反射衝撃波背後におけるアセトンの均一相熱酸化機構*

坪井孝夫^{*1}, 石井一洋^{*1}, 田村 秀^{*2}

Homogeneous Thermal Oxidation of Acetone Behind Reflected Shock Wave

Takao TSUBOI^{*3}, Kazuhiro ISHII and Shigeru TAMURA^{*3}Department of Mechanical Engineering, Yokohama National University,
79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa, 240-8501 Japan

The thermal oxidation of acetone mixture, highly diluted with argon, has been observed in the mixtures of 0.02-0.5% acetone and 0.04-10% oxygen using UV absorption and IR emission. The experiments were performed behind reflected shock wave at temperatures 1200-1700 K and at densities $(2-9) \times 10^{-5}$ mol/cm³. The time histories of absorption intensity at 270 nm and emission at 3.4 μ m due to CH₃COCH₃, absorption intensity at 310 nm due to OH, emission intensity at 4.2 μ m due to CO₂, and emission intensity at 4.7 μ m due to CO and CO₂ were followed. The oxidation scheme CH₃COCH₃ → CH₃CO → CH₃ → (C₂H₆) → C₂H₄ → CH₂O(H₂C₂O) → CO → CO₂ was obtained by comparing the experimental profiles with the profiles of computer simulation. The rate of acetone decomposition influenced the induction period of the oxidation.

Key Words: Chemical Reaction, Thermal Oxidation, Shock Wave, Acetone, Methyl Radical, UV Absorption, IR Emission

1. 緒 論

反応速度論を利用した熱酸化反応の基礎研究のため, メタン・エタン・プロパンを中心とした飽和系炭化水素⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾, またエチレン系炭化水素⁽⁵⁾, アルコール系⁽⁶⁾, ベンゼン系⁽⁷⁾ 燃料が多く研究され, その熱酸化機構も多くの実用性のあるものが提案されている⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾. さらに最近ではジメチルエーテルの研究にも着手され始めている⁽¹³⁾. これら研究開発の状況下においてケトン系炭化水素の熱酸化機構解析も必要なテーマになった. これら熱酸化の基礎研究とは別に, 熱機関用燃料の多様化の一環として, ジメチルエーテルとともにアセトンを燃料として使用する提案がなされている⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾. 宮城ら⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾によると, アセトンを燃料として用いるとその火花点火機関はガソリン燃料と同等かそれ以上の性能を得ることができる. 排気ガス中におけるCO濃度も減少する. しかし, 逆にNO_x, HC, アルデヒド, 酢酸等はガソリン燃料より多い.

これらの応用面での解析のためにも, 基礎的なアセトンの熱酸化反応機構を求めておくなくてはならない.

これまでのアセトン熱酸化の基礎研究はアセトン自身が酸素雰囲気下の鋼製容器において, 不安定であり, 室温においても, ゆっくりではあるが酸化が進むために, 衝撃波管での実験のように通常その予混合混合気を十分時間をかけて均一相混合をすることが出来なかったなどのため, ほとんど研究されてこなかった. 酸素の存在しないアルゴン不活性気体で十分に希釈されたアセトンのみについての単分子熱分解反応の研究はEmstら⁽¹⁸⁾によりなされ, 大気圧近傍にあっては低圧域から高圧域への遷移領域にあることが観測され, その反応速度定数は衝撃波管を用いて測定された. 衝撃波加熱の方法以外では, 光分解の研究が少しなされている程度である⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾. また衝撃波管を用いて, 燃料の熱酸化過程を研究する場合, すべての燃料に共通することであるが, 測定時間中反応気体をできるだけ均一相に保つために発熱量の影響の少ない, かつ入射衝撃波背後で境界層ができるだけ発達しない状態で測定を進める必要がある. このために, 試料混合気は不活性気体のアルゴンで十分に希釈しなくてはならない. 本研究はこのように不安定なアセトン気体の熱酸化過程を混合気の拡散混合時間とアセトンの安定に存在す

* 原稿受付 2000年7月17日.

^{*1} 正員, 横浜国立大学工学部(〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5).^{*2} 横浜国立大学大学院.

