

部分予混合化による PAHs 抑制メカニズムの検討*

石井大祐*¹, 中村祐二*², 林 直樹*³
山本和弘*³, 山下博史*³Study on Suppression of PAHs Formation through
Partial Premixing ApproachDaisuke ISHII, Yuji NAKAMURA *⁴, Naoki HAYASHI,
Kazuhiro YAMAMOTO and Hiroshi YAMASHITA*⁴ Division of Mechanical & Space Engineering, Hokkaido University,
N 13 W 8 Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido, 060-8628 Japan

The depletion mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a partially-premixed methane-air counterflow flame is investigated. The oxygen added to fuel flow is varied in the range from 0.0% to 5.0%, corresponding equivalence ratio is from ∞ to 30, respectively. 1-D structures of PAHs and C3, C4 hydrocarbon species are analyzed by a gas chromatograph mass spectrometer (GC/MS). Numerical analysis (based on GRI-mech 3.0) for corresponding 1-D flames is performed to obtain detail flame structure up to C2 class of hydrocarbons. As partial premixing proceeded, most of PAHs except for cyclopentadiene (C_5H_6) in the flame are decreased, while C3, C4 species remains as nearly constant value. In order to elucidate major PAHs depletion pathways, possible mass production rate is calculated by using experimentally-measured PAHs concentrations and numerically-predicted radical concentration. It is indicated that benzene (C_6H_6) is oxidized mainly by O_2 and HO_2 and decreased as the partial premixing proceeded, then subsequent PAHs formation is decreased according to the benzene depletion. In addition, higher-class of PAHs could be decomposed by way of benzene and cyclopentadiene.

Key Words: Pollutant, Chemical Reaction, Combustion, Partial Premixing, PAHs, Soot, Counterflow Flame

1. 結 論

近年、環境問題は深刻化しており、大気汚染物質の排出を抑制することは緊急の課題である。その中でもすす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り、工場、火力発電所などから発生するばい煙や自動車排出ガスに含まれる。すすには発がん性や呼吸器系疾患の誘発などの恐れがあるだけでなく、太陽熱を吸収したすすが氷河を解かしたり、地表温度を上昇させるなど、地球環境へも大きな影響を及ぼす^{(1),(2)}。

すすの生成過程は著しく複雑であるため、未だその詳細な解明は行われていないが、大まかには次のように考えられている^{(3),(4)}。まず、燃料の酸化・熱分解反応によって低分子量の炭化水素が生成される。酸素が不足している場合、それらが結合して環構造のベンゼ

ン(C_6H_6 , 一環)を生成する。その後、ベンゼンが多環化して多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 以下 PAHs と表記する) となる。この PAHs がさらに成長し、分子量が約 2000 を超えると固相の粒子核が形成される。粒子核は表面成長・凝集によって大きさが約 10nm 程度の一次粒子となる。最後に、この一次粒子が鎖状に結合してすすとなる。

PAHs はすすの生成の起点である^{(5),(6)}ため、それを抑制することですすの低減が期待できる。また、PAHs の抑制メカニズムを十分に解明することができれば、すす抑制の技術開発に貢献できると考えられる。これまでに、McEnally らは 2次元バーナーを用いて燃料流への酸素添加 (部分予混合化) を行い、すすおよび PAHs を抑制できることを示している⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。しかし、部分予混合化をすると火炎の高さなどの次元の影響が含まれるため、一般的なメカニズムを得ることは難しい。一方で、McNesby らは一次元火炎で含酸素燃料を燃料側に加えた研究⁽¹⁰⁾を行ったが、PAHs まで測定していないので、実際の PAHs の挙動はわからない。

* 原稿受付 2006年3月29日。

¹ 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)。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。

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

そこで本研究では、対向流部分予混合火炎を用いて部分予混合化による PAHs 抑制効果について詳細に調べることが目的とする。具体的には、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS: Gas Chromatograph/ Mass Spectrometer) を用いて、低分子量炭化水素である C_3H_x , C_4H_x (以下 C3 系, C4 系と表記する) の濃度と、ベンゼン (C_6H_6 , 一環), ナフタレン ($C_{10}H_8$, 二環) および PAHs の生成過程で重要とされる中間生成物の濃度を測定する。さらに、流れ場を二次元のポテンシャル流と仮定した対向流部分予混合火炎の数値計算を行い、PAHs 生成に深く関わるアセチレン (C_2H_2) などの濃度を調べる。以上で得られるデータを用いて、PAHs の生成・消費に関与する素反応式から質量生成速度を算出し、PAHs 抑制メカニズムについて検討する。

2. 実験装置および実験方法

2.1 燃焼器 図 1 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⁽¹⁾と同様であり、上下に設置された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 (酸素および窒素の混合気) を、下部ノズルより希釈した燃料 (メタン, 窒素および酸素の混合気) を供給する。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部分予混合火炎が形成される。この火炎が外周部まで広

