

INSTITUTUL POLITEHNIC IAȘI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

CONTRIBUTII LA MODELAREA PROCESULUI CHIMIC INDUSTRIAL
DE OXIDARE CATALITICA A METANULUI CU VAPORI DE APA

Ing. SIMINICEANU ILIE

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducator științific
Profesor Ing. CALISTRU CONSTANTIN

Iași - 1980

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMIȘOARA	
BIBLIOTECA CENTRALĂ	
Volume Nr.	527.585
Dulap	143 lit. G

INTRODUCERE

Industria chimică din țara noastră s-a dezvoltat, în special, după Congresul al IX-lea, într-un ritm fără precedent, ajungând astăzi una din ramurile de bază ale economiei naționale. Producția fizică a industriei chimice din anul 1980 este mai mare de 300 ori decât cea din anul 1938 și de peste 12,3 ori mai mare decât în anul 1965. Datorită acestei dezvoltări rapide, România ocupă locul 10 în lume la producția chimică globală, locul 6 la prelucrarea gazelor naturale, locul 8 la soda caustică, locul 10 la cauciuc sintetic și locul 13 la fire și fibre sintetice /1-4/. Producția fizică, pe categorii de produse, a crescut în anul 1980 față de 1965, astfel: îngrășăminte chimice 100% - de 14,5 ori, cauciuc sintetic - de 11 ori, materiale și rășini sintetice - de 10 ori, fire și fibre chimice - de 8,2 ori, cosmetice - de 8 ori, detergenți - de 7,8 ori, medicamente - de 5,5 ori, acid sulfuric - de 4,4 ori, lacuri și vopsele - de 4 ori, anvelope - de 2,9 ori etc. /3/.

Dezvoltarea puternică, preponderentă, a industriei de îngrășăminte chimice din România a fost determinată de doi factori esențiali /3/: necesitatea modernizării și intensificării agriculturii și valorificarea pe această cale a gazului metan. Gazul metan este transformat în hidrogen necesar sintezei amoniacului care este apoi utilizat la obținerea altor compuși cu azot și în special a îngrășămintelor cu azot. Producția de amoniac din România a crescut de la 0,265 milioane tone, în 1965, la 2,018 milioane tone în 1980, realizându-se în special după anul 1970, în instalații de mare capacitate (300.000 t/an) pe o singură linie.

Ministerul Industriei Chimice și Centrala industrială de îngrășăminte chimice s-au preocupat continuu de operarea optimală a acestor instalații și perfecționarea lor. În cadrul acestor preocupări centrala a solicitat și colaborarea catedrei TSAMC de la I.P. Iași. Această colaborare, pe bază de contracte de cercetare științifică, începută în anul 1973, continuă și astăzi.

Cercetările de inginerie chimică asupra proceselor din liniile de amoniac de la C.I.C. Turnu Măgurele, C.I.C. Piatra Neamț și C.C.Craiova, efectuate în cadrul acestor contracte au relevat două aspecte care au determinat alegerea temei acestei lucrări: importanța deosebită a procesului de conversie a metanului în cadrul liniei de obținere a amoniacului și stadiul actual limitat de cercetare a acestui proces din punctul de vedere al ingineriei chimice. În liniile noi de amoniac conversia metanului se face în două trepte: în prima treaptă are loc conversia catalitică a metanului cu vapori de apă iar în treapta a doua se introduce și aer necesar pentru obținerea amestecului hidrogen-azot. Cercetările efectuate în această lucrare se referă în primul rând la procesul de conversie catalitică a metanului cu vapori de apă numit și "reformare" primară. Acolo unde este necesar se studiază și aspectele specifice care apar în cazul în care alături de metan sînt prezente și hidrocarburi superioare. De asemenea se studiază, prin intermediul bilanțurilor, influența prezenței dioxidului de carbon din amestecul metan-abut asupra performanțelor procesului. Acest dioxid de carbon poate proveni fie din gazele naturale sărace în metan, fie introdus intenționat în scopul economisirii aburului. Datele prezentate asupra acestei variante a procesului - conversia

metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon - pot fi folosite la proiectarea unui procedeu modificat de obținere a gazului de sinteză, neaplicat încă la scară industrială.

Prezenta lucrare cuprinde 10 capitole în cadrul a 180 de pagini care includ 58 figuri, 88 tabele și 233 indicații bibliografice. O parte din tabele se prezintă în anexele I-V pentru a nu fragmenta lectura textului.

În capitolul 1 se evidențiază faptul că procesul de conversie a metanului cu vapori de apă este principala verigă din lanțul de procese care duc la valorificarea superioară a acestuia. Se prezintă sintetic produsele ce se pot obține direct din metan precum și din componentele principale rezultate la conversia acestuia: H_2 , CO , CO_2 . Procesul are și importante perspective: la transportul căldurii, siderurgia nucleară etc. Se prezintă stadiul actual al cercetării procesului potrivit lucrărilor existente în literatura de specialitate și se evidențiază contribuțiile originale aduse în lucrare.

În capitolul 2 se stabilesc modelele matematice de bilanț de masă, primare și secundare, sub forma ecuațiilor algebrice, pentru procesul de conversie a metanului în cele trei variante tehnologice: metan-abur, metan-hidrocarburi superioare-abur, metan-dioxid de carbon-abur. Ecuațiile se stabilesc într-o formă care permite utilizarea lor atât la controlul funcționării proceselor industriale, la analiza desfășurării proceselor de echilibru cât și la descrierea matematică generală a procesului. Modelele matematice de bilanț în forma secundară au o deosebită importanță practică deoarece evidențiază direct parametrii care trebuie determinați la ieșirea din reactor pentru controlul procesului.

În capitolul 3 se stabilesc modelele matematice de bilanț termic ale procesului în cele trei variante. Aceste ecuații se stabilesc într-o formă originală, propice utilizării calculatorului. Ele exprimă direct dependența consumului total și al consumului specific de căldură în proces, de parametrii tehnologici la care lucrează reactorul. Luînd în considerație și procesul de combustie care furnizează această căldură în exteriorul reactorului, se stabilesc ecuațiile cu care se determină consumul specific de combustibil. Drept combustibil se consideră gazul metan, gaze de purjă rezultate de la ciclul de sinteză a metanului sau amestecuri de gaz metan - gaze de purjă.

Capitolul 4 este consacrat analizei la calculator pe baza modelului matematic al desfășurării procesului la echilibru. Pentru fiecare din cele trei variante ale procesului se stabilește modelul matematic al desfășurării acestuia la echilibru. Aceste modele sînt sisteme complexe de ecuații algebrice neliniare care se rezolvă la calculator prin variante originale ale metodelor existente obținîndu-se date noi, inexistente în literatură. Valorile gradelor de transformare teoretice astfel obținute sînt tabelate și analizate cu ajutorul diagramelor.

Rezolvarea simultană a modelelor matematice de bilanț de masă și de căldură, la echilibru, a permis evidențierea, pentru prima dată, a unor seturi de parametri optimi care minimizează consumul de căldură în procesul de conversie a metanului cu vapori de apă.

Datele obținute au permis, de asemenea, desprinderea unor concluzii originale - în privința modului în care influențează prezența dioxidului de carbon și (sau) a hidrocarburilor superioare asupra performanțelor reactorului.

În capitolul 5 se verifică valabilitatea modelelor matematice de bilanț de masă și căldură stabilite, la scară industrială, utilizând datele experimentale obținute pe perioade de 12 zile în trei instalații de fabricare a amoniacului prin conversia metanului și respectiv a gazului natural cu vapori de apă. Se stabilesc parametrii care trebuie determinați pentru concretizarea bilanțurilor, se analizează statistic valorile experimentale ale acestor parametri. Ecuațiile bilanțului de masă se verifică comparând valorile fracțiilor molare raportate la gazul "uscat", pentru trei componente care se determină direct, cu cele calculate. Ecuațiile bilanțului termic se verifică comparând consumul de combustibil calculat cu cel măsurat.

După această verificare s-au comparat bilanțurile teoretice cu cele reale prin intermediul gradelor de transformare. Pentru toate instalațiile s-a constatat că procesul decurge practic la echilibrul chimic. Această concluzie, deosebit de importantă, indică faptul că procesul industrial se desfășoară după un model macrocinetic de transfer de căldură. Pe baza aceleiași concluzii, s-au furnizat instalațiilor analizate nomograme care permit controlul funcționării reactorului de reformare, determinarea gradului de îmbătrânire a catalizatorului.

În capitolul 6 se analizează modelele macrocinetice posibile luând în considerație atât procesele de transformare și transfer de masă cât și cele de transformare și transfer de căldură. Se face o analiză amplă a datelor existente în literatură asupra coeficienților acestor modele. Se aprofundează în special literatura consacrată transferului de căldură în reactoarele catalitice tubulare cu strat fix. Ecuațiile existente se prezintă sintetic, sub formă de tabele urmate de analize

critice.

Pe baza concluziilor din capitolul 5, se presupune că procesul se desfășoară după modelul macrocinetic combinat: transfer de căldură de la peretele reactorului la stratul de catalizator. Date cu privire la coeficientul global de transfer de căldură, definit prin ecuația acestui model macrocinetic, exista în literatură dar nu sînt obținute în condițiile în care lucrează un reactor tubular de reformare. De aceea se determină coeficientul global de transfer termic utilizînd o instalație proprie ce constituie un model fizic al reactorului industrial. Metoda folosită și datele obținute sînt prezentate în capitolul 7. Instalația concepută cuprinde un tub care are același diametru cu al reactorului industrial multiplu, umplut cu catalizator industrial de reformare și cu lungimea mai mare decît "lungimea de intrare" necesară stabilizării regimului termic. Sistemul de măsurare a temperaturilor s-a conceput astfel încît să diminueze cît mai mult erorile. Rezultatele obținute s-au corelat sub forma unei ecuații criteriale și s-au comparat cu datele existente în literatură. Ecuația proprie stabilită este utilizată la concretizarea modelului matematic.

În capitolul 8 se stabilește modelul matematic al procesului, bazat pe modelul macrocinetic combinat de transfer de căldură al cărui coeficient se determină cu relația proprie stabilită.

Modelul astfel concretizat pentru reactorul tubular de reformare (considerînd un singur tub cu catalizator) se verifică prin compararea lungimii tubului și a profilurilor concentrației și temperaturii calculate, cu cele măsurate. Modelul verificat este apoi utilizat la analiza la calculator a in-

fluentei parametrilor asupra volumului de catalizator necesar și asupra gradelor de transformare realizate. Verificarea modelului confirmă în același timp și precizia ecuației stabilită pentru coeficientul global de transfer. Modelul matematic poate fi deci utilizat la proiectarea unor noi reactoare de același tip constructiv.

Pentru o simălare mai precisă a reactorului (luînd în considerație variația presiunii pe lungimea reactorului) cît și pentru găsirea condițiilor în care pierderea de presiune (și deci consumul de energie) prin stratul de catalizator este minimă, se cercetează unele aspecte ale hidrodinamicii reactorului de reformare. Rezultatele sînt prezentate în capitolul 9.

Deoarece ecuațiile existente în literatură pentru calculul variației presiunii pe lungimea stratului prezintă inconsecvențe, se fac determinări proprii și, pe baza lor, se stabilește o nouă ecuație, pornind de la relația de bilanț a cantității de mișcare.

Pe baza rezultatelor prezentate în capitolele 1 - 9 se evidențiază, în capitolul 10, concluziile generale și contribuțiile originale cu importanță teoretică și practică.

Lista notațiilor utilizate se prezintă final, pe capitole, în ordinea apariției în text. Lucrarea se încheie cu lista bibliografică.

VIII

TABLA DE MATERII

	<u>Pag.</u>
Cap.1 Probleme generale	1
1.1. Direcții de valorificare superioară a gazului natural	1
1.2. Stadiul actual privind cercetarea procesului de conversie a metanului. Cercetările întreprinse în această lucrare	7
Cap.2 Modele matematice de bilanț de masă	12
2.1. Procesul de transformare catalitică a metanului cu vapori de apă	12
2.2. Procesul de transformare a metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon	19
2.3. Transformarea cu vapori de apă a gazului natural cu un conținut ridicat de hidrocarburi superioare	22
Cap.3 Modele matematice de bilanț termic	30
3.1. Bilanțul termic în procesul de conversie catalitică a metanului cu vapori de apă	30
3.1.1. Consumul specific de căldură	30
3.1.2. Consumul specific de combustibil	33
3.2. Bilanțul termic în procesul de conversie catalitică a metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon	41
3.2.1. Consumul specific de căldură	41
3.2.2. Consumul specific de combustibil	43
3.3. Bilanțul termic în procesul de conversie cu vapori de apă a gazului natural cu un conținut ridicat de hidrocarburi superioare	43

Cap.4	Analiza la calculator pe baza modelului matematic al desfășurării procesului la echilibru	45
4.1.	Conversia metanului cu vapori de apă	47
4.1.1.	Modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru	47
4.1.2.	Metoda de rezolvare numerică la calculator a modelului	49
4.1.3.	Rezultate obținute	53
4.1.4.	Analiza rezultatelor	54
4.2.	Conversia metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon	63
4.2.1.	Modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru	63
4.2.2.	Metoda de rezolvare numerică la calculator	64
4.2.3.	Rezultate obținute	64
4.2.4.	Analiza rezultatelor	65
4.2.	Conversia gazului natural cu vapori de apă	70
Cap.5	Verificarea experimentală a modelelor matematice de bilanț	72
5.1.	Parametrii care trebuie determinați	72
5.2.	valori experimentale ale parametrilor care trebuie determinați. Verificarea modelelor	73
5.3.	Compararea bilanțurilor reale cu cele teoretice	79
Cap.6	Modele matematice bazate pe modelele macrocinetice	82
6.1.	Mecanismul macrocinetic	82
6.2.	Modelele macrocinetice de transfer și transformare de masă	84
6.2.1	Model macrocinetic "transfer prin faza gazoasă"	84

	<u>Pa-</u>
6.2.2.	Model macrocinetic "procese de transformare" 86
6.2.3.	Model macrocinetic combinat "transfer de masă prin pori - simultan cu transformarea" 88
6.3.	Modele macrocinetice de transformare și transfer de căldură 89
6.3.1.	Coeficientul global de transfer 92
6.3.2.	Conductivitatea echivalentă a stratului 96
6.4.	Stabilirea modelului macrocinetic după care se desfășoară procesul industrial de reformare a metanului 99
Cap.7	Determinarea coeficientului global de transfer de căldură 100
7.1.	Metoda de determinare. Mărimi măsurate direct 100
7.2.	Instalația experimentală 101
7.3.	Rezultate obținute 107
7.4.	Interpretarea rezultatelor 111
Cap.8	Analiza procesului și proiectarea reactorului pe baza modelului matematic 116
8.1.	Stabilirea modelului matematic 117
8.2.	Verificarea modelului matematic 122
8.3.	Analiza procesului și proiectarea reactorului pe baza modelului matematic 126
Cap.9	Hidrodinamica reactorului de reformare primară a metanului 129
9.1.	Introducere 129
9.2.	Analiza critică a ecuațiilor din literatură 130

	<u>Pag.</u>
	.
9.3. Obținerea datelor experimentale	136
9.4. Interpretarea și corelarea datelor experimentale	142
Cap.10 Concluzii generale	148
Notății și indici	160
Bibliografie	165
Anexe 1 - 5	

CAPITOLUL I. PROBLEME GENERALE

1.1. Direcții de valorificare superioară a gazului natural

Țara noastră ocupă un loc fruntaș în ierarhia mondială în ceea ce privește prelucrarea gazului natural. Aceasta, în primul rând, datorită rezervelor de hidrocarburi gazoase naturale, cu peste 99% metan, care se găsesc în subsolul Transilvaniei și unele zone subcarpatice. În amestec cu hidrocarburile naturale se mai găsesc, ca impurități, cantități diferite de azot, dioxid de carbon, hidrogen sulfurat sau vapori de apă. Gazul natural din țara noastră are cel mai ridicat conținut de metan din lume și foarte puține impurități, așa cum rezultă din tabelul 1. /5/.

Tabelul 1. Compoziția unor zăcăminte de gaze naturale

Zăcămint	% hidrocarburi					% impurități		
	CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	CO ₂	N ₂	H ₂ S
România	99,5	-	0,1	-	-	-	0,4	-
U.R.S.S. (Ucraina)	94,8	2,7	0,8	0,4	0,3	0,2	0,8	-
Algeria	79,6	7,4	2,7	1,4	3,6	0,2	5,1	-

Valorificarea superioară a gazului natural se face prin utilizarea sa ca materie primă pentru obținerea unor produse cu un înalt grad de prelucrare. Deși ponderea gazului metan "tehnologic" a crescut mult în ultimii ani, în țara noastră cea mai mare parte ($\approx 75\%$) se utilizează încă drept combustibil. Din tabelul 2 rezultă că, deși ponderea gazului metan în balanța energetică a țării a scăzut mult în ultimul deceniu, acesta rămâne încă principala sursă internă de energie primară. Reducerea în continuare a consumului de gaz metan combustibil va fi

posibilă prin utilizarea extensivă a cărbunilor și șisturilor, valorificarea la maximum a potențialului hidroenergetic și valorificarea unor surse neconvenționale de energie /6/. Astfel vor rămâne cantități tot mai mari de gaz natural pentru industria chimică, va crește gradul de chimizare a acestuia.

Tabelul 2. Dinamica surselor consumului de energie în România, în perioada 1970 - 1980 /5/

Sursa de energie	% din total		
	1970	1975	1980
Gaz natural	55,60	45,60	37,00
Ulei	20,50	28,10	31,00
Cărbuni și șisturi	16,70	19,60	26,00
Hidroenergie	1,70	3,50	4,40
Lemn și alte surse	5,50	3,20	1,60

Știința și tehnologia românească au deja o serie de contribuții importante în direcția valorificării superioare a gazului natural prin realizarea primei instalații de negru de fum din Europa, prima sinteză a formaldehidei și a doua instalație de amoniac din lume pe bază de gaz metan /5/.

În viitor, valorificarea tehnologică a gazului natural trebuie efectuată după un profil optim de prelucrare, în cadrul unor platforme cu profil larg anorganic-organic, astfel încât elementele primare, carbon și hidrogen, să se regăsească cel puțin în proporție de 90% în produsele finite /5/. Aceste platforme trebuie să cuprindă două categorii de instalații: instalații principale, care produc și consumă gazele de sinteză derivate din metan și instalații care prelucrează produsele obținute în primele.

Produsele principale care se pot obține direct din gazul

metan și apă caldă, în funcție de procesul de fabricație.

Tabelul prezintă principalele produse care se pot obține direct din metan.

Produsul principal direct	Tipul proces- formării	Reactanți	Produse derivate
Gaz de sinteză	Conversie catalitică. Oxidare parțială	H ₂ O (+ aer) O ₂ , aer	Amoniac, metanol, alcooli superiori etc. (Se detaliază în fig.1 și 2).
Acetilenă	Descompunere termică Oxidare parțială	- O ₂	Acetaldehidă, clorură de vinil, PVC, acetat de vinil, vinilacetilenă, cloropren, policloropren, acrilati, acid acrilic, poliacrilati, copolimeri etc.
Acid cianhidric	amonoxidare	O ₂ (NH ₃)	cianamidă, acrilonitril, poliacrilonitril, metacrilat de metil etc.
Derivați halogenati	halogenare	Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ , F ₂	Solvenți, agenți de răcire, aerosoli, poliamide, polimeri.
Sulfură de carbon	conversie catalitică	S	Xantogenați, solvenți, fungicide, ierbicide.
Derivați nitro	nitrare	HNO ₃	Nitrometan, solvenți.
Negru de fum	descompunere termică oxidare parțială	- O ₂	Pigmenți, material de umplură (vulcanizare)
Produse fermentative	fermentație bacteriană	Apă caldă, săruri, energie	Produse furajere

Gazul de sinteză (CO + H₂) precum și componentele sale separate stau la baza obținerii unor produse importante ale industriei chimice, cu multiple utilizări în alte ramuri industriale. În figurile 1 și 2 se prezintă schematic principalele

direcții de valorificare a componentelor gazului de sinteză /7/.

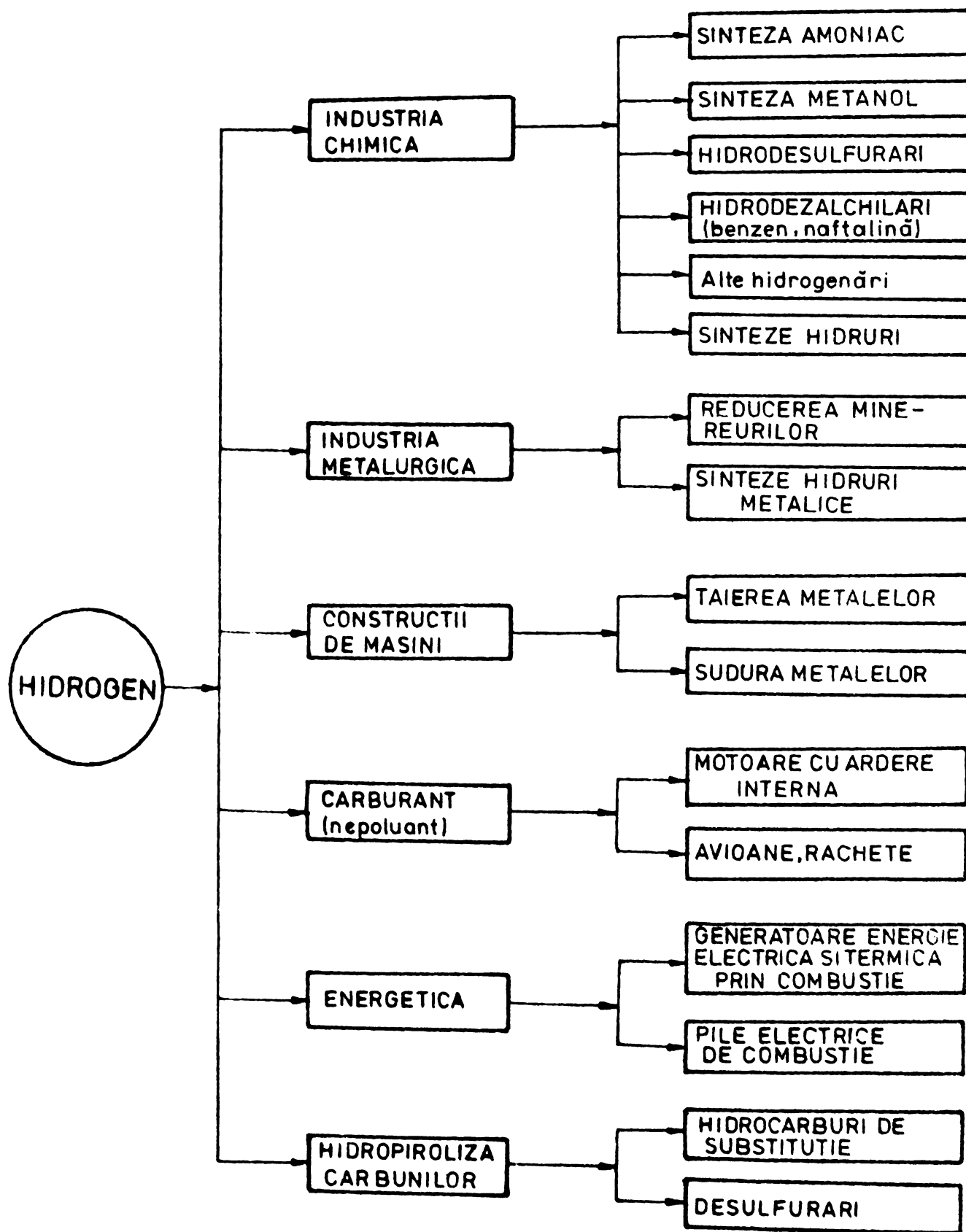


Fig.1 Principalele direcții de utilizare a hidrogenului.

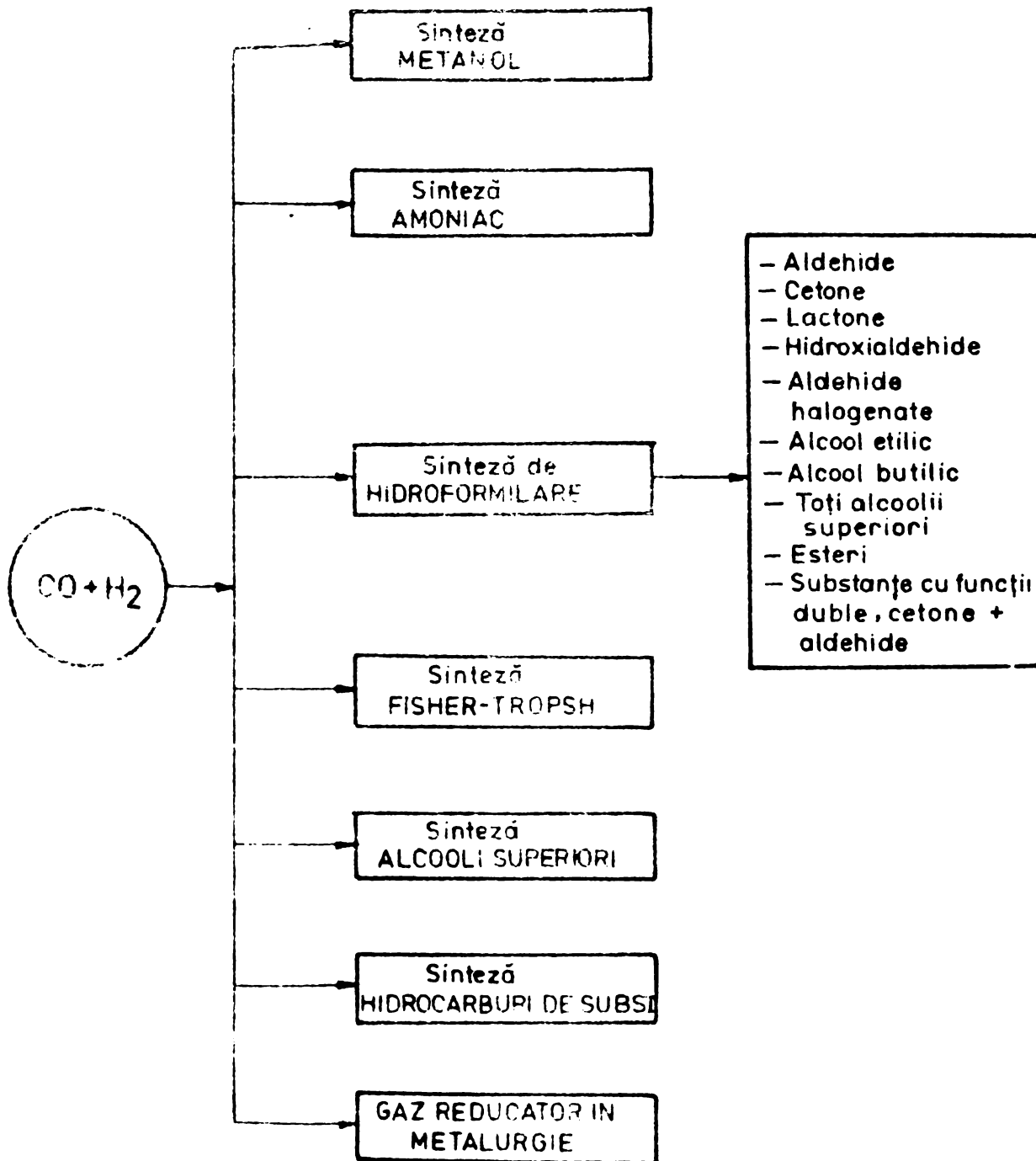


Fig.2 Principalele direcții de utilizare a oxidului de carbon și hidrogenului (gaz de sinteză).

Cea mai mare parte a gazului de sinteză, obținut din metan, se utilizează la fabricarea amoniacului și metanolului /8/. Importanța acestor produse va crește în viitor, nu numai ca produse finite sau intermediare ale industriei chimice și și ca vectori de energie /9/. Cel mai ieftin amoniac se obține folosind hidrogen care provine din gaz metan /5/, de aceea, peste 60% din hidrogenul obținut pe această cale se consumă la sinteza amoniacului.

Dintre procedeele de obținere a gazului de sinteză din gaz natural cel mai economic este transformarea catalitică a metanului cu vapori de apă la presiune /5/. În prezent, acest proces este cel mai ieftin chiar și pentru obținerea hidrogenului pur comparativ cu procedeele clasice de obținere a acestuia: oxidarea carbonului cu vapori de apă, electroliza apei, oxidarea parțială a hidrocarburilor.

Prin urmare, transformarea catalitică a metanului cu vapori de apă, în gaz de sinteză, reprezintă veriga primară din lanțul de procese prin care se asigură o valorificare superioară a gazului metan. Date recente din literatură întrevăd și alte utilizări, de mare perspectivă, ale acestui proces cum sînt: siderurgia nucleară /13/ și transportul căldurii /14/. În primul caz hidrogenul obținut se utilizează la reducerea directă a minerurilor, reactorul de reformare a metanului fiind încălzit, indirect, cu heliu (la 1000°C) care preia căldura de la o centrală nucleară /13/. Utilizarea acestui proces la transportul căldurii a fost încercată de firma Haldor Topsoe /14/ care propune un sistem de utilizare rațională a energiei produsă de centralele nucleare. În apropierea centralei, o instalație de reformare a gazului metan cu vapori de apă, proces puternic endoterm, consumă căldura reziduală a centralei, producînd gaz

~~... care este transportat prin conducte pînă la centrale~~

consumatoare de energie termică. Aici, gazul de sinteză este transformat catalitic în metan și vapori de apă, prin procesul invers, de metanizare. Procesul de metanizare are un efect termic egal și de semn contrar cu cel al reformării. Căldura degajată la metanizare este recuperată sub formă de abur iar gazul metan este readus printr-o conductă, la instalația de reformare. Acest procedeu asigură o valorificare mai bună a căldurii reziduale din centralele nucleare, la distanțe mari, pierderile de energie limitându-se doar la energia consumată pentru transportul gazelor prin conducte de la centrală la consumator și invers.

1.2. Stadiul actual privind cercetarea procesului de conversie a metanului. Cercetările întreprinse în această lucrare.

Procesul de transformare catalitică a metanului cu vapori de apă este tratat descriptiv în unele manuale, tratate sau monografiile consacrate tehnologiei amoniacului, produsul esențial prin care este legat azot atmosferic sub formă de îngrășăminte chimice sau alți derivați ai azotului /15-26/. Prima instalație industrială de obținere a hidrogenului prin această metodă a fost construită în anul 1930 de către firma Standard Oil, la Bayway, în New Jersey /25/. Primele lucrări consacrate acestui proces au apărut mai târziu /27-30/ și în special după anul 1960. Cercetările raportate în literatură se referă la echilibrul reacțiilor principale și secundare, de formare a carbonului /27-38/, la obținerea unor catalizatori eficienți și rezistenți la otrăvuri /39-42/, la cinetica reacțiilor principale /43-57/ precum și la modelarea și proiectarea reactorului /58-67/.

Cu privire la transformarea catalitică cu vapori de apă

a gazului natural ce conține pe lângă metan și omologi superiori ($C_2 - C_5$) există o serie de cercetări care încearcă să elucideze mecanismul reacțiilor care au loc /68-78/. Date și mai puține se găsesc cu privire la procesul de transformare catalitică a metanului cu vapori de apă în prezența dioxidului de carbon /78,80/.

Rezultatele cercetărilor proprii, prezentate în lucrare, completează literatura de specialitate consacrată acestui proces. Prin însăși structura lucrării se oferă, în același timp, o metodă de abordare a acestui proces complex, din punctul de vedere al ingineriei proceselor chimice unitare /81/.

Se stabilesc, în primul rând, modelele matematice de bilanț de masă atât în forma primară cât și în forma secundară, pe baza metodei definirii gradelor de transformare. Aceste ecuații sînt indispensabile atât ca punct de plecare pentru descrierea matematică a procesului cât și pentru conducerea științifică a procesului industrial prin intermediul bilanțurilor, pentru stabilirea consumurilor specifice de materiale în proces și pe întreaga linie. Aceste ecuații nu există în literatura consultată. Cu prilejul stabilirii lor s-au elucidat unele probleme teoretice și practice care vor fi redată în capitolul 2 și în concluziile finale.

Procesul de reformare a metanului este puternic endoterm, căldura necesară fiindu-i furnizată de un proces auxiliar de ardere a unui combustibil care este, de obicei, tot gazul metan. De aceea în lucrare se stabilesc în continuare modelele matematice de bilanț termic într-o formă originală, propice utilizării calculatorului. Aceste ecuații permit determinarea consumului total de căldură, a consumului specific de căldură precum și a consumului de combustibil în funcție de parametrii

tehnologiei și procesului de reformare și al procesului de ardere.

Datele existente în literatură asupra compoziției de echilibru în procesul de conversie a metanului cu vapori de apă /22, 24-26, 35, 36/ sau cu vapori de apă și dioxid de carbon /79/ se referă la intervale restrânse de parametri, unele fiind depășite de evoluția rapidă a tehnologiei. În lucrare se prezintă noi date privind variația gradelor de transformare la echilibru în aceste procese, extinzându-se domeniile de variație a parametrilor la condițiile actuale și cele de perspectivă (presiune unică de până la 100 at. pe întreaga linie de amoniac, temperaturi mai mari și compoziții inițiale diferite). Pe baza datelor obținute la calculator se analizează procesele, evidențiindu-se avantajele adăugării dioxidului de carbon; se analizează dependența consumului teoretic de căldură de parametrii de lucru, evidențiindu-se pentru prima dată, parametrii optimi care minimizează consumul de combustibil. Rezultatele și concluziile originale desprinse au fost prezentate extensiv într-o serie de lucrări publicate anterior /82-86/ și aplicate la scară industrială pe baza rapoartelor finale ale contractelor încheiate cu Centrala de îngrășăminte chimice /101,102/. În lucrare sînt prezentate, restrîns, în capitolul 4.

Modelele matematice stabilite sînt verificate pe baza datelor experimentale obținute în trei instalații industriale de la C.I.C. Turnu Măgurele, C.C. Craiova și respectiv C.I.C. Piatra Neamț. Apoi se întocmesc bilanțurile teoretice și se compară cu cele reale. Aplicarea acestei metode originale a permis desprinderea unei concluzii importante pentru modelarea macrocinetică a procesului: procesele de transformare de masă ating echilibrul în reactorul industrial și deci apare posibilitatea

desfășurării procesului după un model macrocinetic termic.

Această concluzie a canalizat cercetarea spre domeniul transferului de căldură. Literatura consacrată transferului de căldură în strat fix este foarte bogată /129-199/. Nici una din lucrări nu se referă însă la condițiile din reactorul de reformare. De aceea în lucrare se cercetează transferul de căldură pe un model fizic, la scară de laborator, al reactorului industrial tubular. Se stabilește o ecuație proprie, pe baza datelor experimentale obținute, pentru coeficientul global de transfer de căldură de la peretele tubului la stratul de catalizator.

În continuare, se stabilește modelul matematic al procesului pe baza modelului macrocinetic termic combinat în care intervine coeficientul global de transfer determinat anterior. Se verifică acest model comparând datele calculate cu cele măsurate pe un reactor industrial. Apoi se indică modul de utilizare a modelului la proiectarea tehnologică a reactorului și analiza procesului la calculator. Modelul stabilit și verificat în lucrare este original ca metodă de stabilire și componență. Datele obținute la calculator pe baza modelului sînt, de asemenea, originale. O parte din aceste rezultate au fost deja publicate. /87,88,90,95/.

În vederea completării modelului matematic cu ecuațiile bilanțului cantității de mișcare și, ca scop practic imediat, a determinării practice a pierderilor de presiune din stratul de catalizator, se cercetează hidrodinamica reactorului. Datele din literatură legate de acest capitol /207-229/ nu se referă direct la reactorul de reformare sau la sisteme similare. Ecuațiile existente pentru calculul pierderii de presiune nu se pot aplica la stratul de catalizator din reformer în special datorită formei particulare a particulelor (de tip inele

Raschig) a precizării stratului și a raportului mic dintre diametrul reactorului și diametrul particulelor. În lucrare se prezintă caracteristicile hidrodinamice și datele experimentale proprii obținute în laborator folosind un strat identic, din punct de vedere geometric, cu cel industrial. Datele sînt prelucrate statistic și corelate sub forma unei ecuații proprii.

O parte din rezultatele cercetărilor, prezentate în capitolele 2 - 9 ale acestei lucrări, au fost valorificate sub forma celor 19 lucrări științifice proprii citate /82-100/, dintre care 15 publicate sau în curs de apariție, în reviste din țară și străinătate, volume ale simpozioanelor și congreselor /82-95,100/ iar patru comunicate /96-99/, precum și sub forma contractelor de cercetare științifică /101-104/.

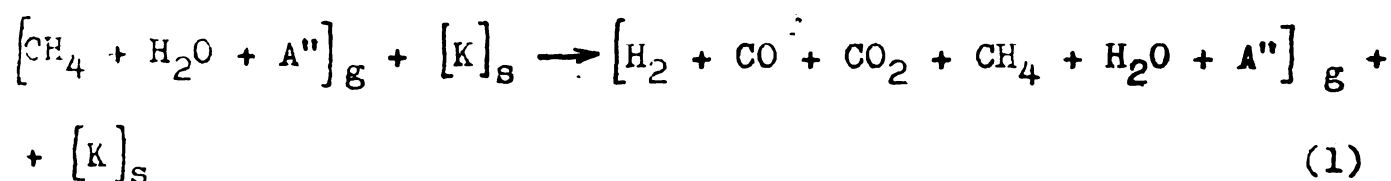
CAPITOLUL 2. MODELE MATEMATICE DE BILANT DE MASA

In acest capitol se stabilesc modelele matematice primare și secundare de bilanț de masă pentru procesul de obținere a gazului brut de sinteză în trei variante tehnologice:

- transformarea catalitică a metanului cu vapori de apă,
- transformarea catalitică a metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon și
- transformarea gazului natural cu un conținut ridicat de hidrocarburi superioare.

2.1. Procesul de transformare catalitică a metanului cu vapori de apă

Procesul de transformare catalitică a metanului cu vapori de apă are, ca sursă de hidrogen, o deosebită importanță actuală și de perspectivă. In prezent, acesta reprezintă principalul procedeu de obținerea hidrogenului atât în țara noastră cât și pe plan mondial. Peste 60% din hidrogenul obținut pe această cale se utilizează la sinteza amoniacului, produs intermediar esențial pentru fabricarea îngrășămintelor chimice cu azot. In instalațiile moderne de obținere a amoniacului transformarea catalitică a metanului cu vapori de apă se face în două trepte. Procesul din prima treaptă se definește prin ecuația caracteristică (1):



Faza gazoasă la un moment dat conține cinci componente active, între care pot avea loc reacțiile (2) - (4):





Reacțiile (6)-(10), care duc la formarea carbonului, nu sînt luate în considerație la această etapă:



Urmează să se stabilească care dintre ecuațiile stoichiometrice (2) - (5) trebuie luate în considerație pentru descrierea stoichiometrică a masei de reacție. Pentru aceasta se aplică metoda algebrică a ortogonalizării /85,106,107/. Numărul de ecuații stoichiometrice independente (L) se stabilește pe baza relației (11):

$$L = N - R \quad (11)$$

Deoarece rangul (R) matricii atomilor (A_a), asociată tabelului 4, este $R = 3$, rezultă că $L = 2$ și deci, numai două din reacțiile (2) - (5) sînt independente.

Tabelul 4. Indici și coeficienți stoichiometrici

Component	A_a			A_{R_1}			
	C	H	O	A_{R_2}	A_{R_3}	A_{R_4}	A_{R_5}
CH_4	1	4	0	-1	0	-1	-1
H_2	0	2	0	3	1	4	2
CO	1	0	1	1	-1	0	2
CO_2	1	0	2	0	1	1	-1
H_2O	0	2	1	-1	-1	-2	0

Pe baza legii conservării atomilor, sînt independente reacțiile pentru care este valabilă relația /106/ :

$$A_a \cdot A_{R_1}^T = 0 \quad (12)$$

Utilizînd tabelul 4, se poate uşor constata cã relaţia (12) este verificatã pentru fiecare din reacţiile (2) - (5) propuse:

pentru reacţia (2):

$$\begin{pmatrix} 1 & 4 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 3 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

pentru reacţia (3):

$$\begin{pmatrix} 1 & 4 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 & 1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

pentru reacţia (4):

$$\begin{pmatrix} 1 & 4 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 4 & 0 & 1 & -2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

pentru reacţia (5):

$$\begin{pmatrix} 1 & 4 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 2 & 2 & -1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Prin urmare, pentru descrierea stoichiometricã a procesului de reformare, reprezentat prin ecuaţia caracteristicã (1), sînt posibile şase variante corespunzãtoare celor şase perechi de ecu-

afii stoichiometrice: (2) - (3); (2) - (4); (2) - (5);
(3) - (4); (3) - (5) și (4) - (5).

Considerînd cuplul de ecuații (2) - (3) iar ca reactanți valoroși metanul pentru reacția (2) și oxidul de carbon pentru reacția (3), relațiile de definiție ale celor două grade de transformare sînt:

$$\eta_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}^{02} - n_{\text{CH}_4}^2}{n_{\text{CH}_4}^{02}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{02} - n_{\text{H}_2\text{O}}^2}{n_{\text{CH}_4}^{02}} = \frac{n_{\text{CO}}^2 - n_{\text{CO}}^{02}}{n_{\text{CH}_4}^{02}} = \frac{n_{\text{H}_2}^2 - n_{\text{H}_2}^{02}}{3n_{\text{CH}_4}^{02}} \quad (13)$$

$$\eta_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}^{03} - n_{\text{CO}}^3}{n_{\text{CO}}^{03}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{03} - n_{\text{H}_2\text{O}}^3}{n_{\text{CO}}^{03}} = \frac{n_{\text{CO}_2}^3 - n_{\text{CO}_2}^{03}}{n_{\text{CO}}^{03}} = \frac{n_{\text{H}_2}^3 - n_{\text{H}_2}^{03}}{n_{\text{CO}}^{03}} \quad (14)$$

Ecuațiile de concretizare (15) permit eliminarea indicilor intermediari din relațiile (13) și (14):

$$\begin{array}{lll} n_{\text{CO}} = n_{\text{CO}}^3 & n_{\text{CH}_4}^{02} = n_{\text{CH}_4}^0 & n_{\text{CO}}^{03} = n_{\text{CO}}^2 \\ n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2}^3 & n_{\text{H}_2\text{O}}^{02} = n_{\text{H}_2\text{O}}^0 & n_{\text{H}_2\text{O}}^{03} = n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \\ n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^3 & n_{\text{CO}}^{02} = 0 & n_{\text{CO}_2}^{03} = 0 \\ n_{\text{CH}_4} = n_{\text{CH}_4}^2 & n_{\text{H}_2}^{02} = 0 & n_{\text{H}_2}^{03} = n_{\text{H}_2}^2 \\ n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^3 & & \end{array} \quad (15)$$

Pe baza relațiilor (13), (14) și (15) se obțin ecuațiile algebrice primare de bilanț ale componentelor, prezentate în tabelul 5. Introducînd notațiile: $\eta_{\text{CH}_4} = \alpha$ și $\eta_{\text{CH}_4} \cdot \eta_{\text{CO}} = \beta$ se obține forma mai simplă a ecuațiilor primare de bilanț, din tabelul 6.

Pentru controlul funcționării instalației prin intermediul bilanțurilor sînt mai utile ecuațiile secundare de bilanț în care gradele de transformare sînt înlocuite cu concentrații care se măsoară direct. Această înlocuire se face prin interme-

Tabelul 5. Ecuațiile primare de bilanț de masă (forma A) în procesul de conversie a metanului cu vapori de apă

Component	Ecuații de bilanț
CH ₄	$n_{CH_4} = \dot{n}_{CH_4} - \dot{n}_{CH_4} \eta_{CH_4}$
H ₂ O	$n_{H_2O} = \dot{n}_{H_2O} - \dot{n}_{CH_4} \eta_{CH_4} - \dot{n}_{CH_4} \eta_{CH_4} \eta_{CO}$
CO	$n_{CO} = \dot{n}_{CH_4} \eta_{CH_4} - \dot{n}_{CH_4} \eta_{CH_4} \eta_{CO}$
CO ₂	$n_{CO_2} = \dot{n}_{CH_4} \eta_{CH_4} \eta_{CO}$
H ₂	$n_{H_2} = 3 \dot{n}_{CH_4} \eta_{CH_4} + \dot{n}_{CH_4} \eta_{CH_4} \eta_{CO}$
A''	$n_{A''} = \dot{n}_{A''}$
TOTAL	$n_T = \dot{n}_T (1 + 2x \dot{n}_{CH_4} \eta_{CH_4})$

Tabelul 6. Ecuațiile primare de bilanț de masă (forma B) în procesul de conversie a metanului cu vapori de apă.

Component	Ecuații de bilanț
CH ₄	$n_{CH_4} = \dot{n}_{CH_4} (1 - \alpha)$
H ₂ O	$n_{H_2O} = \dot{n}_{H_2O} - \dot{n}_{CH_4} (\alpha + \beta)$
CO	$n_{CO} = \dot{n}_{CH_4} (\alpha - \beta)$
CO ₂	$n_{CO_2} = \dot{n}_{CH_4} \beta$
H ₂	$n_{H_2} = \dot{n}_{CH_4} (3\alpha + \beta)$
A''	$n_{A''} = \dot{n}_{A''}$
TOTAL	$n_T = \dot{n}_{CH_4} (1 + x \dot{n}_{H_2O} + x \dot{n}_{A''} + 2\alpha)$

diul relațiilor (16) și (17):

$$n_{\text{CH}_4}^0 \cdot \alpha = n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4} \quad (16)$$

$$n_{\text{CH}_4}^0 \cdot \beta = n_{\text{CO}_2} \quad (17)$$

Se obțin astfel ecuațiile secundare de bilanț de masă din tabelul 7. Parametrii care trebuie determinați direct pentru rezolvarea acestor ecuații sînt fracțiile molare ale metanului (x_{CH_4}) și dioxidului de carbon (x_{CO_2}) raportate la gazul uscat.

Datorită metodei de analiză a gazului brut de sinteză, obținut la ieșirea din reactorul de reformare, este necesar, de cele mai multe ori, să se utilizeze fracțiile molare raportate la gazul uscat: X_{CH_4} și X_{CO_2} . Ecuațiile secundare de bilanț în funcție de aceste mărimi sînt prezentate în tabelul 8.

Gradele de transformare α și β se pot calcula în funcție de fracțiile X_{CH_4} și X_{CO_2} , măsurate direct, cu ajutorul relațiilor (18) și (19).

$$\alpha = \frac{X_{\text{CH}_4}^0 (1 - X_{\text{CO}_2}) - X_{\text{CH}_4}}{X_{\text{CH}_4}^0 (1 + 3X_{\text{CH}_4} - X_{\text{CO}_2})} \quad (18)$$

$$\beta = \frac{X_{\text{CO}_2} (1 + 3X_{\text{CH}_4}^0)}{X_{\text{CH}_4}^0 (1 + 3X_{\text{CH}_4} - X_{\text{CO}_2})} \quad (19)$$

Tabelul 7. Ecuatiile secundare de bilanț de masă (forma A) în procesul de conversie a metanului cu vapori de apă

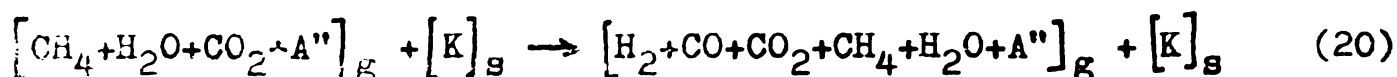
Component	Ecuatii de bilanț
CH ₄	$n_{CH_4} = n_T \left(\frac{1+2x_{CH_4}^{\circ}}{1+2x_{CH_4}} \right) x_{CH_4}$
H ₂ O	$n_{H_2O} = n_T \left[x_{H_2O}^{\circ} - x_{CH_4}^{\circ} \left(\frac{1+2x_{CH_4}^{\circ}}{1+2x_{CH_4}} \right) (x_{CO_2} - x_{CH_4}) \right]$
CO	$n_{CO} = n_T \left[x_{CH_4}^{\circ} - \left(\frac{1+2x_{CH_4}^{\circ}}{1+2x_{CH_4}} \right) (x_{CH_4} + x_{CO_2}) \right]$
CO ₂	$n_{CO_2} = n_T \left[\frac{1+2x_{CH_4}^{\circ}}{1+2x_{CH_4}} \right] x_{CO_2}$
H ₂	$n_{H_2} = n_T \left[3x_{CH_4}^{\circ} + \left(\frac{1+2x_{CH_4}^{\circ}}{1+2x_{CH_4}} \right) (x_{CO_2} - 3x_{CH_4}) \right]$
A''	$n_{A''} = n_T x_{A''}^{\circ}$
TOTAL	$n_T = n_T \left(\frac{1+2x_{CH_4}^{\circ}}{1+2x_{CH_4}} \right)$

Tabelul 8. Ecuatiile secundare de bilanț de masă (forma B) în procesul de conversie a metanului cu vapori de apă

Component	Ecuatii de bilanț
CH ₄	$n_{CH_4} = n_{gu} \left(\frac{1+3x_{CH_4}^{\circ}}{1+3x_{CH_4} - x_{CO_2}} \right) x_{CH_4}$
CO	$n_{CO} = n_{gu} \left[x_{CH_4}^{\circ} - \left(\frac{1+3x_{CH_4}^{\circ}}{1+3x_{CH_4} - x_{CO_2}} \right) (x_{CH_4} + x_{CO_2}) \right]$
CO ₂	$n_{CO_2} = n_{gu} \left(\frac{1+3x_{CH_4}^{\circ}}{1+3x_{CH_4} - x_{CO_2}} \right) x_{CO_2}$
H ₂	$n_{H_2} = n_{gu} \left[3x_{CH_4}^{\circ} + \left(\frac{1+3x_{CH_4}^{\circ}}{1+3x_{CH_4} - x_{CO_2}} \right) (x_{CO_2} - 3x_{CH_4}) \right]$
A''	$n_{A''} = n_{gu} (1 - x_{CH_4}^{\circ})$
TOTAL gaz uscat	$n_{gu} = n_{gu} \left(\frac{1+3x_{CH_4}^{\circ}}{1+3x_{CH_4} - x_{CO_2}} \right)$
H ₂ O	$n_{H_2O} = n_{H_2O}^{\circ} - n_{gu} \left[x_{CH_4}^{\circ} - \frac{1+3x_{CH_4}^{\circ}}{1+3x_{CH_4} - x_{CO_2}} (x_{CO_2} - x_{CH_4}) \right]$

2.2. Procesul de transformare a metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon

Transformarea metanului cu amestec de vapori de apă și dioxid de carbon are o importanță deosebită în direcția valorificării unor gaze sărace în metan, cu conținut ridicat de CO_2 , pentru obținerea unor gaze de sinteză cu rapoarte CO/H_2 variabile /85/. Ecuația caracteristică acestui proces este:



Pentru stabilirea modelelor matematice de bilanț se poate lua în considerație, și în acest caz, una din cele șase variante corespunzătoare celor șase perechi ce se pot alcătui din ecuațiile stoichiometrice (2) - (5). Considerînd cuplul de ecuații (3) - (5), se definește gradul de transformare a metanului (η_{CH_4}) pentru reacția (5) și gradul de transformare a oxidului de carbon (η_{CO}) pentru reacția (3). Notînd și în acest caz $\eta_{\text{CH}_4} = \alpha$ și $\eta_{\text{CO}} = \beta$ se obțin ecuațiile primare de bilanț prezentate în tabelul 9.

Tabelul 9. Ecuații primare de bilanț de masă în procesul de conversie a metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon

Component	Ecuația de bilanț
CH_4	$n_{\text{CH}_4} = n_{\text{CH}_4}^0 (1 - \alpha)$
CO	$n_{\text{CO}} = 2n_{\text{CH}_4}^0 (\alpha - \beta)$
H_2	$n_{\text{H}_2} = 2n_{\text{CH}_4}^0 (\alpha + \beta)$
CO_2	$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CH}_4}^0 (x_{\text{CO}_2}^0 - \alpha + 2\beta)$
H_2O	$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{CH}_4}^0 (x_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2\beta)$
A''	$n_{\text{A}''} = n_{\text{CH}_4}^0 \cdot x_{\text{A}''}^0$

Ecuatiile secundare de bilanț se obțin, în acest caz, pe baza relațiilor de înlocuire (21) și (22):

$$n_{\text{CH}_4}^0 \cdot \alpha = n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4} \quad (21)$$

$$n_{\text{CH}_4}^0 \cdot \beta = 1/2 (n_{\text{CO}_2} - n_{\text{CO}_2}^0 + n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4}) \quad (22)$$

Se obțin astfel ecuațiile secundare prezentate în tabelul 10 care exprimă compoziția la un moment dat în funcție de compoziția inițială și fracțiile molare x_{CH_4} și x_{CO_2} , ca parametri care trebuie determinați. Se poate remarca faptul că, ecuațiile din tabelul 10 devin identice cu cele din tabelul 7, în cazul în care $x_{\text{CO}_2}^0 = 0$. Acest lucru confirmă identitatea celor șase variante stoichiometrice posibile.

În cazul transformării metanului cu amestec de vapori de apă și dioxid de carbon se pot obține gaze cu un conținut variabil de oxid de carbon și hidrogen, utilizabile în diferite sinteze. De aceea este convenabil să se aleagă ca parametri care trebuie determinați x_{CH_4} , ca măsură a eficienței procesului și $y = x_{\text{H}_2}/x_{\text{CO}}$ care reprezintă o măsură a calității gazului de sinteză obținut. Ecuatiile secundare de bilanț care exprimă compoziția la un moment dat în funcție de parametri x_{CH_4} și y sînt prezentate în tabelul 11, unde: $A = 1 + x_{\text{H}_2\text{O}}^0 + x_{\text{CO}_2}^0 + x_{\text{A}}^0$. Trecerea de la gradele de transformare α și β , care intervin în ecuațiile primare de bilanț din tabelul 9, la mărimile x_{CH_4} și y se face prin intermediul relațiilor (23) și (24):

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + x_{\text{H}_2\text{O}}^0 + x_{\text{CO}_2}^0 + x_{\text{A}}^0 + 2\alpha} \quad (23)$$

$$y = \frac{\alpha + \beta}{\alpha - \beta} \quad (24)$$

Tabelul 10. Ecuațiile secundare de bilanț de masă (forma A) în procesul de conversie a metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon.

Component	Ecuații de bilanț
CH ₄	$n_{CH_4} = \dot{n}_T \left(\frac{1+2x_{CH_4}}{1+2x_{CH_4}} \right) x_{CH_4}$
H ₂ O	$n_{H_2O} = \dot{n}_T \left[x_{H_2O} + x_{CO_2} - x_{CH_4} \left(\frac{1+2x_{CH_4}}{1+2x_{CH_4}} \right) (x_{CO_2} - x_{CH_4}) \right]$
CO	$n_{CO} = \dot{n}_T \left[x_{CH_4} + x_{CO_2} \left(\frac{1+2x_{CH_4}}{1+2x_{CH_4}} \right) (x_{CO_2} + x_{CH_4}) \right]$
CO ₂	$n_{CO_2} = \dot{n}_T \left(\frac{1+2x_{CH_4}}{1+2x_{CH_4}} \right) x_{CO_2}$
H ₂	$n_{H_2} = \dot{n}_T \left[3x_{CH_4} - x_{CO_2} + \left(\frac{1+2x_{CH_4}}{1+2x_{CH_4}} \right) (x_{CO_2} - 3x_{CH_4}) \right]$
A'	$n_{A'} = \dot{n}_T x_{A'}$
TOTAL	$n_T = \dot{n}_T \left(\frac{1+2x_{CH_4}}{1+2x_{CH_4}} \right)$

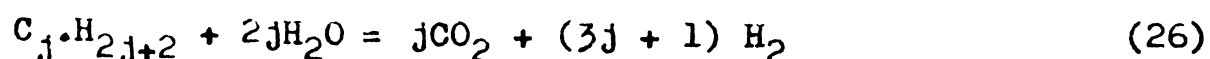
Tabelul 11. Ecuațiile secundare de bilanț de masă (forma B) în procesul de conversie a metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon.

Component	Ecuații de bilanț
CH ₄	$n_{CH_4} = \dot{n}_{CH_4} \frac{(A+2)x_{CH_4}}{1+2x_{CH_4}}$
H ₂ O	$n_{H_2O} = \dot{n}_{CH_4} \left[x_{H_2O} - 2 \frac{(1-Ax_{CH_4})(y-1)}{(1+2x_{CH_4})(y+1)} \right]$
CO	$n_{CO} = \dot{n}_{CH_4} \frac{4(1-Ax_{CH_4})}{(1+2x_{CH_4})(1+y)}$
CO ₂	$n_{CO_2} = \dot{n}_{CH_4} \left[x_{CO_2} - \frac{1-Ax_{CH_4}}{1+2x_{CH_4}} \left(1 - \frac{2(y-1)}{y+1} \right) \right]$
H ₂	$n_{H_2} = \dot{n}_{CH_4} \frac{4(1-Ax_{CH_4})y}{(1+2x_{CH_4})(1+y)}$
A''	$n_{A''} = \dot{n}_{CH_4} x_{A''}$
TOTAL	$n_T = \dot{n}_{CH_4} \left(\frac{2+A}{1+2x_{CH_4}} \right)$

2.3. Transformarea cu vapori de apă a gazului natural cu un conținut ridicat de hidrocarburi superioare

Gazele naturale pot conține, alături de metan, cantități variabile de alcani superiori: etan, propan, butan și izobutan cu formula generală C_jH_{2j+2} , unde $j = 2 - 4$ precum și alchene cu formula C_jH_{2j} , unde $j = 2 - 4$. Este de așteptat ca prezența hidrocarburilor superioare alături de metan să ducă la modificarea compoziției gazului de sinteză rezultat la reformarea acestuia cât și la modificarea celorlalte performante ale procesului.

Modificarea compoziției gazelor rezultate poate fi prezisă cu ajutorul modelelor algebrice de bilanț bazate pe cunoașterea stoichiometriei procesului. În ceea ce privește transformarea metanului cu vapori de apă cu sau fără dioxid de carbon s-a stabilit anterior că, dacă nu se formează carbon, procesul este descris stoichiometric de două din ecuațiile (2) - (5). S-a demonstrat, de asemenea, că ecuațiile secundare de bilanț obținute sînt identice pentru toate cele șase variante posibile. Reacțiile după care se transformă celelalte hidrocarburi din gazul natural nu sînt însă bine precizate în literatură /23, 24,26,68/. Astfel unii autori consideră că alcanii superiori reacționează direct cu vaporii de apă rezultînd CO , CO_2 și H_2 conform ecuațiilor stoichiometrice (25) - (26), /69-73/ :



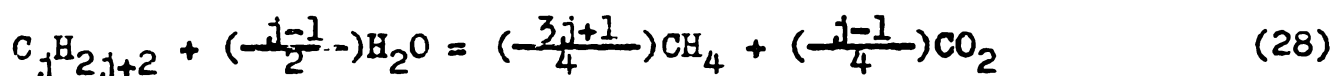
Alți cercetători consideră că alcanii superiori se transformă mai întîi în metan care, apoi, reacționează conform ecuațiilor (2) și (3).

Cu privire la formarea inițială a metanului s-au propus,

însă, două mecanisme. Astfel, Leibus /74-76/ și Hyman /60/ consideră că transformarea omologilor superiori în metan are loc prin hidrocracare, conform reacției (27):



iar Dent /31/ și Lihou /35/ consideră o reacție de tipul:



Cercetări experimentale și teoretice /77,78/ au demonstrat faptul că hidrocarburile superioare se transformă în întregime în metan chiar la intrarea în reactorul tubular de reformare, la temperaturi mai mari de 873' K, nemaigăsindu-se în gazele rezultate decât CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O și inerte. De aceea ecuațiile (25) și (26) nu pot fi utilizate la stabilirea unui model general de bilanț. Rămân în discuție cele două variante cu formarea inițială a metanului. Considerăm deci că ecuațiile stoichiometrice independente pot fi scrise în două variante:

varianta A:

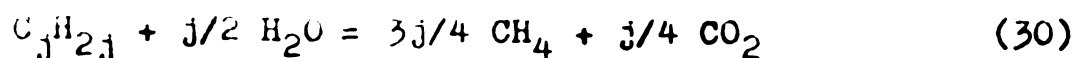
- alcanii se transformă în metan conform ecuației (27),
- alchenele se transformă, în mod analog, conform ecuației (29);



- conversia metanului are loc după două din reacțiile (2) - (5);

varianta B:

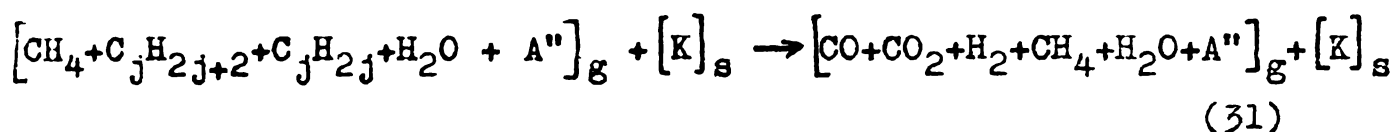
- alcanii se transformă în metan după reacția (28),
- alchenele duc la metan conform reacției (30):



- conversia metanului se desfășoară conform reacțiilor (2) și (3).

Corespunzător acestor două variante se stabilesc, în continuare, ecuațiile algebrice de bilanț.

