

二成分混合燃料予混合火炎の伸張応答特性

橋本 淳*

Effect of Flame Stretch on Combustion Mechanisms of Two-Component Fuel Mixtures

Jun HASHIMOTO

In this study, combustion mechanisms and effects of flame stretch on the burning velocity of two-component fuel mixtures of hydrogen and hydrocarbon are investigated by chemical kinetics computations. Lean and rich Mixtures having nearly the same laminar burning velocity S_{L0} are prepared by adding nitrogen to two-component fuel mixtures where the hydrogen additional rate δ and S_{L0} are varied from 0 to 1 and 15 to 35 cm/s, respectively. As a result, it is elucidated that Markstein numbers of lean flames are changed monotonically from the value of the hydrocarbon flame to that of the hydrogen flame with increasing δ , however, those of rich flames show a complicated trend. These phenomena are explained qualitatively in light of the production rate of OH and HO_2 .

Key Words : Two-Component Fuel Mixture, Premixed Combustion, Flame Stretch, Markstein Number, Chemical Kinetics

1. まえがき

近年、燃料の多様化が進み、改質ガスやバイオ燃料等、多成分混合気体燃料の有効利用が望まれている。このような混合燃料を燃焼機関に適用する場合、機関性能を支配する重要な因子である乱流燃焼速度特性について、十分な知見を得ておく必要がある。

著者らは既報で、燃料-酸素の窒素希釈により層流燃焼速度を揃えた水素・メタン・プロパンの二成分混合燃料予混合火炎に対する乱流燃焼速度計測実験を行った。その結果、燃料混合割合に伴う乱流燃焼特性の変化には、希薄および過濃条件で差異があり、特に過濃側では複雑な傾向を示すこと、また、局所燃焼速度変化が重要な役割を担っていることを明らかにした¹⁾。さらに中原らは、これらの火炎における局所燃焼速度を定量化、火炎伸張に対する応答特性を実験的に検討し、乱流燃焼速度特性の説明を試みた²⁾。その結果、火炎伸張に対する応答感度係数を用い、定性的には乱流燃焼特性が整理できることを示している。一方で、その応答感度係数自身が混合気特性に対して持つ傾向については、実験的手法の範囲では、そのメカニズムを明らかにするには至っていない。

本研究では、このような層流燃焼速度を揃え、幅広い混合割合を有する水素・炭化水素二成分混合燃料火炎に対して反応動力学計算を行い、流体力学的

伸張が乱れ場での燃焼特性に及ぼす影響について、反応動力学的な観点から考察する。

2. 計算および解析方法

2. 1 計算方法

伸張を受けない火炎の計算には、一次元平面伝ば火炎を対象としたPREMIX³⁾を、伸張火炎の計算には対向流火炎を対象としたOPPDIF³⁾を用いた。図1に、伸張火炎の模式図を示す。上下のノズルから同じ組成の予混合気を同一流速で噴出させることにより、淀み面両側に伸張を受けた双子火炎を形成させる。本研究ではこの一方に対して後述する解析を行った。

反応機構には、メタン・水素混合燃料火炎の場合にはGRI-Mech 3.0⁴⁾ (53化学種、325段の素反応、Rと略記)を、プロパン・水素およびプロパン・メタン混合燃料火炎の場合にはLAWらによる機構⁵⁾ (92化学種、621段の素反応、RPと略記)を用いた。いずれの機構においても、水素火炎の層流燃焼速度特性を概ね再現できることは確認してある。すべての計算は大気圧下、初期温度 $T_0=298\text{K}$ にて行い、輻射は考慮していない。

表1に、本研究で用いた混合気の一部を示す。表中、 ϕ は総合当量比、 δ は燃料1に対する燃料2の混合割合、 S_{L0} は層流燃焼速度、 T_b はEQUIL³⁾により求めた断熱火炎温度である。それぞれ、燃料-酸素を窒素で希釈することによって層流燃焼速度を15~35 cm/sに揃えた混合気であり、PREMIXにより組成を決定した。ここで、 Le は混合気のルイス数を表す。本研究で対

