

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

П. А. ТЕСНЕР

РАСЧЕТ ПРОЦЕССОВ НЕПОЛНОГО ГОРЕНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 8 II 1954)

В применении к процессам горения термодинамика является незаменимым методом исследования, так как позволяет найти температуру и состав продуктов горения при самых различных условиях. Для этой цели разработаны специальные методы расчета. В основе этих методов лежит представление о равновесии образующихся при горении продуктов.

В последнее время большое практическое значение приобрели процессы неполного горения, при которых получают промежуточные продукты, которые могут и не находиться в равновесии с другими продуктами реакции. К таким процессам относятся, например, получение ацетилена при неполном сжигании метана в кислороде ⁽¹⁾ или процессы получения сажи при неполном сжигании метана или других углеводородов в воздухе (печной, ламповый, форсуночный процессы) ⁽²⁾. Ввиду отсутствия равновесия между образующимися при подобных процессах продуктами для получения целевых продуктов необходима закалка, т. е. резкое охлаждение продуктов реакции.

В настоящей работе дается методика термодинамического расчета процессов, приводящих к таким неравновесным или, точнее, не вполне равновесным системам.

Принцип метода

При всяком процессе неполного горения углеводородов образуются следующие газообразные компоненты: CO, CO₂, H₂, H₂O. Эти компоненты обратимо взаимодействуют между собой по так называемой реакции водяного газа $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Нам неизвестны работы по измерению скорости реакции водяного газа при высоких температурах. При температурах выше 1000° эта скорость, повидимому, очень велика. Так, еще Габер ⁽³⁾ показал, что в непосредственной близости от внутреннего конуса бунзеновской горелки состав газа соответствует равновесию водяного газа. Бенедек ⁽⁴⁾ показал, что при получении ацетилена при неполном горении метана в кислороде образующиеся компоненты реакции водяного газа, несмотря на то, что реакция продолжается менее одной сотой секунды, находятся в равновесии.

Таким образом, естественно рассматривать смесь продуктов неполного горения углеводородов как равновесную смесь компонентов реакции водяного газа, с которыми взаимодействуют вышедшие из зоны горения промежуточные или непрореагировавшие продукты. Это взаимодействие сводится в основном к реакциям конверсии углеводородов и газификации углерода.

В случае отсутствия в продуктах горения частиц твердого углерода в виде сажи или несгоревших частиц угля, т. е. в случае гомогенной газовой смеси, недостаточно быстрое взаимодействие углеводородов с водяным

паром и углекислотой объясняется относительной медленностью этих реакций. При наличии в продуктах горения частичек твердого углерода недостаточно быстрое взаимодействие может в большей или меньшей степени объясняться скоростью диффузии компонентов реакции к поверхности углерода.

В ходе взаимодействия продуктов, не находящихся в равновесии с компонентами реакции водяного газа, состав водяного газа изменяется, так как углекислота и водяной пар превращаются в окись углерода и водород.

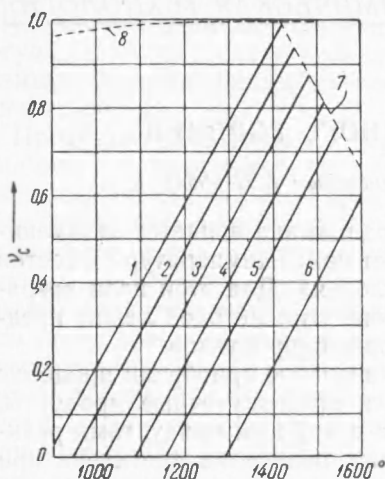


Рис. 1. Зависимость выхода углерода (сажи) при печном процессе (неполное сжигание метана в воздухе) от температуры продуктов горения. 1, 2, 3, 4, 5 — $K_p = 0,10$, $\nu_{CH_4} = 0,05$; 6 — $K_p = \nu_{CH_4} = 0$ (адиабата); 7 — максимально возможный выход углерода; 8 — максимально возможный выход углерода по реакции $CH_4 = C + 2H_2$ ($^{\circ}$). 1 — $\nu_{O_2} = 0,9$; 2 — $0,95$; 3 — $1,0$; 4 — $1,05$; 5 — $1,1$; 6 — $1,0$

Кроме того, температура продуктов реакции может изменяться как в результате рассматриваемых реакций, так и в результате теплоотдачи в окружающую среду. Но ввиду быстрого установления равновесия реакции водяного газа по сравнению с другими одновременно протекающими реакциями мы можем считать, что это равновесие в каждый момент времени соответствует температуре продуктов реакции.

