研究論文

# メタンー空気火炎中のNOの生成における 各素反応の役割と主要反応経路

— 1995 年 11 月 17 日受理 —

西岡	牧人†	栗田	敦‡
近藤	雪水†	竹野	忠夫†

1 はじめに

窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) は化石燃料の燃焼に起因 する主要な汚染物質であり,環境問題が深刻に なるとともにその排出量の規制がますます厳し くなりつつある.したがって低NOx燃焼器の開 発が緊急の課題であり、そのためには燃焼器内 で形成される火炎中における NOxの生成機構を 正確に把握する必要がある.このNOxの生成に ついて、これまでに炭化水素系燃料と空気が燃 焼して NO<sub>x</sub>が生成されるまでの反応経路を構成 する素反応やそれらの速度定数についてはかな り詳しく解明されてきている<sup>(1),(2)</sup>.しかし実際 の火炎においては化学反応と対流や輸送現象と の間に強い相互作用が存在して現象が複雑にな り、火炎の型やパラメータが間接的に NOxの生 成に対して大きく影響を与えるため、それらの 影響を含めて総合的に生成機構を調べる必要が ある.

火炎はさまざまな条件下において拡散火炎, 予混合火炎,ブンゼン型の二重火炎などの異なっ た形態をとり,また火炎付近の流れにより火炎

† 名古屋大学工学部

‡ 三菱商事株式会社

伸長を受けてその構造や性質が変化するため, NOxの排出量やその生成における主要な反応経 路もそれに伴って大きく変化する. われわれは これまでに一次元予混合火炎,対向流拡散火炎, 対向流二重火炎について詳細な化学反応機構と 正確な輸送係数に基づいた数値計算を行い、当 量比や速度勾配などのパラメータを変化させた 場合の NO の排出特性について Emission Index (EI)を導入して検討を行ってきた<sup>(3)-(5)</sup>.また、 NO を直接生成または消費する素反応の種類に よって NO の生成機構を Thermal, Fenimore, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>Oの4つの機構に分類し、EIに対する 各々の機構の寄与を分離して調べた<sup>(5)</sup>.しかし. このような分類は火炎の型やパラメータに対す る NO の生成機構の変化を大まかに理解する上 では十分に有効ではあるが、実際には4つの機 構は完全には独立でなく、N 原子などの中間生 成物を通じて互いに密接に関係し合っているた め、それら相互の比較によってのみ生成機構を 議論するには限界があるといえる.

そこで、さらに詳細に生成機構を調べるため には、NOの生成や消費に関与する一つ一つの素 反応の火炎中における振舞いに注目する必要が あると考えられる.このとき当然ながら、NOを 直接生成または消費する反応だけではなく、N<sub>2</sub> から NO になる反応経路全体にわたって調べな ければならない. しかしながら, そのようなす べての素反応の空間的反応速度分布のデータは 膨大な量となり、その中から各素反応の振舞い について有効な情報を取り出すことは容易では ない. そこで本研究では、NOの生成における 各素反応の役割を理解するために反応経路図を 導入した. すなわち, まず NO の生成と消滅に 直接関与している素反応のみに限定して火炎中 の反応速度分布を調べ、続いて反応経路全体に 対して反応速度の空間的積分値に基づいた定量 的反応経路図を作成することによって,火炎中 のNOの生成における各素反応の役割や、各反 応経路の相対的な重要性について検討を行った. 対象とする火炎は、これまでの研究に引き続い てメタン空気の一次元予混合火炎,対向流拡散 火炎および対向流二重火炎である.

# 2 理論モデル

図 1(a), (b), (c) に本研究で用いた一次元予混 合火炎,対向流拡散火炎,対向流二重火炎の理 論モデルを各々示す.一次元予混合火炎におい ては,火炎に固定された座標系 x の中で上流側 の十分な遠方  $x = x_0$  から温度  $T_0$ ,組成  $Y_{k,0}$  (k 成分の質量分率)の予混合気が火炎に向かって 流入し、既燃ガスは下流側の十分な遠方  $x = x_1$ に向かって流れるものとする.一方,対向流拡散 火炎においては、平行な上下一対の無限に広い 多孔質円形ノズルから空気と燃料を対向して噴 射し、ノズル面に平行な平面状の拡散火炎が形 成されるものとする. ここで下部ノズル面の中 心に円筒座標系の原点をとり,  $(x,r,\alpha)$  が軸方向 距離、半径方向距離および回転角度を表し、対 応する速度成分を (u,v,w) で表す. 燃料は下部 ノズルから温度  $T_F$ , 組成  $Y_{k,F}$ , 速度  $(u_F, 0, 0)$ で、空気は上部ノズルから温度  $T_0$ ,組成  $Y_{k0}$ , 速度 (-u0,0,0) で噴射されるものとする. また,







(b) Counterflow diffusion flame



(c) Counterflow double flame

Figure 1 Theoretical model ((a)onedimensional premixed flame, (b)counterflow diffusion flame, (c)counterflow double flame) 対向流二重火炎においては、下部ノズルから燃 料の代りに過濃な予混合気が噴射される点を除 いて対向流拡散火炎と同一のモデルを用いる。 そしてこの場合、ノズル面に平行な平面状の過 濃予混合火炎と拡散火炎が形成される。

