

硫黄、窒素の燃焼化学 と反応モデリング

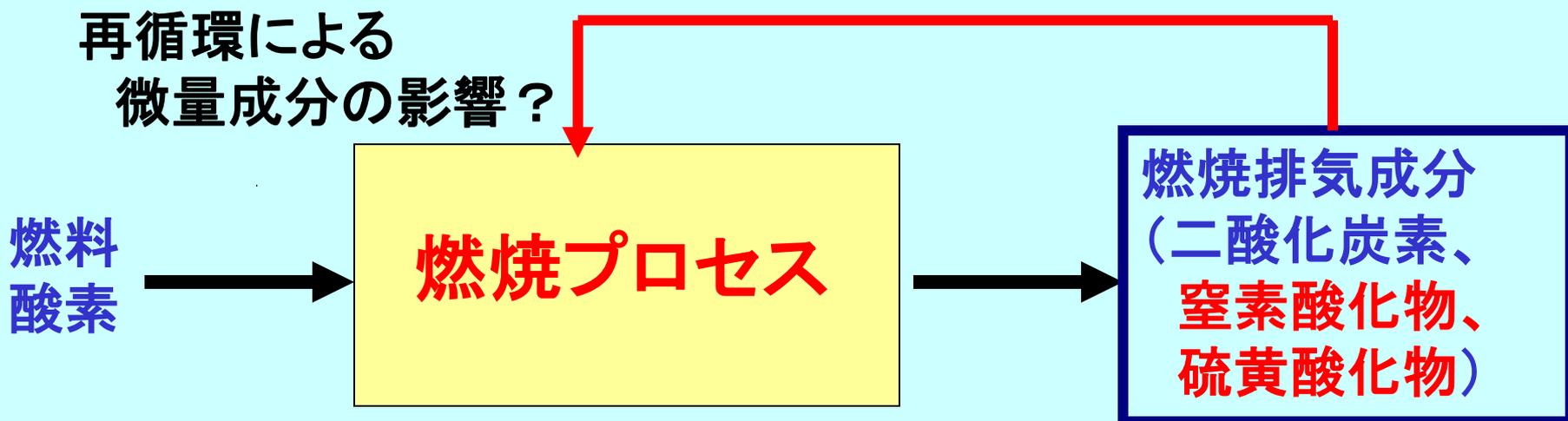
八戸工業高等専門学校
村上能規

火炎中で微量に“生成”する成分の 燃焼に及ぼす影響は？

◆従来の燃焼プロセス



◆EGRプロセス(排気再循環プロセス)



◆ 燃料に含まれる硫黄成分について

自動車燃料中に含まれる硫黄分は規制により、
10ppm以下に... (環境規制)

