

2.3.2. Приближение квазиравновесного режима реакции паровой конверсии монооксида углерода

Известно, что реакция (2.2) протекает со значительно большей скоростью, чем реакция (2.1) [12]. Поэтому вполне обоснованным шагом будет введение в балансовые уравнения дополнительного условия о близком к равновесному соотношению концентраций участников этой реакции в каждом последовательном сечении реактора, в том числе и на выходе газового потока из реактора. Предполагая, что при достаточно высоких температурах, поддерживаемых в ходе реформинга метана, реагенты проявляют свойства идеальных газов (в том смысле, что химические потенциалы компонентов определяются их парциальными давлениями), указанное условие записываем через константу равновесия реакции (2.2)

$$K_{P,2}(T) = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}$$

(индекс 2 в обозначении $K_{P,2}$ относится к реакции 2.2).

Применительно к задаче определения состава продуктов на выходе из реактора, переходя к мольным долям компонентов, имеем:

$$K_{P,2}(T_2) = \frac{x_{H_2,2} \cdot x_{CO_2,2}}{x_{CO,2} \cdot x_{H_2O,2}}, \quad (2.13)$$

где

$$x_{i,2} = \frac{\dot{q}_{i,2}}{\sum_{i=1}^k \dot{q}_{i,2}}, \quad (2.14)$$

причем

$$\sum_{i=1}^k \dot{q}_{i,2} = \dot{q}_{CH_4,1} (1 + 2\xi_2 + \beta).$$

Введение этого условия, позволяющего снизить число независимых переменных параметров при анализе процессов как в трубчатой печи, так и в шахтном реакторе, тем более обосновано, что при высоких температурах равновесие экзотермической реакции (2.2) сдвинуто влево, и поэтому вклад этой реакции в материальный и энергетический баланс системы невелик по сравнению с реакцией (2.1).

Подставляя значения потоков (2.10) – (2.12) в (2.13), получим:

$$\dot{q}_{CH_4,1}^2 (3\xi_2 + \chi_2)\chi_2 - K_{P,2} \dot{q}_{CH_4,1}^2 (\xi_2 - \chi_2)(\beta - \xi_2 - \chi_2) = 0$$

или

$$a \chi_2^2 + b \chi_2 + c = 0, \quad (2.15)$$

где $a = 1 - K_{P,2}$; $b = 3\xi_2 + K_{P,2}\beta$; $c = -K_{P,2}\xi_2(\beta - \xi_2)$.

В уравнении (2.15) $b > 0$ и, так как $\beta > \xi_2$, то $c < 0$.

В случае $K_{p,2} > 1$ (при температурах $T < 1090$ К), коэффициент $a < 0$, а значит, $\sqrt{b^2 - 4ac} > b$, и оба корня уравнения (2.15) будут положительными. Однако корень со знаком «-» перед $\sqrt{b^2 - 4ac}$ не удовлетворяет условию $\chi_2 < \xi_2$, так как

$$\frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} > \frac{b}{|a|} > \frac{K_{p,2}\beta}{K_{p,2} - 1} > \beta > \xi_2.$$

При высоких температурах ($T > 1100$ К) $K_{p,2} < 1$, поэтому $a > 0$, и указанный корень уравнения (2.15) тоже не подходит, так как в этом случае он меньше нуля. Отсюда следует, что существует единственное решение (2.15), имеющее физический смысл:

$$\chi_2 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}. \quad (2.16)$$

Полученное уравнение позволяет исключить χ_2 из числа независимых параметров системы, связывая его с параметрами β , ξ_2 и T_2 (через $K_{p,2}$).

Константу равновесия реакции (2.2) рассчитывают по изменению стандартной энергии Гиббса:

$$\ln K_{p,2}(T_2) = -\frac{\Delta_2 G^0(T_2)}{RT_2}$$

(здесь индекс 2 в обозначении $\Delta_2 G^0$ так же, как и в обозначении $K_{p,2}$ относится к реакции 2.2).

В таблице 2.1 приведены аналитические выражения для констант равновесия реакций (2.1) и (2.2)



полученные на основе аппроксимационных формул для приведенных энергий Гиббса [13]. (Об использовании приведенных энергий Гиббса см., например, [14].)

ТАБЛИЦА 2.1.

$\ln K_{p,1}(T) = 5.0778 + 3.7508 \ln T + \frac{406086}{T^2} - \frac{26036.9}{T} -$ $- 22.8096 \times 10^{-4} \cdot T + 17.676 \times 10^{-8} \cdot T^2 - 7.534 \times 10^{-12} \cdot T^3$
$\ln K_{p,2}(T) = -19.1581 + 2.0316 \ln T - \frac{63099.6}{T^2} + \frac{5958.83}{T} -$ $- 4.3603 \times 10^{-4} \cdot T + 2.577 \times 10^{-8} \cdot T^2 - 0.658 \times 10^{-12} \cdot T^3.$