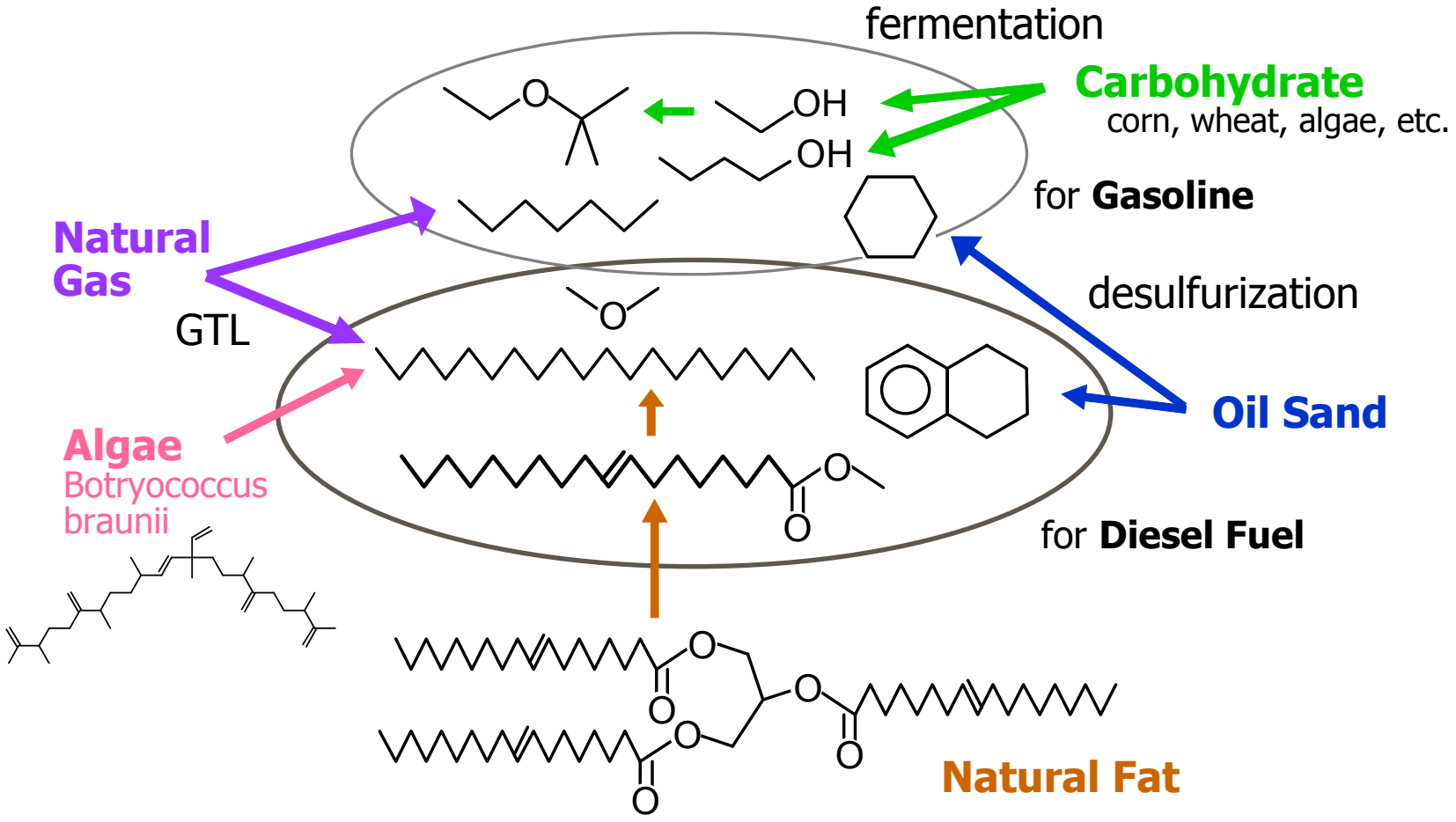
包括的炭化水素燃焼モデルの可能性

Prospect of Comprehensive Chemical Kinetic Model for Hydrocarbon Combustion

東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻

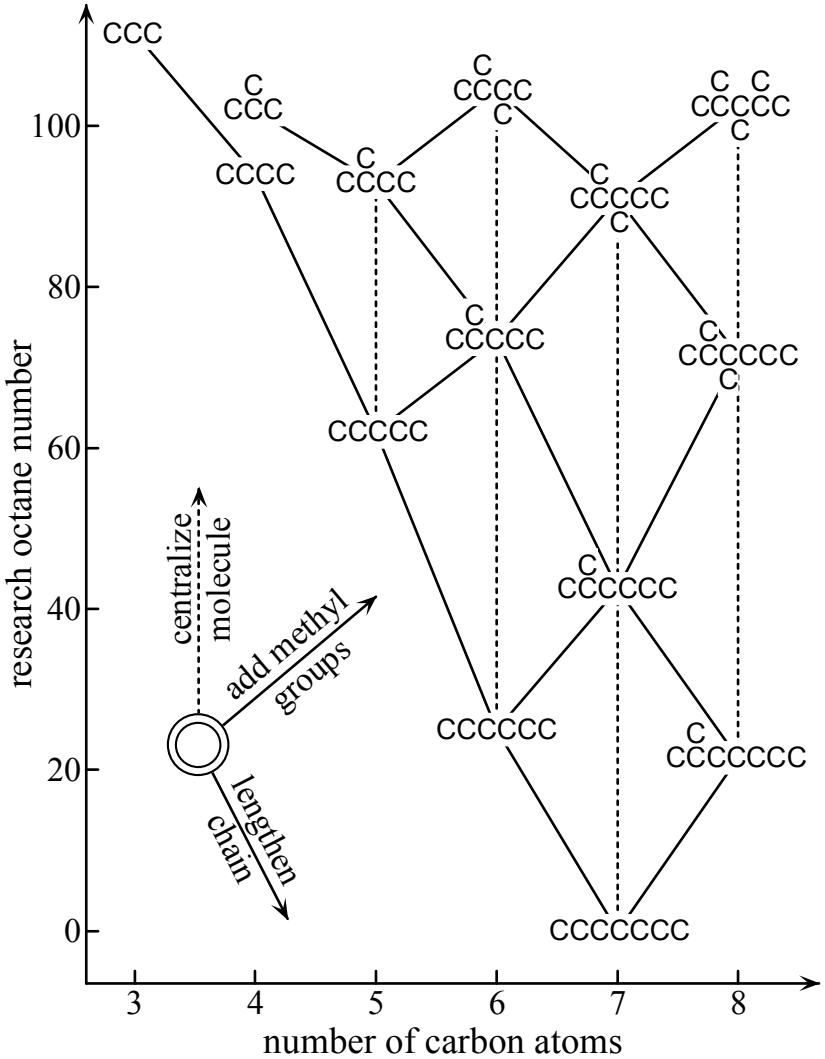
三好 明

包括的モデルの必要性: 燃料資源の多様化



→ 化学反応論に基づく最適化！

Ignition Properties of Hydrocarbons



- Known from more than **60 years ago !**

- But, **NOT YET** explained quantitatively by kinetic model !

based on:

W. G. Lovell, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 2388–2438 (1948).

量子化学計算に基づく
反応機構構築の方法論の一般化

量子化学計算による反応機構構築ツール

— *束縛回転子の一次元 Schrödinger 方程式解*

- BEx1D

http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/bex1d/

— *TST & VTST 計算 (一次元トンネル効果, 束縛回転子, 回転配座異性体)*

- GPOP

http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/gpop/

— *RRKM 計算 (熱分解・化学活性化; 多井戸-多経路系)*

- SSUMES based on UNIMOL-RRKM and LAPACK/BLAS

http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/ssumes/

反応機構自動生成ツール KUCRS

KUCRS:

Knowledge-basing Utilities for Complex Reaction Systems

— ルールベース詳細反応機構構築支援ツール

- 反応機構生成のためのライブラリクラスの集積
  - molecule クラス (構造同定, 属性検出, 構造操作, etc.)
  - specAdmin クラス (化学種管理 - 名称, ステータス, etc.)
  - reaction クラス (反応記述支援 - 重複検出, 盲腸種検出, etc.)