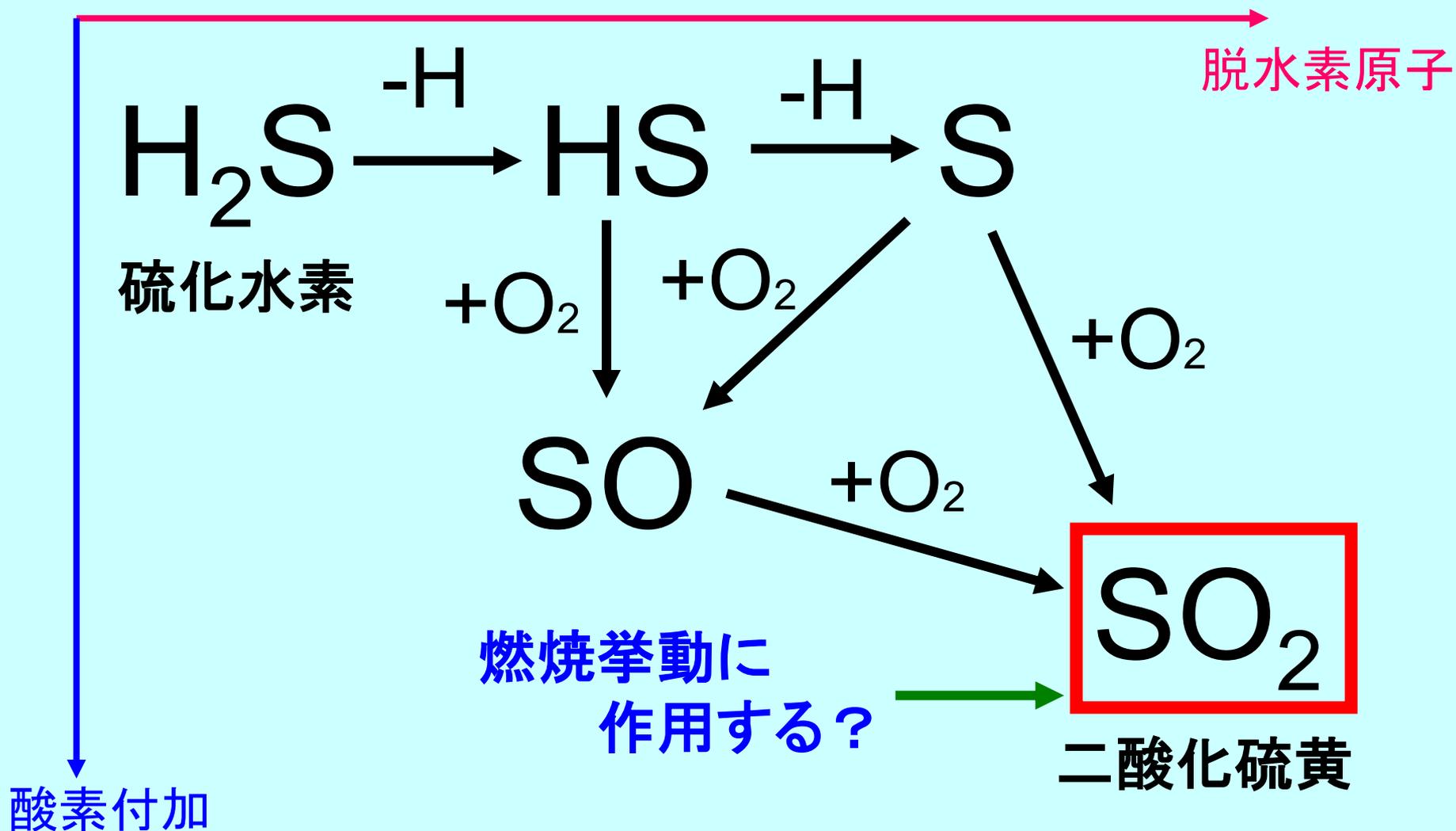
参考)石油連盟ホームページより

重油の脱硫 — コストがかかる(完全な脱硫した燃料の製品化)

生活廃棄物中(タイヤ、合成繊維)の硫黄分 — 燃焼 (焼却処分)

————→ 硫黄化合物の燃焼化学 (依然として重要)

