

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АВТОТЕРМІЧНОГО ПРОЦЕСУ ТРИ-РИФОРМІНГУ МЕТАНУ

Трищ В. Р.¹, Вільбой М. О.¹, Безносик Ю. О.¹, Бугаєва Л. М.¹, Яблонський Г. С.^{1,2}

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ТРИ-РИФОРМИНГА МЕТАНА

Трищ В. Р.¹, Вильбой М. А.¹, Безносик Ю. А.¹, Бугаева Л. Н.¹, Яблонский Г. С.^{1,2}

COMPUTER MODELLING AUTOTHERMAL PROCESS OF METHAN THREE-REFORMING

Trishch V.¹, Vilboi M.¹, Beznosyk Yu.¹, Bugaieva L.¹, Yablonsky G.^{1,2}

¹Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Київ, Україна
trishch1212@gmail.com

²McKelvey School of Engineering
Department of Energy
Environmental and Chemical Engineering
Washington University in St. Louis,
St. Louis, MO 63130, USA
gregoryvablonsky@gmail.com

Процес три-риформінгу метану – це комбінація вуглекислотного риформінгу, парового риформінгу та парціального окислення метану в реакторі для виробництва синтез-газу.

Ключові слова: три-риформінг метану, синтез-газ, математична модель, каталіз, автотермічний процес

Процесс три-риформинга метана – это комбинация углекислотного риформинга, парового риформинга и парциального окисления метана в реакторе для производства синтез-газа.

Ключевые слова: три-риформинг метана, синтез-газ, математическая модель, катализ, автотермический процесс

The methane three-reforming process is a combination of carbon dioxide reforming, steam reforming and partial oxidation of methane in a reactor for synthesis gas production.

Keywords: methane three-reforming, synthesis gas, mathematical model, catalysis, autothermal process

ВСТУП

В даний час існує три методи окислювального перетворення метану: парціальне окислення (ПОМ), риформінг вуглекислотний (ВКМ) та паровий риформінг метану та природного газу (ПРМ) споживають багато енергії в процесі

підтримання реакції, відношення H_2 / CO далеко від необхідного для синтезу і має більше, ніж ряд недоліків. Наприклад, паровий риформінг, який використовується в газовій промисловості, дає високий коефіцієнт $H_2 / CO (\geq 3)$, що не підходить для синтезу Фішера-Тропша та синтезу метанолу.

Запропонований процес три-риформінгу метану (TRM) дозволяє уникнути або пом'якшити ці недоліки. Три-риформінг – це поєднання риформінгу, парового риформінгу та часткового окислення метану в реакторі синтетичного газу [1, 2]. Таким чином, процес риформінгу CO_2 та риформінгу метану парою не дозволяє отримати співвідношення H_2 / CO_2 , необхідного для основного синтезу, або вимагає додаткової обробки синтез-газу, на відміну від TRM. Процес TRM, заснований на меншому споживанні енергії та менш чистому CO_2 , є найкращим способом отримання синтез-газу із співвідношенням H_2 / CO 1,5...2. Комбінація ПОМ, ВКМ та ПРМ вирішує проблему утворення вуглецю, властиву при риформінгу вуглекислого газу.

Три-риформінг метану – це багатокомпонентний цільовий процес отримання водню та окису вуглецю, що поєднує екзотермічні та ендотермічні процеси. Оскільки багатогранність режимів потоку забезпечує різний склад газової суміші, проблема моделювання (розрахунку) рівноважного складу газової суміші є актуальною. Також дуже важливо розрахувати умови процесу (склад газової суміші та температуру), які забезпечували б перебіг процесу, близький до автотермічного. В даний час не існує моделі три-риформінгу метану в структурованих блок-каталізаторах.

