

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 9 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289041

研究課題名(和文) 小型拡散火炎の「超」安定機構：小型化に伴う超過エンタルピー燃焼の実証

研究課題名(英文) Mechanism of Excess-enthalpy Combustion by Miniaturization of Micro-jet Flames

研究代表者

中村 祐二 (Nakamura, Yuji)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50303657

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：火炎を小型化するだけで自動的に発現する燃焼安定化機構の存在を確認するため、低温で反応性の高い燃料(水素, DME)を考え、火炎付着のメカニズムを反応論的に検討を行った。また熱循環モデルを構築し、熱循環が発現する条件を数値的に検討した。さらにバーナ内部の改質状況の観察系としてPt-WO3によるガスクロミックセンシングを新規導入することで、極細バーナ内部のガス分布を検知できるセンサの特性に関して詳細な検討を行った。結果、ガスクロミック反応過程における温度依存性が強い為、呈色画像から濃度分布を推定するには適切な温度補正を行うが不可欠であることを明確にした。

研究成果の概要(英文)：In order to ensure the presence of self-stabilized concept for miniaturization, two approaches were taken; first, we introduce the precise numerical simulation with detail kinetics model how the flame interacts with burner and what is the key reaction to it. Additionally we have proposed the evaluation measure of excess-enthalpy under various kinds of fuel and ejecting condition. Second is to examine the character of the thin-film (Pt-WO3)-type gas sensor, which might be useful to understand the species (H2) distribution inside the microburner. So called "gaschromic reaction" is utilized for this purpose and the fundamental characters of this sensor are properly examined/reported.

研究分野：燃焼学, 火災物理学, 模型実験理論

キーワード：マイクロ燃焼 バーナ火炎 拡散火炎 超過エンタルピー燃焼

### 1. 研究開始当初の背景

極細バーナ上に形成される拡散火炎に対して供給する燃料量を減じてゆくと、火炎は小さな球状を呈する。これをマイクロフレイムと呼び、(体積力である)浮力が拡散力に比べて無視できる火炎として知られている(中村ら 1998~)。火炎の小型化に伴い、火炎スケールとバーナスケールは同程度となり、バーナと火炎との間の熱的干渉が際立つようになる。従来まではバーナは常に熱損失源として働き燃焼安定性を低下させる要因として扱われてきたが、この点に対して、これまでの常識と真っ向から反対する考えが最近の申請者らの研究により初めて暗示された。それが「小型化に伴う燃焼安定化の可能性」である。

極細のマイクロバーナを用いると噴出口断面積が狭いため、バーナ内を通過する燃料とバーナ本体との間で熱交換が促進され得る。したがって、極細小型バーナ先端が灼熱される場合、そこを通過する燃料は火炎に到達する前に急激に予熱された状態、所謂「超過エンタルピー状態」となる。超過エンタルピー状態にある燃料の反応性が十分高いため、従来の予測と反して燃焼安定化に寄与し得る。この「熱循環による燃焼安定機構」自体は Weinberg (Nature 283, 1971) が提唱した超過エンタルピー燃焼の概念と同一であるが、超過エンタルピー燃焼は予混合燃焼場を対象にした事例に限られており、非予混合燃焼場である拡散火炎に対してその存在を示した例は(申請者以外では)皆無である。

### 2. 研究の目的

本研究の最終的な目的は、「火炎を小型化するだけで自動的に発現する燃焼安定化機構の存在」を探究し、その物理過程を実証することにある。従前の論文 (Fujiwara & Nakamura C&F 2013) では、燃料に最も単純な炭化水素燃料であるメタン(分解温度が高い)を用いたため、高温空気燃焼ならびに微量の酸化剤の添加により「間接的に」上記機構の存在を示唆(暗示)するに留まり、「小型化のみ」で安定化機構がもたらされるか否かを正確には実証できていない。そこで本研究では、低温で反応性の高い燃料(水素, DME)を考え、さらにバーナ内部の改質状況の観察系を新規導入することで、バーナを介した熱循環による火炎安定化機構を火炎構造の観点から検討するための環境整備を行う。

