

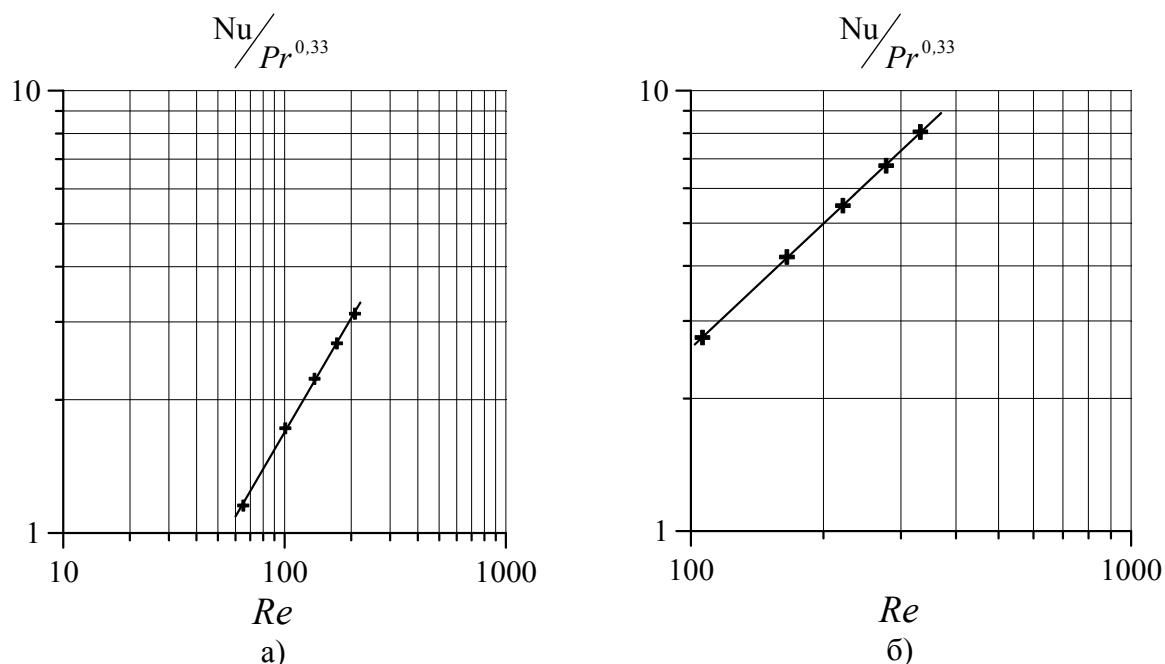


Рис. 3 - Залежність $Nu/Pr^{0.33} = f(Re)$ для

а) сухого шлаку ($H=10$ мм), б) сухої глини ($H=15$ мм), за температури 80°C

Визначивши невідомі коефіцієнти "А" та "n" рівняння (4) можна представити у вигляді:

$$\text{— для шлаку} \quad Nu = 0,03 \cdot Re^{0,9} \cdot Pr^{0,33} \quad (6)$$

$$\text{— для глини} \quad Nu = 0,05 \cdot Re^{0,9} \cdot Pr^{0,33} \quad (7)$$

Отримані залежності дають змогу науково обґрунтувати технологічні параметри теплового агенту залежно від теплофізичних характеристик шлаку та глини, і відповідно зменшити енергетичні затрати на процес сушіння.

1. Атаманюк В.М. Зовнішній тепломасообмін підчас фільтраційного сушіння /В.М. Атаманюк/ Промышленная теплотехника. –К.: –2006, Т. 28, –№5, –С.47-54.
2. Лыков А.В. Теория тепло- и массопереноса /А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов/ –М.: ГЭИ, 1963. – 353с.
3. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии./Н. И.Гельперин / В двух книгах. – М.: Химия, 1981. –812 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Караванов А.А., Рыжов Д.А., Лаптева Т.В., Зиятдинов Н.Н.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, k.ant@mail.ru

В связи с постоянным ростом цен на углеводородные энергоносители, во всем мире разрабатываются эффективные технологии получения синтез-газа/водорода с использованием нескольких видов сырья (природный газ, сжиженный газ, и др.). Поэтому актуальной является задача создание моделей, используемых для выявления оптимальных рабочих режимов, а также используемых в разработке АСУТП и имитационном моделировании ТП.

