

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ПОДОГРЕВА И ТЕПЛОВЫХ ПОТЕРЬ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ЧАСТИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

А. А. Ал-Муса¹, С. И. Шабуня², В. В. Мартыненко², С. И. Ал-Майман¹, В. И. Калинин²,
М. С. Ал-Жухани¹, К. Б. Ал-Энази¹

¹Институт энергетических исследований, Научно-технический центр
им. Короля Абдулазиза, г. Эр-Рияд, Королевство Саудовская Аравия

²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

В больших объемах синтез-газ или водород из углеводородного сырья получают с помощью пароводяной конверсии. Для такого способа производства требуется внешний подогрев реакторов из-за эндотермичности процесса. Конкурирующей технологией, особенно в условиях малотоннажного производства, является частичное окисление.

При некаталитическом частичном окислении углеводородов необходимы высокие рабочие температуры, порядка 1300 °С. Использование катализаторов в реакторах частичного окисления позволяет значительно снизить рабочую температуру и облегчить управляемость процессами конверсии. В [1] проведен обзор исследований частичного окисления метана на катализаторах в условиях низких температур. Катализаторы, используемые для окисления низших углеводородов при низких и высоких температурах, анализируются в [2]. Подавляющее большинство экспериментов по каталитической конверсии метана выполнено в реакторах лабораторного типа, имеющих малые размеры и малые резидентные времена, поскольку ориентированы на изучение селективности катализаторов.

Увеличение размеров реактора изменяет картину фильтрации, роль тепловых потерь и однородности температурных и концентрационных полей. Для отработки рабочих режимов каталитического реактора, тестирования катализаторов и выбора оптимальных условий была создана экспериментальная установка, общая схема которой представлена на рис. 1. На этой

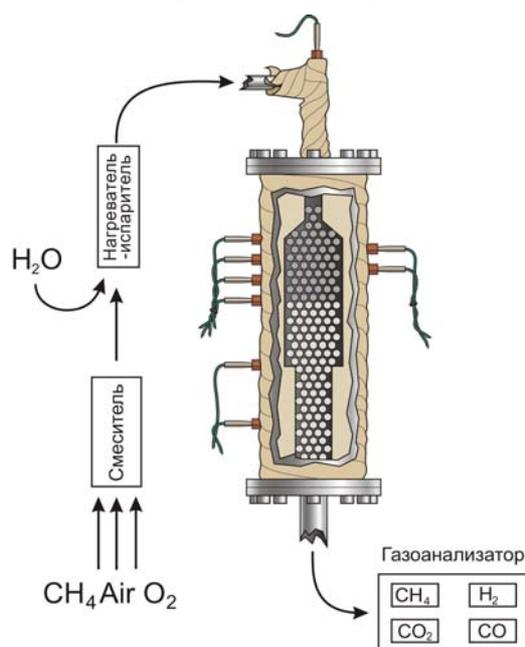


Рис. 1. Схема эксперимента

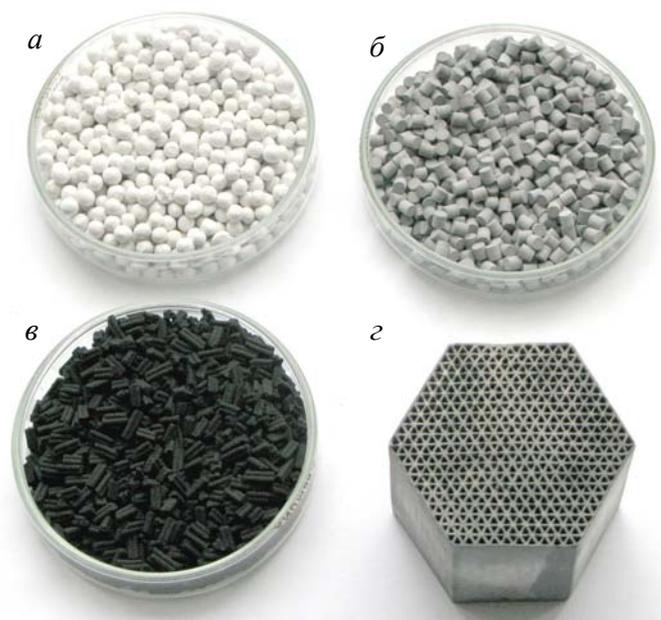


Рис. 2. Фотографии катализаторов

установке выполнены эксперименты по конверсии метановоздушных смесей в синтез-газ с использованием четырех катализаторов (рис. 2). Характеристики катализаторов приведены в