Pe baza datelor experimentale existente /78/ cât și a determinărilor proprii /86/ se poate considera că ecuația caracteristică a procesului de transformare catalitică cu vapori de apă a gazului natural, care conține pe lângă metan și alte hidrocarburi gazoase, este de forma:



Ecuatiile stoichiometrice independente sînt: (27), (29), (2) și (3) în varianta A; (28), (30), (2) și (3) în varianta B. Se încearcă mai întîi o departajare a celor două variante printr-un studiu termodinamic. În tabelul 12 sînt prezentate ecuațiile constantelor de echilibru ale reacțiilor posibile în cele două variante, stabilite de noi pe baza datelor din tabelul 13. În figura 3 sînt prezentate valorile numerice ale constantelor de echilibru ale reacțiilor posibile în intervalul 700 - 1300 K.

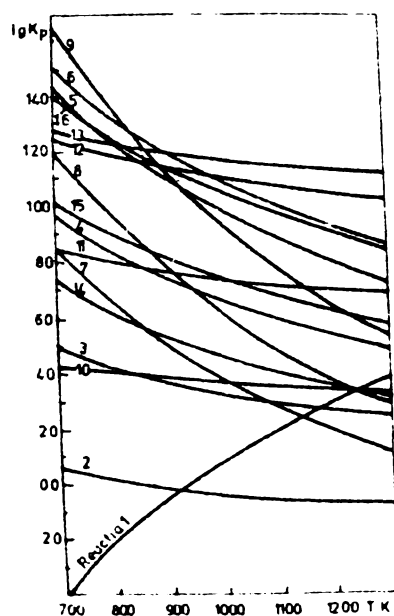
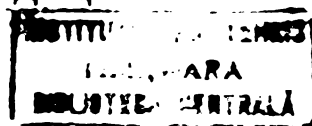


Fig.3. Variația constantelor de echilibru ale reacțiilor (1) - (16) din tabelul 12 cu temperatura, în intervalul 700 - 1300 K.

Modelul 12. Ecuațiile constantelor de echilibru ale reacțiilor posibile

Nr. Ecuația stoichiometrică

	$\lg K_{p1} = A_1/T + B_1 + C_1/T + D_1/T^2 + F_1 \lg T$				
	A_1	B_1	$C_1 \cdot 10^3$	$D_1 \cdot 10^6$	F_1
1 $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	-9861,111	-11,870000	-2,058457	0,177950	8,343231
2 $CO + H_2O = CO_2 + H_2$	2217,180	-3,274672	0,352381	-0,05077	0,296930
3 $C_2H_6 + H_2 = 2CH_4$	3254,155	3,062347	-0,680507	0,190050	-0,71011
4 $C_3H_8 + 2H_2 = 3CH_4$	5958,395	7,793678	-1,235467	0,34706	-1,96477
5 $C_4H_{10} + 3H_2 = 4CH_4$	8385,248	18,824825	-0,157342	0,23025	-5,69149
6 $C_4H_{10} + 3H_2 = 4CH_4$	8097,501	17,525648	-1,226835	0,83653	-4,65425
7 $C_2H_4 + 2H_2 = 2CH_4$	9987,343	8,001233	0,699082	0,04687	-4,84247
8 $C_3H_6 + 3H_2 = 3CH_4$	12005,227	13,769420	0,908326	-0,01027	-6,71766
9 $C_4H_8 + 4H_2 = 4CH_4$	14561,463	22,671525	1,021700	0,13760	-9,54400
10 $C_2H_6 + 1/2 H_2O = 7/4 CH_4 + 1/4 CO_2$	1343,129	-0,713794	-1,107025	0,22185	1,44992
11 $C_3H_8 + H_2O = 5/2 CH_4 + 1/2 CO_2$	2136,341	0,221284	-2,088505	0,41065	2,35530
12 $C_4H_{10} + 3/2 H_2O = 13/4 CH_4 + 3/4 CO_2$	2648,933	7,482757	-1,429250	0,264678	0,78862
13 $C_4H_{10} + 3/2 H_2O = 13/4 CH_4 + 3/4 CO_2$	2361,195	5,750601	-2,506283	0,871001	1,82586
14 $C_2H_4 + H_2O = 3/2 CH_4 + 1/2 CO_2$	6163,139	0,439668	-0,153955	0,06982	-0,52239
15 $C_3H_6 + 3/2 H_2O = 9/4 CH_4 + 3/2 CO_2$	6268,867	2,427072	-0,371230	0,02414	-0,23754
16 $C_4H_8 + 2H_2O = 3CH_4 + CO_2$	6913,056	7,548295	-0,684331	-0,18350	-0,90387



Tabelul 13. Proprietăți termodinamice ale componentelor

Component	H_{298}^0 cal/mol	S_{298}^0 cal/mol K	$C_{p1} = a_1 + b_1 T + c_1 T^2$		
			a_1	$b_1 \cdot 10^3$	$c_1 \cdot 10^6$
CH ₄	-17889,0	44,50	3,422	17,845	-4,165
C ₂ H ₆	-20236,0	54,85	1,375	41,852	-13,827
C ₃ H ₈	-24820,0	64,51	0,410	64,710	-22,582
C ₄ H ₁₀	-29810,0	74,10	4,357	72,552	-22,145
C ₄ H ₁₀ iso	-31450,0	70,42	2,296	82,410	-38,792
C ₂ H ₄	12496,0	52,45	2,706	29,160	-9,059
C ₃ H ₆	4880,0	63,80	2,974	45,024	-11,376
C ₄ H ₈	280,0	73,48	5,132	61,760	-19,322
C ₄ H ₈ cis	-1362,0	71,90	2,047	64,311	-19,834
C ₄ H ₈ trans	-2405,0	70,86	4,967	59,961	-18,147
C ₄ H ₈ iso	-3343,0	70,17	5,331	60,246	-18,140
CO	-26415,7	47,30	6,250	2,091	-0,475
CO ₂	-94051,8	51,06	6,850	8,533	-2,475
H ₂	0,0	31,21	6,880	0,066	-0,279
H ₂ O vap.	-57797,9	45,10	6,890	3,283	-0,343
N ₂	0,0	-	6,300	1,891	-0,345
O ₂	0,0	49,003	6,130	2,990	-0,806
NH ₃	-11000,0	-	8,040	0,700	5,100
Ar	0,0	-	4,967	0,000	0,000

Potrivit datelor din figura 3, la temperaturi de 800 - 900 K, la care se află masa de reacție în primele porțiuni ale reactorului tubular de reformare, constantele de echilibru ale reacțiilor de tip (27) - (30), prin care se transformă hidrocarburi superioare în metan, sînt mai mari decît 10^4 . Ca urmare, aceste reacții pot fi considerate totale /78/. În aceste condiții, ecuațiile algebrice de bilanț ale componentelor devin i-

dentice cu cele stabilite pentru reformarea metanului cu vapori de apă, dacă se introduc compozițiile inițiale fictive ($n_{CH_4}^{OH}$; $n_{CO_2}^{OH}$, $n_{H_2}^{OH}$ și $n_{H_2O}^{OH}$):

$$n_{CH_4} = n_{CH_4}^{OH} (1 - \alpha) \quad (32)$$

$$n_{CO} = n_{CH_4}^{OH} (\alpha - \beta) \quad (33)$$

$$n_{CO_2} = n_{CO_2}^{OH} + n_{CH_4}^{OH} \cdot \beta \quad (34)$$

$$n_{H_2} = n_{H_2}^{OH} + n_{CH_4}^{OH} (3\alpha + \beta) \quad (35)$$

$$n_{A^*} = n_{A^*}^o \quad (36)$$

$$n_{H_2O} = n_{H_2O}^{OH} - n_{CH_4}^{OH} (\alpha + \beta) \quad (37)$$

În această lucrare se stabilesc relații de calcul al mărimilor inițiale fictive, pentru fiecare din cele două variante stoichiometrice.

Pentru varianta A, aceste relații sînt:

$$n_{CH_4}^{OH} = \sum_{j=1}^4 j n_{C_j H_{2j+2}}^o + \sum_{j=2}^4 j n_{C_j H_{2j}}^o \quad (38)$$

$$n_{H_2}^{OH} = n_{H_2}^o - \left(\sum_{j=1}^4 (j-1) n_{C_j H_{2j+2}}^o + \sum_{j=2}^4 j n_{C_j H_{2j}}^o \right) \quad (39)$$

$$n_{H_2O}^{OH} = n_{H_2O}^o \quad (40)$$

$$n_{CO_2}^{OH} = 0 \quad (41)$$

Pentru varianta B, relațiile au forma:

$$n_{CH_4}^{OH} = \sum_{j=1}^4 \left(\frac{3j+1}{4} \right) n_{C_j H_{2j+2}}^o + \sum_{j=1}^4 \frac{3j}{4} n_{C_j H_{2j}}^o \quad (42)$$

$$n_{H_2O}^{OH} = n_{H_2O}^o - \left(\sum_{j=1}^4 \left(\frac{j-1}{2} \right) n_{C_j H_{2j+2}}^o + \sum_{j=2}^4 j/2 n_{C_j H_{2j}}^o \right) \quad (43)$$

$$n_{\text{CO}_2}^{\text{OH}} = \sum_{j=1}^4 \left(\frac{j-1}{4}\right) n_{\text{C}_j\text{H}_{2j+2}}^{\text{O}} + \sum_{j=2}^4 \frac{j}{4} n_{\text{C}_j\text{H}_{2j}}^{\text{O}} \quad (44)$$

$$n_{\text{H}_2}^{\text{OH}} = 0 \quad (45)$$

Cele două modele matematice de bilanț propuse cuprind ecuațiile (32) - (37) și (38) - (41) în varianta A și ecuațiile (32) - (37) și (42) - (45) în varianta B.

Testarea adecvantei celor două modele rivale s-a făcut comparând rezultatele calculate cu valorile experimentale din tabelul 14. Datele experimentale reprezintă valori medii ale măsurătorilor efectuate timp de 12 zile pe o instalație industrială operată la parametri: $T = 1054 \text{ K}$, $P = 30 \text{ at.}$, $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}} = 3,9$. Compoziția gazului natural folosit ca materie primă a fost, în procente molare, următoarea: 87,8888% CH_4 ; 7,0049% C_2H_6 ; 3,0036% C_3H_8 ; 1,8022% C_4H_{10} ; 0,805 A" ($\text{N}_2 + \text{Ar}$).

Gradele de transformare α și β care intervin în ecuațiile primare de bilanț (32) - (37) s-au calculat în funcție de fracțiile molare raportate la gazul uscat, X_{CH_4} și X_{CO_2} , cu ajutorul relațiilor (18) și (19). În condițiile date acestea sînt:

$\alpha = 0,66559$ și $\beta = 0,391065$. Compozițiile calculate cu aceste grade de transformare, utilizînd cele două modele de bilanț, sînt prezentate comparativ în tabelul 14. Din tabel rezultă concordanța foarte bună dintre compozițiile măsurate și cele calculate cu varianta A a modelului de bilanț propus. Pe această bază se poate afirma că și bilanțul teoretic se poate calcula cu ajutorul modelului stabilit pentru procesul de transformare a metanului în care se înlocuiește compoziția inițială fictivă folosind relațiile (38) - (41).

Tabelul 14. Verificarea experimentală a modelelor de bilanț pentru reformarea gazului natural

Component	Date experimentale		Valori calculate cu vari- anta A		Valori calculate cu vari- anta B	
	intrare n° mol/s	ieșire n mol/s	intrare n° mol/s	ieșire n mol/s	intrare n° mol/s	ieșire n mol/s
C ₄ H ₁₀	4,6666	0,01802	-	-	-	-
C ₃ H ₈	7,7777	0,03003	-	-	-	-
C ₂ H ₆	18,1388	0,07004	-	-	-	-
CH ₄	227,5833	0,87888	102,0000	0,10301	293,9337	98,0108
CO	-	-	84,2222	0,08506	-	80,9780
CO ₂	-	-	119,6388	0,12083	11,9236	126,8723
H ₂	-	-	683,5277	0,69032	-	702,7287
(N ₂ +Ar)	0,7777	0,00300	0,7777	0,00078	0,7777	0,7777
Total Gaz uscă	258,9441	1,00000	990,1664	1,00000	-	1009,3675
H ₂ O vap.	1192,8055	-	869,3055	-	1168,9583	858,0829
Total	1451,7495	-	1859,4719	-	-	1867,4504

CAPITOLUL 3. MODELE MATEMATICE DE BILANT TERMIC

Atît procesul convențional de transformarea metanului cu vapori de apă, definit prin ecuațiile (1) - (3), cît și procesul modificat de conversie a metanului cu amestec de vapori de apă și dioxid de carbon, reprezentat prin ecuațiile (3), (5) și (20), sînt puternic endoterme. De aceea este necesară elaborarea unor modele matematice de bilanț termic precise care să permită optimizarea consumului de energie necesară desfășurării procesului la anumite valori ale parametrilor tehnologici. Pentru fiecare din cele două procedee se stabilesc ecuațiile care permit calculul consumului de căldură în funcție de parametri tehnologici ai procesului de reformare, apoi, luînd în considerație și procesul de ardere, se stabilesc și ecuațiile pentru determinarea directă a consumului de combustibil. Drept combustibil se consideră gazul metan de aceeași compoziție cu cel tehnologic sau amestecuri de gaz metan și gaze de purjă, rezultate ca deșeu în ciclul de sinteză a amoniacului. În final, se subliniază aspectele specifice care apar în cazul în care se utilizează ca fază reactant gazul natural cu hidrocarburi superioare.

3.1. Bilanțul termic în procesul de conversie catalitică a metanului cu vapori de apă

3.1.1. Consumul specific de căldură

Procesul de conversie catalitică a metanului cu vapori de apă se definește prin ecuația caracteristică (1) și ecuațiile stoichiometrice (2), (3). Reacția (2) este puternic endotermă ($\Delta_{R_2} H_{298}^{\circ} = 49.270 \text{ Kcal/Kmol}$) iar reacția (3) este slab exotermă ($\Delta_{R_3} H_{298}^{\circ} = -9838 \text{ Kcal/Kmol}$). De aceea procesul unitar de "reformare" este endoterm, ecuația bilanțului termic al faze gazoase

avînd forma:

$$\Delta H_o + \Delta H_{\text{ext}} = \Delta H + \Delta H_R + \Delta H_p \quad (46)$$

Neglijînd pierderile, se explicitiază, din ecuația (46), cantitatea de căldură transmisă din exterior procesului:

$$\Delta H_{\text{ext}} = \Delta H + \Delta H_R - \Delta H_o \quad (47)$$

Pentru cercetarea variației consumului de căldură (ΔH_{ext}) cu presiunea (P), temperatura (T) și compoziția inițială ($\dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o$, \dot{x}_{A}^o , $n_{\text{CH}_4}^o$) ecuația (47) este adusă, în această lucrare, într-o formă convenabilă utilizării calculatorului. Pentru concretizarea ecuației bilanțului termic se ține seama numai de influența temperaturii asupra mărimilor termice deoarece datele existente dovedesc că influența presiunii poate fi neglijată /35/. În toate calculele termice s-au folosit datele din tabelul 13 /22,29/.

Entalpiile masei de reacție inițială (ΔH_o) și finală (ΔH) se calculează aditiv cu ecuațiile (48) și (49):

$$\Delta H_o = \sum n_i^o \int_{298}^{T_o} C_{pi} dT \quad (48)$$

$$\Delta H = \sum n_i \int_{298}^T C_{pi} dT \quad (49)$$

Pe baza ecuației caracteristice (1), a ecuațiilor pentru C_{pi} din tabelul 13 și a ecuațiilor primare de bilanț din tabelul 6, după integrare, ecuațiile (48) și (49) devin:

$$\Delta H_o = n_{\text{CH}_4}^o \left[(3,422 + 7,219 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o) T_o + (8,922 + 1,187 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o) 10^{-3} T_o^2 - (1,388 - 0,089 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o) 10^{-4} T_o^3 - 1775 - 2260 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o \right] \quad (48')$$

$$\Delta H = n_{\text{CH}_4}^o \left[(16,249\alpha + 0,261\beta + 3,422 + 7,219 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o) T - (8,965\alpha - 2,067\beta - 8,922 - 1,187 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o) 10^{-3} T^2 + (1,425\alpha - 0,668\beta - 1,388 + 0,089 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o) 10^{-6} T^3 - 4,083\alpha - 244\beta - 1775 - 2260 \cdot \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o \right] \quad (49')$$

Efectul termic global al procesului, ΔH_R , se exprimă în funcție de efectele termice ale reacțiilor (2) și (3), prin relația (50):

$$\Delta H_R = n_{CH_4}^0 \left[\alpha (\Delta_{R_2}^{H_T^0}) + \beta (\Delta_{R_3}^{H_T^0}) \right] \quad (50)$$

Concretizînd ecuația lui Kirchoff pentru reacțiile (2) și (3) cu ajutorul datelor din tabelul 13, se obțin relațiile (51) și (52):

$$\Delta_{R_2}^{H_T} = 45.185 + 16,25 T - 8,965 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,425 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (51)$$

$$\Delta_{R_3}^{H_T} = -10.080 + 0,261 T + 2,067 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,668 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (52)$$

Înlocuind relațiile (51) și (52) în ecuația (50), se obține:

$$\Delta H_R = n_{CH_4}^0 \left[45185 \alpha - 10080 \beta + (16,25 \alpha + 0,261 \beta) T - (8,965 \alpha - 2,067 \beta) 10^{-3} T^2 + (1,425 \alpha - 0,668 \beta) 10^{-6} T^3 \right] \quad (53)$$

În final, înlocuind ecuațiile (48'), (49'), și (53) în relația (47), se obține:

$$\begin{aligned} \Delta H_{ext} = n_{CH_4}^0 & \left[41100 \alpha - 10320 \beta + (32,50 \alpha + 0,522 \beta + 3,422 + \right. \\ & + 7,219 \dot{x}_{H_2O}^0) T - (17,930 \alpha - 4,134 \beta - 8,922 - 1,187 \dot{x}_{H_2O}^0) 10^{-3} T^2 + \\ & + (2,850 \alpha - 1,336 \beta - 1,388 + 0,089 \dot{x}_{H_2O}^0) 10^{-6} T^3 - (3,422 + 7,219 \cdot \\ & \cdot \dot{x}_{H_2O}^0) T_0 - (8,922 - 1,187 \dot{x}_{H_2O}^0) 10^{-3} T_0^2 + (1,388 - 0,089 \dot{x}_{H_2O}^0) \cdot \\ & \left. \cdot 10^{-6} T_0^3 \right] \quad (54) \end{aligned}$$

Ecuația (54) exprimă dependența consumului de căldură în proces de parametri tehnologici P , T , $\dot{x}_{H_2O}^0$, T_0 și $n_{CH_4}^0$:

$$\Delta H_{ext} = F(P, T, \dot{x}_{H_2O}^0, T_0 \text{ și } n_{CH_4}^0) \quad (54')$$

O mărime mai sugestivă este ΔH_c , consumul specific de căldură în proces, raportat la un mol de hidrogen obținut. Pe baza ecuațiilor de bilanț de masă:

$$n_{H_2} = n_{CH_4}^0 (3\alpha + \beta) \quad (55)$$

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{CH}_4}^{\circ} (\alpha - \beta) \quad (56)$$

și, considerînd că în procesele ulterioare reformării primare n_{CO} se transformă într-un număr egal de moli de hidrogen prin conversie catalitică cu vapori de apă, se obține relația dintre ΔH_c și ΔH_{ext} :

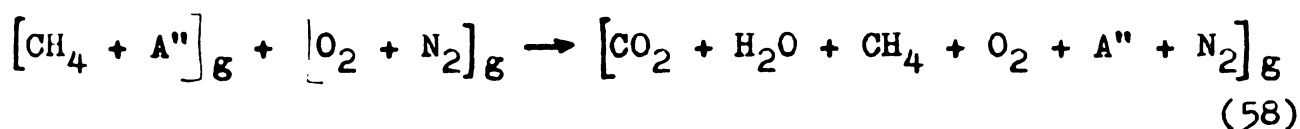
$$\Delta H_c = \frac{\Delta H_{\text{ext}}}{4\alpha n_{\text{CH}_4}^{\circ}} \quad (57)$$

Pentru determinarea consumului specific de gaz metan combustibil este necesară elaborarea bilanțului de materiale și căldură în procesul de ardere.

3.1.2. Consumul specific de combustibil

3.1.2.1. Arderea gazului metan

Procesul de ardere completă a gazului metan cu oxigenul din aer se definește prin ecuația caracteristică (58) și ecuația stoichiometrică (59):



Prin definirea gradului de transformare a metanului în reacția (59) și, considerînd toate inertele sub formă de azot, se obțin ecuațiile primare de bilanț din tabelul 15.

Studiul echilibrului termodinamic al reacției (59), folosind datele termodinamice din tabelul 13, a dus la concluzia că, în intervalul 300 - 1500 K, această reacție este practic ireversibilă și deci gradul teoretic de transformare a metanului este egal cu unitatea. Măsurătorile proprii asupra gazelor de ardere au arătat că și în condiții practice, $\eta_{\text{CH}_4} = 1 / 84 /$.

În consecință ecuațiile din tabelul 15 se simplifică, considerînd: $n_{\text{CH}_4} = 0$, $x_{\text{CH}_4} = 0$ și $\eta_{\text{CH}_4} = 1$.

Tabelul 15. Ecuațiile primare de bilanț de masă în procesul de ardere a gazului metan

Component	\dot{n}_i [Kmol/s]	x_i
CH_4	$\dot{n}_{\text{CH}_4} = \dot{n}_{\text{CH}_4}^0 (1 - \eta_{\text{CH}_4})$	$x_{\text{CH}_4} = \frac{1 - \eta_{\text{CH}_4}}{1 + \dot{x}_{\text{O}_2}^0 + \dot{x}_{\text{A}'}^0}$
O_2	$\dot{n}_{\text{O}_2} = \dot{n}_{\text{CH}_4}^0 (\dot{x}_{\text{O}_2}^0 - 2\eta_{\text{CH}_4})$	$x_{\text{O}_2} = \frac{\dot{x}_{\text{O}_2}^0 - 2\eta_{\text{CH}_4}}{1 + \dot{x}_{\text{O}_2}^0 + \dot{x}_{\text{A}'}^0}$
CO_2	$\dot{n}_{\text{CO}_2} = \dot{n}_{\text{CH}_4}^0 \eta_{\text{CH}_4}$	$x_{\text{CO}_2} = \frac{\eta_{\text{CH}_4}}{1 + \dot{x}_{\text{O}_2}^0 + \dot{x}_{\text{A}'}^0}$
H_2O	$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 2\dot{n}_{\text{CH}_4}^0 \eta_{\text{CH}_4}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2\eta_{\text{CH}_4}}{1 + \dot{x}_{\text{O}_2}^0 + \dot{x}_{\text{A}'}^0}$
$\text{A}'(\text{N}_2)$	$\dot{n}_{\text{A}'} = \dot{n}_{\text{CH}_4}^0 \dot{x}_{\text{A}'}^0$	$x_{\text{A}'} = \frac{\dot{x}_{\text{A}'}^0}{1 + \dot{x}_{\text{O}_2}^0 + \dot{x}_{\text{A}'}^0}$
TOTAL	$\dot{n}_T = \dot{n}_{\text{CH}_4}^0 (1 + \dot{x}_{\text{O}_2}^0 + \dot{x}_{\text{A}'}^0)$	$\sum x_{A_i} = 1$

Forma primară a ecuației bilanțului termic în procesul de ardere este:

$$\Delta H_a = \Delta H_o + \Delta H_R - \Delta H - \Delta H_p \quad (60)$$

Termenii ecuației (60) se concretizează astfel:

$$\Delta H_o = \dot{n}_{\text{CH}_4}^0 \left[\int_{298}^{T_{o1}} C_{p\text{CH}_4} dT + \dot{x}_{\text{O}_2}^0 \left(\int_{298}^{T_{o2}} C_{p\text{O}_2} dT + 3,7619 \cdot \int_{298}^{T_{o2}} C_{p\text{N}_2} dT \right) \right] \quad (61)$$

sau:

$$\Delta H_o = \dot{n}_{\text{CH}_4}^0 \left[F_1(T_{o1}, T_{o2}, \dot{x}_{\text{O}_2}^0) \right] = \dot{n}_{\text{CH}_4}^0 \cdot X \quad (61')$$

Inlocuind $\dot{x}_{O_2}^o$ prin φ , coeficientul excesului de aer, după integrare se obține, pentru X:

$$X = -1775,3702 + 3,422 T_{o1} + 8,9225 \cdot 10^{-3} T_{o1}^2 - 1,3883 \cdot 10^{-6} T_{o1}^3 + \\ + 9,524 \varphi (6,2643 T_{o2} + 1,032494 \cdot 10^{-3} T_{o2}^2 - 0,14727 \cdot 10^{-6} T_{o2}^3 - \\ - 1954,5667) \quad (62)$$

Pe baza aditivității, ecuația lui ΔH , este:

$$\Delta H = n_{CH_4}^o \left[\int_{298}^{T_a} C_{pO_2} dT + 2 \int_{298}^{T_a} C_{pH_2O} dT + (\dot{x}_{O_2}^o - 2) \int_{298}^{T_a} C_{pO_2} dT + \right. \\ \left. + 3,7619 \dot{x}_{O_2}^o \int_{298}^{T_a} C_{pN_2} dT \right] \quad (63)$$

sau:

$$\Delta H = n_{CH_4}^o \left[F_2(T_a, \dot{x}_{O_2}^o) \right] = n_{CH_4}^o \cdot Z \quad (63')$$

Final, se obține pentru Z, ecuația:

$$Z = -2885,4979 + 8,37 T_a + 4,5595 \cdot 10^{-3} T_a^2 - 0,52633 \cdot 10^{-6} T_a^3 + \\ + 9,524 \varphi (-1954,5537 + 6,2643 T_a + 1,032494 \cdot 10^{-3} T_a^2 - 0,14725 \cdot \\ \cdot 10^{-6} T_a^3) \quad (64)$$

Cantitatea de căldură degajată în procesul de ardere, ΔH_R , se determină cu ecuația:

$$\Delta H_R = n_{CH_4}^o (-\Delta_R^{H_T}) = n_{CH_4}^o \left[F_3(T_a) \right] = n_{CH_4}^o \cdot Y \quad (65)$$

Concretizînd ecuația lui Kirchoff, se obține pentru Y:

$$Y = 192868,7284 - 4,948 T_a + 4,363 \cdot 10^{-3} T_a^2 - 0,872 \cdot 10^{-6} T_a^3 \quad (66)$$

Considerînd pierderile neglijabile, ecuația (60) se poate scrie în funcție de $(n_{CH_4}^o)_{ard.}$ și mărimile X, Y, Z, astfel:

$$\Delta H_a = (n_{CH_4}^o)_{ard.} (X + Y - Z) \quad (67)$$

Deoarece, $\Delta H_a = \Delta H_{ext.}$, consumul de metan combustibil se calculează cu relația:

$$(n_{\text{CH}_4}^{\circ})_{\text{ard.}} = \frac{\Delta H_{\text{ext.}}}{X + Y - Z} \quad (68)$$

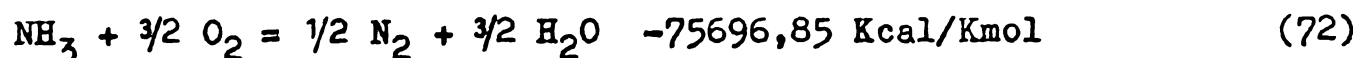
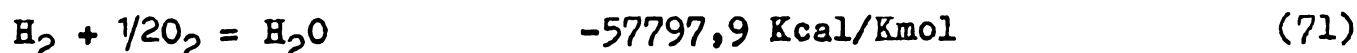
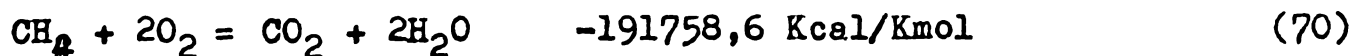
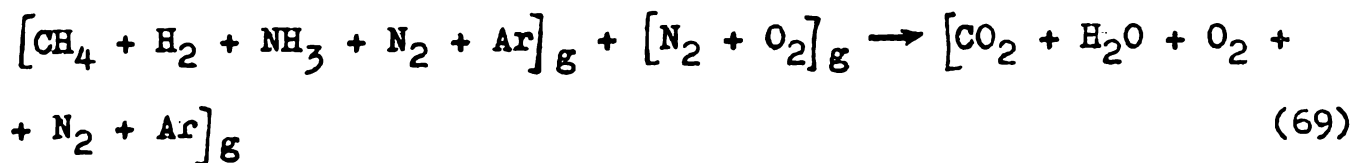
Rezolvarea, la calculator, a sistemului de ecuații (54), (62), (64), (66) și (68) permite determinarea consumului de gaz metan combustibil la diferite valori ale parametrilor procesului catalitic de reformare (T , P , $\dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$, $\dot{x}_{\text{A}}^{\circ}$, $n_{\text{CH}_4}^{\circ}$), precum și ale procesului de ardere (T_a , T_{o1} , T_{o2} , ψ).

3.1.2.2. Arderea gazelor de purjă

În instalațiile de obținere a amoniacului, gazul metan este utilizat atât ca materie primă (gaz metan tehnologic) cât și ca gaz combustibil în cuptorul de reformare precum și în cazanul auxiliar pentru producerea aburului. Într-o linie modernă de obținere a amoniacului numai 64,22% din gazul metan consumat este "tehnologic". Utilizarea eficientă a gazului metan impune diminuarea ponderii gazului de combustie și reducerea coeficienților de consum de gaz tehnologic. O metodă propusă de noi, este înlocuirea parțială a gazului metan de ardere cu gaze de purjă, rezultate ca deșeu în ciclul de sinteză a amoniacului. Aceste gaze au o compoziție variabilă care oscilează în jurul următoarelor valori medii: 58,31% H_2 ; 13,103% CH_4 ; 0,641% NH_3 ; 22,415% N_2 și restul argon. Aceste gaze conțin deci peste 72% substanțe combustibile (CH_4 , H_2 , NH_3). Datorită variației compoziției gazelor de purjă și a parametrilor procesului de reformare, este necesară stabilirea unui model matematic care să permită determinarea consumului de gaz combustibil în orice condiții. Stabilirea acestui model implică elaborarea ecuațiilor de bilanț de masă și căldură în procesul de ardere a gazelor de purjă.

Acest proces se definește prin ecuația caracteristică

(69) și ecuațiile stoichiometrice (70) - (72):



Pe baza gradelor de transformare ale metanului (η_{CH_4}) în reacția (70), hidrogenului (η_{H_2}) în reacția (71) și amoniacului (η_{NH_3}) în reacția (72) și a relațiilor de concretizare, se obțin ecuațiile primare de bilanț de masă în procesul de ardere a gazelor de purjă, în forma generală, prezentate în tabelul 16.

Constantele de echilibru ale reacțiilor (70) - (72), calculate cu ajutorul datelor din tabelul 10 sînt, în intervalul 300 - 1500 K, $> 10^4$, deci pot fi considerate totale /78/. Analiza gazelor de ardere nu indică prezența reactanților CH_4 , H_2 , NH_3 /97/, ceea ce arată că gradele de transformare reale și teoretice ale acestora sînt egale cu unitatea. În aceste condiții ecuațiile de bilanț capătă forma simplificată din coloana a doua a tabelului 16.

Ecuația bilanțului termic în procesul arderii gazelor de purjă are, de asemenea, forma generală (60). Termenii ΔH_o , ΔH_R , ΔH se concretizează, urmînd același procedeu dar țînînd seama de ecuațiile de definiție a procesului (69) - (72) și de datele termodinamice specifice, astfel:

$$\Delta H_o = n_{gp}^o \left[A_o + B_o T_{o1} + C_o T_{o1}^2 + D_o T_{o1}^3 + x_{aer}^o (6,2643 \cdot T_{o2} + 1,032494 \cdot 10^{-3} T_{o2}^2 - 0,14727 \cdot 10^{-6} T_{o2}^3) \right] = n_{gp}^o \cdot X' \quad (73)$$

unde:

Tabelul 16. Ecuațiile algebrice de bilanț de masă în procesul de ardere a gazelor de purjă

Comp	Ecuații de bilanț	
	Forma generală	Forma simplificată
CH ₄	$\dot{n}_{CH_4} = \dot{n}_{CH_4} - \dot{n}_{CH_4} \gamma_{CH_4}$	$\dot{n}_{CH_4} = 0$
H ₂	$\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_{H_2} - \dot{n}_{H_2} \gamma_{H_2}$	$\dot{n}_{H_2} = 0$
NH ₃	$\dot{n}_{NH_3} = \dot{n}_{NH_3} - \dot{n}_{NH_3} \gamma_{NH_3}$	$\dot{n}_{NH_3} = 0$
O ₂	$\dot{n}_{O_2} = \dot{n}_{O_2} - 2\dot{n}_{CH_4} \gamma_{CH_4} - \frac{1}{2}\dot{n}_{H_2} \gamma_{H_2} - \frac{3}{4}\dot{n}_{NH_3} \gamma_{NH_3}$	$\dot{n}_{O_2} = \dot{n}_{O_2} - 2\dot{n}_{CH_4} - \frac{1}{2}\dot{n}_{H_2} - \frac{3}{4}\dot{n}_{NH_3}$
H ₂ O	$\dot{n}_{H_2O} = 2\dot{n}_{CH_4} \gamma_{CH_4} + \dot{n}_{H_2} \gamma_{H_2} + \frac{3}{2}\dot{n}_{NH_3} \gamma_{NH_3}$	$\dot{n}_{H_2O} = 2\dot{n}_{CH_4} + \dot{n}_{H_2} + \frac{3}{2}\dot{n}_{NH_3}$
CO ₂	$\dot{n}_{CO_2} = \dot{n}_{CH_4} \gamma_{CH_4}$	$\dot{n}_{CO_2} = \dot{n}_{CH_4}$
N ₂	$\dot{n}_{N_2} = \dot{n}_{N_2} + \frac{1}{2}\dot{n}_{NH_3} \gamma_{NH_3}$	$\dot{n}_{N_2} = \dot{n}_{N_2} + \frac{1}{2}\dot{n}_{NH_3} \gamma_{NH_3}$
Ar	$\dot{n}_{Ar} = \dot{n}_{Ar}$	$\dot{n}_{Ar} = \dot{n}_{Ar}$
TOTAL	$\dot{n}_T = \dot{n}_T (1 - \frac{1}{2}x_{H_2} \gamma_{H_2} + \frac{1}{4}x_{NH_3} \gamma_{NH_3})$	$\dot{n}_T = \dot{n}_T (1 - \frac{1}{2}x_{H_2} + \frac{1}{4}x_{NH_3})$

$$\begin{aligned}
A_0 &= 1775,3702 x_{\text{CH}_4}^0 - 2055,6316 x_{\text{H}_2}^0 - 2471,9895 x_{\text{NH}_3}^0 - \\
&- 1955,1283 x_{\text{N}_2}^0 - 1480,315 x_{\text{Ar}}^0 - 1954,5667 \dot{x}_{\text{aer}}^0 \\
B_0 &= 3,422 x_{\text{CH}_4}^0 + 6,88 x_{\text{H}_2}^0 + 8,04 x_{\text{NH}_3}^0 + 6,3 x_{\text{N}_2}^0 + 4,9675 x_{\text{Ar}}^0 \\
C_0 &= 10^{-3} (8,9225 x_{\text{CH}_4}^0 + 0,033 x_{\text{H}_2}^0 + 0,35 x_{\text{NH}_3}^0 + 0,90955 x_{\text{N}_2}^0 \\
D_0 &= 10^{-6} (-1,3883 x_{\text{CH}_4}^0 + 0,093 x_{\text{H}_2}^0 + 1,7 x_{\text{NH}_3}^0 - 0,115 x_{\text{N}_2}^0
\end{aligned} \tag{74}$$

In mod analog, se obține pentru ΔH :

$$\Delta H = n_{\text{gp}}^0 (A'_0 + B'_0 T_a + C'_0 T_a^2 + D'_0 T_a^3) = n_{\text{gp}}^0 Z' \tag{75}$$

unde:

$$\begin{aligned}
A'_0 &= -2885,4979 x_{\text{CH}_4}^0 - 1219,7699 x_{\text{H}_2}^0 - 2807,2188 x_{\text{NH}_3}^0 - \\
&- 1955,1284 x_{\text{N}_2}^0 - 1480,315 x_{\text{Ar}}^0 - 1954,5537 \dot{x}_{\text{aer}}^0 \\
B'_0 &= 8,37 x_{\text{CH}_4}^0 + 3,825 x_{\text{H}_2}^0 + 8,8875 x_{\text{NH}_3}^0 + 6,30 x_{\text{N}_2}^0 + 4,9675 \cdot \\
&\cdot x_{\text{Ar}}^0 + 6,2643 \dot{x}_{\text{aer}}^0 \\
C'_0 &= 10^{-3} (4,5595 x_{\text{CH}_4}^0 + 0,894 x_{\text{H}_2}^0 + 1,79577 x_{\text{NH}_3}^0 + 0,90955 x_{\text{N}_2}^0 + \\
&+ 1,032494 \dot{x}_{\text{aer}}^0) \\
D'_0 &= 10^{-6} (-0,51633 x_{\text{CH}_4}^0 + 0,02 x_{\text{H}_2}^0 - 0,0275 x_{\text{NH}_3}^0 - 0,115 x_{\text{N}_2}^0 - \\
&- 0,14725 \dot{x}_{\text{aer}}^0)
\end{aligned} \tag{76}$$

Raportul \dot{x}_{aer}^0 se corelează cu coeficientul de exces, φ , prin relația (77):

$$\dot{x}_{\text{aer}}^0 = 4,762 \varphi (2 x_{\text{CH}_4}^0 + 1/2 x_{\text{H}_2}^0 + 3/4 x_{\text{NH}_3}^0) \tag{77}$$

Termenul ΔH_R se calculează cu relația (78):

$$\Delta H_R = n_{\text{gp}}^0 (A''_0 + B''_0 T_a + C''_0 T_a^2 + D''_0 T_a^3) = n_{\text{gp}}^0 Y' \tag{78}$$

unde:

$$\begin{aligned}
 A''_0 &= 192868,7284 x_{\text{CH}_4}^0 + 61062,5184 x_{\text{H}_2}^0 + 76032,079 x_{\text{NH}_3}^0 \\
 B''_0 &= -4,948 x_{\text{CH}_4}^0 - 10,705 x_{\text{H}_2}^0 - 0,8475 x_{\text{NH}_3}^0 \\
 C''_0 &= 10^{-3}(4,363 x_{\text{CH}_4}^0 - 0,861 x_{\text{H}_2}^0 - 1,44577 x_{\text{NH}_3}^0) \\
 D''_0 &= 10^{-6}(-0,872 x_{\text{CH}_4}^0 + 0,073 x_{\text{H}_2}^0 + 1,7275 x_{\text{NH}_3}^0)
 \end{aligned} \tag{79}$$

Final, consumul de gaze de purjă, se calculează cu o relație similară cu ecuația (68):

$$n_{\text{GP}}^0 = \frac{\Delta H_{\text{ex}}}{X' + Y' - Z'} \tag{80}$$

Cantitatea de căldură cedată procesului de reformare, ΔH_{ex} , se calculează cu relația (54).

Ecuațiile (73) - (80) sînt valabile atît pentru arderea gazelor de purjă cît și a amestecurilor de gaze de purjă și metan. Se poate, de asemenea, verifica ușor că aceste ecuații capătă forma (62), (64), (66) și (68) atunci cînd $x_{\text{NH}_3}^0 = x_{\text{H}_2}^0 = 0$ deci sînt valabile și pentru arderea gazului natural.

Deoarece gazele de purjă disponibile într-o linie de amoniac nu pot înlocui în întregime gazul metan de ardere /97/, ecuațiile (73) - (80) împreună cu ecuațiile (62), (64), (66) și (68) pot servi la evaluarea cantității de metan ce poate fi economisită prin utilizarea unei cantități date de gaze de purjă. Se poate astfel determina echivalența în metan (E.M.) /100/, a gazelor de purjă. Relația de calcul a acestei mărimi rezultă din egalarea lui ΔH_{ex} din relațiile (68) și (80):

$$E.M. = \frac{n_{\text{GP}}^0}{(n_{\text{CH}_4}^0)_{\text{ard.}}} = \frac{X + Y - Z}{X' + Y' - Z'} \tag{81}$$

3.2. Bilanțul termic în procesul de conversie catalitică a metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon

3.2.1. Consumul specific de căldură

Procesul de transformare catalitică a metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon s-a definit prin ecuațiile (20), (3) și (5).

Cantitatea de căldură necesară desfășurării procesului endoterm se calculează cu ecuația de forma generală (47):

$$\Delta H_{\text{ext}} = \Delta H + \Delta H_R - \Delta H_o \quad (82)$$

Urmînd același procedeu ca la paragraful 3.1.1. și utilizînd datele termodinamice din tabelul 13 și ecuațiile de bilanț de masă din tabelul 9, se obțin următoarele expresii pentru termenii ecuației (82):

$$\begin{aligned} \Delta H_o = n_{\text{CH}_4}^o & \left[(3,422 + 6,89 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o + 6,85 \dot{x}_{\text{CO}_2}^o) T_o + (8,9225 + \right. \\ & + 1,6415 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o + 4,2665 \dot{x}_{\text{CO}_2}^o) \cdot 10^{-3} T_o^2 - (1,3883 + 0,1143 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o + \\ & + 0,8250 \dot{x}_{\text{CO}_2}^o) \cdot 10^{-6} T_o^3 - (1775,37 + 2195,9669 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o + \\ & \left. + 2398,3498 \dot{x}_{\text{CO}_2}^o) \right] \quad (83) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_R = n_{\text{CH}_4}^o & \left[55269,27 \alpha - 20291,638 \beta + (15,988 \alpha + 1,18 \beta) \cdot T + \right. \\ & + (-11,032 \alpha + 3,225 \beta) \cdot 10^{-3} T^2 + (2,0933 \alpha - 0,92932 \beta) \cdot 10^{-6} T^3 \\ & \left. \right] \quad (84) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H = n_{\text{CH}_4}^o & \left[(15,988 \alpha + 1,18 \beta + 6,85 \dot{x}_{\text{CO}_2}^o + 6,89 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o + 3,422) \cdot T + \right. \\ & + (-11,031 \alpha + 3,225 \beta + 4,266 \dot{x}_{\text{CO}_2}^o + 1,641 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o + 8,922) \cdot 10^{-3} T^2 + \\ & + 2,093 \alpha - 0,9294 \beta - 0,825 \dot{x}_{\text{CO}_2}^o - 0,1143 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o - 1,3883) \cdot \\ & \cdot 10^{-6} T^3 + (-3840,2154 \alpha - 613,4376 \beta - 2398,305 \dot{x}_{\text{CO}_2}^o - 2195,922 \cdot \\ & \left. \cdot \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^o - 1775,370) \right] \quad (85) \end{aligned}$$

Final, se obține pentru ΔH_{ext} :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{ext}} = n_{\text{CH}_4}^{\circ} \left[51429,0546 \alpha - 20905,0756 \beta + (31,976 \alpha + 236 \beta + \right. \\ \left. 6,85 \dot{x}_{\text{CO}_2}^{\circ} + 6,89 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + 3,422)T + (-22,064 \alpha + 6,45 \beta + \right. \\ \left. + 4,266 \dot{x}_{\text{CO}_2}^{\circ} + 1,641 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + 8,9225) \cdot 10^{-3} T^2 + (4,1866 \alpha - 1,8586 \beta - \right. \\ \left. - 0,825 \dot{x}_{\text{CO}_2}^{\circ} - 0,1143 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - 1,3883) \cdot 10^{-6} T^3 - (3,422 + 6,89 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \right. \\ \left. + 6,85 \dot{x}_{\text{CO}_2}^{\circ}) T_0 - (8,9225 + 1,6415 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + 4,2665 \dot{x}_{\text{CO}_2}^{\circ}) 10^{-3} T_0^2 + \right. \\ \left. + (1,3883 + 0,1143 \dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + 0,825 \dot{x}_{\text{CO}_2}^{\circ}) 10^{-6} T_0^3 \right] \quad (86) \end{aligned}$$

Ecuatia (86) exprimă dependența directă a consumului total de căldură în proces de parametrii tehnologici: P , T , T_0 , $\dot{x}_{\text{CO}_2}^{\circ}$, $\dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ și $n_{\text{CH}_4}^{\circ}$. Presiunea nu intervine explicit dar influențează gradele de transformare α și β .

De la consumul total, ΔH_{ext} , se poate trece la consumul specific raportat la un mol de hidrogen. Stiind că:

$$n_{\text{CO}} = 2n_{\text{CH}_4}^{\circ} (\alpha - \beta) \quad (87)$$

$$n_{\text{H}_2} = 2n_{\text{CH}_4}^{\circ} (\alpha + \beta) \quad (88)$$

rezultă

$$n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} = 4n_{\text{CH}_4}^{\circ} \alpha \quad (89)$$

De aici rezultă ecuația de calcul a consumului specific de căldură:

$$\Delta H_c = \frac{\Delta H_{\text{ext}}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2}} = \frac{\Delta H_{\text{ext}}}{4\alpha n_{\text{CH}_4}^{\circ}} \quad (90)$$

Relația (90) este identică cu ecuația (57) stabilită pentru procesul de conversie a metanului cu vapori de apă.

Analiza la calculator a ecuațiilor (86), (90) va permite compararea eficienței procesului de conversie a metanului cu ameste de vapori de apă și dioxid de carbon cu aceea a procesului convențional, utilizat în instalațiile industriale actuale, pentru care s-au stabilit ecuațiile (54), (57).

3.2.2. Consumul specific de combustibil

Consumul specific de combustibil se calculează cu relațiile stabilite la paragrafele 3.1.2.1. și 3.1.2.2. în care se înlocuiește însă, final, mărimea ΔH_{ext} , calculată cu relația (86).

3.3. Bilanțul termic în procesul de conversie catalitică cu vapori de apă a gazului natural cu hidrocarburi superioare

În cazul prezenței în gazul natural, alături de metan, a unor hidrocarburi gazoase superioare, ecuația caracteristică a procesului are forma (31). Ecuațiile stoichiometrice care trebuie luate în considerație sînt cele cu numerele de ordine 1 - 9 din tabelul 9. Apar în plus, față de procesul conversiei metanului, reacțiile (3) - (9) care sînt puternic exoterme. În consecință, bilanțul termic se modifică. Ca formă generală, ecuația de bilanț termic este identică cu relația (47). Termenul ΔH nu se modifică, de asemenea, deoarece membrul drept al ecuației caracteristice este la fel în cele două procese. Termenul ΔH_0 suferă modificări minore, calculîndu-se cu relația (48), în care i sînt toți componenții din membrul stîng al ecuației caracteristice (31).

Termenul ΔH_R suferă însă modificări importante, concretizîndu-se astfel:

$$\begin{aligned}
 H_R = n_{\text{CH}_4}^0 & \left[\alpha (\Delta_{R_2} H_T^0) + \beta (\Delta_{R_3} H_T^0) \right] - \sum n_{\text{C}_j\text{H}_{2j+2}}^0 (\Delta_{R_1} H_T^0) - \\
 & - \sum n_{\text{C}_j\text{H}_{2j}}^0 (\Delta_{R_1} H_T^0) \quad (91)
 \end{aligned}$$

unde i reprezintă numărul de ordine al reacțiilor în care intervin hidrocarburile superioare, respectiv, conform tabelului 12, $i = 3 - 6$ pentru transformarea alcanilor și $i = 7 - 9$ pentru transformarea alchenelor în metan. Deoarece aceste reacții, care au loc în primele porțiuni ale reactorului tubular de reformare, sînt puternic exoterme, termenul ΔH_R scade cu atît mai mult cu cît crește procentul de hidrocarburi superioare din gazul natural. Pentru compoziția gazului natural din tabelul 14, termenul ΔH_R scade cu circa 10000 cal. pentru un mol de gaz natural. Prin urmare, din punct de vedere termic, prezența hidrocarburilor superioare este favorabilă, micșorînd consumul de energie, deși din punctul de vedere al bilanțului de materiale cantitatea de hidrogen obținută este mai mică.

CAPITOLUL 4. ANALIZA LA CALCULATOR PE BAZA MODELULUI
MATEMATIC AL DESFĂȘURĂRII PROCESULUI LA ECHILIBRUL
CHIMIC

Stabilirea modelului matematic al desfășurării unui proces chimic la echilibru se bazează pe relații fundamentale ale termodinamicii. Deoarece presiunea (P), temperatura (T) și compoziția (n_i) sînt variabilele experimentale obișnuite, funcția Gibbs (G) este cea mai adecvată pentru a servi ca relație fundamentală ce caracterizează termodinamic un sistem chimic și are forma /108/ :

$$G = G(T, P, n_i) \quad (92)$$

Entalpia liberă, G, este o proprietate extensivă, proporțională cu cantitate de substanță din sistem. Aceasta înseamnă că ecuația (92) este o funcție omogenă de gradul I în n_i :

$$G(T, P, \lambda n_i) = \lambda G(T, P, n_i) \quad (93)$$

Din teorema lui Euler asupra funcțiilor omogene rezultă imediat că:

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (94)$$

unde, potențialul chimic (μ_i) este definit astfel:

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i(T, P, n_j) \quad (95)$$

Deoarece starea de echilibru chimic minimizează energia liberă, ecuația (94) poate servi direct ca model matematic al desfășurării procesului la echilibru. Dacă se cunosc potențialele chimice ale componentelor se poate determina compoziția (n_i), astfel încît G să fie minimă. Această metodă, numită metoda minimalizării directe a entalpiei libere, a fost sugerată de

către White, Johnson și Dantzig /108/, perfecționată de către Oliver, Stephanou și Baier /110/ și aplicată de o serie de autori /111, 112/ la sisteme chimice complexe. Metoda minimalizării directe nu necesită cunoașterea ecuațiilor stoichiometrice independente ci doar a speciilor chimice prezente la echilibru și, de aceea, este eficientă pentru sisteme deosebit de complexe, pentru rezolvarea ecuațiilor putându-se aplica metodele matematice de optimizare adecvate funcției scop formată din ecuații algebrice neliniare /113-116/.

Deoarece procesul de transformare a metanului cu vapori de apă (sau cu vapori de apă și dioxid de carbon) este descris stoichiometric de două ecuații independente, cunoscute, iar datele termodinamice existente au permis stabilirea unor relații precise pentru calculul constantelor de echilibru ale reacțiilor, s-a folosit metoda constantelor de echilibru care este avantajoasă în acest caz.

În continuare se prezintă modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru, metoda de rezolvare numerică a acestuia la calculator, rezultatele obținute și analiza rezultatelor atât pentru procesul de conversie a metanului cu vapori de apă cât și pentru procesul de reformare cu amestec de vapori de apă și dioxid de carbon. Final, pe baza comparării rezultatelor, luând în considerație și bilanțul termic, se trag concluzii asupra avantajelor celui de al doilea procedeu de conversie a metanului.

4.1. Conversia metanului cu vapori de apă

4.1.1. Modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru

Așa cum s-a mai arătat, procesul de conversie a metanului cu vapori de apă este definit prin ecuația caracteristică (1) și ecuațiile stoichiometrice independente (2) și (3).

Potrivit metodei constantelor de echilibru, în varianta dezvoltată de către Calistru C. și colab. /82,83,105/, modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru cuprinde următoarele grupuri de ecuații:

- I ecuațiile de definiție a constantelor termodinamice de echilibru ale reacțiilor chimice independente;
- II ecuații de corelare a activității (fugacității) componentelor în funcție de concentrațiile ce se pot măsura direct (de obicei fracții molare, x_1);
- III modele matematice primare sau secundare de bilanț;
- IV ecuațiile de calcul ale constantelor de echilibru în funcție de temperatură.

Concretizînd ecuațiile (I), II și III la procesul de conversie a metanului cu vapori de apă, considerînd comportarea de gaz ideal a masei de reacție, se obțin ecuațiile (96) și (97):

$$K_{P2} = \frac{(\alpha - \beta)(3\alpha + \beta)^3 P^2}{(1 - \alpha)(x_{H_2O}^0 - \alpha - \beta)(1 + x_{H_2O}^0 + 2\alpha)^2} \quad (96)$$

$$K_{P3} = \frac{\beta(3\alpha + \beta)}{(\alpha - \beta)(x_{H_2O}^0 - \alpha - \beta)} \quad (97)$$

Ecuatiile (96) și (97) exprimă dependența compoziției la echilibru, reprezentată prin gradele de transformare la echilibru α și β , de parametrii P , $\dot{x}_{H_2O}^0$ și T . Dependența de temperatură este complexă, prin intermediul constantelor K_{p_2} și K_{p_3} . De aceea este necesară stabilirea relațiilor precise de calcul ale acestor constante. Înlocuind datele termodinamice din tabelul 13 în relația generală de calcul (98):

$$\ln K_p = - \frac{\Delta R G_T^0}{RT} \quad (98)$$

s-au obținut ecuațiile (99) și (100):

$$\lg K_{p_2} = - \frac{9861,111}{T} - 11,87 - 2,058457 \cdot 10^{-3} T + 0,177950 \cdot 10^{-6} T^2 + 8,343231 \lg T \quad (99)$$

$$\lg K_{p_3} = \frac{2217,18}{T} - 3,274672 + 0,352381 \cdot 10^{-3} T - 0,050773 \cdot 10^{-6} T^2 + 0,296930 \lg T \quad (100)$$

Valorile constantelor K_{p_2} și K_{p_3} , calculate cu relațiile (99) și respectiv (100), sînt mai precise decît cele calculate cu relațiile simplificate existente în literatură /59/ și concordă bine cu valorile tabelate existente în unele lucrări /22-26/.

Sistemul format din ecuațiile (96), (97), (99) și (100) constituie modelul matematic al desfășurării procesului de conversie a metanului cu vapori de apă la echilibru. Prin rezolvarea acestui sistem de ecuații algebrice neliniare la calculator se obțin, la valori date ale parametrilor P , T și $\dot{x}_{H_2O}^0$, gradele de transformare la echilibru α și β . Înlocuind valorile lui α și β , astfel obținute, în ecuațiile primare de bilanț din tabelul 5, se obține bilanțul teoretic de materiale al procesului în condițiile date. Prin rezolvarea la calculator a

sistemului, într-un interval larg de variație a parametrilor, se efectuează analiza procesului în vederea optimizării acestuia.

Precizia valorilor obținute pentru α și β depinde nu numai de validitatea modelului stabilit ci și de metoda de rezolvare a acestuia.

4.1.2. Metoda de rezolvare numerică, la calculator, a modelului matematic

Sistemul de ecuații neliniare (96), (97) care descriu echilibrul, nu poate fi rezolvat decât numeric, prin aplicarea unei metode iterative care reduce problema rezolvării unui sistem de ecuații neliniare la rezolvarea unei secvențe infinite de ecuații liniare. În notațiile algebrei matriciale, acest sistem se scrie astfel:

$$f = f(x) = 0 \quad (101)$$

f = vector coloană N dimensional

x = N variabile independente (aici $N = 2$; α și β)

Dacă x^M este soluția ecuației (101), adică $f(x^M) = 0$, atunci iterația funcțională este caracterizată de o funcție vector $g(x)$ astfel încât:

$$g(x) = x^M \quad (102)$$

În termeni de $g(x)$ și estimarea inițială x_0 a lui x^M , putem defini o secvență de vectori x_k prin formula:

$$x_{k+1} = g(x_k) \quad (103)$$

Dacă x_0 este suficient de apropiată de x^M această secvență va converge spre x^M /112/. Deși convergența este astfel garantată

este, de obicei, greu de estimat x_0 . Aceasta este, de fapt, deficiența tuturor metodelor iterative. Diferitele metode de acest tip diferă între ele prin alegerea lui $g(x)$.

In cadrul metodei Newton-Raphson, $g(x)$ se definește prin relația:

$$g(x) = x - J^{-1}(x) \cdot f(x) \quad (104)$$

unde $J(x)$ este Jacobianul funcției, adică matricea formată din derivatele parțiale ale lui f , $\frac{\partial f}{\partial x}$.

Combinând ecuațiile (103) și (104), se obține:

$$J(x_k)(x_{k+1} - x_k) = -f(x_k) \quad (105)$$

de unde se vede că iterația se obține prin truncherea seriei Taylor a lui $f(x)$ după prima derivată.

In aplicarea metodei apar dificultăți, deoarece:

- calculul după fiecare iterație a jacobianului consumă mult timp atunci când numărul de ecuații (N) este mare;
- trebuie cunoscută forma funcției $f(x)$ și aceasta să nu fie prea complicată, pentru a se putea calcula J ;
- evaluarea lui x_0 , pentru a se asigura convergența este uneori dificilă.

Există și alte metode care depășesc aceste dificultăți.

Dintre acestea amintim: metoda generalizată a secantei și metoda substituției succesive /112/.

Metoda generalizată a secantei /113/ nu necesită nici o derivată pentru evaluarea lui $g(x)$. Este de fapt metoda Newton cu un jacobian aproximat prin relația $J(x_k) = \Delta f_k [\Delta x_k]^{-1}$.

Prin urmare, în acest caz $g(x)$, este formulată astfel:

$$g(x) = x - (\Delta x)(\Delta f)^{-1}f(x) \quad (106)$$

Metoda substituției succesive /113/ se bazează pe scrierea lui $f(x)$, când este posibil, sub forma:

$$f(x) = x - g(x) \quad (107)$$

atunci $g(x)$ devine:

$$g(x) = x - f(x) \quad (108)$$

Relația (108) arată că metoda substituției succesive este o variantă a metodei Newton-Raphson în care jacobianul este matricea unitară.

Pentru rezolvarea sistemului (96), (97), s-a ales metoda Newton-Raphson. Cele trei dezavantaje ale metodei nu se manifestă în acest caz, deoarece:

- numărul de ecuații ($N = 2$) este mic și deci timpul necesar calculării jacobianului este acceptabil;
- forma funcțiilor este bine precizată și nu foarte complicată, putându-se deci calcula J ;
- evaluarea lui x_0 (valorile inițiale ale lui α și β) s-a putut face destul de precis pe baza ecuațiilor (18) și (19), stabilite anterior. Cu ajutorul mărimilor experimentale X_{CH_4} și X_{CO_2} s-au evaluat α și β la condiții date ($P, T, x_{\text{H}_2\text{O}}^0$) și, în ipoteza desfășurării procesului real foarte aproape de echilibru, aceste valori au fost considerate soluții de plecare x_0 .

Convergența a fost asigurată, totuși, numai după modificarea metodei originale prin introducerea amortizării corecțiilor /82/.

Algoritmul conceput pe baza acestei metode este prezentat în figura 4.

Programul s-a scris în limbaj FORTRAN pentru calculatorul FELIX C 256 (IRIS-50).

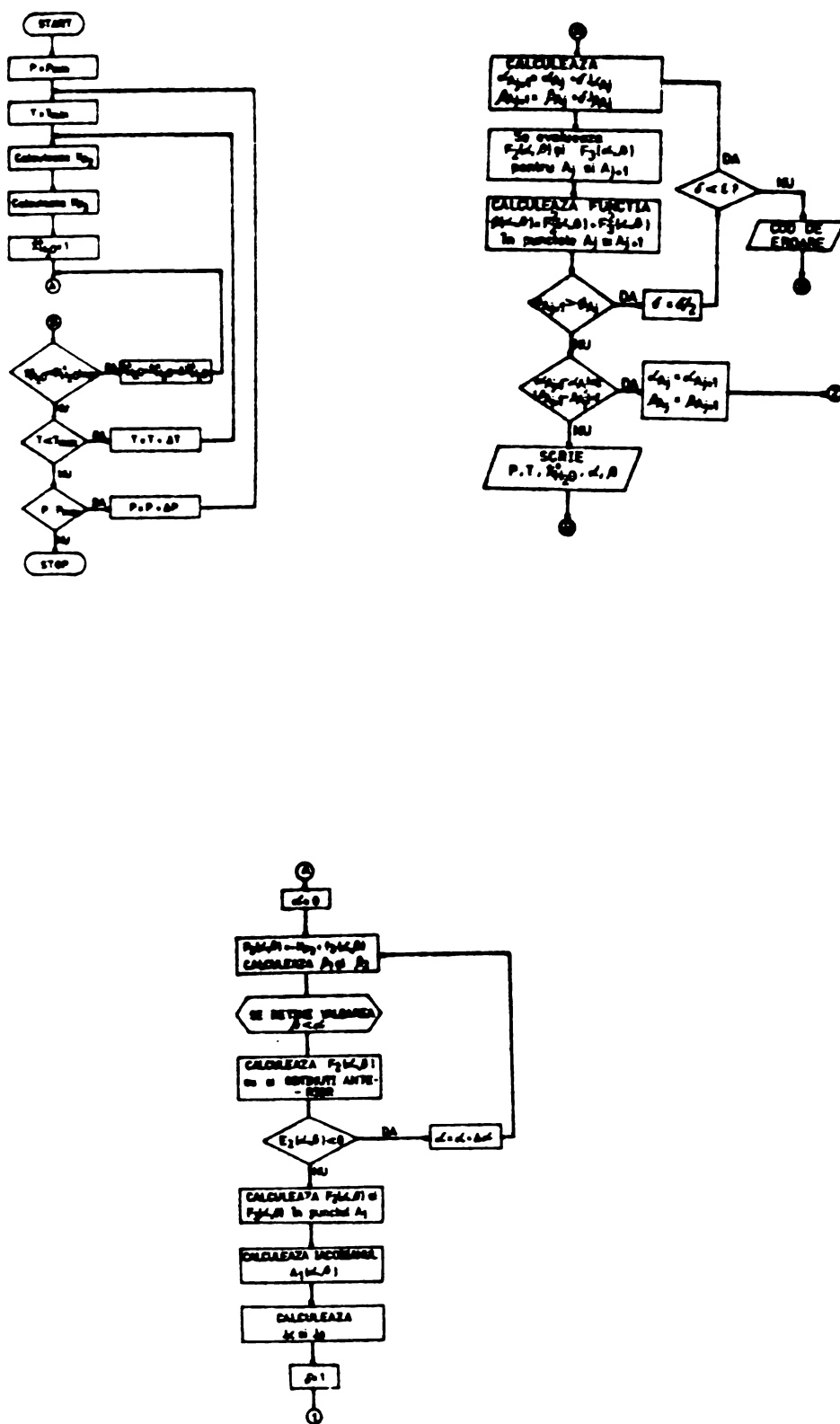


Fig.4 Algoritm de rezolvare a ecuațiilor (96), (97) prin metoda Newton-Raphson.