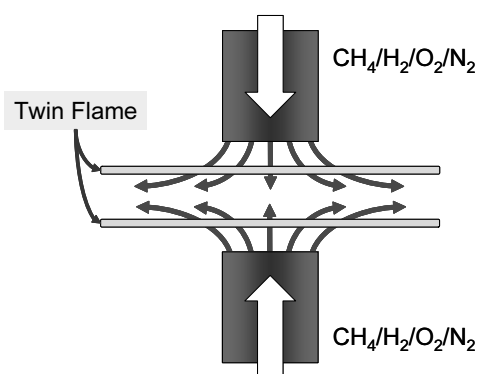


Fig. 1 Schematic of Counter Flow Burner Configuration

Table 1 Properties of Mixtures

Fuel 1	Fuel 2	ϕ	$S_{L,0}$	δ	T_b	Le	Fuel 1	Fuel 2	ϕ	$S_{L,0}$	δ	T_b	Le
			[cm/s]	[-]	[K]	[-]				[cm/s]	[-]	[K]	[-]
CH ₄	H ₂	0.8	15.02	0.0	1803.3	0.860	C ₂ H ₆	H ₂	0.8	24.98	0.0	1989.1	1.597
			15.02	0.5	1705.8	0.646				24.98	0.5	1937.0	1.007
			15.03	1.0	1440.0	0.381				25.00	1.0	1525.4	0.387
			24.99	0.0	1968.9	0.857				24.98	0.0	2000.1	0.902
			25.00	0.5	1851.3	0.653				25.01	0.5	1928.8	0.992
			24.99	1.0	1534.9	0.388				24.98	1.0	1293.2	1.302
			35.00	0.0	2097.2	0.855				24.98	0.0	1989.1	1.597
			35.01	0.5	1965.5	0.659				25.03	0.5	1992.2	1.235
	CH ₄	1.2	34.98	1.0	1611.9	0.394		CH ₄	1.2	25.00	1.0	2002.9	0.857
			15.02	0.0	1886.8	0.963				24.98	0.0	2000.1	0.902
			15.02	0.5	1759.4	1.107				24.99	0.5	2005.7	0.920
			15.03	1.0	1253.2	1.286				25.01	1.0	2030.8	0.968
			25.03	0.0	2030.9	0.968							
			24.99	0.5	1873.0	1.124							
			25.02	1.0	1335.8	1.318							
			35.00	0.0	2156.1	0.973							
			35.02	0.5	1975.3	1.140							
			34.98	1.0	1404.6	1.345							

象とした混合気は4成分系であるが、その概略値として過濃側では酸素の多成分系拡散係数に基づいて求め、希薄側では水素、炭化水素それぞれの多成分系拡散係数から求めたルイス数に燃料成分のモル比で重み付け平均を取った値を用いている。

2. 2 解析方法

予混合乱流燃焼場においては、火炎は流れによって伸張作用を受けるとともに、曲率を持ちながら伝播する。そのような火炎では、予混合気のルイス数に基づいたルイス数効果、また、反応物間のルイス数差に基づいた選択拡散効果などによって、局所的な火炎強度が層流燃焼時から変化する。さらには、そのような局所火炎強度の変化が乱流燃焼速度や消炎限界に影響を及ぼし、局所燃焼速度変化を考慮することによって、それらを概ね説明可能なことが示されている^{1,6,7)}。

火炎に作用する伸張と燃焼強度の関係については、層流火炎に対してではあるものの、漸近解析によってCLAVINらが次の線形性を示している⁸⁾。

$$S = S^0 - Lk \quad (1)$$

ここで、 S 、 S^0 はそれぞれ伸張を受けたときと受けないうきの燃焼速度であり、 k は火炎伸張、 L はマークシュタイン長さを表す。 L および k はそれぞれ伸張を受けた火炎の火炎厚さ η および燃焼速度 S で無次元化することができ、 Ka をカーロビッツ数とすると、(1)式は次のように変形される。

$$\frac{S^0}{S} = 1 + MaKa \quad (2)$$

無次元伸張であるカーロビッツ数 Ka に対する燃焼速度の応答感度係数 Ma は、マークシュタイン数と呼ばれる。また、 η は計算された温度分布に基づき算出した。なお、本研究では、火炎伸張 k は火炎前面の最大の速度勾配から⁹⁾ 評価し、伸張火炎の燃焼速度

