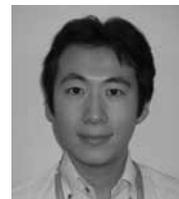


ETBE およびノルマルヘプタン、イソオクタン の燃焼素反応モデルの構築

システムインテグレート事業部 新エネルギー総括グループ
(前中央技術研究所 燃料研究所 燃料油・バイオ燃料グループ)

すずき ゆうし
鈴木 祐史



1. はじめに

化石資源の有効活用および環境負荷低減のため、自動車の燃費、排出ガス低減は今後も長きにわたって課題となり続ける。自動車燃費の低減のためには、内燃機関(エンジン)そのものの効率向上も強く求められ、過給ダウンサイジングエンジンや高圧縮比エンジンなどのように、新たなコンセプトの技術を取り入れたエンジンが次々と市場に投入されている。これら技術の導入に伴い、燃料が使われる環境、すなわちエンジン内で燃料が燃焼する際の温度・圧力条件が今後も変わり続けることになる。

一方、燃料製造側の観点からも、化石資源の有効活用および再生可能エネルギー資源の利用促進は大きな課題である。2009年に成立したエネルギー供給構造高度化法により、バイオ燃料の導入拡大や、燃料生産設備の効率化がさらに進展し、今後の燃料組成は大きく変化していくと想定される。

このように、燃料が使われるエンジン内の温度・圧力条件も、燃料そのものの組成も変化する状況の中で、効率的な燃料設計を行うためには、燃料が燃焼する過程を、最も基礎的な現象である素反応から理解する必要がある。本報告では、燃焼の素反応を取り扱う技術を、日本でバイオ燃料として用いられている ETBE (Ethyl tert-Butyl Ether) などの反応モデル作成の過程を通して紹介する。

2. 炭化水素の燃焼過程の素反応

図1にノルマルヘプタン(以下 n-ヘプタン)が900K以下の温度領域で燃焼する際の代表的な一連の反応を示した。n-ヘプタンが燃焼する過程では、水素引き抜き反応、酸素付加反応、分子内水素引き抜き反応などの多様な反応を経由して、系内のラジカル数が増加する連鎖分岐反応に至る¹⁾。図1に示した反応経路だけでも、最初の水素引き抜きや、酸素付加後の分子内水素引き抜き位置の違いにより、多くの異性体および反応が、現象を正しく記述するために必要になることが分かる。当然、図1に示したスキーム以外の反応も数多く存在するため、n-ヘプタン1分子の燃焼を記述するために数千の反応を考慮する必要がある。

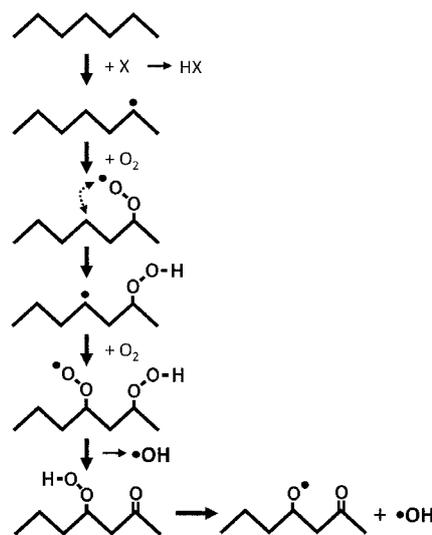


図1 ノルマルヘプタンの酸化反応スキームの代表的な一例

3. 反応モデル自動生成プログラム

2節で述べた通り、燃焼の素反応を正しく取り扱うためには、対象とする燃料分子ごとに、関連する反応および化学種を一つ一つ書き出し、その分子についての反応モデルを作成する必要がある。近年、これらの作業を手作業で実施するかわりに、コンピュータを使って自動的に行う、反応モデル自動生成プログラムが登場している。

