

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

ДУБИНИН А.М., ТУПОНОГОВ В.Г., СКИСОВ Г.Н., ЧЕРНЫШЁВ В.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

*На основании решения системы дифференциальных уравнений материального баланса разработана модель расчета полного состава продуктов паровой конверсии метана при отношении  $H_2O : CH_4 = 2 : 1$ . Модель сравнивается с экспериментом.*

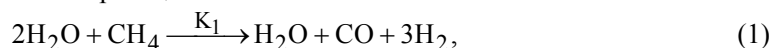
*Ключевые слова: константа скорости, равновесия, баланс массы, расход реагентов, уравнение реакции, дифференциальные уравнения.*

**Введение**

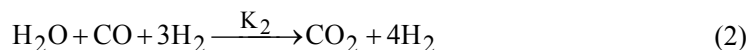
Паровая конверсия метана – один из базовых процессов химической промышленности.

Процесс паровой конверсии рассматривается для соотношения  $H_2O : CH_4 = 2 : 1$ , в отличие от работ [1, 2], где данный процесс рассматривается при соотношении  $H_2O : CH_4 = 1 : 1$ .

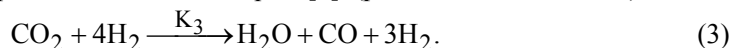
Процесс паровой конверсии метана при соотношении  $H_2O : CH_4 = 2 : 1$  представляют эндотермической реакцией



идущей с увеличением объема продуктов в  $5/3 = 1,66$  раза, которая сопровождается прямой



и обратной реакцией конверсии CO водяным паром [3] (реакция водяного газа)



Поэтому в продуктах реакции (1) (синтез-газе) всегда присутствует диоксид углерода в небольших количествах (от 16 до 2% по объему в зависимости от температуры процесса) [3].

**Моделирование процесса паровой конверсии метана**

Скорость продуктов конверсии увеличивается с уменьшением концентрации метана и описывается зависимостью

$$w = w_0 / (1 + 2 \cdot r_{CH_4}), \quad (4)$$

где  $w_0$  – скорость на выходе из реторты продуктов конверсии в расчёте на пустое сечение при рабочих параметрах – температуре и давлении.

Средняя по высоте реторты скорость продуктов имеет значение

$$\bar{w} = 3 \cdot w_0 \int_0^{1/3} \frac{dr_{CH_4}}{1 + 2r_{CH_4}} = 0,766w_0. \quad (5)$$

Уравнение, выражающее убыль концентрации метана по высоте реторты  $z$ , записывается выражением

$$-\frac{\bar{w}}{\varepsilon} \cdot \frac{dr_{\text{CH}_4}}{dz} = -K_1 \cdot S \cdot r_{\text{CH}_4}. \quad (6)$$

Решение уравнения (6) при граничном условии  $r_{\text{CH}_4}|_{z=0} = 1/3$  даёт концентрацию метана на выходе из реторты

$$r_{\text{CH}_4} = 0,33 \exp\left(-\frac{K_1 \cdot S \cdot \varepsilon \cdot h}{\bar{w}}\right), \quad (7)$$

где  $h$  – высота слоя катализатора, м;  $K_1$  – константа скорости убыли метана при взаимодействии с водяным паром,  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , на алюмоникелевом катализаторе;  $\varepsilon$  – порозность катализатора,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $S$  – удельная внешняя площадь поверхности катализатора,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ ;  $z$  – текущая координата, м, отсчитывается от нижнего торца реторты.

С целью определения концентрации CO и CO<sub>2</sub> на выходе из реторты составим систему из дифференциальных уравнений.

Образующийся CO в реакции (1) со скоростью  $\frac{1}{5} K_1 \cdot S \cdot \exp(-\frac{K_1 \cdot S \cdot \varepsilon}{\bar{w}} \cdot z)$ , по реакции (2) при взаимодействии с H<sub>2</sub>O превращается в CO<sub>2</sub> со скоростью  $\frac{1}{5} K_2 \cdot S \cdot r_{\text{CO}}$ , а образуется CO по реакции (3) из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> со скоростью  $K_3 \cdot S \cdot r_{\text{CO}_2}$ .

