

三好 明

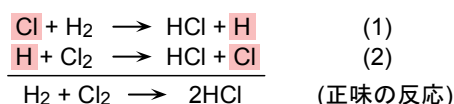
東京大学大学院工学系研究科

燃焼は人類が有史以前から利用して来た、最古のエネルギー技術である。しかし複雑な連鎖反応と輸送過程が絡み合う現象の予測は容易ではなく、今日でも燃焼技術は経験論に大きく依存している。燃焼はまた、古くから科学の進歩に不可欠な役割を演じて来た。19世紀半ば、マイケル・ファラデーは英王立研究所のクリスマス・レクチャーで、水の電気分解で発生した水素と酸素の混合気体の爆発を演示して見せ、水が2:1の水素と酸素からできていることを見事に説明している¹⁾。しかし水素の爆発の正体である連鎖反応機構が解明されたのは、さらに数十年を経た20世紀初頭のことである。

そして21世紀のいま、燃焼技術は大きな変革を迎えようとしている。複雑な混合物である実用燃料の燃焼現象を、化学反応機構から定量的に予測することが可能になりつつあるからだ。本稿では燃焼の化学反応の根幹をなす連鎖反応について触れた後、燃焼化学の魅力と課題を俯瞰してみたい。

連鎖反応

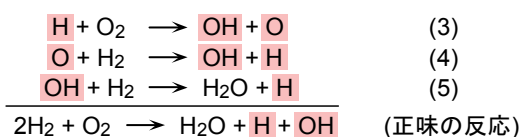
塩素 (Cl₂) と水素 (H₂) の混合気体は、光の照射により爆発する。この現象は以下の連鎖反応によって説明される。



ここでは連鎖反応を司る活性種 (連鎖担体) を赤で示している。塩素の光分解によって少量の塩素原子 (Cl) が生成すると、反応1によって塩化水素 (HCl) と水素原子 (H) が生成

する。水素原子は反応2でHClを生成するとともに、塩素原子を再生する。このため、いったん少量の塩素原子ができると反応は連鎖的に進行する。2つの反応の和をとって正味の反応を考えると連鎖担体は両辺から消失する。このような連鎖反応は直連鎖反応と呼ばれる。連鎖反応の興味深い点は、個々の反応をいくら仔細に眺めてもわからない現象が、複数の反応の連携を考えることで説明できることにある。この反応は大きな発熱反応であるため、混合気は温度上昇による反応の自己加速によって爆発に至る。

ファラデーが演示したように、水素と酸素 (O₂) の混合気体は点火により爆発する。その連鎖反応を構成する主要な3つの素過程を以下に示す。上と同様、赤で示したものは連鎖担体である。



塩素-水素混合気との違いは、連鎖反応を構成する素過程が3つに増えたことだけではない。反応3は水素原子1つからOHラジカルと酸素原子 (O) を生成する。すなわち1つの連鎖担体を2つに増殖する。反応4も同様である。塩素-水素の場合と異なり、この連鎖反応では正味の反応を考えても両辺から連鎖担体を消去することはできない。つまり水素-酸素混合気は、きっかけさえあれば連鎖担体を自己増殖することで爆発する。このような連鎖反応は分岐連鎖反応と呼ばれる。図1は温度900 K、圧力0.1 atmの水素-酸素2:1混合気中の連鎖担体の濃度変化を、後述する反応機構から計算したものである。濃度の縦軸は対数スケールであるので、連鎖担

みよし・あきら ● 東京大学大学院工学系研究科准教授。1990年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了。<研究テーマ>燃焼化学・化学反応論。<趣味>映画

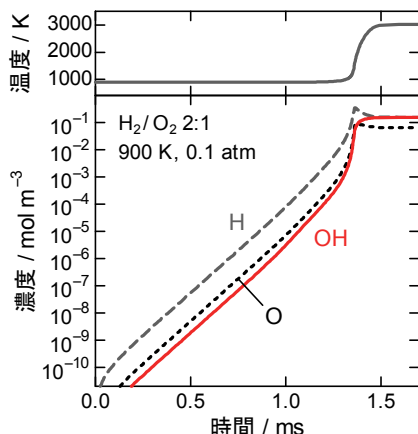
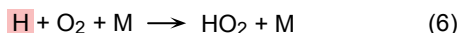


