

# No. 27 數種化合物の氣筒内における燃焼溫度に就て (II)

山崎毅六・井上 實・加藤芳雄

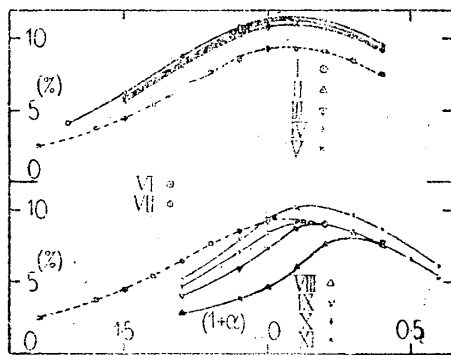
(1947年6月25日受理)

芳香族炭化水素の氣筒内における燃焼溫度がパラフィン炭化水素のそれよりも高いことを計算結果で確かめたので、その理由を考察し、含酸素化合物の特性を明らかにすることを試みた。又、これらの化合物の燃焼における熱効率、燃焼壓力についても比較することにした。式の番號及び諸記號は前報に示したものである。

## 1. 燃焼終りのガス組成

燃焼溫度に差を生ずる理由を明らかにするために、燃焼生成ガスの成分について先づ比べる必要がある。成分ガスの中で化合物の種類によつて最も著しい違ひを示すものは水蒸氣であつて、それに次で炭酸ガスであるのでこの二種のガス成分とそれらの解離に關係のある一酸化炭素及び水素の割合について考へればよい。

燃焼溫度の計算において求められた燃焼生成ガスの炭酸ガスの%と混合比との關係を示したものが第1圖である。ガス組成は總て mol % で示すことにする。



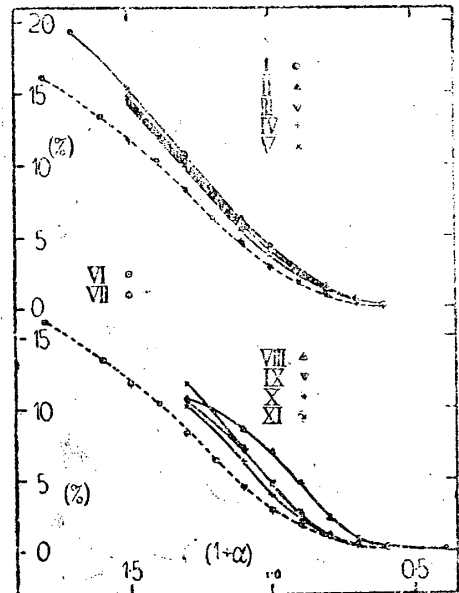
第 1 圖 CO<sub>2</sub>

芳香族炭化水素の I~V にあつてはパラフィン炭化水素 VI 及び VII の場合よりも多量の CO<sub>2</sub> を發生する。最高となる混合比においては前者の 11% に對し後者は 9% である。側鎖の長い程パラフィン炭化水素の場合に近くなる。

含酸素化合物は混合氣の濃い所ではパラフィン炭化水素よりも生成量が少く、アルコールでは低級になる程この傾きが大きい。最高値はケトン XI の時にパラフィン炭化水素よりも高いが、その時の混合比は炭化水素におけるよりも薄い。

