

1. 緒言

21 世紀の内燃機関においては、排出ガス低減と燃費向上のために、既存の内燃機関の熱効率向上への取り組みに加え、多様な代替燃料の使用と予混合圧縮着火エンジン等新しい燃焼方式の採用が見込まれている。これらの実現のためには、燃料の化学構造がその酸化反応機構に及ぼす影響を調べ、その知見から燃料の自己着火燃焼を制御することが必要である。

一方、内燃機関の主要な燃料である炭化水素の着火に関しては、着火反応機構及び生成物の詳細な研究が数多く成されている。しかしながら、同一実験条件下で、系統的に選定された多種の炭化水素について、その着火性を比較・検討した研究は少ない。アンチノック性の指標であるオクタン価は圧縮比をパラメータにして決定され、各物質によって測定温度・圧力条件が異なるし、標準燃料をアルカンの混合燃料としているが、アルカン以外の混合燃料については、その混合オクタン価が非線形性を示すことが報告されている。そのため自己着火性の指標として適切とは言えない。

そこで本研究では、火花点火機関の燃料主成分である炭素数 5 から 10 の炭化水素の着火性を同一条件で評価し、その比較から、炭化水素の酸化反応過程において化学構造が反応機構に及ぼす影響を評価することを目的とし、さらに得られた知見から燃焼制御物質の分子設計について検討した。

2. 実験

2.1. 実験装置

着火性試験装置として Fueltech 社製 FIA-100 (Fuel Ignition Analyzer) を用いた。FIA-100 は、容積 0.65 リットルの定容燃焼室に直径 0.35 mm の一穴ノズルから燃料を噴霧角 15° で噴射し、噴射後 0.5 ms 毎 100 ms まで燃焼室内圧力を測定する。燃焼室内最大設定圧力は 7 MPa、最大設定温度は 550 である。

2.2. 試料

単成分系の試料として、種々のアルカン、アルケン、シクロ化合物、芳香族を用いた。用いた試料を表 1 に示す。アルケンは、アルカンと同一骨格で鎖端に二重結合を持つものを選定し、二重結合の影響を評価した。また、着火性の異なる試料の混合効果を検討するため、着火遅れ時間の長い試料とヘプタンを混合した試料の着火性を評価した。着火性の低い試料としては、2,2,4-トリメチルペンタン、4-メチル-1-ペンテン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン、シクロヘキセン、トルエン、p-キシレンを用いた。混合比は、ヘプタ

表 1 単成分系試料

アルカン	ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン 2-メチルペンタン、3-メチルペンタン 2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、 2,2,4-トリメチルペンタン
アルケン	1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン 4-メチル-1-ペンテン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン
シクロアルカン	シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン
シクロアルケン	シクロヘキセン、シクロオクテン
アルキル シクロヘキサン	メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、 プロピルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン
芳香族	トルエン、p-キシレン、エチルベンゼン、 プロピルベンゼン、ブチルベンゼン

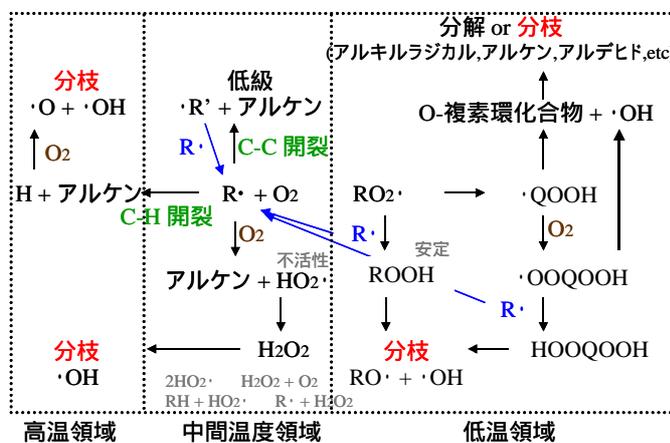


図 1 炭化水素の酸化反応機構

次に、混合系における $dp1/dt$ と t_2 の関係を図 5 に示す。単成分系の議論同様に、低温酸化反応の発熱供給が中間温度酸化時間、ひいては着火遅れ時間を支配していることが分かる。

4.2. 化学構造と低温酸化反応経路の関係

低温酸化反応においては、水素引抜による開始反応、酸素付加反応、分子内水素引抜反応の各反応段階で化学構造の影響を受ける。そこで化学構造と着火性の関係をこれらの反応経路を踏まえて考察した。

