# 密閉容器中のメタン空気混合ガスの爆発現象

# 板垣 晴彦\*, 小川 輝繁\*

管状の密閉容器を用いて、メタン空気混合ガスの爆発実験を行い、管内の火炎伝播速度と爆 発圧力を測定した。火炎伝播速度は、試料ガス濃度を変化させると、燃焼速度の最大を与える l0vol.%付近で最大となった。また、管長を変化させると、容器端までの距離が近い方が遅 く、長い管で生ずるような火炎の加速現象はみられなかった。圧力時間曲線は火炎が平面状で 伝播するため、1次関数的であった。

この管状容器内のガス爆発に対して、火炎伝播が自らの燃焼速度と管内圧力を平衡に保とう とする作用の2つで起き、また、乱流燃焼によって燃焼速度が増大する、との仮定に基づき、 ガス爆発の理論モデルを考案した。

計算シミュレーションと実験結果を比較したところ,両者は良く一致し,本実験での爆発現 象を適切に表すことができた。理論モデルからは、実験での火炎の被速現象は、火炎面前方の 気体の流れが容器端によって制限され、燃焼によって生じた圧力上昇は火炎前方の未燃ガスよ りも後方の既燃ガスの圧縮に致やされるためと説明された。

1. 赭 曾

可燃性ガスの爆発の際に生ずる被害は、爆発時の圧 カ上昇と火炎伝播によって起こる。爆発災害を防止す るという観点からは、爆発を起こさせないことが第一 であるが、万一、起きてしまった際の災害の大小に関 わる圧力上昇や火炎伝播の様子を把握することも重要 な課題である。

本研究では、管状の密閉容器を用いてガス爆発実験 を行い、管内の火炎伝播速度と爆発圧力を測定した。 実験と同時に、この管状容器内でのガス爆発に対して、 火炎伝播が、自らの燃焼速度と管内圧力を平衡に保と うとする作用の2つで起きるという仮定に基づいて、 ガス爆発の理論モデルを考案した。

そして,理論モデルでの計算シミュレーション結果 と実験結果を比較し,モデルの妥当性について検討を 加えた。

- 2. 気体の膨張圧縮を考慮した予測法
- 2.1 計算モデルと仮定

火炎の伝播は燃焼速度によるものと管内圧力を平衡 に保とうとする作用でなされるとする。本モデルで

Kögyö Kayaku, Vol. 50, No. 3, 1985

は、密閉容器内のガスの燃焼に対して次の仮定を置く。

- ① 燃焼ガスと未燃ガスは理想気体である。
- ② 火炎は厚さのない平面である。
- ③ 容器内で発生した熱は容器壁を含めて外界へ逃 げない。
- ④ 容器内に圧力分布が生じない。
- ⑤ メタン-空気混合ガスの燃焼反応ではモル数変化がない。
- ⑥ 気体の膨張圧縮は断熱下でなされる。
- ⑦ 燃焼速度は未燃ガスの濃度,温度,圧力によっ て定まる。
- 2.2 基礎式
- 本モデルでの火炎は次のプロセスで伝播する。

容器の体積を $V_0$ ,初期温度を $T_0$ ,初期圧力を $P_0$ , とすれば、状態Iに次式が成り立つ。

$$V_{UL0} + V_{UR0} = V_0 \tag{1}$$

$$T_{UL0} = T_{UR0} = T_0 \tag{2}$$

着火後,火炎が伝播し,ある瞬間の火炎がⅡのよう であったとする。

$$V_{UUi} + V_{bi} + V_{URi} = V_0 \tag{3}$$

微小時間 $\Delta t$ の後、火炎が燃焼速度 $S_{UL}$ 、 $S_{UR}$ で進み、 皿の微小体積 $\Delta V_L$ 、 $\Delta V_R$ の未燃ガスが燃焼する。左 側の火炎について式を立てれば、

