

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360091

研究課題名(和文) 包括的ユニバーサル燃焼反応モデルの基盤構築

研究課題名(英文) Base Construction of the Comprehensive and Universal Combustion Kinetic Model

研究代表者

三好 明 (MIYOSHI, Akira)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60229903

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円、(間接経費) 4,290,000円

研究成果の概要(和文)：多種の化合物からなるガソリンなどの既存燃料と、これらとは異なる化合物を含む新規バイオ燃料の燃焼反応の理解は、自動車エンジン燃焼からの二酸化炭素や汚染物質の放出抑制に不可欠な技術基盤である。本研究は様々な化合物の燃焼反応を包括的にモデリングすることのできる反応機構とその自動生成技術の構築を目的とし、量子化学計算により反応の素過程を明らかにするとともに、燃焼実験を行い反応機構の妥当性を検討した。代表的な既存燃料成分であるアルカンの反応機構をベースにアルケン、アルコールおよびエーテルの反応機構を構築し、さらに基本的な構造を持つ芳香族炭化水素の反応機構を大きく改善することができた。

研究成果の概要(英文)：Elucidation of the reaction kinetics of the combustion of existing fuels, which consist of many kinds of compounds, and new generation biofuels, which contains different kinds of compounds, is an inevitable base technology for the reduction of the emissions of carbon dioxide and pollutants from automobile engines. The purpose of this study is to establish the key technology to construct and automatically generate the kinetic models for the comprehensive modeling of the combustion of various compounds by the quantum chemical investigation of the elementary processes and experimental validation of the kinetic models.

The kinetic models have been constructed for the most typical constituent of existing fuel, alkanes, and further extended to the alkenes, alcohols, and ethers. Further, the kinetic mechanisms have been improved for the aromatic hydrocarbons with basic structures.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：詳細反応機構 燃焼 熱工学 新燃料 アルコール エーテル 芳香族炭化水素

### 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素排出抑制のための生物起源の炭素中立燃料の利用拡大、採掘可能な化石資源の変化による石油から天然ガス・石炭・オイルサンドなどへの転換により、実用燃料の化学組成には今後、大きな変化が予測される。自動車などの移動体の動力源には、エネルギー密度の高さから液体燃料を利用する内燃機関が依然として有利であり、内燃機関のさらなる熱効率の向上や、排出物の抑制は急務である。このような状況においては、内燃機関の新燃料への対応、あるいは新燃料の内燃機関に適した燃料への変換技術は重要な技術課題である。しかし、それだけでなく、新燃料の化学的性質を積極的に利用した、HCCI (予混合圧縮着火) 燃焼の実現や、既存の内燃機関の改良など、燃焼技術の向上を目指すことはできないのか。これが、今、ここで、本研究を提案するに至る、根源的な発想である。

残念ながら、これまでの燃焼技術開発では、燃料の化学構造や化学的性質は、ほとんど有効に利用されてこなかった。蒸留性状や粘性などの物理的性質以外で、燃料の重要な性質とされてきた、唯一の燃焼化学的性質は、耐ノック性と着火性の指標であるオクタン価・セタン価である。60年以上前、戦前から戦後にかけて行われたサーベイプロジェクトによって測定された、純物質のリサーチ法オクタン価の化学構造に対する依存性を、燃焼の化学反応から定性的に説明できるようになったのは、ここ20年ほどの間のことである。オクタン価を燃焼化学から定量的に予測することは、現時点でも不可能であり、鎖状アルカンに限って、半定量的な予測が可能になったのはわずか、ここ数年のことである。燃料の燃焼化学的性質が有効に利用されていない最大の理由は、このような燃焼化学の発展の遅れにある。そして本研究の目的は、アルカン・アルケン・芳香族・アルコール・エーテル・脂肪酸エステルなど、既存燃料・新燃料のほとんどの化学成分の燃焼を包括的かつユニバーサルに記述できる燃焼反応モデルの基盤を構築することにある。

### 2. 研究の目的

本研究は、生物起源燃料や天然ガス・石炭・オイルサンド由来の燃料など、多様化する燃料に対応するだけでなく、その新たな化学的性質を積極的に活用した燃焼技術開発のための、既存燃料・新燃料のほとんどの対応する、包括的かつユニバーサルな燃焼反応モデルの基盤を構築することを目的とする。その具体的目標は、量子化学計算・化学反応論と、燃焼反応モデル構築の双方に精通した研究者による、反応機構と素過程の推定方法の確立と、将来の簡略化技法につながる巨大反応システムの本質を抽出する解析手法の確立にある。さらに実機エンジン燃焼研究に