Таблица 1

Характеристики катализаторов				
Катализатор		%	Эффективная поверхность, м ² /г	Характерные размеры, мм
а	Rh	0.1	5.5	∅ 5
б	Pt	0.5	82.3	∅ 3.2, l = 3.6
в	Ni	Ni-synetix	91.5	l = 3.5, h = 1
г	Сотового типа αAl ₂ O ₃ /ZrCe/LaNiPt			Δ, l = 1.5

табл. 1. Сводка экспериментальных результатов по составам продуктов для этих катализаторов в широком диапазоне эквивалентных соотношений γ показана на рис. 3. Концентрации CO, CO₂ и CH₄ измерялись оптическими датчиками, а H₂ – катарометром. Катализатор предварительно подогревался потоком горячего воздуха до 360–380 °С, а затем подавалась рабочая смесь. Все приведенные на рис. 3 данные соответствуют температуре входной смеси 26 °С. Рабочие расходы, приведенные к нормальным условиям, 3.2 м³/ч соответствуют резидентному времени 4850 ч⁻¹. Катализатор и вся оболочка реактора находились в теплоизоляции, чтобы приблизить режим к адиабатическому.

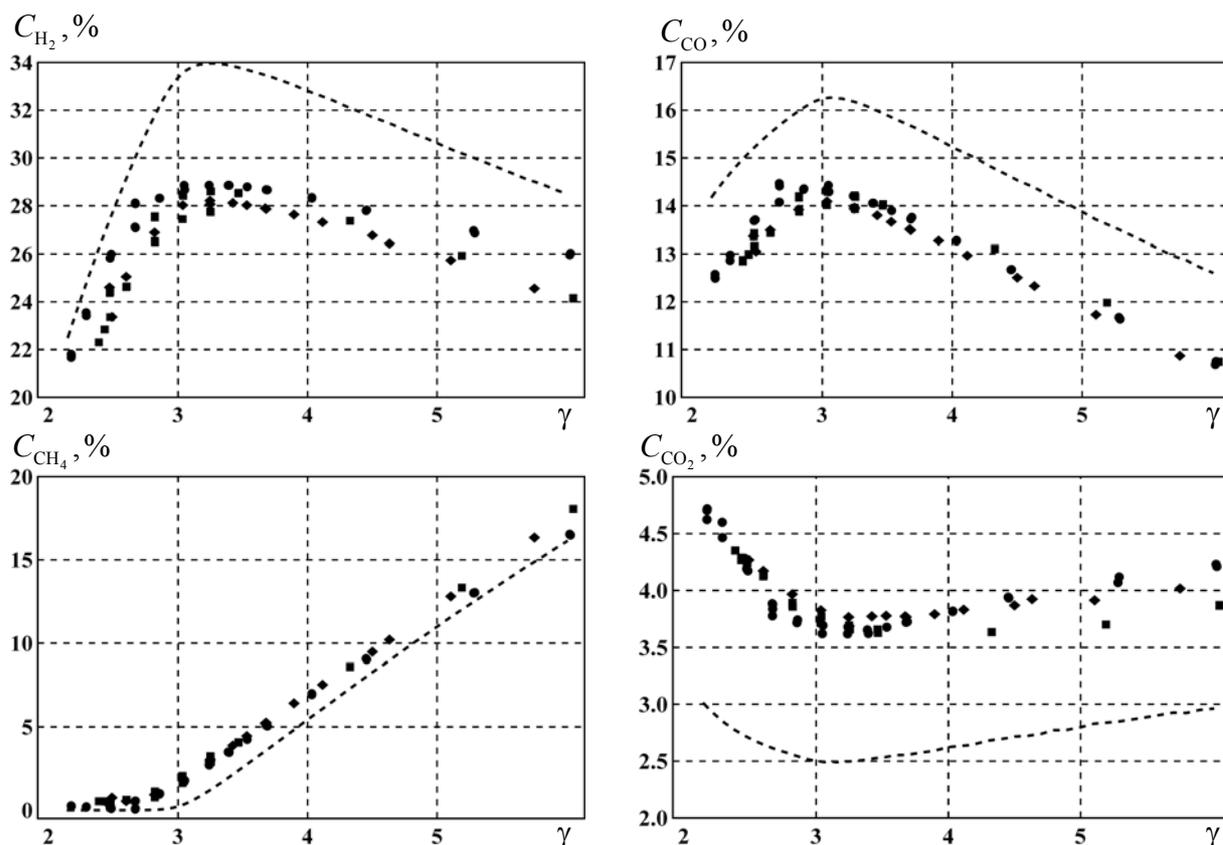


Рис. 3. Сравнение концентраций четырех компонентов, измеренных в экспериментах (■ – Rh, ◆ – Pt, ● – Ni), с равновесными концентрациями (пунктирные кривые), рассчитанными при адиабатических условиях

