

KAROL GOROL

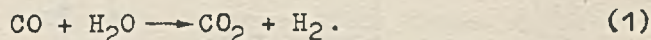
Katedra Urządzeń i Układów Automatyki

ZAGADNIENIE OPTYMALNEJ REGULACJI PRACY
WĘZŁA KONWERSJI CO

Streszczenie. W artykule przeanalizowano kształt charakterystyki statycznej konwertora tlenku węgla przy uwzględnieniu ilości pary wodnej biorącej udział w reakcji oraz stopnia aktywności katalizatora. Na tej podstawie wskazano możliwość optymalnego sterowania procesem konwersji przy użyciu maszyny cyfrowej.

1. Technologia

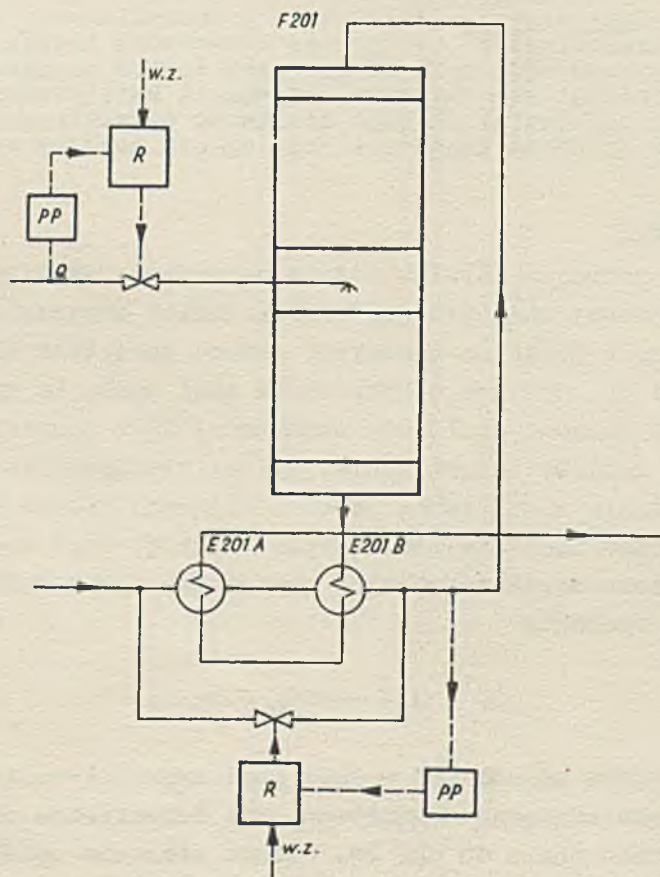
Aby uniknąć zatrucia katalizatora w aparaturze syntezy amoniaku, gaz syntezowy musi być jak najstaranniej oczyszczony od tlenku węgla. W gazie po konwersji metanu zawartość tlenku węgla wynosi ok. 15% zaś oczyszczenie musi nastąpić do ok. 0,0025%. Tak znaczne obniżenie zawartości CO w procesie jedno-stopniowym, możliwe teoretycznie, byłoby niesłychanie kosztowne. Stosuje się więc szereg metod nadających się do pewnych zakresów stężeń tlenku węgla. Jeżeli to tylko jest możliwe usuwanie tlenku węgla rozpoczyna się od tzw. konwersji tlenku węgla czyli reakcji:



Najważniejszą zaletą tej metody jest wyprodukowanie wodoru w ilości odpowiadającej usuniętemu CO. Konwersacja obniża stężenie tlenku węgla do ok. 2%. Żądane stężenie osiąga się przez wymycie reszty CO w kąpeli miedziowej.

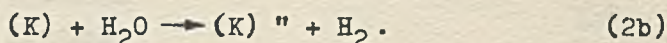
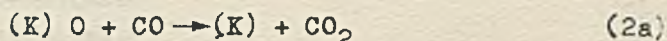
Reakcja (1) przebiegająca w temperaturze 330–450°C jest egzotermiczna i nie ma potrzeby doprowadzenia ciepła z zewnątrz. Gaz surowy jest podgrzewany do temperatury reakcji w dwuczęściowym wymienniku ciepła E 201 A, E 201 B (rys. 1).

