

РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ КОНВЕРСИИ СО С Н₂O

А. Я. Лобойко, О. В. Остапенко

Одним из основных методов получения водорода в промышленных условиях является конверсия окиси углерода парами воды. Поскольку данная реакция протекает с выделением тепла, то с целью предотвращения перегрева катализатора необходимо определить повышение температуры конвертированного газа за счет тепла реакции в зависимости от различных технологических параметров.

Нами было рассчитано повышение температуры реакционного газа в зависимости от содержания окиси углерода в сухой исходной газовой смеси, степени превращения окиси углерода (соответственно α_{CO} , α_{CO}) и соотношения объемов пар : газ (n).

Уравнение для расчета повышения температуры реакционного газа может быть записано на основании 1-го закона термодинамики:

$$t_k C_k (1 + n) - t_n C_n (1 + n) = Q, \quad (1)$$

где t_k , t_n — конечная и начальная температура парогазовой смеси, °С; C_k , C_n — конечная и начальная средняя теплоемкость парогазовой смеси, кДж/кмоль·град; Q — количество теплоты, сообщенное парогазовой смеси в процессе реакции, кДж (на моль сухой газовой смеси). Q определяется согласно уравнению [1]

$$Q = A \cdot q \cdot \alpha_{CO} \cdot \alpha_{CO}, \quad (2)$$

где A — коэффициент, учитывающий потери тепла в окружающую среду; q — тепловой эффект реакции, кДж/кмоль; α_{CO} — концентрация СО в сухой исходной газовой смеси, д. ед.; α_{CO} — степень превращения СО, д. ед.

Выражение для определения средней теплоемкости парогазовой смеси согласно закону аддитивности можно записать в виде

$$C_{ПГС} = \left(1 - \frac{n}{n+1}\right) \bar{C}_{сух} + \frac{n}{n+1} \bar{C}_{H_2O}, \quad (3)$$

где $\bar{C}_{сух}$ и \bar{C}_{H_2O} — средняя теплоемкость сухой газовой смеси и водяного пара соответственно, кДж/кмоль·град.

Обычно теплоемкость парогазовой смеси различного состава рассчитывают по правилам смешения, что является довольно трудоемким процессом. Поэтому целесообразно получить единое уравнение, позволяющее определить теплоемкость парогазовой смеси конверсии СО.

Теплоемкость парогазовой смеси зависит от состава исходных компонентов, не содержащих влаги, соотношения объемов пар : газ и температуры. Состав сухого газа на I и II ступенях конверсии изменяется по СО от 20 до 0,3 %; по СО₂ — от 7,0 до 17,5 %; по Н₂ — от 52,0 до 61,7 % [1, 2]. Расчеты теплоемкости по правилам смешения показали, что средняя величина, определенная для среднего состава газа (10,15 % СО; 12,38 % СО₂; 59,92 % Н₂; 20,62 % N₂), отличается от средней теплоемкости смеси перед I и после II ступени конверсии на 1,9—2,3 % в интервале температур 150—550°.

Добавление водяного пара существенно изменяет теплоемкость смеси (рис. 1). Теплоемкость начального, конечного и среднего состава парогазовой смеси при $n=0,5 \div 2,5$ отличается друг от друга в пределах 0,5—1,0 %. Отсюда следует, что при расчете теплоемкости парогазовой смеси при конверсии СО с Н₂O с достаточной для практики точностью можно пользоваться средним составом сухой газовой смеси.

Зависимость теплоемкости исходной газовой смеси и водяного пара от температуры в интервале 150—550° линейна. Следовательно,

можно использовать уравнение, коэффициенты которого находятся по способу наименьших квадратов:

$$\bar{C}_{\text{сух}} = 29,902 + 0,00295t; \quad (4)$$

$$C_{\text{сух}} = 29,902 + 0,00590t; \quad (5)$$

$$\bar{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 32,539 + 0,00615t; \quad (6)$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 32,539 + 0,01230t, \quad (7)$$

где \bar{C} , C — средняя и истинная теплоемкость.

Уравнения для определения теплоемкости парогазовой смеси с учетом (3) — (7) приобретают вид

$$\bar{C}_{\text{ПГС}} = 29,902 + \frac{2,637n}{n+1} + \left(0,00295 + \frac{0,0032n}{n+1}\right)t; \quad (8)$$

$$C_{\text{ПГС}} = 29,902 + \frac{2,637n}{n+1} + 2\left(0,00295 + \frac{0,0032n}{n+1}\right)t. \quad (9)$$

Расчеты показали, что разница между теплоемкостями, посчитанными по уравнению смешения и по (9) при $n=0,5 \div 2,5$ и температуре $150\text{—}550^\circ$, составляет менее 0,5%. Анализ результатов расчетов, выполненных по уравнению (1), позволяет сделать вывод, что повышение

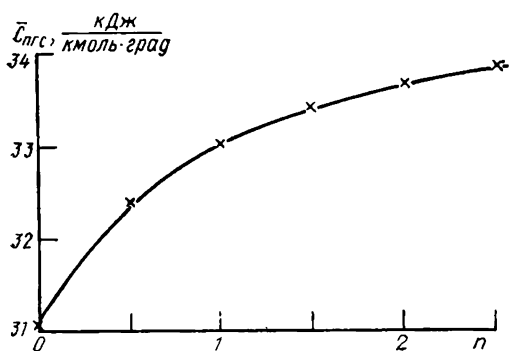


Рис. 1. Зависимость средней теплоемкости парогазовой смеси от соотношения пар : газ при $t=400^\circ$.