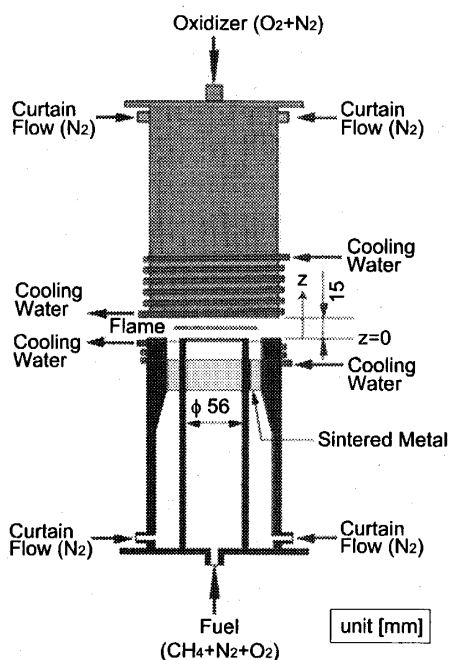


Fig. 1 Schematic of counterflow burner

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す。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る。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 に固定する。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。

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 0.35mm) を用いた。白金の触媒作用を防ぐため、金原らの方法⁽²⁾に従って都市ガス (13A) 火炎中にヘキサメチルジシロキサン ($[(CH_3)_3Si]_2O$) 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 z 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揮炎に移動させ、熱電対の表面に堆積したすすを除去した⁽³⁾。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⁽⁴⁾に基づいて行った。補正式を以下に示す。

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

式(1)はヌセルト数 $Nu = 2$ ⁽⁵⁾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 $\varepsilon = 0.22$ ⁽⁶⁾である。 σ は Stefan-Boltzmann 定数 ($5.67 \times 10^{-8} W/(m^2 \cdot K^4)$)、 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 2 に燃焼ガス分析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⁽¹⁾。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。カラムは、PAHs 濃度の測定には短いキャピラリカラム (島津製作所製, CBP1, 長さ 25m, 内径 0.22mm) を用い、C3, C4 系濃度の測定には長いキャピラリカラム (J&W Scientific 製, DB-624, 長さ 60mm, 内径 0.32mm) を用いた。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、プローブ先を火炎面に対して平行となるように挿入し、プローブ先

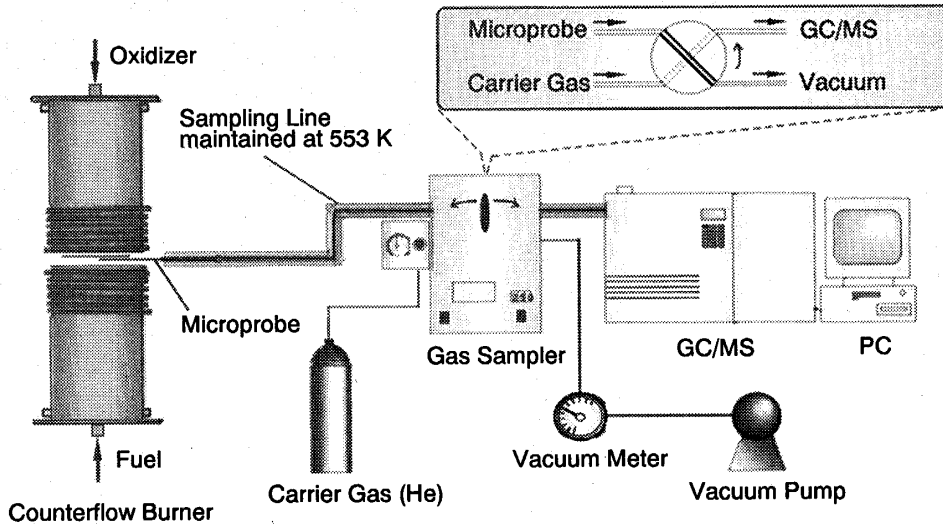


Fig. 2 Schematic of gas sampling system

端をノズル中心軸上において、PAHs 濃度測定の場合は 0.5mm 間隔で移動させ、C3, C4 系濃度測定の場合は 1.0mm 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。

GC/MS の解析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 (ジャパンファイン プロダクツ製、窒素ベース、濃度 287ppm) 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_{C6H6}) 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_{C6H6} と、標準試料のベンゼン

のピーク面積 α_{C6H6} との比から次のように求められる。

$$X_{C6H6} = \frac{S_{C6H6}}{\alpha_{C6H6}} \times (287 \times 10^{-6}) \dots\dots\dots (2)$$

ベンゼンを除く化学種 i の濃度 X_i は、Total Ionization Cross Section Method⁽¹⁷⁾を用いて次式より求めた。

$$X_i = \frac{R_{C6H6}}{R_i} \times \frac{S_i}{\alpha_{C6H6}} \times (287 \times 10^{-6}) \dots\dots\dots (3)$$

R_i および S_i 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、本実験の誤差は $\pm 10\%$ である。

