УДК 661.961.361(66.092.518)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКЗО- И ЭНДОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЙ С ТЕПЛООБМЕНОМ ЧЕРЕЗ ПЕРЕГОРОДКУ В МОДЕРНИЗИРОВАННОМ РЕАКТОРЕ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

© 2009 В.Е. Трушников, А.М. Аржаных

Институт авиационных технологий и управления
Ульяновского государственного технического университета

Поступила в редакцию 20.07.2009

Рассматривается моделирование процесса вторичной паровой конверсии метана в шахтном реакторе с использованием специального смесителя, расположенного в верхней зоне реактора. В смесителе происходит экзотермическая реакция для получения тепловой энергии, необходимой для проведения эндотермической конверсии метана, что существенно повышает экономию сырьевых ресурсов и снижает энергетические затраты при проведении процесса, так как часть технологического газа не используется в качестве источника тепловой энергии. Для интенсификации процесса рассматриваются схемы передачи тепловой энергии через металлическую перегородку с параллельным потоком реагирующих газовых потоков и противотоком, когда в одном потоке протекает экзотермическая реакция, а в другом эндотермическая.

Ключевые слова: моделирование, водород, конверсия, реактор, передача тепловой энергии.

Паровая двухступенчатая конверсия метана является наиболее распространенным способом получения водорода по реакции:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2 - 206 \text{ кДж/моль.} \quad (1)$$

Процесс является эндотермическим, сначала на первой стадии конверсию ведут в трубчатом реакторе, подавая часть природного газа на сжигание для обогрева реакционных труб, затем конвертируемый газ с объемным остаточным содержанием в нем метана около 9-11% подают в шахтный реактор. Необходимую тепловую энергию для продолжения реакции, чтобы получить на выходе из реактора объемное остаточное содержание метана не более 0,3% получают путем введения в реактор определенного количества воздуха или кислорода. При этом часть технологического конвертируемого газа используется в качестве топлива, что снижает выход готового продукта.

Известен способ и устройство, когда необходимая тепловая энергия получается путем сжигания поступающего природного газа, прошедшего сероочистку в верхней зоне шахтного реактора в специальном смесителе [1].

Реактор (рис. 1) представляет собой металлический корпус 1, имеющий водяную рубашку для охлаждения 2. Внутренняя поверхность реактора имеет футеровку из жаропрочного бетона 3. В верхней части реактора расположен специальный смеситель 4 природного газа.

Конверсию метана осуществляют и неполным окислением по реакции:

$$CH_4 + 0{,}5\ O_2 = CO + 2\ H_2 + 36 \text{ кДж/моль.} \quad (2)$$

Для осуществления процесса по реакции (2), что существенно увеличивает выход водорода, была разработана конструкция смесителя, принципиальная схема которого показана на рис. 2.

Смеситель состоит из канала осевого ввода кислорода, поступающего с температурой 453 К. Поверх его расположен канал подачи природного газа, поступающего с температурой 623 К, с завихрителями потока в нижней части канала. Нижняя часть смесителя имеет расширение, в объеме которого протекает реакция неполного окисления метана. Снаружи эту камеру обтекает поток парогазовой смеси, с температурой 773 К, поступающей с линии подачи парогазовой смеси в трубчатый реактор первичной конверсии метана. Конвертированный газ, поступающий с трубчатой печи первичной конверсии при температуре 1063 К, подается в верхнюю часть реактора, обтекает смеситель и поступает на слой катализатора.

Поверхность, разделяющая реакционную зону неполной конверсии, не только охлаждается потоком парогазовой смеси. При поступлении тепловой энергии протекает реакция (1). Поверхность можно рассматривать как перегородку, на которой одновременно протекают экзо- и эндотермическая реакции.

При моделировании процесса необходимо знать характер движения потоков и границы термодинамических режимов протекания процесса, в основе физико- химического механизма

Вячеслав Евстафьевич Трушников, кандидат технических наук, доцент кафедры "Самолетостроение".
E-mail: aviafil@mv.ru.
Аржаных Александр Митрофанович, ведущий инженер "АвтоВАЗ".

