

研究報告書

「低エクセルギー損失・CO₂ 無排出燃焼の実現に向けたアンモニア燃焼化学反応機構の解明」

研究タイプ： 通常型

研究期間： 平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者： 中村 寿

1. 研究のねらい

本研究では、エネルギーキャリアの有力候補のひとつであるアンモニアについて、その燃焼利用に注目する。独自の「温度分布制御マイクロフローリアクタ」(以下、マイクロリアクタ)を用いた着火特性評価法を改良・発展させ、従来手法では試験が困難な低温(ここでは 1000K 程度、以下同様)のアンモニア着火特性計測を実現する。得られた着火特性の実験結果を検証に利用しつつ、燃焼化学反応機構(モデル)の開発を行うことで、低エクセルギー損失(高効率)アンモニア燃焼器の設計開発に必要な不可欠な基盤整備を行う。

アンモニアは燃焼時に CO₂ を発生しないため、燃焼利用が元々有する良好な負荷変動追従性および設備面積・重量当たりの高い出力密度という特徴と組み合わせることで、時間変動する再生可能エネルギーに対して需給バランスを CO₂ フリー・高速・大規模に補完することが期待される。このため、アンモニア燃焼利用は将来のエネルギーキャリアシステムにおいて極めて重要な役割を担う。低エクセルギー損失アンモニア燃焼器の設計開発には、着火時期や火炎構造を精緻に予測可能な数値計算が必要不可欠であり、その予測精度は基盤となる燃焼化学反応機構の精度に依存する。

一方で、アンモニアは燃焼利用された実績がほとんどなく、基礎燃焼試験データも限定的である。豊富な脱硝利用の実績から、多くの脱硝反応に関する知見は存在するが、酸化反応に関する知見が限定的である。特に、低エクセルギー損失燃焼利用技術で重要な 1000K 程度の予熱時における着火特性は、アンモニアの低い反応性のため従来試験方法の適用が困難で、試験データが全くない状況である。一方、独自のマイクロリアクタは、炭化水素燃料を用いた多くの試験で、微弱火炎の火炎位置を指標として着火特性を計測可能であること、CO などの反応性の低い燃料に適用可能であることを実証してきた。本研究ではこのマイクロリアクタを燃焼反応機構の検証に有益な化学種データを取得できるように発展・改良させ、これを用いた燃焼反応機構の検証・開発法を構築する。以って、低温着火特性が検証されたアンモニア燃焼反応機構を構築し、アンモニア燃焼器の設計開発に資する基盤構築を目的とする。

2. 研究成果

(1) 概要

アンモニア用マイクロリアクタを構築し、これまでの炭化水素燃料を用いた試験と同様に、1000K 程度のアンモニア着火特性を可視化評価できることを確認し、マイクロリアクタの基本概念が反応性の低いアンモニアにも適用可能であることを実証した。マイクロリアクタの試験結果を用いてより直接的に燃焼反応機構の検証が実現できるよう、マイクロリアクタ内の化学種濃度分布計測法を構築した。マイクロリアクタ内の酸化反応中のガスを、in-situ で場を乱さ

ず反応凍結でサンプリングする極微量サンプリング法を開発した。開発したサンプリング法を質量分析計と組み合わせることで、マイクロリアクタ内の NOx 中間体を含む多種多様な化学種の濃度分布計測を実現した。脱硝反応をベースに構築されたアンモニア反応機構を用いて数値計算を行い、計算結果と実験結果を比較したところ、既存のアンモニア反応機構は実験結果を再現せず、1000K 程度の低温着火特性を大幅に改善する必要性を見出した。反応経路解析と感度解析により、各化学種の濃度分布に影響が大きく、かつ、反応速度定数の不確かさが大きい素反応を特定し、これらを更新することで、実験結果を再現する燃焼反応機構を構築した。また、高温の着火遅れ時間についても着目することで、幅広い温度の着火特性を再現する燃焼反応機構を構築した。さらに、層流燃焼速度にも着目することで、着火と伝播の両方の特性を再現する燃焼反応機構を構築した。

