

А.Л. КОНЦЕВОЙ, канд. техн. наук, доц., НТУУ «КПІ»;

С.А. КОНЦЕВОЙ, канд. техн. наук, ст. викл., НТУУ «КПІ»;

Л.Л. ВЕСЕЛЬСЬКА, студ., НТУУ «КПІ»

МЕТОДОЛОГІЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО РОЗРАХУНКУ ГАЗИФІКАЦІЇ РІДКИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Запропоновано алгоритм розрахунку газифікації рідких вуглеводнів різними окиснювачами або їх сумішшю. Розроблено програму (система MathCad) для багатоваріантних розрахунків рівноважного складу продуктів газифікації вуглеводнів різного походження в широкому діапазоні вихідних концентрацій, тиску і температури.

Ключові слова: алгоритм, програма, газифікація, рідкі вуглеводні, рівноважний склад.

Вступ. В даний час всі хімічні синтези аміаку, метанолу, водню засновані на використанні природного газу. Проблемі розрахунків конверсії природного газу різними окиснювачами або їх сумішшю присвячена наша стаття [1]. В якості альтернативної сировини для забезпечення сировинної незалежності має сенс розробляти газифікацію мазуту, який є продуктом неповної перегонки нафти. Українські нафтопереробні заводи дають вихід мазуту приблизно 30 % від вихідної нафти. Використання мазуту в якості хімічної сировини є більш раціональним, ніж його спалювання на ТЕЦ. Великий ресурс рідких вуглеводнів представлено у вигляді газового конденсату - побічного продукту при добуванні природного газу.

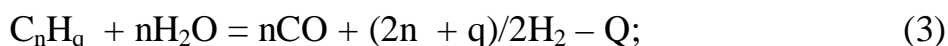
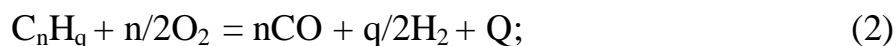
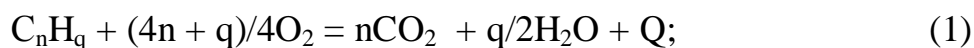
Аналіз літератури. Процесу газифікації рідких палив з технологічної і конструктивної точок зору приділено в літературі достатньо уваги, наприклад [2, 3]. Відомі довідники [3, 4] містять табличні дані щодо рівноважного складу продуктів газифікації вуглеводнів різного походження – газових і рідких. Недолік довідкових даних полягає в необхідності попередніх інтерполяційних розрахунків при користуванні ними. Разом з цим існує постійна необхідність вдосконалення методик термодинамічних і технологічних розрахунків та розробці надійних і доступних для користувачів програмних продуктів для прямих і точних розрахунків.

Постановка задачі. Газифікація рідких палив являє собою складний процес неповного окиснення вуглеводнів при високих температурах. В якості окиснювачів (дугтя) для газифікації рідких палив застосовують повітря, вода-

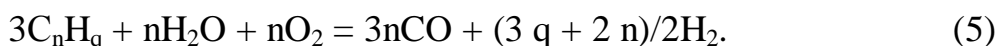
© А.Л. Концевой, С.А. Концевой, Л.Л. Весельська, 2013

ну пару, паро-повітряну суміш із збагаченням і без збагачення киснем, вуглекислий газ, паро-кисневу суміш. Присутність кисню забезпечує авто термічне протікання ендотермічних реакцій газифікації.

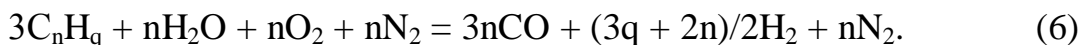
Газифікація вуглеводнів киснем і водяною парою описується в загальному вигляді рівняннями:



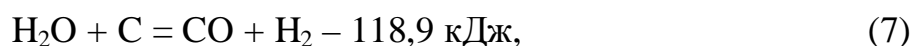
Процес газифікації паро-кисневою сумішшю до оксиду вуглецю (II) і водню може бути виражений реакцією:



Аналогічно можна описати процес газифікації вуглеводню паро-киснево-повітряною сумішшю:

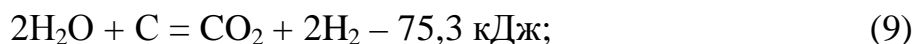


Крім реакцій взаємодії вуглеводневої частини рідких палив з киснем і водяною парою, у процесі газифікації перебігають реакції, за якими пар і оксид вуглецю (II) реагують з вуглецем, що виділяється по реакції (4):



Практично помітну роль ці реакції мають при температурах вище 1000 °С.

