第50回燃焼シンポジウム ワークショップ
ユニバーサル燃焼反応モデル

反応モデルが目指すべきゴールとは？

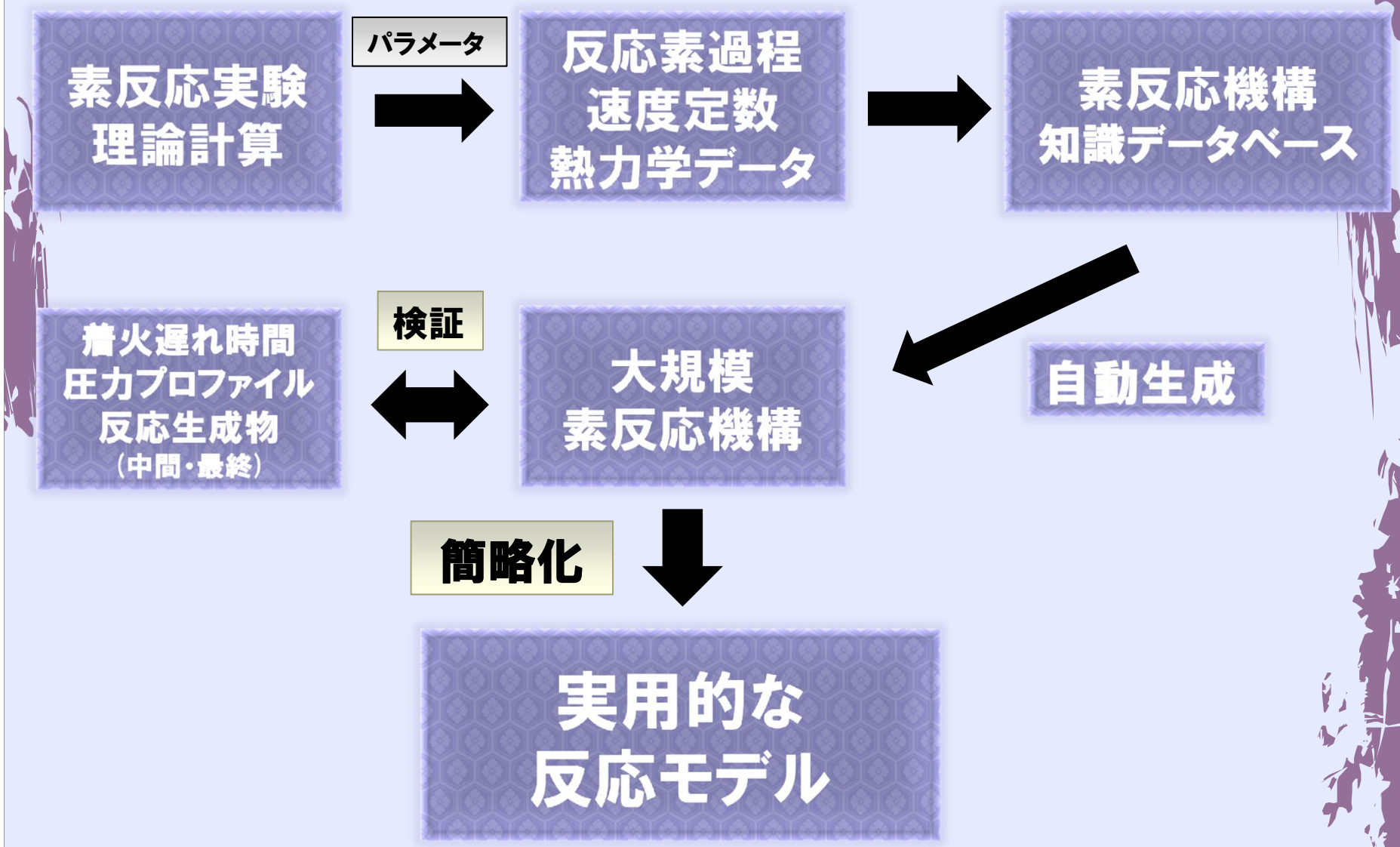
含酸素燃料の反応機構を例として
～現状と課題～

小口達夫（豊橋技術科学大学）

燃焼反応解析と反応モデリング

- 燃焼反応解析の研究類型と動向
  - 反応素過程に関する速度論・動力学
    - 理論化学・反応速度理論の高精度化と応用
    - 対象化学種や反応条件の広範囲化・複雑化
  - 反応機構の構築
    - 反応機構の自動構築
    - 大規模反応機構の簡略化
  - 燃焼現象の反応速度論的解釈
    - モデルの高精度化に伴う新しい現象の理解

反応モデルの構築フロー



反応機構の構築と自動生成

- 米・欧・日 の開発動向と関連グループ
  - Lawrence Livermore National Lab. （Pitz, Westbrook）
  - National University of Ireland（Curran）
  - CNRS（Battin-Leclerc）
  - MIT（Green）
  - RC: Universal Model for Combustion（Japan）
- 反応機構の簡略化の戦略
  - DRG（C. K. Law）
  - Dynamic Adaptive Chemistry（Reaction Design）
