

炭化水素予混合燃焼における NO と CO の生成

山口 功* 鍋島秀喜**

(昭和50年10月31日受理)

Formation of Nitric Oxide and Carbon Monoxide in Premixed Hydrocarbon Combustion

Tsutomu YAMAGUCHI and Hideki NABESHIMA

In this paper two aspects of air pollution formed in hydrocarbon-air combustion processes are considered analytically.

Firstly, some fundamental effects of equivalence ratio on the equilibrium concentrations of nitric oxide and carbon monoxide in combustion gas are calculated. The results show that NO concentration varies with the equivalence ratio contrary to CO concentration under usual conditions, and that each concentration changes rapidly when the equivalence ratio is near unity.

Secondly, a kinetic model, based on nonequilibrium radical concentrations in the vicinity of the flame front and forty elementary chemical reactions, is applied to the formation of NO in a premixed hydrocarbon-air flame. Numerical results are obtained for one-dimensional flame under the condition of constant pressure and given temperature gradient. The results show that the rapid NO formation in the combustion zone consequent upon an excess of O and OH must not be ignored, that the rapid NO formation becomes more important in fuel-rich mixtures, and that predicted behavior of NO agrees qualitatively with the experimental result reported by Fenimore.

1 ま え が き

酸化剤として空気を使用する燃焼において必然的に生成される NO_x は大気汚染を誘発する重要な因子のひとつであり、その生成機構を解明すること、および CO と合わせて低減の可能性を見極めることは現在要求されている重要な問題である。一般の燃焼方法において、NO と CO を共に低減させることは困難とされているが、その相反する傾向を系統

* 機械工学教室 教授

** 機械工学教室 教務員

的に示した例は少なく、それぞれの生成量を考える場合も多くは実機の運転条件が複雑に加味されたものであり、必ずしも物理的因子の影響を明確にするものではない^{1)~3)}。

また、空気中の N_2 に起因する Thermal NO に関しては Zeldovich 機構⁴⁾ により、その生成機構が良く説明されているとされ、NO 生成反応が燃焼主反応に比べて非常に遅いということより C-H-O 系成分の平衡を仮定して計算することが従来の一般的な方法であった²⁾⁵⁾⁶⁾。しかし、燃焼化学反応が原子および遊離基を含む高温高速反応として特徴づけられ、H, O, OH を主体とするラジカル反応を経て進行すること、および NO 生成反応においても、これらラジカルの関与が大きいことを考えれば、火炎面近傍でのラジカルの非平衡的挙動は無視できないものと思われる。さらに、N 原子の準定常近似 $d[N]/dt=0$ も、燃焼反応の前後で N 原子濃度が異なった有限値をとる以上、その適用に限界があることは明らかである。実際、火炎面近傍において、H, O, OH および CO は平衡値より多く存在することが指摘されており^{7)~9)}、急激な NO 生成が行われることも報告されている^{9)~11)}。

以上の現状をふまえて、本報告では、炭化水素燃焼ガスの平衡組成における NO と CO の当量化に対する相反傾向を系統的に調べる。また、酸化反応経路の知られていない高級炭化水素の燃焼にも適用可能な、炭化水素の酸化素反応を考慮しない素反応群による予混合火炎モデルを使って、火炎面近傍でのラジカルの非平衡を考慮することにより prompt NO をどこまで説明できるか、また非平衡にあるラジカルの NO 生成に対する関与の程度はどのくらいか、について調べる。

記 号

C_i : i 化学種	S_u : 燃焼速度
$[C_i]$: i 化学種濃度	T : 温度
$(K_p)_j$: j 平衡式の平衡定数	t : 時間
k_j : j 素反応の反応速度定数	u : 速度
M_i : i 化学種の分子量	x_i : i 化学種のモル分率
N_i : i 元素のグラム原子数	ν_{ij}, ν_{ij}' : j 反応における i 化学種の反応側および生成側の量論係数
n : 全モル数	
n_j : j 化学種のモル数	ξ_{ij} : j 化学種中の i 元素の原子数
P : 全圧	ρ : 密度
p_i : i 化学種の分圧	ϕ : 当量比
R : 一般気体定数	

2 化学平衡濃度における当量比の影響

2.1 計 算 法

平衡組成を決定する方法としては、NASA の自由エネルギーの極小点を求める方法¹²⁾ など、いくつかの計算法が発表されているが、いずれもそれほど容易なものではない。ここでは、Harker ら¹³⁾¹⁴⁾により開発されたと同様な簡単で能率の良い反復法を使用した。以下にその概略を示す。

反応式を一般に次の形で表示する。

$$\sum_{i=1}^n \nu_{ij} C_i = 0$$

任意の閉じた系において、理想気体であることを仮定し*、化学種 n 種およびその構成元素 c 種を考慮すると、質量バランスの関係より

$$N_i = \sum_{j=1}^n \xi_{ij} n_j = \text{const.} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (2.1)$$

