詳細反応に何ができるのか？

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

連鎖反応

chain reactions

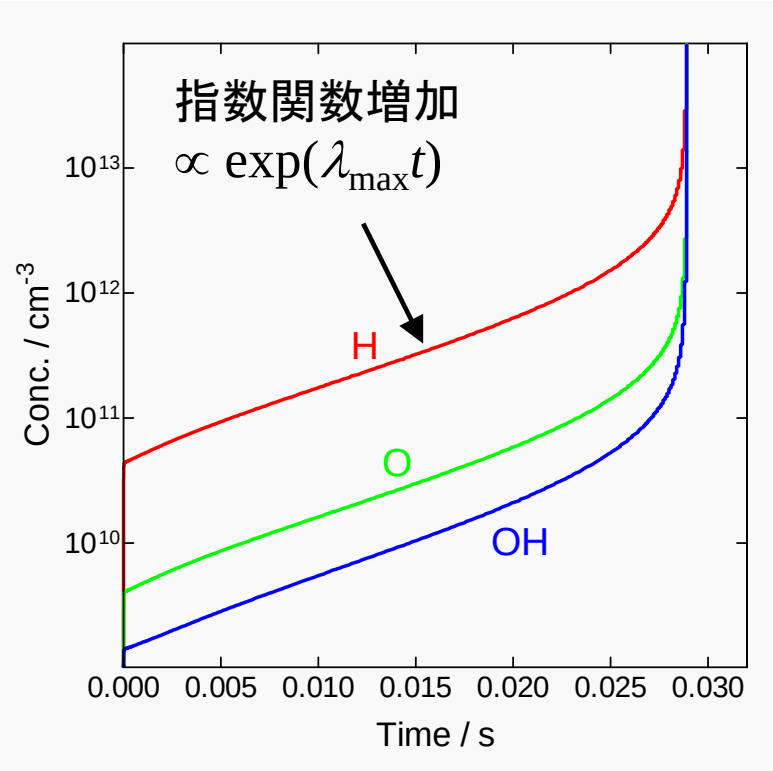
連鎖反応 ー 分岐連鎖

H_2-O_2 ー分岐連鎖・連鎖爆発

$$H + O_2 \rightarrow OH + O$$
$$O + H_2 \rightarrow OH + H$$
$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$$

net: $2\,H_2 + O_2 \rightarrow OH + H + H_2O$

- 連鎖担体 (H, O, OH) 自己増殖
  自己加速 → 連鎖爆発



$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -R_1 & R_2 & R_3 \\ R_1 & -R_2 & 0 \\ R_1 & R_2 & -R_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x} = \sum_i \mathbf{s}_i e^{\lambda_i t}$$

