

# No. 26 數種化合物の氣筒内における燃焼温度に就て (I)

山崎毅六・井上 實・加藤芳雄

(1947年6月25日受理)

芳香族燃料特にベンゾールは氣筒温度を上昇せしめることが認められてゐる。氣筒温度は機關の信頼性に大きな影響を與えるものであるが、芳香族燃料の氣筒温度上昇性については理論的の解がない様であり、炭化水素であればその種類に關係なく機械關係では一樣に取扱はれる様がある。氣筒温度に直接關係する燃焼温度の計算を試みた。又、氣筒内で行はれる燃焼サイクルの各部における温度、熱効率等をも求めてみた。これらの結果を比較するために、正パラフィン炭化水素、及びアルコール、ケトンの含酸素化合物についても同様に計算した。

## 1. 壓縮温度 $T_2$

燃料化合物の蒸氣と空氣との混合ガスの初温を  $T_1$  とし、 $T_1 \sim T_2$  間の平均比熱比を  $\bar{\gamma}$  とすれば、斷熱壓縮として (1) 式で  $T_2$  が求められる。

$$T_2 = T_1 \epsilon^{\bar{\gamma}-1} \quad \epsilon: \text{壓縮比} \quad (1)$$

$\bar{\gamma}$  に必要な空氣の比熱は (2) 式及び (3) 式によつた (1)。

$$C_v = 3.801 + 0.06295T - 0.00842T^2 + 4.310e^{-0.00837T} \quad (2)$$

$$C_p = 5.783 + 0.00296T - 0.00848T^2 + 4.248e^{-0.00337T} \quad (3)$$

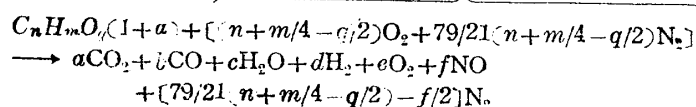
又、化合物蒸氣の比熱は分子構造から計算する方法<sup>(2)-(4)</sup>に従つて、臨界温度及び壓力を入れて計算した。化合物を  $C_nH_mO_r$  で表せば、混合ガスの比熱比は (4) 式で示される。

$$\bar{\gamma} = \left[ \bar{\gamma}_f(1+a) + \bar{\gamma}_a(n+m/4-q/2) \cdot 100/21 \right] / \left[ (1+a) + (n+m/4-q/2) \cdot 100/21 \right] \quad (4)$$

$(n+m/4-q/2) \cdot 100/21$  は化合物が完全燃焼する時に要する空氣のモル數であり、 $(1+a)$  は化合物のモル數である。 $\bar{\gamma}_f$  及び  $\bar{\gamma}_a$  は  $T_1 \sim T_2$  間の化合物及び空氣の平均比熱比をそれぞれ表はす。

## 2. 燃焼温度 $T_3$

化合物  $C_nH_mO_r$  が與へられた空氣によつて燃焼する



る時の變化を前式で示すことができる。

$(n+m/4-q/2) = \kappa$  とし、燃焼生成物の全分子數を  $S_3$  とすれば燃焼壓力  $P_3$  は (5) 式で示される。

$$P_3 = \epsilon S_3 T_3 / [(1+a) + 100\kappa/21] T_1 = S_3 T_3 \epsilon / S_1 T_1 = R_3 T_3 \epsilon / T_1 \quad (5)$$

但し、 $S_1$  は壓縮前の混合ガスの全分子數であり、 $R_3$  は壓縮前及び燃焼後の全分子數の比である。

又、燃焼終りの酸素及び水素の分壓をそれぞれ  $p_{O_2}$  及び  $p_{H_2}$  とすれば次の様になる。

$$p_{O_2} = \epsilon p_3 / S_3 = \epsilon T_3 / S_1 T_1$$

$$p_{H_2} = d p_3 / S_3 = \epsilon T_3 / S_1 T_1$$

燃焼生成物の間に三種の平衡を假定し、平衡恒數を  $K_1$ ,  $K_2$  及び  $K_3$  とした。

$$K_1 = p_{O_2} (p_{CO})^2 / p^2_{CO_2}, \quad K_2 = p_{CO} \cdot p_{H_2} / p_{CO_2} \cdot p_{H_2},$$

$$K_3 = p_{NO}^2 / p_{N_2} \cdot p_{O_2}$$

さうすれば、

$$K_1 = p_{O_2} b^2 / a^2 = b^2 \epsilon T_3 / a^2 T_1 S_1$$

であるから、(6) 式の聯立式が成り立つ。(6) 式は  $T_3$  を假定し、それに對する平衡恒數  $K_1$ ,  $K_2$  及び  $K_3$  が與へられれば暗探法で解かれる。

$$\left. \begin{aligned} a+b &= n(1+a) \\ 2a+b+c+2e+f &= 2n+m/2-q \\ c+d &= m(1+a)/2 \\ \epsilon T_3 b^2 / a^2 &= K_1 S_1 T \\ bc/ad &= K_2 \\ e &= f^2 / K_3 (79\kappa/21 - f/2) \\ \kappa &= n+m/4 - q/2 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