Наиболее совершенные технологии каталитической конверсии включают в себя несколько стадий (рис. 1). Здесь мы рассматриваем технологию, предназначенную для получения водорода. Достаточно высокое молярное соотношение $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ позволяет избежать закоксовывание катализатора печи. Реактор предриформинга преобразует

углеводороды C_2 и выше в метан на никелевом катализаторе, что также снижает коксообразование в печи.

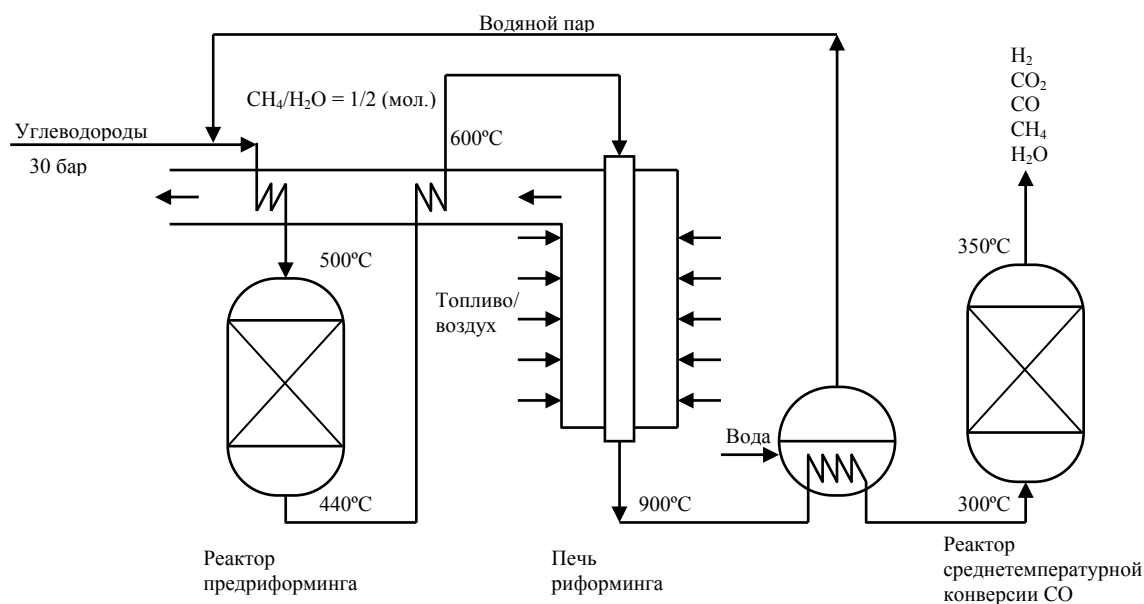
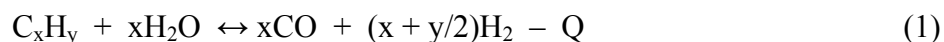


Рис. 1 – Схема каталитической конверсии природного/сжиженного газа водяным паром для получения водорода

Процесс каталитической конверсии углеводородов водяным паром включает в себя ряд обратимых химических реакций:



Для углеводородов с числом углеродов в молекуле ≥ 2 , уже при условиях в реакторе предриформинга, равновесие в реакции 1 полностью смещено вправо, а реакции протекают со значительными скоростями. Таким образом, считаем обратимыми только следующие три реакции:



Скорости для обратимых химических реакций (2)-(4) (рис. 2) на никелевом катализаторе (допускаем, что лимитирующая стадия процесса определяется химической кинетикой реакций) описываются уравнениями [1]:

$$r_1 = k_{f_1} \cdot c_{CH_4} \cdot c_{H_2O}^2 - k_{b_1} \cdot c_{H_2}^{0.25} \cdot c_{CO}, \quad (5)$$

$$r_2 = k_{f_2} \cdot c_{CO}^{0.85} \cdot c_{H_2O}^{0.65} - k_{b_2} \cdot c_{CO_2}, \quad (6)$$

$$r_3 = k_{f_3} \cdot c_{CH_4} \cdot c_{H_2O}^{1.25} - k_{b_1} \cdot c_{H_2} \cdot c_{CO_2}. \quad (7)$$