反応モデル自動生成プログラムとしては、東京大学三好研究室開発の KUCRS²⁾などが提供されているが、今回は MIT (マサチューセッツ工科大学) の Green 研究室を中心に開発されているオープンソースソフトウェアである RMG (Reaction Mechanism Generator)³⁾を使用した。

RMGでは、全ての化学種を分子構造ごとに認識し(全ての異性体を考慮し)、図2に示した23種類の反応の型にのっとって、各化学種が反応し得る全ての反応を考慮に入れながら反応モデルを作成することができる。このため、RMGでは異なる燃料分子の反応モデルを組み合わせる際に、反応モデル間の相互反応を全て考慮に入れることができるという特徴を持っている。

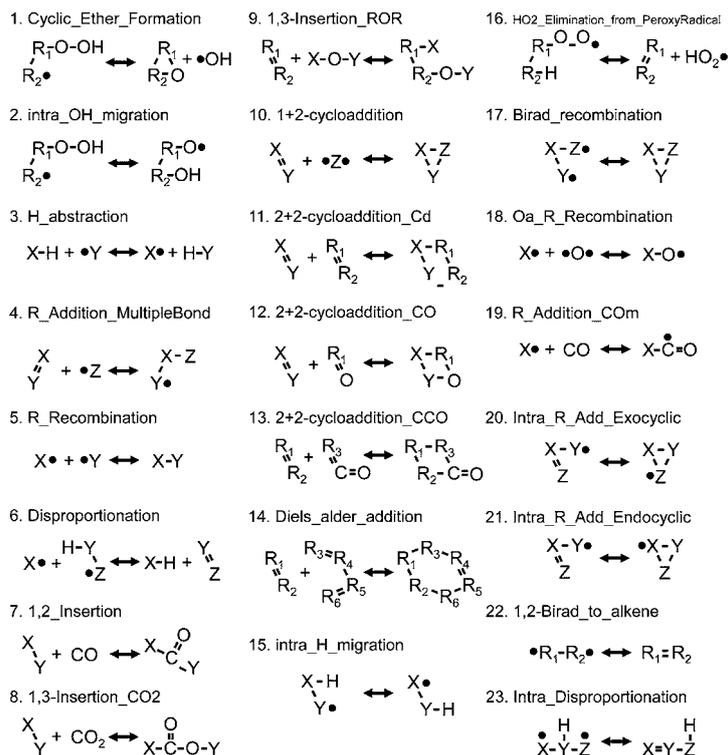


図2 RMG が考慮する 23 種類の反応の型 (図内の化学式の R_n は炭素を中心とした官能基、 X, Y, Z は任意の官能基)

4. ETBE、n-ヘプタンおよびイソオクタン混合系における反応モデル作成

4.1 ETBE 単独系の反応モデル作成

RMG では、反応モデルを作成する際に、これまで文献などで報告された反応速度パラメータをそのまま利用することもできる。ETBE の反応モデルを作成するにあたり、反応モデルの種にあたる Seed Mechanism については、Glarborg らのグループ⁴⁾の提案している炭素数 3 以下の分子についての反応モデルの一部などを利用した。

また、RMG では図 2 に示した反応の型ごとに、どのような構造を持った化学種同士が反応するかによって、反応速度を推測するアルゴリズムを備えている。この反応速度の推測についても、これまで報告された反応メカニズムを Library として利用することで精度を上げることができる。今回は、Curran らの PRF (Primary Reference Fuel) のモデル⁵⁾や Marinov のエタノールの反応モデル⁶⁾などを、RMG の Primary Reaction Library として利用した。

さらに反応モデルの精度を上げるため、ETBE 特有の反応である、エーテル酸素の隣の炭素上の水素引き抜き反応⁷⁾や、アルコールを生成する単分子解離反応⁸⁾の反応速度パラメータについて、既往の量子化学計算結果を Library や Seed Mechanism として取り込んだ。一方、ETBE が水素引き抜きを受けた後のラジカルが β 開裂を起こす図 3 に示した反応については、使われている反応速度パラメータが RMG による予測や文献^{8~9)}によりまちまち

