

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В РЕАКТОРЕ С САМООБОГРЕВОМ

АННОТАЦИЯ

Требования к составу восстановительного газа зависят от температуры, при которой идет процесс восстановления, и определяются равновесными условиями реакций восстановления оксидов железа. В целях увеличения скорости процесса восстановления, содержание окисляющих компонентов в газе не должно превышать 10%, метана – 5 %, содержание серы не допустимо, восстановительный потенциал должен быть примерно равным 10.

Восстановительные газы получают в крупнотоннажных конверторах шахтного типа, производя конверсию метана водяным паром, и добавляя кислород к исходной смеси, который расходуется на полное сжигание части метана, что позволяет осуществить процесс автотермично, т.е. без подвода теплоты извне [1].

В других конверторах теплоту подводят электронагревателями снаружи реторты [2]. Однако добавление кислорода к смеси или обогрев реторты электронагревателями приводит к существенному удорожанию получаемой атмосферы. Кроме того, добавление кислорода к исходной смеси $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ в количестве 0,6 объема на один объем исходного CH_4 , как требуют условия теплового баланса автотермического процесса для поддержания в реакционном объеме температуры 1000°C , приводит к уменьшению восстановительного потенциала $(\text{H}_2 + \text{CO})/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ более чем в 20 раз по сравнению с паровой конверсией метана и подводом теплоты извне. Поэтому такой газ требует осушки, очистки и дополнительной затраты энергии на его нагрев после очистки.

1. ВВЕДЕНИЕ

Перечисленных недостатков лишен реактор [3], в котором каталитическая насадка из промышленного никелевого катализатора КСН-2 заменена на дисперсный катализатор (рис.1).

Под решетку 8 подается смесь метана с водяным паром в пропорции 1:1. В кипящий слой 7 погружена труба 10 для отвода продуктов конверсии. В верхнюю часть кипящего слоя вводится воздух 3 для дожигания части восстановительной атмосферы и получения необходимой теплоты и температуры в слое. Продукты конверсии 5 и сгорания 4 отводятся раздельно. Для поддержания нулевого перепада давления в камерах установлен регулятор 6.

Для оптимизации параметров процесса составлена следующая модель.

На катализаторе в объеме реактора идут две параллельные реакции:

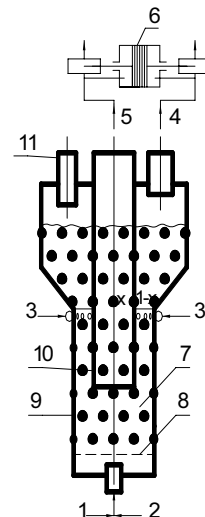
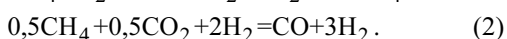
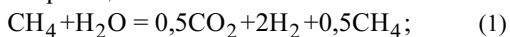
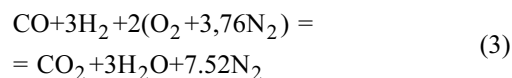


Рис. 1. Схема конвертора метана водяным паром с кипящим слоем дисперсного катализатора и самообогревом

1—3 — подвод метана, водяного пара и воздуха, соответственно; 4,5 — отвод продуктов полного сгорания и конверсии; 6 — регулятор нулевого перепада давления между камерами; 7 — дисперсный никелевый катализатор; 8 — беспровальная газораспределительная решетка; 9 — реторта; 10 — труба для отвода продуктов конверсии; 11 — ввод дисперсного катализатора

Тепловой эффект результирующей эндотермической реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ $q_{x2} = 12396$ кДж на кг исходного метана.

В верхней части слоя, где подводится воздух, идет экзотермическая реакция горения продуктов конверсии:



с тепловым эффектом $q_{x1} = 65343$ кДж на кг исходного метана.

Предполагается, что температура в кипящем слое постоянна по всему объему за счет идеального перемешивания твердой фазы.