### 3. 研究の方法

上記目的を達成するためには、(1)バーナを介した熱循環による「小型火炎に特有の安定化機構」を顕在化させること(燃料の選定)、(2)バーナ内部の反応状態(火炎構造)を計測可能な計測システムを開発することが必要である。前者については実績のある数値検討を行うことで対応し、後者については

「水素の触媒反応を利用した光検知式ガス検出システム」を新規導入する。具体的には水素ガスに対する Pt-WO<sub>3</sub> によるガスクロミック反応等に代表される、特定のガス成分のみに応答して呈色反応をもたらすものを利用することで(プローブしにくい)狭流路内部のガス分布センシングを行うものである。この実現には Pt-WO<sub>3</sub> の薄膜をセンシングした表面に塗布する必要があるが、その熱劣化特性、温度感度などに関する基礎検討を行うことが不可避である。本研究では主に Pt-WO<sub>3</sub> による水素センサのガスクロミック特性に及ぼす諸因子の影響評価を重点的に実施した。

ももとの研究目標では薄膜センサをマイクロバーナ内側に塗布し、狭流路内における水素ガス分布のセンシングの可能性についても検討する予定であったが、安全性への配慮もあり、燃焼場ではなくヒータによる外部加熱による薄膜センサの温度感度を調べるに留めた。

### 4. 研究成果

(1)水素を燃料としたときの詳細反応機構を用いたマイクロ燃焼場の解析結果を示す。図1の解析モデルを用い、燃料には純水素および当量比5または10の過濃予混合気を用いた。マイクロバーナは熱伝導率を自在に与えることができ、これも超過エンタルピー燃焼の可能性を探る上で重要な要素である。

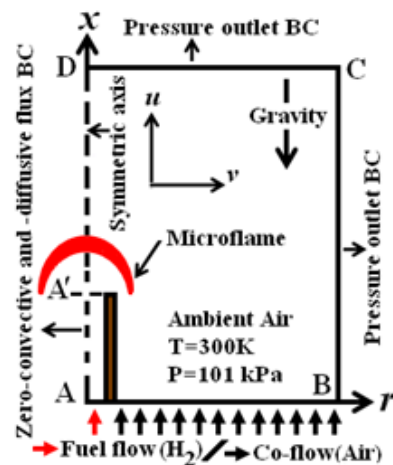


図1 解析モデル

得られる結果の代表的な一例を図2に示す。向かって左側には燃料中に5%の酸素を加えた場合、右側が純水素を燃料とした場合である。この程度の当量比では伝播火炎とはならないものの、火炎が付着することでバーナ先端が加熱され、その熱がバーナを介して上流に伝わり、バーナ「内部」で各種反応が起きていることがよくわかる。特にOHラジカルの生成に重要となるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ラジカルの生成反応が盛んとなり、通常では起こり得ないH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>プールがバーナ内部で確認できる。これはいわゆる内炎のようなものである。このような反応が盛んになる位置はバーナ熱伝導によ

って変えられることが可能であるため、いわゆる内炎の位置を混合気ではなくバーナ特性をパラメータにすることである程度制御できる可能性を示唆している。

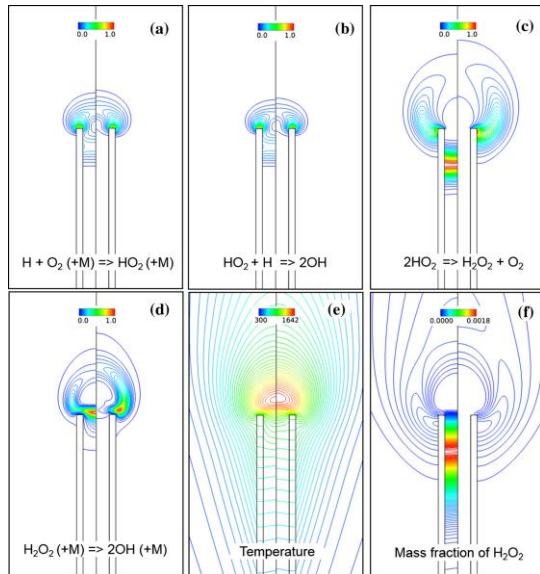


図3 マイクロバーナ上に形成される過濃水素燃料燃料 (左) および純水素燃料 (右) による火炎構造の一例

熱循環に重要となる火炎基部の安定性について水素燃料の効果調べた結果、水素成分が増えると火炎基部での安定性が卓越してくるのは、発熱を支配する素反応が温度依存性が低くバーナ表面付近での発熱をもたらすからである (図4, 5)。

