

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820060

研究課題名(和文) アルコール燃焼反応モデルの系統的構築へ向けた反応素過程の研究

研究課題名(英文) Kinetics study for the systematic development of detailed chemical kinetics model of alcohol combustion

研究代表者

菅野 望 (Kanno, Nozomu)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40529046

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：アルコール燃料の燃焼反応モデルの系統的構築の基となる反応初期過程について実験、理論により包括的な検討を行った。ヒドロキシアルキルラジカルと酸素分子の反応について、ヒドロキシアルキルラジカルでは低温、低圧条件において過酸化ラジカルへの安定化とOH脱離経路が競合することが示された。ヒドロキシメチルラジカルと酸素分子の反応に関する準古典トラジェクトリー計算とRRKM計算の比較により、HOCH<sub>2</sub>OO中間体からCH<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>Oへ解離する過程において非統計的な振る舞いを示す軌跡が若干見出されたが、その頻度は低くRRKM理論による反応予測が可能であることが示された。

研究成果の概要(英文)：The initial steps for the alcohol combustion were investigated from both experimental and theoretical approach. In the case of the reaction of beta-hydroxyethyl radical with molecular oxygen, the stabilization path for the peroxy radicals and the OH dissociation path were suggested to be compete at low pressure and temperature conditions. For the reaction of hydroxymethyl radical with molecular oxygen, quasi-classical trajectory calculation and RRKM calculation was performed. Although non-statistical trajectories were observed, the contribution for the thermal rate coefficients were confirmed to be negligible, thus the rate coefficient prediction based on the RRKM theory should be valid for these type of reactions.

研究分野：燃焼化学

キーワード：燃焼 化学反応素過程 アルコール

### 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素排出量削減や化石燃料の代替としてバイオマス由来のアルコール(バイオアルコール)の燃料としての期待が高まっている。中でもエタノールに関しては直接もしくはガソリンに添加する形で一部利用が始まっているが、ガソリンに比べ発熱量が小さいことや金属の腐食、ゴムの膨潤といった問題が指摘されている。このような問題点が少ないバイオアルコールとして基礎研究の対象はブタノールへ移行しつつあるが、燃焼特性の予測に必要な反応モデルは燃料ごとに手作業で構築されているのが現状である。

今後更に多様なアルコールが燃料の候補として検討される可能性を考えると、考慮すべき化学種の数膨大となり、その都度手作業で反応モデルを構築していく方法には限界がある。反応モデルを自動生成するためには、現在モデル作成者の経験や勘に頼られていた反応経路の推定や報告値の無い素反応パラメータの推算に関して、分子構造の類似性や置換基効果といった観点から(熱力学関数におけるベンソンの加成性則のような)普遍則を見出し、新規アルコールへの拡張の方法論を確立することは重要であると考えられる。

このような観点から申請者は現在までにメタノール、エタノール、イソプロパノールの着火・燃焼初期過程で重要となる $\alpha$ -ヒドロキシルラジカル( $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ , 以下 $\alpha\text{-R}'\text{OH}$ )と $\text{O}_2$ の反応についてレーザー光分解/近赤外波長変調分光法及び理論計算を用いて系統的な検討を行ってきた。その結果、これらの反応ではエネルギー励起した過酸化ラジカル( $\text{HOR}'\text{O}_2$ )を経由するが、そのままアルデヒド/ケトンと $\text{HO}_2$ に解離すること、反応入口経路が律速であるため速度定数と $\text{HOR}'\text{O}_2$ 安定化エネルギーに相関がみられることが示された。これらの結果より上述アルコールにおいてはアルカンに見られる $\text{RO}_2$ の内部異性化、第二酸素付加、OH脱離といった縮退連鎖分岐過程が進行しにくく、アルカンに比べ着火特性が低い(ノッキング耐性が大きい)ことへの定性的な説明が可能となった。

上述の $\alpha\text{-R}'\text{OH}$ はアルコールからのH原子引き抜き反応の主生成物であるが、高温条件や炭素数の大きいアルコールでは選択性は低下し、相対的に $\beta\text{-R}'\text{OH}$ ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 等)や $\gamma\text{-R}'\text{OH}$ の重要性も増す。特に $\beta\text{-R}'\text{OH}$ と $\text{O}_2$ の反応では $\text{HO}_2$ 脱離経路のエネルギー障壁は $\alpha\text{-R}'\text{OH}$ ほど低くなく、 $\text{HOR}'\text{O}_2$ への安定化が予想され、アルカンと類似した上述の縮退連鎖分岐過程(着火機構)が進行しうる。また $\beta\text{-R}'\text{OH}$ はアルケンとOHへ解離する分解反応も存在するため、分解反応と $\text{O}_2$ 付加反応速度の大小関係は、アルコール着火特性を左右する大きな要因と言える。