Как видно из данных рис. 3, в условиях эксперимента свойства катализаторов слабо влияют на состав продуктов, а равновесие не достигается. Длины каталитических засыпок изменялись в 2–3 раза, но результаты были примерно те же. Это значит, что температура становится фактором, ограничивающим химический процесс.

Поскольку ближайшей прикладной целью этих исследований является проектирование генератора эндогаза для создания контролируемых атмосфер при химико-термической обработке сталей, выполнен ряд экспериментов с целью понижения концентраций CO_2 и CH_4 в продуктах частичного окисления. Проведены эксперименты с нагревом входной смеси и разбавлением ее дополнительным азотом. В табл. 2 показаны результаты нескольких таких экспериментов. Хотя удалось существенно снизить концентрации этих двух газов, однако они не достигли равновесных значений, т. е. во всех случаях действуют кинетические ограничения. В адиабатическом процессе затруднены реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ и $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ из-за их высокой эндотермичности. О «прекращении» реакции можно говорить, когда характерное время процесса меньше времени нахождения газа в катализаторе. Следовательно, скорость паровой конверсии для всех приведенных в табл. 2 экспериментов стала равна некоторой характерной малой величине, т. е. $K(T)_{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}} X_{\text{CH}_4} X_{\text{H}_2\text{O}} \approx \delta$. Оценка скорости $K(T)_{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}}$ была сделана по данным табл. 2 и результатам кинетических расчетов, использующих базу Конова [3] для гомогенных процессов. Для каждого эксперимента выполнялся адиабатический расчет до момента времени, когда концентрация метана становилась близкой к экспериментальной. В этой точке фиксировалась температура и концентрации CH_4 и H_2O . По данным табл. 3 была

восстановлена аррениусовская аппроксимация функции $K(T)_{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{X_{\text{CH}_4} X_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 5.49 \cdot 10^{18} e^{\frac{43300}{T+273}}$.

Таблица 2

G_{Air} , м ³ /ч	G_{CH_4} , м ³ /ч	G_{N_2} , м ³ /ч	γ	T_{in} , °C	C_{H_2} , %	C_{CO} , %	C_{CH_4} , %	C_{CO_2} , %
1.13	0.5	0.61	4.2	505	22.8	10.1	5.7	3.1
Равновесный состав:					29.8	14.8	2.2	0.6
1.15	0.5	0.59	4.1	585	25.0	11.9	4.2	2.3
Равновесный состав:					31.1	15.5	1.3	0.3
1.64	0.7	0.58	4.1	675	28.8	14.1	3.1	1.5
Равновесный состав:					34.1	17.1	0.7	0.14
1.65	0.7	1.800	3.9	725	22.0	10.6	1.8	1.02
Равновесный состав:					26.0	13.0	0.14	0.14
1.67	0.7	1.997	3.9	735	21.3	10.2	1.64	0.90
Равновесный состав:					24.9	12.5	0.08	0.16

Таблица 3

T_{in} , °C	X_{CH_4}	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	$X_{\text{CH}_4} X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^4$
900	0.057	0.039	22.0
920	0.041	0.023	9.6
940	0.031	0.016	5.0
965	0.019	0.017	3.1
970	0.016	0.016	2.5

Таким образом, получено соотношение (с не определенной пока константой δ), связывающее концентрации CH_4 , H_2O и температуру в момент прекращения реакции паровой конверсии метана. Это условие можно попытаться использовать для расчета состава продуктов частичного окисления метана по параметрам исходной смеси. В основу модели, описываемой системой алгебраических уравнений, положены следующие предположения:

1. На выходе из реактора смесь состоит из пяти продуктов реакций (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O) и двух инертных компонентов (N_2 и Ar), прошедших реактор без изменения.
2. Выполняются три баланса атомов: С, Н и О.