Таким образом, для расчета любого процесса неполного горения углеводородов можно написать следующие пять независимых уравнений: уравнения баланса углерода, водорода и кислорода (1), (2) и (3); уравнение равновесия компонентов реакции водяного газа (4); уравнение теплового баланса (5).

Пусть число неизвестных, однозначно определяющих рассматриваемый процесс неполного горения, будет n ; обычно $n > 5$. Тогда для полного расчета процесса нужно определить экспериментально или задать значениями $n - 5$ неизвестных. Другими словами, наша система уравнений имеет $n - 5$ степеней свободы и может быть определена через $n - 5$ параметров, в качестве которых могут быть приняты любые из n неизвестных.

Обычно число неизвестных может быть сведено к 6: 5 стехиометрических коэффициентов (4 компонента реакции водяного газа и целевого продукта реакции) и температура продуктов реакции. Для однозначного определения такой системы достаточно одного параметра, в качестве которого удобнее всего принять температуру продуктов реакции.

В этом случае мы получаем 5 уравнений для определения стехиометрических коэффициентов компонентов реакции. Так как из пяти уравнений (1) — (5) четыре являются линейными и только одно (4) уравнение — второго порядка, значения неизвестных легко получить в явном виде. Для этого достаточно при помощи уравнений (1), (2), (3) и (5) подстановкой выразить значения 4 неизвестных компонентов через 5-й и подставить эти значения в (4).

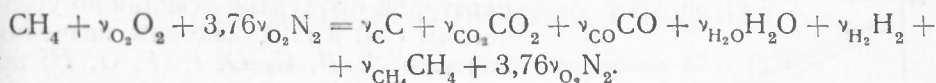
Полученные таким путем уравнения дают аналитическую зависимость состава продуктов горения от температуры. Эти уравнения справедливы во всех случаях, когда в продуктах горения компоненты реакции водяного газа находятся в равновесии и изменение свободной энергии реакции имеет отрицательное значение. Последняя оговорка имеет лишь принципиальное значение, так как термодинамическая возможность получения при высоких температурах значительных количеств таких продуктов, как ацетилен или углерод, доказана рядом работ (⁵, ⁶).

Если результаты расчета по найденным уравнениям представить графически, то, определив экспериментально любое из шести неизвестных, можно графически найти остальные пять. Если при этом экспериментально определяется состав продуктов горения, необходимо обеспечить достаточно быструю закалку, так как в противном случае состав продуктов горения не будет соответствовать их температуре.

Расчет процесса получения печной сажи

Ниже в виде примера приводится расчет процесса образования сажи (углерода) при неполном горении метана в воздухе.

Уравнение процесса:



Уравнения баланса углерода, водорода и кислорода:

$$\nu_{\text{CO}_2} + \nu_{\text{CO}} + \nu_{\text{C}} = A; \quad (1)$$

$$\nu_{\text{CO}_2} + 1/2 (\nu_{\text{CO}} + \nu_{\text{H}_2\text{O}}) = \nu_{\text{O}_2}; \quad (2)$$

$$\nu_{\text{H}_2\text{O}} + \nu_{\text{H}_2} = 2A, \quad (3)$$

где $A = 1 - \nu_{\text{CH}_4}$.

Уравнение равновесия водяного газа:

$$K_p = \frac{\nu_{\text{CO}} \nu_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu_{\text{CO}_2} \nu_{\text{H}_2}}. \quad (4)$$

Уравнение теплового баланса

$$Q_{\text{CH}_4} + Q_{\text{под}} = \nu_{\text{C}} (Q + q)_{\text{C}} + \nu_{\text{CO}} (Q + q)_{\text{CO}} + \nu_{\text{H}_2} (Q + q)_{\text{H}_2} + \nu_{\text{CH}_4} (Q + q)_{\text{CH}_4} + \nu_{\text{H}_2\text{O}} q_{\text{H}_2\text{O}} + \nu_{\text{CO}_2} q_{\text{CO}_2} + 3,76 \nu_{\text{O}_2} q_{\text{N}_2} + K_{\text{п}} Q_{\text{CH}_4}. \quad (5)$$

Здесь ν_i — число молей компонента i в расчете на 1 моль вводимого в процесс метана; Q_i — теплота сгорания компонента i (H_2O — газ); q_i — энтальпия компонента i при температуре t ; $Q_{\text{под}}$ — физическое тепло вводимых в процесс компонентов в ккал на 1 моль метана; $K_{\text{п}}$ — потери реакционного устройства в долях Q_{CH_4} ; $Q_i + q_i = (Q + q)_i$.

