

## 論文の内容の要旨

### Chemical Kinetic Studies for Fuel Mixtures: Modeling of Butane and ETBE/n-heptane Mixtures

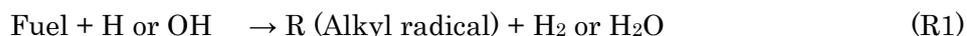
(混合燃料に対する化学反応論的研究 ;  
ブタン及び ETBE/ノルマルヘプタンの混合燃料に関する反応モデルの構築)

小倉 鉄平

#### 1. 緒言

年々排ガス規制が厳しくなる一方でエンジンの性能及び燃焼効率の向上も求められており、次世代エンジンの開発や新規燃料の模索が進んでいる。コスト削減のためシミュレーションの重要性が高まっている。近年コンピューターにより反応モデルを自動生成する試みが行われており、その内の一つとして炭化水素の反応モデル開発のためのソフトウェア KUCRS が挙げられる。一方で、CO<sub>2</sub>排出量の削減の対策のための燃料として注目を浴びているのが ETBE である。実際にガソリンに選択的に添加される物質として ETBE の燃焼特性に関する詳細な検討が必要である。

本研究では実用燃料の混合物に対する詳細汎用燃焼反応モデルを構築することを目的とする。手法としては、まず対象燃料に対して KUCRS によりベースとなる反応モデルを自動生成し、反応の追加や速度定数の更新を行うことで反応モデルを改良する。特に低温酸化機構に注目し、着火に重要と考えられる以下の反応については量子化学計算、遷移状態理論、RRKM 理論、支配方程式解析を用いて速度定数を算出することで作成した反応モデルの精度向上を目指す。



作成した反応モデルを用いて高温では Shock tube、低温では RCM(Rapid Compression Machine)、jet-stirred reactor 等で測定された着火遅れ時間や主要化学種のプロファイルと比較することで反応モデルの妥当性を検証する。また温度に対する感度解析や反応流れ解析をすることで対象燃料の燃焼特性に対する反応論的な考察を行う。具体的な研究対象としてはブタン、ETBE を取り上げる。

#### 2. ブタンの反応機構

##### 2.1 高温実験結果との比較及び考察

本研究室で行った n, i-butane の着火遅れ時間の測定結果と比較した所、改良前は着火遅れ時間を短く見積もっていたのに対し、n, i-butane 共に改良後の反応モデルは実験値と良い一致を見せている。高温の着火遅れ時間の異性体間の着火性の差異に関する考察も合わせて行った。i-butane は構造上ほとんどがプロペンを経由するため、i-butane の単分子分解反応だけでなくプロペンの反応も着火遅れに寄与する。特にプロペンから水素を引き抜いてアリルラジカルを生成してもアリルラジカルの反応が遅いため、半数近くはまた元のプロペンへ戻り別の反応経路へ進む。

##### 2.2 ブチルラジカルと酸素分子の反応計算結果

量子化学計算の結果をまとめると最も障壁が低いのは 6 員環遷移状態を経由する分子内異性化反応(R3)で、HO<sub>2</sub> ラジカルの脱離反応(R4)がそれに続き、5 員環遷移状態を経由する分子内異性化反応(R3)が最も障壁が高くなった。C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub> ラジカルの各異性体における障壁の高さを比較した。環状の遷移状態を経由する反応の障壁の高さは炭素の級数及び環を構成する原子の数によって決まり、異性体による

違いはほとんど見られない。 $\text{HO}_2$  ラジカルの脱離反応の障壁の高さはどれもほぼ同じ値で  $126\sim 130\text{ kJ mol}^{-1}$  であった。

s- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$  ラジカルからの6つの反応経路に関するRRKM理論及び支配方程式解析を用いた速度定数の800 Kにおける計算結果について述べると、入り口に戻る逆反応の速度定数が他の反応と比べ2オーダー程度大きく、これは反応(R2)がほぼ平衡に達していることを意味する。他の反応の順番は障壁の高さからの推測と一致した。2つの $\text{HO}_2$  ラジカルの脱離反応(R4)は6員環遷移状態を経る分子内異性化反応(R3)と比べ、圧力の減少に伴う速度定数の減少が大きい。これはfall-off領域ではBoltzmann分布と比べて高エネルギー域で占有数の減少が起こり、障壁の高い反応ほど影響が大きいためである。また遷移状態が比較的ルーズであることにより、状態和が大きくなることにも起因する。

### 2.3 低温実験結果との比較及び考察

前節で計算した速度定数を用いて低温反応モデルを改良し、熱損失を考慮したシミュレーションを行ったが恣意的要素が強く信頼性が高いとは言い難い。熱損失の影響が小さい低温での実験結果、特にi-butaneに関する結果が早急に望まれる。低温の着火遅れ時間の異性体間の着火性の差異に関する考察も合わせて行った。i-butaneはt-butylラジカルが生成した場合5員環遷移状態を経る分子内異性化反応(R3)しか存在しないため $\text{HO}_2$ 脱離反応(R4)が競合してしまうこと及び、2回目の分子内異性化反応が起こらないため連鎖分岐過程に進まない。