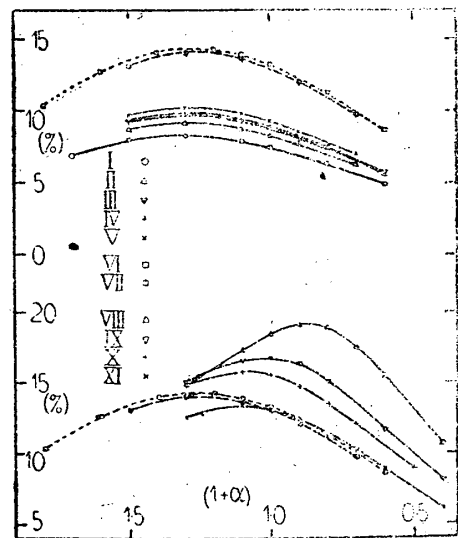
炭酸ガスの解離に深い關係のある一酸化炭素につい

て同様に圖示すれば第2圖の様になる。COは何れの化合物においても混合氣の薄くなるに伴つて減少する。



第 2 圖 CO

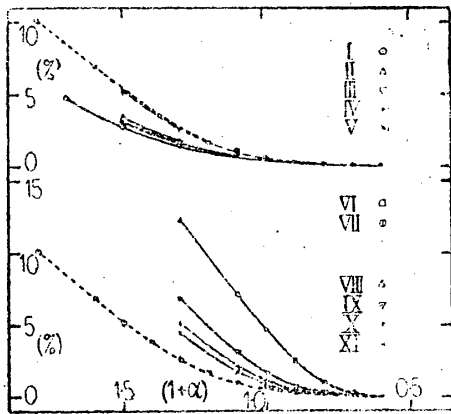
芳香族炭化水素の場合にパラフィン炭化水素よりも多量に生成し、その差は混合氣の濃い程大きくなる。又、側鎖が長くなる程パラフィン炭化水素に近くなる。含酸素化合物はパラフィン炭化水素よりも多くの CO を生成するが、混合氣の薄い所では同様である。アルコ



第 3 圖 H<sub>2</sub>O

ールでは高級のもの程少く、**XI**は**IX**と同様である。

第3圖は水蒸氣について同様に圖示したものである。化合物によつて、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{CO}$ の時よりも著しい差を示し、芳香族炭化水素はパラフィン炭化水素に比べて甚だしく少く、後者の最高値 14% に對して、前者は 10% 以下で、ベンゾールにおいては 8% に過ぎない。側鎖の短い程少くなる。最高値を示す混合比は芳香族炭化水素の時に僅かに濃くなる。含酸素化合物は何れも炭化水素より大きな値を示し、最高値の混合氣は炭化水素より薄い方に移り、アルコールでは低級のもの程甚だしい。ケトンはパラフィン炭化水素と略同様で、理論比より濃い所では逆に少くなる。**VIII**の時



第4圖  $\text{H}_2$

ラフィン炭化水素よりも 5% も高く、19% に達する。

芳香族炭化水素はパラフィン炭化水素よりも  $\text{H}_2\text{O}$  の少ないガスを、又、アルコールは多いガスを生成する。

水素については第4圖の關係になる。混合氣が薄くなれば  $\text{H}_2$  は急に減る。芳香族炭化水素はパラフィン炭化水素よりも生成量が少く、その差は混合氣の濃くなる程大きくなる。含酸素化合物はパラフィン炭化水素よりも多く、混合氣の濃くなる程その差は大きくなる。

化合物によつて差の大きい  $\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{CO}_2$  は他の成分に比して比熱の大きいことも燃焼溫度に對して強く響く因子になる。 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  との影響の差引が燃焼溫度を左右するわけで、含量の多い  $\text{H}_2\text{O}$  が特に吟味の對照となる。

### 2. 發熱量

混合氣 1 mol 當りの  $W$  は化合物の種類によつて殆ど同じであるが、芳香族炭化水素はパラフィン炭化水素よりも僅かに大きく、アルコールは濃い混合氣で僅かに小さい。従つて、燃焼溫度に對しては化合物の發熱量の差はこれを無視してよい。

