

対向流拡散火炎中の PAHs 生成に与える酸素濃度の影響*

長谷川 義朗*¹, 中村 祐二*², 山下 博史*³

Effects of Oxygen Concentration on PAHs Formation in a Counterflow Diffusion Flame

Yoshiro HASEGAWA, Yuji NAKAMURA*⁴ and Hiroshi YAMASHITA*⁴ Division of Mechanical and Space Engineering, Hokkaido University,
N 13 W 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido, 060-8628 Japan

The effects of the oxygen concentration on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and soot formation in a methane-air counterflow diffusion flame are investigated experimentally. The oxygen concentration in the oxidizer is varied in the range from 0.18 to 0.22 (mole). PAHs measurement is performed by a gas chromatograph mass spectrometer (GC/MS). It is found that PAHs concentrations in the flame increase along with the increase of the oxygen concentration. This result shows that the increase of the oxygen concentration will promote soot formation in diffusion flames. The responses of $X_i/X_{C_6H_6}$, which is the mole fraction ratio of the species i to benzene, to the change of the oxygen concentration are also examined to elucidate PAHs formation mechanism. In the naphthalene (2 rings) formation process, H-abstraction-C₂H₂-addition (HACA) mechanism would be more dominant than Marinov's model, in which the combination of 5-membered ring radicals contributes to PAHs formation. On the other hand, in phenanthrene (3 rings) formation process, not only HACA mechanism, but also Marinov's model can be responsible for its formation.

Key Words: Diffusion Combustion, Flame, Pollutant, Oxygen Concentration, PAHs, Soot

1. 結 論

1-1 研究背景と目的 近年, 地球環境の悪化は深刻な問題となっており, 汚染物質の排出の低減が強く求められている。すすやその前駆体である多環芳香族炭化水素 (PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) は, 炭化水素系燃料の不完全燃焼によって生成される大気汚染物質である^①。一部の PAHs は発癌性や突然変異誘発性などを有し^②,すすなどの粒子状物質 (PM: Particulate Matter) はぜんそくなどの呼吸器疾患との関与が疑われている^③。PAHs やすすの排出を低減するためには, DPF(Diesel Particulate Filter)などによる排出ガスの後処理技術の開発に加え, 燃焼改善によってこれらの生成自体を抑制することが望ましい。そのためには, PAHs やすすの生成条件や生成機構などを明らかにする必要があるが, そのような生成特性はまだ十分な解明には至っていない。

すすは酸素不足の高温領域で燃料が熱分解されて

生成するとされている^④。したがって, 酸素濃度はすすの生成を支配する重要な要素の一つと考えられる。一般に, 予混合燃焼の場合よりも非予混合燃焼の場合の方がすすの生成は多い。これは, 非予混合燃焼の場合の方が酸素不足の領域が生じやすいためである。しかし, 安全性の問題から, 実用燃焼器には多くの場合で非予混合燃焼 (拡散燃焼) が用いられる。本研究では, 炭化水素系燃料の基本的な非予混合火炎の一つであるメタン-空気対向流拡散火炎において, 酸化剤の酸素濃度を变化させ, PAHs およびすすの生成に与える酸素濃度の影響を調べることを目的とする。

1-2 PAHs 生成機構の二大説 PAHs の生成機構としては主に二つのモデルが提唱されている。一つは Frenklach らが提唱した HACA (H-Abstraction-C₂H₂-Addition) 機構^⑤であり, もう一つは Marinov らが提唱した五員環ラジカルを介する反応機構^⑥ (Marinov らのモデル) である。それぞれの代表的な反応経路 (一環~二環) を図1に示す。我々はこれまでに, ガスクロマトグラフ質量分析計 (GCMS: Gas Chromatograph/Mass Spectrometer) を用いて火炎中の主要な化学種の濃度測定を行い, 化学種間の相関を探ることによって, PAHs の生成機構に対して検討をし

* 原稿受付 2004年3月26日。

*¹ (株)中部電力 (☎ 461-8680 名古屋市東区東新町)。*² 正員, 北海道大学大学院工学研究科 (☎ 060-8628 札幌市北区北13条西8)。*³ 正員, 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)。

E-mail: yuji-mg@eng.hokudai.ac.jp

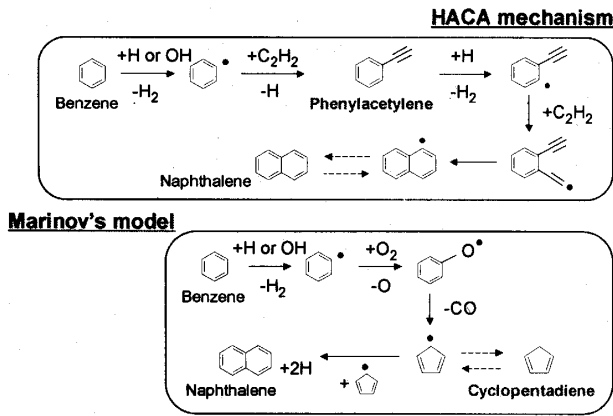


Fig. 1 PAHs growth models

てきた。ベンゼン（一環）およびその生成過程で重要とされる C_3H_4 、 C_4H_4 の測定に始まり、ナフタレン（二環）、フェナンスレン（三環）およびピレン（四環）などの主要な PAHs の測定を経て、現在はそれらの PAHs の生成過程で重要とされる中間生成物の測定にまで至っている。近年では、PAHs の生成の起点であるベンゼンを燃料に添加し、一環～四環までの PAHs の生成応答を調べた⁹⁾。それによると、ベンゼン添加により他の PAHs も増加すること、ナフタレンへの反応経路において HACA 機構の重要性を示唆する結果が得られている。また、McEnally らによると、ナフタレンの生成においては Marinov

