

燃焼詳細反応機構自動生成システムの開発 *

三好 明¹⁾

Development of an Auto-generation System for Detailed Kinetic Model of Combustion

Akira Miyoshi

An auto-generation system for the detailed chemical kinetic model for hydrocarbon combustion has been developed and evaluated. The goal of the system is to provide a tool for designing suitable fuels for the specified type of the engine, as well as for designing the engine suitable for the specified type of the fuel. The design and the purpose of the system are described and the result of the evaluation of the initial version of the system is presented. The potential to elucidate the feature of the variety of fuel molecule not only by the well-known rating such as the octane number, but also by new rating is also discussed.

Key Words: Combustion, Modeling, Chemistry / Detailed Kinetic Model, Auto-generation, Hydrocarbon, Oxidation

1. 緒言

エンジン燃焼を始めとする燃焼現象は、化学反応と輸送現象が複雑に結合した現象であり、その定量的な挙動を非経験的なモデル計算から予測することは、エンジン燃焼技術の発展にとって重要な課題の一つである。近年の急速な計算機資源の発達と数値流体計算技術の進展は、この究極の課題への道筋を明るくして来た。その一方で燃料の個性と燃焼化学反応過程に強く依存する現象 - 予混合圧縮自着火など - のモデリングに必要とされる、詳細化学反応機構の進展は、立ち遅れている。大規模化学反応モデルは、計算機資源律速であるが故に現実的でなかった時代は終わりつつあり、近い将来には化学反応知識が律速となる状況が到来することは予想に難くない。

わずかに20余りの素反応過程で構成される酸素・水素混合気燃焼の理解に人類が20～30年を要したこと、炭素数が7～8程度の単一化合物の燃焼においてすら数千の化学反応素過程を含むモデルが必要であり、実用燃料に至っては、その数が数万から数十万と予想されることから考えると、実用的な化学反応モデルは、全く実現性のないことのように思われるかもしれない。しかしそれは誤りである。素反応として分割すると極めて多くの化学反応が必要であることは、炭化水素化合物が多種多様なつながった鎖構造をとりうる、という多様性に由来する。しかし、この多様性は、また同時に類似構造や官能基の特徴として経験的に整理された類

推が可能であるという側面ももたらす。炭化水素のこのような特徴は、目的とする化学製品・医薬製品などの合成法の開発などにおいて、既に十分に活用されていることは、いうまでもない。

従来の詳細反応機構の推定・構築作業は、このような知識のうち限られたものを利用しながら、必ずしも化学者ではない、1人ないし少数の研究者によってなされるのが通常であった。このような方法では、(場合によると、実験結果に合わせるために著しく調整された)最終結果の反応リストのみが残り、化学反応に関する理解・知識は継承されない。このために、多くの場合、以前の知識を修正・追加するのではなく、一からの構築を余儀なくされてきた。しかしながら、1人ないし数人の研究者で、化学反応に関する膨大な知識を網羅することは既に困難な時代に突入している。化学反応の構造化された知識を確実に実装する知識システムの利用は不可欠になりつつある。

2. 開発目標・既往研究との差異

本研究の目的は、燃焼詳細反応機構を自動生成するエキスパートシステム、知識ベースシステムの構築である。このシステムの最終目標は、ごく基本的な事項を除いて化学反応の専門的な知識を要することなく、ユーザが目的の燃料に関する詳細反応機構を生成できることである。燃焼に限らず、類似の連鎖反応機構の自動生成の試みは数多く報告されている⁽¹⁻⁴⁾が、その多くは、比較的単純な作業である反応機構の構築作業を単に自動化し、ミスや労力を削減することを目的とするものが多く、知識ベースシステムとしての発展性は重視されていない。しかしながら、化学反応に関する知識は、今後多くの改良・進歩を経なければならず、発展性の

* 2004年8月6日受理。2004年10月28日自動車技術会
秋季学術講演会において発表。

1) 東京大学大学院工学系研究科 (113-8656 文京区本郷 7-3-1)
(E-mail: miyoshi@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp)