これらの火炎と流れを以下の仮定を用いて解 析する。

- (1) 流れおよび火炎は定常である.
- (2) 対向流拡散火炎および対向流二重火炎において流れは軸対称であり、回転方向速度 w は存在しない.
- (3) 外力は存在しない.
- (4) 混合気は理想気体である.
- (5) 圧力拡散は無視できる.
- (6) Soret 効果 (熱拡散) は H および H<sub>2</sub>分子に 対してのみ考慮する.
- (7) 流れ場をとおして熱力学的圧力は一定である.
- (8) エネルギー式において圧力仕事,粘性による散逸,輻射,Dufour効果を無視する.

# 3 支配方程式と境界条件

この理論モデルに対して支配方程式は以下の ように表される<sup>(6),(7)</sup>.

(一次元予混合火炎)

〇成分保存式  

$$\dot{M}\frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx}(\rho Y_k V_k) - W_k \dot{\omega}_k = 0,$$
  
 $(k = 1, \dots K) (1)$ 

○エネルギー保存式  

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right)$$
  
 $+ \frac{\rho}{c_p} \sum_{k=1}^{K} Y_k c_{p,k} V_k \frac{dT}{dx} + \frac{1}{c_p} \sum_{k=1}^{K} h_k \dot{\omega}_k = 0$  (2)  
○気体の状態方程式  
 $\rho = \frac{p \bar{W}}{R^0 T}$  (3)

○境界条件

$$x = x_0: T = T_0, Y_k = Y_{k,0}, (k = 1, \dots K)$$
  
$$x = x_1: \frac{dT}{dt} = 0, \frac{dY_k}{dx} = 0, (k = 1, \dots K)$$
(4)

(対向流拡散火炎および対向流二重火炎)

○運動量保存式  

$$\frac{d}{dx} \left\{ \mu \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{\rho} \frac{dU}{dx} \right) \right\} - 2 \frac{d}{dx} \left( \frac{U}{\rho} \frac{dU}{dx} \right)$$

$$+ \frac{3}{\rho} \left( \frac{dU}{dx} \right)^2 + H = 0$$
(5)

〇成分保存式  

$$2U\frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx}(\rho Y_k V_k) - W_k \dot{\omega}_k = 0$$

$$(k = 1, \cdots K)$$
(6)

○エネルギー保存式  

$$2U\frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p}\frac{d}{dx}\left(\lambda\frac{dT}{dx}\right)$$

$$+ \frac{\rho}{c_p}\sum_{k=1}^{K}Y_k c_{p,k} V_k \frac{dT}{dx} + \frac{1}{c_p}\sum_{k=1}^{K}h_k \dot{\omega}_k = 0 \quad (7)$$
○気体の状態方程式

$$\rho = \frac{p\bar{W}}{R^0T}$$
〇境界条件

$$\begin{aligned} x &= 0: \ U = \frac{\rho_F u_F}{2}, \frac{dU}{dx} = 0, T = T_F, \\ Y_k \left( 1 + \frac{V_k}{u_F} \right) &= Y_{k,F}, \ (k = 1, \cdots K) \\ x &= L: \ U = -\frac{\rho_O u_O}{2}, \frac{dU}{dx} = 0, T = T_O, \\ Y_k \left( 1 + \frac{V_k}{u_O} \right) &= Y_{k,O}, \ (k = 1, \cdots K) \end{aligned}$$
(9)

(8)

ここで*T*は温度, pは圧力,  $\rho$ は密度,  $R^0$ は気体 定数,  $Y_k$ ,  $X_k$ ,  $W_k$ ,  $c_{p,k}$ ,  $h_k$ ,  $\dot{\omega}_k$ ,  $D_{km}$ ,  $D_k^T$ は各々k成分の質量分率, モル分率, 分子量, 定 圧比熱, 比エンタルピ, モル生成速度, 混合気 の平均拡散係数, 熱拡散係数,  $\bar{W}$ ,  $c_p$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$ は 各々混合気の平均分子量, 定圧比熱, 熱伝導率, 粘性係数である.  $\dot{M}$ は質量流量,  $V_k$ は拡散速度 であり, 各々次式で表される.

$$\dot{M} = \rho u \tag{10}$$

$$V_k = -\frac{1}{X_k} D_{km} \frac{dX_k}{dx} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx}$$
(11)

また*U*は*x*のみの関数で,速度*u*,*v*と次の関係 がある.

$$u = \frac{2U}{\rho}, \qquad v = -\frac{r}{\rho}\frac{dU}{dx}$$
 (12)

以上 (1)-(4) 式および (5)-(9) 式はいずれも2点 境界値問題となり, *M*および *H*は各々固有値と して求められる.

# 4 物性値と反応機構

計算に必要な熱力学的パラメータと輸送係数 は CHEMKIN<sup>(8),(9)</sup>とそれに付随する輸送係数 計算パッケージ<sup>(10)</sup>によって求めた.メタンと酸 素の燃焼反応の記述には Miller と Bowman<sup>(1)</sup>の  $C_2$ -chemistry を,また NO<sub>x</sub>の生成反応も彼等の 提案したものをそのまま用いた.考慮した成分 は 52 個,素反応は正逆 235 組である.