  - RCCE（M. Koshi）

最近の反応モデル研究の傾向

- 実験技術の進歩により，高圧（10-100 bar）における実験データが取得できるようになっている．
- 従来は検証できなかった反応条件下において，新たに重要な反応機構，圧力依存性の重要性等が数多く指摘されている．
- 直鎖炭化水素は炭素数10以上，芳香族は置換基部分の状態による反応性の差異に注目．
- バイオ燃料はエタノールからブタノールに興味の中心が移っている．
- 着火遅れ時間の測定以外の手段による詳細モデルの検証が今後期待される．

酸素を含む炭化水素類の燃料利用

バイオ燃料として注目度が高い物質

アルコール:　エタノール, ブタノール
[R-OH]
脂肪酸:　パーム油, 菜種油等の主成分
[R-C(O)-OH]
エステル:　バイオディーゼル燃料(各種脂肪酸由来)
[R-C(O)-O-R']
エーテル:　ETBE(EtOH由来), DME(LNG由来)
[R-O-R']
環状エーテル: DMF, 2-MF(セルロース等由来)
[-Q-O-Q'-]

最近のブタノール反応モデルリング

＊EU, US, JP でそれぞれ開発が進行

1-ブタノール高圧着火における過酸化ラジカルの化学の役割 - 実験と詳細化学反応モデル
(Vranckx et al., Comb. Flame 158, 1444, 2011)

