

# CH<sub>4</sub>/ 空気層流予混合火炎における NO, CH, OH 分布の当量比依存性

— 1993年8月23日受理 —

辻下 正秀\* 一本松 正道\* 平野 光\*

## 1 序 論

レーザー誘起蛍光法 (LIF) は、従来のサンプル管等を用いた計測法と異なり、火炎に外乱を与えることなく非接触で化学種を計測できるため、火炎の新しい計測法として、注目を集めつつある<sup>(1),(2)</sup>。さらに LIF を用いた計測では、従来の計測法では困難であった中間生成物の計測を可能にするばかりでなく、レーザーシートを用いることにより、火炎断面における化学種の 2 次元分布の可視化も可能にするため<sup>(3),(4)</sup>、乱流火炎の様な非定常現象の分析にも応用可能となる。

CH<sub>4</sub>/ 空気火炎において LIF が適用された例としては OH<sup>(5),(6)</sup>、CH<sup>(7),(8)</sup>等の可視化が報告されている。しかし、これらは、OH、CH の可視化手法そのものについて報告されたものであり、燃焼条件の変化に伴う NO 生成に関係したラジカル分布の変化についてまとまった報告はない。今回、CH<sub>4</sub>/ 空気層流予混合火炎において燃焼条件の変化に伴う NO、CH、OH の分布の変化を高空間分解能でとらえ、火炎構造の変化を可視化したので、これについて報告する。変化させた燃焼条件は当量比であり、NO<sub>x</sub> 生成の変化の様子、燃焼状態の変化の様子が可視化されている。

## 2 レーザー誘起蛍光法

レーザー誘起蛍光法では、分子の電子エネルギー遷移を利用することにより、分子を検出する。波長可変レーザーにより、分子固有の吸収波長の光を照射すれば分子は励起され、緩和する際に蛍光を放つ。蛍光は振動準位の量子数の差が変化すると励起波長から離れたところにも検出されるため、今回の実験では、これらの信号のみを検出することにより、レーザー光のミー散乱、レーリー散乱、測定物または周囲からの迷光を除去した S/N 比の高い計測を達成した。

今、平衡状態にある分子の  $n$  番目の回転準位を励起したとすると、そのときの蛍光強度は、一般に次式であらわせる<sup>(1)</sup>。

$$s = \{A/(A + Q + P)\}BINp(n)C \quad (1)$$

$I_s$ :	LIF シグナル強度
$A$ :	Einstein A coefficient
$Q$ :	Quenching rate
$P$ :	Predissociation rate
$B$ :	Einstein B coefficient
$I$ :	レーザー強度
$p(n)$ :	$n$ 番目の回転準位の分布関数
$N$ :	分子数密度
$C$ :	定数

また右辺の分布関数  $p(n)$  はボルツマン分布に従い、次式で表される。

$$p(n) = (B/kT)(2n + 1)e^{-Bn(n+1)/kT} \quad (2)$$

\*大阪ガス株式会社 基盤研究所

$B$ : 分子の回転定数  
 $k$ : ボルツマン定数  
 $T$ : 回転温度

適当な回転準位  $n$  を選択すれば、この分布関数はある温度領域において  $p(n)$  の温度依存性に起因する誤差を最小にすることができる。

一方、衝突失活の項  $Q$  はその場の温度及び化学種濃度等に依存するため、誤差を生じる主な原因と考えられる。衝突失活の問題を回避するためには、分子の励起を行う際に、前期解離準位励起を利用する方法が効果的である。これは、OH の可視化に利用されているが、前期解離準位励起を行った場合、 $P \gg Q \gg A$  より  $A/(A+Q+P) \sim A/P$  が成立し、 $Q$  の影響を無視することが出来る。この時の分子数密度と LIF シグナル強度との誤差はボルツマン分布から生じる誤差のみで議論できる。

分子によっては前期解離準位励起が困難な場合が存在する。すなわち、励起に必要なエネルギーが高く、一般的なレーザーでは励起不可能な場合である。この場合 LIF シグナル強度は衝突失活の影響を回避することができない。しかし、R. K. Hanson らのグループによれば、衝突失活の項  $Q$  は化学種濃度分布による変化を考慮しなければ  $Q \propto T^{-1/2}$  となると報告されている<sup>(9)</sup>。これと (2) 式を (1) 式に繰り込むことにより誤差が最小となる回転準位を計算することができる。