Proces konwersji przebiega w obecności katalizatora żelazowo-chromowego ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$), który to katalizator charakteryzuje się takimi zaletami jak: niska cena, duża wytrzymałość mechaniczna, odporność na zatrucie związkami siarki, a ponadto nie ułatwia niepożądanej metanizacji tlenku węgla. Czas eksploatacji takiego katalizatora wynosi ok. 2 lata.



Rys. 1

Mechanizm działania katalizatora można przedstawić za pomocą następujących równań:



Katalizator przyspiesza reakcję nie mając wpływu na stałą równowagi procesu

$$K = \frac{Y_{CO_2} \cdot Y_{H_2}}{Y_{CO} \cdot Y_{H_2O}}, \quad (3)$$

gdzie:

Y_{CO_2} , Y_{H_2} , Y_{CO} , Y_{H_2O} - odpowiednie udziały molowe.

Na stałą tę ma duży wpływ temperatura; podnoszenie temperatury powoduje malenie stałej równowagi. Temperatura reakcji wywiera jednocześnie znaczny wpływ na szybkość dochodzenia procesu do równowagi, przy czym wzrostowi temperatury odpowiada zwiększenie szybkości reakcji.

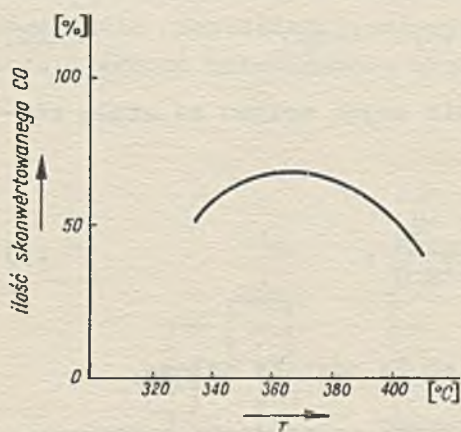
Na zwiększenie szybkości reakcji wpływa również podwyższenie ciśnienia w konwertorze.

2. Rozważania nad statyką procesu

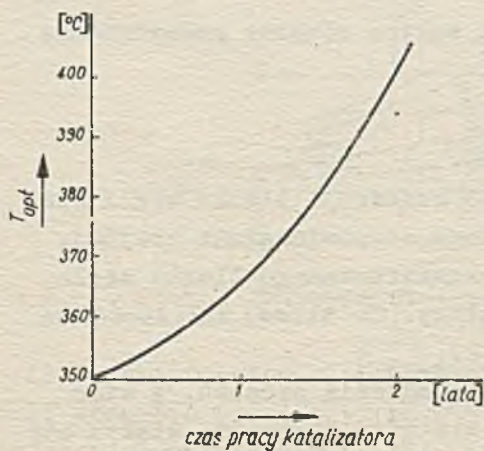
W warunkach przemysłowych reakcja konwersji tlenku węgla nie dochodzi do stanu równowagi. Z tego co powiedziano powyżej, można wysnuć wniosek, że ilość skonwertowanego tlenku węgla będzie ściśle zależna od temperatury. Co więcej zależność ta będzie krzywą ekstremalną (rys. 2).

Przy niezmiennych warunkach prowadzenia procesu, a więc stałym ciśnieniu, stałym przepływie gazu surowego, stałym stosunku pary wodnej do gazu suchego oraz jednakowej aktywności katalizatora wystarczyłoby utrzymywać temperaturę wejściową na wartości odpowiadającej ekstremum. Na proces działają jednakże zakłócenia. Najważniejszym z nich jest starzenie się ka-

talizatora. Mniej aktywny katalizator obniża szybkość reakcji, zatem by utrzymać ją na poprzednim poziomie należy podnieść