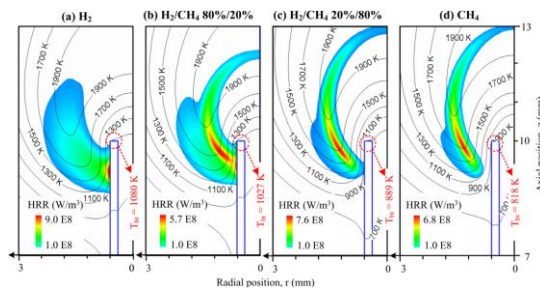


図4 様々な水素混入による発熱領域を示した結果 (最左図のように純水素燃料を用いた場合は発熱ピークがバーナ上にある)

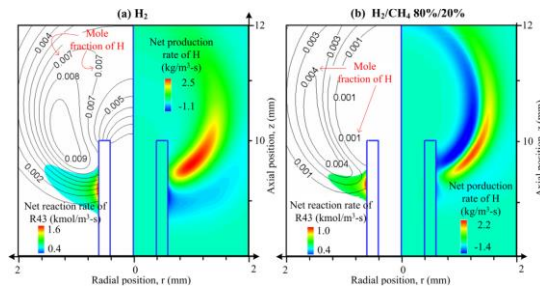


図5 発熱に最も寄与する素反応 (R43 :  $H + O_2 + M \Rightarrow HO_2 + M$ ) の寄与 (左) と H 生成反応分布 (右). メタン混入により H が大量に消費されてしまいバーナ壁付近での発熱寄与が低下し、ひいては燃焼安定性および熱循環経路が弱まる。

(2) バーナへの付着機構が明確にできたため、熱循環が安定性に働く領域に関する整理した。解析結果から、バーナが受け取る、あるいは損失する熱量およびバーナ内部の伝導量について数値化し、どのような整理パラメータで熱循環効果を表現できるかを調べた。考慮した熱経路の詳細を図6に示す。図7にDMEを含む様々な燃料種での火炎基部付近の火炎構造を示す。含酸素燃料が付着することで強い安定性を示すことが期待されるが、実際は安定点がバーナから離れるため超過エンタルピー燃焼の実現は期待できない。

