

メタノール火炎内での NO_x の生成

加藤 務*・佐野妙子*²

NO_x Formation in the Premixed Methanol Flame

by

Tsutomu KATO and Taeko SANO

(Received on Mar. 24, 1992)

Abstract

The formation of NO and NO_2 in the one-dimensional laminar premixed flame of methanol-air mixtures was numerically studied by considering 39 species with 157 elementary reactions and compared with that in the methane-air premixed flame. The uncertain rate constants of consumption reactions of methanol were determined based on the reaction mechanism of methane so as to make the predicted laminar burning velocities coincide with the experimental values as well as possible. It is found that the concentration of prompt NO and Zeldovich NO in the methanol flame are lower than those in the methane flame at any equivalence ratio. The formation of prompt NO is predominantly governed by the reaction of $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{N}$, being accompanied with the reaction of $\text{N} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{O}$. NO_2 is generated in the preheating zone by the reaction of NO with HO_2 : $\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$ and diminished in the downstream region by the reaction of $\text{NO}_2 + \text{H} = \text{NO} + \text{OH}$. The NO_2 concentration in the methanol flame is also lower than that in the methane flame at any equivalence ratio. As the unburned gas temperature of methanol flame increases from 298 K to 400 K, the flame temperature and the NO concentration in the burned gas increase at any equivalence ratio, whereas the NO_2 concentration generated in the preheating zone decreases a little.

Keywords: *premixed methanol flame, premixed methane flame, NO formation, NO_2 formation, numerical analysis, full kinetics*

1. まえがき

メタノール (CH_3OH) は窒素酸化物 ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) やすすの排出の少ない、低公害の石油代替自動車用燃料として実用化が進められている。しかし、ガソリンに比べて気化しにくいために低温始動性が悪く、ホル

ムアルデヒド、未燃メタノールの排出があること、また NO_x は少ないが、 NO_2 の排出が多いことなどの問題が指摘されている。 NO_2 の排出が多くなる原因としては不完全燃焼した際に排出されるホルムアルデヒドや未燃メタノールとの関連が実験的に示唆されている。一方、最近の NO_x の低減のために開発された種々の低 NO_x

* 工学研究科修士課程機械工学専攻 *2 工学部動力機械工学科教授

バーナでは火炎内での NO_x の生成挙動が問題になる。しかし、メタノール火炎内での NO_x の生成挙動については今まで詳細に調べられていない。メタノールは水素 (H_2)、メタン (CH_4) などとともにその酸化反応機構がかなり明らかになっている燃料であり、燃焼速度、火炎構造、消炎現象などについては反応を考慮して理論的に調べられている。本研究でも、メタノール-空気予混合大気圧火炎内での NO_x の生成挙動を調べるために、詳細な反応を考慮して一次元層流火炎の支配方程式を数値的に解き、メタン火炎での生成挙動と比較した。

2. 反応機構の検討

Fig. 2.1(a) に圧力 $p=0.1\text{ MPa}$ 、未燃焼混合気体の温度 $T_0=298.15\text{ K}$ におけるメタノールの燃焼速度の実測値と、今までメタノールの反応機構として広く用いられている Westbrook and Dryer¹⁾ (点線)、Dove and Warnatz²⁾ (一点鎖線) の反応機構を用いて求めた計算値、および、本研究で用いた反応機構での計算値(実線)を示す。実測値は Burner 法³⁾ (丸印)、Bomb 法⁴⁾ (三角印) で得られた値である。Westbrook and Dryer, Dove and Warnatz の反応機構を用いて計算した燃焼速度は実測値に比べてかなり低い。亀沢らは衝撃波管を用いた実験との比較で Westbrook and Dryer の反応機構ではメタノールの消費が遅すぎることを指摘している⁵⁾。

本研究では既存のメタンの反応機構に CH_3OH 、 CH_2OH の消費反応を加えた 157 の素反応式で計算した燃焼速度が実測値に合うように CH_3OH の消費反応の速度定数を決定することにした。Table 2.1 に CH_3OH 、 CH_2OH の消費反応の素反応式を示す。反応速度定数の

Table 2.1 Consumption reactions of CH_3OH and CH_2OH .

(1)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$
(2)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2$
(3)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$
(4)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$
(5)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$
(6)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
(7)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{OH} + \text{M}$
(8)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
(9)	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} = \text{HCHO} + \text{H}_2$
(10)	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{HCHO} + \text{HO}_2$
(11)	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} = \text{HCHO} + \text{H} + \text{M}$

決定には、物性値算出のためのポテンシャル定数を考慮したうえで、Table 2.2 に示した感度解析の結果、および Tsang⁶⁾ の CH_3OH の反応データをもとにして行った。感度解析とは CH_3OH の消費反応、および、燃焼速度に大きく影響すると考えられている素反応式のうち、どの素反応式が燃焼速度にどのくらい影響を及ぼすかを調べることである。ここでは、注目している素反応式の反応速度定数を10倍にして計算した燃焼速度 (Su_j) をもとの反応機構で計算した燃焼速度 (Original, Su_0) と比較し、 $(\text{Su}_0 - \text{Su}_j)/\text{Su}_0$ の式により、その増加あるい

Table 2.2 Sensitivity analysis.

Equivalence ratio		$\phi=0.8$	$\phi=1.0$	$\phi=1.4$	
j	Su cm/s $r = (\text{Su}_0 - \text{Su}_j) / \text{Su}_0 \times 100 \%$				
0	Original	Su_0	34	45	41
1	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$	Su_1	31	45	41
		r	-7	0	0
2	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2$	Su_2	29	42	38
		r	-12	-6	-6
3	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	Su_3	31	45	41
		r	-7	0	0
4	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	Su_4	31	92	84
		r	-7	104	107
5	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	Su_5	34	49	45
		r	0	8	10
6	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Su_6	53	73	57
		r	57	63	41
7	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{OH} + \text{M}$	Su_7	27	39	34
		r	-19	-14	-16
8	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Su_8	20	26	12
		r	-41	-43	-70
9	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	Su_9	49	75	87
		r	46	68	114
10	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	Su_{10}	23	38	37
		r	-30	-14	-9
11	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	Su_{11}	48	60	46
		r	42	33	14

Table 2.3 Reaction mechanism and forward reaction rate constants, k_f .
 $k_f = AT^n \exp(E/T)$

