■原著論文/ORIGINAL PAPER■

メタン空気対向流火炎中の NO 生成に関する化学反応モデルの検討

Study on Adopted Chemical Kinetics for Production of NO in Methane-Air Counterflow Flames

梅山 智貴¹・中村 祐二²*・朱 学雷³・西岡 牧人⁴・竹野 忠夫⁵

UMEYAMA, Tomoki¹, NAKAMURA, Yuji^{2*}, ZHU, Xuelei³, NISHIOKA, Makihito⁴, and TAKENO, Tadao⁵

- ¹ (株) 中部電力 〒461-8680 名古屋市東区東新町1 Chubu Electric Power Co., Inc., 1 Toshin, Higashi, Nagoya 461-8680, Japan
- ² 名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町1 Dept. of Mech. Eng., Nagoya University, 1 Furo, Chikusa, Nagoya 464-8603, Japan
- ³ School of Mech. Eng., Purdue University, West Lafayette, IL 47907-1003, USA
- ⁴ 筑波大学機能工学系 〒305-8573 つくば市天王台1-1-1 Inst. of Eng. Mechs. & Systems, Tsukuba University, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba 305-8573, Japan
- ⁵ 名城大学理工学部 〒468-8502 名古屋市天白区塩釜口1-501 Faculty of Sci. & Tech., Meijo University, 1-501 Shiogamaguchi, Tenpaku, Nagoya 468-8502, Japan

2001年12月26日受付; 2002年4月22日受理/Received 26 December 2001; Accepted 22 April 2002

Abstract : The effects of adopted reaction mechanism on Nitrogen Oxide (NO) formation processes in methane-air counterflow diffusion and double flames were studied numerically. Miller and Bowman (M&B) kinetics had widely been used in the past to predict NO formation in methane-air flames. GRI-Mech. 2.11 (GRI), on the other hand, have been more popular recently in the studies of methane-air flames. The objective of present study is to make clear the difference of NO emission characteristics predicted by these two kinetics, and then to find out the cause of observed difference. The analytical methods applied were those developed by the present authors. They are 1. Separation of contribution of respective four NO formation mechanisms, 2. Quantitative reaction pass diagram, and 3. Sensitivity analysis of each elementally reaction. It was found that GRI predicts more NO production than M&B through Fenimore mechanism, whereas the production behavior through thermal mechanism remains the same for the both kinetics. The increase is partly because that in GRI a new formation reaction NNH + O \Leftrightarrow NH + NO is included, and the contribution of NO destruction route is smaller in GRI.

Key Words : Polutant, Nitrogen Oxide, Chemical Reaction, Numerical Simulation, Counterflow Flames

1. 緒言

燃焼場における窒素酸化物 (NOx)の生成過程を理解する ことは、低 NOx を目指す燃焼技術の発展に不可欠である. NOx 生成に関する素過程の解明は、衝撃波管などを用いて 一つ一つの素反応を調べることから始まった.そこで得ら れた知識を,燃焼に参加すると考えられる素反応と組み合 わすことにより,燃焼場を対象とした化学反応モデルが考 案され,実際の燃焼を限り無く的確に再現すべく現在でも 発展し続けている.

炭化水素系燃料の燃焼に関して,代表的な化学反応モデ ルの一つに Miller と Bowman の提唱したもの[1](以後 M&B と表す)がある. M&B が燃焼研究にもたらした影響は大き く,燃焼場での各素反応の役割を理解する等[2-6],燃焼素 過程を調べる新たな手段として利用されてきた.その後,

^{*} Corresponding author. E-mail: yuji@mech.nagoya-u.ac.jp

実験手法の改良,高精度の速度定数の決定手法の確立など により,各化学反応モデルの信頼性は飛躍的に上昇してい る.中でも Frenklach らの反応モデルを元に発展した Gas Research Institute の提唱する素反応モデル[7]の利用頻度は 極めて高く,1995年に公表されたバージョン 2.11 (GRI-Mech. 2.11)は、今でも多くの研究者や技術者に利用されて いる.幾つかの論文によれば[例えば8-11],GRI-Mech. 2.11 の予測精度は適用燃焼場に依存するものの、NOx 排出レベ ルに関して概ね予測できることが確認されている.この予 測誤差は、実際に火炎内部で進行している(であろう)無数 の素反応過程を、有限の化学反応で記述することに依る. この問題は GRI-Mech. 2.11 に限らず全ての化学反応モデル に共通であり、それを最小にするべく、各素反応の速度定 数を修正する等の最適化が行われている.

