

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Основная задача – познакомить студентов с тремя методами различной степени сложности, используемыми при термодинамическом анализе сложных систем: диаграммами относительной устойчивости, полуэмпирическими расчетами, решением систем уравнений для констант равновесий. Тема начинается с сопоставления простого и сложного в термодинамике. В качестве примера простой реакции выступает реакция образования воды (такой выбор становится понятен при переходе к следующему разделу). Первый пример сложной системы – крекинг нефти. Обсуждаются ключевые аспекты переработки нефти, включая аппаратное оформление основных процессов, что подводит к задаче управления составом продуктов, получаемых в ходе крекинга или пиролиза. Простейшая возможность решения такой задачи – использование диаграммы относительной устойчивости. Принцип построения таких диаграмм излагается для более простой системы восстановления металлов из оксидов углеродом. Затем обсуждается круг вопросов, которые могут быть решены с использованием диаграммы относительной устойчивости нефти. Далее этот круг вопросов существенно расширяется за счет привлечения полуэмпирических соотношений для энергии Гиббса. Итог – основные закономерности термического крекинга нефти. В качестве альтернативы глубокой переработке нефти рассматривается производство углеродных волокон. Второй пример – производство кокса. В отличие от непрерывных процессов крекинга и ректификации, это процесс периодический. Подчеркивается подразделение процессов на непрерывные и периодические, отмечается роль математического моделирования и управления в создании эффективно функционирующих периодических и непрерывных производств. Одна из задач, возникающих в этом контексте, управление составом газовой фазы в ходе конверсии коксового газа. Подход к решению этого круга задач иллюстрируется на модельном примере парофазной конверсии метана. Обсуждается способ решения систем уравнений, которые получаются при записи констант равновесий, и получаемые при этом результаты. Как отмечалось в предисловии, информация об отдельных производствах приведена в объеме, необходимом для иллюстрации основных тем. Более подробное их изучение предполагается в рамках самостоятельной работы.

Теория производит тем большее впечатление, чем проще ее предпосылки, чем разнообразнее предметы, которые она связывает, и чем шире область ее применения. Отсюда глубокое впечатление, которое произвела на меня классическая термодинамика. Это единственная теория общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута.

А. Эйнштейн

Прежде чем говорить о подходах к изучению сложных процессов, нужно определиться с полюсами «простое» и «сложное» в рамках классической термодинамики. В качестве простого примера остановимся на реакции образования воды:



Такой выбор станет понятен при переходе к следующему разделу. Для этой реакции легко вычислить энергию Гиббса:

$$\Delta G^0_{\text{реакц}} = \Sigma \Delta G^0_{\text{прод}} - \Sigma \Delta G^0_{\text{исх}} = \Delta G^0_{\text{образ воды}} = -229 \text{ кДж/моль}. \quad (1.2)$$

Результат означает, что если берется очень большое количество водорода, кислорода и воды с парциальными давлениями 1 атм, и реакция протекает до достижения равновесия при $T = 298 \text{ K}$, то ΔG^0_{298} уменьшается на 229 кДж в расчете на 1 моль воды. Используя соотношение

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad (1.3)$$

можно рассчитать константу равновесия

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}} = 10^{40}. \quad (1.4)$$

В состоянии равновесия $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{40} P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}$, т. е. равновесие при температуре 298 К практически полностью смещено в сторону продукта. Если нас интересует другая температура, можно воспользоваться уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$\left\{ \frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right\}_p = -\Delta H/T^2. \quad (1.5)$$

Энтальпия на практике зачастую слабо зависит от температуры. Зная константы равновесия при двух значениях температуры, можно найти энтальпию реакции по уравнению Вант-Гоффа:

$$d(\ln K)/dT = \Delta H^0_m(T)/RT^2. \quad (1.6)$$

Один из примеров сложных задач, которые ставит химическая технология – изучение закономерностей крекинга нефти.

1.1. НЕФТЬ: КРЕКИНГ, ПИРОЛИЗ

Во всей вселенной пахнет нефтью.
Бертран Рассел

В состав нефти входят в основном предельные, циклические и ароматические углеводороды. Менее устойчивые непредельные углеводороды встречаются только в некоторых месторождениях. Помимо этого нефть содержит неуглеводородную часть (кислородные, азотистые и сернистые соединения), воду (отделяемую и неотделяемую) и минеральные соли.

Подготовка нефти к переработке, осуществляемая на месте добычи, включает в себя следующие стадии:

- Отделение попутных газов. При этом улетает и т. н. газовый бензин, который улавливают соляровым маслом.
- Вымывание минеральных солей водой.
- Обезвоживание. Проводится в две стадии: отстаивание и деэмульгирование (например, с помощью натриевых солей нафтенных кислот или высокого напряжения).
- Стабилизация: отгонка пропан-бутановой фракции (а также небольшой доли пентановой фракции) с целью не терять эти углеводороды при транспортировке.