где k_{f_i} и k_{b_i} – скорости прямой и обратной реакций:

$$k_f(T)_i = A_i \cdot T^{\alpha_i} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (8)$$

$$k_{b_i} = \frac{k_{f_i}}{K_{p_i}}. \quad (9)$$

Константы равновесия K_{p_i} реакций в газовой фазе определялись через энергию Гиббса и уравнение Вант-Гоффа

$$K_p(T)_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_{298}}{R \cdot 298} + \int_{298}^T \frac{\Delta H(T)}{RT^2} dT\right), \quad (10)$$

где $\Delta H(T) = \Delta H_{298} + \int_{298}^T c_p dT$ – тепловой эффект реакции, кДж/кмоль , при температуре T , K .

Кинетика процесса описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dV} c_{CH_4} = \frac{1}{v} (-r_1 - r_3), \quad (11)$$

$$\frac{d}{dV} c_{H_2O} = \frac{1}{v} (-r_1 - r_2 - 2r_3), \quad (12)$$

$$\frac{d}{dV} c_{CO} = \frac{1}{v} (r_1 - r_2), \quad (13)$$

$$\frac{d}{dV} c_{CO_2} = \frac{1}{v} (r_2 + r_3), \quad (14)$$

$$\frac{d}{dV} c_{H_2} = \frac{1}{v} (3r_1 + r_2 + 4r_3). \quad (15)$$

где r_i – скорости химических реакций кмоль/ч ; c_n – молярные концентрации веществ кмоль/м^3 ; v – объемный расход, $\text{м}^3/\text{ч}$; V – объем реактора, м^3 , может быть выражен через его длину L , м : $V = \frac{\pi \cdot d_v^2}{4} \cdot N_{\text{кол.труб}} \cdot L$.

Для адиабатического реактора (реакторы предриформинга и среднетемпературной конверсии) изменение температуры связано с выделением/поглощением теплоты реакций $\Delta H(T)$ и с изменением теплоемкости среды $c_p(T)$:

$$\frac{d}{dV} T = \frac{-\sum_i \Delta H(T)_i \cdot r_i}{v \cdot \sum_x (c_x \cdot c_p(T)_x)}; \quad (16)$$

Для политропического реактора (печь риформинга) также учитывается теплообмен:

$$\frac{d}{dV} T = \frac{-\sum_i \Delta H(T)_i \cdot r_i}{v \cdot \sum_x (c_x \cdot c_p(T)_x)} - \frac{4 \cdot K_A \cdot (T - T_C)}{d_v \cdot \sum_x (c_x \cdot c_p(T)_x)}, \quad (17)$$

где d_v – внутренний диаметр труб, м ; K_A – коэффициент теплопередачи, $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$; $(T - T_C)$ – разность температур между температурой реагентов и постоянной температурой стенки реактора, K .

Поскольку система дифференциальных уравнений (11)-(15) является жесткой, что характерно для каталитических реакций, для ее решения применялся неявный метод Эйлера.

Для различных температур (рис. 3) по кинетическим уравнениям получены равновесные данные, которые показывают оптимальный интервал температур ($850-920^\circ\text{C}$) с максимальным выходом водорода. При этом также образуется значительное количество CO .

Реактор среднетемпературной конверсии позволяет конвертировать большую часть СО в водород на медном катализаторе.

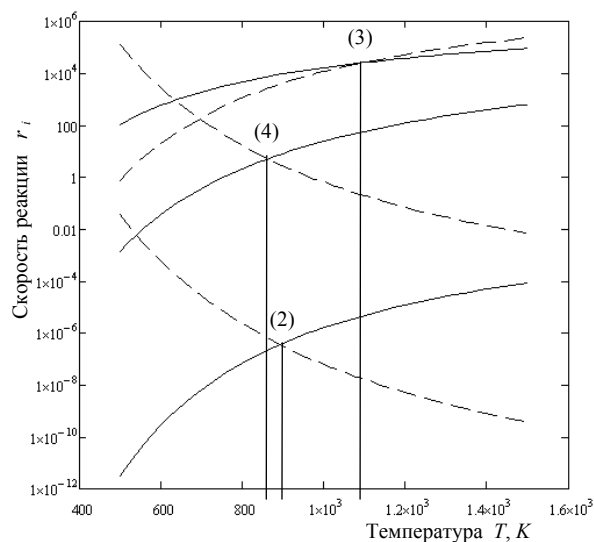


Рис. 2 – Зависимость скоростей прямой и обратной (пунктирная линия) реакций от температуры