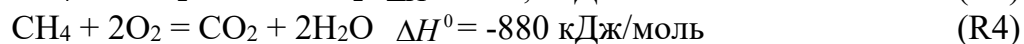
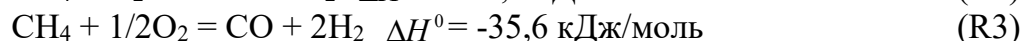
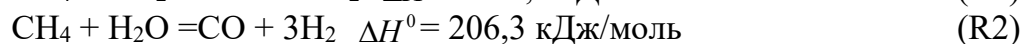
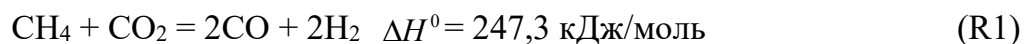
Пошук оптимального режиму процесу три-риформінгу метану являється концептуальною проблемою. Найбільш важливим показником, що показує досконалість хімічного реактора, є інтенсивність протікання в ньому процесу. В оборотній складній хімічній реакції рівновага є детальною, тобто для кожної стадії швидкість прямої реакції дорівнює швидкості відповідної зворотної реакції. Головною властивістю рівноважного складу є його єдиність та стабільність. Це означає, що хімічний склад у закритій хімічній системі при фіксованих кількостях хімічних елементів і заданій температурі, досягає того ж хімічного складу, починаючи з будь – якого початкового стану. Ця композиція єдина і стабільна. Єдиність рівноважного складу є фундаментальною властивістю фізико-хімічних систем.

В роботах [3–5] вперше описано та проаналізовано нове кінетичне явище у хімічній кінетиці – консервативно-збурена рівновага (*Conservatively Perturbed Equilibrium – CPE*). У цьому явищі деякі, не всі початкові концентрації закритої хімічної системи замінюються відповідними рівноважними концентраціями при однаковій загальній кількості кожного хімічного елемента. В перехідних *CPE* – режимах хімічна система переходить від початкового стану, в якому деякі концентрації рівні рівноважним концентраціям системи, до кінцевого стану, в якому всі концентрації рівні рівноважній концентрації (повна рівновага). В цих перехідних режимах система неминуче перейде через екстремальне значення (максимум або мінімум). Екстремум, максимум або мінімум є неминучою ознакою явища *CPE*. Це значення може представляти важливу інформацію про детальний механізм, кінетичні параметри та використовуватися при оптимізації або керуванні хімічними реакторами різних типів. Тому задача знаходження екстремальних точок кінетичних кривих в умовах *CPE* є актуальною, як для різних реакцій, так і для різних типів реакторів. Також метод *CPE* може бути застосований для знаходження оптимальних умов

експлуатації каталітичних реакторів, в яких проводяться складні зворотні хімічні перетворення, такі як три-риформінг метану.

КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ

Три-риформінг це комбінація ендотермічного CO₂ риформінгу, парового риформінгу і екзотермічного парціального окислення метану в реакторі [2, 6, 7]:



Поєднання вуглецевого риформінгу та парової конверсії дає можливість отримати синтез-газ із заданим співвідношенням H₂/CO для синтезу метанолу і Фішера–Тропша. Запропонований процес три-риформінгу може вирішити дві важливі проблеми, які присутні в процесах. При включенні кисню підвищиться температура процесу, що дозволить більш ефективно використовувати енергію. Три-риформінг дозволяє використовувати природний газ та димові гази з електростанцій в якості вихідної сировини. Експерименти та чисельний аналіз показують, що три-риформінг може не тільки утворювати синтез-газ CO + H₂ з бажаними співвідношеннями H₂/CO, але й може виключити утворення вуглецю, що є зазвичай серйозною проблемою при CO₂ риформінгу метану.

Як показали дослідження різних зразків каталізаторів [7–9], найкращім є 5 % NiO + 4 % Al₂O₃ + 1 % La₂O₃/кордієрит каталізатор, оскільки в процесі три-риформінгу метану на ньому досягалася практично 100 % конверсія метану, він достатньо стабільно працював протягом 6 годин (конверсія метану коливалася в межах 88...89 %), при достатньому вмісті CO₂ в суміші каталізатор починає працювати при температурі 300 °C.

Створення математичної моделі дозволить визнати склад синтез-газу в умовах при яких неможливо було провести експериментальне дослідження за рядом причин.

Кінетика процесу три-риформінгу основана на законі:

$$r(i) = A \exp\left(\frac{-E_{app,i}}{RT}\right) (P_{\text{CO}_2})^{\alpha,i} (P_{\text{H}_2\text{O}})^{\beta,i} \quad (1)$$

де i – CH₄ чи CO₂; $r(i)$ – швидкість перетворення; (α,i) , (β,i) – порядок реакцій.

Рівняння кінетики може включати в себе елементи, які містять парціальні тиски CH₄ та O₂. В нашому випадки приймемо парціальні тиски константами і будемо знаходити тільки CO₂.

