

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25.年 6 月 14 日現在

機関番号：21401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760173

研究課題名（和文） 模擬高圧環境を利用したアルコール系燃料の燃焼反応機構の解明

研究課題名（英文） Reaction Mechanisms of Alcohol Combustion using Simulated High-pressure Conditions

研究代表者

大上 泰寛 (OGAMI YASUHIRO)

秋田県立大学・システム科学技術学部・准教授

研究者番号：00375122

研究成果の概要（和文）：ブンゼン火炎における伸長および熱損失の影響に着目し、二次元数値計算を用いて局所燃焼速度測定法の検証を行った。また、高圧下におけるエタノール火炎の燃焼反応機構について、層流燃焼速度の測定結果、および化学反応の数値解析を用いて検証を行った。その結果、エタノールの燃焼反応機構においては、広い圧力範囲に置いて、連鎖分枝反応 $H + O_2 = O + OH$ や CO から CO_2 を生成する反応 $CO + OH = CO_2 + H$ が大きな影響を有していることが分かった。

研究成果の概要（英文）：Two-dimensional numerical simulations were conducted for the verification of validity of measurement technique for laminar burning velocities. The verification of ethanol reaction mechanism under high-pressure conditions was also performed by using experimental data of laminar burning velocities and numerical analysis. The results showed that the chain-branching reaction, $H + O_2 = O + OH$ and the reaction $CO + OH = CO_2 + H$ have large impacts on the reaction mechanism in the wide range of pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：エタノール，層流燃焼速度，化学反応機構，

1. 研究開始当初の背景

燃焼現象の解明において化学反応を考慮した数値計算は不可欠であるが、その基となる燃焼反応機構（詳細反応機構）は層流燃焼速度などの実験データを用いて開発、修正されてきたものである。しかしながら、高圧下では火炎に固有不安定性が発生し測定が困難となることから、層流燃焼速度測定データの圧力範囲は限られたものとなっている。そのため、既存の詳細反応機構は高圧において十分に検証がなされているとは言い難く、広範な条件下で利用可能な燃焼反応機構の開発のためには、さらなる高圧下における実験

データの取得と、それらを用いた燃焼反応機構の検証が不可欠である。

最近、申請者らは、圧力 1.0 MPa までの高圧下においてメタン/酸素/水蒸気予混合火炎の層流燃焼速度の測定[1]を行ったが、既存の詳細反応機構を用いた計算結果は、高圧下で測定結果と大きく異なるものとなった。メタン/酸素/水蒸気火炎に見られる計算結果と測定結果との差異は、メタン/空気火炎などの他の一般的な条件に比べはるかに大きい。原因として、詳細反応機構中のいくつかの素反応の反応パラメータが不適切であることが考えられる。特に、 $H + O_2 + M$

= HO₂ + M のような三体再結合反応は、反応速度が第三体 (M) のモル濃度に比例することから、高圧下で他の素反応に比べて優勢となる。よって、三体再結合反応の反応パラメータに問題がある場合、高圧下で測定結果の圧力依存性に大きな影響を及ぼす。酸化剤として酸素/水蒸気混合気を用いた場合、予混合気中には窒素に比べ 10 倍の衝突効率を有する水蒸気が大量に含まれていることから、三体再結合反応の反応速度は大幅に増大する。そのため、メタン/酸素/水蒸気火炎では三体再結合反応の反応パラメータに対する問題が顕著に表れ、計算結果と測定結果との間で圧力依存性に大きな違いが生じたものと考えられる。

このように、酸化剤として空気ではなく酸素/水蒸気混合気を用いた場合、三体再結合反応における第三体濃度 (すなわち反応速度) は数倍となるが、これは化学動学的観点からは圧力を増大させることと同様の効果であることから、酸化剤として酸素/水蒸気混合気を使用することで高圧環境を模擬することが可能となる。

2. 研究の目的

以上を踏まえ、本研究ではバイオ燃料として有望なエタノール等のアルコール燃料に着目し、高圧下におけるアルコール予混合火炎の燃焼反応機構の解明を試みる。

具体的には、高圧下において層流燃焼速度の測定を行い、得られた測定データを用いて詳細反応機構の検証を行う。また、酸化剤を酸素/水蒸気混合気とすることで超高圧環境を模擬し、広範な圧力条件下において利用可能な詳細反応機構の開発を目指す。