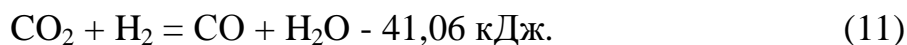
З пониженням температури протікають реакції:



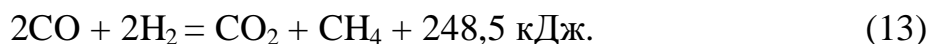
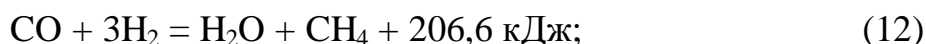
Помітний вплив цих реакцій на кінцевий склад газу спостерігається при

температурах нижче 1000 °С.

Кінцевий склад газу знаходиться в близькій відповідності до складу, що відповідає рівновазі реакції:

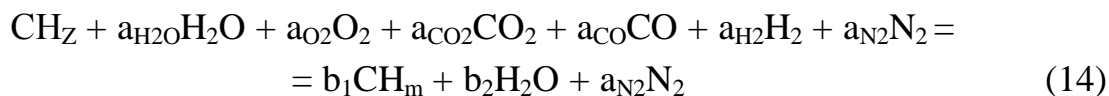


Можливі також інші гомогенні реакції, наприклад:



Кількісною характеристикою складу сировини є відношення водню до вуглецю, яке можна виразити у вигляді найпростішої "формули вуглеводневої сировини" - CH_z , де z - водневий показник конвертованих вуглеводнів. Зокрема, для суміші вуглеводнів невизначеного індивідуального складу (нафтопродукти та ін.) $z = 12 \cdot A_{\text{H}}/A_{\text{C}}$, де A_{H} , A_{C} – вміст водню і вуглецю в нафтопродукті, мас. %.

Реакцію конверсії CH_z з декількома окислювачами (водяною парою, киснем, оксидом вуглецю (IV)) в присутності інертного азоту можна представити як деяку умовну реакцію (серед реагентів можуть знаходитися оксид вуглецю (II) і водень):



В рівнянні (14):

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = A_{\text{H}_2\text{O}}/n; \quad a_{\text{O}_2} = A_{\text{O}_2}/n; \quad a_{\text{CO}_2} = A_{\text{CO}_2}/n; \quad a_{\text{N}_2} = A_{\text{N}_2}/n; \quad (15)$$

$$a_{\text{CO}} = A_{\text{CO}}/n; \quad a_{\text{H}_2} = A_{\text{H}_2}/n,$$

де $a_{\text{H}_2\text{O}}$, a_{O_2} , a_{CO_2} , a_{CO} , a_{H_2} , a_{N_2} – питомі витрати водяної пари, кисню, двооксиду та оксиду вуглецю, водню і азоту, відповідно (число моль реагенту на 1 вуглецевий атом конвертованих вуглеводнів); $A_{\text{H}_2\text{O}}$, A_{O_2} , A_{CO_2} , A_{CO} , A_{H_2} , A_{N_2} – витрати відповідних компонентів, моль на 1 моль вуглеводню - молярні співвідношення відповідних компонентів і вуглеводню - визначаються вихідними даними; b_1 , b_2 – число моль CH_m і водяної пари, що утворюються за реакцією (14); m – умовний водневий показник, розраховується далі за формулою (20).

На основі рівняння (14) можна скласти рівняння матеріального балансу по вуглецю, водню і азоту:

$$b_1 = 1 + a_{CO_2} + a_{CO}; \quad (16)$$

$$mb_1 + 2b_2 = z + 2a_{H_2O} + 2a_{H_2}; \quad (17)$$

$$b_2 = a_{H_2O} + 2a_{O_2} + 2a_{CO_2} + a_{CO}; \quad (18)$$

$$a_{N_2} = a_{N_2}, \quad (19)$$

спільне вирішення яких дозволяє для відомих b_1 , b_2 отримати наступні формули розрахунку [4]:

$$m = \frac{z - 4 \cdot a_{O_2} - 4 \cdot a_{CO_2} - 2 \cdot a_{CO} + 2 \cdot a_{H_2}}{1 + a_{CO_2} + a_{CO}}, \quad (20)$$

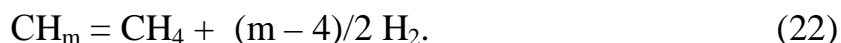
$$\alpha = b_2 / b_1 = \frac{a_{H_2O} + 2 \cdot a_{O_2} + 2 \cdot a_{CO_2} + a_{CO}}{1 + a_{CO_2} + a_{CO}}, \quad (21)$$

де α – умовна витрата водяної пари (число моль водяної пари на 1 моль вуглеводню CH_m).

