

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ АТМОСФЕР С ОКИСЛЕНИЕМ ЧАСТИ ПРОДУКТОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

*А.М. Дубинин, Е.В. Черепанова, В.Г. Тупоногов,
С.А. Грицук, А.А. Емельянова*

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия*

Разработана конструкция термохимического реактора для бескислородной паровой конверсии метана с частичным окислением продуктов конверсии с целью обеспечения автотермичности процесса. Реактор разделен на нижнюю зону слоя с каталитической насадкой, в которой происходит конверсия метана, и верхнюю, где организован отвод из реактора части продуктов конверсии и окисление оставшейся части для обеспечения необходимой температуры слоя. Представлены результаты экспериментальных исследований реактора, включающие определение вертикальной эффективной теплопроводности псевдооживленного слоя электрокорунда, заторможенного алюмо-никелевой каталитической насадкой КСН-2, температуры и состава продуктов конверсии. Разработана стационарная одномерная модель паровой конверсии метана в однородном псевдооживленном слое, заторможенном каталитической насадкой. Расчетный и экспериментальный составы продуктов конверсии метана при соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ и температуре на выходе из слоя около 1000°C удовлетворительно совпадают. Продукты конверсии могут применяться в качестве восстановительных атмосфер, например, при переделе железорудного сырья.

Ключевые слова: метан, водяной пар, псевдооживленный слой, электрокорунд, катализатор, распределение температуры в слое, эффективная теплопроводность слоя.

Введение

Восстановительные газы получают в крупнотоннажных реакторах шахтного типа, производя конверсию природного газа (метана) водяным паром, добавляя кислород к исходной смеси, который расходуется на полное окисление определенной части метана, что позволяет осуществлять процесс автотермично, без подвода теплоты извне [1, с. 23, 27]. Однако добавление кислорода к исходной смеси не только приводит к существенному удорожанию получаемого газа, но и ухудшает его состав продуктами полного сгорания метана, что требует для восстановительных процессов очистки газа от CO_2 и H_2O дорогостоящими способами. Добавление к исходной смеси $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ кислорода в количестве 0,6 объема на один объем исходного метана, как требуют условия теплового баланса автотермического процесса для поддержания в реакционном объеме температуры 1000°C , снижает восстановительный потенциал $(\text{H}_2 + \text{CO})/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ в 20 раз. Содержание окисляющих компонентов $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) > 10\%$ и $\text{CH}_4 > 5\%$ в горячем газе не позволяет использовать его для прямого восстановления железорудных окатышей. Сушка газа охлаждением в скрубберах несколько улучшает состав атмосферы, но требует дополнительной затраты теплоты на его последующий подогрев до 1000°C перед вводом в агрегат для восстановления железорудных окатышей. Энергоэффективные аппараты для конверсии метана предложены в [2, 3] и проходят исследовательскую стадию.

В работе [4] разработана достаточно сложная конструкция реактора с горячими байпасами и двумя слоями крупнокускового катализатора, что позволяет обеспечить наибольший выход водорода на единицу сырья.

Для увеличения температуры на катализаторе в реторте трубчатой печи предлагается использовать несколько последовательно чередующихся слоев ингибитор-катализатор [5]. При понижении температуры на катализаторе до уровня, при котором возможно выпадение сажи, конверсия прерывается, а неравновесные продукты поступают выше для нагрева в слой ингибитора. Чередование слоев позволяет предотвратить выпадение сажи и разрушение катализатора.

Для выравнивания температуры в объеме реактора предлагается [6] применение гидродинамической интенсификации газового потока, например, в режиме псевдооживления гранул катализатора, что требует существенного усложнения конструкции реактора.

В работе [7] значения максимальной степени конверсии метана дымовыми газами, полученные теоретически, подтверждаются экспериментальными значениями.

Для построения кинетической модели предлагается [8, 9] механизм реакции паровой конверсии метана, состоящий из одиннадцати стадий. Мольное отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ равно двум. Построенная модель адекватно отображает экспериментальные данные.

Скорость подъема пузырей в кипящем слое, размещенном над каталитической насадкой, рассчитывается по методике [10]. Она зависит от рабочей, минимальной скорости псевдооживления и избыточной порозности псевдооживленного слоя для прохода пузырей. Пузыри играют определяющую роль в процессе окисления части продуктов конверсии воздухом для увеличения температуры в слое.

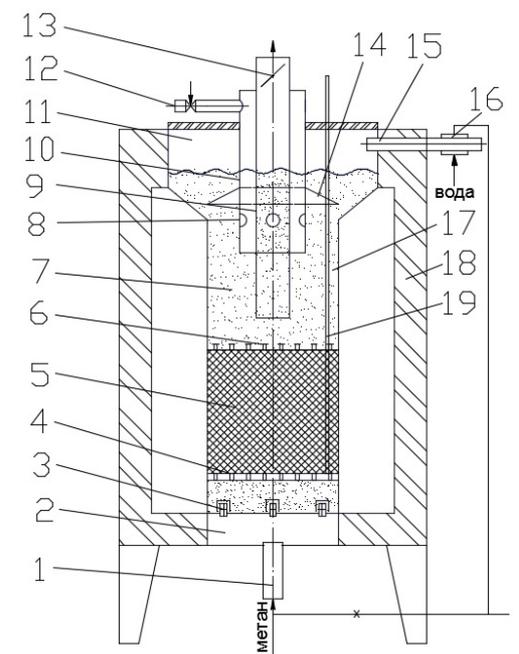
В публикации [11] предлагается процесс низкотемпературного производства водорода с одновременным уменьшением выхода диоксида углерода. Представлена экспериментальная установка. В работе [12] моделируется процесс парокислородной конверсии метана, который сравнивается с паровой конверсией метана. Делается вывод о меньшем расходе метана на единицу продукции.

