日本燃焼学会誌　第 50 巻 154 号（2008 年）325-330
Journal of the Combustion Society of Japan
Vol.50 No.154 (2008) 325-330

■連載講座／SERIAL LECTURE■

― 燃焼反応モデリングの新展開／New Aspects of Combustion Kinetic Modeling ―

燃焼化学反応モデリングへの誘(いざな)い

An Invitation to Chemical Kinetic Modeling of Combustion

三好　明*

MIYOSHI, Akira*

東京大学大学院工学系研究科　〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1
University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

本稿は詳細反応モデルの解説を目的としたものではない．「化学反応はわからないから…」と敬遠しがちな諸兄が，まさに今，化学反応モデリングの研究に必要とされていること，その研究には関わるだけの価値があることを知って欲しい，というのが本稿の主旨である．

第一に，詳細反応モデルの簡略化を考えて欲しい．簡略化の本質は，連立微分方程式の主要な要素を抽出することにあるのだから，これは応用数学の問題である．ところが化学者はたいてい算数が苦手なので，化学者に「簡略化してくれれば」などというのは，お門違いである．自動簡略化の実現には，数理モデルに長けた研究者の力が必要なのであって，化学の知識は無用である．

第二に，近い将来に量子化学計算による反応モデル構築は現実的で最も有効な手法になるだろう．研究を立ち上げるコストは教育機関であれば極めて小さい．いま，先鞭をつけておかないと，大きな遅れをとることになるだろう．

1. 燃焼の化学反応モデル

1.1. 詳細反応モデル

よく知られているように，水素の燃焼は次の総括反応式で表される．

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O \tag{1}$$

しかし燃焼現象は，少なくとも以下の 3 つの素反応 (= 実際に起こっている化学反応の最小単位) を用いなければ記述することができない．

$$H + O_2 \rightarrow OH + O \tag{2}$$

$$O + H_2 \rightarrow OH + H \tag{3}$$

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H \tag{4}$$

これらの素反応には，総括反応 (1) には現れない活性種 H, O，OH が含まれている．例えば反応 (2) は H 原子が O_2 分子に衝突すると，ある一定の確率で右辺の OH ラジカルと O 原子に化学変化することを示している．このため反応 (2) の速度は H 原子の数密度 (あるいは濃度) に比例する．すなわち，H を含まない総括反応 (1) で現象を記述することはできない．

様々な温度や圧力における水素の燃焼を記述しようとすると，上記の (2)〜(4) を含めて合計 20 の素反応が必要になる．このような素反応の組み合わせは反応機構と呼ばれる．この水素燃焼の反応機構は H_2，O_2，H_2O，H，O，OH の他に HO_2 と H_2O_2 を加えた計 8 つの化学種 (= 分子と原子の総称) を含んでいる．詳細反応モデルと言う場合は，たいてい，反応機構に，それぞれの反応の速度定数を温度 (反応の種類によっては圧力) の関数として与えたモデルを指す．

1.2. 反応モデルの大きさ

詳細反応モデルの大きさ (素反応と化学種の数) は燃料分子が大きくなるに従って，指数関数的に増大する．具体的には，炭素数が 8 程度の炭化水素では数千の素反応と数百の化学種を必要とする．図 1 に，反応モデル自動生成プログラム[1]によって生成した詳細反応モデルの大きさを，燃料の炭素数に対してプロットしたものを示す．同じ炭素数の燃料にも種々の異性体があるが，ここでは，それらの平均値を示してある．化学反応モデリングに必要な計算時間は，素反応数と化学種数のそれぞれに，ほぼ比例するので，

* Corresponding author. E-mail: miyoshi@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

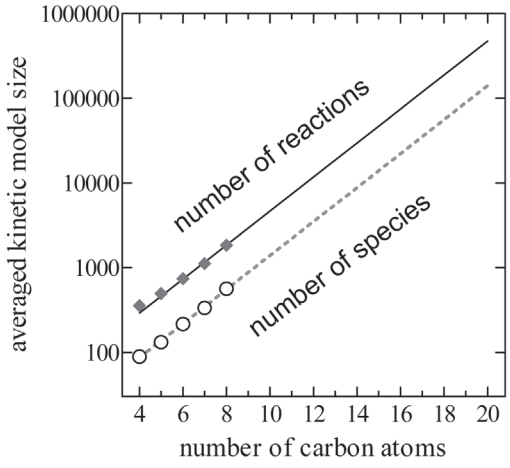

Fig.1 Exponential increase of the averaged kinetic model size against the number of carbon atoms in the fuel alkane molecules.

