

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760148

研究課題名（和文）

エタノール低温酸化反応機構の解明

研究課題名（英文）

Kinetic study of ethanol low temperature oxidation mechanism

研究代表者

菅野 望 (KANNO NOZOMU)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：40529046

研究成果の概要（和文）：エタノール低温酸化反応の初期段階で重要である α -ヒドロキシエチルラジカルと酸素分子の反応についてレーザー光分解/近赤外波長変調分光法による実験計測及び量子化学計算と RRKM/支配方程式解析による理論計算を行った。理論計算による反応速度定数の温度依存は実験計測と良く一致し、若干の負の温度依存性を示した。理論計算による主生成物は 100 気圧以下においてアセトアルデヒドと HO_2 ラジカルであり、高圧では $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{O}_2$ ラジカルの生成が競合することが示された。

研究成果の概要（英文）：The kinetics of α -hydroxyethyl radical with molecular oxygen has been studied by laser photolysis/near-IR wavelength modulation spectroscopy and quantum chemical calculation with RRKM/master equation analysis. Theoretically estimated rate constants were well agreed with those of experiments, showing slightly negative temperature dependence. The theoretical calculation indicates that the main product of the reaction were acetaldehyde and HO_2 below 100 atm, and the stabilization to $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{O}_2$ were competed at higher pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：燃焼・化学反応素過程・エタノール・着火制御

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素排出削減のためには、カーボンニュートラルなエネルギー源であるバイオマス資源の活用が不可欠となる。中でも植物の発酵で得られるエタノール（バイオエタノール）が注目を集めており、直接もしくは既存の燃料に添加して使用する方法が世界各国で模索されている。また燃料の効率的な燃焼方法として予混合圧縮着火(HCCI)にも注目が集まっているが、HCCIでは燃料を空気と予め混合し圧縮自着火させるため、着火制御のためには燃焼の着火特性（低温酸化反応

機構)の理解が不可欠となる。

飽和炭化水素を例にとると、天井温度以下では炭化水素(RH)から水素が一つ引き抜かれたアルキルラジカルと O_2 の反応 $\text{R} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{RO}_2$ は過酸化ラジカル(RO_2)側へ偏っており、 RO_2 の内部異性化、第二酸素付加、OH 脱離反応を介する縮退連鎖分岐過程により反応性の高い OH ラジカルが生成し、着火に至ると考えられている。アルコール類において炭化水素と類似した低温酸化反応が存在するか否かはアルコールの着火特性を大きく左右するが、炭化水素に比べ理解が進んで

いないのが現状である。そこで本研究ではアルコールの着火制御へ向けた低温酸化反応機構の解明のため、そのプロトタイプかつ既に実用化の始まっているエタノールを対象に検討を行った。

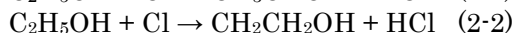
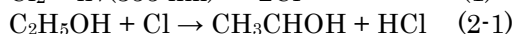
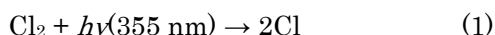
2. 研究の目的

本研究ではエタノールの着火制御に向けた低温酸化反応の解明を目指し、その第一段階であるヒドロキシエチルラジカル(C₂H₄OH)とO₂の反応速度定数、生成物の温度依存を実験、理論計算により検討することを目的とした。

二種類のヒドロキシエチルラジカル異性体の中で、エタノールからの水素引き抜き反応の主生成物であるα-ヒドロキシエチルラジカル(CH₃CHOH)とO₂の反応速度を実験的に決定し、理論計算から反応機構や生成物に関する考察を行った。

3. 研究の方法

CH₃CHOH + O₂ 反応速度定数の実験計測はレーザー光分解/紫外吸収分光/近赤外波長変調吸収分光法により行った。実験装置の概略図を図1に示す。反応器は長さ1.3 m 外径25 mmの石英ガラス管からなる。反応器へ流量制御されたC₂H₅OH/Cl₂/O₂/N₂混合気を導入し、両端部に設置した石英ガラス窓の一方よりラジカル生成用の紫外パルスレーザー(355 nm)を照射し、下記の一連の反応によりCH₃CHOHラジカルを生成した。



