

報 文

ガソリンエンジンの熱力学的考察(第1報)

ガソリンの平衡燃焼ガス組成について

香川職業訓練短期大学校 上 村 友 弘

A Thermodynamic Study of Gasoline Engines (1st report)
Equilibrium Compositions of Combustion Gas of Gasoline

Tomohiro Uemura

要 約 ガソリンエンジンを熱力学的に検討するためには、 $T-s$ 線図や $h-s$ 線図を用いるのが合理的である。過去の研究では、計算の精度や作業の煩雑さなどの点で問題があった。そこで電算機を用いて作業の簡素化・スピーディ化をはかったシステムの開発が望まれる。

その第1段階として、筆者は燃料であるガソリンの熱解離を考慮した、平衡燃焼ガス組成の計算を行った。物性値として現在もっとも信頼があるのは、JANAFの化学熱力学的性質表である。任意の温度で平衡計算ができるようするために、JANAFの平衡定数の対数値の近似式を作成した。温度範囲を200K~3000Kに限定すれば精度よく近似できることができた。

ガソリンは炭化水素の複雑な混合物であり、原油の種類や季節等によってその成分が変化する。炭化水素の性質をあらわすものにH/Cがあり、市販のガソリンはほぼ $1.6 < H/C < 2.0$ の範囲にある。

ガソリンを $1.6 < H/C < 2.0$ の炭化水素と仮定し、空気過剰率を $\lambda = 0.6 \sim 1.4$ (空燃比にして $8 \sim 20$ 程度)に変化させたときの平衡燃焼ガス組成の計算を行った結果、つぎのことがわかった。平衡燃焼ガスのモル分率は、前述のH/Cの範囲であればその違いによる影響は小さい。つまり、ガソリンはH/C=1.8の炭化水素として取り扱うことができる。また、熱解離は2000K以上で発生している。

I まえがき

内燃機関、特に往復動機関の性能試験にあたっては、指圧線図を採取し、その指圧線図から $h-v$ 線図を作成し検討が行われるのが普通である。熱力学的な立場からすれば、熱機関サイクルの良否を検討するためには $T-s$ 線図を、動力計算を行うためには線図を用いるのが合理的である。

しかしながら、過去において内燃機関の線図を作ろうとする試みがなかった訳ではない。田中ら⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾は往復動内燃機関を対象として、戦後はガスタービンを対象として、燃焼ガスの $T-s$ 線図および $h-s$ 線図の計算および作図を行った。八田ら⁽⁵⁾は戦時にガスタービンを対象として研究を行い、戦後計算を追加して発表した。燃焼ガス計算にあたっては、燃料中の水素および炭素

の原子数比H/Cが必要である。一般に、内燃機関燃料としての石油類は、種々の炭化水素の混合物であって、そのH/Cは相当広範囲に散らばっている。八田らは燃料として重油(H/C=1.90)、田中らはベンゼン(H/C=1)、日石二号軽油(H/C=1.77)、JP-4(H/C=1.99)などについて計算を行っている。このような特定燃料についての計算結果がどれだけ一般性を持ちうるかが問題となる。この点に関し、千葉ら⁽⁶⁾はC重油からガソリンまで($1.6 < H/C < 2.2$)の燃料に対し、燃焼ガスのととを2500°C以下で誤差0.2%以下で決定できることを明らかにした。

水谷⁽⁷⁾はJANAFの化学熱力学的性質表⁽⁸⁾の解離定数を用いて計算することを提案している。

JANAFの表は、第二次大戦中における米軍の軍事研究成果であって、これは量子力学的立場から作成されており、現在もっとも信頼のおけるものである。

燃焼ガス温度が1500°C以上になると燃焼ガス中の

CO_2 、 H_2O の熱解離を無視できなくなる。往復動内燃機関の場合、最高ガス温度は2500°Cまたはそれ以上に達する。したがって、燃焼ガスの熱解離の計算を絶対に必要とする。また、上記研究者らの行ったのは、圧力と温度を所与とし、 $T-s$ 座標中に画いた圧力、容積、エンタルビをそれぞれ一定とした曲線群を作ることであった。この様な線図があれば、与えられたエンジンの二つの熱力学的関数が与えられるので、その上にエンジンサイクルを画いて熱力学的性能を検討することができる。この場合問題となるのは、線図の大きさにもとづく計算誤差の大きさであり、与えられたエンジンとその燃焼条件から個別的に線図を作るとすれば、その作図手間の大きいことである。

