

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H06068

研究課題名(和文) 反応帯分離リアクタによるすす前駆体生成過程の選択的計測とモデル構築

研究課題名(英文) Selective measurements and modeling for soot precursor formation using flame chromatography

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,600,000円

研究成果の概要(和文)：すす生成は急峻な温度上昇を伴う狭い反応帯で、酸化反応、前駆体の生成と成長、粒子の形成と成長が同時に進行するきわめて複雑な物理化学プロセスである。本研究では、反応帯分離を実現する独自のリアクタを用いて、様々な炭化水素、アルコール、炭酸エステルすす生成過程において、前駆体の生成と成長を酸化反応および粒子の生成と成長から分離し、すす生成限界および前駆体濃度の計測を行った。得られた結果を元に、既存モデルの問題点を抽出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

前駆体生成モデルの妥当性と課題抽出が実施できたことにより、燃焼器からのすす生成低減を目的とした数値シミュレーションの予測性能向上が期待される。また、すす生成することなく高い改質率を実現する条件の発見、炭酸エステル等のバッテリー電解液との類似性へ着想から、燃焼改質と組み合わせた燃料電池の開発、バッテリー電解液の反応性評価という新たな展開を実現できた。

研究成果の概要(英文)：Soot formation is a quite complicated physicochemical process where oxidation, formation and growth of precursors, and formation and growth of particles simultaneously proceed with a rapid temperature rise within a very short reaction zone. In this study, measurements of sooting limits and precursor concentrations were made for various hydrocarbons, alcohols, and carbonate esters using a unique reactor which realizes reaction zone separation. Reaction mechanisms were validated using measured results.

研究分野：燃焼工学

キーワード：燃焼 すす 改質 酸化 分析化学

1. 研究開始当初の背景

内燃機関からのすす排出量の低減はますます強く求められる状況にある。燃焼過程におけるすす排出を低減するために、すす生成過程に関する多くの研究がなされてきた。これらの研究成果をもとにすす生成予測モデルが構築され、内燃機関の設計開発における数値シミュレーションに利用されてきた。しかしながら、実験結果とモデル予測には依然として乖離があり、特にすす生成過程の初期段階で形成される前駆体（分子量 400 程度までの不飽和炭化水素や芳香族炭化水素）において差異が大きい^[1]。すす生成過程は一般に、急峻な温度上昇を伴う酸化反応と同時に始まり、前駆体の生成と前駆体同士の反応による芳香族炭化水素の多環化（前駆体の生成・成長）、成長した前駆体同士の凝集による一次粒子の形成・成長、一次粒子の凝集による二次粒子の形成という段階が考えられている。この複雑な物理化学プロセスが 1 mm にも満たない狭い反応帯で進行する。このことが詳細な前駆体生成過程を分析することを困難にしている理由の一つであると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、多段酸化反応過程を分離定在^[2]させる独自の温度分布制御マイクロフローリアクタ^[3]（その特徴から手法を火炎クロマトグラフ法とも呼ぶ）をすす生成過程に応用し、酸化過程と一次粒子生成過程から前駆体の生成・成長過程を分離する。この分離した前駆体の生成・成長過程に対して選択的なガス分析を行うことで、詳細な化学種濃度データを取得する。これにより、前駆体反応モデルの検証を行う。試験対象燃料として、炭化水素だけでなく、すす排出低減効果が期待される含酸素燃料も対象とする。各試験に先立ち、各燃料の前駆体の成長限界となる燃料濃度、滞在時間、温度条件を見出し、すす生成限界を把握する。

3. 研究の方法

図 1 に温度分布制御マイクロフローリアクタの概略図を示す。消炎直径以下の石英管を外部熱源により加熱し、図のような温度分布を管内壁に形成する。本研究では、内径 2 mm の石英管を用いた。低温側から試験ガスを極低流速で供給すると、Weak flame と呼ばれる微弱火炎が形成される。強度の熱伝達により、反応帯においても気相温度が所与の壁面温度に拘束され、熱暴走に至らない。これにより、温度分布に従って順々に反応帯が形成されることにより、反応帯分離を実現できる。反応帯からの化学発光およびすすからの赤外輻射をカメラで撮影し、外部熱源に水素/空気予混合平面バーナを用いた。図 2 に化学種濃度計測を実施した場合の実験装置の概略図を示す。外部熱源に電気ヒーターを用い、最高壁面温度を変化させ、リアクタ出口ガスを分析することで化学種濃度計測を行った。ガス分析には、主に低分子量の化学種にガスクロマトグラフィー (GC) を、高分子量の化学種にガスクロマトグラフィー/質量分析計 (GC/MS) を用いた。数値計算にはエネルギー方程式に壁面との熱伝達項を追加^[3]した CHEMKIN-PRO の PREMIX を用いた。