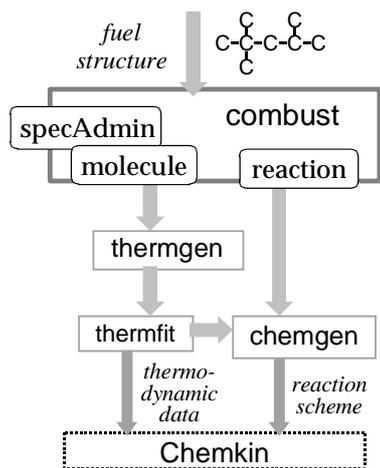


Fig. 1 Schematic Diagram of the Auto-generation System. Edged rectangular () denotes an executable, rounded rectangular () shows the major program unit (class), and italicized text (*input*) indicates the input or output.

高いシステムの設計は極めて重要である。本研究においては、知識ベース指向のシステム構築を、核となる KUCRS (Knowledge-basing Utilities for Complex Reaction Systems) クラスライブラリから継的に構築することとした。

3. システムの基本構成

本エキスパートシステムの概略を Fig. 1 に示す。本システムは、主に以下の3つのサブシステムから構成される。第1は上にも述べた KUCRS クラスライブラリ (Fig. 1 中の 'specAdmin' など) であり、化学反応をプログラムコードに記述する際の複雑なデータ操作の殆どを自動化する。第2は combust と呼ばれる主プログラムであり、詳細反応機構の自動生成処理の流れを制御する。第3は後処理プロセス群であり、熱力学データの推算や Chemkin⁽⁵⁾ 互換のテキスト入力ファイルの生成などを行う (Fig. 1 中の 'thermgen', 'chemgen', および 'thermfit')。以下に順にこれらについて概説する。

3.1. KUCRS クラスライブラリ

化学反応をプログラム中に自動生成コードとして実装する際には、分子の種類・構造の認識や、構造変化を数値データとして記述しなければならないが、そこにはデータ構造の正確な理解に基づいた煩雑な作業が必要とされる。このような分子の数値化データに対する煩雑な操作をライブラリ化したものが、KUCRS である。これを用いることで、内部データ構造の詳細に立ち入ることなく、化学反応の知識を容易に自動生成コードに実装することができるように設計されたものである。KUCRS が含む、特徴的な3つのクラスを以下に示す。

(1) molecule クラス

molecule クラスは、詳細反応機構の自動生成において、反応機構に含まれる化学種の持つ、殆どすべての要素と性質を保持するデータ型である。このクラスを利用したコードの例を List. 1 に示す。メンバ関数 setFrom は入力などから molecule オブジェクトを初期化する。beRadicalAt は指定した原子に結合した水素を除去することで、ラジカルの内部データを作成する。オブジェクトの代入演算子 '=', 比較演算子 '==', '!=' はオーバーライドされている。

List. 1 Example Code Using the 'molecule' Class

```

molecule fuel, radical;
fuel.setFrom(alkane);
radical = fuel;
radical.beRadicalAt(idxAtom);
if (radical != radical_exist) { ... }

```

(2) specAdmin クラス

specAdmin クラスは、反応機構自動生成によって順次生成される科学種の管理クラスである。化学種の名前を管理する nameControl クラス、既に生成された分子のリストである molecList クラス、次に反応を書き出す分子を待ち行列として管理する molecQueue クラスなどのオブジェクトを含み、統合的に自動生成の化学種管理を行う。

(3) reaction クラス

reaction クラスは生成された化学反応を処理する。反応生成物が新規のものであれば、化学種リストに登録し、熱力学データ生成の前駆ファイルに書き出しを行う。また一連の自動生成の間に生成された化学反応のリストを管理し、重複するものの除去あるいは前指数因子を変更して1つの化学反応に統合する。化学反応の知識の多くはこのクラス中のメンバ関数として実装される。

