

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289044

研究課題名(和文) 火炎クロマトグラフによる高級炭化水素燃料の多段酸化反応場の分離抽出とその応用

研究課題名(英文) Separation and application of multi-stage oxidation field of higher hydro carbon fuels by Flame Chromatography

研究代表者

丸田 薫 (Maruta, Kaoru)

東北大学・流体科学研究所・教授

研究者番号：50260451

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：自動車エンジンや航空機の燃料として使用される高級炭化水素燃料は、冷炎・熱炎等の多段酸化反応を呈することが知られている。多段酸化反応の解明は、ノッキングや振動燃焼など、燃焼器の効率向上阻害現象の解決に不可欠であるが、特に低温酸化については反応特性時間が長くなることから、定量的特性の解明に特有の難しさがあった。

本研究では、独自開発した「火炎クロマトグラフ法」、温度分布を制御したマイクロリアクタを用いることで、正ヘプタンにおける低温酸化反応帯を、高温酸化反応帯から分離して安定化することに成功、さらにはその内部の化学的構造を実験により解明した。既存の化学反応モデルの改良、高精度化に資すると期待される。

研究成果の概要(英文)：It is extensively known that higher hydrocarbon fuels used for automobile and jet engines exhibit cool and hot flames, so-called, multi-stage oxidations. Clarification of multi-stage oxidations are essential for solving knocking and combustion instabilities which limit further improvements of engine efficiencies.

In this study, reaction zone of the low-temperature oxidation was successfully separated from multiple weak flames of n-heptane using an original method, "flame chromatography," i.e., a micro flow reactor with a controlled temperature profile (MFR).

A separated steady cool flame from multiple weak flames of n-heptane was stabilized for the first time and chemical structure of single cool flame in MFR was clarified by species measurements.

Essential information on the capabilities of the current reaction kinetics in predicting low-temperature oxidations and issues of their improvements.

研究分野：燃焼工学

キーワード：着火 低温酸化反応 冷炎

1. 研究開始当初の背景

自動車や航空機の燃料として使用される高級炭化水素燃料は、多段酸化反応(冷炎・熱炎等)を示すことが広く知られている。多段酸化反応の特性を解明することは、ノッキングや振動燃焼など、燃焼器の効率向上を阻害する現象の解決に不可欠であるが、特に低温酸化については化学反応の特性時間が長くなることから、既存の衝撃波管や急速圧縮装置による実験に困難が伴う、特有の難しさがあった。

本研究代表者の研究グループではかねてより、「火炎クロマトグラフ」と後に命名される、独自の実験手法の開発を進めてきた。外部熱源によって温度分布を与えたマイクロ流路を用いる手法で、温度分布制御型マイクロフローリアクタ(以下 MFR)とも称される。この手法を用いることで、通常は高速な非定常現象である多段階の着火現象を、複数の微弱火炎として安定に定常化して観察できることを初めて見いだしている。

この多段階の微弱火炎から、世界的に定量化が遅れている冷炎を抽出することで、従来手法では困難であった、低温酸化に関する定量情報を取得できると考えたことが、研究開始当初の背景である。

2. 研究の目的

高級炭化水素燃料の代表として正ヘプタンを選択し、温度分布制御マイクロフローリアクタによって実現される、多段階の反応帯を有する微弱火炎から、冷炎に相当する低温酸化反応帯のみを抽出することを第一の目的とした。温度分布制御マイクロフローリアクタに外部熱源によって与える温度分布の最高値を変化させ、多段階の反応帯のうち高温側反応帯を順次、リアクタ外に押し出すことで実現できると考えた。

定常な冷炎を分離して独立に安定化(分離定常冷炎)させた後、さらにマイクロリアクタの最高温度を微調整しながら、この反応帯内の中間化学種を対象に系統的なガスサンプリングを行い、冷炎反応過程で得られる化学種を定量的に特定する。正ヘプタンの素反応を包含しているいくつかの詳細化学反応機構モデルを用いて数値計算を実施し、実験結果の再現性をモデル毎に詳細に検討する。これにより既存の詳細化学反応機構の問題点を解明し、反応機構の修正提案を実施、これまで困難であった低温酸化反応の予測精度の大幅な向上を図ることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では2種類の実験(微弱火炎の観察と化学種計測)を行った。まず微弱火炎の観察に用いた実験装置の概略図を図1.aに示す。内径2mmの石英管をリアクタとして用い、当