# 5 計算方法および計算条件

### 5.1 計算方法

一次元予混合火炎については Kee らによって 開発された数値計算プログラム<sup>(6)</sup>を用い、また 対向流拡散火炎および対向流二重火炎について はそれを部分的に改造したものを用いて計算を 行った.計算格子は不等間隔であり、温度と各 成分の勾配や曲率が大きな値をとる領域に細か く格子点を設定した.格子点の総数は120~140 程度である.また、各保存方程式の対流項の離 散化には精度のよい中心差分を用いた.

#### 5.2 計算条件

ー次元予混合火炎の計算領域は、火炎中の温度 T = 400K の点を x = 0.05 cm とした座標系において-2cm  $\leq x \leq 10$ cm とし、対向流拡散火炎および対向流二重火炎のノズル間距離は L = 1.5cm とした. 混合気の当量比は一次元予混合火炎では  $0.7 \leq \phi \leq 1.3$  とし、対向流二重火炎の過濃予混合気では  $\phi = 1.8$  に固定した. 対向流拡散火炎および対向流二重火炎においては 各ノズルからの吹き出し速度  $u_F \geq u_O$ を等しく して、5cm/s $\leq u_F$ ,  $u_O \leq 180$ cm/s の範囲で変化

させた.

# 6 NOの生成反応と消滅反応の 分布

Table 1 Elementary reactions directly related to formation and destruction of NO

$C \to NO \rightarrow CN$	
$C + NO \leftarrow CN + O$	(156)
$CH + NO \rightleftharpoons HCN + O$	(157)
$CH_2 + NO \rightleftharpoons HCNO + H$	(158)
$CH_3 + NO \rightleftharpoons HCN + H_2O$	(159)
$CH_3 + NO \rightleftharpoons H_2CN + OH$	(160)
$HCCO + NO \rightleftharpoons HCNO + CO$	(161)
$CH_2(S) + NO \rightleftharpoons HCN + OH$	(162)
$CO_2 + N \rightleftharpoons NO + CO$	(166)
$CN + NO_2 \rightleftharpoons NCO + NO$	(184)
$HO_2 + NO \rightleftharpoons NO_2 + OH$	(188)
$NO_2 + H \rightleftharpoons NO + OH$	(189)
$NO_2 + O \rightleftharpoons NO + O_2$	(190)
$NO_2 + M \rightleftharpoons NO + O + M$	(191)
$NCO + O \rightleftharpoons NO + CO$	(193)
$NCO + OH \rightleftharpoons NO + CO + H$	(195)
$NCO + NO \rightleftharpoons N_2O + CO$	(197)
$NH + O_2 \rightleftharpoons NO + OH$	(201)
$NH + NO \rightleftharpoons N_2O + H$	(202)
$N_2O + O \rightleftharpoons 2NO$	(207)
$NH_2 + NO \rightleftharpoons NNH + OH$	(216)
$\mathbf{NH}_2 + \mathbf{NO} \rightleftharpoons \mathbf{N}_2 + \mathbf{H}_2\mathbf{O}$	(217)
$NNH + NO \rightleftharpoons N_2 + HNO$	(222)
$HNO + M \rightleftharpoons H + NO + M$	(228)
$HNO + OH \rightleftharpoons NO + H_2O$	(229)
$HNO + H \rightleftharpoons H_2 + NO$	(230)
$HNO + NH_2 \rightleftharpoons NH_3 + NO$	(231)
$N + NO \rightleftharpoons N_2 + O$	(232)
$N + O_2 \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} NO + O$	(233)
$N + OH \rightleftharpoons NO + H$	(234)

 
 Table 2
 Nine main elementary reactions directly related to formation

 and destruction of NO

Formation	
$N + OH \rightarrow NO + H$	(234)
$N + O_2 \rightarrow NO + O$	(233)
$N_2 + O \rightarrow N + NO$	(-232)
$HNO + OH \rightarrow NO + H_2O$	(229)
$NO_2 + H \rightarrow NO + OH$	(189)
Destruction	
$\mathbb{H} + \mathbb{NO} + \mathbb{M} \rightarrow \mathbb{HNO} + \mathbb{M}$	(-228)
$CH + NO \rightarrow HCN + O$	(157)
$HCCO + NO \rightarrow HCNO + CO$	(161)
$HO_1 + NO \rightarrow NO_2 + OH$	(188)

火炎中における NO の生成に対する各素反応 の役割を調べるために,まず生成と消滅に直接 関与している素反応の反応速度分布を調べた. 表1に NO を直接生成および消費するすべての 素反応を示す.また,すべての条件下のすべて の位置におけるこれら29組の素反応の反応速度 を調べ,その最大値が大きいものから9個選び 出して表2に示す.ここでカッコ中の番号は文 献1中の素反応表(Appendix A)における番号 に対応し,負の符号はその逆反応であることを 示す.本研究で対象としたすべての火炎におけ る NO の生成と消滅の大部分がこれら9個の素 反応によって支配されており,本節で取り上げ る素反応はこれらに限定した.

