燃料蒸気-空気希薄予混合気中における燃料液滴の自発点火*

津江光洋^{*1}, 石丸 亮^{*2}, 中谷辰爾^{*1}
岡井敬一^{*3}, 森上 修^{*4}, 河野通方^{*1}Spontaneous Ignition of Fuel Droplets in Lean Premixtures of
Fuel Vapor and AirMitsuhiro TSUE^{*5}, Ryo ISHIMARU, Shinji NAKAYA,
Keiichi OKAI, Osamu MORIUE and Michikata KONO^{*5} Department of Aeronautics and Astronautics, University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan

Experiments were carried out on the spontaneous ignition of single fuel droplets in lean premixtures of fuel vapor and air. The n-dodecane droplet was rapidly inserted into high temperature environments and the ignition delay time was obtained from the measurement of OH emissions. Methane and propane were employed as the fuel of premixtures. The waiting time between the introduction of premixture into the hot furnace and the start of experiment of droplet ignition is defined as the residence time. The calculation of chemical reaction of fuel vapor-air mixtures in high temperature during the residence time was also conducted in order to explore the time history of chemical species concentration. In the case of short residence time where the reaction of premixtures does not proceed so much, the ignition delay time is almost the same as that in the air environment, which indicates that the existence of fuel vapor in ambient environments has little effect on the spontaneous ignition behavior. The ignition delay time becomes larger than that in air in the long time residence time, which is due to the decrease in the oxygen concentration in premixtures.

Key Words: Liquid Fuel, Ignition, Chemical Reaction, Droplet, Ignition Delay Time

1. 緒 論

内燃機関の高効率, 低公害化をめざす上で, 燃料噴霧の点火を制御する試みが盛んに行われている。また, 低 NOx 燃焼器として実用化が進められているガスタービン用の予混合予蒸発燃焼器において, 予蒸発管内の逆火を防止することは重要な課題である。これらの技術的課題を解決するためには, 液体燃料の点火機構の詳細を明らかにすることが必要とされている。

従来から, 液体燃料の自発点火に関する研究は数多くなされてきた。特に懸垂線先端に固定された単一液滴を対象とした実験は比較的簡便に行うことができ, 解析が容易であるという長所を有するため, 液体燃料性状⁽¹⁾, 雰囲気圧力および温度⁽²⁻⁶⁾, 液滴径⁽⁷⁾および周囲気体流動⁽⁸⁾の影響等に関する実験的および解析的研究が行われている。また, 液滴群に

おける液滴間の相互干渉に関する基礎的知見を得るため, 複数の液滴を直線上に並べた液滴列^(9, 10), あるいは液滴を2次元的に配列した液滴マトリックス⁽¹¹⁾を用いた研究が行われている。さらに, 低温反応に由来する冷炎の発生後に熱炎が発生する, いわゆる2段点火現象に着目した研究⁽¹²⁻¹⁵⁾, 予混合気 of 火炎伝播中における液滴の自発点火挙動に関する実験的研究⁽¹⁶⁾, および予混合噴霧の点火に関する数値計算⁽¹⁷⁾等が報告されている。

ディーゼル機関におけるパイロット噴射を用いた点火制御, あるいは予混合予蒸発燃焼器の蒸発管内での液滴点火現象等に着目すると, 液滴周囲の雰囲気にはすでに蒸発した燃料蒸気が存在することが想定される。このような燃料蒸気が存在する雰囲気中における液滴の自発点火に関する研究は, Niioka らによる数値解析⁽¹⁸⁾を除いて報告されておらず, 実験による基礎データの報告例は見受けられない。そこで本研究では, 雰囲気中に存在する燃料蒸気が液滴の自発点火挙動に及ぼす影響に関する基礎的知見を得ることを目的とする。可燃限界外の燃料蒸気-空気希薄予混合雰囲気中における単一液滴の自発点

* 原稿受付 2003年8月22日。

^{*1} 正員, 東京大学大学院工学系研究科(〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)。^{*2} 東京大学大学院新領域創成科学研究科。^{*3} 正員, (独)航空宇宙技術研究所(〒182-8522 調布市深大寺東町7-44-1)。^{*4} 正員, 山口大学工学部(〒755-8611 宇部市常盤台2-16-1)。