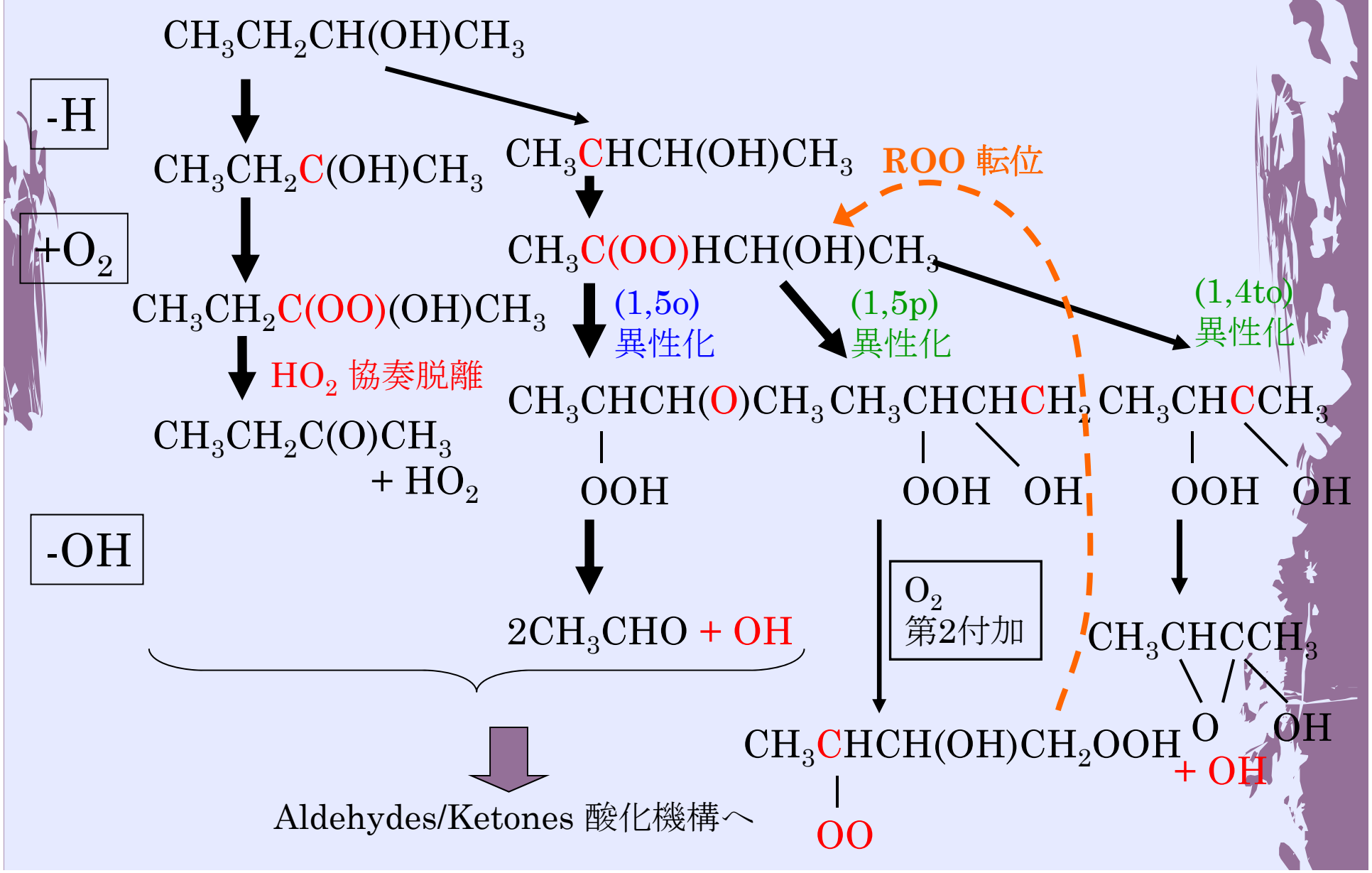
低圧 (<10 bar) では重要ではない HO_2 の化学反応が高圧 (～80 bar) では重要な役割を果たすことを示唆

4つのブタノール異性体に関する総括的な化学反応燃焼モデル
(Sarathy et al., Comb. Flame 159, 2028, 2012)

衝撃波管実験にはかなりよく合うモデルになっている

Heptane/butanol 混合気の自着火遅れ時間測定
(Zhang et al., Combustion And Flame 160, 31, 2013)
混合気に対してもよく合うことを検証

2-Butanol 酸化反応機構の主経路



反応モデルの改良

Battinら*による高温域のブタノールモデルをベースに

→ 2-ブタノールの低温酸化反応機構を改良 $k = AT^{n} exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

