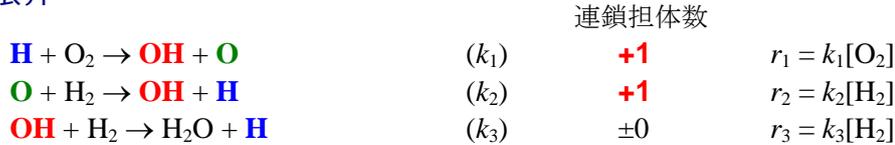


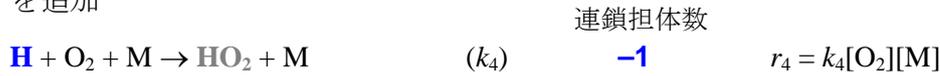
2. 燃焼反応解析

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 → 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

反応 (4) を加えた, (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.

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 $\lambda_{\max} < 0$ → 減衰項のみ
- $r_4 = 2r_1$: $f(0) = 0$ で $\lambda_{\max} = 0$ → 定常項
- $r_4 < 2r_1$: $f(0) < 0$ で $\lambda_{\max} > 0$ → 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: Pa) を $T = 750, 800, 850$ K で計算せよ. ($R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [$\text{Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$])

hint $k_4[M] = 2k_1$, $[M] = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$, $k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$, $k_4 = A_4 T^{b_4}$ から $p = f(T)$ の形の式を得る.

$$p = \frac{2RA_1}{A_4} T^{1-b_4} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) = 9.59 \times 10^2 T^{1.8} \exp(-7470/T)$$

$$T = 750 \text{ K} : p = 6.8 \times 10^3 \text{ Pa} \quad (6.8 \text{ kPa})$$

$$T = 800 \text{ K} : p = 1.42 \times 10^4 \text{ Pa} \quad (14.2 \text{ kPa})$$

$$T = 850 \text{ K} : p = 2.74 \times 10^4 \text{ Pa} \quad (27.4 \text{ kPa})$$

〈レポート課題 3〉

演習 2.2 で計算した 800 K における爆発限界圧力より低圧側 (爆発領域) と, 高圧側 (爆発しない領域) のそれぞれ 1 点において (2.1) 式の \mathbf{A} の 3 つの固有値を数値的に計算せよ. (octave などを用いてよい)

〈レポート課題 4〉

酸素-水素混合気の爆発第一限界は, 容器壁における連鎖担体の一次失活反応,



を考慮することで説明される. 第一限界付近では反応 (4) の寄与は無視できるため, 係数行列 \mathbf{A} は以下のようなになる.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -r_1 - k_w & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 - k_w & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 - k_w \end{pmatrix}$$

- 上の \mathbf{A} の固有方程式を導き, 爆発第一限界の条件 (最大固有値が 0 となる条件) を書け.
 - 790 K における第一限界の圧力は 0.50 kPa である. この温度と圧力における k_w の値を推定せよ.
-

2.2 感度解析と反応経路解析

(規格化された) 感度係数

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

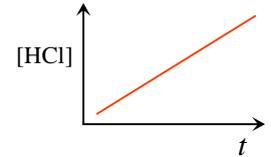
ex Cl₂-H₂ 系



・ 定常状態の HCl 生成速度 (= 総括速度)

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_1[\text{Cl}]_{\text{ss}}[\text{H}_2] + k_2[\text{H}]_{\text{ss}}[\text{Cl}_2] = \frac{2r_1r_2[\text{Cl}]_0}{r_1 + r_2} \quad (2.3)$$

$$[\text{HCl}] \approx \frac{2r_1r_2[\text{Cl}]_0}{r_1 + r_2} t \quad (2.4)$$



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, $[\text{H}_2]:[\text{Cl}_2] = 1:1$ の場合のそれぞれの感度係数の値を、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]

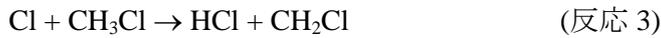
- ・ 燃料等の主要な消費経路の解析

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

メタンの連鎖塩素化



...

図 2.3 の条件

Cl と CH₃ に定常状態を仮定 ... (反応 1), (反応 2) のみを考慮

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = k_1[\text{CH}_4][\text{Cl}] - k_2[\text{Cl}_2][\text{CH}_3] = 0$$

$$\frac{[\text{CH}_3]_{\text{ss}}}{[\text{Cl}]_{\text{ss}}} = \frac{k_1[\text{CH}_4]}{k_2[\text{Cl}_2]} = \frac{r_1}{r_2}$$

$[\text{CH}_3]_{\text{ss}} + [\text{Cl}]_{\text{ss}} = [\text{Cl}]_0$ であるから

$$[\text{CH}_3]_{\text{ss}} = \frac{r_1}{r_1 + r_2} [\text{Cl}]_0 = 6.7 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-3}$$

$$[\text{Cl}]_{\text{ss}} = \frac{r_2}{r_1 + r_2} [\text{Cl}]_0 = 9.1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-3} \quad (2.5)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{dt} = k_2[\text{Cl}_2][\text{CH}_3]_{\text{ss}} = r_2[\text{CH}_3]_{\text{ss}} = r_1[\text{Cl}]_{\text{ss}}$$

$$[\text{CH}_3\text{Cl}] = r_1[\text{Cl}]_{\text{ss}} t \quad (2.6)$$

$r_1[\text{Cl}]_{\text{ss}} = 0.116 \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ であるから

$t = 10 \text{ ms}$ において $[\text{CH}_3\text{Cl}] = 1.16 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \rightarrow$ 図 2.3a とよく一致

演習 2.4

a) (2.5) の $[\text{Cl}]_{\text{ss}}$ を用い, CH_2Cl に定常状態を仮定して $[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ の時間変化を表す式を導け.

b) 上の結果に図 2.3 の条件の値 (表 2.1) を代入して結果を図 2.3b と比較せよ.

a) 反応 (3), (4) を考慮すると $\frac{d[\text{CH}_2\text{Cl}]}{dt} = k_3[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{Cl}]_{\text{ss}} - k_4[\text{Cl}_2][\text{CH}_2\text{Cl}] = 0 \rightarrow$

$$[\text{CH}_2\text{Cl}]_{\text{ss}} = \frac{k_3[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{Cl}]_{\text{ss}}}{r_4}. \quad (2.6) \text{ を代入して } [\text{CH}_2\text{Cl}]_{\text{ss}} = \frac{k_3 r_1 [\text{Cl}]_{\text{ss}}^2}{r_4} t. \quad \text{よって}$$

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{Cl}_2]}{dt} = r_4[\text{CH}_2\text{Cl}]_{\text{ss}} = k_3 r_1 [\text{Cl}]_{\text{ss}}^2 t \rightarrow [\text{CH}_2\text{Cl}_2] = \frac{k_3 r_1 [\text{Cl}]_{\text{ss}}^2}{2} t^2.$$

b) $\frac{k_3 r_1 [\text{Cl}]_{\text{ss}}^2}{2} = 7.9 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-2}$ であるから $t = 10 \text{ ms}$ で $[\text{CH}_2\text{Cl}_2] = 7.9 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \rightarrow$ 図 2.3b とよく一致.