

研究論文

感度解析によるメタン-空気火炎中の NO 生成過程の研究

— 1996年3月4日受理 —

近藤 雪水† 西岡 牧人† 竹野 忠夫†

1 はじめに

窒素酸化物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規制はますます厳しくなりつつある。低 NO_x 燃焼器を開発するためには、火炎中の NO の生成過程を素反応レベルにおいて十分に理解する必要がある。

我々はこれまでに、メタン-空気の層流の基本的火炎について一連の研究を行ってきた。基本的火炎には予混合火炎、拡散火炎および二重火炎の三種の種類が存在し、一般に火炎を分類すると必ずこの三つのどれかに対応する。我々はまず Emission Index (EI) を導入することによって⁽¹⁾、三種類の基本的火炎における NO の排出特性を定量的に評価した。さらに、数値実験の概念を導入し、四つの NO 生成機構の EI への寄与を分離して調べるとともに、排出特性に及ぼす火炎パラメータ(予混合火炎の場合は当量比、その他の火炎の場合は吹き出し速度)の影響を明らかにした^{(2),(3)}。さらにごく最近には、生成速度の空間的積分量に基づいた定量的反応経路図を導入し、これによって、NO の生成過程における各素反応の役割が容易に理解で

きることを示した⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。

一方、各素反応の寄与を調べる手段としてよく知られている方法に感度解析がある⁽⁷⁾。一般に感度解析は、あるモデルに対する解がモデル中の特定のパラメータにどれだけ依存しているかを、理解する方法である。燃焼は化学反応、輸送現象、流れなどの複数の過程が密接に関連しながら同時に進行し、しかも熱力学的定数、輸送係数、反応速度定数など数多くのパラメータが関与する。このため燃焼研究の分野においても、各パラメータがどのように関わっているかを調べる有効な手段として感度解析がしばしば用いられている。これまでに感度解析は、主として反応動力学の研究者を中心に燃焼速度や着火遅れなど、火炎の主要な物理量に対する各素反応の反応速度定数の影響を調べるために用いられてきた。また、ある成分の生成に対してどの素反応がどれだけ寄与しているかを調べる場合にも、その成分の濃度や生成速度に対する感度解析が行われてきた^{(8),(9)}。

我々はまず、最終的な NO の生成に対する各素反応の寄与を調べる方法として、感度解析の手法を用いることができるかどうかを検討した。従来の手法をそのまま適用した場合には、以下に述べる二つのことが問題になる。まず第一の

† 名古屋大学工学部

問題は、火炎中では成分の濃度や生成速度は空間分布を持っているということである。このため、これらに関する感度も分布を持つことになる。従って、火炎の種類やパラメータが異なる火炎の間で感度の大きさを比較する場合に、どの値を用いて比較すれば良いのかを判断しなければならない。一般的には、感度の空間分布図をそのまま用いて比較したり、感度の最大値や平均値を代表値として比較することが多いが、感度の分布図をそのまま用いる場合には端的な評価が難しい。また、代表値を用いる場合は、代表値の選び方によって結果が左右される可能性がある。

一方、第二の問題は、最終的な NO の生成に対する各素反応の寄与を調べる場合に、NO の濃度や生成速度に関する感度を用いて端的な評価ができるかどうかということである。我々は、これら二つの問題について検討した結果、NO の濃度や生成速度に関する感度を採用するよりも、むしろ単位質量の燃料が燃焼する時に生成する NO の質量、すなわち EI に関する感度を採用する方が良いという結論に達した。ある火炎の一つの条件に対して EI の値は一つに決まるため、感度係数の値も一つに決まるからである。しかも EI は、濃度や生成速度とは異なり、種類や条件の違う火炎においても NO の生成量を定量的に評価することができる。このため本研究のように種類や条件の異なる火炎を比較する場合には、EI に対する感度を用いて端的な評価ができるからである。

以上のことから本研究では、新たに EI に対する感度解析を導入し、これによって個々の素反応の寄与を評価することを試みた。本研究ではまず層流の基本的火炎を対象として、EI に関する各素反応の感度を感度解析を用いて計算し、最終的な NO の生成に対する個々の素反応の寄与を評価する。これによって NO の生成において支配的な役割を果たす素反応 (Key Reactions) を明らかにする。また、感度に与える火炎の種類や火炎パラメータの影響についても検討する。

さらに感度の大きさと火炎の単位断面積当たりの生成量との相関についても調べる。これによって、前回提案した反応経路図と比較し、素反応の役割を理解する上で、両者の得失について検討する。

2 解析モデル

本研究において研究の対象とする平面一次元予混合火炎、対向流拡散火炎および対向流二重火炎の解析モデル、支配方程式および境界条件の説明については、前報⁽⁶⁾と全く同一であるので省略する。また、計算方法や採用した化学反応機構などについても省略する。