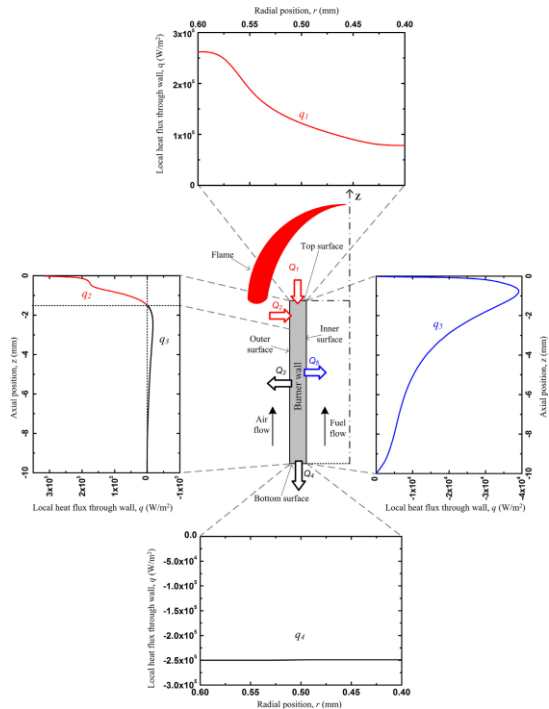


図6 マイクロバーナを介した周囲との熱の授受経路

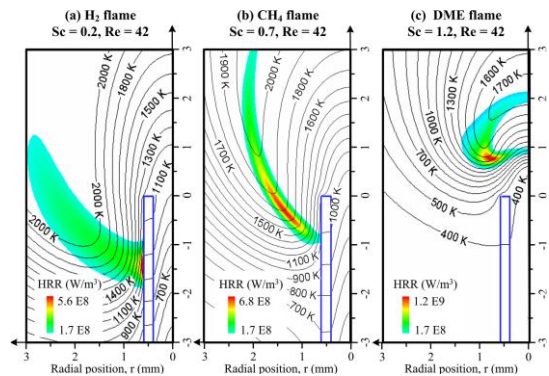


図7 様々な燃料種による火炎基部の安定点 (左: 水素, 中央: メタン, 右: DME)

図8にRe数による熱循環パラメータH(ここでは有効超過エンタルピーと定義する)の変化を異なる燃料種毎に示す。ここから明らかのように、DMEでは熱循環による安定性は殆ど期待できないのに対し、メタン燃料ではある一部のRe数のみそれが実現される。一方、水素燃料においてはHの最大値は低Reで実現され、マイクロ燃焼が熱循環をもたらす最大条件として与えられることがわかる。この



ように、超過エンタルピー燃焼は純燃料でも実現され、その度合は火炎付着の様子に大きく左右されることが理解できる。

□ Hydrogen flame ○ Methane flame △ DME flame

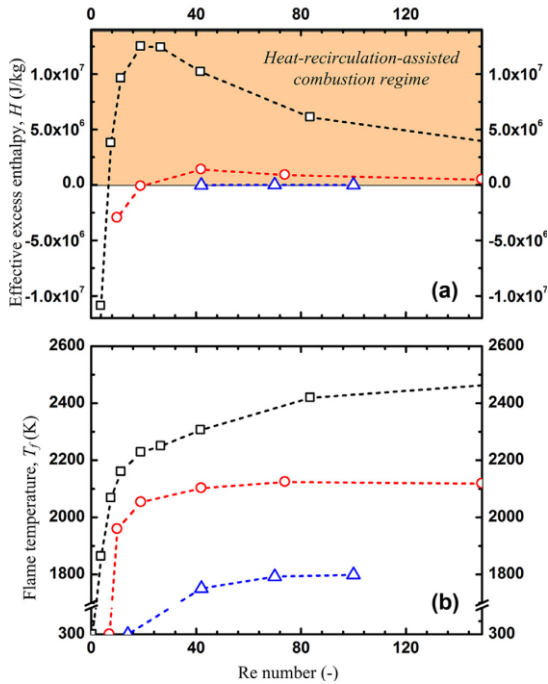


図8 様々な燃料種による有効超過エンタルピー-HのRe数に対する変化

(3) 水素を燃料としたマイクロフレームのバーナ内部での水素ガス消費状況を計測する目的で、Pt-WO<sub>3</sub> 薄膜によるガスセンシングのための検討を行った。最終的な用途イメージは図9に示すようにバーナ内壁に薄膜を塗布して色によってセンシングするというものである（ガスクロミック反応を利用）。

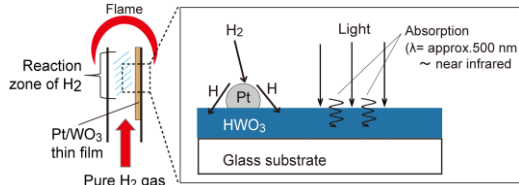
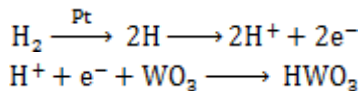


