

2.4.3. Уравнения энергетического баланса для реактора в целом

Выше определена величина потока воздуха в Ш.Р., обеспечивающая получение требуемого соотношения ($\text{H}_2 + \text{CO}$) : N_2 на выходе Ш.Р. при заданной степени превращения метана ξ_4 . Для нахождения условий, при которых степень превращения метана будет достаточно высокой, необходимо составить энергетический баланс для реактора в целом.

Интегральное уравнение баланса энергии для Ш.Р. характеризует совокупность происходящих в реакторе трансформаций энергии: превращение химической энергии окисляемых веществ в тепловую в головной части реактора и последующее обратное превращение в катализаторном слое тепловой энергии смеси реагентов в химическую энергию продуктов эндотермической реакции конверсии. Интегральное уравнение не должно включать температуру T^* адиабатного разогрева, являющуюся внутренним параметром процесса.

Воспользуемся уравнениями (2.19) для расчета абсолютной величины каждого из слагаемых в уравнении баланса энергии для адиабатического процесса (2.40). Как и в предшествующем разделе, температуру воздуха на входе 3 в Ш.Р. считаем равной температуре T_2 смешиваемых с ним газов, выходящих из реакционных труб Т.П. (рис.2.4). С учетом того, что потоки азота и аргона не изменяются от входа к выходу Ш.Р., имеем:

$$\begin{aligned}
 0 = & \dot{q}_{\text{H}_2,4} H_{\text{H}_2}(T_4) + \dot{q}_{\text{CH}_4,4} H_{\text{CH}_4}(T_4) + \dot{q}_{\text{CO},4} H_{\text{CO}}(T_4) + \\
 & + \dot{q}_{\text{H}_2\text{O},4} H_{\text{H}_2\text{O}}(T_4) + \dot{q}_{\text{CO}_2,4} H_{\text{CO}_2}(T_4) + \dot{q}_{\text{N}_2,3} H_{\text{N}_2}(T_4) + \dot{q}_{\text{Ar},3} H_{\text{Ar}}(T_4) - \\
 & - \dot{q}_{\text{H}_2,2} H_{\text{H}_2}(T_2) - \dot{q}_{\text{CH}_4,2} H_{\text{CH}_4}(T_2) - \dot{q}_{\text{CO},2} H_{\text{CO}}(T_2) - \dot{q}_{\text{H}_2\text{O},2} H_{\text{H}_2\text{O}}(T_2) - \\
 & - \dot{q}_{\text{CO}_2,2} H_{\text{CO}_2}(T_2) - \dot{q}_{\text{N}_2,3} H_{\text{N}_2}(T_2) - \dot{q}_{\text{Ar},3} H_{\text{Ar}}(T_2) - \dot{q}_{\text{O}_2,3} H_{\text{O}_2}(T_2). \quad (2.45)
 \end{aligned}$$

Подставим в (2.45) значения рассчитанных ранее потоков веществ на входах и выходах Ш.Р. (2.9) – (2.12) и (2.34) – (2.37):

