

平成 28 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630384

研究課題名(和文) 動的モンテカルロ法を用いた速度モデル構築法の提案

研究課題名(英文) New approach to construct kinetic model with kinetic montecarlo simulation

研究代表者

青木 秀之 (Aoki, Hideyuki)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40241533

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：多環芳香族炭化水素(PAH)の成長におけるメタンの反応を明らかにするために、熱分解実験、反応速度定数の算出、および動的モンテカルロ(KMC)シミュレーションを行った。炭化水素の熱分解実験によりメタンによるPAHsの成長のみではなく、反応が阻害されるような効果があることが明らかとなった。量子化学計算によって、メタン付加の素反応の反応速度定数を算出した。KMCシミュレーションにおいて、従来法と比較して、最大100倍ほど効率的な新規アルゴリズムを提案し、メタンの反応を考慮したケーススタディが可能となった。3環のPAHから4環・5環のPAHまでの成長を考慮可能な速度モデルを構築した。

研究成果の概要(英文)：To investigate the formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) with methane, pyrolysis experiment, estimation of reaction rate constant, and kinetic montecarlo (KMC) simulation were conducted. By experiment to pyrolyse hydrocarbons, methane suggested not only to form PAHs but also to inhibit the conversion of other hydrocabons to PAHs. With quantum chemical calculation, the rate constants for each elementary reaction of methane addition to PAH was estimated. To onduct KMC simulation, we proposed the new algorithm with highly more efficient searching than ever before, and the KMC simulation with methane addition became available. The kinetic mechanism from 3-ring PAHs to 4- or 5-ring PAHs are made.

研究分野：化学工学

キーワード：多環芳香族炭化水素 詳細化学反応機構 動的モンテカルロ法 密度汎関数法

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンブラック、カーボンナノチューブおよびグラフェンなどの炭素材料の製造効率や品質を向上させるうえで、固体炭素の生成反応を理解することが重要である。これまで、アセチレンなどの付加反応 (Hydrogen-Abstraction/Carbon-Addition, HACA) 機構を考慮した速度モデルにより、多環芳香族炭化水素や固体炭素の生成量の予測が試みられてきた。この速度モデルではアセチレンの生成量が多い系の芳香環の成長を精度よく予測できるが、アセチレンの生成量が少ない系では多環芳香族炭化水素の生成量を過少に評価している[1]。Shukla et al. がメチル基の付加により芳香環を形成する反応 (methyl addition/cyclization, MAC) 機構を提案する[2]など、脂肪族側鎖の付加による芳香環の成長についての反応機構が明らかになりつつあるが、速度モデルは報告されておらず、速度モデルの構築に必要な素反応の反応速度定数も報告されていない。

## 2. 研究の目的

「1. 研究開始当初の背景」に記載のとおり MAC 機構の反応を考慮できる速度モデルが必要である。本研究では、動的モンテカルロ (動的モンテカルロ) シミュレーションを用いて速度モデルを構築する新規手法の提案を目指す。多環芳香族炭化水素の成長反応について、既往の速度モデルのみでは予測の難しい実験結果が報告されており、MAC 機構などの反応経路の存在が明らかになりつつある。そのため、MAC 機構を考慮した速度モデルが求められているが、MAC 機構では反応経路が多岐に渡り、反応速度を新たに定義するべき反応の数が非常に多いため、手作業による速度モデルの構築は大きな労力が必要である。そこで本研究では、実験により数種類の反応の反応速度定数を算出し、この反応速度定数にもとに動的モンテカルロシミュレーションを行うことで主要な反応経路および化学種を把握し、速度モデルを構築することを目指す。

## 3. 研究の方法

熱分解実験・反応動力学計算・量子化学計算・動的モンテカルロシミュレーションの 4 テーマで研究を推進した。

### 化学種組成の把握(熱分解実験):

動的モンテカルロシミュレーションおよび構築した速度モデルの妥当性を検証するために、熱分解生成物の化学種組成を測定する必要がある。また、生成物の組成から MAC 機構が支配的となる反応条件を見出す。実験装置反応管には原料ガスを迅速に昇温可能な当研究室所有の石英製 3 重管を用いる。この 3 重管は管内を往復したキャリアガスを原料ガスと混合するため、管径方向および管長方向の温度差が小さい。

### 感度解析(反応動力学計算):

基礎となる速度モデルを準備する必要があった。Wang et al. の速度モデル[3]を基礎として、不足する反応を既往の文献から加えた。熱分解実験と反応動力学計算の結果を比較し、濃度の差が大きい化学種について感度解析を行い、修正すべき反応あるいは追加すべき反応を抽出した。

