

УДК 621.9

## Исследование процесса паровой конверсии метана в микроканальном термохимическом реакторе

А.В. Тарарыков, А.Б. Гаряев

### Сведения об авторах

**Тарарыков Алексей Валерьевич** — аспирант кафедры тепломассообменных процессов и установок НИУ «МЭИ»**Гаряев Андрей Борисович** — доктор технических наук, зав. кафедрой тепломассообменных процессов и установок НИУ «МЭИ», e-mail: GariayevAB@mpei.ru

Разработана математическая модель процесса паровой конверсии метана в микроканальном термохимическом реакторе, описывающая прямоточный реактор с микроканальными реакционными элементами. Реакционные элементы представляют собой трубы с цилиндрической катализаторной вставкой. Зазор кольцевого канала — 600 мкм. Основу модели составляют дифференциальные уравнения первого порядка для описания движения парогазовой смеси и дымовых газов и балансовые уравнения для описания условий теплообмена на стенках реакционного элемента. Учтены неравновесный характер протекания химических реакций, а также изменение теплофизических свойств движущихся сред по длине канала. Контроль потоков излучения проводился при помощи электротепловой аналогии. Определение парциальных давлений компонентов по длине реакционного элемента осуществлялось при помощи гидравлического расчета. Математическая модель проверена путем сопоставления с экспериментальными данными, полученными на аналогичной установке. Установлена высокая сходимость с результатами экспериментов. На основе численного эксперимента выведена зависимость процента конверсии природного газа от длины реакционного элемента и размера кольцевого зазора канала. Получены профили скоростей и коэффициента теплоотдачи в реакционном канале, подтверждающие ламинарный режим теплообмена. Отличия в результатах для микроканального и обычного реакторов обусловлены существенным уменьшением диаметра канала, которое приводит к увеличению отношения площади поверхности теплообмена к объему прокачиваемой жидкости, что в свою очередь должно приводить к быстрому нарастанию температуры потока и, следовательно, росту скорости физико-химических превращений по длине РЭ. Другим обстоятельством является увеличение перепада давления по длине каналов, что меняет давление смеси и парциальные давления ее компонентов. По результатам проведенного моделирования видно, что модель, построенная на трехстадийной реакции паровой конверсии метана и одномерной задаче теплообмена, показывает хорошее совпадение с экспериментальными данными. Подтверждено, что применение микроканального термохимического реактора позволяет уменьшить массогабаритные характеристики установки по сравнению с традиционными химическими реакторами.

Ключевые слова: паровая конверсия метана, микроканальный термохимический реактор, математическая модель.

## Studying the methane steam conversion process in a microchannel thermochemical reactor

A.V. Tararykov, A.B. Garyaev

### Information about authors

**Tararykov Aleksey V.** — Ph.D.-student of heat-and-mass exchange processes and installations dept., MPEI**Garyaev Andrey B.** — Dr.Sci. (Techn.), head of heat-and-mass exchange processes and installations dept., MPEI, e-mail: GariayevAB@mpei.ru

A mathematical model of the methane steam conversion process in a microchannel thermochemical reactor is developed. The model describes a direct-flow reactor with microchannel reaction elements. The reaction elements are made in the form of tubes with a cylindrical catalytic insert. The annular channel has a 600- $\mu\text{m}$  wide gap. The model is based on first-order differential equations describing the motion of steam-gas mixture and flue gases and on balance equations describing the heat-transfer conditions on the reaction element walls. The nonequilibrium nature of the chemical reactions and variation of the thermophysical properties of media moving along the channel length are considered. The radiation fluxes were monitored using the electrothermal analogy. The partial pressures of the components over the reaction element length were determined by means of hydraulic calculation. The mathematical model was checked by comparison with the experimental data obtained on a similar installation. The calculation results were found to be in good agreement with the experimental data. The natural gas conversion degree (in percentage terms) as a function of the reaction element length and the channel's annular gap size is derived from the numerical experiment results. The velocity and heat transfer coefficient profiles in the reaction channel are obtained, which confirm a laminar heat transfer mode. The differences between the results obtained for the microchannel and the usual reactor are stemming from an essential reduction of the channel diameter. This reduction results in a higher ratio of the heat-transfer surface area to