独立な平衡式より

$$(K_p)_j = \prod_{i=1}^n (p_i)^{\nu_{ij}} \quad j = 1, 2, \dots, (n - c) \quad (2.2)$$

Dalton の法則より

$$P = \sum_{i=1}^n p_i \quad (2.3)$$

の方程式が得られる。これらを連立して解くことにより、任意の燃料種、酸化剤組成、当量比、温度、圧力のもとでの平衡組成を決定することができる。本報告では、炭化水素の空気中での燃焼、すなわち C-H-O-N 系の平衡組成計算となり、考慮する化学種は CO_2 , CO , H_2O , H_2 , H , O_2 , O , OH , N_2 , N , NO の11種とした。非常な高温系を考える場合は、イオン化、励起なども考慮する必要があるが、ここでは熱解離のみを考慮し、 C , CH , CHO , HO_2 , NO_2 , N_2O なども、その生成量が微量であるので省略した。なお、平衡定数は JANAF 熱化学表¹⁵⁾による各化学種の値をあらかじめ 100K 刻みに与えておき、計算に際して Newton の前進補間の 2 次までを取り、任意温度の値を補間した。また、他の熱力学的データも、すべて JANAF 表の値を使用した。平衡式よりの方程式が非線形であるため、若干の変形の後、反復法を使って計算することになるが、精度、能率ともに問題はない。

2.2 計算結果および考察

図 1 は C_nH_{2n} 系燃料と空気**の量論混合気における燃焼ガスの温度に対する平衡濃度を示す。一般に使用される炭化水素燃料は近似的に C_nH_{2n} で表わし得る場合の多いこと、および温度を独立変数とさせるならば、 C_nH_{2n} 系炭化水素は n にかかわらず他の燃焼条件によりガス組成が一義的に決定されることより、代表的な燃料種としては C_nH_{2n} 系を選んだ。なお、圧力は特にことわらない限り大気圧とした。温度上昇とともに熱解離が促進され、 NO , CO および H , O , OH などの平衡濃度は著しい温度の影響を受けることがわかる。

図 2 は C_nH_{2n} 系燃料の燃焼ガスにおける NO および CO の平衡濃度を温度をパラメータとし、当量比 ϕ に対して示したものである。高温では、 NO , CO 共に当量比による影響

* 実際にも低温高圧の状態を除いては、理想気体の仮定がかなり厳密に適用でき、本報告における温度、圧力範囲では、ファガシエを考慮する必要はないと思われる。

** 酸化剤としては乾き空気を使用し、その組成は、モル分率で $\text{N}_2 : 0.79$, $\text{O}_2 : 0.21$ とする。

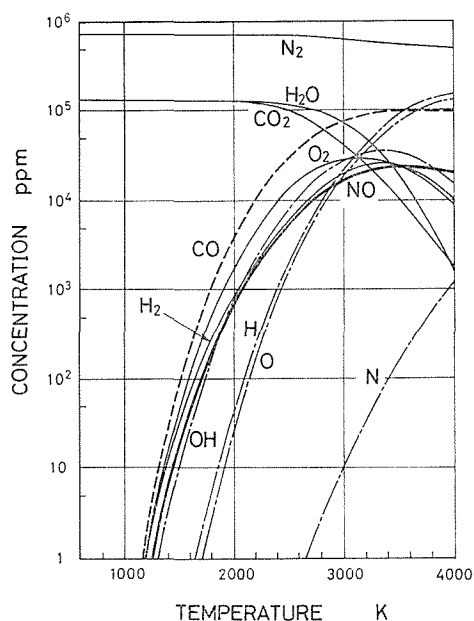
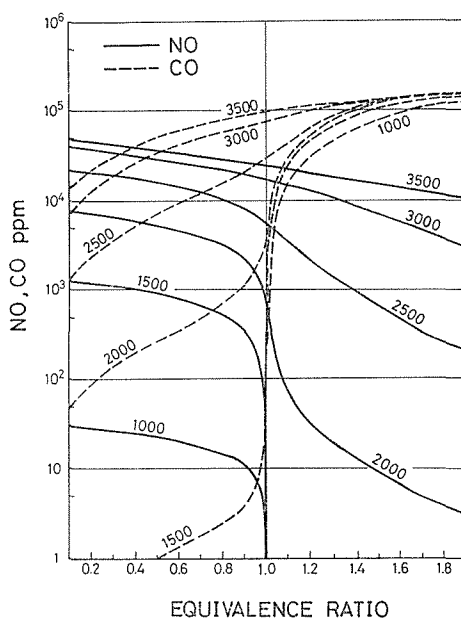
図1 平衡濃度 (C_nH_{2n} - air, $\phi = 1.0$, 1 atm)

図2 NO, CO の平衡濃度

は比較的緩やかであるが、低温になるにつれて $\phi = 1$ を境にして急激な影響を受けるようになる。また、当量比に対して NO と CO は全く逆の様相を呈し、平衡組成を考える限り、両者を共に低減することの困難さを示している。ここで、平衡組成を決定する際の独立な平衡式



