

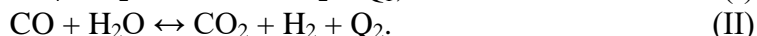
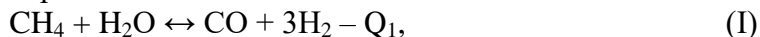
## КІНЕТИЧНИЙ РОЗРАХУНОК ШАХТНОГО РЕАКТОРА ЗАСОБАМИ EXCEL

А.Л. Концевой, С.А. Концевой, О.М. Кліменков

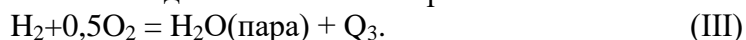
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

kontsev@xtf.kpi.ua

Паро-повітряна каталітична конверсія метану – друга ступінь конверсії природного газу (ПГ), що перебігає в шахтному реакторі на нікелевому каталізаторі згідно оборотних реакцій:



В умовах виробництва вплив екзотермічної реакції парової конверсії CO є незначним і компенсацію ендоефекту парової конверсії метану проводять за рахунок горіння, наприклад, частини водню з киснем повітря:



При цьому з повітрям дозується необхідна кількість азоту для синтезу аміаку – відповідне співвідношення  $(\text{CO} + \text{H}_2)/\text{N}_2$  на виході з конвертора має дорівнювати 3,14. Нагадаємо, що оксид карбону (II) конвертується до водню на наступній стадії парової конверсії CO, а теоретичне співвідношення водню до азоту в синтезі аміаку дорівнює 3.

Шахтний реактор пароповітряної конверсії призначено для проведення практично повної конверсії метану, що залишився в газі після трубчастої печі, і додавання в склад отриманого технологічного газу необхідної кількості атмосферного азоту.

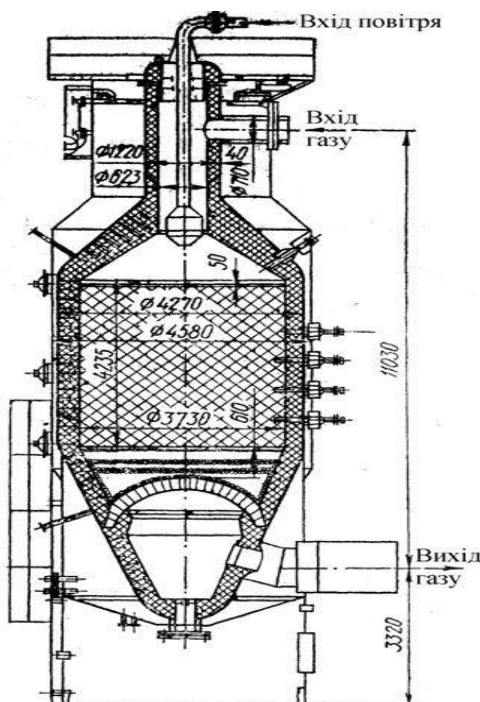


Рисунок 1 Шахтний конвертор [1]

Апарат має вертикально розташовану металеву обичайку з мало вуглецевої сталі. Верхня конусна частина апарату є основою для змішувача повітря й парогазової суміші, що подається з трубчастої печі. Нижня частина обичайки

закінчується конічним днищем із двома боковими відводами конвертованого газу. У середині реактор футерований монолітним вогнетривким бетоном, товщиною біля 300 мм. Верхня частина апарату виконана з корунду високої чистоти.

Шахтний реактор зовні захищається водяною оболонкою. У блоці парової конверсії природного газу він скомпонований із трубчастою піччю, котлами-утилізаторами й парозбірником.

Конвертований газ при температурі 1080-1100 К поступає із трубчастої печі футерованим колектором у змішувач шахтного реактора, туди ж компресором подається технологічне повітря. Газ у корпус змішувача подається тангенційно, повітря – зверху. Температура пароповітряної суміші на вході в реактор складає 755-773 К. При змішуванні потоків швидкість витікання повітря із сопел розподільчого пристрою сягає 60 м/с, швидкість руху газу в циліндричній частині змішувача – 20 м/с. Теплове навантаження у вільному об'ємі шахтного реактору складає біля  $117 \cdot 10^6$  кДж/м<sup>3</sup>. Середня температура парогазової суміші над каталізатором після зв'язування кисню повітря горючими компонентами конвертованого газу, головним чином воднем, дорівнює 1573 К.

Температура газу на виході із реактора знаходиться у діапазоні 1273-1373 К. Газ після шахтного конвертора поступає в котел-утилізатор на охолодження до 400 °С, при цьому виробляється водяна пара за тиску 4 МПа.