Из уравнения теплового баланса:

$$\begin{aligned} (1-x)[q_{x1}(1-q_3-q_5) + q_B] + q_{п} + q_{пг} = \\ xq_{x2} \left(1 - \frac{\bar{r}_{пг}}{r_{пг}^0} \right) + [x c_{пк} + (1-x)c_{пс}] t \end{aligned} \quad (4)$$

находится температура – t в реакционном объеме.

Уравнения материального баланса.

Известно, что в кипящем слое часть продуктов конверсии фильтруется через сплошную фазу со скоростью минимального псевдооживления w_{mf} , а другая часть проходит в пузырьках со скоростью $w_{пк}$ - w_{mf} . Скорости рассчитаны на сечение не занятое катализатором.

Поэтому для сплошной фазы запишем уравнение реакции метана с водяным паром:

$$r_{пг} \frac{dw_{mf1}}{dz} - w_{mf1} \frac{dr_{пг}}{dz} = K_1 \varepsilon_{mf} S (r_{пг} - r_{пг}^p) \quad (5)$$

и для реакции метана с водяным паром в пузырьках

$$r_{пг} \frac{dw_{br1}}{dz} - w_{br1} \frac{dr_{пг}}{dz} = K_1 \beta_1 S (r_{пг} - r_{пг}^p). \quad (6)$$

Для сплошной фазы напомним уравнение реагирования CO_2 с CH_4

$$r_{пг} \frac{dw_{mf2}}{dz} - w_{mf2} \frac{dr_{пг}}{dz} = K_2 \varepsilon_{mf} S (r_{пг} - r_{пг}^p). \quad (7)$$

Тоже для пузырей

$$r_{CO_2} \frac{dw_{br2}}{dz} - w_{br2} \frac{dr_{CO_2}}{dz} = K_2 \beta_2 S (r_{CO_2} - r_{CO_2}^p). \quad (8)$$

Граничные условия для уравнений (5)–(8):

$$z = 0; \quad r_{пг}^0 = 0.5; \quad (9)$$

$$r_{CO_2}^0 = \frac{1}{4} \cdot (1 - 2r_{пг}^0). \quad (10)$$

Усредненная концентрация метана на выходе из реактора:

$$\bar{r}_{пг} = \frac{w_{mf1}^* r_{пг}^L + (w_{пк1}^* - w_{mf1}^*) r_{пг}^{Lbr}}{w_{пк1}^*}. \quad (11)$$

Усредненная концентрация CO_2 на выходе из реактора:

$$\bar{r}_{CO_2} = \frac{w_{mf2}^* r_{CO_2}^L + (w_{пк2}^* - w_{mf2}^*) r_{CO_2}^{Lbr}}{w_{пк2}^*}. \quad (12)$$

Здесь $r_{пг}^L$, $r_{пг}^{Lbr}$, $r_{CO_2}^L$, $r_{CO_2}^{Lbr}$ — концентрации CO_2 и CH_4 на выходе из слоя в сплошной фазе и в пузырьках.

Дисперсный катализатор, циркулируя между двумя окислительными зонами и восстановительной зоной, меняет свою активность по высоте слоя. Поверхность катализатора в единице объема $S \text{ м}^2/\text{м}^3$, занятая чистым никелем, зависит от высоты слоя, так

$$S = \frac{4 \cdot S_0}{L} \left(1 - \frac{z}{L}\right), \quad (13)$$

где $S_0 = 10^3 \text{ м}^2/\text{м}^3$ – в середине кипящего слоя в восстановительной зоне.

Скорость минимального псевдооживления, м/с, рассчитывали из [5,6] по конечным продуктам реакций (1) и (2):

$$w_{mf1,2}^* = \frac{v \text{ Ar}}{(1400 + 5.22 \sqrt{\text{Ar}}) dr}. \quad (14)$$

Здесь индексы 1 и 2 – продукты конверсии по реакциям 1 и 2.