3 感度解析

本研究では EI に対する各素反応の感度を感度解析を用いて計算する。EI は反応帯を垂直に横切る単位断面積の流管内で 1kg の燃料が燃焼するときに生成される NO のグラム数を表す量で、次式で与えられる。

$$EI = \frac{\int_0^L W_{NO} \cdot \dot{\omega}_{NO}(x) dx}{\int_0^L W_{CH_4} \cdot \dot{\omega}_{CH_4}(x) dx}$$

ここで、 x は空間座標を表し、単位は [cm] である。 W_{NO} 、 $\dot{\omega}_{NO}$ は NO の分子量とモル生成速度を、 W_{CH_4} 、 $\dot{\omega}_{CH_4}$ は CH_4 の分子量とモル生成速度を表す。単位は W_{NO} と W_{CH_4} はそれぞれ [g/mol]、[kg/mol] であり、 $\dot{\omega}_{NO}$ と $\dot{\omega}_{CH_4}$ は [mol/(cm³·s)] である。モル生成速度は x の関数である。積分の区間は $x = 0$ [cm] ~ L [cm] であり、 L は火炎帯の代表厚さを表す。このとき、EI に対する i 番目の素反応の感度係数を次式によって導入する。

$$\beta_{i,EINO} = \frac{A_i}{EI} \frac{\partial EI}{\partial A_i} \quad (1)$$

ここで A_i は i 番目の素反応の頻度係数である。

実際の計算には数値計算プログラム CHEMKIN^{(10),(11)} を利用した。以下にその方法

について簡単に説明する。CHEMKINにおいては、修正ニュートン法に基づいた繰り返し計算によって正しい解を求めるが、その機能をそのまま利用して感度解析を実行できるように考慮されている。今、温度や成分の濃度など N 個の従属変数からなる従属変数ベクトル s を、火炎の解析モデルに基づいて記述される支配方程式に代入したときの値、すなわち残余を表すベクトルを F とする。もし s が支配方程式に対する正しい解であれば、残余はゼロとなり次式が成り立つ。

$$F(s; \alpha) = 0 \quad (2)$$

ここで、 α はパラメータを表し、本研究の場合は各素反応の頻度係数に対応する。このとき、(2) 式を α で偏微分すると

$$\frac{\partial F}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial \alpha} + \frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0$$

即ち

$$\frac{\partial s}{\partial \alpha} = -\frac{\partial F^{-1}}{\partial s} \frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0 \quad (3)$$

が得られる。ここで従属変数 s に対するパラメータ α の感度は $ds/d\alpha$ で定義される。また、 dF/ds はヤコビアンであり、繰り返し計算を実行する際に必要とされるヤコビアンと全く同じ機能を用いて計算される。また、逆行列 $(dF/ds)^{-1}$ も同様に計算される。 $dF/d\alpha$ は α に関する F の偏微分であり、これについてもヤコビアンと同じ手法で計算される。

CHEMKIN における以上の機能を用いると、感度係数 $ds/d\alpha$ を (3) 式に基づいて求めることができる。即ち、数値計算によって求められた解 s は各格子点ごとに N 個の従属変数を持っているので、 N 個の従属変数に対する α の感度が各格子点ごとに求められることになる。EI に対する感度を求めるには、従属変数ベクトル s の中に新たに $N+1$ 個目の変数として EI を加えるだけでよい。

4 火炎の種類とパラメータによる感度の変化

まず、EI に関する各素反応の感度が、火炎の種類や火炎パラメータによって、どのように変化するかを明らかにする。これによって、三つの基本的火炎の一つ一つに対して、Key Reactions となる素反応を見つける。次に、これらの結果が我々の過去の研究結果と一致するかどうかについても検討する。

なお、本文および図中に登場する素反応については Table 1 にまとめて表示する。また、予混合火炎においては代表火炎帯厚さ $L = 1.0\text{cm}$ とし、拡散火炎と二重火炎においては $L = 1.5\text{cm}$ とした。

4.1 予混合火炎

図 1(a) は予混合火炎における、当量比 ϕ に対する感度係数 $\beta_{i,EINO}$ の変化を示す。ただし図では感度の大きい素反応を四つ選択して示し、それ以外の感度の小さいものについては省略した。図より、 ϕ のほぼ全領域にわたって (-232) の感度が大きいことが分かる。この感度は ϕ が 1.0 付近で最大となり、希薄側と過濃側に向かって減少する。一方、(151) の感度は、 ϕ が 0.9 付近で極小値をとった後は ϕ の増加とともに大きくなり ϕ が 1.2 以上では (151) の感度が最も大きいことがわかる。これら二つの素反応は主要な NO 生成ルートの開始反応となっている。すなわち、(-232) は Thermal 機構⁽³⁾ の開始反応、(151) は Fenimore 機構⁽³⁾ の開始反応である。これらの素反応に比べて (161) と (234) の感度は当量比の全範囲にわたって極めて小さい。

以上の結果から、予混合火炎においては (151) と (-232) の反応が EI に対して大きく影響を与え、これらが NO の生成における Key Reactions になることがわかる。一方、我々は過去に EI を NO の四つの生成ルート別に分割し、それぞれが火炎パラメータによってどのように変化するかを調べた⁽³⁾。その結果、予混合火炎では