#### 6.1 一次元予混合火炎

図2,3,4に各々代表的な当量比φ=0.7,1.0, 1.3の一次元予混合火炎中の温度と主要成分と NOの分布(上段),および上記の9個の素反応 の反応速度q<sub>i</sub>の分布(下段)を示す.ここで,q<sub>i</sub> の正の値はその反応がNOを生成する向きに, また負の値はNOを消費する向きに反応が進ん



Figure 2 (a) Flame structure and (b) reaction rate distributions of main reactions directly related to NO formation and destruction of one-dimensional premixed flame ( $\phi = 0.7$ )

でいることを意味する.また、 $\nu'_{k,i}$ 、 $\nu''_{k,i}$ を各々i番目の素反応におけるk成分の反応物および生 成物としての化学量論比とし、素反応の総数を Iとすると、 $q_i$ とk成分のモル生成速度 $\omega_k$ の関係 は次式で表される.

$$\dot{\omega}_{k} = \sum_{i=1}^{I} (\nu'_{k,i} - \nu''_{k,i}) q_{i}$$
(13)

 $\phi = 0.7$ の場合、NO<sub>2</sub>+H → NO+OH (189) と HO<sub>2</sub>+NO → NO<sub>2</sub>+OH (188)の反応速度 が一般の反応帯よりやや上流の比較的温度が低 い領域で非常に大きなピークをとり、またそれ



Figure 3 (a) Flame structure and (b) reaction rate distributions of main reactions directly related to NO formation and destruction of one-dimensional premixed flame ( $\phi = 1.0$ )

らのピークよりやや下流の高温の反応帯付近で H+NO+M→ HNO+M (-228) と HNO+OH→ NO+H<sub>2</sub>O (229)の反応速度がやや大きくて緩や かなピークをとる. これら2組の反応速度の分 布はいずれもほぼ上下対称な形をしており、NO と NO<sub>2</sub>、および NO と HNO の間の相互の変換 がいずれもほぼ同時かつ同等な速度で行われて いることがわかる. 一方,拡大 Zeldovich 機構 の 3 つの反応 N<sub>2</sub>+O→ NO+O(-232), N+O<sub>2</sub> → NO+O (233), N+OH→ NO+H (234) はす べて NO を生成する方向に進行しているが、そ



Figure 4 (a) Flame structure and (b) reaction rate distributions of main reactions directly related to NO formation and destruction of one-dimensional premixed flame ( $\phi = 1.3$ )

れらの反応速度は (-188) と (189) の組に比べる とあまり大きくない.

 $\phi = 1.0$ の場合,各反応速度の絶対値は  $\phi = 0.7$ の場合に比べて1桁程度大きく,NOの生成 と消滅が活発に行われていることがわかるが, 各ピークの相対的な位置関係はほとんど変化 がないといえる.しかし各反応速度の値につい ては,NOとNO<sub>2</sub>を互いに変換し合う(189)と (188)が相対的にかなり小さくなる一方で,拡大 Zeldovich 機構の(-232),(233),(234),および NOとHNOを互いに変換し合う(-228)と(229) の組の反応速度が大きくなる.特に反応帯付近において (234)のピークが著しく増大し,また火炎帯後流の高温領域においては (-228), (229), (-232), (234)がかなり増大するとともに長く反応を持続している.このようなの変化の中で,拡大 Zeldovich 機構の反応速度の増大は,火炎温度が  $\phi = 0.7$ の場合に比べて 500K 近く上昇したことによるものと考えられる.

 $\phi = 1.3$ の場合,各反応速度のピークの絶対 値は  $\phi = 1.0$ の場合に比べてさらに数倍程度 大きくなるが,この場合も各ピークの相対的な 位置関係はほとんど変化がない.このうち拡大 Zeldovich機構については,反応帯付近において (234)のピーク値が相対的にさらに大きくなると ともにその幅が著しく広くなるが,火炎帯後流 においては,火炎温度が  $\phi = 1.0$ の場合に比べ て約 150K 減少したことにより,3つのいずれの 反応速度も小さくなる.一方,NOを消費する HCCO+NO → HCNO+CO (161) と CH+NO → HCN+O (157)の反応は相対的にやや大きく なることがわかる.

#### 6.2 対向流拡散火炎

図 5,6 に各々代表的な吹き出し速度  $u_F = u_O = 5$ cm/s および  $u_F = u_O = 180$ cm/s の場合の対向流拡散火炎中の温度と主要成分と NOの分布 (上段),および NO の生成・消費反応の反応速度  $q_i$ の分布 (下段)を示す.ここで火炎面位置の目安として CH および OH の濃度が最大値をとる位置  $x_{CH}$ および  $x_{OH}$ を矢印で示すとともに、淀み平面の位置を垂直の点線で示す.また、図 6 の下段の図は火炎帯付近を拡大して示している.