Из (1, 2, 3) получим:

$$\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2A - \nu_{\text{H}_2}; \quad (6)$$

$$\nu_{\text{CO}_2} = \nu_{\text{O}_2} - A + 1/2 (\nu_{\text{H}_2} - \nu_{\text{CO}}); \quad (7)$$

$$\nu_{\text{C}} = 2A - \nu_{\text{O}_2} - 1/2 (\nu_{\text{H}_2} + \nu_{\text{CO}}). \quad (8)$$

Подставив (6) — (8) в (5), получим:

$$\nu_{\text{CO}} = - \frac{C \nu_{\text{H}_2} + E}{D}, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} C &= -1/2 (Q + q)_{\text{C}} + (Q + q)_{\text{H}_2} + 1/2 q_{\text{CO}_2} - q_{\text{H}_2\text{O}}; \\ D &= -1/2 (Q + q)_{\text{C}} + (Q + q)_{\text{CO}} - 1/2 q_{\text{CO}_2}; \\ E &= -(2A - \nu_{\text{O}_2}) (Q + q)_{\text{C}} + \nu_{\text{CH}_4} (Q + q)_{\text{CH}_4} + \\ &+ (\nu_{\text{O}_2} - A) q_{\text{CO}_2} + 2A q_{\text{H}_2\text{O}} + 3,76 \nu_{\text{O}_2} q_{\text{N}_2} - (1 - K_{\text{п}}) Q_{\text{CH}_4}. \end{aligned} \quad (10)$$

Подставим (6), (7), (9) в (4); получим:

$$\nu_{H_2} = \frac{-G \pm \sqrt{G^2 - 4FH}}{2F}, \quad (11)$$

где

$$F = 1/2 K_p + (1/2 K_p - 1) \frac{C}{D}, \quad (12)$$

$$G = (1/2 K_p - 1) \frac{E}{D} + K_p (\nu_{O_2} - A) + 2A \frac{C}{D}; \quad H = 2A \frac{E}{D}.$$

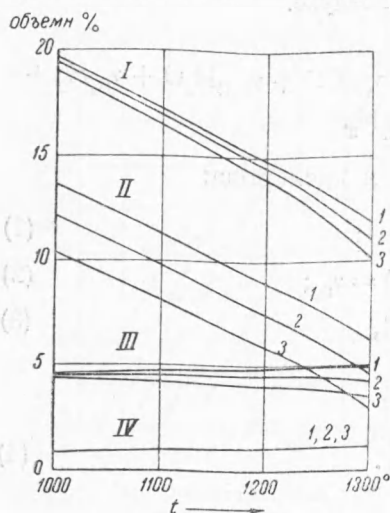


Рис. 2. Состав сухих продуктов горения при неполном сжигании метана в воздухе. $K_p = 0,10$; $\nu_{CH_4} = 0,05$. I — H_2 ; II — CO ; III — CO_2 ; IV — CH_4 . 1 — $\nu_{O_2} = 1,05$; 2 — $1,00$; 3 — $0,95$.

при высокой температуре (выше 1000°) и компоненты реакции водяного газа в продуктах горения находятся в равновесии. Сюда можно отнести большинство процессов сажевой технологии, процессы получения ацетилена и синтезгаза при неполном горении природного газа в кислороде, процесс получения водяного газа в генераторах с кипящим слоем и т. п.

Всесоюзный нефтегазовый
научно-исследовательский
институт

Поступило
5 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Гольдштейн, Химическая переработка нефти, ИЛ, 1952. ² В. В. Кельцев, П. А. Теснер, Сажа, свойства, производство и применение, М.—Л., 1952. ³ F. Haber, Thermodynamik technischer gasreaktionen, 1905. ⁴ P. Benedek, Magyar Kémiai Folyóirat, 57, 372 (1951). ⁵ L. S. Kassel, J. Am. Chem. Soc., 55, 1351 (1933). ⁶ А. А. Введенский, А. В. Фрост, ЖОХ, 2, 720 (1932). ⁷ Справочн. под редакцией М. Д. Тиличеева, Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, в. III, М.—Л., 1951, стр. 317, 413.