(4 - L)

$$\Delta V_L = A_f \times S_{UL} \times \Delta t$$

A<sub>f</sub>:火炎面積

さて、温度T<sub>ui</sub>、圧力P<sub>i</sub>の未燃ガスの火炎温度は、温

—149—

			↓ Ignition			
_	Vulo		Vuro			
I						
			<u>_</u>			
	Vuli		V <sub>bi</sub>		Vuri	
П	Τυιι		Ты		Turi	
	P <sub>1</sub>		P <sub>i</sub>	<u> </u>	P1	
	V <sub>ULI</sub> -ΔVL	Δ٧ι	Vbl	ΔV <sub>R</sub>	$V_{uRl} - \Delta V_R$	
01	TULI	TULI	Ты	TURL	TURL	
	<u> </u>	Pi	<u> </u>	Ρι	Pi	
	$ \begin{array}{c} T_{f_0} \\ P_0 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} T_{f_1} \\ P_1 \end{array} $					
	VULI-AVL	ΔVL	Vbi	ΔVR	$V_{URL} - \Delta V_R$	
IV	TULI	Tfi	Ты	Tri	TURL	
		Pn	<u> </u>	PfR	<u> </u>	
	VULI-BVeL	Vel	V <sub>b1</sub> -{ -u}Ver	V er	Vuni-ce Ven	
V	TULIN	T f'Lin	Thin	T f'Ri+1	T URI+1	
	Pin	P (+1	P 141	Pin	Pin	
	V ULI+1		V bi+i		V uRi+1	
VI	TULIN		Т ын		T URI+1	
	Pi+i	Pin			Pun	

Fig. 1 Simulation model.

度To, 圧力Poの時の燃焼での火炎温度Troよりも 高い。その火炎温度 $T_{fi}$ は、温度 $T_{fo}$ の燃焼ガスを圧 カP。からPatで断熱圧縮した時の温度に等しいとする。

$$\frac{T_{f_i}}{P_i^{r-1}} = \frac{T_{f_0}}{P_0^{r-1}}$$
(5)

未燃ガスが燃焼によって T<sub>fi</sub>の温度まで上昇すれば圧 力も上昇する。その圧力Pjiは、体積変化をしていな いから

$$\frac{P_{fli}}{T_{fi}} = \frac{P_i}{T_{Uli}} \tag{6-L}$$

状態Nの燃焼によって周囲よりも圧力が上昇した部分 は、その次の瞬間、容器内の圧力を均一にするように 断熱膨張を行い、既燃ガス及び未燃ガスを圧縮する。 そうして、圧力が平衡に達した状態がVである。仮定 より、NからVへの各領域のガスの体積変化に対して 断熱膨張、あるいは断熱圧縮の式が成立する。

・燃焼ガス

$$P_{fLi} \cdot \Delta V_L^{t} = P_{i+1} \cdot V_{eL}^{t} \qquad (7 - L)$$

$$\frac{T_{fl}}{P_{fL}^{I^{-1}}} = \frac{T_{fLi+1}^{r}}{P_{i+1}^{r-1}}$$
(8 - L)

$$P_i \cdot (V_{ULi} - \Delta V_L)^{\dagger} = P_{i+1} \cdot (V_{ULi} - \beta V_{iL})^{\dagger} \qquad (9 - L)$$

$$\frac{T_{ULi^{T}}}{P_{i}^{T-1}} = \frac{T_{ULi+1}}{P_{i+1}^{T-1}}$$
(10-L)

・既燃ガス

・未依ガス

$$P_{i} \cdot V_{bi} = P_{i+1} \cdot \{ V_{bi} - (1 - \alpha) V_{eR} - (1 - \beta) V_{eL} \}^{T} \qquad (1)$$

$$\frac{T_{bi}}{P_i^{t-1}} = \frac{T_{bi+1}}{P_{i+1}^{t-1}} \tag{12}$$

ただし、αとβは左右の燃焼ガスの膨張による未燃ガ スと既燃ガスの圧縮のうちの未燃ガスについての割合 である。すなわち、1の時は未燃ガスのみを、0の時 は既燃ガスのみを燃焼ガスが圧縮することを意味する。

以上の基礎式を解くことによって次の時刻の状態VI

が定まる。

$$V_{ULi+1} = V_{ULi} - \beta V_{eL}$$

$$V_{URi+1} = V_{URi} - \alpha V_{eR}$$

$$V_{bi+1} = V_{Ei} + \alpha V_{eR} + \beta V_{eL}$$
(13)

