

3. 分子系のダイナミクス

3.1 燃料分子と燃焼特性

3.1.1 火炎伝播特性

... 燃料分子構造にほとんど依存しない

[発熱量]

- ・ 重量あたりの発熱量 (MJ kg^{-1}) ... LPG: 50.2, ガソリン: 48.7, 軽油: 46.0
- ・ 標準生成エンタルピーから計算される

ex.) ヘプタン(C_7H_{16} ; $\Delta_f H^\circ_{298} = -187.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) の燃焼エンタルピー



$$\Delta_f H^\circ_{298}: \quad -187.5 \quad 0 \quad -393.5 \quad -241.8$$

- ・ 燃焼エンタルピー $\Delta_c H^\circ_{298} = 7 \times (-393.5) + 8 \times (-241.8) - (-187.5) = -4501.4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- ・ 炭素 1 つあたり (\propto 重量あたり) $\Delta_c H^\circ_{298} / n_C = -4501.4 / 7 = -643 \text{ kJ mol}^{-1}$

演習[7]

以下の燃料の $\Delta_c H^\circ_{298} / n_C$ を求めよ.

	化学式	$\Delta_f H^\circ_{298} [\text{kJ mol}^{-1}]$
a) イソオクタン	C_8H_{18}	-224.0
b) プロピレン	C_3H_6	20.2
c) ジエチルエーテル	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)	-252.1

- a) $\text{C}_8\text{H}_{18} + 12.5\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
 $\Delta_c H^\circ_{298} = 8 \times (-393.5) + 9 \times (-241.8) - (-224.0) = -5100.2$
 $\Delta_c H^\circ_{298} / n_C = -5100.2 / 8 = -638$
- b) $\text{C}_3\text{H}_6 + 4.5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
 $\Delta_c H^\circ_{298} = 3 \times (-393.5) + 3 \times (-241.8) - (20.2) = -1926.1$
 $\Delta_c H^\circ_{298} / n_C = -1926.1 / 3 = -642$
- c) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
 $\Delta_c H^\circ_{298} = 4 \times (-393.5) + 5 \times (-241.8) - (-252.1) = -2530.9$
 $\Delta_c H^\circ_{298} / n_C = -2530.9 / 4 = -633$

- ・ $\Delta_c H^\circ_{298} / n_C$: ほぼ一定 (表 3.1) [芳香族やや小 $\sim -540 \text{ kJ mol}^{-1}$]

[断熱火炎温度]

- ・ 断熱火炎温度 = 定圧・断熱火炎の温度 = 定圧・断熱 (H, P 一定) 平衡状態の温度
- ・ 断熱火炎温度: 燃料によらずほぼ一定 (表 3.1) $\sim 2300 \text{ K}$

[レポート課題 7]

NASA-CEA2 プログラムを用いて以下の燃料の燃料-空気当量混合気の断熱火炎温度 (定圧断熱平衡状態温度) を計算せよ (入力例: 表 3.2)

	化学式
a) ペンタン	C_5H_{12}
b) シクロヘキサン	C_6H_{12}
c) エタノール	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
d) ジメチルエーテル	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
e) ベンゼン	C_6H_6

[層流火炎伝播速度]

- ・ 当量空気混合気で $\sim 50 \text{ cm s}^{-1}$ (図 3.1)

3.1.2 自着火特性

... 燃料分子構造に強く依存する

[低温酸化]

- ・ 概ね $700\sim 900\text{ K}$ の炭化水素酸化過程
- ・ 燃料-空気予混合気の自着火遅れ時間: $700\sim 900\text{ K}$ で特に燃料分子構造に敏感 (図 3.2)

[負温度係数]

- ・ 温度が上昇すると反応(着火)が遅くなる

[オクタン価]

- ・ (ガソリン)ノッキング耐性: 小(自着火/ノックしやすい) \leftrightarrow 大(自着火/ノックしにくい)
- cf.) 試験法の違い: RON (リサーチ法オクタン価), MON (モーター法オクタン価)
- ・ 燃料分子構造に規則的な依存 (図 3.3)

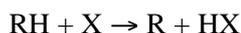
PRF (**P**rimary **R**eference **F**uel) = オクタン価の基準物質

n -ヘプタン: $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} = \text{オクタン価 } 0$

イソオクタン: $\begin{array}{c} \text{C} & & \text{C} \\ | & & | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} = \text{オクタン価 } 100$

3.2 炭化水素燃焼の化学反応

3.2.1 概要

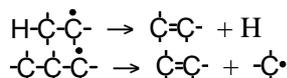
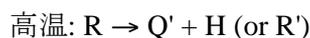


R (アルキル) = $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \dots$

X = OH, HO_2 , RO_2 , H, O, ...