前に記した平衡恒數の温度に對する關係は (7), (8) 及び (9) 式で示されるものとした<sup>(5)-(7)</sup>。

$$\log K_1 = -29664/T + 9.434 - 0.165 \cdot 10^{-3} T \quad (7)$$

$$\log K_2 = -1837/T + 1.828 - 0.122 \cdot 10^{-3} T \quad (8)$$

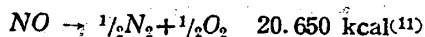
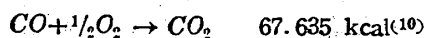
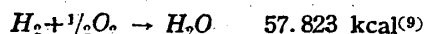
$$\log K_3 = -9730/T + 1.340 \quad (9)$$

燃焼生成ガスの比熱はその組成と各成分ガスの比熱とによつて求められる。成分ガスの比熱は Keiley 氏の式<sup>(8)</sup>によつた。

各成分ガスの比熱に、それぞれのモル數を乗じたものの和が燃焼生成ガスの比熱である。

$$\bar{C}_v = a\bar{C}_{v_a} + b\bar{C}_{v_b} + c\bar{C}_{v_c} + \dots = \sum a\bar{C}_{v_a} \quad \text{cal/deg.} \quad (10)$$

燃焼終りの温度を求める時に三種の平衡を考へに入れたが、その場合に必要な反応熱には次の値を採つた。



これらの反応熱は燃焼熱に對して負符號で示される熱量である。

化合物のガス状態の發熱量を  $Q$  (kcal/mol) とすれば、燃焼温度  $T_3$  は (11) 式で求められる。

$$T_3 = T_2 + [(1+\alpha)Q - Q_1] \cdot 10^3 / \sum a \bar{C}_{v_a} \quad (11)$$

$$Q_1 = 67.635b + 57.823d + 20.650f$$

従つて、化合物の分子式及び發熱量が與へられれば、(6)、(10) 及び (11) の三式から燃焼温度を求めることができる。

### 3. 膨脹温度 $T_4$

燃焼ガスが膨脹する時にその温度は次第に降下するので、解離平衡は温度の低い方に移動し、燃焼終りの時とはその組成を異にする。膨脹終りのガスの全分子数を  $S_4$  とすれば、その時の壓力  $P_4$  は次式で示される。

$$P_4 = S_4 T_4 / S_1 T_1$$

その時の酸素の分壓  $p_{O_2}$  は次の式の様になる。

$$p_{O_2} = e' P_4 / S_4 = e' T_4 / S_1 T_1$$

又、ガス成分の平衡關係は燃焼温度の時と同様に扱ひ得るので、 $T_4$  の温度において存在する各ガス成分の組成は (6) 式中の第5式を次の (12) 式と代へて聯立させれば同様に計算することができる。

$$b^{1/2} / \alpha'^2 = K_1 S_1 T_1 / e' T_4 \quad (12)$$

膨脹ガス成分は燃焼ガス成分に ' を附して示す。膨脹中に燃焼ガスに加へられる熱量は燃焼終りまでに加へられた熱量から膨脹終りの時に排出されるガスの熱量と、膨脹中に變る平衡のために吸収される熱量との和を差引いたものである。最初の壓縮で加へられる熱量  $Q_2$  は混合ガスの平均比熱と温度差との積で次式で示される。

$$Q_2 = [(1+\alpha) \bar{C}_{v_f} + 100\kappa \bar{C}_{v_a} / 21] (T_2 - T_1) \cdot 10^3 \text{ kcal.}$$