は酸素分子の消費速度 ω_{O_2} の積分値から次式により算出した¹⁰⁾。

$$S = -\frac{1}{\rho_1(Y_{O_{2,1}} - Y_{O_{2,2}})} \int \omega_{O_2} dx \quad (3)$$

ここで、 ρ は密度、 Y は質量分率、添え字1はノズル出口を、添え字2は淀み面を表す。ノズル出口速度を制御することにより、火炎伸張 k を概ね200程度まで、伸張と燃焼速度に線形性が見られる範囲で変化させて計算、解析を行った。

流れ場に存在する速度勾配に伴う伸張や曲率については、それらを火炎面積変化率の観点から整理することによって、火炎伸張率としてひとつにまとめて取り扱われることが多い⁸⁾。ただし、流体の歪みに伴う成分を K_S および Ma_S 、曲率を持ち伝播することによる成分を K_C および Ma_C として、それらを分離して表記される場合もある¹¹⁾。本論文で評価するマークシュタイン数 Ma は、これらの伸張成分について述べれば、流体力学的な歪みに伴う成分である。後述するように、窒素希釈火炎においては、両者に定性的な差異は観られなかった。伸張成分の種類とマークシュタイン数の関係については、また別報で検討、報告する。

3. 結果および考察

3. 1 乱流燃焼速度特性

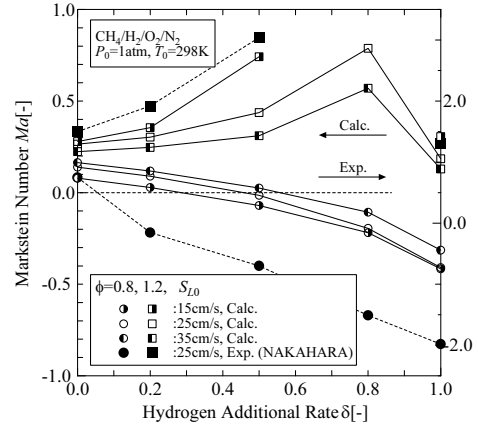
まず、1章で述べた水素・メタン・プロパン二成分混合燃料火炎の乱流燃焼速度 S_T について、炭化水素燃料を基準(燃料1)としてその定性的傾向を整理しておく¹⁾。これらの火炎は窒素希釈によって層流燃焼速度を揃えたにも関わらず、ある乱れ強さにおいて異なる乱流燃焼速度を示していた。まず、希薄側では炭化水素の種類によらず、乱流燃焼速度は水素もしくはメタンの混合割合 δ の増加に伴いほぼ単調に増大した。一方、過濃メタン火炎では、乱流燃焼

速度は水素の混合割合が小さい間はメタン火炎の値から減少し、 $\delta=0.8$ の条件においては燃焼することができなかった。しかしながら、純水素火炎においてはメタン火炎よりもやや大きな値を示していた。過濃プロパン火炎では、水素混合割合が小さい領域では δ の増加に伴い乱流燃焼速度はほぼ横ばいか、高乱れ領域においてはやや増加、その後、 δ の増加にしたがってほぼ単調に減少する傾向を示した。また、過濃プロパンへのメタン混合時にも定性的、かつ定量的にほぼ同様の傾向を示した。前章までに述べたように、乱れ場において火炎は伸張効果を受け、その強度は変化することが知られている^{6,7)}。そのような局所的な火炎強度が、火炎全体の燃焼速度に対する支配因子となっている可能性がある。以下ではOPPDIFを用いた伸張火炎の解析により、これらの火炎の伸張に対する応答特性、また燃焼機構変化について検討する。

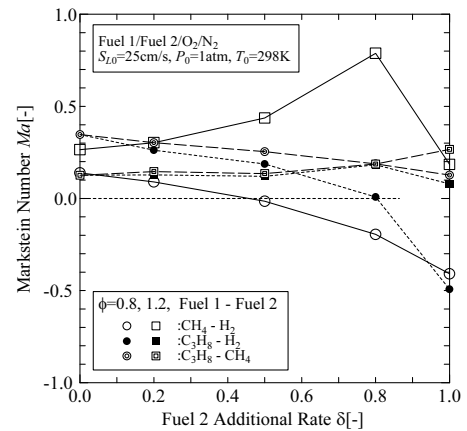
3. 2 マークシュタイン数

図2に、2章で述べた手法により算出した表1に示す火炎の伸張応答感度、マークシュタイン数 Ma を示す。図2 (a) はメタン・水素、(b) はプロパン・水素およびプロパン・メタン混合燃料火炎に対する解析結果を示している。また、図2 (a) には、中原らにより実験的に求められた値²⁾ も示してある。ここで、前者は流体力学的伸張に、後者は曲率を持ち伝ばする火炎に生じる伸張に基づいて評価されている。図から、本論文で用いた手法による評価値は、火炎表面積増加率である火炎伸張を用いて整理すれば、定性的には実験値と同様の傾向を示すことがわかる。