精通した研究者の密な協力関係による、国際的にも独創的な研究組織を活用することで、国際的に燃焼反応モデリング研究をリードし、その発展に大きな寄与をすることが期待される。

燃焼化学研究の究極の目標は、実験することなく燃焼現象を定量的に記述できる化学反応モデルの構築である。そのゴールは遥か彼方ではなく、既に見通せるところまで来ている。本研究では、すべての炭化水素燃料のベースとなるアルカンについてモデルを完成することと、それを通じて、他の燃料についても、目標達成への方法論・方向性を明確に示すことである。

### 3. 研究の方法

(1) 反応機構・反応速度定数推定法の確立：燃焼反応モデル中の数千を超える反応素過程は、そのすべてが実測されているわけではなく、少数の典型的な反応に関する知識から推定されている。このようなアプローチは、比較の実測値の豊富な引抜反応などについて有効であり、こうした知識ベースに基づく反応機構の構築作業は、研究代表者によるKUCRSシステム [H15-16年度 基盤研究(C)「化学反応知識ベースによる次世代燃焼技術支援ツールの開発」成果] などによって自動化されている。しかしながら、炭化水素の自着火に最も本質的な、低温酸化機構の反応過程の多くは、観測が困難な中間化学種(QOOH, OOQOOH など) の関わる反応であり、今日でも実測は不可能に近い。このため、現存するモデル中の、これらの素過程の速度論パラメータは、間接的な情報と「想像」に近い方法によって推定されている。このような問題に対して、研究代表者と研究分担者の最近の研究は、量子化学計算に基づく推定手法が、実測不可能な反応に関して半定量的～定量的な知識を与えうることを示してきた。本研究の目的の一つは、このような研究を進展させ、主要な燃料の燃焼反応について、反応機構推定のための方法論を確立することにある。

(2) 低温酸化反応システム解析と一般性の検証：数千～数万の素過程を含む、燃焼反応モデルは、必ずしも、単純に素過程の数に比例して複雑になるわけではない。しかし一方で、燃焼反応モデルは個々の素過程の性格だけからは想像できない、反応システムとしての挙動を示す。このようなシステムの理解は、量子化学計算などによる素過程の理解と車の両輪に関係にあり、燃焼反応モデルの構築は両者に対する包括的・俯瞰的な知識を必要とする。このために、本研究では、研究分担者・連携研究者の開発してきた、反応寄与度行列解析法などのツールを活用するだけでなく、その方法論をさらに発展させる。このような手法から導かれる低温酸化反応シス

テムの本質的なパラメータの数は決して数千や数万ではなく、化学反応の本質を捉えた、効率的な反応機構の簡略化への発展が期待される。

#### 4. 研究成果

##### (1) 反応機構・反応速度定数推定法の確立

反応機構を構築するためには、量子化学計算の結果を適切に処理するソフトウェアツールと方法論が不可欠である。本研究では、研究代表者のこれまでの研究をベースに以下のようなツールの改良と、速度論的方法論の検討を行った。

##### 速度論ツールの整備

量子化学計算の結果から、化学種の熱力学データと反応速度定数を推定するためのツールである gpop を改良した。NASA 多項式形式の熱力学データが直接生成できるように改良した他、回転配座異性体と分子内回転の適切な取扱いが可能になった。また、これらを実際にアルカンの低温酸化反応機構の構築に適用した（発表論文）。

##### 速度定数の圧力依存性

分子サイズに依存した単分子反応の漸下領域の反応速度定数の推定法を開発した。図1に示すように類似の反応では低圧極限速度定数は分子サイズのみ関数となる。また高圧極限の反応速度定数が妥当な近似となる条件を、マスター方程式を用いた数値計算より明らかにした。（発表論文、学会発表）