j	Reaction				A	n	E
1	H +	H +	H ₂ =	H ₂ + H ₂	9.20×10^{16}	-0.60	0
2	H +	H +	N ₂ =	H ₂ + N ₂	1.00×10^{18}	-1.00	0
3	H +	H +	H ₂ O =	H ₂ + H ₂ O	6.00×10^{19}	-1.25	0
4	H +	H +	CO ₂ =	H ₂ + CO ₂	5.49×10^{20}	-2.00	0
5	OH +	H ₂	=	H + H ₂ O	2.20×10^{13}	0.00	-2575
6	H +	O ₂	=	OH + O	2.20×10^{14}	0.00	-8400
7	O +	H ₂	=	OH + H	1.74×10^{13}	0.00	-4725
8	OH +	OH	=	O + H ₂ O	5.75×10^{12}	0.00	-390
9	OH +	H +	M =	H ₂ O + M	8.40×10^{17}	-0.46	0
10	O +	O +	M =	O ₂ + M	2.62×10^{16}	-0.84	0
11	H +	O ₂ +	M =	HO ₂ + M	2.00×10^{18}	-0.80	0
12	H +	HO ₂	=	O + H ₂ O	1.00×10^{13}	0.00	-535
13	H +	HO ₂	=	OH + OH	1.40×10^{14}	0.00	-535
14	H +	HO ₂	=	H ₂ + O ₂	1.25×10^{13}	0.00	0
15	OH +	HO ₂	=	H ₂ O + O ₂	7.50×10^{12}	0.00	0
16	HO ₂ +	O	=	OH + O ₂	1.40×10^{13}	0.00	-535
17	CH ₄ +	M	=	CH ₃ + H + M	2.20×10^{17}	0.00	-44220
18	CH ₄ +	H	=	CH ₃ + H ₂	2.20×10^6	3.00	-4375
19	CH ₄ +	O	=	CH ₃ + OH	1.60×10^6	2.36	-3700
20	CH ₄ +	OH	=	CH ₃ + H ₂ O	1.60×10^6	2.10	-1230
21	CH ₄ +	O ₂	=	CH ₃ + HO ₂	7.90×10^{13}	0.00	-28000
22	CH ₃ OH +	CH ₃	=	CH ₂ OH + CH ₄	2.00×10^{11}	0.00	-4900
23	CH ₃ OH +	O ₂	=	CH ₂ OH + HO ₂	4.00×10^{13}	0.00	-25450
24	CH ₃ OH +	HO ₂	=	CH ₂ OH + H ₂ O ₂	6.30×10^{12}	0.00	-9700
25	CH ₃ OH +	H	=	CH ₂ OH + H ₂	3.20×10^{13}	0.00	-3500
26	CH ₃ OH +	O	=	CH ₂ OH + OH	1.00×10^{13}	0.00	-2354
27	CH ₃ OH +	OH	=	CH ₂ OH + H ₂ O	1.00×10^{13}	0.00	-848
28	CH ₃ OH +	M	=	CH ₃ + OH + M	3.20×10^{18}	0.00	-40000
29	CH ₃ OH +	H	=	CH ₃ + H ₂ O	2.50×10^{13}	0.00	-2650
30	CH ₂ OH +	H	=	HCHO + H ₂	2.00×10^{13}	0.00	0
31	CH ₂ OH +	O ₂	=	HCHO + HO ₂	1.00×10^{13}	0.00	-3597
32	CH ₂ OH +	M	=	HCHO + H + M	1.00×10^{14}	0.00	-12560
33	CH ₃ +	O	=	HCHO + H	1.30×10^{14}	0.00	-995
34	CH ₃ +	OH	=	HCHO + H ₂	4.20×10^{12}	0.00	0
35	CH ₃ +	M	=	CH ₂ + H + M	1.00×10^{16}	0.00	-48000
36	HCHO +	M	=	CHO + H + M	3.31×10^{16}	0.00	-40500
37	HCHO +	H	=	CHO + H ₂	1.00×10^{14}	0.00	-2300
38	HCHO +	O	=	CHO + OH	3.00×10^{13}	0.00	0
39	HCHO +	OH	=	CHO + H ₂ O	3.43×10^9	1.18	224
40	CHO +	M	=	CO + H + M	1.60×10^{14}	0.00	-7350

(mol, cm³, K)

は減少割合を%で求めた。

Fig. 2.1(a) に示した 燃焼速度の値は 未燃焼混合気体の温度が 298.15 K であり、この温度では、メタノールは液体である。そこで、本研究では、燃焼速度を計算するにあたり Bomb 法の算出方法にあわせることにした。すなわち、メタノール—空気の未燃焼混合気体の温

度をメタノールの沸点以上の温度 338 K, 373 K, 400 K, 430 K として計算し、それらの値を外挿して 298.15 K での燃焼速度を求めた。さらに、Bomb 法により求めた燃焼速度が Burner 法による測定値より低いことから、外挿値が二つの方法による実測値の間になるように速度定数を決定した。

Table 2.3 (Continued) Reaction mechanism and forward reaction rate constants, k_f .
 $k_f = AT^n \exp(E/T)$

j	Reaction			A	n	E
41	$\text{CHO} + \text{O}_2$	=	$\text{CO} + \text{HO}_2$	3.30×10^{13}	-0.40	0
42	$\text{CHO} + \text{H}$	=	$\text{CO} + \text{H}_2$	4.00×10^{13}	0.00	0
43	$\text{CHO} + \text{O}$	=	$\text{CO} + \text{OH}$	3.00×10^{13}	0.00	0
44	$\text{CHO} + \text{O}$	=	$\text{CO}_2 + \text{H}$	3.00×10^{13}	0.00	0
45	$\text{CHO} + \text{OH}$	=	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	5.00×10^{12}	0.00	0
46	$\text{CO} + \text{OH}$	=	$\text{CO}_2 + \text{H}$	4.40×10^6	1.50	370
47	$\text{CO} + \text{O} + \text{M}$	=	$\text{CO}_2 + \text{M}$	3.60×10^{16}	-1.00	-1250
48	$\text{CO} + \text{HO}_2$	=	$\text{CO}_2 + \text{OH}$	1.51×10^{14}	0.00	-11800
49	$\text{CH}_3 + \text{H}$	=	$\text{CH}_2 + \text{H}_2$	2.00×10^{11}	0.70	-1500
50	$\text{CH}_3 + \text{OH}$	=	$\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6.00×10^{10}	0.70	-1000
51	$\text{CH}_2 + \text{H}$	=	$\text{CH} + \text{H}_2$	1.40×10^{19}	-2.00	0
52	$\text{CH}_2 + \text{OH}$	=	$\text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	4.50×10^{13}	0.00	-1500
53	$\text{CH}_2 + \text{O}$	=	$\text{CHO} + \text{H}$	3.00×10^{13}	0.00	0
54	$\text{CH}_2 + \text{OH}$	=	$\text{CHO} + \text{H}_2$	3.00×10^{13}	0.00	0
55	$\text{CH}_2 + \text{O}$	=	$\text{CO} + \text{H} + \text{H}$	5.00×10^{13}	0.00	0
56	$\text{CH}_2 + \text{O}_2$	=	$\text{CHO} + \text{OH}$	1.00×10^{14}	0.00	-1850
57	$\text{CH}_2 + \text{O}$	=	$\text{CH} + \text{OH}$	1.90×10^{11}	0.68	-12500
58	$\text{CH} + \text{O}$	=	$\text{CO} + \text{H}$	4.00×10^{13}	0.00	0
59	$\text{CH} + \text{O}_2$	=	$\text{CO} + \text{OH}$	1.35×10^{11}	0.67	-12850
60	$\text{CH} + \text{O}_2$	=	$\text{CHO} + \text{O}$	1.00×10^{13}	0.00	0
61	$\text{CH}_3 + \text{O}_2$	=	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	7.00×10^{12}	0.00	-12825
62	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2$	=	$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	3.24×10^{13}	0.00	0
63	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	=	$\text{HCHO} + \text{HO}_2$	1.00×10^{12}	0.00	-3000
64	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M}$	=	$\text{HCHO} + \text{H} + \text{M}$	2.00×10^{14}	0.00	-10000
65	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}$	=	$\text{HCHO} + \text{H}_2$	5.00×10^{13}	0.00	0
66	$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	=	$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	2.50×10^{13}	0.00	0
67	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	=	$\text{HCHO} + \text{OH}$	2.50×10^{13}	0.00	0
68	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2$	=	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	2.00×10^{12}	0.00	0
69	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	=	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	2.20×10^{15}	0.00	-5850
70	$\text{HO}_2 + \text{H}_2$	=	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	7.30×10^{11}	0.00	-9500
71	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	=	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	2.80×10^{13}	0.00	-16400
72	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	=	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	1.20×10^{17}	0.00	-22750
73	$\text{N} + \text{NO}$	=	$\text{N}_2 + \text{O}$	3.27×10^{12}	0.30	0
74	$\text{N} + \text{O}_2$	=	$\text{NO} + \text{O}$	6.40×10^9	1.00	-3140
75	$\text{N} + \text{OH}$	=	$\text{NO} + \text{H}$	4.20×10^{13}	0.00	0
76	$\text{NO} + \text{OH}$	=	$\text{NO}_2 + \text{H}$	5.86×10^{12}	0.00	-15475
77	$\text{NO} + \text{HO}_2$	=	$\text{NO}_2 + \text{OH}$	2.11×10^{12}	0.00	240
78	$\text{NO} + \text{O}_2$	=	$\text{NO}_2 + \text{O}$	1.90×10^{12}	0.00	-23315
79	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}$	=	$\text{N}_2 + \text{OH}$	7.60×10^{13}	0.00	-7550
80	$\text{N}_2\text{O} + \text{O}$	=	$\text{NO} + \text{NO}$	5.17×10^{13}	0.00	-13155