実際には主な衝突分子である  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  等の濃度分布が測定面において一様でないため精密な議論は出来ない。しかしながら、OH の  $CH_4$ / 空気予混合火炎断面における衝突失活時定数の分布が直接測定されており<sup>(10)</sup>、それらの結果から、衝突失活の分布による誤差は  $\pm 10\%$  程度と求められている。この結果は反応論を定性的に議論するには十分な画像が与えられることを示している。

さらに、モル分率に比例したシグナルを得るためには、(モル分率  $\propto$  分子数密度  $\times$  温度) の

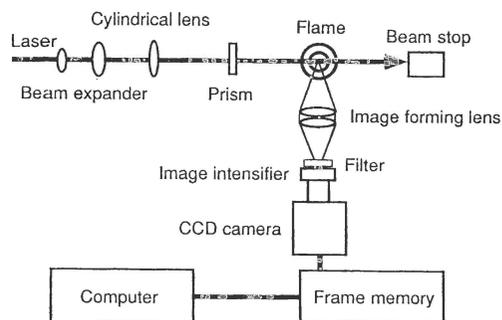


Figure 1 LIF experimental setup.

関係から、これを (1) 式に代入することによりモル分率と LIF シグナル強度の誤差が最小となる準位が求められる。

### 3 実験及び実験結果

#### 3.1 実験装置の構成

本実験に用いた測定系を図 1 に示す。バーナーは内径 6 mm のブンゼンバーナーで、火炎は  $CH_4$ / 空気予混合火炎を用いた。流量は  $CH_4$  流量を 0.16  $l/min$  に固定して、空気流量を 0.96  $l/min$  から 1.6  $l/min$  まで 0.16  $l/min$  刻みで変化させた。即ち、当量比が 1.67, 1.43, 1.25, 1.11, 1.0 となるよう空気流量を変化させた。流量制御はマスフローコントローラーを用いている。

レーザーは倍波発生結晶付きエキシマレーザー励起色素レーザーで UV 領域において 10 mJ/pulse の出力を有する。レーザー光はレンズ、パイプリズムを用いて、高さ 20 mm、厚さ 0.5 mm の一様な強度を持つレーザーシートにされた後、火炎の中心軸を含む断面に入射される。

撮影には Image Intensifier (I.I.) 付き CCD カメラを用いた。LIF シグナルは結像比約 3:1 の結像レンズで I.I. の光電面に集光され、CCD カメラで撮影される。CCD カメラの 1 画素は測

定面の 68 mm × 68 mm 程度に相当する。カメラのゲート開放時間はレーザー光と同期して 65 ns とした。このゲート開放時間では火炎からの自然発光に伴うノイズはほぼ完全に除去される。用いた I. I. は Micro Channel Plate を 2 枚内蔵した高感度を有するものであり、光子計測まで可能である。

励起波長スキャンスペクトルは光電子増倍管 (PMT) とボックスカー積算器によって、蛍光スペクトルはスペクトラムアナライザーによって測定された。

### 3.2 NO 分布の当量比依存性

CH<sub>4</sub>/ 空気火炎における NO の生成メカニズムについては、prompt NO プロセスと Zeldovich NO プロセスが存在すると言われている<sup>(11)</sup>。prompt NO は内炎近傍に存在する CH が N<sub>2</sub> を分解して生じる NO で、内炎近傍で急速に生成される。一方、Zeldovich NO は反応帯後方において O が N<sub>2</sub> を分解して生じる NO であり、拡大 Zeldovich 機構として OH の関与が指摘されている。今回の実験では当量比の変化に伴う NO 及びこの生成に関与する CH、OH 分布の変化の様子を検証した。

NO の検出には励起バンドとして 225 nm 付近の  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$  バンド、検出バンドとして 248 nm 付近の  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,2)$  バンドを利用した。 $A^2\Sigma^+(v=0)$  準位は前期解離準位でなく、衝突失活の影響を考慮した可視化が必要である。NO は  $D^2\Sigma^+$  準位が前期解離準位であり  $D^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$  バンドの吸収が 188 nm 付近に存在するが真空紫外領域であるため、現在の一般的なレーザー技術では LIF に応用することは困難である。

図 2 に NO の励起波長スキャンスペクトルの一例を示す。LIF シグナルは PMT の前面に配置された 248 nm 中心のバンドパスフィルターを通じて検出された。これらのピークのうち、モ