(1つの)固有値 $\lambda > 0$ … 解の発散

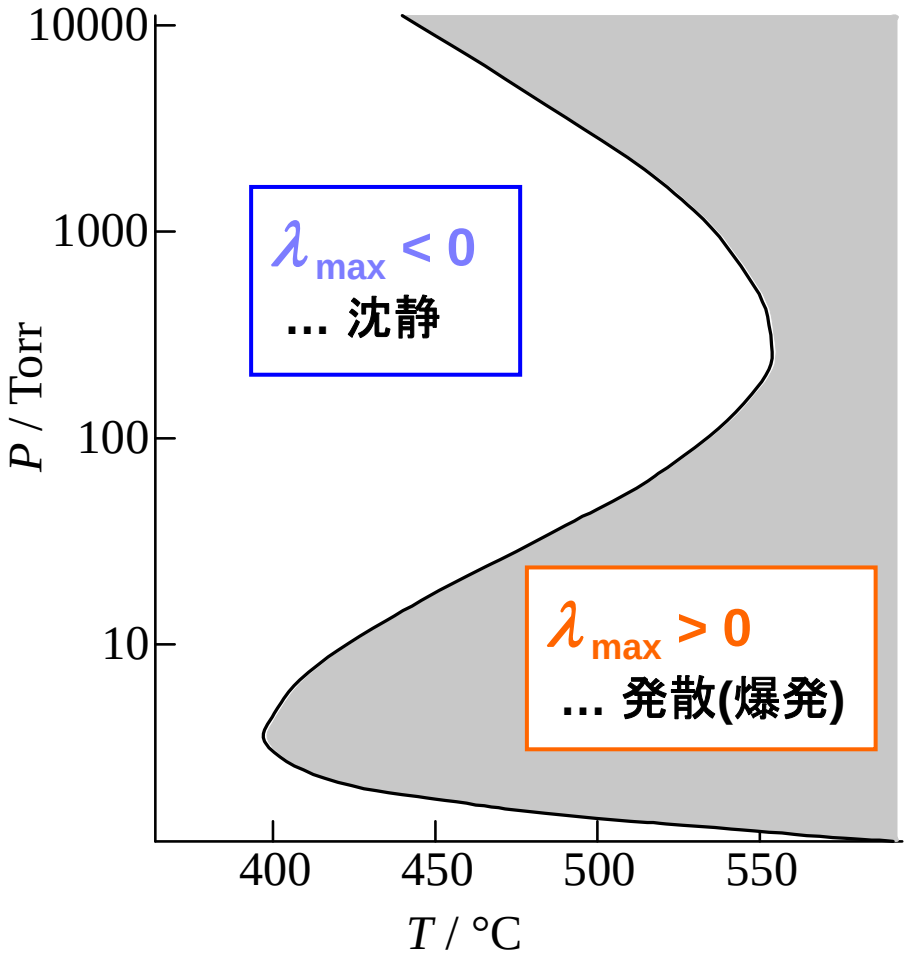
爆発限界: 最大固有値 = 0

$$H + O_2 \rightarrow OH + O$$
$$H + O_2 \rightarrow HO_2$$
$$O + H_2 \rightarrow OH + H$$
$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -R_1 - R_4 & R_2 & R_3 \\ R_1 & -R_2 & 0 \\ R_1 & R_2 & -R_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x} = \sum_i \mathbf{s}_i e^{\lambda_i t}$$

