

Славко Н. Ђурић

Факултет техничких наука, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад, Србија

Прорачун састава хетерогене равнотежне мешавине при одвијању реакције стварања метана

Оригинални рад

У раду је изложен модел одређивања састава хетерогене равнотежне мешавине при одвијању реакције $C + 2H_2 = CH_4$. Разматра се утицај реакционе температуре на састав равнотежне мешавине. Већ при амбијенталној температури удео метана у равнотежној мешавини је 100%. Равнотежа реакције је померена кроз у десно ($K_p = 6048,76 Pa^{-1} \gg 1$). Степен конверзије реактаната (C и H_2) при амбијенталној температури је иакође 100%. Са порастом температуре степен конверзије угљеника и водоника опада а при 1100K степен конверзије практично износи 0%. Приказани модел омогућава одређивање услова при коме у равнотежној мешавини пресиаје да постоји чврста фаза ($x_C = 0$). Приказан је нов начин прорачуна састава хомогене (засовије) мешавине (једначине (30) до (37)) који је идентичан са резултатима класичног прорачуна само засовије фазе (једначине (24) до (29)).

Кључне речи: хемијска равнотежа, температура, удео чврсте фазе, равнотежна мешавина, прорачун састава

Увод

Познавање удела чврсте фазе при одвијању хетерогених хемијских реакција значајни су у многим процесима: пиролиза и гасификација горива и отпадних материјала, производња чађи, полусуви и суви поступци пречишћавања димних гасова, прерада отпада и биомасе. Удео чврсте фазе у наведеним процесима одређује се само мерењем па је познавање модела прорачуна састава равнотежне мешавине хетерогених хемијских реакција значајно у инжењерској пракси.

Да би био задовољен материјални биланс хемијских реакција мора се при прорачуну састава продуката хемијских реакција узети у обзир и удео чврсте фазе. У расположивој литератури [1–3] не постоји методологија и резултати прорачуна удела чврсте фазе у равнотежној мешавини што поткрепљују разлози израде оваквог модела.

Методологија прорачуна

У раду су приказана три начина прорачуна састава:

* Одговорни аутор; електронска адреса: djuricns@uns.ac.rs

- прорачун на основу броја молова,
- прорачун на основу односа збира броја молова, и
- прорачун састава гасовите (хомогене) мешавине

У раду се разматра реакција $C + 2 H_2 = CH_4$ јер за ову реакцију у литератури [4–10] нема довољно података о саставу равнотежне хомогене мешавине.

Прорачун на основу броја молова

При одвијању хетерогене хемијске реакције $C + 2 H_2 = CH_4$ број киломолова компонената у мешавини после успостављања хемијске равнотеже износи:

$$\text{Угљеник C: } n_C \quad a \quad z \quad (1)$$

$$\text{Водоник H: } n_{H_2} \quad b \quad 2z \quad (2)$$

$$\text{Метан CH}_4: n_{CH_4} \quad z \quad (3)$$

где су:

- број киломолова угљеника који ступа у реакцију $C + 2 H_2 = CH_4$
- број киломолова водоника који ступа у реакцију $C + 2 H_2 = CH_4$
- број киломолова метана у равнотежној мешавини реакције $C + 2 H_2 = CH_4$

При одвијању реакције $C + 2 H_2 = CH_4$ укупан број киломолова у мешавини после успостављања хемијске равнотеже је:

- хетерогена мешавина (чврста и гасовита фаза)

$$n \quad (s) \quad n_C \quad n_{H_2} \quad n_{CH_4} \quad (4)$$

$$n \quad (s) \quad a \quad z \quad b \quad 2z \quad z \quad a \quad b \quad 2z \quad (5)$$

- хомогена мешавина (само гасовита фаза)

$$n \quad (g) \quad n_{H_2} \quad n_{CH_4} \quad (6)$$

$$n \quad (g) \quad b \quad 2z \quad z \quad b \quad z \quad (7)$$

Молски удео компонената у мешавини после успостављања равнотеже разматране реакције износи:

- хетерогена мешавина (чврста и гасовита фаза)

$$x_C \quad \frac{n_C}{n_{\Sigma}(s)} \quad \frac{a \quad z}{a \quad b \quad 2z} \quad (8)$$

$$x_H \quad \frac{n_{H_2}}{n_{\Sigma}(s)} \quad \frac{b \quad 2z}{a \quad b \quad 2z} \quad (9)$$

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\Sigma}(s)} = \frac{z}{a + b + 2z} \quad (10)$$

– хомогена мешавина (само гасовита фаза)

$$y_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\Sigma}(g)} = \frac{b + 2z}{b + z} \quad (11)$$

