

論文の内容の要旨

線形・非線形のレーザー分子分光の燃焼解析への応用

佐野 洋一郎

本論文は、分子スペクトルを得るレーザー分光法を手段として、燃焼工学の幾つかの問題解明を目指した実験的研究を行ったものである。その内容、構成としては、1. 非線形レーザー分光法として、縮退四波混合分光法を燃焼場の計測に応用するために必要な、基本特性の把握、検討、2. 開発途上の燃焼排気 NO_x 還元プロセスの問題点解明を目的とした、一連のレーザー誘起蛍光法の計測、に二分される。これらを以下順次概説する。

1. 縮退四波混合分光法の基本特性

燃焼場、反応場の分子検出手段としては最近の分子分光法として注目された、縮退四波混合分光法(Degenerate Four Wave Mixing spectroscopy: DFWM) について、それを様々な雰囲気圧力、組成、温度条件の下で定量計測法として用いるために必要な、基本特性の把握および計測条件としての最適化の検討を行った。

燃焼場に対する非接触の分光検出法としては、レーザー誘起蛍光法(Laser Induced Fluorescence: LIF)が広く用いられ、OH, CH, NO 等の分子・ラジカルに対して高感度検出が可能である。しかし消光過程の存在により、雰囲気圧および組成の影響を強く受け、感度低下と共に定量性を失う。また、原理から当然のことに蛍光を出さない化学種、即ち現実燃焼場に存在する大半の化学種は対象とならない。DFWM は、上記問題を補うものとして期待され、これまでの報告では比較的雰囲気化学種の影響を受けにくいこと、原理的に非蛍光性の吸収体に対しても検出が可能であることが特徴とされている。しかしその期待ほどには適用拡大が進んでいるとは言えず、非線形分光であることから様々なパラメータに複雑に依存し、そういった基本特性についても不明な点が多く残されている。本研究では、燃焼場での計測への応用と言う観点から、必要性の高いいくつかの基礎的な測定を行い、その特性を理解する物理的な検討も行った。

以下、各章毎の要旨を説明する。

第1章 「概論」としてこの研究全体の背景と、分子分光学の基礎概念を記述した。

第2章 「四波混合過程の原理と実験方法」として DFWM 法の基本原理をまず示し、次いで本研究で構築し、諸測定に用いた実験装置について解説した。対象分子は NO とし、NO の γ バンドである紫外の 226nm 付近の可変波長パルス色素レーザーおよびその2倍高調波を得る技

術を用いて光源及びその波長に適した光学系を構成した。DFWM 法は光源のレーザービームを三分割し、位相整合条件を満たす角度関係で交差させて信号を得ることを特徴とするが、交差の方式として BOX ジオメトリーと呼ばれるものを選択し、位相整合条件を確実に実現するために本研究として案出したテクニックを記述している。また時間的コヒーレンスを保つためにビーム間の光路長差に注意することが必要であるなどの重要な情報を見出している。

第3章「DFWM の実験結果と考察」にて、この非線形分光法に関する本研究の成果を一通り記述した。検討した項目としては、1.変更特性を利用したバックグラウンド抑制方法とそれによる感度・スペクトルの変化、2. LIF と比較したスペクトル形状の変化、3. 雰囲気圧力及び組成に対する信号強度の変化、4. 常温からの温度上昇による信号強度の変化とその回転量子数依存、がある。

この内で特記すべきは3.の項目で、全圧 10 Torr から一気圧近くまでの範囲で、雰囲気ガスとして He, N₂, O₂, CO₂ について NO の分圧を一定に保ちながら信号強度の変化を LIF 法と比較しながら詳細に検討した。その結果、全圧の上昇と共にどの雰囲気ガスの場合でも、信号強度は概ね一様に低下する傾向が得られ、CO₂ と O₂ の組では僅か程度が大きいものの、ガス種による差は小さいことが解った。よく知られている LIF の場合には、励起 NO に対する消光断面積の大きい CO₂, O₂ では依存性が大きく、He, N₂ では殆ど全圧依存性を示さないことから、大きな違いが見られたことになる。

