

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：13401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820059

研究課題名(和文)炭化水素化合物の自着火反応機構を解きほぐす

研究課題名(英文)Elucidation of a complex reaction mechanism of hydrocarbon fuels

研究代表者

酒井 康行 (Sakai, Yasuyuki)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：70511088

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ガソリンエンジンのノッキングは、燃焼室壁面近傍における熱発生および熱損失、乱流現象が複雑に絡み合った現象である。本課題は、燃料の自着火に関して、素反応過程から理解することを目的とした。詳細な化学反応機構を用いた反応解析の結果から、自着火タイミングの決定に重要な役割を担うR00(アルキルペルオキシラジカル)の反応性が、化学構造中に含まれる主鎖の長さ、第三級・第四級炭素原子の位置で系統的に整理できることを明らかにした。得られた化学構造と反応性の相関に関する知見は、エンジン設計に利用する化学反応モデルの開発、特にランピング法を利用した簡略化モデルの開発につながることを期待される。

研究成果の概要(英文)：Knocking in spark-ignition engines results from the complex interactions among heat release by chemical reactions, heat loss to the cylinder wall, and turbulent flows. This study aimed to investigate the auto-ignition mechanism of hydrocarbon fuels by using detailed chemical kinetic models. It was found that the reactivity of alkylperoxy radicals (R00), which play important role in the oxidation of hydrocarbon fuels, is a function of the chain length and position of tertiary and quaternary carbon atoms. These trends make it possible to classify alkylperoxy radicals by their chemical structures, and suggest a reduced low-temperature oxidation chemistry.

研究分野：燃焼化学

キーワード：自着火 低温酸化 反応機構解析

1. 研究開始当初の背景

ガソリンエンジンのノッキングは、燃焼室壁面近傍における熱発生および損失、乱流現象が複雑に絡み合った現象である。したがって、ノック抑制手法を提案してエンジンの熱効率を向上させるためには、燃料の化学反応、乱流、壁面熱伝達など諸現象の基礎的理解に立脚して化学および物理モデルの構築を行い、最終的には多次元・多領域の反応性流体シミュレーション技術を開発することが要求されている。

燃料の自着火を記述するための化学反応モデルとしては Livengood-Wu 積分 [1], SHELL モデル [2] などが一般的に利用され成功を収めているものの、いずれのモデルも使用燃料、燃焼条件に合わせたモデルパラメータのフィッティングという不確定要素が残る。近年の、バイオエタノールやバイオディーゼルなどの生物由来燃料の利用促進、オイルサンドやシェールガスに代表される化石燃料源の変遷という状況を考慮すると、化学反応モデルには任意の燃料、燃焼条件に対応可能であることが求められる。ここで、燃料の自着火反応機構の本質を理解して、改めて化学反応モデルを見直す必要が生じる。

炭化水素化合物の素反応（反応の最小単位）過程に対する研究は数多く行われてきており、これまでに得られた知見を組み合わせることで自着火反応機構をモデリングする研究が、アメリカ、フランス、イギリス、日本の燃焼化学研究者を中心に活発に行われている。アルカン（飽和炭化水素化合物）の詳細反応機構については、内燃機関に想定される温度・圧力範囲内において定量的に自着火タイミングを予測することができる域に到達している [3]。これらのモデルは可能性のある素反応をすべて網羅した詳細反応機構と呼ばれるもので、様々な化学構造、燃焼条件に対応可能であり、反応性流体計算への組み込みが検討されているが、現状では計算負荷の観点から適さない [4]。この問題を解決するための方法のひとつとして、構造が類似したいくつかの中間化学種やその素反応をまとめて仮想的な反応を考える Lumping 法 [5] がある。しかしながら、Lumping する中間化学種や反応を選定するためには、燃料の自着火反応機構に対する理解が必要となり、任意の燃料、燃焼条件に対応可能な Lumping 手法は提案されていない。炭化水素化合物の素反応過程のひとつひとつは理解されているものの、それらが組み合わさった複雑な反応機構を理解してマクロな現象である着火を説明することができていない。例えば、化学構造とオクタン価との相関が 60 年前から知られているものの [6]、反応機構を基にした明確な説明が与えられていないのが現状である。