を考えると、分圧およびその平衡定数を使って、次のように表わされる。

$$p_{CO} = (K_p)_1 (p_{CO_2}) (p_{O_2})^{-\frac{1}{2}}$$

$$p_{NO} = (K_p)_2 (p_{N_2})^{\frac{1}{2}} (p_{O_2})^{\frac{1}{2}}$$

図3に示すように N_2 濃度は当量比の影響をほとんど受けず、 CO_2 濃度も比較的その影響が小さいため、温度、圧力を規定すると

$$p_{CO} \simeq C_1 (p_{O_2})^{-\frac{1}{2}}$$

C_1, C_2 : 定数

$$p_{NO} \simeq C_2 (p_{O_2})^{\frac{1}{2}}$$

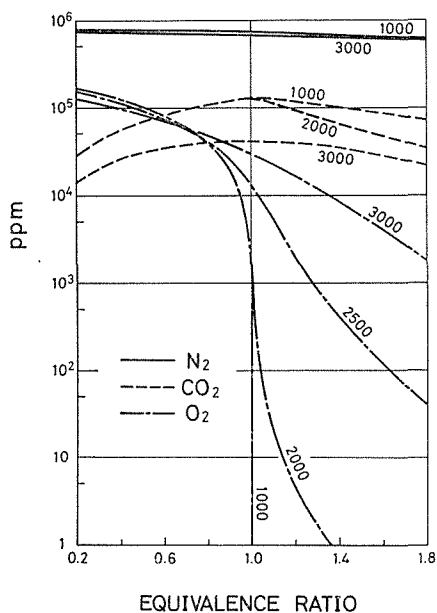


図3 N₂, CO₂, O₂ の平衡濃度

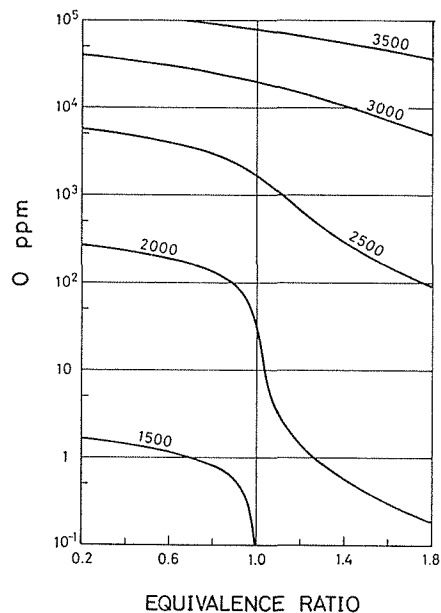


図4 O 原子の平衡濃度

となり、 p_{CO} , p_{NO} は各々、近似的に p_{O_2} の $-1/2$ 乗および $1/2$ 乗に比例する。すなわち、NO および CO 濃度が、それぞれ O 原子濃度に比例および反比例することを意味し、当量比に対して相反することになる。図4には、O 原子濃度に及ぼす当量比の影響を示した。図2と比較して明らかなように、温度依存性は異なるが、当量比に対する感受性は NO 濃度と非常に良く一致し、当量比に対して $[NO] \propto [O]$ の関係が、かなり厳密に成立することを示している。

次に、高圧燃焼における当量比の影響に関して調べる。一般に、温度一定の場合、圧力上昇とともに熱解離が抑制され、モル数の減少する方向に平衡が移動するため、分子量の小さい化学種の濃度は減少する。図5は量論混合気における NO, CO 濃度に及ぼす圧力の影響を示す。低圧高温の領域において、直線性の欠如および圧力の上昇に伴う濃度の若干の増加が見られるが、両者は共に、ほとんど直線的に減少する。直線性を欠く低圧高温領域での燃焼は実現性の低いものであるから無視し、図6には加圧による減少の勾配を当量比に対して示した。NO 濃