(mol, cm³, K)

Table 2.3 に今回決定した反応機構を示す。このようにして決定した反応機構を用いて未燃焼混合気体の温度を 298.15 K として計算した燃焼速度はいずれの当量比でもこの外挿値とほぼ一致した。また、Fig. 2.1(b) に示すようにメタノールの消費反応を加えた反応機構で計算したメタンの燃焼速度も実測値^{7),8),9)} に一致した。

メタノール、メタンの燃焼生成物として N_2 , H_2 , O_2 , H_2O , H , O , OH , HO_2 , CO , CO_2 , CH_4 , CH_3 , HCHO , CHO , CH_2 , CH , CH_3O , C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 , C_2H , CH_3OH , CH_2OH , CH_3 - CHO , CH_2CO , CHCO , N , NO , NO_2 , N_2O , HCN , NH , CN , H_2O_2 , C , NCO , HNCO の 39 成分を考慮

Table 2.3 (Continued) Reaction mechanism and forward reaction rate constants, k_j .
 $k_j = AT^n \exp(E/T)$

j	Reaction				A	n	E
81	N ₂ O + O	=	N ₂ + O ₂		5.17×10^{13}	0.00	-13155
82	N ₂ O + OH	=	N ₂ + HO ₂		2.00×10^{12}	0.00	-5000
83	N ₂ O + M	=	N ₂ + O + M		1.62×10^{14}	0.00	-25800
84	NO + NH	=	N ₂ O + H		2.40×10^{15}	-0.80	0
85	CH + H	=	C + H ₂		1.50×10^{14}	0.00	0
86	C + O ₂	=	CO + O		2.00×10^{13}	0.00	0
87	CO + OH	=	CO + H		5.00×10^{13}	0.00	0
88	CH ₂ + N ₂	=	HCN + NH		1.00×10^{13}	0.00	-37000
89	CH + N ₂	=	HCN + N		1.20×10^{12}	0.00	-6800
90	CN + N	=	C + N ₂		1.04×10^{15}	-0.50	0
91	HCN + OH	=	CN + H ₂ O		1.45×10^{13}	0.00	-5465
92	HCN + O	=	NCO + H		1.38×10^4	2.64	-2490
93	HCN + O	=	NH + CO		3.45×10^3	2.64	-2490
94	HCN + O	=	CN + OH		2.70×10^9	1.58	-13300
95	NCO + H	=	NH + CO		5.00×10^{13}	0.00	0
96	NCO + O	=	NO + CO		2.00×10^{13}	0.00	0
97	NCO + N	=	N ₂ + CO		2.00×10^{13}	0.00	0
98	NCO + OH	=	NO + CO + H		1.00×10^{13}	0.00	0
99	NCO + M	=	N + CO + M		3.10×10^{16}	-0.50	-24000
100	NCO + NO	=	N ₂ O + CO		1.00×10^{13}	0.00	195
101	NCO + H ₂	=	HNCO + H		8.58×10^{12}	0.00	-4500
102	CN + O ₂	=	NO + CO		1.00×10^{14}	0.00	0
103	CN + O ₂	=	NCO + O		5.60×10^{12}	0.00	0
104	CN + OH	=	NCO + H		6.00×10^{13}	0.00	0
105	CN + O	=	CO + N		1.80×10^{13}	0.00	0
106	CN + NO	=	CO + N ₂		1.08×10^{14}	0.00	-4150
107	NH + OH	=	N + H ₂ O		5.00×10^{11}	0.50	-1000
108	NH + H	=	N + H ₂		1.00×10^{14}	0.00	0
109	NH + O ₂	=	NO + OH		7.60×10^{10}	0.00	-765
110	NH + NO	=	N ₂ + OH		2.30×10^{13}	0.00	0
111	C + NO	=	CN + O		6.60×10^{13}	0.00	0
112	CH + NO	=	HCN + O		1.10×10^{14}	0.00	0
113	CH ₂ + NO	=	HNCO + H		1.39×10^{12}	0.00	550
114	HNCO + H	=	HCN + OH		1.00×10^{14}	0.00	-6000
115	HNCO + OH	=	NCO + N ₂ O		2.65×10^{12}	0.00	-2770
116	CH ₃ + NO	=	HCN + H ₂ O		1.00×10^{11}	0.00	-7500
117	CH ₃ + CH ₃	=	C ₂ H ₆		1.98×10^{53}	-12.00	-9715
118	CH ₃ + CH ₃	=	C ₂ H ₅ + H		8.00×10^{13}	0.00	-13250
119	CH ₃ + CH ₃	=	C ₂ H ₄ + H ₂		1.00×10^{16}	0.00	-16000
120	CH ₃ + CHO	=	CH ₄ + CO		1.00×10^{12}	0.00	0

(mol, cm³, K)

した。熱伝導率，拡散係数は温度，濃度の関数として理論的に求めている¹⁰⁾

3. 結果と考察

Fig. 3.1(a), (b) にそれぞれメタノール，メタンの当量比 $\phi=1.0$ の火炎内の温度，燃料，N₂，O₂ および

主要燃焼生成物 CO₂，CO，H₂O，H₂ の濃度分布を示す。未燃焼混合気体の温度は 298.15 K である。図中横軸の火炎内座標 Y は混合気体の温度が 500 K を示す点を原点にとってあり，そこからの距離を示してある。縦軸には混合気体の温度 T および i 成分の濃度 X_i をモル分率で示してある。メタノール，メタンとも，含まれる C，

Table 2.3 (Continued) Reaction mechanism and forward reaction rate constants, k_f .
 $k_f = AT^n \exp(E/T)$