4.1.3. Rezultate obținute

În literatură există valori ale mărimilor α și β în următoarele condiții /22,23/ :

$x_{H_2O}^0 = 2$	$T = 400 - 1127^\circ C$	$P = 1 - 30 \text{ at.}$
$x_{H_2O}^0 = 4$	$T = 526 - 827^\circ C$	$P = 1 - 30 \text{ at.}$
$x_{H_2O}^0 = 6$	$T = 527 - 827^\circ C$	$P = 1 - 30 \text{ at.}$
$x_{H_2O}^0 = 0,9 - 1,0$	$T = 727 - 827^\circ C$	$P = 1 \text{ at.}$

În reactoarele actuale de reformare presiunea este deja mai mare de 40 at. și aceasta va crește în viitor, prin realizarea unor linii de amoniac care să lucreze la o presiune unică pentru întreaga instalație, desființându-se compresorul de sinteză. De aceea, pentru completarea datelor existente și verificarea lor, s-au obținut valorile lui α și β prin rezolvarea ecuațiilor (96) și (97) la calculator, în condițiile:

$$x_{H_2O}^0 = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10;$$

$$T = 600; 700; 800; 900; 1000; 1100; 1200; 1300 \text{ K};$$

$$P = 1; 10; 20; 30; 40; 50; 100 \text{ at.}$$

S-au extins astfel intervalele de variație a celor trei parametri încât să includă atât condițiile de desfășurare a proceselor din liniile industriale actuale cât și din cele de perspectivă. Extinzând intervalul temperaturii, datele obținute vor permite și analiza evoluției compoziției pe lungimea reactorului, ținând seama de profilul temperaturii în reactorul tubular.

Datele obținute sînt prezentate în tabelele 17 - 23 din anexa 1, sub forma variației gradelor de transformare α , β și η_{CO} cu temperatura și raportul inițial $x_{H_2O}^0$, la diferite pre-

siuni. Mărimea η_{CO} s-a calculat ca raport β/α .

Înlocuind mărimile α și β , astfel obținute, în ecuațiile (54) și (57) la trei temperaturi inițiale (720, 760 și 800 K), s-au obținut mărimile ΔH_{ex} și respectiv ΔH_c , prezentate în tabelele 24-41, din anexa 2.

4.1.4. Analiza rezultatelor

Trebuie subliniat, în primul rând, că valorile numerice ale mărimilor α și β obținute concordă cu cele existente în literatură pentru intervalele cercetate anterior /22,23/. Astfel, la $P = 20$ at., $T = 900$ K și $\dot{x}_{H_2O}^0 = 4$, valorile obținute de noi și cele existente, scrise în paranteză, sînt: $\alpha = 0,334$ (0,333); $\beta = 0,285$ (0,284). Aceasta confirmă și validitatea datelor obținute de noi, pentru prima dată, în condițiile: $\dot{x}_{H_2O}^0 = 3; 5; 8; 10$; $P = 40; 50; 100$ at. și $T = 1100 - 1300$ K.

Pentru evidențierea influenței parametrilor T , P și $\dot{x}_{H_2O}^0$ asupra gradelor de transformare α , β și η_{CO} precum și asupra consumurilor specifice de căldură, s-au trasat diagramele din figurile 5-27.

În figurile 5-10, este evidențiată influența concomitentă a temperaturii și compoziției inițiale asupra gradelor de transformare la diferite presiuni. Datele confirmă variația calitativ previzibilă: α crește cu T , η_{CO} scade cu T , ambele grade de transformare cresc cu raportul $\dot{x}_{H_2O}^0$. Importanța diagramelor este în special de ordin cantitativ, la o presiune dată putînd fixa perechile de T și $\dot{x}_{H_2O}^0$ pentru a obține gradele de transformare dorite.

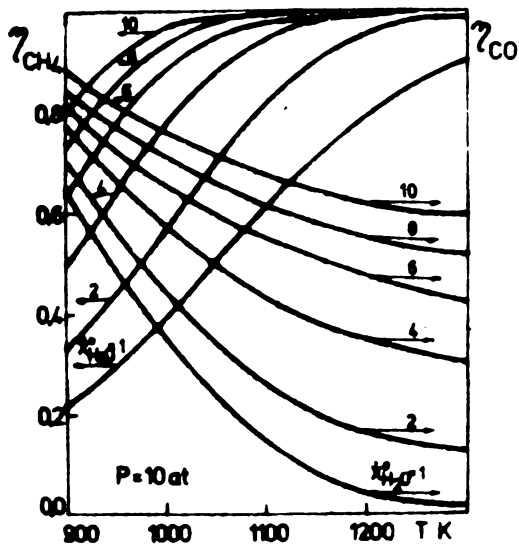


Fig.5 Variația gradelor de transformare η_{CH_4} și η_{CO} cu T și $x_{H_2O}^0$, la $P = 10\text{at}$.

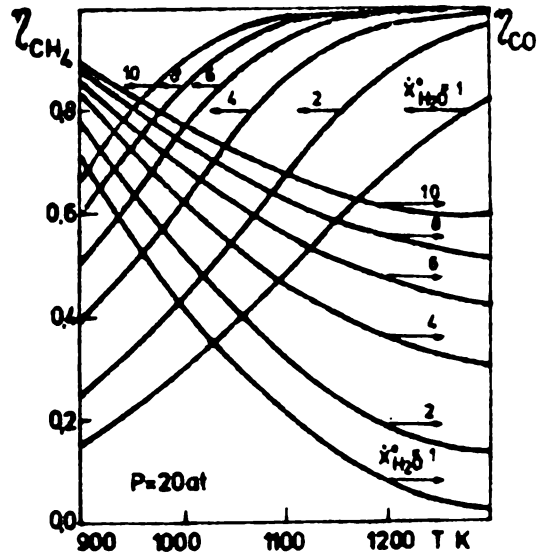


Fig.6 Variația lui η_{CH_4} și η_{CO} cu T și $x_{H_2O}^0$, la $P = 20\text{at}$.

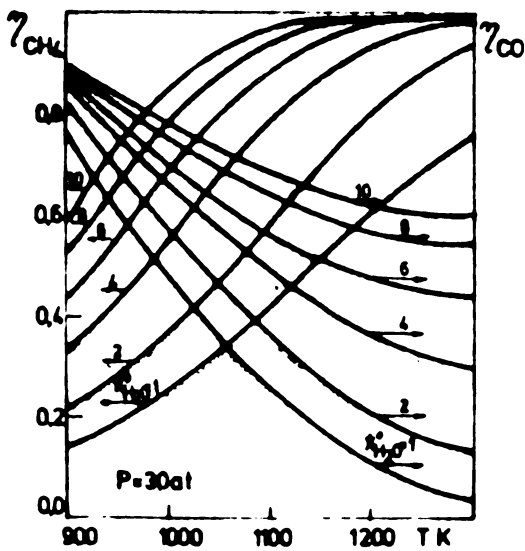


Fig.7 Variația lui η_{CH_4} și η_{CO} cu T și $x_{H_2O}^0$, la $P = 30\text{at}$.

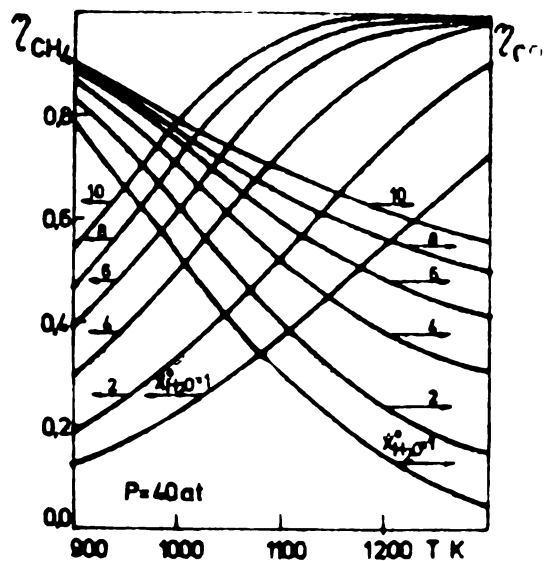


Fig.8 Variația lui η_{CH_4} și η_{CO} cu T și $x_{H_2O}^0$, la $P = 40\text{at}$.

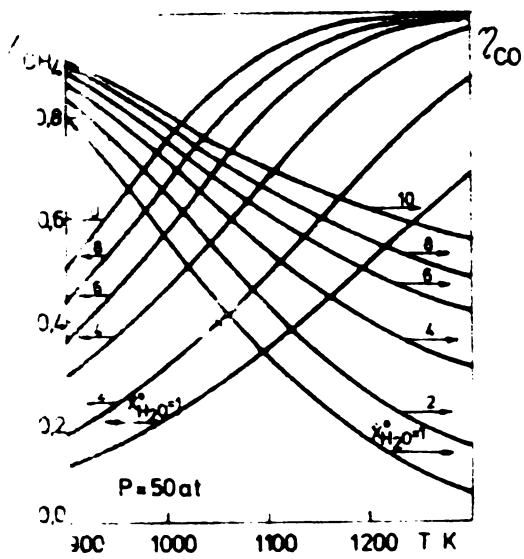


Fig.9 Variația lui η_{CH_4} și η_{CO} cu T și $x_{H_2O}^0$, la $P = 50 \text{at}$.

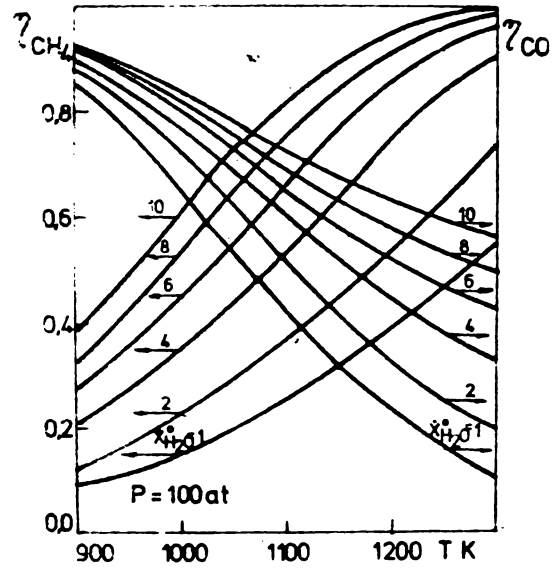


Fig.10 Variația lui η_{CH_4} și η_{CO} cu T și $x_{H_2O}^0$, la $P = 100 \text{at}$.

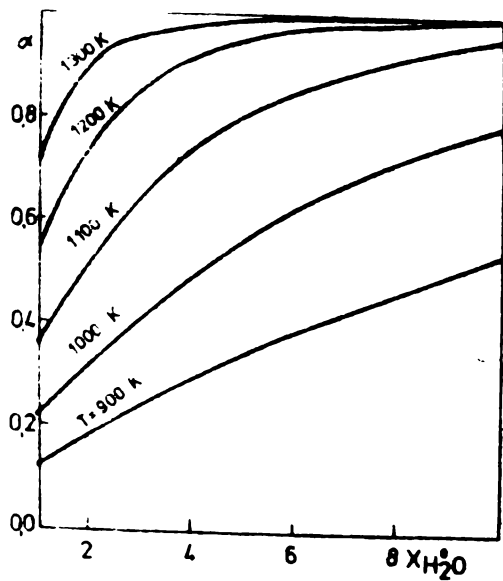


Fig.11 Variația lui η_{CH_4} cu $x_{H_2O}^0$ și T la $P = 40 \text{at}$.

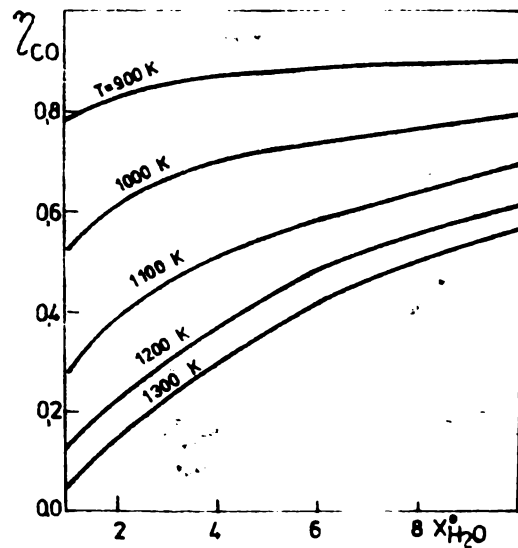


Fig.12 Variația lui η_{CO} cu $x_{H_2O}^0$ și T la $P = 40 \text{at}$.

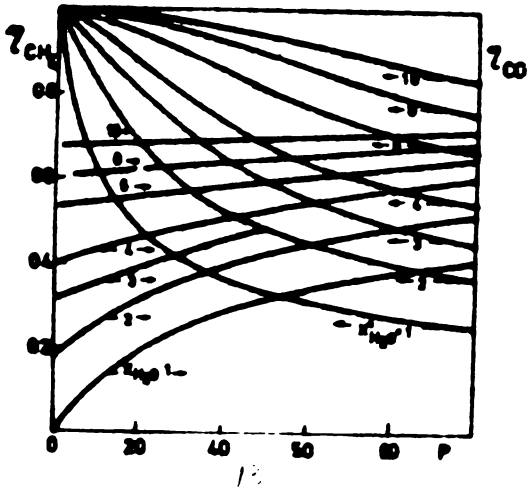


Fig.13 Dependenta lui η_{CH_4} și η_{∞} de P și $x_{H_2O}^0$ la $T=1100$ K

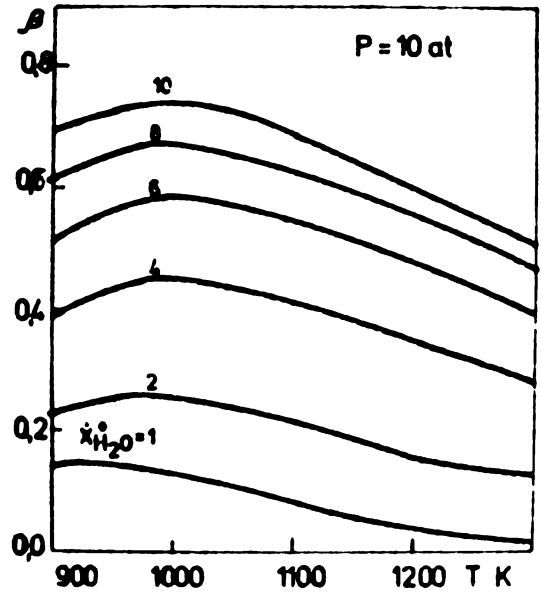


Fig.14 Variația lui β cu T și $x_{H_2O}^0$ la $P=10$ at.

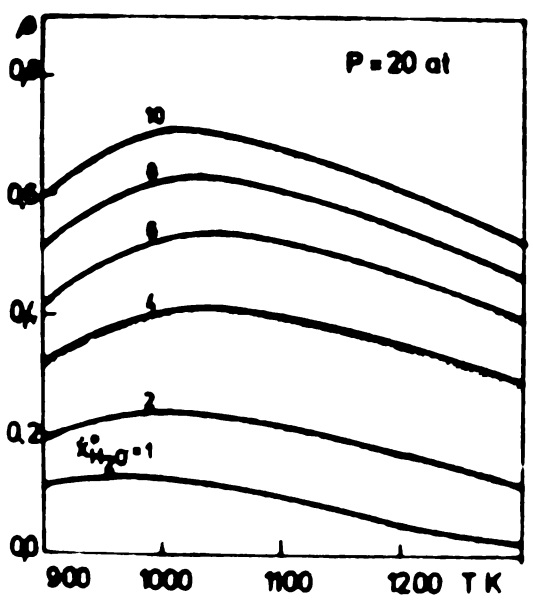


Fig.15 Dependenta lui β de T și $x_{H_2O}^0$ la $P=20$ at.

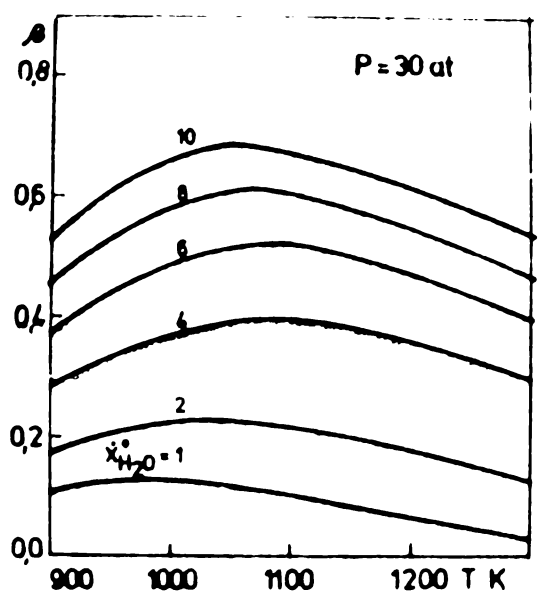


Fig.16 Dependenta lui β de T și $x_{H_2O}^0$ la $P=30$ at.

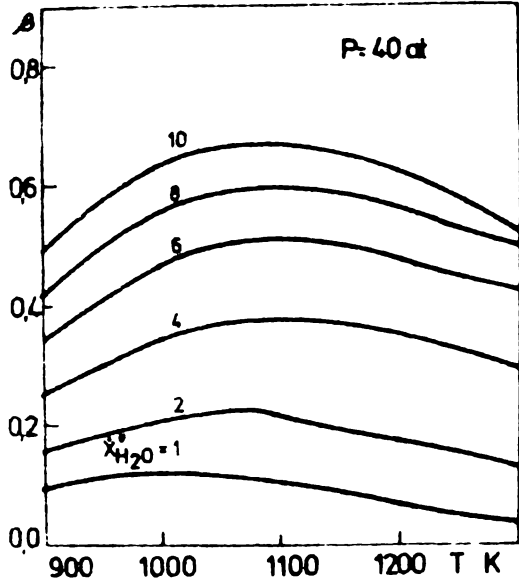


Fig.17 Variația lui β cu T și $\dot{x}_{H_2O}^0$ la $P = 40$ at.

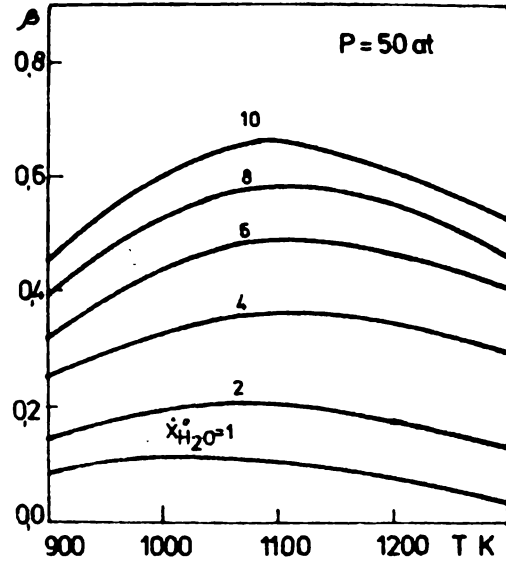


Fig.18 variația lui β cu T și $\dot{x}_{H_2O}^0$ la $P = 50$ at.

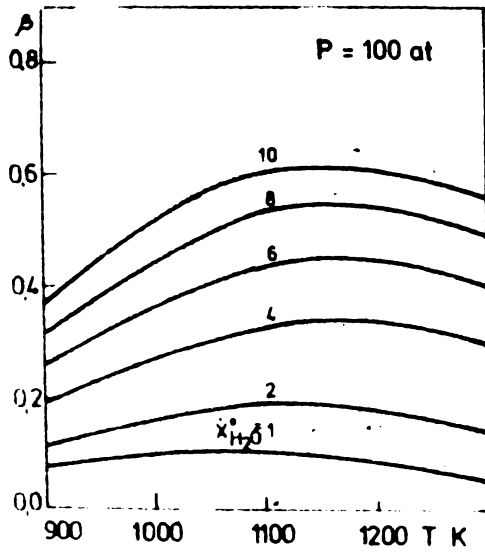


Fig.19 Variația lui β cu T și $\dot{x}_{H_2O}^0$ la $P = 100$ at.

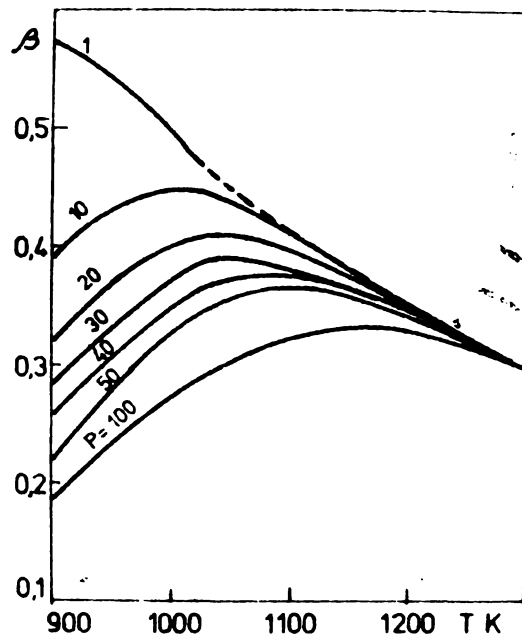


Fig.20 Variația lui β cu P și T la $\dot{x}_{H_2O}^0 = 4$. .

Din figurile 11 și 12 rezultă că influența raportului $x_{\text{H}_2\text{O}}^0$ este cu atât mai puternică cu cât temperatura este mai mică, în cazul lui η_{CH_4} și invers, în cazul lui η_{CO} . Deoarece interesează în mod deosebit mărimea η_{CH_4} - măsură directă a eficienței procesului - rezultă că la temperaturi mai mari de 1100 K, creșterea raportului $x_{\text{H}_2\text{O}}^0$ peste valoarea 5 este, practic, inutilă.

Curbele din figura 13 relevă influența negativă a presiunii asupra gradului de transformare a metanului în special la excese mici de vapori de apă.

Deși reacția (3) este fără variație de volum, η_{CO} , datorită stoechiometriei complexe a procesului, crește cu presiunea în special la excese mici de vapori de apă și la presiuni mai mici de 50 at.

Variația mărimii β cu temperatura și compoziția, pentru diferite presiuni, este reprezentată în figurile 14-19. Aceste diagrame evidențiază un maxim al lui β care apare la temperaturi cu atât mai mari cu cât crește $x_{\text{H}_2\text{O}}^0$.

Curbele din figura 20 arată faptul că maximum lui β în raport cu temperatura este influențat și de presiune, deplasându-se spre temperaturi mai mici cu cât scade presiunea.

În figurile 21-26 s-au reprezentat variațiile consumului specific de căldură cu temperatura și compoziția inițială la diferite presiuni. Din aceste diagrame se remarcă existența unui minim al variației lui ΔH_c cu temperatura. Temperatura optimă corespunzătoare nu are însă o valoare fixă ci depinde de ceilalți parametri. Astfel, la P și T_0 constante, valoarea optimă a temperaturii se deplasează spre valori mai mici pe măsură ce crește excesul de abur iar, la condiții inițiale date

($\dot{x}_{H_2O}^0$ și T_0), creșterea presiunii de lucru duce la creșterea temperaturii care minimalizează consumul de căldură. Evident, creșterea temperaturii de preîncălzire a amestecului inițial (T_0), duce la scăderea liniară a consumului de căldură, fapt care rezultă din figura 27.

Existența valorilor optime ale temperaturii, găsită prin analiza procesului la calculator pe baza modelelor matematice de bilanț de masă și căldură, poate fi atribuită caracterului termic opus al reacțiilor (2) și (3). În acest sens se poate remarca faptul că minimum consumului de căldură din diagramele $\Delta H_c - T$ coincide cu maximum variației lui β cu T la aceleași valori ale celorlalți parametri. Corespunzător acestor consumuri minime de căldură se pot determina, cu ajutorul relațiilor (68) sau (80), consumurile minime de combustibil. Acestea se vor analiza în capitolul 5 comparativ cu valorile măsurate experimental.

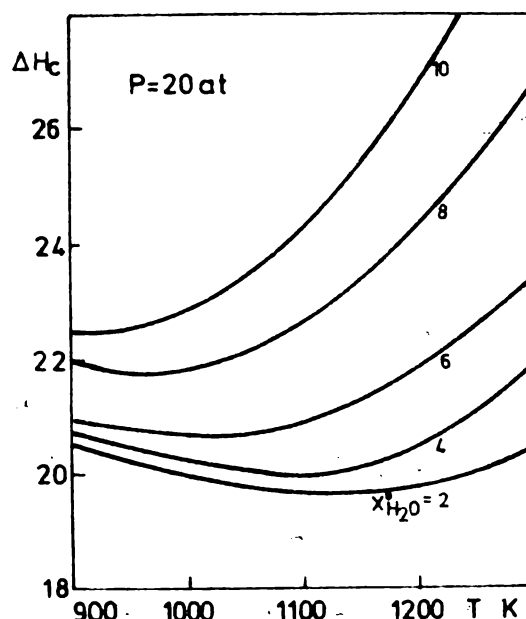
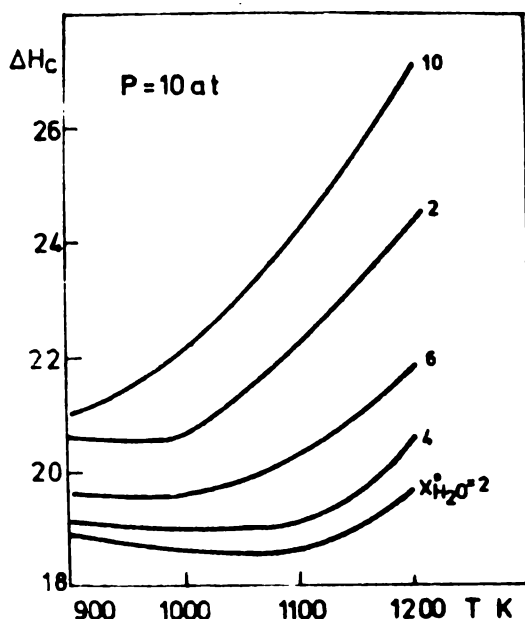


Fig.21 Variația lui ΔH_c cu T și $\dot{x}_{H_2O}^0$, la $P = 10$ at.

Fig.22 Variația lui ΔH_c cu T și $\dot{x}_{H_2O}^0$ la $P = 20$ at.

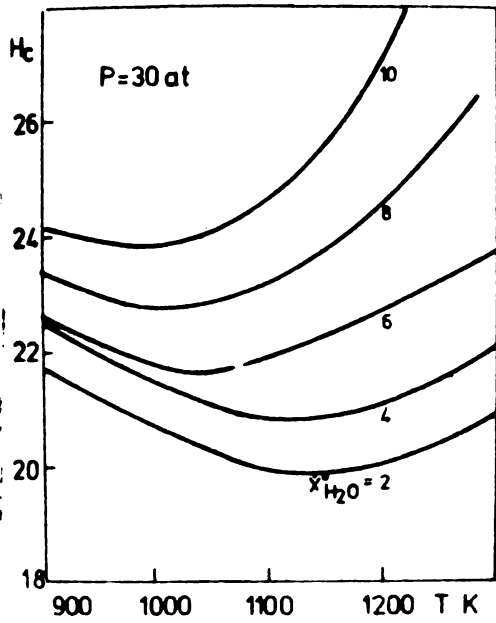


Fig.23 Variația lui ΔH_c cu T și $\dot{x}_{H_2O}^0$ la $P = 30$ at.

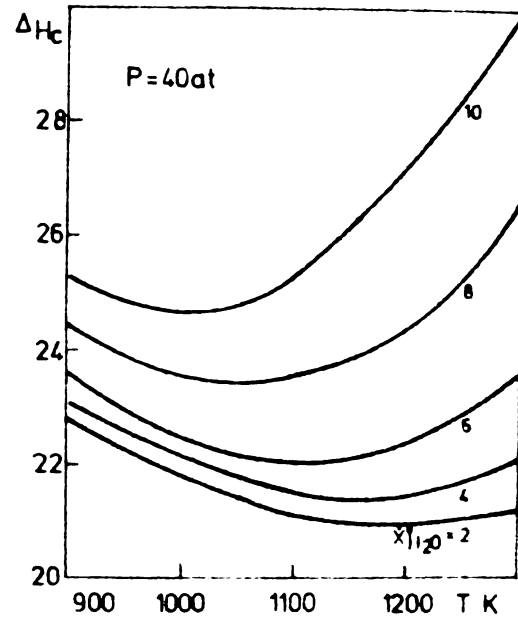


Fig.24 Variația lui ΔH_c cu T și $\dot{x}_{H_2O}^0$ la $P = 40$ at.

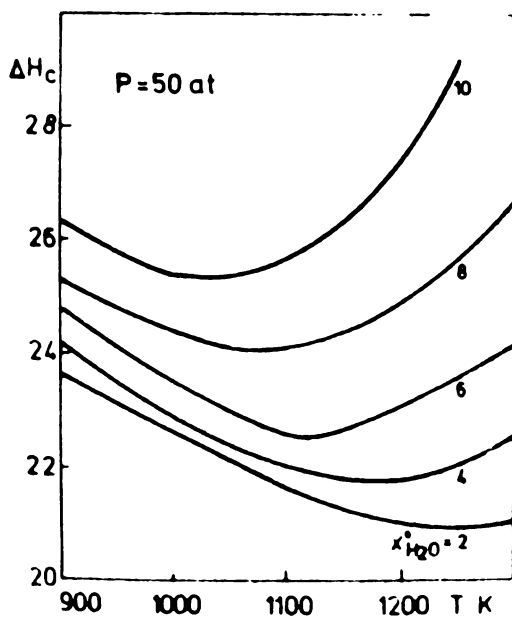


Fig.25 Variația lui ΔH_c cu T și $\dot{x}_{H_2O}^0$ la $P = 50$ at.

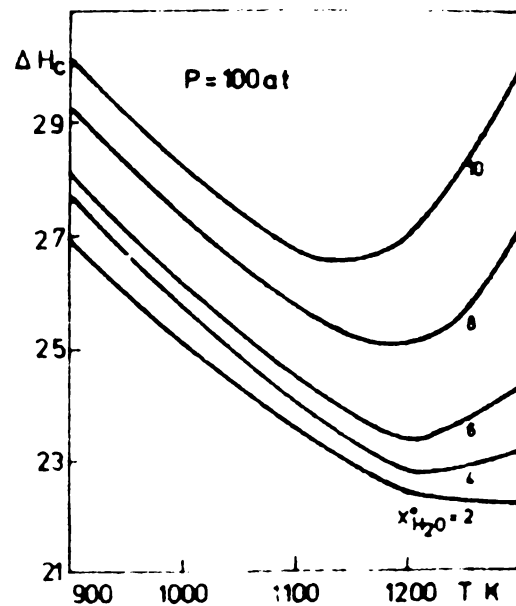


Fig.26 Variația lui ΔH_c cu T și $\dot{x}_{H_2O}^0$ la $P = 100$ at.

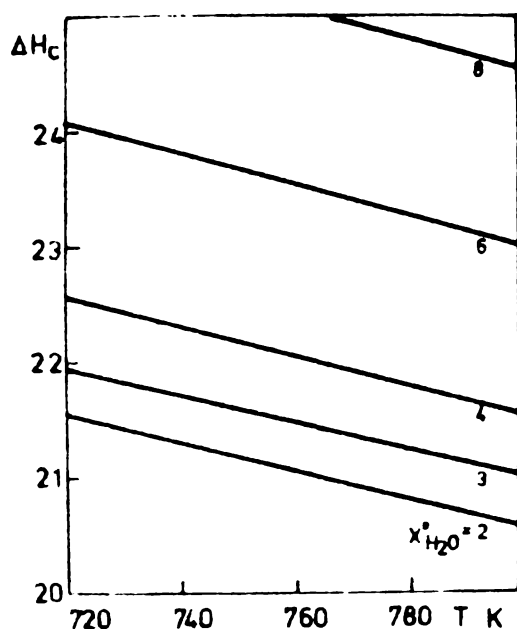


Fig.27 Variația consumului specific de căldură cu temperatura inițială și $x_{H_2O}^0$ la $T = 1100 \text{ K}$ și $P = 40 \text{ at.}$

Datele obținute prin analiza procesului de conversie a metanului cu vapori de apă, la calculator, pe baza modelelor matematice de bilanț de masă și căldură stabilite în capitolele 2 și 3 evidențiază o interdependență complexă a performanțelor procesului (grade de transformare, consum specific de căldură) cu parametrii tehnologici. Pe baza acestor date, la o presiune de lucru fixată se poate stabili setul de parametri care, în ipoteza desfășurării procesului la echilibru, maximizează performanțele procesului.

În continuare se tratează, în mod analog, procesul de conversie a metanului cu amestec de vapori de apă și dioxid de carbon cu scopul evidențierii influenței pe care o poate avea prezența CO_2 - ului (fie introdus în amestecul metan - abur, fie datorită utilizării gazelor naturale cu conținut ridicat de CO_2) asupra performanțelor procesului.

4.2. Conversia metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon

4.2.1. Modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru

Acest proces, așa cum s-a arătat în capitolul 2, este definit prin ecuația caracteristică (20) și ecuațiile stoichiometrice (3) și (5). Aplicând și în acest caz metoda constantelor de echilibru, în ipoteza comportării ideale a masei de reacție, se obțin ecuațiile (109) și (110):

$$K_{p3} = \frac{(\alpha + \beta)(\dot{x}_{CO_2}^0 - \alpha + 2\beta)}{(\alpha - \beta)(\dot{x}_{H_2O}^0 - 2\beta)} \quad (109)$$

$$K_{p5} = \frac{16 P^2 (\alpha - \beta)^2 (\alpha + \beta)^2}{(1 - \alpha)(\dot{x}_{CO_2}^0 - \alpha + 2\beta)(1 + \dot{x}_{CO_2}^0 + \dot{x}_{H_2O}^0 + 2\alpha)^2} \quad (110)$$

Pentru dependența constantei K_{p3} de temperatură se utilizează relația (100) iar pentru K_{p5} relația (111) stabilită în această lucrare, pe baza datelor din tabelul 10:

$$\lg K_{p5} = - \frac{12078,07}{T} + 8,595279 - 2,410839 \cdot 10^{-3} T + 0,228736 \cdot 10^{-6} T^2 + 8,0463 \lg T \quad (111)$$

Dacă în locul gradelor de transformare α și β se utilizează mărimile x_{CH_4} și $y = x_{H_2}/x_{CO}$, măsurabile direct, ecuațiile (109) și (110) devin:

$$K_{p3} = \frac{\dot{x}_{CO_2}^0 (1 + 2x_{CH_4})(1 + y) + (1 - A x_{CH_4})(y - 3) y}{\dot{x}_{H_2O}^0 (1 + 2x_{CH_4})(1 + y) - 2(1 - A x_{CH_4})(y - 1)} \quad (112)$$

$$K_{P5} = \frac{16 P^2 (1 - A x_{CH_4})^4 y^2}{(2+A)^2 (1+y)^2 \dot{x}_{CO_2}^0 (1+2x_{CH_4})(1+y) + (1-Ax_{CH_4})(y-3) x_{CH_4}} \quad (113)$$

4.2.2. Metoda de rezolvare numerică la calculator

Sistemul format din ecuațiile algebrice neliniare (109) și (110), împreună cu ecuațiile constantelor de echilibru s-a rezolvat, prin programare la calculator, prin varianta Davidenco /114/ a metodelor numerice expuse anterior.

4.2.3. Rezultate obținute

S-au obținut numeroase valori ale mărimilor α și β , respectiv x_{CH_4} și y , pentru următoarele intervale de variație a parametrilor tehnologici:

$P = 10; 20; 30; 40; 50$ at.;

$T = 900; 1000; 1100; 1200; 1300$ K;

$\dot{x}_{H_2O}^0 = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8;$

$\dot{x}_{CO_2}^0 = 0; 1; 2; 3; 4; 5.$

În tabelele 42-46, din anexa 3, se prezintă, concentrat, valorile obținute pentru gradele de transformare α și β în intervalele: $P = 10-50$ at., $T = 900 - 1200$ K, $\dot{x}_{H_2O}^0 = 1 - 8$, $\dot{x}_{CO_2}^0 = 1 - 4$, renunțându-se la datele mai puțin semnificative.

Comparând datele din tabelele 42-46 cu cele din tabelele 18-22, se remarcă faptul că, la $\dot{x}_{CO_2}^0 = 0$, gradele de transformare pentru procesul de reformare cu amestec de vapori de apă și dioxid de carbon devin aproape identice cu cele obținute anterior, pentru procesul de reformare cu abur. Astfel, din tabelul 21 la $P = 40$, $T = 1100$ K și $\dot{x}_{H_2O}^0 = 3$, rezultă $\alpha = 0,7369$.

iar din tabelul 43, la $\dot{x}_{\text{CO}_2}^0 = 0$ și ceilalți parametri identici, rezultă $\alpha = 0,735743$. Abaterea de aproximativ 0,1% se păstrează la toate datele. La β diferențele sînt mai mari.

4.2.4. Analiza rezultatelor

Datele prezentate în tabelele 42-46 cît și diagramele din figurile 28-36 permit analiza influenței parametrilor $\dot{x}_{\text{CO}_2}^0$, $\dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^0$, P și T asupra gradelor de transformare α și β cît și asupra compoziției gazului exprimată prin mărimile x_{CH_4} și y . Dintre parametri interesează în mod deosebit raportul $\dot{x}_{\text{CO}_2}^0$ ca factor specific al acestui proces față de procedeul convențional de reformare a metanului, la care $\dot{x}_{\text{CO}_2}^0 = 0$.

Datorită complexității procesului, influența lui $\dot{x}_{\text{CO}_2}^0$ depinde și de valorile celorlalți parametri. Astfel, la temperaturi de 900 și 1000 K, prin adăugarea dioxidului de carbon, gradul de transformare α scade la început (cînd $\dot{x}_{\text{CO}_2}^0 = 1 - 2$) apoi crește, depășind valoarea inițială. La temperaturi mari, de 1100 și 1200 K, acest fenomen apare, deși foarte slab, doar la rapoarte $\dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^0 \geq 6$.

Astfel, din tabelul 45 se vede că la 900 K, $P = 40$ at. și $\dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 4$, α scade de la 0,299031, pentru $\dot{x}_{\text{CO}_2}^0 = 0$, la 0,256461 la $\dot{x}_{\text{CO}_2}^0 = 1$; apoi crește din nou atîngînd, la $\dot{x}_{\text{CO}_2}^0 = 4$, valoarea 0,296436. Din același tabel se vede că la 1000 K scăderea inițială a lui α cu $\dot{x}_{\text{CO}_2}^0$ este mai puțin accentuată.

Din figurile 28-31 rezultă că la $T = 1100$ K, indiferent de presiune, atunci cînd $\dot{x}_{\text{H}_2\text{O}}^0 < 6$, gradul de transformare crește continuu cu $\dot{x}_{\text{CO}_2}^0$. Creșterea este cu atît mai puter-

nică cu cât $\dot{x}_{H_2O}^0$ este mai mic. Astfel, din tabelul 45, rezultă că la $T = 1100$ K și $P = 40$ at. dacă $\dot{x}_{H_2O}^0 = 3$, prin adăugarea unui mol de CO_2 , gradul de transformare α crește de la 0,647818 la 0,687257. Dacă, la aceleași P și T , dar $\dot{x}_{H_2O}^0 = 2$, se adaugă un mol de CO_2 , α crește de la 0,531456 la 0,605407.

Se poate trage concluzia, în final, că la temperaturi mai mari de 1100 K și rapoarte $\dot{x}_{H_2O}^0 < 6$, adăugarea dioxidului de carbon în amestecul metan - abur, duce la creșterea gradului de transformare a metanului.

Din tabele cât și din figurile 28-31 rezultă că gradul de transformare β scade, în toate condițiile, cu creșterea raportului $\dot{x}_{CO_2}^0$. Mai mult, la anumite valori ale acestuia, în funcție și de $\dot{x}_{H_2O}^0$, reacția (3) decurge în sens invers iar sistemul nu dă soluții reale și pozitive (în aceste condiții în tabele apar linii).

Din figura 32 rezultă influența concomitentă a lui $\dot{x}_{CO_2}^0$ și a temperaturii T asupra lui α , la $P = 40$ at. și $\dot{x}_{H_2O}^0 = 3$. Se remarcă din nou faptul că, la $T \geq 1100$ K, creșterea lui α cu $\dot{x}_{CO_2}^0$ este mai accentuată decât la temperaturi mai mici.

Din figura 33 rezultă influența presiunii asupra lui α și β la diferite rapoarte $\dot{x}_{CO_2}^0$ atunci când $\dot{x}_{H_2O}^0 = 3$ și $T = 1100$ K. Curbele sînt aproximativ paralele de aceea se poate spune că influența presiunii nu depinde de valoarea lui $\dot{x}_{CO_2}^0$.

Calitatea gazului de sinteză rezultat exprimată prin x_{CH_4} și y , rezultă din figurile 34 și 35. Se remarcă scăderea puternică a concentrației metanului netransformat cu creșterea lui $\dot{x}_{CO_2}^0$ mai ales la rapoarte $\dot{x}_{H_2O}^0 < 5$.

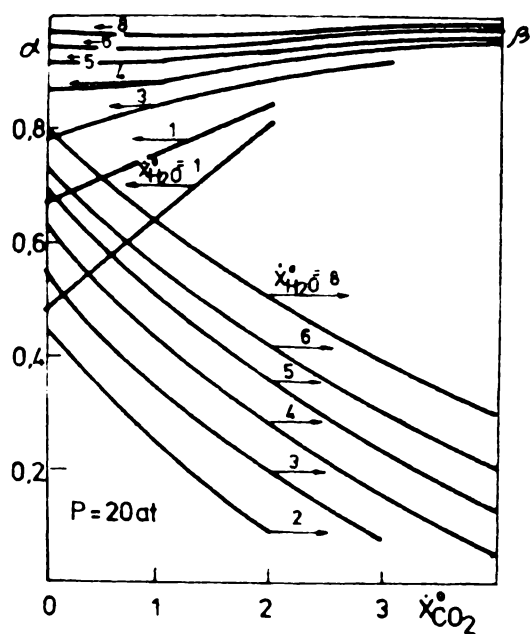


Fig.28 Variația lui α și β cu $x_{CO_2}^0$ și $x_{H_2O}^0$ la $P = 20$ at. și $T = 1100$ K.

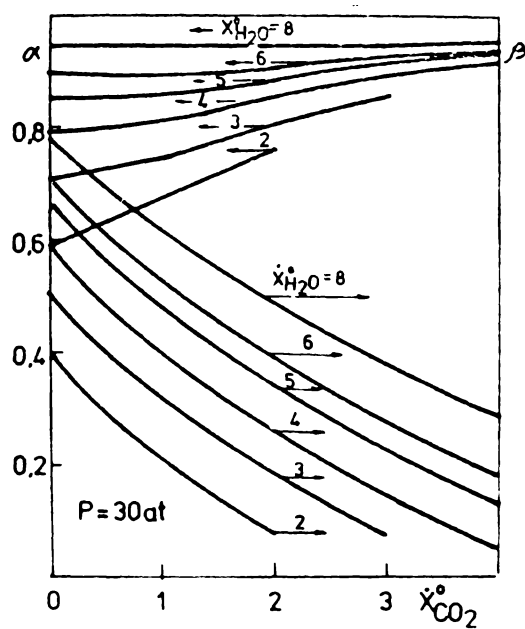


Fig.29 Variația lui α și β cu $x_{CO_2}^0$ și $x_{H_2O}^0$ la $P = 30$ at. și $T = 1100$ K.

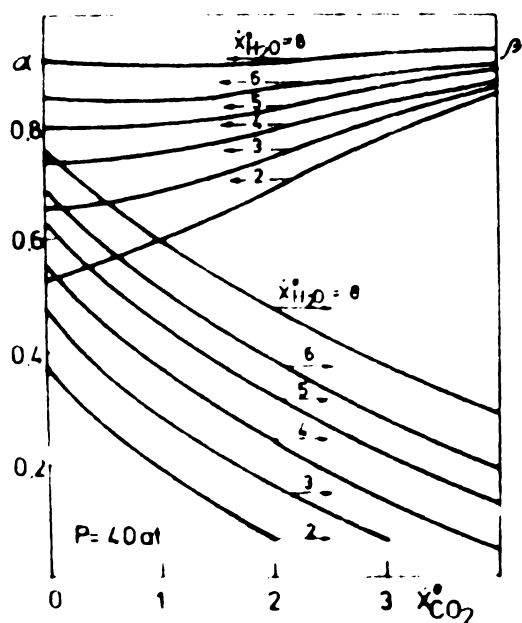


Fig.30 Variația lui α și β cu $x_{H_2O}^0$ și $x_{CO_2}^0$ la $P = 40$ at. și $T = 1100$ K.

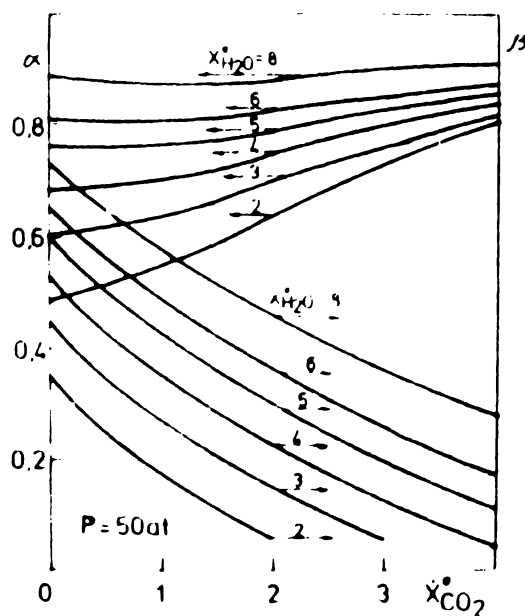


Fig.31 Variația lui α și β cu $x_{H_2O}^0$ și $x_{CO_2}^0$ la $P = 50$ at. și $T = 1100$ K.

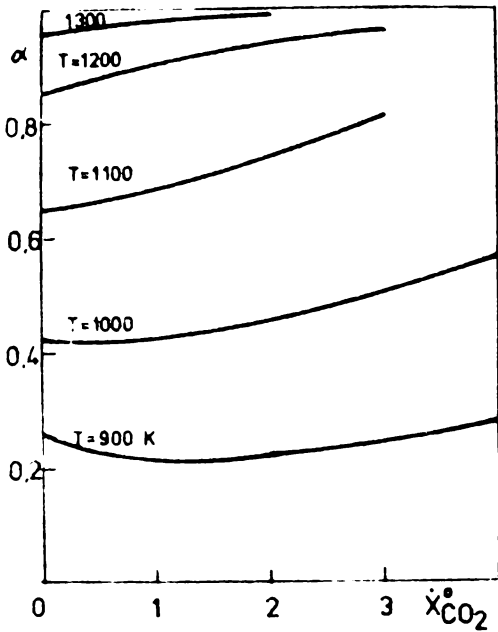


Fig.32 Variația lui α cu $\dot{x}_{CO_2}^0$ și T la $P = 40$ at. și $\dot{x}_{H_2O}^0 = 3$

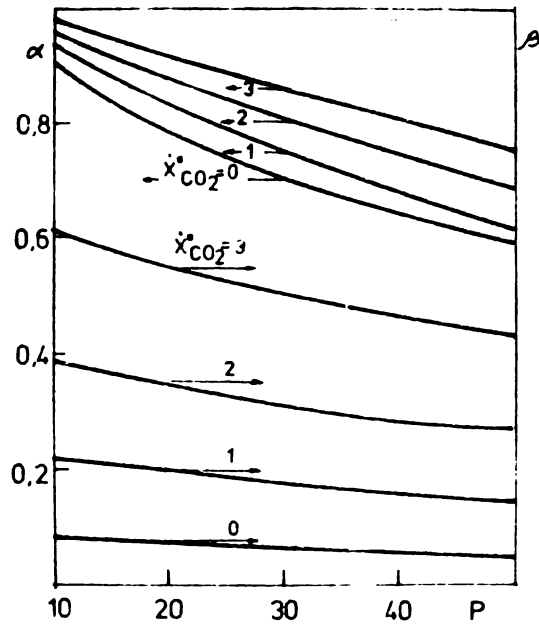


Fig.33 Variația lui α și β cu P și $\dot{x}_{CO_2}^0$ la $T = 1100$ K și $\dot{x}_{H_2O}^0 = 3$

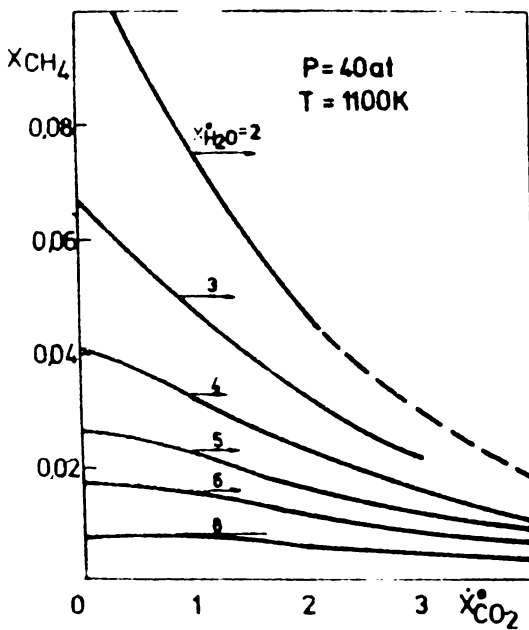


Fig.34 Variația lui x_{CH_4} cu $\dot{x}_{CO_2}^0$ și $\dot{x}_{H_2O}^0$ la $P = 40$ at. și $T = 1100$ K.

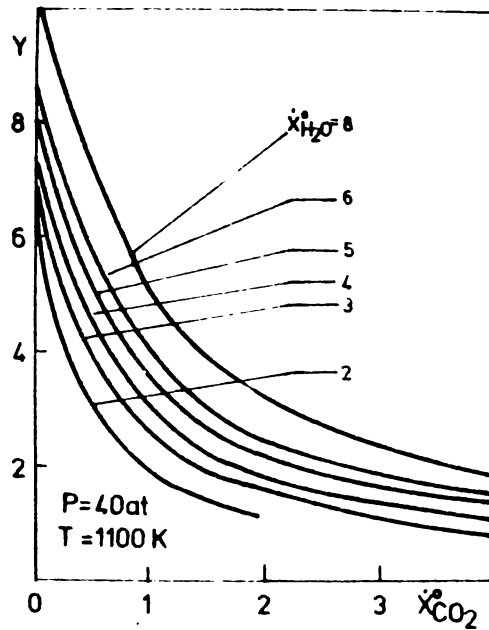


Fig.35 Dependența raportului y de $\dot{x}_{CO_2}^0$ și $\dot{x}_{H_2O}^0$ la $P = 40$ at. și $T = 1100$ K.

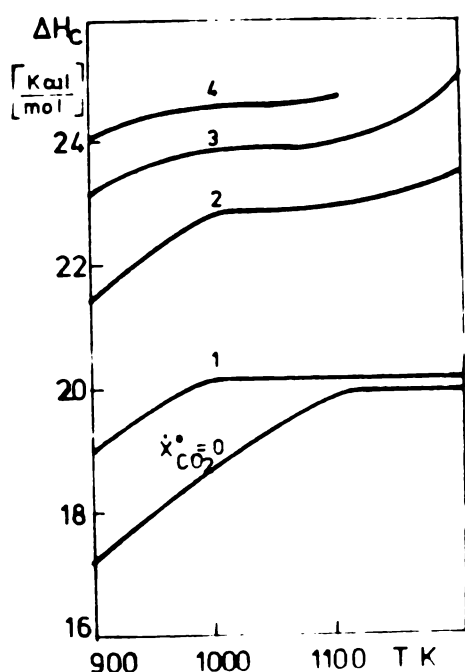


Fig.36 Variația consumului specific ΔH_c [Kcal/Kmol] cu T și $\dot{x}_{CO_2}^0$ la $P = 40$ at., $\dot{x}_{H_2O}^0 = 3$ și $T_0 = 800$ K în procesul de conversie a metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon

Raportul y scade brusc cu $\dot{x}_{CO_2}^0$ putîndu-se astfel obține gaze cu $y = 1 - 3$ necesare sintezei alcoolilor.

Eficiența reformării metanului cu amestec de vapori de apă și dioxid de carbon este ilustrată mai ales de creșterea lui α la $T \geq 1100$ K și $\dot{x}_{H_2O}^0 < 6$ și, evident, de scăderea corespunzătoare a lui x_{CH_4} .

Prin rezolvarea ecuațiilor (86) și (90) se pot determina mărimile $\Delta H_{ext}/n_{CH_4}^0 = \Delta H'$ și respectiv ΔH_c în funcție de parametrii P , T , $\dot{x}_{H_2O}^0$, $\dot{x}_{CO_2}^0$ și T_0 .

În tabelul 47 sînt prezentate rezultatele obținute la $P = 40$ at., $\dot{x}_{H_2O}^0 = 3$ și $T_0 = 800$ K pentru a evidenția influența temperaturii și a raportului $\dot{x}_{CO_2}^0$.

Din tabel, precum și din diagrama 36 rezultă că, de aceeași dată, nu mai apare un minim al consumului specific de căldură în funcție de temperatură ci doar un palier în intervalul 1000 - 1100 K. Temperatura de lucru trebuie deci aleasă în acest interval la celelalte condiții date. Se remarcă de asemenea fup-

tul că ΔH_c crește cu raportul $\dot{x}_{CO_2}^o$ în special la valori mici ale acestuia.

La rapoarte $\dot{x}_{CO_2}^o > 2$, creșterea cu o unitate a lui $\dot{x}_{CO_2}^o$ duce la creșteri ale consumului specific de căldură de aproximativ 1 Kcal/mol H_2 . De aceea, la alegerea condițiilor de lucru și aprecierea eficienței procesului de conversie a metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon trebuie luate în considerație toate aspectele ce se desprind din acest studiu:

- creșteri importante ale gradului de transformare α ,
- economii de abur,
- obținerea unor gaze cu compoziții variate și
- consumuri de căldură puțin mai mari.

Tabelul 47. Variația consumului de căldură cu T și $\dot{x}_{CO_2}^o$, la $P = 40$ at., $\dot{x}_{H_2O}^o = 3$ și $T_0 = 800$ K
($\Delta H'$ [Kcal/Kmol CH_4], ΔH_c [Kcal/Kmol]· H_2)

T K	$\dot{x}_{CO_2}^o$	$\dot{x}_{CO_2}^o$				
		0	1	2	3	4
900	$\Delta H'$	17149,05	16949,59	19509,40	22946,21	26012,96
	ΔH_c	17322,28	19736,36	21438,90	23168,62	24059,34
1000	$\Delta H'$	31617,41	35734,36	42031,90	48588,11	55078,96
	ΔH_c	18793,04	21336,49	22798,80	23831,70	24646,03
1100	$\Delta H'$	49975,73	58688,00	68993,90	77347,00	-
	ΔH_c	19286,71	21350,41	22961,21	23887,30	-
1200	$\Delta H'$	67757,92	76906,94	88316,32	96813,21	-
	ΔH_c	19775,25	21393,94	23556,00	25154,13	-

4.3. Conversia gazului natural cu vapori de apă

În cazul în care gazul natural conține, pe lângă metan, cantități importante de hidrocarburi gazoase superioare, mode-

lul matematic al desfășurării procesului de conversie a acestuia cu vapori de apă este alcătuit din ecuațiile (96), (97), (99) și (100) în care se înlocuiește compoziția inițială fictivă calculată cu relațiile (38) - (41). Ca urmare, datele prezentate în tabelele 17 - 23 se pot folosi la analiza acestui proces, după precizarea compoziției inițiale fictive.

CAPITOLUL 5. VERIFICAREA EXPERIMENTALA A MODELELOR
MATEMATICE DE BILANT

5.1. Parametrii care trebuie determinați

Ecuatiile secundare de bilanț de masă, grupate în tabelul 8, evidențiază faptul că pentru concretizarea bilanțului de materiale într-o instalație oarecare de conversie a metanului cu vapori de apă, sînt necesare două mărimi finale: X_{CH_4} și X_{CO_2} . În cazul bilanțului real acestea sînt concentrații care se măsoară direct, la ieșirea din reactor.

Utilizarea ecuațiilor primare de bilanț presupune mai întîi calculul gradelor de transformare α și β , în funcție de parametri determinați X_{CH_4} și X_{CO_2} , folosind relațiile (18) și (19) stabilite în acest scop.

În ambele variante se presupun cunoscute mărimile de intrare: debitul de gaz metan (V_{gm}^0 sau n_{gm}^0), compoziția inițială a gazului metan ($X_{CH_4}^0$) și debitul de abur la intrare ($n_{H_2O}^0$ sau $m_{H_2O}^0$).

Ecuția (54) de bilanț termic, cu care se determină consumul de căldură include, ca parametru care trebuie determinat, temperatura masei de reacție la ieșirea din reactor (T). Ecuția (68) cu care se determină consumul de combustibil include, ca parametru care trebuie determinat, temperatura gazelor de ardere care părăsesc zona de radiație a cuptorului de încălzire (T_a). Si în cazul bilanțului termic se presupun cunoscute mărimile inițiale: T_0 - temperatura amestecului metan-abur la intrarea în reactor, T_{01} - temperatura gazului combustibil la intrarea în arzător, T_{02} - temperatura comburantului (aerul) la

intrarea în arzător, debitul de gaz combustibil ($V_{\text{CH}_4}^{\text{O}}$)_{ard.}, debitul de comburant ($V_{\text{aer}}^{\text{O}}$) precum și presiunea (P_0) a amestecului metan-abur la intrarea în reactor.

În concluzie, la procesul de conversie a metanului cu vapori de apă, trebuie determinate două concentrații finale (X_{CH_4} și X_{CO_2}) pentru concretizarea bilanțului de materiale și două temperaturi finale (T și T_a) pentru concretizarea bilanțului termic, folosind modelele matematice de bilanț stabilite. Aceleași mărimi sînt necesare și pentru celelalte două variante ale procesului.

5.2. Valori experimentale ale parametrilor care trebuie determinați. Verificarea modelelor

Pentru a testa, la scară industrială, valabilitatea modelelor de bilanț stabilite s-au făcut determinări la două instalații industriale de conversie a gazului natural din cadrul liniilor de amoniac tip "H.G." și respectiv tip "K." Instalația tip "H.G.", de la C.I.C. Turnu Măgurele, a fost analizată în cadrul unor contracte de cercetare științifică la cererea Centralei de îngrășăminte chimice /101,102/.

Schița acestei instalații, cu specificarea punctelor de măsură a mărimilor finale și inițiale, este prezentată în figura 37.

