

## 論文の内容の要旨

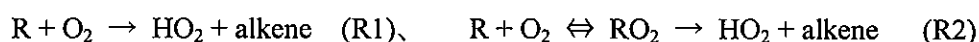
論文題目 レーザ吸収分光法を用いた DME 低温酸化機構に関する素反応研究

氏名 須崎 光太郎

### 1. 序論

炭化水素の自着火に影響を及ぼすとされる低温酸化反応( $T < 1000$  K)の詳細な反応メカニズムは、内燃機関における自着火問題、ノッキング現象、予混合圧縮自着火機関制御といった問題を検討していくうえで、近年非常に注目を浴びている。

低温酸化反応は一般的に炭化水素から水素原子が引き抜かれたアルキルラジカル(R)と酸素分子の再結合反応によりアルキルペルオキシラジカル( $RO_2$ )が生成する反応により始まる。その後、 $RO_2$ の内部異性化と酸素第二付加の経路から生成するOHの再生が、消費を上回ることから連鎖的に反応が進むとされる。その一方、温度の上昇に伴い $HO_2$ の生成も重要になり、 $HO_2$ の自己消費反応により低温酸化過程中に蓄積される $H_2O_2$ が自着火を引き起こす。低温酸化過程の進行においては $HO_2$ 生成経路と反応を促進させるOH生成経路への分岐比が重要な要素となる。 $HO_2$ の生成経路に関して、近年近赤外領域における $HO_2$ の選択的高感度検出の実現により炭素数の少ないエチル、プロピルラジカルと酸素分子の反応については明らかになった。それらによると $HO_2$ の生成過程はRと $O_2$ の反応から $RO_2$ に蓄積することなく、見かけ上直接的に生成するもの(R1)と、一旦 $RO_2$ で蓄積し、 $RO_2$ の熱分解反応により生成するもの(R2)が存在することが明らかになった。



本研究では炭化水素に酸素原子を含むエーテル系で最も単純なジメチルエーテル(DME、 $CH_3OCH_3$ )を用いた。DMEは自着火性が高く、次世代の燃料の一つとしても検討されている。DMEの低温酸化反応はメトキシメチルペルオキシラジカル( $CH_3OCH_2O_2$ )の内部異性化を経由したOHの生成が有利で、OHの再生による連鎖反応であることがモデルの上では示されているが、素反応レベルでは検証されていなかった。また $HO_2$ の生成経路についてもこれまで実験的には全く検討されていなかった。

そこで本研究では $HO_2$ 、OHを近赤外周波数変調分光法とHerriott型長光路吸収セルを組み合わせた装置により観測し、さらに同一のセルにおいて $RO_2$ を紫外吸収分光法により観測することによりDME低温酸化過程を素反応レベルで検討を行い、 $HO_2$ の生成経路を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験

HO<sub>2</sub>、OH の高感度検出を行うため、周波数変調分光法と Herriott 型長光路吸収セルを用いた。実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。1.4 μm のダイオードレーザから発した近赤外光は EOM により 600 ± 2.6 MHz に変調され、Herriott タイプのセルを透過した後、フォトディテクターにより検出される。位相変調を受けた搬送波とサイドバンドとの吸収強度差により、ディテクターで検出されたシグナルには吸収量に比例したビートが現れる。副変調周波数の 2 倍の周波数成分(5.2 MHz)であるそのビート信号を検波回路により取り出し、デジタルオシロスコープで積算し、シグナルを取り込んだ。さらに CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の観測を行うため、同じセルに紫外吸収光学系を構成した。光源に重水素ランプを用い、2 枚のレンズでコリメートした紫外光を、同じセル内に、近赤外光が出射する部分から入射した。セル内を透過した紫外光を、分光器に入射し、光電子増倍管により検出した。反応は DME / O<sub>2</sub> / Cl<sub>2</sub> の閃光分解法を用い、酸素濃度を過剰にすることで、塩素分子の 2 次反応が無視できる条件で行った。HO<sub>2</sub>、OH の初期塩素原子濃度に対する生成割合は CH<sub>3</sub>OH / O<sub>2</sub> / Cl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>OH / O<sub>2</sub> / Cl<sub>2</sub> / NO の混合気体から得られる信号を参照して得た。温度は 298 K から 625 K まで、圧力を 20 torr から 90 torr まで変化させた。典型的な実験条件は [Cl<sub>2</sub>] = 2 × 10<sup>14</sup>、[O<sub>2</sub>] = 1.2 × 10<sup>16</sup>、[CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>] = 1 × 10<sup>15</sup> molecule cm<sup>-3</sup> とし、このとき、初期塩素原子濃度はおよそ 5 × 10<sup>13</sup> molecule cm<sup>-3</sup> であった。

