

ОПТИМАЛЬНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РЕЖИМ СЛОЖНОЙ РЕАКЦИИ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ ЭКЗО- И ЭНДОТЕРМИЧЕСКИХ МАРШРУТОВ

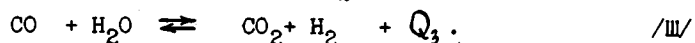
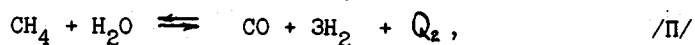
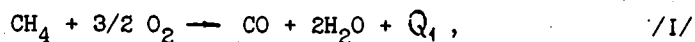
Ю.Л.Вяткин, В.С.Весков

В настоящее время процессам переработки природного газа с целью получения водорода уделяется все большее внимание. Одним из таких процессов является парокислородная конверсия природного газа /в основном метана/ на никельсодержащих катализаторах. Расчеты процесса парокислородной конверсии метана обычно ограничивались рассмотрением термодинамического равновесия системы метан-водяной пар-кислород [1-3]. Действительно, на выходе из конвертора метана состав реакционной смеси является равновесным или близким к равновесному [1]. На этом основаны расчеты по оптимизации процесса в реакторе [2-3] и его переходных режимов [4]. Термодинамические данные использованы для определения составов газовых смесей, при которых не происходит выделения свободного углерода-сажевыделения [5,6].

Выбор оптимальных условий процесса с точки зрения его максимальной интенсивности практически не рассматривался в литературе. Теоретическая оптимизация - один из важных этапов математического моделирования [7] - позволяет определить наилучшие условия осуществления процесса с точки зрения его максимальной интенсивности. Этот этап необходим не только для выбора наилучшего теоретического режима, но и для выбора оптимальной технологической схемы реактора. Теоретическая оптимизация сложной реакции, какой является процесс парокислородной конверсии метана - основная задача данной работы.

Постановка задачи

Теоретическая оптимизация основывается на знании кинетики реакции. Сложная реакция парокислородной конверсии метана имеет три линейно-независимых маршрута /8/:



Маршрут /I/ является необратимым экзотермическим, и выделившееся тепло служит для обеспечения заданного температурного режима. Но по этому маршруту расходуется исходный компонент - метан. Основным продуцирующим маршрутом является обратимый эндотермический маршрут /П/. В условиях проведения реакции / $t = 800-1000^\circ\text{C}$ / маршрут /Ш/ находится практически в равновесии /1,9/, причем давление не оказывает влияния на равновесие, а повышение температуры смещает его влево. Равнове-

сие маршрута /П/ смещается вправо с увеличением температуры и уменьшением общего давления в системе.

Так как скорость по маршруту /I/ велика, а кислород берется в недостатке по отношению к метану [1], то была выбрана следующая схема для оптимизации. На очень небольшой длине слоя катализатора [1] превращение по маршруту /I/ завершается. На оставшейся большей части слоя протекает реакция по маршрутам /П/ и /Ш/. Теоретическая оптимизация простой обратимой эндотермической реакции была рассмотрена в [10]. В данном случае часть исходного компонента - метана расходуется в начале реакции по маршруту /I/, а продукты наряду с исходным компонентом участвуют в дальнейшем превращении по маршрутам /П/ и /Ш/. Поэтому оптимальный режим будем определять по максимальной скорости по маршруту /П/ с учетом быстрого одновременного превращения по маршрутам /I/ и /Ш/. И поскольку задача сводится к рассмотрению реакции с одним маршрутом, оптимальный режим процесса является несвязным [11], т.е. максимальная скорость в каждый момент отвечает оптимальному режиму на всем интервале изменения степени превращения.

Оптимальная температура

Оптимальной температурой для простых необратимой экзотермической и обратимой эндотермической реакций является максимально допустимая для данного процесса [7,12]. Поэтому в данном случае для маршрута /П/ оптимальным температурным режимом является изотермический с максимально допустимой температурой. В дальнейшем рассмотрим результаты оптимизации изотермического процесса при различных значениях максимальных температур.

Оптимальный состав реакционной смеси

Для обратимых эндотермических реакций, идущих с изменением числа молей реакционной смеси, существует оптимальное давление исходного компонента [10]. Для рассматриваемой реакции, когда маршрут /П/ далек от равновесия, избыток H_2O лишь уменьшает относительное содержание метана и тем самым снижает скорость реакции. По мере приближения к равновесию скорость по маршруту /П/ замедляется. Поэтому в этот момент рационально добавлять водяной пар, смещая равновесие и, следовательно, увеличивая скорость реакции. Для данного процесса на минимальное разбавление реакционной смеси водяным паром накладывается ограничение, связанное с возможностью образования сажи [5,6].