E-mail: tsuboi@ynu.ac.jp

る時間という相反する二つの要素を考慮しつつ、混合容器をステンレス管に替えて、反射衝撃波背後の高温気体中で測定する試みである。

2. 実験方法

アセトンの試料気体をできるだけ長時間保持するために、全ステンレス製の容器にそれぞれの試料気体を順次混合した。混合気の配管等もすべてステンレス材を使用した。この後、混合気の安定性を以下二つの方法によりチェックした：(1)第1は压力容器内の混合気の圧力変動を追跡した。初気圧 53 kPa (400 torr) と 66 kPa (500 torr) の場合、アセトン 20% + 酸素 80% 混合気を 17 h 放置した場合、誤差 1% の範囲内で圧力は一定に保たれた。初気圧 8 kPa (60 torr) のアセトン 100% 気体は 60 h で 3% 減少した。(2)二つめは混合気を用いて実際に実験し、その違いを検証した。アルゴン希釈されたアセトン 1% 混合気の 270 nm の吸光信号と 4.2 μm の発光信号を混合気製造後 1 h と 13 h で、同様に、アルゴン希釈されたアセトン 1% + 酸素 4% 混合気の信号を 2 h と 36 h 後にチェックした。両方のケースとも実験誤差以上の差異は認められなかった。以上の結果より、本実験の混合気はさらに高度に希釈するので、容器内において、実験結果に影響のあるアセトンの触媒反応はほとんどないと判断した。これらを考慮して、混合気製造後 10 h 以内に実験を行うこととした。

実験は管径 100 mm、低圧部長さ 4 250 mm、高圧部長さ 2 020 mm の通常の衝撃波管で行われた⁽³⁾。入射衝撃波速度は 400 mm 間隔に設置された白金抵抗ゲージを用いて測定し、衝撃波の安定性を減衰率より判断し 1%/m 以内の実験データを採用した。測定は反射衝撃波背後の光をモノクロメータ (Zeiss MM 12) により分光し、光電子増倍管と赤外線検出器により、紫外線と赤外線の強度変化を追跡した。

試料気体の純度はアセトンが 99.5% ($\text{H}_2\text{O} < 0.3\%$, $\text{CH}_3\text{COCH} < 0.001\%$, $\text{HCO} < 0.002\%$, $\text{CH}_3\text{OH} < 0.05\%$)、酸素は 99.9%、そしてアルゴンは 99.9995% のものを用いた。

3. 実験結果

実験は 0.02~0.5% のアセトン、0.04~10% の酸素をアルゴンで希釈し、当量比 $\phi = 0.2, 1.0, 2.0$ の試料気体を、温度 $T = 1\,200 \sim 1\,700\text{ K}$ の範囲内で衝撃加熱して行った。図 1(a), (b) は実験により得られた信号の一例を、あとで考察の章で記述される計算機実験の結果とともに示す。 ΔI は消光信号 $(I_0 - I)/I_0$ であ

Fig. 1 Light extinction and emission profiles due to CH_3COCH_3 (270 nm), CO_2 (4.2 μm) and CO (4.72 μm) [upper Figure (a)], OH (310 nm) and CH_3 (216 nm) [lower Figure (b)] respectively. Mixture condition is 0.5% CH_3COCH_3 , $\phi = 1.0$, $T = 1\,530\text{ K}$, $\rho = 4.3 \times 10^{-5}\text{ mol/cm}^3$. Only the profiles at 216 nm are obtained for mixture 0.1% CH_3COCH_3 , $\phi = 1.0$, $T = 1\,521\text{ K}$, $\rho = 6.3 \times 10^{-5}\text{ mol/cm}^3$. Short-dashed lines are profiles obtained by computer simulation. τ_{CO_2} , τ_{OH} are the definition of induction time for CO_2 (4.2 μm) and OH (310 nm)

り無次元化してある。下付きの数字はそれぞれ 270 はアセトンを中心にした 270 nm の、また 310 は OH 基を中心にした波長を表し、この信号については同じグラフ軸に掲載するために $\Delta I/5$ の値を示し、 CO_2 は 4.2 μm の二酸化炭素に起因する赤外発光である。さらに 216 nm の消光信号 $\Delta I/100$ 、ならびに 4.72 μm の CO の発光信号も同時に掲載されている。時間は観測位置への反射衝撃波の到着時を零とした。これら種々

のスペクトル強度測定は一部の条件でのみ比較のために測定された。

これらスペクトルの特徴を記すと、

(1) 領域 216.4 nm: 反射衝撃波到着直後から急激に光消光(吸収)信号が増大し、その後少しずつ減少を始め、後述するような二酸化炭素信号の始め(誘導時間 τ_{CO_2})付近より減少した。

(2) 領域 200~300 nm: この領域全体にわたりアセトンの消光信号が観測され、さらにケテン、アセチレン、エチレン、アセトアルデヒドと思われる中間生成物光が観測された。

(3) 領域 300~320 nm: 反射衝撃波よりアセトンによる消光信号が現れ、誘導時間 τ_{CO_2} ほど経過したのち OH 消光信号 τ_{OH} が現れた。

(4) 領域 2.7~3.1 μm : 反射衝撃波背後より発光信号が観測され、誘導時間 τ_{CO_2} ほど経過したのち二酸化炭素と水蒸気による強い発光信号が得られた。