### 反応速度定数の決定(量子化学計算):

感度解析で抽出した反応について動的モンテカルロシミュレーションで考慮する各サイトの反応速度定数を量子化学計算により求めた。

### 動的モンテカルロシミュレーション:

サイトの種類ごとに反応速度定数を定める。本研究では熱分解実験により反応速度定数を算出する。ナフタレンなどの分子から開始して、反応速度に比例した確率で反応の種類と反応が起こるサイトの選択を繰り返し、1 つの分子における芳香環の成長挙動を予測する。これを数万分子について繰り返すことにより多環芳香族炭化水素の生成量を予測する。感度解析を行い、注目する多環芳香族炭化水素の生成量に影響を及ぼす反応および中間体を抽出し、速度モデルに追加する。

初めに動的モンテカルロシミュレーションの解析コードを開発する。開発後は、はじめに 1-2 環の芳香族炭化水素の範囲で動的モンテカルロシミュレーションを実施し、感度解析により反応機構を明らかにし、既往の研究から予測される反応機構と同様であることを確認したうえで、速度モデルを構築する。この速度モデルを用いて反応動力学計算を実施し、実験結果と比較することで妥当性を検証する。次に、3-4 環を対象とした動的モンテカルロシミュレーションにより、3-4 環の反応機構と速度モデルを構築する。

## 4. 研究成果

MAC 機構が支配的となる条件の把握、素反応の反応速度定数の算出、MAC 機構が多環芳香族炭化水素の生成に及ぼす影響の実験的検討、動的モンテカルロシミュレーションの計算コードの開発に分けて説明する。

MAC 機構が支配的となる条件を把握するために、種々の滞在時間 (20-400 ms)、反応温度 (1070-1730 K) で、プロパン・エチレンを熱分解させ、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) により生成した化学種の同定・定量を行った。この結果、プロパンを 1073 K で熱分解させた場合に MAC 機構の中間生成物が多く確認された。しかしながら、MAC 機構のみで多環芳香族炭化水素の成長が進行している条件はなく、いずれの条件においても HACA 機構などの MAC 機構以外の中間生成物が確認された。

熱分解実験を踏まえると、実験的な検討のみで MAC の反応速度を算出することは不適當であるから、素反応の反応速度の算出のために量子化学計算を用いて、個々の素反応に対する反応速度を算出することとした。量子化学計算を行い、フェナントレンの armchair サイトに対する MAC 機構に関する 212 本の素反応について反応速度定数(頻度因子・活性化エネルギー)を算出した。

Wang et al. の詳細化学反応機構[3]をもとにして構築した速度モデルによって感度解析を実施したところ、MAC 機構の反応がほとんど多環芳香族炭化水素の成長に影響を及ぼさない条件が多いことが明らかとなった。この理由について検討するために、1,3-ブタジエンあるいはアセチレンを熱分解する実験とこれらの炭化水素とメタンを混合させたガスを熱分解する実験を行った。この結果、MAC 機構の反応による多環芳香族炭化水素の成長のみではなく、メタンの存在によって反応が阻害されるような効果があることが明らかとなった(図 1)。

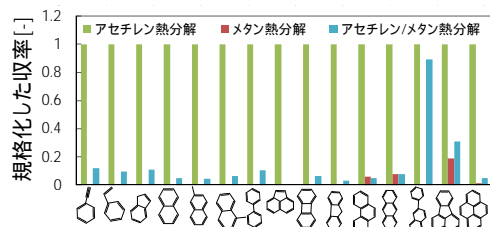


図 1 アセチレンの熱分解、メタンの熱分解およびアセチレン/メタンの共熱分解における生成量の比較

動的モンテカルロシミュレーションを実施するためにコードを開発した。MAC 機構の反応を考慮すると、従来の手法では計算コストが膨大となり、速度モデル構築のためのケーススタディが困難であることが明らかとなった。そこで、従来法と比較して、最大 6000 倍ほど効率的な新規アルゴリズムを提案し、MAC 機構の反応を考慮したケーススタディが可能となった(図 3)。量子化学計算で算出した反応速度定数を用いて動的モンテカルロシミュレーションを実施したところ、得られる多環芳香族炭化水素はこのとき、図 4 に示すように、それぞれの側鎖の炭素数が 1 のものが大部分であった。図 5 に示すように MAC 機構の反応を考慮した場合、多環芳香族炭化水素の炭素数が 1000 以下の場合には炭素数に対して、脂肪族側鎖の数が線形に増加するのに対し、炭素数が 2000 程度になると脂肪族側鎖の割合が小さくなった。また、この反応速度定数を用いて、3 環の多環芳香族炭化水素であるフェナントレンから 4 環の多環芳香族炭化水素であるピレンまで、および、5 環の多環芳香族炭化水素であるベンゾ[e]ピレンまでの成長を考慮可能な速度モデル

