

# 希薄アンモニア/水素/空気層流予混合火炎の N<sub>2</sub>O 生成メカニズムに関する研究

## Study on N<sub>2</sub>O Production Mechanisms of Lean Ammonia/Hydrogen/Air Premixed Laminar Flames

早川 晃弘<sup>1\*</sup>・林 雅生<sup>1,2</sup>・Marina Kovaleva<sup>3</sup>・Gabriel J. Gotama<sup>1</sup>・Ekenechukwu C. Okafor<sup>4</sup>・Sophie Colson<sup>1</sup>・

Syed Mashruk<sup>3</sup>・Agustin Valera-Medina<sup>3</sup>・工藤 琢<sup>1</sup>・小林 秀昭<sup>1</sup>

HAYAKAWA, Akihiro<sup>1\*</sup>, HAYASHI, Masao<sup>1,2</sup>, KOVALEVA, Marina<sup>3</sup>, GOTAMA, Gabriel J.<sup>1</sup>, OKAFOR, Ekenechukwu C.<sup>4</sup>, COLSON, Sophie<sup>1</sup>, MASHRUK, Syed<sup>3</sup>, VALERA-MEDINA, Agustin<sup>3</sup>, KUDO<sup>1</sup>, Taku, KOBAYASHI, Hideaki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東北大学 流体科学研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

Tohoku University, Institute of Fluid Science, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

<sup>2</sup> 東北大学 大学院工学研究科 航空宇宙工学専攻 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01

Tohoku University, Department of Aerospace Engineering, 6-6-01 Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan

<sup>3</sup> Cardiff University, College of Physical Science and Engineering, Queen's Building, Cardiff CF24 3AA, United Kingdom

産業技術総合研究所 福島再生可能エネルギー研究所 〒963-0298 福島県郡山市待池台 2-2-9

<sup>4</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Fukushima Renewable Energy Institute, AIST (FREIA), 2-2-9 Machiikedai, Koriyama, Fukushima 963-0298, Japan

**Abstract :** Application of ammonia as fuel is a potential candidate to achieve carbon neutrality. As laminar burning velocity of ammonia is slow, hydrogen addition is also considered to improve combustion characteristics with no carbon emission. In this study, we experimentally investigated product gas characteristics of strain stabilized ammonia/hydrogen/air premixed laminar flames under atmospheric pressure for various equivalence ratios. In a lean condition, large amount of N<sub>2</sub>O production was observed. To clarify N<sub>2</sub>O production mechanisms, numerical simulations were conducted using a reaction mechanism developed by Gotama et al. In the Gotama reaction mechanism, major N<sub>2</sub>O production path was NH+NO=N<sub>2</sub>O+H and major N<sub>2</sub>O consumption paths were N<sub>2</sub>O+H=N<sub>2</sub>+OH and N<sub>2</sub>O(+M)=N<sub>2</sub>+O(+M). It was clarified that a decrease in N<sub>2</sub>O consumption via N<sub>2</sub>O(+M)=N<sub>2</sub>+O(+M) increases N<sub>2</sub>O emission for lean and strained conditions.

**Keywords :** Ammonia, Hydrogen, Binary fuel, Product gas, Strain stabilized flames, N<sub>2</sub>O

### 1. 緒言

カーボンニュートラルを実現するためにアンモニアの燃料利用が期待されている。2020年に策定され、2021年に改訂されたグリーン成長戦略においても燃料アンモニアは重要な部分を担っている[1]。そのためアンモニアの燃焼特性に関する研究は特に近年多く行われるようになってきた。基礎的なアンモニアの燃焼特性はレビュー論文(例えば[2])などで述べられている。アンモニアを燃料として実燃焼器で利用する場合、特にガスタービンでの利用を想定すると、アンモニアの燃焼速度が低い点と排出ガス特性の2点が主な解決すべき課題である。このうち、燃焼速度が低いという課題に対しては、ガスタービン燃焼器における旋回流の利用[3]や水素添加等による火炎強化[4, 5]による解決が考えられる。また排出ガス特性に関して、アンモニア中の窒素原子に起因したフェューエル NO<sub>x</sub> と、未燃アンモニアの両者の排出量を基準値以下に抑制する必要がある。これを解決するために東北大学では、アンモニア火炎の燃焼生成ガス特性を実験的に明らかにするとともに[6]、Rich-Lean 2 段燃焼コンセプトを提案し[7]、ガスタービン燃焼器において NO<sub>x</sub> および未燃アンモニア排出を抑制する燃焼方法を開発してきた。

