

2.2. Выбор итоговых уравнений процесса конверсии метана

Используемые для описания химических превращений в Т.П. и Ш.Р. уравнения (2.1) – (2.3) являются итоговыми уравнениями реакций, которые фактически отражают баланс химических элементов до и после превращений. Детальный же механизм процесса может быть очень сложным. Например, реакцию метана с водяным паром на поверхности никелевого катализатора можно представить следующей совокупностью стадий [10]:

1. $\text{CH}_4 + \text{Z} \rightleftharpoons \text{ZCH}_2 + \text{H}_2$,
2. $\text{ZCH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZCHON} + \text{H}_2$,
3. $\text{ZCHON} \rightleftharpoons \text{ZCO} + \text{H}_2$,
4. $\text{ZCO} \rightleftharpoons \text{Z} + \text{CO}$,
5. $\text{Z} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZO} + \text{H}_2$ (равновесная стадия),
6. $\text{ZO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Z} + \text{CO}_2$ (равновесная стадия).

Здесь Z – активный центр на поверхности катализатора.

Возникает вопрос, сколько требуется итоговых уравнений химических реакций для описания процесса и однозначен ли их выбор. Как показано, например, в [10, 11], из закона сохранения масс атомов следует, что ранг матрицы, составленной из стехиометрических коэффициентов уравнений реакций не может быть больше, чем $N - m$, где N – число веществ, участвующих в реакциях, а m – число химических элементов, из которых построены эти вещества. Это означает, что число линейно независимых уравнений реакций, описывающих данный процесс, не превышает $N - m$. Линейно независимыми называют такие уравнения реакций, которые нельзя получить одно из других путем составления их линейной комбинации, то есть сложением и вычитанием уравнений реакций при умножении стехиометрических коэффициентов каждой реакции на постоянный множитель.

Таким образом, для описания процесса конверсии метана итоговыми уравнениями, связывающими исходные вещества CH_4 и H_2O и продукты H_2 , CO , и CO_2 , достаточно написать 2 линейно независимых уравнения реакций, например, уравнения (2.1) и (2.2), так как в этом случае $N = 5$ и $m = 3$. Любое другое уравнение, связывающее эти вещества, можно будет получить из первых двух. В то же время можно выбрать и другую систему линейно независимых уравнений реакций, суммарно описывающих данный процесс. Например, можно в системе (2.1), (2.2) заменить реакцию (2.2) следующей линейной комбинацией уравнений (2.1) и (2.2): сложим уравнение (2.1), умноженное на константу (-1) , с уравнением (2.2) – в результате получим уравнение реакции углекислотной конверсии метана, записанное в обратном порядке



В полученной системе (2.1), (2.2a) уравнения тоже линейно независимы, и она может быть формально использована для описания процесса. Однако исходная система уравнений (2.1), (2.2) удобнее уже потому, что именно уравнение (2.2) описывает конверсию CO в аппаратах 5 и 6. В дальнейшем мы воспользуемся

также тем обстоятельством, что для аппаратов 3 и 4 режим течения реакции (2.2) можно считать квазиравновесным.

При составлении интегральных уравнений баланса обычно рассматривается общая схема процесса без учета второстепенных побочных реакций, ведущих к образованию химических соединений, присутствующих в пренебрежимо малых концентрациях.