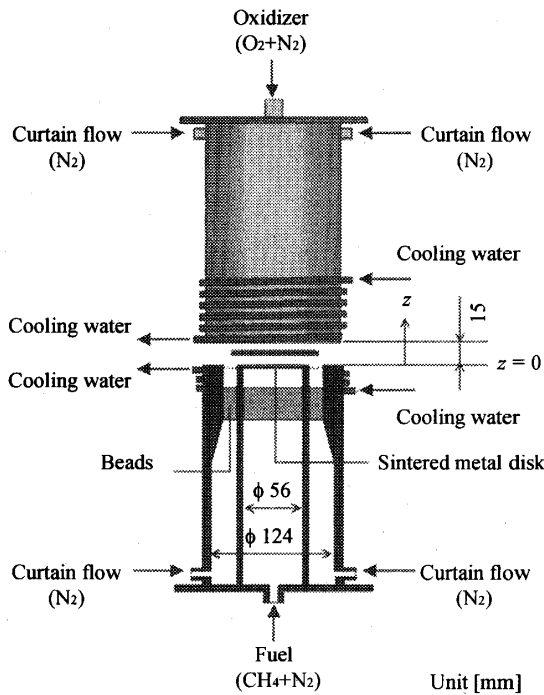


Fig. 2 Schematic of counterflow burner

らのモデルは重要でないとされている¹⁰⁾。しかしながら、それよりも大きな分子量の PAHs の生成についての生成過程については明らかにされていない。そこで本研究では、フェナンスレンの生成過程にも着目し、PAHs の生成に与える酸素濃度の影響について検討すると同時に、二つの反応機構に対する考察を行う。

2. 実験装置および実験方法

2.1 燃焼器

図2に本研究で用いた対向流燃焼器の概略図を示す。基本的には Seshadri らが使用した燃焼器⁹⁾と同様であり、上下に対称な二つの軸対称ノズルより構成される。燃焼器上部ノズルより酸化剤（酸素と窒素の混合気）を、下部ノズルより希釈した燃料（メタンと窒素の混合気）を供給した。各混合気は整流部内部のビーズ、およびノズル出口部（内径 56mm）の先端に固定された焼結金属円板を通過し、一様な速度分布となって噴出される。

上下に対向する流れの衝突面近傍において平面状の拡散火炎が形成され、そこで流れが半径方向へ発散する。この火炎が外周部まで燃え広がることを防ぐため、上下ノズル出口部の外周から周囲流として窒素を流した。また、火炎からの輻射などによるノズル出口部の温度上昇を防ぐため、燃焼器の外周に水冷式の冷却装置を取り付けた。ノズル間距離は、火炎の安定性およびノズル出口部の温度上昇を考慮して 15mm に固定した。ノズル中心軸を z 軸とし、燃料出口を原点として酸化剤出口に向かって正の方向をとることとした。

2.2 温度測定

温度測定には、Pt/Pt-13%Rh 熱電対（素線径 0.1mm、接合部径約 0.6mm）を用いた。白金の触媒作用を防ぐため、金原らの方法¹¹⁾に従って都市ガス火炎中にヘキサメチルジシロキサン ($[(CH_3)_2SiO]$) を注入し、その燃焼ガスによって熱電対の表面に二酸化ケイ素 (SiO_2) の被膜を施した。測定は、素線が火炎面に対して平行となるように熱電対を挿入し、熱電対の接合部をノズル中心軸上を 0.5mm 間隔で移動させて行った。位置決めはカセットメータ（最小目盛 0.1mm）を用いて行った。また、一点の測定ごとに熱電対を不輝炎に移動させ、熱電対の表面に堆積したすすを除去した¹¹⁾。熱電対の接合部からの輻射熱損失による温度低下の補正は Kaskan の補正法¹²⁾に基づいて行った。補正式を以下に示す。

