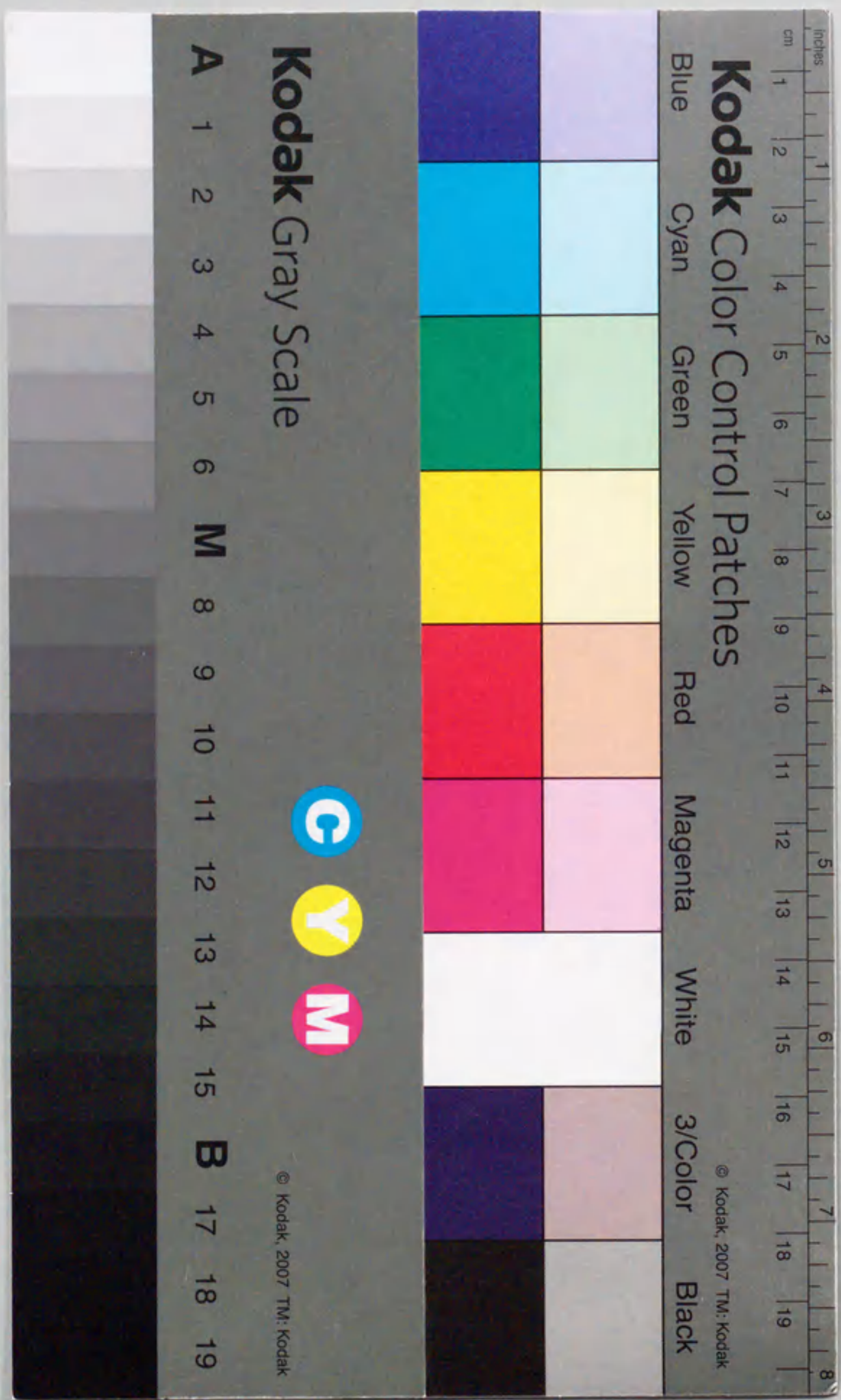


東京大学 乙第 4857 号

自動車用エンジンの異常燃焼(自着火)の研究  
— 素反応群モデルの構築と応用 —

1995年

小島晋爾



自動車用エンジンの異常燃焼（自着火）  
の研究 — 素反応群モデルの構築と応用

1995年

小島晋爾

目 次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 自動車用エンジンの燃焼研究における素反応群モデル の研究課題と既往の研究	1
1.3 異常燃焼の研究課題と既往の研究	3
1.4 本研究の目的及び概要	5
第1章の参考文献	6
第2章 燃焼現象の反応性流体力学と数値計算手法	8
2.1 まえがき	9
2.2 基礎方程式	10
2.3 燃焼の数値計算手法—概論	12
2.3.1 燃焼現象における特性時間と特性長	12
2.3.2 燃焼の数値計算手法 — global implicit 法と operator splitting 法	15
2.3.3 化学反応の数値計算手法	16
2.4 基礎方程式の離散化と数値計算手法	17
2.4.1 流体力学方程式の離散化	17
2.4.2 流体力学方程式の数値計算手法	23
2.4.2.1 operator splitting	23
2.4.2.2 分子拡散に対する拘束	23
2.4.2.3 ICE法	25
2.4.2.4 時間刻み幅の制御	26
格子レイノルズ数(セル・レイノルズ数)との関係	28
2.4.2.5 SOR法における残差の挙動と収束性	29
2.4.2.6 計算精度に関する議論	30
2.4.2.6.1 計算結果の格子依存性	31
2.4.2.6.2 数値拡散の影響	31
移流と拡散の分離計算について	33
2.4.3 化学反応の数値計算手法	35
2.4.3.1 温度の決定方法	35
2.4.3.2 Gear法	36
硬い方程式	36
S安定	37
Gear法の概略	37
2.4.3.3 感度解析手法	39
第2章の参考文献	40

第3章 水素火炎伝播に対する素反応群モデルの応用	41
3.1 まえがき	41
3.2 火炎伝播を数値シミュレーションする際の問題点	41
3.3 数値計算手法	42
3.4 火炎の引き伸ばし手法	43
解適合格子と $\beta$ 変換の比較	44
3.5 分子輸送係数の問題	45
3.6 素反応群モデルの問題	52
3.7 2次元非定常層流火炎伝播計算	54
3.7.1 計算条件と実験条件	54
3.7.2 結果	55
3.7.3 逆 $\beta$ 変換	57
3.7.4 流体力学的挙動について	57
3.8 まとめ	59
第3章の参考文献	60
第4章 ノルマルブタンの自着火を記述する素反応群モデルの構築	62
4.1 まえがき	62
4.2 既往の研究とその問題点	62
4.3 ノルマルブタンの自着火を記述する素反応群モデルの構築	65
4.3.1 遷移状態理論	66
4.3.2 群和則	66
4.3.3 アルカンの低温酸化における未知反応速度定数の推定	67
4.3.3.1 速度定数の推定方法と結果	67
4.3.3.1.1 $O_2$ の付加反応	68
4.3.3.1.2 $RO_2$ の異性化反応	69
4.3.3.1.3 2過酸化炭化水素の分解	73
4.3.3.1.4 アルコキシ・ラジカルの異性化	73
4.3.3.1.5 アルデヒドの生成	75
4.3.3.1.6 $QOOH$ と $O_2QOOH$ の分解	75
4.3.3.1.7 アルコキシ・ラジカルの分解	78
4.3.4 高温反応のモデル	78
4.3.5 熱力学データ	78
4.4 本研究で構築した素反応群モデル	83
4.5 まとめ	84
第4章の参考文献	101
第5章 ノルマルブタンの素反応群モデルの検証と感度解析	103
5.1 まえがき	103
5.2 数値計算手法	103

5.3 素反応群モデルの縮小	104
5.4 衝撃波管実験との比較	105
5.5 急速圧縮実験との比較	106
5.6 もう一つのモデル	108
5.7 感度解析	112
5.7.1 感度解析の方法	112
5.7.2 感度解析の結果	116
5.7.3 素反応の特性時間と感度解析	120
5.8 検討	122
5.8.1 得られた二つの素反応群モデルの検討	122
5.8.2 $RO_2$ 異性化反応における圧力依存性の検討	123
5.8.3 素反応群モデル構築の問題点と今後の課題	124
5.9 まとめ	125
第5章の参考文献	125
第6章 乱れ場における自着火	127
6.1 まえがき	127
6.2 実験方法	127
6.3 実験結果とその解釈	128
6.3.1 圧力・温度・ピストン位置の軌跡	128
6.3.2 自着火遅れ時間	129
6.3.3 カラー写真観察	130
6.4 解釈	131
6.4.1 カラー写真観察結果の解釈	131
6.4.2 自着火遅れ時間データの解釈	132
6.4.3 流体力学的挙動	136
6.5 まとめ	136
第6章の参考文献	137
第7章 残留ガスを含む混合気の自着火	139
7.1 まえがき	139
7.2 シミュレーションによる検討	139
7.2.1 残留ガス温度の影響	140
7.2.2 残留ガス組成の影響	140
7.3 既燃ガス中のOHラジカル濃度測定	143
7.3.1 実験方法	143
7.3.2 測定結果	143
7.4 残留ガス中ラジカルが自着火遅れ時間に及ぼす影響測定	147
7.4.1 実験方法	148
7.4.2 測定結果	150

7. 4. 2. 1 残留ガス生成時の指圧波形と残留ガス割合	150
7. 4. 2. 2 既燃ガス中OHのL I F観察	151
7. 4. 2. 3 自着火遅れ時間と自着火限界	151
7. 5 まとめ	151
第7章の参考文献	155
第8章 総括	156
謝辞	160
論文リスト	160
1. 本研究の関連論文	160
2. 本研究以外の論文	161
3. 受賞	161

## 第1章 序論

### 1. 1 はじめに

燃焼現象は、発熱を伴う化学反応と（輸送現象を含む）流体力学との相互作用である。それゆえ、燃焼現象の研究においては、流体力学および熱力学と同時に、対象とする化学反応に関する理解を必要とする。ところが、流体力学はナビエ-ストークス方程式を、熱力学はその基本法則を基に、極めて汎用的な記述が可能であるのに対して、化学反応は多種多様な素反応が同時または順次に生じた結果である。例えば、汚染物質NOの生成を記述するには、既知の拡大Zeldovich機構だけでも、3個の素反応とこれらに関わるN、O及びOHラジカルの生成と消滅を記述する素反応（複数）が必要である。これら素反応の形式は一律でなく、それらの速度定数は個々の素反応について経験的に求めなくてはならない。このため、多くの燃焼研究者は、その研究対象を乱流あるいは衝撃波などの流体力学的側面に限定し、化学反応の記述は、仮設のいわゆる1ステップ反応で置き換えマクロに扱っている。しかし、このようなアプローチでは、汚染物質の問題など化学が支配因子となっている問題を詳細に扱うことはできない。また、乱流燃焼のメカニズムの様これまで流体力学的側面が重視されてきた問題についても、実は化学の寄与が無視できない、ということが次第に明らかとなっている。すなわち、燃焼研究には、素反応群モデルを用いたアプローチが必要な場合がある。

一方、燃焼研究の実用的課題の一つ、自動車用エンジンの開発及び改良では、高効率化と低エミッション化が主要な課題であるが、それらはいずれも化学の問題と深く関わっている。すなわち、高効率化を進める上では、いわゆるノックと呼ばれる異常燃焼が妨げとなっているが、ノックの原因は自着火であり、自着火に到る過程は、混合気の自動酸化反応のメカニズムを抜きにしては語ることはできない。一方、低エミッション化とは、燃焼後にエンジンから排出される炭化水素(HC)及び窒素酸化物(NO)とCO及びCO<sub>2</sub>さらにはススなどの有害物質を低減することであり、これをエンジン燃焼室内で達成しようとするれば（触媒などの後処理を除けば）、これら有害物質の生成反応メカニズムを考慮した研究を行うことが肝要である。すなわち、燃焼研究の実用的課題においては、素反応群モデルを用いたアプローチが有効であると考えられる。

本研究は、自動車用エンジンの高効率化を妨げているノックなどの異常燃焼の原因、自着火の解明を主眼に、素反応群モデルを構築かつ応用することによって得られた知見と実験結果を、素反応群モデルの構築過程、その利用方法及び問題点とともにまとめたものである。

### 1. 2 自動車用エンジンの燃焼研究における素反応群モデルの研究課題と既往の研究

自動車用エンジン筒内の燃焼現象を分類し、表1に列挙する。

表1. 自動車用エンジン筒内の燃焼現象

点火	オートサイクル（いわゆるガソリンエンジン）では、火花点火によって火炎核が形成され、筒内の燃焼が始まる。Petrovic [1]は、火炎核の形成に
----	--

は乱れの影響が小さく、層流火炎速度を決定する因子（熱伝導、物質拡散、化学反応）の影響が大きい、としている。

一方、ディーゼルサイクルでは、燃料噴霧の自着火によって燃焼が始まる。この場合、自着火の有無と時期を支配する因子は、燃料の気化と空気との混合及び化学反応である。

火炎伝播	自動車用エンジン筒内の火炎伝播は、常にいわゆる乱流火炎伝播である。この場合、化学反応と乱れが支配因子である。
異常燃焼	ノック(knock)、ランオン(run-on)など、点火+火炎伝播という通常の燃焼形態に当てはまらない場合であり、自着火が原因である。
エミッション	いわゆる排気3成分、CO、NO <sub>x</sub> 、HCなどの有害排出物は、筒内の燃焼温度、壁近傍での消炎などによって、その量が決定される。

表1の各現象を支配する因子の一つには、必ず化学反応が含まれる。以下に、各現象に関する素反応研究の現況と問題点について概略を述べる。

- ①点火(オートサイクル)：火花が飛んだ時点での混合気のブレークダウン(プラズマ状態)をも記述可能な素反応群モデルは存在しない。しかし、ブレークダウン後の火炎核形成を通常の自着火を記述する素反応群モデルによって模擬し、その後の火炎伝播あるいは消炎を層流火炎を記述する素反応群モデルで模擬することは可能である。例えば、OranとBorisら[2, 3]は、酸水素系の最小点火エネルギーを1次元シミュレーションによって求め、火花点火の場合とほぼ同等の値を得ている。
- ②点火(ディーゼルサイクル)：軽油中の各成分の自着火を記述する素反応群モデルは、確立されていない。セタン( $n-C_{16}H_{34}$ )のモデル構築[4]が試みられてはいるが、比較し得る実験データがないので、検証は不可能である。また、軽油中の成分と組成自体が明白ではない。
- ③火炎伝播：層流火炎については、水素を始めとして、メタン( $CH_4$ )、エタン( $C_2H_6$ )、プロパン( $C_3H_8$ )、ブタン( $n-C_4H_{10}$ )などの低級炭化水素の素反応群モデルが既に開発されている[5]。しかし、これらのモデルは大気圧程度の低い圧力のもとでのみ検証されているため、自動車用エンジン筒内のような高圧場(2MPa以上)で妥当であるか否かは定かでない。この問題に対する取り組みは始まったばかりである(例えば[6])。層流火炎に関する研究がこのような状況にあるため、より複雑な乱流火炎に対するアプローチは素反応群モデルに関する限り、未だ本格的なものではない。
- ④異常燃焼：原因はほとんど自着火であるので、自着火の素反応群モデルを確立することが、この問題の解決につながり得る。0次元シミュレーションによってモデルをテストすることができるため、比較的多くの研究者ないしは研究グループがこのようなモデルの開発に取り組んでいる。しかし、水素を除けば、低級炭化水素の高温自着火(>1000

K)についてさえ、定量的に妥当なモデルが確立されたとはいえない状況にある[7]。また、低温自着火(<1000 K)については、水素でさえ確立されていない[8]。論文は多数発表されているが、それぞれ部分的な実験データに合わせ込んでいるだけであるので、普遍性を認め得るだけのモデルになっていない。

- ⑤エミッション：大気圧以下でのCOの層流火炎を記述する素反応群モデル[9]は知られているので、このモデルを他の素反応群モデルと組み合わせて発展させれば、COの排出レベルは予測できる、と考えられる。NO<sub>x</sub>については、二つのNO生成機構があると云われている[10]。一つはThermal NO機構、もう一つはPrompt NO機構である。この内、Thermal NO機構は、たった3個の素反応から成る拡大Zeldovichモデルによって良く説明されるが、Prompt NO機構は、拡大Zeldovichモデルほど少数の素反応で説明することはできない。また、燃焼条件によってもNO生成に各素反応が寄与する度合いが異なってくる。そして、高圧下でのモデル開発[11]は端緒についたばかりである。NO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>O(これらはNOの生成または消滅反応によって消滅または生成することが多い)についても同様である。HCについては、消炎を記述する素反応群モデルがあれば説明し得るが、ガソリン及び軽油の火炎伝播及び消炎を記述するモデルは、今のところ存在しない。

以上の事柄より、素反応群モデルを自動車用エンジンの燃焼解析に適用する上での問題点を要約すると、次のようになる。

- ①ガソリン及び軽油などの液状(1分子中の炭素原子数が多い)多成分燃料を記述可能な素反応群モデルは現時点で存在しない。
- ②比較的理解の進んでいるガス状燃料(1分子中の炭素原子数が少ない)の自着火と火炎伝播、及びNO<sub>x</sub>生成についても高圧下でのモデル開発は端緒についたばかりである。

### 1.3 異常燃焼の研究課題と既往の研究

自動車用エンジンにおける異常燃焼には、代表的なものにノック(knock)、ランオン(run-on)などがあるが、それらはいずれも混合気の自着火が原因である。そこで、ここではノックに重点をおいて、従来の研究開発の状況を概観する。

ノックの研究は、耐ノック技術の開発とノックの現象解明及びモデル化に分類できる[12]。表2に現在用いられている主要な耐ノック技術と現在及び将来開発される可能性のある技術を示す。

表2. 現在及び将来の耐ノック技術[12]

ガソリンの オクタン価向上	過去の自動車用エンジンの圧縮比とガソリンオクタン価の推移を眺めると[13]、圧縮比及びオクタン価はともに第二次大戦中を除き漸次上昇を続け、1960年前後にほぼ飽和したことがわかる。また、圧縮比の推移とオクタン価の推移がほぼ同期していることから、過去のエンジンの圧縮比がガソリンのオクタン価でほとんど決まってきたことがわかる。
------------------	--

冷却	ノックの原因は未燃部の自着火であるが、自着火は混合気の温度を下げることによって抑制できる。その最も簡単な手段は、冷却水温度を下げることである。エンジン冷却系には、シリンダヘッド壁温の均一化、排気弁まわりの冷却など、未燃部の温度が局所的に上がらないように種々の工夫がなされている。
燃焼室形状と吸気乱れの工夫	自着火が起きる前に正常な燃焼（火炎伝播）を完了できれば、ノックの発生を抑制できる。これを達成する手段としては、燃焼室を小さくまとめることと、乱れを作って燃焼を促進することが考えられる。ただし、これらの対策によって、未燃部の温度が却って上昇することがないよう注意する必要がある。
ノックコントロール	これは、ノックを直接抑制することをあきらめ、ノックの起こらない運転条件のなかで、できるだけエンジンを効率よく動かそうとする手法である。既に実用化されている手法としては、ノックセンサーを利用する点火時期制御がある。また、実用化はされていないが、可変圧縮比によるコントロールも発表されている [14]。
斉一燃焼	Oppenheim [15] は、未燃部の存在がノック発生の温床になっていることに着目し、燃焼室全体を一斉に燃焼させることによりノックの問題を一掃する斉一燃焼 (homogeneous combustion) 技術の開発を提案した。しかし、これは実現されていない。

一方、ノックの現象解明とモデル化に関する研究の変遷を示すと、表3のようになる。現象解明に関しては、ノックの原因が未燃部の自着火であることは、早くも1936年に写真観察によって知られている。また、ノック直前の未燃部温度が約 1020 Kであることが1961年に発表されている。そして、エンジン開発及び運用段階での可変量（点火進角、エンジン回転数、吸気温度、オクタン価）とノック傾向との間の現象論的關係については、デポジットの問題を除いて、ほぼ1960年以前に把握され尽くしたといつてよい。その結果、ノックに関する研究は一時期下火となるが、石油ショックと排気ガス規制によって、1970年以降再び活発化するようになる。この時期に行なわれたノック研究の特徴は、レーザやコンピュータなどの新技術を実験や解析に利用していることであるが、その内容は、1960年以前に得られた結果の理由づけ、最新技術を駆使した測定の高精密化、またはノックシミュレーションのためのモデル構築と検証のために実施されてきた、といっても過言でない。

表3. ノック研究の変遷：現象解明とモデル化 [12, 16]

1960年以前 <sup>a</sup>	1970年以降
<ul style="list-style-type: none"> <li>ノックの写真観察(1936) 単気筒エンジンの燃焼室内部を写真観察し、ノックの原因が未燃部の自着火であることを示す。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>超高速レーザシャドグラフ(1984) [17]</li> <li>レーザシャドグラフの画像処理(1984) [18]</li> <li>光ファイバを用いた観察(1988) [19]</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>未燃部の温度測定(1961) [20] 未燃部の音速を測定し、温度を算出。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) 法による測定(1987) [21]</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>エンジンノック特性(1948以前) ノック限界点火進角とエンジン回転数、オクタン価、MBT との間の一般的な関係が知られる。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>2次元ノックシミュレーション(1985) [22]</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>四エチル鉛のノック抑制効果(1935)</li> <li>燃料の分子構造とノック傾向との関係(1948)</li> <li>オクタン価規格の制定(1957)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>素反応群モデルの開発(1984以降) [23, 24, 25]</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Livengood &amp; Wu の積分(1955) 急速圧縮機を用いて得た自着火遅れ時間の経験式と簡単な積分式からノック開始時刻が予測できることを示す。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>総括反応モデル Shellモデル(1975) [26, 27] Harwell(1985) [28] MIT(1986) [29, 30]</li> </ul>

<sup>a</sup>参考文献は [13]。

そして、ノックに関するマクロな現象論の解明は、現在の技術で可能な限りほぼやり尽くされたために、現在は、ノック自体の解明よりも、シミュレーションに用いる自着火モデルの開発が研究の主流になって来ている。その理由は、表2のような各種耐ノック技術の開発と最適化を行なう上では、実験と同時に計算機シミュレーションによって、対策の効果や、効果の有無の原因が確かめられることが望ましいことによる。

#### 1.4 本研究の目的及び概要

本研究は、自動車用エンジンの高効率化を妨げているノックなどの異常燃焼の原因、自着火の解明を主眼に、素反応群モデルを構築かつ応用することによって得られた知見と実験結果を、素反応群モデルの構築過程、その利用方法及び問題点とともにまとめたもので

ある。

まず第2章では、本研究で多用した計算機シミュレーションに用いた手法について解説する。計算機シミュレーションなくして、多数の素反応が関わる現象の詳細な模擬もしくは解析を行なうことは不可能である。

第3章では、燃焼現象として最も馴染み深く、ノックにおいては未燃部の自着火と競合する火炎伝播を執り挙げ、素反応群モデルを用いて研究を行なう際の問題点を抽出する。

第4章では、独自に開発した素反応群モデル(第6-7章の研究に用いる)が如何に構築されているかを述べる。

第5章では、第4章の素反応群モデルを実験データとの比較によって検証するとともに、各素反応速度定数に対する自着火遅れ時間の感度を求めることによって、実際に自着火遅れ時間を支配している素反応を同定する。さらに、高圧での挙動が曖昧な2個の素反応の速度定数を変更したとき、実測の自着火遅れ時間との一致を崩すことなく、低温(1000K以下)での自着火反応メカニズムが著しく異なるモデル(すなわち、自着火遅れ時間を支配している素反応が異なるモデル)が得られることを示す。

第6章では、旋回流(スワール)による乱れのある場で行なった急速圧縮実験(指圧測定、自着火遅れ時間測定、カラー写真観察)の結果について詳細に述べつつ、その実験結果の解釈が、素反応群モデルを用いた数値シミュレーションによって如何に行われたかを説明し、得られた知見をまとめる。

第7章では、内燃機関のいわゆる残留ガス(前サイクルの既燃ガスまたは未燃ガスの一部が次サイクルの混合気中に残留したもの)が自着火に及ぼす影響について、素反応群モデルを用いた数値シミュレーションが予測する結果を述べるとともに、その結果に基づき行った実験の結果について説明し、考察を加える。

第8章では、本研究のまとめとして各章で得られた知見を総括し、今後の研究課題について述べる。

#### 第1章の参考文献

1. Petrovic, S., *Proc. Int. Symp. Automot. Technol. Autom.*:43(1981).
2. Oran, E. S. and Boris, J. P., *Proc. Int. Colloquium on Gas Dynamics of Explosions and Reactive Systems*:154(1979).
3. Kailasanath, K., et al., *Combustion and Flame* 47:173(1982).
4. Chevalier, C., et al., *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1992, pp. 93-101.
5. Warnatz, J., *Combust. Sci. Technol.* 34:177-200(1983).
6. Hunter, T. B., et al., *Combustion and Flame* 97:201-224(1994).
7. Ranzi, E., et al., *Combustion and Flame* 99:201-211(1994).
8. Voevodsky, V. V. and Soloukhin, R. I., *Tenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1965, pp. 279-283.
9. Warnatz, J., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83:950-957(1979).

10. Miller, J. A. and Bowman, C. T., *Prog. Energy Combust. Sci.* 15:287-338(1989).
11. Westmoreland, P. R. and Michaud, M. G., *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1992, pp. 879-887.
12. 小島晋爾、内燃機関 29-364:35-43(1990)
13. Taylor, C. F., *The Internal-Combustion Engine in Theory and Practice Vol. 2: Combustion, Fuels, Materials, Design Revised Ed.*, M. I. T. Press, 1985.
14. 荒井孝之ほか、自動車技術会学術講演会前刷集 892100:65(1989).
15. Oppenheim, A. K., *SAE paper* 841339(1984).
16. 小島晋爾、自動車技術 43-11:65-73(1989).
17. Hayashi, T., et al., *SAE Paper* 841336(1984). または *Automotive Engineering* 93-4:56-63(1985).
18. Nakagawa, Y., et al., *XX FISITA Congress*, The Society of Automotive Engineers, 1984, Paper 845001, p. 143.
19. Spicher, U., et al., *SAE Paper* 881637(1986).
20. Gluckstein, M. E. and Walcutt, C., *SAE Trans.* 69:529(1961).
21. Lucht, R., *Combust. Sci. and Tech.* 55:41(1987).
22. Schapertons, H. and Lee W., *SAE Paper* 850502(1985).
23. Pitz, W. J. and Westbrook, C. K., *Combustion and Flame* 63:113(1986).
24. Westbrook, C. K. and Pitz W. J., *SAE Paper* 872107(1987).
25. 小島晋爾、山崎哲、第25回燃焼シンポジウム前刷集、日本燃焼研究会、1987, p. 91.
26. Halstead, M. P., et al., *Proc. R. Soc. Lond. A* 346:515(1975).
27. Halstead, M. P., et al., *Combustion and Flame* 30:45(1977).
28. Cox, R. A. and Cole J. A., *Combustion and Flame* 60:109(1985).
29. Keck, J. C. and Hu, H., *Twenty-first Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1988, p. 521-529.
30. Hu, H. and Keck, J., *SAE Paper* 872110(1987).



記号

a	移流速度
$a_{k1}$	1番目の反応の反応物の化学量論係数
$A_{1f}$	1番目の反応の正方向頻度因子
$A_{1b}$	1番目の反応の逆方向頻度因子
$b_{k1}$	1番目の反応の生成物の化学量論係数
$B_{1f}$	1番目の反応の正方向の温度依存性に関わる定数
$B_{1b}$	1番目の反応の逆方向の温度依存性に関わる定数
c	音速
$D_k$	混合気に対するk番目の化学種の拡散係数 ( $d\rho_k/dt$ ) <sub>c</sub> 化学反応によるk番目の化学種の生成速度
E	比全エネルギー
$E_{1b}$	1番目の反応の逆方向の活性化エネルギー
$E_{1f}$	1番目の反応の正方向の活性化エネルギー
g	実際の分子輸送に対する数値拡散の割合
h	時間刻み幅
$h_k$	k番目の化学種の比エンタルピー
$i_k$	k番目の化学種の比内部エネルギー
I	比内部エネルギー
$k_{1b}$	1番目の反応の逆方向速度定数
$k_{1f}$	1番目の反応の正方向速度定数
m	反復の回数
$M_k$	k番目の化学種の分子量
p	圧力
q	Gear法の次数
$q_r$	r方向の分子輸送によるエネルギー移動
$q_z$	z方向の分子輸送によるエネルギー移動
Q	速度と運動量を除く諸量(状態量と物性: $\rho, \rho E, p, I, \mu, \lambda, \kappa, D$ など)
R	ガス定数
$R_{cell}$	格子レイノルズ数
$R_{1b}$	1番目の反応の逆方向速度
$R_{1f}$	1番目の反応の正方向速度
$R_u$	普遍ガス定数
t	時刻
T	温度
(TEC)	低次の打ち切り誤差を相殺する項
u	z方向の流速、
v	r方向の流速

$Y_k$	k番目の化学種の単位体積当たりのモル濃度
$\alpha$	拡散係数またはGear法に特有の定数
$\alpha_e$	数値拡散係数
$\beta$	$\beta$ 変換係数またはGear法に特有の定数
$\gamma$	比熱比
$\delta t$	時間刻み幅
$\delta x$	格子間隔
$\theta$	陰解度 ( $0 \leq \theta \leq 1$ ; $\theta = 0$ のとき陽解法、 $\theta = 1$ のとき完全陰解法、 $\theta = 0.5$ のとき時間について2次精度となる)
$\kappa$	熱伝導率
$\mu$	粘性係数
$\rho$	密度
$\rho_k$	k番目の化学種の密度
$\sigma$	クーラン数 (Courant number, $\sigma = a \delta t / \delta x$ )
$\sigma_{rz}$	粘性応力
$\sigma_{rz}$	粘性応力
$\sigma_{zz}$	粘性応力
$\sigma_{\phi\phi}$	粘性応力 (本研究では $r = 1$ 及び $\sigma_{\phi\phi} = 0$ )
$\tau$	特性時間
$\phi$	陰解度 ( $0 \leq \phi \leq 1$ ; $\phi = 0$ のとき陽解法、 $\phi = 1$ のとき完全陰解法、 $\phi = 0.5$ のとき時間について2次精度となる)
$\tau$	陰解度 ( $0 \leq \tau \leq 1$ ; $\tau = 0$ のとき陽解法、 $\tau = 1$ のとき完全陰解法、 $\tau = 0.5$ のとき時間について2次精度となる)
$\Omega$	過緩和係数 ( $1 \leq \Omega < 2$ )

2.1 まえがき

素反応群モデルを用いて、燃焼現象の解析を行なう場合、モデルに含まれる素反応の多様性とその個数が大なることにより、必然的に数値計算を利用することになる。現象の流体力学的側面については、ナビエ-ストークス方程式の離散化及び数値計算の手法が種々、開発されているので、問題はない。既知の熱力学法則と組み合わせて、計算すればよい。しかし、分子輸送に関する定式と、濃度及びエネルギー方程式に現われる化学反応による生成または消滅項の取り扱いには、注意を要する。この章では、まず本研究で用いた基礎方程式について述べた後、燃焼現象における各種特性時間と特性長について、数値計算の観点から議論する。そして、燃焼の数値計算手法として代表的な二つの手法、global implicit法とoperator splitting法について概観し、第3章の研究においてoperator splitting法を採用した理由を述べる。また、operator splitting法においては独立に計算可能な化学反応の数値計算手法について概観し、本研究においてGear法を採用した理由について述べる。そして最後に、本研究で用いた(基礎方程式の)離散化及び数値計算手法について解説する。

## 2.2 基礎方程式

本研究では、最大2次元までの数値計算(第3章は2次元、第5章と第7章は0次元)しか行っていないので、以下の基礎方程式の記述も2次元とする。また、本研究(第3章)では平面座標(カーテシアン座標)を用いたが、以下の基礎方程式は軸対称2次元の円筒座標で記述する。これらの式は、 $r=1$  及び  $\sigma_{\phi\phi}=0$  とおきさえすれば、平面座標系の式に変わるので[1]、この記述の方が汎用性が高く便利と思われる。

### 連続の式(質量保存式)

$$\partial\rho/\partial t + (1/r)(\partial\rho vr/\partial r) + \partial\rho u/\partial z = 0 \quad (1)$$

### ナビエ・ストークス方程式(運動量保存式)

$$\begin{aligned} \partial\rho v/\partial t + (1/r)(\partial\rho v^2 r/\partial r) + \partial\rho uv/\partial z = -\partial p/\partial r \\ + (1/r)(\partial\sigma_{rr}/\partial r) + \partial\sigma_{rz}/\partial z - \sigma_{\phi\phi}/r \end{aligned} \quad (2)$$

$$\partial\rho u/\partial t + (1/r)(\partial\rho uv r/\partial r) + \partial\rho u^2/\partial z = -\partial p/\partial z + (1/r)(\partial\sigma_{rz}/\partial r) + \partial\sigma_{zz}/\partial z \quad (3)$$

### エネルギー保存式

$$\begin{aligned} \partial\rho E/\partial t + (1/r)(\partial\rho Ev r/\partial r) + \partial\rho Eu/\partial z = -(1/r)(\partial\rho vr/\partial r) + \partial\rho u/\partial z \\ + (1/r)[\partial(\sigma_{rr}vr + \sigma_{rz}ur)/\partial r] \\ + \partial(\sigma_{rz}v + \sigma_{zz}u)/\partial z \\ - (1/r)(\partial r q_r/\partial r) - \partial q_z/\partial z \end{aligned} \quad (4)$$

### 化学種の輸送方程式

$$\begin{aligned} \partial\rho_k/\partial t + (1/r)(\partial\rho_k vr/\partial r) + \partial\rho_k u/\partial z = (1/r)\partial\{\rho D_k r[\partial(\rho_k/\rho)/\partial r]\}/\partial r \\ + \partial\{\rho D_k[\partial(\rho_k/\rho)/\partial z]\}/\partial z + (d\rho_k/dt)_c \end{aligned} \quad (5)$$

### 熱的完全ガスの状態方程式

$$p = \rho RT \quad (6)$$

### 熱力学の関係式

$$i_k = h_k - R_u T \quad (7)$$

$$h = (1/\rho) \sum_k h_k \rho_k \quad (8)$$

$$i = (1/\rho) \sum_k i_k \rho_k \quad (9)$$

ただし、 $\rho$ は密度、 $v$ は $r$ 方向の流速、 $u$ は $z$ 方向の流速、 $p$ は圧力、 $T$ は温度、 $E$ は比全エネルギー

$$E = (1/2)(u^2 + v^2) + I \quad (10)$$

$I$ は比内部エネルギー、 $\rho_k$ は $k$ 番目の化学種の密度、 $R$ はガス定数、 $R_u$ は普遍ガス定数、 $h_k$ は $k$ 番目の化学種の比エンタルピー、 $i_k$ は $k$ 番目の化学種の比内部エネルギー(本研究では $h_k$ を $T$ に関する5次の多項式で近似)、 $\sigma_{rr}$ 及び $\sigma_{rz}$ 、 $\sigma_{\phi\phi}$ 、 $\sigma_{zz}$ は粘性応力

$$\sigma_{rr} = 2\mu(\partial v/\partial r) + \lambda[(1/r)(\partial vr/\partial r) + \partial u/\partial z] \quad (11)$$

$$\sigma_{rz} = \mu(\partial u/\partial r + \partial v/\partial z) \quad (12)$$

$$\sigma_{zz} = 2\mu(\partial u/\partial z) + \lambda[(1/r)(\partial vr/\partial r) + \partial u/\partial z] \quad (13)$$

$$\sigma_{\phi\phi} = 2\mu(v/r) + \lambda[(1/r)(\partial vr/\partial r) + \partial u/\partial z] \quad (14)$$

$$\lambda = -(2/3)\mu \quad (\text{ストークス仮説}[2]) \quad (15)$$

$\mu$ は粘性係数、 $q_r$ と $q_z$ はそれぞれ $r$ 方向と $z$ 方向の分子輸送によるエネルギー移動、

$$q_r = -\kappa(\partial T/\partial r) - \sum_k \rho h_k D_k [\partial(\rho_k/\rho)/\partial r] \quad (16)$$

$$q_z = -\kappa(\partial T/\partial z) - \sum_k \rho h_k D_k [\partial(\rho_k/\rho)/\partial z] \quad (17)$$

$\kappa$ は熱伝導率、 $h_k$ は $k$ 番目の化学種の比エンタルピー、 $D_k$ は混合気に対する $k$ 番目の化学種の拡散係数、 $(d\rho_k/dt)_c$ は化学反応による $k$ 番目の化学種の生成速度である。

なお、式4(式16と17)及び式5では、圧力拡散[3]及び温度拡散(Soret効果[3])とDufour効果[3]を無視して、Fickの法則を適用した。また、式4では輻射の影響を無視した。

### 分子拡散に対する拘束条件

$$\sum_k \{(1/r)\partial[\rho D_k r[\partial(\rho_k/\rho)/\partial r]]/\partial r + \partial[\rho D_k[\partial(\rho_k/\rho)/\partial z]]/\partial z\} = 0 \quad (18)$$

この式は、式1及び式5と次式から得られる。

$$\rho = \sum_k \rho_k \quad (19)$$

化学反応速度式

$$\rho d(Y_k/\rho)/dt = \sum_l (R_{1l} - R_{2l})(b_{kl} - a_{kl}) \quad (20)$$

$$R_{1l} = k_{1l} \prod_k Y_k^{a_{kl}} \quad (21)$$

$$R_{2l} = k_{2l} \prod_k Y_k^{b_{kl}} \quad (22)$$

$$k_{1l} = A_{1l} T^{B_{1l}} \exp(-E_{1l}/R_u T) \quad (23)$$

$$k_{2l} = A_{2l} T^{B_{2l}} \exp(-E_{2l}/R_u T) \quad (24)$$

$$(d\rho_k/dt)_c = M_k \rho d(Y_k/\rho)/dt \quad (25)$$

ただし、 $Y_k$ はk番目の化学種の単位体積当たりのモル濃度、 $R_{1l}$ と $R_{2l}$ はそれぞれl番目の反応の正方向速度と逆方向速度、 $k_{1l}$ と $k_{2l}$ はそれぞれl番目の反応の正方向速度定数と逆方向速度定数、 $a_{kl}$ と $b_{kl}$ はそれぞれl番目の反応の反応物側と生成物側の化学量論係数、 $A_{1l}$ と $A_{2l}$ はそれぞれl番目の反応の正方向頻度因子と逆方向頻度因子、 $B_{1l}$ と $B_{2l}$ はそれぞれl番目の反応の正方向と逆方向の温度依存性に関わる定数、 $E_{1l}$ と $E_{2l}$ はそれぞれl番目の反応の正方向と逆方向の活性化エネルギー、 $M_k$ はk番目の化学種の分子量である。

## 2. 3 燃焼の数値計算手法 - 概論

### 2. 3. 1 燃焼現象における特性時間と特性長

燃焼現象を化学反応と流動及び分子輸送の複合作用と捉える場合、層流火炎伝播がその代表例の一つである。ここでは、水素/空気層流火炎伝播を主たる例として、燃焼現象に含まれる様々な特性時間または特性長について整理し、数値計算を行なう上での指針とする。ただし、ここでは特性時間を、時間について1次の陽解法(オイラー法)における(数値計算上)安定な時間刻み幅の上限と捉える。その根拠は、そのような上限が、 $\exp(-t/\tau)$ で時間変化する現象のいわゆる特性時間 $\tau$ と同じオーダーの値となるからである。実際、 $\exp(-t/\tau)$ で時間変化する現象を微分方程式で記述すれば、

$$dy/dt = -y/\tau$$

ただし、 $t$ は時刻、 $\tau$ はいわゆる特性時間(10)。

これをオイラー法で離散化すると、安定条件

$$\delta t \leq 2\tau$$

が得られる。

(なお、安定な時間刻み幅の上限が精度上の上限を下回ることはない。例えば、上の例を時刻0でテイラー展開すれば、

$$\exp(-t/\tau) \approx 1 - \delta t/\tau + O(\delta t^2)$$

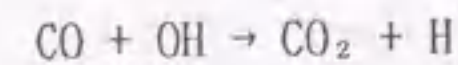
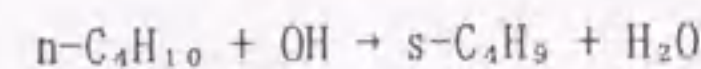
となる。この式は、数値計算の精度を満たす時間刻み幅 $\delta t$ がいわゆる特性時間 $\tau$ を上回ることがないことを示している。)

まず、大気圧における水素/空気層流火炎の典型的な厚みを0.1mmと考えれば(FristromとWestenberg[19]の経験式、火炎厚さ(cm)=2.5/圧力(atm)/燃焼速度(cm/s)に炭化水素の代表的燃焼速度40cm/sを与えれば、火炎厚さ0.6mmが得られる;当量比1の水素/空気火炎の燃焼速度おおよそ2m/s[20]を与えれば、火炎厚さ0.1mmが得られる)、層流火炎の構造を表現するために必要な計算格子の間隔は、大きくとも0.01mmである。一方、流体における最も速い波、音波の速度を1000m/s(1500Kの水素/空気混合気)と仮定すれば、時間について1次、空間について2次の陽解法(FTCS法)を移流方程式に適用する場合、時間刻み幅はおおよそ10nsに制限される(クーラン数による制限)。周知のように、この制限は、陰解法を用いることによって取り除かれるので、音波そのものの挙動(すなわち精度)を問題としなければ、考慮する必要がない。

流体における情報の伝播として、音波の次に速いのは対流である。壁に囲まれた水素/空気層流火炎の前方に誘起される流体の速度を6m/s(2.4.2.6節表3)とすると、クーラン数による制限から、時間刻み幅1.7 $\mu$ sが得られる。そして、直径85mmの燃焼室を水素/空気層流火炎(壁面点火、当量比1、初期圧は大気圧)が伝播し終わるのに要する時間は約5msである(第3章)。ちなみに、自動車用エンジンの燃焼は、乱流燃焼である上に混合気の温度も高い(ピストン圧縮による)ので、その燃焼速度は、大気圧における層流燃焼速度よりもはるかに速い。直径約90mmの燃焼室(ガソリンエンジン)における燃焼期間は、おおよそエンジン回転数に関係なく、クランク角度で20-30deg、1200rpmの場合、3-4msである。

乱流燃焼を考える場合、乱れの空間スケールが問題になる。乱れの空間スケールは、乱れのエネルギーが散逸する分子の平均自由行程のスケールから、流体を閉じこめる空間の大きさまで広がっている。層流火炎の厚さよりも小さいスケールの存在は、乱流燃焼の解析と数値計算を困難なものにしている。

乱れと同様に、化学反応の素過程(素反応)の時間スケールも大きく広がっている。例えば、二つの素反応



によって消費される OH ラジカル濃度の減衰特性時間を比較してみよう。前者の反応は、ブタン燃焼における連鎖移動反応、後者は一酸化炭素燃焼における連鎖移動反応であるとともに、炭化水素の燃焼後期を支配する重要な反応である。

前者については、20 atm かつ 1000 K における自着火誘導期間中を想定すると、OH ラジカル濃度の減衰特性時間は 7.5 ns (ただし、理論混合比のブタン/空気)、後者については、プロパン/空気低圧火炎の CO 濃度測定値から 4.3 ms [19] という値が得られる。おおよそ  $10^6$  のオーダーの違いがある。

また、前者の反応によって進行する自着火誘導期間の長さは、20 atm かつ 1000 K において、1 ms のオーダーであるので、マクロな自着火誘導期間とそれを支配するミクロな素過程との間に、少なくとも  $10^5$  のオーダーの開きがある。層流火炎についても、同様の値が得られる。

最後に、分子輸送の特性時間について検討する。分子輸送(粘性、熱伝導、濃度拡散)は運動量保存式、エネルギー保存式、化学種濃度の輸送方程式における拡散項として記述される。そこで、まず拡散だけを独立に計算する(拡散方程式を数値的に解く)場合を考える。

1次元の拡散方程式をFTCS法で安定に解くためには、いわゆる拡散数が1/2以下でなければならない[10]。すなわち、

$$\delta t \leq \delta x^2 / (2a) \quad (26)$$

ただし、 $\delta t$  は時間刻み幅、 $\delta x$  は格子間隔、 $a$  が拡散係数である。

$a = 0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$  を仮定し(2.4.2.6節または第3章表7)、上記の層流火炎伝播の値( $\delta x = 0.01 \text{ mm}$ )を用いると、 $\delta t = 2.5 \text{ } \mu\text{s}$  を得る。この値は、先述のクーラン数の制限(対流方程式をFTCS法で解く場合の安定条件)から得られる値  $\delta t = 1.7 \text{ } \mu\text{s}$  とほぼ同程度である。

ただし、本研究(第3章)の様に、拡散項と移流項を同時に数値計算する場合には、時間刻み幅は、移流項と拡散項をそれぞれ独立に計算する場合よりも、一般に厳しく制限される。例えば、1次元では、

$$\delta t \leq \min [ 2a/u^2, \delta x^2 / (2a) ] \quad (27)$$

と制限される(2.4.2.4節)。ただし、 $u$  は流速である。右辺第2項は、拡散数による制限式26と全く同じである。しかし、第1項は  $\delta t = 1 \text{ } \mu\text{s}$  を要求する。第1項がクーラン数による制限よりも厳しくなるのは、次の場合である。

$$2a/u^2 \ll \delta x/|u| \text{ より、} |u| \gg 2a/\delta x \quad (28)$$

上記の水素/空気層流火炎の例では、 $|u| \gg 4 \text{ m/s}$  となる。時間刻み幅をより大きくするために、移流項と拡散項をそれぞれ独立に計算することについては、2.4.2.6節及び第3章で検討する。

この節で得られた燃焼現象の特性時間及び特性長を表1にまとめる。

表1. 燃焼現象の特性時間と特性長

	特性長	特性時間	速度
層流火炎	0.1-0.6 mm	60 $\mu\text{s}$ - 1.5 ms <sup>a</sup>	0.4-3 <sup>b</sup> m/s
音波		10 - 60 <sup>c</sup> ns	1000 m/s
移流		2 - 50 <sup>c</sup> $\mu\text{s}$	1 <sup>c</sup> -6 m/s
分子輸送		3 - 90 <sup>c</sup> $\mu\text{s}$	
化学素反応		1 ns - 1 ms	
自動車用エンジンの燃焼	90 mm	3-4 ms (1200 rpm)	10 <sup>d</sup> -15 <sup>d</sup> m/s
乱流	>平均自由行程		

<sup>a</sup> 特性長÷特性時間(一種の滞留時間)。

<sup>b</sup> 水素/空気火炎の最大燃焼速度[21]。

<sup>c</sup> 炭化水素層流火炎の場合(移流速度が水素火炎の1/5、特性長が6倍であると求めた)。

<sup>d</sup> 1/2特性長(燃焼室半径)÷特性時間。

### 2.3.2 燃焼の数値計算手法 - global implicit 法と operator splitting 法

前節で述べたように燃焼現象は、特性時間の異なる種々の物理過程(流動、分子輸送、化学反応)を包含している。このような現象を数値的に模擬する手法には、大別して次の二つのものがある[4]。

① global implicit 法: すべての物理過程を時間刻み毎に、完全に連立させて解く。ただし、計算時間を短縮するために、何らかの陰的解法を工夫し用いる。

② operator splitting (fractional step) 法: 特性時間の大きく異なる物理過程は、連立させずに計算する。具体的には、一つの物理過程を計算するときには、他の物理過程を凍結する。ただし、大きな時間スケールでは、各物理の影響は互いに十分反映されるようにする。

本研究(第3章)では、次の理由から後者(operator splitting法)を選んだ。

- ・ operator splitting法では、各物理過程専用の高速計算手法を利用できる。例えば、次節に述べる化学反応用の計算手法をそのまま利用できる。また、これにより、0次元計算と多次元計算のプログラムを共通化できる。

なお、global implicit法及びoperator splitting法の長所と短所は、参考文献[4]に記載されていることを付記しておく。

### 2.3.3 化学反応の数値計算手法

燃焼現象のシミュレーションを行なう場合、最も計算時間を要するのは、化学反応である。例えば、第3章の2次元火炎伝播計算では、計算時間の90%以上が化学反応の計算に費やされた。その理由[5]は、次の3点である。

- ①燃焼現象に包含される各物理過程のなかで、化学反応の特性時間が最も短い。
- ②化学種の数に比例して解くべき方程式の数が増す。
- ③反応過程に含まれる多数の素反応自体の特性時間が互いに大きく異なる。(stiffnessの問題)

これらの中で、最も大きな問題は③のstiffnessである。stiffnessが問題となるのは、離散化された連立微分方程式を数値的に積分する際に、計算の安定性を保障するためには、特性時間の小さな元に応じて時間刻みを小さくしなければならないことによる。

このstiffnessに対処する手法として、燃焼学の分野で実績のあるものは次の二つである。

- ① asymptotic integration法と通常の予測子-修正子法(Euler predictor with a modified Euler corrector: a second order Runge-Kutta [22])の複合[6]
- ② Gearの方法[7]

前者は、酸水素系の反応計算に用いられた実績があり、後者の方法よりも1桁程度計算時間が短いということが示されている[6]。しかし、解の精度を与える目安と質量保存性に欠けている。また、酸水素系以外の反応系(例えば、炭化水素の燃焼)に用いられた実績がない。一方、後者は、燃焼反応を始め、電気回路や大気化学の分野などで広く用いられている。また、指定された誤差範囲内で計算時間ができるだけ短くなるように、自動的に解法の次数と時間刻みを変えてくれる。すなわち、後者は前者に比べ、使用方法がより簡便で実績も多いといえる。それゆえ、本研究では後者のGear法を採用することにした。

Gear法のプログラムは、Gear自身の書いたもののほかに、Hindmarshらによって改良されたものなど、多数のプログラムが存在する。本研究ではHindmarshによる初期のGearコード[8]に若干の改造を加えて用いた。

## 2.4 基礎方程式の離散化と数値計算手法

本研究では、流体力学の方程式(式1-4)については、いわゆるICE法(Implicit Continuous-fluid Eulerian) [9]を用い、化学反応(式20)についてはGear法[7]を用いて数値計算を行なった。ここでは、2.2節に示した各基礎方程式の離散化とその数値計算手法(本研究で採用したもの)について解説するとともに、若干の検討を行なう。

### 2.4.1 流体力学方程式の離散化

流体力学方程式の離散化形式は、離散化された方程式の解法と密接に関連する。この節では、第3章の火炎伝播計算で用いた離散化式\*を解説し、その解法については2.4.2節で述べる。また、化学反応に関する離散化とその数値計算手法については2.4.3節で述べる。

- \* 第3章の数値計算では平面座標を用いたので、以下の離散化式で、 $r=1$ かつ $\sigma_{\phi\phi}=0$ とおいた。

#### 計算格子

本研究(第3章)で採用した2次元空間離散化のためのオイラー格子系を図1に示す。

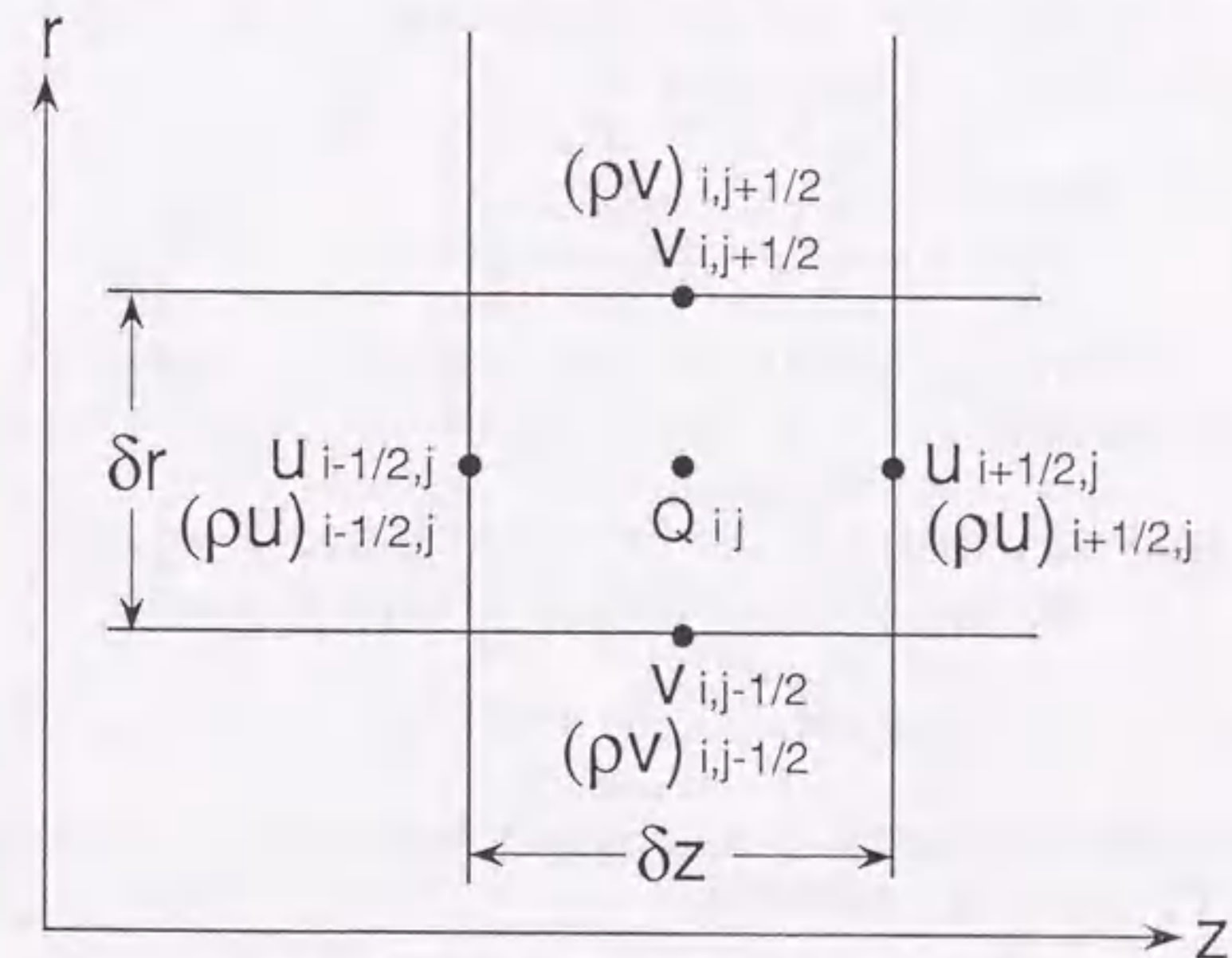


図1. 第3章で採用した2次元直交格子系

図1において、 $Q_{ij}$ は速度と運動量を除く諸量(状態量と物性： $\rho$ 、 $\rho E$ 、 $p$ 、 $I$ 、 $\mu$ 、 $\lambda$ 、 $\kappa$ 、 $D$ など)を代表する。計算セルの境界中央で速度と運動量、計算セルの中心で状態量と物性を定義した。

連続の式の離散化

式1は次のように離散化した。

$$\rho_{i,j}^{n+1} = \rho_{i,j}^e + \theta \delta t \{ (1/r_j \delta r) [(\rho v)_{i,j-1/2}^{n+1} r_{j-1/2} - (\rho v)_{i,j+1/2}^{n+1} r_{j+1/2}] + (1/\delta z) [(\rho u)_{i-1/2,j}^{n+1} - (\rho u)_{i+1/2,j}^{n+1}] \} \quad (29)$$

ただし、 $\theta$ は陰解度 ( $0 \leq \theta \leq 1$ ;  $\theta = 0$  のとき陽解法、 $\theta = 1$  のとき完全陰解法、 $\theta = 0.5$  のとき時間について2次精度となる)、 $\rho_{i,j}^e$  は陽的部分 (時刻  $n$  の値によってのみ決定される部分) である。第3章の火炎伝播計算では  $\theta = 1$  とせねばならなかった (3.3節)。

$$\rho_{i,j}^e = \rho_{i,j}^n + \delta t (1-\theta) \{ (1/r_j \delta r) [(\rho v)_{i,j-1/2}^n r_{j-1/2} - (\rho v)_{i,j+1/2}^n r_{j+1/2}] + (1/\delta z) [(\rho u)_{i-1/2,j}^n - (\rho u)_{i+1/2,j}^n] \} + \delta t (TEC)_{i,j} \quad (30)$$

ただし、 $(TEC)_{i,j}$  は低次の打ち切り誤差を相殺する項である [1]。

$$(TEC)_{i,j} = [1/r_j (\delta r)^2] [r_{j+1/2} \tau_{i,j+1/2} (\rho_{i,j+1}^n - \rho_{i,j}^n) - r_{j-1/2} \tau_{i,j-1/2} (\rho_{i,j}^n - \rho_{i,j-1}^n)] + [1/(\delta z)^2] [\tau_{i+1/2,j} (\rho_{i+1,j}^n - \rho_{i,j}^n) - \tau_{i-1/2,j} (\rho_{i,j}^n - \rho_{i-1,j}^n)] \quad (31)$$

$$\tau_{i,j+1/2} = (1+\xi) (\tau)'_{i,j+1/2} \quad \text{if } (\tau)'_{i,j+1/2} \geq 0 \\ (1-\xi) (\tau)'_{i,j+1/2} \quad \text{if } (\tau)'_{i,j+1/2} < 0 \quad (32)$$

$$(\tau)'_{i,j+1/2} = -(2\theta-1) (\delta t/2) \{ (v_{i,j+1/2}^n)^2 + (1/2) [(c^2)_{i,j}^n + (c^2)_{i,j+1}^n] \} + (\delta r/8r_{j+1/2}) (r_{j+3/2} v_{i,j+3/2}^n - r_{j-1/2} v_{i,j-1/2}^n) \quad (33)$$

$$(\tau)'_{i+1/2,j} = -(2\theta-1) (\delta t/2) \{ (u_{i+1/2,j}^n)^2 + (1/2) [(c^2)_{i,j}^n + (c^2)_{i+1,j}^n] \} + (\delta z/8) (u_{i+3/2,j}^n - u_{i-1/2,j}^n) \quad (34)$$

$$c^2 = \gamma R T \quad (c \text{ は音速; } \gamma \text{ は比熱比}) \quad (35)$$

$0 \leq \xi \leq 1$  であるが [1]、本研究では  $\xi = 1$  を選択した。その理由は、数値不安定をなくすために、 $\tau > 0$  がしばしば必要となるからである [9]。TEC (Truncation Error Correction) 項を付加する利点は、数値不安定をなくすために十分かつ大き過ぎない拡散量が、自動的に与えられることである [1]。

運動量保存式の離散化

式2及び3は次のように離散化した。

$$(\rho v)_{i,j+1/2}^{n+1} = (\rho v)_{i,j+1/2}^e + (\phi \delta t/\delta r) (\delta p_{i,j} - \delta p_{i,j+1}) \quad (36)$$

$$(\rho u)_{i+1/2,j}^{n+1} = (\rho u)_{i+1/2,j}^e + (\phi \delta t/\delta z) (\delta p_{i,j} - \delta p_{i+1,j}) \quad (37)$$

ただし、後述 (2.4.2節) の反復計算の過程で時刻  $n+1$  の圧力を求めるために、

$$\delta p_{i,j} = p_{i,j}^{n+1} - p_{i,j}^n \quad (38)$$

とおいた。また、 $\phi$ は陰解度 ( $0 \leq \phi \leq 1$ ;  $\phi = 0$  のとき陽解法、 $\phi = 1$  のとき完全陰解法、 $\phi = 0.5$  のとき時間について2次精度となる)、 $(\rho v)_{i,j}^e$  及び  $(\rho u)_{i,j}^e$  は陽的部分 (時刻  $n$  の値によってのみ決定される部分) である。第3章の火炎伝播計算では  $\phi = 1$  とせねばならなかった (3.3節)。

$$\begin{aligned} (\rho v)_{i,j+1/2}^e &= (\rho v)_{i,j+1/2}^n + \delta t (1/r_{j+1/2} \delta r) \{ r_j [(\rho v^2)_{i,j} - (\sigma_{rr})_{i,j}] \\ &\quad - r_{j+1} [(\rho v^2)_{i,j+1} - (\sigma_{rr})_{i,j+1}] \} \\ &\quad + \delta t (1/\delta z) \{ (\rho uv)_{i-1/2,j+1/2} - (\sigma_{rz})_{i-1/2,j+1/2} \\ &\quad - (\rho uv)_{i+1/2,j+1/2} + (\sigma_{rz})_{i+1/2,j+1/2} \} \\ &\quad + \delta t (1/\delta r) (p_{i,j}^n - p_{i,j+1}^n) \\ &\quad - \delta t (1/r_{j+1/2}) (\sigma_{\phi\phi})_{i,j+1/2} \end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} (\rho u)_{i+1/2,j}^e &= (\rho u)_{i+1/2,j}^n + \delta t (1/r_j \delta r) \{ r_{j-1/2} [(\rho uv)_{i+1/2,j-1/2} \\ &\quad - (\sigma_{rz})_{i+1/2,j-1/2}] \\ &\quad - r_{j+1/2} [(\rho uv)_{i+1/2,j+1/2} \\ &\quad - (\sigma_{rz})_{i+1/2,j+1/2}] \} \\ &\quad + \delta t (1/\delta z) \{ (\rho u^2)_{i,j} - (\sigma_{zz})_{i,j} \\ &\quad - (\rho u^2)_{i+1,j} + (\sigma_{zz})_{i+1,j} \\ &\quad + (p_{i,j}^n - p_{i+1,j}^n) \} \end{aligned} \quad (40)$$

式39と40において、 $u$  と  $v$  に関する2次の項 (移流項) 及び粘性項の離散化には中心差分を用いた。

$$(\rho v^2)_{i,j} = (1/4) \rho_{i,j}^n (v_{i,j+1/2}^n + v_{i,j-1/2}^n)^2 \quad (41)$$

$$\begin{aligned} (\sigma_{rr})_{i,j} &= (2/\delta r) \mu_{i,j}^n (v_{i,j+1/2}^n - v_{i,j-1/2}^n) \\ &\quad + \lambda_{i,j}^n [ (1/r_j \delta r) (r_{j+1/2} v_{i,j+1/2}^n - r_{j-1/2} v_{i,j-1/2}^n) \\ &\quad + (1/\delta z) (u_{i+1/2,j}^n - u_{i-1/2,j}^n) ] \end{aligned} \quad (42)$$

$$(\rho uv)_{i-1/2, j+1/2} = (1/16) (\rho_{1j}^n + \rho_{1, j+1}^n + \rho_{i-1, j+1}^n + \rho_{i-1, j}^n) (u_{i-1/2, j}^n + u_{i-1/2, j+1}^n) (v_{1, j+1/2}^n + v_{i-1, j+1/2}^n) \quad (43)$$

$$(\sigma_{rz})_{i-1/2, j+1/2} = (1/4) (\mu_{1j}^n + \mu_{1, j+1}^n + \mu_{i-1, j+1}^n + \mu_{i-1, j}^n) [ (1/\delta r) (u_{i-1/2, j+1}^n - u_{i-1/2, j}^n) + (1/\delta z) (v_{1, j+1/2}^n - v_{i-1, j+1/2}^n) ] \quad (44)$$

$$(\sigma_{\phi\phi})_{i, j+1/2} = (1/r_{j+1/2}) (\mu_{1j}^n + \mu_{1, j+1}^n) v_{1, j+1/2}^n + (1/4) (\lambda_{1j}^n + \lambda_{1, j+1}^n) \{ (1/r_{j+1/2} \delta r) [r_{j+1} (v_{1, j+3/2}^n + v_{1, j+1/2}^n) - r_j (v_{1, j+1/2}^n + v_{1, j-1/2}^n)] + (1/\delta z) [u_{i+1/2, j}^n + u_{i+1/2, j+1}^n - u_{i-1/2, j}^n - u_{i-1/2, j+1}^n] \} \quad (45)$$

$$(\rho u^2)_{ij} = (1/4) \rho_{ij}^n (u_{i+1/2, j}^n + u_{i-1/2, j}^n)^2 \quad (46)$$

これらの中心差分により生じる数値不安定は、時間刻み  $\delta t$  を制御することによって抑制した (2. 4. 2. 4 節)。

なお、速度  $u$  と  $v$  は、連続の式 (式29) と運動量保存式 (式36と37) を連立させて得られる密度と運動量から次式で求めた。

$$u_{i+1/2, j}^{n+1} = 2(\rho u)_{i+1/2, j}^{n+1} / (\rho_{1j}^{n+1} + \rho_{i+1, j}^{n+1}) \quad (47)$$

$$v_{1, j+1/2}^{n+1} = 2(\rho v)_{1, j+1/2}^{n+1} / (\rho_{1j}^{n+1} + \rho_{1, j+1}^{n+1}) \quad (48)$$

#### エネルギー保存式の離散化

分子拡散の効果を除いて式4を離散化し、operator splitting の過程における全エネルギーの中間値として  $(\rho E)^e$  を計算することとした。この部分は、いわゆるFTCS法 (陽解法、かつ時間について前進差分、空間について中心差分; Forward-Time, Centered-Space) [10] の離散化である。

分子拡散の効果は、次式を計算した後、見積もった (2. 4. 1. 6 節)。

$$\begin{aligned} (\rho E)_{ij}^e &= (\rho E)_{ij}^n + (\delta t/r_j \delta r) r_{j-1/2} \{ v_{1, j-1/2}^n [(\rho E)_{1, j-1/2}^n + p_{1, j-1/2}^n - (\sigma_{rr})_{1, j-1/2}] \\ &\quad - (\sigma_{rz})_{1, j-1/2} u_{1, j-1/2}^n + (q_r')_{1, j-1/2} \} \\ &\quad + (\delta t/r_j \delta r) r_{j+1/2} \{ v_{1, j+1/2}^n [(\rho E)_{1, j+1/2}^n + p_{1, j+1/2}^n - (\sigma_{rr})_{1, j+1/2}] \\ &\quad - (\sigma_{rz})_{1, j+1/2} u_{1, j+1/2}^n + (q_r')_{1, j+1/2} \} \\ &\quad + (\delta t/\delta z) \{ u_{i-1/2, j}^n [(\rho E)_{i-1/2, j}^n + p_{i-1/2, j}^n - (\sigma_{zz})_{i-1/2, j}] \\ &\quad - (\sigma_{rz})_{i-1/2, j} v_{i-1/2, j}^n + (q_z')_{i-1/2, j} \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ (\delta t/\delta z) \{ u_{i+1/2, j}^n [(\rho E)_{i+1/2, j}^n + p_{i+1/2, j}^n - (\sigma_{zz})_{i+1/2, j}] \\ &\quad - (\sigma_{rz})_{i+1/2, j} v_{i+1/2, j}^n + (q_z')_{i+1/2, j} \} \end{aligned} \quad (49)$$

ただし、

$$(\rho E)_{1, j-1/2}^n = (1/2) [(\rho E)_{1j}^n - (\rho E)_{1, j-1}^n] \quad (50)$$

$$\begin{aligned} (\sigma_{rr})_{1, j-1/2} &= (1/2 \delta r) (\mu_{1j}^n + \mu_{1, j-1}^n) (v_{1, j+1/2}^n - v_{1, j-3/2}^n) \\ &\quad + (1/4) (\lambda_{1j}^n + \lambda_{1, j-1}^n) [ (1/r_{j-1/2} \delta r) (r_{j+1/2} v_{1, j+1/2}^n - r_{j-3/2} v_{1, j-3/2}^n) \\ &\quad + (1/\delta z) (u_{i+1/2, j}^n + u_{i+1/2, j-1}^n - u_{i-1/2, j}^n - u_{i-1/2, j-1}^n) ] \end{aligned} \quad (51)$$

$$(q_r')_{1, j-1/2} = (-1/2 \delta r) (\kappa_{1j}^n + \kappa_{1, j-1}^n) (T_{1j}^n - T_{1, j-1}^n) \quad (52)$$

$\sigma_{rz}$ ,  $\sigma_{zz}$ ,  $q_z'$  についても同様の平均化を行なう。また、中心差分により生じる数値不安定は、時間刻み  $\delta t$  を制御することによって抑制した (2. 4. 2 節)。

なお、温度  $T$  を決定する際に必要な内部エネルギー  $I$  は、全エネルギー  $\rho E$  と速度成分  $u$  及び  $v$  を次式に代入し求めた。

$$I_{ij} = (\rho E)_{ij} / \rho_{ij} - (1/8) [(u_{i+1/2, j} + u_{i-1/2, j})^2 + (v_{1, j+1/2} + v_{1, j-1/2})^2] \quad (53)$$

#### 化学種の輸送方程式の離散化

分子拡散の効果を除いて式5を離散化し、operator splitting の過程における化学種密度の中間値として  $(\rho_k)^e$  を陽的 (時間について前進差分) に計算することとした。分子拡散の効果は、次式を計算した後、見積もった。

$$\begin{aligned} (\rho_k)_{ij}^e &= (\rho_k)_{ij}^n + \delta t \{ (1/r_j \delta r) [r_{j-1/2} (\rho_k v)_{1, j-1/2} - r_{j+1/2} (\rho_k v)_{1, j+1/2}] \\ &\quad + (1/\delta z) [(\rho_k u)_{i-1/2, j} - (\rho_k u)_{i+1/2, j}] + (TEC)_{kij} \} \end{aligned} \quad (54)$$

ただし、 $(TEC)_{kij}$  は低次の打ち切り誤差を相殺する項である [1]。

$$\begin{aligned} (TEC)_{kij} &= [1/r_j (\delta r)^2] \{ r_{j+1/2} \eta_{1, j+1/2} [(\rho_k)_{1, j+1}^n - (\rho_k)_{1j}^n] \\ &\quad - r_{j-1/2} \eta_{1, j-1/2} [(\rho_k)_{1j}^n - (\rho_k)_{1, j-1}^n] \} \\ &\quad + [1/(\delta z)^2] \{ \eta_{i+1/2, j} [(\rho_k)_{i+1, j}^n - (\rho_k)_{ij}^n] \\ &\quad - \eta_{i-1/2, j} [(\rho_k)_{ij}^n - (\rho_k)_{i-1, j}^n] \} \end{aligned} \quad (55)$$

$$\begin{aligned} \eta_{1, j+1/2} &= (1+\xi) (\eta)'_{1, j+1/2} \quad \text{if } (\eta)'_{1, j+1/2} \geq 0 \\ &= (1-\xi) (\eta)'_{1, j+1/2} \quad \text{if } (\eta)'_{1, j+1/2} < 0 \end{aligned} \quad (56)$$

$$(\eta)'_{i,j+1/2} = (\delta r / 8 r_{j+1/2}) (r_{j+3/2} v_{i,j+3/2}^n - r_{j-1/2} v_{i,j-1/2}^n) \quad (57)$$

$$(\eta)'_{i+1/2,j} = (\delta z / 8) (u_{i+3/2,j}^n - u_{i-1/2,j}^n) \quad (58)$$

$0 \leq \xi \leq 1$  であるが [1]、本研究では  $\xi = 1$  を選択した。その理由は、数値不安定をなくすために、 $\eta > 0$  がしばしば必要となるからである [9]。TEC (Truncation Error Correction) 項を付加する利点は、数値不安定をなくすために十分かつ大き過ぎない拡散量が、自動的に与えられることである [1]。

また、対流項の計算には内挿型ドナーセル差分 (interpolated doner-cell difference) [1] を用いた。この差分形式によって、連続の式 (式29) と異なり、TEC 項から時間刻み  $\delta t$  に比例する部分が消えている。

$$(\rho_k v)_{i,j-1/2} = (1/2) \{ (\rho_k)_{i,j}^n + (\rho_k)_{i,j-1}^n - (\delta t / \delta r) [(\rho_k)_{i,j}^n - (\rho_k)_{i,j-1}^n] v_{i,j-1/2}^n \} v_{i,j-1/2}^n \quad (59)$$

$$(\rho_k u)_{i-1/2,j} = (1/2) \{ (\rho_k)_{i,j}^n + (\rho_k)_{i-1,j}^n - (\delta t / \delta z) [(\rho_k)_{i,j}^n - (\rho_k)_{i-1,j}^n] u_{i-1/2,j}^n \} u_{i-1/2,j}^n \quad (60)$$

#### 分子拡散項の離散化

各計算セルの境界を分子拡散によって移動する化学種の質量流束 ( $\delta f_k$ ) を次式で計算した。

$$(\delta f_k)_{i,j+1/2} = (1/4) [ (D_k)_{i,j} + (D_k)_{i,j+1} ] (\rho_{i,j}^n + \rho_{i,j+1}^n) [ (\rho_k)_{i,j+1}^e / \rho_{i,j+1}^n - (\rho_k)_{i,j}^e / \rho_{i,j}^n ] / \delta r \quad (61)$$

$$(\delta f_k)_{i+1/2,j} = (1/4) [ (D_k)_{i,j} + (D_k)_{i+1,j} ] (\rho_{i,j}^n + \rho_{i+1,j}^n) [ (\rho_k)_{i+1,j}^e / \rho_{i+1,j}^n - (\rho_k)_{i,j}^e / \rho_{i,j}^n ] / \delta z \quad (62)$$

すなわち、式5の分子拡散項を中心差分で離散化した。

ただし、分子拡散に対する拘束条件 (式18) を満足させるために、次式を満たすように ( $\delta f_k$ ) の値を修整した (2.4.2.2節)。

$$\sum_k (\delta f_k)_{i,j+1/2} = \sum_k (\delta f_k)_{i-1/2,j} = \sum_k (\delta f_k)_{i,j-1/2} = \sum_k (\delta f_k)_{i+1/2,j} = 0 \quad (63)$$

結局、分子拡散の効果を含めた式4 (エネルギー保存式) 及び式5 (化学種の輸送方程式) の離散化式は次のようになる。

$$(\rho_k)_{i,j}^{n+1} = (\rho_k)_{i,j}^e + \delta t \{ (1/r_j \delta r) [r_{j+1/2} (\delta f_k)_{i,j+1/2} - r_{j-1/2} (\delta f_k)_{i,j-1/2}] + (1/\delta z) [(\delta f_k)_{i+1/2,j} - (\delta f_k)_{i-1/2,j}] \} \quad (64)$$

$$(\rho E)_{i,j}^{n+1} = (\rho E)_{i,j}^e + \delta t \{ (1/r_j \delta r) [r_{j+1/2} \sum_k (h_k)_{i,j+1/2} (\delta f_k)_{i,j+1/2} - r_{j-1/2} \sum_k (h_k)_{i,j-1/2} (\delta f_k)_{i,j-1/2}] + (1/\delta z) [\sum_k (h_k)_{i+1/2,j} (\delta f_k)_{i+1/2,j} - \sum_k (h_k)_{i-1/2,j} (\delta f_k)_{i-1/2,j}] \} \quad (65)$$

## 2.4.2 流体力学方程式の数値計算手法

### 2.4.2.1 operator splitting

本研究 (第3章) では、2.3節で述べたように operator splitting 法を採用した。具体的には、式1-5の離散化式 (式29、36、37、64、65) を一つ一つの時間刻みの中で次の順に計算した。

- ①化学種の輸送方程式 (式64) の計算。ただし、時刻  $n$  の  $p$ 、 $T$ 、 $\rho_k$  とそれらの関数で表される物性値には、化学反応によって更新された値 (時刻  $n$  から時刻  $n+1$  の間の化学反応計算から得られる値) を充てる。
- ②エネルギー保存式 (式65) の計算。ただし、①と同様、時刻  $n$  の  $p$ 、 $T$ 、 $\rho_k$  とそれらの関数で表される物性値には、化学反応によって更新された値を充てる。
- ③連続の式と運動量保存式の連立計算。ただし、時刻  $n$  の  $p$ 、 $T$ 、 $\rho_k$  とそれらの関数で表される物性値には、①及び②の過程で更新された値を充てる。

このように計算するのは、通常の燃焼過程 (例えば火炎伝播) では、化学反応による発熱が流体運動の駆動力となるからである。燃焼問題における operator splitting のより詳細な議論については参考文献 [4, 11] などを参照されたい。例えば、Wichman [11] は、化学反応の時間スケールと輸送現象の時間スケールが大きく異なる場合 (例えば予混合層流火炎伝播) に、operator splitting が妥当かつ有用であるのに対し、燃焼現象全体の時間スケールが化学反応の時間スケールで決定される場合 (着火など) には、さほど有用でないことを示した。この結果は、第3章の予混合層流火炎伝播計算で operator splitting を採用し、第5章及び第7章の自着火計算で、問題を0次元で扱える範囲 (流体の運動及び輸送現象が問題とならない範囲) に限定したことが、適切な選択であったことを示している。

### 2.4.2.2 分子拡散に対する拘束

分子拡散に対する拘束条件 (式63) を満足させるために、本研究では次のようなアルゴリズムを考案し用いた。



①まず、 $\delta f_k$  を次のように分類する。

$$\{\delta f_k\} = \{(\delta f_k)_p, (\delta f_k)_m\} \quad (66)$$

$$\text{ただし、} (\delta f_k)_p \geq 0 \text{ 及び } (\delta f_k)_m < 0 \quad (67)$$

②次に、 $\Delta^+ = \sum (\delta f_k)_p$  と  $\Delta^- = \sum (\delta f_k)_m$  を計算する。 (68)

③そして、次のように  $\delta f_k$  を修整する。

$$(\delta f_k)_p^{new} = (1 - \Delta/2\Delta^+) (\delta f_k)_p^{old} \quad (69)$$

$$(\delta f_k)_m^{new} = (1 - \Delta/2\Delta^-) (\delta f_k)_m^{old} \quad (70)$$

$$\text{ただし、} \Delta = \sum (\delta f_k) = \Delta^+ + \Delta^- \quad (71)$$

$(\delta f_k)^{new}$  が式63を満たすのは容易に示すことができる。

なお、参考文献1では、式69と70の代わりに、

$$\text{If } \Delta \geq 0, \quad (\delta f_k)_p^{new} = (1 - \Delta/\Delta^+) (\delta f_k)_p^{old} \\ (\delta f_k)_m^{new} = (\delta f_k)_m^{old}$$

$$\text{If } \Delta < 0, \quad (\delta f_k)_m^{new} = (1 - \Delta/\Delta^-) (\delta f_k)_m^{old} \\ (\delta f_k)_p^{new} = (\delta f_k)_p^{old}$$

を用いている。ところが、この方法では  $(\delta f_k)_p^{new}$  ( $\Delta \geq 0$  のとき) または  $(\delta f_k)_m^{new}$  ( $\Delta < 0$  のとき) の絶対値が必ず、式61または62によって計算した値より小さくなってしまふ。

本研究の方法 (式69と70) は、次のような性質を持っているので、参考文献1の方法よりも優れている。

- ①  $\Delta \geq 0$  のとき、 $(\delta f_k)_p$  を小さくすると同時に  $(\delta f_k)_m$  を大きくする。
- ②  $\Delta < 0$  のとき、 $(\delta f_k)_p$  を大きくすると同時に  $(\delta f_k)_m$  を小さくする。
- ③①と②ともに、式61または62によって計算した値からの修整量は参考文献1よりも小さい。

この方法が、有効に働くことは、この方法を用いて水素/空気予混合層流火炎の燃焼速度

が正しく得られること (第3章) から傍証される。なお、分子拡散をより厳密に取り扱う方法については、参考文献4を参照されたい。

#### 2. 4. 2. 3 ICE法

2. 4. 1節の離散化において、エネルギー保存式及び化学種の輸送方程式が陽に計算されるのに対し、連続の式と運動量保存式とは連立させて、陰的に計算するようにした。この様な方法をICE法 (Implicit Continuous-fluid Eulerian solution method) [1, 10] と呼ぶが、連続の式と運動量保存式との連立のさせ方 (以下に記述) に特徴がある。