量比1の正ヘプタン/空気予混合気をリアクタに供給した。軸対象かつ低勾配の温度分布を得るため、鉛直型のリアクタを用いた。外部熱源である水素バーナに供給するガスの組成を変えることで、リアクタ内壁の最高壁面温度を700~1300Kの範囲内で調整した。分離定常冷炎の化学構造を調べるため、分離定常冷炎を得るのに最適な最高壁面温度を探ったのち、リアクタ出口において化学種計測を行った。次に化学種計測に用いた実験装置を図1.bに示す。リアクタ出口部で、電子イオン化法による飛行時間質量分析計(TOF/MS)を用いてガス分析を行った。化学種計測実験においては、低温域の正確な温度制御を行うため、電気ヒータと窒素の周囲流を外部熱源として用いた。数値計算には一次元定常計算コードPREMIXをベースとし、エネルギー方程式に気層と壁面の熱伝達項を加えた計算コードを用いた。分離定常冷炎に対する既存の詳細化学反応機構の再現性を調べるため、3つの反応機構(KUCRS, LLNL, MFL)で数値計算を行った。数値計算は実験と同様の条件で行い、火炎位置は熱発生速度(HRR)のピーク位置と定義した。

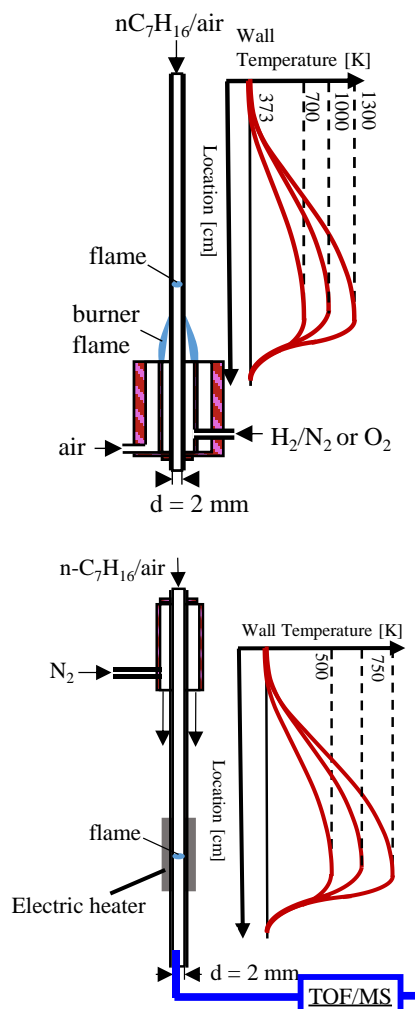


Fig. 1 Schematic of experimental setup for flame observation (upper : 1.a), and species measurements (lower : 1.b).

4. 研究成果

(1) 定常冷炎現象の分離抽出

最高壁面温度 1300 K において、実験によって得られた当量比 1 の正ヘプタン/空気混合気の火炎画像と KUCRS mech. を用いた数値計算によって得られた火炎構造を図 2. a に示す。実験における 3 つの微弱な化学発光が存在する温度域と、数値計算において、HRR のピーク位置で定義される複数の微弱火炎が存在する温度域はよく一致した。一つ目の発光が存在する温度帯において、正ヘプタンが消費され、中間生成物である CH_2O 及び H_2O_2 が生成している。このことから、一つ目の発光が冷炎であることが確認できる。また二つ目の発光が存在する温度帯では、正ヘプタン及び冷炎において発生した CH_2O 及び H_2O_2 が消費され、 CO が生成している。したがって二つ目の発光は青炎と確認できる。三つ目の発光が存在する温度帯では CO の消費と CO_2 の生成が occurring しており、熱炎であることがわかる。以上より縦型リアクタにおいても、横型リアクタで得られた結果と同様、多段酸化反応を空間的に分離することができた。図 2. a より、最高壁面温度 1300 K で行った実験において、冷炎は壁面温度 600 ~ 700 K の温度域に存在することがわかる。この情報を基に、冷炎を分離抽出するため、最高壁面温度を 700 K として更なる実験及び数値計算を行った。最高壁面温度 700 K における実験によって得られた火炎画像と、KUCRS mech. を用いた数値計算による火炎構造を図 2. b に示す。図 2. b より最高壁面温度 700 K において、ひとつの化学発光を確認した。実験によって得られた微弱火炎の存在する温度域は、数値計算における微弱火炎の存在する温度域とよく一致した。化学種濃度分布に注目すると、発光が存在する温度帯では正ヘプタンの消費及び、それに伴い CH_2O と H_2O_2 の生成反応が生じていることがわかる。よって最高壁面温度 1300 K の場合と同様に、発光は冷炎であることが確認できる。一方 CO と CO_2 の急激な生成反応が生じていないことから、青炎及び熱炎反応が生じていないことがわかる。以上より最高壁面温度を 700 K とした場合に、冷炎現象の抽出とその定常的な観察が可能となった。