the pumped liquid volume, which in turn should lead to a rapid growth of the flow temperature and, as a consequence, to a growth in the rate of physical and chemical conversions over the reaction element length. Another influencing factor lies in a higher pressure difference across the channel length, which gives rise to changes in the pressure of mixture and in the partial pressures of its components. It is seen from the simulation results that the model constructed on the basis of a three-stage methane steam conversion reaction pattern and a heat-transfer problem in the 1D statement shows good agreement with the experimental data. It is confirmed that by using a microchannel thermochemical reactor it becomes possible to reduce the mass and dimension characteristics of the installation as compared with those of traditional chemical reactors.

Key words: methane steam conversion, microchannel thermochemical reactor, mathematical model.

## Введение

Паровая конверсия метана — распространенный процесс промышленного производства синтез-газа и водорода. Процесс осуществляется в крупногабаритных и металлоемких аппаратах, обусловленных необходимостью поддерживать наиболее полное завершение реакции, что, зачастую, возможно только при высоких температурах и плотностях теплового потока.

Следует отметить, что одним из важных направлений является создание устройств для проведения реакций паровой конверсии метана для задач проведения термохимической регенерации.

Термохимическая регенерация (ТХР) — способ повышения термодинамической эффективности существующих топливоиспользующих установок путем конверсии исходного органического топлива за счет поглощения им тепла, отводимого на каком-то участке цикла с последующим сжиганием конвертируемого топлива [1, 2]. Процесс получения конвертированного топлива происходит в термохимическом реакторе, подогреваемом отходящими от установки газами. Теплота продуктов сгорания направляется на протекание эндотермических химических реакций, в процессе которых образуется новое топливо — синтез-газ, содержащий монооксид углерода и водород.

В последнее время, в том числе и в России, появились исследования, касающиеся проведения термохимической реакции паровой конверсии метана в микроканальных термохимических реакторах, обладающих целым рядом преимуществ: большим тепловым потоком, передаваемым реагирующей смеси в единице объема аппарата, высоким коэффициентом теплоотдачи даже в присутствии ламинарного режима течения потока, связанным с большим градиентом скоростей и температур поперек канала. В таких условиях происходит ускоренное нагревание реагирующей смеси и, соответственно, более полное протекание реакции, при котором степень завершенности близка к равновесной.

Однако, на данный момент, эти процессы исследованы недостаточно. В частности, отсутствуют сведения об оптимальных характерных размерах канала, компоновке реактора (длина, характерный размер сечения, количество каналов в пучке) как с точки зрения степени завершенности процесса, так и с точки зрения аэродинамического сопротивления движению газового потока. Неясным является ответ на вопрос о том,

какой должна быть степень сложности для описания кинетики химических реакций (двух-, трехстадийный процесс, или больше). Аналогичный вопрос касается описания гидродинамики течения в канале, например, критично ли использование полной системы уравнений Навье–Стокса, либо можно пользоваться с достаточной степенью сложности одно-, двухмерными моделями, в пользу которых говорит простая геометрия потока (кольцевой канал с продольным размером, значительно превышающим поперечный).

Целью данной работы является апробация предлагаемой математической модели на проведенных в [3—5] экспериментах, где исследования проводились как на отдельных элементах, так и на полноценной установке микроканального термохимического реактора.

## Математическая модель промышленного реактора

При описании реактора использовалось приближение сплошной среды. Основанием для этого является анализ [6], где показано, что в данной области температуры и давления при рассматриваемых размерах канала используемая система уравнений не приводит к существенным ошибкам.

Моделируемый химический реактор представлял собой полу трубу с цельной катализаторной вставкой. Зазор кольцевого канала — 600 мкм, длина реакционного элемента — 0,06 м. Распределение потоков теплоты в объе реактора и одиночного реакционного элемента показаны на рис. 1.