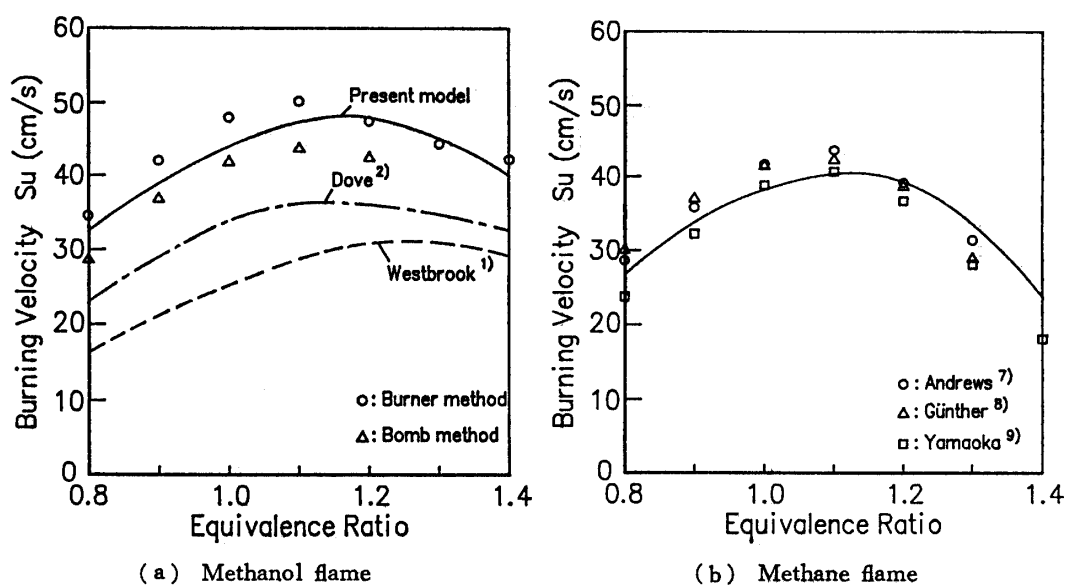
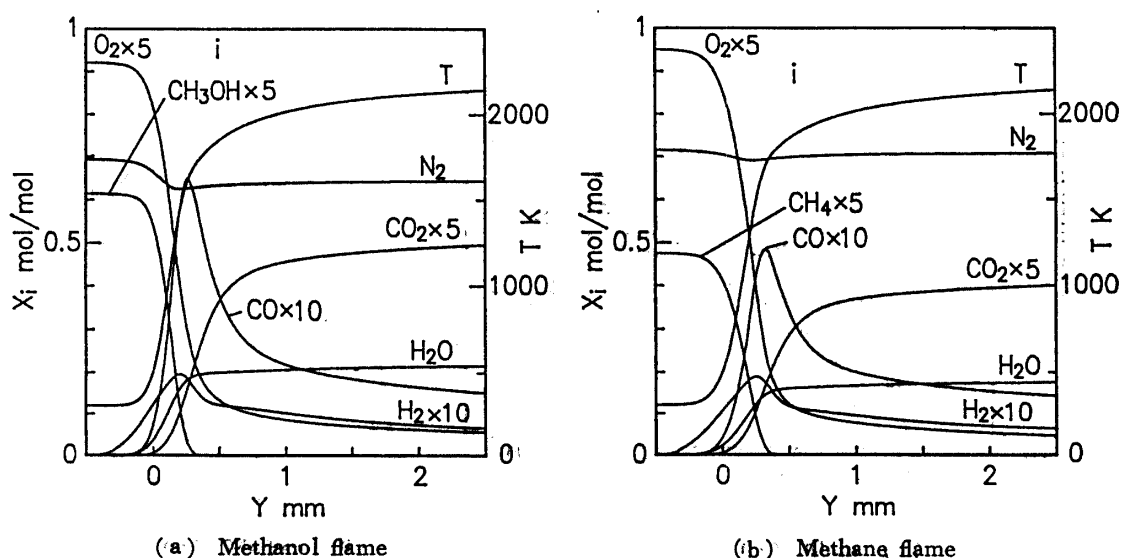
j	Reaction		A	n	E
121	C ₂ H ₆ + H	= C ₂ H ₅ + H ₂	5.50×10 ²	3.50	-2600
122	C ₂ H ₆ + OH	= C ₂ H ₅ + H ₂ O	8.71×10 ⁹	1.05	-905
123	C ₂ H ₆ + O	= C ₂ H ₅ + OH	1.10×10 ¹⁴	0.00	-3925
124	C ₂ H ₆ + CH ₃	= C ₂ H ₅ + CH ₄	5.50×10 ⁻¹	4.00	-4150
125	C ₂ H ₅ + M	= C ₂ H ₄ + H + M	1.99×10 ¹⁵	0.00	-15000
126	C ₂ H ₅ + O ₂	= C ₂ H ₄ + HO ₂	1.00×10 ¹²	0.00	-2500
127	C ₂ H ₅ + O	= CH ₃ + HCHO	5.00×10 ¹³	0.00	0
128	C ₂ H ₄ + O	= CH ₃ + CHO	3.31×10 ¹²	0.00	-565
129	C ₂ H ₄ + OH	= CH ₃ + HCHO	4.00×10 ¹³	0.00	-750
130	C ₂ H ₄ + M	= C ₂ H ₃ + H + M	6.30×10 ⁻⁸	0.00	-54360
131	C ₂ H ₄ + H	= C ₂ H ₃ + H ₂	1.51×10 ⁷	2.00	-3000
132	C ₂ H ₄ + OH	= C ₂ H ₃ + H ₂ O	4.78×10 ¹²	0.00	-615
133	C ₂ H ₄ + O	= HCHO + CH ₂	2.51×10 ¹³	0.00	-2500
134	C ₂ H ₄ + M	= C ₂ H ₂ + H ₂ + M	9.33×10 ¹⁶	0.00	-38550
135	C ₂ H ₃ + M	= C ₂ H ₂ + H + M	7.94×10 ¹⁴	0.00	-15750
136	C ₂ H ₃ + H	= C ₂ H ₂ + H ₂	2.00×10 ¹³	0.00	-1250
137	C ₂ H ₃ + O ₂	= C ₂ H ₂ + HO ₂	1.00×10 ¹²	0.00	-5000
138	C ₂ H ₂ + M	= C ₂ H + H + M	1.00×10 ¹⁴	0.00	-57000
139	C ₂ H ₂ + O ₂	= CHO + CHO	3.98×10 ¹²	0.00	-14000
140	C ₂ H ₂ + H	= C ₂ H + H ₂	2.00×10 ¹⁴	0.00	-9500
141	C ₂ H ₂ + OH	= C ₂ H + H ₂ O	6.00×10 ¹²	0.00	-3500
142	C ₂ H ₂ + O	= C ₂ H + OH	3.24×10 ¹⁵	-0.60	-8500
143	C ₂ H ₂ + O	= CH ₂ + CO	6.76×10 ¹³	0.00	-2000
144	C ₂ H + O ₂	= CHO + CO	1.00×10 ¹³	0.00	-3500
145	C ₂ H + O	= CH + CO	5.01×10 ¹³	0.00	0
146	C ₂ H ₂ + O	= CHCO + H	4.30×10 ¹⁴	0.00	-6050
147	CHCO + H	= CH ₂ + CO	3.00×10 ¹³	0.00	0
148	CHCO + O	= CO + CO + H	1.20×10 ¹²	0.00	0
149	C ₂ H ₂ + OH	= CH ₂ CO + H	3.00×10 ¹²	0.00	-550
150	CH ₂ CO + H	= CH ₃ + CO	7.00×10 ¹²	0.00	-1500
151	CH ₂ CO + O	= CHO + CHO	2.00×10 ¹³	0.00	-1150
152	CH ₂ CO + OH	= HCHO + CHO	1.00×10 ¹³	0.00	0
153	CH ₂ CO + M	= CH ₂ + CO + M	1.00×10 ¹⁶	0.00	-29500
154	C ₂ H ₅ + O	= C ₂ H ₄ O + H	5.00×10 ¹³	0.00	0
155	C ₂ H ₄ O + H	= CH ₃ + CO + H ₂	4.00×10 ¹³	0.00	-2100
156	C ₂ H ₄ O + O	= CH ₃ + CO + OH	5.00×10 ¹²	0.00	-850
157	C ₂ H ₄ O + OH	= CH ₃ + CO + H ₂ O	1.00×10 ¹³	0.00	0

