



УДК 519.7:66.07:547.211

Е.В. Писаренко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

АНАЛИЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА В ПРОИЗВОДСТВЕ ВОДОРОДА

Experimental studies of high pressure catalytic processes of natural gas conversion to synthesis gas were carried out. The reaction mechanism of steam methane reforming was suggested. Kinetic model corresponding to the mechanism proposed was developed. Unknown model parameters were estimated by least squares method. A good agreement was shown between the model predicted and experimental results obtained in plug flow reactor in a wide range of temperatures of 750-1050 °C, pressures of 0.1-4.5 MPa, and volumetric flow rates of 400 – 1200 h⁻¹. A Bartlett criterion was used to prove the adequacy of given kinetic model to experimental data. The model of catalytic reactor of synthesis gas production was suggested and the design of pilot-scale reactor with syngas productivity of 2000000 m³/year was calculated. Energy-saving chemical technological scheme of the process of syngas production was proposed.

Проведено экспериментальное изучение каталитических процессов конверсии природного газа в синтез-газ при высоком давлении. Предложен механизм реакции паровой конверсии метана и построена соответствующая ему кинетическая модель. Методом наименьших квадратов оценены кинетические константы модели. Показано соответствие модели результатам эксперимента, проведенного в проточном реакторе в широком интервале температур 750-1050 °C, давлений 0.1-4.5 МПа, объемных скоростей потока 400-1200 ч⁻¹. По критерию Бартлетта проверена адекватность кинетической модели экспериментальным данным. Предложена модель каталитического реактора получения синтез-газа и рассчитаны основные габариты опытно-промышленного реактора производительностью 2000000 м³/год по синтез-газу. Предложена энергосберегающая химико-технологическая схема процесса получения синтез-газа.

К настоящему времени имеется значительное число работ, посвященных изучению механизма и кинетики реакций паровой конверсии метана [1-3]. Однако до сих пор не созданы надежные кинетические модели этой реакции с высокой точностью прогнозирующие статику и динамику химических превращений рассматриваемой реагирующей системы, особенно в области высоких давлений, превышающих величину 4 МПа. Для построения кинетических моделей для области высоких давлений предложен 11-стадийный механизм реакции паровой конверсии метана [4]. Построена соответствующая ему кинетическая модель, с высокой точностью отражающая экспериментальные данные в интервале давлений в реакторе от 0.1 до 4.5 МПа, температур реакционной зоны от 750 °C до 1050 °C, и объемной скорости потока от 400 до 1200 ч⁻¹.

При выводе кинетической модели использовали метод Хориути. Так как ранг подматрицы B_6 стехиометрической матрицы B равен 9, то в соответствии с правилом Хориути имеем $P = Q - \text{rg}(B_6)$ независимых маршрутов реакции и соответственно P -векторов стехиометрических чисел (в данном случае $P = 2$), которые позволяют рассчитать матрицу B_{ii} итоговых уравнений реакции размерности $P \times n$, где n -число небоденштейновских веществ. Рассчитывается вектор скоростей по маршрутам \mathbf{r} являющийся функцией от компонентов векторов скоростей стадий и, следовательно, функцией от



концентраций небоденштейновских веществ и кинетических констант. Следовательно, кинетическая модель для маршрутов $N_{(1)}$ и $N_{(2)}$ имеет вид:

$$\mathbf{R}_{n,5 \times 1}^{\varepsilon} = \mathbf{B}_u^T \cdot \mathbf{r}_{2 \times 1} \quad (1)$$

При этом для различных векторов стехиометрических чисел будут различные выражения (1), т.е. различные системы алгебраических и/или дифференциальных уравнений. Объем кинетического эксперимента, как и область экспериментирования, ограничены и поэтому не все константы допускают оценку. На следующем этапе изучения кинетики химической реакции определяли количество констант (или их комбинаций), допускающих оценку. Для решения этой задачи рассчитывался детерминант информационной матрицы r -ой многооткликной модели $\det M_r(\varepsilon)$ или его миноры в точках плана ε в выбранной области экспериментирования G , т.е.

