水素添加による希薄エタノール蒸気-空気混合気の着火促進*

古市 信治^{*1}, 松平 基志^{*2}
斎藤 寛泰^{*3}, 吉川 典彦^{*1}Ignition Enhancement of Lean Ethanol Vapor-Air Mixture
by Hydrogen AdditionShinji FURUICHI^{*4}, Motoshi MATSUDAIRA,
Hiroyasu SAITOH and Norihiko YOSHIKAWA^{*4} Department of Micro-Nano Systems Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

The ignition enhancement effects of hydrogen addition to lean ethanol vapor-air mixtures are experimentally investigated. Hydrogen addition decreases the lean limit of equivalence ratio from 0.80 down to 0.36. The peak overpressure increases and ignition delay time decreases under the conditions of equivalence ratio below 0.80. Hydrogen addition effect is also confirmed using detailed computations of reaction mechanism. Chain reactions including H_2 are primary ignition enhancing mechanism.

Key Words: Ignition, Premixed Combustion, Alternative Energy, Chemical Reaction, Hydrogen Addition

1. 緒 言

近年の二酸化炭素排出削減に関連して、カーボンニュートラルであるバイオエタノール燃料の有効活用が注目されている。ここでは、バイオエタノールの定置型燃焼装置を想定し、できるだけ広い運転範囲を達成するために、水素添加による希薄条件での着火促進効果を検討した。エタノールは、他の炭化水素燃料と比べて単位質量当たりの発熱量が低く、着火しにくいという特性をもつ。一方、添加する水素は広い可燃範囲をもち、最も着火し易い燃料の一つである。両者とも次世代燃料として注目されているが、生産コスト、インフラ整備、食料生産との関連が大きな課題となっており、現段階では主要なエネルギー源として普及することができず、疑問視されることもある。しかし、技術的な視点からこれらの燃料のさまざまな活用方法をあらかじめ検討しておくことは必要である。水素添加による着火促進や燃焼促進は、メタン^{(1)~(6)}、プロパン

⑨~⁽¹¹⁾、ガソリン^{(12) (13)}等に適用されて、研究されている。しかし、エタノールについての報告は過去に見受けられず、今後の有効活用を考えると重要である。

液体燃料を用いる多くの燃焼器では噴霧状燃料が用いられるが、噴霧燃焼場では粒径や数密度分布などの噴霧特性が現象を支配する要因となり、水素添加のみの効果を定量評価することが難しくなる。そこで本研究では、水素添加による着火促進効果の基礎的知見を得るために、エタノール蒸気を主燃料として扱い、エタノール蒸気-空気の希薄混合気の水素を添加した際の定容燃焼挙動を観察すると共に数値解析を行い、水素を添加したことによる着火促進効果のメカニズムについて化学反応の面からも考察を行った。

2. 実験装置および実験方法

本研究で用いた実験装置を図1に示す。実験に用いた着火試験容器はステンレス製であり、50×50×100 mmの直方体である。容器の四方の側面には金属製の蓋が取り付けられている。必要に応じて、蓋を可視化用の石英ガラスに取り替えることができ、容器内部の観測も可能である。容器内壁には、スパークプラグ(DENSO, IW16, ギャップ: 1.1mm, 中心電極の径: 0.4mm)、圧力変換器(共和電業, PEF-S-10MPSA1, 固有振動数 37kHz)が取り付けられている。

* 原稿受付 2008年9月3日。

^{*1} 正員, 名古屋大学工学研究科(☎ 464-8603 名古屋市千種区不老町)。^{*2} 名古屋大学工学研究科。^{*3} 正員, 芝浦工業大学工学部(☎ 135-8548 東京都江東区豊洲3-7-5)。

E-mail: shinji@yoshilab.nuae.nagoya-u.ac.jp

本研究では、エタノール蒸気を作る際、液体エタノールに溶解している他の成分気体を除去するために脱気処理を行った。蒸発を抑えるため、エタノールを入れて密閉したフラスコを氷水に浸して温度を下げ、真空ポンプでフラスコ内を真空引きして脱気処理した。その後、フラスコを室温に戻し、エタノール飽和蒸気を得た。

混合チャンバ内には、水素および空気を分圧法によって充填し、水素(4 vol%)–空気(96 vol%)混合気、水素(3 vol%)–空気(97 vol%)の混合気があらかじめ作られている。前者の混合気は水素の希薄可燃限界濃度である4 vol%の混合気であるが、この混合気のみで大気圧条件の着火実験を行ったところ、本研究で用いた実験装置では全く着火しなかった。