(mol, cm³, K)

およびH原子の数は同じであるが、メタノールは一つのO原子を含んでいるために未燃焼混合気体中の燃料濃度はメタノールの方が高く、N₂濃度はメタノールの方が低い、燃焼ガス中のN₂濃度も低い。燃焼生成物CO₂、H₂Oは温度上昇とともに生成し、火炎後流のY=2.5 mmでの濃度はメタノールの方が高い。CO、H₂は温度が急激に上昇する火炎帯内に濃度ピークを有し、ここには図示していないが、CO濃度のピーク値はいずれの当量比でもメタノールの方がメタンより高い。H₂濃度

のピーク値はφ=0.8, 1.0ではメタノールの方が高いが、φ=1.2, 1.4ではメタンの方が高い。火炎後流のY=2.5 mmでのCO濃度はφ=0.8, 1.0ではわずかにメタノールの方が高いが、φ=1.2, 1.4ではメタンの方が高い。H₂濃度はφ=0.8, 1.0ではほぼ同じであるが、φ=1.2, 1.4ではメタンの方が高い。

Fig. 3.2にメタノール、メタンのφ=0.8~1.4の火炎内温度分布 Fig. 3.3にその温度分布におけるNOの濃度分布を示す。未燃焼混合気体の温度は298.15 Kで

Fig. 2.1 Burning velocity. $p=0.1$ MPa, $T_0=298.15$ K.Fig. 3.1 Temperature profile and species concentration profiles for a stoichiometric flame; fuel, N_2 , O_2 , CO_2 , CO , H_2O and H_2 . $p=0.1$ MPa, $T_0=298.15$ K.

ある。燃焼反応が激しく温度が急激に上昇する火炎帯内の温度勾配はいずれの当量比でもメタノールの方が大きい。 $Y=2.5$ mm の火炎後流の既燃焼温度は、 $\phi=1.0$ ではメタノール、メタンとも大体同じ温度を示すが、 $\phi=0.8, 1.2, 1.4$ ではメタノールの方がメタンよりわずかに高い。 $Y=2.5$ mm での NO 濃度を比較すると、いずれの当量比でもメタノールの方がメタンより低く、メタノール、メタンとも $\phi=1.0$ で一番高い濃度を示している。 $\phi=1.4$ では火炎後流での NO の生成速度は小さい。火炎帯内で急激に生成する prompt NO を $Y=0$ への外挿濃度と定義するならば、いずれの当量比においても prompt NO 濃度はメタノールの方がメタンより低

く、メタノール、メタンともに当量比が大きくなるほど prompt NO 濃度は高くなる。

prompt NO の生成を支配する反応としては



の反応が考えられているが、本計算では Fenimore¹¹⁾ が提唱した反応式 (3.2) の反応の寄与が一番大きく、この反応で生成した N が O_2 と反応して



NO を生成している。反応式 (3.1)~(3.3) の反応速度定数には不確かさが残されているが、本研究では反応式

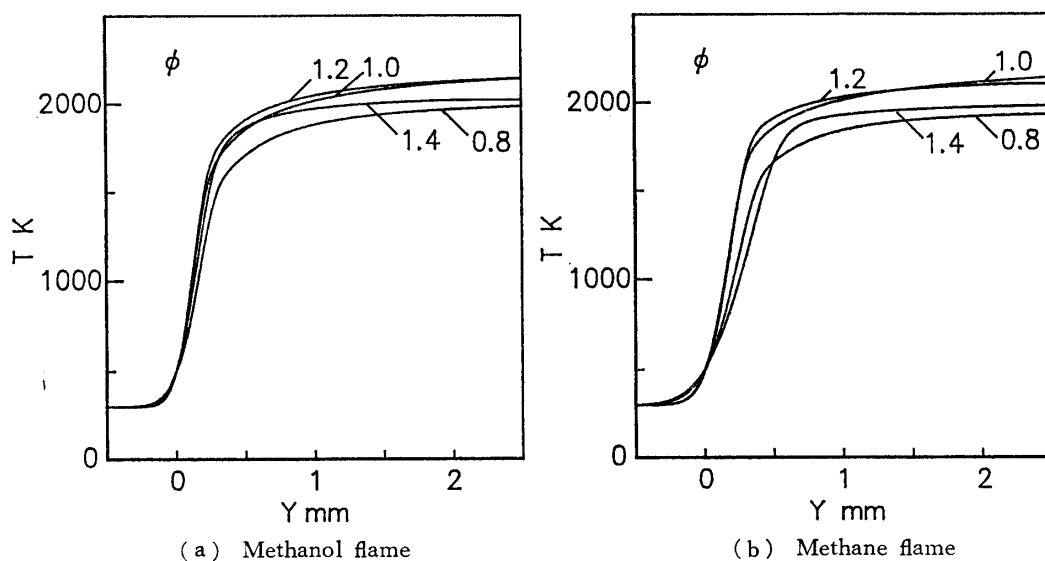


Fig. 3.2 Temperature profiles at various equivalence ratios ϕ . $p=0.1\text{ MPa}$, $T_0=298.15\text{ K}$.

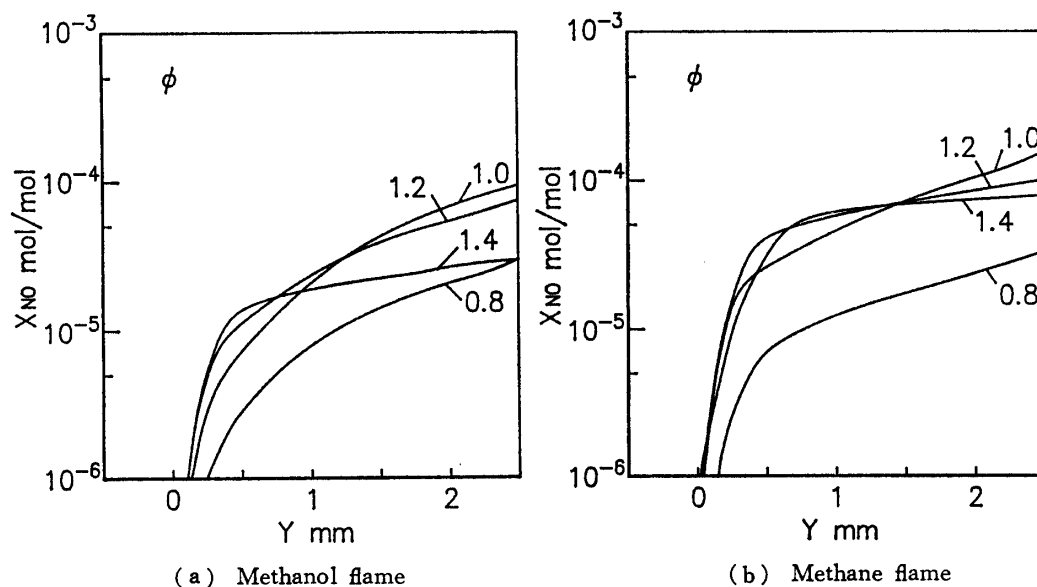
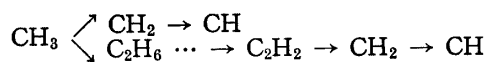
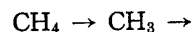
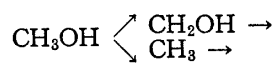