 $u_F = u_O = 5 \text{ cm/s}$ の場合、 $x_{CH}$ 付近の高温 域において、燃料側から空気側に向って (161) と (157)の2つの NOの消費反応、続いて拡大 Zeldovich 機構の1つである (234)の生成反応が 大きなピークをとる、また、それよりやや空気 側で NO と HNO を互いに変換し合う (229) と



Figure 5 (a) Flame structure and (b) reaction rate distributions of main reactions directly related to NO formation and destruction of counterflow diffusion flame  $(u_F = u_O = 5 \text{ cm/s})$ 

(-228) が正負のピークをとり、さらに遠い空気 側の比較的低温の領域において NO と NO<sub>2</sub>を互 いに変換し合う (189) と (188) が正負のピーク をとる. これら2 組の素反応は一次元予混合火 炎の場合と同様にほぼ上下対称な形をしており、 NO と NO<sub>2</sub>, および NO と HNO の間の相互の 変換がいずれもほぼ同時かつ同等な速度で行わ れていることがわかる.

 $u_F = u_O = 180$  cm/s の場合には、5 cm/s の 場合と比べると速度勾配の大幅な増加に伴って 火炎帯幅が著しく減少しているが、温度や主要



Figure 6 (a) Flame structure and (b) reaction rate distributions of main reactions directly related to NO formation and destruction of counterflow diffusion flame  $(u_F = u_Q = 180 \text{ cm/s})$ 

成分の分布は x 方向にほぼ単純に圧縮した形に なっており、それら相互の位置関係はほとんど 変化していない、また NO の生成・消費速度分 布も、拡大 Zeldovich 機構の 1 つである (233) が かなり増加している点を除けば、5cm/s の場合 に比べて目立った変化はない。

一次元予混合火炎と比較すると、いずれの吹き出し速度の場合も、生成に関して (234) が支配的であることは  $\phi = 1.0$ , 1.3 の場合と共通している、一方、消費に関しては (161) の寄与が 一次元予混合火炎に比べてかなり大きいことが 特徴的である.

### 6.3 対向流二重火炎



Figure 7 (a) Flame structure and (b) reaction rate distributions of main reactions directly related to NO formation and destruction of counterflow double flame ( $u_F = u_O = 5 \text{ cm/s}$ )

図 7,8 に各々代表的な吹き出し速度  $u_F = u_O = 5$ cm/s および  $u_F = u_O = 180$ cm/s の場合の対向流二重火炎中の温度と主要成分と NO の分布 (上段),および NO の生成反応の反応速度分布 (下段)を示す.ここで対向流拡散火炎の場合と同じ方法で $x_{CH}$ , $x_{OH}$ および淀み平面の位置を図中に示し、図 8 の下段の図は火炎帯付近



Figure 8 (a) Flame structure and (b) reaction rate distributions of main reactions directly related to NO formation and destruction of counterflow double flame ( $u_F = u_O = 180$  cm/s)

のみを拡大して示す.二重火炎においては $x_{CH}$ は過濃な予混合火炎の位置を、また $x_{OH}$ は拡散火炎の位置を代表するものと考えられる.

 $u_F = u_O = 5 \text{cm/s}$ の場合,拡散火炎面  $x_{OH}$ のやや予混合気側の温度の最高点付近で NO と HNO を互いに変換し合う (229) と (-228)の組 が、またそれより空気側の比較的低温の領域に おいて NO と NO<sub>2</sub>を互いに変換し合う (189) と (188)の組がいずれも広く分布しながら大きな ピークをとる.これらの分布がほぼ上下対称な 形をしているということは一次元予混合火炎や 対向流拡散火炎と同じである.一方拡大 Zeldovich 機構については,拡散火炎面付近におい て(-232)がピークをもち,そこからやや予混合 火炎方向に向って(234)が2つのピークをもち ながら広く分布している.また,NOを消費する (161)が予混合火炎面 x<sub>CH</sub>付近から拡散火炎方 向に向かって2つのピークをもちながら広く分 布している.対向流拡散火炎の5cm/sの場合と 比較すると,二つの火炎の間の広い高温領域が 存在することに伴って,図中のすべての反応の 分布の幅が著しく広くなっていることがわかる. また,(234)の生成反応と(161)の消費反応の ピーク値は拡散火炎に比べて著しく小さくなっ ている.

 $u_F = u_0 = 180 \text{cm/s}$ の場合, 5cm/s の場合 と比べると速度勾配の大幅な増加に伴って火炎 帯幅が著しく減少しているが、温度や主要成分 の分布がx方向に圧縮された形になっていると ともに拡散火炎と予混合火炎がほとんど融合し て、対向流拡散火炎の180cm/sの場合に近い構 造になっている.一方,NOの生成反応速度分布 を 5cm/sの場合と比べると、生成反応の(234) が著しく大きくなっていることがわかる.また 生成反応の(233)と消費反応の(161),(157)も かなり増大しているが、その一方で生成反応の (-232)は非常に小さくなっている. これらの反 応速度分布もまた、未燃予混合気側にも(189) と(188)のピークが存在するという点を除けば、 対向流拡散火炎の180cm/sの場合に非常に近い 構造になっている.

