水素の自着火遅れ期間に対する化学反応論的解析*

辻村 拓^{*1}, 徳永 佳郎^{*2}
千田 二郎^{*3}, 藤本 元^{*3}

Chemical Kinetic Analysis for Hydrogen Auto-Ignition Delays

Taku TSUJIMURA, Yoshiroh TOKUNAGA,
Jiro SENDA^{*4} and Hajime FUJIMOTO^{*4} Doshisha University, Dept. of Mechanical Engineering,
1-3 Miyakodani, Tatara, Kyotanabe-shi, Kyoto, 610-0321 Japan

In this study, the chemical kinetic analysis with a detailed hydrogen reaction model was conducted to examine the effects of temperature, pressure, and concentrations of fuel, oxygen and inert gas in Ar-H₂-O₂ mixtures on the auto-ignition delays. The results shows that the mixture temperature has a strong effect on auto-ignition delays, and that the richer mixtures ignite earlier because the increase in hydrogen concentration causes the decrease in the dilution of the inert gas in the mixture. Moreover, on the assumption that a mixture is composed of hydrogen, directly injected into a combustion chamber, and an ambient Ar-O₂ mixture, it is clarified that the inert gas concentration and temperature vary with the change in the hydrogen concentration in the mixture, and it can be supposed that the lean mixtures ignite earlier because temperatures of them are higher than those of the richer mixtures. And it is also supposed that the auto-ignition delays are shortened due to the promotion of the mixture formation.

Key Words: Hydrogen, Auto-ignition, Chemical Kinetics, Mixture Formation, Dilution

1. はじめに

近年、石油系液体燃料の枯渇および地域・地球レベルでの環境汚染が深刻化している。最近の石油消費の多くは、運輸、産業、発電分野で占められており^①, 多くの石油系液体燃料は内燃機関で消費され、多くの環境汚染物質が内燃機関から排出されているといえる。したがって、将来のエネルギー利用システムにおいては、環境負荷が少なく循環性を有するエネルギー、すなわち再生可能エネルギーの利用が必要となる。再生可能エネルギーの利用を取り入れたエネルギー利用システムは、我が国では水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術研究(WE-NET)研究開発^②, アメリカ合衆国ではDOE Hydrogen Program^③において研究・開発が進められている。これらのプロジェクトでは、天然ガスの改質あるいは水の電気分解により得られた水素をエネルギー源として利用することを想定している。

一般に、コ・ジェネレーションシステムで利用されるディーゼル機関の熱効率はおよそ40%程度と高効率であるが、窒素酸化物(以下、NO_x)が生成されるた

め、アンモニア脱硝触媒などの浄化装置が必要となる。一方、WE-NET研究開発で提案されたシステムでは図1に示すように、作動流体に不活性のアルゴンガスと酸素を用いることでNO_xが生成されず、また燃料に水素を用いることで二酸化炭素など炭素を含む燃焼性生物の排出もほとんどなく、環境に対する負荷がほぼ皆無である。さらに作動流体の比熱比が空気に比べて高いため、熱力学的に高いサイクル熱効率も期待できる。

しかしながら、アルゴンガス循環型水素ディーゼル機関では、消炎距離が短く層流燃焼速度の速い水素を燃料とし、比熱の小さい作動流体を用いるため、燃焼

Figure1. Schematic diagram of hydrogen fueled, direct-injection, diesel engine in an inert gas circulation type co-generation system^②.

* 原稿受付 2002年4月15日.

^{*1} 正員, 同志社大学大学院(〒610-0321 京田辺市多々羅都谷1-3).

^{*2} 正員, 川崎重工業(株)(〒673-8666 明石市川崎町1-1).

^{*3} 正員, 同志社大学工学部.

E-mail: jsenda@mail.doshisha.ac.jp

室壁面からの熱損失量は既存のディーゼル機関の場合と比して大きくなり、また、自着火能の低い水素を燃料とすることから自着火遅れ期間は長くなり、不安定な燃焼に陥ることなどが問題となる。これらの問題は水素噴流の自着火・燃焼特性に起因するが、水素をディーゼル機関に適用した例は少なく、また水素噴流の自着火現象に関する報告も少ない。

本報では、直接噴射式水素ディーゼル機関における最適な噴射・燃焼法に対する指針を得るため、詳細な反応動力学モデルを用いて水素の自着火遅れ期間に対する混合気の温度、圧力、燃料、酸素、および不活性ガス濃度などの化学的影響について調べた。また、水素を燃焼室内に直接噴射した場合に形成される混合気を想定し、混合気の温度と当量比の相関を求め、それらと自着火遅れ期間との関係を得た。

