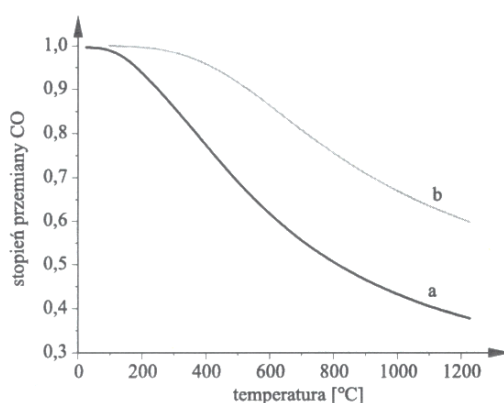
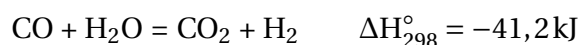


Konwersja tlenku węgla z parą wodną

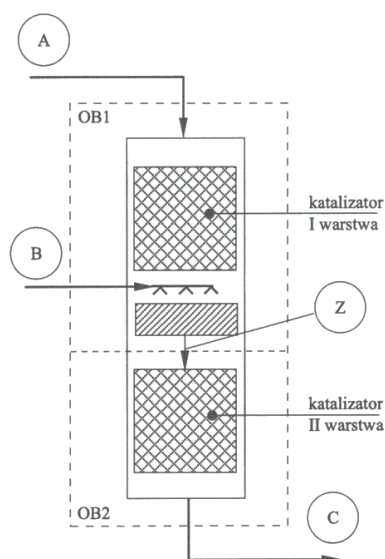
Konwersja tlenku węgla z parą wodną jest reakcją często stosowaną w procesach wytwarzania gazów syntezowych przeznaczonych do syntezy amoniaku, węglowodorów lub metanolu. Na przykład przy przetwarzaniu gazu ziemnego, będącego podstawowym surowcem do syntez, otrzymuje się gazy, które składają się z wodoru, tlenku i ditlenku węgla, azotu, a także z innych składników występujących w mniejszych stężeniach. W celu wzbogacenia tych gazów w wodór, który jest substratem w wielu procesach, prowadzi się reakcję konwersji tlenku węgla z parą wodną:



Rysunek 1: Równowagowy stopień przemiany tlenku węgla w reakcji konwersji z parą wodną. Ciśnienie 1 bar, początkowy stosunek molowy [CO]:[H₂O]: a) 1, b) 3

Jest to reakcja egzotermiczna o charakterze odwracalnym (rys. 1). W celu uzyskania wysokiego stopnia przemiany CO stosuje się znaczny nadmiar pary wodnej. Reakcję prowadzi się na katalizatorach złożonych z tlenków metali, m.in. żelaza, chromu, miedzi, cynku lub glinu. Wzrost temperatury gazowych reagentów spowodowany ciepłem reakcji wpływa niekorzystnie na równowagowy stopień przemiany. Z tego powodu reagujące gazy chłodzi się w toku procesu. Jeden ze sposobów regulacji temperatury w reaktorze polega na prowadzeniu procesu w układzie dwustopniowym. Do gazu, który opuszcza pierwszą warstwę katalizatora, wtryskuje się strumień czystej wody, którą rozpyla się nad złożem porowatego wypełnienia. Wskutek parowania wody obniża się temperatura gazowych reagentów. Gaz wzbogacony w dodatkową ilość pary jest wprowadzany do drugiej warstwy katalizatora.

Schemat reaktora i oznaczenia strumieni podano na rys. 2



Rysunek 2: Schemat reaktora do konwersji tlenku węgla z parą wodną

Stosowane wielkości

- Oznaczenia strumieni: **A** - mieszanina gazowych substratów wprowadzana do I warstwy katalizatora, **B** - woda, **C** - produkty reakcji, **Z** - reagenty wprowadzane do II warstwy katalizatora.
- Natężenie przepływu składników CO, H₂, N₂, H₂O i CO₂ - W[CO], W[N₂], W[H₂O], W[CO₂] [kmol/h]; natężenie strumieni **A**, **B**, **C** i **Z** oznaczono W_A, W_B, W_C, W_Z.
- Stopień przemiany CO w gazie, który opuszcza pierwszą warstwę katalizatora i po zmieszaniu z parą wodną jest kierowany do drugiej warstwy (strumień **Z**):

$$x = \frac{W_A[\text{CO}] - W_Z[\text{CO}]}{W_A[\text{CO}]}$$

- Końcowy stopień przemiany CO w strumieniu **C**:

$$x = \frac{W_A[\text{CO}] - W_C[\text{CO}]}{W_A[\text{CO}]}$$

- Stosunek molowy strumienia wody **B** do sumy składników CO, H₂ i N₂ w strumieniu **A**:

$$x = \frac{W_B[\text{H}_2\text{O}]}{W_A[\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2]}$$