3. 実験条件

表 1 に実験条件を示す。酸化剤流は、空気組成と同様、酸素濃度をモル分率 $X_{O_2}=0.21$ 、窒素濃度をモル分率 $X_{N_2}=0.79$ とした。燃料流はメタン濃度をモル分率 $X_{CH_4}=0.75$ で固定し、添加する酸素濃度は $X_{O_2, Fuel}=0.0, 0.025$ および 0.05 の 3 条件とし、残りは窒素で希釈した。このとき、燃料流の当量比はそれぞれ $\phi=\infty, 60$ および 30 である。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 $V=6.0\text{cm/s}$ となるように設定した。しかし、火炎が形成されると、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 $1\sim 2\text{cm/s}$ 程度増加する。

4. 数値計算方法

流れ場を二次元のポテンシャル流と仮定して対向流部分予混合火炎の数値計算を行った。基本的な条件

Table 1 Experimental conditions (the case at 300K)

Fuel ($CH_4+N_2+O_2$)	Case	(A)	(B)	(C)
	X_{CH_4}		0.75	
	X_{N_2}	0.25	0.225	0.20
	X_{O_2}	0.0	0.025	0.05
	Outlet velocity	6.0cm/s		

Oxidizer (O_2+N_2)	Case	(A)	(B)	(C)
	X_{O_2}		0.21	
	X_{N_2}		0.79	
	Outlet velocity	6.0cm/s		

は実験条件と同様である。反応機構には GRI-Mech 3.0 を用いた⁽¹⁸⁾。これは C3 系の一部まで考慮したもので、化学種 53 成分、素反応 325 組で構成されている。それ以上の分子量の炭化水素は考慮していない。

数値計算に関する詳細は林らが行った研究⁽¹⁹⁾と同様であるため、異なる点のみを以下に示す。実験と数値計算の伸長率を合わせるため、ノズル間隔は 30mm、流入速度は 12cm/s とした。ここでノズル間の速度勾配で定義した伸長率⁽²⁰⁾は $8s^{-1}$ である。また、数値計算では密度差により生じる浮力を考慮しておらず、実験より約 1mm 低い位置に火炎が形成される。実験と数値計算における火炎位置を揃えるために、数値計算上で温度が最大となる位置を実験で温度が最大となる位置 ($z=11.0\text{mm}$) として考察する。なお、格子数は 401

点とし、格子間隔は 0.075mm で等間隔とした。

5. 結果および考察

5.1 温度分布 図 3 に実験および数値計算で得られた火炎の温度分布を示す。火炎は、すすが存在するとすすの固体放射で輝炎となり、逆にすすが存在しないと不輝炎となる⁽²¹⁾。目視によると、いずれの条件においても輝炎領域は $z=5.5\sim 10.5\text{mm}$ 、不輝炎領域は $z=10.5\sim 12.0\text{mm}$ である。また、部分予混合化にかかわらず、最大値をとる位置は $z=11.0\text{mm}$ 付近であり、数値計算によると、よどみ面は $z=5.5\text{mm}$ 付近である。

図 3 より、温度は実験による測定値よりも数値計算の値が高い。これは、数値計算ではすすの輻射による熱損失を考慮していないことが原因と考えられる⁽²²⁾。また、実験、数値計算ともに、部分予混合化するにつれて火炎温度はわずかに上昇する。数値計算によると、部分予混合化することにより熱発生速度は増加しており、このため温度は上昇したと思われる。

5.2 濃度分布 図 4 に実験で測定した各化学種の濃度分布を示す。測定対象とした化学種は、分子量の小さいものから順に、アレン・プロピレン (C_3H_4)、ジアセチレン (C_4H_2)、ビニルアセチレン (C_4H_4)、1,3-ブタジエン (C_4H_6)、シクロペンタジエン (C_5H_6)、ベンゼン (C_6H_6 、一環)、フェニルアセチレン ($C_6H_5C_2H$)、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 ($C_{12}H_8$) である。図 4 から、部分予混合化することにより、シクロペンタジエン以外の PAHs 濃度を抑制できることがわかる。一方、C3, C4 系およびシクロペンタジエンの濃度は変化しない。シクロペンタジエン

