

#### 2.4.4. Расчет равновесной степени конверсии метана в шахтном реакторе

При увеличении высоты катализаторного слоя в Ш.Р. повышение степени конверсии метана, сопровождаемое понижением температуры газовой смеси, возможно лишь до определенного предела, когда состав реакционной смеси приблизится к равновесному для установившегося значения температуры. Чтобы определить максимальную степень превращения (при заданных  $\beta$ ,  $p$ ,  $T_2$ ,  $\xi_2$ ), к уравнению энергетического баланса (2.48) необходимо присоединить условие химического равновесия в смеси при температуре  $T_4$ .

Константа равновесия для реакции (2.1) при температуре  $T_4$  выражается как

$$K_{P,1}(T_4) = \frac{P_{H_2,4}^3 \cdot P_{CO_2,4}}{P_{CO,4} \cdot P_{H_2O,4}} = \frac{x_{H_2,4}^3 \cdot x_{CO_2,4}}{x_{CO,4} \cdot x_{H_2O,4}} p^2. \quad (2.54)$$

Падением давления в системе за счет газодинамического сопротивления реакционных труб Т.П. и катализаторного слоя Ш.Р. пренебрегаем, т.е. давление в Ш.Р. принимаем одинаковым с давлением в реакционных трубах Т.П. Мольная доля  $i$ -го вещества на выходе Ш.Р. рассчитывается как

$$x_{i,4} = \frac{\dot{q}_{i,4}}{\sum_{i=1}^k \dot{q}_{i,4}};$$

$k$  – число веществ в потоке 4.

Из выражений для потоков компонентов  $\dot{q}_{i,4}$  (2.34) – (2.38) и (2.28) следует, что мольные доли компонентов однозначно определяются параметрами системы  $\beta$ ,  $\xi_4$  и  $\chi_4$ . В свою очередь параметр  $\chi_4$  связан с  $\xi_4$  и  $T_4$  уравнением (2.50), описывающим равновесие реакции (2.2).

Таким образом, уравнение (2.54) при фиксированных значениях  $p$  и  $\beta$  неявным образом определяет зависимость  $\xi_4$  от  $T_4$ , что можно записать в виде

$$\frac{1}{p^2} K_{P,1}(T_4) = f(\xi_4, T_4) \quad , \quad (2.55)$$

где

$$f(\xi_4, T_4) = \frac{x_{H_2,4}^3 \cdot x_{CO_2,4}}{x_{CO,4} \cdot x_{H_2O,4}}.$$

Решение уравнения (2.55) может быть проведено численным методом по алгоритму, описанному выше в упражнении в разделе 2.3.3. На рис. 2.5 приведены рассчитанные таким образом равновесные кривые для давлений 10, 20 и 30 бар при  $\beta = \dot{q}_{H_2O,1} / \dot{q}_{CH_4,1} = 4$ .

Предельные значения  $\xi_4$  и  $T_4$  в Ш.Р. при заданных входных параметрах  $\beta$ ,  $p$ ,  $T_2$  и  $\xi_2$  должны одновременно удовлетворять уравнению энергетического баланса (2.48) и условию химического равновесия (2.55). Следовательно, эти значения

могут быть определены как координаты точки пересечения графиков функциональной зависимости  $\xi_4(T_4)$ , вытекающей из уравнения (2.48), и равновесной зависимости  $\xi_4(T_4)$ , удовлетворяющей уравнению (2.55).

На рис. 2.6 для примера приведены кривые зависимости  $\xi_4$  от  $T_4$ , построенные по уравнению энергетического баланса (2.53), следующему из уравнения (2.48), (кривая 1) и по уравнению (2.55), описывающему химическое равновесие, (кривая 2) для конкретных значений параметров системы:  $p = 30$  бар,  $\beta = 4$ ,  $T_2 = 1000$  К. Входящие в уравнение (2.53) параметры  $\xi_2$  и  $\chi_2$  на выходе из реакционных труб Т.П. предполагались отвечающими равновесию при температуре  $T_2$ . Точке пересечения этих кривых отвечают предельные значения  $\xi_4$  и  $T_4$  на выходе Ш.Р. при заданных давлении  $p$  и отношении пар : метан  $\beta$ .