(5) 領域 3.2~3.5 μm : 反射波背後より発光信号が観測され、誘導時間 τ_{CO_2} ほど経過したのち消滅した。

(6) 領域 4.2~4.5 μm : 反射波到着直後においては何も信号は現れず、ある誘導時間 τ_{CO_2} を経過後二酸化炭素に起因する発光信号が現れ、熱酸化終わりに相当する平衡状態に達した。

(7) 領域 4.6~4.8 μm : 反射波到着後直ちに一酸化炭素の発光信号が現れ、この発光はその後減少するが、同時に 4.2 μm の二酸化炭素の発光がこの領域でも観測され、両方の発光信号の合さった発光が観測された。

これらの信号強度と信号の形を比較した結果、実験はおもにアセトンの消光信号を 270 nm 領域で、二酸化炭素の発光信号を 4.2 μm 領域で、その時間変化を追跡することにより行われた。

270 nm のアセトンによる消光信号は化学量論比以上の燃料過剰側の混合気においては指数関数的に減少した。メタンガス等で観測されるはっきりとした誘導時間は観測されず、図 2(a) の ΔI_{270} の信号に現れるごとく、単分子反応と類似のプロフィールを示した。これはアセトンが熱的に大変不安定であり、比較的低温で熱分解を起こし、しばらく何らかの比較的稳定な中間生成物が存在し、その後主反応としての連鎖反応が起こることを示している。これら異なる波長で観測されたそれぞれの化学種より誘導時間を定義したものを図 2 に示す。酸素過剰になるにつれ、実験温度が低下するために単分子分解反応速度が遅くなり、270 nm における消光信号は一定を保ち始め、その後の酸素の

Fig. 2 Induction periods at various definition. τ_{CO_2} : The beginning of CO_2 -emission at 4.2 μm , τ_{OH} : the beginning of OH absorption at 310 nm, $\tau_{a,i}$: the beginning of acetone absorption at 270 nm, $\tau_{a,1/2}$: the half value of acetone absorption at 270 nm

存在による中間生成物との反応に起因する連鎖反応がアセトン消滅反応に大きく寄与を始め、メタン反応のようないわゆる誘導時間が観測され始めた。一方二酸化炭素発光においては衝撃波到着後その発光信号はしばらく現れず、その後急速な発光信号の増大が見られた。考察の項で議論するようにこれらの波長には目的の化学種以外の化学種による信号が含まれていた。そこで本研究においては誘導時間として、アセトン反応を特徴付けるため、270 nm 消光信号の初期値の半分になる時間 $\tau_{1/2}$ と二酸化炭素生成反応すなわち主酸化反応を特徴づける 4.2 μm 発光反応開始時間 τ_{CO_2} の二つを誘導時間として、アセトン熱酸化現象を追跡した。

これらの誘導時間を一つの式で表すのはその熱酸化現象が複雑なため、炭化水素燃料の場合、難しいことが多いが、過去において、0.1~1.0%前後において実験式で表し、その特徴を比較することがあるので、このアセトンにおいても、そのようなデータ整理をしてみると、図 3 と図 4 はその実験結果の全体像を示し、実験式で表すと 4.2 μm 発光からは、

$$\tau_{\text{CO}_2} = 1.3 \times 10^{-12} [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^{0.29 \pm 0.02} [\text{O}_2]^{-0.53 \pm 0.03} [\text{Ar}]^{-0.25 \pm 0.03} \exp(166 \pm 40 \text{ kJ/mol}/RT) [\text{s}] \quad \dots\dots\dots (1)$$

270 nm のアセトン消光信号においては、

$$\tau_{a,1/2} = 5.0 \times 10^{-12} [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^{0.02 \pm 0.06} [\text{O}_2]^{-0.09 \pm 0.04} [\text{Ar}]^{-0.33 \pm 0.04} \exp(157 \pm 40 \text{ kJ/mol}/RT) [\text{s}] \quad \dots\dots\dots (2)$$

が得られ、近似的にそれぞれの分子濃度の誘導時間への影響を見ることができた。式(1)、(2)の両方の比

Fig. 3 Reduced induction periods τ_{CO_2} for mixtures: 0.02, 0.1, 0.5% CH_3COCH_3 , $\rho = 2, 5, 9 \times 10^{-5} [mol/cm^3]$. Circles show the data of ϕ (equivalence ratio) = 0.2, quadrangles are those of $\phi = 1.0$, and rhombi are $\phi = 2.0$

Fig. 4 Reduced induction periods $\tau_{a,1/2}$ for mixtures: Symbols are the same as shown in Fig. 3