3. 研究の方法

図 1 に実験装置の概略図を示す。実験は、内径 250 mm、高さ 1050 mm の高圧燃焼容器を用いて行った。空気およびエタノールは、二流体噴霧ノズルにより気液混相流となり、水蒸気発生装置内で蒸気化され、スイスロール式加熱装置で設定温度まで加熱された後、矩形ノズルバーナーへと供給される。本研究では、圧力に応じ、出口寸法 12 mm×36 mm、8 mm×30 mm、6 mm×20 mm の 3 種類のバーナーを用いた。

層流燃焼速度の測定には、粒子追跡速度計法 (Particle Tracking Velocimetry, PTV) を利用した。レーザー光軸より 90° の方向には、2 台の高解像度 CMOS カメラが設置されており、それぞれ混合気中に混入された SiO₂ 粒子からのミー散乱光と、火炎直接画像を同時に撮影した。粒子画像に対し PTV 処理を行うことで火炎断面全域における速度ベクトルを計算し、また、火炎直接画像より火炎帯の角度を導出する。これらの情報を用い、

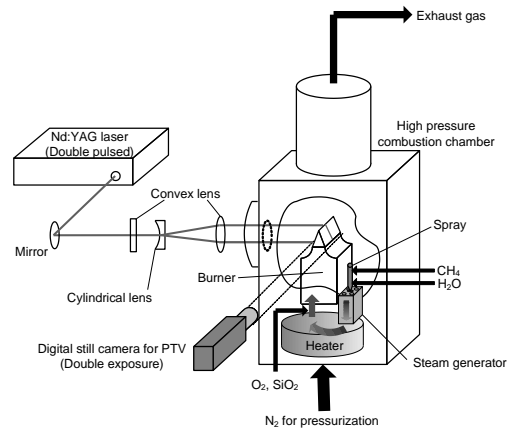


図 1 実験装置

伸長率が低くバーナーへの熱損失が無視できる領域において、火炎全域にわたり局所的に角度法を行うことで、層流燃焼速度 S_L を導出した。なお、高圧下においては、境界層厚さ減少に伴い局所流速と平均流速の差が数%以内に収まることから、 S_L は従来の角度法により決定した。

数値計算は CHEMKIN-II[2]、PREMIX[3] を用いて行った。エタノール詳細反応機構は、Marinov の詳細反応機構[4]、Saxena and Williams (S-W) 詳細反応機構[5]を用いた。

4. 研究成果

(1) 測定手法の検証

本研究では、ブンゼン火炎に対し局所的な測定を行うことで層流燃焼速度の測定を行うが、ブンゼン火炎においては伸長、およびバーナーリップへの熱損失が存在することから、これらが測定結果に及ぼす影響について検証する必要がある。そこで、層流燃焼速度の測定に先立ち、2次元ブンゼン火炎の数値計算を行い、本測定手法の妥当性について検証を行った。

二次元ブンゼン火炎の数値計算は、ANSYS FLUENT 14.0.0 を用いて行った。本研究で用いた計算領域は、 $x = 0$ m を対称面 (火炎中心) とし、 $y = 0.04$ m (ただし $x > 0.004$ m) と $x = 0.016$ m の位置が壁面となっている。これらの壁面の境界条件は、滑り無し条件に加え、(a)断熱壁、およびバーナー壁面への熱損失を模擬した(b)等温壁 (壁面温度 298 K) の 2 つの条件となっている。また、 $y = 0.040$ m の位置においては、 $x = 0 \sim 0.004$ m の範囲がノズル出口となっており、流出境界が設定されている。ノズル出口における予混合気の流出速度は、予めノズル (絞り比 10) 部分のみの流れ場の計算を行って得られた速度分布を用いて設定した。ノズル出口からは、当量比が 1.0 で初期温度が 298 K の CH₄/air 混合気が供給されるが、その流量はノズル出口平均流速が 1.2 m/s となるように