Следовательно, уравнение материального баланса для CO запишется:

$$\frac{\bar{w}}{\varepsilon} \cdot \frac{dr_{\text{CO}}}{dz} = \frac{1}{5} K_1 \cdot S \cdot \exp(-\frac{K_1 \cdot S \cdot \varepsilon}{\bar{w}} z) - \frac{1}{5} K_2 \cdot S \cdot r_{\text{CO}} + K_3 \cdot S \cdot r_{\text{CO}_2}. \quad (8)$$

Диоксид углерода по реакции (3) при взаимодействии с H<sub>2</sub> превращается в оксид углерода со скоростью  $K_3 \cdot S \cdot r_{\text{CO}_2}$ , который по реакции (2), взаимодействуя с H<sub>2</sub>O, превращается в CO<sub>2</sub> со скоростью  $\frac{1}{5} K_2 \cdot S \cdot r_{\text{CO}}$ . Поэтому уравнение материального баланса для объемной концентрации CO<sub>2</sub> записывается как

$$\frac{\bar{w}}{\varepsilon} \cdot \frac{dr_{\text{CO}_2}}{dz} = \frac{1}{5} K_2 \cdot S \cdot r_{\text{CO}} - K_3 \cdot S \cdot r_{\text{CO}_2} \quad (9)$$

Решение системы из двух уравнений (8) и (9) при граничных условиях к упомянутым уравнениям  $r_{\text{CO}}|_{z=0} = 0$  и  $r_{\text{CO}_2}|_{z=0} = 0$  дает следующий результат:

$$r_{\text{CO}} = \frac{1}{5} \left[ 1 - \frac{K_2 \cdot \exp(-\frac{K_3 \cdot S \cdot \varepsilon \cdot h}{\bar{w}})}{K_1 - K_3} - \frac{(K_1 - K_2 - K_3) \cdot \exp(-\frac{K_1 \cdot S \cdot \varepsilon \cdot h}{\bar{w}})}{K_1 - K_3} \right], \quad (10)$$

где  $K_2$  – эффективная константа скорости расходования CO при взаимодействии с H<sub>2</sub>O,  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  [5] по реакции (2). Константа скорости обратной реакции (3)

$$K_3 = K_2 / K_p,$$

где  $K_p$  – константа равновесия реакции водяного газа, значения которой берутся из [3].

Концентрацию  $\text{CO}_2$ ,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ , удобнее выразить из уравнения материального баланса по углероду:

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{(1 - 5 \cdot r_{\text{CH}_4}) - 5 \cdot r_{\text{CO}}}{5}. \quad (11)$$

Концентрация водяного пара в продуктах конверсии,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ , находится из материального баланса по кислороду:

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = 2[1 - (0,5 \cdot 5 \cdot r_{\text{CO}} + 5 \cdot r_{\text{CO}_2})] / 5. \quad (12)$$

Метана реагирует в количестве  $(1 - 5 \cdot r_{\text{CH}_4})$  молей, которые дают 3 моля водорода. Концентрация,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ , водорода

$$r_{\text{H}_2} = \frac{3(1 - 5 \cdot r_{\text{CH}_4})}{5}. \quad (13)$$

В модель заведены следующие параметры:  $K_1 = 87,5 \exp[-7882/(273 + t)]$ ,  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , [4];  $S = 258 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ;  $\varepsilon = 0,345 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ; высота слоя катализатора  $h = 1 \text{ м}$ ;  $K_2 = 3,6 \exp[-6600/(273 + t)]$ ,  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , [5]; константа равновесия  $K_p = 1,536$  при температуре  $710 \text{ }^\circ\text{C}$  [3]; площадь сечения реторты  $F_p = 0,01766 \text{ м}^2$ ; скорость продуктов  $w_0 = 1,98 \text{ м/с}$ .

Результаты моделирования сведены в таблицу.