3.2. combust 主プログラム

combust 主プログラムは、必要なオブジェクトの生成・初期化を行い自動生成プログラムの流れを制御する。

3.3. 後処理プロセス群

後処理プロセス群は、(a) Chemikin 互換の熱力学データ生成、(b) Chemikin 互換の反応リストの生成から構成される。熱力学データ生成には、Ritter と Bozzelli による THERM プログラム⁽⁶⁾ のグループデータと、NASA 形式の多項式近似プログラムである THERMFIT プログラムを利用している。反応リスト生成では、combust の生成するマクロ記述反応リストのマクロを、外部ファイルに記述されたマクロデータへ置換し、(a) で生成した熱力学データを使用して、逆反応速度定数の計算を行う。

4. 化学反応速度データと知識ベース

本研究で開発された、知識ベース指向の詳細反応自動生成システムの検証のために、化学反応機構に関する整理された知識の実装を行った。実装作業に伴って、KUCRS ライブラリへの関数の追加・修正も行った。

実装された化学反応の詳細については、別に発表する予定である。これらのうち、炭化水素からの水素引抜反応に関するデータは、Curran ら⁽⁷⁻⁸⁾によるところが大きい。低温酸化反応機構の中で鍵となる反応については、量子化学計算に基づいた単分子反応論的な考察から、新たに構成されたものである。化学反応の知識に関しては、前述のように完全であることを保証するものではなく、今後も改良が必要である。

5. 自動生成された反応機構の検証

本システムで生成した反応機構を用いた 0 次元計算の結果と、実験値などとの比較・対応関係の確認によって、自動生成された反応機構の検証を行った。

5.1. 着火遅れ時間

ガソリンの耐ノッキング指標である、オクタン価の基準燃料であり、0 次元計算と対応のよい衝撃波管による着火遅れ時間の実測値が報告されている、*n*-ヘプタン (*n*-C₇H₁₆) および、イソオクタン (*i*-C₈H₁₈) と空気の混合気体の着火遅れ時間を計算し、実験値と比較した。それぞれの燃料の当量比 $\phi = 1.0$ の空気との混合気を、全圧 40 atm で 700–1200 K に加熱した場合の熱炎発生までの着火遅れ時間を Fig. 2 に示す。実験結果は Fieweger ら⁽⁹⁾ による。

ここで、化学反応機構に関して着火遅れ時間に感度の高い

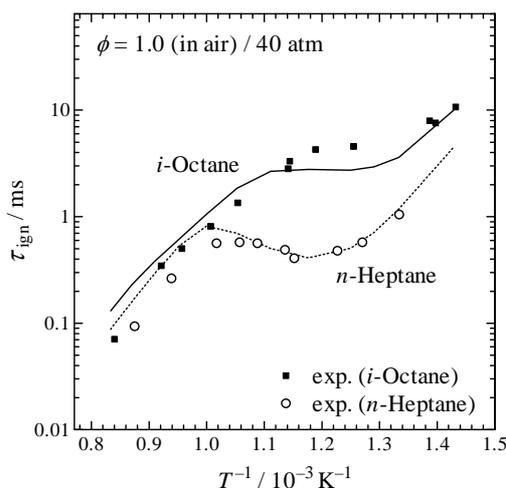


Fig. 2 Comparison of Calculated and Experimental Ignition Delay Times of *n*-heptane / air and *i*-octane / air mixtures at $\phi = 1.0$ and 40 atm. Lines denote calculated ignition delays; —: *i*-octane,: *n*-heptane and symbols denote experiments using shock-tube⁽⁹⁾; ■: *i*-octane, ○: *n*-heptane.

Table 1 Test set molecules and size of models

fuel	RON	n_{spc}	n_{rxn}	fuel	RON	n_{spc}	n_{rxn}
C3	112	67	296	23DMC5	91	411	1377
C4n	94	99	381	3MC6	52	568	1934
2MC3	102	80	333	24DMC5	83	240	794
22DMC3	86	77	307	25DMC6	56	444	1351
C5n	628	138	510	34DMC6	76	551	1632
2MC4	93	182	671	234TMC5	103	272	876
23DMC4	104	145	495	4MC7	27	694	2161
C6n	25	194	662	224TMC5	100	361	1197
3MC5	75	257	872	22DMC6	73	448	1498
22DMC4	92	179	634	223TMC5	110	459	1481
2MC5	73	302	1049	233TMC5	106	462	1497
3EC5	65	298	942	2MC7	22	643	2194
C7n	0	274	919	33DMC6	76	567	1894
33DMC5	81	264	857	23DMC6	71	827	2676
223TMC4	112	201	685	24DMC6	65	677	2252
22DMC5	93	302	1020	3MC7	27	957	3226
2MC6	42	456	1556				

RON: research octane number. n_{spc} : number of chemical species in the model. n_{rxn} : number of reactions in the model.