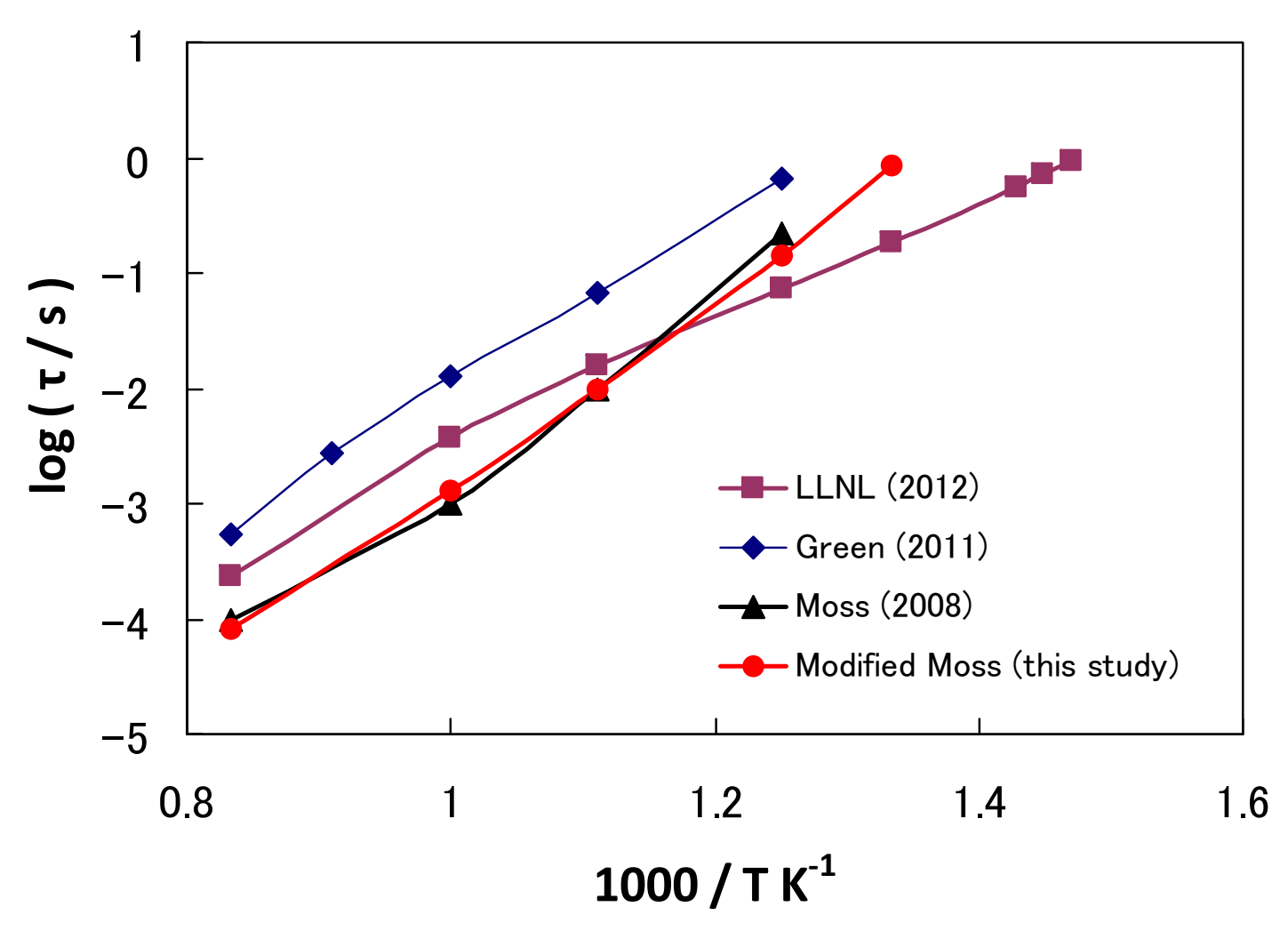
Added Reactions	A	n	Ea
R32_C_4H_9OL [2c] + O_2 = R50_$C_4H_9O_3$ [3c]	4.50E+12	−0.40	−3000.0
R34_C_4H_9OL [2b] + O_2 => C_3H_8CO + R3_OOH	3.50E+09	0.83	−2924.0
R50_$C_4H_9O_3$ [3c] = R51_$C_4H_9O_3$ [5c2]	3.80E+11	0.00	23070.3
R50_$C_4H_9O_3$ [3c] = R52_$C_4H_9O_3$ [5c3]	5.40E+11	0.00	24508.4
R50_$C_4H_9O_3$ [3c] = R55_$C_4H_9O_3$ [5c4]	9.30E+11	0.00	23646.4
R51_$C_4H_9O_3$ [5c2] = OC_4H_7OH [6c2] + R2_OH	7.10E+12	0.00	8820.2
R51_$C_4H_9O_3$ [5c2] = C_4H_8OLY [4c1] + R3_OOH	8.80E+12	0.00	15186.2
R55_$C_4H_9O_3$ [5c4] = $2CH_3CHO$ + R2_OH	2.10E+13	0.00	6659.5

