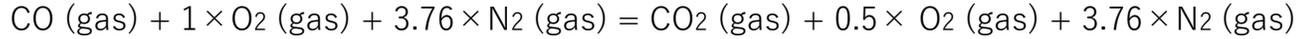


断熱反応温度

一酸化炭素 CO を過剰空気を用いて定圧で燃焼する時の断熱温度を計算します。
ただし、反応物（入力原料）は 100 °C で供給します。

系のエンタルピーの温度変化の模式図を図1 に示します。

反応式：



反応熱 ΔH_r : 反応物温度 ($T_1 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$) における反応熱
点B から点D へ

ΔH_p : 生成物のエンタルピー変化、生成物は温度 T_2 へ
点D から点E へ

断熱反応におけるエンタルピーの収支は次式となる。点Bと点Eはエンタルピーが等しい。

$$\Delta H_p + \Delta H_r = 0$$

ソフトウェア CaTCalc を用いると、簡単に、断熱温度 T_2 を求めることができます。

「計算指示画面」と「計算結果の表示画面」を次ページに示します。

断熱温度 $T_2 = 1548 \text{ }^\circ\text{C}$

これはガス種 33 個を含めての計算結果です。

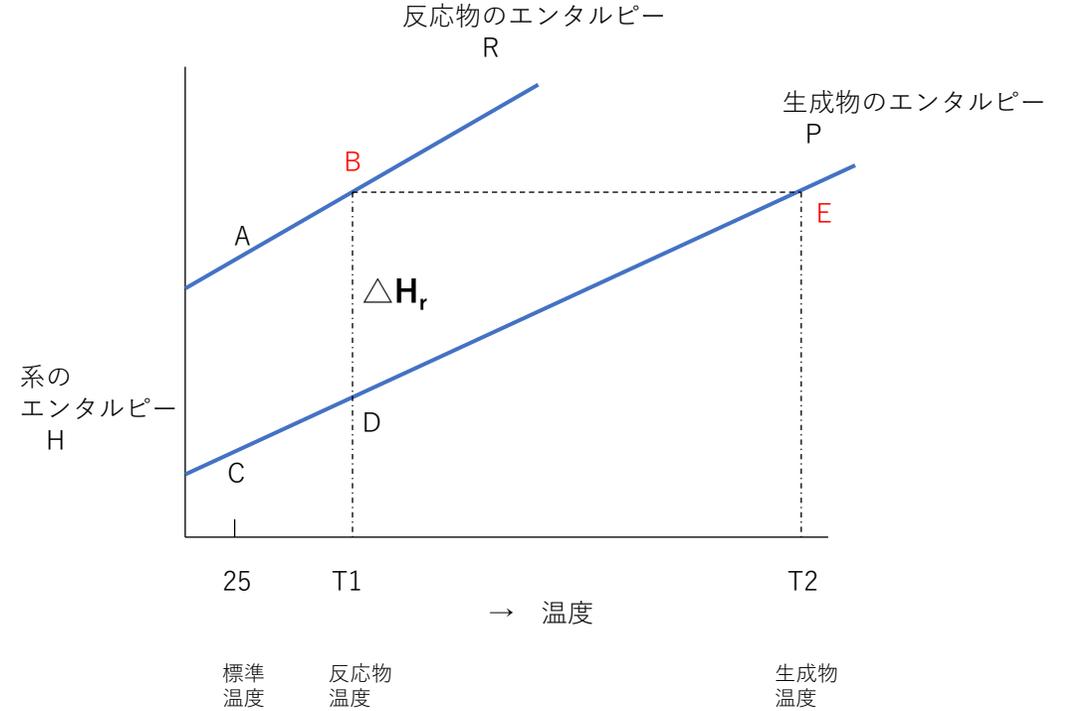


図1 エンタルピー変化の模式図

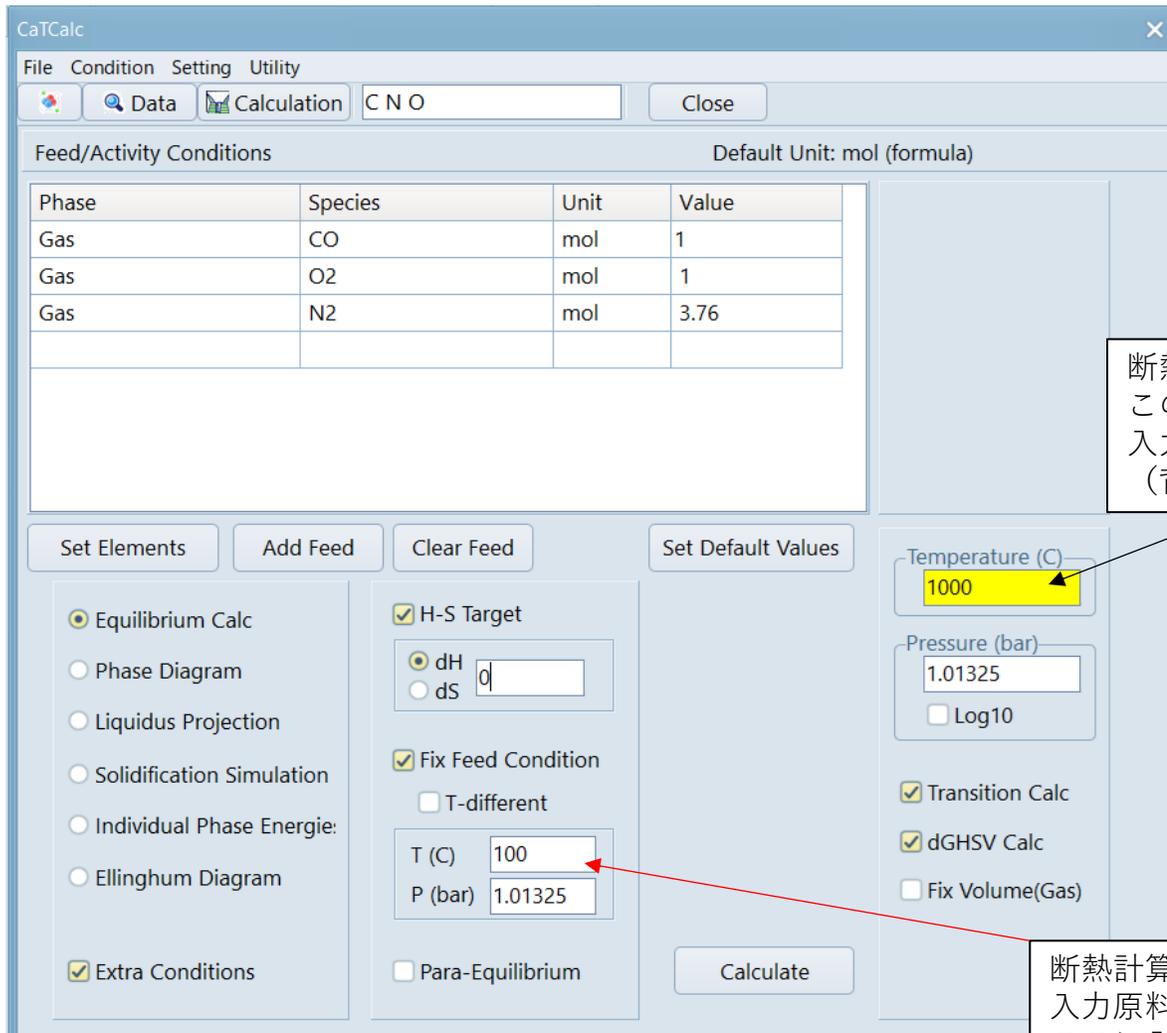


図2 計算指示画面

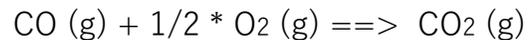
[生成物の情報は入力しない]

Summary		List	
		T (C)	1548.105
Phase	DataBase	P (bar)	1.01325
