高温高圧下におけるエタノール予混合火炎の燃焼メカニズムに関する研究

A Study on Reaction Mechanism of Ethanol Premixed Flame at Elevated Pressure and Elevated Temperature

○正 大上 泰寛 (東北大) 小関 雅人 (東北大) 正 奥山 昌紀 (東北大)
鈴木 拓朗 (東北大) 正 小林 秀昭 (東北大)

Yasuhiro Ogami, Masato Ozeki, Masaki Okuyama, Takuro Suzuki and Hideaki Kobayashi
Institute of Fluid Science, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

Laminar burning velocities for ethanol/air premixed flames were measured in elevated pressure and elevated temperature conditions by using the local angle method which employs particle tracking velocimetry (PTV) to Bunsen flames. Experimental data of laminar burning velocities were compared with numerical results calculated using detailed chemical reaction mechanisms for ethanol oxidation, i.e., the mechanism by Marinov and the mechanism by Saxena and Williams, and the validation of the existing chemical reaction mechanisms was performed under high pressure and high temperature conditions.

Key Words: Laminar burning velocity, High pressure, High temperature, Ethanol, Chemical reaction Mechanism

1. はじめに

エタノールはバイオ燃料の一つである。また、基本的なアルコール燃料の一つであることから、高級アルコール系燃料の燃焼反応メカニズムの解明において、エタノール燃焼反応機構の解明は重要である。しかしながら、実験データが限られていることから、エタノール燃焼反応機構に関しては、高温、高圧といった広い条件下において十分に議論されているとは言えない。本研究では、圧力 0.3 MPa、混合気初期温度 500 K までの高温、高圧下において C_2H_5OH/air 予混合火炎の層流燃焼速度の測定を行うと共に、詳細反応機構を用いた数値計算結果と比較することで、高温、高圧下における C_2H_5OH 詳細反応機構の検証を行った。

2. 実験、数値計算方法

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 SiO_2 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、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⁽¹⁾、PREMIX⁽²⁾を用いて行った。エタノール詳細反応機構としては、Marinov の詳細反応機構⁽³⁾、Saxena and Williams の詳細反応機構⁽⁴⁾を用いた。

3. 実験および数値計算結果

3.1 常温、大気圧下における層流燃焼速度

Fig. 1 は、室温、大気圧下における C_2H_5OH/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⁽⁵⁻¹⁰⁾と、Marinov⁽³⁾および Saxena and Williams⁽⁴⁾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⁽⁵⁾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⁽⁶⁻⁸⁾や対向流火炎法⁽⁹⁾による測定結果⁽⁶⁻⁹⁾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 C_2H_5OH/air 火炎のマークスタイン数は 6 程度と大きいことから⁽⁶⁾、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 C_2H_5OH/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⁽³⁾および Saxena and Williams⁽⁴⁾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 の反応機構⁽³⁾を用いた計算結果は Saxena and Williams の反応機構⁽⁴⁾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⁽⁸⁾や Egofofopoulos ら⁽⁹⁾のデータに近い値を示しているが、これは、Marinov の反応機構⁽³⁾は Gülder⁽⁸⁾と Egofofopoulos ら⁽⁹⁾の実験データを、Saxena and Williams の反応機構⁽⁴⁾は Egofofopoulos 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 の反応機構⁽³⁾を用いた計算結果は測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。

3.2 層流燃焼速度の温度依存性

Fig.2 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^(3,4)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 の反応機構⁽³⁾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 の反応機構⁽³⁾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、測定結

果は Saxena and Williams の反応機構⁽⁴⁾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では、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。

3.3 層流燃焼速度の温度依存性

Fig. 3 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 の反応機構⁽³⁾を用いた計算結果と良い一致を示し、過濃側では Saxena and Williams の反応機構⁽⁴⁾を用いた計算結果に近い値となる。

3.4 C_2H_5OH/air 火炎における支配的素反応

上述したように、いずれの反応機構^(3,4)も、 S_L の温度、圧力依存性は測定結果に近い傾向を有しているものの、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。そこで、Saxena and Williams の反応機構⁽⁴⁾に対して感度解析を行った結果、混合気初期温度の違いによる各素反応の感度係数の違いは小さいが、当量比の違いによる素反応の感度係数の変化が大きいことがわかった。すなわち、希薄、量論比条件下においては、 $CO + OH = CO_2 + H$ (反応 1) は大きな正の感度を有し、過濃条件下では、Fall-off 反応である $CH_3 + H (+M) = CH_4 (+M)$ (反応 2) が、とりわけ高圧下において大きな負の感度を有している。特に、 CO から最終生成物である CO_2 を生成する反応 1 が大きな正の感度を有していることは、燃料の分解に関わる素反応が重要となる CH_4/air 火炎の場合と大きく異なる。反応経路解析結果によると、 CO_2 の生成のほぼ全てが反応 1 によるものである。一方、 C_2H_5OH の分解には CH_3CHOH , CH_3CH_2O , CH_2CH_2OH , C_2H_4 等を経由する多数の大きな経路が存在している。すなわち、燃料の分解は多数の経路が存在するため速く進行するものの、最終的な CO_2 の生成は反応 1 のみに依存しボトルネックとなっていることから、反応 1 が大きな正の感度を有しているものと考えられる。

4. 結言

高温、高圧下において、 C_2H_5OH/air 予混合火炎の層流燃焼速度の測定を行うと共に、測定結果を用いたエタノール反応機構の検証を行った。その結果、測定結果に近い層流燃焼速度の温度、圧力依存性を有する反応機構は、当量比によって異なることがわかった。

参考文献

- (1) Kee, R.J. et al., Sandia Report SAND85-8240 (1991).
- (2) Kee, R.J. et al., Sandia Report SAND89-8009 (1989).
- (3) Marinov, N.M. et al., Chem. Kinetics, 31 (1999), 183.
- (4) Saxena, P. et al., Proc. Combust. Inst., 31 (2007), 1149.
- (5) Konnov, A.A. et al., Proc. Combust. Inst., 33 (2011), 1011.
- (6) Bradley, D. et al., Combust. Flame, 156 (2009), 1462.
- (7) Kwon, O.C. et al., J. Propul. Power, 16 (2000), 513.
- (8) Egofofopoulos, F.N. et al., 24th Symp. Combust. (1992), 833.
- (9) Gülder, Ö, 19th Symp. Combust., (1982), 275.

Fig. 1 Variation of S_L to ϕ (C_2H_5OH/air , $P = 0.1$ MPa)

Fig. 2 Variation of S_L to T (C_2H_5OH/air , $P = 0.1$ MPa)

Fig. 3 Variation of S_L to P (C_2H_5OH/air , $T = 400$ K)