

# 超臨界燃焼流れにおけるメソスケールモデルの開発:

## 熱物性モデル・燃焼反応モデルについて

Development of Mezzo-Scale Model for Supercritical Combustion Flow

:Thermo-Physical Model and Chemical Reaction Model

坪井伸幸 (ISAS/JAXA)

森井雄飛 (総研大院)

越光男 (東京大学)

高木周 (東京大学/理化学研究所)

山西伸宏 (JAXA/JEDI)

清水和弥 (東京大学)

林光一 (青山学院大学)

山田英助 (青山学院大学)

津田伸一 (JAXA/JEDI)

松本洋一郎 (東京大学)

清水太郎 (JAXA/JEDI)

Nobuyuki TSUBOI, ISAS/JAXA, Yoshinodai 3-1-1, Sagami-hara, Kanagawa 229-8510

Nobuhiro YAMANISHI, JAXA/JEDI

Shinichi TSUDA, JAXA/JEDI

Youhi MORII, The Graduate University of Advanced Studies

Kazuya SHIMIZU, University of Tokyo

Yoichiro MATSUMOTO, University of Tokyo

Mitsuo KOSHI, University of Tokyo

A.Koichi HAYASHI, Aoyama Gakuin University

Taro SHIMIZU, JAXA/JEDI

Shu TAKAGI, University of Tokyo/RIKEN

Eisuke YAMADA, Aoyama Gakuin University

*Key Words:* Supercritical Flow, Thermo-physical Property, Chemical Reaction, Combustion

### Abstract

The Multi-scale method for the supercritical combustion flow under high pressure is applied to understand the thermo-physical phenomena. The present study is focused on the construction of thermo-physical properties including some radicals as well as  $H_2$  and  $O_2$ , equation of state (EOS), and chemical reaction model to apply on the supercritical state. The thermo-physical property and EOS are calculated by the molecular dynamics simulations and quantum dynamics simulations. The chemical reaction model is constructed by using CHEMKIN in order to estimate the reaction rate constant under high pressure conditions.

### 1 はじめに

近年の噴霧を用いたロケットエンジンなどの高負荷エンジンは高い効率を得るために高圧化に向かいつつあり、燃焼室内部の気体の状態は噴射液体燃料や酸化剤の熱力学的臨界点を超えるものが多い。しかし、従来までのエンジンの燃焼技術は大気圧下での噴霧の知識に基づいて試行錯誤の積み重ねによって開発されてきた。熱力学的臨界点付近では、比熱、熱伝導率などが急激に変化し、音速が極小となり、そして反応速度が極大になるなどの特徴を有する。そして臨界点を超えると液体的な高密度溶媒としての性質、気体的な高拡散性を同時に有し、気体や液体とは異なった第3の流体(超臨界流体)として振る舞うことが知られる。これらの熱力学的・流体力学的特性が実際に噴射された液体燃料と酸化剤の微粒化・混合・燃焼過程にどのような影響を与えるのか、まだ十分に明らかにされていない。

このような超臨界流体そのものについての研究は、水(臨界圧力 22.1MPa, 臨界温度 647K)や二酸化炭素(臨界圧力 7.4MPa, 臨界温度 304.2K)についてすでに行われており、水については反応媒体や分離・抽出媒体など、二酸化炭素については有機系有害物質の処理などで使われている。しかし、燃焼反応を伴う超臨界流体に関しては、酸素系ロケットエンジンが有名な例であるが、物理化学現象が正確に理解されていない。国産の H-IIA 口

