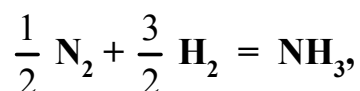


## 2.4. Уравнения материального и энергетического баланса вторичного реформинга метана

### 2.4.1. Расчет потока воздуха для получения азотоводородной смеси требуемого состава

Как уже отмечалось, на выходе Ш.Р. в энерготехнологической схеме производства аммиака получают смесь газов с требуемым содержанием азота для последующего синтеза аммиака. В данном разделе показано, как, используя уравнения материального баланса, рассчитать необходимое соотношение между сырьевым потоком  $\text{CH}_4$ , поступающим в реакционные трубы Т.П., и потоком воздуха, подаваемым в Ш.Р. (рис. 2.4).

Монооксид углерода, получаемый на выходе Ш.Р., практически полностью вступает затем в реакцию (2.2) с водяным паром в следующих за Ш.Р. конвертерах 5 и 6 (рис. 2.1) и таким образом заменяется в смеси эквивалентным количеством молей водорода. Для синтеза аммиака соотношение компонентов в азотоводородной смеси должно быть близким к стехиометрическому согласно уравнению реакции



следовательно, на выходе Ш.Р. необходимо получить отношение суммарного количества водорода и монооксида углерода к азоту, близкое к 3:1.

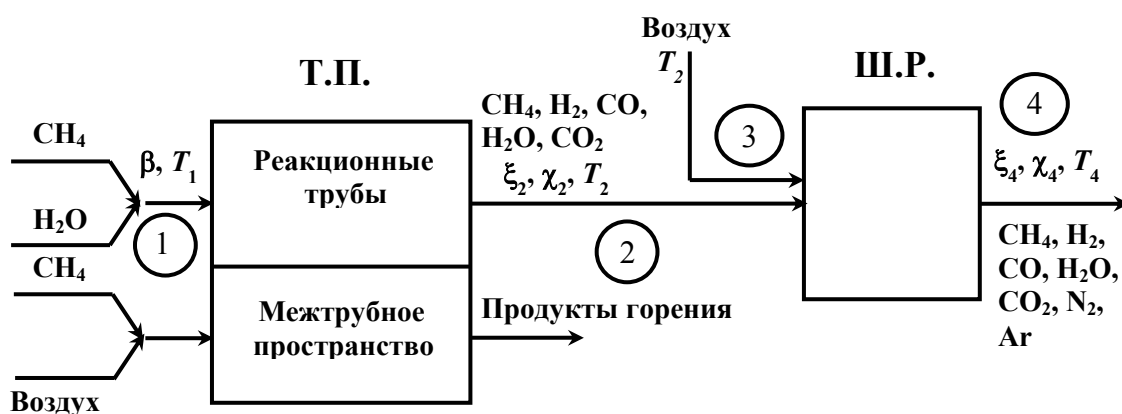


Рис. 2.4. К анализу расширенной подсистемы, включающей реакционные трубы и шахтный реактор.

Однако в связи с тем, что часть водорода из азотоводородной смеси используется на гидрирование остаточных количеств  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в метанаторе 8, а часть – на гидрирование сернистых соединений в аппарате сероочистки 1, соотношение суммарного количества водорода и монооксида углерода к азоту на выходе Ш.Р. должно быть несколько большим, чем 3 – от 3.05 до 3.1 [7]. Это отношение зависит от количества серосодержащих веществ в природном газе, от глубины конверсии  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  и глубины очистки азотоводородной смеси от диоксида углерода. Примем для определенности

$$\gamma = \frac{\dot{q}_{\text{H}_2,4} + \dot{q}_{\text{CO},4}}{\dot{q}_{\text{N}_2,4}} = 3.05 \quad (2.27)$$

(нумерация входов и выходов дана на рис. 2.4).

Так как мольные доли основных компонентов воздуха равны

$$x_{\text{O}_2} = 0.21, \quad x_{\text{N}_2} = 0.78, \quad x_{\text{Ar}} = 0.009,$$

имеем следующее соотношение между потоками компонентов и суммарным потоком воздуха на входе 3 в Ш.Р.:

$$\dot{q}_{\text{O}_2,3} : \dot{q}_{\text{N}_2,3} : \dot{q}_{\text{Ar},3} : \dot{q}_{\text{воздух},3} = 0.21 : 0.78 : 0.009 : 1. \quad (2.28)$$

Составим уравнения материального баланса по химическим элементам для расширенной подсистемы, включающей реакционные трубы Т.П. и Ш.Р. (рис.2.4).