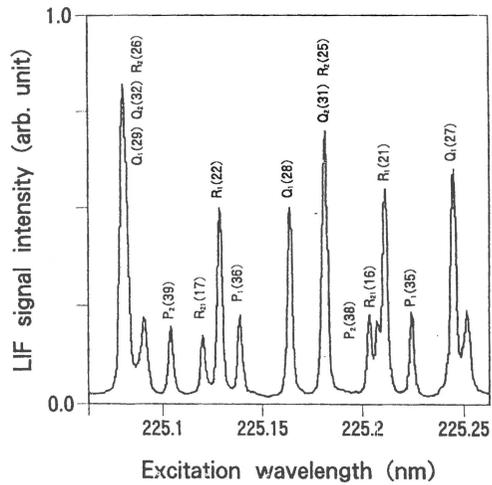


Figure 2 Excitation scans for the NO  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$  band.

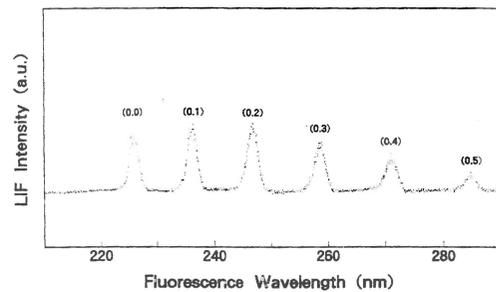


Figure 3 Fluorescence spectrum of the NO  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  bands.

ル分率と LIF シグナル強度との誤差が最小となる  $Q_1(28)$  を可視化に利用した。この準位は衝突失活を引き起こす分子分布による誤差を考慮しなければ温度変化による誤差は 1000~2000 K の領域において ±6% 以内と見積られる。

この準位を励起した時の蛍光スペクトルを図 3 に示す。励起バンドである 225 nm 付近の  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$  バンドの蛍光以外に、異なる振動準位への蛍光である  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,1 \dots 5)$  バンドへの蛍光遷移が観測される。このうち 248 nm 付近の  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,2)$  バンドへの蛍光は、励起波長からも十分離れており、蛍光強度

も強い可視化の検出バンドとした。この蛍光を利用することにより、励起レーザーからの迷光を除去でき、S/N比の高い測定が可能となる。

本実験に用いた  $\text{CH}_4/\text{空気}$  予混合火炎を図 8 に、その中心軸を含む断面における NO 分布の当量比依存性を図 9 に示す。当量比は 1.67, 1.43, 1.25, 1.11, 1.0 と変化させている。CH, OH についても同様である。レーザー光強度は  $0.9 \text{ MW}/\text{cm}^2$  であり、この強度において NO の LIF シグナルは不飽和である。図 9 の NO の分布は 18 mm 幅の画像を 2 枚つなぎあわせたもので、それぞれは 40 回積算されている。一連の測定時におけるレーザー出力、受光系、カメラ感度は一定に保たれており、シグナル強度は当量比 1.43 の最大値で正規化されている。つなぎ合わせ部分のずれは、レーザーシートが完全に一様でないために生じたものである。

化学種分布による衝突失活の誤差が補正されていないものの、定性的な議論は可能な水準にあると考えられる。どの火炎についても、内炎の内側では NO は観測されない。NO のモル分率は当量比 1.43 近傍で最大となり、当量比の減少に伴って減少する。当量比 1.43 及び 1.25 の火炎においては、NO のモル分率は内炎近傍で急激に増加しており、外炎部でほとんど増加しない。次節で示すように CH 分布からも prompt NO 生成の比率が高いことが予想される。

一方、当量比 1.0 の火炎においては、NO のモル分率は内炎近傍において急激に増加した後、外炎部にかけて緩やかに増加しており、当量比の高い火炎とは異なる挙動を示している。外炎部のさらに後方では当量比の低い火炎同様、NO のモル分率はほとんど増加しない。

### 3.3 CH 分布の当量比依存性

CH の検出には励起バンドとして 291 nm 付近の  $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1,0)$  バンド、検出バンドと

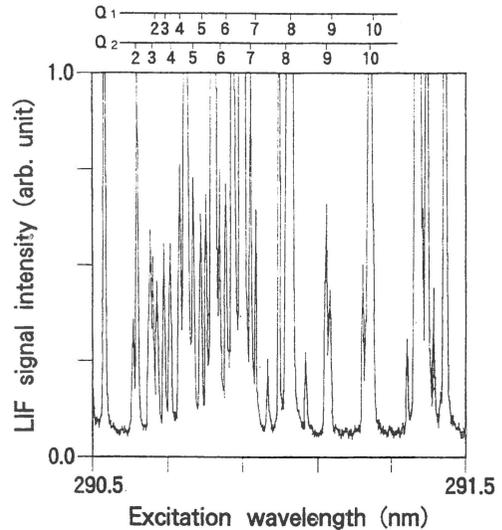


Figure 4 Excitation scans for the CH  $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1,0)$  band.