În tabelul 48 sînt prezentate valorile medii zilnice ale mărimilor inițiale și ale parametrilor determinați pentru o perioadă de 12 zile. Pentru caracterizarea statistică a datelor primare măsurate s-au folosit: media aritmetică ($\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$), dispersia ($\sigma = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$) și abaterea medie pătratică

Tabloul 40. Date initiale și parametrii măsurai la instalația tip "H.G." Turnu Măgurele

Nr. Gel.	Parametrii determinați				Date initiale									
	X_{CH_4}	X_{CO_2}	T [K]	T_a [K]	V_{gm}^0 [m^3N/h]	$X_{CH_4}^0$	$m_{H_2O}^0$ [kg/h]	T_0 [K]	P_0 [at]	P [at]	T_{O1} [K]	T_{O2} [K]	V_{gm}^0 ard. [m^3N/h]	V_{aer}^0 [m^3N/h]
1	0,1047	0,1200	1007	1193	21600	0,9932	75000	708	31,5	26,5	293	495	10000	106530
2	0,1010	0,1390	1008	1188	21637	0,9910	75000	713	31,0	26,5	293	492	10000	115200
3	0,1038	0,1520	1008	1199	21637	0,9940	75000	711	31,0	26,0	293	495	10000	116800
4	0,1022	0,1340	1008	1188	21900	0,9901	75000	708	31,0	26,5	293	493	10000	115200
5	0,1065	0,1370	1006	1208	21762	0,9931	75000	716	31,0	26,5	293	490	10000	115200
6	0,1110	0,1430	1000	1213	21637	0,9940	75000	711	31,0	26,0	293	496	9906	99060
7	0,1079	0,1260	1008	1193	21600	0,9970	75000	708	31,0	26,0	293	495	9875	110240
8	0,1062	0,1260	1012	1154	21675	0,9902	75000	724	31,2	26,8	293	494	10234	121600
9	0,1020	0,1440	1013	1161	21980	0,9909	75000	709	31,1	26,2	293	498	10250	121600
10	0,1036	0,1290	1012	1163	21600	0,9969	75000	706	31,5	26,5	293	498	10234	121600
11	0,1035	0,1320	1008	1160	21600	0,9970	75000	705	31,5	26,1	293	494	10109	111200
12	0,1060	0,1210	1008	1184	21600	0,9974	75000	707	31,0	26,1	293	498	10000	97800
Σ	0,1048	0,1340	1008,6	1183,6	21685,6	0,9931	75000	710,5	31,1	26,3	293	494,8	10050	112669
veșnic														
Pies- crise	0,1030	0,1208	1054	-	24664	0,9967	77292	755	34,3	28,9	293	477	8512	106059
5	$6,09 \cdot 10^{-6}$	$3,10 \cdot 10^{-4}$	5,50	343,5	14626,3	$7,66 \cdot 10^{-6}$	0	25,5	0,036	0,057	0	5,666	12462,8	$60,08 \cdot 10^6$
6	$2,46 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$	2,34	18,53	120,94	$2,76 \cdot 10^{-3}$	0	5,05	0,189	0,240	0	2,380	111,637	$7,751 \cdot 10^3$

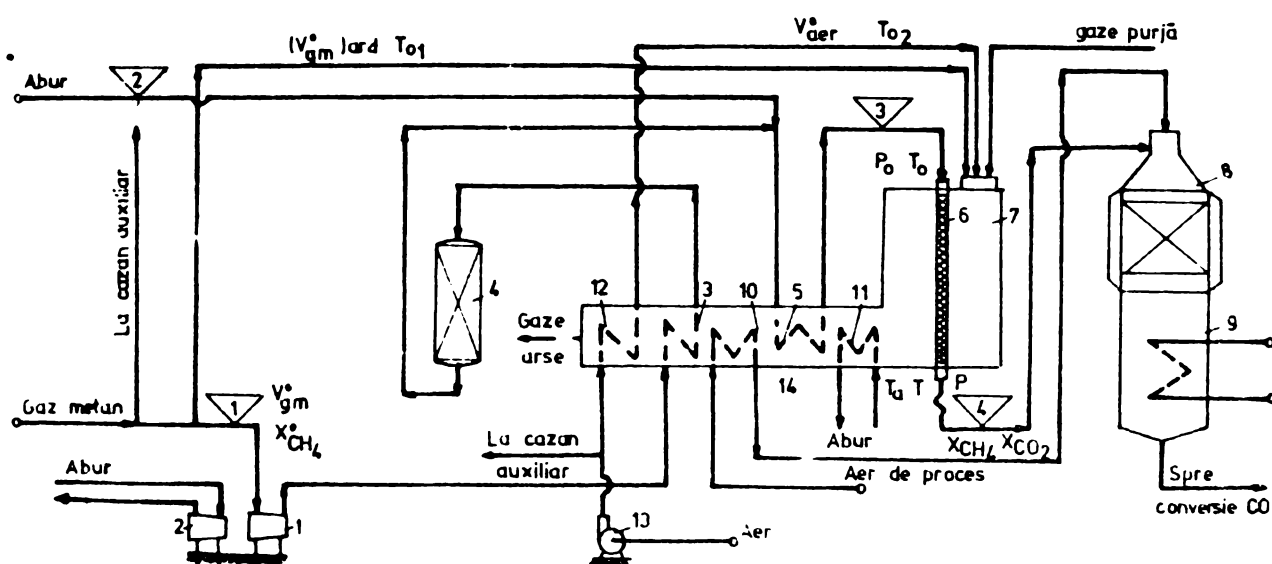


Fig.37 Schița procesului tehnologic de conversie a gazului natural cu vapori de apă ("H.G." - Turnu Măgurele). 1. compresor gaz metan; 2. turbină cu abur; 3. preîncălzitor gaz metan; 4. desulfurator; 5. preîncălzitor amestec inițial; 6. reactor multitubular de conversie a metanului; 7. cuptor-zona de radiație; 8. reactor de conversie treapta a doua (reformer secundar); 9. cazan recuperator; 10. preîncălzitor aer de proces; 11. supraîncălzitor; 12. preîncălzitor aer de ardere; 13. ventilator aer de ardere; 14. cuptor-zona de convecție.

$$(s = \sqrt{\delta^2}).$$

Se pot remarca variații mai mari ale mărimilor T_a , V_{gm}^0 , $(V_{gm}^0)_{ard.}$, V_{aer}^0 , în jurul valorii medii. Abaterile absolute față de valorile prescrise sînt de asemenea importante, în special la parametrii: T , T_0 și $(V_{gm}^0)_{ard.}$ Tabelul 48 poate fi folosit ca model de fișă de control al funcționării acestor instalații prin intermediul bilanșurilor.

Tabelul 49. Bilanțul de materiale, în valori prescrise, al procesului tehnologic de conversie a gazului natural ("H.G." Turnu Măgurele)

Component	1		2		3		4	
	Kmol/h	% mol	Kmol/h	Kmol/h	% mol	Kmol/h	% mol	
C ₄ H ₁₀	16,8	1,80	-	16,8	1,80	-	-	
C ₃ H ₈	28,0	3,00	-	28,0	3,00	-	-	
C ₂ H ₆	65,3	7,00	-	65,3	7,00	-	-	
CH ₄	819,3	87,90	-	819,3	87,90	367,2	10,30	
CO	-	-	-	-	-	303,2	8,51	
CO ₂	-	-	-	-	-	430,7	12,08	
H ₂	-	-	-	-	-	2460,7	69,03	
N ₂	2,8	0,30	-	2,8	0,30	2,8	0,08	
Total uscat	932,2	100,00	-	932,2	100,00	5564,6	100,00	
H ₂ O	-	-	4294,1	4294,1	-	3129,5	87,79	
Total umed	932,2	-	4294,1	5226,3	-	6694,1	187,79	

În tabelul 49 sînt datele bilanțului de proiect. Se poate remarca faptul că în condiții reale (tabelul 48) instalația funcționează în condiții diferite de cele prescrise, atît în ceea ce privește compoziția materiei prime cît și ceilalți parametri.

Verificarea modelelor matematice de bilanț cu ajutorul mărimilor măsurate în instalație se poate face prin intermediul mărimilor intensive (fracțiile molare X_{CH_4} , X_{CO} , X_{CO_2} , X_{H_2} , X_A). Pentru verificare se determină toate cele cinci fracții raportate la gazul uscat. Cu ajutorul a două fracții (X_{CH_4} , X_{CO_2}) stabilite ca fiind parametri independenți, se calculează bilanțul în mărimi extensive și apoi intensive. Dacă X_{CO} , X_{H_2} și X_A calculate coincid cu cele măsurate, modelul matematic de bilanț se verifică. Valorile prescrise de bilanț pot fi cu greu folosi-

te la aceste verificări deoarece condițiile reale de lucru sînt, așa cum s-a văzut, mult diferite de cele prescrise.

În tabelul 50 sînt prezentate datele experimentale și calculate pentru verificarea modelelor matematice de bilanț de masă și căldură la instalația tip "H.G." Pentru mărimile măsurate sînt scrise direct mediile aritmetice pentru o perioadă de 12 zile.

Tabelul 50. Verificarea modelelor matematice de bilanț de masă și căldură pentru procesul de conversie a metanului cu vapori de apă (instalația "H.G.")

Component	Mărimi măsurate		Mărimi calculate			
	X_i	$(n_{gm}^0)_{ard.}$	n_i	X_i	x_i	$(n_{gm}^0)_{ard.}$
CH ₄	0,1048		342,02	0,1048 ^{te}	0,05210	
CO ₂	0,1340		437,31	0,1340 ^{te}	0,06667	
CO	0,0575		182,06	0,0572	0,02773	
H ₂	0,7008		2295,45	0,7020	0,34973	
A"(azot)	0,0029		6,70	0,0020	0,00102	
Total gaz uscat	1,0000		3263,54	1,0000	-	
H ₂ O vap.	-	448,66 Kmol/h	3300,56	-	0,50275	435,60 Kmol/h
Total	1,0000		64,10	-	1,00000	

Cu ajutorul celor două mărimi măsurate X_{CH_4} și X_{CO_2} se calculează, cu ecuațiile din tabelul 8, n_{gu} , apoi, debitele molare pentru toate componentele și, rinal, X_{CO} , X_{H_2} , $X_{A''}$. Acestea din urmă sînt suficient de apropiate de valorile experimentale corespunzătoare.

Ecuațiile bilanțului termic se verifică comparînd cantitatea de combustibil calculată cu ecuațiile (54), (62), (64), (66) și (68) la parametrii măsurați din tabelul 49, cu cantitatea $(n_{gm}^0)_{ard.}$ măsurată direct. Cantitatea calculată (435,6

Kmol/h) este mai mică cu 2,91% decât cea măsurată (448,66 Kmol/h). Ecuațiile nu au luat însă în considerație pierderile de căldură care sînt, la cuptorul de reformare, de 3-4%. Se poate deci considera că modelele matematice de bilanț de masă și căldură stabilite pentru procesul de conversie a gazului natural sînt verificate cu datele experimentale din instalația tip "H.G."

În tabelul 51 sînt prezentate datele măsurate și cele calculate pentru același proces care are loc însă în reactorul de conversie a metanului cu vapori de apă din instalația tip "S" - Piatra Neamț. La această instalație nu s-a putut măsura T_a de aceea sînt prezentate numai datele bilanțului de materiale.

Concordanța este chiar mai bună decât la instalația anterioară.

Tabelul 51. Verificarea modelului matematic de bilanț de masă pentru procesul de conversie a metanului cu vapori de apă cu date experimentale de la instalația "S" Piatra Neamț. Date inițiale: $n_{gm}^0 = 1304,0$ Kmol/h; $X_{CH_4}^0 = 0,9954$; $n_{H_2O}^0 = 5197,4$ Kmol/h; $T = 1174$ K; $P = 39$ at.

Component	Frații molare X_i , măsurate			Mărimi calculate		
	valoarea medie \bar{x}	dispersia δ^2	abaterea medie s	n_i Kmol/h	X_i	x_i
CH ₄	0,11469	$4,32 \cdot 10^{-6}$	$2,07 \cdot 10^{-3}$	483,99	0,11469	0,05969
CO ₂	0,11204	$5,80 \cdot 10^{-4}$	$2,41 \cdot 10^{-2}$	472,81	0,11204	0,05832
CO	0,08098	$6,23 \cdot 10^{-6}$	$2,49 \cdot 10^{-3}$	341,41	0,08090	0,04211
H ₂	0,69106	$3,28 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$	2915,57	0,69105	0,35963
A"(N ₂)	0,00123	$8,68 \cdot 10^{-8}$	$2,95 \cdot 10^{-4}$	5,26	0,00124	0,00065
Total gaz uscat	1,00000	-	-	4219,04	0,99992	-
H ₂ O	-	-	-	3888,22	0,92158	0,47959
Total	1,00000	-	-	8107,27	-	0,99999

Modelul matematic de bilanț al procesului de conversie a gazului natural a fost deja verificat cu datele experimentale din tabelul 14. În tabelul 52 se verifică același model cu datele din instalația tip "K" de la C.C. Slobozia. Utilizând debitul și compoziția gazului natural se determină mai întâi $n_{\text{CH}_4}^{\text{OM}}$ și $n_{\text{H}_2}^{\text{OM}}$ cu ajutorul relațiilor (38) și (39). De această dată, $n_{\text{H}_2}^{\text{O}} \neq 0$ și $n_{\text{CO}_2}^{\text{O}} \neq 0$ deoarece în gazul natural s-a introdus hidrogen recirculat pentru hidrodeshulfurare. Și în acest caz concordanța este bună.

5.3. Compararea bilanțurilor reale cu cele teoretice

Bilanțul teoretic, corespunzător desfășurării procesului la echilibru, este necesar pentru că permite stabilirea performanțelor maxime ale procesului la anumite valori ale parametrilor tehnologici; coeficienții minimi de consum, valorile maxime ale gradelor de transformare etc. Comparând apoi aceste performanțe teoretice cu cele reale, obținute în aceleași condiții de lucru, se dezvăluie rezervele, posibilitățile de perfecționare ale procesului. Deoarece modelele de bilanț au fost verificate prin intermediul bilanțurilor complete putem folosi drept criteriu de comparație numai gradele de transformare α și β în locul întregului bilanț de materiale.

În tabelul 53 sînt prezentate, comparativ, gradele de transformare α și β reale și cele teoretice pentru trei reactoare diferite de conversie a gazului natural cu vapori de apă. Valorile reale s-au calculat pe baza datelor experimentale din tabelele 48, 51 și 52. Gradele de transformare teoretice s-au obținut prin rezolvarea la calculator a ecuațiilor (96), (97), (99) și (100) în condițiile de presiune, temperatură și compo-

Tabelul 52. Verificarea modelului matematic de bilanț de masă pentru procesul de conversie a gazului natural, cu datele din instalația tip "K" - C.C. Slobozia.

Date inițiale: $n_{gn}^0 = 1246,23 \text{ kmol/h}$; $n_{CH_4}^{0M} = 1151,7 \text{ kmol/h}$; $X_{CH_4}^0 = 0,9241$

Compo- nent	Compoziția inițială gaz natural - abur			Compoziția finală a gazului brut		
	n^0 Kmol/h	m^0 kg/h	X_i^0	n Kmol/h	m kg/h	X_i
CH ₄	985,58	15769,28	0,7868	385,56	6168,96	0,0985
C ₂ H ₆	37,47	1124,10	0,0299	-	-	-
C ₃ H ₈	16,06	706,64	0,0128	-	-	-
C ₄ H ₁₀	10,75	623,50	0,0086	-	-	-
A" (N ₂ +Ar)	51,62	1451,36	0,0412	51,62	1451,36	0,0131
H ₂	133,95	267,90	0,1069	2713,44	5426,88	0,6899
CO	-	-	-	382,43	10708,04	0,0977
CO ₂	10,80	475,20	0,0087	394,54	17399,76	0,1008
Total gaz uscat	1246,23	20417,98	-	3927,59	41155,00	1,0000
H ₂ O vap.	4024,25	72436,50	-	2874,77	51745,86	0,7319
Total	5270,48	92884,48	-	6802,36	92900,86	1,7319
				387,59	6201,51	0,0985
				-	-	-
				-	-	-
				-	-	-
				51,62	1451,36	0,0131
				2720,90	5441,80	0,6902
				377,40	10567,24	0,0972
				396,64	17452,37	0,1008
				3934,97	41114,28	0,9998
				2881,66	51869,88	0,7323
				6816,63	92984,16	1,7321

Tabelul 53. Grade de transformare reale și teoretice

Instalația și condițiile de lucru	Valori reale		Valori teoretice	
	α	β	α	β
"H.G." C.I.C. Tr.Măgurele T = 1054 K P = 29,2 at. $x_{H_2O}^0 = 3,9$	0,6665	0,3912	0,6750	0,3935
"K" C.C. Slobozia T = 1118 K P = 36,02 at. $x_{H_2O}^0 = 3,5$	0,6599	0,3300	0,6700	0,3425
"S" C.I.C.Piatra Neamț T = 1074 K P = 39,0 at. $x_{H_2O}^0 = 4,0$	0,6273	0,3541	0,6315	0,3520

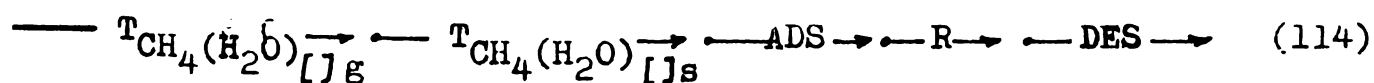
ziție date. Pentru toate instalațiile analizate se poate remarca faptul că gradele de transformare reale sînt mai mici dar foarte apropiate de cele teoretice. Apropierea este mai mare la β în special la instalația "H.G.". La instalația "S" β real depășește valoarea teoretică, probabil datorită erorilor de măsurare a concentrațiilor. Gradul de transformare al reacției principale, α , se apropie foarte mult de valoarea teoretică, fiind mai mică doar cu: 1,26% ("H.G."); 1,50% ("K") și respectiv 0,66% ("S") decît aceasta din urmă. Din această analiză rezultă că procesele industriale de conversie a metanului cu vapori de apă decurg foarte aproape de echilibrul chimic. Această concluzie este foarte importantă pentru modelarea macrocinetică a procesului.

CAPITOLUL 6. MODELE MATEMATICE BAZATE PE MODELE MACROCINETICE

În capitolele care urmează se stabilesc modelele macrocinetice posibile, se determină constantele necesare concretizării modelului macrocinetic, se stabilește modelul matematic și se face analiza la calculator și proiectarea reactorului pentru procesul de transformare catalitică a metanului cu vapori de apă. Pentru celelalte variante ale procesului, în cazul prezenței în masa de reacție inițială a dioxidului de carbon sau a hidrocarburilor superioare, se subliniază doar aspectele specifice care apar.

6.1. Mecanismul macrocinetic

Ecuția caracteristică și ecuațiile stoichiometrice independente care definesc procesul de transformare catalitică a metanului cu vapori de apă, numit și "reformare primară" au fost precizate în capitolul 2. Reformarea primară este un proces chimic unitar de contact /105/. Masa de contact, simbolizată prin $[K]_g$ în ecuația caracteristică (1), conține ca element activ nichelul metalic impregnat pe suporturi de Al_2O_3 și CaO (MgO) sub formă de inele poroase. Contactul dintre faze se realizează sub forma stratului fix. În consecință, structura proceselor de transformare și transfer de masă poate fi reprezentată prin schema:



Procesul este puternic endoterm, căldura necesară fiind produsă în exteriorul reactorului prin arderea unui combustibil

gazos. De aceea, la descrierea matematică a procesului, trebuie luate în considerație și procesele de transfer și de transformare de căldură. Structura acestor procese poate fi reprezentată prin schema:

$$\longrightarrow T_{cga} \longrightarrow T_{cp} \longrightarrow T_{cg} \longrightarrow T_{cc} \longrightarrow C_c \longrightarrow \quad (115)$$

În figura 38 se prezintă schema unui element macrostructural al masei de reacție, plasat în reactorul tubular, care evidențiază seria proceselor termice componente.

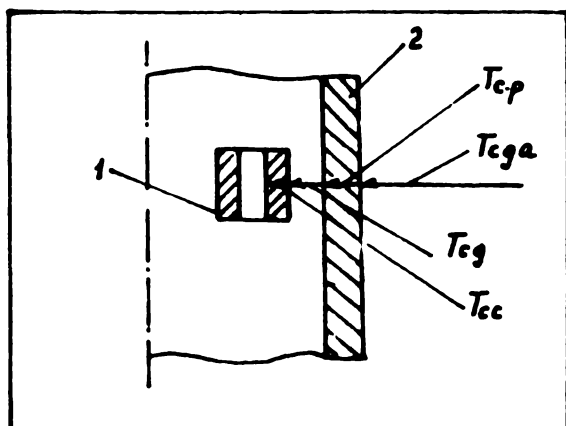


Fig.38 Schema structurală a proceselor termice.
1 - particulă de catalizator
2 - element din tubul de reformare.

- T_{cga} → transfer de căldură prin gazele de ardere
- T_{cp} → transfer de căldură prin peretele reactorului
- T_{cg} → transfer de căldură prin faza gazoasă (la perete)
- T_{cc} → transfer de căldură prin particula de catalizator
- C_c → consum de căldură la suprafața de reacție

Procesele componente de transformare și transfer de moment vor fi preluate final, în cap.9.

În funcție de condițiile de desfășurare a procesului, unul sau mai multe din procesele componente evidențiate în schema structurală (114) sau schema (115) pot determina viteza întregului proces. Prin urmare, sînt posibile mai multe modele macro-

cinetice simple și combinate de masă și căldură.

În acest capitol se analizează cele mai probabile modele macrocinetice, pentru desfășurarea industrială a procesului de reformare primară, pe baza datelor existente în literatură referitoare la acest proces sau la procesele de contact în general, aplicând teoria modelării macrocinetice /105/.

6.2. Modele macrocinetice de transfer și transformare de masă

În conformitate cu schema structurală (114), sînt posibile trei modele macrocinetice simple și patru modele macrocinetice combinate de masă. Dintre acestea cele mai probabile sînt:

- model macrocinetic "transfer prin faza gazoasă" ($T_{CH_4}^{[lg]}$)
- model macrocinetic "transformare" (-ADS-R-DES)
- model macrocinetic combinat "transfer prin pori simultan cu transformarea".

6.2.1. Model macrocinetic "transfer prin faza gazoasă"

Transferul de masă prin faza gazoasă include atât transferul reactanților din volumul fazei fluide către suprafața exterioară a particulelor de catalizator cît și transferul produșilor de reacție de la exteriorul granulelor în volumul razei fluide. Considerînd transferul metanului, ecuația modelului macrocinetic corespunzător, este:

$$\bar{q}_{CH_4} = k_{mg} (p_{CH_4} - p_{CH_4}^e) \quad (116)$$

Pentru utilizarea ecuației (116) este necesară cunoașterea coe-

ficientului de transfer k_{mg} , prin determinări experimentale proprii sau utilizând datele din literatură, generalizate sub forma unor ecuații criteriale de tipul:

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (117)$$

Deoarece s-a dovedit experimental că, într-un domeniu larg de variație a lui Sc , coeficientul k_{mg} este proporțional cu $D_i^{2/3}$, Chilton și Colburn /118/ au propus concretizarea ecuației (117) sub forma /117/:

$$\frac{\rho k_{mg}}{W_0} Sc^{2/3} = f(Re) \quad (118)$$

De Acetis și Thodos /119/ au rezumat datele experimentale existente în literatură la acea dată sub forma unei singure curbe:

$J_D = f(Re)$, prezentată în fig.39, unde:

$$J_D = \frac{\rho k_{mg}}{W_0} Sc^{2/3} \quad (119)$$

Diagrama din fig.39 este valabilă pentru sisteme la care $Sc = 0,6 - 1300$ iar $Re = 0,8 - 2136$ /120/.

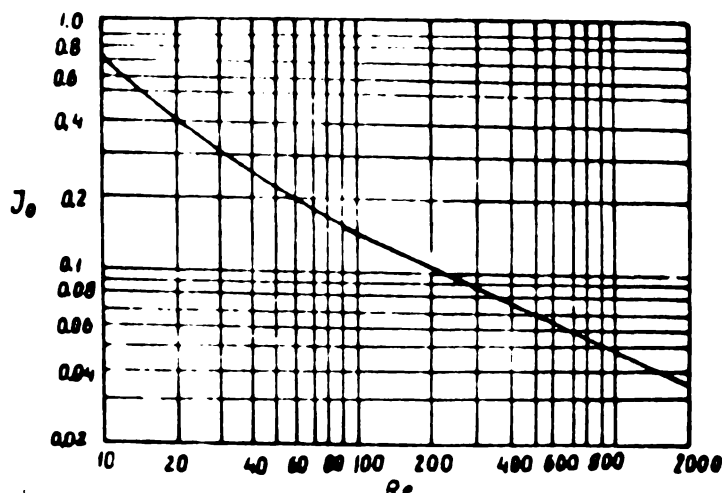


Fig.39 Curba generalizată $J_D - Re$

În literatură există puține date experimentale privind influența transferului de masă prin faza gazoasă asupra vitezei globale a procesului de transformare a metanului. Allen și colab. /53/, au găsit că, în domeniul $Re = 14,7 - 52,5$, influența este neglijabilă.

Pentru proiectarea experiențelor cinetice, în care trebuie eliminată influența transferului de masă prin faza gazoasă, se pot utiliza unele "criterii". Astfel Satherfield și Sherwood /117/ arată că, pentru a putea neglija influența transferului prin faza gazoasă, trebuie îndeplinită condiția:

$$\frac{\rho}{w_0} \frac{k_{mg}}{a_s} \geq 0,075 \quad (120)$$

Uneori se poate folosi drept criteriu numărul lui Damköhler care, pentru o reacție de ordinul întâi, se definește astfel /121,122/:

$$D_a = \frac{k}{a_s k_{mg}} \quad (121)$$

Ruthven /123/, Huang și Sather /124/ au introdus un "grad de utilizare al suprafeței externe" drept criteriu de evaluare a ponderii procesului de transfer prin faza gazoasă în cadrul unui model combinat.

6.2.2. Model macrocinetic "procese de transformare"

Acesta este de fapt un model macrocinetic combinat deoarece include: adsorbția reactanților (ADS), reacțiile chimice (2), (3), precum și desorbția produșilor de reacție (DES). Forma ecuației cinetice se stabilește în acest caz fie pe baza cineticii formale, fie pe baza cineticii de adsorbție, parametrii cinetici (energia de activare, factorul preexponențial,

ordine parțiale de reacție, constante de adsorbție-desorbție) fiind determinați prin corelarea datelor cinetice experimentale. În tabelul 54 sînt prezentate ecuațiile cinetice existente în literatură pentru procesul de transformare a metanului cu vapori de apă în prezența catalizatorului de nichel precum și condițiile experimentale în care au fost obținute. Această prezentare sintetică permite analiza critică a acestor ecuații în vederea stabilirii domeniului de valabilitate și a posibilităților de aplicare la proiectarea reactorului industrial.

Ca formă, majoritatea ecuațiilor din tabelul 54, derivă din cinetica formală cu excepția relațiilor de la nr.crt. 4, 10, 11, care au la bază cinetica de adsorbție. Ecuațiile cu nr. crt. 1-4, 6 și 8 nu pot fi utilizate în proiectare deoarece consideră reacțiile ireversibile. Rămîn în discuție ecuațiile cu nr.crt. 5, 9-11.

Ecuația cu nr.crt. 5 stabilită de către Moe și Gerhard /52/ a fost utilizată de către Hyman /60/ la simularea reactorului, fiind stabilită pentru condiții apropiate de cele industriale. Ecuația cu nr.crt. 9 a fost folosită de către Grover /61/ la modelarea reactorului industrial. El a stabilit această ecuație pe cale teoretică, extinzînd ecuația lui Akers /45/ la cazul real, cînd reacția (2) este reversibilă. Ecuația cu nr.crt. 10 s-a obținut utilizînd drept catalizator folii de nichel eliminîndu-se astfel influența transferului de masă prin pori. Valorile constantelor k_1 , l_2 , l_3 și K_5 date de autori, sînt valabile însă numai la presiunea atmosferică. Ecuația cu nr.crt. 11 din tabelul 54 are un număr mare de constante ale căror valori au fost determinate de autori numai la $T = 1180 \text{ }^\circ\text{F}$ și $P = 1-28 \text{ at.}$

Se remarcă, de asemenea, o variație largă a energiei de activare: de la 8755 cal/mol, în ecuația lui Akers /45/, la

Tab. 54.

ECUATI CINETICE ALE PROCESELOR DE TRANSFORMARE

Nr. crt.	ECUATIA CINETICA	CONDITIILE DE LUCRU LA CARE S-AU STABILIT		AUTORI
		CATALIZATOR	PARAMETRI	
1	$r = \frac{K \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}{10 p_{H_2} + p_{H_2O}}$ $K = 13 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-22 \cdot 700}{RT}\right)$	Nichel - oxid de crom d = 2 ÷ 3 mm	T = 673 ÷ 973 K p = 1 atm $\dot{X}_{H_2O}^0 = 1 \div 3$	[44]
2	$r = K \cdot p_{CH_4}$ $K = 4,55 \cdot 10^2 \exp\left(\frac{8755}{RT}\right)$	Nichel pe suport ceramic	T = 609 ÷ 911 K p = 1 atm $\dot{X}_{H_2O}^0 = 2,5 \div 10,0$	[45]
3	$r = K \cdot p_{CH_4}$ $K = 12,8 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{19700}{RT}\right)$	Nichel pe suport ceramic d = 3 mm	T = 973 - 1173 K P = 1 atm $X_{H_2O}^0 = 1,0 \div 8,0$	[46]
4	$r = \frac{K \cdot p_{CH_4}}{1 + \alpha p_{H_2O} + \beta p_{H_2} + b \cdot p_{CO}}$ <p>la 1073K: $\alpha = 0,5$; $b = 2,0$ Ea = 31000; $k = 12,42 \cdot 10^5$ l/cm².atm</p>	Folii de nichel	T = 973 ÷ 1173 K p = 1 atm $\dot{X}^0 = 0,2 \div 21,0$	[47]
5	$r = K \left(p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2 - \frac{1}{K_p} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4 \right)$ $K = 0,1473 \exp\left(1903 - \frac{5757,64}{T}\right)$	Catalizator industrial de nichel	la presiune	[52]
6	$r = K \cdot p_{CH_4}$ $K = 2,1 \cdot 10^4 \cdot S \exp\left[-\frac{194000}{RT}\right]$ <p>S [cm²/g]</p>	Nichel pe suport de α Al ₂ O ₃ d ≥ 5 mm	T = 973 ÷ 1173 K p = 1 atm $\dot{X}_{H_2O}^0 = 0,027 \div 12,0$	[48]
7	$r = K \cdot p_{H_2}^{-1} \left(p_{CH_4} - \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^3}{K_p \cdot p_{H_2O}} \right)$ $K = 12,56 \cdot 10^7 \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{22000}{KT}\right)$	Catalizator GIAP III	T = 873 ÷ 1073 K p = 2 și 6 atm $X_{H_2O}^0 = 2,0$	[49]
8	$r = K p_{CH_4} p_{H_2}^{-1}$ $K = 7,95 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{19210}{RT}\right)$	Catalizator GIAP III d = 3 ÷ 4 mm $\epsilon = 0,7$ W = 3000 ÷ 5000 h ⁻¹ D = 25 mm	T = 873 ÷ 1073 K p = 1 ÷ 4 atm $\dot{X}_{H_2O}^0 = 0,5 \div 6,0$	[50]

Tab 54 - continuare

9	$r = K \left(p_{CH_4} - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{K_p \cdot p_{H_2O}} \right)$ $K = K_0 \exp(-E_a/RT)$ $E_a = 8836 \div 10008 \text{ cal/mol}$	Ecuatie teoretică		[61]
10	$r = \frac{K(p_{CH_4} p_{H_2O}^{-1} K_p^{-1} p_{CO} p_{H_2}^3)}{(p_{H_2O} + l_2 p_{H_2}^2 + l_3 p_{H_2}^3)(1 + K_5 p_{H_2O} p_{H_2}^{-1})}$ $K = 2,38 \cdot 10^{21} \frac{1}{T^3} \exp\left(\frac{-33720}{RT}\right)$ $l_2 = 8,12 \frac{10^3}{T^3} \exp\left(\frac{-10520}{RT}\right)$ $l_3 = 182 \cdot 10^7 \frac{1}{T^{6,5}} \exp\left(\frac{-46700}{RT}\right)$ $K_5 = 0,162 \frac{1}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{680}{RT}\right)$	Folii de nichel	$T = 973 - 1173 \text{ K}$ $p = 1 \text{ atm}$ $\dot{X}_{H_2O}^o = 0,2 \div 210$	[51]
11	$r_{CO} = \frac{-K_1(p_{CO} - K_{p1} p_{CH_4} p_{H_2O} p_{H_2}^{-3})}{1 + K_a p_{H_2O} + K_a K_{s1} p_{CH_4} p_{H_2O} / p_{H_2}^3 + K_d K_{s1} K_{s2} p_{CH_4} p_{H_2O} / p_{H_2}^4}$ $r_{CO_2} = \frac{-K_2(p_{CO_2} - K_{p2} p_{CH_4} p_{H_2O}^{-2} p_{H_2}^{-4})}{1 + K_a p_{H_2O} + K_a K_{s1} p_{CH_4} p_{H_2O} / p_{H_2}^3 + K_d K_{s1} K_{s2} p_{CH_4} p_{H_2O} / p_{H_2}^4}$	Granule cilindrice de catalizator GIRDLER G 5613 d=5mm	$T = 1180^\circ \text{F}$ $p = 1 - 18 \text{ atm}$ $\dot{X}_{H_2O}^o = 3,0$	[54]
12	$r = K(1 - \epsilon) \left(1 - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{K_p p_{CH_4} p_{H_2O}} \right) p_{CH_4}$ $K = 2,2529 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{12590}{T}\right)$	Catalizator Industrial		[57]

33720 cal/mol, în ecuația lui Kholmenco /51/. Valorile acceptabile sînt cele obținute de către Bodrov ș.a. /48/ (31000 cal/mol) și Kholmenco ș.a. /51/ (33720 cal/mol), care sînt asigurate condițiile eliminării influenței transferului lucrînd cu folii de nichel. În același timp aceste valori sînt reprezentate o măsură a activității catalizatorului industrial care are altă structură și compoziție. Prin urmare ecuațiile cinetice din tabelul 5* nu sînt caracter general și reprezintă doar aproximații ale unor date experimentale, valabile numai în domeniul studiat al parametrilor și de aceea nu se pot utiliza direct la proiectarea reactorului industrial și optimizarea acestuia.

6.2.3. Model macrocinetic combinat "transfer de masă prin pori - simultan cu transformarea"

Transferul prin pori catalizatorului este însoțit de procesele de transformare. Combinarea acestor procese componente se face într-un mod mai complex decît în schema structurală liniară (114). De aceea viteza procesului global ($\bar{r}_{o,r}$) se exprimă ca un produs dintre viteza procesului de transformare (r) și un factor ξ numit grad de utilizare al suprafeței interne a catalizatorului sau factor de eficacitate:

$$\bar{r}_{o,r} = \xi \cdot r = \xi k r (C^V) \quad (122)$$

Mărimea ξ trebuie determinată experimental cercetînd influența dimensiunilor granulelor de catalizator asupra vitezei globale a procesului. Definirea și determinarea acestei mărimi au fost inițiate de către Dancköler /120/, Thiele /125/ și Seldovitch /117/ și apoi continuate de alți cercetători în domeniul ingineriei proceselor chimice /122, 126-128/. Pe baza acestor rezultate s-au

trasat curbe generalizate $\xi = r(\phi)$, unde ϕ' = modulul lui Thiele modificat, definit prin relația (13) /122,126/:

$$\phi' = \frac{v_D}{S_{ex}} \sqrt{\frac{k}{D_{ef}}} \quad (123)$$

Aceste curbe pot fi folosite în cazurile în care reacția este de ordinul întâi, pentru orice formă geometrică a particulelor de catalizator /126/. Din diagramele $\xi - \phi'$ se poate determina ξ cunoscând ϕ' . Acesta se calculează cu relația (123) în care se înlocuiesc valorile experimentale ale constantei de viteză k (la $d \rightarrow 0$), volumul particulei și suprafața exterioară a acesteia. Coeficientul efectiv de difuzie, D_{ef} , se determină cu o relație de tipul /122/:

$$1/D_{ef} = 1/D_i + 1/D_k \quad (124)$$

Această metodă de determinare a lui ξ numită și metoda experimentală indirectă /117/ a fost utilizată de către Allen ș.a. /53/ pentru procesul de reformare a metanului considerînd ecuația cinetică de ordinul întâi a lui Akers /45/. Autorii au găsit o variație mare a lui ξ cu diametrul particulelor de catalizator.

6.3. Modele macrocinetice de transformare și transfer de căldură

Conform schemei structurale (125), valabilă pentru reactorul tubular, sînt posibile cinci modele macrocinetice "termice" simple precum și un număr mare de modele termice combinate. Pentru modelele simple de transfer de căldură, ecuația cinetică are forma generală :

$$\bar{q}_T = \frac{dH}{Z dS} = k_T \Delta T \quad (125)$$

Ecuația (125) poate fi particularizată pentru oricare model termic simplu sau combinat dacă se concretizează: suprafața de transfer (S), gradientul de temperatură (ΔT) și coeficientul de transfer (k_T). La modelele combinate, coeficientul "parțial" k_T se înlocuiește cu un coeficient global k_T iar la modelele simple coeficientul k_T se particularizează astfel:

$k_T = k_{Tga}$ = pentru transferul prin gazele de ardere (T_{oga})

$k_T = k_{Tp} = \frac{\lambda_p}{\delta}$ = pentru transferul prin perete (T_{op})

$k_T = k_{Tg}$ = pentru transferul prin faza gazoasă (T_{og})

$k_T = k_{Tc} = \frac{\lambda_c}{d}$ = pentru transferul prin particulele de catalizator (T_{oc}).

Viteza procesului de consum de căldură se exprimă prin relația:

$$\bar{q}_o = \frac{dH}{U dS} = r(-\Delta_R \bar{H}_T) \quad (126)$$

unde $(-\Delta_R \bar{H}_T)$ este efectul termic global al reacțiilor (2) și (3) iar r este viteza de reacție.

La transferul de căldură prin gazele de ardere către rețelele exterior al reactorului, datorită temperaturii mari din cuptor, predomină radiația. În acest caz coeficientul k_{Tga} poate fi definit astfel:

$$k_{Tga} = \frac{(\Delta H)_{rad}}{S(T_{ga} - T_p)} \quad (127)$$

Fluxul termic transmis prin radiație se determină cu relația lui Hottel /129/:

$$(\Delta H)_{rad} = 5,72 \cdot S \cdot F_{1,2} \left[\left(\frac{T_{ga}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_p}{100} \right)^4 \right] \quad (128)$$

Fluxurile termice ale gazelor radiante (CO_2 și H_2O), prezente în gazele de ardere, pot fi determinate cu relații empirice din literatură /130/.

Transferul de căldură prin peretele reactorului are loc prin conducție de aceea, coeficientul k_{Tp} se exprimă ca raport dintre conductivitatea termică a peretelui și grosimea acestuia.

Transferul de căldură în interiorul stratului de catalizator, alcătuit conform schemei (115) din două procese componente (T_{og} și T_{oc}) este deosebit de complex. Datele din literatură cu privire la acest proces nu se referă la reformarea primară ci la modele fizice simplificate ale stratului fix. În lucrările generale de fenomene de transfer /129-133/ cazul încălzirii unui tub cu umplutură străbătut de un gaz este puțin studiat. În lucrările de specialitate se utilizează o terminologie neunitară iar datele raportate sînt uneori contradictorii. În general, se cercetează transferul către un strat finit, format dintr-un ansamblu de particule solide. Stratul de particule se consideră o fază pseudoomogenă în care transferul are loc prin conductivitate. Coeficientul de transfer corespunzător este denumit "conductivitatea efectivă" a stratului (λ_{ef}). Acesta este un coeficient de transfer utilizat în locul coeficientului k_{Tc} , definit pentru un singur element macrostructural al stratului. Coeficientul de transfer prin faza gazoasă (k_{Tg}) este numit în literatură, de cele mai multe ori, coeficient de transfer "la perete".

Corespunzător modelului macrocinetic combinat $T_{og} - T_{oc}$, se definește un coeficient global de transfer, K_T , iar la straturi cu diametre mari se utilizează un alt coeficient total numit "conductivitatea echivalentă a stratului" (λ_e). În continuare se analizează datele din literatură cu privire la coeficienții globali K_T și λ_e precum și la coeficienții "parțiali" K_{tg} și λ_{ef} .

6.3.1. Coeficientul global de transfer (K_T)

Acesta se definește prin ecuația:

$$\frac{dH}{z ds} = K_T (T_p - T) \quad (129)$$

Atît temperatura din interiorul stratului (T) cît și temperatura peretelui (T_p) din ecuația (129) se consideră că variază numai pe lungimea stratului (z). Modelul fizic pentru determinarea experimentală a lui K_T corespunde reactorului continuu cu deplasare ideală care este cel mai adecvat în cazul unor straturi fixe la care raportul $d/D > 0,1$ /134,135/. La reactorul industrial de reformare această condiție este îndeplinită deoarece tuburile au în general $D > 0,1$ m iar diametrul nominal al particulelor, $d > 0,01$ m.

Dependența coeficientului global de transfer de caracteristicile geometrice și hidrodinamice ale stratului se poate exprima printr-o ecuație adimensională de tipul:

$$Nu = f (Re, Pr, d/D, L/D) \quad (130)$$

În tabelul 55 sînt prezentate formele concrete ale ecuației (130) stabilite experimental de diferiți autori /134-144/ precum și condițiile de valabilitate ale acestora. Pe lîngă ecuațiile din tabelul 55 mai trebuie menționate ecuațiile stabilite pentru răcirea tuburilor cu umplutură /145,146/, ecuația stabilită pentru un domeniu de temperaturi joase /145/ precum și alte date necorelate /147-151/.

În continuare se face o analiză critică a ecuațiilor din tabelul 55 examinînd felul în care acestea reflectă influența criteriilor cuprinse în forma generală (130) precum și proprietățile stratului.

6.3.1.1. Influența raportului L/D asupra lui K_T

Numai ecuația lui Chu și Storow /139/ include criteriul geometric L/D deși și alți autori au făcut determinări la diferite rapoarte L/D /136-139,144,152,153/. Potrivit acestei ecuații coeficientul K_T scade liniar, în coordonate logaritmice, cu L/D , panta dreptei depinzând de Re , așa cum rezultă din figura 40.

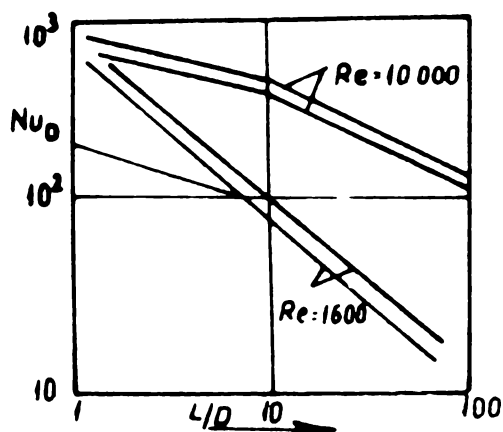


Fig.40 Dependența lui Nu_D de raportul L/D la $d/D = 1/8$

Determinările efectuate de diferiți autori se referă la rapoarte $L/D = 2 - 72$ iar la reformerul industrial $L/D > 100$. Din acest punct de vedere nici una din relațiile din tabelul 55 nu poate fi utilizată la calculul reactorului de reformare. Gelperin și Kogan /142/ arată însă că, în regim turbulent ($Re \geq 40 - 60$) profilul temperaturii se stabilizează în straturile cu umplură la care $L/D \geq 10$ și în continuare cu creșterea lui L coeficientul K_T nu mai scade. Datele lui De Wash și Froment /144/, reprezentate în fig.41 confirmă acest lucru.

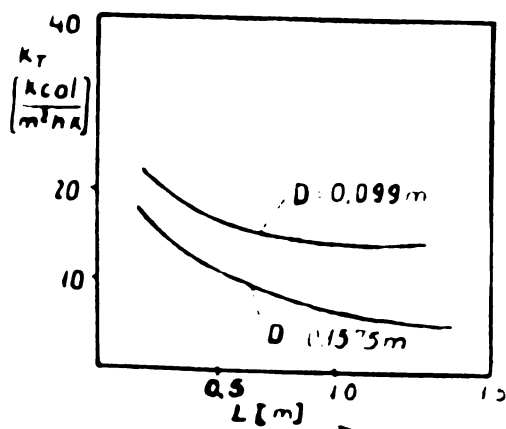


Fig.41 Variația lui K_T pe lungimea stratului la $d = 0,0095$ m.

6.3.1.2. Influența raportului d/D asupra coeficientului K_T

Raportul geometric d/D are o influență complexă asupra lui K_T . Ecuația lui Leva /136/ evidențiază existența unui raport d/D optim. Derivând această ecuație în raport cu d se obține $(d/D)_{opt.} = 0,15$, la care coeficientul K_T este maxim. Această valoare coincide cu cea obținută grafic pe baza datelor experimentale din figura 42./136/.

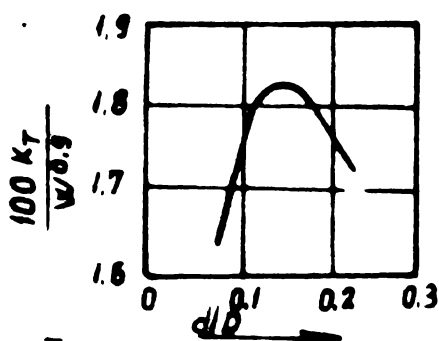


Fig.42 Influența raportului d/D asupra coeficientului K_T

În figura 43 sînt reprezentate alte date din literatură /130,139,147/ în coordonate $Nu_D - (d/D)^{1/3}$ de unde rezultă $(d/D)_{opt.} = 0,125$ corespunzătoare lui $(d/D)^{1/3} = 0,5$.

Sub acest aspect ecuația cu nr.ort.7 din tabelul 55 este inexactă deoarece prezice o creștere continuă a lui K_T cu d/D .

La tuburile industriale de reformare raportul $d/D \approx 0,16$ este foarte apropiat de valoarea optimă derivată din ecuația lui Leva /136/.

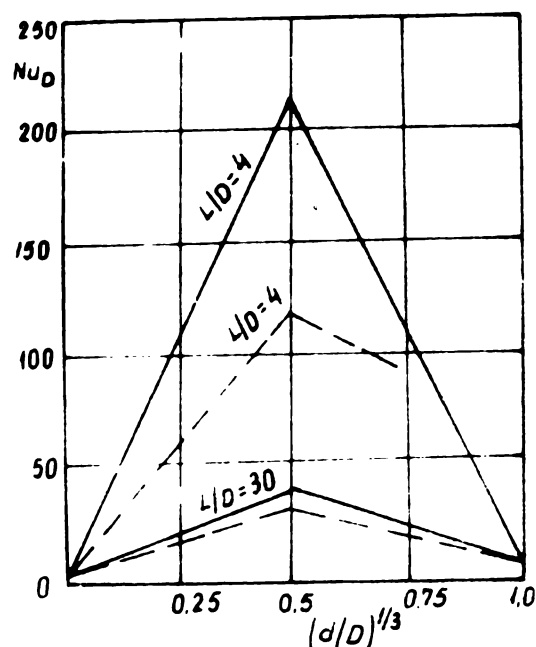


Fig.43 Dependența $Nu_D - (d/D)^{1/3}$ la $Re = 1600$.

— granule cu conductivitate termică mare
 - - - granule cu conductivitate termică mică

6.3.1.3. Influența criteriului Re asupra lui K_T

Ecuațiile din tabelul 55 conțin atât criteriul Re_D cât și Re_d iar acesta din urmă poate avea diferite mărimi în funcție de diametrul luat în considerație (nominal, echivalent, mediu de volum, hidraulic etc.). În general însă datele experimentale se plasează pe o dreaptă în coordonatele $\lg Nu - \lg Re$. Panta acestei drepte, exponentul lui Re , variază în cazul de față de la 0,75 în ecuația lui Ciborowski /138/ la 1,4 în ecuația lui Batischev /140/. De Wash și Froment /144/ găsesc că exponentul lui Re este egal cu unitatea. Referitor la regimurile de curgere, Gelperin și Kogan /142/ au arătat că turbulența în straturile cu umplură începe la $Re \geq 40$.

6.3.1.4. Influența proprietăților particulelor solide

Coeficientul global de transfer K_T depinde și de proprie-

Tab. 55.

ECUATII ALE COEFICIENTULUI DE TRANSFER DE CALDURA K_T

Nr crt	ECUATIA CRITERIALA	CONDITII DE EXPERIMENTARE	AUTORI
1	$K_T = 8 a C_p \mu^{0,2} w^{0,83}$ $a = f(d/D)$	$d/D = 0,035 \div 0,66$ $L/D = 14,5 \div 17,5$ $Re = 550 \div 30.000$	[130]
2	$Nu_D = 0,813(Re_d)^{0,9} \exp(-6 \frac{d}{D})$	$d/D = 0,08 \div 0,27$ $L/D = 18 \div 72$ $Re = 52 \div 3500$	[136]
3	$Nu_D = 0,125(Re_d)^{0,75}$	$d/D = 0,35 \div 0,6$ $L/D = 18 \div 72$ $Re = 600 \div 15.000$	[137]
4	$Nu_D = a(Re_d)^{0,73}$ $\lg a = 0,48 - 2 \frac{d}{D}$ $d = \sqrt[3]{6V_p/\bar{n}}$	citată în [134] particule sferice	[138]
5	$Nu_D = 0,134(Re_d)^{1,17} (\frac{D}{d})^{1,13} (\frac{D}{L})^{0,9}$	$d/D = 0,039 \div 0,255$ $L/D = 12 \div 18$ $Re_d = 125 \div 3400$	[139]
6	$Nu_D = 124 \cdot 10^{-3} (\frac{D}{d})^{0,3} (Re_d)^{1,4}$	$Re_d = 7 \div 570$ citată în [142]	[140] [142]
7	$Nu_D = 0,45(Re_d)^{0,8} (\frac{d}{D}) (Pr)^{0,33}$	citată în [134]	[141]
8	$Nu_D = 6,4 \cdot 10^{-3} (Re_d)^{1,21}$	$L/D > 30$ $Re_d > 40$	[143]
9	$Nu_D = \frac{K_T^0 \cdot d}{\lambda} + 0,0024 Re_d$	$D = 0,099 \div 0,1575 \text{ m}$ $d = 0,0057 \div 0,0095 \text{ m}$ $Rc = 30 \div 1000$ $L = 0,2 \div 1,4 \text{ m}$	[144]

Tab. 56.
ECUAȚII ALE COEFICIENTULUI PARTIAL DE TRANSFER DE CALDURĂ K_{Tg}

Nr. crt.	ECUAȚIA CRITERIALĂ	CONDITII DE EXPERIMENTARE	AUTORI
1	$K_{Tg} = 295 (\rho W_0)^{0,33}$	citată în [161] $Re \leq 1500$	[157]
2	$N'_{U_d} = 0,95 \left(\frac{Re_d}{\varepsilon} \right)^{0,5}$	ecuația semiteoretică $Re \leq 1500$	[135]
3	$N'_{U_d} = 0,12 \left(\frac{Re_d}{\varepsilon} \right)^{0,77}$	citată în [161]	[165]
4	$N'_{U_d} = 3,6 \left(\frac{Re_d}{\varepsilon} \right)^{0,365}$	$D = 0,049 - 0,122 \text{ m}$ $d = 0,003 - 0,0123 \text{ m}$ $L \leq 2 \text{ m}$ $(T_p)_{\max} = 200^\circ\text{C}$	[161]
5	$N'_{U_d} = 0,667 (Re_d)^{0,5} (Pr)^{0,33}$	ecuație teoretică	[166]
6	$N'_{U_d} = 0,18 (Re_d)^{0,8}$	citată în [134]	[167]
7	$N'_{U_d} = \frac{0,057 (Re_d)(Pr)}{1 + 0,0135 (Re_d)^{0,5} (Pr)^{0,56}}$	citată în [134]	[168]
8	$N'_{U_d} = 2,58 (Re_d \cdot Pr)^{0,33} + 0,094 (Re_d \cdot Pr)^{0,8} (Pr)^{0,4}$	particule cilindrice	[163]
9	$K_{Tg} = K_{Tg}^0 + 0,01152 \cdot \left(\frac{D}{d_v} \right) \cdot (Re_d)$	$D = 0,099 \text{ m}$ $d = 0,0057 \text{ m}$ $L = 0,284 - 1,016 \text{ m}$ $Re = 0 - 500$	[144]
10	$\frac{K_{Tg} \cdot d}{\lambda_g} = 8,9 (Re_d \cdot Pr)^{0,34} (Pr)^{0,33}$	$D = 1,02 \text{ m}$ $d = 7 \cdot 10^{-4} - 458 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	[152]

tățile particulelor solide ale stratului: conductivitatea termică (λ_c), forma, rugozitatea suprafeței și spectrul granulometric al acestora precum și porozitatea stratului (ϵ): Influența globală a acestor factori se răsfrînge asupra constantei C din ecuația criterială. Determinările raportate în literatură s-au efectuat cu diferite materiale de umplură: sticlă, kiselgur, porțelan, zinc, aluminiu, cupru etc. avînd forme diferite (sfere, cilindri, inele, forme neregulate). Astfel Leva /136/ a stabilit ecuația din tabelul 55 utilizînd bile de porțelan și ceramică, porozitatea stratului fiind de 0,37 - 0,44 iar De Wash și Froment utilizează granule de catalizatori pentru sinteza amoniacului și catalizatori de V_2O_5 sub formă de cilindri cu $d = h = 5,9 - 9,5$ mm.

În fig.43 este relevată influența pozitivă a conductivității particulelor solide asupra lui K_T . Creșterea rugozității suprafeței influențează, de asemenea, favorabil valoarea lui K_T /156/. Dependența lui K_T de forma particulelor și porozitatea stratului nu poate fi cuantificată pe baza datelor existente.

Proprietățile stratului fix de catalizator de nichel pentru reformare sînt mult diferite de cele ale sistemelor studiate în literatură de aceea sînt necesare determinări directe utilizînd catalizator industrial.

6.3.2. Conductivitatea echivalentă a stratului (λ_e)

În cazul unor reactoare cu diametrul mare, la care $d/D < 0,1$, temperatura stratului variază atît pe ax cît și pe rază. În acest caz, în locul coeficientului total K_T , se utilizează conductivitatea echivalentă a stratului (λ_e), proprietate a unei faze ipotetice formată din particule solide și gaz /157-160/.

Cînd viteza de curgere a gazului este nulă ($W = 0$) conductivitatea se numește "stagnantă" (λ_e^0). Primele relații stabilite pentru λ_e au forma /160,161/:

$$\lambda_e = \lambda_e^0 + \beta \left(\frac{D}{d}\right)^{1/2} Re^{0,69} \quad (131)$$

Coeficientul β depinde de natura materialului solid și a gazului care îl străbate. Astfel, pentru bile de sticlă cu $\xi = 0,4$ și aer, Verschoor și Schuit /160/ găsesc $\beta = 4,3 \cdot 10^{-4}$ iar Calderbank /161/, pentru bile de aluminiu cu $\xi = 0,4$ și aer, găsesc $\beta = 8,5 \cdot 10^{-4}$. De Wash și Froment /144/ stabilesc o relație în care λ_e depinde liniar de Re :

$$\lambda_e = \lambda_e^0 + \frac{0,0022}{1 + 120\left(\frac{d}{D}\right)^2} \cdot Re \quad (132)$$

unde λ_e^0 depinde de natura materialului solid, porozitatea stratului și diametrul stratului.

6.3.3. Coeficienții parțiali de transfer k_{Tg} și λ_{ef}

În cazul reactoarelor cu strat fix la care $d/D \ll 0,1$ și $T = f(z,r)$ se utilizează uneori, în locul conductivității echivalente, un coeficient total calculat pe baza coeficienților parțiali (k_{Tg} , λ_{ef}) cu relații de forma:

$$\frac{1}{k_T} = \frac{1}{k_{Tg}} + \frac{D}{\varphi \cdot \lambda_{ef}} \quad (133)$$

Pentru coeficientul empiric φ , Froment /162/ și Beek /163/ au găsit $\varphi = 8$ iar Crider și Foss /134,164/ indică $\varphi = 6,133$.

În tabelul 56 sînt prezentate sintetic ecuațiile criterele existente în literatură pentru coeficientul k_{Tg} precum și condițiile de valabilitate.

Ecuațiile din tabelul 56 dau valori foarte diferite pentru K_{Tg} . Cauza principală constă în dificultățile experimentale legate de determinare a acestuia. De remarcat că valorile lui k_{Tg} , obținute cu ecuația lui Beek /163/, se apropie foarte mult de cele ale lui K_T rezultate din relația lui Leva /136/.

Conductivitatea efectivă a stratului (λ_{ef}) este un coeficient "parțial" de transfer prin strat care este considerat o fază omogenă și se determină experimental măsurînd profilul temperaturii pe raza stratului. Există un număr mare de lucrări consacrate determinării și corelării acestui coeficient /157, 159,161,162,165,166,169-199/. Majoritatea autorilor corelează datele cu ecuații de forma adimensională (134), propusă de către Yagi și Kunii /169/:

$$\frac{\lambda_{ef}}{\bar{\lambda}} = \frac{\lambda_{ef}^0}{\bar{\lambda}} + C \cdot Re \cdot Pr \quad (134)$$

Atît conductivitatea efectivă stagnantă (λ_{ef}^0) cît și constanta C depind de o serie de proprietăți ale sistemului (ε , d/D , λ_c , $\bar{\lambda}$ etc.). Alți autori utilizează o variantă simplificată a relației (134), incluzînd $\bar{\lambda}_g$, C și Pr într-o constantă C' /157, 161,165,171,195/ :

$$\lambda_{ef} = \lambda_{ef}^0 + C' \cdot Re \quad (134')$$

iar De Wash și Froment /144/ stabilesc o relație similară cu relația (134'), în care $C' = f(d/D)$:

$$\lambda_{ef} = \lambda_{ef}^0 + \frac{0,0025}{1 + 46\left(\frac{d}{D}\right)^2} \cdot Re \quad (135)$$

Kunii și Smith /186/ precum și Kwong și Smith /187/ au stabilit ecuații teoretice pentru λ_{ef} .

Utilizarea coeficienților parțiali k_{Tg} și λ_{ef} la straturi cu $d/D > 0,1$ duce la erori mari /134/ de aceea, pentru procesul de reformare este necesară utilizarea coeficientului K_T .

6.4. Stabilirea modelului macrocinetic după care se desfășoară procesul industrial de reformare a metanului

Cercetările autorilor, efectuate prin metoda comparării bilanțurilor reale cu cele teoretice pentru instalații pilot și industriale /81-85,87/, au arătat că procesul de reformare se desfășoară, practic, la echilibrul chimic. Aceasta înseamnă că vitezele proceselor de transformare și transfer de masă sînt mult mai mari decît vitezele proceselor de transfer de căldură. Transferul de masă prin faza gazoasă nu poate limita viteza globală a procesului deoarece presiunea și turbulența din reformer sînt mari. Dintre procesele de transfer de căldură, transferul radiant către tuburile de reformare are viteze mari, la temperaturile ridicate din cuptor. Se neglijează, de asemenea, influența transferului conductiv prin pereții reactorului deși, într-un model mai fidel, el poate fi luat în considerație. De aceea pentru stabilirea modelului matematic al reactorului, considerăm că procesul industrial de reformare primară se desfășoară după un model macrocinetic combinat de transfer de căldură, exprimat prin ecuația cinetică (129) în care intervine coeficientul global de transfer K_T .

Datele din literatură asupra acestui coeficient, analizate în detaliu în această lucrare, nu sînt suficiente pentru proiectarea și optimizarea reactorului de reformare primară. De aceea, în capitolul 7 al lucrării, sînt prezentate determinările proprii ale coeficientului K_T utilizînd un model fizic al reactorului industrial.

CAPITOLUL 7. DETERMINAREA COEFICIENTULUI GLOBAL DE TRANSFER DE CALDURA

In capitolul precedent s-a considerat în final, pe baza comparării bilanțurilor teoretice cu cele reale, în concordanță cu unele indicații din literatură /59,61/, că procesul de reformare primară a metanului cu vapori de apă se desfășoară după un model macrocinetic combinat, transfer de căldură de la perețele reactorului la suprafața de reacție, a cărui ecuație include coeficientul global de transfer (K_T).

Datele din literatură asupra lui K_T , deși numeroase, au fost obținute în condiții mult diferite de cele în care se desfășoară procesul industrial de reformare. De aceea se fac determinări proprii ale acestui coeficient utilizînd un model fizic al reactorului industrial de transformare catalitică a metanului cu vapori de apă.

7.1. Metoda de determinare. Mărimi măsurate direct

Ecuația modelului macrocinetic combinat ($T_{cg} - T_{cc}$) care include coeficientul global de transfer (K_T) are forma:

$$\frac{dH}{Z ds} = K_T (T_p - T) \quad (136)$$

Integrînd ecuația (136) pentru un strat cilindric cu diametrul D și lungimea L , se obține:

$$\frac{D \rho W_o}{4} \int_{T_o}^T \bar{C}_p dT = \int_{T_o}^T K_T (T_p - T) ds \quad (137)$$

Considerînd o valoare medie a capacității calorice a fazei gazoase în intervalul $T_o - T$ iar coeficientul K_T - constant pe lun-

gimea L a stratului de catalizator, se obține:

$$K_T = \frac{D \rho W_o \bar{C}_p (T_p - T_o)}{4 L (T_p - T)_{med.}} \quad (138)$$

Diferența medie de temperatură se poate determina cu relația:

$$(T_p - T)_{med.} = \frac{(T_{po} - T_o) - (T_p - T)}{\ln \frac{T_{po} - T_o}{T_p - T}} \quad (139)$$

Dacă temperatura peretelui este constantă pe toată lungimea L ($T_{po} = T_p$), ecuația (138) devine:

$$K_T = \frac{D \rho W_o \bar{C}_p}{4 L} \ln \frac{T_p - T_o}{T_p - T} \quad (140)$$

Ecuația (140) permite calculul coeficientului global de transfer din date experimentale și evidențiază mărimile care trebuie măsurate direct: viteza masică a fluidului (ρW_o) sau debitul V_T , temperatura fluidului la intrarea în strat (T_o), temperatura fluidului la ieșirea din strat (T), temperatura peretelui (T_p) la diferite lungimi în cazul când $T_{po} \neq T_p$ și dimensiunile stratului (D și L). Dacă temperatura peretelui este constantă pe lungime, sînt necesare doar trei temperaturi: T_o , T și T_p = temperatura peretelui tubului într-un punct oarecare de pe lungimea sa.

7.2. Instalația experimentală

Schița instalației experimentale este prezentată în fig.44. Debitul fazei gazoase este măsurat cu rotometrul (2) după ce străbate filtrul (1), apoi se preîncălzește în recuperatorul (3) prin schimb indirect cu gazele fierbinți care părăsesc instalația. Tubul (4), confecționat din oțel inoxidabil, are lungimea $L = 1,2$ m și diametrul $D = 0,102$ m astfel încît se asigură condiția

$L \geq 10 D$ necesară stabilizării regimului termic /142-145/. Tubul este încălzit electric și izolat termic în exterior (7). Stratul de umplură (5) este format din particule de catalizator industrial de reformare primară, sub formă de cilindri goi în interior, cu dimensiunile $d = h = 16 \cdot 10^{-3}$ m iar $d_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ m. S-au determinat caracteristicile geometrice ale particulelor și ale ansamblului de particule de catalizator, rezultatele fiind prezentate în tabelul 57.