以上のことを考慮すると、指圧線図から得られる ν と ν' から、 $T-s$ 座標上に直接エンジンサイクルを画く計算プログラムの開発が望まれる。本研究の目的は、そのようなプログラムを開発し、それをを利用して与えられたエンジンの熱力学的性能を解析することにある。なお、ガソリンエンジンについては、等容断熱燃焼温度の計算が必要であるが、これについては Agrawal ら⁽⁹⁾のプログラムが公表されている。

そこで燃料であるガソリンの平衡燃焼ガス組成の計算を行ったので第1報として報告する。

II 燃焼ガスの計算

1 計算の仮定

(1) 燃料

ガソリンエンジンを対象に燃焼計算を行うので、燃料はガソリンに限定し、平均分子式が C_mH_n の炭化水素と仮定する。

主な市販のガソリンの成分を表1に示す。市販のガソ

表1 主な市販ガソリンの成分

製造会社名	重量比 %		H/C	平均分子量	平均分子式
	C	H			
昭和 ・シェル 石油	ハイオク	87.2	12.8	1.75	100
	レギュラ	86.5	13.5	1.88	95
日本石油	86.0 ~87.0	14.0 ~13.0	1.80 ~1.95	100±10	
コスモ石油	86.0 ~86.2	14.0 ~13.8			

表2 一般的な乾き空気の組成

組成	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	Ne	He
容積比	0.7809	0.2590	0.0093	0.00030	0.000018	0.0000052
重量比	0.7552	0.23150	0.0128	0.00046	0.000012	0.00000072

リンの成分は C が 3 ~ 12 度程の炭化水素の複雑な混合物であり、原油によりまた季節により成分が変更されるので、ガソリンの成分は一概に規定できない。

燃焼計算を行う場合、もっとも重要な要素は水素原子と炭素原子との比 H/C である。そこで筆者はガソリンの H/C の範囲を 1.6 ~ 2.0 とした。

(2) 燃焼ガス中の化学種

燃焼ガス中の化学種としては、CO, CO₂, H₂O, O, H, H₂, H, O₂, O, N₂ の 9 種類を考える。NO_x 生成についてはその反応速度が遅く、平衡状態に達することはないので、平衡計算を行わない。ただし、NO_x 生成は吸熱反応なので、生成分について排ガス損失として考慮する。

(3) 燃焼用空気の組成

一般的な乾き空気の組成を表2に示す⁽¹⁰⁾。本計算では精度に影響が出ない範囲で微少成分を N₂ に含めて、乾燥空気の組成をモル分率で、窒素 0.79, 酸素 0.21 と仮定する。

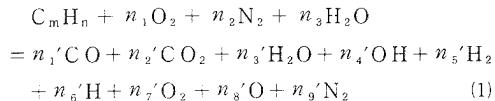
表3 燃焼用湿り空気の組成

組成	N ₂	O ₂	H ₂ O
容積比	0.780	0.207	0.013

空気の中の水蒸気は日本の年間平均値 $1.3 \times 10^{-2} \text{ Nm}^3/\text{Nm}^3\text{-Air}$ ⁽¹¹⁾ を用い、本計算で用いる燃焼用湿り空気の組成は表3のようになる。

2 燃焼ガスの平衡組成

前節の仮定から、 C_mH_n を水蒸気を含む空気中で燃焼させた場合の化学種は、CO, CO₂, H₂O, OH, H₂, H, O₂, O, N₂ の 9 種類と考えられる。その燃焼反応は次式で示すことができる。