ICE法では、連続の式及び運動量保存式の離散化式 (式29, 36, 37) を連立させて、時刻  $n+1$  の運動量  $(\rho u)_{i\pm 1/2, j}^{n+1}$  及び  $(\rho v)_{i, j\pm 1/2}^{n+1}$  を消去し、さらに、式38の  $\delta p_{ij}$  に対して

$$\delta p_{ij} = (c^2)_{ij}^n (\rho_{ij}^{n+1} - \rho_{ij}^n) \quad (72)$$

$$\text{ただし、} (c^2)_{ij}^n = (\partial p / \partial \rho)_{ij}^n \quad (73)$$

とにおいて、 $\rho_{ij}^{n+1}$  を消去し  $\delta p$  に関する次の方程式を得る。

$$(1/\theta\phi\delta t^2) [\delta p_{ij}/(c^2)_{ij}^n - G_{ij}] \\ = (1/r_j\delta r^2) (r_{j-1/2}\delta p_{i, j-1} - 2r_j\delta p_{ij} + r_{j+1/2}\delta p_{i, j+1} \\ + (1/\delta z^2) (\delta p_{i-1, j} - 2\delta p_{ij} + \delta p_{i+1, j})) \quad (74)$$

ただし、

$$G_{ij} = \rho_{ij}^n - \rho_{ij}^n + \theta\delta t \{ (1/r_j\delta r) [r_{j-1/2}(\rho v)_{i, j-1/2}^n - r_{j+1/2}(\rho v)_{i, j+1/2}^n] \\ + (1/\delta z) [(\rho u)_{i-1/2, j}^n - (\rho u)_{i+1/2, j}^n] \} \quad (75)$$

非圧縮性流体では  $(c^2)_{ij}^n \rightarrow \infty$  と見做せるので、式71の左辺から  $\delta p_{ij}$  が消えて、式74はいわゆる5点階差近似のポアソン方程式となる。

ICE法では、マッハ数0から無限大までの流体計算が可能であり[9]、一般に式74を緩和法によって解く。

本研究では、逐次過緩和法 (SOR法: successive overrelaxation; Gauss-Seidel overrelaxation法) を用いて式74を解いた。SOR法における反復計算のスキームは、式74を次のように変形すれば、容易に得られる。

$$\delta p_{ij} [1/(c^2)_{ij}^n + 2\theta\phi\delta t^2(1/\delta r^2 + 1/\delta z^2)] \\ - \{ G_{ij} + \theta\phi\delta t^2 [(1/r_j\delta r^2) (r_{j-1/2}\delta p_{i, j-1} + r_{j+1/2}\delta p_{i, j+1} \\ + (1/\delta z^2) (\delta p_{i-1, j} + \delta p_{i+1, j}))] \} = 0 \quad (76)$$

ただし、この方程式の残差が意味するところは、近似式72を度外視すれば、連続の式の残

差 D (次式) と同じである。

$$D_{ij} = \rho_{ij}^{n+1} - \rho_{ij}^n - \theta \delta t \{ (1/r_j \delta r) [(\rho v)_{i, j-1/2}^{n+1} r_{j-1/2} - (\rho v)_{i, j+1/2}^{n+1} r_{j+1/2}] + (1/\delta z) [(\rho u)_{i-1/2, j}^{n+1} - (\rho u)_{i+1/2, j}^{n+1}] \} \quad (77)$$

式76で、 $\delta p_{ij}$ の係数に注目すれば、SOR法における次のような反復計算のスキームが得られる。(次式は厳密に云えばヤコビ法のスキームであるが、ヤコビ法からSOR法の基礎となるガウス・ザイデル法への変換は、計算機プログラム上で反復解の更新を i と j の2重ループの中で順に、かつ即座に行なうようにすれば実現する [12].)

$$\Delta(\delta p_{ij}) = -\Omega D_{ij}^m / [1/(c^2)_{ij}^n + 2\theta \delta t^2 (1/\delta r^2 + 1/\delta z^2)] \quad (78)$$

$$p_{ij}^{m+1} = p_{ij}^m + \Delta(\delta p_{ij}) \quad (79)$$

$$\rho_{ij}^{m+1} = \rho_{ij}^m + \Delta(\delta p_{ij}) / (c^2)_{ij}^n \quad (80)$$

$$(\rho v)_{i, j+1/2}^{m+1} = (\rho v)_{i, j+1/2}^m + (\phi \delta t / \delta r) [\Delta(\delta p_{ij}) - \Delta(\delta p_{i, j+1})] \quad (81)$$

$$(\rho u)_{i+1/2, j}^{m+1} = (\rho u)_{i+1/2, j}^m + (\phi \delta t / \delta z) [\Delta(\delta p_{ij}) - \Delta(\delta p_{i+1, j})] \quad (82)$$

ただし、

$$D_{ij}^m = \rho_{ij}^m - \rho_{ij}^n - \theta \delta t \{ (1/r_j \delta r) [(\rho v)_{i, j-1/2}^m r_{j-1/2} - (\rho v)_{i, j+1/2}^m r_{j+1/2}] + (1/\delta z) [(\rho u)_{i-1/2, j}^m - (\rho u)_{i+1/2, j}^m] \} \quad (83)$$

また、 $\Omega$  は過緩和係数 ( $1 \leq \Omega < 2$ )、上付き添字 m は反復計算における中間値を表す。反復計算の初期値には、時刻 n の値を選んだ。また、収束の判定には、次式を用いた。

$$D_{ij}^m < 10^{-5} \rho_{ij}^m \quad (84)$$

なお、この反復計算における残差の挙動及び収束性については、2. 4. 2. 5節で議論する。

#### 2. 4. 2. 4 時間刻み幅の制御

微分方程式の数値積分においては、一般に解の精度と安定性を保証することが必要になるが、それらは離散化の方法と密接に関連する。

本研究で流体力学方程式の離散化のために用いた方法を表2にまとめた。

表2. 流体力学方程式の離散化方法 (本研究)

式	No.	時間	空間	打ち切り誤差の相殺項
連続の式	29	完全陰解法	中心差分	有り
運動量保存式	36, 37	完全陰解法	中心差分	無し
エネルギー保存式	49	完全陽解法	中心差分	無し
化学種の輸送方程式	54	完全陽解法	内挿型 ドナーセル差分	有り
分子拡散項	61, 62	—	中心差分	—

表2より、本研究の離散化式の精度は、時間について1次、空間について2次精度であることがわかる。一方、計算の安定性について述べると、連続の式及び化学種の輸送方程式には、それらの計算を安定にするために、低次の打ち切り誤差を相殺する項が付加されている。しかし、運動量保存式とエネルギー保存式には、そのような項が無いので、各々の安定条件に基づいて、時間刻み幅の制御を行なう必要がある。

運動量保存式の安定性を確保するためには、すべての計算セルで次の3条件が満たされる必要がある [1]。

$$\delta t \leq (2/3) (2\mu + \lambda) / \rho \max(u^2, v^2) \quad (85)$$

$$\delta t \leq 2\mu / \rho \max(u^2, v^2) \quad (86)$$

$$\delta t \leq (\rho/2) / (2\mu + \lambda) \delta r^2 \delta z^2 / (\delta r^2 + \delta z^2) \quad (87)$$

ただし、前2者(式85と86)は打ち切り誤差の解析から、式87はフーリエ解析の結果から得られる [1]。

同様に、エネルギー保存式の安定性を確保するための2条件が得られる。

$$\delta t \leq 2\kappa / (\rho C_v) \max(u^2, v^2) \quad (88)$$

$$\delta t \leq (\rho C_v / 2\kappa) \delta r^2 \delta z^2 / (\delta r^2 + \delta z^2) \quad (89)$$

本研究では、これら4条件(式85-89)が満足されるとともに、SOR法における反復回数が多過ぎないように、時間刻み幅  $\delta t$  を制御しつつ計算を行なった。ただし、後述の数値拡散の議論(2. 4. 2. 6節)を踏まえて、式85-89による  $\delta t$  の制限を1.0倍厳しくした。すなわち、時間刻み幅  $\delta t$  を次式で決定した。

$$\delta t = (1/10) \min \left\{ \begin{array}{l} (2/3) (2\mu + \lambda) / \rho / \max(u^2, v^2), \quad 2\mu / \rho / \max(u^2, v^2), \\ (\rho/2) / (2\mu + \lambda) \delta r^2 \delta z^2 / (\delta r^2 + \delta z^2), \quad 2\kappa / (\rho C_v) / \max(u^2, v^2), \\ (\rho C_v / 2\kappa) \delta r^2 \delta z^2 / (\delta r^2 + \delta z^2), \quad \delta t_{\max} \end{array} \right\} \quad (90)$$

ただし、 $\delta t_{\max}$ の値はSOR法における反復回数によって制御した。

格子レイノルズ数（セル・レイノルズ数）との関係

本研究では、運動量保存式及びエネルギー保存式の離散化をともに、時間について1次、空間について2次の中心差分で行なった。このような離散化を運動量保存式及びエネルギー保存式のような移流・拡散方程式に施す場合には、数値計算を安定にするために格子レイノルズ数に関する次の条件が格子間隔を制限する、と云われてきた（ただし、陽解法の場合）[12]。

$$R_{ce11} = a \delta x / \alpha \leq 2 \quad (91)$$

ここで、 $R_{ce11}$ は格子レイノルズ数、 $a$ と $\alpha$ は次の1次元移流・拡散方程式の係数である。

$$\partial \zeta / \partial t + a \partial \zeta / \partial x = \alpha \partial^2 \zeta / \partial x^2 \quad (92)$$

しかし、制限式91は、非定常方程式92の数値不安定を除去するための十分条件でしかないこと（すなわち、条件としては厳し過ぎること）と、必要十分条件が次式であることを示せる[12]。

$$\delta t \leq \min [(2\alpha/a^2), (\delta x^2/2a)] \quad (93)$$

この条件（式93）は、明らかに運動量保存式に対する安定条件（式85-87）及びエネルギー保存式に対する安定条件（式88-89）と同じものである。

式93を $R_{ce11}$ で書き表わすと、次の2式になる[12]。

$$2\sigma \leq R_{ce11} \quad (94)$$

$$R_{ce11} \leq 2/\sigma \quad (95)$$

ただし、 $\sigma$ はクーラン数(Courant number,  $\sigma = a \delta t / \delta x$ )である。

式94と95において $\sigma = 1$ とおけば、そのとき $(\sigma, R_{ce11})$ 平面上の安定領域の境界が $R_{ce11} = 2$ であることがわかる。なお、定常の移流・拡散方程式を時間1次・空間2次（中心差分）で離散化したとき、解が振動しないための条件は、従来どおり、式91である[12]。ただし、ヤコビ法で定常解を求める場合には、収束条件として式94及び95が得られる[12]。

#### 2. 4. 2. 5 SOR法における残差の挙動と収束性

$\delta p$ に関する方程式、式76を行列形式で書くと、次のようになる。

（例えば、 $i$ と $j$ の最大数を3とすれば）

$$\begin{array}{ccc|ccc|c} a_{11} & d & 0 & b_1^+ & 0 & 0 & \delta p_{11} \\ d & a_{21} & d & 0 & b_1^+ & 0 & \delta p_{21} \\ 0 & d & a_{31} & 0 & 0 & b_1^+ & \delta p_{31} \\ \hline b_2^- & 0 & 0 & a_{12} & d & 0 & \delta p_{12} \\ 0 & b_2^- & 0 & d & a_{22} & d & \delta p_{22} \\ 0 & 0 & b_2^- & 0 & d & a_{32} & \delta p_{32} \\ \hline 0 & 0 & 0 & b_3^- & 0 & 0 & \delta p_{13} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & b_3^- & d & \delta p_{23} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_3^- & \delta p_{33} \end{array} \equiv D + G \quad (96)$$

ただし、

$$a_{ij} = 1/(c^2)_{ij} + 2\theta\phi\delta t^2(1/\delta r^2 + 1/\delta z^2) \quad (97)$$

$$b_j^+ = \theta\phi\delta t^2(r_{j+1/2}/r_j\delta r^2), \quad b_j^- = \theta\phi\delta t^2(r_{j-1/2}/r_j\delta r^2) \quad (98)$$

$$d = \theta\phi\delta t^2/\delta z^2 \quad (99)$$

式96が近似的等号となっているのは、式76の残差が式77の残差 $D$ の近似に過ぎないからである。（式72が近似でなければ等号となる。）それゆえ、以下の議論の中で、式96に関わる部分は、式96が厳密に成り立つ場合にのみ、厳密なものである。（言い換えれば、近似的な議論である。）

SOR法の収束は、ガウス・ザイデル法（SOR法において過緩和係数が1のとき[12]）によって収束するときのみ、ガウス・ザイデル法よりも速くなる。そこで、式96をガウス・ザイデル法によって解いたとき、理論的に収束が保証されることを次のように確認した。

①式96のような連立1次方程式 $Ax = b$ （ $x$ が未知ベクトル）では、係数行列 $A$ が既約で対角成分優勢の場合に、ガウス・ザイデル法によって解が得られる（収束が保証される）ことが知られている[12]。（ $A$ が対称行列である場合には、 $A$ または $A^{-1}$ が正定であれば、収束が保証される[12]。）

②そこで、式96の係数行列が既約で対角成分優勢であることを次のように確認した。

まず、式96の係数行列が一般に既約であることは明らかである。

また、対角成分優勢であることは、式97-99より次式が得られることから確認できる。

$$a_{ij}/d = \delta z^2 / [\theta \phi \delta t^2 (c^2)_{ij}^n] + 2(\delta z^2 / \delta r^2 + 1) \quad (100)$$

$$a_{ij}/b_j \pm = r_j \delta r^2 / [\theta \phi \delta t^2 r_{j \pm 1/2} (c^2)_{ij}^n] + 2(r_j / r_{j \pm 1/2}) (1 + \delta r^2 / \delta z^2) \sim 2 \quad (101)$$

それゆえ、式96 (式76) に対してSOR法はガウス・ザイデル法よりも有効である。

緩和法 (SOR法及びガウス・ザイデル法を含む) における残差の挙動は、よく知られている。緩和法に共通する性質としては、例えば次のものが挙げられる [12]。

- ①反復回数が増すに従い、収束率 (反復回数当たりの誤差の減衰) は増幅行列のスペクトル半径 (固有値の絶対値の最大値) に律速されるようになる。ただし、増幅行列  $G$  は、次式で求められる。

$$G = I - P^{-1}S$$

ここで、 $I$  は単位行列、 $P$  は反復計算のスキーム (次式) における係数行列、 $S$  は解くべき方程式 (例えば式96) の係数行列である。

$$P \Delta U^m = -R^m$$

ただし、 $\Delta U$  は反復計算における増分 (例えば式78における  $\Delta(\delta p_{ij})$ )、 $R$  は残差である。また、真の解  $U$  に対する反復解  $U^m$  の誤差を  $e^m = U^m - U$  と書けば、

$$e^{m+1} = G e^m$$

である。すなわち、増幅行列  $G$  は反復解  $U^m$  の誤差を増幅または減衰させる。

- ②性質①と関連して、増幅行列  $G$  の固有値の絶対値が小さなもの程、誤差の減衰が速いということから、誤差の中でも短波長成分の減衰は速く、長波長成分の減衰が遅いということが云える。
- ③格子数が多いほど、収束に必要な反復回数は多くなる。

これらの性質に着目して、効率良く解を求めるべく開発された手法が、多重格子法である。種々の緩和法及び多重格子法の詳細については参考文献12を参照されたい。

#### 2. 4. 2. 6 計算精度に関する議論

この節では、本研究で用いた離散化方程式を (所与の格子を用いて) 正確に解いた場合の結果と実際の現象との差について、数値流体力学の観点より議論する。

#### 2. 4. 2. 6. 1 計算結果の格子依存性

本研究 (第3章) では、2次元の平面座標 (カーテシアン座標) 直交格子を用いたが、一般に、格子軸に沿わない流束の計算には誤差が生じることが知られている [13]。本研究では、化学種の輸送方程式を除けば中心差分を用いているので (表2)、風上差分の場合ほど格子の影響は現われないと考えられる。ただし、化学種の輸送方程式においては、2次の風上差分の1種 (内挿型ドナーセル差分) を用いていることと、中心差分においても、格子軸に沿わない方向には、格子軸方向には現われぬ打ち切り誤差が生じることから、解の精度 (実際の現象との差) に格子の影響が出ると考えられる。

実際、第3章の図9を眺めると、火炎面を示す等密度線の形に格子の影響が現われている。ただし、この結果には、本来円形であるべき燃焼室壁面を矩形格子で粗く近似したことの影響が含まれているかも知れない。というのは、火炎伝播の後期、すなわち、火炎が壁面に近づく程、火炎面の形状が滑らかでないからである。

#### 2. 4. 2. 6. 2 数値拡散の影響

周知の如く、数値拡散は、式92のような非定常移流・拡散方程式を離散化したときに、移流項の打ち切り誤差として現われる見掛けの拡散項のことである。したがって、連続の式あるいは化学種の輸送方程式においては、見掛け上の拡散として、運動量保存式においては見掛け上の粘性として、エネルギー保存式においては見掛け上の熱伝導として働く。ところが、層流火炎伝播のような現象では、火炎内部及び火炎近傍の熱伝導と分子拡散が、ミクロな火炎構造をはじめ燃焼速度などのマクロな現象をも支配している。それゆえ、これらの現象を数値計算によって模擬するためには、数値拡散の影響を抑制することが必要である。

本研究の層流火炎伝播計算 (第3章) で用いた離散化スキーム (表2: 2. 4. 2. 4節) に現われる数値拡散係数は、おおよそ表3のようになる。ここで、数値拡散係数  $\alpha_e$  は、例えば式92を実質的に次式のように変化させるものとする。

$$\partial \zeta / \partial t + a \partial \zeta / \partial x = (a + \alpha_e) \partial^2 \zeta / \partial x^2 \quad (102)$$

また、表3は、次の2点から導いた。

- ①式92を、時間1次・空間2次 (中心差分) で離散化したときの、数値拡散係数  $\alpha_e$  は

$$\alpha_e = (2\gamma - 1) a^2 \delta t / 2 \quad (103)$$

となる [10]。ただし、 $\gamma$  は陰解度 ( $\gamma = 1$  のとき完全陰解法、 $\gamma = 0$  のとき陽解法)。

- ②連続の式及び化学種の輸送方程式における数値拡散は、打ち切り誤差の相殺項 (式31-34及び式55-58) によって、ほぼ消去されているとする。

表3. 離散化による数値拡散係数 (本研究の離散化スキーム)

式	数値拡散係数
連続の式	$\sim 0$
運動量保存式	$(2\phi-1)(\delta t/2)u^2$ または $(2\phi-1)(\delta t/2)v^2$ , ただし $\phi = 1$
エネルギー保存式	$-(\delta t/2)u^2$ または $-(\delta t/2)v^2$
化学種の輸送方程式	$\sim 0$

ちなみに、エネルギー保存式の数値拡散係数が負であること (表3) から、時間刻み幅の制御、式88が必要になる。また、運動量保存式には完全陰解法 ( $\phi = 1$ ) を用いたため、数値拡散係数は正となるので、時間刻み幅の制御、式85と86は、本研究において実は不要であったことがわかる。

表3の数値拡散係数の値を実際の分子輸送係数の値と比較すれば、解の精度 (実際の現象との差) が検討できる。

数値拡散係数の値を評価するための代表的な値を表4に示す。表4の値を用いて、表3の各数値拡散係数を評価すると、表5になる。

プラントル数及びルイス数の値が1に近いとすれば[3] (極めて妥当な仮定)、粘性係数及び熱伝導係数を数値拡散係数の次元に変換した値、 $\mu/\rho$  及び  $\kappa/\rho C_p$  の値は分子拡散係数の値  $D_e$  で代表できる。第3章の表7によれば、分子拡散係数の値はおおよそ  $0.2-1.0 \text{ cm}^2/\text{s}$  の範囲にある。この値と表5の数値拡散係数の値とを比較すると、 $\beta$ 変換なしの場合に数値拡散は分子輸送に対して、最大9%である。ところが、粘性は火炎伝播にほとんど影響を与えないし、熱伝導係数は燃焼速度に対して  $1/2$  乗でしか効かないので (次元解析の結果[3]; 第3章図2は、それをほぼ裏付けている)、数値拡散の影響は、例えば燃焼速度に対して高々4%である。同様に、 $\beta$ 変換ありの場合にも数値拡散の影響は大きくない。なぜなら、 $\beta$ 変換では、数値拡散が問題となる火炎内部 (温度勾配の大きな部分) で分子輸送係数の値を100倍程度まで大きくするからである。表5は1次元層流火炎伝播計算 (第3章) の値であるが、2次元計算 ( $\beta$ 変換あり; 第3章) でも同様の値が得られるので、本研究の結果 (第3章) における数値拡散の影響は小さいと考えられる。

ただし、次の点に留意する必要がある。すなわち、本研究で数値拡散の影響を抑制できたのは、時間刻み幅  $\delta t$  の制御に式90を使って、数値不安定の除去に必要な  $\delta t$  の制限よりも厳しくした ( $\delta t$  を小さくした) からである。実際、式90から因子  $1/10$  を取り除いてしまうと (数値不安定の除去のみを目的に  $\delta t$  を制御すると)、表4の  $\delta t$  の値は10倍になり、結果的に運動量保存式及びエネルギー保存式の数値拡散を無視できなくなる。これは、 $\beta$ 変換の有無に関係しない。とはいえ、数値拡散を抑制する上で、 $\beta$ 変換ありの場合の方が、時間刻み幅  $\delta t$  を大きくできるという点で (表3)、 $\beta$ 変換の一つの有用性が示されたといえる。 ( $\beta$ 変換の他の有用性は、格子間隔を大きくできるという点とコーディングが容易という点である: 第3章。)

表4. 1次元層流火炎伝播計算 (第3章) における代表値

$\beta$ 変換 <sup>a</sup> なし			$\beta$ 変換 <sup>a</sup> あり		
$\delta t$	$0.1^b$	$\mu\text{s}$	$\delta t$	$10^b$	$\mu\text{s}$
$u_{\text{max}}$	6	m/s	$u_{\text{max}}$	6	m/s

<sup>a</sup> 数値計算の上で、分子輸送係数を  $\beta$  倍すると同時に化学反応速度を  $1/\beta$  にして火炎面の厚さを  $\beta$  倍に引き伸ばす手法 (第3章)。

<sup>b</sup> 時間刻み幅の制御式90 (2.4.2.4節) を満足する。

表5. 1次元層流火炎伝播計算 (第3章) における数値拡散係数

式	数値拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	
	$\beta$ 変換なし	$\beta$ 変換あり
連続の式	$\sim 0$	$\sim 0$
運動量保存式	0.018	1.8
エネルギー保存式	-0.018	-1.8
化学種の輸送方程式	$\sim 0$	$\sim 0$

数値拡散を抑え込むために必要な時間刻み幅に対する制限は、結局、次式となる。

$$|a_e| = |(2\tau-1)a^2\delta t/2| \leq g a \text{ より, } \delta t \leq 2ga/|2\tau-1|/a^2 \quad (104)$$

ただし、これは1次元の移流・拡散方程式 (式92) を、時間について1次、空間について2次 (中心差分) で離散化した場合の条件である ( $\tau$  は陰解度)。また、 $g$  は実際の分子輸送に対する数値拡散の割合である。

なお、1次元の問題では、ラグランジュ計算 (数値拡散が元々存在しない) が容易なので、火炎の計算にもラグランジュ計算を用いるのが賢明である。

移流と拡散の分離計算について

1次元の移流・拡散方程式 (式92) を時間について1次、空間について2次 (中心差分) で離散化した場合の時間刻み幅に対する各種制限をまとめると、次の様になる。

①移流項計算（単独）の安定条件（クーラン数の制限）

$$\delta t \leq \delta x / |a| \quad (105)$$

②拡散項計算（単独）の安定条件（拡散数の制限）

$$\delta t \leq \delta x^2 / (2a) \quad (26)$$

③移流項・拡散項の同時計算における安定条件

$$\delta t \leq \min [ 2a/a^2/|2\tau-1|, \delta x^2/(2a) ] \quad (106)$$

ただし、 $\tau < 0.5$ （陽解法の場合の式27に陰解度  $\tau$  の影響を考慮； $\tau > 0.5$  なら、数値拡散は正であるので、第1項は不要となる）。また、第1項の制限がクーラン数による制限（式105）よりも厳しくなるのは、次の場合である。

$$|a| > 2a/\delta x / |2\tau-1| \quad (107)$$

④数値拡散を抑え込むための精度上の条件

$$|a_e| = |(2\tau-1)a^2\delta t/2| \leq ga \text{ より、 } \delta t \leq 2ga/a^2/|2\tau-1| \quad (104)$$

ただし、 $g = 1$  のとき、式104は式106の第1項と一致する。しかし、式104は  $\tau > 0.5$  でも必要である。また、 $\tau < 0.5$  でも  $g < 1$  であれば、式104は式106の第1項よりも厳しい。式104がクーラン数による制限（式105）よりも厳しくなるのは、次の場合である。

$$|a| > 2ga/\delta x / |2\tau-1| \quad (108)$$

移流項と拡散項の同時計算における最も厳しい条件は、③と④から得られ、それは

$$\delta t \leq \min [ 2ga/a^2/|2\tau-1|, \delta x^2/(2a) ] \quad (109)$$

である。そして、式109の第1項がクーラン数による制限（式105）よりも厳しくなるのは、式108の場合である。

移流項と拡散項の計算を operator splitting の考え方で分離するとすれば、それは次の場合である。

①式109がクーラン数による制限（式105）よりも厳しくなる場合。

②式109が拡散数による制限（式26）よりも厳しくなる場合。

なぜなら、移流項と拡散項の同時計算では、①の場合、移流項の計算回数が分離計算より増えることになるし、②の場合は、拡散項の計算回数が分離計算より増えるからである。

①の場合が成立するための条件は、式108 または次式である。

$$\delta x^2/(2a) < \delta x/|a| \text{ より、 } |a| < (2a)/\delta x \quad (110)$$

式108 と式110 の右辺は、完全陰解法  $\tau = 1$  または陽解法  $\tau = 0$  のとき一致するので、これらの場合は分離計算した方がよい。

②の場合が成立するための条件は、次式である。

$$2ga/a^2/|2\tau-1| < \delta x^2/(2a) \text{ より、 } |a| > (2a/\delta x)(g/|2\tau-1|)^{1/2} \quad (111)$$

$(g/|2\tau-1|)^{1/2} \leq 1$  であることから、 $|a|$  に対して、この条件は式108 よりも緩やかな条件である。

なお、ラグランジュ計算の場合には、数値拡散は生じないので、拡散項計算を分離する利点は、次の場合に生じる。

・クーラン数による制限（式105）と拡散数による制限（式26）との間に大きな隔たりがある場合、すなわち、

$$\delta x/|a| < \delta x^2/(2a) \text{ または } \delta x/|a| > \delta x^2/(2a) \text{ 、あるいは、これらを書き換えて、}$$

$$|a| > 2a/\delta x \text{ または } |a| < 2a/\delta x \quad (112)$$

の場合。

前者の場合には、拡散項を除く流動の計算を拡散項の計算よりも細かい時間刻みで行なう必要がある。後者の場合はその逆である。（いわゆるサブサイクル計算である。）

同様の状況（式112）は、オイラー計算においても生じ得る。例えば、層流火炎計算では移流と拡散の特性時間がほぼ同じであったが（2. 3. 1節）、静止混合気における自着火の誘導期間中などでは、流速は0またはほとんど0であるので、拡散項のサブサイクル計算を行なう方が有利である。これは、ラグランジュ計算であっても同様である。

#### 2. 4. 3 化学反応の数値計算手法

2. 3節で述べたように、本研究では化学反応の数値計算に Gearの方法 [7] を用いた。この節では、化学反応過程を計算する際の温度の決定方法と、Gear法及び感度解析手法について解説する。

##### 2. 4. 3. 1 温度の決定方法

化学種の濃度  $Y_k$  に関する連立常微分方程式、式20を解くためには、反応速度  $R_i$  を決定

する反応速度定数  $k_i$  が与えられねばならない。ところが、一般に  $k_i$  は温度の関数であるので、温度  $T$  を与える必要がある。例えば、本研究の火炎伝播計算（第3章）では、定容時の断熱関係式

$$d_i = d(\rho^{-1} \sum_k i_k \rho_k) = 0 \quad (113)$$

を用いた。定容を仮定するのは、operator splitting法を用いているので、オイラー計算の場合、化学反応計算の段階で計算セルの容積が変化しないからである。また、断熱を仮定するのは、化学反応計算の段階で熱の出入りがないからである。ラグランジュ計算の場合には、同じく断熱を仮定するのが自然であるが、必ずしも定容を仮定する必要はない。例えば、大気圧下（定圧）の自由火炎伝播を計算する際には、定容を仮定して化学反応とその発熱を計算しても、流体力学の計算で結局、流体が膨張し元の圧力に戻ってしまうからである。この場合、定圧時の断熱関係式

$$d_h = d(\rho^{-1} \sum_k h_k \rho_k) = 0 \quad (114)$$

を用いても差し支えないと考えられる[4]。

温度を決定する関係式としては、化学反応と他の現象との相互作用の仕方によって、他にも種々のものが考えられるはずである。本研究における他の例については、5.2節を参照されたい。

なお、本研究では、式101を解いて温度を求めるために、Newton法を用いた。

#### 2.4.3.2 Gear法

ここでは、Gear法が対象とする硬い微分方程式 (stiff differential equation) の概念、及び Gear法が備えるS安定 (stiff stability) の概念について解説し、Gear法とそれを利用する感度解析手法の概略を述べる。

##### 硬い方程式

Gear [7] は硬い方程式として、次の例を挙げている。

$$y' = \lambda(y - F(t)) + F'(t) \quad (115)$$

ただし、 $F(t)$  の値は時刻  $t$  に対して緩慢に変化し、 $\lambda$  は負で非常に小さな値 ( $\lambda \ll 0$ ) とする。 $(y'$  と  $F'$  は、それぞれ時刻  $t$  による  $y$  と  $F$  の微分を表す。)

式115の解

$$y = (y_0 - F(0)) \exp(\lambda t) + F(t) \quad (116)$$

を眺めると、たとえ  $y_0 - F(0) \neq 0$  であっても、すぐに  $\lambda t \ll 0$  となって、右辺第1項は第2項に対して無視できるようになる。ところが、数値計算の安定性は、 $\lambda$  と時刻  $t$

の刻み幅  $h$  との積  $\lambda h$  に依存し、通常の方法（例えばオイラー法）では  $-\lambda h$  が十分小さな値でなくてはならない（オイラー法では  $-\lambda h \leq 2$ ）。しかし、 $-\lambda$  は非常に大きな値であるので、 $h$  を非常に小さな値としなければならない。この条件は、しばしば計算時間を膨大にするか、丸め誤差の問題から計算を不可能にする[7]。これが、いわゆる stiffness と呼ばれる問題である。

##### S安定 (stiff stability)

Gearは、stiffnessの問題を解決するために、「S安定」の概念を定義した[7]。その意味するところは、次のようなものである。[7, 14]

- ①例えば、式116の第1項は、第2項に比べて十分小さくなった時点で、その精度を問題にする必要がない。
- ②それゆえ、第1項の精度が問題とならなくなった時点で、第1項の計算は発散さえしなければよい。（つまり、要求精度に見合った安定条件を求める。）

このS安定の概念を精密に具体化した方法が、Gear法である。（圧縮性流体において、音波の挙動を無視して、陰解法を用いるのと基本的には同じ考えである。）

##### Gear法の概略

Gearの方法は、1種の多段階法であるとともに、1種の予測子-修正子法である。GearはS安定な多段階公式を6次まで作った。そのうち1次のものは後退オイラー法である[14]。

##### 常微分方程式

$$y' = f(y, t) \quad (117)$$

に対して、Gearの多段階公式は、次のように書ける[7]。

$$y_n = \sum_{i=1}^q \alpha_i y_{n-i} + h \beta_0 f_n \quad (118)$$

ただし、 $\alpha$  と  $\beta$  はGear法に特有の定数、添字  $n$  と  $n-i$  は離散化された時刻、 $h$  は時間刻み幅

$$h = t_n - t_{n-1} \quad (119)$$

$q$  は次数である。

Gear法では、 $y_n$  を得るために、初期値  $z_{n, (0)}$  に対して修正

$$z_n = z_{n, (0)} + l \omega \quad (120)$$

を行い、

$$F(z_n) = 0 \quad (121)$$

を満足させる [7, 15, 16]。ただし、

$$F(z) = hf(z_0) - z_1 \quad (122)$$

$$z = [z_0, z_1, \dots, z_q]^T \quad (123)$$

$$z_p = h^p y^{(p)} / p! \quad (p = 0, \dots, q) \quad (124)$$

$y^{(p)}$  は  $p$  次の導関数に対する数値解、 $l$  は Gear 法に特有の定数 (ベクトル) である。

( $z_0 = y$  と  $z_1 = hy^{(1)}$  であることに注意せよ。式124 を多段階法の1種、Adams法に適用したものを発案者の名に因んで Nordsieck法と呼ぶが [15, 16]、この形式は多段階法の計算を頗る容易にする [16]。)

そして、 $\omega$  を求めるために Newton法を用いる [7, 15]。

$$\omega_{(m+1)} = \omega_{(m)} + \Delta\omega_{(m)} \quad (125)$$

ただし、

$$\Delta\omega_{(m)} = - [ (\partial F / \partial z) \cdot l ]^{-1} F(z_{n, (0)} + l\omega_{(m)}) \quad (126)$$

$m$  は反復の回数である。

式126に、式122と  $l_1 = 1$  及び  $l_0 = \beta_0$  なる関係を代入すれば、

$$\Delta\omega_{(m)} = [ 1 - h\beta_0(\partial f / \partial y) ]^{-1} [ hf(z_{n, (m)}) - z_1 - \omega_{(m)} ] \quad (127)$$

を得る。

ここで、式127に現われるヤコビアン  $\partial f / \partial y$  に注意されたい。Gear法で、しばしば最も計算時間を費やすのは、Newton法におけるヤコビアン  $\partial f / \partial y$  の評価である [17]。

また、Gear法では、 $\omega$  が計算精度の評価に用いられ、時間刻み幅  $h$  及び次数  $q$  が計算機プログラム内部で自動的に変更される [8]。

なお、反復計算の初期値  $z_{n, (0)}$  は、いわゆる Pascal triangle matrix と1時間刻み前の解  $z_{n-1}$  との積で与えられる [15]。

$$z_{n, (0)} = [\text{Pascal triangle matrix}] z_{n-1} \quad (128)$$

$$[\text{Pascal triangle matrix}] = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & 1 \\ & 1 & 2 & 3 & \dots & q-1 & q \\ & & 1 & 3 & \dots & & \\ & & & 1 & \dots & & \\ & 0 & & & & 1 & q \\ & & & & & & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (129)$$

### 2. 4. 3. 3 感度解析手法

化学反応過程の計算機シミュレーションまたはモデリングにおいては、しばしば反応速度定数の値に対する計算結果の感度が問題にされる (例えば、本研究の第5章)。そのため、例えば式117を速度定数  $k$  で微分して得られる次のような方程式 (感度方程式) を解く必要が生じる。

$$d(\partial y / \partial k) / dt = \partial f / \partial k + (\partial f / \partial y) (\partial y / \partial k) \quad (130)$$

この方程式は、元の方程式 (式117) と同じヤコビアン  $\partial f / \partial y$  を持つので、元の方程式が硬い方程式であれば、この方程式も硬い。それゆえ、化学反応過程の感度解析においては、式130 を解くために、やはりGear法を用いる必要がある。ただし、本研究では、連立常微分方程式130 をまともに解く方法は用いていない。なぜなら、そのような方法は、以下に述べる方法に比べ非効率であり、しばしば計算が不可能な例さえあるからである [18]。

本研究では、式130 を元の方程式117 と組み合わせて解く。ただし、式117 は式130 と独立に計算できるので、式117 をGear法で解いて得られる結果 ( $y$  とヤコビアン  $\partial f / \partial y$ ) を式130 に、式117 を解く時間刻み毎に代入する。代入された  $y$  によって、 $\partial f / \partial k$  の値は解析的に計算できる。そして、式130 には、式117 と同じ時間刻み幅と次数で、Gear法 (式120-129) を適用する。ただし、式130 に対して、式121 を満足する  $\omega$  が反復計算なしで得られることを示せる。すなわち、式117 で次のような置き換えを行えば、式130 が得られるので、

$$y \rightarrow s = \partial y / \partial k, \quad f \rightarrow \partial f / \partial k + (\partial f / \partial y) s$$

反復計算の目標 (式121) は次式となる。

$$h [ \partial f / \partial k + (\partial f / \partial y) (z_0 + l_0 \omega) ] - (z_1 + l_1 \omega) = 0 \quad (131)$$

ただし、 $z$  は式124 で  $y$  を  $s$  に置き換えて得られる。

式131 は、 $\omega$  に関する単なる1次方程式に過ぎないので、簡単に解けて、

$$\omega = [ 1 - h\beta_0(\partial f / \partial y) ]^{-1} \{ h [ \partial f / \partial k + (\partial f / \partial y) z_0 ] - z_1 \} \quad (132)$$



を得る。反復が不要なのは、式130が線形なためである。(一般に、元の方程式が非線形であっても感度方程式は、元  $\partial y/\partial k$  のパラメータ  $k$  と変数  $y$  及び方程式の種類に無関係に線形になる。それゆえ、化学反応に限らず、感度方程式の求解はつねに元の方程式よりも単純になる。) また、ヤコビアン  $\partial f/\partial y$  は、式117の計算(Gear法)から与えられる上に、異なる  $k$  に対して共通なので、連立常微分方程式130の計算時間は式117と比べて、元  $\partial y/\partial k$  の個数の割りには増えない。

なお、このような方法は、Dunker [18] が最初に提案・実行し、Decoupled Direct Method と名付けた。

## 第2章の参考文献

1. Rivard, W. C., Farmer, O. A., Butler, T. D., *Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-5812*, 1975.
2. Schlichting, H., *Boundary Layer Theory*, 6th ed., McGraw-Hill, New York, 1968, p. 57.
3. Williams, F. A., *Combustion Theory*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1965.
4. Oran, E. S. and Boris, J. P., *Prog. Energy Combust. Sci.* 7:1-72 (1981).
5. 小島晋爾、豊田中央研究所R&Dレビュー 18-1/2:19-34 (1983).
6. Young, T. R. and Boris, J. P., *J. Phys. Chem.* 81-25:2424 (1977).
7. Gear, C. W., *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
8. Hindmarsh, A. C., *Lawrence Livermore Laboratory Rep. UCID-30001:Rev. 2*, 1971; and Rev. 3, 1974.
9. Harlow, F. H. and Amsden, A. A., *J. Comput. Physics* 8:197-213 (1971).
10. Roache, P. J., *Computational Fluid Dynamics*, Hermosa Publishers, 1976.
11. Wichman, I. S., *Combustion and Flame* 83:240-252 (1991).
12. Hirsch, C., *Numerical Computation of Internal and External Flows Volume 1: Fundamentals of Numerical Discretization*, John Wiley, Chichester, 1988.
13. 田村善昭、宇宙科学研究所報告 第74号、宇宙科学研究所、1992.
14. 一松信、新数学講座13 数値解析、田村一郎、木村俊房編、朝倉書店、1982.
15. Gear, C. W., *Communications of the ACM* 14-3:176-190 (1971).
16. Hindmarsh, A. C., *Lawrence Livermore Laboratory Rep. UCRL-51186*, 1972.
17. Sun, P., et al., *J. Computational Physics* 115:515-523 (1994).
18. Dunker, A. M., *J. Chem. Phys.* 81-5:2385-2393 (1984).
19. Fristrom, R. M. and Westenberg, A. A., *Flame Structure*, McGraw-Hill, New York, 1965.
20. Dixon-Lewis, G., *Combustion Science and Technology* 34:1-29 (1983).
21. 疋田強、秋田一雄、標準応用化学講座19 燃焼概論、コロナ社、1971.
22. Lomax, H. and Bailey, H. E., *NASA TN D-4109*, National Aeronautics and Space Administration, 1967.

## 第3章 水素火炎伝播に対する素反応群モデルの応用

### 記号

D	拡散係数 (cm <sup>2</sup> /s)
k	ボルツマン定数 1.3807×10 <sup>-16</sup> (erg/K)
M	分子量
n	分子数密度 (cm <sup>-3</sup> )
p	圧力 (dyn/cm <sup>2</sup> )
R	反応速度
T	温度 (Kelvin)
$\gamma$	比熱比
$\epsilon$	Lenard-Jonesポテンシャル定数 (erg/K) (表2脚註a)
$\kappa$	熱伝導係数 (erg/cm/s/K)
$\mu$	粘性係数 (g/cm/s)
$\sigma$	Lenard-Jonesポテンシャル定数 (10 <sup>-8</sup> cm) (表2脚註a)
$\tau$	モル分率
Q	衝突積分

### 3.1 まえがき

本研究は、燃焼現象の中でも自着火に主眼を置くものではあるが、ノックの現象では、次のような理由で火炎伝播が問題となる。

- ①ノックの原因は、一般に未燃部の自着火であるとされ、それを示す写真観察結果も少なくないが、火炎に隣接した領域で自着火ないしはそれと類似の現象が起きるとい報告もあり、ノックの原因が単なる自着火ではなくて、火炎の何らかの異常な発達によってノックが引き起こされる場合もあるのではないかとと思われる。
- ②ノックの原因が未燃部の自着火ではあっても、未燃部の自着火以前に、火花点火によって発生する火炎が燃焼室全体を覆えば、ノックは起こらないと考えられる。

それゆえ、異常燃焼を研究する上では、火炎伝播の現象も自着火に劣らず重要な課題である。この章では、燃焼現象として最も馴染み深い火炎伝播を執り挙げ、素反応群モデルを用いて計算機シミュレーションを行なう際の問題点を抽出する。

なお、ここで取り扱う火炎は、バンケーキ型燃焼室内部に閉じこめられた水素/空気混合気 of 非定常層流火炎とする。

### 3.2 火炎伝播を数値シミュレーションする際の問題点

本研究では、火炎伝播の数値シミュレーションを行なうために、次の四つの課題をクリアした。

- ①特性時間の異なる三つの物理過程—流動、分子輸送、化学反応を如何に効率良く計算するか?

- ②薄い反応面（火炎面）を計算格子で如何に捉えるか？
- ③分子輸送の定式とパラメータには何を用いたら良いか？
- ④素反応群モデルとしては、どれを用いたら良いか？

各項目に対する検討結果を順に以下の四つの節で述べる。

### 3. 3 数値計算手法

特性時間の異なる種々の物理過程（流動、分子輸送、化学反応）から成る現象（火炎伝播）を計算する二つの手法、global implicit 法及び operator splitting 法の概要と、それらの中から operator splitting 法を選んだ理由については、既に 2. 3 節に述べた。また、五つの基礎方程式（連続の式、r 方向の運動量保存式、z 方向の運動量保存式、エネルギー保存式、化学種の輸送方程式）の operator splitting における計算順序とその根拠についても 2. 4. 2. 1 節で解説した。ここでは、第 2 章の内容と一部重複するが、本研究で用いた operator splitting の仕方の要点について説明する。

図 1 に、本研究で考案した operator splitting のアルゴリズムを示す。流動（エネルギー保存式を含む広義のナビエストークス方程式）を 1 回の時間刻みだけ計算する間に、分子輸送と化学反応はそれぞれ、より小さな時間刻みで計算する。いわゆるサブサイクルである。ただし、本研究では流動計算の時間刻みを分子輸送の時間刻みと共通にした。すなわち、本研究では分子輸送についてサブサイクルを行っていない。理由は、単に、本研究のために開発した計算機コードの基となったコード（RICEコード[1]）が分子輸送にサブサイクルを用いていないからである。ただし、2. 4. 2. 6 節で詳細に検討した様に、層流火炎伝播の計算においては分子輸送のサブサイクルに大きな利点はない。しかし、分子輸送と移流項の分離計算には若干の利がある（2. 4. 2. 6 節）。

流動自体の計算も、連続の式と運動量保存式、及びエネルギー保存式と各化学種の輸送方程式を解かねばならないが、これにも operator splitting の考えを適用した。すなわち、各化学種の輸送方程式とエネルギー保存式を順に計算した後、連続の式と運動量保存式を連立させて計算した（2. 4. 2. 1 節）。（RICEコード[1]では、連続の式と運動量保存式を連立させて計算した後、エネルギー保存式と各化学種の輸送方程式を順に計算する。本研究で順序を逆にしたのは、化学反応による発熱などのエネルギーの生成と移動が連続の式及び運動量保存式の連成に大きな影響を与えると考えからである。[2]）

エネルギー保存式と各化学種の輸送方程式は陽解法、連続の式と運動量保存式は陰解法で計算した。これらは、RICEコード[1]の場合と同じである。ただし、連続の式と運動量保存式の陰解法（1 のとき完全陰解法、0 のとき陽解法：2. 4. 1 節）は、無反応流体では 1 以下でも計算が安定であるのに対して、火炎伝播計算では 1 でないと安定にならなかったことを付記しておく。また、RICEコード[1]では、時間刻みは固定であるが、本研究では、計算効率と精度を向上させるために、時間刻みを自動的に変化させるようにした。

なお、operator splitting 法において、化学反応の計算を Gear 法を用いて行なう場合、次のような問題が生じる。

・Gear法では、時間刻み（反応サブサイクルの時間刻み）と次数を自動的に変化させるが、

サブサイクルの始め（Gear法で計算を始める最初の時間刻み）は、常に 1 次の計算から始めなければならない。また、このとき計算を滑らかに進めるために、時間刻みの大きさは十分小さくなくてはならない。それゆえ、最初に適切な大きさの時間刻みを選べなければ、サブサイクルの初期に無駄な計算をすることになる。[3]

この問題を解決するために、本研究では、Gearコード[4]が常に次の時間刻みの大きさと次数を決定していることに着目した。すなわち、サブサイクルの最後の時間刻みで決定された次の時間刻みの大きさと次数を使って、次の時間刻みを 1 次で計算する場合の時間刻みの大きさを評価した。そして、それを次のサブサイクルの最初の時間刻みとした。これによって、サブサイクル初期の時間刻みを必要以上に小さくする必要がなくなった。

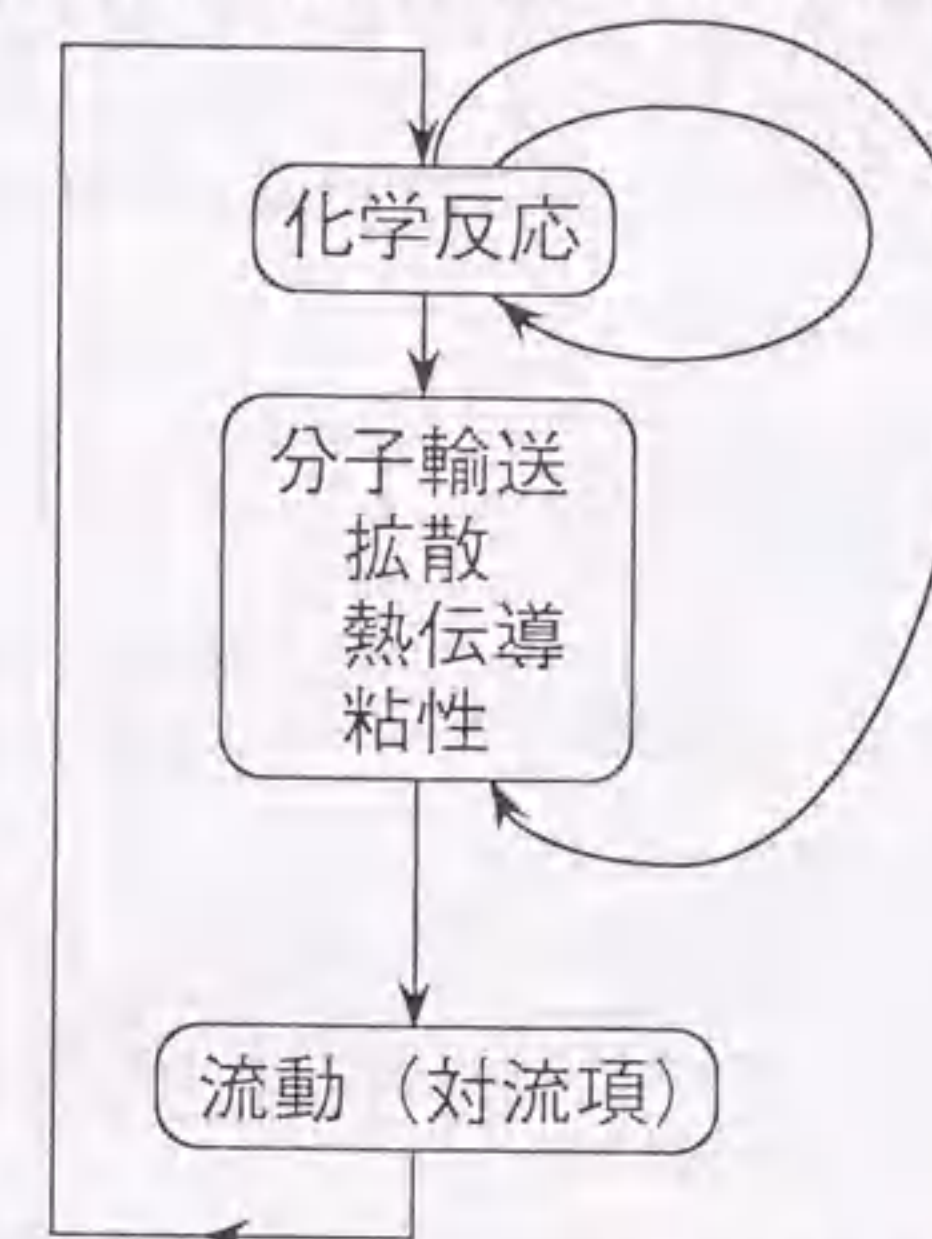


図 1. 本研究の operator splitting アルゴリズム

### 3. 4 火炎の引き伸ばし手法

層流火炎を数値シミュレーションする際に問題なのは、薄い火炎面を計算格子で分解しなくてはならないことである。もし、燃焼室全体を一樣な大きさの格子間隔で分割するとすれば、たとえ 2 次元の計算であっても、格子の数は膨大なものとなる。例えば、火炎の厚さを 0.1 mm とし、それを 10 個の格子で分割する場合、格子間隔は 0.01 mm となるので、燃焼室の直径が 80 mm であれば、おおよそ  $4,000 \times 4,000 \times 50,000,000$  個の格子が必要となる。したがって、計算領域全体にわたって一樣な格子間隔とするのは得策でない。火炎面のみ細かい格子間隔にすべきである。

しかし、多次元計算において、このような手法（解適合格子）を用いると、かなり複雑なアルゴリズムが必要となる。（例えば、Dwyerら[5, 6]は座標変換を用いて 2 次元の解適合格子計算を行なった。）

本研究では、シミュレーション・プログラムの作成を容易にするために、 $\beta$ 変換と呼ばれる方法[7, 8]を用いた。

$\beta$ 変換は、計算格子の上で火炎の厚みを引き伸ばす手法である。具体的には、分子輸送係数(熱伝導係数、拡散係数、粘性係数)を $\beta$ 倍すると同時に、反応速度定数を $1/\beta$ にする。ただし、 $\beta$ はある任意の定数であり、火炎の厚みはほぼ $\beta$ 倍に広がる。

本研究において、解適合格子ではなく $\beta$ 変換を採用したのは、そのアルゴリズムが全く単純で(文献[7, 8]の様に $\beta$ が一定なら、アルゴリズムというほどのものでさえない)、格子系の手直しが必要ないからである。

本研究では、文献[7, 8]と異なり、 $\beta$ を温度勾配に比例する値とした。ただし、温度勾配の値がある数値以下の場合、常に $\beta=1$ とした。この理由は火炎以外の部分で、分子輸送係数と反応速度を実際の値と違わないようにするためである。 $\beta$ を温度勾配に比例させるという考えは、既に提案されているが[9]、実際に用いたのは本研究が初めてである。また、数値導入も初めてである。具体的には、次式を用いた。

$$\kappa^* = \beta\kappa, \quad D^* = \beta D, \quad \mu^* = \beta\mu, \quad R^* = \beta/R \quad (1)$$

$$\beta = \begin{cases} C|\nabla^*T| & \text{if } C|\nabla^*T| > 30 \text{ (無次元)} \\ 1 & \text{if } C|\nabla^*T| \leq 30 \text{ (無次元)} \end{cases} \quad (2)$$

$$\nabla^* = (\partial/\partial x^*, \partial/\partial y^*), \quad C = (c^2\Delta x^2)/(\delta\Delta T) \quad [9] \quad (3)$$

ここで、\*のついた量は $\beta$ 変換後の値、(x, y)は座標、 $\Delta x = \Delta y$ は格子間隔である。ただし、 $\beta$ 変換後の格子は、 $\beta$ 変換前と同じである。また、以下の2次元計算では、 $c=8$ ,  $\delta=8.5 \times 10^{-2}$  cm,  $\Delta T=2100$  Kを用いた。ただし、 $c$ は火炎の引き伸ばしによって火炎面内部に含まれるべき計算セルの個数、 $\delta$ は実際の火炎の厚み、 $\Delta T$ は火炎面前後の温度差であるが、火炎の引き伸ばしにおける目安に過ぎない。

#### 解適合格子と $\beta$ 変換の比較

層流火炎伝播模擬に関して、解適合格子と $\beta$ 変換の長所及び短所を比較すると、表1のようになる。

表1で、解適合格子の方が、時間刻み幅が小さくなるのは、最小格子間隔がより小さいからである(拡散数及びクーラン数の制限)。そのため、計算時間も長くなる。ただし、格子点またはセル毎に、時間刻み幅を変える手法を開発すれば、この欠点はかなり緩和されるであろう。しかし、そのような手法はベクトル化しにくいと考えられるので、並列計算機を利用すべきであろう。 $\beta$ 変換は、計算の質を必要最小限に落として、コーディングと計算の手間を省く手法といえる。

表1. 解適合格子と $\beta$ 変換の比較

項目	解適合格子	$\beta$ 変換
アルゴリズムとコーディング	複雑	容易
最小格子間隔	かなり小さい	小さくない
時間刻み幅	かなり小さい	小さくない
計算時間	より長い	より短い
現象模擬の質	より精密	火炎の厚みが 実際よりも、 かなり大きい

#### 3.5 分子輸送係数の問題

層流火炎の計算において、最も重要なパラメータは反応速度定数と熱伝導係数及び拡散係数である。なぜなら、これらのパラメータが層流火炎の速度と構造を決定するからである[10]。

ところが、熱伝導係数及び拡散係数などの分子輸送係数に関しては、数値シミュレーションにおいて用いられるべき表式が、とりわけ混合気系について、定まっていない。その理由は次の通りである。

- ①精度を上げようと思えば、より複雑な表式を用いねばならず、計算時間も増大する。
- ②より複雑で精度の高い表式には、分子間力に関わるより多くの物性値が必要である。
- ③物性値について言えば、多くの化学種、特にラジカルの値に不明なものが多い。

以上の理由により、層流火炎の研究[11-13]では種々の表式が用いられている。

CoffeeとHeimerl [14, 15]は、従来の層流火炎研究に用いられてきた数々の表式を評価し、計算効率の上で彼ら自身の表式を推奨した。しかしながら、彼らの評価は、Dixon-Lewis [13]の表式が最も正確である、という前提に立つだけで、他の表式の劣る理由を述べていない。

本研究では、彼らとは異なる方法で適切な表式を探した。すなわち、予め選んだ表式において、各パラメータが火炎伝播にどの程度影響を及ぼすかを感度解析した。これによって、層流火炎伝播における分子輸送のモデル化に必要な精度と適切な表式を明らかに出来た。

具体的には、まず、分子輸送係数の表式として次式[16]を選んだ。これらを選んだ理由は、簡単であることと、精度がある程度期待できることである。

$$\text{粘性係数 } \mu = \sum_j \mu_j \left[ 1 + \sqrt{2/(4n_j)} \sum_{k \neq j} n_k \phi_{jk} \right]^{-1} \quad (4)$$

ただし、

$$\mu_j = 2.67 \times 10^{-5} \sqrt{M_j} \sqrt{T} / (\sigma_j^2 \Omega_j^{(2,2)}) \quad (5)$$

$$\phi_{jk} = [1 + (\sigma_k/\sigma_j)^2] / [1 + (M_j/M_k)]^{1/2} \quad (6)$$

$$\text{熱伝導係数 } \kappa = \sum_j \kappa_j [1 + \sqrt{2/(4n_j)} \sum_{k \neq j} n_k \phi_{jk}]^{-1} \quad (7)$$

ただし、

$$\kappa_j = [0.115 + 0.354 \tau_j / (\tau_j - 1)] \kappa_j^0 \quad (8)$$

$$\kappa_j^0 = 8.322 \times 10^3 \sqrt{T} / (\sqrt{M_j} \sigma_j^2 \Omega_j^{(2,2)}) \quad (9)$$

また、 $\phi_{jk}$ は式3を用いる。

$$\begin{aligned} \text{2化学種間の拡散係数 } D_{jk} &= 10.6508 \times 10^3 / \Omega_{jk}^{(1,1)} / p / (\sigma_j + \sigma_k)^2 \\ &\times [0.5 (1/M_j + 1/M_k) T^3]^{1/2} \quad (10) \end{aligned}$$

そして、混合気中の1化学種の拡散に対しては、簡単であることを理由に次式[17]を選んだ。

$$D_{j, mix} = (\sum_{k \neq j} I_k / D_{jk})^{-1} (1 - I_j) \quad (11)$$

ちなみに、OranとBoris[16]は、式4-10を使うものの、より複雑なアルゴリズムによって厳密に  $D_{j, mix}$  を求めている。

式3は、混合気中のすべての化学種について  $\Omega_j^{(2,2)}=1$  (for all j) の場合のみ正しいが、本研究では取り敢えず式4-11を使って1次元(両端は固定壁)の水素/空気層流火炎の計算を行ない、 $\Omega^{(2,2)}$ 及び $\Omega^{(1,1)}$ の値の変化が火炎伝播速度に及ぼす影響を調べた。図2に結果を示す。

図2で、baselineは、全化学種について温度に無関係に  $\Omega^{(2,2)}=0.5$ ,  $\Omega^{(1,1)}=0.904\Omega^{(2,2)}$  (実際の $\Omega_j^{(2,2)}$ と $\Omega_j^{(1,1)}$ の値の間の関係を近似)とおいて計算したときの結果であり、他はそれぞれ  $\Omega^{(2,2)}$ と $\Omega^{(1,1)}$ をbaselineの半分の値にしたときの結果である。この図から、 $\Omega^{(2,2)}$ (熱伝導係数はこの値の逆数に比例)及び $\Omega^{(1,1)}$ (拡散係数はこの値の逆数に比例)の影響は著しいことがわかる。そこで、本研究では $\Omega^{(2,2)}$ 及び $\Omega^{(1,1)}$ の値を次式で近似することにした。

$$\Omega_j^{(2,2)} = 1.239 (\epsilon_j/k/T)^{0.17} \quad (12)$$

$$\Omega_{jk}^{(1,1)} = 1.12 [(\epsilon_j/k)^{0.5} (\epsilon_k/k)^{0.5} / T]^{0.17} \quad (13)$$

式12と13は、Lennard-Jonesポテンシャルによる以下の近似式[18]から導かれる。

$$\Omega^{(1,1)} = 1.12 (\epsilon/k/T)^{0.17} \quad (14)$$

$$\Omega^{(1,1)} = 0.904 \Omega^{(2,2)} \quad (15)$$

$$\epsilon_{jk} = (\epsilon_j \epsilon_k)^{0.5} \quad (16)$$

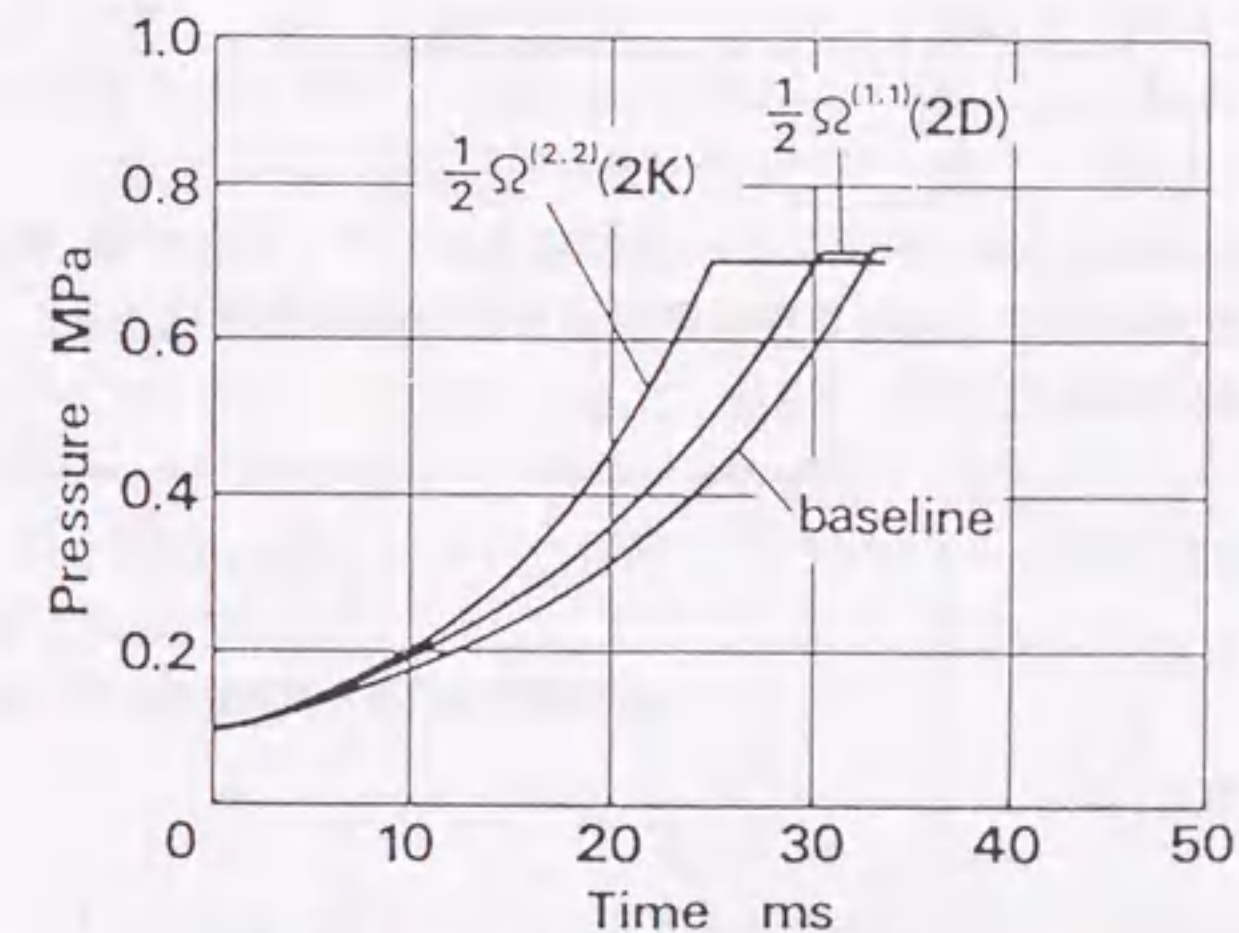


図2. 衝突積分値(分子輸送係数)の影響

このように、分子輸送係数はLennard-Jonesポテンシャルのパラメータ $\sigma$ と $\epsilon$ によって表すことができるので、次に $\sigma$ と $\epsilon$ の値の変化が火炎伝播速度に及ぼす影響を調べた。

図3は、水素/空気火炎中の各化学種の $\epsilon$ を元の値(baseline)の6.9%にしたときの結果をbaseline( $\sigma$ と $\epsilon$ の値は文献[12]より引用)の結果と比較したものである。 $\epsilon$ の値を元の値の6.9%にすることは、熱伝導係数と粘性係数を58%、拡散係数を26%大きくする、ということが式5、8-10、12及び13より導ける。そして、 $O_2$ ,  $H_2$ , 及び  $H_2O$ を除く化学種の濃度は小さいので、それらの化学種の $\epsilon$ の値の変化(分子輸送係数の変化)は混合気全体の熱伝導係数及び粘性係数の値にほとんど影響しない。それゆえ、図3では $O_2$ ,  $H_2$  及び  $H_2O$ を除く化学種の $\epsilon$ を変化させた結果には、「1.26D」なるマークを付けた。しかし、 $O_2$ ,  $H_2$  及び  $H_2O$ の $\epsilon$ を変化させた場合には、混合気全体の熱伝導係数(及び粘性係数)の変化が無視できないので、「1.26D」なるマークに括弧を付した。

図3より、次のことがわかる。

- ①水素/空気層流火炎の伝播速度は、Hの拡散係数に敏感である。  
 ②  $O_2$ ,  $H_2$ , 及び  $H_2O$  の  $\epsilon$  は、拡散または熱伝導を通して水素/空気層流火炎の伝播に影響を与える。

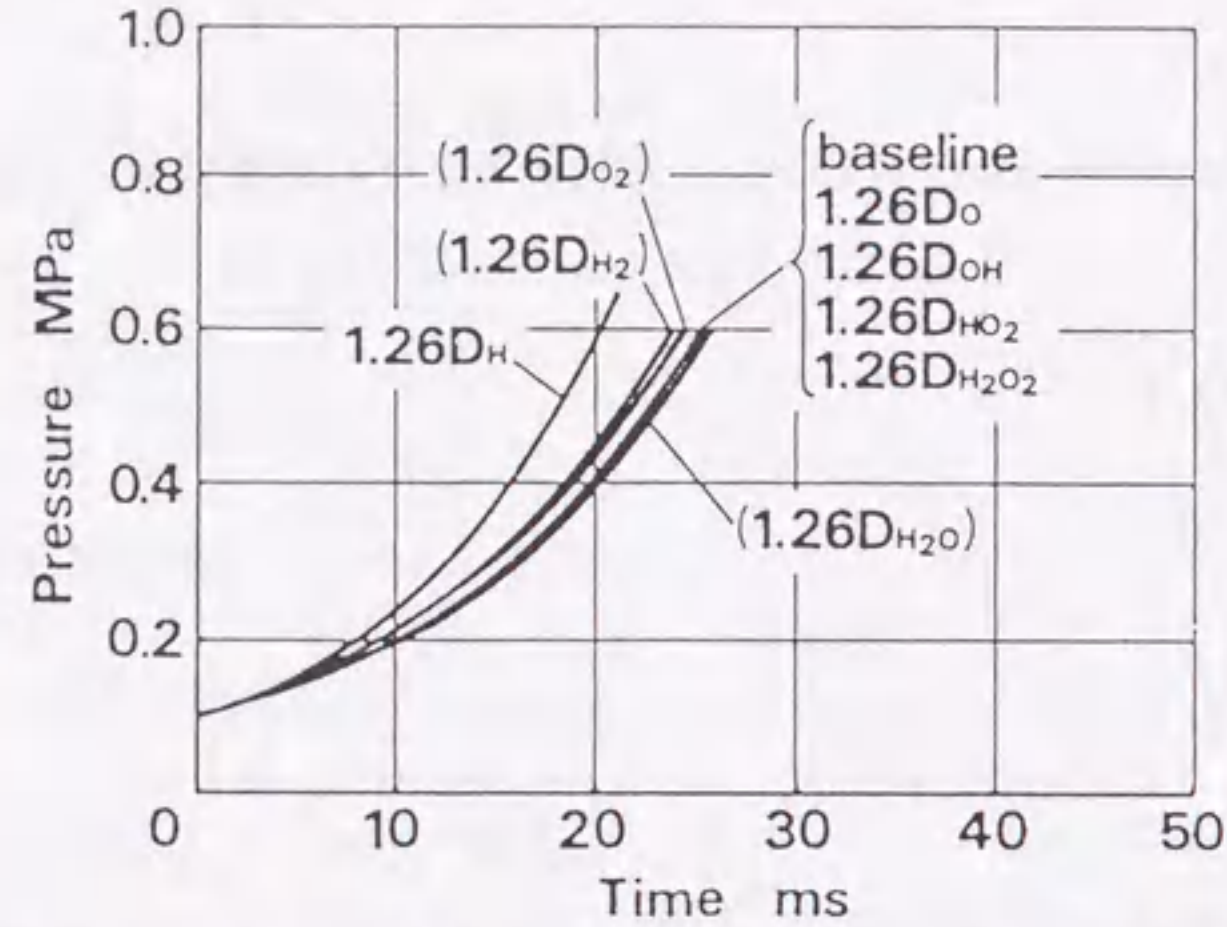


図3. 各化学種の Lennard-Jonesポテンシャルのパラメータ  $\epsilon$  を元の値 (baseline) の 6.9%にしたときの結果 (各化学種の熱伝導係数と粘性係数は 58%、拡散係数は 26% 増大: 本文参照のこと)

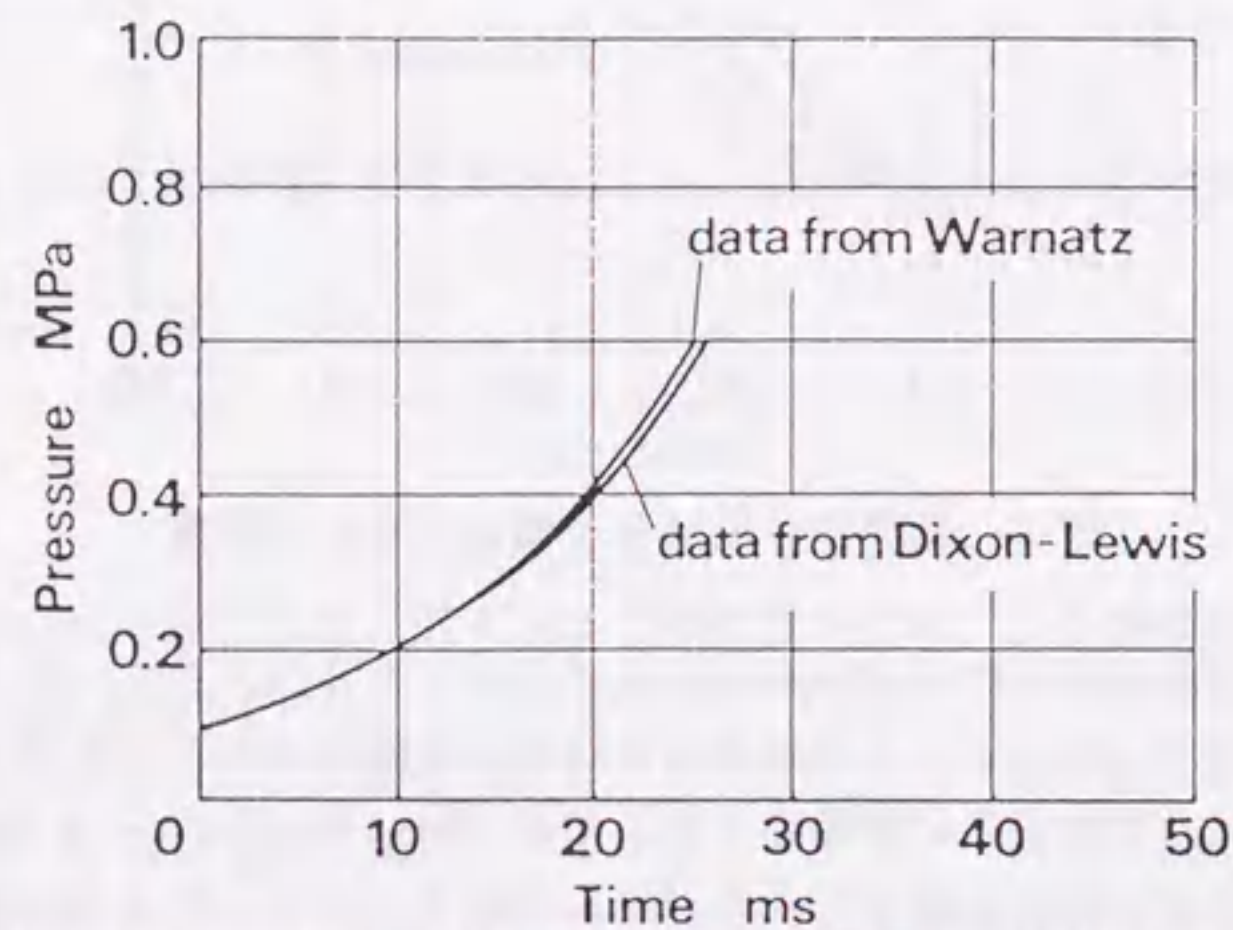


図4. Lennard-Jonesポテンシャル・パラメータのデータの影響

しかし、水素/空気層流火炎の伝播速度は、 $\sigma$  と  $\epsilon$  の値の変化に対して鈍感である。なぜなら、拡散係数が 26%、熱伝導率が 58% 増大するためには、 $\epsilon$  は元の値の僅か 6.9%、 $\sigma$  は元の値のおおよそ 78% 前後まで小さくならねばならないからである。

実際、 $\sigma$  と  $\epsilon$  の値のバラツキは、これ程大きくはない。表2に、Dixon-Lewis [13] と Warnatz [12] がそれぞれ用いた  $\sigma$  と  $\epsilon$  の値の値を示す。そして、図3にそれらを用いた計算の結果を示す。Warnatz [12] の  $\epsilon_{H_2}$  と  $\epsilon_{H_2O}$  の値は Dixon-Lewis [13] のものより、それぞ

れ約4倍または約2倍大きい(表2)。それにもかかわらず、火炎伝播速度の差は僅か1%に過ぎない(図4)。(表3に、Dixon-Lewis [13] の値から得られる熱伝導係数及び拡散係数と、Warnatz [12] の値から得られるそれらとの比を示す。)

このように、式4-16と既存の  $\sigma$  と  $\epsilon$  の値を用いれば、火炎伝播計算の結果にバラツキのないことがわかった。しかし、式4-16の与える分子輸送係数の値が正しいものであるか否かを調べる必要がある。そこで、知られている分子輸送係数の値 [19] と式4-16から計算した値 (Warnatz [12] の  $\sigma$  と  $\epsilon$  の値を用いた) とを比較した(表4-7)。

表2. Lennard-Jonesポテンシャル<sup>a</sup>のパラメータ比較

	$\sigma_H^b$	$\sigma_O$	$\sigma_{OH}$	$\sigma_{H_2}$	$\sigma_{O_2}$	$\sigma_{H_2O}$	$\sigma_{HO_2}$	$\sigma_{H_2O_2}^c$	$\sigma_{N_2}$
Warnatz	2.05	2.75	2.75	2.92	3.46	2.60	3.46	3.46	3.62
Dixon-Lewis	2.25	3.05	3.147	2.827	3.487	2.800	3.068	3.068	3.798

	$\epsilon/k_H$	$\epsilon/k_O$	$\epsilon/k_{OH}$	$\epsilon/k_{H_2}$	$\epsilon/k_{O_2}$	$\epsilon/k_{H_2O}$	$\epsilon/k_{HO_2}$	$\epsilon/k_{H_2O_2}^c$	$\epsilon/k_{N_2}$
Warnatz	145.	80.	80.	38.	107.	572.	107.	107.	97.
Dixon-Lewis	37.	106.7	79.8	59.7	106.7	260.0	168.0	168.0	71.4

<sup>a</sup> ポテンシャル・エネルギー =  $4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$ 、ただし  $r$  は分子間距離。

<sup>b</sup>  $\sigma$  の単位は Angstrom。

<sup>c</sup> 本研究では、 $HO_2$  の値を  $H_2O_2$  にも用いた。

表3. Dixon-Lewis [13] のデータから得られる熱伝導係数及び拡散係数(DL)と、Warnatz [12] のデータから得られる値(W)との比(DL/W)

$\kappa_H$	$\kappa_O$	$\kappa_{OH}$	$\kappa_{H_2}$	$\kappa_{O_2}$	$\kappa_{H_2O}$
1.050	0.774	0.764	0.988	0.985	0.986

$\kappa_{H_2O}$	$\kappa_{H_2O_2}$	$\kappa_{N_2}$	$D_{H-H_2O}$	$D_{H_2-H_2O}$	$D_{O_2-H_2O}$
1.180	1.180	0.957	1.020	0.990	0.994

表4. H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合気の粘性係数と熱伝導係数 (295 K)

H <sub>2</sub> のモル分率	粘性係数 (10 <sup>-4</sup> g/cm/s)		熱伝導率 (10 <sup>4</sup> erg/cm/s/K)	
	本研究	Ref. 19	本研究	Ref. 19
0.000	2.078	2.045	0.281	0.262
0.034	2.075	2.044	0.316	0.272
0.250	2.041	1.994	0.557	0.465
0.500	1.939	1.855	0.892	0.764
0.667	1.791	—	1.156	—
0.750	1.671	1.588	1.301	1.150
0.947	1.134	1.088	1.675	1.566
1.000	0.873	0.887	1.780	1.749

表5. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合気の粘性係数と熱伝導係数 (293 K)

H <sub>2</sub> のモル分率	粘性係数 (10 <sup>-4</sup> g/cm/s)		熱伝導率 (10 <sup>4</sup> erg/cm/s/K)	
	本研究	Ref. 19	本研究	Ref. 19
0.000	1.715	1.688	0.258	0.230
0.159	1.705	1.670	0.412	0.335
0.390	1.665	1.600	0.675	0.531
0.652	1.532	1.449	1.048	0.812
0.795	1.369	1.285	1.291	1.054
0.803	1.357	1.274	1.306	1.075
1.000	0.829	0.853	1.690	1.690

表4-7から、H<sub>2</sub>/air 混合気の熱伝導係数(表6)を除いて式4-16から計算した値は、かなり正確であることがわかる。

H<sub>2</sub>/air 混合気の熱伝導係数に関する誤差は、H<sub>2</sub>O の熱伝導係数が不正確なためである。その理由は次の二つである。

①近似式12-14は、H<sub>2</sub>O には不適當である。図5に、衝突積分  $Q^{(2,2)}$  と  $Q^{(1,1)}$  の厳密な値(ただし、Lennard-Jonesポテンシャルを仮定)と式12及び14による値を示す。図より、式12と13は  $3\epsilon/k$  以下の温度で近似式として成り立たないことがわか

る。Warnatz の値 ( $\epsilon/k=572$ , 表1) に拠れば、H<sub>2</sub>O に対して式12と13を 1700 K 以下で使うことはできない。

② H<sub>2</sub>O 分子は極性をもっているが、Lennard-Jonesポテンシャルは無極性分子に対する近似である。極性分子には Kriegerポテンシャルを用いるべきである[20]。  $7\epsilon/k$  以下の温度では、Lennard-Jones ポテンシャルは Kriegerポテンシャルより随分大きな値を衝突積分に与える[21]。

本研究では、この2点に起因する誤差の影響が小さい(火炎伝播速度を 2.4% 遅らせる)ことを確かめてある。それゆえ、以下の計算ではこの影響を無視した。

表6. H<sub>2</sub>/air 混合気の熱伝導係数 (353 K)

表7. 2成分間拡散係数 (1 atm, 298 K)