$$\begin{aligned}
 0 = & [\dot{q}_{\text{CH}_4,1}(3\xi_4 + \chi_4) - 2\dot{q}_{\text{O}_2,3}] H_{\text{H}_2}(T_4) + \dot{q}_{\text{CH}_4,1}(1 - \xi_4) H_{\text{CH}_4}(T_4) + \\
 & + \dot{q}_{\text{CH}_4,1}(\xi_4 - \chi_4) H_{\text{CO}}(T_4) + [\dot{q}_{\text{CH}_4,1}(\beta - \xi_4 - \chi_4) + 2\dot{q}_{\text{O}_2,3}] H_{\text{H}_2\text{O}}(T_4) + \\
 & + \dot{q}_{\text{CH}_4,1}\chi_4 H_{\text{CO}_2}(T_4) + \dot{q}_{\text{N}_2,3} H_{\text{N}_2}(T_4) + \dot{q}_{\text{Ar},3} H_{\text{Ar}}(T_4) - \\
 & - \dot{q}_{\text{CH}_4,1}(3\xi_2 + \chi_2) H_{\text{H}_2}(T_2) - \dot{q}_{\text{CH}_4,1}(1 - \xi_2) H_{\text{CH}_4}(T_2) - \\
 & - \dot{q}_{\text{CH}_4,1}(\xi_2 - \chi_2) H_{\text{CO}}(T_2) - \dot{q}_{\text{CH}_4,1}(\beta - \xi_2 - \chi_2) H_{\text{H}_2\text{O}}(T_2) - \\
 & - \dot{q}_{\text{CH}_4,1}\chi_2 H_{\text{CO}_2}(T_2) - \dot{q}_{\text{N}_2,3} H_{\text{N}_2}(T_2) - \dot{q}_{\text{Ar},3} H_{\text{Ar}}(T_2) - \dot{q}_{\text{O}_2,3} H_{\text{O}_2}(T_2) = \\
 & = \dot{q}_{\text{CH}_4,1} [\xi_4(3H_{\text{H}_2}(T_4) + H_{\text{CO}}(T_4) - H_{\text{CH}_4}(T_4) - H_{\text{H}_2\text{O}}(T_4)) - \\
 & - \xi_2(3H_{\text{H}_2}(T_2) + H_{\text{CO}}(T_2) - H_{\text{CH}_4}(T_2) - H_{\text{H}_2\text{O}}(T_2))] + \\
 & + \dot{q}_{\text{O}_2,3} [2H_{\text{H}_2\text{O}}(T_4) - 2H_{\text{H}_2}(T_4) - H_{\text{O}_2}(T_2)] + \dot{q}_{\text{CH}_4,1}\chi_4 [H_{\text{H}_2}(T_4) +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + H_{\text{CO}_2}(T_4) - H_{\text{CO}}(T_4) - H_{\text{H}_2\text{O}}(T_4)] - \dot{q}_{\text{CH}_4,1} \chi_2 [H_{\text{H}_2}(T_2) + H_{\text{CO}_2}(T_2) - \\
& \quad - H_{\text{CO}}(T_2) - H_{\text{H}_2\text{O}}(T_2)] + \dot{q}_{\text{CH}_4,1} [H_{\text{CH}_4}(T_4) - H_{\text{CH}_4}(T_2)] + \\
& + \dot{q}_{\text{CH}_4,1} \beta [H_{\text{H}_2\text{O}}(T_4) - H_{\text{H}_2\text{O}}(T_2)] + \dot{q}_{\text{N}_2,3} [H_{\text{N}_2}(T_4) - H_{\text{N}_2}(T_2)] + \\
& \quad + \dot{q}_{\text{Ar},3} [H_{\text{Ar}}(T_4) - H_{\text{Ar}}(T_2)]. \tag{2.46}
\end{aligned}$$

Сгруппировав энтальпии веществ таким образом, чтобы выделить тепловые эффекты реакций (2.1) – (2.3), получим:

$$\begin{aligned}
0 = & \dot{q}_{\text{CH}_4,1} [H_{\text{CH}_4}(T_4) - H_{\text{CH}_4}(T_2)] + \dot{q}_{\text{CH}_4,1} \beta [H_{\text{H}_2\text{O}}(T_4) - H_{\text{H}_2\text{O}}(T_2)] + \\
& + \dot{q}_{\text{O}_2,3} [H_{\text{O}_2}(T_4) - H_{\text{O}_2}(T_2)] + \dot{q}_{\text{N}_2,3} [H_{\text{N}_2}(T_4) - H_{\text{N}_2}(T_2)] + \\
& + \dot{q}_{\text{Ar},3} [H_{\text{Ar}}(T_4) - H_{\text{Ar}}(T_2)] + \dot{q}_{\text{CH}_4,1} [\xi_4 \Delta_1 H(T_4) - \xi_2 \Delta_1 H(T_2)] + \\
& + \dot{q}_{\text{CH}_4,1} [\chi_4 \Delta_2 H(T_4) - \chi_2 \Delta_2 H(T_2)] + \dot{q}_{\text{O}_2,3} \Delta_3 H(T_4). \tag{2.47}
\end{aligned}$$

Уравнение баланса в форме (2.47) имеет следующую ясную интерпретацию. Суммарная энтальпия потоков на входе в Ш.Р. равна сумме энтальпий исходных веществ (метана, воды и воздуха) плюс изменение энтальпии, соответствующее протеканию реакций (2.1) и (2.2) до степеней превращения ξ_2 и χ_2 , причем все значения энтальпий берутся для температуры T_2 . Энтальпия выходящего потока равна сумме энтальпий тех же исходных веществ плюс изменение энтальпии, соответствующее протеканию реакций (2.1) и (2.2) до степеней превращения ξ_4 и χ_4 и полному протеканию реакции (2.3); все значения энтальпий берутся для температуры на выходе T_4 . Разность энтальпий потока на выходе и входящих потоков в адиабатическом процессе равна нулю.