2. おもな記号

ϕ : 定積比熱	α : 定積比熱
e : 内部エネルギー	ϕ : 当量比
ϕ_{H_2} : 水素過剰率	$\dot{\omega}$: 化学種の成速度
m : 質量	p : 圧力
R : 一般ガス定数	t : 時間
T : 温度	S : 局所感度係数
v : 比体積	W : 分子量
X : モル分率	Y : 質量分率
下付添え字	
amb : 周囲気体	$init$: 計算開始
j : j 番目の素反応	k : k 番目の素反応
max : 最大値	mix : 混合気
$norm$: 無次元化	

3. 水素の自着火遅れに対する化学反応動論的解析

一般に、化学反応の進行速度は温度に強く依存し、また反応に関わる化学種の熱化学定数も温度依存性を有することが知られている。また、自着火あるいは燃焼特性に対する圧力の依存性については実験的に確認されており^{4,6}、実機関においても圧力は自着火・燃焼過程に影響することが考えられる。さらに、反応に関わる化学種のモル濃度は直接に反応の進行速度に寄与する。実際の燃焼場では、乱流、拡散、放射による化学種およびエネルギーの輸送を伴ない化学反応が進行するが、水素などのガス噴流では蒸発過程がなく、自着火現象に対する化学的因子の寄与度は高いと考えられる。そこで本研究では、乱流拡散などの物理過程により形成された混合気の組成および熱力学的状態を想定し、温度、圧力、および混合気組成の自着火過程

に対する影響を調べる。これにより、自着火現象に対する化学的影響を抽出でき、自着火現象に関わる物理的因子の解明にも寄与すると考えられる。

3.1 計算手法

化学反応速度計算には汎用ソフト CHEMKIN III⁷, SENKIN CODE⁸を用いた。SENKIN CODE では化学種を理想気体と仮定し、下記の質量および化学種の保存式および状態方程式を用いて素反応式における化学種の生成・消費速度を求めることができる。

$$\text{質量保存: } m = \sum_{k=1}^K m_k, \quad \frac{dm}{dt} = 0 \quad \cdots \cdots (1)$$

$$\text{化学種保存: } \frac{dY_k}{dt} = v \dot{\omega}_k W_k, \quad k=1, \dots, K \quad \cdots \cdots (2)$$

$$\text{エネルギー保存: } c_v \frac{dT}{dt} + \sum_{k=1}^K e_k \frac{dY_k}{dt} + p \frac{dv}{dt} = 0 \quad \cdots \cdots (3)$$

$$\text{状態方程式: } pv = RT \quad \cdots \cdots (4)$$

また、正方向の反応速度定数のみが与えられる場合、熱化学データベースから平衡定数を求め、逆方向の速度定数を与えた。全ての計算は断熱・定圧燃焼場を仮定して、PC(DELTA, Pentium III 550MHz model)を用いて行なった。

3.2 水素燃焼モデルおよび自着火遅れ期間

化学反応論的解析では、Marinov ら⁹が提案する詳細な水素反応動力学モデルを用いた。このモデルでは、主要な素反応の速度定数を衝撃波管実験結果と比較して検証されており、また水素の燃焼過程で特に重要な化学種 HO_2 および H_2O_2 の介在する反応速度定数に対する圧力依存性が考慮されている。なお、通常、混合気中の燃料と酸化剤の濃度比を表わす際には当量比 ϕ が用いられるが、本報では、混合気中の希釈ガス濃度を一定とする場合に、水素と酸素のモル比を量論燃焼における水素と酸素のモル比で除した値を水素過剰率 ϕ_{H_2} と称して当量比の代わりに用いた。

本報では、また断熱場で水素が自着火する際には自着火開始とともに急激な温度上昇を伴うことから、自着火遅れ期間は計算開始時期から混合気温度が 1200 K あるいは 1400 K を超えるまでの期間とした。

4. 計算結果および考察

4.1 初期温度の自着火遅れ期間に対する影響

混合気の初期温度および混合気中のアルゴンガス濃度の自着火遅れ期間に対する影響を図 2 に示す。計算開始条件として、Ar-H₂-O₂ 混合気中のアルゴンガス濃度を 0 から 80 mol%, 初期温度を 900 から 1200 K

に変更し、混合気の水素過剰率および初期圧力をそれぞれ 1, 2 MPa とした。図 2 では、自着火遅れ期間 (ms) を右側の垂直軸に、左側に自着火遅れ期間の常用対数値を示した。初期温度が約 1100 K 以下の場合、自着火遅れ期間が非常に長期化することがわかる。また、特に初期温度の低い条件下では混合気中のアルゴンガス濃度が高い、すなわち酸素濃度が低いと、自着火遅れ期間が長期化する。これは混合気中のアルゴン

Figure 2. Effects of initial temperature and inert gas concentration of Ar-H₂-O₂ mixtures on the auto-ignition delay times.