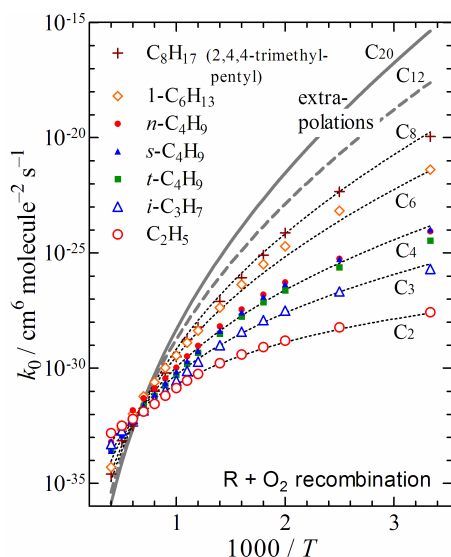


図1. 低圧極限速度定数の分子サイズ依存

##### (2) 反応機構と速度則の構築

反応機構を自動生成するためには、基本的な反応機構の確立と、速度則の構築が不可欠である。本研究では以下を行った。

##### 速度則の構築

アルカンの低温酸化反応機構の自動生成に必要な高圧極限速度定数の速度則を構築

した（発表論文）。また同様にアルコール（ブタノール：学会発表・図2、エタノール：学会発表）およびアルケン（発表論文）の低温酸化反応の主要な反応素過程の速度則を構築した。

これらは反応機構自動生成プログラム KUCRS（学会発表）に実装された。さらに速度則をエーテル類に拡張するために量子化学計算によるジエチルエーテルの低温酸化反応機構の検討を行った（学会発表）。

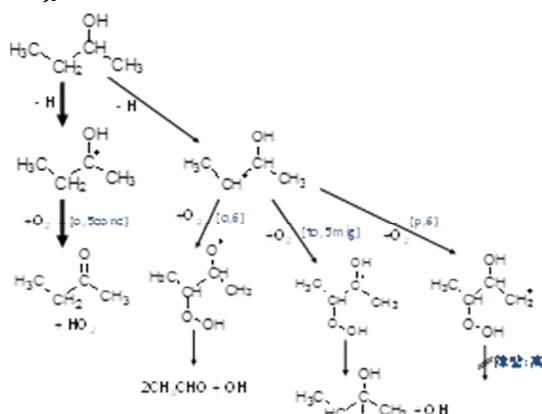


図2. 2-ブタノールの低温酸化過程

##### 芳香族炭化水素の燃焼酸化過程

芳香族炭化水素の酸化過程の理解は遅れており、速度則を構築する前段階として主要な典型的な反応機構を明らかにする必要がある。

本研究では、芳香族炭化水素の燃焼素過程を明らかにするために、量子化学計算による主要な反応過程の探索を行った（発表論文、学会発表）。この研究過程において、2-フェニルエタノールの熱分解反応に新たな反応経路を見出した（発表論文）。また、トルエンの熱分解による多芳香族炭化水素の生成を再現する反応機構を構築した（発表論文）。

##### (3) 低温酸化反応システム解析と応用

主に本研究によって得られた、高い信頼性を有するアルカンの低温酸化反応機構を用い、燃焼改善に関する可能性の検討を行った。

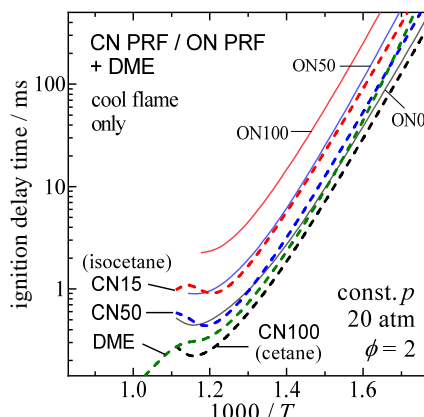


図3. 冷炎着火遅れ時間とセタン価

## 燃料の着火性

詳細反応機構を用いて、アルカンの化学構造とオクタン価の一般的関係の理解を試みた(発表論文)。さらに均一混合気の着火性をベースとして、噴霧燃焼とセタン価の理解を試みた(学会発表)。図3に示すように(熱炎ではなく)冷炎着火遅れ時間が実測のセタン価とよい対応をすることが見いだされた。

## 着火現象の解析と最適化

詳細反応機構を用いて、HCCI燃焼の熱発生挙動の改善の可能性の検討(発表論文)、天然ガスをベースとしたガスエンジンのHCCI燃焼の燃料最適化の検討(発表論文、学会発表)を行った。また燃料の部分酸化や放電などによる活性種の添加効果の解析(学会発表)を行った。

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計11件)