(2) 詳細

研究テーマ A「マイクロリアクタコンセプトのアンモニアに対する妥当性検証」

これまで炭化水素を対象に、マイクロリアクタで観察される微弱火炎は着火の定常解に相当する、という特徴を利用し、微弱火炎の応答（燃料種等のパラメータ変化に対する微弱火炎の位置や発光パターン）を観察することで、着火特性の評価を行ってきた。このコンセプトがアンモニアという、炭化水素と大きく反応性の異なる燃料に対しても妥当であることを検証した。

アンモニア試験用マイクロリアクタを構築し、これに当量比 1 のアンモニア/空気予混合気を供給したときの火炎画像を図 1 に示す。リアクタ入口の管断面平均流速（以下、単に流速）の変化に応じて、三種類の火炎形態が観察された。すなわち、高流速域（流速 25～55 cm/s）において予熱された定在火炎、中間流速域（15～22 cm/s）において着火と消炎を繰り返す非定常火炎、低流速域（5～10）において微弱火炎が観察された。これらの応答は前

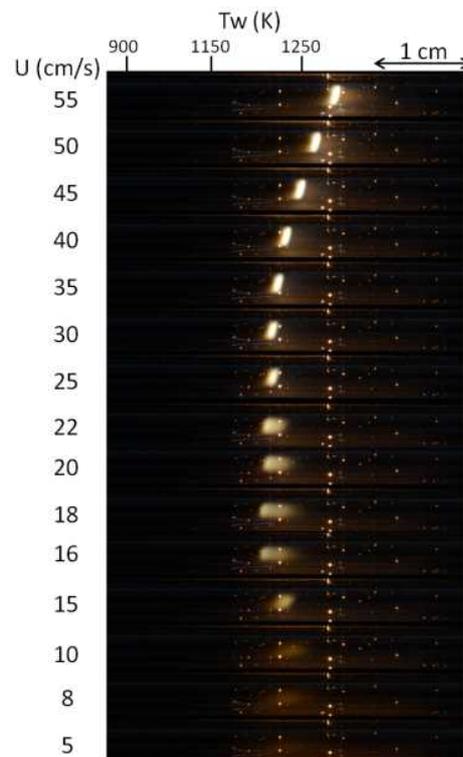


図 1 アンモニア/空気の火炎形態の流速応答

述の炭化水素で観察された傾向と同一である。すなわち、フェンデル曲線のデフラグレーションブランチが高流速域の定在火炎、不安定ブランチが中間流速域の非定常火炎、着火ブランチが低流速域の微弱火炎に相当する。このことから、アンモニアにおいてもマイクロリアクタで観察される微弱火炎は着火の定常解に相当することが実験的に確認され、マイクロリアクタコンセプトでアンモニアの低温着火特性を評価することの妥当性が確認された。[5. 論文 1. 参照]

研究テーマ B「極微量サンプリングによるマイクロリアクタ濃度分布計測法の開発」

アンモニア微弱火炎を用いて燃焼反応機構の低温着火特性の再現性を検証するにあたり、従来の火炎位置を対象とした比較から、化学種濃度を対象とした比較により、定量的な検証を行うことが必要不可欠である。そこで、マイクロリアクタ内の酸化反応中のガスを、in-situ で場を乱さず反応凍結でサンプリングする極微量サンプリング法を開発した。リアクタの石英管の側壁に内径 100 μm の微小石英プローブを融着させ、フューズドシリカキャピラリーに接続した後、ガス分析器に導入した。この時、キャピラリーの内径(5~500 μm)と長さ(数 cm~数 m)を最適化することで適切な圧損をリアクタと分析器の間に設定し、サンプル流量を制御した。これにより、微弱火炎の微小流量条件から、さらに一桁~二桁低い極微小流量サンプリングを実現した。プローブはサンプル位置から直ちに熱源の加熱範囲を脱するように配置した。これにより、サンプルされたガスの温度はプローブの温度に追従して急速に低下し、反応凍結を実現した。開発したサンプリング法をメタンに適用し、その妥当性を確認した。

開発したサンプリング法をアンモニアに適用し、アンモニア微弱火炎の濃度分布を計測した。発光が観察された位置付近で、アンモニアと酸素が減少し、水蒸気が増加する反応帯を計測することができた。また、反応帯の中間生成物として、 N_2O および NO が観察された。 N_2O は反応帯の中心で急激に増加・減少し、ピークを形成した。一方、 NO は中間生成物としては微量生成され、反応帯下流側で急激に増加する傾向を示した。