図から、マークシュタイン数は総合当量比、燃料混合割合、層流燃焼速度および混合される燃料の種類によって異なる値を示すことがわかる。すなわち、メタン・水素混合火炎の希薄側では、 δ の増大に伴いマークシュタイン数はメタン火炎の値から水素火炎の値へ単調に変化する。純水素火炎ではマークシュタイン数は負の値を示しており、火炎伸張により局所的な燃焼速度が増大することがわかる。一方、過濃側ではこのような単調な傾向は見られない。 δ の増加に伴ってマークシュタイン数は一旦メタン火炎の値よりも増大し、純水素火炎においてはメタン火炎と同程度か、やや小さな値を示している。また、層流燃焼速度の低下に伴い、希薄側ではマークシュタイン数が減少、過濃側では増大する傾向が見られる。次に、希薄プロパン・水素混合火炎については、純プロパン火炎ではメタン火炎より大きなマークシュタイン数を示した後、 δ の増大に伴い水素火炎の値へ単調に変化する。一方過濃側では、 δ の増大に伴い $\delta=0.5$ 程度まではほぼ一定の値を示した後、 $\delta=0.8$ でやや増加、その後、純水素火炎の値まで減少してい



(a) $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$



(b) $\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$

Fig. 2 Variation of Ma with δ

る。プロパン・メタン混合火炎においては、水素混合時と概ね同様の傾向を示すものの、過濃側、メタン混合割合の大きな領域では水素混合時と異なり、単調増加の傾向を示している。

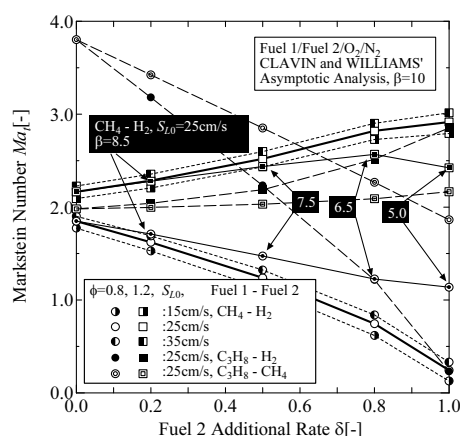
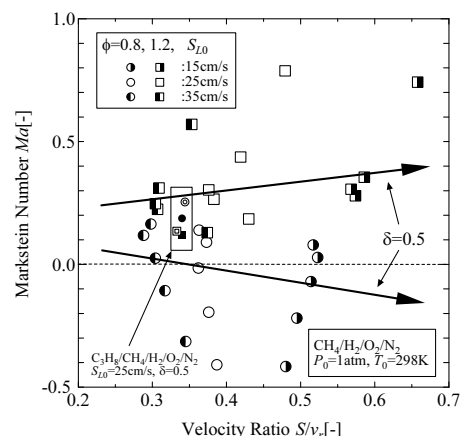
図3に、CLAVINらによる漸近解析から導出された次式⁸⁾により概算したマークシュタイン数 Ma_i を示す。

$$Ma_i = \frac{\sigma}{\sigma-1} \ln \sigma + \frac{\beta(Le-1)^{\sigma-1}}{2(\sigma-1)} \int_0^{\sigma-1} \frac{\ln(x+1)}{x} dx \quad (4)$$

ここで、 $\sigma = \rho_u/\rho_b = T_b/T_u$ (定圧火炎の場合) は膨張比、 β は無次元活性化エネルギーであるゼルドヴィッチ数で、次式で表される。

$$\beta = \frac{E}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2^2} \quad (5)$$