図1 水素-酸素 2:1 混合気中の連鎖担体濃度の時間変化

体の濃度は文字通り指数関数的に増大し、およそ 1.3 ミリ秒後に温度の上昇とともに爆発していることがわかる。反応機構全体の収支を書いたものに過ぎない総括反応式、 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ，ではこのような現象を説明することはできない。

図1では、反応機構に含まれる $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$ などをきっかけに連鎖反応が開始している。このようなきっかけは常にあるので、上述の分岐連鎖反応を考えると、水素-酸素混合気は、いかなる温度・圧力でも爆発しなければならない。しかし、実際には図2に赤で示す温度・圧力領域でのみ爆発が起こる。一般に温度が高いほど反応は速く、また全圧が高いほど水素と酸素の濃度が高いので反応は速い。したがって図2の右上で爆発が起こりやすいことは理解できるが、この図に示した第一限界と第二限界の間の半島状の爆発領域は説明できない。この奇妙な挙動は次の反応によって説明される。



反応3が活性な連鎖担体を2つ生成するのに対し、この反応は不活性なラジカル HO_2 を1つ生成するのみである。反応式中の M はすべての気体を意味し、反応速度が圧力に依存することを表している。この反応を考えることで、図2の第二限界、すなわち、圧力の上昇にともなって爆発が起こらなくなることを説明できる。圧力の上昇に従い反応6が3よりも優勢になり、連鎖反応が沈静化するためである。さらに第二限界だけでなく、広い温度・圧力領域における燃焼・爆発現象を説明しようとするとき、表1に示す20の素過程が必要になる。燃焼化学は、燃焼がどのような素過程から成り立っているのか、個々の素過程の速度定数はどの程度で、温度依存性や圧力依存性はどうか、そして、それはどうしてなの

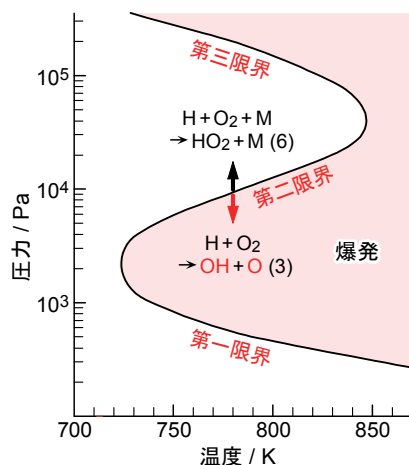


図2 水素-酸素 2:1 混合気の爆発限界

かを明らかにする化学の一領域である。

最も単純な水素の燃焼ですら 20 の素過程を必要とするのであるから、より複雑な炭化水素の燃焼反応機構はさらに多くの素過程を必要とする。その数はメタン (CH_4) でおおよそ 100、ペンタン (C_5H_{12}) では 1000 を超える。それでも素過程の集合が分岐連鎖反応を構成しているという点では、水素の燃焼と同じである。図3はペンタン-空気混合気中の代表的な連鎖担体の濃度の時間変化を示したものである。連鎖担体の濃度は、水素の場合と同様に指数関数的に増大していることがわかる。しかし、言うまでもなく、1000 を超える素過程を含む反応機構を明らかにすることは、20 の水素の場合より、はるかに困難である。燃焼化学の重要な課題と挑戦の一つはここにある。

表1 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 反応機構

$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$
$\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$
$\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{HO}_2$
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$
$\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{OH}$
$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{HO}_2$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$
$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{M}$
$\text{H} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{M}$
$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$
$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{M}$

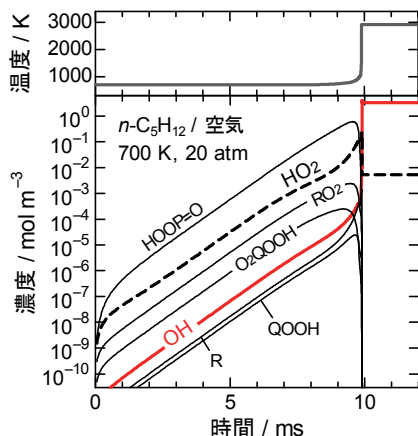


図3 ペンタン-空気混合気中の連鎖担体の濃度
(化学種の略称は図5を参照)