$$T = T_w + \frac{\epsilon \sigma T_w^4 d}{2\lambda} \dots \dots \dots (1)$$

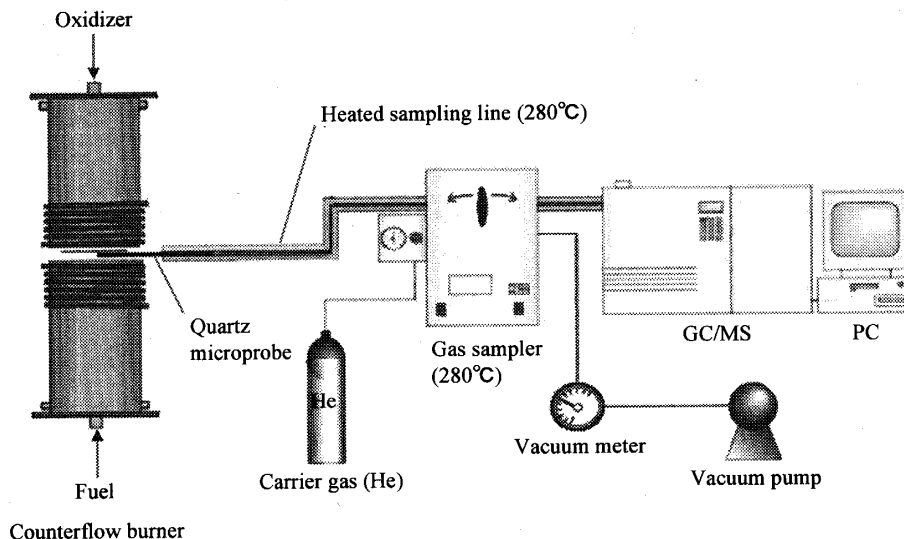


Fig. 3 Schematic of gas sampling system

式(1)はヌセルト数 $Nu = 2^{0.9}$ と仮定することによって得られる。ここで、 T は雰囲気温度、 T_w は熱電対の接合部の温度である。 ε は接合部の放射率で、石英被膜付き白金では $\varepsilon = 0.22^{(10)}$ である。 σ は Stefan-Boltzmann 定数 ($5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$)、 d は接合部の直径である。 λ は気体の熱伝導率で、温度 T_w における窒素の値を用いた。

2.3 濃度測定 図3に燃焼ガスを採取する装置の概略図を示す。燃焼ガスの採取には、石英ガラス製マイクロプローブ（長さ約 100mm、外径約 0.8mm、内径約 0.3mm）を使用した。ガス導管はリボンヒータを用いて 280°C に保温し、ガスサンプラの保温温度も 280°C に設定した。これは高分子量の PAHs の凝縮を最小限に抑えるためである⁽¹¹⁾。各化学種の濃度測定は GCMS（島津製作所製、GC-17A ver.3/ GCMS-QP5050A）を用いて行った。カラムにはキャピラリカラム（島津製作所製、CBP1、長さ 25m、内径 0.22mm）、キャリアガスには純ヘリウム（純度 99.9999%）を用いた。燃焼ガスの採取は、プローブを火炎面に対して平行となるように挿入し、プローブ先端をノズル中心軸上を 0.5mm 間隔で移動させて行った。位置決めは温度測定の場合と同様、カセットメータを用いて行った。また、サンプリングプローブとガス導管の連結部には、すす粒子の吸入を防ぐためにシリカウールフィルタを設置した。一点の測定ごとにサンプリングプローブをガス導管から取り外し、フィルタの交換を行った。

GCMS の制御には解析用ソフトウェア（島津製作所製、CLASS-5000）を用いた。各成分の同定は、得

られた質量スペクトルを、データベース（NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library）と比較することによって行った。ベンゼンの濃度の定量はベンゼンの標準試料（日本酸素製、窒素ベース、濃度 298ppm）を用いて行った。燃焼ガスサンプルのベンゼンの濃度（モル分率 $X_{\text{C}_6\text{H}_6}$ ）は、燃焼ガスサンプルのクロマトグラムのベンゼンのピーク面積 $S_{\text{C}_6\text{H}_6}$ と、標準試料のベンゼンのピーク面積 $\alpha_{\text{C}_6\text{H}_6}$ との比から次のように求められる。

$$X_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{S_{\text{C}_6\text{H}_6}}{\alpha_{\text{C}_6\text{H}_6}} \times (298 \times 10^{-6}) \quad \dots \dots \dots (2)$$

ベンゼンを除く化学種 i の濃度 X_i は、Total Ionization Cross Section Method⁽¹²⁾を用いて次式より求めた。

$$X_i = \frac{R_{\text{C}_6\text{H}_6}}{R_i} \times \frac{S_i}{\alpha_{\text{C}_6\text{H}_6}} \times (298 \times 10^{-6}) \quad \dots \dots \dots (3)$$

R および S はそれぞれ化学種 i の Total ionization cross section およびピーク面積である。なお、本実験の繰り返し精度は $\pm 10\%$ である。

3. 実験条件

表1に主な実験条件を示す。酸化剤および燃料の組成は Senkan らが行った実験⁽¹⁰⁾を基本とした。酸化剤の酸素濃度はモル分率 $X_{\text{O}_2} = 0.18, 0.20$ および 0.22 とした。一方、燃料のメタン濃度はモル分率 $X_{\text{CH}_4} = 0.75$ とした。いずれの条件においても、酸化剤、燃料および周囲流の出口流速は、室温において $V_0 = 7.5 \text{ cm/s}$ となるように設定した。しかし、火炎が形

Table 1 Experimental condition

Oxidizer (O ₂ +N ₂)	Case	(A)	(B)	(C)
	O ₂ mole fraction	0.18	0.20	0.22
	N ₂ mole fraction	0.82	0.80	0.78
	Outlet velocity	7.5cm/s		

Fuel (CH ₄ +N ₂)	Case	(A)	(B)	(C)
	CH ₄ mole fraction	0.75		
	N ₂ mole fraction	0.25		
	Outlet velocity	7.5cm/s		

