

機関番号： 11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760147

研究課題名（和文） 高圧下における過熱水蒸気希釈の影響を受けた酸素燃焼の反応メカニズムの解明

研究課題名（英文） Reaction Mechanism of Steam-diluted Oxy-fuel Combustion at Elevated Pressure

研究代表者

大上 泰寛 (OGAMI YASUHIRO)

東北大学・流体科学研究所・講師

研究者番号：00375122

研究成果の概要（和文）：高圧，高当量比条件下において $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 予混合火炎の燃焼速度の測定を行い，得られた実験データと詳細反応機構を用いた数値計算結果とを比較することにより，特殊条件下における CH_4/O_2 詳細反応機構の検証を行った．詳細反応機構としては，水蒸気希釈条件下の実験データを利用して開発され C6 化学種までを含んだ Cong and Dagaut の反応機構を用い，高当量比条件下における反応メカニズムに関し詳細な解析を行った．

研究成果の概要（英文）：Measurements of laminar burning velocities for $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ premixed flames were conducted under fuel-rich and high-pressure conditions using a Bunsen-type flame. Experimental data of laminar burning velocities were compared with numerical results calculated using detailed chemical reaction mechanisms, and the verification for the feasibility of the reaction mechanisms was performed under specific conditions such as high equivalence ratio, high pressure, and high steam dilution. Sensitivity analysis and reaction pathway analysis were also conducted, and the effects of steam dilution and fuel-rich conditions on chemical reactions for CH_4 oxidation were investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：熱工学，流体工学，環境技術，燃焼工学

1. 研究開始当初の背景

酸素燃焼は，オートサーマル燃料改質炉の要素技術である．オートサーマル燃料改質炉内では，燃料／酸素／水蒸気混合気に対し，部分酸化反応，水蒸気改質反応，水成ガスシフト反応が生じることで，水素および一酸化炭素が生成される．改質炉内は高圧であり滞在時間も有限であることから，オートサーマ

ル改質炉の開発には，化学平衡状態だけでなく反応速度論の立場から酸素燃焼に対する水蒸気希釈および圧力の影響を調査することが重要である．しかし，水蒸気希釈酸素燃焼に関する実験データは限られたものとなっている．よって，高圧下の水蒸気希釈酸素燃焼について層流燃焼速度を測定することで，得られた実験データを利用した高濃度の

水蒸気希釈，高当量比，高压といった特殊条件下における化学反応機構の検証を行うことが可能となる．これは，広範な条件下において利用可能な化学反応機構の構築に大きく寄与するものであり，本研究で得られる成果は，酸化剤を空気とした場合も含め，炭化水素系予混合火炎の燃焼メカニズムの解明において極めて有意義である．

2. 研究の目的

本研究は，高濃度の過熱水蒸気によって希釈されたメタン／酸素予混合火炎の高压下における燃焼メカニズムを解明することを目的とする．具体的には，圧力 1.0 MPa，混合気温度 600 K までの高温・高压環境下において，水蒸気モル分率 0.2~0.8，当量比 0.5~3.0 の広範な条件下で層流燃焼速度の測定を行うとともに，得られた測定結果を基に，高压，水蒸気希釈条件下における現存する詳細反応機構の検証を行い，水蒸気希釈酸素燃焼の化学反応メカニズムの解明を目指す．

3. 研究の方法

図 1 に実験装置の概略図を示す．実験は，内径 250 mm，高さ 1050 mm の高压燃焼容器を用いて行った．容器内には底部から加圧用の窒素ガスが供給されており，排気流路途中のバルブ開度を調整することにより容器内圧力は一定に保たれる． CH_4 ， O_2 ガスおよび H_2O （精製水）は，ポンプまたは貯蔵タンクからあらかじめ校正されたマスフローコントローラーを介して供給される． CH_4 ガスおよび H_2O は，二流体噴霧ノズル（ノズル孔径 0.2 mm）によって気液混相流となり，水蒸気発生装置内で蒸気化される．水蒸気発生装置を出た $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 混合気は，スイスロール式加熱装置で十分な過熱状態となるまで加熱された後， O_2 ガスと混合されバーナーへと供給される．本研究では矩形ノズルバーナーを使用した，出口寸法は圧力に応じて変更し，12 mm×36 mm，8 mm×30 mm，6 mm×20 mm，4 mm×15 mm の 4 種類のバーナーを用いた．なお，バーナー周囲の擾乱および自然対流の影響による火炎の揺らぎを排除するため，バーナー出口にはガラスカバーを設けた．これにより高当量比条件下においても外炎が形成されないことから，拡散火炎が層流燃焼速度に及ぼす影響を排除することができる．また，高当量比条件下における保炎性能の向上を目的とし，バーナーリップの周囲から酸素を供給し火炎基部にのみ拡散火炎を形成させ，バーナー壁近傍の火炎の強化を試みた．

