

2.3.3. Расчет равновесной степени конверсии метана

Из принципа Ле Шателье следует, что высокие степени превращения метана ξ_2 в суммарном эндотермическом процессе, описываемом уравнениями (2.1) и (2.2), могут быть достигнуты за счет увеличения отношения пар : метан β в сырьевом потоке и повышения температуры путем подвода теплоты к реактору. Очевидно, что особое значение для глубины протекания реакции (2.1) имеет повышение температуры на конечном участке реакционной трубы. Если предположить, что на достаточно протяженном участке трубы, примыкающем к выходу газов, поддерживается (за счет целенаправленной организации теплоподвода к реакционным трубам) постоянная температура T_2 , то следует ожидать, что в реагирующей смеси установится равновесное не только по отношению к быстрой реакции (2.2), но и относительно медленной реакции (2.1), соотношение концентраций всех реагентов.

На языке математического моделирования такое предположение означает постановку *дополнительного граничного условия «на полубесконечности»*, т.е. на бесконечном удалении от входа потока в систему. Использование абстракции «полубесконечного» реактора позволяет, основываясь лишь на элементарных уравнениях материального баланса, провести очень важные при проектировании или оптимизации реактора расчеты максимальной для каждого температурного уровня степени конверсии метана.

Для этого достаточно разрешить относительно ξ_2 уравнение, описывающее равновесие по первой реакции (равновесие по второй реакции уже учтено в выражении (2.16)):

$$K_{p,1}(T_2) = \frac{P_{H_2,2}^3 \cdot P_{CO,2}}{P_{CH_4,2} \cdot P_{H_2O,2}} = \frac{x_{H_2,2}^3 \cdot x_{CO,2}}{x_{CH_4,2} \cdot x_{H_2O,2}} \cdot p^2, \quad (2.17)$$

где p – общее давление в реакционных трубах. Мольные доли определяются по уравнению (2.14). Зависимость константы равновесия $K_{p,1}$ от температуры описывается выражением, приведенным в табл.2.1. Уравнение (2.17) неявным образом определяет искомую зависимость ξ_2 от T_2 . Решение этого уравнения относительно ξ_2 , ввиду его нелинейности и зависимости правой части от T_2 (через входящую в выражения для мольных долей величину χ_2), может быть проведено тем или иным численным способом – путем подбора величины ξ_2 при фиксированной температуре T_2 .

Упражнение.

Составьте программу расчета на компьютере равновесной степени конверсии метана ξ_2 при произвольных значениях T_2 , p и β , воспользовавшись нижеследующим описанием алгоритма расчета.

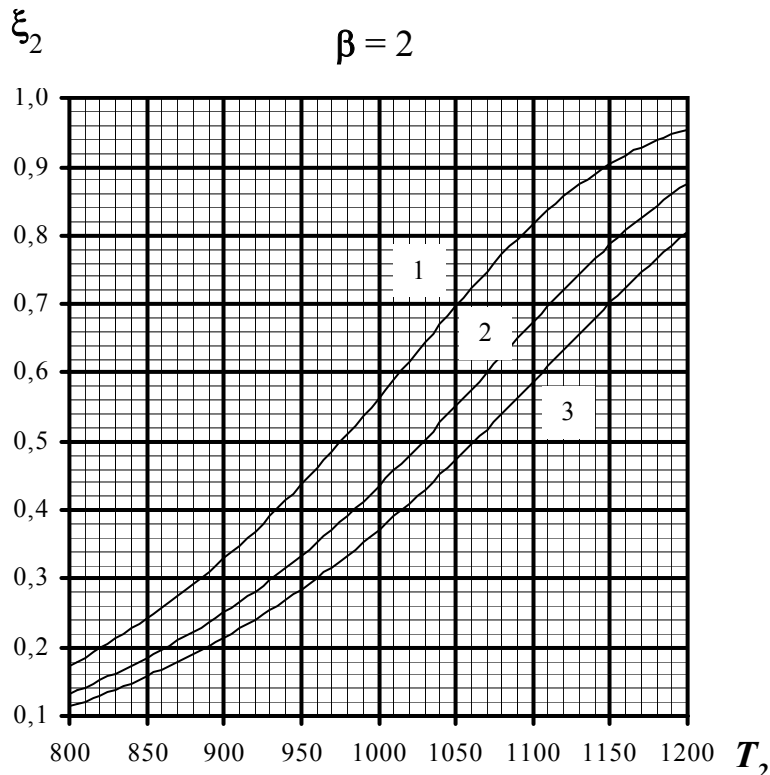
Уравнение (2.17) представим в виде

$$F(\xi_2, T_2, p) \equiv \frac{1}{p^2} K_{P,1}(T_2) - f(\xi_2, T_2) = 0, \quad (2.17a)$$

где
$$f(\xi_2, T_2) \equiv \frac{x_{\text{H}_2,2}^3 \cdot x_{\text{CO},2}}{x_{\text{CH}_4,2} \cdot x_{\text{H}_2\text{O},2}}$$

При фиксированных значениях T_2 , p и β для нахождения решения ξ_2 уравнения (2.17a) воспользуемся методом дихотомии (методом деления отрезка пополам). В интервале (0, 1) выбираются два значения ξ_2 , при которых знаки $F(\xi_2, T_2, p)$ различаются (следовательно, корень уравнения (2.17a) находится между выбранными значениями ξ_2), затем исследуется знак $F(\xi_2, T_2, p)$ посередине между этими значениями. Таким образом, исследуемый интервал значений ξ_2 сужается вдвое: он выбирается между средним и одним из начальных значений ξ_2 так, чтобы знаки $F(\xi_2, T_2, p)$ при них были различны. Процедура деления исследуемого интервала пополам продолжается до тех пор, пока не будет достигнута заданная точность определения величины ξ_2 .