Переработка нефти, по сути дела, состоит из двух основных этапов: термическая обработка и разделение полученных продуктов. Продуктами прямой гонки называют продукты, получаемые из нефти без предварительной термической обработки.

Жидкофазная термическая переработка нефти называется крекинг. Крекинг может быть либо просто термическим ($T \sim 470\text{--}540\text{ }^\circ\text{C}$; $P \sim 6 \cdot 10^6\text{ Н/м}^2$) либо каталитическим ($T \sim 450\text{--}520\text{ }^\circ\text{C}$; $P \sim 10^5\text{ н/м}^2$). Приведенные ориентировочные значения температур и давлений различаются не сильно. Основное отличие двух видов крекинга – набор получаемых продуктов.

Парофазная термическая переработка нефти называется пиролиз ($T \sim 650\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$; $P \sim 10^5\text{ н/м}^2$). При пиролизе образуются относительно большие количества газообразных продуктов. Упомянем также риформинг – крекинг низкооктановых бензинов и лигроинов для повышения октанового числа¹¹. Риформинг также подразделяется на термический и каталитический.

Общий список продуктов, получаемых из нефти, включает в себя:

- топлива (жидкие и газообразные),
- смазочные масла,
- консистентные смазки,
- индивидуальные углеводороды,
- растворители,
- твердые и полутвердые смеси углеводородов (парафин, церезин, вазелин),
- сульфокислоты,
- жирные кислоты.

Какие именно продукты получают в каждом конкретном случае зависит от состава исходной нефти и условий ее переработки.

Существует три основных варианта переработки нефти: топливный, топливно-масляный и нефтехимический. Топливный вариант осуществляют таким образом, чтобы как можно большую часть исходной нефти превратить в топливо. При топливно-масляном варианте значительная часть исходной нефти идет на получение смазочных масел. Нефтехимический вариант проводят таким образом, чтобы получить как можно больше индивидуальных углеводородов в качестве сырья для различных химических производств.

В этом контексте возникает задача управления процессом термической обработки нефти. Один из методов термодинамики, который при этом используется, диаграммы относительной устойчивости.

1.2. ДИАГРАММЫ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Мы часто не замечаем важного в том, что кажется нам привычным и простым.

Л. Витгенштейн

На ри. 1.1 приведен фрагмент диаграммы относительной устойчивости углеводородов. Полные диаграммы содержит значительно больше линий. По оси абсцисс отложена абсолютная температура, по оси ординат –

¹¹ Октановое число полагается равным 0 для изооктана и 100 для н-гептана; октановое число бензина определяют путем сопоставления со смесями этих двух углеводородов.

энергия Гиббса образования углеводородов в расчете на один атом углерода.

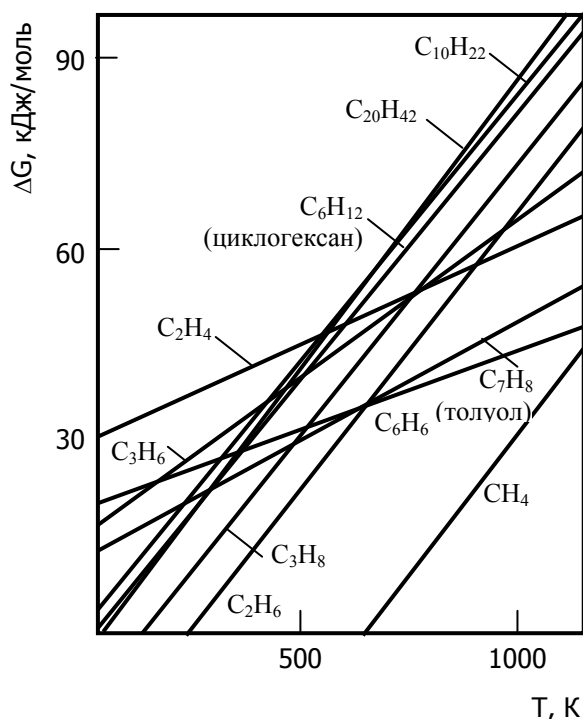
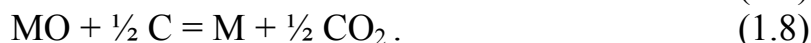


Рис. 1.1. Диаграмма относительной устойчивости углеводородов

Принцип построения таких диаграмм обсудим на более простом примере диаграммы относительной устойчивости металлов при восстановлении их из оксидов углеродом (рис. 1.2; обратите внимание, что ось ординат на рис. 1.1 и 1.2 ориентирована по-разному; в литературе можно встретить оба варианта). Для того чтобы металл можно было восстановить из оксида углеродом, одно из следующих двух равновесий должно быть достаточно далеко сдвинуто вправо:



Проанализировать это условие можно исходя из термодинамических функций реакций образования основных участников из простых веществ. Таких реакций нам понадобится четыре:

1. $\text{M} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{MO}$
 2. $\frac{1}{2} \text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \frac{1}{2} \text{CO}_2$
 3. $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$
 4. $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$
- (1.9)