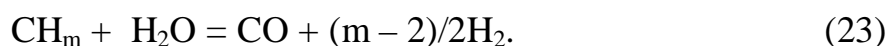
Таким чином, умовний водневий показники m є функцією водневого показника z і складу вихідної суміші – реагентів O_2 , CO_2 і домішок CO , H_2 . В основу загальноприйнятих розрахунків рівноваги вуглеводневої сировини лежить положення про те, що вуглеводні з числом вуглецевих атомів більше одиниці необоротно конвертуються у водень, метан, оксид і двооксид вуглецю, між якими встановлюється рівновага.

Для встановлення кількісного зв'язку між вихідними вуглеводнями і газоподібними продуктами конверсії використовують наступні реакції:

1) дегідрування вуглеводнів до метану:



2) парова конверсія вуглеводнів до водню та оксиду вуглецю (II):

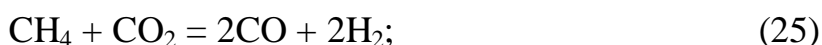


3) парова конверсія вуглеводнів до метану і оксиду вуглецю (IV):



Вибір того чи іншого шляху не має принципового значення, оскільки всі вони приводять до однакових результатів в наступних рівноважних розрахунках. Тим самим розрахунок конверсії будь якого вуглеводню зводиться до розрахунку конверсії метану за рівнянням (25) і конверсії СО за рівнянням (26) та умов, що викладені нижче.

Матеріали досліджень. Методика розрахунку рівноважного складу газу конверсії вуглеводнів заснована на незалежних реакціях:



Вирази констант рівноваги для цих реакцій:

$$K_{P1} = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CO}_2}}, \quad (27)$$

$$K_{P2} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (28)$$

Рівноважний склад газової суміші та парціального тиску її компонентів у загальному вигляді наведено в таблиці 1, в якій x – кількість моль метану, що вступила в реакцію (25) – лежить в межах від 0 до 1; y – кількість моль оксиду вуглецю (II), що вступила в реакцію (26) – лежить в межах від 0 до 2; P – абсолютний тиск, атм. Розмірність тиску в атм пояснюється тим, що нижченаведені рівняння (29) і (30) це передбачають.

Значення констант рівноваги K_{P1} і K_{P2} визначаються за формулами:

$$\lg K_{P1} = -13579/T + 14,865; \quad (29)$$

$$\lg K_{P2} = \frac{2217,5}{T} + 0,297 \cdot \lg T + 0,3525 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,0508 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 3,26. \quad (30)$$

Вираз (29) отримано нами апроксимацією довідкових даних [5], що вважаються найбільш точними.

Таблиця 1 – Рівняння рівноважного складу газової суміші і парціальних тисків її компонентів, згідно реакціям (25) і (26)

№ п/п	Компонент	Кількість моль вихідна	Кількість моль кінцева (рівноважне)	Парціальний тиск
1	CH ₄	(4 + m)/8	(4 + m)/8 - x	$\frac{(4+m)/8-x}{\alpha+m/4+2x+a_{N_2}} P$
2	H ₂ O	$\alpha - (4 - m)/4$	$\alpha - (4-m)/4 - y$	$\frac{\alpha-(4-m)/4-y}{\alpha+m/4+2x+a_{N_2}} P$
3	CO ₂	(4 - m)/8	(4-m)/8 - x + y	$\frac{(4-m)/8-x+y}{\alpha+m/4+2x+a_{N_2}} P$
4	CO	-	2x - y	$\frac{2x-y}{\alpha+m/4+2x+a_{N_2}} P$
5	H ₂	-	2x + y	$\frac{2x+y}{\alpha+m/4+2x+a_{N_2}} P$
6	N ₂	a _{N2}	a _{N2}	$\frac{a_{N_2}}{\alpha+m/4+2x+a_{N_2}} P$
7	Σ	$\alpha + m / 4$	$\alpha+m/4+2x+a_{N_2}$	P

Після підстановки парціальних тисків з таблиці 1 у вирази (27) і (28) і деяких перетворень отримують:

$$K_{P1} = \frac{(4x^2 - y^2)^2 P^2}{((4+m)/8-x) \cdot ((4-m)/8-x+y) \cdot (\alpha+m/4+2x+a_{N_2})^2} \quad (31)$$

$$K_{P2} = \frac{((4-m)/8-x+y) \cdot (2x+y)}{(2x-y) \cdot (\alpha-(4-m)/4-y)} \quad (32)$$

Систему рівнянь (31) і (32) потрібно вирішити відносно x і y для наступного розрахунку рівноважного складу газів, одержаних будь-яким способом газифікації (конверсії) вуглеводневої сировини, що відрізняються природою вуглеводню і природою окиснювача.