E は総括反応を仮定した場合の活性化エネルギー、 R は一般ガス定数、(4) 式中の x はダミー変数である。なお、 β は10として計算を行った。図から、 δ の増加に伴って、 Ma_i は概ね Ma と同様の定性的傾向を示していることがわかる。しかしながら、過濃側、 δ の大き

Fig. 3 Variation of Ma_t with δ Fig. 4 Relationship between Ma and S/v_r

な領域において Ma と異なる傾向を示す。また、本研究ではメタン・水素混合火炎のみにおける評価ではあるが、層流燃焼速度の差異に対して、過濃側では Ma と異なる傾向を示している。以下では特に過濃側について、このようなマークシュタイン数 Ma 解析結果の傾向、および CLAVIN らの式による予測値との定性的な差異について考察する。

3.3 層流燃焼速度が伸張応答特性へ及ぼす影響

まず、層流燃焼速度が及ぼす影響について考察する。本研究で解析対象とした対向流場に形成される伸張火炎においては、火炎面において接線方向の流速成分が存在する。図4に、火炎前面における接線方向流速 v_r に対してマークシュタイン数を示す。なお、 v_r は伸張を受けた燃焼速度 S で無次元化した。図から、同じ混合割合で比較した場合、 S/v_r が大きいほどマークシュタイン数の絶対値が増加する傾向が見られる。過濃側では層流燃焼速度が大きな条件ほどルイス数 Le が大きい。そのため、 Ma_t は特にルイス数の影響を受け、層流燃焼速度の増加に伴って増大する傾向を示している。しかし図4から、層流燃焼速度が大きな条件においては、反応の特性時間に対して接線方向流れの特性時間が減少し、火炎面に作用するルイス数および選択拡散効果の影響が小さくなるものと考えられる。そのため、本研究で評価したマークシュタイン数は、層流燃焼速度の増大に伴い減少したものと推察される。

3.4 混合割合が伸張応答特性へ及ぼす影響

次に、燃料混合割合 δ に対するマークシュタイン数の傾向について考察する。伸張を受けた火炎においては、不足成分の拡散特性が火炎強度に影響を与える。メタン、水素共に酸素より大きな拡散特性を持ち、ルイス数および選択拡散効果により局所火炎面における濃度は増大する。そのため、燃料希薄条件においては火炎が活性化し、 δ の増加に伴い単純にマ

ークシュタイン数が減少しているものと考えられる。一方、過濃混合気においては、水素とメタンの共存が伸張火炎の強度に対して純メタン火炎以上に悪影響を与えている。以下では過濃混合気における性質について、主要な活性化学種である OH の生成挙動に基づき考察する。

図5に、メタン・水素混合火炎に対して、火炎の維持に関わる重要な中間生成物である OH の生成と消費に関与する主要素反応を抽出し、その挙動を整理した結果を示す。実線は $Ka=0$ 、破線は 0.3 の条件を表し、温度 400K を基準とした火炎座標で表記した。図から、火炎温度の高いメタン混合気では R38 ($H+O_2=O+OH$, RP01) の寄与率が最も大きいことがわかる。一方、 δ の増加に伴って R46 ($H+HO_2=2OH$, RP20) の相対的な寄与率が増大しており、25cm/s 程度に層流燃焼速度を揃えた火炎の場合には、低温領域での反応により火炎が維持される燃焼機構へ移行していることがわかる。本稿では図は省略するものの、設定層流燃焼速度の範囲を拡大し、さらにはプロパン混合火炎についても検討を加えた結果、水素・炭化水素混合火炎ではほぼ同様の反応群に支配されていることがわかった。このことから、本研究の範囲においては、 δ の増加に伴いこの R46 の挙動が伸張火炎全体の燃焼特性に影響を及ぼしている可能性がある。R46 は、H と HO_2 から OH を生成する反応である。過濃側では H 原子は十分存在すると考えられるため、ここでは HO_2 の生成挙動に着目した。これらの火炎において、 HO_2 は主として R168 ($HCO+O_2=HO_2+CO$, RP51)、および R33 ~ 37 ($H+O_2+M=HO_2+M$, M は第三体, RP12 ~ 16) の反応により生成される。後者は活性化エネルギーがゼロで、水素火炎では R46 と共に低温領域での反応を構成する反応群であり、火炎の維持に対して重要な役割を担っている。一方、プロパン・メタン混合火炎（すなわち、炭化水素同士の混合）においては、メタン混合割合の増加に伴ってこれらの反応に関する