Швидкість парової каталітичної конверсії метану під тиском до 4 МПа в реакторі ідеального витіснення описується рівнянням:

$$-\frac{dP_{CH_4}}{d\tau} = K \cdot \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}} \left( 1 - \frac{1}{K_1} \cdot \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \right),$$

де  $P_i$  - парціальний тиск відповідного компонента;

$\tau$  - час контакту, с;

$K$  - константа швидкості;

$K_1$  - константа рівноваги.

Позначимо ступінь перетворення метану через  $X$ , а ступінь перетворення СО через  $Y$ .

Нехтуючи меншим ніж 10% збільшенням об'єму вологого газу в зоні конверсії, з урахуванням реакцій парової конверсії  $CH_4$  і  $CO$  молярні (об'ємні) концентрація  $n_i$  (частка) і парціальні тиски компонентів конвертованого газу  $P_i$  дорівнюють:

$$\begin{aligned} n_{CH_4} &= n_{CH_4}^0 \cdot (1-X), & P_{CH_4} &= P \cdot n_{CH_4}^0 \cdot (1-X); \\ n_{CO_2} &= n_{CO_2}^0 + (n_{CO}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X) \cdot Y, & P_{CO_2} &= P \cdot (n_{CO_2}^0 + (n_{CO}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X) \cdot Y); \\ n_{CO} &= (n_{CO}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X) \cdot (1-Y), & P_{CO} &= P \cdot (n_{CO}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X) \cdot (1-Y); \\ n_{H_2} &= n_{H_2}^0 + 3n_{CH_4}^0 \cdot X + n_{CH_4}^0 \cdot X \cdot Y, & P_{H_2} &= P \cdot (n_{H_2}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X \cdot (3+Y)); \\ n_{H_2O} &= n_{H_2O}^0 - n_{CH_4}^0 \cdot X - n_{CH_4}^0 \cdot X \cdot Y, & P_{H_2O} &= P \cdot (n_{H_2O}^0 - n_{CH_4}^0 \cdot X \cdot (1+Y)); \end{aligned}$$

$$\text{Ступінь перетворення: } X = \frac{P_{CH_4}^0 - P_{CH_4}}{P_{CH_4}^0},$$

звідки  $dP_{CH_4} = -P_{CH_4}^0 dX$ , де  $P_{CH_4}^0 = P \cdot n_{CH_4}^0$  - парціальний тиск метану у вихідній вологій суміші на виході зони горіння, атм. З урахуванням останньої формули рівняння кінетики приймає проміжний вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = K \cdot \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2} \cdot P_{CH_4}^0} \left( 1 - \frac{1}{K_1} \cdot \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \right).$$

З урахуванням виразів парціального тиску останнє рівняння приймає вид, що дозволяє організувати його числове інтегрування:

$$\frac{dX}{d\tau} = K \cdot \frac{(1-X)}{P \cdot (n_{H_2}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X \cdot (3+Y))} \cdot \left[ 1 - \frac{1}{K_1} \cdot \frac{(n_{CO}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X) \cdot (1-Y) \cdot (n_{H_2}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X \cdot (3+Y))^3 \cdot P^2}{n_{CH_4}^0 \cdot (1-X) \cdot (n_{H_2O}^0 - n_{CH_4}^0 \cdot X \cdot (1+Y))} \right]$$

Час контакту на кожному кроці інтегрування:

$$\tau_i = \frac{P \cdot (n_{H_2}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X_i \cdot (3+Y)) dX}{K_i \cdot (1-X_i) \cdot \left[ 1 - \frac{1}{K_{1i}} \cdot \frac{(n_{CO}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X_i) \cdot (1-Y) \cdot (n_{H_2}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X_i \cdot (3+Y))^3 \cdot P^2}{n_{CH_4}^0 \cdot (1-X_i) \cdot (n_{H_2O}^0 - n_{CH_4}^0 \cdot X_i \cdot (1+Y))} \right]}$$

Загальний час перебування:  $\tau = \sum \tau_i$ .

Вихідні дані

Ступінь перетворення CH <sub>4</sub>	X=0,955
Ступінь перетворення CO	Y=0,059.
Температура на вході у зону конверсії, К	T <sub>вх</sub> =1584.
Температура на виході із зони конверсії, К	T <sub>вих</sub> =1273.
Тиск процесу, атм	P = 32.
Ступінь використання поверхні каталізатора, частка	C = 0,35.
Порозність насадки	AN = 0,5.
Коефіцієнт запасу	K <sub>зап</sub> = 4.
Кількість кроків інтегрування	n = 100.

