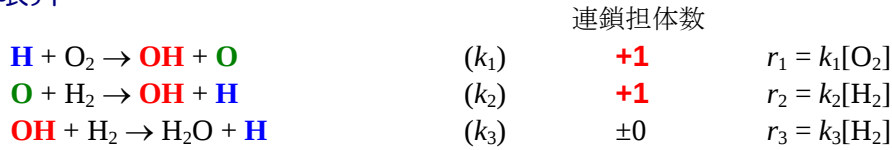


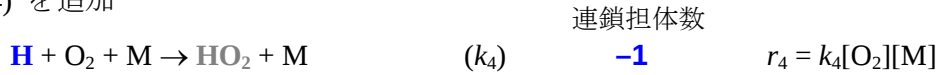
2. 燃焼反応解析

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

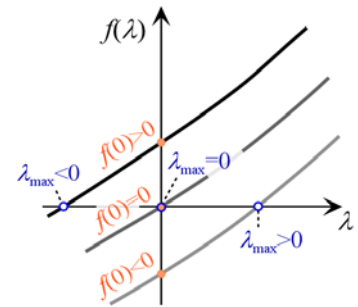
反応 (4) を加えた、(2.1) の $\mathbf{A}$ の固有方程式を書き $\lambda_{\max}$ が 正, 0, 負 になる条件を求めよ.

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

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

・ $\lambda > 0$ 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 $\leftrightarrow \lambda_{\max} = 0$

[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 $T = 750, 800, 850 \text{ K}$ で計算せよ. ($R' = 83.14 \text{ bar K}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

* $k_4[\text{M}] = 2k_1$, $[\text{M}] = \frac{n}{V} = \frac{P}{R'T}$, $k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$, $k_4 = A_4 T^{b_4}$ 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〉

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 **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 **A** は以下ようになる.

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

- 上の **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 5.0 mbar 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

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

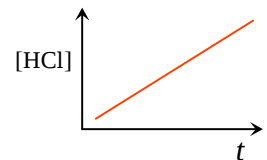
ex.) $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ 系



・ 定常状態の HCl 生成速度 (= 総括速度)

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

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



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

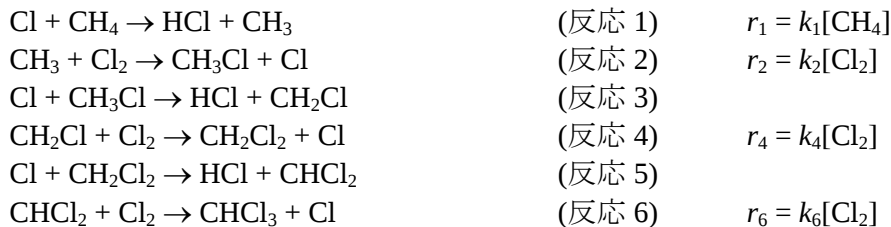


図 2.3 の条件

Cl と CH_3 に定常状態を仮定 ... (反応 1), (反応 2) のみを考慮

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

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

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

$$[\text{CH}_3]_{ss} = \frac{r_1}{r_1 + r_2} [\text{Cl}]_0 = 6.7 \times 10^{-14} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$[\text{Cl}]_{ss} = \frac{r_2}{r_1 + r_2} [\text{Cl}]_0 = 9.1 \times 10^{-13} \text{ mol cm}^{-3} \quad (2.5)$$

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

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

$r_1[\text{Cl}]_{ss} = 1.16 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ であるから

$t = 10 \text{ ms}$ において $[\text{CH}_3\text{Cl}] = 1.16 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3} \rightarrow$ 図 2.3a とよく一致

CH_2Cl に定常状態を仮定 ... $[\text{Cl}]_{\text{ss}}$ は上記のまま (反応 3), (反応 4) を考慮

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{Cl}]}{dt} = k_3[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{Cl}]_{\text{ss}} - k_4[\text{Cl}_2][\text{CH}_2\text{Cl}] = 0$$

$$[\text{CH}_2\text{Cl}]_{\text{ss}} = \frac{k_3[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{Cl}]_{\text{ss}}}{r_4}$$

(2.6) を代入して

$$[\text{CH}_2\text{Cl}]_{\text{ss}} = \frac{k_3 r_1 [\text{Cl}]_{\text{ss}}^2}{r_4} t \quad (2.7)$$

よって

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

$$[\text{CH}_2\text{Cl}_2] = \frac{k_3 r_1 [\text{Cl}]_{\text{ss}}^2}{2} t^2 \quad (2.8)$$

$$\frac{k_3 r_1 [\text{Cl}]_{\text{ss}}^2}{2} = 7.9 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-2} \text{ であるから}$$

$t = 10 \text{ ms}$ において $[\text{CH}_2\text{Cl}_2] = 7.9 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-3} \rightarrow \text{図 2.3b}$ とよく一致

演習 2.4

a) (2.8) の $[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$, (2.5) の $[\text{Cl}]_{\text{ss}}$ を用い, CHCl_2 に定常状態を仮定して $[\text{CHCl}_3]$ 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 2.3c と比較せよ.

$$a) \frac{d[\text{CHCl}_2]}{dt} = k_5[\text{CH}_2\text{Cl}_2][\text{Cl}]_{\text{ss}} - k_6[\text{Cl}_2][\text{CHCl}_2] = 0 \rightarrow [\text{CHCl}_2]_{\text{ss}} = \frac{k_5[\text{CH}_2\text{Cl}_2][\text{Cl}]_{\text{ss}}}{r_6}$$

$$(2.8) \text{ を代入して } [\text{CHCl}_2]_{\text{ss}} = \frac{k_3 k_5 r_1 [\text{Cl}]_{\text{ss}}^3}{2 r_6} t^2. \text{ よって}$$

$$\frac{d[\text{CHCl}_3]}{dt} = r_6[\text{CHCl}_2]_{\text{ss}} = \frac{k_3 k_5 r_1 [\text{Cl}]_{\text{ss}}^3}{2} t^2 \rightarrow [\text{CHCl}_3] = \frac{k_3 k_5 r_1 [\text{Cl}]_{\text{ss}}^3}{6} t^3$$

$$b) \frac{k_3 k_5 r_1 [\text{Cl}]_{\text{ss}}^3}{6} = 1.9 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-3} \text{ であるから } t = 10 \text{ ms} \text{ で } [\text{CHCl}_3] = 1.9 \times 10^{-14} \text{ mol cm}^{-3} \rightarrow \text{図 2.3c とよく一致.}$$