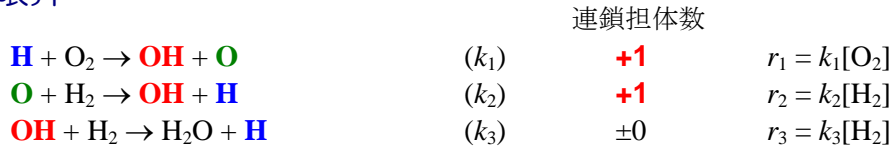


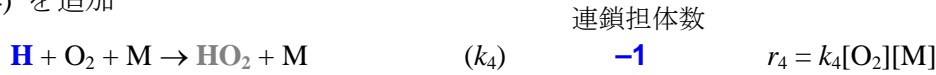
2. 燃焼反応解析

2.1 爆発限界



反応 (1)~(3) : 常に $\lambda_{\max} > 0$ しかし $\text{H}_2\text{-O}_2$ には爆発限界 (資料 2- 図 2.1)

反応 (4) を追加



M: すべての気体 (= $\text{H}_2 + \text{O}_2$)

(1) と (4) の比 \rightarrow 連鎖担体は増殖 or 減少

$$\text{係数行列: } \mathbf{A} = \begin{pmatrix} -r_1 - r_4 & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

演習 2.1

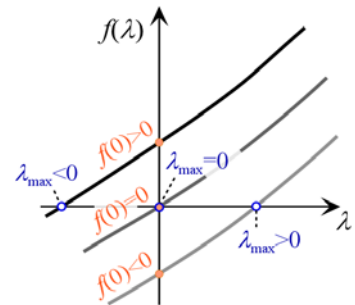
(2.1) の \mathbf{A} の固有方程式を書き λ_{\max} が 正, 0, 負 になる条件を求めよ.

$$\text{固有方程式 } f(\lambda) = \begin{vmatrix} -r_1 - r_4 - \lambda & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 - \lambda & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 - \lambda \end{vmatrix}$$

$$= \lambda^3 + (r_1 + r_2 + r_3 + r_4)\lambda^2 + (r_2r_3 + r_3r_4 + r_4r_2)\lambda + r_2r_3(r_4 - 2r_1) = 0$$

・ $\lambda > 0$ で $f(\lambda)$ は単調増加なので:

- $r_4 > 2r_1$: $f(0) > 0$ で $\lambda_{\max} < 0 \rightarrow$ 減衰項のみ
- $r_4 = 2r_1$: $f(0) = 0$ で $\lambda_{\max} = 0 \rightarrow$ 定常項
- $r_4 < 2r_1$: $f(0) < 0$ で $\lambda_{\max} > 0 \rightarrow$ 発散 (爆発)



・ 爆発限界: $\lambda_{\max} = 0$

[酸素-水素爆発限界]

(資料 2-図 2.1)

第二限界:

・ 反応(1)と(4)の競合

・ $r_4 = 2r_1 \rightarrow k_4[\text{O}_2][\text{M}] = 2k_1[\text{O}_2] \rightarrow k_4[\text{M}] = 2k_1$

第一限界:

・ 活性種 (H, O, OH) の容器壁での失活

第三限界:

・ $\text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ の反応 + 自己加熱

演習 2.2

資料 1-表 1.3 の反応速度定数を用い、爆発第二限界圧力 (単位: bar) を $T = 750, 800, 850$ K で計算せよ. ($R' = 83.14 \text{ bar K}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

* $k_4[M] = 2k_1$, $[M] = \frac{n}{V} = \frac{P}{R'T}$, $k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$, $k_4 = A_4 T^{b_4}$ から $P = f(T)$ の形の式を得る.

$$P = \frac{2R'A_1}{A_4} T^{1-b_4} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) = 9.59 \times 10^{-3} T^{1.8} \exp(-7470/T)$$

$T = 750 \text{ K} : P = 0.068 \text{ bar (68 mbar)}$

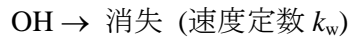
$T = 800 \text{ K} : P = 0.142 \text{ bar (142 mbar)}$

$T = 850 \text{ K} : P = 0.274 \text{ bar (274 mbar)}$

〈レポート課題 3〉

a) 反応 (1)~(4) を考慮したとき、演習 2.2 の爆発限界より低圧側 (爆発) と、高圧側 (爆発しない) において (2.1) の **A** の固有値を求め、微分方程式の解の様子を予想せよ.

b) 容器壁での失活反応, 例えば



を含めることで第一限界を説明せよ. $k_w \propto \text{拡散係数 } D \propto T^{3/2} P^{-1}$ とする. 失活反応速度定数は H, O, OH について同じであるとし、絶対値は爆発限界を説明できるように変化させてみよ.