しかしながら、アンモニア/水素の2成分燃料の燃焼時の燃焼生成ガス特性は十分明らかではない。そこで本研究は、よどみ流中に定在したアンモニア/水素/空気層流予混合火炎の燃焼生成ガス特性を実験的に明らかにすることを目的とする。さらに、希薄条件で地球温暖化係数が約300と非常に大きい N<sub>2</sub>O が著しく排出される条件が見いだされたので、その生成メカニズムを、詳細反応機構を考慮した数値計算により詳細に検討した。

### 2. 実験方法および数値計算手法

図1に本研究で用いた実験装置の模式図を示す。本研究では Hayakawa ら[6]と同様の、出口径が40 mmのノズルバーナーを用いて燃焼実験を行った。

燃料にはアンモニアおよび水素を、酸化剤には空気をを用いた。マスフローメーターおよびニードルバルブにより流量が制御されたアンモニア/水素/空気予混合気ガスがノズルバーナーに供給される。ノズルバーナーの出口下流に上板を設置し、よどみ流中に定在する予混合火炎を形成する[8]。この上板にはサンプリング孔が設けてあり、ここを通して燃焼生成ガスのサンプリングを行う。サンプリングガスは FTIR (Fourier Transform Infrared)

ガス分析計(ベスト測器, BOB-2000FT)により分析を行った。ここで燃焼生成ガス中の水蒸気の凝縮を防ぐために、サンプリングラインはリボンヒーターにより保温した。上板は恒温槽により温度制御されたシリコンオイルを循環させることによって温度を保った。また上板内部には熱電対が異なる深さで挿入されている。これらから計測された上板内部の温度を外挿する事によって、上板表面温度  $T_w$  を推定した。本研究において  $T_w$  は混合気の当量比によって変化し、490.7 K から 583.3 K の間にあった。

アンモニア/水素の2成分燃料中における水素の体積割合  $\zeta_{H_2}$  を式(1)により定義した[4, 5] :

$$\zeta_{H_2} = \frac{[H_2]}{[NH_3] + [H_2]} \quad (1)$$

ここで[X]は化学種 X のモル分率である。本研究では  $\zeta_{H_2}$  は 0.3 とした。本研究は大気圧下で実験を行った。アンモニア/水素/空気予混合気の温度は  $295 \pm 2$  K である。予混合気の当量比に応じて層流燃焼速度が変化するので、予混合気流速  $U_{in}$  も当量比に応じて変化させる必要がある。本研究では、 $U_{in}$  は 23.6 cm/s から 44.5 cm/s の間にあった。

FTIR ガス分析計の分析レンジを上回る場合は、CO<sub>2</sub> をトレーサーガスとする希釈サンプリング法を用いた[9, 10]。希釈ガスとして、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガスを用いた。CO<sub>2</sub> のモル分率は 15.9% である。酸化剤中に含まれる CO<sub>2</sub> を無視する事ができる場合、

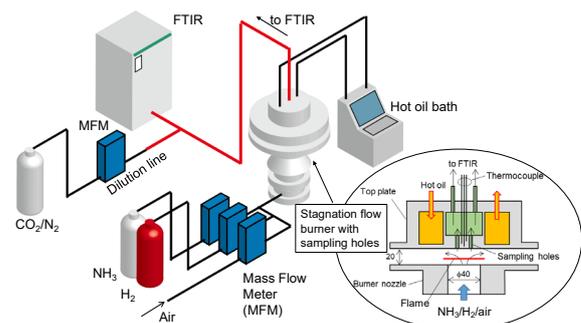


Fig. 1 Schematic of the experimental setup.