E-mail: tsuem@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

火遅れ時間を測定するとともに、高温雰囲気中に滞留する予混合気の組成変化に関する反応計算を用いて、予混合気雰囲気条件が液滴の自発点火挙動に及ぼす影響を考察する。

2. 実験装置および方法

燃焼容器内部に、高温容器、液滴生成装置および液滴移動装置が設置されており、これらは既報^①で用いられたものとほぼ同様である。高温容器は内径40mm、高さ50mmのステンレス製円筒容器であり、燃焼容器の上部に固定されている。高温容器周りに電気ヒータが巻かれ、その周りはガラス製のブランケットで覆われている。高温容器内部の雰囲気温度測定にはクロメルアルメル熱電対が用いられ、温度コントローラにより所定の雰囲気温度が維持される。

燃焼容器下部に液滴生成装置および液滴移動装置が設置されている。液滴生成装置は燃料供給針、および供給針を懸垂線先端付近に移動させるロータリーソレノイドと液体燃料を送り出すシリンジからなる。シリンジはステッピングモータによってピストンを上下動させるネジ式機構のものであり、これにより燃料が供給針に送られる。液体燃料として、正ドデカン ($n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, 沸点 489.5K) を用いた。懸垂線は直径 0.125mm の石英線である。作成された液滴は上方に位置する高温容器加熱の影響を受け、その温度が上昇する。そこで、クロメルアルメル熱電対により懸垂された液滴温度を計測し、全実験条件において初期液滴温度が一定 (412K) となるようにした。液滴初期直径は 0.6mm から 1.2mm の間で変化させた。懸垂液滴は、ステッピングモータ駆動の往復スライダクランク機構を有する液滴移動装置により、高温容器内に瞬時に挿入される。高温容器内における液滴の自発点火挙動は、CCD カメラにより観察された。また、自発点火遅れ時間は、干渉フィルタ (308.2nm) と光電子増倍管を用いた OH 自発光測定から求められた。

高温容器に充填される燃料蒸気-空気予混合気は、混合気タンクを用いて分圧法により作成された。燃料、窒素および酸素は所定の濃度になるように混合気に充填され、生成された予混合気は攪拌機により、均一な状態に保たれる。本実験では予混合気の反応性についても考察を行うことを目的とし、予混合気用燃料として、メタンおよびプロパンを用いた。なお、予混合気雰囲気の酸素濃度を 21% (体積分率) 一定とした。この雰囲気条件は、燃料が空気 (酸素 21%, 窒素 79%) 中の窒素の一部と置換されたこと

に対応している。また、燃料濃度は予混合気自体の自発点火を避けるように可燃限界よりも十分低い値に設定した。分圧法による濃度決定にはその精度に限界があるため、燃料および酸素濃度はガスクロマトグラフによる測定結果との比較を行った上で決定された。

予混合気雰囲気が高温容器内に導入されると、化学反応により混合気組成が変化することが予想される。そこで、予混合気が高温容器内に導入されてから、液滴の自発点火実験を行うまでの待ち時間を滞留時間と定義し、これを実験パラメータとした。実験手順は以下の通りである。まず、燃焼容器全体を真空ポンプで真空にした後、混合気タンクから予混合気を導入し、加熱ヒータにより高温容器雰囲気を所定の温度に設定する。その後、再度予混合気タンクから予混合気を導入するとともに排気バルブを開け、高温容器内部を掃気しながら、新気を充填する。新気充填後直ちに液滴を作成し、所定の待ち時間経過後高温容器内に挿入する。高温容器内雰囲気圧力は大気圧とし、雰囲気温度は 873K, 923K および 973K の 3 条件とした。

3. 実験結果

図 1 は、923K のメタン-空気予混合気中における自発点火遅れ時間を示したものである。雰囲気中のメタン濃度は 0.44% および 0.89% であり、予混合気雰囲気の滞留時間は 15 秒である。自発点火遅れ時間は高温容器内の所定の位置に液滴が到着した時間を起点として測定されたものである。図から、液滴初期直径の減少とともに、自発点火遅れ時間は増加することがわかる。従来から報告^⑦されているよう