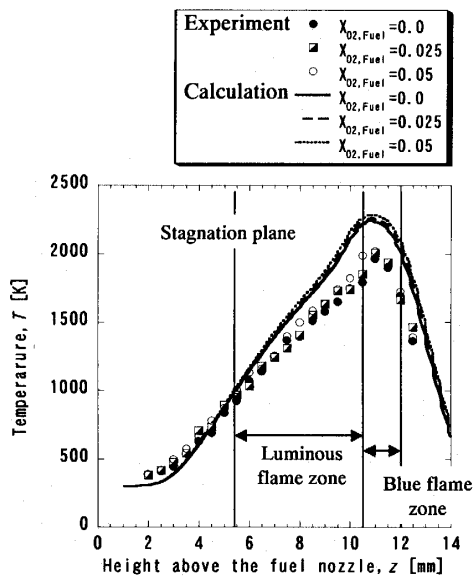


Fig. 3 Temperature profiles

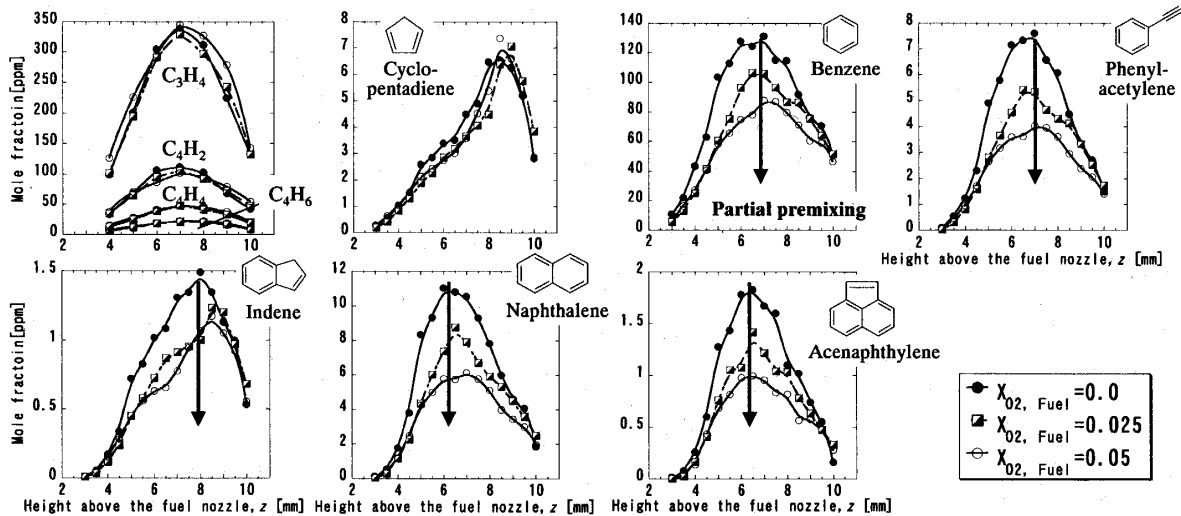


Fig. 4 Mole fraction profiles of C3, C4 hydrocarbons and PAHs

は他の PAHs とは異なり、過濃予混合火炎ではベンゼンの酸化により増加することが指摘されている(例えば25)。この効果が微量酸素添加した場合でも現れ、シクロペンタジエンの濃度低下を抑制しているものと考えられる。

5.3 質量生成速度の算出方法 部分予混合化による PAHs 濃度減少のメカニズムを探るため、各化学種の生成・消費に關与する素反応式に着目し、その質量生成速度を用いて検討を行う。素反応式は Wang ら⁽²³⁾、Rasmussen ら⁽²⁴⁾および Marinov ら⁽²⁵⁾が提唱した3つの反応機構をもとに検討する。中でも代表的なものを取り上げ、その質量生成速度を算出する。反応速度定数 k は以下のように、アレニウス型で与えられている。

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 AT^n は頻度因子、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数である。質量生成速度を求めるために必要な化学種の濃度は、実験で測定できるものは実験値を用い、測定できないものは数値計算値を用いる。ただし、実験および数値計算値はともにモル分率で得られるため、モル濃度に換算して質量生成速度を算出する。温度は数値計算値を用いる。

本実験において、ラジカル濃度の測定はできない。よって、ラジカル濃度は実験で得られた安定化学種の濃度から見積もる必要がある。例えば、ベンゼンから水素原子が引き抜かれたフェニル (C_6H_5) は、ベンゼンと互いに生成・消費しあう関係が強く、両者の濃度の間には相関がある^{(7),(26)}。そこで、質量生成速度の算出の際には、ベンゼンとフェニルの濃度は等しい ($[C_6H_6] = [C_6H_5]$) と仮定する。他のラジカルに関しても同様に、水素原子が1つ取れただけのラジカルは水素原子が取れていない安定した化学種の濃度と等しいと仮定する (すなわち $[C_3H_3] = [C_3H_4]$, $[n-C_4H_3] = [n-C_4H_4]$, $[n-C_4H_5] = [n-C_4H_6]$)。

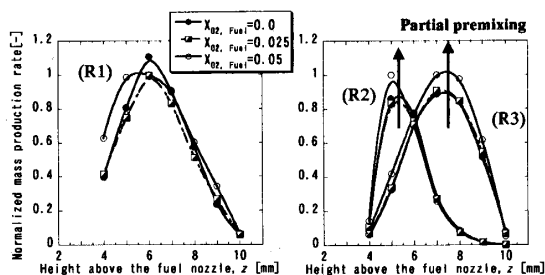
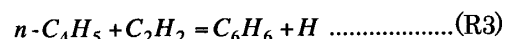
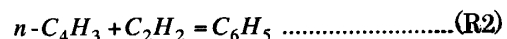
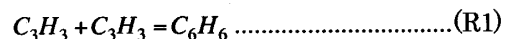


Fig. 5 Normalized mass production rate profiles for benzene production of (R1)~(R3)