(2) 分離定常冷炎の特性

反応性の高い OH ラジカルは、冷炎に対して重要な役割を果たすので、ここでは OH ラジカルに注目した。図 3. a に OH 生成及び OH 消費に対して寄与度の高い上位 3 つの素反応を示す。OH は主に ketohydroperoxide (アルデヒドとケトンへ分解) を生成する radical branching path と、cyclic ethers (アルケンとケトン類へ分解) を生成する radical propagation path によって生成される。これら 2 つの経路は競合経路であり、ともに hydroperoxy-alkyl radical (QOOH) を消費する。一方で、OH は燃料消費反応により消費され、OH 消費反応が開始

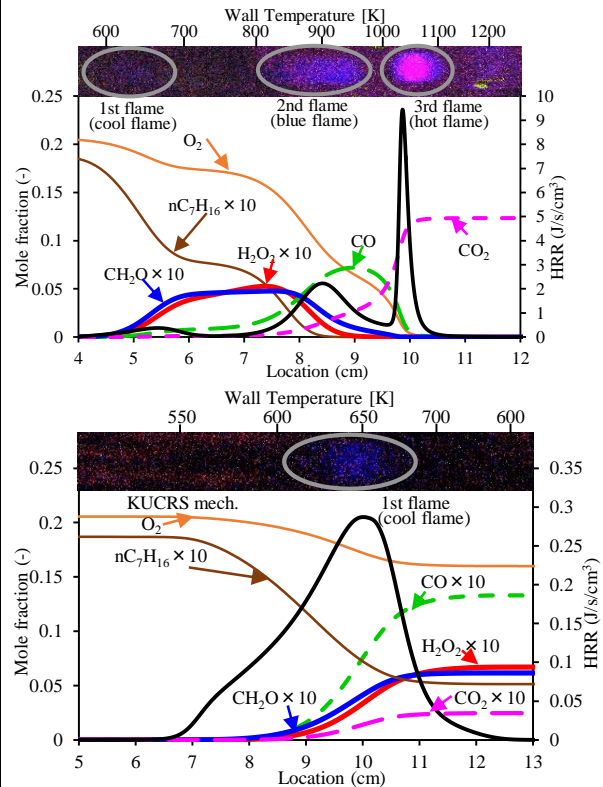


Fig. 2 Experimental weak flame images and computational weak flame structures calculated by KUCRS mech. at $T_{w,max} = 1300$ K (upper : 2.a) and at $T_{w,max} = 700$ K (lower : 2.b).

する温度域で低温酸化反応が始まる。つまり、OH を生成する 2 つの反応経路と燃料消費反応の間に radical chain cycle が形成されているため、2 つの反応経路は冷炎生成において重要である。2 つの反応経路のうち、どちらの経路がより冷炎形成に支配的であるか調べるため、図 3. b に radical branching path と radical propagation path によって生じる正味の OH 生成量と OH モル分率分布を示す。図 3. b によると、radical branching path は多量の OH を生成するのに対して、radical propagation path は OH 生成にはあまり寄与しないことがわかる。さらに radical branching path の正味の OH 生成量と OH モル分率分布の概形はよく一致することから、radical branching path と冷炎形成には強い相関がみられる。すなわち低温域を対象とした反応機構において、低温域における radical branching path と radical propagation path の分岐率の評価は非常に重要である。

(3) 化学種計測

本研究において、正ヘプタン、 CO 、 CO_2 、 CH_2O 、 C_2H_4 、 C_3H_6 、 CH_3CHO 及び $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ (cyclic ethers) について、化学種計測を行った。すでに述べたように、radical branching path からは主にアルデヒド及びケトン類が生成され、radical propagation path からは主にアルケン及び、ケトン類が主に生成される。 CH_3CHO は radical branching path で生じる反応の生成