Таблица

Сравнение экспериментально полученных концентраций продуктов паровой конверсии метана при отношении  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 2:1$  с полученными из модели и равновесными

Сравнение	Концентрации компонентов, %					
	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	$\sum r_i, \%$
Эксперимент	14,28	23,19	4,5	2,7	55,33	100
Моделирование	14,5	23	4,5	2,5	55,5	100
По равновесию	14,0	14,34	1,75	5,62	64,29	100

### Эксперимент

Для проверки модели были проведены эксперименты по паровой конверсии метана при соотношении  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 2:1$  в эндотермическом генераторе ЭН-60Г с газовым обогревом реторты и рекуперацией теплоты (см. рисунок). В реторту засыпался слой алюмоникелевого катализатора КСН-2, с удельной внешней площадью поверхности  $S = 258 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , порозностью  $\varepsilon = 0,345 \text{ м}^3/\text{м}^3$  и высотой  $h = 1 \text{ м}$ . В слое поддерживалась температура  $710^\circ\text{C}$ . Ширина кольцевого канала 25мм, наружный диаметр 250мм. Площадь сечения кольцевого канала  $F_p = 0,01766 \text{ м}^2$ .

Расход метана на конверсию составлял  $7 \text{ м}^3/\text{ч}$  ( $7/22,4 = 0,3125 \text{ кмоль/ч}$ ), на обогрев реторты  $4 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Водяной пар с температурой  $200^\circ\text{C}$  подавался в количестве  $11,3 \text{ кг/ч}$  ( $11,3/18 = 0,627 \text{ кмоль/ч}$ ). Расходы метана, воздуха и продуктов конверсии измеряли штатными ротаметрами, водяного пара – дроссельной шайбой. Температура по высоте реакционной камеры замерялась X-A термопарой, перемещаемой в

тонкостенной трубке, размещаемой в кольцевом канале с катализатором и заваренной с нижнего конца.

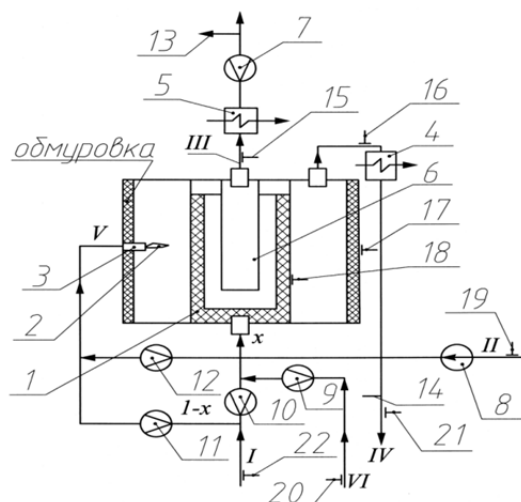


Рис. Принципиальная схема эндотермического генератора с газовым обогревом:

1 – реторта с катализатором; 2 – камера сгорания; 3 – газовые горелки; 4,5 – охладители; 6 – рекуператор; 7 – ротаметр расхода продуктов конверсии; 8 – воздуходувка; 9 – шайба расхода пара на конверсию; 10 – ротаметр расхода метана на конверсию; 11 – ротаметр расхода метана на обогрев реторты; 12 – ротаметр расхода воздуха на обогрев реторты; 13 – отбор продуктов конверсии на анализ; 14 – отбор продуктов сгорания на анализ; 15 – датчик контроля температуры продуктов конверсии; 16 – датчик контроля температуры отходящих дымовых газов на выходе из камеры сгорания; 17 – датчик контроля температуры стенки установки; 18 – датчик контроля температуры стенки реторты; 19 – датчик контроля температуры воздуха; 20 – датчик контроля температуры пара; 21 – датчик контроля температуры отходящих дымовых газов после охладителя; 22 – датчик контроля температуры метана (природного газа); I – вход природного газа; II – вход воздуха; III – выход продуктов конверсии; IV – выход продуктов сгорания в дымовую трубу; V – подача к горелкам газозвушной смеси; VI – подвод водяного пара;  $x$  – доля природного газа, поступающего на конверсию;  $(1-x)$  – на обогрев реторты;  $\odot$  – ротаметр;  $\text{—}$  – термометр сопротивления (термопара, пирометр).

