

令和元年6月11日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06112

研究課題名(和文) 燃焼制御最適化のためのエーテル燃料の詳細反応機構構築

研究課題名(英文) Detailed chemical kinetics modeling for the combustion of ether compounds in internal combustion engines

研究代表者

酒井 康行 (SAKAI, YASUYUKI)

福井大学・学術研究院工学系部門・准教授

研究者番号：70511088

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：エーテル化合物の自着火過程に関して、量子化学及び反応速度論的手法を用いて低温及び高温酸化反応の反応速度定数を求めた。対応するアルカンの反応速度定数との比較から、エーテル結合に隣接する炭素原子が関与する素反応に特徴が現れることを明らかにした。求めた反応速度定数を利用して構築したジエチルエーテルの詳細反応モデルは、内燃機関の温度及び圧力環境下における着火遅れ時間、冷炎が二段に分離する実験事実を再現することができる。また、反応経路及び感度解析から、アルキル型ラジカルの分解反応、ヒドロキシアルキル型ラジカルの環状エーテル生成や分解反応が着火遅れ時間に大きく影響を与えることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ジエチルエーテルを代表としたエーテル化合物の低温及び高温酸化反応の詳細な素反応過程を明らかにした点、ジエチルエーテルの冷炎が二段に分離する実験事実を化学反応モデルで再現することができた点は学術的に意義がある。このような燃料の化学反応に着目した研究は、内燃機関における異常燃焼や煤生成などの現象解明や予測、より高効率・クリーンな次世代の内燃機関とそれを実現する燃料を探索する上で重要なものであり、産業界からも期待されている。

研究成果の概要(英文)：The rate constants in the low and high-temperature oxidation mechanism of ether compounds were calculated by using quantum chemical and chemical kinetics methods. From the comparisons of rate constants in alkane oxidation, it was found that the rate constants for the reactions with carbon atom next to ether oxygen atom has a large difference from those of alkane. By using these calculated rate constants, we have developed a detailed chemical kinetics model for the oxidation of diethylether. This model well reproduces the measured ignition delay times relevant to the temperature and pressure conditions in internal combustion engines, and also predicts the two distinct peak of heat release from the low-temperature oxidation. It was also shown from reaction path and sensitivity analysis that the beta fission reactions of alkyl-type radical, and beta fission reaction and cyclic-ether formation reaction of hydroxyalkylperoxy type radicals are important for the prediction of ignition.

研究分野：燃焼の化学反応モデリング

キーワード：燃焼 内燃機関 自着火 詳細反応機構

1. 研究開始当初の背景

オイルサンド、シェールガスなどの新たな化石燃料源の利用、バイオマス由来の燃料の登場に伴い、実燃料中に含まれる成分の多様化が進んでいる。これらの動向の中でも、エーテル化合物は次世代のバイオ由来燃料として注目を集めている。ジメチルエーテル (DME)、ジエチルエーテル (DEE) はディーゼル燃料の代替またはパイロット燃料として、2-メチルテトラヒドロフラン、エチル-tert-ブチルエーテル (ETBE) はガソリン燃料の高オクタン価基材としての利用が検討されている。炭化水素化合物の燃焼化学に関する研究は、日本、アメリカ、フランス、ドイツ、イギリスを中心に進行しており、燃焼の素反応過程の解明、燃焼反応機構の構築、基礎燃焼実験などが行われている。近年では、ドイツのアーヘン工科大学にて、TMFB (Tailor-Made Fuels from Biomass) プロジェクトが立ち上げられ、内燃機関に適したバイオマス由来燃料の製造から利用までの研究が本格的に進行中である。日本国内においては、戦略的イノベーション創造プログラム「革新的燃焼技術」の下にエンジン燃焼および燃焼化学研究者が連携を計り、熱効率 50%の内燃機関を目指し、その要素技術のひとつとして、ガソリンの燃焼挙動を予測するための詳細反応機構の構築が進められている。以上のように、炭化水素燃料の燃焼反応機構に関する研究は世界的に進行中である。しかしながら、これらの研究は既存燃料や特定の燃料にのみ集中しており、炭化水素燃料全般について燃焼反応機構を理解して、燃料側から熱効率向上を目指すという「燃料設計」という視点が欠けているのが現状である。エーテル化合物全般について着火の素過程を理解し、着火特性を予測可能な反応機構を構築することは、新規燃料候補の探索及びそれを用いた燃焼最適化手法の提案に結び付き、次世代の燃焼技術開発への大きな貢献が期待される。

2. 研究の目的

量子化学及び化学反応速度論的手法により、エーテル化合物の低温及び高温酸化反応機構を構成する素反応の反応速度定数の一般則を確立する。そして、この一般則に基づいて、定量的に着火や火炎伝播速度を記述することができる詳細反応機構を構築する。