Паровая конверсия метана при отношении $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ рассматривается в работе [13]. Показано, что наибольший выход H_2 получается в адиабатном реакторе. Приведены испытания паровой конверсии метана, полученного из биомассы, с целью производства синтез-газа с высокой теплотой сгорания [14].

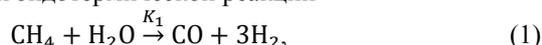
В данной публикации исследуется работа реактора с псевдооживленным слоем упрощенной конструкции, в котором за счет особенностей псевдооживленного слоя: интенсивного перемешивания твердой фазы и менее интенсивного перемешивания газа, — осуществляется процесс автотермической паровой конверсии метана [15].

Экспериментальные исследования на модели реактора

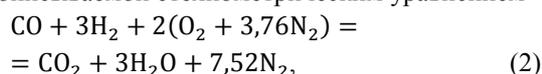
В разработанной конструкции реактора процессы конверсии и частичное окисление продуктов происходят поочередно в реторте реактора, как



показано на рис. 1 экспериментальной модели реактора. В реторте 17 с внутренним диаметром 0,18 м помещена кассета из катализатора 5 КСН-2 высотой 0,7 м, в межкусковых объемах которой циркулируют частицы мелкодисперсного электрокорунда размером 0,32 мм, являющегося промежуточным теплоносителем. В псевдооживленный над насадкой слой частиц 7 погружена фурма, состоящая из трубы 9 диаметром 82 мм, «рубашки» 10 с перфорациями 8. Под газораспределительную решётку 2 подводится водяной пар с метаном. Часть $x = 0,25$ продуктов конверсии, образующихся в катализаторе в результате стехиометрической эндотермической реакции



отводится по трубе 9 для использования, а другая часть $(1 - x) = 0,75$ расходуется на окисление воздухом с целью обеспечения теплотой реакции конверсии метана, подогрев продуктов этой же реакции и тепловые потери. Теплота переносится в объем каталитической насадки разогретыми частицами мелкодисперсного материала. Воздух для протекания экзотермической реакции окисления части $(1 - x)$ продуктов паровой конверсии метана, описываемой стехиометрическим уравнением



подводится через перфорации 8. Продукты окисления отводятся из реактора через камеру 11. С целью предотвращения загрязнения продуктов конверсии метана продуктами из камеры окисления части синтез-газа нисходящим потоком газа (CO_2 , H_2O и N_2) [16, с. 221], расстояние между отверстиями для выхода воздуха 8 (см. рис. 1) и нижним торцом трубы 9 для отвода продуктов паровой конверсии метана принималось 300 мм [17, с. 20].

Рис. 1. Схема экспериментального термохимического реактора: 1 – штуцер для ввода парометановой смеси; 2 – газораспределительная беспровальная камера; 3 – беспровальные колпачки; 4 – решетка; 5 – каталитическая насадка КСН-2; 6 – решетка; 7 – псевдооживленный слой; 8 – перфорации; 9 – внутренняя труба для отвода продуктов паровой конверсии метана; 10 – рубашка; 11 – сборная камера; 12 – штуцер для ввода воздуха; 13 – клапан; 14 – усеченный конус; 15 – штуцер для отвода продуктов сгорания; 16 – теплообменник; 17 – реторта; 18 – тепловая изоляция; 19 – чехол для термомпары

Водяной пар получается в теплообменнике 16 или поступает от другого источника. Усеченный конус 14 способствует лучшему перемешиванию продуктов конверсии с воздухом и, как следствие, более полному окислению [18]. Для замера температуры по высоте катализатора использован чехол 19 из тонкостенной легированной трубки, заваренной с нижнего торца, внутри которого перемещалась X-A термопара (погрешность измерений – 1,5 %). Клапан 13 предназначен для перераспределения долей x и $(1-x)$ между камерами в процессе эксперимента. Расход природного газа с $Q_H^P = 35\,590$ кДж/м³ (объем воздуха и продуктов сгорания при $\alpha = 1$: $v_O^H = 9,44$; $v_G^H = 10,59$ м³/м³) равнялся 3,5 м³/ч, водяного пара – 2,8 кг/ч, воздуха – 30 м³/ч. Расходы воздуха и природного газа определялись по ротаметру с относительной погрешностью 2,5 %, водяного пара – дроссельной шайбой с погрешностью 3 %. Соотношение объемных расходов $H_2O:CH_4 = 1:1$ на входе в реактор контролировалось по составу продуктов конверсии на выходе трубы 9 по балансовому выражению

$$\alpha = \frac{r_{H_2} + r_{CO} + 2r_{CO_2}}{r_M + r_{CO} + r_{CO_2}}, \quad (3)$$

а сажевыделение, моль С/моль М, – по составу продуктов паровой конверсии метана из баланса по углероду:

$$\Delta C = \frac{1 - (r_{H_2} + r_{CO} + r_{CO_2} + r_M)}{1 - r_{H_2}}. \quad (4)$$

Состав продуктов конверсии и окисления многократно определялся на хроматографе с погрешностью 4 %. Влажность продуктов конверсии определяли измерителем влажности по температуре точки росы.