ところで,幾つかの研究によれば,NOx の生成量は,利 用する化学反応モデルに依存することが指摘されている [例えば9,12]. この事実は,既存の化学反応モデルがまだ 発展段階にあることを示唆している.しかし,実際に発展 段階にある(すなわちモデルに依存する)のはある「一部」



Fig. 1. (a) Conuterflow diffusion flame.



Fig. 1. (b) Conuterflow double flame.

であり,それ以外の部分は普遍的(すなわちモデルに依存 しない)と考えるべきである.その「一部」を明確にする ことは,過去に得られた知見のうち,どこまでが普遍的ま たは暫定的(すなわちその化学反応モデルに特有)なのかを 判断する点で重要な意味を持つ.また,素反応モデルを開 発する立場の研究者には,今後の改善に向けて有益な情報 となる[9].ところが,この問題に対して積極的に検討され たことはなく,上記「一部」の情報は極めて乏しい.

勿論,考慮している各素反応の速度定数が異なることが その差をもたらす直接的な要因である.ところが,火炎中 における NOx 生成反応の大小は,そこに存在する各種成 分濃度にも依存する.しかも多くの場合,素反応には様々 なラジカルが関与している.すなわち,NOx 生成に重要と なる素反応は,速度定数だけでなく詳細な火炎構造と併せ て判断すべきである.

そこで本研究では、有害な燃焼排出物である NO の生成 過程を例に取り、素反応モデルがその生成特性に与える影響について検討を行った.比較に用いた化学反応モデルに は、以前によく用いられた M&B と最近の主流である GRI-Mech. 2.11 (以後 GRI と表す)を考える.解析対象とした火 炎は、燃焼の基礎形態である対向流拡散火炎および二重火 炎である.同じ条件下の火炎を、上記 2 つの化学反応モデ ルを用いて模擬し、NO 生成過程の共通部あるいは差異を 明らかにすることを試みる.また、後者については、その 主な原因を究明した.

2. 解析モデル

Fig. 1 (a) および (b) に,本研究で用いた対向流拡散火炎 および対向流二重火炎の解析モデルを示す.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 して噴射することにより,ノズル面と平行に平面状の火炎 が形成される.燃料に純粋なメタンを用いると (a) 対向流 拡散火炎となり,過濃な予混合気を用いると (b) 対向流二 重火炎となる.ただし,(b)の場合には,2種類(過濃予混 合火炎と拡散火炎)の火炎が形成される.解析対象はx方 向の一次元である.これらの火炎構造と流れ場を,従来と 同様の手法を用いて解析する[2-5].

本研究において,考慮した化学反応モデルと速度定数は, 前述の通り, Miller と Bowman の提案したもの (M&B: 52 成分, 正逆 235 組の素反応) と GRI-Mech. 2.11 (GRI: 49 成 分, 正逆 279 組の素反応) である. 熱化学定数と輸送係数 は CHEMKIN[13-15]により求めた.

対向ノズル間距離は L = 1.5 cm とし、この範囲を計算領 域とした.対向流二重火炎の過濃予混合気の当量比は $\phi =$ 1.8 に固定した.対向流拡散火炎および対向流二重火炎と もに、各ノズルからの流速 $u_F \ge u_O を$ 等しくして (それを uと表記する)、 $u \ge 5$ cm/s~180 cm/s の範囲で変化させた. なお、ノズルから噴出するガス温度は常温とし、常圧下で の燃焼を考える.

3. NO 生成機構の分類

本研究では、NO を直接生成または消費する素反応の種類によって NO の生成機構を便宜的に Thermal, Fenimore, NO₂, N₂O の 4 つの機構に分類して,各々の機構の寄与を分離して調べる[4].以下に 4 つの機構の分類を示す.