真の希釈率と燃焼生成ガスのモル分率は、FTIR ガス分析計によって計測された  $\text{CO}_2$  と計測対象の化学種のモル分率から算出できる。

数値計算には ANSYS 社の CHEMKIN-PRO を用いた[11]。本研究で対象とするよどみ流中に定在する火炎の計算には Premixed Laminar Burner-Stabilized Stagnation Flame model を、伸長を受けていない平面火炎の計算には Premixed Laminar Flame-Speed Calculation model を用いた。計算には Gotama らの詳細反応機構[5]、Nakamura ら[12,13]、Okafor ら[14]および Otomo ら[15]により開発された反応機構を用いた。本稿では、それぞれ Gotama mech、Nakamura mech、Okafor mech および Otomo mech と呼称する。よどみ流中に定在する火炎の計算において、よどみ面温度と混合気の入口流速を指定する必要がある。上述のように、実験においてこれらは予混合気当量比によって異なる。そこで実験時のこれらの値をそれぞれ当量比に対する 5 次および 6 次の多項式近似を行うことにより、数値計算で用いるよどみ面温度と混合気入口流速を定めた。

### 3. 実験および数値計算結果

#### 3.1. 燃焼生成ガス特性

図 2 に、実験により計測したアンモニア/水素/空気予混合気の燃焼生成ガス特性および各反応機構を用いて計算したよどみ流中に定在する火炎の燃焼生成ガス特性の当量比  $\phi$  に対する変化を示す。Gotama mech については、伸長を受けていない平面火炎の燃焼生成ガス特性も併せて示している。ここで伸長を受けていない平面火炎の燃焼生成ガス特性として、発熱速度が最大となる位置から、同一の当量比条件のよどみ流中に定在する火炎における発熱速度最大となる位置からよどみ面までの距離だけ下流におけるモル分率の値を示している。

本研究で行った当量比範囲において、NO のモル分率は最大でおよそ 8700 ppm であった。アンモニア/空気火炎の場合のそれはおよそ 3500 ppm であることから[6]、水素混焼によって火炎が強化されるとともに、NO 排出量も増大した。NO のモル分率は最大となる当量比 0.85 付近から、当量比が大きくなるにつれて減少し、当量比が 1.20 より大きくなるとほとんど生じなかった。一方、当量比が  $\phi=1.20$  より大きくなるにつれて未燃アンモニアの排出量が増加した。このように、アンモニア/水素/空気予混合火炎の場合も、NO 排出量と未燃アンモニア排出量の間にはトレードオフの関係が見られた。このことから、この混合気に対して、Rich-lean 2 段燃焼コンセプトが適用できる可能性が示唆された。 $\text{N}_2\text{O}$  は図 2c に示すように、本研究対象の多くの当量比条件において生成量は少ないが、当量比が 0.6 付近より小さくなるにつれて急激に増加した。図 2d に示すように、 $\text{NO}_2$  は希薄条件において 150 ppm 程度生じた。また図 2e に示すように、過濃条件においては水素が生じ、本研究で対象とした当量比範囲においては最大で 8% 程度であった。

次に数値計算結果と実験結果とを比較する。Gotama mech は本研究で対象とした幅広い当量比範囲において燃焼生成ガス特性を良好に再現した。Nakamura mech は希薄条件において NO,  $\text{N}_2\text{O}$  および  $\text{NO}_2$  の生成特性を良く再現するものの、過濃条件においては NO をやや過大に、 $\text{NH}_3$  をやや過小に評価した。 $\text{N}_2\text{O}$  が急激に増加する当量比 0.6 付近で収束解を得る事が出来た Gotama mech と Nakamura mech のいずれの計算結果も、 $\text{N}_2\text{O}$  の急激な増加を再現している。

Gotama mech により計算した伸長を受けていない平面火炎における数値計算結果を見ると、 $\text{N}_2\text{O}$  に関して、平面火炎においても当量比 0.6 でやや増加しているが、 $\text{N}_2\text{O}$  のモル分率はよどみ流中に定在する火炎の方が大きい。

以下では、このように当量比 0.6 付近で  $\text{N}_2\text{O}$  が急激に生成されるメカニズムについて、幅広い当量比範囲で実験値を良好に再現した Gotama mech を用いて、数値計算によって詳細に検討する。

