

氏 名	松 井 安 次 まつ い やす じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1128 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	SPECTROSCOPIC STUDIES ON CHEMICAL KINETICS AND NO FORMATION MECHANISM IN HYDROCARBON-AIR FLAMES (炭化水素—空気火炎における化学反応と NO 生成機構に関する分光学的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 福 田 國 彌 教 授 池 上 詢 教 授 大 東 俊 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は大気圧炭化水素炎の反応帯での O, H 等の原子及び OH ラジカル等の挙動, 並びに火炎中での窒素酸化物 NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) の生成機構について分光学的手段を用いて検討した結果を述べたもので, 4 章より成っている。

第 1 章緒論では, 燃焼反応の微視的理解の重要性を例証し, 次に炭化水素炎中の NO_x 生成機構に関する最近の研究について簡単に述べて著者の研究の位置づけを行なうとともに, 本研究全体の構成と各章の主題及び研究成果を述べている。

第 2 章ではフック法を用いて $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$ 混合気 ($\text{O}_2/\text{N}_2 = 11/16$) の予混合炎中の OH ラジカル濃度及びそのボルツマン分布より回転温度を測定し反応計算と比較している。即ち, 当量比 0.67, 0.80, 0.95 に対して反応帯近傍での OH の回転温度及びモル分率として各々 2450, 2500, 2600 K 及び 1.4×10^{-3} , 1.8×10^{-3} , 2.0×10^{-2} を得ている。更に反応帯近傍で OH 濃度及び温度分布が一様であることを確かめ, 本研究で取り扱ったような高温火炎では反応帯直後ですでに OH 濃度はほぼ化学平衡に達していることを見出している。

第 3 章では, 炭化水素 (メタン, プロパン, ブタン) — 空気混合気の大気圧平面火炎を水冷の多孔質バーナーに安定して形成させ, 窒素化合物 (fuel N; NO 又は NH_3) を添加した場合及びしない場合について反応帯からの発光 (OH^* , CH^* , C_2^* , NH^* , CN^*), 飽和イオン電流, 排ガス中の未燃炭化水素及び NO_x の測定を行ない, 反応帯での NO_x 生成 (prompt NO) の反応機構について検討を行なっている。即ち, 燃焼条件を空気比 0.75~1.2 の範囲で変え, その各々に対して火炎温度を 1600~2300 K 程度の範囲に設定して NO_x 生成量の温度依存性を比較し, 火炎中で生成される prompt NO の量及びその温度依存性 (10 kcal/mole) を算定している。またこれらの値が本実験に用いた燃料の種類にあまり依存しないことを見出している。更に反応帯の CH ラジカル濃度の相対値を fuel N を加えた火炎からの NH^* の発光強度と NO_x 量から推定し, CH 濃度は火炎温度によらず空気比のみで決定され, しかも各火炎温度,

空気比に対して上で求めた prompt NO の量が CH 濃度に比例することを見出し、C.F.Fenimore の提案した prompt NO 生成反応 $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N} \rightarrow 2\text{NO}$ を支持している。また prompt NO 量と飽和イオン電流値の比較より上記反応の速度定数 $4 \times 10^{11} \exp(-13600/\text{kT}) \text{ cc/mole sec}^{-1}$ を得ている。

第4章では、前章と同一実験装置を用いて CH_4 -空気平面火炎中の OH ラジカルの濃度分布を吸収法により測定し、 $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{OH}$ の反応に部分平衡を仮定して火炎中の O-原子濃度を算定している。その結果、反応帯での O-原子濃度は空気比 1.0 の場合でも平衡値の 5~50 倍も存在することを見出している。更に石英製マイクロプローブを用いて火炎中の NO_x の濃度分布を測定し、前章で行なった排ガス中の NO_x 量からの prompt NO の分離の正しさを検証している。また反応計算と OH, NO 濃度分布等の測定結果を比較し、上で求めた程度の O-原子のオーバーシュートでは prompt NO 生成を Zeldovich 機構では説明できないことを明らかにしている。更に prompt NO 濃度と飽和イオン電流値及び前章で求めた反応速度の値を用いて反応帯での平均 O-原子濃度を計算して上述の測定値と一致することを示し、この一致が前章の prompt NO 生成反応及び反応速度定数の妥当性を裏付けるものであることを述べている。