(1)から43式を解いて未知数を求める。まず、左側の未
 燃ガスの温度 T<sub>ULi+1</sub>は(10-L)式から

となり、*T<sub>ULi+1</sub>はT<sub>ULi</sub>で表せる。ところで、*1つ前 の時刻においても14式は成り立つから、*T<sub>ULi</sub>を T<sub>ULi-1</sub>で表せる。これを繰り返して行けば、結局* 

$$T_{UL,i+1} = \left(\frac{P_{i+1}}{P_0}\right)^{r-1} T_{UL0}$$
 (15)

となる。つまり未燃ガス温度はその時点の圧力と初期 温度のみで定まる。(1)式より左右の未燃ガスの初期 温度は等しく,圧力は管内で均一と仮定しているから, 左右の未燃ガス温度が常に等しいことになる。

$$T_{ULi+1} = T_{URi+1} = \left(\frac{P_{i+1}}{P_0}\right)^{\frac{t-1}{t}} T_0 \equiv T_{Ui+1} \qquad (6)$$

次に、既燃ガスについても、同様な繰り返し計算を実 行すると03式から

$$T_{bi+1}r = \left(\frac{P_{i+1}}{P_1}\right)^{r-1}T_{b1}r$$
 (17)

が導かれる。T<sub>01</sub>は圧力P1の時の火炎温度T/1のことで、この値は左右で等しく、(8)式が成り立つ。

$$T_{b1}{}^{r} = T_{f1}{}^{r} = \left(\frac{P_{1}}{P_{f0}}\right)^{r-1} T_{f0}{}^{r} \tag{8}$$

この(18 式と(6)式を用いて整理すれば、(の式は

$$T_{ti+1} = \left(\frac{P_{i+1} \cdot T_0}{P_0}\right)^{r-1} T_{f0} \tag{9}$$

となる。既燃ガスの温度もその時点での圧力,初期状 態,初期の火炎温度から定まる。

次に微小部分の状態変化を考える。左右の未燃ガス 温度が等しいので断熱膨張をする直前の圧力P<sub>fi</sub>は左 右で等しい。P<sub>fi</sub>とP<sub>fi-1</sub>に対して(6)式を立て、その 階差を取り、(9)式と同様の計算操作を繰り返せば次 の式が得られる。

$$P_{fi} = \left(\frac{P_i}{P_0}\right)^{\frac{1}{7}} \frac{T_{fi}}{T_{f0}} P_{f0} \qquad (20)$$
$$= \left(\frac{P_i}{P_0}\right)^{\frac{1}{7}} \frac{T_{fi}}{T_0} P_0 \qquad (21)$$

次に断熱膨張後の温度 T<sub>fi+1</sub> でも同様に踏差を取 って計算を進め、創式と組み合わせれば

$$T_{f'i+1} = \left\{ \left( \frac{P_0}{P_i} \right)^{\frac{f-1}{T}} \left( \frac{P_{i+1}}{P_1} \right)^{r-1} \left( \frac{T_{fi}}{T_{f0}} \right) \right\}^{\frac{1}{T}} T_{f'1}$$

Kögyö Kayaku, Vol. 50, No. 3, 1989

が得られる。さらに(5)(6)(8)式を代入し、四式を整理 すると、次のようになる。

$$T_{f\,i+1}^{\prime} = \left(\frac{P_{i+1}T_0}{P_0}\right)^{r-1} T_{f0}$$
<sup>(23)</sup>

料 式の右辺と時 式の右辺とを比較すると、両者は等 しいから、膨張後の燃焼ガス温度 T<sub>/i+1</sub>と圧縮後の 既燃ガス温度 T<sub>bi+1</sub>が同一であることになる。したが って、次の時刻での既燃ガスに温度勾配を考慮する必 要がなくなる。

そのほかの未知数は以下の式から求められる。

$$P_{i+1} = \left(\frac{\Delta V_L}{V_{cL}}\right)^{T} \frac{T_{fi}}{T_{Ui}} P_i = \left(\frac{\Delta V_R}{V_{cR}}\right)^{T} \frac{T_{fi}}{T_{Ui}} P_i \qquad (53)$$

$$a = \frac{V_{U_{F1}}(\Delta V_L + \Delta V_R)}{\Delta V_R V_0} \left\{ 1 - \left(\frac{T_{U_1}}{T_{f1}}\right)^{\frac{1}{7}} \right\} + \left(\frac{T_{U_1}}{T_{f1}}\right)^{\frac{1}{7}} \quad (29)$$

