

Л.Н.Морозов, А.В.Буров

# **РАСЧЕТ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРОИЗВОДСТВАХ АММИАКА, МЕТАНОЛА И КАРБАМИДА**

Учебное пособие



Иваново  
2013

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Ивановский государственный химико-технологический университет

Л.Н.Морозов, А.В.Буров

**РАСЧЕТ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
В ПРОИЗВОДСТВАХ АММИАКА, МЕТАНОЛА И КАРБАМИДА**

Учебное пособие

Иваново 2013



УДК 66.011(07)

**Морозов, Л.Н.**

Расчет гетерогенных химических процессов в производствах аммиака, метанола и карбамида: учебное пособие / Л.Н.Морозов, А.В.Буров; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2013. -76 с.

Учебное пособие по расчету основного технологического оборудования, составлению и решению математического описания гетерогенных химических процессов в производствах аммиака, метанола и карбамида. Издание включает описание гетерогенно-каталитических и массообменных процессов производств аммиака, метанола и карбамида. Приведены литературные данные по кинетике каталитических реакций и приемам их математического описания, необходимого для расчета реального промышленного аппарата. Подобраны критериальные уравнения для расчета коэффициентов массоотдачи и теплоотдачи в гетерогенных процессах катализа, абсорбции и ректификации. Приведены эскизы основных аппаратов для промышленной реализации данных технологических процессов.

Предназначено для подготовки магистров по направлению «Химическая технология» при прохождении курса «Гетерогенно-каталитические процессы в технологии неорганических веществ» по профилю «Химическая технология неорганических веществ и материалов».

Табл.3.Ил.24. Библиогр.: 30 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

*Рецензенты:*

доктор технических наук, профессор **А.Г.Липин**

(Ивановский государственный химико-технологический университет);

кандидат технических наук, доцент **А.К.Лихачев**

(Ивановский государственный политехнический университет)

© Морозов Л.Н., Буров А.В., 2013

© ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет», 2013



## ВВЕДЕНИЕ

Современная схема переработки углеводородного сырья, в частности природного газа, с целью получения потребительских товаров – полимерных материалов, минеральных удобрений, красителей, взрывчатых веществ и прочих продуктов предполагает производство аммиака и метанола в качестве полупродуктов. Карбамид, наряду с использованием в качестве азотного удобрения, является исходным веществом для получения карбамидоформальдегидных и других смол.

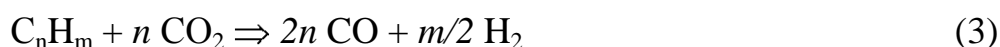
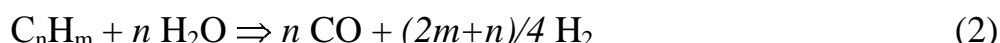
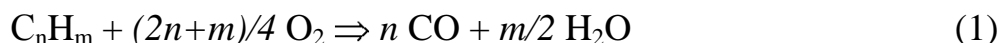
Рассматриваемые здесь производства также включают несколько технологических стадий – паро-кислородной конверсии углеводородов, очистки природного и технологических газов, синтеза, выделения и хранения продуктов. Данные операции в техническом плане являются достаточно сложными - они насыщены каталитическими и массообменными процессами. Поскольку мировой объем производства данных продуктов огромен, работы по усовершенствованию катализаторов, химического оборудования и технологических схем не прекращаются. Единичная мощность промышленных агрегатов достигла ~1500-2000 т аммиака в сутки, пробег гетерогенных катализаторов составляет 5-10 лет, энергопотребление доведено до уровня ~30-35 ГДж на тонну аммиака. Научные и технические разработки по данной отрасли химической промышленности приведены и продолжают освещаться в специальной технической, учебной и периодической литературе [1-4].

Расчет оборудования и выбор оптимальных режимов его эксплуатации производится на базе изучения термодинамики, кинетики и математического моделирования физико-химических процессов, лежащих в основе данной технологии. В этой связи, цель настоящего пособия состоит в ознакомлении студента с некоторыми приемами описания каталитических и массообменных процессов, имеющих место в производствах аммиака, метанола и карбамида и подходах к решению соответствующих математических моделей.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

### *Риформинг природного газа*

**Риформинг** (или конверсия) природного газа – это процесс парциального окисления углеводородов смесью окислителей: кислорода, водяного пара, диоксида углерода с целью получения водорода или синтез-газа для дальнейшего получения более сложных продуктов. Химическую реакцию обычно описывают следующими уравнениями:



Данные уравнения весьма поверхностно отображают сложный механизм гетерогенно-каталитической реакции, но для проведения расчетов материальных и тепловых балансов процесса их вполне достаточно. Минимальное число уравнений (или *независимых маршрутов*), описывающих рассматриваемую химическую реакцию, определится как:

$$M=B-\mathcal{E},$$

где

**B** - число участвующих в реакции веществ;

**Э** - число элементов, в результате перераспределения которых образуются данные вещества.

Набор и соотношение между окислителями определяются построением общей технологической схемы, параметрами процесса, конструкцией реакторов, требованиями к составу синтез-газа. Для синтеза аммиака соотношение водорода и азота в синтез-газе должно соответствовать стехиометрии данной реакции  $\{H_2/N_2=3\}$ , поэтому в схеме конверсии используется воздух или воздух, обогащенный кислородом. В процессах синтеза метанола или более высоких спиртов соотношение между водородом и оксидами углерода задается функционалом  $\{f = (H_2-CO_2)/(CO+CO_2)\}$ , в котором учитываются маршруты гидрирования оксидов углерода до целевого продукта и паровой конверсии монооксида углерода. Поэтому в состав окислителей включают углекислоту [5,6] .



Поскольку реакция конверсии углеводородов идет с увеличением числа молей, повышение давления снижает равновесную степень переработки исходных веществ. В то же время, с целью увеличения производительности аппаратов и снижения энергетических затрат на стадии компремирования синтез-газа, выгодно проводить процесс при повышенном давлении. Но поскольку маршруты паровой и углекислотной конверсии эндотермичны, можно повысить температуру в реакторе и таким образом компенсировать неблагоприятное влияние давления на равновесие реакции.

Наряду с газообразными продуктами реакции, в данной системе возможно образование свободного углерода, которое для процесса конверсии метана представляют следующими уравнениями химической реакции:



Однако в совокупности с уравнениями реакции (1)-(4) для расчета равновесного состава реакционной смеси или материального баланса вполне достаточно одного из уравнений (5) или (6), поскольку второе является производным и может быть получено путем алгебраического сложения нескольких других уравнений системы. Как правило, процесс конверсии проводят с большим избытком водяного пара против стехиометрии реакции, поскольку углерод при температуре каталитического процесса окисляется паром согласно следующему уравнению:



Таким образом удастся избежать выделения свободного углерода, закоксовывания и дезактивации катализатора.

### ***Расчет равновесного состава реакционной смеси***

*Равновесный состав* реакционной смеси определяется путем решения одного или системы алгебраических уравнений, отображающих закон действующих масс:  $K_{pj}(P_i^*)$ , ( $K_{pj}$  - константа равновесия  $j$ -го маршрута,  $P_i^*$  - равновесное парциальное давление (или концентрация)  $i$ -го компонента,  $i=1, I, j=1, J$ ).





Численное решение таких систем в широком диапазоне изменения параметров может оказаться достаточно сложным, так как они, как правило, имеют много решений, а вычислительные алгоритмы, применяемые для их решения, являются итерационными. Поэтому очень часто при решении конкретной задачи возникают проблемы с подбором начальных приближений к искомому решению. Начальные приближения определяются при помощи анализа поведения зависимостей, включённых в систему: исследование частных производных, производных по различным направлениям и градиентов. В результате локализуются интервалы, в которых изменяются искомые величины.

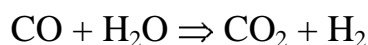
Если газовая смесь не подчиняется законам идеальных газов, вместо парциальных давлений используют фугитивности компонентов  $\{f_i = \gamma P_i, \gamma - \text{коэффициент фугитивности компонента для данных условий}\}$ . Константы равновесия вычисляются по уравнению нормального сродства:  $\Delta G^0(T) = -RT \ln K_p$ ; как правило, это хорошо выверенные температурные регрессии [1,2,6]. При пользовании ими следует обратить внимание на размерность константы равновесия и, при необходимости, привести в соответствие с применяемой системой единиц.

В ряде случаев расчет равновесного состава для конкретного процесса можно существенно упростить, т.к. константы равновесия и скорости превращения веществ по отдельным маршрутам оказываются достаточно большими, и состав смеси на выходе из реактора определится расчетом равновесия только части их с учетом полного превращения компонентов по быстрым маршрутам.

*Например*, при парокислородном риформинге природного газа на никелевых катализаторах маршруты окисления углеводородов с молярной массой больше метана кислородом и водяным паром оказываются достаточно быстрыми, и на выходе из реактора углеводороды и кислород в пределах точности проводимых расчетов не обнаруживаются. Это дает возможность рассчитать равновесный состав смеси по двум маршрутам, которые включают идентифицируемые вещества: метан, моно- и диоксид углерода, водород и водяной пар. Обычно в качестве независимых уравнений берут маршруты паровой конвер-



сии метана и паровой конверсии монооксида углерода, поскольку для них в технической литературе несложно найти значения констант равновесия.



Закон действующих масс в этом случае запишется следующим образом:

$$\begin{cases} K_{p1}(T) = \left( \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{eq}, \\ K_{p2}(T) = \left( \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{eq}. \end{cases} \quad (9)$$

В свою очередь, парциальные давления и концентрации компонентов необходимо выразить через начальный состав парогазовой смеси, который в технологических расчетах обычно задается в виде соотношений мольных (или объемных) потоков перед их смешением: пар/газ  $\{n_n\}$ , кислород/газ  $\{n_k\}$ , углекислота/газ  $\{n_y\}$ . Таким образом, сначала нужно записать начальный состав парогазовой смеси по влажному газу.

*Пример.* Для процесса парокислородной конверсии природного газа состава (сухой газ):

$\text{CH}_4 - 92,0 \text{ об.}\%$

$\text{C}_2\text{H}_6 - 3,5 \text{ “}$

$\text{C}_3\text{H}_8 - 2,0 \text{ “}$

$\text{C}_4\text{H}_{10} - 1,0 \text{ “}$

$\text{CO}_2 - 1,5 \text{ “}$

Соотношение пар/газ – 2,0

Соотношение кислород/газ – 0,5,

пересчет концентраций компонентов на влажный газ проводится следующим образом:

- технический кислород, подаваемый в реактор, содержит примеси азота (в данном примере содержание азота в кислороде - 3 об.%), что необходимо учесть при расчете концентраций;





- общий объем смеси (на 100 нм<sup>3</sup> природного газа):

$$V_0 = \sum V_{oi} = 100 + 100n_n + 100n_k/N_{ок}$$

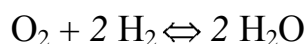
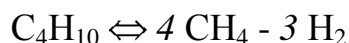
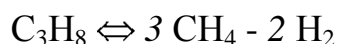
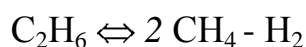
где

$N_{ок}$  - концентрация кислорода в техническом кислороде, *мол.д.*

Концентрации компонентов смеси (по влажному газу) определяются по формуле, *об.д.*:

$$N_{oi}(\text{вл.г.}) = \frac{V_{oi}}{\sum V_{oi}}.$$

Расчет равновесного состава конвертированного газа ведется по уравнениям двух маршрутов: паровой конверсии метана и монооксида углерода, т.к. остальные углеводороды и кислород по условиям данного гетерогенно-каталитического процесса расходуются полностью, однако они должны быть учтены в общем балансе химической реакции. Для этого данные реагенты нужно расписать на вещества, участвующие в расчетных уравнениях:



При этом общий объем смеси уменьшится на величину объема кислорода, начальные приведенные  $\{N_{oi}^*\}$  концентрации метана и воды увеличатся, а водорода уменьшится, в соответствии со стехиометрией балансовых реакций, и для рассматриваемого примера, составят, *мол.д.*:

$$N_{CH_4}^* = \frac{26,17 + 2 \cdot 1,0 + 3 \cdot 0,57 + 4 \cdot 0,28}{100,0 - 14,22} = 0,3614;$$

$$N_{H_2}^* = \frac{-1,0 - 2 \cdot 0,57 - 3 \cdot 0,28 - 2 \cdot 14,22}{100,0 - 14,22} = -0,3663;$$

$$N_{H_2O}^* = \frac{56,9 + 2 \cdot 14,22}{100,0 - 14,22} = 0,9949.$$

Далее вводятся две неизвестные величины (по ключевым компонентам смеси):



$x$  - количество молей прореагировавшего метана из одного моля исходной парогазовой смеси;

$y$  - количество молей диоксида углерода, образовавшегося из одного моля исходной смеси.

Используя введенные неизвестные, выражаем текущие числа молей всех компонентов, приведенные текущие концентрации и парциальные давления компонентов. Подставляя их выражения в уравнения законов действующих масс, получаем систему нелинейных алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} K_{p1}(T) = \frac{(x-y)(3x+y-0,3663)^3}{(0,3614-x)(0,9949-x-y)} \frac{P_{\text{общ}}^2}{(1+2x)^2}, \\ K_{p2}(T) = \frac{(0,005+y)(3x+y-0,3663)}{(x-y)(0,9949-x-y)}. \end{cases} \quad (10)$$

из решения которых и определяются равновесные значения  $x$  и  $y$ . После этого рассчитываем равновесный состав конвертированного газа на сухой или влажный газ (табл.1).

Поскольку в реальном промышленном процессе равновесное состояние системы, как правило, не достигается, необходимо количественно оценить приближение состава реакционной смеси к равновесному значению. Степень приближения конкретного маршрута к состоянию термодинамического равновесия можно оценить различным образом. Этой величиной может быть соотношение текущих парциальных давлений компонентов и константы равновесия:  $\varphi_j(P_j)/K_{pj}$ , или соотношение величин текущей и равновесной концентраций (парциальных давлений) ключевого компонента:  $P_j/P_i^*$ , или температура, при которой должна находиться система, чтобы данный состав смеси оказался равновесным.

Задаваясь степенью приближения к равновесию  $\{\zeta\}$  через соотношение  $\varphi_j(P_j)/K_{pj}$ , можно получить рабочие концентрации компонентов реакционной смеси сразу после решения системы уравнений закона действующих масс. Для



Таблица 1

Расчет равновесного состава парогазовой смеси  
 (  $t=950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=3\text{ МПа}$ ,  $n_{\text{вп}}=2$ ,  $n_{\text{к}}=0,5$  )  
*{Решение системы уравнений:  $x=0,341$ ,  $y=0,107$ }*

Техноло- гические потоки	Состав потоков, об.%	Объемы потоков (на 100 нм <sup>3</sup> прир.газа)	Состав смеси по влажн. газу, об.%, реальн. привед.		Текущие числа молей смеси (на 1 моль прив.состава)	Равновесный состав смеси, об.%, по вл.газу    по сух.газу	
1.Природный газ	100,0	100,0					
CH <sub>4</sub>	92,0	92,0	26,17	36,14	0,3614-x	1,21	1,80
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,5	3,5	1,00	-	-	-	-
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,0	2,0	0,57	-	-	-	-
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,0	1,0	0,28	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	1,5	1,5	0,43	0,50	0,0050+y	6,66	9,87
CO	-	-	-	-	x-y	13,91	20,61
H <sub>2</sub>	-	-	-	-36,63	-0,3663+3x+y	45,41	67,28
2.Водяной пар	100,0	200,0	56,10	99,49	0,9949-x-y	32,51	$n_{\text{вп}}=0,48$
3.Техн.кислород	100,0	51,5					
O <sub>2</sub>	97,0	50,0	14,22	-	-	-	-
N <sub>2</sub>	3,0	1,5	0,43	0,50	0,0050	0,30	0,44
Всего		351,5	100,00	100,00	1+2x	100,00	100,00



этого в математическом описании системы необходимо домножить константу равновесия соответствующего маршрута на заданное соотношение -  $\zeta$ .

Степень достижения равновесия в реакторе обуславливается скоростью химической реакции в данных условиях и нагрузкой на катализатор по сырью. Как правило, нагрузку характеризуют так называемой, объемной скоростью газового потока  $\{W, \text{ч}^{-1}\}$ , где расход углеводородного сырья  $\{V_0, \text{м}^3/\text{ч}\}$  относят к объему слоя катализатора  $\{V_c, \text{м}^3\}$ .

При расчете скорости химической реакции пользуются кинетическими уравнениями, т.е. зависимостью скорости образования (или расходования) одного из компонентов от температуры и состава реакционной смеси  $\{\omega(T, P_i), (\text{кмоль}/\text{с} \cdot \text{м}_k^3)\}$ . Вид кинетического уравнения, в известной мере, отражает предполагаемый механизм химических превращений, который для гетерогенно-каталитических реакций оказывается достаточно сложным. Для паровой конверсии метана на основании схемы поверхностных превращений, включающих диссоциативную адсорбцию метана, окисление метиленовых радикалов водой и образование гидроксиметиленовых радикалов, которые в свою очередь диссоциируют на монооксид углерода и водород, выведено следующее кинетическое уравнение [7]:

$$\omega = \frac{k_1 P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \frac{\varphi}{K_p})}{P_{\text{H}_2\text{O}} + l_2 P_{\text{H}_2}^2 + l_3 P_{\text{H}_2}^3}, \quad (11)$$

где

$k_1, K_p$  – константы скорости и равновесия химической реакции;

$l_2, l_3$  – отношения констант скоростей отдельных элементарных стадий;

$\varphi$  – соотношение текущих парциальных давлений реагентов;

согласно стехиометрии химической реакции:

$$\varphi = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

В узких диапазонах изменения температуры и состава реакционной смеси используют уравнения кинетики и более простого вида. Производительность всего реактора в общем виде определится интегралом вида:



$$\Delta X = \int_0^{v_c} \omega(T, P_i, v) dv, \quad (12)$$

где

$\Delta X$  – изменение потока ключевого компонента, кмоль/с;

$v_c$  – объем слоя катализатора, м<sup>3</sup>.

Она рассчитывается путем решения дифференциального уравнения:

$$\frac{dX}{dv} = \omega(T, P_i, v), v \in [0-v_c]. \quad (13)$$

Как правило, интегрирование проводится с использованием численных методов разной степени сложности и точности. Для решения можно использовать как одношаговые методы Рунге-Кутты различного порядка точности, так и многошаговые методы семейства Адамса, которые являются более экономичными, так как при одинаковой точности требуют меньшего количества вычислений правых частей системы [10-12].

### ***Паровая конверсия монооксида углерода***

Данная реакции проводится как самостоятельный каталитический процесс с целью получения водорода путем восстановления воды монооксидом углерода (4). Реакция проходит без изменения числа молей реагентов, поэтому давление не влияет на равновесный состав смеси, но для увеличения производительности реактора процесс проводят при повышенном давлении. В качестве промышленных катализаторов используют высокотемпературные железо-хромовые (350-450 °С) и низкотемпературные медь-цинк-алюминиевые (200-250 °С) системы. Поскольку реакция экзотермическая, снижение температуры ведет к увеличению равновесной степени конверсии монооксида углерода, и процесс стремятся закончить при возможно более низкой температуре.

Для расчета скорости реакции и производительности аппарата используют уравнения кинетики, предложенные разными авторами, чаще уравнение Г.Г.Щибри:

$$\omega = \frac{k P_{CO} P_{H_2O} (1 - \frac{\varphi}{K_p})}{A P_{H_2O} + P_{CO_2}}, \quad (14)$$



где

$k, K_p$  – константы скорости и равновесия химической реакции;

$A$  – отношение констант скоростей отдельных элементарных стадий;

$\varphi$  – соотношение текущих парциальных давлений реагентов, согласно стехиометрии химической реакции:

$$\varphi = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}.$$

### **Синтез аммиака**

Реакция синтеза аммиака (гидрирование молекулярного азота) протекает с уменьшением числа молей и выделением тепла, поэтому повышение давления и снижение температуры увеличивает равновесную концентрацию аммиака в реакционной смеси.



Промышленный синтез аммиака проводят на железных катализаторах в температурном диапазоне 350-500 °С. При этих температурах значение константы равновесия реакции невелико, и для увеличения степени переработки азота и водорода повышают давление в системе (в современных схемах ~30 МПа) [2,3,8].

Равновесный состав реакционной смеси рассчитывают по закону действующих масс:

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2} P_{N_2}^{1/2}}. \quad (16)$$

Температурный ряд для расчета константы равновесия реакции включает член, учитывающий неидеальность системы при высоких давлениях [1], что позволяет при математическом описании пользоваться парциальными давлениями компонентов. Если обозначить через  $x$  – количество образовавшегося аммиака (моль  $\text{NH}_3$ /моль исх. смеси), его легко определить из приведенного выше уравнения действующих масс:

$$K_p(T) = \frac{(N_{01}+x)(1-x)}{\left(N_{02}-\frac{3}{2}x\right)^{\frac{3}{2}} \left(N_{03}-\frac{1}{2}x\right)^{\frac{1}{2}} P}, \quad (17)$$





где

$N_{01}, N_{02}, N_{03}$  – концентрации аммиака, водорода и азота в исходной газовой смеси, мол.д.;

$P$  – общее давление в системе.

