

2. 反応系のダイナミクス

2.1 反応系の解析

2.1.1 感度解析

感度係数

$$S_{ij} = \frac{k_j}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_j} = \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_j} \quad (2.1)$$

ex.) Cl₂-H₂ 系



・ 定常状態の HCl 生成速度 (= 総括速度)

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_1[\text{Cl}]_{\text{ss}}[\text{H}_2] + k_2[\text{H}]_{\text{ss}}[\text{Cl}_2] = \frac{2r_1 r_2 [\text{Cl}]_0}{r_1 + r_2} \quad (2.2)$$

$$[\text{HCl}] \approx \frac{2r_1 r_2 [\text{Cl}]_0}{r_1 + r_2} t \quad (2.3)$$

演習[5]

(2.3) 式から, HCl 濃度の r_1, r_2 に対する感度係数; $S([\text{HCl}], r_1) = \frac{r_1}{[\text{HCl}]} \frac{\partial [\text{HCl}]}{\partial r_1}$ および

$S([\text{HCl}], r_2)$ を計算せよ.

$$\left| \begin{array}{l} \frac{\partial [\text{HCl}]}{\partial r_1} = 2r_2 [\text{Cl}]_0 \frac{\partial [r_1 / (r_1 + r_2)]}{\partial r_1} = \frac{2r_2^2 [\text{Cl}]_0}{(r_1 + r_2)^2} \cdot \text{よって } S([\text{HCl}], r_1) = \frac{r_2}{r_1 + r_2} \\ \text{同様に } S([\text{HCl}], r_2) = \frac{r_1}{r_1 + r_2} \end{array} \right.$$

・ H₂:Cl₂ = 1:1 のとき, 表 1.2 より $r_1 : r_2 = k_1 : k_2 \sim 1 : 1200 \rightarrow r_1 \ll r_2$

$\rightarrow S([\text{HCl}], r_1) \sim 1, S([\text{HCl}], r_2) \sim 0$

[律速段階]

- ・ 反応 1 (Cl + H₂) が反応系の律速段階 (= 総括速度を支配している)
- ・ \leftrightarrow 反応 2 (H + Cl₂) の速度定数は (k_1 より十分大きい限り) 重要ではない
- * 反応 2 が不要なわけではない!

[感度係数の意味]

- 1) 感度係数大 \rightarrow 律速段階
- 2) 感度係数小 \rightarrow 不要な反応 / 律速でない(が重要な)反応

2.1.2 反応経路解析

[寄与率]

- ・ 化学種の生成・消滅に占める, ある反応の割合.

[経路解析]

- ・ 燃料の消費に関する主要な経路を寄与率から解析すること (資料 2 - 図 2.1)
- ・ 律速段階でない反応が抽出できる / 律速段階かどうかは判別できない

2.1.3 SENKIN 概要

- ・ CHEMKIN の 0 次元反応計算/感度解析プログラム
- ・ 反応機構入力 (資料 2 – 表 2.1)
- ・ SENKIN 入力 (資料 2 – 表 2.2)

[レポート課題 5]

senkin を利用し、初期条件 298 K, 1 atm の $[\text{H}_2]:[\text{Cl}_2]:[\text{Cl}] = 1:1:2 \times 10^{-6}$ 混合気の定容断熱計算 (反応 1, 2 のみ) を 1 μs まで実行し* 以下の解析をせよ。

* <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/nu2006/> にサンプル入力データがある。

- HCl 濃度に対する反応 1, 2 の感度係数, 温度に対する反応 1, 2 の感度係数を時間 0~1 μs の範囲で図示せよ。HCl 濃度と温度に対する反応 1 の感度係数の時間変化の様子の違いと, その理由を考察せよ。
- 0.2, 0.5, 1.0 μs における, H_2 と Cl_2 の消費に対する反応 1, 2 の寄与率, HCl の生成に対する反応 1, 2 の寄与率を計算し, その結果を考察・説明せよ。

2.2 反応機構の簡略化

[反応数低減 (reduction)]

- ・ 特定の条件 (温度・圧力・組成) で重要でない素反応・化学種を除去すること

[ランピング (lumping)]

- ・ 類似の化学種と反応をまとめることで, 反応機構を簡略化すること

2.2.1 低減法

- 重要でない素反応・化学種の特定制
 - ・ 主要な変数 (温度, 燃料, 主生成物, etc.) に関する感度解析
 - ・ 主要な化学種 (燃料) に関する反応経路解析
- フルモデルに対する検証

ex.) $\text{H}_2\text{-O}_2$ 系

- ・ $k_4[M] \ll k_1$ ならば反応 4 および化学種 HO_2 は無視できる

演習[6]

資料 1 – 表 1.3 の反応速度定数を用いて, $k_4[M] / k_1 < 0.01$ となる温度圧力領域を求めよ. ($R = 82.06 \text{ atm K}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

$$[\text{M}] = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}, \quad k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1/R}{T}\right), \quad k_4 = A_4 T^{b_4} \quad \text{より} \quad \frac{k_4[M]}{k_1} = \frac{P}{RT} \frac{A_4 T^{b_4}}{A_1 \exp\left(-\frac{E_1/R}{T}\right)} < 0.01$$

$$\text{となるためには, } p < \frac{0.01 R A_1}{A_4} T^{1-b_4} \exp\left(-\frac{E_1/R}{T}\right) = 4.73 \times 10^{-5} T^{1.8} \exp(-7470/T)$$

T [K]	上限 P [atm]
1000	0.0068
2000	0.99
3000	7.1

[レポート課題 6]

表 1.1 の $\text{H}_2\text{-O}_2$ 反応機構* を用い, 初期組成 $[\text{H}_2]:[\text{O}_2] = 2:1$ の混合気体について以下の計算・解析を実行せよ.

* <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/nu2006/> からダウンロードせよ.

- a) 初期圧力 0.5~2.0 atm, 初期温度 900~1000 K の範囲の数点で混合気が着火するまで定容断熱計算をせよ.
 - b) 上の条件の範囲で, 着火遅れ時間に 10%以上の誤差を生じないように反応機構を簡略化してみよ.
-
-