Fig. 3.3 NO concentration profiles at various equivalence ratios ϕ . $p=0.1\text{ MPa}$, $T_0=298.15\text{ K}$.

(3.1), (3.3) の反応速度定数には Miller¹²⁾ の推奨値を, 反応式 (3.2) については Matsui & Yuuki¹³⁾ の値を用いている. 火炎内で CH は



の経路で生成している. この CH_3 はそれぞれ次の酸化過程



で生成する. メタンでは CH_3 は CH_4 からの酸化過程の主経路で生成し, メタノールでは CH_2OH との競争反応で生成している. その結果, Fig. 3.4 に見られるよう

に CH_3 , CH_2 , CH ともにメタノールの方がメタンよりピーク値が低く, 生成領域も狭い.

Fig. 3.5 に火炎内の N 濃度分布を, Fig. 3.6 に $\phi=1.0$ の HCN , CN , NH および NO の濃度分布を示す. 前述したように N_2 濃度はメタノールの方が低い. Fig. 3.5 に見られるように N の濃度は火炎帯内で急激に増加しピークを示し, メタノール, メタンとも $\phi=1.4$ を除き火炎後流で再びその濃度を増加している. prompt NO の生成に寄与する N は火炎帯内に生成した N であり, いずれの当量比でもピーク値はメタノールよりメタンの方が大きく, メタノール, メタンともに当量比が大きくなるほど大きくなる. したがって prompt NO の生成濃度はメタノールよりメタンの方が大きくなり, メタ

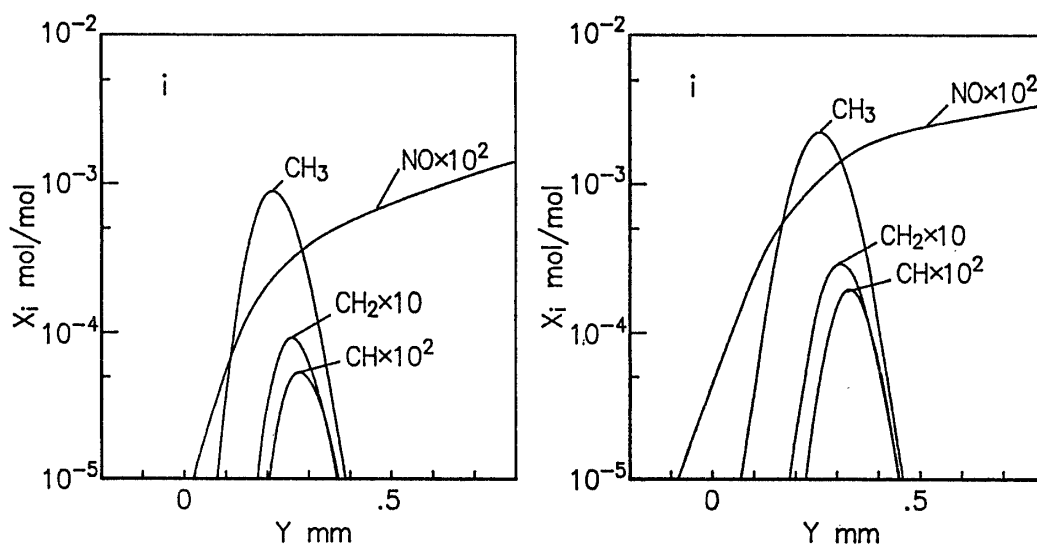


Fig. 3.4 Species concentration profiles for a stoichiometric flame; CH_3 , CH_2 , CH and NO .
 $p=0.1 \text{ MPa}$, $T_0=298.15 \text{ K}$.

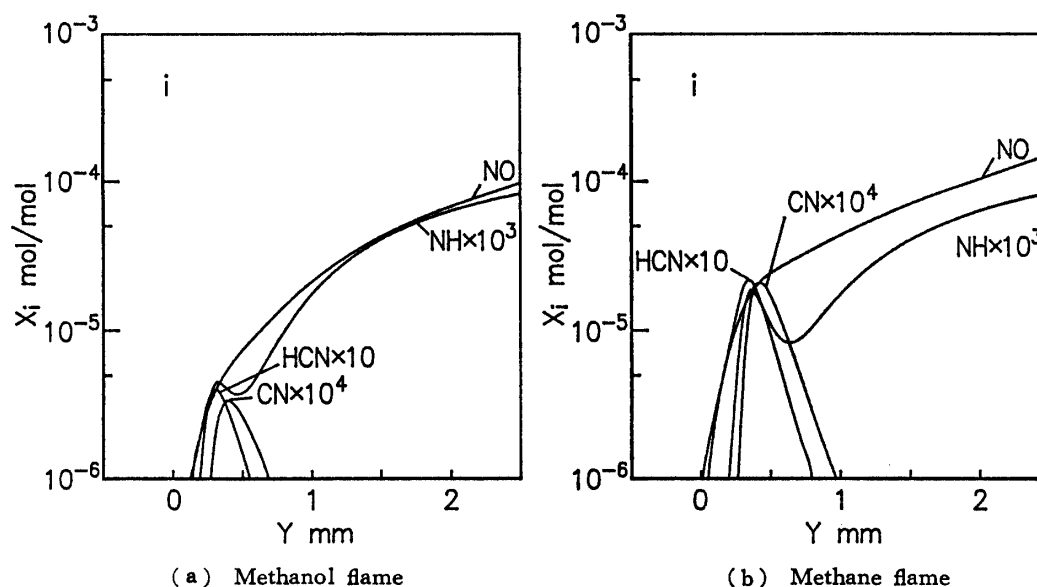


Fig. 3.5 Species concentration profiles for a stoichiometric flame; HCN , NH , CN and NO .
 $p=0.1 \text{ MPa}$, $T_0=298.15 \text{ K}$.