С учетом увеличения объема продуктов реакций (1) и (2):

$$w_{mf1,2}^* = \frac{w_{mf1,2}^*}{1 + r_{пг,CO_2}}. \quad (15)$$

Скорость подъема пузырей, м/с, для реакции (1) рассчитываем из [5]:

$$w_{br1}^* = (w_{пк1}^* - w_{mf1}^*) / \Delta \varepsilon_1 \quad (16)$$

Для реакции (2):

$$w_{br2}^* = (w_{пк2}^* - w_{mf2}^*) / \Delta \varepsilon_2 \quad (17)$$

С учетом увеличения объема продуктов реакций (1) и (2) скорость пузырей:

$$w_{br1,2}^* = \frac{w_{br1,2}^*}{1 + r_{пг,CO_2}}. \quad (18)$$

Скорость продуктов конверсии по реакциям (1) и (2) с учетом увеличения объема, в расчете на полное сечение реторты не занятое катализатором:

$$w_{пк1} = \frac{w_{пк1}^*}{1 + r_{пг}}; \quad (19)$$

$$w_{пк2} = \frac{w_{пк2}^*}{1 + r_{CO_2}}. \quad (20)$$

Скорости газов конверсии, м/с, рассчитанные по плотности конечных продуктов реакций (1) и (2), соответственно:

$$w_{пк1}^* = \frac{G_{пк1}}{\rho_{пк1}^*}; \quad (21)$$

$$w_{пк2}^* = \frac{G_{пк2}}{\rho_{пк2}^*}. \quad (22)$$

Здесь плотности $\rho_{пк1}^*$ и $\rho_{пк2}^*$, $\text{кг}/\text{м}^3$, конечных продуктов по реакциям (1) и (2) при реальных условиях:

$$\rho_{пк1}^* = 0.505 \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{p}{p_0};$$

$$\rho_{пк2}^* = 0.379 \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{p}{p_0}.$$

Согласно [4] скорости реакций взаимодействия метана с водяным паром или с диоксидом углерода описываются одним и тем же уравнением первого порядка, причем константы скоростей этих реакций, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, численно совпадают

$$K_1 = K_2 = 87.5 \exp\left(-\frac{7882}{273 + t}\right). \quad (23)$$

Интегрирование уравнений (5)–(8) при граничных условиях (9)–(10) и небольших упрощениях

$$r_{пг} \frac{dw_{mf1,br1}}{dz} = 0; \quad r_{CO_2} \frac{dw_{mf2,br2}}{dz} = 0;$$

$$r_{пг} > r_{пг}^p; \quad r_{CO_2} > r_{CO_2}^p$$

дает решения концентраций компонентов на выходе из слоя:

$$r_{\text{пр}}^L = \frac{1}{3 \exp\left(\frac{K_1 4 S_o \varepsilon_{mf} 0.166 L}{w_{mf1}^*}\right) - 1} + r_{\text{пр}}^P; \quad (24)$$

$$r_{\text{пр}}^{Lbr} = \frac{1}{3 \exp\left(\frac{K_1 4 S_o 0.166 \beta_1 L}{w_{br1}^*}\right) - 1} + r_{\text{пр}}^P; \quad (25)$$

$$r_{\text{CO}_2}^L = \frac{1}{\frac{3 - 2 \cdot r_{\text{пр}}^L}{0.5 - r_{\text{пр}}^L} \exp\left(\frac{K_2 4 S_o \varepsilon_{mf} 0.166 L}{w_{mf2}^*}\right) - 2} + r_{\text{CO}_2}^P; \quad (26)$$

$$r_{\text{CO}_2}^{Lbr} = \frac{1}{\frac{3 - 2 \cdot r_{\text{пр}}^L}{0.5 - r_{\text{пр}}^L} \exp\left(\frac{K_2 4 S_o 0.166 \beta_2 \cdot L}{w_{br2}^*}\right) - 2} + r_{\text{CO}_2}^P; \quad (27)$$

Концентрации остальных компонентов газовой смеси на выходе из реактора рассчитываем из выражений:

$$\bar{r}_{\text{CO}} = \frac{1 - 2\bar{r}_{\text{пр}}}{4} \leq r_{\text{CO}}^P; \quad (28)$$

$$\bar{r}_{\text{H}_2} = 0,5 - \frac{1 - 2\bar{r}_{\text{пр}}}{2} \geq r_{\text{H}_2}^P; \quad (29)$$

$$\bar{r}_{\text{H}_2} = 1 - (\bar{r}_{\text{пр}} + \bar{r}_{\text{CO}_2} + \bar{r}_{\text{H}_2} + \bar{r}_{\text{CO}}) \leq r_{\text{H}_2}^P. \quad (30)$$

Они получены из уравнений (1) и (2).