Для расчета скорости реакции обычно пользуются кинетическим уравнением Темкина-Пыжова:

$$\omega = k_1 P_{N_2} (P_{H_2}^3 / P_{NH_3}^2)^\alpha - (P_{NH_3}^2 / P_{H_2}^3)^{1-\alpha}. \quad (18)$$

При значении  $\alpha=0,5$  (для катализаторов на основе железа) данное уравнение можно преобразовать к следующему виду:

$$\omega = k_1 \frac{P_{N_2} P_{H_2}^{3/2}}{P_{NH_3}} \left(1 - \frac{\varphi}{K_p}\right). \quad (19)$$

### Синтез метанола

Синтез метанола из оксидов углерода и водорода представляют следующими уравнениями реакции [8]:



Однако для расчета равновесного состава реакционной смеси достаточно двух маршрутов (**B** - CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, **Э** - C, H, O; M=5-3=2). Если взять уравнения (9) и (11), закон действующих масс для данной реакции запишется следующим образом:

$$\begin{cases} K_{p1}(T) = \left(\frac{P_M}{P_{CO} P_{H_2}^2}\right)_{eq}, \\ K_{p2}(T) = \left(\frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}\right)_{eq}. \end{cases} \quad (23)$$

Выразив текущий состав реакционной смеси и парциальные давления компонентов через начальный состав и две неизвестные переменные:

$x$  – количество образующегося метанола, моль/моль исходной смеси,



$y$  – количество прореагировавшего диоксида углерода,  
моль/моль исх. смеси,

получим систему двух алгебраических уравнений, которые легко решаются с помощью математических операторов ПЭМ. Поскольку в целом реакция синтеза экзотермическая и сопровождается уменьшением объема газовой смеси, снижение температуры и повышение давления увеличивают равновесную степень переработки оксидов углерода и водорода.

Для расчета скорости реакции предложено несколько кинетических уравнений, которые базируются на разных представлениях о механизме синтеза метанола и, прежде всего, положении о том, что является первичным реагентом для гидрирования: моно- или диоксид углерод. Эти уравнения описывают реальный процесс синтеза на высокотемпературных (350-400 °С) цинкхромовых и низкотемпературных (200-280 °С) медьсодержащих катализаторах с разной точностью для широких диапазонов температур и составов реакционной смеси. Уравнение, предложенное В.М.Померанцевым, основано на физической модели гидрирования оксида углерода, с лимитирующей стадией диссоциативной адсорбции водорода на цинкхромовых катализаторах:

$$\omega = \frac{k P_{H_2} P_{CO}^{\frac{1}{4}}}{P_{CH_3OH}^{\frac{1}{4}}} \left( 1 - \frac{\varphi}{K_p} \right). \quad (24)$$

Для медьсодержащих катализаторов подобное уравнение предложено В.Е.Леоновым [6]:

$$\omega = \frac{k P_{H_2} P_{CO}^{\frac{1}{2}}}{P_{CH_3OH}^{\frac{2}{3}}} \left( 1 - \frac{\varphi}{K_p} \right). \quad (25)$$

Поскольку реакция описывается двумя маршрутами для расчета необходимо дополнить систему вторым уравнением, описывающим кинетику маршрута паровой конверсии монооксида углерода, например, вида (14).

Розовским А.Я. [9] предложен принципиально иной механизм синтеза метанола, предполагающий образование метанола путем гидрирования диоксида



углерода в рамках модели взаимодействия прочно хемосорбированных частиц. Система кинетических уравнений имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \omega_1 = \frac{k_1 K_1 P_{CO_2} P_{H_2} (1 - \frac{\varphi_1}{K_{p1}})}{K_1 P_{CO_2} + K_2 P_{H_2O} + K_1 K_2 P_{CO_2} P_{H_2O}}, \\ \omega_2 = \frac{k_2 K_2 P_{H_2O} P_{CO} (1 - \frac{\varphi_2}{K_{p2}})}{K_1 P_{CO_2} + K_2 P_{H_2O} + K_1 K_2 P_{CO_2} P_{H_2O}}, \end{cases} \quad (26)$$

где

$k_1, k_2$  – константы скоростей гидрирования диоксида углерода и паровой конверсии монооксида углерода;  
 $K_{p1}, K_{p2}$  – константы равновесия данных маршрутов;  
 $K_1, K_2$  – константы адсорбционного равновесия диоксида углерода и водяного пара.

При расчете промышленного реактора данные уравнения кинетики химической реакции входят в более сложную систему уравнений, включающую также уравнения теплового баланса, массо- и теплообмена.

## КОНСТРУКЦИИ РЕАКТОРОВ

Конструкции реакторов с гетерогенным катализатором должны обеспечивать лучшее приближение температурного и концентрационного профилей по объему аппарата к оптимальному, т.е. обеспечивающих максимальную скорость реакции. Это достигается секционированием всего объема катализатора на отдельные слои, установкой теплообменников как межслоевых, так и непосредственно в слое. В качестве теплоносителей используют как внешние хладагенты, например, очищенную воду для получения пара (рис.1), так и собственно питательную газовую смесь – в этом случае осуществляется рекуперация реакционного тепла (рис.2). Для снижения гидравлического сопротивления катализатора ход газовой смеси направляют по радиусу зернистого слоя, при этом проходное сечение слоя весьма существенно увеличивается. В такой конструкции можно использовать гранулы мелкого зёрнения и, таким образом, повысить степень использования объема катализатора (рис.3). Для удобства обслуживания, в частности загрузки и выгрузки катализатора, иногда делают горизон-



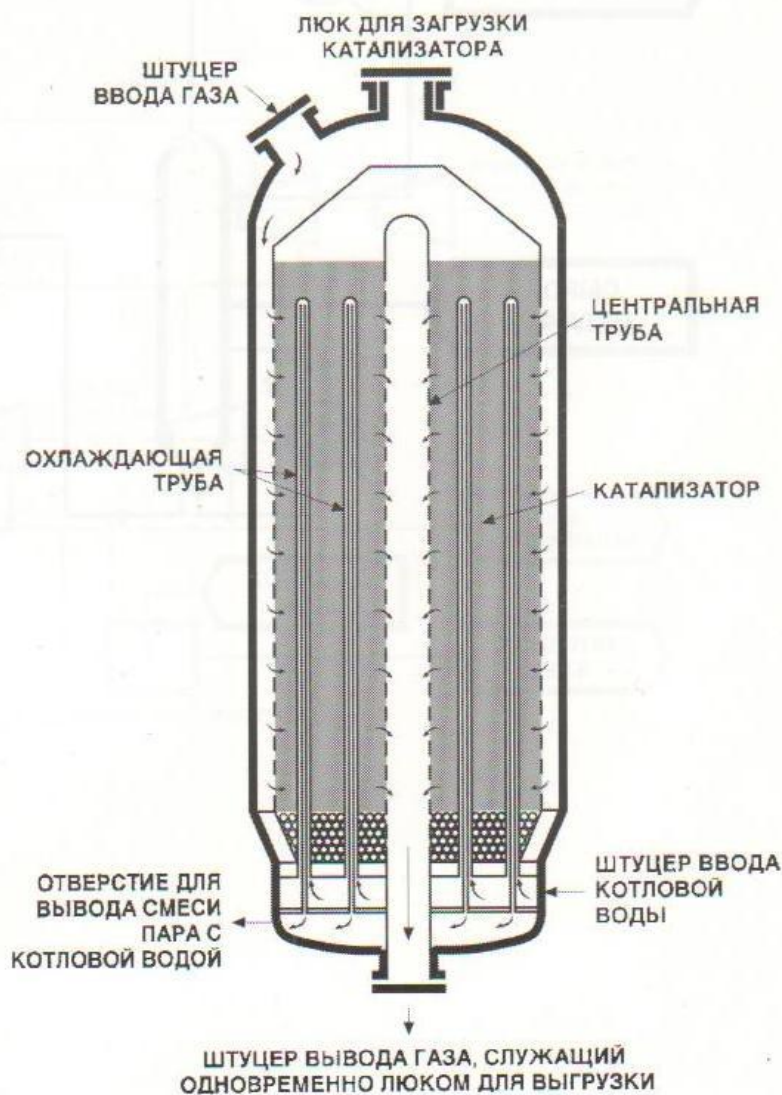


Рис.1. Колонна синтеза метанола со встроенным котлом-утилизатором

тальные колонны, которые по внутреннему устройству принципиально не отличаются от классических вертикальных аппаратов (рис.4).

Чтобы уменьшить стоимость аппарата, стремятся уменьшить использование высоколегированных сталей. Для этого конструкцию реактора проектируют так, чтобы избежать контакта горячей реакционной смеси с корпусом аппарата, изготовляемого из низколегированных сталей. В реакциях с участием оксидов углерода и водорода последний растворяется в металле и снижает его прочность (водородная коррозия), а монооксид углерода образует летучие карбонилы железа и никеля. Изнутри корпус высокотемпературного конвертора



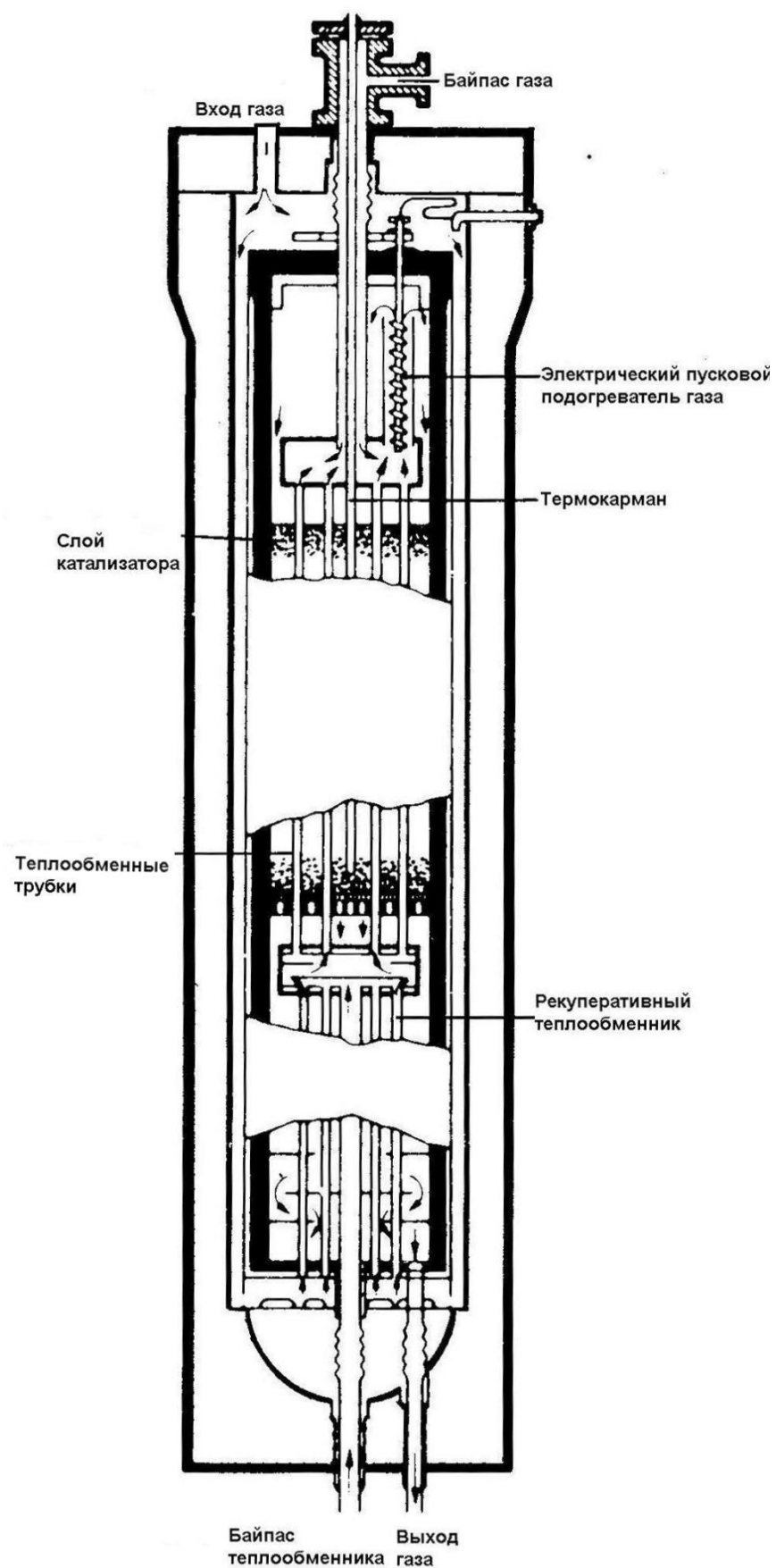


Рис.2. Колонна синтеза аммиака со встроенным теплообменником



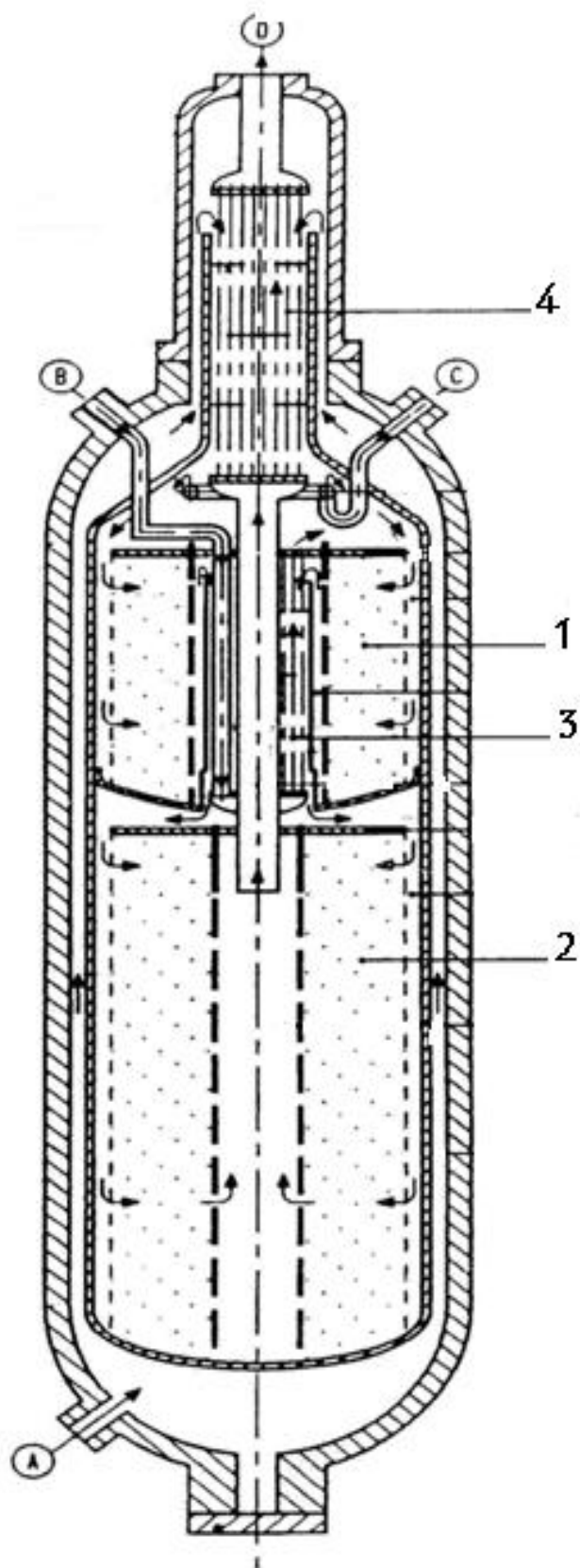


Рис.3. Двухполочная колонна синтеза аммиака с радиальной насадкой и промежуточным рекуперативным теплообменником:

1,2- полки с катализатором; 3,4- рекуперативные теплообменники;  
 А,В- основные входы синтез-газа, С- байпасный вход газа





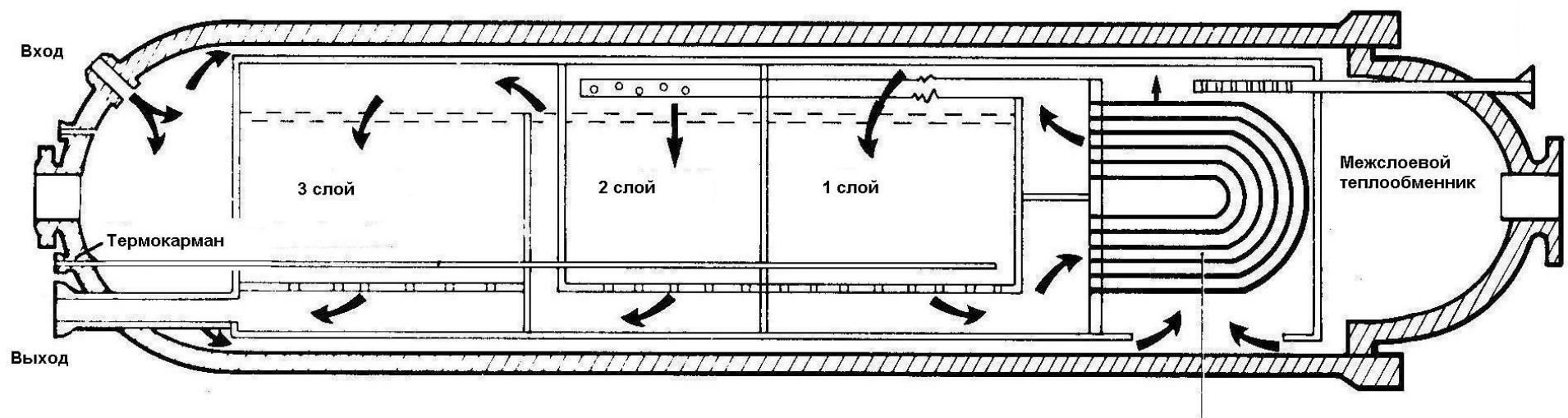


Рис.4. Горизонтальная колонна синтеза аммиака



футеруют огнеупорным материалом, а снаружи делают, так называемую, водяную рубашку (рис.5).

В трубчатых реакторах для риформинга углеводородов высокая температура в слое катализатора обеспечивается подводом высокопотенциального тепла от горячих дымовых газов через стенку реакционной трубы (рис.6). Температура наружной поверхности трубы составляет  $\sim 900^{\circ}\text{C}$ , поэтому для их изготовления используют специальную легированную жаропрочную хромоникелевую сталь.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Слой катализатора представляет собой гетерогенную систему, в которой поток газа (или жидкости) взаимодействует с неподвижными частицами катализатора, которые имеют форму разнообразных таблеток и гранул (рис.7). Химическое превращение протекает на развитой внутренней поверхности поверхности катализатора и сопровождается процессами переноса вещества и тепла. Здесь можно выделить следующие основные стадии [13]:

- перенос вещества и тепла внутри зерна катализатора;
- перенос вещества и тепла между наружной поверхностью зерен катализатора и потоком газа;
- перенос вещества и тепла по слою катализатора;
- теплообмен через наружные поверхности, контактирующие со слоем катализатора.

Эти составляющие каталитического процесса численно характеризуются коэффициентами переноса, которые можно вычислить по критериальным уравнениям гидравлики и теплообмена [14].