本研究における層流燃焼速度の測定は，粒子追跡速度計法（Particle Tracking Velocimetry, PTV）を利用し，ブンゼン火炎に対して局所的に角度法を用いる手法により行った．PTV 用のダブルパルス Nd-YAG レー

ザー光は，3つのレンズによってシート状に変形された後，高压容器側面の窓から火炎に照射される．レーザー光軸より 90° の方向には，高解像度 CMOS カメラが設置されており，混合気中に混入された SiO_2 粒子からのミー散乱光，および高当量比条件下において反応帯中に高い濃度で存在する C_2 ラジカルの発光を同時に撮影した．

撮影された SiO_2 粒子画像に対し PIV 解析ソフト（Visiflow）を用いて Particle Tracking 処理を行うことにより，火炎断面全域における速度ベクトル分布図が得られる．さらに， C_2 発光画像より火炎帯の角度を導出し，伸長率が低くバーナーへの熱損失が無視できる領域において予熱対前縁の速度ベクトルの大きさ U_r と速度ベクトルと火炎面の交差角 θ を求め， $S_L = U_r \sin\theta$ として局所的に角度法を用いることにより層流燃焼速度 S_L を導出した．測定は，圧力 $P = 0.1 \sim 1.0$ MPa，当量比 $\phi = 2.0, 2.5$ ，水蒸気モル分率 $Z_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2 \sim 0.4$ ，混合気初期温度 $T_0 = 500$ K の条件で行った．

数値計算は CHEMKIN-II，PREMIX を用いて行った．詳細反応機構としては，詳細反応機構としては，GRI-Mech 3.0（Smith, G.P. et al., GRI-Mech Home Page, 1999）および Cong and Dagaut の反応機構（Combust. Sci. Tech. 180, 2008，以下 C-D 反応機構と記す）を用いた．なお，N に関する素反応は，あらかじめ反応機構からは除かれている．なお，N に関する素反応は，あらかじめ反応機構からは除かれている．

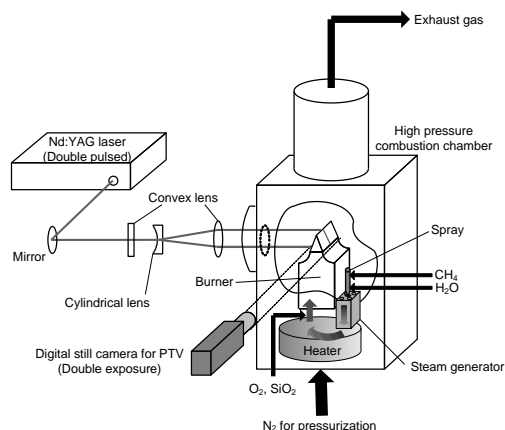


図 1 実験装置

4. 研究成果

図 2 は， $Z_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2 \sim 0.4$ の条件下における $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 火炎の層流燃焼速度と圧力の関係を， $\phi = 2.0$ および 2.5 の場合について示したものである．なお，図中には測定結果に加え，GRI-Mech 3.0，および C-D 反応機構を用

いた圧力 3.0 MPa までの計算結果も同時に示されている。

計算結果において2つの反応機構間では層流燃焼速度に違いが見られ、GRI-Mech 3.0 を用いた計算結果は全ての条件下で C-D 反応機構の計算結果よりも大きな値となる。また、それぞれの層流燃焼速度の圧力依存性に関しても違いが見られ、いずれの当量比、水蒸気モル分率においても、GRI-Mech 3.0 を用いた数値計算結果は圧力増大とともに一旦減少した後に増大へと転じるが、C-D 反応機構を用いた数値計算結果は圧力増大に対し単調減少を示す。

