



Title	水素-空気予混合気の着火遅れに関する化学動力学的解析
Author(s)	宮本, 登; 小川, 英之; 土井, 健二
Citation	北海道大學工學部研究報告, 156, 21-27
Issue Date	1991-07-20
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/42289">http://hdl.handle.net/2115/42289</a>
Type	bulletin (article)
File Information	156_21-28.pdf



[Instructions for use](#)

## 水素-空気予混合気の着火遅れに関する化学動力学的解析

宮本 登 小川 英之 土井 健二\*

(平成3年3月30日受理)

### Calculations of Ignition Lags for Hydrogen-Air Mixtures by Chemical Kinetics

Noboru MIYAMOTO, Hideyuki OGAWA, and Kenji DOI

(Received March 30, 1991)

#### Abstract

Calculations of the oxidation process during ignition lags for hydrogen-air mixture combustion were carried out by chemical kinetics. The contribution of each elementary chemical reaction to the oxidation process was discussed to determine the dominant factors in autoignition. The calculated results of this simulation were compared with the experimental values obtained with shock tubes.

The results showed that the contribution of each elementary chemical reaction was realized and the oxidation process could be precisely and easily simulated with only six elementary chemical reactions. A dominant factor to estimate the autoignition was the OH radical concentration which abruptly increased at autoignition. The calculated results corresponded well with experimental values at higher initial gas temperature.

The flame temperature could also be calculated in this simulation. The equivalence ratio of 1.08 gave the highest flame temperature for hydrogen-air mixtures.

#### 1. ま え が き

近年、代替燃料の一つとして水素が注目されてきており、その利用に関する種々の研究がなされつつある。例えば、動力推進機関の燃料として、水素の自己着火特性についても解析が行われている。すなわち、Lasterらは、Freemanらが使用した連続流れ装置<sup>(1)</sup>を想定し、9種の化学種と17の反応式を使用して自己着火のシミュレーションを行っている<sup>(2)</sup>。また、衝撃波管を用いた水素の自己着火特性に関する実験では、着火遅れの実験式も提唱されており<sup>(3)(4)</sup>、水素を燃料とする火花点火機関における自己着火特性の解析や、衝撃波管を用いた高温酸化剤中への水素噴流の着火特性に関する研究も行われている<sup>(5)(6)</sup>。しかし、水素の素反応機構がある程度明らかになっているにもかかわらず、水素の自己着火に至るまでの過程を素反応動力学によって系統的に究明した研究は少ないようである。

本研究では、水素-空気予混合気の自己着火過程における素反応動力学モデルを用いて着火遅

機械工学科 熱機関学第二講座

\* 機械工学科 熱機関学第二講座 (現 三菱自動車工業㈱)

れについて検討し、着火に関する基準を確立するとともに着火遅れ過程での酸化反応進行に対する個々の素反応の寄与度あるいは重要性を明かにし、得られた計算結果を既知の実験値に対して比較することを試みた。その結果、水素の酸化反応に関する着火の基準を確立し、また、素反応式を6本にまで減少・特定しても着火の計算がある程度可能であること、初期当量比が1.08に燃焼温度が最高になることなどを明らかにすることができた。

## 2. 素反応動力学モデルによる着火遅れの計算

### 2.1 化学反応式と計算方法

水素-空気予混合気の反応系において、化学種の個数をNS、化学式の本数をNR、NS種の中のi番目の化学種をA<sub>i</sub>、NR本の化学式のi番目の式でA<sub>i</sub>に関する量論係数をν<sub>ij</sub>とする。表1に本研究で使用した化学反応式と反応速度定数の係数を示す。j番目の化学反応式は一般に次のように表示される。

$$\nu_{1j}A_1 + \nu_{2j}A_2 + \dots + \nu_{ij}A_i + \dots + \nu_{NSj}A_{NS} = 0 \quad (1)$$

ここで、ν<sub>ij</sub>はA<sub>i</sub>が反応物質であれば負、生成物質であれば正となる整数であり、A<sub>i</sub>が反応に関与していなければ0となる。

また、j番目の反応式の反応速度定数をk<sub>j</sub>、逆反応速度定数をk'<sub>j</sub>とおくと、A<sub>i</sub>の反応速度d[A<sub>i</sub>]/dtは次式で記述される。

$$\frac{d[A_i]}{dt} = \sum_j^{NR} \left[ \nu_{ij} \left( k_j \prod_{\bar{i}}^{NS} [A_{\bar{i}}]^{\nu_{\bar{i}j}} - k'_j \prod_{\bar{i}}^{NS} [A_{\bar{i}}]^{\nu_{\bar{i}j}} \right) \right] \quad (2)$$

