p^0 [J/molK]	S^0 [J/molK]	$[G^0-H^0(Tr)]/T$ [J/molK]	$H^0-H^0(Tr)$ [kJ/mol]	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]
298.15	29.101	160.527	204.115	0.000	-0.12361
500	29.818	175.705	214.206	5.932	-0.12364
1000	33.047	197.384	242.868	21.662	-0.12020
1500	35.076	211.304	269.219	38.747	-0.00308
2000	36.207	221.910	293.329	56.594	0.60989
2500	36.923	230.680	315.483	74.837	2.13300
3000	37.352	238.086	335.624	93.302	5.22605
3500	37.434	243.917	353.262	111.329	11.32297
4000	37.066	247.524	368.198	128.121	21.98599
4500	36.274	248.542	381.470	143.064	36.97313
5000	35.323	247.708	394.919	156.495	53.34747
5500	34.500	246.453	409.362	169.466	68.08466
6000	33.932	245.593	423.932	182.599	81.34458

参考文献

- 1) 斉藤隆・鈴木邦男,航空用ガスタービン燃焼器における排気制御の研究(I)—現状とその検討—,航空宇宙技術研究所,NAL TM-230, 1972 年
- 2) 相波哲朗,航空用ガスタービン燃焼器における排気制御の研究(II)—燃焼ガスの化学平衡計算と NO 濃度の計算—,航空宇宙技術研究所,NAL TM-273, 1975 年
- 3) 毛呂明夫・鈴木和雄,ロケットプロペラントの理論性能—多項式近似による表示—,航空宇宙技術研究所,NAL TM-293, 1976 年
- 4) 平林則明・松崎利一,分配関数に対する多項式近似とその応用,航空宇宙技術研究所,NAL TM-434, 1981 年
- 5) 若松義男・荻田丈士・冠昭夫,液水／液酸ロケットの推進剤および燃焼ガスの物性値高速計算用プログラム,航空

宇宙技術研究所,NAL TM-564, 1987 年

- 6) 松田佳久,惑星気象学,東京大学出版会,2000
- 7) International Standardization Organization, STANDARD ATMOSPHERE, ISO 2533:1975,1975
- 8) NOAA, NASA, US Airforce, U. S. Standard Atmosphere, 1976
- 9) W. R. Gregg, Standard Atmosphere, NACA report 147, 1922
- 10) NACA, Standard Atmosphere – Tables and DATA for Altitudes to 65,800 feet, NACA report 1235, 1954
- 11) M. E. CREWE, METEOROLOGY AND AERIAL NAVIGATION, OCCASIONAL PAPERS ON METEOROLOGICAL HISTORY NO.4, THE ROYAL METEOROLOGICAL SOCIETY, SEPTEMBER 2002
- 12) W. S. Diehl, Note on the Standard Atmosphere, NACA TN99, 1922
- 13) W. S. Diehl, Standard Atmosphere – Tables and DATA, NACA report 218, 1924
- 14) ICAO and Langley Laboratory, Manual of the ICAO Standard Atmosphere Calculations by NACA, NACA TN 3182, May 1954
- 15) NASA, US Airforce, USWB, U. S. Standard Atmosphere, 1962, December 1962
- 16) ESSA, NASA, US Airforce, U. S. Standard Atmosphere, 1966,
- 17) DOD, GLOBAL CLIMATIC DATA FOR DEVELOPING MILITARY PRODUCTS, MIL-HDBK-310 (SUPERSEDING MIL-STD-210), 1997
- 18) 日本規格協会,航空宇宙一般大気モデル,JIS W 0203-1995, 1995
- 19) 日本規格協会,標準大気,JIS W 0201-1990, 1990
- 20) ANSI/AIAA, Guide to Reference and Standard Atmosphere Models, G-003A-1996, August 1997
- 21) J. Hilsenrath 他,TABLES OF THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF AIR, ARGON, CARBON DIOXIDE, CARBON MONOOXIDE, HYDROGEN, NITROGEN, OXYGEN, AND STEAM, PERGAMON PRESS, 1960
- 22) H. D. Baehr 他,Die thermodynamischen Eigenschaften der Luft, Springer-Verlag, 1961
- 23) R. P. HAGERTY 他,COMBUSTION AND PROPULSION FIFTH AGARD COLLOQUIUM, AGARD, PERGAMON PRESS, 1963
- 24) J. D. Pearson 他,Thermodynamic Properties of Combustion Gases, Iowa State Univ. Press, 1965
- 25) D. R. Stull 他,JANAF THERMOCHEMICAL TABLES, U.S. Dept. Commerce 他,1965
- 26) W. C. Reynolds, THERMODYNAMIC PROPERTIES IN SI, Stanford University, 1979
- 27) 日本機械学会編, 技術資料 流体の熱物性値集,丸善,1983/4/20
- 28) J. H. Keenan 他,GAS TABLES international version, John Wiley and Sons, 1983
- 29) 日本機械学会編, 燃焼工学ハンドブック,丸善, 1995/7/25
- 30) M. W. CHASE, JR., NIST-JANAF THERMOCHEMICAL TABLES FOURTH EDITION, JOURNAL OF PHYSICAL AND CHEMICAL REFERENCE DATA MONOGRAPH NO. 9, JANUARY 1998
- 31) 社団法人 日本機械学会編,機械工学便覧 基礎編 α5 熱工学,丸善,2006/12/15
- 32) 社団法人 日本物理学会編,物理データ事典,朝倉書店,2006/7/10
- 33) D. R. Lide 他,Handbook of Chemistry and Physics 90th edition, CRC, 2009
- 34) E. W. Lemmon 他, Thermodynamic Properties of Air and Mixtures of Nitrogen, Argon, and Oxygen From 60 to 2000K at Pressures to 2000MPa, J.Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 29, No. 3, 2000
- 35) C. F. Hansen 他,A REVIEW OF THE THERMODYNAMIC, TRANSPORT, AND CHEMICAL REACTION RATE PROPERTIES OF HIGH-TEMPERATURE AIR, NACA TN 4359,1958
- 36) C. F. Hansen, APPROXIMATIONS FOR THE THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF HIGH-TEMPERATURE AIR, NACA TR R-50, 1959
- 37) C. F. Hansen 他,CONSTANT ENTROPY PROPERTIES FOR AN APPROXIMATE MODEL OF EQUILIBRIUM AIR, NASA TN D-352, JANUARY 1961
- 38) J. R. Viegas 他,THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTY CORRELATION FORMULAS FOR EQUILIBRIUM AIR FROM 1,000K TO 15,000K, NASA TN D-1429, OCTOBER 1962
- 39) V. L. Reed 他,A METHOD FOR DIGITAL CALCULATION OF EQUILIBRIUM THERMODYNAMIC PROPERTIES OF AIR, NASA CR 68123, JULY 1963