ノール、メタンともに当量比が大きくなるほど prompt NO の生成濃度が大きくなる。 $\phi=1.4$ では火炎後流の濃度はメタノールではほとんど増加せず、メタンでは減少の傾向にあるため、Fig. 3.3 に見られるように $\phi=1.4$ では NO 濃度が火炎後流で余り増加しない。 HCN , CN は火炎帯内に濃度ピークを示し火炎後流では減少するが、 NH は火炎帯内で一度ピークを示した後、火炎後流で再び濃度が増加し、その濃度は火炎帯内で示したピーク値より高くなる。火炎帯内の HCN , CN , NH のピーク値はメタノールよりメタンの方が大きい。

Fig. 3.7 に $\phi=0.8\sim 1.4$ の火炎内 NO_2 の濃度分布

を示す。メタノール、メタンともに NO_2 は予熱領域に生成し、いずれの当量比でもメタノールの方がメタンより NO_2 濃度のピーク値は低く、狭い火炎領域で生成している。メタノール、メタンともに当量比が大きくなるほど NO_2 濃度のピーク値は大きくなり、ピークを示す温度は当量比に関係なく、メタノールでは約 800 K 、メタンでは約 700 K である。

Fig. 3.8 に $\phi=1.0$ の火炎内 HO_2 , NO_2 , H , O , OH および NO の濃度分布を示す。 HO_2 も予熱領域に濃度ピークを有しており、 HO_2 のピークと NO_2 のピークは大体一致している。 NO_2 は火炎帯内に生成した NO が

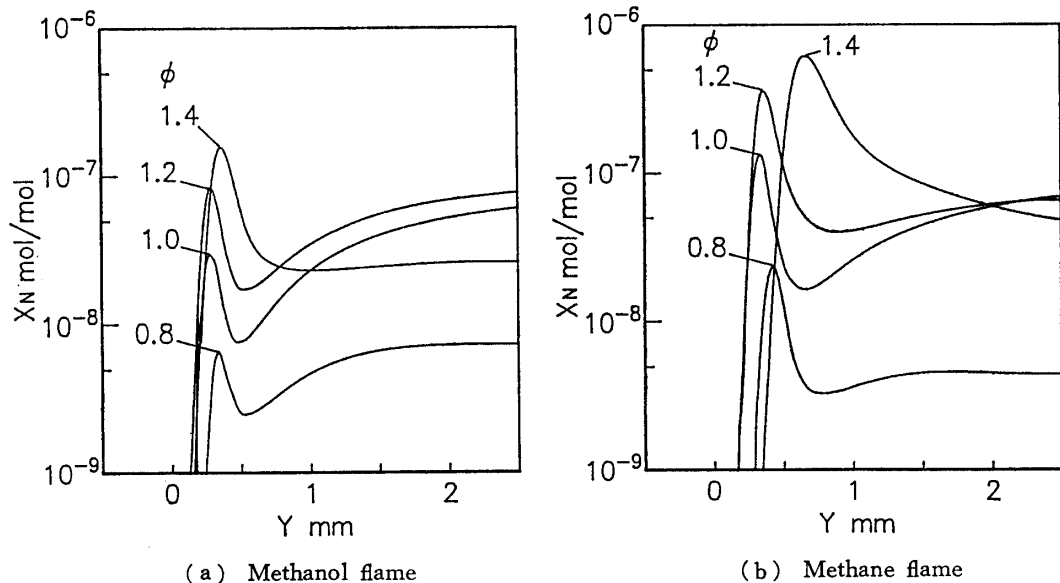


Fig. 3.6 N concentration profiles at various equivalence ratios ϕ . $p=0.1\text{ MPa}$, $T_0=298.15\text{ K}$.

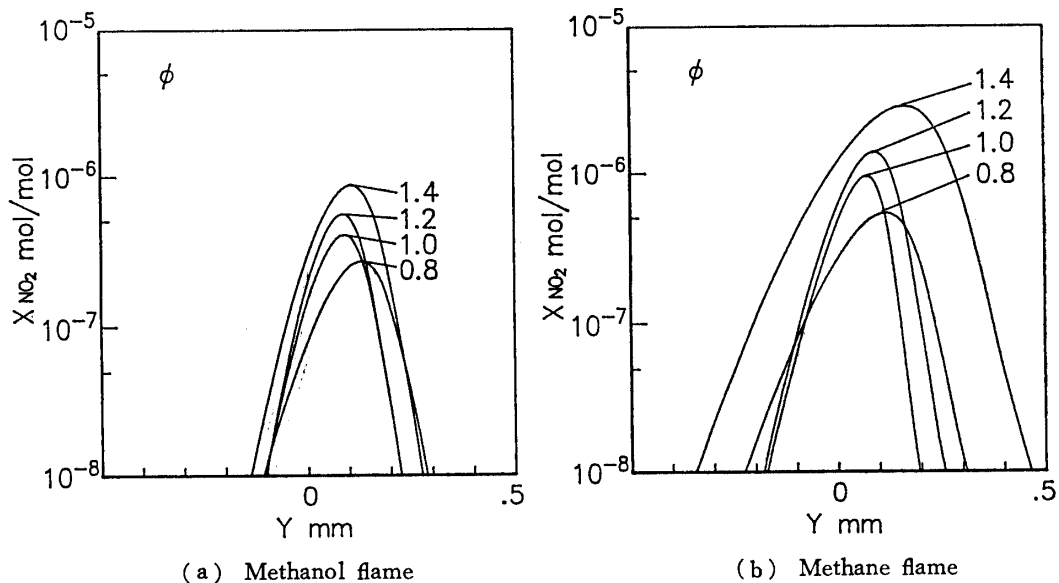
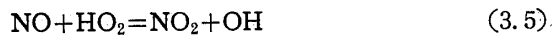


Fig. 3.7 NO_2 concentration profiles at various equivalence ratios ϕ . $p=0.1\text{ MPa}$, $T_0=298.15\text{ K}$.

予熱帯へ拡散し、ここで生成した HO_2 と反応して



の反応で生成し¹⁴⁾、H の生成とともに



の反応により減少している。ここには図示していないが、 HO_2 濃度のピーク値はいずれの当量比でもメタノールの方がメタンより大きい。しかし、NO 濃度はメタンの方が大きく、OH 濃度がメタノールの方が大きいため、メタノールよりメタンの方が NO_2 濃度のピーク値が大きくなる。

前述したように、メタノールは 298.15 K では液体である。そこで、メタノールの未燃焼混合気体の温度を沸

点 (337.15 K) とほぼ等しい 338 K と、 400 K としたときの火炎内の温度分布および NO, NO_2 の濃度分布を Fig. 3.9(a), (b) に示す。未燃焼混合気体の温度を上げることにより、火炎後流の温度はわずかに上昇するが、火炎帯内の温度勾配には顕著な変化は見られない。その結果、未燃焼混合気体の温度の上昇により、火炎帯内に生成する prompt NO の濃度に顕著な変化は見られないが、火炎後流の NO 濃度はわずかに増加する。 NO_2 濃度のピーク値は未燃焼混合気体の温度の上昇に伴わずに減少する。未燃焼混合気体の温度 298.15 K のメタン火炎と比較すると、メタノールの未燃焼混合気体の温度が 338 K の場合、いずれの当量比でもメタン火炎