設定されている。反応モデルとしては、 CH_4 火炎一段総括反応モデルを用いた。

図2, 3は、(a)断熱壁、(b)等温壁の2つの境界条件に対して、それぞれ温度分布および反応速度分布の数値計算結果を示したものである。断熱壁、等温壁の2条件間では、火炎先端部においては同様の火炎構造となっているが、バーナーリップ ($x = 0.004 \text{ m}$) 付近においては、等温壁条件では火炎温度が大幅に減少し反応速度も低くなっているのに対し、断熱条件下では温度、反応速度の低下はほとんど見られない。このような等温壁条件における温度、反応速度の低下は、 $y = 0.04 \text{ m}$ のバーナー壁面への熱損失によるものである。

次に、局所燃焼速度 S_{local} を導出した。 S_{local} は、2つの流線に囲まれた領域内の質量流量 \dot{M} と火炎要素の面積 (長さ) A_f を求め、 $S_{local} = \dot{M} / (\rho_{298} \cdot A_f)$ として求めた (ρ_{298} : 温度 298 K での密度)。なお、火炎面は、各流線において反応速度が最大となる点として定義した。また、火炎面における局所伸長 ε を、 $\varepsilon = -\vec{n} \cdot \nabla \times (\vec{v} \times \vec{n})$ として導出した。ここで、 \vec{n} は火炎面の単位法線ベクトル、 \vec{v} は流速ベクトルを示す。さらに、 $Ka = \varepsilon \alpha / S_L^2$ として、局所 Karlovitz 数を求めた (α : 熱拡散率、 S_L : 層流燃焼速度)。

図4に、断熱壁および等温壁条件における S_{local} と Ka の分布を示す。横軸は、各流線のバーナー出口位置 ($y = 0.04 \text{ m}$) における中心 x 座標を示している。 S_{local} および Ka は、断熱壁、等温壁の両条件において概ね一定となる広い領域が存在しているが、バーナーリップに近く ($x > 0.0026 \text{ m}$) に入ると同時に増大していることがわかる。図4中には、層流燃焼速度 ($S_L = 0.348 \text{ m/s}$) の値と、 $Ka = 0.01$ を示す直線が示されているが、 $x = 0.0008 \sim 0.0026 \text{ m}$ の範囲においては、 S_{local} は S_L とほぼ同一であり、 Ka も 0.01 前後で十分に小さくなっていることがわかる。

図5は、断熱壁、等温壁の両条件について、 Ka と S_{local} の関係を示したものである。図中には矢印により、 x のおよそその変化の方向が示されている。断熱壁条件においては、バーナー中心付近では Ka が 0.1 程度であり、その後、 Ka は 0.01 程度まで減少した後、再び 0.1 程度まで増大するが、その間、 Ka と S_{local} は線形的な関係を有しており、燃焼速度と伸長との間に線形的な相関があることがわかる。図中には断熱壁条件のデータに対する近似直線も示されているが、断熱壁条件においては火炎伸長の効果以外に燃焼速度を変化させる要因がないと考えられることから、この直線の傾きは火炎伸長のみによる影響、すなわち Markstein 数を表していると言える。一方、等温壁条件においては、 $Ka = 0.1$ 程度となる地点までは断熱壁条件と同様の挙動

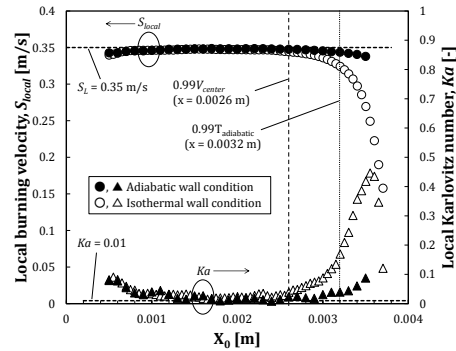
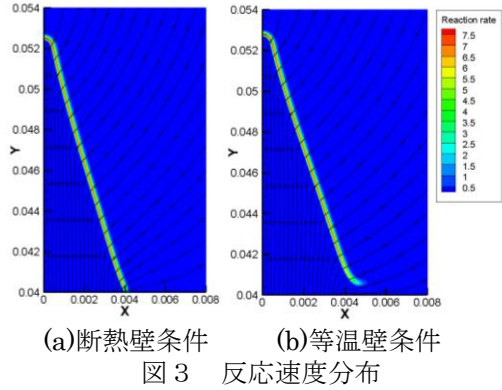
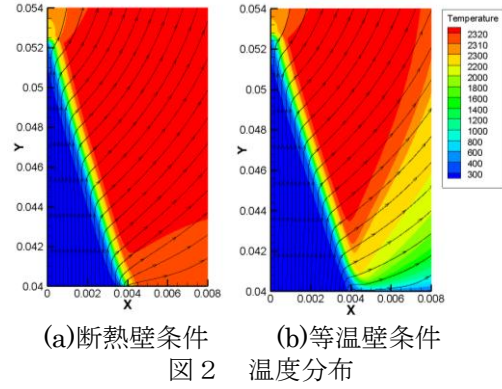


