

■連載講座/SERIAL LECTURE■

—燃焼の反応機構と反応素過程 I/Reaction Mechanism of Combustion and Elementary Processes I—

燃焼の反応機構と反応素過程 — (1) 概要

Reaction Mechanism of Combustion and Elementary Processes — (1) Overview

三好 明*

MIYOSHI, Akira*

広島大学大学院工学研究科 〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1
Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8527, Japan

Abstract : Combustion kinetic modeling has long been expected to be, and is now becoming, a powerful tool for combustion engineering. In this article, fundamental aspects of the kinetic modeling will be introduced with a special focus on the technological prospects for clean and efficient combustion. Firstly, essential issues of the gas-phase thermodynamics will be described as it plays central roles in temperature variation and chemical equilibrium as well as the close relation to the statistical theory of chemical reaction rates. Secondly, the overview of the chain reactions, especially the branched chain reactions, will be discussed as behaviors of a system of reactions and thus a system of ordinary differential equations. Lastly the characteristics of the hydrocarbon oxidation as it shows NTC (negative-temperature coefficient) region and cool flame will be investigated in terms of the LTO (low-temperature oxidation) mechanism with the discussion of the possibility of controlling the cool flames.

Key Words : Reaction kinetics, Thermodynamics, Chemical equilibrium, Branched chain reactions, Low-temperature oxidation

1. はじめに

燃焼は有史以前からエネルギー技術として利用され、人類の歴史とともに発展してきた。しかし 20 世紀に入って、その集中的な利用による都市大気汚染が認識されるようになり、自治体や国家規模での排出ガスへの規制が行われるようになった。さらに 20 世紀末には、その影響が地球規模の気候変動をもたらす可能性が指摘されるようになり、国家の枠組みを超えた対策が必要であると考えられるようになった。このような状況において、依然として主力エネルギー源である燃焼技術の改革への期待は非常に高い。

もちろん、問題は燃焼技術そのものにあるわけではなく、数十億年の地球の歴史の中で遺産として蓄積されてきた化石資源を、わずか一世紀ほどの短期間で消費しようとしていることにある。しかしながら、たとえ炭素中立と言われる燃料に転換が進んだとしても高効率で低排出の燃焼が求められることに変わりはない。一方で、近代から現代の技術としても長い歴史を持つ燃焼技術の改善には限界が見えていると言われることも多い。このため燃焼現象を支配す

る因子の中で「よくわからない」ものへの期待は高まっている。そこにブレークスルーがあるかもしれないからである。その一つが燃焼の化学反応である。

要素技術の一つとして「反応機構を構築したい/使いたい」あるいは「簡略化したい」という期待は大きいことは承知しているが、第一回の今回はまず、できるだけ直観的に燃焼化学反応の特徴の大筋を捉えることに力点を置こうと思う。一般論としての、気相の化学反応機構はもちろん多岐に及ぶ。しかし多くの燃焼技術が主に扱う、炭化水素燃料の空気による酸化の反応機構はその中の限られた類型でしかない。

2. 熱力学関数と化学平衡

2.1. 熱容量

少なくとも発熱に対する温度上昇を決定しているという意味で、様々な燃焼の問題において、気体の熱容量 (比熱) は重要な物理量である。それだけでなく、熱容量の温度依存性は分子の内部運動を強く反映し、反応速度定数の統計理論と密接に関係している。今日、通常の燃焼において重要な典型的な気体の熱容量を含む熱力学関数は NASA 多項

* Corresponding author. E-mail: akiramys@hiroshima-u.ac.jp

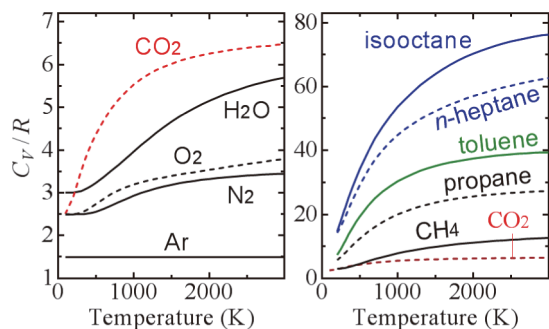


図 1 単成分気体の熱容量の温度依存性. 左: 空気と燃焼生成気体の成分, 右: 典型的な燃料気体.

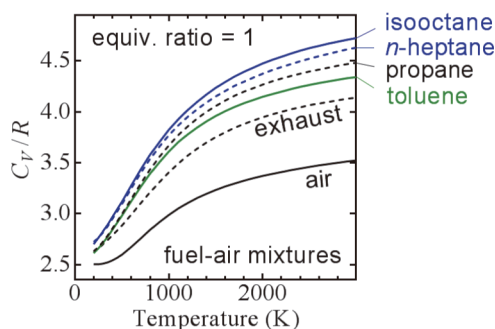


図 2 空気 (air) と燃料-空気混合気, 燃焼排気 (exhaust) の熱容量の温度依存性.

式などによる精度のよい近似手法が確立している. したがってこれらを用いれば, 理想気体などの少数の仮定が成立する限り大きな問題は生じない. しかし今回はあえて, 熱容量の物理的な意味を少し詳しく見てみたいと思う. 上述のように量子化学計算などによる反応速度定数の推定の重要な基盤となるからである.