Rys. 2



Rys. 3

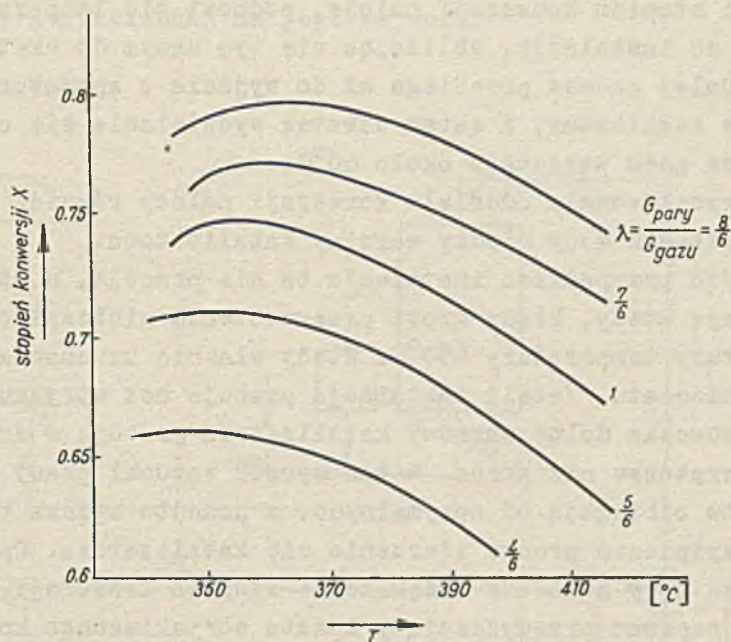
temperaturę procesu. Zatem starzenie się katalizatora powoduje przesuwanie się maksimum funkcji w kierunku wzrastających temperatur.

Rys. 3 przedstawia przykładową zależność optymalnej temperatury wejściowej gazu do konwertora w zależności od czasu pracy katalizatora.

Na położenie ekstremum ma również wpływ stosunek ilości pary wodnej do gazu suchego wprowadzonego do konwertora. Z wyrażenia na stałą równowagi (3) widać, że zwiększenie ilości pary wodnej powoduje równoczesne zwiększenie ilości produktów reakcji. Jednocześnie zwiększenie ilości pary wodnej skraca czas przebywania substratów w reaktorze, dlatego należy podnieść szybkość reakcji poprzez podwyższenie temperatury wejściowej.

Rys. 4 przedstawia sposób przesuwania się ekstremum wraz ze zmienną ilością pary wodnej, przy czym przez stopień konwersji rozumie

się stosunek skonwertowanego tlenku węgla do ilości tlenku węgla w gazie surowym.



Rys. 4

O tym, czy opłacalne jest zwiększenie ilości pary, decydują z jednej strony koszty wytworzenia dodatkowej jej ilości, z drugiej natomiast suma zysków, osiągniętego w instalacji mycia miedziowego na skutek zmniejszenia ilości tlenku węgla w gazie po konwersji oraz zysku wynikającego ze zwiększonej ilości wodoru otrzymanego w konwertorze.

3. Analiza pracy oddziału konwersji CO

W konwertorze tlenku węgla narzuconymi parametrami i praktycznie niezmiennymi są: przepływ gazu surowego i jego skład, stosunek ilości pary wodnej do ilości gazu suchego oraz ciśnienie. Parametrem regulowanym jest temperatura gazu przed reakcją. Regulacja ta odbywa się na boczniku wymienników cie-

plą E201A i E201B (rys. 1). Wartość zadana regulatora ustalona jest przez technologa na podstawie wskazań analizatora CO i tak, gdy zawartość tlenu węgla w gazie skonwertowanym wzrasta, czyli stopień konwersji maleje, podnosi się temperaturę wejściową do instalacji, zbliżając się tym samym do ekstremum funkcji. Dalej proces przebiega aż do wyjścia z aparatury w sposób nie regulowany, a zatem wskutek wydzielania się ciepła, temperatura gazu wzrasta o około 60°C .

Do oprzyrządowania oddziały konwersji należy również instalacja do wtrysku wody między warstwy katalizatora.

W pewnych przypadkach instalacja ta nie pracuje, a użytkowana zostaje wtedy, kiedy grozi przekroczenie niebezpiecznej dla aparatury temperatury 450°C . Wtedy właśnie uruchamia się wtrysk kondensatu. Jeżeli instalacja pracuje bez wtrysku kondensatu, wówczas dolne warstwy katalizatora pracują w dużo wyższej temperaturze niż górne. W ten sposób warunki pracy dolnych warstw odbiegają od optymalnych, a ponadto wyższa temperatura przyspiesza proces starzenie się katalizatora. Oprócz tego wtrysk wody powoduje zwiększenie stopnia konwersji, co daje zysk napewno przewyższający koszt wtryskiwanego kondensatu.