2. 研究の目的

数百の化学種と数千の素反応から構成さ

れている炭化水素化合物の自着火反応機構に対して、自着火タイミングの決定に重要な役割を担う燃焼中間生成物である ROO（アルキルペルオキシラジカル）異性体の化学構造と後続反応過程に着目した反応解析を行うことを目的とした。ここで得られた成果は、炭化水素化合物の複雑な化学反応機構とマクロな現象である着火との間に欠如していた知見を補い、さらにエンジン設計に利用するための反応性流体シミュレーションに組み込む簡略化反応機構の開発に貢献できることが期待できる。

3. 研究の方法

(1) 着火遅れ時間の計算

定容断熱条件下での燃焼を仮定した計算を行った。初期条件から温度 400 K 上昇した時点に着火と判定し、反応開始から着火までの時間を着火遅れ時間とした。反応方程式のソルバーには Reaction Design 社の Chemkin PRO [7] を、詳細反応機構は Miyoshi により開発された詳細反応機構自動生成プログラム KUCRS [8] を利用した。

(2) 定常状態解析

定常状態解析で考慮した低温酸化反応機構の概略を図 1 に示す。この一連の反応機構に対して QOOH（ヒドロペルオキシアルキルラジカル）と OOQOOH（ヒドロペルオキシアルキルペルオキシラジカル）の速度式は式 (1)、(2) で与えられる。式中の k は図 1 に示した素反応の反応速度定数である。

$$\frac{d[QOOH]}{dt} = k_1[RO_2] - k_{-1}[QOOH] - k_2[QOOH] - k_3[O_2][QOOH] + k_{-3}[O_2QOOH] \dots (1)$$

$$\frac{d[O_2QOOH]}{dt} = k_3[O_2][QOOH] - k_{-3}[O_2QOOH] - k_4[O_2QOOH] \dots (2)$$

ここで QOOH と OOQOOH に式 (3) と (4) の定常状態を仮定する。

$$\frac{d[QOOH]}{dt} = 0 \dots (3)$$

$$\frac{d[O_2QOOH]}{dt} = 0 \dots (4)$$

QOOH と OOQOOH の定常状態濃度を下付き "ss" で表わすことにする。式 (2) と (4) から、

$$\frac{[O_2QOOH]_{ss}}{[QOOH]_{ss}} = \frac{k_3[O_2]}{k_{-3} + k_4} \equiv q \dots (5)$$

式 (1), (3), (5) から、

$$\frac{[QOOH]_{ss}}{[RO_2]} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2 + k_3[O_2] - qk_{-3}} \equiv r \dots (6)$$

ROO の連鎖分岐過程 k (ChBr), 連鎖成長過程

$k(\text{NBr})$ への有効反応速度定数はそれぞれ式(7),(8),(9)で与えられる。式(8)はROOが分子内水素移動反応を経由する場合の連鎖成長過程,式(9)ROOが協奏的HO₂脱離反応を経由する場合の連鎖成長過程の有効反応速度定数である。

$$k(\text{ChBr}) = \frac{[\text{QOOH}]_{\text{ss}} [\text{O}_2\text{QOOH}]_{\text{ss}}}{[\text{RO}_2] [\text{QOOH}]_{\text{ss}}} k_4$$

$$= r q k_4 \dots (7)$$

$$k(\text{NBr}) = \frac{[\text{QOOH}]_{\text{ss}}}{[\text{RO}_2]} k_2 = r k_2 \dots (8)$$

$$k(\text{NBr}) = k_0 \dots (9)$$

有効反応速度定数を求める際に利用する各素反応の速度定数 (k_0 から k_4) はKUCRSに実装されている値 [8] を用いた。

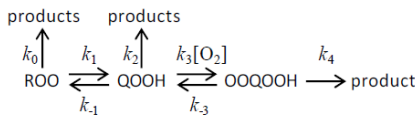


図1 定常状態解析に利用したROOの反応機構の概略図

4. 研究成果

定容断熱条件下での燃焼を仮定した計算から,アルカン(飽和炭化水素化合物)の着火遅れ時間が,主鎖が長くなるにつれ小さくなり,また,分岐鎖の増加とともに大きくなることを確認した。次に,これらの傾向を説明するために,QOOHとO₂QOOHが定常状態にあると仮定してROOの連鎖分岐と連鎖成長過程へのみかけの反応速度定数を求め,ROOの化学構造と反応性について整理した。化学構造との関連は以下のようにまとめた。