Kazunari Kuwahara, Takuya Tada, Hiroki Tanaka, Takahiro Sako, Masahiro Furutani, Yasuyuki Sakai, and Hiromitsu Ando, "Chemical Kinetics Study on Small-Alkane Ignition Process to Design Optimum Methane-Based Blend for HCCI," SAE International Journal of Fuels and Lubricants, 7 掲載決定 (2014) 査読有。

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

Tatsuo Oguchi and Yoshinori Murakami, "Theoretical study on the kinetics and the mechanism for the gas-phase reaction of 1-naphthylmethyl radical with molecular oxygen," Chem. Phys. Lett., 585, 27–32 (2013) 査読有。

DOI: 10.1016/j.cplett.2013.08.088

Akira Matsugi and Akira Miyoshi, "Modeling of two- and three-ring aromatics formation in the pyrolysis of toluene," Proc. Combust. Inst., 34, 269–277 (2013) 査読有。

DOI: 10.1016/j.proci.2012.06.032

Yasuyuki Sakai, Hiromitsu Ando, Tatsuo Oguchi, and Yoshinori Murakami, "Thermal decomposition of 2-phenylethanol: A computational study on mechanism," Chem. Phys. Lett., 556, 29–34 (2013) 査読有。

DOI: 10.1016/j.cplett.2012.11.050

酒井 康行, 安東 弘光, 桑原 一成, "低温酸化反応機構から考えるオクタン価," 日本燃焼学会誌, 54, 221–229 (2012) 査読有。

<http://www.combustionsociety.jp/journal/backnumber/mg170.html>

Yoshinori Murakami, Tatsuo Oguchi, Kohtaro

Hashimoto, Akihiro Nakamura, Yasuyuki Sakai, Hiromitsu Ando, "Density functional study of the phenylethyl + O<sub>2</sub> reaction: Kinetic analysis for the low-temperature autoignition of ethylbenzenes," Int. J. Quantum Chem., 112, 1968–1983 (2012) 査読有。

DOI: 10.1002/qua.23198

Akira Miyoshi, "Molecular Size Dependent Fall-off Rate Constants for the Recombination Reactions of Alkyl Radicals with O<sub>2</sub> and Implications for Simplified Kinetics of Alkylperoxy Radicals," Int. J. Chem. Kinet., 44, 59–74 (2012) 査読有。

DOI: 10.1002/kin.20623

酒井 康行, 安東 弘光, 桑原 一成, 古谷 正広, "ガソリンサロゲート燃料の多段階着火反応機構," 自動車技術会論文集, 42, 1125–1130 (2011) 査読有。

<http://tech.jsae.or.jp/hanbai/list.aspx?parent=jt201105>

村上 能規, 小口 達夫, 橋本公太郎, "量子化学計算によるアルキルベンゼン低温酸化反応機構の検討～芳香環とアルキル側鎖の相互作用の役割," 日本燃焼学会誌, 53, 165–171 (2011) 査読有。

[http://www.combustionsociety.jp/fullpaper/165pdf/165\\_1.pdf](http://www.combustionsociety.jp/fullpaper/165pdf/165_1.pdf)

Akira Miyoshi, "Systematic computational study on the unimolecular reactions of alkylperoxy (RO<sub>2</sub>), hydroperoxyalkyl (QOOH), and hydroperoxyalkylperoxy (O<sub>2</sub>QOOH) radicals," J. Phys. Chem. A., 115, 3301–3325 (2011) 査読有。

DOI: 10.1021/jp112152n

### [学会発表](計16件)

栄嶋 昌輝, 古谷 正広, 桑原 一成, 酒井 康行, "ジエチルエーテル平坦バーナー低温度炎で発生する多還芳香族生成挙動に飽和脂肪族炭化水素添加が及ぼす影響," 第51回燃焼シンポジウム, 2013年12月4–6日, 大田区産業プラザ Pio, 東京。

酒井 康行, 安東 弘光, Ravi Fernandes, "ジエチルエーテルの燃焼化学反応モデリング: 量子化学計算による低温酸化反応経路の推定," 第51回燃焼シンポジウム, 2013年12月4–6日, 大田区産業プラザ Pio, 東京。

桑原 一成, 多田 卓矢, 田中 大樹, 佐古 孝弘, 酒井 康行, 古谷 正広, "天然ガス各成分の着火特性に関する化学反応論的解析," 第51回燃焼シンポジウム, 2013年12月4–6日, 大田区産業プラザ Pio, 東京。

村上 能規, 小口 達夫, "多環芳香族化合物の燃焼反応とOHラジカル生成経路の探索," 第51回燃焼シンポジウム, 2013年12月4–6日, 大田区産業プラザ Pio, 東京。

三好 明, "セタン価は、均一混合気の着火性に帰着できるのか," 第51回燃焼シンポ

ジウム, 2013年12月4-6日, 大田区産業プラザ Plo, 東京.

