

水素の爆発限界と第3体効果

南雲 義郎*, Catherina Dewi Wijaya*, 伏見 千尋*, 越 光男*

Ar, N₂, O₂, CO₂ および H₂O などに希釈した酸素/水素混合気体を反射衝撃波により加熱して、水素の第二爆発限界付近における着火誘導時間を測定した。実験値と、詳細素反応機構を用いた反応シミュレーションとを比較した。感度解析の結果から、第二限界付近で着火誘導時間に対してもっとも感度の高い反応は連鎖停止反応 $H + O_2 + M$ (Mは第三体を表す) であることが確かめられた。この反応の速度定数を $M = \text{Ar, N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2$ および H_2O の場合について推定した。M=CO₂ および H₂O についての速度定数は他の第三体についての速度定数より大幅に大きいことが見出された。これらの結果を用いて、水素の爆発第二限界に対する第三体の添加効果を明らかにした。

1. はじめに

水素は次世代のエネルギーとして近年特に注目を集めており、水素スチームタービンや水素エンジンに関して精力的に研究が進められている。たとえば、次世代の燃焼技術として、エネルギー・環境問題を解決するための高効率・クリーン燃焼制御技術が求められている。超希薄燃焼を実現することにより、エネルギー効率がよく、しかもCO₂排出量の少ない内燃機関を実現することができる。このような極限的な燃焼技術の開発に対しては、従来の燃焼反応を単に熱源と見る取り扱いとはほとんど無力であって、反応速度論に基づくより高度な反応制御法が必要とされている。反応動学的燃焼制御法を実現する方法のひとつとして、連鎖反応系の停止反応速度を添加物により制御する方法が考えられる。水素を含むほとんどの炭化水素燃料の燃焼系において、連鎖停止反応として最も重要な素反応は



であるが、この反応は3分子反応であり、その速度定数は第3体Mの種類と濃度に依存する。従って効率のよい第三体の添加により連鎖停止反応を加速することができれば、これにより燃焼限界、着火遅れ時間などが制御できる。この例でも示されるように、化学反応

論に基づく燃焼制御法を開発することにより、従来実現できなかった簡便かつ高効率・クリーンな超希薄燃焼が実現される可能性がある。

本研究では、酸素/水素混合気体を反射衝撃波により加熱して、水素の第二爆発限界付近における着火誘導時間を測定し、反応(17)の第三体効果を $M = \text{Ar, N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2$ および H_2O の場合について測定した。これらの結果を用いて、水素の爆発第二限界に対するこれらの第三体の添加効果を明らかにした。

2. 水素の燃焼反応機構

水素の燃焼の化学反応機構は次のように考えられている。

まず、「開始反応」によりH₂O₂などのラジカルが生成する。気相の開始反応としては



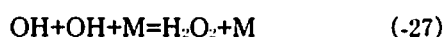
が考えられる。開始反応の詳細については不明な点が多く、その素反応速度定数も確立していないが、燃焼速度などの燃焼特性値に対する開始反応の感度は低く、正確な値を必要としない場合が多い。ただし着火特性を予測する上では重要である。開始反応によって生成したラジカルはH₂O₂と次のように反応する。



反応(3)および(4)は一つのラジカルから二つのラジカルが生成する連鎖分岐反応であり、これによるラジ

2002年3月7日受付
2002年3月12日受理
*東京大学工学系研究科化学システム工学専攻
〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1
TEL 03-5841-7295
FAX 03-5841-7488
E-mail koshi@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

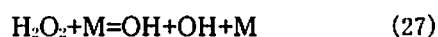
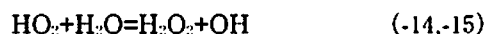
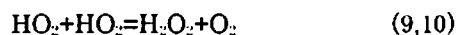
カル濃度の指数関数的増加により爆発がおこる。反応が開始してから、ラジカルが指数関数的に増加して、例えばOH濃度がある値になるまでの時間が着火誘導時間である。この着火誘導時間内での主要な反応は反応(2)-(4)であるが、これらの反応は熱的にほぼ中性で誘導期間内では系の温度上昇はわずかである。爆発により系の温度が上昇するのは、ラジカル濃度が充分に高くなって次のようなラジカル再結合反応が起こるからである。



これらの反応は三分子反応であり、その速度定数は「第三体」Mの濃度(すなわち系の圧力)に比例する。第三体とは反応に直接には関与しない、反応物以外のすべての化学種を指す。