分子運動が古典力学に従うなら, 気体の熱容量は一次近似では温度に依存せず一定となるはずである. しかし, 実際の熱容量は図 1 に示すように明確な温度依存性を示す. これは基本的には分子振動の量子力学的効果によるものである. 比較的原子数の少ない小分子の気体については, その熱容量は容易に分子定数 (回転定数と振動数) から精度よく推定することができる. 良く知られているように, 気体定数で割ることで無次元化された熱容量 C_p/R への分子運動からの寄与は単純である. 通常の燃焼に関わる温度で古典近似が成立する三次元並進運動では $3/2$ である (図 1 のアルゴン Ar の熱容量). 同様に古典近似が成立する回転運動では $n_r/2$ (n_r : 回転自由度; 直線分子で 2, 非直線分子で 3) となる. 振動運動の寄与は低温の極限で 0, 高温の古典極限では n_v (振動自由度) $= 3N_{\text{atom}} - 3 - n_r$ となる. N_{atom} は分子中の原子数である. 分子振動のエネルギー量子は $k_B T$ に比べて十分に大きくも小さくもないので, 振動の熱容量は多くの場合に温度に依存する (k_B はボルツマン定数). 図 1 を見ると, 振動量子の比較的大きい N_2 , O_2 では, 常温付近では振動の寄与がほとんどなく $3/2$ (並進) $+ 2/2$ (回転) $= 2.5$ と

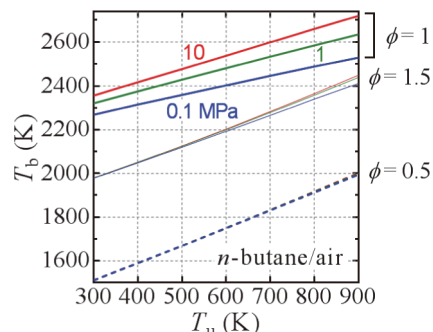


図 3 断熱火炎温度 (T_b) の未燃温度 (T_u) による変化. 当量比 (0.5, 1, 1.5) および圧力 (0.1, 1, 10 MPa) による違いを示している.

なっている. 振動の自由度は 1 であるので, 高温の極限では 3.5 となるはずである. N_2 は確かにほぼ 3.5 に漸近している. O_2 では電子励起状態の寄与が含まれるため 3.5 を超える. その他の分子についても同様であるが, 例えばイソオクタン (C_8H_{18}) では振動の寄与は $3 \times 26 - 6 = 72$ にも及ぶ.

空気 (air), 当量比 1 の燃料-空気混合気, および完全燃焼排気 (exhaust, H/C 比 2 の炭化水素を空気で完全燃焼した気体) の熱容量を図 2 に示す. 燃料-空気予混合気における燃料の熱容量の寄与は小さくない. 炭素数が大きい燃料ほど熱容量は大きくなるが, 同じ当量比の燃料-空気混合気で比較すると燃料によって大きくは変わらない. 未燃の燃料-空気混合気体の温度は高くとも 1000 K 程度までであるので, 内燃機関の動作気体の平均値としては $C_p/R = 2.6 \sim 4.0$ (比熱比 $\kappa = 1.25 \sim 1.38$) 程度となる.

2.2. 断熱火炎温度と化学平衡計算

燃焼の研究者・技術者の方に説明の必要はないと思われるが, 断熱火炎温度は燃料と酸化剤 (空気や酸素) の混合物が一定圧力において燃焼したときに到達する最高温度である. 酸素中の燃焼や当量比が 1 以外の場合にも断熱火炎温度は定義されるが, 始状態には常温常圧における化学量論組成の空気と燃料の混合気体が想定されることも多い. このときの断熱火炎温度はアセチレンなどの例外的な燃料を除くと 2300 K 程度であり, 燃料の種類による変化は小さい. このことは同量の空気で量論燃焼できる燃料の発熱量が燃料の種類によらずほぼ一定であることを意味しているが, それだけではなく, 断熱火炎温度はこれ以上, 容易には上がらないという平衡状態の性質も強く反映している. 図 3 に未燃温度を変化させた場合の断熱火炎温度の変化を示す. 当量比が 0.5 あるいは 1.5 の場合, 未燃温度が 300 K から 900 K まで上昇すると断熱火炎温度は 500 K 程度上昇するが, 当量比が 1 の場合の温度上昇はずっと小さい. さらに温度上昇の傾きは圧力に強く依存し 0.1 MPa では非常に小さい. これは燃焼平衡状態において H_2O や CO_2 が分解しているためであり熱解離の効果と呼ばれる.