エタノールからのCl原子による水素引き抜き反応(2-1, 2-2)でCH₃CHOH, CH₂CH₂OHのいずれも生成するが、室温における分岐率はCH₃CHOH生成反応(2-1)が約90%である。生成したCH₃CHOHはO₂と反応し、主にHO₂とアセトアルデヒドが生成する。

反応追跡には紫外吸収分光(UV)法と近赤外波長変調吸収分光(nIR-WM)法を用いた。UV法では重水素ランプから照射された連続光を反応器中心部でラジカル生成用レーザー光と重なるよう斜めに導入し、反応器を通過した透過光をシングルモノクロメータにより分光し光電子増倍管により検出、オシロスコープにより積算した。検出波長はCH₃CHOHの吸収断面積が大きく、生成物であるHO₂の吸収が無視できる260 nmを選択した。

nIR-WM法では、1.42 μm帯の半導体レーザーへの印加電流を変調することで検出用近赤外レーザー光の波長を変調する。反応器両端に設置したC型凹面鏡により多重反射

された近赤外光はInGaAsフォトディテクターにより検出される。検出された光電流中の変調周波数の二倍の成分を検波することにより二次の変調吸収信号を抽出し、プリアンプにより増幅後オシロスコープにて積算した。nIR-WM法では、近赤外域で回転構造を有するHO₂の $\tilde{A}^2A' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 吸収帯を用い、HO₂のみを選択的に検出した。

反応器は三台の独立したセラミックヒーターにより外部から加熱可能であり、ラジカル生成用レーザーと検出光とが重なる検出領域を室温から700 Kの範囲で±7 Kの精度で調節可能とした。

各温度においてO₂濃度過剰条件でO₂濃度を変化させた実験を行い、目的反応の擬一次反応速度を求め、そのO₂濃度依存より二次反応速度定数を決定した。

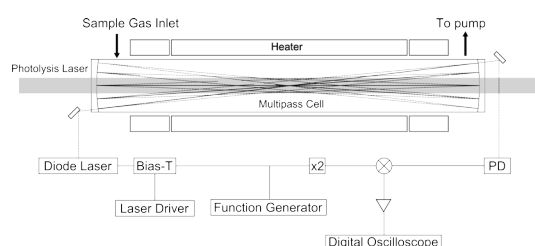


図1 実験装置概略図(PD:フォトディテクタ)

理論計算におけるポテンシャルエネルギー曲面上の中間体、遷移状態の構造最適化及び振動数計算にはB3LYP/CBSB7法を用い、最適化構造におけるエネルギー計算にはCBS-QB3法を用いた。反応入口経路における変分遷移状態理論に用いたエネルギーはB3LYP/CBSB7法により得られたエネルギーをCBS-QB3法によりスケールリングした値を用いた。RRKM計算においてはCH₃基及びCH₂CH(OH)O₂中間体のCH₂基を束縛回転子として扱った。

4. 研究成果

UV法により得られた260 nm紫外光の吸光度の時間変化を図2に示す。O₂を添加することにより吸光度の減衰速度が大きくなったが、十分に時間が経過した後も吸光度が0には戻らず、一定の吸光度に落ち着く傾向がみられ、未知の生成物の吸収が存在することが示唆された。そこで下式の非線形フィッティングにより擬一次反応速度定数を求め、そのO₂濃度依存より二次反応速度定数を決定した。

$$A = A_0 \exp(-k't) + A_\infty \{1 - \exp(-k't)\} \quad (3)$$

ここでA₀はCH₃CHOHによる初期吸光度、A_∞は未知生成物による最終吸光度、k'は擬一次反応速度定数であり、図2中の青線が減衰項(第一項)、緑線が生成項(第二項)、赤線