Abbreviations of fuel molecules are such that; C7n = *n*-heptane, 33DMC5 = 3,3-dimethylpentane, etc.

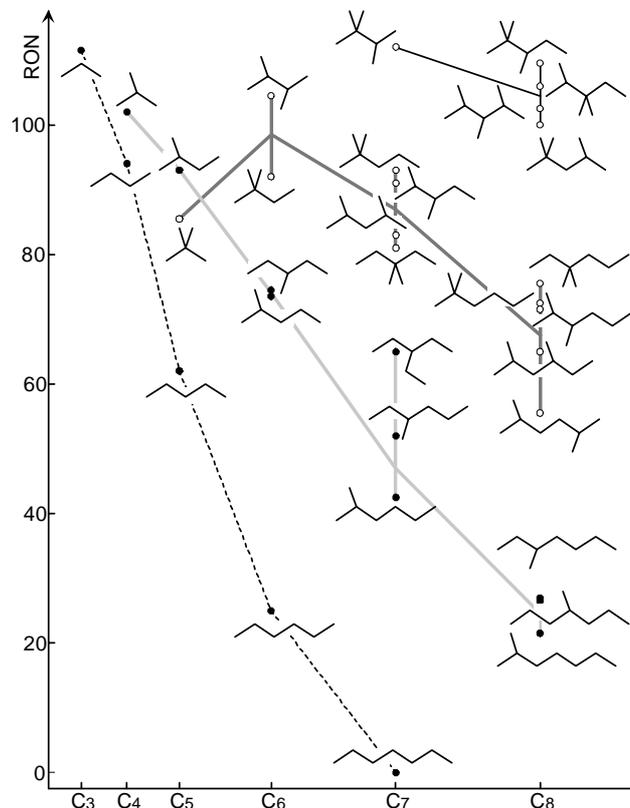


Fig. 3 Test set fuel molecules represented in RON (research octane number) - carbon number diagram.

一連の反応の速度則は、900 K における実験結果を再現するように若干の調整を行った。調整に用いたパラメータは、

4項に述べた単分子反応論的考察から得られた、分子サイズに依存した中間体分子の単分子反応分岐率のパラメータであり、分岐連鎖反応に至る6~7員環異性化と、連鎖停止反応であるHO₂脱離の分岐率を決定するために、特に着火遅れ時間に大きな影響を与える。従来の単分子反応論的挙動を無視したモデルでは、HO₂脱離反応をモデルから除いたり、その速度定数を個別に調整する必要があったが、本システムでは、これを化学反応速度推定の一般規則として導入することに成功した。一般規則による調整であるために、この調整によって大きな問題は発生せず、計算した広い温度領域(700~1200 K)において、良好な実験値との一致が見られる。

5.2. オクタン価と着火遅れ時間の対応

上述のように、実験値との調整においては、若干の速度推定則の調整をおこなっている。この方法は個々の素反応に関する調整を行う方法よりも一般性を損なわないが、限られた特徴的な構造を有する2種類の燃料に関する調整では、矛盾を生じることがあるため、より多くの炭化水素に関して検証することが望ましい。本研究ではTable 1およびFig. 3に示す33種類の鎖状飽和炭化水素(アルカン)に関して、検証を行うこととした。

これらの燃料に関しては、衝撃波管実験など0次元計算と

対応のよい実験結果は、殆ど報告されていないため、本研究では、オクタン価と着火遅れ時間の対応関係を確認することとした。その結果の例をFig. 4(a)~(e)に示す。オクタン価を特定の条件の0次元計算結果と直接対応させることは困難であるが、700~900 K程度の着火遅れ時間は、一連のア