H <sub>2</sub> O のモル分率	熱伝導率 (10 <sup>4</sup> erg/cm/s/K)		2成分間拡散係数 (cm <sup>2</sup> /s)	
	本研究 <sup>a</sup>	Ref. 19	ガス対	本研究 Ref. 19
0.000	0.312	0.287	N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	0.76 0.78
0.197	0.355	0.299	N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	0.21 0.22
0.306	0.382	0.296	N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	0.28 0.24
0.444	0.420	0.288	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	0.94 0.99
0.519	0.442	0.282	H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	0.79 0.81
1.000	0.636	0.219	H <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub>	0.28 0.27
			air <sup>a</sup> -H <sub>2</sub>	0.77 0.63
			air <sup>a</sup> -H <sub>2</sub> O	0.28 0.23

<sup>a</sup> 空気のモル分率組成は O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合気 (O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 1:3.7621) と仮定。

この節の内容をまとめると、次のようになる。

- ①熱伝導係数と拡散係数の値は、火炎伝播に大きな影響を与えるので、それらの値を決める衝突積分値は、火炎計算において重要である。
- ②水素原子の拡散は、水素火炎に大きな影響を与えている。
- ③ Lennard-Jonesポテンシャルのパラメータ  $\sigma$  と  $\epsilon$  の値の誤差は火炎伝播に大きな影響を与えない。理由は、熱伝導係数及び拡散係数の  $\sigma$  と  $\epsilon$  の値に対する感度が小さいからである。
- ④本研究の分子輸送係数決定手法(式4-16)は、 $\sigma$  と  $\epsilon$  に関する二つのデータセット(Warnatz [12] と Dixon-Lewis [13]) に対して、ほとんど同じ火炎伝播計算結果を与える。
- ⑤本研究の分子輸送係数決定手法(式4-16)は、H<sub>2</sub>O の熱伝導係数を除いて、かなり正確な分子輸送係数を与える。

- ⑥本研究の手法による H<sub>2</sub>O の熱伝導係数が不正確なのは、H<sub>2</sub>O に対して近似式 9 が成り立たないことと、H<sub>2</sub>O 分子が極性を持つことによる。
- ⑦本研究の手法による H<sub>2</sub>O の熱伝導係数は不正確であるが、水素火炎の伝播に影響を与えない。

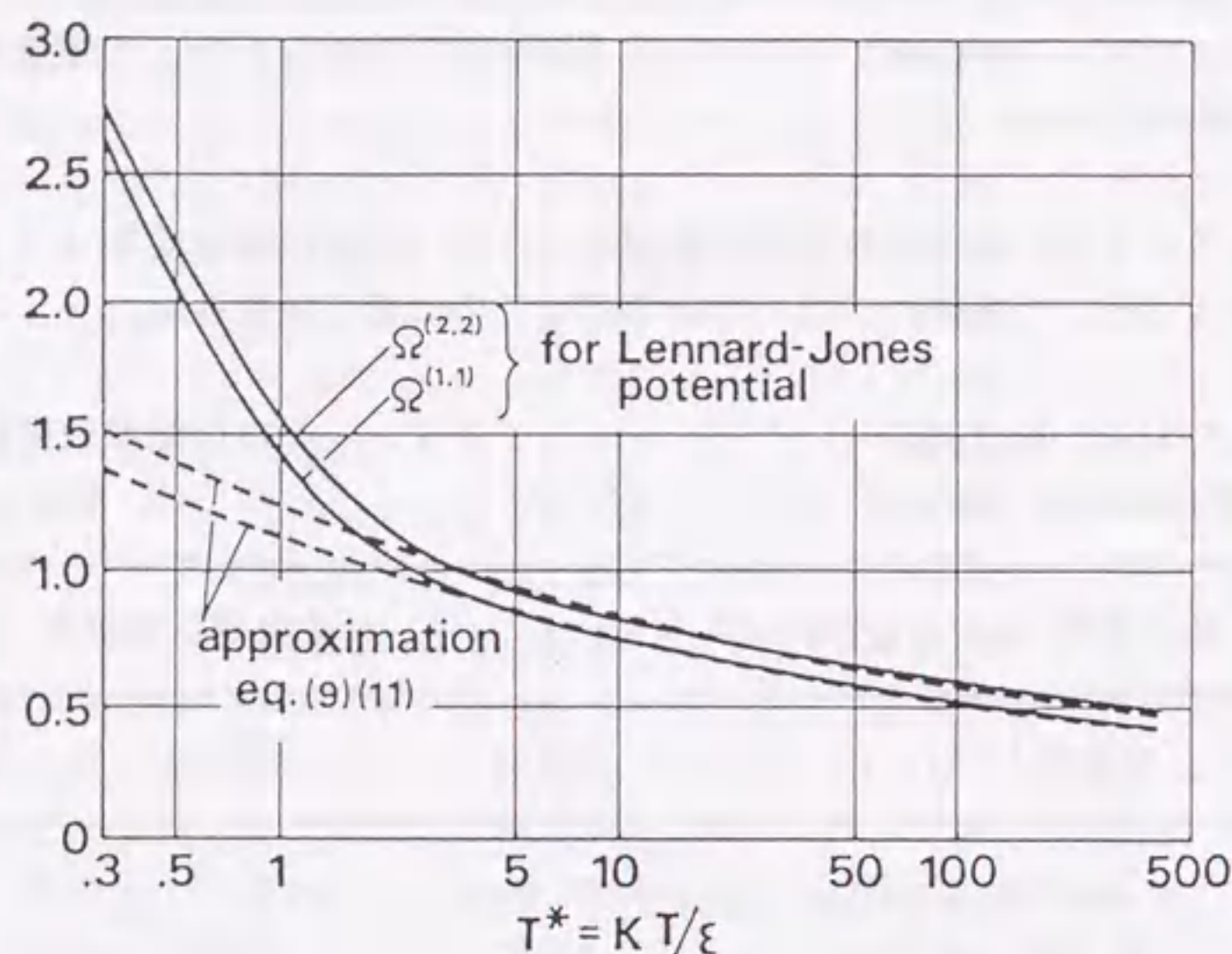
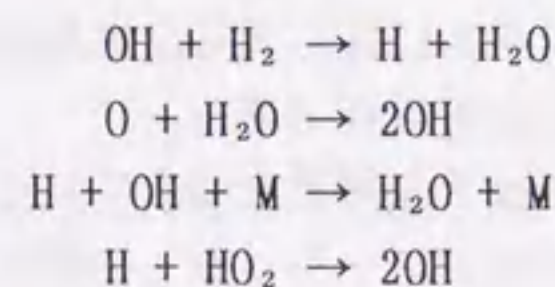


図 5. 衝突積分近似値と厳密解 [25] の比較

### 3. 6 素反応群モデルの問題

本研究を開始した時点で、水素火炎の燃焼を記述する素反応群モデルとして代表的なものに二つのものがあった。一つは Westbrook [22]、もう一つは Warnatz [12] のモデルである (表 8 と 9)。前節の図 1-3 の計算に用いたモデルは前者であるが、これを後述の 2 次元火炎の計算に用いると、実験よりかなり遅い火炎伝播しか得られなかった。そこで、後者のモデルを用いて 1 次元火炎を計算し、前者の場合と比較した (図 6)。図 6 から、後者による火炎伝播は、前者より 30% 速いことがわかった。

両者の結果が違うのは、主に次の 4 個の反応の速度定数が異なることによる。



しかし、両者とも当量比 1 の水素/空気混合気の燃焼速度 (大気圧下) を実験データの誤差範囲内に予測することができた。このことは、図 6 の様に燃焼によって圧力が上昇する場合、あるいは混合気の圧力がもともと大気圧よりも高い場合に、上記の反応速度定数の違いが効いてくることを示している。

以下の 2 次元計算では、後者のモデルを用いることとした。理由はより実験に近い結果

が得られたからである。

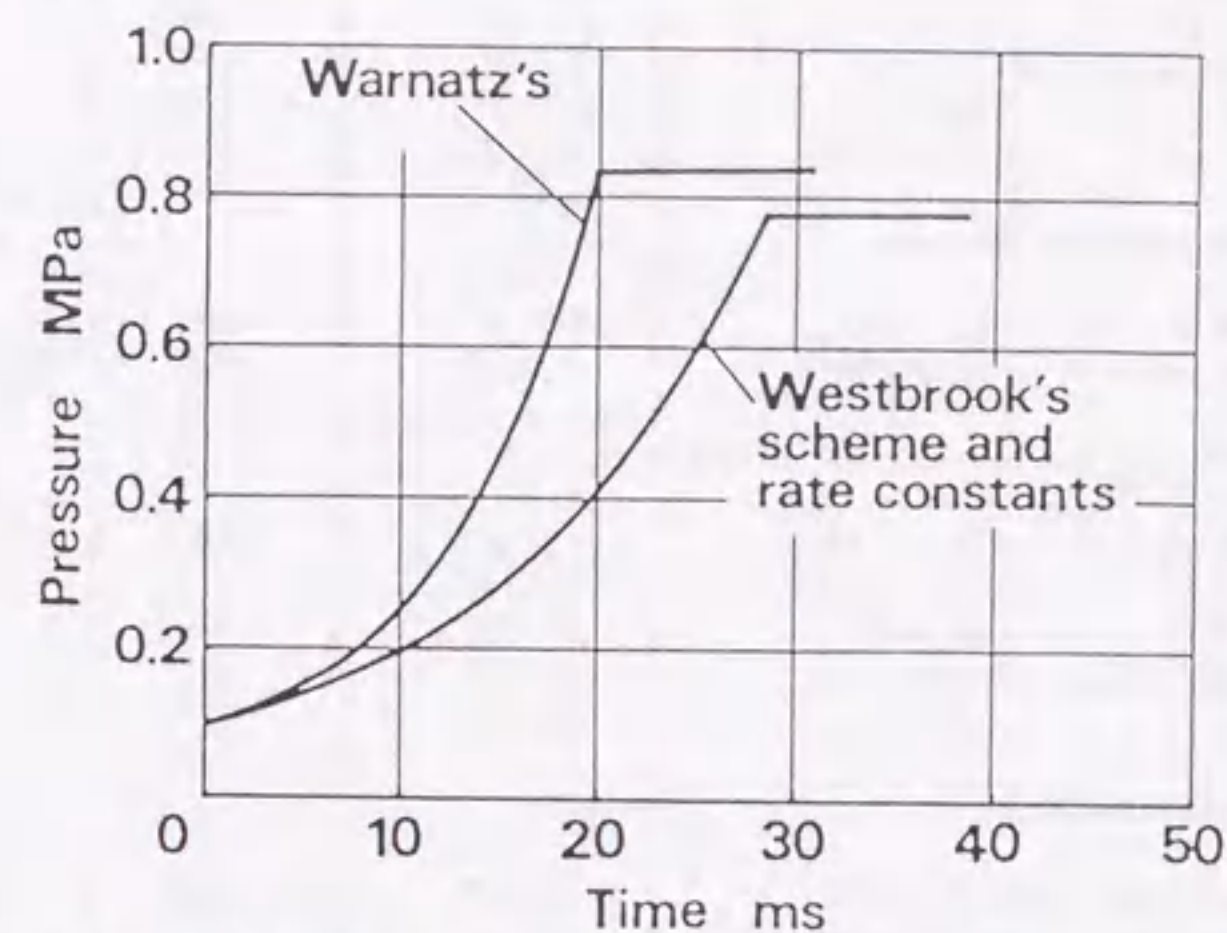


図 6. 素反応群モデルの影響 (Westbrook [22] モデルと Warnatz [12] モデル)

表 8. Westbrook の素反応群モデル [22]

Fuel oxidation mechanism. Reaction rates in cm<sup>3</sup>-mole-sec-kcal units,  
k = AT<sup>n</sup> exp(-E<sub>a</sub>/RT)

Reaction	Forward rate			Reverse rate		
	log A	n	E <sub>a</sub>	log A	n	E <sub>a</sub>
1 H + O <sub>2</sub> → O + OH	14.27	0	16.79	13.17	0	0.68
2 H <sub>2</sub> + O → H + OH	10.26	1	8.90	9.92	1	6.95
3 H <sub>2</sub> O + O → OH + OH	13.53	0	18.35	12.50	0	1.10
4 H <sub>2</sub> O + H → H <sub>2</sub> + OH	13.98	0	20.30	13.34	0	5.15
5 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	13.00	0	1.80	13.45	0	32.79
6 H <sub>2</sub> O + M → H + OH + M	16.34	0	105.00	23.15	-2	0.00
7 H + O <sub>2</sub> + M → HO <sub>2</sub> + M	15.22	0	-1.00	15.36	0	45.90
8 HO <sub>2</sub> + O → OH + O <sub>2</sub>	13.70	0	1.00	13.81	0	56.61
9 HO <sub>2</sub> + H → OH + OH	14.40	0	1.90	13.08	0	40.10
10 HO <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	13.40	0	0.70	13.74	0	57.80
11 HO <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	13.70	0	1.00	14.80	0	73.86
12 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	13.60	0	42.64	13.00	0	1.00
13 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M → OH + OH + M	17.08	0	45.50	14.96	0	-5.07
14 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H → HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	12.23	0	3.75	11.86	0	18.70
15 O + H + M → OH + M	16.00	0	0.00	19.90	-1	103.72
16 O <sub>2</sub> + M → O + O + M	15.71	0	115.00	15.67	-0.28	0.00
17 H <sub>2</sub> + M → H + H + M	14.34	0	96.00	15.48	0	0.00

表 9. Warnatz の素反応群モデル [12]

Oxidation of H<sub>2</sub>-CO Mixtures

No.	Reaction	A [cm, mol, s]	b	E [kJ/mol]
	H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> chain reactions			
(1)	OH + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + H	1.2 · 10 <sup>9</sup>	1.30	15.2
(2)	H + H <sub>2</sub> O → OH + H <sub>2</sub>	4.5 · 10 <sup>9</sup>	1.30	78.7
(3)	H + O <sub>2</sub> → OH + O	2.2 · 10 <sup>14</sup>	0	70.4

(4)	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	$1.0 \cdot 10^{11}$	0	0
(5)	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$1.8 \cdot 10^{10}$	1.00	37.3
(6)	$\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$	$8.3 \cdot 10^9$	1.00	29.1
(7)	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$1.5 \cdot 10^9$	1.14	0
(8)	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$1.6 \cdot 10^{10}$	1.14	72.4
Recombination reactions				
(9)	$\text{H} + \text{H} + \text{M}' \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}'$	$9.0 \cdot 10^{16}$	-0.6	0
(10)	$\text{H} + \text{OH} + \text{M}' \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}'$	$2.2 \cdot 10^{22}$	-2.0	0
Formation and consumption of $\text{HO}_2$				
(11)	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M}' \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}'$	$2.3 \cdot 10^{18}$	-0.8	0
(12)	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$1.5 \cdot 10^{14}$	0	4.2
(13)	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2.5 \cdot 10^{13}$	0	2.9
(14)	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.5 \cdot 10^{13}$	0	0
(15)	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0	0
Oxidation of CO				
(16)	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$4.4 \cdot 10^6$	1.50	-3.1
(17)	$\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	$1.5 \cdot 10^{14}$	0	111.

$$[\text{M}'] = 6.0[\text{H}_2\text{O}] + 1.0[\text{H}_2] + 1.5[\text{CO}_2] + 0.4[\text{CO}] + 0.4[\text{N}_2] + 0.4[\text{O}_2]$$

### 3.7 2次元非定常層流火炎伝播計算

以上の如く、3.2節に述べた四つの課題を克服する手法またはモデルを定めたので、これらを使って容器内の水素/空気混合気の層流火炎伝播を模擬できるか否かをテストした。

#### 3.7.1 計算条件と実験条件

燃焼容器の形状と計算格子を図7に示す。燃焼容器は、いわゆるパンケーキ型でその厚さが比較的薄いので、計算は厚さ方向の次元を無視して2次元で行なった。

計算の初期条件と境界条件を表10に示す。実験の初期条件は、当量比1の水素/空気静止予混合気(室温)、また、実験には既燃ガスから容器壁への熱損失が存在する。

表10. 計算の初期条件と境界条件

初期条件	境界条件
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:2:3.7621^a$	壁上で断熱かつ摩擦なし
300 K, 1 atm, 静止	

実験では、火花点火により火炎を伝播させたが、計算では、火炎が形成されるまで点火プラグ位置の計算セル(図7)の温度を2000Kに保った。ただし、圧力は一定(1 atm)に保持した。また、前述のWarnatzの反応モデル[12]に $\text{H}_2$ の分解反応(速度定数は、逆反応速度定数とJANAFの平衡定数[23]から求めた)を加えた。

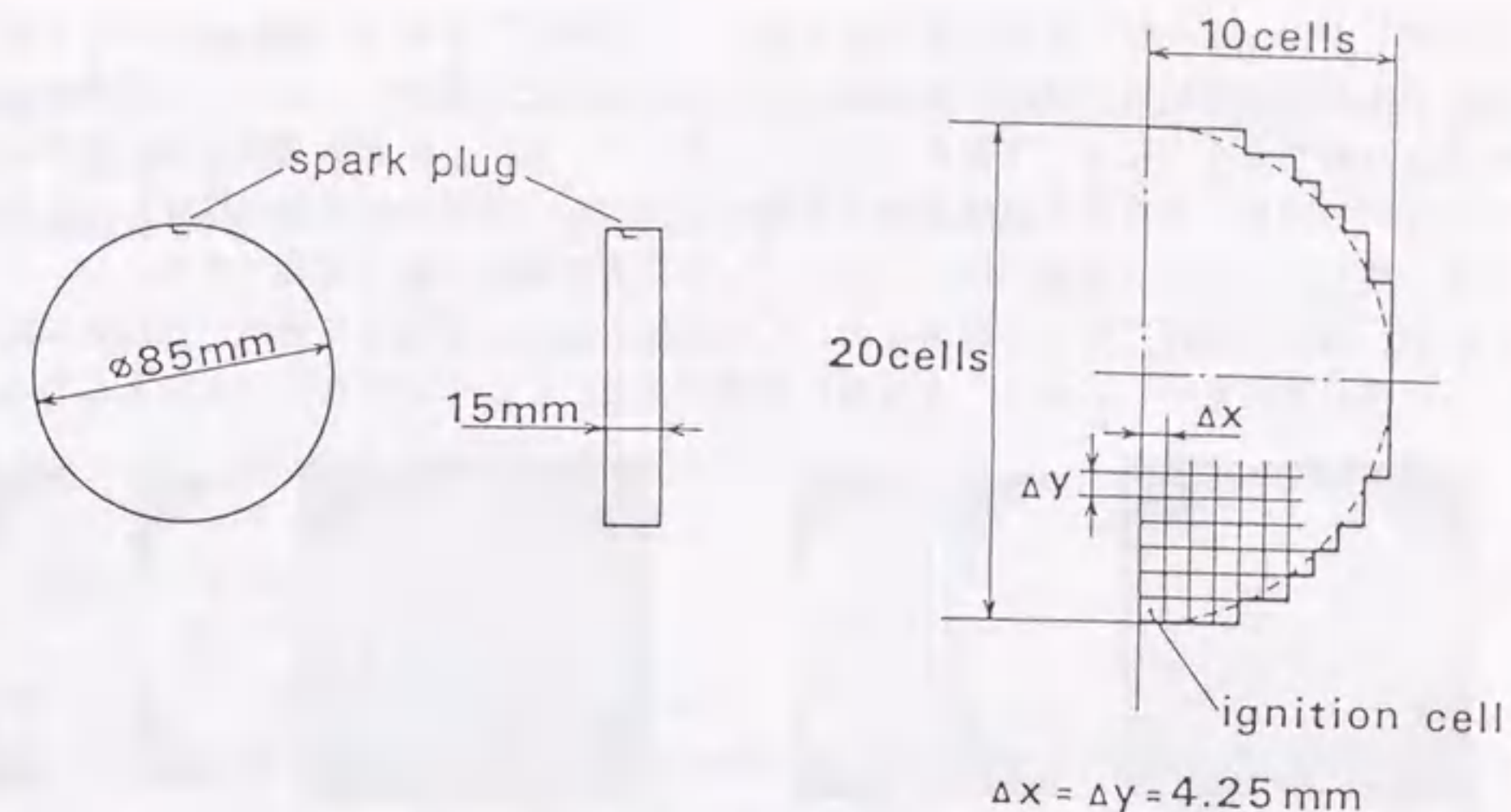


図7. 燃焼室形状と計算格子(2次元計算)

#### 3.7.2 結果

図8に計算及び実験からそれぞれ得られた容器内の圧力を示す。点火において火炎形成に要する時間は、計算と実験の間で異なるので、圧力の立ち上がりが一致するように、計算の最初の時刻はずらしてある。図から、圧力の立ち上がりの速さは、概ね火炎伝播終了までほぼ一致していることがわかる。火炎伝播終了後、実験の圧力が下がって行くこと、実験の最高圧力がより低いのは、計算では無視されている壁への熱損失に因る、と考えられる。

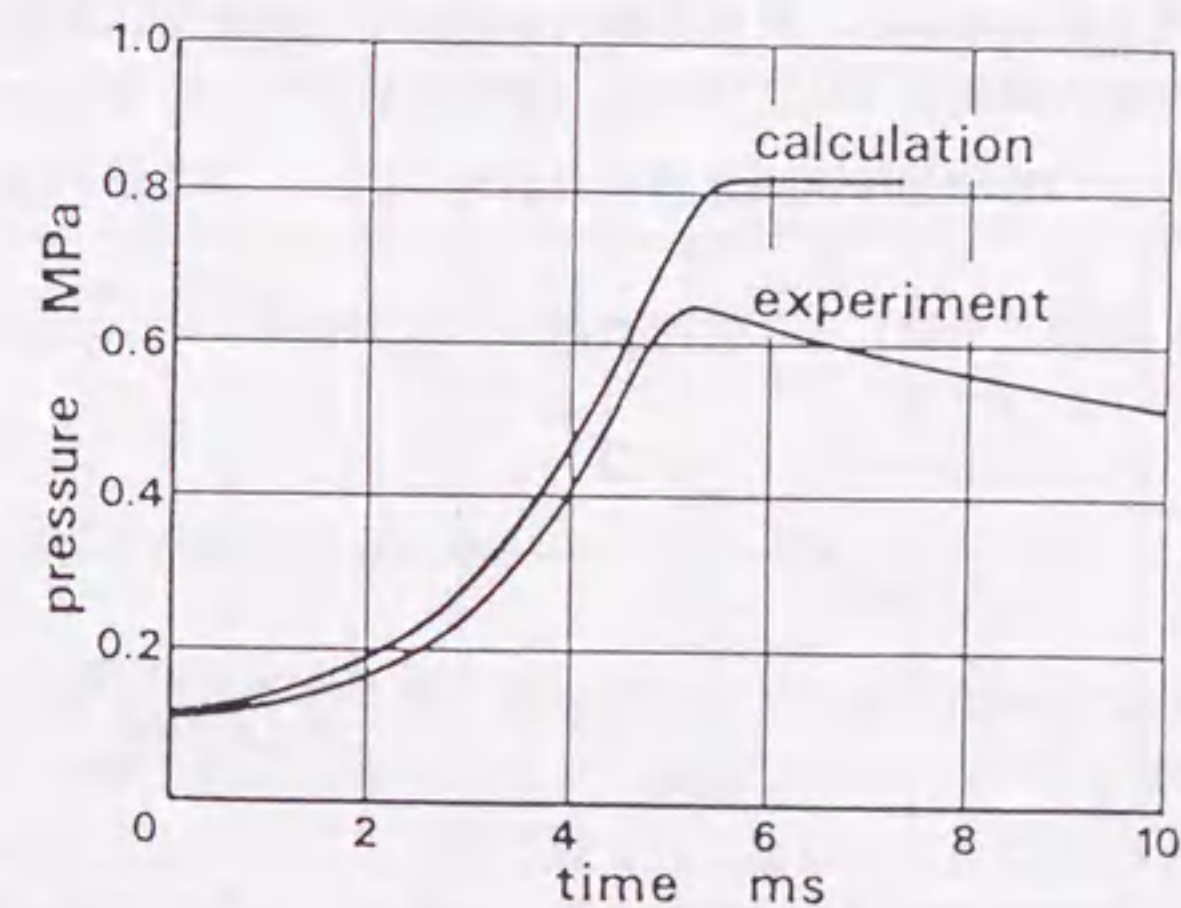


図8. 燃焼室内の圧力変化

図9に、計算から得られる等密度線図及び速度ベクトル線図と実験で撮影されたシュリーレン写真を対照する。計算では $\beta$ 変換により火炎の厚みは増しているが、密度勾配の大



きな部分がシュリーレン写真の火炎面位置と、どの時刻でも良く一致していることがわかる。(より定量的には計算における最も大きな温度勾配位置をシュリーレン写真の火炎面位置と比較することによって確かめられる。図10) また、火炎伝播終了後、容器右半面には反時計回り、左反面には時計回りの渦がほぼ対称(計算では対称のはず)に生じることも一致している。(実験では、シュリーレン写真の連続映像で確認できる。)

なお、図9の速度ベクトル線図において火炎面の前方及び後方に速度が誘起されていることに注目されたい。これは、火炎面に発熱があることから妥当なことと考えられる。

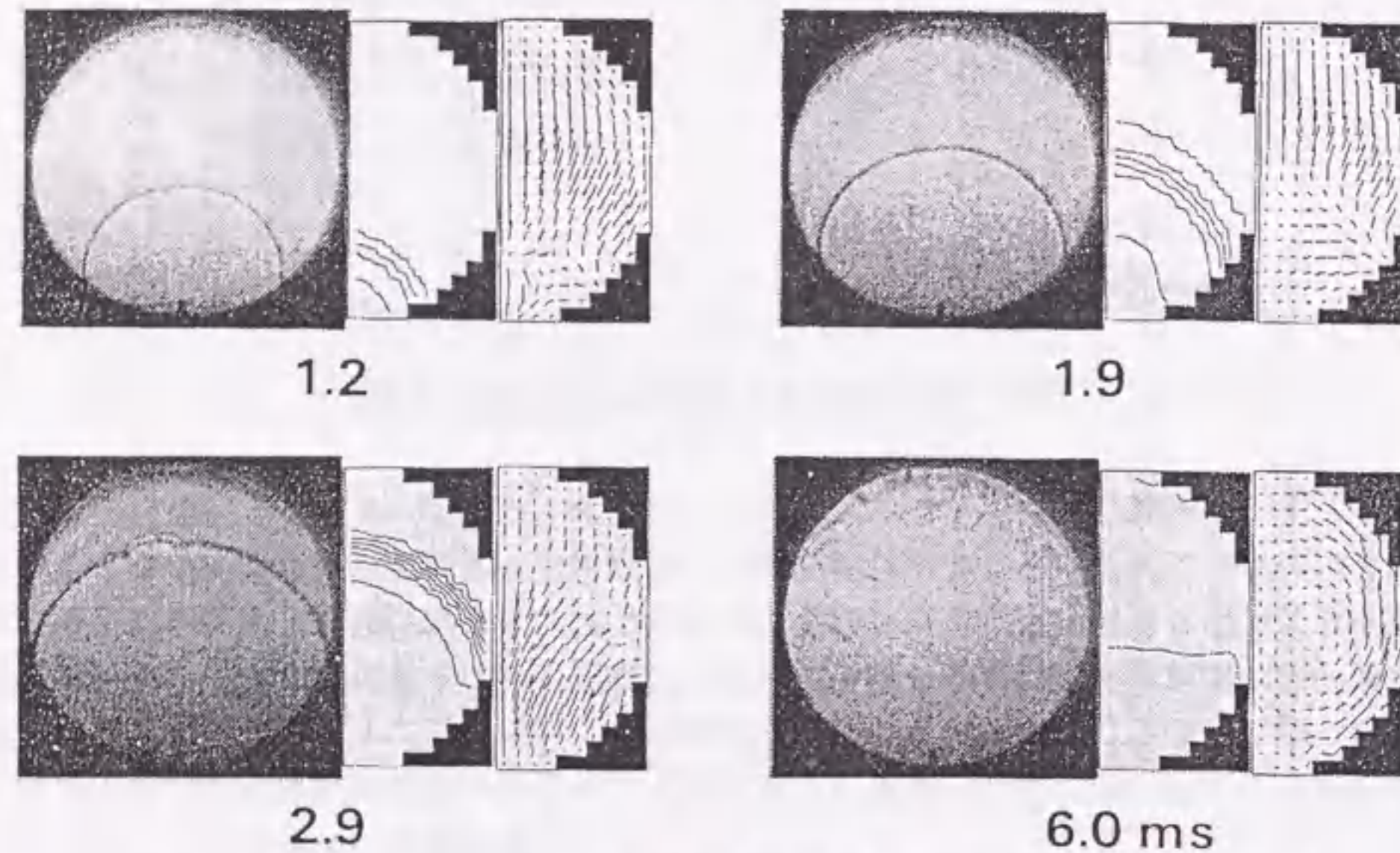


図9. シュリーレン写真と、数値計算から得た等密度線及び速度ベクトル:  
等密度線の間隔は  $2 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$ 、速度の最大値は約  $6 \text{ m/s}$

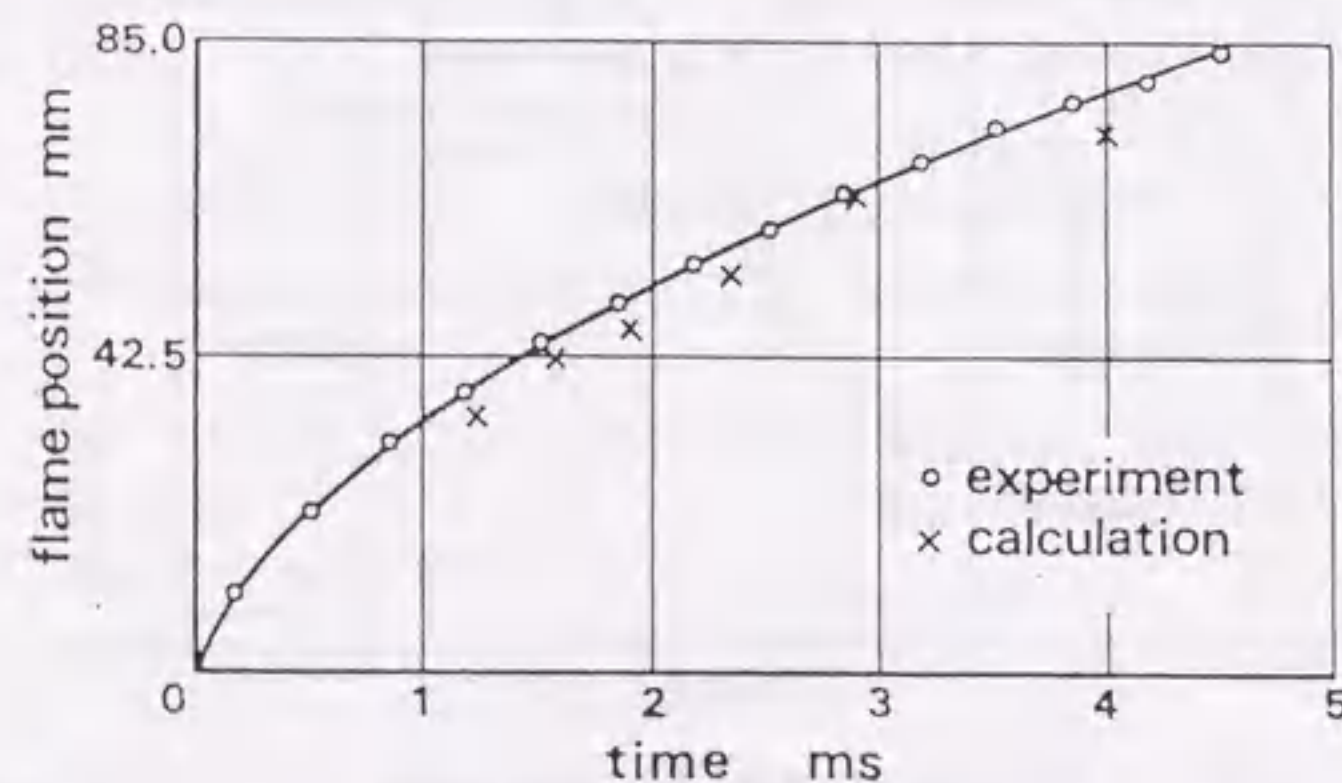


図10. 燃焼室の対称軸上における火炎面位置(計算値は温度勾配の最大位置、実験値はシュリーレン写真から求めた)

### 3.7.3 逆 $\beta$ 変換

$\beta$ 変換によって引き伸ばされた火炎は、次のような逆 $\beta$ 変換によって実際の寸法と構造に戻ることができる、と考えられる。

$\beta$ 変換は実際の空間座標  $x$  を  $\beta$ 倍することに相当するので、

$$dx^*/dx = \beta \quad (14)$$

が成り立つ[7]。それゆえ、次式が導ける。

$$x = \int 1/\beta dx^* + x_c \quad (15)$$

ここで、 $x_c = x_c^*$  は引き伸ばしの原点である。

$x_c$  は、 $\beta$ 変換において不定であるが、その物理的意味を考慮すると、それは火炎厚さの中心である。本研究では、温度勾配の最も大きな位置を  $x_c$  に選んで、逆 $\beta$ 変換(式15)を上記2次元火炎伝播計算における燃焼室対称軸に適用した。図11に逆 $\beta$ 変換後と逆 $\beta$ 変換前の温度分布を、図12に逆 $\beta$ 変換後と逆 $\beta$ 変換前の濃度分布を示す。図11及び12ともに逆 $\beta$ 変換後の火炎面は非常に薄く、シュリーレン写真(図9)と矛盾しない。

### 3.7.4 流体力学的挙動について

この章の水素火炎観察結果及び数値シミュレーションの結果の中で、以下の項目が流体力学的観点から注目される。

- ①火炎伝播終了後、容器右半面には反時計回り、左反面には時計回りの渦が対称に生じる(図9の速度ベクトル線図)(実験では、シュリーレン写真の連続映像で、ほぼ対称な渦が確認できる。)
- ②火炎面の前方及び後方に、火炎面の外へ向かう速度が誘起されている(図9の速度ベクトル線図)。
- ③火炎伝播の途中から、火炎面に泡状の擾乱が生じる(図9:時刻2.9 msのシュリーレン画像)。

各現象の原因は次のように推定される。

- ①燃焼室も火炎伝播も円形であるが、燃焼室中心で点火したわけではないので、火炎伝播終了時に、火炎形状と燃焼室形状は完全には重なり合わない。それゆえ、点火位置に対向する混合気に火炎が到達する時刻が最も遅くなる。ところが、②に述べた如く、火炎面の外に向かう流速が存在するので、最後に燃える混合気の両側(既燃ガス)から最後に燃える混合気に向かって流れが誘起され、これが左右対称の渦をつくることになる、と考えられる。
- ②火炎面で発熱があることから、当然の現象と考えられる。すなわち、発熱によって圧力上昇(火炎面外側との間に圧力差)が生じ、それを緩和するために膨張または外側へ向

かう流れが生じる。ただし、未燃混合気の流れに逆らって火炎が伝播する場合には、未燃混合気の流れが重ね合わされて、火炎前方への流速は減じ、火炎後方へ向かう流速は増すはずである。そして、火炎の直前と直後の速度差は、未燃混合気の流れに依らないはずである。

③この現象は、おそらく選択拡散による火炎に特有の不安定性から生じたものであろう。燃焼速度の大きな水素火炎の場合には、このような自発的な擾乱から、自発的に乱流火炎へ遷移する場合があると思われる。また、爆燃から爆轟への転移も、このような不安定性が引き金となって起こるのかもしれない。これらの遷移または転移現象を数値計算によって解析するのは、特性時間及び特性長の非常に小さな現象（例えば音波または化学反応）と大きな現象（例えば対流または分子輸送）が複合しているため、かなりの困難が予想される。

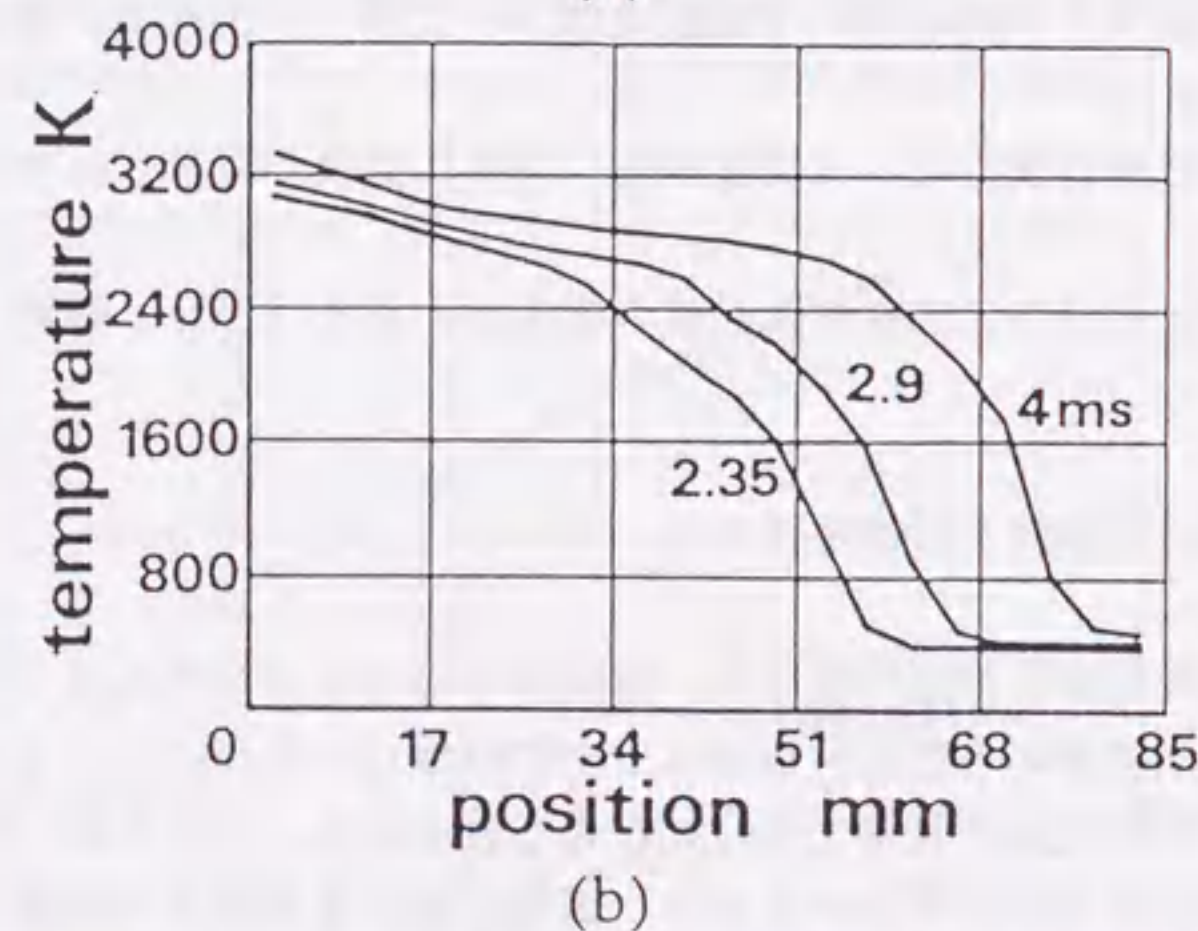
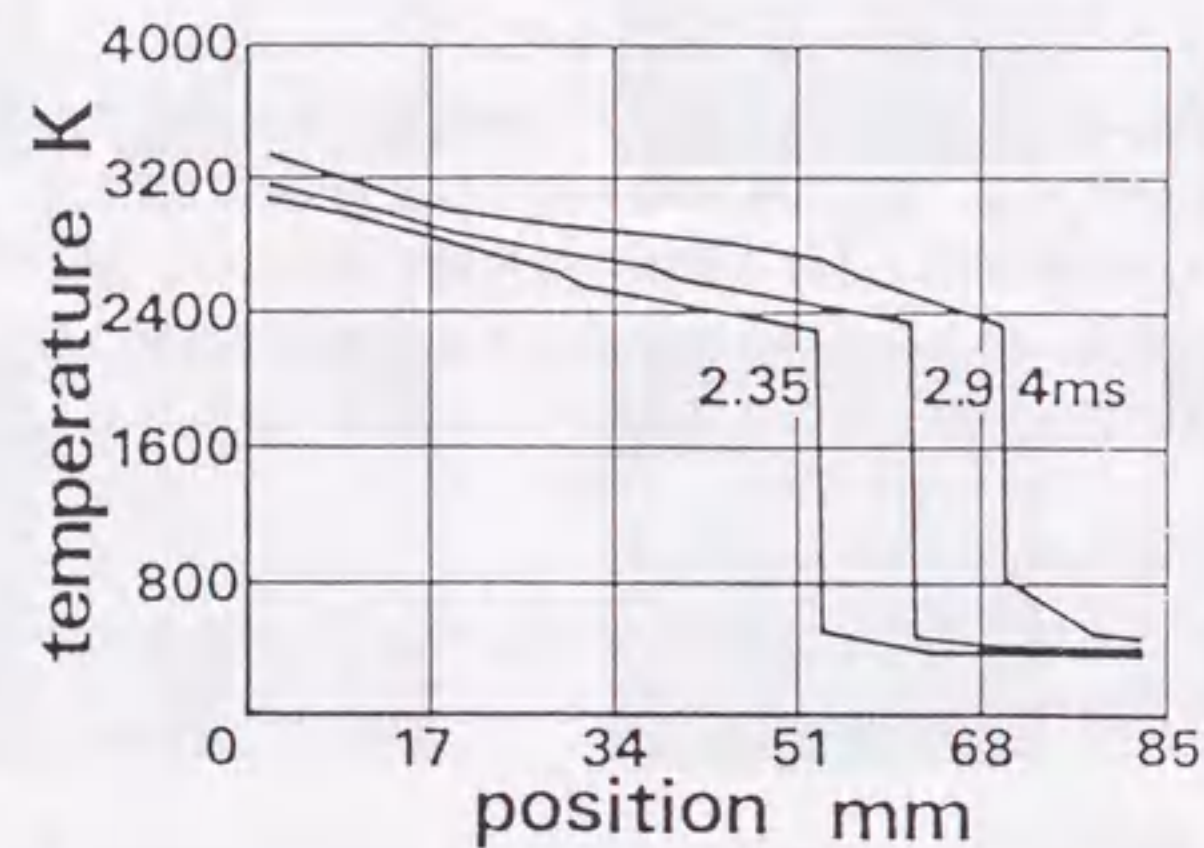


図11. 燃焼室の対称軸上温度分布：(a)逆 $\beta$ 変換後、(b)逆 $\beta$ 変換なし

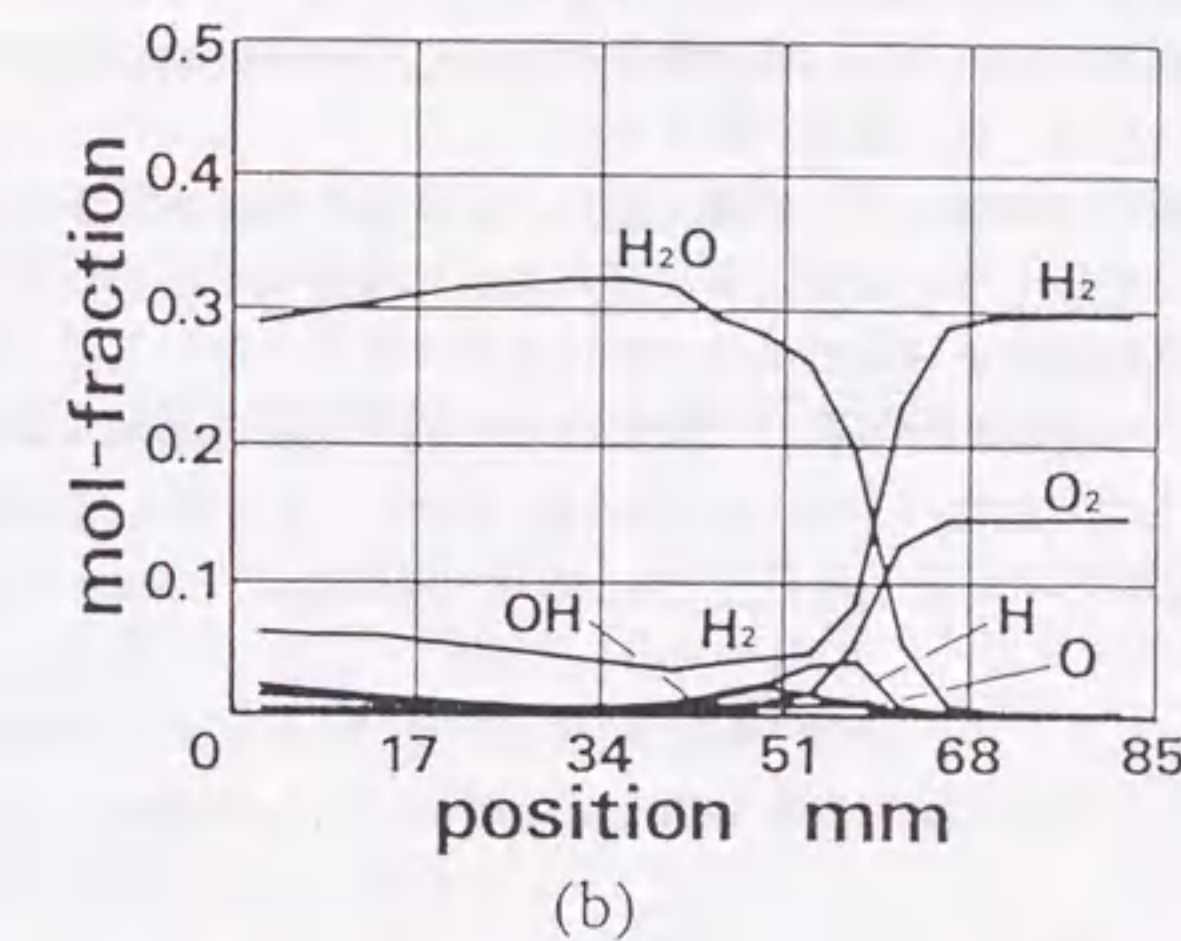
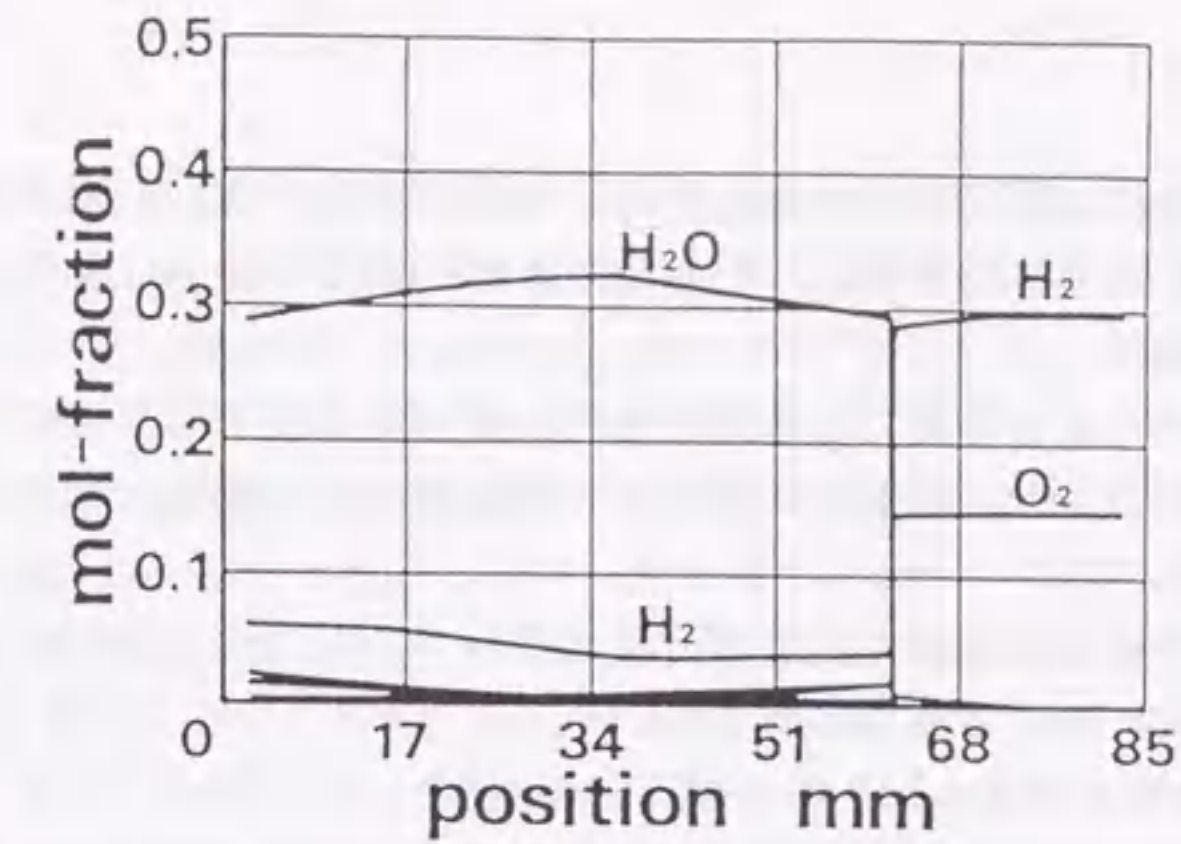


図12. 燃焼室の対称軸上濃度分布：(a)逆 $\beta$ 変換後、(b)逆 $\beta$ 変換なし

### 3.8 まとめ

パンケーキ形燃焼室内の水素/空気混合気の2次元非定常層流火炎伝播シミュレーションを素反応群モデルに基づいて行った。計算結果は、最終的にシュリーレン観察の結果と一致したが、これを達成するために、次の3手法の開発と適切な素反応群モデルの選定が必要であった。

- ①特性時間の異なる三つの物理過程（流動、分子輸送、化学反応）を計算するために、いわゆる Operator splitting の手法を採用し、分子輸送と化学反応の計算をいわゆるサブサイクルで行なうアルゴリズムを考案した（ただし、本研究では分子輸送と流動の時間刻みは同じにし、分子輸送のサブサイクルは行なわなかった）。また、化学反応の計算には Gear 法を用いるとともに、そのサブサイクルの最初の時間刻みの選択には独自の工夫を行い、計算効率を向上させた。
- ②計算格子の数を減らして、計算時間（そのほとんどが化学反応の計算に費やされる）を短縮するために、Butlerらの開発した $\beta$ 変換手法（火炎厚さの引き伸ばし手法）[2]を改良して用いた。改良の内容は、温度勾配の比較的緩やかな火炎後部に余計な引き伸ば

しを行わないように、温度勾配（引き伸ばしの程度を決める）に閾値を設けたことである。また、逆 $\beta$ 変換手法を考案し、引き伸ばしを行わない場合に得られるべき結果を推定できるようにした。

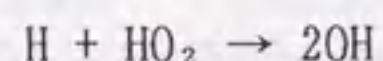
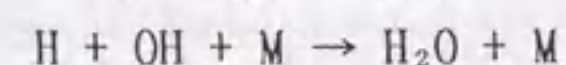
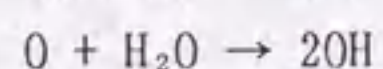
③分子輸送係数を決定する単純で計算効率の良い定式を選択するために、衝突積分と Lennard-Jones ポテンシャル係数に対する火炎伝播速度の感度を求めた。その結果、次のことがわかった。

(1) 衝突積分に対する火炎伝播速度の感度は大きい、Lennard-Jones ポテンシャル係数のデータ不一致に対する感度は小さい。

(2)  $H_2O$  分子の極性に対する補正は不要である。

(3) 粘性係数と熱伝導係数及び2成分間の拡散係数を決定するには、OranとBoris [16] の、混合気中の1成分の拡散係数の決定にはBirdら [17] の（ただし、OranとBoris [16] の2成分間拡散係数を用いる）、衝突積分の決定にはFristromとWestenberg [18] の定式をそれぞれ用いれば、良い結果が得られる。

④ Westbrook [22] 及び Warnatz [12] の素反応群モデルはともに大気圧の水素/空気混合気の層流燃焼速度を正しく与えるが、本研究のように混合気の圧力が大気圧以上になる場合には、正しい燃焼速度を Westbrook [22] のモデルは与えないことを見出した。二つのモデルにこのような違いが出るのは、主に次の4個の反応の速度定数が異なることによる。



### 第3章の参考文献

1. Rivard, W. C., et al., *Los Alamos Sci. Labor. Rep.* LA-5812, 1975.
2. Butler, T. D., et al., *Prog. Energy Combust. Sci.* 7:293-315 (1981).
3. Champine, L. F., and Gear, C. W., *SIAM Rev.* 21-1:1-17 (1979).
4. Hindmarsh, A. C., *Lawrence Livermore Laboratory Rep.* UCID-30001:Rev. 2, 1971; and Rev. 3, 1974.
5. Dwyer, H. A., et al., *AIAA J.* 18-10:1205-1212 (1980).
6. Dwyer, H. A., et al., Paper WSS/CI 82-83, *Fall Meeting of the Western States Sect. of the Combustion Inst.*, Sandia National Labor., Livermore, Ca., 1982.
7. Butler, T. D. and O'Rourke, P. J., *The Sixteenth Symposium (international) on Combustion*, the Combustion Institute, Pittsburgh, 1976, pp. 1503-1515.
8. O'Rourke, P. J. and Bracco, F. V., *J. Computational Phys.* 33:185-203 (1979).
9. Butler, T. D., et al., *Prog. Energy Combust. Sci.* 7:293-315 (1981).
10. Williams, F. A., *Combustion Theory*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1965, pp. 98-100.

11. Oran, E. S. and Boris, J. P., *Proc. Int. Colloquim on Gas Dynamics of Explosions and Reactive Systems*, Vol. 76, AIAA, 1979, pp. 154-171.
12. Warnatz, J., *The Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, Pittsburgh, 1981, pp. 369-384.
13. Dixon-Lewis, G., *Combustion Science and Technology* 34:1-29 (1983).
14. Coffee, T. P. and Heimerl, J. M., *Combustion and Flame* 43:273-289 (1981).
15. Heimerl, J. M. and Coffee, T. P., *Combustion Science and Technology* 34:31-43 (1983).
16. Oran, E. S. and Boris, J. P., *Prog. Energy Combust. Sci.* 7:1-72 (1981).
17. Bird, R. B., et al., *Transport Phenomena*, John Wiley, New York, 1960, p. 571.
18. Fristrom, R. M. and Westenberg, A. A., *Flame Structure*, MacGraw-Hill, New York, 1965, pp. 259-294.
19. Kanury, A. M., *Introduction to Combustion Phenomena*, Gordon and Breach, New York, 1977, Appendix D.
20. Hirschfelder, J. O., et al., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley, New York, 1954, pp. 597-599.
21. *ibid.*, p. 1180.
22. Westbrook, C. K., *Combust. Sci. and Technology* 29:67-81 (1982).
23. Stull, D. R. and Prophet, H., *JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed.*, National Standard Reference Data Series, U.S. National Bureau of Standards, No. 37, Washington, D. C., 1971.
24. S. Kojima, *Combustion and Flame* 63:151-163 (1986).
25. Strehlow, R. A., *Fundamentals of Combustion*, International Textbook Co., Scranton, PA, 1968, Appendix E-1.

記号

A	頻度因子
A(l, n)	l, n 内部H原子引抜き頻度因子
E	活性化エネルギー
E(l, n)	l, n 内部H原子引抜きの活性化エネルギー
E <sub>n</sub>	n員環の遷移状態を経る反応の活性化エネルギー
h	プランク定数
H	エンタルピー
k	反応速度定数 $k=A\exp(-E/RT)$
k(l, n)	l, n 内部H原子引抜きの反応速度定数
K	平衡定数
K <sub>adj</sub>	調整された平衡定数
R	普遍ガス定数
S	エントロピー
S <sub>n</sub>	員数 n の遷移状態環の歪みエネルギー
T	絶対温度
$\Delta H_T^0$	1 atm かつ温度 T における反応のエンタルピー変化 または化学種の生成エンタルピー
$\Delta S_T^0$	1 atm かつ温度 T における反応のエントロピー変化または化学種のエントロピー
$\kappa$	ボルツマン定数

4.1 まえがき

自着火は、その急激な発熱をもたらす流体力学的挙動を除けば、化学反応と熱力学の法則だけを用いて記述することが可能な現象である。実際、流体力学が無視できなくなる急激な発熱は、大抵の場合、自着火反応過程の最終段階で起こるので、その流体力学的挙動は自着火反応の単なる結果であり、自着火の本質は化学反応であると考えて差し支えない。したがって、後章（第6章）で述べるような乱れの特異な影響や混合などの輸送現象が支配的でなければ、空間内の分布を考えない0次元数値計算が意味を持つ。

また、素反応群モデルをまず自着火の研究に応用することは、他の燃焼現象一般へ素反応群モデルを適用するための足掛かりとしても有意義であろう。すなわち、「まず余計な因子を除いて単純化した問題を扱ってみる」という研究戦略の具体化である。

この章では、まず自着火反応モデルに関する既往の研究と問題点について概観する。次いで、後述（第5-7章）の研究に用いた素反応群モデルが如何に構築されているかを述べる。

4.2 既往の研究とその問題点

ノックの問題に関連して開発された従来の自着火反応モデルを表1に示す。表1の自着火反応モデルは、次の三つに分類できる。

(1)現象論的モデル：これには、自着火遅れ時間の経験式（急速圧縮実験から得る）を利用してノック（自着火）開始時刻を予測する LivengoodとWuの積分式[1]が該当する。

(2)グローバル反応モデル：本来素反応過程の組合せとして表されるべき化学反応過程を、より少数の代表的仮想反応で表現するモデルである。先駆けとなった Shellモデル[2, 3]をはじめ、Harwell[4]モデルや MITモデル[5, 6]が有名である。これらはいずれも、ノックにおいて重要と考えられる1000K以下の温度範囲における自着火遅れ時間の特性を模擬するよう工夫されている。

モデルをグローバル反応で表現するのは、次の二つの理由による。

①1000K以下の低温では、自着火のメカニズムが（主要な素反応の速度定数はおろか反応過程も）厳密には確定していない。

②計算機シミュレーションに利用する場合、素反応過程をグローバルに表現することによって反応及び化学種の個数を減らした方が、計算時間を節約できる。

(3)素反応群モデル：Westbrookらは、アルカン及びメタノール、アセチレン等の低級炭化水素をはじめとして、セタン、ヘプタン等の高級アルカンの燃焼を模擬するために、素反応式だけからなるモデルを構築し、ノックを含め種々の問題に適用している[7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]。同様のアプローチは、Warnatzら[14]によっても試みられ、この種の研究は、近年に至って、乱流燃焼研究と並ぶ燃焼学の主流の一つを形成しつつある。

表1. 自着火反応モデル[18]

モデル	発表年	特徴・レベル・応用
Livengood & Wu の積分	1955	・急速圧縮実験から得た自着火遅れ時間と簡単な積分式からエンジンのノック開始時刻を予測する。[1] ・エンジン及び燃料の特性評価[15]
Shell モデル	1975	・グローバル反応モデル[2] ・自着火遅れ時間の予測[3] ・サイクル・シミュレーションへの応用[16] ・2次元ノック・シミュレーションへの応用[17]
Harwell モデル	1985	・グローバル反応モデル（一部素反応を含む） ・自着火遅れ時間の予測[4] ・Shell モデル以後知られるようになった素反応の知見を取り込む。Shell モデルよりもマッチングすべきパラメータが少なく、それらの意味もより明確であるが、自着火遅れ時間予測の精度に劣る。

MIT モデル	1986	<ul style="list-style-type: none"> <li>・グローバル反応モデル（一部素反応を含む）[5]</li> <li>・自着火遅れ時間の予測[6]</li> <li>・Harwell モデルとよく似る。しかし、マッチングすべきパラメータは Harwellモデルよりも更に少なく、自着火遅れ時間予測の精度も Shellモデルなみに優れている。</li> </ul>
素反応群モデル	1984-	<ul style="list-style-type: none"> <li>・発展中 [7-14]</li> <li>・素反応式だけからなるモデル</li> <li>・重要な素反応過程の速度定数が、直接測定されていない</li> <li>・完成すれば、自着火過程の理解が深まるとともに、グローバル反応モデルを作ることも容易になる。</li> </ul>

これら自着火モデルの利点をまとめると、次のようになる。

(1)現象論的モデルの利点：

Livengood & Wu の積分に関して言えば、ともかく計算が簡単で、少ない計算工数で自着火時期を予測できることが利点である。

(2)グローバル反応モデルの利点：

素反応群モデルに比べ、化学種の数少ないので自着火時期予測のための計算時間は短い。

(3)素反応群モデルの利点：

実際の反応過程を反映しているのであれば、混合気組成の変化に無条件で対応できる。

一方、問題点を挙げると、次のようになる。

(1)現象論的モデルの問題点：

混合気の当量比や燃料の組成が異なれば、モデルのパラメータも異なるので、混合気の組成毎に、モデルのパラメータを調整する必要がある。しかも、パラメータの値は基本的に自着火実験から定める他ない。

(2)グローバル反応モデルの問題点：

①アルカンを除く炭化水素の自着火メカニズムは、よくわかっていないので、それらのグローバル反応モデルは存在しない。

②アルカンについても、1000K以下の低温では、自着火のメカニズムが（主要な素反応の速度定数はおろか反応過程も）厳密には確定していない。そのため、現象論的モデルと同様、パラメータの値は基本的に自着火実験から定める他ない。ただし、当量比や燃料組成の影響については、ある程度推測できる。

(3)素反応群モデルの問題点：

①アルカンを除く炭化水素の自着火メカニズムは、よくわかっていない。

②アルカンについても、1000K以下の低温では、自着火のメカニズムが（主要な素反応の速度定数はおろか反応過程も）厳密には確定していない。そのため、類似の燃料あるいは類似の反応からの類推によって、モデルに組み込まれる素反応とそれらの速度定数が定められている。

③素反応の個数及びそれらに關与する化学種の数が多いので、多次元シミュレーションを実用レベルで行なうのは不可能。

④実際には、複数の燃料に対して、自着火予測の定量性を確保した例が少ない。

⑤素反応の速度定数は、大気圧以下の低圧で測定される例が多く、自動車用エンジンなどの高圧場で妥当であるとは必ずしも保証されない。

このように、素反応群モデルであるからと云っても、必ずしもグローバル反応モデルより詳細かつ厳密なモデルであるとは言い切れない。むしろ、パラメータの数が多いだけに、実際のメカニズムを反映しなくても、却って実験結果に合わせ込み易いモデルであるとも云える。とはいえ、実際の反応過程を反映しているのであれば、混合気組成の変化に無条件で対応できるという点で、最も実用的である。（グローバル反応モデルや現象論モデルは、このような素反応群モデルを基に作る事ができる。）

4. 3 ノルマルブタンの自着火を記述する素反応群モデルの構築

現在でも、複数のガス燃料（水素、メタン、エタン、プロパン、ブタン）の自着火遅れ時間を低温（1000K以下）から高温（1000K以上）まで模擬できる素反応群モデルは存在しない。例えば、1984年に Westbrookと Pitz [19] は彼らの素反応群モデルによって、ノルマルブタン( $n-C_4H_{10}$ )、イソブタン( $i-C_4H_{10}$ )、ノルマルペンタン( $n-C_5H_{12}$ )の高温自着火遅れ時間（衝撃波管実験による）を模擬できることを示した。しかし、10年後（1994年）のモデル [12] では、メタン及びエタンの高温自着火遅れ時間（衝撃波管実験による）を模擬できるものの、プロパンとノルマルブタンについては十分な模擬はできていない。また、低温自着火遅れ時間の模擬は、元々値のはっきりしない速度定数を調整して、実験結果に合わせ込んでいるのが実情である [20]。

すなわち、少なくともノルマルブタンに関して、実際の反応過程を反映していることが保証される素反応群モデルは存在しない。

素反応群モデルの構築には、素反応速度定数と熱力学データ（平衡定数とエンタルピー）が必要であるが、本研究では、上記のような実情を考慮し、素反応速度定数と熱力学データに関する世の中のデータベースの中で信頼のおけるものは、そのまま使用するものの、確立されていない、あるいは値のよくわからないものについては、遷移状態理論と群和則に基づいて、それぞれ速度定数と熱力学データを推定し、独自にモデルを構築した。

本研究で、既存の素反応群モデル（例えば、Westbrook らのモデル [20]）を改良して用いる道を選ばなかったのは、上記の実情に加えて、世の中の素反応群モデルで使われている速度定数の中には、出典あるいは根拠の曖昧なものがあることに加え、同一著者のモデルではあっても、過去のモデルと現在のモデルを比較すると、いつのまにか速度定数の値

が変わっていて、しかもその理由が明示されていない場合が多いように思われるからである。

#### 4. 3. 1 遷移状態理論

本研究で反応速度定数を推定する際には、遷移状態理論の考え方を基礎にしている。そこで、その考え方を説明しておく。

遷移状態理論 [21] では、素反応は遷移状態（臨界系）を経由して進行すると考え、反応速度定数は、遷移状態に関わる二つの量、 $\Delta S^\ddagger$  と  $\Delta H^\ddagger$  で記述される（式 1）。

$$k = (\kappa T/h) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \quad (1)$$

ただし、式 1 は速度式が分圧で表された場合のものである。そして、 $\Delta S^\ddagger$  と  $\Delta H^\ddagger$  はそれぞれ、原系（反応物）が遷移状態へ変化する際のエントロピー増分とエンタルピー増分、 $\kappa$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $h$  はプランク定数、 $R$  は普遍ガス定数である。

式 1 より、異なる反応であっても原系と遷移状態の間の変化が同一であれば（ $\Delta S^\ddagger$  と  $\Delta H^\ddagger$  がそれぞれ等しければ）、速度定数は等しいといえる。また、遷移状態の推定が可能であれば、 $\Delta S^\ddagger$  と  $\Delta H^\ddagger$  の値は統計力学の知識より計算できるので、速度定数の推定も可能である。

#### 4. 3. 2 群和則 (group additivity-rule)

実験あるいは統計力学の知識から分子の熱力学データ（エントロピーやエンタルピーあるいは比熱）が知られていない場合、群和則によって熱力学データの推定が可能であることが知られている [22]。

群和則では、同一の結合状態にある一つの原子を一つの群 (group) の中心と見做し、群に付随して各熱力学データに対応する量が定められると考える。そして、分子は様々な群の結合によって構成されるので、分子の熱力学データは群に定められた量の和になると考える。ここで、同一の結合状態にある原子とは、その原子に結合する他の原子の種類とそれらの個数が同一であるものをいう。ただし、一般に水素原子は群の中心とされない。例えば、ノルマルブタン ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ) の分子は、4 個の炭素原子を含み、それら以外の原子は水素原子だけであるので、4 個の群から構成されると見做される。群を括弧 [ ] を用いて表せば、

$$\begin{aligned} n\text{-C}_4\text{H}_{10} &= [\text{C}-(\text{H})_3(\text{C})] + [\text{C}-(\text{H})_2(\text{C})_2] + [\text{C}-(\text{H})_2(\text{C})_2] + [\text{C}-(\text{H})_3(\text{C})] \\ &= 2([\text{C}-(\text{H})_3(\text{C})] + [\text{C}-(\text{H})_2(\text{C})_2]) \end{aligned} \quad (2)$$

と表現できる。ただし、() 内の原子が群の中心 ( () で囲まれない原子) に結合するものを表す。

様々な群に対応する熱力学量の値は、Benson [22] にまとめられているが、本研究には、そこにデータの無い群も必要であった。それらに対する値は独自に決定し用いた (4. 3. 5 節参照)。

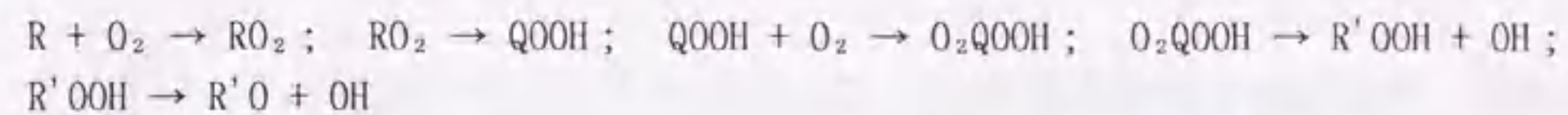
#### 4. 3. 3 アルカンの低温酸化における未知反応速度定数の推定

ノルマルブタンを含め、ガソリンあるいは軽油に含まれる炭化水素（アルカン、オレフィン、アロマティクス）の低温（おおよそ 1000 K 以下）における酸化過程は、未だ完全には把握されていない。アルカン（鎖系飽和炭化水素、パラフィン）に関しては、他の炭化水素より理解が進み、おおよそのメカニズムは推定されているものの、各素反応の速度定数はよくわかっていない。本研究では、ノルマルブタンの自着火を記述する素反応群モデルを構築するにあたり、まずアルカンの低温酸化において重要と思われる反応の速度定数を推定した [23]。この推定により、本研究で構築したノルマルブタン用素反応群モデルの中の 81 個の素反応の速度定数が定められた。

##### 4. 3. 3. 1 速度定数の推定方法と結果

本研究では 9 形式の低温酸化反応の速度定数を推定した。表 2 に、それらの反応を示す。表 2 では、各反応に関与する化学種の実際の化学式は示されていない。例えば、アルキル・ラジカルなどを R で表し、その反応を同形式であるとした。同一形式の反応は、①速度定数の推定方法が同一であるか、あるいは②遷移状態理論によって、速度定数が同一もしくは似通った値になることが保証される。

また、表 2 の反応は、アルカンの低温酸化過程で重要と考えられているものである [24, 25]。実際、本研究で構築したモデルを使って計算した結果では、ノルマルブタンの自着火遅れ時間が、連鎖する反応：

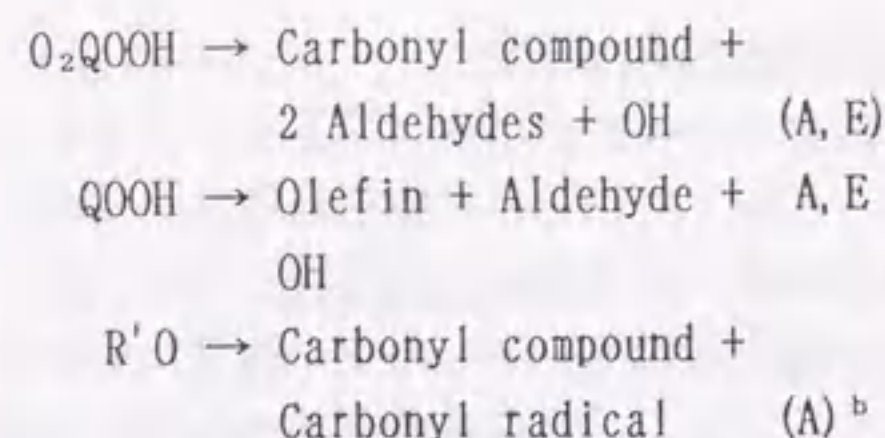


の各速度定数の値に敏感であることが示される。また、表 2 の他の反応は低温酸化において特徴的な化学種の生成に寄与する、と考えられる。

以下、各形式の反応について順に、それらの速度定数の推定方法と結果を述べる。

表 2. 本研究で速度定数を推定した低温酸化反応

反応形式	推定された定数	記載節
$R + O_2 \rightarrow RO_2$ (R = alkyl radical, QOOH, QOH)	A, E, K	4. 3. 3. 1. 1 $O_2$ の付加反応
$RO_2 \rightarrow QOOH$	A, E	4. 3. 3. 1. 2 $RO_2$ の異性化反応
$O_2QOOH \rightarrow R'OOH + OH$	A, E	4. 3. 3. 1. 3 2 過酸化炭化水素の分解
$RO \rightarrow QOH$	A, E	4. 3. 3. 1. 4 アルコキシ・ラジカルの異性化
$O_2QOOH \rightarrow 2 \text{ Aldehydes} + OH$	A, E	4. 3. 3. 1. 5 アルデヒドの生成
$QOOH \rightarrow O\text{-heterocycle} + OH$	(A) <sup>a</sup> , E	4. 3. 3. 1. 6 QOOH 及び $O_2QOOH$ の分解



<sup>a</sup> 括弧内の定数は、かなり粗い推定。

<sup>b</sup> 活性化エネルギーは、Baldwinら [26] が推定。

#### 4.3.3.1.1 O<sub>2</sub>の付加反応

この形式の反応  $R + O_2 \rightarrow RO_2$  は、さらに3グループに分類できる。すなわち、Rがアルキル・ラジカルの場合、RがQOHの場合、RがQOOHの場合である。ここで、QOHとQOOHは、それぞれ例えば  $(CH_2OH)CH_2$  や  $(CH_2OOH)CH_2$  のような化学種を表す。

Rがアルキル・ラジカルの場合、特に炭素原子数の少ない場合には、正方向速度定数がよく知られている。また、遷移状態理論に拠れば、RがQOH及びQOOHの場合の正方向速度定数は、QOHまたはQOOHと同形\*のアルキル・ラジカルの場合とほとんど同じになるはずである。（\*ここで、同形とは、分子に含まれる炭素原子数とその結合状態及び不対電子の位置が同じものと定義する。）そこで、RがQOH及びQOOHの場合の正方向速度定数は、Rがそれらと同形のアルキル・ラジカルの場合と同じであると仮定した。

低温における自着火の誘導期間中には、この形式の反応は平衡状態にあって、自着火遅れ時間がこの反応の平衡定数に敏感であることが確認できる [27]。したがって、この形式の反応の平衡定数を正しく見積もることが必要である。表3に、Gutmanのグループ [28, 29] が求めた平衡定数を示す。

表3. 反応  $R + O_2 \rightarrow RO_2$  の平衡定数<sup>a</sup> [28, 29]

R	$-\Delta H_{298}^\circ$ (kJ/mol)			$\Delta S_{298}^\circ$ (J/mol/K)		
	測定値	群和則	差	計算値	群和則	差
CH <sub>3</sub>	136.7	129.7	7.0	-130.1	-130.1	0.
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	148.0	124.7	23.3	-150.2	-138.1	-12.1
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	152.4	128.4	24.0	-166.9	-138.1	-28.8
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	150.7	128.9	21.8	-171.9	-152.3	-19.6

<sup>a</sup> 平衡定数  $K = \exp(\Delta S_T^\circ/R) \exp(-\Delta H_T^\circ/RT)$  である。

表3から、CH<sub>3</sub>を除き、群和則から求めた値が測定値 [28, 29] と著しく異なることがわか

る。それらの差の平均は、 $\Delta H_{298}^\circ$ が  $-23$  kJ/mol、 $\Delta S_{298}^\circ$ が  $-20$  J/mol/Kである。それゆえ、本研究では、 $RO_2$  ( $CH_3O_2$ を除く)、 $O_2QOOH$ 、 $O_2QOH$  の生成熱と平衡定数を群和則から求めた場合、次のような修整を行なった。

$$K_{adj} = K \cdot \Delta K \quad (3)$$

$$\Delta H_{T,adj}^\circ = \Delta H_T^\circ + \Delta \Delta H_T^\circ \quad (4)$$

$$\text{ただし、} \Delta K = \exp(\Delta \Delta S_T^\circ/R) \exp(-\Delta \Delta H_T^\circ/RT) \quad (5)$$

$$\Delta \Delta S_T^\circ = -20 \text{ J/mol/K}$$

$$\Delta \Delta H_T^\circ = -23 \text{ kJ/mol}$$

#### 4.3.3.1.2 RO<sub>2</sub>の異性化反応

この形式の反応に対しては、Baldwinらの方法 [30] に一部変更を加えて、速度定数を推定した。そこで、本研究で用いた方法を述べる前に、Baldwinらの方法について要約する。

Baldwinらは、種々のR及びQに対して反応  $RO_2 \rightarrow QOOH$  の 753 K における速度定数を実験により決定したが [30-35]、その際、次の三つの方法のなかの一つを用いた。また、実験においては、図1に示す反応系を用いた。

- ①  $K_a \cdot k_d/k_c$  を測定し、速度定数  $k_d$  を求める。（ $K_a$ と $k_c$ は既知または熱化学的知見から推定。） [30, 34]
- ②  $K_a \cdot k_d/k_b$  を測定し、速度定数  $k_d$  を求める。（ $K_a$ と $k_b$ は既知または熱化学的知見から推定。） [31]
- ③ ②と同様であるが、 $K_a \cdot k_d/k_b$  に加えて  $k_c/k_b$  を測定し、 $k_b$  を求める。（ $k_c$ は既知または熱化学的知見から推定。） [32, 33, 35]

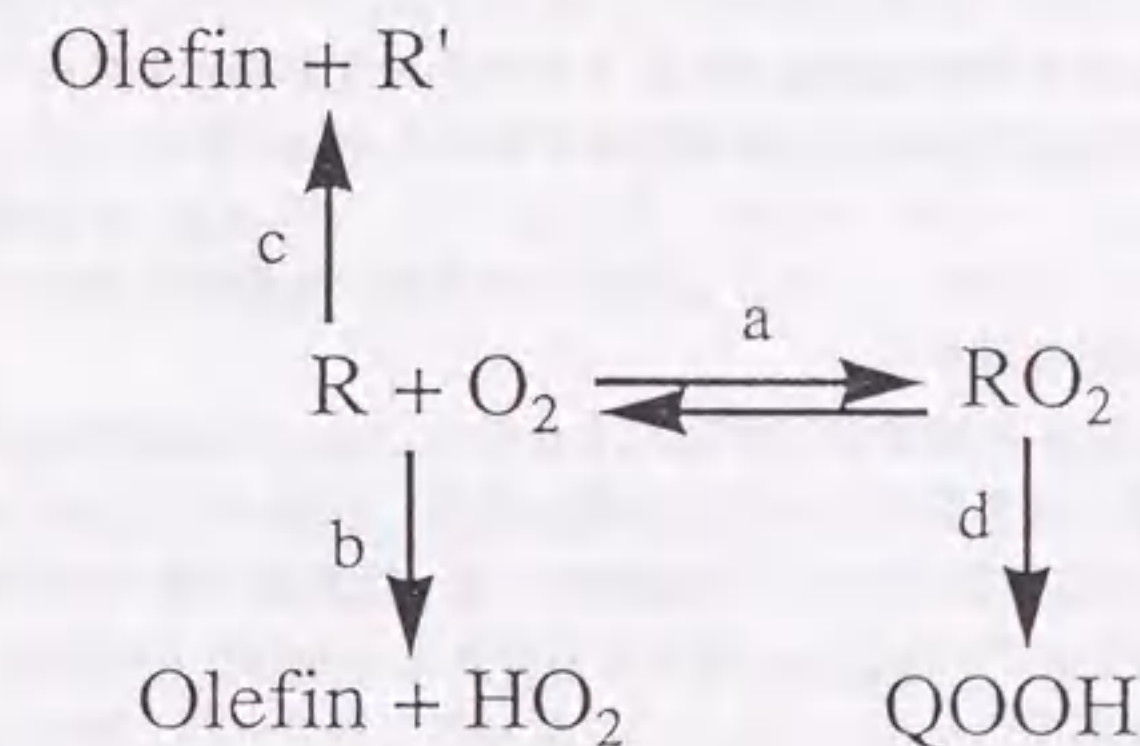


図1. Baldwinらの反応系 [30-35]

このようにして測定された速度定数から、反応の頻度因子と活性化エネルギーを求めるために、Baldwinら [30] は、次の六つの仮定を置いた。なお、異性化反応  $RO_2 \rightarrow QOOH$  は、

RO<sub>2</sub> 内部のO原子による内部のH原子の引抜き反応であるが、その形式は、反応によって結合するO原子とH原子の反応前の距離（何個のO原子とC原子によって隔てられているか）及び引き抜かれるH原子が反応前に結合しているC原子と結合しているC原子の個数（1個か2個か3個か、1個の場合を primary、2個の場合を secondary、3個の場合を tertiaryと呼ぶ）によって分類される。