エタノール蒸気、水素–空気混合気は、分圧法によって容器内に充填させる。まず、容器内と配管を真空にする。その後、エタノール蒸気を充填し、水素–空気混合気もしくは空気を大気圧になるまで容器内に充

填する。

容器内の圧力は、圧力変換器によって電気信号に変換され、この電気信号を直流増幅器 (UNIPULSE, AM 32) で増幅された後、A/D変換器を通じてデータ取得用のコンピュータおよびオシロスコープでデジタル記録される。データ取得時間は3秒間、サンプリング周波数は10 kHzとした。パルスディレイジェネレータ (STANFORD RESEARCH SYSTEMS, DG535) を手動で作動させた TTL 信号により、データ取得用のコンピュータとオシロスコープの記録を点火に先だって開始させた。その後、TTL 信号を受け取ったイグナイタが動作し、スパークプラグからの火花 (放電エネルギー: 約 20 mJ) により混合気が着火する。本研究では、各条件につき5回実験を行った。

3. 実験結果および考察

各実験条件における混合気の成分、低発熱量 H_L 、総括当量比 ϕ 、有効当量比 ϕ_{effect} ⁽¹⁾、着火の有無を表1に示す。表中に示す有効当量比とは、水素が優先的に完全

Fig.1 Experimental setup

Table 1 Composition of the premixed gases, lower heating value, equivalence ratio and ignition test results

Gas No.	Volume Fraction (vol%)			H_L (MJ/kg)		ϕ	ϕ_{effect}	Ignition
	Ethanol Vapor	Hydrogen	Air	Ethanol Vapor	Hydrogen			
1-1	1.0	0.0	99.0	0.44		0.153		×
1-2	1.0	3.0	96.0	0.45	0.25	0.178	0.161	×
1-3	1.0	4.0	95.0	0.46	0.34	0.190	0.167	×
2-1	2.0	0.0	98.0	0.88		0.308		×
2-2	2.0	2.9	95.1	0.90	0.25	0.338	0.324	×
2-3	2.0	3.9	94.1	0.91	0.34	0.356	0.337	○
3-1	3.0	0.0	97.0	1.31		0.467		×
3-2	3.0	2.9	94.1	1.34	0.25	0.502	0.492	○
3-3	3.0	3.9	93.1	1.35	0.33	0.525	0.511	○
4-1	4.0	0.0	96.0	1.73		0.629		×
4-2	4.0	2.9	93.1	1.78	0.24	0.669	0.662	○
4-3	4.0	3.8	92.2	1.79	0.33	0.697	0.688	○
5-1	5.0	0.0	95.0	2.15		0.795		○
5-2	5.0	2.9	92.2	2.21	0.24	0.840	0.837	○
5-3	5.0	3.8	91.2	2.23	0.32	0.873	0.869	○
6-1	6.0	0.0	94.0	2.57		0.964		○
6-2	6.0	2.8	91.2	2.63	0.23	1.014	1.015	○
6-3	6.0	3.8	90.2	2.66	0.31	1.053	1.054	○

燃焼するとして、エタノール蒸気と残りの空気に対して求めた当量比である。表中の○は5回中全て着火した条件を表し、×は5回とも着火しなかった条件を表す。今回の実験では、着火、不着火は明瞭に識別された。エタノール蒸気と空気の混合気では、 $\phi=0.63$ （エタノール蒸気の体積分率4%）以下の希薄な条件では着火しないが、エタノール蒸気と空気の混合気に水素を添加すると、 $\phi=0.36$ 以上で着火し、総括当量比の低い希薄な条件でも安定して着火した。本来は単独では着火しない水素-空気、エタノール蒸気-空気の2つの混合気を合体させると、相乗効果によって着火が可能になることが示された。

次に、混合気No. 3-1, 3-2, 3-3の圧力履歴を図2に、混合気No. 6-1, 6-2, 6-3の圧力履歴を図3に示す。エタノール蒸気の体積分率が3%のとき、エタノール蒸気と空気を混合した条件では圧力上昇が見られず、着火していない。混合気No. 3-2, 3-3では圧力上昇が見られ、着火していることが確認できた。混合気No. 3-2, 3-3の最大過圧力（過圧力=気体の圧力-初期圧力）を比較