Figure 3. Effects of initial pressure and inert gas concentration of Ar-H₂-O₂ mixtures on the auto-ignition delay times.

(a) p_{init} : 0.1 MPa

(b) p_{init} : 4.0 MPa

Figure 4 (a) and (b). Sensitivity analysis of the auto-ignition delay times of Ar-H₂-O₂ mixtures at low and high initial pressures.

ガス濃度が増すことにより水素および酸素濃度がともに低下し、それらが関わる反応の進行速度が低下することに起因する。さらに特に低温条件では、アルゴンガスを第三体とする連鎖停止反応が活発に起こることによって反応性の高い化学種を消費し、反対に比較的不活性な HO₂あるいは H₂O₂を生成することで反応が緩慢に進行したものと考えられる。

4.2 初期圧力の自着火遅れ期間に対する影響

図 3 に自着火遅れ期間に対する混合気の初期圧力およびアルゴンガス濃度の影響を示す。計算開始条件として圧力を 0.1 から 4 MPa, Ar-H₂-O₂混合気中のアルゴンガス濃度を 0 から 80 mol.%と変更し、混合気の水素過剰率および初期温度はそれぞれ 1, 1000 K とした。混合気の初期圧力およびアルゴンガス濃度はともに自着火遅れ期間に大きく影響を及ぼし、特に初期圧力条件が約 1 MPa を超えるか否かで自着火遅れ期間が大きく異なる。初期圧力条件が大気圧程度の低圧条件下では、自着火遅れ期間が非常に短く、初期圧力が約 1 MPa まで増加するにしたがって自着火遅れ期間が急激に長期化する。また初期圧力が約 1 MPa 以上の条件下では、初期圧力の増加に伴ない自着火遅れ期間が短縮するものの、自着火遅れ期間に対する初期圧力の影響は小さい。この約 1 MPa 以上の初期圧力条件での自着火遅れ期間と圧力の関係については、反応の進行速度は速度定数とその反応に関わる化学種のモル濃度の積で表わされ、速度定数の圧力依存性が考慮された素反応の高圧限界を超えるため、初期圧力の増加に伴ない化学種のモル濃度が増し、自着火遅れ期間が僅かに短縮されたものと説明できる。しかしながら、約 1 MPa を境とする初期圧力の自着火遅れ期間への影響の差異については明確ではないため、以下で 1MPa より低・高圧力条件において自着火に対して重要な素反応式を感度解析法により抽出した。

4.3 低圧・高圧条件下で自着火に寄与する素反応

水素の自着火では、自着火開始とともに急激な温度上昇を伴ない、また水素の自着火現象は図1に示したように温度に強く依存する。したがって、温度上昇に寄与する素反応は自着火現象にも寄与するものと考えられる。本報では、局所感度係数 S_j を反応速度定数の変化量の温度変化に対する感度として式(1)を用いて求めた。また、時々刻々変化する局所感度係数を式(2)のように計算開始から燃焼終了までの感度係数の最大値で無次元化しており、無次元化した感度係数の符号が正の場合、温度上昇、すなわち自着火の促進に寄与することを示す。

$$S_j = \frac{A_j}{T} \frac{\partial T}{\partial A_j} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$S_{norm.} = \frac{S_j}{S_{max}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

初期温度 1000 K, 水素過剰率 1, アルゴンガス濃度

80 mol%の混合気について初期圧力が 0.1 および 4 MPa の条件下における無次元化した感度係数を図4(a)および(b)にそれぞれ示す。図4(a)から水素分子あるいは他の化学種の介在する連鎖停止反応が僅かに反応の進行を抑制しているものの、低圧力条件下では $H + O_2 = O + OH$ の連鎖分枝反応が最も自着火に対して感度が高く、反応の進行を支配するものと考えられる。一方、図4(b)から高圧力条件下における自着火に対して敏感な反応は低圧力条件下のそれとは大きく異なり、連鎖分枝反応の感度は高いものの、自着火に最も寄与する反応は H_2O_2 および HO_2 の介在する連鎖移動反応や熱分解反応であることがわかる。高圧力条件下での自着火に対する H_2O_2 および HO_2 の重要性については、Cain も急速圧縮装置による実験と反応論的解析結果から示唆している¹⁰⁾。以上のように、図3で見られた低圧力および高圧力条件下における自着火遅れ期間の大きな差異は、各圧力条件下で自着火を支配する反応が異なるために現われたものと結論付けられる。

Figure 5. Effects of excess hydrogen ratio and inert gas concentration on the auto-ignition delay times.