ケットの第一段エンジンは燃焼器内部の燃焼圧がおおよそ 10MPa を超える。このエンジンの燃料の水素 ( $H_2$ ) は臨界圧力・臨界温度よりも高い圧力・温度で流入するために超臨界流体の状態であり、また酸素 (LOX) は温度が臨界温度よりも低い液体状態で流入する。なお、酸素については臨界圧力 5MPa, 臨界温度 155K であり、また水素については臨界圧力 1.3MPa, 臨界温度 33K である。文献 1 の実験結果にも示されているが、通常のエンジンとは異なり、LOX (流速約 20m/s) を取り巻くように燃料の  $H_2$  が流速 400m/s で平行に噴射される構造を持っており、強い剪断力によって液体酸素の微粒化を促進しながら混合・燃焼へと移る。ここで燃焼は拡散火炎と見なすことができる。また、 $H_2$ , LOX は共に超臨界“圧”状態であるが、燃焼生成物である水蒸気に関しては臨界圧力 20MPa より低いために亜臨界圧状態となる。文献 1 の例から、超臨界圧環境下では LOX の境界面が不明確になり、 $H_2$  との気体同士の混合と見なせるようになる。また、噴射器のわずかな形状の変化が流れ場・燃焼場に大きな影響を与え、状況によっては燃焼振動により燃焼器を破損させてしまう重大な事故にもつながる。この根本的な原因となる熱力学的・流体力学的特性、燃焼過程の状況が不明確なままであり、このようなロケットエンジンの信頼性を著しく損なっているのが現状である。

本論文では、このような超臨界燃焼流れにおける物理化学現

象を把握するために、何が欠けているのかを具体的に明らかにし、それに対してどのようなアプローチを取ろうとしているのかについて、簡潔ではあるが紹介することにする。

## 2 これまでの研究の動向

ロケットエンジンに関する研究が概ねほとんどであるが、それらについて代表的なものをここで紹介することにする。まず、実験による計測については、このような現象を把握するためには高温・高圧でも可能な実験設備が必要であることから、研究例としては極めて限られる。最も代表的なものは、JAXAの田村らがドイツのDLRと共同で行ったものである[1]。前章でも触れたが、この論文では最高10MPaまでの1本の同軸型燃焼器について実験を行い、シュリーレンとシャドウグラフによって酸水素燃料の混合・燃焼状態を計測している。また、この燃焼状態は常に安定ではなく、特に水素の噴射温度が下がると不安定になることはよく知られている。同軸型燃焼器のこのような振動燃焼は、ロケットエンジン内部全体での振動燃焼の原因になることもある。これらの詳細については、田村らが文献2にまとめている。

一方、近年は数値解析により燃焼反応を伴う超臨界流体についての解明がいくつか試みられてきている。そのなかで最も代表的なものとしてSandia National Lab.のOefelein[3]が、高圧での特性を考慮した気体の状態方程式であるBWR(Benedict-Webb-Rubin)方程式やPR(Peng-Robinson)方程式などを使っている。また3次元解析でかつLESも導入してインジェクター付近の流れ場を1995年から解析している。V.Yangらのグループが、LOX/GH<sub>2</sub>およびLOX/Methaneの同軸型インジェクターについて、SRK(Soave-Redlich-Kwong)方程式やLESを使った解析も行っている[4][5]。国内では清水が超臨界状態だけでなく亜臨界状態の液体酸素と水素ガスの微粒化・混合に関しても解析が可能なCIP(Cubic Interpolated Pseudo-particle)を用いた2次元軸対称数値解析を始めている[6]。また、松山がSRK方程式を使って超臨界状態の酸素/水素気体の混合・燃焼を考慮した解析を行い始めているが、スケールが1mmと極めて小さい領域についてのみ解析しか行っていないのが現状である[7]。

## 3 マルチスケール手法

これらの過去の研究例のなかで最も大きな問題となるものとして、超臨界状態における物性データ・燃焼反応モデルの不確かさがあげられる。このような高圧では実験が容易ではないため、必要となる実験データ、特に燃焼過程で発生するOHやH<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の中間生成物に関連した情報が欠落している。