Zadanie 1

Założenia

1. Proces jest prowadzony w instalacji, której uproszczony schemat przedstawiono na rys. 2. Proces prowadzi się w trybie ciągłym w warunkach stacjonarnych.
2. Skład strumienia **A**, w którym znajduje się trzykrotny nadmiar $\text{H}_2\text{O}_\text{G}$ w stosunku do CO:

CO	30	kmol/h
H_2	45	kmol/h
N_2	20	kmol/h
$\text{H}_2\text{O}_\text{G}$	90	kmol/h

(1)

3. Temperatura strumienia **A**: $T_\text{A} = 350^\circ\text{C}$.
4. Strumień **B** stanowi woda ciekła o temperaturze 25°C .
5. Temperatura strumienia **Z**: $T_\text{Z} = 350^\circ\text{C}$.
6. Końcowy stopień przemiany CO w strumieniu **C**: $x_k = 0,96$.

Potrzebne dane

Entalpia tworzenia w temperaturze 25°C [kJ/kmol]

CO	$-111 \cdot 10^3$
CO_2	$-394 \cdot 10^3$
$\text{H}_2\text{O}_\text{L}$	$-286 \cdot 10^3$
$\text{H}_2\text{O}_\text{G}$	$-242 \cdot 10^3$

Średnie ciepło molowe [kJ/(kmol · K)]

CO	29
CO_2	39
$\text{H}_2\text{O}_\text{G}$	34
H_2	29
N_2	29

Cel zadania:

Należy wyznaczyć zależność między stosunkiem molowym y strumienia wody **B** do sumy składników CO, H₂ i N₂ w strumieniu **A** i stopniem przemiany x w pierwszej warstwie katalizatora $y = y(x)$.

Rozwiązanie:**Podstawa bilansu:**

Natężenie przepływu trzech podstawowych składników strumienia **A**: $W_A[\text{CO}] + W_A[\text{H}_2] + W_A[\text{N}_2] = 100 \text{ kmol/h}$.

Temperatura odniesienia $T_0 = 25^\circ\text{C}$.

Z równania stechiometrycznego wynika, że przy założonym składzie strumienia **A** (który nie zawiera CO₂) stopień przemiany CO w strumieniu **Z** można obliczyć następująco:

$$x = \frac{W_A[\text{CO}] - W_Z[\text{CO}]}{W_A[\text{CO}]} = \frac{W_Z[\text{CO}_2]}{W_A[\text{CO}]}$$

$$x = \frac{W_Z[\text{CO}_2]}{30} \quad (2)$$

Z przyjętej podstawy bilansu wynika, że strumień **B** ciekłej wody

$$W_B[\text{H}_2\text{O}] = 100y \quad [\text{kmol/h}] \quad (3)$$

Reaktor można podzielić na dwa obszary: OB1 i OB2 (rys. 2).

Bilans entalpii w obszarze OB1**Przychód**

Entalpia strumienia **A** o temperaturze $T_A = 350^\circ\text{C}$

Entalpia tworzenia [kJ/h]:

CO	$30 \cdot (-111) \cdot 10^3$
H ₂ O _G	$90 \cdot (-242) \cdot 10^3$
Suma	$-25110 \cdot 10^3$

Entalpia ogrzania [kJ/h] w temperaturze $T_A = 350^\circ\text{C}$ ($T_A - T_0 = 325^\circ\text{C}$)

CO	$30 \cdot 29 \cdot 325$
H ₂	$45 \cdot 29 \cdot 325$
N ₂	$25 \cdot 29 \cdot 325$
H ₂ O _G	$90 \cdot 34 \cdot 325$

Całkowita entalpia strumienia **A**: $-23173 \cdot 10^3$ kJ/h

Entalpia strumienia **B** o temperaturze $T_B = 25^\circ\text{C}$

Entalpia tworzenia [kJ/h]:

$$\text{H}_2\text{O}_L \quad 100y \cdot (-285) \cdot 10^3$$

Entalpia ogrzania w temperaturze odniesienia jest równa 0.