較より確認できるように、アセトン燃料が熱的に不安定であり、酸素の存在に関係なく分解することより、式(2)はアセトン燃料への依存性が大変に小さい。

4. 考 察

標準形衝撃波管の反射衝撃波背後においては試料気体は停止し、気体の圧力、温度が約 1 ms ほど一定に保たれる。ただこの状態は隔膜の破断状態、超音速流れの乱れによる衝撃波速度の減少により、実験状態ごとに少しずつ温度や圧力が変化する。本実験においては、この等温等圧状態からのずれを少なくするために、入射衝撃波速度の変動率を観測し、速度減少率が 1%/

m 以下の実験データのみを採用した。同様の注意を払って得られた他の気体燃料の誘導時間はメタンの場合⁽¹⁾

$$\tau_{CH_4} = 4.0 \times 10^{-15} [CH_4]^{0.32} [O_2]^{-1.02} [Ar]^{0.0} \exp(222 \text{ kJ/mol}/RT) [s] \quad (3)$$

エタンでは⁽²¹⁾

$$\tau_{C_2H_6} = 2.35 \times 10^{-14} [C_2H_6]^{0.46} [O_2]^{-1.26} [Ar]^{0.0} \exp(143 \text{ kJ/mol}/RT) [s] \quad (4)$$

プロパンでは⁽⁴⁾

$$\tau_{C_3H_8} = 4.4 \times 10^{-14} [C_3H_8]^{0.57} [O_2]^{-1.22} [Ar]^{0.0} \exp(177 \text{ kJ/mol}/RT) [s] \quad (5)$$

メタノールでは⁽⁶⁾

$$\tau_{CH_3OH} = 1.4 \times 10^{-16} [CH_3OH]^{-0.1} [O_2]^{-0.19} [Ar]^{-0.62} \exp(201 \text{ kJ/mol}/RT) [s] \quad (6)$$

が得られている。誘導時間は Burcat⁽⁴⁾⁽⁵⁾ らは圧力変動で定義し、著者らは燃料がほとんど消費されない誘導時間が経過後燃料信号の急激な減少を始める時間すなわち燃料が消費される主反応領域の始まる時間をもって定義した⁽¹⁾。本文中に記したごとく、誘導時間はその定義により異なるが、メタンではメタン発光信号の消え始める時間、 CH_3 吸光信号の消え始める時間、OH 吸光信号の出始める時間、 CO_2 発光信号の出始める時間、Burcat らの圧力信号の出始める時間等これらの値はほぼ一致しているので⁽¹⁾⁽²⁾ どの信号を採用しても、Burcat らと比べうる。メタノールではメタノール燃料の赤外発光信号と CO_2 発光信号では異なる誘導時間を示している⁽⁶⁾。これら誘導時間の違いを考慮しながら、二酸化炭素信号や圧力信号で誘導時間を観測した場合、式中の濃度の指数に注目すると、通常の炭化水素燃料では燃料濃度は誘導時間に負の作用をし、酸素濃度は正の作用をし、不活性気体では実質的な作用はない。これに反し、メタノールでは燃料、酸素濃度の影響力は少ないか少なく、不活性気体であるアルゴンとの衝突によるメタノールの熱分解速度が誘導時間に作用していることが確認できる。アセトンは同じ燃料信号から比較するならば、式(2)から見て、燃料、酸素濃度はほとんど誘導時間には依存せず、アルゴン濃度依存はメタノールほどではないが、影響することを見ることができる。全体を眺めるとアセトンはメタノール系と炭化水素系の中に位置していることが見て取れる。誘導時間として、圧力上昇や二酸化炭素の発生ではなく、燃料の分解始め、すなわち、より酸化反応段階の始めに注目すると、燃料が中間性成物より熱的に不安定である場合には、不活性気体の関連する燃料の熱分解がその誘導時間に寄与しだす。

これは未発表データではあるが著者らが行ったプロ

Table 1 Reaction Mechanism of Acetone Oxidation (CH_3COCH_3 , CH_3CHO systems) [Units: kJ mol^{-1} , cm^3]
 The parentheses show references, whose data were shifted in order to make the simulation data agree with measured data. The symbol * is our estimated values. The rate constant defined as the equation: $k = 10^a \exp(-E/RT)$