具体的には、物性データについては近年はNIST(National Institute of Standard and Technology)データ、状態方程式としてはPR状態方程式やSRK状態方程式により流体的に取り扱つかうことで、解析されている例がみられる。しかし、NISTデータについてはH<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Oについては実験データの基づく精度が高いデータがあるものの、それ以外のOH, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の中間生成物についてのデータは存在しない。同様の理由で状態方程式についてもOH, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の中間生成物に関しては分圧が小さいことから完全気体の状態方程式をそのまま利用している。

燃焼反応モデルに関しては、通常常圧環境下もしくは衝撃波管をもとに作られたモデルが多く、100気圧クラスの高圧環境下で利用可能なモデルが極めて少ない。層流燃焼速度については、50気圧になると1気圧の1/10と大きく変化することが実験的に示されており、越はこのような燃焼速度を再現できる反応モデルを構築している[8]が、100気圧ではまだ十分に検証されていない。また、申請者はロケットエンジン排気流れや爆

轟波の解析[9][10]で、高圧領域での反応速度定数の変化を考慮したPeterson and Hansonモデル[11]を使用しているものの、超臨界状態ではこの反応モデルがそのまま使えるか否か十分検討されていない。

実験的にもデータを得ることが非常に困難な情報を補うための手法として可能な方法が、マルチスケール手法である。この概念図を図1に示す。この手法については実際に、松本らが過去に行ってきたおり、温度非平衡モデルの構築・検証によってこの手法が有効であることを確認している[12][13][14][15]。従って、これらで得られた知見から、マルチスケール手法により物性データや燃焼反応モデルが構築可能であると考えられる。

そこで我々は、このような超臨界燃焼流れに対して、分子動力学法(MD)や量子分子動力学法(QMD)などを駆使したマルチスケール手法により下記の2点を開発する。

- 熱物性データおよび状態方程式の構築
- 燃焼反応モデルの構築

すなわち、世界的に見ても大きく不足している上記の2つのモデルを開発することを大きな柱とし、超臨界流体そのものの流体解析については、著者らが開発してきている圧縮性燃焼流体コード[9]を発展させることを想定している。そしてこれらのデータが国内だけでなく国外にも広く使われて超臨界燃焼流体に対する研究の発展に寄与できると考えている。

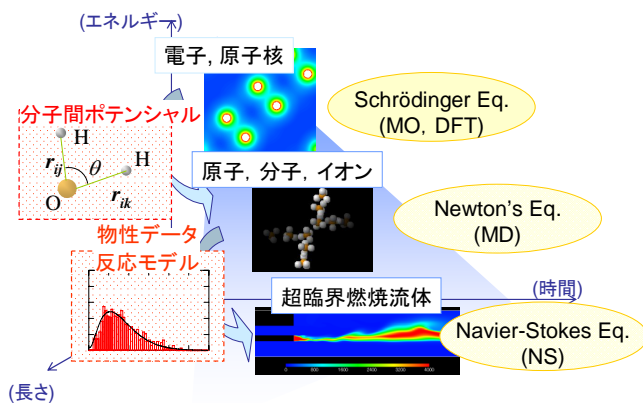


Fig. 1: Schematic figure of multi-scale method in present research.

## 4 これまでの結果の概要

4.1 熱物性データ及び状態方程式の構築 まず、過去に津田らが行ってきた研究[16]を簡潔に紹介し、その後これから行う研究の概要を紹介する。津田らは液体酸素中に不純物として窒素あるいはヘリウムがとけ込んでいる場合における気泡核生成現象について、分子動力学シミュレーションに基づく解析を行った。その中で、本研究に関連するものは、彼らが分子動力学法で使用するポテンシャルパラメータを設定する際に用いた方法である。具体的には、幅広い密度・温度領域における分子動力学シミュレーションの結果をよく再現するように状態方程式を構築し、その状態方程式から得られる気液の平衡点の実験値とよく合うように、ポテンシャルパラメータを設定している。以下に、この研究で用いられた状態方程式の表現(Kataokaの方法[17])と、ポテンシャルパラメータの設定方法を簡潔に述べる。