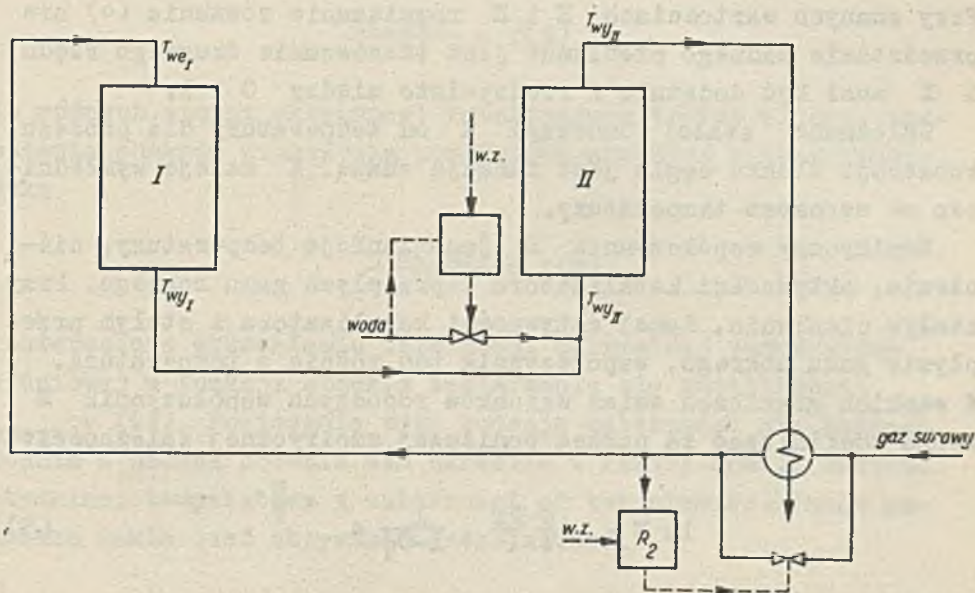
Z punktu widzenia końcowego stopnia konwersji nie jest tak bardzo istotnym, w którym miejscu nastąpi wtrysk kondensatu, odbija się to jednak wyraźnie na optymalnej temperaturze wejściowej i z tego punktu widzenia najkorzystniejszą jest wtryskiwać wodę w połowie konwertora, a więc między warstwą drugą a trzecią.

Instalację konwersji tlenu węgla pracującą z wtryskiem wody można w dalszym ciągu uważać za szeregowo połączone dwa stopnie konwertora (rys.5).

Dla każdego ze stopni ważne są rozważania o kształcie charakterystyki statycznej. Końcowy stopień konwersji będzie oczywiście maksymalny wtedy, gdy ilość skonwertowanego tlenu węgla będzie maksymalna w każdym stopniu.

Zatem problem optymalizacji rozбивa się na dwa zagadnienia: określenie optymalnych temperatur wejściowych dla obu stopni

konwertora, przy czym temperaturę wejściową pierwszego stopnia można regulować jak dotychczas na boczniku wymiennika ciepła, a temperaturę wejściową drugiego stopnia przez dozowanie ilości wody wtryskiwanej na jego wejściu.



Rys. 5

4. Droga wiodąca do określenia optymalnych temperatur

Warunki wyjściowe każdego stopnia są zdefiniowane przez stałą równowagi K w temperaturze wyjściowej oraz empiryczny współczynnik E uwzględniający odchyłkę produktów na wyjściu od stanu równowagi. Stopień konwersji X na wyjściu jest zdefiniowany przez równanie:

$$E K = \frac{\left(\frac{n_3}{n_1} + X\right) \left(\frac{n_4}{n_1} + X\right)}{\left(1 - X\right) \left(\frac{n_2}{n_1} - X\right)},$$

gdzie:

- n_1 [kmol/h] CO - na wejściu,
- n_2 [kmol/h] H₂O - na wejściu,
- n_3 [kmol/h] CO₂ - na wejściu,
- n_4 [kmol/h] H₂ - na wejściu,
- n_5 [kmol/h] metan i inne inerty.

Przy znanych wartościach E i K rozwiązanie równania (4) nie przedstawia żadnego problemu: jest to równanie drugiego rzędu i X musi być dodatnie i rzeczywiste między 0 i 1.

