

プロピレン-酸素燃焼反応モデルの複数条件に適用可能な簡略化

山中翔太*1, 嶋田徹*2

概要

ハイブリッドロケットの燃焼は、熱伝達・燃料分解・燃料と酸化剤の拡散/乱流混合・流れと非定常非平衡化学反応の連成といった様々な現象を含み、現象は未だ解明されていない部分が多い。特に着火過程に関する研究は数が少なく、実用的な着火クライテリアは僅少である。

ハイブリッドロケットの着火では非定常非平衡化学反応性流体を解く必要がある。しかし一般的に、その詳細化学反応機構での計算には非常に多大な時間がかかるので、最適サイズの化学反応機構を使う必要がある。この目的のために、本論文では炭化水素と空気の化学反応機構の適正な簡略化を系統的に行う方法が考案されている。この簡略化は二段階で行われ、それぞれで簡略化された機構と詳細反応機構の化学組成時間履歴の差異を用いている。一段階目では化学種数の削減、二段階目では素反応数の削減が行われている。特に二段階目では、前処理としてそれぞれの素反応の反応速度に対する前述した差異の感度解析が用いられる。結果として、プロピレンと酸素の系では、詳細反応機構の41%の化学種と21%の素反応を用いた簡略化機構が作成された。この機構は初期圧力、温度、混合比といった条件の広い範囲に対し、元の機構と5%以内の精度で一致する。

1 序論

1.1 研究背景

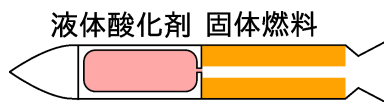


図1 ハイブリッドロケットの概念図

ハイブリッドロケットとは異相の酸化剤と燃料を使うロケットであり、例えば酸化剤として液体の酸素、燃料として固体のプロピレンを使うものがある^[1]。ハイブリッドロケットの一般的な利点として、高い安全性、低コスト、高い環境性等が挙げられ、その特性上民間商業会社で使われる場合もある。その反面、燃焼には燃料の熱分解、相変化、飛散、化学反応、固体燃料への熱伝達、境界層燃焼等多くの現象が絡み、解析は難しい。そのため、この種のエンジンに於ける着火過程の研究は数が少なく、実用的な着火条件の評価は経験に頼る傾向にある。

ハイブリッドロケットの着火過程には様々な現象が伴う。

燃料の気化については、分解ガスの組成や分解速度など固体燃料の分解に関する詳細な研究が必要である。

火炎の成長については、この現象では化学反応の時間尺度が流れの時間尺度と同等になるので、非定常非平衡化学反応機構の使用が不可欠になる。

特に後者の問題では、化学反応機構は炭化水素の燃焼に限りKUCRS^[3]というプログラムを使い自動生成できるが、これは数百もの素反応を含む機構(以下“詳細反応機構”とする)であり、単純に流体と化学反応機構を組み合わせると現実的ではない時間が必要となる。

本論文では後者の問題について議論する。

1.2 研究目的

ハイブリッドロケット着火時の条件で詳細反応機構と同等の結果を出す、適正なサイズの非定常非平衡化学反応モデルを作成する。

2 設定した物理的条件

初期条件について、本モデルは着火計算に使うため

1. 着火時の低圧から定常燃焼時の高圧
2. 着火遅れが数十msになる低温から定常燃焼時の高温
3. 拡散燃焼であるため、広い混合比

が使用される範囲となる。これを踏まえ、今回は以下のように具体的な適用可能範囲を設定した。

表1 適用可能範囲

当量比	0.5 ~ 2
初期温度	900K ~ 1200K
初期圧力	0.1atm ~ 100atm

また、作成したモデルは圧縮性流体計算と合わせて使うことを考えるため、計算で保存量となる量を一定にした反応条件を選んだ。推進剤としてはプロピレン/LOXを想定し、その最も簡単なモデルを燃料/酸化剤とした(表2)。

表2 設定条件

固定する熱力学変数	密度とエネルギー
燃料/酸化剤	プロピレン/気体酸素

3 モデルに要求する条件

今回最適サイズ化された化学反応モデルは、圧縮性流体コードの中で“温度”のデータを取得するために使用することが最終的な目的となる。よって、モデルには、表1,2に示

*1 東京大学大学院工学系研究科

*2 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所

す条件において計算した結果の内

”着火時刻”と”平衡温度”

の結果が KUCRS が生成する詳細反応機構の結果と 5% 以内の差異で一致することを条件とした。

ただし、それぞれの単語は以下のように定義する。

- 着火時刻... 表 1,2 に示す条件下の反応において時刻 0 秒に反応物が突然出現した場合、初期温度より 400K 高い温度に最初に達する時刻
- 平衡温度... 着火時刻 $\times 10$ の時刻の温度