オクタン価

もう少し実用的な燃焼に目を向けてみよう。ガソリンエンジンは、予め混合した燃料と空気を圧縮し、火花で点火して膨張させることで、燃焼熱を動力に変換する機関である。このような圧縮膨張型の熱機関では、一般に燃焼室の最大体積と最小体積の比(圧縮比)が大きいほど熱効率が高い。しかしガソリンエンジンでは圧縮比を高くし過ぎると、予混合気火花点火と異なるタイミングで自着火し、機関に損傷を与える。この現象はノック(ノッキング)と呼ばれ、その起こりやすさは燃料の化学組成に大きく依存する。燃料の耐ノック性を、イソオクタン(2,2,4-トリメチルペンタン)を100、ヘプタンを0として表したものが**オクタン価**であり、値が大きいほど自着火しにくい。

鎖状アルカンの構造とオクタン価²⁾には図4に示すような明瞭な関係がある。オクタン価は主鎖を伸長すれば低下し、側鎖を増やすと上昇する。同じ炭素数のアルカンでは、鎖が長いよりも側鎖に多くの炭素がある方がオクタン価が高い。このような関係は、戦前の自動車技術の黎明期から知られており、反応機構から説明できるはずである。しかしこれを、反応機構を用いて半定量的に説明できるようになったのは、ごく最近のことである。その背景には以下のような燃焼化学と周辺科学の進展がある。

- 1) 実験研究による燃焼化学の進展³⁾
- 2) 量子化学と計算機技術の進歩による、化学反応の理論的研究⁴⁾の発展
- 3) 計算機の進歩により、数万の素過程を含む数値計算が可能になったこと
- 4) 反応機構自動生成技術の開発⁵⁻⁷⁾により、多数の素過程

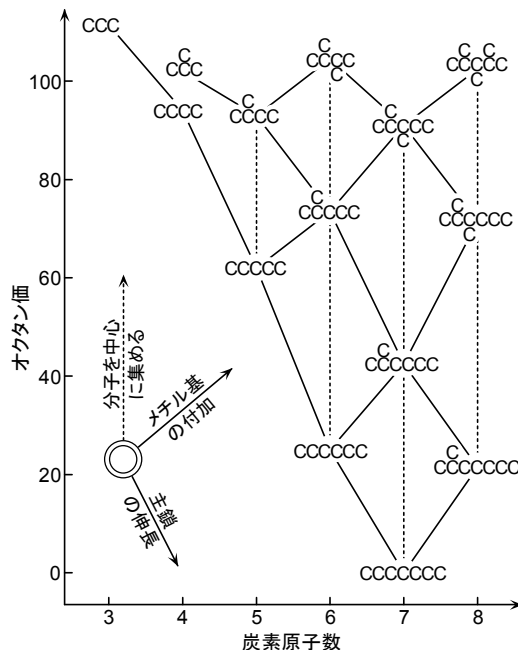


図4 鎖状アルカンの化学構造とオクタン価の関係

を含む反応機構が構築できるようになったこと
これらのうち主なものを、以下に述べる。

反応機構と自動生成

実用燃料は様々な炭化水素の混合物である。たとえばガソリンは炭素数3から15の100種以上の炭化水素の混合物であり、鎖状/環状アルカン・アルケン・芳香族炭化水素から成っている。純物質のペンタンの燃焼反応機構が千以上の素過程を含むことを考えると、実用燃料の燃焼反応機構に含まれるすべての素過程を実験的に検証することは事実上不可能である。膨大な種類の炭化水素とその酸化中間体が存在することは、鎖状化合物を形成しやすいという炭素の性質によるものである。しかし一方で、類似の構造の有機化合物は似た性質を示し、類似の反応を起こすことが知られている。このような類似性を利用すれば、様々な炭化水素の燃焼反応機構を推定することが可能になる。