4.2.1 枝分かれの影響

結合解離エネルギーの大きい第 1 級水素の割合を増加させる。結果、水素引抜きが阻害され、低温酸化反応が起こりにくくなる。

4.2.2 二重結合の影響

アリル位の水素を引抜くと、共鳴効果によって不対電子が非局在化し 60kJ/mol 程度安定化する。他の水素よりも引抜かれやすく酸素付加しにくくなるため、低温酸化反応が起こりにくくなる。

4.2.3 環状構造の影響

開裂のしやすさが圧力上昇遅れ時間に影響する。開裂しにくいものは低温酸化反応が起こりにくい。アルキル基がつくと、異性化の際に自由度が高く低温酸化反応に有利になる。

4.2.3 ベンゼン環の影響

ベンゼン環は低温酸化反応では維持されることが知られており、側鎖のみで低温酸化反応が可能なブチルベンゼンのみ着火したと考えられる。また、共鳴効果によってアルキル基のうちベンジル位(ベンゼン環隣接炭素の位置)の水素は引抜きやすいことも重要である。

4.3. 混合効果

混合比と $dp1/dt$ の関係を図 6 に示す。アルカン同士の混合系では、ヘプタンの含有量と $dp1/dt$ はほぼ直線の関係が得られたが、アルケンとの混合系では、下に凸、つまり含有量から予想されるほど $dp1/dt$ は大きくなかった。シクロヘキセン、トルエン、p-キシレンとの混合系でも程度は異なるが同傾向であった。

低温酸化反応は、活性ラジカルに水素が引抜かれる開始反応以降、酸素分子との反応、または単分子反応からなる。燃料分子の混合においては、一方の燃料分子から生成するアルキルラジカルによる他方の燃料分子水素引抜き ($RH + R' \rightarrow R + R'H$) が直接の相互作用だと考えた。特に、アリル位やベンジル位の水素は第 2 級水素と比較して結合解離エネルギーが小さく、アルカンとの混合ではエネルギー差が駆動力となって水素原子の移動が一方にシフトすることが予想される。アリル位やベンジル位の水素が引抜かれて生成されるラジカルは、不対電子の非局在化によって安定化されるため、酸素付加しにくい。ヘプタンにアルケンや芳香族を混合した場合、 $dp1/dt$ が含有量以上に低下するのは、低温酸化反応において反応性の低いラジカルの割合が増加するためだと考えられる。

5. 計算結果及び考察

アリル基の水素は引抜かれやすく、生成するアリルラジカルは酸素が付加しにくい。そのため、アリル基を有する化合物は、混合による低温酸化反応の抑制効果が大きいと考えられる。この作用を利用すれば、自己着火性の低い物質、すなわち高オクタン価基材を分子設計できる可能性がある。ここでは、アリル基を有する 3-置換プロペン ($CH_2=CH-CH_2-X$) の置換基が、アリル水素の引抜きにくさの指標である結合解

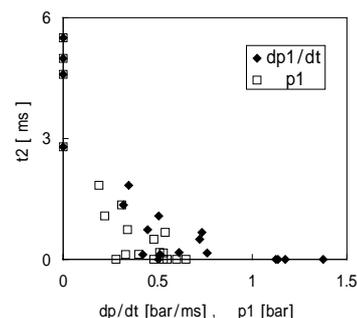


図 4 p_1 及び $dp1/dt$ と t_2 の関係 (単成分系)

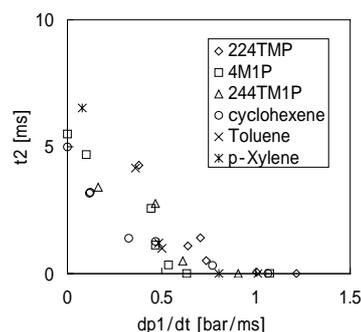


図 5 p_1 及び $dp1/dt$ と t_2 の関係 (混合系)

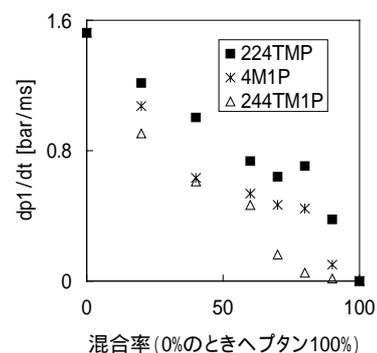


図 6 混合比と $dp1/dt$ の関係 (ヘプタンとアルケンの混合系)