Gas	RICT-Pure	mol (formula)	5.26052
		Activity	1
	Element	C	0.08680556
	Element	N	0.6527778
	Element	O	0.2604167
C_Potential	C	kJ/mol	-424.5495
C_Potential	N	kJ/mol	-204.0838
C_Potential	O	kJ/mol	-233.1339
dG	-530.9138	kJ	-2127.747
dH	-97.90397	kJ	0
dS	1160.418	J/K	245.6219
dC		J/K	219.8485
dV		m3	0.7861709
dM		g	165.3399
T		C	1548.105

図3 計算結果の表示画面

断熱計算
ガス種は 33 個

ソフトウェアを利用すると、 ΔH_r と ΔH_p の値を知らなくても、断熱温度を計算できます。そこで本書では、 ΔH_r を確認します



この reaction の 100 °Cにおけるエンタルピー変化は 発熱

$$-390603 - (-108346 + 0.5 * 2221)$$

$$-283,368 \text{ Joule/mol}$$

反応物を100°Cで供給し

CaTCalc を用いた断熱温度は 1548.1 °C

ガスのモル数 5.26052

ガス種は33個あり、主なガス種は下記の値になります。

生成物ガス中の組成	ガス種	比率	モル	
	CO	0.00016	0.0008	
	CO2	0.18994	0.9992	1
	N2	0.71334	3.7525	3.76
	NO	0.00284	0.0149	
	O	0.00005	0.0003	
	O2	0.09368	0.4928	0.5