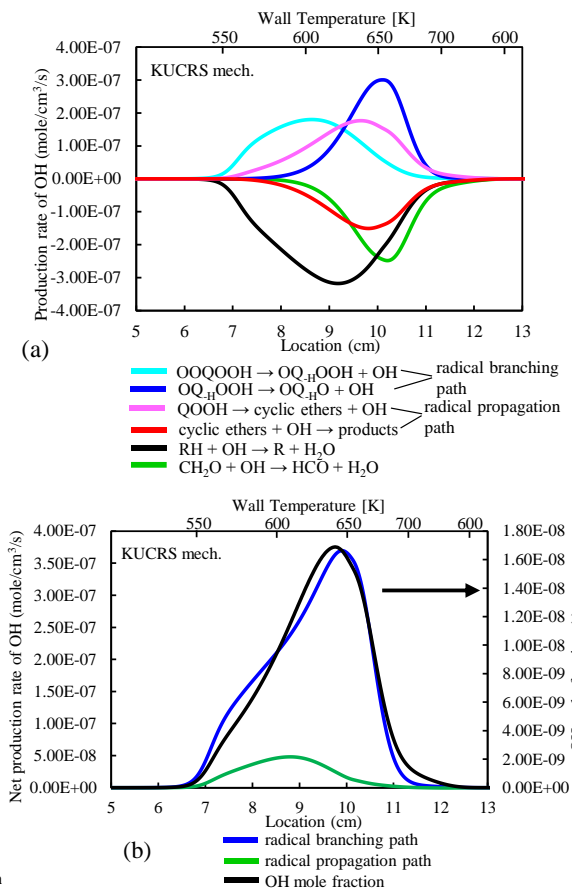


Fig. 3 Profiles of top three reactions in OH production and consumption (upper : 3.a) and profiles of net rates of OH production by radical branching and propagation paths and OH mole fraction profiles (lower : 3.b).

物の代表, C₂H₄, C₃H₆ 及び C₇H₁₄O は radical propagation path の生成物の代表とそれぞれみなした。図 4 に主要化学種 (正へプタン, CO, CO₂, CH₂O) の正規化したモル分率分布を示す。正へプタンの化学種計測結果を見ると, 最高壁面温度 570 K 付近からその消費が開始され, 最高壁面温度 580 K 以上の温度域で急激に消費されている。また CO, CO₂ 及び CH₂O の化学種計測結果において, CH₂O の生成がこれら 3 つの化学種の中で最も低温 (最高壁面温度 565 K) から開始し, CO 及び CO₂ の生成が後に続くように開始する。また一旦 CO 及び CH₂O の生成が始まると, これら 2 つの化学種の分布は似た傾向を示す。CO 及び CH₂O は最高壁面温度 580 K 付近から急激に生成し, その後最高壁面温度 670 K 付近から一定値を示す。続いて主要化学種における化学種計測結果と数値計算結果を比較すると, 化学種の消費及び生成が開始する温度域を除くと, それぞれの傾向は概ね一致する。特にこの反応が開始する温度域において, CO CO₂ 及び CH₂O に対しては, KUCRS mech. の数値計算結果が他の反応機構を用いた場合よりもよい一致を示す。しかしその KUCRS mech. を用いた数値計算結果においても, とりわけ高温領域において実験結果を再現するには至らなかった。

