

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420134

研究課題名(和文) 化学反応の直観的理解に基づく燃焼技術開発基盤の構築

研究課題名(英文) Construction of the combustion engineering basis based on the intuitive understanding of the chemical reactions

研究代表者

三好 明 (Miyoshi, Akira)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：60229903

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：Livengood-Wu積分とノックの関係を明らかにし、セタン価と均一予混合気体の関係を断熱混合モデルによって解釈できることを0次元モデルによって示した。また詳細反応機構を用いて筒内条件のような高温・高圧の層流火炎伝播速度が推定可能であることを示し、これとEGRの関係を数値計算より明らかにした。またPAHの新たな生成経路としてフルベナレニルラジカルの反応を量子化学計算によって明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The relation between Livengood-Wu integral and knock was clarified and the unresolved problem of the cetane number and autoignition properties of homogeneous premixture was resolved by using the adiabatic mixing model and zero-dimensional calculations. It was shown that the detailed kinetic mechanism can be used to predict the in-cylinder laminar burning velocities at high pressure and high temperatures, and the effect of the EGR on the burning velocities has been estimated. The new PAH formation route via fulvenallenyl radicals has been investigated by quantum chemical calculations.

研究分野：燃焼工学

キーワード：詳細反応機構 燃焼工学 熱工学

## 1. 研究開始当初の背景

およそ 80 年前、ニコライ・セミョーノフが  $H_2-O_2$  混合気の奇妙な爆発限界曲線を 2 つの反応、 $H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$  と  $H+O_2 \rightarrow OH+O$  の競合を用いて説明して以来、燃焼は、分子レベルの反応素過程からメートルスケールの輸送現象までが関わるマルチスケールの現象として捉えられてきた。さらに 20 世紀後半の反応動力学の進歩により、反応素過程は電子と原子核の量子力学に基づいて予測可能であることが示されて来た。

このような手法は一定の成功を収めたが、一方で、燃焼の技術開発は、未だにその多くを経験に依存している。その一つの理由は、燃焼モデリングが、非常に多くの要素を含む階層構造を有していることにある。例えば、電子と原子核の量子力学と反応速度定数の間には、遷移状態理論などのスケール間接続の明確な方法論が存在している。しかし、これを詳細反応機構として利用するためには、 $C_8H_{18}$  の燃焼で数千、 $C_{16}H_{34}$  の燃焼では数万の素反応過程を必要とし、さらに実用燃料は数百の炭化水素の混合物である。

このような階層の複雑さを解消する手法として、サロゲート燃料の概念や、反応機構の簡略化技術などは、階層間の接続に必要な要素の数を減少し、現実的な計算機資源でのモデリングの実現に寄与して来た。その一方で、詳細反応は複雑さの故に、ブラックボックスとしてしか捉えられなくなってきている。階層構造を持つ燃焼モデリングを、直観的に理解し全体を俯瞰することは容易ではないためである。本研究は、燃焼現象を詳細反応機構を通して、直観的に解釈し全体像を俯瞰する方法論に焦点を当てる。

完璧でかつ計算時間が問題にならない詳細反応機構の構築は、燃焼科学の究極の目標の一つであるが、そこへの道のりは遠い。本研究のもう一つの目的は、半定量的～定性的なクオリティを有し、0 次元計算にかなりの時間を要する詳細反応からでも、技術開発の糸口を見つけることは可能であり、それが、はるかに現実的な解となりうることを示すことにある。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、燃焼反応の直観的な理解と現象の俯瞰というあいまいなものであるため、理解・俯瞰する対象は具体的にしておきたい。以下のような往復動内燃機関の技術課題に直結する疑問を対象とする。

- (1) 燃料の耐ノック性とは何か：より具体的には MON と RON は何が違うのか、HCCI 燃焼の自着火や、過給条件のノック・プレイグは、これらの延長線上にあるのか。
- (2) セタン価とは何なのか：噴霧・蒸散・混

合過程と競合して起こる着火現象に関して、詳細反応から何がわかるのか。

- (3) 火花着火エンジンの筒内火炎伝播は、燃焼反応や燃料の特性から理解できるのか、冷炎を経た混合気体は、通常の火炎伝播をするのか。

- (4) PM (すす) の生成は詳細反応からモデリングできるのか。部分平衡論は役に立たないのか。

## 3. 研究の方法

### (1) 耐ノック性 (オクタン価)

0 次元の着火現象が支配的な役割を果たすと考えられる耐ノック性 (= オクタン価) に関わる課題は、既存のツールによって検討可能であるため 26 年度から着手する。さらに、不均一を定性的に取り込んだ発展的検討を 27 年度以降に行う。