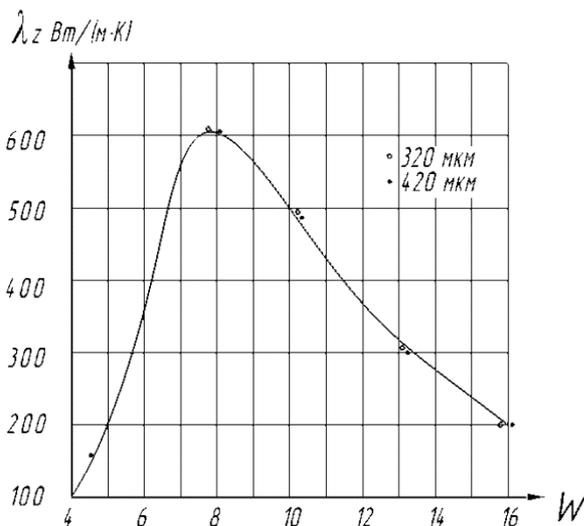


Рис. 2. Зависимость вертикальной составляющей коэффициента теплопроводности заторможенного катализатором КСН-2 псевдооживленного слоя от числа псевдооживления. 320 мкм и 420 мкм – размеры частиц электрокорунда

Экспериментальное поле температуры, представленное на рис. 2, показывает существенную

неравномерность температуры по высоте катализатора: на нижнем торце камеры с катализатором – 575 °С, а на верхнем – 1000 °С. Полученные в экспериментах продукты паровой конверсии метана на выходе имели следующий состав:

$$r_{H_2} = 1,76; r_{CO_2} = 1,398; r_{H_2} = 72,043; r_M = 2,449; r_{CO} = 22,35 \text{ (\% объёмные)},$$

а продукты сгорания:

$$r_{CO_2} = 7,8; r_{O_2} = 0,26; r_{N_2} = 64,24; r_{H_2} = 25,7; r_{CO} = 2,0 \text{ (\% объёмные)}.$$

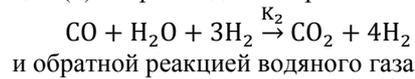
Химический недожог q_3 составлял 7 %. Восстановительный потенциал

$$\begin{aligned} (r_{H_2} + r_{CO}) / (r_{H_2} + r_{CO_2}) &= \\ = (72,043 + 22,35) / (1,76 + 1,398) &= 29,9; \\ r_M < 5 \%; r_{CO_2} + r_{H_2} &< 3,158 < 10 \%. \end{aligned}$$

Такой газ можно использовать в качестве восстановительной атмосферы.

Моделирование реактора

Процесс паровой конверсии метана по реакции (1) сопровождается прямой



где K_2 и K_3 – константы скоростей соответствующих реакций. Поэтому в равновесных продуктах паровой конверсии метана при отношении $CH_4:H_2O = 1:1$ всегда присутствует диоксид углерода от 7 % при температуре 500 °С до 0,1 % при 1000 °С [19].

Эндотермический эффект реакции (1) $q_{x1} = 12\,912$ кДж на 1 кг метана, поступившего в реакцию. Теплота, необходимая для протекания реакции и компенсации тепловых потерь, выделяется при окислении в кольцевом зазоре между ретортой 17 и «рубашкой» 10 части $(1-x)$ продуктов конверсии в потоке воздуха, выходящего из перфораций 8 по реакции (2) с экзотермическим эффектом $q_{x2} = 63\,056$ кДж на 1 кг метана, поданного в реакцию (1), и переносится в объем каталитической насадки посредством эффективного коэффициента теплопроводности λ_z Вт/(м·К).

При полном перемешивании мелкодисперсных частиц по сечению реторты стационарную задачу о распределении температуры и концентрации метана вдоль оси z в каталитической насадке можно считать одномерной и описать следующей системой нелинейных уравнений:

$$\lambda_z \frac{d^2 t}{dz^2} = q_{x1} \cdot K_1 \cdot S \cdot r_M \cdot \rho_M \cdot \varepsilon + m \cdot G_{ПК} \cdot C_{ПК}(t) \frac{dt}{dz}; \quad (5)$$

$$\frac{r_M}{\varepsilon} \frac{dw}{dz} + \frac{w}{\varepsilon} \frac{dr_M}{dz} = -K_1 S r_M, \quad (6)$$

где плотность метана

$$\rho_M = \rho_{M,н.у.}^0 \cdot 273 \cdot p / (273 + t) p_0;$$

скорость продуктов конверсии

$$w = G_{ПК} / \rho_{ПК};$$

плотность продуктов конверсии

$$\rho_{\text{ПК}} = \rho_{\text{ПК}}^0 (1 + 2r_{\text{М}}) \cdot 273 \cdot \frac{p}{(273+t) \cdot p_0}; \quad (7)$$

константа скорости реакции (1)

$$K_1 = 87,5 \exp[-65\,500/(8,31T)]$$

взята из [20].

Левая часть уравнения (5) выражает приход мощности за счет вертикальной составляющей эффективной теплопроводности заторможенного насадкой псевдоожиженного слоя мелкодисперсных частиц в объем каталитической насадки. Правая часть уравнения – расход мощности на эндотермическую реакцию и подогрев продуктов этой реакции.

Уравнение (6) представляет собой баланс массы между конвективным притоком реагирующей массы метана в левой части и убылью ее в результате химических превращений в правой части уравнения. Диффузионным потоком массы ввиду его малости по сравнению с конвективным пренебрегаем. Порядок реакции по концентрации метана равен единице. Уравнение (7) выражает зависимость плотности продуктов конверсии не только от температуры и давления, а также от увеличения объема продуктов конверсии в два раза при уменьшении концентрации метана в продуктах конверсии от 0,5 до 0.