$$\det M_r(\varepsilon) = \sum_{i=1}^{m_1} \sum_{j=1}^{m_1} \sigma^{ij} X_{ri}^T X_{rj} \quad (2)$$

где $X_{rj} = \left\{ \frac{\partial \eta_{rj}}{\partial \theta_{rk}} \right\}$ – элемент матрицы X_{rj} , η_{ri} – значение i -го реагента в r -ой модели;

θ_{rk} – значение k -ой константы в r -ой модели; m_1 – число опытов;

$M_r(\varepsilon)$ – информационная матрица плана эксперимента для r -ой модели;

$\Sigma = \{\sigma_{ij}\}$ – дисперсионно-ковариационная матрица наблюдений; σ^{ij} – элемент матрицы Σ^{-1} ; ε – план эксперимента.

Вычисляли наибольшего порядка минор M_{r_1} информационной матрицы $M_r(\varepsilon)$, затем строили плотность распределения $\det M_{r_1}(\varepsilon)$ и проверяли гипотезу о том, что определитель выбранного минора статистически значимо отличается от нуля. Если это утверждение верно, то по вычисленному минору определяются константы модели (или их комбинации), допускающие оценку. Численные значения констант оценивались с использованием метода наименьших квадратов. По критерию Бартлетта проверена адекватность предложенной модели экспериментальным данным.

Модель трубчатого каталитического реактора паровой конверсии метана представима в виде:

$$\frac{dn_{CH_4}}{dl} = -S_t \rho_B r^{(1)} \eta_{CH_4} \quad (3)$$

$$\frac{dn_{CO}}{dl} = S_t \rho_B (r^{(1)} - r^{(2)}) \eta_{CO} \quad (4)$$

$$\frac{dT}{dl} = \frac{\rho_B}{C_p \rho u_s} \left((-\Delta H_1) \eta_1 r^{(1)} + (-\Delta H_2) \eta_2 r^{(2)} \right) - \frac{4K_T}{d_t} (T - T_f) \quad (5)$$

$$(n_{H_2O} - n_{0_{H_2O}}) = 2(n_{CH_4} - n_{0_{CH_4}}) + (n_{CO} - n_{0_{CO}}) \quad (6)$$



$$(n_{H_2} - n_{0_{H_2}}) = -4(n_{CH_4} - n_{0_{CH_4}}) - (n_{CO} - n_{0_{CO}}) \quad (7)$$

$$(n_{CO_2} - n_{0_{CO_2}}) = -(n_{CH_4} - n_{0_{CH_4}}) - (n_{CO} - n_{0_{CO}}) \quad (8)$$

$$r^{(1)} = \frac{k_{+5}K_{(1)}K_{(2)}K_{(3)}K_{(4)}(K_{(10)})^{1.5} \frac{P_1P_2}{P_3^2} - \frac{k_{-5}k_{-6}}{k_{+6}K_{(7)}K_{(10)}} P_3P_4}{\left(1 + K_{(1)}P_1 + K_{(4)}\frac{P_2}{P_3} + (K_{(9)})^{-1}P_5 + (K_{(11)})^{-1}P_3\right)^2} \quad (9)$$

$$r^{(2)} = \frac{k_{+8}K_{(4)}(K_{(7)})^{-1} \frac{P_2P_4}{P_3} - \frac{k_{-8}}{K_{(9)}} P_5}{\left(1 + K_{(1)}P_1 + K_{(4)}\frac{P_2}{P_3} + (K_{(9)})^{-1}P_5 + (K_{(11)})^{-1}P_3\right)^2} \quad (10)$$

$$u_s = u_{s0} \left(\frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} \right) \left(1 + \frac{\sum_{i=1}^m n_i(l)}{\sum_{i=1}^m n_{i0}} \right) \quad (11)$$