При разработке модели приняты следующие допущения: течение стационарное; газовая смесь считается идеальным газом; поверхности стен труб и катализатора являются серыми; химические реакции происходят на поверхностном слое катализатора и протекают при его температуре, одинаковой по всей толщине; перенос газов в кольцевом канале протекает только вдоль продольной оси  $z$ , нет диффузии вдоль оси  $z$ ; термическое сопротивление стенок труб и катализатора незначительно в радиальном направлении; продукты сгорания равномерно распределяются в свободном объеме реактора-рекуператора и обеспечивают равномерную плотность потока излучения к РЭ в любом сечении, перпендикулярном оси  $z$ ; длина кольцевого канала значительно превосходит его зазор; теплопроводностью вдоль стенок реактора можно пренебречь. Учет изменений теплофизических свойств в зависимости от температуры производился согласно [6].

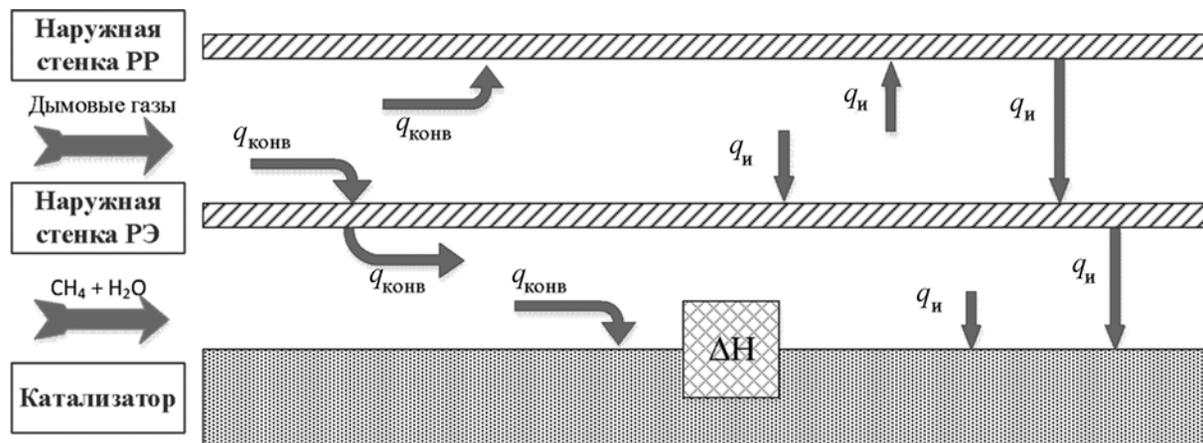


Рис. 1. Потоки теплоты в реакторе-рекуператоре

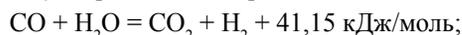
Основу математической модели составляют дифференциальные уравнения первого порядка для описания движения парогазовой смеси и дымовых газов и балансовые уравнения для описания условий теплообмена на стенках реакционного элемента. Основные уравнения приведены в [7].

Для расчета коэффициента теплоотдачи использовались соотношения для случаев обтекания цилиндрической поверхности, течения в трубе [8].

Для расчета коэффициента теплоотдачи в ламинарном потоке в кольцевом канале реакционного элемента использовались соотношения [9].

Потоки излучения были определены с помощью электротепловой аналогии [10].

Принято, что процесс паровой конверсии метана может быть описан на основе трех химических реакций:



Для расчета концентраций компонентов парогазовой смеси и конвертированного синтез-газа используется следующее уравнение:

$$w_{с.г} \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{F_{кат}}{F_{с.г}} \rho_{кат} r_i,$$