純物質炭化水素について CFR エンジンを用いて測定された、リサーチ法 (RON)、モーター法 (MON) のオクタン価の関係を示したものが図 3 である。パラフィンである *n*-ヘプタンとイソオクタンを基準燃料としているにも関わらず、ほとんどのパラフィンでは MON の方が RON よりも大きい。これに対し、ナフテンは RON の小さい領域に一部 MON が極端に大きいものがあるが、ガソリンの主要成分となる RON 60 以上のものについては RON よりも MON が小さく、オレフィン・芳香族についてはほとんどの物質について MON の方が小さい。

本研究ではこのような傾向をさらに多くの化合物について系統的に検討し、圧力・当量比の影響を加味した上で、さらに過給条件などにおける挙動の予測性を検討する。

### (2) セタン価と噴霧燃焼

セタン価は CFR エンジンを用いて測定されるが、IQT (Ignition Quality Tester) や FIT (Fuel Ignition Tester) と呼ばれる密閉容器中での噴霧燃焼の着火遅れ時間の測定で代用されることが多い。いずれの場合も、噴霧・蒸散・混合と自着火過程が競合して起こるために、単純化した 0 次元の自着火過程のシミュレーションでは十分に説明できないものと予想される。本研究ではこれらの複雑な過程を比較的低空間次元のモデリングにより説明できる可能性を探る。このために、26 年度にはモデリングのためのツールを開発し、27 年度以降に実際の検討を行う。

セタン価は CFR エンジンを用いて測定されるが、IQT (Ignition Quality Tester) や FIT (Fuel Ignition Tester) と呼ばれる密閉容器中での噴霧燃焼の着火遅れ時間の測定で代用されることが多い。いずれの場合も、噴霧・蒸散・混合と自着火過程が競合して起こるために、単純化した 0 次元の自着火過程のシミュレーションでは十分に説明できないものと予想される。本研究ではこれらの複雑な過程を比較的低空間次元のモデリング

により説明できる可能性を探る。このために、26年度にはモデリングのためのツールを開発し、27年度以降に実際の検討を行う。

噴霧燃焼では、着火しやすい、ある程度、当量比の大きいところから着火が起こると考えるのが自然であり、上のような傾向はセタン価を比較的低空間次元の問題として説明できる可能性があることを示している。本研究では、燃料と空気の断熱混合や、ある程度の時間の冷炎反応を経た混合気の混合によって、着火がどのように進行するかを、低空間次元モデルによって、詳細に検討する。

### (3) 筒内火炎伝播

これまでの検討では、冷炎生成物により、空間的な自着火の連続として異常に大きな燃焼速度を持つ伝播現象が認められている。しかしながら、物理的な描像が明確ではなく、本研究でさらなる検討を行う。

### (4) PM (すす) の生成と燃焼

すす (煤) 生成過程のうち、従来の詳細反応モデリングの枠組の中で説明できうるのは、ごく初期の PAH (多環芳香族炭化水素) の生成・成長・酸化過程に限られている。一方で大きな PAH や粒子成長過程には、部分平衡論に支配されていると考えられるケースが少なくない。本研究では、詳細反応機構による裏付けを用いながら、このようなモデルの可能性を探る。

## 4. 研究成果

### (1) ノックとオクタン価

ノックとオクタン価に関する研究の成果は、2016年5月の自動車技術会講演会で発表し 2017年同会論文集に掲載された論文「0次元ノックモデルと Livengood-Wu 積分」、および 2016年12月の内燃機関シンポジウムで発表し、現在 International Journal of Automotive Engineering に投稿中の論文「冷炎の発生が SI ノックに及ぼす影響に関する反応解析」に詳細を公表した。以下に主要な成果を述べる。

