燃焼化学反応予測技術の研究

笠原　勝次*　明歩谷　英樹**　河原　崇史***

Computational Assessment of Combustion Mechanism for Biomass derived Liquid Fuel

KASAHARA Katsuji*, MYOUBUDANI Hideki** and KAWAHARA Takashi***

1. 緒　　言

燃焼という現象は，それ自体はとても手軽で日常的にもよく目にすることができる身近なものである。しかしながら，その身近な現象も理論的に理解するのは困難である。特定の燃料を使用することを想定して製造された燃焼機器（自動車や航空機，船舶など輸送機械のエンジン，発電機などを含む）で通常と異なる燃料を使用したときなどにそれは顕著であり，異常燃焼などで悪臭や有害な一酸化炭素を発生し，燃焼不良や失火，機器の故障や火災, 最悪の場合爆発などの事故の原因となる恐れがあることはよく知られている。

これは燃焼が燃料物質の単純な酸化現象ではなく，燃料分子の熱分解と，熱分解で生じた多数の生成物の酸化反応が素反応として同時に，あるいは連続して，しかも，相互に関係して短時間に起こるためである。例えば，炭素数 8 程度の炭化水素の燃焼では数千の素反応と数百の化学種の関与を考慮する必要がある [1]とされている。

一方，世界中で主に使用されている石油に代表される化石資源は無尽蔵ではなく，また，地球温暖化の原因物質である二酸化炭素をはじめとする温室効果ガスを大量に放出する。そこで，液体燃料として有用な石油由来のガソリン，灯油，軽油，重油などを燃料とする燃焼機器を使用する産業では，天然ガスやバイオマス由来燃料への切り替えが進められている [2]。しかしながら，燃料の切り替えにあたっては単純に燃焼機器やその周辺機器に用いられている部材の代替燃料への耐性だけでなく，実際に燃料として同等の性能が得られるのかどうかを評価する技術が必要となる。

現状では，既存の機器や実験室レベルでの実験による評価が唯一の選択肢となるが，代替燃料の候補となる物質が複数ある場合には，同一条件での試験を行うために，その数だけ同等の熱特性を持つ試験機器が必要になる。

また，試験機器の熱容量などの熱物性の影響で，実際の機器を用いた場合の結果と一致しないことがある。さらには，常に安定した組成や物性の燃料が入手できなければ，同条件での評価は難しい。特に，火力発電所や産業用の大規模な燃焼ボイラーなどの評価は規模が大きいだけに深刻である。

さらに，燃焼によって物質生産を行う炭素製品製造業などの場合は，燃料と燃焼特性は製品に直接かかわる要因である。実験用に現実のものと同等の燃焼炉を用意できない場合には，実験室レベルの機器分析のデータをスケールアップして現実の燃焼炉に当てはめて評価する必要があるが，相当に困難である。

このような背景から，燃焼化学の理論的研究が期待されており，パーソナルコンピュータで使用できるモデリングソフトウエアの開発とともに進歩してきている [3]。中でも米国の SANDIA 国立研究所が開発した化学反応モデリングソフトウエアの CHEMKIN は当初無償で配布

* 研究開発センター
** 素材応用技術支援センター
*** 下越技術支援センター

されていたこともあり，CHEMKIN Pro として有償化された現在でも，世界中の研究者によって CHEMKIN II 形式の燃焼化学モデリングの入力ファイルの開発が続いている。

一方，Cantera は当初よりコミュニティベースでの開発とサポートが行われている燃焼反応の速度論的シミュレーションソフトウエアである。多くのソルバーやファイル変換ユーティリティがプログラミング言語の Python で書かれており，Python Interpreter 上で実行できるだけでなく，汎用のテキストエディタで編集して，容易に新規ソルバーを開発できる。

また，オープンソースであることから大学などの教育機関でも安価に導入しやすく，研究体制が構築しやすい利点がある。近年になってバージョンアップを受けて，種々の燃焼機器での燃焼条件を再現するソルバーが充実したことと CHEMKIN II の入力ファイルを使用するためのファイル変換ユーティリティの添付などによって， 有償の CHEMKIN Pro 並みの機能を得て，使いやすさを向上させているため，そのシェアを拡大しつつある。

本報では，燃焼化学反応の計算機的予測技術の適用可能性を検討するため，バイオマス由来燃料であるフルフラールの燃焼挙動について，Cantera を用いた解析を試みたので報告する。

2. フルフラールの燃焼反応シミュレーション

2.1 燃焼モデルの構築

Cantera は任意の化学反応を示すために，複数の素反応と反応に関与する反応物と生成物の組み合わせ，さらにその反応にかかる速度定数や平衡定数など多くの熱力学データや輸送特性データが必要である。