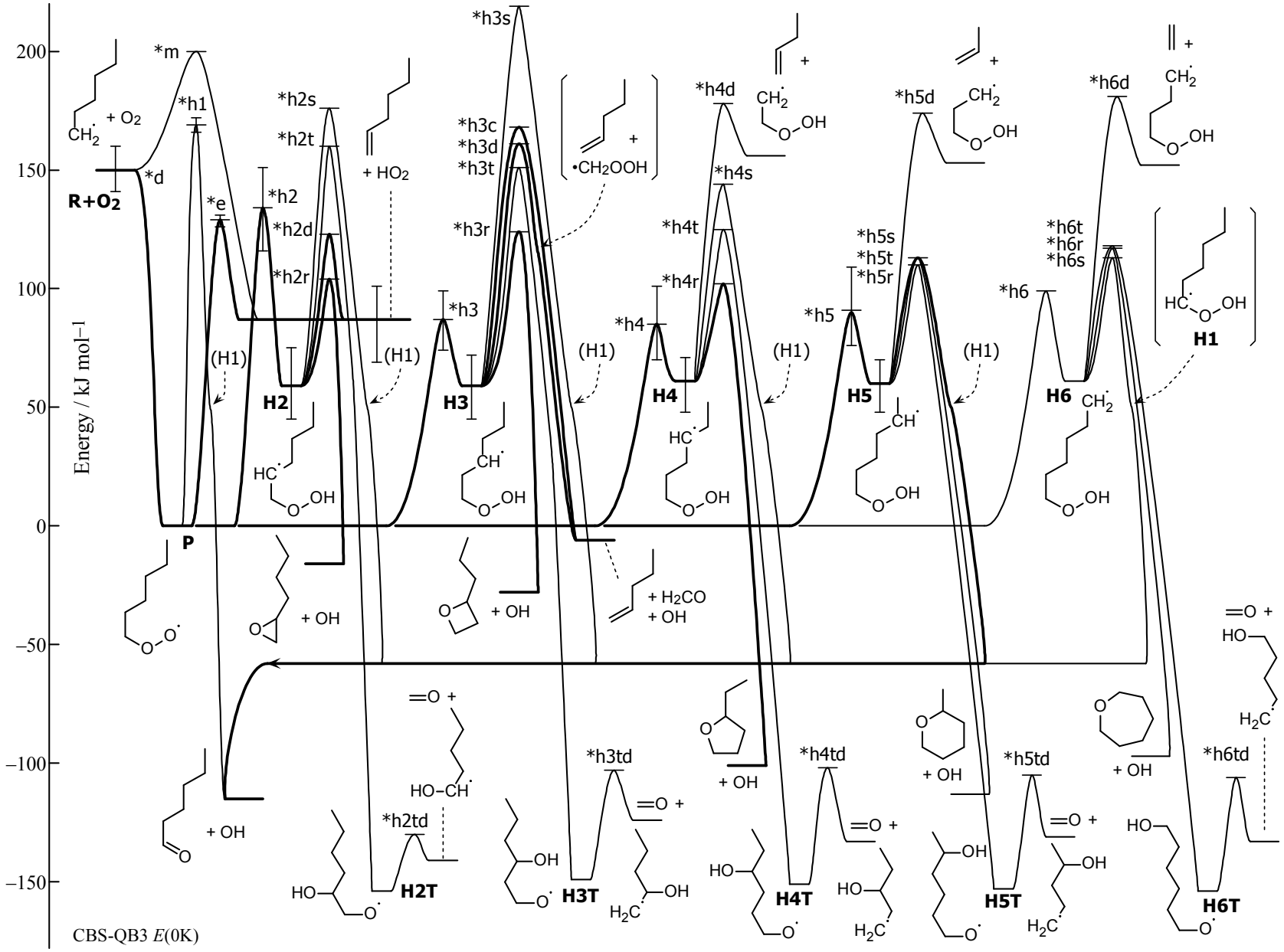
— ユーザによるカスタマイズが可能

- 反応速度定数マクロは外部ファイル記述 - ユーザが改訂・調整
- ユーザによる新たな反応の記述 - 公開ソース / GPL配布

http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/KUCRS/

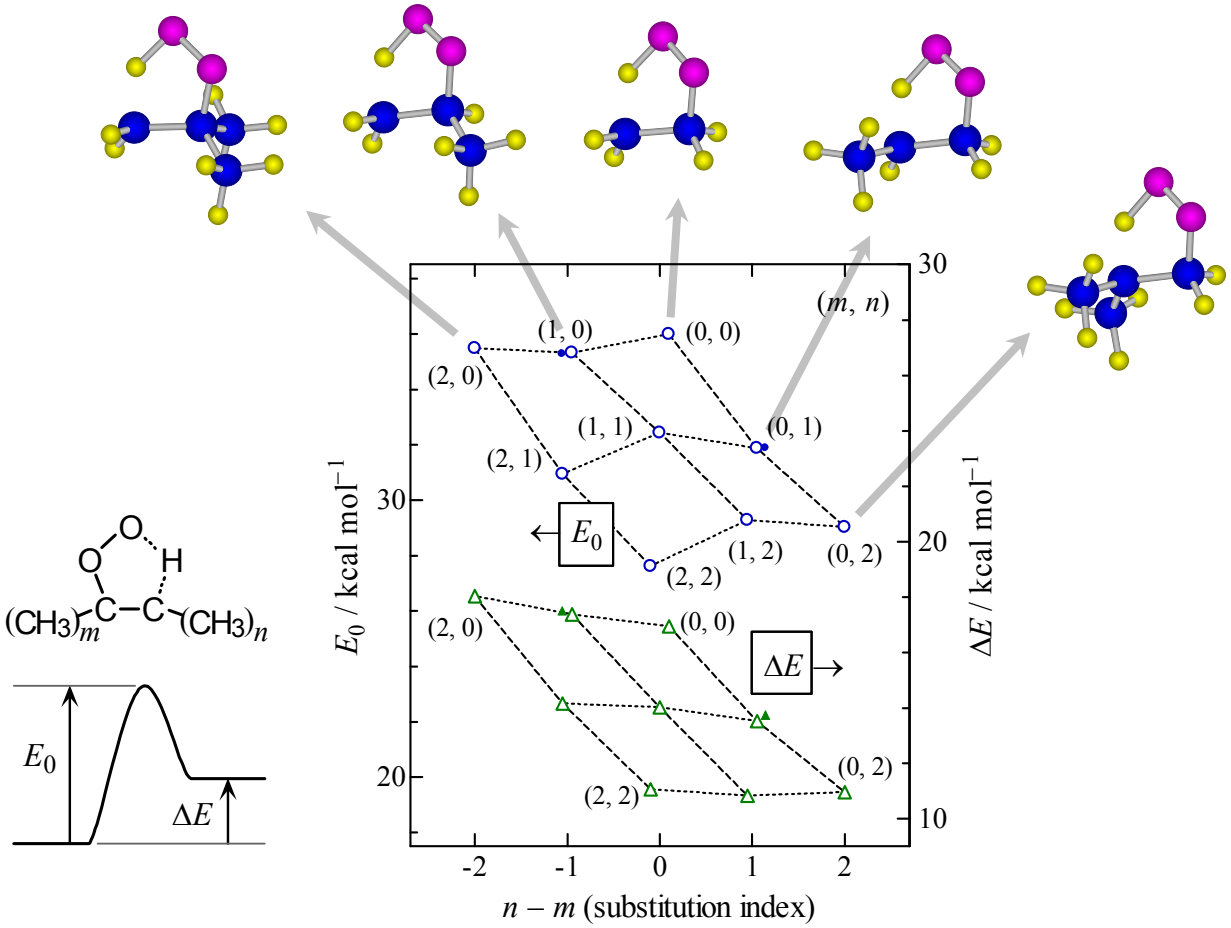