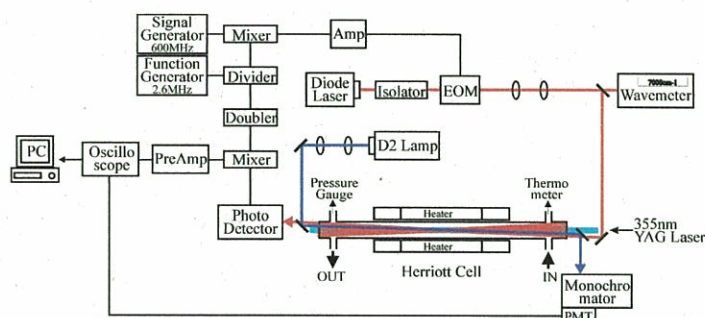


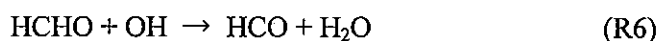
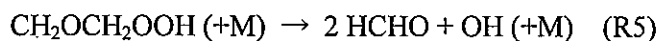
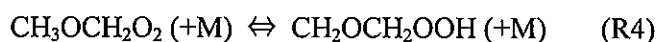
Fig. 1 Experimental apparatus.

## 3. 結果・考察

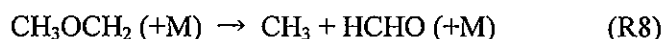
Figure 2 に 600 K 及び 298 K における (a) HO<sub>2</sub>、(b) OH、(c) CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の時間プロファイルを示した。600 K では HO<sub>2</sub> は徐々に生成し、OH は反応開始直後に急激に生成し、その後減衰する。OH の収率は直鎖の炭化水素に比べおよそ 20 倍であり、OH 生成経路がより有利であることがわかる。CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は反応開始後に急激に生成し、その後減衰して時間変化がなくなるという結果を得た。298 K では HO<sub>2</sub> は反応開始直後に微量生成し、その後減衰せず一定のシグナルを示した。OH は 298 K においても生成し、反応開始直後に生成し、その後減衰した。また、CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は反応開始直後に生成し、およそ CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の自己消費反応の速度定数に従い減衰した。

既存のメカニズムにおいて 600 K 近辺での HO<sub>2</sub> の生成経路は、以下の反応経路で示さ

れている。

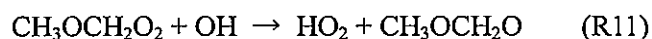
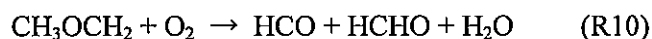
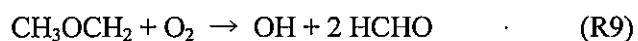


600 K では(R3)と  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  の熱分解反応が競合する。



ところがこの既存のモデルでは本実験で得られた時間変化は再現されない。既存のモデルは常圧以上の条件に最適化されているため、圧力依存を示す単分子反応の速度定数は高圧極限の値が採用されている。そこで圧力依存を示す(R3)~(R5)及び(R8)の速度定数を(R3)~(R5)は Yamada らの理論計算値を用いて、(R8)は本実験装置を用いて実測し、Troe の式で表現した。その値を Table 1 に示す。本実験条件ではこれらの反応はほぼ fall-off 領域にあることがわかる。しかし、これらの修正のみでは、どの時間変化も再現されない。

