

特集

広がれ！ 燃焼技術！

燃焼の化学反応

三好 明

Reaction Kinetics of Combustion

1. はじめに

燃焼は有史以前から利用されてきた技術であり、人類の歴史とともに発展してきた。燃焼は科学史の中で不可欠な役割を果たしながらその本質が化学反応であることが理解されてきた¹⁾。燃焼は短時間で大きなエネルギーを取り出すことができる技術である。これは燃焼の大きな魅力の一つであるとともに、爆発という危険が伴う現象を引き起こすことも意味している。すなわち、燃焼をよく知って使いこなす技術は不可欠である。このような燃焼の重要な特性は、今日、分岐連鎖反応から理解されている。まずはその概要を紹介しておきたい。

図1に2:1の水素-酸素混合気体の爆発限界曲線²⁾を示す。横軸は温度、縦軸は圧力であり、色付きの領域は混合気体が自着火する領域を表している。曲線で示した爆発限界より左側では反応は穏やかに進行し自着火は起こらない。温度が高い場合、圧力が高い（すなわち酸素と水素の濃度が高い）場合に爆発しやすいことは容易に想像できる。このため図の右上に自着火領域があることは理解できるが、圧力1 kPa付近に左に大きく張り出した半島状の爆発領域（爆発半島）があることは簡単には理解できない。

セミョーノフ³⁾とヒンシェルウッド⁴⁾は1930年代に分岐連鎖反応の概念を使って、この水素-酸素混合気体の爆発現象と奇妙な爆発半島が存在する理由を説明した（1956年ノーベル化学賞）。この成功以来、燃焼現象の説明には詳細反応機構の理解が不可欠と考えられるようになった。

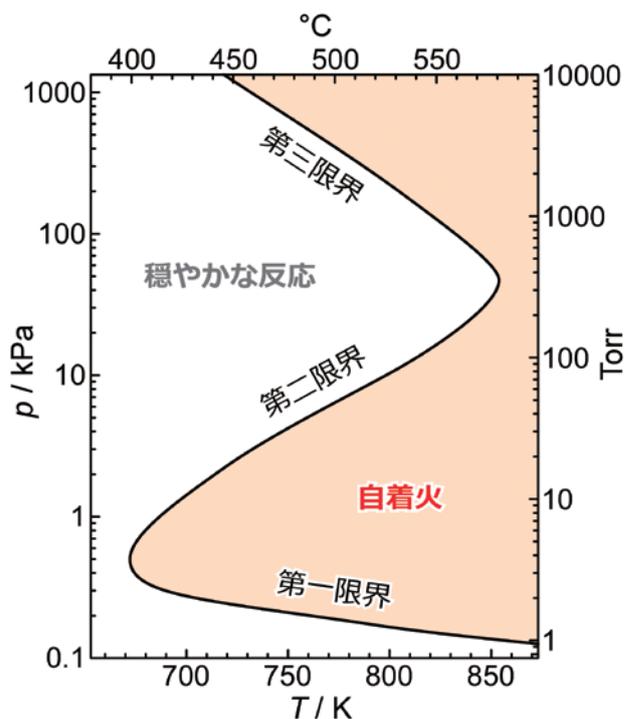


図1 2:1 水素-酸素混合気体の爆発限界

2. 連鎖反応

2.1 直連鎖反応

気相の燃焼反応は、複数の素反応過程（原子・分子の衝突レベルの、それ以上分割できない反応）から構成される連鎖反応である。例えば塩素と水素の反応、 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ は素反応過程ではなく、塩素爆鳴気と呼ばれる塩素-水素混合気の爆発反応は、以下に示す2つの素反応過程から構成される連鎖反応である。



ここで下線を付したものは、反応性が高く連鎖反応を担う連鎖担体である。光分解 $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$ などの開始反応によって塩素原子Clが少量生成すると、Clは反応(R1)により連鎖担体H（水素原子）を生成する。ここで生成したH



Akira MIYOSHI
1990年 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了
現在 広島大学大学院先進理工系科学研究科教授
連絡先；〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1
E-mail akiramys@hiroshima-u.ac.jp

2025年2月21日受理

は (R2) で Cl を + 再生するため、いったん連鎖担体が生成すると反応は進行し続ける。(R1) と (R2) は連鎖成長反応 (chain propagation reaction) と呼ばれ、このような反応のシステムは直連鎖反応 (straight chain reactions) と呼ばれる。塩素-水素混合気体は紫外光を含む閃光を当てると、連鎖反応によって爆発に至る。初期の反応は比較的穏やかに進行するが、総括反応 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ は大きな発熱反応であるために、温度が上昇し、アレニウスの式に従って反応速度が増大するという熱的なフィードバックによって最終的には爆発的な反応を起こす (熱爆発)。