多くの内燃機関はこの熱解離が無視できない (しかしそれほど甚大ではない) 領域で運転されている. 断熱火炎温

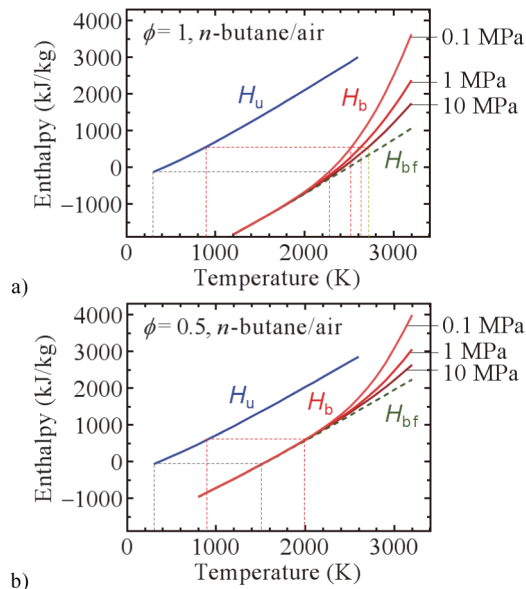


図4 未燃気体のエンタルピー (H_u) と既燃平衡組成のエンタルピー (H_b) の温度依存性. H_{bf} は既燃気体が H_2O , CO_2 , N_2 のみからなると仮定した場合のエンタルピー. a) 当量比 1, b) 当量比 0.5. いずれも n -ブタン-空気混合気体.

度はエンタルピー-圧力一定の化学平衡状態の温度である. 図4にこれを概念的に示す. H_u は未燃の燃料空気混合気体のエンタルピー, H_b は燃焼平衡組成の気体のエンタルピーである. H_{bf} は組成を CO_2 , H_2O , N_2 のみに固定した場合の既燃気体のエンタルピーである. 例えば 300 K を始状態とする断熱火炎温度は既燃エンタルピー H_b が H_u (300 K) と一致する温度として求めることができる. H_u , H_{bf} は組成を固定しているので圧力に依存しないが, 燃焼平衡組成は圧力に依存するため, H_b は圧力に依存する. 図4を見ると H_u (300 K) と一致する H_b の領域では当量比 0.5, 1 のいずれの場合も熱解離の影響は小さい. しかし初期温度が 900 K まで上昇すると当量比 1 の場合は影響が現れ始めることがわかる. このような熱解離は最高圧力を低下させるが, 熱機関では膨張行程で再結合反応によるエネルギー回収が起るので, すべてが損失になっているわけではない.

断熱火炎温度は始状態の未燃混合気を指定して, エンタルピー-圧力一定の化学平衡状態の温度として平衡計算プログラムによって計算することができる. 上に示した結果は Gordon と McBride によって開発された化学平衡計算プログラム NASA CEA [1] を用いて計算したものである. 常温・常圧を始状態とする断熱火炎温度の計算の場合, 燃料の常温の標準生成エンタルピーのデータがあれば, 燃料が CEA に付属する熱力学データに含まれていなくても比較的容易に断熱火炎温度を計算することができる.

平衡計算は, 燃焼技術では断熱火炎温度や組成を求めるのが最も典型的な用途であると考えられるが, 燃料の水蒸気などによる改質の平衡論的検討などにも有効である. また先の連載[2]で示したように, 平衡論的にすすが生成しや

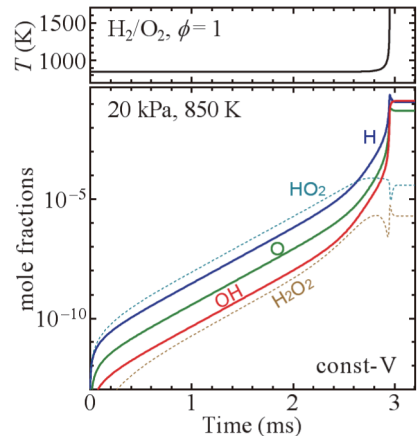


図5 当量比 1 の酸素-水素混合気体の自着火. 初期温度 850 K, 初期圧力 20 kPa, Burke ら[9]の反応機構を用いた定容断熱計算.

すい条件の温度・当量比依存性を知ることができる.

2.3. 熱力学関数

Chemkin [3,4]などの燃焼反応計算プログラムでは, 熱力学関数の温度依存性を NASA 多項式で近似した係数を利用することが多い. 表形式のデータは Chemkin に含まれる FITDAT ツールを用いて NASA 多項式に回帰することができる. ただし多くの表形式のデータは既に Chemkin に付属する熱力学データや Burcat の熱力学データ[5]に含まれている. これらや既存の反応機構に見つからないものは, 必要に応じて推定することができる. PAC [6]は NASA CEA とともに開発された熱力学データ推定・回帰プログラムである. 分子定数からの熱力学データ推定, グループ加成則による推定など多くの手法が用意されているので PAC は有用なツールである. 反応機構自動生成プログラム KUCRS のコンポーネント[7]を利用すると鎖状および非芳香族環状炭化水素とその燃焼中間体の構造 (SMILES) から PAC の入力形式の熱力学データを生成することができる. また GOPP [8]は Gaussian による量子化学計算の結果から PAC 形式の入力データを生成することができる.

3. 分岐連鎖反応

3.1. 連鎖着火

多くの可燃性混合気体の自着火は連鎖反応によって起こる. 酸素と水素の混合気体の高温・低圧の自着火は, 主に以下の 3 つの反応から構成される連鎖反応である.