RO_2 (アルキルペルオキシラジカル)

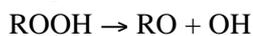


< 700 K

- ・ 遅い連鎖反応 / 燃料依存 小

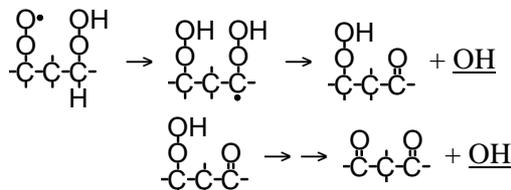
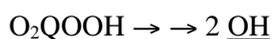
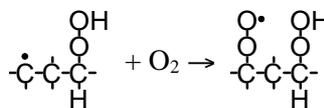
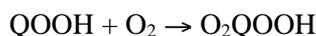
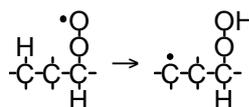
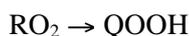


Y = O_2 , R, etc.



700 ~ 900 K

- ・ RO_2 分岐連鎖(低温酸化) / 燃料分子構造に強く依存

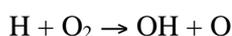


900 ~ 1100 K

- ・ RO_2 分岐連鎖 \times 高温分岐連鎖 \times \rightarrow 負温度係数領域

> 1100 K

- ・ 高温分岐連鎖 / 燃料依存 小



3.2.2 天井温度

- ・ 高温で $\text{RO}_2 \leftrightarrow \text{R} + \text{O}_2$ の平衡は右に片寄る *i.e.* 平衡定数 $K_c = \frac{[\text{R}]_e[\text{O}_2]_e}{[\text{RO}_2]_e}$ は大きくなる
- ・ 天井温度 = 与えられた O_2 分圧(濃度) で $[\text{R}]_e = [\text{RO}_2]_e$ となる温度 = 低温酸化の上限温度

演習[8]

n -プロピルラジカル ($n\text{Pr}$; $\bullet\text{C-C-C}$) について平衡定数 $K_c = \frac{[n\text{Pr}]_e[\text{O}_2]_e}{[n\text{PrO}_2]_e}$ は次式で近似される。

$$K_c = 2.55 \times 10^5 T^{-1} \exp\left(-\frac{16140}{T}\right) \text{ mol cm}^{-3}$$

O_2 分率 20%, 全圧 $P = 1 \text{ atm}$ および $p = 10 \text{ atm}$ における天井温度を求めよ。

($R = 82.06 \text{ atm K}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

全濃度は $n/V = P/RT$ なので O_2 濃度は $[\text{O}_2] = 0.2P/RT$. よって天井温度において

$$1 = \frac{[n\text{Pr}]_e}{[n\text{PrO}_2]_e} = \frac{K_c}{[\text{O}_2]_e} = \frac{1.046 \times 10^8}{P} \exp\left(-\frac{16140}{T}\right). \text{ 天井温度は } T_{\text{ceil}} = \frac{16140}{\ln(1.046 \times 10^8 / P)} \text{ K}$$

P [atm]	1	10
T_{ceil} [K]	874	999

- ・ 天井温度: 高压で高温側にシフト (図 3.2)

[レポート課題 8]

以下の平衡定数から, O_2 分率 20%, 全圧 $P = 1, 10 \text{ atm}$ における天井温度を求めよ。

(*非線形方程式を octave などで数値的に解いてよい)

$\text{RO}_2 \leftrightarrow \text{R} + \text{O}_2$ 平衡定数 $K_c = A T^b \exp(-E/RT)$