2.2 分岐連鎖反応

酸素と水素の燃焼の場合も総括反応 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ は素反応過程ではない。燃焼現象を説明するためには、少なくとも以下の3つの素反応過程を考慮しなければならない。



ここで下線を付したものは原子またはラジカルであり、連鎖担体である。これらの反応には塩素-水素系の連鎖反応とは明らかな違いがある。(R3) では一つの連鎖担体 H が反応して2つの連鎖担体 OH と O が生成する。また (R4) でも一つの連鎖担体 O が反応して2つの連鎖担体 OH と H が生成する。このように連鎖担体を増殖する反応を連鎖分岐反応 (chain branching reaction) と呼ぶ。(R5) は一つの連鎖担体から一つの連鎖担体が生成する連鎖成長反応である。この3つの反応で構成される連鎖反応系は進行すれば全体で連鎖担体を増殖する。このような系を分岐連鎖反応 (branched chain reactions) と呼ぶ。

2.3 連鎖着火

図2に0.1気圧、850 Kにおける2:1水素-酸素混合気体の自着火の様子を示す。この温度・圧力では上記 (R3) - (R5) の3つの反応が支配的であるために連鎖担体のモル分率は文字通り、指数関数的に増大していき (対数スケールでプロットすると直線)、その濃度がもはや微量ではなくなると、温度上昇によるフィードバックも加わって、温度が急激に増大する (連鎖爆発)。詳細は文献^{5,6)}に譲るが連鎖担体の濃度が H_2 や O_2 に比較して十分に小さい場合は、反応 (R3) - (R5) を記述する連立微分方程式は線形近似が可能で、連鎖担体濃度の指数関数的増加の速度は、係数行列の最大固有値であることが示される。

しかしながら連鎖担体濃度が図2のような単純な挙動を

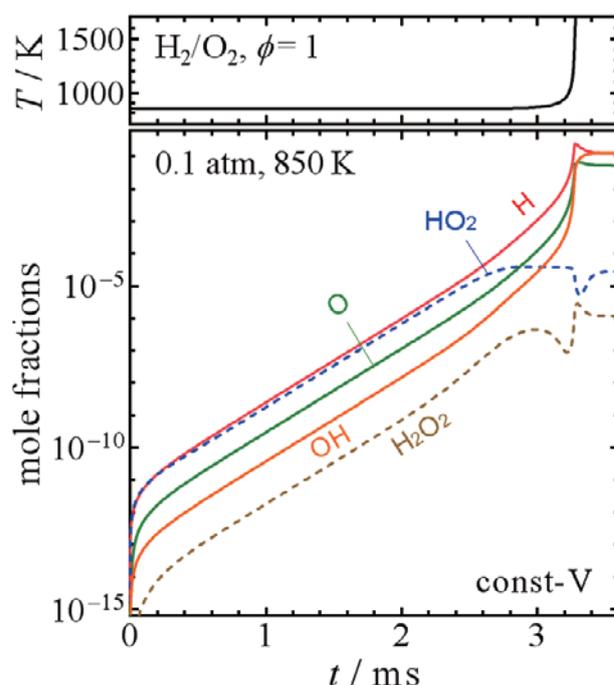


図2 2:1水素-酸素混合気の初期圧力0.1気圧、温度850 Kにおける自着火

とるのは、(R3) - (R5) の3つの反応が支配的である高温・低圧条件に限られている。図1でいえば第一限界と第二限界の間の領域である。図1の爆発第二限界の不可思議、すなわち圧力 (\propto 水素と酸素の濃度) が増加すると自着火しない領域に入ることは、反応 (R3) - (R5) のみでは説明できず、さらに次の反応 (R6) を考えることで説明される。



この反応の反応物 (左辺) は連鎖分岐反応 (R3) と同じであるが、右辺の生成物は不活性な HO_2 ラジカルである。反応式の両辺に書かれている M は、この反応の速度がすべての化学種 (原子と分子) の濃度 $[\text{M}]$ 、すなわち全圧に比例することを示している。このような再結合反応が起こるためには、別の分子との衝突によってエネルギーを失う過程が必要であるためである。連鎖分岐反応 (R3) と連鎖停止反応 (R6) を比較すると、圧力が上がると連鎖停止反応 (R6) が優勢になり、連鎖担体濃度は増加から減衰に転ずることが分かる。第二限界より高圧側では、上で紹介した線形連立微分方程式に (R6) を加えたものの係数行列の最大固有値は負になる。したがって連鎖担体濃度は指数関数的に減衰する。

図1でさらに圧力が上がって第三限界まで行くと再び自着火するようになるのは、上の議論では「不活性」とみなした HO_2 ラジカルから活性な OH ラジカルを再生する、縮退連鎖分岐反応と呼ばれる反応 (R7), (R8) が寄与するためである。