Суть моделювання процесу три-риформінгу полягає у розрахунку рівноважних концентрацій компонентів K_p . За постійного тиску концентрації компонентів замінюються їх парціальними тисками і константа рівноваги має вигляд

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}} \quad (2)$$

де ΔG^0 , ΔH^0 та ΔS^0 – зміна стандартної енергії Гібса, ентальпії і ентропії реакції.

В логарифмічних координатах формула (2) для обчислення K_p має вигляд:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (3)$$

Величини термодинамічних параметрів реакцій (ΔH^o та ΔS^o) розраховують на підставі довідникових значень ентальпії утворення і ентропії окремих сполук відповідно до стехіометричного рівняння реакції. Знання термодинамічних параметрів реакцій дозволяє розрахувати рівноважні концентрації всіх речовин, які в такій реакції приймають участь.

Залежність ентальпії реакції від температури виражається законом Кірхгофа

$$\Delta H_T^o = \Delta H_o^o + \int_o^T \Delta C_p dT \quad (4)$$

а ентропія реакції – відомим термодинамічним рівнянням

$$\Delta S_T^o = \int \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (5)$$

де ΔC_p – зміна теплоємності в результаті реакції.

В обмеженому інтервалі температур теплоємність можна представити в вигляді

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (6)$$

де a , b и c – емпіричні константи.

Відповідно, для хімічної реакції можна записати:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad (7)$$

Підстановка (7) у рівняння (4) і (5) та інтегрування отриманих виразів призводить до отримання рівнянь:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_o^o + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 \quad (8)$$

$$\Delta S_T^o = \Delta a \cdot \ln T + \Delta bT + \frac{\Delta c}{2}T^2 + I' \quad (9)$$

де I' – стала інтегрування.

Підстановка (8) і (9) в (3) дає:

$$\begin{aligned} \ln K_p = & -\frac{\Delta H_o^o}{R} - \frac{\Delta a}{T R} - \frac{\Delta b}{2R}T - \frac{\Delta c}{3R}T^2 + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{R}T + \frac{\Delta c}{2R}T^2 + I' = \\ & -\frac{\Delta H_o^o}{R} + \frac{\Delta a}{T R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + (-\frac{\Delta a}{R} + I') = \\ & -\frac{\Delta H_o^o}{R} + \frac{\Delta a}{T R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + I \end{aligned} \quad (10)$$

де

$$I = -\frac{\Delta a}{R} + I' \quad (11)$$

тобто

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + I \quad (12)$$

Для числового розрахунку константи рівноваги потрібно знати значення сталих Δa , Δb , Δc , ΔH_o і I в рівнянні (12).

Процес три-риформінгу метану включає в себе основні реакції (R1 – R4) та побічні реакції (R5 – R11):



Кінетика цих реакції описується наступними кінетичними рівняннями:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_+ p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2} - \frac{k_+}{K_{p1}} p_{\text{CO}}^2 p_{\text{H}_2}^2 & r_2 &= k_+ p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{k_+}{K_{p2}} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3 & r_3 &= k_+ p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}^{1/2} - \frac{k_+}{K_{p3}} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 \\ r_4 &= k_+ p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}^2 - \frac{k_+}{K_{p4}} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 & r_5 &= k_+ p_{\text{CH}_4} - \frac{k_+}{K_{p5}} p_{\text{C}} p_{\text{H}_2}^2 & r_6 &= k_+ p_{\text{CO}}^2 - \frac{k_+}{K_{p6}} p_{\text{CO}_2} p_{\text{C}} \\ r_7 &= k_+ p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2} - \frac{k_+}{K_{p7}} p_{\text{CO}_2}^2 & r_8 &= k_+ p_{\text{C}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{k_+}{K_{p8}} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} & r_9 &= k_+ p_{\text{C}} p_{\text{O}_2} - \frac{k_+}{K_{p9}} p_{\text{CO}_2} \\ r_{10} &= k_+ p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{k_+}{K_{p10}} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} & r_{11} &= k_+ p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2} - \frac{k_+}{K_{p11}} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \end{aligned}$$

де k_+ – константа швидкості прямої реакції; K_{pi} – константи рівноваги реакцій R1 – R11.