Fig.2 Comparison of overpressure (ethanol 3 vol%)

Fig.3 Comparison of overpressure (ethanol 6 vol%)

Fig.4 Comparison of peak overpressure

Fig.5 Ignition delay time for peak overpressure

すると、混合気No. 3-3の最大過圧力が大きくなっており、着火遅れ時間（本論文では、スパークプラグで混合気を着火させてから最大過圧力に至るまでの時間と定義する）も短くなっている。エタノール蒸気の体積分率が6%のとき、全ての条件で圧力上昇が見られ、着火している。混合気No. 6-1, 6-2, 6-3の圧力履歴を比較すると、混合気No. 6-1の最大過圧力が最小となり、混合気No. 6-2が最大であった。着火遅れ時間に関しては、混合気No. 6-1が最も長くなる。また、混合気No. 6-3が最も短い。

次に、各実験条件における試験容器内の最大過圧力を比較したものを図4に、着火遅れ時間を比較したものを図5に示す。水素を添加した効果として、エタノ

ール蒸気と混合した水素の体積分率が大きくなるほど最大過圧力は大きくなっていることが挙げられる。また、着火遅れ時間も短くなっていることがわかる。これは、水素が添加されることで混合気の着火性がよくなるとともに、燃焼速度が増大したためと考えられる。エタノール蒸気の体積分率が3 %では、全低発熱量中に水素が担う低発熱量の割合は、No. 3-2, 3-3の条件でそれぞれ約16 %, 20 %である。エタノール蒸気が希薄な条件では、水素添加の効果は、圧力履歴、着火遅れ時間に影響を及ぼし、水素添加量が多いほど最大過圧力は高く、着火遅れ時間は短くなったと考えられる。

一方、エタノール蒸気の体積分率が大きくなるほど水素を添加した条件としない条件との最大過圧力や着火遅れ時間の差が小さくなっている。エタノール蒸気の体積分率が大きくなるにつれ総括当量比と有効当量比に差が無くなり、水素が当量比全体に占める割合が小さくなった結果、水素を添加することによる着火および燃焼促進効果が相対的に低下したためである。また、エタノール蒸気の体積分率が5 %, 6 %では、全低発熱量中に水素が担う低発熱量の割合は、約10 %程度であり、その差が小さいため、水素添加量の差による効果が顕著には現れなくなると考えられる。水素が担う低発熱量の割合に差が無くなったため、水素添加の効果は圧力履歴、着火遅れ時間に影響を及ぼしていないと考えられる。

4. 水素添加定容燃焼の数値解析

4.1 数値解析方法および初期条件

数値解析にはCHEMKIN⁽⁴⁾を用いた。化学反応モデルには、383組の素反応と57種類の化学種を含んだMarinovのエタノール-空気反応モデル⁽⁵⁾を使用する。定容断熱燃焼解析を行い、エタノール-空気混合気への水素添加ありと水素添加なしの解析結果を比較することにより着火促進メカニズムの評価を行った。初期条件として混合気の組成(モル分率)は、水素添加ありではC₂H₅OH (3.0 %) - H₂ (3.9 %) - O₂ (19.5 %) - N₂ (73.6 %) 水素添加なしの場合C₂H₅OH (3.0 %) - O₂ (20.4 %) - N₂ (76.6 %)とし、実験で行った混合気No. 3-3と混合気No. 3-1の条件と混合気の組成が一致するようにした。初期圧力は0.1 MPa、初期温度は900 Kとした。初期圧力と初期温度の値は、最大過圧力と最大過圧力に達するまでの時間とが実験値にほぼ等しくなるように設定した。この計算は、実験との定量比較を意図するものではなく、モデル計算によって、着火促進に寄与する素反応を明らかにすることを目的とする。