を構築した。

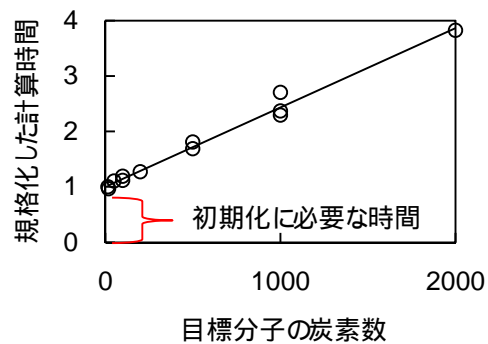


図 3 多環芳香族炭化水素の炭素数と計算時間

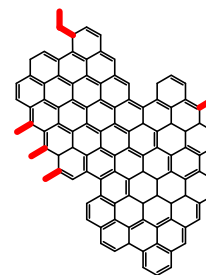


図 4 脂肪族側鎖を有する多環芳香族炭化水素の例。

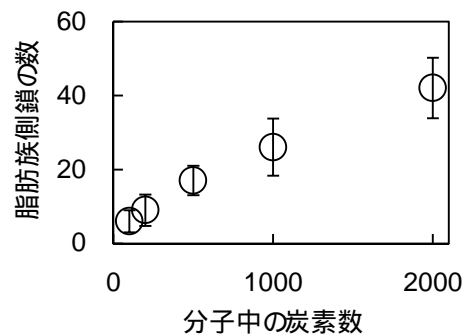


図 5 多環芳香族炭化水素の炭素数と脂肪族側鎖の数

#### 引用文献

- [1] A. D'Anna and J. H. Kent, A model of particulate and species formation applied to laminar, nonpremixed flames for three aliphatic-hydrocarbon fuels, *Combustion and Flame*, 152, 573 - 587 (2008)
- [2] B. Shukla, A. Miyoshi and M. Koshi, Role of Methyl Radicals in the Growth of PAHs, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 21, 534-544 (2010)
- [3] Y. Wang, A. Raj and S. H. Chung, A PAH

growth mechanism and synergistic effect on PAH formation in counterflow diffusion flames, Combustion and Flame, 160, 1667-1676 (2013)

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

松川 嘉也, 篠原 璃沙, 出羽 一樹, 高橋 要, 齋藤 泰洋, 松下 洋介, 青木 秀之, 芳香族炭化水素へのメチル基の付加反応の動的モンテカルロシミュレーションによる検討, 化学工学会第 81 年会, B314, 関西大学千里山キャンパス(大阪), 3月13-15日 (2016)

篠原 璃沙, 松川 嘉也, 齋藤 泰洋, 松下 洋介, 青木 秀之, 炭化水素の熱分解におけるトルエンおよびベンゼンの生成に関する詳細化学反応機構の修正, 化学工学会第 81 年会, ZCA302, 関西大学千里山キャンパス(大阪), 3月13-15日 (2016)

篠原 璃沙, 松川 嘉也, 齋藤 泰洋, 松下 洋介, 青木 秀之, 低分子炭化水素の熱分解におけるベンゼンおよびトルエンの生成量の予測精度の向上, 第 18 回宮城化学工学懇話会先端研究発表会, A105, 東北大学工学部創造工学センター(仙台), 3月10日 (2016)

松川 嘉也, 出羽 一樹, 高橋 要, 齋藤 泰洋, 松下 洋介, 青木 秀之, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> およびフェニルラジカルの付加が多環芳香族炭化水素の成長に及ぼす影響, 第 42 回炭素材料学会年会, 関西大学千里山キャンパス(大阪), 12月2-4日 (2015)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
<https://www.che.tohoku.ac.jp/~tranpo/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

青木 秀之 (AOKI, Hideyuki)  
東北大学大学院・工学研究科・教授  
研究者番号：40241533

##### (2) 研究分担者

松下 洋介 (MATSUSHITA, Yohsuke)  
東北大学大学院・工学研究科・准教授  
研究者番号：80431534

##### (3) 連携研究者

齋藤 泰洋 (SAITO, Yasuhiro)  
東北大学大学院・工学研究科・助教  
研究者番号：50621033