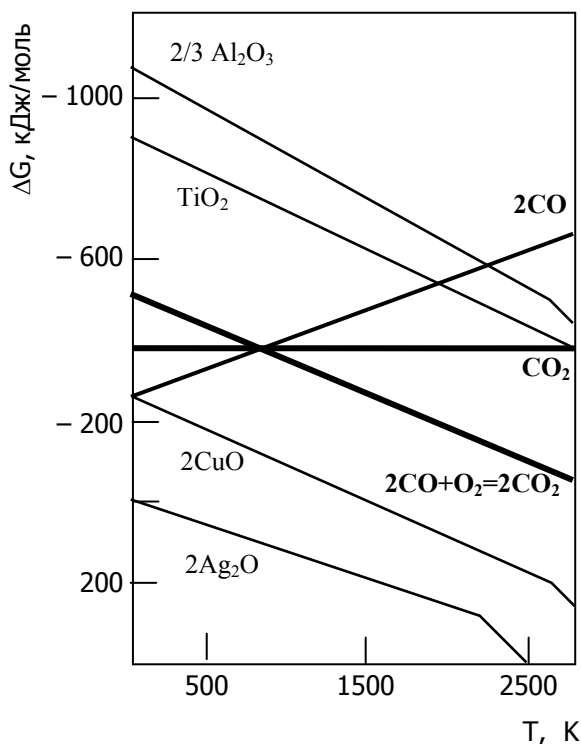
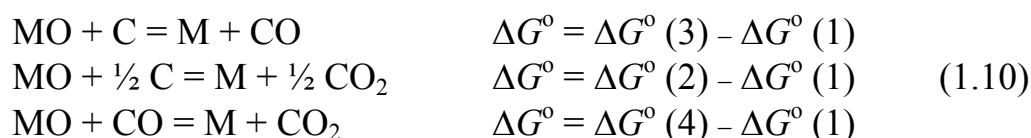


Рис. 1.2. Диаграмма относительной устойчивости металлов

Температурная зависимость энергии Гиббса определяется энтропийным фактором. Реакция (2) не очень чувствительна к температуре, т. к. суммарный объем газообразных реагентов не изменяется. Соответствующая зависимость на диаграмме практически параллельна оси абсцисс. В реакции (3) образуется дополнительное количество газообразного реагента. Соответственно, ΔG уменьшается с ростом температуры. Для реакции (4) зависимость тоже выраженная, но ΔG с ростом температуры возрастает. Нас будет интересовать расположение линий для оксидов металлов по отношению к этим трем базовым линиям.

Функция Гиббса для реакции (1) указывает на сродство металла к кислороду. При невысоких температурах энтальпийный фактор преобладает над энтропийным, и поэтому слева на диаграмме стоят по сути энтальпии образования оксидов. В реакции кислород практически полностью расходуется, образуя компактный твердый оксид. Энтропия реакции примерно одинакова для всех металлов, и соответственно наклоны линий примерно одинаковы. (Перегибы при высоких температурах соответствуют плавлению металла.) Восстановление оксида – это конкуренция между металлом и углеродом за кислород:



Нам нужно, чтобы равновесие было сдвинуто вправо. Это реализуется, когда линия для реакции (1) лежит ниже одной из линий для реакций (2)–(4). Соответственно, просто глядя на диаграмму, можно предсказать возможность восстановления того или иного металла при любой температуре. Например, CuO можно восстановить при любой температуре выше комнатной. В случае Al₂O₃ температуру нужно поднять примерно до 2000 °С. Восстановление Ag₂O можно провести просто нагреванием, без углерода.

Подобные диаграммы строят для различных систем. Вернемся к диаграмме относительной устойчивости углеводородов (рис 1.1) и обсудим несколько типичных вопросов.

Какой углеводород наиболее устойчив? Метан, так как его линия при всех значениях температуры (за исключением весьма высоких) лежит ниже линий прочих углеводородов.

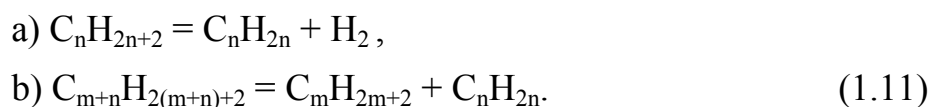
Как меняется устойчивость углеводородов с ростом температуры? Падает. При T > 850 °С ни один углеводород не является термодинамически устойчивым относительно простых веществ. Из общей картины явно выпадает ацетилен. Он тоже неустойчив, но неустойчивость понижается с ростом температуры.

Какие углеводороды относительно более устойчивы при высоких температурах? Ароматические и непредельные углеводороды более устойчивы по отношению к насыщенным и циклическим, которые устойчивее при низких температурах.