図5にアルカンの低温領域(概ね500~900 K)の酸化反応をペンタン(C₅H₁₂)を例に示す。燃料の酸化は、OHラジカルによる水素引抜反応7によって開始する。ここで生成したアルキルラジカルRはO₂と付加してアルキルペルオキシラジカルRO₂を生成する(8)。RO₂はヒドロペルオキシアルキルラジカルQOOHに異性化し(9)、さらに酸素と反応して(10)ヒドロペルオキシアルキルペルオキシラジカルO₂QOOHを生成する。O₂QOOHは容易に異性化・分解(11)し

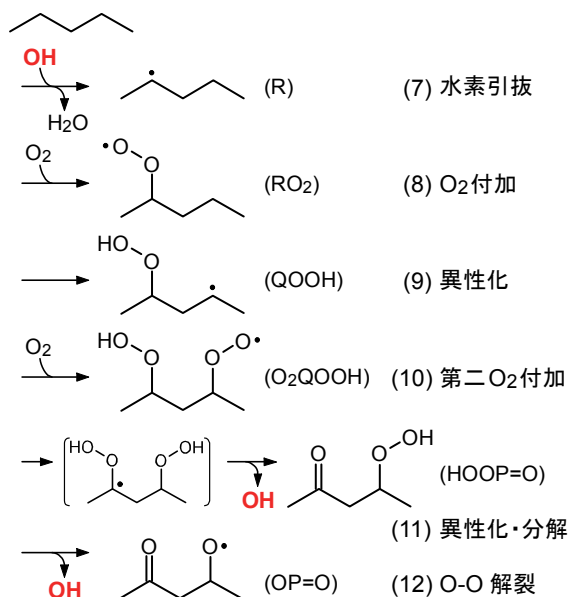


図5 アルカンの低温酸化反応

て OH ラジカルとカルボニルヒドロペルオキシド HOOP=O を生成する。HOOP=O はさらに後続反応で分解 (12) し、もう一つの OH ラジカルを生成する。この一連の反応は OH ラジカルを1つ消費し2つ再生するので、分岐連鎖反応である。先の図4に示したアルカンの化学構造による自着火性の違いは、OH 再生ループの速さと、再生される OH の数で決定される。例えば、反応9で水素を引抜かれるはずの炭素が四級で水素がない場合、この反応は起こり得ないので分岐連鎖反応は遅くなる。逆に、三級の場合は C-H 結合が弱いのでこの反応は起こりやすくなる。同様なことは、最初の引抜反応7でも言える。また、異性化反応9では水素を引抜く位置が O₂ の付加した炭素から何番目にあるかによって、環状の遷移状態の環歪エネルギーが異なり、活性化エネルギーが異なる。実際の酸化反応はさらに複雑であるが、反応速度定数は、上述のように反応する部位の級数や位置によって決まると考えることができる。このような規則性を利用すれば、一見、膨大に見える反応機構の個々の素過程の速度定数を推定することができる。もちろん、数千から数万におよぶ素過程を手作業で書き出すことは現実的ではないので、計算機を用いて自動生成する。

図6に36種の鎖状アルカンについて、筆者の開発したソフトウェア⁷⁾で反応機構を自動生成し、自着火限界圧縮比を計算したものを示す。自着火限界圧縮比は、燃料と空気の混合気をエンジン内で断熱圧縮した時に、自着火する限界の圧縮比である。また横軸は実測のオクタン価である。計算によ

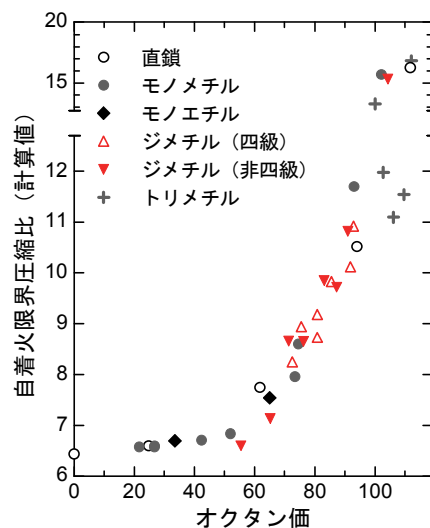


図6 自動生成反応機構による自着火限界圧縮比の計算値とオクタン価の関係

る限界圧縮比は、実測のオクタン価とよい相関を示しており、半定量的な予測が可能であることを示している。これが可能になったのは、ごく最近のことであり、燃焼化学はその目標である現象の定量予測への大きな一歩を踏み出したといえるだろう。

