

審査の結果の要旨

氏 名 小 倉 鉄 平

本論文は「Chemical Kinetic Studies for Fuel Mixtures; Modeling of Butane and ETBE/n-heptane Mixtures (混合燃料に対する化学反応論的研究; ブタン及び ETBE/ノルマルヘプタンの混合燃料に関する反応モデルの構築)」と題し、単一及び混合燃料の燃焼特性を理解し、得られた反応論的知見を様々な燃料に拡張することを目的とし、6章よりなっている。

第1章は緒言であり、様々な燃料の燃焼特性の知見を得るのに必要不可欠な反応モデル自動生成プログラムの発達に言及し、その背景となる鎖状炭化水素の燃焼反応機構についてまとめた上で、今後拡張すべき分野として実用ガソリンの基材の一つとなるエーテル類に関する反応論的知見の重要性を述べている。また従来の研究にあまり見られない混合燃料の着火特性の重要性を挙げ、これらの背景を踏まえて本論文の目的を記述している。

第2章では研究手法の核となる燃焼特性を決定する重要な素反応の速度定数を算出するための既往の理論について述べている。圧力依存を持つ単分子反応の場合は更に複雑な取り扱いが必要であり、そのための理論についてもまとめている。

第3章は本論文の前半の目的に対応した研究であり、ブタンの燃焼反応機構及び反応シミュレーションの結果について述べている。大規模反応モデルの取り扱い方として燃焼特性を決定する幾つかの重要な素反応についてのみ注目し、より真の値に近い速度定数を用い、実験的に測定困難な反応については理論計算により速度定数を算出するという反応モデルの構築手法を提案し、実験結果との比較によりこの手法の有効性を示している。具体的な反応としてはブチルラジカルと酸素分子の一連の反応を取り上げている。酸素分子が付加した後、着火に重要な連鎖分岐過程に進む分子内異性化反応と、連鎖成長過程としてそれを阻害する H₂O₂ 脱離反応の分岐比が低温域における燃料の燃焼特性を決定する。それらの反応の速度定数を量子化学計算、単分子反応論に基づく計算、および支配方程式解析を用いて算出し、分岐比の圧力依存性を求めている。またそれらの理論計算結果による速度定数を用いて、ノルマル及びイソブタンの混合燃料に対する反応モデルを構築し、衝撃波管、急速圧縮機などによる着火遅れ時間測定結果と比較することでモデルの妥当性について検証している。このモデリングの結果、異性体による燃焼特性の差異に関する考察も含めブタン混合燃料の燃焼特性に関して構造に由来する詳細な知見が得られた。

第4章では同様の手法を用いてエチルターシャリーブチルエーテル (ETBE) の燃焼反応機構及び反応シミュレーションの結果について述べている。エーテル中の酸素原子の存在が与える反応速度定数に対する影響を検討するため、酸素原子をエチレン基に置換した 2,2-ジメチルペンタンの同様の計算結果と比較するという新たな手法を提案している。また、ETBE だけでなくエタノール、ノルマルヘプタン、イソオクタンの混合燃料に関する反応モデルを構築することで、よ

り実用ガソリンに近い組成の燃料の燃焼特性に関する詳細な知見を得ている。衝撃波管、噴流攪拌反応器による着火遅れ時間及び主な化学種濃度の測定結果と比較することでモデルの妥当性について検証している。

第5章では、独自の手法に基づき炭化水素における一般的速度則をエーテル類に拡張している。すなわち、第4章での酸素原子をエチレン基に置換した効果に関する考察を元に、系統的に12種類のエーテル及びそれに対応する炭化水素に関して同様の量子化学計算を行うことで活性化エネルギーの補正值を算出している。この手法は実験的知見が少ないエーテル類の反応速度定数の推算に関して非常に有効な方法と言える。また遷移状態理論により速度定数を算出し、実験値と比較することで、ここで確立した経験的速度則の妥当性についても検証している。

第6章はまとめの章であり、燃料の分子構造に基づく混合燃料の燃焼特性に関する詳細な知見を得たことに関する工学的意義と、本研究で確立したエーテル類の一般的速度則を用いて反応モデル自動生成が可能になったことを述べている。

以上要するに本論文は、混合燃料の定量的な燃焼特性の予測が可能な反応モデルを構築し、さらにその過程における量子化学計算に基づく速度定数の推算により、エーテル類の着火に重要な反応の一般的速度則を確立したものであり、化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。