ここで、 $\prod_{\bar{i}}$ は量論係数が負であるA<sub>i</sub>の濃度の積を、 $\prod_{\bar{i}}$ は量論係数が正であるA<sub>i</sub>の濃度の積をそれぞれ意味する。

本計算で用いた化学式は、表1に示す8本であり、化学種としては、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、OH、H、およびOの6種類である。

各化学種のモル濃度の推移は(2)式で求められるが、(2)式は時間に対する微分方程式の形で表されており、この解法には差分法の一種であるGear法を用いた<sup>(7)</sup>。また、断熱ガス温度は、個々の化学反応のエンタルピー変化から計算した。

### 2.2 着火時期の定義

表1 本計算で用いた化学式と反応速度定数の係数

		k <sub>j</sub> = FRC · T <sup>FRP</sup> · exp(-FRX/RT)			k' <sub>j</sub> = RRC · T <sup>RRP</sup> · exp(-RRX/RT)			
No.	Chemical Reactions	FRC	FRP	FRX	RRC	RRP	RRX	REF
1.	H + O <sub>2</sub> = O + OH	2.200D+14	0.0	7.028D+4	1.740D+13	0.0	2.834D+3	9
2.	H <sub>2</sub> + O = H + OH	1.800D+10	1.00	3.726D+4	8.300D+09	1.00	2.909D+4	9
3.	H <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + H	2.200D+13	0.0	2.156D+4	9.520D+13	0.0	8.498D+4	10
4.	H <sub>2</sub> O + O = OH + OH	6.800D+13	0.0	7.681D+4	6.300D+12	0.0	4.605D+3	9
5.	H <sub>2</sub> O = O + OH	7.420D+28	-3.00	5.132D+5	2.200D+22	-2.00	0.0	10
6.	H <sub>2</sub> = H + H	7.790D+23	-2.00	4.496D+5	1.000D+18	-1.00	0.0	11
7.	O + O = O <sub>2</sub>	4.700D+15	-0.28	0.0	5.100D+15	0.0	4.814D+5	9
8.	O + H = OH	1.000D+16	0.0	0.0	8.000D+16	-1.00	4.341D+5	9
				(J/mol)			(J/mol)	

図1は、水素-空気量論混合気（初期加熱温度 1500 k，大気圧）における着火前後の各化学種濃度，およびガス温度の時間推移を示す計算結果の一例である。図において，温度設定後 45  $\mu$ s 付近で水素および酸素の急激な減少と OH ラジカルの急激な増加，および温度の顕著な上昇が認められる。

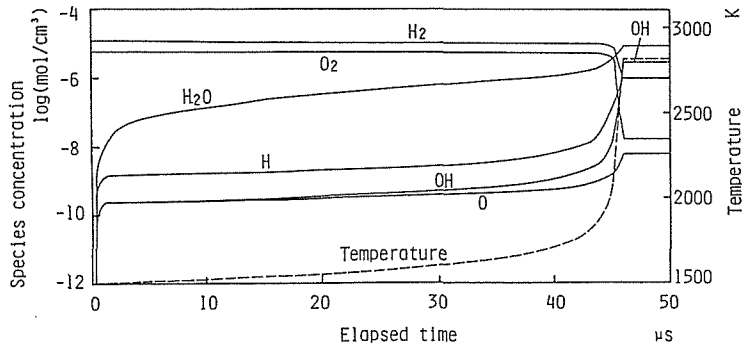


図1 着火前における各化学種濃度，および温度の推移  
( $T=1500\text{K}$ ,  $P=0.1\text{MPa}$ ,  $\phi=1.0$ , 使用素反応式 8 本)

衝撃波管の実験等で用いられている着火基準は，水素の爆発による発光を用いるもの<sup>(2)(5)</sup>，OH ラジカルによる放射，あるいは吸収反応の探知によるもの<sup>(9)</sup>，OH 濃度が  $10^{-6}\text{mol/l}$  ( $10^{-9}\text{mol/cm}^3$ ) に達した点とするもの<sup>(4)</sup>，OH 濃度が急増する時点とするもの<sup>(6)</sup> などがある。そこで本研究では，図1の各化学種濃度の変化も考慮にいれて，次のような着火遅れについて検討を行った。