3. На стадии быстрых реакций (в момент остановки реакции паровой конверсии метана) процесс можно считать адиабатическим, т. е. энтальпия смеси в этой точке с температурой T^* равна энтальпии исходной смеси.

4. Выполняется условие $K(T^*)_{\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}} X_{\text{CH}_4} X_{\text{H}_2\text{O}} \approx \delta$ (предстоит определить δ).

5. Концентрации H_2 , CO , CO_2 , H_2O находятся в равновесии по шифт реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

6. При движении смеси от точки T^* к выходу из катализатора температура смеси в основном определяется тепловыми потерями, а не химическими реакциями. Шифт реакция протекает вплоть до выхода из катализатора при температуре T^{**} . Число молекул CH_4 в этой области реактора не изменяется.

Расчетный алгоритм модели состоит из двух шагов. Сначала по входному составу смеси и начальной температуре (с учетом подогрева) решается система алгебраических уравнений, получаемых из пунктов 1–5 модели. На данном (адиабатическом) шаге определяется температура T^* и состав смеси в этой точке. Второй этап в отличие от первого не универсальный, поскольку связан с учетом тепловых потерь, которые зависят от конструкции реактора. На этом этапе необходимо определить температуру T^{**} и скорректировать концентрации H_2 , CO , CO_2 , H_2O , приведя их в равновесие при T^{**} .

В результате серии расчетов по такому алгоритму определено «оптимальное» значение $\delta \approx 0.05$, с использованием которого и были выполнены расчеты для сопоставления с экспериментами с никелевым катализатором. Чтобы не усложнять изложение описанием модели тепловых потерь, в качестве T^{**} использовалась температура, измеренная в экспериментах на выходе из катализатора. Сравнение измеренных и рассчитанных концентраций приведено на рис. 4, а доля тепловых потерь от общего потока тепла через реактор показана на рис. 5. Видно хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных вплоть до $\gamma \approx 4.5$, далее нарастают погрешности в вычислении CH_4 и H_2 , что можно трактовать образованием сажи в эксперименте. Все расчеты проводились без учета образования твердой фазы. Совпадение концентраций CO , CO_2 и CH_4 лучше, чем для H_2 . Такое расхождение может быть и результатом погрешности восстановления концентрации H_2 по измерениям теплопроводности многокомпонентной смеси катарометром. График потерь тепловой энергии имеет разумное поведение: при малых значениях γ доля потерь больше, поскольку температуры выше, а для богатых смесей потери ниже.

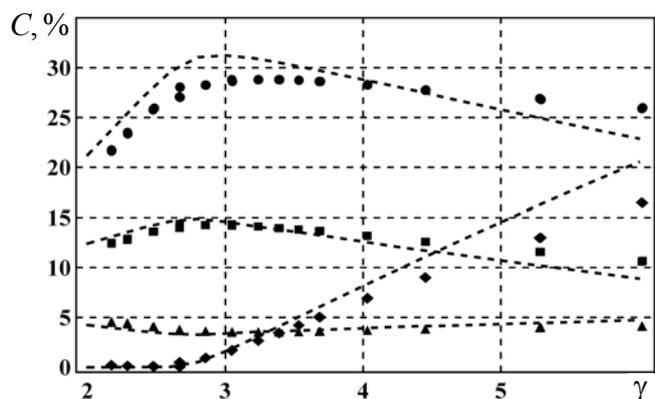


Рис. 4. Сравнение концентраций четырех компонентов измеренных в экспериментах с никелевым катализатором (\blacklozenge – CH_4 , \bullet – H_2 , \blacktriangle – CO_2 , \blacksquare – CO), с расчетами (пунктирные кривые)

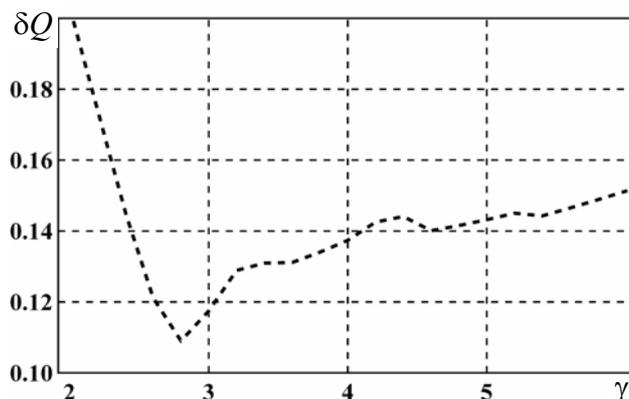


Рис. 5. Оцененная доля тепловых потерь в экспериментах с никелевым катализатором при разных эквивалентных соотношениях рабочей смеси