しかし、実際にはラジカルと安定化学種の濃度の値は異なる。よって、算出される質量生成速度は傾向は同じであるが値は異なると考えられるため、添加する酸素濃度 $X_{O_2, Fuel} = 0.05$ の場合の最大値で各化学種の質量生成速度を正規化した。なお、以後取り上げる反応(R1)~(R7)とは、ベンゼン生成の主流経路であるプロパルギルラジカルの再結合反応(例えば²⁵(R1)と PAH 成長を支配する HACA (H-Abstraction-C₂H₂-Addition) 機構(R2, R3, R6)を、その他には酸化剤混入により反応速度の感度の高い酸化分解反応(R4, R5, R7)を考える。

5.4 ベンゼンの濃度減少メカニズム まず、PAHs 生成の起点であるベンゼン (C_6H_6) の濃度の減少について検討するために、生成・消費に關する素反応式に着目する。ベンゼンの生成には、主に(R1)式のプロパルギル (C_3H_3) 再結合反応および(R2)と(R3)式の HACA 機構がある。



ここで前節で述べたように、(R2)式のフェニルとベンゼンとの間には強い相関があるため、以下、フェニルについてもベンゼンと表記する。図5に(R1)~(R3)式の各素反応におけるベンゼンの質量生成速度分布を示す。(R1)式におけるベンゼンの質量生成速度は、部分予混合化ではほとんど変化しないことがわかる。すなわち、部分予混合化によるベンゼン濃度の変化に直接的な影響を及ぼさないことが分かる。(R2)および(R3)式においては、部分予混合化により

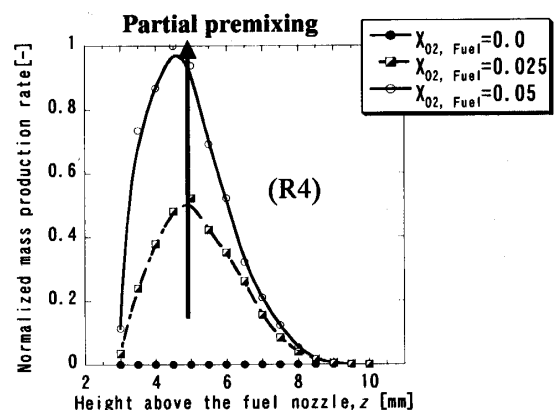
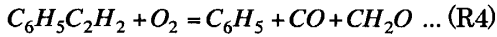


Fig. 6 Normalized mass production rate profiles for benzene production of (R4)

ベンゼンの質量生成速度は増加する。よって、ベンゼン濃度を増加させる方向に働くことを意味する。

また、ベンゼン生成には(R1)~(R3)式以外にフェニルエチレンラジカル ($C_6H_5C_2H_2$) の酸化・分解反応(R4)もある。



ここで、フェニルエチレンラジカルは水素原子が1つ引き抜かれ、分子内で結合しフェニルアセチレン ($C_6H_5C_2H$) になると考え、 $[C_6H_5C_2H_2] = [C_6H_5C_2H]$ とした。図6に(R4)式におけるベンゼンの質量生成速度分布を示す。部分予混合化によってこの式におけるベンゼンの質量生成速度は増加することがわかる。よって、(R4)式によりベンゼン濃度が増加する方向に働くことを意味する。

一方、ベンゼンの消費には、以下のようなベンゼン酸化反応(R5)および高分子量PAHsであるフェニルアセチレン ($C_6H_5C_2H$) へ成長する反応(R6)が考

えられる。

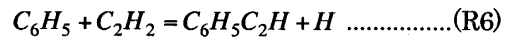
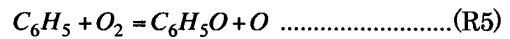


図7および図8にベンゼン消費に関する(R5)式におけるフェノキシ (C_6H_5O)、および(R6)式におけるフェニルアセチレン ($C_6H_5C_2H$) の質量生成速度分布をそれぞれ示す。部分予混合化すると、フェノキシの質量生成速度は増加する。これはベンゼン濃度が減少する方向に働くことを意味する。一方、(R6)式のフェニルアセチレンの質量生成速度は減少する。これは(R6)式によりベンゼンの消費反応が抑制されることを意味する。

以上のことから、部分予混合化によりベンゼン濃度が減少するのは、(R5)式の「ベンゼン酸化反応の促進」というベンゼン濃度減少の影響が、(R2)および(R3)式の「HACA機構によるベンゼン生成の促進」+(R4)式の「高分子量PAHsの酸化・分解反応の促進」+(R6)式の「高分子量PAHsへの成長の鈍化」というベンゼン濃度増加の影響より大きいと考えられる。

5.5 PAHsの濃度減少メカニズム

ベンゼン (C_6H_6) と同様に、他のPAHsについても質量生成速度についてまとめると、図9のようにPAHs反応経路の大きさの変化を示す反応経路図が書ける。矢印の太さは部分予混合化による質量生成速度の増減を示す。図より、部分予混合化によりPAHsが多環化する反応は抑制され、逆にPAHsが酸化・分解する反応は促進される。また、PAHsはベンゼンおよびシクロペンタジエン (C_5H_6) を経由して分解される。