アルカンの低温酸化の包括

RO_2 の反応: 包括的エネルギーダイアグラム



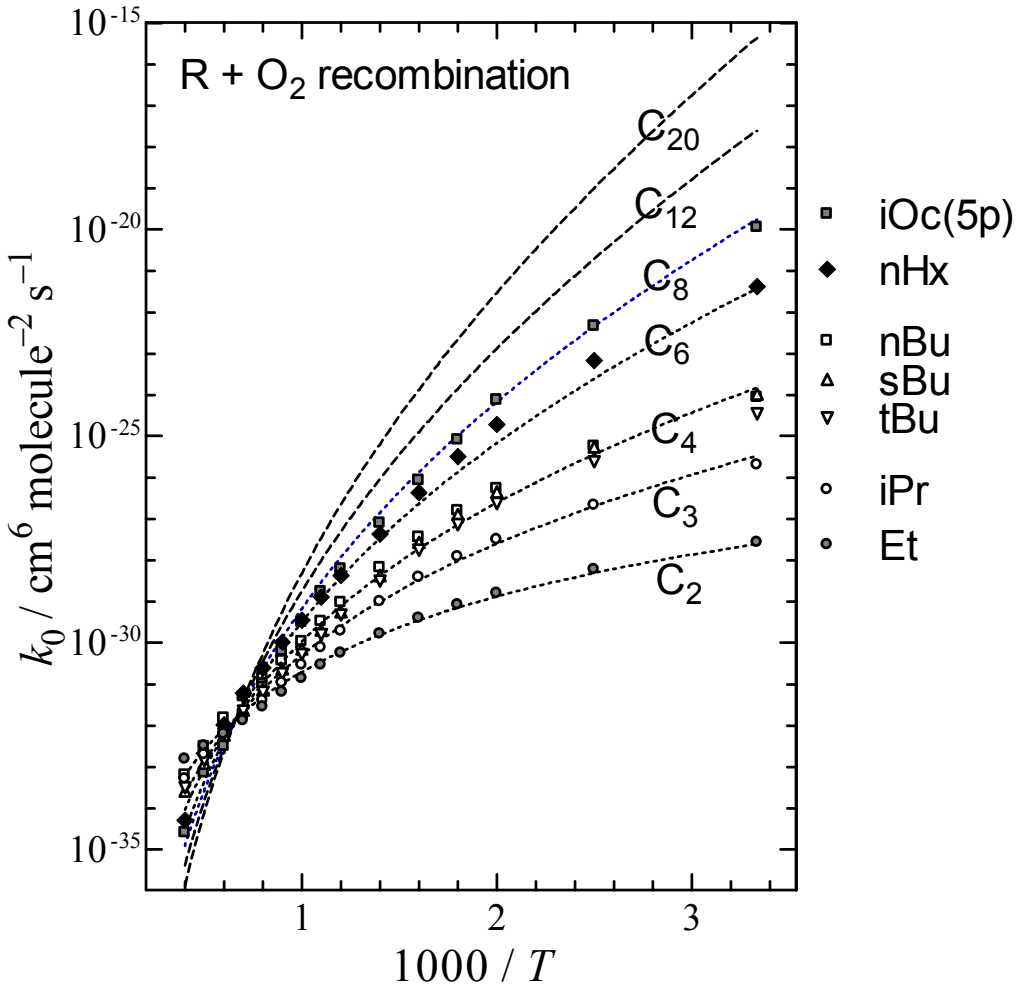
速度則の構築

- 量子化学計算による一般化速度則の構築
  - ~3500 の量子化学計算に基づく
    ~350 の典型的な反応速度定数の評価

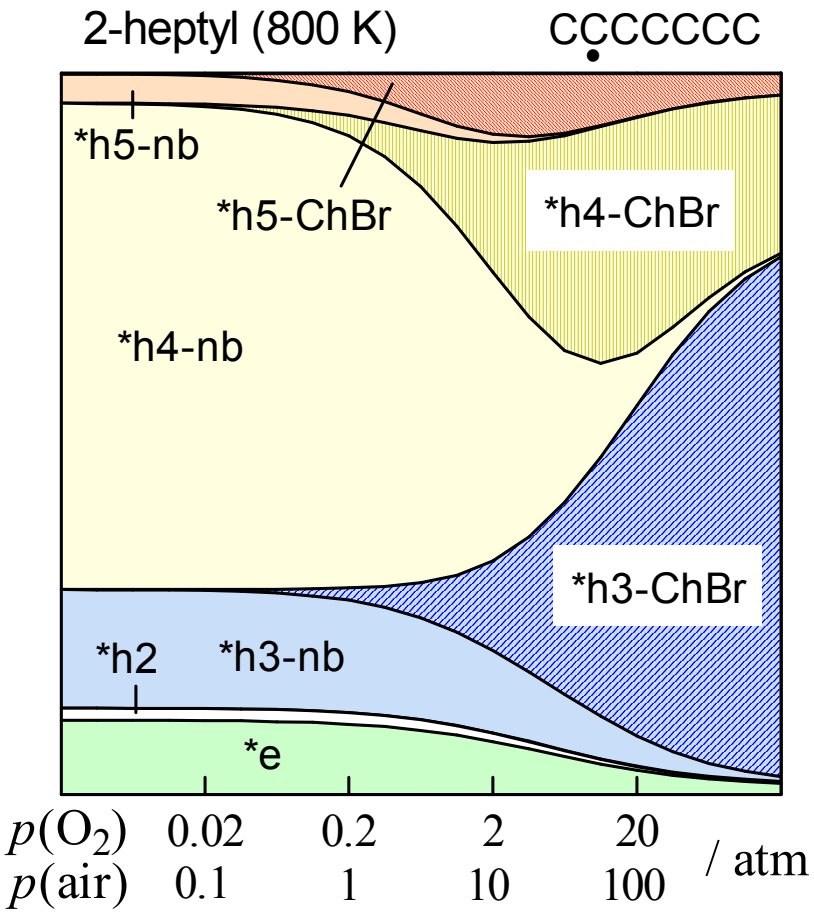