К настоящему времени разработаны модели процессов в зернистом слое катализатора различной степени сложности: квазигомогенная, двухфазная, ячеистая и прочие. Практическое использование той или иной модели, наряду с конструкцией аппарата и характеристикой среды, определяется уровнем ре-

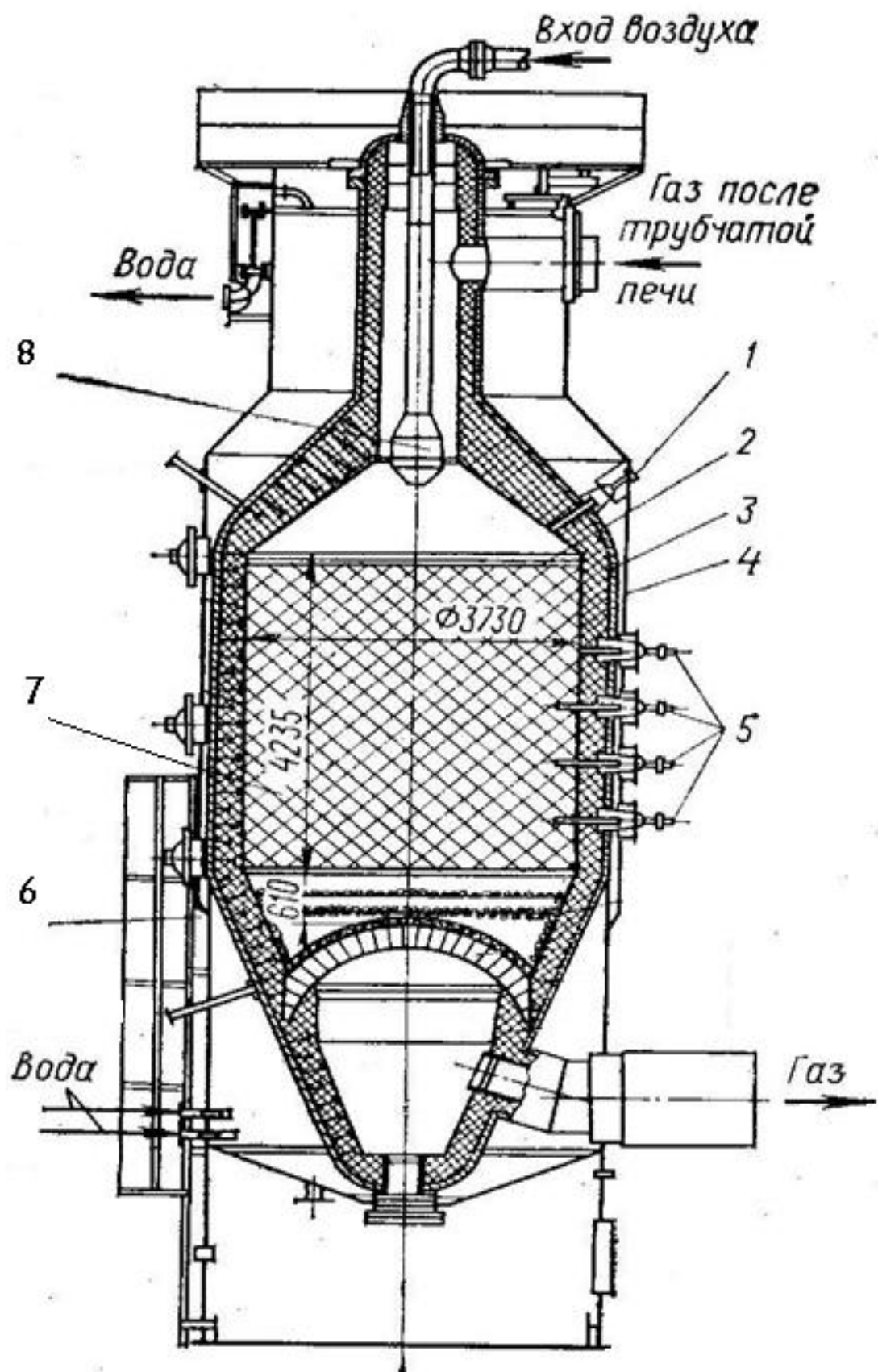


Рис.5. Шахтный конвертор природного газа:

1-стальной корпус; 2- керамическая плитка; 3- футеровка; 4- водяная рубашка; 5- термокарманы; 6- опорная юбка; 7- слой катализатора; 8- горелка



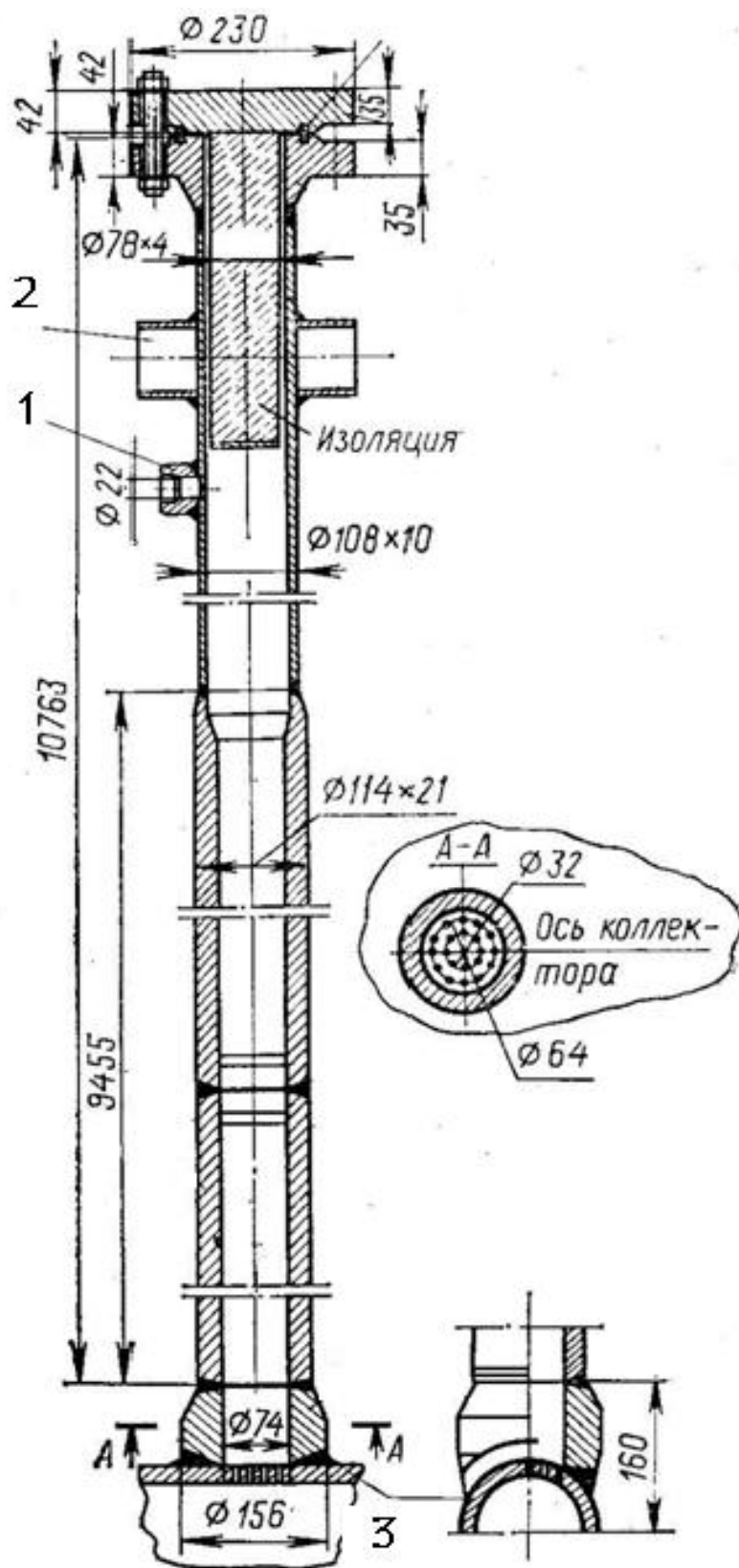


Рис.6. Реакционная труба парового риформинга природного газа:  
а- разрез вдоль оси коллектора; б- поперечный разрез; 1- газоподводящий  
штуцер; 2- опора для пружинной подвески; 3- секционный коллектор





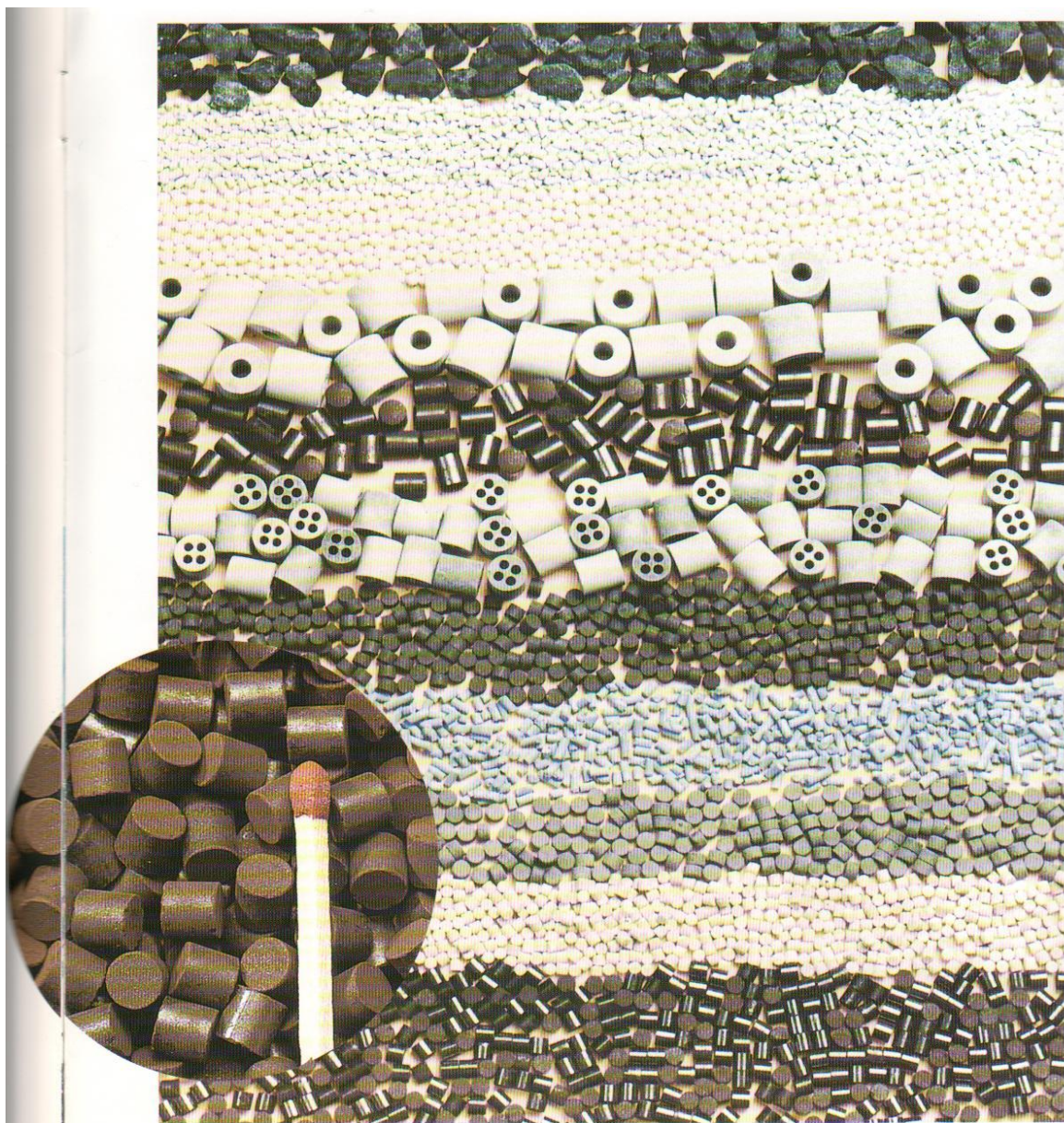


Рис.7. Гетерогенные катализаторы процессов получения аммиака и метанола. Очень часто для инженерных расчетов более простая и легкая в решении модель дает результаты вполне приемлемой точности, поскольку изменение ряда параметров может вносить незначительный вклад в общую картину развития процесса.

Гетерогенный процесс в аппарате описывается системой дифференциальных и алгебраических уравнений. Поскольку на процесс молекулярного переноса вещества и тепла здесь накладывается движение среды как целого, вопрос отделения молекулярного переноса от конвективного не является однозначным. Наиболее общее описание процессов переноса достигается если вообще не от-



делять молекулярные потоки от конвективных и пользоваться средними скоростями отдельных компонентов, включающими как молекулярный, так и конвективный перенос. При этом получается система уравнений многокомпонентной гидродинамики с силами взаимного трения.

В приближении независимой диффузии удобнее сохранить форму законов Фика и Фурье, дополнив их конвективными членами, отражающими движение потока как целого [15]. В этих рамках плотность потока вещества  $\{j, \text{кмоль}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)\}$  запишется как:

$$j = -D \operatorname{grad} C + uC, \quad (27)$$

где

$D$  – эффективный коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$u$  – линейная скорость потока,  $\text{м}/\text{с}$ ;

$C$  – концентрация компонента,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ .

а плотность теплового потока  $\{q, \text{Вт}/\text{м}^2\}$  как:

$$q = -\lambda \operatorname{grad} T + \sum_i j_i H_i, \quad (28)$$

где

$\lambda$  – теплопроводность среды,  $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ;

$T$  – температура,  $\text{К}$ ;

$H_i$  – энтальпия  $i$ -го потока,  $\text{Дж}/\text{моль}$ .

Для потоков вещества и тепла уравнения непрерывности (или неразрывности потоков) записываются следующим образом:

$$\operatorname{div} j_i = \omega_i, \quad (29)$$

$$\operatorname{div} q = 0,$$

$\operatorname{div}$  – оператор дивергенции, в декартовых координатах он имеет следующий вид:

$$\operatorname{div} \equiv \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}.$$

Для проточного реактора с постоянными концентрациями реагентов и температуры по радиусу аппарата для оценки объема катализатора достаточно модели реактора идеального вытеснения, так как вклад продольной диффузии и теплопроводности существенно меньше конвективного переноса вещества и





тепла. В этих рамках система дифференциальных уравнений материального и теплового балансов, описывающих каталитическую реакцию в квазигомогенной среде в отсутствие внешнего теплообмена, запишется следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{dX_{ij}}{dv} = \omega_j, \\ \frac{dT}{dv} = - \frac{\sum_j \Delta H_{rj} \omega_j}{\sum_i C_{pi} X_i}, \end{cases} \quad (30)$$

начальные условия :  $v = 0, X_i = X_{0i}, T = T_0$

где

$v$  – реакционный объем аппарата,  $m^3$ ;

$dX_{ij}$  – изменение потока  $i$ -го компонента по  $j$ -му маршруту,  $кмоль/с$ ;

$\Delta H_{rj}, \omega_j$  – изменение энтальпии за счет протекания реакции и скорость реакции по  $j$ -му маршруту.

Число уравнений материального баланса определится числом независимых уравнений, необходимых для описания химической реакции  $\{j=1, J\}$ .

Если концентрации реагентов в объеме потока и у поверхности катализатора существенно различаются, необходимо применять двухфазную модель процесса в зернистом слое, в которой заложены концентрации компонентов в объеме потока и у поверхности катализатора. Последние используются для расчета скорости реакции  $\{\omega(T, C_i^n)\}$ , согласно выбранному кинетическому уравнению. Математическое описание процесса усложняется в результате появления новых переменных и алгебраических уравнений, отображающих перенос вещества между поверхностью катализатора и потоком, вида:

$$\omega_{nep} = \beta S (C_i - C_i^n), \quad (31)$$

где

$\beta$  – коэффициент массоотдачи,  $м/с$ ;

$C_i^n$  – концентрация реагента у поверхности катализатора,  $кмоль/(с \cdot м^3)$ ;

$S$  – наружная поверхность слоя катализатора,  $м^2/м^3$ .

Поскольку катализатор является пористым материалом, и реакция в значительной мере идет на его внутренней поверхности, перенос реагентов в поровом пространстве может оказать весьма существенное влияние на наблюдае-



мую активность гранулы катализатора. В этом случае модель слоя необходимо дополнить описанием процессов переноса тепла и вещества по объему отдельной гранулы (или таблетки) катализатора. Здесь также имеются несколько подходов, позволяющих описать процессы переноса с разной степенью сложности и точности. Наиболее простым вариантом является представление пористого зерна в виде сферы, распространение реагирующего вещества в которой характеризуется эффективным коэффициентом диффузии, а тепла - коэффициентом теплопроводности. Тогда в сферической системе координат стационарный гетерогенный химический процесс в отдельном зерне катализатора опишется следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} D_{zi} \left( \frac{d^2 C_{zi}}{dr^2} + \frac{2dC_{zi}}{rdr} \right) + \sum \nu_{ij} \omega_j(C_{zi}, T_z) = 0, \\ \lambda_z \left( \frac{d^2 T_z}{dr^2} + \frac{2dT_z}{rdr} \right) - \sum \Delta H_{rj} \omega_j(C_{zi}, T_z) = 0, \end{cases} \quad (32)$$

$$i=1, I; \quad j=1, J$$

где

$D_{zi}$  - эффективный коэффициент диффузии  $i$ -го компонента в пористом зерне;

$\lambda_z$  - теплопроводность пористого вещества;

$C_{zi}$  - концентрация  $i$ -го компонента в поровом пространстве зерна

$T_z$  - температура зерна;

$\Delta H_{rj}$  - изменение энтальпии системы при протекании реакции по  $j$ -му маршруту;

$\nu_{ij}$  - стехиометрический коэффициент  $i$ -го компонента в  $j$ -м маршруте химической реакции.

Данная система обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка, где функциями являются концентрации компонентов и температура в зерне, а аргументом - радиус гранулы. При ее решении, в зависимости от постановки конкретной задачи, на неизвестные функции концентраций и температуры накладываются дополнительные условия, количество которых должно совпадать с порядком уравнений. К ним относятся:



- *начальные условия*, которые предполагают задание значений искомых функций и производных в одной (начальной) точке;

- *граничные (краевые) условия*, которые предполагают задание значений искомых функций и их производных в нескольких точках области изменения координаты:  $r \in [0; R]$  (как правило, на концах рассматриваемого отрезка).

Обычно их значения определяются в центре ( $r=0$ ) и на поверхности гранулы ( $r=R$ ). Граничные условия определяются либо численными значениями функций {например,  $C_i(R)$ ,  $T(R)$ }, либо значениями производных функций {например,  $dC_i/dr_{r=0}=0$ ,  $dT/dr_{r=0}=0$ }, либо линейными комбинациями из значений функций и их производных. Как правило, это выражения массовых или тепловых потоков к поверхности зерна:

$$D_i^* \frac{dC_i}{dr}_{r=R} = \beta_i (C_i - C_i(R)), \quad (33)$$

$$\lambda^* \frac{dT}{dr}_{r=R} = \alpha (C_i - C_i(R)). \quad (34)$$

Перенос вещества в поровом пространстве зависит от формы и радиуса пор, шероховатости стенок пор, что трудно точно описать количественно. Поэтому эффективный коэффициент диффузии можно определить как:

$$D_z^* = \chi D_r, \text{ (или } D_z^* = \chi D_m), \quad (35)$$

где

$\chi$  - коэффициент проницаемости;

$D_m$  - молекулярный коэффициент диффузии,  $m^2/c$ ;

$D_r = (1/D_m + 1/D_k)^{-1}$ ;

$D_k$  - кнудсеновский коэффициент диффузии.

Теплопередача по зернистому слою происходит через твердые частицы, точки их контакта, прилегающую к ним газовую прослойку и радиацией. Для расчета теплопроводности пористого твердого тела предложен ряд полуэмпирических формул, учитывающих теплопроводность отдельных зерен и режим движения газового потока через слой [13]. Обычно, соотношение теплопроводностей пористого тела и газа в поровом объеме находится в пределах 8-12.



## НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

### *Синтез карбамида*

Синтез карбамида из аммиака и диоксида углерода описывается следующими уравнениями химической реакции [16,17]:



Образование карбамата аммония (36) происходит с выделением тепла, а его дегидратация до карбамида (37) – с поглощением, поэтому зависимость равновесной степени конверсии диоксида углерода в карбамид от температуры реакции проходит через максимум. Поскольку хотя бы один из реагентов -  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  - уравнения реакции (36) находится в газовой фазе, повышение давления в системе увеличивает равновесную степень конверсии углекислоты в карбамид. Избыток аммиака связывает воду согласно уравнению (38) и, таким образом, также повышает равновесную конверсию диоксида углерода до целевого продукта. Поскольку в условиях промышленного синтеза ( $P \sim 20$  МПа,  $t \sim 180$  °С) реакционная смесь является гетерогенной (жидкость-газ), для расчета ее равновесного состава уравнения химической реакции необходимо дополнить уравнениями фазового равновесия отдельных компонентов. Кроме того, она не подчиняется законам идеальных смесей, поэтому в математическое описание должны входить уравнения для расчета коэффициентов активности и фугитивности для отдельных компонентов.

При высоком давлении синтеза карбамида практически вся углекислота в жидкой фазе химически связана в форме карбамата аммония и карбамида, поэтому для расчета фазового равновесия достаточно двух уравнений – по аммиаку и воде. Таким образом, в математическом описании присутствуют четыре уравнения – законы действующих масс химической реакции (36,37) и фазового равновесия:



$$\begin{cases} K_{p1} = \frac{f_a^2 f_{CO2}}{a_{\text{ка}}}, \\ K_{p2} = \frac{a_{\text{кб}} a_{H2O}}{a_{\text{ка}}}, \\ K_{p3} = \frac{f_a}{a_a}, \\ K_{p4} = \frac{f_{H2O}}{a_{H2O}}, \end{cases} \quad (39)$$

где

$a_i, f_i$  – активность и фугитивность соответствующего реагента.

Для оценки равновесной степени конверсии диоксида углерода в карбамид  $\{\theta_{CO2}^*\}$  также можно использовать регрессионные алгебраические уравнения, составленные по экспериментальным данным [17], %:

$$\begin{aligned} \theta_{CO2}^* = 34,3L - 1,77L^2 - 29,3W + 3,7LW + 0,913t - 0,0748Lt - \\ - 5,4 \cdot 10^{-6}t^3 + 0,0234P - 112,1, \end{aligned} \quad (40)$$

где

$P$  - давление в аппарате, МПа;

$t$  - температура, °C;

$L$  - мольное соотношение аммиака к углекислоте;

$W$  - мольное соотношение воды к углекислоте.