Całkowita entalpia strumienia **B**: $-28600 \cdot 10^3 \cdot y$ kJ/h.

Rozchód Entalpia strumienia **Z** o temperaturze $T_Z = 350^\circ\text{C}$.

Na podstawie definicji stopnia przemiany CO i równania stechiometrycznego można wyznaczyć strumienie poszczególnych składników wchodzących w skład strumienia **Z** [kmol/h] (tabl. 1).

Tablica 1: Bilans składników strumieni w obszarze OB1			
Przychód [kmol/h]		Rozchód [kmol/h]	
Strumień A		Strumień Z	
CO	30	CO	30-30x
H ₂	45	H ₂	45+30x
N ₂	25	CO ₂	30x
H ₂ O _G	90	N ₂	25
		H ₂ O _G	90-30x+100y
Strumień B			
H ₂ O _L	100y		
Suma przychodu	190 + 100y	Suma rozchodu	190+100y

Entalpia tworzenia składników strumienia **Z** [kJ/h]:

$$\begin{array}{ll}
 \text{CO} & (30 - 30x) \cdot (-111) \cdot 10^3 \\
 \text{CO}_2 & 30x \cdot (-394) \cdot 10^3 \\
 \text{H}_2\text{O}_G & (90 - 30x + 100y) \cdot (-242) \cdot 10^3 \\
 \text{Suma} & (-25110 - 1230x - 24200y) \cdot 10^3
 \end{array}$$

Entalpia ogrzania [kJ/h] w temperaturze $T_A = 350^\circ\text{C}$ ($T_A - T_0 = 325^\circ\text{C}$)

CO	$(30 - 30x) \cdot 29 \cdot 325$
H ₂	$(45 + 30x) \cdot 29 \cdot 325$
CO ₂	$30x \cdot 39 \cdot 325$
N ₂	$25 \cdot 29 \cdot 325$
H ₂ O _G	$(90 - 30x + 100y) \cdot 34 \cdot 325$
Suma	$(1937 + 48,75x + 1105y) \cdot 10^3$

Całkowita entalpia strumienia **Z**: $(-23173 - 1181,25x - 23095y) \cdot 10^3$ kJ/h

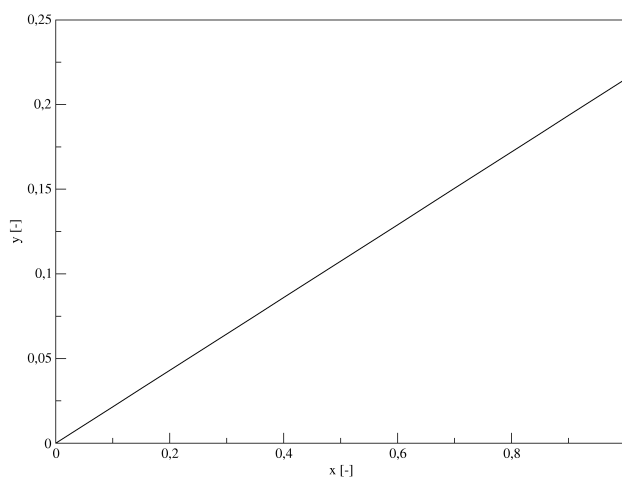
Równanie bilansu entalpii w obszarze **OB1** ma postać następującą:

$$(-23173 - 28600y) \cdot 10^3 = (-23173 - 1181,25x - 23095y) \cdot 10^3$$

Po rozwiązaniu względem y otrzymuje się zależność

$$y = 0,215x \quad (4)$$

którą przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3: Zależność $y = y(x)$ między stosunkiem y strumienia wody **B** do strumienia gazu **A** a stopniem przemiany CO (x) w pierwszej warstwie katalizatora

Zadanie 2

Cel zadania:

Na podstawie wyniku zadania 1 i założenia 6 ($x_k = 0,96$) należy wyznaczyć zależność między temperaturą T strumienia **C** odprowadzanego z reaktora a stopniem przemiany CO w pierwszej war-

stwie katalizatora (x): $T = T(x)$.