Thermal NO Mechanism

 $N_2 + O \Leftrightarrow NO + N, N + O_2 \Leftrightarrow NO + O,$ $N + O H \Leftrightarrow NO + H$

$$N + OH \Leftrightarrow NO$$

N₂O Mechanism

 $N_2O + O \Leftrightarrow 2NO, N_2O + H \Leftrightarrow NH + NO$

NO₂ Mechanism

 $NO_2 + OH \Leftrightarrow NO + HO_2$, $NO_2 + M \Leftrightarrow NO + O + M$, $NO_2 + O \Leftrightarrow NO + O_2$, $NO_2 + H \Leftrightarrow NO + OH$

Fenimore NO Mechanism

その他の NO 生成機構

上記 4 つの分類を用いる理由は,目的とする NO 生成の違いが,どの NO 生成機構によりもたらされたのかをおおまかに把握することにある.数多い素反応の影響を逐一調べるのではなく,この分類を利用して着目すべき反応群を限定し,効果的に重要な経路を見つけることができる.

4. 本研究で導入する指標

4.1. Emission Index

最終的な NO 生成量を定量的に比較するため,本研究で は以下で定義される Emission Index (以下 *EI*) という指標を 導入した. *EI* の物理的意味は,1 kgのメタンを消費した際 の NO 生成量 (g) である.

$$EI = \frac{\int_{0}^{L} W_{NO} \cdot \dot{\omega}_{NO} dx}{-\int_{0}^{L} W_{CH_{4}} \cdot \dot{\omega}_{CH_{4}} dx} (g / kg)$$
(1)

ここで W_k および $\dot{\omega}_k$ はそれぞれ k 成分の分子量および k 成分のモル生成速度を表す.

4.2. 感度係数[16]

感度係数は、各素反応の速度定数が局所において温度や 濃度などの従属変数に及ぼす影響を表す指標である。本研 究では、頻度因子 Am の値を変化させた場合の EI に対する 感度を感度係数とした、定義式は次式の通りである。

$$\beta_{m,EI} = \frac{A_m}{EI} \frac{\partial(EI)}{\partial A_m}$$
(2)

ここで Am は m 番目の素反応の頻度因子を表す.



Fig. 2. Comparison of diffusion flame structure and NO concentration distribution between M&B (upper) and GRI (lower) for *u*=100 cm/s.



Fig. 3. Comparison of distributions of each NO production mechanism in diffusion flame between M&B (upper) and GRI (lower) for u=100 cm/s.

5.1. 拡散火炎

5.1.1. 火炎構造の比較

Fig. 2 に流速が u=100 cm/s における主要成分のモル分率 と温度の空間分布を, M&B と GRI の場合とで比較して示 す. この図から,温度および主要成分の空間分布には両反 応モデルによる違いが現れないが, NO の空間分布には若 干の違いが現れることがわかる.このように両反応モデル の違いは,おおまかな火炎構造には 2 次的に, NO 生成に は 1 次的に作用することが確認できる.

5.1.2. 各生成機構による NO 排出特性

ここでは、第3節で示した NO 生成(および消滅)に直接 関与する4つの機構(Thermal, Fenimore, N₂O, NO₂)毎の 影響を調べる. Fig. 3 に、流速がu=100 cm/s における各生 成機構毎の NO 生成速度の空間分布を、M&B と GRI の場 合とで比較して示す. 図より、両反応モデル共に Fenimore 機構による NO の生成速度のピーク値が最も大きく、 Thermal, NO₂, N₂O 機構によるそれは極めて小さいことが わかる. また、GRIの方が M&B に比べて Fenimore 機構に よる NO 生成速度のピーク値を生成、消滅ともに大きく予 測することがわかる. 一方、Thermal, NO₂, N₂O 機構によ る NO 生成速度に関しては、両反応モデルの違いはほとん どない.

Fig. 4 に, 各生成機構毎の EI の流速による変化を M&B



日本燃焼学会誌 第44巻128号 (2002年)

ル共に流速が遅い場合には Thermal 機構が支配的であり, 流速の増加に伴い Fenimore 機構が支配的となることがわ かる[5]. なお,全ての流速領域において NO₂, N₂O 機構に よる *EI* は無視できるほど小さい. Thermal および Fenimore 機構の *EI* の違いを明確にするため, Fig. 5 に (a) Total NO, (b) Thermal NO, (c) Fenimore NO の *EI* を, M&B と GRI の 場合とで比較して示す. (a) より,流速の遅い領域を除い たほぼ全領域での Total NO の *EI* は, GRI の方が M&B に 比べて大きく予測することがわかる.また, (b) の Thermal 機構による *EI* は, M&B と GRI でほぼ同じ値となるのに対 し, (c) の Fenimore 機構による *EI* は,流速の遅い領域を除 いたほぼ全領域において, GRI の方が M&B に比べて大き く予測することがわかる.以上により,両反応モデルによ る NO 生成の違いは,主に Fenimore 機構を通じて現れる ことがわかる.

