

Experimental Study and Modelling of Autothermal Three-Reforming Process

Anastasiya Tkachenko, Yuriy Beznosyk

Department of Chemical Technology Processes Cybernetics,
National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnic
Institute", 37 Peremoha Ave., Kyiv, UKRAINE,
E-mail: mojijj@yandex.ru

Methane three-reforming process is a combination of carbon dioxide reforming, steam reforming and partial methane oxidation in a single reactor for effective production of useful, from the industrial point of view, synthesis gas (H_2 and CO).

Since the variability of process conditions leads to different composition of gas mixture, the problem of the gas mixture equilibrium state modelling is of topicality. Another important issue is the calculation of process conditions (the composition of gas mixture and temperature) which would provide the process behaviour close to autothermal conditions.

The objective of the present work is experimental study and development of a mathematical model describing equilibrium process of methane three-reforming based on contact time, the search for the autothermal conditions of the process and the determination of an optimal catalyst for the process.

In order to achieve the goal, the following scientific and technical tasks have been solved: study of the state-of-the-art of modelling of the process of methane three-reforming and closely related processes of oxidation conversion of methane; experimental study of several catalyst samples via collecting data on methane and carbon dioxide conversion in order to find the optimal catalyst; the development of a mathematical model for the calculation of the methane three-reforming process equilibrium and determination of autothermal conditions; the development of the software module for the calculations of methane three-reforming mathematical model.

The scientific novelty of the work is a developed mathematical model of methane three-reforming autothermal process, which allows calculating the process equilibrium based on contact time and determining the conditions for autothermal process; based on the experimental results, the optimal catalyst was selected.

*Translated by Polyglot Translation Bureau
<http://www.polyglot-lviv.com>*

Експериментальні дослідження та моделювання автотермічного процесу три-риформінгу

Анастасія Ткаченко, Юрій Безносик

Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів,
Національний технічний університет України "Київський
політехнічний інститут", УКРАЇНА, м. Київ,
пр. Перемоги, 37, E-mail: mojijj@yandex.ru

Три-риформінг – це комбінація риформінгу, парового риформінгу та часткового окислення метану у реакторі для виробництва синтез-газу. Розглянуто результати експериментальних досліджень, вибір оптимального каталізатору, математичну модель три-риформінгу синтез-газу. Математична модель дозволяє оцінювати вплив факторів (температури, концентрації компонентів) на процес та порівнювати експериментальні результати роботи з метою впливу різних факторів на активність та селективність процесу.

Ключові слова – математичне моделювання, кінетика, каталіз, хімічна рівновага, константа рівноваги, три-риформінг, метан, синтез – газ.

I. Вступ

Існуючі на сьогоднішній день три методи окисної конверсії метану: парціальне окислення (ПОМ), вуглекислотний риформінг (ВКМ) та парова конверсія (ПКМ) метану мають ряд недоліків.

Запропонований процес три-риформінгу метану (ТРМ) дозволяє уникнути або знизити вплив цих недоліків. Так, процес CO_2 риформінгу та парова конверсія метану не дозволяє отримати співвідношення H_2/CO потрібне для основних синтезів (виробництво метанолу та синтез Фішера-Тропша), або потребує подальшої обробки синтез-газу на відміну від ТРМ. Процес ТРМ на підставі показників меншої кількості затрачуваної енергії і меншої кількості чистого CO_2 є найкращим процесом для отримання синтез-газу зі співвідношенням H_2/CO 1,5 – 2. Поєднання ПОМ, ПКМ та ВКМ дає можливість вирішити проблему утворення вуглецю, яка є характерною для вуглекислотного риформінгу.

Процес три-риформінгу метану є багатокомпонентним цільовим процесом отримання водню та монооксиду вуглецю, що поєднує екзо- та ендотермічні процеси. Оскільки варіативність умов перебігу забезпечує різноманітний склад газової суміші то актуальною є проблема моделювання (розрахунку) рівноважного складу газової суміші. Також є дуже важливим питання розрахунку умов процесу (склад газової суміші та температура), які б забезпечували перебіг процесу наближеного до автотермічного. На даний момент не існує жодної моделі процесу три-риформінгу метану на структурованих блочних каталізаторах.