得られた計測結果を対象に、既存のアンモニア燃焼反応機構を用いて数値計算を行い、計算結果と比較した。図 2 に H_2O 分布の実験および計算結果を示す。多くの燃焼反応機構で反応帯が形成されず、反応が完結する前に管出口に到達している。Konnov らが開発したモデルは反応帯を形成しているが、その位置は実験結果より大幅に上流側に位置している。これらの燃焼反応機構で高温(約 2000 K)の着火遅れ時間を計算すると、互いにおおむね一致する結果が得られる。一方、低温の着火遅れ時間は互いに大きく異なる値を示し、燃焼反応機構の着火遅れ時間の長短とマイクロリアクタ出口 H_2O モル分率の大小は同じ順番を示す。これらのことから、既存アンモニア燃焼モデルの低温着火特性は大幅に改善する必要があることを見出した。[5. 論文 1.参照]

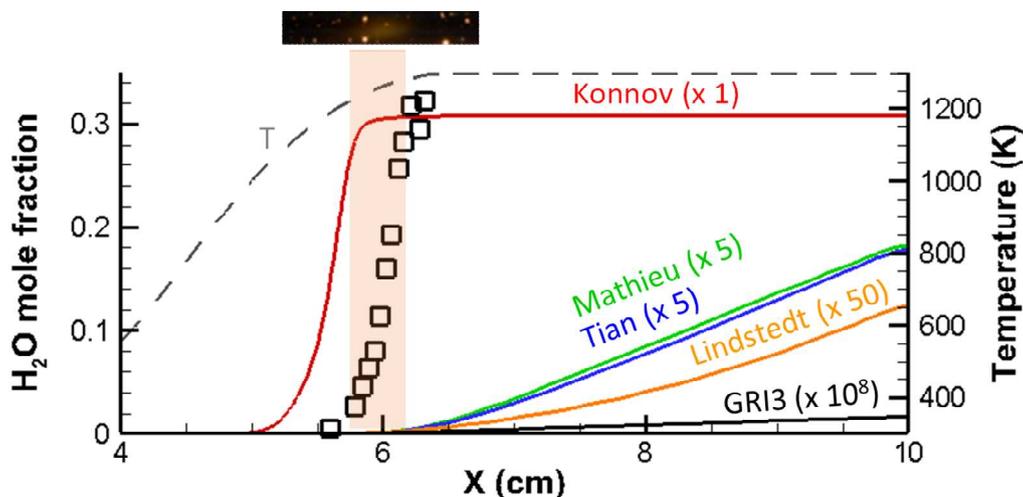


図 2 H_2O モル分率分布の計測結果と既存モデルによる予測結果

研究テーマ C「低温着火特性が検証されたアンモニア燃焼反応機構の開発」

得られた実験結果を再現する燃焼反応モデルの開発を行った。最新の酸水素燃焼反応機構と NO_x 反応機構の組み合わせに、Konnov らが開発した反応機構から N₂ 化学種に関連する素反応を追加した。熱化学データには、Gaussian による計算結果を用いた。これをベースラインに、反応経路解析と感度解析を行い、各化学種分布に対する素反応の寄与を評価した。その結果、素反応の反応速度定数の誤差が大きく寄与の高い化学種として、N₂ 化学種に関連する素反応であることを見出した。これらの素反応について、反応速度定数の新旧文献値を当たり、より実験結果を再現する素反応と入れ替えた。同様の手順を燃焼速度等に対しても実施し、着火特性だけでなく伝播特性を再現することができる燃焼反応モデルを構築することができた。

3. 今後の展開

引き続き構築した燃焼反応機構のさらなる高精度化を進める。また、研究対象を炭化水素との混焼条件に拡大し、より実用に近い条件で検証された燃焼反応機構に更新、実燃焼器の設計開発および基礎研究に利用してもらう。

本研究で構築した計測系をアンモニア燃焼以外に展開し、炭化水素燃料の燃焼反応機構のさらなる高精度化に利用する。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

