

2.3.4. Уравнение баланса энергии

В общем виде уравнение энергетического баланса для химико-технологической системы, в которой не производится (не потребляется) работа, имеет вид (см. раздел 1.3):

$$-\sum_{j=1}^l \dot{m}_j h_j = \dot{Q}, \quad (2.18)$$

где \dot{m}_j , кг с⁻¹ – материальный поток через j -й вход или выход, l – общее число входов и выходов; поступающие в систему потоки считаются положительными, а отводимые из системы – отрицательными; h_j , Дж кг⁻¹ – удельная энтальпия j -го потока; \dot{Q} , Дж с⁻¹ – скорость подвода теплоты к системе.

Абсолютная величина каждого из слагаемых в сумме в левой части (2.18) для случая, когда потоки представляют собой смеси идеальных газов (тепловой эффект смешения которых равен нулю), может быть рассчитана как

$$|\dot{m}_j h_j| = \sum_{i=1}^k \dot{q}_{i,j} H_i(T_j), \quad (2.19)$$

где $\dot{q}_{i,j}$, моль с⁻¹ – абсолютное значение потока i -го вещества через j -й вход или выход системы; H_i , Дж моль⁻¹ – молярная энтальпия i -го вещества при температуре T_j , К; k – число химических компонентов в j -м потоке системы.

Применительно к реакционным трубам Т.П. уравнение баланса энергии примет форму

$$\begin{aligned} \dot{Q} = -\sum_{j=1}^2 \dot{m}_j h_j = & \dot{q}_{\text{H}_2,2} H_{\text{H}_2}(T_2) + \dot{q}_{\text{CH}_4,2} H_{\text{CH}_4}(T_2) + \dot{q}_{\text{CO},2} H_{\text{CO}}(T_2) + \\ & + \dot{q}_{\text{H}_2\text{O},2} H_{\text{H}_2\text{O}}(T_2) + \dot{q}_{\text{CO}_2,2} H_{\text{CO}_2}(T_2) - \dot{q}_{\text{CH}_4,1} H_{\text{CH}_4}(T_1) - \\ & - \dot{q}_{\text{H}_2\text{O},1} H_{\text{H}_2\text{O}}(T_1) \end{aligned} \quad (2.20)$$

где $j = 1$ относится ко входу, $j = 2$ – к выходу из реакционных труб.

Подставив найденные в предыдущем разделе выражения (2.9)–(2.12) для выходящих потоков, получим:

$$\begin{aligned} \dot{Q} = & \dot{q}_{\text{CH}_4,1} (3\xi_2 + \chi_2) H_{\text{H}_2}(T_2) + \dot{q}_{\text{CH}_4,1} (1 - \xi_2) H_{\text{CH}_4}(T_2) + \\ & + \dot{q}_{\text{CH}_4,1} (\xi_2 - \chi_2) H_{\text{CO}}(T_2) + \dot{q}_{\text{CH}_4,1} (\beta - \xi_2 - \chi_2) H_{\text{H}_2\text{O}}(T_2) + \\ & + \dot{q}_{\text{CH}_4,1} \chi_2 H_{\text{CO}_2}(T_2) - \dot{q}_{\text{CH}_4,1} H_{\text{CH}_4}(T_1) - \dot{q}_{\text{CH}_4,1} \beta H_{\text{H}_2\text{O}}(T_1). \end{aligned} \quad (2.21)$$

В приближенных расчетах в уравнение (2.21) в качестве молярной энтальпии i -го идеального газа $H_i(T)$, в предположении постоянства теплоемкости газа $C_{p,i}$, можно подставлять величину

$$\Delta H_{f,i}^0 + C_{p,i}(T - 298),$$

где $\Delta H_{f,i}^0$ – стандартная энтальпия образования i -го вещества при $T = 298$ К (учитывая, что стандартные энтальпии простых веществ, из которых образованы все химические компоненты системы, в уравнении энтальпийного баланса взаимно сократятся).

Уравнение (2.21) можно упростить и привести к более компактному и удобному для расчетов виду. Для этого сгруппируем входящие в уравнение энтальпии веществ таким образом, чтобы выделить тепловые эффекты линейно независимых реакций (2.1) и (2.2), выбранных для описания процесса конверсии:

$$\begin{aligned} \dot{Q} = \dot{q}_{\text{CH}_4,1} \{ & \xi_2 [3H_{\text{H}_2}(T_2) + H_{\text{CO}}(T_2) - H_{\text{CH}_4}(T_2) - H_{\text{H}_2\text{O}}(T_2)] + \\ & + \chi_2 [H_{\text{H}_2}(T_2) + H_{\text{CO}_2}(T_2) - H_{\text{CO}}(T_2) - H_{\text{H}_2\text{O}}(T_2)] + \\ & + [H_{\text{CH}_4}(T_2) - H_{\text{CH}_4}(T_1)] + \beta [H_{\text{H}_2\text{O}}(T_2) - H_{\text{H}_2\text{O}}(T_1)] \} ; \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} \dot{Q} = \dot{q}_{\text{CH}_4,1} \{ & [H_{\text{CH}_4}(T_2) - H_{\text{CH}_4}(T_1)] + \beta [H_{\text{H}_2\text{O}}(T_2) - H_{\text{H}_2\text{O}}(T_1)] + \\ & + \xi_2 \Delta_1 H(T_2) + \chi_2 \Delta_2 H(T_2) \}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

где $\Delta_r H$ ($r = 1, 2$) – изменение энтальпии соответственно при реакции (2.1) и (2.2).