再結合三分子反応のうち、特に反応(17)は重要である。この反応の反応物は連鎖分岐反応(3)と全く同じであるが、反応(3)ではラジカルが2個出来るのに対し、反応(17)ではO,OHに比して反応性の低いHO₂ラジカルが一個生成される。従って反応(17)の速度が反応(3)の速度より速くなれば連鎖分岐反応が抑制されて爆発が起こらなくなる。反応(17)の速度は圧力に比例するから、高圧で爆発が起こらなくなる(着火しなくなる)領域が存在する。これが爆発第2限界である。

第2限界以上の圧力領域では、反応(17)及び(27)等によって、HO₂及びH₂O₂の濃度が高くなる。その結果、HO₂、H₂O₂の関与する以下のような反応が重要になる。



HO₂からH₂O₂が生成され、H₂O₂濃度が充分高くなると反応(27)によってOHラジカルが2個生成され、連鎖反応が開始されて着火に至る。ただし第2限界以上の圧力領域の着火は連鎖分岐反応(3)より反応(17)のほうが速いため比較的穏やかな燃焼で、「緩慢反応領域」と呼ばれる。

水素燃焼の着火制御をおこなうためには、この第2限界—第3限界での反応機構、及びそれに含まれる反

応素過程に関する詳細な知識が必要である。

このような反応機構によって高温での(1150K以上)水素の燃焼・爆発挙動は比較的精度よく予測することが可能である。しかしながら高圧条件下での水素の燃焼反応素過程、特に爆発第二限界の外側の領域や第三限界近傍の領域での反応素過程には未だ不明な点が多い¹⁾。特に近年、HO₂の関与する反応の反応速度定数が広範な温度領域で精度よく測定できるようになってきたが、その結果、従来反応シミュレーションで用いられていた速度定数の温度依存が適切でない場合もあることが指摘されている。例えば反応(9)は従来活性化エネルギーを持たない反応であると考えられていたが、近年の結果では700K付近に極小値を持つ非常に特異な温度依存をもつ反応であることが指摘されている²⁾。同様な特異な反応速度定数はH₂O₂+OHの反応においても指摘されている³⁾。

本研究において高圧領域にも適用できる化学反応機構を構築し、比較的低温で高圧の燃焼として多量の水を含む系での高圧燃焼速度の計算を行い実験値と比較した。用いた反応機構と速度定数を表1に示す。

3. 実験

実験に用いた衝撃波管は内径5cm、低圧部全長4mのステンレス製で、無隔膜型である。管端から3cmに設置した観測部に反射衝撃波圧力測定用のピエゾ圧力素子および分光測定用の窓が取り付けられている。反射衝撃波により試料気体を加熱して自己着火させた。反射衝撃波背後の温度、圧力は、測定された入射衝撃波速度から流体保存則に基づいて算出した。必要な試料気体のエンタルピー、比熱などの熱力学データは、NASAのデータベースの値を用いた⁴⁾。入射衝撃波速度は4箇所にとりつけられたピエゾ圧力センサーからの圧力パルス信号をタイムインターバルカウンターに入力して測定した。3箇所測定される衝撃波速度はほぼ一致した。測定した衝撃波速度を用いて理想衝撃波を仮定し衝撃波パラメータを算出した。

Ar中に希釈したH₂/O₂/M混合気体を反射衝撃波によりT=900-1600K、P=2-4atmに過熱し、反射衝撃波背後の圧力および自発光強度の時間変化を測定した。衝撃波前方の圧力(P1)は90-150Torrであり、入射衝撃波速度は700-1000m/sec程度である。光電子増倍管(Hamamatsu R106)の出力をデジタルオシロスコープを介してマイクロコンピュータにとりこみ測定した。OHの308nm近傍の発光(A-X遷移)を、干渉フィルターにより測定した。圧力と紫外発光強度の測定結果の一例を図1に示す。ピエゾ圧力計の出力により反射衝撃波到達時間が決められる。反射衝撃波到達