No	Reactions	Rate constants				Refs
		<i>a</i>	<i>E</i>	<i>a</i>	<i>E</i>	
1	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + (\text{Ar}) = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3 + (\text{Ar})$					
	9.0E-06 mol/cm^3	11.88	247	9.32	-79	*(18)
	6.0E-05 mol/cm^3	13.09	267	10.54	-59	*(18)
	3.0E-04 mol/cm^3	14.23	291	11.68	-35	*(18)
	1.0E-03 mol/cm^3	14.81	301	12.26	-26	*(18)
	1.5E-03 mol/cm^3	14.82	301	12.27	-26	*(18)
2	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{COCH}_2 + \text{CH}_4$	12.0	41	14.3	77	*
3	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$	12.7	41	14.4	78	*
4	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H} = \text{CH}_3\text{COCH}_2 + \text{H}_2$	12.0	20	12.8	53	*
5	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3$	12.0	41	11.1	83	*
6	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{O} = \text{CH}_3\text{COCH}_2 + \text{OH}$	12.0	20	12.5	45	*
7	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{O} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{O}$	12.0	41	10.7	76	*
8	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{COCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	12.3	41	13.8	137	*
9	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{O}$	12.3	62	12.4	37	*
10	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{COCH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	12.0	41	13.5	16	*
11	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{O}_2$	12.0	62	12.4	9	*
12	$\text{CH}_3\text{COCH}_2 = \text{H}_2\text{C}_2\text{O} + \text{CH}_3$	12.0	251	9.7	147	*
13	$\text{CH}_3\text{COCH}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{C}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	12.0	146	9.7	266	*
14	$\text{CH}_3\text{COCH}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}$	12.0	146	9.0	19	*
15	$\text{CH}_3\text{COCH}_2 + \text{H} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3$	13.0	20	10.2	98	*
16	$\text{CH}_3\text{COCH}_2 + \text{O} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$	13.0	20	11.4	389	*
17	$\text{CH}_3\text{COCH}_2 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{O}$	13.0	33	11.2	43	*
18	$\text{CH}_3\text{COCH}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	12.7	62	9.8	168	*
19	$\text{CH}_3\text{COCH}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_4$	12.7	33	13.7	313	*
20	$\text{CH}_3\text{CO} = \text{CH}_3 + \text{CO}$	7.7	17	7.3	-8	*(10)
21	$\text{CH}_3\text{CO} = \text{CH}_2\text{CHO}$	10.2	155	10.8	131	*
22	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2$	13.5	23	12.4	91	10
23	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H} = \text{CH}_2\text{CHO} + \text{H}_2$	13.5	23	13.0	67	10
24	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{OH}$	12.7	7	11.3	67	10
25	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O} = \text{CH}_2\text{CHO} + \text{OH}$	11.9	7	11.1	43	10
26	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{HO}_2$	13.6	164	12.1	-8	*(10)
27	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	13.0	3	12.6	135	10
28	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	12.0	41	12.2	149	*(10)
29	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$	12.5	50	12.0	60	10
30	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}_2$	12.0	62	12.1	48	*(10)
31	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_4$	14.6	75	15.0	146	10
32	$\text{CH}_3\text{CHO} + (\text{Ar}) = \text{CH}_3 + \text{CHO} + (\text{Ar})$	15.9	343	13.6	66	
	1.0E-05 mol/cm^3	12.82	280	10.58	3	18
	5.0E-05 mol/cm^3	13.49	280	11.25	3	18
	1.0E-04 mol/cm^3	13.67	289	11.43	12	18
	2.0E-04 mol/cm^3	13.40	285	11.16	8	18
	3.3E-04 mol/cm^3	13.43	301	11.19	24	18
	1.0E-03 mol/cm^3	15.20	314	12.96	37	18
	2.0E-03 mol/cm^3	15.22	314	12.98	37	18
33	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O} + \text{H}_2$	13.3	0	14.4	256	10

パンガス熱酸化の際の燃料信号からも得られた。これらの熱分解の影響を考慮しながら、計算機実験を行った。

アセトン関連の反応系を表1に示す。そのほかメタン系、エタン系、水素、一酸化炭素系の反応の反応速度は文献(2)、(3)を中心にして得られた。通常前置因子(Pre-exponential factor)は温度に依存することがあるが、アセトン系の反応速度は不確実なものが多く、まとめて、温度に依存しない前置因子と活性化エネルギーで表現した。これ以上の詳細な温度依存性は省略した。よって本文の反応速度定数の有効範囲は実験条件内の1200~1700 Kである。これら計算機実験の結果の一例を本実験で得られたものを図1(a)、(b)中の点線で示す。表1の反応速度は炭化水素系の反応速度を参考にして推定された。実際には実験値と比較し、少しずつその値を変化させた。

本研究の計算機実験に用いられたプログラムはkcal単位が用いられているが活性化エネルギーは本論文ではSI単位に直されたために2けたないし3けたで表されている。しかし、有効数字は1けたないしは2けたである。前置因子も小数点以下は誤差が大きいとみなさなければならない。これらを考慮したうえで、最も実験結果と一致する反応機構と反応速度定数が表1に示されている。

表1に加えて、本熱酸化反応には影響がないと推定された副次的な反応をも追加して、その誘導時間ならびに反応量 R_i を計算した。反応量すなわち反応 i を反応時間(主反応がほぼ終了するまでの時間)中に經由する化学種のモル数は初期混合気条件により異なるが、0.5% CH_3COCH_3 , $\phi=1.0$, $\rho=5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ の混合気を中心にして数例混合気について、その反応量 R_i の追跡を試みた。これら追加された反応についての反応量 R_i は初期条件のアセトン燃料濃度と比べて数百分の1以下であり、反応の主要経路ではなかった。もしこれら化学種の通過する反応を初期濃度の数百分の1から数千分の1通過する反応まで対象範囲を広げるならば、ケテンならびにアセチレン反応も通過反応として考慮しなければならない。