- ①同形式の内部H原子引抜き反応の速度定数は、種々のR及びQに対して同じと考える。
- ②1,5 H原子引抜き（ここで、1,5 とは引抜きに関与するO原子から数えて5番目のC原子からH原子が引き抜かれることを意味する）の頻度因子はC-H結合一個当たり  $1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  であるとする。（この値は、neo-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OOHにおける1,5p引抜きに関して得られた値である。ここで、1,5pのpとはH原子が引き抜かれるC原子が primaryであることを示す。）（この値は、他の内部H原子引抜き形式の頻度因子及び活性化エネルギー導出の基礎となる。③-⑤を見よ。）
- ③遷移状態理論に基づき、遷移状態の環を形成するC原子の数が1個増す毎にC-H結合一個当たりの頻度因子は8分の1となる、と考える。
- ④C-H結合一個当たりの頻度因子は、引き抜かれるH原子の位置（H原子が結合しているC原子が primaryであるか、secondary または tertiary であるか）に依らない、と考える。
- ⑤各内部H原子引抜き形式の活性化エネルギーは、753 K における速度定数の値と②-④の仮定から得られた頻度因子の値とから得られる。
- ⑥活性化エネルギーは、遷移状態の環を形成するC原子の個数とともに変化するが、その変化は環の歪みエネルギーの差に等しく、引き抜かれるH原子の位置には無関係とする。

Baldwinら [30] の速度定数推定法が妥当であることは、次の事実によって支持される [30]。

- ①同じ内部H原子引抜き形式であっても、R及びQの異なる二つの速度定数（753 K）から、上記方法により頻度因子と活性化エネルギーを推定するとよく一致する。
- ②(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>OOの異性化実験から直接測定された速度定数比  $k(1,4t)/k(1,5p)=24.7$ （1,4t引抜きと1,5p引抜きの比）[34]は、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>OO)の異性化実験[30]から得られた  $k(1,5p)$  の二つの値と (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>OOの異性化実験[34]から得られた  $k(1,4t)$  の値との比、29と18に符号する。
- ③1,4引抜きと1,5引抜きの活性化エネルギーの差、 $E(1,4)-E(1,5)$  は、Fishら[24]が推定した5員環と6員環の歪みエネルギーの差、27-2.5=24.5 kJ/molと矛盾しない。
- ④1,7引抜きの遷移状態における歪みエネルギーは無視できる程小さく、活性化エネルギーはRO<sub>2</sub>によるアルカンからのH原子引抜きの活性化エネルギーに等しいと期待される。後者の反応の活性化エネルギーは知られていないが、熱化学的知見に基づけば、その値は実質的にHO<sub>2</sub>によるアルカンからのH原子引抜きの活性化エネルギーに等しいと期待される。実際に、HO<sub>2</sub>によるテトラメチルブタン（すべて primary のC原子から成る）からのH原子引抜きの活性化エネルギー  $81.7 \pm 8 \text{ kJ/mol}$  は  $E(1,7p)=82 \text{ kJ/mol}$  と極めてよく一致する。さらに、1,7s及び1,7t引抜きの活性化エネルギーが

1,7p引抜きの値よりも小さいのは、これらの反応熱の変化と矛盾しない。

本研究では、Baldwinら [30] の方法を一部変更し、次のように推定を行なった。

- ①反応  $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$  の  $A_b$  及び  $E_b$  を最近の値 [47] で置き換えると同時に、前節の修整を施した  $K_a$  の値（群和則使用）を用いて、異性化反応  $C_2H_5O_2 \rightarrow C_2H_4OOH$ （1,4p引抜き）の頻度因子を求め直した。前節の修整を除けば、 $K_a$  の値は Baldwinら が用いた値と大きくは異ならない。しかし、 $k_b$  の値の変化とそれによる  $k_a$  の値の変化は大きく、Baldwinら [30] が推定した  $A(1,5)$  の値及び Baldwinら [30] の仮定  $A(1,4)/A(1,5)=8$  から得られる  $A(1,4)$  の値と一致しない。
- ②この不一致の原因は、Baldwinら [30] が  $A(1,5)$  及び  $E(1,5)$  を推定する際に用いた  $A_c$  と  $E_c$  の値が信頼性に欠け、誤っているからと考えられる。Baldwinら [30] は、異性化反応  $RO_2 \rightarrow QOOH$  の頻度因子及び活性化エネルギー推定の基礎として、彼らの得た  $A(1,5)=1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  という値を用いたが、本研究では、推定の基礎となる値を①に述べた  $A(1,4)=6.93 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  とした。
- ③②の変更を除き、本研究の推定に用いた仮定は、前述の Baldwinら [30] のものと同じである。

本研究で推定した異性化反応  $RO_2 \rightarrow QOOH$  の頻度因子及び活性化エネルギーの値を表4に示す。これらの値は、Baldwinら [30] が得た値と大きく異なる。前節で述べた反応  $R + O_2 \rightarrow RO_2$  の平衡定数の修整が無ければ、違いはもっと大きくなる。（表4の頻度因子は11.1分の1、活性化エネルギーは23 kJ/molだけ減少する。）

しかし、本研究の推定が妥当であることは、Baldwinら [30] の推定を支持する前述の事実によって、全く同様に支持される。なぜなら、頻度因子及び活性化エネルギーの値に関する二つの推定結果の間の違いは、基本的にH原子の引抜き形式に依らないからである。

（本研究推定の頻度因子の値は、Baldwinら [30] のおおよそ11.5分の1、活性化エネルギーの値はおおよそ7.5 kJ/mol だけ小さい。）また、本研究で得られた値  $E(1,7p)=74.8 \text{ kJ/mol}$  はHO<sub>2</sub>によるテトラメチルブタンからのH原子引抜きの活性化エネルギー  $81.7 \pm 8 \text{ kJ/mol}$  と依然矛盾しない。

なお、ここで次の点に注意を喚起しておく。

- ・本研究が基にした Baldwinらの実験結果 [30-35, 47] は、すべて大気圧以下の低圧で得られたものである。それゆえ、本研究の推定結果も低圧においてのみ、その妥当性が支持される。自動車用エンジンの筒内圧力は、燃焼時に大気圧よりもかなり高い（2 MPa 以上）が、そのような条件でこの推定結果が妥当であるか否かは、別途検証する必要がある。



表4. 内部H原子引抜き反応の速度定数

反応	参考 文献	形式	C-H結合 一個当たり の頻度因子 <sup>a</sup> s <sup>-1</sup>	活性化 エネルギー kJ/mol	活性化 エネルギー (推奨値) kJ/mol
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (CHOO)CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (CHOOH)CH <sub>3</sub>	32, 33	1, 4p	6.93 (11) <sup>d</sup>	137.3	
					138
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OOH <sup>b</sup>	31	1, 4p	6.93 (11)	138.1	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> OO)	30	1, 5p	8.7 (10)	107.8	
→ (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> OOH)	30	1, 5p	8.7 (10)	110.8	
					110
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> OO)	34	1, 5p	8.7 (10)	109.8	
→ CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH)(CH <sub>2</sub> OOH)					
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OO)	32, 33	1, 6p	1.08 (10)	90.6	91
→ CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OOH)					
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OO)	35	1, 7p	1.35 (9)	74.8	75
→ CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OOH)					
		1, 3s	5.54 (12)	(161) <sup>c</sup>	161
CH <sub>3</sub> (CHOO)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> (CHOOH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	32, 33	1, 4s	6.93 (11)	119.8	
					118
CH <sub>3</sub> (CHOO)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> (CHOOH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	35	1, 4s	6.93 (11)	115.6	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OO)	32, 33	1, 5s	8.7 (10)	93.5	
→ CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OOH)					92
CH <sub>3</sub> (CHOO)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> (CHOO)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	35	1, 5s	8.7 (10)	91.0	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OO)	35	1, 6s	1.08 (10)	73.0	73
→ CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OOH)					

		1, 7s	1.35 (9)	(57)	57
CH <sub>3</sub> (CHOO)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> (COOH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	32, 33	1, 3t	5.54 (12)	145.8	146
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> OO)	34	1, 4t	6.93 (11)	102.7	103
→ (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OOH)					
		1, 5t	8.7 (10)	(75)	75
		1, 6t	1.08 (10)	(56)	56
		1, 7t	1.35 (9)	(40)	40

<sup>a</sup> bの印を付けた反応を除いて、頻度因子の値はすべて遷移状態理論に基づき、bの印を付けた反応の値から求めた。

<sup>b</sup> 速度定数の決定方法は本文参照のこと。

<sup>c</sup> 括弧付きの活性化エネルギーの値は、員数の異なる遷移状態環の歪みエネルギーの差と活性化エネルギーの差が等しいという仮定(本文参照)から求めた。例えば、 $E(1, 3s) = E(1, 4s) + E(1, 3t) - E(1, 4t)$ である。

<sup>d</sup> 括弧内の数字は10の指数を示す。

#### 4. 3. 3. 1. 3 2 過酸化炭化水素の分解

この形式の反応  $O_2QOOH \rightarrow R'OOH + OH$  は、低温自着火において重要な縮退分岐反応過程の起点になると考えられる。すなわち、この反応によって、極めて活性なOHラジカルと中間体  $R'OOH$  が生成されるが、 $R'OOH$  はさらに反応  $R'OOH \rightarrow RO + OH$  (この反応の速度定数は比較的良好に知られている [36, 37]) によって、OHラジカルを生成する。

この形式の反応の遷移状態は、環状で内部O<sub>2</sub>による内部H原子の引抜きが行なわれるという点で、前節の異性化反応  $RO_2 \rightarrow QOOH$  と非常によく似ている。そこで、本研究の速度定数には、H原子の引抜き形式に応じて表4の値を適用することとした。

#### 4. 3. 3. 1. 4 アルコキシ・ラジカルの異性化

この形式の反応  $RO \rightarrow QOH$  も  $RO_2$  の異性化と同様、環状の遷移状態を経て内部H原子の引抜きが行なわれる。それゆえ、表4の頻度因子が適用できると考えられる。ただし、本研究では、活性化エネルギーを次のように評価した。

Baldwinら [38] は、この形式の反応の活性化エネルギーが、遷移状態の歪みエネルギーと反応  $RH + RO \rightarrow R + ROH$  の活性化エネルギーとの和に等しいことを指摘し、表5のような値を与えた。

表5. 反応 RO → QOH に関するデータ [38]

反応 RO → QOH の遷移状態における歪みエネルギー kJ/mol		反応 RH + RO → R + ROH の活性化エネルギー kJ/mol	
5員環	6員環	primary H の引抜き	secondary H の引抜き
25	2.1	30	17

表6. アルコキシ・ラジカルの異性化速度定数

H原子引抜きの形式	頻度因子 <sup>a</sup> s <sup>-1</sup>	活性化エネルギー kJ/mol	遷移状態環の員数
1, 3p	5.54(12) <sup>b</sup>	142 <sup>c</sup>	4
1, 3s	5.54(12)	129 <sup>d</sup>	4
1, 4p	6.93(11)	55 <sup>e</sup>	5
1, 4s	6.93(11)	42 <sup>e</sup>	5
1, 5p	8.7(10)	32 <sup>e</sup>	6
1, 5s	8.7(10)	19 <sup>e</sup>	6

<sup>a</sup> 頻度因子は表4の値を適用。

<sup>b</sup> 括弧内の数字は10の指数を示す。

<sup>c</sup> 文献[39]の値。

<sup>d</sup> 本研究による値。

<sup>e</sup> 文献[38]の値。

表5は5員環と6員環の歪みエネルギーを与えているが、低温自着火の素反応群モデルにおいては、4員環の値も必要である。なぜなら、4員環の反応 RO → QOH の生成物 QOH は、オレフィンとOHラジカルの付加反応によっても生成されるため、逆反応 QOH → RO が低温自着火の誘導期間中に活発であるかも知れないからである。(とほいうものの、本研究で構築したモデルを使ったノルマルブタンの計算では、正逆反応ともに不活発であった。)そこで、本研究では、反応 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O → C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH の活性化エネルギー 142 kJ/mol [39] と表5の primary H原子引抜きの活性化エネルギーとから4員環の歪みエネルギー 142 - 30 = 112 kJ/mol を求めた。

この歪みエネルギーの値から、1, 3s H原子引抜きの活性化エネルギー 112+17=129 kJ/mol が得られる。(1, 3p H原子引抜きの活性化エネルギーは、言うまでもなく 142 kJ/mol である。注: 1, 3 H原子引抜きにおける遷移状態環の員数は3個のCまたはO原子に1個のH原子を加えた合計4個である。)

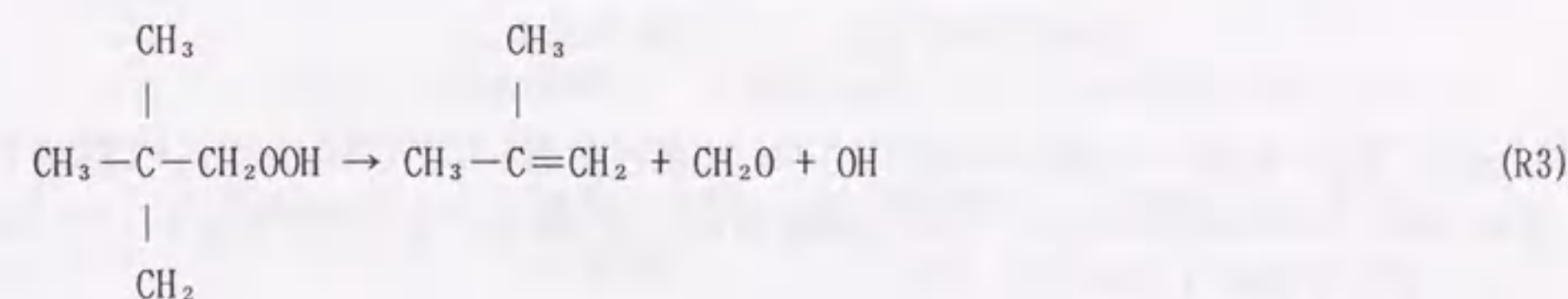
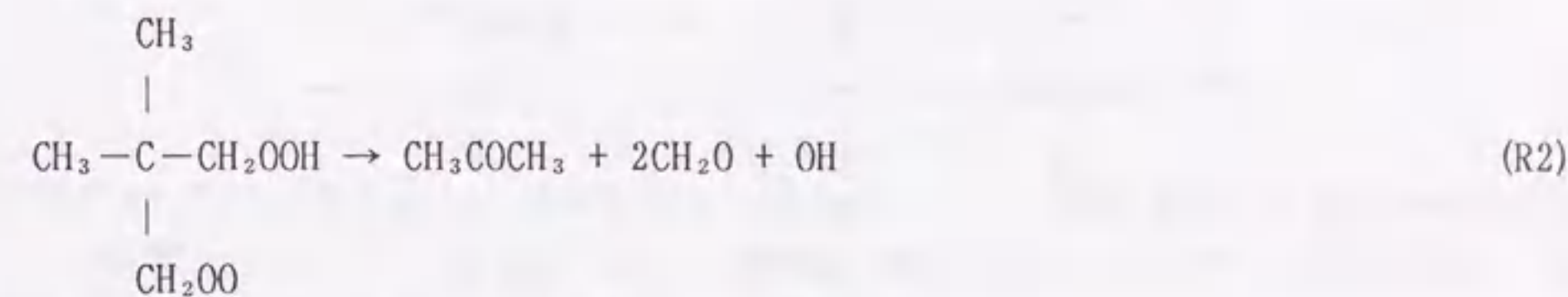
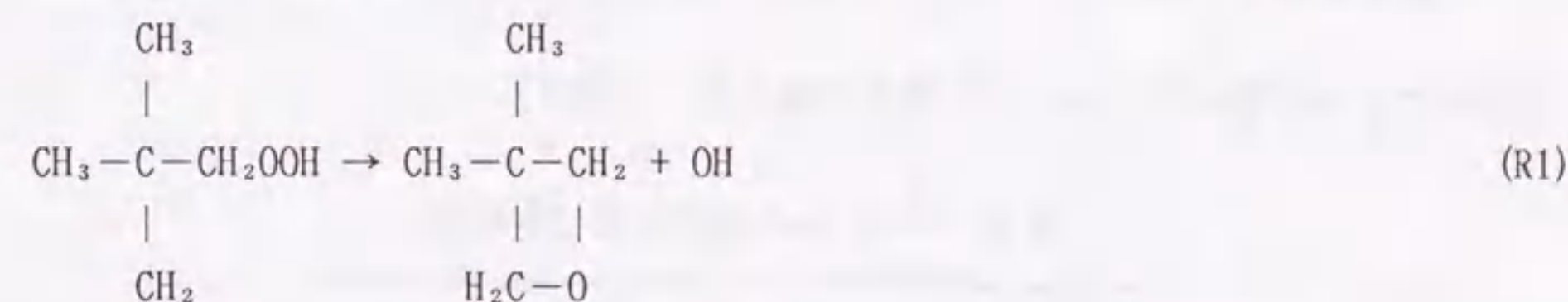
表6に、このようにして求められた頻度因子と活性化エネルギーを示す。

#### 4. 3. 3. 1. 5 アルデヒドの生成

アルカン冷炎に特徴的なアルデヒドの生成は、この形式の反応 O<sub>2</sub>QOOH → 2 Aldehydes + OH に少なくとも部分的に由来すると考えられる。速度定数の推定は、2 過酸化炭化水素の分解反応(4. 3. 3. 1. 3節)と全く同様に行なった。

#### 4. 3. 3. 1. 6 QOOH及びO<sub>2</sub>QOOHの分解

Baldwinら[30]は、次の三つの反応の速度定数を推定した。



4. 3. 3. 1. 2節で触れたように、この推定の際に Baldwinら[30]が用いた A<sub>c</sub>と E<sub>c</sub>の値は信頼性に欠けているために、彼らの推定した三つの反応 R1-R3の速度定数も信頼しがたい。そこで、本研究では、Baldwinら[30]が用いた A<sub>c</sub>と E<sub>c</sub>の値を変更した上で、R1-R3の速度定数を推定し直すとともに、R1とR2の値をそれぞれ二つの形式 QOOH → O-heterocycle + OH と O<sub>2</sub>QOOH → Carbonyl compound + 2 Aldehydes + OH に適用した。ただし、形式 QOOH → O-heterocycle + OH の活性化エネルギーは遷移状態環の員数に応じて修整した。

まず、三つの反応 R1-R3の速度定数推定法について説明する。

Baldwinら [30] は、次の三つの知見を用いて R1-R3の速度定数を推定した。

- ① R3に対しては、 $A_{R3}=A_c$  及び  $E_c-E_{R3}=12$  kJ/mol と仮定するのがもっともらしい。
- ② R1に対しては、実験結果は  $A_{R3}/A_{R1}=225$  及び  $E_{R3}-E_{R1}=43$  kJ/mol を示している。
- ③ R2に対しては、実験結果及びその他の知見により、 $A_{R2}/A_{R1}=6.19$  及び  $E_{R2}-E_{R1}=24.1$  kJ/mol が示される。

したがって、 $A_c$  と  $E_c$  の値を知れば、R1-R3の速度定数が求まる。本研究では、 $A_c$  と  $E_c$  の値を次のように導出した。

- ① 実験式  $K_a \cdot k_d/k_c = (7.2 \times 10^{-3}/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) \exp(-113/\text{kJmol}^{-1})$  [30] に適切な  $K_a$  と  $k_d$  の値を代入すれば  $A_c$  と  $E_c$  の値が得られる。
- ② そこで、 $K_a$  には、Baldwinら [30] が群和則から求めた値に 4. 3. 3. 1. 1 節で述べた修整を加えて用いた。一方、 $k_d$  には、表4の 1,5p H原子引抜き値を採用した。

本研究によって得られた R1-R3の速度定数を表7に示す。

表7. R1-R3の速度定数 (本研究)

反応	頻度因子 $s^{-1}$	活性化エネルギー kJ/mol
R1	1.30 (10) <sup>a</sup>	62.9
R2	8.02 (10)	87.0
R3	3.29 (12)	105.9

<sup>a</sup> 括弧内の数字は10の指数を示す。

次に、反応  $QOOH \rightarrow O\text{-heterocycle} + OH$  の活性化エネルギー導出について説明する。反応  $QOOH \rightarrow O\text{-heterocycle} + OH$  の遷移状態は環であり、その活性化エネルギーは次式で表し得ると云われている [24, 25]。

$$E_n = E_4 + (S_n - S_4)/4 \quad (6)$$

ここで、 $E_n$  は遷移状態が n 員環の場合の活性化エネルギー、 $S_n$  は n 員環の歪みエネルギーである。本研究では、このような遷移状態環の歪みエネルギーを次式を使って求めた。

$$S_n - S_m = E(1, n-1) - E(1, m-1) \quad (7)$$

ここで、 $E(1, n-1)$  は 1, n-1 内部H原子引抜き活性化エネルギー (表4) である。また、

式7は、Baldwinら [30] が指摘した関係：

$$E(1, n-1) = E(\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{RO}_2\text{H} + \text{R}) + S_n \quad (8)$$

から得られる。

本研究では、 $S_8=0$  を仮定し、表4の  $E(1, n-1)$  の値と漸化式7を用いて、 $S_7$  より  $S_4$  までを次々に計算した。結果を表8に示す。なお、表8で、 $S_3$  の値は文献 [22] より引用した。これは、 $E(1, 2)$  の値が不明であるために、式7が使えなかったからである。

表8. 遷移状態環の歪みエネルギー

環の員数 n	歪みエネルギー kJ/mol
8	0
7	16
6	35
5	62
4	105
3	115.5 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> シクロプロパン及びエチレンオキシドの値 [22]

本研究では、 $E_4=E_{R1}$  を仮定し、式6に表8の値を代入して、反応  $QOOH \rightarrow O\text{-heterocycle} + OH$  の活性化エネルギーを得た。また、頻度因子は、とりあえず遷移状態環の員数に無関係に  $A_{R1}$  の値を適用した。表9にそれらの値を示す。

表9. 反応  $QOOH \rightarrow O\text{-heterocycle} + OH$  の速度定数

O-heterocycle	遷移状態環 の員数	頻度因子 $s^{-1}$	活性化エネルギー kJ/mol
オキシラン	3	1.3 (10) <sup>a</sup>	65.5
オキセタン	4	1.3 (10)	62.9
テトラヒドロフラン	5	1.3 (10)	52.2
テトラヒドロピラン	6	1.3 (10)	45.4

<sup>a</sup> 括弧内の数字は10の指数を示す。

ここで注意すべきは、オキセタン生成の活性化エネルギー 62.9 kJ/mol が Benson [40] の

推定値 63 kJ/molと矛盾しないことである。しかし、頻度因子は Benson [40] の推定値の 7.7 分の 1 である。

反応  $O_2QOOH \rightarrow$  Carbonyl compound + 2 Aldehydes + OH の特徴は、反応物  $O_2QOOH$  が内部の COOH と COO の間に 1 個の C 原子を持たねばならないことである。他の  $O_2QOOH$  では、このような分解は起こらない。本研究では、この形式の反応すべてに R2 の速度定数を適用した。

反応  $QOOH \rightarrow$  Olefin + Aldehyde + OH の特徴は、反応物  $QOOH$  が内部の COOH と一個の C 原子を隔てて不対電子 1 個を持つ C 原子を 1 個持たねばならないことである。

Baldwinら [30] は、この形式の反応の活性化エネルギーが、Q に対応するアルキルラジカル ( $QOOH$  内部の OOH を H で置き換えたもの) の分解反応の活性化エネルギーより 12 kJ/mol だけ低いことを指摘した (この知見は R3 の速度定数導出において既に用いられている)。本研究でも、これに基づき速度定数を推定した。

#### 4. 3. 3. 1. 7 アルコキシ・ラジカルの分解

この形式の反応  $R'O \rightarrow$  Carbonyl compound + Carbonyl radical は、低温自着火における縮退分岐反応過程 (4. 3. 3. 1. 3 節参照) に引き続いて起こると考えられる。

Baldwinら [38] は、この形式の反応の活性化エネルギーが、次式で計算できることを示した。

$$E = 53.6 + 3.0 \Delta H \text{ kJ/mol} \quad \text{for } \Delta H > 0 \quad (9)$$

$$E = 53.6 \text{ kJ/mol} \quad \text{for } \Delta H \leq 0 \quad (10)$$

本研究では、これらの式を使って活性化エネルギーを推定した。頻度因子については、文献 [38] が、種々のアルコキシ・ラジカルに対して  $8 \times 10^{12}$  から  $2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  の値を与えているので、とりあえず  $1.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  の値を採用した。

#### 4. 3. 4 高温反応のモデル

低温での反応過程と速度定数が不明確であることに対して、高温自着火及び層流火炎伝播に関わる反応とそれらの速度定数は、比較的良好に知られている。例えば、Westbrook [7] と Warnatz [41] はそれぞれ、低級炭化水素 (炭素原子数は 4 以下) の燃焼に関わる既知の素反応について速度定数をまとめている。本研究で構築した素反応群モデルには、Warnatz [41] のデータを中心に既知の素反応と速度定数を取り込んである。Westbrook [7] のデータでなく Warnatz [41] のデータを中心にしたのは、後者の方が、同一の素反応に対してできるだけ複数のデータを相互比較して、推奨値とその精度を示しているからである。

#### 4. 3. 5 熱力学データ

自着火に限らず燃焼には、発熱を伴うのが常である。自着火の場合は、その誘導期間中の温度上昇が重要である。特に冷炎発生の際には大きな温度上昇 (100-200 度) を伴うので、自着火を計算機シミュレーションする場合には、モデル中の各化学種のエンタルピーが必要となる。また、反応速度定数はしばしば一方のみ値しか知られていない

ので、逆反応の速度定数を知るために、各化学種の平衡定数が必要となる。

低級炭化水素の高温自着火及び層流火炎伝播に関わる化学種については、それらの熱力学データは比較的良好に知られている。これらに関しては、Burcat [42] のまとめた多項式データを利用した。

一方、低温自着火に関わる化学種の熱力学データは、反応速度定数の場合と同様に、よく知られていない。それらの値は、群和則 (4. 3. 2 節参照) を使って導出した。

本研究では、各化学種のエンタルピーを温度に関する 5 次の多項式で近似した。一方、各化学種の平衡定数は、一般化されたアレニウス形式  $AT^B \exp(-E/T)$  で近似した。平衡定数をアレニウス形式で近似したのは、正方向速度定数 (アレニウス形式) から逆反応速度定数 (アレニウス形式) を導くためである。また、アレニウス形式  $AT^B \exp(-E/T)$  の近似誤差を最小とするために、次のようなノルム (評価関数) を定義して用いた。

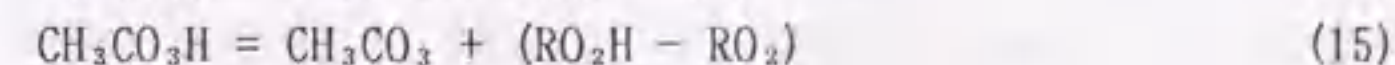
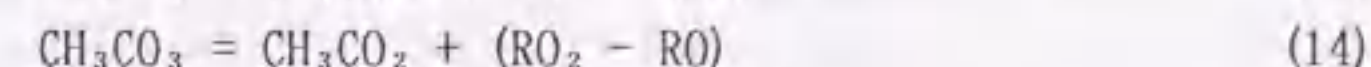
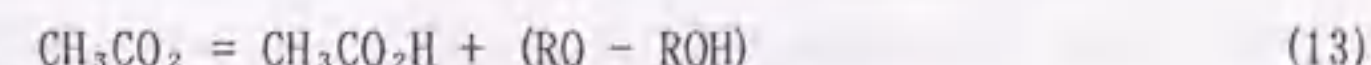
$$Z = \sum_{i=1}^N (\omega_i - 1/\omega_i)^2 \quad (11)$$

$$\text{ただし,} \quad \omega_i = K_i^{-1/2} \{ AT_i^B \exp(-E/T_i) \}^{1/2} \quad (12)$$

( $T_i, K_i$ ) ( $i=1, \dots, N$ ) は近似に用いるデータである。ノルム  $Z$  の最小化には、ニュートン法を用い、A, B, E による  $Z$  の各偏微分が 0 となるようにした。

以下に、Burcat [42] のデータ及び群和則を用いても、熱力学データの導出が困難であったものについて説明する。

- ① 群和則の群に関するデータは、文献 [22] から引用したが、この文献にデータがないものについては、構造の似た群のデータで代用した (表 10)。
- ②  $HO_2$  の 298.15 K における生成熱は、Benson [43] の与えた 3.0 kcal/mol とした。この値は、Burcat [42] の多項式から得られる値の 10 倍である。また、 $CH_3O_2$  と  $CH_3O_2H$  の 298.15 K における生成熱も Benson [43] の与えた値 (それぞれ 4.2 kcal/mol と -31.3 kcal/mol) で置き換えた。
- ③  $C_2H_4O$  と  $C_3H_6O$  のデータは、Burcat [42] のデータからでも、群和則を用いても得られる。二つの方法による結果は、 $C_2H_4O$  の場合には一致したが、 $C_3H_6O$  の場合には一致しなかった。そこで、 $C_2H_4O$  には Burcat [42] のデータを用い、 $C_3H_6O$  には群和則の結果を用いた。
- ④ 群和則から、次のような分子に関する熱力学データの関係が得られる。



$$RO_2H - RO_2 = CH_3O_2H - CH_3O_2 \quad (18)$$

CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 及び CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H の熱力学データは既知 [42] であり、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>、

表 10. 群データの置き換え

データのない群	左記に関わる化学種 <sup>a</sup>	代用された群
C-(H) <sub>2</sub> (O)(C)	49, 79, 82, 106, 110	C-(H) <sub>2</sub> (O)(C)
C-(H)(C)(O)	52	C-(H)(C) <sub>2</sub>
O-(C)(O)	52	O-(C)(O)
C-(H)(C)(C)(O)	53, 55, 80, 107, 109, 111	C-(H)(C) <sub>2</sub> (O)
C-(C) <sub>2</sub> (O)	54	C-(C) <sub>3</sub>
O-(C)(O)	54	O-(C)(O)
C-(H) <sub>2</sub> (CO)	124	C-(H) <sub>2</sub> (C)
CO-(C)(C)	124	CO-(C) <sub>2</sub>
C-(H)(C)(CO)(O)	126, 128	C-(H)(C) <sub>2</sub> (O)
C-(H) <sub>2</sub> (CO)(O)	127, 148	C-(H) <sub>2</sub> (CO)(C)
C-(H)(C)(CO)(O)	129, 131	C-(H)(C) <sub>2</sub> (O)
C-(H) <sub>2</sub> (CO)(O)	130, 149	C-(H) <sub>2</sub> (C)(O)
C-(H) <sub>2</sub> (CO)(C)	135	C-(H) <sub>2</sub> (C)(C)
C-(H)(CO)(C)(O)	147	C-(H)(C) <sub>2</sub> (O)
C-(H)(C)(C)(O)	154, 155	C-(H)(C)(C) <sub>2</sub>

<sup>a</sup> 番号は表 14 及び表 15 の番号に同じ。

CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H についても群和則を用いて値を導出できるので、CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H の値は式 13-18 を用いて順に計算できる。なお、CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H の 298.15 K における生成熱は群和則だけから導出でき、その値は -80.48 kcal/mol であった。一方、式 13-18 を用いる方法では、-86.59 kcal/mol であった。本研究では前者の値を採用した。

⑤ RO、RO<sub>2</sub>、RCO (CH<sub>3</sub>O、CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CO、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O、C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> を除く) の熱力学データは、群和則から得られる次の関係式によって導出した。

$$RO = [RO \text{ without } O] + (C_2H_5O - a) - ([C-(H)_2(C)(O)] + [C-(H)_3(C)]) \quad (19)$$

$$RO_2 = [RO_2 \text{ without } O] + (CH_3O_2 - a) - [C-(H)_3(O)] \quad (20)$$

$$RCO = [RCO \text{ without } CO] + (CH_3CO - a) - [C-(H)_3(CO)] \quad (21)$$

ただし、生成熱に対しては  $a = 0$ 、エントロピーに対しては  $a = -R \ln 3$  である。

この方法によって、熱力学データを計算した化学種を表 11 に示す。

⑥ Slagle ら [28] は R-O<sub>2</sub> 結合のエネルギを群和則で計算すると、実験値と異なることを指摘した (ただし、R=CH<sub>3</sub> を除く)。そこで、表 11 に示す RO<sub>2</sub> のエンタルピーとエントロピーの値を 4. 3. 3. 1. 1 節の考察に基づき、それぞれ 23 kJ/mol と 20 J/mol/K だけ小さくした。

表 11. 式 19-21 を使って熱力学データを計算した化学種<sup>a</sup>

RO	RO <sub>2</sub>	RCO
64, 65, 90, 91, 122, 123, 129-131, 134, 143, 145, 147, 149	47, 48, 66-70, 76-78, 92, 112-118, 132, 136-138	119

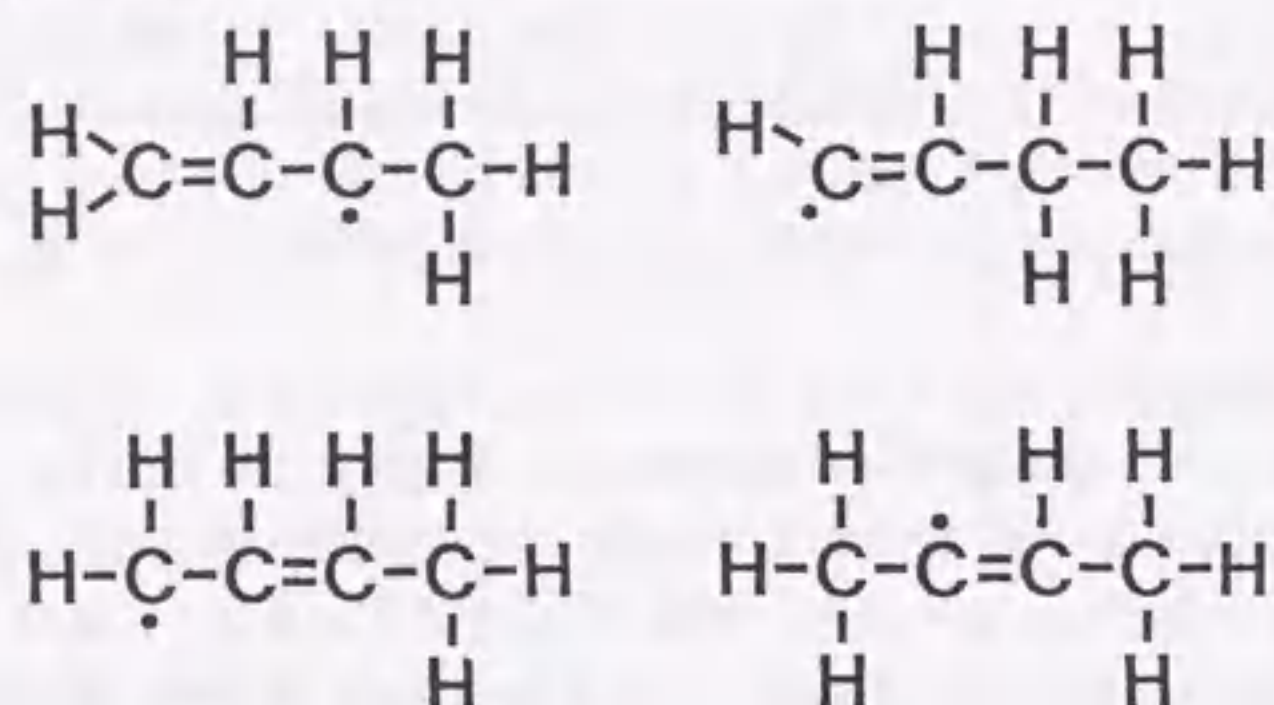
<sup>a</sup> 番号は表 14 及び表 15 の番号に同じ。

⑦ 3 種のラジカル、C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> は共鳴安定である。これらのうち、C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> と C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> の熱力学データは群和則により導出した。一方、C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> の値は Burcat [42] のデータから求めた。群和則による導出においては、これらのラジカルの群の構成に複数の可能性が存在する。しかし、それらは共鳴しているため、任意の一つの群構成を選んで計算を行えばよい。例えば、C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> (図 2 に示す四つの構成が可能である) の二つの構成について計算すると、ほとんど同じ値が得られる。そこで、本研究では二つの値の平均値を採用した。また、C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> (図 3 に示す二つの構成が可能である) に関しては一つの構成のみを計算し、その値を採用した。(他の構成は、群のデータが無いので計算できない。) C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> の計算には、三つの群 [C<sub>4</sub>-(H)<sub>2</sub>]、[C<sub>4</sub>-(H)(C<sub>d</sub>)]、[C<sub>4</sub>-(H)] のデータが必要であった。これらのうち、前 2 者は既知であるが、最後のものは未知であったので、群和則から得られる次の関係式を使って導出した。

$$C_2H_3 \text{ (既知)} = [C_d-(H)] \text{ (未知)} + [C_d-(H)_2] \text{ (既知)} \quad (22)$$

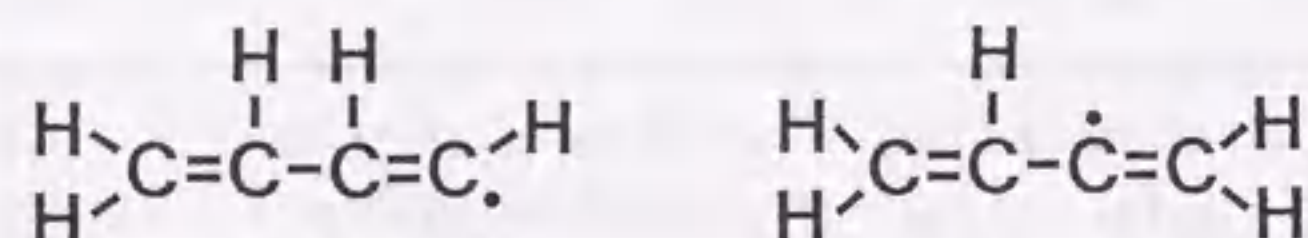
表12に、この方法によって得られた  $[C_d-(H)]$  のデータを示す。

⑧  $C_3H_5O_2$  のデータは、Burcat [42] のデータからも、群和則からも求められなかったので、反応  $C_3H_5 + O_2 \rightarrow C_3H_5O_2$  の測定された平衡定数 [44] と既知の  $C_3H_5$  及び  $O_2$  のデータ [42] とから導出した。



calculated                  data absent

図2.  $C_4H_7$  四つの可能な構成



calculated                  data absent

図3.  $C_4H_5$  二つの可能な構成

表12. 群  $[C_d-(H)]$  のデータ

$\Delta H_f^\circ$ (kcal/mol)	$S_{1n1}^\circ$ (cal/mol/K)	$C_{pT}^\circ$ (cal/mol/K)						
		300	400	500	600	800	1000	1500 K
$63 \pm 2$	30.07	4.6	(5.1) <sup>a</sup>	5.59	(6.0)	6.73	7.43	8.61

<sup>a</sup> 括弧内の値は、 $C_2H_3$  のデータ [22] を線形補間することによって得た。

#### 4.4 本研究で構築した素反応群モデル

4.3節で述べた方法と結果を用いて、ノルマルブタンの低温及び高温における自着火を記述するための素反応群モデル（素反応群とそれらの速度定数、及びそれらに関わる化学種の熱力学データ）を構築した。表13に、このモデルに含まれる各素反応とそれらの速度定数を示す。また、表14と15にそれぞれ、モデルに含まれる各化学種の平衡定数（アレニウス近似）とエンタルピー（多項式近似）を示す。

この素反応群モデルは、461個の素反応と141の化学種（不活性な化学種 Ar と不活性として扱う  $N_2$ ）から成る。このモデルにおいて、いわゆる Fall-off 反応として扱うものは、すべて表13の最後に、それらの速度定数（Lindemann 形式）とともにまとめた。これら以外の単分子反応及びその逆反応の速度定数には、低圧または高圧極限の値を用いた。また、3体反応の速度定数に関して第3体の化学種が明確なものについては、Warnatz [41] が推奨する衝突効率の値を採用した。（表13において、第3体を示す記号 M にプライム記号が付いたもの M' は、これを示し、表中の頻度因子は第3体が Ar の場合の値である。）

このモデルを既存のモデル（例えば文献 [10, 20]）と比較した場合の特徴は、主に次の5点である。（速度定数の値における細かな差異は無視する。）

- ① 反応  $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$  の経路には、通常の2分子反応経路の他に、Fall-off の挙動をとる経路が考えられる。この理由は、いわゆる Chemically Activated Process [45] によって、この反応が進行すると考えられるからである（5.7節参照）。表13のモデルでは、他のモデルと異なり、2分子反応経路は高圧で存在しないと仮定してそれを省き、Mozurkewich と Benson [46] の与えた速度式から Fall-off 挙動をとる経路のみの速度定数を抽出し採用した。（この取り扱いに関する検討は5.7節で行なう。）
- ② 反応  $R + O_2 \rightarrow \text{Olefin} + HO_2$ （R はアルキル・ラジカルを示す。例えば反応  $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_5 + HO_2$ ）の速度定数には、McAdam と Walker [47] が実験から求めた値（負の活性化エネルギーを持つ）を採用した。これらの反応についても、Chemically Activated Process [45] が重要と考えられる（5.7節参照）。
- ③ 表13のモデルにおいて、反応 677-681 の頻度因子は、ノルマルブタンの 1200 K 付近の自着火遅れ時間 [48] を模擬できるように一律に調整されている。これらの反応の速度定数は元々定かでないが、本研究で用いた値は、Wilk [49] が採用してプロピンの低温酸化の模擬に成功した反応 683（反応 677-681 と同形式）の値と矛盾しない。また、表13のモデルにおいて行なった調整は、この調整ただ一つである。
- ④ 縮退分岐反応過程に先立つ  $RO_2$  の異性化反応（内部H原子の引抜き）の速度定数は、4.3.3.2節に述べた方法によって推定された。本研究で採用した値は Westbrook ら [10] の用いている値（彼らのモデルを実際の自着火遅れ時間に合わせ込んだ値）と異なる。
- ⑤ 縮退分岐過程を  $O_2QOOH \rightarrow X + OH$ ,  $X \rightarrow \text{alkoxyl radical} + OH$  と仮定することによって、Morley [50] は、分岐種 X の生成速度とオクタン価の間に良い相関が認められることを指摘した。本研究で構築したモデルでは、分岐種 X の構造を定め 4.3.3.1.

表 13. ノルマルブタンの素反応群モデル (本研究で構築)

Reaction Rate Constants  $k = AT^B \exp(-E/RT)$  (cm, mol, s) Adopted in Model I

No.	reaction	Forward			Backward			Source
		A factor (cm, mol, s)	B	E (kJ/mol)	A factor (cm, mol, s)	B	E (kJ/mol)	
1	H + O <sub>2</sub> → O + OH	1.91E + 14	0.00	6.88E + 01	1.23E + 13	0.00E + 00	0.00E + 00	1
2	O + H <sub>2</sub> → H + OH	5.08E + 04	2.67	2.63E + 01	2.81E + 04	2.64E + 00	1.87E + 01	1 <sup>a</sup>
3	OH + H <sub>2</sub> → H + H <sub>2</sub> O	2.16E + 08	1.51	1.44E + 01	3.40E + 09	1.35E + 00	7.88E + 01	3 <sup>a</sup>
4	2*OH → O + H <sub>2</sub> O	1.23E + 04	2.62	-7.86E + 00	1.48E + 05	2.60E + 00	6.35E + 01	4
5	2*H + M' → H <sub>2</sub> + M''	6.40E + 17	-1.00	0.00E + 00	2.20E + 14	0.00E + 00	4.02E + 02	5
6	H + OH + M' → H <sub>2</sub> O + M''	7.50E + 21	-2.00	0.00E + 00	8.60E + 15	0.00E + 00	4.78E + 02	5
7	H + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	2.00E + 18	-0.80	0.00E + 00	8.64E + 15	-4.61E - 02	2.00E + 02	3 <sup>a</sup>
8	H + HO <sub>2</sub> → 2*OH	1.50E + 14	0.00	4.20E + 00	4.07E + 10	7.26E - 01	1.54E + 02	5 <sup>b</sup>
9	O + HO <sub>2</sub> → OH + O <sub>2</sub>	2.50E + 13	0.00	2.90E + 00	5.08E + 15	-5.79E - 01	2.36E + 02	5 <sup>b</sup>
10	O + HO <sub>2</sub> → OH + O <sub>2</sub>	2.00E + 13	0.00	0.00E + 00	2.25E + 15	-6.06E - 04	2.26E + 02	5 <sup>b</sup>
11	OH + HO <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2.00E + 13	0.00	0.00E + 00	6.40E + 16	-7.36E - 01	2.98E + 02	5 <sup>b</sup>
12	OH + CO → H + CO <sub>2</sub>	4.40E + 06	1.50	-3.10E + 00	1.60E + 14	0.00E + 00	1.10E + 02	5
14	H + CH <sub>4</sub> → H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	2.20E + 04	2.00	3.19E + 01	6.60E + 02	3.00E + 00	3.24E + 01	5
15	O + CH <sub>4</sub> → OH + CH <sub>3</sub>	1.20E + 07	0.00	0.00E + 00	1.30E + 05	2.10E + 00	1.96E + 01	5
16	OH + CH <sub>4</sub> → H <sub>2</sub> O + CH <sub>3</sub>	1.60E + 06	2.10	1.03E + 01	3.00E + 05	2.10E + 00	7.03E + 01	5
17	O + CH <sub>3</sub> → H + CH <sub>2</sub> O	7.00E + 13	0.00	0.00E + 00	6.34E + 15	-2.38E - 01	2.96E + 02	5 <sup>b</sup>
18	H + CH <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> + CHO	2.50E + 13	0.00	1.67E + 01	2.49E + 10	5.24E - 01	7.17E + 01	5 <sup>b</sup>
19	O + CH <sub>2</sub> O → OH + CHO	3.50E + 13	0.00	1.47E + 01	1.93E + 10	4.97E - 01	6.21E + 01	5 <sup>b</sup>
20	OH + CH <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> O + CHO	3.00E + 13	0.00	5.00E + 00	4.70E + 11	3.67E - 01	1.24E + 02	5 <sup>b</sup>
21	H + CHO → H <sub>2</sub> + CO	2.00E + 14	0.00	0.00E + 00	1.34E + 13	5.42E - 01	3.70E + 02	5 <sup>b</sup>
22	O + CHO → OH + CO	3.00E + 13	0.00	0.00E + 00	1.11E + 12	5.15E - 01	3.62E + 02	5 <sup>b</sup>
23	O + CHO → H + CO <sub>2</sub>	3.00E + 13	0.00	0.00E + 00	3.20E + 18	-6.87E - 01	4.70E + 02	5 <sup>b</sup>
24	OH + CHO → H <sub>2</sub> O + CO	5.00E + 13	0.00	0.00E + 00	5.27E + 13	3.85E - 01	4.34E + 02	5 <sup>b</sup>
25	O <sub>2</sub> + CHO → HO <sub>2</sub> + CO	3.00E + 12	0.00	0.00E + 00	9.87E + 08	1.12E + 00	1.36E + 02	5 <sup>b</sup>
26	CHO + M' → H + CO + M''	2.50E + 14	0.00	7.03E + 01	1.90E + 13	3.67E - 01	5.93E + 00	5 <sup>b</sup>
27	H + CH <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> + CH	4.00E + 13	0.00	0.00E + 00	3.17E + 12	2.54E - 01	9.01E + 00	5 <sup>b</sup>
28	O + CH <sub>2</sub> → 2*H + CO	5.00E + 13	0.00	0.00E + 00	7.95E + 13	2.05E - 01	3.10E + 02	5 <sup>b</sup>
29	O + CH <sub>2</sub> → 2*H + CO <sub>2</sub>	1.30E + 13	0.00	6.30E + 00	1.44E + 14	3.35E - 01	3.48E + 02	5 <sup>b</sup>
30	CH <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> → H + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.30E + 13	0.00	0.00E + 00	1.01E + 20	-1.09E + 00	2.68E + 02	5 <sup>b</sup>
31	O + CH → H + CO	4.00E + 13	0.00	0.00E + 00	7.04E + 14	1.25E - 01	7.25E + 02	5 <sup>b</sup>
32	O <sub>2</sub> + CH → OH + CO	2.00E + 13	0.00	0.00E + 00	8.50E + 08	1.46E + 00	6.59E + 02	5 <sup>b</sup>
34	2*CH <sub>3</sub> → H + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8.00E + 13	0.00	1.11E + 02	3.00E + 13	0.00E + 00	0.00E + 00	5
35	2*CH <sub>3</sub> → H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.00E + 16	0.00	1.34E + 02	1.10E + 20	-6.28E - 01	3.78E + 02	5 <sup>b</sup>
36	H + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	5.40E + 02	3.50	2.18E + 01	1.13E - 02	-4.34E + 00	4.54E + 01	5 <sup>b</sup>
37	O + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → OH + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	3.00E + 07	2.00	2.14E + 01	3.47E + 02	2.81E + 00	3.74E + 01	5 <sup>b</sup>
38	OH + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → H <sub>2</sub> O + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	5.12E + 06	2.06	3.58E + 00	1.68E + 03	2.74E + 00	9.16E + 01	5 <sup>b</sup>
39	O + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → H + CH <sub>2</sub> CHO	5.00E + 13	0.00	0.00E + 00	1.70E + 17	-6.47E - 01	3.04E + 02	5 <sup>b</sup>
40	O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → HO <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.12E + 10	0.00	-6.30E + 00	4.48E + 07	8.32E - 01	3.09E + 01	7 <sup>a</sup>
42	O + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → CHO + CH <sub>3</sub>	1.60E + 09	1.20	3.10E + 00	1.32E + 04	2.12E + 00	1.09E + 02	5 <sup>b</sup>
43	OH + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → H <sub>2</sub> O + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	2.02E + 13	0.00	2.49E + 01	4.28E + 10	5.72E - 01	9.60E + 01	5 <sup>b</sup>
44	H + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1.50E + 14	0.00	4.27E + 01	2.02E + 10	7.29E - 01	4.94E + 01	5 <sup>b</sup>
45	H + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.00E + 13	0.00	0.00E + 00	1.21E + 14	-1.23E - 01	2.49E + 02	5 <sup>b</sup>
48	O + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → CO + CH	4.10E + 08	1.50	7.10E + 00	1.19E + 03	2.82E + 00	2.03E + 02	5 <sup>b</sup>
49	OH + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → H + CH <sub>2</sub> CO	3.00E + 12	0.00	4.60E + 00	3.98E + 15	-5.34E - 01	1.06E + 02	5 <sup>b</sup>
50	H + CH <sub>2</sub> CHO → H <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> CO	4.00E + 13	0.00	1.76E + 01	1.70E + 10	7.26E - 01	8.93E + 01	5 <sup>b</sup>
51	O + CH <sub>3</sub> CHO → OH + CH <sub>2</sub> CO	5.00E + 12	0.00	7.30E + 00	1.18E + 09	6.99E - 01	7.15E + 01	5 <sup>b</sup>
52	OH + CH <sub>3</sub> CHO → H <sub>2</sub> O + CH <sub>2</sub> CO	1.00E + 13	0.00	0.00E + 00	6.70E + 10	5.69E - 01	1.36E + 02	5 <sup>b</sup>
53	H + CH <sub>3</sub> CO → CO + CH <sub>3</sub>	7.00E + 12	0.00	1.26E + 01	6.43E + 06	1.42E - 00	1.39E + 02	5 <sup>b</sup>
54	O + CH <sub>3</sub> CO → 2*CHO	2.00E + 13	0.00	9.60E + 00	2.47E + 07	1.15E + 00	1.17E + 02	5 <sup>b</sup>
55	OH + CH <sub>3</sub> CO → CHO + CH <sub>2</sub> O	1.00E + 13	0.00	0.00E + 00	2.25E + 10	6.80E - 01	5.96E + 01	5 <sup>b</sup>
57	O + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → H + CHCO	4.30E + 14	0.00	5.07E + 01	5.12E + 12	6.34E - 01	2.85E + 02	5 <sup>b</sup>
58	H + CHCO → CO + CH <sub>2</sub>	3.00E + 13	0.00	0.00E + 00	7.34E + 09	6.86E - 01	-3.89E + 01	5 <sup>b</sup>
59	O + CHCO → H + 2*CO	1.20E + 12	0.00	0.00E + 00	4.67E + 08	8.90E - 01	2.71E + 02	5 <sup>b</sup>
60	H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H	6.00E + 13	0.00	9.90E + 01	1.50E + 13	0.00E + 00	1.30E + 01	5
61	OH + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + C <sub>2</sub> H	1.00E + 13	0.00	2.93E + 01	1.05E + 11	4.40E - 01	1.44E + 00	5 <sup>b</sup>
62	O + C <sub>2</sub> H → CO + CH	1.00E + 13	0.00	0.00E + 00	3.48E + 09	9.78E - 01	2.97E + 02	5 <sup>b</sup>
63	O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H → CO + CHO	5.00E + 13	0.00	0.00E + 00	2.00E + 07	1.92E + 00	5.94E + 02	5 <sup>b</sup>
64	CH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	7.00E + 12	0.00	0.00E + 00	5.00E + 15	0.00E + 00	3.50E + 02	5
65	H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> + n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1.30E + 14	0.00	4.06E + 01	3.03E + 11	5.19E - 01	5.64E + 01	5 <sup>b</sup>
66	H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> + i-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1.00E + 14	0.00	3.49E + 01	2.46E + 12	4.74E - 01	6.93E + 01	5 <sup>b</sup>
67	O + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → OH + n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	3.00E + 13	0.00	2.41E + 01	3.86E + 10	4.92E - 01	3.23E + 01	5 <sup>b</sup>
68	O + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → OH + i-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	2.60E + 13	0.00	1.87E + 01	3.53E + 11	4.48E - 01	4.55E + 01	5 <sup>b</sup>
69	OH + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1.05E + 10	0.97	6.64E + 00	3.85E + 08	1.33E + 00	8.68E + 01	5 <sup>b</sup>
70	OH + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + i-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	4.67E + 07	1.61	-1.46E - 01	1.81E + 07	1.93E + 00	9.87E + 01	5 <sup>b</sup>
71	H + n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.00E + 13	0.00	0.00E + 00	7.55E + 15	-1.44E - 01	4.18E + 02	5 <sup>b</sup>
72	H + i-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.00E + 13	0.00	0.00E + 00	7.16E + 14	-2.99E - 01	4.00E + 02	5 <sup>b</sup>
73	O <sub>2</sub> + n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.12E + 10	0.00	-6.30E + 00	3.35E + 05	1.24E + 00	5.06E + 01	10 <sup>b</sup>
74	O <sub>2</sub> + i-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.12E + 10	0.00	-6.30E + 00	3.15E + 04	1.29E + 00	3.20E + 01	10 <sup>b</sup>
75	n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3.00E + 14	0.00	1.39E + 02	1.83E + 06	1.79E + 00	3.09E + 01	5 <sup>b</sup>
76	n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.00E + 14	0.00	1.56E + 02	4.00E + 12	0.00E + 00	1.10E + 01	5
77	i-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.00E + 14	0.00	1.62E + 02	4.00E + 12	0.00E + 00	4.00E + 00	5
78	O + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub> CO	5.00E + 12	0.00	1.90E + 00	7.90E + 06	1.13E + 00	1.43E + 02	5 <sup>b</sup>
80	2*C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → n-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1.00E + 13	0.00	0.00E + 00	2.00E + 16	0.00E + 00	3.40E + 02	5
81	H + n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → H <sub>2</sub> + n-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.30E + 14	0.00	4.03E + 01	4.01E - 09	6.27E + 00	3.30E + 01	5 <sup>b</sup>
82	H + n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → H <sub>2</sub> + s-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.00E + 14	0.00	3.49E + 01	3.65E - 09	6.40E + 00	4.20E + 01	5 <sup>b</sup>
83	O + n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → OH + n-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.00E + 13	0.00	2.40E + 01	5.12E - 10	6.25E + 00	9.09E + 00	5 <sup>b</sup>
84	O + n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → OH + s-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.20E + 13	0.00	1.86E + 01	5.24E - 10	6.37E + 00	1.81E + 01	5 <sup>b</sup>
85	OH + n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → H <sub>2</sub> O + n-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.13E + 07	1.73	3.15E + 00	2.01E - 14	7.85E + 00	6.03E + 01	11 <sup>a</sup>
86	OH + n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → H <sub>2</sub> O + s-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.22E + 07	1.64	-1.03E + 00	2.97E - 14	7.88E + 00	7.05E + 01	11 <sup>a</sup>
87	n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3.70E + 13	0.00	1.20E + 02	8.92E + 22	-3.35E + 00	5.42E + 01	5 <sup>b</sup>
88	i-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.30E + 14	0.00	1.37E + 02	7.84E + 25	-3.90E + 00	4.74E + 01	5 <sup>b</sup>
91	H <sub>2</sub> O + M' → 2*OH + M''	1.10E + 17	0.00	0.00E + 00	1.10E + 22	-2.00E + 00	0.00E + 00	5
93	HO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> → OH + CH <sub>2</sub> O	5.00 + 13	0.00	0.00E + 00	9.81E + 14	-1.78E - 01	1.06E + 02	12 <sup>a</sup>
95	CH <sub>3</sub> + n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → CH <sub>4</sub> + n-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.29E + 12	0.00	4.85E + 01	1.00E + 13	0.00E + 00	7.77E + 01	13
96	CH <sub>3</sub> + n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → CH <sub>4</sub> + s-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.94E + 11	0.00	3.97E + 01	6.31E + 12	0.00E + 00	6.89E + 01	13
97	O <sub>2</sub> + n-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> + i-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.12E + 10	0.00	-6.30E + 00	1.95E + 11	0.00E + 00	6.43E + 01	10 <sup>b</sup>
98	O <sub>2</sub> + s-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> + i-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.12E + 10	0.00	-6.30E + 00	1.95E + 11	0.00E + 00	7.68E + 01	10 <sup>b</sup>
99	O <sub>2</sub> + s-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> + 2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.12E + 10	0.00	-6.30E + 00	3.89E + 11	0.00E + 00	7.57E + 01	10 <sup>b</sup>
100	2*D + M' → O <sub>2</sub> + M''	1.00E + 17	-1.00	0.00E + 00	1.20E + 14	0.00E + 00	4.51E + 02	5
101	H + O + M' → OH + M''	1.00E + 16	0.00	0.00E + 00	7.94E + 19	-1.00E + 00	4.34E + 02	13
102	H + H <sub>2</sub> O<							

表 1 3. ノルマルブタンの素反応群モデル (本研究で構築) (つづき)

Reaction Rate Constants  $k = AT^B \exp(-E/RT)$  (cm. mol. s) Adopted in Model I

No.*	reaction	Forward			Backward			Source
		A factor (cm. mol. s)	B	E (kJ/mol)	A factor (cm. mol. s)	B	E (kJ/mol)	
111	$CH_3 + M \rightarrow H + CH_2 + M$	$1.00E+16$	0.00	$3.79E+02$	$4.92E+13$	$2.84E-01$	$-7.90E+01$	5 <sup>b</sup>
112	$CH_3O + CH_3 \rightarrow CHO + CH_4$	$1.00E+11$	0.00	$2.55E+01$	$6.79E+10$	$1.31E-01$	$8.82E+01$	5 <sup>b</sup>
113	$CH_2O + M' \rightarrow H + CHO + M'$	$5.00E+16$	0.00	$3.20E+02$	$5.67E+13$	$3.49E-01$	$-5.89E+01$	5 <sup>b</sup>
114	$H + CH_3O \rightarrow H_2 + CH_2O$	$2.00E+13$	0.00	$0.00E+00$	$4.53E+10$	$7.04E-01$	$3.47E+02$	5 <sup>b</sup>
117	$CH_3 + C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C_2H_3$	$5.50E-01$	4.00	$3.47E+01$	$7.83E-03$	$4.45E+00$	$6.60E+01$	5 <sup>b</sup>
118	$2^{\circ}C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3$	$1.40E+12$	0.00	$0.00E+00$	$5.45E+16$	$-5.86E-01$	$2.47E+02$	5 <sup>b</sup>
119	$CH_3 + C_2H_5 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$	$4.20E+11$	0.00	$4.65E+01$	$3.85E+10$	$3.36E-01$	$6.09E+01$	5 <sup>b</sup>
120	$C_2H_5 + M' \rightarrow H_2 + C_2H_4 + M'$	$2.60E+17$	0.00	$3.32E+02$	$2.42E+14$	$4.30E-01$	$1.54E+02$	5 <sup>b</sup>
121	$C_2H_4 + M' \rightarrow H + C_2H_3 + M'$	$2.60E+17$	0.00	$4.04E+02$	$3.99E+13$	$5.54E-01$	$-2.32E+01$	5 <sup>b</sup>
122	$C_2H_3 + M' \rightarrow H + C_2H_2 + M'$	$4.00E+16$	0.00	$4.47E+02$	$3.02E+13$	$4.21E-01$	$-7.92E+01$	5 <sup>b</sup>
123	$CH_3 \rightarrow CH_2 + CH_3O$	$8.50E+10$	0.00	$2.51E+01$	$2.47E+10$	$3.33E-01$	$1.04E+02$	5 <sup>b</sup>
124	$CH_3CHO \rightarrow CHO + CH_3$	$2.00E+15$	0.00	$3.31E+02$	$4.19E+06$	$1.65E+00$	$-3.02E+01$	5 <sup>b</sup>
127	$CH_3 + C_2H_4 \rightarrow CH_4 + n-C_2H_5$	$2.00E+12$	0.00	$4.75E+01$	$3.17E+12$	$1.27E-01$	$7.08E+01$	5 <sup>b</sup>
128	$CH_3 + C_2H_4 \rightarrow CH_4 + i-C_2H_5$	$2.00E+12$	0.00	$4.75E+01$	$3.35E+13$	$8.18E-02$	$8.94E+01$	5 <sup>b</sup>
129	$2^{\circ}C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3$	$2.40E+12$	0.00	$0.00E+00$	$5.59E+10$	$2.36E-01$	$2.37E+02$	5 <sup>b</sup>
130	$2^{\circ}n-C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + C_3H_5$	$1.60E+12$	0.00	$0.00E+00$	$4.14E+12$	$1.46E-01$	$2.75E+02$	5 <sup>b</sup>
131	$n-C_3H_7 \rightarrow CH_3 + n-C_2H_5$	$2.00E+16$	0.00	$3.40E+02$	$2.06E+07$	$1.84E+00$	$-3.26E+01$	5 <sup>b</sup>
137	$O_2 + CH_3CHO \rightarrow HO_2 + CH_3CO$	$5.03E+13$	0.50	$1.52E+02$	$1.05E+08$	$1.80E+00$	$-9.30E+00$	14 <sup>a</sup>
138	$O_2 + CH_3CO \rightarrow CH_3CO_2$	$1.00E+12$	0.00	$0.00E+00$	$1.02E+07$	$2.55E+00$	$1.72E+02$	15 <sup>a</sup>
139	$CH_3CHO \rightarrow CH_3CO$	$1.89E+12$	0.00	$3.01E+01$	$1.96E+07$	$1.21E+00$	$3.02E+01$	14 <sup>a</sup>
140	$CH_3CO_2H \rightarrow OH + CO_2 + CH_3$	$3.99E+15$	0.00	$1.67E+02$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	15
141	$O_2 + CH_3 \rightarrow CH_3O_2$	$7.20E+11$	0.00	$0.00E+00$	$1.00E+14$	$0.00E+00$	$1.16E+02$	16
143	$2^{\circ}CH_3O \rightarrow CH_3O + CH_3OH$	$1.00E+12$	0.00	$0.00E+00$	$2.88E+10$	$4.52E-01$	$3.47E+02$	17 <sup>a</sup>
144	$CH_3CHO + CH_3O_2$	$1.00E+12$	0.00	$4.20E+01$	$5.03E-01$	$3.42E+00$	$3.04E+01$	14 <sup>a</sup>
145	$CH_3O_2H \rightarrow OH + CH_3O$	$3.98E+15$	0.00	$1.80E+02$	$1.39E+18$	$-1.29E+00$	$5.64E+00$	14 <sup>a</sup>
146	$HO_2 + CH_3O \rightarrow CHO + H_2O_2$	$1.00E+12$	0.00	$4.20E+01$	$5.76E+11$	$-1.73E-01$	$3.01E+01$	14 <sup>a</sup>
147	$H + CH_3OH \rightarrow H_2 + CH_3O$	$4.00E+13$	0.00	$2.55E+01$	$3.15E+12$	$2.52E-01$	$2.47E+01$	5 <sup>b</sup>
148	$O + CH_3OH \rightarrow OH + CH_3O$	$1.00E+13$	0.00	$1.96E+01$	$4.35E+11$	$2.25E-01$	$3.11E+01$	5 <sup>b</sup>
149	$OH + CH_3OH \rightarrow H_2O + CH_3O$	$1.30E+13$	0.00	$1.36E+01$	$1.61E+13$	$9.51E-02$	$7.72E+01$	18 <sup>a</sup>
181	$O_2 + n-C_3H_7 \rightarrow HO_2 + n-C_3H_6$	$2.51E+13$	0.00	$2.05E+02$	$3.81E-12$	$6.85E+00$	$-3.38E+01$	13 <sup>b</sup>
182	$O_2 + n-C_3H_7 \rightarrow HO_2 + i-C_3H_7$	$3.98E+13$	0.00	$1.99E+02$	$3.57E-12$	$6.98E+00$	$-2.71E+01$	13 <sup>b</sup>
183	$O_2 + n-C_3H_7 \rightarrow n-C_3H_6O_2$	$4.50E+12$	0.00	$0.00E+00$	$4.71E+08$	$2.40E+00$	$1.31E+02$	20 <sup>b</sup>
184	$O_2 + i-C_3H_7 \rightarrow i-C_3H_7O_2$	$1.00E+13$	0.00	$0.00E+00$	$5.27E+10$	$1.92E+00$	$1.36E+02$	20 <sup>b</sup>
185	$n-C_2H_5O_2$	$1.39E+12$	0.00	$1.18E+02$	$2.99E+09$	$4.47E-02$	$6.39E+01$	21 <sup>a</sup>
186	$n-C_2H_5O_2$	$1.73E+11$	0.00	$9.20E+01$	$3.74E+08$	$4.47E-02$	$3.79E+01$	21 <sup>a</sup>
187	$n-C_2H_5O_2$	$3.26E+10$	0.00	$9.10E+01$	$1.30E+08$	$-9.53E-02$	$2.25E+01$	21 <sup>a</sup>
188	$n-C_2H_5O_2$	$1.11E+13$	0.00	$1.61E+02$	$8.21E+18$	$-2.63E+00$	$1.05E+02$	21 <sup>a</sup>
189	$i-C_2H_5O_2$	$2.08E+12$	0.00	$1.38E+02$	$1.06E+10$	$-1.31E-01$	$6.96E+01$	21 <sup>a</sup>
190	$i-C_2H_5O_2$	$3.54E+12$	0.00	$1.46E+02$	$2.66E+17$	$-2.21E+00$	$9.00E+01$	21 <sup>a</sup>
191	$i-C_2H_5O_2$	$1.39E+12$	0.00	$1.18E+02$	$3.81E+09$	$-9.38E-03$	$6.39E+01$	21 <sup>a</sup>
192	$i-C_2H_5O_2$	$2.60E+11$	0.00	$1.10E+02$	$1.33E+09$	$-1.31E-01$	$4.16E+01$	21 <sup>a</sup>
193	$(CH_3)_2CHCHO + HXCH_2CH_2$	$1.30E+10$	0.00	$6.55E+01$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	21
194	$(CH_3)_2CHCHO + HXCH_2CH_2$	$1.30E+10$	0.00	$6.55E+01$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	21
195	$(CH_3)_2CHCHO + HXCH_2CH_2$	$1.30E+10$	0.00	$6.29E+01$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	21
196	$CH_3(CH_2)_2CHO + HXCH_2CH_2$	$1.30E+10$	0.00	$5.22E+01$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	21
197	$CH_3(CH_2)_2CHO + HXCH_2CH_2$	$1.30E+10$	0.00	$6.55E+01$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	21
198	$CH_3(CH_2)_2CHO + HXCH_2CH_2$	$1.30E+10$	0.00	$6.55E+01$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	21
202	$(CH_3)_2CHCHO + C_2H_5$	$2.30E+14$	0.00	$1.25E+02$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	21
203	$CH_3(CH_2)_2CHO + C_2H_5$	$3.70E+13$	0.00	$1.08E+02$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	21
208	$CH_2O + n-C_3H_7O_2$	$1.00E+12$	0.00	$4.20E+01$	$2.17E+06$	$1.01E+00$	$6.88E-01$	22 <sup>b</sup>
209	$CH_2O + n-C_3H_7O_2$	$1.00E+12$	0.00	$4.20E+01$	$2.56E+06$	$9.89E-01$	$7.65E-01$	22 <sup>b</sup>
210	$CH_3CHO + n-C_3H_7O_2$	$1.00E+12$	0.00	$4.20E+01$	$9.26E+05$	$1.22E+00$	$1.73E+01$	22 <sup>b</sup>
211	$CH_3CHO + n-C_3H_7O_2$	$1.00E+12$	0.00	$4.20E+01$	$1.10E+06$	$1.19E+00$	$1.74E+01$	22 <sup>b</sup>
213	$n-C_3H_7O_2H \rightarrow OH + n-C_3H_6O$	$1.10E+16$	0.00	$1.82E+02$	$6.79E+18$	$-1.41E+00$	$7.41E+00$	23 <sup>b</sup>
214	$n-C_3H_7O_2H \rightarrow OH + i-C_3H_6O$	$7.00E+15$	0.00	$1.74E+02$	$1.16E+10$	$1.37E+00$	$-1.53E+01$	23 <sup>b</sup>
215	$n-C_3H_7O_2 \rightarrow CH_3O + n-C_2H_5$	$3.98E+13$	0.00	$7.99E+01$	$2.07E+27$	$-4.81E+00$	$7.32E+01$	24 <sup>b</sup>
216	$n-C_3H_7O_2 \rightarrow C_2H_5 + CH_3CHO$	$2.51E+14$	0.00	$6.11E+01$	$4.58E+32$	$-6.79E+00$	$8.77E+01$	24 <sup>b</sup>
218	$n-C_3H_7 + n-C_3H_7O_2$	$1.12E+13$	0.00	$7.40E+01$	$4.45E-13$	$6.89E+00$	$-1.52E+01$	25 <sup>b</sup>
219	$n-C_3H_7 + n-C_3H_7O_2$	$1.12E+13$	0.00	$7.40E+01$	$5.26E-13$	$6.87E+00$	$-1.51E+01$	25 <sup>b</sup>
220	$HO_2 + CH_3CHO$	$1.00E+12$	0.00	$4.20E+01$	$2.46E+11$	$2.93E-02$	$4.67E+01$	26 <sup>b</sup>
221	$HO_2 + CH_3CHO$	$4.64E+10$	0.00	$-1.08E+01$	$1.12E+04$	$2.12E+00$	$1.39E+02$	14 <sup>b</sup>
222	$HO_2 + n-C_3H_7O_2$	$4.64E+10$	0.00	$-1.08E+01$	$2.05E+10$	$-8.93E-02$	$1.26E+02$	27 <sup>b</sup>
223	$HO_2 + n-C_3H_7O_2$	$4.64E+10$	0.00	$-1.08E+01$	$2.43E+10$	$-1.14E-01$	$1.26E+02$	27 <sup>b</sup>
224	$O_2 + (CH_3)_2CHCHO + HXCH_2CH_2$	$1.00E+13$	0.00	$0.00E+00$	$1.01E+19$	$-7.01E-01$	$1.46E+02$	21 <sup>a</sup>
225	$O_2 + (CH_3)_2CHCHO + HXCH_2CH_2$	$4.50E+12$	0.00	$0.00E+00$	$6.54E+16$	$-1.73E-01$	$1.42E+02$	21 <sup>a</sup>
226	$(CH_3)_2CHCHO + HXCH_2CH_2$	$8.02E+10$	0.00	$8.70E+01$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	21
227	$CH_3(CH_2)_2CHO + HXCH_2CH_2$	$8.02E+10$	0.00	$8.70E+01$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	$0.00E+00$	21

表 1 3. ノルマルブタンの素反応群モデル (本研究で構築) (つづき)

Reaction Rate Constants  $k = AT^B \exp(-E/RT)$  (cm. mol. s) Adopted in Model I

No.*	reaction	Forward			Backward			Source
		A factor (cm. mol. s)	B	E (kJ/mol)	A factor (cm. mol. s)	B	E (kJ/mol)	
228	$n-C_4H_{10} + CH_3O_2$	$1.12E+13$	0.00	$7.40E+01$	$2.42E-19$	$9.10E+00$	$-2.18E+00$	25 <sup>b</sup>
229	$n-C_4H_{10} + CH_3O_2$	$1.12E+13$	0.00	$7.40E+01$	$4.97E-12$	$6.89E+00$	$9.55E+00$	25 <sup>b</sup>
230	$n-C_4H_{10} + n-C_4H_9O_2$	$1.68E+13$	0.00	$8.55E+01$	$1.13E-12$	$6.76E+00$	$-1.81E+01$	25 <sup>b</sup>
231	$n-C_4H_{10} + n-C_4H_9O_2$	$1.68E+13$	0.00	$8.55E+01$	$1.33E-12$	$6.74E+00$	$-1.80E+01$	25 <sup>b</sup>
232	$n-C_4H_{10} + CH_3O_2$	$1.68E+13$	0.00	$8.55E+01$	$6.13E-19$	$8.97E+00$	$-3.09E+00$	25 <sup>b</sup>
233	$n-C_4H_{10} + CH_3O_2$	$1.68E+13$	0.00	$8.55E+01$	$1.26E-11$	$6.76E+00$	$6.65E+00$	25 <sup>b</sup>
234	$O_2 + (CH_2)_2CHCHO + HXCH_2CH_2$	$1.00E+13$	0.00	$0.00E+00$	$1.02E+19$	$-7.03E-01$	$1.46E+02$	21 <sup>a</sup>
235	$O_2 + (CH_2)_2CHCHO + HXCH_2CH_2$	$4.50E+12$	0.00	$0.00E+00$	$6.54E+16$	$-1.73E-01$	$1.43E+02$	21 <sup>a</sup>
236	$O_2 + (CH_2)_2CHCHO + HXCH_2CH_2$	$1.00E+13$	0.00	$0.00E+00$	$1.18E+19$	$-7.24E-01$	$1.47E+02$	21 <sup>a</sup>
237	$CH_3(CH_2)_2CHO + HXCH_2CH_2$	$1.68E+13$	0.00	$8.55E+01$	$1.41E-12$	$6.73E+00$	$-1.80E+01$	25 <sup>b</sup>
238	$n-C_4H_{10} + (CH_3O)_2H$	$1.12E+13$	0.00	$7.40E+01$	$5.57E-13$	$6.86E+00$	$-1.51E+01$	25 <sup>b</sup>
239	$n-C_4H_{10} + CH_3(CH_2)_2H$	$1.68E+13$	0.00	$8.55E+01$	$1.40E-12$	$6.73E+00$	$-1.80E+01$	25 <sup>b</sup>
240	$n-C_4H_{10} + CH_3(CH_2)_2H$	$1.68E+13$	0.00	$8.55E+01$	$1.40E-12$	$6.73E+00$	$-1.80E+01$	25 <sup>b</sup>
241	$n-C_4H_{10} + (CH_3O)_2H$	$1.12E+13$	0.00	$7.40E+01$	$5.50E-13$	$6.86E+00$	$-1.51E+01$	25 <sup>b</sup>
242	$n-C_4H_{10} + (CH_3O)_2H$	$1.68E+13$	0.00	$8.55E+01$	$1.40E-12$	$6.73E+00$	$-1.80E+01$	25 <sup>b</sup>



表 1.3. ノルマルブタンの素反応群モデル (本研究で構築) (つづき)