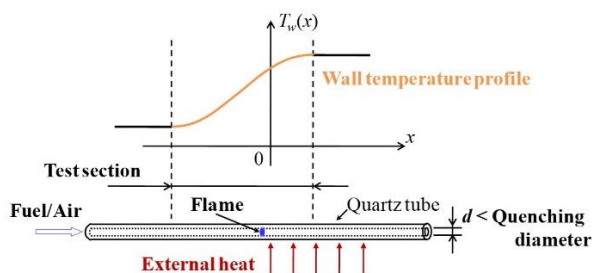


図 1 温度分布制御マイクロフローリアクタの概略図

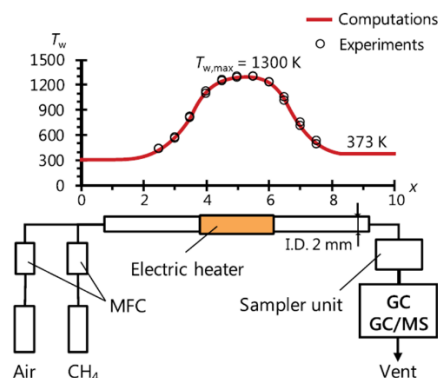


図 2 化学種濃度計測時の実験装置の概略図

4. 研究成果

本研究では、炭化水素、アルコール、炭酸エステルなど、様々な燃料に対して、主に (1) すす生成過程の分離とすす生成限界計測と (2) すす前駆体計測と反応経路解析を実施した。また、得られた知見をもとに、新たな研究展開として (3) 前駆体の選択的抽出を用いた燃料電池用改質器への応用と (4) バッテリー電解液の反応性評価への応用を進めることができた。それぞれについて研究成果を以下に述べる。(1) と (2) についてはメタンを中心に成果を述べる。

(1) すず生成過程の分離とすず生成限界計測

図3に当量比1.9のC1-C4アルカン燃料（メタン、エタン、プロパン、n-ブタン）と空気の子混合気を用いた撮影結果を示す。いずれの燃料においても、酸化反応帯からの微弱な化学発光が観察される位置とすずからの赤外輻射の先端との間に空間が形成されている。通常、すず生成を伴う火炎は化学発光位置の直後から赤外輻射が観察される。図4にメタン燃料の場合の撮影結果と数値計算の比較を示す。数値計算結果は酸化反応帯の直後に四員環芳香族（ピレンを想定）のモル分率が立ち上がり、その後緩やかに上昇している様子を示している。これらの結果から、本手法によりすず生成過程における前駆体の生成・成長過程を、酸化反応帯と粒子形成過程から分離定在できることが示された。また、当量比や最高温度を変化させることで、粒子形成に至らない限界条件を様々な燃料（ヘプタン、ブタノール、炭酸エステル等）に対して見出すことができた。

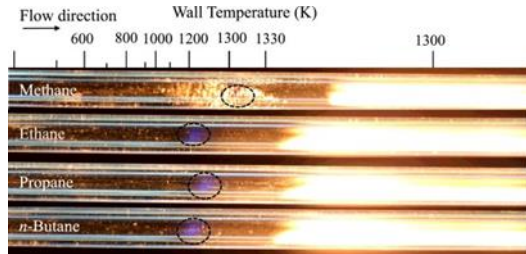


図3 C1-C4 アルカン燃料の
すず生成過程分離観察

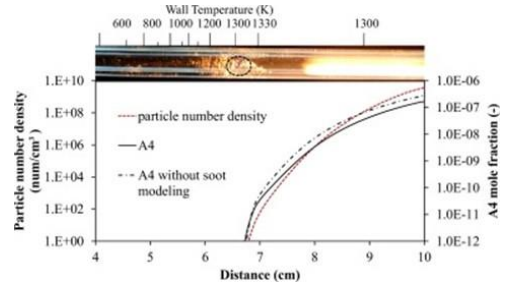


図4 撮影画像と数値計算の比較
(燃料：メタン)