4.2 記号

H_j : j 番目の素反応による熱発生速度

W_{ij} : 化学種 i の j 番目の素反応による反応速度

h_i : 化学種 i のモル当りのエンタルピー

R : 普遍気体定数

T : 温度

ν_{Fij} : 化学種 i の j 番目の素反応における前進反応の化学量論係数

ν_{Bij} : 化学種 i の j 番目の素反応における後退反応の化学量論係数

X_{Fij} : 化学種 i の j 番目の素反応における前進反応のモル反応速度

X_{Bij} : 化学種 i の j 番目の素反応における後退反応のモル反応速度

4.3 水素添加による反応メカニズムの変化

図6に水素添加ありの場合の温度変化とH, OHラジカルのモル分率変化、図7に水素添加なしの場合を同様に示す。水素添加ありと水素添加なし共に急激な温度上昇が見られる。H, OHラジカルのモル分率は共に上昇し着火に至っているが、水素添加ありでは、着火に至るまでにHラジカルのモル分率が水素添加なしに比べ増加している。

次に、どの素反応が温度上昇に寄与しているかを求めるため、各素反応による熱発生速度を求めた。ここで、

$$H_j = - \sum_{i=1}^{N_s} (h_i - RT) W_{ij} \quad (1)$$

$$W_{ij} = (\nu_{Fij} - \nu_{Bij})(X_{Fij} - X_{Bij}) \quad (2)$$

Fig.6 Time history of H, OH mole fraction and temperature (Ethanol 3.0 vol% + Hydrogen 3.9 vol% + Air 93.1 vol%)

Fig.7 Time history of H, OH mole fraction and temperature (Ethanol 3.0 vol% + Air 97.0 vol%)

Fig.8 Time history of heat generation rate (Ethanol 3.0 vol% + Hydrogen 3.9 vol% + Air 93.1 vol%)

Fig.9 Time history of heat generation rate (Ethanol 3.0 vol% + Air 97.0 vol%)

熱発生速度とは各素反応において順方向・逆方向の反応を考慮した単位時間当りの正味の発熱量 (= 発熱量

Fig.10 Time history of Reaction Rate of H (Ethanol 3.0 vol% + Hydrogen 3.9 vol% + Air 93.1 vol%)

Fig.11 Time history of Reaction Rate of H (Ethanol 3.0 vol% + Air 97.0 vol%)

一吸熱量) を表す。熱発生速度の定義式を式(1)に示す。図8に水素添加ありの場合の主な素反応の熱発生速度の時間変化, 図9に水素添加なしの場合の主な素反応の熱発生速度の時間変化を示す。図中に示す素反応式は, 発熱に対して寄与が上位のものを示している。図8中に示す式(3)の前進反応は, 水素分子を消費する発熱反応であり, 水素を添加した効果により式(3)の前進反応の熱発生速度が上昇している。

発熱反応に必要な H, OH ラジカルを生成・消費する反応過程を知るために H, OH ラジカルの反応全体での反応速度および各素反応での反応速度を求めた。ここで, 反応速度とは各素反応において順方向, 逆方向の反応を考慮した単位時間当りの正味の反応量 (=

Fig.12 Time history of Reaction Rate of OH
(Ethanol 3.0 vol% + Hydrogen 3.9 vol% + Air 93.1 vol%)

Fig.13 Time history of Reaction Rate of OH
(Ethanol 3.0 vol% + Air 97.0 vol%)

生成量－消費量)を表す。反応速度の定義式を式(2)に示す。図10に水素添加ありの場合のHラジカルの反応速度、図11に水素添加なしの場合のHラジカルの反応速度、図12に水素添加ありの場合のOHラジカルの反応速度、図13に水素添加なしの場合のOHラジカルの反応速度を示す。図10中にも示した式(3)の前進反応、式(4)の前進反応は、共に水素を消費しHラジカルを生成する逐次反応、連鎖分岐反応であり、式(5)の前進反応は、Hラジカルを消費する連鎖分岐反応である。水素を添加したことによりHラジカルの生成、消費速度の上昇している。図12中の式(4)の前進反応は、水素を消費しOHラジカルを生成する連鎖

分岐反応であり、式(3)の前進反応は、水素とOHラジカルを消費する逐次反応である。水素を添加したことによりOHラジカルの生成、消費速度が上昇している。また、H、OHラジカルの感度解析から、水素添加によって式(3)と(4)の感度が、他の反応に比べ著しく上昇することがわかった。H、OHラジカルを含む各素反応がお互いにラジカルを生成・消費し合い、着火に到ると考えられる。特にHラジカルの生成は、着火の促進に大きく影響を及ぼしていることがわかる。

5. 結 言

希薄エタノール蒸気-空気混合気、希薄エタノール蒸気-水素-空気混合気の着火実験を行い、さらに定容燃焼過程の数値解析によって水素添加による着火促進メカニズムの評価を行い、以下の知見を得た。