個々の反応による活性種 (H , O , OH) の数の増減を見てみると, (R1) と (R2) は活性種を 1 つから 2 つに増やす連鎖分

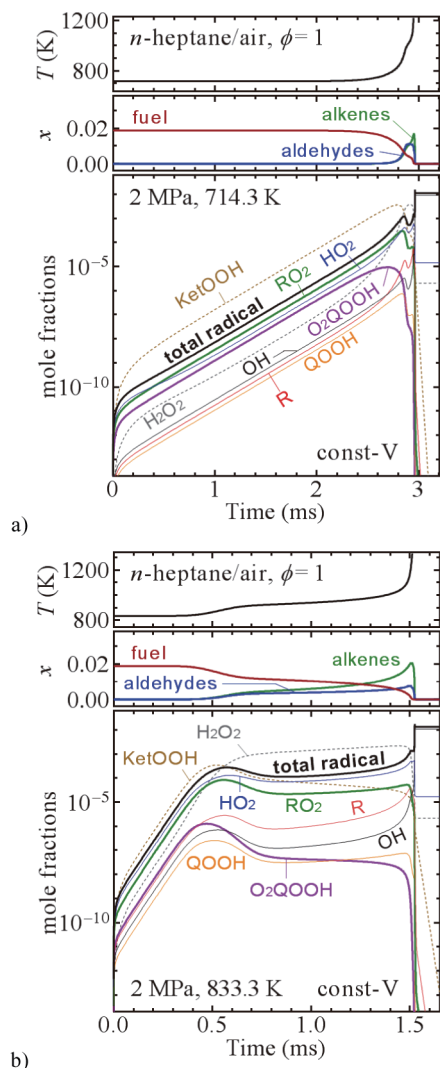


図 6 n -ヘプタン-空気量論混合気体の初期圧 2 MPa における自着火。初期温度は a) 714.3 K および b) 833.3 K。

岐反応 (chain branching reaction), (R3) は活性種数を変化させない連鎖成長反応 (chain propagation reaction) である。この 3 つの素過程で構成される反応のシステム (系) は全体で連鎖担体を自己増殖する、分岐連鎖反応 (branched chain reactions) である。この反応機構は比較的高温・低圧で支配的である。初期温度 850 K, 初期圧力 20 kPa における, Burke ら[9]の酸素水素の反応機構を用いた断熱定容計算の結果を図 5 に示す。モル分率の縦軸は対数スケールであるので, 主要な連鎖担体 (H, O, OH) のモル分率は指数関数的に増加していることがわかる。すでに総説など[10,11]に書いたので詳細は省略するが, 活性種の濃度が H_2 や O_2 に比較して十分に小さいと近似できる場合は (R1)–(R3) の活性種濃度を変数とした連立微分方程式は線形近似でき, 活性種の指数関数増加の速度は係数行列の最大固有値であることが示される。

このような挙動は, 酸素水素混合気体の自着火第二限界よりも高温・低圧側に限られていて, そこでは上記の 3 つの

反応のみが支配的である。高圧・低温ではやや不活性なラジカルである HO_2 の生成 (R4) と活性な連鎖担体の再生過程 (R5, R6) が重要となる。過酸化水素 (H_2O_2) の分解反応 (R6) の活性化エネルギーが大きいため熱着火の要素も強くなり着火は複雑な挙動をとる。



図 6 に n -ヘプタン-空気混合気体の自着火の様子を示す。計算にはガソリンサロゲート詳細反応機構[12]を用いた。最上枠には温度を, 中枠には燃料と主要中間酸化物のモル分率を示した。最下枠の実線は活性種のモル分率であり「total radical」はその総計である (QOOH などの略称の意味は後述する)。破線で示したものは活性種ではないが, 比較的, 容易に分解して活性種を生成する過酸化物である。炭化水素の自着火反応機構は複雑であるが, 比較的高圧・低温では図 6a に示すように活性種の濃度は指数関数的に増大し, 図 5 と同様に連鎖分岐反応が構成されていることを示している。このような領域で支配的な反応機構は低温酸化反応と呼ばれる。酸素-水素系の素過程は, 炭化水素燃焼においても重要であるが, そのことは自着火の反応機構が同じであることを意味しない。連鎖担体の指数関数的増大を伴う典型的な分岐連鎖反応の挙動を示す領域は, 酸素-水素系では高温・低圧側であるのに対し, n -ヘプタン-空気系では逆で高圧・低温側である。反応機構はもちろん異なる。

図 6b はやや初期温度が高い場合の n -ヘプタン-空気混合気体の自着火の様子を示している。およそ 0.5 ms までは図 6a と同様に活性種の指数関数的な増加がみられる。しかし 0.5 ms 付近に現れる小さな温度上昇「冷炎」をきっかけに反応の様子は大きく変化する。冷炎後は H_2O_2 と熱の蓄積による温度上昇が着火までの時間を支配している。やや低温の図 6a でもおよそ 2.8 ms に冷炎が見られているが, 熱着火に至るまでの時間は非常に短い。

3.2. 低温酸化反応

ここではまず, 図 6a にみられるような典型的な分岐連鎖反応の挙動を示す領域の低温酸化反応についてみてみよう。図 7 にアルカンの低温酸化反応の概要[13–16]を直鎖アルカン (例えば C_5H_{12}) の構造を例として示した。発達した定常状態中では, ラジカル $X (= OH, HO_2$ など) による水素引抜反応 (R7) によりアルカン RH からアルキルラジカル R (C_5H_{11}) が生成する。



