1.3.3 爆発限界

・3つの反応: 常に最大固有値 $> 0 \leftrightarrow H_2$-O_2 混合気の爆発限界 (資料 1 – 図 1.2)
・反応 4 を追加

		連鎖担体数
$\mathbf{H} + O_2 \rightarrow \mathbf{OH} + \mathbf{O}$	(反応 1: 速度定数 k_1)	**+1** ($1\rightarrow2$)
$\mathbf{O} + H_2 \rightarrow \mathbf{OH} + \mathbf{H}$	(反応 2: 速度定数 k_2)	**+1** ($1\rightarrow2$)
$\mathbf{OH} + H_2 \rightarrow H_2O + \mathbf{H}$	(反応 3: 速度定数 k_3)	±0 ($1\rightarrow1$)
$\mathbf{H} + O_2 + M \rightarrow \mathbf{HO_2} + M$	(反応 4: 速度定数 k_4)	**–1** ($1\rightarrow0$)

M: すべての気体. $r_4 = k_4[O_2][M]$
・反応 1 と 4 のバランス $\rightarrow$ 連鎖担体は増殖 or 減少

$$\text{係数行列:}\quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} -r_1 - r_4 & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 \end{pmatrix} \tag{1.6}$$

演習[3]

(1.6) の **A** の固有方程式を書き、最大固有値が正, 0, 負になる条件を求めよ.

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

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

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

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

[爆発限界]

・爆発限界 $\leftrightarrow \lambda_{max} = 0$

[酸素-水素爆発第二限界]

Semenov の第二限界
・限界条件 $r_4 = 2r_1 \rightarrow k_4[O_2][M] = 2k_1[O_2] \rightarrow k_4[M] = 2k_1$
$[M] = n / V = P / RT,\quad k_1 = A_1\exp(-E_1 / RT),\quad k_4 \sim A_4$

$$\rightarrow\quad P = 2RT\frac{A_1}{A_4}\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$$

第一限界: 活性種 (H, O, OH) の容器壁での失活
第三限界: HO_2, H_2O_2 の反応 + 自己加熱

演習[4]

反応 1~4 を考慮したときの爆発第二限界曲線を T = 750, 800, 850 K で計算し, 資料 1–図 1.2 と比較せよ. Semenov の近似 (k_4~定数) は用いず, 表 1.3 の反応速度定数を用いよ. (1 atm ≡ 1013.25 mbar, R = 82.06 atm K^{-1} cm^3 mol^{-1} である)

$$P = 2RT\frac{A_1}{A_4}T^{-b_4}\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) = 9.46\times10^{-3}\ T^{1.8}\exp(-7470 / T)$$

T = 750 K : P = 0.067 atm = 68 mbar

T = 800 K : P = 0.140 atm = 142 mbar

T = 850 K : P = 0.270 atm = 274 mbar

[レポート課題 4]

a) 表 1.3 の反応 1~4 を考慮したとき, 演習[4] で求めた爆発限界より低圧側 (爆発) と, 高圧側 (爆発しない) において, (1.6) 式の **A** の固有値を求め, 微分方程式の解の様子を予想せよ.

b) 活性種 (H, O, OH) について, 容器壁での失活反応, 例えば

$OH \rightarrow$ 消失 (反応 5, 速度定数 k_5)

を含めることで第一限界が説明できるかどうかを検討せよ. 失活反応速度は容器壁への分子拡散によって決まるとすると k_5 は拡散係数 D に比例し, D は $T^{3/2}\ p^{-1}$ に比例する. 失活反応速度定数は H, O, OH について同じであるとし, その絶対値は爆発限界を説明できるように変化させてみよ.