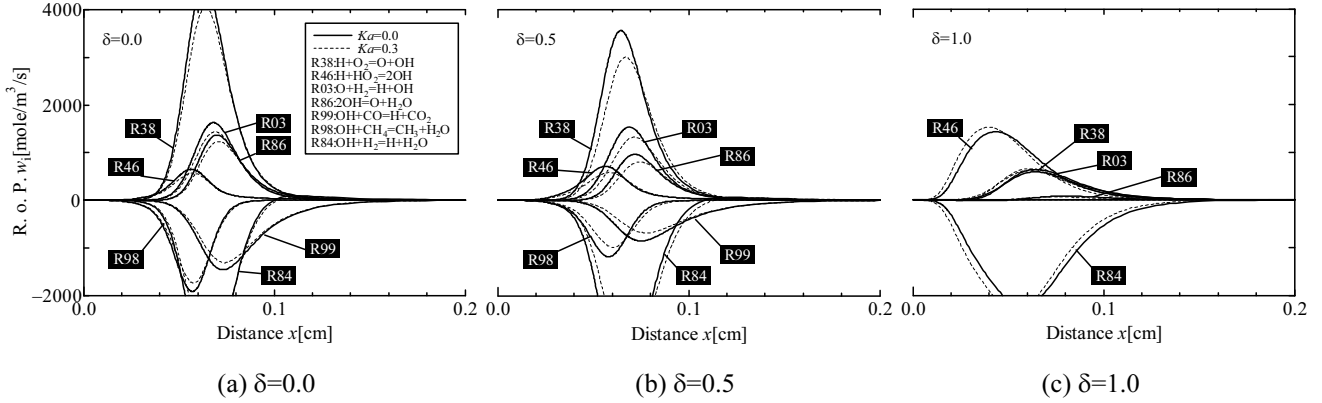
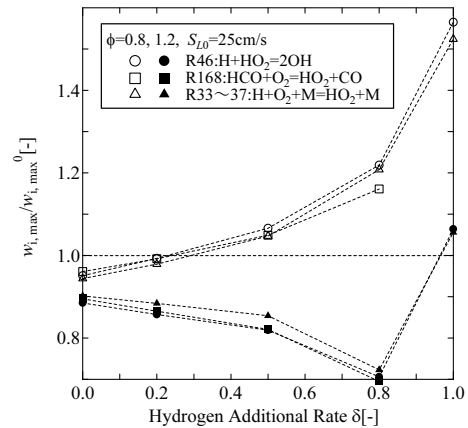
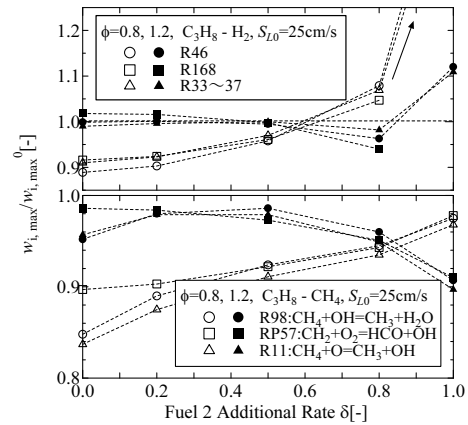


Fig. 5 Profiles of OH Production Rate

支配性の変化は見られず、メタンのOHによる消費反応R98 ($\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, RP120) およびRP57 ($\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{OH}$), R11 ($\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$, RP119) の影響が増加する傾向が見られた。