低温酸化が支配的な条件では R は酸素 O_2 と再結合してアルキルペルオキシラジカル RO_2 ($C_5H_{11}O_2$) を生成する。

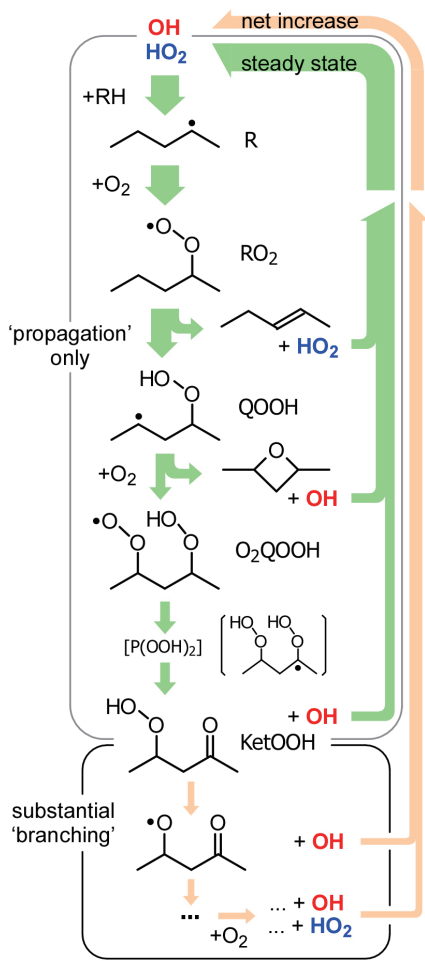
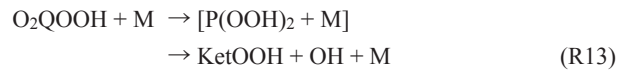


図7 アルカンの低温酸化反応機構.

前者によって生成する環状エーテルは、低温酸化に特有な中間生成物である。後者の酸素との再結合反応 (R12) は上記の (R8) とともに低温酸化反応の起こる条件を決定している。再結合反応で生成した O_2QOOH は (R10) と同様の分子内水素引抜反応を起こすが、生成する $P(OOH)_2$ ラジカルは多くの場合不安定であり、直ちに分解して OH ラジカルとケトヒドロペルオキシド $KetOOH$ を生成する。



ケトヒドロペルオキシドはヒドロペルオキシケトンとヒドロペルオキシアルデヒドの総称であり、低温酸化反応の議論で慣用的に用いられる名称である。また、 $R = C_nH_{2n+1}$ は化学で多用される略記であるが、 $Q = C_nH_{2n}$ や $P = C_nH_{2n-1}$ は低温酸化反応以外の文脈で用いられることは少ない。特に P はリンの元素記号と同じであるために、注意が必要である。図6では、ここで示した $R, RO_2, QOOH$ などの略称を用いて、それぞれに該当する化学種の合計モル分率を示している。

ここまで見てきた素過程はすべて、1つの活性種から1つの活性種を生成する連鎖成長 (propagation) 反応である。活性種のモル分率が図6aに示すように指数関数的に増加していくためには活性種を増加させる連鎖分岐 (branching) 反応がなければならない。炭化水素の低温酸化で実質的な分岐反応となっているのが $KetOOH$ の熱分解反応 (R14) である。



この再結合反応の平衡は、後述するように低温酸化反応が起こる条件 (温度と圧力) を支配している。 RO_2 の主要な反応経路は2つある。一つは二重結合を持つアルケンと HO_2 を生成する分解反応 (R9) であり、もう一つは分子内水素引抜反応によりヒドロペルオキシアルキルラジカル $QOOH$ ($C_5H_{10}OOH$) を生成する異性化反応 (R10) である。



第一の経路で生成するアルケンは重要な中間酸化物の一つである。第二の経路で生成した $QOOH$ にはさらに2つの後続反応経路がある。環状エーテルと OH ラジカルに分解する経路 (R11) と第二酸素付加によってヒドロペルオキシアルキルペルオキシラジカル O_2QOOH を生成する再結合反応 (R12) である。



3.3. 高温における酸化反応

図8に n -ヘプタンとイソオクタンと量の混合気の初期圧 2 MPa における着火遅れ時間を示す。実線は着火遅れ時間、破線は冷炎の現われる時間を示している。この条件では n -ヘプタンで 900 K、イソオクタンでは 850 K 付近で冷炎が消失する。これより低温側では図6で見たように、冷炎までの期間においては低温酸化反応による分岐連鎖反応が支配的である。冷炎後は、過酸化水素と熱の蓄積による着火機構が支配的になる。この冷炎後の反応機構は冷炎が消失した後も 1000 K 程度の温度まで支配的である。

これより高温側の自着火は低温酸化のような強い分岐連鎖機構を持たず、熱着火の要素が強くなる。図9に高温における n -ヘプタン混合気の自着火の様子を示した。1000 K

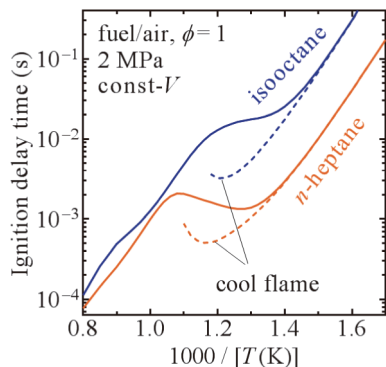


図8 当量比1の*n*-ヘプタン/イソオクタン-空気混合気の着火遅れ時間. 初期圧力2 MPaの定容断熱計算. 破線は冷炎の発生時期.