1.3. ЭМПИРИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА

*Эмпирический уровень:
объяснение отсутствует,
но предсказывать можно.*

Для получения ответов на более сложные вопросы термодинамические данные, с которыми мы имели дело выше, обобщают в виде эмпирических зависимостей энергии Гиббса от температуры и числа атомов в молекуле. При крекинге алканов наибольшее значение имеют две реакции:



Для энергии Гиббса этих реакций найдены следующие приближенные уравнения:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 33400 - 500n - 27.9T - 1.0nT \text{ (реакция a)} \\ \Delta G^\circ &= 18700 - 500n - 26.9T - 1.0nT \text{ (реакция b)}.\end{aligned}\quad (1.12)$$

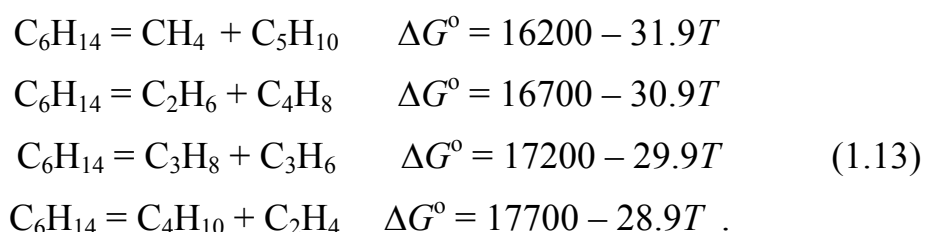
Рассмотрим несколько вопросов, ответы на которые можно получить с помощью этих уравнений.

Какими должны быть размеры молекулы, чтобы при температуре 400 °С был возможен распад по уравнению (a)? Подстановка $T=673.2$ К дает уравнение $\Delta G^\circ = 14620 - 1173n$. Последовательно подставляя возрастающие значения n , получаем $\Delta G^\circ(1) = 1.3 \cdot 10^4$, $\Delta G^\circ(2) = 1.2 \cdot 10^4$, ..., $\Delta G^\circ(11) = 1.7 \cdot 10^3$, $\Delta G^\circ(12) = 539.3$, $\Delta G^\circ(13) = -633.9$. Таким образом, молекула должна быть больше чем $C_{13}H_{28}$.

Какой тип крекинга более вероятен? Заметим, что при n в обоих уравнениях стоят одинаковые множители. Поэтому при равных T всегда $\Delta G^\circ_b < \Delta G^\circ_a$. Значит вероятнее крекинг по реакции (b).

Для какой из реакций размер молекулы имеет большее значение? Для реакции (b), так как члены, включающие n , при любой температуре составляют большую долю ΔG° .

Какое соотношение m и n наиболее вероятно? Вначале рассмотрим наводящий пример. Для молекулы гексана в принципе возможны четыре варианта распада:



Заметим, что первое слагаемое в уравнениях для ΔG° систематически увеличивается, а второе – уменьшается. Первая реакция, таким образом, самая вероятная. И чем выше температура, тем более вероятна реакция. Это справедливо при любом n : выгоден наибольший алкен и наименьший алкан. Такой результат полностью согласуется с экспериментальными наблюдениями. Основным продуктом разложения высших алканов является метан. В общем случае образуются две неравные молекулы: меньшая – предельная, большая – непредельная.

Все сказанное позволяет сформулировать общие закономерности термического крекинга нефти:

- алканы рвутся и дегидрируются;
- образующиеся алкены подвергаются дальнейшим превращениям по двойным связям;

- циклоалканы превращаются в ароматику;
- сложные ароматические соединения теряют боковые цепи;
- простые ароматические соединения конденсируются;
- при нагревании в первую очередь расщепляются углеводороды с более длинной цепью;
- с повышением температуры место разрыва связи сдвигается к краю цепи;
- при высоких температурах ароматика и алкены устойчивее алканов и циклоалканов, эти более устойчивые соединения накапливаются в системе при нагревании.

Промышленный процесс крекинга проводится в трубчатых печах беспламенного горения (рис. 1.3). Печь работает на газовом топливе, которое сжигается в беспламенном режиме в специальных керамических горелках, вмонтированных в стены печи. Керамические плиты раскаляются и интенсивно излучают тепло на поверхность радиантных труб, через которые проходит нефть. Образующиеся при горении дымовые газы направляются в конвективную камеру, где отдают тепло поступающему на переработку сырью. Подогретое таким образом сырье поступает в радиантные трубы.

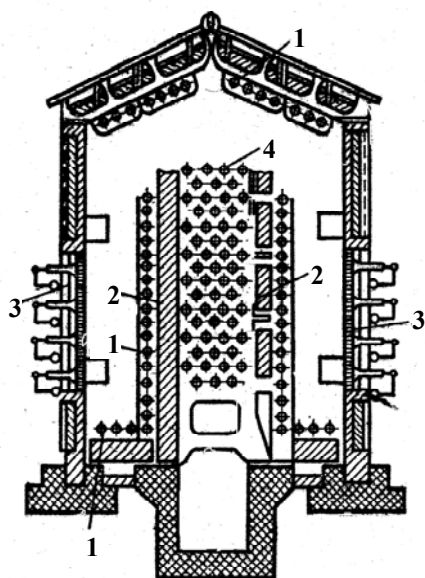


Рис. 1.3. Трубчатая печь беспламенного горения: 1 – радиантные трубы; 2 – перевальные стенки; 3 – горелки; 4 – трубы конвективной камеры

Поступающая на переработку нефть и отработанные дымовые газы движутся противоток для утилизации тепла дымовых газов. Этот принцип широко используется при организации многих непрерывных производств.