離エネルギー (BDE) 及び生成するアリルラジカルの酸素付加しやすさの指標である酸素付加の反応ギブスエネルギー (G) に及ぼす影響について、量子化学計算により検討した。表 2 に置換基ごとのアリル水素の結合解離エネルギー及びアリルラジカルの酸素付加反応ギブスエネルギーを示す。

表 2 アリル位での反応に対する置換基効果 (単位は kJ/mol)

置換基	H	OCF ₃	CH ₃	SCF ₃	NO ₂	OH	CN	CHO	NH ₂	N(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅
BDE	352	339	336	334	328	319	315	310	309	309	306
G	-18	-8	-16	9	25	-27	41	28	-2	-2	23

この結果、例えばシアノ基 (-CN) を置換基として用いた場合、第 2 級水素と比較して、BDE は 84 kJ/mol 小さく、 G は 123 kJ/mol 大きい。つまり付加を妨げる。これは、低温酸化反応に寄与しない炭化水素といえ、より大きな混合効果が期待できる。次に、分子設計の指針を得るために、置換基の特性とアリル水素の BDE 及びアリルラジカルの G との関係、ラジカルの反応性を決定すると考えられる SOMO のエネルギー準位から考察する。一般に SOMO のエネルギー準位は電子供与基が付くと上がり、電子吸引基が付くと下がり、軌道の重なりによる安定化は軌道同士のエネルギー準位に近いほど大きいことが知られている。このことから、BDE はアリルラジカルと水素原子の各 SOMO の重なりによる安定化の大きさとして理解され、水素原子の SOMO のエネルギー準位は -0.316 eV であるから、図 7 において電子供与基がつくと BDE が小さくなることが理解できる。しかし、NO₂、CN、CHO のような電子吸引基では、エネルギー準位から予想される BDE よりも小さくなった。詳細は省略するが、結合が分子全体に広がる構造をとって安定化するためと考えられる。また G も同様に、酸素の HOMO は -0.324 eV、LUMO は -0.131 eV であるから、アリルラジカルの SOMO エネルギー準位が酸素の LUMO 準位に近づくほど G は小さくなる、つまり付加しやすくなるという結果が理解できる。以上より、BDE は電子供与基を付けると小さくなり、 G は電子吸引基を付けると大きくなるために本研究の場合には有効であるが、NO₂、CN、CHO のような電子吸引基は特に安定なアリルラジカルを形成し、低温酸化反応を抑制する効果に優れると予想される。

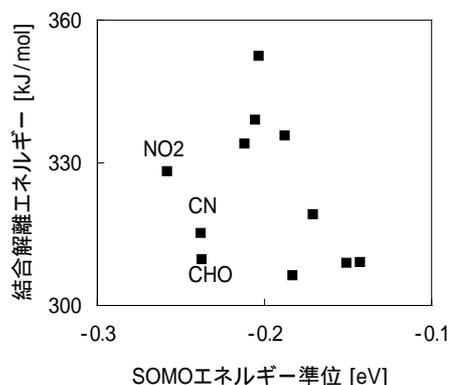


図 7 SOMO エネルギー準位と水素結合解離エネルギーの関係

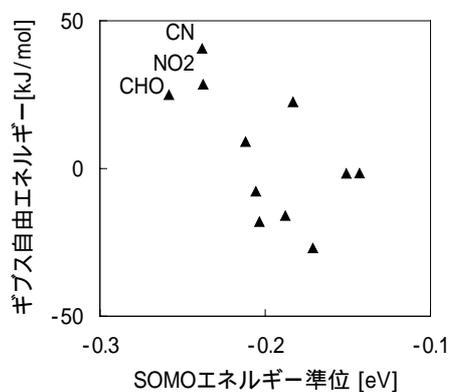


図 8 SOMO エネルギー準位と酸素付加ギブス自由エネルギーの関係

6. まとめ

本研究では種々の炭化水素及びその混合物について着火性を同一条件で評価した。その結果、低温酸化反応の発熱速度が着火遅れ時間の長短に大きく寄与し、発熱速度が大きいと中間温度酸化反応の時間が短くなり、着火遅れ時間は短くなった。低温酸化反応は、開始反応では C-H 結合解離エネルギー、酸素付加反応ではアルキルラジカルの不対電子の非局在化、異性化反応においては C-H 結合解離エネルギーと立体障害の影響を大きく受けることが示された。また、不対電子の非局在化は混合燃料において低温酸化反応の抑制効果をもたらし、それを利用した高オクタン価基材の分子設計が可能であることが量子化学計算により示唆された。