а выражения для скоростей описанных реакций выглядят следующим образом:

$$R_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2,5}} \left( p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_{e1}} \right) \frac{1}{Q_r^2};$$

$$R_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}} \left( p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{e2}} \right) \frac{1}{Q_r^2};$$

$$R_3 = \frac{k_2}{p_{H_2}} \left( p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{e2}} \right) \frac{1}{Q_r^2};$$

$$Q_r = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}},$$

где  $R_j$  — скорость  $j$ -й реакции ( $j = 1 \dots 3$ ), моль/(кг·с);  $p$  — парциальное давление газовых компонентов, бар;  $K_{ei}$  — константы равновесия реакции;  $k_j$  — кинетическая константа скорости  $j$ -й реакции;  $K_{CO}$ ,  $K_{CH_4}$  — коэффициенты адсорбции компонентов. Кинетические параметры, а также характеристики адсорбции при использовании Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора приняты согласно данным [6].

Скорости образования компонентов  $r_i$ , входящие в уравнения, связаны с скоростями реакций  $R_i$  следующими соотношениями:

$$r_{CH_4} = \eta_1 R_1 + \eta_3 R_3;$$

$$r_{H_2O} = -\eta_1 R_1 - \eta_2 R_2 - \eta_3 R_3;$$

$$r_{CO} = \eta_1 R_1 - \eta_2 R_2;$$

$$r_{CO_2} = \eta_2 R_2 + \eta_3 R_3;$$

$$r_{H_2} = \eta_1 R_1 + \eta_2 R_2 + \eta_3 R_3,$$

где  $\eta_i$  — внутренний фактор эффективности ( $i = 1 \dots 3$ ) [6].

Для определения парциальных давлений компонентов по длине реакционного элемента необходимо выполнить гидравлический расчет. Перепады давления во внутренней трубке и кольцевом канале реактора были определены по следующим формулам [11]:

$$\frac{dP_{с.г}}{dz} = - \frac{f (\rho_{с.г} w_{с.г} F_{к.к})^2}{2 \rho_{с.г} d_{э.кв}},$$

где  $f$  — коэффициент трения Дарси;  $w_{с.г}$  — скорость течения синтез-газа, м/с;  $F_{к.к}$  — площадь поперечного сечения кольцевого канала, м<sup>2</sup>;  $d_{э.кв}$  — эквивалентный диаметр кольцевого канала, м. Коэффициент трения Дарси определен по [11].

Расчет парциальных давлений  $p_i$  производился согласно доле каждого компонента в реагирующей смеси.

### Результаты моделирования процесса конверсии

Численное моделирование процесса паровой конверсии метана проводилось при следующих условиях: температура парогазовой смеси на входе  $600^\circ\text{C}$ , температура греющих дымовых газов —  $1200^\circ\text{C}$ .

На рисунке 2 изображено сравнение результатов моделирования и экспериментальных данных [5]. Моделирование и эксперимент производились при соотношении  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 3$ , расходе смеси  $0,048 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Сравнение показывает высокую сходимость экспериментальных данных с результатами моделирования.

Результаты моделирования при различных значениях массового расхода и соотношениях  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$  на входе в реактор представлены на рис. 3.

Степень конверсии — степень завершенности реакции, определяемая как отношение прореагировавшего метана к его исходному количеству на входе в реактор:

$$K_{\text{CH}_4} = \frac{G_{\text{CH}_4, \text{вход}} - G_{\text{CH}_4, \text{выход}}}{G_{\text{CH}_4, \text{вход}}}$$

Видно, что высокие значения процента конверсии достигаются при уменьшении геометрических размеров зазора в реакционном элементе.

На рисунке 4 приведена зависимость степени конверсии от времени присутствия в канале при предыдущих параметрах эксперимента и соотношении  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 2$ .