メチル基測定に用いられた紫外線216 nm, アセトン測定に用いられた270 nm, 水酸基測定に用いられた310 nmには図5(a), (b)に10を底としたモル消光係数 $\epsilon^{(22)}$ で示すごとく、他の化学種の消光信号も存在する。モル消光係数はLambert-Beerの法則より、 $\epsilon = -\log(I/I_0)/(cd)$ で定義される。ここで、 I_0 は対象とする容器への入射光強度、 I は透過光強度、 c は消光物質のモル濃度(mol/cm^3)であり、 d は光路長

(cm)を表す。

図5(a)は今回の実験で得られたものを、また5(b)には他の文献データと私信でほかから得られたデータを示す。これ以外にも216 nmにおいては CH_3COCH_2 等による消光があるであろうし、ほんのわずかではあるが、酸素、水蒸気と二酸化炭素も吸収する。これらのモル吸光係数は波長・温度により異なるが近似的に以下の値が用いられた。すなわち216 nmでは 1500 K 前後の値として $\epsilon(\text{CH}_3)=1.5 \times 10^6$, $\epsilon(\text{HO}_2)=6 \times 10^5$, $\epsilon(\text{H}_2\text{O}_2)=6 \times 10^4$, $\epsilon(\text{H}_2\text{C}_2\text{O})=6 \times$

(a) Wavelength dependence of decadic molar extinction coefficients ϵ of acetone and acetaldehyde at 1100 K and 970 K. Data are shown with error bars

(b) Wavelength dependence of decadic molar extinction coefficients ϵ of several chemical species. CH_3 (ref. 22), HO_2 and H_2O_2 (ref. 23), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$ (Saito, K., private communication), C_2H_2 and C_2H_4 (Schug, P., private communication and our data)

Fig. 5

10^5 , $\epsilon(\text{CH}_3\text{COCH}_3)=1\times 10^3$, $\epsilon(\text{CH}_3\text{COCH}_2)=8\times 10^4$, $\epsilon(\text{C}_2\text{H}_2)=5\times 10^4$, $\epsilon(\text{C}_2\text{H}_3)=5\times 10^4$, $\epsilon(\text{C}_2\text{H}_4)=3\times 10^4$, $\epsilon(\text{H}_2\text{O})=7\times 10^2$, $\epsilon(\text{O}_2)=2\times 10^3$, $\epsilon(\text{CO}_2)=4\times 10^3\text{ cm}^2/\text{mol}$, 270 nm では $\epsilon(\text{CH}_3\text{COCH}_3)=2\times 10^4$, $\epsilon(\text{CH}_3\text{COCH}_2)=1\times 10^4$, $\epsilon(\text{HO}_2)=8\times 10^4$, $\epsilon(\text{H}_2\text{O}_2)=4\times 10^4$, $\epsilon(\text{C}_2\text{H}_2)=4\times 10^3$, $\epsilon(\text{H}_2\text{C}_2\text{O})=4\times 10^4$, $\epsilon(\text{CH}_3\text{CHO})=3\times 10^3\text{ cm}^2/\text{mol}$, 310 nm では $\epsilon(\text{OH})=2\times 10^5$, $\epsilon(\text{HO}_2)=4\times 10^3$, $\epsilon(\text{H}_2\text{O}_2)=4\times 10^3$, $\epsilon(\text{CH}_3\text{COCH}_3)=1\times 10^4\text{ cm}^2/\text{mol}$ を用いた。図 1(a), (b) 中の濃度プロファイルはこれらの消光信号の和を掲載してある。同様に $4.72\text{ }\mu\text{m}$ の発光についても CO のみならず, CO_2 の発光の影響も半分あるとして計算した。

反応速度定数に対する感度を見るために, 熱酸化初期に関連する反応のうちアセトン反応を中心にして, 表 1 中反応番号 1-12, 20 について, それぞれの速度定数をつづつ 10 倍と 1/10 倍にすることにより, 270 nm の消光信号プロファイルその他を比較した。これらのようすを見る一例として, 0.5% CH_3COCH_3 , $\phi=0.2$, 温度 1480 K, $\rho_5=4.43\times 10^{-5}\text{ mol/cm}^3$ の混合

Fig. 6 Comparison of sensitivities at various reactions. 0.5% CH_3COCH_3 10.0% O_2 , $\phi=0.2$, $T=1480\text{ K}$, $\rho=4.43\times 10^{-5}\text{ mol/cm}^3$. The rate constant given with reaction numbers (①②④⑥⑧⑩⑫⑰) was multiplied by 10 of original constants for each case and each profile was compared with the original one. Thin solid lines are measured profiles. Thick solid lines are calculated original profiles at 270 nm and $4.2\text{ }\mu\text{m}$ and they show also profiles when the rate constants of Reactions ⑩⑫ were multiplied by 10 of original ones, respectively. Dotted line is that of reaction No. 1 (①). Short dashed line is that of No. 2 (②). Dashed line is ④, dot-dashed line is ⑥, 2 dot-dashed line is ⑧, dot-2-dashed line is ⑰

