開放型石油ストーブ燃焼排気中の臭気成分発生機構の計算化学的研究

笠原　勝次*　渋谷　恵太**

Computational Study of Odor Substances Generation Mechanisms in Combustion Exhaust Gas from Open Kerosene Stove

KASAHARA Katsuji* and SHIBUYA Keita**

1. 緒　　言

石油ストーブ使用時の臭気発生程度の評価については，JIS S2019 においても定常燃焼時の官能評価にとどまり，その構成成分の定量的評価はおろか定性的評価法についても，確立されているというには程遠いのが実情である。これには，石油ストーブからの臭気がいくつかの臭気成分が重なり合った複合臭であって，その複雑な発生メカニズムが理解されていないことが主因と思われる。一方，臭気成分の定量的評価方法の開発を目指した研究例 [1)~3)] もあり，機器分析の手法である程度の分析が可能なことは示されているが，臭気成分についての発生メカニズムや臭気の構成成分についての理解については未だ課題が多い。そこで，今回の調査において，臭気成分の発生メカニズムを解明するために，遠藤 [1)] による機器分析で特定された 7 成分について，燃焼反応の化学反応速度論的シミュレーションソフトウエアである Cantera を用いて，消火操作時の燃焼条件でその発生挙動について評価を行ったので，報告する。

2. 実験（シミュレーション）

2.1 反応モデルの構築

2.1.1 臭気成分

表 1 に示す 7 成分について，評価対象とした。

表 1　評価対象臭気物質

記号	化合物名	構造式
M1	Methyl Cyclohexane	$CH_3C_6H_{11}$
M2	Methyl Propyl Ketone	$CH_3C_3H_7CO$
M3	Crotone Aldehyde	$CH_3C_2H_2CHO$
M4	m-xylene	$CH_3C_6H_4CH_3$
M5	p-xylene	$CH_3C_6H_4CH_3$
M6	Allyl Acetone	$C_4H_7CH_3CO$
M7	Propion Aldehyde	C_2H_5CHO

2.1.2 燃料と反応モデル

石油ストーブ燃料として，一般的に用いられる JIS1 号白灯油相当の燃料の燃焼反応モデルを構築した。

反応モデルの構築は E. Ranzi[4)] らの構築した C1-C16 炭化水素の低温から高温域（270-3000 K）で煤形成と NOx 生成を考慮した包括的燃焼モデルをベースとして，表 1 の 7 つの臭気物質，およびそれらの関連する反応（生成反応と分解反応）と速度係数を含むように改変して用いた。

2.2 シミュレーション環境

燃焼反応シミュレーションはオープンライセンスで配布されている速度論的反応シミュレーションソフトウエアである Cantera（Cantera ver. 2.5.1）を同じくオープンライセンスの Anaconda で用意した Python 環境に計算と出力用のライブラリも同様にインストールして行った。

* 研究開発センター
** 下越技術支援センター

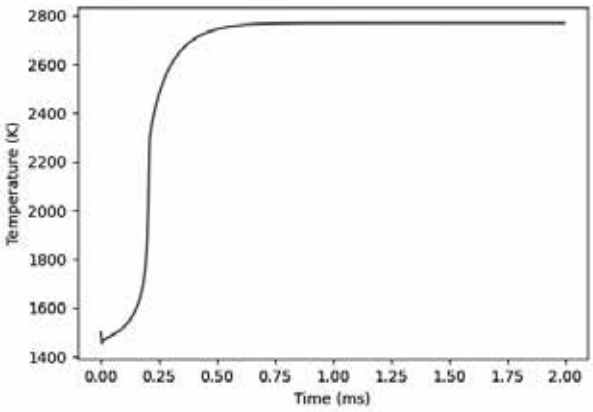
表 2　着火遅れ時間によるモデルの評価

初期温度 [K]	圧力 [atm]	燃料当量比	着火遅れ時間[μs] 文献値（測定値）	ベースモデル（計算値）	新規に構築したモデル（計算値）
1176	20.4	1	76	106	106
1133	20	0.99	110	178	178
1060	20.7	0.98	336	571	568
1117	20.9	0.99	143	243	243
1273	20.7	0.99	25	42	42
1053	18.7	0.99	406	672	658
1105	22.3	0.99	202	343	343

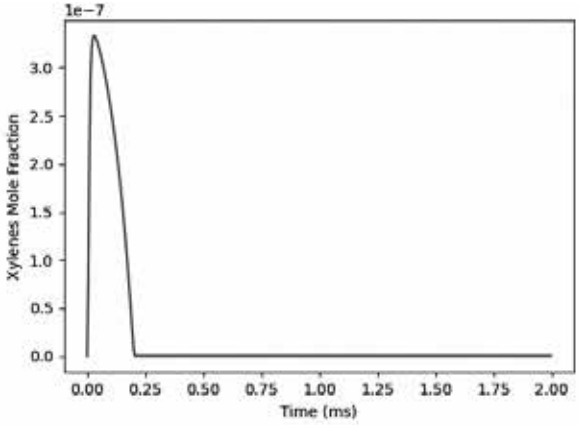
Cantera への反応モデルの入力は 2.1.2 項で構築したモデルをテキストファイルで記述して Cantera に付属のコンバータライブラリを用いて，入力ファイルに変換して行った。