1.4. НЕФТЬ: РЕКТИФИКАЦИЯ

Разделение компонентов нефти и продуктов крекинга основано на том, что в состоянии равновесия состав пара отличается от состава жидкой фазы. Пар богаче более летучими компонентами, жидкая фаза – менее летучими. Четыре фракции разгоняют при атмосферном давлении и еще четыре под вакуумом. Продукты и соответствующие интервалы температур кипения приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Продукты, получаемые в процессе ректификации	
Продукты	Интервал температур кипения, °С
	При атмосферном давлении
Бензин	<170 С
Лигроин	160–200
Керосин	200–300
Газойль	300–350
Мазут (остаток)	> 350
Под вакуумом	
Веретенный дистиллят	230–250
Машинный дистиллят	260–305
Легкий цилиндрический дистиллят	315–325
Тяжелый цилиндрический дистиллят	350–370
Гудрон (остаток)	> 370

Промышленный процесс ректификации проводится в ректификационных колоннах. Основной принцип работы колонны – противоток жидкости и газа. Они контактируют по высоте колонны на тарелках или насадке. В результате в верхней части колонны собирается более летучий компонент, а в нижней – менее летучий. После выхода колонны на режим процесс протекает следующим образом. На каждой тарелке встречаются жидкость и пар определенного состава. Между ними нет термодинамического равновесия. Пар теряет высококипящие компоненты и поднимается выше. Жидкость обогащается высококипящими компонентами и по мере наполнения тарелки стекает на расположенную ниже. В результате организованного таким образом непрерывного процесса происходит разделение на фракции, которые отбираются в определенных местах по высоте колонны.

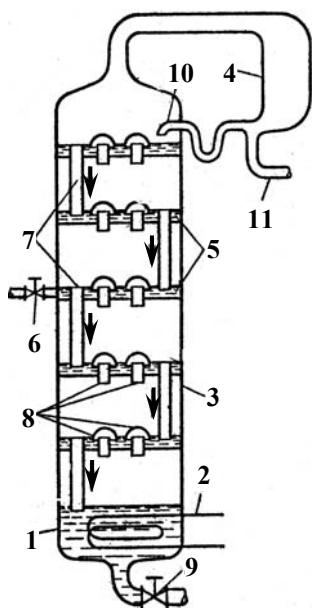


Рис. 1.4. Схема ректификационной установки: 1 – котел, 2 – нагреватель, 3 – ректификационная колонна, 4 – конденсатор, 5 – тарелки, 6 – кран питания колонны, 7 – переливы для стока жидкости, 8 – трубки для поднимающегося пара, 9 – кран, 10 – поступление флегмы, 11 – выпуск конденсата

Ректификация – один из наиболее энергоемких процессов в химической промышленности. Принципиальное решение задачи снижения энергоемкости связано с таким проектированием колонны, чтобы производство энтропии было равномерным по всей ее высоте.

1.5. ПРОИЗВОДСТВО УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

*Inquirere alternatio*¹²

Идеальной следует считать такую переработку, при которой нефть полностью превращается в моторные топлива и продукты нефтехимии при относительно небольших капитальных затратах. Однако, как показывает практика, с углублением переработки нефти резко возрастает стоимость продуктов и необходим поиск технологических компромиссов. Это в большей степени относится к сернистой нефти, и по мере исчерпания запасов малосернистой нефти актуальность проблемы увеличивается. Отравляя катализатор, сера препятствует глубокой переработке нефти. Мешает она и получению высококачественного нефтяного кокса: переходит дальше в сталь и снижает ее качество.

Одна из возможных альтернатив – ограничиться разумной степенью переработки и производить из остатков углеродные волокна. Выше среди основных тенденций крекинга мы отмечали склонность ароматических

¹² Ищи альтернативу (лат).

соединений к конденсации. В частности, образуются самые различные молекулы асфальтенов. Пример химической структуры асфальтенов приведен на рис. 1.5. Некоторые молекулы включают в себя ванадий и никель – наиболее сильные каталитические яды при конверсии тяжелых нефтяных фракций в моторные топлива. Отрицательно влияет на катализатор и входящий в состав таких молекул азот.