#### 3.2. 希薄条件における $\text{N}_2\text{O}$ 生成メカニズム

図 3 に、Gotama mech により計算した火炎構造を示す。図中の破線が伸長を受けていない平面火炎、実線がよどみ流中に定在

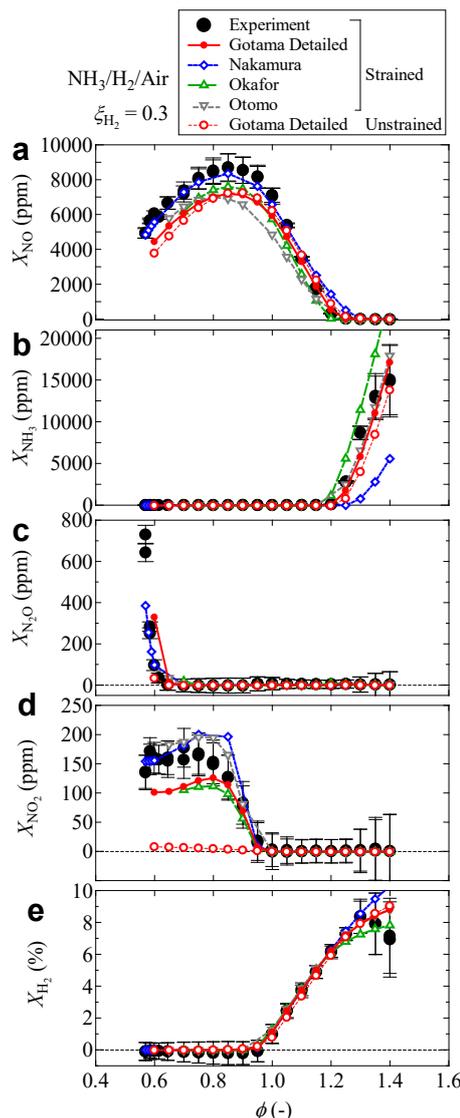


Fig. 2 Experimental results of product gas characteristics of ammonia/hydrogen/air laminar premixed flames of (a) NO, (b)  $\text{NH}_3$ , (c)  $\text{N}_2\text{O}$ , (d)  $\text{NO}_2$ , and (e)  $\text{H}_2$ . Here,  $X_i$  represents the mole fraction of species  $i$ . Numerical results calculated using Gotama, Nakamura, Okafor and Otomo mechanisms were also plotted.

する火炎をそれぞれ表す。また、距離 0 mm は発熱速度が最大となる位置とした。よどみ流中に定在する火炎の場合、よどみ面温度  $T_w$  は決められているので、火炎下流において温度は各当量比条件における  $T_w$  まで低下する。しかしながら、距離 0 mm 付近の火炎帯近傍において、温度分布は両者とも同程度である。図 3b および 3c に示す  $\phi \leq 1$  の条件において、火炎帯中で生成した NO は、火炎下流で徐々に減少する。一方、図 3a に示す  $\phi=1.3$  の条件では、火炎帯で NO は生成するものの、火炎下流で速やかに減少する。 $\text{N}_2\text{O}$  はいずれの当量比条件においても、火炎帯で急激に生成し、その後速やかにほぼ 0 まで減少する。しかしながら図 2c に示すような  $\text{N}_2\text{O}$  が計測された条件においては、火炎帯下流で  $\text{N}_2\text{O}$  は減少するものの、0 まで減少することなく一定の値となる。最終的にこの値が燃焼生成ガス特性として検出される。

図 4 に、当量比  $\phi=0.6$  における、よどみ流中に定在する火炎のよどみ面における  $\text{N}_2\text{O}$  モル分率に対する各素反応の感度を示す。図 4 に示すように、本研究で用いた Gotama mech の場合、よどみ面における  $\text{N}_2\text{O}$  モル分率に対して R106 の感度が最も大きい。これに R105, R1, R58 と続く。

本研究で用いた Gotama mech では  $\text{N}_2\text{O}$  の生成と消費に対して、

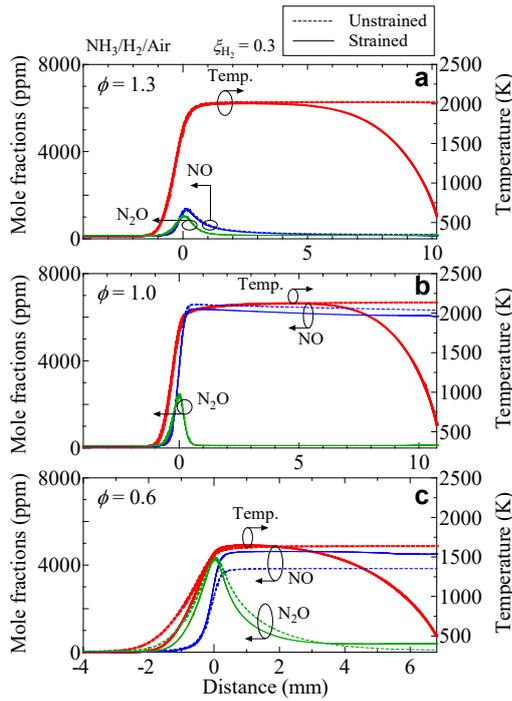


Fig. 3 Temperature, NO and N<sub>2</sub>O profile of unstrained and strained flames for (a)  $\phi = 1.3$ , (b)  $\phi = 1.0$ , and (c)  $\phi = 0.6$ .