排氣と共に排出される熱量  $Q_4$  は次式で示される。

$$Q_4 = \sum a' \bar{C}_{v_a'} (T_4 - T_1) \text{ kcal.}$$

又、解離に消費される熱量  $Q_1'$  は次の様になる。

$$Q_1' = 67.635b' + 57.823d' + 20.650f' \text{ kcal.}$$

従つて、全部で受ける熱量  $Q_3$  はこれらの代數和で次式の様になる。

$$Q_3 = (1+\alpha)Q + Q_2 - Q_4 \text{ kcal.}$$

燃焼ガス 1 mol 當りの  $T_3 \sim T_4$  間の平均比熱は次式で示される。

$$\bar{C}_{v_E} = Q_3 \cdot 10^3 / S_1 (T_3 - T_4)$$

膨脹中のガスの mol 數として、燃焼終りと膨脹終りにおける mol 數の平均をとれば、初の混合ガスの mol 數に對するその比は  $(S_3 + S_4) / S_1$  であるから  $T_3 \sim T_4$  間の平均比熱比  $\bar{\gamma}_E$  は次式で示される。

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}_E &= \bar{C}_{p_E} / \bar{C}_{v_E} = (R(S_3 + S_4) / 2S_1 + \bar{C}_{v_E}) / \bar{C}_{v_E} \\ &= R(S_3 + S_4) (T_3 - T_4) / 2Q_3 \cdot 10^3 + 1 \quad (13) \end{aligned}$$

斷熱膨脹と假定すれば、

$$T_4 = T_3 / \bar{\gamma}_E \quad (14)$$

であるから、(13) 式を (14) 式に入れて暗探法によつて  $T_4$  を求めることができる。

### 4. 熱効率 $\eta$ 及び混合ガスの發熱量 $W$

$Q$ 、 $Q_3$  及び  $Q_2$  が與へられれば  $\eta$  は (15) 式で求められる。

$$\eta = (Q_3 - Q_2) / Q \quad (15)$$

又、初めの混合ガスの全 mol 數は

$$S_1 = (1+\alpha) + 100\kappa / 21$$

であるから、その 1 mol 當りの發熱量  $W$  は次式で示される。

$$W = Q(1+\alpha) / S_1 \text{ kcal/mol} \quad (16)$$

### 5. 計 算

芳香族炭化水素として、ベンゾール (I)、トルオール (II)、キシロール (III)、エチルベンゾール (IV) 及びプロピルベンゾール (V) を選び、これらの  $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_4$  及び  $\eta$  を求め、正パラフィン炭化水素としての正ヘプタン (VI) 及び正オクタン (VII) の場合と比較した。

又、メチルアルコール (VIII)、エチルアルコール (IX) 及びプロピルアルコール (X) の三種のアルコール及びケトンとしてのアセトン (XI) についても同様に計算し、その結果を芳香族炭化水素の場合と比較した。

計算に當つては、壓縮比を 6:1 とし、混合ガスの初温を 150°C とした。ガスは理想氣體とし、壁からの熱損失はなく、斷熱變化をするものとした。取扱つた化合物蒸氣の比熱を求めて第1表に纏めた。  $T_2$  は 550°C 附近にあり、混合ガスは空氣が大部分を占めるので、化合物の種類によつて大きな違ひのないことを豫め知つたので、25~550°C 間の平均比熱を用いた。

第1表 平均比熱

化合物	比熱 (cal/mol/deg)		$\bar{C}_p / \bar{C}_v = \bar{\gamma}$
	$\bar{C}_v$	$\bar{C}_p$	
I	35.755	37.714	1.027
II	44.497	46.412	1.043
III	53.257	55.188	1.036

IV	53.259	55.194	1.036
V	71.056	72.976	1.027
VI	63.275	65.216	1.031
VII	72.012	73.938	1.027
VIII	15.561	17.533	1.127
IX	24.573	26.559	1.080
X	33.298	35.262	1.059
XI	28.078	30.044	1.070

空氣の 25°~550°C 間における平均比熱を (2) 及び (3) 式から求め次の様になつた。

$$\bar{C}_p = 7.323 \quad \bar{C}_v = 5.335 \quad \bar{\gamma} = 1.372$$

化合物蒸氣の低發熱量には第2表の數値を採つた。

第2表 化合物蒸氣の低發熱量

化合物	kcal/mol	文献	化合物	kcal/mo	文献
I	760.5	(12)	VII	1222.0	(16)
II	907.4	(12)	VIII	161.6	(15)
III	1046.3	(12), (13)	IX	305.3	(15)
IV	1051.8	(14)	X	451.2	(15)
V	1191.3	(15)	XI	405.8	(15)
VI	1075.5	(16)			

平衡恒數は (7), (8), (9) の三式で 50°C 毎に求め、目的の温度に最も近いものを用いた。燃焼生成ガス及び空氣の成分ガスの平均比熱も 50°C 毎に求め  $T_3$  の場合には  $T_2 \sim T_3$  間、 $T_4$  の場合には  $T_3 \sim 423^\circ\text{K}$  間の平均値を採り、 $T_2$  は各化合物について殆ど同じであるのでこれを  $819^\circ\text{K}$  とした。