4 簡略化方法

4.1 概要

先述のプログラム”KUCRS”^[3] は東京大学の三好が開発したプログラムであり、反応物のリストを与えると

- 中間生成物を含む生成物に成りうる化学種
- それら化学種間に存在する素反応

のリストを自動生成するプログラムである。例えばプロピレンと酸素の反応では、111 化学種、443 素反応のリストが生成される。

簡略化はこのリストのそれぞれの数を減らす、つまり”化学種の数”と”素反応の数”を減らすことで実行されうる。

本研究では、

- 化学種数削減... 単純に全ての化学種の重要性を調べる方法
- 素反応数削減... 感度解析を用いる先行研究を改良した方法

を用いて簡略化を実行した。尚、ここで”重要性”や”感度解析”は”簡略化された機構と詳細反応機構の、着火時刻と平衡温度の差異”(以下”温度履歴の差異”とする)を用いて判断した。

4.2 化学種削減

前述した”化学種の重要性”を以下のように判断する。

「現在の(簡略化途中の)化学反応機構で、ある化学種が存在しないモデルを”簡略化された機構”として温度履歴の差異を計算する。

これがある差異よりも大きければその化学種を重要、小さければ非重要と判断する。」

この基準で重要性を判断し、重要ならモデルに残す、非重要ならモデルから削除するという操作を全ての化学種について順次行えば一通りの化学種削減は可能である。しかし、ここで定義した化学種の重要性は、他の化学種の存在に依

存することが計算により確認されている。つまり、化学種 B は、モデルに化学種 A がある場合重要と判断されるが、ない場合非重要と判断され削除可能となる、という場合がある。よって、本研究では以下のように化学種を削除した。

- 全ての化学種に対し重要性を判断し、重要性が低いならモデルからその化学種を抜く。
- 重要性の判断と削除をリストの最後の化学種まで終わったら、リストの最初の化学種に戻り同様の作業を繰り返す。
- どの化学種も重要だと判断される、つまりどの化学種を抜いても温度履歴の差異がある差異よりも大きくなる場合、化学種削減を終了する。

4.3 素反応削減

素反応削減に関しては先行研究がある^[2]。この研究では、全ての素反応の重要性を、その反応速度の変化に対する、化学種組成と温度の時間履歴の感度を解析することで、判断する。一般に、これは感度解析と呼ばれることが多い。式に表すと以下のようにかける。

$$\hat{S}_{ijk} = \frac{1}{\max_k Z_{ik}} \frac{\partial Z_{ik}}{\partial a_j} \Big|_{a=1, t=t_k}$$

ただし、 a_j は素反応 j の反応速度にかけられた係数 (1 で元の反応式と同じ)、 Z_{ik} は時刻 t_k における化学種 i の量または温度。この値が大きいことは、その反応 j は Z_{ik} の増減に対して寄与が大きいことを表す。しかし、 \hat{S}_{ijk} は 3 次元であり、”特定の素反応 j の重要性”を判断するには扱いが難しい。そのため以下の量が定義される。

$$B_j = \sum_{i \in (\text{量が多い化学種})} \sum_{k \in (\text{全時間})} \hat{S}_{ijk}^2$$

この量を使えば特定の化学種 j の重要性を単一パラメータで判断することができる。

先行研究ではこのパラメータを使い、メタンに対して以下のように素反応の削減が行われ、素反応の大幅な削減が行われた。^[2]

1. 全時間を通じて量が多い化学種を探す。
2. B_j を全ての反応 j に対して計算する。
3. 所望の誤差がでる直前まで B_j が小さい反応から削ってゆく。ただし、
 - (a) 最も B_j が大きい連鎖開始反応
 - (b) 重要な化学種 (存在する場合としない場合で反応が全く別物になる化学種) を含む反応の中で最も B_j が大きい反応は仮令 B_j が小さくても残す。

しかし、この方法を化学種削減済みの簡略化モデルに適用すると、 B_j の計算に於ける”量が多い化学種”(いくつ選ぶか、最大値/最小値で判断するか時間平均で判断するか)や”全時間”(着火時刻の何倍の時間を計算するか)の任意性を除いても、ほぼ素反応を削減することはできなかった。また、上記操作の中で手順 3a,3b の実行には論理的判断と化学的素養が必要となり、非常に多くの素反応を扱う場合現実的ではないと考えられる。