No.#	reaction	Forward			Backward			Source
		A factor (cm, mol, s)	B	E (kJ/mol)	A factor (cm, mol, s)	B	E (kJ/mol)	
269	$(CH_2O)_2HCH_2CH_2$ $\rightarrow OH + C_2H_5OCH_2$	1.30E + 10	0.00	6.29E + 01	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	21
270	$(CH_2O)_2HCHCH_3$ $\rightarrow OH + CH_3CHOCH_2$	1.30E + 10	0.00	6.55E + 01	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	21
274	$(CH_2O)_2HCH_2CH_2$ $\rightarrow OH + CH_2O + C_2H_4$	3.00E + 14	0.00	1.27E + 02	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	21
276	$CH_2O + C_2H_5O_2H$ $\rightarrow CHO + C_2H_5O_2H$	1.00E + 12	0.00	4.20E + 01	2.17E + 06	1.01E + 00	6.88E - 01	22 <sup>b</sup>
277	$CH_2O + C_2H_5O_2H$ $\rightarrow CHO + C_2H_5O_2H$	1.00E + 12	0.00	4.20E + 01	2.68E + 06	9.82E - 01	7.85E - 01	22 <sup>b</sup>
278	$CH_2O + n-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow CHO + n-C_3H_7O_2H$	1.00E + 12	0.00	4.20E + 01	2.17E + 06	1.01E + 00	6.88E - 01	22 <sup>b</sup>
279	$CH_2CHO + C_2H_5O_2H$ $\rightarrow CH_3CO + C_2H_5O_2H$	1.00E + 12	0.00	4.20E + 01	9.26E + 05	1.22E + 00	1.73E + 01	22 <sup>b</sup>
280	$CH_2CHO + i-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow CH_3CO + i-C_3H_7O_2H$	1.00E + 12	0.00	4.20E + 01	1.15E + 06	1.18E + 00	1.74E + 01	22 <sup>b</sup>
281	$CH_2CHO + n-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow CH_3CO + n-C_3H_7O_2H$	1.00E + 12	0.00	4.20E + 01	9.26E + 05	1.22E + 00	1.73E + 01	22 <sup>b</sup>
282	$n-C_4H_{10} + C_2H_5O_2H$ $\rightarrow n-C_4H_9 + C_2H_5O_2H$	1.68E + 13	0.00	8.55E + 01	1.13E - 12	6.76E + 00	-1.81E + 01	25 <sup>b</sup>
283	$n-C_4H_{10} + C_2H_5O_2H$ $\rightarrow n-C_4H_9 + C_2H_5O_2H$	1.12E + 13	0.00	7.40E + 01	4.44E - 13	6.89E + 00	-1.52E + 01	25 <sup>b</sup>
284	$n-C_4H_{10} + i-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow n-C_4H_9 + i-C_3H_7O_2H$	1.68E + 13	0.00	8.55E + 01	1.40E - 13	6.73E + 00	-1.80E + 01	25 <sup>b</sup>
285	$n-C_4H_{10} + i-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow n-C_4H_9 + i-C_3H_7O_2H$	1.12E + 13	0.00	7.40E + 01	5.50E - 13	6.86E + 00	-1.51E + 01	25 <sup>b</sup>
286	$n-C_4H_{10} + n-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow n-C_4H_9 + n-C_3H_7O_2H$	1.68E + 13	0.00	8.55E + 01	1.13E - 12	6.76E + 00	-1.81E + 01	25 <sup>b</sup>
287	$n-C_4H_{10} + n-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow n-C_4H_9 + n-C_3H_7O_2H$	1.12E + 13	0.00	7.40E + 01	4.45E - 13	6.89E + 00	-1.52E + 01	25 <sup>b</sup>
288	$C_2H_5O_2H + OH + C_2H_5O_2H$ $\rightarrow C_2H_5O_2H + OH + C_2H_5O_2H$	1.00E + 16	0.00	1.82E + 02	9.27E + 25	-3.51E + 00	2.00E + 01	23 <sup>b</sup>
289	$i-C_3H_7O_2H + OH + i-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow i-C_3H_7O_2H + OH + i-C_3H_7O_2H$	1.00E + 15	0.00	1.74E + 02	1.16E + 10	1.37E + 00	-1.53E + 01	23 <sup>b</sup>
290	$n-C_3H_7O_2H + OH + n-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow n-C_3H_7O_2H + OH + n-C_3H_7O_2H$	1.00E + 16	0.00	1.82E + 02	6.83E + 16	-7.79E - 01	4.81E + 00	23 <sup>b</sup>
291	$C_2H_5O_2H + CH_2O + CH_3CHO$ $\rightarrow C_2H_5O_2H + CH_2O + CH_3CHO$	5.01E + 13	0.00	9.04E + 01	3.05E + 07	1.07E + 00	4.01E + 01	24 <sup>b</sup>
292	$i-C_3H_7O_2H + CH_2O + CH_3CHO$ $\rightarrow i-C_3H_7O_2H + CH_2O + CH_3CHO$	3.98E + 14	0.00	7.45E + 01	2.84E + 28	-5.31E + 00	7.12E + 01	24 <sup>b</sup>
293	$n-C_3H_7O_2H + CH_2O + CH_3CHO$ $\rightarrow n-C_3H_7O_2H + CH_2O + CH_3CHO$	6.31E + 13	0.00	8.16E + 01	1.23E + 21	-3.14E + 00	7.63E + 01	24 <sup>b</sup>
294	$HO_2 + C_2H_5O_2H$ $\rightarrow HO_2 + C_2H_5O_2H$	4.64E + 10	0.00	-1.08E + 01	2.05E + 10	-8.93E - 02	1.26E + 02	27 <sup>b</sup>
295	$HO_2 + i-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow HO_2 + i-C_3H_7O_2H$	4.64E + 10	0.00	-1.08E + 01	2.54E + 10	-1.21E - 01	1.26E + 02	27 <sup>b</sup>
296	$HO_2 + n-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow HO_2 + n-C_3H_7O_2H$	4.64E + 10	0.00	-1.08E + 01	2.05E + 10	-8.93E - 02	1.26E + 02	27 <sup>b</sup>
297	$O_2 + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$ $\rightarrow (CH_2O)_2HCH_2CH_2 + O_2$	3.30E + 12	0.00	0.00E + 00	5.13E + 16	-1.83E - 01	1.42E + 02	31 <sup>b</sup>
298	$(CH_2O)_2HCH_2CH_2 + O_2$ $\rightarrow OH + 3^*CH_2O_2$	8.02E + 10	0.00	8.70E + 01	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	21
299	$CH_2O + CH_3CHO$ $\rightarrow CHO + CH_3O_2H$	1.00E + 12	0.00	4.20E + 01	1.18E + 00	3.22E + 00	1.37E + 01	22 <sup>b</sup>
300	$O_2 + CH_3OH \rightarrow HO_2 + CH_2OH$	3.98E + 13	0.00	2.13E + 02	5.36E + 08	1.00E + 00	9.66E + 00	19 <sup>b</sup>
301	$OH + CH_3OH \rightarrow H_2O + CH_2OH$	4.20E + 12	0.00	5.70E + 00	1.81E + 11	2.65E - 01	1.00E + 02	18 <sup>b</sup>
302	$O + CH_3OH \rightarrow OH + CH_2OH$	1.58E + 12	0.00	9.64E + 00	2.39E + 09	3.95E - 01	3.21E + 01	19 <sup>b</sup>
303	$H + CH_3OH \rightarrow H_2 + CH_2OH$	3.16E + 13	0.00	2.93E + 01	8.65E + 10	4.22E - 01	5.94E + 01	19 <sup>b</sup>
304	$CH_3 + CH_3OH \rightarrow CH_4 + CH_2OH$	2.00E + 11	0.00	4.10E + 01	3.73E + 11	2.93E - 02	7.88E + 01	19 <sup>b</sup>
305	$HO_2 + CH_3OH$ $\rightarrow H_2O_2 + CH_2OH$	6.31E + 12	0.00	8.12E + 01	9.98E + 12	-2.75E - 01	4.44E + 01	19 <sup>b</sup>
306	$CH_2OH + M \rightarrow H + CH_2O + M$	2.51E + 13	0.00	1.21E + 02	1.86E + 12	3.59E - 01	2.73E + 00	19 <sup>b</sup>
307	$O_2 + CH_2OH \rightarrow HO_2 + CH_2O$	1.00E + 12	0.00	2.51E + 01	3.20E + 08	1.11E + 00	1.07E + 02	19 <sup>b</sup>
308	$H + CH_2OH \rightarrow H_2 + CH_2O$	3.00E + 13	0.00	0.00E + 00	1.95E + 12	5.34E - 01	3.16E + 02	5 <sup>b</sup>
309	$HO_2 + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$ $\rightarrow O_2 + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$	4.64E + 10	0.00	-1.08E + 01	2.57E + 10	-1.23E - 01	1.26E + 02	27 <sup>b</sup>
310	$HO_2 + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$ $\rightarrow O_2 + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$	4.64E + 10	0.00	-1.08E + 01	2.54E + 10	-1.21E - 01	1.26E + 02	27 <sup>b</sup>
311	$HO_2 + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$ $\rightarrow O_2 + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$	4.64E + 10	0.00	-1.08E + 01	2.54E + 10	-1.21E - 01	1.26E + 02	27 <sup>b</sup>
312	$HO_2 + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$ $\rightarrow O_2 + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$	4.64E + 10	0.00	-1.08E + 01	2.54E + 10	-1.21E - 01	1.26E + 02	27 <sup>b</sup>
313	$HO_2 + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$ $\rightarrow O_2 + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$	4.64E + 10	0.00	-1.08E + 01	2.54E + 10	-1.21E - 01	1.26E + 02	27 <sup>b</sup>
314	$HO_2 + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$ $\rightarrow O_2 + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$	4.64E + 10	0.00	-1.08E + 01	2.25E + 10	-1.02E - 01	1.26E + 02	27 <sup>b</sup>
315	$n-C_4H_{10} + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$ $\rightarrow n-C_4H_9 + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$	1.68E + 13	0.00	8.55E + 01	1.23E - 12	6.75E + 00	-1.81E + 01	25 <sup>b</sup>
316	$n-C_4H_{10} + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$ $\rightarrow n-C_4H_9 + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$	1.12E + 13	0.00	7.40E + 01	4.87E - 13	6.88E + 00	-1.52E + 01	25 <sup>b</sup>
317	$CH_2O + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$ $\rightarrow CHO + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$	1.00E + 12	0.00	4.20E + 01	2.37E + 06	1.00E + 00	7.29E - 01	22 <sup>b</sup>
318	$CH_3CHO + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$ $\rightarrow CH_3CO + (CH_2O)_2HCH_2CH_2$	1.00E + 12	0.00	4.20E + 01	1.01E + 06	1.20E + 00	1.74E + 01	22 <sup>b</sup>
330	$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2CO$	2.61E + 11	0.00	1.91E + 02	5.00E + 18	-2.77E + 00	1.20E + 02	30 <sup>b</sup>
331	$CH_3COCH_3 \rightarrow CO + C_2H_4$	3.50E + 14	0.00	1.74E + 02	5.81E + 21	-2.68E + 00	1.71E + 02	30 <sup>b</sup>
332	$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2CO$	2.70E + 16	0.00	3.42E + 02	2.25E + 21	-2.60E + 00	1.91E + 01	31 <sup>b</sup>
333	$-CH_2CH_2OCH_2CH_2 \rightarrow CH_2O + C_2H_4$	5.13E + 15	0.00	2.64E + 02	9.08E + 28	-5.28E + 00	2.78E + 02	32 <sup>b</sup>
334	$(-CH_2CH_2OCH_2CH_2)$ $\rightarrow CH_2O + C_2H_4$	4.40E + 14	0.00	2.50E + 02	1.04E + 33	-6.82E + 00	2.67E + 02	33 <sup>b</sup>
335	$(-CH_2CH_2OCH_2CH_2)$ $\rightarrow C_2H_4 + CH_2CHO$	3.36E + 14	0.00	2.50E + 02	-6.82E + 00	2.84E + 02		33 <sup>b</sup>
349	$HO_2 + CH_2O$ $\rightarrow OH + O_2 + CH_2O$	1.81E + 12	0.00	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	34
350	$HO_2 + n-C_4H_{10}$ $\rightarrow OH + O_2 + n-C_4H_{10}$	1.81E + 12	0.00	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	34

表 1.3. ノルマルブタンの素反応群モデル (本研究で構築) (つづき)

No.#	reaction	Forward			Backward			Source
		A factor (cm, mol, s)	B	E (kJ/mol)	A factor (cm, mol, s)	B	E (kJ/mol)	
351	$HO_2 + i-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow OH + O_2 + i-C_3H_7O_2H$	1.81E + 12	0.00	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	34
352	$HO_2 + C_2H_5O_2H$ $\rightarrow OH + O_2 + C_2H_5O_2H$	1.81E + 12	0.00	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	34
353	$HO_2 + i-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow OH + O_2 + i-C_3H_7O_2H$	1.81E + 12	0.00	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	34
354	$HO_2 + n-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow OH + O_2 + n-C_3H_7O_2H$	1.00E + 12	0.00	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	34
361	$HO_2 + CH_3CO$ $\rightarrow O_2 + CH_3CO$	4.64E + 10	0.00	-1.08E + 01	2.29E + 11	-9.01E - 02	1.51E + 02	27 <sup>b</sup>
363	$OH + i-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow (CH_2OH)CHCH_2CH_3$	1.00E + 13	0.00	0.00E + 00	1.33E - 10	7.42E + 00	9.67E + 01	35 <sup>b</sup>
364	$OH + i-C_3H_7O_2H$ $\rightarrow CH_3(CHOH)CH_2CH_2$	5.70E + 12	0.00	0.00E + 00	4.60E - 09	6.91E + 00	1.01E + 02	35 <sup>b</sup>
365	$OH + C_2H_5O_2H$ $\rightarrow (CH_2OH)CHCH_2CH_3$	9.90E + 12	0.00	0.00E + 00	1.49E - 04	5.39E + 00	1.07E + 02	35 <sup>b</sup>
366	$OH + C_2H_5O_2H$ $\rightarrow CH_3(CHOH)CH_2$	5.10E + 12	0.00	0.00E + 00	5.07E - 03	4.87E + 00	1.11E + 02	35 <sup>b</sup>
367	$OH + C_2H_5O_2H$ $\rightarrow (CH_2OH)CH_2$	4.90E + 12	0.00	0.00E + 00	2.70E + 02	3.36E + 00	1.13E + 02	35 <sup>b</sup>
368	$OH + 2-C_2H_5$ $\rightarrow CH_3(CHOH)CH_2CH_3$	4.20E + 13	0.00	0.00E + 00	2.62E - 08	6.82E + 00	1.07E + 02	35 <sup>b</sup>
375	$O_2 + (CH_2OH)CHCH_2CH_3$ $\rightarrow (CH_2OH)CHCH_2CH_3 + O_2$	1.00E + 13	0.00	0.00E + 00	8.81E + 18	-6.81E - 01	1.46E + 02	21 <sup>b</sup>
376	$O_2 + (CH_2OH)CHCH_2CH_3$ $\rightarrow (CH_2OH)CHCH_2CH_3 + O_2$	4.50E + 12	0.00	0.00E + 00	6.54E + 16	-1.73E - 01	1.42E + 02	21 <sup>b</sup>
377	$O_2 + (CH_2OH)CHCH_2CH_3$ $\rightarrow (CH_2OH)CHCH_2CH_3 + O_2$	8.50E + 12	0.00	0.00E + 00	8.14E + 18	-6.93E - 01	1.46E + 02	21 <sup>b</sup>
378	$O_2 + (CH_2OH)CHCH_2CH_3$ $\rightarrow (CH_2OH)CHCH_2CH_3 + O_2$	3.30E + 12	0.00	0.00E + 00	4.79E + 16	-1.73E - 01	1.42E + 02	21 <sup>b</sup>
379	$O_2 + (CH_2OH)CHCH_2CH_3$ $\rightarrow (CH_2OH)CHCH_2CH_3 + O_2$	2.60E + 12	0.00	0.00E + 00	4.04E + 16	-1.83E - 01	1.42E + 02	21 <sup>b</sup>
380	$O_2 + CH_3(CHOH)CH_2CH_3$ $\rightarrow CH_3(CHOH)CH_2CH_3 + O_2$	1.00E + 13	0.00	0.00E + 00	1.18E + 19	-7.24E - 01	1.47E + 02	21 <sup>b</sup>
381	$(CH_2OH)CHCH_2CH_3 + O_2$ $\rightarrow OH + CH_2O + C_2H_5CHO$	8.67E + 10	0.00	1.10E + 02	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	21
382	$(CH_2OH)CHCH_2CH_3 + O_2$ $\rightarrow OH + CH_2O + C_2H_5CHO$	8.67E + 10	0.00	1.10E + 02	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	21
383	$(CH_2OH)CHCH_2CH_3 + O_2$ $\rightarrow OH + CH_2O + CH_3CHO$	8.67E + 10	0.00	1.10E + 02	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	21
384	$(CH_2OH)CHCH_2CH_3 + O_2$ $\rightarrow OH + CH_2O + CH_3CHO$	8.67E + 10	0.00	1.10E + 02	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	21
385	$(CH_2OH)CHCH_2CH_3 + O_2$ $\rightarrow OH + 2^*CH_2O$	8.67E + 10	0.00	1.10E + 02	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	21
386	$CH_3(CHOH)CH_2CH_3 + O_2$ $\rightarrow OH + 2^*CH_3CHO$	8.67E + 10	0.00	1.10E + 02	0.00E + 00	0.00E + 00	0.00E + 00	21
389	$HO_2 + C_2H_5CO$ $\rightarrow H_2O_2 + C_2H_5CO$	1.00E + 12	0.00	4.20E + 01	3.02E + 14	-9.20E - 01	5.17E + 02	26 <sup>b</sup>
390	$O_2 + C_2H_5CHO$ $\rightarrow HO_2 + C_2H_5CO$	2.00E + 13	0.50	1.75E + 02	5.15E + 10	8.56E - 01	1.86E + 01	36 <sup>b</sup>
391	$OH + C_2H_5CHO$ $\rightarrow H_2O + C_2H_5CO$	1.75E + 13	0.00	0.00E + 00	1.44E + 14	-3.80E - 01	1.41E + 02	37 <sup>b</sup>
392	$(CH_2O)_2HCH_2CH_2 + O_2$ $\rightarrow O_2 + (CH_2$							

表 1 3. ノルマルブタンの素反応群モデル (本研究で構築) (つづき)

No.#	reaction	Forward			Backward			Source
		A factor (cm, mol, s)	B	E (kJ/mol)	A factor (cm, mol, s)	B	E (kJ/mol)	
419	$CH_3O_2 + C_2H_5CHO \rightarrow CH_3O_2H + C_2H_5CO$	1.00E+12	0.00	4.20E+01	6.19E+02	2.48E+00	3.53E+01	22 <sup>b</sup>
420	$O_2 + CH_2O \rightarrow HO_2 + CHO$	2.04E+13	0.00	1.63E+02	9.99E+07	1.190E+00	-1.57E+01	42 <sup>b</sup>
427	$CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_3 + CH_2CO$	8.51E+10	0.00	2.52E+01	2.47E+10	3.33E-01	1.05E+02	40 <sup>b</sup>
428	$CH_3 + CH_3O_2 \rightarrow 2^{\circ}CH_3O$	3.61E+13	0.00	0.00E+00	9.50E+11	6.78E-01	1.33E+02	16
429	$CH_3 + n-C_4H_9O_2 \rightarrow CH_3O + n-C_4H_9O$	3.61E+13	0.00	0.00E+00	3.08E+18	-1.65E+00	1.20E+02	43 <sup>b</sup>
430	$CH_3 + n-C_4H_9O_2 \rightarrow CH_3O + n-C_4H_9O$	3.61E+13	0.00	0.00E+00	9.80E+09	1.10E+00	1.05E+02	43 <sup>b</sup>
431	$CH_3 + n-C_4H_9O_2 \rightarrow CH_3O + n-C_4H_9O$	3.61E+13	0.00	0.00E+00	3.10E+16	-1.02E+00	1.17E+02	43 <sup>b</sup>
432	$CH_3 + i-C_4H_9O_2 \rightarrow CH_3O + i-C_4H_9O$	3.61E+13	0.00	0.00E+00	1.03E+10	1.09E+00	1.05E+02	43 <sup>b</sup>
433	$CH_3 + C_2H_5O_2 \rightarrow CH_3O + C_2H_5O$	3.61E+13	0.00	0.00E+00	4.21E+25	-3.75E+00	1.32E+02	43 <sup>b</sup>
435	$2^{\circ}CH_2O_2 \rightarrow O_2 + 2^{\circ}CH_2O$	3.50E+10	0.00	0.00E+00	3.96E+03	1.68E+00	2.91E+00	44 <sup>b</sup>
436	$2^{\circ}CH_2O_2 \rightarrow O_2 + CH_2O + CH_2O_{11}$	5.70E+10	0.00	0.00E+00	1.85E+02	2.14E+00	3.50E+02	44 <sup>b</sup>
437	$HO_2 + CH_3 \rightarrow O_2 + CH_3$	1.00E+12	0.00	1.70E+00	1.39E+17	-9.72E-01	2.43E+02	45 <sup>b</sup>
537	$(CH_2O_2)_n \rightarrow nCH_2O + nO_2$	1.73E+11	0.00	9.20E+01	2.47E+04	1.03E+00	1.79E+02	21 <sup>b</sup>
538	$CH_3(CH_2)_nCH_2CO \rightarrow CH_3(CH_2)_{n-1}CO + CH_3$	8.67E+10	0.00	7.50E+01	9.26E+01	1.69E+00	1.73E+02	21 <sup>b</sup>
539	$CH_3(CH_2)_nCH_2CO \rightarrow CH_3(CH_2)_{n-1}CO + CH_3$	7.00E+15	0.00	1.74E+02	1.16E+10	1.37E+00	-1.53E+01	23 <sup>b</sup>
540	$(CH_2O)_n \rightarrow nCH_2O$	1.10E+16	0.00	1.82E+02	1.46E+10	1.33E+00	-3.85E+00	23 <sup>b</sup>
541	$CH_3COCH_2COCH_3 \rightarrow CH_3CO + CH_3CO$	1.00E+14	0.00	6.22E+01	2.82E+29	-5.78E+00	8.40E+01	46 <sup>b</sup>
542	$(CH_3COCH_2CO)_n \rightarrow nCH_3CO + nCH_2CO$	1.00E+14	0.00	8.01E+01	6.58E+19	-2.76E+00	6.69E+01	46 <sup>b</sup>
543	$CH_3COCH_2COCH_3 \rightarrow CH_3CO + CH_3CO$	5.89E+11	0.00	6.36E+01	1.94E-10	6.48E+00	3.07E+01	47 <sup>b</sup>
544	$CH_3COCH_2COCH_3 \rightarrow CH_3CO + CH_3CO$	5.89E+11	0.00	6.36E+01	1.15E-10	6.61E+00	4.51E+01	47 <sup>b</sup>
545	$CH_3COCH_2COCH_3 \rightarrow CH_3CO + CH_3CO$	6.31E+11	0.00	3.56E+01	6.71E+09	7.33E-01	6.50E+01	48 <sup>b</sup>
546	$CH_3COCH_2COCH_3 \rightarrow CH_3CO + CH_3CO$	6.31E+11	0.00	3.56E+01	2.87E+09	9.35E-01	8.17E+01	49 <sup>b</sup>
547	$CH_3COCH_2COCH_3 \rightarrow CH_3CO + CH_3CO$	3.16E+11	0.00	3.18E+01	1.76E+12	-1.37E-02	8.28E+01	49 <sup>b</sup>
548	$CH_3 + CH_3CO \rightarrow H + CH_3CO$	1.66E+10	0.00	5.19E+01	9.67E+01	3.15E+00	1.26E+01	50 <sup>b</sup>
549	$CH_3CHO + n-C_4H_9 \rightarrow CH_3CHO + n-C_4H_9$	5.89E+11	0.00	6.36E+01	2.37E-08	5.68E+00	3.25E+01	51 <sup>b</sup>
550	$CH_3CHO + n-C_4H_9 \rightarrow CH_3CHO + n-C_4H_9$	5.89E+11	0.00	6.36E+01	1.40E-08	5.81E+00	4.69E+01	51 <sup>b</sup>
551	$CH_3CHO + CH_2O \rightarrow CH_3CHO + CH_2O$	1.00E+11	0.00	4.18E+01	1.30E+11	-7.23E-02	7.30E+01	52 <sup>b</sup>
552	$CH_3CHO + CH_2CO \rightarrow CH_3CHO + CH_2CO$	1.00E+11	0.00	4.18E+01	5.56E+10	1.30E-01	8.96E+01	53 <sup>b</sup>
553	$CH_3CHO + C_2H_5CHO \rightarrow CH_3CHO + C_2H_5CHO$	1.00E+11	0.00	4.18E+01	6.84E+13	-8.19E-01	9.46E+01	52 <sup>b</sup>
560	$(CH_2O)_n \rightarrow nCH_2O$	1.39E+12	0.00	1.18E+02	6.48E+04	1.22E+00	2.03E+02	21 <sup>b</sup>
561	$(CH_2O)_n \rightarrow nCH_2O$	6.93E+11	0.00	1.03E+02	2.37E+03	1.52E+00	1.89E+02	21 <sup>b</sup>
562	$CH_3(CH_2)_nCH_2CO \rightarrow CH_3(CH_2)_{n-1}CO + CH_3$	6.93E+11	0.00	1.03E+02	2.40E+02	1.89E+00	2.00E+02	21 <sup>b</sup>
563	$(CH_2O)_n \rightarrow nCH_2O$	7.00E+15	0.00	1.74E+02	1.16E+10	1.37E+00	-1.53E+01	23 <sup>b</sup>
564	$(CH_2O)_n \rightarrow nCH_2O$	1.10E+16	0.00	1.82E+02	1.46E+10	1.33E+00	-3.85E+00	23 <sup>b</sup>
565	$CH_3(CH_2)_nCH_2CO \rightarrow CH_3(CH_2)_{n-1}CO + CH_3$	7.00E+15	0.00	1.74E+02	1.16E+10	1.37E+00	-1.53E+01	23 <sup>b</sup>
566	$(CH_2O)_n \rightarrow nCH_2O$	1.00E+14	0.00	5.60E+01	2.82E+10	2.66E-03	5.08E+01	46 <sup>b</sup>
567	$(CH_2O)_n \rightarrow nCH_2O$	1.00E+14	0.00	6.57E+01	8.10E+14	-1.18E+00	6.55E+01	46 <sup>b</sup>
568	$CH_3COCH_2COCH_3 \rightarrow CH_3CO + CH_3CO$	1.00E+14	0.00	5.36E+01	1.46E+30	-6.09E+00	9.41E+01	46 <sup>b</sup>
569	$O_2 + (CH_2O)_n \rightarrow nCH_2O + O_2$	4.50E+12	0.00	0.00E+00	7.00E+16	-1.83E-01	1.43E+02	21 <sup>b</sup>
570	$(CH_2O)_n \rightarrow nCH_2O$	2.17E+10	0.00	7.30E+01	2.48E+03	1.06E+00	1.59E+02	21 <sup>b</sup>
571	$(CH_2O)_n \rightarrow nCH_2O$	1.10E+16	0.00	1.82E+02	1.42E+10	1.34E+00	-3.86E+00	21 <sup>b</sup>
572	$(CH_2O)_n \rightarrow nCH_2O$	1.00E+14	0.00	5.36E+01	4.83E+14	-1.13E+00	3.39E+01	46 <sup>b</sup>
573	$n-C_4H_9 + C_2H_5CHO \rightarrow n-C_4H_9 + C_2H_5CHO$	5.89E+11	0.00	6.36E+02	1.99E-11	6.69E+00	2.98E+01	51 <sup>b</sup>
574	$n-C_4H_9 + C_2H_5CHO \rightarrow n-C_4H_9 + C_2H_5CHO$	5.89E+11	0.00	6.36E+01	1.18E-11	6.82E+00	4.42E+01	51 <sup>b</sup>
575	$CH_2O + C_2H_5CHO \rightarrow CH_2O + C_2H_5CHO$	1.00E+11	0.00	4.18E+01	1.09E+08	9.43E-01	7.03E+01	52 <sup>b</sup>
576	$CH_3CHO + C_2H_5CHO \rightarrow CH_3CHO + C_2H_5CHO$	1.00E+11	0.00	4.18E+01	4.66E+07	1.15E+00	8.70E+01	52 <sup>b</sup>
577	$C_2H_5CHO + C_2H_5CHO \rightarrow C_2H_5CHO + C_2H_5CHO$	1.00E+11	0.00	4.18E+01	5.73E+10	1.96E-01	9.19E+01	52 <sup>b</sup>
578	$O_2 + C_2H_5 \rightarrow CHO + CH_2O$	4.00E+12	0.00	1.05E+00	9.66E+07	1.33E+00	3.27E+02	54 <sup>b</sup>
597	$HO_2 + n-C_4H_9 \rightarrow n-C_4H_9 + HO_2$	1.68E+13	0.00	8.55E+01	3.00E-07	5.58E+00	1.13E+01	56 <sup>b</sup>

表 1 3. ノルマルブタンの素反応群モデル (本研究で構築) (つづき)

No.#	reaction	Forward			Backward			Source
		A factor (cm, mol, s)	B	E (kJ/mol)	A factor (cm, mol, s)	B	E (kJ/mol)	
598	$HO_2 + n-C_4H_9 \rightarrow n-C_4H_9 + HO_2$	1.12E+13	0.00	7.40E+01	1.18E-07	5.70E+00	1.42E+01	56 <sup>b</sup>
599	$HO_2 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_5 + HO_2$	1.68E+13	0.00	8.55E+01	2.26E+13	-1.77E+01	3.44E+01	56 <sup>b</sup>
600	$HO_2 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_5 + HO_2$	5.60E+12	0.00	7.40E+01	7.95E+13	-2.22E-01	4.15E+01	56 <sup>b</sup>
601	$HO_2 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_5 + HO_2$	1.70E+13	0.00	8.55E+01	2.05E+11	1.42E-01	4.22E+01	56 <sup>b</sup>
602	$HO_2 + CH_3 \rightarrow CH_3 + HO_2$	1.12E+13	0.00	1.03E+02	9.50E+12	-3.04E-01	2.84E+01	56 <sup>b</sup>
603	$HO_2 + 1-C_4H_9 \rightarrow 1-C_4H_9 + HO_2$	1.00E+12	0.00	6.00E+01	3.88E-13	8.01E+00	1.04E+02	56 <sup>b</sup>
604	$HO_2 + 2-C_4H_9 \rightarrow 2-C_4H_9 + HO_2$	5.62E+11	0.00	5.15E+01	3.06E-12	7.67E+00	1.04E+02	56 <sup>b</sup>
605	$HO_2 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_5 + HO_2$	1.29E+12	0.00	6.23E+01	5.66E-07	5.98E+00	1.16E+02	56 <sup>b</sup>
606	$HO_2 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_5 + HO_2$	2.82E+12	0.00	7.16E+01	6.86E+14	-4.17E-01	1.51E+02	56 <sup>b</sup>
607	$HO_2 + CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3COCH_3 + HO_2$	1.00E+12	0.00	0.00E+00	2.17E+15	-3.70E-01	2.08E+02	57 <sup>b</sup>
608	$HO_2 + CH_3CHO \rightarrow CH_3CHO + HO_2$	1.00E+12	0.00	0.00E+00	2.66E+17	-1.17E+00	2.10E+02	57 <sup>b</sup>
609	$HO_2 + C_2H_5CHO \rightarrow C_2H_5CHO + HO_2$	1.00E+12	0.00	0.00E+00	2.23E+14	-1.60E-01	2.07E+02	57 <sup>b</sup>
610	$C_2H_5CHO + (CH_2O)_n \rightarrow C_2H_5CHO + (CH_2O)_n$	1.00E+12	0.00	4.20E+01	1.25E+09	2.54E-01	2.23E+01	22 <sup>b</sup>
611	$HO_2 + (CH_2O)_n \rightarrow nCH_2O + HO_2$	4.64E+10	0.00	-1.08E+01	2.33E+10	-1.07E-01	1.26E+02	27 <sup>b</sup>
612	$n-C_4H_9 + (CH_2O)_n \rightarrow n-C_4H_9 + (CH_2O)_n$	1.68E+13	0.00	8.55E+01	1.28E-12	6.75E+00	-1.80E+01	25 <sup>b</sup>
613	$n-C_4H_9 + (CH_2O)_n \rightarrow n-C_4H_9 + (CH_2O)_n$	1.12E+13	0.00	7.40E+01	5.04E-13	6.87E+00	-1.51E+01	25 <sup>b</sup>
614	$CH_3CHO + (CH_2O)_n \rightarrow CH_3CHO + (CH_2O)_n$	1.00E+12	0.00	-4.20E+01	2.46E+06	9.96E-01	7.53E-01	22 <sup>b</sup>
615	$CH_3CHO + (CH_2O)_n \rightarrow CH_3CHO + (CH_2O)_n$	1.00E+12	0.00	4.20E+01	1.05E+06	1.20E+00	1.74E+01	22 <sup>b</sup>
616	$C_2H_5CHO + (CH_2O)_n \rightarrow C_2H_5CHO + (CH_2O)_n$	1.00E+12	0.00	4.20E+01	1.29E+09	2.49E-01	2.24E+01	22 <sup>b</sup>
617	$O_2 + CH_3(CH_2)_nCH_2CO \rightarrow CH_3(CH_2)_{n-1}CO + CH_3$	3.30E+12	0.00	0.00E+00	4.73E+16	-1.72E-01	1.42E+02	21 <sup>a</sup>
618	$O_2 + (CH_2O)_n \rightarrow nCH_2O + O_2$	8.50E+12	0.00	0.00E+00	9.39E+18	-7.14E-01	1.47E+02	21 <sup>a</sup>
619	$O_2 + (CH_2O)_n \rightarrow nCH_2O + O_2$	2.60E+12	0.00	0.00E+00	4.16E+16	-1.87E-01	1.42E+02	21 <sup>a</sup>
620	$n-C_4H_9 + (CH_2O)_n \rightarrow n-C_4H_9 + (CH_2O)_n$	1.68E+13	0.00	8.55E+01	1.19E-12	6.75E+00	-1.81E+01	25 <sup>b</sup>
621	$n-C_4H_9 + (CH_2O)_n \rightarrow n-C_4H_9 + (CH_2O)_n$	1.12E+13	0.00	7.40E+01	4.68E-13	6.88E+00	-1.52E+01	25 <sup>b</sup>
622	$n-C_4H_9 + (CH_2O)_n \rightarrow n-C_4H_9 + (CH_2O)_n$	1.68E+13	0.00	8.55E+01	1.19E-12	6.75E+00	-1.81E+01	25 <sup>b</sup>
623	$n-C_4H_9 + (CH_2O)_n \rightarrow n-C_4H_9 + (CH_2O)_n$	1.12E+13	0.00	7.40E+01	4.68E-13	6.88E+00	-1.52E+01	25 <sup>b</sup>
624	$n-C_4H_9 + (CH_2O)_n \rightarrow n-C_4H_9 + (CH_2O)_n$	1.68E+13	0.00	8.55E+01	1.19E-12	6.75E+00	-1.81E+01	25 <sup>b</sup>
625	$n-C_4H_9 + (CH_2O)_n \rightarrow n-C_4H_9 + (CH_2O)_n$	1.12E+13	0.00	7.40E+01	4.68E-13	6.88E+00	-1.52E+01	25 <sup>b</sup>
626	$CH_2O + (CH_2O)_n \rightarrow CH_2O + (CH_2O)_n$	1.00E+12	0.00	4.20E+01	2.28E+06	1.10E+00	7.02E-01	22 <sup>b</sup>
627	$CH_2O + (CH_2O)_n \rightarrow CH_2O + (CH_2O)_n$	1.00E+12	0.00	4.20E+01	2.28E+06	1.01E+00	7.02E-01	22 <sup>b</sup>
628	$CH_2O + (CH_2O)_n \rightarrow CH_2O + (CH_2O)_n$	1.00E+12	0.00	4.20E+01	2.28E+06	1.01E+00	7.02E-01	22 <sup>b</sup>
629	$CH_2O + (CH_2O)_n \rightarrow CH_2O + (CH_2O)_n$	1.00E+12	0.00	4.20E+01	2.28E+06	1.01E+00	7.02E-01	22 <sup>b</sup>
630	$CH_3CHO + (CH_2O)_n \rightarrow CH_3CHO + (CH_2O)_n$	1.00E+12	0.00	4.20E+01	9.76E+05	1.21E+00	1.73E+01	22 <sup>b</sup>
631	$CH_3CHO + (CH_2O)_n \rightarrow CH_3CHO + (CH_2O)_n$	1.00E+12	0.00	4.20E+01	9.76E+05	1.21E+00	1.73E+01	22 <sup>b</sup>
632								

表 1 3. ノルマルブタンの素反応群モデル (本研究で構築) (つづき)

No. <sup>a</sup>	reaction	Forward			Backward			Source
		A factor (cm. mol. s)	B	E (kJ/mol)	A factor (cm. mol. s)	B	E (kJ/mol)	
637	$C_4H_8CHO + (CH_3)_2COH \rightarrow (CH_3)_2COHCH_2 + CH_3 + (CH_3)_2COHCH_2OH$	$1.00E + 12$	0.00	$4.20E + 01$	$1.20E + 09$	$2.59E - 01$	$2.23E + 01$	22 <sup>b</sup>
638	$(CH_3)_2COHCH_2 \rightarrow OH + (CH_3)_2COHCH_2OH$	$1.73E + 11$	0.00	$9.20E + 01$	$2.13E + 04$	$1.05E + 00$	$1.78E + 02$	21 <sup>b</sup>
639	$(CH_3)_2COHCH_2OH \rightarrow OH + (CH_3)_2COHCH_2O$	$1.10E + 16$	0.00	$1.82E + 02$	$1.37E + 10$	$1.34E + 00$	$-3.87E + 00$	23 <sup>b</sup>
640	$(CH_3)_2COHCH_2O \rightarrow OH + (CH_3)_2COHCH_2OH$	$1.39E + 12$	0.00	$1.18E + 02$	$6.20E + 04$	$1.23E + 00$	$2.03E + 02$	21 <sup>b</sup>
641	$(CH_3)_2COHCH_2OH \rightarrow OH + (CH_3)_2COHCH_2O$	$1.10E + 16$	0.00	$1.82E + 02$	$1.37E + 10$	$1.34E + 00$	$-3.87E + 00$	23 <sup>b</sup>
642	$CH_3(COOH)CH_2OH \rightarrow OH + CH_3CO(CH_2OH)$	$6.93E + 11$	0.00	$1.03E + 02$	$8.32E + 02$	$1.70E + 00$	$1.88E + 02$	21 <sup>b</sup>
643	$CH_3CO(CH_2OH) \rightarrow OH + CH_3CO(CH_2O)$	$1.10E + 16$	0.00	$1.82E + 02$	$4.75E + 09$	$1.50E + 00$	$8.15E + 00$	23 <sup>b</sup>
644	$(CH_3)_2OHNCH_2OH \rightarrow OH + (CH_3)_2OHNCH_2O$	$1.39E + 12$	0.00	$1.18E + 02$	$6.23E + 04$	$1.23E + 00$	$2.03E + 02$	21 <sup>b</sup>
645	$(CH_3)_2OHNCH_2O \rightarrow OH + (CH_3)_2OHNCH_2OH$	$7.00E + 15$	0.00	$1.74E + 02$	$1.30E + 10$	$1.35E + 00$	$-1.52E + 01$	23 <sup>b</sup>
646	$(CH_3)_2OHNCH_2OH \rightarrow CH_3O + CH_3CHO$	$3.00E + 14$	0.00	$7.80E + 01$	$1.74E + 25$	$-4.26E + 00$	$7.67E + 01$	46 <sup>b</sup>
647	$(CH_3)_2OHNCH_2O \rightarrow CHO + CH_2O$	$1.00E + 14$	0.00	$7.14E + 01$	$6.68E + 19$	$-2.61E + 00$	$6.40E + 01$	46 <sup>b</sup>
648	$CH_3CO(CH_2O) \rightarrow CH_2O + CH_3CO$	$1.00E + 14$	0.00	$6.54E + 01$	$7.47E + 25$	$-4.55E + 00$	$8.26E + 01$	46 <sup>b</sup>
649	$(CH_3)_2COHCH_2 \rightarrow CHO + CH_3CHO$	$1.00E + 14$	0.00	$5.56E + 01$	$1.09E + 24$	$-4.12E + 00$	$7.14E + 01$	46 <sup>b</sup>
650	$n-C_4H_8O \rightarrow (CH_2OH)CH_2CH_2CH_3$	$1.11E + 13$	0.00	$1.29E + 02$	$1.83E + 05$	$2.04E + 00$	$1.60E + 02$	21 <sup>b</sup>
651	$n-C_4H_8O \rightarrow CH_3(CHOH)CH_2CH_3$	$1.67E + 13$	0.00	$1.42E + 02$	$1.76E + 14$	$-8.67E - 01$	$1.73E + 02$	21 <sup>b</sup>
652	$n-C_4H_8O \rightarrow (CH_2OH)CH_2CH_3$	$1.11E + 13$	0.00	$1.29E + 02$	$1.82E + 07$	$1.41E + 00$	$1.63E + 02$	21 <sup>b</sup>
653	$i-C_4H_8O \rightarrow CH_3(CHOH)CH_3$	$3.33E + 13$	0.00	$1.42E + 02$	$3.52E + 14$	$-8.68E - 01$	$1.73E + 02$	21 <sup>b</sup>
654	$C_4H_8O \rightarrow (CH_2OH)CH_2CH_3$	$1.67E + 13$	0.00	$1.42E + 02$	$3.74E - 02$	$4.00E + 00$	$1.46E + 02$	21 <sup>b</sup>
655	$i-C_4H_8O \rightarrow CH_3(CHOH)CH_3$	$1.11E + 13$	0.00	$1.29E + 02$	$6.32E + 13$	$-7.27E - 01$	$1.75E + 02$	21 <sup>b</sup>
656	$2^*C_4H_8O \rightarrow O_2 + 2^*CO_2 + 2^*CH_4$	$1.51E + 12$	0.00	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	14
657	$H + O_2 + M' \rightarrow HO_2 + M'$	$1.45E + 15$	0.00	$-4.66E + 00$	$6.27E + 12$	$7.54E - 01$	$1.95E + 02$	58 <sup>b</sup>
658	$H + O_2 + N_2 \rightarrow HO_2 + N_2$	$2.36E + 15$	0.00	$-5.65E + 00$	$1.02E + 13$	$7.54E - 01$	$1.95E + 02$	58 <sup>b</sup>
659	$H + O_2 + H_2O \rightarrow HO_2 + H_2O$	$6.89E + 15$	0.00	$-8.73E + 00$	$2.98E + 13$	$7.54E - 01$	$1.92E + 02$	58 <sup>b</sup>
660	$2^*H + H_2 \rightarrow 2^*H_2$	$9.70E + 16$	-0.60	$0.00E + 00$	$8.80E + 14$	$0.00E + 00$	$4.02E + 02$	5
667	$OH + i-C_4H_8 \rightarrow H_2O + C_4H_7$	$2.25E + 13$	0.00	$9.28E + 00$	$7.17E - 04$	$5.01E + 00$	$1.37E + 02$	8 <sup>b</sup>
668	$OH + 2-C_4H_8 \rightarrow H_2O + C_4H_7$	$4.13E + 07$	1.73	$3.15E + 00$	$1.89E - 09$	$6.51E + 00$	$1.22E + 02$	59 <sup>b</sup>
669	$O_2 + C_4H_7 \rightarrow HO_2 + C_4H_8$ (1,3-butadiene)	$1.12E + 10$	0.00	$-6.30E + 00$	$4.18E + 08$	$3.95E - 01$	$-3.75E + 00$	60 <sup>b</sup>
670	$OH + C_4H_7$ (1,3-butadiene) $\rightarrow H_2O + C_4H_6$	$2.17E + 13$	0.00	$1.75E + 01$	$3.49E + 12$	$-6.24E - 02$	$6.21E + 01$	61 <sup>b</sup>
671	$O_2 + C_4H_7 \rightarrow CHO + CH_2 = CHCHO$	$3.00E + 10$	0.00	$1.20E + 01$	$9.69E - 01$	$3.07E + 00$	$3.78E + 02$	62 <sup>b</sup>
672	$OH + CH_2 = CHCHO \rightarrow H_2O + CO + C_2H_3$	$1.75E + 13$	0.00	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	63
673	$O_2 + CH_2 = CHCHO \rightarrow HO_2 + CO + C_2H_3$	$2.00E + 13$	0.50	$1.75E + 02$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	36
674	$HO_2 + CH_2 = CHCHO \rightarrow HO_2 + CO + C_2H_3$	$1.00E + 12$	0.00	$4.20E + 01$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	26
677	$HO_2 + n-C_4H_8 \rightarrow OH + n-C_4H_7O$	$1.00E + 13$	0.00	$0.00E + 00$	$2.84E + 11$	$9.01E - 01$	$9.39E + 01$	64 <sup>b</sup>
678	$HO_2 + i-C_4H_8 \rightarrow OH + i-C_4H_7O$	$1.00E + 13$	0.00	$0.00E + 00$	$4.57E + 04$	$3.17E + 00$	$8.36E + 01$	64 <sup>b</sup>
679	$HO_2 + n-C_4H_7 \rightarrow OH + n-C_4H_6O$	$1.00E + 13$	0.00	$0.00E + 00$	$1.71E - 04$	$5.20E + 00$	$7.90E + 01$	64 <sup>b</sup>
680	$HO_2 + i-C_4H_7 \rightarrow OH + i-C_4H_6O$	$1.00E + 13$	0.00	$0.00E + 00$	$1.66E - 10$	$7.00E + 00$	$6.71E + 01$	64 <sup>b</sup>
681	$HO_2 + C_4H_7 \rightarrow OH + C_4H_6O$	$1.00E + 13$	0.00	$0.00E + 00$	$6.17E + 13$	$1.60E - 01$	$9.53E + 01$	64 <sup>b</sup>
682	$OH + C_4H_7 \rightarrow H_2O + C_4H_6$	$1.03E + 10$	0.97	$6.64E + 00$	$4.63E + 10$	$6.71E - 01$	$1.75E + 02$	65 <sup>b</sup>
683	$HO_2 + C_4H_7 \rightarrow OH + C_4H_6O$	$8.91E + 12$	0.00	$0.00E + 00$	$4.40E - 06$	$5.88E + 00$	$-4.49E + 01$	66 <sup>b</sup>
684	$HO_2 + C_4H_7 \rightarrow OH + C_4H_6O$	$8.91E + 12$	0.00	$0.00E + 00$	$2.38E + 06$	$2.48E + 00$	$2.02E + 00$	67 <sup>b</sup>
685	$C_4H_7O \rightarrow H + CH_2 = CHCHO$	$1.00E + 14$	0.00	$7.95E + 01$	$3.37E + 12$	$-1.09E - 01$	$6.18E + 01$	66 <sup>b</sup>
686	$C_4H_7O \rightarrow CH_3 + CH_2 = CHCHO$	$1.00E + 14$	0.00	$7.95E + 01$	$1.33E + 12$	$-5.78E - 01$	$1.02E + 02$	68 <sup>b</sup>
687	$O_2 + C_4H_7 \rightarrow C_4H_7O_2$	$1.00E + 13$	0.00	$0.00E + 00$	$1.45E + 23$	$-2.96E + 00$	$8.11E + 01$	69 <sup>b</sup>
691	$HO_2 + C_2H_3 \rightarrow OH + CH_2CHO$	$1.00E + 13$	0.00	$0.00E + 00$	$1.16E + 14$	$-2.79E - 01$	$2.08E + 02$	64 <sup>b</sup>
692	$CH_2CO \rightarrow CH_2 + CH_2CO$	$1.00E + 12$	0.00	$4.20E + 01$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	22
693	$n-C_4H_7O_2 + CH_2 = CHCHO \rightarrow CO + C_2H_3 + n-C_4H_6O_2H$	$1.00E + 12$	0.00	$4.20E + 01$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	22
694	$i-C_4H_7O_2 + CH_2 = CHCHO \rightarrow CO + C_2H_3 + i-C_4H_6O_2H$	$1.00E + 12$	0.00	$4.20E + 01$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	22
695	$C_2H_3O_2 + CH_2 = CHCHO \rightarrow CO + C_2H_3 + C_2H_3O_2H$	$1.00E + 12$	0.00	$4.20E + 01$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	22
696	$i-C_3H_7O_2 + CH_2 = CHCHO \rightarrow CO + C_2H_3 + i-C_3H_6O_2H$	$1.00E + 12$	0.00	$4.20E + 01$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	22
697	$n-C_3H_7O_2 + CH_2 = CHCHO \rightarrow CO + C_2H_3 + n-C_3H_6O_2H$	$1.00E + 12$	0.00	$4.20E + 01$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	22
698	$CH_3CO_2 + CH_2 = CHCHO \rightarrow CO + C_2H_3 + CH_3CO_2H$	$1.00E + 12$	0.00	$4.20E + 01$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	22
699	$CH_3 + CH_3CO_2 \rightarrow CO_2 + CH_3 + CH_3O$	$3.61E + 13$	0.00	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	70
700	$CH_3CO_2 + C_2H_3CHO \rightarrow CH_3CO_2H + C_2H_3CO$	$1.00E + 12$	0.00	$4.20E + 01$	$1.27E + 10$	$2.66E - 01$	$4.71E + 01$	22 <sup>b</sup>
701	$CH_3O + CH_3CO_2 \rightarrow CH_3CO_2H + CHO$	$1.00E + 12$	0.00	$4.20E + 01$	$2.42E + 07$	$1.01E + 00$	$2.54E + 01$	22 <sup>b</sup>
702	$CH_3O + C_2H_3CHO \rightarrow CH_3OH + C_2H_3CO$	$1.37E + 12$	0.00	$1.25E + 01$	$9.11E + 12$	$-4.75E - 01$	$9.00E + 01$	71 <sup>b</sup>
703	$CH_3O + CH_2 = CHCHO \rightarrow CO + C_2H_3 + CH_3OH$	$1.37E + 12$	0.00	$1.25E + 01$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	71 <sup>b</sup>
704	$HO_2 + CH_3CO_2 \rightarrow OH + O_2 + CO_2 + CH_3$	$1.81E + 12$	0.00	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	$0.00E + 00$	14
579	$2^*HO_2(M') \rightarrow O_2 + H_2O_2$	fall-off reaction:	see below					
447	$C_2H_3(M') \rightarrow 2^*CH_3$	fall-off reaction:	see below					
406	$CH_3CO(M') \rightarrow CO + CH_3$	fall-off reaction:	see below					
130	$CH_3OH(M') \rightarrow OH + CH_3$	fall-off reaction:	see below					
112	$CH_3CO(M') \rightarrow H + CH_2O$	fall-off reaction:	see below					
56	$CH_3CO(M') \rightarrow CO + CH_2$	fall-off reaction:	see below					
47	$C_2H_3(M') \rightarrow H + C_2H_2$	fall-off reaction:	see below					

表 1 3. ノルマルブタンの素反応群モデル (本研究で構築) (つづき)

Reaction Rate Constants  $k = AT^B \exp(-E/RT)$  (cm. mol. s) Adopted in Model I

No. <sup>a</sup>	reaction	Forward			Backward			Source
		A factor (cm. mol. s)	B	E (kJ/mol)	A factor (cm. mol. s)	B	E (kJ/mol)	
41	$C_2H_3(M) \rightarrow H + C_2H_2$	fall-off		see below				
13	$H + CH_3(M') \rightarrow CH_3$	fall-off		see below				
579	at low-pressure limit	$4.41E + 22$	-2.57	$0.00E + 00$	$5.18E + 27$	-3.85E + 00	$1.67E + 02$	55 <sup>b</sup>
	at high-pressure limit	$1.04E + 13$	-1.29	$-1.93E + 01$	$1.22E + 18$	-2.57E + 00	$1.47E + 02$	55 <sup>b</sup>
447	at low-pressure limit	$1.00E + 19$	0.00	$2.85E + 02$	$1.77E + 10$	$1.55E + 00$	$-9.89E + 01$	5 <sup>b</sup>
	at high-pressure limit	$2.40E + 16$	0.00	$3.66E + 02$	$2.40E + 14$	$-4.00E - 01$	$0.00E + 00$	5 <sup>b</sup>
406	at low-pressure limit	$1.20E + 15$	0.00	$5.24E + 01$	$4.23E + 08$	$1.47E + 00$	$-1.09E + 01$	5 <sup>b</sup>
	at high-pressure limit	$3.00E + 12$	0.00	$7.00E + 01$	$1.06E + 06$	$1.47E + 00$	$6.70E + 00$	5 <sup>b</sup>
150	at low-pressure limit	$2.00E + 17$	0.00	$2.86E + 02$	$2.48E + 11$	$9.81E - 01$	$-1.03E + 02$	5 <sup>b</sup>
	at high-pressure limit	$9.40E + 15$	0.00	$3.76E + 02$	$1.16E + 10$	$9.81E - 01$	$-1.53E + 01$	5 <sup>b</sup>
115	at low-pressure limit	$1.00E + 14$	0.00	$1.05E + 02$	$2.58E + 11$	$5.29E - 01$	$1.77E + 01$	5 <sup>b</sup>
	at high-pressure limit	$1.60E + 14$	0.00	$1.05E + 02$	$4.12E + 11$	$5.29E - 01$	$1.77E + 01$	5 <sup>b</sup>
56	at low-pressure limit	$3.60E + 15$	0.00	$2.48E + 02$	$1.62E + 07$	$1.71E + 00$	$-8.41E + 01$	5 <sup>b</sup>
	at high-pressure limit	$3$						

表13. ノルマルブタンの素反応群モデル (本研究で構築) (つづき)

51. Values for reaction 543 were assigned.  
 52. Values for reaction 552 were assigned.  
 53. Benson, S. W., *Thermochemical Kinetics*, Second edition, John Wiley, New York, 1976, p. 232.  
 54. Slagle, I. R., Park, J.-Y., Heaven, M. C., and Gutman, D., *J. Am. Chem. Soc.* 106:4358-4361 (1984).  
 55. Mozurkewich, M., and Benson, S. W., *Int. J. Chem. Kinet.* 17:787-807 (1985). Values at the high-pressure limit were derived by a least square approximation (Appendix A) of the fall-part of the rate constant given in the reference.  
 56. Walker, R. W., *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1988, pp. 883-892.  
 57. Estimate.  
 58. Hsu, K. J., Anderson, S. M., Durant, J. L., and Kaufman, F., *J. Chem.* 93:1018-1021 (1989).  
 59. Values for reaction 85 were assigned.  
 60. Values for reaction 97 were assigned.  
 61. Liu, A., Mulac, W. A., and Jonah, C. D., *J. Phys. Chem.* 92:131-134 (1988).  
 62. Slagle, I. R., and Gutman, D., *Twenty-First Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1986, pp. 875-883. Values for  $C_2H_3 + O_2 \rightarrow C_2H_2O + CHO$  were assigned.  
 63. Values for reaction 391 were assigned.  
 64. Values for reaction 93 were assigned but the *A* factors were adjusted. (See text.)  
 65. Values for reaction 69 were assigned.  
 66. Wilk, R. D., Cernansky, N. P., Pitz, W. J., and Westbrook, C. K., *Combust. Flame* 77:145-170 (1989).  
 67. Values for reaction 683 were assigned.  
 68. Values for reaction 685 were assigned.  
 69. Values for reaction 184 were assigned because the electron delocalization of allyl radical does not affect the reactivity, and the rate constant at the high pressure limit is about the same as for alkyl radicals. Rossi, M., King, K. D., and Golden, D. M., *J. Am. Chem. Soc.* 101:1223-1230 (1979).  
 70. Values for reaction 428 were assigned.  
 71. Values for reaction 410 were assigned.

表14. 平衡定数 (モデル I)

Equilibrium Constants  $K = AT^B \exp(-E/T)$  (atm) Adopted in Model I

No. <sup>a</sup>	Species	A (atm)	B	E (K)
1	H	5.18E - 02	2.50	25472.
2	O	1.26E + 01	2.52	29232.
3	OH	1.63E - 02	3.87	3434.
4	H <sub>2</sub>	3.72E - 05	3.83	-1245.
5	O <sub>2</sub>	9.56E - 06	5.22	-2009.
6	H <sub>2</sub> O	7.45E - 07	5.35	-31028.
7	HO <sub>2</sub>	1.40E - 06	5.97	-644.
8	CO	1.88E - 02	4.08	-14655.
9	CO <sub>2</sub>	2.06E - 09	6.65	-49714.
10	CH	1.37E - 03	4.19	70007.
11	CHO	9.05E - 07	5.95	3074.
12	CH <sub>2</sub> O	6.48E - 13	7.80	-17024.
13	CH <sub>2</sub>	7.79E - 08	5.77	44375.
14	CH <sub>3</sub>	2.42E - 13	7.55	14762.
15	CH <sub>4</sub>	2.55E - 19	9.27	-12882.
16	C <sub>2</sub> H	7.12E - 10	6.73	61846.
17	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3.39E - 16	8.65	24033.
18	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1.48E - 18	9.85	27299.
19	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.43E - 25	11.90	1388.
20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8.38E - 29	13.48	7223.
21	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.26E - 36	15.64	-16654.
22	CHCO	6.92E - 12	8.03	-432.
23	CH <sub>2</sub> CO	8.06E - 20	10.55	-10220.
24	CH <sub>3</sub> CHO	5.98E - 30	14.15	-25602.
25	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5.95E - 43	18.25	-5056.
26	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2.58E - 48	20.24	3147.
27	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2.44E - 49	20.29	911.
28	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.31E - 54	22.09	-21668.
29	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3.53E - 46	21.03	688.
30	<i>s</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	5.97E - 46	20.91	-1044.
31	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7.82E - 72	28.63	-26903.
34	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.74E - 12	7.99	-19311.
35	CH <sub>3</sub> O	1.05E - 18	9.82	-2051.
36	1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4.28E - 60	24.74	-10228.
37	CH <sub>3</sub> CO	1.96E - 23	12.10	-7506.
39	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub>	2.24E - 25	13.77	-30176.
40	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	6.61E - 27	14.60	-48283.
41	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1.21E - 25	12.78	-2881.
42	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H	7.35E - 20	11.40	-19577.
43	CH <sub>3</sub> OH	5.96E - 23	11.40	-28869.
44	2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	6.15E - 60	24.51	-11252.
47	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	3.93E - 49	22.85	-17119.
48	<i>s</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	1.32E - 50	23.31	-19367.
49	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H)CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.82E - 46	22.81	-10612.
50	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	1.82E - 46	22.81	-10612.
51	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	9.84E - 47	22.95	-8885.
52	(CHO <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.30E - 55	25.49	-10327.
53	CH <sub>2</sub> (CHO <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.58E - 48	23.34	-11137.
54	CH <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.75E - 55	25.41	-12634.
55	CH <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> H)CHCH <sub>3</sub>	4.81E - 48	23.20	-12863.
56	CH <sub>2</sub> (CHO <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2.58E - 48	23.34	-11147.
57	(-CH <sub>2</sub> OCH-)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	9.45E - 40	18.83	-19562.
58	(-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH-)CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	1.10E - 38	18.23	-20043.
59	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>b</sup>	3.55E - 36	17.82	-27730.

表 1 4. 平衡定数 (モデル I) (つづき)

Equilibrium Constants  $K = AT^B \exp(-E/T)$  (atm) Adopted in Model I

No. <sup>a</sup>	Species	A (atm)	B	E (K)
60	CH <sub>3</sub> (-CHOCH-) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	9.66E - 41	18.94	-21690.
62	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> H	1.30E - 49	23.69	-32249.
63	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> H	3.69E - 51	24.07	-34506.
64	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	1.05E - 48	22.23	-14683.
65	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	1.12E - 41	19.83	-15174.
66	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub> (CHO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	2.10E - 59	27.73	-30226.
67	CH <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	2.07E - 59	27.73	-30227.
68	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H)(CHO <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.07E - 59	27.73	-30227.
69	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )(CHO <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.07E - 59	27.73	-30227.
70	CH <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> H)(CHO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	4.74E - 61	28.15	-32496.
71	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub> (CHO <sub>2</sub> H)CH <sub>3</sub>	5.53E - 60	28.60	-45368.
72	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H)(CHO <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.53E - 60	28.60	-45368.
73	CH <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> H)(CHO <sub>2</sub> H)CH <sub>3</sub>	1.26E - 61	29.01	-47637.
74	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	2.17E - 27	14.46	-27006.
75	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	4.79E - 33	16.05	-31586.
76	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	5.90E - 27	13.94	-9242.
77	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	1.56E - 39	18.76	-15431.
78	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	4.81E - 38	18.40	-13181.
79	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub>	1.44E - 24	14.04	-999.
80	CH <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub>	2.91E - 37	18.89	-7203.
81	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.21E - 35	18.49	-4947.
82	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H)CHCH <sub>3</sub>	2.24E - 35	18.35	-6663.
83	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> - <sup>b</sup>	5.04E - 32	14.42	-12279.
84	CH <sub>3</sub> (-CHOCH <sub>2</sub> -) <sup>b</sup>	1.16E - 28	14.37	-15624.
85	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> - <sup>b</sup>	2.00E - 26	13.41	-13856.
86	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> H	1.95E - 27	14.77	-24372.
87	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> H	4.16E - 40	19.62	-30572.
88	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> H	1.59E - 38	19.23	-28311.
89	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	1.16E - 33	15.42	-8317.
90	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	1.26E - 30	15.39	-11240.
91	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	1.28E - 35	17.14	-10433.
92	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	9.03E - 47	22.90	-24030.
93	CH <sub>2</sub> OH	3.03E - 17	9.65	-5777.
94	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H)CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H)	2.72E - 47	23.74	-39165.
106	(CH <sub>2</sub> OH)CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6.40E - 41	20.19	-18422.
107	CH <sub>2</sub> (CHOH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.06E - 42	20.70	-18939.
108	(CH <sub>2</sub> OH)CHCH <sub>3</sub>	7.85E - 30	15.73	-14474.
109	CH <sub>2</sub> (CHOH)CH <sub>3</sub>	1.19E - 31	16.25	-15005.
110	(CH <sub>2</sub> OH)CH <sub>2</sub>	5.17E - 19	11.42	-8809.
111	CH <sub>3</sub> (CHOH)CHCH <sub>3</sub>	1.96E - 42	20.56	-20665.
112	(CH <sub>2</sub> OH)(CHO <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	8.47E - 54	25.10	-38029.
113	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )(CHOH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	8.47E - 54	25.10	-38029.
114	(CH <sub>2</sub> OH)(CHO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	9.55E - 43	20.65	-34095.
115	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )(CHOH)CH <sub>3</sub>	9.55E - 43	20.65	-34095.
116	(CH <sub>2</sub> OH)(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	3.87E - 30	15.82	-27902.
117	CH <sub>3</sub> (CHOH)(CHO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	1.93E - 55	25.51	-40298.
119	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO	5.78E - 24	13.36	-9507.
120	CHOCH <sub>2</sub> (CHOOH)CH <sub>3</sub>	7.39E - 49	23.83	-44065.
121	(CH <sub>2</sub> OOH)CH <sub>2</sub> (CO)CH <sub>3</sub>	9.74E - 47	23.17	-45478.
122	CHOCH <sub>2</sub> (CHO)CH <sub>3</sub>	2.24E - 39	19.59	-24733.
123	(CH <sub>2</sub> O)CH <sub>2</sub> (CO)CH <sub>3</sub>	3.69E - 37	18.97	-26558.
124	CH <sub>2</sub> (CO)CH <sub>3</sub>	7.11E - 29	14.93	-7951.
125	CH <sub>2</sub> CHO	1.09E - 23	12.23	-1755.
126	(CHO)(CHOOH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.23E - 48	23.64	-43892.
127	(CH <sub>2</sub> OOH)(CO)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.05E - 47	23.34	-44038.

表 1 4. 平衡定数 (モデル I) (つづき)

Equilibrium Constants  $K = AT^B \exp(-E/T)$  (atm) Adopted in Model I

No. <sup>a</sup>	Species	A (atm)	B	E (K)
128	CH <sub>3</sub> (CO)(CHOH)CH <sub>3</sub>	6.87E - 48	23.39	-47573.
129	(CHO)CHO)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6.76E - 39	19.41	-24560.
130	(CH <sub>2</sub> O)(CO)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.69E - 47	18.97	-26558.
131	CH <sub>3</sub> (CO)(CHO)CH <sub>3</sub>	2.08E - 38	19.15	-28241.
132	(CH <sub>2</sub> OOH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OO)	7.37E - 58	27.35	-27969.
133	(CHO)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OOH)	3.23E - 47	23.42	-41795.
134	(CHO)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> O)	1.26E - 37	19.21	-22874.
135	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CHO	3.31E - 24	13.55	-3477.
136	(CH <sub>2</sub> OOH)CH <sub>2</sub> OO	1.05E - 35	18.44	-20096.
137	CH <sub>3</sub> (CHOOH)CH <sub>2</sub> OO	2.36E - 48	23.29	-26293.
138	(CH <sub>2</sub> OOH)(CHO)CH <sub>3</sub>	2.36E - 48	23.29	-26293.
139	(CH <sub>2</sub> OOH)CH <sub>2</sub> OOH	3.29E - 36	19.29	-35227.
140	CH <sub>3</sub> (CHOOH)CH <sub>2</sub> OOH	7.41E - 49	24.13	-41424.
141	(CH <sub>2</sub> OOH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OOH)	2.15E - 58	28.21	-43106.
142	(CHO)CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OOH)	3.70E - 36	18.97	-37861.
143	(CHO)CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> O)	1.49E - 26	14.76	-18939.
144	(CHO)(CH <sub>2</sub> OOH)	1.18E - 24	14.35	-33758.
145	(CHO)CH <sub>2</sub> O	4.77E - 15	10.14	-14836.
146	(CHO)(CHOOH)CH <sub>3</sub>	2.65E - 37	19.19	-39955.
147	(CHO)(CHO)CH <sub>3</sub>	7.16E - 28	14.97	-20630.
148	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> OOH)	9.90E - 36	18.72	-39934.
149	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> O)	1.15E - 25	14.35	-22459.
150	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	2.95E - 39	18.25	8915.
151	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (1,3-BUTADIENE)	5.40E - 37	17.11	7244.
152	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	7.35E - 32	15.69	36344.
153	CH <sub>2</sub> = CH-CHO	2.40E - 20	11.90	-12817.
154	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	5.11E - 25	13.29	10524.
155	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O	9.42E - 37	17.87	4595.
156	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	2.95E - 39	17.07	9201.
157	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	2.38E - 56	24.25	-2557.
158	N <sub>2</sub>	1.23E - 02	4.04	-1345.
999	ARGON	0.00E + 00	0.00	0.

<sup>a</sup>Same numbers are also used in Table 13 to specify the same species.<sup>b</sup>O-heterocycle. A group with hyphens (bonds) at both ends stands for a ring which is connected at the two hyphens.

表 15. エンタルピー (モデル I)

Polynomial Coefficients Adopted in Model I for Absolute Enthalpies  
 $h = C_0 + C_1T + C_2T^2 + C_3T^3 + C_4T^4 + C_5T^5$  (kcal/mol)

No. <sup>a</sup>	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
1	5.06E+01	4.97E-03	-1.42E-11	9.12E-15	-2.47E-18	2.36E-22
2	5.80E+01	5.31E-03	-3.07E-07	1.37E-10	-2.98E-14	2.59E-18
3	7.22E+00	7.14E-03	-4.44E-07	5.35E-10	-1.41E-13	1.24E-17
4	-2.07E+00	7.05E-03	-3.78E-07	4.48E-10	-1.08E-13	9.01E-18
5	-1.02E+00	2.03E-03	6.73E-06	-2.81E-09	6.55E-13	-5.17E-17
6	-6.00E+01	6.95E-03	1.33E-06	2.42E-10	-1.23E-13	1.29E-17
7	7.42E-01	6.53E-03	3.72E-06	-1.10E-09	1.96E-13	-1.49E-17
8	-2.83E+01	6.11E-03	1.19E-06	-2.09E-10	5.84E-15	1.54E-18
9	-9.64E+01	6.37E-03	5.66E-06	-2.05E-09	3.86E-13	-2.90E-17
10	1.40E+02	6.60E-03	3.16E-08	6.03E-10	-1.87E-13	1.74E-17
11	8.35E+00	5.63E-03	4.67E-06	-1.48E-09	2.47E-13	-1.68E-17
12	-2.94E+01	3.42E-03	9.00E-06	-2.78E-09	4.55E-13	-3.05E-17
13	9.02E+01	6.56E-03	2.74E-06	-3.98E-10	-1.48E-15	3.94E-18
14	3.28E+01	6.20E-03	5.42E-06	-1.15E-09	1.20E-13	-4.61E-18
15	-1.94E+01	1.99E-03	1.12E-05	-3.00E-09	4.32E-13	-2.62E-17
16	1.25E+02	7.97E-03	2.67E-06	-1.07E-10	-1.00E-13	1.32E-17
17	5.14E+01	7.58E-03	6.80E-06	-2.02E-09	3.44E-13	-2.47E-17
18	6.01E+01	3.55E-03	1.20E-05	-3.77E-09	6.49E-13	-4.65E-17
19	1.04E+01	2.53E-03	1.59E-05	-5.05E-09	8.74E-13	-6.30E-17
20	2.36E+01	1.56E-03	1.86E-05	-5.71E-09	9.54E-13	-6.68E-17
21	-2.23E+01	1.60E-03	2.17E-05	-6.71E-09	1.14E-12	-8.04E-17
22	2.13E+00	8.23E-03	5.03E-06	-1.23E-09	1.61E-13	-9.08E-18
23	-1.56E+01	7.76E-03	1.01E-05	-3.34E-09	5.98E-13	-4.42E-17
24	-4.23E+01	4.25E-03	1.82E-05	-5.88E-09	1.02E-12	-7.39E-17
25	1.83E+00	3.29E-03	2.50E-05	-8.05E-09	1.40E-12	-1.01E-16
26	1.88E+01	5.59E-03	2.61E-05	-8.33E-09	1.45E-12	-1.05E-16
27	1.44E+01	5.36E-03	2.65E-05	-8.53E-09	1.49E-12	-1.09E-16
28	-2.81E+01	2.35E-03	3.15E-05	-1.01E-08	1.76E-12	-1.27E-16
29	1.22E+01	-1.42E-04	4.67E-05	-1.92E-08	4.17E-12	-2.90E-16
30	8.61E+00	9.26E-04	4.33E-05	-1.53E-08	2.09E-12	1.28E-16
31	-3.46E+01	3.89E-03	4.07E-05	-1.33E-08	2.34E-12	-1.71E-16
34	-3.53E+01	7.59E-03	5.93E-06	-1.78E-09	3.00E-13	-2.13E-17
35	2.08E+00	2.54E-03	1.28E-05	-4.05E-09	6.94E-13	-4.95E-17
36	-3.77E+00	2.21E-03	3.65E-05	-1.18E-08	1.96E-12	-1.29E-16
37	-8.17E+00	5.32E-03	1.42E-05	-4.61E-09	8.04E-13	-5.80E-17
39	-5.26E+01	-1.26E-02	8.13E-05	-9.22E-08	6.41E-11	-1.87E-14
40	-8.92E+01	-6.53E-03	6.99E-05	-7.92E-08	5.78E-11	-1.77E-14
41	1.14E+00	5.98E-03	1.54E-05	-5.34E-09	9.84E-13	-7.40E-17
42	-3.49E+01	9.50E-03	6.91E-06	8.58E-09	-8.36E-12	2.18E-15
43	-5.02E+01	3.10E-03	1.42E-05	-4.29E-09	7.10E-13	-4.95E-17
44	-5.52E+00	1.17E-03	3.65E-05	-1.16E-08	1.87E-12	-1.20E-16
47	-2.18E+01	-2.01E-02	1.32E-04	-1.52E-07	1.08E-10	-3.19E-14
48	-2.60E+01	-2.11E-02	1.37E-04	-1.56E-07	1.10E-10	-3.24E-14
49	-1.03E+01	-1.20E-02	1.16E-04	-1.34E-07	9.78E-11	-2.96E-14
50	-1.03E+01	-1.20E-02	1.16E-04	-1.34E-07	9.78E-11	-2.96E-14
51	-6.71E+00	-1.31E-02	1.19E-04	-1.39E-07	1.00E-10	-3.00E-14
52	-9.48E+00	9.25E-03	4.15E-05	-9.81E-09	-2.26E-12	1.25E-15
53	-1.08E+01	-1.48E-02	1.25E-04	-1.45E-07	1.03E-10	-3.05E-14
54	-1.40E+01	9.27E-03	3.96E-05	-6.13E-09	-4.90E-12	1.91E-15
55	-1.44E+01	-1.37E-02	1.22E-04	-1.41E-07	1.01E-10	-3.01E-14
56	-1.08E+01	-1.48E-02	1.25E-04	-1.45E-07	1.03E-10	-3.05E-14
57	-2.86E+01	-1.48E-02	9.82E-05	-1.06E-07	7.73E-11	-2.39E-14
58	-2.77E+01	-2.92E-02	1.35E-04	-1.60E-07	1.15E-10	-3.37E-14
59	-4.36E+01	-2.51E-02	1.19E-04	-1.32E-07	9.30E-11	-2.75E-14
60	-2.94E+01	-4.66E-02	2.02E-04	-2.56E-07	1.73E-10	-4.63E-14

表 15. エンタルピー (モデル I) (つづき)

Polynomial Coefficients Adopted in Model I for Absolute Enthalpies  
 $h = C_0 + C_1T + C_2T^2 + C_3T^3 + C_4T^4 + C_5T^5$  (kcal/mol)

62	-5.25E+01	-1.42E-02	1.21E-04	-1.39E-07	1.02E-10	-3.09E-14
63	-5.66E+01	-1.56E-02	1.27E-04	-1.45E-07	1.04E-10	-3.14E-14
64	-1.80E+01	1.93E-03	4.33E-05	-1.25E-08	-9.33E-14	6.39E-16
65	-1.98E+01	-1.45E-02	1.05E-04	-1.18E-07	8.63E-11	-2.63E-14
66	-4.64E+01	-1.94E-02	1.54E-04	-1.78E-07	1.25E-10	-3.66E-14
67	-4.64E+01	-1.93E-02	1.54E-04	-1.78E-07	1.25E-10	-3.65E-14
68	-4.64E+01	-1.93E-02	1.54E-04	-1.78E-07	1.25E-10	-3.65E-14
69	-4.64E+01	-1.93E-02	1.54E-04	-1.78E-07	1.25E-10	-3.65E-14
70	-5.05E+01	-2.14E-02	1.61E-04	-1.85E-07	1.28E-10	-3.70E-14
71	-7.70E+01	-1.40E-02	1.44E-04	-1.66E-07	1.19E-10	-3.55E-14
72	-7.70E+01	-1.40E-02	1.44E-04	-1.66E-07	1.19E-10	-3.55E-14
73	-8.11E+01	-1.61E-02	1.51E-04	-1.73E-07	1.22E-10	-3.60E-14
74	-4.70E+01	-5.63E-03	6.74E-05	-7.87E-08	5.99E-11	-1.87E-14
75	-5.49E+01	2.97E-03	2.96E-05	-1.14E-08	3.92E-12	-8.88E-16
76	-1.10E+01	-1.23E-02	8.24E-05	-9.52E-08	6.69E-11	-1.96E-14
77	-2.06E+01	-1.73E-02	1.12E-04	-1.28E-07	8.98E-11	-2.62E-14
78	-1.64E+01	-1.62E-02	1.07E-04	-1.23E-07	8.73E-11	-2.57E-14
79	4.09E+00	-5.31E-03	6.94E-05	-8.23E-08	5.94E-11	-1.77E-14
80	-5.40E+00	-1.11E-02	1.01E-04	-1.17E-07	8.27E-11	-2.44E-14
81	-1.33E+00	-9.16E-03	9.43E-05	-1.10E-07	7.97E-11	-2.39E-14
82	-4.93E+00	-8.07E-03	9.08E-05	-1.06E-07	7.75E-11	-2.34E-14
83	-1.48E+01	1.55E-03	2.15E-05	-7.42E-09	1.37E-12	-1.03E-16
84	-2.33E+01	-1.09E-02	7.32E-05	-7.83E-08	5.70E-11	-1.77E-14
85	-1.81E+01	-2.43E-02	1.06E-04	-1.27E-07	9.23E-11	-2.70E-14
86	-4.17E+01	-6.32E-03	7.14E-05	-8.27E-08	6.09E-11	-1.86E-14
87	-5.12E+01	-1.19E-02	1.02E-04	-1.17E-07	8.41E-11	-2.53E-14
88	-4.71E+01	-1.02E-02	9.64E-05	-1.11E-07	8.12E-11	-2.48E-14
89	-6.78E+00	3.59E-03	2.05E-05	-6.64E-09	1.16E-12	-8.42E-17
90	-1.44E+01	-1.08E-02	8.06E-05	-9.06E-08	6.60E-11	-2.02E-14
91	-1.22E+01	2.19E-03	3.19E-05	-8.16E-09	-7.78E-13	6.21E-16
92	-3.69E+01	-1.39E-02	1.24E-04	-1.44E-07	1.01E-10	-2.98E-14
93	-6.58E+00	6.04E-03	9.42E-06	-2.82E-09	4.76E-13	-3.38E-17
94	-6.75E+01	-8.22E-03	1.13E-04	-1.32E-07	9.55E-11	-2.89E-14
106	-2.64E+01	-1.34E-02	1.06E-04	-1.22E-07	8.91E-11	-2.71E-14
107	-2.70E+01	-1.58E-02	1.14E-04	-1.31E-07	9.40E-11	-2.81E-14
108	-2.10E+01	-9.49E-03	8.10E-05	-9.35E-08	6.88E-11	-2.10E-14
109	-2.15E+01	-1.21E-02	9.00E-05	-1.03E-07	7.38E-11	-2.20E-14
110	-1.20E+01	-6.67E-03	5.95E-05	-6.94E-08	5.07E-11	-1.53E-14
111	-3.06E+01	-1.47E-02	1.11E-04	-1.27E-07	9.18E-11	-2.76E-14
112	-6.26E+01	-2.04E-02	1.43E-04	-1.64E-07	1.16E-10	-3.41E-14
113	-6.26E+01	-2.04E-02	1.43E-04	-1.64E-07	1.16E-10	-3.41E-14
114	-5.72E+01	-1.67E-02	1.19E-04	-1.36E-07	9.54E-11	-2.79E-14
115	-5.72E+01	-1.67E-02	1.19E-04	-1.36E-07	9.54E-11	-2.79E-14
116	-4.76E+01	-1.14E-02	8.88E-05	-1.03E-07	7.24E-11	-2.12E-14
117	-6.66E+01	-2.24E-02	1.50E-04	-1.71E-07	1.19E-10	-3.46E-14
119	-1.30E+01	-5.52E-03	6.72E-05	-8.22E-08	6.14E-11	-1.86E-14
120	-7.70E+01	-9.44E-03	1.16E-04	-1.34E-07	9.75E-11	-2.95E-14
121	-8.00E+01	-8.86E-03	1.11E-04	-1.30E-07	9.63E-11	-2.94E-14
122	-4.02E+01	-8.34E-03	9.38E-05	-1.08E-07	7.95E-11	-2.44E-14
123	-4.39E+01	-8.75E-03	9.23E-05	-1.08E-07	8.06E-11	-2.48E-14
124	-8.78E+00	1.98E-03	3.38E-05	-2.12E-08	1.18E-11	-3.53E-15
125	2.94E+00	6.52E-03	1.34E-05	-4.31E-09	7.45E-13	-5.34E-17
126	-7.66E+01	-8.80E-03	1.10E-04	-1.25E-07	9.13E-11	-2.80E-14
127	-7.78E+01	-5.42E-03	1.06E-04	-1.28E-07	9.61E-11	-2.96E-14
128	-8.38E+01	-1.02E-02	1.12E-04	-1.28E-07	9.30E-11	-2.85E-14
129	-3.98E+01	-7.70E-03	8.82E-05	-9.84E-08	7.32E-11	-2.29E-14
130	-4.39E+01	-8.75E-03	9.23E-05	-1.08E-07	8.06E-11	-2.48E-14

表15. エンタルピー (モデルI) (つづき)

Polynomial Coefficients Adopted in Model I for Absolute Enthalpies  
 $h = C_0 + C_1T + C_2T^2 + C_3T^3 + C_4T^4 + C_5T^5$  (kcal/mol)

131	-4.69E+01	-9.11E-03	9.02E-05	-1.01E-07	7.50E-11	-2.34E-14
132	-4.23E+01	-1.78E-02	1.49E-04	-1.72E-07	1.22E-10	-3.60E-14
133	-7.29E+01	-7.37E-03	1.09E-04	-1.27E-07	9.45E-11	-2.90E-14
134	-3.68E+01	-7.19E-03	8.99E-05	-1.05E-07	7.87E-11	-2.44E-14
135	-8.67E-01	-4.33E-03	6.08E-05	-6.96E-08	5.23E-11	-1.64E-14
136	-3.21E+01	-3.98E-03	7.55E-05	-7.44E-08	4.62E-11	-1.26E-14
137	-4.19E+01	-6.34E-03	9.32E-05	-8.31E-08	4.63E-11	-1.13E-14
138	-4.19E+01	-6.34E-03	9.32E-05	-8.31E-08	4.63E-11	-1.13E-14
139	-6.22E+01	-3.40E-03	8.39E-05	-9.49E-08	6.68E-11	-1.98E-14
140	-7.20E+01	-5.76E-03	1.02E-04	-1.04E-07	6.68E-11	-1.85E-14
141	-7.39E+01	-2.37E-03	1.01E-04	-9.27E-08	5.88E-11	-1.67E-14
142	-6.78E+01	-5.45E-04	7.20E-05	-7.70E-08	5.44E-11	-1.63E-14
143	-3.20E+01	2.69E-03	4.23E-05	-3.65E-08	2.46E-11	-7.53E-15
144	-6.22E+01	6.11E-03	3.31E-05	-2.41E-08	1.48E-11	-4.55E-15
145	-2.64E+01	9.34E-03	3.42E-06	1.64E-08	-1.50E-11	4.23E-15
146	-7.20E+01	3.74E-03	5.07E-05	-3.29E-08	1.48E-11	-3.31E-15
147	-3.57E+01	9.17E-03	1.25E-05	2.29E-08	-2.77E-11	9.46E-15
148	-7.25E+01	3.66E-03	5.79E-05	-5.71E-08	4.09E-11	-1.27E-14
149	-3.95E+01	8.99E-03	1.19E-05	1.85E-08	-1.99E-11	6.11E-15
150	2.73E+01	-1.56E-03	4.45E-05	-2.16E-08	6.49E-12	-8.96E-16
151	2.37E+01	-5.64E-03	5.58E-05	-3.82E-08	1.58E-11	-2.79E-15
152	8.02E+01	-3.48E-03	5.10E-05	-3.80E-08	1.70E-11	-3.19E-15
153	-2.13E+01	7.11E-03	1.40E-05	5.57E-09	-7.59E-12	2.10E-15
154	2.65E+01	2.25E-03	2.93E-05	-1.30E-08	7.39E-12	-3.07E-15
155	1.70E+01	1.33E-03	4.26E-05	-1.84E-08	7.35E-12	-2.42E-15
156	2.92E+01	2.71E-03	2.55E-05	-9.11E-09	1.72E-12	-1.32E-16
157	8.77E+00	8.64E-03	3.22E-05	-1.19E-08	2.38E-12	-1.83E-16
158	-1.93E+00	6.22E-03	9.37E-07	-7.31E-11	-2.51E-14	4.13E-18
999	-1.48E+00	4.97E-03	1.24E-11	-9.38E-15	2.96E-18	-3.29E-22

\*Numbers correspond to the species specified in Table 14.