5.1.3. NO 生成経路の違い

これまでの結果から, Fenimore 機構に関わる素反応が, M&B と GRI という両反応モデルで予測される NO 生成の 相違に重要であることが示唆された.本節では,それらの 各素反応の役割を明らかにするため,反応経路図を導入し てさらなる検討を行う.

Fig.6に, 流速が *u* = 100 cm/s における NO 周りの反応経路図を, M&B (図上部) と GRI (図下部)の場合とで比較して示す. 図中の矢印は素反応の方向を示す. 矢印の太さは,



Fig. 4. Comparison of emission index (*EI*) of diffusion flame in various velocities between M&B (upper) and GRI (lower).



Fig. 5. Comparison of emission index (*EI*) of each NO production mechanism ((a): Total NO, (b): Thermal NO, (c): Fenimore NO) of diffusion flame in various velocities between M&B and GRI.

107



Fig. 6. Comparison of quantitative reaction path diagram of NO formation of diffusion flame between M&B (upper) and GRI (lower) for u=100 cm/s.

各素反応によるモル生成量 Ω_k (mol/cm²s) の大きさを示し ており、太いほど生成量が多いことを表す.太さの基準に は、各図の右上に示した素反応 Ω_k による生成量を用いた. 点線で示した経路は、基準の素反応に比べてその生成量が 10%にも満たないものであるが、他の条件では大きな値と なるものである.矢印に添えられている成分と番号は、そ の反応に参加する成分と素反応の番号である.なお, M&B での素反応の番号は < >, GRI での素反応の番号は ()で表す(以後,同様).

まず,両反応モデル共に,Fenimore 機構の開始反応である <151>,(240)の経路の存在が明確に確認できる.その一方で,Thermal 機構は両反応モデル共に目立たず,NO生

成にほとんど関与しないことと予測している。NOと NO2 を変換させる経路 (NO2 機構) は図中で太く目立つが、その 変換経路の両反応は同程度であるため互いに打ち消し合 い、Fig. 4 で見られたように正味の NO の生成量にはほと んど影響しない。なお N2O 機構による NO の生成量は、 両反応モデル共ほとんどない。

次に、Fenimore 機構による NO 生成経路に対する検討を 行う.まずは NO を消滅させる反応経路に着目する.図よ り、相当する主な NO 消滅反応経路は、M&B では、 HCNO や HCN を経由する Recycle 経路[5]であるが、GRI では NO→HCNO→HNCO→ NH₂→NH→HNO→NO とい う経路である.すなわち、M&Bでは HCNO→HCNであ った経路が、GRIでは HCNO→HNCOという経路になると 予測している.GRIでもHCNO,HCN を経由する反応は考 慮されているにも関わらず、このような経路の変更が予測 されることは留意すべきである.さらに GRI では、NO 消 滅経路が NO→HCNO と NO→HNCO の 2 本に増えている ことがわかる.そのため、Fig.3 で見られたように Fenimore 機構による NO 生成速度の消滅のピーク値が大き くなったと考えられる.

また,NO生成に関しては,GRIでは新しくNNH+O⇔ NH + NO (208) という素反応が追加されている.この経路 による NO 生成量自体は特に目立つものではないが,M&B では考えられていなかった素反応であることを考慮する と,GRI での Fenimore 機構による NO の増加をもたらす原 因の 1 つと考えられる[8].

5.2. 二重火炎

5.2.1. 火炎構造の比較

Fig. 7 に, 流速が u=100 cm/s における主要成分と NO の モル分率と温度の空間分布を, M&B と GRI の両反応モデ ルとで比較して示す. この図より, 温度分布に関して GRI の方が M&B に比べて若干狭くなると予測している. この ため, NO だけでなく, 主要成分のモル分率の空間分布に も若干違いが現れることがわかる. ただしその差は小さく, 拡散火炎の場合と同様に, 両反応機構の違いが火炎構造に 与える影響は小さいと言える.