Плотность реакционной смеси можно рассчитать по регрессионному уравнению,  $г/м^3$ :

$$\begin{aligned} \rho_{см} = -10^{-3} 9,550 t + 10^{-5} 1,8335 \cdot t^2 + 0,3110 L - 10^{-2} \cdot 3,4540 L^2 - \\ - 10^{-4} 6,3340 LP + 10^{-5} 1,5918 t P - 1,3357 P^{-1} + 1,3996. \end{aligned} \quad (41)$$

Равновесное давление паров над жидкой фазой, МПа:

$$\begin{aligned} P^* = -1,5810 t + 10^{-3} 5,1730 t^2 + 3,5030 \rho_{см} + 1,669 L - \\ - 0,4565 W - 0,98165 W^2 + 120,98. \end{aligned} \quad (42)$$

Скорость маршрута химической реакции образования карбамата аммония существенно выше скорости его дегидратации, поэтому скорость образования карбамида пропорциональна концентрации карбамата аммония в реакционной смеси и тормозится продуктами реакции – карбамидом и водой. В научной литературе для исходной смеси, не содержащей воду, приводится следующее кинетическое уравнение для синтеза карбамида:



$$\omega = k_1 C_{\text{ка}} - k_2 C_{\text{кб}}^2, \quad (43)$$

где

$C_{\text{ка}}, C_{\text{кб}}$  – концентрации карбамата аммония и карбамида в реакционной смеси;

$k_1, k_2$  – константы скорости прямой и обратной реакций дегидратации карбамата аммония.

Поскольку карбамид и вода образуются в эквимольных количествах, данное уравнение можно представить в виде, показывающем степень приближения состава реакционной смеси к равновесию:

$$\omega = C_{\text{ка}} \left( 1 - \frac{\varphi}{K_{p2}} \right), \quad (44)$$

где  $\varphi = \frac{C_{\text{кб}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{кб}}}$  – соотношение текущих концентраций реагентов.

Для аппарата идеального смешения в литературе предлагается интегральное кинетическое уравнение следующего вида:

$$\frac{\theta}{1 - \theta - \frac{\theta(\theta+w)(1-\theta^*)}{\theta^*(\theta^*+w)}} = k_c \frac{P}{P^*} \frac{\rho_{\text{см}}}{(1 + \frac{17}{44}L + \frac{18}{44}w)q_{\text{CO}_2}}, \quad (45)$$

где

$q_{\text{CO}_2}$  – удельная нагрузка аппарата по углекислоте (на единицу реакционного объема);

$\theta^*, \theta$  – равновесная и текущая степени конверсии  $\text{CO}_2$  в карбамид;

$P^*, P$  – равновесное и рабочее давление в условиях синтеза;

$k_c$  – константа скорости уравнения химической реакции.

Константа скорости реакции, наряду с количественной характеристикой стадии собственно химической реакции, включает элемент, учитывающий интенсивность перемешивания реакционной смеси [17]:

$$\frac{1}{k_c} = \frac{1}{k_{xc}} + \frac{1}{A_c} \frac{1}{\nu^{1/2}}, \quad (46)$$

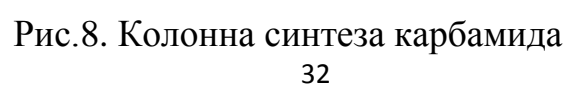
где

$\nu$  – число обмена поверхности контакта фаз в единицу времени;

$k_{xc}$  – константа скорости при  $\nu \rightarrow \infty$ .

Конструкция колонны синтеза карбамида должна обеспечить минимальное продольное перемешивание реакционной смеси, так, как это следует из химической кинетики реакции, при проведении процесса надо стремиться к моде-





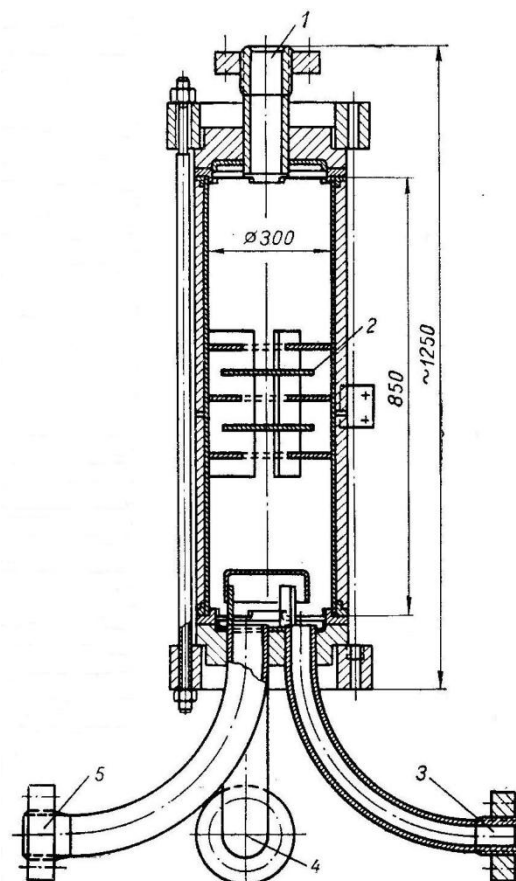


Рис.9. Смеситель аммиака, диоксида углерода и раствора углеаммонийных солей в производстве карбамида (форреактор)

ли реактора идеального вытеснения. В то же время, поскольку реакция гетерогенная, необходимо обеспечить высокую поверхность контакта фаз «газ-жидкость» для быстрого образования карбамата аммония, что достигается интенсивным перемешиванием реакционной смеси. Поэтому колонну секционируют с помощью разделительных ситчатых тарелок и таким образом реализуют систему каскада реакторов смешения (рис.8). С целью химического связывания большей части газообразного диоксида углерода уже в начале процесса перед основным реактором устанавливают форреактор, конструкция которого обеспечивает хорошее смешение входных потоков реагентов и образование жидкого карбамата аммония (рис.9). Далее в основном реакторе протекает более медленная реакция дегидратации карбамата с образованием целевого продукта – карбамида, при этом температурный режим по высоте колонны оказывается довольно близким к изотермическому. В конструкции горизонтального реактора (pool reactor) поперечные перегородки по длине аппарата препятству-





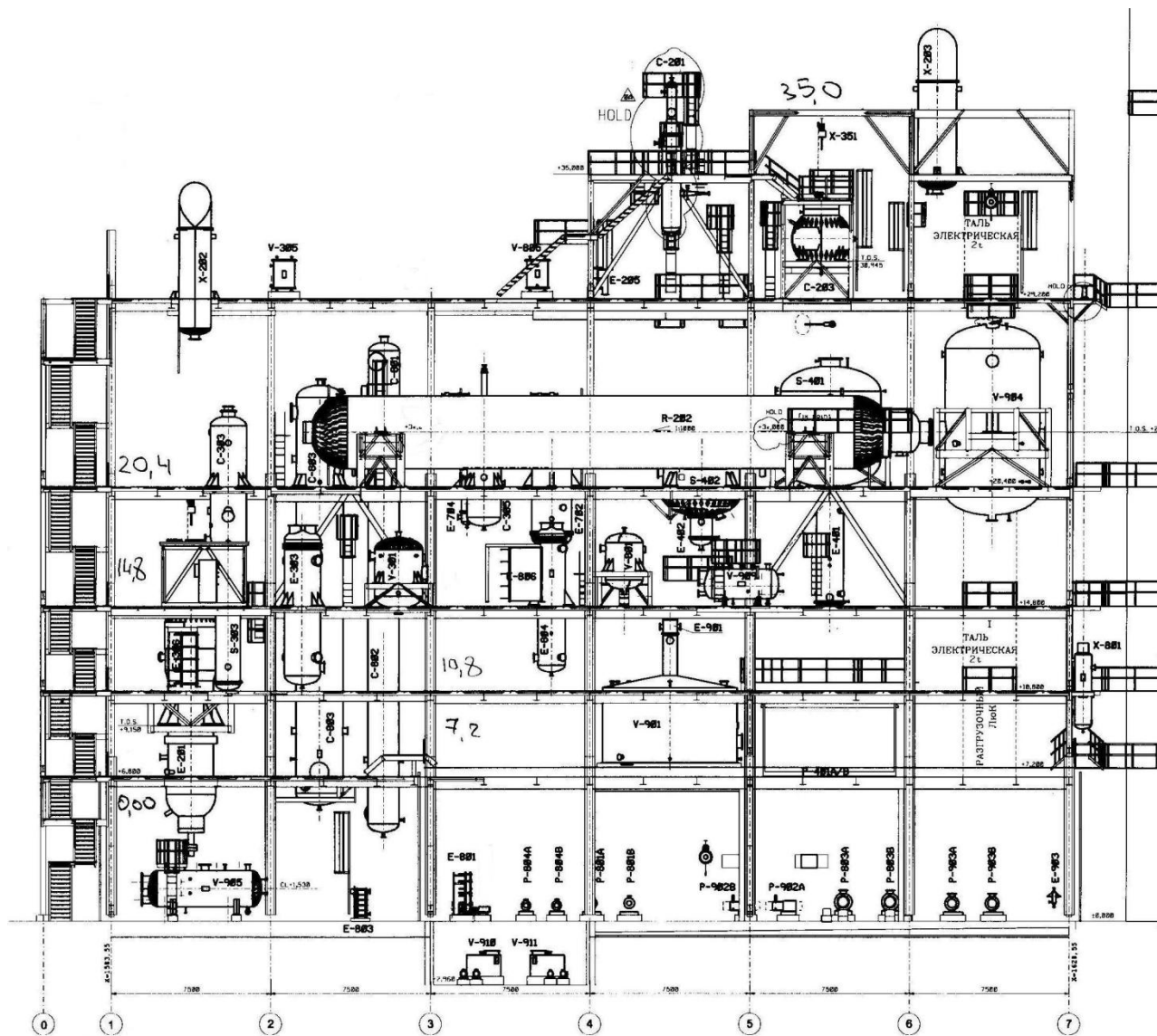


Рис.11. Разрез промышленной установки синтеза карбамида с бассейновым реактором

ют продольному перемешиванию смеси и, особенно, всплыванию пузырьков диоксида углерода по ходу движения реакционной смеси (рис.10).

На рис.11. приведен разрез отделения синтеза цеха карбамида с горизонтальной колонной синтеза. Реактор устанавливают на достаточно высокой отметке с тем, чтобы обеспечить перетекание горячего крепкого раствора из колонны в стриппер под воздействием только силы тяжести.

### *Дистилляция растворов карбамида*

Дистилляция – историческое название процесса разделения компонентов растворов углеаммонийных солей производства карбамида, так что после разделения жидкая фаза представляет собой водный раствор карбамида, а газовая – смесь паров аммиака, воды и диоксид углерода. Процесс проводят в колонных аппаратах при ступенчатом снижении давления и поддержании определенной температуры по высоте колонны. Собственно, он является разновидностью ректификации – процесса разделения многокомпонентных паровых и жидких смесей на составляющие компоненты или их смеси, обогащенные легколетучими и тяжелолетучими веществами. Процесс осуществляется в результате контакта неравновесных потоков пара и жидкости [18,19]. В рассматриваемых здесь схемах ректификация проводится также при разделении метанола-сырца.

Конструкции аппаратов могут быть тарельчатые (рис.12,13) или насадочные (рис.14), причем типы тарелок и элементов насадок достаточно разнообразны (рис.15). Поскольку пар и жидкость, поступающие на очередную тарелку не находятся в равновесии, между ними осуществляется тепло- и массообмен. При охлаждении происходит частичная конденсация пара и нагревание жидкости, приводящее к ее частичному испарению. Таким образом, восходящий поток пара теряет в результате контакта с жидкостью высококипящий компонент и приобретает низкокипящий компонент. Жидкость, стекающая вниз, постепенно обогащается высококипящим компонентом. При достаточном числе тарелок можно достичь глубоких степеней разделения смеси. В насадочных колоннах состояние жидкости и пара меняются непрерывно.



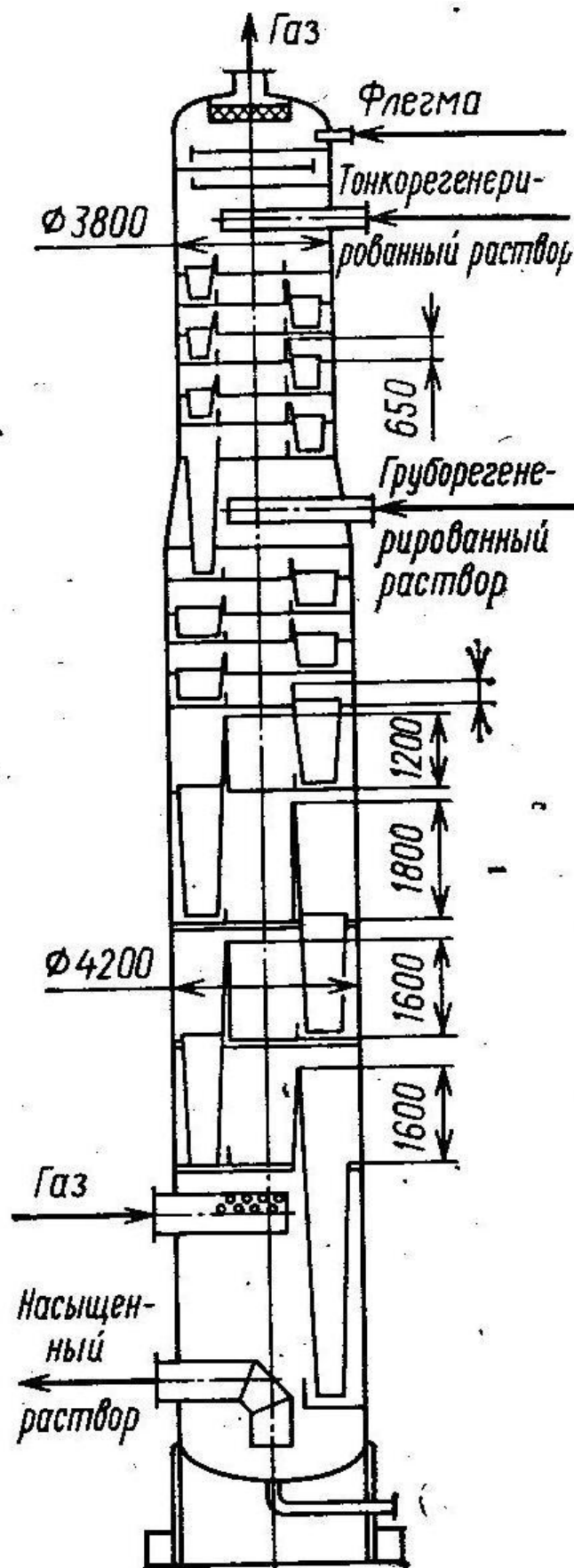


Рис.12.Тарельчатый двухступенчатый абсорбер для очистки конвертированного газа от диоксида углерода в производстве аммиака



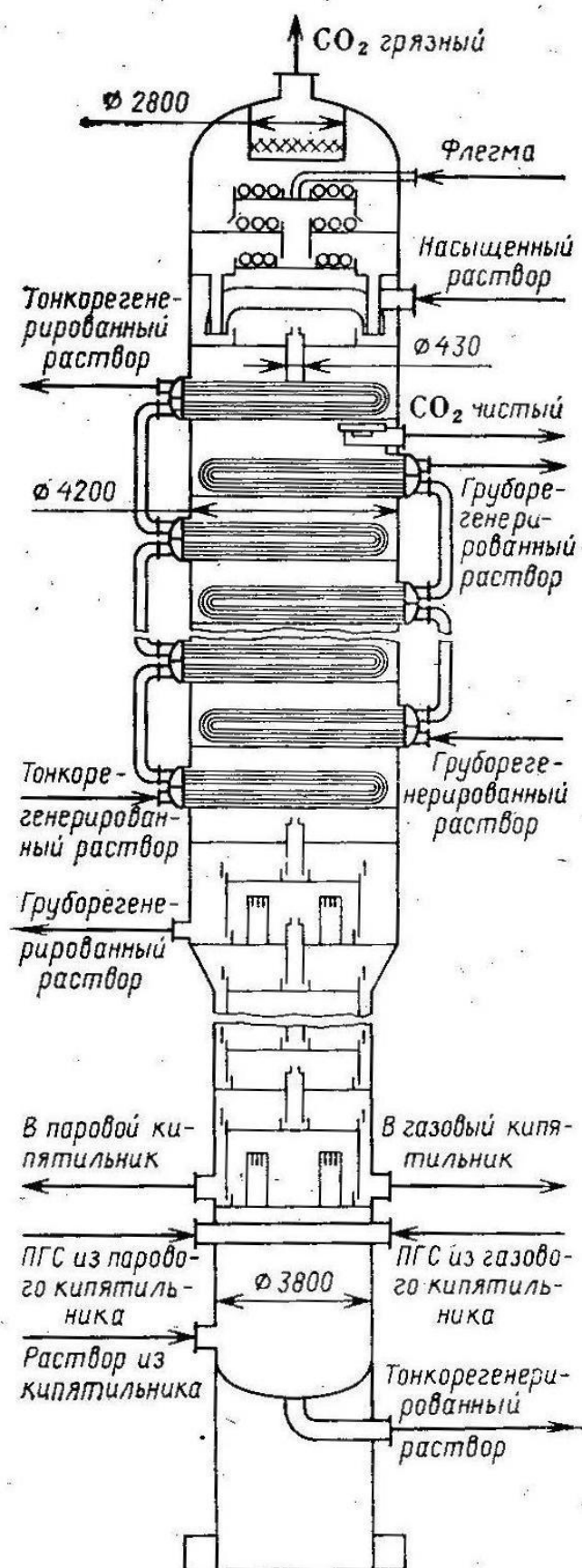


Рис.13. Двухступенчатый регенератор насыщенного раствора моноэтаноламина в производстве аммиака

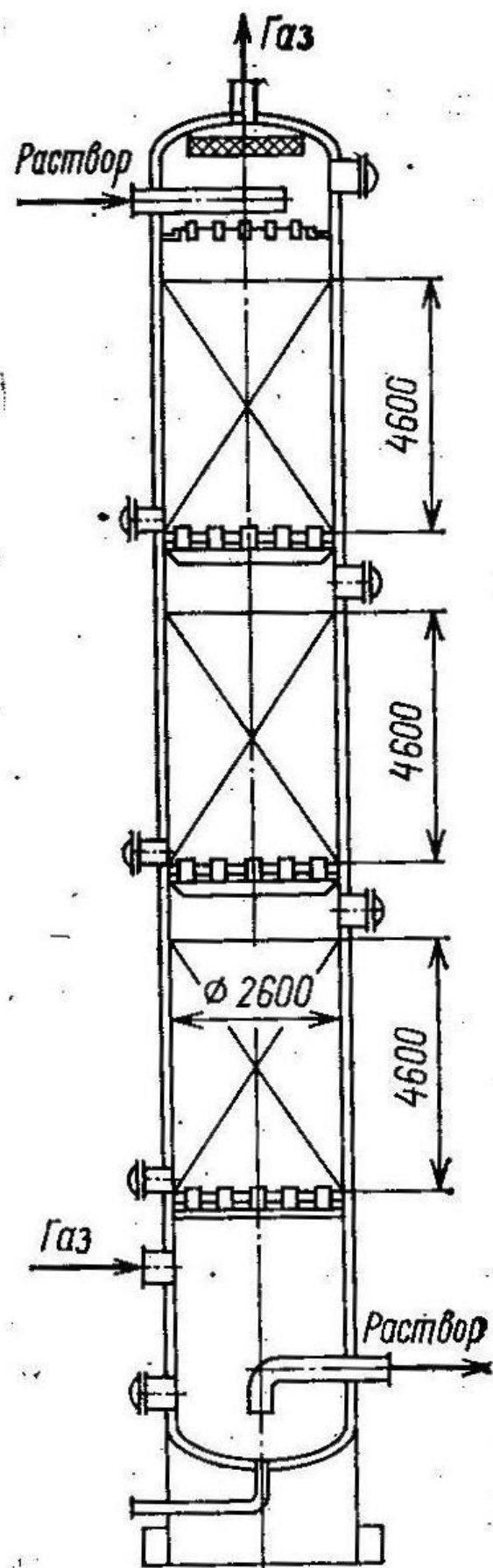


Рис.14. Насадочный абсорбер в производстве аммиака



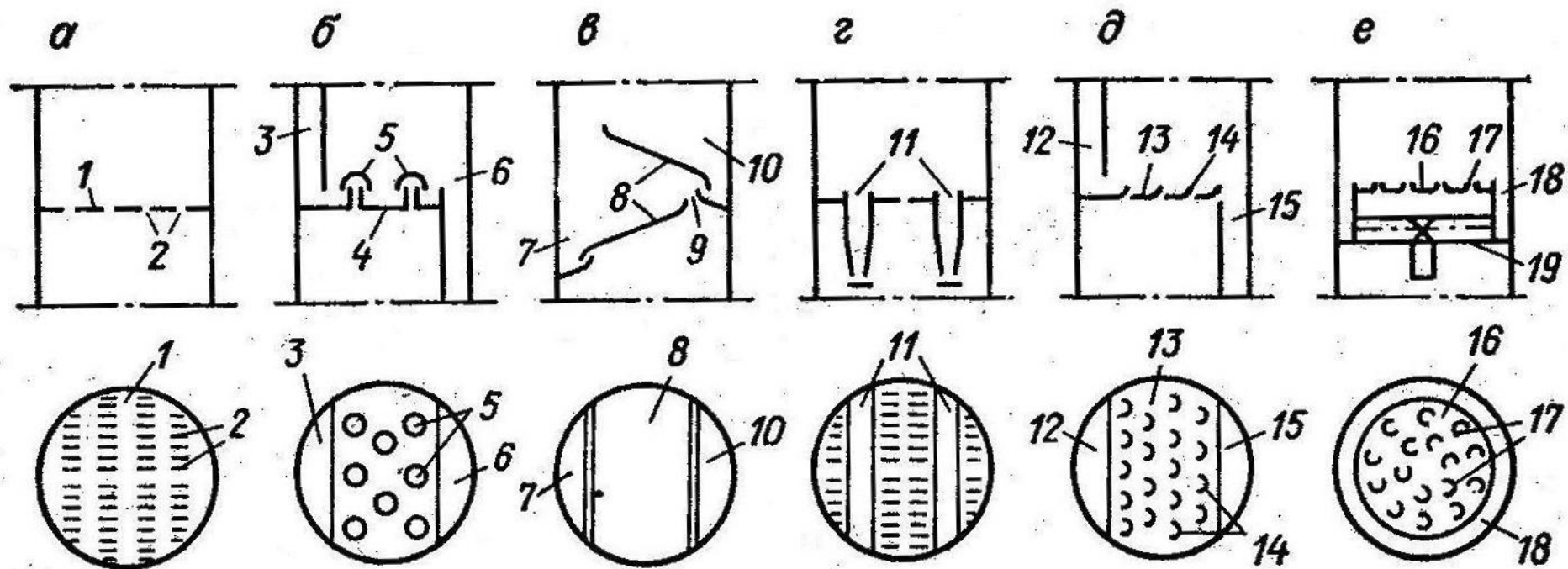


Рис.15 Контактные устройства массообменных аппаратов: а- решетчатая тарелка (противоточная); б- колпачковая тарелка (перекрестный ток); в- каскадная тарелка (прямоточная); г- многопоточная тарелка (перекрестно-противоточная); д- струйная тарелка (перекрестно-прямоточная); е- струйно-кольцевая тарелка (вихревая)