図4 S_{local} と局所 Ka の分布

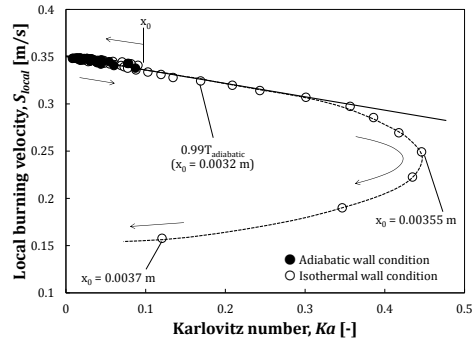


図5 S_{local} と局所 Ka との関係

を示すが、 $Ka > 0.1$ の領域では、断熱壁条件の計算結果に対する近似直線からずればはじめ、 $x = 0.00355 \text{ m}$ 付近では変化が逆方向に転ずるといった傾向となった。図中には、火

炎温度が断熱火炎温度の 99%以下となる点の x 座標 ($x = 0.0032$ m) が示されているが、等温壁条件のデータが断熱壁条件のデータの近似直線から逸脱し始める点とほぼ一致していることから、等温壁条件の Ka と S_{local} の関係にみられる非線形的な挙動は、バーナー壁面への熱損失の影響を表しているものと考えられる。

以上の結果から、バーナー壁面への熱損失がブゼン火炎に及ぼす影響の範囲は、 Ka と S_{local} の関係の変化を見ることで評価できることが分かった。さらに、図 4 において熱損失の影響が十分に小さい $x < 0.0030$ m の範囲では、 Ka が十分に小さく一定で、かつ S_{local} は S_L とほぼ等しくなる領域が存在することから、このような領域においては S_{local} を用いて層流燃焼速度 S_L を決定することが可能である。

(2) C₂H₅OH/air 火炎の燃焼反応機構

① 常温、大気圧下における層流燃焼速度

図 6 は、室温、大気圧下における C₂H₅OH/air 火炎の S_L と当量比 ϕ との関係を示したものである。図中には、他の研究者による測定結果[6-11]と、Marinov [4]および S-W[5]の 2 つの反応機構を用いた計算結果も示されている。

本測定結果は、最新の測定結果の一つで平面火炎法により得られた Konnov ら[6]の測定結果と良い一致を示していることがわかる。一方、その他の球形伝播火炎法[7,8,10]や対向流火炎法による測定結果[9]においては、量論比付近において非常に大きなばらつきが見られる。これらの手法は、測定結果を非伸長の状態に外挿することで S_L を決定するものであるが、室温、大気圧下における C₂H₅OH/air 火炎のマークスタイン数は 6 程度と大きいことから[7]、外挿手法の違いが測定結果に大きな影響を及ぼしていると考えられる。すなわち、マークスタイン数の大きい C₂H₅OH/air 火炎においては、火炎伸長に対して補正を行う必要のない本測定法は、 S_L の測定に適した手法であるといえる。

Marinov[4]および S-W[5]の 2 つの反応機構間では、当量比 0.8 以上の条件下において大きな差異が見られ、Marinov 反応機構[4]を用いた計算結果は S-W 反応機構[5]を用いた計算結果に比べ小さな値となる。いずれの計算結果も、全体的に Gülder[10]や Egolofopoulos ら[10]のデータに近い値を示しているが、これは、Marinov 反応機構[4]は Gülder[10]と Egolofopoulos ら[9]の実験データを、S-W 反応機構[4]は Egolofopoulos ら[9]の実験データを参考にして作成されたためである。一方、最新のデータである本測定結果や Konnov ら[5]、Bradley ら[7]による測定結果に対しては、過濃条件下では Marinov 反応機構[4]を用いた計算結果は測