図 1 の傾きは炭素数を 5 増やすために 100 倍の計算能力が必要になることを示している．この事実は化学反応を数値モデルに組み込む際の，燃料の炭素数の事実上の限界を規定している．現在の限界よりも炭素数を 5 増やすためには，今後，過去数年と同様に計算機の能力が向上したとしても，12 年待たなければならないことになるからである．本稿執筆時点の標準的な単一ノードワークステーションの性能では 0 次元 (空間分布などを一切考慮しない) モデルの場合，軽油の比較的軽質の一つの成分化合物 (C_{12}〜C_{14}; 素反応数〜10000) が，一晩程度で計算できる限界である．

さて，しかし，化学反応の本質的な自由度の数は，本当に数千も数万もあるのだろうか？ 燃焼研究に携わる，ほとんどの読者は直感的に No と答えるであろう．その通りであって，詳細反応モデルには非常に無駄が多いのである．そこで必然的に，詳細反応モデルをそのまま使うのではなく，本質的な部分のみを取り出して，簡略化しよう，という発想が生まれる．最初に例に挙げた水素燃焼も，常に 20 の素反応が必要なわけではなく，高温・低圧条件における定常的な燃焼を記述するためには (2)〜(4) の 3 つの素反応で十分である．

Table 1. Adiabatic flame temperatures of hydrocarbons.

Compound	Structure	Chemical Formula	T_b [a)] / K
methane		CH_4	2220
pentane		C_5H_{12}	2270
isopentane		C_5H_{12}	2270
cyclohexane		C_6H_{12}	2280
ethylene		C_2H_4	2370
1-pentene		C_5H_{10}	2310
ethanol	OH	C_2H_6O	2240
DME	O	C_2H_6O	2280
ETBE	O	$C_6H_{14}O$	2270
benzene		C_6H_6	2340
toluene		C_7H_8	2330
methyl valerate	O O	$C_6H_{12}O_2$	2250
methyl caprate	O O	$C_{11}H_{22}O_2$	2260

a) Isobaric adiabatic flame temperature of stoichiometric fuel-air mixture at 1 atm calculated by NASA CEA2[2].

2. 化学反応モデルに何ができるのか？

燃焼の本質は化学変化である．しかし，だからといって，燃焼を記述するために，常に詳細反応モデルが必要なわけではない．例えば，ほとんどの炭化水素系の実用燃料とその成分化合物について，空気との量論混合気の断熱火炎温度はおよそ 2200〜2400 K で，ほぼ一定であり (表 1[2])，また，一次元層流火炎伝播速度もおよそ 40〜50 cm s^{-1} の範囲にある[3]．このことは，乱流火炎も含めて，火炎伝播問題は化学反応機構の影響をほとんど受けないことを意味している．たとえば，LP ガスの火炎モデルに (炭素/水素比などの問題は別にして) メタンの反応モデルを用いたとしても，大きな差異は生じない．

2.1. 混合気の自己着火

一方で，混合気の自己着火現象は，燃料の化学構造に敏感であることが良く知られている．図 2 にオクタン価 (= ガソリンの耐ノック性指標：値が小さいほど着火しやすい) の基準燃料であるイソオクタンと *n*-ヘプタンの着火遅れ時間を示す[4]．この条件では，800 K 付近で 2 種類の燃料の着火遅れ時間に，およそ一桁の違いが見られることがわかる．このようなガソリンの成分化合物の着火特性は，

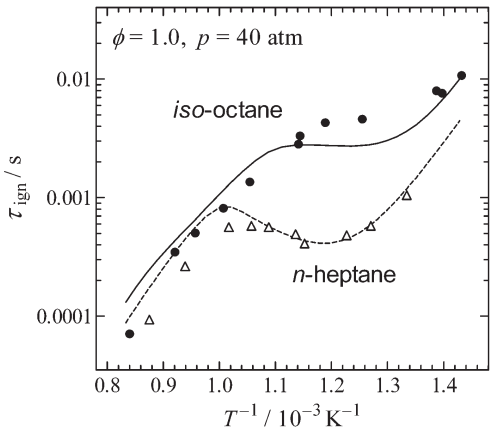

Fig.2 Ignition delay time (τ_{ign}) of stoichiometric fuel-air mixtures at 40 atm under adiabatic isovolume condition. Symbols denote experimental results [4] and lines denote results of modeling using mechanism generated by KUCRS [1].