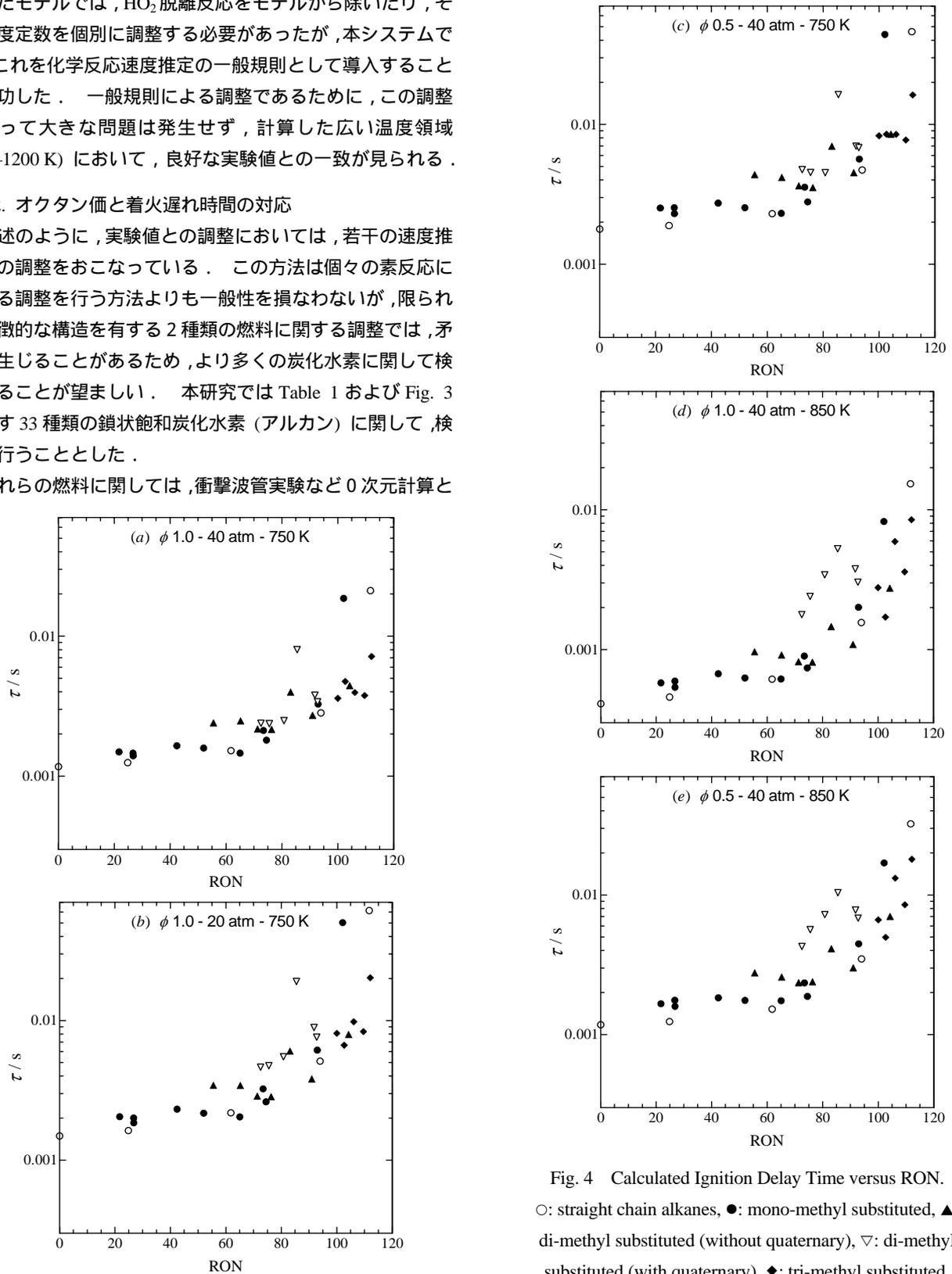


Fig. 4 Calculated Ignition Delay Time versus RON.