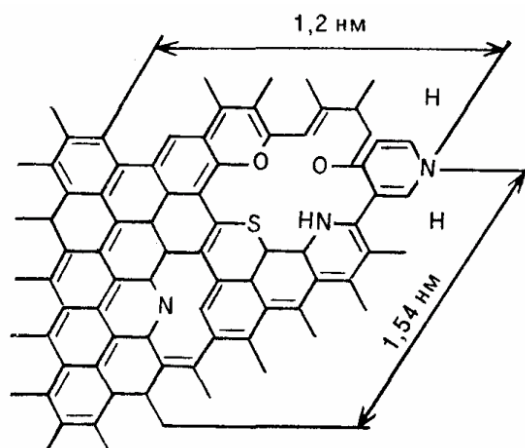


Рис. 1.5. Пример химической структуры асфальтенов

Идея производства волокон основана на склонности таких молекул образовывать мезофазу¹³. Как только в ходе конденсации размер растущих молекул достигнет 10–12 Å, в изотропном пеке начинает формироваться мезофаза – сначала в виде отдельных включений. Конечно, для мезофаз, формирующихся при термолизе углеводородного сырья, времена релаксации существенно больше, чем для синтетических жидких кристаллов. И все же, даже под воздействием конвекционных потоков в камерах коксования возникающая мезофаза хорошо ориентируется. В результате образуется игольчатый кокс, характеризующийся повышенными электродными характеристиками. Этот факт и дал в свое время импульс производству волокон.

Волокно производится в три стадии. На первой твердый остаток переработки нефти размягчается при температуре 100–280 °С, и вытягивается заготовка волокна. Вторая стадия – озонирование при

¹³ Под мезофазным (жидкокристаллическим) состоянием вещества подразумевается состояние, промежуточное между жидким (изотропным) и кристаллическим (анизотропным) состояниями. Мезофаза характеризуется свойствами жидкости (текучесть, спонтанное образование капель) и кристалла (ярко выраженная анизотропия). Это обусловлено сочетанием высокой подвижности молекул и наличием дальнего ориентационного порядка в их расположении.

температуре ~ 400 °С для увеличения соотношения С/Н. Третья стадия – нагрев до 1000 °С. В результате получится углеродное волокно. Одно из важных его свойств – высокая термостойкость (до 1800 °С). Подавляющее большинство изделий из такого углеродного волокна используется в виде композиционных материалов с полимерами, металлами и керамикой.

К числу ведущих потребителей таких материалов относятся авиационная и аэрокосмическая промышленность. Из них изготавливают крупные детали космических аппаратов (двери, перегородки, кресла для пассажиров). В медицине углеродные волокна используются при изготовлении искусственных клапанов сердца и заменителей костной ткани. Перспективны электронные свойства таких материалов, которые можно варьировать в широких пределах. Например, введение в углеродное волокно ниобийкарбонитрида позволяет получить сверхпроводник с рабочей температурой до 18 К.

1.6. ПРОИЗВОДСТВО КОКСА

Еще одна сложная термодинамическая задача, рассматриваемая в рамках данной темы, связана с производством кокса.

Коксование – нагрев угля без доступа воздуха при температуре 900–1500 °С. При 500–550 °С уголь переходит в пластическое состояние. В результате получают кокс и прямой коксовый газ (газообразные продукты, пары каменноугольной смолы, сырой бензол, вода). Кокс в основном используется в металлургии, а также в производстве карбида кальция и при газификации твердого топлива. Из прямого коксового газа последовательно выделяют каменноугольную смолу (путем охлаждения), сульфат аммония (пропусканием газообразных продуктов через серную кислоту) и сырой бензол (поглощение адсорбентами). Оставшаяся смесь газообразных продуктов называется обратным коксовым газом. Примерный состав обратного коксового газа (%): водород 54–59, метан 23–28, низшие алканы 2–3, монооксид углерода 5–7, диоксид углерода 1.5–2.5, азот 3–5, кислород 0.3–0.8.

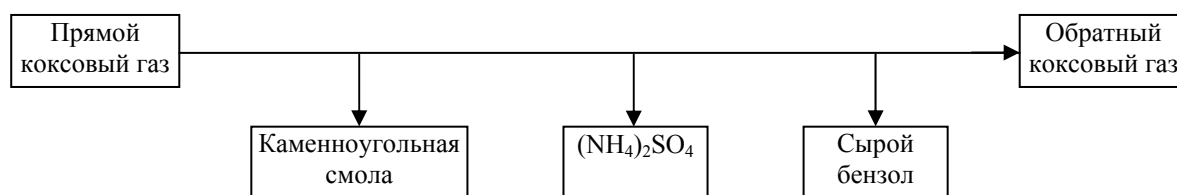


Рис. 1.6. Схема переработки прямого коксового газа

Каменноугольную смолу разделяют на ректификационных колоннах на фенольную, нафталиновую, поглотительную и антраценовую фракции. Получаемые в конечном итоге индивидуальные соединения и их смеси используются при производстве пластмасс, волокон, красителей, фармацевтических препаратов, инсектицидов и т. д. Остающиеся после ректификации масла используют в производстве рубероида и асфальта; пек используют для получения угольных электродов. Из сырого бензола выделяют индивидуальные ароматические соединения.

В отличие от рассмотренных выше непрерывных технологических процессов крекинга и ректификации, коксование – процесс периодический. Сырье периодически загружают в коксовые печи и по завершении процесса продукт выталкивают в тушильные вагоны. Для обеспечения равномерности нагрева камера имеет небольшую ширину (~ 400 мм). Коксовые печи представляют собой печи косвенного нагрева: тепло передается через стенки камер. Нагрев осуществляется дымовыми газами. Готовый кокс выталкивается в т. н. тушильный вагон, где охлаждается путем орошения водой.