空気過剰率 λ を用いれば、上式左辺の n_1 , n_2 および n_3 は燃焼用空気中の酸素、窒素および水蒸気の組成から求められ、次の各式で示される。

燃焼ガスの総モル数 n' は次式で示される。

$$n_1 = \lambda(m + \frac{n}{4})$$

$$n' = \sum_{j=1}^9 n_j$$

もし熱解離がなければ、

$$n_2 = \lambda(m + \frac{n}{4}) \frac{y_{N_2}}{y_{O_2}} \quad (2)$$

$$n' = n_1 + n_2 + n_3 \quad (8)$$

である。

$$n_3 = \lambda(m + \frac{n}{4}) \frac{y_{H_2O}}{y_{O_2}}$$

燃焼ガスの状態方程式は次式で示される。

$$p v = n' R T \quad (9)$$

すなわち、式(1)の左辺は既知である。

そこで式(1)に質量保存則を適用すると、次の各式が得られる。

$$n_1' + n_2' = m \quad (3)$$

$$n_1' + 2n_2' + n_3' + n_4' + 2n_7' + n_8' = 2n_1 + n_3 \quad (4)$$

$$2n_3' + n_4' + 2n_5' + n_6' = n + 2n_3 \quad (5)$$

$$2n_9' = 2n_2 \quad (6)$$

式(3)から式(6)において、水素原子数に対する炭素、酸素、窒素原子数の比 α は次式のようになる。

全圧 p 一定、燃焼ガスを半理想気体とするとモル分率は分圧比に等しく、モル数を分圧 p_i で書き直すことができるので、そこで、

$$\xi = 2p_{H_2} + 2p_{H_2O} - p_{OH} + p_H \quad (10)$$

とおくと、式(3)から(7)および分圧 p_i の関係から、次の質量保存式を導くことができる。

$$a\xi = p_{CO} + p_{CO_2} \quad (11)$$

$$b\xi = p_{CO} + 2p_{CO_2} + 2p_{O_2} + p_{H_2O} + p_{OH} + p_O \quad (11)$$

$$c\xi = 2p_{N_2}$$

また全圧 p と p_i 分圧の関係から、次式が成立する。

$$a = \frac{n_C}{n_H} = \frac{m}{n + 2n_s} \quad (12)$$

$$b = \frac{n_O}{n_H} = \frac{2n_1 + n_3}{n + 2n_s} \quad (7)$$

$$c = \frac{n_N}{n_H} = \frac{2n_1}{n + 2n_s}$$

式(7)に式(2)を代入して書き換える。

$$a = \frac{1}{m + 2\lambda(1 + \frac{1}{4}\frac{n}{m}) \frac{y_{H_2O}}{y_{O_2}}} \quad (7')$$

式(1)の燃焼生成物の 9 成分に対して、式(11)、(12)の 4 個の保存式ができたが、この系には、あと 5 個の自由度が存在するので、この系の状態は決定できない。そこで、つぎの独立な化学反応を考える。ここで考えている熱解離はつぎの 5 種類である。



上式から、各反応式の平衡定数 K_p は次式で示される。

$$K_{p_1} = \frac{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{CO_2}} \quad (13)$$

$$K_{p_2} = \frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} \quad (14)$$

$$K_{p_3} = \frac{p_{H_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{OH}}{p_{H_2O}} \quad (15)$$

$$K_{p_4} = \frac{p_H}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (16)$$

$$K_{p_5} = \frac{p_O}{p_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (17)$$

K_{p_1} 、……、 K_{p_5} は温度だけの関数であり、JANAFの熱力学的性質表には、各成分に対する生成平衡定数 $(K_p)_{CO}$ 、 $(K_p)_{CO_2}$ ……等の対数値 $\log(K_p)_{CO}$ 、 $\log(K_p)_{CO_2}$ ……等が記載されている。また、基本化合物 O_2 、 N_2 、 H_2 の (K_p) の値は0となるので上式はつきのように書き換えることができる。

$$K_{p_1} = 10^{-\log(K_p)_{CO} - \log(K_p)_{CO_2}} \quad (13')$$

$$K_{p_2} = 10^{-\log(K_p)_{H_2O}} \quad (14')$$

$$K_{p_3} = 10^{-\log(K_p)_H - \log(K_p)_{H_2O}} \quad (15')$$

$$K_{p_4} = 10^{-\log(K_p)_H} \quad (16')$$

$$K_{p_5} = 10^{-\log(K_p)_O} \quad (17')$$

これらの計算により、 K_{p_1} 、……、 K_{p_5} を求めることができる。

すなわち全圧 p と温度が与えられた場合、 ξ 、分圧 p_j の10個の未知数に対して式(10)～(12)、(13')～(17')の10個の式が存在し、解けることになるが、式(13')～(17')は、非線形のため試行錯誤法で求めなければならない。