H_2:O_2 = 2:1 混合気の爆発限界



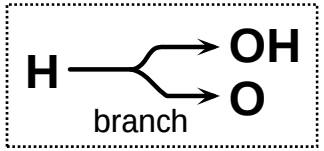
自着火 — 分岐連鎖反応

— *連鎖担体 (OH, O, H etc.) の自己増殖*

水素 (H_2) - 空気

H + O_2 → **OH** + **O**

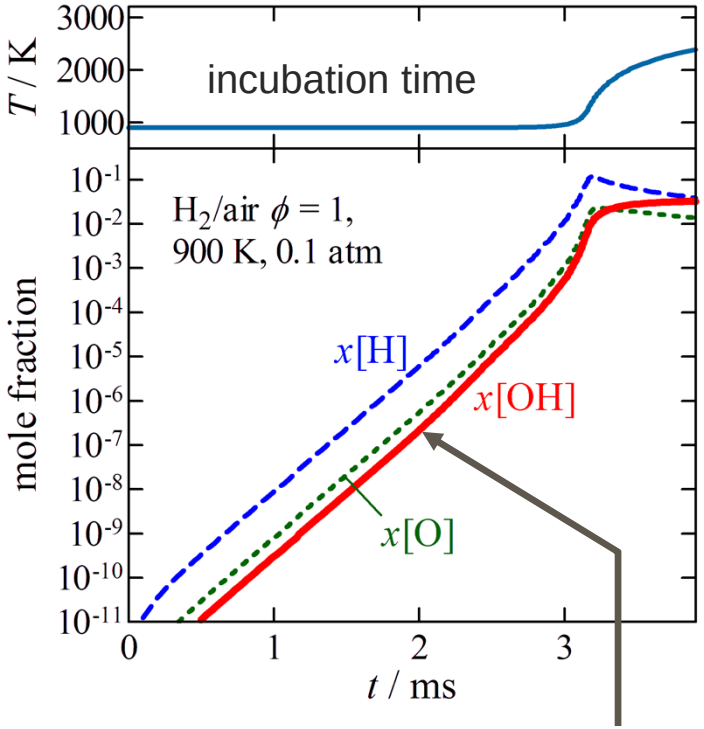
O + H_2 → **OH** + **H**

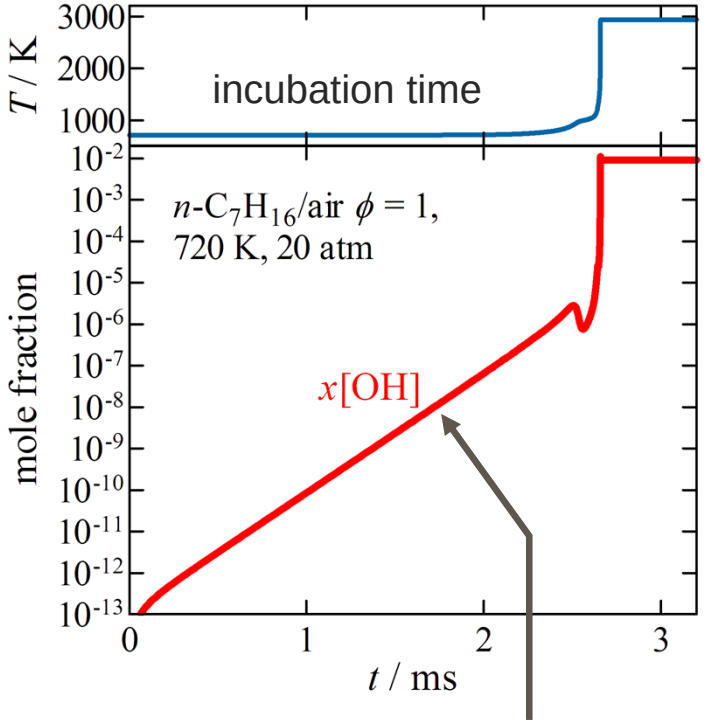


炭化水素 (n-C_7H_{16}) - 空気