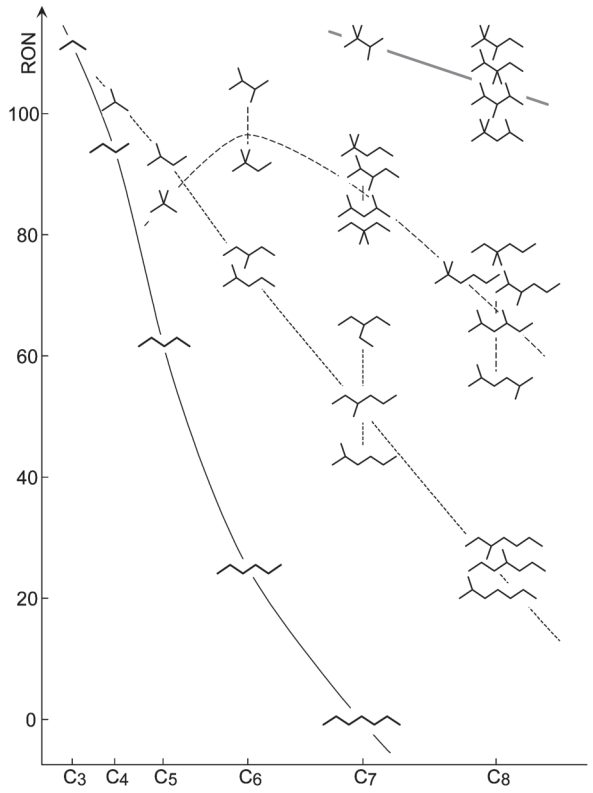

Fig.3 Relation between RON (research octane number) and chemical structures of alkanes. Chemical structures represented by polygonal lines expect one carbon atom (with necessary number of hydrogen atoms) at each end or apex of the lines.

まだ化学反応論に基づく根拠がほとんど知られていなかった時代から，RON (リサーチ法オクタン価) もしくは MON (モーター法オクタン価) の測定値として整理されており，よく知られている．このような測定結果の一例として，飽和炭化水素の RON と化学構造の関係を示したものが図 3 である．折れ線で書かれた化学構造は，頂点もしくは線端に，必要なだけの水素原子を伴った炭素原子があると思って見て欲しい．枝分かれのない鎖状の炭化水素では，炭素数の増加とともにオクタン価が小さくなるが，同じ炭素数の炭化水素について見ると，より多くの炭素を側鎖にもっていくほど, オクタン価は大きくなる．このような規則的・系統的なオクタン価の変化に対して化学反応の知見から，明確な根拠が与えられるようになったのは，つい，この 20 年位の間のことである．

このような自己着火現象の最も重要な応用分野は，いうまでもなく，内燃機関である．既に述べたように耐ノック性の観点からガソリンエンジンで必要とされるだけではない．不均一性が関係するため複雑であるが，本質的には自己着火によって点火するディーゼルエンジンでも，重要な課題である．さらに予混合圧縮自己着火燃焼などのような新たな燃焼方式の可能性の探索においても不可欠な要素となっている．

2.2. 燃焼排出物

化学反応が重要な役割を果たす，もうひとつの，忘れてはならない課題は，燃焼排出物である．その代表例は，窒素酸化物 (NOx) であり，空気を窒素源とする Thermal-NO あるいは Prompt-NO と呼ばれる反応機構の主要な経路は比較的よく理解されている．燃料に含まれる窒素に由来する NO の生成 (Fuel-NO) についてもその典型的なものについては，大筋の理解は得られているといってよいだろう[3].