硫黄化学物の燃焼（硫化水素の場合）

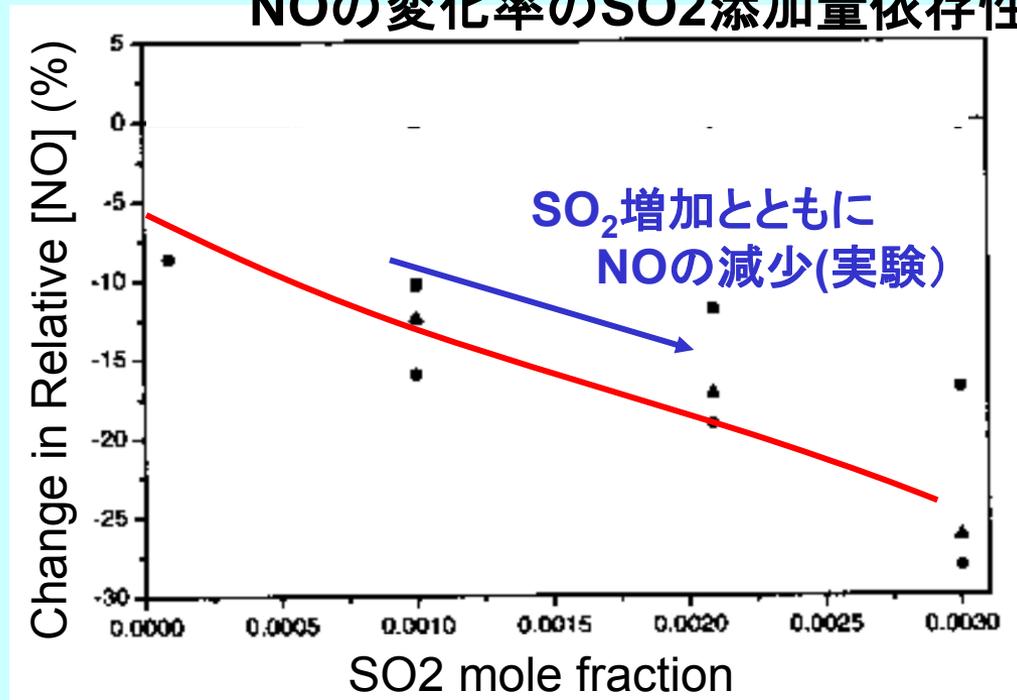


◆ 微量(数十～数百ppm)添加した

二酸化硫黄SO₂の燃焼生成物に及ぼす影響

低圧メタン火炎における

NOの変化率のSO₂添加量依存性



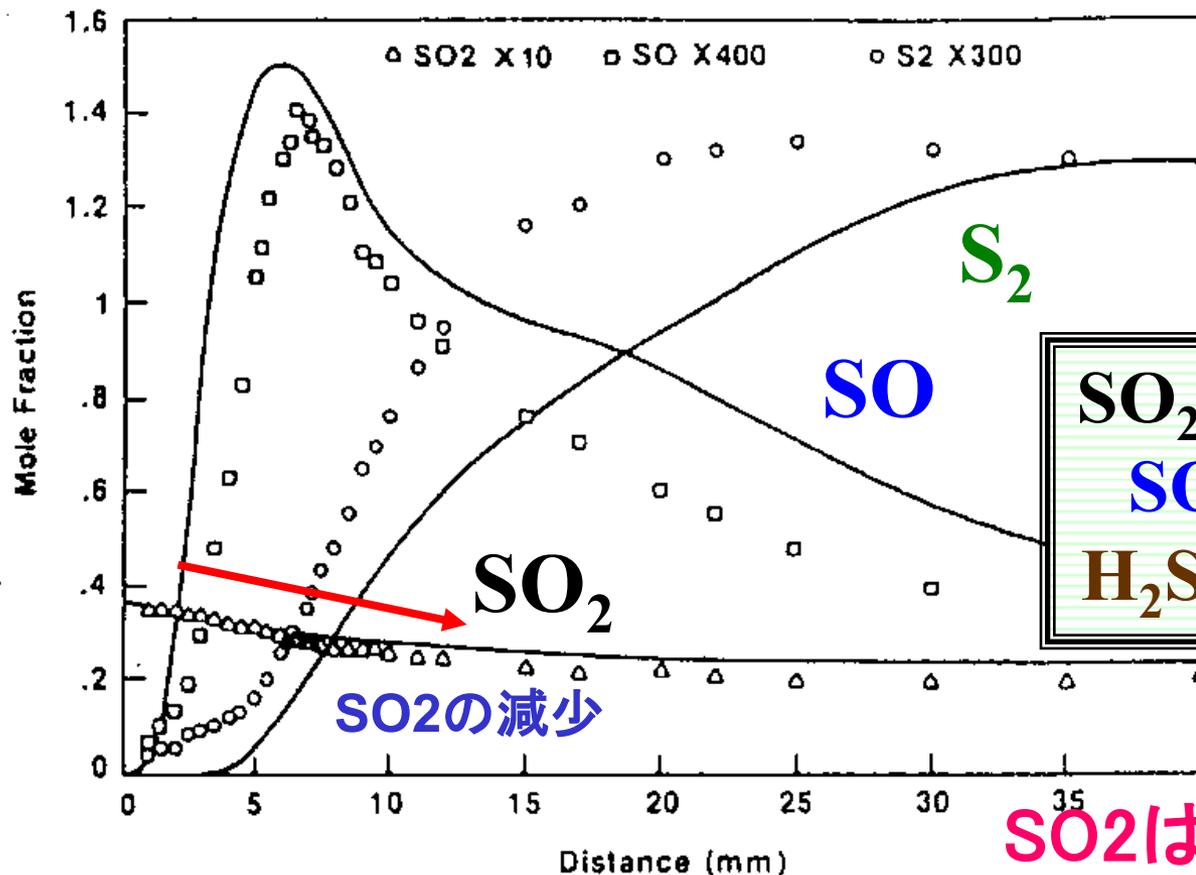
1. NO_xの減少
 2. ススの減少
- Lawtonら
の研究(1989)

参考) Huges et al., Fraday.Discuss 119,337(2001)

考えられる理由

- ◎ 火炎温度の低下が原因 (SO₂による希釈効果)?
- ◎ SO₂が反応に関与(連鎖分岐反応の抑制)?

酸水素火炎に二酸化硫黄(SO₂)を加えた 低圧火炎の生成物分析



Zachariah et al.,
Comb.Flame.
69,125 (1987)

SO₂がわずかに減少し、
SOおよびS₂が生成。
H₂Sも生成物として検出

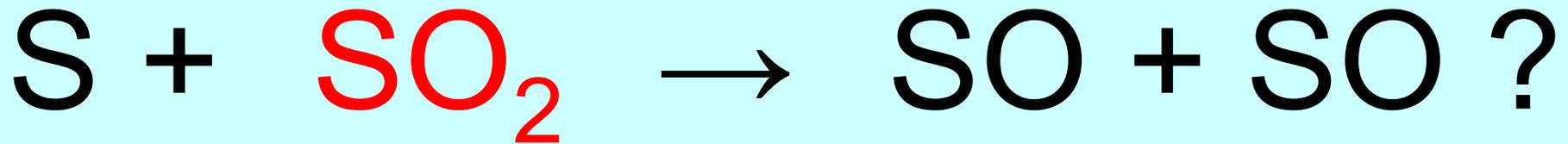
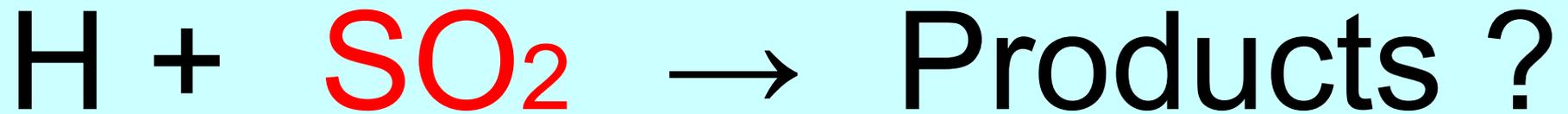