$$\beta = \frac{V_{ULi}(\Delta V_L + \Delta V_R)}{\Delta V_L \cdot V_0} \left\{ 1 - \left(\frac{T_{Ui}}{T_{fi}}\right)^{\frac{1}{T}} \right\} + \left(\frac{T_{Ui}}{T_{fi}}\right)^{\frac{1}{T}}$$

$$(7)$$

## **2.3 燃焼速度の評価**

ガス爆発時の火炎の伝播はパーナー火炎のような定 常火炎とは異なり、非定常現象として扱わねばならな い。 若火直後の火炎は層流燃焼速度で進むが、その後、 火炎前方の気体の流れから、火炎面が乱れ始める。こ の乱れは実質的な燃焼速度を増大させる。この増大は 乱れをさらに助長して燃焼速度を速める。この繰り返 しによって火炎は加速していく。

乱流燃焼速度式として従来提唱されている式は乱れ の程度が一定の状態における値であるから、それらの 式をそのまま適用することができない。そこでここで は、火炎の加速が、定常状態に到達した場合の値と現 時点で実現されている値との差に比例する加速度でな されると仮定する。すると、乱流燃焼速度 Sr の加速 度 dSr/dt は、目標とする定常時の乱流燃焼速度 Sr と比 例定数 nから次のように書ける。

$$\frac{dS_T}{dt} = n(S_I - S_T) \tag{28}$$

始式を積分し、t=0においてS<sub>T</sub>=S<sub>L</sub>の初期条件を用 いれば

$$S_T = S_I + (S_I - S_L) (1 - e^{-\frac{1}{T}})$$
 (29)

ただしSLは昭流燃焼速度, rは時定数(=1/m)である。 実際の計算においてはSLが時刻と共に変動し, 一

-151-



Fig. 2 Apparatus of closed tublar vessel.

定ではないので49式を直接積分する必要がある。

四式中の乱流燃焼速度S<sub>1</sub>については実験的あるい は理論的に様々な式<sup>1)2)3)</sup>が提唱されているが,決め 手となる式は確立されていない。今回の計算では Karlovitzの式<sup>1)</sup>を使用することとした。式中にある 乱れの強さは火炎面前方の気流速度に比例するとした。

$$S_{T}=S_{L}+\sqrt{2S_{L}U'\left\{1-\frac{S_{L}}{U'}\left(1-\exp\left(-\frac{U'}{S_{L}}\right)\right)\right\}}$$

$$U': 乱れの強さ (=k \cdot Vf)$$

比例定数 k と時定数 r は火炎の加速に関するパラメー ターで、燃焼するガスの 種類や初期 温度、初期 圧力に 応じて変動するほか、容器壁の 粗さや材質、管の長径 比によっても変化する。したがって、対象とする爆発 の状況に応じた値を設定する必要がある。

以上の予測方法の妥当性を検討するために管状密閉 容器を用いて、次のような実験と計算を行った。

# 3. 実 験

### 3.1 実験装置及び方法

実験に使用した管状密閉容器を Fig.2 に示す。この容器は内径が50mm、肉厚 5mm,長さが300mmと346mmのステンレス管2本をフランジで接続したものである。

可燃性ガスにはメタンを用い、分圧法によって空気 と混合した。そして、あらかじめ行ったガス分析で求 めた時間だけ静置し、容器内のガスを均一にしてから、 着火・爆発させた。着火には容器端から96mの地点に 設置した間隔5mmの電極間の電気火花を使用した。

火炎の伝播は、火炎の発光を電圧に変換して捉えた。 光電変換素子はV1からV4の4箇所に設置し、設置 間距離を発光の立ち上がり時間差で除することで2点 間の平均火炎伝播速度を求めた。容器内の爆発圧力の 測定には歪ゲージ式の圧力計を使用した。

#### 3.2 実験結果

実験結果をFig. 3から Fig. 7 に示す。

Fig. 3の圧力上昇曲線は球状容器内での爆発でみられ るような時間の3 乗に比例する曲線ではなく、1 次関 数的な上昇を示す。これは管壁によって火炎の伝播方 向が制限され、火炎面積がほぼ管の断面積で一定とな るためである。火炎伝播速度はいずれの実験でも燃焼 速度の最大値を与えるメタン濃度が10 vol. % 付近で 最大値を取る。値を比較すると管2本では着火源から 違いV3-V4間の方がV1-V2間よりも遅くなって いる。また、同じV1-V2間でみると管1本の方が 管2本よりも遅くなっている。