硫黄酸化物 (SOx) も重要な燃焼排出物である．しかし燃料中の硫黄分は途中の化学過程に関係なく最終的に SO_2 として排出されるため，燃焼中の SOx 生成の化学反応の解明には, 意義を見出すことはできない．自動車エンジンに限っていえば，先進国では燃料中の硫黄分を極限まで落とすことで SOx 排出の問題は事実上，終結している．最も，定置炉からの SOx 除去技術の研究開発との関連で一部の硫黄酸化物の化学反応の研究は進んでいる．ダイオキシンなどの有害物質の生成についても反応モデル研究が行われなかったわけではないが，廃棄物炉の燃焼制御と排出ガス処理などで事実上，問題は終結したと見られている．

燃焼排出物の中で最も手ごわいのは“すす”およびその前駆体である多環芳香族炭化水素の生成過程であろう．問題の対象が移動体エンジンである限り，後処理はいくら軽減しても損はない．つまり，SOx やダイオキシンのように後処理のみで問題が終結することはないし，燃料から硫黄をなくすというような解決法もない．残念ながら現時点で存在する“すす”生成の詳細反応モデルは，極めて試験的なものに過ぎない．逆に言えば，今後の大きな進展が期待される領域である．

3. 自己着火反応は最大固有値でわかる

冒頭に述べたように，本稿の目的は燃焼の化学反応を解説することではない．ここでは，ものすごく煩雑に見える化学反応でも，すっきりと本質的な部分を見ることができる，という話をしておきたい．

上で自己着火現象が化学反応に敏感な問題であるという話をした．ではどうして，混合気は着火するのか．答は簡単である．本稿の最初に示した水素燃焼の 3 つの素反応を見て欲しい．(2) と (3) の反応は活性種を増やす反応になっている．すなわち $H + O_2 \rightarrow OH + O$ (2) では H 原子が 1 つ消費されるが OH ラジカルと O 原子の 2 つの活性種が生成する．また $O + H_2 \rightarrow OH + H$ (3) も O 原子 1 つを消費するが OH ラジカルと H 原子の 2 つの活性種を再生する．このような反応は「活性種を枝分かれして増やす」という意味で連鎖分岐反応と呼ばれる．$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ (4) は 1 つの OH ラジカルを消費して 1 つの H 原子を生成するので，活性種を減らしも増やしもしない連鎖成長反応である．

連鎖成長反応だけで構成される連鎖反応でも，化学反応は止まらない．しかし水素の燃焼反応では，いったん活性種ができてしまえば，活性種が自己増殖して指数関数的に

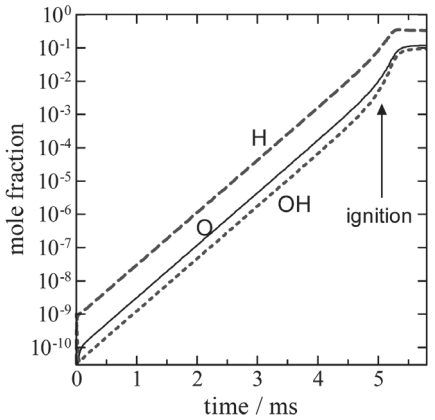

Fig.4　Mole fractions of active species in the pre-ignition period of an H_2-O_2 2:1 mixture at 1000 K and 0.01 atm.

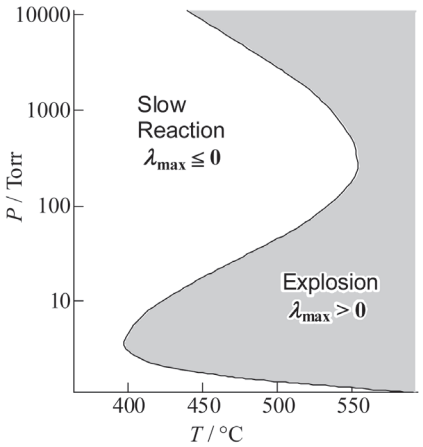

Fig.5　Explosion limit of 2:1 H_2:O_2 mixture.