論文審査の結果の要旨

この論文は大気圧炭化水素炎の反応帯を分光学的に研究し、その結果に基づいて火炎帯内の原子及びラジカル類の挙動並びに窒素酸化物 NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) の生成機構の基礎過程を解明したもので、得られた成果は次の通りである。

(1) $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$ 火炎中 ($\text{O}_2/\text{N}_2=11/16$) の OH ラジカル濃度をフック法を用いて測定し、高温火炎(火炎温度 $T \geq 2500\text{K}$) では反応帯直後ではほぼ化学平衡が達成されていることを明らかにしている。本研究ではまた、光学的厚さが大きすぎて吸収法を用いられない場合にフック法がラジカルの精密濃度測定に有力な手段であることを実証している。

(2) 大気圧の炭化水素-窒素・平面火炎を用いて空気比 $\mu = 0.75 \sim 1.2$ 、火炎温度 $T = 1600 \sim 2300\text{K}$ の範囲で prompt NO の生成機構を明らかにしている。即ち、(a)排ガス中の NO_x 量を測定してその温度依存性の比較より Zeldovich 反応によるものと prompt NO を分離し、prompt NO の各空気比に対する値及び温度依存性(空気比に依らずほぼ一定値 10 kcal/mole) を求めている。(b)窒素化合物(fuel N; NO 及び NH_3) を添加するとき反応帯内の OH^* , CH^* , C_2^* 等の発光強度は多少減少するが NH^* , NH^* 等の発光強度は顕著に増加する。著者は反応帯内の発光強度分布を詳細に測定し、 NH^* の強度分布が fuel N として NO または NH_3 何れを添加した場合にも非常によく一致ししかも排ガス中の NO_x 濃度が同一であることを見出し、この結果から、変換 $\text{fuel N} \rightarrow \text{NO}$ が充分早く行われ化学発光過程 $\text{CH} + \text{NO} \rightarrow \text{NH}^* + \text{CO}$ により NH^* の発光が起ることを明かにしている。(c)上述の考察より火炎中の CH ラジカル量の相対値を火炎中の NH^* の発光量と NO_x 量から算定してこれが空気比及び火炎温度に依らず prompt NO の量に比例することを見出し、prompt NO 形成機構が CH ラジカル経由の反応 $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N} \rightarrow 2\text{NO}$ であることを示している。(d)燃料種(CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10})を変えて OH^* の発光($\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^* + \text{CO}$)及び飽和イオン電流($\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{HCO}^+ + e^-$)を測定し、これらの燃料依存性が prompt NO の燃料に対する依存性とよく一致した振舞いをするを述べ、上記の CH ラジカル経由の反応を裏付けて

いる。さらに(e) prompt NO と飽和イオン電流を比較し前章で示した2500Kの火炎中での化学平衡を利用して、反応 $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$ の反応速度 $k = 4 \times 10^{11} \exp(-13600/kT) \text{cc/mole sec}^{-1}$ を算定している。以上の成果は分光学的方法により CH 濃度と prompt NO の関連を解明したものとして評価される。

(3) CH_4 -空気混合気の大気圧・平面火炎を作り火炎中の OH ラジカル濃度の分布を吸収法で求め、 $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{OH}$ 部分平衡を仮定して反応帯中の O-原子濃度を算定している。その結果、反応帯での O-原子濃度は空気比 1.0 でも平衡値の 5～50倍程度存在することを見出しているが、この程度の濃度では火炎中の prompt NO を Zeldovich 反応で説明することはできないことを明かにしている。さらに NO_x 濃度分布を石英製マイクロプローブを用いて測定して 2(a)で求めた prompt NO の値及び温度依存性の正しいことを確認し、prompt NO と飽和イオン電流の値及び CH ラジカル経由の反応速度より火炎帯での O-原子濃度を計算して上記測定から求めた算定値とよく一致することを見出している。この一致性が(2)で示した CH ラジカル経由の prompt NO の反応経路と速度定数の正当性を裏付けるものであるとしている。

以上要するに本論文は大気圧炭化水素炎の反応帯での原子及びラジカル類の濃度を算定し prompt NO の生成機構との関連を明かにするとともに実用燃焼装置の開発、設計に有用な知見を提供したものであり、学術上、工業上貢献するところ大である。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。