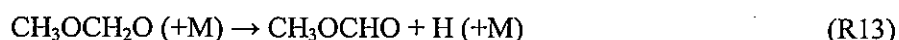
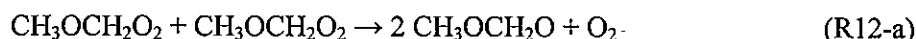
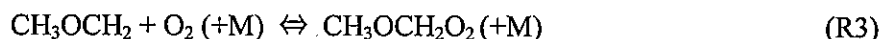
そこで、 $\text{HO}_2$ 、 $\text{OH}$  の時間変化を再現するために以下の反応を考慮した。



このとき、各速度定数を  $k_9 = 4.0 \times 10^{-13}$ 、 $k_{10} = 5.8 \times 10^{-14}$ 、 $k_{11} = 4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  としたとき、 $\text{HO}_2$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$  の時間プロファイルは Fig. 2 に示した通りほぼ再現された。Fig. 3 に G2M(UCC1)法により得た  $\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{O}_2$  反応のポテンシャルエネルギーダイアグラムを示す。直鎖の炭化水素で示された  $\text{RO}_2$  からの  $\text{HO}_2$  生成経路は DME においては反応障壁が高く、本温度域ではほぼないと考えられる。本計算により新たに  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OOH}$  の内部異性化後、 $\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{O}$  から  $\text{HCO}$  が生成する経路が存在することが示された。 $\text{HCO}$  生成後は(R7)により  $\text{HO}_2$  が生成する。600 K において  $\text{HO}_2$  は主に  $\text{HCO}$  を経由して生成することが明らかになった。 $\text{HCO}$  は既存のモデルにおける  $\text{HCHO} + \text{OH}$  から生成するがそれだけでは  $\text{HO}_2$  生成の全てを説明できず、 $\text{HCO}$  生成の一部は  $\text{QOOH}$  から  $\text{HOQO}$  への内部異性化を経由する新たな反応経路により  $\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{O}_2$  から直接的に生成することが明らかになった。また  $\text{OH}$  も反応開始直後に生成し、それら

は  $\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{O}_2$  から直接的に生成してくるものであることが示された。

298 K においては既存のメカニズムでは以下の反応により  $\text{HO}_2$  が生成するとされている。



しかし、既存のモデルだけではプロファイルは再現されず、600 K 同様に (R9) ~ (R11) の反応を考慮したとき、Fig. 2 に示したとおり、3 つの化学種のプロファイルを再現することができた。このとき、(R11) の速度定数は温度に依存しないとし、 $k_{11} = 4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  とした。(R9)、(R10) の速度定数は各温度におけるプロファイルから、 $k_9 = 1.55 \times 10^{-13} \times \exp(4.7 \text{ kJ/mol} / \text{RT})$ 、 $k_{10} = 1.1 \times 10^{-13} \times \exp(-3.2 \text{ kJ/mol} / \text{RT}) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  とした。本温度域では  $\text{HO}_2$  は  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$  の自己消費反応から始まる一連の反応から生成するが、反応開始直後の  $\text{HO}_2$  は  $\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{O}_2$  からの  $\text{HCO}$  の直接生成経路と  $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$  の反応により生成することが明らかになった。

#### 4. 結論

本研究により、DME における低温酸化過程の  $\text{HO}_2$  生成経路は 500 K 近辺を境界とし、600 K 近辺では  $\text{HCO}$  を経由する経路から生成し、298 K 近辺では  $\text{RO}_2$  の自己消費反応から主に生成し、これまで明らかにされている炭化水素とは異なる経路で生成することが明らかになった。素反応レベルで新たな  $\text{HO}_2$  生成経路を明確にした点において、炭化水素の燃焼モデル構築に適用可能な知見を得ることができた。

Table 1 Rate constants of unimolecular reactions.  $T^{***}$ ,  $T^*$  and  $\alpha$  are the parameters of Troe formula,  $F_{\text{cent}} = (1 - \alpha) \exp(-T/T^{***}) + \alpha \exp(-T/T^*)$ , where T is the temperature.