Для определения оптимального разбавления необходимо знание кинетических закономерностей реакции. Скорость по маршруту /П/ на пористом никелевом катализаторе описывается кинетическим уравнением пер-

вого порядка с учетом обратимости [9, 13].

Приняв схему протекания реакции по маршрутам /I-III/, а исходное количество метана равным 1 моль, запишем выражения для концентраций компонентов в следующем виде:

$$C_1 = \frac{1 - x_1 - x_2}{S};$$

$$C_2 = \frac{n - 1,5x_1}{S};$$

$$C_3 = \frac{m + x_1 - x_2 - x_3}{S};$$

$$C_4 = \frac{x_1 + x_2 - x_3}{S};$$

$$C_5 = \frac{3x_2 + x_3}{S};$$

$$C_6 = \frac{x_3}{S},$$

где C_1, C_2, \dots, C_6 - объемные доли соответственно метана, кислорода, водяного пара, окиси углерода, водорода и углекислого газа;

m - отношение пар:газ в смеси;

n - отношение кислород:газ в исходной смеси;

x_1 - степень превращения метана по маршруту /I/;

x_2 - степень превращения метана по маршруту /II/;

x_3 - количество молей окиси углерода, превратившееся по маршруту /III/;

$S = 1 + m + n + 2x_2 - 0,5x_1$ - суммарное количество молей в реагирующей смеси.

Так как кислород быстро расходуется в начале слоя, то принимаем, что в смеси после горячей зоны кислорода уже нет. Тогда

$$x_1 = \frac{2}{3}n \quad /2/$$

Количество окиси углерода, превратившееся по маршруту /III/, определяется из условия равновесия маршрута /III/:

$$K_{p3} = \frac{C_6 \cdot C_5}{C_4 \cdot C_3} = \frac{x_3(3x_2 + x_3)}{(x_1 + x_2 - x_3)(m + x_1 - x_2 - x_3)}, \quad /3/$$

где K_{p3} - константа равновесия реакции /III/. Зависимость от температуры взята из /14/:

$$\ln K_{p3} = 8,752 \ln T - 29,768 - 22635,625 : T - 0,00527 \cdot T + 0,493 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 8,736 \cdot 10^{-12} \cdot T^3 \quad /4/$$

Задачей является максимизация скорости реакции /II/

$$r = k p C_1 \left(1 - \frac{p^2}{K_{p2}} \cdot \frac{C_4 \cdot C_5^2}{C_1 \cdot C_3} \right) \quad /5/$$

путем соответствующего выбора разбавления реакционной смеси в пере-

счете на исходный состав.

Здесь k - константа скорости реакции;

P - общее давление в системе;

K_{P2} - константа равновесия реакции /14/:

$$\ln K_{P2} = 4943,272 \cdot T - 0,7685 \ln T + 30,1018 \cdot 10^{-4} T - 9,6605 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,475 \cdot 10^{-10} T^3 - 1,5062. \quad /6/$$

Удобнее максимизировать не собственно скорость реакции /5/, а функцию

$$Y = \frac{r}{kP} = c_1 \left(1 - \frac{P^2}{K_{P2}} \cdot \frac{c_4 \cdot c_5^3}{c_1 \cdot c_3} \right), \quad /7/$$

так как произведение $k \cdot P$ является постоянной величиной для фиксированных P и T . Оптимальный режим находим в координатах " $m-X$ ". Для этого, задавая значения X_2 , определяем m , при котором величина Y для данного X_2 является максимальной. Значения X_1 и X_3 при этом определяются из /2/ и /3/ соответственно. Соотношения кислород:газ /12/ и температура процесса /оптимальная/ заданы. Было рассмотрено влияние количества кислорода, температуры в слое катализатора, общего давления в системе на величину оптимального разбавления газа водяным паром. Результаты представлены на рис. 1,2,3.