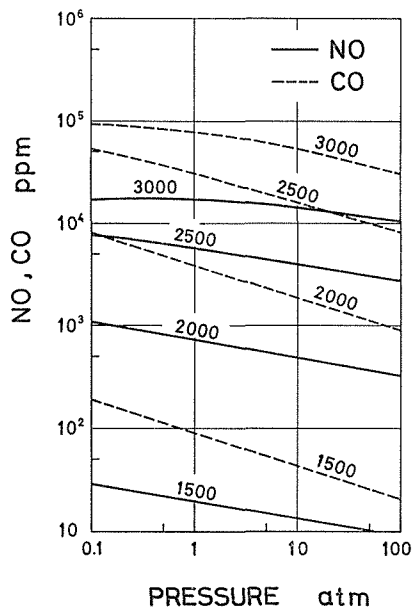


図5 NO, CO 平衡濃度の圧力による変化

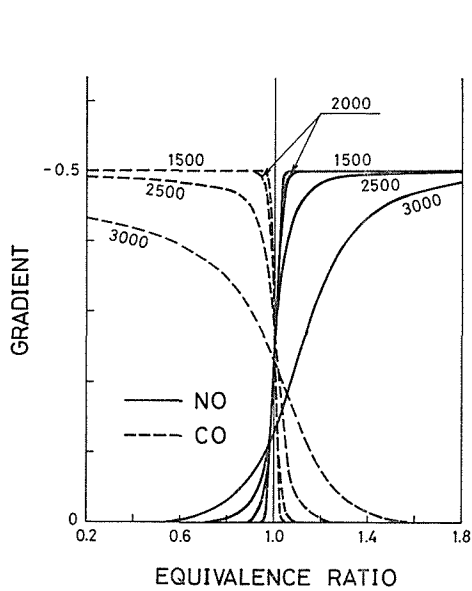


図6 NO, CO 平衡濃度の加圧による減少勾配

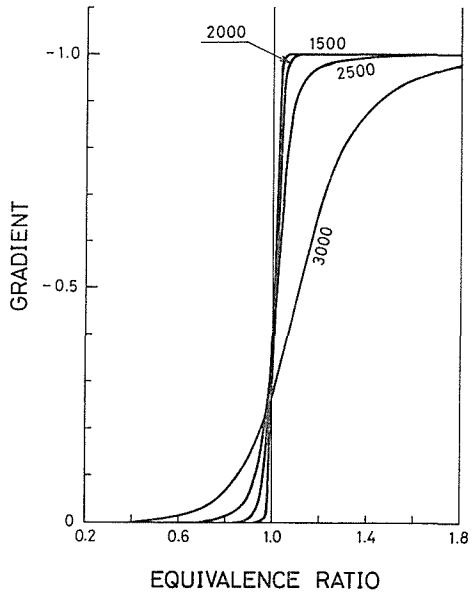


図7 O₂ 平衡濃度の加圧による減少勾配

度は $\phi > 1$ において圧力の $-1/2$ 乗程度に比例し、 $\phi = 1$ 付近の急激な変化とともに $\phi < 1$ では圧力の影響をほとんど受けなくなる。CO 濃度は逆に $\phi < 1$ において圧力の $-1/2$ 乗程度に比例し、 $\phi = 1$ 付近の急変を伴い、 $\phi > 1$ では圧力の影響をほとんど受けない。また、 $\phi = 1$ を境とする圧力の効果の急激な変化は低温ほど著しい。ここでも当量比に対する両者の相反性は顕著であり、共に低減することの困難さを示している。ここで、平衡式 (2.4), (2.5) はモル分率を使って、次のように表わされる。

$$x_{CO} = (K_p)_1 \cdot P^{-1/2} \cdot (x_{CO_2})(x_{O_2})^{-1/2}$$

$$x_{NO} = (K_p)_2 (x_{N_2})^{1/2} (x_{O_2})^{1/2}$$

図7に示すように、 x_{O_2} は $\phi > 1$ で P^{-1} 程度に比例し、 $\phi < 1$ では圧力の影響をほとんど受けない。また、 x_{CO_2} 、 x_{N_2} は共に圧力の影響が小さいから、温度を規定すると