### 3. 燃焼溫度

第1表 燃焼溫度の比較に必要な數値

混合比 (1+α)	化合物	0.8			1.0			1.1		
		I	VI	VIII	I	VI	VIII	I	VI	VIII
ガス組成 (mol·10/S <sub>1</sub> )	CO <sub>2</sub>	1.161	0.958	0.778	1.183	1.003	0.497	1.131	0.940	0.417
	CO	0.154	0.096	0.229	0.451	0.303	0.731	0.666	0.499	0.917
	H <sub>2</sub> O	0.645	1.184	1.927	0.776	1.434	1.957	0.827	1.523	1.987
	H <sub>2</sub>	0.014	0.019	0.087	0.042	0.064	0.499	0.069	0.168	0.781
	O <sub>2</sub>	0.416	0.402	0.020	0.182	0.137	—	0.103	0.056	—
	HO	0.156	0.137	0.025	0.129	0.099	0.001	0.105	0.073	—
	N <sub>2</sub>	7.651	7.718	7.093	7.621	7.704	6.928	7.610	7.597	6.846
ガス成分 平均比熱	CO <sub>2</sub>	12.33	12.27	12.13	12.47	12.43	11.30	12.50	12.43	11.62
	CO	6.80	6.75	6.68	6.90	6.87	6.49	6.93	6.87	6.40
	H <sub>2</sub> O	11.39	11.18	10.84	11.92	11.77	10.03	12.07	11.77	9.65
	H <sub>2</sub>	6.11	6.08	6.03	6.18	6.16	5.90	6.19	6.16	5.84
$\bar{C}_v$ (cal/deg)	O <sub>2</sub>	6.68	6.68	6.67	6.70	6.69	6.64	6.70	6.69	6.62
	NO	6.42	6.44	6.41	6.44	6.44	6.39	6.45	6.44	6.37
	N <sub>2</sub>	6.33	6.30	6.23	6.42	6.40	6.08	6.44	6.40	6.00
ガス比熱 (cal/deg)	$\sum aC_{va}/S_1$	7.51	7.79	7.69	7.82	8.26	7.53	7.96	8.40	7.46
混合氣發熱量 $W$ (kcal/mol)		16.66	16.18	16.28	20.71	20.15	19.85	22.72	22.12	21.57
解離熱 $Q_1/S_1$ (kcal/mol)		1.43	1.04	2.10	3.56	2.95	7.82	5.09	4.20	10.72
有效熱量 $W-Q_1/S_1$ (kcal/mol)		15.23	15.14	14.17	17.16	17.20	12.02	17.64	17.92	10.85

芳香族炭化水素, パラフィン炭化水素及び含酸素化合物の代表としてそれぞれベンゼール, 正ヘプタン及びメチルアルコールを選び, これらについて理論混合比附近における混合気 1 mol 當りの燃焼温度の比較に必要な數値を纏めれば第1表の様になる。

$T_3$  は理論混合比の附近で最高を示し, 薄い所で降下するのは  $W$  が減少するにもかかわらず燃焼ガスの比熱がそれに対応する程小さくならないからであり, 濃い所で降下するのは  $W$  が増加しても第2圖及び第4圖に示される様に,  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  の解離度が大きくなり温度上昇に消費される正味の熱量が却つて減ること及びガスの比熱が大きくなることに基づく。炭化水素において最高の  $T_3$  が理論比よりも濃い混合気にあるのは解離による熱の吸収によることが認められている。芳香族炭化水素の  $T_3$  がパラフィン炭化水素のそれよりも高いことは前者の時に  $\text{H}_2\text{O}$  の含有率が小さく燃焼ガスの比熱の小さいことによるのであつて, 前者の  $W$  は僅かながら多いが,  $\text{CO}$  の含有率の高い

芳香族炭化水素の方は解離熱大きく, 兩方の得失は相殺されて, 比熱の大きな  $\text{H}_2\text{O}$  の含有率が大きいパラフィン炭化水素の燃焼ガスの比熱が大きくなつて,  $T_3$  が低くなる。

含酸素化合物の場合には最高の  $T_3$  を示す混合比は理論比よりも薄い所にある。これは  $\text{H}_2\text{O}$  が解離して生成する  $\text{H}_2$  及び  $\text{CO}$  の含有率が理論比よりも濃い所で著しく大きくなり, 多量の解離熱を吸収消費するので, 温度上昇に役立つ正味の熱量が却つて少くなり, 理論比よりも薄い所では  $W$  の減少にもかかわらず温度上昇に有効な正味の熱量が多くなるためである。ケトンの時は炭化水素とアルコールとの中間にある。

#### 4. 膨脹温度

最高の  $T_4$  は最高の  $T_3$  を示す混合比よりも薄い所にある。 $T_4$  の高くなるためには(14)式の示す様に,  $T_3$  が高く, 膨脹ガスの平均比熱比の小さいことを要する。この比熱比の小さくなる條件は(13)式によつて,