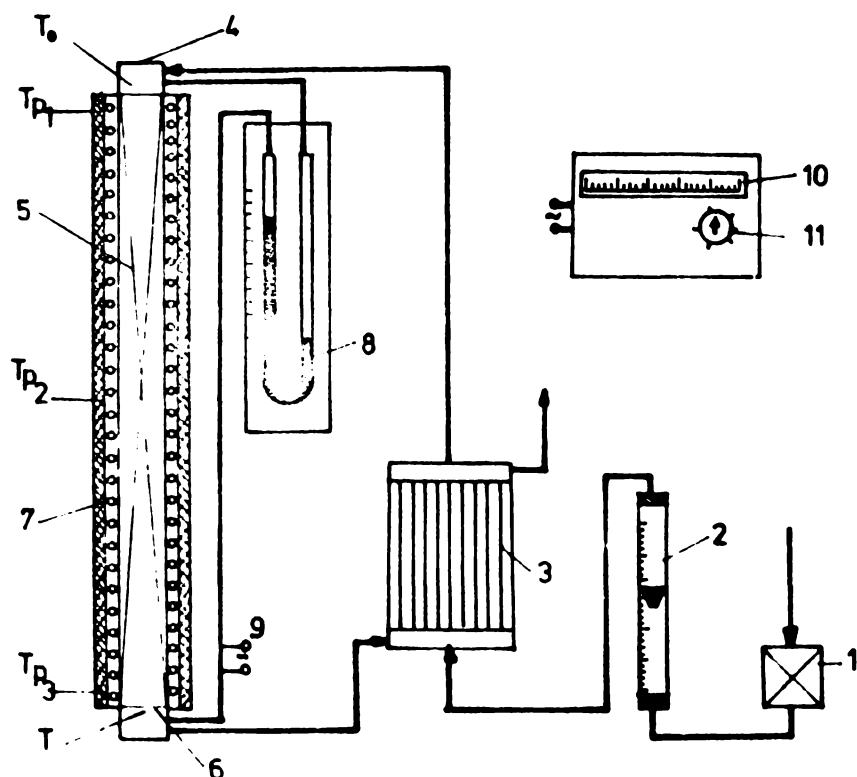


Fig.44 Schița instalației experimentale pentru determinarea coeficientului K_T

Stratul de catalizator este susținut de grătarul (6) iar căderea de presiune în strat se măsoară cu manometrul (8). Temperaturile fazei fluide se măsoară cu termocuplurile T_0 și T la intrarea și respectiv la ieșirea din strat. Senzorul termocuplului T_0 este plasat la 5 mm deasupra stratului iar cel

al termocuplului T , la 5 mm sub grătar. Temperatura peretelui se măsoară la trei înălțimi diferite ale stratului (T_{p1} , T_{p2} , T_{p3}) pentru a verifica dacă aceasta se menține constantă pe toată lungimea.

Pentru a nu modifica geometria suprafeței interioare a peretelui tubului, termocuplurile $T_{p1} - T_{p3}$ nu s-au lipit prin interior ci s-au fixat prin încastrare în perete, conform schemei din fig.45.

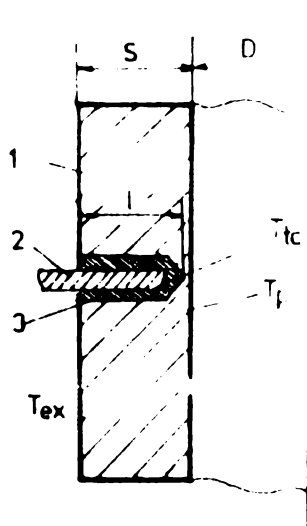


Fig.45 Fixarea termocuplului în peretele tubului.

- 1 - porțiune din tub
- 2 - termocuplu
- 3 - adeziv

Orificiul practicat în tub are un diametru mai mare decât al termocuplului, de aceea spațiul dintre termocuplu și perete s-a umplut cu un adeziv cu conductivitate ridicată care favorizează transferul rapid al căldurii de la perete la termocuplu. Diferența care apare totuși, între temperatura peretelui și cea a termocuplului, se poate estima, în urma unui bilanț termic, cu relația/200/ :

$$\frac{T_{tc} - T_p}{T_{ex} - T_p} = \frac{1}{l \cdot \cosh(\lambda R_1)^{1/2}} \left[\frac{1}{1 + \sqrt{R_2/R_1} \tanh(\lambda R_1)^{1/2} l} \right] \quad (141)$$

unde:

$$R_1 = \frac{\ln r_2/r_1}{2\pi\lambda_i} + \frac{\ln r_3/r_2}{2\pi\lambda_a} \quad (142)$$

l = lungimea de fixare a termocuplului

λ = conductivitatea termocuplului

λ_i = conductivitatea izolației termocuplului

λ_a = conductivitatea adezivului

r_1, r_2 = razele termocuplului și izolației sale

r_3 = raza exterioară a adezivului

R_1 = rezistența termică de la perete la termocuplu, definită prin relația (142).

Conform relației (141), eroarea de măsurare scade cu cât lungimea de fixare și conductivitățile λ , λ_i , λ_a sînt mai mari. Erorile exprimate cu relația (141), pentru instalația folosită nu depășesc 1 - 1,5 K.

La măsurarea temperaturii fluidului, însă, pot apare erori mai mari deoarece transferul de la gaz la termocuplu se face prin convecție. În special la măsurarea temperaturii finale (T) coeficientul de transfer gaz-termocuplu scade deoarece la ieșirea din strat gazul se destinde. De asemenea, contactul dintre termocuplu și peretele tubului (mai cald) este o sursă de erori. Pentru viteze moderate ale fluidului (numere Mach mici), eroarea de măsurare se poate evalua, în acest caz, cu relația: /200/ :

$$\frac{T_{tc} - T}{T_p - T} = \frac{1}{l \cdot \cosh(\lambda r)^{1/2}} \quad (143)$$

Eroarea scade mărind lungimea de imersare, l , a termocuplului în fluid. Acest lucru s-a realizat montînd termocuplurile T_0 și T înclinate, așa cum rezultă din fig.46.

Toate termocuplurile utilizate sînt de tip Cromel-Alumel, cu diametrul electrozilor de 3 mm.

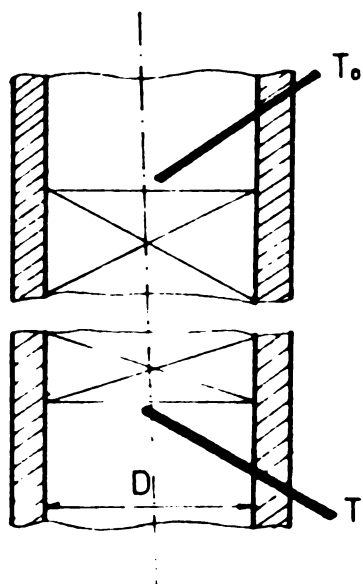


Fig.46 Poziția termocuplurilor la intrarea și ieșirea din strat

Din fig.47 se remarcă faptul că acest tip de termocupluri prezintă o precizie ridicată (dezvoltă o tensiune termoelectromotoare mare) și au un domeniu larg de utilizare [20] /.

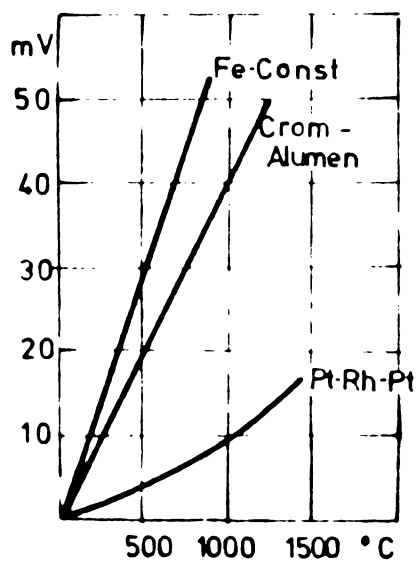


Fig.47 Variația t.t.e.m. (mV) cu temperatura la principalele tipuri de termocupluri

Conectarea termocuplurilor prin conductoarele de legătură la milivoltmetrul pirometric (10), s-a făcut cu un montaj de compensare. Comutatorul rotativ (11) permite conectarea succesivă a celor cinci termocupluri la aparatul de măsură.

După un timp de stabilizare se citește fiecare temperatură, menținând debitul de gaz constant. După asigurarea reproductibilității datelor la un anumit debit, determinările se repetă pentru alte debite. Ca fluid de lucru s-a folosit aerul pe baza faptului că numărul Prandtl al acestui gaz este foarte apropiat de același criteriu al componentelor prezente în gazele de reformare (CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , H_2O). Acest lucru rezultă din tabelul 58.

Tabelul 57. Caracteristici geometrice ale particulelor și stratului de catalizator pentru conversia metanului

Denumirea mărimii	Simbol	Relația de definiție	Valoarea numerică
Diametrul nominal	d	se măsoară direct	0,016 m
Diametrul mediu de volum	d_v	$d_v = (6V_p/\pi)^{1/3}$	0,01664 m
Diametrul mediu de suprafață	d_s	$d_s = (S_p/\pi)^{1/2}$	0,0219 m
Diametrul echivalent	d_p	$d_p = (6V_p/S_p)$	0,0096 m
Factorul de formă	ψ	$\psi = 4,82 v_p^{2/3}/S_p$	0,57747
Suprafața specifică a particulei	a_p	$a_p = S_p/V_p = 6/d_p$	0,620 m^2/m^3
Fracția de goluri a unei particule	ξ_1	$\xi_1 = (d_1/d)^2$	0,250
Diametrul echivalent al golurilor	d_e	$d_e = \frac{2}{3}(\frac{\xi}{1-\xi})d_p$	0,0096 m
Suprafața specifică a umpluturii	a_s	$a_s = S_p/V_{st} = \frac{6(1-\xi)}{d_p}$	0,250 m^2/m^3
Porozitatea stratului	ξ	$\xi = \frac{V_{st} - V_{sts}}{V_{st}}$	0,56332
Porozitatea stratului format din cilindri compacți	ξ'	$(1-\xi) = (1-\xi')(1-\xi_1)$	0,61063

Tabelul 58. Valorile numerice ale criteriului Prandtl, la diferite puteri, pentru componentele principale ale masei de reacție din reformer

Component	$P_r^{0,33}$	$P_r^{0,40}$	$P_r^{2/3}$	P_r
Aer, N ₂ , O ₂	0,915	0,899	0,818	0,740
CO	0,915	0,899	0,818	0,740
H ₂	0,915	0,899	0,818	0,740
CO ₂	0,935	0,914	0,862	0,800
CH ₄	0,932	0,909	0,855	0,790
H ₂ O	0,928	0,905	0,848	0,780

7.3. Rezultate obținute

Valorile experimentale ale mărimilor măsurate direct (V_T , T_p , T_o și T) cât și cele calculate ($\rho \cdot W_o$, Re , K_T , Nu_D) sînt prezentate în tabelul 59. Mărimile derivate, necesare interpretării datelor s-au calculat cu relațiile:

$$W_o = \frac{4 \cdot V_T}{\pi D^2} \quad (144)$$

$$Re = \frac{W_o d}{\mu} \quad (145)$$

$$Nu_D = \frac{K_T \cdot D}{\bar{\lambda}} \quad (146)$$

Proprietățile fluidului de lucru (ρ , $\bar{\lambda}$, $\bar{\mu}$) s-au luat din literatură /202/.

Pentru verificarea reproductibilității datelor, s-au făcut cîte trei determinări la fiecare debit constant. Final s-au luat în considerație mediile valorilor apropiate. De asemenea, pentru temperatura peretelui, atunci cînd au fost variații, s-a

Tabelul 59. Date experimentale primare și valorile coeficientului de transfer K_T

Nr. det.	V_T [π^3/h]	(ρw_0) [kg/m^2s]	$Re = \frac{w_0 d}{\mu}$	T_p [K]	T [K]	T_o [K]	K_T [W/m^2K]	$Nu_D = \frac{K_T \cdot D}{\lambda}$
1	2,0	0,08158	40,1408	773,16	673,40	313,16	2,8895	5,9874
2	2,0	0,08158	40,1408	775,16	672,10	333,16	2,7503	5,6989
3	2,0	0,08158	40,1408	769,16	677,46	315,16	3,0229	6,2638
4	4,0	0,16317	80,2816	773,16	662,00	310,16	<u>2,8875</u>	<u>5,9833</u>
5	4,0	0,16317	80,2816	773,16	654,41	313,16	5,3924	11,1736
6	4,0	0,16317	80,2816	783,16	683,41	323,16	5,1193	10,6078
7	6,0	0,24476	120,4224	755,00	635,00	305,00	5,7769	11,9704
8	6,0	0,24476	120,4224	774,00	658,00	321,00	<u>5,4295</u>	<u>11,2505</u>
9	6,0	0,24476	120,4224	740,00	633,00	303,00	7,5059	15,5532
10	8,0	0,32634	160,5632	703,00	607,00	301,00	7,7421	16,0425
11	8,0	0,32634	160,5632	738,00	628,00	321,00	7,9584	16,4908
12	8,0	0,32634	160,5632	754,00	631,00	331,00	<u>7,7352</u>	<u>16,0287</u>
13	10,0	0,40790	200,6888	770,00	653,00	341,00	10,8053	22,4886
14	10,0	0,40790	200,6888	772,00	648,00	322,00	10,0627	20,8510
15	10,0	0,40790	200,6888	773,00	645,00	308,00	9,3166	19,3051
							<u>10,0615</u>	<u>20,8485</u>
							12,2984	25,4836
							11,8342	24,5217
							12,5490	26,0031
							<u>12,2272</u>	<u>25,3361</u>

Tabel 59 - continue

1	2	3	4	5	6	7	8	9
16	12,0	0,48951	240,8448	739,00	617,00	300,00	14,4943	30,0338
17	12,0	0,48951	240,8448	756,00	636,00	326,00	16,3091	33,7942
18	12,0	0,48951	240,8448	772,00	647,00	324,00	13,7044	28,3970
							<u>14,8359</u>	<u>30,7416</u>
19	13,0	0,53031	260,9152	728,00	609,00	306,00	14,9837	31,0478
20	13,0	0,53031	260,9152	736,00	618,00	318,00	15,5762	32,2755
21	13,0	0,53031	260,9152	705,00	591,00	302,00	16,1088	33,3792
							<u>15,5562</u>	<u>32,2342</u>
22	14,0	0,57110	280,0986	772,00	644,00	322,00	16,6025	34,4023
23	14,0	0,57110	280,0986	773,00	657,00	331,00	15,9807	33,1137
24	14,0	0,57110	280,0986	739,00	620,00	320,00	17,2938	35,8346
							<u>16,6256</u>	<u>34,4502</u>
25	15,0	0,61189	301,0560	755,00	629,00	316,00	17,1048	35,4430
26	15,0	0,61189	301,0560	768,00	637,00	309,00	17,7165	36,7105
27	15,0	0,61189	301,0560	788,00	655,00	322,00	18,3421	38,0068
							<u>17,7211</u>	<u>36,7201</u>
28	16,0	0,65269	321,1264	770,00	639,00	327,00	18,5302	38,3966
29	16,0	0,65269	321,1264	768,00	638,00	318,00	18,7760	38,9059
30	16,0	0,65269	321,1264	771,00	643,00	329,00	19,0010	39,3721
							<u>18,7690</u>	<u>38,8915</u>

Tabelul 59 - continuare

1	2	3	4	5	6	7	8	9
31	18,0	0,73427	361,2672	763,00	631,00	313,00	20,5341	42,5489
32	18,0	0,73427	361,2672	769,00	640,00	331,00	20,8757	43,2567
33	18,0	0,73427	361,2672	768,00	642,00	338,00	21,0346	43,5859
							<u>20,8148</u>	<u>43,1305</u>
34	20,0	0,81586	401,4081	773,00	634,00	303,00	23,0134	47,6863
35	20,0	0,81586	401,4081	754,00	623,00	314,00	22,9521	47,5593
36	20,0	0,81586	401,4081	769,00	636,00	321,00	22,8832	47,4164
							<u>22,9496</u>	<u>47,5540</u>

luat valoarea medie pe întreaga lungime.

Pentru toate determinările s-a folosit același material de umplură, catalizator industrial de reformare ale cărui caracteristici geometrice sînt specificate în tabelul 57.

7.4. Interpretarea rezultatelor

Valorile experimentale ale coeficientului K_T se compară, mai întîi, cu valorile calculate cu diferite ecuații existente în literatură. Pentru comparare s-au ales: ecuația stabilită de către De Wash și Froment /144/, ecuația lui Leva /136/ și ecuația lui Gelperin și Kogan /143/. Aceste ecuații au fost prezentate în tabelul 55. Prima ecuație este cea mai recentă, a doua este cea mai utilizată iar a treia da valori apropiate, așa cum se va vedea de cele obținute de noi.

Ecuația lui De Wash și Froment, bazată pe date experimentale recente și precise, conține însă coeficientul K_T^0 un coeficient "stagnant" (valabil pentru $Re = 0$) care depinde de diametrul tubului, geometria și proprietățile catalizatorului. Autorii au determinat această constantă pentru catalizatori de oxidare a dioxidului de sulf (cu $d = 0,0095$), catalizatori de obținere a anhidridei italice (cu $d = 0,0057$ m) și catalizatori de sinteză a amoniacului (cu $d = 0,0059$) la două diametre ale tubului: $D = 0,1575$ și respectiv $D = 0,099$. Pentru compararea cu datele proprii s-a considerat K_T^0 obținut la $D = 0,099$ pentru catalizator de oxidare a dioxidului de sulf care, cel puțin ca dimensiuni, se apropie de cel de reformare. Se considera deci, în calcule $K_T^0 = 16,2525 \text{ m}^2/\text{h}$.

Ecuația lui Leva nu conține asemenea constante empirice dar a fost stabilită pentru sisteme în care particulele solide

Tabelul 60. Coeficientul de transfer K_T , calculat cu ecuații din literatură, la $T = 773 \text{ K}$

V_T [m ³ /h]	(ρ^{H_2O}) [kg/m ³ s]	Re	De Wash-Froment		Leva		Gelperin-Kogan	
			K_T [W/m ² K]	Nu_D	K_T [W/m ² K]	Nu_D	K_T [W/m ² K]	Nu_D
2,0	0,0816	40,141	17,2453	5,0462	4,6570	8,6885	1,8787	0,5497
4,0	0,1632	80,282	20,4947	5,9971	8,6957	16,2233	4,3378	1,2693
6,0	0,2447	120,422	23,7412	6,9469	12,5274	23,3721	7,0866	2,0736
8,0	0,3263	160,563	26,9975	7,8998	16,2352	30,2895	10,0418	2,9384
10,0	0,4079	200,688	30,2399	8,8486	19,8421	37,0188	13,1509	3,8481
12,0	0,4895	240,845	33,4962	9,8014	23,3851	43,6289	16,4015	4,7993
13,0	0,5305	260,915	35,0821	10,2654	25,0903	46,8103	18,0294	5,2756
14,0	0,5711	280,098	36,7252	10,7522	26,8653	50,1218	19,7647	5,7834
15,0	0,6119	301,056	38,3167	11,2119	28,5297	53,2272	21,4284	6,2702
16,0	0,6527	321,126	39,9950	11,7030	30,2959	56,5223	23,2307	6,7976
18,0	0,7343	361,267	43,2444	12,6538	33,6838	62,8431	26,7890	7,8388
20,0	0,8158	401,408	46,2017	13,5191	36,7346	68,5346	30,1008	8,8078

sînt total diferite ca formă, dimensiuni și proprietăți de catalizatorului de reformare. Leva arată însă că ecuația poate fi aplicată și la particule de forma inelelor Raschig, luînd în calcule diametrul nominal al acestora. Pe această bază s-a luat în considerație și această ecuație.

Ecuația lui Gelperin și Kogan, deși stabilită pentru condiții diferite, dă valorile cele mai apropiate de datele experimentale proprii. Rezultatele obținute prin calcul cu cele trei ecuații precum și cele experimentale sînt prezentate în diagrama din figura 48.

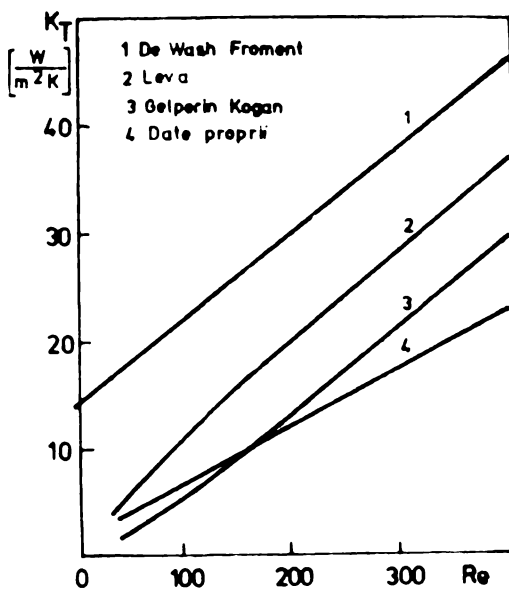


Fig.48 Compararea valorilor experimentale ale coeficientului K_T cu cele calculate pe baza ecuațiilor empirice existente

Pentru calcule, proprietățile fluidului s-au considerat la temperatura de 673 K ($\mu = 32,52 \cdot 10^{-6} \text{Ns/m}^2$ și $\lambda = 49,23 \cdot 10^{-3} \text{W/mK}$). Se remarcă faptul că valorile experimentale ale lui K_T sînt mai mici decît cele rezultate din ecuațiile existente, fiind mai apropiate doar la Re mici, de cele obținute cu ecuația Gelperin-Kogan. Panta curbei $K_T - Re$ este, de asemenea, diferită. De aceea se impune stabilirea unei ecuații proprii.

Pentru corelarea datelor experimentale proprii se propune o relație criterială de forma:

$$Nu_D = C (Re_d)^m \cdot f_1\left(\frac{d}{D}\right) f_2\left(\frac{L}{D}\right) \quad (147)$$

Criteriul Prandtl, al naturii fluidului, nu intervine deoarece, așa cum s-a mai arătat, pe baza tabelului 58, are valori foarte apropiate pentru fluidul de lucru și pentru amestecul de gaze din reformelul industrial. Mai mult, la puteri mici, acest criteriu tinde la unitatea.

La o geometrie dată a stratului (L, d, D), funcțiile f_1 și f_2 intră în constanta C' și relația (147) devine:

$$Nu_D = C' (Re)^m \quad (147')$$

Datele experimentale din tabelul 59 permit determinarea constantelor C' și m . Din figura 49 rezultă: $m = 0,93$ iar $C' = 0,2042$.

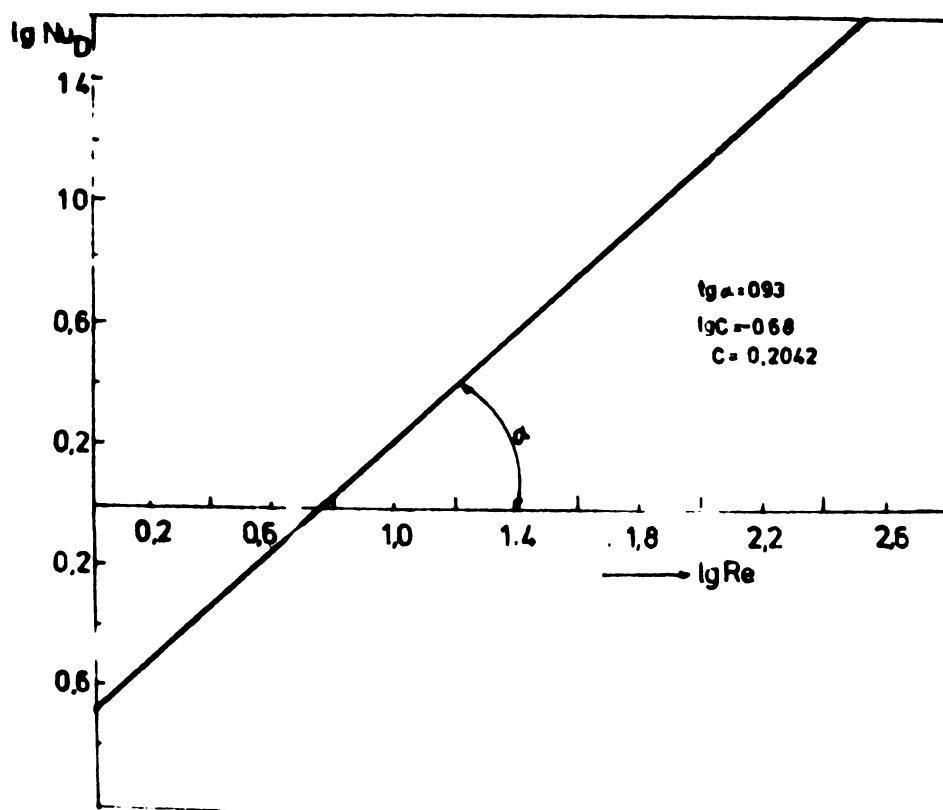


Fig.49 Corelarea datelor experimentale pentru determinarea coeficienților C' și m .

Această valoare a exponentului m este apropiată de cele raportate în literatură pentru alte sisteme similare: 0,83 /130/; 0,9 /136/; 0,73 /138/; 1,17 /139/; 1,4 /140/; 0,8 /140/; 1,21 /143/ și 1,00 /144/.

Deoarece mai mulți autori /130,136,139,147/ au găsit o valoare optimă a raportului d/D , considerăm o formă exponențială a funcției $f_1(d/D)$ din ecuația (147). Deoarece nu s-au putut obține particule de catalizator de dimensiuni diferite, și de aceeași formă, pentru a cerceta experimental dependența $K_T - d/D$, considerăm că funcția f_1 are forma:

$$f_1(d/D) = \exp\left(-6 \frac{d}{D}\right) \quad (148)$$

În aceste condiții, relația (147) devine:

$$Nu_D = 0,542 (Re)^{0,93} \exp\left(-6 \frac{d}{D}\right) \quad (149)$$

Influența raportului L/D nu se mai manifestă la valori $L/D > 10$, deci la lungimi ale tuburilor care depășesc "lungimea de intrare". Ecuația (149) aproximează corect datele experimentale proprii și permite analiza influenței criteriului Re și a raportului d/D asupra coeficientului K_T , în condițiile din reactorul industrial de reformare.

CAPITOLUL 8. ANALIZA PROCESULUI SI PROIECTAREA REACTORULUI PE BAZA MODELULUI MATEMATIC

In capitolele anterioare s-au prezentat modelele matematice de bilanț de masă și căldură pentru procesul de transformare catalitică a metanului cu vapori de apă precum și pentru două variante ale acestuia în cazul prezenței, alături de metan, a dioxidului de carbon sau a hidrocarburilor superioare. Aceste modele stoichiometrice s-au verificat cu date experimentale obținute pe instalații industriale. S-au stabilit, de asemenea, modelele matematice ale desfășurării la echilibru a procesului în cele trei variante tehnologice.

Prin compararea bilanțurilor teoretice cu cele reale s-a demonstrat că, în condiții normale de funcționare, procesul industrial de transformare catalitică a metanului sau a gazului natural cu vapori de apă, decurge la echilibrul chimic.

Modelarea macrocinetică a procesului și analiza datelor din literatură privind posibilitatea desfășurării procesului după unul din modelele macrocinetice posibile au evidențiat faptul că procesul se desfășoară, cel mai probabil, după un model macrocinetic combinat "transfer de căldură de la peretele reactorului la suprafața de reacție". Pentru concretizarea acestui model au fost necesare determinări proprii ale coeficientului global de transfer de căldură (K_T).

In aceste condiții se poate stabili modelul matematic al desfășurării reale a procesului din reactorul industrial, pe baza ipotezelor:

- procesul se desfășoară după modelul macrocinetic transfer

de căldură de la peretele reactorului la suprafața de reacție;

- reactorul este continuu, cu deplasarea ideală a fazei fluide și este alcătuit dintr-un număr de tuburi conectate în paralel care se comportă identic din punctul de vedere al parametrilor tehnologici.

Pentru concretizarea modelului se utilizează datele proprii cu privire la coeficientul global de transfer de căldură, prezentate în capitolul precedent.

8.1. Stabilirea modelului matematic

Modelul matematic se stabilește, în ipotezele menționate, plecând de la ecuația modelului macrocinetic (150):

$$\frac{dH}{z ds} = K_T (T_p - T) \quad (150)$$

Integrarea ecuației (150) pe întreaga lungime a reactorului sau numai pe o porțiune finită (Δz), ținând seama de faptul că procesul este continuu-staționar ($dH/z = d\bar{H}$) iar aria suprafeței de transfer se exprimă prin $dS = \pi D dz$, duce la:

$$\Delta \bar{H} = \pi D \int_{z_i}^{z_{i+1}} K_T (T_p - T) dz \quad (150')$$

În regim staționar, fluxul termic transmis ($\Delta \bar{H}$) este egal cu cel consumat în proces (ΔH_{ex}). Dependența cantității de căldură consumată în proces de temperatura masei de reacție (T), temperatura la intrare în reactor (T_0), compoziția inițială, ($\dot{x}_{H_2O}^0$ și $n_{CH_4}^0$) precum și de gradele de transformare α și β se exprimă prin ecuația (54) care are forma funcțională:

$$\Delta \bar{H} = \Delta H_{ex} = f(n_{CH_4}^0, \dot{x}_{H_2O}^0, T_0, T, \alpha, \beta) \quad (151)$$

Gradele de transformare α și β , care intervin în ecuația (151), depind de parametrii tehnologici P , T , $\dot{x}_{H_2O}^0$.

Deoarece reacțiile (2) și (3) ating echilibrul, dependența este descrisă de ecuațiile (96), (97), (99) și (100) care alcătuiesc modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru. Aceste ecuații se reiau aici sub forma:

$$K_{p_2} (1 - \alpha)(x_{H_2O}^o - \alpha - \beta)(1 + x_{H_2O}^o + 2\alpha)^2 = P^2(\alpha - \beta)(3\alpha + \beta)^3 \quad (152)$$

$$K_{p_3} (\alpha - \beta)(x_{H_2O}^o - \alpha - \beta) = \beta(3\alpha + \beta) \quad (153)$$

$$\lg K_{p_2} = -19078,07 \cdot T^{-1} - 8,595279 - 2,410839 \cdot 10^{-3}T + 0,228736 \cdot 10^{-6}T^2 + 8,0463 \lg T \quad (154)$$

$$\lg K_{p_3} = 2217,18 \cdot T^{-1} - 3,274672 + 0,352381 \cdot 10^{-3}T - 0,50773 \cdot 10^{-7}T^2 + 0,29693 \lg T \quad (155)$$

Integrala din membrul drept al ecuației (150') nu se poate rezolva analitic, direct, deoarece atât coeficientul K_T cât și diferența de temperatură ($T_p - T$) variază pe lungimea reactorului. Temperaturile T_p și T variază cu lungimea (z) în funcție de distribuția spațială a arzătoarelor în cuptorul de reformare. Când arzătoarele sînt amplasate la partea de sus a tuburilor de reformare ("în boltă"), profilurile măsurate ale temperaturii din cuptor (T_{ga}), din peretele tubului (T_p) și din stratul de catalizator (T) au forma celor prezentate în figura 50. În această situație se poate considera că, pe cea mai mare parte din lungimea totală a reactorului, diferența ($T_p - T$) = constant.

Intr-o altă variantă constructivă arzătoarele pot fi plasate la diferite înălțimi ale tuburilor astfel încît să se realizeze o încălzire uniformă a acestora. În acest caz, deci, $T_p = \text{constant}$.

In ambele variante este necesară însă o singură valoare experimentală a temperaturii peretelui pentru ca, la un T dat, să se cunoască diferența ($T_p - T$).

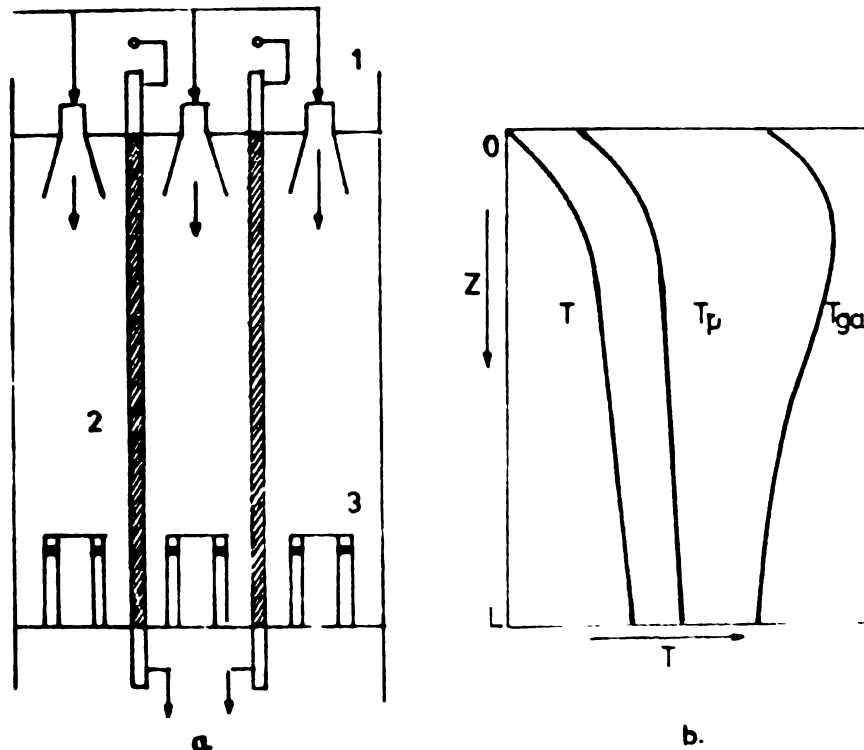


Fig.50 Profilurile temperaturilor T , T_p , T_{ga} în reformerul cu încălzire în echicurent

Considerăm varianta din fig.50 și, prin urmare, diferența ($T_p - T$), fiind constantă, iese în fața integralei.

Pentru exprimarea variației coeficientului K_T pe lungimea reactorului se folosește ecuația stabilită anterior:

$$\frac{K_T D}{\lambda} = 0,542 \left(\frac{\rho W_0 \Delta}{\mu} \right)^{0,93} \exp(-6 d/D) \quad (156)$$

Conductivitatea (λ) și viscozitatea (μ) fazei gazoase la un moment dat depind de compoziție, presiune și temperatură. Dependența acestor mărimi de compoziție se exprimă prin relațiile (157) și respectiv (158) care arată abaterea de la legea aditivității

/203-206/ :

$$\bar{\lambda} = \frac{\sum \lambda_1 x_1 (M_1)^{1/3}}{\sum x_1 (M_1)^{1/3}} \quad (157)$$

$$\bar{\mu} = \frac{\sum \mu_1 x_1 (M_1)^{1/2}}{\sum x_1 (M_1)^{1/2}} \quad (158)$$

Conductivitățile și viscozitățile componentelor (λ_1, μ_1) variază, în general, cu presiunea și temperatura. Datele experimentale din literatură /204,205/ arată că, în intervalul 1-50 at., influența presiunii asupra acestor mărimi poate fi neglijată. Influența temperaturii este însă importantă, așa cum rezultă din tabelele 61 și 62 /202-206/.

Tabelul 61. Variația coeficientului de viscozitate al componentelor cu temperatura [10^6 Nm/m^2] /203/

Component \ T K	573	673	773	873	973	1073	1173
CH ₄	18,72	21,20	23,20	25,60	27,50	29,55	31,20
H ₂ O	19,78	23,36	27,14	30,82	34,49	38,15	41,78
CO	28,34	31,57	34,52	37,28	39,85	42,30	44,63
CO ₂	26,22	29,86	32,84	36,10	38,84	41,38	43,52
H ₂	15,85	15,43	16,93	18,36	19,74	21,07	22,36
N ₂	28,30	31,48	34,38	37,05	39,53	41,86	44,05

Tabelul 62. Variația coeficientului de conductibilitate termică al componentelor (λ_1) cu temperatura [10^3 W/m K] /22/

Component \ T K	473	573	673	773	873	973	1073
H ₂	211,4	269,4	298,3	341,8	381,4	400,1	422,4
CO	32,42	39,82	45,40	50,62	59,17	60,75	65,70
CO ₂	26,62	31,65	38,48	43,45	53,39	54,02	58,50
CH ₄	62,22	80,48	97,90	133,30	150,63	155,50	174,15
H ₂ O	28,07	36,02	42,21	48,26	48,02	63,83	63,40

Într-un interval de temperatură 700-1100 K, parcurs de faza gazoasă în lungul reactorului industrial, s-au ales formele empirice (159) și (160) de corelare a mărimilor λ_1 și respectiv μ_1 :

$$\lambda_1 = \lambda_{10} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n_1} \quad (159)$$

$$\mu_1 = \mu_{10} \frac{T_0 + C_1}{T + C_1} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \quad (160)$$

Constantele empirice n_1 , C_1 , specifice fiecărui component, s-au determinat prin metoda regresiei, utilizând datele experimentale din literatură, prezentate în tabelele 61 și 62.

Compoziția fazei gazoase la un moment dat, care intervine în ecuațiile (157) și (158) sub forma fracțiilor molare x_1 , se determină cu relațiile (161) - (165) stabilite pe baza ecuațiilor algebrice primare de bilanț din tabelul 5.

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + x_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 2\alpha} \quad (161)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \alpha - \beta}{1 + x_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 2\alpha} \quad (162)$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{\beta}{1 + x_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 2\alpha} \quad (163)$$

$$x_{\text{CO}} = \frac{\alpha - \beta}{1 + x_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 2\alpha} \quad (164)$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{3\alpha + \beta}{1 + x_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 2\alpha} \quad (165)$$

Ecuațiile (150) - (165) alcătuiesc modelul matematic al procesului de conversie catalitică a metanului dintr-un tub cu catalizator. Considerînd comportarea identică a tuburilor legate în paralel, modelul se poate extinde la întregul reactor tubular multiplu. Acest model, după testare, se poate folosi atît la stabilirea parametrilor tehnologici optimi cît și la proiectarea tehnologică a reactorului.

8.2. Verificarea modelului matematic

Verificarea modelului matematic stabilit se face comparînd rezultatele calculate cu sistemul de ecuații (150) - (165) cu cele măsurate la un reactor industrial care funcționează în aceleași condiții.

Modelul matematic se rezolvă numeric, algoritmul conceput programîndu-se la calculator. Avînd în vedere structura modelului, principalele etape de calcul sînt:

- precizarea parametrilor tehnologici P , T , T_0 , $x_{H_2O}^0$, $n_{CH_4}^0$ și d ;
- calculul gradelor de transformare α și β la un $T = T_0 + \Delta T$, din ecuațiile (152)-(155);
- calculul lui $\Delta \bar{H}_c$, cu relația (54);
- calculul fracțiilor molare x_i , cu relațiile (161)-(165);
- determinarea mărimilor $\bar{\lambda}$ și $\bar{\mu}$ din relațiile (157)-(160);
- calculul coeficientului de transfer K_T , cu relația (156);
- calculul elementului de lungime Δz .

Calculul se reia pentru variații mici ΔT_1 , pînă se atinge temperatura finală (T_f), impusă inițial. Apoi se modifică parametrii și se obține un nou set de date constînd din variația temperaturii T și a mărimilor α , β , $\Delta \bar{H}_c$ și K_T cu lungimea (z)

a reactorului. Schema logică de calcul este prezentată în figura 51.

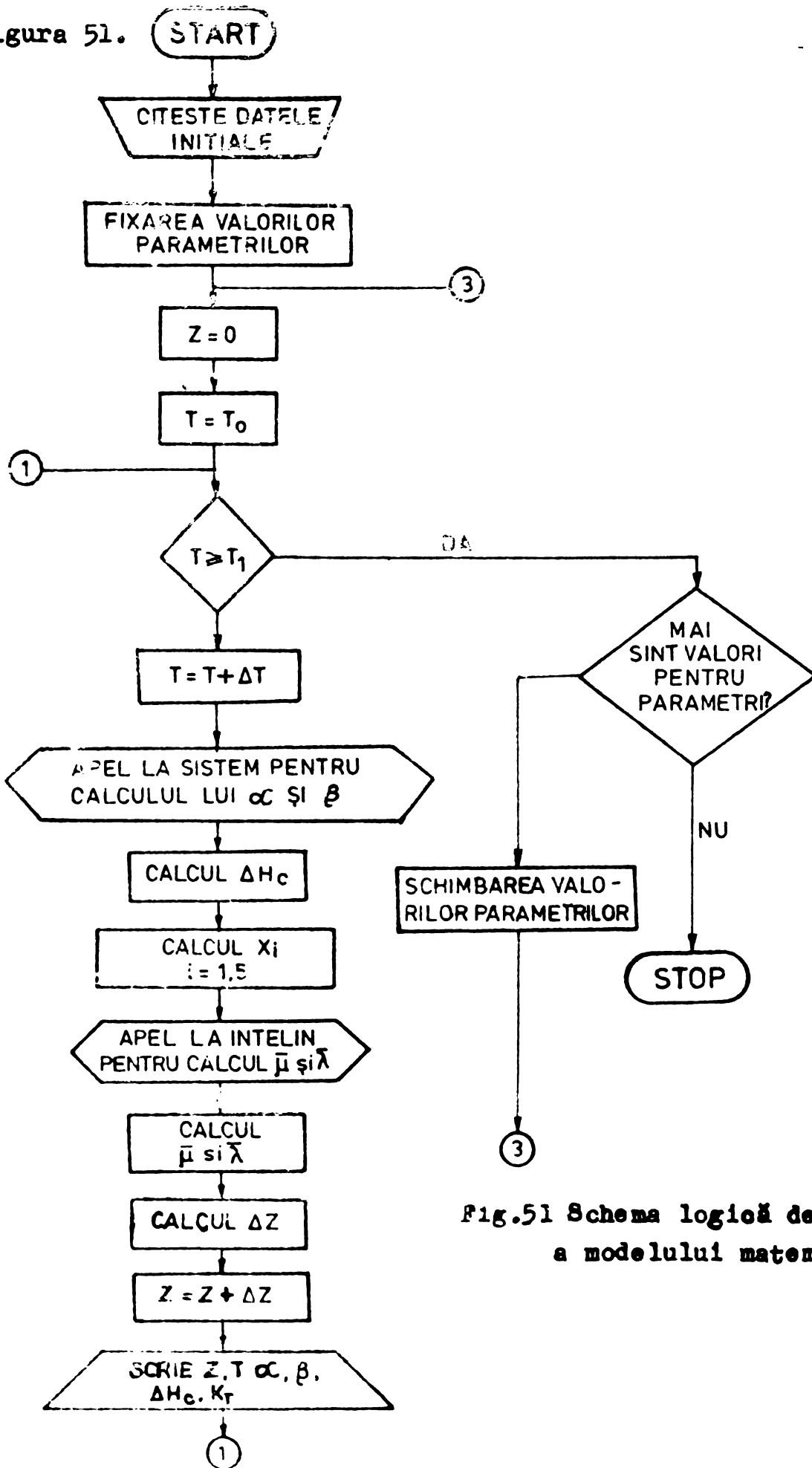


Fig.51 Schema logică de rezolvare a modelului matematic .

În tabelul 63 sînt prezentate rezultatele obținute la calculator în condițiile: $T_0 = 755 \text{ K}$, $x_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 4$, $T = 30 \text{ at}$, $\rho W_0 = 10,213 \text{ Kg/m}^2\text{s}$, $d = 0,016 \text{ m}$ și $D = 0,102 \text{ m}$. Lungimea totală rezultată, $L_{\text{calc.}} = 11,44 \text{ m}$, este foarte apropiată de lungimea reactorului industrial care lucrează la aceleași valori ale parametrilor ($L_{\text{real}} = 11,22 \text{ m}$), abaterea fiind de 1,96%. Această concordanță, considerăm că este suficientă la această etapă pentru a demonstra validitatea modelului și a coeficienților care intervin.

Modelul matematic stabilit pentru conversia metanului rămîne valabil și pentru conversia gazului natural dacă se introduc mărimile $n_{\text{CH}_4}^{\text{OM}}$ și $n_{\text{H}_2}^{\text{OM}}$. Acest lucru s-a demonstrat în capitolul 2 prin confruntarea celor două modele de bilanț cu datele experimentale. Pe această bază s-a confirmat faptul că în primele porțiuni ale reactorului are loc transformarea rapidă a hidrocarburilor superioare în metan și, în continuare, procesul decurge ca proces de conversie a metanului.

Modelul rămîne valabil, ca structură, și pentru procesul de conversie a gazului metan cu vapori de apă și dioxid de carbon. Se modifică doar o parte din ecuații și anume: ecuațiile (152)-(155) se înlocuiesc prin relațiile (100), (109)-(111) iar relațiile de bilanț (161)-(165) se înlocuiesc cu ecuațiile fracțiilor molare care rezultă din tabelul 9, specifice acestui proces.

Datele de verificare a modelului, prezentate în tabelul 63, confirmă nu numai baza teoretică a modelului matematic stabilit ci și valorile coeficienților care intervin. Pe această bază se argumentează, indirect și precizia valorilor experimentale ale coeficientului K_T obținute în această lucrare.

Tabelul 1. Rezultatele modelului matematic la calculator, la

$$T_0 = 755 \text{ K}; T = 1055 \text{ K}; x_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 4; P = 30;$$

$$D = 0,102 \text{ m}; d = 0,016 \text{ m}; \rho W_0 = 10,213 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

Nr. pas	z [m]	T [K]	ΔH_c	α	β	$\bar{\lambda}$ W m ⁻¹ K	$\bar{\mu} \cdot 10^4$ N s m ⁻²	K_T W m ⁻² K ⁻¹
0	0	755	-	0	0	-	-	-
1	3,51769	765	5102,1	0,14004	0,13616	0,06229	0,29543	301,756
2	3,70767	775	2781,8	0,15074	0,14589	0,06354	0,29884	304,655
3	3,90447	785	2910,6	0,16197	0,15594	0,06482	0,30216	307,686
4	4,10832	795	3044,0	0,17374	0,16631	0,06609	0,30549	310,667
5	4,31937	805	3181,2	0,18607	0,17695	0,06737	0,30881	313,596
6	4,53782	815	3322,9	0,19898	0,18784	0,06865	0,31213	316,475
7	4,76387	825	3469,4	0,21247	0,19894	0,06992	0,31545	319,305
8	4,99765	835	3619,2	0,22655	0,21021	0,07120	0,31878	322,085
9	5,23950	845	3775,9	0,24125	0,22162	0,07248	0,32210	324,821
10	5,48950	855	3935,6	0,25657	0,23311	0,07376	0,32542	327,508
11	5,74792	865	4100,8	0,27252	0,24464	0,07504	0,32875	330,149
12	6,01485	875	4269,5	0,28912	0,25613	0,07632	0,33207	332,771
13	6,29048	885	4444,3	0,30638	0,26754	0,07763	0,33541	335,464
14	6,57497	895	4623,4	0,32430	0,27881	0,07895	0,33876	338,107
15	6,86827	905	4803,0	0,34290	0,28986	0,08026	0,34210	340,698
16	7,17061	915	4988,1	0,36217	0,30064	0,08157	0,34544	343,245
17	7,48201	925	5175,1	0,38212	0,31107	0,08288	0,34879	345,744
18	7,79250	935	5194,3	0,40307	0,32151	0,08415	0,35313	348,048
19	8,10208	945	5212,8	0,42202	0,33194	0,08542	0,35547	350,317
20	8,41080	955	5231,3	0,44197	0,34238	0,08669	0,35881	352,550
21	8,71861	965	5248,7	0,46192	0,35281	0,08796	0,36215	354,749
22	9,02553	975	5266,1	0,48187	0,36324	0,08924	0,36547	356,963
23	9,33138	985	5282,6	0,50182	0,37368	0,09055	0,36871	359,341
24	9,63621	995	5299,3	0,52177	0,38411	0,09187	0,37195	361,685
25	9,94003	1005	5315,5	0,54172	0,39455	0,09318	0,37519	363,995
26	10,24280	1015	5331,0	0,56167	0,40498	0,09449	0,37844	366,271
27	10,54460	1025	5345,7	0,58162	0,41542	0,09580	0,38168	368,515
28	10,84550	1035	5360,8	0,60157	0,42585	0,09711	0,38492	370,727
29	11,14540	1045	5375,1	0,62152	0,43622	0,09842	0,38816	372,909
30	11,44430	1055	5388,9	0,64148	0,44672	0,09973	0,39140	375,061

Astfel, prin utilizarea ecuației lui Leva pentru K_T rezultă, în aceleași condiții, o lungime a reactorului de 7,88 m, deci o eroare de proiectare de 29,768%, care nu este admisă. Raportul dintre lungimea calculată prin ecuația lui Leva pentru K_T și lungimea calculată cu datele proprii este $\frac{7,88}{11,44} = 0,6888$ iar raportul dintre valorile coeficienților este, potrivit diagramei 48, la $Re = 401$, $(K_T)_{exp}/(K_T)_{Leva} = \frac{22,949}{36,734} = 0,6244$. În ipoteza că toate celelalte constante care intervin sînt exacte rezultă că eroarea datelor proprii la scară industrială este de $\frac{0,6888 - 0,6244}{0,6888} \cdot 100 = 9,34\%$.

8.3. Analiza procesului și proiectarea reactorului pe baza modelului matematic

Modelul matematic al procesului de conversie catalitică a gazului metan (natural) cu vapori de apă, verificat prin simularea reactorului industrial, poate fi utilizat la analiza procesului și la proiectarea unor noi reactoare de același tip constructiv dar operate în condiții diferite.

În tabelele 64-74 din anexa 4, se prezintă datele obținute la calculator în scopul evidențierii influenței principalelor parametri tehnologici (P , T , T_0 , $\dot{x}_{H_2O}^0$, ρW_0 și d) asupra volumului de catalizator necesar (lungimea L la un D dat) precum și a gradelor de transformare finale realizate.

Astfel, din tabelele 64-66 rezultă influența presiunii totale, din tabelele 67-71, influența raportului $\dot{x}_{H_2O}^0$ iar din tabelele 72-74, influența diametrului nominal al particulelor de catalizator, la celelalte condiții constante. Prin combinarea acestor tabele rezultă și influența celorlalți parametri: W_0 , T și T_0 . În fiecare tabel este prezentat un set de date cu

evoluția lor pe lungimea reactorului.

În figura 52 sînt reprezentate datele de verificare a modelului, din tabelul 63.

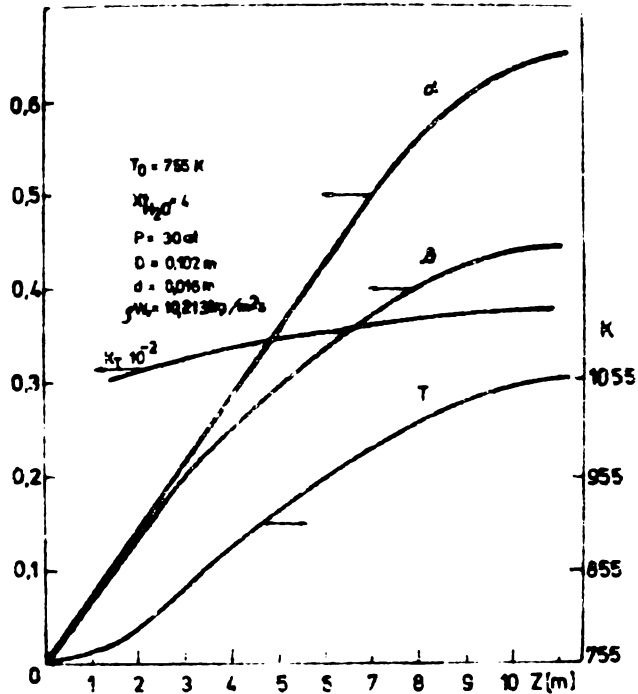


Fig.52 Profilurile calculate ale temperaturii (T) și concentrației (α și β) pe lungimea reactorului.

Din figura 53 rezultă influența, previzibilă, a raportului $x_{H_2O}^0$: atît α și L_p cresc cu excesul de abur.

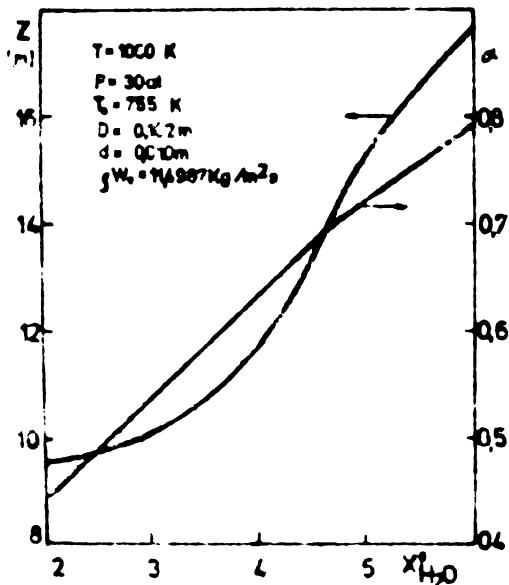


Fig.53 Influența raportului $x_{H_2O}^0$ asupra lungimii reactorului și gradului de transformare (α)

Influența presiunii rezultă din figura 54 iar din figura 55 reiese existența valorii optime a raportului d/D care minimizează volumul de catalizator (L).

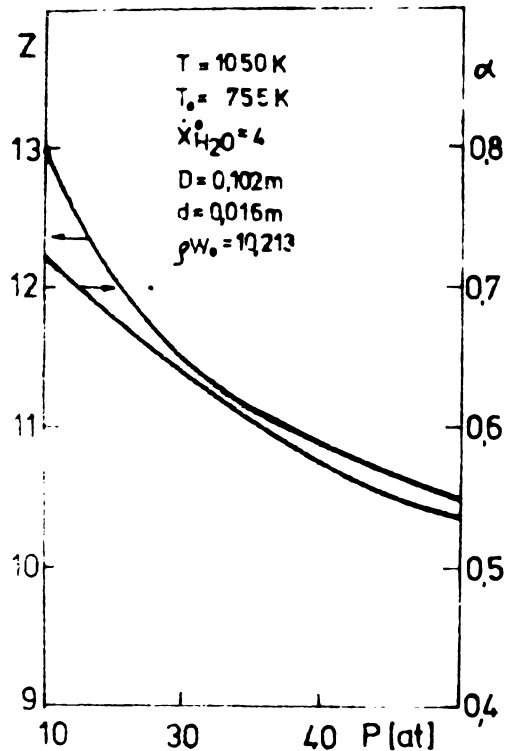


Fig.54 Influența presiunii asupra lungimii reactorului și gradului de transformare (α)

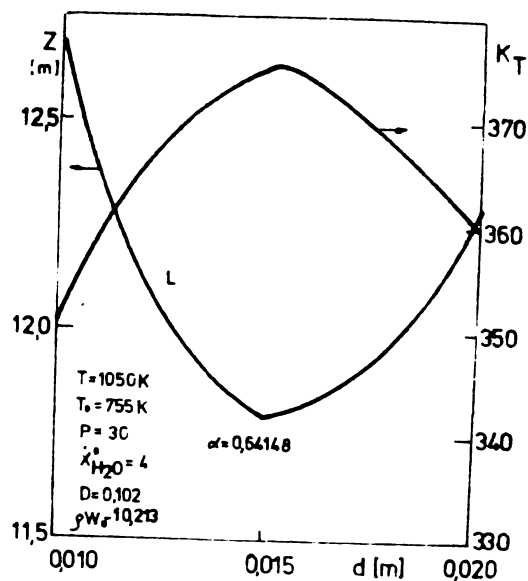


Fig.55 Influența diametrului nominal al particulelor de catalizator (d) asupra lungimii reactorului și a coeficientului de transfer (K_T)

Datele obținute permit și determinarea caracteristicilor geometrice ale unui reactor (lungimea L și diametrul D), dacă se precizează parametrii tehnologici : T , T_0 , P , $x_{H_2O}^0$, ρ_{W_0} , raportul d/D .

CAPITOLUL 9. HIDRODINAMICA REACTORULUI DE REFORMARE PRIMARA A METANULUI

9.1. Introducere

Studiul hidrodinamicii reactorului catalitic de reformare cu strat fix de catalizator are o deosebită importanță teoretică și practică. Unele aspecte ale curgerii fazei gazoase prin stratul de catalizator de reformare au fost concretizate deja în capitolul 7, fiind necesare la determinarea coeficientului de transfer de căldură K_T .

În acest capitol se face o analiză critică a ecuațiilor stabilite în literatură pentru calculul pierderii de presiune în straturi granulare, se prezintă datele experimentale proprii obținute pe un model fizic al reactorului industrial de reformare și se corelează aceste date sub forma unei ecuații care permite determinarea precisă a căderii de presiune prin stratul de catalizator dintr-un tub de reformare, dacă se păstrează caracteristicile geometrice ale acestuia. Efectuarea acestor cercetări a fost considerată necesară din mai multe motive:

În primul rând, pierderea de presiune printr-un strat fix de catalizator, depinde de un număr mare de factori. Aceștia se referă la proprietățile fluidului (μ, ρ), proprietățile particulelor: diametrul particulei (d_v, d_s, d, d_p), factorul de formă al particulei (ψ), suprafața specifică a unei particule (a_p), fracția de goluri a unei particule (ξ_1), starea suprafeței și natura materialului particulei precum și de proprietăți ale stratului: suprafața specifică a stratului (a_s), diametrul echivalent al golurilor (d_e), porozitatea stratului (ξ) și raportul dintre diametrul stratului (L) și diametrul mediu al par-

ticulelor, raport care determină intensitatea influenței peretelui.

Influența specifică a acestor factori face ca ecuațiile stabilite pentru un anumit sistem strat-fluid să fie cu greu utilizabile la alte sisteme. Ele au un caracter empiric. În literatura consultată /207-230/ nu sînt raportate ecuații ale căderii de presiune prin reactorul de reformare cu strat fix de catalizator.

Un al doilea motiv este de natură economică. Căderea de presiune prin stratul de catalizator este direct proporțională cu energia consumată. De aceea trebuie efectuate determinări proprii pentru estimarea precisă și optimizarea acesteia. Se apreciază că pierderea de presiune (ΔP) cea mai economică este de 0,03 - 0,15 din presiunea totală /207/.

În al treilea rînd, presiunea este o variabilă importantă a procesului chimic de reformare și de aceea, pentru o simulare corectă, modelul matematic trebuie să prezică cu precizie valoarea presiunii în oricare punct de pe lungimea reactorului. Prin urmare, modelul matematic trebuie să cuprindă pe lîngă ecuațiile de bilanț de masă și căldură și ecuația bilanțului cantității de mișcare. În calculele de proiectare se determină caracteristicile geometrice ale reactorului pe baza primelor două ecuații, considerînd presiunea la ieșirea din reactor (P), și în final, cu ajutorul ecuației pierderii de presiune (ΔP) se determină presiunea necesară la intrarea în reactor (P_0) /207/.

9.2. Analiza critică a ecuațiilor din literatură

În literatură există mai multe ecuații empirice pentru calculul pierderii de presiune la trecerea unui fluid printr-un

strat granulizat. Aceste ecuații pot fi considerate forme particulare ale relației lui Darcy-Weisbach /208/ :

$$-\frac{dP}{dz} = \lambda \frac{\rho \cdot W^2}{2D} \quad (166)$$

unde: dP = pierderea infinitesimală de presiune [N/m^2]

dz = lungimea infinitesimală a stratului [m]

ρ = densitatea fluidului [kg/m^3]

W = viteza liniară de curgere a fluidului [m/s]

D = diametrul secțiunii de curgere [m]

λ = factor de frecare.

Rose /209/, înlocuind diametrul D cu diametrul nominal al particulelor (d) și viteza liniară (W) cu viteza fictivă (W_0), a stabilit următoarea ecuație /208,210/:

$$-\frac{dP}{dz} = \lambda \frac{\rho \cdot W_0^2}{2d} \quad (167)$$

$$\text{unde: } \lambda = 1000 (Re)^{-1} + 125 (Re)^{-1/2} + 14 \quad (168)$$

$$\text{iar: } Re = \frac{\rho W_0 d}{\mu} \quad (169)$$

Ecuațiile (167)-(169) conțin o singură mărime care caracterizează particulele și anume diametrul nominal (d), de aceea are un domeniu limitat de utilizare.

Brownell /211/ concretizează ecuația (166) sub forma /208,210,212/ :

$$-\frac{dP}{dz} = \lambda \cdot F_\lambda \frac{\rho \cdot W_0^2}{2d} \quad (170)$$

unde, pentru curgerea turbulentă,

$$\lambda = 0,0140 + 1,056 (Re)^{-0,42} \quad (171)$$

$$\text{iar: } Re = \frac{\rho \cdot W_0 d}{\mu} \cdot F_{Re} \quad (172)$$

Factorii F_λ și F_{Re} au fost corelați de către autor sub formă de

diagrame: $F_{\lambda} = f(\psi, \xi)$ și $F_{Re} = f(\psi, \xi)$ pe baza datelor experimentale. În acest fel Brownell introduce în ecuație două proprietăți importante: porozitatea stratului (ξ) și factorul de formă al particulei (ψ), pe lângă diametrul nominal (d). Cu toate acestea ecuația (170) are o precizie redusă datorită corelării grafice a mărimilor F_{λ} și F_{Re} .

Leva și colab. /213/ au efectuat cercetări experimentale proprii pe straturi cu diferite porozități (ξ), formate din particule cu diferite forme (ψ), dimensiuni (d_v) și rugozități, stabilind, în final, ecuația /208,210,214/ :

$$-\frac{dp}{dz} = \lambda \frac{(1-\xi)^{3-n}}{\xi^3 \psi^{3-n}} \cdot \frac{\rho \cdot W_0^2}{2d_v} \quad (173)$$

unde:

$$Re = \frac{\rho d_v \cdot W_0}{\mu} \quad (174)$$

Autorii utilizează deci un criteriu de curgere modificat bazat pe diametrul mediu de volum (d_v). Ecuația (173) are o precizie redusă deoarece autorii au corelat factorul de frecare λ și exponentul n sub formă de grafice în funcție de Re definit prin ecuația (174).