そこで、これらの式をつきのように変形する。

$$p_{O_2} = \frac{K_{p_2}^2 \cdot p_{H_2O}^2}{p_{H_2}} \quad (18)$$

$$p_{OH} = \frac{K_{p_3} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (19)$$

$$p_H = K_{p_4} \cdot p_{H_2}^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

$$p_O = \frac{K_{p_5} \cdot K_{p_1} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (21)$$

$$p_{CO} = \frac{a \cdot \xi \cdot K_{p_1} \cdot p_{H_2O}}{K_{p_1} \cdot p_{H_2} + K_{p_2} \cdot p_{H_2O}} \quad (22)$$

$$p_{CO} = a \cdot \xi - p_{CO_2} \quad (23)$$

$$p_{N_2} = \frac{c \cdot \xi}{2} \quad (24)$$

$$p_{H_2O} = \frac{-Y + (Y^2 - 4XZ)}{2X} \quad (25)$$

ここで X 、 Y 、 Z は、次式で与えられる。

$$X = K_{p_1} (2b + 2c + 1) + K_{p_2} \cdot K_{p_3} (b + c + 1) \\ / p_{H_2}^{\frac{1}{2}} + K_{p_2}^2 \cdot K_{p_3} / p_{H_2}$$

$$Y = K_{p_1} \cdot p_{H_2} (2a + 2b + 2c + 1) \\ + K_{p_2} \cdot p_{H_2} (b + c + 1) + K_{p_1} \cdot K_{p_3} \cdot p_{H_2}^{\frac{1}{2}} \\ + K_{p_2} (a + b + c + 1) \\ + K_{p_2} \cdot K_{p_3} \cdot p_{H_2}^{\frac{1}{2}} (b + c + 2) \\ + K_{p_1} \cdot K_{p_2} \cdot K_{p_3} - 2p \cdot K_{p_1}$$

$$Z = 2K_{p_1} \cdot p_{H_2}^2 (a + b + c + 1) \\ + K_{p_2} \cdot K_{p_3} \cdot p_{H_2}^{\frac{3}{2}} (a + b + c + 2) - 2p \cdot K_{p_1} \cdot p_{H_2}$$

3 生成平衡定数の近似式

燃焼ガスの平衡組成を計算するには、前述の9種類の化学種の各成分に対する生成平衡定数 $(K_p)_{CO}$ 、 $(K_p)_{CO_2}$ ……等の対数値 $\log(K_p)_{CO}$ 、 $\log(K_p)_{CO_2}$ ……等の値を温度の関数として与えなければならない。JANAFの熱力学的性質表には、生成平衡定数の対数値 $\log(K_p)_j$ が温度 T の関数として100Kごとに記載されている。任意の温度における燃焼ガスの平衡組成を計算するためには、JANAFの熱力学的性質表の値を精度よく近似しておく必要がある。

ガソリンエンジンを対象に平衡計算を行うことを考えれば、その使用条件から計算を行う温度範囲は200K

から3000Kで十分であると考えられる。

そこでJANAFの熱力学的性質表からとった各化学種の生成平衡定数の対数値の近似式を作成した。近似式は最小二乗法を用い、生成平衡定数の対数値の変化が大きい1000K未満と比較的の変化が小さい1000K以上の2つの温度範囲に分けて式のあてはめを行った。

化学種 X_j の生成平衡定数の対数値 $\log(K_p)_j$ を温度 T の関数として表わすと、

$T < 1000\text{ K}$ では

$$\log(K_p)_j = L_1 + L_2 T + L_3 T^2 + L_4 T^3 + L_5 T^4 + L_6 T^5$$

$T \geq 1000\text{ K}$ では

$$\log(K_p)_j = H_1 + H_2 T + H_3 T^2 + H_4 T^3 + H_5 T^4 + H_6 T^5$$

で近似的に表わすことができる。燃焼ガスの各成分に対する上式の係数 $L_1 \sim L_6$ 、 $H_1 \sim H_6$ を表4に示す。

JANAFの熱力学的性質表に与えられた値と上式を用いて計算した $\log(K_p)_{co}$ 値の対比を図1に示す。近似誤差は、ほぼ1%以下に収まっており、十分に実用に耐えると考えられる。