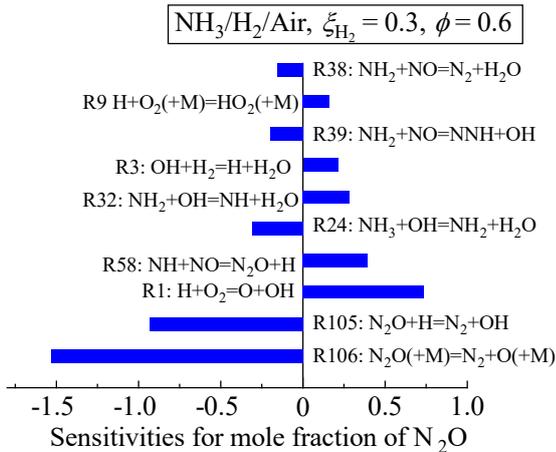
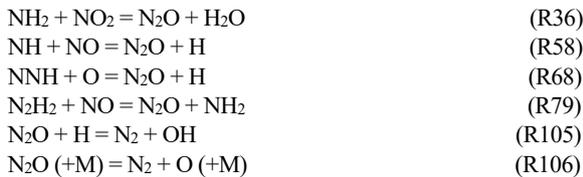


Fig. 4 Sensitivities of elementary reactions for mole fraction of N<sub>2</sub>O at the stagnation plane.

次の6つの素反応が関係する：



これらの素反応における N<sub>2</sub>O の生成と消費を評価するために、式(2)によって定義した、素反応 R による化学種 i の生成速度  $\dot{\omega}_{i,R}$  の積分値  $I_R$  を用いて検討する。

$$I_R = \int_0^L \dot{\omega}_{i,R} dx \quad (2)$$

式(2)における積分範囲は計算領域 L 全体である。

図 5a に、各素反応における N<sub>2</sub>O の生成速度の積分値  $I_R$  を示す。ここでは伸長を受けていない平面火炎の場合も示している。また  $I_{total}$  は正味の N<sub>2</sub>O の生成速度を、式(2)を用いて計算領域全体にわたって積分したものである。図に示すように、 $I_{36}$ 、 $I_{68}$  お

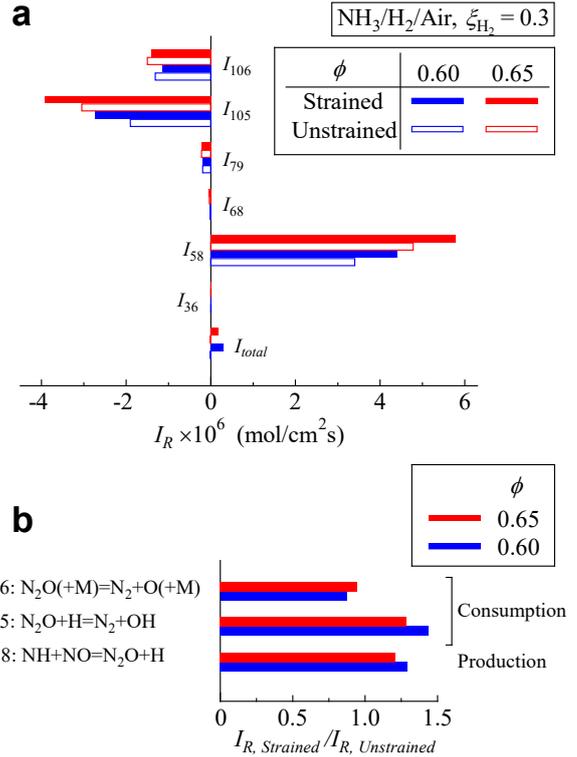


Fig. 5 (a) Comparison of  $I_R$  for the elementary reactions relating to N<sub>2</sub>O production or consumption; (b)  $I_R$  of strained flames normalized by that of unstrained flames for major elementary reactions relating to N<sub>2</sub>O production or consumption.

