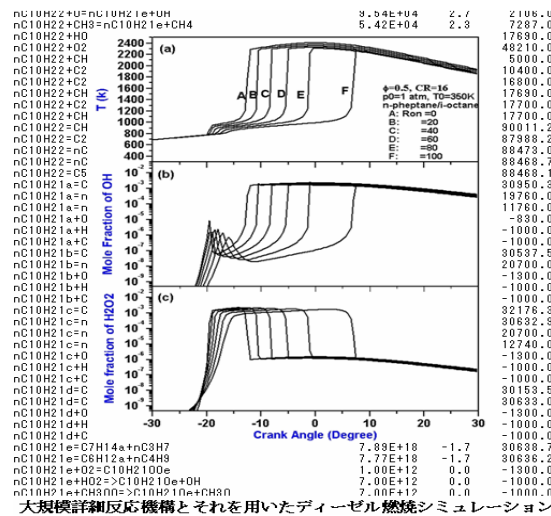


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-3. 化学反応速度論
小項目	2-3-10. 燃焼の化学反応速度論

概要 (200字以内)

燃焼で重要な素反応の速度定数は温度のみならず圧力にも依存することが多いが、量子化学計算や支配方程式解析などにより精度よい予測が可能になった。また、燃焼系では極めて多数の素反応が同時に起こっていて実用燃料では数万もの素反応が必要になるが、このような大規模詳細反応機構をコンピュータにより自動生成することも可能になりつつある。この結果、化学反応論に基づいた着火タイミング予測・制御やクリーン・高効率な燃料設計の実現が予測される。



現状と最前線

燃焼が起こっている場合は一般に高温であるので、通常は無視できる活性化エネルギーの大きな反応素過程も起こり得て、極めて多数の素反応が同時に起こっている。たとえば、オクタン燃焼の燃焼を記述するためには 3000 程度の素反応が必要である。したがって燃焼現象を理解し、制御するためには各々の素反応に対する理解とともに、燃焼を記述する極めて多数の素反応からなる反応機構を構築することが必要とされる。

燃焼で重要な素反応は多数の経路と中間体を經由することが多く、その反応速度定数は温度のみならず圧力にも依存する。例えば飽和炭化水素の着火反応機構ではアルキルラジカル R と O₂ の反応がもっとも重要であるが、この反応には複数の反応経路があり各経路の速度は着火誘導時間などの燃焼特性に大きな影響を及ぼす。体系的な経路は(1)R と O₂ の付加反応でアルキルペルオキシラジカル RO₂ が生成する反応、(2)分子内水素引抜きによりヒドロペルオキシラジカル QOOH が生成する反応、(3)O₂ による水素の直接引き抜きにより HO₂ とアルケンを生成する反応である。この場合のように付加体を生成する場合、各反応経路の分岐比は温度のみならず圧力にも依存するが、最近の各種レーザ分光法の進展により HO₂ や RO₂ の直接検出が可能になったことからこれらの反応経路の速度定数について実測データが蓄積されつつある。また、理論的に分岐比を予測するためには各経路のエネルギー曲面と内部エネルギーの分布関数が必要であるが、量子化学計算技術と単分子反応理論の進展により精度よい速度定数の評価が可

能になっている。実験及び理論の両面からこれらの燃焼系で重要な素反応の機構と速度定数データが蓄積されつつある。特にアルカンについては詳細なデータがあり、これらから経験則に基づいた精度よい速度定数評価も可能になっている。

クリーンで高効率な燃焼を実現するためにさまざまな試みがなされてきた。たとえばエンジン燃焼の制御ではエンジン内の流れや燃料と空気の混合を制御する方法が主流であったが、こうした物理的な制御はすでに限界に来ていてより高効率でクリーンな燃焼を実現するためには、化学反応論的な制御が必要であると考えられている。しかしながら実用燃料の化学組成はきわめて複雑であり多数の成分を含んでいるので、その燃焼反応機構を構築することはほとんど不可能である。そこで代表的ないくつかの成分を選択して実用燃料の燃焼特性を表現しよう（サロゲート燃料）という試みがなされている。たとえばガソリンのサロゲート燃料としてはノルマルヘプタン、イソオクタン、トルエンの混合気体が考えられる。このような系の大規模詳細反応機構を構築することによりたとえば着火タイミング制御についての指針が得られる。

こうした大規模詳細反応機構は実用サロゲート燃料については数千から数十万の反応素過程を含むことが予想される。このように大規模な反応機構構築は、手作業では不可能であるし、また含まれるすべての速度定数を実験的あるいは理論的に評価することは不可能である。そこで、反応機構をコンピュータにより自動生成し、また含まれる反応速度定数を経験則あるいは理論計算に基づいてすべて評価する必要がある。このようなプログラムは現在世界各国で開発されている。たとえば、実用的なレベルには達してはいないものの、Dow Chemical では燃焼系のみならず任意の反応系に対して量子化学計算から出発して、遷移状態理論などの理論計算により速度定数を評価する、「純理論的」詳細反応機構生成プログラムの作成が試みられている。燃焼系については、東京大学の Miyoshi による KUCRS, フランスナンシー大学グループによる EXGAS、アメリカ MIT の Green 教授のシステムなどがあるが、これらのプログラムによりアルカンの着火についてはほぼ予測が可能になっている。今後の課題としては、アルケン、芳香族、シクロアルカン、及びこれらの混合物について実用的な詳細反応機構を構築することがあげられる。このほかの重要課題としては煤生成の反応の理解などが挙げられる。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
実用燃料についての大規模詳細素反応機構の自動生成プログラムの完成
煤生成の機構解明と制御、煤生成反応機構の自動生成
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
詳細化学反応モデルと流体力学との練成による高効率クリーン燃焼装置設計
大規模詳細化学反応モデルを用いた超高効率・クリーン燃料の新規設計

キーワード

反応機構自動生成、量子化学計算、速度定数評価、素反応（素過程）、詳細反応機構

(執筆者: 越 光男)