5.2.2. 各生成機構による NO 排出特性

Fig. 8 に,流速が u=100 cm/s における各 NO 生成機構毎 による NO 生成速度の空間分布を,M&B と GRI の場合と で比較して示す.この図より,二重火炎においても拡散火 炎と同様に,Fenimore 機構の NO 生成速度のピーク値が, 生成,消滅ともに GRI の方が M&B に比べて大きくなると 予測している.Thermal 機構に関しては,拡散火炎の場合 に比べて生成速度は大きいが,M&B と GRI との差はほと んどない.NO2 機構による NO 生成速度は,火炎帯の両端 で生成,消滅のピークを持つが,その値は互いに同程度で あり,拡散火炎の場合と同様に,正味の生成量には大きな 影響しないと予想される.

Fig.9に,各機構毎の EI の流速による変化を示す.図より,拡散火炎の場合と同様の傾向が観察できる.すなわち, 流速が遅い場合では Thermal 機構が支配的であり,流速の 増加に伴い Fenimore 機構が支配的となる.また, N₂O,



Fig. 7. Comparison of double flame structure and NO concentration distribution between M&B (upper) and GRI (lower) for *u*=100 cm/s.



Fig. 8. Comparison of distributions of each NO production mechanism in double flame between M&B (upper) and GRI (lower) for u=100cm/s.

NO₂ 機構による *EI* は全流速域において無視できるほど小 さい. Thermal および Fenimore 機構の *EI* の違いを明確に するため, 拡散火炎の場合と同様に, Fig. 10 に (a) Total NO, (b) Thermal NO, (c) Fenimore NO の *EI* を, M&B と GRI の場合とで比較して示す. (a) より, 二重火炎におい ても, 流速全域において Total NO の *EI* は, GRI の方が M&B に比べて大きく予測することがわかる. その増加分 は, (b) および (c) から, 拡散火炎の場合と同様に, Fenimore 機構による *EI* の増加に支配されることがわかる. なお, その増加量は, 拡散火炎の場合に比べて二重火炎の 場合の方が大きい (Fig. 5 参照).

5.2.3. NO 生成経路の違い

Fig. 11 に, 流速が u=100 cm/s における反応経路図を, M&B (図上部) と GRI (図下部) とで比較して示す. この図 から, 二重火炎においても, 拡散火炎の場合と同様に Recycle 経路の変更が確認できる (5.1.3 節参照). なお, GRI で追加された素反応 NNH + O \Leftrightarrow NH + NO (208) による NO 生成も確認できる. このように, M&B と GRI での NO 生成の差は, 二重火炎においても拡散火炎の場合と同じ原 因であることがわかる.

結果の検討

これまでの結果から、火炎の種類によらず、GRI では M&B に比べて Fenimore 機構による NO を多く生成すると 予測することがわかった.また、その直接的な要因は、火



Fig. 9. Comparison of emission index (*EI*) of double flame in various velocities between M&B (upper) and GRI (lower).

炎の種類によらず NO 消滅経路の違い, 或いは NNH に関 与する素反応の追加にあると推測された.以下ではこの要 因について詳細に検討する.

6.1. EIによる検証

まず, EI を用いて GRI において新しく加えられた素反応 NNH + O ⇔ NH + NO (208) による影響を評価する. Fig. 12 に, この反応による EI と, M&B と GRI での Fenimore NO の EI の差 (= 増加量: GRI の EI から M&B の EI を差し引いたもの)の流速による変化を比較して示す. この図からわかるように, (a) 拡散火炎においては, 流速の遅い領域を除いて, (208) による EI と Fenimore NO の EI の増加量はほぼ等しくなる. また, (b) 二重火炎においても, (208) による EI は Fenimore NO の EI の増加量に対して大きな割合を占めている. すなわち,火炎の種類に依らず, (208) は Fenimore NO の増加に大きな役割を果たす反応であることを示唆している. 前述の通り, この反応は反応経路図では顕著に現れないが, M&B と GRI の Fenimore NO 生成の差に強く影響を及ぼすことがわかる.

6.2. 感度解析による検証

Fig. 13 に, (a) 拡散火炎および (b) 二重火炎における流速 u に対する感度係数 $\beta_{i,El}$ の変化を示す.なお、ここでは感 度の大きい素反応のみを示し、感度の小さいものに関して は省略した.この図からわかるように、(a) 拡散火炎では、 全ての流速で Fenimore NO の開始反応[2]である <151>、 (240) の感度が最も大きい、一方で、(b) 二重火炎では、流



Fig. 10. Comparison of emission index (EI) of each NO production mechanism ((a): Total NO, (b): Thermal NO, (c): Fenimore NO) of double flame in various velocities between M&B and GRI.