○: straight chain alkanes, ●: mono-methyl substituted, ▲: di-methyl substituted (without quaternary), ▽: di-methyl substituted (with quaternary), ◆: tri-methyl substituted.

ルカンに関してオクタン価と比較的よい相関を示していることがわかる。

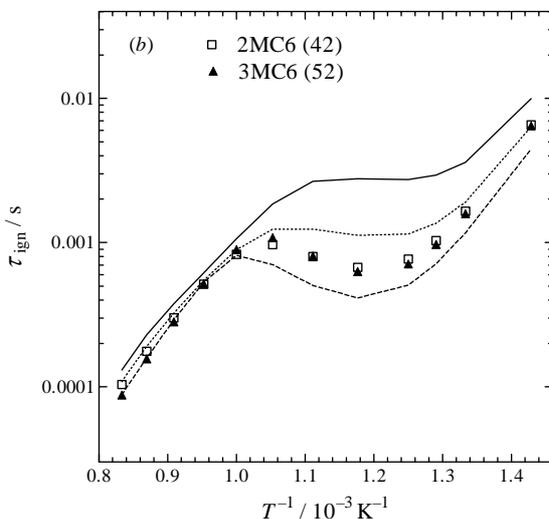
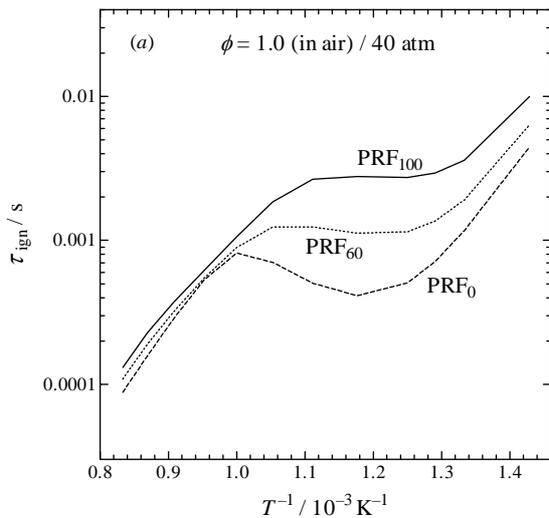
5.3 本システムの未検証事項と適用限界

ここで、本システムでの未検証事項と適用限界についてまとめておく。

- (1) 現状では、燃料分子は鎖状の飽和炭化水素に限定される。鎖状の飽和炭化水素については、炭素数や構造に関する限界はないが、計算機資源の限界に依存する。
- (2) 1000 K 以上の高温反応機構は、これを含んでいるが、現時点では十分な検証がされていない。
- (3) 本システムでは、 C_1 から炭素数の大きな炭化水素までシームレスに取り扱うことができるが、実験データの比較的豊富な、 C_3 ~ C_4 の炭化水素については、さらに詳細な検証が望まれる。

6. 非オクタン価・非セタン価指標の可能性

上述のように、33 種類の炭化水素の着火遅れ時間は概ね RON とよい相関を示すが、温度により異なった挙動を示す燃料があることが示唆される(例えば Fig. 4 (a) と (d))。 —