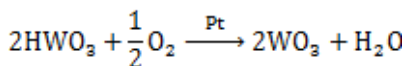
図9 マイクロバーナ内部の水素ガス分布可視化のためのガスクロミック薄膜応用例

ところで、Pt-WO<sub>3</sub> と水素ガスとの間に生じるガスクロミック反応を化学式で記載すると以下となる



この状態になると赤色の光を吸収するため、薄膜が青色に呈色する。これがいわゆるガスクロミック反応である。

なお、酸素分子が作用すると元通りになるため脱色する。



そのため水素ガスに暴露されているときだけ呈色状態が観察される。赤色成分の透過光強度を水素暴露開始・停止を行うと図10のような応答を示す。

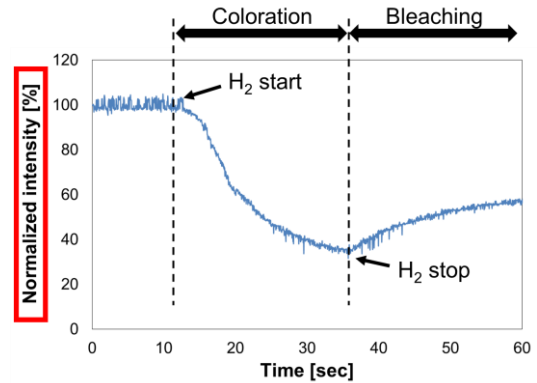


図10 呈色反応の応答性の一例（純水素を暴露した場合）

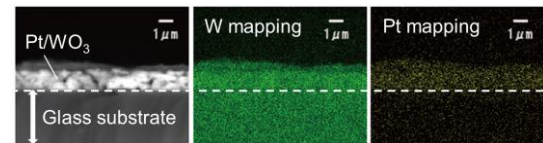
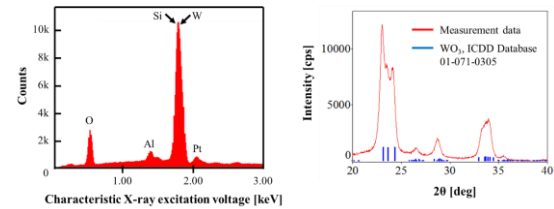


図11 ゼルゲル法により作成された薄膜特性

Pt-WO<sub>3</sub> 薄膜はゾルゲル法によって作成した。SEM-EDX および XRD 解析結果、ならびに断層拡大写真を図11に示す。ガラス基板上に厚さ数 μm の薄膜が生成されていることがわかる。

水素暴露試験は図12に示す試験チャンバ（自作）内にて行った。内部にはヒータを完備しており、雰囲気ガス温度を室温から30℃程度昇温させることができる。これにより周囲温度の呈色反応応答に与える影響を評価できる。光源としてLEDを用いて外部から照射して透過光をチャンバ外に設置したカメラで撮影する。カメラの反対方向から直径6.35mmのパイプにより水素が噴出され、1mm先の垂直に立てられた薄膜基板に吹き付けられる。

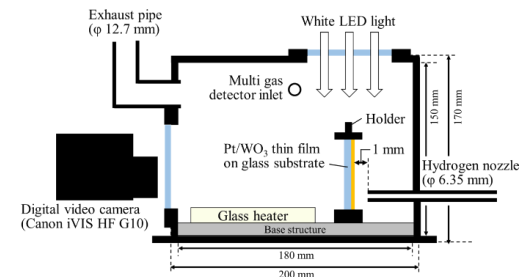


図12 水素暴露試験装置の模式図

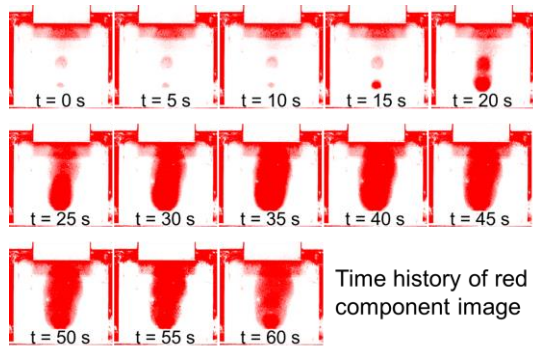


図 1 3 呈色分布の時系列画像

得られた時系列画像の一例を図 1 3 に示す。なお、この試験に先駆けて再現性確認試験を行っており、ここで紹介する結果は再現性が高いものであることは確認済である。図からわかるように水素暴露と同時に急速な呈色が認められ、シグナルは十分すぎるほど高く、感度は良好である。以下、呈色を認める代表点における呈色状況の時系列変化を検討した条件毎に示す。