であった。このため、図 3 の反応の速度パラメータについては、量子化学計算を実施し、その計算結果を利用した。

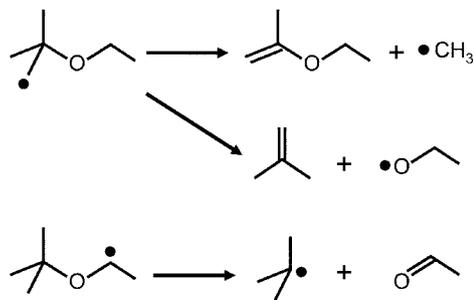


図3 今回量子化学計算を実施した ETBE 由来ラジカルの β 開裂反応

反応モデル自動生成プログラムとは言うものの、上述のように幾分手作業によるカスタマイズは必要となる。上述のカスタマイズを実施後に RMG により作成された ETBE の反応モデルには、118 の化学種と 1506 個の反応が含まれていた。なお、RMG は反応モデルを作成するにあたり、考慮した反応条件での反応流束が、ユーザーの定義する閾値よりも低い反応により生成する化学種を最終的な反応モデルからは削除する。実際、今回の ETBE の反応モデルを作成するにあたり、RMG は 21,216 の化学種、97,935 個の反応を考慮に入れており、その中から 118 の化学種、1506 の反応が抽出された。

作成した反応モデルについて、様々な実験結果との比較から妥当性を検証する必要がある。作成した反応モデルを使った計算には、Chemkin¹⁰などの燃焼解析ソフトウェアを利用することで比較的簡単に実行できる。本報告ではCantera¹¹というオープンソースのプログラムパッケージを利用して、Jet Stirred Reactor⁹、Shock tubeによる着火遅れ時間¹²、熱分解実験⁸の結果との比較を行い、妥当性を検証した。参考として、図4にJet Stirred Reactorでの実験結果(反応器出口での各化学種濃度の温度依存性)との比較結果を示した。図よりRMGにて自動生成した反応モデルにより、ETBEの反応がある程度正確に表現できていることが分かる。

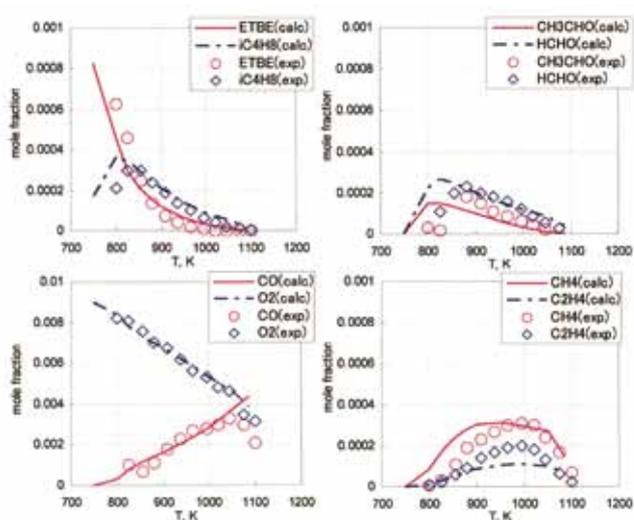


図4 Jet Stirred Reactor 出口組成の実験結果と計算結果の比較(実験結果は Glaude et al の結果⁹より)

4.2 n-ヘプタンおよびイソオクタンの反応モデルとの合成

自動車燃料は数百種類の分子の混合物である。よって将来の燃料設計を行うためには、単分子の反応モデルのみでなく、複数の分子を組み合わせた反応モデルを作成し、燃料分子同士の組み合わせ効果を把握する必要がある。