*Battin et al., J. Phys. Chem. A 2008, 112, 10843-10855

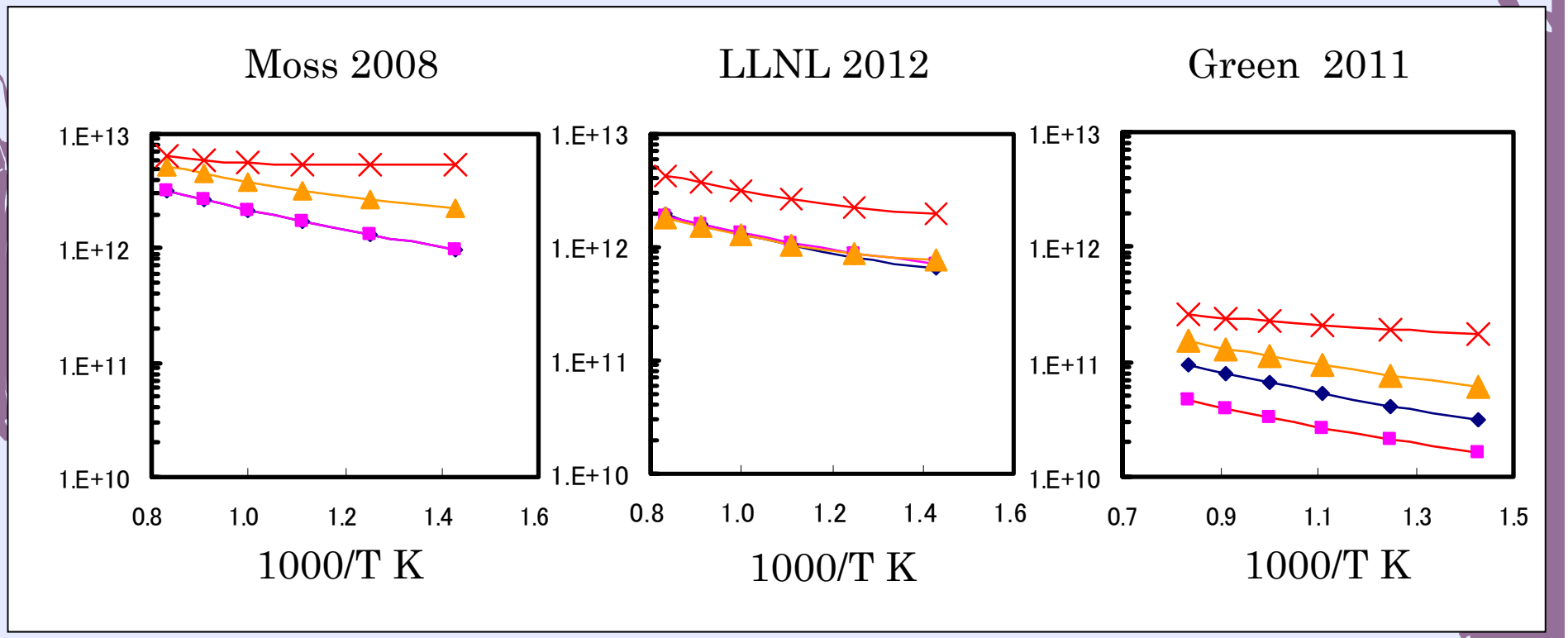
(伊藤,小口, 第49回燃焼シンポジウムにて発表)

