

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕМБРАННОГО РЕАКТОРА КИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

АННОТАЦИЯ

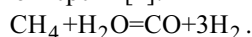
Реализованы одно- и трехмерная модели мембранного реактора кислородной конверсии метана. Приводятся результаты численного моделирования по одно- и трех- мерной моделям. Проведено сравнение получаемых результатов по двум представленным моделям.

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Конверсия метана

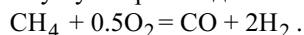
Каталитическая конверсия метана в синтез-газ (смесь оксида углерода и водорода) играет важную роль в химической промышленности, продукты конверсии выступают в роли сырья во многих технологически важных процессах. Одной из областей использования синтез-газа является синтез метанола и синтез Фишера-Тропша для производства жидких топлив, олефинов и кислородсодержащих соединений. Водород, входящий в состав синтез-газа, может быть отделен и использован в водородной энергетике, например, в производстве топливных элементов.

В настоящее время наиболее распространенным процессом конверсии метана является паровая конверсия [1]:



Однако слабая селективность образования оксида углерода в данном процессе приводит к невозможности его применения в процессах синтеза Фишера-Тропша и метанола. Для получения необходимого соотношения водорода к оксиду углерода (моль H_2 / моль $\text{CO} \approx 2$) паровую конверсию часто проводят с разбавлением метана диоксидом углерода (пароуглекислотная конверсия).

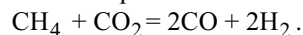
Значительное число исследований посвящено парциальному окислению метана как альтернативному пути производства синтез-газа:



Этот процесс обладает высокой эффективностью и селективностью в образовании оксида углерода. Однако экзотермичность процесса горения метана приводит к появлению локализованных мест перегрева слоя катализатора. Снятие тепла в реакторе является довольно сложной задачей, это связано в первую очередь с большими размерами самого аппарата. Решение этой проблемы заключается в использовании благородных металлов, нанесенных на поверхность монолитной подложки, и проведение процесса горения метана при очень маленьких временах контакта.

Еще одним способом конверсии метана в синтез-газ, обладающий приемлемым отношением

водорода к оксиду углерода, является углекислотная конверсия:



Впервые этот способ конверсии был использован для производства синтез-газа процесса Фишера-Тропша.

1.2. Мембранный реактор

В настоящее время появляется все больше работ, посвященных парциальному окислению метана в мембранном реакторе. Основными преимуществами мембранных реакторов являются: контроль подачи реагентов в реактор, приводящий к уменьшению локальных перегревов и неблагоприятных побочных реакций; отделение примесей, содержащихся в исходном газе; малая стоимость мембран и капитальных вложений; простота масштабирования. Мембраны в таких реакторах служат для выделения кислорода из воздуха. В качестве таких мембран используются ионопроводящие керамические мембраны основанные на перовските [2].

2. МОДЕЛЬ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ

2.1. Уравнения тепло- и массопереноса в мембранном реакторе

Мембранный реактор является реактором трубчатого типа. Рассматривается простой реактор: керамическая трубка – мембрана вставлена во внешний металлический кожух. Принципиальная схема мембранного реактора показана на рис. 1. Метан проходит через слой засыпки катализатора. Кислород, проходя по межтрубному пространству, поступает через мембрану в слой засыпки катализатора. Рассматривается трехмерная нестационарная модель мембранного реактора.

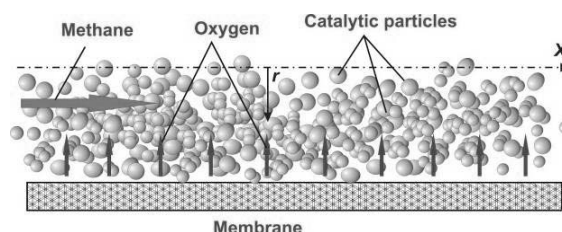


Рис. 1. Принципиальная схема каталитического мембранного реактора парциального окисления метана

В общем случае уравнение переноса скалярной величины имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{q} = S_\phi, \quad (1)$$

где

$$\phi = \begin{pmatrix} 1 \\ u \\ T \\ \omega \end{pmatrix}; q = \begin{pmatrix} \rho u \\ \rho \bar{u} u - \mu \nabla u \\ \rho \bar{u} T - \lambda \nabla T \\ \rho \bar{u} \omega - D \nabla \omega \end{pmatrix}; S_\phi = \begin{pmatrix} 0 \\ -\nabla p + S_u + G_u \\ S_T \\ R_\omega \end{pmatrix}.$$

Для получения одномерной модели проинтегрируем уравнение (1) по поперечному сечению реактора, в результате получаем следующую систему уравнений:

уравнение изменения давления по длине реактора:

$$\frac{dp}{dx} = - \frac{dp}{dx} \Big|_{Bed} - \frac{2\pi(r_o + r_i)}{S_i} \rho_m u_m^2 \frac{\xi}{8} - \frac{4\pi r_i}{S_i} u_m j_{O_2} \mu_{O_2},$$

где $\frac{dp}{dx} \Big|_{Bed}$ — дополнительное трение, связанное

с частицами катализатора, учитывается с помощью аппроксимации Эргуна

$$\frac{\partial p}{\partial x} \Big|_{Bed} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{u_m \eta_m}{d^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_m u_m^2}{d};$$

уравнение изменения температуры по длине реактора с учетом химических реакций:

$$\rho_m c_{pm} u_m \frac{dT_m}{dx} = \frac{2\pi r_i}{S_i} j_{O_2} \mu_{O_2} c_{pO_2} (T_w^\circ - T_m) + \frac{2\pi r_i}{S_i} \frac{\lambda_{eff}}{\Delta \theta} Nu(Re_o, Pr_m) (T_w^\circ - T_m) + n_p s_p \frac{\lambda_m}{d} Nu(Re_p, Pr_m) (T_o - T_m) + Q_R.$$

уравнения изменения концентраций реагентов: для любого реагента в реакторе получаем следующее уравнение:

$$u_m \frac{d[X_i]_m}{dx} = n_p s_p J_i.$$

Так как кислород попадает внутрь через мембрану, то необходимо также учесть массовый поток кислорода через мембрану:

$$u_m \frac{d[O_2]_m}{dx} = n_p s_p J_{O_2} + \frac{2\pi r_i}{S_i} j_{O_2}.$$

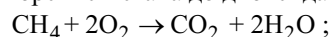
2.2. Модель химической кинетики парциального окисления метана

Для замыкания модели реактора в данной работе выбрана сравнительно простая кинетическая модель парциального окисления метана. Данная модель позволяет описывать основные эффекты, протекающие при каталитическом окислении метана, в рамках системы дифференциальных уравнений малой размерности.

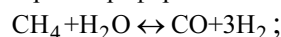
В данной работе мы использовали модель, предложенную Кирилловым и др. [3]. В этой мо-

дели учитываются только газовые реагенты. В нее входят следующие уравнения реакций:

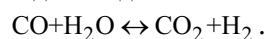
горение метана до диоксида углерода:



паровой реформинг:



водяной сдвиг



Динамика изменения молярной концентрации реагентов описывается как:

$$J_i = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{d}{6} R_i.$$

Тепловой источник, входящий в состав уравнения изменения температуры по длине реактора и связанный с химическими превращениями, выражается через скорости химических реакций:

$$Q_R = (1-\varepsilon) \sum_i R_i \Delta H_i.$$

3. РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

3.1. Решение системы в одномерной постановке задачи

В одномерной постановке система дифференциальных уравнений является системой обыкновенных дифференциальных уравнений. Для ее решения использовался стандартный алгоритм решения систем жестких дифференциальных уравнений RADAU5.

3.2. Решение системы в трехмерной постановке задачи

Для решения уравнения переноса скалярной величины использовался метод конечных объемов. В работе использовалась формулировка, предложенная Дейтом и др. [4], для решения уравнений переноса на неструктурированных сетках.

Полученные для каждого уравнения переноса системы алгебраических уравнений решаются методом бисопряженных градиентов с предобуславливанием.

Для решения уравнения неразрывности используется метод дробных шагов второго порядка точности:

на первом шаге оценивается скорость смеси газов с «половинным» перепадом давления;

на втором шаге из уравнения давления определяется давление в реакторе на следующем временном шаге;

на третьем шаге рассчитывается окончательная скорость газа с учетом найденного давления.

Для решения уравнения концентраций также используется метод дробных шагов первого порядка. Уравнение расщепляется по процессам: сначала рассчитывается конвективно-диффузионный перенос, затем изменение концентраций в результате химических превращений.

Для расчета изменения концентраций в результате химических превращений решается система жестких дифференциальных уравнений для каждого конечного объема, здесь так же как и в одномерной модели, используется метод RADAU5.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

4.1. Результаты трехмерного моделирования

В качестве примера приведены результаты моделирования реактора длиной 100 мм, диаметром мембранной трубки 10 мм и внешним диаметром реактора 20 мм. Поток метана на входе в реактор 10^{-6} кг/с, расход воздуха 10^{-5} кг/с. Проницаемость мембраны — $2,4 \cdot 10^{-4}$ кг / (м²·с). Давление в реакторе 1 атм. Температура проведения процесса 1073 К. Температура газов на входе в реактор: 873 К — поток метана, подаваемый внутрь мембранной трубки, 873 К — поток воздуха, подаваемый во внешний объем реактора.