(a) 図2に示すように,連鎖分岐過程への反応速度定数は燃料分子サイズの増加とともに大きくなる。連鎖分岐過程の反応速度に対しては,ROOの6及び7員環の遷移状態構造をとる分子内水素移動反応からの寄与が大きい。

(b) 図3および図4に示すように,第二級ROOと比較すると,第一級および第三級ROOの連鎖分岐過程への反応速度定数は小さい。

(c) 図5左図に示すように, 1位に第三級炭素がある場合(3Me)には,連鎖分岐過程への反応速度定数が,特に低温条件下で大きい。

(d) 図5右図に示すように, 2位に第三級炭素がある場合(3Meと4Me)には,連鎖成長過程への反応速度定数が大きい。

(e) 図6左図に示すように, 3位に第四級炭素がある場合(33Me)には,連鎖分岐過程への反応速度定数が小さい。

(f) 図6右図に示すように, 4位に第四級炭素がある場合(22Me, 33Me, 44Me)には,連鎖成長過程への反応速度定数が変わる。

化学構造とROOの反応性は,ROOの6または7員環遷移状態經由の分子内水素移動に対して,化学構造がどのように影響を与えるのか考えることにより説明が可能である。これらの化学構造と反応性の相関に関する知見は,エンジン設計に利用される化学反応モデルの開発,特にランピング法を利用した化学反応モデル開発の指針になる。

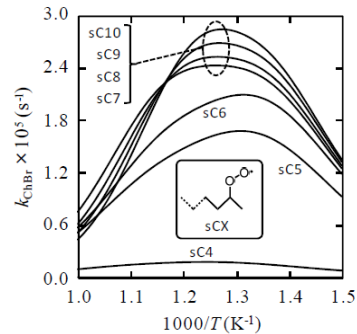


図2 直鎖型第二級アルキルペルオキシラジカルの連鎖分岐過程の反応速度

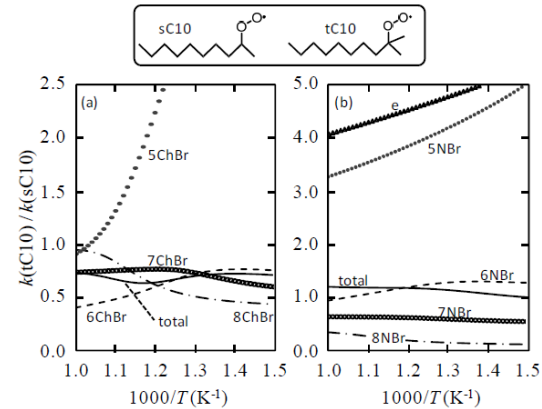


図3 第二級ROOに対する第三級ROOの反応速度(左図:連鎖分岐過程,右図:連鎖成長過程,凡例:5ChBr・5NBr=5員環遷移状態をとる分子内水素移動で反応が進行したときの連鎖分岐・連鎖成長過程への反応速度)

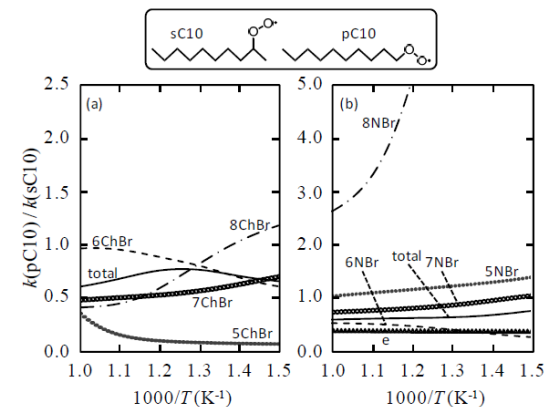


図4 第二級ROOに対する第一級ROOの反応速度(左図:連鎖分岐過程,右図:連鎖成長過程,凡例:図3を参照)