Zależność stałej równowagi K od temperatury dla procesu konwersji tlenku węgla jest funkcją znaną. K maleje wykładniczo ze wzrostem temperatury.

Empiryczny współczynnik E jest funkcją temperatury, ciśnienia, aktywności katalizatora i przepływu gazu mokrego. Przy stałym ciśnieniu, danej aktywności katalizatora i stałym przepływie gazu mokrego, współczynnik ten rośnie z temperaturą. W wąskich granicach zmian warunków roboczych współczynnik E można zdefiniować za pomocą poniższej empirycznej zależności:

$$\ln E = - \frac{N}{W} \frac{RT}{P} \cdot \frac{1}{1-C\varphi} e^{A + \frac{B}{T}}, \quad (5)$$

gdzie:

- N - łączny przepływ molarny gazu [kmol/h],
- W - waga katalizatora [kg],
- R - stała gazowa,
- T - temperatura wyjściowa [°K],
- P - ciśnienie robocze [ata],
- φ - stopień zestarzenia katalizatora w tonach skonwertowanego CO od początku eksploatacji,
- A, B, C - współczynniki empiryczne.

Współczynniki A, B, C są dla każdego stopnia różne. Optymalna wartość temperatury odpowiada maksymalnej wartości iloczynu EK. Zatem znaleźć ją można z wyrażenia:

$$\frac{d(EK)}{dT} = 0 \quad (6)$$

lub

$$\frac{d(\ln E)}{dT} = - \frac{d(\ln K)}{dT}. \quad (7)$$

Zatem zagadnienie można by sprowadzić do empirycznego wyznaczenia współczynników A, B, C równania (5), następnie wykreślenia zależności

$$\frac{d(\ln E)}{dT} = f(T)$$

dla różnych stopni aktywności katalizatora (różne η) oraz znalezienia punktów przecięcia powyższych krzywych z charakterystyką

$$- \frac{d(\ln K)}{dT} = f(T)$$

i ostatecznie wykreśleniu zależności optymalnej temperatury wyjściowej w funkcji stopnia zesterzenia się katalizatora $T_{wyopt} = f(\eta)$. Posiadanie tego rodzaju zależności dla każdego stopnia z osobna pozwala nam określić w każdej chwili wartość optymalnej temperatury w zależności od tak niemierzalnego parametru jakim jest aktywność katalizatora.

5. Optymalne sterowanie procesem konwersji tlenku węgla

Maksymalny stopień konwersji może zapewnić jedynie ciągle utrzymywanie warunków roboczych na wartościach optymalnych. Zadanie to umożliwia zastosowanie maszyny cyfrowej. Zadaniem jej byłoby obliczanie wartości zadanych regulatorów R_1 , i R_2 w ten sposób, by następująca w aparaturze zamiana tlenku węgla na wodór była maksymalna. Innymi słowy przy uwzględnieniu zmian natężenia przepływu, ciśnienia i aktywności katalizatora maszyna musiałaby zapewnić istnienie w każdym stopniu konwertora optymalnej temperatury. Do obliczenia tych temperatur można posłużyć się metodą przedstawioną w punkcie 4.

W tym celu należy jeszcze dodatkowo zależność stałej równowagi K od temperatury ująć w odpowiednie równanie. Jest to funkcja wykładnicza o postaci:

$$\ln K = \frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} + C \ln T + f T + g T^2 + h. \quad (8)$$

Rozwijając dalej rozumowanie z pkt. 4 należy przyrównać do siebie ze znakiem przeciwnym pochodne równań (5) i (8). W rezultacie otrzymujemy wyrażenie:

$$e^A + \frac{B}{T} = (1 - C \varphi) \frac{-\frac{2a}{T^3} - \frac{b}{T^2} + \frac{C}{T} + f + 2gT}{\frac{N}{W} \cdot \frac{R}{P} \left(1 - \frac{B}{P}\right)}. \quad (9)$$

Równanie (9) pozwala określić optymalną wartość temperatury wyjściowej dla każdego stopnia przy uwzględnieniu przepływu gazu N , ciśnienia w aparaturze P i aktywności katalizatora wyrażonej ilością skonwertowanego tlenku węgla w φ ton.