Figure 7. Change in concentration of each component with the change in equivalence ratio.

Figure 6. Normalized auto-ignition delay times under each condition of inert gas concentration in Ar-H₂-O₂ mixtures.

Figure 8. Auto-ignition delay times in consideration of the change in inert gas concentration with the change in equivalence ratio.

4.4 水素過剰率の着火遅れ期間に対する影響

図5に水素過剰率を0.1から4, $\text{Ar-H}_2\text{-O}_2$ 混合気中のアルゴンガス濃度を0から80mol%と変更したときの着火遅れ期間を示す。計算開始時の混合気温度および圧力はそれぞれ1000 K, 2 MPaである。水素過剰率が0.1から増加する着火遅れ期間は短縮するものの、水素過剰率が約1を超えると着火遅れ期間は水素過剰率に依存しなくなる。

またアルゴンガス濃度の影響については、アルゴンガス濃度が増すほど着火遅れ期間が長期化することが見て取れる。ただし、各水素過剰率条件における着火遅れ期間を着火遅れ期間が最も長い水素過剰率0.1における着火遅れ時間で除した値で示した図6のように、着火遅れ期間に対する水素過剰率の影響はアルゴンガス濃度条件に依存しないことがわかる。

4.5 筒内直接噴射式機関における混合気組成、当量比および着火遅れ期間の関係

以下では、筒内直接噴射式機関の燃焼室内で形成される混合気を想定して、着火遅れ期間に対する混合気組成および温度の影響について解析する。筒内直接噴射式機関では、噴射開始直後から燃焼室内では様々な濃度の燃料、酸素および不活性ガスからなる混合気が形成される。例えば、体積分率が80:20の Ar-O_2 雰囲気中に水素を噴射した場合、燃焼室内で形成される混合気の組成は当量比によって図7に示されるように変化する。混合気の当量比が増加するほど、つまり水素濃度が増すほど混合気中のアルゴンガスおよび酸素の体積分率は低下する。特に水素を燃料とした場合、密度の低さから当量比1の混合気では混合気中の約30vol%を水素ガスが占めることとなる。

当量比と着火遅れ期間との関係を図6と同様に、各当量比条件における着火遅れ期間を当量比0.1における着火遅れ期間で正規化すると図8に示すようになる。図8では比較のため図6で示した水素過剰率と着火遅れ期間の関係も載せた。混合気中のアルゴンガス濃度が水素過剰率によらず一定である場合、当量比が約1以上では着火遅れ期間はほとんど変化しないのに対し、アルゴンガス濃度が当量比とともに変化する場合は、当量比の増加に伴ない着火遅れ期間が短縮することがわかる。これは当量比の増加に伴なって図7に示したように不活性ガス濃度が低下し、水素および酸素濃度が増加するため着火遅れ期間が短縮したものと考えられる。したがって、筒内直接噴射式機関の燃焼室内で形成される混合気については、混合気中の水素と酸素のモル比だけでなく、不活性ガス

濃度の変化に伴う水素および酸素の濃度変化も着火遅れ期間に対する影響因子となり得るといえる。

4.6 当量比と混合気温度の関係

筒内直接噴射式ディーゼル機関では比較的高い圧縮比を用いて作動流体を圧縮し、燃料噴射時には燃焼室内温度が燃料の着火温度より十分高温でなければならない。図9の概略図に示すように、燃焼室内に噴射された水素噴流は噴流外縁部でのせん断力と大・小規模の渦により噴流内部に周囲気体を取り込み噴流半径方向に拡がりながら燃焼室内を貫徹する。低温の水素と高温の周囲気体は主として乱流拡散により混合され、燃焼室内には広範な当量比および温度を有する混合気が分布する。

図9に示す検査体積中に混合気が形成されたとき、検査体積外部との物質およびエネルギーのやり取りが無視できると仮定すると、検査体積内の混合気温度 T_{mix} は、低温の水素と高温の周囲気体の温度 T 、比熱 c_p 、モル分率 X で決定され、下式を用いて求められる。

$$T_{mix} = \frac{c_{p,H_2} \cdot X_{H_2} \cdot T_{H_2} + c_{p,amb} \cdot X_{amb} \cdot T_{amb}}{c_{p,H_2} \cdot X_{H_2} + c_{p,amb} \cdot X_{amb}} \quad (7)$$

図10に温度400 Kの水素を温度900 Kから1200 Kの周囲気体中に噴射し、それぞれの周囲気体温度条件で当量比0.1から4の混合気が形成されたときの混合気温度を示す。図10では混合気温度を色の濃淡および等温度線で表わしている。水素が希薄で当量比の低い混合気ほど高温の周囲気体が多く含まれるため必然的に混合気温度は高くなる。

4.7 当量比と着火遅れ期間の関係

各周囲気体温度条件において温度400 Kの水素が周囲気体と混合し、当量比0.1から4の混合気が形成されたとき、図10に示した混合気温度を計算開始時の温度条件として混合気の着火遅れ期間を求めた結果を図11に示す。図11では着火遅れ期間と当量比の

Figure9. Schematic diagram of heat transfer in a certain control volume in hydrogen jet.