Результаты показывают, что степень конверсии близка к равновесному значению, небольшая длина канала не мешает завершению реакций. Полученные также профили скоростей и коэффициента теплоотдачи в

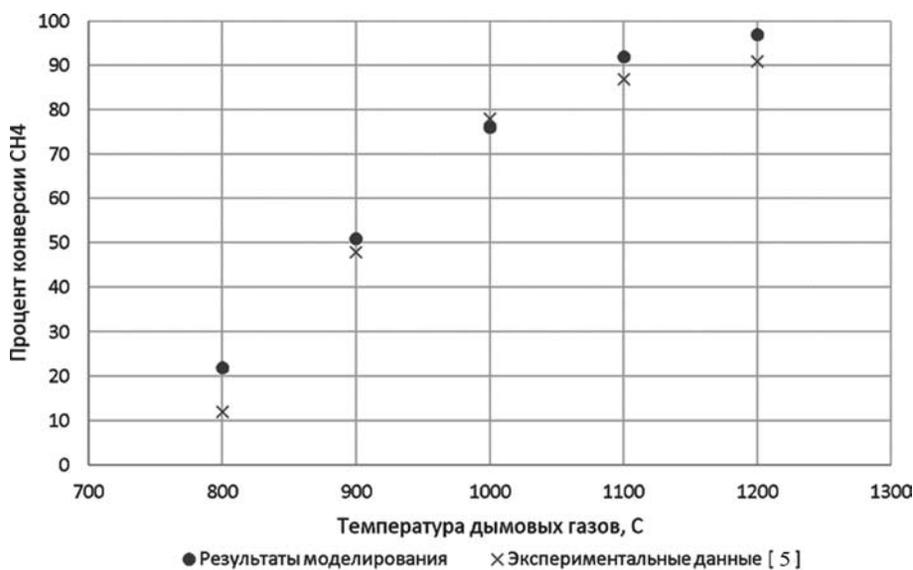


Рис. 2. Зависимость процента конверсии природного газа от времени пребывания реакционной смеси

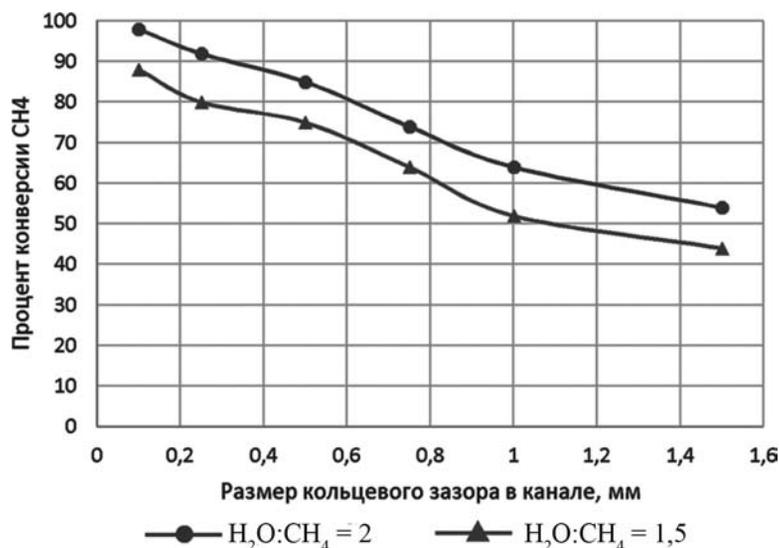


Рис. 3. Процент конверсии природного газа при различных размерах зазора в реакционном элементе и массовых расходах смеси