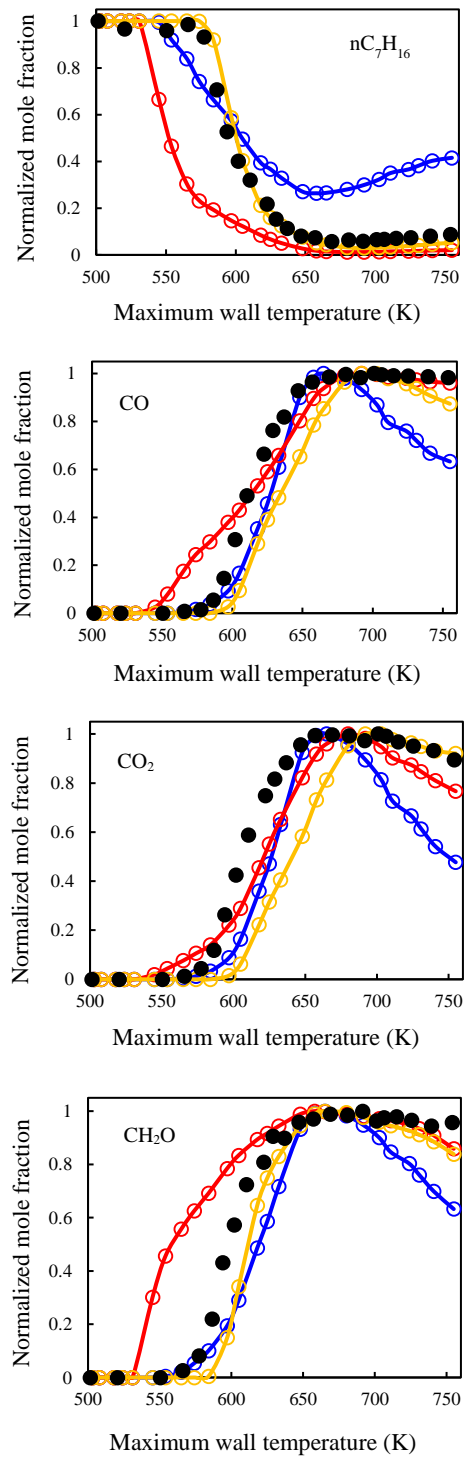


Fig. 4 Profiles of normalized mole fractions of major species.

図 5 に radical branching path の代表的な生成物 (CH₃CHO) と radical propagation path の代表定な生成物 (C₂H₄, C₃H₆ 及び C₇H₁₄O) の正規化したモル分率分布を示す。CH₃CHO の計測結果は図 4 における CO CO₂ 及び CH₂O の計測結果と似た傾向を示した。しかし radical propagation path の代表的な生成物の計測結果は CH₃CHO の計測結果と異なる傾向を示した。C₂H₄ 及び C₃H₆ の計測結果は緩やかな増加を示し, 最高壁面温度 650 K において, その傾き

に変化がみられた。さらに $C_7H_{14}O$ は特徴的な傾向を示す。まず最高壁面温度 565 K 付近から $C_7H_{14}O$ の生成が始まり、最高壁面温度 600 K 付近で $C_7H_{14}O$ のモル分率分布はピークに達する。 $C_7H_{14}O$ のモル分率分布はピークに達した後減少し始め、最高壁面温度 660 K において極小値をとる。その後最高壁面温度が 670 K 以上になると、 $C_7H_{14}O$ のモル分率分布は再び上昇し、最高壁面温度 600 K 付近の極大値よりも大きな値を示す。主要化学種とは対照的に、とりわけ CH_3CHO 及び $C_7H_{14}O$ の分布において、化学種計測結果と数値計算結果には大きな差がみられた。 CH_3CHO 分布において、計測結果は単調増加を示したのちに、一定の値を示しているが、計算結果は増加したのち、減少するため、ピークを含む傾向となっている。また KUCRS mech. は主要化学種について計測結果と比較的良好一致を示したが、 $C_7H_{14}O$ については計測結果と全く異なるものとなった。MFL mech. を用いた場合において、 $C_7H_{14}O$ の最大値をとる温度域はピークとなる最高壁面温度 605 K 付近を示しているが、計測結果の場合、より高温域でピーク値よりも高い値を示している。 C_2H_4 と C_3H_6 の正規化したモル分率分布の傾向は、低温領域において、KUCRS mech. 及び MFL mech. の数値計算結果が実験結果をよく再現する一方で、高温領域の場合、LLNL mech. の数値計算結果が KUCRS mech. 及び MFL mech. の数値計算結果よりも実験結果を最もよく再現した。図 5 において、2 つの経路を代表する化学種の生成が開始する温度域に関しては、 CH_3CHO の場合を除き、KUCRS mech. 及び MFL mech. の数値計算結果が実験結果とよい一致を示した。以上、図 4, 5 から、主要化学種及び 2 つの反応経路を代表する化学種の傾向については、650 K 以上の最高壁面温度において、LLNL mech. の数値計算結果が計測結果を最もよく再現し、反応が開始する温度域については KUCRS mech. の数値計算結果が計測結果を最もよく再現することが分かった。このような有意な差異を観測できたことから、本リアクタの計測結果を用いることで、低温酸化反応を対象とした反応機構の予測性の向上が可能となると考えられる。