この熱力学データや輸送特性データは，炭化水素系の燃料については構成する炭素数によって収載内容に違いがあるものの，いくつか著名なデータベース（例えば，炭化水素や小分子量のケトンやアルコールについては NIST リファレンスデータベース [4),5)]やマサチューセッツ工科大学の Combustion Research [6)]など）がある。

1	O2	+C5H4O2=>HO2	+2CO+C3H3	.6815E+07 2.0	38109.91
2	O2	+C5H4O2=>HO2	+C4H3O+CO	.6815E+07 2.0	38109.91
3	HO2+HO2=H2O2+O2			.2110E+13 .000	.0
4	C3H3+C3H3=C6H5+H			.3000E+13 .000	.0
5	C3H3+C3H3(+M)=C6H6(+M)			.3000E+13 .000	.0
6	HO2	+C5H4O2=>H2O2	+2CO+C3H3	.2155E+06 2.0	9982.61
7	HO2	+C5H4O2=>H2O2	+C4H3O+CO	.2155E+06 2.0	9982.61
8	C3H3	+C5H4O2=>AC3H4	+2CO+C3H3	.1080E+06 2.0	12730.05
9	C3H3	+C5H4O2=>AC3H4	+C4H3O+CO	.1080E+06 2.0	12730.05
10	O2+CO=CO2+O			.2530E+13 .000	47700.0
11	CO+HO2=CO2+OH			.3000E+14 .000	23000.0

図 1 Reaction Study Table の一部（反応 1～11）

一方，今回のフルフラールのようなバイオマス由来の燃料については，唯一イタリアのミラノ工科大学 CRECK Modeling Group だけが有している。本研究では，この公開されているバイオマスの包括的な燃焼詳細モデルである POLIMI BIO1412[7)]と，不足するデータについては NIST リファレンスデータベースなど [4,5)]を参照して用いた。

収集した速度定数データと熱力学データは素反応の反応式と合わせて，図 1 のような Reaction Study Table の作成に用いた。

Reaction Study Table の作成に際して，素反応構築のための反応物と生成物の組み合わせを網羅的に行うため，生成物と反応物を縦軸と横軸に配して，それぞれの行列の交点のセルに反応番号を記入した Round Robin Table（図 2）を作成して，Reaction Study Table と合わせて燃焼モデルとした。

species	O2	C5H4O2	HO2	CO
O2		1,2		10
C5H4O2	1,2		6,7	
HO2		6,7	3	11(102)
CO	10		11(102)	

図 2 Round Robin Table の一部

例えば，まず，Reaction Study Table（図 1）の反応 1 と反応 2 にフルフラールの酸化分解の開始反応である分子態酸素によるフルフラールからのプロトン引き抜き反応である式（1）および，その生成物が異なる競合反応である式（2）を配置した。次に，式（1）および（2）の反応物である O2，C5H4O2 と生成物である HO2，CO，C3H3，C4H3O をそれぞれ Round Robin Table（図 2）の行，列の項目セルにひとつずつ書き加えた。そして，Round Robin Table の 1 行 2 列目と 2 行 1 列目のセルに式（1）と競合反応である式（2）の反応ナンバーを記入して，3 行 3 列目のセルには式（1）と（2）の生成物である HO2 の 2 分子不均化反応である式（3）（図 1 の反応 3）を記入した。

O2 + C5H4O2 => HO2 + C3H3　　（1）
O2 + C5H4O2 => HO2 + C4H3O + CO　（2）
HO2 + HO2 = H2O2 + O2　　（3）

なお，Reaction Study Table，Round Robin Table のいずれもそのまま入力ファイルに転記できるように，反応式や化学種の化学式は一般的な原子数を下付き数字で表記したものではなく，プレーンなテキスト表記とした。

また，生成した反応を参照したモデルやデータベースにはない反応は起こらないものとして，Round Robin Table の該当セルには斜線を記入した。

2.2 CHEMKIN 入力ファイルの作成

Cantera には実質的に入力ファイルを直接生成する機能もツールもない。一方，CHEMKIN II 形式の入力ファイルについては広島大学の三好明教授をはじめ多くの研究者らによって，詳細な構文の作成ルールが紹介されている [8]。

そのため，変則的ではあるが，CHEMKIN II 形式の入力ファイルである CKI ファイルを作成し，Cantera に付属の入力ファイル変換ユーティリティ ck2cti.py を用いて Cantera の入力ファイル形式である CTI ファイルに変換した。ck2cti.py には，ファイルを変換するだけでなく，圧力依存性のある 3 体反応に対して必須の低圧限界条件や TROE 近似の記述の漏れ，同じ反応の重複などがあるとチェックしてエラーを返す機能があり，すべてのエラーを解消するとファイルの変換が完了する。

