

### 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<sup>-1</sup> – 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<sup>-1</sup> – удельная энтальпия  $j$ -го потока;  $\dot{Q}$ , Дж с<sup>-1</sup> – 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<sup>-1</sup> – абсолютное значение потока  $i$ -го вещества через  $j$ -й вход или выход системы;  $H_i$ , Дж моль<sup>-1</sup> – 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

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

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  $\text{CO}$ , 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  $\varphi$  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  $\xi_2$ , меньшей или равной предельному равновесному значению  $\xi_2 = \xi_{2,\text{eq}}(\beta, T_2)$ , при любой комбинации параметров  $\beta$ ,  $T_1$  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 
$$\Delta_r H(298) = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^0(298); \quad (2.24)$$

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

$\nu_i$  – 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  $\xi_2$  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  $p, \beta$ ,  $T_1$  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   | <b>CH<sub>4</sub></b> | <b>H<sub>2</sub>O (г)</b> | <b>H<sub>2</sub></b> | <b>CO</b> |
|--|-----------------------|---------------------------|----------------------|-----------|
| $\Delta H_f^0$ (298K),<br>Дж моль <sup>-1</sup>          | -74848                | -241827                   | 0                    | -110525   |
| $S^0$ (298K),<br>Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>   | 186.188               | 188.724                   | 130.587              | 197.907   |
| $C_p^0$ (298K),<br>Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup> | 35.765                | 33.618                    | 28.849               | 29.142    |
| Вещество   | <b>CO<sub>2</sub></b> | <b>O<sub>2</sub></b>      | <b>N<sub>2</sub></b> | <b>Ar</b> |
| $\Delta H_f^0$ (298K),<br>Дж моль <sup>-1</sup>          | -393514               | 0                         | 0                    | 0         |
| $S^0$ (298K),<br>Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>   | 213.635               | 205.029                   | 191.489              | 154.73    |
| $C_p^0$ (298K),<br>Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup> | 37.220                | 29.370                    | 29.125               | 20.785    |