

平成 29 年 5 月 29 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：26289043

研究課題名(和文) 高温高圧環境における次世代C4バイオ燃料異性体の乱流燃焼機構と排出ガス特性の解明

研究課題名(英文) Turbulent combustion mechanism and emission characteristics of next-generation C4-biofuel isomers in a high-pressure and high-temperature environment

研究代表者

小林 秀昭 (KOBAYASHI, Hideaki)

東北大学・流体科学研究所・教授

研究者番号：30170343

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：次世代C4バイオ燃料であるブタノール異性体の高温高圧乱流燃焼特性を明らかにするため1.0 MPaまでの高圧下でn-Butanolおよびiso-Butanol乱流火炎のOH-PLIF可視化を行い、乱れ強さが小さい場合n-Butanolの最大火炎面密度がiso-Butanolよりも小さくなる異性体効果を見出した。NO-PLIFとOH-PLIF同時計測実験にも成功した。ButanolとButaneの計4種の異性体火炎に対しCOとNO排出濃度を計測し、Butanolは含酸素効果によるCO低減と共にNO排出も小さくn-Butaneが最も大きいことを見出し反応経路解析によりメカニズムを考察した。

研究成果の概要(英文)：To explore the turbulent combustion mechanism of next-generation C4-biofuel isomers in a high-pressure and high-temperature environment, OH-PLIF for n-Butanol and iso-Butanol flames has been performed at pressure up to 1.0 MPa. It was found that in the regime of low turbulent intensity, maximum flame surface density of n-Butanol flame is smaller than that of iso-Butanol flame, indicating an isomer effects of biofuels at high pressure related to local structure of Butanol flames. Simultaneous measurement of NO-PLIF and OH-PLIF has been also succeeded and agreement with numerical analysis in terms of strong diffusion of NO has been confirmed. For four kinds of isomer fuels of Butanol and Butane, measurement of CO and NO emissions has been performed. CO and NO emissions from Butanol flame is weak because of oxygen containing effects, while NO emission from n-Butane flame is strongest, the mechanism being investigated based on reaction path analysis using detail chemistry.

研究分野：工学

キーワード：高圧燃焼 乱流燃焼 バイオ燃料 異性体燃料 排ガス特性

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化物質である CO<sub>2</sub> の排出抑制を目指してカーボンニュートラル燃料であるバイオ燃料の利用促進が求められている。バイオ燃料の中でも C4 アルコール系燃料はエネルギー密度が高く備蓄性、輸送性に優れ、含酸素燃料であるため高圧でもすす生成が少ない特徴を有している。また、C4 アルコールには異性体が存在する。異性体燃料は分子量が等しく分子構造の違いも小さいため生成エンタルピーや熱物性値がほとんど等しいにもかかわらず、燃焼反応機構が異なっている。このことは、乱流火炎構造研究の観点から見た場合、熱物性値が等しいことによって選択拡散やルイス数効果の影響が弱い一方、化学反応機構が異なるため、従来ほとんど議論できなかった化学反応過程と乱流との相互作用を観測できる可能性を有している。すなわち、従来の乱流火炎理論を超え、反応動力学と乱流との相互作用に踏み込む研究を可能にする。特に、高温高圧環境は高負荷燃焼条件であり、エンジン等における次世代バイオ燃料利用に対し、燃焼学的に吟味された新たな燃焼技術開発の道を開くことが期待される。

2. 研究の目的

次世代バイオ燃料として有望な C4 アルコール異性体に注目し、その乱流燃焼機構を明らかにする。また、含酸素燃料であることに注目して、CO ならびに NO 排出特性に対する異性体効果も調べる。これらから C4 バイオ燃料を用いた次世代燃焼システム的设计指針の策定に資することを目的とする。

3. 研究の方法

実験的研究は、東北大学流体科学研究所に設置された高圧燃焼試験設備を用いて行う。装置最高圧力は 10 MPa である。バーナは出口直径 20 mm のノズル型バーナを用いる。C4 アルコール燃料は異性体によっては燃料が固化する温度が常温に近く実験に困難が伴うため、n-Butanol と iso-Butanol の二種を用いた。高圧下の乱流燃焼試験では 1.0 MPa での火炎安定ならびに OH-PLIF 計測に成功した。また、OH-PLIF、NO-PLIF 同時計測については実験技術開発に主眼を置いて実施するため、メタン/空気火炎にアンモニアを混入して NO-PLIF 強度向上を図りシングルショット計測を試みた。NO 排出ならびに CO 排出に及ぼす含酸素燃料効果の研究には、n-Butanol、iso-Butanol に加え、比較のため含酸素燃料でない C4 アルカン燃料である n-Butane、iso-Butane も対象とした。CO および NO 濃度計測には FTIR を用いた。