$$x_{CO} \simeq C_1 \cdot P^{-1/2} \quad \phi < 1$$

$$\simeq C_1 \quad \phi > 1$$

$$x_{NO} \simeq C_2 \quad \phi < 1 \quad C_1, C_2: \text{定数}$$

$$\simeq C_2 \cdot P^{-1/2} \quad \phi > 1$$

となり、図6に示す様相を呈することになる。すなわち、ここでも O₂ 濃度が NO, CO 濃度に対して支配的であることを示している。

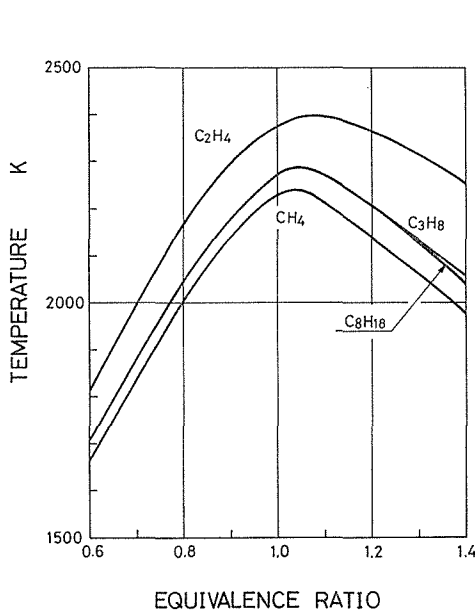


図8 定圧断熱火炎温度

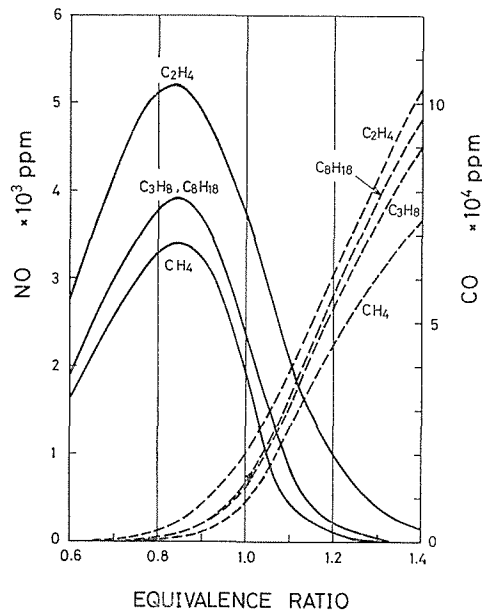


図9 断熱火炎温度における平衡濃度

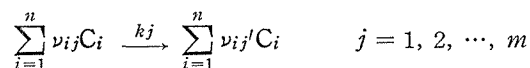
以上各因子を独立変化させることにより、基本的因子の NO, CO 平衡濃度に及ぼす影響を調べると共に、当量比の影響を系統的に調べてきた。次に断熱火炎温度を仮定した計算例として、図8に数種の燃料種における定圧断熱火炎温度を示した。ここで未燃混合気温度は 25°C とした。いずれも、やや過濃混合気側で最高温度をとることがわかる。図9に、この断熱火炎温度における NO, CO 平衡濃度を示した。NO 濃度は、図2に示される当量比の影響により、最高温度となる当量比より希薄混合気側 $\phi = 0.85$ 付近で最高濃度をとる。また、ガソリンの平均組成と考えられるオクタンはプロパンの断熱火炎温度および NO 濃度とほぼ一致する。さらに、燃料の種類による NO 濃度への影響は、主としてその断熱火炎温度の相異によるものであり、同じ温度であるならば燃料種の影響は、ほとんどないことがわかる。

3 反応速度論による NO 生成の推定

3.1 火炎モデルおよび計算法

酸化素反応群のほぼ確立されている炭化水素は、炭素数の少ないもののいくつかのみであり、そこにも若干の疑問を残しているのが現状である。そこで、酸化反応経路の知られていない高級炭化水素の燃焼にも適用可能とするため、炭化水素の酸化素反応を考慮せず $\text{CO-H}_2\text{-air}$ 反応に置き換えた一次元火炎モデルを考えた。

素反応を一般に次の形で表示すると



m 個の素反応による化学反応を伴う、拡散を無視した一次元流の基礎式は次のように表わされる。

$$\frac{d[C_i]}{dt} = \sum_{j=1}^m (\nu_{ij}' - \nu_{ij}) k_j \prod_{i=1}^n [C_i]^{\nu_{ij}} + [C_i] \frac{d \ln \rho}{dt} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.1)$$

$$\rho = \sum_{i=1}^n [C_i] M_i \quad (3.2)$$

$$P = nRT \quad (3.3)$$

$$\frac{d}{dt}(\rho u) = 0 \quad (3.4)$$

これらに初期化学種濃度および温度、圧力履歴を与え、数値積分することにより、各化学種の時間的変化を計算することができる。エネルギー式を上述の式と連立させて解くことも考えられるが、一般の燃焼ガスにおいて Lewis 数が1程度の値をとることより、質量拡散がエンタルピバランスに重要な役割を果していることは明らかであり、拡散を無視してエネルギー式を解くことは、それほど意味を持たない。本報告では、図10で定義される火炎厚さ L_f にわたって $dT/dx = const.$ の線形近似をすることにより、温度履歴 dT/dt を決定した。その際に使用したエチレンの燃焼特性値を表1に示した。なお、 S_u は燃焼速度

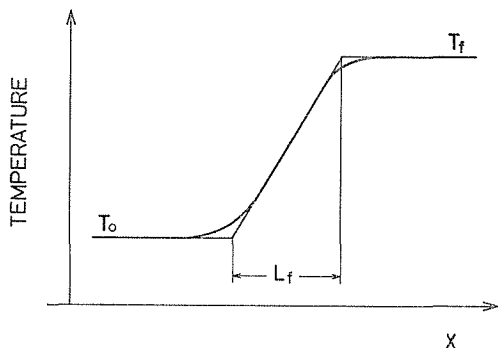


図10 温度分布

表1 燃焼特性値
Ethylene-Air ($P = 1.0 \text{ atm}$)

ϕ	S_u ²¹⁾ cm/sec	L_f ⁸⁾ $\times 10^{-3}$ cm
0.8	49.1	50.9
1.0	67.2	37.2
1.1	69.9	35.8
1.2	68.7	36.4
1.3	64.2	38.9
1.4	54.8	45.6