SO₂は反応するが、

燃焼(酸素)雰囲気では還元反応

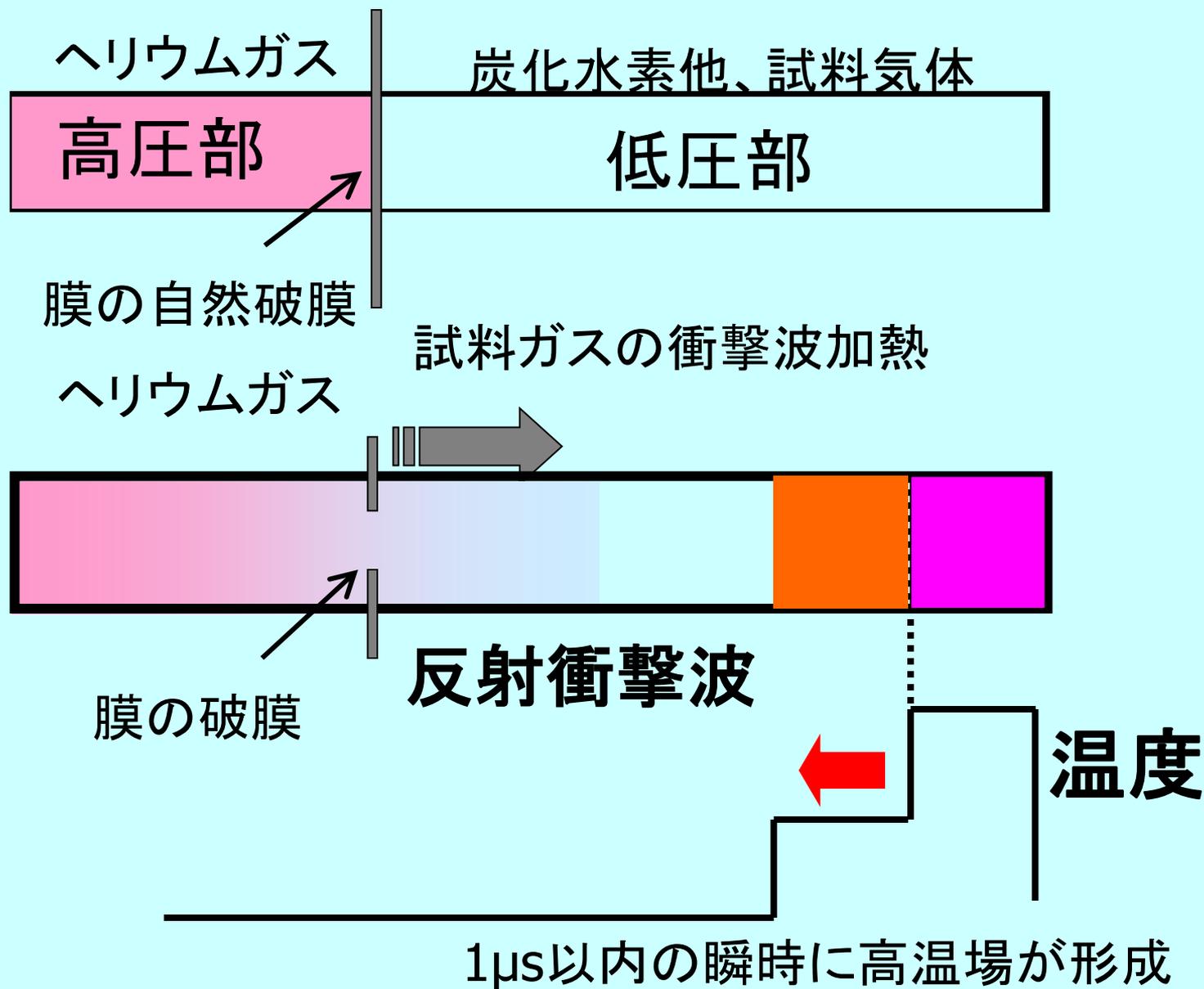
Fig. 6. Comparison of predicted (lines) and measured (points) species profiles for SO₂, SO, and S₂— $\phi = 2.0$, $X_{Ar} = 0.37$.

二酸化硫黄SO₂燃烧反応機構に関する 実験による検証



- 実験装置：衝撃波管
- 検出分子：H原子、S原子、SO分子
- 検出法： 反射衝撃波背後の
真空紫外光の吸収測定

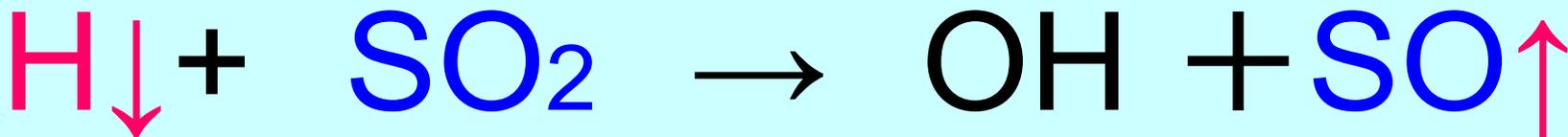
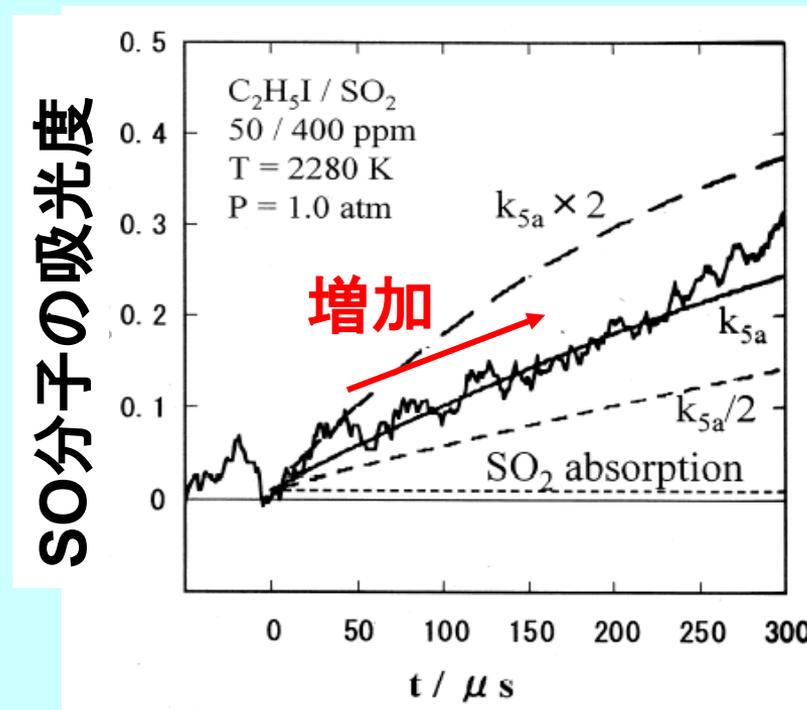
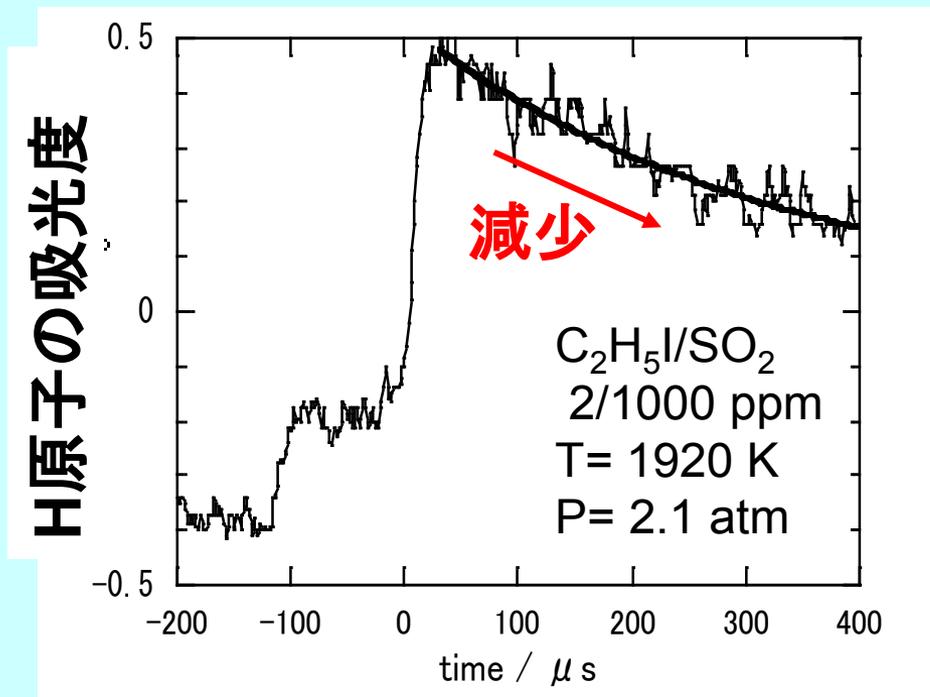
衝撃波管による高温反応のリアルタイム測定