Rozwiązanie

Bilans entalpii w obszarze **OB2**

Przychód

Skład strumienia **Z** został obliczony w zadaniu 1 (tabl. 1). Na podstawie zależności (4) można obliczyć strumień pary wodnej wchodzącej w skład strumienia **Z**:

$$W_Z[\text{H}_2\text{O}] = 90 - 30x + 100y = 90 - 30x + 21,5x$$

$$W_Z[\text{H}_2\text{O}] = 90 - 8,5x \quad (5)$$

Entalpia strumienia **Z** o temperaturze $T_Z=350^\circ\text{C}$

Entalpia tworzenia:

CO	$(30 - 30x) \cdot (-111) \cdot 10^3$
CO ₂	$30x \cdot (-394) \cdot 10^3$
H ₂ O _G	$(90 - 8,5x) \cdot (-242) \cdot 10^3$
Suma	$(-25110 - 6433x) \cdot 10^3$

Entalpia ogrzania [kJ/h] w temperaturze $T_Z=^\circ\text{C}$ ($T_Z - T_0=325^\circ\text{C}$)

CO	$(30 - 30x) \cdot 29 \cdot 325$
H ₂	$(45 + 30x) \cdot 29 \cdot 325$
CO ₂	$30x \cdot 39 \cdot 325$
N ₂	$25 \cdot 29 \cdot 325$
H ₂ O _G	$(90 - 8,5x) \cdot 34 \cdot 325 = 994500 - 93925x$
Suma	$(1937 + 286,3x) \cdot 10^3$

Całkowita entalpia strumienia **Z**

$$(-23173 - 6147x) \cdot 10^3 \quad \text{kJ/h} \quad (6)$$

Rozchód

Końcowy stopień przemiany:

$$x_k = \frac{W_A[\text{CO}] - W_C[\text{CO}]}{W_A[\text{CO}]} = \frac{W_C[\text{CO}_2]}{30}$$

Składniki strumienia C [kmol/h] przy $x_k=0,96$ (tabela 2)

CO	$30 - 30x_k = 1,2$
H ₂	$45 + 30x_k = 73,8$
CO ₂	$30x_k = 28,8$
N ₂	25
H ₂ O _G	$90 - 30x_k + 100y = 61,2 + 21,5x$

Tablica 2: Bilans składników strumieni w obszarze OB2

Przychód [kmol/h]		Rozchód [kmol/h]	
Strumień Z		Strumień C	
CO	30-30x	CO	1,2
H ₂	45+30x	H ₂	73,8
CO ₂	30x	CO ₂	28,8
N ₂	25	N ₂	25
H ₂ O _G	90-8,5x	H ₂ O _G	61,2+21,5x
Suma przychodu	190 + 21,5x	Suma rozchodu	190+21,5x

Entalpia strumienia C o temperaturze T

Entalpia tworzenia [kJ/h]

CO	$1,2 \cdot (-111) \cdot 10^3$
CO ₂	$28,8 \cdot (-394) \cdot 10^3$
H ₂ O _G	$(61,2 + 21,5x) \cdot (-242) \cdot 10^3$
Suma	$(-26291 - 5203x) \cdot 10^3$

Entalpia ogrzania [kJ/h] w temperaturze T

CO	$1,2 \cdot 29 \cdot (T - 25)$
H ₂	$73,8 \cdot 29 \cdot (T - 25)$
CO ₂	$28,8 \cdot 39 \cdot (T - 25)$
N ₂	$25 \cdot 29 \cdot (T - 25)$
H ₂ O _G	$(61,2 + 21,5x) \cdot 34 \cdot (T - 25)$
Suma	$(6104 + 731x) \cdot (T - 25)$

Całkowita entalpia strumienia **C**:

$$(-26291 - 5203x) \cdot 10^3 + (6104 + 731x) \cdot (T - 25) \quad \text{kJ/h} \quad (7)$$