R + O_2 → RO_2 → QOOH (+O_2) → O_2QOOH → HOOPO + **OH**

HOOPO → OPO + **OH**





'分岐' の速度と程度が <u>傾き</u> = <u>自着火性</u> を決定

プレイグ

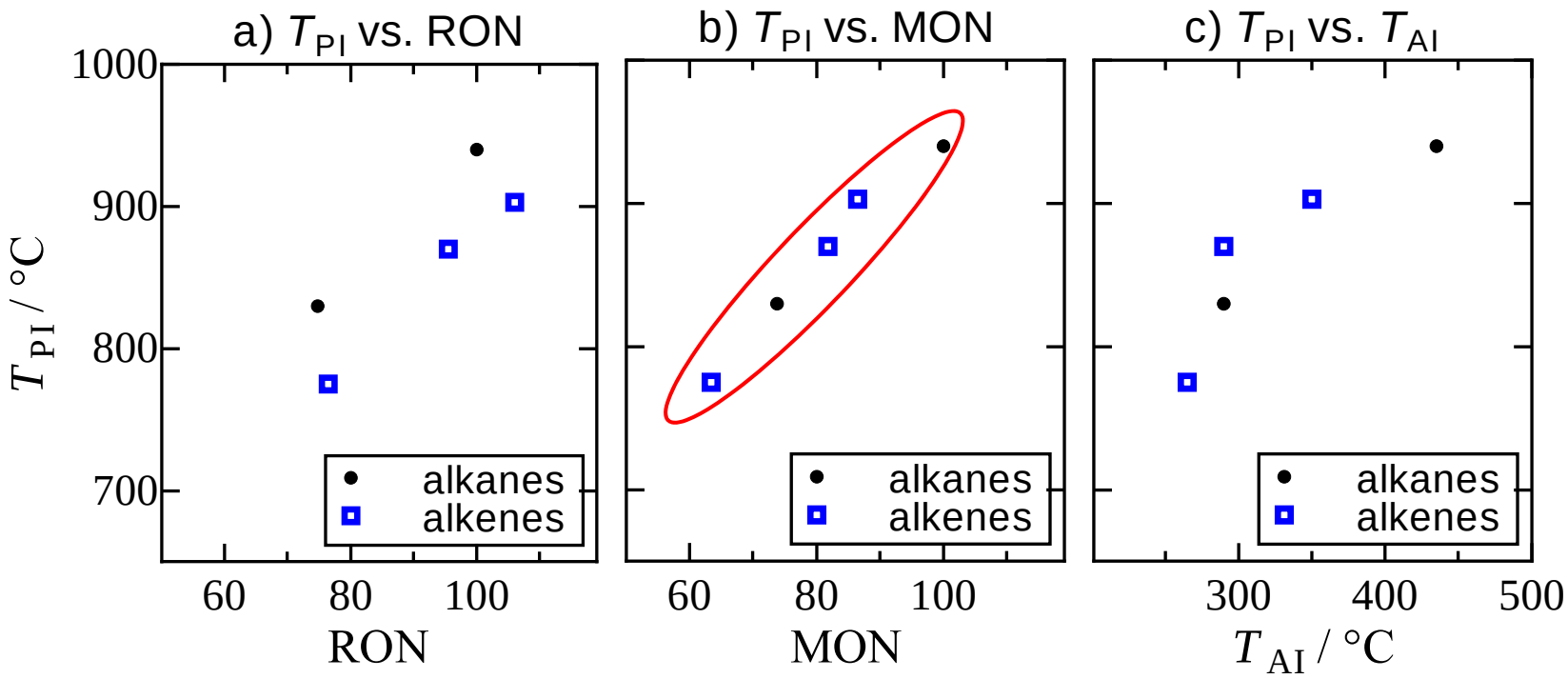
preignition

燃料のプレイグ特性

— *過給ダウンサイジングエンジンのプレイグ温度はオレフィンの多い燃料で低い*

プレイグ温度と自着火特性

— プレイグ温度は MON とよく相関



T_{PI} : プレイグニション温度

T_{AI} : 発火点 (Autoignition Temperature)