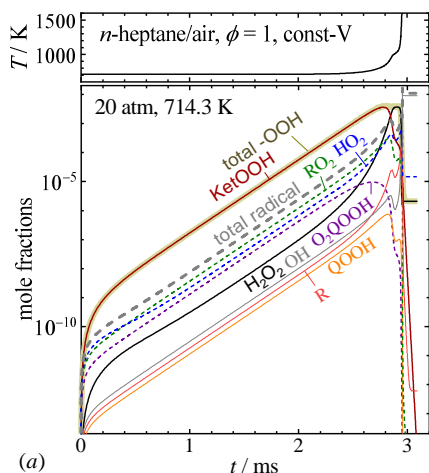


図 1. ヘプタンの自着火の様子

図 1 に示すように炭化水素自着火の冷炎前の化学反応の挙動は系の最大固有値によって決まる活性種の指数関数的増大に支配されているため、対数スケールで描くと直線的な増加として観測される。このことは何か「適切な生成物」X の濃度が「直線的」に増加すると仮定する Livengood-Wu 積分が成立することを保証していることがわかった。これを XOOH の濃度を代表として示したものが図 2 である。しかしながら、このような挙動は冷炎後の着火遅れが支配的となる条件では成立しないことが示された。

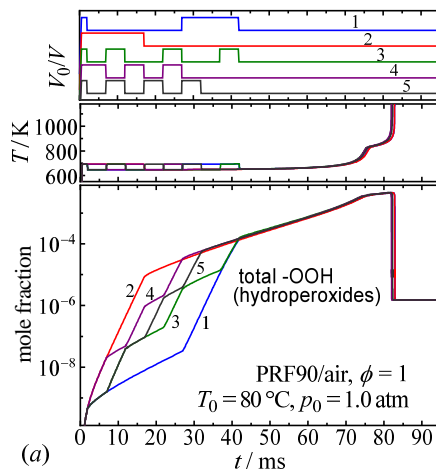


図 2. Livengood-Wu 積分の意味

### (2) セタン価と噴霧燃焼

セタン価と噴霧燃焼に関する検討の結果は、2014年5月の自動車技術会講演会、2014年12月の第52回燃焼シンポジウムで発表し 2014年同会論文集に掲載された論文「噴霧燃焼への詳細反応によるアプローチ」、および 2015年5月の自動車技術会講演会で発表し 2015年同会論文集に掲載された論文「混合気形成過程の低温酸化反応の着火への影響」のその詳細を公表済みである。骨子は以下の通りである。

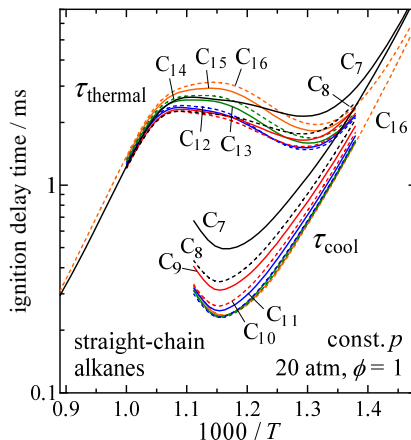


図 3. 直鎖アルカンの着火遅れ時間

直鎖アルカンの着火遅れ時間は図 3 に絵

示すように、明確な炭素数依存性を示さないがセタン価は炭素数の増大とともに明確に増加することが知られている。本研究では断熱混合モデルを用いて、このことをある程度説明することに成功した。断熱混合モデルでは蒸散過程を含む着火では、着火しやすい局所的に過濃な領域からおこるとすると、着火は全体の当量比とは異なる挙動をとることが示される。

### (3) 筒内火炎伝播

2015年12月の第26回内燃機関シンポジウムで発表し、2016年自動車技術会論文集に掲載された論文「火炎伝播とノックへのEGRの効果に関する反応解析」に本研究の成果を発表した。筒内条件では量論混合気体で火炎伝播速度は100 cm/s程度になることが予想されるが、EGRによる伝播速度の低下率は燃料の種類に依存せず、20% EGRで伝播速度がおおよそ1/2となることが示された。

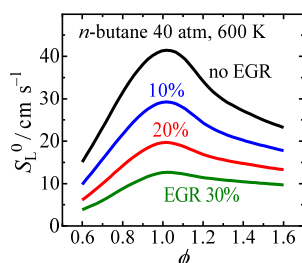


図4. EGRによる火炎伝播速度の低下

### (4) PM/PAHの生成と燃焼

研究成果の詳細は、2015年8月のIEA Combustion TLM・2015年11月の第53回燃焼シンポジウム・2016年6月の第32回化学反応討論会で発表された「Quantum Chemical Investigation on the PAH Formation via Fulvenallenyl Radicals」に詳しい。また成果の一部は総説、「燃焼からのPAHとすす粒子生成の化学反応(1)」日本燃焼学会誌、59(187)、55-60(2017)として公表された。

