

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03975

研究課題名(和文) プラズマ励起燃焼のための包括的反應モデリング手法の開拓と実験的検証

研究課題名(英文) Reaction modeling for plasma-assisted combustion

研究代表者

小口 達夫 (Oguchi, Tatsuo)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90324491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：燃焼を支援し着火特性や燃焼継続性を改善する方法として検討されているプラズマ支援燃焼に関して、従来は熱的效果としてしか取り込まれていなかったプラズマ発生時の励起現象に注目し、主として炭化水素ラジカル種のイオン発生をターゲットにその反応素過程について検討し、半定量的に評価した。イオン分子としてメチルカチオンに注目し、燃料として一般的なアルカン類との反応素過程を量子化学計算に基づいて探索した。得られた結果を基に反応速度理論に基づいた速度定数を算出し、調査範囲においてはどの温度領域においてもエチルカチオンを生成する経路が有利となることを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来は熱的效果としてしか取り込まれていなかったプラズマ発生時の励起現象について、炭化水素ラジカル種のイオン発生に注目し、かつ、その反応素過程について燃焼時の高温における反応速度定数を予測した例はこれまでにほとんどなく、本研究によりその役割について明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Plasma-assisted combustion is being studied as a method of supporting combustion and improving ignition characteristics and combustion continuity. Focusing on the excitation phenomenon at the time of plasma generation, which was conventionally taken in only as a thermal effect, the elementary reaction process mainly targeting the ion generation of hydrocarbon radical species were investigated. Methyl cations as ionic molecules in the plasma-condition were considered to react with alkanes, which are commonly used as fuels. Quantum chemistry calculations were performed to estimate the reaction paths. Based on the results, the reaction rate constant was also calculated with the reaction rate theory. It was found that the pathway for producing ethyl cations is primary process in any temperature range.

研究分野：燃焼化学

キーワード：ラジカル反応 燃焼工学 内燃機関

1. 研究開始当初の背景

高効率かつ低排出の燃焼を実現するには着火と燃焼の制御が鍵であり、極めて燃料希薄、あるいは低温の条件において燃焼を開始・維持するといった形での、これまでにない領域における実用化が強く求められている。そのため、従来用いられてきたような、圧縮着火やスパークプラグによる単純な火花点火といった技術を超えて、プラズマ支援燃焼やレーザー着火のような技術が検討されている。しかし、これらの新しい着火・燃焼方式に対応する化学反応機構の網羅的な検討はほとんど進んでいない。そのため、現在の技術開発の上で必要不可欠となっているコンピュータ・シミュレーションをしようにも、行えないのが現状である。そこで、プラズマ支援とは何か・単なる熱励起とは何がどのように異なるのか、といった問題の本質に迫り、新規の燃焼技術に資する包括的なモデル構築の基礎的知見を集約して、熱反応に比べて圧倒的に不足しているこの領域の開拓に着手するべきと考え、この研究に至った。近年、主要な燃料の一部(ヘプタン、イソオクタンなど)に対する系統的で大規模な熱化学反応シミュレーションが行えるようになってきた。これらは、新しい燃焼方式による内燃機関の開発等に大いに貢献している。しかし、さらに踏み込んだ新燃焼方式である、プラズマ支援燃焼や多点レーザー着火などに対応できる包括的な化学反応モデルは今のところ存在しない。その主な理由は、高温におけるイオン-分子反応の詳細や、炭化水素関連のイオン分子の反応速度論的挙動について、ほとんど理解が進んでいないことが挙げられる。

2. 研究の目的

本研究では、従来の着火における主要な励起が熱的励起であることに対して、放電プラズマやレーザー、火花といった燃焼場に対する外部からの誘因を「燃料の化学的励起」と位置づけ、この現象に関する化学反応モデルを構成する方法論を開拓する。そのために、これまでにあまり理解の進んでいない下記の現象を系統的に整理し、不足している情報については理論化学計算を最大限に活用しながら、各種の燃料分子(炭化水素類)に対する包括的な化学励起反応モデルの構築を行う。そのために、基本となる燃焼化学反応モデルの検討、および、未解明のラジカル・イオン種の反応素過程に関する基礎的知見を得る。

3. 研究の方法

まず、実験や理論研究がある程度行われている酸素、窒素の電子衝突励起反応に関する反応スキームやモデルを精査し、現時点で入手可能なすべての情報を網羅したデータベースを作成する。このデータベースに基づいて、電場の種類・電子温度・ガス分子温度・圧力といった条件を整理し、また、生成する化学種の分岐率、生成速度に関する基本的な係数を評価する。

つぎに、実験的に測定することが困難な各種反応素過程について、量子化学計算に基づく反応素過程の推定を行い、その結果に基づいて高温における反応速度定数の推定を行う。量子化学計算のレベルとしては密度汎関数法を用い、得られた結果から各種分子パラメータを抽出して、化学反応速度理論に基づいた速度定数の温度依存性を検討する。

4. 研究成果

酸素・窒素に関する電子衝突励起反応に関するデータベースを整理し、加えて、燃料分子に関する電子衝突励起反応について既往研究を調査し整理した。その結果、励起分子の多くが比較的短時間で中性分子へと戻り、特に、水素原子や酸素原子が多く残留することが予想された。また、燃料分子に関しては、電子衝突によるフラグメンテーションとしてアルキルラジカルが生成しやすいと考えられた。そこで、これらのラジカル種を起源とする、着火過程への影響を反応シミュレーションにより調査した。定容断熱反応器モデルを用い、燃料に対して酸素・窒素の混合気を反応当量与える条件の下、初期温度を 600-1500K の範囲で設定し自着火するまでシミュレーションを行った。燃料としては、ガソリンを模擬する燃料にしばしば用いられるヘプタンおよびイソオクタンを用いた。通常の燃料のみから出発する条件に加えて、活性化学種である上記のラジカル種を単独で少量(0-200ppm)添加することで着火に至るまでの時間の変化を調べたところ、いずれのラジカル種も、800K 以下の低温で出発した場合に着火を早める効果をもたらし、1000K 以上の高温ではほとんど効果がなかった。また、イソオクタンよりヘプタンに対する着火促進効果の方が大きくなった。しかし、2 種以上のラジカル種を組み合わせて添加すると、一方の単独