では、冷炎は見られないが、前半は低温酸化反応の痕跡を残しており、後半では H_2O_2 の蓄積が重要であることがわかる。1250 K では、もはや活性種の生成は律速ではなく、連鎖反応によって燃料が消費されていくことで熱着火に至っている。大量のアルケン、図7に示した RO_2 の分解反応 (R9) とアルキルラジカルの熱分解 (R15) によって生成している。



(R15) は生成する活性種が CH_3 ラジカルまたは H 原子になるまで多段階で進行する。高温になるにつれアルキルラジカルの分解が支配的になるために、酸化反応は比較的低級アルケンとラジカルの酸化反応に帰着されるようになる。結果として、高温の着火性は燃料の化学構造に大きく依存しない。

4. 負温度依存性と冷炎

着火しやすいアルカンの着火遅れ時間には負温度係数 (NTC; negative temperature coefficient) 領域が存在する。図8に示した *n*-ヘプタンが典型的な例である。高温の着火遅れ時間を低温側に延長してみると、*n*-ヘプタンでは低温酸化による着火遅れの短縮効果が大きく、比較的高温 (~900 K) から開始している。一方、イソオクタンでは低温酸化による短縮効果は小さいので、より低温 (~850 K) にならないと現れない。イソオクタンの場合でも、着火遅れ時間の曲線は屈曲するが、正確な意味での「NTC」領域は消失している。

n-ヘプタンとイソオクタンはガソリンのオクタン価の一次標準燃料 (PRF; primary reference fuel) であり、図8も内燃機関の筒内条件に近い圧力で計算されたものである。この条件で冷炎が熱着火と分離して「見える」温度と時間領域は狭く、温度 700–900 K、時間スケールはミリ秒の領域である。一方で Gaydon の教科書[18]や Pollard の総説[13]に現れる古典的な冷炎の研究は、炭化水素-酸素の大気圧以下の圧力で 300–350 °C 付近で行われたものが多い。観測

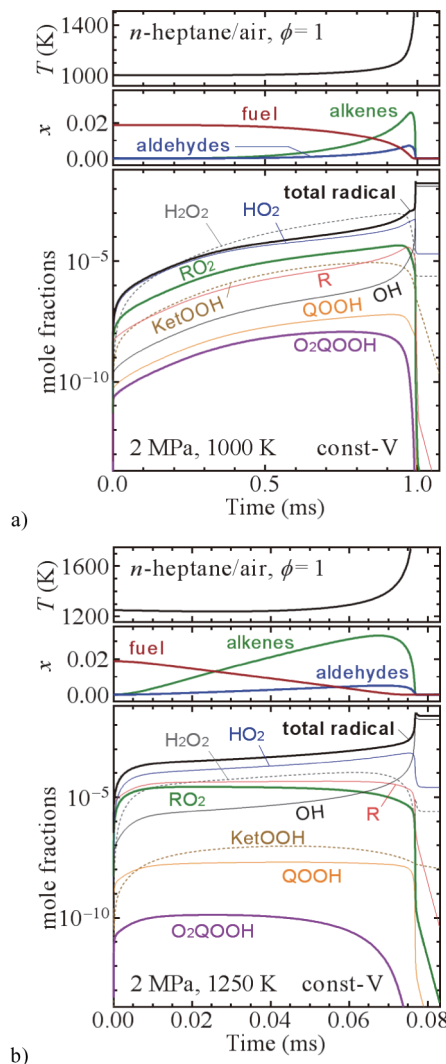


図9 初期温度 a) 1000 K および b) 1250 K, 初期圧 2 MPa における *n*-ヘプタン-空気量論混合気の自着火.

手法は目視が基本であったために「秒」から「分」のオーダーの着火遅れの発光現象を観測していたことになる。図8を低温に伸ばしても、着火は秒のオーダーになりうるが、冷炎を分離して観測することは不可能であると考えられる。

図10に、全圧を変化させて計算した着火遅れ時間を示す。圧力の低下にとともに、着火遅れ時間の曲線は NTC 領域とともに、右上 (低温・長時間側) にシフトしていくことがわかる。冷炎が「見える」温度と時間領域は圧力に応じて限られている。常圧以下で行われた古典的な冷炎観測の実験では、300–350 °C で秒から分のオーダーである。一方、内燃機関で、常温・常圧付近の空気の断熱圧縮で達成される温度・圧力領域は、ミリ秒、すなわち 1000–5000 回転程度の機関速度の上死点領域の時間で冷炎が「見える」限られた領域に合致している。