Простая ректификационная колонна имеет один сырьевой поток, два продуктовых потока, один теплоподвод и один теплосъем по концам аппарата или только один теплоподвод и один теплосъем (рис.16). Секция колонны, расположенная ниже ввода сырья, называется концентрационной (или отгоняющей); секция, расположенная ниже ввода сырья – отгонной (или исчерпывающей). При отсутствии особых требований к качеству одного из продуктов применяется установка с неполной ректификационной колонной: укрепляющей или отгонной. В укрепляющей колонне сырье подается в виде паровой фазы под нижнюю тарелку, в отгонной – в виде жидкой фазы на верхнюю тарелку колонны. Как правило, в схемах получения карбамида используется последний вариант (рис.17,18). Ректификация смесей может также осуществляться водяным паром или инертным газом, который подается в нижнюю часть колонны.

По аппаратному оформлению и характеру тепло- и массообменных явлений к ректификации близко примыкают абсорбционные процессы - выделение из газовых смесей отдельных компонентов путем поглощения их жидкостью. Эти процессы широко используются в производствах аммиака, метанола и карбамида [20]. Как правило, протекание химической реакции здесь также осложнено явлениями тепло- и массопереноса, поэтому математическое описание систем и приемы его решения во многом схожи с процессами гетерогенного катализа.

Расчет любого аппарата необходимо начинать с определения равновесных составов контактирующих жидкой и газовой фаз. Линейные зависимости составов, представленные законами Рауля и Генри, работают лишь в узком диапазоне рабочих параметров, поэтому пользуются или полуэмпирическими уравнениями связи, или классическими уравнениями термодинамики с расчетом коэффициентов активности компонентов смеси. Разработано несколько методов их расчета разной степени сложности и точности [21].

Приведем здесь математический аппарат метода Вильсона, который базируется на физической модели «локальных концентраций» и позволяет при относительной простоте достаточно точно рассчитать равновесие «жидкость-пар»



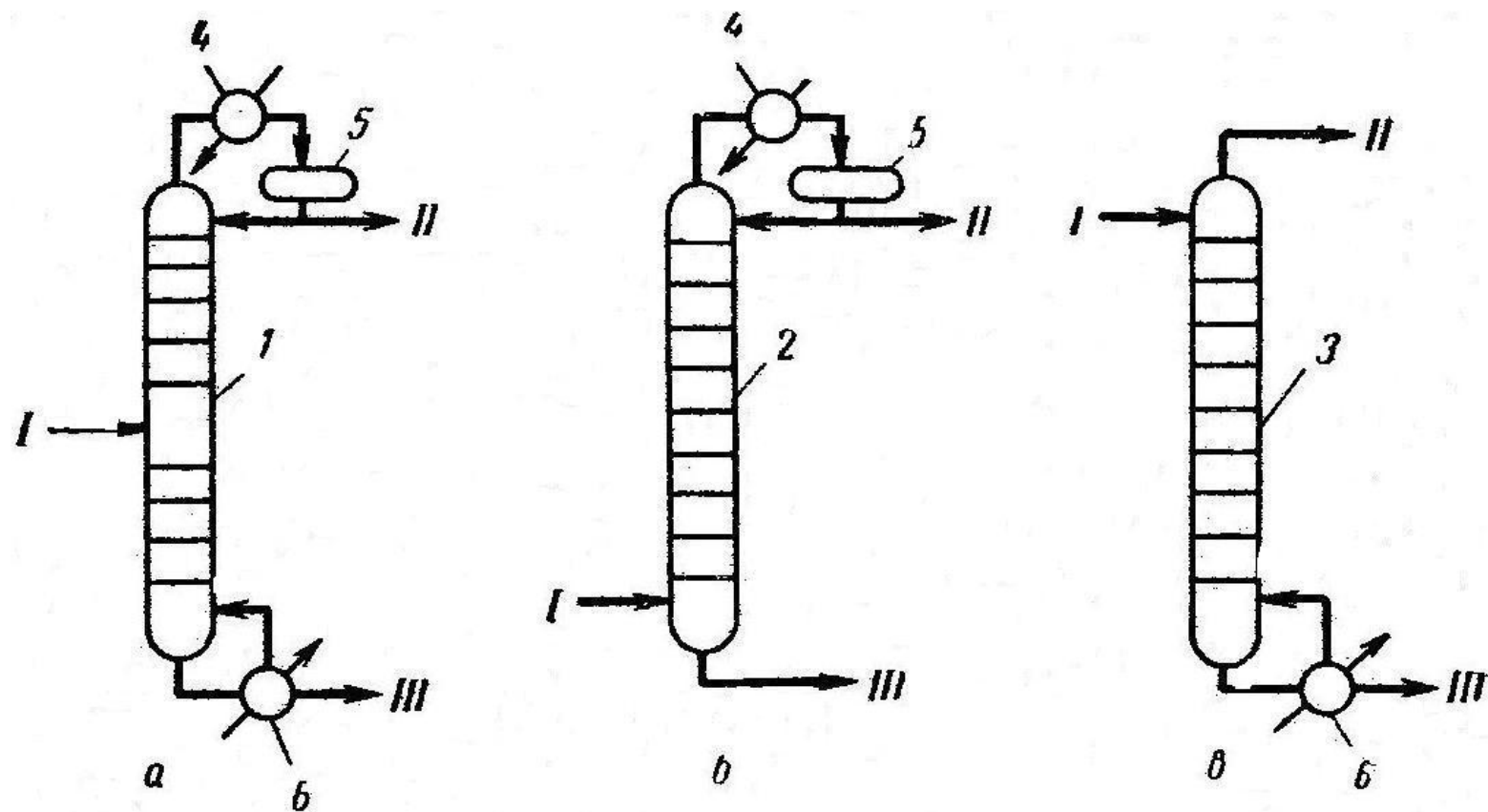


Рис.16. Схемы ректификации смесей в простых колоннах:

а- паровые и жидкие смеси в полной колонне; б- паровые смеси в укрепляющей колонне; в- жидкие смеси в отгонной колонне; 1- полная колонна; 2- укрепляющая колонна; 3- отгонная колонна; 4- конденсатор; 5- сборник; 6- кипятыльник; I- сырьевой поток; II- дистиллят; III- кубовый остаток





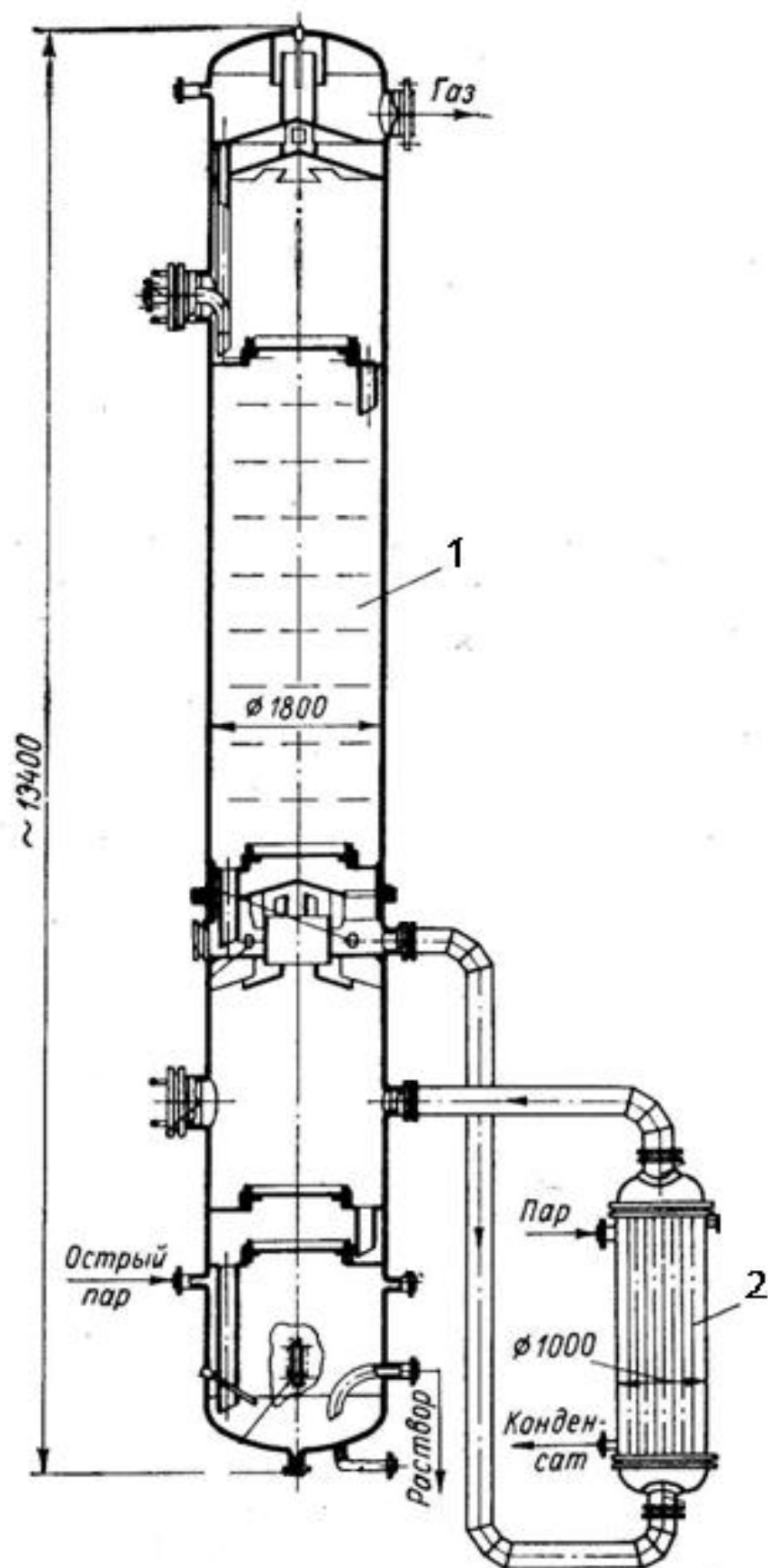


Рис.17. Колонна дистиляции раствора углеаммонийных солей в производстве карбамида: 1- тарельчатая колонна; 2- кипятильник



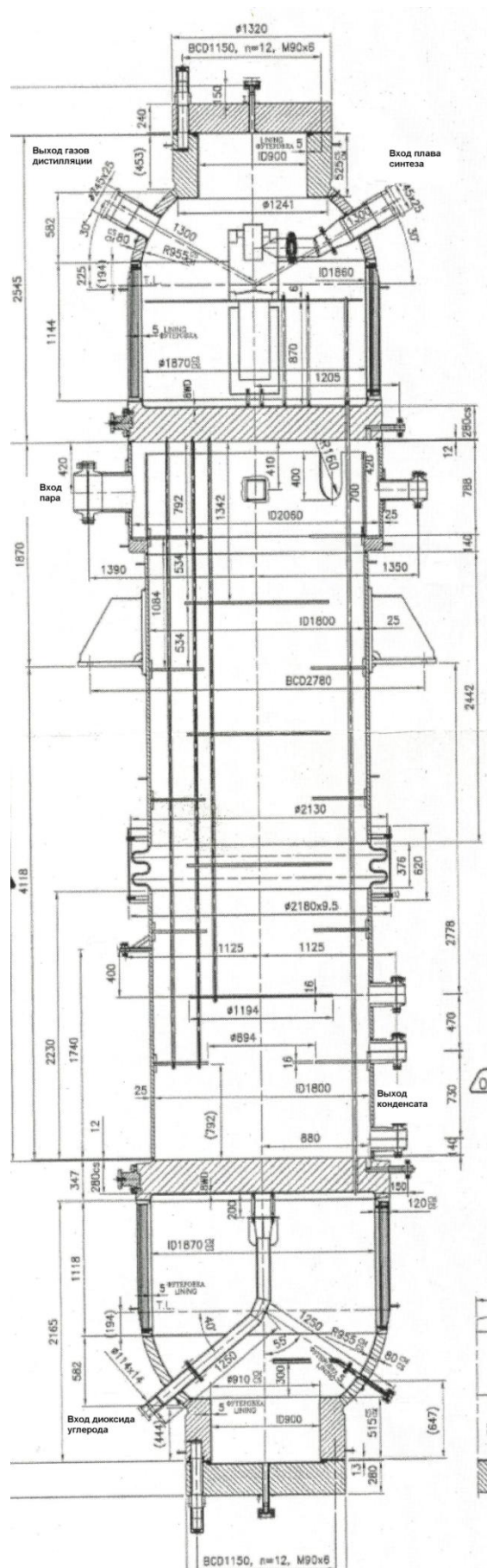


Рис.18. Теплообменник дистилляции плава карбамида (стриппер)



в двух- и многокомпонентных системах с использованием только параметров бинарного взаимодействия отдельных компонентов.

Коэффициент активности  $i$ -го компонента определяется по формуле:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_j^N x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_k^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j^N x_j \Lambda_{kj}}, \quad (47)$$

где

$\Lambda_{ij}$  – вспомогательные величины, характеризующие энергетическое взаимодействие в бинарной системе;

$x_i$  – концентрация  $i$ -го компонента, мол.д.;

$j, k$  – переменные суммирования;  $j=1, N$ ;  $k=1, N$ .

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^l}{v_i^l} e^{-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}}; \quad \Lambda_{ji} = \frac{v_i^l}{v_j^l} e^{-\frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT}}; \quad \Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1;$$

$$\lambda_{ii} = -\beta(\Delta H_{vi} - RT); \quad \lambda_{jj} = -\beta'(\Delta H_{vj} - RT); \quad \lambda_{ij} = \lambda_{ji},$$

$v_i^l$  – мольный объем компонента в жидкой фазе;

$\Delta H_{vi}$  – теплота парообразования чистого компонента при данной температуре;

$\beta \approx 2/z$ ,  $z$  – координационное число для данной частицы.

Величины  $\beta$  можно использовать в качестве подстроечных коэффициентов, при численном описании реальной бинарной системы.

Так, для трехкомпонентной системы ( $N=3$ ) развернутые формулы для вычисления коэффициентов активности компонентов запишутся следующим образом:

$$\ln \gamma_1 = 1 - \ln(x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}) - \left( \frac{x_1 \Lambda_{11}}{x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}} + \frac{x_2 \Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22} + x_3 \Lambda_{23}} + \frac{x_3 \Lambda_{31}}{x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3 \Lambda_{33}} \right);$$

$$\ln \gamma_2 = 1 - \ln(x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22} + x_3 \Lambda_{23}) - \left( \frac{x_1 \Lambda_{12}}{x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}} + \frac{x_2 \Lambda_{22}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22} + x_3 \Lambda_{23}} + \frac{x_3 \Lambda_{32}}{x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3 \Lambda_{33}} \right);$$



$$\ln \gamma_3 = 1 - \ln(x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3 \Lambda_{33}) - \left( \frac{x_1 \Lambda_{13}}{x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}} + \frac{x_2 \Lambda_{23}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22} + x_3 \Lambda_{23}} + \frac{x_3 \Lambda_{33}}{x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3 \Lambda_{33}} \right)$$

при этом следует также учесть, что  $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$ .

Уравнение Рауля, позволяющее установить соотношение составов жидкой и паровой фаз для идеальных систем:

$$N_i^r = N_i^j \frac{P_i^0}{P} \quad (48)$$

с учетом неидеальности системы будет выглядеть следующим образом:

$$N_i^r = \gamma_i N_i^j \frac{P_i^0}{P}, \quad (49)$$

где

$N_i^r, N_i^j$  - концентрация  $i$ -го компонента в газовой фазе, *мол.д*;

$P_i^0$  - давление насыщенного пара  $i$ -го компонента;

$P$  - общее давление в системе;

$\gamma_i$  - коэффициент активности  $i$ -го компонента.

Последовательность расчетов ректификационных колонн обычно следующая:

- выбирают рабочее давление в колонне;
- решают материальный баланс колонны по внешнему контуру;
- определяют флегмовое число колонны и число теоретических тарелок,
- определяют внутренние материальные потоки в колонне;
- выбирают тип и конструкцию контактных устройств;
- определяют диаметр колонны и основные размеры контактных устройств;
- оценивают гидравлическое сопротивление колонны.

Число теоретических и реальных тарелок достаточно просто определяется графическим путем по диаграмме « $N_i^r - N_i^j$ » при допущении постоянства потоков по высоте аппарата. На данной диаграмме строят кривые зависимости равновесных и рабочих (неравновесных) концентраций компонентов в потоках (рис.19). Точка  $A$  на линии, соединяющей точки концентраций данного компонента в кубе и дистилляте ( $E$  и  $D$ ), соответствует составу сырьевого потока. Точку  $K$  с ординатой  $a = N_D^r / (1 - R)$  соединяют с точкой  $D$  и получают точку  $C$ ,





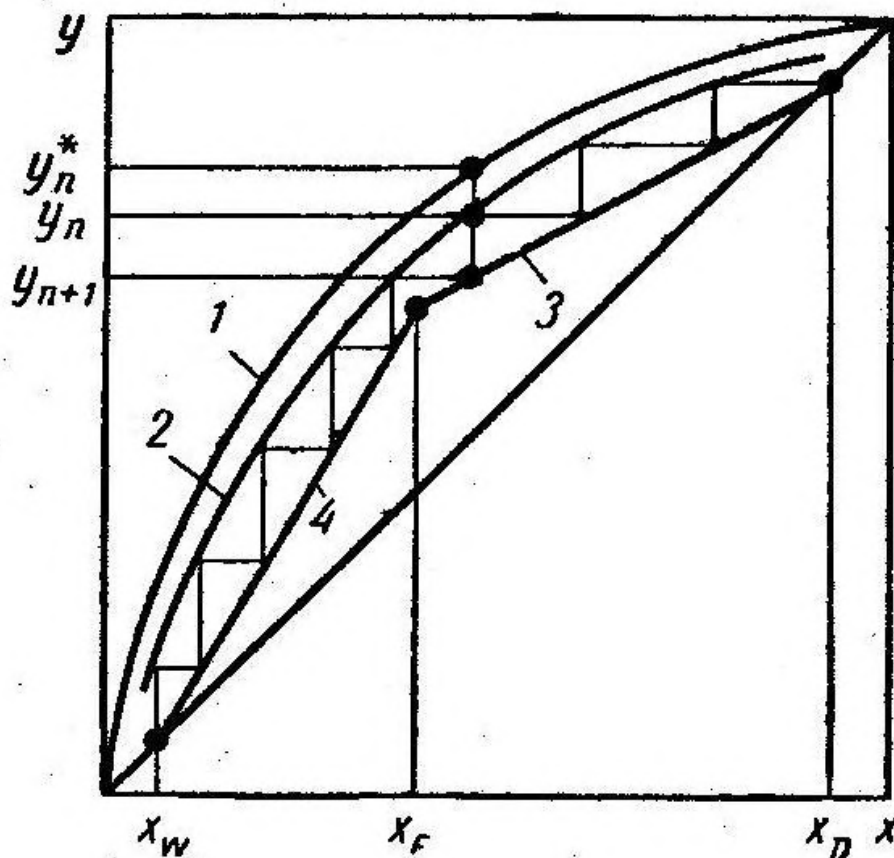


Рис.20. Графический расчет числа реальных тарелок в колонне:  
1-равновесная кривая; 2- кинетическая кривая;  
3,4- рабочие линии верхней и нижней частей колонны

$$E = \frac{\ln [1 + E_{MV}(\frac{mV}{L} - 1)]}{\ln \frac{mV}{L}}, \quad (51)$$

где

$L, V$  – расходы жидкой и паровой фаз;

$m$  – тангенс угла наклона касательной к кривой равновесия.