改良モデルと他のモデルとの比較

2-butanol/O_2/N_2, ϕ=1, p_0 =10 atm, V=const.



k（OH+C_4H_9OH）の比較



Initial step の精確さが着火遅れ時間の再現性に強く影響することを示唆

アルコール燃焼反応の特徴（まとめ）

・HO_2協奏脱離反応が主要な経路
　→ 自着火性を弱める

・QOOH 中間体に対するO_2の“第2付加”が
　あまり効かない
　→ 負の温度依存領域が無い

・OHを生成する経路が存在
　→ 低温(<800K)でも条件により着火

脂肪酸の燃焼反応モデリング

必要性

・東南アジアを中心に燃焼器（エンジン、ボイラー等）に
<u>直接投入</u>されている → neat, mix 時の燃焼特性は？

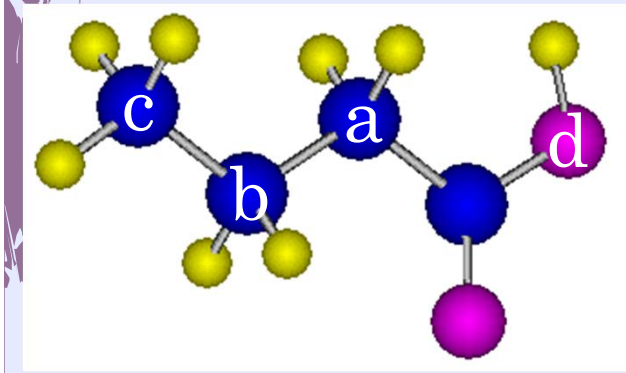
予想される特徴

・カルボキシル基［-C(O)-OH］の特性は
アルコールに近い？
・反応中間体[-C(O)O]は共鳴安定化ラジカル

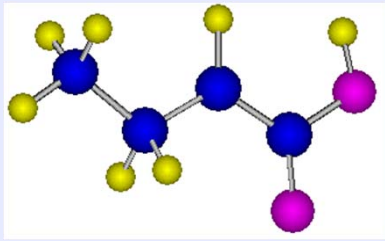
酪酸からの水素解離（H引き抜き過程）

反応エンタルピー*
ΔH_0(kJ/mol)

[1]

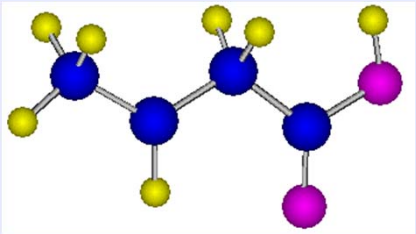


388.64



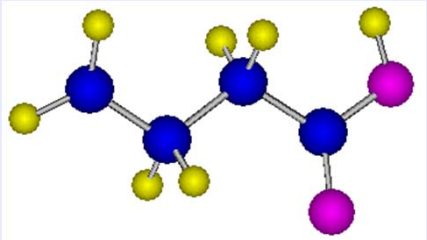
+ H [2a]

409.45



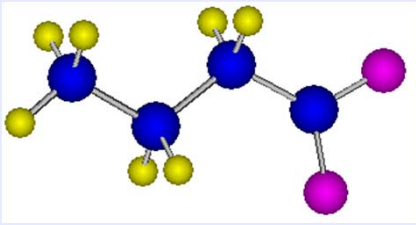
+ H [2b]

419.85



+ H [2c]

433.45



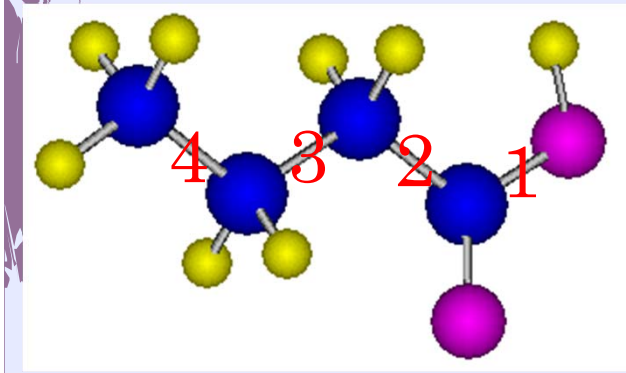
+ H [2d]