Результаты расчетов представлены на рис. 2.

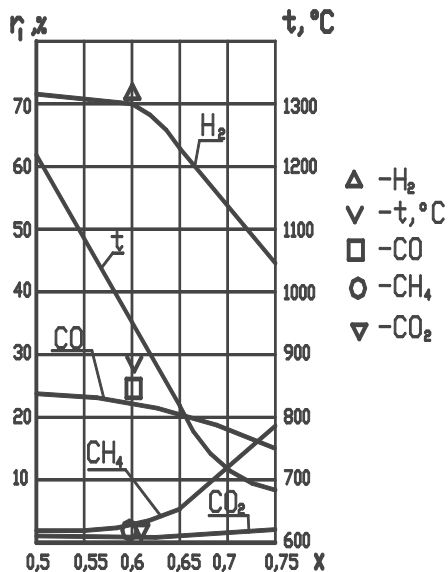


Рис. 2. Зависимости температуры в слое и состава продуктов паровой конверсии метана на выходе из слоя от доли x : значками показаны экспериментальные значения при $x = 0.6$ и $G_{\text{пр}} = 0.8 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; кривые – расчет

Анализ результатов расчетов показывает, что полученные параметры качественно и количественно удовлетворяют реальной картине процесса.

Состав сухих восстановительных газов на выходе из экспериментального реактора с частицами катализатора $0.8 \dots 1.0 \text{ мм}$ при $x = 0.6$ и температуре в слое 850 °C при массовой скорости продуктов конверсии $0.8 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, следующий: $\text{CH}_4 - 1.2\%$,

$\text{CO} - 24.4\%$, $\text{H}_2 - 72\%$, $\text{CO}_2 - 2.4\%$, влажность газа 8% . Состав продуктов сгорания на выходе из камеры сгорания следующий: $\text{CO}_2 - 9.32\%$, $\text{O}_2 - 2.66\%$, $\text{N}_2 - 87.89\%$, $\text{CO} - 0.13\%$, об% (на сухую массу). С увеличением доли x количество полезно отводимого продукта возрастает, хотя в продуктах уменьшается количество восстановительных газов (CO и H_2). Однако произведение $x(r_{\text{CO}} + r_{\text{H}_2})$ проходит через максимальное значение при $x = 0.61$ (рис. 3).

ВЫВОДЫ

Моделирование показало возможность практического сооружения такого типа конверторов с самообогревом для паровой конверсии метана без использования кислорода или электронагрева. Результаты испытаний подтвердили такую возможность на установке диаметром 0.18 м и высотой слоя 1 м . Газ удовлетворяет требованиям, предъявляемым к восстановительным атмосферам.

Оптимальное значение $x = 0,61$, когда температура в слое 950 °C , выход восстановительных газов максимален и равен $1 \text{ м}^3/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$.

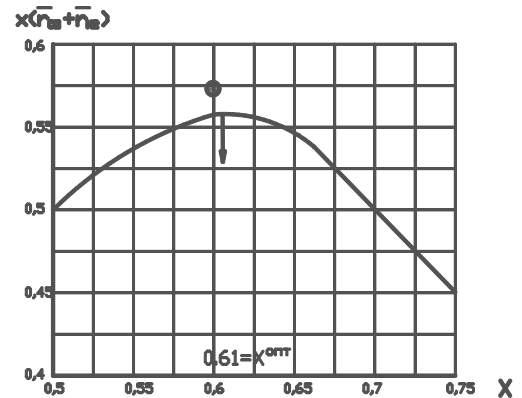


Рис. 3. Зависимости произведения суммарной концентрации восстановительных газов на выходе из конвертора и x от доли x : черная точка – эксперимент; кривая – расчет