成されると、ノズル出口部の温度上昇により気体が膨張して密度が低下するため、実際の出口流速は設定よりも 1~2cm/s 程度増加する。

4. 結果および考察

4.1 火炎観察 図4に火炎の直接写真を示す。各写真は、火炎面に対して平行となる方向から撮影されたものである。上部ノズルが酸化剤出口、下部ノズルが燃料出口、上下ノズル間の帯状の部分が火炎に相当する。これらの写真より、酸素濃度の増加に伴い火炎の輝度が上昇することがわかる。火炎は橙色の輝炎と青色の不輝炎から構成される。輝炎と不輝炎との境界の位置をカセットメータによって測定した。いずれの酸素濃度においても、境界の位置は、燃料出口からの高さ $z=9.4\pm 0.2\text{mm}$ であった。この位置よりも燃料側に輝炎が、酸化剤側に不輝炎が観察された。火炎は、すすが高温にさらされた結果、固体放射として輝炎を確認できるが、逆にすすが存在しないと不輝炎となる⁽¹⁷⁾。したがって、本観察結果からも、すすは酸素が十

分に存在しない燃料側において生成することがわかる。また、輝炎の幅を同様に測定した結果、酸素濃度 $X_{O_2,0}=0.18, 0.20$ および 0.22 における輝炎幅は、それぞれ 1.2mm, 2.4mm および 2.6mm であった。すなわち、酸素濃度の増加に伴い輝炎幅が増加する。酸素濃度 $X_{O_2,0}=0.18$ における火炎輝度および輝炎幅は他の二条件とは大きく異なる。

火炎輝度は火炎温度と火炎中に存在するすすの量との両方に依存する⁽¹⁸⁾。したがって、酸素濃度の増加に伴う火炎輝度の上昇および輝炎幅の増加は、火炎温度の上昇のためとも考えられ、必ずしもすすの生成が促進されたとは言えない。これに関しては、次節で温度分布を調べた上で詳しく検討する。

4.2 温度分布 図5に火炎の温度分布を示す。温度は式(2)によって補正した値である(2.2節参照)。酸素濃度の増加に伴い火炎温度が上昇する。これは燃焼反応が促進されて発熱速度が増加したためと考えられる。いずれの酸素濃度においても、 $z=10.5\text{mm}$ の位置で最高温度をとり、この位置は不輝炎の位置とはほぼ一致する。

酸素濃度 $X_{O_2,0}=0.18, 0.20$ および 0.22 における輝炎下端の位置は、それぞれ $z=8.2\text{mm}, 7.2\text{mm}$ および 6.7mm であった(図4参照)。それぞれの位置における温度は $1250\pm 50\text{K}$ である。すなわち、 $1200\sim 1300\text{K}$ 以上の温度になるとすすからの発光が肉眼で確認できるようになると言える。また、いずれの酸素濃度においても、輝炎の平均温度は $1400\pm 50\text{K}$ である。図4の結果とあわせて考えると、輝炎の平均温度がほぼ等しい条件下で火炎輝度が上昇したことから、酸素濃度の増加によりすすの生成が促進されたと

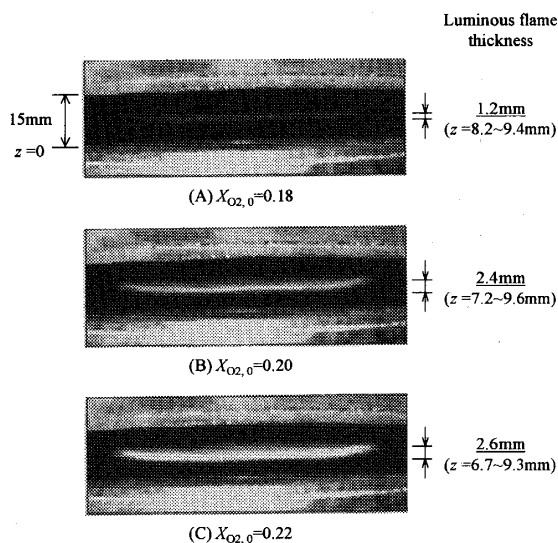


Fig. 4 Flame pictures

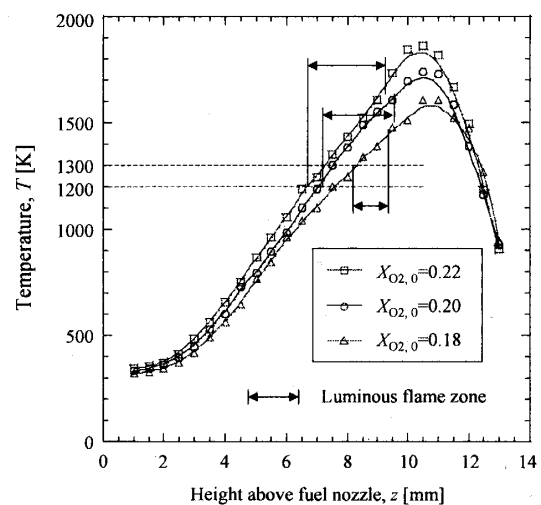


Fig. 5 Temperature profiles

考えられる。また、酸素濃度の増加に伴い輝炎幅が増加したが(図4参照)、これは温度が1200~1300Kに到達する位置が燃料側へ移動し、すすからの発光が肉眼で確認できるような温度領域が拡大したためと考えられる。