して 315 nm 付近の  $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1,1)$  バンドを利用した。 $C^2\Sigma^+(v=1)$  準位は前期解離準位であるが、解離時定数が衝突失活時定数と同程度であると推算されている<sup>(12),(13)</sup>。この準位に励起することにより大気圧下でも衝突失活の影響を半分程度にでき、測定制度の向上が期待できる。

図 4 に CH の励起波長スキャンスペクトルの一例を示す。LIF シグナルは PMT の前面に配置された 315 nm 中心のバンドパスフィルターを通じて検出された。CH の吸収線以外に多数のピークが存在するが、これらは全て OH の  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1,0)$  バンドの吸収であり、315 nm 付近に  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1,1)$  バンドの発光帯を有するために観測されたものである。可視化には、シグナルと分子数密度が比例関係となる  $Q_1(9)$  を選択した。分子数密度と LIF シグナル強度との誤差は、ボルツマン分布の温度変化に起因する誤差のみを考慮すれば 1200~2500 K の領域において  $\pm 4.5\%$  以内と見積れる。

この準位を励起したときの蛍光スペクトルを図 5 に示す。315 nm 付近に CH の  $C^2\Sigma^+ -$

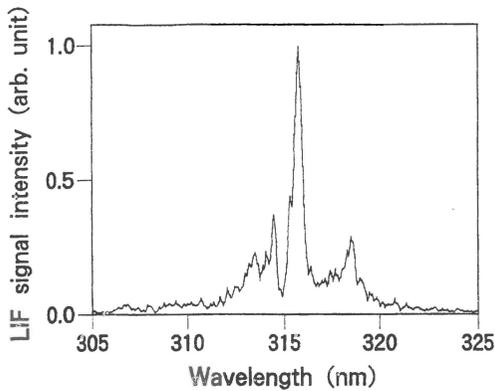


Figure 5 Fluorescence spectrum of the CH  $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1, 1)$  band.

$X^2\Pi(1, 1)$  バンドの蛍光が観測される。これらの蛍光のみをバンドパスフィルターを用いて検出することにより、励起レーザービームの迷光は除去される。

$CH_4$ / 空気予混合火炎の中心軸を含む断面における CH 分布の当量比依存性を図 10 に示す。レーザー光強度は  $1.4 \text{ MW/cm}^2$  であり、この強度において CH の LIF シグナルは不飽和である。シグナルは前記のバンドパスフィルターを通じて観測された。画像の幅はそれぞれ 20 mm で、シングルショットで撮影を行った。シグナル強度は当量比 1.25 の最大値で正規化している。画像全体にわたって存在するノイズは、バンドパスフィルターによる迷光除去が完全でないために生じたものである。

CH はどの当量比の火炎においても内炎の反応帯に添って存在しており、当量比の低下に伴いその分布領域は薄くなる。CH の分子数密度は当量比 1.25 近傍の火炎において最大となり、当量比が 1.0 に近づくにつれて減少する。これから当量比の低い火炎においては prompt NO の寄与が減少することが予想される。

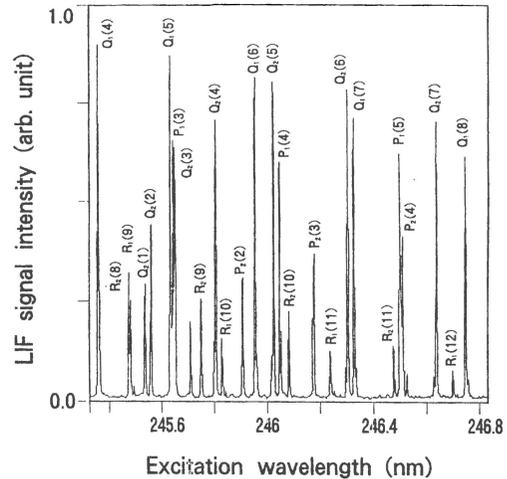


Figure 6 Excitation scans for the OH  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(3, 0)$  band.