4 燃焼計算プログラムのフローチャート

本燃焼計算プログラムのフローチャートを図2に示す。

表4 近似式の係数値

	CO	CO ₂	H ₂ O	OH	H	O
L ₁	81.515	272.23	171.16	-26.39	-147.78	-168.85
L ₂	-3.9057×10^{-1}	-1.3768	-9.2115×10^{-1}	1.3744×10^{-1}	7.5958×10^{-1}	8.6844×10^{-1}
L ₃	9.7850×10^{-4}	3.4384×10^{-3}	2.4379×10^{-3}	-3.4270×10^{-4}	-1.8949×10^{-3}	-2.1665×10^{-3}
L ₄	-1.2862×10^{-6}	-4.5112×10^{-6}	-3.4174×10^{-6}	4.4911×10^{-7}	2.4851×10^{-6}	2.8414×10^{-6}
L ₅	8.4898×10^{-10}	2.9743×10^{-9}	2.4217×10^{-9}	-2.9592×10^{-10}	-1.6382×10^{-9}	-1.8731×10^{-9}
L ₆	-2.2167×10^{-13}	-7.7603×10^{-13}	-6.8215×10^{-13}	7.7180×10^{-14}	4.2740×10^{-13}	4.8869×10^{-13}
H ₁	24.83	72.163	42.251	-6.3040	-37.428	-42.749
H ₂	-2.8285×10^{-2}	-1.0187×10^{-1}	-6.3550×10^{-2}	1.0004×10^{-2}	5.6774×10^{-2}	6.5155×10^{-2}
H ₃	2.0503×10^{-6}	7.4510×10^{-5}	4.6348×10^{-5}	-7.2949×10^{-6}	-4.1355×10^{-5}	-4.7637×10^{-5}
H ₄	-8.1752×10^{-9}	-2.9798×10^{-8}	-1.8511×10^{-8}	2.8940×10^{-9}	1.6502×10^{-8}	1.9053×10^{-8}
H ₅	1.6935×10^{-12}	6.1860×10^{-12}	3.8409×10^{-12}	-5.9490×10^{-13}	-3.4203×10^{-12}	-3.9560×10^{-12}
H ₆	-1.4255×10^{-16}	-5.2169×10^{-16}	-3.2388×10^{-16}	4.9634×10^{-17}	2.8807×10^{-16}	3.3367×10^{-16}

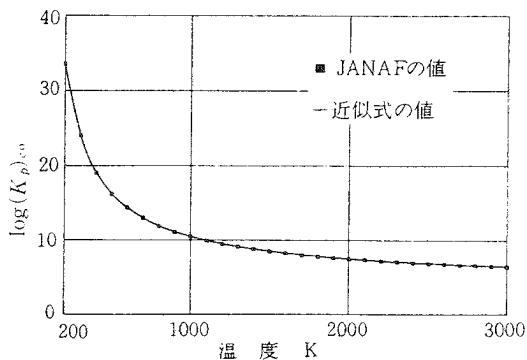


図1 $\log(K_p)_{co}$ の JANAF の値と近似式の値との比較



図2 計算のフローチャート

III 計算結果および考察

ガソリンエンジンの一般的な使用条件を満たす空燃比の範囲は8~20程度を考えれば十分である。これは空気過剰率に換算すれば $0.54 < \lambda < 1.35$ である。図3~7にH/C=1.8の燃料を大気圧のもとで空気過剰率を $\lambda = 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4$ と変化させたときの平衡燃焼ガス組成の計算値を示す。図の縦軸は平衡燃焼ガスのモル分率、横軸は温度をあらわしている。