(2) すず前駆体計測と反応経路解析

図5に過濃メタン空気予混合気の化学種計測結果および数値計算結果を示す。前述の試験結果を元に予備試験を行い、メタンの場合は幅広い当量比で最高壁面温度 1300K において前駆体に至るがすず生成には至らない条件を見出したことから、この最高壁面温度で化学種計測を実施した。計測結果より、当量比の増加に伴いC2 炭化水素および芳香族炭化水素が増加している。数値計算では3つの反応モデルを用いて計算を行い、実験結果と比較した。モデルごとに定量的な予測性能に差はあるが、前駆体として重要な不飽和炭化水素の一つであるC₂H₂について、いずれのモデルも実験結果と定性的に異なる傾向を示した。すなわち、計測結果は当量比の増加に対してC₂H₂が増加するのに対して、数値計算は高当量比でC₂H₂が低下している。また、同様に重要な前駆体であるベンゼンについて、高当量比で計測結果と予測結果の差異が拡大している。詳細な反応経路解析より、メチルラジカル (CH₃) がC3 化学種の生成や、フルベン等の環状化学種の生成と成長に寄与する反応を見出し、これらをモデルに含める必要性を得た。

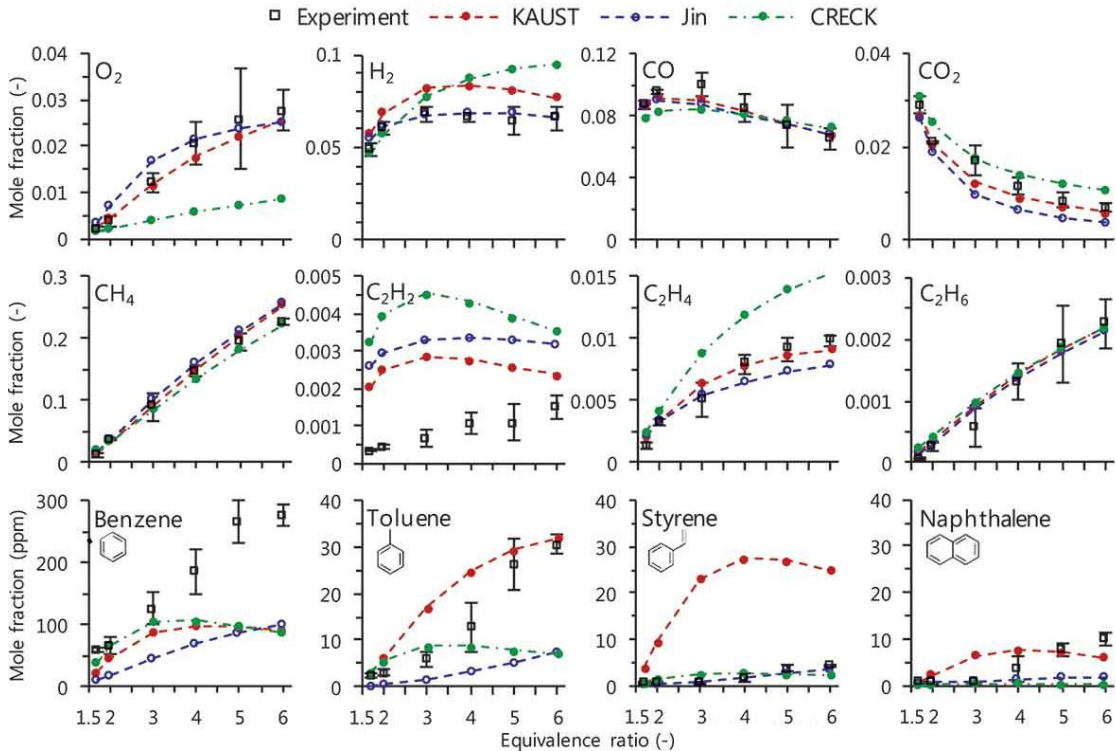


図5 過濃メタン空気予混合気のすず前駆体成長過程における
化学種濃度計測結果と数値計算結果

(3) 前駆体の選択的抽出を用いた燃料電池用改質器への応用

前述の計測結果より、すす生成直前の前駆体生成域では、当量比 2 付近において、未燃燃料と前駆体の濃度は低く、水素と一酸化炭素の濃度が高い条件を形成できる。すなわち、本研究で得られた前駆体生成領域の分離は、すすを生成することなく高い改質率を実現できると見みることもできる。この着想をもとに、改質した水素と一酸化炭素を燃料電池に使用することを考え、新たな国際共同研究（シラキュース大学、アリゾナ州立大学）を展開した。