### 3.4 OH 分布の当量比依存性

OH の検出には励起バンドとして 246 nm 付近の  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(3, 0)$  バンド、検出バンドとして 298 nm 付近の  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(3, 2)$  バンドを利用した。 $A^2\Sigma^+(v = 3)$  準位は前期解離準位であり、前期解離時定数が衝突失活時定数に比べて十分短いため衝突失活の影響を回避した測定が可能となる。図 6 に OH の励起波長スキンスペクトルの一例を示す。LIF シグナルは PMT の前面に配置された 298 nm 中心のバンドパスフィルターを通じて検出された。可視化には、シグナルと分子数密度が比例関係となる  $Q^1(7)$  を利用した。分子数密度と LIF シグナル強度の誤差は、(2) 式のボルツマン分布の温度変化に起因する誤差のみを考慮すればよく、この準位を励起した場合 1000~2500 K の領域において誤差は  $\pm 6.5\%$  以内に抑えられる。

この準位を励起したときの蛍光スペクトルを図 7 に示す。246 nm 付近の励起バンド以外に 246 nm から 320 nm 付近にかけて様々な蛍光が観測されている。これは  $A^2\Sigma^+(v = 3)$  準位から  $X^2\Sigma(v = 0, 1, 2, 3)$  準位へ緩和した蛍光遷移、及びそれ以外に  $A^2\Sigma^+$  準位内において異なる

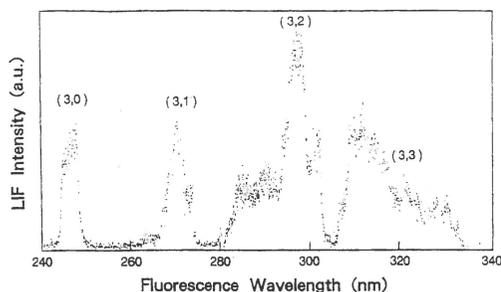


Figure 7 Fluorescence spectrum of the OH  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  bands.

る振動準位へ緩和した分子からの蛍光が重複しているためである。これらの蛍光は衝突失活の影響を受けている。可視化には前期解離準位であり、衝突失活の影響を受けない  $A^2\Sigma^+(v=3)$  準位からの直接の緩和である 298 nm 付近の  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(3,2)$  バンドの蛍光を選択した。

$\text{CH}_4/\text{空気予混合}$  火炎の中心軸を含む断面における OH 分布の当量比依存性を図 11 に示す。レーザー光強度は  $1.3 \text{ MW/cm}^2$  であり、この強度において OH の LIF シグナルは不飽和である。シグナルは、前記のバンドパスフィルターを通じて観測された。画像幅はそれぞれ 18 mm で、50 回積算されている。シグナル強度は当量比 1.0 の最大値で正規化されている。

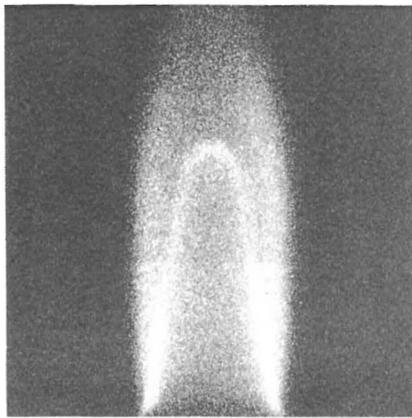
どの当量比の火炎においても、NO 同様、OH は内炎の内側には存在しない。OH 分布は当量比の変化に伴い、その分布状態が大きく変化する。当量比の高い火炎については、OH の分子数密度は外炎周辺部で最大となるが、内炎近傍では低酸素不足状態であることが観察される。一方、当量比が 1.0 に近づくにつれて OH は外炎部で減少するとともに、内炎近傍で OH の分子数密度は増加する。当量比 1.0 の火炎では、内炎近傍で最大値をとる。

## 4 まとめ

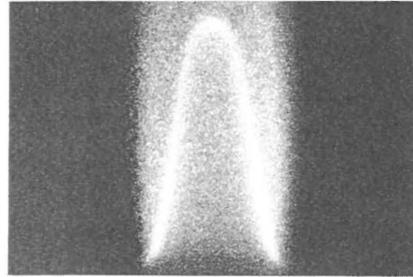
従来、 $\text{CH}_4/\text{空気予混合}$  火炎において当量比の変化に伴う NO 及びその生成に関与する化学種分布の変化についてまとまった報告はなく、今回、レーザー誘起蛍光法を用いて上記火炎において、当量比を変化させながら火炎断面の NO、CH、OH 分布の変化の様子を高分解能で可視化した。得られた結果を以下にまとめる。