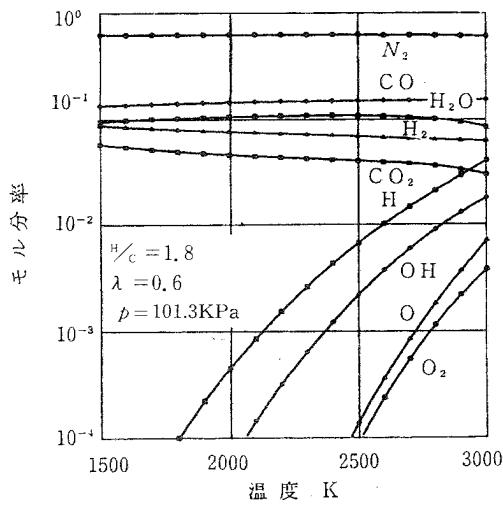


図3 燃焼ガスの組成

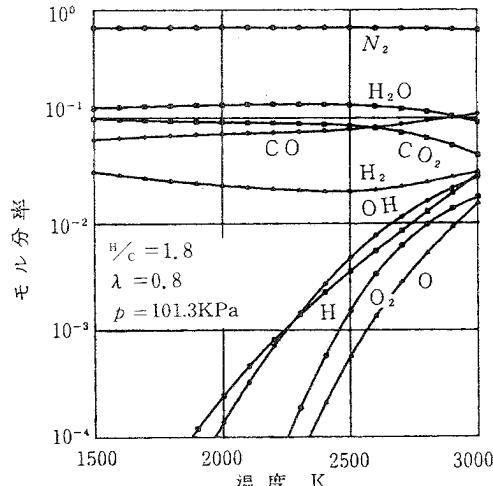


図4 燃焼ガスの組成

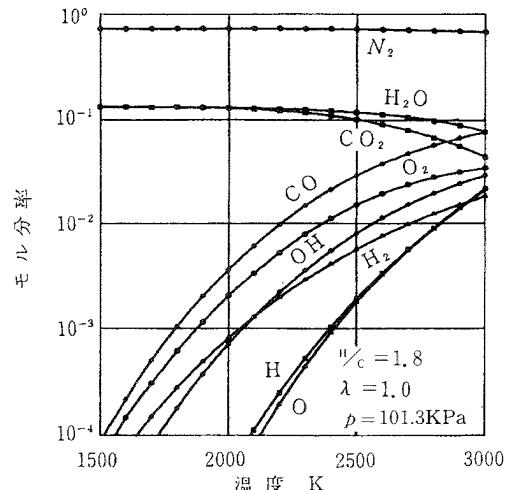


図5 燃焼ガスの組成

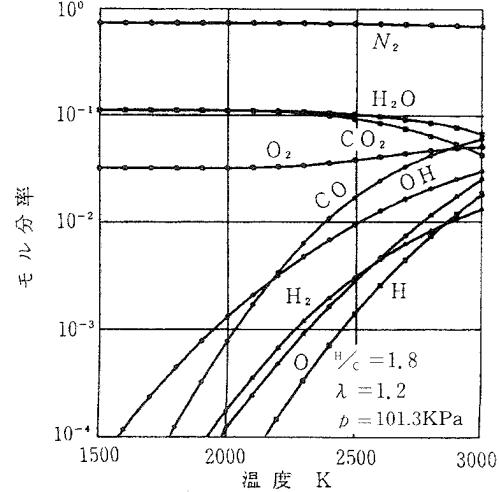


図6 燃焼ガスの組成

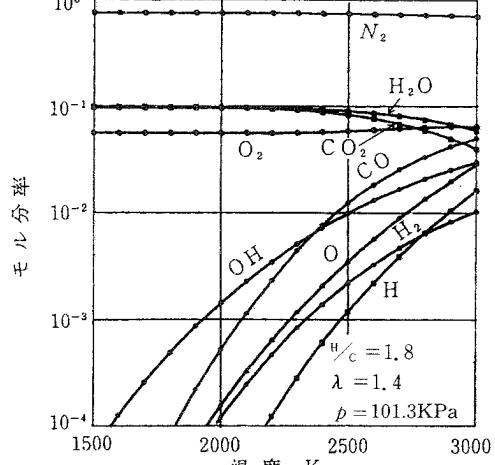


図7 燃焼ガスの組成

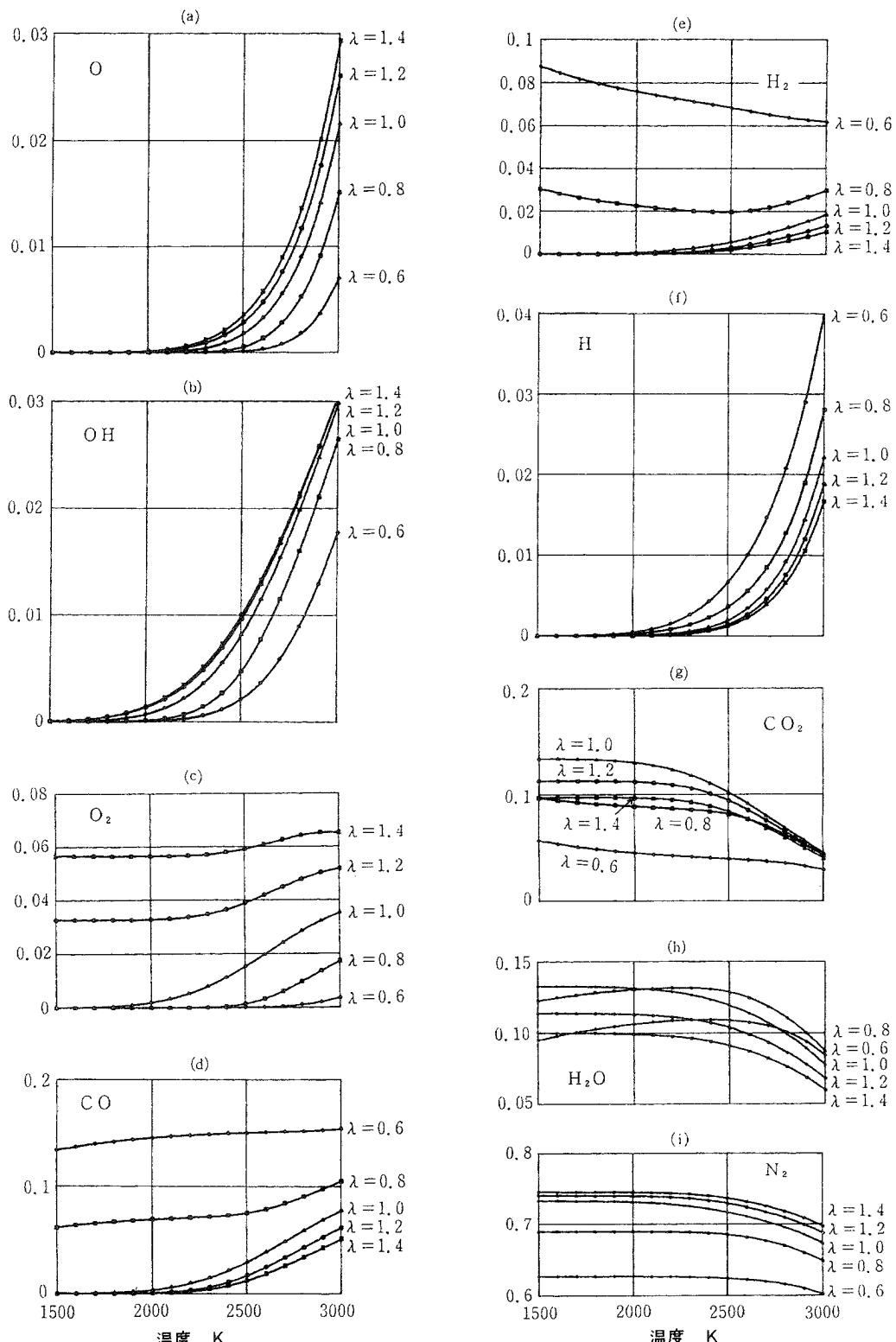


図8 空気過剰係数が燃焼ガスのモル分率に与える影響

図8は空気過剰率が平衡燃焼ガスのモル分率に与える影響を化学種別に表したものであって、図の縦軸は平衡燃焼ガスのモル分率、横軸は温度をあらわしている。図8(a), (b), (c)に示すようにO, OH, O₂の3成分は空気過剰率の増大にともなって平衡燃焼ガスのモル分率が大きくなっている。反対に図8(d), (e), (f)に示すようにCO, H₂, Hの3成分は空気過剰率の増大にともなって平衡燃焼ガスのモル分率が小さくなっている。また、これら6化学種は2000K以上の温度で熱解離をおこしているのがわかる。