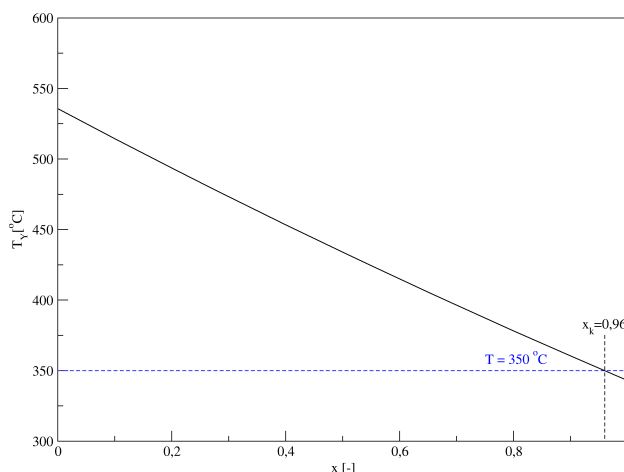
Jak wynika z bilansu obszaru, całkowita entalpia strumienia **C** jest równa całkowitej entalpii strumienia **Z**. Równanie bilansowe entalpii w obszarze **OB2** ma postać

$$(-23173 - 6147x) \cdot 10^3 = (-26291 - 5203x) \cdot 10^3 + (6104 + 731x) \cdot (T - 25)$$

Po rozwiązaniu tego równania względem T otrzymuje się zależność

$$T = \frac{4265 - 1291x}{8,35 + x} + 25 \quad (8)$$

Zależność tę przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4: Zależność temperatury T strumienia **C** od stopnia przemiany CO (x) w pierwszej warstwie katalizatora

Omówienie wyników:

Wyprowadzona zależność $y = y(x)$ przedstawia prosty związek między natężeniem strumienia wody **B** a stopniem przemiany x , który uzyskuje się w pierwszej warstwie katalizatora (rys. 3). Ilość ciepła, które wydziela się podczas reakcji konwersji CO, jest wprost proporcjonalna do stopnia przemiany CO. Przy wzroście stopnia przemiany x zwiększa się ilość ciepła, którą trzeba przeznaczyć na odparowanie wody wprowadzanej w strumieniu **B** w celu ochłodzenia gazów do założonej temperatury 350°C przed drugą warstwą katalizatora. Przez odpowiednią regulację przepływu strumienia **B** utrzymuje się pożądaną temperaturę gazów wprowadzanych do złoża katalizatora w drugiej warstwie.

Z zależności $T = T(x)$ wynika, że temperatura reagentów opuszczających reaktor przy założonym końcowym stopniu przemiany CO $x_k = 0,96$ (założenie 6) zmniejsza się ze wzrostem stopnia przemiany CO (x) w pierwszej warstwie katalizatora (rys. 4). Trzeba zauważyć, że ze wzrostem wartości x maleje ilość nieprzetworzonych substratów, które są wprowadzane do drugiej warstwy katalizatora. Dlatego przy założonej wartości x_k zmniejsza się przyrost stopnia przemiany ($x_k - x$) w tej warstwie. Z tego też powodu maleje ilość wydzielającego się ciepła reakcji i maleje temperatura strumienia **C**. W przypadku gdy stopień przemiany x w pierwszej warstwie jest niewielki, temperatura strumienia **C** może być wysoka.

Jeśli dopuścić przypadek skrajny, realnie nie występujący, w którym pierwsza warstwa katalizatora nie jest czynna, a reakcja przebiega tylko w warstwie drugiej, to z bilansu entalpii obszaru **OB2** wynika, że przy założonej temperaturze początkowej 350°C temperatura gazów opuszczających katalizator (strumień **C**) przy stopniu przemiany $x_k = 0,96$ osiągnie poziom 536°C . Jednak ten wynik obliczony na podstawie bilansu entalpii nie uwzględnia właściwości rzeczywistego układu reagującego. Reakcja konwersji CO jest odwracalna, a równowagowy stopień przemiany CO maleje ze wzrostem temperatury. Z tego powodu, gdyby proces prowadzono jednostopniowo, wykorzystując tylko drugą warstwę katalizatora, nie uzyskano by założonego końcowego stopnia przemiany CO 0,96. Jest to możliwe w układzie dwustopniowym, w którym stosuje się międzystopniowe chłodzenie reagentów.