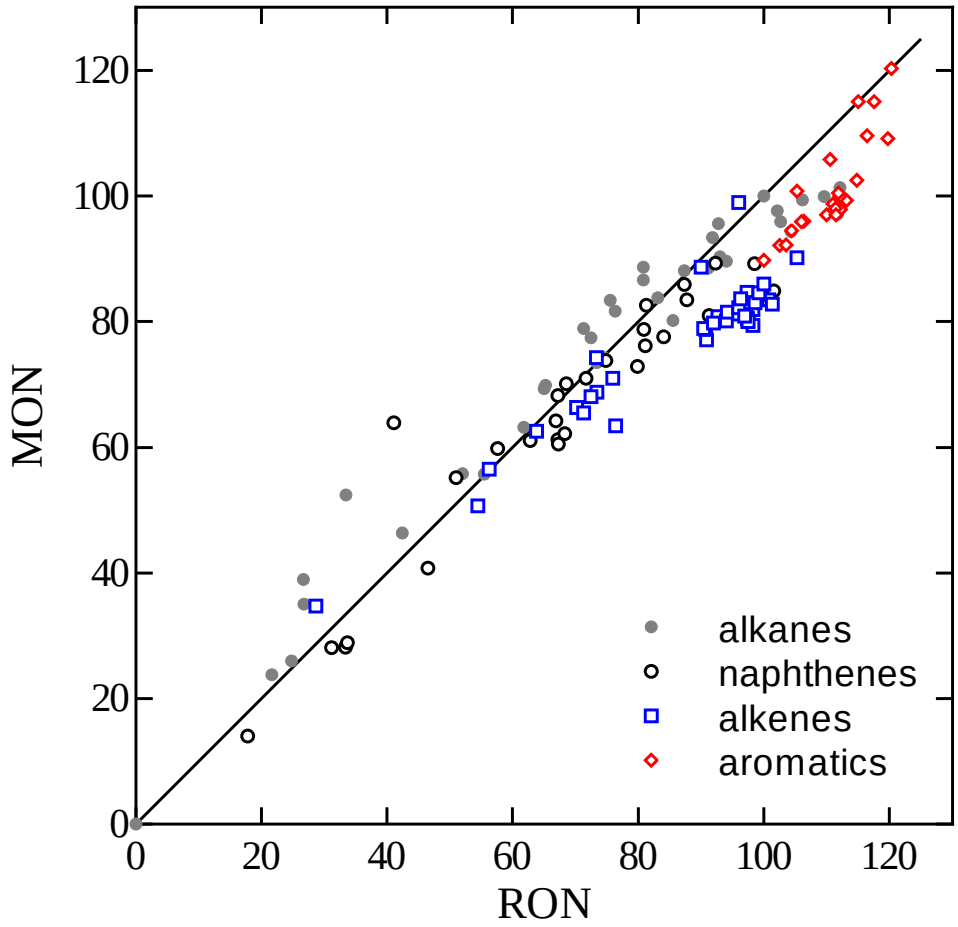
RON: リサーチ法オクタン価

MON: モーター法オクタン価

MON と RON

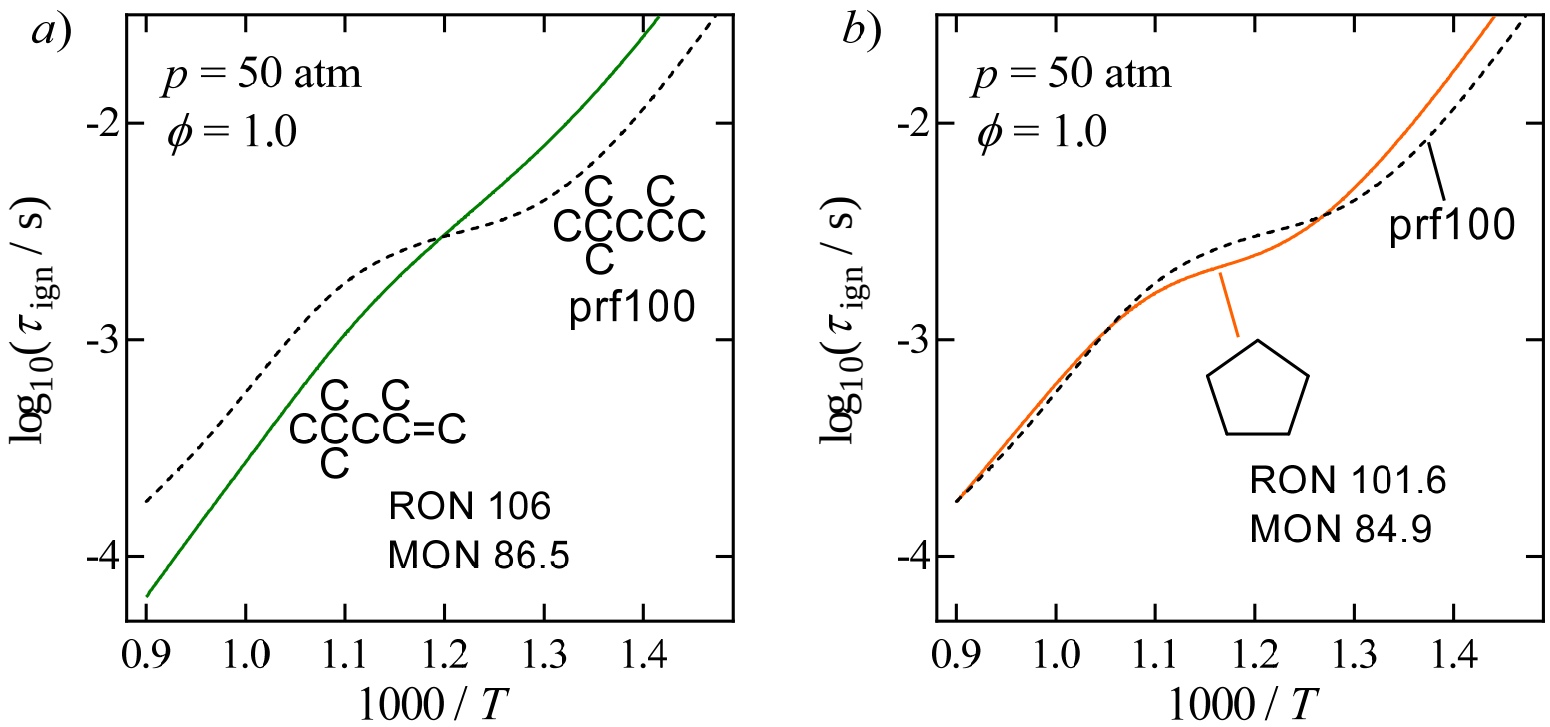
— ほとんどのオレフィンで MON < RON
— ナフテンでも MON がやや小さい

… Why?