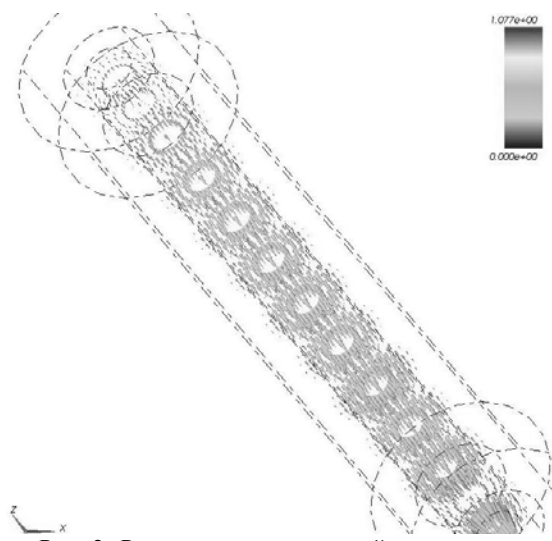


Рис. 2. Распределение скоростей внутри реактора мембранной конверсии метана

4.2. Сравнение одномерной и трехмерной моделей

Для сравнительного анализа двух моделей реакторов (одномерного и двухмерного) рассматриваются две различные длины - 0.1 м, 0.5 м. В обоих случаях температура была равна 1073 К, давление — 1 атм. Массовый поток метана в первом варианте равен $1.0 \cdot 10^{-6}$ кг/с и $2.5 \cdot 10^{-6}$ кг/с во втором случае.

Из рис. 3 видно, что в случае маленькой длины реактора кривые, соответствующие распределению мольных долей по длине реактора, близки друг к другу. Однако рис. 4 показывает, что полученное температурное поле более гладкое в случае трехмерной модели. Этот результат вызван диффузионным переносом в радиальном направлении реактора. Предсказание температурных полей в реакторе более корректно в случае трехмерной модели реактора. Мольное отношение

CO/H₂ в случае трехмерной модели ниже, чем в одномерном случае (рис. 5).

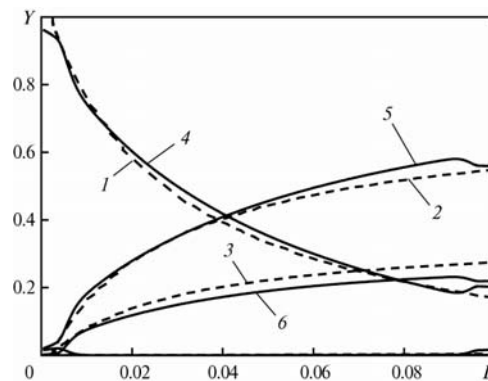


Рис. 3. Распределение веществ (мольные доли) вдоль длины реактора: штриховая линия — одномерная модель; сплошная линия — трехмерная модель; 1,4 — мольная доля метана; 2,5 — мольная доля водорода; 3,6 — мольная доля монооксида углерода

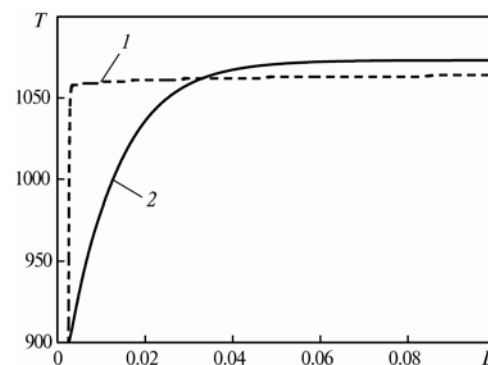


Рис. 4. Температурный профиль по длине реактора: штриховая линия — одномерная модель (1), сплошная линия — трехмерная модель (2)

Отличие в распределении концентраций наблюдается для реактора длиной 500 мм (рис. 6). Этот эффект объясняется конвективно — диффузионным переносом в радиальном направлении. Картина изменения температуры газа по длине реактора такая же, как и в первом случае (рис. 7).