第4章の参考文献

1. Livengood, J. C. and Wu, P. C., *Fifth Symposium (International) on Combustion*, Reinhold, New York, 1955, pp. 347-356.
2. Halstead, M. P., et al., *Proc. R. Soc. Lond. A* 346:515 (1975).
3. Halstead, M. P., et al., *Combustion and Flame* 30:45 (1977).
4. Cox, R. A. and Cole, J. A., *Combustion and Flame* 60:109 (1985).
5. Keck, J. C. and Hu, H., *Twenty-first Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1988, p. 521.
6. Hu, H. and Keck, J. C., *SAE paper* 872110, 1987.
7. Westbrook, C. K. and Dryer, F. L., *Prog. Energy Combust. Sci.* 10:1-57 (1984).
8. Pitz, W. J. and Westbrook, C. K., *Combustion and Flame* 63:113 (1986).
9. Westbrook, C. K. and Pitz, W. J., *SAE Paper* 872107, 1987.
10. Wilk, R. D., et al., *SAE Paper* 90028, 1990.
11. Corre, C., et al., *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1992, pp. 843-850.
12. Ranzi, E., et al., *Combustion and Flame* 99:201-211 (1994).
13. Chevalier, C., *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1992, pp. 93-101.
14. Warnatz, J., *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1992, pp. 553-579.
15. Douaud, A. M. and Eyzat, P., *SAE Paper* 780080, 1978.
16. Hirst, S. L. and Kirsch, L. J., in *Combustion Modelling in Reciprocating Engines*, (Mattavi, J. N. and Amann, C. A., Ed.), Plenum, 1980, p. 193.
17. Schapertons, H. and Lee, W., *SAE Paper* 850502, 1985.
18. 小島晋爾, 自動車技術 43-11:65-73 (1989).
19. Westbrook, C. K. and Pitz, W. J., *Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-91803*, 1984.
20. Cowart, J. S., et al., *Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-102147*, 1989.
21. 慶伊富長, 反応速度論 第2版, 東京化学同人, 1983.
22. Benson, S. W., *Thermochemical kinetics 2nd Ed.*, John Wiley, New York, 1976.
23. Kojima, S., *R & D Review of Toyota CRDL* 28-4:25-36 (1993).
24. Fish, A., in *Organic Peroxides Vol. 1* (D. Swern, Ed.), Wiley, New York, 1970.
25. Pollard, R. T., in *Comprehensive Chemical Kinetics Vol. 17* (C. H. Bainford and C. F. H. Tipper, Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1977.
26. Baldwin, A. C., et al., *J. Phys. Chem.* 81-25:2483-2492 (1977).
27. Kojima, S., *Combustion and Flame* 99:87-136 (1994).
28. Slagle, I. R., et al., *J. Phys. Chem.* 90:402-407 (1986).
29. Russel, J. J., et al., *J. Am. Chem. Soc.* 110:3092-3099 (1988).

30. Baldwin, R. R., et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 78:1615-1627 (1982).  
 31. Baldwin, R. R., et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 76:2374-2382 (1980).  
 32. Baker, R. R., et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 71:736-755 (1975).  
 33. Baker, R. R., et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 71:756-779 (1975).  
 34. Baker, R. R., et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 74:2229-2251 (1978).  
 35. Baldwin, R. R., et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 76:1075-1098 (1980).  
 36. Benson, S. W., *Prog. Energy Combust. Sci.* 7:125-134 (1981).  
 37. Sahetchian, K. A., et al., *Int. J. Chem. Kinet.* 14:1325-1337 (1982).  
 38. Baldwin, A. C., et al., *J. Phys. Chem.* 81-25:2483-2492 (1977).  
 39. Bartels, M., et al., *Nineteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1982, pp. 61-72.  
 40. Benson, S. W., *N. B. C. Special Publication 357*, U. S. Department of Commerce, Washington, D. C., 1972.  
 41. Warnatz, J., in *Combustion Chemistry* (W. C. Gardiner, Jr., Ed.), Springer, New York, 1984, Chap. 5, pp. 197-360.  
 42. Burcat, A., in *Combustion Chemistry* (W. C. Gardiner, Jr., Ed.), Springer, New York, 1984, Chap. 8, pp. 455-504.  
 43. Benson, S. W., *Oxidat. Communi.* 2(3, 4):169-188 (1982).  
 44. Morgan, C. A., et al., *J. Chem. Soc. Faraday trans.* 2 78:1323-1330 (1982).  
 45. Larson, C. W., et al., *Int. J. Chem. Kinet.* 20:27-40 (1988).  
 46. Mozurkewich, M. and Benson, S. W., *Int. J. Chem. Kinet.* 17:787-807 (1985).  
 47. McAdam, K. G. and Walker, R. W., *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 2 83-8:1509-1517 (1987).  
 48. Burcat, A., et al., *Combust. Flame* 16:29-33 (1971).  
 49. Wilk, R. D., et al., *Combust. Flame* 77:145-170 (1989).  
 50. Morley, C., *Combust. Sci. Technol.* 55:115-123 (1987).

## 第5章 ノルマルブタンの素反応群モデルの検証と感度解析

### 記号

- $a_{ki}$  1番目の反応における k番目の化学種の化学量論係数 (反応物の側)  
 A 反応の頻度因子  
 b 反応番号とともに用いて、逆方向反応を示す  
 $b_{ki}$  1番目の反応における k番目の化学種の化学量論係数 (生成物の側)  
 e 比内部エネルギー  
 f 反応番号とともに用いて、正方向反応を示す  
 h 比エンタルピー、または反応番号とともに用いて fall-off挙動の高圧極限を示す  
 l 反応番号とともに用いて fall-off挙動の低圧極限を示す  
 $N_R$  素反応の個数  
 p 圧力  
 R ガス定数  
 $R_{1b}$  1番目の反応の逆方向反応速度  
 $R_{1f}$  1番目の反応の正方向反応速度  
 t 時刻  
 T 温度  
 v 比体積  
 $Y_k$  k番目の化学種の単位容積当たりのモル濃度  
 $\tau$  自着火遅れ時間  
 $\Omega_{1b}$  1番目の反応の逆活動度  
 $\Omega_{1a}$  1番目の反応の絶対活動度

### 5.1 まえがき

第4章で構築した素反応群モデルは、自着火遅れ時間の実測値と比較することによって検証されねばならない。この章では、いわゆる急速圧縮実験と衝撃波管実験とによって得られたブタン/空気混合気の自着火遅れ時間との比較を行なう。また、各素反応速度定数に対する自着火遅れ時間の感度を求めることによって、実際に自着火遅れ時間を支配している素反応を同定する。さらに、高圧での挙動が曖昧な2個の素反応の速度定数を変更したとき、実測の自着火遅れ時間との一致を崩すことなく、低温(1000 K以下)での自着火反応メカニズムが著しく異なるモデル(すなわち、自着火遅れ時間を支配している素反応が異なるモデル)が得られることを示す。

### 5.2 数値計算手法

以下の計算機シミュレーションでは、自着火がいわゆる断熱核(外部とは圧力仕事のやり取りをするが、熱伝達と物質移動は行なわない。内部の状態は一樣)で最初に起こると仮定する。それゆえ、以下の計算機シミュレーションは断熱核内部の状態変化のみを扱う。また、断熱核の温度が1200 Kあるいは1700 Kを越えるときを自着火時刻とみなす。自着火における圧力及び温度の上昇は急激であるので、混合気の初期温度が1000 K以下の



場合には、どちらの温度を用いても自着火遅れ時間の差はほとんどない。

以下の計算機シミュレーションは、4種の0次元計算に分類できる。

- ①定容計算 (CV)
- ②強制的容積変化のある計算 (ECV)
- ③定圧計算 (CP)
- ④強制的圧力変化のある計算 (ECP)

4種の計算に共通の基礎方程式は、次の2式である。

理想気体の状態方程式  $pV = RT$  (1)

化学反応の連立常微分方程式

$$(1/v)d(Y_{kv})/dt = \sum_{l=1}^{N_R} (R_{lf} - R_{lb}) (b_{kl} - a_{kl}) \quad (2)$$

4種の計算において異なるのは、温度を決定する次の断熱関係式である。

- ①CV :  $de = 0$  (3)
- ②ECV :  $de + pdv = 0$  (4)
- ③CP :  $dh = 0$  (5)
- ④ECP :  $dh - vdp = 0$  (6)

ただし、 $e = h - RT$  である。 (7)

式2は、Gear法[1]を用いて積分した。その際、温度は、計算の種別に応じて、式3-6の中の一つを使って決定した。特に、ECVとECPの場合には、それぞれ式4または式6を式1と組み合わせ、Newton法を用いて温度を決定した。

### 5.3 素反応群モデルの縮小

素反応群モデル中の素反応の個数と化学種の数を減らすことには、次のような利点がある。

- ①計算機シミュレーションにおける計算時間を短縮できる。
- ②素反応群モデルが模擬する現象において欠かせない素反応と化学種が明確になる。

本研究においては、元の素反応群モデルから二つの縮小モデルを作り、以下の計算で可能な限り用いた。

本研究では、素反応群モデルを次のような方法で縮小した。

①縮小を行なう計算条件を選ぶ。全計算条件について縮小モデルのテストを行なうことができれば、複数のサンプル条件を選び、各サンプル条件において、下記の②-⑤を実施する。

②モデル中の各素反応について、次式で定義される(反応)活動度を自着火時刻まで時間について積分する。

$$Q_{1a} = \text{ABS}(R_{1f} - R_{1b}) / \text{MAX}_i(\text{ABS}(R_{1f} - R_{1b})) \quad (8)$$

$$Q_{1b} = R_{1b} / \text{MAX}_i(R_{1b}) \quad (9)$$

ここで、 $Q_{1a}$ を絶対(反応)活動度、 $Q_{1b}$ を逆(反応)活動度と定義する。

- ③積分後の絶対活動度及び逆活動度の最大値を探す。
- ④③の最大値を用いて、②の各素反応の活動度を規格化する。
- ⑤規格化された活動度(絶対及び逆活動度)が $10^{-3}$ より小さい素反応の組(正方向と逆方向)はモデルから取り除く。
- ⑥各サンプル条件において残った素反応を(重複を除いて)全て併せたものを縮小モデルとする。

-105-

上記⑤の敷居値 $10^{-3}$ は、素反応群モデルの自着火予測精度を損なわないようにするためのもので、経験的に選んだ。素反応の組(正方向と逆方向)を両活動度(絶対及び逆)が小さいときにのみ取り除くのは、次の理由による。

- ①素反応の組が平衡状態にあるとき、絶対活動度は小さいが、逆活動度は必ずしも小さくない。
- ②正方向の反応が活発な場合、逆活動度が小さければ絶対活動度は大きくなる。
- ③両活動度が小さいのは、正逆反応ともに不活発な場合だけである。

### 5.4 衝撃波管実験との比較

Burcatら[2]が衝撃波管実験で測定したノルマルブタンの自着火遅れ時間を模擬することによって、本研究で構築した素反応群モデルを検証した。

Burcatら[2]の測定条件は、初期温度と圧力(反射衝撃波後方の値)がそれぞれが1200-1400 K及び0.93-1.07 MPaの範囲にあって、混合気の当量比は1、組成は $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{Ar} = 2.5/16.25/81.25$ である。構築した素反応群モデルを用いた計算機シミュレーションでは、初期圧力を1.0 MPaとして、自着火時刻を温度が1700 Kを越えるときとした。

図1に、自着火遅れ時間の実験値と計算値を示す。計算機シミュレーションは、二つの理想化された条件CVとCP(5.2節参照)について実施した。二つの条件の間の自着火遅れ時間の差は、11%以下であり、両方とも実験値とよく一致している。自着火核の

温度圧力変化は、CVとCPの中間の挙動を示すはずなので[3]、図1は、構築した素反応群モデルが検証条件（Burcatら[2]の測定条件に同じ）において妥当であることを示している。特に温度に注目すれば、1200-1400 K という高温領域で妥当であることが示された。

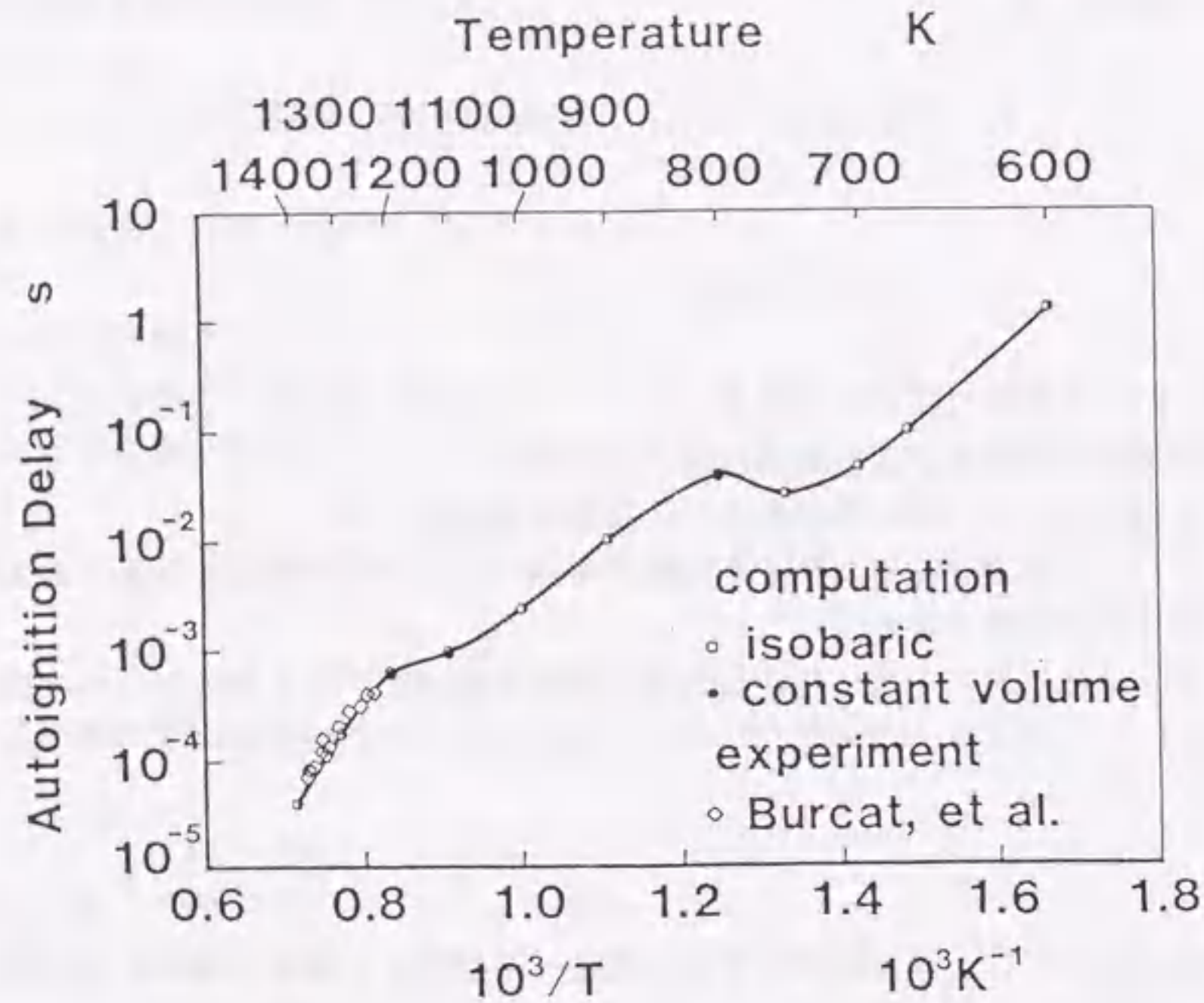


図1. 自着火遅れ時間の比較 (1200-1400 K における検証)

### 5. 5 急速圧縮実験との比較

急速圧縮実験[4] (第6章参照) によって測定したノルマルブタンの自着火遅れ時間を模擬することによって、本研究で構築した素反応群モデルを検証した。

急速圧縮実験では、自動車用エンジンで云うところの回転数 1200 rpm 相当のピストン速度 (圧縮行程期間 25 ms) で圧縮を行い、圧縮後の自着火遅れ時間を測定した。また、この実験では、自着火に対する旋回流 (パンケーキ形燃焼室の対称軸を中心とする) の影響を調べたが、構築した素反応群モデルの検証には、旋回流速度が小さくその影響が無視できる場合の自着火遅れ時間を用いた。

図2に自着火遅れ時間の実験値と計算値を示す。図2の横軸は、燃焼室内圧力の取込み開始時刻 (圧縮開始前 3.8 ms) から自着火するまでの時間である。そして、計算機シミュレーションは、測定された圧力が自着火によって急激に上昇する直前まで、実際の圧力履歴を用いてECPの条件 (5. 2節参照) で行い、その後はECP計算の最後の圧力を用いたCP計算 (5. 2節参照) を行なった。このようにECP計算とCP計算を併用するのは、ECP計算だけでは、実際の自着火による圧力上昇によってシミュレーションでも同時刻に自着火が起きてしまうからである。(ECP計算の間は、実際の圧力履歴と素反

応群モデルによる反応熱によって温度上昇が起こる。その後のCP計算では素反応群モデルによる反応熱によってのみ温度上昇が起こる。) シミュレーションにおける自着火時刻は温度 (1200 K または 1700 K、後述) によって判定した。

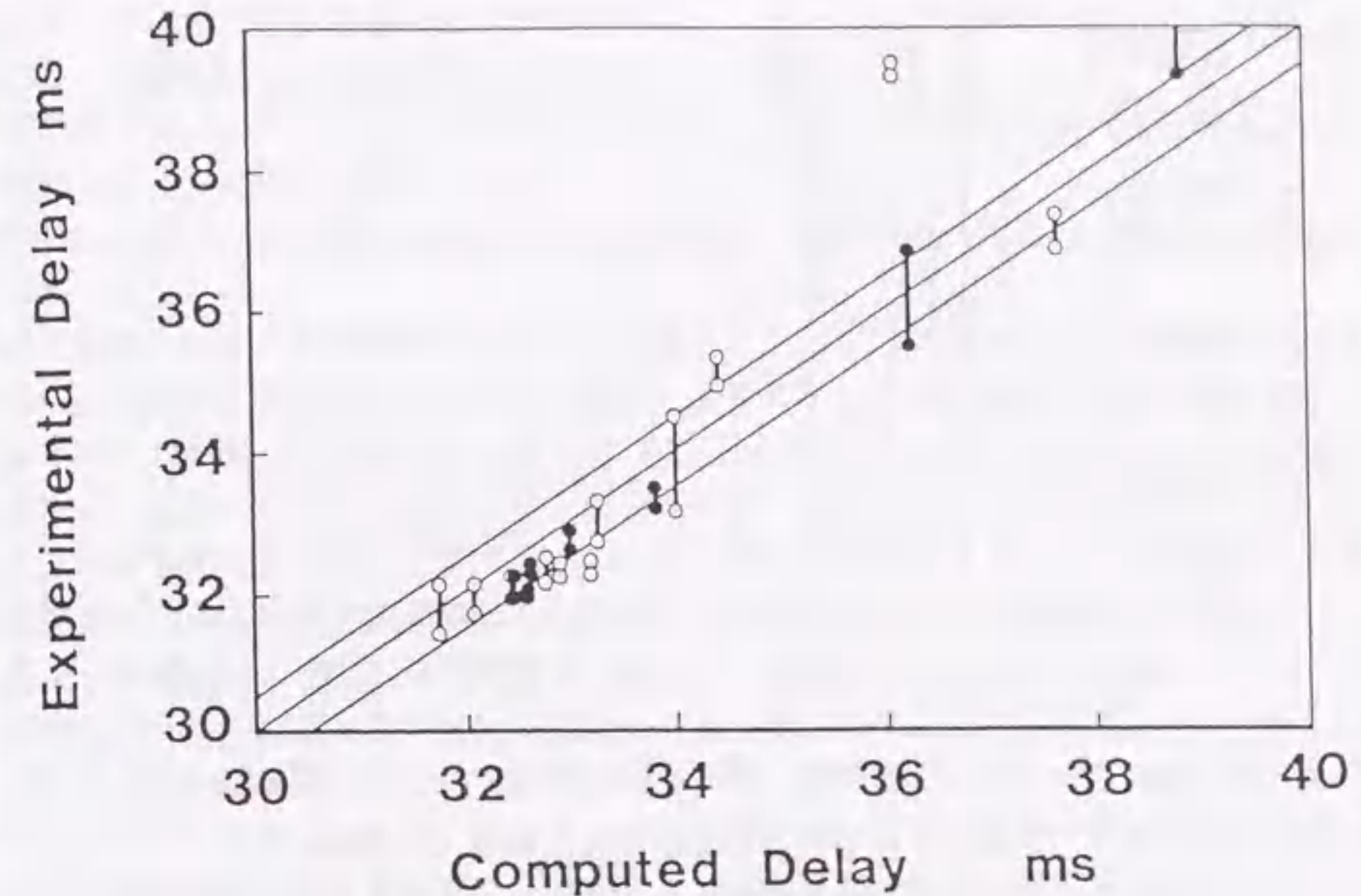


図2. 自着火遅れ時間の比較 (720-830 K における検証)

○は、当量比を変えた実験 (6. 3. 2節) において自着火遅れ時間の極小値を与える当量比よりも希薄側、●は過濃側の混合気の数値である)

図2において、実験値は、自着火による急激な圧力上昇の開始時刻 (ECP計算の終了時刻、このとき混合気の温度は 850 K 以下) から実際の圧力が 4.0 MPaに達する時刻までを棒状に示してある。温度 (1200 K または 1700 K) によって判定された計算値は、それら二つの時刻の間になければならないが、図2から、計算値は大抵の場合  $\pm 0.5$  msの誤差範囲内でこの要件を満たしていることがわかる。

図3に、圧縮行程の終わりから自着火による急激な圧力上昇が始まる時刻 (ECP計算の終了時刻) までの間の温度の最小及び最大値を示す。図3の横軸は、自着火時刻の実験値 (図2示す二つの温度の平均値) と計算値の差である。図3から、構築した素反応群モデルが有効な (自着火誘導期間) の温度はおおよそ 720-830 Kであることがわかる。温度が低い側 (過濃混合気に対応) と高い側 (希薄混合気に対応) に自着火時刻の計算値と実験値との差が大きなデータがあるのは、これらの自着火遅れ時間は長いために、計算で仮定した断熱核の条件が自着火以前に崩れてしまうためと考えられる。なお、自着火時刻の計算値と実験値は、少なくとも当量比 0.5-1.3の範囲でほぼ一致することが確認された。また、このとき自着火誘導期間 (圧縮行程の終わりから自着火による急激な圧力上昇が始

まる時刻までの間)の圧力は 2.1-3.2 MPaの範囲にわたっている。

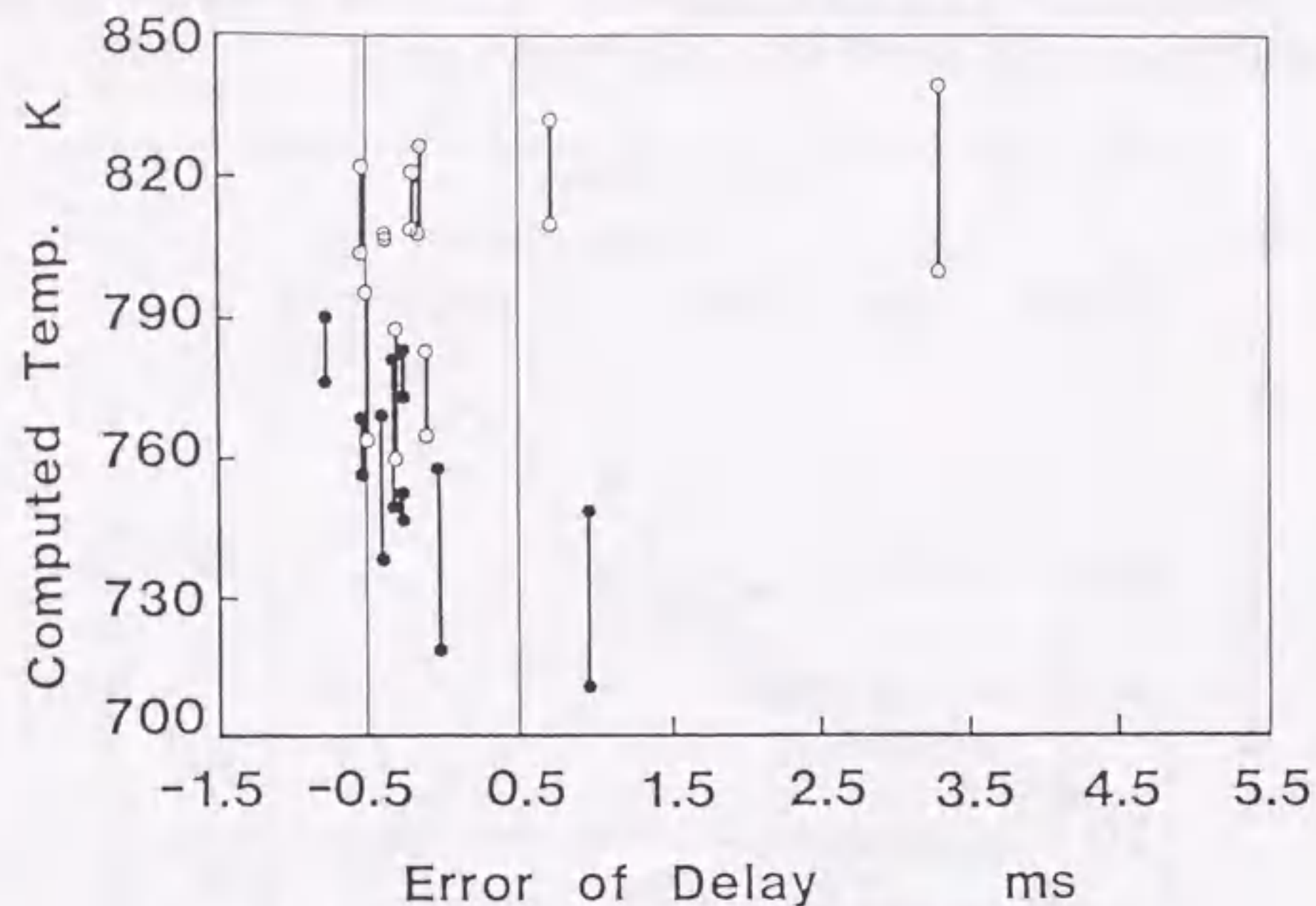


図3. 自着火前の断熱核温度範囲(計算値)  
○は、当量比を変えた実験(6.3.2節)において  
自着火遅れ時間の極小値を与える当量比よりも希薄側、  
●は過濃側の混合気のである

#### 5.6 もう一つのモデル

最近、第4章表13のモデルとは、矛盾する二つの見解が発表された。それらは次のものである。

- ①反応  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  の2分子反応経路が比較的高圧で観測されたこと[5, 6]。
- ②反応  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$  が、いわゆる Chemically Activated Reaction として理解され、高圧で正の活性化エネルギーをもつこと[7]。

そこで、本研究では、第4章表13のモデルに次のような変更を加えた。

- ①感度解析(5.7節参照)によって、自着火遅れ時間を支配することが明らかとなった素反応の中で、燃焼反応に関する最近の集大成[8]に速度定数が記載されているものは、その値に置き換えた。具体的には反応1, 20, 93, 141, 407, 447, 657, 658の速度定数を置き換えた。
- ②反応  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  の2分子反応経路(反応92)をモデルに付け加えた。その速度定数は Troe のグループ[5]が与えた値とした。また、反応91の速度定数は、

Troe のグループ[5]が反応92の速度定数を求める際に用いた値で置き換えた。

- ③反応597-601の速度定数は、反応92の速度定数の変更に応じて、Walkerの実験式(反応92の速度定数と反応597-601の速度定数の関係を与える)[23]に基づき変更した。
- ④反応40と260の速度定数は、計算機コードCHEMFACT[9]に文献[7]のデータを入力することによって導出された値で置き換えた。また、(元のモデルと同様に)反応40の新しい値を反応73, 74, 97-99に適用した。
- ⑤化学種  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  と  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OOH}$  の熱力学データは、反応40と260の速度定数導出(④)に用いたデータを使って決定し直した。
- ⑥幾つかの反応の頻度因子を調整し(表1参照)、自着火遅れ時間の予測精度が悪化しないようにした。
- ⑦自着火遅れ時間の予測精度が悪化しないように、 $\text{RO}_2$ 異性化反応(内部H原子引抜き反応)の活性化エネルギーを圧力に応じて大きくした(表1参照)。感度解析(5.7節参照)の結果は、反応191(化学種  $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$  の内部H原子引抜き)のみの活性化エネルギー調整で十分なことを示しているが、 $\text{RO}_2$ 異性化反応(内部H原子引抜き反応)の速度定数推定及びそれに基づく他の反応の速度定数推定(4.3.3節参照)の整合性を崩さないように、関連の反応の活性化エネルギーはすべて変更した。ただし、(4.3.3節における速度定数推定は低圧における実験結果に基づいているので)4.3.3節で推定した速度定数の妥当性が低圧に限定されていると考えれば、 $\text{RO}_2$ 異性化反応以外あるいは反応191以外の活性化エネルギーまで変更しなくても推定の整合性は崩れないと考えられる。また、このような選択を行なっても、自着火遅れ時間は反応191以外の速度定数に対して鈍感であるので、自着火遅れ時間の予測精度は保持されるはずである。

速度定数の置換または調整を行なった反応と速度定数を表1に、新たに加えた反応92とともに示す。化学種  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  と  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OOH}$  の新しい熱力学データは、表2に示す。

速度定数の調整を行なった反応は、感度解析(各素反応の頻度因子に対する自着火遅れ時間の感度を調査。次節参照)の結果に基づき選択した。また、速度定数の選択と調整には次の規則を用いた。

- ①感度のより大きな反応を選択する。
- ②速度定数の値がより曖昧な反応を選択する。
- ③調整を行なう反応の個数は、できるだけ少なくする。
- ④速度定数の調整は、元の値の誤差範囲内に留める。

一般に、自着火遅れ時間の感度は各素反応の速度定数に対して非線形に変化するので、速度定数の選択と調整は、それらを繰り返す試行錯誤により行なった。したがって、本研究の調整が、自着火遅れ時間を模擬する唯一のものであるとは断定できない。

以下では、第4章表13-15のモデルをモデルI、モデルIに表1と2の変更を加えたモデルをモデルIIと呼ぶことにする。

モデルIIの検証は次のように行なった。

- ①モデルIと同様に、Burcatら[2]の衝撃波管実験結果の模擬を試みた。  
 ②モデルIと同様に急速圧縮実験結果を模擬しようとするのは手間がかかるので、モデルIの急速圧縮実験による検証範囲(720-830 K、2.1-3.2 MPa、当量比0.5-1.4)でモデルI及びモデルIIをそれぞれ用いたCP計算(定圧計算)を行い、自着火遅れ時間を比較した。

その結果をまとめると、次のようになる。

- ①モデルIIもモデルIと同様に、衝撃波管実験の結果(5.4節)を模擬できる(表3)。  
 ②モデルIでも急速圧縮実験によって検証できなかった条件(比較的低圧な場合の希薄な混合気と、比較的高圧な場合のより低温で希薄な混合気)を除いて、モデルIとIIの上記CP計算結果は、差0.5 ms以内で一致した(図4)。

したがって、モデルIとIIは、ともに本研究の検証温度範囲(高温1200-1400 Kと低温720-830 K)において実際の自着火遅れ時間を模擬できる。ただし、中間的な温度範囲(900-1100 K)で両モデルの予測は一致しない(図5)。それゆえ、どちらのモデルがより妥当であるかを知るためには、この温度範囲の自着火遅れ時間を実験で調べることも一案であろう。

表1. 第4章表13のモデル(モデルI)の変更点(モデルIIで採用した反応速度定数)

Rate Parameters <sup>a</sup> Adopted in Model II <sup>b</sup>								
No. <sup>c</sup>	Reaction	A (cm, s, mol)	B	E (kJ/mol)	Factor <sup>d</sup> for Adjustment	Uncertainty of Original $\Delta \log k$	Source of Original [Ref.]	
1f	H + O <sub>2</sub> → OH + O	1.99(14) <sub>2</sub>	0.	70.3	1.0	±0.1 - 0.2	[12]f	
20f	CH <sub>2</sub> O + OH → CHO + H <sub>2</sub> O	3.40(9)	1.18	-1.87	1.0	±0.1 - 0.7	[12]f	
40f	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + O <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + HO <sub>2</sub>	7.16(23)	-3.607	63.5	1.0	at 3.2 MPa	1f	
		9.54(24)	-3.949	64.1	1.0	at 2.7 MPa	1f	
		3.06(26)	-4.411	64.6	1.0	at 2.1 MPa	1f	
		6.08(29)	-5.443	64.1	1.0	at 1.0 MPa	1f	
73f	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + O <sub>2</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + HO <sub>2</sub>	The parameters for reaction 40f are assigned.						f
74f	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + O <sub>2</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + HO <sub>2</sub>	The parameters for reaction 40f are assigned.						f
86f	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + OH → s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + H <sub>2</sub> O	3.61(7)	1.64	-1.03	0.5	+0.5 <sup>e</sup>	2f	
87f	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.55(13)	0.	120.	1.5	±1.0	2f	
88f	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> → CH <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3.45(14)	0.	137.	1.5	±1.0	2f	
91f	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M' → 2OH + M'	1.60(16)	0.	180.	1.0	±0.2 <sup>e</sup>	[5]f	
92f	2HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	4.20(14)	0.	50.1	1.0	±0.15 - 0.3 <sup>e</sup>	[5]f	
93f	CH <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> O + OH	5.40(13)	0.	0.	3.0	±0.7	[12]f	
97f	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + O <sub>2</sub> → i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + HO <sub>2</sub>	5.48(11)	0.	39.7	1.0	at 3.2 MPa	3	
		5.17(11)	0.	38.1	1.0	at 2.7 MPa	3	
		4.67(11)	0.	35.6	1.0	at 2.1 MPa	3	
		3.17(11)	0.	28.3	1.0	at 1.0 MPa	3	
98f	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + O <sub>2</sub> → i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + HO <sub>2</sub>	The same as reaction 97f.						
99f	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + O <sub>2</sub> → s-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + HO <sub>2</sub>	The same as reaction 97f.						
141f	CH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (low-pressure limit)	5.4(25)	-3.3	0.	1.0	±0.3	[12]f	
	(high-pressure limit)	7.8(8)	1.2	0.	1.0	±0.3	[12]f	
260f	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + O <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	1.06(36)	-7.32	72.5	1.0		4f	
407f	CH <sub>3</sub> O + O <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> O + HO <sub>2</sub>	6.0(10)	0.	8.9	1.5	±0.2 - 0.3	[12]f	

表1. 第4章表13のモデル(モデルI)の変更点(モデルIIで採用した反応速度定数)(つづき)

Rate Parameters <sup>a</sup> Adopted in Model II <sup>b</sup>							
No. <sup>c</sup>	Reaction	A (cm, s, mol)	B	E (kJ/mol)	Factor <sup>d</sup> for Adjustment	Uncertainty of Original $\Delta \log k$	Source of Original [Ref.]
447b <sup>f</sup>	2CH <sub>3</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (low-pressure limit)	1.30(41)	-7.0	11.6	1.0	±0.3	[12]
	(high-pressure limit)	2.52(13)	0.	0.	0.7	±0.05 - 0.3	[12]
597f	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + HO <sub>2</sub> → n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.96(14)	0.	108.	2.0	±0.3 <sup>f</sup>	5f
598f	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + HO <sub>2</sub> → s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.64(14)	0.	96.2	2.0	±0.3 <sup>f</sup>	5f
599f	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + HO <sub>2</sub> → n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.98(14)	0.	108.	1.0	±0.3 <sup>f</sup>	5f
600f	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + HO <sub>2</sub> → i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.61(13)	0.	96.2	1.0	±0.3 <sup>f</sup>	5f
601f	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + HO <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.01(14)	0.	108.	1.0	±0.3 <sup>f</sup>	5f
657f	H + O <sub>2</sub> + M' → HO <sub>2</sub> + M'	6.16(17)	-0.8	0.	1.0	±0.5	[12]f
658f	H + O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1.41(18)	-0.8	0.	1.0	±0.5	[12]f

The activation energies for reactions 185 - 198, 226, 227, 263-270, 298, 381-386, 537,538, 560-562, 570, 638, 640, 642, 644, 650-655 of Model I were increased; by 12.5 kJ/mol for 2.7 and 3.2 MPa; and 11.0 kJ/mol for 2.1 MPa.

<sup>a</sup>Rate constants  $k = AT^B \exp(-E/RT)$  (cm, mol, s).

<sup>b</sup>Rate parameters for other reactions are the same as in Model I.

<sup>c</sup>f means forward, and b means backward.

<sup>d</sup>For Model II, original A factors cited from the sources were multiplied by this factor.

<sup>e</sup>The numbers in parentheses are exponent of 10.

<sup>f</sup>The backward rate parameters were determined from the forward rate parameters of this table and the equilibrium parameters of Table 2/Table 7.

<sup>g</sup>Compared with the values given in Ref. 11.

<sup>h</sup>Cited from Ref. 12.

<sup>i</sup>The forward rate parameters were unchanged.

<sup>j</sup>Based on Ref. 23.

Sources of Rate Parameters

1. Deduced using CHEMFACT [9] with the input data give in Ref. 7.

2. Same as in Model I (see Table 1).

3. Deduced using CHEMFACT [9] with the input data given for reaction 40f [7].

4. Deduced at 2.7 MPa (nearly high pressure limit) using CHEMFACT [9] with the input data given in Ref. 7.

5. Deduced from the rate parameters for reaction 92f [5] with the relation given by Walker [23]

表2. 第4章表13と表14(モデルI)の変更点(モデルIIで採用した熱力学データ)

Thermodynamic Data <sup>a</sup> Adopted in Model II for C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> and C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OOH, Polynomial Coefficients for Absolute Enthalpy $h = C_0 + C_1T + C_2T^2 + C_3T^3 + C_4T^4 + C_5T^5$ (kcal/mol)						
Species	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	-7.85	2.13(-3)	3.21(-5)	-1.34(-8)	3.04(-12)	-2.77(-16)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OOH	3.86	1.91(-3)	3.66(-5)	-1.78(-8)	4.86(-12)	-5.61(-16)
Parameters for Equilibrium Constant $K = AT^B \exp(-E/T)$ (atm)						
Species	A (atm)	B	E (K)			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	1.44(-30)	15.48	-7673.			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OOH	1.19(-31)	16.31	-1905.			

<sup>a</sup>Coefficients and parameters were deduced from the CHEMFACT data [7].

なお、異なるモデルがともに実験結果を模擬できるというのは、モデルに含まれるパラメータの個数に比べて、実験データの点数が少ないということから、当然ではある。とはいえ、速度定数の調整範囲は制限されているのであるから、本研究の結果は、素反応速度

定数の測定精度が現在のレベルよりも向上しなければ（調整範囲の制限をより厳しくしなければ）、素反応群モデルから正しい反応メカニズムを抽出することは困難である、ということを認識させるものである。

表3. 衝撃波管実験との比較

Temperature (K)	Comparison with Shock-Tube Data <sup>a</sup>				
	Experiment <sup>b</sup> [6]	Autoignition Delay $\mu\text{s}$			
		Model I		Model II	
		Constant Volume (CV)	Isobaric (CP)	Constant Volume (CV)	Isobaric (CP)
1400	41	38	41	37	40
1300	171	172	187	166	181
1200	517	595	657	585	645

<sup>a</sup>See also Fig. 1 for the agreement of Model I.

<sup>b</sup>Deduced from a least-square fitted line. See also Fig. 1.

### 5.7 感度解析

自着火遅れ時間を支配する反応を知ることとモデルIIの速度定数調整（前節参照）のために、感度解析を行なった。この節では、その方法と結果について述べる。

#### 5.7.1 感度解析の方法

本研究では、各素反応の頻度因子に対する自着火遅れ時間の感度を調べた。ただし、自着火遅れ時間を反応速度定数の関数として解析的に表現することはできないので、自着火遅れ時間の感度もまた反応速度定数の関数として解析的に表現することはできない。それゆえ、自着火遅れ時間の頻度因子に対する感度は次式（差分近似）によって求めた。

$$\begin{aligned} \partial \ln \tau / \partial \ln A &\doteq \Delta \ln \tau / \Delta \ln A \\ &= [ \ln \tau(\alpha A) - \ln \tau(\alpha^{-1} A) ] / [ \ln(\alpha A) - \ln(\alpha^{-1} A) ] \\ &= 2 \ln \alpha \ln [ \tau(\alpha A) / \tau(\alpha^{-1} A) ] \end{aligned} \quad (10)$$

ここで、 $\alpha$ は差分近似の精度を上げるために、ある程度1に近い値にしなければならない。しかし、 $\alpha$ が1に近過ぎると、計算の丸め誤差のために差分が意味をなさなくなる。そこで、Dunker [10]に倣い、次式で定義される線形度 $\beta$ を同時に求めた。

$$\beta = [ \tau(\alpha A) - \tau(A) ] / [ \tau(A) - \tau(\alpha^{-1} A) ] \quad (11)$$

本研究では、 $\alpha=1.1$ を用いて、ほとんどの場合 $\beta=0.8-1.2$ なる値を得た。 $\beta$ がこの範囲にない場合は、 $\alpha$ の値を変えてできるだけ $\beta$ が1に近づくようにした。

式10を用いると、一つの反応の頻度因子に対する感度を求めるために、最低2回（ $\alpha A$ と $\alpha^{-1} A$ ）の自着火シミュレーションを行なわねばならない。線形度 $\beta$ が1からかけ離れた値のときは、さらに $\alpha$ の値を変えて作業を繰り返さねばならない。本研究で構築した素反応群モデルに含まれる頻度因子の個数は1000近くあるので、各頻度因子に対する感度

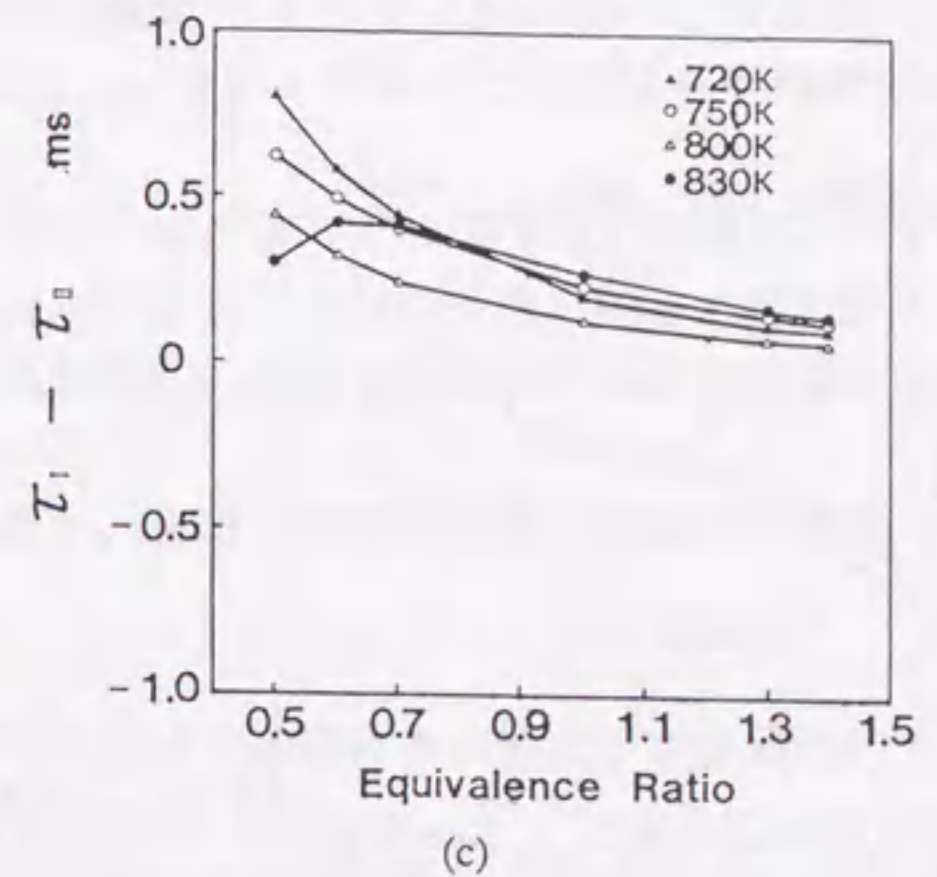
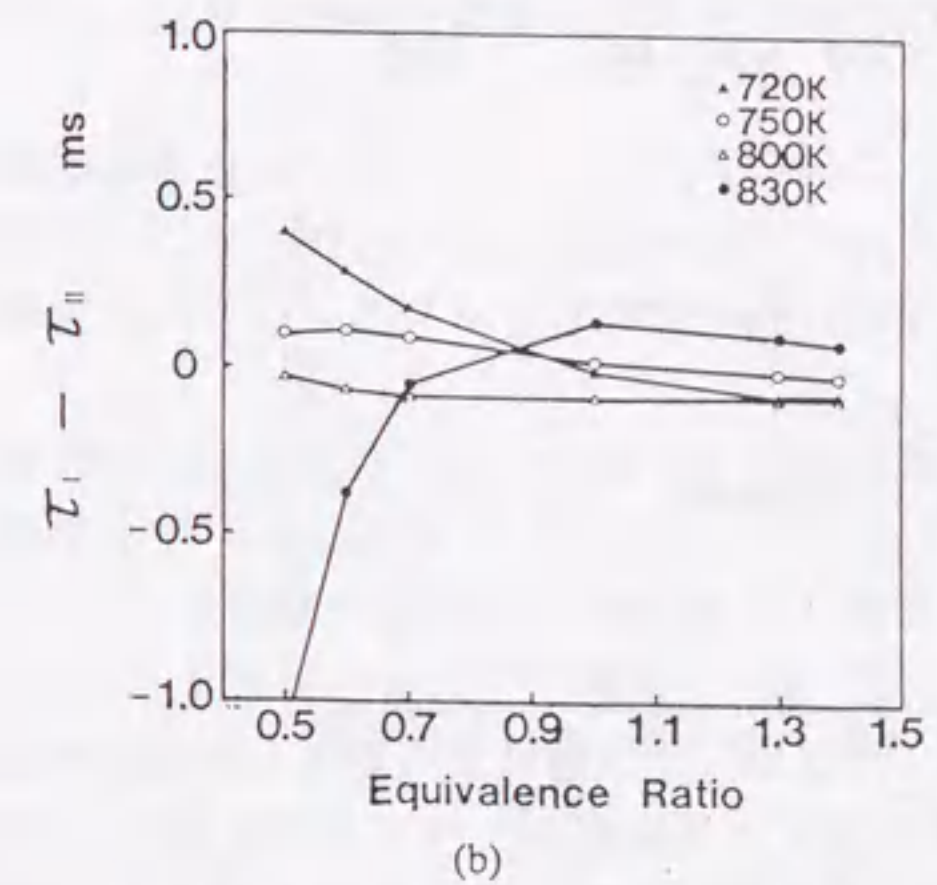
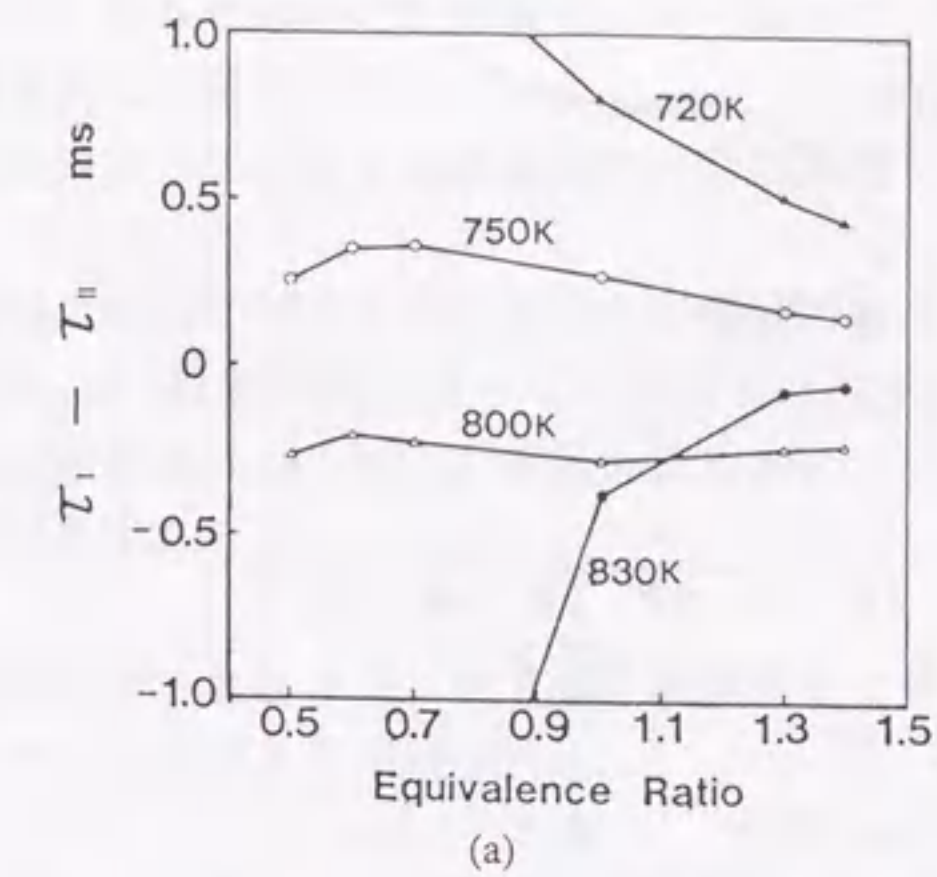
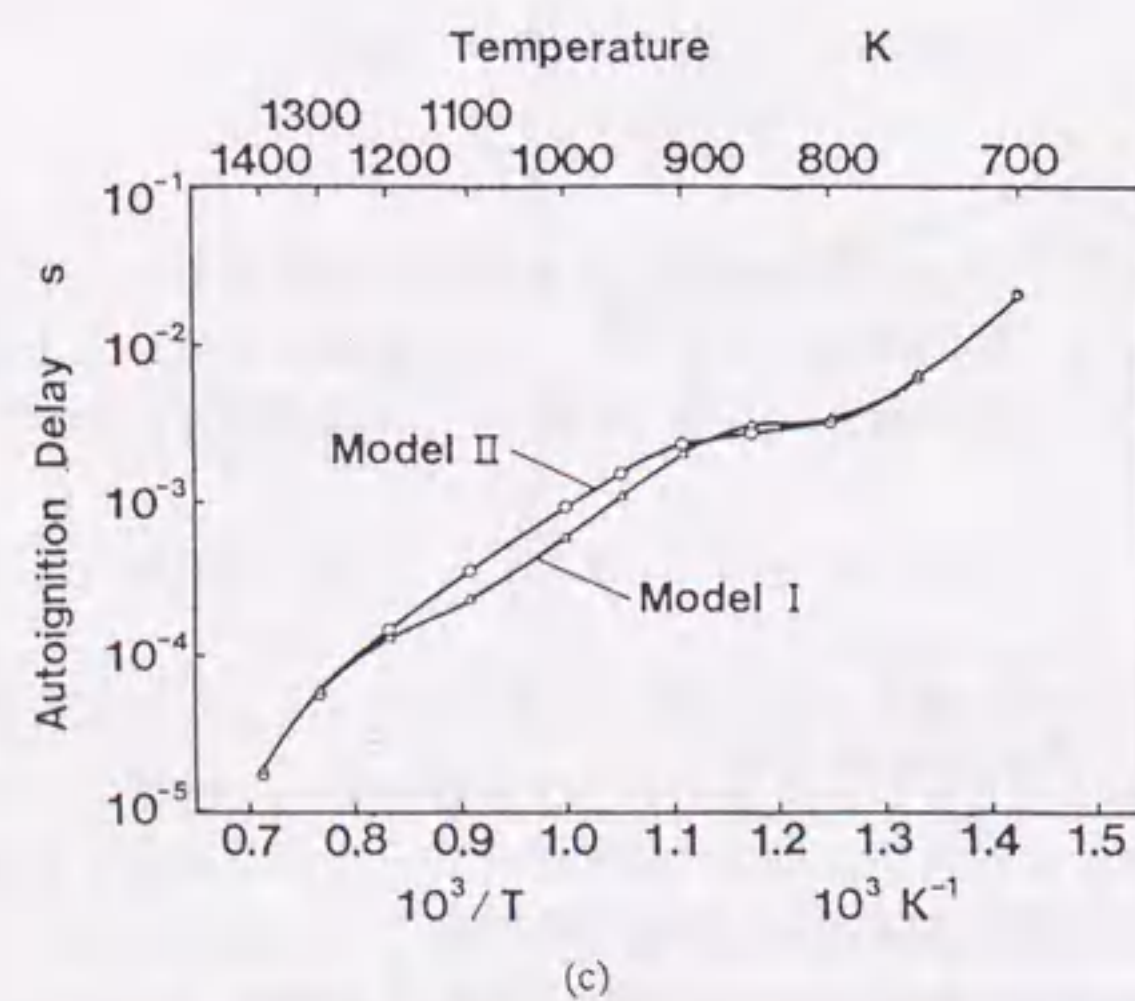
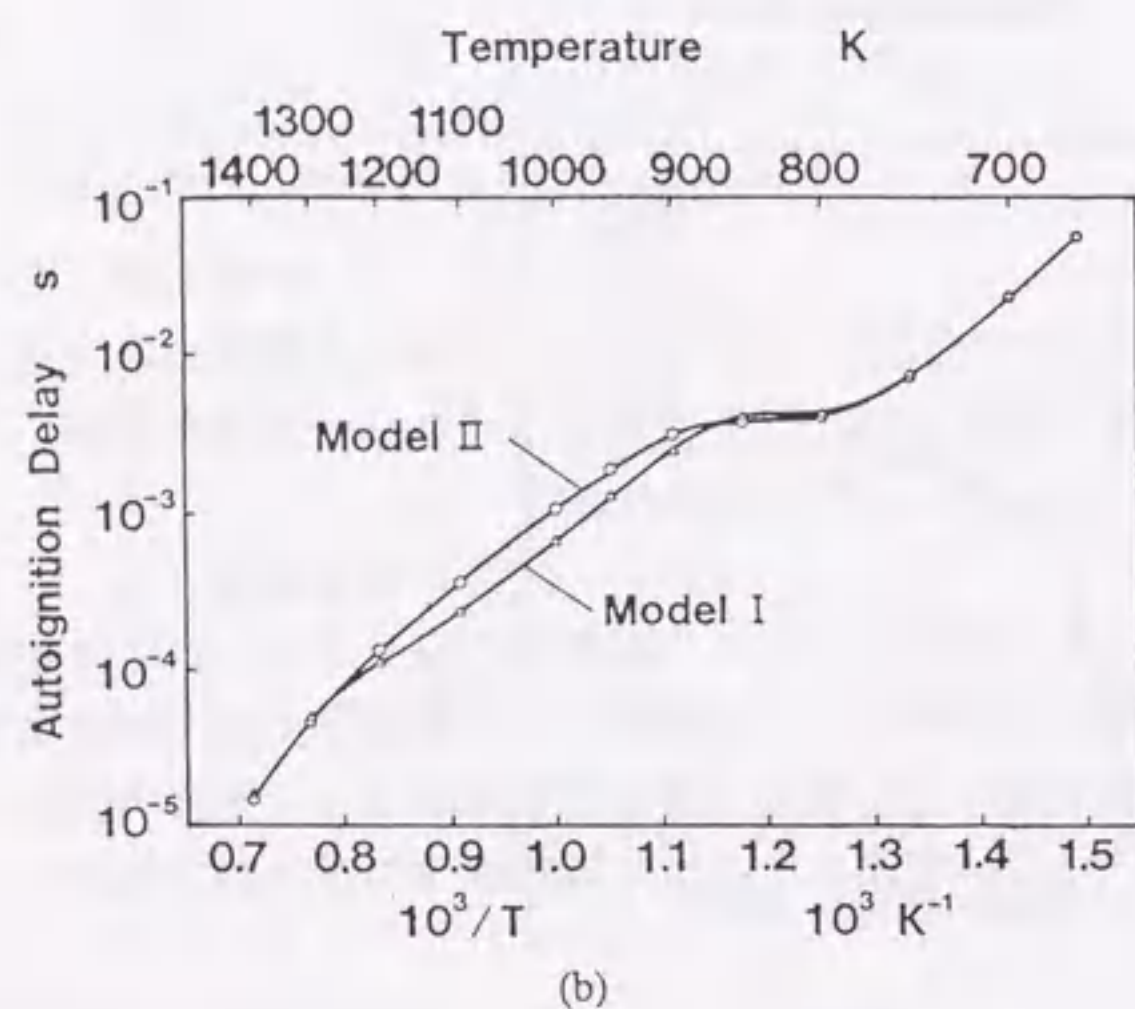
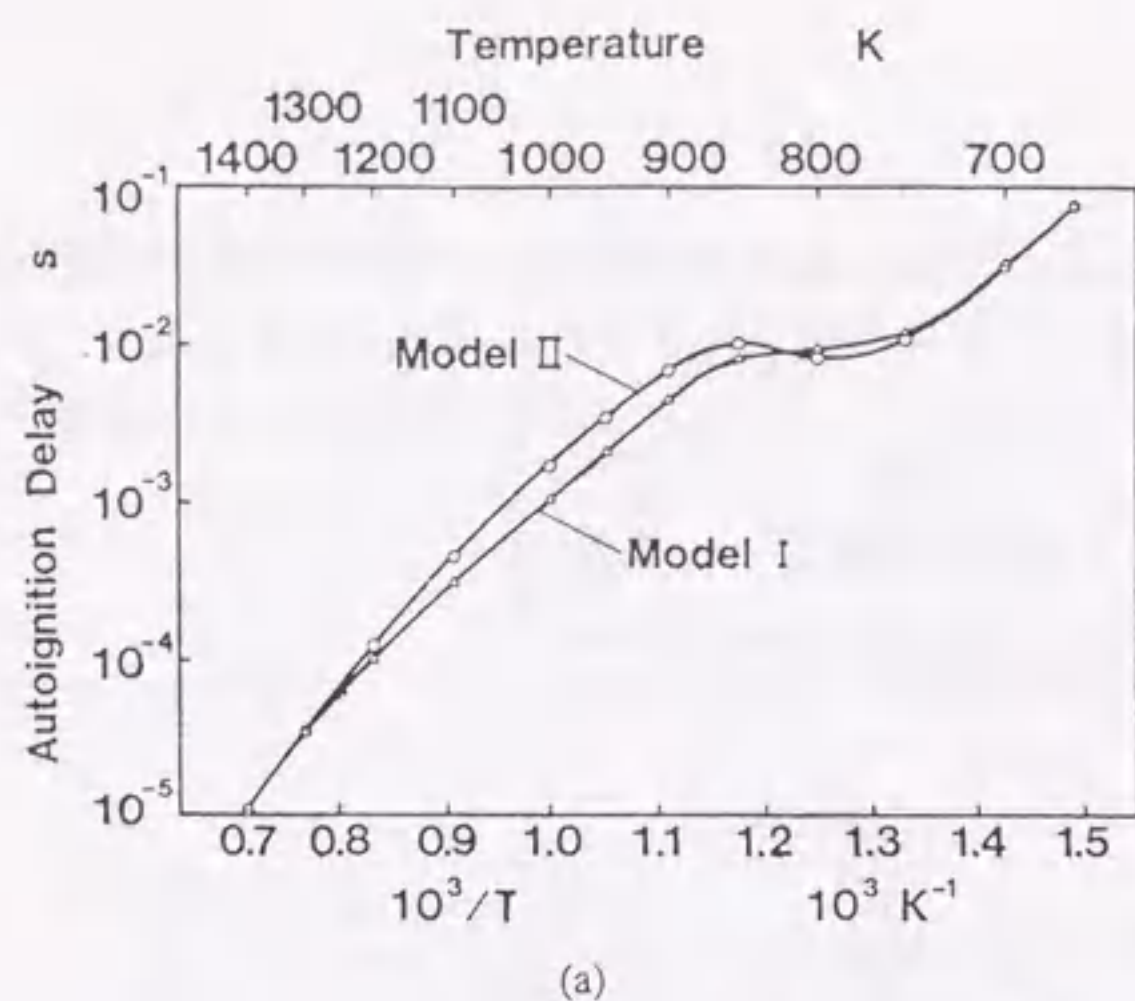


図4. モデルIとIIが与える自着火遅れ時間の差  
定圧計算: (a) 2.1 MPa, (b) 2.7 MPa, (c) 3.2 MPa



当量比  
 (a) 0.5  
 (b) 1.0  
 (c) 1.3

図5. モデルIとIIの比較 (定容計算: 初期圧 2.7 MPa)

をすべて知るには、最低2000回近くの自着火シミュレーションを行なわねばならない。これは、時間的及び経済的に不可能である。

そこで、本研究では次のような手順で自着火遅れ時間の感度を求めた。

- ①自着火遅れ時間の半分の時刻におけるOHラジカル濃度の感度  $\partial \ln [\text{OH}] / \partial \ln A$  を Decoupled Direct Method (DDM) [10] によって、すべての頻度因子に対して求める。
- ②①で求めた感度の絶対値がおおよそ 0.03 を越えるものについてのみ、式10を用いて自着火遅れ時間の感度を求める。

①で求めた感度の絶対値がおおよそ 0.03 を下回る頻度因子に対して、自着火遅れ時間の感度が小さいことは、次の理由により保証される。

- ①自着火遅れ時間の感度は、自着火誘導期間中の連鎖担体濃度の感度におおよそ比例することが示される。
- ②自着火誘導期間中の連鎖担体としては、OHラジカル他にH、HO<sub>2</sub>、O、CH<sub>3</sub>ラジカルなどが考えられるが、これらのラジカル濃度の感度が大きな頻度因子に対しては、OHラジカル濃度の感度も高いか、さもなくば自着火遅れ時間の感度が小さいことが確かめられた。
- ③自着火遅れ時間の半分の時刻における  $\partial \ln [\text{OH}] / \partial \ln A$  の絶対値が 0.03 を下回る頻度因子に対して、式10を使って  $\partial \ln \tau / \partial \ln A$  を求めると、その値が 0.1 を下回ることが確かめられた。この 0.1 という値は、頻度因子の値が 2.72倍されても自着火遅れ時間は 10% しか変化しないことを意味している。通常、文献 (例えば [11, 12]) で反応速度定数に付与される誤差の範囲は、速度定数の値の 1/2 ないし 1/3 から 2 倍ないし 3 倍であるので、感度が 0.1 を下回る反応の速度定数を調整することには見込みがない。また、自着火遅れ時間の感度が 0.1 を上回る反応は複数存在するので (次節)、この値 0.1 を以て感度の大きさを云々することには意味がある。

また、DDM [10] を用いれば、すべての頻度因子に対する (すべての) 化学種濃度の感度が1回の自着火シミュレーションだけで求められる。それゆえ、本研究で考案し採用した上記手順は、自着火遅れ時間の感度導出に要する計算時間を大幅に短縮し、実行可能なものにしたと云える。

自着火遅れ時間の感度が、自着火誘導期間中の連鎖担体濃度の感度におおよそ比例することを以下に示す。

証明: 自着火誘導期間において連鎖担体の濃度が指数的に増大することはよく知られている [13, 14]。また、本研究の自着火シミュレーションにおいても、これは確かめられた。それゆえ、自着火誘導期間中の連鎖担体濃度を次式で表してよい。

$$[C] = C_1 \exp(C_2 t) \quad (12)$$

ここで、 $[C]$  は連鎖担体濃度、 $C_1$  と  $C_2$  は定数、 $t$  は時刻である。  
式 12 を変形し、次式を得る。

$$t = (\ln[C] - \ln C_1) / C_2 \quad (13)$$

Livengood と Wu の積分 [15] と同様に、連鎖担体濃度がある定数  $X$  に達した時点で自着火が起きると仮定すると、式 13 より次式を得る。

$$\tau = (\ln X - \ln C_1) / C_2 \quad (14)$$

式 13 と 14 より、定数  $C_2$  を消去すれば、次式が得られる。

$$\ln \tau - \ln t = \ln(\ln X - \ln C_1) - \ln(\ln[C] - \ln C_1) \quad (15)$$

式 15 を傾度因子  $A$  で微分すれば、次式が得られる。

$$\partial(\ln \tau) / \partial A = - \partial(\ln[C]) / \partial A / (\ln[C] - \ln C_1) \quad (16)$$

ただし、 $C_1$  が時刻 0 における  $[C]$  の初期値と見做せることから (式 12)、定数  $C_1$  の  $A$  による微分が消えることに注意せよ。(すなわち、 $C_2$  は  $A$  の関数であるが、 $C_1$  はそうでない。ただし、式 12 が近似式であるという意味において、 $C_1$  が  $A$  の関数でないということも近似である。式 12 は、実際の初期値から式 12 で記述できる期間への遷移期間を無視しているため、実際には  $C_1$  も  $A$  の関数である。 $C_1$  の  $A$  に対する依存度は、遷移期間中の連鎖担体濃度に対する  $A$  の寄与度が大きいほど、大きいはずである。ここでは、 $A$  が遷移期間中の連鎖担体濃度に影響を与えないことを仮定する。)

$C_1$  ( $[C]$ ) を考慮すれば、式 16 から次式を得る。

$$\partial(\ln \tau) / \partial A \propto - \partial(\ln[C]) / \partial A \quad (17)$$

なお、ここで、時刻  $t$  及び  $C_1$  と独立な変数であれば、傾度因子  $A$  でなくとも同様の関係が導かれることに注意せよ。

### 5.7.2 感度解析の結果

上記、感度解析手順により、モデル I 及び II において自着火遅れ時間を支配する反応を抽出した。ただし、以下の結果は、初期圧力 2.7 MPa における CV 計算 (定容計算) から得た。

図 6 に、種々の初期温度における各傾度因子に対する自着火遅れ時間の感度  $\partial(\ln \tau) / \partial(\ln A)$  を示す。ただし、この感度の値が全温度範囲を通じて 0.1 前後またはそれ以下の反応 (傾度因子) については示していない。また、図 6 を基に、自着火遅れ時間を支配する反応経路を描くと、図 7 のようになる。(感度の高い反応は必ずしも自着火誘導期間に

おいて活発な反応ではない。そのため、図 7 の経路を連結するために、感度は低い活動度の大きな反応を付け加えることが必要になった。それらの反応は図 7 において破線の矢印で示してある。また、連鎖担体を生成する反応すべてが、自着火を促進するわけではない。例えば、モデル I では高温領域において反応 681f が自着火を抑制する。この理由は、反応 681f と競合する反応 40f が自着火をより促進するからである。すなわち、反応 40f が  $\text{HO}_2$  を生成すると、その  $\text{HO}_2$  は  $\text{CH}_3$  と反応して連鎖担体  $\text{OH}$  と  $\text{CH}_3\text{O}$  を生成する (反応 93f)。そして、 $\text{CH}_3\text{O}$  は反応 407f を通じて再び  $\text{HO}_2$  を生成する。結局、反応 40f は連鎖分岐に寄与しているため、反応 681f はそれを阻害することになる。)

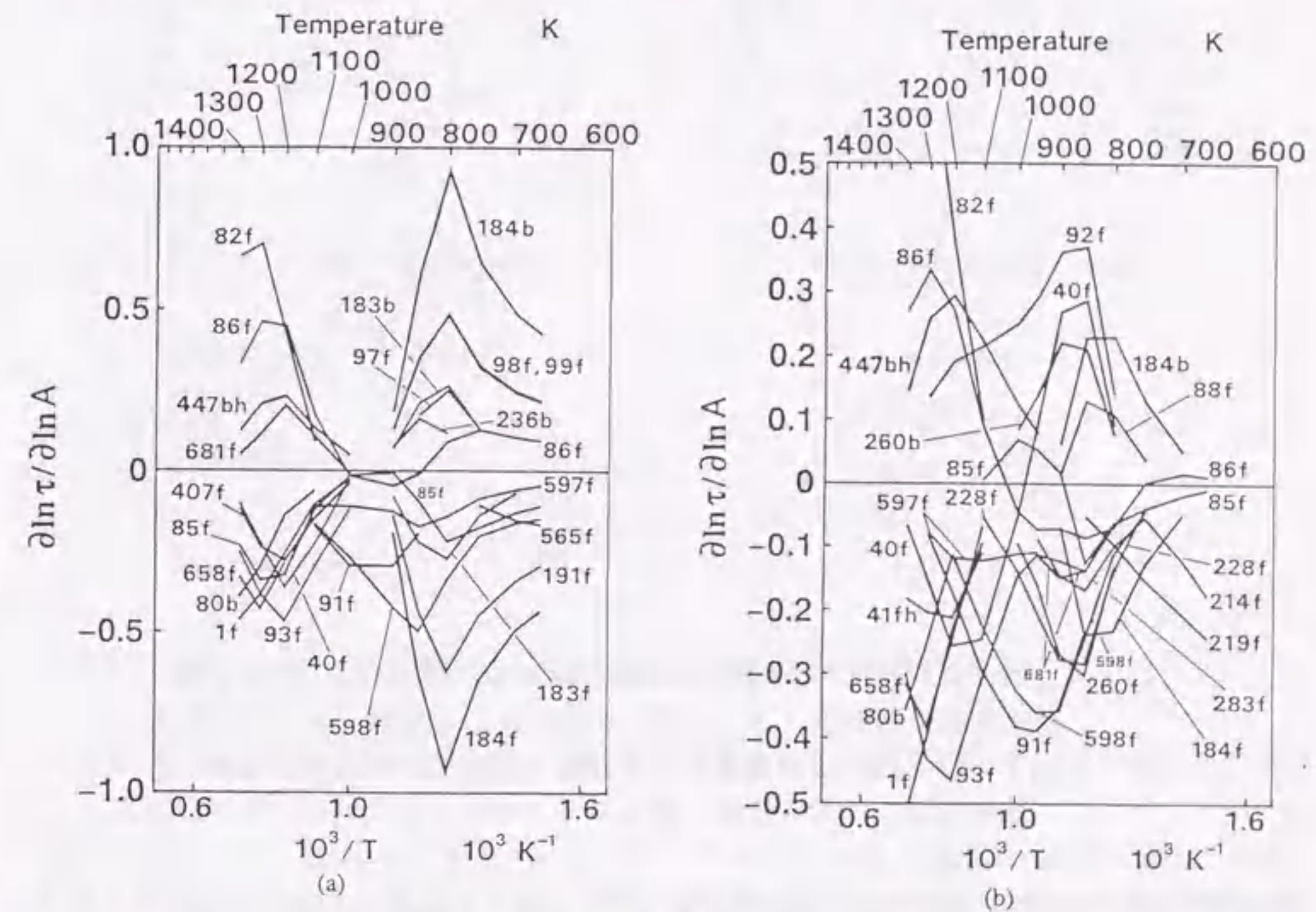


図 6. 感度解析の結果: (a) モデル I、(b) モデル II; 図中の番号は第 4 章表 1.3 及び第 5 章表 1 で定義される素反応を示す。また、f は正方向、b は逆方向、h は fall-off 反応の高圧極限を表す。この図には、感度の絶対値が 0.1 程度以下の反応は載せていない。

図 6 及び図 7 から、感度の挙動及び自着火遅れ時間を支配する反応経路が、モデル I と II の間で随分 (特に 1000 K 以下の低温で) 異なることがわかる。それらの違いをまとめると、次のようになる。

- ①モデル I では無視された反応  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  の 2 分子反応経路 (反応 92f) は、モデル II においては主要な自着火抑制反応である。(反応  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  の fall-off 経路はどちらのモデルでも自着火遅れ時間に影響しない。)

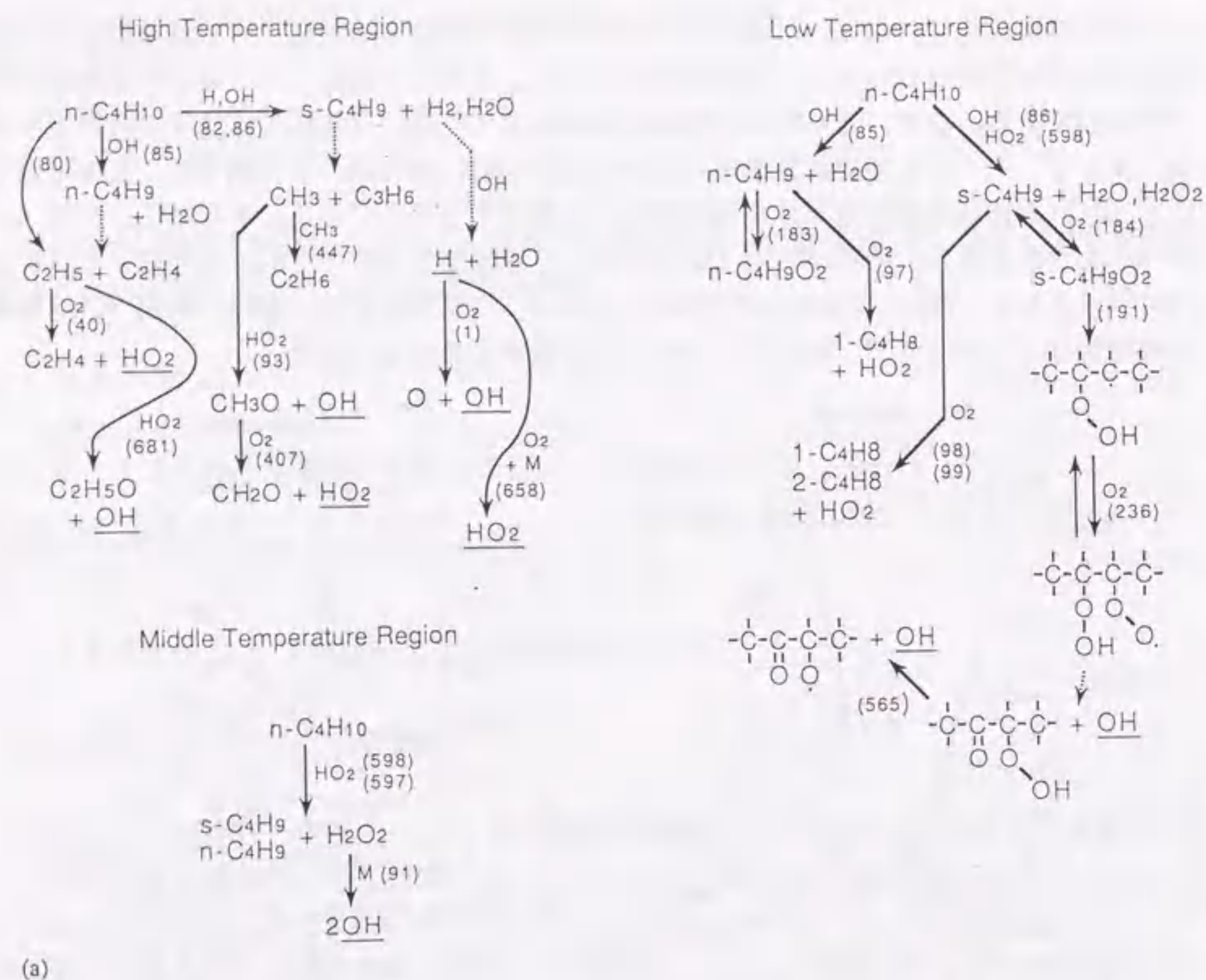


図7. 自着火遅れ時間を支配する反応経路：(a)モデルⅠ、(b)モデルⅡ  
感度が低く活動度(5.3節)の高い反応は破線の矢印で示した。  
図中の番号は、第4章表1.3及び第5章表1で定義される素反応の  
番号である。

- ②モデルⅠとⅡの間で速度定数の異なる反応  $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$  (反応 40f) もまた、低温(800-950 K)ではモデルⅡにおいて主要な自着火抑制反応であるが、高温(1000-1400 K)ではどちらのモデルでも自着火を促進する反応の一つである。
- ③低温領域における感度のピークは、モデルⅡではモデルⅠよりもおよそ50 Kだけ高い温度にある。
- ④低温での自着火遅れ時間は、どちらのモデルでも二つの反応  $R + O_2 \rightarrow RO_2$  と  $R + O_2 \rightarrow \text{Olefin} + HO_2$  の競合によって決まるが、アルキル・ラジカルRの実体が異なる。すなわちモデルⅠでは競合を支配するRが  $s-C_4H_9$  (反応 184f, 184b, 191f, 98f, 99f) であるが、モデルⅡでは  $C_2H_5$  (反応 260f, 260b, 40f) も影響をもつ。この点は、②とおそらく③に関係がある。というのは、反応  $R + O_2 \rightleftharpoons RO_2$  の平衡バランスは、アルキル・ラジカルRの炭素原子数が少ない程、また高温になる程、 $R + O_2$  側に傾くからである。(平衡バランスが  $R + O_2$  側に傾く程、反応  $R + O_2 \rightarrow \text{Olefin} + HO_2$  と競合し易くなる。また、自着火誘導期間において反応  $R + O_2 \rightarrow RO_2$  がほぼ平衡状態にあるこ