Зауважимо, що частіше в термодинамічних розрахунках замість реакції (25) використовують реакцію CH₄ + H₂O = CO + 3H₂., яку в даному випадку отримують як суму реакцій (25) і (26). Результати розрахунку рівноважного складу за обома підходами співпадають.

Результати досліджень. Реалізація алгоритму починається з вводу вихідних даних, насамперед температури і тиску процесу газифікації (конверсії).

Для вуглеводнів невідомої хімічної формули (мазут, керосин тощо) необхідно ввести склад вуглеводню: карбон С і водень Н, мас. %, молярну масу вуглеводню М, а якщо вона невідома, температуру кипіння вуглеводню t_K (°С).

В останньому випадку молярна маса вуглеводню М дорівнює:

$$M = 1.902(t_K + 273) - 0.004903(t_K + 273)^2 + 6.121 \cdot 10^{-06} \cdot (t_K + 273)^3 - 88.3226.$$

Потім ввести масові співвідношення: $AA = H_2O/\text{вуглеводень}$, $BB = O_2/\text{вуглеводень}$, $CC = CO_2/\text{вуглеводень}$, $AN_2 = N_2/\text{вуглеводень}$, що відповідають обраному виду дугтя.

Розрахунки виконуються в наступному порядку:

- водневий показник: $z = 12 \cdot H/C$;

- витрати відповідних компонентів, моль на 1 моль вуглеводню:

$$AH_2O = AA \cdot M / 18; AO_2 = BB \cdot M / 32; ACO_2 = CC \cdot M / 44; AN_2 = AN_2;$$

- кількість атомів вуглецю в умовній формулі вуглеводню: $n = M / (12 + z)$;

- питомі витрати водяної пари, кисню, оксиду вуглецю (IV) і азоту, відповідно (число моль реагенту на 1 вуглецевий атом конвертованих вуглеводнів):

$$aH_2O = AH_2O / n; aO_2 = AO_2 / n; aCO_2 = ACO_2 / n; aN_2 = AN_2 / n;$$

- умовний водневий показник m і умовна витрата водяної пари α за рівняннями (20) і (21), при цьому при відсутності СО і H_2 у вихідній суміші вирази (20) і (21) спрощуються;

- константи рівноваги за рівняннями (29) і (30);

- ступені перетворення x та y засобами пакету MathCad: система рівнянь (31) і (32) розв'язується за допомогою операторів Given та Find. Привласнення вектору рішення Z функції Find: $Z := \text{Find}(x, y)$;

- рівноважний склад вологого (колонка 5 таблиці 1 з заміною Р на 100) і потім сухого генераторного газу, об. %.

В випадку розрахунку фактичного складу генераторного газу температура газифікації приймається на 20 – 30 К меншою за рівноважну.

Проведено розрахунки рівноважного складу продуктів газифікації керосину (табл. 2 і 3) і мазуту (табл. 4 і 5) різними окиснювачами і порівняно результати з інтерпольованими довідковими даними, при цьому результати розрахунків і довідкові дані практично співпали.

Таблиця 2 – Розрахунок парової конверсії керосину ($P = 5$ атм, $t = 927$ °С; $H_2O/керосин = 3$; $m = 2,16$; $\alpha = 2,36$; $C = 84,72$ %; $H = 15,28$ %; $M = 177$)

Склад сухого газу	Розрахунок	[4]
CO	22,354	21,74
CO ₂	7,616	7,95
CH ₄	0,127	0,11
H ₂	69,903	70,20

Таблиця 3 – Розрахунок паро-кисневої конверсії керосину ($P = 1$ атм, $t = 1027$ °С; $H_2O/керосин = 2,0$; $O_2/керосин = 0,6$; $m = 1,1$; $\alpha = 2,1$; $C = 84,72$ %; $H = 15,28$ %; $M = 177$)

Склад сухого газу	Розрахунок	[4]
CO	28,27	29,49
CO ₂	7,85	7,51
CH ₄	0,001	0,00
H ₂	63,88	63,00