1. NO については燃料過多 (当量比 1.43) な火炎と当量比 1.0 の火炎において分布状態の違いが観察された。燃料過多な火炎では NO は内炎近傍で急速に生成されている様子が、当量比 1.0 の火炎では内炎近傍での急速な NO 生成に対する外炎部での緩やかな NO 生成の比率が大きくなっている様子が可視化された。
2. CH はどの当量比 (1.67-1.0) の火炎においても内炎にそって存在するが、当量比の低下に伴い、その分布領域の幅が減少する。CH の分子数密度は、当量比 1.25 付近で最大となり、当量比 1.0 に近づくにつれて減少する。
3. OH は外炎部に存在するが、当量比の変化によってその分布状態が大きく変化する。当量比 1.67, 1.43 の火炎では OH は外炎外周部に多く存在し  $\text{CH}_4$  が完全に酸化されていない内炎近傍領域では低密度である。一方、当量比 1.0 の火炎では OH は内炎近傍において分子数密度が最大となる様子が観測されている。

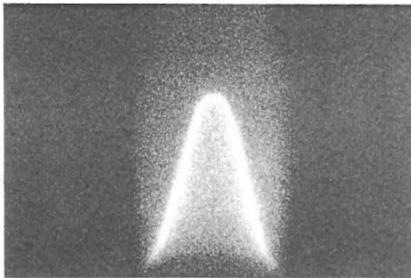
今回の結果は、 $\text{CH}_4/\text{空気}$  火炎における  $\text{NO}_x$  生成のメカニズムを分析する手法として有効であることを示している。さらに、近年の燃焼シミュレーションの進歩により、中間生成物も含めた火炎の詳細な燃焼反応及び  $\text{NO}_x$  生成反応が予測されつつある。しかし、これらの検証については計算結果を支持するデータが不足して