基準① OH 濃度が  $10^{-8}/\text{cm}^3$  に達した点

基準② H 濃度の最大値

基準③ OH 濃度の傾きが最大となる点

検討に際しては，初期圧力 0.1 MPa，当量比 1.0，使用する素反応式数 8 本，および系の加熱温度を 1000~2200 k に変化させて行った。当初，基準①の濃度は， $10^{-9}\text{mol/cm}^3$  であったが，系の初期加熱温度が 1700 k を越えると計算開始直後から OH 濃度が  $10^{-9}\text{mol/cm}^3$  を越えることが明らかとなった。しかし，図1に見られるように着火付近の OH 濃度の時間変化が急激なため，着火基準濃度の  $10^{-9}\text{mol/cm}^3$  を前後に一桁変えても得られる着火遅れの値に大きな影響を与えないので，基準①の OH 濃度を  $10^{-8}\text{mol/cm}^3$  とすることとした。

図2に，基準①~③に基づいて得られた着火遅れ時間の相違を加熱温度 1000~2200 k の範囲で示す。その結果，温度が 1700 k までは，どの基準を用いてもそれによって得られる着火遅れにはほとんど差異が認められないが，1700 k を越えると徐々に差異が大きくなるのが分かる。これは，加熱する温度が高くなるほど着火遅れが短縮するため，基準となる化学種濃度の立ち上がりを明確に求めることが困難になるためである。また，基準①に関しては，2000 k あたりから急激に着火遅れが短くなり始めている。これは，2000 k 付近から高温になると反応途中において OH の緩やかな上昇で濃度が  $10^{-8}\text{mol/cm}^3$  を越えてしまうためである。

上述の点を考慮し，反応過程全体で大きな役割を果たすと思われる OH ラジカルの挙動に着目し，着火基準として基準③の OH 濃度の傾きが最大となる点とし，今後，基準③に基づいて着火遅れ時間を求めた。

### 2.3 化学反応式の吟味

表1に示した8本の化学反応式の中から、着火遅れの計算値に対する影響が少ない反応式を順次削除して行くことを試みた。この場合の計算条件は、初期加熱温度1500 K、圧力0.1 MPa、および当量比1.0である。削除の方法としては、8本の素反応式のうち1本ずつ式を除いて計算を行い、8ヶの着火遅れを求め、それらを8本の素反応式を使用して行った計算結果と比較することにより、各化学種濃度の挙動に対して影響が少ないと思われる式から順番に削除を進めた。その結果、着火遅れ計算に対する個々の反応式の寄与度を明らかにすることができたが、反応式の数と着火遅れ時間との関係を図3に示す。なお、計算に使用した反応式の数と組合せは表2に示す通りである。図3において、反応式の数も8本から6本に減少させても着火遅れの値は、ほとんど影響を受けていないのに対し、6本未満では、着火遅れが急激に減少することが明らかである。

図4は、反応式の数パラメータとして、水素の酸化開始後における温度、OH、H<sub>2</sub>O、およびH<sub>2</sub>濃度の時間推移例を示したものである。すなわち、反応式の数も8本と6本とでは温度およびOHラジカル濃度等の時間推移がほとんど同一であるのに対し、5本あるいは4本に減少すると、着火遅れ期間におけるOH濃度および温度の上昇が著

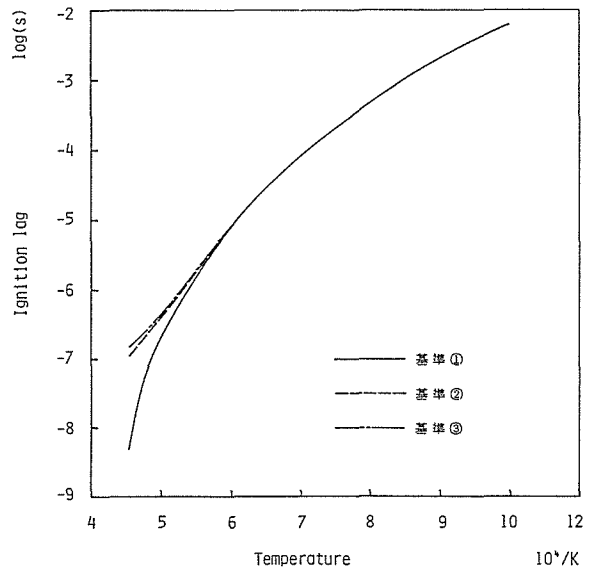


図2 各種着火基準による着火遅れの差異 (P=0.1MPa, φ=1.0)