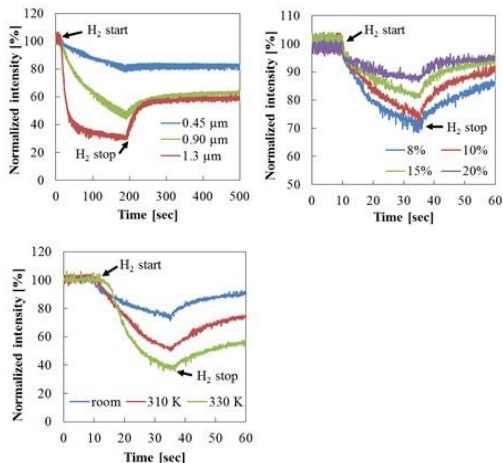


図 1 4 初期膜厚、初期周囲酸素濃度および初期周囲温度の呈色応答に与える依存性（基本膜厚：0.9 $\mu$ m）

上図には膜厚の影響（左上）、初期酸素濃度の影響（右上）、周囲温度の影響（左下）を示す。膜厚の影響は顕著であり、1 $\mu$ m 以上の膜厚で感度が激増する。膜厚制御は薄膜コーティングの際の回数で制御できるため、センサとしての感度が必要な場合は1 $\mu$ m 程度にしておくことがよい。周囲酸素濃度が増えると脱色しやすくなることは予測通りであるが、数%の酸素濃度の変化に対しては大きな感度はない。それに引き換え、周囲温度の影響はたかだか 30 $^{\circ}$ C 程度であっても相当な感度増大をもたらす。このことはガスクロミック反応の素過程のうち、律速過程（輸送あるいは化学反応）の温度依存性が著しく高いものと考えられる。

ガスクロミック反応の素過程を図示すると図 1 5 に示すような 4 つの過程に大別することが可能であるが、それぞれに及ぼす①

周囲温度、②周囲酸素濃度、③膜厚の影響を考慮すると、初期温度の影響は水素のスピルオーバー以降の過程全てに影響するものと考えられる。律速過程を調べるためには温度依存性のアレニウスプロットを行えばよいが、30 $^{\circ}$ C 程度では得られる反応定数の誤差が大きくなるものと考えられるため、より高温のデータ取得が望ましい。今後、安全に昇温できるような装置改良を加えて追加検討してゆく予定である。

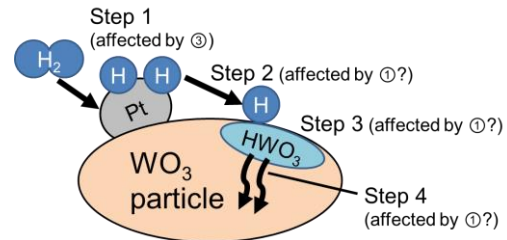


図 1 5 ガスクロミック反応の素過程の模式図

なお、ガスクロミック反応の実験結果詳細については、2017 年 8 月に予定されている爆発・燃焼に関する国際海外 (ICDERS) で発表予定である。

## 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 5 件)

1. Gao, J., Hossain, A., Matsuoka, T., and Nakamura, Y., "A Numerical Study on Heat-recirculation assisted Combustion for Small Scale Jet Diffusion Flames at Near-extinction Condition", *Combustion and Flame*, Vol.178 (2017.2), pp.182-194.
2. Gao, J., Hossain, A., and Nakamura, Y., "Flame Base Structures of Micro-jet Hydrogen/Methane Diffusion Flames", *Proc. Combust. Inst.*, Vol.36, (2017.2), pp.4209-4216.
3. Nakamura, Y., Gao, J., and Matsuoka, T., "Progress in small-scale combustion", *Bulletin of the JSME, Journal of Thermal Science and Technology (review article)*, Vol.12 No.1 (2017.1), Paper No.16-00620 (DOI: 10.1299/jtst.2017jtst0001).
4. Gao, J., and Nakamura, Y., "Low-temperature Ignition of Dimethyl Ether: Transition from Cool Flame to Hot flame Promoted by Decomposition of HPMF (HO2CH2OCHO)", *Combustion and Flame*, Vol.165, (2016.2), pp.68-82.
5. 中村祐二, "燃焼のスマート制御に向けた挑戦: 温度の「ミッシングリンク」は埋まるのか?", *スマートプロセス学*