2.3　構築したモデルの評価

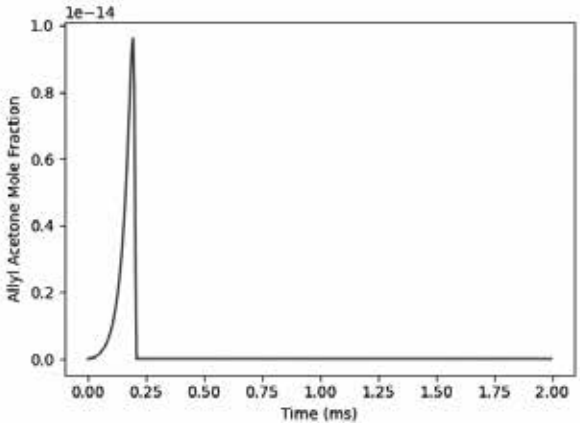
2.1 項で構築したモデルは化学種として表 1 の 7 化学種とその関連する反応（生成反応および分解反応）を含むことを確認した（全化学種 687 種，31,329 反応）。



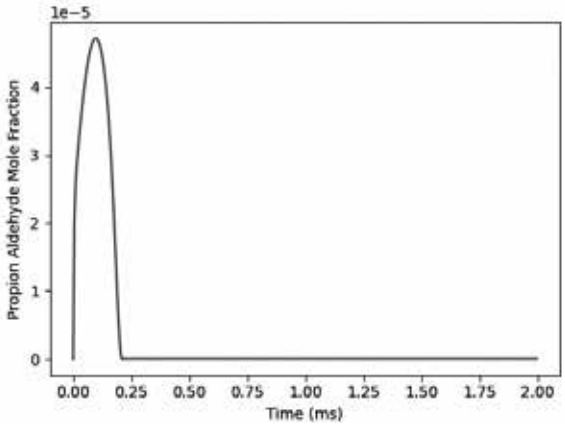
(1)温度変化



(2)Xylenes（M4，M5）モル分率



(3)Allyl Acetone（M6）モル分率



(4)Propion Aldehyde（M7）モル分率

図 1　感度解析結果の一例（一部）

また，モデルの燃焼特性，特に着火性の評価のために，燃焼特性の評価手法として一般的に用いられる着火遅れ時間を Cantera を用いて計算し，白灯油と類似のケロシン留分であり，物性値の似ているケロシン系ジェット燃料の Jet-A の文献値[5]の着火遅れ時間および今回ベースモデルとして用いた E.Ranzi らのモデルから算出した遅れ時間と比較した。

文献値とベースモデル，および我々の構築したモデルの計算値と計算条件を表 2 に示す。計算値はいずれも文献値のほぼ 1.7 倍程度の値を示した。

一方，我々の構築したモデルとベースモデルの計算値は低温域である 1053K と 1060K で我々の構築したモデルの方がわずかに低い値を示した以外は良い一致を示した。低温域の違いは追加した化学種が低温域での反応に寄与しやすいことを示している。

2.4 シミュレーション条件

燃焼条件に対する，各臭気物質濃度の変化と温度変化の関係を把握するために，構築したモデルを用いて Cantera で断熱定圧均一燃焼炉モデルによる感度解析を行った。

表 3 感度解析条件

燃焼条件	初期温度[K]	燃料当量比 ϕ
(1)	1500	1.0
(2)	1500	1.0×10^{-6}
(3)	1200	1.0×10^{-6}

炉内圧力は 1.0atm，代表燃料組成を iso-Dodecane として，その他の条件は表 3 の(1)～(3)の 3 種類とした。

3. 結果

構築したモデルを用いて Cantera によって行った感度解析の結果を表 4 に示す。

感度解析の結果はピーク温度と燃焼ガス中の各臭気物質濃度を反映する数値として全化学種の合計モル数に対する各臭気物質のモル数の比であるモル分率で示した。各物質を示す記号は表 1 と同様であり，燃焼条件は表 3 と同様である。

Cantera は仕様として *m*,*p*-の Xylene を識別しないので，両者を合わせて Xylenes と表示しており，モル分率も両者の合計となっている。