Figure 1 Ignition delay time in methane-air premixtures.
(ambient temperature: 923K; residence time: 15s)

Figure 2 Ignition delay time in methane-air premixtures.
(ambient temperature: 923K; residence time: 30s)

Figure 4 Ignition delay time in propane-air premixtures.
(ambient temperature: 873K; residence time: 15s)

Figure 3 Ignition delay time in methane-air premixtures.
(ambient temperature: 973K; residence time: 15s)

Figure 5 Ignition delay time in propane-air premixtures.
(ambient temperature: 923K; residence time: 15s)

に、これは燃料蒸気質量流束が増大することにより反応時間が長くなるためである。なお、正ドデカンのように揮発性が低い燃料の場合、本実験のような液滴初期直径の範囲では逆の傾向、すなわち初期直径の減少とともに自発点火遅れ時間は減少することが報告⁽³⁾されているが、本実験の場合液滴初期温度が比較的高いために、燃料蒸気質量流束の増大が顕著に現れたものと考えられる。また、雰囲気気体へのメタンの混入は、いずれの燃料濃度においても自発点火遅れ時間にほとんど影響を及ぼしていないことがわかる。この結果は、Niioka らの解析結果⁽¹⁸⁾と一致している。

図2は、図1と同様な雰囲気気体条件において、予混合気の滞留時間を30秒とした場合の結果である。メタン濃度0.44%の場合の自発点火遅れ時間は空気雰囲気の場合とほぼ同様である一方、メタン濃

度0.89%における自発点火遅れ時間は空気雰囲気におけるそれより長くなる傾向を示している。

図3は、雰囲気気温度973Kの場合の結果である。メタン濃度は0.89%であり、滞留時間は15秒である。図より、自発点火遅れ時間は空気雰囲気の場合と比べて長くなることがわかる。この傾向は、図1に示した同様のメタン濃度および滞留時間で雰囲気気温度923Kの結果と明らかに異なっている。図1-3に示された結果から、高温容器内に導入されたメタン-空気予混合気が時間の経過とともに反応し、その組成の変化が液滴の自発点火挙動に影響を及ぼしていることが推察される。このような予混合気挙動に関する考察は次章で詳細に検討する。

図4および5は、空気に0.75%のプロパンを混入させた場合の結果であり、それぞれ雰囲気気温度873Kおよび923Kにおける自発点火遅れ時間である。

なお、予混合気の滞留時間はいずれも 15 秒である。図 4 から、雰囲気温度 873K の場合には、プロパン混入の影響はほとんどなく、自発点火時間は空気雰囲気の場合と同様である。一方、図 5 に示されるように、雰囲気温度 923K の場合にはプロパンの混入は自発点火遅れ時間を増大させることがわかる。また図 1 および図 5 の結果を比較すると、雰囲気温度および滞留時間が同じ条件においても、予混合気の燃料性状が異なると、自発点火遅れ時間に対する影響に相違が生じていることがわかる。

4. 考 察

化学反応計算を行うことにより、高温容器内に導入されたメタン-空気予混合雰囲気の組成変化を予測し、それが液滴の自発点火挙動に及ぼす影響について考察を行った。化学反応モデル⁽¹⁹⁾は 126 化学種による 638 個の素反応から構成されている。計算には、陰解法の一つである 5 次の BDF 法⁽²⁰⁾を用いた。

用いた化学反応モデルの妥当性を検証するため、アルゴン希釈の 3.5%メタン-7%酸素予混合気を用いた衝撃波管による自発点火実験結果⁽²¹⁾との比較を行った。図 6 は、自発点火遅れ時間に及ぼす雰囲気温度の影響を示している。衝撃波管による実験では、雰囲気温度、圧力等の雰囲気条件に若干不明確さが存在することの問題等が指摘されているものの、化学反応モデルの妥当性をある程度検証することが可能であると思われる。図から、計算により予測された点火遅れ時間は実験結果と良い一致を示しており、本反応モデルの妥当性を示していると考えられる。なお、この比較計算では、OH 濃度がピーク値の 1/10 の値に到達した時点点火と判定した。