Table1 Reaction mechanism and rate constants

REACTIONS CONSIDERED	(k=AT ^a bexp(-E/RT))			Ref.
	A	b	E	
1.H ₂ +O ₂ =H+HO ₂	7.40E+05	2.4	53502.0	e
2.OH+H ₂ =H ₂ O+H	2.14E+08	1.5	3449.0	a
3.H+O ₂ =OH+O	1.00E+14	0.0	14850.0	a
4.O+H ₂ =OH+H	5.00E+04	2.7	6290.0	a
5.OH+HO ₂ =H ₂ O+O ₂	2.89E+13	0.0	-497.0	b
6.H+HO ₂ =OH+OH	1.69E+14	0.0	874.0	b
7.H+HO ₂ =H ₂ O+O	3.01E+13	0.0	1721.0	b
8.O+HO ₂ =O ₂ +OH	3.25E+13	0.0	0.0	b
9.HO ₂ +HO ₂ =H ₂ O ₂ +O ₂	4.20E+14	0.0	12000.0	c
10.HO ₂ +HO ₂ =H ₂ O ₂ +O ₂	1.30E+11	0.0	-1630.0	c
11.OH+OH=O+H ₂ O	4.33E+03	2.7	-2485.0	a
12.H ₂ O ₂ +H=HO ₂ +H ₂	1.69E+12	0.0	3756.0	b
13.H ₂ O ₂ +H=H ₂ O+OH	1.02E+13	0.0	3577.0	b
14.H ₂ O ₂ +OH=H ₂ O+HO ₂	1.70E+18	0.0	29407.0	b
15.H ₂ O ₂ +OH=H ₂ O+HO ₂	2.00E+12	0.0	427.0	b
16.H ₂ O ₂ +O=HO ₂ +OH	6.62E+11	0.0	3974.0	b
17.H+O ₂ +M=HO ₂ +M (M=N ₂)	3.90E+20	-1.7	0.0	This work
18.H+O ₂ +O ₂ =HO ₂ +O ₂	3.30E+15	0.0	0.0	This work
19.H+O ₂ +AR=HO ₂ +AR	5.00E+16	-0.4	0.0	This work
20.H+O ₂ +H ₂ O=HO ₂ +H ₂ O	2.50E+17	-0.4	0.0	This work
21.H+O ₂ +CO ₂ =HO ₂ +CO ₂	1.50E+16	0.0	0.0	This work
22.H+H+M=H ₂ +M	1.00E+18	-1.0	0.0	d
23.H+H+H ₂ =H ₂ +H ₂	9.20E+16	-0.6	0.0	d
24.H+H+H ₂ O=H ₂ +H ₂ O	6.00E+19	-1.3	0.0	d
25.H+OH+M=H ₂ O+M	1.60E+22	-2.0	0.0	d
H ₂ O Enhanced by	5.000E+00			
26.H+O+M=OH+M	6.20E+16	-0.6	0.0	d
H ₂ O Enhanced by	5.000E+00			
27.O+O+M=O ₂ +M	1.89E+13	0.0	-1788.0	d
28.H ₂ O ₂ (+M)=OH+OH(+M)	3.00E+14	0.0	45500.0	b
Low pressure limit:	0.18E+17	0.0	42924.0	b

References

- a: J.V.Mihcael, Prog.Energy Combust.Sci., 18 327 (1992)
b: D.L.Baulch et al. J.Phys.Chem. Ref. data 21, 411 (1992)
c: T.J.Wallington et al., Chem. Rev., 92, 667 (1992)
d: J.A.Miller, C.T.Bowman, Prog. Energy Combust. Sci., 15, 287 (1989)
e: J.V.Micheal 28th Comb. Symp. (2000) pp.1471-1478

からしばらくの遅れ時間後に圧力変動がこの条件ではみられるが、この圧力変動に対応して紫外発光も急激に増大する。紫外発光強度はピークに到達した後、急速に減衰し、ゼロレベルまで下がっているのが注目される。本研究では反射衝撃波到達から発光強度がピー

クになるまでの時間を着火誘導時間と定義する。

本実験で観測している308nm付近の発光はOHの第一電子励起状態(Λ状態)からの発光であると考えられるが、電子励起状態のOH(OH*で表す)の生成機構として次の二通りの場合が考えられる。

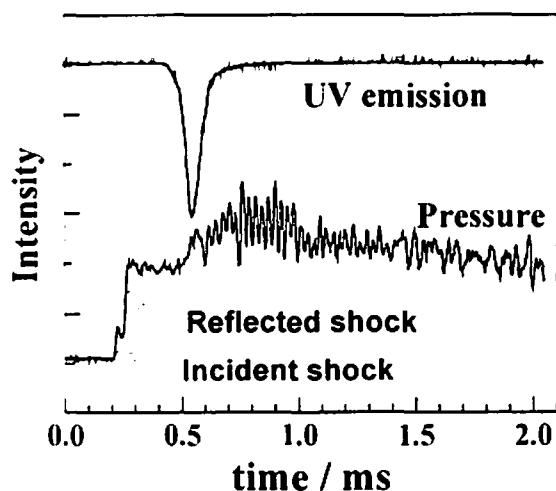
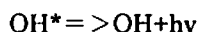
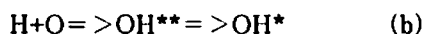
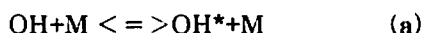


Fig. 1 Time profiles of pressure and UV emission at 308 nm behind reflected shock. $T_5=1072$ K, $P_5=1.03$ atm. $H_2/O_2/Ar=6/3/91$.