そこで、今回の検討では上記 ETBE の反応モデルと PRF (n-ヘプタンとイソオクタンの混合燃料) を組み合わせた反応モデルを、RMG を用いて作成した。作成の順序としては、まず PRF の反応モデルを RMG により作成したのち、4.1 節にて作成した ETBE の反応モデルと組み合わせるといふ 2 段階で実施した。なお、PRF の反応モデル作成時には、ETBE の時と同様の Seed Mechanism および反応 Library を用いた。

作成した反応モデルには 324 の化学種および 7,678 の反応が含まれていた。なお、当該反応モデル作成時に RMG は 12,136 の化学種および 1,076,033 の反応を考慮していた。

上記反応モデルを用いて、PRF と ETBE を混合した燃料のリサーチ法オクタン価 (RON) の実験値¹³ と計算値

の比較を行った。図5にオクタン価 80 および 90 の PRF (それぞれ PRF80、PRF90 と略す) に ETBE を 5、10、15 vol% 混合した際のリサーチ法オクタン価 (RON) の変化を示した。なお、計算上の RON については可変圧縮比の CFR エンジン (Cooperative Fuel Committee 認定エンジン) を模擬したエンジン条件で、燃料が着火し始める圧縮比を求めることで決定した。

図5において実験結果および計算結果がある程度一致していることから、当初の目的であった「複数(3種類)の分子が混合された燃料の素反応を、エンジンを模擬した条件で正しく取り扱うこと」ができていていることがわかる。

なお、PRF の反応モデルと ETBE の反応モデルを組み合わせる際、RMG では PRF の反応モデルに固有に含まれる化学種と、ETBE の反応モデルに固有に含まれる化学種間の反応 (Cross Reaction) を自動的に生成する。今回は 2,532 個の反応が Cross Reaction に相当し、これらの反応の影響について考察するため、PRF と ETBE を組み合わせた反応モデルから、Cross Reaction をすべて取り除いた反応モデルも作成して評価した。

今回の PRF、ETBE の 3 分子混合燃料の場合、Cross Reaction の有無で計算結果に大きな差は見られず、ETBE 混合による RON の変化は図5と同じ結果となった。これより、今回考慮した 3 分子の反応モデル間の相互作用については、それぞれの反応モデルに固有に存在する比較的大きな化学種 (炭素数概ね 4 以上) 同士の反応が大きな影響を持たず、主に 3 分子の反応モデルで共通に用いた C3 以下の小さい化学種が関連する反応で起きていることが分かった。

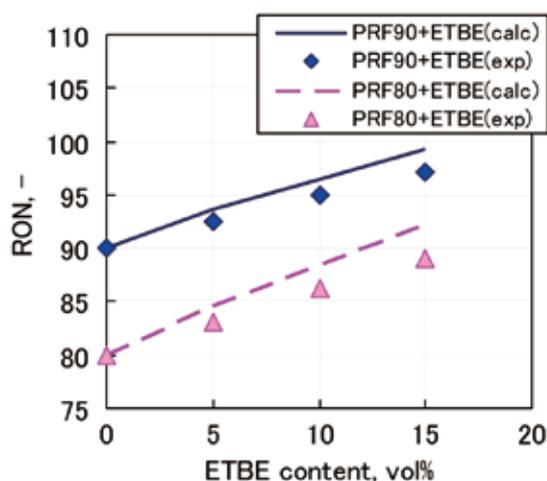


図5 PRF80、PRF90 に ETBE を混合した際のリサーチ法オクタン価 (RON) の変化の実験値と計算値の比較

5. まとめと今後の展開

本報告では、燃焼の素反応を取り扱う技術の紹介として、ETBE および n-ヘプタン、イソオクタンの 3 種類の分子を混合した燃料の反応モデルを作成する過程を簡単に