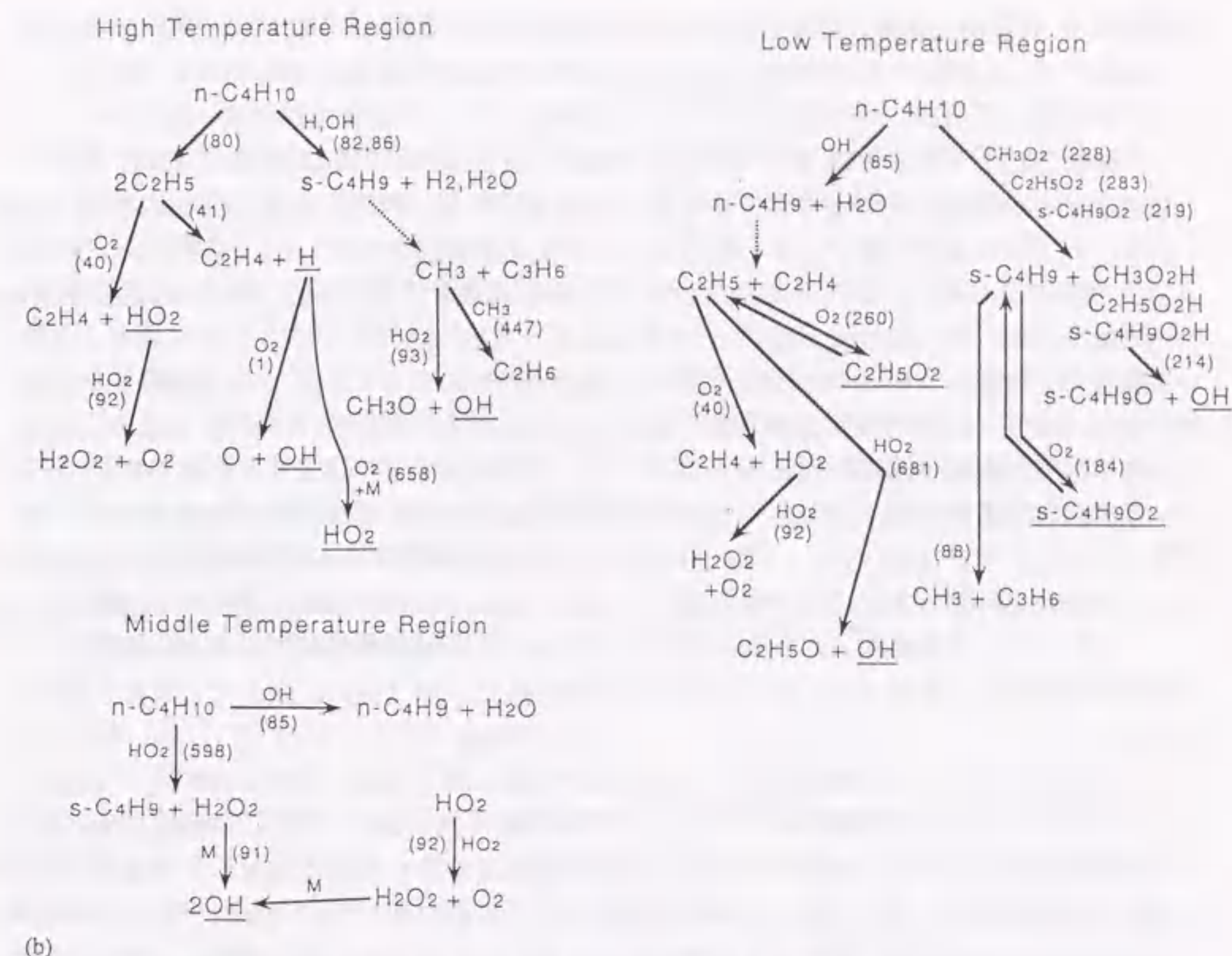


図7. 自着火遅れ時間を支配する反応経路(つづき)

- とは、この反応の正方向頻度因子に対する感度と逆方向頻度因子に対する感度の絶対値がほぼ同じで、符号だけ異なることにより、明白である。)
- ⑤モデルⅡでは、反応  $n-C_4H_{10} + s-C_4H_9O_2 \rightarrow s-C_4H_9 + s-C_4H_9OOH$  (反応 219f) と反応  $s-C_4H_9OOH \rightarrow OH + s-C_4H_9O$  (反応 214f) が800 K以下の領域(いわゆる負の温度係数域より低温)で自着火遅れ時間に影響を及ぼすようになる。
- ⑥反応  $s-C_4H_9 \rightarrow CH_3 + C_3H_6$  (反応 88f) は、その活性化エネルギーが大きいため、高温で活発な反応であるが、モデルⅡでは、900 K以下の領域で自着火遅れ時間に影響する。
- ⑦低温での縮退分岐過程について云えば、モデルⅠでは、異性化反応  $s-C_4H_9O_2 \rightarrow CH_3(CHOOH)CHCH_3$  (反応 191f) とそれに続く  $O_2$  の付加反応  $CH_3(CHOOH)CHCH_3 + O_2 \rightarrow CH_3(CHOOH)(CHOO)CH_3$  (反応 263f) 及び分解反応  $CH_3(CO)(CHOOH)CH_3 \rightarrow CH(CO)(CHO)CH_3 + OH$  (反応 565f) が自着火遅れ時間に影響する。一方、モデルⅡでは、これらの反応の影響は、反応  $n-C_4H_{10} + RO_2 \rightarrow s-C_4H_9 + RO_2H$  (ここで、Rの実体は、温度が高い順に  $CH_3$  (反応 228f)、 $C_2H_5$  (反応 283f)、 $s-C_4H_9$  (反応 219f) と変化する。理由は④と同じく、反応  $R + O_2 \rightleftharpoons RO_2$  の平衡バランスが温度とRに含まれる炭素原子数に依存するからである) とそれに続く分解反応  $RO_2H \rightarrow RO + OH$  (感度が高いのは、



反応 214f のみ) に及ばない。このようなモデル I と II の違いは、反応  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  (反応 92f) の有無と、反応  $s\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{HO}_2$  (反応 98f と 99f) 及び反応  $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CHOOH})\text{CHCH}_3$  (反応 191f) の速度定数の違いに起因する。すなわち、モデル I では  $\text{HO}_2$  による  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  からの H 原子引抜き反応 (反応 598f) が自着火を促進するが、モデル II では、反応 92f が  $\text{HO}_2$  を消費することに加えて、反応 98f と 99f の速度定数が小さいために  $\text{HO}_2$  の生成が抑制されている。このため、モデル II では  $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$  による  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  からの H 原子引抜き反応 (反応 219f) の影響が優勢になり、 $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$  異性化 (反応 191f) の影響を凌駕する。

- ⑧高温での影響について云えば、モデル I では OH による  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  からの H 原子引抜き反応 (反応 85f) が自着火を促進する。しかし、モデル II では、1100 K 以上でこの反応は自着火遅れ時間に影響を与えない。また、900-1100 K では自着火を若干抑制させる。850 K 以下では、どちらのモデルにおいても、この反応は自着火を促進する。
- ⑨モデル I では、反応  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{OH}$  (反応 681f) が高温特に 1200 K 付近で自着火を抑制する。(この事実は、モデル I におけるこの反応の頻度因子調整に利用された。4. 4 節参照。) 一方、モデル II では、この反応が低温で自着火を抑制する。
- ⑩モデル II では、反応  $\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$  (反応 41fb) が 1100 K 以上で自着火を促進する。
- ⑪モデル I では、三つの温度領域、高温 (1100-1400 K)、中温 (900-1100 K)、低温 (600-900 K) がより明確に区別できる。これに対して、モデル II では各温度領域の境界が曖昧である。また、モデル II では、低温領域でより多くの反応に対して自着火遅れ時間の感度が高い。(ただし、それらの感度は、その絶対値  $|\partial \ln \tau / \partial \ln A|$  が 0.1 前後かそれ以下であるので、図 6 と 7 には示していない。) さらに、⑤で指摘した様に、いわゆる負の温度係数域より低温にもう一つの温度領域を識別できる。

一方、モデル I と II の共通点をまとめると、次のようになる。

- ①高温領域では、 $s\text{-C}_4\text{H}_9$  が  $\text{CH}_3$  と  $\text{C}_3\text{H}_6$  に分解する (反応 88f)。そして、これは連鎖停止反応  $2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  (反応 447f) を誘起する。また、連鎖継続反応  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$  (反応 40f) と二つの連鎖分岐反応  $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$  (反応 93f) と  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  (反応 1f) が自着火を促進する。
- ②中温領域では、連鎖分岐反応  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$  (反応 91f) と  $\text{HO}_2$  による  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  からの H 原子引抜き (反応 598f または 597f) が自着火を促進する。
- ③低温領域では、二つの連鎖停止反応  $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Olefin} + \text{HO}_2$  と  $\text{RO}_2 \rightarrow \text{R} + \text{O}_2$  が自着火を抑制する。ただし、R は、モデル I の場合が  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  と  $s\text{-C}_4\text{H}_9$  (反応 97f, 98f, 99f 及び 183b, 184b)、モデル II の場合が  $\text{C}_2\text{H}_5$  (反応 40f 及び 260b) と  $s\text{-C}_4\text{H}_9$  (反応 184b) である。

### 5. 7. 3 素反応の特性時間と感度解析

この節では、「素反応の特性時間」を次のように定義する。

・ある物理量 (例えば化学種濃度) がある一つの素反応によって時間変化する時の特性時間を、その素反応のその物理量に対する特性時間と定義する。

そのような特性時間は、既に 2. 3. 1 節で、OH ラジカル濃度に対する特性時間として、二つの素反応を比較するために用いられた。以下では、感度解析と「素反応の特性時間」との関係を議論する。

例えば自着火遅れ時間は、時間変化するものではないから、それに対して特性時間を直接的に定義することはできない。しかし、5. 7. 1 節で示したように、自着火遅れ時間の感度は連鎖担体 (例えば OH ラジカル) 濃度の感度で代用できる。そして、その意味するところは、連鎖担体濃度が急速に大きくなる程 (特性時間が短い程)、自着火遅れ時間が短くなるというものである。それゆえ、感度解析において、自着火遅れ時間に大きな影響を与えると思われる素反応 (その素反応速度定数に対して自着火遅れ時間の感度が高い) の連鎖担体濃度に対する特性時間は短いはずである。

このことを感度方程式 (2. 4. 3. 3 節 式 130) を用いて議論する。例として、スカラー量  $y$  に対する感度方程式を用いる。

$$d(\partial y / \partial k) / dt = \partial f / \partial k + (\partial f / \partial y) (\partial y / \partial k) \quad (18)$$

ただし、 $y$  は次式に従って変化するものとする。

$$dy / dt = f(y) \quad (19)$$

周知の如く、式 19 においてヤコビアン の絶対値  $|\partial f / \partial y|$  は、特性時間  $\tau_c$  の逆数の意味をもつ。

それゆえ、式 18 は次のように書ける。

$$d(\partial y / \partial k) / dt = \partial f / \partial k + \text{sign} [\partial f / \partial y] (\partial y / \partial k) / \tau_c \quad (20)$$

式 20 から、特性時間  $\tau_c$  が小さい程、感度の絶対値  $|\partial y / \partial k|$  が大きくなるのは明らかである。逆にいえば、感度の絶対値  $|\partial y / \partial k|$  が大きい程、一般的に特性時間  $\tau_c$  は短い。自着火の場合、 $y$  は自着火遅れ時間か連鎖担体濃度である。

実際にこのような関係が成り立っていることを、本研究の感度解析結果を用いて示すことができる。図 7 a の低温領域に注目すると、連鎖担体化学種  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{OOH})\text{O}_2$  の二つの分解経路が、それぞれ感度の高い経路 (実線の矢印) とそうでない経路 (破線の矢印) になっていることがわかる。これらは分解反応であるので、それぞれの経路に対応する濃度変化を次式で表せる。

$$d[(\text{C}_4\text{H}_9\text{OOH})\text{O}_2] / dt = -k_{236b} [(\text{C}_4\text{H}_9\text{OOH})\text{O}_2] \quad (21)$$

$$d[(\text{C}_4\text{H}_9\text{OOH})\text{O}_2] / dt = -k_{562f} [(\text{C}_4\text{H}_9\text{OOH})\text{O}_2] \quad (22)$$

ただし、 $k_{236b}$ は感度の高い経路（実線の矢印）（反応236b）の速度定数、 $k_{562f}$ は感度の高くない経路（破線の矢印）（反応562f）の速度定数である。

式21と22から、反応236bの特性時間は  $1/k_{236b}$ 、反応562fの特性時間は  $1/k_{562f}$  であることがわかる。例えば、温度を 800 Kとすれば、第4章の表13から、次の値が得られる。

$$\tau_{236b} = 1/k_{236b} = 42 \text{ ns} \quad (23)$$

$$\tau_{562f} = 1/k_{562f} = 7.7 \text{ } \mu\text{s} \quad (24)$$

予想どおり、感度の高い経路の方が、そうでない経路よりも連鎖担体濃度  $[(C_4H_8OOH)O_2]$  に対する特性時間が短いということが確かめられた。この場合、特性時間に約200倍の違いがある。

## 5. 8 検 討

### 5. 8. 1 得られた二つの素反応群モデルの検討

本研究で構築した二つの素反応群モデルは、ほぼ同じ精度で実際の自着火遅れ時間を模擬できた（5. 4節及び5. 5節）。しかし、どちらのモデルが実際の自着火過程によりお近いかは不明である。ここでは、二つのモデルの妥当性について検討する。

モデルIとIIの違いは、二つの反応  $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$  と  $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$  の取り扱いにおける違いに集約され、そこには二つの問題が存在する。

- A. 反応  $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$  の2分子反応経路（反応92f、モデルIIで採用）は、実際に存在するか？
- B. 反応  $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$ （反応40f）を chemically activated process として扱うこと（文献[7]における CHEMACTコードによる速度定数の推定、モデルIIで採用）は正しいか？

問題Aを検討する際には、次の点に留意する必要がある。

- ①反応  $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$  の速度定数[16]は圧力に依存し、圧力0でもその速度定数は0でない。また、大気圧における低温で負の温度依存性を示す。ところが、770 K以上の高温では、少なくとも5 barまで圧力に依存せず、正の温度依存性を示す[5]。
- ②緻密には、2分子反応経路に2種類のものが存在することを認識しなければならない。一つはH原子の直接引抜き経路であり、もう一つは見かけの2分子反応経路である。本研究では、後者を反応中間体の熱分解の有無に関わらず chemically activated process と見做す。
- ③H原子の直接引抜き経路は圧力に依存しない。一方、chemically activated process は圧力に依存する[17]。

- ④Larsonらの理論解析結果[17]によれば、反応中間体の熱分解が無い場合の chemically activated process による2分子反応速度定数は、高圧極限で0になる。一方、反応中間体の熱分解が有る場合には、高圧極限でも正の活性化エネルギーをもつ速度定数が消えない。

以上の事柄を考慮すると、Troeのグループ[5, 6]の観測による速度定数（モデルIIで採用）を反応中間体の熱分解が無い場合の chemically activated process によるものである、と仮定したときのみ、モデルIにおける取り扱い（低圧かつ低温で実験結果とよく一致する MozurkewichとBenson[18]の理論式を、高圧で消えると期待される2分子速度定数の部分を取り除いて、用いたこと）の妥当性が保証される。また、この取り扱いを今のところ否定しえない事柄として、次の2点が挙げられる。

- ①Goldenのグループ[19]は反応中間体の熱分解が有る場合の速度定数を理論的に導いたが、実験結果と定量的には一致しなかった。
- ②Troe[6]は、より最近の2分子速度定数（測定条件は5 bar以下）[5]と矛盾しない値をより高圧（12 bar以下）で観測しているが、Troeのグループ[5]はその値が圧力に依存しないことを断言していない。

次に、問題Bについて検討する。

CHEMACTコードによる速度定数の推定[7]（モデルIIで採用）は、Hull大学のグループが行なった実験結果の解釈と、次の点で矛盾する。

- ①Hull大学のグループ[20]は、反応  $C_2H_4OOH \rightarrow C_2H_4O + OH$  の存在を主張しているが、CHEMACTコードによる推定では、そのような反応は起こりそうにない[7]。
- ②Hull大学のグループ[21]は、反応  $C_2H_5O_2 \rightarrow C_2H_4OOH$  が400-540かつ60-500 torrの範囲で圧力に依存しないとしている。しかし、これはCHEMACTコードにおける取り扱い[7]と相容れない。とはいうものの、CHEMACTコードによる60 torrにおける推定はHull大学のグループ[22]が与えた速度定数と矛盾しない。

本研究では、Hull大学のグループ（モデルI）とCHEMACTコードによる推定（モデルII）のどちらが、より正確なのか判断できないが、次の点を指摘しておくことには意味がある。

- ①Hull大学のグループによる測定は、反応  $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ （もう一つの問題）の影響を受けている可能性がある。[7]

### 5. 8. 2 $RO_2$ 異性化反応における圧力依存性の検討

モデルIとIIを区別する二つの反応  $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$  と  $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$  の問題は、ともに高圧（例えば、自動車用エンジン）における反応挙動が明確でない

ことに起因している。この高圧挙動の問題は、近年 chemically activated process の問題として脚光を浴びているようであるが、高圧において速度定数を直接測定した例が少ないために、個々の素反応をこの観点から見直した例は未だ少ない。

本研究においては、モデルIIが急速圧縮実験結果を模擬できるようにするために、反応  $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CHOOH})\text{CHCH}_3$  の活性化エネルギーに圧力依存性を与えねばならなかった。しかし、 $\text{RO}_2$ 異性化反応をそのように取り扱った例は、従来ない。とはいえ、同様の反応  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OOH}$  が反応  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$  などと共に、一つの chemically activated process として扱われねばならないことを考えると、反応  $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CHOOH})\text{CHCH}_3$  に圧力依存性を与えることは、さほど不合理なことではない。

しかし、モデルIIが急速圧縮実験結果を模擬できるようにするために、別の方法を考えることもできる。すなわち、モデルIと同様に、反応  $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CHOOH})\text{CHCH}_3$  に圧力依存性を与えないとすれば、次の二つの方法が考えられる。

- ①モデルIIでは、 $\text{RO}_2$ 異性化反応よりも反応  $n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{RO}_2 \rightarrow s\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{RO}_2\text{H}$  に対して自着火遅れ時間の感度が高い。また、後者の反応速度定数も前者と同様、その値が曖昧なので、前者の代わりに後者の速度定数を調整する。
- ②モデルIIでは、 $\text{RO}_2$ 異性化反応の他にも、多数の反応が決して小さくはない感度 ( $|\partial \ln \tau / \partial \ln A| \sim 0.1$ ) を持つ。そこで、これらの反応の速度定数を可能な範囲ですべて調整する。

ただし、どちらの方法を用いても、図7に示した(自着火遅れ時間を支配する)反応経路は変化し得る。

### 5. 8. 3 素反応群モデル構築の問題点と今後の課題

モデルIとIIがそれぞれ予測する自着火遅れ時間は、中温領域(900-1100 K)で異なることから、どちらのモデルがより妥当なものであるかを自着火実験によって判定することは可能である(5. 6節参照)。しかし、二つの異なるモデルが同じ実験データ(衝撃波管実験と急速圧縮実験)をほぼ同じ精度で模擬できたということは、素反応群モデルのレベルにおいてさえ、実際の反応機構(ミクロなレベル:例えば、モデルIとIIでは自着火遅れ時間を支配する反応経路が異なる)を反映しなくてもマクロな実験結果(例えば、自着火遅れ時間)を再現できる、ということを示している。このことは、マクロな実験結果を模擬するという目的に立てば、現象論的モデルやグローバル反応モデルと素反応群モデルとの間に質的な違いは何も無い、ということを示している。

また、ミクロなレベルで重要な反応(例えば自着火遅れ時間を支配する反応)の速度定数が曖昧であれば、それを調整してマクロな実験結果を模擬することは容易である。このとき、速度定数が比較的よく知られている反応でも、通常その値は真値の1/2ないし1/3から2倍ないし3倍の範囲にあるため、速度定数が曖昧な反応の調整を拘束するには至らない、ということを示した(5. 6節)は示した。

とはいえ、本研究は、ノルマルブタンの自着火反応過程を解明する上で、次の点が重要であることを示した。

- ①モデルIとIIを区別する二つの反応  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  と  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$  の高圧挙動の解明
- ② $\text{RO}_2$ 異性化反応の高圧挙動の解明

これらはいずれも、いわゆる chemically activated process に関わる問題である。

### 5. 9 まとめ

高温領域(1200-1400 K、衝撃波管実験)及び低温領域(720-830 K、急速圧縮実験)で生じるブタン/空気混合気の自着火を包括的に記述する二つの素反応群モデルを得た。また、感度解析の過程に工夫を加えて、解析に要する計算時間を短縮し、自着火遅れ時間を決定する反応経路を知ること成功した。二つのモデルの主要な違いは、二つの素反応  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  及び  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$  の高圧(大気圧以上)での挙動の記述である。この違いにより、自着火遅れ時間を決定する素反応と反応機構は、特に低温領域で大きく異なっている。この結果は、現在盛んに行われている素反応群モデルの開発と応用において、次の点に留意すべきことを示している。

- ①速度定数が曖昧な多数の素反応を用いて巨視的な実験事実(例えば、自着火遅れ時間)を予測することができても、それはそのモデルの微視的正しさを証明するものではない。
- ②素反応群モデルの応用によって得られた知見は、①を踏まえた上で解釈されねばならない。

また、本研究は、ノルマルブタンの自着火反応過程を解明する上で、次の点が重要であることを示した。

- ①モデルIとIIを区別する二つの反応  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  と  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$  の高圧挙動の解明
- ② $\text{RO}_2$ 異性化反応の高圧挙動の解明

これらはいずれも、いわゆる chemically activated process に関わる問題である。

なお、二つのモデルは、実験データの不十分な中温領域(900-1100 K)で大きく異なる自着火遅れ時間を予測している。したがって、この領域で信頼できる実験データを得れば、どちらのモデルがより正しいかを知ることができる。

### 第5章の参考文献

1. Hindmarsh, A. C., *Lawrence Livermore Laboratory Rep.* UCID-30001:Rev. 2, 1971; and Rev. 3, 1974.
2. Burcat, A., et al., *Combust. Flame* 16:29-33 (1971).

3. Lutz, A. E., et al., *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1988, pp.1683-1693.
4. Kojima, S. and Suzuoki, T., *Combustion and Flame* 92-3:254-265 (1993).
5. Hippler, H., et al., *J. Chem. Phys.* 93-3:1755-1760 (1990).
6. Troe, J., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73:946-952 (1969).
7. Bozzelli, J. W. and Dean, A. M., *J. Phys. Chem.* 94:3313-3317 (1990).
8. Baulch, D. L., et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21(3):411-734 (1992).
9. Dean, A. M., et al., *Combustion Sci. Technol.* 80:63-85 (1991).
10. Dunker, A. M., *J. Chem. Phys.* 81-5:2385-2393 (1984).
11. Warnatz, J., in *Combustion Chemistry* (W. C. Gardiner, Jr., Ed.), Springer, New York, 1984, pp.197-360.
12. Baulch, D. L., et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21(3):411-734 (1992).
13. Williams, F. A., *Combustion Theory*, 2nd Ed., Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1985, p. 571.
14. Strehlow, R. A., *Fundamentals of Combustion*, International Textbook Co., Scranton, PA, 1968, p.175.
15. Livengood, J. C. and Wu, P. C., *Fifth Symposium (International) on Combustion*, Reinhold, New York, 1955, pp.347-356.
16. Kircher, C. C. and Sander, S. P., *J. Phys. Chem.* 88:2082-29091 (1984).
17. Larson, C. W., et al., *Int. J. Chem. Kinet.* 20:27-40 (1988).
18. Mozurkewich, M. and Benson, S. W., *Int. J. Chem. Kinet.* 17:787-807 (1985).
19. Patrick, R., et al., *J. Phys. Chem.* 88:128-136 (1984).
20. Baldwin, R. R., et al., *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 2 82:1445-1455 (1986).
21. Baldwin, R. R., et al., *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 1 76:2374-2382 (1980).
22. McAdam, K. G. and Walker, R. W., *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 2 83-8:1509-1517 (1987).
23. Walker, R. W., *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1988, pp.883-892.

## 第6章 乱れ場における自着火

### 6.1 まえがき

燃焼におけるよく知られた最も顕著な乱れの効果は、燃焼速度の増大であろう。一方、未燃部の自着火（ノックの原因）は、自着火誘導期間（自着火遅れ）の後に起こるものであるから、自着火遅れ時間よりも短い期間に筒内の燃焼（火炎伝播）が終了すれば、ノックも自着火も起こらない。そのような意味で、混合気の乱れは、ノックを抑制する手法の一つではあるが、他の現象への影響も大きいためか、ノックに対する影響のみを抽出してそれを系統的に研究した例はないようである。

この章では、旋回流（スワール）による乱れのある場で行なった急速圧縮実験（指圧測定、自着火遅れ時間測定、カラー写真観察）の結果について述べ、その実験結果の解釈を本研究（第4章）で構築した素反応群モデル（第5章のモデルI）を用いた数値シミュレーションによって行う。

### 6.2 実験方法

図1に、実験に用いた燃焼室を示す。燃焼室側面には、観測窓（ピストン対向）側に4個の給気孔、下死点側に6個の排気孔を配置して、急速圧縮前にノルマルブタン/空気混合気の定常旋回（スパイラル）流が燃焼室内に形成されるようにした。これにより、急速圧縮後に旋回流（スワール）が形成される。スワール速度は、急速圧縮前の定常流速を制御することによって変化させた。以下に述べるスワール速度の値は、急速圧縮前の定

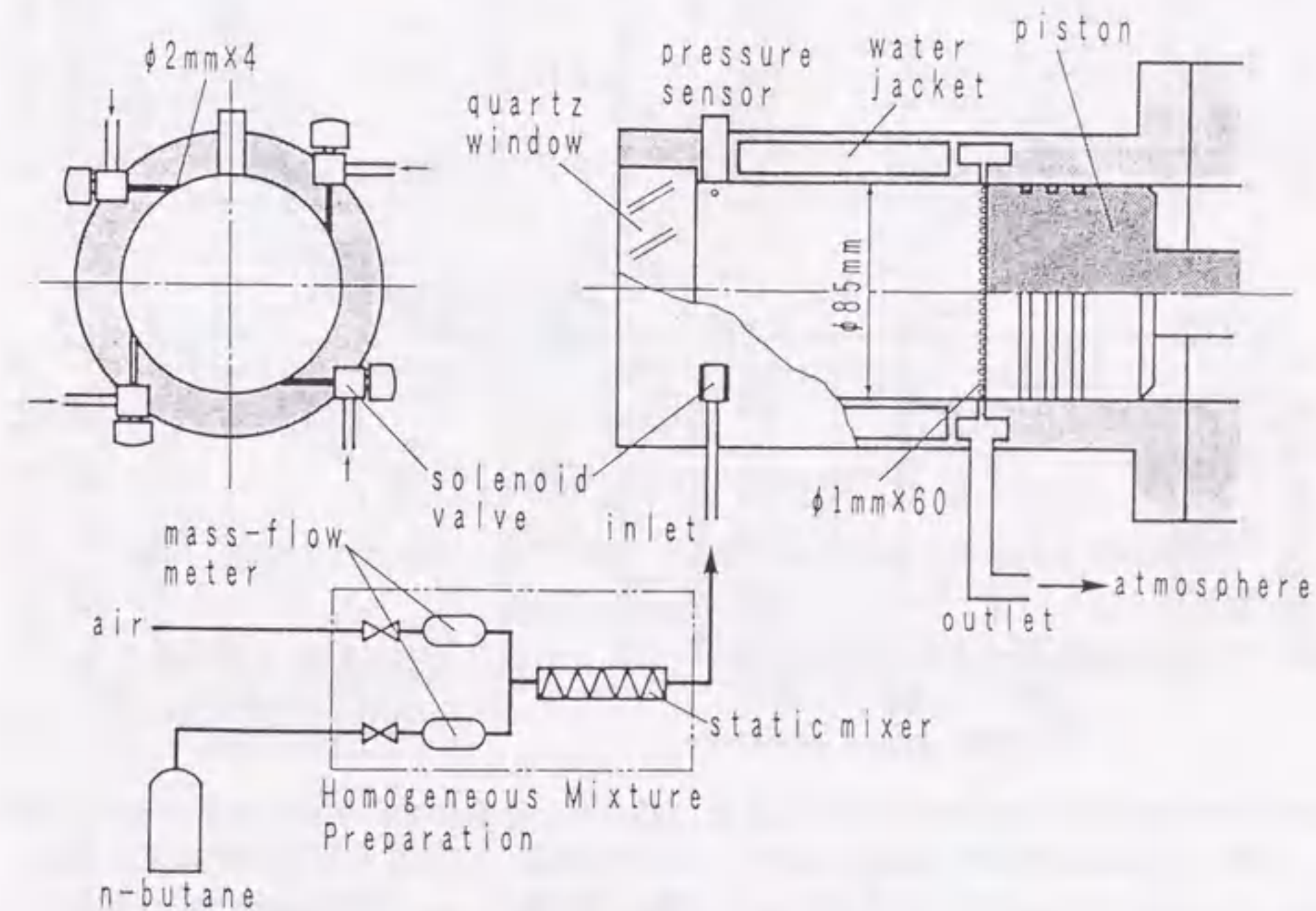


図1. 燃焼室と混合気供給装置

常スパイラル流速度をベーン型のスワール計[1]で測定したものである。

### 6.3 実験結果とその解釈

#### 6.3.1 圧力・温度・ピストン位置の履歴

図2に、スワール速度が遅い場合と速い場合の代表的指圧波形と温度及びピストン位置の履歴を示す。温度は、化学反応を無視して指圧より断熱変化を仮定して計算した。以下では、このようにして決定した温度を「断熱温度」と呼ぶが、この温度は燃焼室内のある場所で達する可能性のある最高温度であると考えられる。ただし、次の場合には、図示された断熱温度は信頼できる値ではない。

- ①化学反応によって、混合気組成が変化し、比熱比の値が、温度決定に用いた未反応混合気のものとは大きく異なる場合。
- ②自着火後の圧力振動によって、圧力が燃焼室全体で一様でない場合。

とはいえ、圧縮開始から圧力振動以前の期間において、図示された温度は、未だ自着火しない領域（図4に示すように、自着火は燃焼室全体で同時に起きるわけではない）の「断熱温度」としての意味をもつ。

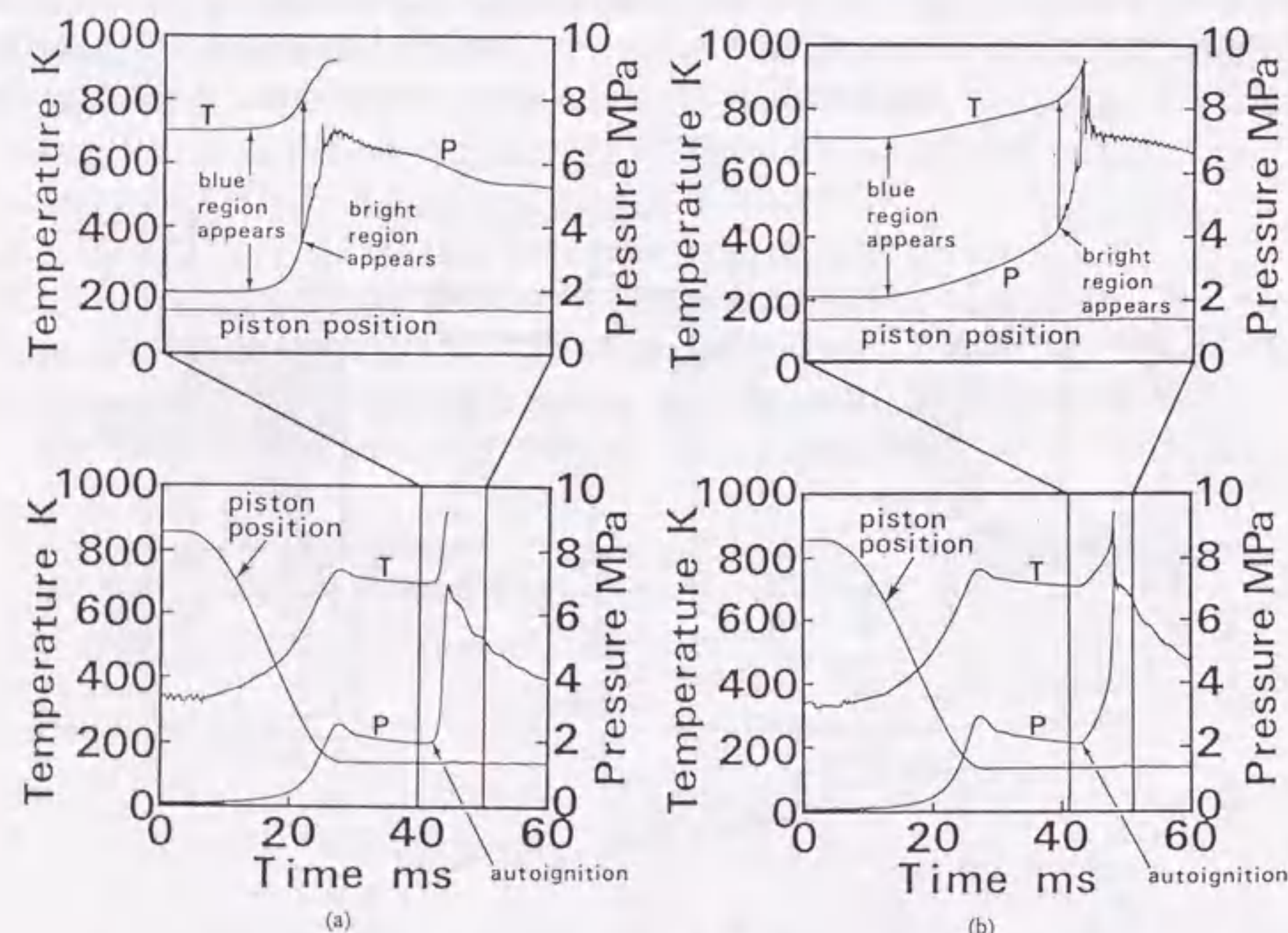


図2. 代表的な圧力、温度、ピストン位置の履歴（対応する写真観察結果は図4）  
(a) 弱いスワール(1400 rpm)、(b) 強いスワール(8100 rpm)；図の解釈は本文を参照のこと。

熱温度」としての意味をもつ。

なお、図2にみられる急速圧縮後の小さな圧力振動（図2 bの時刻35-37ms においてより顕著）は、混合気の化学反応による発熱ではなくてピストンの微小な振動によるものである。このピストン振動が起こるのは、急速圧縮後一時的にピストンを駆動するための油圧が低下し、ピストンが燃焼室内の圧力に抗し切れなくなるためである。

#### 6.3.2 自着火遅れ時間

図3に、スワール速度をパラメータにして、当量比を種々変えた場合の自着火遅れ時間を示す。ここで、自着火は、指圧が急激な上昇を開始する時刻に起こったものとし（図2参照）、自着火遅れ時間は急速圧縮の終了時刻から測った。図3にみられる自着火遅れ時間のバラツキの原因としては、前述の制御不能なピストン振動、圧縮比のバラツキ、あるいは自着火自体の確率過程的性質[2]が考えられる。

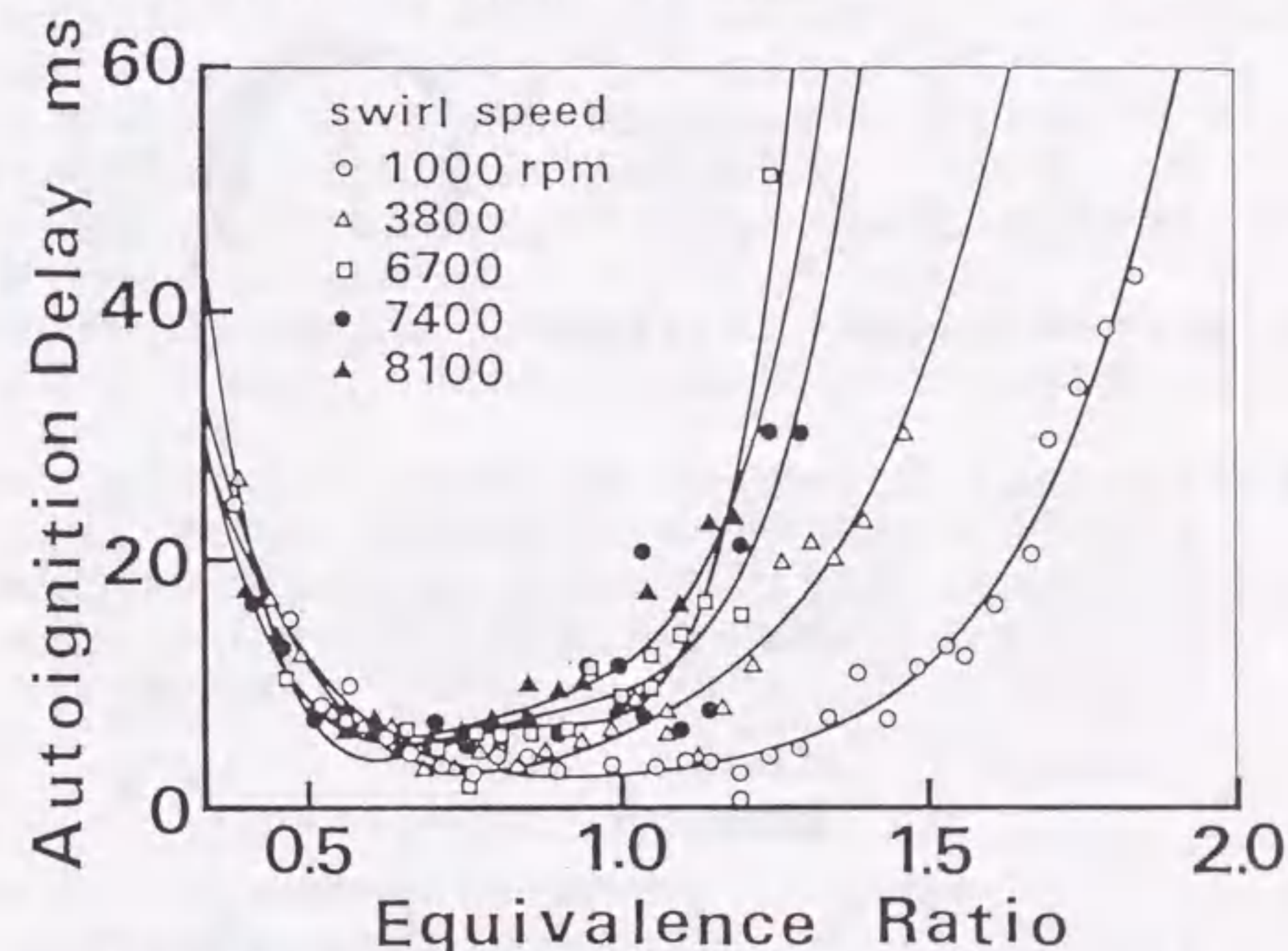


図3. 測定された自着火遅れ時間（急速圧縮直後から自着火までの時間）

ピストン振動と圧縮比のバラツキは、スワール速度及び当量比と無関係であるので、以下のことが図より結論される。

- ①自着火遅れ時間の極小値が存在し、それは、当量比1を境とすれば、希薄混合気の側にある。
- ②スワール速度の影響は、おおそ当量比 0.6 以上の混合気に対してのみ選択的に現われている。（過濃側ほど、影響大。）

③スワール速度の影響は、スワール速度 6700 rpm 以下において顕著である。これ以上の速度では、自着火遅れ時間は変わらないか、バラツキが大きい (7400rpm の場合)。

### 6. 3. 3 カラー写真観察

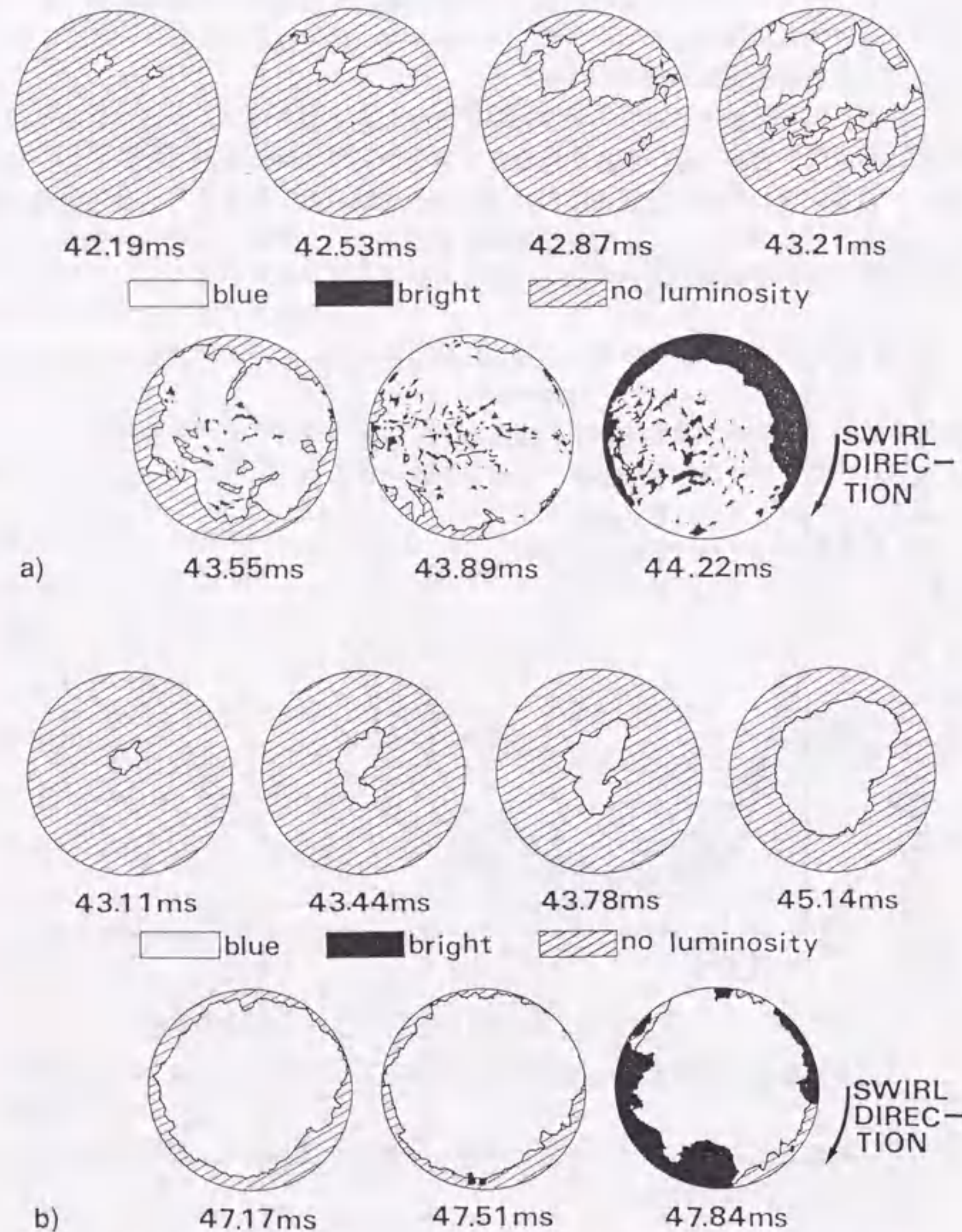


図4. 代表的な自着火過程 (カラー写真観察結果のトレース)  
(a) 弱いスワール (1400 rpm)、(b) 強いスワール (8100 rpm)  
(図2に対応) ; 図の解釈は本文を参照のこと。

図4に、スワール速度が遅い場合 (1400 rpm) と速い場合 (8100 rpm) の代表的写真観察結果を示す。これらに対応する指圧及び温度とピストン位置の変化は、前述の図2である。写真観察は、毎秒約 3000 コマの 16 mm 高速度カラー撮影で行なったが、青く光る領域がスチール写真では見にくいため、現像された16mmフィルムを投影し、トレースしたのが図4である。

図4などの写真観察結果及び図2などの指圧波形から、次のことがわかる。

- ①どの自着火の場合でも、まず青く光る領域 (「青い領域」) が1個または斑状に生じ、それが広がる。そして、その後、黄白色またはオレンジ色に輝く領域 (「輝く領域」) が生じる。
- ②側壁には、どの場合でも、自着火すれば輝く領域が生じる。
- ③スワール速度が遅いとき (1400 rpm)、青い領域は定まらない (ランダムな) 1点から、まず生じる。一方、スワール速度が速いとき (4700, 6400, 8100 rpm)、青い領域は唯1箇所、スワールの軸対称中心またはその近傍から生じる。
- ④青い領域の発生は、圧力上昇の開始 (図3の自着火時刻) に対応する。
- ⑤青い領域の拡大は圧力の連続的上昇に対応する。
- ⑥自着火は、(希薄及び過濃限界近くの当量比を除き) 最終的に圧力振動を生じ、それは輝く領域の発生に呼応している。
- ⑦青い領域の拡大に対応する圧力上昇の速さは、スワール速度の遅い場合の方が速い場合に比べて、著しく速い。この違いは、青い領域の拡大速度の違いと青い領域の発生個数の違いに起因している。
- ⑧スワール速度の遅い場合と速い場合の違いは輝く領域にも顕れている。すなわち、前者では細かく斑状に発生する場合があるが、後者ではそれが無いことである。
- ⑨斑状に発生する輝く領域の個々の大きさは、青い領域のそれよりも小さく、輝く領域の核発生個数は、青い領域のそれよりも多い。(同様の違いは、太田ら [3] によって、冷炎と青炎との間に見出されている。)

## 6. 4 解釈

### 6. 4. 1 カラー写真観察結果の解釈

上記の写真観察結果は次のように解釈される。

- ①青い領域はいわゆる低温度炎の一つ、青炎の領域であり、輝く領域は熱炎の領域である。(これらの解釈は、写真観察結果をもとに若干の議論を経て成し得るが、ここではその議論を省略するので、原論文 [4, 5] を参照されたい。) 青炎の最初の発生域が、ランダムな場所からスワール中心に変わることより判断して、スワール速度を増すことによって、急速圧縮前には燃焼室内で一様であった温度分布が、スワール中心から壁へ向かって温度が低くなる分布に変わることがわかる。この原因は、混合気から壁への熱放出が、スワール速度を上げることにより増すことである (乱流熱伝達の促進)。スワール速度が遅い場合、青炎の発生場所がランダムであるのは、おそらく自着火の確率過程的性質

のためであろう。(すなわち、自着火過程では、混合気の中に自発的に不均一が形成される、といえる。) そうでなければ、もともと存在したかもしれない初期の温度不均一(1 K 以下)が急速圧縮によって増幅されたのであろう。ただし、その不均一の程度は、圧縮比にもとづく計算から 3 K 以下と推定される。

- ② (スワール速度が遅い場合に) 熱炎が斑状に発生するのは、自着火の確率過程的性質のためである。なぜなら、斑状の核の大きさとそれらの間隔は、初期の温度不均一の発達によるとは思えない程小さいからである。スワール速度が大きい場合に、青炎及び熱炎の斑状の発生が抑制されることは、スワール中の乱れが「自発的な不均一の形成」を妨げることを示している、と考えられる。

#### 6. 4. 2 自着火遅れ時間データの解釈

まず、図 3 において自着火遅れ時間に極小値が現れるのは、素反応群モデル(第 5 章のモデル I)を用いた計算機シミュレーションによれば、急速圧縮後に対応する温度・圧力範囲では、当量比が増すほど自着火遅れ時間が短くなるのに対し(図 7)、所与の温度に対しては、当量比が増す程(比熱比が小さくなるので)急速圧縮後の温度が低くなるためである(図 5)(温度が低くなれば自着火遅れ時間は長くなる)。

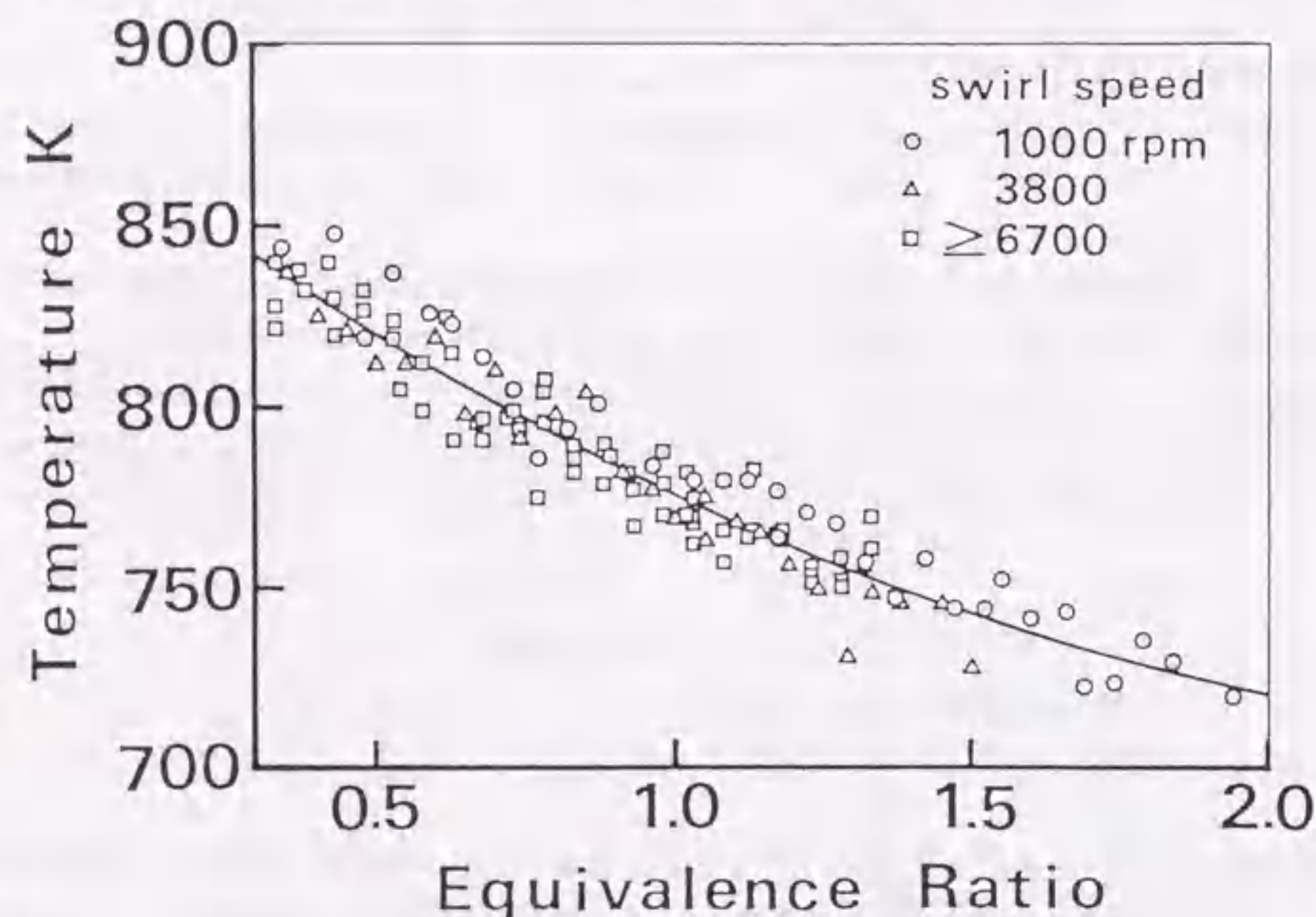


図 5. 急速圧縮直後の断熱温度

一般に、乱れは壁表面との熱交換を促進するので、自着火遅れ時間に対するスワールの影響が当量比の値によって選択的である(図 3)のは、壁表面との熱交換と関係がある、と一見思われる。しかし、以下の事実により、スワールの選択的影響が、スワールによる壁表面との熱交換促進によって直接には引き起こされたものではない、と結論できる。

- ① 自着火前の断熱温度は、実験された最も遅いスワール速度(1000 rpm)の場合を除いて、スワール速度に依存しない(図 5)。  
 ② 最も遅いスワール速度(1000 rpm)は、写真観察結果によれば、青炎がランダムに発生する場合である。一方、より速いスワール速度は、青炎がスワール中心またはその近傍に発生する場合である。

これらの事実は、最も遅いスワール速度(1000 rpm)の場合に生じる若干高い断熱温度(図 5)が、青炎がランダムに発生する場合に対応し、スワール速度に依存しない断熱温度は、青炎がスワール中心またはその近傍に発生する場合に対応することを示している。

それゆえ、スワール速度 1000 rpm から 3800 rpm にかけての自着火遅れ時間の当量比選択的变化(図 3)は、青炎が最初に発生する場所の変化(スワールによる壁表面との熱交換促進によって生じる)に対応する、と考えられる。しかし、スワール速度 3800 rpm から 6700 rpm またはそれ以上の速度にかけての当量比選択的变化は、青炎の発生場所の変化も断熱温度の変化も伴っていない。それゆえ、スワール速度 3800 rpm から 6700 rpm またはそれ以上の速度にかけての当量比選択的变化は、スワールによる壁表面での熱交換促進とは無関係である。これを外挿すれば、スワール速度 1000 rpm から 3800 rpm にかけての当量比選択的变化も、スワールによる壁表面での熱交換促進とは直接の関係はない、と考えられる。したがって、次のような判断が妥当と考えられる。

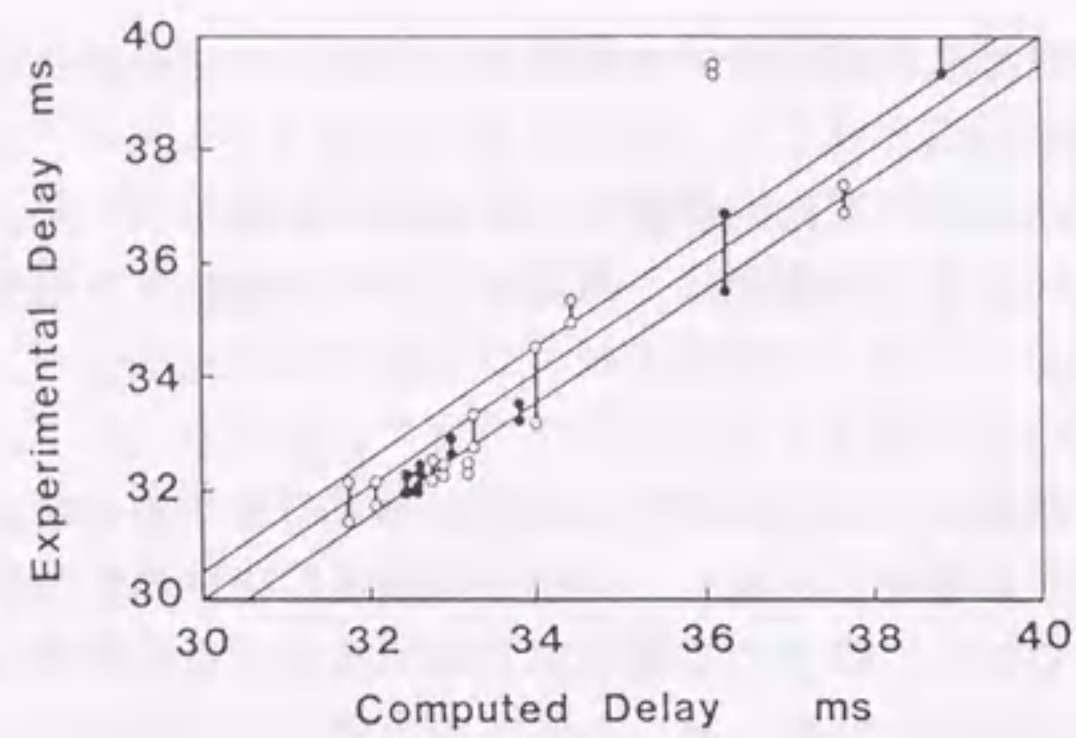
- ① スワールの当量比選択的影響が起こるのは、青炎がスワール中心またはその近傍に発生する場合(スワール速度 3800 rpm 以上)に対応する。  
 ② スワールによる壁表面との熱交換促進は、青炎の発生場所を制御するという点で、スワールの当量比選択的影響に間接的な関わりをもつ。(スワール速度 1000 rpm から 3800 rpm にかけての自着火遅れ時間と青炎発生場所の変化)

このような事実を踏まえて、スワールの当量比選択的影響の機構を解明するために、素反応群モデル(第 5 章のモデル I)を用いて計算機シミュレーションを行なった。

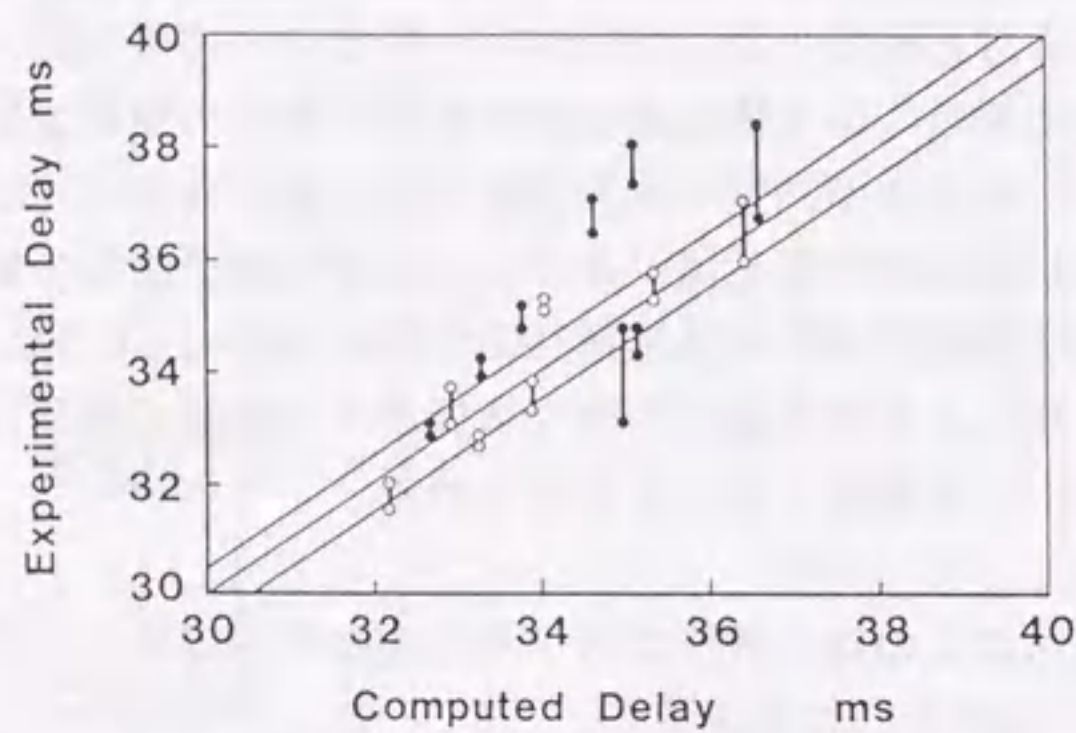
シミュレーションでは、自着火がいわゆる断熱核(核外から圧力仕事を受け取るだけ。その温度は断熱温度で記述される)の中で起こったものと仮定した上で、自着火遅れ時間測定実験(図 3)の指圧履歴に基づいて、断熱核内の温度濃度変化を計算し、自着火時刻を求めた(5. 2 節参照)。シミュレーションにはスワール及び乱れの直接的影響は含まれていない。

シミュレーションの結果、以下のことがわかった。(図 6 参照)

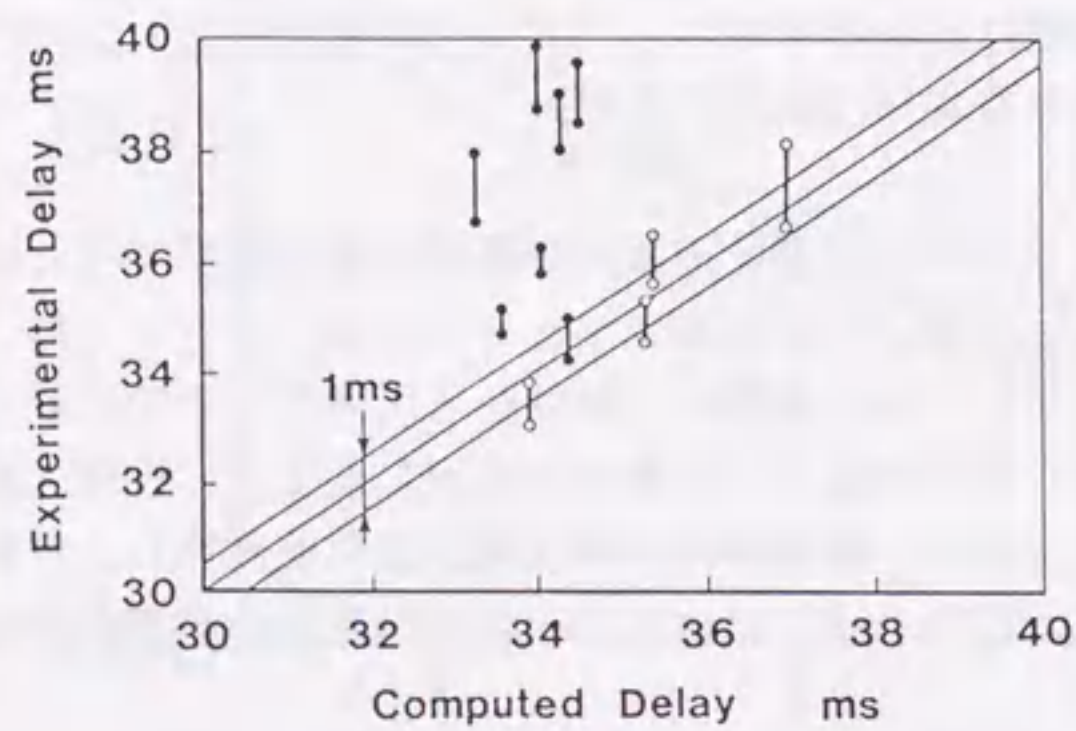
- ① スワール速度 1000 rpm の場合には、どの当量比でもシミュレーションが予測する自着火遅れ時間は実験値と良く一致した。このことから、このスワール速度では、実際に自着火は断熱核のなかで起こっている、と考えられる。  
 ② 他のスワール速度の場合でも、図 3 の極小自着火遅れ時間を与える当量比よりも希薄側では、シミュレーションと実験の自着火遅れ時間がよく一致した。このことから、それらの当量比でも、実際に自着火は断熱核のなかで起こっている、と考えられる。



(a)



(b)



(c)

スワール速度  
 (a) 1000 rpm  
 (b) 3800 rpm  
 (c) 8100 rpm

図6. 自着火遅れ時間—シミュレーションと実験値の比較: 各図中の3本の直線は、比較のための補助線; 自着火遅れ時間は、急速圧縮前 3.8 ms から自着火までの時間; 自着火による急激な圧力上昇の開始時刻と、圧力が 4.0 MPaに達する時刻の二つが、実験値としてプロットしてある(5.5節参照のこと); ○は図3の極小自着火遅れ時間を与える当量比より希薄な混合気、●は過濃な混合気である。

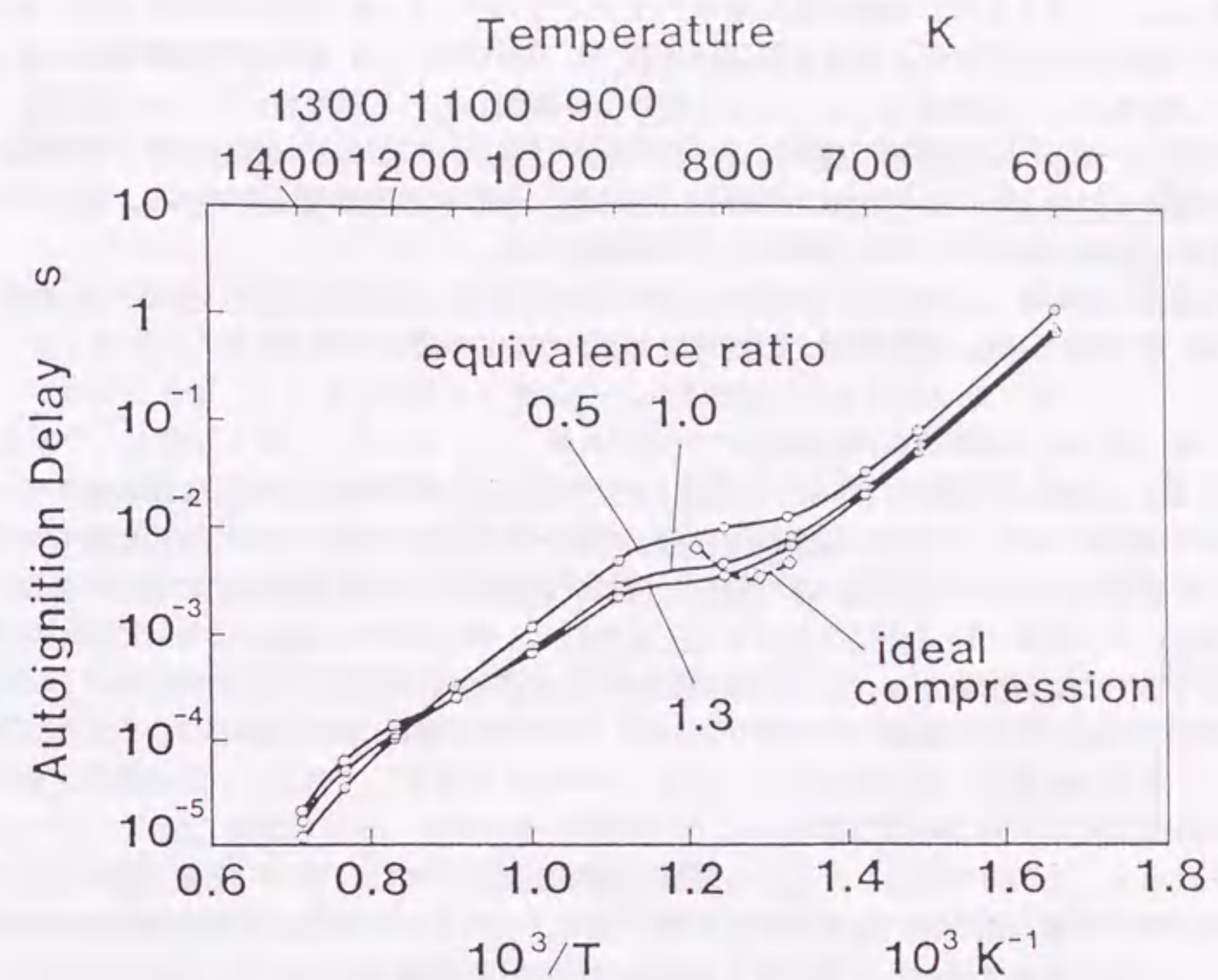


図7. 定圧計算(実線○)及び断熱圧縮計算(破線◇)の結果

これらの事実と写真観察結果とから、さらに以下の事柄が結論される。

- ・スワール速度が十分大きく、青炎がスワール中心またはその近傍で最初に発生する場合には、図3の極小自着火遅れ時間を与える当量比の過濃側で断熱核は選択的に毀れ易い。そして、この効果は、スワール速度が大きい程顕著である。

この断熱核の当量比選択的破壊は、スワール速度が大きい程顕著であることから、それがスワール中心の乱流混合と密接に関係していることが推察される。しかし、その機構の詳細はいまのところ不明である。ただし、次の2点が、単なる乱流混合以外の要素として関わっている可能性がある。

- ①図3の実験条件(当量比と急速圧縮後の断熱温度及び圧力)を模擬する断熱圧縮のシミュレーション(圧縮後の温度と圧力は一定)を行い、その結果をそれらとほぼ同様の圧力 2.7 MPaのもとで計算した自着火遅れ時間と比較した。(図7、断熱圧縮の結果は、それらの圧縮後の温度と圧力をもとにプロットした。)図7から、断熱核の選択的破壊が起こらない当量比領域が、いわゆる負の温度係数域(自着火遅れ時間の温度に対する変化が通常と逆転するか、または極めて緩やかになる温度領域)に属することが見出さ



れる。(このことは、実験の指圧を用いたシミュレーションにおいて、冷炎の発生を示す発熱が生じることによっても確認できる。)それゆえ、この領域の反応機構が、乱れによる断熱核の破壊を(少なくとも見掛け上)抑制している可能性が示唆される。また、このことから、温度領域が異なれば、乱れまたはスワールが自着火遅れ時間に選択的に影響する領域が、図3とは異なる場合(例えば、希薄側と過濃側が逆転する。あるいは選択性が顕れない。)もあり得ることが示唆される。

②当量比に依存する選択性は、静止混合気の着火などにおける選択拡散の現象[7, 8]にも顕れる。それゆえ、選択拡散と似た機構が働いている可能性もある。

#### 6. 4. 3 流体力学的挙動について

この章で報告した現象においては、乱れと分子輸送及び化学反応が複雑に絡み合っていると考えられるが、これらの要素の他にも、スワールによって生じる遠心力の影響を考慮する必要があるかもしれない。なぜなら、自着火現象は、その誘導期間中において僅かとは云えども、発熱と組成変化を伴うものではあるし、壁への熱伝達がある場合には、発熱がなくとも、ほぼ断熱圧縮(急速圧縮実験)される燃焼室中心と壁付近とは温度分布に差があるからである。温度分布に差があれば、重力場と同様、軽い物が浮き上がるはずである。遠心力の場合、軽い物は中心(スワール中心)へ集まるであろう。この場合、軽い物とは温度のより高い気体である。

それゆえ、この章で報告した現象を詳細に解析するためには、四つの影響(乱れ、分子輸送、化学反応、遠心力)を考慮する必要がある。このような解析を数値計算で行なう場合、2. 3. 1節で検討した特性長と特性時間の複合が問題となるので、容易ではない。また、当面の障害は、乱れの計算にあるように思われる。

#### 6. 5 まとめ

種々の当量比のもとで、旋回流(スワール)がブタン/空気混合気の自着火に与える影響を調べた。自着火を青炎の発生に起因する明瞭な圧力上昇と定義すると、スワールは、濃混合気(当量比0.6以上)の自着火遅れ時間を引き伸ばすものの、希薄混合気の自着火遅れ時間にはほとんど影響を与えないことが見出された。しかし、自着火遅れ時間は、混合気が辿る温度-それは、壁からの熱損失や圧縮比及び初期温度といった実験条件に関係する-に依存するので、この結果は普遍的なものではない。とはいえ、素反応群モデル(本研究で構築)を用いたシミュレーションによって、観察及び測定された自着火挙動のいくつかの理由が明らかにされた。それらは、他の状況で生ずる自着火を理解する上でも役立つ知見と思われる。以下に、この研究で明らかになった事項をまとめる。

①当量比を変えていったとき、自着火遅れ時間に最小値が現われるのは、次の二つの効果の攻めぎ合いの結果である。

(1)当量比が増すと、比熱比が小さくなり圧縮後の温度は低下すること。

(2)当量比が増すと、(シミュレーションによれば)温度が同じでも自着火遅れ時間は短くなること。

②最初に燃焼室側壁に現われる青炎(旋回流速度が小さいとき)は、壁面境界層の外側で

生じているはずである。

③当量比が自着火限界付近でなければ、必ず側壁より熱炎が生じ、それと同時に圧力振動が生ずる。

④青炎及び熱炎が斑状に発生するのは(条件により、必ずしも斑状に発生するわけではないが)、自着火過程における「自発的な不均一の形成」を示している、と考えられる。それゆえ、スワール中の乱れは「自発的な不均一の形成」を抑制する働きを持つ。

⑤熱炎が斑状に発生する場合、その大きさは青炎の場合よりも小さい。また、斑状に発生する熱炎核の数は、青炎の場合よりも多い。それらが「自発的な不均一の形成」の反映であるならば、これらの大きさと数は自着火を特徴づける重要な量である。

⑥スワール速度を増すことによって、青炎の最初の発生域は、ランダムな場所からスワール中心またはその近傍に変化する。これは、混合気から壁への熱放出により、温度分布が一様なものから、スワール中心より壁に向かって低くなるものに変化するからである。

⑦⑥の変化に対応して、スワール速度が大きい方が、青炎領域の拡大とそれに伴う圧力上昇が遅い。

⑧スワール速度をある程度以上増すと、断熱温度(定義は6. 3. 1節参照)の低下は起こらない。この状況は、青炎の最初の発生場所がスワール中心またはその近傍であることに対応する。

⑨スワール速度を増しても、自着火遅れ時間が伸びない当量比領域が存在する。(自着火遅れ時間に対するスワールの当量比選択的影響)

⑩自着火遅れ時間に対するスワールの当量比選択的影響は、青炎の最初の発生場所がスワール中心またはその近傍である場合に対応する。

⑪シミュレーションを併用した解析の結果、自着火遅れ時間に対するスワールの当量比選択的影響は、青炎が最初に発生するスワール中心またはその近傍における断熱核(定義は6. 3. 1節参照)の当量比選択的破壊が原因であること、また、その効果は、スワール速度が大きいほど、顕著である、とわかった。

⑫さらに、シミュレーションから、断熱核の選択的破壊(自着火遅れ時間に対するスワールの選択的影響)が起こらない当量比領域が、いわゆる負の温度係数域に属することが見出された。このことから、負の温度係数域の反応機構または発熱が、乱れによる断熱核の破壊を(少なくとも見掛け上)抑制していることが示唆される。

⑬当量比に依存する選択性は、静止混合気の着火などにおける選択拡散の現象にも顕れる。それゆえ、選択拡散と似た機構が働いていることもあり得るように思われる。

#### 第6章の参考文献

1. 小林昭夫、内燃機関 10-110:21-30 (1971)。
2. Terao, K., *Jpn. J. Appl. Phys.* 16:29-38 (1977)。
3. Ohta, Y. and Takahashi, H. (J.R. Bowen, et al., Eds.), in *Prog. Astronaut. Aeronaut.*, AIAA, 1985, Vol. 95, pp. 236-247.
4. Kojima, S. and Suzuoki, T., *Combustion and Flame* 92-3:254-265 (1993)。

5. Kojima, S., in *Turbulence and Molecular Processes in Combustion* (T. Takeno, Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1993, pp. 235-252.
6. Kojima, S., *Combustion and Flame* 99:87-136 (1994).
7. Markstein, G. H., *Nonsteady Flame Propagation*, Pergamon, 1964, pp. 9-12.
8. Law, C. K., *Prog. Ener. Combust. Sci.* 10:295-318 (1984).