### 4. モデル計算

#### 4.1 計算方法

実験での火炎伝播の様子は、 着火を点で行うために、 初期においては球状火炎が形成され、その後、 管壁に 街突した火炎が消失して、平面状火炎へと移行する。 左右に分離した火炎は管端に到達することで燃焼反応 を終えるが、着火位置が左右の管端から等距離にない ため、反応終了は同時ではない。

以上の状況から計算は次の3段階に分けて行った。 ① 火炎が管壁に到達するまでの球状火炎。② 左右 に分離したメガネ皿状火炎。③ 片方が消炎し,一方 向のみに伝播する平面火炎,である。なお,先の理論 は管状容器内での平面火炎の伝播を想定して述べてい るが,①や②の平面でない火炎に対しても,そのほか の仮定が満足されるのならば,若干の修正を行うこと により,適用が可能である。

4.2 計算データ

計算を行うあたっては可燃性ガスの火炎温度と燃焼 速度及び火炎の加速パラメーターの値を要する。今回 の計算では火炎温度に熱化学データ<sup>4)</sup>に基づいて求めた

工業火薬





10

11

12

(vol.%)

ŝ

13

14

 $\triangle$  : observed (vessel length 646mm) ○: observed (vessel length 346mm)

断熱火炎温度,層流燃焼速度にはGunther 5)と Bradley<sup>6)</sup>のデータ、乱流燃焼速度式にはKarlovitzの 式いを用いた。火炎の加速パラメーターは、装置それ ぞれの固有の値であるため、管2本メタン濃度10vol.% における火炎伝播速度の2つの実験値と一致するよう に、時定数でを1ms,比例定数kを0.60と定めた。

計算結果は実験結果の図中に合わせて示した。

実験値と計算値の比較及び考察

実験でみられた火炎伝播速度が容器端に近い方が遅 くなる現象が計算においても生じた。理論モデルでの この現象を観察すると、燃焼ガスの圧縮作用のうち未 燃ガスの圧縮割合を示すαとβの値が、着火直後では、 100%(β=1)であった。しかし、火炎が伝播するに

- 153-

つれこの数値が減少し、燃焼終了の時点ではメタン濃 度10vol.%の場合21%(β=0.21)となった。

つまり、火炎が容器端に近付くにつれ、火炎面が火 炎前方の気体を押し進める流れが容器端でせき止めら れる。容器内圧力を平衡に保つために、燃焼によって 生じた圧力上昇は火炎前方の未燃ガスの圧縮よりも後 方の既燃ガスの圧縮に費やされる。すると、火炎の加 速の原因となる火炎面前方の乱れが小さくなり、 実質 的な燃焼速度は遅くなり、火炎伝播速度が低下するの である。

Fig.5の管1本でのV1-V2間の値に若干の差が みられる。これは容器端が着火源と近いために早期に 容器端による気流の制限が起こって火炎面が歪み、球 面状から平面状への移行が早いためと推察される。ま た、光電変換素子の設置位置付近の計算での火炎伝播 速度変化が急となっているためわずかの誤差からでも 大きな差になるのも要因の1つである。

### 5.2 爆発圧力

圧力時間曲線に注目すると、実験値と計算値の両方 に傾きが変化する点がみられる。計算値に見られるこ の変化点は火炎の伝播が、左右へのめがね皿状火炎か ら右方向への平面火炎に切り替わる点である。このこ とから、実験値の100ms付近に現れている変化点は 左方向の火炎の消炎であることが予想される。時間的 な差は計算では左右の火炎を同等に扱っているが、左 側への火炎はごく低速で伝播していて、乱流が十分に 発達せず、燃焼速度の評価式に誤差が発生したためで ある。

Fig.6の最大圧力値は計算値が実測値よりも約2kg / 品だけ大きい。これは計算上の断熱火炎温度が熱損 失がまったくなく、なおかつ、燃焼ガスが反応した瞬 間、化学的、熱的平衡に達するとしたためである。ま た、燃焼によるモル数変化が計算では1:0.986ほどあ り、これを無視しているのも差が生ずる原因である。