図6に、無次元伸張率 $Ka=0.3$ における、各素反応の反応速度最大値の伸張に対する変化率を示す。(a) はメタン・水素、(b) はプロパン・水素およびプロパン・メタン混合火炎に対する結果である。図から、メタン・水素混合過濃火炎においては、R168, R33~37いずれも δ の増大に伴い非活性化することがわかる。これは、不足成分である酸素が燃料成分の選択拡散により減少するためと考えられる。また、R168はR33~37に比べてより非活性化しており、その傾向は概ねR46の傾向と一致していることがわかる。一方、 $\delta=1$ に近い領域においては、不足な成分である酸素がR33~37のみで消費されるようになり、その変化率は大きく改善されている。以上の考察から、水素混合割合の増加に伴い、低温でも進行可能な反応群が支配的になっており、総括的な無次元活性化エネルギー β が低下しているものと推察される。図3中には Ma_i について、 β を δ の増大に伴って小さく変化させて計算した結果を示している。図から、 β の変化に伴い、 Ma_i は Ma と同様の傾向を示すことがわかる。したがって、マークシュタイン数 Ma の適切な評価には、従来重要視されてきた燃焼混合気におけるレイ数 Le に加え、反応機構に伴うゼルドヴィッチ数 β も考慮する必要があると考えられる。混合燃料予混合気におけるレイ数の評価手法も含めて、その整理は今後の検討課題である。

次に、プロパン・水素混合過濃火炎においては、 δ の小さな領域において、メタン・水素混合火炎と異なる傾向を示していた。 δ の増大に伴いR168は非活性化するものの、R33~37はやや活性化する。そのために、R46の変化率は概ね横ばいになるものと考えられる。これは、過濃側でのレイ数効果、およびR33~37の活性化エネルギーが相互に関連しているものと推察される。最後に、プロパン・メタン混合

(a) $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ (b) $\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ Fig. 6 Variation of $w_{i,\max}/w_{i,\max}^0$ with δ

火炎においては、R98, RP51, R11が δ の中～高領域でマークシュタイン数の定性的傾向と良く一致した傾向を示しており、概ねレイ数効果に支配されているものと推測される。ただし、 δ の小さな領域においては、R98およびR11とRP57が異なる傾向を示しており、これら二つの傾向が相互に加味された結果、マークシュタイン数はほぼ横ばいの傾向を示すものと推察される。

本研究において評価したマークシュタイン数の傾

向は、基本的には正の伸張成分に基づいたものであるが、本章冒頭で述べた乱流燃焼速度特性とほぼ定性的に一致する。したがって、上述した諸因子を考慮することにより、混合燃料を用いた場合の燃焼特性を概ね把握できると考えられる。しかしながら、過濃プロパン・水素混合燃料火炎においては、高乱れ領域、また水素混合割合の大きな領域において、本研究で求めたマークシュタイン数と乱流燃焼特性がやや異なった傾向を示す。このような条件においては、火炎に作用する伸張成分の差異、さらには非定常性等の因子が影響している可能性があり、今後検討を必要とする。

4. まとめ

以上、本研究では水素・炭化水素二成分混合燃料火炎に対して反応動力学計算を行い、その燃焼機構、また、火炎伸張が燃焼特性に及ぼす影響について検討を行った。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 炭化水素に対する水素混合割合の増加に伴い、火炎維持に対する低温領域反応群の寄与率が高まる。一方、炭化水素同士の混合時には、このような反応群の支配性に差異は見られない。
- (2) マークシュタイン数 Ma により乱れ場での燃焼特性が概ね説明できる。

- (3) マークシュタイン数の適切な評価・予測には、ルイス数に加え、接線方向流速成分に伴う拡散の特性時間およびゼルドヴィッチ数の差異を加味する必要がある。

謝辞

終わりに、本研究の一部は第15回地球環境財団研究助成により実施した。ここに記し、謝意を表す。

参考文献

- 1) KIDO, H. et al., JSME Int. J., Ser. B, 45(2):355-362, 2002.
- 2) 城戸他, 第42回燃焼シンポ:343-344, 2004.
- 3) KEE, R. J. et al., Reaction Design, Inc., San Diego, CA, 2003.
- 4) BOWMAN, C. T. et al., Gas Research Institute, 2000.
- 5) LAW, C. K. et al. <http://www.princeton.edu/~cklaw/>
- 6) KIDO, H. et al., Proc. of the 4th Int. Symp. COMODIA:249-254, 1998.
- 7) WILLIAMS, F. A., Combustion Theory, Benjamin/Cummings, 1985.
- 8) CLAVIN, P., Prog., Energy Combust. Sci., 11:1-59, 1985.
- 9) SUN, C. J. et al., Combust. Flame, 118:108-128, 1999.
- 10) POINSOT, T. et al., Theoretical and Numerical Combustion, Edwards, 2001.
- 11) BRADLEY, D., et. al, Combustion and Flame(122):195-209, 2000.