- 40) S. Srinivasan 他, SIMPLIFIED CURVE FITS FOR THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF EQUILIBRIUM AIR, NASA RP 1181, AUGUST 1987
- 41) R. K. Prabhu 他, A RAPID METHOD FOR THE COMPUTATION OF EQUILIBRIUM CHEMICAL COMPOSITION OF AIR TO 15000K, NASA TP 2792, MARCH 1988
- 42) R. N. Gupta 他, A REVIEW OF REACTION RATES AND THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES FOR AN 11-SPECIES AIR MODEL FOR CHEMICAL AND THERMAL NONEQUILIBRIUM CALCULATION TO 30000K, NASA RP 1232, AUGUST 1990
- 43) R. N. Gupta 他, CALCULATIONS AND CURVE FITS OF THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES FOR EQUILIBRIUM AIR TO 30000K, NASA RP 1260, OCTOBER 1991
- 44) R. A. Thompson 他, COMPUTER CODES FOR THE EVALUATION OF THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES FOR EQUILIBRIUM AIR TO 30000K, NASA TM 104107, SEPTEMBER 1991
- 45) A. PROTHERO, COMPUTING WITH THERMO CHEMICAL DATA, COMBUSTION AND FLAME, VOL. 12, FEBRUARY 1969
- 46) 水谷幸夫, 燃焼工学 第2版, 森北出版, 1989年
- 47) A. B. CAMBEL 他, REAL GASES, ENGINEERING PHYSICS AN INTERNATIONAL SERIES OF MONOGRAPHS, ACADEMIC PRESS, 1963
- 48) F. VAN ZEGGEREN 他, THE COMPUTATION OF CHEMICAL EQUILIBRIA, CAMBRIDGE AT THE UNIVERSITY PRESS, 1970
- 49) A. R. Hochstim, Theoretical Calculations of Thermodynamic Properties of Air, Combustion and Propulsion fifth AGARD Colloquium, Pergamon Press, 1963
- 50) R. C. リード他, 気体, 液体の物性推算ハンドブック, マグロウヒルブック(株), 1985/9/30
- 51) 佐藤一雄, 物性定数推算法, 化学工業双書, 丸善, 1954
- 52) V. R. Mascitti, A Procedure for Rapid Computation of Equilibrium Chemical Composition and Thermodynamic Properties of the Generalized Argon-Nitrogen-Oxygen-Hydrogen Gas System, NASA TN D-5416, September 1969
- 53) B. J. McBride 他, CET93 and CETPC: An Interim Updated version of the NASA Lewis Computer Program for Calculating Complex Chemical Equilibria with Applications, NASA TM 4557, 1994
- 54) マッカーリ・サイモン, 物理化学(上・下), 東京化学同人, 2000/2/15
- 55) 日本機械学会, 1980 SI 日本機械学会蒸気表, 1981

宇宙航空研究開発機構研究開発資料 JAXA-RM-10-016

発行 平成 23 年 2 月 28 日

編集・発行 宇宙航空研究開発機構

〒182-8522 東京都調布市深大寺東町 7-44-1

URL : <http://www.jaxa.jp/>

印刷・製本 (有)ノースアイランド

本書及び内容についてのお問い合わせは、下記にお願いいたします。

宇宙航空研究開発機構 情報システム部 研究開発情報センター

〒305-8505 茨城県つくば市千現 2-1-1

TEL : 050-3362-6224 FAX : 029-868-2956

© 2011 宇宙航空研究開発機構

※ 本書の一部または全部を無断複写・転載・電子媒体等に加工作することを禁じます。

