

2.4.2. Оценка адиабатного разогрева смеси в головной части шахтного реактора

В головной части реактора происходит практически полное расходование кислорода воздуха на реакции окисления горючих компонентов смеси: H_2 , CO и CH_4 . Среди этих реакций превалирует реакция окисления H_2 , так как больше всего в смеси содержится водорода. Поэтому именно окисление H_2 (реакция (2.3)) включено в систему итоговых уравнений (2.1) – (2.3), описывающих процесс конверсии в Ш.Р.

Адиабатный разогрев смеси приводит к резкому возрастанию температуры внутри реактора. Чтобы предотвратить термическое разрушение реактора, необходимо определить условия, при которых эта температура не превысит предельно допустимого значения. (В действующих шахтных реакторах средняя температура над катализатором после связывания кислорода воздуха обычно составляет $1200 - 1300^\circ\text{C}$ [7, 8]).

Оценим температуру T^* адиабатного разогрева смеси для наиболее вероятной реакции горения H_2 , считая, что *горение происходит так быстро, что реакции конверсии не успевают начаться, и состав смеси меняется только за счет горения*. Для расчета применим уравнение энергетического баланса для адиабатического аппарата, вытекающее из (2.18):

$$-\sum_{j=1}^l \dot{m}_j h_j = 0, \quad (2.40)$$

в котором входным параметрам соответствуют условия на входе в Ш.Р., а выходным параметрам будут соответствовать условия гипотетического промежуточного состояния внутри Ш.Р., когда реакция (2.3) полностью завершена, а реакции (2.1) и (2.2) еще не начались.

Подставляя в (2.40) абсолютные значения слагаемых (2.19) и учитывая, что поток оставшегося после горения водорода согласно уравнению реакции (2.3) равен $\dot{q}_{\text{H}_2,2} - 2\dot{q}_{\text{O}_2,3}$, а поток паров воды к моменту завершения горения равен $\dot{q}_{\text{H}_2\text{O},2} + 2\dot{q}_{\text{O}_2,3}$, получим (здесь и далее принимаем, что поток воздуха поступает на вход 3 Ш.Р. при той же температуре T_2 , что и реакционная смесь на вход 2, то есть $T_3 = T_2$):

$$\begin{aligned} 0 = & (\dot{q}_{\text{H}_2,2} - 2\dot{q}_{\text{O}_2,3})H_{\text{H}_2}(T^*) - \dot{q}_{\text{H}_2,2}H_{\text{H}_2}(T_2) + \\ & + (\dot{q}_{\text{H}_2\text{O},2} + 2\dot{q}_{\text{O}_2,3})H_{\text{H}_2\text{O}}(T^*) - \dot{q}_{\text{H}_2\text{O},2}H_{\text{H}_2\text{O}}(T_2) - \dot{q}_{\text{O}_2,3}H_{\text{O}_2}(T_2) + \\ & + \dot{q}_{\text{CH}_4,2}[H_{\text{CH}_4}(T^*) - H_{\text{CH}_4}(T_2)] + \dot{q}_{\text{CO},2}[H_{\text{CO}}(T^*) - H_{\text{CO}}(T_2)] + \\ & + \dot{q}_{\text{CO}_2,2}[H_{\text{CO}_2}(T^*) - H_{\text{CO}_2}(T_2)] + \dot{q}_{\text{N}_2,3}[H_{\text{N}_2}(T^*) - H_{\text{N}_2}(T_2)] + \\ & + \dot{q}_{\text{Ar},3}[H_{\text{Ar}}(T^*) - H_{\text{Ar}}(T_2)]. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Добавим к уравнению (2.41) тождество

$$0 = -\dot{q}_{O_2,3} H_{O_2}(T^*) + \dot{q}_{O_2,3} H_{O_2}(T^*)$$

и сгруппируем члены уравнения так, чтобы выделить тепловой эффект реакции (2.3) $\Delta_3 H(T^*)$; одновременно перейдем к приближению постоянства теплоемкостей компонентов смеси (уравнения (2.23) – (2.26)) для того, чтобы потом получить аналитическую зависимость температуры T^* от параметров процесса:

$$0 = \dot{q}_{O_2,3} [\Delta_3 H(298) + \Delta_3 C_p (T^* - 298)] + (T^* - T_2) \cdot [\dot{q}_{CH_4,2} C_{p,CH_4} + \dot{q}_{CO_2,2} C_{p,CO_2} + \dot{q}_{H_2O,2} C_{p,H_2O} + \dot{q}_{H_2,2} C_{p,H_2} + \dot{q}_{CO_2,2} C_{p,CO_2} + \dot{q}_{O_2,3} C_{p,O_2} + \dot{q}_{N_2,3} C_{p,N_2} + \dot{q}_{Ar,3} C_{p,Ar}] \quad (2.42)$$