Поскольку скорость по маршруту /1/ велика и водяной пар образуется по этой реакции, то его может быть достаточно вначале для протекания процесса. Поэтому добавление H_2O должно происходить, начиная с определенной степени превращения, когда образовавшегося по реакции /1/ пара будет уже недостаточно. Из рис. 1,2,3 видно, что при малых степенях превращения метана ($X = X_1 + X_2 \leq 0,5$) величина $m_{opt} = 0$. Это означает, что оптимальным разбавлением исходной смеси будет постепенное добавление H_2O , начиная с определенной степени превращения от $m = 0$ до $m \rightarrow \infty$ при $X = X_1 + X_2 \rightarrow 1$. Такой характер изменения m_{opt} с увеличением X является основной особенностью оптимального режима рассматриваемой сложной схемы реакции. Из рис. 1 видно, что при $n = 0,6$ и $P = 1,7$ ата, $T = 830^\circ C$ и конверсии от $X = 0,45$ до $X = 0,99$ /остаточное содержание метана менее 0,5%/ m_{opt} должно непрерывно возрастать от 0 до 2,1, причем при $X \leq 0,45$ $m_{opt} = 0$. Для простой обратной эндотермической реакции увеличение разбавления начинается с $X = 0$ и $m > 0$ [10].

С увеличением температуры равновесие эндотермического маршрута /П/ смещается вправо, следовательно, требуется меньше разбавление, реакционной смеси для достижения заданной конверсии. Например, из рис. 1 следует, что при $n = 0,6$ и $P = 1,7$ ата при увеличении конверсии от $X = 0$ до $X = 0,99$ значения m_{opt} изменяются от нуля до 13,0; 2,1; и 0,6 соответственно для температур $630^\circ C$, $830^\circ C$ и $1030^\circ C$.

Из-за сдвига равновесия влево с ростом давления необходимо большее разбавление водяным паром для достижения заданной степени превращения метана. Поэтому m_{opt} растет с увеличением давления. Из рис.

2. видно, что при $T = 830^{\circ}\text{C}$, $n = 0,6$ и конверсии от $X = 0$ до $X = 0,99$ для давлений 1,7 ата, 11 ата, 21 ата величина m_{opt} изменяется соответственно от 0 до 2,1; 8,3; 12, 5.

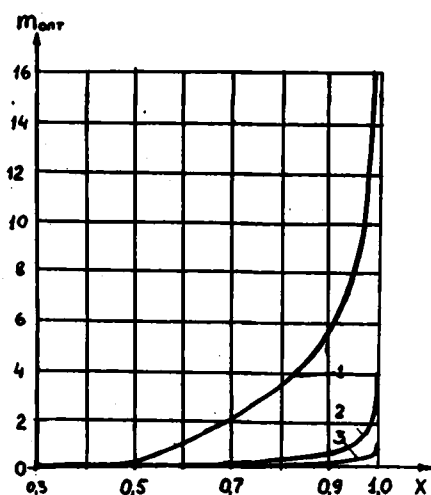


Рис. 1. Зависимость оптимального разбавления от температуры и степени превращения при $n = 0,6$ и $P = 1,7$ ата: 1 - 830°C ; 2 - 830°C ; 3 - 1030°C .

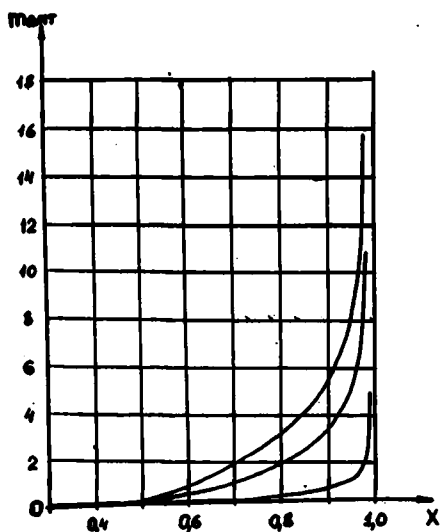


Рис. 2. Зависимость оптимального разбавления от давления и степени превращения при $n = 0,6$ и $T = 830^{\circ}\text{C}$: 1 - 1,7 ата; 2 - 11,0 ата; 3 - 21 ата.

Как отмечалось выше, на m_{opt} следует наложить ограничение на условия сажеобразования. Согласно расчетам, приведенным в [5], для давлений вплоть до 20 ат при $n = 0,6$ и $T = 830-930^{\circ}\text{C}$ выпадения сажи не будет при изменении m от 0 и выше. При $n = 0,4$ выпадения сажи не будет при $m \geq 0,4$. Поэтому оптимальному режиму для $n = 0,4$ соответствует кривая А-Е-С на рис. 3. Если учитывать ограничения на условия сажеобразования, то оптимальное разбавление будет отвечать кривой Д-В-Е-С на рис. 3.