これらの燃料に対して詳細反応機構を用いた数値解析も行い、熱分解特性、一次元火炎構造、更に反応経路解析による異性体効果を調べた。

4. 研究成果

(1) OH-PLIF による高圧乱流火炎の観測

図 1 に 0.5 MPa ならびに 1.0 MPa において撮影に成功した n-Butanol/air と iso-Butanol/air 乱流予混合火炎の OH-PLIF 画像を示す。高圧乱流予混合の火炎構造が鮮明に見て取れる。平均流速  $U$  に概ね比例する乱れ強さ  $u'$  にも依存するが、圧力が增大すると局所火炎構造が複雑化することが確認された。これらの OH-PLIF 画像からカスプ構造の微細化の強さを定量的に比較するため、画像処理によって火炎面密度  $\Sigma$  と反応進行変数  $\langle c \rangle$  の関係を求めた。

図 2 に  $u'/S_L=0.65$  および 1.15 における局所火炎面密度 local と反応進行件数  $\langle c \rangle$  の関係を示す。 $S_L$  は層流燃焼速度である。 $u'/S_L=0.65$  では iso-Butanol 火炎の方が火炎面密度は大きい。 $u'/S_L$  が增大すると両者の違いは減少する。

図 3 に火炎面密度ピーク値 peak と  $u'/S_L$  の関係における異性体効果を示す。 $u'/S_L$  が大きい領域では peak に異性体の影響はほとんどないが  $u'/S_L$  が 1 より小さい領域で peak は n-Butanol 火炎の方が小さくなることがわかった。 $u'/S_L$  が小さい場合、特に高圧下では火炎面の固有不安定性が重要となる。固有不安定性には中間化学種である C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の拡散の影響が大きいことがこれまでの研究で明らかになっており、n-Butanol 火炎と iso-Butanol 火炎においても熱分解過程が異性体間で異なることに起因して、中間化学種の火炎上流への拡散の影響が現れたと考えられる。

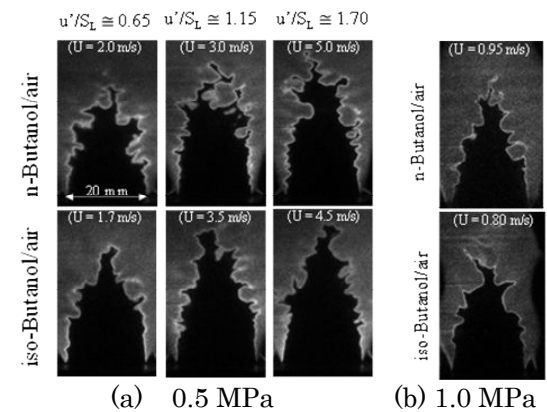


図 1 高圧下で撮影された n-Butanol/air および iso-Butanol/air 火炎の OH-PLIF 画像

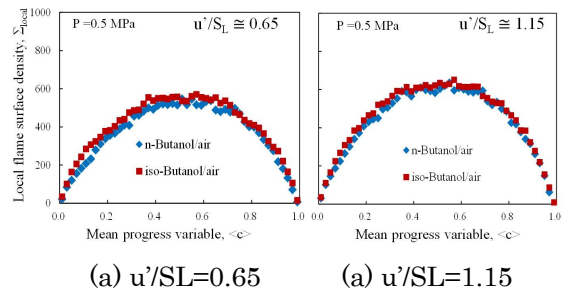


図 2 異性体燃料の局所火炎面密度 local 分布に対する  $u'/S_L$  の影響 (0.5 MPa, 404 K)

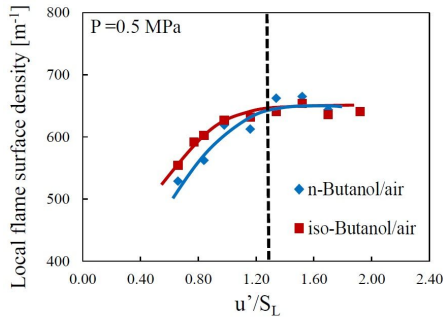


図3 火炎面密度ピーク値 peak と  $u'/S_L$  との関係における異性体効果(0.5 MPa, 403 K)