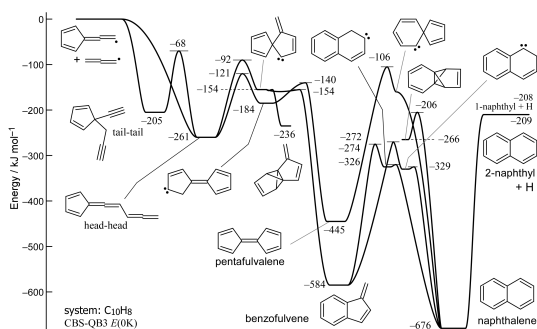


図5. フルベナレニルラジカルとプロパルギルラジカルの再結合反応のエネルギーダイアグラム

図5に示すようにプロパルギルラジカルとほぼ同様な環化反応経路がフルベナレニルラジカルについても存在することが示さ

れた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

三好 明, "0次元ノックモデルとLivengood-Wu積分," 自動車技術会論文集, 48, 41-46 (2017) #20174051 査読有.  
<https://tech.jsae.or.jp/hanbai/list.aspx?parent=jt201701>

三好 明, "火炎伝播とノックへのEGRの効果に関する反応解析," 自動車技術会論文集, 47, 873-879 (2016) #20164415 査読有.

<https://tech.jsae.or.jp/hanbai/list.aspx?parent=jt201604>

三好 明, "混合気形成過程の低温酸化反応の着火への影響," 自動車技術会論文集, 46, 1025-1030 (2015) #20154683 査読有.

<https://tech.jsae.or.jp/hanbai/list.aspx?parent=jt201506>

Wei-Chung Hung, Chieh-Ying Tsai, Hiroyuki Matsui, Niann-Shiah Wang, Akira Miyoshi, "Experimental and Theoretical Study on the Thermal Decomposition of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (Propene)," J. Phys. Chem. A, 119, 1229-1237 (2015). 査読有. DOI: 10.1021/jp5102169

三好 明, "噴霧燃焼への詳細反応によるアプローチ," 自動車技術会論文集, 45, 939-944 (2014) #20144786 査読有.  
<https://tech.jsae.or.jp/hanbai/list.aspx?parent=jt201406>

Akira Matsugi, Hiroumi Shiina, Akifumi Takahashi, Kentaro Tsuchiya, and Akira Miyoshi, "Burning velocities and kinetics of H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/NF<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>, and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/NF<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> flames," Combust. Flame, 161, 1425-1431. (2014). 査読有. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.12.001

Akira Matsugi and Akira Miyoshi, "Yield of Formyl Radical from the Vinyl + O<sub>2</sub> Reaction," Int. J. Chem. Kinet., 46, 260-274 (2014). 査読有. DOI: 10.1002/kin.20823

〔総説〕(計2件)

三好 明, "燃焼からのPAHとすす粒子生成の化学反応(2)," 日本燃焼学会誌, 59(188), 102-108 (2017).

三好 明, "燃焼からのPAHとすす粒子生成の化学反応(1)," 日本燃焼学会誌, 59(187), 55-60 (2017).

〔学会発表〕(計13件)

三好 明, 酒井康行, "ガソリンサロゲート詳細反応機構の構築," 自動車技術会2017年春季大会学術講演会, 2017年5

月 24 日～5 月 26 日 (パシフィコ横浜, 横浜).

三好 明, "冷炎の発生が SI ノックに及ぼす影響に関する反応解析," 第 27 回内燃機関シンポジウム, 2016 年 12 月 5 日～12 月 7 日 (東京工業大学, 東京).

Akira Miyoshi, "Quantum Chemical Investigation on the PAH Formation and Growth via Fulvenallenyl Derivatives," 第 32 回化学反応討論会, 2016 年 6 月 1 日～6 月 3 日 (ソニックシティ, 大宮).