## 第7章 残留ガスを含む混合気の自着火

### 記号

- F OHラジカルの蛍光率  
 I OHラジカルのレーザ誘起蛍光強度  
 n OHラジカル濃度  
 P OHラジカルの前期解離率  
 Q OHラジカルの消光率  
 r OHラジカル濃度が既知の時刻における値（基準値）であることを示す添字

### 7.1 まえがき

内燃機関のいわゆる残留ガス（前サイクルの既燃ガスまたは未燃ガスの一部が次サイクルの混合気中に残留したものは、その温度と組成が新気とは異なるという点で、エンジンにおける一つの可変因子であり、異常燃焼に関しては次の点で注目に値する。

- ①残留ガスは、ピストン・クレピスなど、ノックにおいて自着火が問題になる部位（点火栓から遠く、火炎が到達しにくい場所）またはその近傍に残留する。
- ②残留ガスは既燃ガスであるため、新気よりも温度が高く、残留ガスとの混合によって新気の温度が上昇し、自着火が起き易くなる。
- ③残留ガスには、比較的不活性なCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの他にも、不対電子を有するCO、NOや未燃中間体としての炭化水素、さらにはOHなどのラジカルが含まれる場合もある。比較的の不活性なCO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oは自着火を抑制すると思われるが、ラジカルやNO[1]、未燃中間体としての炭化水素[2]は自着火を促進すると思われる。また、多量のCO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oは、混合気の比熱比を小さくし圧縮後の未燃混合気温度を低くする効果もある。

この章では、残留ガスが自着火に及ぼす影響について、素反応群モデル（第5章のモデルI）を用いた数値シミュレーションが予測する結果について述べる。また、その結果に基づいて行った実験の結果について説明し、考察を加える。

### 7.2 シミュレーションによる検討

表1. 計算条件

新気温度	333 K (60 ℃)
残留ガス温度	773 K (500 ℃)
実圧縮比	8.5
回転数	1200 rpm
充填効率	30 %
残留ガス割合	40 %

2ストロークエンジンにおける代表的な運転条件を想定し、残留ガスの温度と組成を変化させたとき自着火時期がどのように変化するかを数値シミュレーションによって調べた。表1に計算条件を示す。以下の各シミュレーションにおいては、適宜、個々の条件を変更し、その影響を調べた。燃料はノルマルブタン、当量比は1である。また、新気と残留ガスは下死点において瞬時に混合すると仮定した。また、シミュレーションには本研究で構築した素反応群モデル（第5章のモデルI）を用いた。

### 7. 2. 1 残留ガス温度の影響

残留ガスが、 $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$  だけから成ると仮定し、自着火時期に対する残留ガス温度と残留ガス割合の影響を調べた（図1）。図1から、この残留ガス組成の場合には、残留ガス割合を変えることは、その影響において残留ガス温度を変えることとほぼ同じであり、単に混合気温度を変えることに等しいということがわかる。また、圧縮前の混合気温度を50度上昇させることは、自着火時期のクランク角を10-15度早めることがわかる。

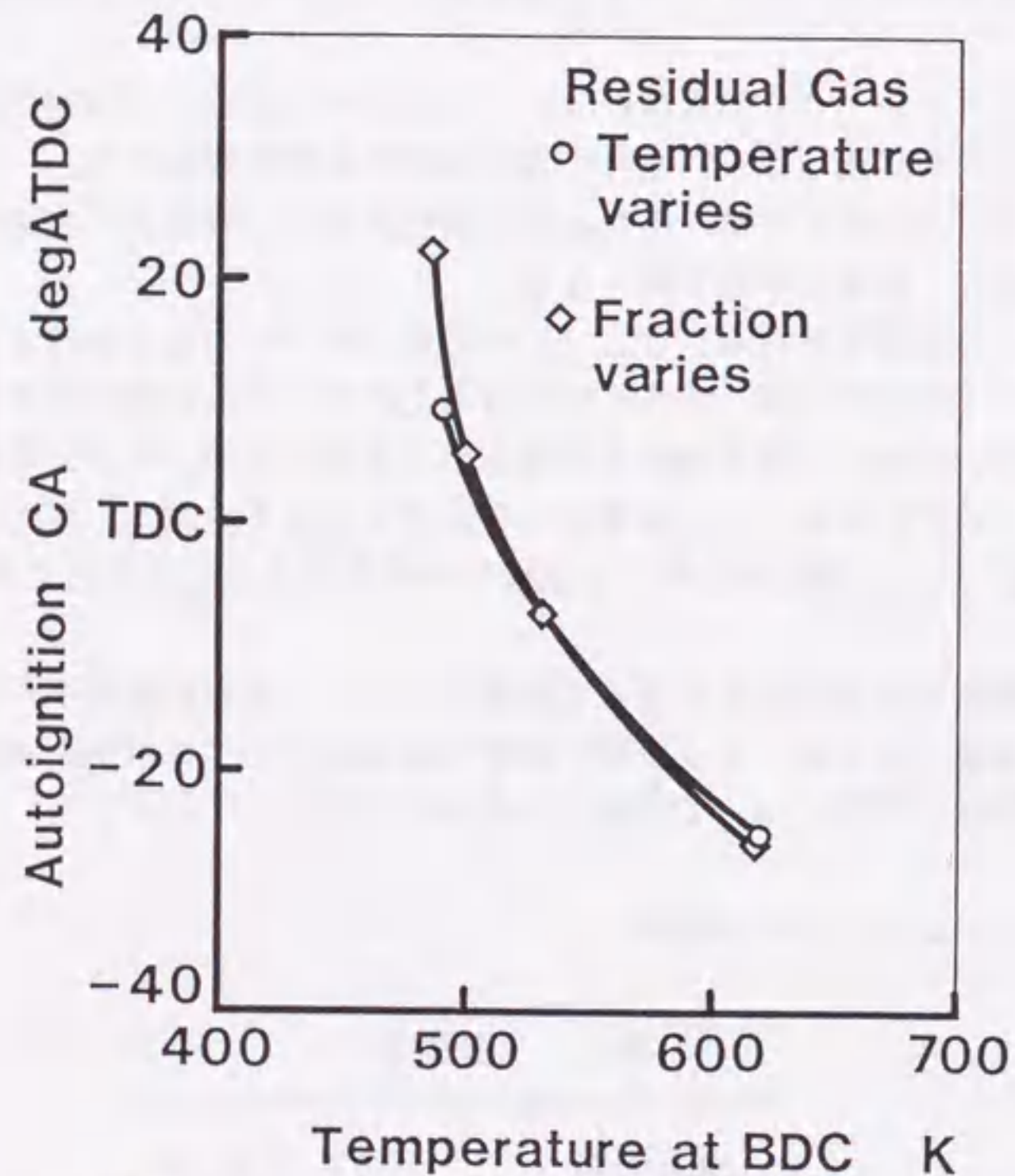


図1. 残留ガス温度の影響（計算；横軸は圧縮直前の混合気温度）

### 7. 2. 2 残留ガス組成の影響

残留ガス組成の影響については次のような結果を得た。

①残留ガス成分、特にラジカルの影響を知るために、ラジカルが大量に存在する自着火直

後の組成（表2）を残留ガス組成に見立てて、完全燃焼による残留ガス（成分は、 $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ だけ）の場合と比較した（図2）。図2から、ラジカルが大量に含まれる場合には、自着火時期が大幅に早まることになる。

②表2の個々の成分の影響を調べるために、表2の残留ガス組成から各化学種を取り除いてシミュレーションを行なった。図3にその結果を示す。（図3では、自着火時期をクランク角で1度以上変化させない化学種の結果は省いてある。）図3から、次のことがわかる。

表2. 図2と3に関わる残留ガス組成（シミュレーションによる自着火直後の組成）

化学種	モル分率	化学種	モル分率	化学種	モル分率
H	4.9(-4)	$CO_2$	1.8(-2)	$C_3H_6$	9.0(-3)
O	3.2(-4)	$CH_2O$	1.1(-3)	$CH_3O$	1.0(-4)
OH	1.6(-3)	$CH_3$	3.9(-4)	$1-C_4H_8$	8.5(-4)
$H_2$	5.0(-3)	$CH_4$	3.5(-4)	$2-C_4H_8$	5.4(-4)
$O_2$	9.8(-2)	$C_2H_2$	1.2(-3)	$CH_3OH$	1.4(-3)
$H_2O$	9.1(-2)	$C_2H_4$	1.3(-3)	$CH_2OH$	1.9(-4)
$HO_2$	4.9(-4)	CHCO	1.0(-3)	$N_2$	7.2(-1)
CO	4.9(-2)	$CH_2CO$	2.5(-4)		

- (1)ラジカル全体の影響は、個々のラジカルの影響を併せた場合よりも大きい。
- (2)ラジカルのなかでは、OHの影響が最も大きい。

③そこで、残留ガス中のOH濃度の影響を知るために、完全燃焼した場合の残留ガスに種々の濃度のOHを加え、自着火時期に対する影響を調べた（図4）。図4から、次のことがわかる。

- (1)わずか10 ppmのOHが自着火時期を約9度早める（完全燃焼した場合の残留ガスの温度上昇約70度に匹敵）。
- (2)OH濃度に対する自着火時期の変化は対数的に緩やかで、OHが減っても自着火時期はなかなか遅くならない。

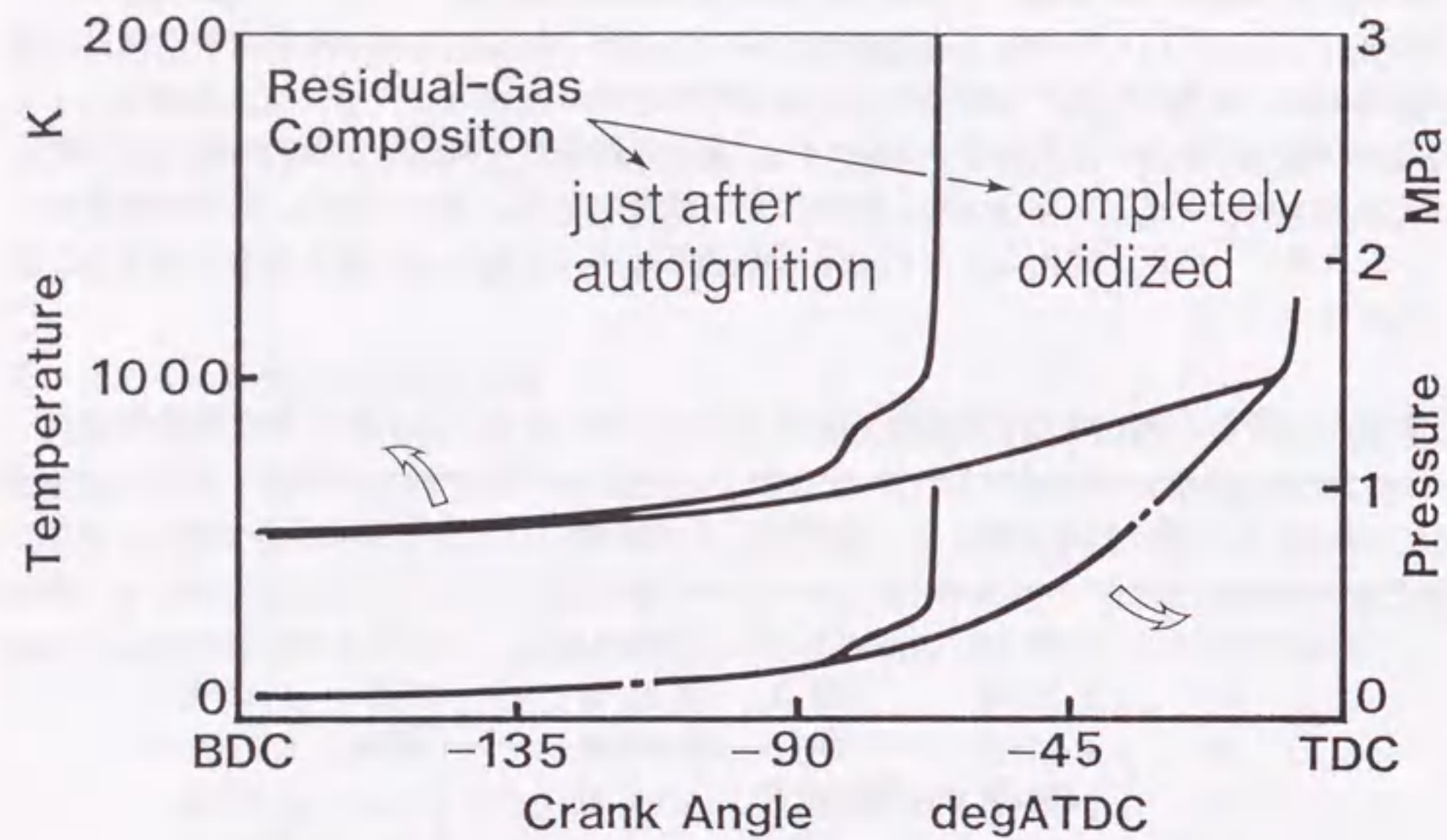


図2. 残留ガス組成の影響 (計算)

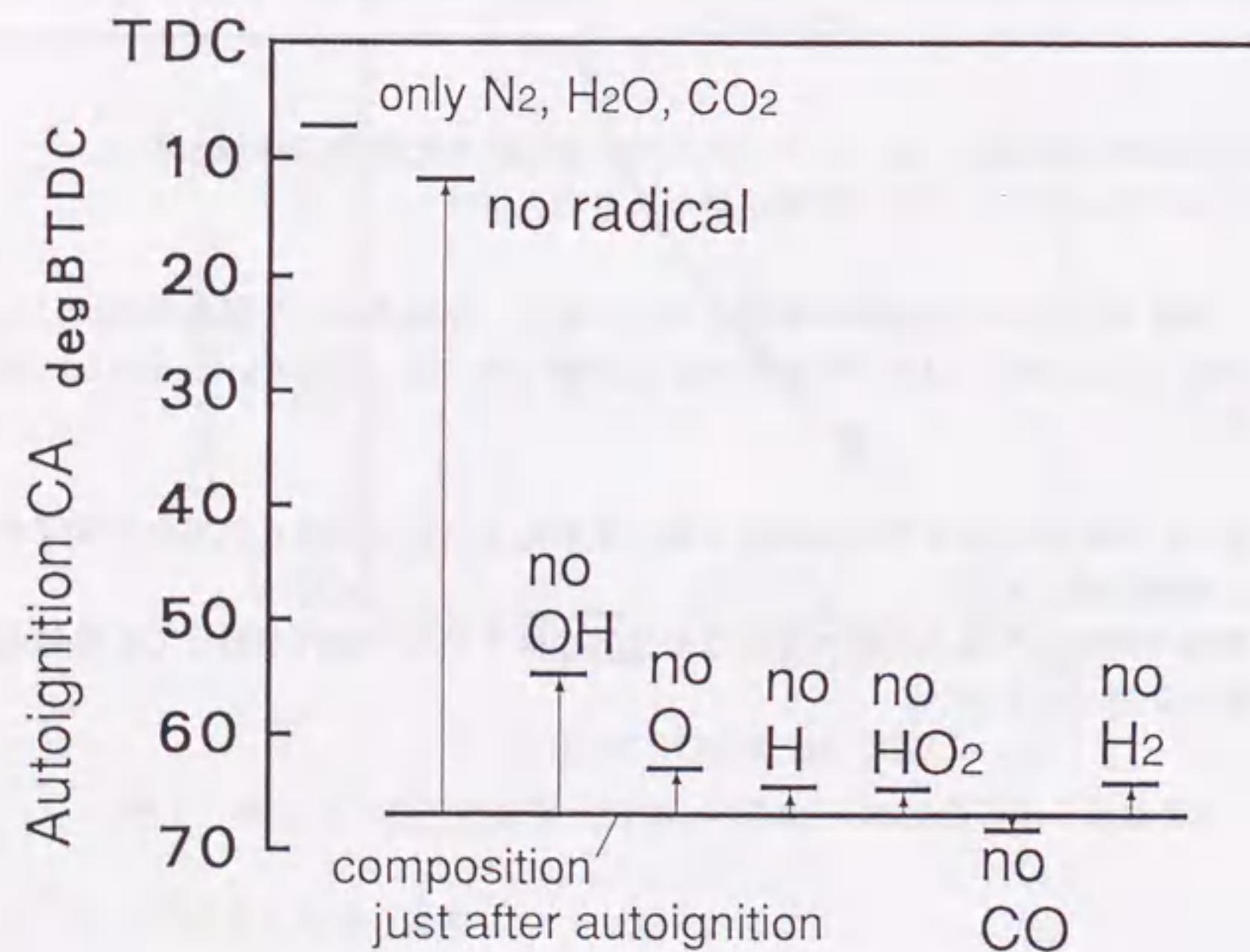


図3. 残留ガス成分の影響 (計算)

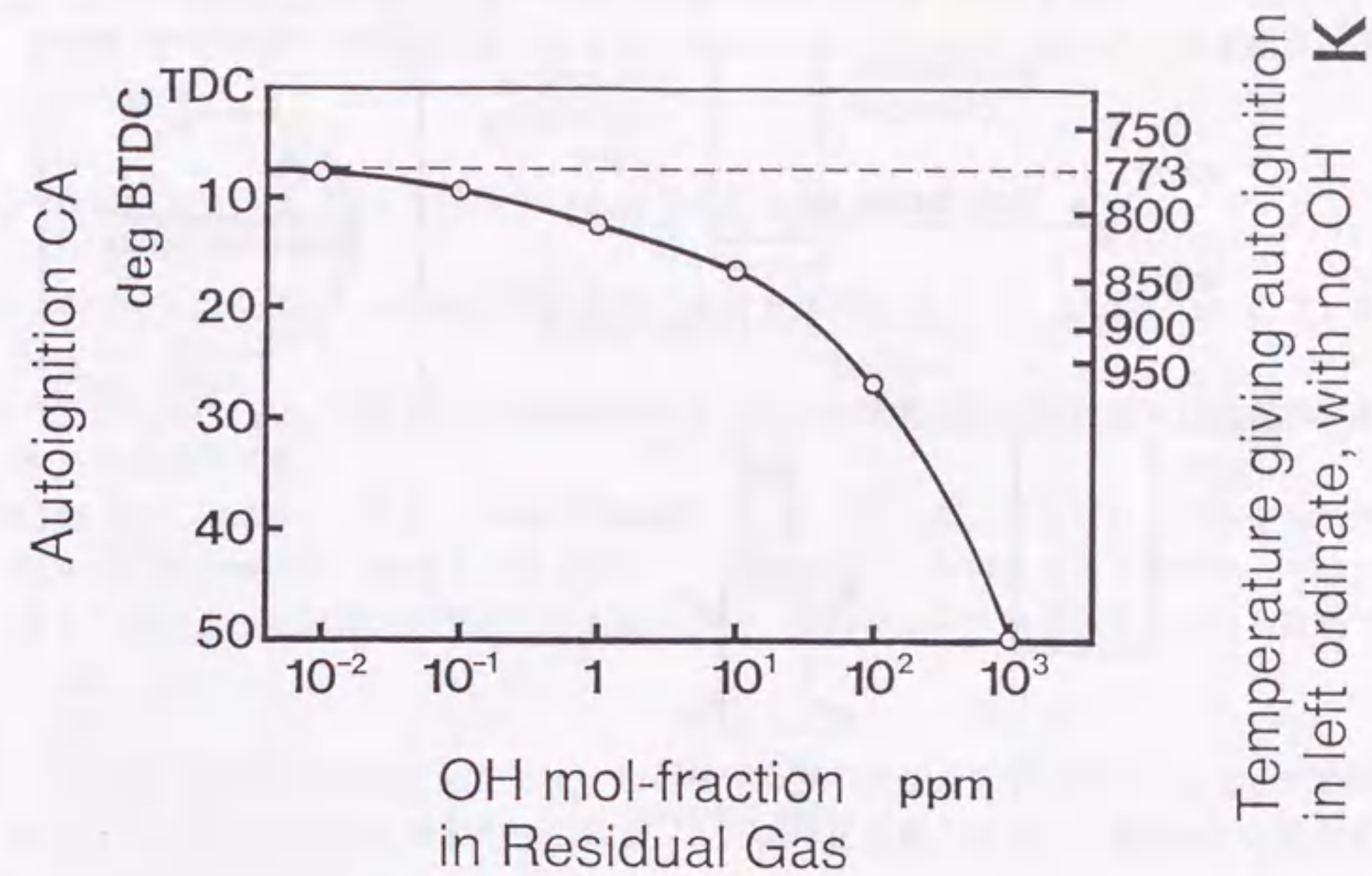


図4. 残留ガス中OHラジカル濃度の影響 (計算)

### 7. 3 既燃ガス中のOHラジカル濃度測定

前節のシミュレーション結果を踏まえて、既燃ガス中のOH濃度が、燃焼後時間を経るに従いどのように減少していくかを、レーザ誘起蛍光法 (L I F 法) を用いて測定した。

#### 7. 3. 1 実験方法

図5にL I F測定に用いた光学系、図6に燃焼室を示す。光源にはK r Fエキシマレーザ (波長248 nm)、蛍光測定には、257-387 nmを透過するフィルタと、紫外光画像を可視光画像に変換し輝度を増幅する浜松ホトニクス製ナイトビューア及びコダック製高速度ビデオカメラ (イメージ・インテンシファイア付き) を用いた。

燃焼室は、ピストンを油圧サーボ駆動する急速圧縮膨張装置 [3, 4] に取り付け、ピストンを上死点に固定して定容燃焼させた後、膨張と圧縮 (ピストン速度は 800 rpm相当) を行なった。そして、このときの燃焼室内の発光画像 (レーザ誘起蛍光を含む) を燃焼室内の圧力とともに測定した。

#### 7. 3. 2 測定結果

図7に、燃焼室内の発光画像 (レーザ誘起蛍光を含む) と燃焼室内圧力、温度及びピストン軌跡を示す。(画像の撮影は毎秒30コマで行なった。図7の一連の画像は、同じ条件の実験を複数回繰り返した結果を編集したものである。) 発光画像は7段階に色分け処理しており、例えば時刻 39.7 msのコマでは、レーザビームより外側に向かって輝度は順に低下している。この図に示す画像の解釈にあたっては、次の点に注意する必要がある。

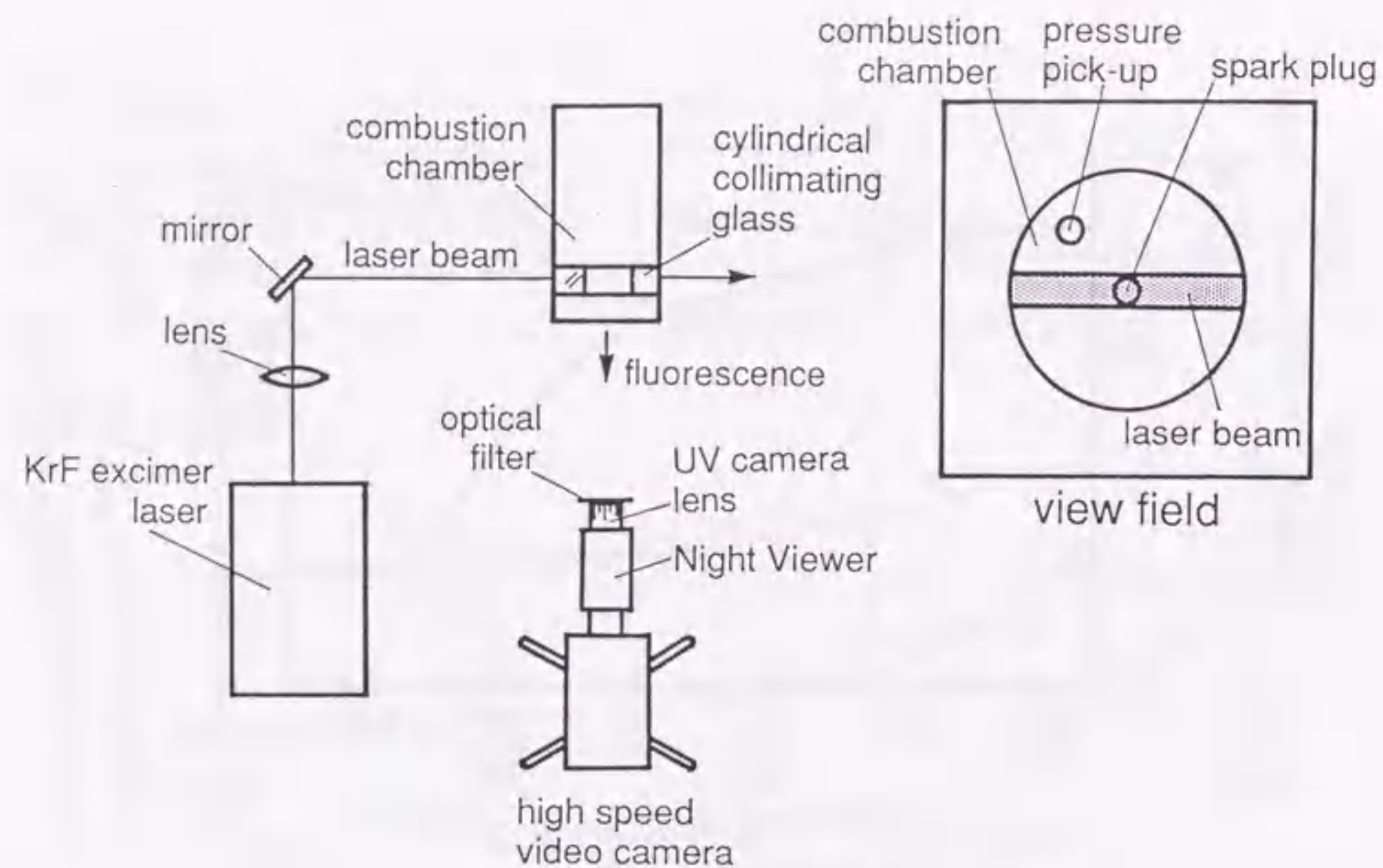


図5. L I F 測定に用いた光学系

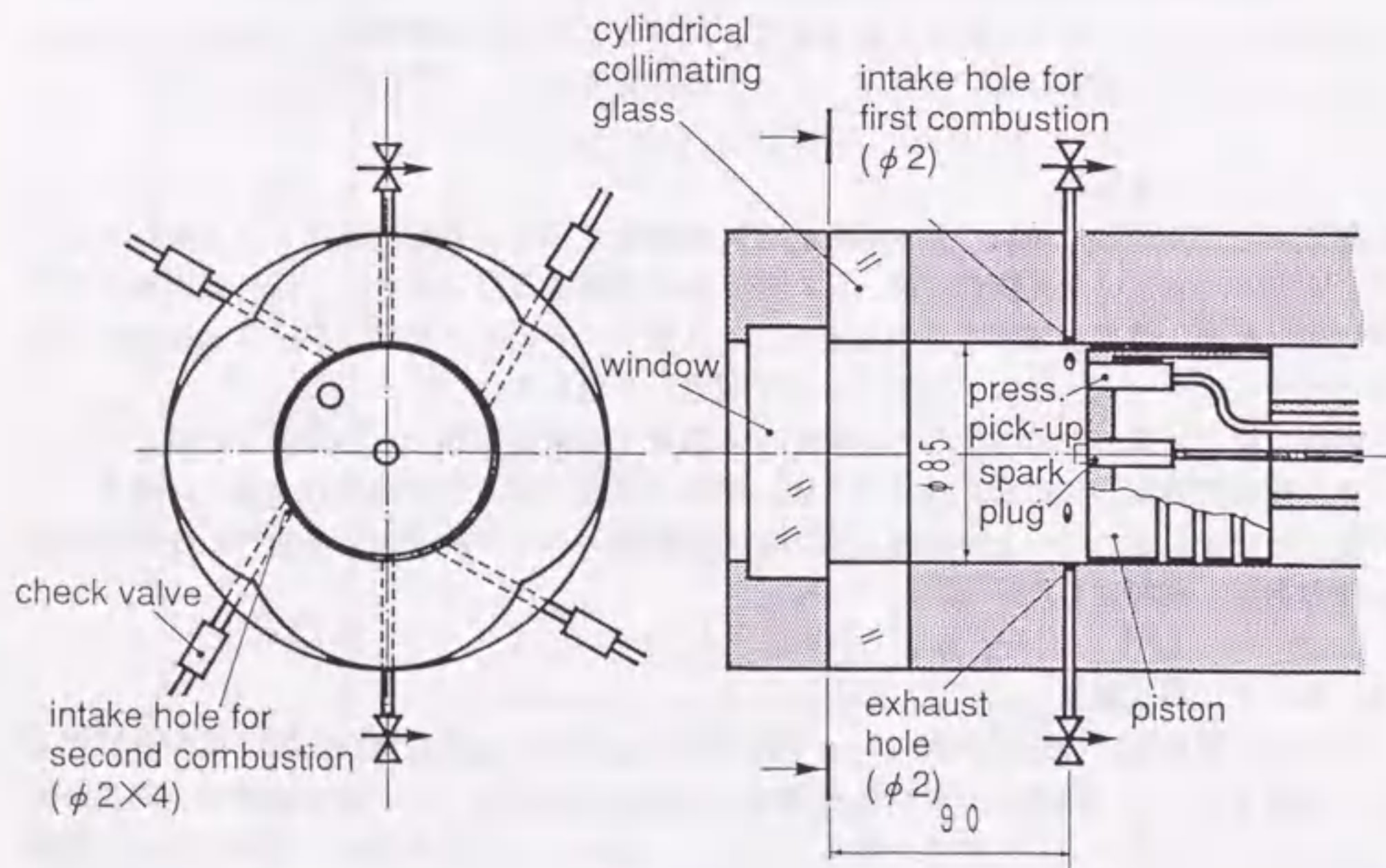


図6. 燃焼室

・レーザー光が透過する特殊円筒ガラス窓の発する蛍光がアルミニウム製ピストン面において反射し、それがすべての画像に含まれている。この反射光は、ピストンが上死点に近いほど強い。

この点に注意しつつ、図7を解釈すると以下のことがわかる。

- ①火炎は円形に伝播し、火炎面及び既燃部の自発光が時刻 6.4、18.4、39.7 ms のコマに写っている。
- ②自発光の他に、レーザービーム透過部から発するOHの誘起蛍光が火炎面及び既燃部にみられる。
- ③時刻 51.8 msにみられるビーム状の発光は、ピストンが上死点から離れているにもかかわらず、その輝度が、時刻 6.4ms (ピストンは上死点)におけるガラス窓蛍光 (そのピストン面による反射光) の輝度よりも高いので、OHのレーザー誘起蛍光であると判断できる。

このように、燃焼後も長期にわたって、OHラジカルが既燃ガス中に存在することがわかった。そこで、撮影された画像からOHラジカル濃度を定量化することを試みた。定量化にあたっては次式を用いた。

$$n = n_r I (F + P + Q) / [ I_r (F + P + Q_r) ] \quad (1)$$

ただし、 $n$  はOH濃度、 $I$  はOHのレーザー誘起蛍光強度、 $F$  は蛍光率、 $P$  は前期解離率、 $Q$  は消光率、添字 $r$  はOH濃度が既知の時刻における値 (基準値) であることを示す。ここでは、基準 $r$ として火炎伝播時を選び、そのときの既燃部のOH濃度が平衡値であることを仮定した。また、その平衡値を計算する際に、既燃部の温度として、燃焼がほぼ完了したと考えられる圧力ピーク時の値 (完全燃焼を仮定し、理想気体の状態方程式と圧力より決定) を与えた。 $F$ 、 $P$ 、 $Q$ の値は文献 [5, 6, 7, 8, 9, 10]より求めた。

1次元火炎の数値シミュレーションによれば、既燃部のOH濃度は平衡値を下回ることはない。それゆえ、このようにして求めた各時刻のOH濃度は実際の濃度の下限値を与えているはずである。

図8に、このようにして求めたOH濃度の下限値を示す。波長248 nmの光によって励起されたOHの発する蛍光スペクトルには、おおよそ波長 295 nm と310 nmを中心とする2種類のものがある。この測定では、これらを区別せずに同時に撮影した。それゆえ、OHの蛍光がどちらか一方の波長のものであると仮定し、それぞれ濃度を計算した。どちらの場合も時間の経過とともにOHラジカル濃度は減少するものの、膨張行程の途中まで、OHラジカルが少なくとも10 ppm以上存在する (濃度は平衡値よりも少なくとも1桁以上高い) ことを示している。この結果をシミュレーションの結果 (例えば前節の図11)と併せると、残留ガス中には、自着火時期ひいては2ストロークエンジンの異常燃焼に顕著な影響を与えるOHラジカルが十分存在すると判断される。(シミュレーションでは、圧縮前下死点で残留ガスと新気が瞬時に混合すると仮定した。これに対し、2ストロークエ

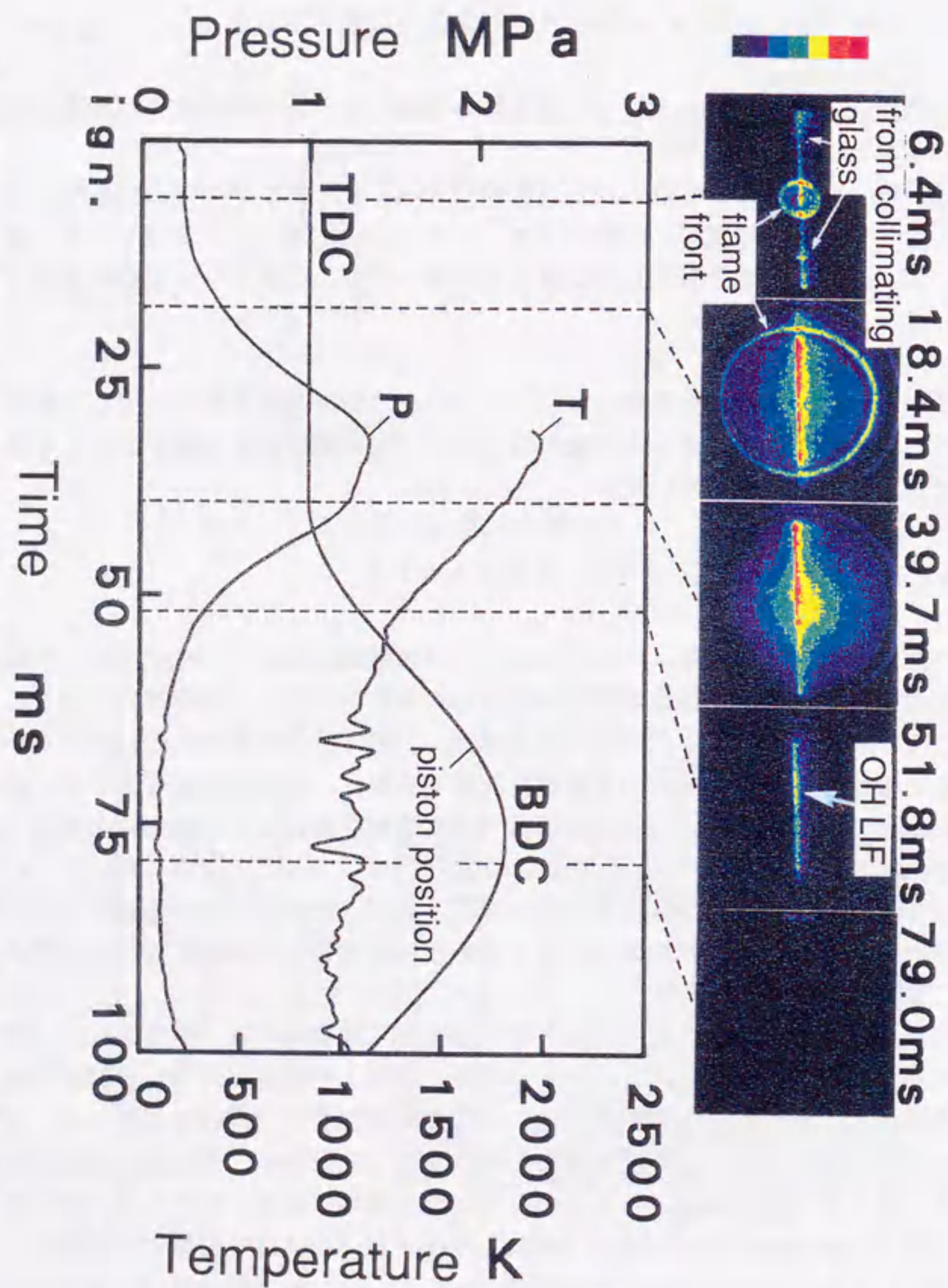


図7. 燃焼室内の発光画像 (レーザー誘起蛍光を含む) と燃焼室内圧力、温度及びピストン軌跡  
発光画像は輝度に応じて7段階に色分け処理済み (赤→青に向かって輝度は低下)

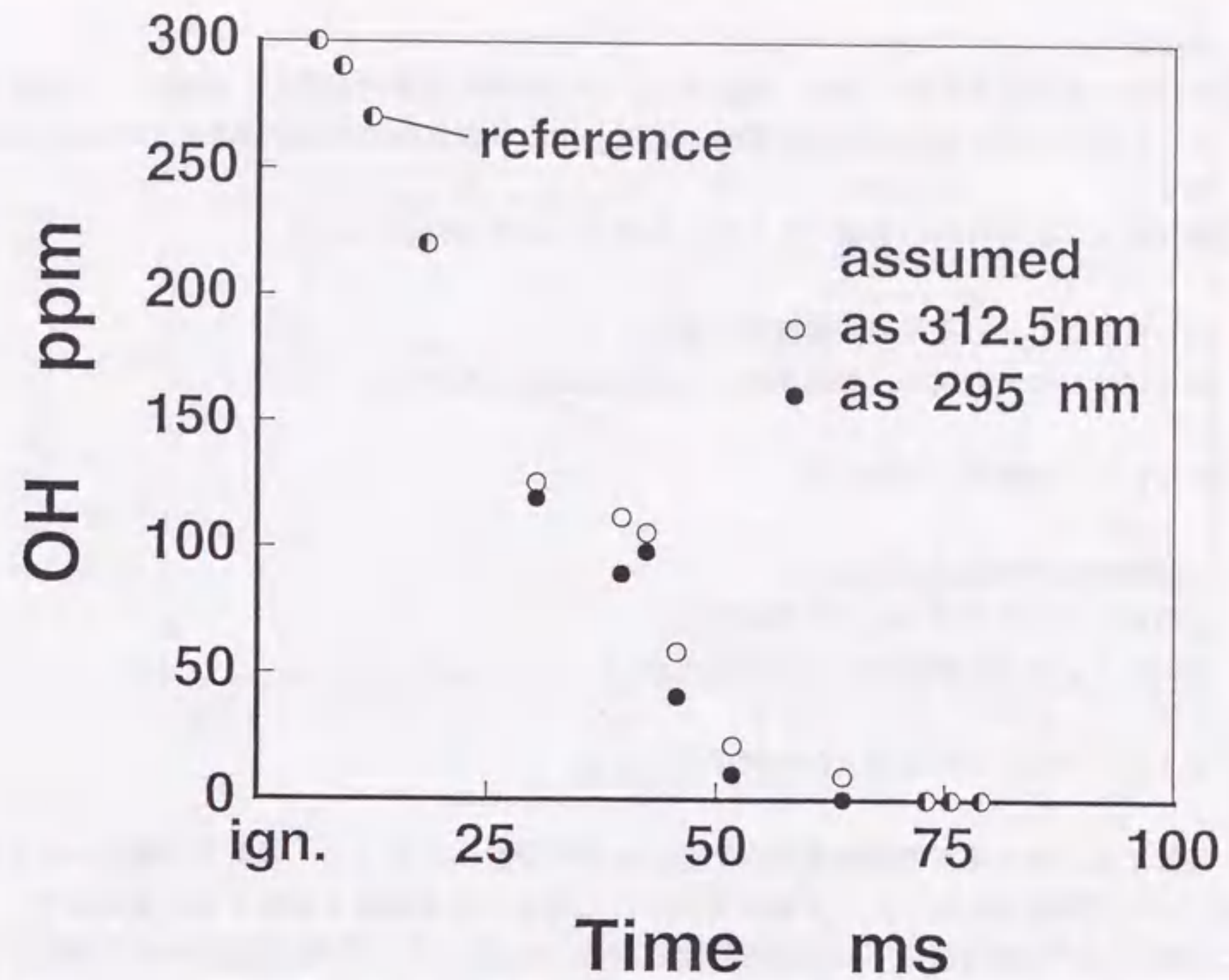


図8. 既燃ガス中OHラジカル濃度 (下限値) の推移 (実験)

エンジンの給気時期は圧縮前下死点よりもはるかに早い。したがって、膨張行程の途中で残留ガスと新気が混合するシミュレーションを行うべきであるが、次の2点から、前節のシミュレーション結果におけるOHラジカルの影響は実際よりも低く見積もられている、と判断できる。

- ① 残留ガス中のOHラジカルは新気と混合しだいで新気中の燃料と反応を始め、自着火を早める。
- ② 膨張行程途中の残留ガス温度は、下死点における値よりもはるかに高いので、新気と混合した後の反応はより速く進む。) )

#### 7. 4 残留ガス中ラジカルが自着火遅れ時間に及ぼす影響測定

前節では、残留ガス (既燃ガス) の中に、自着火時期を早めるに足る量のOHラジカルが存在する場合のあることを示した。この意味するところをまとめると、次のようになる。

- ① 燃焼後の時間経過につれてOH濃度は化学平衡値に近付き低下するが、平衡値に近づく速度が遅いため、エンジン回転数が速い程、新気導入時の既燃ガス中OHラジカル濃

度は高い。

②OHラジカルは新気中の燃料（炭化水素）を速やかに攻撃するので、残留ガス（既燃ガス）と新気の界面及びそれらが混合した部分では、連鎖分岐反応が進行しOH濃度は上昇する。

③新気導入が膨張行程の早期である程、既燃ガスの温度は高いので、

(1)OHラジカルの化学平衡濃度値は高い。

(2)OHラジカルの燃料（炭化水素）攻撃反応速度は大きい。

すなわち、新気導入が早い程、

(1)燃焼後の時間経過が少ない。

(2)OHラジカル濃度の化学平衡値は高い。

(3)OHラジカルと燃料の反応速度は大きい。

ゆえに、残留ガスの自着火促進効果は大きい。

前節では、素反応群モデルを用いたシミュレーションによって、残留ガス中OHラジカル（レーザ誘起蛍光法によって濃度を推定）の自着火促進効果を評価するに留まった。この節では、一酸化炭素（CO）を燃焼させることによって、OH濃度の小さい残留ガスを生成し、その自着火促進効果を通常の残留ガス（ノルマルブタンの既燃ガス）と比較することによって、残留ガス中OHラジカルの自着火促進効果を評価した。

#### 7. 4. 1 実験方法

実験には、図6に示す燃焼室を装着した急速圧縮膨張装置 [3, 4] を用いた（7. 3節と同じ）。実験の手順は次の通り。（図9参照）

(1)ピストンBDC位置にて、残留ガス生成用混合気を燃焼室に封入し、一分間待機。

(2)圧縮し、ピストンTDC位置にて20秒間待機。

(3)火花点火によりピストンTDC位置にて定容燃焼。

(4)火花点火後の時間を種々変えて、膨張行程と圧縮行程を連続して実行。膨張及び圧縮行程の際中に新気（ブタン/空気の理論混合気）を導入（そのタイミングは膨張開始時刻に対して固定）。

実験では燃焼室内部の圧力を測定し、新気導入後の圧縮によって生じる自着火の時刻を指圧の立ち上がりから判定した。また、(3)の定容燃焼によって生成する既燃ガスは実験中に排出しないので、既燃ガスが混合気中に占める割合（残留ガス割合）は、定容燃焼用ガス量と新気量から決定される。この際、新気量は、新気を貯蔵するタンクの圧力低下から計算した。なお、圧縮及び膨張の速度は800rpm相当、圧縮比は $5.9 \pm 0.1$ であった。

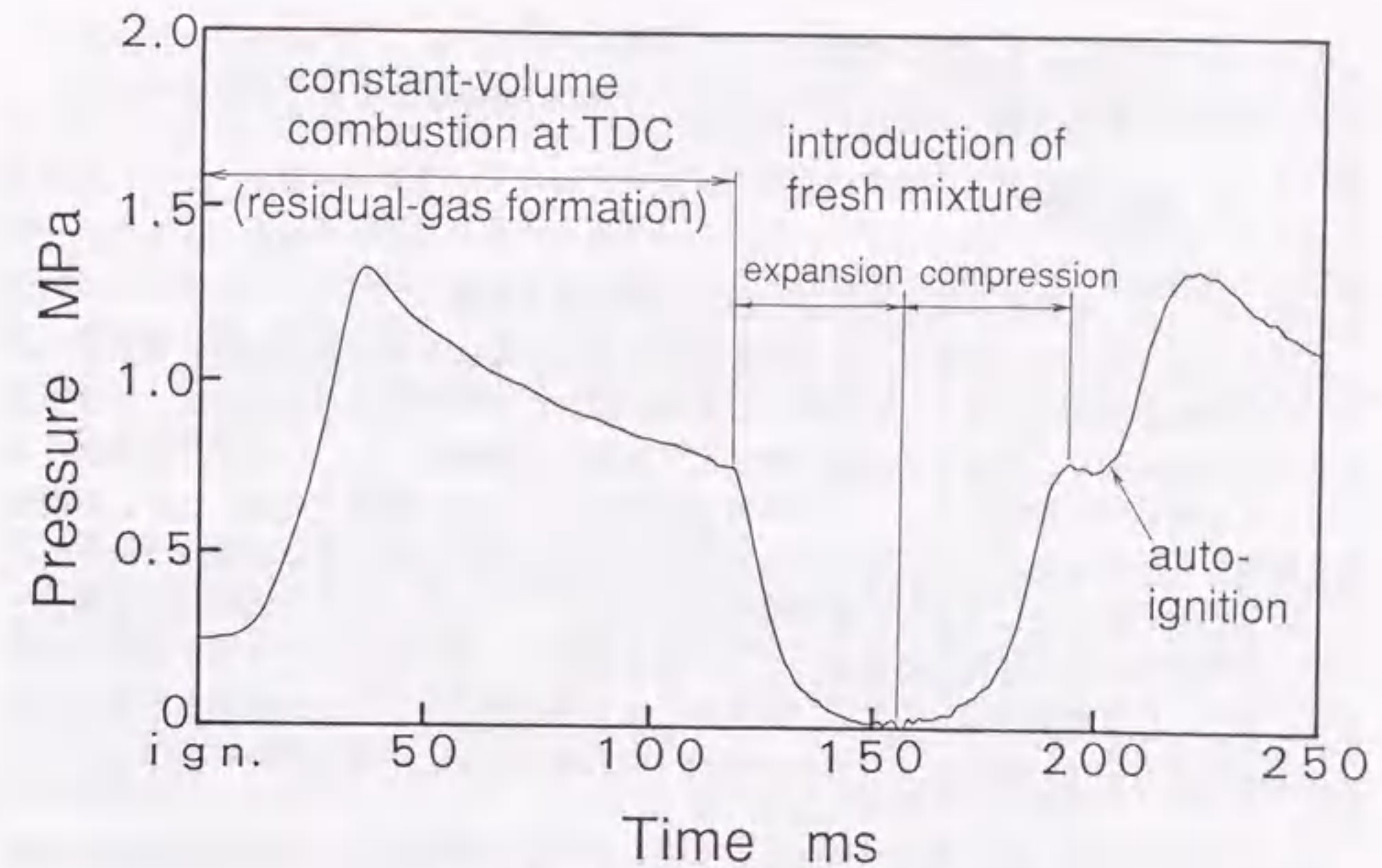


図9. 代表的な圧力波形と実験手順

表3に、定容燃焼（残留ガス生成）用ガス組成を示す。2シリーズの実験を行なった。一つは、OHラジカルの少ない残留ガスを得るために、CO/空気/微量ブタンを用いた場合、もう一つは、CO/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/微量ブタンを用いた場合である。二つの違いは、前者が、残留ガス温度を通常の残留ガス生成（ブタン/空気混合気）の場合とできるだけ一致させるために、COリッチの組成にしているのに対し、後者は、空気の代わりにN<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>を用いて、当量比を1にしている点である（7. 4. 2節参照）。他の違いは、新気導入に用いた給気孔（電磁弁により作動）の数が、前者では4個、後者では2個（互いに対角位置）であることと、新気供給圧力が異なることである（その結果、残留ガス割合が若干異なる。表4）。

表3. 残留ガス生成（定容燃焼）用ガス組成

	条件	シリーズA	シリーズB
通常の残留ガスを得る場合	1	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /air 当量比1	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /air 当量比1
OHラジカルの少ない残留ガスを得る場合	2	CO/air/微量n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 当量比3 n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /CO=0.0085	CO/N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /微量n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 当量比1 n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /CO=0.030

なお、COを燃焼させる際に微量のブタンを加えたのは、 $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ の反応によってCOの燃焼を進行させるために[11]、微量のH成分が必要になるからである。

#### 7. 4. 2 測定結果

##### 7. 4. 2. 1 残留ガス生成時の指圧波形と残留ガス割合

OHラジカルの少ない残留ガスと通常の残留ガスの自着火促進効果を比較するとき、それぞれの温度と割合が異なっていたのでは意味がない。COの断熱火炎温度は、ブタンよりもかなり高いので、残留ガス温度（既燃ガス温度）の調整は、シリーズAではCOリッチにして未燃COの熱容量を、シリーズBでは空気に比べ高い濃度で付加したN<sub>2</sub>の熱容量を利用して行った。一方、残留ガス割合は、定容燃焼後に導入する新気量で決まるので、新気供給圧を同じにすれば、新気導入時の既燃ガス圧力を一致させねばならない。そこで、定容燃焼用ガスに含める微量ブタンの量を調整して燃焼速度をできるだけ一致させるとともに、定容燃焼用ガスの封入（燃焼前）圧力を調整して、定容燃焼時の指圧波形がOHラジカルの少ない残留ガスと通常の残留ガスの場合とで、できるだけ一致するようにした。

表4に定容燃焼時の最大温度（完全燃焼を仮定し、指圧と理想気体の状態方程式より算出）とその時刻、及び残留ガス割合を示す。

表4. 残留ガス生成（定容燃焼）時の最大温度とその時刻、及び残留ガス割合（平均値）

##### シリーズA

条件	最大温度（点火後時刻）		残留ガス割合 %
	K	(ms)	
1	2057	(34.2)	51.4
2	2079	(27.9)	53.0

##### シリーズB

条件	最大温度（点火後時刻）		残留ガス割合 %
	K	(ms)	
1	1979	(35.0)	48.1
2	1994	(32.4)	44.4

表4から、各条件の残留ガス割合と温度は、概ね一致していることがわかる。

##### 7. 4. 2. 2 既燃ガス中OHのLIF観察

各シリーズとも条件2で加えたブタンの量は僅かであり、燃焼後の平衡OHラジカル濃度は無視できる。とはいえ、前記のように、既燃ガス中OHラジカル濃度の平衡値への接近は遅いので、条件2の既燃ガス中OHラジカル濃度が条件1よりも低いことをLIF観察（方法は7. 3節と同様）によって確かめた。図10に、シリーズAの条件1と2を比較する結果を示す。燃焼時においても既燃部のOH濃度は、条件2（CO燃焼）の方が低く、燃焼終了後（膨張行程）では、期待どおり、条件2にはOHラジカルのレーザ誘起蛍光が観られない。（図左側の輝度は、ガラス窓の蛍光がピストン面に反射したものである。7. 3節参照）

##### 7. 4. 2. 3 自着火遅れ時間と自着火限界

燃焼後の時間経過が長い程、既燃ガス中のOHラジカル濃度は低下するので、定容燃焼後の膨張行程開始時刻が遅い程、新気導入・圧縮後の自着火遅れ時間は長くなるはずである。そこで、膨張行程開始時刻に対する自着火遅れ時間を図示した（図11）。図では、定容燃焼時の指圧ピークを燃焼終了の目安として、その時刻から自着火までの時間を自着火遅れ時間としてプロットしてある。また、図に示す自着火限界（縦実線）は、その右側で自着火が起きないことを示す。図から、条件1（通常の残留ガス）の方が条件2（OHラジカルの少ない残留ガス）よりも自着火しにくいことがわかる。

既燃ガスの温度は壁への熱伝達のために、膨張開始時刻が遅くなる程、低下する。そこで、混合気温度の影響を知るために、自着火前の圧縮TDCにおける混合気温度（残留ガスと新気は完全に混合すると仮定して、指圧と理想気体の状態方程式から算出）に対して自着火遅れ時間を図示した（図12）。図から、同一の自着火遅れ時間を与えるTDC温度は、両シリーズともに条件2の方がおおよそ30度高い、ということがわかる。これは、通常の残留ガス（条件1）に含まれるOHラジカルの自着火促進効果がおおよそ30度の混合気温度上昇に匹敵することを示している。

#### 7. 5 まとめ

火炎中のOHラジカル濃度が、火炎温度における平衡値よりも高いことは、よく知られているが、本研究の結果は、燃焼後、OHラジカル濃度が平衡値に近づく速度は、次のような意味でかなり遅いということを示した。すなわち、モデル実験におけるレーザ誘起蛍光測定の結果は、自動車用エンジンの膨張行程の途中まで、少なく見積もっても10 ppm以上のOHラジカルが既燃ガス中に存在することを示した。また、素反応群モデルを用いた数値シミュレーションの結果は、そのような濃度のOHラジカルを含む残留ガスが、2ストロークエンジン（混合気中の残留ガス割合が高い）における自着火時期については異常燃焼に顕著な影響を与えていることを示唆した。このシミュレーション結果を確かめるために、OHラジカル濃度が通常より少ない残留ガス（既燃ガス）を生成し、新気導入後の圧縮自着火遅れ時間を通常の残留ガスの場合と比較した。その結果、残留ガス中のOHラジカルには、圧縮後の混合気温度差にして凡そ30度の自着火促進効果があることを、残留ガス割合40-50%の場合に示すことができた。

なお、本研究によって明らかにされた残留ガスの影響は、2ストロークエンジン（混合



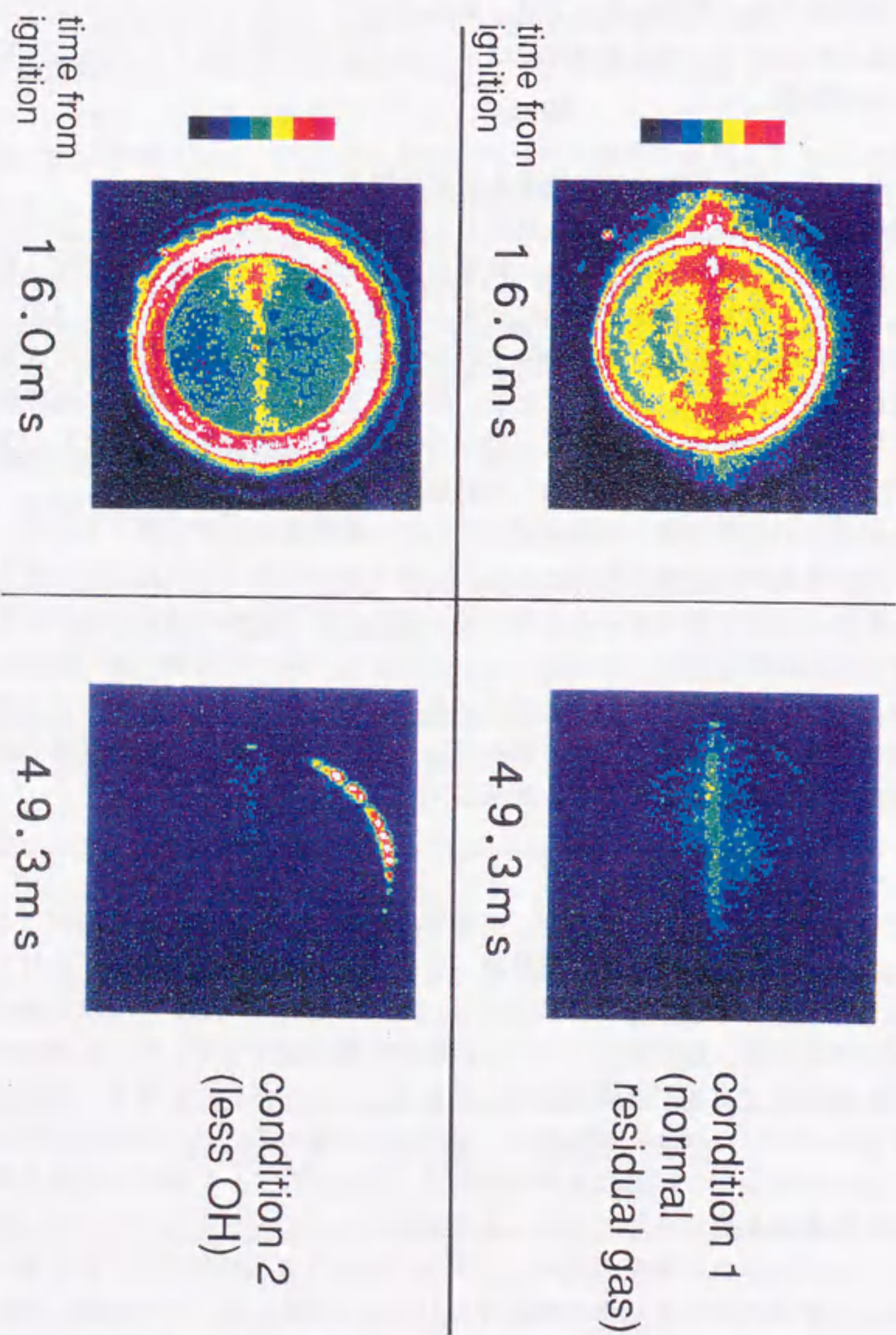


図10. LIF輝度の比較 (シリーズA) : 輝度に応じて7段階に色分け処理済み  
(赤→青に向かって輝度は低下; 白は飽和状態、黒は輝度0)

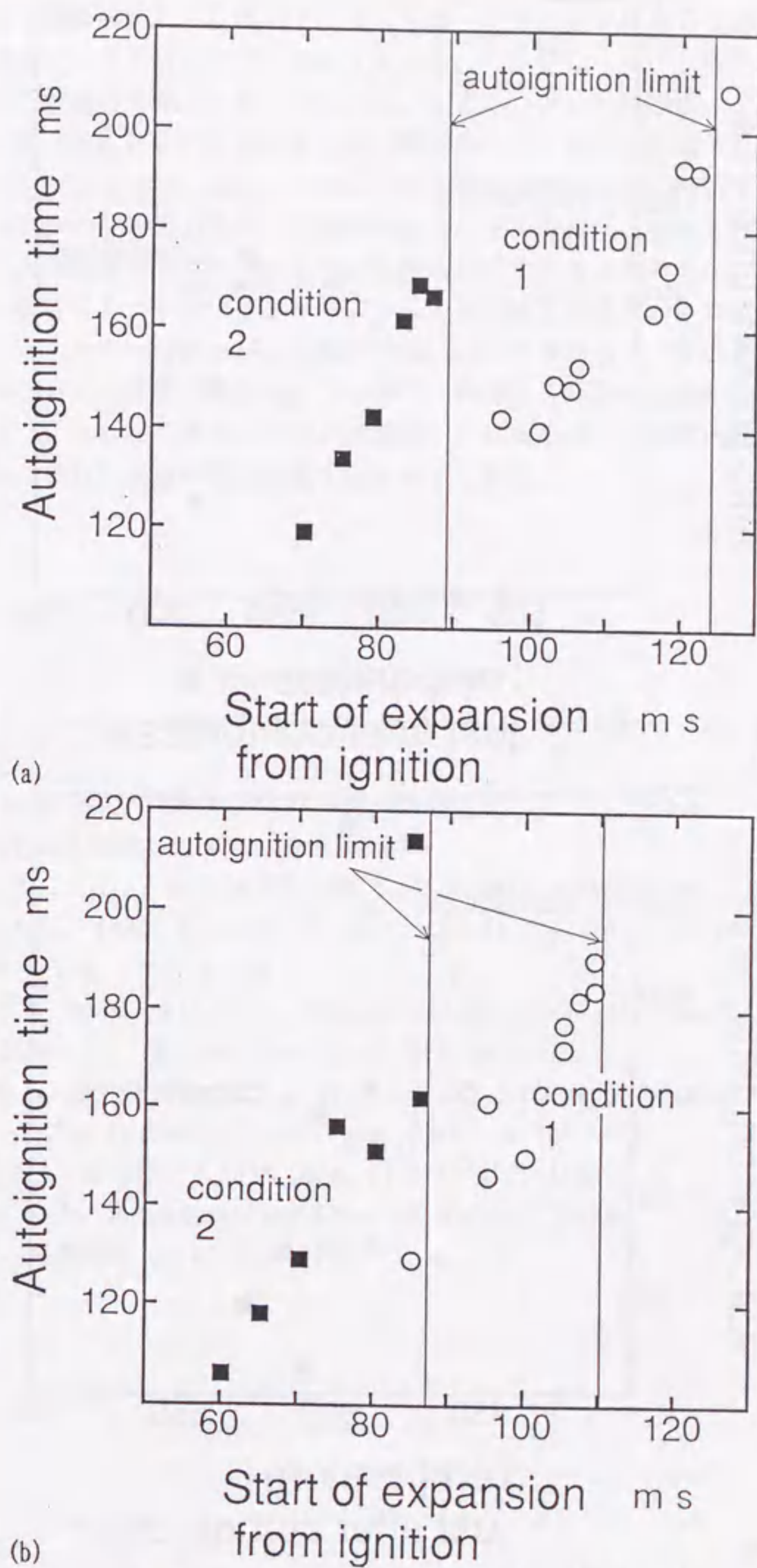


図11. 自着火遅れ時間と自着火限界 (実験)  
(a)シリーズA、(b)シリーズB

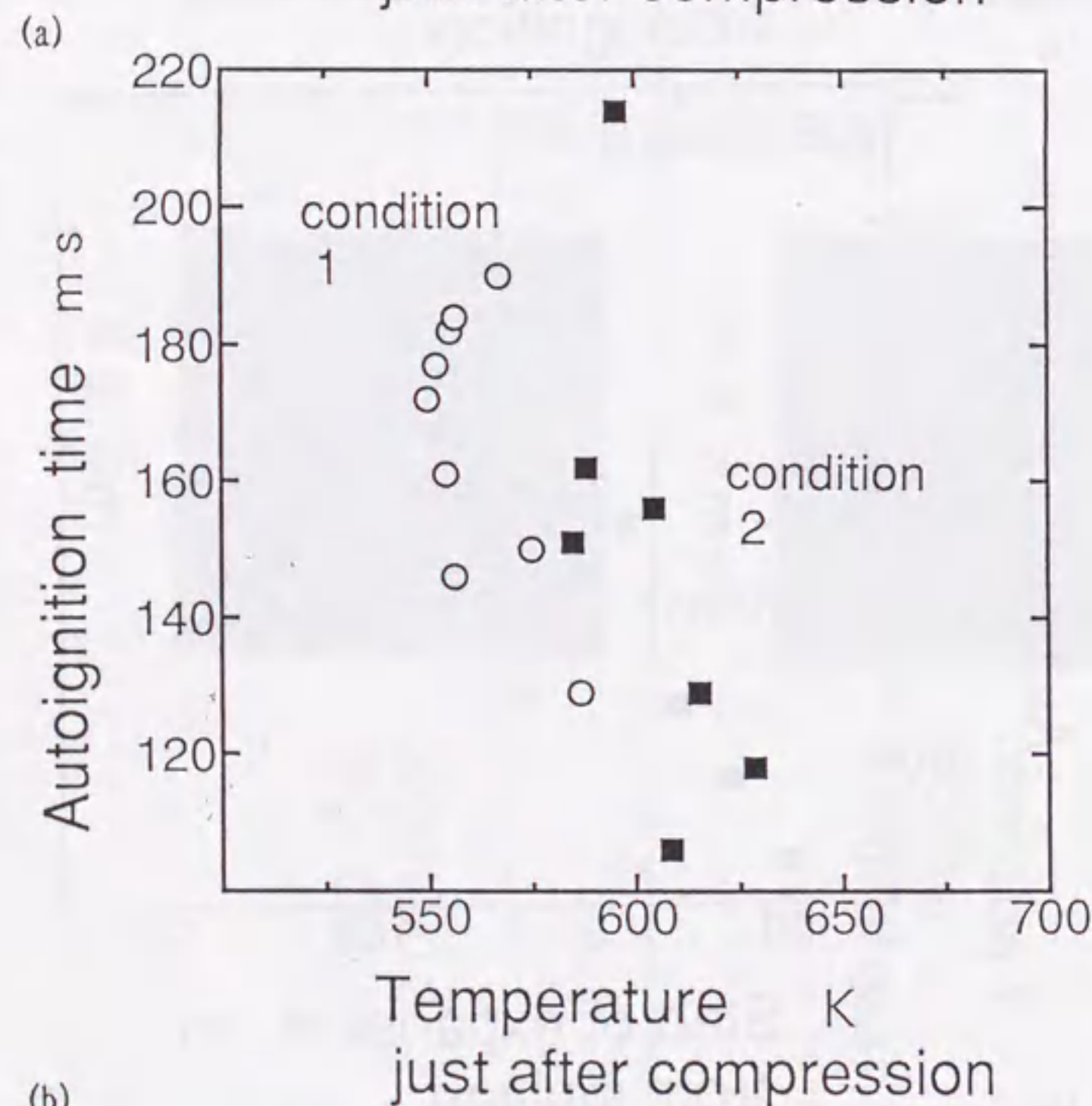
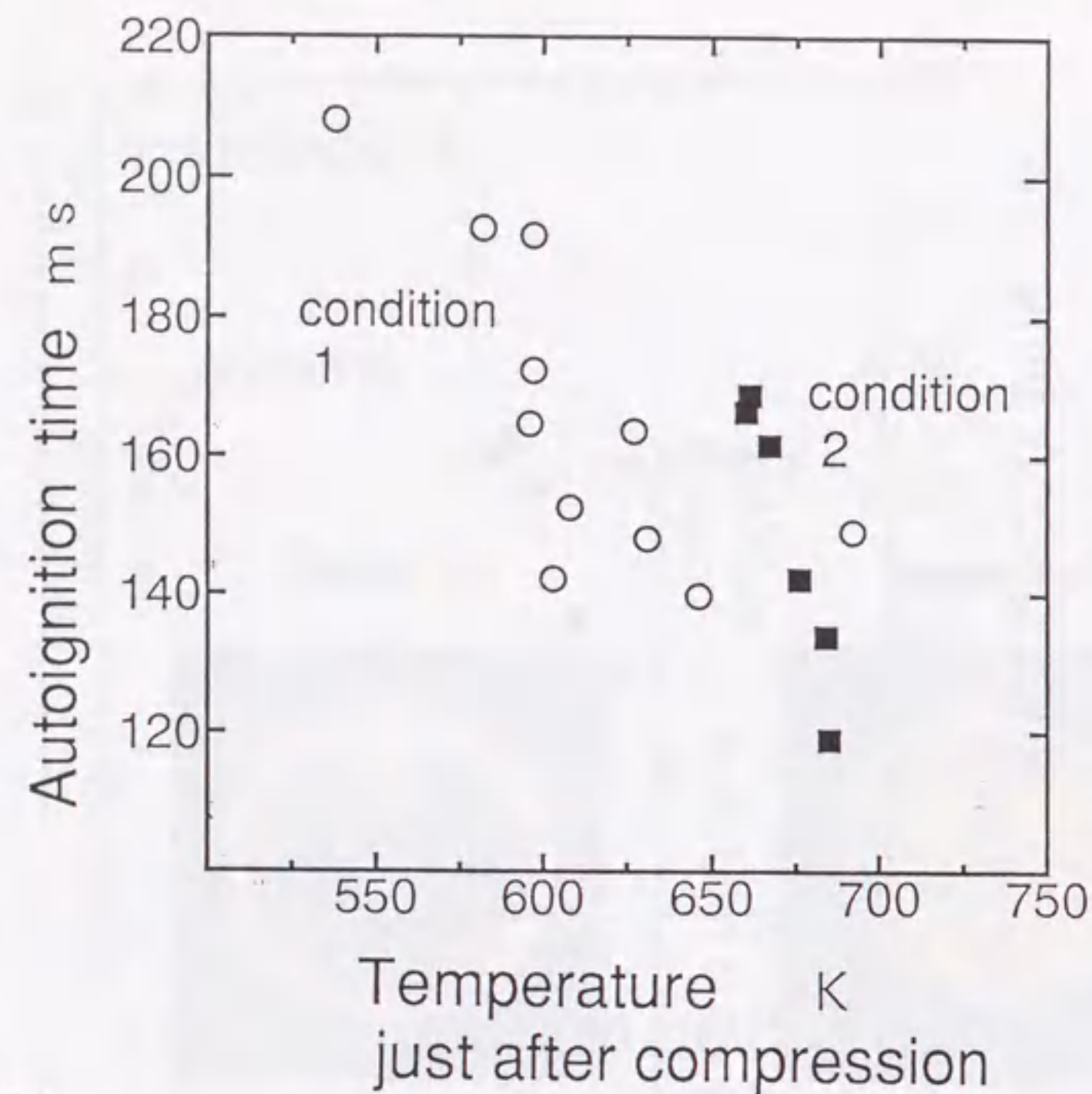


図11. 混合気温度の影響 (実験)  
(a) シリーズA、(b) シリーズB

気中の残留ガス割合が高い)に限らず、4ストロークエンジンにおいて局所的に残留ガス濃度が高い場合にも生じるはずである。すなわち、4ストロークエンジンの場合、混合気全体に含まれる残留ガス割合は高くはないが、ピストンクレビスなど、ノックにおいて自着火が発生し易い部位における局所的な残留ガス割合は、高い場合があり得る。また、4ストロークエンジンの場合、前サイクルと次サイクルの燃焼の間に経過する時間は、2ストロークエンジンの2倍であるが、回転数が2倍以上であれば、残留ガス中には2ストロークエンジンと同程度のOHラジカルが存在するはずである。それゆえ、残留ガス中のOHラジカルが4ストロークエンジンのノックを引き起こす場合もあり得る、と判断される。例えば、4ストロークエンジンにおいては、いわゆる高速ノックの原因が不明であるとされているが[12]、可能な原因の一つとして、残留ガス及びその中のOHラジカルの存在を提案したい。なぜなら、エンジンが高速になればなるほど、新気と混合する時、残留ガスに含まれるOHラジカル濃度は高くなるからである。

#### 第7章の参考文献

1. Prabhu, S. K., et al., *SAE Paper* 932757, (1993).
2. Green, R. M., et al., *Lawrence Livermore National Laboratory Rep.* UCRL-96438, 1987.
3. Hayashi, T., et al., *SAE Paper* 841336, 1984.
4. *Automotive Engineering* 93-4:56-63 (1985).
5. Andresen, P., et al., *Applied Optics* 27-2:365-378 (1988).
6. Eckbreth, A. C., *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, Tunbridge Wells, 1988, p. 304.
7. Crosley, D. R. and Lengel, R. K., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 15:579 (1975).
8. Heard, D. E., et al., *J. Chem. Phys.* 96-6:4366-4371 (1992).
9. Garland, N. L. and Crosley, D. R., *Twenty-first Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1986, pp. 1693-1702.
10. Copeland, R. A., et al., *J. Phys. Chem.* 92:5710-5715 (1988).
11. Warnatz, J., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83:950-957 (1979).
12. 太田安彦、*燃焼研究* 95:53-67 (1994).

## 第8章 総括

素反応群モデルとそれを用いる数値シミュレーション技術を開発し、自動車用エンジンの異常燃焼研究に応用した。

- ①水素/空気混合気 of 定容容器内火炎伝播を例題として、火炎伝播を模擬する場合の問題点を抽出し、それらを解決した。
- ②ノルマルブタンの自着火を記述する素反応群モデルを独自に構築し、自着火における乱れと残留ガスの影響解明に応用した。

本研究で得られた知見または成果をまとめると、次のようになる。

まず、既往の研究においては、自動車用エンジンの異常燃焼の原因、自着火の化学反応過程が十分解明されていないこと、また、それを記述する素反応群モデルも確立されていないことが確かめられた(第1章)。例えば、既存の素反応群モデルでは、大気圧における層流燃焼速度を正しく与えても、大気圧以上の高圧(すなわち、自動車用エンジンの燃焼条件)では正しい燃焼速度を与えないことを確認した(第3章)。

そこで、目標とする異常燃焼の研究に応用可能な素反応群モデルを構築するために、まず、酸化反応過程あるいはそれらの速度定数が不明確な低温領域(1000 K以下)に的を絞った。すなわち、

- ①既知の手法に独自の工夫を加えつつ、9形式の低温反応について、それらの速度定数を推定する方法を見出した。また、それらにより、ノルマルブタンの低温自着火に関わる81個の反応の速度定数を推定した(第4章)。
- ②燃焼においては、それ自体の発熱によって温度が上昇し、現象が加速されるという点で、熱力学データも重要である。本研究では、群和則に独自の工夫を加えつつ、未知の熱力学データ(ノルマルブタンの低温自着火に関わる化学種のエンタルピーとエントロピー)を推定した(第4章)。

そして、これらの知見に既存の高温領域(1000 K以上)の知見を組み合せ、461個の素反応と141種の化学種からなる素反応群モデル(モデルI)を構築した(第4章)。また、高圧での素反応の挙動に注目して、chemically activated processに関わる最近の知見を反映させたもう一つの素反応群モデル(モデルII)を開発した(第5章)。

二つの異なる素反応群モデル(モデルIとII)はともに、急速圧縮実験(低温)と衝撃波管実験(高温)の自着火遅れ時間を模擬できることを確かめた。ただし、前者の模擬のために、異性化反応  $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CHOOH})\text{CHCH}_3$  の活性化エネルギーに圧力依存性があることを独自に仮定した。(すなわち、異性化反応  $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CHOOH})\text{CHCH}_3$  または、それと同形式の反応  $\text{RO}_2 \rightarrow \text{QOOH}$  に圧力依存性があることが示唆された。) また、中温域(900-1100 K)では、二つのモデルが予測する自着火遅れ時間は異なることを見出した(第5章)。

二つのモデルのそれぞれに含まれる主要な反応機構を知るために、感度解析を行なった。その結果、自着火遅れ時間を決定する反応経路は、モデルIとIIの間で、特に低温で大きく異なることが判明した。この結果と、二つのモデルがともに低温の実験結果を模擬できるという事実とを併せると、次の2点が特に重要である、と示唆される(第5章)。

- ①速度定数が曖昧な多数の素反応を用いて巨視的な実験事実(例えば、自着火遅れ時間)を予測できても、それはそのモデルの微視的正しさを証明するものではない、ということ。
- ②モデルIとIIを区別する二つの反応、 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  と  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$  の高圧挙動を解明すること。

そして、①に関連して次のことも確かめられた。

- ・素反応群モデルの速度定数調整においては、速度定数が比較的よく知られている反応でも、通常その値は真値の1/2ないし1/3から2倍ないし3倍の範囲にあるため、速度定数が曖昧な反応の調整を拘束するには至らない(第5章)。

ただし、各温度領域(低、中、高温)で自着火遅れ時間を決定する反応経路には、モデルIとIIの間で共通するものがある。(共通であることから、それは実際の反応経路を反映していると思われる。) 本研究はそれらを明らかにした(第5章)。

一方、このような素反応群モデルを利用するためには、それに適した数値計算手法を用いねばならない。

燃焼の多次元数値シミュレーションには、いわゆる operator splitting 法が適していると考えられる。理由は、化学反応計算(0次元、stiffnessが問題)に適した手法をそのまま利用できるからである(第2章)。そして、化学反応計算には、Gear法が適している。理由は、他の手法に比べ、使用方法が簡便な上に、解の精度を保証し易いからである(第2章)。本研究では、operator splitting 法において、分子輸送と化学反応の計算をいわゆるサブサイクルで行なうアルゴリズムを考案した。また、化学反応の計算にGear法を用いるにあたって、化学反応サブサイクルの最初の時間刻みの選択に独自の工夫を行い、計算効率を向上させた(第3章)。

水素/空気混合気 of 定容容器内火炎伝播の数値シミュレーションにおいては、 $\beta$ 変換手法(火炎の引き伸ばし手法)を改良して用いた。改良の内容は、温度勾配の比較的緩やかな火炎後部に余計な引き伸ばしを行わないように、温度勾配(引き伸ばしの程度を決める)に閾値を設けたことである。また、逆 $\beta$ 変換手法を考案し、引き伸ばしを行わない場合に得られるべき結果を推定できるようにした(第3章)。

火炎伝播においては、熱伝導や分子拡散が燃焼速度を支配する重要な因子である。本研究では、分子輸送係数を決定するための単純で計算効率の良い定式を見出した(第3章)。また、その際、次の知見を得た(第3章)。

- ①衝突積分に対する火炎伝播速度の感度は大きい、Lennard-Jones ポテンシャル係数のデータ不一致に対する感度は小さい。
- ②  $H_2O$ 分子の極性に対する補正は不要である。

これらの手法と知見を用いて、定容容器内水素/空気混合気の火炎伝播を数值的(2次元計算)に模擬することができた(第3章)。

他方、炭化水素の燃焼を記述する素反応群モデルにおいては、水素の場合と比べて、素反応の個数と化学種の数が非常に多いので、多次元シミュレーションに素反応群モデルを用いるのは、計算時間の点で得策ではない。本研究では、素反応群モデルを縮小(素反応の個数と化学種数を減らす)して、①計算時間の短縮と②現象に欠かせない素反応と化学種を明確化する手法を工夫した(第5章)。また、感度解析の過程に工夫を加えて、解析に要する計算時間を短縮し、自着火遅れ時間を決定する反応経路を知ること成功した(第5章)。(自着火遅れ時間を決定する反応経路を明確にした例は、従来無い。)

本研究では、上記の(本研究独自の)素反応群モデルを、自着火における乱れと残留ガスの影響を調べることに、応用した(第6章、第7章)。ただし、乱れは旋回流(スワール)によって生み出した。

まず、旋回流(スワール)または乱れの影響について、本研究(第6章)で得られた結果を述べる。

- ①実験から、旋回流(スワール)速度を増しても、自着火遅れ時間が延びない当量比領域が存在することを見出した。
- ②実験から、自着火過程における「自発的な不均一形成」と、それがスワール中の乱れによって抑制されることを見出した。
- ③素反応群モデルを用いた数値シミュレーションにより、①の当量比領域がいわゆる負の温度係数域に対応することを見出した。
- ④素反応群モデルを用いた数値シミュレーションを併用し、自着火遅れ時間に対するスワールの当量比選択的影響①は、青炎が最初に発生するスワール中心またはその近傍における断熱核の当量比選択的破壊が原因であること、また、その効果は、スワール速度が大きい程、顕著であることを見出した。

①-④のほかにも、自着火及びそれに対するスワールの影響について各種知見を得た(第6章)。例えば、急速圧縮実験において、当量比を変えていったとき自着火遅れ時間に最小値が現われる理由を、素反応群モデルを用いた数値シミュレーションによって、見出した(第6章)。

残留ガスの自着火に対する影響については、次のような結果が得られた(第7章)。

すなわち、素反応群モデルを用いた数値シミュレーションが示唆する結果に基づき、既燃ガス中のOHラジカル濃度の測定と、残留ガス中のOHラジカルが自着火遅れ時間に及ぼす影響の測定を行なった。その結果、次のことを見出した(第7章)。

- ①自動車用エンジンの膨張行程の途中まで、少なく見積もっても10ppm以上のOHラジカルが既燃ガス中に存在する。数値シミュレーションの結果によれば、そのような濃度のOHラジカルを含む残留ガスは、2ストロークエンジン(混合気中の残留ガス割合が高い)における自着火時期については異常燃焼に顕著な影響を与えている。
- ②OHラジカル濃度が通常より少ない残留ガスと比較すれば、残留ガス中のOHラジカルには、残留ガス割合40-50%の場合、圧縮後の混合気温度差にして凡そ30度の自着火促進効果がある。これは、数値シミュレーションの結果を支持している。

本研究で得られた素反応群モデルは、未だ完璧なものではない。同様に、自着火に及ぼす乱れと残留ガスの影響解明にも、多くの課題が残されている。そこで、最後に、これらの課題のなかで、本研究が示唆する特に重要かつ大きな問題を挙げておく。

- ①素反応速度定数の測定は、従来、大気圧以下の低圧で行なわれるのが常であった。ところが、自動車用エンジンの燃焼場は大気圧を遥かに上回る高圧である。そして、低圧で測定された速度定数は必ずしも高圧で妥当なものではない。この速度定数の圧力依存性に関する問題は、近年 chemically activated process の研究として、脚光を浴びつつあるが、高圧での測定が容易でないために、進展は遅い。しかし、本研究でも見出された様に、重要な反応がこの範疇に属するため、従来の知見が大幅に書き直される可能性がある。
- ②素反応群モデルの精度を上げるためには、各素反応の速度定数の精度を上げることが必要である。しかし、通常その測定精度は、素反応群モデルを一意に決める程のものではない。それゆえ、模擬する条件に応じて、幾らでも速度定数の調整を行なうことが可能なものであるかも知れない。素反応群モデルの普遍性を定量化する指標が必要である。それがなければ、単なる現象論モデルの一種として取り扱われるべきである。
- ③自着火はノックをはじめとする各種の異常燃焼の原因となるため、実用的な見地から、自着火に及ぼす乱れと残留ガスの影響解明が重要である。ただし、次の観点においても、この種の研究が重要であることを指摘したい。すなわち、乱流燃焼における不完全燃焼ガス塊及び既燃ガス塊の役割とその機構の解明である。例えば、乱流火炎中の不完全燃焼ガス塊または既燃ガス塊が未燃ガス塊と混合するとき、それらは一種の残留ガスと捉えることができる。そして、それが引き起こす自着火は火炎伝播の促進または保持に寄与するであろう。この問題は、燃焼の希薄限界または過濃限界の向上を図る上で、実用上重要である。同様に、不完全燃焼ガス塊または既燃ガス塊と未燃ガス塊とが種々の割合で混合したガス塊の自着火が、乱れの影響をどのように受けるのかも重要であろう。

## 謝 辞

本研究をまとめるにあたり、御指導を賜った名古屋大学工学部 藤原俊隆 教授、ならびに研究の過程で有益なる御討論と御教示、さらには激励を賜った名古屋工業大学 太田安彦 教授、そして原稿に対して貴重な御意見を賜った名古屋大学工学部 梅村、吉川 両先生に厚く御礼申し上げます。

また、本研究の実施に際して、有益な御討論、御協力ならびに御支援を頂いた株式会社 豊田中央研究所の皆様、とりわけ藤掛賢司、片岡匡男、伊藤康夫、小塚一宏、斉藤昭則、大澤克幸、鈴置哲典の各氏に深く感謝致します。

## 論文リスト

### 1. 本研究の関連論文

- ①小島晋爾、"筒内燃焼モデリング 3. 乱流燃焼と反応", 豊田中央研究所 R&Dレビュー 18-1/2:19-34 (1983). (第2章、第4章)
- ②S. Kojima, "Numerical Calculation of the Two-Dimensional Unsteady Laminar Flame Propagation in a Confined H<sub>2</sub>/Air System", Combustion and Flame 63:151-163 (1986). (第2章、第3章)
- ③小島晋爾、"ノッキングの可視化とモデリング", 自動車技術 43-11:65-73 (1989). (第4章)
- ④小島晋爾、"自動車用エンジンノッキング研究の現状", 内燃機関 29-364:35-43 (1990). (第4章)
- ⑤S. Kojima, "Estimation of Rate Parameters in Low Temperature Oxidation of Alkanes", R&D Review of Toyota CRDL 28-4:25-36 (1993). (第4章)
- ⑥S. Kojima, "A Deficiency in a current kinetic modelling of autoignition in swirl flow", in Turbulence and Molecular Processes in Combustion, (T. Takeno Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1993, pp. 235-252. (第5章、第6章)
- ⑦S. Kojima, "Detailed Modeling of n-Butane Autoignition Chemistry", Combustion and Flame, 99:87-136 (1994). (第4-6章)
- ⑧S. Kojima and T. Suzuoki, "Autoignition-Delay Measurement over Lean to Rich Mixtures of n-Butane/Air under Swirl Conditions", Combustion and Flame 92-3: 254-265 (1993). (第6章)
- ⑨小島晋爾、"自着火におけるスワールと残留ガスの影響", 燃焼研究 95:39-52 (1994). (第6章、第7章)
- ⑩小島晋爾、鈴置哲典、片岡匡男、"自着火における残留ガスの影響 (第1報) 既燃ガス中OHラジカルのLIF測定とシミュレーション", 燃焼の科学と技術、投稿中. (第7章)

- ⑪小島晋爾、鈴置哲典、片岡匡男、"自着火における残留ガスの影響 (第2報) 自着火時刻の測定", 燃焼の科学と技術、投稿中. (第7章)

### 2. 本研究以外の論文

- ①T. Hayashi, M. Taki, S. Kojima, and T. Kondo, "Photographic Observation of Knock with a Rapid Compression Machine", SAE Technical Paper Series 841336, 1984.
- ②R. Shimizu, S. Matumoto, S. Furuno, M. Murayama, and S. Kojima, "Measurement of Air-Fuel Mixture Distribution in a Gasoline Engine Using LIEF Technique", SAE Technical Paper Series 922356, 1992.
- ③M. Murayama, S. Kojima, and K. Uchida, "Uniform deposition of diamond films using a flat flame stabilized in the stagnation-point flow", J. Appl. Phys. 69-11:7924-7926 (1991).

### 3. 受賞

- ①SAE Arch. T. Colwell Merit Award, 1986.
- ②自動車技術会論文賞、1986.  
以上は、論文 T. Hayashi, M. Taki, S. Kojima, and T. Kondo, "Photographic Observation of Knock with a Rapid Compression Machine", SAE Technical Paper Series 841336, 1984 に対して。
- ③I. R. 100 Award, 1987. これは、T. Hayashi, S. Kojima, K. Hattori, M. Koide, and M. Taki, "Engine Combustion Observation System" (急速圧縮膨張装置) の開発に対して。