(2) 乱流燃焼速度および火炎面密度と乱れ強さとの関係

図4に層流燃焼速度  $S_L$  で無次元化された乱流燃焼速度  $ST$  と  $u'/S_L$  との関係を示す。 $ST$  は反応進行変数  $\langle c \rangle = 0.1$  分布の勾配に対し角度法で求めた。ピーク火炎面密度 peak の変化と異なり、 $ST/S_L$  には異性体効果が表れていないように見える。乱れの弱い領域で不安定性による火炎凹凸の微細化、特に iso-Butanol の火炎面密度が大きいことが局所燃焼速度の低下によって打ち消されている可能性がある。層流伸長火炎における異性体効果を更に検討することの重要性を示唆する結果である。

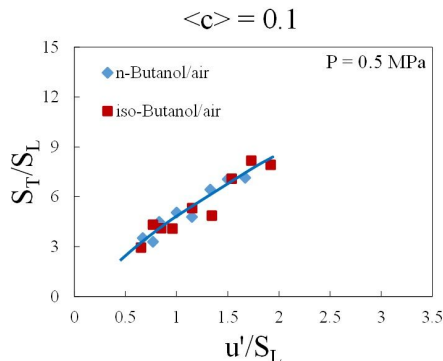


図4  $ST/S_L$  と  $u'/S_L$  との関係における異性体効果 (0.5 MPa, 403 K)

(3) OH-PLIF, NO-PLIF 同時計測法の開発

アルコール系バイオ燃料は含酸素燃料であり、CO 排出抑制が期待されるとともに NO 生成にも含酸素効果が現れる可能性がある。火炎構造の観点から、OH と NO 分布の同時計測を行うレーザー誘起蛍光計測技術の開発を行った。サマル NO は濃度が低く、高圧では更に蛍光強度が低下するため、シングルショット計測を目的とする技術開発の第一歩として  $NH_3$  を添加した  $CH_4/air$  乱流予混合火炎を用いて計測実験を行った。

図5にレーザー計測系の概略図を示す。2組の Nd:YAG レーザーと色素レーザーはそれぞれ 283 nm 付近および 226 nm 付近の OH および NO 励起光を発生する。2本のレーザービームに対し、NO 励起光を反射するミラーエッジ部のごく近くに OH 励起ビーム

を通過させ2本のビームをシンドリカルレンズに導入する。バーナ直上の測定部で2本のビームが合流し、異なる経路によって生ずる広がり測定部シート光厚みと同程度になるように交差角を十分小さくする調整を行い、NO および OH 励起シート光を火炎の同じ位置に照射した。2台の ICCD カメラはある角度を持って PLIF 光を受光するが受光角の影響は十分に小さいことを確認している。

図6(a)および(b)に OH-PLIF および NO-PLIF 画像を重ね合わせた画像とその拡大画像を示す。黄色が OH 赤が NO である。拡大図(b)を見ると乱流火炎の凹凸部において未燃混合気側に NO が存在している。 $NH_3$  を混合しているため NO は主にフューエル NO であると言えるが、フューエル NO 生成は OH を消費する反応の後に起こるため NO が未燃混合気側に存在するのは主反応帯で生成されたフューエル NO が火炎帯上流側に拡散したためである。このことは詳細反応を考慮した数値解析によって確かめられた。

図7は数値解析による一次元層流予混合火炎の温度、NO、OH 分布である。OH が火炎帯のやや下流側で急速に濃度上昇するのに対し、NO は温度分布とほぼ同じ分布形状を示しており熱の拡散と NO の拡散は相似性がある。乱流火炎でも上流側に NO が拡散しており、さらに凹凸部で拡散厚さにやや違いが見られることなど、乱流火炎における NO 生成過程を考える上で有用な結果を得た。

