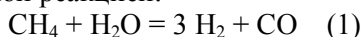


ТЕХНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПАРОВОЙ, КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Игумнов В.С.

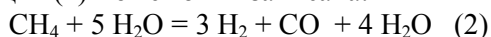
Институт высоких температур Российской АН,
Ул. Ижорская, 13/19, ИВТАН, Москва, 125412, Россия.
Факс: +7 (095) 361 16 73 E-mail: vsigumnov@mail.ru

Названный процесс получения водорода из природного газа в целом описывается химической реакцией:



Эта реакция проходит с поглощением тепла 206 кДж/моль или 6070 кДж на 1кг участвующих в реакции продуктов.

Техническое осуществление реакции (1) в трубчатых печах на никелевом катализаторе в промышленности является одним из базовых процессов и поэтому влияние его на окружающую среду заметно. В трубчатых печах реакция (1) осуществляется при избытке H_2O до 5 раз над стехиометрическим отношением [1], т.е. реакция (1) может быть записана:

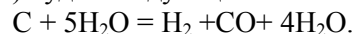


Видно, что затраты энергии на приготовления водяного пара адекватны затратам на осуществление реакции. Избыток воды необходим для предотвращения отложений углерода в катализаторе. В настоящее время не известно ни одного случая в промышленном производстве, где бы каталитическая конверсия метана осуществлялась в соотношении равном стехиометрическому отношению. Известны лабораторные методы осуществления реакции (1) в стехиометрии при температурах выше 1300К. Это достоверные результаты - например [2], [3]. Однако эти технологии в промышленности не используются, т.к. вспомогательное оборудование для реальной эксплуатации в промышленном производстве требуют сложных специальных и энергоёмких устройств.

Лабораторные исследования конверсии природного газа в смеси с водяным паром на катализаторе в обогреваемой трубе [4] предлагают способ осуществления реакции (1) в стехиометрическом отношении без выделения углерода. С конкретным описанием устройства способа и промышленных испытаний можно ознакомиться в [5], [6], [7].

Идея способа основывается на 2-х утверждениях: 1-ое - углерод выделяется на катализаторе в результате дефицита тепла в зоне наиболее активной реакции (ЗНАР). 2-ое -

реакция (1) проходит в две стадии: реакции разложения метана - $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ (3), которая поглощает тепла 75 кДж/моль и реакции газификации углерода $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}$ (4) с эндотермическим эффектом 131 кДж/моль. Реакция (3) разложения метана проходит, а тепла на полную газификацию углерода не хватает. Часть углерода, которая не смогла прореагировать, остаётся в катализаторе и разрушает его. В промышленной печи искусственно снижается тепловой эффект реакции (1) избытком H_2O . Поэтому в реакции (2) тепловой эффект на реагирующие продукты будет - 1943 кДж на 1кг участвующих в реакции продуктов. Исходя реакции (2) реакция (4) будет следующей:



В таких условиях углерод полностью газифицируется.

В [4] на входе реакционной смеси CH_4 и H_2O в обогреваемую трубу, часть гранул катализатора заменялись на гранулы из ингибитора реакции (1). Общая длина трубы 1,5м и 0,46м на входе, занимали шары ингибитора, остальная часть трубы заполнялась катализатором. На гранулах ингибитора реакционная смесь CH_4 и H_2O не реагировала и нагревалась до температуры близкой температуре стенки трубы (1300К) после чего поступала в гранулы катализатора, где реагировала без выделения углерода в катализаторе. В специально определенных режимах на экспериментальной установке [4] осуществлялись паровая и уголекислотная каталитическая конверсия метана в стехиометрическом отношении. Для промышленного получения чистой смеси H_2 и CO предложен способ [5].