Область реальных значений параметров Ш.Р. лежит на кривой 1 ниже точки ее пересечения с равновесной кривой 2, и приближению к предельным значениям  $\xi_4$  и  $T_4$  соответствует движение вдоль кривой 1 снизу вверх. Между тем, область выше точки пересечения кривых 1 и 2, хотя и не отвечает реальному процессу, также имеет физический смысл, и соответствовала бы начальным «сверхвысоким» неравновесным степеням превращения метана и протеканию реакций (2.1) и (2.2) в обратном направлении.

#### Упражнение.

*Определите предельные значения  $\xi_4$  и  $T_4$  в предположении достижения равновесия в реакционной смеси на выходе Ш.Р. при следующих условиях:  $p = 20$  бар,  $\beta = 4$ ,  $T_2 = 1000$  К.*

*Указание. Параметры  $\xi_2$  и  $\chi_2$  рассчитайте, исходя из предположения о равновесном составе реакционной смеси на выходе реакционных труб, пользуясь соответствующим графиком на рис.2.3. Переведите нужную равновесную кривую с рис. 2.5 на лист миллиметровой бумаги и постройте зависимость  $\xi_4(T_4)$  для тех же параметров по уравнению (2.53). Необходимые термодинамические данные имеются в табл. 2.2. По точке пересечения построенной зависимости и равновесной кривой определите предельные значения  $\xi_4$  и  $T_4$ .*