気について得られたプロファイルを 270 nm の消光信号と, またそれぞれの反応速度を 10 倍にした場合の結果を図 6 に示す。これらより, 反応 No. 1 が大きく影響し, これ以外に No. 20 が影響することが見て取れる。また No. 2 ないしは No. 8 も同様の程度の変化があるようすが見える。No. 4, No. 10, No. 12 は 10 倍してもほとんど変化しなかった。これらのほかに混合気条件として, 0.5% CH_3COCH_3 で $\phi=1.0$ と 0.2, 温度 1500 K を中心に選ばれた。混合気の種類, 条件により当然その影響は異なるものであった。しかし速度定数が敏感に 270 nm の消光信号のプロファイルに影響する反応は No. 1 のアセトン分解反応であった。

メタン酸化の際では, 反応初期においてメタン熱分解は必ず存在しなくてはならないが, 1 回 H 原子が発生すればメタンの熱分解速度は誘導時間やメタン消滅プロファイルにはほとんど影響しないのに反して, アセトン系は燃料の熱分解速度が直接プロファイルに影響してくる顕著な例である。

計算機実験より得られた誘導時間の各初期混合気濃度からの依存性は

$$\begin{aligned}
 \tau_{\text{CO}_2} &\sim [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^{0.0\pm 0.1} [\text{O}_2]^{-0.3\pm 0.1} [\text{Ar}]^{-0.5\pm 0.2} \\
 &\quad \exp(170\pm 20\text{ kJ/mol}/RT)[\text{s}] \\
 \tau_{\text{a},1/2} &\sim [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^{0.0\pm 0.1} [\text{O}_2]^{-0.0\pm 0.1} [\text{Ar}]^{-0.5\pm 0.2} \\
 &\quad \exp(160\pm 20\text{ kJ/mol}/RT)[\text{s}]
 \end{aligned}$$

であり, 式 (1), (2) の実験値とは完全には一致しなかったが, 実験・計算とも種々の誤差や不確実性のあることを考慮するとその定性的傾向は同じであった。

これらの計算機実験の結果, $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{Ar})\rightarrow\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_3+(\text{Ar})$, $\text{CH}_3\text{CO}\rightarrow\text{CH}_3+\text{CO}$, $\text{CH}_3+\text{CH}_3\rightarrow\text{C}_2\text{H}_6$, $\text{C}_2\text{H}_6+(\text{H}, \text{O}, \text{OH}, \text{HO}_2)\rightarrow\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5+(\text{O}_2)\rightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}(\text{HO}_2)$, この後種々の経路を経た (C_2H_4 , C_2H_3 , C_2H_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$, CH_2O) 等の酸化反応が続き, 再び $\text{CHO}+\text{Ar}\rightarrow\text{CO}+\text{O}+\text{Ar}$, $\text{H}+\text{O}_2\rightarrow\text{H}+\text{OH}(\text{HO}_2)\rightarrow\text{CO}+\text{OH}\rightarrow\text{CO}_2+\text{H}$ の主経路を経て酸化が終了する。

今回の熱酸化機構の測定対象であるアセトンは前述したように化学的に不安定であり, 混合気製造システムをステンレス化することにより安定化させてある。しかし, 長時間は安定に保ちにくい気体であること, また熱酸化機構系で使用されるべき素反応ならびに反応速度定数は未知あるいは不確実なものが多いことより, 実験値と計算値をこれ以上一致させることはしなかった。今後, 多方面からの酸化研究ならびに個々の素反応の速度定数ならびに生成物に関する正確な情報を得る研究が必要である。

5. 結 論

アルゴンで希釈されたアセトン・酸素混合気を反射衝撃波により加熱し、その熱酸化過程を赤外線発光スペクトルと紫外線消光スペクトルを観測した。

(1) 実験の結果

(i) 互いに同時に発生する他の化学種の発光・消光の影響を受けてはいるが、発光・消光法により、二酸化炭素、一酸化炭素、アセトン、メチル基、水酸基の濃度の時間変化を追跡できた。

(ii) 誘導時間と各初期条件との関係が得られた。

(2) 計算機実験との比較の結果

(i) アセトン熱酸化においてはアセトン自身の単分子熱分解速度に起因する誘導時間への影響が大きい。

(ii) 熱酸化の主過程はおおむね $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CHO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ であった。このため、メタン、エタン、メタノールや水素のような比較的安定した燃料で初期反応においておもな役割を演ずる燃料と H, O, OH, HO_2 との反応はなお考慮すべき反応経路の一つではあるが、今回二次的なものであった。