一般的に、燃料の着火性を表す指標としては、ガソリンのオク

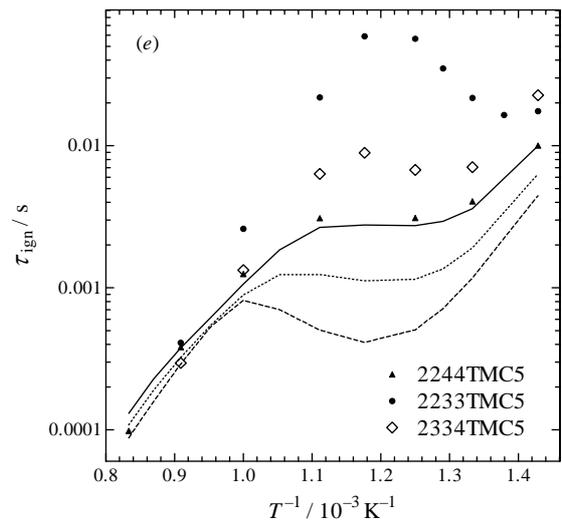
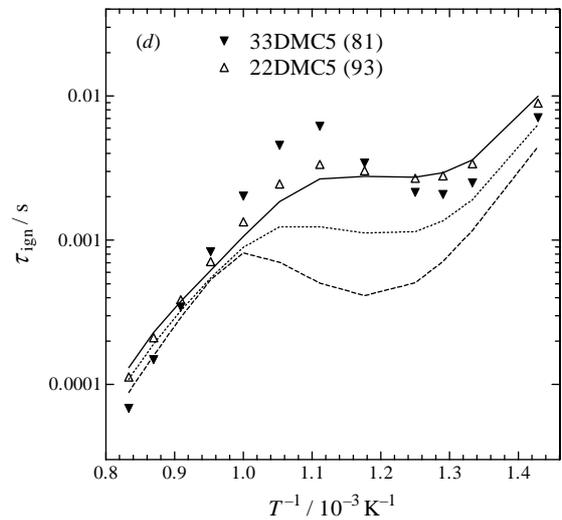
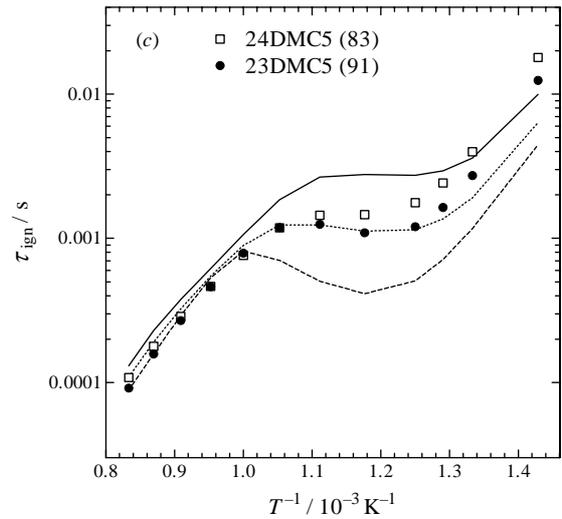


Fig. 5 Non-PRF Behavior of Fuels.

(a) $PRF_{100} = i$ -octane, $PRF_0 = n$ -heptane, $PRF_{60} = i$ -octane 60 vol% / n -heptane 40 vol% mixture. (b)–(e) See the caption of Table 1 for alkane name abbreviations (3MC6 etc.). Values in the parentheses following the alkane names are RONs.

タン価, 軽油のセタン価のみが知られているが, 様々な条件下での燃料の着火挙動はこれらの指標のみでは記述しきれないことが予想される. 本研究ではこのような挙動を, 着火遅れ時間の温度依存性を, オクタン価基準燃料と比較して議論することとした.

計算された, 着火遅れ時間をオクタン価基準燃料 (PRF) と比較したものを Fig. 5 (a)–(e) に示す. (a) は基準燃料である *n*-ヘプタン, *i*-オクタン, の着火遅れ時間, RON = 60 基準混合物の着火遅れ時間を示す. 計算はすべて当量比 1.0, 40 atm の条件で行った. (b) は基準燃料と着火遅れ時間がよく一致する燃料の例である.

これに対して (c) は 800 K 前後で観測される「負温度係数」領域が小さくなっている. (d) は, この「負温度係数」が非常に大きくなっているものの例である. このような挙動は主炭素鎖に対する置換基 (ここではメチル基) の配置によって異なっていることが見て取れる. 炭素数 5 の主鎖に対して 4 つのメチル基を置換した場合の, 置換位置による着火遅れ時間の変化を示すものが, (e) である.

さらに, 着火遅れ時間の当量比依存性を見たものを Fig. 6 (a)–(b) に示す. 燃料の種類によって若干の制御性がある可能性が示唆されるが, 殆どの燃料について大きな差異は認められなかった.

7. 結言

7.1 本研究の成果

本研究の主要な成果は以下の通りである.