Table 1 Elementary Reactions

(151)	$\text{CH} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{N}$
(155)	$\text{H}_2\text{CN} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H} + \text{M}$
(156)	$\text{C} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{O}$
(157)	$\text{CH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{O}$
(158)	$\text{CH}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HCNO} + \text{H}$
(161)	$\text{HCCO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HCNO} + \text{CO}$
(162)	$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}$
(163)	$\text{HCNO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}$
(171)	$\text{HCN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$
(176)	$\text{HCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{H}$
(177)	$\text{HCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{CO}$
(179)	$\text{CN} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}$
(181)	$\text{CN} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{O}$
(182)	$\text{CN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{H}$
(188)	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}$
(189)	$\text{NO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{OH}$
(192)	$\text{NCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{CO}$
(193)	$\text{NCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}$
(195)	$\text{NCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO} + \text{H}$
(202)	$\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$
(208)	$\text{NH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{H}$
(211)	$\text{NH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}_2$
(214)	$\text{NH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$
(215)	$\text{NH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2$
(-228)	$\text{H} + \text{NO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{M}$
(229)	$\text{HNO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
(-232)	$\text{N}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{N} + \text{NO}$
(233)	$\text{N} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$
(234)	$\text{N} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}$

当量比が 1.2 以下の領域において Thermal 機構によって生成される NO の割合が大きく、1.2 以上の過濃な領域では Fenimore 機構によって生成される割合が大きくなることを明らかにしたが、本研究の感度解析の結果はこれとよく一致しているといえる。

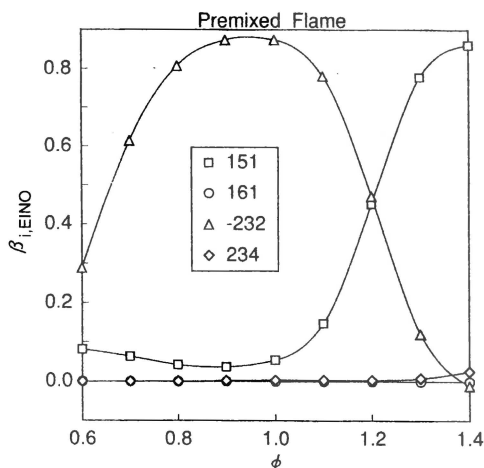


Figure 1(a) Sensitivity of elementary reactions to Emission Index of NO as a function of flame parameter (premixed flame).

4.2 拡散火炎

図 1(b) は、拡散火炎における、吹き出し速度 u に対する感度係数 $\beta_{i,EINO}$ の変化を示す。図より、すべての u において (151) の感度が最も大きいことがわかる。また u が増加するに従って、(151) の感度は単調に増加することもわかる。予混合火炎の場合と大きく異なるのは、感度が比較的大きく、しかもその符号が負となる素反応が存在することである。すなわち (161) は負の感度を示す。この反応は NO を HCN に還元する HCN Recycle 反応⁽⁴⁾ に関与する素反応で、しかもその開始反応となっている。一方、予混合火炎で感度の大きかった (-232) は、 u が非常に小さい領域においては、比較的大きな感度を示しているものの、 u の増加とともに急激に減少し、大きな u に対しては、ほとんど無視できるほど小さくなることがわかる。また (234) は u によらずほぼ一定の正の感度を持っているが、その絶対値は (161) に比べると小さい。

以上の結果から拡散火炎において正では (151)、負では (161) の反応が EI に対して大きく影響を与え、これらが NO の生成における Key

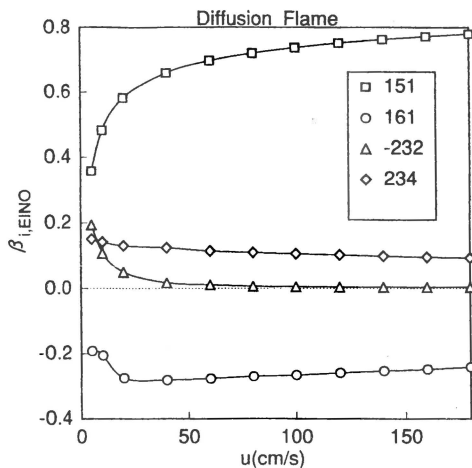


Figure 1(b) Sensitivity of elementary reactions to Emission Index of NO as a function of flame parameter (diffusion flame).