メタン-空気予混合気の組成変化を計算するにあたり、予混合気の温度は時間の経過によらず初期温度で一定と仮定した。これは、高温容器内中央部に設置された熱電対により計測された予混合雰囲気温度が滞留期間中ほぼ一定であったという実験結果に対応させたものである。本実験で用いられた雰囲気は、可燃限界外の希薄予混合気であり、反応が比較的緩やかに起こるために、熱発生と熱損失がほぼ釣り合った状態となっていたものと推測される。

図 7 および図 8 は、それぞれ雰囲気温度 923K および 973K の 0.89%メタン-空気予混合気（酸素濃度 21%）におけるメタンおよび酸素の濃度履歴を示したものである。図 7 より、雰囲気温度 923K では、メタン、酸素の濃度はいずれも時間とともに緩やかに減少し、85 秒付近でメタン濃度はゼロとなり、

Figure 6 Comparison between experiment and calculation for ignition time.

Figure 7 Time histories of methane and oxygen concentrations for ambient temperature of 923K.

Figure 8 Time histories of methane and oxygen concentrations for ambient temperature of 973K.

酸素濃度は約 19%となっている。一方、図 8 に示すように雰囲気温度 973K では、約 15 秒付近でメタン濃度はゼロとなっている。その時間以降の酸素濃度は雰囲気温度 923K の場合とほぼ同様である。これ

らの計算結果から、雰囲気温度 923K で滞留時間 15 秒の場合、予混合気の反応はほとんど進行しておらず、図 1 に示すように自発点火遅れ時間は空気の場合と同様であることから、雰囲気中のメタンの存在は液滴の自発点火に影響を及ぼしていないと考えられる。一方図 3 のように、雰囲気温度 973K で滞留時間 15 秒において自発点火遅れ時間が空気雰囲気の場合に比べて増大した要因は、予混合気により酸素が消費されたことによるものと推察される。また、雰囲気温度 923K で滞留時間 30 秒の場合、図 2 のように、メタン 0.89% における自発点火遅れ時間は空気雰囲気の場合に対して増大する傾向を示している。このことは、実験では滞留時間 30 秒の時点で予混合気の反応がかなり進行し、雰囲気酸素濃度が減少していることを示唆している。なお、メタン 0.89% において、滞留時間を 30 秒以上とした場合の自発点火遅れ時間は滞留時間 30 秒のそれと同様であった。このことから、滞留時間 30 秒の時点で予混合気の反応はほぼ終了していると推察される。一方、図 7 の計算結果では、滞留時間 30 秒の時点で予混合気の反応はあまり進行しておらず、酸素濃度の減少はほとんど見られない。このように予混合気の反応挙動について実験と計算で相違が見られた原因として、実験では高温容器内部の温度が均一ではなく、例えば加熱ヒータ近傍では高温領域が存在し、そのような領域で反応が早く進行することが考えられる。また、用いた反応モデルの精度等も考慮する必要があると思われる。

予混合気用燃料としてプロパンを用いた場合、従来から報告⁽²⁾されているようにプロパンはメタンに比べて反応性が高いため、プロパンが消費され反応が終了するまでの時間が短くなるものと予測され、これは図 4 および 5 の結果に対応するものである。

図 9 は、雰囲気温度 973K の場合について、空気雰囲気中、メタン濃度 0.89% で滞留時間 15 秒の雰囲気中およびその雰囲気に残留する酸素濃度と同様の酸素濃度を持つ窒素-酸素混合気中における自発点火遅れ時間を示している。計算結果におけるメタン-空気予混合気残留酸素濃度は 19.20% であったが、分圧法による精度の問題により、作成された混合気の酸素濃度はガスクロマトグラフ計測の結果 18.83% であった。

メタン濃度 0.89% の場合自発点火遅れ時間は空気の場合に比べて、約 20% 強の増大を示しているのに対し、酸素濃度 18.83% の場合は約 50% の増大を示し

Figure 9 Ignition delay time for air, methane-air premixture and reduced oxygen environments.