## 7 反応経路図

#### 7.1 反応経路図の作成方法

前節では NO の生成と消滅に直接関与する 9 個の素反応のみを対象としてその生成速度の空 間分布を調べたが、N<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>から NO に至るまで の反応経路には他に多くの素反応や成分が密接 に関係しており、これらについても生成や消滅 について検討しなければ、NOの生成機構を十分 に理解することができない. たとえば、NOの生 成反応である N+O<sub>2</sub> → NO+O (233) や N+OH → NO+H (234) は N 原子から NO を生成する反 応であるが、この N 原子を生成する機構は主要 なものでも N<sub>2</sub>+O → N+NO (-232) から開始さ れる Thermal 機構と CH+N<sub>2</sub> → HCN+N (151) から開始される Fenimore 機構があり、各々の機 構の寄与を評価するためには NO の生成だけで はなく、N 原子の生成も調べなければならない.

そこで本節では、NOの生成において重要な 役割を果たす9個の成分 N, NH, NCO, HCN, CN, HNO, HCNO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O を選び出し, NO を中心とした反応経路全体におけるそれら の生成と消滅についての検討を行った.いま或 る成分について考えるとすると、 各素反応によっ てその成分が生成される単位体積中のモル生成 速度を求め、反応帯内部におけるその空間分布 を調べる.次にこの生成速度を反応帯の厚さ方 向に積分して、火炎の単位面積当たりのモル生 成速度を求める. こうして求めた生成速度にお いては、生成に関しての空間の情報が消えてし まっているが、この量を比較することによって、 火炎内部においてその成分が生成されるときの 個々の素反応の寄与を端的に評価することがで きる.反応経路図は上記の各成分を個々の素反応 を示す矢印で結んで作成するが、このとき矢印 の線の太さをモル生成速度に比例して描く. こ れによってその素反応の相対的な重要性が評価 できることになる.実際に計算してみると、一 つの成分の生成に大きく寄与する素反応の数は 多くても数個にとどまり,反応経路図はそれほ ど複雑にはならない. このような経路図は、従 来から反応動力学の研究者を中心として広く描 かれてきたが、本研究のように具体的な火炎を 対象とした数値計算の空間積分に基づいた定量 的なものは例を見ない.

7.2 一次元予混合火炎

#### Premixed Flame ( $\dot{\phi} = 0.7$ )



Figure 9 Quantitative reaction path diagram of NO formation of onedimensional premixed flame  $(\phi = 0.7)$ 

図 9, 10, 11 に各々当量比  $\phi = 0.7$ , 1.0, 1.3 の一次元予混合火炎の反応経路図を示す. ここ ですべての反応経路の中でモル生成速度が最も 大きな素反応の値を基準に選び, それに対する 比で太さを 5 段階に分けた実線と1 種類の細い 点線の計 6 種類の矢印で示している.

各図の中で, Thermal 機構は (-232) によって N<sub>2</sub>から直接 NO が生成され, 同時に生成された N が (233) または (234) を経由して NO になると いう経路に対応している.また Fenimore 機構は N<sub>2</sub> → HCN → NCO → NII → N → NO という 経路が中心であるが, この中で最終的に N から NO が生成される反応は Thermal 機構と共通の ものである. すなわち, 両機構の差は NO を直 接生成する反応の違いではなく, N 原子が生成 されるまでの経路の違いであるといえる.

図 9 より、 $\phi = 0.7$  の場合、Thermal 機構の



Figure 10 Quantitative reaction path diagram of NO formation of onedimensional premixed flame  $(\phi = 1.0)$ 

寄与が Fenimore 機構に比べてかなり大きいこ とがわかる.また  $NO_2+H \rightarrow NO+OH$  (189) と HO<sub>2</sub>+NO → NO<sub>2</sub>+OH (188) は図中で最も太い 経路を示しているが、互いにほぼ等しい速度で 反応が進み、結果的には NO の正味の生成にほ とんど寄与しないことがわかる. すなわち, 他 の反応によって生成された NO が (188) で NO<sub>2</sub> に酸化され、それが(189)でNOに還元される だけであるといえる. このことは図2(b)で2つ の反応速度分布がほぼ上下対称であることから も容易に推察されたが、この反応経路図によっ てより明確に示されている. さらに H+NO+M  $\rightarrow$  HNO+M (-228)  $\geq$  HNO+OH  $\rightarrow$  NO+H2O (229) もかなり太い経路を示しているが、(229) で生成される NO のうちのかなりの部分が (-228) で HNO に戻されており、この経路も結果 的には NO の正味の生成にあまり寄与しないこ

Premixed Flame ( $\phi = 1.3$ )



Figure 11 Quantitative reaction path diagram of NO formation of onedimensional premixed flame  $(\phi = 1.3)$ 

とがわかる.

 $\phi = 1.0$ の場合、 $\phi = 0.7$ と比較すると(-232) と(234)を経由してもたらされる Thermal 機構 の寄与がさらに大きくなることがわかる. これ は図 3(b)に示したように火炎帯後流の高温領域 において温度が上昇して(-232)と(234)の反応 速度が増加していることに対応している. また NO<sub>2</sub>と NO を互いに変換する(189)と(188)の経 路は細くなる一方で、HNO と NO を互いに変換 する(229)と(-228)の経路はやや太くなる. し かし  $\phi = 0.7$ の場合と同様に、これらの経路は 結果的には NO の正味の生成にはほとんど寄与 していないことがわかる.