マイクロリアクタの基本コンセプトがアンモニアに応用でき、根幹となるアイデアが実証できた。また、多くに失敗があったものの、極微小流量サンプリングの開発に成功することができた。ひいては、マイクロリアクタで化学種濃度計測を実現し、これを元に燃焼反応機構を定量的に評価することができるようになった。既存アンモニア燃焼反応機構がマイクロリアクタの実験結果と一致しなかったことは、狙っていた低温着火に関する検証が不十分であろうとの予測が的中した点では良かったが、予想以上に大きく異なっていたために、モデル開発は難航した。当初は、酸水素反応と NO_x 反応を元に構築し、一部不完全な NO_x 反応が低温着火に影響を及ぼしていると予想したが、結果は良い意味で裏切られ、新たに N₂ 化学種が低温着火に強い影響を及ぼすことを見出した。最終的に、着火および伝播の両方の燃焼特性を再現できるモデルを構築することができ、当初目標は達成できた。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

アンモニアは将来エネルギーキャリア、燃料としての利用が注目される。これまでアンモニアの燃焼モデルが含まれる解析例は脱硝反応などに関連したものはあったが、アンモニア燃焼に特化した速度式の解析は十分ではなく、既報の速度式では十分にアンモニアの燃焼を記述できない。中村研究者は従来から炭化水素燃焼に対して開発、研究してきたマイクロリアクタを用いた燃焼解析を、アンモニア燃焼にも適用し、気相化学種の分析から新たなモデルを構築し

た。この手法を用いれば 1000K 程度までのアンモニア着火特性を可視化評価できることを確認し、マイクロリアクタの基本概念が反応性の低いアンモニアにも適用可能であることを示した。マイクロリアクタの試験結果を用いて、より直接的に燃焼反応機構の検証が実現できるよう、化学種濃度分布計測法を構築した。マイクロリアクタ内の酸化反応中の気体を、in situ で場を乱さずサンプリングする極微量サンプリング法と質量分析による多様な化学種の分析手法を開発するなど燃焼解析にユニークな手法を独自に確立した。反応経路解析と感度解析により、各化学種の濃度分布に影響が大きく、かつ、反応速度定数の不確かさが大きい素反応を特定し、これらを更新することで、実験結果を再現する燃焼反応機構を構築した。さらに、着火特性だけでなく伝播特性を再現することができる燃焼反応モデルを構築することができたことは、今後のアンモニア燃焼解析の上で貴重な成果である。近年アンモニア燃焼は他のプロジェクトでも検討されており、本成果が十分活用できるものと期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Hisashi Nakamura, Susumu Hasegawa, “Combustion and ignition characteristics of ammonia/air mixtures in a micro flow reactor with a controlled temperature profile” Proceedings of the Combustion Institute (2017) 36, 4217-4226.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

受賞

1. 中村 寿, 「火炎クロマトグラフ法による燃焼反応機構の研究」, 平成 28 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰(若手科学者賞), 2016 年 4 月 20 日受賞.

招待講演(海外)

1. Nabih Chaumeix, Hisashi Nakamura, “Regimes of Overlap: RCMs, Shock Tubes, Flow Reactors and Engines – Complementary Measurements / Insights into Differences” 3rd International RCM Workshop, Seoul, Korea, July 29, 2016.
2. Hisashi Nakamura, “Towards chemical kinetic study using weak flames in micro flow reactor with controlled temperature profile” 3rd International Workshop on Flame Chemistry, Seoul, Korea, July 30, 2016.

招待講演(国内)

1. 中村 寿, 「温度分布制御マイクロフローリアクタによる各種燃料の反応性評価と反応モデル検証」, 化学工学会 第 48 回秋季大会, 2016 年 9 月 8 日.

招待論文

1. 中村 寿, 「温度分布制御マイクロフーリアタによるアンモニ燃焼反応機構の検証」, 日本伝熱学会誌 (2016) 第 55 卷 230 号, 25-31.
2. 中村 寿, 丸田 薫, 「温度分布制御マイクロフーリアタによるガスタービン燃料の着火特性評価」 日本ガスタービン学会誌 (2016) 第 44 卷 2 号, 69-75.