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\Sigma}(g)} = \frac{z}{b + z} \quad (12)$$

Парцијални притисци компонената у хомогеној мешавини после успостављања равнотеже су:

$$p_{\text{H}_2} = y_{\text{H}_2} p = \frac{b + 2z}{b + z} p \quad (13)$$

$$p_{\text{CH}_4} = y_{\text{CH}_4} p = \frac{z}{b + z} p \quad (14)$$

где је: p – притисак у реакторском простору после успостављања хемијске равнотеже.
 P_a – константа хемијске равнотеже реакције $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ одређује се помоћу израза:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} = \frac{y_{\text{CH}_4} p}{y_{\text{H}_2}^2 p^2} = \frac{1}{p} \frac{z(b + z)}{(b + 2z)^2}, \text{Pa}^{-1} \quad (15)$$

Према подацима из литературе [11] зависност константе равнотеже реакције $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ од температуре може се одредити помоћу израза:

$$K_p = 0,24 \cdot 10^{18,06361 - 4662,8/T - 2,09594 \cdot 10^{-3} T + 0,3862 \cdot 10^{-6} T^2 - 3,034338 \log T} \quad (16)$$

где је: T – апсолутна температура при одвијању разматране реакције, K

Решавањем једн. (15) по непознатој величини z при датом a , b , p , K_p (температура) добија се квадратна једначина:

$$Az^2 + Bz + C = 0 \quad (17)$$

где су: $A = 1 + 4pK_p$, $B = -b(1 + 4pK_p)$, $C = b^2pK_p$

Сменом решења једн. (17) у једначине (8) до (12) добијају се бројчане вредности равнотежних молских удела компонената у хетерогеној и хомогеној мешавини.

Прорачун на основу односа збира броја молова

У равнотежној мешавини при одвијању реакције $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ постоје три компоненте x_{C} , x_{H_2} и x_{CH_4} чије молске уделе треба одредити. За одређивање наведених

молских удела потребно је поставити три једначине материјалног биланса са три непознате:

$$x_C + x_{H_2} + x_{CH_4} = 1 \quad (18)$$

$$\frac{C}{H_2} = \frac{x_C + x_{CH_4}}{x_{H_2} + 2x_{CH_4}} = M \quad (19)$$

$$K_p = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2} = \frac{1}{p} \frac{x_{CH_4} (1 - x_C)}{x_{H_2}^2} \quad (20)$$

Решавањем система једн. (18) до (20) по непознатим величинама x_C , x_{H_2} и x_{CH_4} добија се:

$$Ax_C^2 + Bx_C + C = 0 \quad (21)$$

где су:

$$A = 4pK_p M^2 - M^2 - 1$$

$$B = 4pK_p M(1 - 2M) - 1 - M - 2M^2$$

$$C = pK_p(1 - 2M)^2 - M^2 - M$$

$$x_{H_2} = \frac{1 - 2M - 2Mx_C}{1 - M} \quad (22)$$

$$x_{CH_4} = \frac{M - Mx_C - x_C}{1 - M} \quad (23)$$

Прорачун састава гасовите (хомогене) фазе

За гасовиту фазу после успостављања хемијске равнотеже при одвијању реакције $C + 2H_2 = CH_4$ наше зависности:

$$p_{H_2} + p_{CH_4} = p \quad (24)$$

$$K_p = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2} \quad (25)$$

Решења система једн. (24) и (25) по непознатима p_{H_2} и p_{CH_4} су:

$$p_{H_2} = \frac{1 + \sqrt{1 - 4pK_p}}{2K_p} \quad (26)$$

$$p_{H_2} = \frac{1 - \sqrt{1 - 4pK_p}}{2K_p} \quad (27)$$

Сада је молски удео компонената у равнотежној гасовитој мешавини:

$$y_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p} \quad (28)$$

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p} \quad (29)$$

Изложени модел прорачуна састава хомогене равнотежне мешавине је познат и примењује се у литератури. Сада ће се показати нов начин прорачуна састава гасовите (хомогене) мешавине као дела хетерогене мешавине и који није присутан у расположивој литератури.