 $\phi = 1.3$ の場合,図11より,Thermal機構よ りも N<sub>2</sub> → HCN → NCO → NH → N → NO という Fenimore 機構の寄与が相対的に大きく なることがわかる.これは,図4(b)において火 炎帯中のそれほど温度が高くない場所で急激に (234)が進行して「prompt」に NO が生成され ていることに対応している.一方, HNO と NO を互いに変換する (229)と (-228)の経路はさら に太くなるが、やはり NO の正味の生成にはほ とんど寄与していないことがわかる.

他の $\phi$ の値については、いずれも上記の3つ の $\phi$ に対する結果の中間で、 $\phi$ に対してほぼ連続 的に変化する結果を得た。

### 7.3 対向流拡散火炎



Figure 12 Quantitative reaction path diagram of NO formation of counterflow diffusion flame ( $u_F = u_Q = 5 \text{ cm/s}$ )

図 12, 13 に各々吹き出し速度  $u_F = u_O = 5$ cm/s および 180cm/s のときの対向流拡散火炎の反応経路図を示す.

図 12 より, 5cm/s の場合, (-232) から開始さ れる Thermal 機構の寄与は小さく, NO の生成

#### Diffusion Flame (u=180cm/s)



Figure 13 Quantitative reaction path diagram of NO formation of counterflow diffusion flame ( $u_F =$  $u_Q = 180 \text{ cm/s}$ )

を支配しているのは HCN 経由の Fenimore 機 構であることがわかる. このことは一次元予混 合火炎の  $\phi = 1.3$  の場合と共通しているが、こ こで拡散火炎に特徴的なのは、生成された NO が(161)や(163)を経由して再びHCNに戻る大 きな循環経路が存在することである。このうち (161) がかなり大きな反応速度を示すことは図 4(b) においても確認できる. この経路は HCN リサイクル経路と呼ばれ、その重要性が Miller らによって指摘されている<sup>(1)</sup>. 著者らがこれま でに行った研究でNOの EIを4つの生成機構別 に分類した際に、拡散火炎においては Fenimore 機構によって正のみならず負の生成がもたらさ れることが明らかになっているが(5), それはこ の経路が原因であると考えられる.また、NO2 とNOの相互の変換の経路(189)と(188)、およ び HNO と NO の相互の変換の経路 (229) と (-

228) はいずれも太いが、一次元予混合火炎と同様に正味の寄与は大きくない。

また図 13 から、速度勾配が非常に高い 180cm/sの場合も、Fenimore機構の開始反応 (151)がかなり大きくなる点を除くと、基本的に は5cm/sの場合と同じ傾向を示すことがわかる。

さらに他の $u_F(=u_O)$ の値については、いず れも上記の2つの $u_F$ に対する結果の中間で、 $u_F$ に対してほぼ連続的に変化する結果を得た.

### 7.4 対向流二重火炎



Figure 14 Quantitative reaction path diagram of NO formation of counterflow double flame ( $u_F = u_O = 5 \text{ cm/s}$ )

図 14, 15 に各々吹き出し速度  $u_F = u_O = 5$ cm/s および 180cm/s のときの対向流二重火炎の反応経路図を示す.

5cm/sの場合,NO<sub>2</sub>とNOの相互の変換の反応(188)と(189),およびHNOとNOの相互の

#### Double Flame (u=180cm/s)



Figure 15 Quantitative reaction path diagram of NO formation of counterflow double flame ( $u_F =$  $u_Q = 180 \text{ cm/s}$ )

変換の反応 (-228) と (229) が非常に太い経路を 示すが、それに対して Thermal 機構と Fenimore 機構の経路はいずれもあまり太くない.また、図 より Thermal 機構と Fenimore 機構の相対的な 重要性にあまり差がないことがわかるが、この ことは拡散火炎の場合と異なって特徴的である. 一方、(161) と (163) を経由するの HCN リサイ クル経路がかなり重要であることは拡散火炎の 場合と同じである.

180cm/sの場合には、5cm/sの場合に比べて Fenimore 機構の寄与が大きくなることがわか る.その結果、対向流拡散火炎の180cm/sの場 合とかなり似た経路図になっているが、これは 図8(a)と図6(a)を比較してわかるように火炎 構造が非常に似ていることに起因すると考えら れる.すなわち、図8(b)と図6(b)に示したNO の生成と消滅に直接関与する反応の反応速度分 布のみならず、反応経路全体についても生成機 構が似通っているということがいえる。

また他の $u_F(=u_O)$ の値については、いずれ も上記の2つの $u_F$ に対する結果の中間で、 $u_F$ に対してほぼ連続的に変化する結果を得た.