この傾向自体は定性的には従来にも知られていたものだが、本研究ではその成因について理論がいかに適用されるかとの観点で考察を進めた。媒質の持つ3次の非線形感受率によって生じる DFWM の信号強度は、他の分子と衝突することによる、光励起分子のエネルギー緩和(縦緩和)および位相の緩和(横緩和)によって大きな影響を受け、それら緩和速度によって信号強度の変化を与える理論式の提案は存在していた。しかし各々の緩和速度が雰囲気組成と圧力に対して具体的にどう与えられるかについては必ずしも明確ではなかった。本研究では実験結果との対比から、縦緩和については回転緩和を主因と考えたその速度定数を、横緩和に対してはドップラー及び衝突線幅の圧力依存性から得られる関数を当てはめることによって、観測された圧力依存がほぼ説明されることを見出した。

4. の温度依存性に対しても、全く同じ考え方を適用し、温度依存のボルツマン平衡分布を加味することで観測事実が再現された。

2. NOx 還元プロセス開発に関する問題解明への、レーザー誘起蛍光法の適用

燃焼排気NOxの後処理による低減方法として、非接触式のアンモニア還元法(Selective Noncatalytic Reduction : SNCR)がある。アンモニアのみを排気に添加するSNCRの原型では、約1200Kを中心とした高温で狭い温度範囲でしか適用できないと言う問題点がある。その改良案として過

酸化水素 H_2O_2 をさらに加えるプロセスは、約800K以上の広い温度域で効果があるとの報告例があるが、実用燃焼場での成功に至っていない。本論文後半部では、このプロセスの一層の改善策を見出すための、プロセスの反応場および流れ場を分光計測によって観測、解析する研究が述べられている。

第四章「 NO_x 還元の原理と方法」では、燃焼場での NO_x の生成過程とその抑制策、排気 NO_x 還元の幾つかの方法と化学反応論的原理について、総合的に解説した。

第五章「 deNO_x プロセス改善のための、反応機構の詳細検討」では、既存SNCRプロセスの問題点を詳細に把握して改善の方向を明らかにするために、素過程レベルで反応速度・機構の特徴を確認すると共に、詳細反応機構の数値計算コード「CHEMKIN」を用いて解析した結果を示した。中でも最も重要な知見として得られたことは、 H_2O_2 添加時の副反応である。 H_2O_2 の熱分解で生じるOHラジカルはアンモニアと反応するのみならず、 H_2O_2 自身とも反応して HO_2 を作り、 HO_2 はNOを酸化して NO_2 を生じさせる。この過程は H_2O_2 が高濃度ほど顕著となり、還元プロセスを阻害する。従って H_2O_2 の濃度は低く保たなければいけないが、一方一定量のNOを還元するために必要な H_2O_2 の総量はほぼ決まっている。これら両条件を満たすという要請から、 H_2O_2 を空間的あるいは時間的に分割供給するという着想が生まれた。この着想は、反応論的詳細解析という本章の扱いを通じて得られたものと言うことができる。

第六章「LIFを用いた、プロセスの混合拡散過程の観測と解析」に本論文後半の内の実験部分が集約されている。前章の着想も実際の装置で理想的に実現することは容易ではなく、試作装置の成績も不十分なものに留まっている。その主な原因も改良プロセスの特性から来るもので、熱分解を中心とした反応の時定数と、添加物噴射により生じる流れ場の拡散混合の時定数との関係が最適化されなければならない。その解決のためには反応物の流れ場での分布・挙動を実験的に観測することが必要である。観測対象として2種類の反応管を用いたが、一つは加熱下でプロセスも実現できる減圧十字管光学セルにパルス噴射バルブを装備したものである。こちらは高感度で濃度校正も容易だが、空間的には中心一点計測なので、噴射口を移動して濃度分布を得る工夫を施した。この観測結果の解析から、100 Torr、常温から1000Kまでの条件で、噴射一定時間後は近似的に一次元分子拡散として適当な実効拡散係数を与えて記述できることが判った。もう一つは時間依存の空間分布計測を効率よく行おうとしたもので、パルス噴射バルブを備えた石英管である。これに軸方向のレーザーシートを通し、管側面からICCDカメラで観測することで、二次元断面分布を計測した。アセトン蒸気を蛍光体として噴射した場合のms単位の時間依存プロファイルが得られ、常圧下、単純軸流ノズルの場合では噴射条件を変えても常に径方向の分散が不十分で不均一のままであり、今後混合を促進するノズルの改良が必須であることが解った。

第七章として結論を述べている。本論文の研究全体として、レーザー分光法を用いて、燃焼

工学の諸問題解明を目指した実験的研究と位置付けられ、前半は新奇分光法の基礎特性、後半はプロセス改善のための濃度場の把握、と異なる側面の研究を行ったものである。