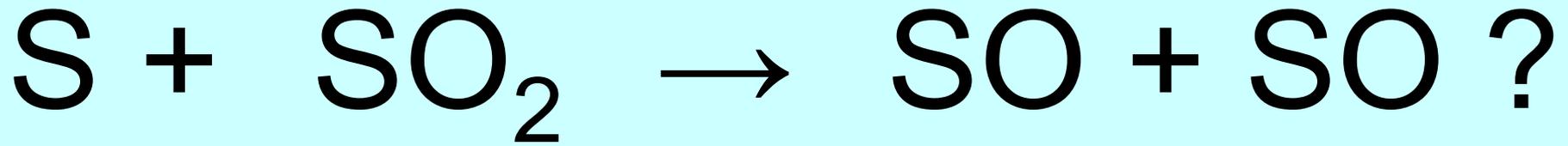
衝撃波管によるH原子と二酸化硫黄 (SO₂)の高温反応機構の検証

SO₂共存下におけるH原子
の紫外吸収の減衰

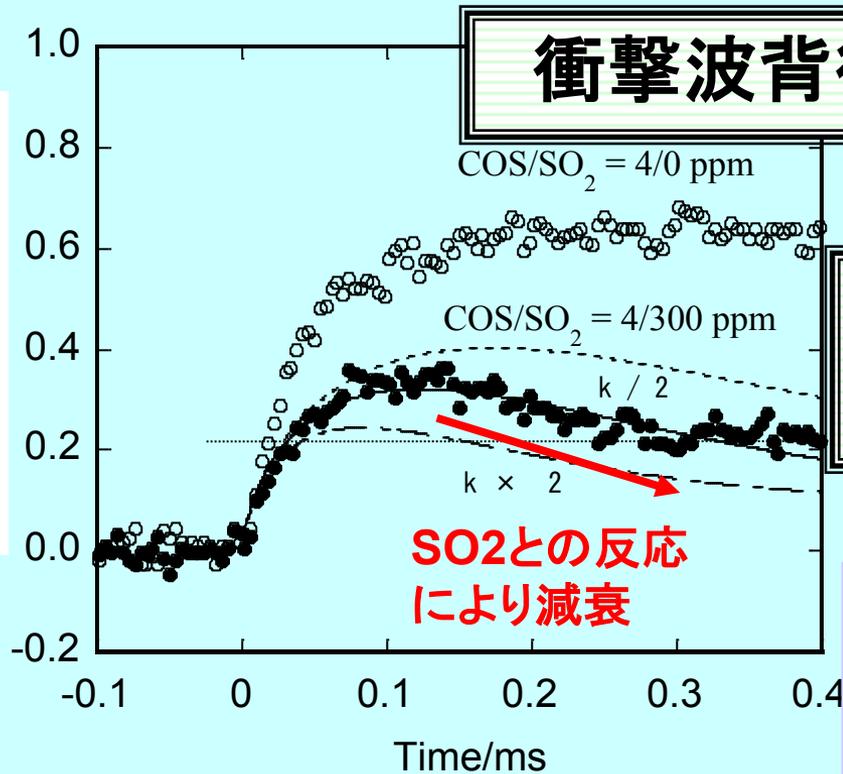
SO₂共存下における
SO分子の紫外吸収の増加



S原子と二酸化硫黄(SO₂)の高温反応



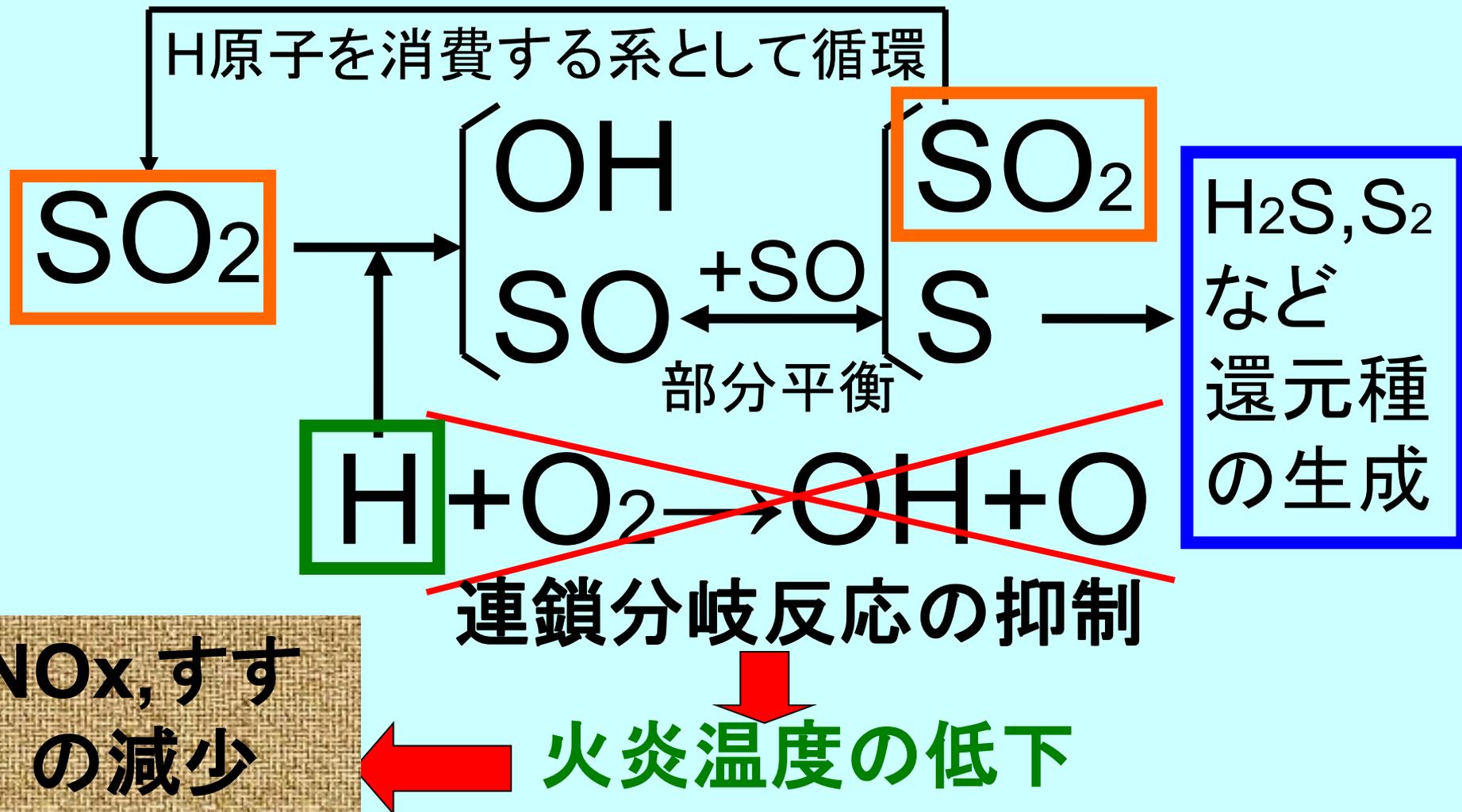
S原子の吸光度