Таблиця 4 – Розрахунок парової конверсії мазуту ($P = 1$ атм, $t = 1027$ °С ; $H_2O/мазут = 2,5$; $m = 1,6$; $\alpha = 1,89$; $C = 85,12$ %; $H = 11,4$ %; $t_{кип.} = 275$ °С)

Склад сухого газу	Розрахунок	[4]
CO	27,985	27,39
CO ₂	5,664	6,13
CH ₄	0,0015	0,00
H ₂	66,35	66,48

Таблиця 5 – Розрахунок паро-повітряної конверсії мазуту ($P = 1$ атм, $t = 1027$ °С; $H_2O/мазут = 2,6$; $N_2/мазут = 12$; $\alpha = 1,97$; $m = 1,6$; $C = 85,12$ %; $H = 11,4$ %; $t_{кип.} = 275$ °С)

Склад сухого газу	Розрахунок	Перерахунок без N ₂	[4]
CO	21,375	27,495	27,39
CO ₂	4,686	6,027	6,13
CH ₄	0	0	0,00
H ₂	51,687	66,48	66,48
N ₂	22,252	-	-

Запропонована методологія дозволяє швидко і точно знаходити склад конвертованого газу в багатоваріантних розрахунках, уникаючи звернень до довідкових даних, обробка яких потребує незручних і довготривалих інтерполяційних розрахунків. Рішення поставленої задачі має також важливе методичне значення: залучення студентами і дослідниками пакету MathCad сприяє поглибленому вивченню технології газифікації (конверсії) вуглеводнів завдяки можливості організації багатоваріантних розрахунків.

Висновки.

Отримані результати підтверджують можливість використання алгоритму і розробленої програми в середовищі MathCad для розрахунку рівноважного і практичного складу генераторного газу, отриманого газифікацією рідких вуглеводнів. Викладеного матеріалу достатньо для того, щоб зробити власну програму розрахунку окремого виду газифікації або конверсії будь-якого вуглеводню (газоподібного або рідкого, відомого або невідомого складу) або їх суміші. За браком місця неможливо представити всі нюанси розрахунку і програмування різних видів газифікації (конверсії) в присутності або відсутності у вихідній суміші водню і оксиду вуглецю (II). Повні тексти алгоритму і програми можна безкоштовно отримати за електронною адресою kontsev@xf.kpi.ua.

Будемо вдячні за зауваження і поради.

Список літератури: 1. Концевой А.Л. Универсальный алгоритм и программа расчета процессов конверсии углеводней / А.Л. Концевой, Н.А. Кулинич, С.А. Концевой // Вісник НТУ «ХПІ». – 2009. – № 22. – С. 65 – 72. 2. Рябцев И. И. Производство газа из жидких топлив для синтеза аммиака и спиртов / И.И. Рябцев, А.Е. Волков. – М.: Химия, 1968. – 208 с. 3. Справочник азотчика: в 2-ч т. / Под ред. Е. Я. Мельникова. – М.: Химия, 1968. – Т. 1. – 1967. – 492 с. 4. Веселов В.В. Состав газа конверсии углеводородов: справочник / В.В. Веселов, А.Н. Рафал. – К.: Наукова думка, 1976. – 188 с. 5. Лейбуш А.Г. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов / А.Г. Лейбуш, В.П. Семенов, Я.С. Казарновский. – М.: Химия, 1971. – 288 с.

Надійшла до редколегії 10.06.13

УДК 661.715 : 661.96

Методологія термодинамічного розрахунку газифікації рідких вуглеводнів / А.Л. КОНЦЕВОЙ, С.А. КОНЦЕВОЙ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 69 – 77. – Бібліогр.: 5 назв.

Предложен алгоритм расчета газификации жидких углеводородов различными окислителями или их смесями. Разработана программа (система MathCad) для многовариантных расчетов равновесного состава продуктов, полученных при газификации углеводородов различного происхождения в широком диапазоне исходных концентраций, давления и температуры.

Ключевые слова: алгоритм, программа, газификация, жидкие углеводороды, равновесный состав.

The algorithm for calculation the gasification of liquid hydrocarbons of various oxidizing agents or their mixtures has been proposed. The program MathCad elaborated provides multiversion calculation of equilibrium composition of gasification products of different origin hydrocarbons in wide range of concentration, pressure and temperature.

Keywords: algorithm, program, gasification, liquid hydrocarbons, equilibrium composition.