ここで(a)は熱的な励起プロセスで、(b)は化学活性化による化学発光過程である。OH**は中間状態であり、4S状態であると考えられる⁹⁾。電子励起状態が熱励起によって生成し、衝撃波背後で熱平衡が成り立っているとすればその発光強度は基底状態のOH濃度に比例する。一方で化学発光(b)が主要なメカニズムであるとすれば、発光強度はH濃度とO濃度の積[H][O]に比例する事になる。どちらのメカニズムが主要であるかを検討するために数値計算をおこない、OH濃度及び[H][O]の時間変化と発光強度の時間変化を比較した。基底状態OHの濃度は反応帯後方においてもゼロではなく、実測されるプロファイルとは一致しない。一方、水素原子と酸素原子の濃度の積は反応帯後方ではほぼゼロとなり、観測される発光強度の時間変化をほぼ再現している。これらより、観測しているOH発光は化学発光であり、その強度は[H][O]に比例すると結論される。従って計算値と実験値を比較する際には[H][O]の積を発光強度と比較し、着火誘導時間の計算値は[H][O]のピークに至るまでの時間、実験値は発光強度がピークに至るまでの時間とした。反応計算はCHEMKIN/SENKINプログラムパッケージ¹⁰⁾を用い、断熱定容条件を仮定しておこなった。この仮定の妥当性を検討するために、衝撃波関係式(流体保存則)を化学反応式と連立させて数値解を求めるプログラムSHOCKコード¹¹⁾による計算をおこない、結果を比較した。断熱・定容計算では反応帯後方の温

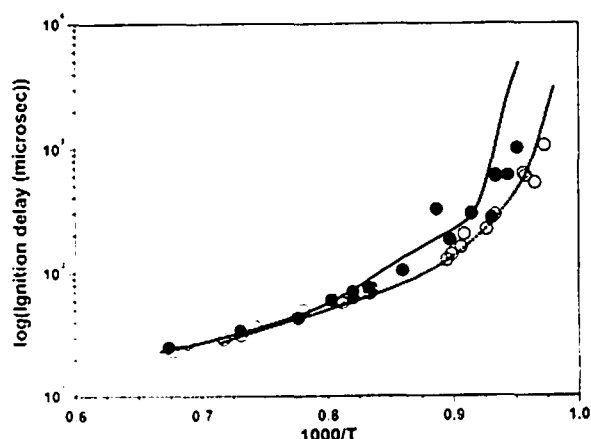


Fig. 2 Temperature dependence of ignition delay times at $P_5=5$ atm. Open circles and broken curve: $H_2/O_2/Ar=6/3/91$. Closed circles and solid curve: $H_2/O_2/H_2O/Ar=6/3/5/86$. Curves are the results of kinetic simulation with the reaction mechanism of Table 1.

度が衝撃波コードによる計算値より高くなるが、着火誘導時間についてはその違いは無視できる事が確認された。従って以降の計算ではすべて定容・断熱計算の結果を用いる。

4. 結果および考察

4.1 $H+O_2+M$ における第三体効果

着火誘導時間を温度の逆数に対してプロットした結果の一例を図2に示す。この図では $H_2/O_2/Ar=6/3/91$ の混合気体の着火誘導時間とこれに5%の H_2O を添加した場合の着火誘導時間を比較している。 H_2O を添加しない場合、着火誘導時間は1100K付近で急激に増大している。この着火誘導時間が急速に増大する温度領域が着火第2限界に相当する。 H_2O 添加の影響はこの着火第2限界近傍で明確に現れ、着火誘導時間が長くなっている。一方、第2限界より高温側では H_2O 添加の影響は小さい。 H_2O 添加により第2限界付近で着火誘導時間がより長くなるのは、 H_2O 添加によって $H+O_2+M$ の反応速度が増加したことによるものと考えられる。これを確かめるために25の素反応を考慮した反応方程式の数値解を求め、実験値と比較した。

CHEMKIN/SENKINプログラムパッケージを用い、断熱定容条件を仮定して反応計算をおこない、反応(17)の速度定数のみをフィッティングパラメータとして計算値と実験値とを合わせた。この方法が有効なのは、着火誘導期に対して反応(17)のみが高い感度を有する場合である。これを検討するために、感度解析をおこない着火誘導時間に対する感度係数を求めた。感度係数は次式で定義される。