を示す。また、一般の火炎が等圧的であることより、圧力は一定とした。すなわち、拡散を無視し、可燃混合気が与えられた温度域を移動していく場合の組成変化を考えることになる。初期値はNおよび NO_x を零とし、H, O, OH を 1000K における平衡組成の 1/1000 程度に設定した後、当量比に応じた炭化水素および O_2 を CO , H_2 および O_2 に置き換えることにより決定した。なお、初期値としてのラジカル濃度の影響は小さく、オーダー的に違わない限り無視できることを確認した。数値積分は、前述の初期値と温度、圧力履歴をもって 1000K より始めた。

採用した素反応およびその右向き反応の速度定数、ならびに引用文献を表2に示した。

表2 反応および反応速度定数

$$k = AT^n \exp(-E/RT)$$

単位: cm, cal, K, mole, sec

No.	Reaction	A_F	n_F	E_F	Ref.
1	$N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$	7.0×10^{13}	0	75300	16) 18)
2	$N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$	6.4×10^9	1.0	6250	18) 19)
3	$N + OH \rightleftharpoons NO + H$	4.2×10^{13}	0	0	2) 5)
4	$NO + NO \rightleftharpoons N_2O + O$	2.6×10^{12}	0	63800	16)
5	$H + N_2O \rightleftharpoons N_2 + OH$	3.0×10^{13}	0	10800	5) 9)
6	$O + N_2O \rightleftharpoons N_2 + O_2$	3.6×10^{13}	0	24000	5) 9)
7	$N + O + M \rightleftharpoons NO + M$	6.4×10^{16}	0	0	19)
8	$N_2 + O + M \rightleftharpoons N_2O + M$	1.82×10^{13}	0	21400	16)
9	$NO + O + M \rightleftharpoons NO_2 + M$	1.05×10^{15}	0	-1870	19)
10	$NO_2 + O \rightleftharpoons NO + O_2$	1.0×10^{13}	0	600	19)
11	$OH + H + M \rightleftharpoons H_2O + M$	1.5×10^{16}	0	0	16) 18)
12	$H + H + M \rightleftharpoons H_2 + M$	3.29×10^{18}	-1.2	0	18) 20)
13	$O + O + M \rightleftharpoons O_2 + M$	1.0×10^{14}	0	0	9) 16)
14	$N + N + M \rightleftharpoons N_2 + M$	6.1×10^{14}	0	0	16)
15	$H_2 + O \rightleftharpoons OH + H$	1.74×10^{13}	0	9450	18) 19)
16	$O_2 + H \rightleftharpoons OH + O$	2.24×10^{14}	0	16800	17) 19)
17	$OH + H_2 \rightleftharpoons H_2O + H$	2.19×10^{13}	0	5150	18) 19)
18	$OH + OH \rightleftharpoons H_2O + O$	5.75×10^{12}	0	780	18) 19)
19	$CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H$	5.6×10^{11}	0	1080	17) 18)
20	$H_2 + O_2 \rightleftharpoons OH + OH$	2.5×10^{12}	0	39050	11)

正逆反応を考えると40個の素反応を考慮することになり、左向き反応の速度定数は $k_F/k_B = K_c$ の関係より JANAF 表による平衡定数を用いて算出した。これらは従来から比較的良く知られている素反応で、(1)～(3)は C-H-O 系反応にほとんど影響を及ぼさない、拡大 Zeldovich 機構と呼ばれる NO 生成反応である。(4)～(10)は NO 生成に対する関与の程度を考えると無視できるとも言われている¹⁷⁾が、NO のほか NO_2 、 N_2O を含む、比較的信頼性の高い素反応である²⁾¹⁶⁾。(11)～(13)、(15)～(18)および(20)は H_2-O_2 系反応での主要反応であり、(14)は N 原子の再結合、(19)は CO 酸化の主要反応である。なお、第3分子 M は反応(9)のみを O_2 とし、他は簡略化のため N_2 と仮定した。M の種類により速度定数は若干異なるが、現段階では速度定数の誤差範囲内にあると考えられる⁹⁾。数値計算に際しては Runge-Kutta-Gill 法および Runge-Kutta-Merson 法を使用した。

3.2 計算結果および考察

前節のモデルに基づく full kinetics による計算結果を以下に示す。なお、Fenimore の実験¹⁰⁾との比較のために、燃料種はエチレンとし、大気圧での燃焼を考えた。

図11には full kinetics による NO の挙動を実線で示し、Heywood ら²⁾と同様な、C-H-O 系化学種の平衡を仮定し、N 準定常近似を使った同一条件での計算例を一点鎖線で示した。平衡に至るまでの挙動および、その所要時間に明らかな差異のあることがわかる。反応帯に相当する領域での NO 生成速度は、火炎後流でのそれに比べて非常に大きく、