Начальные условия:

$$l = 0 \quad n_{CH_4}(0) = n_{0_{CH_4}}; \quad n_{H_2O}(0) = n_{0_{H_2O}}; \quad n_{H_2}(0) = n_{0_{H_2}}; \\ n_{CO}(0) = n_{0_{CO}}; \quad n_{CO_2}(0) = n_{0_{CO_2}}; \quad T(0) = T_0 \quad (12)$$

где C_p – теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг К); d_t – диаметр трубки реактора, м; K_T – коэффициент теплопередачи, Дж/м²сК; l – текущая длина реактора, м; n_i – мольный поток i -го реагента в реакторе, кмоль/с; n_{i0} – мольный поток i -го реагента на входе в реактор, кмоль/с; P_i – парциальное давление i -го реагента, МПа; $r^{(u)}$ – скорость химической реакции по u -му маршруту, кмоль/(кг*с); $R_i^B(c, T)$ – скорость изменения концентрации i -го вещества, кмоль/(кг*с); S_t – площадь сечения трубки реактора, м²; T – температура газа в реакторе, К; T_0 – температура газа на входе в реактор, К; T_f – температура горячего теплоносителя, К; u_s – линейная скорость потока в трубке реактора, м/с; u_{s0} – линейная скорость потока на входе в трубку реактора, м/с; η_{CH_4} – фактор эффективности зерна для метана; η_{CO} – фактор эффективности зерна для оксида углерода; η_u – фактор эффективности u -ой реакции по маршруту; ΔH_u – тепловой эффект u -ой итоговой реакции по



маршруту, Дж/кмоль; ρ_B – плотность катализатора, кг/м³; ρ – плотность реакционной смеси, кг/м³.

По модели реактора (3)–(12) проведены расчеты режимов работы реактора в диапазоне давлений 0.1 – 4.5 МПа и температур в реакционной зоне 750 – 1050 °С. По модели рассчитаны основные габариты опытно-промышленного реактора производительностью по синтез-газу – 2 000 000 м³/год. С использованием результатов моделирования работы реактора рассчитаны материальные потоки работы химико-технологической схемы паровой конверсии метана.

Работа выполнялась в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Государственный контракт П1550).

Библиографические ссылки

1. Jarosch K. Modelling the catalytic steam reforming of methane: discrimination between kinetic expressions using sequentially designed experiments. / Jarosch K.; Solh T. El; H. I. de Lasa//Chem. Eng. Sci., 2002. V. 57. P. 3439.
2. Choudhary T.V. Stepwise methane steam reforming: a route to CO-free hydrogen / T.V. Choudhary, D.W. Goodman.//Cat. Lett., 1999. V. 59. P. 93.
3. Froment G.F. Production of synthesis gas by steam- and CO₂-reforming of natural gas. / G.F. Froment. //J. Molec. Cat. A: Chemical, 2000. V.163. P. 147.
4. Писаренко, Е.В. Исследование кинетики реакции паровой конверсии метана. / Е.В. Писаренко, С.В. Белянина. // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. [под ред. П.Д. Саркисова и В.Б. Сажина]; / РХТУ им. Д.И. Менделеева М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. Том XXI. № 1. С. 17-20.

УДК 519.7(665.612.3+661.721)

Е.В. Писаренко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА БЕЗ РЕЦИКЛА ПО СЫРЬЮ

Simulation and modeling of the processes of methanol production from syngas and syngas production from natural gas has been carried out. Energy and resource-saving process scheme of methanol production from natural gas has been suggested. Three reactor methanol unit providing 75-80 % conversion of syngas was calculated. Raw methanol contained 94-99 % mass. of desired product. It was shown that process implementation resulted in sharp decrease in raw materials and energy consumption.

Проведено моделирование процессов получения метанола из синтез-газа и получения синтез-газа из природного газа. Предложена энерго- и ресурсосберегающая схема