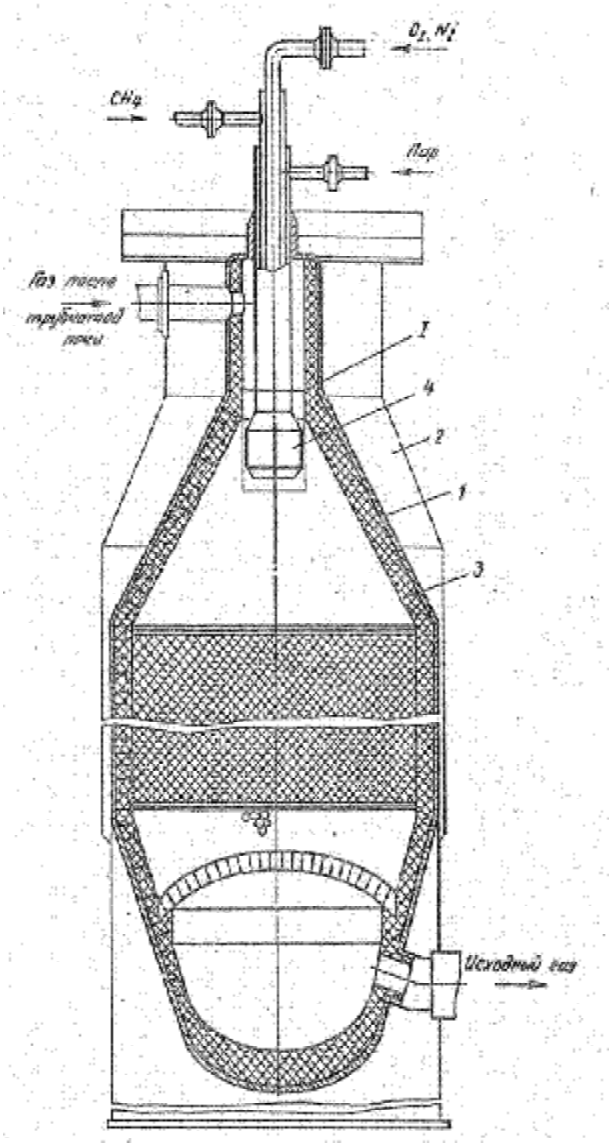


Рис. 1. Шахтный реактор с дополнительной подачей природного газа на сжигание и вторичную конверсию метана

которого лежит перенос массы, количества движения (импульса) и энергии.

Математическое моделирование в конечном итоге позволяет количественно рассчитать оптимальные параметры процессов и аппаратов и определить пути и методы совершенствования технологии производства. Одним из направлений при моделировании является унификация математических моделей, при которой сам процесс моделирования существенно облегчается за счет накопления подобных моделей, их идентификации и использования.

В последних работах, рассматривающих процессы тепло- и массопереноса через перегородку при одновременном осуществлении экзо- и эндотермические процессов осуществлено математическое моделирование процесса синтеза CH_3OH [2,3]. Поскольку теория позволяет описать подобные процессы, методами математического моделирования были рассмотрены процессы, протекающие в нижней расширяющейся части смесителя метана и кислорода.

Уравнения материального и теплового балансов в общем случае имеют вид:

$$-\frac{\partial X_i}{\partial Z}+\frac{D_i}{u_i}\cdot\frac{\partial^2 X_i}{\partial L^2}+\frac{\rho_i M_i(-r_i)}{G_i y_i}=0, \quad (3)$$

$$-\frac{\partial T_i}{\partial Z}+\frac{k_{ei}}{G_i C_{Pi}}\cdot\frac{\partial^2 T_i}{\partial L^2}+\frac{\rho_i(-\Delta H_i^0)}{G_i C_{Pi}}(-r_i)=0. \quad (4)$$