Вообще, по режиму функционирования технологические процессы подразделяют на процессы периодические, непрерывные и смешанные (когда в одну систему входят аппараты периодического и непрерывного или периодического и полунепрерывного действия). Основное преимущество непрерывных процессов – более высокая производительность, что обусловлено меньшим (по сравнению с периодическими процессами) числом вспомогательных операций, более высоким коэффициентом использования основного оборудования, лучшей согласованностью различных аппаратных стадий. На определенном этапе это породило стремление перейти по-возможности от периодических реакторов к непрерывным. Однако периодические процессы также имеют ряд преимуществ: значительная независимость отдельных технологических процессов, возможность корректировать технологические параметры в процессе производства, возможность проводить один и тот же процесс в аппаратах различных типов. Возможность реализовать эти преимущества в значительной степени определяется уровнем организации управления производством. Основой управления являются современные подходы к моделированию сложных химико-технологических процессов. Одна из современных тенденций химической технологии – организация гибких автоматизированных комбинаций эффективно действующих периодических процессов.

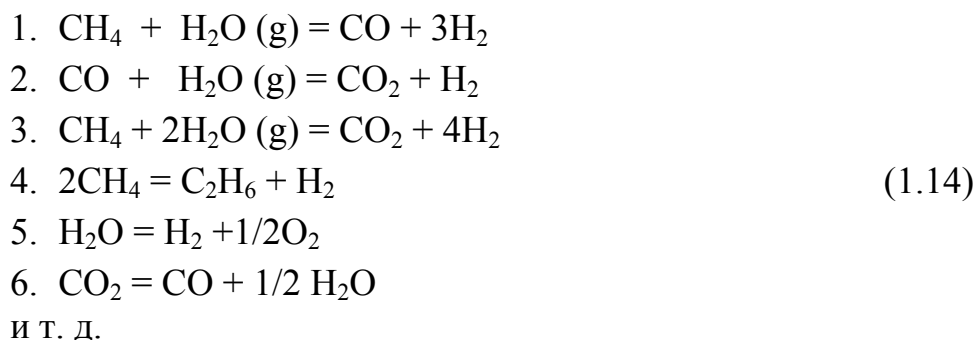
Обратный коксовый газ содержит значительные количества водорода и метана. Его подвергают конверсии, цели которой могут быть различными. Например, получение из метана водорода для синтеза аммиака или получение синтез-газа для синтеза метанола. В этом

контексте возникает задача расчета равновесного состава газовой смеси при конверсии коксового газа.

1.7. СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЙ

Подход к решению подобных задач рассмотрим на более простом примере конверсии метана водяным паром. Этот простой пример позволяет проиллюстрировать общую схему подобных расчетов и подчеркнуть, что основную трудность представляет не запись системы уравнений для констант равновесий, а ее решение. Неформальный вопрос в рамках этой схемы – какими химическими реакциями можно ограничиться при решении конкретной задачи.

Шаг 1 – записать уравнения реакций, которые могут протекать в системе:



Шаг 2 – на основании анализа констант равновесия отобрать существенные реакции. В данном случае это реакции (1)–(3); для реакций (4)–(6) константы равновесия становятся значительными лишь при очень высоких температурах. Независимых реакций в таком случае только две. Выберем в качестве независимых реакции (1) и (2).

Шаг 3 – записать константы равновесия для независимых реакций:

$$(K_p)_1 = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(n_{\text{CO}} + x - y)(n_{\text{H}_2} + 3x + y)^3}{(n_{\text{CH}_4} - x)(n_{\text{H}_2\text{O}} - x - y)} \left(\frac{1}{\sum n_i + 2x - y} \right)^2,$$

$$(K_p)_2 = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(n_{\text{CO}_2} + y)(n_{\text{H}_2} + 3x + y)}{(n_{\text{CO}} + x - y)(n_{\text{H}_2\text{O}} - x - y)}. \quad (1.15)$$

В этих уравнениях x – число молей CH_4 , прореагировавшее по реакции (1); y – число молей CO , прореагировавшее по реакции (2); n_i – числа молей до начала реакции.

Шаг 4 – решить полученную систему уравнений. Даже в этом предельно упрощенном примере она нелинейная. Это общая ситуация для задач рассматриваемого класса. Решаются такие системы методом последовательных приближений, что требует использования соответствующих компьютерных программ. Для того чтобы этот шаг не остался «вещью в себе», проиллюстрируем саму идею метода последовательных приближений. Тем более что он достаточно широко используется в различных разделах химии. Квадратное уравнение $x^2 + 2x - 1 = 0$ имеет два корня $x_1 = 0.4142$ и $x_2 = -2.414$, которые легко находятся аналитически. Преобразуем это уравнение к виду $x = 1/(x+2)$. Подставим в правую часть произвольное начальное приближение, например $x_0 = 0$. Полученное число 0.5 подставим в качестве следующего приближения и т. д. Ход вычислений иллюстрирует табл. 1.2.