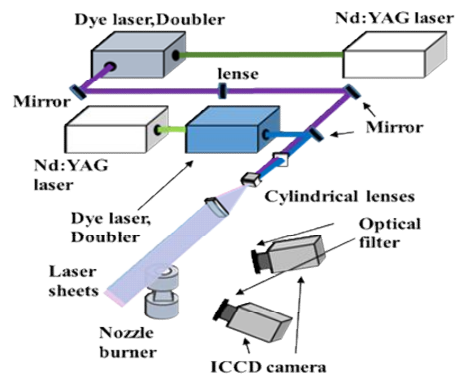


図5 OH-PLIF, NO-PLIF 同時計測のレーザー光学系配置図

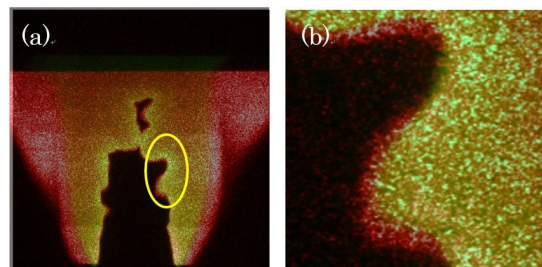


図6 シングルショット OH-PLIF と NO-PLIF 同時計測による OH 分布 (黄) と NO 分布 (赤) (0.1 MPa, 300 K)

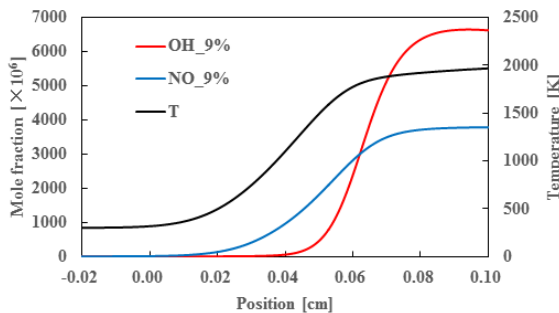


図7 数値解析による NH<sub>3</sub> を添加した CH<sub>4</sub>/air 一次元予混合火炎の温度および OH, NO 濃度分布 (0.1 MPa, 300 K)

(4) CO および NO 排出濃度に対する異性体効果

C4 アルコール燃料である Butanol と C4 アルカン燃料である Butane に対して, それぞれの n および iso 異性体に関する CO および NO 排出濃度を計測し比較した.

図 8(a) および (b) に CO 濃度および NO 濃度をそれぞれ示す. CO 濃度は希薄側でいずれの燃料に対しても小さい. 過濃側では急激に増大するが Butanol の方が濃度は低い. これはアルコール系燃料の含酸素効果が表れたためと考えられる. 異性体効果については Butanol および Butane のいずれにおいても顕著な違いが見られなかった. 一方, NO 濃度は C4 アルカンである Butane の方が大きく, 更に n-Butane の方が iso-Butane よりも大きいという異性体効果も見られた.

NO 濃度が希薄側で増大するためアルコール燃料とアルカン燃料の NO 生成の違いは主にサーマル NO に関係すると考えられるが, 含酸素効果ならびに異性体効果による違いも生じていることから, 詳細反応を含む数値計算による反応経路解析を行ってその原因の解明を試みた.

図 9(a) および (b) に大気圧ならびに当量比 1 における n-Butanol と n-Butane の NO 生成反応経路解析結果をそれぞれ例として示す. 本計算条件では NO 生成経路は拡大ゼルドビッチ機構によるサーマル NO 生成が支配的である一方で, NO が NO<sub>2</sub> に変化するルートに加え HCNO, HCN, HNO に変化するプロンプト NO 機構も一定の大きさがあり, さらに HCCO によって HCNO に変化するルートは燃料種による差異があることがわかった. 反応経路は非常に複雑であるが, これらのプロンプト NO 機構がアルコールとアルカン燃料, さらに異性体燃料による NO 生成過程に影響を及ぼしていることが示唆される結果を得た.