Reactions になることがわかる。一方、我々は過去の研究において、拡散火炎では u が非常に小さい領域において Thermal 機構によって生成される NO の割合が大きいものの、 u の増加とともにその割合は急激に小さくなり、それに代って Fenimore 機構によって生成される割合が大きくなることを明らかにしたが⁽³⁾、本研究の感度解析の結果はこれとよく一致しているといえる。さらに拡散火炎では、Fenimore 機構に NO の負の生成が存在し、それが HCN の Recycle によってもたらされることも明らかにしたが⁽³⁾⁻⁽⁶⁾、本研究においてもこのことが確認できた。

4.3 二重火炎

図 1(c) は二重火炎における、吹き出し速度 u に対する感度係数 $\beta_{i,EINO}$ の変化を示す。 u が小さい時は (-232) の感度が最も大きい、 u が増加すると (-232) の感度は急激に減少する。一方 (151) の感度は u の増加とともに単調に増加し、 u が 40 cm/s 以上では (151) の感度が最も大きくなる。また、(161) が負の感度を示している点では拡散火炎の場合と共通しているが、その感

度は拡散火炎程は大きくなく、感度の絶対値は (234) よりも小さい。

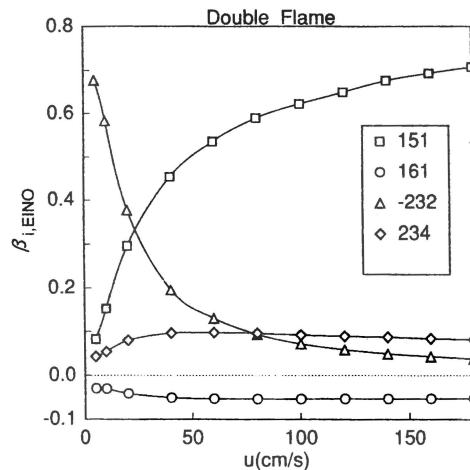


Figure 1(c) Sensitivity of elementary reactions to Emission Index of NO as a function of flame parameter (double flame).

以上の結果から二重火炎では、(151) と (-232) の反応が EI に対して大きな影響を与え、これらが NO の生成における Key Reactions になる。一方、我々は過去の研究において、二重火炎では u が非常に小さい領域において Thermal 機構によって生成される NO の割合が大きいものの、 u の増加とともにその割合は急激に小さくなり、Fenimore 機構によって生成される割合が大きくなることを明らかにしたが⁽³⁾、本研究の感度解析の結果はこれとよく一致しているといえる。また、二重火炎では拡散火炎に比べて、NO の生成や消滅に対する HCN Recycle 反応の寄与が小さいことも明らかにしたが⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾、このことは感度解析の結果にも現われている。

5 感度解析と反応経路図の比較

この章では、感度と各素反応の生成量との間にどのような相関があるかを明らかにする。また感度解析から得られた結果を反応経路図と比

較し検討する.

5.1 予混合火炎

図2の(a), (b), (c)は, それぞれ予混合火炎における当量比 $\phi = 0.7, 1.0, 1.3$ の場合の生成量と感度の相関を表す図で, 横軸 Ω [mol/cm²·s]は火炎の単位断面積における i 番目の素反応の生成量の絶対値で, 次式のように表される.

$$\Omega = \left| \int_0^L q_i(x) dx \right| \quad (4)$$

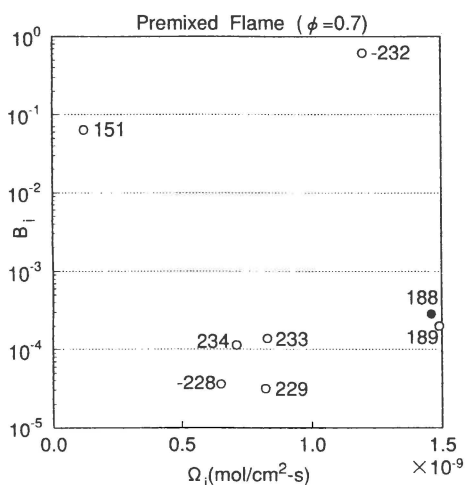
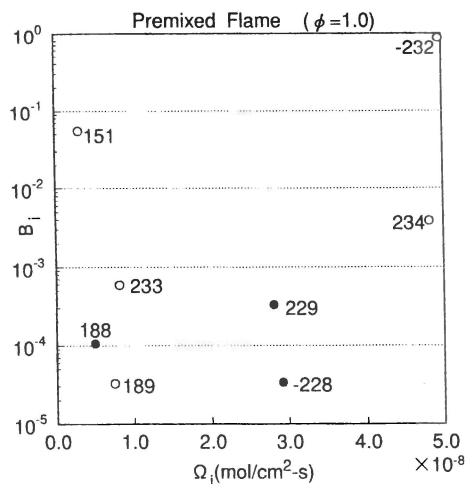
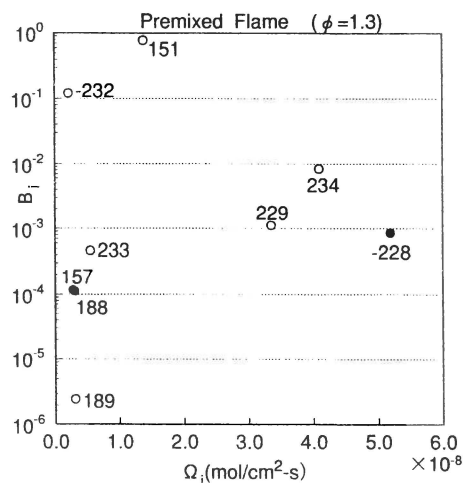


Figure 2(a) Correlation between mole production and consumption rates and sensitivity for premixed flame ((a) $\phi = 0.7$).