Объемную долю водяного пара в продуктах конверсии определяли через расходы водяного пара  $V_{\text{H}_2\text{O}}$ , продуктов конверсии  $V_{\text{ПК}}$  и объемные концентрации оксида и диоксида углерода в сухом газе  $r_{\text{CO}}^c$  и  $r_{\text{CO}_2}^c$  по соотношению

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{ПК}}} - 2 \cdot r_{\text{CO}_2}^c - r_{\text{CO}}^c$$
, после чего концентрации компонентов в сухом газе пересчитывали на влажный газ. Отношение  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 2:1$  контролировали по балансовому уравнению

$$V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{CH}_4} = (r_{\text{H}_2\text{O}} + r_{\text{CO}} + 2 \cdot r_{\text{CO}_2}) / (r_{\text{CH}_4} + r_{\text{CO}} + r_{\text{CO}_2}).$$

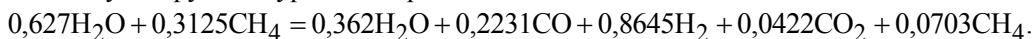
Анализ продуктов конверсии проводили на хроматографе.

Результаты эксперимента представлены в таблице. Сравнение фактического состава продуктов с равновесным показывает их отличие.

#### Материальный баланс эксперимента

В соответствии с уравнением (1) из  $7 \text{ м}^3/\text{ч}$  метана получается  $35 \text{ м}^3/\text{ч}$  продуктов конверсии.

Результирующее уравнение реакции:



Мольные доли в последнем уравнении реакции получены умножением производительности реактора  $35 \text{ м}^3/\text{ч}$  на объемную долю компонента и делением на 22,4. Проверка показала, что материальный баланс по атомам С, О, Н на входе и выходе из реактора в последнем уравнении сходится удовлетворительно.

Результаты моделирования для сравнения с экспериментом представлены в таблице.

### **Заключение**

Удовлетворительное качественное и количественное совпадение модели, основанной на материальных балансах, и эксперимента подтверждает правильность предложенной модели паровой конверсии метана при мольном отношении  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 2 : 1$ .

### **Summary**

*On the basis of the system of differential equations of material balance model is developed for calculating the full composition of the products of methane steam reforming in a ratio  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4=2:1$ . The model is compared with experiment.*

*Keywords: reaction rate constant, equilibrium constant, mass balance, Consumption of reagents, reaction equation, differential equations.*

### **Литература**

1. Писаренко Е.В., Писаренко В.Н. Энерго- и ресурсосберегающий процесс получения синтез-газа из природного газа в производстве метанола // Теорет. основы хим. технологии. 2001. Т.45. №4. С 371.
2. Fernandez J.R., Abanades J.C. Murillo. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming in an adiabatic fixed bed reactor. Chem. Eng.Sci. 2012. V.84 P.I.
3. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов (нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа). М.: Химия, 1985. 320 с.
4. Бодров И.М. Кинетика реакции метана с водяным паром, катализируемой никелем на пористом носителе // Кинетика и катализ. 1967. Т.8. №4. С.54.
5. Дубинин А.М., Тупоногов В.Г., Иконников И.С. Моделирование процесса производства водорода из метана // Теорет. основы хим. технологии. 2013. Т.47. №6. С. 634-638.

*Поступила в редакцию*

*26 ноября 2014 г.*

*Дубинин Алексей Михайлович* – д-р техн. наук, доцент, профессор кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника» Уральского федерального университета (УрФУ) имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Тел: 8(343)3754567, 8(343)3319408.

*Тупоногов Владимир Геннадьевич* – д-р техн. наук, доцент, профессор кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника» Уральского федерального университета (УрФУ) имени первого Президента России Б.Н.Ельцина. Тел: 8(343)3754567. E-mail: v.g.tuponogov@urfu.ru.

*Скисов Георгий Николаевич* – студент кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника» Уральского федерального университета (УрФУ) имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Тел: 8(912)0307345. E-mail: george.skisov@mail.ru.

**Чернышев Владислав Александрович** – студент кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника» Уральского федерального университета (УрФУ) имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.  
Тел: 8(902)4406510. E-mail: vladchernyshev1992@gmail.com.