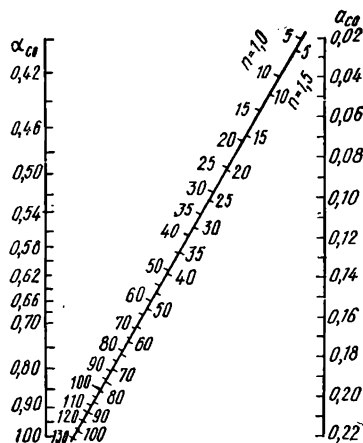


Рис. 2. Номограмма для определения повышения температуры конвертированного газа при $n=1,0 \div 1,5$.

температуры парогазовой смеси в процессе конверсии CO незначительно зависит от ее начальной температуры t_n в заданном интервале температур. Поэтому можно допустить, что начальная теплоемкость парогазовой смеси равна конечной и средней для среднего состава газа в интервале температур $150\text{—}550^\circ$. Она соответствует истинной мольной теплоемкости смеси при температуре конверсии $t_{\text{ср}}=350^\circ$, согласно уравнению

$$\bar{C}_{\text{ср}} = 29,902 + \frac{2,637n}{n+1} + 2\left(0,00295 + \frac{0,0032n}{n+1}\right)350 = 31,967 + \frac{4,607n}{n+1}, \quad (10)$$

тогда уравнение (1) преобразуется:

$$\Delta t = t_{\text{к}} - t_{\text{н}} = \frac{Q}{(1+n) \cdot \bar{C}_{\text{ср}}}. \quad (11)$$

Уравнение (11) для определения повышения температуры реакционного газа конверсии СО принимает вид

$$\Delta t = \frac{A \cdot q \cdot a_{CO} \cdot \alpha_{CO}}{(1+n) \left(31,967 + \frac{4,607n}{n+1} \right)} \quad (12)$$

При коэффициенте A , равном единице, разница между значениями Δt , рассчитанными по основному уравнению (1) и полученному нами (см. (12)), составляет не более 2,5 %. Но расчет даже по упрощенному уравнению остается довольно трудоемким, поэтому для практических целей решено номографировать полученное уравнение. Для этого была изучена возможность представления взаимосвязи между Δt , a_{CO} , α_{CO} при различных значениях n с помощью элементарной номограммы, которая дает ответ при простом наложении линейки. Анализ номографируемых уравнений, необходимых для построения элементарных номограмм из выравненных точек, показал, что уравнение типа (12) можно представить номограммой с двумя параллельными и одной прямолинейной наклонной шкалами [3, 4]. Расчетные данные свидетельствуют о том, что при всех заданных значениях n значения Δt укладываются на одну и ту же шкалу, поэтому для большей наглядности нами были построены три элементарные номограммы: для $n=0,5 \div 1,0$; $n=1,0 \div 1,5$; $n=1,5 \div 2,0$ (рис. 2).

Для примера определяли повышение температуры конвертированного газа при $a_{CO}=0,15$; $\alpha_{CO}=0,50$. На параллельных шкалах находили соответствующие значения a_{CO} и α_{CO} , соединяли их прямой и при ее пересечении с наклонной шкалой получали результат: при $n=1,0$ температура повышалась на 45° , при $n=1,5$ — на 35° .

1. Курс технологии связанного азота / Под ред. В. И. Атрощенко. — М.: Химия, 1969. — 382 с.
2. Методы расчетов по технологии связанного азота / Под ред. В. И. Атрощенко. — Киев: Вища школа, 1978. — 310 с.
3. Хованский Г. С. Основы номографии. — М.: Наука, 1976. — 351 с.
4. Хованский Г. С. Номография и ее возможности. — М.: Наука, 1977. — 128 с.

Харьковский
политехнический институт

Поступила
26 июля 1982 г.

УДК 535.217

ЛАЗЕРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ГЕКСАФТОРИДА СЕРЫ С МЕТАНОМ И КИСЛОРОДОМ

В. И. Лутошкин, Л. В. Марченко, С. В. Волков, А. Г. Дружерученко

Лазерохимические реакции гексафторида серы (SF_6) следовало изучить, поскольку гексафторид серы — инертное к химическим и физическим воздействиям соединение; оно не разлагается при нагревании до 800° , реагирует с кислородом, образуя фтороксиды серы только при непрерывном пропускании электрических искр; с магнием, кальцием и стеклом реагирует только при температуре красного каления [1]. Это свидетельствует о том, что при умеренных интенсивностях лазерного излучения гексафторид серы может быть хорошим сенсбилизатором различных лазерохимических реакций. Большое содержание фтора в гексафториде серы позволяет рассматривать его в качестве хорошего фторирующего агента [2, 3] в ряде случаев, когда непосредственное получение фтора связано со значительными техническими трудностями. Наиболее детально изучена лазерохимическая реакция гексафторида