Ergun /214-216/ a stabilit o ecuație mult utilizată în prezent, sub forma /208,210,214,218,221-223/ :

$$-\frac{dp}{dz} = \lambda \frac{1-\xi}{\xi^3} \cdot \frac{\rho W_0^2}{d_p} \quad (175)$$

unde:

$$\lambda = 150 Re^{-1} + 1,75 \quad (176)$$

iar:

$$Re = \frac{\rho W_0 d_p}{\mu (1-\xi)} \quad (177)$$

Deși, ca formă, ecuația lui Ergun a fost confirmată și de cercetări ulterioare, valorile "constantelor" din ecuația lui (150 și 1,75) s-au găsit că variază atât cu geometria sistemului, natura materialului /219,220/ cât și cu Re /221/. Alți autori, dimpo-

trivă, să considerăm coeficienții ecuației (176) constante universale aplicând, pe această bază, ecuația lui Ergun la determinarea suprafeței specifice a straturilor granulare /222,223/.

Această opinie este, firește, riscantă. În plus, ecuația lui Ergun nu poate fi utilizată în cazul în care particulele stratului au forma inelelor Raschig precum și la sistemele cu rapoarte $D/d < 50$, la care se manifestă o influență puternică a peretelui /208/.

Brauer /224/ arată că ecuațiile (175) și (176) pot fi extinse și la particule de forma inelelor Raschig dacă Re se definește pe baza diametrului echivalent modificat (d'_p) prin relația:

$$Re = \frac{\rho W_0 d'_p}{\mu (1-\varepsilon)} \quad (178)$$

unde:

$$d'_p = d_p \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{1 + \frac{2}{3} \sqrt{\varepsilon_1} - \frac{1}{3} \varepsilon_1} \right)^{1,9} \quad (179)$$

ε_1 este fracția de goluri individuală, a unui inel, definită în funcție de diametrul interior al inelului (d_i) și diametrul exterior (nominal) al inelului (d_e), prin relația:

$$\varepsilon_1 = \left(\frac{d_i}{d_e} \right)^2 \quad (180)$$

Ecuația lui Brauer presupune utilizarea ecuațiilor (175), (176) și (178)-(180). Atunci când $\varepsilon_1 = 0$ (cilindri plini), $d'_p = d_p$, $Re_{178} = Re_{177}$ și deci $\lambda_{Brauer} = \lambda_{Ergun}$. Pentru cilindrii goi, la $0 < \varepsilon_1 < 1$, aplicând relațiile (178), (179) rezultă $d'_p < d_p$, $Re_{178} < Re_{177}$ și deci $\lambda_{Brauer} > \lambda_{Ergun}$. Aceasta înseamnă că pierderea de presiune prin straturi cu particule avînd $\varepsilon_1 > 0$, potrivit ecuațiilor lui Brauer, este mai mare decît atunci cînd $\varepsilon_1 = 0$, ceea ce este în contradicție cu datele experimentale.

Mehta și Hawley /225/ introduc un factor F_p în ecuația (175) pentru a ține seama de influența peretelui la $D/d \leq 50$. Ecuația lor are forma /208/ :

$$-\frac{dP}{dz} = \lambda \frac{(1 - \xi)}{\xi^3} \cdot \frac{\rho w_0^2}{d_p} \cdot F_p \quad (181)$$

Factorul influenței peretelui este definit prin relația (182) iar factorul de frecare λ , prin ecuația (183):

$$F_p = 1 + \frac{2 d_p}{3D(1 - \xi)} \quad (182)$$

$$\lambda = 150 F_p Re^{-1} + 1,75 \quad (183)$$

Aplicînd ecuațiile (181) - (183) rezultă că, la creșterea raportului d_p/D , crește pierderea de presiune. Această concluzie nu este în concordanță cu datele privind variația porozității stratului cu raportul d_p/D /214/ precum și pe rază, indicîndu-se o creștere a acesteia în zona peretelui /226/. Ambele efecte duc la o porozitate a stratului mai mare și deci o cădere de presiune mai mică.

England și Gunn /227/ cercetează căderea de presiune prin straturi formate din cilindri cu diferite rapoarte d_i/d_e . Relația dintre porozitatea stratului format din cilindri cu $d_i/d_e > 0$, (ξ), porozitatea stratului format din cilindri plini (ξ') și porozitatea externă a unui cilindru (ξ_1) este:

$$(1 - \xi) = (1 - \xi') (1 - \xi_1) \quad (184)$$

Ei corelează datele căderii de presiune cu relațiile (185), (186):

$$-\frac{dP}{dz} = \lambda \frac{\rho \cdot w_0^2}{d} \quad (185)$$

$$\lambda = \left(\frac{3000}{Re^2} + \frac{150}{Re} + 0,6 \right)^{1/2} \left(\frac{\xi'}{\xi} \right)^{1,65} \quad (186)$$

Criteriul Re este definit în funcție de diametrul nominal:

$$Re = \frac{\rho d w_0}{\mu} \quad (187)$$

Autorii /227/ demonstrează, cu date experimentale precise, că pierderea de presiune scade cu creșterea porozității (ξ) și că ecuația lui Carman /228/, considerată generală /221/, nu se verifică la straturi formate din cilindri goi.

În final trebuie menționate ecuațiile recomandate de către Hyman /60/ și respectiv Rase /207/ pentru calculul căderii de presiune în reactorul de reformare. Aceste ecuații nu reprezintă însă corelarea unor date experimentale obținute în condițiile specifice reactorului de reformare ci sînt forme adaptate ale unor ecuații empirice existente.

Astfel Hyman /60/, simplificînd ecuația lui Ergun, ajunge la forma:

$$-\frac{dP}{dz} = 10^{-10} \rho \cdot w_0^2 \quad (188)$$

Prin înlocuirea unităților S.I., constanta 10^{-10} se modifică și ecuația (188) devine:

$$-\frac{dP}{dz} = 280,657 \rho \cdot w_0^2 \quad (188')$$

Ecuația (188) nu conține nici viscozitatea fluidului și nici o proprietate a stratului. De aceea are o precizie foarte redusă.

Ecuația indicată de către Rase /207/, provine din ecuația lui Carman /228/ și are forma:

$$-\frac{dP}{dz} = 5,922 \cdot 10^{-3} \frac{1-\xi}{\xi^3} \frac{(\rho w_0)^{1,9}}{\rho \cdot d^{1,1}} \quad (189)$$

Pentru a rămîne valabilă și în condițiile utilizării Sistemului Internațional de unități, constanta se modifică și ecuația (189)

capătă forma:

$$-\frac{dP}{dz} = 10,605 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \frac{\rho^{0,9} w_o^{1,9}}{d^{1,1}} \quad (189')$$

Nici una din ecuațiile existente în literatură, prezentate în mod unitar în acest paragraf, nu a fost stabilită în condițiile din reactorul industrial de reformare. Adecvanța acestora se va testa prin compararea valorilor ($\Delta P/L$) calculate cu fiecare dintre ele, cu valorile experimentale proprii obținute pe un model fizic al reactorului industrial.

9.3. Obținerea datelor experimentale

Pentru determinarea experimentală a pierderii de presiune prin stratul fix de catalizator s-a utilizat instalația din figura 56.

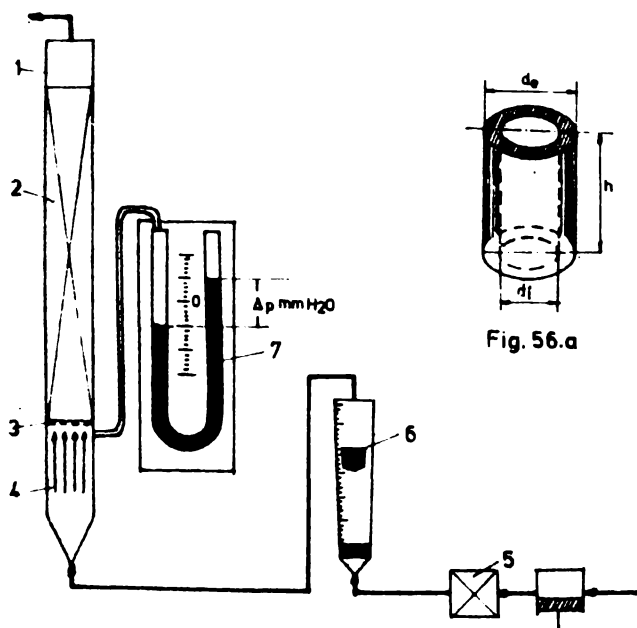


Fig.56 Schița instalației experimentale pentru determinarea pierderii de presiune prin stratul de catalizator

Tubul (1) cu diametrul interior $D = 0,955$ m se încarcă cu catalizator industrial (2) stratul fiind susținut de sita metalică (3). Sub sită este o porțiune de tub gol (4) de 0,1 m, necesară stabilizării debitului de fluid înainte de a intra în strat. Debitul de fluid (aer) se măsoară, după filtrare (5) cu rotametrul (6). Căderea de presiune se măsoară cu manometrul cu apă (7).

Caracteristicile geometrice ale unei particule de catalizator și cele ale stratului au fost prezentate deja în tabelul 57. În figura 56a se evidențiază forma și dimensiunile măsurabile ale particulelor.

S-a făcut un număr mare de încercări pentru determinarea porozității stratului prin metoda dezlocuirii cu apă, folosind un cilindru de sticlă gradat cu diametrul egal cu cel al stratului. S-a găsit că valoarea lui ξ depinde de modul de aranjare la aceleași cantități de particule din același volum. Valoarea lui ξ din tabelul 57 reprezintă media a 12 determinări corespunzătoare celor 12 încercări întâmplătoare ale tubului. Determinările pierderii de presiune s-au făcut pentru trei lungimi diferite ale stratului: $L_1 = 0,340$ m ; $L_2 = 0,660$ m ; $L_3 = 0,991$ m , debitul de fluid variind în intervalul 2 - 20 l/min. Datele experimentale primare sînt prezentate, pentru fiecare lungime a stratului, în tabelele 76, 77 și respectiv 78. Pentru fiecare lungime s-au făcut 12 seturi de determinări corespunzătoare diferitelor aranjări ale particulelor. În ultima coloană a tabelelor este scrisă media aritmetică a lui Δp iar în prima coloană a tabelului 78 se prezintă căderea de presiune prin tubul gol cu sita de susținere.

Tabelul 76. Datele experimentale primare (ΔP mm H₂O) pentru 12 aranjări diferite ale particulelor în stratul cu lungimea $L_1 = 0,340$ m

Nr.det.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Media
Debit m ³ /h													
2	0,30	0,29	0,25	0,28	0,26	0,25	0,26	0,31	0,29	0,29	0,28	0,31	0,26
3	0,78	0,76	0,64	0,65	0,66	0,59	0,66	0,78	0,73	0,75	0,66	0,78	0,71
4	1,06	1,05	0,89	0,97	0,94	1,40	0,91	0,89	1,06	0,99	1,00	1,08	0,99
5	1,84	1,88	1,65	1,86	1,84	1,61	1,64	1,91	1,88	1,65	1,68	1,91	1,78
6	2,60	2,61	2,24	2,42	2,36	2,29	2,30	2,57	2,44	2,31	2,31	2,62	2,42
7	3,33	3,23	2,93	3,10	3,03	2,90	3,06	3,26	3,12	3,26	3,13	3,30	3,14
8	4,15	3,89	3,69	3,83	3,79	3,69	3,80	4,06	3,83	3,86	3,80	4,15	3,88
9	5,23	4,95	4,75	4,95	4,88	4,71	4,91	5,08	4,98	4,95	4,95	5,28	4,97
10	5,90	5,91	5,45	5,87	5,80	5,65	5,83	6,07	5,78	5,84	5,67	5,94	5,81
11	7,25	7,12	6,60	7,02	6,90	6,73	7,02	7,27	7,19	7,08	6,82	7,26	7,02
12	8,55	8,54	7,79	8,38	7,98	7,95	8,42	8,58	8,45	8,53	8,45	8,53	8,35
13	10,51	10,30	9,20	9,93	9,25	9,24	10,50	10,55	9,36	10,40	10,42	10,56	10,01
14	12,50	11,95	11,15	11,83	11,19	11,12	11,38	12,47	12,14	12,44	12,07	12,54	11,89
15	14,75	13,96	12,65	12,99	12,95	12,90	13,76	14,32	13,86	13,96	13,85	14,85	13,73
16	17,52	17,06	14,89	15,67	15,20	15,11	15,74	17,16	16,17	16,50	16,17	17,82	16,21
17	18,80	18,15	16,24	17,75	17,45	16,63	18,15	18,74	18,17	18,15	17,49	18,81	17,88
18	20,02	20,19	18,58	19,80	19,27	18,64	19,40	20,52	20,36	20,13	19,60	20,46	19,74
19	23,40	22,89	21,25	21,86	21,85	21,01	22,10	23,25	22,72	22,52	22,26	23,42	22,38
20	26,35	26,25	23,85	24,61	24,25	23,72	24,30	26,00	24,83	24,75	24,28	26,40	24,96

Tabela nr. 77. Datele experimentale primare (ΔP mm H₂O) pentru 12 aranjări diferite ale particulelor în stratul cu $L_2 = 0,650$ m

Nr. dot.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Med- cia
2	0,62	0,56	0,59	0,58	0,63	0,52	0,49	0,53	0,56	0,49	0,59	0,60	0,50
3	1,55	1,32	1,49	1,46	1,55	1,32	1,18	1,32	1,29	1,28	1,58	1,56	1,41
4	2,17	1,98	2,01	1,98	2,13	1,78	1,81	1,88	1,94	1,78	2,11	2,13	1,90
5	3,82	3,36	3,30	3,76	3,82	3,29	3,23	3,69	3,72	3,30	3,76	3,68	3,56
6	5,24	4,62	4,62	4,88	5,14	4,60	4,58	4,72	4,85	4,48	5,21	5,20	4,85
7	6,60	6,27	6,53	6,24	6,53	6,13	5,80	6,07	6,20	5,87	6,46	6,65	6,28
8	8,31	7,59	7,72	7,67	8,11	7,60	7,39	7,59	7,65	7,39	7,78	8,30	7,76
9	10,56	9,90	9,91	9,96	10,16	9,83	9,43	9,76	9,89	9,50	9,90	10,46	9,94
10	11,88	11,35	11,68	11,57	12,14	11,66	11,30	11,60	11,75	10,89	11,81	11,80	11,62
11	14,52	13,65	14,17	14,38	14,55	14,05	13,46	13,86	14,05	13,20	14,25	14,50	14,05
12	17,16	16,89	17,16	16,89	17,17	16,83	15,90	15,97	16,76	15,57	17,09	17,10	16,70
13	21,12	20,85	20,80	18,72	21,10	21,00	18,48	18,50	19,86	18,41	20,59	21,02	20,03
14	25,08	24,15	24,88	24,28	24,94	22,77	22,24	22,38	23,66	22,30	23,89	25,00	23,79
15	29,70	27,70	27,95	27,72	28,64	27,52	25,80	25,90	25,98	25,30	27,91	29,50	27,47
16	35,64	32,34	33,00	32,34	34,32	31,48	30,22	30,40	31,35	29,77	34,12	35,04	32,41
17	37,62	34,98	36,30	36,35	37,48	36,30	33,26	34,90	35,50	32,47	36,30	37,60	35,75
18	40,92	39,20	40,26	40,72	41,05	38,80	37,29	38,54	39,60	37,16	40,39	40,05	39,49
19	46,84	44,53	45,05	45,45	46,51	44,20	42,02	43,70	43,75	42,50	45,78	46,80	44,76
20	52,80	48,57	49,50	49,66	52,00	48,60	47,45	48,51	49,23	47,71	52,50	52,70	49,93

Tabloul 7c. Datele experimentale primare (ΔP mm H₂O) pentru aranjări diferite ale particulelor, în stratul cu lungimea $L_3 = 0,991$ m

Nr. det.	Tub gol	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Media
2	0,00	0,90	0,75	0,85	0,90	0,80	0,75	0,80	0,95	0,90	0,90	0,85	0,95	0,86
3	0,01	2,40	1,95	1,95	2,30	2,00	1,85	2,15	2,35	2,25	2,30	2,00	2,35	2,15
4	0,02	3,20	2,70	2,95	3,15	2,85	2,75	2,80	3,25	3,00	3,10	3,00	3,30	3,00
5	0,05	5,70	5,05	5,65	5,70	5,60	4,95	5,10	5,85	5,70	5,00	5,15	5,80	5,44
6	0,10	7,90	6,80	7,35	7,60	7,20	6,95	7,05	7,85	7,40	7,15	7,15	7,95	7,36
7	0,15	9,80	8,95	9,40	9,55	9,20	8,80	9,30	9,90	9,60	9,95	9,80	10,05	9,53
8	0,25	11,80	11,20	11,60	11,75	11,55	11,25	11,65	12,40	11,80	11,85	11,80	12,60	11,77
9	0,34	15,20	14,40	14,70	15,10	14,80	14,40	14,90	15,40	15,20	15,30	15,40	16,00	15,06
10	0,40	17,90	16,80	17,50	17,80	17,60	17,20	17,85	18,45	17,80	17,85	17,60	18,35	17,72
11	0,51	21,60	20,20	21,30	21,50	21,00	20,40	21,40	22,20	21,90	21,81	21,00	22,30	21,38
12	0,60	25,90	23,80	25,40	25,80	25,40	24,20	25,80	26,10	25,70	26,20	25,85	26,15	25,52
13	0,74	31,20	27,90	30,10	32,40	30,00	28,00	32,50	32,40	28,80	32,00	31,80	32,20	30,77
14	0,85	36,25	33,80	35,85	36,05	34,20	33,85	34,80	37,95	36,85	37,80	36,75	38,00	36,01
15	1,10	42,30	38,40	39,10	40,80	39,40	39,20	41,80	43,40	42,20	43,00	42,00	45,20	41,40
16	1,80	51,70	43,60	47,20	48,60	46,35	45,80	47,80	52,20	49,25	50,30	49,30	54,60	48,89
17	2,05	55,00	49,20	53,80	54,10	52,95	50,40	55,00	56,80	55,10	55,20	53,20	57,20	53,99
18	2,40	61,20	56,30	60,20	62,30	58,40	56,60	58,90	62,40	61,75	61,20	59,45	62,35	60,08
19	2,55	70,40	65,30	67,30	70,30	67,30	64,70	68,50	71,60	69,95	69,30	68,80	72,20	68,80
20	2,80	79,50	72,30	74,60	76,20	73,50	71,95	73,80	78,85	76,40	75,25	73,80	80,00	75,51

Tabelul 79. Valorile experimentale ale raportului $\Delta P/L$ la diferite lungimi ale stratului și media acestora

Debit m^3/h	$\Delta P/L$ [mm H ₂ O]			$\Delta P/L$ Valoarea medie	
	$L_1 = 0,340$ m $L_2 = 0,660$ m $L_3 = 0,991$ m [mm H ₂ O/m] [N/m ² ·m]				
2	0,7647	0,8484	0,8678	0,8269	8,1118
3	2,0882	2,1363	2,1695	2,1313	20,9080
4	2,9117	3,0000	3,0272	2,9796	29,2298
5	5,2352	5,3939	5,4894	5,3728	52,7071
6	7,1176	7,3484	7,4268	7,2976	71,5894
7	9,2352	9,5151	9,6165	9,4556	92,7594
8	11,4117	11,7575	11,8768	11,6820	114,6004
9	14,6176	15,0606	15,1967	14,9583	146,7409
10	17,0882	17,6060	17,8809	17,5250	171,9202
11	20,6470	21,2878	21,5741	21,1696	207,6737
12	24,5588	25,3030	25,7517	25,2045	247,2561
13	29,4411	30,3030	31,0494	30,2645	296,8947
14	34,9705	36,0454	36,3370	35,7843	325,6371
15	40,3823	41,6212	41,7759	41,2598	404,7586
16	47,6764	49,1060	49,3340	48,7054	477,7999
17	52,5882	54,1666	54,4803	53,7450	527,2384
18	58,0588	59,8333	60,6256	59,5059	583,7528
19	66,7647	68,8484	69,4429	68,3520	670,5331
20	73,4117	75,6515	76,1957	75,0863	736,5966

Valorile medii ale ΔP din tabelele 76-78 sînt prelucrate sub forma raportului $\Delta P/L$ în tabelul 79. Se remarcă o ușoară creștere a raportului $\Delta P/L$ cu lungimea L . Acest fenomen poate fi explicat prin creșterea neomogenității stratului odată cu creșterea lungimii sale datorită tasării. În acest fel la baza stratului scade ξ odată cu creșterea înălțimii și astfel rezultă pierderi mai mari de presiune. În ultima coloană a tabelului 79 sînt înscrise valorile medii ale rapoartelor experimentale

$\Delta P/L$ care s-au prelucrat în continuare în vederea corelării lor.

9.4. Interpretarea și corelarea datelor experimentale

Intr-o primă etapă se compară valorile experimentale medii ale lui $\Delta P/L$, din ultima coloană a tabelului 79, cu valorile calculate ale acestui raport pe baza relațiilor empirice din literatură. Rezultatele finale obținute prin calcul precum și mărimile intermediare (W_0 , Re , λ) sînt prezentate detaliat în tabelele 80-87 din anexa 5.

In figura 57 sînt reprezentate curbele calculate (1-3, 5-10) precum și curba de variație a lui $(\Delta P/L)_{exp}$ cu debitul de fluid.

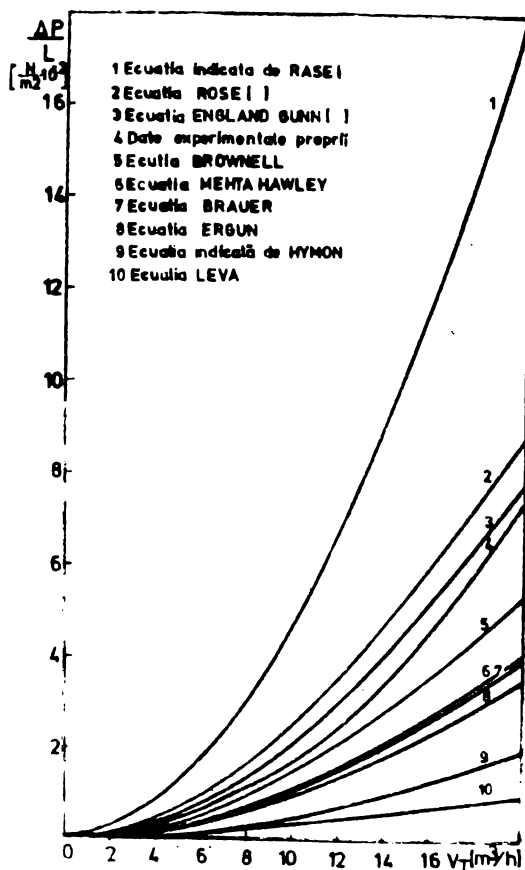


Fig.57 Compararea datelor experimentale (curba 4) cu cele calculate

Acum în programă urmează, mai întâi, o apreciere critică finală a posibilităților de aplicare a ecuațiilor din literatură la reactorul de reformare. Se remarcă, în primul rând, faptul că ecuațiile indicate de către Hyman (curba 8) și Rase (curba 1), special pentru reactorul de reformare, dau valori foarte diferite între ele și în același timp depărtate de cele experimentale. Astfel, la $V_T = 20 \text{ m}^3/\text{h}$, $(\Delta P/L)_{\text{Hyman}} = 20,711 \text{ mm H}_2\text{O}/\text{m}$, $(\Delta P/L)_{\text{Rase}} = 182,095 \text{ mm H}_2\text{O}/\text{m}$ iar $(\Delta P/L)_{\text{exp}} = 75,0863 \text{ mm H}_2\text{O}/\text{m}$.

Ecuația lui Brauer (curba 7) și ecuația lui Mehta-Hawley (curba 6) dau valori $\Delta P/L$ mai mari decât ecuația Ergun (8) pentru aceleași condiții. Acest lucru nu justifică teoretic existența lor. Aceste inconsecvențe ale ecuațiilor Brauer și respectiv Mehta-Hawley au fost prevăzute deja la analiza efectuată în paragraful 9.2.

Ecuația lui Leva (curba 10) duce la valori ale lui $\Delta P/L$ mult prea mici față de cele experimentale fiind puțin precisă deși foarte sofisticată. Se apropie cel mai mult de datele experimentale ecuația lui England-Gunn (curba 3) bazată pe datele cele mai recente, precum și ecuațiile mai vechi: Brownell (curba 5) și Rose (curba 3).

Deoarece nici una din ecuațiile existente nu poate fi folosită direct la corelarea datelor experimentale proprii, se încearcă, în continuare, să se stabilească o nouă ecuație. În acest scop, plecând de la ecuația de bilanț a cantității de mișcare /105/

$$\rho W \frac{dW}{dz} + \rho W (-r_{A_1}) \Delta V^* = (-r_h) \quad (190)$$

Neglijând variația de volum în proces ($\Delta V^* = 0$) și ținând seama de mecanismul transformării și transferului cantității de mișcare în strat fix, se obține /106/ :



$$-\frac{dP}{dz} = \frac{32 \mu (W_0/\xi)}{d_e^2} + \frac{\rho (W_0/\xi)^2}{2 d_e} \quad (190')$$

Primul termen din membrul drept al ecuației (190') reprezintă ecuația Poiseuille pentru curgerea laminară iar al doilea este un termen cinetic bazat pe curgerea capilară, înlocuindu-se viteza liniară prin (W_0/ξ) iar diametrul secțiunii de curgere prin diametrul echivalent al golurilor (d_e). Acesta din urmă poate fi legat de diametrul stratului (D), porozitatea stratului (ξ) și suprafața specifică a umpluturii (a_s) prin relația (191) și relația (192) :

$$n_c \pi \frac{d_e^2}{4} = \pi D^2 \cdot \xi / 4 \quad (191)$$

unde, n_c = numărul de canale de curgere pe unitatea de secțiune transversală a stratului.

$$a_s = \frac{n_c \pi L d_e}{L \pi \frac{D^2}{4} (1-\xi)} = \frac{4 n_c d_e}{D^2 (1-\xi)} \quad (192)$$

De aici rezultă:

$$d_e = \frac{4 \xi}{a_s (1-\xi)} = \frac{2 \xi d_p}{3(1-\xi)} \quad (193)$$

Înlocuind expresia lui d_e în ecuația (190) și incluzînd toate constantele în doi coeficienți K_1 și K_2 , se obține:

$$-\frac{dP}{dz} = K_1 \frac{\mu W_0 (1-\xi)^2}{\xi^3 d_p} + K_2 \frac{\rho \cdot W_0^2 (1-\xi)}{d_p^2 \xi^3} \quad (194)$$

Ecuația (194) se poate scrie în funcție de Re , definit prin ecuația (177), astfel:

$$\frac{dP}{dz} \frac{\xi^3}{(1-\xi)^3} \frac{\rho \cdot d_p^3}{\mu^2} = K_1 \cdot Re + K_2 Re^2 \quad (195)$$

Dacă se împarte ecuația (195) prin Re , se obține, în membrul drept expresia unei drepte:

$$-\frac{dP}{dz} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^3} \frac{\rho \cdot d^3}{\mu^2 Re} = 1 = K_1 + K_2 Re \quad (196)$$

Expresia liniară (196) permite determinarea constantelor K_1 și K_2 cu ajutorul datelor experimentale, din graficul $Y-Re$. În figura 58 este reprezentată dependența mărimii Y de Re , definit prin relația (177), calculele detaliate fiind prezentate în tabelul 88.

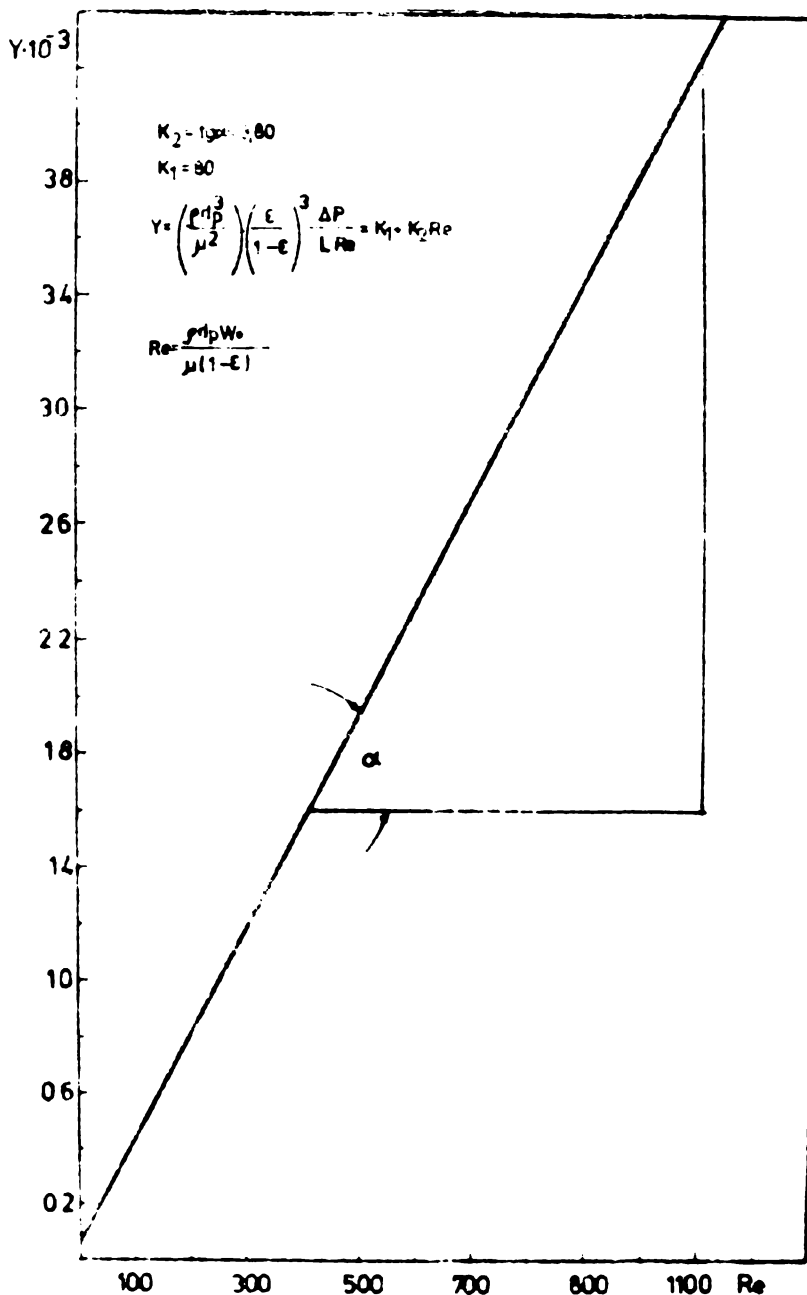


Fig.58 Dependența $Y-Re$ și valorile experimentale ale constantelor K_1 și K_2

Tabelul 88. Mărimi derivate din datele experimentale (Y) și erorile ecuațiilor stabilite

Debit m ³ /h	Re	Y	$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_{\text{exp}}$ [N/m ³]	$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_{\text{calc.}}$ [N/m ³]	Eroarea %
2	111,26	479,390	8,1118	8,5077	+4,8805
3	166,85	823,943	20,9080	18,1188	-13,3403
4	222,52	863,710	29,2298	31,3234	+7,1625
5	278,04	1246,444	52,7071	48,0601	-8,8166
6	333,70	1410,599	71,5894	68,4154	-4,4336
7	389,37	1566,414	92,7594	92,3562	-0,4346
8	445,04	1693,161	114,6004	119,8791	+4,6061
9	500,70	1929,711	146,7409	150,7672	+2,7438
10	556,37	2031,769	171,9202	185,6649	+7,9948
11	611,89	2231,615	207,6737	223,8257	+7,7775
12	667,56	2435,386	247,2561	265,6670	+7,4460
13	723,22	2699,250	296,8947	311,0819	+4,7785
14	778,89	2748,963	325,6371	360,0869	+10,5791
15	834,41	3189,538	404,7586	412,3248	+1,8693
16	890,08	3529,622	477,7999	468,6871	-1,9072
17	945,75	3665,573	527,2384	528,4288	+0,2257
18	1001,41	3832,906	583,7528	591,7411	+1,3684
19	1057,07	4170,880	670,5331	658,6342	-1,7745
20	1112,60	4353,132	736,5966	728,9394	-1,0396

Dreapta din figura 58 s-a trasat aplicând regresia liniară.

S-au găsit astfel următoarele valori ale coeficienților:

$K_1 = 80$ și $K_2 = 3,80$. Înlocuind aceste valori în ecuația (195) se obține:

$$-\frac{dP}{dz} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^3} \frac{\rho \cdot d_p^3}{\mu^2} = 80 \frac{\rho \cdot W_0 \cdot d_p}{\mu(1-\varepsilon)} + 3,80 \left(\frac{\rho W_0 \cdot d_p}{\mu(1-\varepsilon)} \right)^2 \quad (197)$$

Punând ecuația (197) sub o formă comparabilă cu cele din literatură, se obține:

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{150 \mu W_0}{d_p^2} + \frac{1.75 \rho W_0^2}{d_p} \cdot \lambda \quad (198)$$

unde:

$$\lambda = 3,8 + 80 \text{Re}^{-1} \quad (199)$$

iar Re este cel definit prin ecuația (177).

Prin urmare, ecuația stabilită pentru calculul căderii de presiune în reactorul de reformare prin identificarea coeficienților relației generale de bilanț de moment este de forma polinomială a lui Ergun dar are coeficienți diferiți.

Pentru stabilirea gradului de precizie a ecuațiilor (198) și (199), s-au calculat mărimile din tabelul 88, ultimile coloane. Eroarea relativă maximă a valorilor calculate cu ecuația nou stabilită față de cele experimentale depășește numai în două puncte cu 10%. Ecuațiile (198) și (199) pot fi folosite la calculul pierderii de presiune prin stratul de catalizator din reactorul tubular de reformare dacă se mențin caracteristicile stratului și ale particulelor. Caracteristicile fluidului (ρ, μ, W_0) pot fi diferite. Acestea trebuie determinate cu mare atenție deoarece variază atât cu compoziția fazei gazoase cât și cu presiunea și temperatura. Viscositatea medie a fluidului ($\bar{\mu}$) se determină, în funcție de temperatură și compoziție, cu relațiile (158) și (159), prezentate în capitolul 8 iar densitatea ($\bar{\rho}$), cu relația (200), bazată pe aditivitate și legea gazelor ideale:

$$\bar{\rho} = \frac{P \cdot 273,15}{T \cdot V_m} \sum M_1 x_1 \quad (200)$$

La calculul vitezei liniare (W_0), trebuie avută în vedere, de asemenea variația debitului cu parametrii de stare. În condiții industriale viteza liniară poate atinge 2 m/sec (de peste două ori mai mare decât cea maximă realizată în instalația experimentală) dar regimul de curgere rămâne același (turbulent) și deci forma ecuației rămâne valabilă la scară industrială.

CAPITOLUL 10. CONCLUZII GENERALE

Prezenta lucrare conține rezultatele cercetărilor teoretice ^{și} experimentale referitoare la modelarea procesului de conversie catalitică a gazului natural în gaze de sinteză a amoniacului sau a altor produse chimice.

Procesul este studiat în trei variante tehnologice:

- conversia metanului cu vapori de apă,
- conversia gazului natural cu vapori de apă,
- conversia metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon.

În primele două variante procesul apare sub numele de reformare primară, în liniile actuale de obținere a amoniacului.

A treia variantă este propusă ca procedeu modificat fie în vederea valorificării unor zăcăminte naturale de gaze ce conțin dioxid de carbon, fie în vederea economisirii de energie prin înlocuirea parțială a aburului în procedeul clasic, cu dioxid de carbon rezidual, rezultat în liniile de amoniac la spălarea gazelor sau în gazele de ardere.

Oportunitatea temei este justificată de cele cinci contracte încheiate în perioada 1972-1978 între catedra T.S.A. de la Institutul politehnic Iași și Centrala Industrială de Ingrășăminte Chimice, la solicitarea acestora, în vederea perfecționării proceselor din liniile de amoniac. Datele generale, prezentate în capitolul 1, argumentează, într-un context mai larg, importanța actuală și de perspectivă a acestui proces ca etapă primordială în valorificarea superioară a gazului natural. La acestea trebuie adăugat argumentul gnoseologic principal: stadiul limitat de cunoaștere a acestui proces din punctul de vedere al ingineriei

procesului analizat

Rezultatele cercetărilor efectuate au fost și sînt relesite în scopul conducerii optimale a proceselor din instalațiile existente și se constituie, în același timp, ca rezerve de date pentru proiectarea optimă a unor noi instalații.

Cercetările teoretice și experimentale efectuate în lucrare conduc la următoarele concluzii finale:

1. Se stabilesc modelele matematice de bilanț de masă sub formă de ecuații algebrice, pentru cele trei variante ale procesului, utilizînd metoda definirii gradelor de transformare ale reactanților valoroși în reacțiile chimice independente. Ecuațiile stabilite sînt specifice fiecărei variante a procesului.

1.1. Pentru conversia metanului cu vapori de apă se stabilește, prin metoda octogonalizării, că oricare două din cele patru reacții posibile sînt independente. Se prezintă în tabele ecuațiile primare de bilanț de masă obținute prin definirea gradului de transformare a metanului (γ_{CH_4}) în reacția (2) și a gradului de transformare a oxidului de carbon (γ_{CO}) în reacția (3). Se obțin apoi ecuațiile secundare de bilanț de masă care exprimă compoziția la un moment dat în funcție de două concentrații finale care trebuie determinate direct: x_{CH_4} și x_{CO_2} - fracții molare, sau X_{CH_4} și X_{CO_2} - fracții molare raportate la total uscat. Se stabilesc de asemenea, și relațiile de calcul a gradelor de transformare α ($\alpha = \gamma_{\text{CH}_4}$) și β ($\beta = \gamma_{\text{CH}_4} \gamma_{\text{CO}}$) în funcție de parametrii care trebuie măsurați (X_{CH_4} și X_{CO_2}).

1.2. Pentru conversia metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon sînt valabile aceleași perechi de ecuații stoichiome-

trice. Se consideră reacțiile (3) și (5) și se stabilesc, în mod analog, modelele matematice primare și secundare de bilanț. Ecuațiile secundare obținute sînt identice cu cele obținute considerînd reacțiile (2) și (3), în procesul anterior. Aceasta confirmă identitatea celor șase variante stoichiometrice posibile pentru cele două procese. Prin urmare și în prezența dioxidului de carbon procesul poate fi descris prin ecuațiile din tabelele 5, 6, 7 și 8 în care, însă, $x_{CO_2}^0 \neq 0$ și $n_{CO_2}^0 \neq 0$.

Deoarece prin adăugarea dioxidului de carbon rezultă gaze cu rapoarte $\dot{x}_{H_2} = y = \frac{\dot{x}_{H_2}}{x_{CO}}$ diferite, se stabilesc ecuațiile secundare și în funcție de parametrii x_{CH_4} și y (\dot{x}_{H_2}).

1.3. În cazul conversiei gazului natural, trebuie luate în considerație, alături de reacțiile (2) și (3), reacțiile prin care se transformă hidrocarburile superioare. Referitor la aceste reacții s-au formulat în literatură două ipoteze. Potrivit unei ipoteze omologii superiori se transformă în metan prin hidrocracare (reacția 27) iar cealaltă ipoteză are la bază reacția (28). Metanul se transformă apoi, conform reacțiilor (2) și (3). În lucrare se stabilesc modelele de bilanț pentru ambele ipoteze. Deoarece calculele termodinamice nu au departajat clar cele două variante s-au comparat datele experimentale de bilanț cu datele calculate pe baza celor două modele. S-a stabilit astfel valabilitatea primei ipoteze: reacțiile (2), (3), (27), (29).

2. Se stabilesc ecuațiile algebrice care alcătuiesc modelul matematic de bilanț termic pentru cele trei variante ale procesului. Aceste ecuații au o formă originală, convenabilă utilizării calculatorului. Ele exprimă dependența consumului total de căldură în proces (ΔH_{ext}), a consumului specific de căldură (ΔH_c)

precum și a consumului de combustibil în procesul de ardere, de parametri tehnologici ai procesului global de reformare. Procesul global de reformare este alcătuit din două procese distincte: procesul catalitic endoterm, din interiorul reactorului și procesul de ardere din exteriorul reactorului. Drept combustibil se consideră pe rând, gazul metan, gaze de purjă rezultate din ciclul de sinteză a amoniacului și amestecuri gaz metan - gaz de purjă. Se definește și se stabilește relația de calcul a echivalenței energetice a gazelor de purjă cu care se poate determina cantitatea de gaz metan economisit prin folosirea unor gaze de purjă cu caracteristici cunoscute. Se precizează modificările care apar în ecuațiile stabilite în cazul conversiei gazului natural. Se apreciază că prezența hidrocarburilor superioare, care se transformă mai întâi în metan prin reacții exoterme, duce la scăderea consumului de căldură cu circa 10 Kcal pe un mol de gaz natural transformat (la compoziția dată a acestuia).

3. Se efectuează analiza la calculator pe baza modelului matematic al desfășurării procesului la echilibru.

3.1. Se stabilește modelul matematic pentru desfășurarea la echilibru a procesului, în cele trei variante, pe baza metodei constantelor de echilibru. Modelul constă într-un sistem de ecuații algebrice neliniare care exprimă dependența gradelor de transformare α și β de parametri tehnologici: P , T , $x_{H_2O}^0$ în cazul conversiei metanului cu vapori de apă și respectiv P , T , $x_{H_2O}^0$, $x_{CO_2}^0$, în cazul conversiei metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon. Prezența hidrocarburilor superioare nu modifică forma ecuațiilor, ci numai compoziția inițială deoarece

reacțiile la care participă acestea sînt totale.

3.2. Se rezolvă modelul matematic stabilit printr-o variantă modificată a metodei Newton-Raphson, în cazul procesului de conversie cu vapori de apă și respectiv prin metoda Davidenko în cazul conversiei cu vapori de apă și dioxid de carbon. Rezultatele obținute se referă la intervale largi de variație a parametrilor, completînd datele existente. O parte din rezultate se prezintă în lucrare sub formă de tabele.

3.3. Se analizează influența parametrilor P , T , $\dot{x}_{H_2O}^0$ și respectiv P , T , $\dot{x}_{H_2O}^0$, $\dot{x}_{CO_2}^0$ asupra gradelor de transformare la echilibru α și β cu ajutorul diagramelor. Concluziile sînt prezentate detaliat în text. Menționăm doar influența raportului $\dot{x}_{CO_2}^0$. La temperaturi ≥ 1100 K și rapoarte $\dot{x}_{H_2O}^0 < 6$, creșterea raportului $\dot{x}_{CO_2}^0$ duce la creșteri importante ale procesului de transformare α .

Această concluzie importantă stă la baza unui procedeu modificat de conversie a metanului, cu vapori de apă și dioxid de carbon, în vederea obținerii gazelor de sinteză atât pentru obținerea amoniacului cît și a alcoolilor. Procedeu permite intensificarea procesului convențional (crește α), valorifică CO_2 rezidual din gazele de ardere sau de la spălarea gazului brut și economisește energie (abur). Este conceput, de asemenea, pentru a valorifica resursele de gaz natural cu conținut ridicat de carbon.

3.4. Înlocuind valorile teoretice ale gradelor de transformare în ecuațiile bilanțului termic, se analizează la calculator influența parametrilor asupra consumului specific de căldură

(ΔH_0). În cazul procesului de conversie a metanului cu vapori de apă se evidențiază astfel, pentru prima dată, existența unor seturi de parametri optimi (T , P , $\dot{x}_{H_2O}^0$, T_0) care minimalizează consumurile specifice de căldură. În cazul conversiei metanului cu vapori de apă și dioxid de carbon consumul specific de căldură crește cu $\dot{x}_{CO_2}^0$, la $\dot{x}_{CO_2}^0 > 2$. Efectele contrare ale creșterii raportului $\dot{x}_{CO_2}^0$ (crește α dar crește și ΔH_0) asupra eficienței procesului indică necesitatea optimizării acestui parametru.

4. Se verifică modelele matematice de bilanț de masă și căldură și se compară bilanțurile reale cu cele teoretice pentru procesul de conversie a metanului și(sau) a gazului natural cu vapori de apă.

4.1. Utilizând modelele matematice de bilanț în forma secundară se stabilesc parametrii care trebuie determinați: X_{CH_4} și X_{CO_2} pentru bilanțul de masă, T și T_g pentru bilanțul termic.

4.2. S-au determinat valorile experimentale ale parametrilor X_{CH_4} , X_{CO_2} , T și T_g precum și ale mărimilor de intrare corespunzătoare, pentru diferite perioade de timp, la trei instalații industriale de amoniac din țara noastră. Temperatura gazelor de ardere la ieșirea din cuptor (T_g) s-a măsurat, în mod special, cu un parametru optic. Celelalte mărimi se determină în mod obișnuit în cadrul controlului interfasic. În lucrare se prezintă valorile acestor parametri pentru o perioadă de 12 zile, măsurate de CIC Turnu Măgurele. Pentru celelalte instalații analizate se prezintă numai parametrii statistici ai mărimilor măsurate (media aritmetică, dispersia și abaterea medie pătratică).

4.3. Se verifică modelele matematice cu ajutorul acestor date. Pentru bilanțul de masă se compară X_{H_2} , X_{CO} și X_A cal-

culate cu cele experimentale iar pentru bilanțul termic se compară consumul de combustibil calculat cu cel măsurat. Pentru toate instalațiile concordanța este bună.

4.4. Prin compararea gradelor de transformare reale cu cele teoretice, la cele trei instalații industriale, s-a găsit că procesele de transformare a metanului cu vapori de apă decurg, practic, la echilibrul chimic. De aici două consecințe cu importanță teoretică și practică:

- procesul se desfășoară după un model macrocinetic de transfer de căldură,
- diagramele care dau variație gradelor de transformare α și β teoretice cu parametrii de lucru pot fi utilizate la controlul funcționării reactorului și în special la controlul gradului de îmbatrânire a catalizatorului.

În acest sens s-au furnizat nomograme pentru instalația de la CIC Turnu Măgurele, în cadrul lucrărilor de contract.

5. Pe baza teoriei modelării macrocinetice a proceselor chimice unitare se stabilesc modelele macrocinetice simple și combinate, de masă și termice după care se poate desfășura procesul de conversie catalitică a metanului cu vapori de apă.

Pentru fiecare model macrocinetic posibil se analizează posibilitatea concretizării constantelor care intervin, pe baza datelor existente în literatură. Se cercetează extensiv literatura consacrată transferului de căldură în reactoarele cu strat fix. Se prezintă sintetic, în tabele, ecuațiile existente pentru coeficientul de transfer de căldură și se analizează critic, din punctul de vedere al aplicabilității lor la procesul de reformare. Pe baza concluziei 4.4., de mai sus, și a unor indicații din literatură se propune modelarea procesului pe baza modelului

macrocinetic combinat "transfer de căldură de la peretele reactorului la suprafața de reacție". Concretizarea acestui model necesită determinări proprii ale coeficientului global de transfer de căldură. Pentru celelalte variante ale procesului sînt valabile aceleași concluzii.

6. Se determină coeficientul global de transfer de căldură, de la peretele reactorului la stratul de catalizator și se corelează datele obținute sub forma unei noi ecuații criteriale.

6.1. Prin integrarea ecuației modelului macrocinetic se stabilește ecuația de calcul a coeficientului din date experimentale primare.

6.2. Se concepe instalația experimentală care permite obținerea acestor date. Se utilizează un tub metalic cu diametru egal cu cel al reactorului industrial umplut cu catalizator industrial de reformare primară sub forma inelelor Raschig. Lungimea tubului experimental este mai mare decît "lungimea de intrare" necesară stabilizării regimului termic. Măsurile speciale de diminuare a erorilor de măsurare a temperaturii fluidului și a peretelui s-au luat din etapa proiectării instalației experimentale.

6.3. Se obțin 36 valori ale coeficientului K_T la diferite viteze ale fluidului, în domeniul turbulent ($Re = 40 - 401,4$). Valorile experimentale medii se compară cu cele obținute prin calculul cu diferite ecuații din literatură, stabilite pentru alte sisteme. Coeficienții experimentali sînt mai mici decît cei calculați în tot domeniul cercetat al criteriului Re , iar la viteze mici, se apropie de valorile obținute cu ecuația lui Gelperin și

Kagan.

6.4. Reprezentând datele experimentale în coordonatele $\lg Nu_D - \lg Re$ se obține ecuația: $Nu_D = 0,2042 Re^{0,93}$. Exponentul lui Re , astfel găsit (0,93), se încadrează în domeniul în care acesta variază la relații existente: 0,73 - 1,40 . Constantele $c' = 0,2042$ include și raportul d/D care, în cursul experimentărilor, a fost menținut constant. Pentru a extinde relația și la alte rapoarte, s-a adoptat o funcție $f(d/D)$ de forma: $\exp(-6 d/D)$. Această funcție dă o valoare optimă a raportului $d/D = 0,125$ indicată în literatură de mai mulți autori. Ecuația obținută final: $Nu_D = 0,542 Re^{0,93} \exp(-6 \frac{d}{D})$, corelează bine datele experimentale proprii și poate fi inclusă în modelul matematic al procesului.

7. Se stabilește modelul matematic al procesului de conversie a metanului cu vapori de apă, bazat pe un model macrocinetic termic combinat, se verifică acest model prin simularea la calculator a unui reactor industrial și se indică modul de utilizare a modelului la analiza procesului și proiectarea tehnologică a reactorului.

7.1. Se stabilește modelul matematic al procesului de conversie a metanului cu vapori de apă, ca un sistem de ecuație de bilanț de masă și căldură, pe baza ipotezelor:

- procesul se desfășoară după modelul macrocinetic combinat: "transfer de căldură de la peretele reactorului la suprafața de reacție",
- reactorul este continuu, cu deplasarea ideală a fazei fluide, prin stratul fix de catalizator,
- presiunea este constantă pe lungimea reactorului.

7. Pentru concretizarea și rezolvarea numerică a ecuațiilor se utilizează datele proprii obținute pentru coeficientul de transfer de căldură (K_T), se stabilesc relații de corelare a proprietăților fluidului $\bar{\lambda}$ și $\bar{\mu}$ pe baza datelor existente și se măsoară, în mod special, temperatura peretelui într-un reactor industrial.

7.3. Se indică metoda de rezolvare a modelului matematic la calculator astfel încât să se obțină profilurile concentrației (α, β) și temperaturilor (T, T_p), a consumului de căldură și a coeficientului K_T pe lungimea reactorului.

7.4. Se verifică modelul matematic prin simularea unui reactor industrial. La valorile parametrilor $P, T, T_0, \dot{x}_{H_2O}^0, W_0$ și d/D din reactorul industrial se obține o lungime calculată de 11,44 m față de cea măsurată de 11,22 m. Eroarea de 1,96% este foarte mică avînd în vedere ipotezele simplificatoare care stau la baza oricărui model, oricît de sofisticat. De remarcat că, prin utilizarea ecuației lui Leva, recomandată de unii autori pentru acest scop, s-a obținut o lungime calculată a stratului de 7,88 m, cu o eroare de 29,768%. Pe această bază se poate susține că valorile experimentale obținute pentru coeficientul K_T pe un model fizic al reactorului industrial, sînt mai precise decît cele existente în literatură, care au fost obținute în alte condiții.

Modelul astfel verificat se poate utiliza la proiectarea tehnologică a reactorului: se dau valori parametrilor de lucru și se obține lungimea stratului și de aici volumul de catalizator necesar. Nici această metodă, nici oricare alta, nu au fost găsite în literatură pentru calculul volumului de catalizator.

7.5. Se efectuează analiza procesului la calculator pe baza modelului matematic, cercetînd influența parametrilor principali: T_0 , T , $x_{H_2O}^0$, P , W_0 și d/D , asupra volumului de catalizator și a gradelor de transformare finale obținute. Datele obținute se prezintă, parțial, sub formă de tabele și diagrame.

Concluziile asupra modului cum influențează fiecare parametru, performanțele procesului, sînt prezentate în text.

g. Se cercetează, experimental, hidrodinamica reactorului cu strat de catalizator de reformare primară stabilindu-se final o ecuație proprie pentru variația presiunii pe lungimea stratului. Această ecuație este o componentă a modelului matematic complet al reactorului care cuprinde astfel ecuațiile de bilanț de masă, căldură și cantitatea de mișcare. Ecuația permite, de asemenea, calculul pierderii de presiune în funcție de caracteristicile stratului, ale fluidului și geometria reactorului.

g.1. Se analizează critic ecuațiile existente în literatură pentru determinarea pierderii de presiune la curgerea unui fluid prin straturi granulare. Nici una din ecuațiile existente nu a fost stabilită pe baza cercetării hidrodinamicii reactorului de reformare sau a unor sisteme similare din punctul de vedere al formei și dimensiunilor particulelor, al raportului d/D etc.

g.2. Se determină caracteristicile hidrodinamice ale stratului de catalizator din reactorul tubular de reformare și se obțin date experimentale proprii asupra pierderii de presiune utilizînd un strat identic cu cel industrial. Se constată o variație importantă a pierderii de presiune cu modul de aranjare a particulelor și o ușoară creștere, nefirească, a căderii de pre-

siune cu lungimea stratului.

8.3. Se compară datele experimentale proprii cu cele calculate, în aceleași condiții, cu ajutorul ecuațiilor din literatură. Rezultă inaplicabilitatea acestor ecuații la stratul de catalizator de reformare, format din particule de o formă specială și cu un raport D/d mic, cât și inconsecvența unora din ele.

8.4. Plecînd de la ecuația bilanțului cantității de mișcare se stabilește o nouă ecuație ai cărei coeficienți se identifică cu ajutorul datelor proprii. Eroarea relativă maximă a ecuației stabilită depășește doar în două puncte 10% și este valabilă pentru oricare valoare a lui Re , la straturi formate din particule ale căror caracteristici sînt prezentate în tabelul 57.

Notații și indici

Capitolul 2

$[]_g$	fază gazoasă
$[K]_s$	catalizator solid
A''	component inert
L	numărul de ecuații stoichiometrice independente
N	numărul de componente active
R	rangul matricii atomilor
A_a	matricea atomilor
A_{Rj}	matricea reacției j
A_{Rj}^T	matricea transpusă a reacției j
η_{CH_4}, η_{CO}	grade de transformare, definite prin relațiile (13) și (14)
$\alpha = \eta_{CH_4}$	gradul de transformare a metanului
β	grad de transformare definit prin produsul $\eta_{CH_4} \eta_{CO}$
n_i^{oj}	număr de moli inițiali de component i în reacția j
n_i^j	moli de component i rezultați din reacția j
n_T	număr total de moli la un moment dat
n_T^o	număr total de moli la intrarea în reactor
n_i^o	număr de moli de component i la intrarea în reactor
n_i	număr de moli de component i la un moment dat
x_i^o	fracția molară inițială a componentului i
x_i	fracția molară a componentului i la un moment dat
\dot{x}_i^o	raportul molar $(\frac{n_i^o}{n_{CH_4}^o})$ inițial al componentului i
X_i^o	fracția molară inițială a componentului i , raportată la gazul uscat

X_i fracția molară la un moment dat a componentului i , raportată la gazul uscat

$A = 1 + \dot{x}_{CO_2}^o + \dot{x}_{H_2O}^o + \dot{x}_A^o$ (în tabelele 9 și 11)

y raportul molar n_{H_2}/n_{CO}

j numărul de atomi de carbon din hidrocarburi

n_i^{OM} debite molare fictive inițiale, de component i , definite prin relațiile (38)-(41) sau (42)-(45)

P presiunea totală în reactor

Capitolul 3

$\Delta R_j^{H_298^o}$ efectele termice standard ale reacțiilor R_j

ΔH_o căldura masei de reacție inițiale

ΔH_{ext} căldura schimbată de proces cu mediul exterior

ΔH căldura masei de reacție la ieșirea din reactor

ΔH_R efectul termic global al proceselor de transformare

ΔH_p pierderi de căldură

C_{pi} capacitatea calorică molară a componentului i

T_o temperatura masei de reacție la intrarea în reactor

T temperatura masei de reacție la un moment dat

ΔH_c consumul specific de căldură, definit prin relația (57)

ΔH_a căldura cedată în procesul de ardere

T_{o1} temperatura combustibilului la intrarea în arzător

T_{o2} temperatura comburantului la intrarea în arzător

X, Y, Z mărimi definite prin relațiile (62), (66) și (64)

coeficientul de exces de aer

T_a temperatura gazelor de ardere la ieșirea din cuptor

A_o, B_o, C_o, D_o constante definite prin relațiile (74)

X', Y', Z' mărimi definite prin relațiile (73), (78) și (75)

A'_o, B'_o, C'_o constante definite prin relațiile (76)

$A''_o, B''_o, C''_o, D''_o$ constante definite prin relațiile (97)

Capitolul 4

$G, \lambda, \mu_i, n_i, n_j$ mărimi definite în text

K_{p2}, K_{p3}, K_{p4}	constante de echilibru
$\Delta_{R_j} G_T^0$	variația entalpiei libere în reacția R_j
Capitolul 5	
\bar{x}	media aritmetică a mărimii x
δ	dispersia
s	abaterea mediei pătratică
(v_{gm}^0)	debitul de gaz metan de combustie
Capitolul 6	
$\text{--- } T_{CH_4(H_2O)} \text{ []s} \text{ --->}$	transferul metanului (vapori de apă) prin faza gazoasă
$\text{--- } T_{CH_4(H_2O)} \text{ []s} \text{ --->}$	transferul metanului (vapori de apă) prin porii catalizatorului
--- ADS --->	adsorbția reactanților pe suprafața catalizatorului
--- R --->	reacțiile chimice (2) și (3)
--- DES --->	desorbția produșilor de reacție
$\text{--- } T_{cga} \text{ --->}$	} procese termice componente definite în text
$\text{--- } T_{cp} \text{ --->}$	
$\text{--- } T_{cg} \text{ --->}$	
$\text{--- } T_{cc} \text{ --->}$	
$\text{--- } C_c \text{ --->}$	
\bar{q}_{CH_4}	viteza de transfer a metanului prin faza gazoasă
k_{mg}	coeficient de transfer de masă prin faza gazoasă
$P_{CH_4}, P_{CH_4}^e$	presiunea parțială în volum și la echilibru
Sh	criteriul Sherwood
Sc	criteriul Schmidt
Re	criteriul Reynolds
D_i	coeficientul de difuzie al componentului i
w_0	viteza fictivă a fazei gazoase
ρ	densitatea fazei gazoase
J_D	criteriul de difuzie, definit prin relația (119)

a_s	suprafața specifică a stratului de catalizator
D_a	numărul lui Damköhler, definit prin relația (121)
k	constanta vitezei de reacție
\bar{r}_{ef}	viteza procesului global transformare-transfer prin pori
r	viteza de reacție
ξ	gradul de utilizare a suprafeței interne a catalizatorului
C^v	concentrația în volumul fazei gazoase
ϕ'	modulul lui Thiele modificat
V_p	volumul unei particule
S_{ex}	suprafața exterioară a unei particule
D_{ef}	coeficientul efectiv de difuzie
D_k	coeficientul de difuzie Knudsen
\bar{q}_T	viteza de transfer de căldură
k_T	coeficient general de transfer de căldură
k_{Tga}	coeficient de transfer de căldură prin gazele de ardere
k_{Tp}	coeficient de transfer de căldură prin peretele reactorului
λ_p	conductivitatea termică a peretelui
δ	grosimea peretelui
k_{Tg}	coeficient de transfer de căldură prin faza gazoasă (la perete)
k_{Tc}	coeficient de transfer de căldură prin particulele de catalizator
λ_c	conductivitatea termică a catalizatorului
d	diametrul nominal al particulei de catalizator
\bar{q}_c	viteza procesului de consum de căldură
$F_{1,2}$	constanta în relația (128)
T_p	temperatura peretelui reactorului
T_{ga}	temperatura gazelor de ardere în cuptor
S	suprafața exterioară a reactorului
λ_{ef}	conductivitatea termică efectivă a stratului
λ_c	conductivitatea echivalentă a stratului de catalizator

K_T	coeficientul global de transfer de căldură de la peretele reactorului la suprafața de reacție
L	lungimea totală a stratului de catalizator
D	diametrul stratului de catalizator
P_r	criteriul Prandtl
Nu_D, Nu_d	criteriul Nusselt
λ°	conductivitatea echivalentă "stagnantă"
β	coeficient empiric în ecuația (131)
ε	porozitatea stratului
ψ	coeficient empiric în relația (133)
Nu_d'	criteriul Nusselt definit prin $k_{Tg} \cdot d / \bar{\lambda}$
λ_{ef}°	conductivitatea efectivă stagnantă a stratului
$\bar{\lambda}$	conductivitatea fazei gazoase
C, C'	coeficienți în relația (134)
Capitolul 7	
dz	element din lungimea reactorului
\bar{c}_p	capacitatea calorică molară medie a fazei gazoase
m	exponentul criteriului Re în ecuația (147)
Capitolul 8	
$\bar{\lambda}$	conductivitatea termică medie a fazei gazoase
$\bar{\mu}$	viscozitatea medie a fazei gazoase
M_1	masa molară a componentului i
x_1	fracția molară a componentului i
λ_1	conductivitatea termică a componentului i
μ_1	viscozitatea componentului i
C_1	constante în relația (160)
λ_{10}, μ_{10}	conductivitatea și viscozitatea componentului i la temperatura T_0
Capitolul 9	
n	exponent în ecuația (163)
k_1, k_2	coeficienți ai ecuației (196)

BIBLIOGRAFIE

1. Ceaușescu, N. - "Raport la cel de al XII-lea Congres al Partidului Comunist Român", Editura politică, București, 1979, p.26.
2. x x x - "Programul directivă de cercetare științifică, dezvoltare tehnologică și de introducere a progresului tehnic pe perioada 1981-1990 și direcțiile principale pînă în anul 2000", Editura politică, București, 1979, p.17.
3. Caranfil, Gh. - Rev.chim., 1980, vol.31, 7, p.627.
4. Florescu, M. - Rev.chim., 1980, vol.31, 1, p.5.
5. Părăușanu, V., Corobea, M., Muscă, G. - "Economia hidrocarburilor", Editura șt.și enciclop., București, 1980, p.89.
6. x x x - Rev.chim., 1980, vol.31, 1, p.102.
7. Corobea, M. - Rev.chim., 1980, vol.31, 5, p.417.
8. Ozmen, S., Leprince, P. - Rev.Inst.franç.Pétrole, 1976, vol.31, 5, p.877.
9. Goidea, D. - "Energia în următoarele trei decenii", Edit. Acad.R.S.R., București, 1979, p.210.
10. Trandafirescu, Gh., Corobea, M. - Rev.chim., 1980, vol.31, 4, p.329.
11. Twist, D.,R., Sagar, K.,J. - The Chemical Engineer, 1965, 10, p. CE 252.
12. Kostrup-Nielsen, J.,R., Weisberg, J. - Inst.Chem.Eng.Symp. Sr., 1976, vol.44, 5, p.53.

