

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОДЯНОГО ПАРА НА ПРОЦЕСС МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ*

А. В. Никитин¹, А. В. Озерский², К. А. Тимофеев³, И. К. Комаров⁴, Я. С. Зимин⁵, И. В. Седов⁶, В. М. Шмелев⁷, В. С. Арутюнов⁸

Аннотация: Экспериментально показано, что проведение матричной конверсии метана в синтез-газ в присутствии водяного пара стабилизирует температурный режим внутри матричного конвертора, что позволяет варьировать условия проведения конверсии в динамическом режиме в рамках одного эксперимента с целью оптимизации процесса. Температура процесса в экспериментах с добавками воды не превышала 1100 °С. Вероятно, при данных условиях вклад газофазных процессов с участием воды оказывается незначительным, о чем свидетельствует отсутствие сильного изменения соотношения H_2/CO .

Ключевые слова: синтез-газ; матричная конверсия; водяной пар

DOI: 10.30826/CE18110203

Введение

Одним из перспективных способов получения синтез-газа, особенно для малотоннажных технологий, может оказаться матричная конверсия метана. Парциальное окисление газа при матричной конверсии протекает в газовой фазе вблизи внутренней поверхности матрицы, изготовленной из проницаемого для газа и достаточно термостойкого материала. Из-за интенсивного конвективного и радиационного теплообмена фронта пламени с поверхностью матрицы температура продуктов конверсии снижается примерно до 1200–1300 °С, в то время как внутренняя поверхность матрицы разогревается до 800–900 °С, и примерно до такой же температуры разогревается исходная газовая смесь, поступающая во фронт пламени.

Ранее были проведены успешные испытания матричной конверсии метана, которые показали

высокую эффективность реакторов данного типа [1–3]. В качестве окислителя использовались воздух [1], обогащенный кислородом воздух и технический кислород [2, 3]. Окисление воздухом сильно разбавляет получаемый синтез-газ азотом, что затрудняет его использование в дальнейших каталитических процессах. Высокое содержание азота в синтез-газе исключает возможность его рециркуляции, увеличивает капитальные затраты в последующих каталитических стадиях получения целевых продуктов. Поэтому использование кислорода при матричной конверсии метана позволяет увеличить эффективность процесса за счет снижения содержания в синтез-газе балластного азота.

Использование в качестве окислителя технического кислорода показало, что методом матричной конверсии метана можно получать высокий выход синтез-газа с низким содержанием азота [2, 3]. Температурный режим конверсии крайне чувствителен

* Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. (шифр темы 0089–2014–0032).

¹ Институт проблем химической физики Российской академии наук; Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; факультет фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, nik@icp.ac.ru

² Институт проблем химической физики Российской академии наук; Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, alex.ozersky.1992@gmail.com

³ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, kirill.timofeev1993@gmail.com

⁴ Факультет фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, bkmz.1994@yandex.ru

⁵ Факультет фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, iaroslav.zimin@gmail.com

⁶ Институт проблем химической физики Российской академии наук; факультет фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, isedov@icp.ac.ru

⁷ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, shmelev@chph.ras.ru

⁸ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Институт проблем химической физики Российской академии наук; факультет фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, arutyunov@chph.ras.ru

к изменению входных параметров. Несмотря на то что ресурсные испытания показали в целом хорошую временную стабильность показателей процесса, матричное горение сопровождалось локальными перегревами матрицы и проскоками пламени в камеру смешения. При этом максимальное соотношение H_2/CO не превышало 1,7, конверсия метана не превышала 75% и наблюдалось значительное образование сажи.

Хорошо известно, что присутствие водяного пара в процессах горения оказывает влияние на температурный режим горения, кинетику термических и окислительных стадий, процессы диффузии [4], а также на эффективность теплового и инфракрасного излучения [5]. Поэтому экспериментально исследована возможность стабилизации теплового режима внутри матричного блока, а также повышения показателей матричной конверсии метана за счет дополнительного вклада паровой конверсии и реакции парового сдвига при проведении процесса в присутствии паров воды.

В данной работе представлены результаты исследования влияния водяного пара на показатели и кинетические закономерности процесса матричной конверсии метана.

Методика испытаний

Эксперименты по матричной конверсии метана проводили при атмосферном давлении на испытательном стенде, схема которого представлена на рис. 1.

Измерение концентрации основных компонентов получаемого сухого синтез-газа (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , O_2 и N_2) проводили в режиме реального времени с помощью газоанализатора марки «MRU Air» серии SWG 200 (20).

Количество образовавшихся углеводородов C_{2+} определяли методом газовой хроматографии на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД) хроматографа марки «Кристалл 5000» (14).

Особое внимание уделялось определению концентрации ацетилена, поскольку он является одним из основных предшественников сажи.

Генерация водяного пара, подаваемого в конвертор, производилась в теплообменнике (18) за счет рекуперации тепла отходящих горячих продуктов конверсии. Подача пара в камеру смешения конвертора осуществлялась через штуцер, расположенный во фланце конвертора.