添加による着火の促進をむしろ阻害する組み合わせが存在することがわかった。これらのことから、電子衝突励起反応等を起源とする着火の促進効果においては、生成される励起分子やそれらから副次的に生成し残留しやすい中性ラジカル種の生成量とその比率が非常に重要であると考えられる。

次に、プラズマ励起燃焼において重要度が高いと考えられるイオン-分子反応について、高温におけるその影響を調査した。イオン分子としてメチルカチオンに注目し、燃料として一般的なアルカン類との反応過程を量子化学計算に基づいて探索した。

図1に、メタンとの反応による分子内異性化を経たエチルカチオンの生成経路上の安定点および遷移状態構造を示す。イオン分子の場合、中性分子・ラジカルでは現れることの無い特異的な構造が出現した。この反応経路に沿ったポテンシャルエネルギーダイアグラムを図2に示す。メタンとの反応においては、安定な中間体 IM1 を形成したのち、低温では IM3 までに進行が留まり、それ以上進まないが、高温では後続の過程が進行し、反応速度理論に基づいた速度定数の算出結果によれば、特に 1000K を超える領域においてエチルカチオンを生成する割合が高くなる結果となった。

同様に、エタンとの反応においても第一段階での付加生成物が比較的安定となるが、異性化を経て分解する経路が複数存在し得る。図3にその結果を示す。エネルギー的な考察から、図3における経路1(r1)は不利な経路であり、経路2(r2)もしくは経路3(r3)が優位となることが予想される。そのうち経路3は、安定な中間体 IM1 からの反応障壁が低く、この段階で経路3が選択的に進行することが期待出来る。反応速度理論に基づいた速度定数の算出結果によれば、どの温度領域においてもエチルカチオンを生成する経路が有利であることが示された。

これらの結果より、直鎖状のアルカン類に対して第一級の水素をもつ末端の炭素に付加が起こる場合の反応経路は、このようなエチルカチオンの生成が一般的な経路として想定される。しかし、メタンは他のアルカンと比して特異的であり、反応速度定数等の構造に基づく一般則は適用し難いと考えられ、メタンにおける反応機構とより一般的なアルカンにおける反応機構をそれぞれ構築する必要性が示唆された。本研究の結果により、プラズマ支援燃焼における反応モデリングの方向性に目処が付き、今後実用的かつ包括的なモデルを構築する足がかりができたと考えられる。

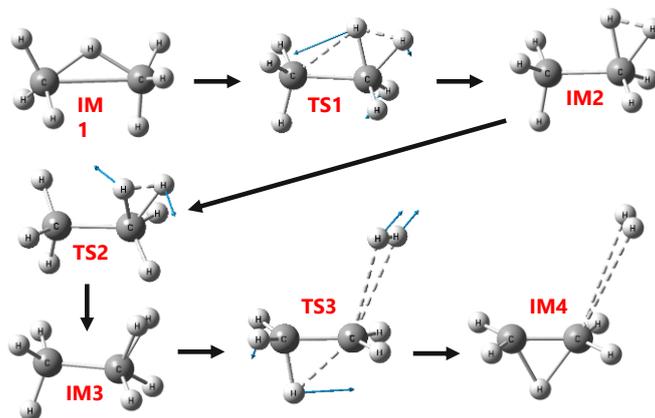


図1 量子化学計算により探索された $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4$ 反応の経路

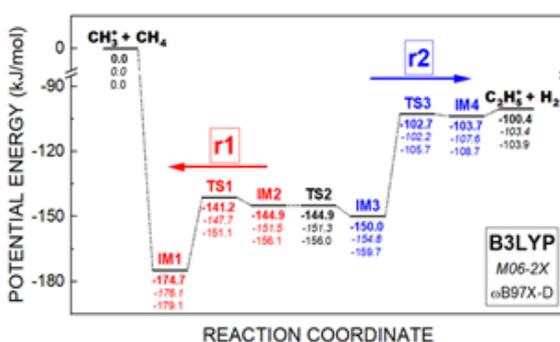


図2 $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4$ 反応経路のエネルギーダイアグラム

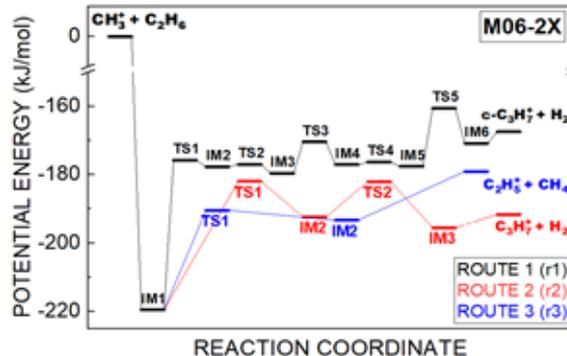


図3 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6$ 反応経路のエネルギーダイアグラム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 BUDI SETYAWAN, Tatsuo Oguchi
2. 発表標題 The reactions of CH ₃ ⁺ with small hydrocarbons: theoretical investigation
3. 学会等名 36th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (in Japan) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横山 翔大, 中西大樹, 小口達夫
2. 発表標題 自由ピストン型急速圧縮装置による自着火反応試験の改良と特性解析
3. 学会等名 第57回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------