燃料成分の自着火特性, MON と RON

— RON...低温の着火性
MON...高温の着火性



プラズマ支援自着火

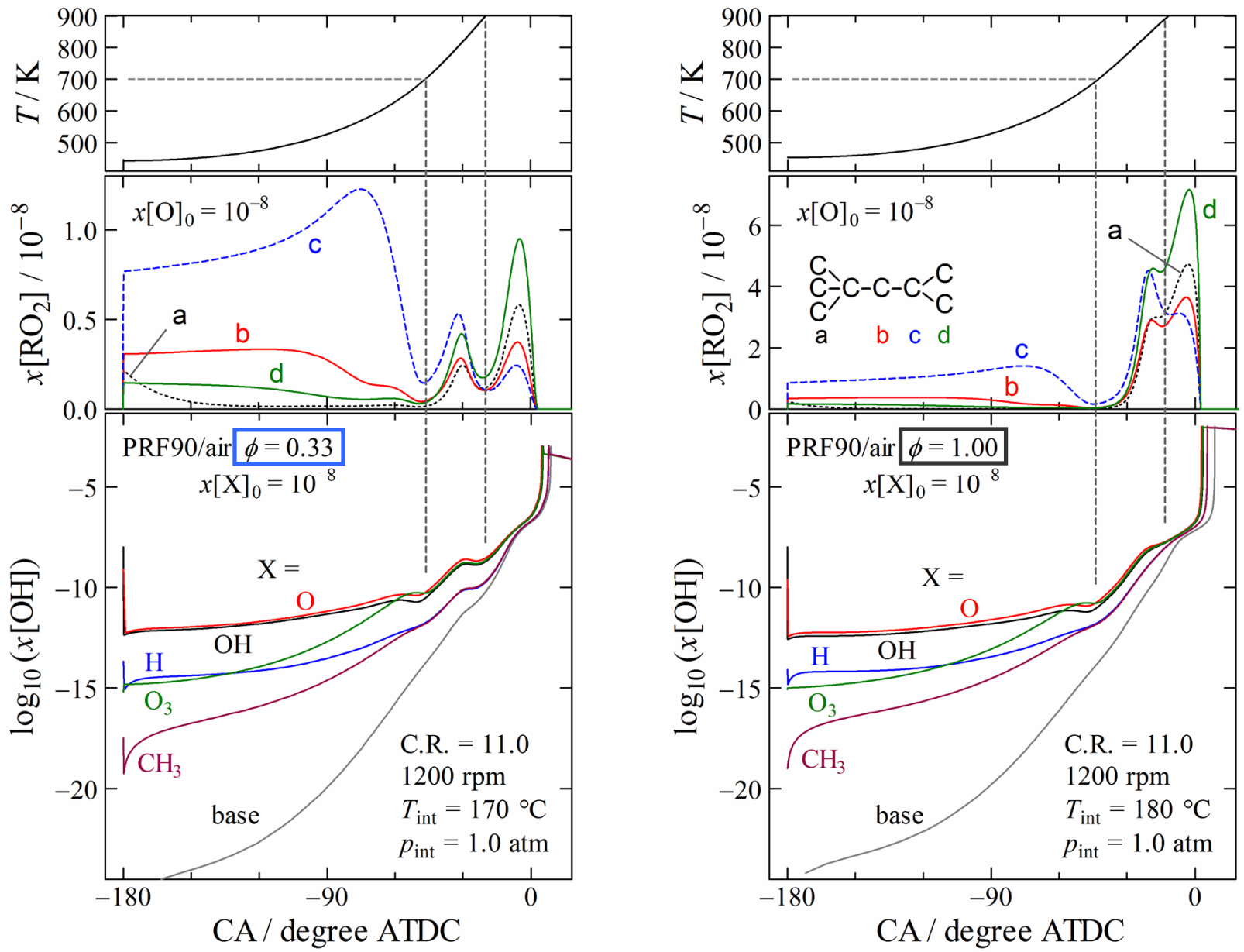
Plasma Assisted Autoignition

プラズマアシスト HCCI

— 早期誘電体バリア放電 (無声放電) は自着火を促進