Для канала подачи смеси водяного пара и метана в соотношении 3,6:1 соответственно, в котором протекает эндотермическая реакция, для охлаждения поверхности смесителя, уравнения материального и теплового балансов:

$$\frac{\partial X_1}{\partial L}=-\frac{1}{D_1\cdot C_1}\cdot(-r_1), \quad (5)$$

$$-k_{e1}\frac{\partial T_1}{\partial L}=\frac{(T_\omega-T_1)}{(\frac{1}{h_{W1}}+\frac{d_П}{\lambda_П})}+\frac{(-\Delta H_1^0)\cdot(-r_1)}{1+(\frac{1}{h_{W1}}+\frac{d_П}{\lambda_П})}. \quad (6)$$

Для канала, в котором осуществляется экзотермическая реакция неполного окисления метана, уравнения материального и теплового балансов:

$$\frac{\partial X_2}{\partial L}=\frac{1}{D_2\cdot C_2}\cdot(-r_2), \quad (7)$$

$$-k_{e2}\frac{\partial T_2}{\partial L}=\frac{(T_2-T_\omega)}{(\frac{1}{h_{W2}}+\frac{d_П}{\lambda_П})}+\frac{(-\Delta H_2^0)\cdot(-r_2)}{1+(\frac{1}{h_{W2}}+\frac{d_П}{\lambda_П})}. \quad (8)$$

В центре смесителя условия процесса соответствуют следующим характеристикам:

$$\frac{\partial X_ц}{\partial L}=0, \quad \frac{\partial T_ц}{\partial L}=0. \quad (9)$$

Состояния параметров на перегородке смесителя (поверхности раздела) со стороны эндотермической и экзотермической реакций соответственно при принятых допущениях равны:

$$\frac{\partial X_1}{\partial L}=0, \quad -k_{e1}\frac{\partial T_1}{\partial L}=\frac{(T_\omega-T_1)}{(\frac{1}{h_{w1}}+\frac{d_П}{\lambda_П})}; \quad (10)$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial L}=0, \quad -k_{e2}\frac{\partial T_2}{\partial L}=\frac{(T_2-T_\omega)}{(\frac{d_П}{\lambda_П}+\frac{1}{h_{W2}})}, \quad (11)$$

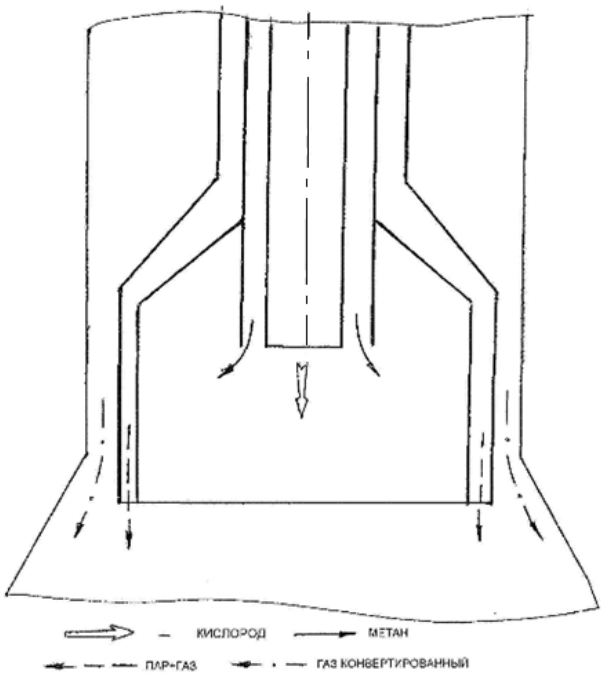


Рис. 2. Принципиальная схема работы специального смесителя неполного окисления метана

где: C – концентрация реагентов, моль/м^3; Z – осевая координата, м;

C_P – теплоемкость компонентов газовой смеси, $Дж/кг \cdot К$;

X – безразмерная координата; D – эффективный коэффициент диффузии, м^2/ч;

u – скорость газа, м/ч; L - длина перегородки, м;

ρ – парциальное давление, МПа; M – масса потока, кг;

$(-r)$ - скорость реакции, $моль/кг \cdot ч$; T – температура, К;

G – масса потока, проходящего через единицу поверхности, $кг/м^2 \cdot ч$;

y – безразмерная молярная доля реагирующего компонента газа;

k_e – удельная теплопроводность, $Вт/м \cdot К$;

$(-\Delta H_i^0)$ – энтальпия реагентов, Дж/моль;

$d_П$ - толщина перегородки, м;

h_w – коэффициент теплопередачи, $Вт/м^2 \cdot К$;

$\lambda_П$ – теплопроводность перегородки, $Вт/м \cdot К$.