Для промышленных испытаний [6] реализовывалось устройство [7] и ставилась задача осуществления конверсии природного газа с отношением $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1,5$. В устройстве [7] использовалась фиксация зоны наиболее активной реакции. На установке [4] эта зона находилась в слое катализатора сразу после границы раздела ингибитора и

катализатора и не превышала 0,2м. Устройство [7] предполагало обогреваемую трубу промышленных размеров (около 10м). В такой трубе на входе размещался первый слой гранул ингибитора такой длины, чтобы начальная смесь газов (при заданном расходе) нагрелась до температуры близкой температуре стенки. Далее размещались гранулы катализатора, т.е. начинается ЗНАР. Температура реагирующей в катализаторе смеси газов резко падает, но длина ЗНАР должна быть такой, чтобы температура в слое катализатора не упал ниже 1023К. По достижении реагирующей смесью этой температуры после катализатора опять размещается ингибитор, выполняющий функции первого слоя, т.е. реагирующая смесь опять нагревалась до температуры стенки. Такая поочерёдная смена слоёв продолжается до конца обогреваемой трубы, где конечное содержание метана достигнет заданной концентрации. Такая конструкция заполнения конверсионных труб гранулами в печах конверсии природного газа (ПКПГ) не нарушает структуру и режим работы ПКПГ. Промышленные испытания проходили, на отдельных трубах общей печи предприятия. Для проверки устройства предоставили свои ПКПГ: Новочеркасский завод синтетических продуктов (НЗСП) и Оскольский электрометаллургический комбинат (ОЭМК). Испытания прошли успешно.

На лабораторной установке и промышленных испытаниях использовался ингибитор, гранулы которого были выполнены в виде шаров. Шары в устройстве [7] занимали около 80% всей длины трубы, остальную часть трубы занимали гранулы катализатора выполненные в виде колец Рашига. Гидравлическое сопротивление газовому потоку слоя шаров значительно меньше слоя колец Рашига, поэтому гидравлическое сопротивление трубы в среднем было меньше на $\Delta p = 2.5$ Бара в сравнении с трубой заполненной только гранулами катализатора. (Например: 1. Для полной загрузки катализатором. Расход (нормальные условия) $Q = 114 \text{ м}^3/\text{час}$, скорость реагирующих газов $v = 4,29 \text{ м/с}$, давление на входе в трубу $p_1 = 5,5 \text{ бар}$, давление на выходе из трубы $p_2 = 0.7 \text{ бар}$, $\Delta p = 4,8 \text{ бар}$., 2. для трубы заполненной поочередно ингибитором и катализатором согласно[7]: $Q = 140 \text{ м}^3/\text{час}$,

$v = 5,3 \text{ м/с}$, $p_1 = 2,4 \text{ бар}$, $p_2 = 0.7 \text{ бар}$, $\Delta p = 1,7 \text{ бар}$.) Это дополнительная экономия энергии.

При радикальной модернизации труб ПКПГ возможны совершенствования сечения отдельной трубы, для увеличения подачи тепла на внешнюю поверхность трубы и съёма тепла внутри обогреваемой трубы. Эти мероприятия сочетаются с целями уменьшения гидравлического сопротивления слоев катализатора и ингибитора.

Примечание: В настоящей работе игнорируется термодинамический равновесный состав прореагировавшей смеси газов, который включает CO_2 и остаточное содержание CH_4 , а также соответствующие поправки для теплового эффекта, но при расчетах они должны учитываться. Не рассматривается также абсолютное давление газов в структуре описываемого процесса.

Литература

- 1.Справочник азотчика. Т.1 М., Химия,1986.
- 2.Ситников М.В. Исследование паровой некаталитической конверсии метана в теплообменнике регенеративного типа. Дис. на соиск. к.т.н., ИВТАН, М.,1983.
- 3.Литвинов В.К. Использование низкотемпературной плазмы в процессах конверсии метана природного газа в синтез газ // Сб. Использование плазмохимических процессов и плазменных устройств, Минск, 1975.
- 4.Игумнов В.С. Тепло- и массообмен при каталитической конверсии метана с отношением окислитель/метан близким к стехиометрическому. Реферат кандидатской диссертации. М., 1990.
- 5.А.с. 1244473, Способ получения технологического газа/ Игумнов В.С.; Заявл. 1.4.85.
- 6.Мостинский И.Л., Игумнов В.С., Визель Я.М., Зырянов С.И. Каталитическая конверсия природного газа в трубчатых печах при отношении окислитель/метан близком к стехиометрическому ($\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)/\text{CH}_4 < 1,5$). Атомно-водородная энергетика. Сб. статей. Вып №8. – Энергоатомиздат, 1988.
- 7.А.с. 944631, Устройство для каталитической конверсии метана/ Мостинский И.Л., Визель Я.М., Игумнов В.С., Зырянов С.И.; Заяв. 23.7.80.