Figure 10. Relationship among equivalence ratio, ambient gas temperature and temperature of the mixture formed in hydrogen jet.

Figure 11. Relationship among equivalence ratio, ambient gas temperature and the auto-ignition delay times of the mixture formed in hydrogen jet.

関係を色の濃淡および自着火遅れ時間(ms)の常用対数値の等自着火遅れ期間線で表わした。図 11 から明らかのように、周囲気体温度が高いほどより早期に自着火が開始する当量比範囲が広がり、また水素がより希薄な混合気ほど自着火遅れ期間が短縮されることがわかる。混合気中に高温の周囲気体をより多く取り込んだ混合気ほど混合気温度が高く、自着火遅れ期間は温度に強く依存するため、より希薄な混合気ほど自着火遅れ期間は短縮された。したがって、自着火温度の高い水素を燃料とする筒内直接噴射式ディーゼル機関では、自着火遅れ期間の短縮には混合気形成の促進が有効であることが示唆された。

5. ま と め

本報では、 $\text{Ar-H}_2\text{-O}_2$ 混合気の自着火遅れ期間に対する温度、圧力、および燃料、酸素、不活性ガス濃度の影響について、無次元化学反応動力学計算を実施し、解析を行なった。また、筒内直接噴射式機関の燃焼室内で形成される混合気を想定して、同手法により自着

火遅れ期間に対する化学的な影響因子を抽出した。以下に本研究で得られた知見を記す。

- 水素の自着火遅れ期間は温度に強く依存し、特に約 1100 K 以下の温度域で急激に自着火遅れ期間が長くなる。
- 圧力の自着火遅れ期間に対する影響は約 1 MPa を境に大きく異なる。感度解析より低・高圧場で自着火に寄与する反応が異なることが明らかになった。筒内直接噴射式機関の燃焼室内で形成される混合気に関して、
- 当量比が増すほど混合気中の不活性ガス濃度が低下し、その希釈効果も低下するものの、混合気温度は燃料と周囲気体の混合比で決定され、より燃料が希薄な混合気ほど混合気温度が高く、自着火遅れ期間が短くなる。
- 筒内直接噴射式ディーゼル機関に自着火温度の高い水素を燃料として適用する場合、自着火遅れ期間の短縮には混合気形成過程の促進が有効であることが示唆された。

謝 辞

本研究は、水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術(WE-NET)研究計画に関連して実施したものである。本研究の遂行にあたり、WE-NET プロジェクトに携わる方々の多大なる御支援、御協力に心より感謝致します。

参 考 文 献

- (1) OECD/IEA, OECD, PARIS, (1997).
- (2) 高橋三郎, 燃焼研究115号:43-53, (1999).
- (3) The U.S. Department of Energy (DOE), <http://www.eren.doe.gov/hydrogen/pdfs/bk28423.pdf>
- (4) Barnard, J. A. and Platts, A. G., Combust. Sci. Tech., 6, pp.133-134, (1972).
- (5) Damiy, A. M., et al., Combust. Flame, 15, pp.207-209, (1970).
- (6) Lewis, B. and Elbe, G., Combustion, Flames and Explosions of Gases 2nd Edition, ACADEMIC PRESS, New York, (1961).
- (7) Kee, R.J., Rupley, F.M., Meeks, E.E., and Miller, J.A., Sandia National Laboratories Report, SAND96-8216, (1996).
- (8) Lutz, A.E., Kee, R.J., and Miller, J.A., Sandia National Laboratories Report, SAND87-8248, (1987).
- (9) Marinov, N.M., Westbrook, C.K., and Pitz, W.J., Transport Phenomena in Combustion, Vol.1 (S. H. Chan, edited), Taylor and Francis, Washington, DC, UCRL-JC-120677, (1996).
- (10) Pilling, M. J., Low-Temperature Combustion and Autoignition, Elsevier, Tokyo, pp.314-326, (1997).
- (11) Cain, T.M., Combust. Flame, 111:124-132, (1997).