ている。酸素濃度に約 0.4% の相違があるため、両者の直接的な比較はできないが、図 9 の結果から、メタン濃度 0.89% の場合の自発点火遅れ時間の増大は、反応により減少した酸素濃度の影響に比べて小さいように思われる。このことは、メタン-空気予混合気の場合、酸素濃度の減少が自発点火遅れ時間を増大させる一方、自発点火遅れ時間を減少させる、すなわち自発点火を促進させる要因が存在する可能性を示唆している。自発点火過程に影響を及ぼす要因として、組成変化に伴う比熱等の雰囲気気体の熱物性値の変化、反応により生成された活性化学種の存在等が考えられる。ここでは一例として、活性化学種の存在について考察する。雰囲気温度 973K の場合、予混合気の反応終了後に約 1×10^{-6} % の OH が存在すると計算により予測されている。上述と同様の計算手法を用いて、当量比 1 のエチレン-空気予混合気について、 1×10^{-6} % の OH が自発点火遅れ時間に及ぼす影響を予測した結果、初期雰囲気中に OH が存在しない場合の自発点火遅れ時間が 285ms に対し、上記濃度の OH が存在する場合には 180ms となり、自発点火遅れ時間が約 35% 短縮することが確認された。また、酸素濃度 0.4% の相違による自発点火遅れ時間の変化は非常に小さいという結果が得られた。対象とした燃料が異なるうえに、予混合気の自発点火挙動を用いて本実験結果を議論することは直接的な根拠を与えるものではないが、液滴の自発点火現象は液滴周囲に形成された混合気が自発点火すると考えれば、いわゆる化学反応の遅れ時間に雰囲気中に存在する活性化学種がある程度影響を及ぼす可能性を有すると考えることができる。

しかしながら、本実験では燃焼容器下部の低温部に存在している予混合気が高圧容器へ流入し、酸素を供給する可能性も否定できないこと等、実験条件設定に不明確な点も残されている。したがって、上述の自発点火促進効果の詳細な議論を行うためには、計算による残留酸素濃度の推定のみならず、計測による液滴自発点火実験直前の雰囲気酸素濃度を正確に把握することが必要であると考えられる。

5. 結 論

燃料蒸気 - 空気予混合気中における燃料液滴の自発点火挙動に関する実験を行い、自発点火遅れ時間を測定するとともに、高温雰囲気での予混合気の組成変化に関する化学反応計算結果を用いて、液滴の自発点火挙動に及ぼす雰囲気状態の影響を考察した。その結果、予混合雰囲気の反応がほとんど進行していない場合、雰囲気中のメタンあるいはプロパンの存在は、液滴の自発点火過程に影響を及ぼさないことが確認された。一方、予混合気が高圧雰囲気中で反応した場合には、空気雰囲気の場合と比較して自発点火遅れ時間が増大する傾向を示した。これは反応により酸素が消費され、雰囲気酸素濃度が減少したためであると考えられる。しかしながら、計算により予測された残留濃度と同様の酸素濃度を有する窒素-酸素混合気中における自発点火遅れ時間の実測値との比較から、実験で得られた自発点火遅れ時間の増大は、酸素濃度減少の影響に比べて小さいことが示唆された。このことは、燃料-空気予混合雰囲気の場合には酸素濃度減少による点火抑制の効果に加えて、点火を促進させる要因が存在する可能性を示しているが、これを明確にするためには、高温雰囲気中における予混合気の挙動をさらに詳細に把握する必要がある。

謝辞

本研究は、財団法人石油活性化センター(PEC)が新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)から受託した石油精製汚染物質低減等技術開発の一環として行われたものである。実験を行うにあたり、本学部学生(当時)の西中村健一君に多大なるご協力を頂いた。また、実験装置に関して、日本大学生産工学部助教授野村浩司先生から有益な助言を頂いた。記して謝意を表する。

参考文献

(1) 森上他, 5名, 揮発性の異なる正アルカン液

滴の自発点火, 日本航空宇宙学会論文集, 51-592, pp. 215-219, (2003).