増える．そして反応はどんどん加速して，いずれ着火に至る．これが連鎖反応による着火 (連鎖爆発) の本質である．例として，20 個の素反応を用いた H_2-O_2 混合気の着火前の活性種のモル分率の計算結果を図 4 に示す．縦軸は対数スケールであるので，活性種 H，O，OH は文字通り「指数関数的」に増加している様子がわかる．そして，賢明なる読者は，この増加を記述する，ものすごくシンプルな数理モデルがあることを直感するであろう．それは (2)〜(4) の 3 つの反応のみを用いた以下のようなモデルである．

(2)〜(4) の反応速度定数を k_2〜k_4 とし，着火前の領域では [H_2]，[O_2] (かぎ括弧は濃度を表す) は定数であるとみなせることを使うと，[H]，[O]，[OH] に関する微分方程式は以下の形をしている．

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}\mathbf{x} \tag{5}$$

ただし　$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} [\mathrm{H}] \\ [\mathrm{O}] \\ [\mathrm{OH}] \end{pmatrix}$，$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -r_2 & r_3 & r_4 \\ r_2 & -r_3 & 0 \\ r_2 & r_3 & -r_4 \end{pmatrix}$

ここで $r_2 = k_2[\mathrm{O_2}]$，$r_3 = k_3[\mathrm{H_2}]$，$r_4 = k_4[\mathrm{H_2}]$ である．この形の微分方程式はよく知られた，以下の形の一般解を持つ．ここで λ_1〜λ_3 は行列 **A** の固有値である．

$$\mathbf{x} = \mathbf{c}_1 \exp(\lambda_1 t) + \mathbf{c}_2 \exp(\lambda_2 t) + \mathbf{c}_3 \exp(\lambda_3 t) \tag{6}$$

導出は省略するが r_2〜$r_4 > 0$ であることから **A** は一つの正の固有値を持つことが示される．これを λ_1 とすれば，(6) の第一項は発散する (指数関数的に増大する) ことになる．図 4 の条件では $1 / \lambda_1 = 0.28$ ms となり，正の固有値が図の 3 つの活性種の増加の時定数に対応していることがわかる．3 つの活性種の濃度の比は対応する固有ベクトルと一致する．この図では，ほとんど見えないが，残る 2 つの固有値に対応する変化は，反応初期 (時間 = 0) 付近に現れる．

H_2-O_2 混合気の他の条件の反応は，より多くの化学反応を必要とするかもしれないが，連鎖着火の本質は変わらない．図 5 は，よく知られた，酸素－水素量論混合気体の爆発限界を示している．爆発領域では行列 **A** の最大固有値は正 ($\lambda_{max} > 0$) となり，爆発限界は $\lambda_{max} = 0$ の曲線として描くことができる．20 の均一系素反応に，器壁における活性種の失活反応を加え，容器内部の気体の自己加熱を考慮した反応モデルを用いると，$\lambda_{max} = 0$ の曲線の計算結果は実験的な爆発限界と，定量的に一致する．

炭化水素の着火においては，さらに，関わる化学反応の数・活性種の数ともに大きくなるが，本質はやはり変わらない．(5) 式の微分方程式の行列 **A** に関して $\lambda_{max} > 0$ であれば，混合気は自着火する．解の形 (6) からは λ_{max} の値が大きければ大きいほど，活性種の自己増殖は速く，混合気は着火しやすいことがわかる．別の言い方をすれば，活性種が 1 つ消費された結果，再生する活性種の数が 1 より大きいと，混合気は着火する．再生する活性種の数が多いほど着火しやすい．自己着火の問題は，このような観点で化学反応を眺めれば，その大方を理解することができるのである．

炭化水素の自己着火の，水素とは明らかに異なる特徴は，最大固有値が着火する直前に一度大きく変化する場合があることである．その例を図 6 に示す．OH ラジカル濃度は 0.05〜0.4 ms の間，単一の時定数 (固有値) で増加しているが，0.45 ms において一旦，着火したかのように増加 (冷炎と呼ばれる) した後，急に減少する．その後は明らかに異なる時定数で増加した後，着火にいたっている．その化学反応の詳細はここでは省略するが，一般に冷炎以前の連鎖反応は燃料の個性を強く反映しているのに対し，冷炎後の連鎖反応は燃料の種類には強く依存せず，HO_2 ラジカル・H_2O_2 が支配的な役割を果たしている．

4. 先鞭をつけたのは物理屋

そもそも，詳細反応モデルを浸透させ，発展させてきた

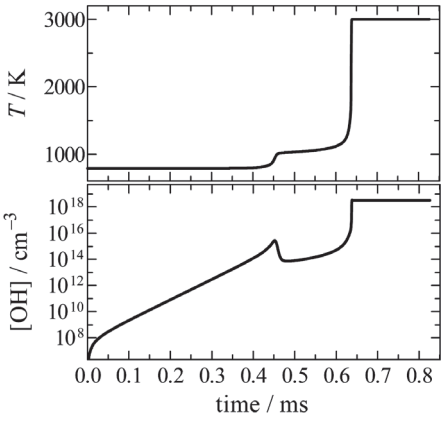

Fig.6 Temperature and OH radical concentration changes during the ignition of stoichiometric *n*-heptane-air mixture under adiabatic isovolume condition at 40 atm and 790 K.

