

## 論文の要旨

### 飽和炭化水素異性体の燃焼特性に関する研究 (Study on the Combustion Characteristics of Saturated Hydrocarbon Isomers)

氏名 山田 眞平

地球温暖化の原因とされる CO<sub>2</sub> を削減するためにカーボンフリーな代替燃料が求められている。また、代替燃料を自給自足することはエネルギーセキュリティの観点からも有益である。自動車産業ではカーボンニュートラルな代替燃料としてバイオ燃料の利用が試みられている。現在使用されているバイオエタノールや脂肪酸メチルエステル (FAME) は食糧との競合や酸化安定性や低温流動性などの燃料物性に問題を抱えており、既存のガソリンや軽油に対して 100%置き換えることは困難とされている。

近年、注目されている藻類は食糧と競合することなく高いオイル生産効率を誇ることから次世代バイオ燃料の原料として期待されている。また、藻類から抽出した油脂に対し水素化処理・異性化処理の工程を経て得られる飽和炭化水素 (パラフィン) は酸化安定性や低温流動性に優れており、既存の液体燃料を 100%置き換えて利用することが可能な Drop-in fuel として活用が見込まれる。一方、精製された燃料は種々の分子構造を有する飽和炭化水素で構成されるが、その分子構造の違いが燃焼特性に与える影響は不明な点が多い。

そこで本研究は、飽和炭化水素の分子構造が燃焼特性に与える影響を解明することを目的とする。様々な分子構造を取り得るノナン (C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>) を中心に分子構造が着火遅れ期間や燃焼速度に与える影響およびそれらが混在した際の影響について実験および数値計算を用いて調査を行った。本論文は全 5 章で構成される。

第 1 章では、本研究のきっかけとなった飽和炭化水素で構成される次世代バイオ燃料の必要性と、飽和炭化水素の燃焼特性について既往の研究を概説し、本研究の目的を明確化した。

第 2 章では、着火遅れ期間の測定に用いた衝撃波管の詳細とその性能評価について述べている。試験ガスを ns オーダーで昇温昇圧することが可能な衝撃波管は着火遅れ期間の測定に最適である。しかし、一般的な衝撃波管は高温高圧場を維持できる時間が 10ms 程度であることから着火遅れ期間の長い低温条件での測定は限られる。本研究に用いた衝撃波管は直方体柵を用いた折返し構造を取り入れることにより 19m 以上の管路長を確保することで 40ms 以上の長試験時間を実現した。また、世界で 2 例目となる CRV 法を導入した。CRV 法を取り入れることで Driver, Buffer, Test section の 3 領域で構成され、本研究では CRV 法導入衝撃波管としては初となる Test section のみの加熱を行った。衝撃波が各領域の境界を通過するために充填ガスのインピーダンスを整合する必要がある。本研究では Buffer ガスに新しく He を採用し He / N<sub>2</sub> / Ar 混合気を用いることでテイラード条件を成立させることが可能であることを確認した。なお、このときのインピーダンスの整合は入射衝撃波が Buffer-Test 間、反射衝撃波が Buffer-Driver 間を通過する際に 2 箇所

のみ行った。

第3章では、飽和炭化水素の分子鎖、分子構造、それらを混合した際に着火遅れ期間に与える影響について述べている。はじめに、飽和炭化水素の分子鎖と着火遅れ期間の測定を行い、*n*-ヘプタン (C7)、*n*-ノナン (C9)、*n*-ドデカン (C12) の着火遅れ期間を測定したところ負の温度依存領域について *n*-ヘプタンの着火遅れ期間が最も長いこと、*n*-ノナンと *n*-ドデカンの着火遅れ期間は同程度であることを確認した。次に、分子構造が着火遅れ期間に与える影響を明らかにするために *n*-ノナン (分岐 0)、2-メチルオクタン (分岐 1)、2,4-ジメチルヘプタン (分岐 2)、2,2,4,4-テトラメチルペンタン (分岐 4) とメチル基の異なるノナン構造異性体の着火遅れ期間を測定し比較を行った。その結果、分岐 0、分岐 1、分岐 2、分岐 4 とメチル基の数が増加するごとに着火遅れ期間が長期化することを実験的に明らかにした。また、これらの燃料に対して反応経路解析・感度解析を行った結果、着火遅れ期間の長い燃料では連鎖分岐反応である低温酸化反応の寄与度が低く、連鎖移動反応である環状エーテルを形成することが明らかとなった。これは分子の立体構造に起因する他、分子中に 3 級炭素を含む場合、低温酸化反応の中間生成物に含まれる C=O 結合を形成することができないため低温酸化反応に進展せず環状エーテルを形成する経路に流れると考えられる。このような現象は 3 級炭素を 2 つ含む 2,4-ジメチルヘプタンで顕著であった。続いて、着火遅れ期間の異なる燃料を混合した際の影響について検証を行った。2 種の燃料を混合し着火遅れ期間を測定すると混合燃料の着火遅れ期間は混合割合に対して非線形的に変動することが判明した。また、これらの着火遅れ期間の測定結果は詳細反応機構自動生成ツールである KUCRS (Knowledge-basing Utilities for Complex Reaction Systems) を用いることで再現できることを確認した。

第4章では、飽和炭化水素の分子構造が燃焼速度に与える影響について述べている。対象燃料に *n*-ノナン (分岐 0) と 2,2,4,4-テトラメチルペンタン (分岐 4) を選択し、球状伝播火炎を観察することで両燃料の燃焼速度を取得した。両燃焼速度は当量比 1.1 でピークをとり、そこから当量比が増加減少するにつれ燃焼速度は低くなる傾向を示した。また、ピーク時の燃焼速度を比較したところ *n*-ノナン 50.6m/s に対して 2,2,4,4-テトラメチルペンタンの燃焼速度が 44.2m/s と高分岐アルカンの方が燃焼速度が低いことが実験的に明らかとなった。感度解析の結果、2,2,4,4-テトラメチルペンタンの燃焼速度が低下したのは、活性種である H、OH ラジカルが  $iC_4H_8$  と  $iC_4H_7a$  を行き来するループ反応で消費され、活性種の不足によりその他の反応が進行しないため 2,2,4,4-テトラメチルペンタンの燃焼速度がノルマルのものよりも低速化したと考えられる。

第5章では、本研究で得られたアルカン燃料の着火遅れ期間および層流燃焼速度の結果から、アルカン燃料の組成を制御することでガソリン代替燃料としての利用可能性について言及した。

最後に、第6章では、本論文の結論を記した。本研究では、飽和炭化水素の分子構造が燃焼特性に与える影響について解明すべく種々の燃料に対して着火遅れ期間および燃焼速度の測定を行った。着火遅れ期間は飽和炭化水素のメチル基が多いほど長期化する傾向を示すこと、燃焼速度は飽和炭化水素のメチル基が多いほど低速化することを実験的に明らかにした。また、混合燃料の混合割合と着火遅れ期間の非線形性を示し、既存のガソリンと同程度の着火性を得るには高分

岐アルカンを 85%以上混合する必要があるという指針を示した。本研究で得られた知見は、今後の次世代バイオ燃料の組成決定やその詳細反応モデルの精度向上に貢献できるものと期待する。