Reaction		$A_{\text{ker}}: \text{s}^{-1}$ $k_0: \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	E $\text{kJ mol}^{-1}$	$\alpha$	$T^{***}$	$T^*$	Fall-off Pressure at 600K $A_{\text{ker}}$
(R3)	$k_{\text{inf}}$	$5.82 \times 10^{12}$	0	0.31	247	$5.9 \times 10^{-4}$	70.2
	$k_0$	$1.04 \times 10^{16}$	-26.7				
(R4)	$k_{\text{inf}}$	$6.53 \times 10^{10}$	76.1	0.25	2088	$1.0 \times 10^{-4}$	3.0
	$k_0$	$2.33 \times 10^{15}$	47.7				
(R5)	$k_{\text{inf}}$	$1.16 \times 10^{13}$	86.1	-2.69	162.6	$1.1 \times 10^{-5}$	24.6
	$k_0$	$3.19 \times 10^{18}$	81.1				
(R8)	$k_{\text{inf}}$	$1.6 \times 10^{13}$	106.6	0.5	350	400	42.9
	$k_0$	$2.8 \times 10^{16}$	75.7				

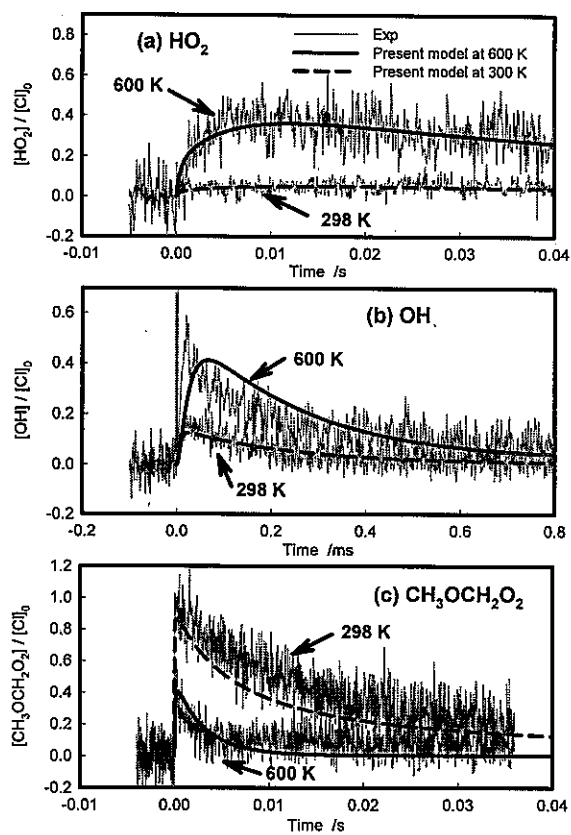


Fig.2 Time profiles of  $\text{HO}_2$ ,  $\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$  at 298 K and 600 K,  $[\text{M}] = 1.1 \times 10^{18} \text{ molecule cm}^{-3}$ .

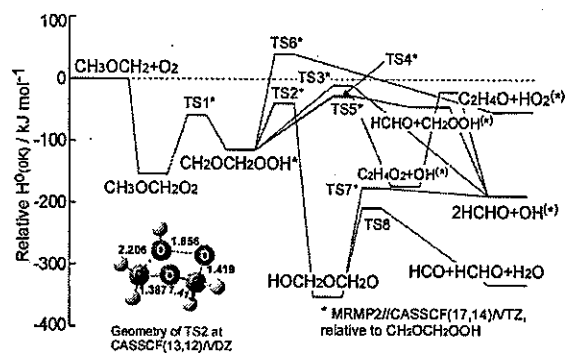


Fig. 3 Potential energy diagram of  $\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{O}_2$  reaction.