漸下域反応速度定数の一般化

低圧極限速度定数の分子サイズ依存



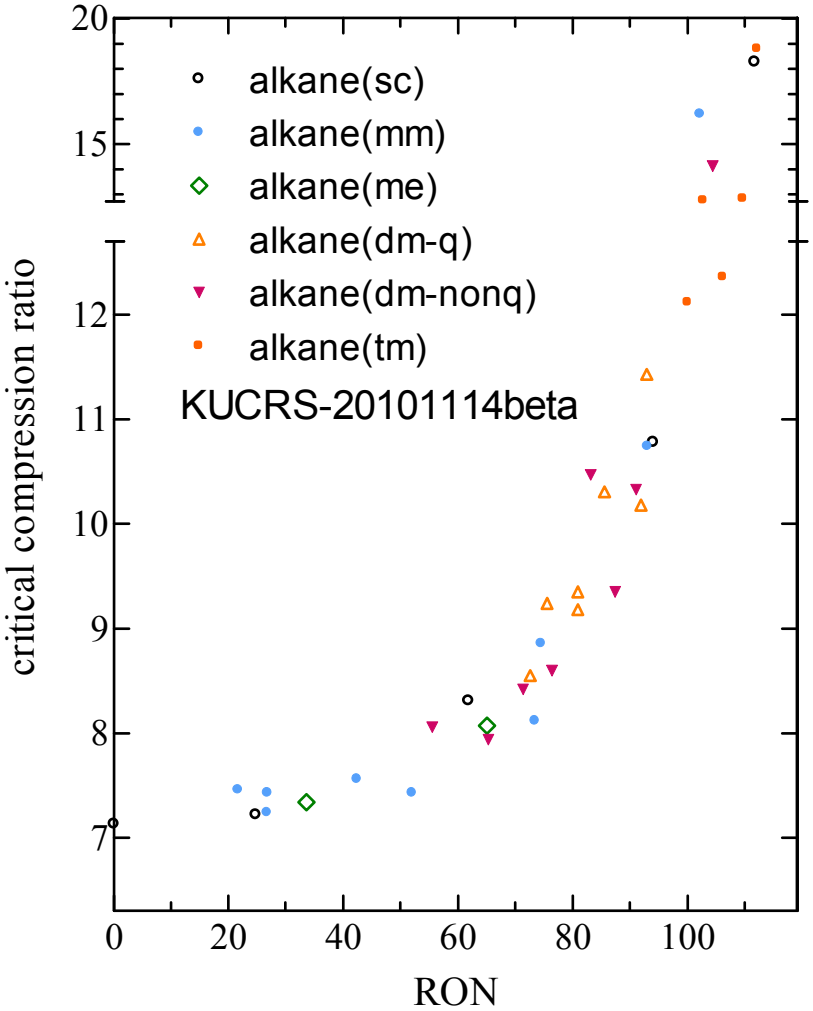
RO_2 の fate の定量的･包括的な解析



$$RO_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} QOOH \underset{k_{-3}}{\overset{k_3[O_2]}{\rightleftharpoons}} O_2QOOH \xrightarrow{k_4}$$

$$QOOH \xrightarrow{k_2}$$

アルカンモデルの現状



- **RON をほぼ定量的に予測可能**

- ４級炭素の寄与を含む反応速度則
- R + O_2 の分子サイズに依存した漸下域速度定数
- KetOOH 熱分解の分子サイズに依存した漸下域速度定数
- vinoxy + O_2 の OH-yields の調整