Yasuyuki Sakai and Hiromitsu Ando, "A Computational Study on the Oxidation Reaction Pathways of Diethyl Ether in the Internal Combustion Engine," 9th Asia-Pacific Conference on Combustion, May 19-22, 2013, Gyeongju, Korea.

Yoshinori Murakami and Tatsuo Oguchi, "High-temperature oxidation of 1-methylnaphthalene," 9th Asia-Pacific Conference on Combustion, May 19-22, 2013, Gyeongju, Korea.

Akira Miyoshi, "Chemical Kinetic Aspects of Combustion of Alternative Fuels," 9th Asia-Pacific Conference on Combustion (招待講演), May 19-22, 2013, Gyeongju, Korea.

Tatsuo Oguchi, Motoki Ito, and Akira Miyoshi, "Low temperature oxidation of butanol: theoretical kinetic modeling," 22nd International Symposium on Gas Kinetics, July 18-22, 2012, Boulder, USA.

Yasuyuki Sakai, Akihiro Nakamura, Hiromitsu Ando, Tatsuo Oguchi, Yoshinori Murakami, "Chemical Kinetic Modeling on the Benzylic H-Atom Shift Reaction of RO<sub>2</sub> Radical," 34th International Symposium on Combustion, July 29 - August 3, 2012, Warsaw, Poland.

三好 明, "炭化水素の部分酸化が燃焼特性に与える影響," 第50回燃焼シンポジウム, 2012年12月5-7日, ウィンクあいち, 名古屋, 愛知.

Akira Miyoshi, "Chemistry of Combustion," 第28回化学反応討論会(招待講演), 2012年6月6-8日, 九州大学筑紫キャンパス, 春日, 福岡.

Akira Miyoshi, "KUCRS - Detailed Kinetic Mechanism Generator for Versatile Fuel Components and Mixtures," 8th International Conference on Modeling and Diagnostics for Advanced Engine Systems (COMODIA 2012), July 23-26, 2012, Fukuoka Recent Hotel, Fukuoka, Japan.

村上 能規, "量子化学計算によるナフチルラジカルと酸素分子の反応素過程に関する検討," 第49回燃焼シンポジウム, 2011年12月5-7日, 慶應義塾大学, 横浜, 神奈川.

Akira Miyoshi, "Molecular size dependent fall-off rate constants for the recombination reactions of alkyl radicals with O<sub>2</sub>," 7th International Conference on Chemical Kinetics, MIT, Cambridge, USA, July 10-14, 2011.

Yasuyuki Sakai, Tatsuo Oguchi, Yoshinori Murakami, Akihiro Nakamura, Hiromitsu Ando, and Kohtaro Hashimoto, "A Quantum Chemical Study on New Addition Reaction

Pathways of Benzylperoxy Radical," 7th International Conference on Chemical Kinetics, MIT, Cambridge, USA, July 10-14, 2011.

## 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

### (2) 研究分担者

手崎 衆 (TEZAKI, Atsumu)  
富山大学・理工学研究部・教授  
研究者番号: 50236965

桑原 一成 (KUWAHARA, Kazunari)  
大阪工業大学・工学部・教授  
研究者番号: 00454554

村上 能規 (MURAKAMI, Yoshinori)  
八戸工業高等専門学校・総合科学科  
・准教授  
研究者番号: 70293256

小口 達夫 (OGUCHI, Tatsuo)  
豊橋技術科学大学・工学系・准教授  
研究者番号: 90324491

酒井 康行 (SAKAI, Yasuyuki)  
福井大学・工学研究科・講師  
研究者番号: 70511088

### (3) 連携研究者

安東 弘光 (ANDO, Hiromitsu)  
福井大学・工学研究科・名誉教授  
研究者番号: 40447701

越 光男 (KOSHI, Mitsuo)  
東京大学・大学院工学系研究科・名誉教授  
研究者番号: 20133085