#### 7.5 反応経路図の利点

本研究のように多数の成分と素反応を考慮し た数値計算においては、すべての素反応の反応 速度について図 2(b)~8(b) に示したような空間 分布が容易に得られ、火炎中のどの位置でどの 素反応が進行しているかについて明確に知るこ とができる.しかし、例えばNOの生成機構を調 べるためには、N2からNOに達する反応経路全 体を構成する素反応すべてについてそのような 図を作成しなければならず、その数は非常に多 くなる.また、たとえそれらの空間分布図が得 られたとしても、それだけでは各成分同士がど の素反応によってどのように結ばれているかに ついて理解することが非常に難しい.一方,本 研究で示した定量的な反応経路図においては, 空間的な情報は消えているものの、各成分の繋 がりを反応経路全体について見渡すことができ る. そして図の中で Thermal 機構や Fenimore 機構の経路, HCN リサイクル経路等が一見し て認識でき、またそれらの相対的な重要性が火 炎のタイプやパラメータによってどのように変 化するかを知ることができる. このように定量 的な反応経路図と反応速度の空間分布図は互い に欠点を補い合うことができるため、両者を適 宜使い分けることにより火炎中の NO 等の生成 機構を効果的に表現することができると考えら れる.

## 8 結論

 NOの生成および消滅を直接支配している 素反応は生成5個,消滅4個の反応に絞る ことができる.

- NOの生成に関与する個々の成分の生成と 消滅における各素反応の寄与を反応速度の 空間積分によって評価して、定量的な反応 経路図を作成することができた.この図に よって、どの反応経路がNOの生成に対し て重要であるか、そしてそれが火炎のタイ プやパラメータによってどのように変化す るかを明確に示すことができる.
- 3. 希薄予混合火炎では Thermal 機構, 過濃 予混合火炎では Fenimore 機構が重要であ り, 拡散火炎では Fenimore 機構が重要で ある.また二重火炎では速度勾配が小さ い時には Thermal 機構と Fenimore 機構の 重要性は同程度であり,速度勾配が大きく なると Fenimore 機構が重要になる.これ らの結果はこれまでの研究結果<sup>(5)</sup>と一致 する.
- 拡散火炎および二重火炎の場合, HCN リ サイクル経路が重要である.
- 二重火炎において速度勾配が大きい場合に は、拡散火炎の場合と同様なNO生成機構 を示す。
- いずれの火炎の場合も NO ≓ NO<sub>2</sub>および NO ≓ HNO の変換経路は、NO の生成と 消滅がほぼ同じ大きさであるために、正味 としては NO の生成にあまり寄与しない.

# 参考文献

- Miller, J. A. and Bowman, C. T.: Progress in Energy and Combustion Science, vol.15, 1989, pp.287-338.
- (2) Baulch et al.: Combustion and Flame, vol.98, 1994, pp.59-79.
- (3) Nishioka, M., Takeno, T., Nakagawa, S., and Ishikawa, Y.: Dynamics of Gaseous Combustion, Progress in Astronautics and Aeronautics, vol. 151, AIAA, 1993,

pp.141-162.

- (4) Takeno, T. and Nishioka, M.: Combustion and Flame, vol.92, 1993, pp.465-468.
- (5) Nishioka, M., Nakagawa, S., Ishikawa, Y. and Takeno, T.: Combustion and Flame, vol.98, 1994, pp.127-138.
- (6) Kee, R. J., Grcar, J. F., Smooke, M. D. and Miller, J. A.: Sandia Report: SAND85-8240, 1985.
- (7) Kee, R. J., Miller, J. A., Evans, G. H. and

Dixon-Lewis, G.: Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, 1988, pp.1479-1494.

- (8) Kee, R. J., Rupley, F. M. and Miller, J. A.: Sandia Report SAND89-8009, 1989.
- (9) Kee, R. J., Rupley, F. M. and Miller, J.
   A.: Sandia Report SAND87-8215B, 1990.
- (10) Kee, R. J., Dixon-Lewis, G., Warnatz, J., Coltrin, M. E. and Miller, J. A.: Sandia Report SAND86-8246, 1986.

# Roles of Respective Elementary Reactions and Dominant Reaction Pathways for NO Formation in Methane-Air Flames

Makihito Nishioka, Atsushi Kurita\*, Yukimi Kondoh and Tadao Takeno

Department of Mechanical Engineering, Nagoya University \* Mitsubishi Corporation

Dominant reaction pathways for NO formation in methane-air one-dimensional premixed flame, counterflow diffusion flame and counterflow double flame were studied numerically by using NO kinetics and C<sub>2</sub>-chemistry compiled by Miller and Bowman. The spatial distributions of the reaction rates of 9 main elementary reactions directly related to NO formation and destruction were calculated. Integration of the rates of all reactions in the NO formation mechanism across the flame yields the quantitative reaction path diagram, which shows clearly the relative importance of each reaction path in NO formation and how it changes with the type and parameters of the flame. The results show that the thermal and the Fenimore mechanisms are dominant respectively for lean and rich premixed flames, and the latter is dominant for diffusion flames and a double flame of high velocity gradient, while the two mechanisms are comparable for a double flame of low velocity gradient. These correspond well with the previous results obtained by the authors [Nishioka, M. et al., Combust. Flame 98:127-138 (1994)]. In addition, it was found that the HCN recycle route is important for diffusion flames and double flames, and that the routes of mutual transformation between NO and  $NO_2$ , and between NO and HNO do not contribute to the net NO formation.