および  $I_{79}$  の値は小さい。すなわち、N<sub>2</sub>O の生成と消費に対して素反応 R36、R68 および R79 の寄与は小さいものと考えられる。 $I_{58}$ 、 $I_{105}$  および  $I_{106}$  は絶対値が大きいことから、Gotama mech においては素反応 R58、R105 および R106 が N<sub>2</sub>O の生成と消費に関連する主要な素反応である。このことから、N<sub>2</sub>O は主に NO から生成され、最終的に N<sub>2</sub> に還元される。

図 5a に示すように、同一の当量比の場合、伸長を受けていない平面火炎とよどみ流中に定在する火炎とで  $I_R$  の値を比較すると、 $I_{58}$  と  $I_{106}$  はよどみ流中に定在する火炎の方が  $I_R$  の値が大きい。一方、 $I_{105}$  は伸長を受けていない平面火炎の方が  $I_R$  の値が大きい。すなわち、よどみ流中に定在する火炎では、伸長を受けていない平面火炎と比べて N<sub>2</sub>O の R58 による生成と R105 による消費が促進される一方で、R106 による消費は抑制される。このため、よどみ流中に定在される火炎において N<sub>2</sub>O が多く生成したものと考えられる。

次に、N<sub>2</sub>O のモル分率が当量比 0.6 付近で急激に増大する理由について考察する。よどみ流中に定在する火炎と伸長を受けていない平面火炎における  $I_R$  の違いを明確に示すために、図 5b に、よどみ流中に定在する火炎の  $I_R$  である  $I_{R,Strained}$  を、伸長を受けていない平面火炎の  $I_R$  である  $I_{R,Unstrained}$  で正規化した  $I_{R,Strained}/I_{R,Unstrained}$  を示す。ここでは N<sub>2</sub>O の生成と消費に関連する主要な3つの素反応である R58、R105 および R106 の場合についてのみを示す。当量比が 0.65 から 0.60 に小さくなった場合、N<sub>2</sub>O の生成に寄与する R58 と消費に寄与する R105 の  $I_{R,Strained}/I_{R,Unstrained}$  は大きくなる。一方、N<sub>2</sub>O の消費に寄与する R106 の  $I_{R,Strained}/I_{R,Unstrained}$  は小さくなる。このように R106 による N<sub>2</sub>O の消費が当量比 0.6 で減少したため、多くの N<sub>2</sub>O が排出されたものと考えられる。

このように、当量比が十分小さい場合や、本研究で対象としたよどみ流中に定在する火炎のように火炎下流に低温領域が存在する場合は、R106 による N<sub>2</sub>O の還元が抑制されたため、N<sub>2</sub>O が多量に排出されたものと考えられる。

図 6 に、当量比 0.6 における N<sub>2</sub>O の生成と消費に関連する素反応の反応速度を示す。図に示すように、R106 は火炎下流にお

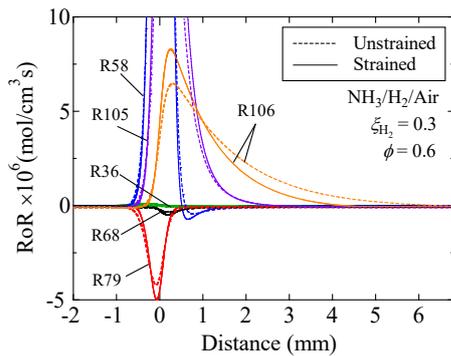


Fig. 6 Net reaction rate (RoR) for  $\phi = 0.6$ .

いても反応が進行している。従って、本研究で対象とした火炎の場合、火炎下流の温度低下の影響を受けやすい素反応であると考慮される。火炎下流の温度低下によって、よどみ流中に定在する火炎の場合、R106の反応速度が火炎下流5 mm付近までに低下する。一方、伸長を受けていない平面火炎の場合は火炎下流で温度が低下しないため、さらに下流まで反応速度を有している。このように、火炎下流の温度低下によって、R106の反応速度が低下し、 $N_2O$ の還元効果が抑制されたため、よどみ流中に定在する火炎では $N_2O$ が排出されたものと考えられる。

#### 4. 結論

本研究ではよどみ流中に定在する平面よどみ火炎を対象として、アンモニア/水素/空気層流予混合火炎の燃焼生成ガス特性を実験的に明らかにした。また、当量比0.60付近で $N_2O$ のモル分率の急激な増加が観察されたので、詳細反応機構を考慮した数値計算を行うことにより $N_2O$ の生成メカニズムを考察した。本研究で得られた結論は以下のとおりである。