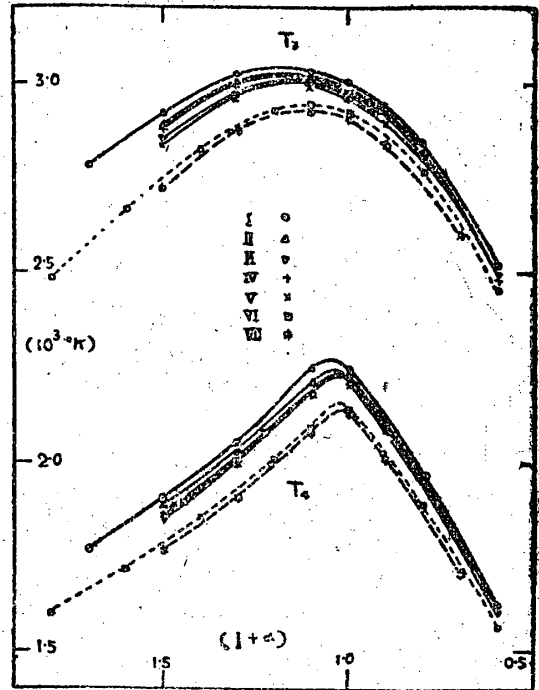
### 6. 結 果

燃焼温度  $T_3$  及び膨脹温度  $T_4$  を化合物 I, II, III, IV, V, VI 及び VII について求め、芳香族炭化水素の I~V を正パラフィン炭化水素 VI 及び VII に比較してみれば第1圖の様になる。

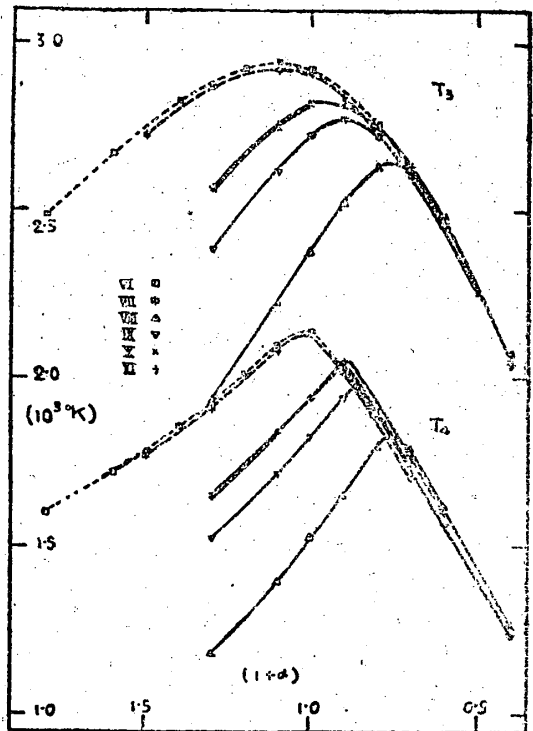
芳香族炭化水素の  $T_3$  及び  $T_4$  はパラフィン炭化水素のそれよりも高く、前者の差は混合氣が濃くなる程大きくなる。芳香族炭化水素の中では I の場合に最も高く、II, IV, V の順に、側鎖のアルキル基の長くなるに従つて、パラフィン炭化水素の場合に近づいて低くなる。III は IV 及び V の中間にあるが、その差は僅かである。最高の  $T_3$  を示す混合比は理論比よりも濃い所にあるが、芳香族炭化水素の場合の方が濃い。  $T_3$  についても  $T_4$  の場合と略同じ傾きで差を生じてゐるが、最高の  $T_4$  はパラフィン炭化水素の時に理論混合比の所にあり、芳香族炭化水素では僅かに濃い方にある。何れの炭化水素においても最高の  $T_3$  を示す點よりも薄い所に最高點がある。

$T_3$  及び  $T_4$  は何れも芳香族炭化水素の場合にパラフィン炭化水素よりも著しく高く、特にベンゾールにおいて甚だしいことを示す。同じ系統の炭化水素にあ

つては、分子量の小さいもの程温度が高い。



第1圖 炭化水素の  $T_3$  及び  $T_4$



第2圖 含酸素化合物の  $T_3$  及び  $T_4$

次に、 $T_3$  及び  $T_4$  を VIII, IX, X 及び XI の含酸素化合物について求め、正パラフィン炭化水素 VI 及び VII のそれと比較してみれば第2圖の様になる。