Rozwiązanie równania (9) może nastąpić na drodze kolejnych przybliżeń w następujący sposób:

- należy wprowadzić w drugi człon równania konkretną wartość temperatury T (np. poprzednią wartość optymalną),
- obliczyć z lewej strony równania temperaturę i przyrównać do wartości wprowadzonej w pierwszym kroku. W przypadku, gdy wartości te odpowiadają sobie obliczenia są skończone, w przeciwnym przypadku należy wprowadzić nową wartość temperatury do prawej strony równania i powtórzyć obliczenia. Nową wartością temperatury może być średnia arytmetyczna obu poprzednich temperatur. Postępowanie to należy powtarzać dopóty, dopóki otrzymamy żadaną zgodność temperatur.

Należy przy tym pamiętać, że otrzymane w ten sposób temperatury są temperaturami gazu wyjściowego z poszczególnych stopni. Jednakże dla obliczonych temperatur wyjściowych można określić stopień konwersji z równania (4), a co za tym idzie ilość skonwertowanego tlenku węgla.

W dalszym toku obliczeń należy ułożyć bilans ciepła dla obu stopni z uwzględnieniem ciepła właściwych i ciepła reakcji w celu określenia temperatur wejściowych T_{weI} i T_{weII} . Mając określone te wartości można już z odpowiedniego bilansu ciepła wyliczyć konieczną ilość wody do wtrysku między warstwy katalizatora. Nawet jeśli ta wartość różni się od poprzedniej, co przesuwając optimum temperatury w kierunku jest wzrostu, to przesunięcie to jest tak nieznaczne, że praktycznie rzecz biorąc będziemy znajdowali się w dalszym ciągu w ekstremum. Pozostaje jeszcze do wyliczenia z bilansu wymiennika ciepła wartość zadana regulatora sterującego położeniem kłapy na by-passie wymienników ciepła.

Ukoronowaniem byłoby sprawdzenie przy obliczonych nastawach stopnia konwersji i porównanie go z wyliczonym na podstawie równania (4) dla optymalnych temperatur wyjściowych obu stopni.

6. Podsumowanie

- a) Uruchomienie wtrysku wody między warstwy katalizatora w konwertorze tlenu węgla daje wyraźne zyski w postaci:
 - zbliżenia się do ekstremum,
 - zwiększenia stopnia konwersji wskutek przesunięcia w pionie charakterystyki $X = f(T)$,
 - pracy dalszych warstw katalizatora w niższej temperaturze, co może przedłużyć jego żywotność.

Suma dwóch pierwszych zjawisk może dać zysk w postaci zwiększenia stopnia konwersji o ok. 2%.

- b) Optymalny sposób sterowania procesem konwersji tlenu węgla zapewnia jedynie maszyna cyfrowa. Jednakże o tym czy inwestycja taka jest opłacalna, może zdecydować jedynie seria pomiarów, mająca na celu ustalenie szybkości przesuwania się ekstremum.

LITERATURA

- [1] Błasiak E. i inni: "Technologia związków azotowych". t.I. PWT 1955.
- [2] Bartholomé E., Krabetz R.: "Zur numerische Berechnung von Optimaltemperaturen" - Zeitschrift für Elektrochemie 1961.
- [3] Schwimann H.: "Prozessrechner in der chemischen und artverwandtem Industrie" t. II. - "Elektronische datenverarbeitung 6, 1964.

Rękopis złożono w Redakcji w dniu 29.I.1968 r.

ПРОБЛЕМА ОПТИМАЛЬНОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОМ
КОНВЕРСИИ ОКСИ УГЛЕРОДА

Р е з ю м е

В этой статье переанализировано формы статической характеристики конвертера окиси углерода или учитывания количества водяного пара принимающего участие в реакции, а также степени активности катализатора. На этой фазе указано возможность оптимального управления процессом конверсии при использовании счётной машины.

THE PROBLEM OF OPTIMAL CONTROL OF SHIFT CONVERSION
DEPARTMENT

S u m m a r y

In the article a shape of the static characteristic of Carbon Monoxide converter has been analysed.

The quantity of water vapour taking part in the reaction as well as the degree of catalyst activity have been taken into consideration. On this basis the possibility of optimal control by the conversion process with using of digital machine has been indicated.