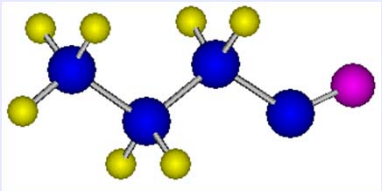
＊CBS-QB3 (0K)

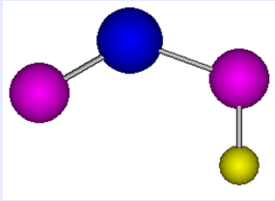
酪酸の単分子分解

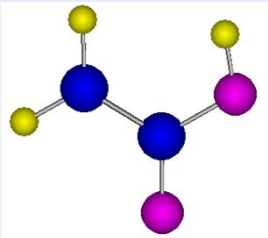
反応エンタルピー*
ΔH_0(kJ/mol)

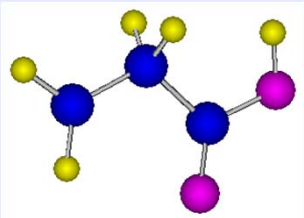
[1]



437.51  + OH [d1]

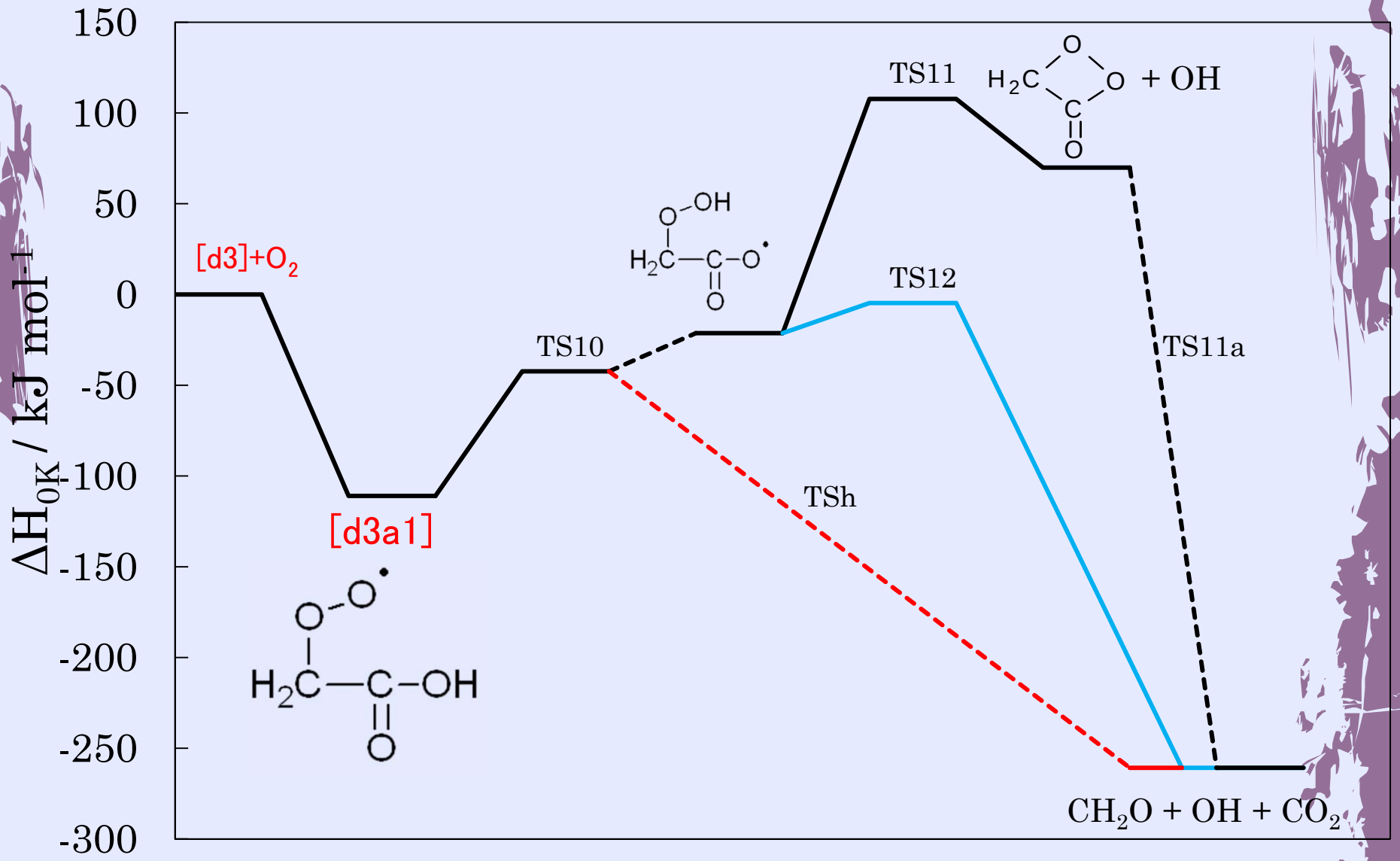
376.90  + C_3H_7[d2]