三好 明, "0 次元ノックモデルと Livengood-Wu 積分," 自動車技術会 2016 年春季大会学術講演会, 2016 年 5 月 25 日～5 月 27 日 (パシフィコ横浜, 横浜).

三好 明, "火災伝播とノックへの EGR の効果に関する反応解析," 第 26 回内燃機関シンポジウム, 2015 年 12 月 8 日～12 月 10 日 (京都テルサ, 京都).

三好 明, "多環芳香族炭化水素生成・成長素過程の系統的検討," 第 53 回燃焼シンポジウム, 2015 年 11 月 16 日～11 月 18 日 (つくば国際会議場, つくば).

Akira Miyoshi, "Quantum Chemical Investigation on the PAH Formation via Fulvenallenyl Radicals," IEA Combustion TLM 2015, Aug. 2-6, 2015, St Andrews, UK.

Akira Miyoshi, "Explosive Decomposition of Fluorinated Ethylenes," 第 31 回化学反応討論会, 2015 年 6 月 3 日～6 月 5 日 (北海道大学, 札幌).

Issei Yoshinaga and Akira Miyoshi, "Kinetic study on the reaction of furfuryl radical with O<sub>2</sub>," 第 31 回化学反応討論会, 2015 年 6 月 3 日～6 月 5 日 (北海道大学, 札幌).

Masaaki Ogawa and Akira Miyoshi, "Evaluation of the Thermodynamic Functions of Intermediates in the Low-Temperature Oxidation of Oxygenated Fuels," 第 31 回化学反応討論会, 2015 年 6 月 3 日～6 月 5 日 (北海道大学, 札幌).

三好 明, "混合気形成過程の低温酸化反応の着火への影響," 自動車技術会 2015 年春季大会学術講演会, 2015 年 5 月 20 日～5 月 22 日 (パシフィコ横浜, 横浜).

三好 明, "断熱混合モデルによる予備噴射燃焼と RCCI に関する検討," 第 52 回燃焼シンポジウム, 2014 年 12 月 3 日～5 日 (岡山コンベンションセンター, 岡山).

三好 明, "噴霧燃焼への詳細反応によるアプローチ," 自動車技術会 2014 年春季大会学術講演会, 2014 年 5 月 21 日～5 月 23 日 (パシフィコ横浜, 横浜).

[招待講演](計 8 件)

三好 明, "ラジカル素反応過程と大気と

燃焼の科学," 「プラズマ科学における分光計測の高度化と原子分子過程研究の新展開」 「原子分子データ応用フォーラムセミナー」 合同研究会, 2016 年 12 月 22 日 (核融合研究所・土岐).

三好 明, "燃焼をわかるための化学反応モデリング," 第 54 回燃焼シンポジウム基調講演, 2016 年 11 月 23 日 (仙台国際会議場, 仙台).

三好 明, "量子化学から見たエンジン燃焼," 第 30 期 CAMM フォーラム 本例会, 2016 年 11 月 11 日 (アイビーホール, 東京).

Akira Miyoshi, "Kinetic Modeling for Understandable Combustion," 燃焼反応モデルの開発と応用に関する国際セミナー, 2016 年 7 月 19 日 (日本橋ライフサイエンスビルディング, 東京).

三好 明, "反応システムの数値論から見たエンジン燃焼技術とセーフティテクノロジー," 広島大学理学部化学科, 2015 年 9 月 30 日 (広島大学, 東広島).

三好 明, "反応速度論と量子化学から見たエンジン燃焼技術," 新化学技術推進協会(JACI) 先端化学・材料技術部会 コンピュータケミストリ分科会講演会, 2015 年 8 月 21 日 (新化学技術推進協会会議室, 東京).

三好 明, "燃焼反応研究ができること," 第 25 回内燃機関シンポジウム, パネルディスカッション「エンジン研究, いま, 起死回生に向けて, 日本の産学官は, 何に取り組むべきか?」 2014 年 11 月 27 日 (産業技術総合研究所つくば中央第一共用講堂, つくば).

三好 明, "着火の化学反応 - 流体・反応連成への課題 -," HPCI (燃焼・ガス化) 2014 年第 2 回推進会議講演, 2014 年 9 月 12 日 (京都大学, 京都).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三好 明 (MIYOSHI, Akira)  
東京大学・大学院工学系研究科・准教授  
研究者番号: 60229903