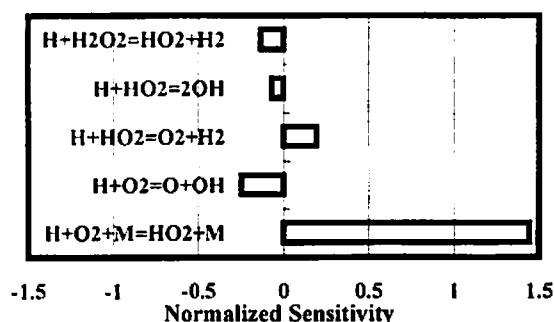


Fig. 3 Normalized sensitivity coefficients for the ignition delay. $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{Ar} = 2/1/5/92$, $T_3 = 1050\text{K}$, $P_3 = 4\text{atm}$

$$S_i = \frac{k_i}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial k_i} = \frac{T}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial T} \frac{k_i}{T} \frac{\partial T}{\partial k_i} = \tau_i S_{\tau}, \quad S_{\tau} = \frac{k_i}{T} \frac{\partial T}{\partial k_i}, \quad \tau_i = \frac{T}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial T}$$

ここで S_i は i 番目の素反応の、着火誘導時間(に対する規格化された感度係数、 k_i は i 番目の反応の速度定数である。感度解析結果の一例を図3に示す。図の例は爆発限界近傍($T=1050\text{K}$, $P=4\text{atm}$)における結果であるがこの領域では反応(17)のみが他の反応に比して高い感度を有している。このような条件では実験値と計算値のフィッティングによって反応(17)の速度定数を比較的高い精度で決定することが出来る。一方、爆発第2限界より高温側では、反応(17)の感度は低くなり、これと競合する連鎖分岐反応(3)の感度が高くなる。またより低温側では、 HO_2 の反応の感度が高くなる。

$\text{M}=\text{Ar}$	$A=(5.5\pm0.5)\times10^{16}\text{ cm}^6\text{ mol}^{-2}\text{ s}^{-1}, n=-0.41\pm0.03$	$T=930\text{--}1100\text{ K}$
$\text{M}=\text{H}_2\text{O}$	$A=(3.0\pm0.6)\times10^{17}\text{ cm}^6\text{ mol}^{-2}\text{ s}^{-1}, n=-0.47\pm0.01$	$T=1050\text{--}1150\text{ K}$
$\text{M}=\text{N}_2$	$A=(3.0\pm0.5)\times10^{20}\text{ cm}^6\text{ mol}^{-2}\text{ s}^{-1}, n=-1.72\pm0.02$	$T=1050\text{--}1150\text{ K}$
$\text{M}=\text{O}_2$	$A=(3.3\pm0.5)\times10^{15}\text{ cm}^6\text{ mol}^{-2}\text{ s}^{-1}, n=0.0$	$T=1040\text{--}1100\text{ K}$
$\text{M}=\text{CO}_2$	$A=(1.0\pm0.5)\times10^{16}\text{ cm}^6\text{ mol}^{-2}\text{ s}^{-1}, n=0.0$	$T=1050\text{--}1100\text{ K}$

着火誘導期は系に含まれる極微量の不純物に対して極めて敏感である場合があることが指摘されている。Davidson⁸⁾は、特に「緩慢反応領域」において着火誘導期に対する不純物の影響が大きいことをシミュレーションによって指摘している。このことを確かめるために、不純物としての水素原子が1ppm程度混入している場合、着火誘導期及び着火限界がどのように影響されるかをシミュレートした。不純物水素原子が入っている場合、第二限界より高温側では最大30%程度誘導時間が長くなることが観測されたが(この領域では最も感度が高い反応は $\text{H}+\text{O}_2=\text{OH}+\text{O}$ である)、速度定数を決定した温度範囲では着火誘導時間はほとんど影響されないことが確かめられた。

反応(17)の $\text{M}=\text{Ar}$ と N_2 に対する速度定数は多くの研究者によって測定されている。我々の $\text{M}=\text{Ar}$ に対する

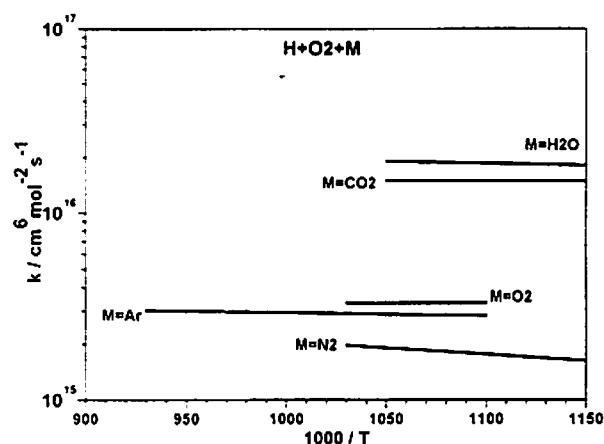


Fig. 4 Rate constants of the reaction of $\text{H}+\text{O}_2+\text{M}=\text{HO}_2+\text{M}$.