Из зависности компонената x_{C} , x_{H_2} и x_{CH_4} у равнотежној хетерогеној мешавини $x_{\text{C}} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{CH}_4} = 1$ (јед. (18)) и свођењем на гасовиту фазу добија се:

$$x_{\text{H}_2} + x_{\text{CH}_4} + 1 - x_{\text{C}} \quad (30)$$

$$x_{\text{H}_2} + x_{\text{CH}_4} + 1 - x_{\text{C}} / \frac{p}{1 - x_{\text{C}}} \quad (31)$$

$$\frac{x_{\text{H}_2}}{1 - x_{\text{C}}} p + \frac{x_{\text{CH}_4}}{1 - x_{\text{C}}} p + p \quad (32)$$

$$p_{\text{H}_2} + p_{\text{CH}_4} + p \quad (33)$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{x_{\text{H}_2}}{1 - x_{\text{C}}} p = y_{\text{H}_2} p \quad (34)$$

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{x_{\text{CH}_4}}{1 - x_{\text{C}}} p = y_{\text{CH}_4} p \quad (35)$$

а из последње две једначине следи да су молски удели у равнотежној гасовитој (хомогеној) мешавини:

$$y_{\text{H}_2} = \frac{x_{\text{H}_2}}{1 - x_{\text{C}}} \quad (36)$$

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{x_{\text{CH}_4}}{1 - x_{\text{C}}} \quad (37)$$

Из јед. (19) може се добити зависност параметра M од броја киломола угљеника (a) и водоника (b) који ступају у реакцију $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$:

$$M = \frac{\text{C}}{\text{H}_2} = \frac{a}{b} \quad (38)$$

При стехиометријском односу реактаната $a:b = 1:2$ вредност параметра $M = 1/2$. Степен реаговања реактаната реакције $C + 2H_2 = CH_4$ одређује се помоћу израза:

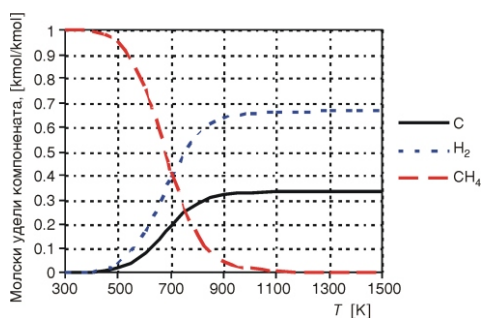
$$\eta_C = \frac{a}{a} \frac{(a-z)}{a} \frac{z}{a} \quad (39)$$

$$\eta_{H_2} = \frac{b}{b} \frac{(b-2z)}{b} \frac{2z}{b} \quad (40)$$

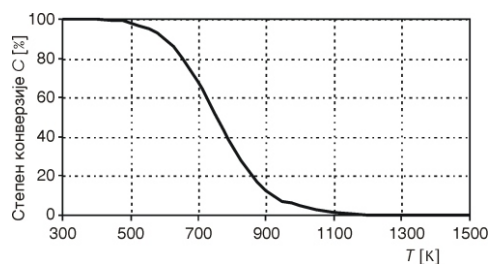
Резултати прорачуна

Прорачун је урађен са вредностима притиска $p = 1,013 \cdot 10^5$ Pa и при стехиометријском односу реактаната $a:b = 1:2$ тј. при вредности параметра $M = 1/2$. Већ при амбијенталној температури удео метана у равнотежној мешавини је 100%.

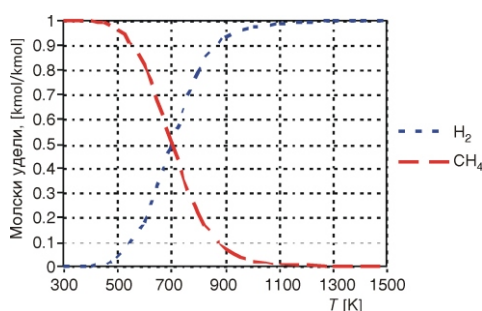
Равнотежа реакције је померена скроз у десно ($K_p = 6048,76 \text{ Pa}^{-1} \gg 1$) (сл. 1). Степен конверзије реактаната (C и H_2) при амбијенталној температури је такође 100%.



Слика 1. Утицај температуре на састав хетерогене равнотежне мешавине при одвијању реакције $C + 2H_2 = CH_4$



Слика 2. Утицај температуре на степен конверзије реактаната (η_C , η) при одвијању реакције $C + 2H_2 = CH_4$



Слика 3. Утицај температуре на састав хомогене (гасовите) равнотежне мешавине при одвијању реакције $C + 2H_2 = CH_4$

Са порастом температуре степен конверзије угљеника и водоника опада, а при 1100 K степен конверзије практично износи 0%.

Утицај температуре на састав хомогене (само гасовите) фазе приказан је на сл. 3. Са порастом температуре молски удео метана опада а водоника расте. При температури од 1100K молски удео метана је 0% док је водоника 100%.