В даній роботі було досліджено структуровані блочні каталізатори шляхом проведення експериментальних досліджень. В результаті чого було підібрано оптимальний каталізатор за експериментальними резуль-

татами конверсії метану, для процесу три-риформінгу. Запропонована математична модель реалізована в комп'ютерно-інтегрованому середовищі, вона описує алгоритм розрахунку рівноважного складу компонентів в процесі в умовах близьких до адіабатичних.

Три-риформінг це синергетична комбінація ендотермічного CO₂ риформінгу, парового риформінгу і екзотермічного парціального окислення метану в простому реакторі [1,2]:



Поняття три-риформінгу з використання димових газів було вперше запропоновано в 1999 році.

Поєднання вуглецевого риформінгу та парової конверсії дає можливість отримати синтез-газ із заданим співвідношенням H₂/CO для синтезу метанолу і Фішера-Тропша. Суміш двох процесів дозволить вирішити проблему з утворення вуглецю. Інтеграція парового риформінгу і часткове окислення метану з CO₂ риформінгом може значно зменшити або усунути завуглецювання каталізатора, таким чином збільшиться тривалість роботи каталізатора та ефективність процесу. Таким чином, 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.

II. Експериментальне дослідження процесу три-риформінгу метану

Лабораторні дослідження проводились на лабораторній установці, змонтованій у відділі «Окисно-відновних процесів» на базі Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського Національної Академії Наук України.

Дослідження проводили в проточному реакторі при атмосферному тиску. Реакційну суміш пропускали крізь каталізатору. Експеримент проводився на нікелевих каталізаторах, в яких носій представляє собою синтетичний кордієрит у вигляді блоків стільникової структури. Хімічний склад кордієриту: 2Al₂O₃·2MgO·5SiO₂.

В процесі експерименту, шляхом визначення степені перетворення метану при різних температурах, було досліджено каталітичну активність різних зразків каталізаторів (таблиця).

Об'ємна швидкість реактивної суміші складала 12000 год⁻¹. При вивченні процесів окиснення метану

використовували газову суміш наступного складу (% об.): 5% – CH₄, 0 ÷ 2% – O₂, 0 ÷ 9% – H₂O, 0 ÷ 6% – CO₂ та Ar. Аналіз продуктів реакції виконували на газовому хроматографі Цвет-800.

Каталізатори, що використовувались в експерименті

№ зразка	Склад каталізатора
1	4,7%NiO+3,8%Al ₂ O ₃ /кордієрит
2	5%NiO+4%Al ₂ O ₃ +0,9%Na ₂ O/кордієрит
3	4,8%NiO+3,9%Al ₂ O ₃ +0,9%MgO/кордієрит
4	5%NiO+4%Al ₂ O ₃ +1%La ₂ O ₃ /кордієрит
5	5,1%NiO+4,1%Al ₂ O ₃ +0,9%CeO ₃ /кордієрит

Досліджували залежність конверсії метану і конверсії діоксиду карбону від температури, складу вихідної газової суміші, від концентрації водяної пари в вихідній газовій суміші. Далі приведені експериментальні залежності для каталізатора 4 (таблиця).

На рис. 1 приведені отримані експериментальні залежності конверсії метану (X(CH₄)) та конверсії діоксиду карбону (X(CO₂)) від температури в процесі тририформінгу метану на 5%NiO+4%Al₂O₃+1%La₂O₃/кордієрит зразку каталізатора.

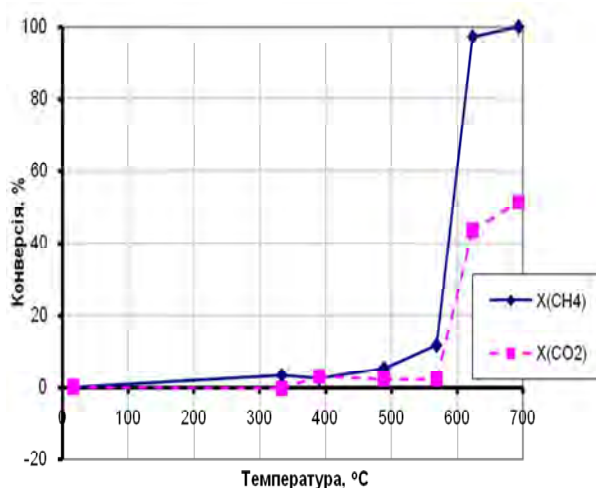


Рис. 1. Залежності конверсії метану X(CH₄) та конверсії діоксиду карбону X(CO₂) від температури в процесі три-риформінгу метану