ここで q_i は i 番目の素反応の反応速度で, 単位は [mol/cm³·s] である. 縦軸 B_i は i 番目の素反応の感度係数 $\beta_{i,EINO}$ の絶対値である. また図中の数字は素反応の番号を表し, ○は感度が正であることを表し, ●は感度が負であることを表す. 感度または生成量の値が特に大きい素反応を7~10個選択して示し, その他の素反応については省略した. まず $\phi = 0.7$ の場合, Thermal機構に参与する(-232)の生成量は比較的大きく, また感度は最も大きい. NO₂からNOを生成す



(b)



(c)

Figure 2(b), (c) Correlation between mole production and consumption rates and sensitivity for premixed flame ((b) $\phi = 1.0$, and (c) $\phi = 1.3$).

る NO₂機構⁽³⁾に関与する(188), (189)は, 生成量は大きい, 感度は小さい. また, Fenimore機構に参与する(151)は生成量が小さく, 感度もそれほど大きくはない.

一方, 図3の反応経路図を見ると, (-232)によって, まず N₂から NO と N が生成され, さ

Premixed Flame ($\phi = 0.7$)

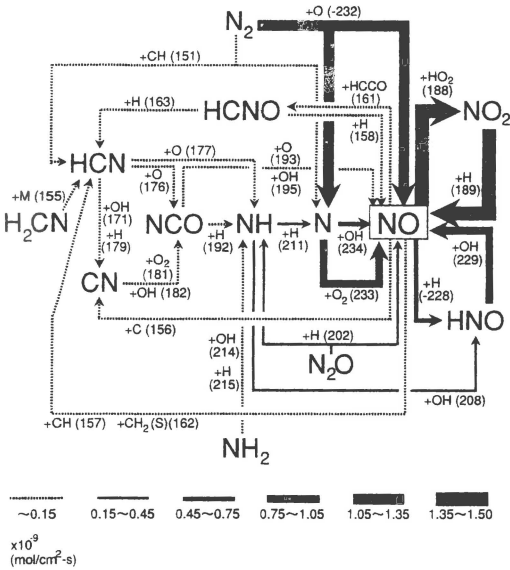


Figure 3 Quantitative reaction path diagram of NO formation of premixed flame (equivalence ratio $\phi = 0.7$).

らに N が (233) と (234) を経て NO に変換される生成ルート, すなわち Thermal 機構による生成量が支配的である. 図 2(a) においては, この機構の開始反応となる (-232) の感度が圧倒的に大きく, (233) と (234) の感度はこれに比較すると非常に小さい. これにより Thermal NO の生成に対して, その開始反応が全体の進行速度を支配していることがわかる. 一方, NO_2 機構に関与する (188) と (189) は生成量は大きいにもかかわらず, その感度は非常に小さいが, その理由は反応経路図から容易に理解できる. NO の消滅に関わる (188) の消滅量と生成に関わる (189) の生成量はほとんど等しく, 互いに打ち消し合うために, NO の正味の生成が小さくなるからである. HNO 経由の NO 生成に関与する (-228) と (229) についても両者の間で生成と消滅が打ち消し合うために感度が小さくなる. また経路図においては, 主として $N_2 \rightarrow HCN \rightarrow NCO \rightarrow NH \rightarrow N \rightarrow NO$ のルート

で表される Fenimore 機構の寄与は小さいが, 感度解析においても, この機構に関与する (151) の感度はそれほど大きくはない. 以上のことから, 反応経路図と感度解析の結果は良く対応しているといえる.

次に図 2(b) の $\phi = 1.0$ の場合を見ると, まず $\phi = 0.7$ の場合よりも横軸のスケールが一桁小さくなっていることがわかる. (-232) の感度と生成量は $\phi = 0.7$ より増加しており, ともに最も大きい値を示している. (234) の感度と生成量も 0.7 の場合よりも増加している. 一方 (151) の生成量は大きくなっているものの, 感度は 0.7 の場合とそれほど変わっていない. また, (-228) と (229) の生成量はさらに大きくなっているが, 0.7 の場合と同様にその感度は小さい.

最後に図 2(c) の $\phi = 1.3$ の場合を見ると, (151) の生成量は $\phi = 1.0$ の場合よりもさらに増加している. しかしその生成量は (234), (229) に比べて小さい. それにもかかわらず感度は圧倒的に大きくなっている. すなわち (151) の反応自身の生成量は比較的小さいにもかかわらず, その反応が Fenimore 機構全体の進行速度を支配していることが分かる. 一方, (-232) の感度と生成量は 1.0 の場合よりも大幅に減少している. Fenimore 機構や (-232) によって生成された N を NO に変換する (234) を見ると, 生成量は減少しているものの感度は逆に増加している. また, HNO 経由の反応を表す素反応は, 0.7 と 1.0 の場合と同様に感度は小さい.