水素だけでなく、炭化水素の燃焼・着火の化学反応も本質的には分岐連鎖反応であり、条件によっては図3に示すように中間体濃度の対数モル分率が直線的な増加を示す。このような挙動が見られる条件は限られるが、ガソリンエンジン内の予混合気が圧縮過程で経験する条件に相当している。エンジンノックの解析に用いられるLivengood-Wu積分がノックの発生を予測できることは、このような連鎖担体濃度の挙動から説明することができる^{5,6)}。図3に示したような単純な直線状の変化を示すのは*n*-ヘプタンなどの着火性の高い炭化水素の比較的低温・高圧条件の着火に限られるが、燃焼・着火現象の化学反応の本質は分岐連鎖反応である。

水素燃焼に限らず、多くの水素原子を含む燃料の高温における燃焼では反応(R3)が律速段階となる重要な連鎖分岐反応である。一方、炭化水素の比較的低温・高圧の着火誘導期においては、低温酸化反応機構⁷⁾と呼ばれる、炭化水素の化学構造に強く依存する反応機構が分岐連鎖反応を構成している。燃料から生成した炭化水素ラジカルへのO₂付加反応から生成する中間体ラジカルが異性化、二度目のO₂付加、さらに異性化する経路が分岐連鎖反応を構成する主要な経路であると考えられている。このような低温酸化反応は燃料の構造により異なるため、ガソリンのオクタン価(耐ノック性・すなわち着火のしにくさ)は図4に示

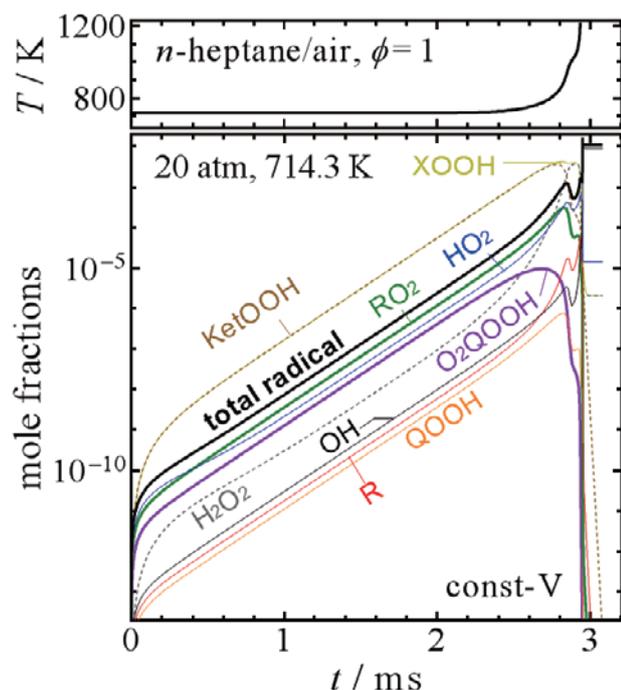


図3 *n*-ヘプタン-空気量論混合気体の初期圧力20気圧、温度714.3 Kにおける自着火

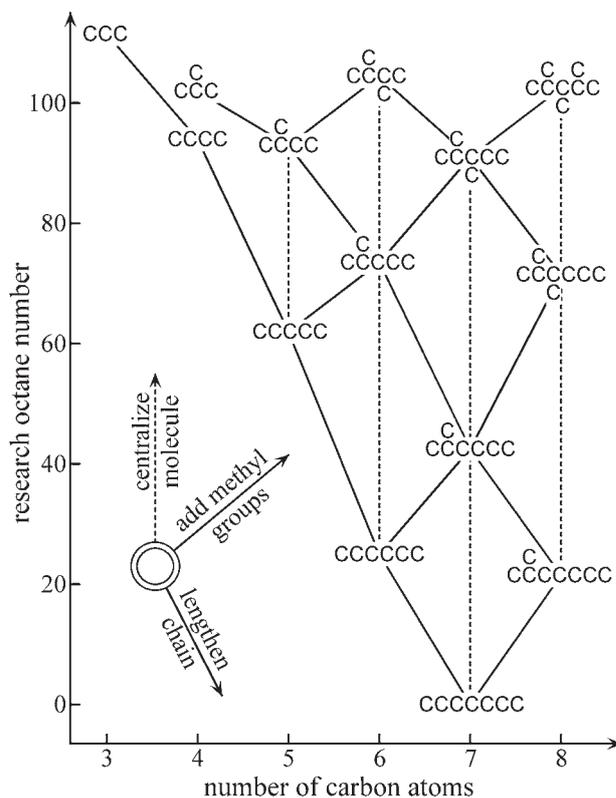


図4 リサーチ法オクタン価と化学構造の関係⁸⁾

すように強く燃料の化学構造に依存する⁸⁾。

詳細な説明は文献^{7,9)}に譲るが、分岐のないノルマルアルカンでは燃料から生成するラジカルに酸素が2回付加した後ケトヒドロペルオキシドと通称される分岐連鎖反応の最終段階の中間体が生成しやすいために、同じ炭素数の分岐の多いアルカンと比較するとオクタン価が低くなる。