## 3. ETBEの反応機構

### 3.1 高温実験結果との比較及び考察

Dunphy et al.によるETBEの着火遅れ時間の測定結果と比較した。作成した反応モデルは実験値の当量比依存性と良い一致を見せているが、温度依存性が再現できておらず高温で5倍程度着火遅れ時間を早く見積もっている。この原因を考察した結果、高温域ではiC4H8の酸化反応も重要となってくるのが分かった。

### 3.2 アルキルラジカルと酸素分子の反応計算結果

$\text{CH}_2$ 基をO原子に置換した効果に注目することでエーテル類の反応モデル自動生成の可能性を探るためにDMPに関しても同様の計算を行っている。アルキルラジカルETBERには $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCC}_4\text{H}_8\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ の3つの異性体が存在し、それぞれETBERa、ETBERb、ETBERcとする。ブタンの場合には行わなかったETBE及びDMPの遷移状態理論によるOHラジカルによる反応(R1)の速度定数計算結果及び一般的速度則による計算結果(KUCRS)と比較した。DMPの結果とKUCRSを比較した所、ETBERa及びcについては活性化エネルギーはほとんど一致したがA因子が3倍程度大きく見積もられた。これは小さな振動数の計算誤差が状態密度に反映されたものと考えられるが、計算による速度定数としてよく一致しているといえる。一方、ETBERbに関しては活性化エネルギーを過大評価してしまっていた。

DMPbの結果と比較すると反応(R2-4)に関しては $\text{HO}_2$ ラジカルの脱離反応(R4)の活性化エネルギーが2 kcal/mol程度減少しているがそれ以外ほとんど同じ結果となった。分子内異性化反応(R3)の歪みエネルギーに変化があるかと期待していたがそれは見られなかった。

### 3.3 低温実験結果との比較及び考察

前節で計算した速度定数を用いて低温反応モデルを改良し、JSRによる主な化学種の出口濃度の温度依存の測定結果と比較した。ETBE単体及びn-heptaneと混合した場合共に実験値と非常に良く一致しており、ETBE単体の場合は温度依存性、当量比依存性共に再現している。低温でのETBEの着火性に関する考察も合わせて行った。OHラジカルによる水素引き抜き反応(R1)によりETBERb及びETBERcラジカルが生成した場合には6員環遷移状態を経る分子内異性化反応(R3)が存在しないため酸

素分子が付加した後の反応が遅く、全体の約 3 割もがアルキルペルオキシラジカルのまま存在する。アルキルペルオキシラジカルは活性な OH ラジカルを消費して生成しているため、系全体の活性なラジカルの数が増加しにくい。

#### 4. エーテル類の一般的速度則

##### 4.1 一般的速度則の作成方法

第 3 章の考察により CH<sub>2</sub> 基を O 原子に置換した効果は主に活性化エネルギーに影響し、A 因子にはあまり大きな影響を与えないことが分かった。そこで系統的にこの効果を見積もるために site 及び酸素分子に結合する官能基の種類を変えた 12 種類のエーテル及びそれに対応する炭化水素に関して今までと同様の計算を行い、比較することにより活性化エネルギーの補正を算出した。

##### 4.2 エーテルからの水素引き抜き反応(R1)の一般的速度則

引き抜くラジカル及び引き抜かれる水素原子が結合している炭素の級数により分類した反応(R1)の活性化エネルギーの計算結果をまとめると明らかに 1~2.5 kcal mol<sup>-1</sup>の活性化エネルギーの減少が見られ、炭素の級数が上がるに従ってその効果は弱くなる。これは酸素原子の非結合性軌道と炭素原子の半占有軌道間の超共役効果により安定するためである。官能基ごとの補正值計算結果をみると H 原子による引き抜きの場合にエチル基とイソプロピル基の間で 0.5 kcal/mol 程度の活性化エネルギーの変化が見られた。これは C-H 結合解離エネルギーの変化を反映しているものと考えられる。これは O 原子の非共有結合性軌道と増加したメチル基の σ 結合軌道との重なり積分の増加による安定効果によるものと考えられる。

##### 4.3 RO<sub>2</sub> ラジカルの分子内異性化反応(R3)の一般的速度則

環状遷移状態の員数及び引き抜かれる水素原子が結合している炭素の級数により分類した反応(R3)の活性化エネルギーの計算結果をまとめると、反応(R1)と同様に明らかに 0.6~3.5 kcal mol<sup>-1</sup>の活性化エネルギーの減少が見られ、炭素の級数が上がるに従ってその効果は弱くなる。また酸素原子の隣りでない水素原子を引き抜く場合には活性化エネルギーの変化は見られなかった。

反応(R1)と同様に酸素分子に結合する官能基の効果を検討するため、官能基ごとの反応(R1)の活性化エネルギーの補正值を計算した所、やはり同様にエチル基とイソプロピル基の間で若干の活性化エネルギーの変化が見られた。面白いことに活性化エネルギーの変化は見られなかった酸素原子の隣りでない水素原子を引き抜く場合にも若干の活性化エネルギーの低下が見られた。

#### 5. 結言

ブタン、ETBE に関する詳細な反応モデルの検討により得られた燃料の着火特性に関する知見を元にエーテル類の一般的速度則を確立したことにより、あらゆるエーテル類に対する自動生成による反応モデル作成の具体的手法をみいだした。定量的な検討は十分とはいえないが、ニーズに対応するような燃焼特性を持つ燃料の提案が容易になると考えられる。