На рис.2.3 представлены рассчитанные зависимости равновесной степени превращения метана $\xi_2(T_2)$ при разных давлениях p и отношениях β .



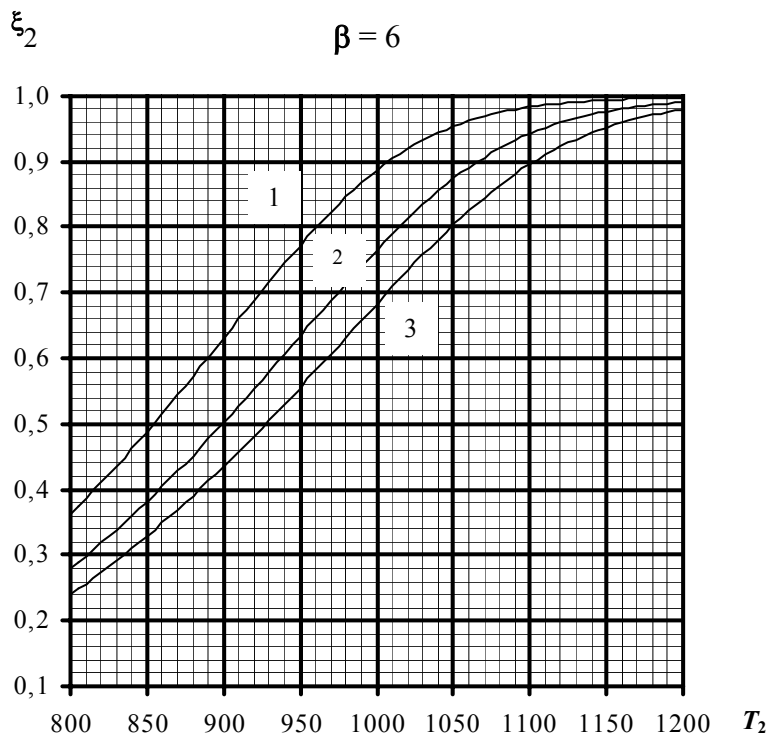
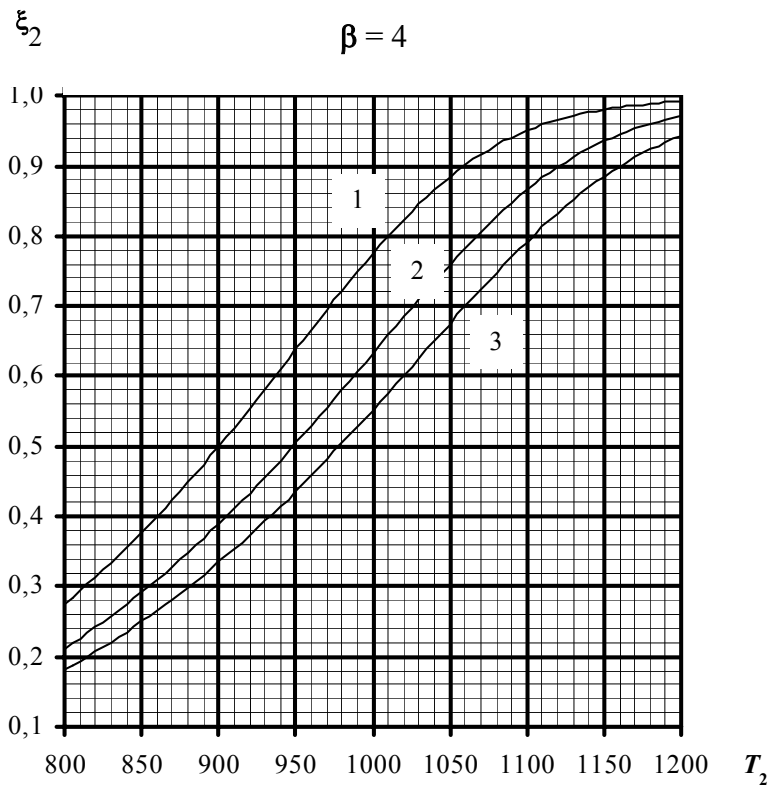


Рис.2.3. Зависимости равновесной степени превращения метана ξ_2 от температуры T_2 на выходе реакционных труб Т.П. при различных значениях параметра β и давления: 1 – $p = 10$ бар, 2 – 20, 3 – $p = 30$ бар.

Как видно, равновесная степень конверсии метана возрастает при увеличении T_2 и β и при уменьшении общего давления в системе p . Однако имеются технические ограничения на область изменения этих параметров. Увеличение температуры ограничено термической устойчивостью конструкции Т.П. и связано с повышением расхода сжигаемого топлива. Максимальная рабочая температура стенок реакционных труб современных трубчатых печей не должна превышать $900 - 930^\circ\text{C}$ [7, 8, 9]. Увеличение параметра β влечет за собой увеличение объемов аппаратов, повышение расходов энергии на приготовление пара и на преодоление механического трения при движении смеси через аппараты. Снижение давления приводит к уменьшению скоростей химических реакций и увеличению требуемых объемов аппаратов. В заключение отметим, что в действующих трубчатых печах, несмотря на высокие объемные скорости протекания газовой смеси через реакционные трубы, достигается степень превращения метана, близкая к равновесной [8, 9]