会誌, Vol.4, No.1 (2015), pp.30-35.  
(解説論文)

[学会発表] (計 7件)

1. Yashiki, K., Matsuoka, T., and Nakamura, Y., "Effect of Ambient Oxygen and Temperature on Gaschromic Properties of Pt/WO3 Thin Film exposed by Hydrogen", Proc. 26th International Colloquium on Dynamics of Explosion and Reactive Systems (26th ICDERS), Boston USA (2017.8), to be presented.
2. 屋敷健太, 松岡常吉, 中村祐二, "ガスクロミック反応を利用した狭流路内の薄膜水素センシングに向けた基礎検討", 第54回燃焼シンポジウム講演論文集, 仙台 (2016.11), P206 (on USB).
3. Gao, J., Hossain, A., and Nakamura, Y., "A Numerical Study on the Stabilization Mechanism of Micro-jet Hydrogen Diffusion Flames", 第53回燃焼シンポジウム講演論文集, つくば (2015.11), pp.220-221.
4. Gao, J., Hossain, A., and Nakamura, Y., "Excess-enthalpy Combustion in Micro-jet Diffusion Flames", Proc. 10th Asia-Pacific Conference on Combustion (10th ASPACC), Beijing, China (2015.7), paper# 118 (on USB).
5. 中條 雄, 松岡常吉, 有賀雄大, 平沢太郎, 中村祐二, 野田 進, "非予混合マイクロフレームの火炎位置におよぼす温度と酸素濃度の影響", 第52回燃焼シンポジウム講演論文集, 岡山 (2014.12), pp.18-19.
6. Chujo, T., Matsuoka, T., Noda, S., Hirasawa, T., and Nakamura, Y., "Effect of Air Temperature on Flame Base Position of Miniature Jet Flames", Work-In Progress Poster Colloquium at 35th International Symposium on Combustion, San Francisco, USA (2014.8), W2P060.
7. Gao, J., Jiang, L., Zhao, D., and Nakamura, Y., "Low-temperature Ignition of DME/air Mixture at Atmospheric Pressure: on the Transition from Cool Flame to Hot Flame", Work-In Progress Poster Colloquium at 35th International Symposium on Combustion, San Francisco, USA (2014.8), W3P082.

[その他]

(招待講演3件 中村祐二)

1. International Workshop in Micro Power and Energy System, Invited Speaker, Guangzhou, China, (2016.10), 「Recent Progress in Non-premixed Micro-jet

Flames]

2. University of Maryland, Collage Park (Department of Fire Protection Engineering), (USA) (2015.3) 「Scale modeling of flames: from microgravity to micro-flames」
3. 公益財団法人日本機械学会「内燃機関を改良する継続的技術力に関する研究会」(名古屋) (2015.1) 「噴流火炎の小型化に伴う自律的超過エンタルピー燃焼の可能性」

(今後予定されている関連項目)

1. 科学研究費補助金 平成27年度国際共同研究加速基金 (国際共同研究強化) (2016-2018) に採択
2. 日本実験力学学会会誌「実験力学」(2017年17巻3号(9月発行予定)の特別号論文として「伝熱と燃焼: 固体と火炎との相互作用とその「見える化」技術」を特集号担当者(審査委員)として企画) <http://jsem.jp/journal/callforpaper.html> (平成27年5月7日アクセス)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 祐二 (NAKAMURA, Yuji)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・機械工学系・准教授

研究者番号: 50303657

(2) 連携研究者

松岡 常吉 (MATSUOKA, Tsuneyoshi)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・機械工学系・助教

研究者番号: 90633040