そこで本研究では、アルコール燃料の燃焼反応モデルの系統的な構築を可能とするための燃焼初期で重要となる反応素過程の包括的な検討を行うこととした。

### 2. 研究の目的

本研究ではアルコール燃焼初期過程で重要となるヒドロキシルラジカルと酸素分子の反応について、申請者の所有する波長偏重吸収分光装置では検出が困難と予想される $\beta$ -ヒドロキシルラジカルが検出可能となる近赤外キャビティリングダウン分光装置の開発と、準古典トラジェクトリー計算や遷移状態理論による反応速度定数、反応経路分岐比の検討を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

実験検討では、図1に示すようなレーザー光分解/近赤外キャビティリングダウン分光装置の開発を行った。反応装置は外径40mm、長さ700mmの石英管からなり、ラジカル生成用紫外パルスレーザーとラジカル検出用近赤外レーザーを斜めに照射し、中心部200mm程度の領域で重なるように配置する。分布帰還型半導体(DFB)レーザーから発振された近赤外レーザー光は音響光学素子(AOM)を通過し、高反射率ミラーで構成されるキャビティ内に導入される。高反射率ミラーの一方に取り付けられた piezo素子への外部電圧印加により周期的にキャビティ長を変化させ、レーザー波長とキャビティが共振した段階で、AOMによりレーザー光を遮断する。キャビティ内のレーザー光は両端のミラー間を往復する毎に僅かずつミラー背後へ透過する。キャビティ内にレーザー光を吸収する物質がある場合、透過するレーザー光強度の減衰速度が増加するため、減衰速度から目的物質の吸光度を得ることができる。

ラジカル生成用紫外パルスレーザー光と検出用近赤外レーザー光の重なる領域を中心とし、三台の独立したセラミックヒータにより石英管を外部過熱することで反応温度を調整する。

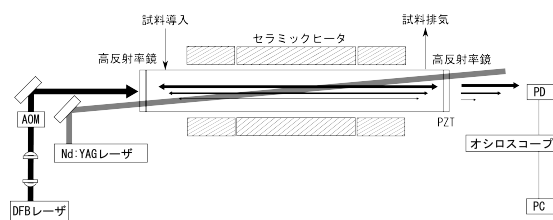


図1. レーザー光分解/近赤外キャビティリングダウン分光装置の概略図(AOM:音響光学素子, PD:フォトディテクター, PZT: piezo素子)

理論検討では量子化学計算（主に CBS-QB3 レベル）による反応ポテンシャル面(PES)の探索と, RRKM 理論/支配方程式解析による統計熱力学的な反応速度定数, 反応分岐比の検討及び $\omega$ B97X-D/6-31+G(d,p) レベルによる on-the-fly PES を用いた準古典トラジェクトリー(QCT)計算による上述統計熱力学手法の妥当性の検証を行った。

#### 4. 研究成果

実験装置の設計, 製作し, 検出感度や反応器内部温度分布, 既知の反応速度計測の再現実験といった基礎データの取得と性能評価を行った。結果は概ね良好であり, ヒドロキシラジカルと酸素分子の反応計測が可能となった。

理論計算では,  $\beta$ -ヒドロキシアルキルラジカルの例として,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 + \text{O}_2$  の PES を CBS-QB3 法により決定した(図2)。 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルラジカルと異なり,  $\beta$ -ヒドロキシアルキルラジカルでは  $\text{HOR}'\text{O}_2$  ラジカルからの解離経路の障壁エネルギーが大きく,  $\text{HOR}'\text{O}_2$  ラジカルへの安定化が示唆された。

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$  反応について, RRKM/支配方程式解析により反応速度定数の計算を行ったところ, 図3に示すように 7.6 Torr における総反応速度は Miyoshi らの既往の実験結

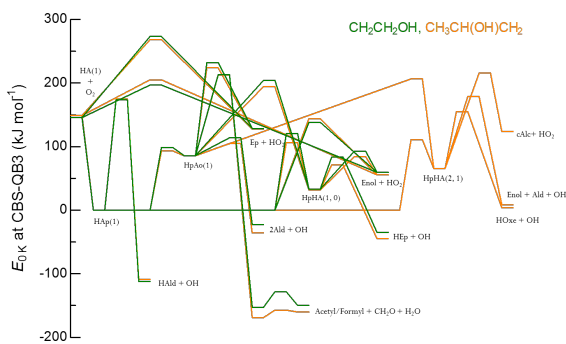


図2 .  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 + \text{O}_2$  反応のポテンシャルエネルギー面