Зміна концентрацій компонентів реакційної суміші залежно від часу описується наступною системою диференціальних рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{CH_4}}{dt} = -r_1 - r_2 - r_3 - r_4 - r_5 \\ \frac{dC_{CO_2}}{dt} = -2r_1 + r_4 + r_6 + 2r_7 + r_9 + r_{10} \\ \frac{dC_{CO}}{dt} = 2r_1 + r_2 + r_3 - 2r_6 - 2r_7 + r_8 - r_{10} \\ \frac{dC_{H_2}}{dt} = 2r_1 + 3r_2 + 2r_3 + 2r_5 + r_8 + r_{10} - 2r_{11} \\ \frac{dC_{H_2O}}{dt} = -r_2 + 2r_4 - r_8 - r_{10} + 2r_{11} \\ \frac{dC_{O_2}}{dt} = \frac{1}{2}r_3 - 2r_4 - r_7 - r_9 - r_{11} \\ \frac{dC_C}{dt} = r_5 + r_6 - r_8 - r_9 \\ \frac{dC}{dt} = \sum \frac{dC_i}{dt} = r_1 + 2r_2 + \frac{3}{2}r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11} \end{array} \right.$$

з початковими умовами $C(0) = C_0$.

Зазначимо, що $C_i = C \cdot m_i = C \cdot P_i / P$ де P – загальний тиск; m_i та P_i – мольні частки та парціальний тиск компонентів, відповідно; C – загальна концентрація компонентів в суміші. Тоді з урахуванням таких співвідношень отримуємо для $P = \text{const}$:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{d(C \cdot P_i)}{dt} \cdot \frac{1}{P} = \frac{P_i}{P} \cdot \frac{dC}{dt} + \frac{C}{P} \cdot \frac{dP_i}{dt} = \frac{P_i}{P} \cdot (r_1 + 2r_2 + \frac{3}{2}r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11}) + \frac{C}{P} \cdot \frac{dP_i}{dt}$$

Звідки:

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{P}{C} \cdot \frac{dC_i}{dt} + \frac{P_i}{C} \cdot r_1 + 2r_2 + \frac{3}{2}r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11}$$

В результаті отримуємо наступну систему диференціальних рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dP_{CH_4}}{dt} = \frac{P(-r_1 - r_2 - r_3 - r_4 - r_5) - P_{CH_4}(r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11})}{C} \\ \frac{dP_{CO_2}}{dt} = \frac{P(-2r_1 + r_4 + r_6 + 2r_7 + r_9 + r_{10}) - P_{CO_2}(r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11})}{C} \\ \frac{dP_{CO}}{dt} = \frac{P(2r_1 + r_2 + r_3 - 2r_6 - 2r_7 + r_8 - r_{10}) - P_{CO}(r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11})}{C} \\ \frac{dP_{H_2}}{dt} = \frac{P(2r_1 + 3r_2 + 2r_3 + 2r_5 + r_8 + r_{10} - 2r_{11}) - P_{H_2}(r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11})}{C} \\ \frac{dP_{H_2O}}{dt} = \frac{P(-r_2 + 2r_4 - r_8 - r_{10} + 2r_{11}) - P_{H_2O}(r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11})}{C} \\ \frac{dP_{O_2}}{dt} = \frac{P(1/2r_3 - 2r_4 - r_7 - r_9 - r_{11}) - P_{O_2}(r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11})}{C} \\ \frac{dP_C}{dt} = \frac{P(r_5 + r_6 - r_8 - r_9) - P_C(r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11})}{C} \\ \frac{dC}{dt} = r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11} \end{array} \right.$$

У такій системі величина t у фізичному сенсі є часом перебування реакційної суміші всередині проточного реактора. Рішення системи диференціальних рівнянь дає залежності парціального тиску компонентів реакційної суміші від часу її перебування в реакторі.

Залежності констант рівноваги для реакцій (R1 – R1) отримують згідно виразу (12).

Розроблена математична модель дозволяє отримати склад суміші при рівноважному процесі три-риформінгу метану. Розрахунок кількості теплоти на вході і на виході з реактору дозволяє визначити умови зміну теплоти в процесі автотермічного три-риформінгу та температури на виході з реактору.

Використання моделі дозволяє визначити зміну концентрації компонентів на виході з реактору, ступінь перетворення CH_4 , CO_2 , CO , H_2O та константи рівноваги.

ВИСНОВКИ

Розроблена математична модель кінетики три-риформінгу метану для каталітичних систем у реакторі інтегрального проточного типу, яка дозволяє оцінювати вплив факторів (тиску, температури, концентрації компонентів) на процес та порівнювати експериментальні результати роботи з метою впливу різних факторів на активність та селективність процесу.