がフィッティング曲線である。フィッティングにより得られた初期吸光度と最終吸光度の比 A_{∞}/A_0 は 0.14 程度となり、生成物である HO_2 による吸収を仮定し、 CH_3CHOH と HO_2 の 260 nm における吸収断面積から推算した値 0.04 に比べ大きな値となった。ラジカル生成反応(2-2)により生成する $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ は、室温において O_2 との反応により $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$ が生成すると考えられる。その吸収断面積と反応(2-1, 2-2)の分岐比(凡そ 0.9:0.1)を用いると 0.08 程度となり、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$ による吸収の寄与が考えられる。この場合式(3)における反応物と生成物の時定数が同じであるという仮定が成り立たず、測定結果の誤差要因になると考えられる。

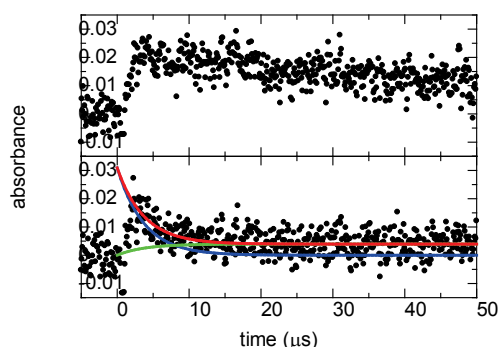


図 2 UV 法による 260 nm 吸光度の時間変化 (室温, 6.7 kPa, 上: O_2 非添加, 下: $[\text{O}_2] = 1.0 \times 10^{16} \text{ molecules cm}^{-3}$, 下図中の線は本文参照のこと)

本研究課題において新たに追加した nIR-WM 検出装置の妥当性を確かめるため、 HO_2 の過渡吸収スペクトルの計測を行った。室温, 6.7 kPa におけるラジカル生成用レーザー照射後 0 – 1 ms における過渡変調スペクトルを図 3 に示す。本研究で得られた過渡変調スペクトルの吸収波長は Fink と Ramsey [*J.Mol.Spectrosc.*,1997,185, 304.] の発光スペクトル解析による帰属と良く一致し、本研究において HO_2 が選択的に検出可能であることを確認した。

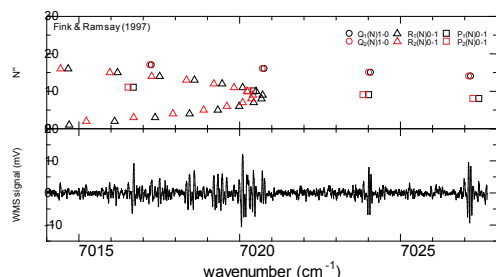
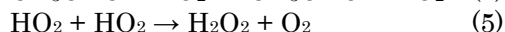
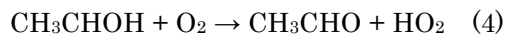


図 3 HO_2 の過渡変調吸収スペクトル (上は Fink と Ramsay の発光スペクトル解析による帰属)

図 3 で得られたスペクトル中の 7020.767

cm^{-1} における $\text{Q}_1(16)1-0$ 遷移による吸収線を用い、反応追跡を行った。得られた HO_2 変調信号の時間変化の一例を図 4 に示す。 O_2 添加量の増加に伴い HO_2 の生成速度が増加する傾向が確認された。実験的に得られた HO_2 の時間挙動に対し、以下の反応式を仮定した非線形フィッティングを行い、 $\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O}_2$ 反応の擬一次速度定数求め、その O_2 濃度依存より二次反応速度定数を決定した。