Схематично работу смесителя можно представить в следующем виде (рис. 3).

Проведенные расчеты показывают, что в этом случае суммарный выход водорода и оксида углерода по реакции (1) увеличивается на 4%.

Другим направлением интенсификации процесса конверсии метана может служить изменение конструкции смесителя 4 (рис. 1), в случае разработки каналов подачи потоков реагирующих газов эндотермической реакции (1) и экзотермической реакции (2) при противотоке. Схематично процесс представлен на рис. 4.

Для рассматриваемой схемы противотока проведенные расчеты показывают, что процесс теплопередачи увеличивается и суммарный выход водорода и оксида углерода по реакции (1) увеличивается на 7%.

Моделирование процесса паро-кислородной конверсии метана при неполном окислении в специальном смесителе техническим кислородом, содержащим 95% O_2 и 5%

N_2 (объемных) проводили в предположении, что соотношение между CO и CO_2 при определении состава конвертированного газа, полученного в смесителе, до смешения с конвертируемым газом, поступающем из трубчатой печи первичной конверсии, соответствует равновесию реакции конверсии CO с водяным паром. Общее соотношение газ: пар в смесителе составлял 1:1,1. Расчет выполняли на 1000 м^3 CH_4. Объем водяного пара составлял 1100 м^3. Подача кислорода по стехиометрии составляла 500 м^3.

Состав газа на выходе из смесителя при температуре 1273 К получается следующим: CO_2 – 290 м^3, CO – 635 м^3, H_2-2180 м^3. CH_4 – 47 м^3. N_2- 40 м^3.

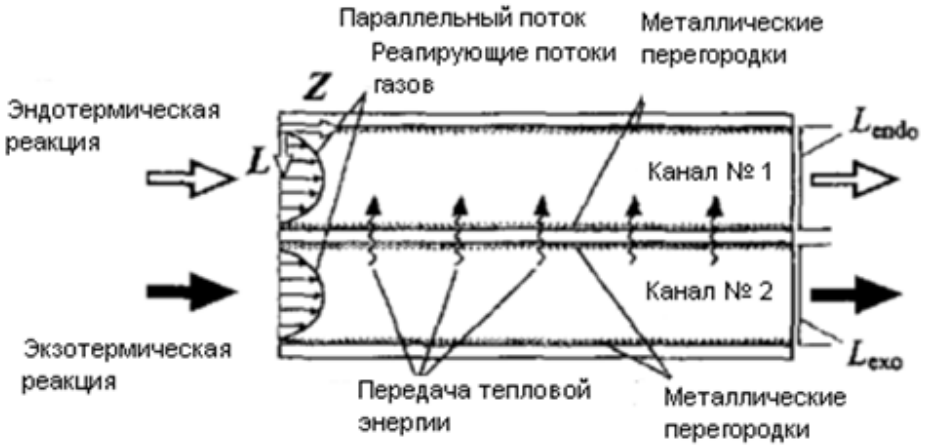


Рис. 3. Схема процесса совместного протекания экзо- и эндотермической реакций при параллельном потоке