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

x – доля восстановительных газов от расхода на полное сечение реактора, отбираемая для полезного использования;

$q_{\text{пр}}; q_{\text{в}}; q_{\text{п}}$ – теплота, вносимая в газогенератор с метаном, воздухом и водяным паром, равные $44, 390$ и 560 , отнесенные к массе исходного метана, $\text{кДж}/\text{кг}$;

$q_3; q_5$ – потери теплоты с химическим недожогом и в окружающую среду, приняты равными 0.03 и 0.1 соответственно;

$c_{\text{пр}}$ и $c_{\text{пе}}$ – удельные теплоемкости продуктов конверсии и сгорания, равные 9.8 и $28 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ соответственно;

ρ_c – плотность частиц катализатора, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$r_{\text{CO}}; r_{\text{CO}_2}; r_{\text{N}_2}; r_{\text{H}_2\text{O}}; r_{\text{H}_2}$ – объемные доли оксида углерода, диоксида углерода, азота, водяных паров и водород в продуктах конверсии, $\text{м}^3/\text{м}^3$;

$r_{\text{CH}_4}^P; r_{\text{CH}_4}^O; r_{\text{CH}_4}^L$ – объемные концентрации метана равновесная, на входе и выходе из слоя, $\text{м}^3/\text{м}^3$;

t – температура в слое, 750°С;
 $\varepsilon_{1,2}$, $\varepsilon_{mf1,2}$, $\Delta\varepsilon_{1,2}$ – порозность слоя катализатора при скорости продуктов конверсии $w_{пк1,2}^*$, при минимальном псевдоожигении $w_{mf1,2}^*$ и избыточная при проходе пузырей $\Delta\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_{1,2} - \varepsilon_{mf1,2}$ соответственно [6].
 $w_{пк}$ – скорость продуктов конверсии в расчете на полное сечение реторты, равная 16 м/с;
 $w_{пк}^*$ – скорость газов, рассчитанная по конечным продуктам, м/с;
 $G_{пк}$ – массовая скорость продуктов конверсии, отнесенная к площади реторты, кг/(м²·с);
 β_1 и β_2 – коэффициенты, учитывающие газообмен между пузырьем и шлейфом, шлейфом и сплошной фазой, долю объема частиц в облаке и шлейфе пузыря от объема пузырей в слое. Эти коэффициенты рассчитывались согласно [5] и равны 0.01-0.015. Усреднение состава на выходе из реактора $r_{пг}$ и r_{CO_2} производили по уравнениям (11 и 12);
 $\rho_{пк}^*$ – плотность конечных продуктов конверсии при реальных условиях, кг/м³;
 p, p_o – давление в реакторе и при нормальных условиях, МПа;
 K_1 и K_2 – константы скорости реакций взаимодействия CH_4 с CO_2 и H_2O , м³/(с·м²) [4];
 h – высота слоя, м;

S_o – поверхность частиц катализатора, занятая чистым неокисленным Ni; м²/м³;
 z – текущая высота слоя катализатора, отсчитываемая от газораспределительной решетки; м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Лейбуш А.Г.** Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов. М.: Химия, 1971. С. 23—27.
2. **Маергойз И.И.** Установки для приготовления контролируемых атмосфер. ВНИИЭМ. М., 1964. С. 27.
3. **Дубинин А.М., Баскаков А.П., Шойбонов В.Б.** Генератор эндотермических атмосфер. Авторское свидетельство на изобретение № 992079. Бюллетень №4. 30.01.1983.
4. **Бодров И.М., Апельбаум Л.О., Темкин И.М.** // Кинетика и катализ. 8. № 4. 1967. С. 821.
5. **Кунии Д., Левеншпиль О.** Промышленное псевдоожигение: пер. с англ. М.: Химия, 1976. 448 с.
6. **Тодес О.М., Цитович О.Б.** Аппараты с кипящим зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. Л.: Химия, 1981. 296 с.