(4) バッテリー電解液の反応性評価への応用

含酸素燃料はすす生成を低減する効果が期待されており、その詳細メカニズムを解明するために、本研究においてアルコールや炭酸エステルを対象とした。このうち、特に炭酸エステルはバッテリー電解液にも使われていることから、前駆体生成領域だけでなく、酸化反応帯自体も研究対象とすることで、バッテリー電解液の反応性評価につながる着想を得た。この着想をもとに、テキサス A & M 大学との国際共同研究が始まり、本研究を基課題として国際共同研究強化 A への申請につながった。

<引用文献>

- [1] H. Wang, *Proc. Combust. Inst.* 33 (2011) 41-67.
- [2] H. Oshibe, H. Nakamura, T. Tezuka, S. Hasegawa and K. Maruta, *Combust. Flame* 157 (2010) 1572-1580.
- [3] K. Maruta, T. Kataoka, N.I. Kim, S. Minaev and R. Fursenko, *Proc. Combust. Inst.* 33 (2011) 41-67.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Mohd Hafidzal Bin Mohd Hanafi, Hisashi Nakamura, Susumu Hasegawa, Takuya Tezuka, Kaoru Maruta	4. 巻 190
2. 論文標題 Effects of n-Butanol Addition on Sooting Tendency and Formation of C1 - C2 Primary Intermediates of n-Heptane/Air Mixture in a Micro Flow Reactor with a Controlled Temperature Profile	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Combustion Science and Technology	6. 最初と最後の頁 2066-2081
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/00102202.2018.1488694	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ajit Kumar Dubey; Takuya Tezuka; Susumu Hasegawa; Hisashi Nakamura; Kaoru Maruta	4. 巻 174
2. 論文標題 Study on sooting behavior of premixed C1-C4 n-alkanes/air flames using a micro flow reactor with a controlled temperature profile	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Combustion and Flame	6. 最初と最後の頁 100-110
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.combustflame.2016.09.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Milcarek Ryan J., Nakamura Hisashi, Tezuka Takuya, Maruta Kaoru, Ahn Jeongmin	4. 巻 413
2. 論文標題 Microcombustion for micro-tubular flame-assisted fuel cell power and heat cogeneration	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 191 ~ 197
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2018.12.043	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Dubey Ajit K., Tezuka Takuya, Hasegawa Susumu, Nakamura Hisashi, Maruta Kaoru	4. 巻 206
2. 論文標題 Analysis of kinetic models for rich to ultra-rich premixed CH4/air weak flames using a micro flow reactor with a controlled temperature profile	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Combustion and Flame	6. 最初と最後の頁 68 ~ 82
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.combustflame.2019.04.041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Milcarek Ryan J., Nakamura Hisashi, Tezuka Takuya, Maruta Kaoru, Ahn Jeongmin	4. 巻 450
2. 論文標題 Investigation of microcombustion reforming of ethane/air and micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 227606 ~ 227606
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2019.227606	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Skabelund Brent B., Nakamura Hisashi, Tezuka Takuya, Maruta Kaoru, Ahn Jeongmin, Milcarek Ryan J.	4. 巻 477
2. 論文標題 Impact of low concentration hydrocarbons in natural gas on thermal partial oxidation in a micro-flow reactor for solid oxide fuel cell applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 229007 ~ 229007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2020.229007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Murakami Yuki, Nakamura Hisashi, Tezuka Takuya, Asai Go, Maruta Kaoru	4. 巻 193
2. 論文標題 Reactivity of CO/H ₂ /CH ₄ /Air Mixtures Derived from In-Cylinder Fuel Reforming Examined by a Micro Flow Reactor with a Controlled Temperature Profile	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Combustion Science and Technology	6. 最初と最後の頁 266 ~ 279
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00102202.2020.1847096	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hanafi Mohd Hafidzal Bin Mohd, Nakamura Hisashi, Hasegawa Susumu, Tezuka Takuya, Maruta Kaoru	4. 巻 -
2. 論文標題 Effects of n-Butanol Blends on the Formation of Hydrocarbons and PAHs from Fuel-Rich Heptane Combustion in a Micro Flow Reactor with a Controlled Temperature Profile	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Combustion Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1 ~ 26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00102202.2020.1729141	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kanayama Keisuke, Dubey Ajit, Tezuka Takuya, Hasegawa Susumu, Nakamura Hisashi, Maruta Kaoru	4. 巻 -