層流燃焼速度の測定結果は、大気圧下では GRI-Mech 3.0 および C-D 反応機構を用いた層流燃焼速度の計算結果は測定結果と概ね良い一致を示しているが、圧力 0.3 MPa 以上の高圧下では、いずれの計算結果も測定結果よりも大きな値となる。また、層流燃焼速度の測定結果は本研究の測定圧力範囲内においては単調減少に近い傾向を示しており、GRI-Mech 3.0 を用いた数値計算結果に見られるような高圧における層流燃焼速度の増大は確認されず、C-D 反応機構と同様の圧力依存性を有していることがわかった。

このように、高圧、高当量比条件下の $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 火炎の層流燃焼速度に関して、測定結果と2つの反応機構を用いた計算結果との間で相違が見られたことから、層流燃焼速度に対する素反応の感度解析を行い、高圧下で層流燃焼速度に対し大きな影響を有する素反応について調べた。

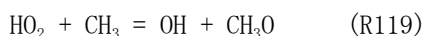
図3は、当量比 2.5、水蒸気モル分率 0.3 の条件下における層流燃焼速度に対する素反応の感度係数を示している。なお、図3は、反応機構として GRI-Mech 3.0 を用いた場合の解析結果である。図より、大気圧付近では主要な連鎖分枝反応である



が大きな正の感度を有していることがわかるが、高圧下においては三体再結合反応である



および



の感度が増大し、層流燃焼速度に対し大きな影響を及ぼす。

$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 火炎において、メタンの分解によって生成した CH_3 が酸化される際の経路には、反応 119 により C1 化学種として酸化が進行する C1 経路と、fall-off 反応である、

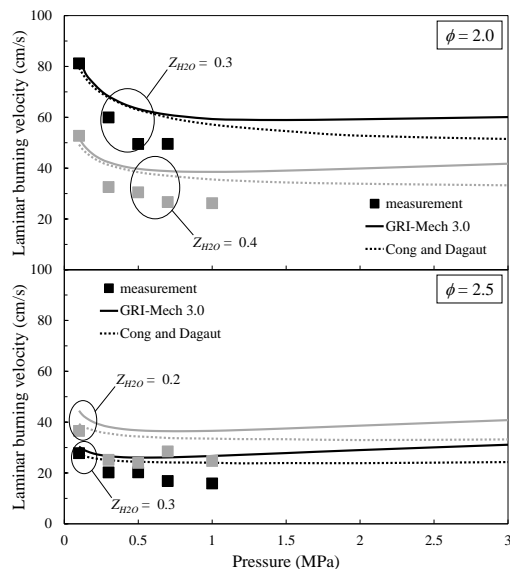


図2 層流燃焼速度と圧力との関係 ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$).

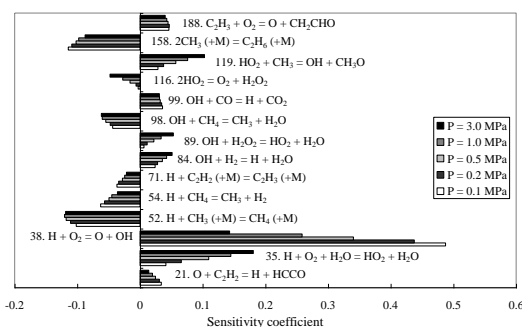
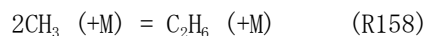


図3 感度係数 ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; $\phi = 2.5$, $Z_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$).



によって C2 化学種となった後に分解・酸化が進行する C2 経路の2つの大きな経路が存在する。これらは互いに CH_3 の消費について競合しているが、 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 火炎の場合、高当量比条件下においては CH_3 の酸化は主に C2 経路によって行われている。しかし、高圧下においては、混合気中に大きな衝突効率を有する第三体である H_2O が多量に存在することから三体反応である反応 35 が大きな反応速度となり、多量の HO_2 が生成されることで反応 119 が促進される。すなわち、 CH_3 の反応経路が C2 経路から C1 経路へと遷移する。

C2 経路においては、C2 化学種が分解、酸化される過程に遅い反応が何段にもわたって存在するのに対し、C1 経路は反応の個数も少なく、 CO_2 への酸化が比較的速く進行する。すなわち、反応経路が C2 経路から C1 経路に