3. 研究の方法

内燃機関における燃料の着火・火炎伝播は、詳細反応機構とそれを利用した 0 次元反応計算により予測可能である。詳細反応機構は数百の化学種と数千の素反応から構成されている大規模で複雑なものであるが、着火を支配する反応は図 1 に示す低温酸化反応機構と呼ばれている十数種類の素反応のみである [J. Zádor, et al., Prog. Energy Combust. Sci. 37 (2011) 371-421]。さらに、これらの素反応の反応速度定数は、反応物の骨格や官能基の位置などから簡単に推定することが可能である [A. Miyoshi, J. Phys. Chem. A 115 (2011) 3301-3325]。化学構造から反応速度定数を推定する方法を一般則としてライブラリに備え、詳細反応機構を自動構築するプログラムは既に実用化されている。エーテル化合物についても低温酸化反応機構の反応速度定数の一般則を確立することができれば、任意の化学構造のエーテル化合物の詳細反応機構の構築、内燃機関における着火挙動の予測が可能になり、例えば、ガソリン等の実燃料の燃焼制御に適したエーテル燃料分子の設計も実現することができる。

(1) 反応速度定数一般則

図 2 にエーテル化合物とアルカンの C-H 結合解離エネルギーを示す。アルカンと比較すると α 位と β 位の結合解離エネルギーに特徴が現れ、官能基 (エーテル酸素原子) の影響を受ける α 位と β 位が関与する反応にエーテル化合物に特徴的な反応速度定数になることが予想される。したがって、詳細反応機構を構築する際には α 位と β 位が関与するエーテル燃料独自の反応速度定数一般則と γ 位以降が関与する既存のアルカンの反応速度定数一般則 [例えば、A. Miyoshi, J. Phys. Chem. A 115 (2011) 3301-3325] を用いることになる。高温酸化 (アルキル型ラジカルの熱分解)、低温酸化 (図 1 中の R00 以降の反応) の順に反応速度定数を求める。最終的に目指す一般則は、各素反応の反応速度定数を、官能基と反応部位との相対的位置 (α , β , γ 位...) 及び反応部位の炭素級数の 2 点から場合分けして与えるものである。これにより、任意の化学構造の反応速度定数を決定することが可能となる。以上の点を念頭において、計算対象となるエーテル燃料の化学構造を決定する。エーテル系化合物は分子内水素結合の存在が予測されるため、長距離間相互作用を考慮した密度汎関数法により反応物、生成物、遷移状態の構造最適化、振動解析を行う。エネルギーは完全基底系法により求める。遷移状態理論また

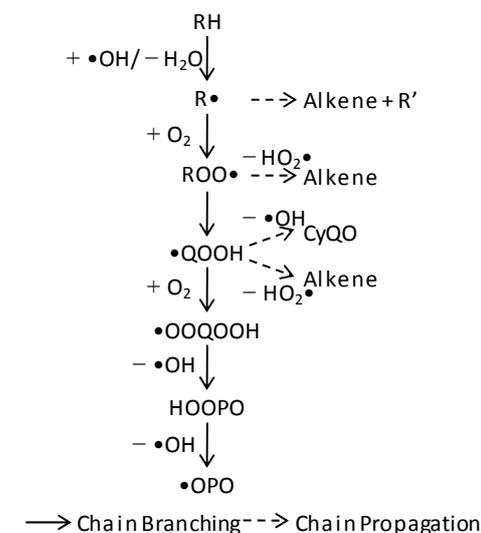


図1 着火を支配する低温酸化反応機構

はRRKM/支配方程式解析により反応速度定数を求める。

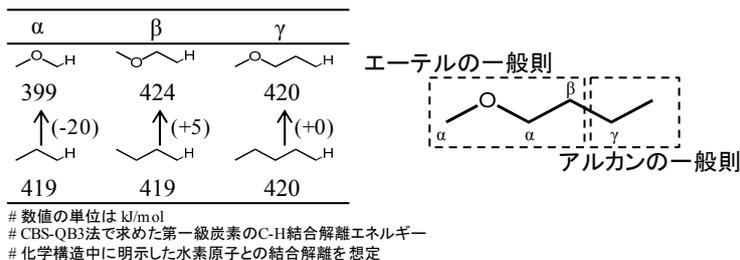


図2 結合解離エネルギー（左図）と官能基の特性が及ぶ範囲（右図）

(2) 反応機構構築

炭素数1から4までの飽和・不飽和炭化水素化合物、及び含酸素化合物の着火・火炎伝播に最適化された詳細反応機構 [A. M. Burke, et al., *Combust. Flame* 162 (2015) 296-314.] をベースに対して、上記1で求めたエーテル燃料の反応速度定数またはアルカンの反応速度定数を基にベース反応機構に含まれる化学種に至るまでのエーテル燃料のサブ反応機構を追加して詳細反応機構の初期版を完成させる。着火遅れ時間の実測値と0次元燃焼計算の結果を比較して、詳細反応機構の妥当性を評価する。さらに、以下に記す(a)から(d)の過程を繰り返し、定量的に着火と火炎伝播を再現することができる詳細反応機構を完成させる。