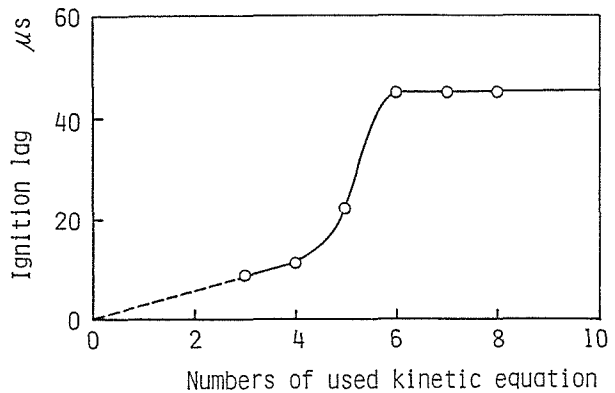


図3 素反応式の採用数による着火遅れの差異 (T=1500 K, P=0.1 MPa, φ=1.0)

表2 素反応式の選定と組合せ

No.	Chemical reactions	Numbers of kinetic equations involved					
		8	7	6	5	4	3
1	H+O <sub>2</sub> =O+OH	○	○	○	○	○	○
2	H <sub>2</sub> +O=H+OH	○	○	○	○	○	○
3	H <sub>2</sub> +OH=H <sub>2</sub> O+H	○	○	○	○	○	○
4	H <sub>2</sub> O+O=OH+OH	○	○				
5	H <sub>2</sub> O=H+OH	○	○	○			
6	H <sub>2</sub> =H+H	○	○	○	○	○	
7	O+O=O <sub>2</sub>	○					
8	O+H=OH	○	○	○	○		

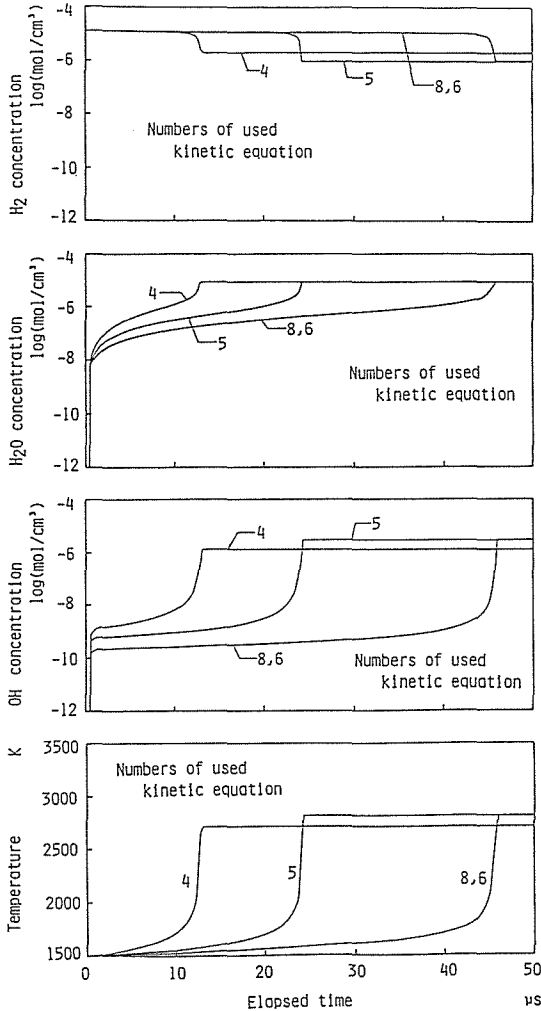


図4 素反応式の採用数による各化学種濃度、および温度推移への影響 (T=1500K, P=0.1MPa, φ=1.0)

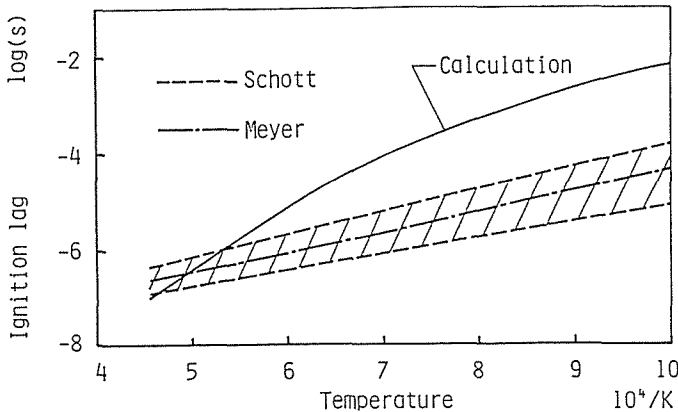


図6 本研究による着火遅れと実験値との比較 (P=0.1MPa, φ=1.0)