その後，CTI ファイルからソルバーで読み込める形式である CTML ファイルに変換するユーティリティ ctml_writer.py を用いて，CTML ファイルを作成した。

2.3 Reaction Path ソルバーによる反応経路の解析

Cantera に付属の Reaction_Path.py ソルバーは初期状態で天然ガスを燃料として想定した GRI-Mech3.0 モデルを用いる設定になっている。入力ファイルとして作成した CTML ファイルを指定してフルフラールを燃料とする設定に書き換え，燃焼初期条件として初期温度 1300K，初期圧力 1atm，雰囲気（大気）組成，燃料濃度（化学量論的な組成となるよう酸素濃度の 5 分の 1 とした）を入力した。

ソルバーの編集完了後，ファイル名を Reaction_Path_Furfural.py として保存し，Python Interpreter から実行して，反応経路図の情報が記述された DOT ファイルと.png 形式の反応経路図を出力した（図 3, 4）。

2.4 プロセスの評価

入力ファイルは 137 化学種 4533 反応の比較的大きなものとなり，入力はかなりの作業量となった。

出力された反応経路ダイアグラムを図 3 に示す。ダイアグラム中の楕円で囲まれた文字列は個々の化学種を示し，それぞれの楕円間を結ぶ矢印の起点が反応物で先端が生成物ということになる。この楕円間を結ぶ線の太さは反応の発現頻度（全反応に対する割合であり，総和は 1 になる）に比例しており，太い線で示した反応