4.3 濃度分布 濃度測定の対象とした化学種は、分子量の小さいものから順に、シクロペンタジエン(C_5H_6)、ベンゼン(C_6H_6 , 一環)、トルエン(C_7H_8)、フェニルアセチレン(C_8H_6)、スチレン(C_8H_8)、インデン(C_9H_8)、ナフタレン($C_{10}H_8$, 二環)、アセナフチレン($C_{12}H_8$)、フェナンスレン($C_{14}H_{10}$, 三環)およびピレン($C_{16}H_{10}$, 四環)である。測定範囲は $z=2.0\sim 9.0\text{mm}$ とし、不輝炎よりも燃料側の領域において濃度測定を行った。

図6に主な化学種の濃度分布を示す。濃度は三回の測定の平均値である。酸素濃度の増加に伴いすべての化学種の濃度が増加することが確認できた。これは、PAHsがすすの前駆体であり、酸素濃度の増加によりすすの生成が促進された前節の結果に合致する。いずれの酸素濃度においても、酸化剤より供給される酸素は、不輝炎においてその大部分が消費されると考えられる。そのため、酸素濃度を増加させても、輝炎を含め輝炎より燃料側の領域、すなわち PAHs の生成する領域においては、依然として酸素が十分に存在しない。酸素濃度の増加により発熱速度が増加し、中間生成物の生成速度が増加するとともに、酸素不足の高温領域が拡大して PAHs やすすの生成が促進されたと考えられる。

また、本実験条件の範囲では酸素濃度の増加により各 PAHs のピーク位置は殆ど変化しないが、PAHs の分子量が大きくなると、ピーク位置は燃料ノズル側へとずれることがわかる。この理由については後節で考察する。

本実験条件におけるよどみ面の位置は、相似解に

よる数値計算⁽⁹⁾によると $z=6.0\text{mm}$ 付近である。いずれの酸素濃度においても、PAHs の濃度はよどみ面付近で最大値をとる。一方、輝炎領域は PAHs ピークよりもやや酸化剤側に分布する。これは輝炎、すなわちすすからの放射光が肉眼で観測されるにはある程度高温場が必要なためである。

4.4 中間生成物の分布(数値解析の結果を用いた検討) 図7に、メタン燃料の燃焼に関する素反応モデル(GRI-mech v2.11⁽⁹⁾)を用いた同条件の対向流拡散火炎の数値解析により得られた、PAHs 生成に重要となる主成分および中間生成物の分布(O_2 , O , H , OH , C_2H_2)を示す。数値解析のモデル、解析手法の詳細については文献19と同様であるのでここでは割愛する。ただし本解析モデルにはC3以上とすすの生成・消費を考慮していないため、例えばベンゼンの生成やすすからの放射熱損失による影響などは含まれていない。

図からわかる通り、 O_2 以外の中間生成物(あくまでここに示したものに限定する)は酸素濃度の増加に伴い増加する。反応帯($z=11\text{mm}$ 付近に相当)で発生したOHあるいはHラジカルは微量ながら燃料側まで拡散し、一方酸化力の強いOラジカルはそれほど燃料側まで達しない。また、 C_2H_2 (アセチレン)は燃料側に多量に存在し、酸素濃度の増加に伴い分布形状が燃料側へとずれることがわかる。特徴的なのは O_2 の変化であり、アセチレンと同様に燃料側に多量に存在するが、(初期)酸素濃度の増加に伴い燃料側での残留量は少なくなる。

HACA機構とMarinovらのモデルに共通して、まずは「HまたはOHラジカルによるHの引き抜き」が起こることが必要である。その後HACA機構では「 C_2H_2 の付加」、Mainovらのモデルでは「酸化」によりPAHsが成長する(図1参照)。Hの引き抜き後に形成されるフェニルラジカルは不安定であること