1. アンモニア/水素/空気火炎の場合、アンモニア/空気火炎の場合より燃焼生成ガス中のNOのモル分率の最大値は大きい。
2. 過濃条件において、NOのモル分率と未燃アンモニアのモル分率の間にはトレードオフの関係がある。このことから、実燃焼器に本2成分燃料を用いる場合であっても、Rich-Lean 2段燃焼コンセプトを適用する事によってNOと未燃アンモニア排出の同時低減が図れる可能性がある。
3. アンモニア/水素/空気予混合火炎において、アンモニア/水素の2成分燃料中の水素体積割合が0.3の場合、当量比が0.6付近で $N_2O$ のモル分率の値が増加する。
4. 本研究で用いたGotama mechにおいては、主に素反応 $NH + NO = N_2O + H$  (R58)によって $N_2O$ が生成され、 $N_2O + H = N_2 + OH$  (R105)および $N_2O (+M) = N_2 + O (+M)$  (R106)によって $N_2$ に還元される。 $N_2O$ の排出量が大きくなるのは、当量比が低い条件や低温領域が存在する場合などの比較的低温領域が広い条件において、 $N_2O (+M) = N_2 + O (+M)$ を経由する $N_2O$ の還元速度が低下したためであると考えられる。
5. 火炎下流の低温領域の存在によって素反応 $N_2O (+M) = N_2 + O (+M)$  (R106)の反応速度が低下するのは、この素反応が火炎下流まで反応速度を有しているためであると考えられる。

#### 謝辞

本研究の一部は、東北大学流体科学研究所公募共同研究 (J21I026) および公益財団法人スズキ財団令和二年度一般科学技術研究助成の支援を受けた。ここに記して謝意を表す。

#### 参考文献

1. 経済産業省, <https://www.meti.go.jp/press/2021/06/20210618005/0210618005.html>
2. Kobayashi, H., Hayakawa, A., Somarathne, K.D.K.A., and Okafor, E.C., Proc. Combust. Inst. 37: 109-133 (2019).

3. Hayakawa, A., Arakawa, Y., Mimoto, R., Somarathne, K.D.K.A., Kudo, T. and Kobayashi, H., Int. J. Hydrogen Energy 42: 14010-14018 (2017).
4. Ichikawa, A., Hayakawa, A., Kitagawa, Y., Somarathne, K.D.K.A., Kudo, T. and Kobayashi, H., Int. J. Hydrogen Energy 40: 9570-9578 (2015).
5. Gotama, G.J., Hayakawa, A., Okafor, E.C., Kanoshima, R., Hayashi, M., Kudo, T. and Kobayashi, H., Combust. Flame, in press.
6. Hayakawa, A., Hirano, Y., Okafor, E.C., Yamashita, H., Kudo, T. and Kobayashi, H., Proc. Combust. Inst. 38: 2409-2417 (2021).
7. Somarathne, K.D.K.A., Hatakeyama, S., Hayakawa, A. and Kobayashi, H., Int. J. Hydrogen Energy 42: 27388-27399 (2017).
8. Brackmann, C., Alekseev, V.A., Zhou, B., Nordström, E., Bengtsson, P.E., Li, Z., Aldén, M. and Konnov, A.A., Combust. Flame 163: 370-381 (2016).
9. 堀場製作所, 特開 2001-159587 (2001).
10. Hayakawa, A., Hirano, Y., Ichikawa, A., Matsuo, K., Kudo, T. and Kobayashi, H., Mech. Eng. J. 7: 19-00193 (2020).
11. ANSYS CHEMKIN-PRO 19.0 (2017).
12. Nakamura, H., Hasegawa, S. and Tezuka, T. Combust., Flame 185: 16-27 (2017).
13. Ammonia Version g0.8, available from <http://www.ifs.tohoku.ac.jp/enerdyn/jp/result/mechanism.html>.
14. Okafor, E.C., Naito, Y., Colson, S., Ichikawa, A., Kudo, T., Hayakawa, A. and Kobayashi, H., Combust. Flame 187: 195-198 (2018).
15. Otomo, J., Koshi, M., Mitsumori, T., Iwasaki, H. and Yamada, K., Int. J. Hydrogen Energy 43: 3004-3014 (2018).