S+SO₂→SO+SOの反応速度
十分、速い

SO + SO ⇌ S + SO₂
高温化では部分平衡状態

二酸化硫黄(SO₂)の燃焼反応機構の まとめと諸特性との関連



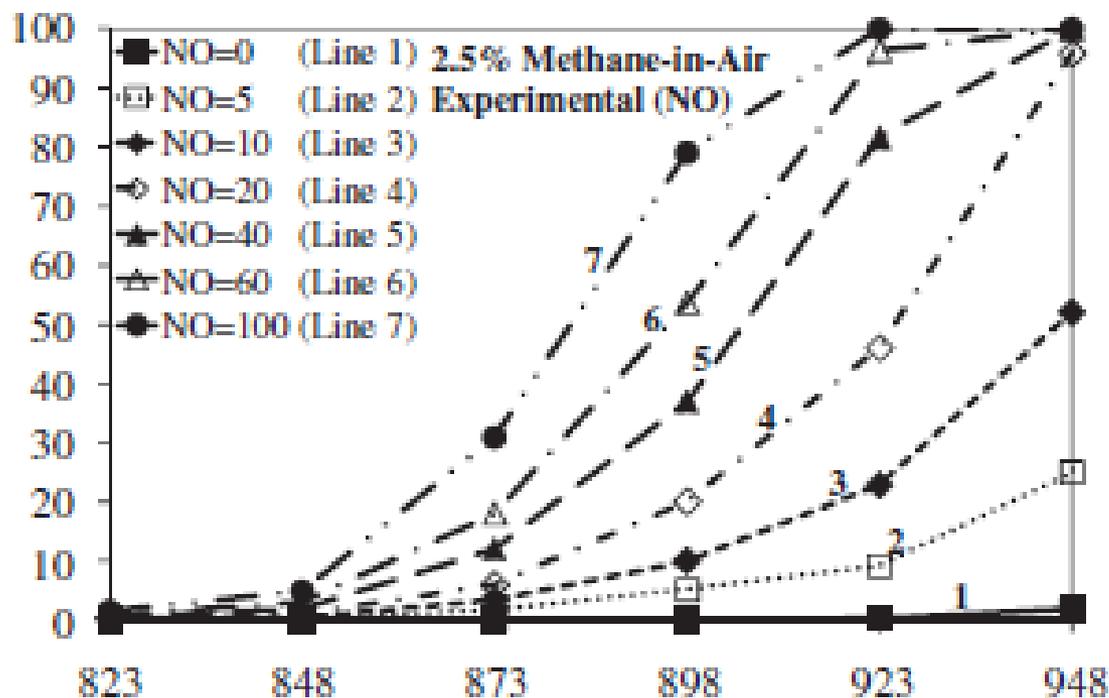
窒素酸化物の燃焼への影響は？

一酸化窒素NOの導入(0 ~ 100ppm)による

メタン酸化反応促進

(Chan et al., Proc. Comb. Symp. 33, 441(2011))