考察1： ガス種

ガス種を CO, CO2, O2, N2 の4個のみに限定した場合を計算してみる。

考察3で手計算による検算をする際には、この計算結果値を用います。

反応物を100°Cで供給し

CaTCalc を用いた断熱温度は 1554.8 °C

ガスのモル数 5.260439

生成物ガス中の組成	ガス種	比率	モル	
	CO	0.000167	0.001	
	CO2	0.18993	0.999	1
	N2	0.71476	3.760	3.76
	NO	0.	0.	
	O	0.	0.	
	O2	0.09513	0.500	0.5

考察 2 : 教科書や技術資料に載っている例題は、反応温度（入力原料の温度）を 25 °Cにしたものが多いです。これは 25 °Cの熱力学データが数多く調べられ、その数値データを紙面に載せるためと考えられます。高温ではガスが熱解離するため、手計算するのは大変です。一方、熱力学平衡計算ソフトウェアでは、多くのガス種を含めての計算が可能です。熱解離を考慮し、生成物ガスの組成を求めることができます。

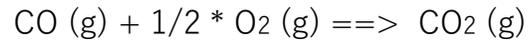
反応物を25°Cで供給した場合
CaTCalc を用いた断熱温度は 1490.3 °C

ガスのモル数 5.260283

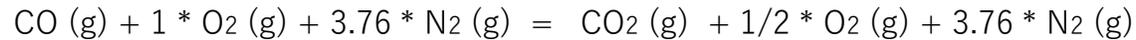
ガス種は33個

ガス種	比率
CO	0.00009
CO2	0.19002
N2	0.71362
NO	0.00233
O	0.00005
O2	0.09391

考察 3 : 経路 B → A → C → E の場合を手計算・検算してみます。各温度のエンタルピー値はソフトウェアCaTCalcのデータを利用します。



空気中の酸素のモル分率=0.21、窒素のモル分率=0.79、(0.79/0.21)=3.76 とします。



左辺を反応物 R、右辺を生成物 P と呼びます。

ΔH_R 反応物Rの標準状態(25°C)から供給温度100°Cへのエンタルピー変化

ΔH_r 反応熱

ΔH_P 生成物Pの標準状態(25°C)から温度 T2 へのエンタルピー変化

条件式

$$(\Delta H_P - \Delta H_R) + \Delta H_r = 0$$

$$(\Delta H_P - \Delta H_R) + \Delta H_r = 0$$

$$\Delta H_R = \int_{25}^{100} \{1 \times C_{pCO} + 1 \times C_{pO_2} + 3.76 \times C_{pN_2}\} dT$$

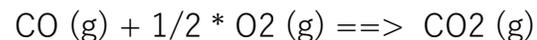
$$\begin{aligned} &= H_{CO} (T=100) - H_{CO} (T=25) + H_{O_2} (T=100) - H_{O_2} (T=25) + 3.76 \cdot H_{N_2} (T=100) - 3.76 \cdot H_{N_2} (T=25) \\ &= (-108345.9 - (-110535.2)) + (+2220.7 - (+0)) + (+3.76 \cdot 2186.5 - (+3.76 \cdot 0)) \\ &= +12,631 \quad \text{Joule/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta H_P = \int_{25}^T \{1 \times C_{pCO_2} + 0.5 \times C_{pO_2} + 3.76 \times C_{pN_2}\} dT$$

ここでは、計算結果値 T2=1555 °Cを用いて、熱収支を検算する。(考察1を参照のこと)

$$\begin{aligned} &= H_{CO_2} (T=1555) - H_{CO_2} (T=25) + 0.5 \cdot H_{O_2} (T=1555) - 0.5 \cdot H_{O_2} (T=25) + 3.76 \cdot H_{N_2} (T=1555) - 3.76 \cdot H_{N_2} (T=25) \\ &= (-312336 - (-393510)) + 0.5 \cdot (+52781 - (+0)) + 3.76 \cdot (+50016 - (+0)) \\ &= +295,626 \quad \text{Joule/mol} \end{aligned}$$

ΔH_r



この reaction の25°Cにおけるエンタルピー変化 発熱

$$-393510 - (-110535 + 0.5 \cdot 0)$$

$$-282,975 \quad \text{Joule/mol}$$