遷移することにより、全体的な反応速度は増大するものと考えられる。よって、図 2 の GRI-Mech 3.0 を用いた数値計算結果にみられるような高圧下における層流燃焼速度の増大は、高圧下において CH_3 の酸化が反応の遅い C2 経路から反応の速い C1 経路へとシフトするといった効果により、生じたものと考えられる。

C-D 反応機構を用いた場合、図 2 からわかるように、高圧下においても層流燃焼速度の増大は見られず、GRI-Mech 3.0 と異なる傾向を有している。2 つの反応機構間で高圧下の層流燃焼速度の圧力依存性に差異が生じる原因としては、C-D 反応機構中では反応 119 の反応速度定数が GRI-Mech 3.0 と比べて大幅に小さく、高圧下において反応経路が C2 経路から C1 経路へ遷移する効果が小さくなることが挙げられる。すなわち、C6 化学種までを考慮した C-D 反応機構においても GRI-Mech 3.0 と同様、高当量比条件下では反応 119 が層流燃焼速度の圧力依存性に対して大きな影響を及ぼしている。

以上のように、いずれの素反応が $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 火炎の層流燃焼速度の圧力依存性に大きな影響を及ぼすかについては知見を得たものの、いずれの反応機構の計算結果も層流燃焼速度の実験結果と大きな差異が見られる。これは既存の詳細反応機構においては、本研究のような高圧、高当量比、高濃度水蒸気希釈といった特殊条件下で実験データを用いた検証が十分に行われていないことを示している。

高当量比条件下の $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合気中には衝突効率が最も大きい H_2O および CH_4 が多量に含まれているため、三体反応である反応 35 および fall-off 反応である反応 52、158 の反応速度が大幅に増大する。すなわち、本研究では、実験条件は最大 1.0 MPa にとどまっているものの、三体反応の反応速度が極めて大きいことから、圧力 5.0~10.0 MPa といったような高圧環境で実験を行った場合と同様の現象が生じていると考えられる。以上のことから、高当量比 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 火炎の測定は、広範な条件下において利用可能な詳細反応機構の開発において極めて有益な測定データを提供することができたといえ、今後もさらなる実験データの取得と、それらを用いた反応機構の開発が望まれる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Manabu Kumagami, Yasuhiro Ogami, Yuichi Tamaki, Hideaki Kobayashi,

Numerical Analysis of Extremely-rich $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ Premixed Flames at High Pressure and High Temperature Considering Production of Higher Hydrocarbons, Journal of Thermal Science and Technology, Vol.5, 2010, pp.109-123 (査読有) .

- ② Jhon Pareja, Hugo J. Burbano, Yasuhiro Ogami, Measurements of the Laminar Burning Velocity of Hydrogen-air Premixed Flames, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.35, No.4, 2010, pp.1812-1818 (査読有) .

[学会発表] (計 4 件)

- ① Yasuhiro Ogami, Yuichi Tamaki, Manabu Kumagami, Hideaki Kobayashi, Effects of Pressure on Laminar Burning Velocity for Fuel-rich CH_4/O_2 Flames With Steam Dilution, 8th Asia-Pacific Conference on Combustion, 2010 年 12 月 9 日, ハイデラバード, インド.
- ② 大上泰寛, 熊上学, 小林秀昭, 高圧、高当量比条件下における $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 予混合火炎の燃焼反応メカニズムに関する研究, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2010, 2010 年 10 月 30 日, 長岡.
- ③ 玉置裕一, 大上泰寛, 熊上学, 小林秀昭, 高当量比水蒸気希釈メタン/酸素火炎の高圧下における層流燃焼速度, 第 47 回燃焼シンポジウム, 2009 年 12 月 2 日, 札幌.
- ④ 熊上学, 大上泰寛, 玉置裕一, 小林秀昭, 高圧下における高次炭化水素詳細反応メカニズムを用いた $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 層流混合火炎の数値解析, 第 47 回燃焼シンポジウム, 2009 年 12 月 2 日, 札幌.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大上 泰寛 (OGAMI YASUHIRO)
東北大学・流体科学研究所・講師
研究者番号： 00375122