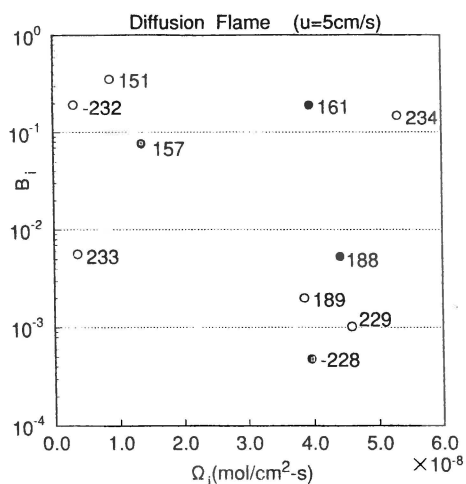
以上の結果から, 予混合火炎においては, 感度と生成量の間には必ずしも強い相関は存在しないことがわかる. (151) や (-232) のように生成量の割には感度の大きくなるものと, 逆に (-228) や (229) のように感度の小さくなるものが存在することがわかる. また, 火炎パラメータによって生成量に変化した時に, 感度はそれに追従して変化する場合としない場合がある.

5.2 拡散火炎

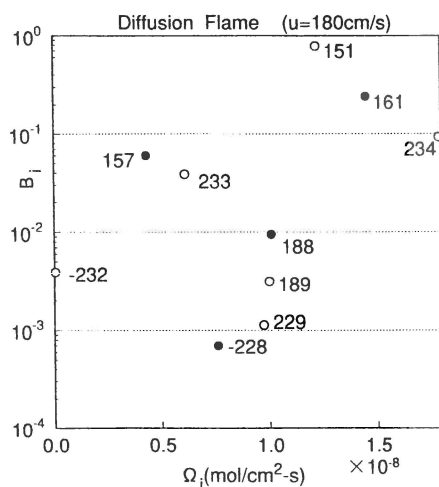
図4の(a), (b)は拡散火炎における生成速度と感度の相関を表す図で、それぞれ吹き出し速度 u が 5cm/s と 180cm/s のものである。まず、 $u = 5\text{cm/s}$ の場合を見ると、(151)の生成量はそれほど大きくはないが、感度は最も大きいことがわかる。また(-232)および HCN Recycle 反応に関与する(161)の感度も比較的大きい。さらに予混合火炎の場合に比べて(234)の感度が比較的大きいことがわかる。一方、(188),(189)及び(-228),(229)は予混合火炎の場合と同様に、生成量は大きい感度は非常に小さい。

図5の反応経路図を見ると、生成量においては Fenimore 機構および HCN Recycle 反応が支配的であることがわかる。図4(a)において、その開始反応となる(151)と(161)の感度が大きいことから、Fenimore 機構や HCN Recycle 反応に関しても、開始反応が律速になっていることがわかる。一方経路図において、(-232)を表す矢印は破線で表され、生成量が相対的に小さいことを示しているが、その絶対値は図3の場合よりも一桁大きく、生成量はそれほど小さくはない。感度解析において(-232)の感度が比較的大きくなるのは、このためと考えられる。また、経路図を見ると予混合火炎の場合と同様に、 NO_2 機構と HNO 経由の反応に関与する素反応の生成量は大きい、生成と消滅が打ち消し合うために感度は小さくなることがわかる。以上のことから、反応経路図と感度解析の結果は比較的良く対応しているといえる。

次に図4(b)の $u = 180\text{cm/s}$ の場合を見ると、(151)の生成量が増加するとともに、感度が圧倒的に大きくなっていることがわかる。また、(161)の生成量は小さくなっているものの、感度は 5cm/s の場合とそれほど変わらない。(-232)と(234)については生成量も感度も小さくなっている。また、 NO_2 機構に関与する素反応の感度は 5cm/s の場合と同様に極めて小さいことがわかる。



(a)



(b)

Figure 4 Correlation between mole production and consumption rates and sensitivity for diffusion flame ((a) injection velocity $u = 5\text{cm/s}$, and (b) $u = 180\text{cm/s}$).

以上の結果から、拡散火炎においても感度と生成量の間には強い相関はなく、(151)のように生成量の割に感度の大きくなるものと、(188)や(189)のように感度の小さくなるものが存在することがわかる。

Diffusion Flame ($u=5\text{cm/s}$)

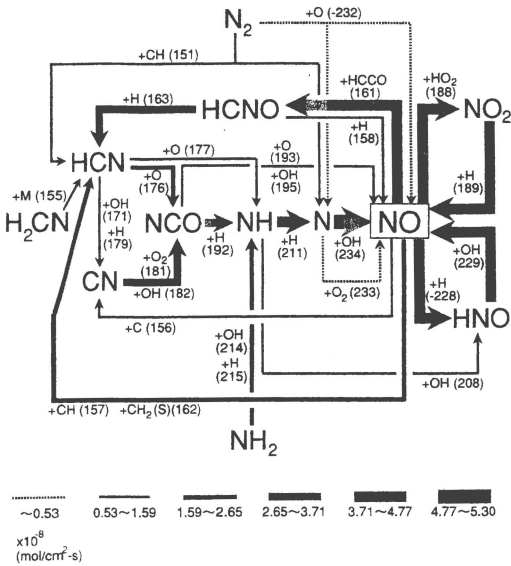


Figure 5 Quantitative reaction path diagram of NO formation of diffusion flame (injection velocity $u = 5\text{cm/s}$).