Закључак

Изложени поступак одређивања састава равнотежне хетерогене мешавине настао је решавањем практичних инжењерских проблема као што је гасификација чврстог горива. Због задовољавања

материјалног и топлотног биланса у хетерогеним системима мора се узети у обзир удео чврсте фазе у равнотежној мешавини. Изложени модел омогућава одређивање удела чврсте фазе у хетерогеним системима као што је разматрана хемијска реакција $C + 2H_2 = CH_4$. Разматрана реакција је посебно значајна при гасфикацији чврстог горива (смећа, биомасе, угља) при чему се одвијају реакције: $C + CO_2 = 2CO$, $C + 2H_2 = CH_4$, $C + H_2O = CO + H_2$. У литератури нема довољно података о саставу равнотежне мешавине реакције $C + 2H_2 = CH_4$ што и јесте значај овог рада. Приказани модел омогућава одређивање услова при коме у равнотежној мешавини престаје да постоји чврста фаза ($x_C = 0$). Приказан је нов начин прорачуна састава хомогене (гасовите) мешавине (једн. (30) до (37)) који је идентичан са резултатима класичног прорачуна само гасовите фазе (једн. (24) до (29)).

Литература

- [1] Melgar, A., *et al.*, Thermochemical Equilibrium Modelling of Gasifying Process, *Energy Conversion Management*, 48 (2007), 1, pp. 59-67
- [2] Huang, H. J., Ramaswamy, S., Modeling Biomass Gasification Using Thermodynamic Equilibrium Approach, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 154 (2009), 1-3, pp. 14-25
- [3] Venkata, R. M., *et al.*, Performance Prediction and Validation of Equilibrium Modeling for Gasification of Cashew Nut Shell Char, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25 (2008), 3, pp. 585-601
- [4] Jarunghammachote, S., Dutta, A., Thermodynamic Equilibrium Model and Second Law Analysis of a Downdraft Waste Gasifier, *Energy*, 32 (2007), 9, pp. 1660-1669
- [5] Zainal, Z. A., *et al.*, Prediction of Performance of a Downdraft Gasifier Using Equilibrium Modeling for Different Biomass Materials, *Energy Conversion and Management*, 42 (2001), 12, pp. 1499-1515
- [6] Haryanto, A., *et al.*, Upgrading of Syngas Derived from Biomass Gasification, A Thermodynamic Analysis, *Biomass and Bioenergy*, 33 (2009), 5, pp. 882-889
- [7] Kozaczka, J., *Procesy Zgazowania, Inzynierskie Metody Obliczen, Gasification Processes, Engineering Calculation Methods*, Krakow: Wydaw, AGH., 1994
- [8] Prins, M. J., Ptasinski, K. J., Janssen, F. J. J., Thermodynamics of Gas-Char Reactions: First and Second Law Analysis, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003), pp. 1003-1011
- [9] Li, X., *et al.*, Equilibrium Modeling of Gasification: a Free Energy Minimization Approach and Its Application to Circulating Fluidized Bed Coal Gasifier, *Fuel*, 80 (2001), 2, pp. 195-207
- [10] Djurić, S., Kuburović, M., Jovović, A., The Model for Theoretical Determination of Composition of a Heterogenous Equilibrium Mixture in the Course of Chemical Reactions $C + H_2O = CO + H_2$ and $C + 2H_2 = CH_4$, *FME Transactions*, 30 (2002), 2, pp. 47-52
- [11] Gumz, W., *Kurzes Handbuch der Brennstoff und Feuerungstechnik*, Springer-Verlag, Berlin, 1962

Abstract**Calculation of Heterogenous Equilibrium
Mixture Composition During Methane
Formation Reaction**

by

*Slavko N. DJURIĆ***Faculty of Technical Sciences, Novi Sad, Serbia**

The paper presents a model for determining composition of a heterogenous equilibrium mixture during the following chemical reaction $C + 2H_2 = CH_4$. The influence of reaction temperature on equilibrium mixture composition is being considered. Already at ambient temperature, methane fraction in equilibrium mixture is 100%. Reaction equilibrium is shifted completely to the right ($K_p = 6048,76 \text{ Pa}^{-1} \gg 1$). Conversion degree of the reactants (C and H_2) at ambient temperature is also 100%. With temperature increase, the degree of carbon and hydrogen conversion is decreasing, and at 1100 K, the conversion degree is practically 0%. The model presented enables to determine conditions at which the solid phase stops existing in equilibrium mixture ($x_C = 0$). A new way of calculating the composition of homogenous (gaseous) mixture (eqs. (30) to (37)) is shown, identical to the results of classical calculations that include gaseous phase only (eqs. (24) to (29)).

Key words: chemical equilibrium, temperature, solid phase fraction, equilibrium mixture, composition calculation

* Corresponding author: e-mail: djuricns@uns.ac.rs

Рад примљен: НЕДОСТАЈЕ
Рад ревидиран: НЕДОСТАЈЕ
Рад прихваћен: НЕДОСТАЈЕ