このために着火誘導期との比較から反応(17)の速度定数を精度よく決められるのは第二限界近傍の比較的狭い温度領域に限られる。爆発第2限界近傍の着火誘導時間から反応(17)の速度定数を求めた。各データ点で着火誘導時間が一致するように k_{17} の値を定める。得られた k_{17} についてのデータセットを非線形最小自乗法により $k = A T^n$ にフィッティングしてパラメータ A 及び n を求めた。得られた結果を図4に示す。図から分かるように $\text{M}=\text{H}_2\text{O}$, CO_2 に対して反応(17)の速度定数が特に大きくなっている。これらの値は次のようにまとめられる。

測定結果は、最も最近報告されたAshman⁹⁾の値とよく一致している。またこの値はBaulchらの推奨値とも一致しているが、GRI-Mech Ver.2.11で採用されている値に比してより小さな値となっている。 $\text{M}=\text{N}_2$ に対する値はDavison⁹⁾の値より50%、また最も最近の値¹⁰⁾より25%低い。

$\text{M}=\text{H}_2\text{O}$ の場合、反応(17)の速度定数が大幅に大きくなることは広く認識されているが、その測定値は大きくばらついている。我々の値はBaulchの推奨値(JPCRef.Data)とAshmanらの値の中間であり、Calentonらの値¹¹⁾とよく一致している。これらの文献値と本実験の結果の比較を図5に示す。一方、 $\text{M}=\text{CO}_2$ 及び O_2 に関しては文献値が少ない。 $\text{M}=\text{CO}_2$ の測定値としてはAshmanの値があるが、我々の値は5倍程度彼らの値より小さい。この不一致の原因は明らかでは

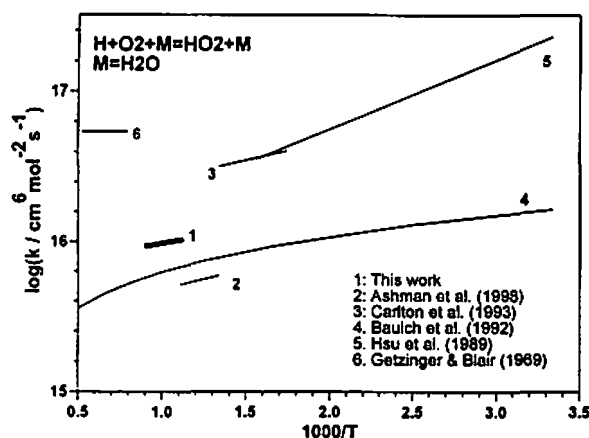


Fig. 5 Comparison of the rate constants for the reaction of $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

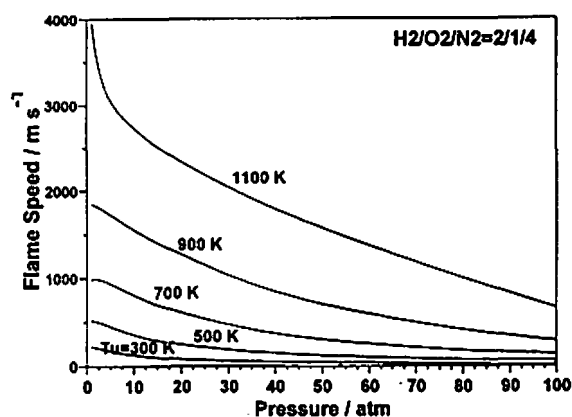


Fig. 6 Temperature and pressure dependence of calculated flame speeds of stoichiometric H_2/air mixture.