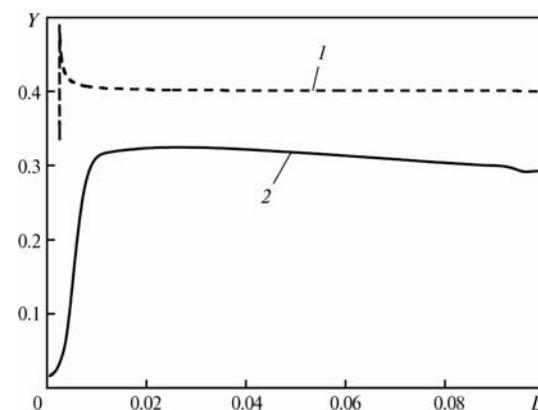


Рис. 5. Мольное соотношение CO/H₂: штриховая линия (1) — одномерная модель, сплошная линия (2) — трехмерная модель

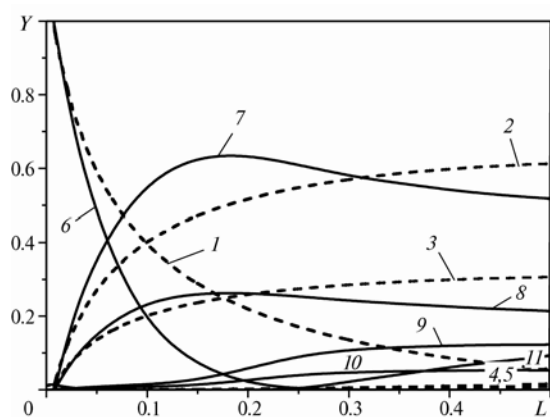


Рис. 6. Распределение веществ (мольные доли) вдоль длины реактора: сплошная линия — трехмерная модель; штриховая линия — одномерная модель; 1,6 — мольная доля метана; 2,7 — мольная доля водорода; 3,8 — мольная доля монооксида углерода; 4,9 — мольная доля воды; 5,10 — мольная доля диоксида углерода; 11 — мольная доля кислорода

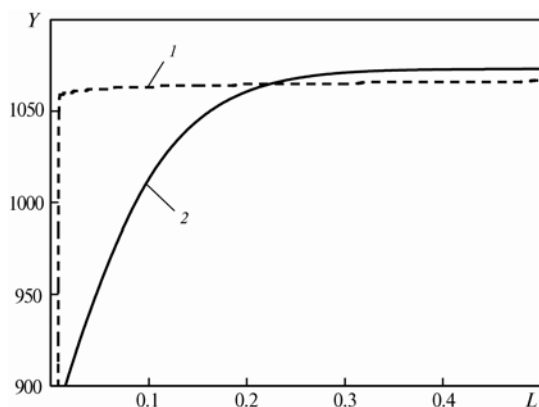


Рис. 7. Температурный профиль вдоль реактора: сплошная линия — трехмерная модель (2); штриховая линия — одномерная модель (1)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе упрощенной кинетики каталитических реакций разработана математическая модель мембранного реактора парциального окисления метана. Представлены результаты расчетов и анализ одно- и трехмерной моделей.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

ρ — плотность вещества, $\text{кг} / \text{м}^3$;
 ϕ — скалярная величина;
 t — время, с;
 q — перенос скалярной величины;

S — внутренние источники;
 u — скорость газа, м/с;
 T — температура, К;
 ω — массовая доля вещества;
 μ — динамическая вязкость, Па·с;
 η — кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$;
 λ — коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$;
 D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;
 p — давление в реакторе, Па;
 G — сила притяжения, $\text{Н}/\text{м}^3$;
 R — скорость химической реакции, $\text{кг}/(\text{м}^3\cdot\text{с})$;
 c_p — изобарическая теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$;
 ε — порозность слоя засыпки катализатора;
 ξ — коэффициент сопротивления;
 L — координата по длине реактора, м;
 r — координата по радиусу реактора, м;
 d — диаметр, м;
 X — мольная концентрация, $\text{моль} / \text{м}^3$;
 Y — мольная доля;
 J — массовый поток, $\text{кг} / (\text{м}^3\cdot\text{с})$;
 Nu — критерий Нуссельта;
 Re — критерий Рейнольдса;
 Pr — критерий Прандтля;
 Q_R — объемный источник тепла за счет химических реакций, $\text{Вт} / \text{м}^3$;
 ΔH — энтальпия реакции, $\text{Дж} / \text{моль}$.
 Индексы:
 i — порядковый номер реагента в смеси;
 m — осреднение по сечению реактора;
 p — частица катализатора;
 eff — эффективная величина;
 w — стенка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rostrup-Nielsen J. R., Anderson J. R., Boudart M., Catalysis Science and Technology, Springer, 1984. Vol. 5, P. 1
2. Petric A., Huang P. and Tietz F. Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes // Solid State Ionics. 2000. Vol. 135. P. 719—725.
3. Compact radial reactor with a structured porous metal catalyst for the conversion of natural gas to synthesis gas: experiment and modeling / V.A.Kirillov, A.S.Bobrin, N.A.Kuzin et al. American chemistry society, 2004, published on web.
4. Date A.W., Solution of transport equations on unstructured meshes with collocated variables. Part I: Discretisation // Intern. J. heat Mass Transfer. 2004. Vol.48. P. 1117—1127.