予想を裏切るラジカル反応

連鎖反応は複雑であるが、個々の素過程はラジカルの活性点が明瞭であるために、わかりやすいことが多い。これまで見てきた反応1~12のいずれも、1つの結合が解裂または生成する反応、活性点が新たな結合を生成して他の結合が解裂する反応のいずれかである。しかし、このような常識に反して、複数の結合の組換が同時に起こる「協奏反応」が重要な役割を果たすことがある。図7に示すのは、芳香族炭化水素の燃焼過程で生成するフェノキシラジカルの酸化中間体**1**とその協奏分解反応の遷移状態**2**の構造である。この反応では3つの結合(**2**の構造に破線で示す1つのO-O結合と2つのC-C結合)が同時に解裂して、COと開環化合物ラジカルを生成する。芳香族炭化水素の燃焼反応には、このような予

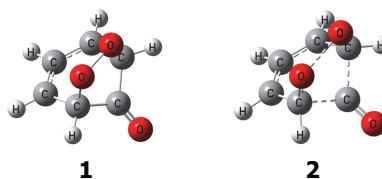


図7 フェノキシラジカルの酸化中間体**1**とその協奏分解反応の遷移状態**2**

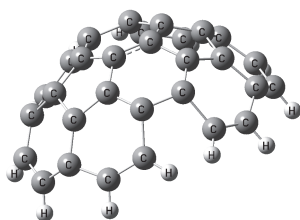


図8 ダブルコラヌレン

想に反する開環反応が多数あることも手伝って、いまだに多くの謎が残されている。

燃焼からの「すす」の生成の抑制は燃焼技術の課題の一つである。「すす」はグラファイトの破片が凝集した構造をもつ炭素の粒子であるが、その生成過程では微量ではあるがC₆₀などのフラーレンも生成する。図8はフラーレン生成の中間体と考えられている化合物の1つ、ダブルコラヌレンである。乱雑に見える燃焼のラジカル連鎖反応は、時によってこのような規則構造を織り上げることがある。このような連鎖反応の挙動をいかに系統的に記述するのかは、燃焼化学がこれから挑戦しなければならない重要な課題である。



燃焼化学の醍醐味は、原子・分子レベルの素過程の解明から、多数の素過程の織り成すラジカル連鎖反応をひも解くこと、そしてオクタン価などの燃料の燃焼特性を明らかにすることまでを対象にするという、研究のスケールのダイナミックレンジの広さにある。本稿でその一端でも理解して頂けたなら幸いである。

参考文献

- 1) M. Faraday, *The Chemical History of a Candle, Dover Edition*, Dover Publications (2003); 邦訳: M. フェアラデー著, 三石 巖訳, *ろうソクの科学*, 角川文庫 (1962); (同) 竹内 敬人訳, 岩波文庫 (2010).
- 2) W. G. Lovell, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2388 (1948).
- 3) 最近の総説: J. Zádor, C. A. Taatjes and R. X. Fernandes, *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **37**, 371 (2011).
- 4) たとえば J. C. Rienstra-Kiracofe, W. D. Allen and H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9823 (2000); A. Miyoshi, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 3301 (2011).
- 5) R.G. Susnow, A.M. Dean, W.H. Green, P. Peczak, L.J. Broadbelt, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3731 (1997).
- 6) V. Warth, F. Battin-Leclerc, R. Fournet, P.A. Glaude, G.M. Côme, G. Scacchi, *Comput. Chem.*, **24**, 541 (2000).
- 7) A. Miyoshi, KUCRS software library, <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/KUCRS/>.