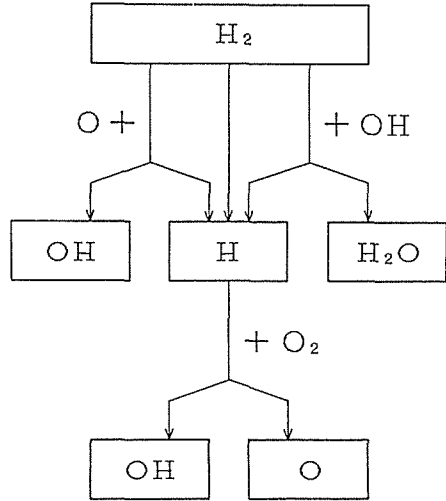


図5 水素酸化における主要な反応過程

しく速くなることから着火遅れの減少が容易に理解できる。このことは、除いた式が酸化反応を抑制しているためである。

最終的には、素反応式を3本にまで減らすことが可能ではあるが、各化学種の挙動を考慮すると4本までの削除が限界だと考えられる。その4本の化学式を用いて各化学種の流れを表した結果を図5に示す。図において、水素の酸化反応にはOH, H, およびOのラジカルが反応に重要な役割を果たしていることがわかる。

### 2.4 衝撃波管による実験値との比較

図6は、初期圧力0.1 MPa, 当量比1.0, および加熱温度を変化させたときの衝撃波管によって測定された着火遅れと本計算値とを比較したものである。本計算値は、測定値に比べて若干大きな値を示してはいるものの、初期加熱温度が高くなるにしたがって両者は一致の傾向を示

す。しかし、加熱温度が低い場合に一致しないのは、本計算では温度が低いとラジカル濃度が低く、活発に作用しないためと思われる。

ここで、図7に初期圧力0.1 MPa, 当量比1.0, および加熱温度1000, 1500, 2000 Kと変化させたときの各化学種濃度, および温度の時間推移を示す。この図より、初期加熱温度が高くなるほど着火前反応過程でのOH, H, およびOの濃度は高くなり、それともなって着火遅れ時間も短縮しているのが明らかである。

## 2.5 燃焼温度に関する解析

図1においても見られたように系内のガス温度は、着火直前で急激に上昇し着火後一定値となっている。ここでは、燃焼ガスの最高温度つまり燃焼温度について解析を試みた。図8に初期加熱温度1500 K, および圧力0.1 MPaのもとで当量比を変化させたときの燃焼温度の違いを示す。なお、図に示してある断熱火炎温度は水素と空気が熱解離なしに完全に水になると考えた場合の断熱火炎温度である。この図より、本計算で求めた燃焼温度よりも断熱火炎温度の方が高くなっているが、これは本計算では反応途中の中間生成物を考え、化学種の熱解離を考慮しているためである。また、本計算結果では、当量比が1を越えた当りで最高温度となっているのが認められる。そこで、当量比の1付近を詳しく計算したものを図9に示す。図より当量比が1.08のと

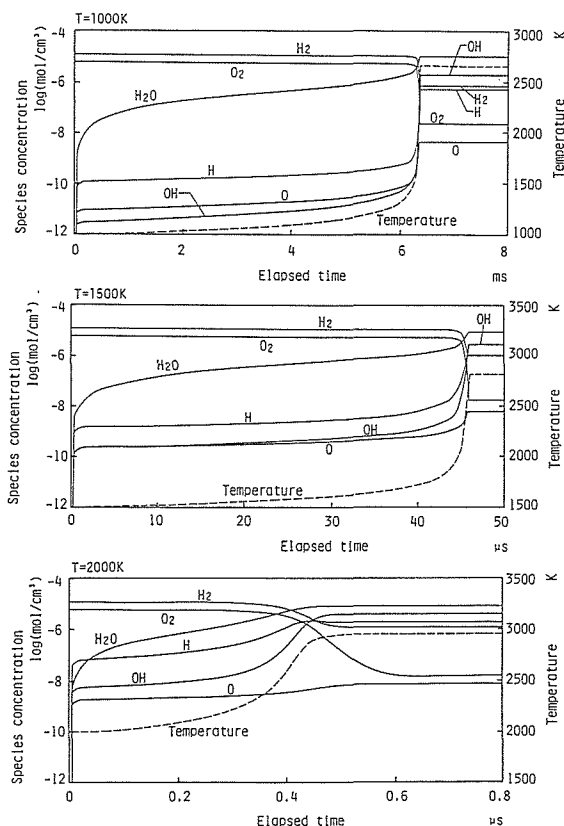


図7 初期温度を変えた際の各化学種濃度, および温度の推移  
( $P=0.1\text{MPa}$ ,  $\phi=1.0$ )