ここで反応(5)の二次減衰速度は O_2 大過剰条件から独立に決定した。

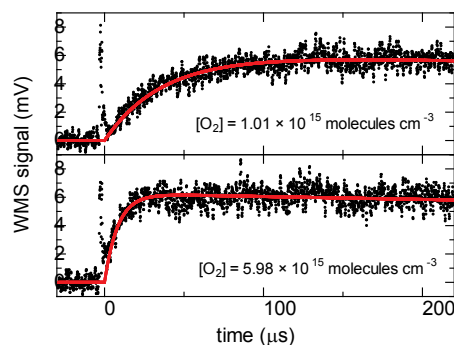


図 4 nIR-WM 法による HO_2 の変調信号の時間変化 (室温, 6.7 kPa, 上: $[\text{O}_2] = 1.01 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-3}$, 下: $[\text{O}_2] = 5.98 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-3}$)

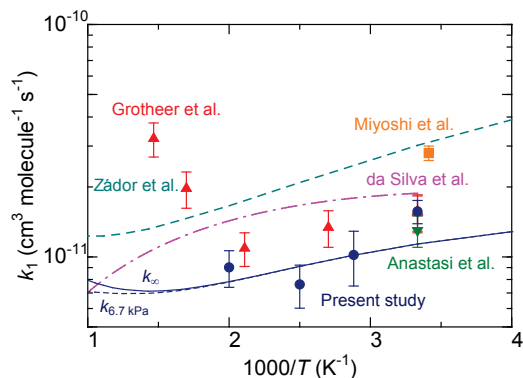


図 5 反応速度定数のアレニウスプロット

UV 法, nIR-WM 法により計測した室温における反応(4)の速度定数は $(2.7 \pm 0.9) \times 10^{-11}$, $(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり、既往の報告値 $(1.3 - 2.8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と近い値となった。図 2, 4 を比べると nIR-WM 法による計測の方が感度の面で優れている上、前述の通り UV 法では未知の吸収による妨害の可能性が高いため、nIR-WM 法により反応速度定数の温度依存性を計測した。室温から 500 K の範囲で得られた速度定数を既往の報告値及び後述する理論計算結果と比較した結果が図 5 となる。今

回の実験条件において反応速度定数は温度に対し若干の負の依存を示したが、Grotheerら [22nd Symp.(Int.)Combust.,1988,22,963.]が報告した高温域における正の温度依存の有無に関しては更なる調査が必要である。

実験と並行して量子化学計算と RRKM/支配方程式解析による反応速度定数、生成物分岐比の理論計算を行った。CBS-QB3 法による $\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O}_2$ 反応の二重項基底状態のポテンシャルエネルギー曲面を図 6 に示す。 $\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O}_2$ 反応は初めに CH_3CHOH のラジカルセンターに O_2 が付加した $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{O}_2$ (W1) が生成し、直接 $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$ (P1), $\text{CH}_2\text{CHOH} + \text{HO}_2$ (P2) が生成する経路、内部異性化により $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{OOH}$ (W2) が生成し P1 へ解離する経路、同じく内部異性化により $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{OOH}$ (W3) が生成し P2 へ解離する経路、W3 から三員環を形成し $\text{cyc-CH}_2\text{OCHOH} + \text{OH}$ (P3) へ解離する経路が確認された。 $\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O}_2$ から直接水素引き抜きにより P2 を生成する経路も存在するが、遷移状態エネルギーが 52 kJ mol^{-1} と非常に大きいため、後の反応解析により 2000 K 以下ではほとんど無視できることが確認された。

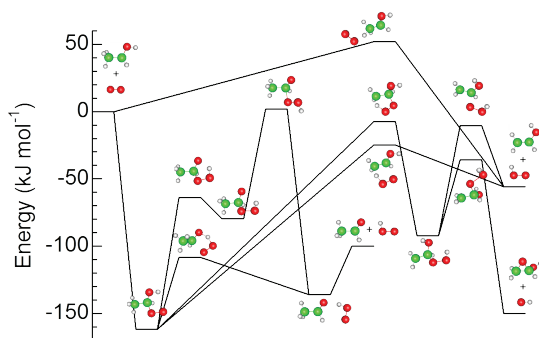


図 6 $\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O}_2$ 反応のポテンシャルエネルギー曲面