図8 (g), (h), (i)からは、CO₂, H₂O, N₂の3成分は熱解離が進むにつれて相対的にモル分率が小さくなっていることがわかる。CO₂は空気過剰率が1のときモル分率がもっとも大きくなっている。

図9, 10にそれぞれH/C = 1.6, λ = 1.0およびH/C = 2.0, λ = 1.0のときの平衡燃焼ガス組成の計算値を示す。図5および図9, 10においてその差異はほ

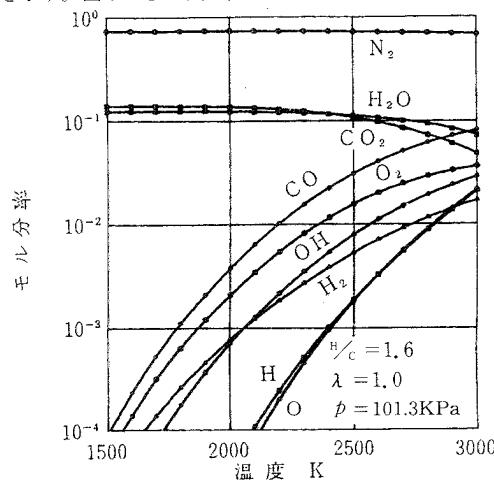


図9 燃焼ガスの組成

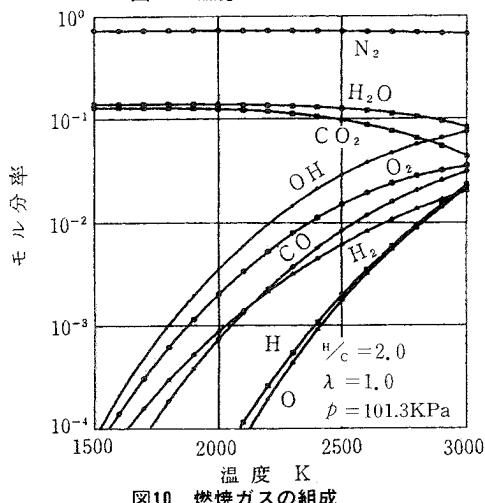


図10 燃焼ガスの組成

とんど見受けられない。つまり市販のガソリン程度のH/Cの変化は平衡燃焼ガスの組成に大きな影響を及ぼさず、これを1.8としても差し支えがないことがわかった。

IV おわりに

内燃機関の性能を熱力学的に考察するための第1段階として燃料であるガソリンの平衡燃焼ガス組成の計算を行った結果、次のことが明らかになった。

- (1) 平衡燃焼ガス組成の計算を行う場合、市販のガソリンはH/C = 1.8の炭化水素で代表することができる。
- (2) 热力学的性質表からとった各化学種の生成平衡定数の対数値は、式(26)で近似することができる。
- (3) ガソリンの平衡燃焼ガス組成は空気過剰率に強く影響される。

本研究を行うにあたり、終始適切なご指導をいただいた当短大葉徳男校長に深く感謝します。

参考文献

- (1) 田中、栗野ほか3名：航研報告44号，11年9月
- (2) 田中ほか2名：ジェットエンジンおよびガスタービンの燃焼ガスの状態量に対する新計算法ならびに熱力学的特性，機講26-171，35年11月
- (3) 田中ほか2名：機論28-186，37年2月
- (4) 田中ほか2名：ジェットエンジンおよびガスタービンの燃焼ガスの状態量に対する新計算法（第3報 解離度と空気過剰率との関係），機論37-304，46年12月
- (5) 八田ほか1名、ガスタービン用として新しく作った空気および燃焼ガスの*i-s*線図について機論17-58（昭26）
- (6) 千葉、浅原：燃焼ガスの*T-s*線図および*h-s*線図，火力原子力発電32-6，1981年5月
- (7) 水谷幸男：燃焼工学，森北出版，1980年8月
- (8) Stull and Prophet JANAF Thermochemical Tables (1971) U. S. Dept. of Commerce
- (9) Agrawalほか2名：J. Inst. Fuel, 1975年6月

- (10) 日本機械学会：機械工学便覧改訂第6版
1977年11月 p 11-45
- (11) 電研報告、ボイラ排ガス損失測定法に関する一考察、1966年5月 p 9