5.3 二重火炎

図6の(a), (b)は二重火炎における生成速度と感度の相関を表す図で、それぞれ吹き出し速度 u が 5cm/s と 180cm/s の結果を示す。まず $u = 5\text{cm/s}$ の場合、(-232)の感度が圧倒的に大きい。また、(151), (161)の感度も比較的大きい。一方、他の火炎の場合と同様に、 NO_2 機構と HNO 経由の反応を表す素反応は生成量は大きい、感度は非常に小さい。

図7の反応経路図と比較すると、Thermal機構による生成量が相対的に大きいために、(-232)の感度が大きくなっていることがわかる。また、他の火炎の場合と同様な理由により、 NO_2 機構と HNO 経由の反応に関与する素反応の感度が小さくなることもわかる。以上のことから、二重火炎の場合も他の火炎の場合と同様に反応経路図と感度解析の結果は良く対応しているといえる。

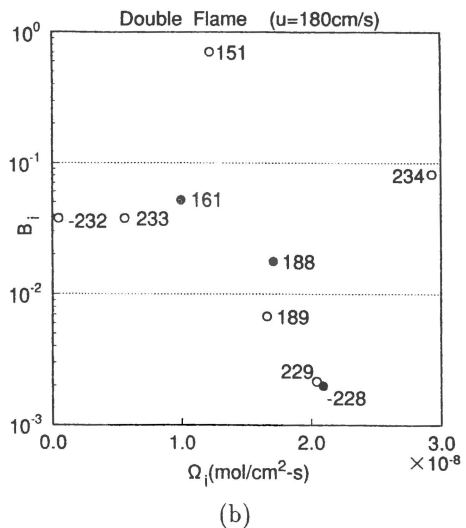
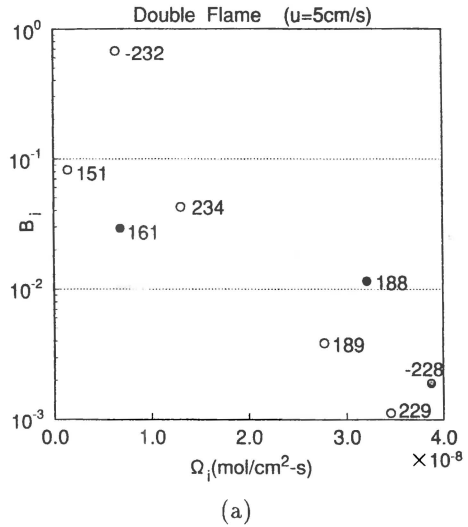


Figure 6 Correlation between mole production and consumption rates and sensitivity for double flame ((a) injection velocity $u = 5\text{cm/s}$, and (b) $u = 180\text{cm/s}$).

次に、 $u = 180\text{cm/s}$ の場合は、(151)の感度が圧倒的に大きく、生成量も 5cm/s の場合より増加している。(161)の感度と生成量もわずかに増加している。一方、(-232)は感度も生成量も減少している。

以上の結果から、他の火炎の場合と同様に二

Double Flame (u=5cm/s)

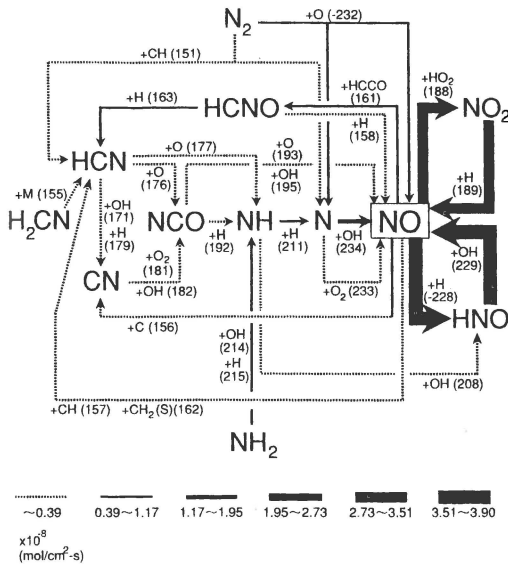


Figure 7 Quantitative reaction path diagram of NO formation of double flame (injection velocity $u = 5\text{cm/s}$).