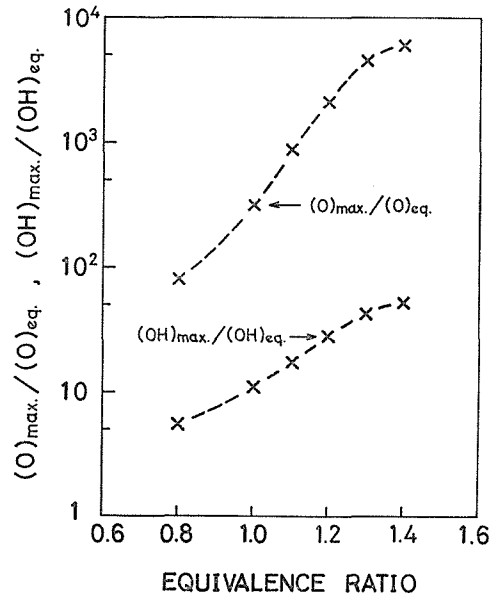
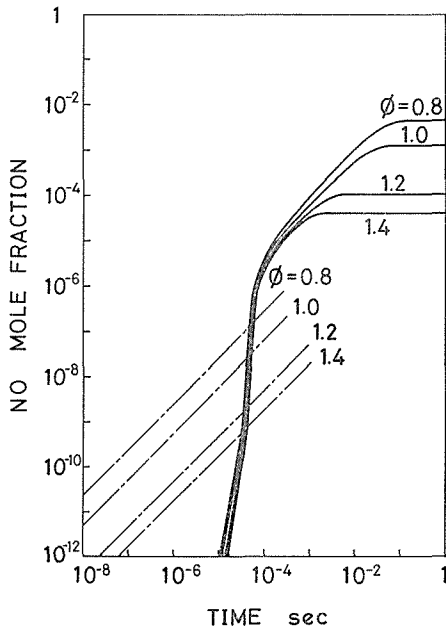


図11 NO 生成過程 (Ethylene-Air, 1 atm)

図12 O, OH overshoot に及ぼす当量比の影響

ラジカルの overshoot による NO 生成の促進は無視できない。

図12はOおよびOHの overshoot に対する当量比の影響を評価するために、それぞれの最高値を平衡値で除したものを当量比に対して示したものである。拡散を無視していることにより若干の過大評価は免れないが、かなり大きな値をとることがわかる。また、当量比の大きな燃焼においてはOの overshoot と共にOHの overshoot によるNO生成の促進が重要となり、素反応(3)によるNO生成速度が素反応(1)の生成速度より大きくなりうることを記しておく。

次に、ラジカルの overshoot の直接的な原因が、いかなる素反応によるものかを図13に示

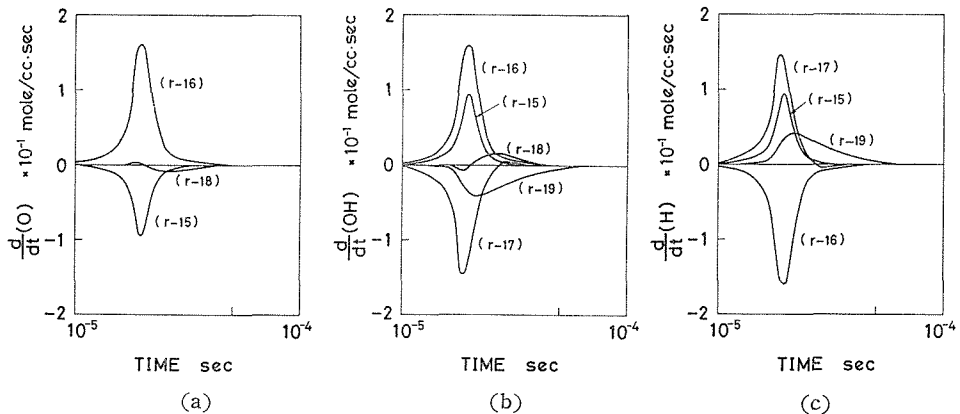


図13 ラジカル overshoot に関する素反応

した. 図は $\phi = 1.0$ のときのもので, 図中の $(r-i)$ は表 2 における i 番目の素反応に対応する. O, OH は共に, 主として $(r-16)$, すなわち H 原子の overshoot に起因する O_2 の消費反応 $O_2 + H \rightarrow OH + O$ により, H は主として $(r-19)$, すなわち CO の酸化反応 $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ によるものと思われる. なお, 当量比の異なった計算例においても, これらの素反応のラジカル overshoot に関与する定性的傾向は変わらなかった.