Граничные условия к уравнениям (5) и (6):

при $z = 0$:

концентрация метана на входе $r_{\text{М}} = r_{\text{М,исх}} = 0,5$;

$$\lambda_z \frac{dt}{dz} \Big|_{z=0} + q_{\text{М}} + q_{\text{П}} = m \cdot G_{\text{ПК}} \cdot C_{\text{ПК}}(t|_{z=0}) \cdot t|_{z=0};$$

при $z = H$:

$$[q_{x2}(1 - q_3 - q_5)](1 - x) = q_{x1} \left(1 - \frac{r_{\text{М,кон}}}{r_{\text{М,исх}}} \cdot \frac{1+2r_{\text{М,исх}}}{1+2r_{\text{М,кон}}} \right) + [C_{\text{ПК}}(t|_{z=H}) \cdot (1 - x) + x \cdot C_{\text{ПК}}(t|_{z=H})] \cdot t|_{z=H}.$$

Граничное условие на входе в насадку ($z = 0$) представляет собой уравнение баланса мощности, поступающей через 1 м^2 сечения реторты эффективной теплопроводностью с нижнего торца кассеты с катализатором, а также с поступающими под насадку метаном и водяным паром и расходуемой на нагрев продуктов конверсии до температуры на нижнем торце насадки. Истинные теплоемкости продуктов конверсии $C_{\text{ПК}}(t)$ и окисления $C_{\text{ПС}}(t)$ определялись из уравнений (1) и (2) с использованием [21].

На верхнем торце насадки ($z = H$) граничное условие устанавливает равенство между теплотой, выделяющейся при окислении части $(1 - x)$ продуктов конверсии (с учетом химического недожога и тепловой потери в окружающую среду), а также подводимой с воздухом в левой части и теплотой, расходуемой на эндотермическую реакцию (1), подогрев продуктов этой реакции и продуктов сгорания до температуры на верхнем торце насадки в правой части уравнения.

Множитель $\left(1 - \frac{r_{\text{М,кон}}}{r_{\text{М,исх}}} \cdot \frac{1+2r_{\text{М,исх}}}{1+2r_{\text{М,кон}}} \right)$ – фактиче-

ская степень конверсии метана, где множитель $\frac{1+2r_{\text{М,исх}}}{1+2r_{\text{М,кон}}}$ компенсирует эффект разбавления концентрации метана $r_{\text{М,кон}}$ в процессе реагирования за счет увеличения объема продуктов реакции (1) в два раза. Все величины, входящие в приведенные уравнения, отнесены к 1 кг метана, вводимого в реактор по уравнению (1).

В расчетах принимались следующие значения параметров: $r_{\text{М,исх}} = 0,5$; давление в реакторе $p = p_0 = 0,1 \text{ МПа}$ (p_0 – атмосферное); теплота, вносимая в реактор с водяным паром $q_{\text{П}} = 551$, метаном – $q_{\text{М}} = 44$ и воздухом – $q_{\text{В}} = 391 \text{ кДж}$ на 1 кг метана, вводимого в реактор; удельные потери с химическим недожогом $q_3 = 0,07$ (7 %), в окружающую среду $q_5 = 0,18$ (18 %); удельная площадь поверхности катализатора $S = 258 \text{ м}^2/\text{м}^3$, его порозность $\varepsilon = 0,345$; доля продуктов конверсии, отводимых на полезное использование $x = 0,25$; высота кассеты с катализатором $H = 0,7 \text{ м}$; диаметр реторты 0,18 м; внутренний диаметр трубы для отвода продуктов конверсии 82 мм; размер частиц электрокорунда 0,32 мм; размер цилиндрических частиц алюмо-никелевого катализатора КСН-2 $18 \times 18 \times 4 \text{ мм}$ с отверстием 4 мм; массовая скорость продуктов конверсии $G_{\text{ПК}}$, отнесенная к площади сечения пустой реторты, равна $0,06 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Число псевдоожижения $W = 9$.

Необходимая масса метана для образования 1 кг продуктов конверсии $m = 0,47 \text{ кг}/\text{кг}$. При возврате физической теплоты продуктов окисления и конверсии в реактор через производство пара, подогрев воздуха и метана, доля x существенно возрастает.

Для решения уравнения (5) предварительно определялась зависимость эффективного коэффициента теплопроводности в продольном направлении λ_z заторможенного каталитической насадкой КСН-2 псевдоожиженного слоя от числа псевдоожижения (отношения рабочей к минимальной скорости псевдоожижения). Для этого в реакторе была проведена серия экспериментов при подаче в реактор только воздуха. В межкусковых объемах промышленного катализатора КСН-2 ожижались частицы электрокорунда размером 0,32 мм или 0,42 мм. Температура стенки реторты составляла $850 \text{ }^\circ\text{C}$, высота слоя катализатора – 0,7 м, число псевдоожижения воздуха – $W = 4 - 18$. Величина λ_z определялась путем наложения на поле экспериментальной зависимости $t(z)$ с рассчитанной из уравнения (5) $t^*(z)$ при различных значениях λ_z и одинаковых значениях W . При максимальном совпадении температур $t(z)$ и $t^*(z)$ значение λ_z принималось таким же, какое соответствовало расчетной температуре $t^*(z)$ при одном и том же числе псевдоожижения. Результаты представлены на рис. 2, из которого видно, что λ_z от числа W проходит через максимальное значение $600 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ при числе $W = 8$. С увеличением W частицы корунда выносятся из насадки и λ_z уменьшается.