13. Sugitani, T. și colab. - I.H.I. Engineering Review, 1976, vol.9, 4, p.29.
14. x x x - Rev.chim., 1980, vol.31, 3, p.309.
15. Corina, U. - "Tehnologia amoniacului", Editura tehnică, București, 1960.
16. Molodovan, I., Chivu, Gh. - "Tehnologia îngrășămintelor minerale", vol.2, Editura tehnică, București, 1964.
17. Tonca, E., Matasa, C. - "Tehnologia modernă a azotului legat", Editura tehnică, București, 1965.
18. Iovi, A. - "Tehnologia amoniacului", Timișoara, 1972.
19. Blasiak, E. - "Tehnologia związkow azotowych", vol.1, P.W.T., Warszawa, 1955.
20. Vancini, C.,A. - "La sintesi dell'Ammoniaca", Hoepli, Milano, 1961.
21. Atroschenko, V., I. și colab. - "Kurs tehnologii sviazano-vo azota", Izd. Khim., Moskva, 1968.
22. x x x - "Spravocinik azotcika", tom 1, Izd. Khim., Moskva, 1967.
23. Leibuş, A., G. și colab. - "Proizvodstvo tehnologhiceskovo gaza", Izd. Khim., Moskva, 1972.
24. Pismen, M., K. - "Proizvodstvo vodoroda", Izd. Khim., Moskva, 1976.
25. Slack, A., V., Russell James, G. - "Ammonia", part 1, M. Dekker, New York, 1973.
26. Honti, G., D. - "The Nitrogen Industry", Vol.1, Akad. Kiado, Budapest, 1976.
27. Byrne, Jr., P., J., Gohr, R., J., Haslam, R., T. - Ind. Eng. Chem., 1932, vol.24, p.1129.

28. Reitmeier, R.,E., Atwood, K., Bennett, Jr.,H.,A., Baugh, H.M.
Ind.Eng.Chem., 1948, vol.40, p.620.
29. Rossini, F.,D. și colab. - "Selected Values of Physical
and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons
and Related Compounds", Carnegie Press,
Pittsburgh, 1953.
30. Gilliland, E.,R., Harriott, P. - Ind.Eng.Chem., 1954, vol.46,
p.2195.
31. Dent, F.,J. - Gas World, 1965, 161, p.275.
32. Mayland, B.,J., Hays, G.,E. - Chem.Eng.Progr., 1949, vol.45,
p.452.
33. Somer, T.,G. - Brit.Chem.Eng., 1963, vol.8, 7, p.466.
34. Holland, D.,R., Wan, S.,W. - Chem.Eng.Progr., 1963, vol.59,
8, p.69.
35. Lihou, D.,A. - Chem.Process Eng., 1965, vol.46, 9, p.487.
36. Leibuş, A.,G. - Khim.Prom., 1960, 3, p.213.
37. Quibel, J. - Chem.Process Eng., 1969, 6, p.83.
38. Morse, P.,L. - Hydrocarbon Processing, 1973, 1, p.113.
39. Reitmeier, R.E., Huber, P., E. - U.S.Pat., 3.001.952, 1961.
40. Arnold, M.,R. - U.S.Pat., 3.256.207, 1966.
41. Bridger, G.,W., Chincez, G.,C. - "Catalyst Handbook",
Springer Verlag, New York, 1970.
42. Morita, S., Inoue, T. - Internat.Chem.Eng., 1965, vol.5,
p.180.
43. Arnold, M.,R., Atwood, K., Baugh, H.,M., Smyser, H.,D. -
Ind.Eng.Chem., 1952, vol.44, p.999.
44. Leibuş, A.,G., Liudkovskaia, M. - Trudy GIAP, 1953, vol.11,
2, p.62.

45. Akers, W.,W., Camp, D.,P. - Amer.Inst.Chem.Engineers J.,
1955, vol.1, 4, p.471.
46. Leibus, A.,G., Sorina, E.,D. - Khim.Prom., 1962, vol.38,
3, p.159.
47. Bodrov, I.,M., Apelbaum, L.,O., Temkin, M.,I. - Kinetika i
Kataliz, 1964, vol.5, 4, p.696.
48. Bodrov, I.,M., Apelbaum, L.,O., Temkin, M.,I. - Kinetika i
Kataliz, 1967, vol.8, 4, p.821.
49. Atroschenko, V.,I., Raman, S.,K., Zviaghintev, G.,L. - Zhur.
priklad.khim., 1969, vol.42, 7, p.1496.
50. Atroschenko, V.,I., Zviaghintev, G.,L. - Khim.Prom., 1970,
vol.46, 1, p.36.
51. Khomenko, A.,A., Apelbaum, L.,O., Shub, F.,G., Snagovski,
I.,S., Temkin, M.,I. - Kinetika i Kataliz, 1971, vol.12,
2, p.423.
52. Moe, J.,M., Gerhard, E.,R. - Reprint 36.d., 56th National
Meeting of Amer.Inst.Chem.Engineers, May
1965.
53. Allen, D., W., Gerhard, E.,R., Likins, M.,R. - Brit.Chem.
Eng. and Process Technol., 1972, vol.17,
7/8, p.605.
54. Allen, D.,W., Gerhard, E.,R., Likins, M.,R. - Ind.Eng.Chem.
Process Des.Develop., 1975, vol.14, 3,
p.256.
55. Golebiowski, A., Wasala, T., - Przemysl.Chem., 1972, vol.14,
3, p.256.
56. Golebiowski, A., Stolecki, K. - Chem.Techn., 1977, vol.29,
8, p.454.
57. Golebiowski, A., Stolecki, K. - Badanie laboratoryjne kine-
tyki konwersyi metanu z para wodna, W.S.

Pulawy, 1974.

58. Radle, K. - Chem.Ing.Techn., 1978, vol.50, 9, p.689.
59. Davies, J., Lihou, D.,A. - Chem.Process Eng., 1971, 4, p.71.
60. Hyman, M.,H. - Hydrocarbon Processing, 1968, vol.47, 7,
p.131.
61. Grover, S.,S. - Chimie et Industrie, Génie Chim., 1970,
vol.103, 1, p.93.
62. Bridger, G.,W. - Chem.Process Eng., 1972, 1, p.38.
63. x x x - Nitrogen, 1965, 36, p.29.
64. Atroschenko, V.,I., Zviaghintsev, G.,L., Serovski, L.,A. -
Khim.Prom., 1972, 11, p.853.
65. Burghardt, A. și colab. - Inzyneria Chemiczna, 1977, vol.7,
2, p.303.
66. Burghardt, A. și colab. - Inzyneria Chemiczna, 1978, vol.7,
3, p.529.
67. Burghardt, A. și colab. - Inzyneria Chemiczna, 1978, vol.8,
1, p.39.
68. Zsoherpe, J. - Chem.Tech., 1971, vol.23, 4/5, p.203.
69. Bhatta, K.,S.,M. - Trans.Faraday Soc., 1963, vol.9, p.2217.
70. Pohl, K., Martens, G. - Erdöl u. Kohle, 1963, 16, p.367.
71. Wagener, D., Wunderlich, E. - Kohlen wasserstoffgase,
1966, 1, p.86.
72. Ross, J.,R., Steel, M.,C.,F. - J.Chem.Soc.Faraday Trans,
Part 1, 1973, vol.69, 1, p.10.
73. Baron, G., Hiller, H. - Erdöl u. Kohle, 1967, vol.20, 3,
p.196.
74. Leibus, A.,G., Agranat, B.,D. - Khim.Prom., 1964, 3, p.187.
75. Leibus, A.,G., Agranat, B.,D. - Khim.Prom., 1964, 11,p.817.
76. Leibus, A.,G., Sorina, E.,D., Agranat, B.,D. - Khim.Prom.,
1965, 7, p.500.

77. Spolianski, M.,A., Leibuş, A.,G. - Trudy GIAP, 1956, 5, p.126.
78. Grisko, S.,P., Karapetiant, M.,H. - Khim.Prom., 1967, 4, p.286.
79. Grisko, S.P., Karapetiant, M.,H. - Khim.Prom., 1966, vol.42, 11, p.827.
80. Topor, L., Moldovanu, J., Ivana, E. - Rev.chim., 1978, vol.29, 9, p.825.
81. Calistru, C., Leonte, C. - Ind.Chim.Belge, Compte Rendu du XXXVI-e Congres International de Chimie Industrielle, 1967, T-32, p.756.
82. Calistru, C., Siminiceanu, I., Hagiu, C., Petrila, C. - Rev. chim., 1973, 11, p.880.
83. Calistru, C., Siminiceanu, I., Hagiu, C., Petrila, C., - Rev. chim., 1975, 12, p.1003.
84. Siminiceanu, I., Calistru, C. - Rev.chim., 1979, 1, p.45.
85. Siminiceanu, I., Calistru, C., Petrila, C.- Rev.chim., 1979, 8, p.759.
86. Siminiceanu, I., Calistru, C. - Rev.chim., 1980, 1, p.50.
87. Siminiceanu, I., Calistru, C., Pop, Al. - Hung.Journal of Industrial Chemistry, 1979, vol.7, p.279.
88. Siminiceanu, I., Calistru, C. - "Modelarea reactoarelor catalitice din instalațiile de obținere a amoniacului", în volum sesiunii şt. "Modelarea, Simularea, identificarea și optimizarea proceselor tehnologice", Galați, 1978, p.50.
89. Siminiceanu, I., Calistru, C. - Bul.Inst.Politeh.Iași, 1981, sub tipar.
90. Siminiceanu, I., Calistru, C. - Memoriile secțiilor științifice tom II, Ed.Acad.RSR, București, 1980 (sub tipar).

91. Siminiceanu, I., Calistru, C. - "Cercetarea transferului de căldură din reactorul catalitic de transformare a metanului cu vapori de apă", în volum "Simpozion de ingineria proceselor chimice", Piatra Neamț, 1978.
92. Siminiceanu, I., Calistru, C. - "Optimizarea procesului global de reformare primară a metanului pe baza unui model de bilanț termic", în volum "Simpozion de ingineria proceselor chimice", Piatra Neamț, 1978.
93. Calistru, C., Leonte, C., Hagiu, C., Siminiceanu, I. - "Tehnologia îngrășămintelor minerale", vol.1, Iași, 1979.
94. Calistru, C., Leonte, C., Siminiceanu, I. - Rev.chim., 1980, 9 (sub tipar).
95. Siminiceanu, I., Calistru, C., Pop, Al. - Studia Univ.Babeș-Bolyai - Chem., 1980, vol.25, 1, p.51.
96. Siminiceanu, I., Calistru, C. - "Determinarea consumurilor specifice minime de gaz metan în procesul de reformare" comunicată la "Congresul Național de Chimie", București, 1978, secția 3 (Petrochimie).
97. Calistru, C., Siminiceanu, I. - "Eficiența utilizării drept combustibil a gazelor de purjă din instalațiile de amoniac" comunicată la "Simpozion tehnico-științific IITPIC - Sibiu, 1979.
98. Siminiceanu, I., Calistru, C. - "Proiectarea optimă, la calculator, a reactoarelor de obținere a gazului brut pentru sinteza amoniacului", comunicată la "Simpozionul tehnico-știin-

țific" IITPIC - Sibiu, 1979.

99. Siminiceanu, I., Calistru, C. - "Modeling of the Methane Steam Reformer", "IV th. International Conference on Heterogeneous Catalysis", Golden Sands, Warna, October, 1979.
100. Siminiceanu, I., Calistru, C. - Bul.Inst.Politeh.Iași, 1981, sub tipar.
101. Calistru, C. și colab. - "Optimizarea proceselor din liniile de amoniac, acid sulfuric și acid fosforic"; Contract 364-I, 1976, ICECHIM, București.
102. Calistru, C. și colab. - "Analiza funcționării instalațiilor de amoniac, acid sulfuric și acid fosforic de la C.I.C. Tr. Măgurele"; Contract 1973, CIICH București.
103. Calistru, C. și colab. - Contract No. 24060 (I.P. Iași), 1976, CCIC Craiova.
104. Calistru, C. și colab. - "Cercetări privind aducerea la parametri proiectați și perfecționări de procese și tehnologii la CIICH Craiova"; Contract No. 9251, 1980, CCIC Craiova.
105. Calistru, C., Leonte, C. - "Tehnologia substanțelor anorganice", Editura didactică și pedagog., București, 1972.
106. Henley, E., J., Rosen, E., M. - "Material and Energy Balance Computations", John Wiley, New York, 1969.
107. Siminiceanu, I., Pop, Al. - Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem., 1979, vol.24, 2, p.28.

108. Max, Klein - "Practical Treatment of Couplet Gas Equilibrium", "Physical Chemistry", vol.1, Acad. Press, New York, 1971, p.489.
109. White, W.,B., Johnson, S.,M., Dantzig, G.,B. - J.Chem.Phys., 1958, vol.28, p.752.
110. Oliver, R.,C., Stephanou, S.,E., Baier, R.,W. - Chem.Eng., 1962, vol.68, p.121.
111. Marek, J., Holub, R. - Coll.Czech.Chem.Comm., 1964, vol.29, p.1085.
112. Zeleznik, F.,J., Gordon, S. - Ind.Eng.Chem., 1968, vol.60, p.27.
113. Kehat, E., Sacham, M. - Process Tech.Int., 1973, vol.18, 4/5, p.181.
114. Davidenko, D. - Ukrain.Mat., 1953, 5, p.196.
115. Orbach, O., Crowe, C.,M. - Canad.J.Chem.Eng., 1971, vol.49, p.509.
116. Beveridge, G.,G., Schechter, R.,S. - "Optimization: Theory and Practice", McGraw Hill, New York, 1970.
117. Satterfield, C.,N., Sherwood, T.,K. - "The Influence of the Diffusion in Catalysis", Addison-Wesley, Cambridge, 1963.
118. Chilton, T.,H., Colburn, A.,P. - Ind.Eng.Chem., 1934, vol.26, p.1183.
119. DeAcetis, Thodos, G. - Ind.Eng.Chem., 1960, vol.52, p.1003.
120. Dwivedi, P.,N., Upadyay, S.,N. - Ind.Eng.Chem., Process Des. Develop., 1977, vol.16, 2, p.157.
121. Damköhler, G. - Chem.Eng.Tech., 1937, 3, p.430.
122. Carra, S. - Chimica e Industria, 1973, vol.54, 5, p.434.
123. Ruthven, D.,M. - Chem.Eng.Sci., 1968, vol.23, p.759.
124. Huang, H.,J., Sather, M.,F. - Chem.Eng.Sci., 1970, vol.25,

2, p.340.

125. Thiele, E.,W. - Ind.Eng.Chem., 1939, vol.31, p.316.
126. Aris, R. - Chem.Eng.Sci., 1957, 6, p.262.
127. Wakao, N., Kato, K. - J.Chem.Eng.Japan, 1969, 2, p.24.
128. Wheller, A. - Adv.Catalysis, 1951, 3, p.3.
129. Mc.Adams, W.,N. - "Heat Transmition", McGrow Hill, New York, 1954.
130. Bratu, Em.,A. - "Operații și utilaje în industria chimică", vol.2, Editura tehnică, București, 1970.
131. Bird, R.,B., Stewart, W.,E., Lightfoot, E.,N. - "Transport Phenomena", Wiley, New York, 1964.
132. Davidson, J.,E., Harrison, D. - "Fluidization", Acad.Press, London, 1971,
133. Eckert, E.,R.,G., Drake, R.,M.,Jr. - "Analysis of Heat and Mass Transfer", McGrow Hill, New York, 1972.
134. Golebiowski, A., Wasala, T. - Przemysl.Chem., 1972, vol.52, 9, p.577.
135. Hanratty, T.,J. - Chem.Eng.Sci., 1954, 3, p.309.
136. Leva, M. - Ind.Eng.Chem., 1947, vol.39, 7, p.857.
137. Leva, M. - Ind.Eng.Chem., 1950, vol.42, p.2498.
138. Ciborowski, J., Leskiewicz, L. - Przemysl.Chem., 1951, vol.30, p.621.
139. Chu, Y.,C., Storrow, J.,A. - Chem.Eng.Sci., 1952, vol.1, p.230.
140. Batischev, J.,F. - Trudy Mosk.Polit.In-ta, 1957, vol.33, p.45.
141. Chennachesavan, B. - Amer.Inst.Chem.Engineers J., 1960, 6, p.246.

142. Gelperin, I.,I., Kagan, A.,M. - Khim.Prom., 1963, vol.39,
p.132.
143. Gelperin, I.I., Kagan, A.,M. - Khim.Prom., 1963, vol.39,
p.11.
144. De Wash, A.,P., Froment, G.,F. - Chem.Eng.Sci., 1972,
vol.27, 3, p.567.
145. Gelperin, I.,I., Kagan, A.,M. - Internat.Chem.Eng., 1966,
vol.6, 1, p.99.
146. Leya, M., Weintraub, M., Grummer, M., Clark, E.,L. - Ind.
Eng.Chem., 1948, vol.40, p.747.
147. Kling, G. - Chem.Ing.Tech., 1959, vol.31, 10, p.910.
148. Maeda, S. - Chem.Eng.Japan, 1950, vol.14, p.110.
149. Maeda, S. - Chem.Eng.Japan, 1951, vol.15, p.5.
150. Schlünder, E.,U. - Chem.Ing.Tech., 1966, vol.38, p.967.
151. Schlünder, E.,U. - Chem.Ing.Tech., 1966, vol.38, p.1161.
152. Oldrich, W.,E., Potter, O.,E. - Chem.Eng.Sci., 1972, vol.27,
p.1723.
153. Oldrich, W.,E., Potter, O.,E. - Chem.Eng.Sci., 1972, vol.27,
p.1733.
154. Schumacher, R. - Chem.Ing.Tech., 1960, vol.32, 9, p.94.
155. Ganapathy, V. - Hydrocarbon Processing, 1977, 11, p.303.
156. Leva, M., Grummer, M. - Ind.Eng.Chem., 1948, vol.40, p.415.
157. Coberly, C.,A., Marshall, W.,R.,Jr. - Chem.Eng.Progr., 1951,
vol.47, p.141.
158. Molino, D.,F., Hougen, J.,O. - Chem.Eng.Progr., 1952, vol.48,
p.147.
159. Schertz, C.,E., Smith, J.,M. - Ind.Eng.Chem., 1953, vol.45,
p.1209.
160. Verchoor, H., Schuit, G.,C.,A. - Appl.Sci.Res., A 2, 1957,
p.97.

161. Calderbank, P.,H., Pogorski, I.,A. - Trans.Inst.Chem. Engineers, 1957, vol.35, p.195.
162. Froment, G.,F. - Ind.Eng.Chem., 1968, vol.59, 2, p.18.
163. Beek, I. - "Design of Paked Catalytic Reactors", Adv.in Chem.Eng., New York, vol.3, 1962.
164. Crider, I.,E., Foss, A., G. - Amer.Inst.Chem.Engineers J., 1965,11, p.1012.
165. Plautz, D.,A., Johnstone, H.,F. - Amer.Inst.Chem.Engineers J., 1955, 1, p.193.
166. Yagi, S., Kunii, D., Shimomura, Y. - Chem.Eng.(Japan), 1957, vol.21, p.342.
167. Yagi, S., Wakao, N. - Amer.Inst.Chem.Engineers J., 1959, vol.5, p.79.
168. Yagi, S., Kunii, D. - Amer.Inst.Chem.Engineers J., 1960, vol.6, p.97.
169. Yagi, S., Kunii, D. - Amer.Inst.Chem.Engineers J., 1957, vol.3, p.373.
170. Agnew, J.,B., Potter, O.,E. - Trans.Inst.Chem.Engineers, 1970, vol.40, p. T 15.
171. Argo, W., B., Smith, J.,M. - Chem.Eng.Progr., 1953, vol.49, p.443.
172. Balakrishnan, A.,R., Pei, D.,C.,T. - Ind.Eng.Chem.Process Des.Develop., 1974, vol.13, 4, p.441.
173. Bernard, R.,A., Wilhelm, R.,H. - Chem.Eng.Progr., 1950, vol.46, p.233.
174. Bhattacharya, D., Pei, D.,C.,T. - Chem.Eng.Sci., 1974, vol.29, p.302.
175. Bischoff, K.,B. - Ind.Eng.Chem., 1967, vol.58, 11, p.18.
176. Bischoff, K.,B. - Canad.J.Chem.Eng., 1962, vol.40, p.161.
177. Bradshaw, A.,V., Johnson, A., Mc.Lechlan, N.,H., Chiu, Y.,T.-

Trans.Inst.Chem.Engineers, 1970, vol.48,
p. T 77.

178. Bretshnaider, S., Ziolkowski, D. - Internat.Chem.Eng.,
1966, 6, p.85.
179. Bunnell, D.,G., Irvin, H.,B., Alsen, R.,W., Smith, J.,M. -
Ind.Eng.Chem., 1949, vol.41, p.1977.
180. Campbell, J.,M., Hutington, R.,L. - Petrol.Raf., 1951,
vol.30, p.127.
181. Campbell, J.,M., Hutington, R.,L. - Petrol.Raf., 1952,
vol.31, p.123.
182. Deans, H.,A., Lapidus, L. - Amer.Inst.Chem.Engineers J.,
1960, 6, p.656.
183. Fahien, R.,W., Smith, J.,M. - Amer.Inst.Chem.Engineers J.,
1955, 1, p.28.
184. Gallaway, T.,R., Sage, B.,H. - Chem.Eng.Sci., 1970, vol.25,
p.495.
185. Kuchanov, S.,I., Levich, V.,G., Pismen, L.,M. - Internat.
Chem.Eng., 1968, vol.8, 1, p.162.
186. Kunii, D., Smith, J.,M. - Amer.Inst.Chem.Engineers J., 1960,
6, p.71.
187. Kwong, S.,G., Smith, J.,M. - Ind.Eng.Chem., 1957, vol.49,
5, p.894.
188. Kyung, Y.,K., Chun, K.,L. - Internat.Chem.Eng., 1967, vol.7,
3, p.40.
189. Levenspiel, O., Bischoff, K.,B. - Adv.Chem.Eng.Sci., 1963,
4, p.95.
190. Lindauer, G.,C. - Amer.Inst.Chem.Engineers J., 1967, vol.13,
p.1181.
191. Marivoet, J., Teodoroiu, P., Wayne, S.,J. - Chem.Eng.Sci.,
1974, vol.29, p.1036.

192. Mc.Guire, M.,L., Lapidus, L. - Amer.Inst.Chem.Engineers J.,
1965, 11, p.85.
193. Molino, D.,F., Hougen, J.,O. - Chem.Eng.Progr., 1952, vol.48,
p.147.
194. Schertz, W., Bischoff, K. - Amer.Inst.Chem.Engineers J.,
1969, vol.15, p.597.
195. Singer, E., Wilhelm, R.,H. - Chem.Eng.Progr., 1950, vol.46,
p.343.
196. Turner, G.,A. - Amer.Inst.Chem.Engineers J., 1967, vol.13,
4, p.678.
197. Wakao, N., Kato, K. - J.Chem.Eng.Japan, 1969, 2, p.24.
198. Wakao, N., Kato, K., Furuya, N. - Internat. Heat.Mass
Transfer, 1969, vol.12, p.118.
199. Yagi, S., Kunii, D., Wakao, N. - Amer.Inst.Chem.Engineers
J., 1960, 6, p.543.
200. Eckert, E.,R.,G., Goldstein, R.,J. - "Measurement Techni-
ques in Heat Transfer", Tech.Serv.Slough.,
England, 1970.
201. Vezeanu, P., Pătraşcu, St. - "Măsurarea temperaturii în
tehnică", Editura tehnică, Bucureşti, 1968.
202. x x x - "Manualul inginerului chimist", vol.2,
Editura tehnică, Bucureşti, 1952.
203. Andrussow, L., Schram, B. - "Landolt-Börnstein Eigenschaften
der Materie in Ihren Aggregazuständen", 5
teil, (Transport Phänomene I), Berlin,
1969, p.7.
204. Bretsneider, S. - "Svoistva gazov i jidkosti", Izd.Khim.,
Moskva, 1966.

205. Reid, R.,C., Sherwood, T.,K. - "The Properties of Gases and Liquids", Mc.Graw Hill, New York, 1966.
206. x x x - "Perrys Chemical Engineers Handbook", McGraw Hill, New York, 1967.
207. Rase, H.,F. - "Chemical Reactor Design for Process Plants", vol.1, 2, J.Wiley, New York, 1977.
208. Dutkai, E.,P. - "Coloane cu umplutură în tehnologia chimică", Editura tehnică, București, 1977.
209. Rose, H.,E. - Proc.Inst.Mech.Eng., 1945, 153, p.154.
210. Bratu, Em.,A. - "Operații și utilaje în industria chimică", vol.1, Editura tehnică, București, 1969.
211. Brownell, L.,E., Katz, D.,L. - Chem.Eng.Progr., 1947, vol.43, p.537.
212. Brown, G.,G. și colab. - "Unit Operations", Wiley, New York, 1950.
213. Leva, M., Weintraub, N.,M., Grummer, M., Pollchik, M., Storch, H.,H. - U.S.Bur.Mines Bull., 1951, p.504.
214. Leva, M. - "Fluidization", McGraw Hill, New York, 1959, p.42.
215. Ergun, S. - Anal.Chem., 1951, vol.23, p.151.
216. Ergun, S. - Anal.Chem., 1952, vol.24, p.388.
217. Ergun, S. - Chem.Eng.Progr., 1952, vol.48, p.89, 227.
218. Tudose, R.,Z. și colab. - "Procese, operații și utilaje în industria chimică", Editura didactică și pedagogică, București, 1977.
219. Reiss, L.,P. - Ind.Eng.Chem. Process Design Develop., 1967, vol.6, 4, p.486.
220. Grange, A., Keymur, J.,P., Defives, D., Kaimbault, C. - Chem.Eng.Sci., 1971, vol.26, 3, p.339.
221. Hicks, R.,E. - Ind.Eng.Chem. Fundam., 1970, vol.9,3,p.500.

222. Gelperin, I.,I., Kogan, A.,M., Krinitsyna, G.,I. - Khim. Prom., 1977, 2, p.147.
223. Wagstaff, J.,B., Nirmaier, E.,A. - Ind.Eng.Chem., 1955, vol.47, 6, p.1129.
224. Brauer, H. - Chem.Eng.Tech., 1957, vol.29, p.785.
225. Mehta, H., Hawley, M.,C. - Ind.Eng.Chem.Process Des.Develop., 1967, vol.6, 4, p.486.
226. Kondelik, P., Horak, J., Tesarova, J. - Ind.Eng.Chem.Process Des.Develop., 1968, vol.7, 2, p.251.
227. England, R., Gunn, D.,J. - Trans.Inst.Chem.Engineers, 1970, vol.48, p. T 265.
228. Carman, P.,C. - Trans.Inst.Chem.Engineers, 1937, vol.15, p.150.
229. Jinescu, V.,V. - "Aparate tip coloană", Editura tehnică, București, 1978.
230. Calistru, C. și colab. - "Ingineria proceselor chimice", Partea I, C.D.I.C.P., București, 1970, p.42.
231. Cîrloganu, C. - "Ingineria reactoarelor chimice", Editura tehnică, București, 1980.
232. Glück, A. - "Metode matematice în industria chimică", Editura tehnică, București, 1971, p.15.
233. Hagiu, Carolina - Teză de doctorat, Iași, 1980.

A N E X E

Anexa 1 (Cap.3) cuprinde tabelele 17-23

Anexa 2 (Cap.3) cuprinde tabelele 24-41

Anexa 3 (Cap.3) cuprinde tabelele 42-46

Anexa 4 (Cap.8) cuprinde tabelele 64-75

Anexa 5 (Cap.9) cuprinde tabelele 80-87

Anexa 1.

Tabelul 17. Gradele de transformare α , β și η_{co} la P=1 atm.

i_{H_2O}	T° K	T° K					
		800	900	1000	1100	1200	1300
1	α	-	0,5222	0,7911	0,9254	0,9722	0,9884
	β	-	0,1534	0,0610	0,0175	0,0052	0,0018
	η_{co}	-	0,2936	0,0770	0,0189	0,0053	0,0019
2	α	-	0,7330	0,9577	0,9959	-	-
	β	-	0,3296	0,2481	0,1932	-	-
	η_{co}	-	0,4495	0,2593	0,1944	-	-
3	α	-	0,8516	0,9855	0,9987	-	-
	β	-	0,4688	0,3935	0,3228	-	-
	η_{co}	-	0,5510	0,3992	0,3235	-	-
4	α	-	0,9173	0,9936	-	-	-
	β	-	0,5729	0,4950	-	-	-
	η_{co}	-	0,6251	0,4977	-	-	-
5	α	0,6910	0,9527	0,9967	-	-	-
	β	0,5871	0,6489	0,5683	-	-	-
	η_{co}	0,8497	0,6818	0,5697	-	-	-
6	α	0,7548	0,9719	0,9981	-	-	-
	β	0,6522	0,7043	0,6233	-	-	-
	η_{co}	0,8640	0,7246	0,6244	-	-	-
8	α	0,8489	0,9887	-	-	-	-
	β	0,7527	0,7770	-	-	-	-
	η_{co}	0,8867	0,7867	-	-	-	-
10	α	0,9083	0,9947	-	-	-	-
	β	0,8211	0,8214	-	-	-	-
	η_{co}	0,9043	0,8273	-	-	-	-

Tabelul 18. Gradele de transformare α , β și η_{co} la P=10 at.

$x_{H_2O}^o$	T^oK	T^oK					
		800	900	1000	1100	1200	1300
1	α	0,1116	0,2177	0,3939	0,6155	0,7965	0,8995
	β	0,0983	0,1396	0,1309	0,0800	0,0365	0,0151
	η_{co}	0,8808	0,6442	0,3323	0,1297	0,0458	0,0167
2	α	-	0,3289	0,5663	0,8213	0,9577	0,9917
	β	-	0,2371	0,2564	0,2095	0,1611	0,1318
	η_{co}	-	0,7209	0,4558	0,2549	0,1682	0,1329
3	α	-	0,4207	0,6882	0,9106	0,9844	-
	β	-	0,3193	0,3612	0,3218	0,2697	-
	η_{co}	-	0,7589	0,5248	0,3534	0,2739	-
4	α	-	0,4998	0,7772	0,9521	0,9926	-
	β	-	0,3917	0,4493	0,4117	0,3542	-
	η_{co}	-	0,7836	0,5781	0,4324	0,3568	-
5	α	-	0,5689	0,8416	0,9725	0,9960	-
	β	-	0,4563	0,5227	0,4825	0,4210	-
	η_{co}	-	0,8020	0,6210	0,4961	0,4226	-
6	α	-	0,6296	0,8876	0,9833	0,9976	-
	β	-	0,5142	0,5833	0,5388	0,4751	-
	η_{co}	-	0,8167	0,6572	0,5483	0,4762	-
8	α	-	0,7296	0,9425	0,9928	0,9990	-
	β	-	0,6127	0,6736	0,6217	0,5575	-
	η_{co}	-	0,8397	0,7147	0,6162	0,5580	-
10	α	-	0,8054	0,9693	0,9964	-	-
	β	-	0,6909	0,7345	0,6794	-	-
	η_{co}	-	0,8778	0,7577	0,6818	-	-

Tabelul 19. Gratele de transformare α , β și η_{CO} la $P = 20$ atm.

$x_{H_2O}^o$	T^oK						
		800	900	1000	1100	1200	1300
1	α	-	0,1647	0,2977	0,4871	0,6826	0,8245
	β	-	0,1187	0,1295	0,0979	0,0547	0,0260
	η_{CO}	-	0,7207	0,4350	0,2009	0,0830	0,0316
2	α	-	0,2509	0,4371	0,6786	0,8811	0,9698
	β	-	0,1964	0,2364	0,2151	0,1680	0,1338
	η_{CO}	-	0,7807	0,5408	0,3168	0,1906	0,1379
3	α	-	0,3240	0,5459	0,7954	0,9168	0,9891
	β	-	0,2630	0,3265	0,3162	0,2702	0,2299
	η_{CO}	-	0,8117	0,5980	0,3975	0,2959	0,2324
4	α	-	0,3889	0,6345	0,8689	0,9728	0,9948
	β	-	0,3226	0,4048	0,4010	0,3530	0,3057
	η_{CO}	-	0,8295	0,6379	0,4619	0,3629	0,3082
5	α	-	0,4475	0 -	0,9149	0,9846	-
	β	-	0,3770	-	0,4711	0,4196	-
	η_{CO}	-	0,8422	-	0,5148	0,4363	-
6	α	-	0,5008	0,7565	0,9438	0,9907	-
	β	-	0,4271	0,5328	0,5285	0,4739	-
	η_{CO}	-	0,8528	0,6951	0,5599	0,4786	-
8	α	-	0,5941	0,8534	0,9736	0,9959	-
	β	-	0,5160	0,6293	0,6147	0,5566	-
	η_{CO}	-	0,8585	0,7374	0,6313	0,5589	-
10	α	-	0,6723	0,9086	0,9864	0,9980	-
	β	-	0,5920	0,7004	0,6749	0,6167	-
	η_{CO}	-	0,8805	0,7711	0,6842	0,6179	-

Tabelul 20. Gradele de transformare α , β și η_{CO} la P=30 atm.

$x_{H_2O}^o$	T ^o K						
		800	900	1000	1100	1200	1300
1	α	-	0,1399	0,2515	0,4172	0,6075	0,7658
	β	-	0,1062	0,1242	0,1043	0,0654	0,0341
	η_{CO}	-	0,7591	0,4933	0,2500	0,1076	0,0445
2	α	0,1125	0,2133	0,3727	0,5916	0,8108	0,9404
	β	0,1060	0,1739	0,2202	0,2141	0,1732	0,1364
	η_{CO}	0,9422	0,8133	0,5907	0,3619	0,2136	0,1454
3	α	-	0,2772	0,4706	-	0,9017	0,9766
	β	-	0,2322	0,3017	-	0,2703	0,2302
	η_{CO}	-	0,8376	0,6411	-	0,2997	0,2757
4	α	0,1798	0,3341	0,5532	-	0,9454	0,9886
	β	0,1715	0,2849	0,3734	-	0,3511	0,3065
	η_{CO}	0,9538	0,8527	0,6748	-	0,3711	0,3100
5	α	-	0,3861	0,6239	0,8557	0,9676	0,9936
	β	-	0,3334	0,4373	0,4579	0,4174	0,3688
	η_{CO}	-	0,8635	0,7009	0,5351	0,4313	0,3712
6	α	-	0,4340	0,6845	0,8978	0,9799	-
	β	-	0,3784	0,4943	0,5157	0,4718	-
	η_{CO}	-	0,8722	0,7221	0,5632	0,4814	-
8	α	0,2918	0,5196	0,7805	0,9474	0,9910	-
	β	0,2810	0,4597	0,5904	0,6049	0,5533	-
	η_{CO}	0,9629	0,8847	0,7564	0,6385	0,5603	-
10	α	-	0,5938	0,8492	0,9714	0,9954	-
	β	-	0,5311	0,6657	0,6682	0,6158	-
	η_{CO}	-	0,8942	0,7839	0,6878	0,6186	-

Tabelul 21. Gradele de transformare α , β și η_{CO} la $P=40$ atm

$x_{H_2O}^0$ \ T ^o K	800	900	1000	1100	1200	1300	
1	α	-	0,1245	0,2229	0,3716	0,5531	0,7182
	β	-	0,0977	0,1191	0,1068	0,0724	0,0405
	η_{CO}	-	0,7847	0,5343	0,2874	0,1309	0,0563
2	α	0,1005	0,1907	0,3321	0,5324	0,7526	0,9084
	β	0,0953	0,1588	0,2076	0,2110	0,1765	0,1391
	η_{CO}	0,9483	0,8327	0,6251	0,3982	0,2346	0,1531
3	α	-	0,2479	0,4220	0,6490	0,8574	0,9610
	β	-	0,2118	0,2830	0,3004	0,2698	0,2306
	η_{CO}	-	0,8503	0,6706	0,4641	0,3146	0,2391
4	α	-	0,2995	0,4993	0,7369	0,9150	0,9803
	β	-	0,2598	0,3499	0,3779	0,3488	0,3062
	η_{CO}	-	0,8673	0,7008	0,5128	0,3812	0,3123
5	α	-	0,3469	0,5668	0,8036	0,9475	0,9889
	β	-	0,3042	0,4102	0,4449	0,4146	0,3684
	η_{CO}	-	0,8767	0,7237	0,5536	0,4375	0,3724
6	α	-	0,3909	0,6260	0,8535	0,9663	0,9932
	β	-	0,3457	0,4647	0,5026	0,4692	0,4202
	η_{CO}	-	0,3841	0,7423	0,5888	0,4855	0,4220
8	α	-	0,4706	0,7236	0,9183	0,9845	0,9970
	β	-	0,4213	0,5586	0,5938	0,5534	0,5014
	η_{CO}	-	0,8952	0,7709	0,6466	0,5620	0,5029
10	α	-	0,5408	0,7984	0,9536	0,9920	-
	β	-	0,4886	0,6350	0,6600	0,6146	-
	η_{CO}	-	0,9034	0,7953	0,6922	0,6194	-

Tabelul 22. Gradele de transformare α , β și η_{CO} la P=50 atm.

$x_{H_2O}^o$	T^oK						
		800	900	1000	1100	1200	1300
1	α	0,0594	0,1138	0,2029	0,3389	0,5114	0,6786
	β	0,0557	0,0913	0,1146	0,1076	0,0772	0,0456
	η_{CO}	0,9377	0,8022	0,5647	0,3113	0,1509	0,0672
2	α	-	0,1745	0,3035	0,4889	0,7047	0,8766
	β	-	0,1477	0,1974	0,2072	0,1785	0,1415
	η_{CO}	-	0,8452	0,6504	0,4238	0,2532	0,1614
3	α	-	0,2272	0,3872	0,6015	0,8167	0,9434
	β	-	0,1968	0,2682	0,2927	0,2688	0,2309
	η_{CO}	-	0,8662	0,6952	0,4852	0,3291	0,2436
4	α	-	-	0,4601	0,6896	0,8843	0,9705
	β	-	-	0,3314	0,3675	0,3462	0,3058
	η_{CO}	-	-	0,7202	0,5329	0,3903	0,3150
5	α	-	0,3190	0,5245	0,7592	0,9254	0,9830
	β	-	0,2828	0,3827	0,4329	0,4114	0,3678
	η_{CO}	-	0,8865	0,7410	0,5702	0,4445	0,3640
6	α	-	0,3601	0,5819	0,8138	0,9507	0,9895
	β	-	0,3216	0,4409	0,4900	0,4662	0,4197
	η_{CO}	-	0,8930	0,7576	0,6021	0,4903	0,4241
8	α	-	0,4349	0,6789	0,8892	0,9766	-
	β	-	0,3927	0,5323	0,5823	0,5511	-
	η_{CO}	-	0,9029	0,7921	0,6548	0,5643	-
10	α	-	0,5016	0,7558	0,9335	0,9877	-
	β	-	0,4567	0,6084	0,6508	0,6130	-
	η_{CO}	-	0,9104	0,8049	0,6982	0,6206	-

Tabelul 23. Gradele de transformare α , β și η_{CO} la P=100 atm.

$x_{H_2O}^{\circ}$	$T^{\circ}K$						
		800	900	1000	1100	1200	1300
1	α	-	0,0860	0,1515	0,2523	0,3910	0,5483
	β	-	0,0730	0,0986	0,1094	0,0875	0,0607
	η_{CO}	-	0,8489	0,6508	0,4137	0,2237	0,1107
2	α	-	0,1324	0,2288	0,3703	0,5548	0,7455
	β	-	0,1168	0,1651	0,1893	0,1795	0,1499
	η_{CO}	-	0,8821	0,7211	0,5111	0,3235	0,2010
3	α	-	0,1730	0,2949	-	0,6705	0,8503
	β	-	0,1552	0,2226	-	0,2603	0,2317
	η_{CO}	-	0,8971	0,7550	-	0,3882	0,2724
4	α	0,1125	0,2102	0,3537	0,5456	0,7559	0,9089
	β	0,1093	0,1905	0,2745	0,3276	0,3314	0,3030
	η_{CO}	0,9714	0,9062	0,7760	0,6004	0,4382	0,3333
5	α	-	0,2448	0,4072	0,6143	0,8194	0,9426
	β	-	0,2234	0,3224	0,3863	0,3937	0,3639
	η_{CO}	-	0,9208	0,7917	0,6273	0,4792	0,3860
6	α	-	0,2774	0,4563	0,6734	0,8662	0,9625
	β	-	0,2545	0,3568	0,4393	0,4480	0,4158
	η_{CO}	-	0,9174	0,8038	0,6523	0,5160	0,4320
8	α	-	0,3378	0,5435	0,7680	0,9256	0,9823
	β	-	0,3122	0,4471	0,5304	0,5359	0,4981
	η_{CO}	-	0,9239	0,8226	0,6962	0,5788	0,5070
10	α	-	0,3928	0,6183	0,8368	0,9572	0,9907
	β	-	0,3652	0,5175	0,6040	0,6018	0,5600
	η_{CO}	-	0,9297	0,8369	0,7217	0,6288	0,5652

Tabelul 24. Consumuri specifice de căldură la :

$$P = 10 \text{ at} , T_0 = 720 \text{ K}$$

$$\Delta H_{ex} = \Delta H_{ext} / n^{\circ}CH_4 ; \Delta H_c = \Delta H_{ex} / 42$$

$i_{H_2O}^{\circ}$ \ T	900	1000	1100	1200	1300	
2	ΔH_{ex}	25810,01	43575,23	62 349,48	76 779,11	-
	ΔH_c	19 618,43	19 236,81	18 978,89	20 042,57	-
3	ΔH_{ex}	33 423,53	53 757,83	71 040,78	82 366,52	-
	ΔH_c	19 861,85	19 528,42	19 503,83	20 917,95	-
4	ΔH_{ex}	40 697,92	62 505,15	79 362,23	88 522,59	-
	ΔH_c	20 357,10	20 105,86	20 838,73	22 295,63	-
5	ΔH_{ex}	54 003,33	75 528,00	89 873,20	99 642,86	-
	ΔH_c	21 443,50	21 273,10	22 849,90	24 970,64	-
8	ΔH_{ex}	62 845,61	86 057,79	99 651,52	110 910,80	-
	ΔH_c	21 534,23	22 827,00	25 093,55	27 755,45	-

Tabelul 25. Consumuri specifice de căldură la :

$$P = 20 \text{ at} , T_0 = 720 \text{ K}$$

$i_{H_2O}^{\circ}$ \ T°K	900	1000	1100	1200	1300	
2	ΔH_{ex}	21 599,67	36 068,30	54 500,80	70 955,20	80 511,56
	ΔH_c	21 522,19	20 629,32	20 078,40	20 132,56	20 793,27
3	ΔH_{ex}	28 242,39	45 671,39	64 735,54	79 265,76	88 325,43
	ΔH_c	21 791,76	20 915,63	20 346,85	20 928,912	22 324,69
4	ΔH_{ex}	34 073,77	54 200,15	74 266,42	87 085,76	95 076,08
	ΔH_c	22 189,22	21 355,46	21 367,94	22 380,18	23 893,26
6	ΔH_{ex}	45 976,86	68 787,67	87 610,24	99 234,77	-
	ΔH_c	22 951,71	22 435,64	23 206,78	25 041,57	-
8	ΔH_{ex}	55 935,40	80 361,32	97 969,71	110 267,90	-
	ΔH_c	23 537,87	23 541,52	25 156,56	27 680,46	-

Tabelul 26. Consumuri specifice de căldură la :

P = 30 at , T_o = 720 K

$i_{H_2O}^\circ$ \ T K	900	1000	1100	1200	1300
2	ΔH_{ex} 19 620,34	32 412,94	48 118,44	66 761,46	78 860,20
	ΔH_c 22 942,41	21 741,97	20 334,02	20 585,06	20 964,54
3	ΔH_{ex} 26 281,97	41 451,01	-	77 466,19	87 461,55
	ΔH_c 23 703,10	22 020,29	-	21 477,82	22 389,30
4	ΔH_{ex} 31 571,50	49 662,16	-	88 637,17	94 711,43
	ΔH_c 23 624,28	22 443,13	-	23 439,06	23 950,89
6	ΔH_{ex} 42 477,89	64 258,47	84 981,96	98 608,21	-
	ΔH_c 24 468,83	23 469,12	23 663,94	25 157,22	-
8	ΔH_{ex} 52 637,52	76 962,61	93 422,70	110 580,95	-
	ΔH_c 25 325,98	24 651,70	24 652,39	27 896,30	-

Tabelul 27. Consumuri specifice de căldură la :

P = 40 at., T_o = 720 K

$i_{H_2O}^\circ$ \ T K	900	1000	1100	1200	1300
2	ΔH_{ex} 18 394,85	30 125,24	46 046,82	63 295,77	76 974,24
	ΔH_c 24 114,90	22 677,83	21 622,28	21 025,70	21 184,01
3	ΔH_{ex} 24 220,25	38 737,73	57 079,79	74 846,27	86 526,21
	ΔH_c 24 425,42	22 948,89	21 987,59	21 823,61	22 509,42
4	ΔH_{ex} 29 755,61	46 223,59	66 630,57	83 689,14	94 218,48
	ΔH_c 24 837,73	23 144,19	22 605,02	22 865,88	24 027,97
6	ΔH_{ex} 40 221,74	61 042,39	82 580,23	97 818,56	108 379,23
	ΔH_c 25 723,80	24 377,95	24 185,86	25 307,50	27 280,31
8	ΔH_{ex} 50 087,24	73 867,22	95 440,83	110 207,53	121 849,60
	ΔH_c 26 608,18	25 513,68	25 983,02	27 985,66	30 554,06

Tabelul 28. Consumuri specifice de căldură la :

P = 50 at., Te = 720 K

\dot{x}_{H_2O} \ T K	900	1000	1100	1200	1300
2 ΔH_{ex}	17 539,77	28 522,96	43 369,97	60 447,70	75 097,73
ΔH_c	25 128,61	23 495,02	22 177,32	21 444,48	21 403,07
3 ΔH_{ex}	24 122,00	36 804,93	54 329,95	72 442,79	86 159,17
ΔH_c	26 542,69	23 763,51	22 581,02	22 175,46	22 832,08
4 ΔH_{ex}	-	44 828,00	63 915,50	84 061,37	93 639,87
ΔH_c	-	24 363,04	23 171,22	23 764,95	24 121,55
6 ΔH_{ex}	38 618,37	58 628,18	80 798,05	96 913,13	108 071,44
ΔH_c	26 810,86	25 188,25	24 636,90	25 484,67	27 304,55
8 ΔH_{ex}	48 233,87	71 422,50	93 800,20	109 746,00	-
ΔH_c	27 726,98	26 300,6	26 371,73	28 093,89	-

Tabelul 29 . Consumuri specifice de căldură la :

P = 100 at., Te = 720 K

\dot{x}_{H_2O} \ T K	900	1000	1100	1200	1300
2 ΔH_{ex}	15 327,90	24 452,33	36 473,63	50 876,04	67 526,54
ΔH_c	29 030,12	26 811,76	24 644,34	23 125,47	22 508,85
3 ΔH_{ex}	21 854,16	31 747,29	-	62 290,51	80 159,03
ΔH_c	29 138,47	27 368,35	-	23 242,73	23 576,19
4 ΔH_{ex}	25 094,95	38 494,79	53 679,16	72 236,05	89 890,38
ΔH_c	29 874,94	27 496,28	24 399,62	23 361,86	24 969,55
6 ΔH_{ex}	34 465,49	51 990,90	71 402,99	88 701,47	106 320,12
ΔH_c	30 772,76	28 255,92	26 642,90	25 488,92	27 687,53
8 ΔH_{ex}	43 357,01	63 879,39	84 852,88	107 051,76	119 979,45
ΔH_c	31 880,15	29 573,79	27 549,63	28 777,35	30 607,00

Tabelul 30 . Consumuri specifice de căldură la :

P = 10 at , To = 760 K

\dot{x}_{H_2O} \ T K	900	1000	1100	1200	1300
ΔH_{ex}	24 788	42 553	61 327	75 757	-
² ΔH_c	18 841	18 785,54	18 667,66	19 775,76	-
ΔH_{ex}	32 176	52 510	69 793	81 119	-
³ ΔH_c	19 120,51	19 075,12	19 161,26	20 601,12	-
ΔH_{ex}	39 226	61 034	77 891	87 051	-
⁴ ΔH_c	19 620,84	19 632,65	20 452,42	21 924,99	-
ΔH_{ex}	52 083	73 608	87 953	97 722	-
⁶ ΔH_c	20 680,98	20 732,31	22 361,69	24 489,27	-
ΔH_{ex}	60 397	83 609	97 203	108 462	-
⁸ ΔH_c	20 695,24	22 177,45	24 476,99	27 142,64	-

Tabelul 31 . Consumuri specifice de căldură la :

P = 20 at., To = 760 K

\dot{x}_{H_2O} \ T K	900	1000	1100	1200	1300
ΔH_{ex}	20 577	35 046	53 478	69 933	79 489
² ΔH_c	20 503,18	20 044,61	19 701,59	19 842,52	20 491,08
ΔH_{ex}	26 995	44 424	63 488	78 018	87 078
³ ΔH_c	20 829,47	20 344,38	19 954,73	20 600,44	22 009,40
ΔH_{ex}	32 602	52 729	72 795	85 614	93 605
⁴ ΔH_c	20 957,82	20 775,80	20 944,58	22 001,95	23 523,57
ΔH_{ex}	44 056	66 867	85 690	97 314	-
⁶ ΔH_c	21 992,81	21 809,19	22 698,13	24 556,87	-
ΔH_{ex}	53 487	77 913	95 522	107 819	-
⁸ ΔH_c	22 507,57	22 824,29	24 527,78	27 065,72	-

Tabelul 32 . Consumuri specifice de căldură la :

P = 30 at., T₀=760 K

$i_{H_2O}^\circ$ \ T K	900	1000	1100	1200	1300
2 ΔH_{ex}	18 598	31 390	47 096	65 739	77 838
ΔH_c	21 746,96	20 755,80	19 901,96	20 269,79	20 692,79
3 ΔH_{ex}	25 034	38 948	-	76 219	86 214
ΔH_c	22 577,56	21 490,60	-	21 132,02	22 069,93
4 ΔH_{ex}	30 100	48 191	-	87 166	93 240
ΔH_c	22 623,19	21 778,28	-	23 050,03	23 578,79
6 ΔH_{ex}	40 557	62 338	83 061	96 688	-
ΔH_c	23 362,32	22 767,71	23 129,03	24 667,82	-
8 ΔH_{ex}	50 189	74 514	90 974	108 132	-
ΔH_c	24 147,90	23 867,39	24 506,22	27 278,5	-

Tabelul 33 . Consumuri specifice de căldură la :

P = 40 at., T₀= 760 K

$i_{H_2O}^\circ$ \ T K	900	1000	1100	1200	1300
2 ΔH_{ex}	17 372	29 103	45 024	62 273	75 952
ΔH_c	22 773,99	21 908,31	21 141,99	20 685,95	20 902,68
3 ΔH_{ex}	22 973	37 490	55 832	73 599	85 279
ΔH_c	23 167,60	22 209,71	21 506,93	21 459,93	22 184,96
4 ΔH_{ex}	28 284	44 752	65 159	82 218	92 747
ΔH_c	23 609,35	22 407,37	22 105,78	22 463,93	23 652,71
6 ΔH_{ex}	38 301	59 122	80 660	95 898	106 459
ΔH_c	24 495,39	23 611,02	23 623,47	24 305,46	26 796,96
8 ΔH_{ex}	47 639	71 419	92 992	107 759	119 401
ΔH_c	25 307,58	24 668,07	25 316,34	27 363,89	29 940,07

Tabelul 34. Consumuri specifice de căldură la :

P = 50 at , T₀ = 760 K

x_{H_2O} \ T K	900	1000	1100	1200	1300
2 ΔH_{ex}	16 517	27 500	42 347	59 425	74 025
2 ΔH_c	23 663	22 652,38	21 654,22	21 081,66	21 111,39
3 ΔH_{ex}	22 875	35 557	53 082	71 195	84 912
3 ΔH_c	24 170,55	22 957,77	22 062,34	21 793,49	22 501,59
4 ΔH_{ex}	-	43 357	62 444	82 590	92 168
4 ΔH_c	-	23 558,46	22 637,76	23 348,97	23 742,40
6 ΔH_{ex}	36 698	50 070	78 878	94 993	106 151
6 ΔH_c	25 477,64	24 611,43	24 231,38	24 979,75	26 819,35
8 ΔH_{ex}	45 785	68 974	91 352	107 298	-
8 ΔH_c	26 319,26	25 399,17	25 683,76	27 467,23	-

Tabelul 35. Consumuri specifice de căldură la :

P = 100 at., T₀ = 760 K

x_{H_2O} \ T K	900	1000	1100	1200	1300
2 ΔH_{ex}	14 305	23 430	35 451	49 854	66 504
2 ΔH_c	27 010,95	25 600,96	23 733,97	22 464,85	22 301,81
3 ΔH_{ex}	20 607	30 500	-	61 043	78 912
3 ΔH_c	27 778,90	25 864,99	-	22 760,25	23 201,22
4 ΔH_{ex}	23 623	37 023	52 208	70 765	88 419
4 ΔH_c	28 095,86	26 168,36	24 522,28	23 404,22	24 320,33
6 ΔH_{ex}	32 545	50 070	69 482	86 781	104 400
6 ΔH_c	29 330,38	27 432,61	25 795,22	25 046,46	27 116,88
8 ΔH_{ex}	40 909	61 431	82 404	104 603	117 531
8 ΔH_c	30 276,05	28 257	26 824,21	27 252,75	29 912,19

Tabelul 36 . Consumuri specifice de căldură la :

P = 10 at , T₀ = 800 K

$\dot{x}_{H_2O}^o$ T K	900	1000	1100	1200	1300
ΔH_{ex} 23	751,58	41 517,80	60 291,48	74 721,11	-
ΔH_c 18	053,80	18 328,18	18 352,30	19 505,32	-
ΔH_{ex} 30	920,53	51 254,83	68 537,78	79 863,52	-
ΔH_c 18	374,14	18 618,86	18 816,44	20 282,15	-
ΔH_{ex} 37	749	59 557	76 414	85 574	-
ΔH_c 18	882,05	19 157,55	20 064,59	21 552,98	-
ΔH_{ex} 50	1644	71 689	86 034	95 803	-
ΔH_c 19	918,99	20 191,80	21 873,79	24 008,37	-
ΔH_{ex} 57	769	80 981	94 575	105 834	-
ΔH_c 19	794	21 480,37	23 815,22	26 484,98	-

Tabelul 37. Consumuri specifice de căldură la :

P = 20 at., T₀ = 800 K

$\dot{x}_{H_2O}^o$ T K	900	1000	1100	1200	1300
ΔH_{ex} 19	541	37 010	52 442	68 879	78 453
ΔH_c 19	970,90	19 452,07	19 319,92	19 548,57	20 224,01
ΔH_{ex} 25	739	43 168	62 232	76 762	85 822
ΔH_c 19	860,34	19 769,18	19 559,79	20 268,80	21 691,94
ΔH_{ex} 31	125	51 252	71 318	84 137	92 128
ΔH_c 20	008,35	20 193,85	20 519,62	21 622,37	23 152,39
ΔH_{ex} 42	137	64 948	83 771	93 395	-
ΔH_c 21	034,84	21 183,30	22 189,81	24 072,62	-
ΔH_{ex} 50	869	75 285	92 893	105 191	-
ΔH_c 21	401,70	22 054,42	23 852,96	26 406,01	-

Tabelul 38 . Consumuri specifice de căldură la

P = 30 at., T_e = 800 K

$i_{H_2O}^o \backslash T \text{ K}$	900	1000	1100	1200	1300
2 ΔH_{ex}	17 562	30 354	46 060	64 703	76 802
ΔH_c	20 545	20 360,88	19 484,16	19 950,35	20 417,37
3 ΔH_{ex}	23 778	38 948	-	74 963	84 958
ΔH_c	21 444,80	20 690,60	-	20 783,79	21 748,41
4 ΔH_{ex}	28 623	46 714	-	85 689	91 763
ΔH_c	21 417,98	21 110,80	-	22 659,45	23 205,29
6 ΔH_{ex}	38 638	60 419	81 142	94 769	-
ΔH_c	22 256,91	22 066,83	22 594,67	24 178,23	-
8 ΔH_{ex}	47 561	71 886	88 346	105 504	-
ΔH_c	22 883,46	23 025,62	23 312,75	26 615,54	-

Tabelul 39 . Consumuri specifice de căldură la :

P = 40 at., T_e = 800 K

$i_{H_2O}^o \backslash T \text{ K}$	900	1000	1100	1200	1300
2 ΔH_{ex}	16 336	28 067	43 988	61 237	74 916
ΔH_c	21 415,84	21 128,42	20 655,52	20 341,81	20 617,57
3 ΔH_{ex}	21 717	36 234	54 576	72 343	84 023
ΔH_c	21 900,96	21 465,63	21 023,11	21 093,71	21 858,22
4 ΔH_{ex}	26 807	43 275	63 682	80 741	91 270
ΔH_c	22 376,46	21 667,83	21 604,69	22 060,38	23 276,03
6 ΔH_{ex}	36 382	57 203	78 741	93 979	104 540
ΔH_c	23 268,1	22 844,65	23 061,44	24 314,14	26 313,93
8 ΔH_{ex}	45 011	68 791	90 364	105 131	116 773
ΔH_c	23 911,49	23 760,36	24 600,89	26 696,54	29,281

Tabelul 40 . Consumuri specifice de căldură la :

P = 50 at., $T_0 = 800$ K

$\dot{x}_{H_2O}^0$ / T K	900	1000	1100	1200	1300
ΔH_{ex}	15 481	26 464	41 311	58 389	72 989
² ΔH_c	22 179,08	21 799	21 124	20 714	20 815
ΔH_{ex}	21 619	34 301	51 826	69 939	83 656
³ ΔH_c	23 788	22 146	21 540	21 409	22 168
ΔH_{ex}	-	41 880	60 967	81 113	90 691
⁴ ΔH_c	-	22 755	22 102	22 931	23 361
ΔH_{ex}	34 779	54 789	76 959	93 074	104 232
⁶ ΔH_c	24 145	23 538	23 641	24 475	26 334
ΔH_{ex}	43 157	66 346	88 724	104 670	-
⁸ ΔH_c	24 808	24 431	24 944	26 794	-

Tabelul 41. Consumuri specifice de căldură la :

P = 100 at., $T_0 = 800$ K

$\dot{x}_{H_2O}^0$ / T K	900	1000	1100	1200	1300
ΔH_{ex}	13 269	22 394	34 415	48 818	65 468
² ΔH_c	25 054	24 468	23 234	21 998	21 954
ΔH_{ex}	19 351	29 244	-	59 787	77 656
³ ΔH_c	27 963	24 799	-	22 291	22 831
ΔH_{ex}	22 146	35 546	50 731	69 288	86 942
⁴ ΔH_c	26 339	25 124	23 245	22 915	23 914
ΔH_{ex}	30 626	48 151	67 563	84 862	102 481
⁶ ΔH_c	27 600	26 381	25 082	24 492	26 618
ΔH_{ex}	38 281	58 803	79 776	101 975	114 903
⁸ ΔH_c	28 331	27 048	25 968	27 543	29 243

Anexa 3.

Tabelul 42. Variația gra delor de transformare α și β cu \dot{x}_{H_2O} , \dot{x}_{CO_2} și T, la P = 10 at.