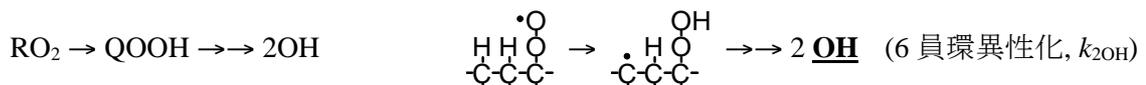
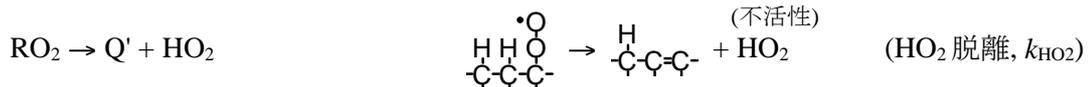
R	A [mol cm^{-3}]	b	E/R [K]
CH_3	79.8	-0.12	15333
C_2H_5	452.	0.04	16118
$i\text{-C}_3\text{H}_7$ ($\text{C}\dot{\text{C}}\text{-C}$)	2.10×10^9	-2.153	17640

3.2.3 自着火性と分子ダイナミクス

[連鎖分岐率]

- ・ 連鎖担体(OH)の再生率 = R からの OH 生成率 $\text{RH} (+\text{OH}) \rightarrow \text{R} \rightarrow \dots \rightarrow \beta \text{OH}$

- ・ 低温酸化: RO_2 の競合反応で決まる $\beta \approx \frac{2k_{\text{iso6}}}{k_{\text{iso6}} + k_{\text{HO2}}}$



ex.) プロパン (~800 K) $\text{C}_a\text{-C}_b\text{-C}_a$



- ・ 水素引抜の分岐比 [表 3.3] $k_a : k_b = 2 \times k(\text{H-prim}) : 1 \times k(\text{H-sec}) = 6 : 4$

・ R_aO_2 ($\bullet OO-C-C-C$): [表 3.3]

$$k_{2OH} : k_{HO_2} = 1 \times k(\text{Iso-prim}) : 1 \times k(\text{El-pOO}) = 1 : 0.2 \rightarrow \beta_a = 2 \cdot 1 / (1 + 0.2) = 2 / 1.2 = 5 / 3$$

・ R_bO_2 ($\begin{array}{c} \bullet OO \\ | \\ C-C-C \end{array}$):

6 員環異性化できない: $\beta_b = 0$

→ OH が 1 つ消費されて再生する OH の数: $\beta = 0.6 \times \beta_a (=5/3) + 0.4 \times \beta_b (=0) = 1.0$

演習[9]

表 3.3 のパラメータを用い, 800 K における n -ブタン (C_a-C_b-C-C) および i -ブタン ($\begin{array}{c} C \\ | \\ C-C-C \\ | \\ C_a \end{array}$) の低温酸化反応の連鎖分岐率 β を求めよ。

[n -ブタン]						
	k_H	f_H	k_{HO_2}	k_{2OH}	β	$f_H \cdot \beta$
a	2-3	0.4286	0.2	3	1.875	0.8036
b	2-4	0.5714	0.6	1	1.25	0.7143
$a+b$						1.5179
[i -ブタン]						
	k_H	f_H	k_{HO_2}	k_{2OH}	β	$f_H \cdot \beta$
a	3-3	0.6	0.2	2	1.8182	1.0909
b	1-6	0.4	2.4	0	0	0
$a+b$						1.0909

[レポート課題 9]

a) 表 3.3 のパラメータを用い, 800 K における n -へプタン ($C_a-C_b-C_c-C_d-C-C-C$) および i -オクタン

($\begin{array}{c} C \\ | \\ C-C-C-C \\ | \\ C_a \end{array}$) の低温酸化の連鎖分岐率 β を求めよ。

b) senkin を用いて図 3.2 の条件で n -ブタン および i -ブタンの着火遅れ時間を計算し, 図の n -へプタン, i -オクタンと比較せよ。計算結果を β と RON(オクタン価) と比較して考察せよ。

[レポート課題 10]

- ・ 感想
- ・ わかりにくかった所 / わかった所
- ・ レポートの自己評価 (100 点満点)