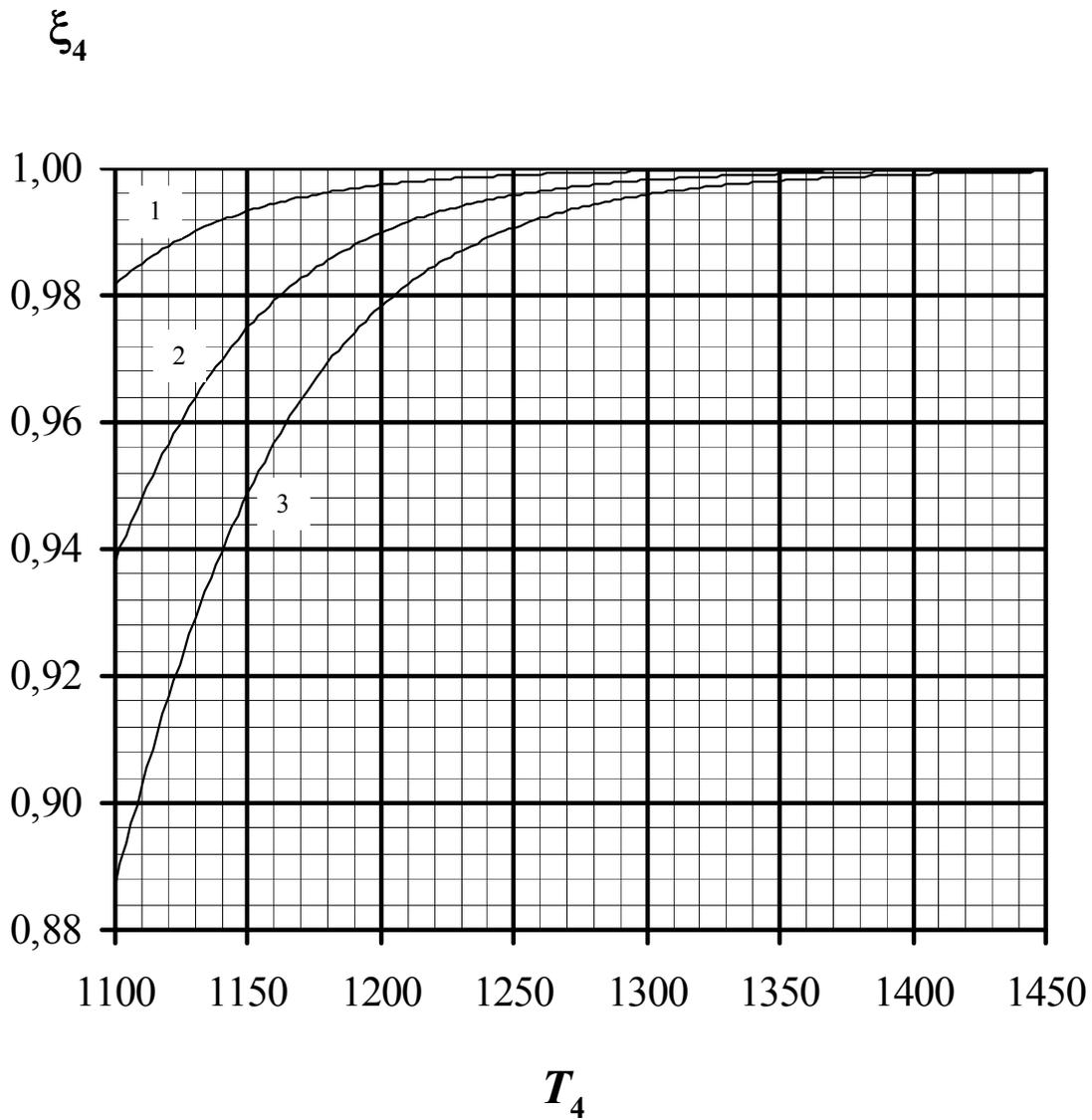
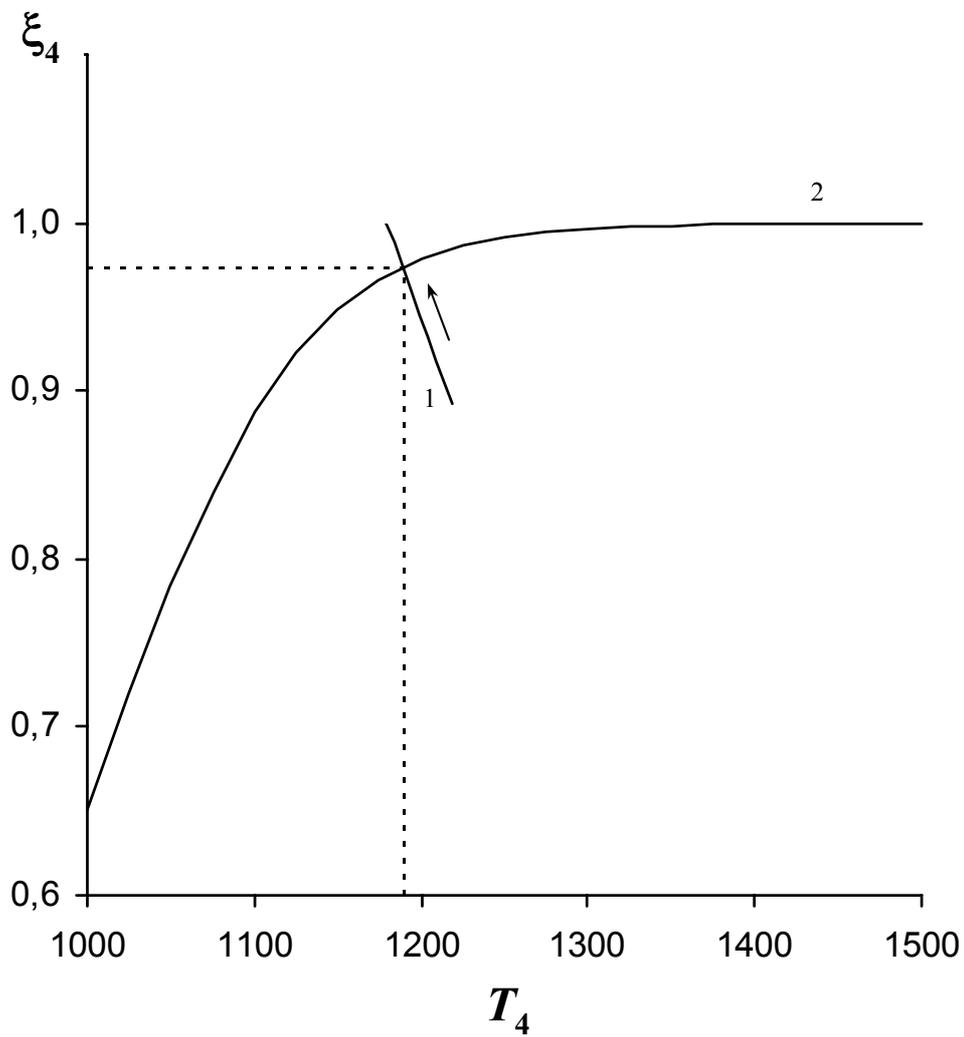


Рис. 2.5. Зависимость равновесной степени превращения метана  $\xi_4$  от температуры  $T_4$  на выходе шахтного реактора при  $\beta=4:1$  –  $p = 10$  бар; 2 – 20 бар; 3 –  $p = 30$  бар.



*Рис. 2.6. К определению предельных значений степени превращения метана  $\xi_4$  и температуры  $T_4$  на выходе шахтного реактора.*