Таблиця 1 Склад газу на вході у зону каталізу

Компонент	Вологий газ	
	м <sup>3</sup> /год	%
CH <sub>4</sub>	5513,02	4,59
CO	5716,13	4,76
CO <sub>2</sub>	5687,12	4,74
H <sub>2</sub>	30928,21	25,76
N <sub>2</sub>	18376,32	15,31
Ar	233,44	0,19
H <sub>2</sub> O	53600,94	44,65
Разом	120055,18	100,00

Зауважимо, що точність розрахунку підвищується із зростанням кількості кроків інтегрування.

Алгоритм розрахунку

1. В подальших розрахунках Y залишається постійною величиною при інтегруванні, враховуючи миттєве досягнення рівноваги реакції парової конверсії CO за умовами конверсії.

2. Середня температура  $T_{сер} = (T_{вх} + T_{вих})/2$ .
3. Коефіцієнт  $a$ , що враховує зміну температури  $a = \frac{T_{вх} - T_{вих}}{X}$ .
4. Крок інтегрування  $H = dX = X/n$ .
5. Ступінь перетворення  $CH_4$  на кожному кроці  $X_i = X_{i-1} + H$ .
6. Температура (адіабатичний режим)  $T_i = T_{вх} - a \cdot X_i$ .
7. Константа швидкості  $K_i = 10^{(6,3 - 4720/T_i)}$ .
8. Константа рівноваги конверсії метану:

$$K_{i1} = 10^{(-9840/T_i + 8,343001 \cdot \text{LOG}_{10}(T_i) - 0,002059 \cdot T_i + 1,78 \cdot 10^{(-7)} \cdot T_i^2 - 11,96)}$$

В наступних рівняннях використовуються концентрації компонентів  $n_i^0$ , об'ємні (молярні) частки, на вході в зону конверсії за даними таблиці 1.

9.  $X_{2i} = n_{H_2}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X_i \cdot (3+Y)$ .
10.  $X_{3i} = (n_{CO}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X_i) \cdot (1 - Y) \cdot (n_{H_2}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X_i \cdot (3+Y))^3 \cdot P^2$ .
11.  $X_{4i} = K_{i1} \cdot n_{CH_4}^0 \cdot (1 - X_i) \cdot (n_{H_2O}^0 - n_{CH_4}^0 \cdot X_i \cdot (1+Y))$ .
12.  $X_{5i} = X_{2i} / (1 - X_i) / (1 - X_{3i} / X_{4i})$ .
13.  $\tau_i = H \cdot P \cdot X_{5i} / K_i$ .

Значення  $X_i$ ,  $T_i$ ,  $K_{i1}$ ,  $X_{2i}$ ,  $X_{3i}$ ,  $X_{4i}$ ,  $X_{5i}$  та  $\tau_i$  розраховують у таблиці 1 копіюють колонки протягуванням (авто заповненням).

14. Час контакту, с  $\tau = \sum \tau_i$ .
15. Об'єм каталізатору, м<sup>3</sup>:  $V_{kat} = \frac{\tau \cdot V_{вол} \cdot K_{зан} \cdot T_{сер}}{3600 \cdot P \cdot 273 \cdot C \cdot AN}$ .

Таблиця 2 Фрагмент контрольного розрахунку

№	$X_i$	$T_i$	$K_i$	$K_{i1}$	$X_{2i}$	$X_{3i}$	$X_{4i}$	$X_{5i}$	$\tau_i$
1	0,00955	1580,9	2062,2	494203	0,25894	0,80367	10021,2	0,26146	3,87E-05
2	0,0191	1577,8	2034,5	477701	0,26028	0,82367	9583,21	0,26537	3,99E-05
3	0,02865	1574,7	2007	461687	0,26162	0,84403	9162,23	0,26936	4,1E-05
4	0,0382	1571,6	1979,8	446150	0,26296	0,86476	8757,69	0,27343	4,22E-05
96	0,9168	1285,4	424,72	9359,5	0,38633	4,98256	14,3664	7,10884	0,005115
97	0,92635	1282,3	416,1	8889,8	0,38767	5,05923	12,0652	9,06468	0,006657
98	0,9359	1279,2	407,62	8441,6	0,38901	5,13678	9,95977	12,5324	0,009396
99	0,94545	1276,1	399,26	8014	0,39035	5,2152	8,03721	20,38	0,015599
100	0,955	1273	391,04	7606,1	0,39169	5,29452	6,2854	55,2129	0,043149

Час контактування складає  $\tau = 0,12604$  с, об'єм каталізатору  $V_{kat} = 15,71$  м<sup>3</sup>.

### Список літературних джерел

1 ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л. Л. Технологія зв'язаного азоту: підручник / Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О. Я ЛОБОЙКО, Г.І. ГРИНЬ та ін. – Харків.: НТУ “ХПР”, 2007. 536 с.