Результаты расчетов зависимости температуры и концентрации метана от высоты каталитической насадки по уравнениям (5) и (6) с упомянутыми граничными условиями и $\lambda_z = 400, 500, 600, 700$ и $1000 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ при числе $W = 9$ представлены на рис. 3. Видна сильная неравномерность температуры в осевом направлении. Чем выше λ_z , тем неравномерность температуры по высоте меньше. На рис. 3 нанесены и экспериментально полученные значения температуры по высоте насадки при $W = 9$, которые укладываются между температурами, вычисленными при $\lambda_z = 500$ и $600 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ (т. е. $\lambda_z = 550 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$), что удовлетворительно согласуется с данными, представленными на рис. 2, где $\lambda_z = 550 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ также соответствует числу псевдооживления $W = 9$.

Концентрации остальных компонентов в продуктах конверсии на выходе из реактора определялись из уравнения материального баланса реакции (1) по концентрации $r_{\text{M,кон}}$, из которого видно, что на 1 моль CH_4 расходуется 1 моль H_2O , а из 1 моля CH_4 получается 1 моль CO и 3 моля H_2 . Число молей продуктов конверсии при концентрации метана на выходе $r_{\text{M,кон}} = 4/(1 + 2r_{\text{M,кон}})$, число молей метана на выходе

$$M_{\text{M,кон}} = 4 \cdot r_{\text{M,кон}} / (1 + 2r_{\text{M,кон}}).$$

Фактическое число молей прореагировавшего метана равно $1 - M_{\text{M,кон}}$.

Число молей оксида углерода:

$$M_{\text{CO}} = 1 - M_{\text{M,кон}}.$$

Число молей водорода:

$$M_{\text{H}_2} = 3(1 - M_{\text{M,кон}}).$$

Число молей водяного пара:

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{M,кон}}.$$

Общее число молей смеси на выходе:

$$M = \sum M_i = M_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2} + M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{M,кон}}.$$

Объемные доли компонентов смеси, $\text{м}^3/\text{м}^3$:

$$r_{\text{CO}} = M_{\text{CO}}/M; r_{\text{H}_2} = M_{\text{H}_2}/M; r_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}}/M;$$

$$r_{\text{M}} = M_{\text{M,кон}}/M.$$

Концентрация диоксида углерода:

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{K_p \cdot r_{\text{CO}} \cdot r_{\text{H}_2\text{O}}}{r_{\text{H}_2}},$$

где K_p – константа равновесия реакции водяного газа, находится из [17, с. 20].

Расчетный состав продукта конверсии близок к экспериментальному при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ на верхнем торце кассеты с катализатором (см. таблицу). Расчетный состав продуктов паровой конверсии метана удовлетворительно совпадает с экспериментальным. Наибольшие расхождения по диоксиду углерода и воде. Загрязнение продуктов конверсии продуктами полного сгорания не про-

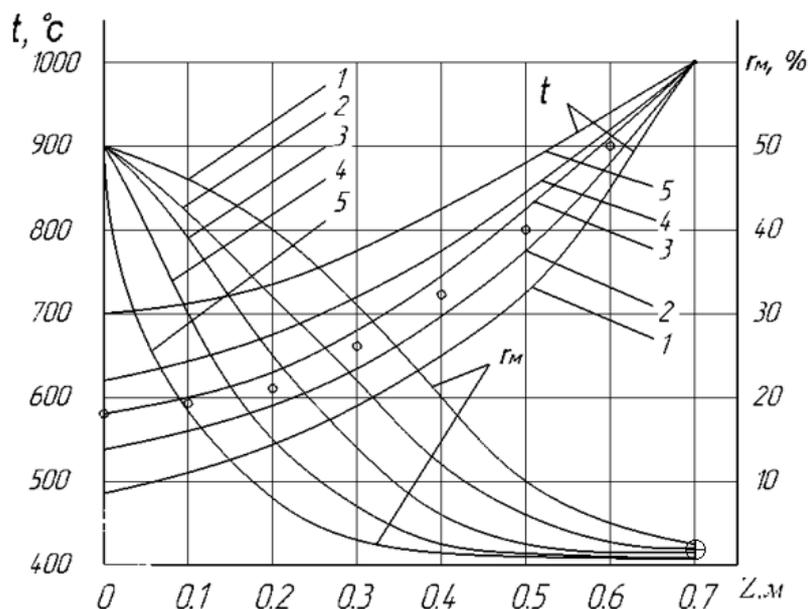


Рис. 3. Распределение температуры и концентрации метана по высоте реактора при $W = 9$. Кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют $\lambda_z = 400, 500, 600, 700$ и $1000 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Точки \circ – экспериментально замеренная температура. r_{M} – концентрация метана (% объемные). Точка \bullet – экспериментально замеренная концентрация метана на выходе из реактора

Сравнение экспериментально полученного состава продуктов паровой конверсии метана с расчетным при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

Компоненты смеси на выходе	r_{M}	r_{H_2}	r_{CO}	r_{CO_2}	$r_{\text{H}_2\text{O}}$
Эксперимент, % объемн.	2,449	72,043	22,35	1,398	1,76
Расчет, % объемн.	2,44	70,935	23,66	0,495	2,47

исходило. Состав получаемого газа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к восстановительным атмосферам. Хотя реактор конструктивно прост, но имеет недостаток из-за добавления в продукты сгорания 1 моля водяного пара на 1 моль метана, поскольку окисляется не метан, а продукты паровой конверсии метана, что увеличивает потерю с уходящими продуктами сгорания.