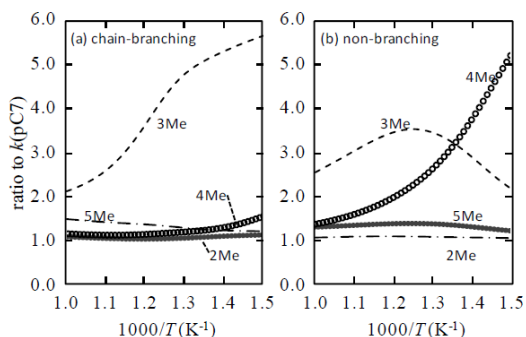


図5. 第三級炭素原子とペルオキシ基の相対位置が反応速度に与える影響。(左図:連鎖分岐過程,右図:連鎖成長過程,凡例:2Me,3Me,4Me,5Meはそれぞれ,位に第三級炭素原子が存在)

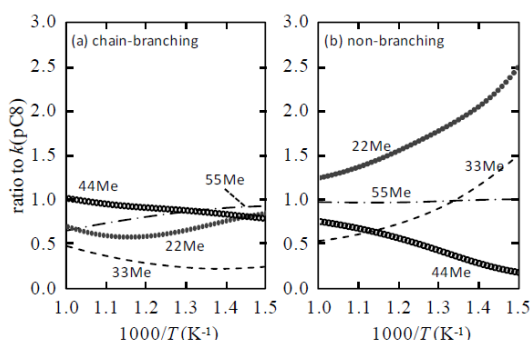


図6. 第四級炭素原子とペルオキシ基の相対位置が反応速度に与える影響。(左図:連鎖分岐過程,右図:連鎖成長過程,凡例:22Me,33Me,44Me,55Meはそれぞれ,位に第三級炭素原子が存在)

<引用文献>

J. C. Livengood and P. C. Wu, Correlation of Autoignition Phenomenon Internal Combustion Engines and Rapid Compression Machines, 5th Symposium on Combustion, 1955, pp. 347-356

M. P. Halstead, L. J. Krisch, C. P. Quinn, The Autoignition of Hydrocarbon Fuels at High Temperatures and Pressures - Fitting of a Mathematical Model, Combustion and Flame, Vol. 30, 1977, pp. 45-60

J. Zádor, C. A. Taatjes, R. Fernandes, Kinetics of Elementary Reactions in Low-Temperature Autoignition Chemistry, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 37, 2011, pp. 371-421

K. Schofield, Large Scale Chemical Kinetic Models of Fossil Fuel Combustion: Adequate as Engineering Models - No More, No Less, Energy &

Fuels, Vol. 26, 2012, pp. 5468-5480

M. J. Pilling, Low-temperature combustion and autoignition, Elsevier, 1997, Chap. 4

W. G. Lovell, Knocking Characteristics of Hydrocarbons, Industrial & Engineering Chemistry, Vol. 40, 1948, pp. 2388-2438

CHEMKIN-PRO 15092, Reaction Design, San Diego, 2009.

A. Miyoshi, Systematic Computational Study on the Unimolecular Reactions of Alkylperoxy (RO₂), Hydroperoxyalkyl (QOOH), and Hydroperoxyalkylperoxy (O₂QOOH) Radicals, Journal of Physical Chemistry A, Vol. 115, 2011, pp. 3301-3325

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

Kazunari Kuwahara, Takuya Tada, Hiroki Tanaka, Takahiro Sako, Masahiro Furutani, Yasuyuki Sakai, Hiromitsu Ando, Chemical Kinetics Study on Small-Alkane Ignition Process to Design Optimum Methane-Based Blend for HCCI, SAE International Journal of Fuels and Lubricants, 査読有, Vol. 7, No. 2, 2014, pp. 390-411, doi:10.4271/2014-01-1281

[学会発表](計2件)

Yasuyuki Sakai, Daisuke Nakayama, Yusuke Asano, Kazunari Kuwahara, Akira Miyoshi, Hiromitsu Ando, Classification of the Reactivity of Alkylperoxy Radicals by Using a Steady-State Analysis, 2015 JSAE/SAE Powertrains, Fuels and Lubricants, Kyoto, Japan, September 1-4, 2015

Hiromitsu Ando, Yasuyuki Sakai, Kazunari Kuwahara, Factors Determining the Octane Number of Alkanes, SAE 2014 World Congress & Exhibition, Detroit, USA, April 8-10, 2014, doi:10.4271/2014-01-1227

6. 研究組織

(1)研究代表者

酒井 康行 (SAKAI, Yasuyuki)
福井大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号: 7 0 5 1 1 0 8 8