Fig. 11. Comparison of quantitative reaction path diagram of NO formation of double flame between M&B (upper) and GRI (lower) for u=100 cm/s.

速の遅い領域においては Thermal NO の開始反応[2]である <-232>, (-178)の感度が大きく,流速の増加に伴って Fenimore NO の開始反応である <151>, (240)の感度が最も 大きいことがわかる. この結果は, 5.1.3. および 5.2.3. 節で 述べた *EI* に与える各機構の影響によく一致している. ま た, NNH + O ⇔ NH + NO (208)の *EI* に対する感度は,ど ちらの火炎でも比較的大きいことがわかる。この結果から も GRI において新しく追加された素反応 NNH + O \Leftrightarrow NH + NO (208) が、M&B よりも多量の Fenimore NO の排出をも たらす重要な要因となることが示唆される.

6.3. Recycle 経路の変更をもたらす因子

Fig. 6 およびFig. 11 で見られるように NO の消滅をもた らす反応経路が M&B では HCNO から HCN を経由する Recycle 経路であったものが, GRI を用いた場合では HNCO を経由する反応経路になる.本節ではこの原因につ いてさらに検討を行う.

反応速度論に基づけば、各反応の生成速度は、各反応・ 生成物の量論係数が 1 の場合には、正方向反応の比反応速 度 $k_{f,m}$ に反応物の濃度を乗じたものと、その逆反応の比反 応速度 $k_{b,m}$ に生成物の濃度を乗じたものの差によって記述 することができる[17]. 今、各反応・生成物の濃度は反応 機構が異なる場合でも同じオーダであることに着目する と、各反応による生成量は反応速度定数である A (頻度因 子)、 α (温度に対する指数)、E (活性化エネルギ)の値によ り大きく左右される.

ここで, M&B および GR1 の両反応機構で存在する HCNO + H ⇔ HCN + OH <163>, (271)の速度定数に着目す る.以下にそれらの値を比較して示す.

	А	α	Е
M&B	1.00E+14	0.0	12000
GRI	2.70E+11	0.2	2120

上記 α, E の値によると、本計算の温度範囲内においては、 両反応機構ともに温度が反応速度に与える影響は小さいこ とがわかる.一方で、頻度因子 A の値に着目すると、GRI では M&B に比べて 3 桁小さい.よって、この反応は GRI



Fig. 12. Comparison of emission index due to NNH elementary reaction (EI_{208}) and the difference of emission index for M&B $(EI_{M\&B})$ and GRI (EI_{GRI}) in (a) diffusion and (b) double flame.

では M&B に比べて起こりにくくなることがわかる。

ところで, HCNO から HNCO を生成する素反応 (HCNO + H ⇔ H + HNCO (270)) は GRI で新たに加えられた反応の 一つである. その速度定数は以下の通りである.

	А	α	Е
GRI	2.10E+15	-0.7	2850

この反応も、本計算の温度範囲では、上記の <163>、(271) と同様に頻度因子の値が反応速度を支配する。その頻度因 子 Aの値に着目すると、先程の GRI による HCNO から HCN を生成する反応 (271) に比べて非常に大きいことがわ かる。すなわち、GRI では HCNO→HCN (271) の反応より



Fig. 13. Comparison of sensitive analysis for each main elementary reaction in (a) diffusion and (b) double flames.

も HCNO→HNCO (270) の反応の方が起こり易いことを示 唆している. これが HCN 経由の Recycle 経路を変更した 要因であると考えられる.

6.4. 今後の展開

本報で明らかとなったように,汎用の化学反応機構の構 築には,Fenimore NO 生成機構のさらなる理解が必要であ る.同じことが最近の報告[10,11,18]でも強調されている. このためには,まず実際の素過程をできるだけ詳しく観察 し,モデルに反映するための礎を固めることが必要となる. 具体的に言えば,Fenimore NO 生成機構で鍵となる中間生 成物の生成量および空間分布に関して,信頼性のある基礎 データを多く得ることが強く望まれる.