図 6 に示した反応ポテンシャルを基に RRKM/支配方程式解析を行った結果が図 5 の青の実線 (高圧極限)、破線 (6.7 kPa) である。計算結果は本研究における実験計測結果と良く一致し、Grotheer らが報告したような 500 K 以上での速度定数の増加は確認されなかった。また 700 K 以下ではほとんど圧力依存が見られなかった。これらの結果は図 6 において W1 \rightarrow P1 経路の遷移状態エネルギーが反応始原系に比べ圧倒的に低いため、化学活性化した W1 のほとんどが P1 へと解離し反応速度は反応始原系 \rightarrow W1 に支配されているためと説明できる。このことは室温における反応分岐比の圧力依存 (図 7) において 100 気圧以上の高圧条件を除き反応経路がほぼ W1 \rightarrow P1 のみであることとも一致す

る。炭化水素の低温酸化反応で重要となるアルキルラジカルと O_2 の反応と比較すると、W1 \rightarrow P1 の遷移状態エネルギーの安定化は顕著であり、本反応の特徴であると言える。

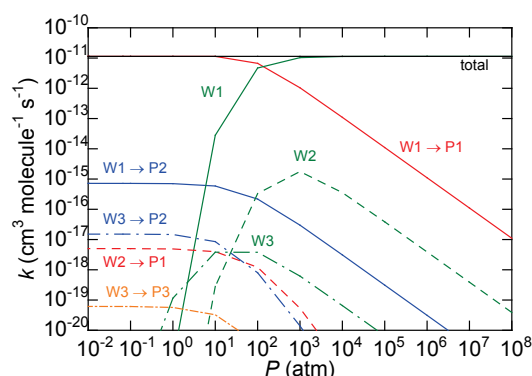


図 7 反応分岐比の圧力依存

本研究課題で得られた知見より、エタノールの低温酸化反応では初期過程において炭化水素の様に過酸化ラジカルは蓄積せず、 HO_2 が蓄積すると考えられる。 HO_2 は主に自己反応により H_2O_2 と O_2 を生成し、蓄積した H_2O_2 が熱分解反応により OH ラジカルを再生することで着火に至ると考えられるが、一連の反応が進行する温度は炭化水素類における RO_2 ラジカルを起点とする低温酸化反応機構に高いと考えられる。以上がエタノールの圧縮着火特性が炭化水素に比べ低い要因と考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 古市信治, 遠山政利, 齊藤寛泰, 菅野望, 吉川典彦, 水素添加と予熱によるエタノール蒸気-空気火炎の希薄燃焼促進, 日本機械学会論文集B, 査読有, 76 巻, 2010, 924-929.
- ② Takashi Asakawa, Nozomu Kanno and Kenichi Tonokura, Diode Laser Detection of the Greenhouse Gases in the Near-Infrared Region by Wavelength Modulation Spectroscopy: Pressure Dependence of the Detection Sensitivity, Sensors, 査読有, Vol. 10, 2010, 4686-4699, DOI:10.3390/s100504686.

[学会発表] (計 3 件)

- ① Nozomu Kanno, Ryota Wakasugi and Norihiko Yoshikawa, Kinetics of hydroxyalkyl radicals with molecular

oxygen, 第 28 回化学反応討論会, 2012
(発表確定), 九州大学 (福岡県)

② 菅野望, 若杉亮太, 吉川典彦, ヒドロキシエチルラジカルと酸素分子の反応素過程, 第 49 回燃焼シンポジウム, 2011, 慶應義塾大学 (神奈川県)

③ Nozomu Kanno, Ryota Wakasugi and Norihiko Yoshikawa, Reaction kinetics of $\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O}_2$, 第 27 回化学反応討論会, 2011, 東京工業大学 (東京都)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅野 望 (KANNO NOZOMU)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号: 40529046

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者なし