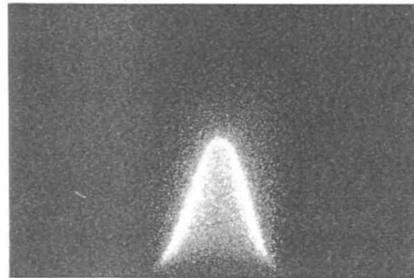
(a)  $\Phi=1.67$



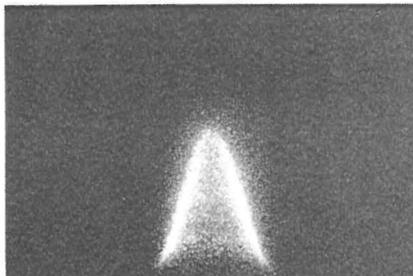
(b)  $\Phi=1.43$



(c)  $\Phi=1.25$

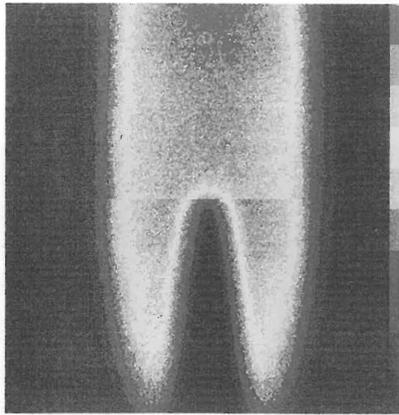


(d)  $\Phi=1.11$

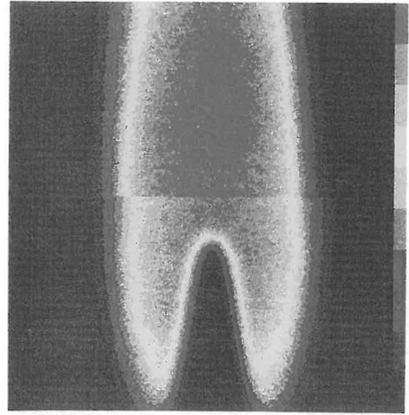


(e)  $\Phi=1.0$

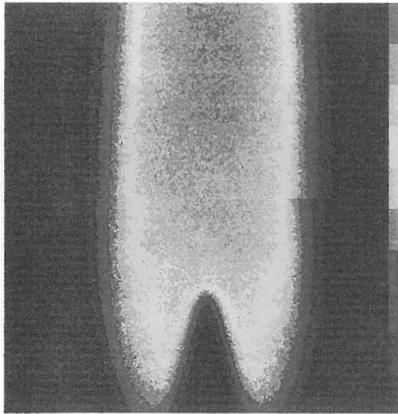
Figure 8 Direct photographs of  $\text{CH}_4/\text{air}$  flames while changing the equivalence ratio ( $F$ ) from 1.67 to 1.0 : The nozzle diameter is 6mm. The  $\text{CH}_4$  flow rate is 0.16  $\ell/\text{min}$  and the air flow rate is changed from 0.96  $\ell/\text{min}$  to 1.6  $\ell/\text{min}$  every 0.16  $\ell/\text{min}$ .



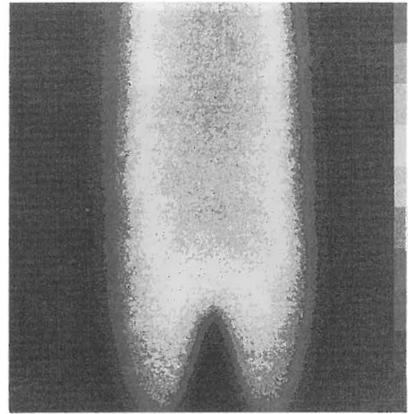
(a)  $\Phi=1.67$



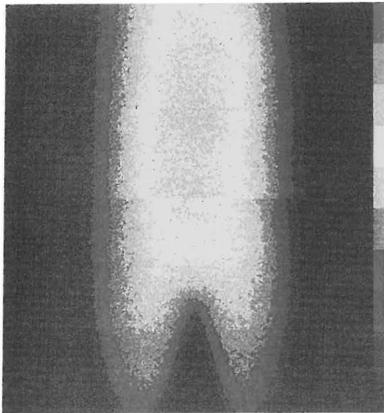
(b)  $\Phi=1.43$



(c)  $\Phi=1.25$

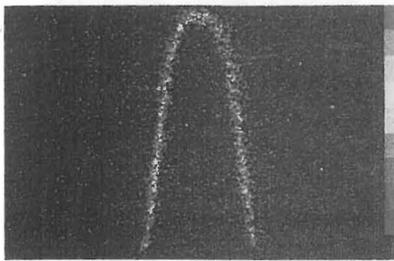


(d)  $\Phi=1.11$



(e)  $\Phi=1.0$

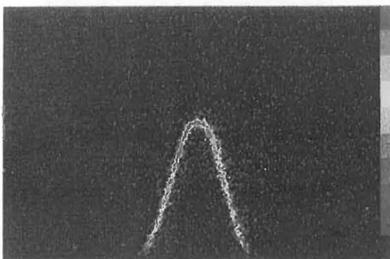
Figure 9 The dependence of NO distribution on the equivalence ratio ( $F$ ) in a flame cross section.