2.2 感度解析と反応経路解析

(規格化された) 感度係数

$$S_{ij} = \frac{k_j}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_j} = \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_j} \quad (2.2)$$

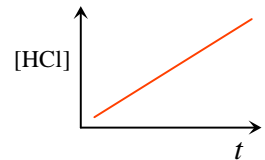
ex.) $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ 系



・ 定常状態の HCl 生成速度 (= 総括速度)

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_1[\text{Cl}]_{\text{ss}}[\text{H}_2] + k_2[\text{H}]_{\text{ss}}[\text{Cl}_2] = \frac{2r_1 r_2 [\text{Cl}]_0}{r_1 + r_2} \quad (2.3)$$

$$[\text{HCl}] \approx \frac{2r_1 r_2 [\text{Cl}]_0}{r_1 + r_2} t \quad (2.4)$$



演習 2.3

(2.4) を r_1 または r_2 について偏微分することで $[\text{HCl}]$ の r_1, r_2 に対する感度係数 $S([\text{HCl}], r_1)$, $S([\text{HCl}], r_2)$ を求めよ. また、温度 298 K, $[\text{H}_2]:[\text{Cl}_2] = 1:1$ の場合の S の値を、表 1.2 の $k(298 \text{ K})$ を用いて計算せよ.

$$\frac{\partial [\text{HCl}]}{\partial r_1} = 2r_2[\text{Cl}]_0 \frac{\partial [r_1 / (r_1 + r_2)]}{\partial r_1} t = \frac{2r_2^2[\text{Cl}]_0}{(r_1 + r_2)^2} t. \rightarrow S([\text{HCl}], r_1) = \frac{r_2}{r_1 + r_2} = 0.9992 \approx 1$$

$$\text{同様に } S([\text{HCl}], r_2) = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = 0.0008 \approx 0$$

* この問題の場合は解析式が得られているので $r_1 \ll r_2$ から (2.4) $\rightarrow [\text{HCl}] \approx 2r_1[\text{Cl}]_0 t$

[律速段階]

- ・ 反応 1 ($\text{Cl} + \text{H}_2$) が反応系の律速段階 (= 総括速度を支配)
- ・ k_2 の値は $\gg k_1$ である限り重要でない * 反応 2 が 不要なわけではない!

[感度係数の意味]

- 1) S 大 \rightarrow 律速段階
- 2) S 小 \rightarrow 律速でない速い反応 or 不要な遅い反応

[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]

- ・ 燃料等の主要な消費経路の解析
ex.) 資料 2 - 図 2.2
- ・ 主要な反応経路が抽出できる / 律速段階かどうかは判別できない

2.3 近似解析

例題[1]

図 2.3 の $t = 0.04 \sim 5.0 \text{ ms}$ で

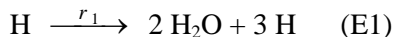
$$[\text{H}_2\text{O}] \approx [\text{H}] \approx [\text{H}]_0 \exp(kt)$$

$$[\text{O}] \approx [\text{O}]_0 \exp(kt)$$

$$[\text{OH}] \approx [\text{OH}]_0 \exp(kt)$$

が成立することを示せ. またこのときの $-\Delta[\text{O}_2] : -\Delta[\text{H}_2] : \Delta[\text{H}_2\text{O}]$ を求めよ.

$r_1 \ll r_2, r_3 \rightarrow$ 反応 (1) が律速段階. OH, O は直ちに (2) (3) で反応すると仮定すると



$$d[\text{H}] / dt = 2r_1[\text{H}] \rightarrow [\text{H}] = [\text{H}]_0 \exp(2r_1 t)$$

$$d[\text{H}_2\text{O}] / dt = d[\text{H}] / dt \rightarrow [\text{H}_2\text{O}] \approx [\text{H}]$$

$$* 2r_1 = 4.6 \times 10^3 \text{ s}^{-1} \rightarrow e \text{ 倍になるのに } 0.22 \text{ ms}$$

$$\text{O に擬定常状態を仮定すると } r_1[\text{H}] = r_2[\text{O}] \rightarrow [\text{O}] = (r_1 / r_2)[\text{H}] = 0.13[\text{H}] = 0.13[\text{H}]_0 \exp(2r_1 t)$$

$$\text{同様に } 2r_1[\text{H}] = r_3[\text{OH}] \rightarrow [\text{OH}] = (2r_1 / r_3)[\text{H}] = 0.047[\text{H}] = 0.047[\text{H}]_0 \exp(2r_1 t)$$

* (E1) が 1 進行すると O_2 が 1 減少, H_2 が 3 減少, H_2O は 2 増加

$$\rightarrow -\Delta[\text{O}_2] : -\Delta[\text{H}_2] : \Delta[\text{H}_2\text{O}] = 1 : 3 : 2$$

演習 2.4

図 2.3 の HO_2 の (I) $t = 2\sim 3$ ms および (II) $t = 4\sim 5$ ms の近似解を示せ. 寄与率解析から (I) では HO_2 は反応 (4) で生成し、消失は無視できる. (II) では (4) による生成と (11) による消失がほぼ釣り合っている.

(I) $r_4 \ll r_1$ であるので $d[\text{HO}_2] / dt = r_4[\text{H}] \rightarrow [\text{HO}_2] = (r_4 / 2r_1)[\text{H}]_0[\exp(2r_1t) - \exp(2r_1t_0)]$
 $\approx (r_4 / 2r_1)[\text{H}]_0\exp(2r_1t) = 0.0074[\text{H}]_0\exp(2r_1t) \quad (t_0 = 2 \text{ ms})$

(II) HO_2 の定常状態: $r_4[\text{H}] = k_{11}[\text{H}][\text{HO}_2] \rightarrow [\text{HO}_2] = r_4 / k_{11} = 3.1 \times 10^{-13} \text{ mol cm}^{-3}$

<レポート課題 4>

図 2.3 の条件で Chemkin* で計算を行い $t \sim 0.5$ ms 付近の HO_2 濃度の変化を、寄与率や感度係数から説明せよ.

* 反応機構は <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/nugc2011/> からダウンロードせよ.