Заключение

Эффективность работы реактора в значительной степени определяется коэффициентом переноса теплоты λ_z . Чем больше величина λ_z , тем выше средняя температура, а следовательно, и скорость реакций. Обратное влияние на распределение температур и концентраций оказывает увеличение массовой скорости продуктов конверсии.

Значения λ_z достаточны для переноса теплоты из верхних слоев аппарата в нижние и поддержания там температуры на высоком уровне 600–1000 °С.

В продуктах, выводимых из камеры сгорания, имеется водяной пар, уменьшающий термический КПД аппарата на 5,5 %.

Исключено проникновение продуктов полного сгорания в камеру отвода продуктов конверсии за счет нисходящего потока газа в плотной фазе в камере сгорания. Метан появляется в продуктах газификации из-за реакции гидрогенизации углевода. Хорошо проходит только под высоким давлением 2–20 МПа.

Перемешивание твердой фазы и связанный с ним перенос теплоты носят диффузионный характер, поэтому система описана дифференциальным уравнением второго порядка конвективного теплопереноса со стоками теплоты. Присутствие в продуктах CO_2 и H_2O в небольших количествах связано с тем, что реакции не успевают дойти до равновесия.

Разработана конструкция термохимического реактора паровой конверсии метана с заторможенным катализатором псевдоожиженным слоем для получения восстановительных атмосфер.

Экспериментально показано, что эффективный коэффициент осевой теплопроводности заторможенного насадкой слоя электрокорунда, охлаждаемого продуктами конверсии и воздухом, практически совпадают при одинаковых числах псевдоожижения. При $W = 9$ значение λ_z составляет около 550 Вт/(м·К).

Состав продуктов конверсии:

$$\text{H}_2 = 72,043; \text{CO} = 22,35; r_{\text{CO}_2} = 1,398;$$

$$\text{CH}_4 = 2,449; \text{H}_2\text{O} = 1,76 \text{ (\% объёмные)}$$

пригоден для процессов восстановления железорудных окатышей, так как $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) < 10 \%$, $(\text{H}_2 + \text{CO})/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) > 10$, а $\text{CH}_4 < 5 \%$.

Разработана расчетная модель реактора, удовлетворительно описывающая экспериментальные данные, при помощи которой рассчитываются все параметры, необходимые для проектирования реакторов промышленного назначения.

Литература

1. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов / под ред. А.Г. Лейбуш. – М.: Химия. – 1971. – 286 с.
2. Оптимальные параметры реактора с заторможенным насадкой циркуляционным псевдоожиженным слоем для паровой конверсии метана / А.М. Дубинин, С.Е. Щеклеин, В.Г. Тупоногов и др. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2015. – № 13–14 (177–178). – С. 103–108. DOI: 10.15518/isaee.2015.13-14.010
3. Писаренко, Е.В. Энерго- и ресурсосберегающий процесс получения синтез-газа из природного газа в производстве метанола / Е.В. Писаренко, В.Н. Писаренко // Теоретические основы химической технологии. – 2011. – Т. 45, № 1. – С. 371–377.
4. Мещеряков, Г.В. Конверсия природного газа для совместных производств метанол-водород, метанол-аммиак / Г.В. Мещеряков, Ю.А. Комиссаров // Вестник МИТХТ. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 72–76.
5. Igumnov, V.S. Technical and technological methods of realization of steam catalytic conversion of natural gas with a methane-water proportion close to stoichiometric ratio / V.S. Igumnov // Hydrogen Material Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / T.V. Veziglu et al. (eds). – Springer, 2007. – P. 555–561. DOI: 10.1007/978-1-4020-5514-0_70
6. Oxidative coupling of methane: Process design, development and operation in mini-plant scale / S. Stünkel, H. Trivedi, H.-R. Godini et al. // Chemie Ingenieur Technik. – 2012. – No. 11. – P. 1989–1996. DOI: 10.1002/cite.201200052
7. Hoang, D.L. Kinetic and modeling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support / D.L. Hoang, S.H. Chan, O.L. Ding // Chemical Engineering Journal. – 2005. – Vol. 112. – P. 1–11. DOI: 10.1016/j.cej.2005.06.004
8. Xu, J. Methane steam reforming, methanation and water gas shift: I. Intrinsic Kinetics / Xu J., Froment G.F. // AIChE J. – 1989. – Vol. 35, no. 1. – P. 88–96. DOI: 10.1002/aic.690350109
9. Xu, J. Methane steam reforming: II. Diffusional limitations and reactor / J. Xu, G.F. Froment // The journal of the American Institute of Chemical Engineers (AIChE). – 1989. – Vol. 35, no. 1. – P. 97–103. DOI: 10.1002/aic.690350110
10. Kehoe, P.W. Pressure fluctuation in sluggins fluidized beds / P.W. Kehoe, J.F. Davidcon // The journal of the American Institute of Chemical Engineers (AIChE). – 1973. – Vol. 69, no. 128. – P. 34–40.
11. Progress in low temperature hydrogen production with simultaneous CO_2 abatement / H. Chen, Y. Ding, N.T. Cong et al. // Chemical Engineering Research and Design. – 2011. – Vol. 89, iss. 9. – P. 1774–1782. DOI: 10.1016/j.cherd.2010.06.008
12. Integrated auto-thermal oxidate coupling and steam reforming of methane. Part 1: Design of

dual-function catalyst particle / T.P. Tiemersma, A.S. Chaudhari, F. Gallucci et al. // *Chemical Engineering Science*. – 2012. – Vol. 82. – P. 200–214. DOI: 10.1016/j.ces.2012.07.048

13. Fernandez, J.R. *Modeling of sorption enhanced steam methane reforming in an adiabatic fixed bed reactor* / J.R. Fernandez, J.C. Abanades, R. Murillo // *Chemical Engineering Science*. – 2012. – Vol. 84. – P. 1–11. DOI: 10.1016/j.ces.2012.07.039

14. Hiblot, H. *Steam reforming of methane in a synthesis gas from biomass gasification* / H. Hiblot // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. – Vol. 41. – P. 18329–18338. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.226

15. А.С. 992079 СССР. Генератор эндотермических атмосфер / А.М. Дубинин, А.П. Баскаков, В.Б. Шойбонов. – № 3260865/22-02; заявл. 06.01.81; опубл. 30.01.83, Бюл. № 4.