まず、津田らが状態方程式の表現に用いたKataokaの方法とは、Helmholtzの自由エネルギーの微分関係から、ポテンシャルエネルギーや圧力を求めるものである。具体的には、まず希薄

極限における Helmholtz の自由エネルギーからの超過分  $A^e$  を、密度  $\rho$  と温度  $T$  の級数として次のように表す。すなわち、

$$A^e = \frac{N}{\beta} \sum_{n=1}^5 \sum_{m=-1}^5 A_{mn} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^n \left( \frac{\beta}{\beta_0} \right)^m. \quad (1)$$

ここで、 $k_B$  をボルツマン定数として  $\beta = 1/k_B T$  であり、 $\rho_0 = 1/\sigma^3$ 、 $\beta_0 = 1/\epsilon$  である。また  $N$  は分子数である。一方、ポテンシャルエネルギー  $E_p$ 、圧力  $p$  と、 $A^e$  の間には、熱力学が導く次の関係が成り立つ。すなわち、

$$E_p = \left( \frac{\partial(\beta A^e)}{\partial \beta} \right)_\rho, \quad (2)$$

$$p = \frac{\rho_0}{\beta} \left\{ 1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \frac{\beta A^e}{N} \right)_\beta \right\}. \quad (3)$$

以上が Kataoka による状態方程式の表現であるが、式 (1) には 35 個の定係数が含まれている。この係数を決めるのに、津田らは気相から液相にわたる幅広い密度 温度領域における分子動力学シミュレーション (ただし、単原子分子として表現した Lennard-Jones ポテンシャルを使用) から得られるポテンシャルエネルギー  $E_p$ 、圧力  $p$  の値を用いている。なお、ここでの分子動力学シミュレーションの具体的な方法については、徳増らの方法 [20] に倣っており、詳細はそちらを参照されたい。

そのうえで、ポテンシャルパラメータについては、構築された状態方程式から求められる気液平衡点のうち、大気圧下での平衡液相密度が実験値を最もよく再現するように、Lennard-Jones 流体の示す対応状態原理 [18] を利用して設定している。結果の一例として、酸素の場合における気液平衡点の計算結果と実験結果 [19] の比較を図 2 に示す。これより、結果的に大気圧下での平衡液相密度 (90K, 1140kg/m<sup>3</sup>) だけでなく、およそ臨界点近傍 (臨界点は、155K, 435kg/m<sup>3</sup>) を除いた幅広い温度領域で、気液平衡点の実験値とよく合うポテンシャルを設定できたことを示している。

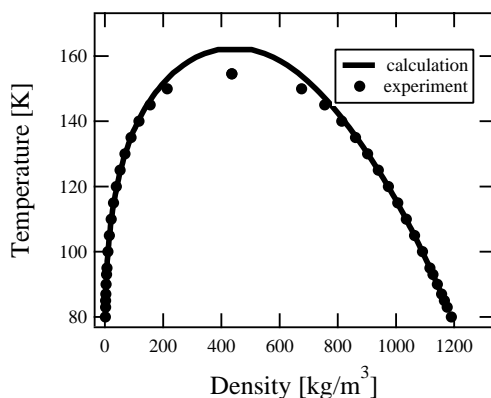


Fig. 2: Comparison of calculated saturation points with experimental values for oxygen.

以上の方法の特徴は、状態方程式に含まれる定係数を実験値ではなく分子動力学シミュレーションの結果から導いている点と、圧力を密度 温度の関数として表現する状態方程式ではなく、Helmholtz の自由エネルギーという、熱力学的情報を全て含んだ物理量の微分形として与えている点である。このような方法は、より高精度な状態方程式をさまざまな物理量の間で構築するのに有効であると考えられる。ここで紹介したのは、Lennard-Jones ポテンシャルを仮定した酸素分子についての例