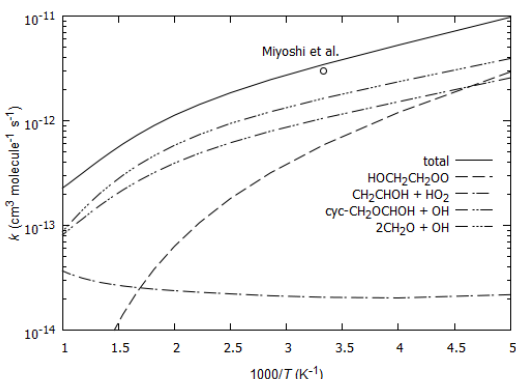


図3 .  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$  反応速度定数のアレニウスプロット(窒素希釈 7.6 Torr)

果と良く一致し, 主な生成物は  $2\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ ,  $\text{cyc-CH}_2\text{OCHOH}$  (ヒドロキシオキシラン) +  $\text{OH}$  及び  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OO}$  への安定化であることが明らかになった。中間体の衝突安定化が遅い低压条件下では解離生成物経路が優勢であるが, 1気圧条件においては 96%が  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OO}$  へ安定化することが明らかになった。高温ではビニルアルコール( $\text{CH}_2\text{CHOH}$ )と  $\text{HO}_2$  が生成する経路も増加する傾向が見られた。

より基本的なラジカルである  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$  反応について, 統計熱力学的な取り扱いである RRKM 理論の妥当性を検証するため, 密度汎関数法を用いた on-the-fly ポテンシャル計算による QCT 計算を行った。QCT 計算では  $\text{HOCH}_2\text{OO}$  中間体から  $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$  脱離の遷移状態付近を通過する統計的な軌跡(図4)のみならず, 遷移状態から大きく逸脱し,  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$  入口経路と近接する valley-ridge inflection point 付近を通過する軌跡(図5)も確認された。このような軌跡は  $\text{HOCH}_2\text{OO}$  中間体の  $\text{HOCH}_2\text{-OO}$  振動エネルギーが大きく非統計的な振る舞いである可能性も示唆されるが, 出現頻度は小さかったため温度の関数としての(熱平均)反応速度の決定に対する影響は小さく, 図6に示すように RRKM 理論を用いた反応速度計算が妥当であることが示された。

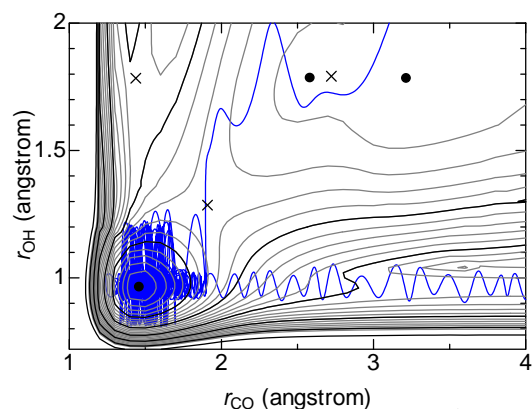


図4 .  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$  反応の準古典トラジェクトリー計算結果の例(800 K, 統計的振る舞いをした解離軌跡)

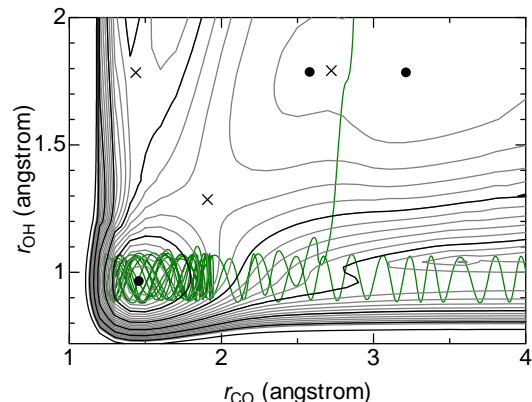


図5 .  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$  反応の準古典トラジェクトリー計算結果の例(800 K, 非統計的振る舞いをした軌跡)

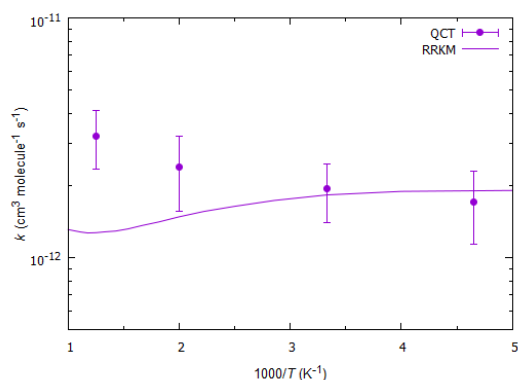


図6 . CH<sub>2</sub>OH + O<sub>2</sub> 反応速度定数の準古典トラジェクトリー計算とRRKM計算の比較

## 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 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

Nozomu Kanno, Ryota Wakasugi, Akira Matsugi, Tatsuo Oguchi, Norihiko Yoshikawa, “Reaction of  $\alpha$ -hydroxyalkyl radicals with O<sub>2</sub>: Assessment of theoretical treatment”, 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, June 2013, Sendai Japan.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

## 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