Кроме того, уравнение (2.47) показывает, что совокупность процессов, протекающих в Ш.Р., полностью характеризуется параметрами трех линейно независимых химических реакций (2.1) – (2.3). Уравнение баланса энергии можно записать и в любой другой форме, соответствующей произвольной линейной комбинации уравнений (2.1) – (2.3). Между прочим, это означает, что для записи интегрального уравнения баланса энергии в Ш.Р. не имеет значения, какой из маршрутов окисления горючих газов в головной части реактора в действительности преобладает (для расчета T^* это имеет значение).

Упражнение.

Покажите (путем составления линейных комбинаций из уравнений), что в системе (2.1) – (2.3) можно заменить уравнение (2.3) уравнением реакции окисления СО, либо реакции окисления СН_4 .

Как было показано выше, для обеспечения нужного состава конвертированной смеси на выходе Ш.Р. поток кислорода в составе воздушного потока на входе в Ш.Р. должен удовлетворять соотношению (2.38), где $\alpha \approx 0.30$. Тогда, согласно соотношениям (2.28),

$$\dot{q}_{\text{N}_2,3} = \frac{0.78}{0.21} \alpha \xi_4 \dot{q}_{\text{CH}_4,1}; \quad \dot{q}_{\text{Ar},3} = \frac{0.009}{0.21} \alpha \xi_4 \dot{q}_{\text{CH}_4,1}.$$

Подставляя эти выражения потоков в (2.47), в приближении постоянных теплоемкостей, т.е. используя соотношения (2.26), после группировки всех членов, содержащих ξ_4 в качестве множителя, и сокращения на величину $\dot{q}_{\text{CH}_4,1}$, найдем:

$$\begin{aligned} \xi_4 \left\{ \Delta_1 H(T_4) + \alpha [\Delta_3 H(T_4) + C_{p,\text{O}_2} (T_4 - T_2) + \frac{0.78}{0.21} C_{p,\text{N}_2} (T_4 - T_2) + \right. \\ \left. + \frac{0.009}{0.21} C_{p,\text{Ar}} (T_4 - T_2)] \right\} = \xi_2 \Delta_1 H(T_2) - \chi_4 \Delta_2 H(T_4) + \chi_2 \Delta_2 H(T_2) - \\ - C_{p,\text{CH}_4} (T_4 - T_2) - \beta C_{p,\text{H}_2\text{O}} (T_4 - T_2). \end{aligned} \quad (2.48)$$

Величину χ_4 , входящую в уравнение (2.48), можно оценить исходя из предположения о квазиравновесности реакции (2.2), подобно тому, как это делалось для реакционных труб Т.П.

Константа равновесия для реакции (2.2) при температуре T_4 выражается как

$$K_{p,2}(T_4) = \frac{p_{\text{H}_2,4} \cdot p_{\text{CO}_2,4}}{p_{\text{CO},4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O},4}} = \frac{x_{\text{H}_2,4} \cdot x_{\text{CO}_2,4}}{x_{\text{CO},4} \cdot x_{\text{H}_2\text{O},4}}, \quad (2.49)$$

где $p_{i,4}$ и $x_{i,4}$ – парциальное давление и мольная доля i -го газа на выходе Ш.Р.;

мольная доля i -го вещества в потоке 4 рассчитывается по уравнению $x_{i,4} = \frac{\dot{q}_{i,4}}{\sum_{i=1}^k \dot{q}_{i,4}}$

(k – число веществ в потоке 4).

Подставляя выражения потоков (2.35) – (2.37) с учетом (2.38) в (2.49), получим:

$$\dot{q}_{\text{CH}_4,1}^2 [(3-2\alpha)\xi_4 + \chi_4] \chi_4 - K_{p,2} \dot{q}_{\text{CH}_4,1}^2 (\xi_4 - \chi_4) [\beta + (2\alpha - 1) \xi_4 - \chi_4] = 0,$$