にすぎないが、水素分子や水分子、そして中間生成物として特に重要な O, H, OH などについても、適用すべきポテンシャル関数の検討をおこなったうえで分子動力学シミュレーションなどを実施し、熱物性データの算出や状態方程式を構築することを予定している。これにより、実験の情報を得られにくい温度 圧力領域においても、詳細でより信頼性のある熱物性のデータならびに状態方程式の構築が可能になると考えている。

4.2 燃焼反応モデルの構築 燃焼反応モデルの構築については、主に越が行ってきた研究に基づく [8] が、特に高圧における反応モデルについては一般的にさらなる改良の余地があることは知られている。酸水素に対する高圧の反応モデルとしては、すでに述べた Petersen らが提案しているモデル [11] 以外にもいくつか存在する。たとえば、Williams は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の解離・再結

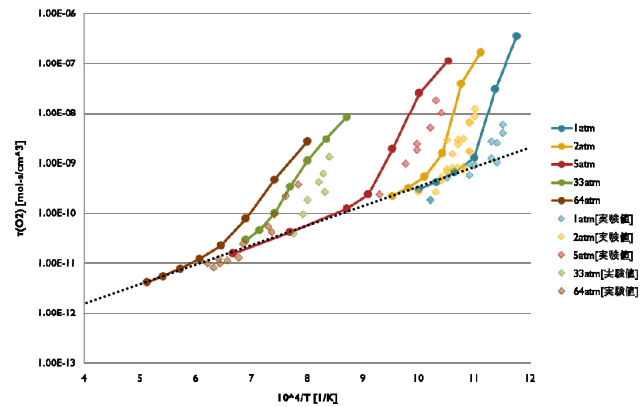


Fig. 3: Comparison of ignition delay between Koshi model and experimental data (before modification).

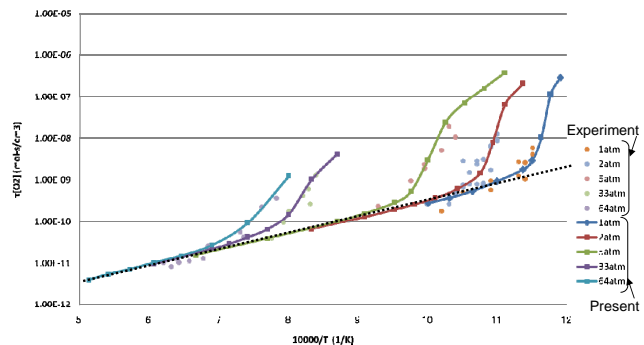


Fig. 4: Comparison of ignition delay between Koshi model and experimental data (after modification).

合反応  $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$  以外に、第 2 爆発限界を左右する  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$  についての圧力依存も導入している [21]。また、Miller らもこの反応について触れている [22]。このように、圧力感度を有する反応については、まだいくつか調べる必要があるものがのこっているため、まずこれまで十分調べられていない反応について CHEMKIN など [24][25] をつかって検討を行う。その際、実験データの存在が非常に重要であるが、Petersen が 60 気圧の実験を行ってアルゴン希釈の酸水素予混合気についての着火誘導時間を算出している [23]。そこで、越が提案している反応モデル (Koshi model) とまず比較を行った。図 3 から、高温側では  $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$  の反応速度定数が小さくなり、支配的となることから直線に漸近する。一方、低温側で勾配が急に变化するが、これは連鎖停止反応である  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$  が支配的になるために着火遅れが

大きくなるためである．全体的に計算値の方が高温側にずれているが，Koshi model の  $H + O_2 + M = HO_2 + M$  の反応速度定数が若干実験と違うことを示唆している．実際には，第三体としての Ar が  $H + O_2 + Ar = HO_2 + Ar$  が結果を大きく左右するために，この反応速度定数を修正した．その結果を図 4 に示す．実験結果をより一致を示していることが分かる．反応速度定数  $k_f$  は，修正前は  $k_f = 5 \times 10^{16} T^{-0.4}$  であったが，修正後は  $k_f = 2.9 \times 10^{19} T^{-1.4}$  となった．これらは現在行っている検討の一例であるが，本研究ではさらに酸水素反応のうち，あまり調べられていない反応について圧力感度を明らかにし，量子化学計算などをもちいて反応速度定数を算出する予定である．