研究者は，どういう研究者であったのか，ということに少しだけ触れておきたい．近年の詳細反応モデルの発展に関わってきたのは，化学屋ではなく，むしろ物理屋である．

それでは化学屋は何もしていないのか，というと，そういうわけではない．化学反応論と呼ばれる領域の化学者の研究成果 (複雑な連鎖反応がどのような反応から構成されており，それぞれが，どのような速度で進行するのか) を利用して，物理屋が，実用的な燃焼のシミュレーションに耐えうるモデルを作り上げて来たのである．多くの場合，化学反応論の研究成果は，実験を行ったある特定の切り口での情報を与えるに過ぎない．このような断片的な情報から，欠如している情報を推定して補いながら，ともかく全体像を作る，という仕事がモデル開発なのである．

このようなモデル開発に関わる研究者 (モデル・ビルダー) は多くの場合，驚くほど，化学的な事実と化学者の意見に対して謙虚である．しかし決して「私は化学反応はよくわからない」などと卑下したり不満をいったりせず，淡々と「自分」の仕事をこなしている．明確な「分業」の意識を持った研究者あるいは技術者なのである．別の言い方をすれば，欧米のモデル・ビルダーは，燃焼の物理でも化学でもない (初期にはニッチであった) 境界領域を開拓した先駆者である．残念ながら我国にはこのような研究者は極めて少ない．

近年，このような伝統的なモデル・ビルダーとは異なる研究者も目立つようになってきた．量子化学の計算手法を駆使して化学反応モデルを構築しようという研究者である．彼らの一部は，化学を基盤にした研究者であるか，そうでない研究者が化学者の助けを借りながら，研究を立ち上げている例も少なくない．しかし，このようなタイプの研究者も，残念ながら我が国には極めて少ない．もちろん，現時点では量子化学計算のみで詳細反応モデルのすべてを構築することは困難である．しかし 10～20 年後には間違いなく，現実的な研究手法として用いられているであろう．このような将来性を見落として，遅れをとってはならない．

5. 今，必要なこと

5.1. 自動簡略化

今日，内燃機関などの実用燃焼研究において，使用に耐える精度を持った化学反応モデルを利用するための最大の課題は何であろうか．それは，膨大な数の素反応を含む詳細反応モデルを「使える」ようにすることである．既に触れたように，計算機能力の向上に期待できるのは，12 年かけて，燃料の炭素数が 5 増える程度でしかない．

残る方向性は基本的に一つしかない．「無駄の多い」詳細反応モデルを簡略化することである．現在，行われているかどうかは別とすれば，大別して，簡略化の手法には以下のようなものが考えられるだろう．

A. ブラックボックス的アプローチ
B. 応用数学的アプローチ
C. 化学反応論的アプローチ

A. にはニューラルネットワークを用いるなどの試みが報告されてはいるものの，既に内部に数理モデルがあるものに適用するのは明らかに不合理であるので，これ以上は述べない．少なくとも現時点では B. の手法による自動簡略化の研究がもっとも進んでおり，実用性が期待されている．C. については，私の中には結構，明確なイメージがあるのだが，具体的な方法論についてはほとんど手付かずであるので，やはり，ここではこれ以上述べない．

本稿の冒頭でも述べたが B. は，連立微分方程式の本質的な部分を抽出しようというもので，ほぼ純粋な応用数学の問題である．大抵の化学者は算数は苦手なので，化学者に「何とかして下さい」というのはお門違いである．我が国の燃焼研究者には，数理モデルに長けた優れた研究者が多い，と常々，期待している領域なのだが，残念ながら，ほとんど，認知されていないのではないだろうか．今，現実的に可能な簡略化は，この方法しかないのである．化学屋に遠慮も気兼ねも，必要ないので，どんどんやって頂きたい．