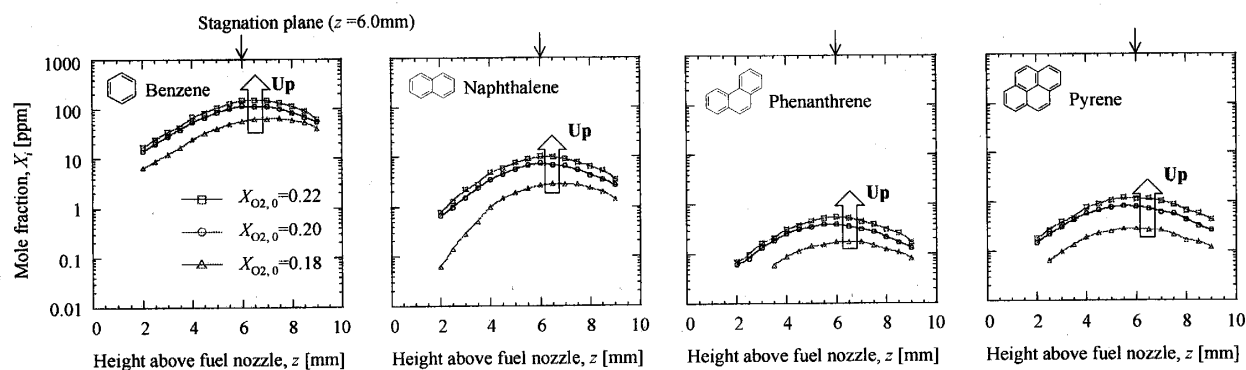


Fig. 6 PAHs mole fraction profiles

を考慮すれば、HACA 機構による PAHs 生成は「OH, H, C₂H₂ と PAHs の共存領域」でのみ起こり、一方 Marinov らのモデルのそれは「OH, H, O₂ と PAHs の共存領域」でのみ起こると考えてよい。C₂H₂ および O₂ 共に燃料側では幅広く存在するため、両生成機構ともに燃料側で幅広く起こる可能性がある。先に述べた通り、燃料側での OH, H は酸素濃度の増加に伴い増加するため、「H の引き抜き（フェニルラジカルの生成）」は酸素濃度の増加に伴い盛んになる。その一方で、酸素濃度の増加に伴い燃料側の C₂H₂ は増加するが O₂ は減少する。このことは、酸素濃度の増加により HACA 機構による各 PAHs の成長反応は増長されるが、Marinov らのモデルによるそれは低下することを意味する。

C₂H₂, O₂ 共に燃料側には存在するものの、その存在量（モル濃度）には大きな違いがあり、C₂H₂ は 10² 程度であるのに対し、O₂ は 10⁵ 以下（PAHs の濃度と同レベル）である。この桁数の違いは PAHs 生成に与える（C₂H₂ が不可欠な）HACA 機構の寄与が（O₂ が不可欠な）Marinov らのモデルによるそれに比べて大きいことを暗示する。前節で述べた「酸素濃度の増加

に伴い大きな PAHs 程ピークが燃料ノズル側にずれる」傾向が、C₂H₂ 分布の変化の傾向と一致することは、上記の推定を支持するものと考えられる。

4.5 ベンゼンの $X_{O_2,0}-T$ 等値線図 図 8 にベンゼンの $X_{O_2,0}-T$ 等値線図を示す。これは、実験条件として設定した酸素濃度 $X_{O_2,0}$ と温度 T に対してベンゼンの濃度 $X_{C_6H_6}$ を等値線で示したものである。なお、この図の対象となるのはベンゼンを測定した $\phi=9\text{mm}$ の範囲（燃料側）である。図より、1100K 付近においてベンゼンの濃度が最大値をとることがわかる。すすの生成はある温度に対して最大値をとることが知られており²⁰、PAHs の生成もすすと同様、温度に支配されることが示唆される。

4.6 対ベンゼン濃度比の分布 ベンゼンは PAHs の生成の起点であるため、酸素濃度の増加によりベンゼン自体の濃度が増加すると PAHs の濃度もその影響を受ける。このベンゼンの濃度増加の影響を取り除くため、各化学種とベンゼンとの濃度比 $X_i/X_{C_6H_6}$ を「対ベンゼン濃度比」と定義し、PAHs の生成機構の検討を試みる。ここで導入する対ベンゼン濃度比とは、ある一定のベンゼンに対する各化学種の生成の程度を示す指標と言える。

図 9 に主な化学種の対ベンゼン濃度比の分布を示す。酸素濃度の増加に伴い、シクロペンタジエンの対ベンゼン濃度比は減少するが、その他の PAHs の対ベンゼン濃度比は増加することがわかる。また、シクロペンタジエンとインデンの分布形状は比較的平坦であるため、これらの濃度の増減はベンゼン濃度に強く依存することが示唆される。一方、フェニルアセチレン、ナフタレン、アセナフチレン、フェナンスレンは山型の分布となる。中でもナフタレンとアセナフチレンの分布形状は似ていることから、アセナフチレンの

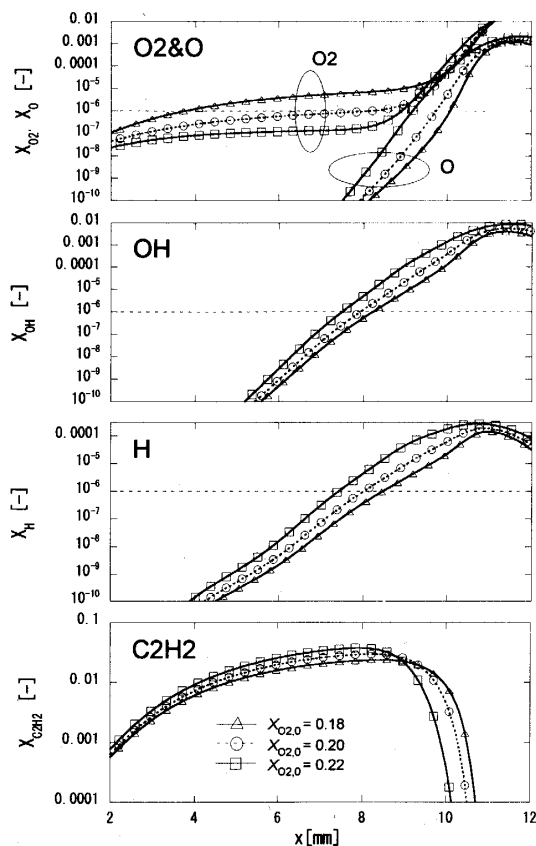


Fig. 7 Predicted mole fraction of O₂, O, H, OH, C₂H₂ (GRI-mech v2.11)