よって本研究では、まず素反応の重要性を化学種の場合と同様に以下のように定義した。

「現在の(簡略化途中の)化学反応機構で、所望の素反応がないモデルを”簡略化された機構”として温度履歴の差異を計算する。

これがある差異よりも大きければその素反応を重要、小さければ非重要と判断する。」

この重要性の指標を用い、手順 3 を以下のように変更した。

3'. B_j が小さい素反応から削る。ただし、それぞれの素反応についてその重要性を判断し、もし重要と判断されるならモデルに残す。

この方法はそれぞれの素反応についてそれを抜いた化学反応計算を行うため、元の方法より計算コストは増大する。しかし、燃焼計算が 1 ケースあたり数秒程度であること、簡略化は全て機械的に実行できるため、簡略化実行中は人の判断を必要としないこと、また、プロピレンと酸素の反応の場合、感度解析を用いた並び替えを行うと素反応の重要性が他の素反応の存在に依存することがなくなり、重要性の計算は一通りで済むことを考えると、この方法を用いる利点は存在すると考えられる。

4.4 多条件に対応できるモデルの作成

単条件に適用されるモデル作成の場合、まず KUCRS で元となる詳細反応モデルを作成し、化学種削減、素反応削減を順次行えばモデルは作成される。

多条件に適用されるモデル作成を行う本研究では、更に以下のような工夫を行いモデルを作成した。

4.4.1 計算条件の設定

表 3 評価点

当量比	0.5, 1, 2
初期温度	900K, 1200K
初期圧力	0.1atm, 100atm

今回適用可能範囲は表 1 のように 3 次元空間として与えられている。しかし、上記の削減で行われている重要性の評価や感度解析はある 1 点の条件でのみ実行可能である。

よって、与えられた 3 次元空間の中でこれらを実行すべき評価点の選定が必要となる。

本研究では表 3 ように各条件の端をとり、それらの組み合わせの ($3 \times 2 \times 2 =$)12 通りの初期条件で重要性評価や感度解析を行った。

4.4.2 モデル作成手順

モデルは以下のように作成した。

1. KUCRS で元となるモデルを作成する。
2. 化学種削減を行う。許容差異は 3% とし、化学種重要性評価は全 12 条件について行う。つまり、全 12 条件において温度履歴の差異が 3% 以内になるとき、その化学種を非重要、それ以外の場合は重要と判断とする。

この操作により、全 12 条件において誤差が 3% 以内に収まる一つのモデルが作成される。

3. 12 条件それぞれで、上記モデルから、素反応削除により元の詳細反応モデルからの許容差異 5% のモデルを別々に作成する。つまり、温度・化学種組成時間履歴に対する素反応の感度解析や重要性評価、モデルからの削除は、12 条件それぞれで行われる。

この操作により、12 条件それぞれにおいて誤差が 5% 以内に収まる 12 のモデルが作成される。

4. 上記 12 モデルで使われている化学種、素反応が全て入ったモデルを作成する。

この操作により全 12 条件において誤差が 5% 以内に収まる一つのモデルが作成される。

5. 上記モデルにおいて、許容差異を 5% とし、化学種削減を行う。ただし化学種重要性評価は 2 と同様に全 12 条件について行う。

この操作により、上記モデルより更に化学種数が削減された、全 12 条件において誤差が 5% 以内に収まる一つのモデルが作成される。

以上の操作は途中に人の判断を必要とすることなく、全て機械的に実行することができる。

5 結果

5.1 使用した化学種及び反応式

それぞれの数を表 4 に示す。最終的なモデルでは化学種数を元のモデルの 41%、素反応数を 21% に下げることができた。

使用した化学種は以下の通り。尚、化学種の記法は KUCRS^[3] に則っている。

C_3H_6 , O_2 , CO_2 , H_2O , CO , H , OH , O , HO_2 , CH_2O , CH_2CHO , aC_3H_5 , C_2H_3 , aC_3H_5O , CH_2CO , C_3H_6OOHba ,

C₃H₆cyOab, HCO, C₃H₆OHb, HOOHOC₃H₅OOb,
 HOC₃H₅OOb, HOCHOC₂H₃OOb, HOC₃H₆OOb,
 HOC₃H₆OOb, C₃H₅O₃b, C₃H₆OHa, C₃H₆OOb, H₂O₂,
 C₃H₅OHa, HOCHvCHOa, HOHCCOa, C₂H₃CHO,
 CH₃, CH₂OH, HOC₃H₅aOHb, CH₃CO, CH₃COCH₂O,
 HOC₃H₆OOb, C₃H₇OOb, CH₃COCH₂OOH, H₂, C₂H₅,
 C₂H₄, aC₃H₄, C₃H₆O₂a, HOC₃H₅aOHa, C₃H₅OHb