- (1) 知識ベース指向の, 炭化水素燃焼反応機構自動生成システムを開発した.
- (2) 生成された反応機構は概ね, オクタン価と着火遅れ時間の相関を再現する.
- (3) 燃料着火性に関する, 従来指標以外の存在が示唆された.

7.2 今後の課題

今後の検討事項として, 以下を予定している.

- (1) 高温反応機構の, 火炎伝播速度の実験値, 高温の着火遅れ時間の実験値などによる検証.
- (2) 環状炭化水素・不飽和炭化水素への拡張.
- (3) C₃–C₄ 炭化水素に対するより詳細な検証.

参考文献

- (1) Eliseo Ranzi, Tiziano Faravelli, Paolo Gaffuri, and Angelo Sogaro : Low-Temperature Combustion: Automatic Generation of Primary Oxidation Reactions and Lumping Procedures, *Combustion and Flame*, Vol. 102, Iss. 1-2, p. 179–192 (1995)
- (2) Edward S. Blurock : Reaction: System for Modeling Chemical Reactions, *Journal of Chemical Information and Computer*

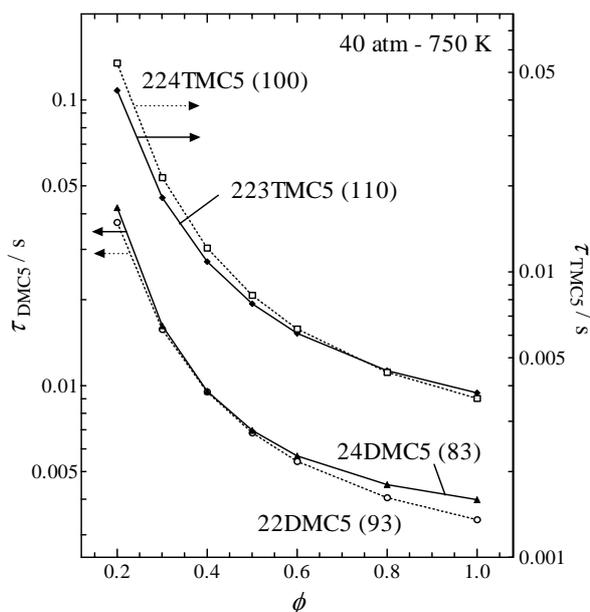


Fig. 6 Equivalence-Ratio Dependence of the Ignition Delay. See the caption of Table 1 for alkane name abbreviations (24DMC5 etc.). Values in the parentheses following the alkane names are RONs.

Sciences, Vol. 35, Iss. 3, p. 607–616 (1995)

(3) Michael L. Mavrovouniotis and Suzanne E. Prickett : Generating Complex Systems in the Domain of Chemical Reactions, *Knowledge-Based Systems*, Vol. 10, Iss. 4, 199–211 (1998)

(4) David M. Matheu, William H. Green, Jr., Jeffrey M. Grenda : Capturing Pressure-Dependence in Automated Mechanism Generation: Reaction Through Cycloalkyl Intermediates, *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 35, Iss. 3, p. 95–119 (2003).

(5) R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. Miller : Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics, SAND89-8009B-UC-706 (1995)

(6) E. R. Ritter and J. W. Bozzelli : THERM: Thermodynamic Property Estimation for Gas Phase Radicals and Molecules, *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 23, Iss. 9, 767–778 (1991)

(7) H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz, and C. K. Westbrook : A Comprehensive Modeling Study of *n*-Heptane Oxidation, *Combustion and Flame*, Vol. 114, Iss. 1-2, 149–177 (1998)

(8) H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz, and C. K. Westbrook : A Comprehensive Modeling Study of iso-Octane Oxidation, *Combustion and Flame*, Vol. 129, Iss. 3, 253–280 (2002)

(9) K. Fieweger, R. Blumenthal, and G. Adomeit : Self-Ignition of S.I. Engine Model Fuels: A Shock Tube Investigation at High Pressure, *Combustion and Flame*, Vol. 109, Iss. 4, 599–619 (1997)