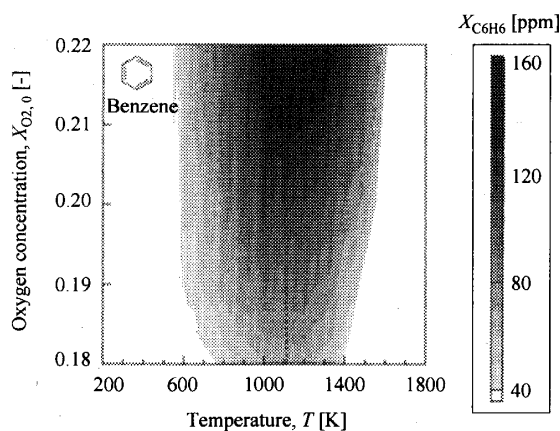
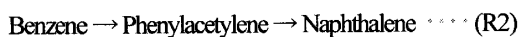


Fig. 8 $X_{O_2,0}-T$ map for benzene

濃度の増減はナフタレン濃度に強く依存することが示唆される。また分子量が大きくなるにつれて、形状のピークは燃料ノズル側へとずれる。このことは、ベンゼンの分布形状はせいぜいインデンの分布形状までを支配するものの、それ以上の分子量の PAHs になるとアセチレン分布が分布形状を支配するものと推測される(4.4節参照)。

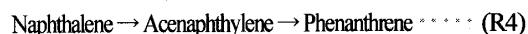
また、シクロペンタジエンとフェニルアセチレンの分布形状とナフタレンのそれとを比較すると、後者の方がナフタレンとの相関が強いことがわかる。ナフタレンの生成において、シクロペンタジエンは Marinov らのモデル(R1)によって、フェニルアセチレンは HACA 機構(R2)によって生成する。



前述の山口ら⁹⁾、および McEnally ら¹⁰⁾の結果によればナフタレンの生成には HACA 機構が主であることを鑑みれば、分布形状の相関の強さは生成経路の可能性を示す一つの指標になり得ると推測される。以後、この概念を用いてフェナンスレン(三環)の生成機構について考察する。

インデン、アセナフチレンおよびフェナンスレン

の対ベンゼン濃度比は、酸素濃度の増加に伴い増加する(少なくともどちらかが相関がないとは言えない)。このことより、インデンおよびアセナフチレンはともにフェナンスレンと相関がないとは言えない。フェナンスレンの生成において、インデンは Marinov らのモデル(R3)によって、アセナフチレンは HACA 機構(R4)によって生成する。



したがって、フェナンスレンの生成においては、ナフタレンの生成の場合とは異なり、HACA 機構だけでなく、Marinov らのモデルも寄与することが否定できないことになる。

ただし、本研究で得られる濃度場の変化は、生成速度および消費速度の差として現れるものであるため、これだけで生成速度を基準に考える生成反応経路を論じることは無理があることは否めない。本研究で推論された結果の妥当性を証明するため、今後はラジカルを含めた中間生成物の分布を測定し、総合的な評価を行いたい。