Подальші дослідження будуть направлені на аналіз моделей хімічної кінетики три-риформінгу метану в умовах консервативно-збуреної рівноваги (*Conservatively Perturbed Equilibrium – CPE*) [3–5] для різних реакторів ідеального змішування та ідеального витіснення

ЛІТЕРАТУРА

1. Chunshan S., Wei P. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H_2/CO ratios. *Catalysis Today*, 2004. P. 128–131.
2. Ткаченко А. А., Безносик Ю. О. Експериментальні дослідження та моделювання автотермічного процесу три-риформінгу метану. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 2012. № 2/4 (56). С. 54–60.
3. Yablonsky G. S., Constales D., Marin G. B. Equilibrium relationships for non-equilibrium chemical dependencies. *Chemical Engineering Science*, 2011. 66 (1). P. 111–114.
4. Yablonsky G. S., Branco D. P., Marin G. B., Constales D., Conservatively Perturbed Equilibrium (CPE) in chemical kinetics. *Chemical Engineering Science*, 2019. Vol. 196. P. 384–390.
5. Тріщ В. Р., Безносик Ю. О., Яблонський Г. С., Консталес Д. Феномен консервативно-збуреної рівноваги в умовах різних реакторів. *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження»*. 2021. №1 (20). С. 38–46. DOI: 10.20535/2617-9741.1.2021.228137
6. Ткаченко А., Безносик Ю. Моделювання процесу каталітичного три-риформінгу метану. *Хімія та хімічні технології 2010 (CCT-2010)*: Перша міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених. Львів, 25 – 27 листопада 2010. Львів, 2010. С. 196–197.
7. Ткаченко А., Безносик Ю. Експериментальні дослідження та моделювання автотермічного процесу три-риформінгу. *Хімія та хімічні технології 2011 (CCT-2011)*: Друга міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених. Львів, 24 – 26 листопада 2011. Львів, 2011. С. 184–187.

8. Ткаченко А. А., Губарені Є. В., Безносик Ю. О. Комп'ютерне моделювання процесу каталітичного три-риформінгу метану в інтегральному проточному реакторі. *Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток – КМХТ2010: Тези доповідей другої науково-практичної конференції*, Київ. 12-15 травня 2010. Київ, 2010. С. 85–87.
9. Ткаченко А. А., Безносик Ю. О., Ткач В. В. Комп'ютерне моделювання та експериментальні дослідження автотермічного процесу три-риформінгу. *Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ2010: Збірник наукових статей третьої міжнародної науково-практичної конференції*. Київ – Рубіжне, 10-12 травня 2012 року. Київ, 2012. С. 76–82.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГАЗОЖИДКОСТНОГО СЛОЯ НА КРУПНОПЕРФОРИРОВАННОЙ ПРОТИВОТОЧНОЙ ТАРЕЛКЕ

Балабекова М. О.

MATHEMATICAL MODEL OF A GAS-LIQUID LAYER ON A LARGE PERFORATED COUNTER-CURRENT PLATE

Balabekova M. O.

Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова
г. Шымкент, Республика Казахстан
dadyiba@mail.ru

Разработана математическая модель колебаний газожидкостного слоя в установившемся режиме. Показано, что в установившемся режиме вынужденные колебания газожидкостного слоя происходят с частотой вихреобразования и являются гармоническими. Предложено уравнение, которое адекватно устанавливает взаимосвязь частоты пульсаций слоя от закономерностей вихреобразования в отверстиях крупноперфорированной противоточной тарелки.

Ключевые слова: Математическая модель, частотная характеристика, крупноперфорированная противоточная тарелка, пульсирующий газожидкостный слой

Mathematical model of oscillations of gas-liquid layer in steady-state mode has been developed. It is shown that in steady-state mode forced oscillations of gas-liquid layer occur with frequency of vortex formation and are harmonic. The invention proposes an equation that adequately establishes the relationship between the frequency of pulsations of the layer and the patterns of vortex formation in the holes of a large perforated countercurrent plate.

Key words: Mathematical model, frequency response, large perforated counter-current plate, pulsating gas-liquid layer

В массообменных и пылеулавливающих процессах частотные характеристики пульсирующего потока играют большую роль, по сравнению с амплитудными. Это связано, по-видимому, не только с изменением поверхности контакта фаз, но и с ее частым обновлением.