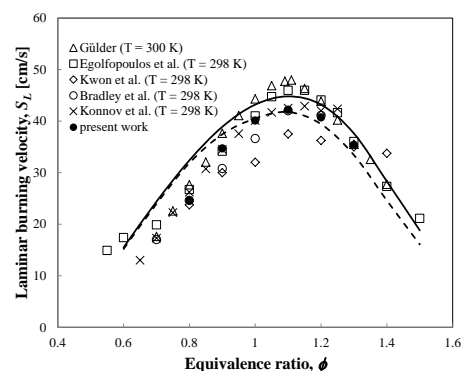


図 6 S_L と ϕ の関係
(C₂H₅OH/air, $P = 0.1$ MPa)

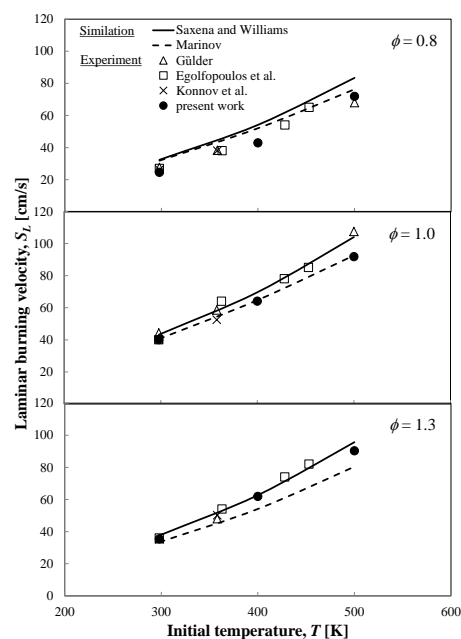


図 7 S_L と T の関係
(C₂H₅OH/air, $P = 0.1$ MPa)

定結果に比べて若干下回るものの概ね良い一致を示しているが、希薄条件下ではいずれの反応機構の計算結果も測定結果に比べ大きな値となる。

② 層流燃焼速度の温度依存性

図 7 は、大気圧下における S_L と混合気初期温度 T との関係を示したものである。2 つの詳細反応機構[4,5]を用いた計算結果は、いずれの当量比においても $T = 298$ K においては良い一致を示しているものの、 T の増大に伴い差異が増大していくことがわかる。また、当量比 0.8 の条件下においては、いずれの混合気初期温度においても、測定結果は Marinov 反応機構[4]を用いた計算結果を若干下回るものの近い値となっている。また、当量比 1.0 においては、測定結果は Marinov 反応機構[4]を用いた計算結果に非常に良い一致を示す。一方、当量比 1.3 においては、

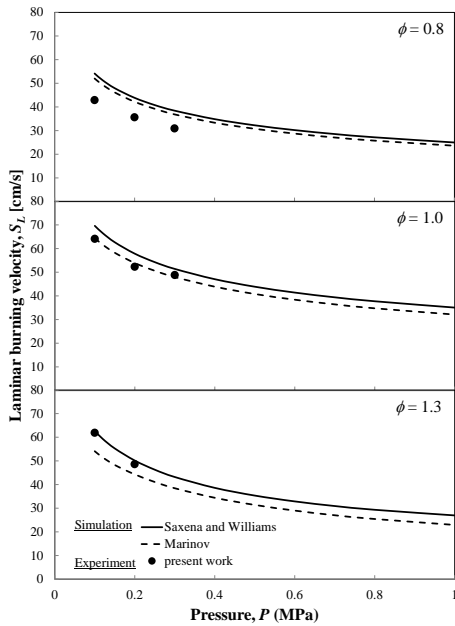


図8 S_L と P との関係
(C_2H_5OH/air , $T = 400 K$)

測定結果は S-W 反応機構[5]を用いた計算結果に近い値となった。以上の結果から、現有の詳細反応機構は、広い当量比条件下においては、測定結果に見られる S_L の温度依存性を再現することができないことがわかった。