- 詳細反応機構の反応経路解析及び感度解析の結果から、着火及び火炎伝播に大きく寄与する化学種、素反応を抽出。
- 上記(a)で抽出された化学種に対して、新たな反応経路の有無、反応速度定数の再検討を実施
- 衝撃波管や急速膨張圧縮機で測定された着火遅れ時間と0次元反応計算の結果を比較して詳細反応機構の妥当性を見極める。
- 詳細反応機構が実測値を再現できない場合には、(a)-(c)の過程を繰り返す。

4. 研究成果

量子化学及び反応速度論的手法を用いて反応速度定数を求め、自着火過程を支配する低温酸化反応機構に対してエーテル結合が与える影響を考察した。計算対象とした素反応群は、アルキル型ラジカルのβ分解反応、アルキルペルオキシ型ラジカルの分子内水素移動反応および協奏的H₀₂脱離反応、ヒドロキシアルキル型ラジカルの環状エーテル生成反応である。エーテル系化合物は分子内水素結合が存在するため、当初、長距離間相互作用を考慮した構造最適化の必要性が予想されたが、いくつかの代表的な素反応の反応速度定数の検証結果、計算精度および計算コスト等を総合的に勘案して、その必要性はないと判断した。量子化学計算はCBSQB3法、反応速度定数計算には遷移状態理論を利用した。トンネル効果は1次元非対称Eckartポテンシャルを想定した近似により補正した。表1に計算結果の一例として、アルキルペルオキシ

表1 アルキルペルオキシ型ラジカルの分子内水素移動反応の反応速度定数

reactant	ether		alkane		diff.	
	A (s ⁻¹)	E/R (K)	A (s ⁻¹)	E/R (K)	A	E/R
α COCOO•	2.0 × 10 ¹¹	9523	2.1 × 10 ¹¹	11700	×1.0	-2177
α COC ^α CCOO•	9.5 × 10 ¹⁰	8717	1.5 × 10 ¹¹	9939	×0.6	-1222
β C ^β CCOO•	4.6 × 10 ¹¹	12235	4.1 × 10 ¹¹	11560	×1.1	+675
β COC ^β CCOO•	1.8 × 10 ¹¹	10652	1.5 × 10 ¹¹	9851	×1.3	+801
γ C ^γ CCOO•	3.0 × 10 ¹¹	11420	5.4 × 10 ¹¹	11552	×0.6	-132
γ COC ^γ CCOO•	4.0 × 10 ¹¹	11594	5.3 × 10 ¹¹	11501	×0.8	+93
γ COC ^γ C ^γ CCOO•	2.6 × 10 ¹¹	9687	1.4 × 10 ¹¹	9841	×1.8	-154

型ラジカル(ROO)の分子内1,5-水素移動反応の反応速度定数のアレニウスパラメータを示す。水素原子は表中に示した化学構造中のα, β, γ位の炭素原子から移動する。アルカンのアレニウスパラメータは、エーテル酸素原子をメチレン基(-CH₂)に置き換えたアルカンの反応速度定数である。また、両者のアレニウスパラメータの差も合わせて表に示す。アルカンの素反応の反応速度定数との比較から、前指数因子に大きな差は存在しないが、α位が関与する反応の活性化エネルギーに大きな差が存在し、エーテル結合の影響が現れることが明らかである。

つまり、エーテル燃料の詳細反応機構の構築には、 α 位の関与する反応の反応速度定数が新たに必要であり、それ以外の反応については既に提案されているアルカンの反応速度定数が利用可能であることを示した。

求めたエーテル化合物の低温酸化反応機構の反応速度定数一般則を基に、ジメチルエーテル (DME)、ジエチルエーテル (DEE)、ジブチルエーテル (DBE)、エチル-tert-ブチルエーテル (ETBE) の詳細反応機構の構築をして、実測値との比較から一般則の検証を行った。これら四種の燃料を選択した理由は、着火遅れ時間や層流燃焼速度などの基礎的な燃焼特性に関する実験値が報告されていること、代表者の過去の研究や文献から詳細反応機構を入手可能であることである。詳細反応機構に、これまでに求めた反応速度定数を反映させて、着火遅れ時間と比較した。いずれの燃料についても、着火遅れ時間の温度依存性などを定性的には再現することができたが、負の温度係数 (NTC: Negative Temperature Coefficient) 領域と呼ばれる温度 800 から 1000 K や、それ以下の温度領域において着火遅れ時間の再現性に難があることが確認された。反応経路解析や感度解析の結果、この