Уравнение (2.22) имеет ясный физический смысл, показывая, что результирующее превращение веществ в реакционных трубах можно мысленно представить как последовательный нагрев питающих потоков метана $\dot{q}_{\text{CH}_4,1}$ и воды $\dot{q}_{\text{H}_2\text{O},1} = \beta \dot{q}_{\text{CH}_4,1}$ от начальной температуры T_1 до конечной T_2 , превращение по реакции (2.1) при температуре T_2 части потока метана $\xi_2 \dot{q}_{\text{CH}_4,1}$ и, наконец, превращение по реакции (2.2) при температуре T_2 части потока образовавшегося CO , равной потоку конечного продукта $\dot{q}_{\text{CO}_2,2} = \chi_2 \dot{q}_{\text{CH}_4,1} = \chi_2 \dot{q}_{\text{CO},1}$.

Уравнение баланса энергии (2.22) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \varphi = \frac{\dot{Q}}{\dot{q}_{\text{CH}_4,1}} = & [H_{\text{CH}_4}(T_2) - H_{\text{CH}_4}(T_1)] + \\ & + \beta [H_{\text{H}_2\text{O}}(T_2) - H_{\text{H}_2\text{O}}(T_1)] + \xi_2 \Delta_1 H(T_2) + \chi_2 \Delta_2 H(T_2) , \end{aligned} \quad (2.22a)$$

где φ имеет смысл количества подведенной теплоты в расчете на 1 моль поступающего в реактор метана. Полученное уравнение, с учетом соотношения (2.16), позволяет рассчитать требуемый поток теплоты для достижения заданной степени конверсии метана ξ_2 , меньшей или равной предельному равновесному значению $\xi_2 = \xi_{2,\text{eq}}(\beta, T_2)$, при любой комбинации параметров β , T_1 и T_2 .

В приближении постоянных теплоемкостей компонентов смеси справедливо выражение:

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H(298) + \Delta_r C_p (T - 298), \quad (2.23)$$

где
$$\Delta_r H(298) = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^0(298); \quad (2.24)$$

$$\Delta_r C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}; \quad (2.25)$$

ν_i – стехиометрические коэффициенты для рассматриваемой реакции ($\nu_i < 0$ для исходных веществ и $\nu_i > 0$ для продуктов реакции). В том же приближении разность энтальпий для i -го вещества при температурах T_2 и T_1 равна

$$H_i(T_2) - H_i(T_1) = C_{p,i}(T_2 - T_1). \quad (2.26)$$

Ясно, что для решения таких задач, как расчет требуемой для достижения конкретного значения ξ_2 длины реакционных труб при заданных условиях обогрева внешней поверхности труб, балансовых уравнений недостаточно. Для этих целей необходимо использование полноценной математической модели реактора в частных производных, включающей как кинетику химического превращения на гранулах катализатора, так и кинетику переноса теплоты через стенки реактора и в слое катализатора.

Упражнения.

1. В приближении постоянных теплоемкостей газов определите количество теплоты, которое необходимо подвести к реакционным трубам в расчете на 1 моль конвертируемого метана для достижения степени превращения метана $\xi_2 = 0.8$, если заданы $p = 20$ бар, $\beta = 4$, $T_1 = 700\text{K}$ и $T_2 = 1100\text{K}$. Необходимые термодинамические данные приведены в таблице 2.2.
2. Рассчитайте дополнительное количество теплоты, необходимое для достижения при заданных параметрах p, β , T_1 и T_2 равновесной степени превращения метана на выходе реакционных труб (для этого воспользуйтесь графиком на рис. 2.3).

ТАБЛИЦА 2.2.
Термодинамические данные

Вещество	CH ₄	H ₂ O (г)	H ₂	CO
ΔH_f^0 (298K), Дж моль ⁻¹	-74848	-241827	0	-110525
S^0 (298K), Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	186.188	188.724	130.587	197.907
C_p^0 (298K), Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	35.765	33.618	28.849	29.142
Вещество	CO ₂	O ₂	N ₂	Ar
ΔH_f^0 (298K), Дж моль ⁻¹	-393514	0	0	0
S^0 (298K), Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	213.635	205.029	191.489	154.73
C_p^0 (298K), Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	37.220	29.370	29.125	20.785