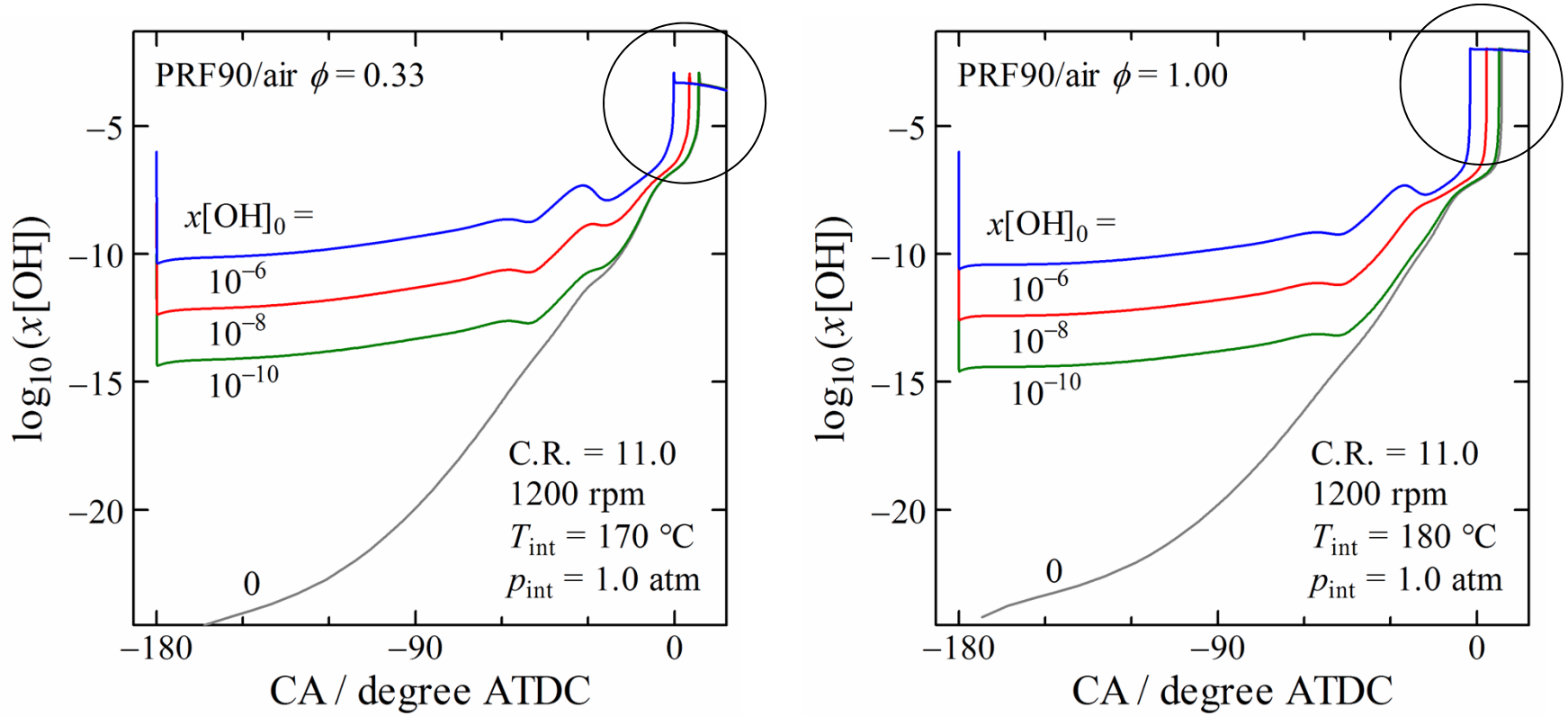
T. Shiraishi, "A Study on the Effect and Mechanism of Plasma Assisted Gasoline HCCI Combustion by Low Temperature Plasma," COMODIA 2012, July 23–26, 2012, Fukuoka.