第2表 膨脹温度の比較に必要な數値

混合比 (1+ $\alpha$ )	化合物	0.8			1.0			1.1		
		I	VI	VIII	I	VI	VIII	I	VI	VIII
ガス組成 (mol·10/ $S_1$ )	$\text{CO}_2$	1.311	1.052	0.848	1.543	1.163	0.624	1.417	1.116	0.596
	$\text{CO}$	0.003	0.001	0.159	0.091	0.047	0.604	0.374	0.392	0.739
	$\text{H}_2\text{O}$	0.657	1.204	1.921	0.838	1.433	1.831	0.855	1.554	1.709
	$\text{H}_2$	—	—	0.693	0.009	0.011	0.624	0.141	0.090	0.959
	$\text{O}_2$	0.402	0.404	—	0.041	0.05	—	0.032	—	—
	$\text{NO}$	0.025	0.022	—	0.074	0.011	—	0.004	—	—
ガス成分 平均比熱 $\bar{C}_{v,1}$ (cal/deg)	$\text{CO}_2$	7.769	7.739	7.105	7.675	7.748	0.930	7.660	7.729	6.847
	$\text{CO}$	10.67	10.60	10.45	11.09	10.95	10.05	11.09	10.88	9.79
	$\text{H}_2\text{O}$	6.03	6.01	5.95	6.21	6.16	5.80	6.21	6.13	5.71
	$\text{H}_2$	8.53	8.46	8.27	9.20	8.98	7.83	9.20	8.87	7.59
	$\text{O}_2$	5.59	5.57	5.53	5.71	5.68	5.43	5.71	5.66	5.37
	$\text{NO}$	6.53	6.56	—	6.58	6.58	—	6.53	6.57	—
ガス比熱 $\sum \alpha' \bar{C}_{v,1} / S_1$ (cal/deg)	$\text{NO}$	6.31	6.31	—	6.34	6.33	—	6.34	6.33	—
	$\text{N}_2$	5.71	5.68	5.63	5.85	5.80	5.50	5.85	5.78	5.43
	排出ガス熱置 (kcal/mol)	6.64	6.82	6.62	7.04	7.27	6.56	7.10	7.31	6.54
	解離熱 $Q_d / S_1$ (kcal/mol)	10.15	10.08	9.11	12.86	12.55	7.40	12.61	12.25	9.38
	混合気發熱置 $W$ (kcal/mol)	0.07	0.06	1.61	0.70	0.42	7.70	2.78	2.70	10.55
	壓縮熱 $Q_c$ (kcal/mol)	16.66	16.18	16.28	20.71	20.15	19.85	22.72	22.12	21.57
熱量變化 $Q_3 / S_1$ (kcal/mol)	2.36	2.45	2.36	2.40	2.52	2.35	2.43	2.55	2.31	
ガス平均比熱 $\bar{C}_{v,2}$ (cal/deg)	8.80	8.50	7.92	9.56	9.70	7.10	9.76	9.72	6.95	
$R (S_3 + S_4) / S_1$	9.81	9.86	9.40	12.63	12.24	8.55	12.51	11.41	8.37	
平均比熱比 $\bar{\gamma}_{2,1}$ (cal/deg)	2.02	2.08	1.99	2.04	2.12	2.11	2.07	2.16	2.18	
$T_3 - T_4$	1.21	1.21	1.21	1.16	1.17	1.25	1.17	1.19	1.26	
	2.03	2.10	2.03	2.06	2.13	2.12	2.09	2.18	2.17	
	880	870	830	760	780	850	780	850	830	

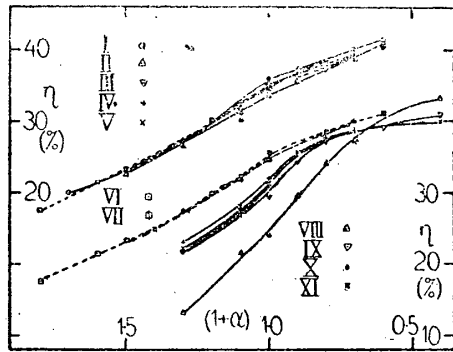
$R_1(S_3+S_4)$  及び  $(T_3-T_4)$  小さく、 $Q_3$  の大きいことを要する。これらの諸數値を第2表に一括して示す。

何れの化合物にあつても、 $R(S_3+S_4)/2S_1$  及び  $(S_3+S_4)$  は混合氣の濃くなるに伴つて大きくなるが、その變化は僅かである。従つて、 $T_4$  に大きく効く項は  $Q_3$  及び  $(T_3-T_4)$  である。炭化水素にあつては、混合氣の濃くなるに従つて、 $Q_3$  を増すが、 $(T_3-T_4)$  は理論比において最小であつて、そこで最高の  $\bar{T}_4$  を示す。