重火炎においても、感度と生成量の間には強い相関はなく、(151)や(-232)のように生成量の割に感度の大きくなるものと、(-228)や(229)のように感度の小さくなるものが存在することがわかる。

6 反応経路図と感度解析の得失

感度解析は、最終的なNOの生成に対してどの素反応が律速しているかを端的に評価できる点で優れている。しかしながら、感度解析によってある素反応のNOの生成に対する寄与がわかったとしても、それだけではその反応がNOの生成に関与する個々の成分や他の素反応とどのように関わっているかはわからない。すなわち最終的な寄与は理解できても、途中の過程における他の素反応との相互関係を、感度解析から直ちに理解することはできない。

一方、反応経路図の場合は、 N_2 からNOが生成されるまでの過程を容易に理解することができ、各素反応や各成分がこの過程において、どのような役割を担っているのかを直ちに理解できる。その反面、経路の途中に存在する個々の素反応が最終的なNOの生成にどれくらい寄与しているかを判断することは難しい。

本研究の場合は、反応経路図を参照しながら感度解析の結果を分析したため、計算された感度がどのような意味を持っているのかを理解することができた。また、本研究では5章において反応経路図と感度解析の結果を比較したが、両者の間に矛盾する点はなく、むしろこの二つの方法を併用することが、前述した互いの欠点を補い、火炎中のNOの生成過程における個々の素反応の役割に対する我々の理解をより深めてくれるといえる。

7 結論

1. 予混合火炎において、当量比が小さいときは、Thermal機構の開始反応が全体の進行速度を律速し、当量比が増加するとFenimore機構の開始反応が律速となる。
2. 拡散火炎においては、吹き出し速度の全範囲にわたってFenimore機構の開始反応が律速する。また、HCN Recycleの開始反応が消滅速度を支配する。
3. 二重火炎において、吹き出し速度が小さいときは、Thermal機構の開始反応が律速し、吹き出し速度が増加するとFenimore機構の開始反応が律速する。
4. 各素反応のEIに対する感度と生成量の間には強い相関はなく、同じ生成量に対して感度の大きなグループと小さなグループに分かれることがわかった。感度の大きなグループは主要なNO生成機構の開始反応になっている。
5. 感度解析を用いて得られた結果は、生成量

に基づく反応経路図から得られた素反応の役割の評価と良く対応している。両者を併用することによって、個々の素反応の役割をより深く理解することができる。

参考文献

- (1) Takeno, T. and Nishioka, M.: *Combust. Flame* 92, pp.465-468 (1993).
- (2) Nishioka, M., Nakagawa, S., Ishikawa, Y. and Takeno, T.: *Dynamics of Gaseous Combustion, Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol.151, AIAA, New York, p.141 (1993).*
- (3) Nishioka, M., Nakagawa, S., Ishikawa, Y. and Takeno, T.: *Combust. Flame* 98, pp.127-138 (1994).
- (4) 栗田, 近藤, 西岡, 竹野: 第32回燃焼シンポジウム講演論文集, pp.209-211 (1994).
- (5) Takeno, T.: *NO Emission Characteristics and Formation Mechanisms of Methane Air Flames, Proceedings of The 8th International Symposium on Transport Phenomena in Combustion, Taylor & Francis, in press.*
- (6) 西岡, 栗田, 近藤, 竹野: *燃焼研究* 104, pp.75-90 (1996).
- (7) Coffee, T. P. and Heimerl, J. M.: *Combust. Flame* 50, pp.323-340 (1983).
- (8) Miller, J. A. and Bowman, C. T.: *Prog. Ener. Combust. Sci.* 15, pp.87-338 (1989).
- (9) 近藤, 西岡, 竹野: 第32回燃焼シンポジウム講演論文集, pp.212-214 (1994).
- (10) Kee, R. J., Grcar, J. F., Smooke, M. D. and Miller, J. A.: *Sandia Report SAND85-8240, 1985.*
- (11) Kee, R. J., Ruply, F. M. and Miller, J. A.: *Sandia Report SAND89-8009, 1990.*

A Sensitivity Analysis of NO Formation of Methane–Air Flames

Yukimi Kondo, Makihito Nishioka and Tadao Takeno

Department of Mechanical Engineering, Nagoya University

* Mitsubishi Corporation

The roles of respective elementary reactions participating in NO formation of methane–air fundamental flames were studied numerically in terms of a sensitivity analysis. The fundamental flames are the normal premixed flame, the pure diffusion flame and the so-called double flame. The adopted reaction scheme to describe combustion reactions and NO formation was that compiled by Miller and Bowman. The sensitivity of NO emission index to respective elementary reactions has been introduced and its dependence on the flame type and flame parameters has been studied. The study has revealed that the behavior of emission index is governed mostly by the initiation reactions of thermal and Fenimore mechanisms. In addition, the initiation reaction of HCN recycle route plays a significant role in reducing NO formation. The implication of the results has been discussed in the light of the previous study, in which the significance of respective elementary reactions in the whole NO formation processes is evaluated in terms of a quantitative reaction path diagram (QRPD).