Таблица 1.2

Ход итерационного процесса.		
Итерация	Начальное приближение	Результат
1	0	0.500
2	0.5	0.400
3	0.4000	0.4166
4	0.4166	0.4137
5	0.4137	0.4143

Итерационный процесс сходится к первому из указанных корней. При другом выборе начального приближения можно найти второй корень.

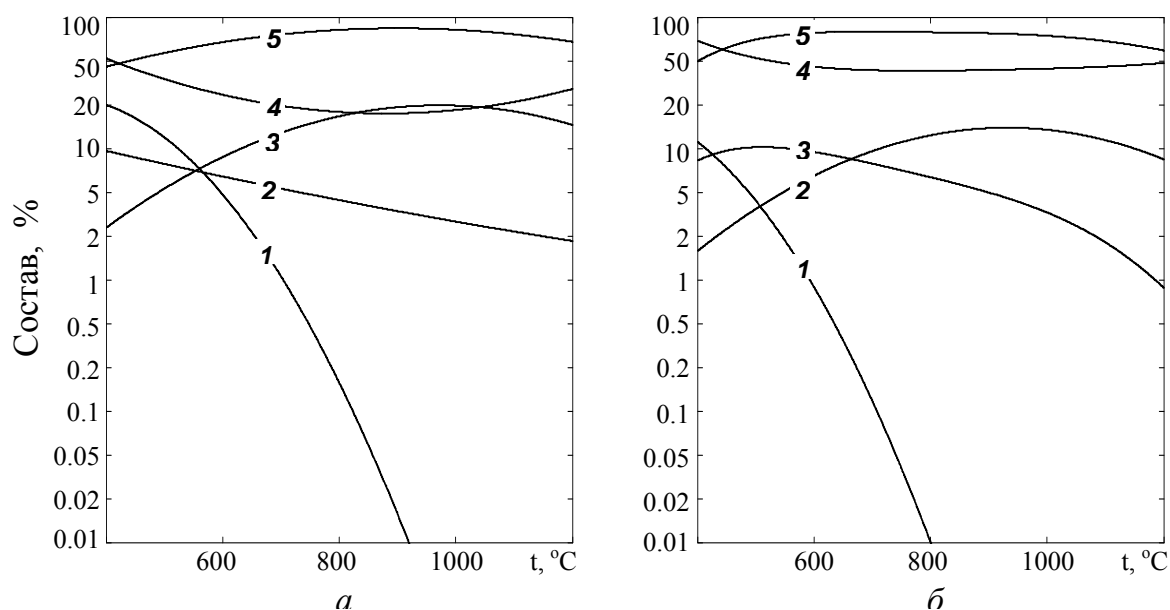


Рис. 1.7. Равновесный состав газовой смеси при паровой конверсии метана при двух разных соотношениях $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$: (а) – 1:2, (б) – 1:4; приведены кривые для CH_4 (1), CO_2 (2), CO (3), H_2O (4) и H_2 (5)

Шаг 5 – анализ результатов. Результаты, полученные методом последовательных приближений, нередко представляют в графическом виде. На рис. 1.7 приведены результаты расчетов при двух соотношениях метан/вода, 1:2 и 1:4.

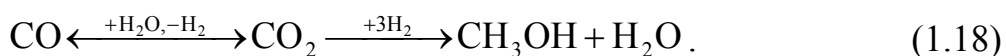
Интересен характер выводов, которые следуют из проведенных расчетов:

1. С ростом температуры конверсия метана протекает полнее: кривые для метана идут вниз.
2. Избыток водяного пара благоприятствует конверсии и в то же время вызывает увеличение содержания двуокси углерода.
3. Полную конверсию можно осуществить только при очень большом избытке водяного пара. При высоких температурах метан разлагается почти полностью, но в газе при этом содержится большое количество оксида углерода, который необходимо в свою очередь конвертировать.
4. Для проведения практически полной конверсии требуется $T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ при исходном соотношении метан-вода 1:2 и $T > 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ при исходном соотношении 1:4.

Как именно целесообразно проводить конверсию, зависит от использования ее продуктов. Одно из многотоннажных химических производств, использующих синтез-газ, – это производство метанола. Метанол может образовываться двумя способами:



Преобладающая реакция определяется используемым катализатором. В последнее время широкое применение находят оксидные катализаторы, на которых процесс идет по схеме



Из приведенных выше результатов расчетов следует, что в этом случае конверсию метана рациональнее проводить в две стадии: сначала полностью конвертировать CH_4 до CO , а затем при более низкой температуре ($\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) конвертировать CO до CO_2 . При использовании синтез-газа в других целях оптимальная схема конверсии может быть совершенно иной.

Литература, рекомендуемая для углубленного изучения раздела: [2, 38, 96].

Контрольные вопросы – стр. 244–245.