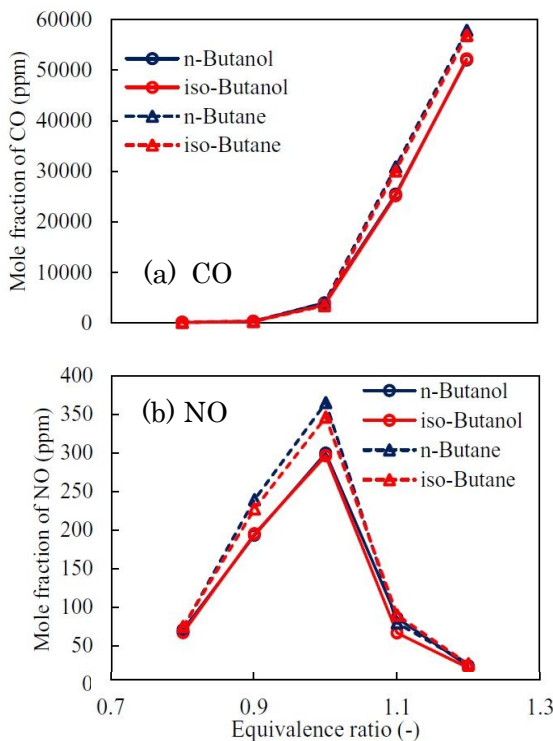


図8 ブタノール異性体ならびにブタン異性体乱流予混合火炎における CO および NO 排出濃度の実験的比較 (0.1 MPa, 403 K)

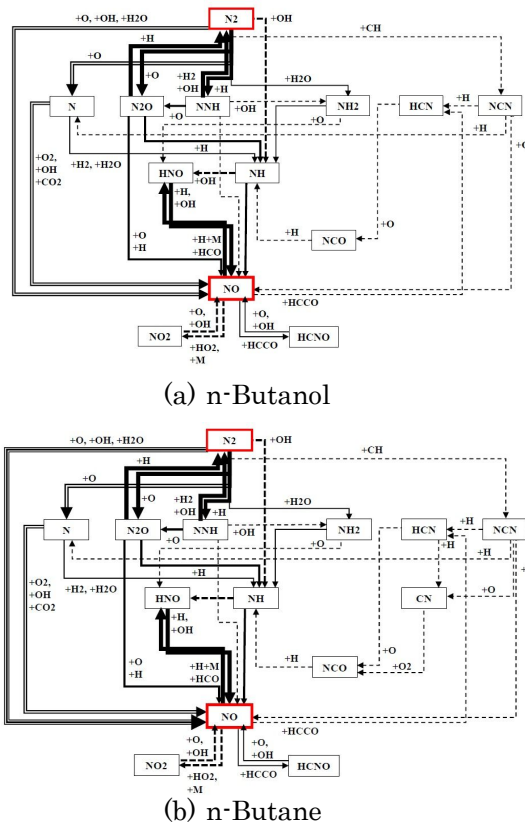


図9 詳細反応数値解析による n-Butanol および n-Butane の NO 生成経路 (0.1 MPa, 403 K)

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)

[学会発表](計 5 件)

H. Kobayashi, S. Kadowaki, High-Pressure Turbulent Premixed Combustion of Biofuels, Proceedings of the 10th Asia-Pacific Conference on Combustion, Beijing China, 2015年7月22日, 北京(中国)

中島隼, 内田朋洋, 工藤琢, 早川晃弘, 門脇敏, 小林秀昭, 高圧環境におけるブタノール異性体の乱流燃焼特性に関する研究, 日本機械学会東北支部第50期総会 2015年3月13日, 東北大学工学研究科・工学部 機械系講義棟(宮城県・仙台市)

S. Kadowaki, T. T. Aung, W. Yamazaki, H. Kobayashi, The Effects of Intermediate Product on the Intrinsic Instability of Premixed Flames with High Lewis Number Reactant, Proceedings of the Fourteenth International Symposium on Advanced Fluid Information (AFI/TFI-2014), 2014年10月9日, 仙台国際センター(宮城県・仙台市)

S. Nakajima, T. Uchida, S. Soyoshi, T. Kudo, A. Hayakawa, S. Kadowaki, H. Kobayashi, Effects of Intermediate Species on Flame Instability in Turbulent Premixed Flames of Propanol Isomers at High Pressure, Proceedings of the Eleventh International Conference on Flow Dynamics (11th ICFD 2014), 2014年10月8日, 仙台国際センター(宮城県・仙台市)

T. Uchida, S. Souyoshi, S. Nakajima, T. T. Aung, T. Kudo, A. Hayakawa, H. Kobayashi, On the Role of Intermediate Species in Turbulent Premixed Combustion of Propane and Propanol Isomers at High Pressure, 35th International Symposium on Combustion, 2014年8月8日, サンフランシスコ(アメリカ)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 秀昭 (KOBAYASHI, Hideaki)  
東北大学・流体科学研究所・教授  
研究者番号: 30170343

(2) 研究分担者

早川 晃弘 (HAYAKAWA, Akihiro)  
東北大学・流体科学研究所・助教  
研究者番号: 90709156