- (2) 角田他, 2名, 高温高圧の気体中における燃料液滴の着火遅れに関する研究, 機論, 41-348, pp. 2475-2485, (1975).
- (3) Tsukamoto, T. et al., Ignition Simulation of a Fuel Droplet in High-Pressure High Temperature Atmosphere, Trans. Japan Soc. Aero. Space Sci., 35-110, pp. 165-176.
- (4) Kadota, T., et al., Autoignition and Combustion of a Fuel Droplet in Supercritical Gaseous Environments under Microgravity, Proc. Comb. Inst. 27, pp. 2595-2601, (1998).
- (5) Segawa, D., et al., Effects of Ambient Pressure on Autoignition of a Fuel Droplet in Supercritical and Microgravity Environment, Proc. Comb. Inst., 28, pp. 1063-1069, (2000).
- (6) Shaygan, N., et al., Droplet Ignition and Combustion Including Liquid-Phase Heating, Comb. Flame, 102, pp. 1-10, (1995).
- (7) Nakanishi, R. et al., Ignition Experiment of a Fuel Droplet in High-Pressure High-Temperature Ambient, Proc. Comb. Inst., 25, pp. 447-453, (1994).
- (8) Huang, L.-U., et al., Droplet Ignition in a High-Temperature Convective Environment, Comb. Flame, 109, pp. 145-162, (1997).
- (9) Niioka, T., et al., Ignition Experiment on Droplet Array in Normal and Microgravity Environments, IUTAM Symp. on Mech. And Comb. of Droplets and Arrays, pp. 367-377, (1994).
- (10) Goto, M., et al., Numerical Analysis of Ignition of Fuel Droplet Array in Hot Stagnant Air, Proc. Comb. Inst., 27, pp. 1959-1966, (1988).
- (11) 門脇, 他4名, 微小重力場における液滴マトリックスの着火実験, 日本マイクログラビティ応用学会誌, 14-1, pp. 17-24, (1997).
- (12) Tanabe, M., et al., Effects of Natural Convection on Two Stage Ignition of an n-Dodecane Droplet, Proc. Comb. Inst., 25, pp. 455-462, (1994).
- (13) Tanabe, M., et al., Spontaneous Ignition of Liquid Droplets from a View of Non-Homogeneous Mixture Formation and Chemical reactions, Proc. Comb. Inst., 26, pp. 1637-1643, (1996).
- (14) Moriue, O., Effect of Dilution by Aromatic Hydrocarbons on Staged Ignition Behavior of n-Decane Droplets, Proc. Comb. Inst., 28, pp. 969-975, (2000).

- (15) Yang, J.-R. and Wong, S.-C., On the Suppression of Negative Temperature Coefficient (NTC) in Autoignition of n-Heptane Droplets, *Comb. Flame*, 132, pp. 475-491, (2003).
 - (16) Segawa, D., et al., Ignition of Binary Mixture Droplets by a Propagating laminar Flame, *Proc. Comb. Inst.*, 28, pp. 961-968, (2000).
 - (17) Cano Wolff, M., et al., The Influence of Evaporation on the Autoignition-Delay of n-Heptane Air Mixtures under gas Turbine Conditions, *Proc. Comb. Inst.*, 27, pp. 2025-2031, (1988).
 - (18) Niioka, T., et al., A Numerical Approach to Fuel Droplet Ignition, Technical Report of National Aerospace Laboratory TR-628T, (1980).
 - (19) Koert, D., et al., Chemical Kinetic Modeling of High Pressure Propane Oxidation and Comparison to Experimental Results, *Proc. Comb. Inst.*, 26, pp. 633-640, (1996).
 - (20) Gear, C. W., Numerical Initial Value Problem in Ordinary Differential Equations, Engelwood Cliffs, N. J., Princeton Hall, (1971).
 - (21) Frenklach M. and Bormside, D. E., Shock-Initiated Ignition in Methane-Propane Mixtures, *Comb. Flame*, 56, pp. 1-27, (1984).
-