紹介した。近年の反応モデル生成の自動化ソフトウェアや反応解析ソフトウェアの進化により、燃焼の素反応を取り扱うための障害は小さくなっているように感じる。

現在の我が国の自動車用燃料を取り巻く環境を見てみると、電気自動車が既に販売を開始され、燃料電池自動車も普及に向けた検討が進められているなど、ガソリンや軽油などの従来型液体燃料からのシフトがじわりじわりと進みつつある。しかし、液体燃料と内燃機関の組み合わせは、今後も自動車用パワートレインの大宗を占め、現に新たなコンセプトを持ったエンジンが次々と市場に投入されている。こういったエンジン側の技術の進化に呼応した燃料設計を、燃焼の素反応を理解した上で実施することは、新たなパワートレインの研究と変わらぬ意義を持っている。

今後も、燃焼の素反応の理解に基づく燃料設計により、自動車の環境負荷低減へとつなげ続けていきたいと考えている。

— 参考文献 —

- 1) H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, *Combust. Flame*, 114, 149 (1998)
- 2) <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/KUCRS/>
- 3) William H. Green, Joshua W. Allen, Robert W. Ashcraft, Gregory J. Beran, Caleb A. Class, Connie Gao, C. Franklin Goldsmith, Michael R. Harper, Amrit Jalan, Gregory R. Magoon, David M. Matheu, Shamel S. Merchant, Jeffrey D. Mo, Sarah Petway, Sumathy Raman, Sandeep Sharma, Jing Song, Kevin M. Van Geem, John Wen, Richard H. West, Andrew Wong, Hsi-Wu Wong, Paul E. Yelvington, Joanna Yu; "RMG - Reaction Mechanism Generator v3.3", 2011, <http://rmg.sourceforge.net/>
- 4) C. L. Rasmussen, J. Hansen, P. Marshall, P. Glarborg, *Int. J. Chem. Kinet.*, 40, 454-480 (2008), C. L. Rasmussen, J. G. Jakobsen, P. Glarborg, *Int. J. Chem. Kinet.*, 40, 778-807 (2008), J. G. Lopez, C. L. Rasmussen, M. U. Alzueta, Y. Gao, P. Marshall, P. Glarborg, *Proc. Combust. Inst.*, 32, 367-375 (2009)
- 5) H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, *Combust. Flame*, 129, 253-280 (2002)
- 6) N. M. Marinov, *Int. J. Chem. Kinet.*, 31, 183-220 (1999)
- 7) T. Ogura, A. Miyoshi, M. Koshi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 5133-5142 (2007)
- 8) K. Yasunaga, Y. Kuraguchi, Y. Hidaka, O. Takahashi, H. Yamada, T. Koike, *Chem. Phys. Lett.*, 451, 192-197 (2008)
- 9) P. A. Glaude, F. Battin-Leclerc, B. Judenherc, V. Warth, R. Fournet, G. M. Côme, G. Scacchi, P. Dagaut, M. Cathonnet, *Combust. Flame*, 121, 345-355 (2000)
- 10) R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, M. E. Coltrin, J. F. Grcar, E. Meeks, H. K. Moffat, A. E. Lutz, G. Dixon-Lewis, M. D. Smooke, J. Warnatz, G. H. Evans, R. S. Larson, R. E. Mitchell, L. R. Petzold, W. C. Reynolds, M. Caracotsios, W. E. Stewart, P. Glarborg, C. Wang, C. L. McLellan, O. Adigun, W. G. Houf, C. P. Chou, S. F. Miller, P. Ho, P. D. Young, D. J. Young, D. W. Hodgson, M. V. Petrova, and K. V. Puduppakkam, *CHEMKIN Release 4.1.1*, Reaction Design, San Diego, CA (2007)
- 11) D. Goodwin, "Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes", Caltech, Pasadena, 2009. [Online]. Available: <http://code.google.com/p/cantera>
- 12) M. Yahyaoui, N. Djebaili-Chaumeix, P. Dagaut, C. E. Paillard, *Energy & Fuels*, 22, 3701-3708 (2008)
- 13) T. Ogura, Y. Sakai, A. Miyoshi, M. Koshi, P. Dagaut, *Energy & Fuels*, 21, 3233-3239 (2007)