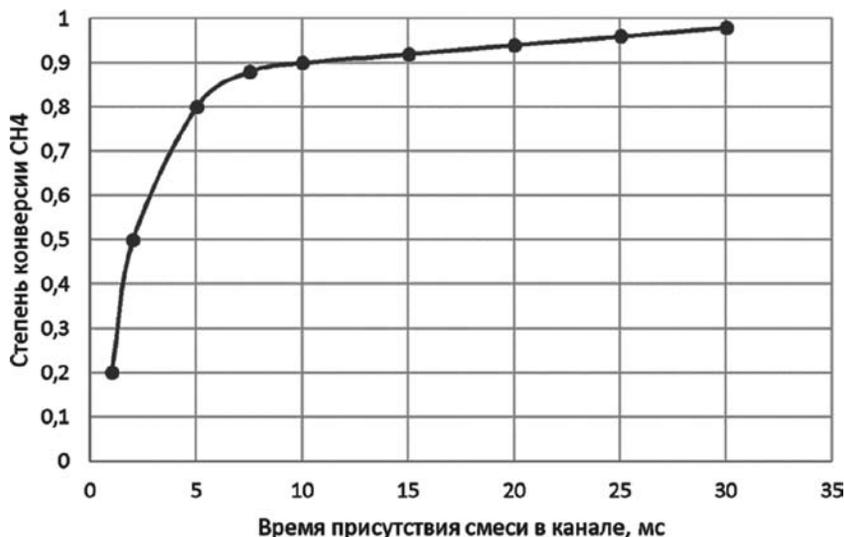


Рис. 4. Зависимость процента конверсии природного газа от времени пребывания реакционной смеси

реакционном канале подтверждают ламинарный режим теплообмена. Сравнение с аналогичным полноразмерным реактором позволяет сказать о уменьшении размеров в 3—5 раз при аналогичной производительности. В то время как химический реактор производительностью 50  $\text{nm}^3/\text{ч}$  имеет размеры 0,5×1,5 м (по результатам моделирования, наружные габаритные размеры), микроканальный реактор может иметь размеры до 0,3×0,7 м. Данные отличия в результатах для микроканального и обычного реакторов обусловлены существенным уменьшением диаметра канала, которое приводит к увеличению отношения площади поверхности теплообмена к объему прокачиваемой жидкости, что в свою очередь должно приводить к быстрому нарастанию температуры потока и, следовательно, росту скорости физико-химических превращений по длине РЭ. Еще одним фактором является увеличение перепада давления по длине таких каналов, что вызывает изменение давления смеси и парциальных давлений компонентов смеси.

### Заключение

По результатам проведенного моделирования видно, что модель, построенная на достаточно простых соотношениях — трехстадийная реакция паровой конверсии метана и одномерная задача теплообмена, показывает хорошее совпадение с экспериментальными данными. Уменьшение зазора в реакционном элементе приводит к увеличению степени завершенности реакции. Подтверждено, что применение микроканального термохимического реактора позволяет уменьшить массогабаритные характеристики установки по сравнению с традиционными химическими реакторами.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (Государственное задание № 3.1519.2014/к).

### Литература

1. Новосельцев В.Н. К вопросу о химической регенерации тепла промышленных огнетехнических

установок: автореф. ... дисс. канд. техн. наук. М., 1971.

2. Носач В.Г. Энергия топлива. Киев: Наук. думка, 1989.

3. Murphy D.M. e. a. Methane steam reforming in a novel ceramic microchannel reactor // Intern. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38(21). P. 8741—8750.

4. Kuznetsov V.V., Vitovsky O.V., Gasenko O.A. Methane Steam Reforming in an Annular Microchannel with Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst // J. Eng. Thermophys. 2009. V. 18. Iss. 3. P. 187—196.

5. Grasso G. e. a. Methane Steam Reforming in Microchannel Reactors: Technical Challenges and Performances Benefits. Catalysis. 2011. V. 54. P. 859.

6. Монги Г.А.Р. Повышение эффективности высокотемпературных установок посредством термохимической рекуперации тепловых отходов: автореферат дис. ... канд. техн. наук. М., 2011.

7. Тарарыков А.В. Исследования в направлении совершенствования методики оценки энергосберегающего и экологического эффекта от применения термохимической и комплексной регенерации теплоты уходящих газов: материалы дисс. ... магистр. М., 2013.

8. Цветков Ф.Ф., Григорьев Б.А. Теплоассообмен. М.: Изд-во МЭИ, 2005.

9. Donata M.F. Multiphase flow in microchannels: Hydrodynamics and implementation in process engineering. Eidgenössische Technische Hochschule. Zürich, 2008.

10. Крейт Ф., Блэк У. Основы теплопередачи. М.: Мир, 1983.

11. Клименко А.В. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент: справочник. М.: Изд-во МЭИ, 2001.

Статья поступила в редакцию 02.06.2016