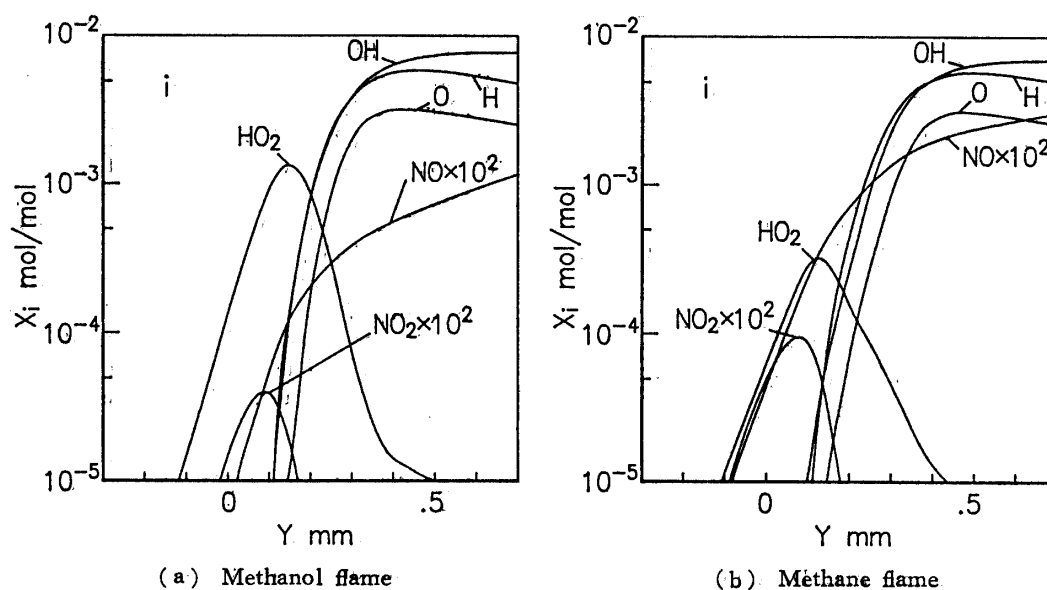


Fig. 3.8 Species concentration profiles for a stoichiometric flame; NO, NO₂, HO₂, H, O and OH. $p=0.1$ MPa, $T_0=298.15$ K.

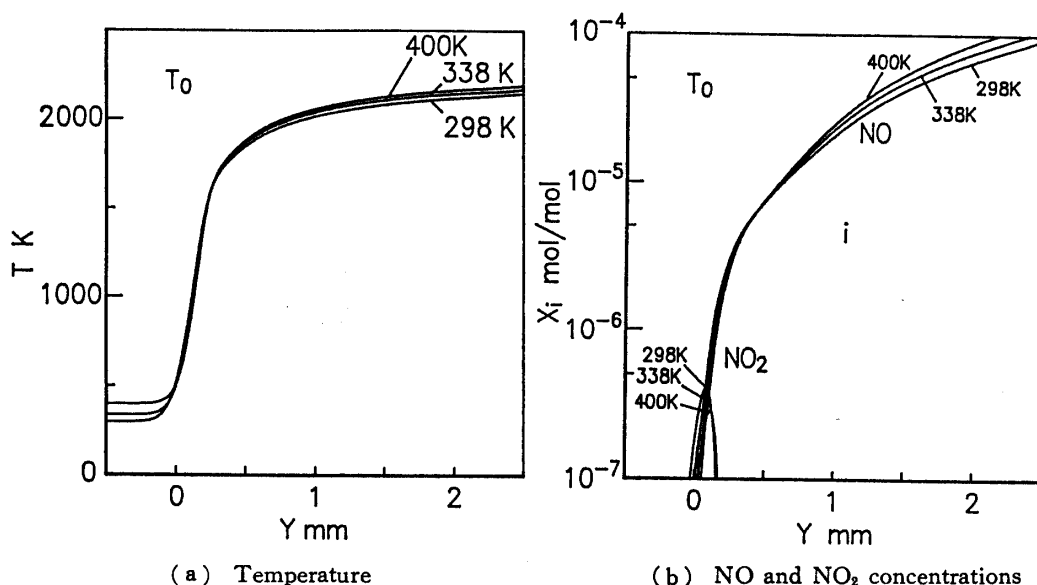


Fig. 3.9 Temperature profiles, and NO and NO₂ concentration profiles for a stoichiometric methanol flame. $p=0.1$ MPa.

の NO 濃度よりは低い。しかし、400 K になると、 $\phi=1.4$ ではメタン火炎の NO 濃度より低い、 $\phi=0.8, 1.0, 1.2$ ではメタン火炎より高くなる。

4. 結 論

メタノール-空気一次元層流予混合大気圧火炎内の温度分布および NO_x(=NO+NO₂) の生成挙動を調べるために詳細な反応機構を考慮して一次元層流火炎の支配方程式を数値的に解き、メタン火炎での生成挙動と比較した結果、次のことが明らかになった。

(1) 火炎内の温度分布を比較すると、火炎後流の燃焼

温度は $\phi=1.0$ ではメタノール、メタンともほぼ同じであるが、 $\phi=0.8, 1.2, 1.4$ ではメタノールの方がわずかに高い。燃焼反応が激しく、温度上昇の大きい火炎帯内ではメタノールのほうが温度勾配が大きい。

(2) 火炎帯内に生成する prompt NO の濃度はいずれの当量比でもメタノールの方がメタンより低くなる。メタノール、メタンともに当量比が大きいほど prompt NO の濃度が大きくなる。

(3) prompt NO の生成を支配する反応はメタノール、メタン火炎とも $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{N}$ である。

(4) 火炎帯内の NO₂ の濃度ピーク値はいずれの当量

比でもメタノールの方がメタンより低く、メタノール、メタンとも当量比が大きくなるほどそのピーク値は大きくなる。 NO_2 濃度のピークはメタノールでは約 800 K、メタンでは約 700 K といずれの当量比においても同じ温度を示す。

(5) メタノール-空気未燃焼混合気体の温度の上昇により、火炎内の温度、NO 濃度は高くなり、 NO_2 濃度のピーク値は低くなる。

(6) メタノール-空気未燃焼混合気体の温度を、メタノールの沸点とほぼ等しい 338 K に上げて、NO 濃度は未燃焼混合気体の温度 298.15 K のメタン火炎の NO 濃度より低い。

参考文献

- 1) C.K. Westbrook and F.L. Dryer: Combust. and Flame 37 (1980) 171.
- 2) J.E. Dove and J. Warnatz: Ber Bunsenges. Phys. Chem. 87 (1983) 1040.
- 3) G. J. Gibbs and H. F. Calcote: J. Chem. Eng. Data 4 (1959) 226.
- 4) M. Metghalchi and J. C. Keck: Combust. and Flame 48 (1982) 191.
- 5) 亀沢ら: 第29回燃焼シンポジウム (1991) 130.
- 6) W. Tsang: J. Phys. Chem. Ref. Data 16 (1987) 471.
- 7) G. E. Andrews and D. Bradley: Combust. and Flame 20 (1973) 77.
- 8) R. Günther and G. Janisch: Combust. and Flame 19 (1972) 49.
- 9) I. Yamaoka and H. Tsuji: Twentieth Symp. (Int.) on Combust., The Combustion Institute (1984) 1883.
- 10) T. Sano: Combust. Sci. and Technol. 29 (1982) 261.
- 11) C. P. Fenimore: Thirteenth Symp. (Int.) on Combust., The Combustion Institute (1971) 373.
- 12) J. A. Miller and C. T. Bowman: Prog. Energy Combust. Sci. 15 (1989) 287.
- 13) Y. Matsui and A. Yuuki: Jap. J. Appl. Phys. 24 (1985) 287.
- 14) T. Sano: Combust. Sci. and Technol. 43 (1985) 259.