(iii) 表 1 に記載された反応と反応速度でアセトン熱酸化過程の概要を説明できるとの結論を得た。

本研究にあたり実験に協力してくれた志賀哲也、高野浩明氏に謝意を表す。

文 献

- (1) Tsuboi, T. and Wagner, H. G., Homogeneous Thermal Oxidation of Methane in Reflected Shock Wave, *Proc. 15th Symp. (Int.) Combust.*, The Combustion Institute, (1974), 883-890.
- (2) Tsuboi, T., Mechanism for the Homogeneous Thermal Oxidation of Methane in the Gasphase, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**-1 (1976), 159-168.
- (3) Tsuboi, T. and Yoshine, T., Mechanism of Homogeneous Thermal Oxidation of Ethane, *Bull. JSME*, **24**-197 (1981), 1980-1987.
- (4) Burcat, A., ほか 3 名, Shock-Tube Investigation of Ignition in Propane-Oxygen Argon Mixtures, *Proc. 13th Symp. (Int.) Combust.*, The Combustion Institute, (1970), 745-755.
- (5) Baker, J. A. and Skinner, G., Shock-Tube Studies on the Ignition of Ethylene-Oxygen-Argon Mixtures, *Combust. Flame*, **19** (1972), 347-350.
- (6) Tsuboi, T. and Hashimoto, K., Shock Tube Study on Homogeneous Thermal Oxidation of Methanol, *Combust. Flame*, **42** (1981), 61-76.
- (7) Venkat, D., Brezinsky, K. and Glassman, I., High Temperature Oxidation of Aromatic Hydrocarbons, *Proc. 19th Symp. (Int.) Combust.*, The Combustion Institute, (1982), 143-152.
- (8) Westbrook, C. K. and Dryer, F. L., Chemical Kinetics and Modeling of Combustion Processes, *Proc. 18th Symp. (Int.) Combust.*, The Combustion Institute, (1981), 749-767.
- (9) Wamatz, J., Chemistry of Stationary and Non-Stationary Combustion, *Modeling of Chemical Reaction Systems*, (Edert, K. H., Deuffhard, P. and Jager, W., eds.), (1980), 162-188, Springer.
- (10) Wamatz, J., Maas, U. and Dibble, R. W., *Combustion*, (1999), 65-110, Springer.
- (11) Cathonnet, M., ほか 2 名, Experimental Study and Numerical Modeling of High Temperature Oxidation of Propane and n-Butane, *Proc. 18th Symp. (Int.) Combust.*, The Combustion Institute, (1981), 903-913.
- (12) Baulch, D. L., ほか 10 名, Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21**-3 (1992), 411-734.
- (13) 前田泉・ほか 3 名, 衝撃波による CH_3OCH_3 と $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の高温反応, 平成 8 年度衝撃波シンポジウム講演論文集, (1997), 81-84.
- (14) Guibert, J. C., Utilisation de Produits Organiques Oxygénés comme Carburants et Combustibles dans les Moteurs, *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, **36**-5 (1981), 527-559.
- (15) Schrock, M. D. and Clark, S. I., Butanol-Acetone Blends as S. I. Engine Fuels, *Trans. ASME*, (1983), 723-727.
- (16) 宮城勢治・ほか 2 名, 多種燃料機関の研究—火花点火機関性能に及ぼすガソリン、メタノール及びアセトン燃料の比較—, 阿南工業高等専門学校研究紀要, **26** (1990), 63-70.
- (17) 多田公昭・ほか 3 名, 火花点火アセトン機関の研究, 阿南工業高等専門学校研究紀要, **31** (1995) 1-6.
- (18) Emst, J., ほか 2 名, Untersuchungen zum Thermischen Zerfall von Acetaldehyd und Aceton, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**-7 (1976), 645-650.
- (19) Norrish, R. G., Photochem. Absorpt. Spectrum Acetone, *Nature*, **133** (1934), 837.
- (20) Horowitz, A., Wavelength Dependence of the Primary Photodissociation Process in Acetone Photolysis, *J. Phys. Chem.*, **95**-26 (1991), 10816-10823.
- (21) Burcat, A., Crossley, R. W., Scheller, K. and Skinner, G. B., Shock Tube Investigation of Ignition in Ethane-Oxygen-Argon Mixtures, *Combust. Flame*, **18** (1972), 115-123.
- (22) Tsuboi, T., UV Absorption Study on the Reaction of Methyl Radicals behind Shock Waves, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**-4 (1978), 709-716.
- (23) Kijewski, H. and Troe, J., Temperatur-abhängigkeit der Ultraviolet-Spektren von H_2O_2 und von HO_2 -Radikalen, *Helvetica Chemi. Acta*, **55**-1 (1972), 205-213.