3. 反応機構

反応機構は日進月歩であり、改良が加えられている。近年は多数の反応機構が研究論文とともに発表されているため、かつてのような入手法を含めた反応機構の紹介などは必要ないと思われる。ここでは歴史的に代表的なものをいくつか参考文献に挙げておく¹⁰⁻¹⁴⁾。基本的なこととして、炭化水素燃焼の反応機構は自着火現象を再現するために低温酸化反応を含むことが多く、化学種と反応数の多い大きな反応機構になりやすい。火災伝播の再現が目的であれば低温酸化反応機構は必ずしも必要ない。それ以外にも、もちろん、反応機構が何を再現するために開発・改良されたものによっては利用に適さないこともある。

現在利用可能な燃焼反応機構の多くは、燃焼現象の再現性について実験的に検証された素反応過程のセットをベースに構築されている。素反応過程の速度定数の多くは限られた条件ながら実験によって測定されたものか、それをベースに類似性から推定されたものである。もちろん、近

年は素過程の反応速度定数の改善に、量子化学計算の結果も多数活用されている。

必要とされる反応機構やそれに必要とされる素過程の数は膨大であり、反応機構の自動生成に関する研究も進んできている¹⁵⁾。第一原理の量子化学計算といっても、どのような反応でも即座に答えを出せるわけではない。高精度量子化学計算を教師データとして利用したニューラルネットワークによる速度パラメータの高速自動推定法¹⁶⁾にも期待が集まっている。一方で、機械学習による最適化や解析結果をもとに、燃焼化学の発展のためにどこに実験的資源を投入すべきかという議論もなされるようになってきた¹⁷⁾。AIによって、すぐさま必要な高精度な反応機構が生成できるようになるわけではないが、AIは燃焼化学研究の方向性を変えていくものと考えられる。

参考文献

- 1) ファラデー, M., 三石巖訳: ロウソクの科学, 角川文庫(1972). 19世紀半ば, マイケル・ファラデーは王立研究所のクリスマスレクチャーで, 水が水素と酸素からできていることを示すために, 水の電気分解で2:1の水素と酸素を生成し, 発生した気体に点火・燃焼して水に戻す演示実験を行っている.
- 2) Lewis, B. and G. von Elbe: *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, 2nd ed., Academic Press, New York, USA (1961)
- 3) Semenov, N. N.: *Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity*, vol. I and II (translation), Princeton Univ. Press, Princeton, USA (1959)
- 4) Hinshelwood, C. N. and A. T. Williamson: *The Reaction between Hydrogen and Oxygen*, Oxford Univ. Press, London, UK (1934)
- 5) 三好明: 自動車技術会論文集, **48**, 41-46 (2017)
- 6) Miyoshi, A.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 10762-10769 (2018)
- 7) Zádor, J., C. A. Taatjes, R. X. Fernandes: *Prog. Energy Combust. Sci.*, **37**, 371-421 (2011)
- 8) Lovell, W. G.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2388-2438 (1948)
- 9) Miyoshi, A.: *J. Phys. Chem. A.*, **115**, 3301-3325 (2011)
- 10) Smith, G. P. et al.: GRI-Mech 3.0, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- 11) Curran, H. J., P. Gaffuri, W. J. Pitz, and C. K. Westbrook: *Combust. Flame*, **114**, 149-177 (1998).
- 12) Curran, H. J., P. Gaffuri, W. J. Pitz, and C. K. Westbrook: *Combust. Flame*, **129**, 253-280 (2002).
- 13) Burke, M. P., M. Chaos, Y. Ju, F. L. Dryer and S. J. Klippenstein: *Int. J. Chem. Kinet.*, **44**, 444-472 (2012)
- 14) Ranzi, E., A. Frassoldati, R. Grana, A. Cuoci, T. Faravelli, A. P. Kelley, C.K. Law: *Prog. Energy Combust. Sci.*, **38**, 468-501 (2012)
- 15) Cavallotti, C.: *Proc. Combust. Inst.*, **39** 11-28 (2023)
- 16) Spiekermann, K. A., L. Pattanaik, and W. H. Green: *J. Phys. Chem. A*, **126**, 3976-3986 (2022)
- 17) Dong, W., Y. Zhang, G. P. Smith, H. Wang: *Proc. Combust. Inst.*, **40**, 105410 (2024)