メタン変換効率



温度 / K

一酸化窒素NOの導入(66ppm,33ppm,0ppm)による プロパン酸化反応促進 (Faravelle et al., Comb.Flame. 132, 188(2003))

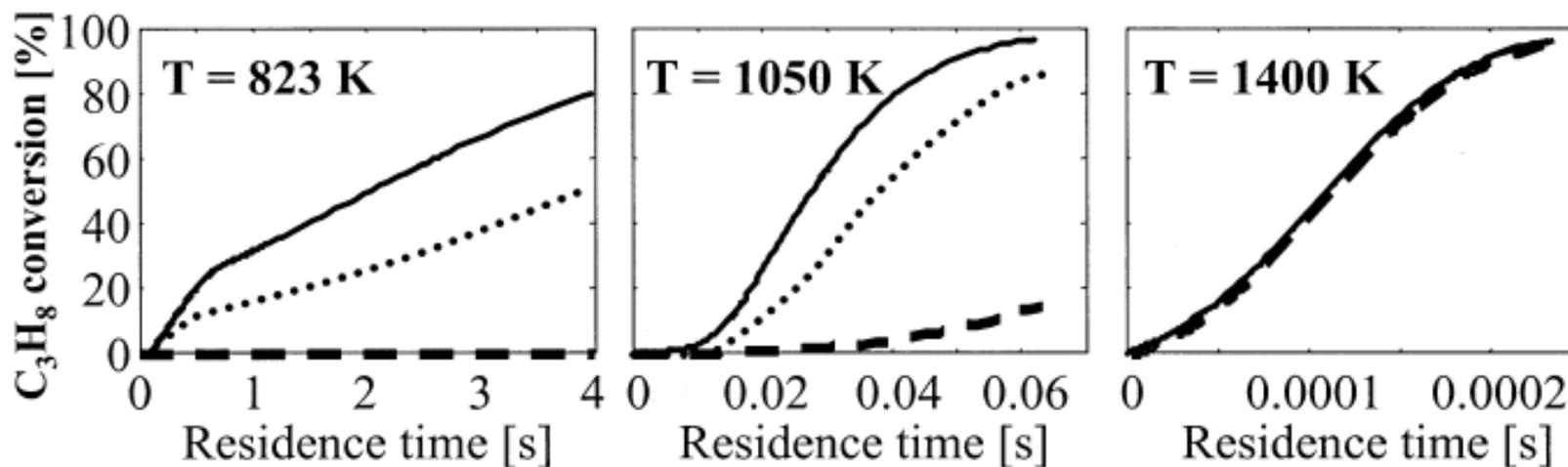


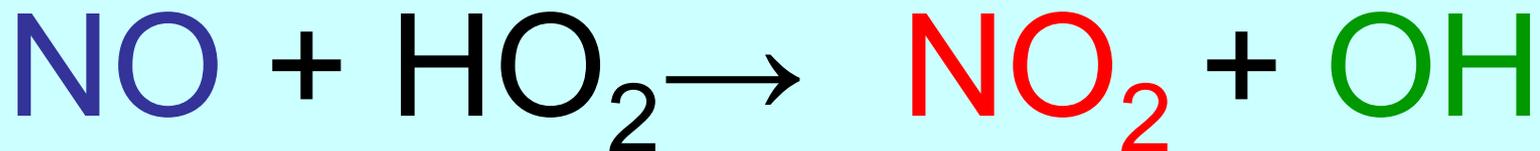
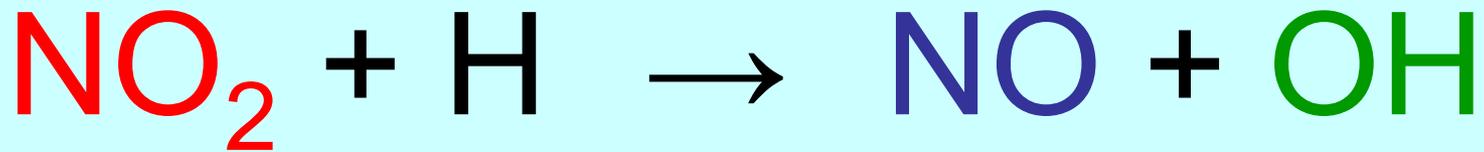
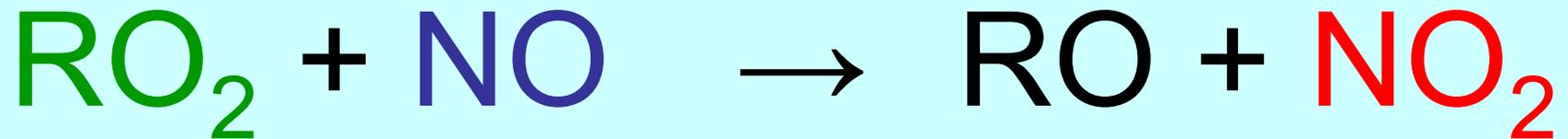
Fig. 1. Effect of NO introduction (ppm) on the oxidation of propane at 1 atm in an isothermal Flow Reactor at different temperatures. [NO] = 66 ppm (solid line), [NO] = 33 ppm (dotted line), [NO] = 0 ppm (dashed line).