なお，燃焼条件の番号は表 3 と同一である。ϕを 100 万分の 1 に下げたことによって，ピーク温度が 890K 低下したことが分かる。各臭気物質のモル分率は 100 万分の 1 よりも数桁低いレベルまで下がっているものもあり，燃料供給量の減少分よりも減少が激しいことが分かる。消火時に燃料を絞る方法は理にかなっている方法といえる。

なお，燃料当量比を絞った後，温度が低下し始めたところを想定したのが，条件(3)の初期温度が 1200K のものである。

Crotone Aldehyde **M3** と Propion Aldehyde **M7** 以外はさらにそのモル分率を大きく低下させているが，**M3** と **M7** は条件(2)の初期温度 1500K

表 4 感度解析結果

燃焼条件	ピーク温度 [K]	臭気物質のモル分率					
		M1	**M2**	**M3**	**M4, M5**	**M6**	**M7**
		Methyl-Cyclohexane	Methyl-Propyl-Ketone	Crotone-Aldehyde	Xylenes	Allyl-Acetone	Propion-Aldehyde
(1)	2800	2.30×10^{-10}	4.75×10^{-12}	2.30×10^{-11}	3.30×10^{-7}	9.50×10^{-15}	4.45×10^{-05}
(2)	1910	5.18×10^{-16}	2.62×10^{-20}	2.51×10^{-20}	5.05×10^{-16}	3.05×10^{-20}	2.22×10^{-20}
(3)	1200.01	7.75×10^{-18}	6.15×10^{-24}	8.05×10^{-20}	1.48×10^{-18}	2.00×10^{-33}	5.01×10^{-11}

で同じ等量比のものと比べると，むしろモル分率が増大している。

これは，初期温度 1200K では，0.01K しか燃焼温度が上昇しないことから，分解反応が起こりにくくなっているのが原因かもしれない。

また，これは感度解析のピークモル分率を見る限りはアルデヒド類に共通にみられる傾向のようである。

感度解析結果の例として，定常燃焼条件で計算した結果の一部を図 1 に示す。(1)の温度変化を見ると，初期温度の 1500K から，反応開始直後に 20K 程度の温度低下を起こした後，徐々に温度が上昇し始め，反応開始後 0.1ms 程度で急激な温度上昇が起こり，漸近的に最高値の 2800K に達している。

また，図 1 の(2)～(4)に臭気物質のうち，**M4**, **M5** のモル分率の合計，および **M6**, **M7** 各々のモル分率の変化を示す。いずれの臭気物質とも，(1)の燃焼温度の上昇とともにモル分率が急激に上昇するが，最高値に達した後，温度変化とは異なり，最高値を維持することなく，急速に減少している。これは温度上昇に伴って生成量が多くなるのではなく，ある程度の温度までは生成反応が増大するが，さらに温度が上昇することで分解反応が盛んになるために，急激にモル分率が低下していると捉えることができる。

4. 結　　言

(1) 消火操作で燃料供給量を絞ることで，ピーク温度の低下が起こり，臭気物質の発生量も実際は低下していることが分かった。

(2) アルデヒド類は燃焼温度が低下すると，燃焼ガス中のモル分率が増加する傾向がある。消火操作時でも，ある程度の時間定常燃焼時に近い温度を維持するほうが燃焼ガスモル分率を下げる効果が期待でき，その結果，大気放出量の低下も期待できる。

(3) その他の臭気物質については，消火操作による温度低下に伴い，燃焼ガス中のピークモル分率が低下する傾向がみられた。ただし，個々の感度解析グラフの挙動を見ると，温度上昇に伴い，急激にモル分率を下げる挙動も見られ，温度低下による臭気物質発生挙動の低下も期待できるが，高温保持による分解促進も期待できる。

(4) 全体的にみて，消火時に直ちに燃焼筒温度を下げるよりも，消火後わずかな時間高温を保持するほうが臭気物質全般の低減に効果的であると考えられる。

参考文献

1) 遠藤伸一，“開放式石油ストーブ燃焼排ガス中の臭気成分について”，大気環境学会誌，31 巻，1 号，1996 年，pp.30-42.

2) 斉藤幸子，“臭気不快度の評価方法，昭和 63 年度製品科学研究所研究講演会資料―21 世紀を拓くヒューマンライフとセンシング技術”，177 巻，1988 年，pp.80-95.

3) 大迫政浩，西田耕之助“におい質パターンによる複合臭の評価方法の検討（第 1 報）―基本臭の推定―，大気汚染学会誌，25 巻，1990 年，pp.46-55.

4) E. Ranzi, et al. “Reduced kinetic schemes of complex reaction systems: Fossil and Biomass-derived transportation Fuels” International Journal of Chemical Kinetics, vol.46 (9), (2014) pp.512-542.

5) V.P. Zhukov, et al. “Autoignition of Kerosene (Jet-A)/Air Mixtures behind reflected shock waves”, Fuel, vol.126(15),(2014) pp.169-176.