温度領域においては、アルキル型ラジカルの β 分解反応、ヒドロキシアルキル型ラジカルの環状エーテル生成や β 分解反応に着火遅れ時間が大きく寄与していることが明らかにされた。そこで、内部回転子の分配関数の再評価、反応速度定数の炭素級数依存性の再検討を行い、反応速度定数一般則を更新した。図3に示すように、修正した反応速度定数を用いた反応詳細反応機構 (実線) は、負の温度領域では定量性に欠けるものの文献にある着火遅れ時間の実測値 [M. Werler, et. al., Proc. Combust. Inst. 35 (2015) 259-266] (点線) を再現できることを確認した。後日、他研究機関において温度 650-1100 K、圧力 18, 40 bar の内燃機関に近い温度・圧力環境下において測定した着火遅れ時間と本研究で構築した反応詳細反応機構の検証結果が発表され [Y. Uygun, Combust. Flame 194 (2018) 396-409]、本詳細反応機構が実測の着火遅れ時間を定量的に再現することが示された。さらに、論文中では温度 800 K 以下の低温領域では、冷炎の熱発生が二段に分かれる特徴的な現象が示唆され、本詳細反応機構を用いた計算結果も二段の冷炎発生を予測していることが指摘された。この事実は本研究で提案された反応速度定数や詳細反応機構の妥当性を支持するものであり、また、内燃機関の新たな燃焼制御を提案する上でヒントになり得るものである。そこで、詳細反応機構を用いて二段冷炎の要因の解析を実施した。ジエチルエーテルの反応はその C-H 結合解離エネルギーの特性から、ほぼ 9 割がエーテル酸素原子の隣にある CH 結合の反応により進むため、低温酸化反応機構に含まれる中間化学種は複数存在するものの、反応経路はほぼ 1 通りである。そのため、アルキルラジカル、ヒドロキシアルキルラジカルの低温から高温酸化への移り変わりが明確に発熱量として反映されるために二段の冷炎として観測されると推察された。また、ジエチルエーテルとメタンの混合燃料に対する燃焼反応機構の検証も実施した。今後、構築・改善した反応速度定数の一般則を広島大学の三好が開発中の詳細反応機構自動生成プログラム (KUCRS) のライブラリに登録し、様々な化学構造をもつエーテル燃料の詳細反応機構の自動生成に取り組む。

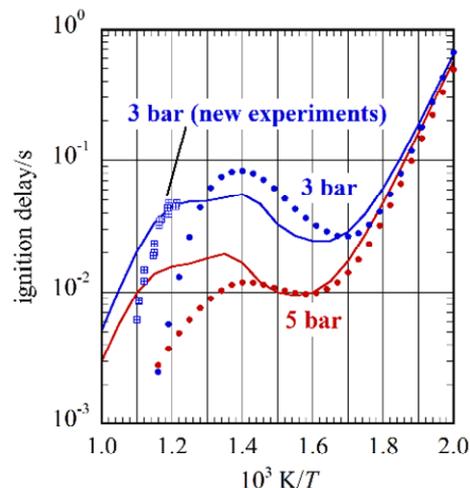


図3 詳細反応機構 (実線) と実測値 (点線) の着火遅れ時間の比較

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

(1) J. Herzler, Y. Sakai, M. Fikri, C. Schulz: Shock-tube study of the ignition and product formation of fuel-rich CH_4/air and $\text{CH}_4/\text{additive}/\text{air}$ mixtures at high pressure, Proc. Combust. Inst. 37 (2019) 5705-5713, 10.1016/j.proci.2018.05.120, 査読有。

(2) Yasuyuki Sakai, Jurgen Herzler, Marc Werler, Christof Schulz, Mustapha Fikri: A quantum chemical and kinetics modeling study on the autoignition mechanism of diethyl ether, Proc. Combust. Inst. 36 (2017) 195-202, 10.1016/j.proci.2016.06.037, 査読有。

[学会発表] (計2件)

(1) J. Herzler, Y. Sakai, M. Fikri, C. Schulz: Shock-tube study of the ignition and product formation of fuel-rich CH_4/air and $\text{CH}_4/\text{additive}/\text{air}$ mixtures at high pressure, 37th International Symposium on Combustion, 2018.

(2) M. Fikri, Y. Sakai, J. Herzler, C. Schulz: Experimental and numerical study of the ignition delay times of primary reference fuels containing diethyl ether, 26th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS2017), 2017.

については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。