環境システムコース・環境安全システム工学 16646 塩田 三郎

### <u>1. 緒言</u>

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

### <u>2.1. 実験装置</u>

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。

# <u>2.2. 試料</u>

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	メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、
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



ンが10,20,30,40,60,80%となるように調製した。

# <u>2.3. 実験条件</u>

燃料の1回の噴霧量は87.5 mm<sup>3</sup>(87.5 µ1)、燃焼室内温 度・圧力は550 、4 Mpa にそれぞれ設定した。

### <u>2.4. 実験データの解析方法</u>

既往の研究から、炭化水素の酸化反応機構は一般的に 図1のように考えられている。炭化水素は温度領域により酸 化反応機構が変化するが、アルキルラジカルへ酸素が付加 する平衡反応が反応経路を決定する因子である。低温・高 圧側の条件ではこの平衡は右に移動し、低温酸化反応が 起こる。反応場が高温になるとこの平衡が左に移動し、中間



図 2 FIA 圧力波形模式図

温度領域の酸化反応が支配的になる。H2O2が分解する温度に達すると、活性種である OH ラジカルに分解し、反応が急激に進行するため発火に至る。低温酸化反応では大きな発熱を伴い、中間温度領域では 緩やかな発熱を伴う。

FIA から得られた圧力波形の模式図を図 2 に示す。波形をその傾きから 3 段に分けると、1 段目は低温酸化反応が、2 段目は中間温度領域の酸化反応が優勢に起きていると推測できる。よって各段において 圧力上昇遅れ時間を、反応時間を t、圧力上昇を p、圧力上昇速度 dp/dt を定義した。また特に、 3 を着火遅れ時間と定義する。

# <u>3. 計算</u>

化学構造と着火性の関係を考察する上で必要な C-H 結合解離エネルギー及び酸素付加の反応ギブス 自由エネルギー等の熱力学データを、量子力学計算により算出した。計算は分子軌道計算プログラム Gaussian98 を用い、計算レベルは B3LYP/6-31+G(d)とした。

また、特に自己着火性を低下させるアリル基(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-)を用いた燃焼制御物質の分子設計につ いて検討した。検討は、種々の置換基がアリル位のC-H 結合解離エネルギー及び酸素付加の反応ギブス エネルギーに及ぼす影響を調べることで行った。置換基は H、OCF<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>、SCF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、OH、 CN、CHO、NH<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>を用いた。さらに分子軌道のエネルギー準位・軌道係数についても検討した。計算 レベルは同じくB3LYP/6-31+G(d)とした。

#### 4. 実験結果及び考察

# 4.1. 低温酸化反応が自己着火 までの時間に及ぼす影響

単成分系での各物質の酸化反応時間を図3に示す。2,4,4-トリメチル-1-ペンテン、シクロペンタン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、p-キシレンは着火に至らなかった。また、単成分系におけるdp1/dt及びp1とt2の関係を図4に示す。図3と図4から、低温酸化反応が起きやすい物質ほど、中間温度領域での酸化反応の時間が短くなり、着火遅れ時間が短くなる傾向があるこ



とが分かる。低温酸化反応は発熱量・発熱速度が大きく、それが系に供給されることで、系が H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解温 度に到達する時間が短くなると考えられる。 次に、混合系における dp1/dt と t2 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。

### <u>4.2.1 枝分かれの影響</u>

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。

<u>4.2.2 二重結合の影響</u>

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。

### <u>4.2.3 環状構造の影響</u>

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。

### <u>4.2.3 ベンゼン環の影響</u>

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。

## <u>4.3. 混合効果</u>

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



図 6 混合比と dp1/dt の関係 (ヘプタンとアルケンの混合系)

カルによる他方の燃料分子水素引抜き(RH + R' 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。

### <u>5.計算結果及び考察</u>

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(CH2=CH-CH2-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 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。

置換基	Н	OCF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SCF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	OH	CN	CHO	NH <sub>2</sub>	N(CH3) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
BDE	352	339	336	334	328	319	315	310	309	309	306
G	-18	-8	-16	9	25	-27	41	28	-2	-2	23

表 2 アリル位での反応に対する置換基効果 (単位は kJ/mol)

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との関係を、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が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、 結合が分子全体に拡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、NO<sub>2</sub>、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。



#### 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。