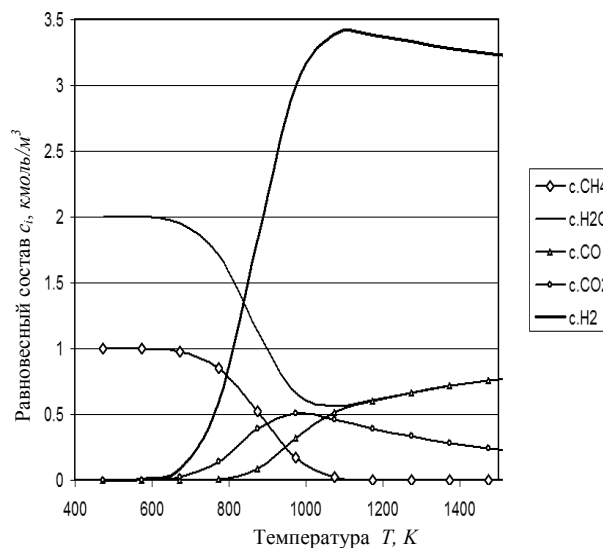


Рис. 3 – Равновесный мольный состав реакционной смеси при заданной температуре (исходный состав $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ кмоль/м³)

Для политропического реактора печи риформинга, по приведенной нами модели, построены температурный (рис. 4) и концентрационный (рис. 5) профили. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [1].

Температурный профиль (рис. 4) был вычислен при постоянной температуре стенки труб реактора (1260 K). На следующее стадии работы предусмотрено введение уравнения, учитывающего распределение подводимой тепловой нагрузки по длине реактора риформинга, что позволит оптимизировать температурный профиль.

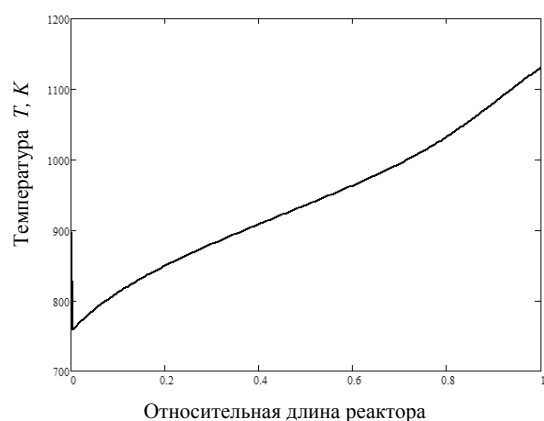


Рис. 4 - Температурный профиль по длине труб реактора печи риформинга

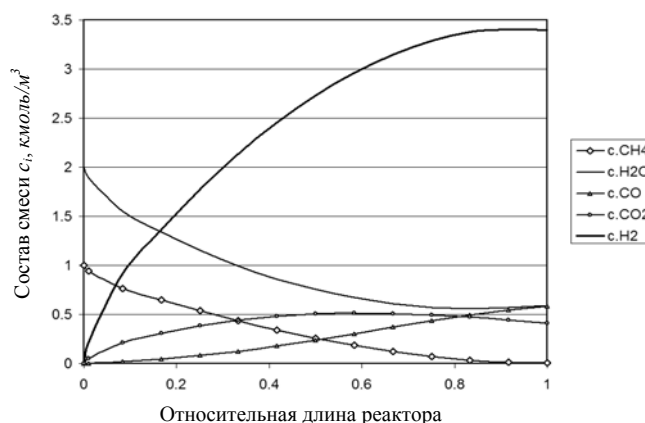


Рис. 5 - Мольный состав реакционной смеси по длине труб реактора печи риформинга (исходный состав $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} =$ кмоль/м³)

Полученная простая модель в дальнейшем будет использована для решения оптимизационных задач рассмотренного процесса.

1. Xu J., Froment G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift. I. Intrinsic kinetics // AIChE Journal, 1989, Vol.35, No.1, p.88-96.