③ 層流燃焼速度の温度依存性

図8は、 $T = 400 K$ における S_L と圧力 P との関係を示したものである。全ての当量比において、圧力増大に伴い測定結果と2つの詳細反応機構を用いた計算結果間の差異に大きな変化が見られないことから、いずれの反応機構も測定結果と同様の圧力依存性を有していると考えられる。しかしながら、温度依存性の場合と同様、測定結果に近い傾向を示す反応機構は当量比によって異なる。すなわち、希薄側では測定結果はいずれの計算結果と比べ小さい値であり、当量比1.0付近では Marinov 反応機構[4]を用いた計算結果と良い一致を示し、過濃側では S-W 反応機構[5]を用いた計算結果に近い値となる。

④ C_2H_5OH/air 火炎の反応機構の解析

図9に、S-W 反応機構[5]に対して、 S_L に関する各素反応の感度解析を行った結果を示す。活性化学種の主要な供給源である連鎖分枝反応 $O_2 + H = O + OH$ (反応1)が、 S_L に対して最も大きな感度を有しているとともに、比較的大きな圧力依存性を有する。一方、COから最終生成物である CO_2 を生成する反応 $CO + OH = CO_2 + H$ (反応22)は2番目に大きな感度となるが、これは燃料の分解に関わる素反応が重要となる CH_4/air 火炎

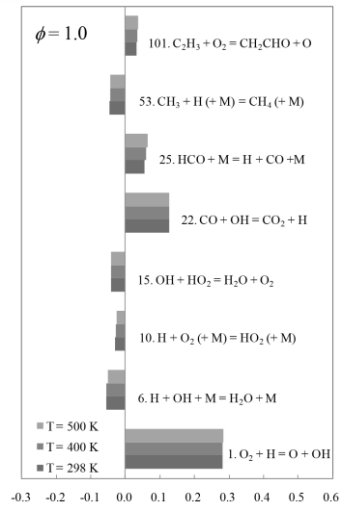


図9 C_2H_5OH/air 火炎の感度係数
($\phi = 1.0$, $P = 0.1 MPa$, $T = 500 K$)

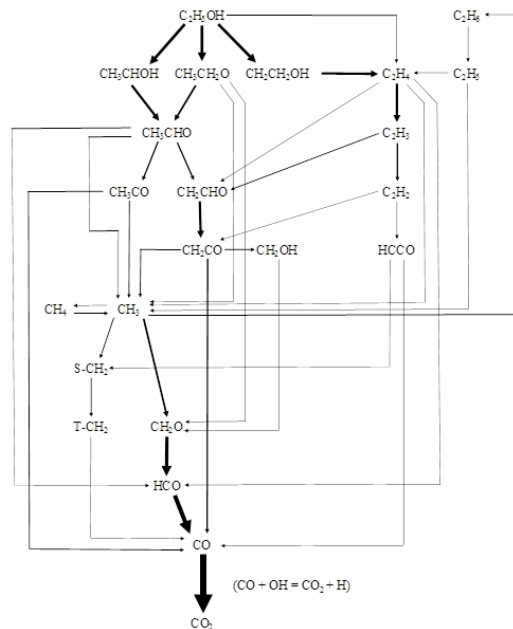


図10 C_2H_5OH/air 火炎の反応経路
($\phi = 1.0$, $P = 0.1 MPa$, $T = 500 K$)

のような低級炭化水素とは大きく異なる傾向である。

このような感度解析結果に見られた特徴について考察を行うため、反応経路解析を行った。図10に、当量比1.0、常温大気圧の条件下における C_2H_5OH/air 火炎の反応経路を示す。燃料である C_2H_5OH は、 CH_3CHOH , CH_3CH_2O , CH_2CH_2OH , C_2H_4 といった化学種に分解された後、それぞれについて酸化が進行し、COの生成に至る。このように、 C_2H_5OH からCOに至る過程は多岐に渡っているのに対し、COが CO_2 に酸化される経路は反応22を経由する1つのみであることがわかる。すなわち、 C_2H_5OH がCOに至る経

路は多数存在するため比較的速く進行するものの、COからのCO₂の生成は反応22のみに依存し、反応22がボトルネックとなってしまうことから、反応22が大きな正の感度を有するものと考えられる。