部分予混合化によりPAHsが多環化する反応が抑制されるのは、PAHs生成の起点であるベンゼンからの成長が鈍化することが大きな原因と考えられる。

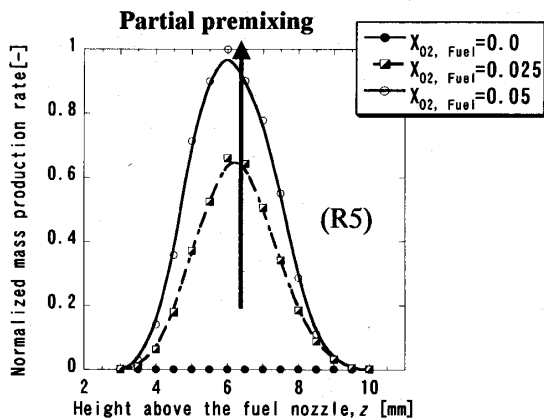


Fig. 7 Normalized mass production rate profiles for benzene consumption of (R5)

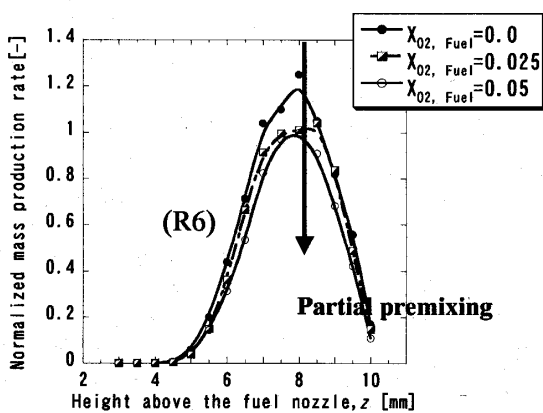


Fig. 8 Normalized mass production rate profiles for benzene consumption of (R6)

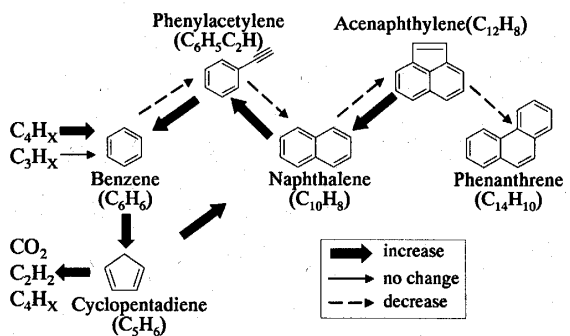


Fig. 9 Schematic of reaction pathway change by partial premixing

そこでベンゼンからフェニルアセチレン

($C_6H_5C_2H$) への成長を示す(R6)式に着目する。図 8 より, 部分予混合化により(R6)式のフェニルアセチレンの質量生成速度は減少する。このような挙動を示す理由を探るために, 質量生成速度を算出する際の因子である化学種濃度と反応速度定数の変化を調べる。図 10 にアセチレン (C_2H_2) 濃度および(R6)式の反応速度定数 $k_{(R6)}$ の分布を示す。部分予混合化により, ベンゼン濃度は(R6)式の質量生成速度と同様に減少する(図 4)のに対し, $k_{(R6)}$ はほとんど変化がなく, アセチレン濃度は増加する。よって, フェニルアセチレンの質量生成速度の減少は, (R6)式における左辺のベンゼン濃度が減少することにより, PAHs が多環化する反応が抑制されたためであると考えられる。

また, PAHs はベンゼンおよびシクロペンタジエンを経由して分解することから, PAHs 抑制には「ベンゼンおよびシクロペンタジエンの酸化反応の促進」が大きく影響すると考えられる。そこでベンゼン酸化反応(R5), シクロペンタジエン酸化反応(R7)に着目する。

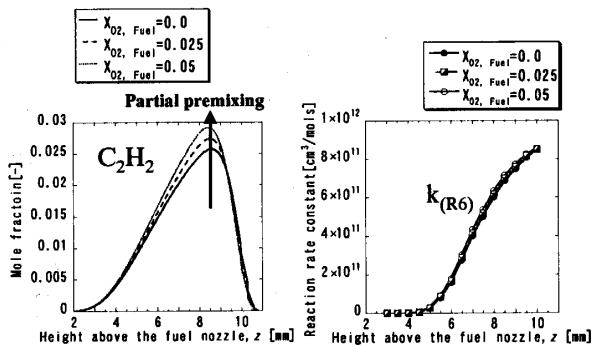
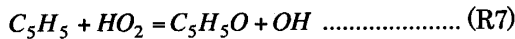


Fig. 10 C_2H_2 mole fraction profiles and estimated reaction rate constant profiles of (R6)