なく、今後さらに検討が必要である。

我々の値では、 $\text{M} = \text{CO}_2$ の第三体効率 γ は H_2O の効率とほぼ等しい結果になっている。 H_2O および CO_2 がなぜこのような高い第三体効率を示すのかは化学反応論的に興味深い課題である。近年の量子化学計算の結果によれば、 HO_2 は H_2O と安定な付加化合物を生成する¹²⁾。このような中間体の生成により、 HO_2 と H_2O の間のエネルギー移動速度が加速され、これにより HO_2 の安定化が促進される可能性がある。

4. 2 層流燃焼速度

層流燃焼速度は乱流燃焼速度を予測する際にも重要なパラメータであり、また複雑なエンジン燃焼をシミュレートする場合の基礎として重要である。一般に層流燃焼速度は組成、未燃ガスの温度、圧力により大きく影響されるが、その依存性はこれまでに構築してきた反応機構と実測した速度定数を用いてシミュレーションを行なうことにより予測可能である。

自由伝播する予混合火炎の燃焼速度をCHEMKINのPREMIXコードを用いて様々な温度・圧力のもとで計算した。結果の一例を図6に示す。また等量比1.0

の水素/空気混合気についての計算結果を表2に、等量比0.6の計算結果を表3に示す。

図6より明らかなように、圧力の増加と共に燃焼速度はほぼ指数関数的に減少する。このような圧力の上昇に伴う水素燃焼速度の減少はすでにWestbrookらによって指摘されている¹³⁾。また圧力の上昇と共に火炎帯の厚さは急激に減少する。火炎伝播に対する古典的な理論では、一般に燃焼速度が大きいほど火炎帯厚さは小さくなる。また総括反応速度式として一次反応を仮定する火炎伝播理論では、燃焼速度は圧力に依存せず、2次反応の場合には圧力指数が1になることは良く知られているが、表及び図に示される計算結果はこれらの圧力依存性が水素燃焼の場合には当てはまらないことを示している。

層流燃焼速度は温度にも敏感で、同一圧力で比較した場合、温度の上昇と共にほぼ指数関数的に燃焼速度は上昇する。

4. 3 第三体効果に基づく爆発限界制御

$\text{M} = \text{H}_2$ および CO_2 が反応(17)に対して大きな第三体効果を持つことは、水素の着火制御を考える上で重要

Table2 Laminar burning velocity (cm/s) of $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/4$ mixture

	$T=300\text{K}$	500K	700K	900K	1100K
$P_0=1\text{atm}$	219.2	516.5	982.9	1848.	3954.
2	209.9	513.4	1004.0	1832.	3403
5	167.3	451.8	942.6	1728.	3010.
10	119.7	349.4	803.9	1548.	2720.
20	69.7	221.6	575.5	1247.	2285.
50	30.1	87.8	226.3	576.9	1495.
100	8.8	59.9	133.6	285.5	657.0

Table3 Laminorburingvelocity (cm/s) of $H_2/O_2/N_2=1.2/1/4$ mixture

	$T=300K$	500K	700K	900K	1100K
$P_0=1\text{atm}$	61.02	253.2	650.9	1441.	3898.
2	43.21	201.6	581.8	1296.	3397.
5	20.83	102.6	396.0	1046.	2399.
10	9.37	48.5	212.0	741.5	1884.
20	-	21.5	90.6	365.4	1244.
50	-	11.1	37.6	123.77	-
100	-	8.79	26.6	76.8	-

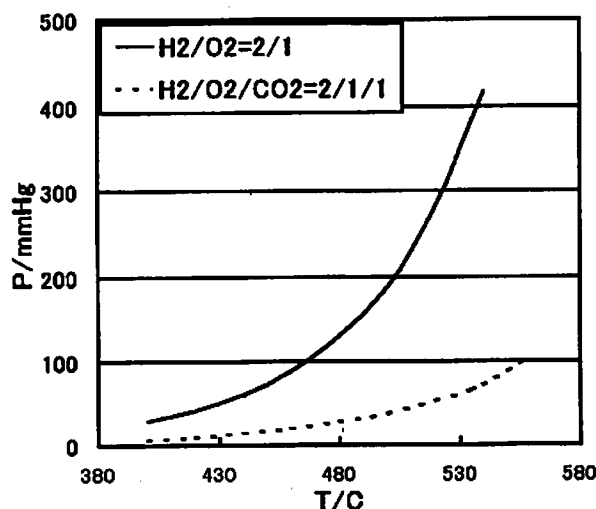


Fig. 7 Effect of CO_2 addition on the second explosion limit of stoichiometric H_2 /air mixture.