- (1) 希薄可燃限界以下の水素の添加でもエタノールの体積分率4%以下のエタノール希薄な状態で着火の促進に効果がある。しかしながら、体積分率5%以上では水素添加の効果はあまり見られない。
- (2) 本実験装置では、水素-空気混合気だけでは着火していない。また、エタノール蒸気-空気混合気では $\phi=0.795$ 以上でなければ着火していない。しかしながら、エタノール蒸気-空気混合気の水素を添加することにより、 $\phi=0.356$ ($\phi=0.337$)まで着火可能になり、エタノール蒸気の可燃範囲を拡大することができている。
- (3) 水素を添加することによりエタノール蒸気が希薄な状態で最大過圧力は増加し、最大過圧力までの到達時間を短縮させられる。エタノール蒸気が過濃であるとき、着火を促進する効果が現れなくなった。
- (4) 定容断熱燃焼解析の結果から、水素を添加することにより、素反応式の中に水素分子を含む反応への寄与が高くなる。特に、水素分子とOラジカルとの反応、水素分子とOHラジカルとの反応への寄与が高くなる。また、H、OHラジカルの生成、消費速度が上昇している。活性ラジカルが生成、消費され、水素分子を優先的に消費し、その結果、着火が促進された。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、文部科学省科学研究費(研究代表者: 斎藤寛泰, 若手研究(B), H17, 課題番号17760163)の支援を受けた。ここに謝意を表す。

文 献

- (1) Yamamoto, K. et al., Effects of Hydrogen Addition on Lean Combustion, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, vol.64, No.622, (1998-6), pp.1919-1924.
- (2) Guo, H. et al., "The effect of hydrogen addition on flammability limit and NO_x emission in ultra-lean counterflow CH₄/air premixed flames", *Proceedings of the Combustion Institute*, vol.30, (2005), pp.303-311.
- (3) Nakahara, M. et al., An Experimental Study on Local Flame Displacement Velocity of Hydrogen Added Methane Premix Turbulent Flames, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, vol.73, No.736, (2007-12), pp.2579-2586.
- (4) Strakey, P. et al., Investigation of the effects of hydrogen addition on lean extinction in a swirl stabilized combustor, *Proceedings of the Combustion Institute*, vol.31, (2007), pp.3173-3180.
- (5) Tseng, C-J., Effect of hydrogen addition on methane combustion in a prous medium burner, *Hydrogen Energy*, vol.27, (2002), pp.699-707.
- (6) Porpatham, E. et al., Effects of hydrogen addition on the performance of a biogas fuelled spark ignition engine, *Hydrogen Energy*, vol.32, (2007), pp.2057-2065.
- (7) Halter, F. et al., Characterization of the effects of hydrogen addition in premixed methane/air flames, *Hydrogen Energy*, vol.32, (2007), pp.2585-2592.
- (8) Tanoue, K. et al., Study on Combustion Improvement of Lean Methane Mixtures by Hydrogen Addition, *Proceedings of the Combustion Institute*, vol.66, No.641, (2000-1), pp.280-285.
- (9) Kawanobe, Y. et al., Effect of Hydrogen Addition to Hydrocarbon Fuels on Combustion Characteristic, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, vol.71, No.704, (2005-4), pp.1177-1182.
- (10) Kido, H. et al., Turbulent Burning Velocities of Two-Component Fuel Mixtures of Methane, Propane and Hydrogen, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, vol.66, No.651, (2000-11), pp.3021-3026.
- (11) Sakai, Y. et al., An Improvement of Lean Combustion Characteristic of Heavy-Hydrocarbon Fuels with Hydrogen Addition, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, vol.65, No.637, (1999-9), pp.3191-3195.
- (12) D'Andrea, T. et al., The addition of hydrogen to a gasoline-fuelled SI engine, *Hydrogen Energy*, vol.29, (2004), pp.1541-1552.
- (13) Mandilas, C. et al., Effects of hydrogen addition on laminar and turbulent premixed methane and iso-octane-air flames, *Proceedings of the Combustion Institute*, vol.31, (2007), pp.1443-1450.
- (14) Kee, R. J., et al., Rep. SAND89-8009 (1989).
- (15) Marinov, N. M., A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation, *Int. J. Chem. Kinet*, vol.31, (1999), pp.183-220.