[OH] と [RO_2] の時間履歴



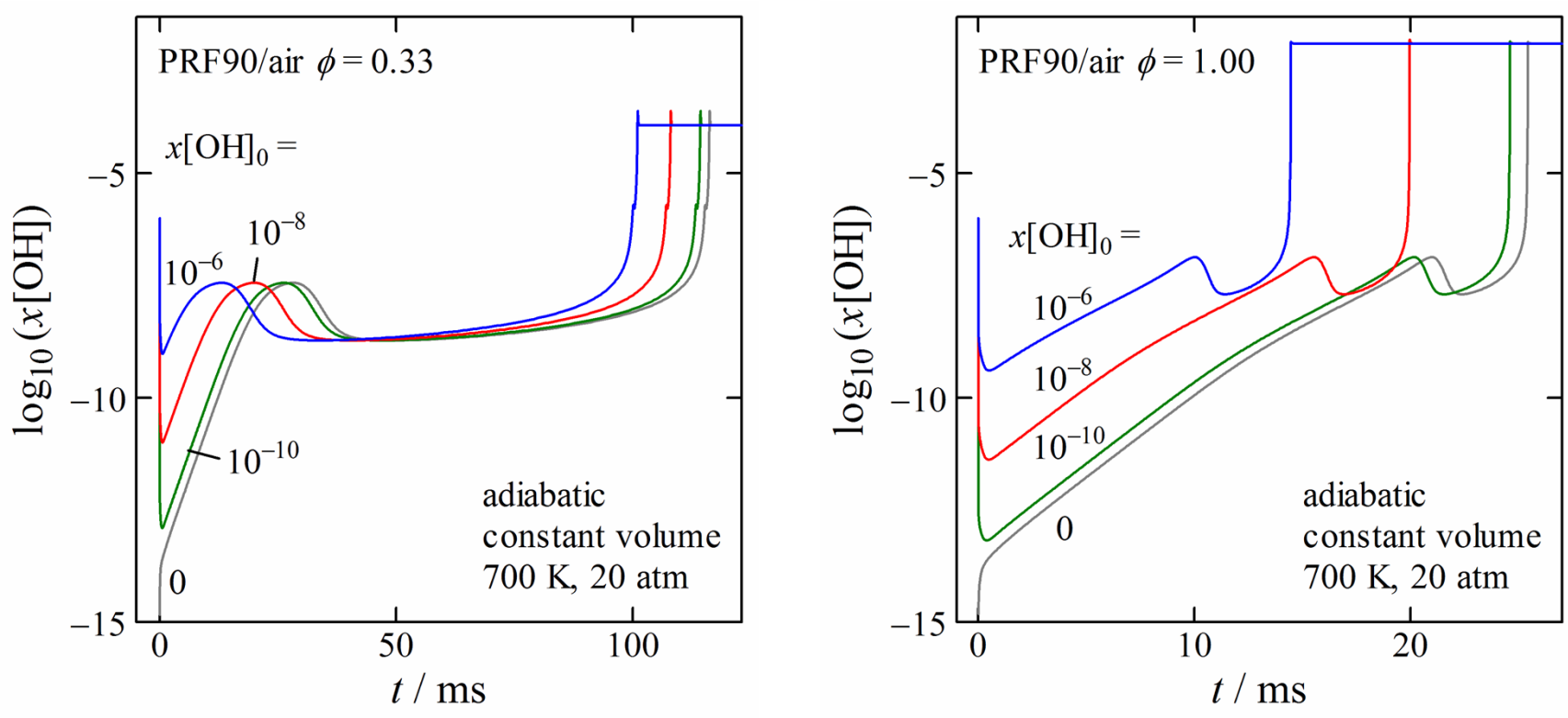
着火時期の $[X]_0$ 依存性

— $\log[X]_0$ *にほぼ線形に依存*
— *低当量比でやや小さい*



$[X]_0$ 依存性の解釈

— 断熱定容計算



- 着火誘導期中の指数関数的増加の始点が変わる
- 活性種添加は τ_1 (冷炎着火遅れ時間) にのみ影響する
- (相対的に τ_1 の短い) 低当量比では効果が小さい
- 活性種の添加は着火の不均一性を増幅する

化学反応は制御できるか？

— *神の摂理は変えられない*

— *敵を知り、御することはできる*

- 知彼知己，百戦不殆