При значительной кривизне равновесной линии и изменяющейся эффективности массопередачи на каждой тарелке расчет числа реальных тарелок выполняется графическим путем. В этом случае ступенчатая линия, характеризующая фактическое изменение концентраций потоков по высоте аппарата, проводится между кинетической и рабочими линиями (рис.20). При этом точки кинетической кривой определяются по исходному выражению эффективности массопередачи:

$$E = \frac{N_n^c - N_{n+1}^c}{N_n^{c*} - N_{n+1}^c} \quad (52)$$

где

$N_n^c, N_{n+1}^c$  - концентрация  $i$ -го компонента в паре, поступающем и уходящем с контактного устройства, *мол.д.*;

$N_n^{c*}$  - концентрация компонента в паре, находящемся в равновесии с жидкостью состава  $N_n^{жс}$ .

Коэффициенты эффективности тарелок являются довольно сложной функцией гидродинамических и кинетических параметров процесса. Гидродинамические параметры отражают влияние поперечной неравномерности потока жидкости, продольного перемешивания жидкости, уноса жидкости и продольного перемешивания пара. При расчете кинетических параметров процесса определяют общее сопротивление массопередаче через коэффициенты массоотдачи в паровой и жидкой фазах. Здесь предложено довольно много критериальных уравнений для конкретных контактных устройств и гидродинамических режимов. Поверхность раздела фаз также представляет некоторое сопротивление переносу вещества, которое количественно оценивается коэффициентом переноса массы через поверхность раздела -  $\beta_{sy}$ . Уравнение передачи вещества из газовой фазы в жидкую имеет следующий вид:

$$\omega = K_y S (C_i^g - C_i^{g*}), \quad (53)$$

где

$S$  - поверхность раздела фаз,  $м^2/м^3$ ;

$C_i^g, C_i^{g*}$  - концентрации компонента в газовой фазе, реальная и равновесная с его концентрацией в жидкой фазе,  $кмоль/м^3$ ;

$K_y$  - коэффициент массопередачи,  $м/с$ .

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{1}{\beta_{sy}} + \frac{m}{\beta_x}, \quad (54)$$

где

$\beta_y, \beta_x$  - коэффициенты массоотдачи в газовой и жидкой фазах,  $м/с$ ;

$m$  - константа фазового равновесия «жидкость-пар».

Очень часто ввиду малого сопротивления границы раздела коэффициент  $\beta_{sy}$  оказывается существенно выше  $\beta_x$  и  $\beta_y$ , и коэффициент массопередачи считают по упрощенной формуле:





$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}. \quad (55)$$

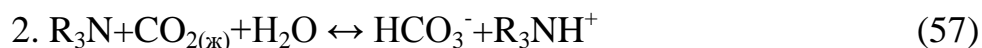
Протекание химической реакции в жидкой фазе при абсорбции связывает растворимый компонент из газовой фазы, понижает его свободную концентрацию в жидкости и равновесное давление над раствором и, таким образом, увеличивает движущую силу процесса.

### ***Абсорбционная очистка газовых смесей от диоксида углерода***

Равновесное давление  $\text{CO}_2$  над водными растворами моноэтаноламина и поташа, которые применяются при очистке технологических газов от диоксида углерода, можно рассчитать по полуэмпирическим формулам, приведенным в справочной литературе [1]. Его выражают как функцию температуры и степени карбонизации раствора, причем для довольно узких концентрационных интервалов.

В настоящее время на многих аммиачных агрегатах в качестве абсорбата используют водный раствор метилдиэтаноламина  $\{\text{CH}_3\text{-N}=(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2, \text{МДЭА}\}$ , который менее подвержен реакциям олигомеризации. Опираясь на экспериментальные данные, равновесное давление диоксида углерода над данным раствором можно рассчитать следующим образом.

Реакцию поглощения  $\text{CO}_2$  запишем двумя уравнениями, отражающими растворение газа в воде и собственно химическое взаимодействие диоксида углерода с МДЭА:



Растворимость  $\text{CO}_2$  в воде определим по закону Генри:

$$C(\text{CO}_2)_{\text{ж}} = H^{\text{с}}_{\text{CO}_2} \cdot P^*_{\text{CO}_2}. \quad (58)$$

Для второго маршрута запишем закон действующих масс и объединим его с первым уравнением:

$$K_p(T) = \frac{X^2}{(C^0_{\text{МДЭА}} - X)H^{\text{с}}_{\text{CO}_2} \cdot P^*_{\text{CO}_2}}, \quad (59)$$



где

$X$ - количество прореагировавшего  $\text{CO}_2$  (в размерности его концентрации в растворе,  $\text{кмоль/м}^3$ ).

Выразим концентрацию аммонийной группы через степень карбонизации раствора  $\{\theta = X/C_{\text{мдэа}}^0\}$  и получим следующее выражение:

$$K_p(T) = \frac{\theta^2}{1-\theta} \frac{C_{\text{мдэа}}^0}{H_{\text{мдэа}}}. \quad (60)$$

Выразим константу равновесия из уравнения нормального сродства:

$$K_p(T) = e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}}. \quad (61)$$

Согласно литературным данным [22] величина изменения энтальпии абсорбции  $\Delta H_a = -56000 \text{ Дж/моль}$ , а изменение энтропии  $\Delta S_a = -221,8 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$ . Объединяя уравнения (59)-(61), получим выражение для расчета равновесного давления диоксида углерода над раствором МДЭА:

$$P_{\text{CO}_2}^* = \frac{\theta^2}{1-\theta} \frac{C_{\text{мдэа}}^0}{H_{\text{мдэа}}^0} e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}}. \quad (62)$$

Если стадия переноса реагента в газовой фазе является существенно более медленной, по сравнению со скоростью химической реакции в жидкости, процесс абсорбции можно описать системой уравнений, включающей перенос компонента из газа к жидкости и собственно кинетическое уравнение взаимодействия реагентов:

$$\begin{cases} \omega_{\text{пер}}^{\Gamma} = \beta_{yi}(C_i^{\Gamma} - C_i^{\Gamma\Pi}), \\ \omega_{\text{хр}} = kC_0^p \theta (P_i^{\Pi} - P_i^*), \end{cases} \quad (63)$$

где

$\omega_{\text{пер}}^2$  - скорость переноса реагента в газе,  $\text{кмоль}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$ ;

$\omega_{\text{хр}}$  - скорость собственно химической реакции,  $\text{кмоль}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$ ;

$C_i^{\text{гн}}, P_i^{\text{гн}}$  – концентрация и парциальное давление реагента в газе

у поверхности раздела фаз; они связаны между собой уравнением Менделеева-Клайперона  $\{P_i = C_i RT\}$ ;

$C_0^p$  - начальная концентрация реагента в жидкой фазе,  $\text{кмоль/м}^3$ ;

$P_i^*$  - равновесное давление поглощаемого компонента над раствором в данных условиях,  $\text{кПа}$ .



Для абсорбера, в котором реализована модель реактора идеального вытеснения, температуры жидкости и газа различны, и численно теплообмен между ними характеризуется коэффициентом теплоотдачи. Система уравнений материального и теплового балансов, описывающих процесс абсорбции, может быть записана следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_a^z}{dv} = -\omega_{xp}, \\ \frac{dT_{жс}}{dv} = -\frac{\Delta H_r \omega_{xp}}{\sum_i C_{pi} X_i^{жс}}, \\ \frac{dT_z}{dv} = \frac{\alpha \cdot S}{\sum_i C_{pi} X_i^z} \frac{T_{жс} - T_z}{1}. \end{array} \right. \quad (64)$$

Начальные условия на концах аппарата, работающего в режиме противотока газа и жидкости:

- низ абсорбера (вход газовой смеси и выход жидкости, насыщенной удаляемым компонентом):

$$v=0, \quad X_{гi} = X_{гi0}, \quad T_{г} = T_{г0};$$

- верх абсорбера (вход жидкого абсорбента и выход очищенного газа):

$$v=v_a, \quad X_{жи} = X_{жи0}, \quad T_{ж} = T_{ж0},$$

где

$X_a^z$  - поток абсорбата в газовой смеси, кмоль/с;

$T_{жс}, T_z$  - температуры жидкости и газа;

$v_a$  - реакционный объем аппарата, м<sup>3</sup>;

$\alpha$  - коэффициент теплоотдачи от жидкости к газу, Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Поскольку убыль потока газовой смеси в результате абсорбции удаляемого компонента (абсорбата) численно равна прибыли его в жидкой фазе, в математической модели достаточно одного дифференциального уравнения материального баланса и уравнения, связывающего эти величины.

Форма критериальных уравнений для расчета коэффициентов массоотдачи подобна таковым для расчетов процессов передачи тепла. Молекулярной диффузии соответствует теплопроводность, турбулентной диффузии – конвективная теплопроводность. Коэффициент теплоотдачи определяется как, Вт/(м<sup>2</sup>·К):



Таблица 2

Критерии подобия при расчете тепло- и массопередачи

Теплопередача		Массопередача	
Критерий Рейнольдса	$Re = \frac{ud}{\nu}$		
Критерий Прандтля	$Pr = \frac{c_p \nu}{\lambda}$	Критерий Шмидта	$Sc = \frac{\nu}{D}$
Критерий Нуссельта	$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}$	Критерий Шервуда	$Sh = \frac{\beta d}{D}$
Критерий Грасгофа	$Gr = gd^3 \gamma \Delta T \left(\frac{\rho}{\mu}\right)^2$	Критерий Грасгофа (диф)	$Gr = gd^3 \frac{\Delta \rho}{\rho} \left(\frac{\rho}{\mu}\right)^2$
Критерий Пекле	$Pe_{\text{т}} = \frac{udc_p}{\lambda}$	Критерий Пекле (диф.)	$Pe_{\text{д}} = \frac{ud}{D}$
Критерий Стантона	$St_{\text{т}} = \frac{\alpha}{uc_p}$	Критерий Стантона (диф.)	$St_{\text{д}} = \frac{\beta}{u}$
$u$ - линейная скорость потока, м/с; $c_p$ - теплоемкость среды, Дж/(м <sup>3</sup> ·К); $\rho$ - плотность среды, кг/м <sup>3</sup> ;		$\nu$ - кинематический коэф.вязкости, м <sup>2</sup> /с; $\mu$ - динамический коэф.вязкости, Па·с $\gamma$ - коэф.объемного расширения, К <sup>-1</sup>	

$$\alpha = Nu \frac{\lambda}{d_3}, \quad (65)$$

а коэффициент массоотдачи как, м/с:

$$\beta = Sh \frac{D_m}{d_3}, \quad (66)$$

где

$Nu$  - критерий Нуссельта;

$\lambda$  - теплопроводность среды;

$Sh$  - критерий Шервурда (диффузионный критерий Нуссельта);

$D_m$  - коэффициент молекулярной диффузии;

$d_3$  - эквивалентный диаметр.

В табл.2 приведены выражения критериев тепло- и массоотдачи, наиболее часто используемых в расчетной практике. Как правило, критерий Нуссельта (или Шервурда) выражают в виде степенной зависимости от критериев Рейнольдса и Прандтля (или Шмидта):



$$Nu = A Re^{n_1} Pr^{n_2}, \quad (67)$$

$$Sh = A Re^{n_1} Sc^{n_2}, \quad (68)$$

где

$A, n_1, n_2$  – экспериментально определенные параметры модели.

Численные значения параметров для различных контактных устройств и гидравлических режимов можно найти в технической литературе [13,23].

При пользовании данными формулами необходимо обратить внимание на то, какой линейный размер контактного устройства выбран в качестве определяющего (эквивалентного). Для потока внутри трубы – это ее внутренний диаметр, для наружного потока – наружный диаметр трубы. Для канала некруглого сечения эквивалентный диаметр определится как:

$$d_{\text{э}} = \frac{4F}{\Pi}. \quad (69)$$

Для зернистого слоя катализатора эквивалентный диаметр рассчитывают по следующей формуле:

$$d_{\text{э}} = \frac{4\varepsilon}{S_c}, \quad (70)$$

где

$F$  – проходное сечение канала,  $\text{м}^2$ ;

$\Pi$  – смоченный периметр канала,  $\text{м}$ ;

$\varepsilon$  – порозность зернистого слоя,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;

$S_c$  – наружная поверхность слоя,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ ;

Эквивалентный критерий Рейнольдса при этом выразится как:

$$Re_{\text{э}} = \frac{4u}{S_c \nu}. \quad (71)$$

Для газовых пузырьков, барботирующих через слой жидкости, вследствие неопределенной величины – диаметра газового пузыря, поэтому его заменяют капиллярной постоянной [24]:

$$d_{\text{э}} = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho_{\text{ж}} g}}, \quad (72)$$

где

$\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости,  $\text{н/м}$ .

Следует заметить, что при двухфазном движении газа и жидкости свободный объем насадки уменьшается, а взаимодействие между фазами ведет к



увеличению гидравлического сопротивления аппарата. При противотоке газа и жидкости в зависимости от скоростей потоков наблюдаются различные гидродинамические режимы. При небольших нагрузках реализуется пленочный режим течения, количество удерживаемой жидкости не зависит от скорости газа. Далее, при увеличении скорости газа, следует режим подвисяния - стекание жидкости тормозится потоком газа. При дальнейшем увеличении расхода газа реализуется режим захлебывания (барботажный). Жидкость накапливается сначала внизу насадки и постепенно распространяется на всю ее высоту. Газ перестает быть сплошной фазой и движется путем барботажа. Работа аппарата в этих условиях крайне неустойчива, поверхность раздела фаз «газ-жидкость» в этих условиях оказывается наиболее развитой. Соответственно и критериальные уравнения для расчета коэффициентов массоотдачи для данных режимов существенно разнятся [20].

### ***Расчет коэффициентов теплоотдачи***

В рассматриваемых здесь производствах очень часто источником или приемником тепла являются процессы, сопровождающиеся фазовыми переходами теплоносителей. К ним можно отнести: получение водяного пара в котлах-утилизаторах, выделение газового конденсата при охлаждении конвертированного газа, десорбцию растворенных газов и ряд подобных. Например, дистилляция плава синтеза при высоком давлении осуществляется путем продувки крепкого раствора углеаммонийных солей в трубном пространстве одним из реагентов – газообразным диоксидом углерода. При этом разлагается часть карбамата аммония - эндотермическая реакция, и для поддержания расчетного температурного режима в стриппере тепло подводится за счет конденсации пара среднего давления в межтрубном пространстве. Таким образом, стриппер конструктивно является кожухотрубным теплообменником, обеспечивающим протекание сложных физико-химических процессов (рис.18).

При расчете коэффициентов теплоотдачи в процессах фазовых переходов (кипение, конденсация) можно использовать следующие уравнения [23]:





- для режима пузырькового кипения жидкости коэффициент теплоотдачи определится как:

$$\alpha_m = b \sqrt[3]{\frac{\lambda^2 q^2}{\nu 2 \sigma T_k}} = b^3 \frac{\lambda^2 (\Delta T_k)^2}{\nu \sigma T_k}; \quad (73)$$

$$b = 0,075 + 0,75 \left( \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{п}}} \right)^{2/3},$$

где

$\rho_{\text{п}}, \rho_{\text{ж}}$  – плотности пара и жидкости,  $\text{кг/м}^3$ ;

$\Delta T_k$  – разность температур между стенкой и кипящей жидкостью.

- при конденсации пара можно использовать одну из следующих формул:

$$\alpha_{\text{конд}} = 3,78 \varepsilon_t \lambda \sqrt[3]{\frac{\rho^2 d n}{\mu G}}; \quad (74)$$

$$\alpha_{\text{конд}} = 2,04 \varepsilon_t \sqrt[4]{\frac{\lambda^3 \rho^2 r}{\mu \Delta t H}}; \quad (75)$$

где

$\lambda$  – коэффициент теплопроводности среды,  $\text{Вт/(м} \cdot \text{К)}$ ;

$\rho$  – плотность среды,  $\text{кг/м}^3$ ;

$d$  – наружный диаметр трубы,  $\text{м}$ ;

$n$  – количество труб;

$\mu$  – динамический коэффициент вязкости среды,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ ;

$G$  – количество газового конденсата,  $\text{кг/с}$ ;

$\Delta t$  – разность температур между конденсатом и стенкой трубы;

$H$  – высота теплообменных труб.

Передача тепла путем тепловой радиации описывается законом Стефана-Больцмана:

$$q_{\text{изл}} = \xi \sigma \left[ \left( \frac{T_{\text{г}}}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_{\text{х}}}{100} \right)^4 \right], \quad (76)$$

где

$\xi$  – степень черноты материала или пламени;

$\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана ( $5,67 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4)$ );

$T_{\text{г}}, T_{\text{х}}$  – температуры горячего и холодного теплоносителей,  $\text{К}$ .

Степень черноты пламени можно рассчитать по следующей формуле:

$$\xi_{\text{пл}} = 1 - e^{-KPS}, \quad (77)$$

$K$  – коэффициент ослабления тепловых лучей трёхатомными газами:



$$K = \left( \frac{0,78 + 1,6 N_{H_2O}}{\sqrt{P_n S}} - 0,1 \right) \left( 1 - 0,37 \frac{T_z}{1000} \right) N_n, \quad (78)$$

где

$P_n$  – суммарное парциальное давление трёхатомных газов, атм;

$N_{H_2O}$ ,  $N_n$  – концентрации водяного пара и трёхатомных газов, мол.д.;

$S$  – коэффициент, отражающий конструкцию топki, м:

$$S = 3,6 \frac{V_T}{F_{CT}},$$

$V_T$ ,  $F_{CT}$  – объём и поверхность стен топочной камеры,  $m^3$  и  $m^2$ .

### ***Математическая модель трубчатого реактора для проведения процесса паровой конверсии углеводородов***

Химический реактор для данного процесса представлен реакционными трубами из жаропрочной стали диаметром ~10 см и длиной ~10 м, заполненными никельсодержащим катализатором, на который подается парогазовая смесь с начальной температурой ~500 °С. Снаружи трубы обогреваются дымовыми газами, получаемыми при сжигании природного газа или мазута (рис.6).

В основе программы расчета физико-химического процесса в трубах печи первичного риформинга лежит двухфазная модель каталитического процесса, в которой учитывается перенос реагентов из ядра потока к поверхности катализатора. Перенос вещества в аппарате моделируется конвективным потоком по оси трубы и диффузионным по ее радиусу, а тепла: по оси - конвективным потоком, по радиусу - путем теплопроводности, а также путем лучеиспускания, т.к. температура в слое достаточно высокая.

Химическая реакция паровой конверсии природного газа моделируется шестью маршрутами, включающими переработку метана, этана, пропана, бутана и аммиака, если таковой имеется в технологическом газе. Температурный профиль в межтрубном пространстве задается на основании экспериментальных и промышленных данных. Кинетические параметры химической реакции также оцениваются по результатам модельных испытаний. Остальные физико-химические характеристики реакционной среды, катализатора и материала труб можно найти в справочной технической литературе [25-29].



Таким образом, каталитический процесс описывается системой дифференциальных уравнений материального и теплового балансов в частных производных, с соответствующими начальными и граничными условиями, уравнениями кинетики химической реакции, алгебраическими уравнениями переноса вещества в газовой фазе и формулами для расчета ряда физико-химических параметров.

$$\left\{ \begin{array}{l} a - D_i^* \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \frac{\partial u C_i}{\partial \ell} + \omega_i (1 - \varepsilon_c) = 0, \\ б - \lambda^* \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - u c_p \frac{\partial T}{\partial \ell} - \sum \Delta H_{rj} \omega_j (1 - \varepsilon_c) = 0, \\ в - \omega_{nepi} = \beta_i S_c (C_i^n - C_i), \\ г - (1 - \varepsilon_c) \omega_i = \omega_{nepi}, \\ д - C_i^n = C_i + \frac{\omega_i (1 - \varepsilon_c)}{\beta_i S_c}. \end{array} \right. \quad (79)$$

$j=1-6, i=1-10$

Начальные условия:  $l=0: V=V_o, C_i^n=C_{oi}, T=T_o$

где

- а- дифференциальное уравнение материального баланса;
- б- дифференциальное уравнение теплового баланса;
- в- уравнение, определяющее скорость переноса вещества из объема потока к поверхности гранулы катализатора;
- г- условие равенства скоростей химической реакции и переноса;
- д- уравнение, определяющее поверхностные концентрации реагентов (если  $C_i^n < 0$ , расчет поверхностных концентраций проводится по уравнению равновесия соответствующего маршрута химической реакции);
- ε- порозность слоя катализатора;
- S- наружная поверхность слоя катализатора,  $m^2/m^3$ ;
- u- линейная скорость потока,  $m/c$ ;
- l, r- длина и радиус реакционной трубы,  $m$ .

