

RRKM計算に基づくETBE詳細反応モデルの構築

著者	小倉 鉄平
発行年	2006
URL	http://hdl.handle.net/2261/7700

平成 19 年 02 月 28 日

氏名 小倉 鉄平



21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

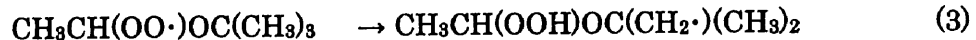
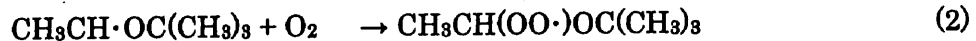
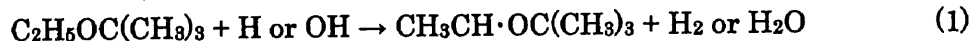
平成18年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	おぐら てっぺい	生年月日
	小倉 鉄平	
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科	
所在地	東京都文京区本郷7-3-1	
申請時点での 学年	博士課程3年	
研究題目	RRKM計算に基づくETBE詳細反応モデルの構築	
指導教員の所属・氏名	化学システム工学専攻 越 光男	

I 研究の成果 (1000 字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

ETBE(ethyl-tertially butyl ether)はガソリンのオクタン価向上剤として注目されているが、反応論的な着火抑制メカニズムに関する検討は不十分である。ETBE の着火に重要な反応である下記の反応(1-4)に関して量子化学計算、RRKM 理論及び支配方程式解析を用いて速度定数を算出した。構造決定及び振動数は B3LYP/6-31G(d)レベルで、エネルギーは G3MP2B3 法を用いて Gaussian 03 プログラムにより計算した。速度定数計算は UNIMOL プログラムを改良したものを用いた。



反応(1)に関しては ETBE の酸素原子を CH_2 基に置換した分子である 2,2-dimethyl-pentane についても同様の計算を行い比較した所、O 原子の非結合性軌道と SOMO の超共役効果により O 原子の隣りの C-H 結合が弱くなるため活性化エネルギーが約 3 kcal/mol 減少することが分かった。反応(3) についても環状遷移状態における 3 番目の O 原子の存在により活性化エネルギーが約 3 kcal/mol 減少した。他のエーテル類についても同様の計算を行った所、特に 6 員環遷移状態の活性化エネルギーの減少が顕著であった。これらの結果は O 原子の隣りに 3 級の炭素がある MTBE、ETBE のような構造の場合に着火抑制効果が強いという事実を速度論的に説明できる。

鎖状炭化水素の反応モデル自動生成プログラム KUCRS を用いて 2,2-dimethyl-pentane の反応モデルを作成した。このモデルを参考にエーテル独自の反応である 4 中心脱離反応の追加や、上記の反応(1-4)や β 位分解により C-O 結合が切れる反応の速度定数の訂正を行うことで ETBE の詳細反応モデルを構築した。作成したモデルの有効性の確認のため jet-stirred reactor で測定した ETBE の出口モル分率と比較したものを Fig. 1 に示す。温度依存及び当量比依存性に対して非常によい一致が得られた。また n-heptane/ETBE 混合燃料に対する同様の実験結果ともよい一致を見せ、実用燃料に近い組成に対しても十分シミュレーション可能なモデルであることが示された。

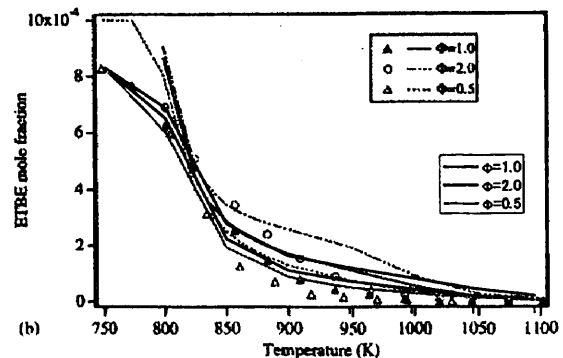


Fig. 1 Experimental and simulated outlet mole fraction of ETBE in a jet-stirred reactor

氏 名 小倉 鉄平

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

酒井 康行、小倉 鉄平、越 光男、新井 充、金子 タカシ

(酒井 康行と共著：自分はモデリングを担当)

“含酸素化合物のオクタン価向上効果に関する基礎的検討”

自動車技術会論文集 2006, 37, 103-108.

Teppey Ogura, Yoshiro Nagumo, Akira Miyoshi, and Mitsuo Koshi

“Chemical Kinetic Mechanism for High Temperature Oxidation of Butane Isomers”

Energy & Fuels 2007, 21, 130-135.

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文
(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

・ 口頭発表

小倉鉄平, 三好明, 越光男

ETBE の詳細酸化反応機構の構築; エーテル類の一般的速度則の確立
第 44 回燃焼シンポジウム, 広島, 12 月 6-8 日, 2005.

・ ポスター発表

小倉鉄平, 酒井康行, 三好明, 越光男

RRKM 計算に基づく ETBE 詳細反応モデルの構築
第 22 回化学反応討論会, 岡崎, 6 月 7-9 日, 2006.

Teppey Ogura, Yasuyuki Sakai, Akira Miyoshi, and Mitsuo Koshi

“Kinetic Modeling Study of ETBE Based on RRKM Calculation”

31st International Symposium on Combustion, Heidelberg, Germany, Aug 6-11, 2006.

Teppey Ogura, and Mitsuo Koshi

“Kinetic Modeling Study of ETBE Based on RRKM Calculation”

4th COE International Symposium, Tokyo, Japan, Nov 10-11, 2006.