На рис. 2 приведені експериментальні дані конверсії метану від складу вихідної газової суміші в процесі три-риформінгу метану на каталізаторі 5%NiO+4%Al₂O₃+1%La₂O₃/кордієрит.

На рис. 3 приведені експериментальні дані конверсії метану від концентрації водяної пари в вихідній газовій суміші.

На рис. 4 приведені експериментальні дані для побудови залежності співвідношення H₂:CO на виході від концентрації водяної пари в вихідній газовій суміші.

На рис. 5 приведені експериментальні дані конверсії метану від температури для різних каталізаторів. В процесі три-риформінгу метану за наявності навіть невеликої кількості кисню (концентрація близько 1% об.) при

низьких температурах 4,7%NiO+ 3,8%Al₂O₃/кордієрит катализатор є малоактивним (рис.5).

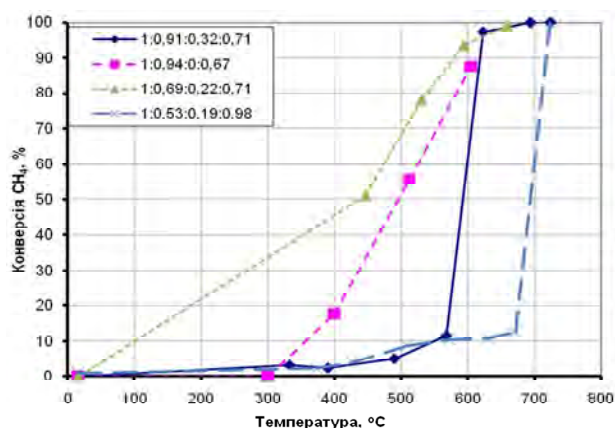


Рис. 2. Залежності конверсії метану від складу вихідної газової суміші

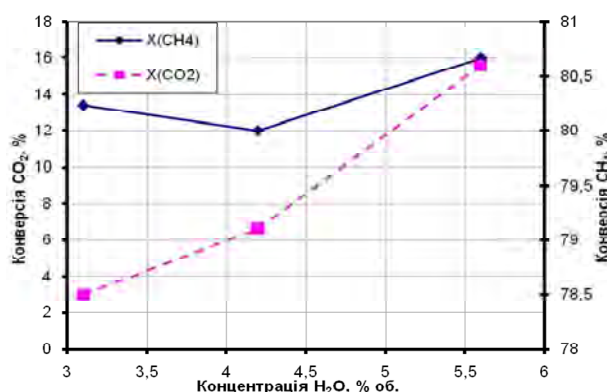


Рис. 3. Залежності конверсії метану та діоксиду карбону від концентрації водяної пари в вихідній газовій суміші при 6,05% об. CH₄; 3,74% об. CO₂; 1,36% об. O₂, T=558°C

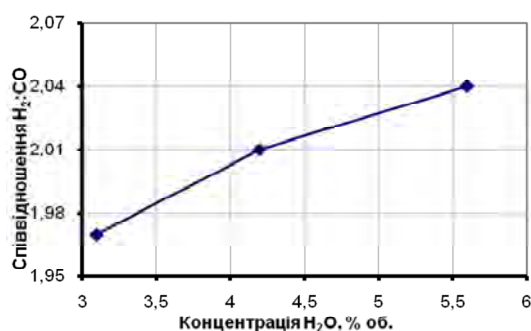


Рис. 4. Залежність співвідношення H₂:CO від концентрації водяної пари в вихідній газовій суміші а при 6,05% об. CH₄; 3,74% об. CO₂; 1,36% об. O₂, T=558°C