VIII の場合には炭化水素と異り、混合氣が濃くなれば  $Q_3$  は減少し、 $(T_3-T_4)$  は理論比において最大となるがその變化は甚だ小さく、従つて、 $\bar{T}_E$  は理論比よりも薄い所まで減少してゆく。この様な理由で、最高の  $T_4$  は最高の  $T_3$  を示す混合比よりも薄い所にある。

### 5. 熱効率

各化合物の熱効率を(15)式で求めれば第5圖の様に



第5圖 7

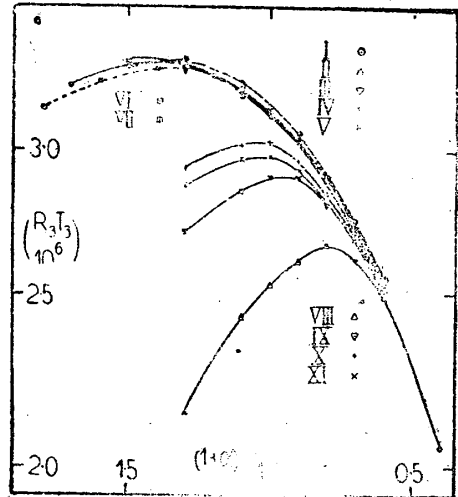
なる。炭化水素の熱効率はその種類によつて殆ど變らない。含酸素化合物は炭化水素よりも劣り、アルコールでは低級なるもの程低い。理論比より薄い混合氣ではその差は小さく、甚だ薄い時は炭化水素に近づく。最高  $T_3$  の混合比では各化合物の  $\eta$  は同様になる。

### 6. 燃焼壓力

燃焼壓力は  $\epsilon$  及び  $T_1$  が與へられれば(5)式によつて  $R_3T_3$  に比例する。出力がこの  $P_3$  に比例するものとすれば各化合物の  $R_3T_3$  によつて出力の比較ができる。第6圖にその關係を示す。炭化水素はその種類による差が小さいが、芳香族炭化水素は濃混合氣でパラフィン炭化水素よりも優れ、同種の炭化水素では分子の大きい程高い壓力を示す。含酸素化合物では炭化水素よりも著しく低くアルコールは低級のもの程低い。但し、極端に混合氣が薄くなれば炭化水素に近づく。

### 6. 括り

芳香族炭化水素の燃焼溫度がパラフィン炭化水素の



第6圖  $R_3T_3$

それよりも高いのは燃焼ガス中 水蒸氣含有率が前者において小さく、ガス比熱が小さくなることによる。

含酸素化合物特に低級アルコールの最高燃焼溫度が理論比よりも薄い混合氣に示されるのは、濃い所で解離により消費される熱量多く、溫度上昇に役立つ正味の熱量が少ないの對し、薄い所では發熱量の減少にもかかわらず正味の熱量が却つて多いからである。

膨脹溫度は燃焼溫度高く、膨脹ガスの平均比熱比の小さい程高くなり、比熱比は膨脹中に受ける熱量多く、燃焼膨脹の溫度差の小さい程小さくなる。炭化水素では混合氣が濃くなる程膨脹中に受ける熱量は多いが、溫度差は理論比附近で最も小さくなり、理論比附近で最高値を示す。含酸素化合物では混合氣が濃くなるに伴ひ膨脹中に受ける熱量は少くなるにもかかわらず溫度差は殆ど變らないので理論比より薄い所まで比熱比が小さくなり、最高溫度に達する。膨脹溫度は最高燃焼溫度よりも薄い混合比において最高値を示す。

熱効率は炭化水素の間では殆ど差がない。含酸素化合物は炭化水素よりも劣り、アルコールでは低級なもの程低く、アセトンはプロピルアルコールと同様である。極度に混合比の薄い所では炭化水素の時に近づく。最高燃焼溫度を示す混合比における熱効率は何れの化合物にあつても略々同じ位になる。

機關の出力が燃焼壓力に比例するものとすれば、芳香族炭化水素は濃い混合氣においてパラフィン炭化水素よりも大きい出力を與へる。最高燃焼壓力は最高燃焼溫度を示すよりも濃い混合比において示される。含酸素化合物の燃焼壓力は炭化水素に比して低く、極度に薄い混合比では後者に近づく。最高の燃焼溫度及び壓力を示す混合比の關係は炭化水素と同じであるが、その差は小さい。同種の化合物にあつては、概して分子の大きいもの程燃焼壓力は高くなる。