である。爆発第2限界は反応(17)と反応(3)の速度の競合により決まる。従って、もし k_{17} の値がコントロールできれば爆発限界をコントロール出来ることになる。 k_{17} の値はこれまでの実験から CO_2 または H_2O の第三体効果を利用して変えることが出来る。一例として、酸素-水素混合気体に CO_2 を添加した場合の爆発限界をシミュレーションにより求めた結果を図7に示す。 CO_2 添加により爆発限界が大幅に低下している(すなわち $H+O_2+M$ の反応速度の加速により爆発しにくくなっている)事が解かる。

5. 結 論

水素の燃焼爆発反応系で、最も重要である $H+O_2+M$ の第三体効率を $M=Ar, O_2, N_2, H_2O, CO_2$ について評価した。その結果、 H_2O と CO_2 が特に高い第三体効率を示すことが明らかになった。この第三体効果を用いて、爆発限界を制御できることを示した。また H_2O あるいは CO_2 の添加により着火タイミング制御が出来る可能性もある。

しかしながらより定量的な予測を可能とするためには、速度定数に対する精度と確度をさらに向上させる必要がある。特に $M=CO_2$ については他の実験データとの間に矛盾があり、今後再検討が必要である。また衝撃波管による着火誘導期の測定は $H+O_2+M$ の速度定数測定に対しては必ずしも適した方法ではなく、適用できる温度範囲が爆発限界近傍の狭い範囲に限られてしまう事、不純物や流体力学的な擾乱の影響がどの程度であるのか、特定することが難しいこと、等の問題がある。これらの問題点を解決するために、乱流混合高温反応容器を用いて、 HO_2 を直接測定して速度定数を測定する必要がある。

(謝辞)

本研究は未来開拓学術研究推進事業、「水素エネルギー社会を目指す水素製造・利用技術」(JSPS-RFTF97P01001)の研究助成金を受けて実施された。

文 献

- 1) 越光男, 燃焼の化学と技術, 7, 153(2000)
- 2) H.Hippler, J.Tore, and J.Willner, J.Chem.Phys., 93,1755(1990)
- 3) H.Hippler, H.Neunaber, and J.Troe, J.Chem.Phys., 103,3519 (1995)
- 4) R.J.Kee, F.M.Rupley, and J.A.Miller SANDIA Report SAND87-8215B (1991)
- 5) A.G.Gaydon "The spectroscopy of flames", p.267, Chapman & Hall, London (1974)
- 6) A.E.Lutz, R.J.Kee, and J.A.Miller, "SENKIN: A fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis", Sandia Report SAND87-8248 (1995).
- 7) R.E.Mitchell and R.J.Kee, "A general-Purpose computer code for predicting chemical behavior behind incident and reflected shocks", Sandia

- Report SAND 82-8205 (1991)
- 8) D.F.Davidson, E.L.Petersen, M.Rohrig, R.K.Hanson, and C.T.Bowman, 26th Symp. On Combust., pp.481-488, The Combustion Institute (1996)
- 9) P.J.Ashman and B.S.Haynes, 27th Symp. On Combust., pp.185-191, The Combustion Institute (1998)
- 10) M.A.Mueller, R.A.Yetter, and R.L.Dryer, 27th Symp. On Combust., pp.177-184, The Combustion Institute (1998)
- 11) K.L.Carleton, W.J.Kessler, and W.J.Marinelli, J.Phys.Chem., 97, 6412 (1993)
- 12) S.Aloisio and J.S.Francisco, J.Phys.Chem., A102, 1899, (1988)
- 13) C.K.Westbrook, Energy and Fuels, 12,78 (1998)

The third body effect and the second explosion limit of hydrogen

Yoshiro Nagumo*, Catherina Dewi Wijaya*,
Chihiro Fushimi*, and Mitsuo Koshi*

Ignition delay times of H_2/O_2 mixtures diluted in Ar have been measured behind reflected shock waves with the addition of O_2 , N_2 , H_2O and CO_2 near the second explosion limit. Simulations of hydrogen combustion have been performed using a detailed chemical kinetic model, which is composed of 28 elementary reactions. Sensitivity coefficients of each elementary reaction for the ignition delay were calculated. The rate of the reaction of $H+O_2+M=HO_2+M$ is most sensitive to the ignition delay time near the second explosion limit. The effect of additives could attribute to the third body effect in the $H+O_2+M$ reaction. The rate constants for this reaction with various third bodies could be determined by fitting simulation results to the experimental ignition delay times. It is found that the third body efficiencies for H_2O and CO_2 are much larger than others. These third body effects are extremely important to control ignition and explosion characteristics of hydrogen combustion.

(*Department of Chemical System Engineering, University of Tokyo 7-3-1 Bunkyo-ku,
Hongo, Tokyo 113-8656, JAPAN)