16. Кунии, Д. *Промышленное псевдоожижение*. США, 1969 / Д. Кунии, О. Левеншпиль; пер. с англ. под ред. М.Г. Слинько и Г.С. Яблонского. – М.: Химия, 1976. – 448 с.

17. Баскаков, А.П. *Нагрев и охлаждение металлов в кипящем слое* / А.П. Баскаков. – М.: Металлургия, 1974. – 272 с.

18. Пат. 2341551 Российская Федерация, МПК С10J3/56. Газогенератор с кипящим слоем для газификации твердых топлив / В.Г.Тупоногов, А.М. Дубинин, Р.С. Штуца; № 2007122061/15; заявл. 13.06.2007; опубл. 20.12.2008, Бюл. № 35.

19. Жоров, Ю.М. *Термодинамика химических процессов (нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа)* / Ю.М. Жоров. – М.: Химия, 1985. – 464 с.

20. Бодров, И.М. *Кинетика реакции метана с водяным паром, катализируемой никелем на пористом носителе* / И.М. Бодров, Л.О. Апельбаум, М.И. Темкин // *Кинетика и катализ*. – 1967. – Т. 8, № 4. – С. 821–828.

21. *Краткий справочник физико-химических величин* / под ред. А.А. Равеля и А.М. Пономаревой. – Изд. 8-е перераб. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

Дубинин Алексей Михайлович, д-р техн. наук, профессор кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург.

Черепанова Екатерина Владимировна, канд. техн. наук, доцент кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; ev.cherepanova@urfu.ru.

Тупоногов Владимир Геннадьевич, д-р техн. наук, профессор кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; v.g.tuponogov@urfu.ru.

Грицук Светлана Александровна, старший преподаватель, Высшая школа экономики и менеджмента, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; s.griczuk@mail.ru.

Емельянова Анастасия Александровна, студент кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; higgs689@gmail.com.

Поступила в редакцию 15 января 2018 г.

REDUCING-ATMOSPHERE THERMOCHEMICAL REACTOR WITH PARTIAL OXIDATION OF METHANE STEAM REFORMING PRODUCTS

A.M. Dubinin,
E.V. Cherepanova, *ev.cherepanova@urfu.ru,*
V.G. Tuponogov, *v.g.tuponogov@urfu.ru,*
S.A. Gritsuk, *s.griczuk@mail.ru,*
A.A. Emel'yanova, *higgs689@gmail.com*

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
Ekaterinburg, Russian Federation

A thermochemical reactor has been designed for oxygen-free steam reforming of methane with partial oxidation of reforming, which ensures an autothermal process. The reactor consists of a lower zone which contains a bed with catalytic packing where methane is reformed; and an upper zone some of the conversion products are withdrawn from the reactor and the rest is oxidized to maintain the desired bed temperature. We herein present experimental results which include the identified effective vertical thermal conductivity of the fluidized electro-corundum bed inhibited by the KSN-2 aluminum-nickel catalytic packing of KSN-2; the temperature and composition of the reforming products are identified as well. We have developed a stationary one-dimensional model of how methane is steam-reformed in a homogeneous fluidized bed while inhibited catalytic packing. The model is in a satisfactory agreement with experimental results when it comes to the compositions of methane reforming products at a $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ ratio; the same applies to the bed-exit temperature of about 1000 °C. Reforming products can be used as reducing atmospheres, for example, in iron ore processing.

Keywords: methane, water steam, fluidized bed, electro-corundum, catalyst, temperature distribution in the bed, effective thermal conductivity of the bed.