$T_3$  は混合氣の薄い點では含酸素化合物の場合にもパラフィン炭化水素と略同様で、芳香族炭化水素との

差も僅かであるが、濃い點では温度差は次第に大きくなり、含酸素化合物の場合に著しく低温となる。その傾きはアルコールでは低級になる程甚だしく、XIはXと殆ど同様になつてゐる。

最高の  $T_3$  を示す混合比は、含酸素化合物の場合に薄く、何れも理論比以下で炭化水素と頗る趣を異にしてゐる。アルコールについては、高級になる程炭化水素の場合に近づく。 $T_3$  の最高を示す混合比が理論比よりも薄い所に示されることは興味深い。含酸素化合物の  $T_3$  は炭化水素のそれよりも一般に低く、VIIIにおいて甚だしい。

$T_4$  の最高點は  $T_3$  の最高値を示す混合比よりも薄い所にあることは炭化水素と同じであるが、炭化水素におけるよりも著しく低い。

### 7. 括 り

壓縮比 6:1, 混合氣温度 150°C の條件において、芳香族炭化水素の燃焼温度はパラフィン炭化水素のそれよりも高く、混合氣が濃くなる程その差は大きくなる。芳香族炭化水素の中ではベンゾール最も高く、アルキルベンゾールでは側鎖のアルキル基の長くなる程パラフィン炭化水素の場合に近づく。キシロールはエチルベンゾールよりも僅かに高い。最高の燃焼温度を示す混合氣は芳香族炭化水素の場合にパラフィン炭化水素よりも濃く、何れの場合にも理論比より濃い所にある。ベンゾールと正オクタンとは最高燃焼温度の差が 110°C である。含酸素化合物の燃焼温度はパラフィン炭化水素のそれよりも低く、アルコールでは低級になる程低い。メチルアルコールと正オクタンとは最高温度に 320°C の差がある。アセトンはプロピルアルコールと略同じである。最高の燃焼温度を示す混合氣が理論比よりも薄い事は炭化水素に比して甚だ異なる。

芳香族炭化水素の膨脹温度はパラフィン炭化水素のそれよりも高く、混合氣の薄くなる程差は小さくなる。又、最高の膨脹温度は燃焼温度と同じ順で變り、ベンゾールの時は正オクタンよりも 140°C 高い。最高の膨脹温度は理論比よりも薄い混合氣に示されるが芳香族炭化水素の時には濃い所にある。含酸素化合物の膨脹温度はパラフィン炭化水素のそれよりも低く、著しく薄い混合氣では僅かに高くなる。アルコールでは低級になる程低くなる。最高の膨脹温度を示す混合

氣はパラフィン炭化水素の時よりも薄く、アルコールでは低級になる程薄くなる。アセトンはプロピルアルコールと同様になる。

これらのことによつて、芳香族炭化水素の燃焼温度及び膨脹温度はパラフィン炭化水素の場合よりも高く混合氣の濃くなる程差の著しくなることが確かめられる。

含酸素化合物の場合には何れの温度も炭化水素より低い。計算を手傳つて下さつた本橋仁、近藤博兩氏にお禮を申し上げる。

### 引用文献

- (1) Max Trautz & H. Ader; Zts. Physk. 39, 1934, 1.
- (2) Bennwitz & Rossner; Zts. Physk. Chem. 39B, 1932, 126.
- (3) C. J. Dobratz; Ind. Eng. Chem. 33, 1941, 759.
- (4) J. R. Partington & W. G. Shilling; The Specific Heats of Gases, 1940, 40.
- (5) L. S. Kassel; J. A. C. S. 56, 1934, 1838.
- (6) Corden; J. Chem. Phys. 2, 65, 1934, 549.
- (7) Giaque & Clayton; J. A. C. S. 55, 1933, 4875.
- (8) K. K. Keyey; Bull. Bur. Mines, 371, 1934.
- (9) Landolt Boernstein; Phys. Tab. Eg. III, 1936, 2894.
- (10) F. D. Rossini; J. Res. Natl. Bur. Stds. 7, 1931, 329.
- (11) Giaque & Clayton; J. A. C. S. 54, 1932, 3135.
- (12) 山崎發六; 燃料協會誌 20, 1941, 517.
- (13) M. S. Kharasch; J. Res. Natl. Bur. Stds. 2, 1929, 359.
- (14) Mourea & Andre; Ann. Chim. (9) 1, 1914, 1165; N. de Kolosowsky & A. Alimow; Bull. Soc. Chim. France (5) 1, 1934, 877.
- (15) Landolt Boernstein; Phys. Tab. II, 1434.
- (16) F. D. Rossini; J. Res. Natl. Bur. Stds. 13, 1934, 21.