Експериментальні дослідження показали, що максимальна конверсія метану склала 19,8% при температурі 712°C. Падіння активності катализатора можна пов'язати з окисненням металічного нікелю, при якому відбувається дисоціативна адсорбція метану. Додавання водяної пари сприяє росту конверсії метану та профілактиці завуглецювання поверхні катализатора. Тому для стабільної роботи катализатора та досягнення високих степенів перетворення метану

необхідно звести до мінімуму концентрацію кисню в вихідній газовій суміші. Зменшення концентрації кисню в вихідній газовій суміші сприяє підвищенню конверсії водню на виході та підвищенню селективності по H₂. При на дуже високих температурах (>720°C) катализатор працює нестабільно, що може бути пов'язано з протіканням реакції крекінгу метану.

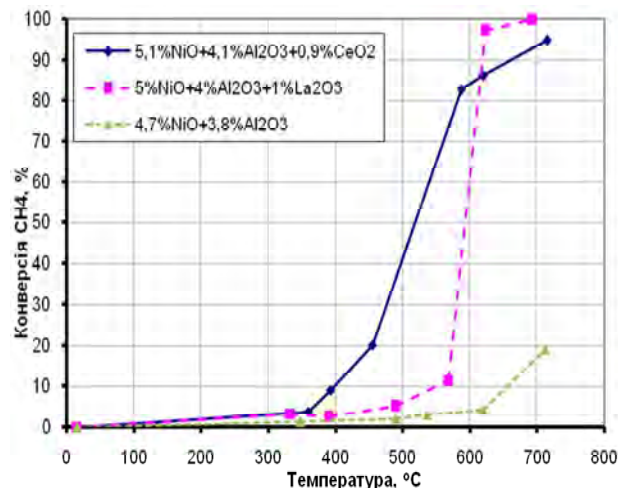


Рис. 5. Залежності конверсії метану від температури для різних катализаторів

Дослідження процесу на La-вмісному катализаторі показали, що при зростанні концентрації кисню в реакційній суміші від 0 до 1,92% об. зростала конверсія метану від 87 до 100%, та конверсія CO₂ – від 45,9 до 51,4%. Зміна концентрації водяної пари практично не впливала на конверсію метану. При сумарному надлишку окисників 20% відносно стехіометричної суми катализатор проявляє високу активність і концентрації реагентів близькі до рівноважних. Збільшення співвідношення вуглекислий газ : метан та відсутність кисню у вихідній газовій суміші сприяють зниженню температури запалювання катализатора.

Як показали дослідження різних зразків катализаторів, найкращім є 5%NiO + 4%Al₂O₃ + 1%La₂O₃/кордієрит катализатор, 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 катализатор 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.

III. Кінетика процесу

Процес три-риформінгу метану включає в себе основні реакції (1– 4) та декількох побічних реакцій. Кінетика цих реакцій описується наступними кінетичними рівняннями:

$$r_1 = k_+ p_{CH_4} p_{CO_2} - \frac{k_-}{K_{p1}} p_{CO}^2 p_{H_2}^2$$

$$r_2 = k_+ p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{k_-}{K_{p2}} p_{CO} p_{H_2}^3$$

$$r_3 = k_+ p_{CH_4} p_{O_2}^{1/2} - \frac{k_-}{K_{p3}} p_{CO} p_{H_2}^2$$

$$r_4 = k_+ p_{CH_4} p_{O_2}^2 - \frac{k_-}{K_{p4}} p_{CO_2} p_{H_2O}^2$$

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

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 $P = \text{const}$:

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

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:

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

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.

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

Проведені експериментальні дослідження процесу три-риформінгу на різних катализаторах. 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.

Література

- [1] Ткаченко, А. Моделювання процесу каталітичного три-риформінгу метану [Текст] / Перша міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та хімічні технології 2010» (ССТ-2010). 25 – 27 листопада 2010. – Львів, 2010. – 196 – 197.
- [2] Halman, M., Steinfeld A. Methanol, hydrogen, or ammonia production by tri-reforming of flue gases from coal- and gas-fired power station. [Текст]/ M. Halman, A. Steinfeld – In: Proceedings of the ECOS2004 Conference, July 7-9, 2004. – Guanajuato, Mexico, 2004. – p. 1117-1128.