или

$$a' \chi_4^2 + b' \chi_4 + c' = 0, \quad (2.50)$$

где $a' = 1 - K_{p,2}$; $b' = (3-2\alpha)\xi_4 + K_{p,2} (\beta + 2\alpha\xi_4)$;

$$c' = -K_{p,2} \xi_4 [\beta + (2\alpha - 1)\xi_4].$$

Коэффициент $b' > 0$, так как $\alpha \approx 0.30$; $c' < 0$ в связи с тем, что $\beta > \xi_4$. Дальнейшие рассуждения, аналогичные тем, которые были приведены при анализе уравнения (2.15) для Т.П., позволяют сделать вывод, что у (2.50) существует единственное решение, имеющее физический смысл:

$$\chi_4 = \frac{-b' + \sqrt{(b')^2 - 4a'c'}}{2a'}. \quad (2.51)$$

Таким образом, χ_4 – функция χ_4 от ξ_2 и T_2 , определяемой уравнением (2.16).

Используя численные методы решения системы уравнений, включающей уравнения (2.48), (2.16) и (2.51), а также аппроксимационную зависимость $K_{p,2}(T)$ (приведенную в таблице 2.1), можно рассчитать функциональную зависимость между степенью превращения метана и температурой на выходе Ш.Р. $\xi_4(T_4)$ при заданных параметрах процесса первичного реформинга β , ξ_2 и T_2 .

Расчеты показывают, что в исследуемом диапазоне параметров системы функция $\xi_4(T_4)$ оказывается монотонно убывающей, т.е. повышение степени конверсии должно сопровождаться понижением температуры на выходе Ш.Р.

Повышения степени конверсии в реакторе при фиксированных β , ξ_2 и T_2 можно добиться, например, за счет использования более активного катализатора, либо увеличением высоты катализаторного слоя при сохранении величины нагрузки (расхода смеси) на единицу площади поперечного сечения слоя. Самосогласованное повышение степени конверсии ξ_4 и понижение температуры T_4 имеет свой предел, определяемый химическим равновесием в системе, который будет установлен в следующем параграфе.

Приведем один из возможных алгоритмов расчета функциональной зависимости между ξ_4 и T_4 – методом последовательных приближений. Данный метод может быть реализован на простейшем калькуляторе.

Выражая тепловые эффекты реакций с помощью уравнения (2.23), преобразуем уравнение (2.48) к виду:

$$\xi_4 = \frac{\tilde{a}_1 + a_2(T_2 - 298) + a_3(T_4 - T_2) + \tilde{a}_4(T_4 - 298)}{a_5 + a_6(T_4 - T_2) + a_7(T_4 - 298)}, \quad (2.52)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{a}_1 &= \xi_2 \Delta_1 H(298) + (\chi_2 - \chi_4) \Delta_2 H(298); \\ a_2 &= \xi_2 \Delta_1 C_p + \chi_2 \Delta_2 C_p; \quad a_3 = -(C_{p,CH_4} + \beta C_{p,H_2O}); \\ \tilde{a}_4 &= -\chi_4 \Delta_2 C_p; \\ a_5 &= \Delta_1 H(298) + \alpha \Delta_3 H(298); \\ a_6 &= \alpha (C_{p,O_2} + \frac{0.78}{0.21} C_{p,N_2} + \frac{0.009}{0.21} C_{p,Ar}); \\ a_7 &= \Delta_1 C_p + \alpha \Delta_3 C_p. \end{aligned}$$

Знаком «~» помечены те коэффициенты, которые изменяются при итерациях. Заменяя в (2.52) $T_4 - T_2$ на $(T_4 - 298) - (T_2 - 298)$, окончательно получим:

$$\xi_4 = \frac{\tilde{a}_1 + (a_2 - a_3)(T_2 - 298) + (a_3 + \tilde{a}_4)(T_4 - 298)}{a_5 - a_6(T_2 - 298) + (a_6 + a_7)(T_4 - 298)}. \quad (2.53)$$

В начальном приближении полагаем $\chi_4 = \chi_2$ и рассчитываем ξ_4 по (2.53) для заданного значения T_4 . Для полученного значения ξ_4 определяем χ_4 по формуле (2.51), пересчитываем коэффициенты \tilde{a}_1 и \tilde{a}_4 и снова рассчитываем ξ_4 по (2.53). Повторяя процесс вычислений нужное число раз, можно достичь требуемой точности расчета ξ_4 . Для оценочных расчетов достаточно ограничиться начальным приближением, так как влияние поправок относительно невелико. Величина χ_2 при заданных значениях β , p , T_2 и ξ_2 должна быть рассчитана заранее.