5.2. 量子化学 (第一原理) 計算

4 節の最後でも，その将来性について少しだけ言及した．ニュアンスは若干異なるが，第一原理計算と言った方が分かりやすいかもしれない．原子核の周りの電子の運動を第一原理である量子力学に基づいて解くことで化学反応を理解しよう，もう少し具体的に言えば，反応モデルとその速度定数データを計算しよう，というものである．このような方法論が現実的になってきたのは，単に計算機の能力が向上したためだけではない．密度汎関数法[5]と呼ばれる手法などにより，炭化水素燃焼の酸素を含む中間体に関して飛躍的な近似精度の向上をもたらされたこと[6]が，大きく貢献している．

このような計算手法は決して化学屋の独壇場ではない．W. H. Green のグループ[7]，J. Bozzelli のグループ[8]など化学をバックグラウンドに持つ研究者だけでなく，既に C.

K. Law のグループ[9]，M. Frenklach のグループ[10]，H. J. Curran のグループ[11]，C. Cavallotti ら[12]など，数多くの燃焼研究者がこのような仕事に着手している．若干の勉強は必要である[13]が，このような仕事も化学屋に遠慮する必要はない．少なくとも教育機関では[14]，実験よりもはるかに小さな予算で研究を開始することができる．そして何よりも，最初の数歩で化学反応は「わかる」ものであることを実感するであろう．さらに，ツボをおさえることができれば，数千・数万に及ぶ化学反応も，本質的には，極めて少数の原理に従っていることが見えてくるだろう．

6. おわりに

そもそも，それが「モデル」と呼ばれる限りにおいて，燃焼化学反応モデルは，供給者とユーザを明確に区別するものではない．そして今，化学反応モデルは，化学者だけでない幅広い燃焼研究者の力を必要としている．多少，不躾になることは省みず，今，痛切に感じていることを記させて頂くことにした．本稿をきっかけに，多少なりとも反応モデルへの関わり方を意識して頂けたとすれば，幸いである．

References and Notes

1. 三好 明，自動車技術会論文集 36(4), 35-40, #20054742; Miyoshi, A., KUCRS software library, version May 2005 beta (bug-fix-2), see: http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/KUCRS/
2. Gordon, S. and McBride, B. J., “Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications,” NASA Reference Publication 1311 (1996). Available at http://www.lerc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/
3. See, for example, Warnatz, J, Maas, U, and Dibble, R. W. “Combustion”, Springer, Berlin (1996).
4. Fieweger, K., Blumenthal, R., and Adomeit, G., *Comb. Flame*, 109(4), 599-619 (1997).
5. Hohenberg, P. and Kohn, W., *Phys. Rev.* 136, B864 (1964); Kohn, W. and Sham, L. J., *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
6. Ignatyev, I. S., X. Yaoming, Allen, W. D., and Schaefer III, F., *J. Chem. Phys.* 107(1), 141-155 (1997).
7. Sumathi, R. and Green, Jr., W. H., *Theor. Chem. Acc.* 108, 187-213 (2002).
8. Sebbar, N., Bockhorn, H., and Bozzelli, J., *Int. J. Chem. Kinet.*, 40(9), 583-604 (2008).
9. Sun, H., Bozzelli, J. W., and Law, C. K., *J. Phys. Chem. A*, 111(23), 4974-4986 (2007).
10. Whitesides, R., Kollias, A. C., Domin, D., Lester Jr., W. A., Frenklach, M., *Proc. Combust. Inst.*, 31, 539-546 (2007).
11. Simmie, J. M., Black, G., Curran, H. J., Hinde, J. P., *J. Phys. Chem. A*, 112(22), 5010-5016 (2008).
12. Cavallotti, C., Rota, R., Faravelli, T., Ranzi, E., *Proc. Combust. Inst.*, 31 201-209 (2007).
13. 量子化学計算の結果から熱力学関数・反応速度定数を評価するためのツールについては，次を参照．http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/tools4kin.html
14. 残念ながら企業ではGaussianなどのソフトウェアライセンスはかなりの額になるかもしれない．詳細は http://www.gaussian.com/ を参照されたい．