Баланс по азоту (пренебрегая количеством азота, поступающим через блок сероочистки со вспомогательным потоком азотоводородной смеси):

$$\dot{q}_{\text{N}_2,4} = \dot{q}_{\text{N}_2,3} \quad (2.29)$$

Баланс по углероду для рассматриваемой подсистемы (на вход 3 углеродсодержащие вещества не поступают):

$$\dot{q}_{\text{CH}_4,1} - \dot{q}_{\text{CH}_4,4} - \dot{q}_{\text{CO},4} - \dot{q}_{\text{CO}_2,4} = 0 \quad (2.30)$$

Баланс по кислороду в предположении, что кислород полностью расходуется на процессы окисления в Ш.Р. ( $\dot{q}_{\text{O}_2,4} = 0$ ):

$$\dot{q}_{\text{H}_2\text{O},1} + 2\dot{q}_{\text{O}_2,3} - \dot{q}_{\text{H}_2\text{O},4} - \dot{q}_{\text{CO},4} - 2\dot{q}_{\text{CO}_2,4} = 0 \quad (2.31)$$

Баланс по водороду:

$$4\dot{q}_{\text{CH}_4,1} + 2\dot{q}_{\text{H}_2\text{O},1} - 4\dot{q}_{\text{CH}_4,4} - 2\dot{q}_{\text{H}_2,4} - 2\dot{q}_{\text{H}_2\text{O},4} = 0 \quad (2.32)$$

Обозначим через  $\xi_4$  степень превращения метана, достигаемую на выходе Ш.Р.,

$$\xi_4 = \frac{\dot{q}_{\text{CH}_4,1} - \dot{q}_{\text{CH}_4,4}}{\dot{q}_{\text{CH}_4,1}} \quad (2.33)$$

Аналогично тому, как это делалось для реакционных труб Т.П., выразим из системы уравнений (2.30) – (2.33) все неизвестные потоки веществ на выходе из Ш.Р. через входные потоки веществ, степень превращения  $\xi_4$  и долю питающего

потока метана, превращаемого в диоксид углерода  $\chi_4 = \frac{\dot{q}_{\text{CO}_2,4}}{\dot{q}_{\text{CH}_4,1}}$ .

Из (2.33) следует

$$\dot{q}_{\text{CH}_4,4} = \dot{q}_{\text{CH}_4,1}(1 - \xi_4), \quad (2.34)$$

из (2.30) и (2.33) имеем

$$\dot{q}_{\text{CO},4} = \dot{q}_{\text{CH}_4,1}(\xi_4 - \chi_4), \quad (2.35)$$

из (2.31) и (2.35) следует

$$\dot{q}_{\text{H}_2\text{O},4} = \dot{q}_{\text{CH}_4,1}(\beta - \xi_4 - \chi_4) + 2\dot{q}_{\text{O}_2,3} \quad , \quad (2.36)$$

из (2.32), (2.33) и (2.36) получается

$$\dot{q}_{\text{H}_2,4} = \dot{q}_{\text{CH}_4,1}(3\xi_4 + \chi_4) - 2\dot{q}_{\text{O}_2,3} \quad . \quad (2.37)$$

Теперь можно подставить в уравнение (2.27) выражения (2.37) и (2.35) для потоков  $\dot{q}_{\text{H}_2,4}$  и  $\dot{q}_{\text{CO},4}$ , а также полученное из соотношений (2.28) и (2.29)

выражение для потока  $\dot{q}_{\text{N}_2,4} = \frac{0.78}{0.21} \dot{q}_{\text{O}_2,3}$ , откуда следует:

$$4 \xi_4 \dot{q}_{\text{CH}_4,1} = \left( 2 + \frac{0.78 \cdot \gamma}{0.21} \right) \dot{q}_{\text{O}_2,3}$$

или

$$\dot{q}_{\text{O}_2,3} = \alpha \xi_4 \dot{q}_{\text{CH}_4,1}, \quad (2.38)$$

где  $\alpha = 4 / \left( 2 + \frac{0.78 \cdot \gamma}{0.21} \right)$ ;  $\alpha \approx 0.30$  при  $\gamma = 3.05$ .

Как следует из (2.38) и (2.28), отношение потока воздуха на входе в Ш.Р. к сырьевому потоку  $\text{CH}_4$  на входе в Т.П. должно быть равно

$$\frac{\dot{q}_{\text{воздух},3}}{\dot{q}_{\text{CH}_4,1}} = \frac{\alpha \cdot \xi_4}{0.21} \quad . \quad (2.39)$$

Необходимо подчеркнуть, что целевым показателем работы отделения конверсии природного газа является не сама по себе степень превращения метана, а количество производимой азотоводородной смеси в расчете на моль конвертируемого метана. Однако из (2.39) следует, что поток воздуха на входе в Ш.Р. пропорционален величине  $\xi_4$ , значит, поток азота на выходе из Ш.Р. и поток азотоводородной смеси, производимой отделением конверсии, пропорциональны степени превращения метана.

#### Упражнение.

Убедитесь, что суммарный поток  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  на выходе Ш.Р. пропорционален  $\xi_4$ .