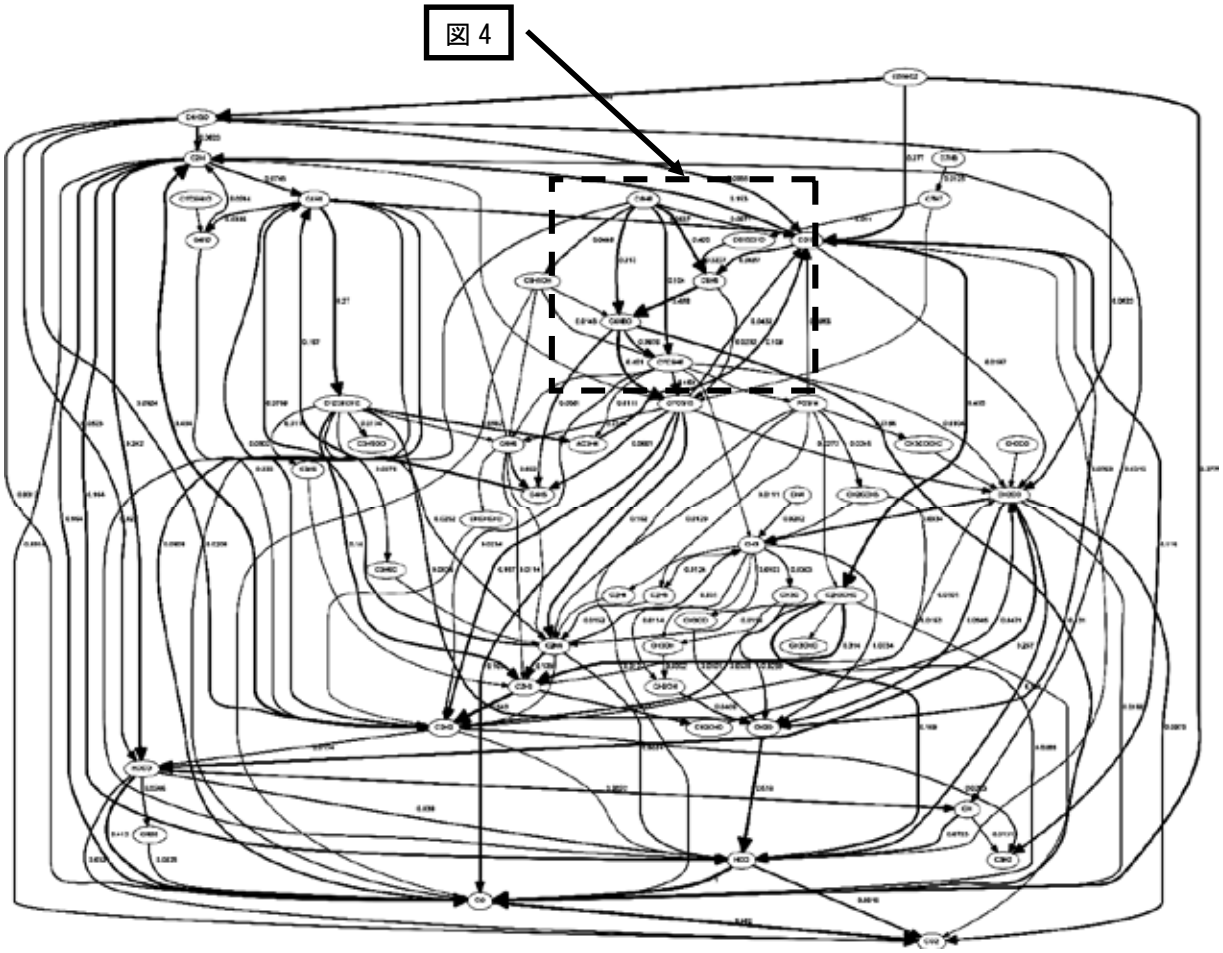

図 3　全反応経路ダイアグラム

ほど支配的になる。線の近傍に示される数字が反応の発現頻度を示す。

関係する化学種や反応数が膨大になったため，非常に複雑なものとなったが，ほぼ，入力した反応を網羅したものになっているように見られた。

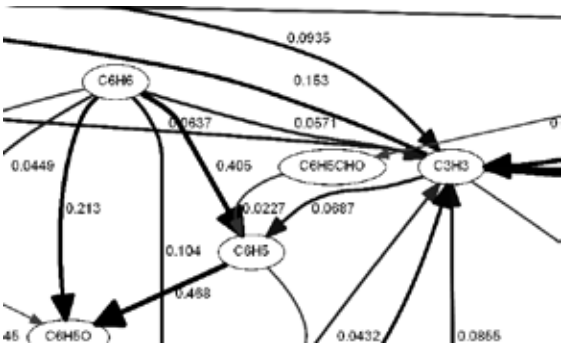

図 4　図 3 の囲み部の拡大図

しかし，ダイアグラム中，入力ファイルに用いた素反応と矛盾するような箇所があったので，一例として拡大したものを図 4 に示す。入力ファイルに用いた素反応には図 1 の反応 5 のように 2 分子の C3H3 から C6H6 が生成する反応は含まれていたが，図 4 に示すように，ダイアグラムでは，C6H6 へ向かう矢印にはなっていない。可逆反応であるため，平衡になっている可能性もあるが，細部に関しては，文献などを参考にして精査する必要がある。

また，燃料としての特性をこの反応経路ダイアグラムから予測すると，化学量論的な燃空比で燃やしているので完全燃焼しているが，作成した入力ファイルには，C3H3 から芳香族である C6H5 や C6H6 が生成する反応と，C6H5 と

C4H6 から小分子量の多環芳香族である C10H8（ナフタレン）が生成する反応も含まれていた。

しかしながら，反応経路ダイアグラムを見ると C10H8 は反映されていない。今回実施した燃焼条件では完全燃焼したが，初期燃焼温度や圧力を改変したり，燃空比が燃料濃厚側によることで，C10H8 を経てより大きな多環芳香族まで成長する可能性はあると考えられ，燃焼条件によっては煤が発生する可能性のある燃料といえる。

精度を上げて現実の燃焼反応をより精度良く再現するためには，条件を変えて複数回実施することと，入力ファイル中の反応式を精査してシミュレーション結果と対比して確認することが欠かせない。

3. 結　　言

(1) 構築した燃焼反応モデルから入力ファイルを作成して，フルフラールの速度論的反応シミュレーションを実行して，詳細反応経路ダイアグラムを作成した。ダイアグラムの正確さについては，文献などでさらに精査する必要がある。

(2) 今回の燃焼条件ではフルフラールは完全燃焼したが，入力ファイルから判断して煤の発生の可能性は捨てきれない。機器によっては燃焼条件の検討が必要である。

参考文献

1) 三好　明，“燃焼化学反応モデリングへの誘い”，日本燃焼学会誌，50 巻，154 号，2008 年，pp.325-330.

2) 資源エネルギー庁，“第 2 部エネルギー動向第 2 章国際エネルギー動向”，エネルギー白書 2019，2020 年， pp.169-220.

3) https://chem.tut.ac.jp/keel/umc/rasoftware.html「ユニバーサル燃焼反応モデル研究会ホームページ」

4) http://creckmodeling.chem.polimi.it/107cate-kinetic-mechanisms/315-mechanisms-biomass “The CRECK Modeling Group homepage Biomasses mechanism (Version 1412, December 2014)”

5) “NIST Physical Reference Data”

6) https://webbook.nist.gov/“NIST Chemistry WebBook”

7) http://web.mit.edu/anish/www/MITcomb.html “Massachusetts Institute of Technology Department of Chemical Engineering Combustion Technology”

8) http://akrmys.com/public/chemkin/CKm_inp.html.ja「三好明氏ホームページ　Chemkin-II 入力ファイルの書式」