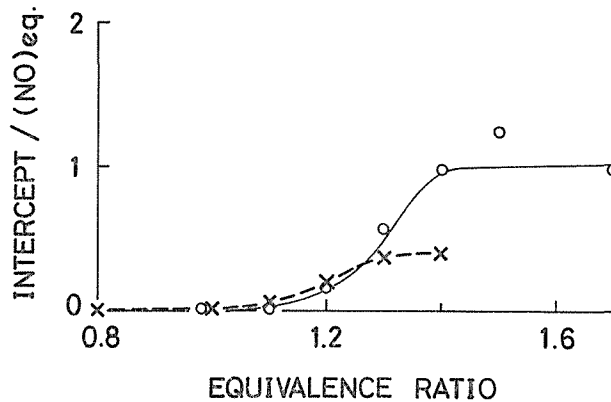


図14 INTERCEPT/(NO)_{eq.} に及ぼす当量比の影響

図14は intercept NO の NO 平衡値に対する割合を当量比に対して示したもので, 筆者らの計算値と Fenimore の実験値¹⁰⁾とを比較した. ×印は筆者らの計算値, ○印は Fenimore の実験点を示す. 当量比が大きくなると intercept NO の割合が大きくなるという定性的な一致は見られるが, $\phi > 1.3$ では実験値を説明することができない. それ故, ラジカル overshoot の若干の過大評価によっても prompt NO を十分説明することができないことになり, 当量比の十分大きな燃焼においては, 本報告で考慮した NO 生成素反応以外の素反応をも考慮する必要があると思われる.

4 む す び

燃焼ガス平衡組成における NO と CO の当量比に対する相反性, および予混合火炎モデルにより火炎面近傍での NO 挙動を調べた結果を要約すると次のことが言える.

(i) NO と CO の平衡濃度は共に 2000K 程度以下において, 当量比 $\phi = 1$ 付近で著しい当量比の影響を受け, その影響は燃焼温度が低いほど顕著である. また, 当量比に対して全く逆の様相を示す.

(ii) NO と CO の平衡濃度は加圧すると, それぞれ $\phi > 1$, $\phi < 1$ において, 圧力のほぼ $-1/2$ 乗で減少し, $\phi = 1$ 付近の急変を伴い, それぞれ $\phi < 1$, $\phi > 1$ では圧力の影響をほとんど受けない.

(iii) 火炎面近傍における O, OH の overshoot に起因する NO 生成の促進は, 当量比の大きな燃焼において無視できなくなる. なお, O, OH の overshoot は主として H 原子の overshoot に起因する O_2 の消費反応 $O_2 + H \rightarrow OH + O$ による.

(iv) ラジカル O, OH の非平衡を考慮することにより, Fenimore の実験値との定性

的な一致を見た。しかし、当量比の十分大きな領域では、本報告で考慮した NO 生成素反応以外の素反応をも考慮する必要があると思われる。

本報告は拡散を無視した簡単な火炎モデルによる計算であり、拡散を考慮し、より正確な温度履歴を与えることが今後の課題である。

おわりに、多大の御協力を頂きました土屋良明教官、羽田太市技官に感謝の意を表わします。なお、本計算には信州大学データステーションを経由して、東京大学大型計算機センターの HITAC 8700/8800 を利用した。

参 考 文 献

- 1) Shaw, H. : Transactions of the ASME, Ser. A (1974) 240.
- 2) Heywood, J. B., Fay, J. A. & Linden, L. H. : AIAA Journal. **9**, 5 (1971) 841.
- 3) Eyzat, P. & Guibet, J. C. : SAE Paper. No. 680124 (1968)
- 4) Zeldovich, Ya. : Acta Physicochimica USSR. **21** (1946) 577.
- 5) Lavoie, G. A., Heywood, J. B. & Keck, J. C. : Combustion Science and Technology. **1** (1970) 313.
- 6) Newhall, H. K. & Shahed, S. M. : 13th Symp. on Combustion. (1970) 381.
- 7) Friedman, R. & Cyphers, J. A. : J. Chem. Phys. **23**, 10 (1955) 1875.
- 8) Fristrom, R. M. & Westenberg, A. A. : Flame Structure. McGraw-Hill. (1965) 93, 323.
- 9) 小笠原光信, 高城敏美, 松浜正昭, 藤井健一 : 機械学会論文集. **39** (昭48) 3417.
- 10) Fenimore, C. P. : 13th Symp. on Combustion. (1970) 373.
- 11) Bowman, C. T. : Combustion Science and Technology. **3** (1971) 37.
- 12) Zeleznik, F. J. & Gordon, S. : NASA Technical Note D-1454. (1962)
- 13) Harker, J. H. : Journal of the Institute of Fuel. (1967) 206.
- 14) Harker, J. H. & Allen, D. A. : Journal of the Institute of Fuel. (1969) 183.
- 15) Stull, D. R., et al. : JANAF Thermochemical Tables. (1965-1968)
- 16) Newhall, H. K. : 12th Symp. on Combustion. (1969) 603.
- 17) Bowman, C. T. : 14th Symp. on Combustion. (1973) 729.
- 18) 大竹一友, 森康夫, 平辰二 : 機械学会講演論文集. No. 740-16 (昭49) 159.
- 19) Baulch, D. L. : High Temperature Reaction Rate Data. (1968-1970)
- 20) Myerson, A. L. & Watt, W. S. : J. Chem. Phys. **49**, 1 (1968) 425.
- 21) Scholte, T. G. & Vaags, P. B. : Combustion and Flame. **3** (1959) 495.