図10から冷炎が見える領域では、温度と圧力の違いによって、着火遅れ時間中の冷炎の相対的な位置は容易に変化することが分かる。すなわち、内燃機関燃焼においても冷炎

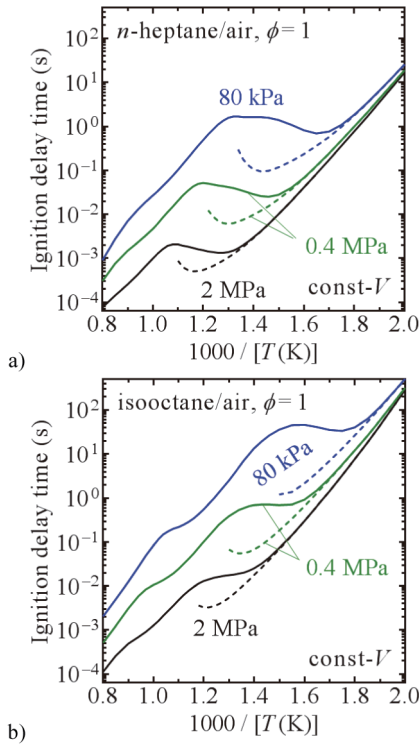


図 10 a) *n*-ヘプタン-空気量論混合気および b) イソオクタン-空気量論混合気の初期圧 80 kPa, 0.4, 2 MPa における着火遅れ時間 (実線) と冷炎着火遅れ時間 (破線).

の出現の仕方は微妙な条件の違いで制御できる. 図 11 に PRF90 (イソオクタンと *n*-ヘプタンの液体体積比 9:1 の混合物) と空気の量論混合気体を常圧・常温付近から圧縮比 15 で断熱圧縮した場合の着火の様子を示した. 初期温度を上げた場合は初期圧を下げても, 着火遅れ時間が同じになるようにしている. このときの冷炎の出現する時間は微妙な初期条件 (吸気温度と圧力) の違いによって大きく変化していることがわかる.

最後に冷炎による温度上昇について見てみよう. 初期温度を変えて *n*-ヘプタンとイソオクタンの量論空気混合気の着火の様子を計算したものを図 12 に示す. 冷炎の到達温度は, 初期温度によって大きく変わらず, *n*-ヘプタンの場合でおよそ 900 K, イソオクタンの場合はおおよそ 850 K である. ある意味では当然だが, この温度は図 8 で冷炎が消失する温度と一致している. この温度は先に述べた反応 (R8) と (R12) の平衡と深く関係する.



これらの反応の平衡定数の温度依存性は, しばしば天井温度という概念を用いて議論される. 反応 (R12) の天井温度 T_{ceil} は, 左辺の QOOH と右辺の O_2QOOH の平衡状態の分圧比, すなわち平衡定数 K_{12} と酸素分圧 $p(O_2)$ の積が 1 となる温度として定義される.

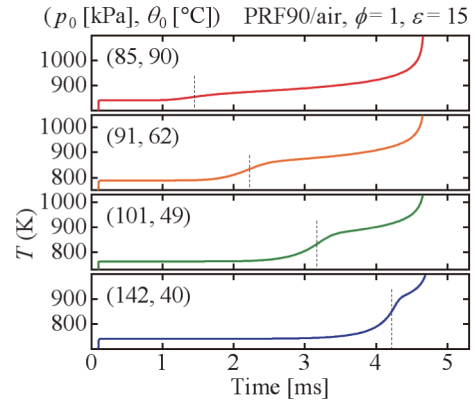


図 11 PRF90/ 空気の量論混合気体の圧縮着火. p_0 および θ_0 は初期圧力および初期温度. 圧縮比 (ϵ) は 15.

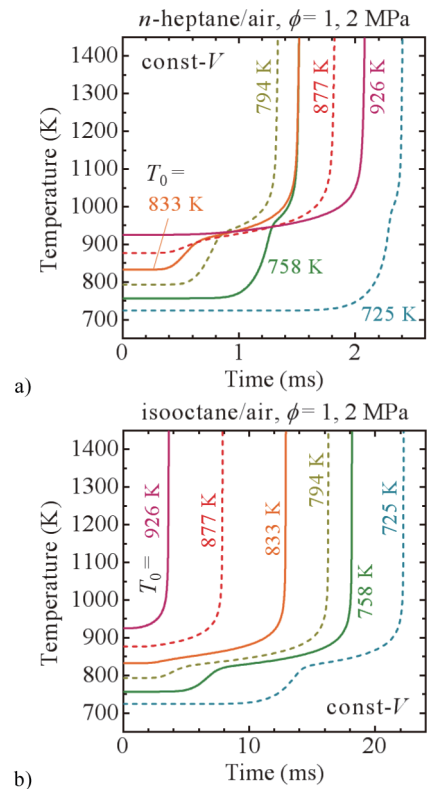


図 12 初期圧 2 MPa における a) *n*-ヘプタン-空気および b) イソオクタン-空気量論混合気体の着火の温度履歴.

$$\frac{p_e(O_2QOOH)}{p_e(QOOH)} = K_{12}p(O_2) = 1 \quad (1)$$

着火誘導期中の酸素分圧は一定とみなすことができるので, 天井温度は RO_2 や O_2QOOH の先にある低温酸化反応が進行しにくくなる境界温度を表している. ただし, 定量的な計算を試みると, 冷炎の到達温度は, 天井温度とよく相関するが一致しない. 反応 (R8) や (R12) の平衡が左に偏ることで低温酸化反応が起こりにくくなることに間違いはないが, (R8) はアルキルラジカルの熱分解 (R15) と競合しており, (R12) も QOOH の熱分解 (R11) と競合するため,

多くの場合は天井温度よりも低い温度で冷炎の温度上昇は停止する。さらに冷炎で生成したアルデヒドと OH の反応が燃料と OH の反応を阻害する効果も働くため温度上昇は、早めに停止するものと考えられる。