## 5 まとめ

超臨界燃焼流れにおける物理化学現象を把握するために，鍵となる熱物性データ・状態方程式及び燃焼反応モデルの再構築をマルチスケール手法に基づいて行うことについて簡潔に述べた．現状では検討を始めたばかりではあるが，すでにいくつか改良すべき点が明らかになっている．

## 謝辞

本研究は，科学研究費補助金（課題番号 19360092）の支援を受けて行ったものである．ここに記して感謝の意を表する．

## References

- [1] W. Mayer and H. Tamura, *J. Propulsion and Power*, Vol.14, No.5, pp.835, 1998.
- [2] 田村洋, *ながれ* 23 pp.307-314, 2005.
- [3] J.C.Oefelein, *AIAA Paper* 2004-0159, 2004.
- [4] N.Zong, H. Meng, S-Y, Hsieh, and V. Yang, *Physics of Fluids*, Vol.16, No.2, pp.4248-4261, 2004.
- [5] N.Zong, and V. Yang, *AIAA paper* 2006-760, 2006.
- [6] 清水和弥, 清水太郎, 坪井伸幸, 第 44 回日本燃焼シンポジウム, pp.158-159, 2007.
- [7] 松山新吾, 新城淳史, 溝渕泰寛, 小川哲, 第 44 回日本燃焼シンポジウム, pp.224-225, 2007.
- [8] 越光男, *燃焼の科学と技術*, Vol.7, pp.153-162, 2000.
- [9] 坪井伸幸, 伊藤隆, 宮島博, *日本航空宇宙学会誌*, Vol.54, No.633, pp.441-447, 2006.
- [10] N.Tsuobi, K.Eto, and A.K.Hayashi, *Combustion and Flame*, Vol.149, pp.144-161, 2007.
- [11] E.L. Petersen and R.K. Hanson, *Journal of propulsion and power* Vol.15, No.4, July-August 1999.
- [12] T. Tokumasu and Y. Matsumoto, *Physics of Fluids*, Vol.11, No.7, pp.1907-1920, 1999.
- [13] N. Yamanishi, Y. Matsumoto and K. Shobatake, *Physics of Fluids* Vol.11, No.11, p.3540-3551, 1999.
- [14] N.Tsuboi and Y.Matsumoto, *AIAA Journal*, Vol.43, No.6, pp.1243-1255, 2005.
- [15] Y. Sakiyama, S. Takagi and Y. Matsumoto, *Physics of Fluids* 16, pp1620-1629, 2004.
- [16] 津田 伸一, 徳増 崇, 上條 謙二郎, *機論 B* 71, pp.200-207, 2005.
- [17] Y. Kataoka, *J.Chem.Phys.*, **87** 589-598, 1987.
- [18] 例えば, J. K. Johnson, J.A. Zollweg, and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **78**-3, 591-618, 1993.
- [19] 日本機械学会編, *流体の熱物性値集*, 1983.
- [20] 徳増崇・上條謙二郎・小原拓・松本洋一郎, *機論 B* **68**-668, 1227-1234, 2002.
- [21] F.A. Williams, 1st European Summer School Hydrogen Safety, teaching materials, 2006.
- [22] J.A. Miller, M.J. Pilling, and J. Troe, *Proceedings of the Combustion Institute* 30, pp.43-88, 2005.
- [23] E.L. Petersen, D.F. Davidson, M. Röhrig, and R.K. Hanson, *Proceedings of the Twentieth International Symposium on Shock Waves*, pp.941-946, 1996.
- [24] A.E. Lutz, et al., SENKIN: A fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis, Sandia Report SAND87-8248/UC-401.
- [25] R.J. Kee, et al., A fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames, Sandia Report SAND85-8240UC-401, 1991.