表 4 使用した化学種数及び反応式数

	化学種数	反応式数
詳細反応機構	114	443
化学種削減 (一回目)	59	182
素反応削減 化学種削減 (二回目)	47	92

5.2 評価基準の検証

詳細反応機構を含む全ての時間積分は、微分代数方程式の solver である DASPK 3.1^[4] を用いて行った。

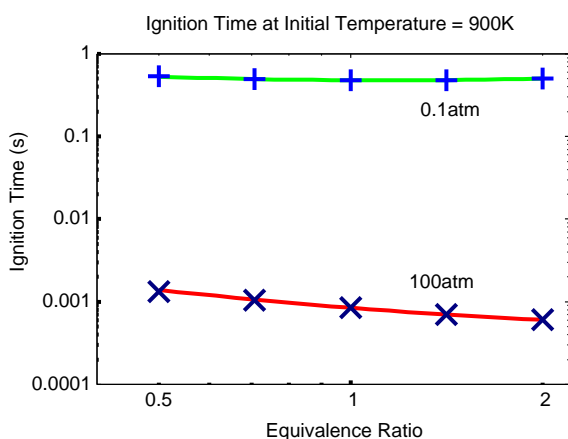


図 2 初期圧力、当量比の変化に対する着火遅れの変化 (初期温度:900K)

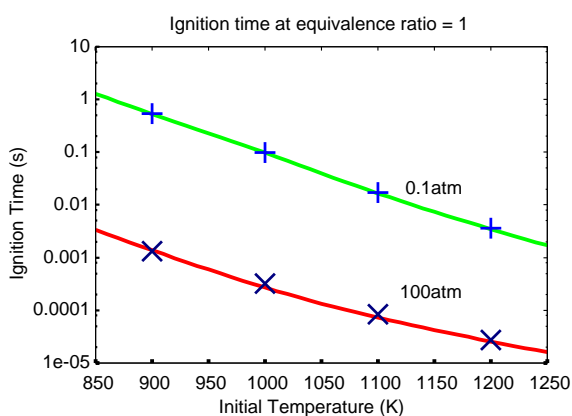


図 3 初期圧力、温度の変化に対する着火遅れの変化 (当量比:1)

着火遅れに関して、図 2, 3 に結果を示す。十字点が詳細反応計算の結果であり、緑の実線が初期圧力 0.1atm での、赤の実線が初期圧力 100atm での簡略モデルの結果である。図 3 からわかる通り、着火時刻は 10ns から 10s まで広い範囲をカバーしており、着火現象を捉えるために十分な適用可能範囲をもつと考えられる。また、生成された簡略モデルは詳細反応機構の計算結果と広い初期温度、初期圧力、当量比でよい一致を見せており、評価基準が満たされていることが確認できる。

6 結論

プロピレンと酸素の系で、詳細反応機構の 41% の化学種と 21% の素反応を用いた適正なサイズの非定常化学反応簡略化モデルを作成した。

作成したモデルはハイブリッドロケット着火時を想定した、広い初期圧力、温度、混合比の計算条件で、元の機構と 5% 以内の精度で一致した。

参考文献

- [1] YUASA Saburo SHIRAISHI Noriko HIRATA Kousuke, SEZAKI Chinatsu and SAKURAI Takashi. Fuel regression rate behavior for various fuels in swirling-oxidizer-flow-type hybrid rocket engines. *AIAA*, Vol. 5677, p. 6, 2011.
- [2] R. Dittmeyer J. Y. Zhu and H. Hofmann. Application of sensitivity analysis to the reduction of a complex kinetic model for the homogeneous oxidative coupling of methane. *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 32, pp. 167–176, 1993.
- [3] A. Miyoshi. Kucrs software library, revision 2011.01.07, available from the author. See the web: <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/KUCRS/> for update information. The program uses THERM program^[5] for thermodata generation.
- [4] D. A. Yuenbe & L. R. Petzoldcf P. E. Van Keke-nad. Daspk: A new high order and adaptive time-integration technique with applications to mantle convection with strongly temperature-and pressure-dependent rheology. *Geophysical & Astrophysical Fluid Dynamics*, Vol. 80, pp. 55–74, 1995.
- [5] E. R. Ritter and J. W. Bozzelli. Therm: Thermodynamic property estimation for gas phase radicals and molecules. *Int. J. Chemistry Kinetics*, Vol. 23, pp. 767–778, 1991.