Для потоков кислорода, азота и аргона воспользуемся соотношениями (2.28), в которых $\dot{q}_{воздух,3}$ определяется по уравнению (2.39), и разрешим (2.42) относительно T^* :

$$T^* = T_2 - \frac{\alpha \xi_4 [\Delta_3 H(298) + \Delta_3 C_p (T_2 - 298)]}{\alpha \xi_4 (\Delta_3 C_p + C_{p,O_2} + \frac{0.78}{0.21} C_{p,N_2} + \frac{0.009}{0.21} C_{p,Ar}) + \frac{1}{\dot{q}_{CH_4,1}} \sum_{i=1}^k \dot{q}_{i,2} C_{p,i}}, \quad (2.43)$$

$$\text{где } \sum_{i=1}^k \dot{q}_{i,2} C_{p,i} = \dot{q}_{CH_4,2} C_{p,CH_4} + \dot{q}_{CO_2,2} C_{p,CO_2} + \dot{q}_{H_2O,2} C_{p,H_2O} + \dot{q}_{H_2,2} C_{p,H_2} + \dot{q}_{CO_2,2} C_{p,CO_2}$$

Очевидно, что адиабатный разогрев смеси ($T^* > T_2$) происходит в силу того, что энтальпия реакции окисления $\Delta_3 H$ отрицательна.

Подставляя в последнее выражение величины потоков веществ $\dot{q}_{i,2}$ на входе 2 в Ш.Р. (2.9) – (2.12), получим

$$\sum_{i=1}^k \dot{q}_{i,2} C_{p,i} = \dot{q}_{CH_4,1} [(1 - \xi_2) C_{p,CH_4} + (\xi_2 - \chi_2) C_{p,CO} + (\beta - \xi_2 - \chi_2) C_{p,H_2O} + (3\xi_2 + \chi_2) C_{p,H_2} + \chi_2 C_{p,CO_2}]$$

Сгруппируем члены в соответствии со стехиометрией реакций (2.1) и (2.2):

$$\sum_{i=1}^k \dot{q}_{i,2} C_{p,i} = \dot{q}_{CH_4,1} [\beta C_{p,H_2O} + C_{p,CH_4} + \xi_2 (-C_{p,CH_4} - C_{p,H_2O} + 3C_{p,H_2} + C_{p,CO}) + \chi_2 (-C_{p,CO} - C_{p,H_2O} + C_{p,H_2} + C_{p,CO_2})];$$

в результате отношение, стоящее в знаменателе (2.43), приводится к виду

$$\frac{1}{\dot{q}_{\text{CH}_4,1}} \sum_{i=1}^k \dot{q}_{i,2} C_{p,i} = \beta C_{p,\text{H}_2\text{O}} + C_{p,\text{CH}_4} + \xi_2 \Delta_1 C_p + \chi_2 \Delta_2 C_p . \quad (2.44)$$

Так как температура адиабатного разогрева не должна превышать предельно допустимой величины, определяемой термической устойчивостью конструкции аппарата, то, как ясно из полученных выражений (2.43) и (2.44), существует определенное ограничение сверху на температуру смеси T_2 на входе в Ш.Р. Из других параметров наибольшее влияние на температуру T^* оказывает величина отношения β потока пара к потоку метана на входе в Т.П. Чем ниже это отношение, тем выше подъем температуры T^* . Таким образом, на величину β накладывается ограничение снизу.

Для строгого расчета адиабатного разогрева требуется информация об относительных скоростях окисления горючих компонентов смеси H_2 , CO и CH_4 и учет вклада других реакций окисления, помимо (2.3). Однако в силу близости теплот сгорания H_2 и CO , низкого содержания CH_4 в смеси и его более низкой реакционной способности, полученные поправки будут незначительны.

Упражнения.

1. Рассчитайте с помощью уравнений (2.43), (2.44) и (2.16) (последнее уравнение требуется для расчета величины χ_2) температуру адиабатного разогрева смеси T^* при следующих значениях параметров: $T_2=1000\text{K}$, $p = 20$ бар, $\xi_4=0.995$, $\alpha \approx 0.30$, $\beta=4$. Степень превращения метана на выходе Т.П. примите равновесной.

2. Пусть предельно допустимая температура $T^*=1700\text{K}$. Оцените величину максимально возможной температуры T_2 при $p = 20$ бар, $\xi_4 = 0.995$, $\alpha \approx 0.30$, $\beta=4$.

3. Проведите расчет температуры адиабатного разогрева при условиях упражнения 1 в предположении, что доминирующей является реакция окисления CO .