そこで、あらかじめ、熱損失を見込み、到達火炎温 度を最大圧力値が一致するように控え目に設定し、最 大圧力到達時間も合わせるようにして、圧力時間曲線 を再計算した。Fig.8の△印線がそれである。

#### 5.3 本理論の適用範囲

メタンの化学量論比付近の濃度においては火炎伝播 速度と爆発圧力はともに良く一致したが、この濃度か ら離れるとやや差がみられる。これは圧力と温度変化 についての燃焼速度データが不十分であること、燃焼 反応が完全な平衡状態に達しておらず火炎温度が計算 上の値よりも低くなること、燃焼終了までに要する時 間が長くなり容器外への熱の流出が無視できなくなる こと、等が原因と思われる。これらの点を考慮すれば、



 : observed  $-\bigcirc -:$  calculated ( $T_{\ell} = 2255$  \*K, k = 0.60)  $-\triangle$ -: calculated ( $T_{l} = 1616$  \*K, k = 0.80)

理論は濃度変化に対応して良く一致しており、管状容 器内の火炎伝播のモデルとして適切であると判断され る。

計算においては、燃焼速度を温度と圧力に応じて、 変化させているから、倍額できるデータを入手できれ ば、高温高圧状態での爆発現象に対しても適用が可能 であると予想される。

今回の実験では管全長が短かったために火炎の加速 現象が十分に観測されなかった。しかし、一般の管状 空間、特に一方向のみが閉放されている空間での爆発 の際には、火炎の加速が繰り返され、ついには爆轟に まで至ることがある。そのような状況においても管内 の圧力が常に平衡に違しているという仮定が成立する 範囲であれば、本予測方法は適用可能である。

#### 6. 結 貫

管状密閉容器を用いてメタン空気混合ガスの爆発現 象の測定を行った。火炎伝播に関しては、長い管で生 ずる加速現象が起こらず、逆に容器端による気体の流 れの制限があるために、火炎の波速がみられた。爆発 圧力は時間にほぼ比例して上昇した。

管状密閉容器でのガス爆発に対し、火炎が自らの燃 燃速度と管内圧力を平衡に保とうとする作用で伝播す るとして理論モデルを作成した。計算シミュレーショ ンと実験結果を比較したところ、両者は良く一致し、 本実験での爆発現象を適切に表すことができた。理論 モデルからは、実験での火炎の滅速現象は、火炎面前 方の気体の流れが容器端によって制限され、燃焼によ って生じた圧力上昇は火炎前方の未燃ガスよりも後方 の既燃ガスの圧縮に費やされるためと説明された。 **最後に、本研究の一部は財団法人火薬技術奨励会の助**  成を受けた。また、実験に際しては、山田哲久君、田 中隆君に協力していただいた。ここに謝意を表する。 文 献

- 1) B. Karlovitz, D. W. Denniston Jr., F. E. Wells, the Joural of Chemical Physics. 19. 541.(1951)
- 2) G. E. Andrews, D. Bradley, S. B. Lwakabamba, Combustion and Flame. 24.285. (1975)
- 大竹一友,藤原俊隆,「燃焼工学」,(1985),コロナ 社
- 4) JANAF 熱化学データ表, (1966), 堀越研究所
- 5) R. Gunther, G. Janisch, Combustion and Flame, 19, 49, (1972)
- D. Bradley, A. Mitcheson, Combustion and Flame, 26, 201, (1976)

Gas Explosion of Methane-Air Mixtures in a Closed Vessel.

by Haruhiko ITAGAKI\*, Terushige OGAWA\*

Flame speed and pressure rise in gas explosion of methane-air mixtures were measured in a closed tubular vessel (50 mm $\phi$  x 346, 646 mm). It was observed that the flame speed got slower as the flame was propagated and the pressure in the vessel increased nearly in proportion to time.

A calculation of gas explosion was performed in order to understand the behavior of this experiment. Here, it was assumed that the flame was propagated by turbulent burning and the action to equalize the pressure in the vessel.

The calculation with this model gave good agreement with the experiment, therefore, the deceleration of the flame may be explained as follows: As the flame came near the end of the vessel, it compressed burnt gas more than unburnt gas, then the flow of unburnt gas ahead of the flame got slow.

(\*Department of Safety Engineering, Division of Materials Science and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Yokohama National University, 156 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-city, Kanagawa, 240)