⑤ 水蒸気が反応機構に及ぼす影響

次に、酸化剤として空気に代えて酸素/水蒸気混合気を用いた模擬高圧環境下における反応機構について、数値解析を行った。

図11は、空気中の窒素をH₂Oで置換したガス(酸素濃度21 vol.%)を酸化剤として用いたC₂H₅OH/O₂/H₂O火炎の感度係数を示している。酸素濃度が同じでも火炎温度が異なるため直接的な比較は難しいが、空気の場合と比べ、反応1への依存度がさらに高くなっている。一方、反応22の感度も依然として大きい。新たにHO₂ + OH = H₂O + O₂(反応15)が大きな感度となる。これは、衝突効率の高い第三体であるH₂O, CO₂の濃度が増大したことにより、fall-off反応H + O₂(+M) = HO₂(+M)(反応10)を通じてHO₂の生成が促進され、反応15の速度が増大したことによるものと考えられる。このような効果はCH₄火炎と同様であるが、前述した反応22のボトルネックの効果が依然として強く、CH₄火炎ほど第三体(H₂O)の影響が顕著とならないことがわかった。

以上のことから、エタノールを含むC₂以上の高級アルコール燃料においては、連鎖分枝反応O₂ + H = O + OH(反応1)やCO₂を生成するCO + OH = CO₂ + H(反応22)が広範な圧力下で大きな影響力を有することが分かった。すなわち、今後のアルコール系燃料の詳細反応機構の開発においては、反応1や反応22のさらなる精度向上が不可欠であり、H₂反応機構やCO反応機構について再検証する必要があることを示唆している。

(3) 参考文献

- Ogami, et. al, Proc. 8th Asia-Pacific Conf. Comb., 2010, CD-ROM.
- Kee, R.J. et al., Sandia Report SAND85-8240 (1991).
- Kee, R.J. et al., Sandia Report SAND89-8009 (1989).
- Marinov, N.M. et al., Chem. Kinetics 31: 183-220 (1999)
- Saxena, P. et al., Proc. Combust. Inst. 31: 1149-1156 (2007)
- Konnov, A.A. et al., Proc. Combust. Inst. 33: 1011-1019 (2011)
- Bradley, D. et al., Combust. Flame 156: 1462-1470 (2009)
- Kwon, O.C. et al., J. Propul. Power 16: 513-522 (2000)
- Egolofopoulos, F.N. et al., Proc. Combust. Inst. 24: 833-841 (1992)
- Gülder, Ö, Proc. Combust. Inst. 19: 275-281 (1982)

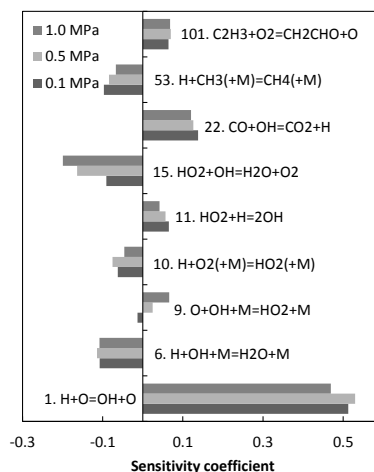


図11 C₂H₅OH/O₂/H₂O火炎の感度係数 ($\phi = 1.0, T = 500 \text{ K}$)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計4件)

- 大上泰寛, ブンゼン火炎の局所燃焼特性の解析, 第50回燃焼シンポジウム, 2012年12月7日, 名古屋.
- Yasuhiro Ogami, Masato Ozeki, Hideaki Kobayashi, Chemical Reaction Mechanism of Ethanol/air Premixed Flame, The 34th International Symposium on Combustion (WIP poster), 2012年8月1日, ワルシャワ(ポーランド).
- 大上泰寛, 小関雅人, 奥山昌紀, 鈴木拓郎, 小林秀昭, 高温高圧下におけるエタノール/空気予混合火炎の燃焼反応機構の解析, 第49回燃焼シンポジウム, 2011年12月5日, 川崎.
- 大上泰寛, 小関雅人, 奥山昌紀, 鈴木拓郎, 小林秀昭, 高温高圧下におけるエタノール/空気予混合火炎の燃焼反応機構の解析, 熱工学コンファレンス 2011, 2011年10月29日, 長岡.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大上 泰寛 (OGAMI YASUHIRO)

秋田県立大学・システム科学技術学部・准教授

研究者番号 : 00375122