С увеличением количества кислорода /соотношения кислород:газ= n / оптимальное разбавление будет меньше, так как, чем больше кислорода, тем больше пара образуется по маршруту /1/ и тем меньше пара надо добавлять /кривые 2-3 на рис. 3/. В промышленности весь необходимый пар добавляется в начале процесса, т.е. $m = \text{const}$. При этом общая интенсивность процесса снижается. В нижеприведенной таблице приведены рассчитанные необходимые количества катализатора V_k в относительных единицах /за единицу принято количество катализатора, необходимое для превращения до $X = 0,98$ при оптимальном разбавлении/ при различных разбавлениях смеси m и при $T = 830^{\circ}\text{C}$, $n = 0,6$.

Т а б л и ц а

Концентрация Смесь,	V_k при $P=1,7$ ата	V_k при $P = 21$ ат
m_{opt}	1,0	1,0
1	1,15	-
2	1,4	-
3	1,70	-
5	2,50	-
10	3,90	1,55

Прочерк означает, что при данном m конверсия $X = 0,98$ не достигается из-за обратимости маршрута реакции /П/.

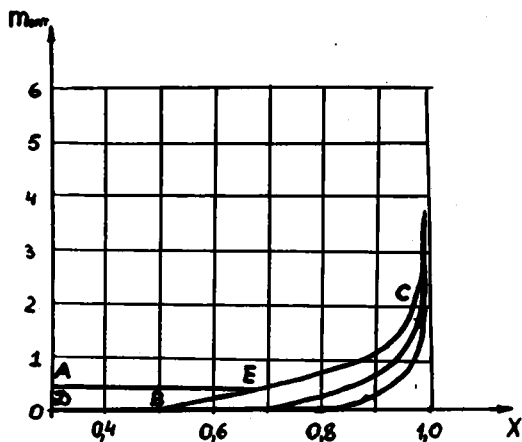


Рис.3. Зависимость оптимального разбавления от соотношения кислород:метан и степени превращения при $P=1,7$ ата и $T = 830^\circ\text{C}$: 1 - $n = 0,4$; 2 - $n = 0,6$; 3 - $n = 0,8$.

Как видно из таблицы, если процесс ведется в оптимальном режиме по разбавлению, то по сравнению с условиями $m = 1,0 = const$ $n = 0,6$ и $T = 830^\circ\text{C}$ /условия близкие к промышленным/ выигрыш в количестве катализатора составляет 15%. Уменьшение количества катализатора, а следовательно, и размеров аппарата становится более существенным при использовании повышенного давления/см.таблицу/. В последнем случае в оптимальном режиме катализатора необходимо в 1,55 раза меньше, чем при $m = const$ для той же степени превращения метана.

Поступила в редакцию 9.4.1971 г.

Л и т е р а т у р а

1. Справочник азотчика, М., 1967. т. I.
2. Г.А.Огаджанов, В.Н.Крайнов, А.Г.Лейбуш, В.С.Бесков, Ю.Л.Вяткин. Хим.пром. 1968. № 2, 49.
3. Г.А.Огаджанов, В.Н.Крайнов, А.Г.Лейбуш, В.С.Бесков. Хим.пром., 1969. № 2, 122.
4. Г.А.Огаджанов, В.Н.Крайнов, В.С.Бесков. ТОХТ, 1969. 3,558.
5. А.И.Карпачев, М.Х.Карапетьянц. Хим.пром., 1969. № 2, 64.
6. С.П.Гришко, М.Х.Карапетьянц. Хим.пром., 1968. № 10, 739.
7. М.Г.Слинько. Моделирование химических реакторов. Изд. "Наука",

Новосибирск, 1968.

8. М.И.Темкин. Научные основы подбора и производства катализаторов, СО АН СССР, Новосибирск, 1964, стр.46.

9. И.М.Водров, Л.О.Апельбаум, М.И.Темкин. Кинетика и катализ, 8, 821, 1967.

10. М.Г.Слинько, И.Я.Тюряев, Ю.И.Кузнецов. Хим.пром., 1962. № 4, 253.

11. F.Horn, Chem.Eng.Sci., 1961, №4.

12. Р.Арис. Анализ процессов в химических реакторах, пер. с англ. "Химия", Л., 1967.

13. А.Г.Лейбуш, А.Н.Грузинцова, Т.В.Фадеева. Хим.пром., № 1, 18 1969.

14. J.Kjaer, Thermodynamic calculations on an electronic digital computer, Akademisk forlag, Copenhagen, 1963.