(a)  $\Phi=1.67$



(b)  $\Phi=1.43$



(c)  $\Phi=1.25$

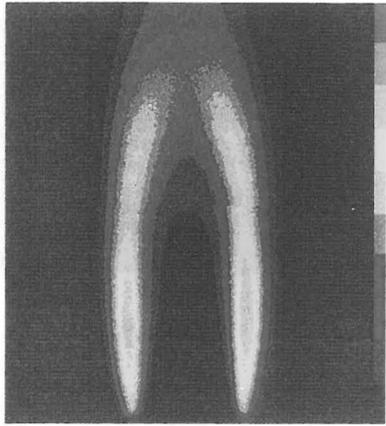


(d)  $\Phi=1.11$

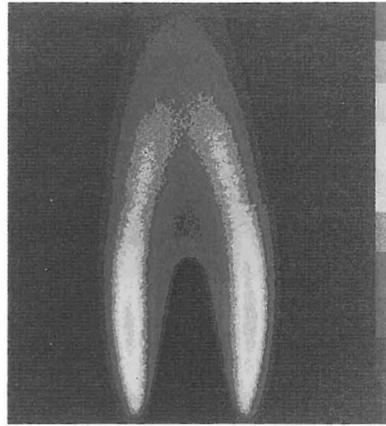


(e)  $\Phi=1.0$

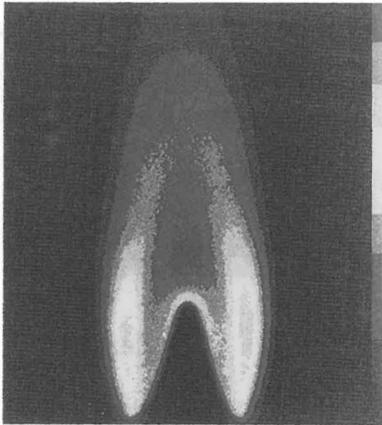
Figure 10 The dependence of CH distribution on the equivalence ratio ( $F$ ) in a flame cross section.



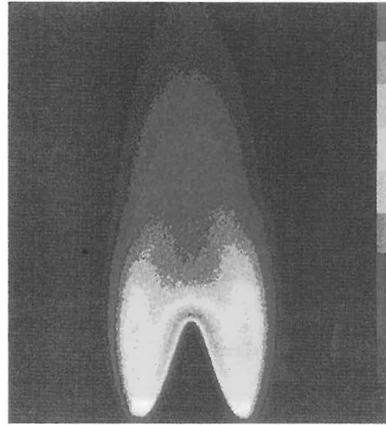
(a)  $\Phi=1.67$



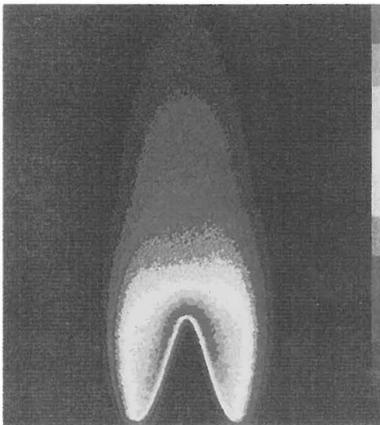
(b)  $\Phi=1.43$



(c)  $\Phi=1.25$



(d)  $\Phi=1.11$



(e)  $\Phi=1.0$

Figure 11 The dependence of OH distribution on the equivalence ratio ( $\Phi$ ) in a flame cross section.

いるのが実状である。今回の報告は、これらの燃焼シミュレーションの検証等にも有用な情報を提供するであろう。

## 参考文献

- (1) D. R. Crosley et al., High Temp. Mater. Process., 7, 1, (1986), 41-54.
- (2) D. Heard et al., Combust. Flame, 88, (1992), 137-148.
- (3) A. Arnold et al., Appl. Phys. B, 51, (1990), 99-102.
- (4) P. Andresen et al., Appl. Opt., 29, 16, (1990), 2392-2404.
- (5) M. J. Dyer et al., Proc. of the Int. Conf. on Lasers, (1984), 211-217.
- (6) 辻下 他, 第 30 回燃焼シンポジウム前刷集, (1992), 340-342.
- (7) M. Namazian et al., Appl. Opt., 27, 17, (1988), 3597-3600.
- (8) A. Hirano et al., Opt. Lett., 17, 4, (1992), 303-304.
- (9) J. M. Seitzman et al., Opt. Lett., 10, 9, (1985), 439-441.
- (10) A. Hirano et al., Jpn. J. Appl. Phys., 32, (1993), 3300-3307.
- (11) J. A. Miller et al., Prog. Energy Combust. Sci., 15, (1989), 287-338.
- (12) W. Ubachs et al., J. Chem. Phys., 84, 15, (1986), 3032-3041.
- (13) J. Brzozowski et al., The Astrophysical Journal, 207, (1976), 414-424.

## **The Dependence of NO, CH and OH Distributions on the Equivalence Ratio in CH<sub>4</sub>/Air Flames Using a Planar Laser Induced Fluorescence**

Masahide Tsujishita, Masamichi Ipponmatsu and Akira Hirano  
Fundamental Research Laboratories, Osaka Gas Co., Ltd.

The dependence of NO, CH and OH distributions on the equivalence ratio in cross sections of CH<sub>4</sub>/air flames was visualized using a planar laser induced fluorescence (PLIF) method. The acquired images have sufficient spatial resolution to separate visually the rapid NO formation near the inner core and the gradual NO formation in the outer flame. These results show the high potential of a PLIF technique for chemical reaction analysis, especially for NO<sub>x</sub> formation. The authors believe that these results will aid verification of computer simulations on combustion reactions, as one example.