また,これまでは NO 生成機構を 4 つに大別してきたが (文献 4,本報第 3 章), NNH による NO 生成機構は HC 系 に無関係に起こり得るものであり (例えば文献 8, Figs. 6, 11),それを起点にする Fenimore NO 生成機構とは本質的 に異なる.最近では,NNH を経由する NO 生成機構が新 しい NO 生成経路として指摘されていることを考慮すれば [8,11],今後 NO 生成機構を評価する際には,Fenimore NO 生成機構と NNH NO 生成機構を区別することが望ましい. ただし,全ての条件下においてその分離が完全にできるの かは確認されていないため,NNH NO 生成機構としてどこ までを含めるかについては,さらなる検討が必要である.

7. 結言

メタン-空気を用いた対向流拡散火炎,二重火炎において Miller and Bowman の提唱する化学反応モデルと GRI-Mech 2.11 との 2 つの化学反応モデルの違いが,NO 生成特性に与える影響について数値計算により検討を行った。得られた結論を以下に示す。

(1) NO 生成に関して, Miller and Bowman 反応モデルと GRI 反応モデルを用いた場合の予測差は, Thermal, N₂O, NO₂ 機構からはほとんど現れず, Fenimore 機構および NNH が関与する機構を通じて現れる.

(2) 火炎の種類に依存せず, Miller and Bowman 反応モデル に比べて, GRI 反応モデルを用いた場合の方が Fenimore NO の生成量が多くなる. これは GRI 反応モデルにて新し く付け加えられた反応: NNH + O \Leftrightarrow NH + NO に依るとこ ろが大きい.

(3) NO の消滅に関しては、Miller and Bowman 反応モデル での HCN Recycle 経路が、GRI 反応モデルでは、火炎の種 類に依存せず、HCNO から HNCO を経由する別の Recycle 経路になる. これは GRI 反応モデルにおける HCNO 周り の反応定数の変更によるものである。 史君には多大な御協力をいただいた.ここに記して謝意を 表す.

References

- Miller, J. A. and Bowman, C. T., Prog. Ener. Combust. Sci. 15: 287-338 (1989).
- Nishioka, M., Nakagawa, S., Ishikawa, Y. and Takeno, T., Prog. Astronaut Aeronaut. 151: 141-162 (1993).
- Takeno, T. and Nishioka, M., Combust. Flame 92: 465-468 (1993).
- Nishioka, M., Nakagawa, S., Ishikawa, Y. and Takeno, T., Combust. Flame 98: 127-138 (1994).
- Nishioka, M., Kurita, A., Kondoh, Y. and Takeno, T., *Nensyo Kenkyu* 104: 75-90 (1996), (in Japanese).
- Takeno, T. and Nishioka, M., Nensyo Kenkyu 125: 45-52 (2001), (in Japanese).
- 7. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech (1995).
- Harrington, J. E., Smith, G. P., Berg, P. A., Noble, A. R., Jeffries, J. B. and Crosley, D. R., *Proc. Combust. Inst.* 26: 2133-2138 (1996).
- Bengtsson, K U. M., Benz, P., Scharen, R. and Frouzakis, C. E., Proc. Combust. Inst. 27: 1393-1399 (1998).
- Lim, J., Gore, J. and Viskanta, R., *Combust. Flame* 121: 262-274 (2000).
- Thomsen, D. D. and Laurendeau, N. M., *Combust. Flame* 124: 350-369 (2001).
- Zhu, X. L., Nishioka, M. and Takeno, T., Proc. Combust. Inst. 27: 1369-1376 (1998).
- Kee, R. J., Dixon-Lewis, G., Warnatz, J., Coltrin, M. E. and Miller, J. A., *Sandia Report*, SAND86-8246 (1986).
- Kee, R. J., Rupley, F. M. and Miller, J. A., Sandia Report, SAND87-8215 (1987).
- Kee, R. J., Rupley, F. M. and miller, J. A., *Sandia Report*, SAND89-8009 (1990).
- Kondoh, Y., *Ph.D. Thesis* (in Japanese), Nagoya University (1996).
- 17. Laidler, K. J., *Chemical Kinetics*, 2nd ed., McGraw-Hill (1965).
- Hughes, K. J., Tomlin, A. S., Hampartsoumian, E., Nimmo, W., Zsely, I. G., Ujvari, M., Turanyi, T., Clague, A. R. and Pilling M., J., *Combust. Flame* 124: 573-589 (2001).

謝 辞

本論文作成に関し、名古屋大学大学院修士課程の寄森一