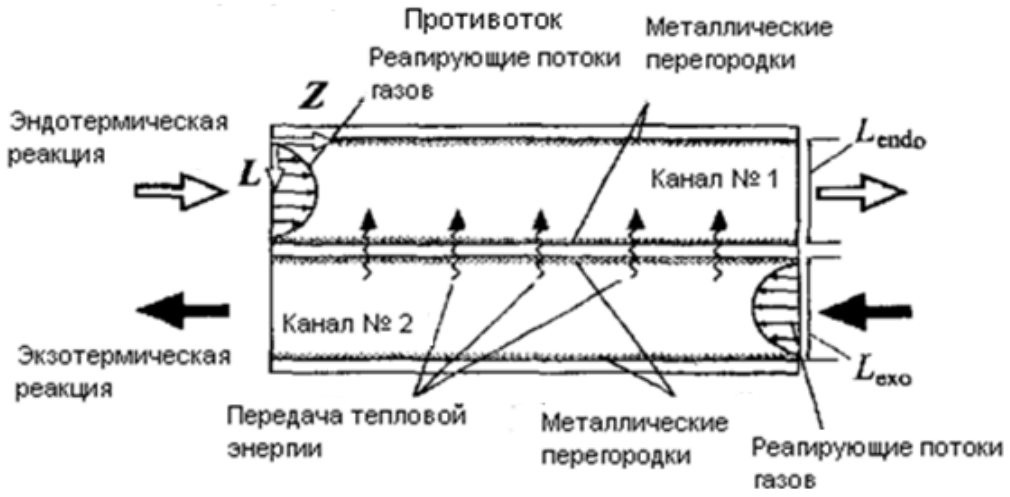


Рис. 4. Схема процесса совместного протекания экзо- и эндотермической реакций при противотоке

В реальном технологическом процессе в течение эксплуатации активность катализатора снижается и для обеспечения на выходе из реактора вторичной конверсии метана остаточного содержания метана необходимо будет немного увеличивать температуру технологического газа перед слоем катализатора, что достигается введением дополнительного количества технического кислорода. Тепловая энергия в этом случае получается по реакции:

$$CH_4+2O_2 = CO_2+2H_2O+892 \text{ кДж/моль}. \quad (12)$$

Таким образом, учитывая, что при первичной паровой конверсии метана в трубчатом реакторе на конверсию 1000 м^3 метана расходуется около 400 м^3 природного газа, моделирование рассматриваемого процесса с учетом подачи 1000 м^3 на первичную конверсию показывает, что рассматриваемый смеситель позволит получить около 20% экономии природного газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Щукин В.П., Лебедев М.А., Трушников В.Е., Матюнин С.П.* Способ получения синтез- газа для производства аммиака и шахтный реактор для его осуществления: А.с. 1754644 СССР: МКИ С 01 В 36/36, В 01 J 8/02.
2. *Fukuhara C., Igarashi A.* Performance simulation of a wall- type reactor in which exothermic and endothermic reactions proceed simultaneously, comparing with that of a fixed- bed reactor // Chem. Eng. Sci. 2005, 60, № 24, p.6824- 6834.
3. *Kolios G., Frauhammer J., Eigenberger G.* Efficient reactor concepts for coupling of endothermic and exothermic reactions // Chem. Eng. Sci. 2002, 57, № 9, p.1505- 1510.

MODELLING EXO- AND ENDOTERMIC REACTIONS WITH HEAT TRANSFER WALL IN MODERNIZED REACTOR OF CONVERSION OF METHANE

© 2009 V.E. Trushnikov, A.M. Arzhanykh

Institute of Aviation and Managments
of Ulyanovsk State Technical University

Are considered modeling process of secondary steam conversion of methane in a mine reactor with use of the special amalgamator located in the top zone of a reactor. In the amalgamator there is exothermal reaction for reception of thermal energy necessary for carrying out endothermal reaction for conversion of methane, that essentially raises economy of a source of raw materials and reduces powerarrying out of process as the part of technological gas is not used ass a source of thermal energy. For an intensification of process plans of transfer of thermal energy through a metal partition with a parallel stream of reacting gas streams and a countercurrent when in one stream reaction proceeds exothermic, and in other endothermic are considered.

Keywords: modeling, hydrogen, conversion, a reactor, transfer of thermal energy.

Vyacheslav Trushnikov, Candidate of Technics, Associate Professor at the Aircraft Construction Department.
E-mail: aviafil@mv.ru.
Alexander Arzhanykch, Leading Engineer "AvtoVAZ" .