Граничные условия для уравнения теплового баланса:

- передача тепла от пламени к наружной стенке трубы:



$$\lambda_{\partial z} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R+\delta} = 5,67 \varphi'_{nl} \left[ \left( \frac{T_{nl}}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_{cm}^H}{100} \right)^4 \right] + \alpha_{\partial z} T_{nl} - T_{cm}^H ;$$

$$\varphi'_{nl} = \frac{1}{\frac{1}{\zeta_{cm}} + f_x \left( \frac{1}{\zeta_{nl}} - 1 \right)} ; \quad f_x = \frac{F_x}{F_n + F_x}, \quad (80)$$

где

$\varphi'$  - приведенная степень черноты топки;

$\zeta_{nl}, \zeta_{cm}$  - степень черноты пламени и стенок реакционных труб;

$F_x$  - наружная поверхность реакционных труб,  $m^2$ ;

$F_{on}$  - поверхность радиационной зоны печи,  $m^2$ ;

$T_{nl}, T_{cm}^H$  - температуры пламени и наружной стенки трубы,  $K$ ;

$\alpha_{\partial z}$  - конвективный коэф. теплоотдачи от дымовых газов,  $Bm/(m^2 K)$ ;

- передача тепла через стенку трубы:

$$\lambda_{cm} \frac{\partial T}{\partial \delta} \Big|_{r=R} = \frac{\lambda_{cm}}{R \ln \left( 1 + \frac{\delta_{cm}}{R} \right)} T_{cm}^H - T_{cm}^e - \lambda_{cm} \frac{\partial T}{\partial l} ; \quad (81)$$

$$\lambda_{cm} \frac{\partial T}{\partial l} \Big|_{l=0} = \frac{4l^H}{D_n^2 - D_e^2} (\alpha_e^H D_e (t_o - t_{cm}^e) - \alpha_n^H D_n (t_{cm}^H - t_x));$$

$$\lambda_{cm} \frac{\partial T}{\partial l} \Big|_{l=L} = 0,$$

где

$T_{cm}^H$  - температура внутренней стенки трубы,  $K$ ;

$l^H$  - длина верхнего необогреваемого участка трубы,  $m$ ;

$\delta_{cm}$  - толщина стенки трубы,  $m$ ;

- передача тепла от внутренней стенки трубы к слою катализатора:

$$\lambda^* \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = \alpha_{cm} T_{cm}^{6H} - T(R) + 5,67 \zeta_{cm} \left[ \left( \frac{T_{cm}^{6H}}{100} \right)^4 - \left( \frac{T(R)}{100} \right)^4 \right], \quad (82)$$

где

$\alpha_{cm}$  - коэффициент теплоотдачи от внутренней стенки трубы,  $Bm/(m^2 K)$ ;

$\zeta_{cm}$  - степень черноты внутренней стенки трубы;

$T(R)$  - температура газовой смеси у внутренней стенки трубы,  $K$ .



Кинетические уравнения маршрутов химической реакции задаются по изменению количества ключевых компонентов:

$$\begin{aligned}
 \omega_1 &= -k_{o1} e^{-E_1/RT} \frac{P_{CH_4}^n \cdot P_{H_2O}^n}{P_{H_2O}^n + b P_{H_2}^{n2}} \left(1 - \frac{\varphi_1}{K_{p1}}\right), & \text{кмоль } CH_4 / (\text{с.м}_K^3); \\
 \omega_2 &= -k_{o2} e^{-E_2/RT} P_{C_2H_6}^n \cdot P_{H_2O}^n, & \text{кмоль } C_2H_6 / (\text{с.м}_K^3); \\
 \omega_3 &= -k_{o3} e^{-E_3/RT} P_{C_3H_8}^n \cdot P_{H_2O}^n, & \text{кмоль } C_3H_8 / (\text{с.м}_K^3); \\
 \omega_4 &= -k_{o4} e^{-E_4/RT} P_{C_4H_{10}}^n \cdot P_{H_2O}^n, & \text{кмоль } C_4H_{10} / (\text{с.м}_K^3); \\
 \omega_5 &= -k_{o5} e^{-E_5/RT} P_{NH_3}^n, & \text{кмоль } NH_3 / (\text{с.м}_K^3); \\
 \omega_6 &= k_{o6} e^{-E_6/RT} P_{CO}^n \cdot P_{H_2O}^n \left(1 - \frac{\varphi_6}{K_{p6}}\right), & \text{кмоль } CO_2 / (\text{с.м}_K^3).
 \end{aligned} \tag{83}$$

Скорости образования (или расходування) остальных компонентов смеси (CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>) определяются путем сложения расчетных значений  $\omega_1$ -  $\omega_6$ , согласно стехиометрии принятых в описании маршрутов химической реакции.

Коэффициенты массоотдачи для компонентов газовой смеси, м/с:

$$\beta_i = Sh_i \frac{D_{mi}}{d_3}. \tag{84}$$

Критерий Шервурда:

$$Sh_i = 0,395 Re_3^{0.64} Sc^{0.33}. \tag{85}$$

Расчет коэффициентов диффузии:

- коэффициенты молекулярной диффузии компонентов в смеси, м<sup>2</sup>/с:

$$\begin{aligned}
 D_{mi(A)} &= \frac{1 - N_{i(A)}}{\frac{N_B}{D_{A,B}} + \frac{N_C}{D_{A,C}} + \frac{N_D}{D_{A,D}} + \dots}, \\
 D_{m(AB)} &= \frac{0.01 \cdot T^{1.75} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \left( \sum v_A^{1/3} + \sum v_B^{1/3} \right)^2},
 \end{aligned} \tag{86}$$

где

$D_{m(AB)}$ - молекулярный коэффициент диффузии компонента А в бинарной смеси АВ;

$v_i$ - диффузионный мольный объем  $i$ -го компонента;



$D^*_i$  - эффективный коэффициент радиальной диффузии  $i$ -го компонента,  $\text{м}^2/\text{с}$ :

$$D^*_i = D_{mi} + 0,1 u d_g \quad (87)$$

Динамический коэффициент вязкости смеси,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ :

$$\mu = \frac{\sum N_i \mu_i (M_i T_{кр,i})^{1/2}}{\sum N_i (M_i T_{кр,i})^{1/2}}, \quad (88)$$

$$\mu_i = \mu_{oi} \left( \frac{T}{273} \right)^{p_i}.$$

Эффективная теплопроводность зернистого слоя  $\{\lambda^*\}$ ,  $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ :

$$\lambda^* / \lambda_z = \lambda_{oz} / \lambda_z + 0,09 Re_z Pr, \quad (89)$$

где

$\lambda_{oz}$  – теплопроводность зернистого слоя в отсутствие газового потока.

Коэффициент теплоотдачи от стенки к зернистому слою:

$$\alpha_{cm} = Nu_{cm} \frac{\lambda_z}{d_z},$$

$$Nu_{cm} = \frac{2}{3} \frac{\lambda_{oz}}{\lambda_z} + 0,09 Re_z^{0,8} Pr^{0,33}. \quad (90)$$

Из приведённого описания видно, что в данном случае возникает необходимость решения системы, которая содержит как алгебраические, так и дифференциальные уравнения. Для её решения применяется комбинация итерационных методов Якоби и Зейделя с методами Рунге-Кутты. Особенностью их совместного применения является учёт, оценка и согласование накапливающейся погрешности, что необходимо для устойчивости и сходимости алгоритма [11].

## РАСЧЕТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ

### *Двухступенчатый паровоздушный риформинг природного газа*

Назначение данного отделения состоит в возможной более полной переработке природного газа до конвертированного газа, пригодного для дальнейшего синтеза аммиака, то есть соотношение компонентов в конвертированном газе –  $(\text{H}_2 + \text{CO})/\text{N}_2$  должно быть равно трем. Поэтому в первичном риформинге



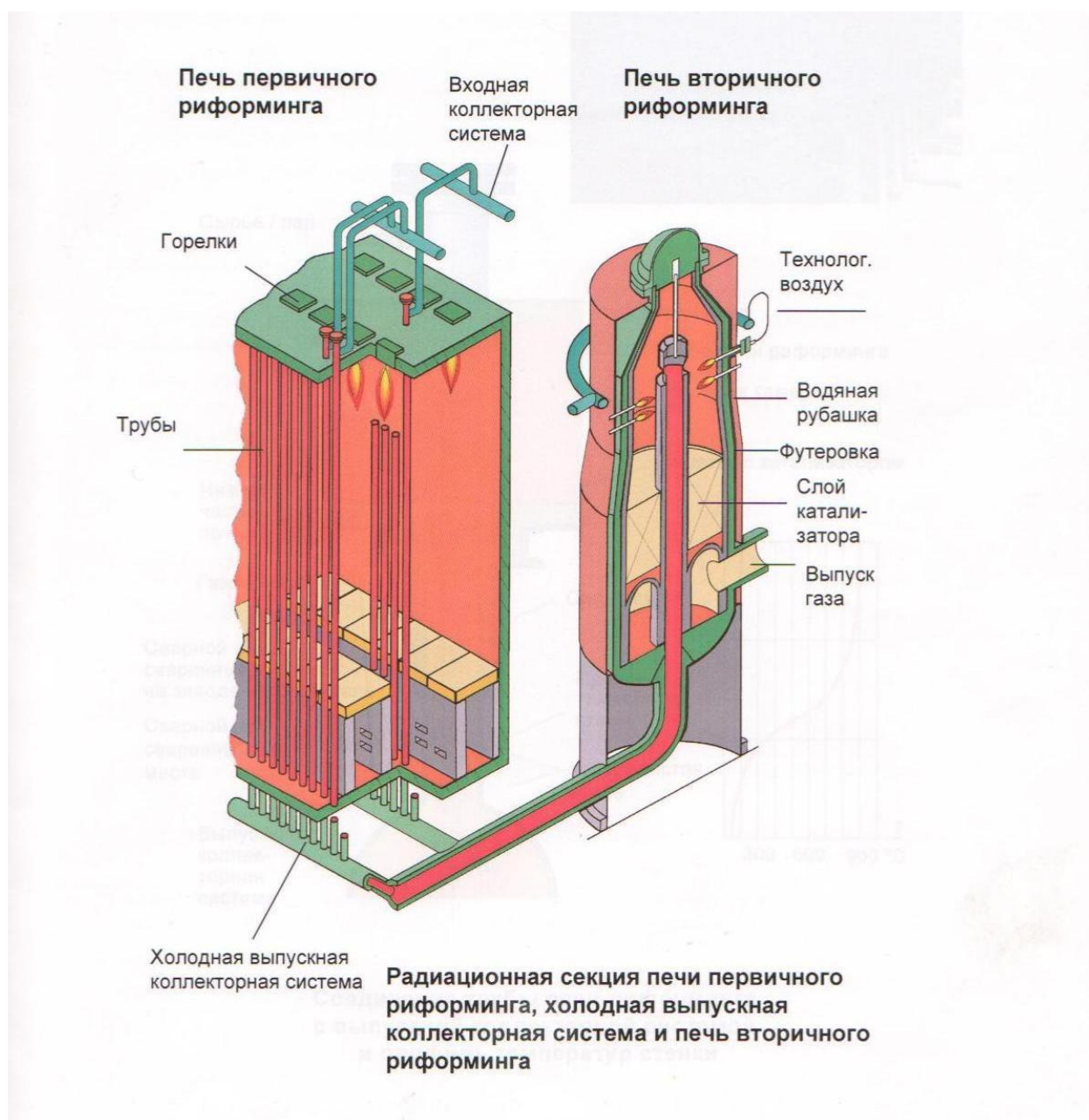


Рис.21. Трубчатая печь (первичный риформинг) и шахтный конвертор (вторичный риформинг) природного газа

(трубчатая печь) перерабатывается только часть природного газа с таким расчётом, чтобы во втором риформинге (шахтный конвертор) количество подаваемого воздуха обеспечивало заданный температурный режим и количество азота, определяемого данным функционалом (рис.21,22). В этой связи, при расчёте степень переработки метана в первичном риформинге будет являться неизвестной величиной и задаваться в виде степени приближения маршрута паровой конверсии метана к равновесию. На выходе из второго риформинга степень



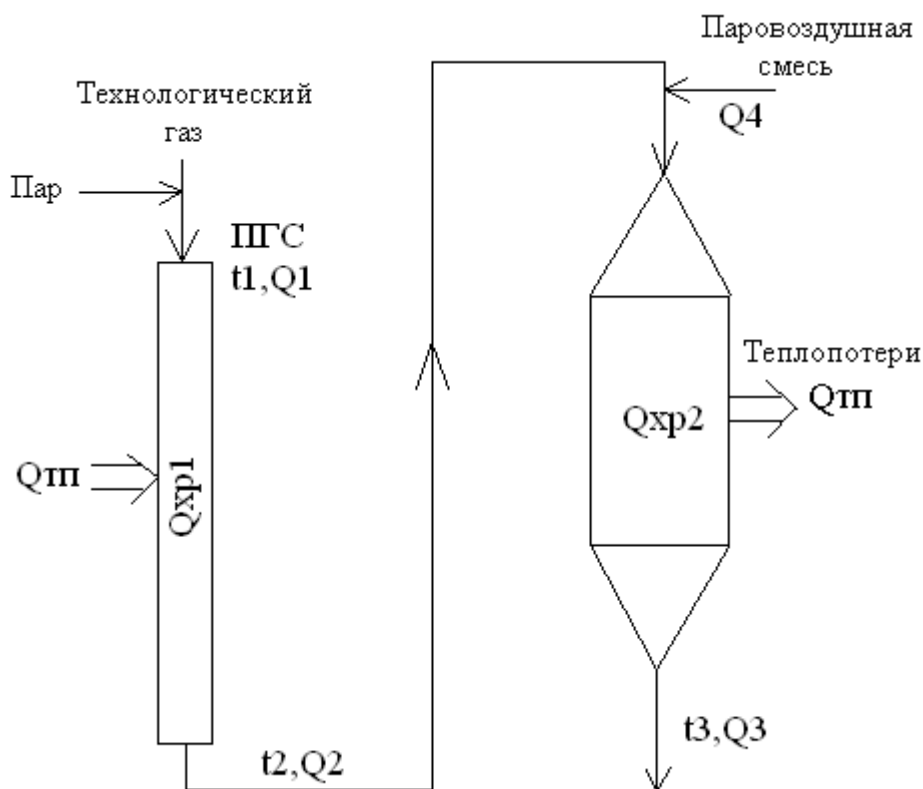


Рис.22. Принципиальная технологическая схема двухступенчатого риформинга природного газа для проведения расчётов

приближения состава конвертированного газа к равновесному определяется скоростью химической реакции и в данной программе задается постоянной величиной. Тепловые потери через стенку реактора второго риформинга также задаются долей от количества приходящего тепла.

Такая постановка задачи позволяет не привязываться жестко к производительности установки и произвести расчет на  $1000 \text{ м}^3$  природного газа. Таким образом, условия материальных и тепловых балансов первого и второго риформингов опишутся системой алгебраических уравнений.

Исходными условиями для расчёта будут служить составы природного газа, соотношения пар/газ и температурный режим в аппаратах.

Введём неизвестные величины, необходимые для расчёта материального и теплового балансов I риформинга:

- Z1- количество CO на выходе из реактора I риформинга, кмоль;
- Z2- количество CO<sub>2</sub> на выходе из реактора I риформинга, кмоль;
- Z3- количество H<sub>2</sub> на выходе из реактора I риформинга, кмоль;
- Z4- количество H<sub>2</sub>O на выходе из реактора I риформинга, кмоль;



Z5- количество  $\text{CH}_4$  на выходе из реактора I риформинга, кмоль;

Z6- степень приближения к равновесию маршрута паровой конверсии метана\ на выходе из реакционных труб I риформинга.

Составляем балансовые уравнения для I риформинга:

1. Мольный баланс по углероду:

$$36,536 + 2 \cdot 1,156 + 3 \cdot 0,232 + 4 \cdot 0,094 + 5 \cdot 0,04 + 6 \cdot 0,036 + 0,232 = Z1 + Z2 + Z5$$

$$40,568 = Z1 + Z2 + Z5.$$

2. Мольный баланс по кислороду:

$$0,232 + 1/2 \cdot 44,643 \cdot n1 = 0,5Z1 + Z2 + 0,5Z4$$

n1- соотношение пар/газ в ПГС на входе в I риформинг.

3. Мольный баланс по водороду:

$$2 \cdot 36,536 + 3 \cdot 1,156 + 4 \cdot 0,232 + 5 \cdot 0,094 + 6 \cdot 0,04 + 7 \cdot 0,036 + 4,812 + 44,643 \cdot n1 = Z3 + Z4 + 2Z5$$

$$83,242 + 44,643 \cdot n1 = Z3 + Z4 + 2Z5.$$

4. Закон действующих масс для реакции по маршруту паровой конверсии монооксида углерода, который в данных условиях выходит на равновесие:

$$K_{p1}(T1) = \frac{Z3 Z2}{Z1 Z4}.$$

5. Закон действующих масс для маршрута паровой конверсии метана:

$$Z6 \cdot K_{p2}(T1) = \frac{Z1 Z3^3}{Z5 Z4} \frac{P^2}{(\sum X_i)^2};$$

$$\sum Z_i = Z1 + Z2 + Z3 + Z4 + Z5 + 1,487 + 0,018.$$

Введём неизвестные величины, необходимые для расчёта материального и теплового балансов II риформинга:

Z7- количество воздуха, подаваемого во II риформинг, кмоль/1000  $\text{нм}^3$  *тех.газ*

Z8- количество CO, полученного на выходе из реактора II риформинга;

Z9- количество  $\text{CO}_2$ , полученного на выходе из реактора II риформинга;

Z10- количество  $\text{H}_2$ , полученного на выходе из реактора II риформинга;

Z11- количество  $\text{H}_2\text{O}$ , полученного на выходе из реактора II риформинга;

Z12- количество  $\text{CH}_4$ , полученного на выходе из реактора II риформинга;



Составляем балансовые уравнения для II риформинга:

1. Мольный баланс по углероду:

$$Z1+Z2+Z5 = Z8+Z9+Z12.$$

2. Мольный баланс по водороду:

$$Z3+Z4+2Z5+0,1Z7 = Z10+Z11+2Z12.$$

3. Мольный баланс по кислороду:

$$0,5Z1+Z2+0,5Z4+0,208Z7 = 0,5Z8+Z9+0,5Z11.$$

4. Закон действующих масс для маршрута паровой конверсии монооксида углерода:

$$K_{p1}(T2) = \frac{Z9 Z10}{Z8 Z11}.$$

5. Закон действующих масс для маршрута паровой конверсии метана:

$$\xi_2 \cdot K_{p2}(T2) = \frac{Z8 Z10^3}{Z12 Z11} \frac{P^2}{(\sum n_i)^2}.$$

$$\sum n_i = Z8+Z9+Z10+Z11+Z12+1,487+0,018+0,783Z7+0,009Z7,$$

$\xi_2$  – степень приближения к равновесию маршрута паровой конверсии метана на выходе из шахтного конвертора.

6. Функционал  $\{f=3\}$  реакции согласно стехиометрии реакции синтеза аммиака:

$$\frac{Z10 + Z8}{1,487 + 0,783Z7} = 3.$$

7. Тепловой баланс каталитического процесса в шахтном конверторе:

$$(1 - \xi_3)(Q2 + Q4 + Q_{xp2}) = Q3, \quad (91)$$

где

$Q_1$ -тепло потока технологического газа (ПГС);

$Q_2$ -тепло потока конвертированного газа после I риформинга;

$Q_3$ - тепло потока конвертированного газа после II риформинга;

$Q_4$ -тепло потока паровоздушной смеси;

$Q_{xp2}$ -тепло химической реакции в реакторе II риформинга;

$\xi_3$  - доля тепловых потерь приходящего тепла через стенку шахтного конвертора.



Тепло технологических потоков рассчитываем от температурной точки отсчета  $0^{\circ}\text{C}$  с использованием средних теплоемкостей компонентов по правилу аддитивности:

$$Q_j = t_j \sum C_{pi} X_i, \quad (92)$$

где

$t_j$  – температура  $j$ -го потока,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$C_{pi}$ ,  $X_i$  – средняя теплоемкость и величина потока  $i$ -го компонента.

Особенностью решения этой задачи также является наличие большого количества решений, из которых необходимо выбрать одно, удовлетворяющее определённому диапазону значений. Поэтому возникает необходимость подбора начальных приближений к искомому решению, что затрудняет применение стандартных программ. В этом случае можно применять модифицированные методы Ньютона-Рафсона для систем нелинейных уравнений, которые легко программируются и показывают высокую стабильность [10].