最後に、これまでの研究でも生成機構の妥当性に関する見解は研究者によって様々である^{22,23)}。そのため、

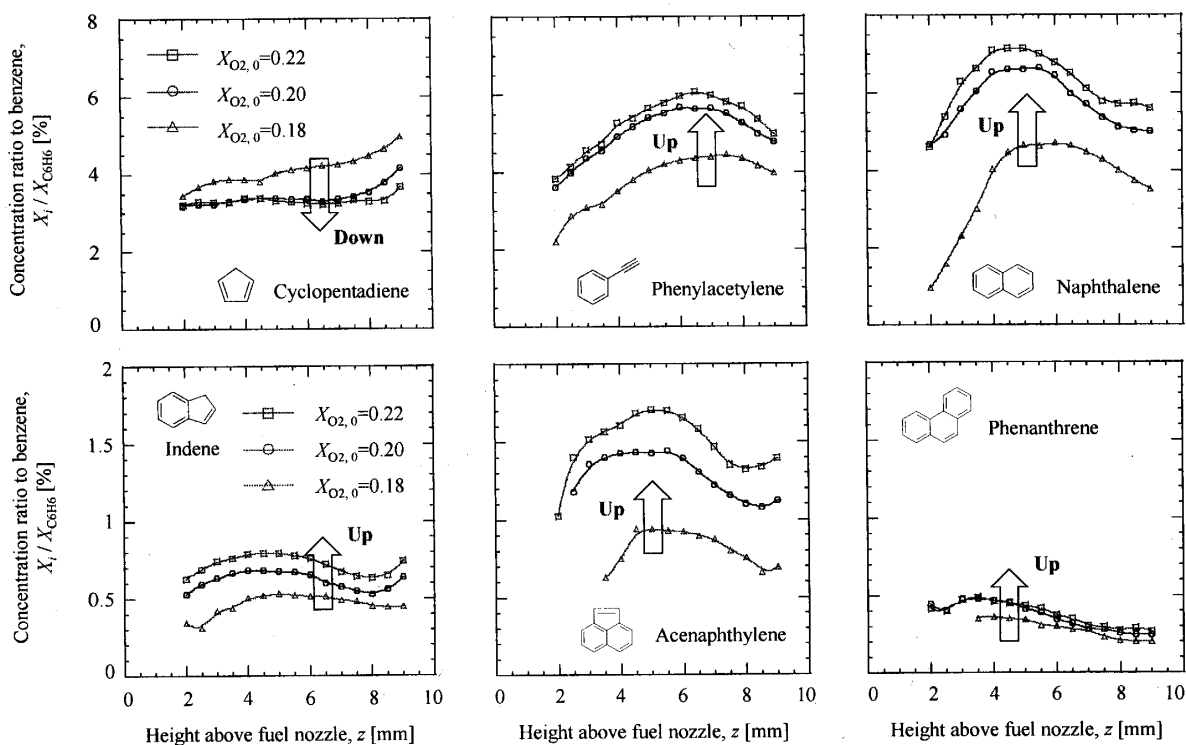


Fig. 9 Profiles of the concentration ratio to benzene

まずは PAHs に関する詳細且つ正確な実験データを採取ことが重要である。本データが反応モデルを構築する上で一助になれば幸いである。

5. 結 論

本研究では、メタン-空気対向流拡散火炎において、酸化剤の酸素濃度をモル分率 $X_{O_2} = 0.18, 0.20$ および 0.22 とし、PAHs およびすすの生成に与える酸素濃度の影響を調べた。また、各化学種とベンゼンとの濃度比 $X_i/X_{C_6H_6}$ を「対ベンゼン濃度比」と定義し、酸素濃度の変化に対する対ベンゼン濃度比の応答を調べた。得られた結論を以下に示す。

1. 酸素濃度を増加させると、火炎中の PAHs の濃度が増加する。これは、酸素濃度の増加によりすすの生成が促進されることを意味する。
2. 酸素濃度の増加による変化は燃料側の C_2H_2 , O_2 , O , H , OH を通じて PAHs 濃度分布に影響する。
3. フェナンスレン (三環) の生成においては、ナフタレンの生成の場合とは異なり、HACA 機構だけでなく、Marinov らのモデルも寄与する可能性がある。

文 献

- (1) 新岡嵩, 河野通方, 佐藤順一, 燃焼現象の基礎 (第1版), (2001), 281-282, オーム社。
- (2) Wang, R., and Cadman, P., *Combust. Flame*, 112(1998), 359-370.
- (3) 石原陽子, 自動車技術会シンポジウムテキスト, No. 01-04(2004-1), 45-50.
- (4) 水谷幸夫, 燃焼工学 (第3版), (2002), 202, 森北出版。
- (5) Wang, H., and Frenklach, M., *Combust. Flame*, 110(1997), 173-221.
- (6) Marinov, N. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Vincitore, A. M., Castaldi, M. J., Senkan, S. M., and Melius, C. F., *Combust. Flame*, 114(1998), 192-213.
- (7) 山口智文, 中村祐二, 趙黛青, 山下博史, 流体熱工学研究, 38-1(2003), 29-38.
- (8) McEnally, C. S., and Pfefferle, L. D., *Proc. Combust. Inst.*, 28(2000), 2569-2576.
- (9) Seshadri, K., Puri, I., and Peters, N., *Combust. Flame*, 61(1985), 237-249.
- (10) 金原寿郎, 気体の燃焼物理 (第1版), (1985), 72, 裳華房。
- (11) Olten, N., and Senkan, S., *Combust. Flame*, 118(1999), 500-507.
- (12) Kaskan, W. E., *Proc. Combust. Inst.*, 6(1957), 134-143.
- (13) 相原利雄, 伝熱工学 (第7版), (2000), 116, 裳華房。
- (14) 金原寿郎, 気体の燃焼物理 (第1版), (1985), 67, 裳華房。
- (15) Fitch, W. L., and Sauter, A. D., *Anal. Chem.*, 55(1983), 832-835.
- (16) Vincitore, A. M., and Senkan, S. M., *Combust. Sci. Tech.*, 130(1997), 233-246.
- (17) 水谷幸夫, 燃焼工学 (第3版), (2002), 14, 森北出版。
- (18) 水谷幸夫, 燃焼工学 (第3版), (2002), 209, 森北出版。
- (19) 清水昭博, 山下博史, 高石良伸, 趙黛青, 機論, 69-678, B(2003), 453-460.
- (20) http://diesel.me.berkeley.edu/~gri_mech/new21/
- (21) 新岡嵩, 河野通方, 佐藤順一, 燃焼現象の基礎 (第1版), (2001), 287, オーム社。
- (22) Appel, J., Bockhorn, H., and Frenklach, M., *Combust. Flame*, 121(2000), 122-136.
- (23) Marsh, N. D., and Wornat, M. J., *Proc. Combust. Inst.*, 28(2000), 2585-2592.
- (24) Granata, S., Faravelli, T., Ranzi, E., Olten, N., and Senkan, S., *Combust. Flame*, 131(2002), 273-284.
- (25) D'Anna, A., and Kent, J. H., *Combust. Flame*, 132(2003), 715-722.
- (26) Roesler, J. F., Martinot, S., McEnally, C. S., Pfefferle, L. D., Delfau, J.-L., and Vovelle, C., *Combust. Flame*, 134(2003), 249-260.