なお, シクロペンタジエニロキシラジカル (C_5H_5O) は, さらに酸化・分解されて, C4系, アセチレンおよび二酸化炭素 (CO_2) になる。

図 7 より部分予混合化により(R5)式のベンゼンの質量生成速度は増加する。そこで, 図 11 に酸素濃度(O_2)および(R5)式の反応速度定数 $k_{(R5)}$ の分布を示す。部分予混合化により, 酸素濃度は(R5)式の質量生成速度と同様に増加するのに対し, $k_{(R5)}$ はほとんど変化がなく, ベンゼン濃度は減少する(図 4 参照)。よって, ベンゼン酸化反応が促進するのは, (R5)式における左辺の酸素濃度が増加するためである。一方, 図 12 にシクロペンタジエン酸化に関する(R7)式のシクロペンタジエニロキシラジカルの質量生成速度分布を示す。図より, 質量生成速度は部分予混合化により増加する。(R5)式と同様に, 化学種濃度と反応速度定数の変化を調べる。図 13 に HO_2 濃度および(R7)式の反応速度定数 $k_{(R7)}$ の分布を示す。部分予混合化により, HO_2 濃度は(R7)式の質量生成速度と同様に増加するのに対し, $k_{(R7)}$ および図 4 に示したようにシクロペンタジエン濃度は変化しない。よって, シクロペンタジエン酸化反応が促進するのは, (R7)式における左辺の HO_2 濃度が増加するためである。以上のことから, 酸素および HO_2 濃度の増

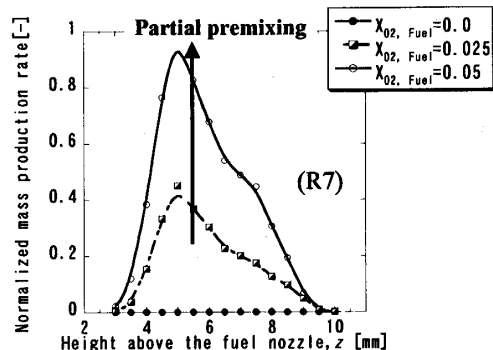


Fig. 12 Normalized mass production rate profiles for cyclopentadiene oxidation of (R7)

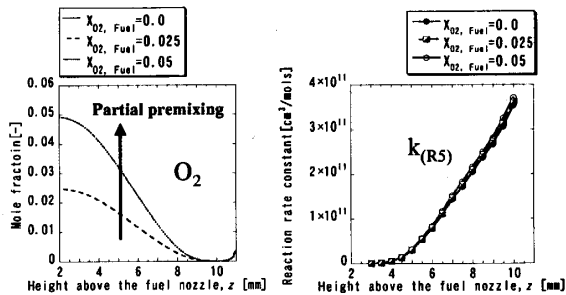


Fig. 11 O_2 mole fraction profiles and estimated reaction rate constant profiles of (R5)

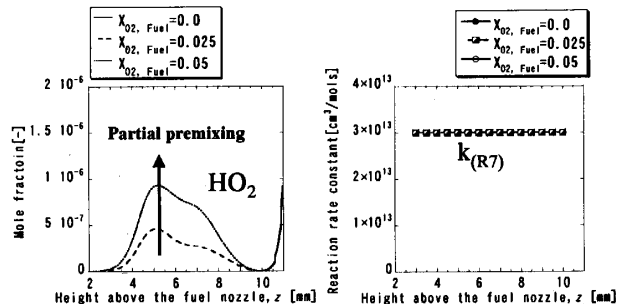


Fig. 13 HO_2 mole fraction profiles and estimated reaction rate constant profiles of (R7)

加が, PAHs の酸化・分解反応の促進に大きく寄与すると言える。なお, OH による酸化分解も重要と考えられるが, 図 14 に示される通り微量の酸素添加においては燃料側にて急激に HO_2 濃度が増加し, そのレベルは OH よりも多い。そのため, 本研究で考慮したような条件では, HO_2 による酸化反応が PAHs 分解に寄与する割合が大きいものと推測される。

以上より, PAHs を抑制するには, 酸素, HO_2 等の PAHs を酸化・分解する化学種を燃料過濃領域において増加させ, PAHs 生成の起点であるベンゼンの濃度を減少させることが重要であるといえる。

6. 結 論

メタン-空気対向流炎において, 燃料流の部分予混合化による PAHs 抑制メカニズムを調べた。得られた結論を以下に示す。

1. 部分予混合化により, シクロペンタジエン(C_5H_6)以外の PAHs 濃度は抑制される。また, C3, C4 系化学種の濃度は変化しない。
2. 部分予混合化をすると, PAHs が多環化する反応は抑制され, 逆に PAHs が酸化・分解する反応は促進される。
3. ベンゼン(C_6H_6)濃度の減少が, PAHs が多環化する反応の抑制に大きく寄与する。また, 酸素および HO_2 濃度の増加が, PAHs の酸化・分解反応の促進に大きく寄与する。