実線 (NO 66 ppm), 点線 (NO 33 ppm)、破線 (0 ppm)

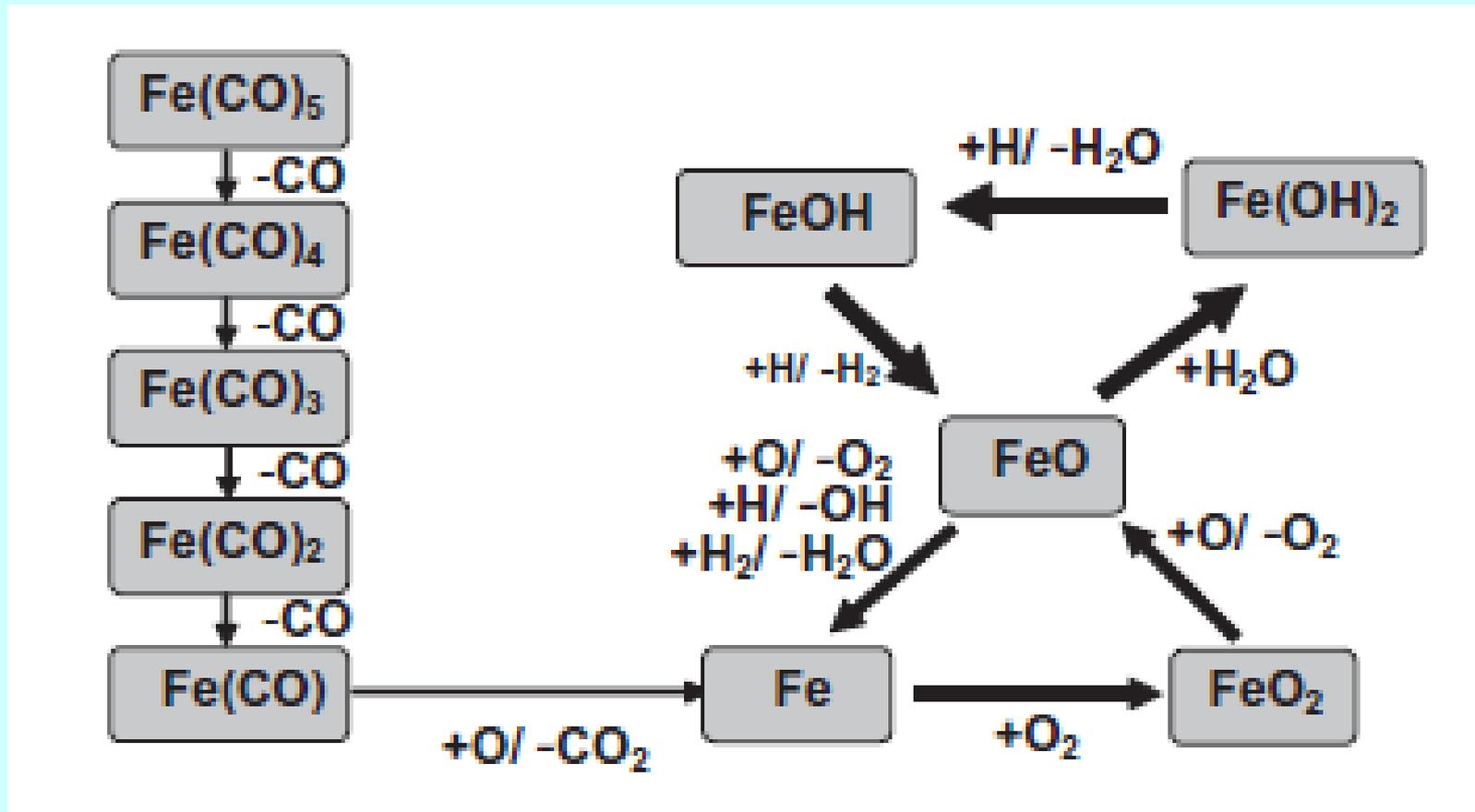
1000 K以下の低領域で

一酸化窒素による酸化促進効果を確認

一酸化窒素(NO)の燃焼促進 の反応機構



鉄 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ による酸水素燃焼抑制効果—ハロンよりも高い消火能 (Gerasimov et al., Proc.Comb.Symp. 33, 2532(2011))



Fe関連化合物によるラジカル捕捉効果？

⇒ 詳細な機構は不明（研究対象）

微量成分の燃焼反応への影響の重要性

- 燃焼現象—大量に含まれる成分が燃焼支配

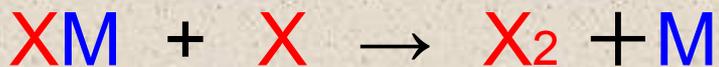
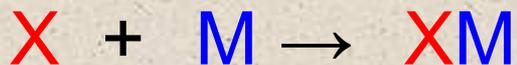
★【微量成分 数ppm—数百ppm】

—燃焼の過程で再生し、**活性種を捕捉**する。

⇒ 燃焼全体を支配することができる

例；SO₂、NO、Br₂、SbO etc

化学反応式



X:活性種、M:微量成分

通常の燃焼反応(青 微量成分、赤 活性種)