С помощью предложенной модели выполнены расчеты, чтобы оценить необходимые условия по предварительному нагреву и разведению азотом метановоздушной смеси для достижения низких концентраций CO_2 и CH_4 в продуктах конверсии. Расчеты выполнялись по первому шагу алгоритма, т. е. считалось, что смесь покидает катализатор сразу за точкой T^* . Результаты расчетов представлены на рис. 6.

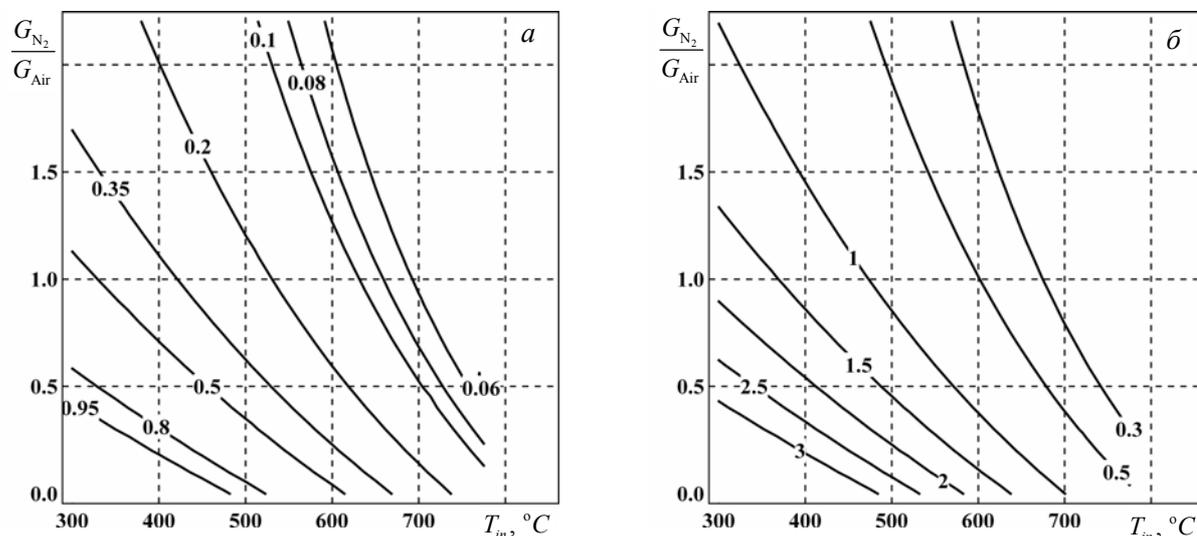


Рис. 6. Изолинии концентраций CO_2 (а) и CH_4 (б) в продуктах конверсии для разных температур нагрева и степени смешивания N_2 с воздухом, рассчитанные для $\gamma = 4$

Достоверность этих результатов необходимо проверить экспериментально, сократив объем катализатора так, чтобы смесь выходила из него в области точки T^* . Судя по изолиниям, необходим предварительный нагрев исходной смеси до 700–800 °С. При таком нагреве возникает проблема самовоспламенения подаваемой смеси в нагревателе. Его конструкция должна обеспечивать нагрев смеси без существенных локальных перегревов. Время пребывания смеси в нагревателе также должно быть согласовано с кинетикой.

Обозначения

C – объемная концентрация, %; G – объемный расход, приведенный к нормальным условиям, $\text{м}^3/\text{ч}$; K – скорость реакции; X – объемная концентрация, мол. доли; T – температура, °С; γ – эквивалентное соотношение, δQ – доля тепловых потерь.

Литература

1. Choundary T. V., Banerjee S., Choundhary V. R. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes // Applied catalyst. A: General. 2002. Vol. 234. Pp. 1–23.
2. Wang H. Y., Ruckenstein E. Partial oxidation of methane to synthesis gas over alkaline earth metal oxide supported Cobalt catalyst // J. of Catalysts. 2001. Vol. 199. Pp. 309–317.
3. Konnov A. A. Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>.