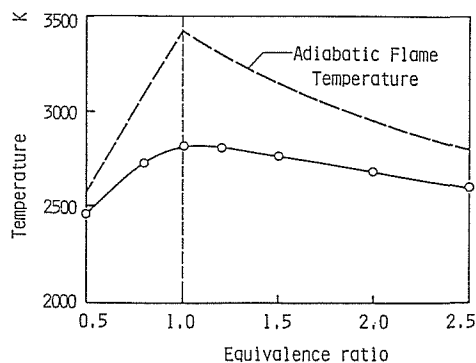


図8 断熱火炎温度と本計算値との比較  
( $T=1500\text{K}$ ,  $P=0.1\text{MPa}$ )

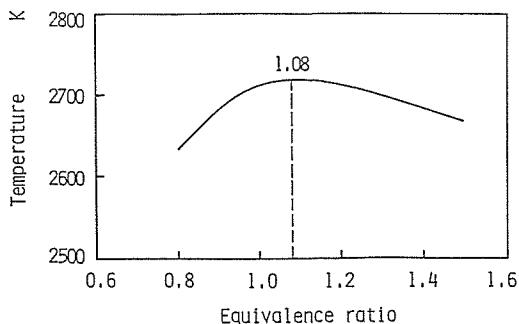


図9 当量比と燃焼温度の差異  
( $T=1500\text{K}$ ,  $P=0.1\text{MPa}$ )

きに燃焼温度がピークとなっていることが明らかとなった。

### 3. ま と め

本研究において得られた結果を要約すると、およそ以下の通りである。

- (1) 水素-空気予混合気の自己着火に対する評価基準としては、OH ラジカル濃度が急増する点  
が妥当である。
- (2) 水素-空気予混合気の着火あるいは酸化反応に対する素反応個々の寄与度を特定し得た。
- (3) 本モデルによって計算した水素-空気予混合気の着火遅れと衝撃波管による実験値とは初期  
加熱温度が高いほど良好な一致を示す。
- (4) 水素-空気予混合気においては、初期当量比が 1.08 で燃焼温度は最高値を示す。

### 参 考 文 献

- 1) W. G. Freeman and A. H. Lefebvre; Spontaneous Ignition Characteristics of Gaseous Hydrocarbon Air Mixtures, Combustion and Flame, Vol. 58, 153(1984)
- 2) W. R. Laster and P. E. Sojka; Autoignition of  $H_2 + Air$ : A Theoretical Investigation, SAE Paper, 852082(1985)
- 3) J. W. Meyer and A. K. Oppenheim; On the Shock-Induced Ignition of Explosive Gases, 13th International Symposium of Combustion 1153(1971)
- 4) G. L. Schott and J. L. Kinsey; Kinetic Studies of Hydroxyl Radicals in Shock Waves. II. Induction Times in the Hydrogen-Oxygen Reaction, Journal of Chemical Physics, Vol. 29, 1177(1958)
- 5) 鈴木立之, 足立 孝; 小孔より漏れ始めたガスの初期現象 第2報 噴出した燃料ガスの着火, セコム化学技術振興財団研究成果報告書 62-66 (1984)
- 6) S. Takahashi; An Experiment on the Ignition of Hydrogen Injected into a High Temperature Oxidizer, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 7, No. 7, 589-596(1982)
- 7) C. W. Gear; Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations, Englewood Cliffs, N. J., Prentice-Hall, C(1971)
- 8) 太田安彦 他; 圧縮自着火反応シミュレーション, 第6回内燃機関合同シンポジウム講演論文集, 65 (1987)
- 9) C. K. Westbrook and L. L. Chase; Chemical Kinetics and Thermochemical Data for Combustion Applications, UCID-17833, Lawrence Livermore Laboratory(1978)
- 10) D. L. Banlch, et al.; Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions, Butterwarths, vol. 1-3, (1972-1976)
- 11) G. D. Lewis, et al.; Gas Phase Combustion, 1-248(1977)