### ***Двухступенчатый парокислородный риформинг природного газа по системе «Тандем»***

В данной схеме объем катализатора делится на две части так, что в первом аппарате (трубчатый реактор) проводится эндотермическая реакция паровой конверсии природного газа, а во втором (шахтный конвертор) – экзотермическая реакция парокислородного риформинга метана, при этом тепло конвертированного газа используется для обеспечения заданного температурного режима I риформинга (рис.23). По сравнению с одиночным шахтным конвертором в этой схеме требуется меньший объем кислорода, обеспечивающий заданный температурный режим II риформинга, и состав конвертированного газа лучшим образом соответствует требованиям последующего процесса – каталитического синтеза метанола.

#### ***Алгоритм расчета материально-теплового баланса риформинга***

Материальные и тепловые балансы процесса также удобно провести на  $1000 \text{ нм}^3$  технологического газа. С неким начальным приближением степени переработки углеводородов (задается в виде степени приближения к равнове-



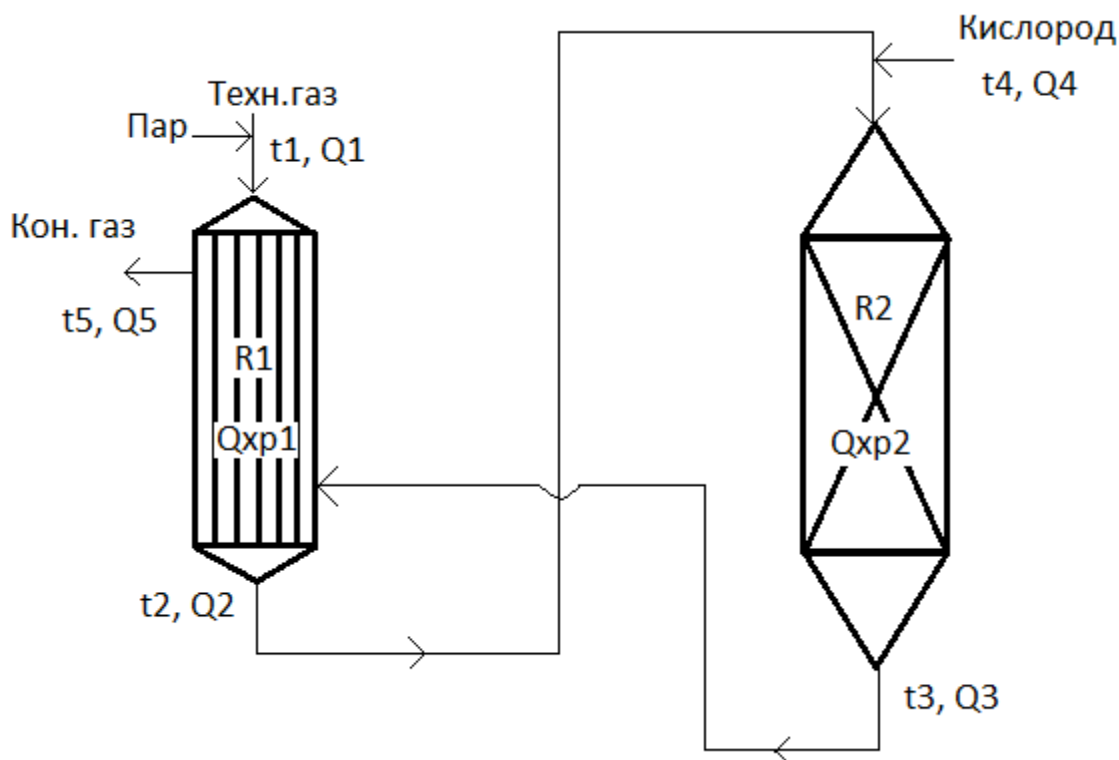
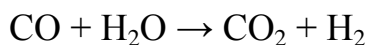


Рис.23. Принципиальная схема двухступенчатого парокислородного риформинга природного газа по системе «Тандем» для расчета материального и теплового баланса процесса

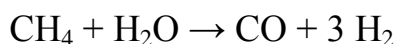
сию маршрута переработки метана  $\{\xi_1\}$  составляем систему уравнений, описывающих начальное и конечное состояние реакционной смеси I риформинга:

- материальный баланс по углероду (мольный);
- материальный баланс по кислороду (мольный);
- материальный баланс по водороду (мольный);
- закон действующих масс для уравнения паровой конверсии CO:



$$K_{p1}(T_2) = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{ВП}}};$$

- закон действующих масс для уравнения паровой конверсии метана:



$$\xi_1 K_{p2}(T_2) = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{М}} P_{\text{ВП}}}.$$

Решаем систему уравнений и находим количества компонентов конвертированного газа I риформинга: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> (кмоль/т.нм<sup>3</sup> ТГ).





Решаем тепловой баланс I риформинга (92) и находим необходимое количество тепла, подводимого в межтрубном пространстве аппарата ( $Q_{mn}$ ,  $\text{кДж}/\text{м.нм}^3 \text{ ТГ}$ ):

$$Q_1 + Q_{xp1} + Q_{mn} = Q_2, \quad (92)$$

где

$Q_1$ - тепло потока парогазовой смеси на входе в реакционные трубы;

$Q_2$ - тепло потока конвертированного газа на выходе из реакционных труб;

$Q_{xp1}$ - тепло химической реакции (отрицательное значение).

Далее с полученными значениями материальных потоков компонентов решаем систему уравнений, описывающих начальное и конечное состояние II риформинга:

- материальный баланс по углероду (мольный);
- материальный баланс по кислороду (мольный);
- материальный баланс по водороду (мольный);
- закон действующих масс для маршрута паровой конверсии метана;
- закон действующих масс для маршрута паровой конверсии монооксида углерода;
- тепловой баланс II риформинга (93):

$$(1 - \zeta) (Q_2 + Q_4 + Q_{xp2}) = Q_3, \quad (93)$$

где

$Q_4$ - тепло потока кислорода на входе в конвертор;

$Q_3$ - тепло потока конвертированного газа на выходе из конвертора;

$Q_{xp2}$ - тепло химической реакции (положительное значение);

$\zeta$  – доля теплотерь через стенку аппарата.

Решаем данную систему уравнений и находим количества компонентов конвертированного газа II риформинга:  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  и кислорода ( $\text{кмоль}/\text{м.нм}^3 \text{ ТГ}$ ).

Определяем температуру конвертированного газа на выходе из межтрубного пространства I риформинга ( $t_5^*$ ) и сравниваем ее с заданной ( $t_5$ ):

$$Q_{mn} = Q_3 - Q_5, \quad Q_5 = t_5^* \sum_i c_{pi} X_{3i}, \quad (94)$$

где

$c_{pi}$  – средняя теплоемкость  $i$ -го компонента,  $\text{кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{K})$ ;

$X_{3i}$  – поток  $i$ -го компонента после II риформинга,  $\text{кмоль}/\text{с}$ ,

$$|t_5 - t_5^*| < \varepsilon. \quad (95)$$



Если заданная погрешность превышена, подбираем новое значение степени приближения к равновесию маршрута переработки метана -  $\xi_l$  до достижения заданной точности расчета.

### ***Общий подход к решению математического описания технологической схемы отделения синтеза аммиака***

Современные технологические схемы синтеза аммиака на железных гетерогенных катализаторах строятся по системе с рециклом азотоводородной смеси и двухступенчатом выделении жидкого аммиака при охлаждении циркуляционного газа - сначала до уровня температуры окружающей среды и далее до более низких температур, достигаемых с помощью аммиачной холодильной установки [1,8]. Инертные газы, попадающие в систему с синтез-газом, постоянно отдуваются, как часть циркуляционного газа, и направляются в блоки разделения с целью использования ценных компонентов. Танковые газы – растворенные при высоком давлении в жидком аммиаке компоненты циркуляционного газа, выделяются при снижении давления в сборнике продукционного аммиака и также подлежат утилизации. Расход циркуляционного газа обеспечивается соответствующим газовым компрессором.

Математическое описание рецикловой схемы аммиака представляет собой совокупность моделей, описывающих различные аппараты схемы, в качестве которых в первую очередь рассматриваются компрессор синтез-газа, каталитический реактор, узлы конденсации и сепарации жидкого аммиака (рис.24). Данные аппараты взаимосвязаны технологическими потоками, соотношение между которыми описывается системой линейных уравнений.

В основе расчета лежит метод последовательно-параллельного счета, который заключается в раздельном решении моделей аппаратов и системы уравнений связи технологических потоков схемы. Расчет ведется путем итерационного приближения к искомому решению так, чтобы значения производительности реактора и коэффициента деления потоков в термодинамическом делителе, полученные из решения моделей аппаратов и связи потоков, были одинаковы.



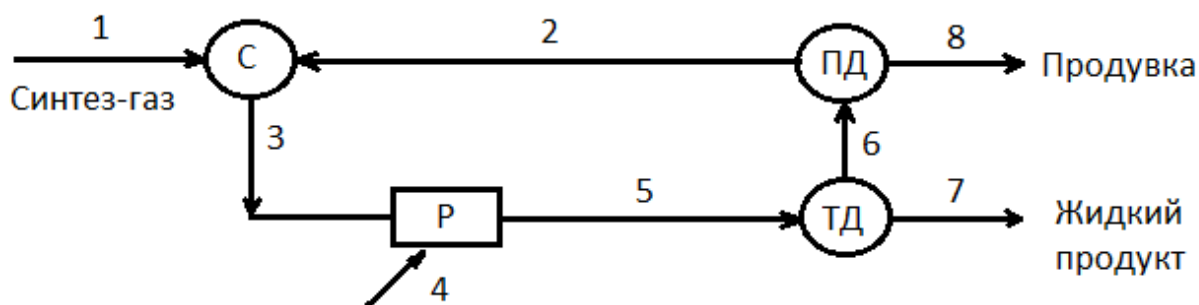


Рис.24. Блок-схема отделения синтеза аммиака для расчета величин технологических потоков: С- смеситель потоков; ПД- простой делитель технологических потоков; ТД- термодинамический делитель потоков; Р- реактор

Значения технологических потоков получаем из решения следующей системы линейных уравнений:

- заданная производительность циркуляционного компрессора, которая определяет расход циркуляционного газа (поток 2):

$$V_{\text{цз}} = 3600 (X_{21}22,08 + X_{22}22,41 + X_{23}22,4 + X_{24}22,38 + X_{25}22,39);$$

- уравнения связи потоков, которые удобно записать в виде матрицы:

$$F_i = X_{ij} \cdot S \quad (96)$$

$i=1-5$  компоненты газовой смеси,  $j=1-8$  номер потока

$F_i$  – вектор столбец питания

$X_{ij}$  – вектор столбец потоков

$F_{1i}$	$X_{1i}$
0	$X_{2i}$
0	$X_{3i}$
$F_{4i}$	$X_{4i}$
0	$X_{5i}$
0	$X_{6i}$
0	$X_{7i}$
0	$X_{8i}$

$S$  – симметричная матрица коэффициентов деления потоков

Размерность матрицы  $S$  соответствует числу потоков ХТС, а номера ее строк и столбцов совпадают с номерами, которые присвоены этим потокам. Значение элемента  $S_{pq}$ , стоящего на пересечении  $q$ -й строки и  $p$ -го столбца, со-



ответствует вкладу потока под номером  $p$  в формирование потока под номером  $q$ :

- если весь поток  $p$  подается на формирование потока  $q$ , то  $S_{pq} = -1$ ;
- если поток  $p$  не участвует в формировании потока  $q$ , то  $S_{pq} = 0$ ;
- если только часть потока  $p$  участвует в формировании потока  $q$ ,  
то  $S_{pq} \in (-1; 0)$  - в зависимости от свойств элемента ХТС;
- в случае, если  $p=q$ ,  $S_{pq} = 1$  - эти значения принимают все диагональные элементы матрицы.

Таким образом, матрица  $S$ , построенная для ХТС на рис.24, будет выглядеть следующим образом:

Таблица 3

Матрица коэффициентов деления потоков ХТС

Эле- мент ХТС	Смеситель		Реактор		ТД	ПД	Продукты	
q/p	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	0	0	0	0	0	0	0
2	0	1	0	0	0	$-S_2$	0	0
3	-1	-1	1	0	0	0	0	0
4	0	0	0	1	0	0	0	0
5	0	0	-1	-1	1	0	0	0
6	0	0	0	0	$-S_{6i}$	1	0	0
7	0	0	0	0	$-(1-S_{6i})$	0	1	0
8	0	0	0	0	0	$-(1-S_2)$	0	1

После построения матрицы коэффициентов, задания значений элементов вектора питания и производительности циркуляционного компрессора система уравнений будет однозначно определена, и для ее решения можно воспользоваться методами решения линейных уравнений.

#### Последовательность решения математического описания схемы

1. Задаем нагрузку схемы по синтез-газу ( $V_{c2}$ ), давление в системе, производительность циркуляционного компрессора ( $V_{ц2}$ ), температуру конденса-



ции аммиака, параметры колонны синтеза – активность и количество катализатора.

2. Задаемся начальным приближением псевдопитания ( $F_{4i}$ ), коэффициентами деления в термодинамическом делителе ( $S_{6i}$ ).

Решаем систему линейных уравнений, описывающих соотношение потоков технологической схемы:  $F_i = X_{ij}S_j$ ,  $\sum V_{2i} = V_{uc}$  и находим значения всех потоков ( $X_{1i} \dots X_{8i}$ ), коэффициент деления простого делителя ( $S_2$ ) и коэффициенты деления термодинамического делителя.

3. С входными потоками  $X_{3i}$  решаем модель колонны синтеза и получаем новое значение псевдопитания ( $F_{4i}$ ).
4. С входными потоками  $X_{5i}$  решаем модель термодинамического делителя и получаем новое значение коэффициента  $S_{6i}$ .
5. Сравниваем значения псевдопитания  $F_{4i}$ , коэффициент деления ТД, полученные из решения моделей реактора, и делителей со значениями, полученными из решения системы уравнений связи потоков технологической схемы:

$$\begin{aligned} \text{Реактор} \quad & |F_{41}^c - F_{41}^p| < \varepsilon_1; \\ \text{ТД} \quad & |S_{6i}^c - S_{6i}^p| < \varepsilon_2. \end{aligned}$$

7. Если заданная точность не достигнута, задаемся новым значением псевдопитания и коэффициентов деления (п.2) и повторяем расчет до достижения необходимой точности.

Так как для решения этой задачи используются итерационные алгоритмы, то возникает необходимость в хранении и многократной обработке матрицы деления потоков ХТС, которая содержит много нулевых элементов. Такие матрицы называются разреженными, хранение их удобно организовывать в виде графа, а при работе с ними необходимо учитывать накапливающиеся ошибки округления [30]. Данная задача сводится к минимизации многомерного функционала, переменные которого находятся в различных масштабных областях, причём степень влияния отдельных переменных на изменение функционала



может быть различной и никак не связанной с их абсолютными значениями. Это приводит к тому, что влияние некоторых переменных на минимум функционала фактически не учитывается. Чтобы избежать этого, необходимо проводить перемасштабирование независимых переменных к одному диапазону значений, что устраняет проблемы вычисления невязок.

### Библиографический список

1. Справочник азотчика. В 2 т. Т.1/ под ред. Е. Я. Мельникова. - М.: Химия, 1986. - 512 с.
2. Производство аммиака / под ред. В. П. Семенова. - М. : Химия, 1985. - 368 с. : ил.
3. Технология связанного азота : учеб. для хим.-технол. вузов / под ред. В. И. Атрощенко. - Киев : Вища шк., 1985. - 327 с.
4. Nitrogen+Syngas. - CRU Publishing Ltd. Chancery House, 2013. - 325 p.
5. Вакк, Э. Г. Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводов: учеб. пособие/ Э. Г. Вакк, Г. В. Шуклин, И. Л. Лейтес. - М., 2011. - 480с.
6. Технология синтетического метанола / М. М. Караваев [и др.]; под ред. М.М.Караваева. - М.: Химия, 1984. - 240 с.
7. Научные основы каталитической конверсии углеводов: сб. науч. тр. /под ред. В. В. Веселова. - Киев.: Наукова думка,1977. - 281 с.
8. Синтез аммиака / Л.Д. Кузнецов [и др.]; под ред. Л. Д. Кузнецова. - М.: Химия, 1982. – 296 с.
9. Розовский, А. Я. Теоретические основы процесса синтеза метанола / Розовский А. Я., Лин Г. И. - М.: Химия, 1990. - 272 с.
10. Демидович, Б. П. Основы вычислительной математики / Демидович Б. П., Марон И. А. - М.: Наука, 1970. – 664 с.
11. Самарский, А. А. Численные методы / А. А. Самарский, А. В. Гулин - М.: Наука,1989. – 432 с.
12. Ортега, Дж. Введение в численные методы решения дифференциальных уравнений / Дж.Ортега, У. Пул.- М.: Наука, 1986. – 288 с.
13. Бесков, В. С. Моделирование каталитических процессов и реакторов / В. С. Бесков, В. Флокк - М.: Химия, 1991. - 256 с.
14. Аэров, М. Э. Аппараты со стационарным зернистым слоем / М. Э. Аэров, О. М. Тодес, Д. А. Наринский - Л.: Химия, 1979. -176 с.



15. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. - М.: Наука, 1987. - 491 с.
16. Кучерявый, В. И. Синтез и применение карбамида / В. И. Кучерявый, В. В. Лебедев - Л.: Химия, 1970. - 447 с.
17. Горловский, Д. М. Технология карбамида / Д. М. Горловский, Л. Н. Альтшулер, В. И. Кучерявый - Л.: Химия, 1981. - 320 с.
18. Александров, И. А. Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей / И. А. Александров. - Л.: Химия, 1975. - 320 с.
19. Александров, И. А. Ректификационные и абсорбционные аппараты / И. А. Александров. - М.: Химия, 1978. - 280 с.
20. Рамм, В. М. Абсорбция газов / В. М. Рамм. - М.: Химия, 1976. - 767 с.
21. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд - Л.: Химия, 1982. - 592 с.
22. Gas-Liquid Equilibrium in CO<sub>2</sub>-MDEA-H<sub>2</sub>O System and the Effect of Piperazine on it / Guo-Wen Xu [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. - 1998. -V. 37. -P. 1473 - 1477.
23. Павлов, К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учеб. пособие для вузов / К. Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. - М. : [ООО ТИД "Альянс"], 2005. - 576 с.
24. Соколов, В. Н. Газожидкостные реакторы / В.Н. Соколов, И.В. Доманский - Л.: Машиностроение, 1976. - 216 с.
25. Перри, Дж. Г. Справочник инженера-химика. [В 2 т.]. Т. 1 / Дж. Г. Перри; пер. с 4-го англ. изд. под ред. Н. М. Жаворонкова и П. Г. Романкова. - Л.: Химия, 1969. - 640 с.
26. Бретшнайдер, С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета / С. Бретшнайдер. - М.: Наука, 1966. - 534 с.
27. Голубев, И. Ф. Вязкость газов и газовых смесей / И. Ф. Голубев. - М.: Физматиздат, 1959. - 374 с.
28. Варгафтик, Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик. - М.: Наука, 1972. - 720 с.
29. Физические величины: справочник / А. Н. Бабичев [и др.]; под ред. И. С. Григорьева и Е. З. Мейлихова. - М.: Энергоатомиздат, 1991. - 1232 с.
30. Писсанецки, С. Технология разреженных матриц / С. Писсанецки. - М.: Мир, 1988. - 410 с.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Каталитические процессы.....	4
Риформинг природного газа.....	4
Расчет равновесного состава реакционной смеси.....	5
Паровая конверсия монооксида углерода.....	12
Синтез аммиака.....	13
Синтез метанола.....	14
Конструкции реакторов.....	16
Моделирование гетерогенно-каталитических процессов.....	21
Некаталитические процессы.....	29
Синтез карбамида.....	29
Дистилляция растворов карбамида.....	36
Абсорбционная очистка газовых смесей от диоксида углерода.....	50
Расчет коэффициентов теплоотдачи.....	55
Математическая модель трубчатого реактора для проведения процесса паровой конверсии углеводородов.....	57
Расчет технологических схем.....	61
Двухступенчатый паро-воздушный риформинг природного газа.....	61
Двухступенчатый паро-кислородный риформинг природного газа по системе «Тандем» .....	66
Общий подход к решению математического описания технологической схемы отделения синтеза аммиака.....	69
Библиографический список.....	73



Учебное издание

Морозов Лев Николаевич  
Буров Александр Валерьевич

**Расчет гетерогенных химических процессов  
в производствах аммиака, метанола и карбамида**

Учебное пособие

Редактор О.А.Соловьева

Подписано в печать 2.12.2013, Формат 60х84 1/16. Бумага писчая.

Усл.печ.л.4,42 Уч.изд.л.4,90 Тираж 50 экз. Заказ

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании  
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г.Иваново, пр.Шереметевский, 7