References

1. Leybush A.G. (Ed.) *Proizvodstvo tekhnologicheskogo gaza dlya sinteza ammiaka i metanola iz uglevodородnykh gazov* [Production of Process Gas for the Synthesis of Ammonia and Methanol from Hydrocarbon Gases]. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 286 p.
2. Dubinin A.M., Shcheklein S.E., Tuponogov V.G., Ershov M.I., Kagramanov Y.A. [Optimal Parameters of a Reactor with Packing-Inhibited Circulating Fluidized Bed for Steam Reforming of Methane]. *International Scientific Journal "Alternative Energy and Ecology"*, 2015, no. 13–14 (177–178), pp. 103–108. (in Russ). DOI: 10.15518/isjaec.2015.13-14.010
3. Pisarenko E.V., Pisarenko V.N. [Energy and Resource-Saving Process of Obtaining Synthesis Gas from Natural Gas for Methanol Production]. *Theoretical Foundation of Chemical Engineering*, 2015, vol. 45, no. 1, pp. 371–377. (in Russ)
4. Meshcheryakov G.V., Komissarov Y.A. [Reforming of Natural Gas for Joint Production of Methanol-Hydrogen, Methanol-Ammonia]. *The journal "Fine Chemical Technologies" of Moscow State University of fine Chemical Technologies (MITHT)*, 2011, vol. 6, no. 4, pp. 72–76. (in Russ)
5. Igumnov, V.S. Technical and Technological Methods of Realization of Steam Catalytic Conversion of Natural Gas with a Methane-Water Proportion Close to Stoichiometric Ratio]. *Hydrogen Material Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. T.V. Veziglu et al.(Eds). Springer*, 2007, pp. 555–561. DOI: 10.1007/978-1-4020-5514-0_70
6. Stünkel S., Trivedi H., Godini H.-R., Jašo S., Holst N., Arndt S., Steinbach J., Schomäcker R. Oxidative Coupling of Methane: Process Design, Development and Operation in Mini-Plant Scale. *Chemie Ingenieur Technik*, 2012, no. 11, pp. 1989–1996. DOI: 10.1002/cite.201200052
7. Hoang D.L., Chan S.H., Ding O.L. Kinetic and Modeling Study of Methane Steam Reforming over Sulfide Nickel Catalyst on a Gamma Alumina Support. *Chemical Engineering Journal*, 2005, vol. 112, pp. 1–11. DOI: 10.1016/j.cej.2005.06.004
8. Xu J., Froment G.F. Methane Steam Reforming, Methanation and Water Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics. *The Journal of the American Institute of Chemical Engineers (AIChE)*, 1989, vol. 35, no. 1, p. 88–96. DOI: 10.1002/aic.690350109
9. Xu J., Froment G.F. Methane Steam Reforming: II. Diffusional Limitations and Reactor. *The Journal of the American Institute of Chemical Engineers (AIChE)*, 1989, vol. 35, no. 1, p. 97–103. DOI: 10.1002/aic.690350110

10. Kehoe P.W., Davidcon J.F. Pressure Fluctuation in Sluggins Fluidized Beds. *The Journal of the American Institute of Chemical Engineers (AIChE)*, 1973, vol. 69, no. 128, pp. 34–40.
11. Chen H., Ding Y., Cong N.T., Dou B., Dupont V., Ghadiri M., Williams P.T. Progress in Low Temperature Hydrogen Production with Simultaneous CO₂ Abatement. *Chemical Engineering Research and Design*, 2011, vol. 89, iss. 9, pp. 1774–1782. DOI: 10.1016/j.cherd.2010.06.008
12. Tiemersma T.P., Chaudhari A.S., Gallucci F., Kuipers J.A.M., van Sint Annaland S. [Integrated Auto-thermal Oxidate Coupling and Steam Reforming of Methane. Part 1: Design of Dual-Function Catalyst Particle]. *Chemical Engineering Science*, 2012, vol. 82, p. 200–214. DOI: 10.1016/j.ces.2012.07.048
13. Fernandez J.R., Abanades J.C., Murillo R. Modeling of Sorption Enhanced Steam Methane Reforming in an Adiabatic Fixed Bed Reactor. *Chemical Engineering Science*, 2012, vol. 84, p. 1–11. DOI: 10.1016/j.ces.2012.07.039
14. Hiblot H. Steam Reforming of Methane in a Synthesis Gas from Biomass Gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41, pp. 18329–18338. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.226
15. Dubinin A.M., Baskakov A.P., Shoybonov V.B. *Generator endotermicheskikh atmosfer* [Generator of Endothermic Atmospheres]. Patent USSR, no. 992079, 1983.
16. Kunii D., Levenshpil' O. *Promyshlennoe psevdoozhizhenie* [Industrial Fluidization]. Transl. from Engl. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 448 p.
17. Baskakov A.P. *Nagrev i okhlazhdenie metallov v kipyashchem sloe* [Heating and Cooling of Metals in the Fluidized Bed]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1974. 272 p.
18. Tuponogov V.G., Dubinin A.M., Shtutsa R.S. *Gazogenerator s kipyashchim sloem dlya gazifikatsii tverdykh topliv* [Gas Generator with Fluidized Bed for Gasification of Solid Fuels]. Patent RF, no. 2341551, 20.12.2008.
19. Zhorov Yu.M. *Termodinamika khimicheskikh protsessov (neftekhimicheskiiy sintez, pererabotka nefli, uglya i prirodnoy gaza)* [Thermodynamics of Chemical Processes (Petrochemical Synthesis, Processing of Oil, Coal and Natural Gas)]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 464 p.
20. Bodrov I.M., Apel'baum L.O., Temkin M.I. [Kinetics of the Reaction of Methane with Water Vapor Catalyzed by Nickel on a Porous Carrier]. *Kinetics and Catalysis*, 1967, vol. 8, no. 4, pp. 821–828. (in Russ.)
21. Ravel' A.A., Ponomareva A.M. (Eds.) *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin. Izd. 8-e pererab.* [A Short Reference Book of Physical and Chemical Quantities. Ed. 8th Draft]. Leningrad, Khimiya Publ., 1983, 232 p.

Received 15 January 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Термохимический реактор восстановительных атмосфер с окислением части продуктов паровой конверсии метана / А.М. Дубинин, Е.В. Черепанова, В.Г. Тупоногов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Энергетика». – 2018. – Т. 18, № 1. – С. 12–20. DOI: 10.14529/power180102

FOR CITATION

Dubinin A.M., Cherepanova E.V., Tuponogov V.G., Gritsuk S.A., Emel'yanova A.A. Reducing-Atmosphere Thermochemical Reactor with Partial Oxidation of Methane Steam Reforming Products. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Power Engineering*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 12–20. (in Russ.) DOI: 10.14529/power180102