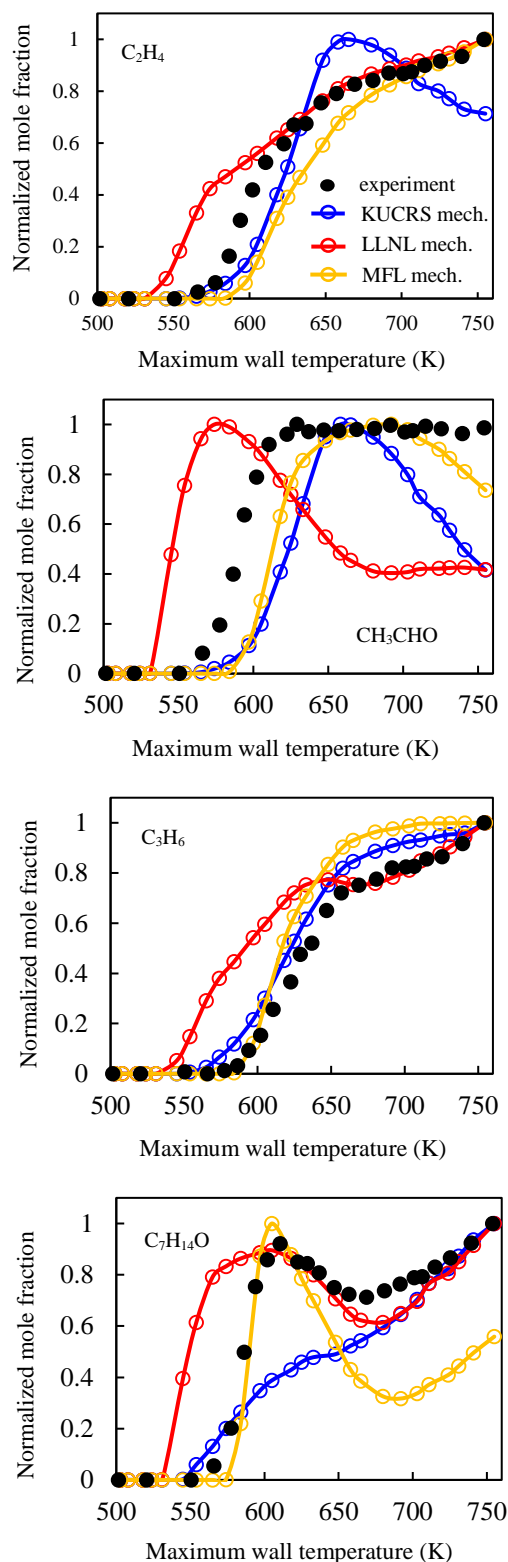


Fig. 5 Profiles of normalized mole fractions of representative species for radical branching path (CH_3CHO) and radical propagation path (C_2H_4 , C_3H_6 and $C_7H_{14}O$).

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕（計 4 件）

① 巽 遼太, 中村 寿, 長谷川 進, 手塚 卓也, 丸田 薫, 温度分布制御型マイクロフローリアクタを用いた定常冷炎現象の特性, 日本燃焼学会第 54 回燃焼シンポジウム, 仙台国際センター, 宮城県仙台市, 2016. 11, 23-25 A213.

② R. Tatsumi, H. Nakamura, S. Hasegawa, T. Tezuka, K. Maruta, Characteristics of separated steady low temperature oxidations in a micro flow reactor with a controlled temperature profile, 13th Int. Conf. on Flow Dynamics ICFD2016, Sendai International Center, Miyagi, Sendai, 2016. 10. 10-12, OS2-8.

③ R. Tatsumi, H. Nakamura, S. Hasegawa, T. Tezuka, K. Maruta, Investigation on Steady Cool flames in a Micro Flow Reactor with a Controlled Temperature Profile, The 36th Int. Symp. on Combust., Seoul, Korea, 2016. 7. 31-8. 5, 1P137, ポスター発表.

④ 巽 遼太, 中村 寿, 長谷川 進, 手塚 卓也, 丸田 薫, 温度制御型マイクロフローリアクタを用いた定常低温酸化反応の分離とその特性に関する研究, 日本伝熱学会第 53 回日本伝熱シンポジウム, 大阪府立国際会議場, 大阪市, 2016. 5. 24-26, I124.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸田 薫 (Maruta Kaoru)
東北大学・流体科学研究所・教授
研究者番号：50260451

(2) 研究分担者

中村 寿 (Nakamura Hisashi)
東北大学・流体科学研究所・准教授
研究者番号：40444020