(R8) や (R12) の平衡のみを考えると、冷炎発熱の終了後に何かの要因で温度が低下すると、温度は平衡を保とうとして上昇するのではないかと考えることもできる。しかし、水噴射などのモデリングで温度を下げても、そういうことは起こらない[19]。一方で、冷炎の直前に水噴射で温度を下げた場合は、噴射しなかった場合とほぼ同じ温度まで冷炎発熱が起こる。つまり、冷炎の発熱量が決まっているわけではなく、到達温度が決まっていると考えられる。ただし、冷炎後は動的な平衡状態ではなく、アルデヒドの蓄積など複数の要因によって低温酸化が終了した状態である。このため反応凍結後は温度が低下しても低温酸化は復活しない。

好むか好まざるかに関わらず、自着火を伴う燃焼技術において、冷炎は期待通り「よくわからない」挙動を示している。これを理解することによる技術への応用のポテンシャルは決して低くはないだろう。

5. おわりに

今回は、背景にある統計熱力学の簡単な議論を含めて気体の熱力学の導入を試みた。次に分岐連鎖反応 (branched chain reactions) のシステムとしての挙動の議論から始めて、低温酸化反応、そして自着火における負温度依存性や冷炎現象についての考察を行った。反応機構は少なくともそれを用いて計算された、着火の挙動の完全な設計図であるはずだが「よくわからない」ことが多数、残っている。

References

1. S. Gordon and B. J. McBride, Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, NASA Reference Publication 1311/1311P2 (1994/1996). 利用法と解説は <https://www.grc.nasa.gov/www/CEAWeb/> および <http://akrmys.com/public/cea/> を参照。
2. 三好 明, 燃焼からの PAH とすす粒子生成の化学反応 (1), 日本燃焼学会誌, 59: 55–60 (2017).
3. CHEMKIN-PRO 18.2, ANSYS, Inc.: San Diego, 2017.
4. R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. Miller : Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics, Sandia Report, SAND89-8009B•UC-706 (1995).
5. <http://burcat.technion.ac.il/> あるいは <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html> (解説付きミラーサイト).
6. B. J. McBride and S. Gordon, Computer Program for Calculating and Fitting Thermodynamic Functions, NASA Reference Publication 1271 (1992). 上述の CEA のサイトで配布されている。
7. KUCRS ユーザーズガイド <http://akrmys.com/KUCRS/userguid.htm>
8. GPOP reference manual - gp4thf <http://akrmys.com/gpop/refm4thf.html>
9. M. P. Burke, M. Chaos, Y. Ju, F. L. Dryer and S. J. Klippenstein, Comprehensive H₂/O₂ Kinetic Model for High-Pressure Combustion, Int. J. Chem. Kinet. 44: 444–472 (2012).
10. 三好 明, 燃焼化学モデリングへの誘(いざない), 日本燃焼学会誌, 50: 325–330 (2008). [http://akrmys.com/research/jcsj50_154_325_2008.pdf]
11. 三好 明, 0 次元ノックモデルと Livengood-Wu 積分, 自動車技術会論文集, 48: 41–46 (2017) #20174051. [http://akrmys.com/research/jsae48_41_2017_20174051_man.pdf]
12. 三好 明・酒井 康行, ガソリンサロゲート詳細反応機構の構築, 自動車技術会論文集, 48: 1021–1026 (2017) #20174744. [http://akrmys.com/research/jsae48_1021_2017_20174744_man.pdf]
13. R. T. Pollard, Hydrocarbons. In: C. H. Bamford and C. F. H. Tipper Ed., Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 17: Gas-Phase Combustion, Elsevier, Amsterdam, 1977. p. 249–367. DOI: 10.1016/S0069-8040(08)70080-3
14. R. W. Walker, C. Morley, Basic Chemistry of Combustion. In: M. J. Pilling Ed., Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 35: Low-Temperature Combustion and Autoignition, Elsevier, Amsterdam, 1997. p. 1–124. DOI: 10.1016/S0069-8040(97)80016-7
15. S. H. Robertson, P. W. Seakins, M. J. Pilling, Elementary Reactions. In: M. J. Pilling Ed., Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 35: Low-Temperature Combustion and Autoignition, Elsevier, Amsterdam, 1997. p. 125–234. DOI: 10.1016/S0069-8040(97) 80017-9
16. J. Zádor, C. A. Taatjes, R. X. Fernandes, Prog. Energy Combust. Sci. 37: 271–421 (2011). DOI: 10.1016/j.peccs.2010.06.006
17. Н.Н.Семенов,ОНекоторых Проблемах Химической Кинетики И Реакционной Способности, Издательство Академии Наук, СССР, Москва, 1958 [<http://books.e-heritage.ru/book/10080751>]; セミヨーノフ-化学反応論(上/下), 管孝男・松田秋八訳, 岩波書店, 1963/1964.
18. A. G. Gaydon, The Spectroscopy of Flames, 2nd Ed., Springer, Berlin, 1974. DOI: 10.1007/978-94-009-5720-6
19. 三好 明, 低温酸化反応の怪, 第 55 回燃焼シンポジウム論文集, #B323, 2017 年 11 月 13–15 日, 富山.