T ^{°K}	\dot{x}_{H_2O} \ / \dot{x}_{CO_2}	0	1	2	3	4	
		900	1	α	0,217436	0,250385	0,313007
		β	0,178409	0,083382	0,027477	-	-
	2	α	0,328385	0,327885	0,368910	0,415388	0,462085
		β	0,282538	0,181411	0,126170	0,079651	0,036709
	3	α	0,420068	0,401211	0,427748	0,463002	0,500448
		β	0,339428	0,263527	0,206391	0,160438	0,119039
	4	α	0,499091	0,468609	0,484365	0,510962	0,541100
		β	0,445075	0,336165	0,276578	0,231075	0,189124
	6	α	0,628867	0,585880	0,586736	0,600627	0,619724
		β	0,571159	0,460675	0,396984	0,348497	0,307029
	8	α	0,728833	0,681704	0,673462	0,678175	0,689892
		β	0,670346	0,562785	0,497061	0,446960	0,404625
	1	α	0,392850	0,518051	0,637417	-	-
		β	0,261621	0,108374	0,00157	-	-
	2	α	0,564836	0,626144	0,705427	0,774501	-
		β	0,410111	0,250696	0,159350	0,45357	-
	3	α	0,686662	0,714424	0,766173	0,815722	0,857148
		β	0,523258	0,363018	0,249907	0,155309	0,072414
1000	4	α	0,775649	0,784048	0,817343	0,851816	0,882147
		β	0,611664	0,454054	0,340592	0,246030	0,163364
	6	α	0,886444	0,878354	0,890073	0,906066	0,921743
		β	0,733997	0,588664	0,478681	0,386401	0,305641
	8	α	0,941775	0,931125	0,933097	0,940490	0,948280
		β	0,806878	0,678078	0,575496	0,487939	0,410776

Tabel 42 - continuare -

T K	$\dot{x}_{CO_2}^o$		0	1	2	3	4	
	$\dot{x}_{H_2O}^o$							
1100	1	α	0,614846	0,808239	-	-	-	
		β	0,347150	0,140474	-	-	-	
	2	α	0,820569	0,892557	0,940271	-	-	
		β	0,514341	0,287496	0,115501	-	-	
	3	α	0,910053	0,937004	0,960646	0,975664	-	
		β	0,614972	0,392357	0,223194	0,088109	-	
	4	α	0,951683	0,961329	0,973373	0,982172	0,988015	
		β	0,680551	0,470451	0,307790	0,176224	0,067602	
	6	α	0,983083	0,983468	0,986802	0,990029	0,992585	
		β	0,759717	0,578374	0,431815	0,309831	0,206550	
	8	α	0,992735	0,991890	0,992817	0,994086	0,995267	
		β	0,806023	0,649278	0,518121	0,406216	0,309461	
	1200	1	α	0,796043	0,957303	-	-	-
			β	0,416093	0,152127	-	-	-
		2	α	0,957467	0,982290	0,992205	-	-
			β	0,558548	0,273197	0,063021	-	-
3		α	0,984319	0,980859	0,995079	0,997283	-	
		β	0,625866	0,360568	0,116111	0,007859	-	
4		α	0,992554	0,994695	0,996721	0,997995	-	
		β	0,671998	0,427826	0,239433	0,091123	-	
6		α	0,997575	0,997797	0,998368	0,998850	0,999195	
		β	0,734836	0,525707	0,357463	0,220002	0,106132	
8		α	0,998961	0,998912	0,999094	0,999297	0,999446	
		β	0,776703	0,594113	0,442794	0,315624	0,207914	

Tabel 43. Variația gradelor de transformare α și β
 cu $\dot{x}_{H_2O}^o$, $\dot{x}_{CO_2}^o$ și T la P = 20 at.

T K	$\dot{x}_{H_2O}^o$	$\dot{x}_{CO_2}^o$						
			0	1	2	3	4	
900	1	α	0,164495	0,179357	0,225686	-	-	
		β	0,141491	0,061475	0,017795	-	-	
	2	α	0,250505	0,238149	0,267984	0,303618	0,340574	
		β	0,223296	0,139193	0,093719	0,058011	0,024655	
	3	α	0,323546	0,295421	0,314147	0,341330	0,371237	
		β	0,293037	0,199767	0,155485	0,120502	0,088887	
	4	α	0,388341	0,349602	0,359789	0,380437	0,404867	
		β	0,355218	0,257307	0,210408	0,174944	0,143796	
	6	α	0,500059	0,448407	0,446004	0,456702	0,472740	
		β	0,463227	0,359868	0,307811	0,269999	0,238362	
	8	α	0,593286	0,535221	0,524130	0,527493	0,537210	
		β	0,554254	0,449240	0,393235	0,352248	0,319865	
	1000	1	α	0,296860	0,384706	-	-	-
			β	0,212915	0,076969	-	-	-
		2	α	0,435823	0,475612	0,547983	0,618687	-
			β	0,335623	0,195582	0,104441	0,026769	-
3		α	0,544409	0,558077	0,609106	0,663577	0,714862	
		β	0,434814	0,292700	0,200226	0,122934	0,053817	
4		α	0,632792	0,630304	0,665653	0,697393	0,748315	
		β	0,518012	0,375742	0,281907	0,204468	0,135798	
6		α	0,764792	0,745807	0,760488	0,784052	0,809497	
		β	0,647889	0,510146	0,415294	0,337581	0,269379	
8		α	0,851978	0,828273	0,831500	0,843642	0,857774	
		β	0,739696	0,611198	0,518192	0,441367	0,374041	

Tabelul 43. - continuare -

T K	$\dot{x}_{H_2O}^o$	$\dot{x}_{CO_2}^o$						
			0	1	2	3	4	
1100	1	α	0,486370	0,659102	-	-	-	
		β	0,291804	0,101864	-	-	-	
	2	α	0,677656	0,763029	0,842792	-	-	
		β	0,445716	0,244568	0,095122	-	-	
	3	α	0,794437	0,836057	0,884639	0,921699	-	
		β	0,554394	0,353096	0,202565	0,078891	-	
	4	α	0,868013	0,886301	0,915449	0,939706	0,957508	
		β	0,633428	0,437648	0,288972	0,166578	0,063303	
	6	α	0,943231	0,943622	0,953617	0,963960	0,972562	
		β	0,734645	0,557785	0,418140	0,301476	0,201761	
	8	α	0,973329	0,970252	0,973357	0,977793	0,982015	
		β	0,792820	0,636830	0,508780	0,399790	0,305255	
	1200	1	α	0,682045	0,880007	-	-	-
			β	0,368112	0,129377	-	-	-
		2	α	0,880568	0,940147	0,971309	-	-
			β	0,523531	0,259136	0,058701	-	-
3		α	0,946439	0,966683	0,981334	0,989464	-	
		β	0,607178	0,351556	0,157659	0,006774	-	
4		α	0,972559	0,979940	0,987347	0,992161	-	
		β	0,661417	0,421779	0,236688	0,090043	-	
6		α	0,990550	0,991403	0,993592	0,995459	0,996810	
		β	0,730684	0,522669	0,355716	0,219101	0,105713	
8		α	0,995893	0,995701	0,996416	0,997212	0,997881	
		β	0,774740	0,592414	0,441532	0,314990	0,207521	

Tabelul 44. Variația gradelor de transformare α și β cu $\dot{X}_{H_2O}^o$, $\dot{X}_{CO_2}^o$ și T la P = 30 at.

T K	$\dot{X}_{H_2O}^o$	$\dot{X}_{CO_2}^o$						
			0	1	2	3	4	
900	1	α	0,139659	0,147170	0,185676	-	-	
		β	0,122863	0,051161	0,0137877	-	-	
	2	α	0,213439	0,196643	0,221136	0,251131	0,282658	
		β	0,193513	0,114254	0,078188	0,047896	0,019427	
	3	α	0,276786	0,245423	0,260438	0,283320	0,308873	
		β	0,254304	0,168306	0,130518	0,100959	0,072059	
	4	α	0,333594	0,292118	0,299726	0,317089	0,338027	
		β	0,309007	0,217719	0,177362	0,147309	0,121045	
	6	α	0,433324	0,378848	0,375158	0,383962	0,397816	
		β	0,405540	0,307234	0,261551	0,229197	0,202303	
	8	α	0,518913	0,457104	0,445202	0,447468	0,455861	
		β	0,488943	0,387096	0,336949	0,301957	0,273652	
	1000	1	α	0,250752	0,319741	-	-	-
			β	0,187238	0,062273	-	-	-
		2	α	0,371525	0,398819	0,463437	0,529425	-
			β	0,295423	0,166527	0,086371	0,017731	-
3		α	0,469177	0,473444	0,519726	0,571714	0,622744	
		β	0,384827	0,252972	0,171722	0,103979	0,042872	
4		α	0,551623	0,541250	0,573852	0,614804	0,656708	
		β	0,461792	0,328460	0,245583	0,177796	0,117392	
6		α	0,682722	0,656301	0,670077	0,694773	0,722703	
		β	0,587640	0,455396	0,370005	0,301328	0,241187	
8		α	0,778796	0,746411	0,748728	0,762424	0,780413	
		β	0,683660	0,556750	0,470902	0,401752	0,341625	

Tabloul 44. - continuare -

T K	$\dot{x}_{H_2O}^o$	$\dot{x}_{CO_2}^o$						
			0	1	2	3	4	
1100	1	α	0,416507	0,568973	-	-	-	
		β	0,260069	0,080022	-	-	-	
	2	α	0,590651	0,671457	0,760877	-	-	
		β	0,401715	0,21465	0,078958	-	-	
	3	α	0,709877	0,752326	0,812116	0,863058	-	
		β	0,508255	0,320180	0,183199	0,069269	-	
	4	α	0,794608	0,814428	0,853760	0,889776	0,918529	
		β	0,590859	0,405814	0,268979	0,155406	0,057931	
	6	α	0,896939	0,896103	0,911932	0,929411	0,944746	
		β	0,705117	0,533151	0,400904	0,290416	0,195142	
	8	α	0,946792	0,940724	0,946223	0,954443	0,962524	
		β	0,774646	0,619752	0,495712	0,390569	0,299070	
	1200	1	α	0,606814	0,809060	-	-	-
			β	0,335833	0,109102	-	-	-
		2	α	0,810073	0,890576	0,942588	-	-
			β	0,490870	0,242728	0,052894	-	-
3		α	0,901098	0,934107	0,963140	0,974321	-	
		β	0,584563	0,339421	0,185132	0,008431	-	
4		α	0,944311	0,950010	0,973211	0,982231	-	
		β	0,611420	0,384001	0,250110	0,009800	-	

Tabelul 45. Variația mărimilor α și β cu $\dot{x}_{H_2O}^o$, $\dot{x}_{CO_2}^o$ și T la P = 40 at.

T K	$\dot{x}_{H_2O}^o$	$\dot{x}_{CO_2}^o$	0	1	2	3	4	
900	1	α	0,124347	0,127789	0,161469	-	-	
		β	0,110933	0,044818	0,011512	-	-	
	2	α	0,190425	0,171410	0,192641	0,219061	0,247054	
		β	0,174483	0,100575	0,068583	0,041731	0,016395	
	3	α	0,247508	0,214726	0,227508	0,247639	0,270322	
		β	0,229455	0,148544	0,114906	0,088764	0,065084	
	4	α	0,299031	0,256461	0,262576	0,277809	0,296436	
		β	0,279205	0,192651	0,156532	0,129913	0,106707	
	6	α	0,390352	0,334786	0,330502	0,338084	0,350426	
		β	0,367741	0,273308	0,231905	0,203055	0,179228	
	8	α	0,469885	0,406518	0,394412	0,396025	0,403460	
		β	0,445253	0,346248	0,300199	0,268716	0,243483	
	1000	1	α	0,222229	0,279507	-	-	-
			β	0,170425	0,053482	-	-	-
		2	α	0,331064	0,350361	0,409015	0,470426	-
			β	0,268886	0,147807	0,075031	0,012495	-
3		α	0,420678	0,418726	0,460918	0,509758	0,558774	
		β	0,351256	0,226575	0,152835	0,091477	0,035830	
4		α	0,497766	0,482061	0,511867	0,550813	0,591601	
		β	0,423151	0,296167	0,220677	0,159350	0,104559	
6		α	0,624301	0,592850	0,605222	0,629402	0,657510	
		β	0,543617	0,415673	0,336941	0,274479	0,219918	
8		α	0,722038	0,683832	0,685043	0,698883	0,717724	
		β	0,639370	0,514363	0,433955	0,370388	0,315477	

Tabelul 45 . - continuare -

T K	$\dot{x}_{H_2O}^o$	$\dot{x}_{CO_2}^o$						
			0	1	2	3	4	
1100	1	α	0,370983	0,507900	-	-	-	
		β	0,238548	0,066027	-	-	-	
	2	α	0,531456	0,605407	0,696743	-	-	
		β	0,370577	0,192670	0,066980	-	-	
	3	α	0,647818	0,687257	0,751279	0,809574	-	
		β	0,473244	0,294357	0,167214	0,060885	-	
	4	α	0,735743	0,753980	0,798297	0,841538	0,878188	
		β	0,555801	0,378702	0,251049	0,144795	0,052562	
	6	α	0,852558	0,849671	0,869430	0,892460	0,913598	
		β	0,676371	0,508764	0,383256	0,278603	0,187776	
	8	α	0,917522	0,908243	0,915713	0,927420	0,939322	
		β	0,754439	0,600839	0,480960	0,379876	0,291714	
	1200	1	α	0,552419	0,750292	-	-	-
			β	0,312099	0,093054	-	-	-
		2	α	0,751769	0,842592	0,910755	-	-
			β	0,463386	0,226933	0,046629	-	-
3		α	0,856591	0,898702	0,937331	0,962219	-	
		β	0,562080	0,326246	0,146752	0,003079	-	
4		α	0,914402	0,933201	0,955327	0,971131	-	
		β	0,630296	0,402590	0,227358	0,086184	-	
6		α	0,965931	0,968517	0,976040	0,982708	0,987685	
		β	0,716076	0,511773	0,349297	0,215719	0,989936	
8		α	0,984342	0,983582	0,986216	0,989187	0,991724	
		β	0,767337	0,585994	0,437231	0,312323	0,205999	

Tabelul 46. Variația mărimilor α și β cu $\dot{X}_{H_2O}^o$, $\dot{X}_{CO_2}^o$ și T la P = 50 at.

T K	$\dot{X}_{H_2O}^o$	$\dot{X}_{CO_2}^o$						
			0	1	2	3	4	
900	1	α	0,113629	0,114497	0,144820	-	-	
		β	0,102370	0,040408	0,010018	-	-	
	2	α	0,174258	0,153987	0,172971	0,196858	0,222300	
		β	0,160861	0,090973	0,061879	0,037470	0,014376	
	3	α	0,226853	0,193382	0,204659	0,222847	0,243456	
		β	0,211645	0,134597	0,103932	0,080210	0,058706	
	4	α	0,274509	0,231523	0,236650	0,250390	0,267318	
		β	0,257759	0,174880	0,141811	0,117637	0,096582	
	6	α	0,359528	0,303599	0,299002	0,305727	0,316953	
		β	0,340310	0,249018	0,210760	0,184425	0,162772	
	8	α	0,434257	0,370238	0,358166	0,359334	0,366069	
		β	0,413183	0,316656	0,273716	0,244782	0,221761	
	1000	1	α	0,202282	0,251466	-	-	-
			β	0,158182	0,047373	-	-	-
		2	α	0,302498	0,316233	0,370262	0,427780	-
			β	0,249511	0,134424	0,067109	0,009111	-
3		α	0,385954	0,379644	0,418538	0,464501	0,511287	
		β	0,326514	0,207349	0,139154	0,082500	0,030921	
4		α	0,458594	0,439112	0,466556	0,503454	0,542668	
		β	0,394326	0,272268	0,202263	0,145698	0,095059	
6		α	0,580159	0,545145	0,556196	0,579459	0,607004	
		β	0,509696	0,385295	0,311610	0,253786	0,203392	
8		α	0,677054	0,634766	0,634992	0,648492	0,667382	
		β	0,603731	0,480650	0,404563	0,345275	0,294334	

Tabelul 46. - continuare -

T K	\dot{x}°		\dot{x}°					
	H_2O	CO_2	0	1	2	3	4	
1100	1	α	0,338287	0,463135	-	-	-	
		β	0,222590	0,056255	-	-	-	
	2	α	0,487952	0,555385	0,645887	-	-	
		β	0,346968	0,176295	0,057950	-	-	
	3	α	0,600294	0,635906	0,701078	0,763048	-	
		β	0,445693	0,273810	0,154217	0,053913	-	
	4	α	0,688367	0,704018	0,750519	0,797920	0,839817	
		β	0,526937	0,356041	0,235640	0,135358	0,047639	
	6	α	0,812609	0,486300	0,366596	0,267093	0,180359	
		β	0,650118	0,486300	0,366596	0,267093	0,180359	
	8	α	0,888205	0,875774	0,884671	0,899237	0,914459	
		β	0,734023	0,581798	0,465884	0,368714	0,283838	
	1200	1	α	0,510735	0,701918	-	-	-
			β	0,293637	0,080221	-	-	-
		2	α	0,703846	0,799095	0,878752	-	-
			β	0,440431	0,212864	0,040519	-	-
3		α	0,815859	0,863696	0,311860	0,344995	-	
		β	0,541237	0,313233	0,140538	0,000814	-	
4		α	0,883577	0,906439	0,935522	0,957318	-	
		β	0,613581	0,391578	0,221623	0,036830	-	
6		α	0,950249	0,953624	0,964246	0,973896	0,981239	
		β	0,706716	0,504664	0,344986	0,213387	0,102992	
8		α	0,976363	0,975184	0,979052	0,983474	0,987290	
		β	0,762211	0,585317	0,434174	0,310425	0,204905	

Tabelul 64. Simularea reactorului la: $T_0 = 755$; $T = 1055$;
 $\dot{x}_{H_2O}^0 = 4$; $P = 20$; $D = 0,102$; $d = 0,016$; $\rho W_0 = 10,213$

Nr. pas	Z_m	T_K	ΔH	α	β	$\bar{\lambda}$	$\bar{\mu} 10^4$	K_T
0	0	755	-	0	0	-	-	-
1	3,96002	765	5757,1	0,16388	0,15853	0,06244	0,29542	302,461
2	4,18192	775	3257,2	0,17634	0,16967	0,06369	0,29883	305,386
3	4,41199	785	3410,9	0,18942	0,18113	0,06498	0,30215	308,442
4	4,65049	795	3570,4	0,20312	0,19290	0,06626	0,30547	311,477
5	4,89761	805	3734,4	0,21747	0,20494	0,06754	0,30880	314,398
6	5,15357	815	3903,6	0,23248	0,21720	0,06882	0,31212	317,298
7	5,41862	825	4078,6	0,24816	0,22963	0,07011	0,31544	320,147
8	5,69289	835	4257,5	0,26452	0,24217	0,07139	0,31876	322,944
9	5,97688	845	4445,8	0,28158	0,25479	0,07267	0,32209	325,700
10	6,27031	855	4631,6	0,29934	0,26737	0,07395	0,32541	328,390
11	6,57389	865	4830,6	0,31782	0,27990	0,07524	0,32873	331,048
12	6,88737	875	5027,8	0,33703	0,29227	0,07652	0,33206	333,672
13	7,21106	885	5233,3	0,35697	0,30442	0,07784	0,33540	336,368
14	7,54491	895	5440,1	0,37765	0,31626	0,07915	0,33874	339,008
15	7,88882	905	5646,6	0,39904	0,32772	0,08047	0,34208	341,591
16	8,23166	915	5668,1	0,42044	0,33917	0,08174	0,34543	343,970
17	8,57343	925	5689,0	0,44184	0,35062	0,08301	0,34877	346,311
18	8,91416	935	5709,5	0,46324	0,36208	0,08428	0,35211	348,615
19	9,25385	945	5729,1	0,48464	0,37353	0,08555	0,35545	350,882
20	9,59256	955	5748,8	0,50604	0,38498	0,08683	0,35879	353,115
21	9,93029	965	5768,0	0,52744	0,39644	0,08810	0,36213	355,312
22	10,26700	975	5786,0	0,54884	0,40789	0,08938	0,36545	357,526
23	10,60250	985	5804,1	0,57024	0,41934	0,09069	0,36869	359,904
24	10,93690	995	5821,7	0,59164	0,43080	0,09200	0,37193	362,247
25	11,27010	1005	5838,8	0,61304	0,44225	0,09332	0,37517	364,557
26	11,60210	1015	5855,0	0,63444	0,45371	0,09463	0,37841	366,832
27	11,93310	1025	5871,2	0,65584	0,46516	0,09594	0,38165	369,076
28	12,26300	1035	5886,8	0,67724	0,47661	0,09725	0,38489	371,287
29	12,59170	1045	5901,8	0,69864	0,48807	0,09856	0,38813	373,469
30	12,91950	1055	5917,0	0,72004	0,49952	0,09988	0,39137	375,620

Tabelul 65. Simularea reactorului la: $T_0 = 755$; $T = 1055$;
 $\dot{x}_{H_2O}^0 = 4$; $P = 40$; $D = 0,102$; $d = 0,016$; $\rho W_0 = 10,213$

Nr. pas	z	T	ΔH	α	β	$\bar{\lambda}$	$\bar{\mu} 10^4$	K_T
0	0	755	-	0	0	-	-	-
1	3,43347	765	4972,6	0,12520	0,12211	0,06220	0,29544	301,310
2	3,61379	775	2636,4	0,13478	0,13092	0,06345	0,29884	304,192
3	3,80045	785	2756,3	0,14485	0,14005	0,06472	0,30217	307,206
4	3,99366	795	2880,6	0,15541	0,14948	0,06599	0,30549	310,170
5	4,19357	805	3008,2	0,16647	0,15919	0,06726	0,30882	313,083
6	4,40034	815	3140,1	0,17804	0,16915	0,06853	0,31214	315,947
7	4,61419	825	3276,4	0,19015	0,17934	0,06981	0,31546	318,762
8	4,83521	835	3415,8	0,20279	0,18973	0,07108	0,31879	321,528
9	5,06372	845	3561,5	0,21598	0,20028	0,07235	0,32211	324,252
10	5,29980	855	3709,8	0,22974	0,21095	0,07363	0,32543	326,926
11	5,54375	865	3864,2	0,24408	0,22171	0,07490	0,32876	329,559
12	5,79565	875	4022,0	0,25900	0,23250	0,07618	0,33208	332,173
13	6,05569	885	4185,4	0,27452	0,24329	0,07750	0,33543	334,859
14	6,32400	895	4352,5	0,29066	0,25401	0,07881	0,33877	337,496
15	6,60073	905	4523,6	0,30741	0,26461	0,08012	0,34211	340,088
16	6,88602	915	4698,5	0,32479	0,27503	0,08143	0,34545	342,635
17	7,18014	925	4879,3	0,34282	0,28523	0,08274	0,34880	345,141
18	7,47344	935	4898,2	0,36084	0,29544	0,08401	0,35214	347,446
19	7,76593	945	4916,6	0,37008	0,30564	0,08528	0,35548	349,715
20	8,05763	955	4934,6	0,39690	0,31584	0,08655	0,35882	351,950
21	8,34856	965	4952,2	0,41493	0,32604	0,08782	0,36217	354,150
22	8,63868	975	4969,5	0,43295	0,33624	0,08910	0,36549	356,365
23	8,92785	985	4986,3	0,45098	0,34644	0,09041	0,36873	358,744
24	9,21611	995	5003,0	0,46901	0,35664	0,09172	0,37197	361,089
25	9,50342	1005	5018,5	0,48703	0,36684	0,09303	0,37521	363,400
26	9,78987	1015	5034,7	0,50506	0,37704	0,09434	0,37845	365,678
27	10,0754	1025	5049,3	0,52309	0,38724	0,09565	0,38170	367,923
28	10,36000	1035	5064,4	0,54111	0,39744	0,09696	0,38494	370,136
29	10,64380	1045	5078,6	0,55914	0,40764	0,09827	0,38818	372,319
30	10,92680	1055	5093,0	0,57717	0,41785	0,09958	0,39142	374,471

Tabelul 66. Simularea reactorului la: $T_0 = 755$; $T = 1055$;
 $\dot{x}_{H_2O}^0 = 4$; $P = 50$; $D = 0,102$; $d = 0,016$; $\rho_{W_0} = 10,213$

Nr. pas	Z	T	ΔH	α	β	$\bar{\lambda}$	$\bar{\mu} 10^4$	K_T
0	0	755	-	0	0	-	-	-
1	3,29083	765	4761,0	0,11475	0,11216	0,06214	0,29544	300,993
2	3,45979	775	2467,7	0,12355	0,12031	0,06338	0,29885	303,862
3	3,63460	785	2578,4	0,13279	0,12877	0,06465	0,30217	306,863
4	3,81544	795	2693,0	0,14248	0,13751	0,06592	0,30550	309,815
5	4,00243	805	2810,6	0,15264	0,14653	0,06718	0,30882	312,715
6	4,19574	815	2932,1	0,16327	0,15581	0,06845	0,31215	315,567
7	4,39555	825	3057,6	0,17440	0,16532	0,06972	0,31547	318,373
8	4,60195	835	3185,8	0,18601	0,17504	0,07099	0,31879	321,127
9	4,81524	845	3320,1	0,19814	0,18493	0,07226	0,32212	323,841
10	5,03549	855	3456,5	0,21078	0,19498	0,07354	0,32544	326,506
11	5,26296	865	3598,6	0,22396	0,20513	0,07481	0,32877	329,129
12	5,49775	875	3743,8	0,23768	0,21535	0,07609	0,33209	331,736
13	5,74004	885	3894,6	0,25196	0,22561	0,07739	0,33544	334,414
14	5,98996	895	4048,8	0,26680	0,23586	0,07870	0,33878	337,046
15	6,24769	905	4207,4	0,28222	0,24604	0,08001	0,34212	339,634
16	6,51342	915	4370,5	0,29824	0,25612	0,08132	0,34546	342,180
17	6,78730	925	4537,5	0,31485	0,26604	0,08263	0,34881	344,681
18	7,06922	935	4703,9	0,33205	0,27574	0,08393	0,35215	347,133
19	7,35964	945	4879,5	0,34988	0,28518	0,08524	0,35549	349,555
20	7,64927	955	4897,5	0,36770	0,29463	0,08651	0,35883	351,789
21	7,93813	965	4914,9	0,38553	0,30407	0,08778	0,36218	353,989
22	8,22620	975	4932,0	0,40335	0,31352	0,08906	0,36550	356,204
23	8,51331	985	4948,6	0,42118	0,32296	0,09037	0,36874	358,584
24	8,79951	995	4965,0	0,43900	0,33241	0,09168	0,37198	360,928
25	9,08476	1005	4980,3	0,45683	0,34185	0,09295	0,37523	363,239
26	9,36915	1015	4996,5	0,47465	0,35130	0,094306	0,37847	365,517
27	9,65265	1025	5011,4	0,49248	0,36074	0,095616	0,38171	367,762
28	9,93526	1035	5025,7	0,51030	0,37019	0,096927	0,38495	369,975
29	10,21700	1045	5040,5	0,52813	0,37963	0,098237	0,38819	372,157
30	10,49800	1055	5054,1	0,54595	0,38908	0,099547	0,39144	374,309

Tabelul 67. Simularea reactorului la: $T_0 = 755$; $T = 1055$;
 $\dot{x}_{H_2O}^0 = 2$; $P = 40$; $D = 0,102$; $d = 0,010$;
 $\rho W_0 = 11,4987$.

Nr. pas	Z	T	ΔH	α	β	$\bar{\lambda}$	$\bar{u} \cdot 10^4$	K_T
0	0	755	-	0	0	-	-	-
1	1,92616	765	3126,8	0,07792	0,07551	0,06812	0,28880	349,375
2	2,03329	775	1756,2	0,08396	0,08094	0,06949	0,29203	352,828
3	2,14456	785	1843,1	0,09031	0,08655	0,07088	0,29512	356,507
4	2,26014	795	1934,0	0,09700	0,09235	0,07228	0,29822	360,128
5	2,38018	805	2028,5	0,10403	0,09830	0,07367	0,30131	363,690
6	2,50485	815	2127,0	0,11141	0,10440	0,07507	0,30441	367,197
7	2,63435	825	2230,2	0,11915	0,11062	0,07647	0,30750	370,649
8	2,76883	835	2337,2	0,12727	0,11693	0,07787	0,31060	374,045
9	2,90858	845	2450,5	0,13579	0,12333	0,07927	0,31369	377,394
10	3,05375	855	2567,8	0,14471	0,12977	0,08067	0,31678	380,686
11	3,20464	865	2691,6	0,15406	0,13624	0,08207	0,31988	383,933
12	3,36143	875	2820,5	0,16385	0,14268	0,08348	0,32298	387,156
13	3,52440	885	2956,4	0,17410	0,14908	0,08493	0,32611	390,441
14	3,69388	895	3100,2	0,18483	0,15540	0,08637	0,32925	393,681
15	3,86983	905	3244,3	0,19605	0,16158	0,08782	0,33238	396,856
16	4,05285	915	3401,5	0,20779	0,16761	0,08926	0,33551	400,001
17	4,24309	925	3563,0	0,22005	0,17343	0,09074	0,33865	403,093
18	4,44082	935	3731,3	0,23291	0,17901	0,09215	0,34178	406,142
19	4,63784	945	3743,4	0,24574	0,18459	0,09355	0,34491	408,915
20	4,85959	955	4248,3	0,26032	0,18928	0,09510	0,34805	412,331
21	5,08053	965	4260,4	0,27390	0,19397	0,09650	0,35118	415,019
22	5,30063	975	4272,0	0,28947	0,19865	0,09790	0,35429	417,726
23	5,51980	985	4283,5	0,30405	0,20334	0,09933	0,35727	420,631
24	5,73804	995	4294,4	0,31863	0,20803	0,10075	0,36025	423,495
25	5,95538	1005	4305,0	0,33321	0,21272	0,10218	0,36324	426,319
26	6,17182	1015	4315,37	0,34778	0,21740	0,1036	0,36622	429,103
27	6,38737	1025	4325,1	0,36236	0,22209	0,10504	0,36920	431,850
28	6,60206	1035	4334,8	0,37694	0,22678	0,10646	0,37219	434,560
29	6,81589	1045	4344,0	0,39151	0,23146	0,10789	0,37517	437,233
30	7,02886	1055	4352,8	0,40609	0,23615	0,10932	0,37815	439,871

Tabelul 68. Simularea reactorului la: $T_0 = 755$; $T = 1055$;

$$x_{H_2O}^0 = 2; P = 30; D = 0,102; d = 0,010; \rho W_0 = 11,4987$$

Nr. pas	Z	T	ΔH	\mathcal{L}	β	$\bar{\lambda}$	$\bar{\mu} \cdot 10^4$	K_T
1	0	755	0	0	0	-	-	-
2	2,05228	765	3336,3	0,08725	0,08421	0,06822	0,28879	349,877
3	2,16984	775	1930,1	0,09401	0,09021	0,06959	0,29202	353,358
4	2,29183	785	2023,8	0,10112	0,09638	0,07099	0,29512	357,045
5	2,41881	795	2127,9	0,10860	0,10274	0,07239	0,29821	360,693
6	2,55508	805	2234,4	0,11647	0,10926	0,07379	0,30131	364,278
7	2,68809	815	2345,8	0,12473	0,11591	0,07519	0,30440	367,805
8	2,83084	825	2462,6	0,13341	0,12268	0,07660	0,30749	371,278
9	2,97927	835	2584,0	0,14251	0,12952	0,07800	0,31059	374,696
10	3,13370	845	2712,8	0,15206	0,13641	0,07941	0,31368	378,065
11	3,29432	855	2846,3	0,16207	0,14332	0,08082	0,31677	381,378
12	3,46149	865	2987,6	0,17257	0,15021	0,08222	0,31987	384,644
13	3,63543	875	3134,8	0,18356	0,15703	0,08364	0,32297	387,886
14	3,81644	885	3290,0	0,19508	0,16376	0,08509	0,32610	391,190
15	4,00479	895	3452,0	0,20714	0,17034	0,08654	0,32924	394,443
16	4,20080	905	3621,4	0,21977	0,17672	0,08799	0,33237	397,646
17	4,40476	915	3798,3	0,23298	0,18286	0,08944	0,33550	400,802
18	4,61695	925	3982,3	0,24681	0,18872	0,09089	0,33864	403,911
19	4,83764	935	4173,0	0,26126	0,19425	0,09234	0,34177	406,972
20	5,06720	945	4373,1	0,27637	0,19941	0,09379	0,34491	409,995
21	5,29590	955	4385,8	0,29147	0,20457	0,09519	0,34804	412,724
22	5,52376	965	4398,0	0,30658	0,20973	0,09658	0,35117	415,412
23	5,75076	975	4410,0	0,32169	0,21489	0,09799	0,35427	418,119
24	5,97678	985	4421,6	0,33680	0,22005	0,09941	0,35725	421,023
25	6,20184	995	4432,5	0,35191	0,22521	0,10084	0,36024	423,887
26	6,42596	1005	4443,5	0,36701	0,23037	0,10227	0,36322	426,710
27	6,64915	1015	4453,9	0,38212	0,23553	0,10370	0,36620	429,495
28	6,87142	1025	4464,0	0,39723	0,24069	0,10513	0,36918	432,242
29	7,09278	1035	4473,6	0,41234	0,24585	0,10656	0,37217	434,952
30	7,31325	1045	4482,9	0,42745	0,25101	0,10798	0,37515	437,625
31	7,53284	1055	4492,0	0,44255	0,25618	0,10941	0,37813	440,263

Tabelul 69. Simularea reactorului la: $T_0 = 755$; $T = 1055$;
 $\dot{x}_{H_2O}^0 = 3$; $P = 30$; $D = 0,102$; $d = 0,010$; $\rho W_0 = 11,4987$

Nr. pas	Z	T	ΔH	α	β	$\bar{\lambda}$	$\bar{\mu} \cdot 10^4$	K_T
1	0	755	0	0	0			
2	3,03585	765	4607,9	0,11470	0,11122	0,06452	0,29295	326,667
3	3,20396	775	2576,5	0,12352	0,11917	0,06581	0,29629	329,847
4	3,37841	785	2700,7	0,13280	0,12738	0,06714	0,29953	333,197
5	3,55942	795	2830,0	0,14254	0,13584	0,06846	0,30277	336,491
6	3,74719	805	2963,9	0,15276	0,14453	0,06978	0,30601	339,731
7	3,94195	815	3103,1	0,16347	0,15342	0,07111	0,30924	342,918
8	4,14394	825	3247,8	0,17470	0,16247	0,07243	0,31248	346,053
9	4,35335	835	3397,1	0,18644	0,17166	0,07376	0,31572	349,135
10	4,57054	845	3554,0	0,19873	0,18095	0,07509	0,31896	352,171
11	4,79570	855	3715,4	0,21157	0,19029	0,07642	0,32219	355,153
12	5,02916	865	3884,5	0,22495	0,19965	0,07774	0,32543	358,091
13	5,27114	875	4058,9	0,23089	0,20897	0,07908	0,32867	361,007
14	5,52191	885	4241,0	0,25361	0,21820	0,08045	0,33194	363,993
15	5,78178	895	4430,6	0,26886	0,22730	0,08181	0,33520	366,931
16	6,05084	905	4623,2	0,28474	0,23620	0,08318	0,33846	369,813
17	6,32926	915	4820,7	0,30126	0,24484	0,08454	0,34173	372,645
18	6,60678	925	4838,5	0,31779	0,25348	0,08586	0,34499	375,229
19	6,88343	935	4855,8	0,33431	0,26212	0,08718	0,34825	377,773
20	7,15921	945	4872,8	0,35084	0,27076	0,08849	0,35152	380,277
21	7,43413	955	4889,2	0,36737	0,27940	0,08981	0,35478	382,743
22	7,70823	965	4905,3	0,38389	0,28804	0,09113	0,35804	385,171
23	7,98147	975	4921,1	0,40042	0,29667	0,09246	0,36128	387,617
24	8,25371	985	4936,3	0,41694	0,30531	0,09381	0,36443	390,240
25	8,52497	995	4951,1	0,43347	0,31395	0,09517	0,36757	392,826
26	8,79527	1005	4965,6	0,44999	0,32259	0,09652	0,37072	395,376
27	9,06462	1015	4979,6	0,46652	0,33123	0,09787	0,37386	397,890
28	9,33304	1025	4993,3	0,48304	0,33987	0,09923	0,37701	400,368
29	9,60054	1035	5006,5	0,49957	0,34851	0,10058	0,38015	402,812
30	9,86713	1045	5019,5	0,51610	0,35715	0,10194	0,38330	405,221
31	10,13280	1055	5032,0	0,53262	0,36579	0,10329	0,38644	407,597

Tabelul 70. Simularea reactorului la: $T_0 = 755$; $T = 1055$;
 $x_{H_2O}^0 = 5$; $P = 30$; $D = 0,102$; $d = 0,010$; $\rho W_0 = 11,4987$

Nr. pas	z	T	ΔH	α	β	$\bar{\lambda}$	$\bar{\mu} \cdot 10^4$	K_T
1	0	755						
2	4,97191	765	7023,3	0,16387	0,15963	0,06080	0,29707	304,022
3	5,23491	775	3750,5	0,17630	0,17101	0,06202	0,30053	306,913
4	5,50695	785	3917,5	0,18933	0,18276	0,06327	0,30391	309,922
5	5,78829	795	4090,0	0,20297	0,19487	0,06451	0,30729	312,879
6	6,07906	805	4266,3	0,21723	0,20730	0,06575	0,31067	315,782
7	6,37946	815	4447,4	0,23213	0,22002	0,06700	0,31405	318,635
8	6,68968	825	4633,2	0,24767	0,23299	0,06824	0,31743	321,438
9	7,00980	835	4822,0	0,26386	0,24615	0,06948	0,32081	324,188
10	7,34017	845	5017,8	0,28071	0,25948	0,07073	0,32419	326,894
11	7,68084	855	5216,3	0,29823	0,27290	0,07197	0,32757	329,548
12	8,03195	865	5418,8	0,31642	0,28635	0,07321	0,33095	332,159
13	8,39337	875	5621,1	0,33528	0,29977	0,07446	0,33433	334,736
14	8,76544	885	5832,9	0,35482	0,31310	0,07574	0,33773	337,398
15	9,13653	895	5859,6	0,37437	0,32643	0,07698	0,34112	339,848
16	9,54071	905	6436,1	0,39592	0,33918	0,07832	0,34451	342,709
17	9,94397	915	6465,3	0,41746	0,35178	0,07956	0,34791	345,060
18	10,34610	925	6491,2	0,43900	0,36439	0,08080	0,35130	347,390
19	10,74720	935	6516,5	0,46054	0,37699	0,08204	0,35470	349,684
20	11,14720	945	6541,4	0,48208	0,38960	0,08328	0,35809	351,941
21	11,54620	955	6565,3	0,50362	0,40220	0,08452	0,36149	354,163
22	11,94420	965	6589,3	0,52516	0,41481	0,08576	0,36488	356,351
23	12,34110	975	6612,7	0,54670	0,42741	0,08701	0,36826	358,554
24	12,73670	985	6634,8	0,56824	0,44002	0,08829	0,37156	360,923
25	13,13110	995	6657,3	0,58978	0,45262	0,08957	0,37487	363,257
26	13,52440	1005	6679,0	0,61132	0,46523	0,09085	0,37817	365,557
27	13,9164	1015	6699,6	0,63286	0,47783	0,09214	0,38148	367,823
28	14,30720	1025	6720,3	0,65440	0,49044	0,09342	0,38478	370,056
29	14,69690	1035	6740,4	0,67594	0,50304	0,09470	0,38809	372,259
30	15,0854	1045	6759,5	0,69748	0,51564	0,09598	0,39139	374,429
31	15,47290	1055	6779,0	0,71902	0,52825	0,09726	0,394703	376,570

Tabelul 71. Simularea reactorului la: $T_0=755$; $T=1055$; $\dot{x}_{H_2O}^0 = 6$;
 $P = 30$; $D = 0,102$; $d = 0,010$; $\rho W_0 = 11,4987$

Nr. pas	Z	T	ΔH	\mathcal{L}	β	$\bar{\lambda}$	$\bar{\mu} \cdot 10^4$	K_T
0	0	755	0	0	-	-	-	
1	5,92068	765	8187,8	0,18652	0,18195	0,05974	0,29824	297,630
2	6,22829	775	4294,0	0,20056	0,19486	0,06093	0,30173	300,437
3	6,54604	785	4478,6	0,21526	0,20820	0,06215	0,30515	303,349
4	6,87414	795	4668,1	0,23063	0,22193	0,06337	0,30857	306,208
5	7,21269	805	4861,0	0,24667	0,23602	0,06459	0,31199	309,014
6	7,56183	815	5057,6	0,26340	0,25043	0,06581	0,31541	311,770
7	7,92171	825	5258,5	0,28082	0,26511	0,06703	0,31884	314,476
8	8,29227	835	5460,2	0,29891	0,28000	0,06825	0,32226	317,128
9	8,67382	845	5668,4	0,31771	0,29506	0,06946	0,32568	319,736
10	9,06618	855	5875,5	0,33719	0,31022	0,07068	0,32910	322,289
11	9,46956	865	6087,4	0,35737	0,32540	0,07190	0,33252	324,797
12	9,88367	875	6297,3	0,37821	0,34054	0,07312	0,33594	327,282
13	10,30840	885	6509,8	0,39973	0,35556	0,07437	0,33937	329,841
14	10,74360	895	6719,2	0,42191	0,37038	0,07561	0,34281	332,345
15	11,18870	905	6924,6	0,44470	0,38491	0,07686	0,34624	334,792
16	11,64360	915	7126,9	0,46810	0,39907	0,07810	0,34967	337,190
17	12,09730	925	7156,2	0,49150	0,41323	0,07931	0,35310	339,452
18	12,54990	935	7185,0	0,51490	0,42738	0,08053	0,35653	341,678
19	13,00140	945	7213,5	0,53830	0,44154	0,08175	0,35997	343,868
20	13,45170	955	7240,8	0,56170	0,45570	0,08297	0,36340	346,025
21	13,90110	965	7268,3	0,58510	0,46986	0,08419	0,36683	348,147
22	14,34930	975	7294,6	0,60850	0,48401	0,08541	0,37024	350,286
23	14,79610	985	7320,2	0,63189	0,49817	0,08667	0,37360	352,587
24	15,24160	995	7345,8	0,65529	0,51233	0,08794	0,37695	354,854
25	15,68590	1005	7370,7	0,67869	0,52649	0,08920	0,38030	357,086
26	16,12880	1015	7394,4	0,70209	0,54065	0,09046	0,38365	359,287
27	16,57050	1025	7418,7	0,72549	0,55480	0,09172	0,38700	361,455
28	17,01100	1035	7441,1	0,74889	0,56896	0,09298	0,39035	363,592
29	17,45020	1045	7464,3	0,77229	0,58312	0,09424	0,39370	365,699
30	17,88830	1055	7485,4	0,79569	0,59728	0,09550	0,39705	367,777

Tabelul 72. Simularea reactorului la: $T_0=755$; $T=1055$; $\dot{x}_{H_2O}^0 = 4$;
 $P = 30$; $D = 0,102$; $d = 0,0102$; $\rho W_0 = 10,213$

Nr. pas	z	T	ΔH	\mathcal{L}	β	$\bar{\lambda}$	$\bar{\mu} \cdot 10^4$	K_T
0	0	755	-	0	0	-	-	-
1	3,87611	765	5273,4	0,14004	0,13616	0,06229	0,29543	283,048
2	4,08544	775	2875,2	0,15074	0,14589	0,06354	0,29884	285,767
3	4,30230	785	3008,3	0,16197	0,15594	0,06482	0,30216	288,610
4	4,52692	795	3146,2	0,17374	0,16631	0,06609	0,30549	291,406
5	4,75948	805	3288,0	0,18607	0,17695	0,06737	0,30881	294,153
6	5,00018	815	3434,5	0,19898	0,18784	0,06865	0,31213	296,854
7	5,24926	825	3585,8	0,21247	0,19894	0,06992	0,31545	299,508
8	5,50687	835	3740,8	0,22655	0,21021	0,07120	0,31878	302,116
9	5,77335	845	3902,6	0,24125	0,22162	0,07248	0,32210	304,683
10	6,04884	855	4067,8	0,25657	0,23311	0,07376	0,32542	307,203
11	6,33358	865	4238,5	0,27252	0,24464	0,07504	0,32875	309,680
12	6,62771	875	4412,8	0,28912	0,25613	0,07632	0,33207	312,139
13	6,93143	885	4593,6	0,30638	0,26754	0,07763	0,33541	314,666
14	7,24490	895	4778,6	0,32430	0,27881	0,07895	0,33876	317,145
15	7,56808	905	4964,3	0,34290	0,28986	0,08026	0,34210	319,575
16	7,90123	915	5155,6	0,36217	0,30064	0,08157	0,34544	321,964
17	8,24437	925	5348,9	0,38212	0,31107	0,08288	0,34878	324,308
18	8,58649	935	5368,6	0,40207	0,32151	0,08415	0,35213	326,470
19	8,92761	945	5387,8	0,42202	0,33194	0,08542	0,35547	328,598
20	9,26779	955	5407,0	0,44197	0,34238	0,08669	0,35881	330,692
21	9,60696	965	5424,8	0,46192	0,35281	0,08796	0,36215	332,754
22	9,94516	975	5443,0	0,48187	0,36324	0,08924	0,36547	334,832
23	10,28220	985	5460,0	0,50182	0,37368	0,09055	0,36871	337,062
24	10,61810	995	5477,1	0,52177	0,38411	0,09187	0,37195	339,261
25	10,95280	1005	5494,1	0,54172	0,39455	0,09318	0,37519	341,427
26	11,28650	1015	5509,9	0,56167	0,40498	0,09449	0,37844	343,563
27	11,61900	1025	5525,3	0,58162	0,41542	0,09580	0,38168	345,668
28	11,95050	1035	5540,7	0,60157	0,42585	0,09711	0,38492	347,743
29	12,28100	1045	5555,6	0,62152	0,43628	0,09842	0,38816	349,789
30	12,61030	1055	5569,8	0,64148	0,44672	0,09973	0,39140	351,807

Tabelul 73. Simularea reactorului la: $T_0=755$; $T=1055$; $x_{H_2O}^0=4$;
 $P=30$; $D=0,102$; $d=0,0153$; $\rho W_0=10,213$

Nr. pas	Z	T	ΔH	\mathcal{L}	β	$\bar{\lambda}$	$\bar{\mu} \cdot 10^4$	K_T
0	0	755	-	0	0	-	-	-
1	3,63248	765	5273,4	0,14004	0,13616	0,06229	0,29543	302,032
2	3,82865	775	2875,2	0,15074	0,14589	0,06354	0,29884	304,934
3	4,03187	785	3008,3	0,16197	0,15594	0,06482	0,30216	307,967
4	4,24238	795	3146,2	0,17374	0,16631	0,06609	0,30549	310,951
5	4,46031	805	3288,0	0,18607	0,17695	0,06737	0,30881	313,882
6	4,68589	815	3434,5	0,19898	0,18784	0,06865	0,31213	316,764
7	4,91932	825	3585,8	0,21247	0,19894	0,06992	0,31545	319,597
8	5,16073	835	3740,8	0,22655	0,21021	0,07120	0,31878	322,379
9	5,41046	845	3902,6	0,24125	0,22162	0,07248	0,32210	325,118
10	5,66863	855	4067,8	0,25657	0,23311	0,07376	0,32542	327,807
11	5,93548	865	4238,5	0,27252	0,24464	0,07504	0,32875	330,451
12	6,21112	875	4412,8	0,28912	0,25613	0,07632	0,33207	333,075
13	6,49575	885	4593,6	0,30638	0,26754	0,07763	0,33541	335,770
14	6,78952	895	4778,6	0,32430	0,27881	0,07895	0,33876	338,416
15	7,09239	905	4964,3	0,34290	0,28986	0,08026	0,34210	341,009
16	7,40459	915	5155,6	0,36217	0,30064	0,08157	0,34544	343,559
17	7,72616	925	5348,8	0,38212	0,31107	0,08288	0,34878	346,060
18	8,04678	935	5368,6	0,40207	0,32151	0,08415	0,35213	348,367
19	8,36646	945	5387,8	0,42202	0,33194	0,08542	0,35547	350,637
20	8,68525	955	5407,0	0,44197	0,34238	0,08669	0,35881	352,872
21	9,00311	965	5424,8	0,46192	0,35281	0,08796	0,36215	355,073
22	9,32005	975	5443,0	0,48187	0,36324	0,08924	0,36547	357,289
23	9,63588	985	5460,0	0,50182	0,37368	0,09055	0,36871	359,670
24	9,95064	995	5477,1	0,52177	0,38411	0,09187	0,37195	362,016
25	10,26440	1005	5494,1	0,54172	0,39455	0,09318	0,37519	364,328
26	10,57710	1015	5509,9	0,56167	0,40498	0,09449	0,37844	366,606
27	10,88870	1025	5525,3	0,58162	0,41542	0,09580	0,38168	368,852
28	11,19940	1035	5540,7	0,60157	0,42585	0,09711	0,38492	371,066
29	11,50900	1045	5555,6	0,62152	0,43628	0,09842	0,38816	373,250
30	11,81770	1055	5569,8	0,64148	0,44672	0,09973	0,39140	375,404

Tabelul 74. Simularea reactorului la: $T_0=755$; $T=1055$; $x_{H_2O}^0=4$;
 $P = 30$; $D = 0,102$; $d = 0,0204$; $\rho W_0=10,213$

Nr. pas	Z	T	ΔH	α	β	$\bar{\lambda}$	$\bar{\mu} 10^4$	K_T
0	0	755	-	0	0	-	-	-
1	3,78483	765	5273,4	0,14004	0,13616	0,06229	0,29543	289,874
2	3,98923	775	2875,2	0,15074	0,14589	0,06354	0,29884	292,659
3	4,20098	785	3008,3	0,16197	0,15594	0,06482	0,30216	295,571
4	4,42031	795	3146,2	0,17374	0,16631	0,06609	0,30549	298,434
5	4,64739	805	3288,0	0,18607	0,17695	0,06737	0,30881	301,248
6	4,88242	815	3434,5	0,19898	0,18784	0,06865	0,31213	304,013
7	5,12564	825	3585,8	0,21247	0,19894	0,06992	0,31545	306,732
8	5,37718	835	3740,8	0,22655	0,21021	0,07120	0,31878	309,403
9	5,63739	845	3902,6	0,24125	0,22162	0,07248	0,32210	312,031
10	5,90638	855	4067,8	0,25657	0,23311	0,07376	0,32542	314,612
11	6,18442	865	4238,5	0,27252	0,24464	0,07504	0,32875	317,149
12	6,47162	875	4412,8	0,28912	0,25613	0,07632	0,33207	319,668
13	6,76819	885	4593,6	0,30638	0,26754	0,07763	0,33541	322,254
14	7,07428	895	4778,6	0,32430	0,27881	0,07895	0,33876	324,794
15	7,38985	905	4964,3	0,34290	0,28986	0,08026	0,34210	327,282
16	7,71515	915	5155,6	0,36217	0,30064	0,08157	0,34544	329,730
17	8,05021	925	5348,9	0,38212	0,31107	0,08288	0,34878	332,131
18	8,38427	935	5368,6	0,40207	0,32151	0,08415	0,35213	334,344
19	8,71736	945	5387,8	0,42202	0,33194	0,08542	0,35547	336,523
20	9,04592	955	5407,0	0,44197	0,34238	0,08669	0,35881	338,668
21	9,38071	965	5424,8	0,46192	0,35281	0,08796	0,36215	340,780
22	9,71094	975	5443,0	0,48187	0,36324	0,08924	0,36547	342,907
23	10,04000	985	5460,0	0,50182	0,37368	0,09055	0,36871	345,192
24	10,36800	995	5477,1	0,52177	0,38411	0,09187	0,37195	347,433
25	10,69490	1005	5494,1	0,54172	0,39455	0,09318	0,37519	349,662
26	11,02070	1015	5509,9	0,56167	0,40498	0,09449	0,37844	351,849
27	11,34540	1025	5525,3	0,58162	0,41542	0,09580	0,38168	354,005
28	11,66910	1035	5540,7	0,60157	0,42585	0,09711	0,38492	356,130
29	11,99170	1045	5555,6	0,62152	0,43628	0,09842	0,38816	358,225
30	12,31340	1055	5569,8	0,64148	0,44672	0,09973	0,39140	360,292

Tabelul 75. Simularea reactorului, folosind ecuația lui Leva pentru K_T , la: $T_0 = 755$ K, $T = 1055$ K; $x_{H_2O}^0 = 4$; $P = 30$ at; $D = 0,102$ m; $d = 0,016$ m; $\rho W_0 = 10,213$ kg/m²s

Nr. pas	z	T	ΔH	α	β	$\bar{\lambda}$	$\bar{\mu} 10^4$	K_T
0	0	755	-	-	-	-	-	-
1	2,42387	765	5273,4	0,14004	0,13616	0,06229	0,29543	452,634
2	2,55477	775	2875,2	0,15071	0,14589	0,06354	0,29884	456,982
3	2,69038	785	3008,3	0,16197	0,15594	0,06482	0,30216	461,529
4	2,83084	795	3146,2	0,17374	0,16631	0,06609	0,30549	466,000
5	2,97626	805	3288,0	0,18607	0,17694	0,06730	0,30881	470,394
6	3,12678	815	3434,5	0,19798	0,18784	0,06860	0,31213	474,712
7	3,28254	825	3585,8	0,21124	0,19894	0,06990	0,31545	478,958
8	3,44363	835	3740,8	0,22655	0,21021	0,07120	0,31878	483,128
9	3,61028	845	3902,6	0,24125	0,22162	0,07248	0,32210	478,232
10	3,78254	855	4067,8	0,25657	0,23311	0,07376	0,32542	491,262
11	3,96061	865	4238,5	0,27252	0,24464	0,07504	0,32875	495,223
12	4,14453	875	4412,8	0,28912	0,25613	0,07632	0,33207	499,156
13	4,33444	885	4593,6	0,30638	0,26754	0,07763	0,33541	503,196
14	4,53049	895	4778,6	0,32431	0,27882	0,07895	0,33876	507,161
15	4,73258	905	4964,3	0,34290	0,28986	0,08026	0,34210	511,046
16	4,94091	915	5155,6	0,36217	0,30064	0,08157	0,34544	514,868
17	5,15548	925	5348,9	0,38212	0,31107	0,08288	0,34878	518,616
18	5,36943	935	5368,6	0,40207	0,32151	0,08415	0,35213	522,073
19	5,58274	945	5387,8	0,42202	0,33194	0,08542	0,35547	525,475
20	5,79546	955	5407,0	0,44197	0,34238	0,08669	0,35881	528,825
21	6,00756	965	5424,8	0,46192	0,35281	0,08796	0,36215	532,123
22	6,21905	975	5443,0	0,48187	0,36324	0,08924	0,36547	535,444
23	6,42979	985	5460,0	0,50182	0,37368	0,09055	0,36871	539,012
24	6,63983	995	5477,1	0,52177	0,38411	0,09187	0,37195	542,528
25	6,84918	1005	5494,1	0,54172	0,39455	0,09318	0,37519	545,992
26	7,05783	1015	5509,9	0,56167	0,40498	0,09449	0,37844	549,407
27	7,26578	1025	5525,3	0,58162	0,41542	0,09580	0,38168	552,772
28	7,47307	1035	5540,7	0,60157	0,42585	0,09711	0,38492	556,091
29	7,67971	1045	5555,6	0,62152	0,43628	0,09842	0,38816	559,364
30	7,88568	1055	5569,8	0,64148	0,44672	0,09973	0,39140	562,591

Tabelul 80. Valorile $\Delta P/L$ calculate cu ecuația lui ROSEN [208,209,210.]

V_T m^3/h	W_0 m/s	$Re = \frac{\rho d w_0}{\mu}$	λ	$\Delta P/L$	
				$N/m^2 \cdot m$	mmH_2O/m
2,0	0,0775	82,651	39,848	18,048	1,839
4,0	0,1551	165,302	29,914	54,157	6,520
6,0	0,2326	247,900	26,072	106,415	10,847
8,0	0,3102	330,605	23,980	174,036	17,740
10,0	0,3878	431,309	22,636	256,673	26,164
12,0	0,4653	495,907	21,689	354,268	36,113
14,0	0,5429	578,612	20,978	466,425	47,546
16,0	0,6205	661,316	20,372	591,349	60,280
18,0	0,6980	743,914	19,972	734,116	74,833
20,0	0,7755	826,512	19,557	885,837	90,299

Tabelul 81. Valorile calculate ale lui $\Delta P/L$, cu relația lui BROWNELL [208,210,211] .

V_T m^3/h	W_0 m/s	$Re = \frac{\rho d w_0}{\mu} \cdot F_{Re}$	λ	$\Delta P/L$	
				$N/m^2 \cdot m$	mmH_2O/m
2,0	0,0775	3719,289	0,0474	9,666	0,985
4,0	0,1551	7212,110	0,0395	31,776	3,239
6,0	0,2326	11155,496	0,0350	64,308	6,555
8,0	0,3102	14877,192	0,0331	99,020	10,093
10,0	0,3878	18598,888	0,0313	154,624	15,761
12,0	0,4653	21650,350	0,0301	216,920	22,112
14,0	0,5429	25261,109	0,0291	281,644	28,709
16,0	0,6205	29759,180	0,0282	357,689	36,461
18,0	0,6980	33476,080	0,0276	441,634	45,018
20,0	0,7755	37192,980	0,0267	544,353	55,489

Tabelul 82. Valorile calculate ale lui $\Delta P/L$ cu relația
lui LEVA și colab. [213,214].

V_T m^3/h	W_o m/s	$Re = \frac{\rho \cdot d_v \cdot W_o}{\mu}$	n	λ	$\Delta P/L$	
					$N/m^2 \cdot m$	$mm H_2O/m$
2	0,0775	82,095	1,640	3,00	3,739	0,381
4	0,1551	164,190	1,780	2,60	8,886	0,905
6	0,2326	246,390	1,860	2,40	18,425	1,878
8	0,3102	328,590	1,880	2,10	29,326	2,989
10	0,3878	410,790	1,900	2,00	46,396	4,729
12	0,4653	429,889	1,910	1,80	57,869	5,899
14	0,5429	575,090	1,918	1,50	68,657	6,998
16	0,6205	657,180	1,925	1,30	75,466	7,692
18	0,6980	739,380	1,931	1,10	80,801	8,236
20	0,7755	821,482	1,937	0,95	86,396	8,806

Tabelul 83. Valorile lui $\Delta P/L$ calculate cu relația
lui ERGUN [208,210,215,216,217,218] .

V_T m^3/h	W_o m/s	$Re = \frac{\rho \cdot W_o \cdot d_p}{\mu(1-\epsilon)}$	λ	$\Delta P/L$	
				$N/m^2 \cdot m$	$mm H_2O/m$
2,0	0,0775	111,26	3,098	5,831	0,594
4,0	0,1551	222,52	2,424	18,250	1,860
6,0	0,2326	333,70	2,199	37,244	3,796
8,0	0,3102	445,04	2,087	62,853	6,407
10,0	0,3878	556,37	2,019	95,059	9,690
12,0	0,4653	667,56	1,975	133,807	13,639
14,0	0,5429	778,89	1,942	179,197	18,266
16,0	0,6205	890,08	1,918	231,136	23,566
18,0	0,6980	1001,41	1,899	289,686	29,529
20,0	0,7755	1112,60	1,885	354,768	36,164

Tabelul 84. Valorile lui $\Delta P/L$ calculate cu relația
lui BRAUER [224] .

8 V_T m^3/h	W_o m/s	$Re = \frac{\rho W_o d_p'}{\mu(1-\epsilon)}$	λ	$\Delta P/L$	
				$N/m^2 \cdot m$	$mm H_2O/m$
2	0,0775	41,519	5,362	10,094	1,028
4	0,1551	82,999	3,557	26,782	2,730
6	0,2326	124,470	2,955	50,038	5,100
8	0,3102	165,999	2,654	80,338	8,189
10	0,3878	207,526	2,472	116,390	11,864
12	0,4653	248,999	2,352	159,388	16,247
14	0,5429	290,525	2,266	209,044	21,309
16 888	0,6205	331,999	2,202	265,323	27,046
18	0,6980	373,525	2,151	328,056	33,441
20	0,7755	414,999	2,111	397,420	40,512

Tabelul 85. Valorile lui $\Delta P/L$ calculate cu relația
lui MENTA și HAWLEY [208,210,225] .

V_T m^3/h	W_o m/s	$Re = \frac{\rho d_p W_o}{\mu(1-\epsilon) \cdot M}$	λ	$\Delta P/L$	
				$N/m^2 \cdot m$	$mm H_2O/m$
2	0,0775	96,747	3,300	7,140	0,727
4	0,1551	193,495	2,525	21,852	2,227
6	0,2326	290,173	2,267	44,120	4,497
8	0,3102	386,956	2,137	73,995	7,542
10	0,3878	483,800	2,060	109,207	11,132
12	0,4653	580,486	2,008	156,432	15,945
14	0,5429	677,295	1,971	209,033	21,308
16	0,6205	773,913	1,943	269,144	27,435
18	0,6980	870,434	1,922	336,917	34,344
20	0,7755	967,478	1,905	412,148	42,013

Tabelul 86 . Valorile lui $\Delta P/L$ calculate cu relația
lui ENGLAND și GUNN [227].

V_T m^3/h	W_o m/s	$Re = \frac{\rho \cdot W_o \cdot d}{\mu}$	λ	$\Delta P/L$	
				$N/m^2 \cdot m$	$mm H_2O/m$
2	0,0775	82,651	32,622	14,775	1,506
4	0,1551	165,302	24,555	44,487	4,535
6	0,2326	247,900	21,622	88,104	8,981
8	0,3102	330,605	20,086	145,566	14,833
10	0,3878	431,309	18,961	214,753	21,891
12	0,4653	495,907	18,467	301,113	30,694
14	0,5429	578,612	17,990	399,345	40,703
16	0,6205	661,316	17,632	511,279	52,128
18	0,6980	743,914	17,347	636,505	64,883
20	0,7755	826,512	17,118	775,329	79,034

Tabelul 87. Valorile lui $\Delta P/L$ calculate cu relația recomandată
de către HYMAN [60] și cu relația indicată de RASE [20]

V_T m^3/h	W_o m/s	$\frac{\Delta P}{L}$ Ecuția Hyman		$\frac{P}{L}$ Ecuția Rase	
		$N/m^2 \cdot m$	$mm H_2O/m$	$N/m^2/m$	$mm H_2O/m$
2	0,0775	2,033	0,207	22,482	2,292
4	0,1551	8,131	0,828	83,917	8,554
6	0,2326	18,286	1,864	181,228	18,474
8	0,3102	32,524	3,315	313,176	31,924
10	0,3878	50,831	5,181	478,656	48,792
12	0,4653	73,178	7,459	676,652	68,975
14	0,5429	99,622	10,155	904,532	92,205
16	0,6205	130,136	13,265	1169,180	119,182
18	0,6980	164,675	16,786	1462,164	149,048
20	0,7755	203,273	20,721	1786,359	182,095