2. 論文標題 Study on Products from Fuel-rich Methane Combustion near Sooting Limit Temperature Region and Importance of Methyl Radicals for the Formation of First Aromatic Rings	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Combustion Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1~18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00102202.2020.1787394	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計11件(うち招待講演 0件/うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Keisuke Kanayama, Takuya Tezuka, Susumu Hasegawa, Hisashi Nakamura, Kaoru Maruta
2. 発表標題 Formation of C2 Hydrocarbons at Low Temperature from Fuel-rich CH4/air Mixture in a Micro Flow Reactor with a Controlled Temperature Profile
3. 学会等名 The 15th International Conference on Flow Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Keisuke Kanayama, Takuya Tezuka, Susumu Hasegawa, Hisashi Nakamura, Kaoru Maruta
2. 発表標題 Formation of Soot Precursors at Low Temperatures for Fuel-Rich CH4/Air Premixtures in a Micro Flow Reactor with a Controlled Temperature Profile
3. 学会等名 The 37th International Symposium on Combustion, work-in-progress poster (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryan J. Milcarek, Mengyuan Chu, Hisashi Nakamura, Kaoru Maruta, Jeongmin Ahn
2. 発表標題 Micro-combustion of Natural Gas for Solid Oxide Fuel Cells
3. 学会等名 The 15th International Conference on Flow Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Thomas S. Welles, Jeongmin Ahn, Hisashi Nakamura
2. 発表標題 Solid Oxide Fuel Cells Replacement of a Traditional Catalytic Converter
3. 学会等名 The 15th International Conference on Flow Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金山佳督, 手塚卓也, 長谷川進, 中村 寿, 丸田 薫
2. 発表標題 温度制御型マイクロフローリアクタにおける低温域での超過濃CH ₄ /air混合気からのCO-C ₂ 化学種生成
3. 学会等名 日本燃焼学会第56回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mohd Hafidzal Bin Mohd Hanafi, Hisashi Nakamura, Susumu Hasegawa, Takuya Tezuka, Kaoru Maruta
2. 発表標題 Effects of n-butanol addition to the sooting limits and PAH formation of n-heptane in micro flow reactor with a controlled temperature profile
3. 学会等名 14th International Conference on Flow Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mohd Hafidzal Bin Mohd Hanafi, Hisashi Nakamura, Susumu Hasegawa, Takuya Tezuka, Kaoru Maruta
2. 発表標題 Study on impacts of n-butanol addition to n-heptane on PAH formation in a micro flow reactor with a controlled temperature profile with GC measurement
3. 学会等名 第54回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mohd Hafidzal Bin Mohd Hanafi, Hisashi Nakamura, Takuya Tezuka, Kaoru Maruta
2. 発表標題 Study on sooting limits of n-heptane / n-butanol mixtures in a micro flow reactor with a controlled temperature profile
3. 学会等名 The 36th International Symposium on Combustion, Work-in-Progress Poster (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Ajit Kumar Dubey, Takuya Tezuka, Susumu Hasegawa, Hisashi Nakamura, Kaoru Maruta
2. 発表標題 Study on sooting process in rich methane and ethane flames using a micro flow reactor with a controlled temperature profile
3. 学会等名 The 36th International Symposium on Combustion, Work-in-Progress Poster (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Mohd Hafidzal Bin Mohd Hanafi, Hisashi Nakamura, Takuya Tezuka, Kaoru Maruta
2. 発表標題 Study on Sooting Limits and PAH formation of n-Heptane/n-Butanol Mixtures in a Micro Flow Reactor with a Controlled Temperature Profile
3. 学会等名 Thirteenth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Mohd Hafidzal Bin Mohd Hanafi, Hisashi Nakamura, Takuya Tezuka, Kaoru Maruta
2. 発表標題 Sooting Limit of n-heptane/n-butanol Mixture in a Micro Flow Reactor with a Controlled Temperature Profile
3. 学会等名 第53回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	丸田 薫 (MARUTA KAORU) (50260451)	東北大学・流体科学研究所・教授 (11301)	
研究協力者	手塚 卓也 (TEZUKA TAKUYA)	東北大学・流体科学研究所・技術職員 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	Arizona State University	Syracuse University	Texas A&M University