謝 辞

本研究は, 財団法人昭和シェル石油環境研究助成財団および財団法人鉄鋼業環境保全技術開発基金の援助を受けて行われました。ここに記して謝意を示します。

文 献

- (1) Wang, R. and Cadman, P., Soot and PAH production from spray combustion of different hydrocarbons behind reflected shock waves, *Combustion and Flame*, Vol. 112, (1998), pp. 359-370.
- (2) Kim, Y. et al., Possible effect of boreal wildfire soot on Arctic sea ice and Alaska glaciers, *Atmospheric Environment*, Vol. 39, (2005), pp. 3513-3520.
- (3) Richter, H. and Howard, J. B., Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 26, (2000), pp. 565-608.
- (4) Ishiguro, T. et al., Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: First observation of inner core and outer shell, *Combustion and Flame*, Vol. 108, (1997), pp. 231-234.
- (5) Richter, H. et al., Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame, *Proceeding of the Combustion Institute*, Vol. 30, (2005), pp. 1397-1405.
- (6) Defoeux, F. et al., Experimental investigation of the structure of a sooting premixed benzene/oxygen/argon flame burning at low pressure, *Proceeding of the Combustion Institute*, Vol. 30, (2005), pp. 1407-1415.
- (7) McEnally, C. S. and Pfeifferle, L. D., The effects of slight premixing on fuel decomposition and hydrocarbon growth in benzene-doped methane nonpremixed flames, *Combustion and Flame*, Vol. 129, (2002), pp. 305-323.
- (8) McEnally, C. S. and Pfeifferle, L. D., Experimental study of nonfuel hydrocarbons and soot in coflowing partially premixed ethylene/air flames, *Combustion and Flame*, Vol. 121, (2000), pp. 575-592.
- (9) McEnally, C. S. and Pfeifferle, L. D., Experimental study of nonfuel hydrocarbon concentrations in coflowing partially premixed methane/air flames, *Combustion and Flame*, Vol. 118, (1999), pp. 619-632.
- (10) McNesby, K. L. et al., Experimental and computational studies of oxidizer and fuel side addition of ethanol to opposed flow air/ethylene flames, *Combustion and Flame*, Vol. 142, (2005), pp. 413-427.
- (11) Seshadri, K. et al., Experimental and theoretical investigation of partially premixed diffusion flames at extinction, *Combustion and Flame*, Vol. 61, (1985), pp. 237-249.
- (12) Kinbara, T., *Combustion Physics of Gas (in Japanese)*, Vol. 1, (1985), p. 72, Shokabo Publishing.
- (13) Oiten, N. and Senkan, S., Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in an atmospheric pressure ethylene diffusion flame, *Combustion and Flame*, Vol. 118, (1999), pp. 500-507.
- (14) Kaskan, W. E., The dependence of flame temperature on mass burning velocity, *Proceeding of the Combustion Institute*, Vol. 6, (1957), pp. 134-143.
- (15) Aihara, T., *Heat transfer engineering (in Japanese)*, Vol. 7, (2000), p. 116, Shokabo Publishing.
- (16) Kinbara, T., *Combustion Physics of Gas (in Japanese)*, Vol. 1, (1985), p. 67, Shokabo Publishing.

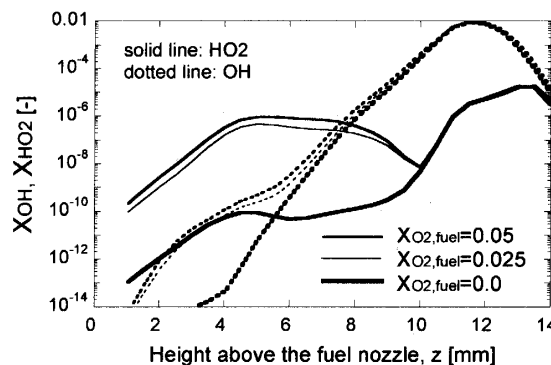


Fig. 14 Distributions of HO_2 and OH

- (17) Fitch, W. L., and Sauter, A. D., Calculation of relative electron impact total ionization cross sections for organic molecules, *Analytical Chemistry*, Vol. 55, No. 6, (1983), pp. 832-835.
- (18) GRI-Mech, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech.
- (19) Hayashi, N. et al., Arrangement of flame structure by reaction progress variable and its gradient in unsteady counterflow premixed flame, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 72, No. 713 (2006), pp. 208-215.
- (20) Law, C. K., Dynamics of stretched flames, *Proceeding of the Combustion Institute*, Vol. 22, (1988), pp. 1381-1402.
- (21) Mizutani, Y., *Combustion Engineering (in Japanese)*, Vol. 3, (2002), pp. 197-202, Morikita Publishing.
- (22) Granata, S. et al., Kinetic modeling of counterflow diffusion flames of butadiene, *Combustion and Flame*, Vol. 131, (2002), pp. 273-284.
- (23) Wang, H. and Frenklach, M., A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames, *Combustion and Flame*, Vol. 110, (1997), pp. 173-221.
- (24) Rasmussen, M. S. et al., Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor, *Combustion and Flame*, Vol. 136, (2004), pp. 91-128.
- (25) Marinov, N. M. et al., Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed n-Butane Flame, *Combustion and Flame*, Vol. 114, (1998), pp. 192-213.
- (26) Miller, J. A. and Melius, C. F., Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels, *Combustion and Flame*, Vol. 91, (1992), pp. 21-39.
- (27) Ostertag, A. S. et al., The oxidation of benzene under conditions encountered in waste incinerators, *Combustion and Flame*, Vol. 140, (2005), pp. 359-370.