355.77  + C_2H_5[d3]

372.39  + CH_3 [d4]

＊CBS-QB3 (0K)

酪酸の低温酸化反応
エネルギーダイヤグラム（一部）



脂肪酸燃焼反応の特徴（まとめ）

・C(O)OH が関わる酸化機構に関して

1) アルデヒド,CO_2, OH生成が主要な経路
→ 自着火性を高める？

2) 直鎖部分が長い場合,効果は限定的?

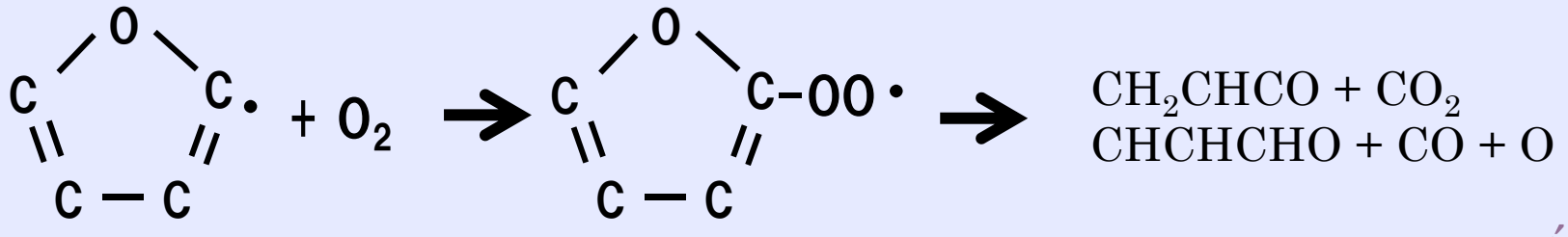
環状エーテルの燃焼反応モデリング（未）

必要性

・第２世代バイオ燃料として有望視

予想される特徴

・炭素の2重結合ラジカル（vinyl型）の反応？



低温（<1300K）酸化反応はほとんど解析されていない

今後の展望

- 含酸素炭化水素燃料の燃焼化学の理解はまだ不十分

- 反応機構から反応モデルを構築するプロセスは
  “経験”と“手間暇”の賜物（人的リソースが重要）

- 「反応モデル」とは何か
  - 現実の対象理解（反応解析）
  - 関心のある反応機構をより単純なもので代用（簡略反応機構）
  - 未知の内容に関する予測、推測
    （知見を体系的に蓄積し再利用）

- 化学反応からみた「最適な燃料設計」とは