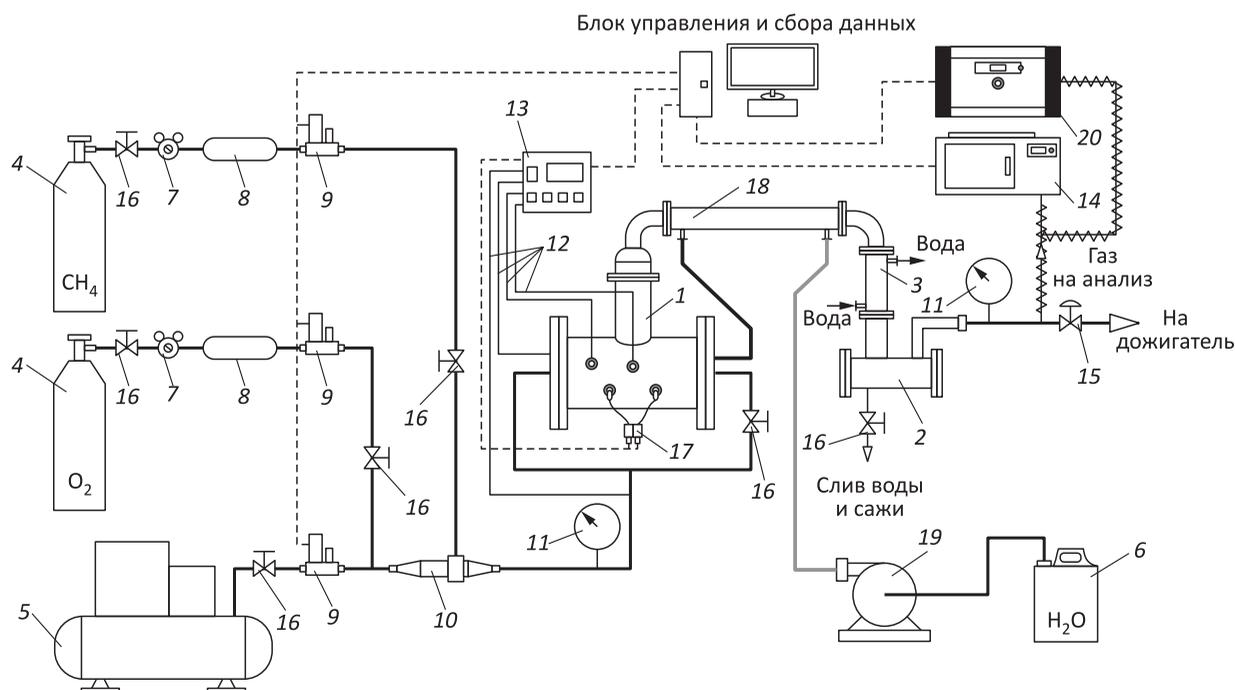


Рис. 1 Схема испытательного стенда матричной конверсии природного газа в синтез-газ: 1 — матричный конвертор; 2 — сепаратор-сажесборник; 3 — водяной холодильник; 4 — баллоны с исходными газами; 5 — воздушный компрессор; 6 — емкость с водой; 7 — редуктор газовый; 8 — ресивер газовый; 9 — регулятор расхода газов; 10 — смеситель газов; 11 — манометр; 12 — термопара типа КТХА; 13 — ПИД-регулятор; 14 — хроматограф газовый; 15 — вентиль тонкой регулировки; 16 — кран шаровой отсечной; 17 — система поджига; 18 — теплообменник; 19 — насос перистальтический; 20 — газоанализатор

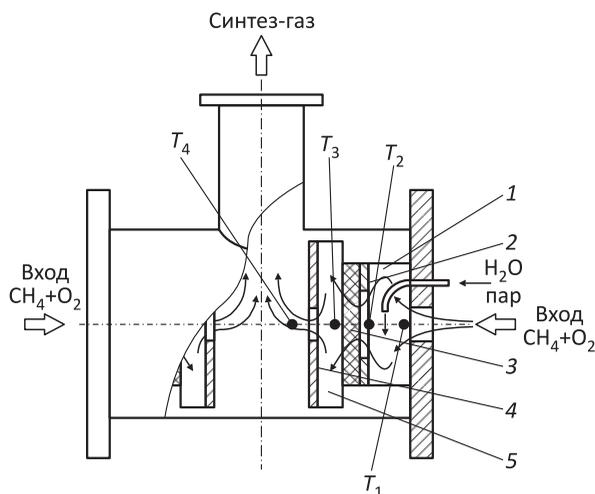


Рис. 2 Схема матричного конвертора: 1 — камера смешения; 2 — диск с апертурой; 3 — матрица; 4 — металлический экран; 5 — камера сгорания

Схема матричного блока конвектора представлена на рис. 2.

Реакционная зона (5) состоит из цилиндрической секции, в которой фронт пламени стабилизируется на поверхности газопроницаемой матрицы.

Для увеличения рекуперации тепла от горячего продуктового потока к исходной смеси после матрицы на расстоянии примерно 20 мм был установлен отражающий металлический экран (4) с отверстием в центре для выхода газа.

Температура различных зон реактора измерялась 4 высокотемпературными термопарами типа КТХА диаметром 1,5 мм. Регистрировали температуру газового потока перед матрицей (T_1), температуру входной стороны матрицы (T_2), температуру у рабочей поверхности матрицы (T_3) и температуру выходящего из матричного блока синтез-газа (T_4).

Испытания проводились с использованием матриц (3), изготовленных из подпрессованной витой фехральной проволоки толщиной 0,2 мм. Толщина матриц составляла 8 мм, диаметр — 200 мм. Для устранения краевых эффектов, связанных с теплопотерями в корпус матрицы и объем реактора, перед матрицей был установлен диск (2) из нержавеющей стали диаметром 200 мм с центральным отверстием диаметром 150 мм.

Экспериментальные исследования проводили при расходе метана от 3 до 4,5 м³/ч и коэффициенте избытка окислителя $\alpha = 0,34-0,38$. Начальное соотношение водяной пар/метан изменялось от 0 до 2,2.

Результаты экспериментальных исследований

На установке матричной конверсии природного газа в синтез-газ были проведены исследования влияния добавок водяного пара на показатели процесса. При проведении матричной конверсии метана в синтез-газ в присутствии водяного пара наблюдался стабильный температурный режим внутри матричного блока, локальных перегревов и проскока пламени в зону смешения не было. Однако температура рабочей поверхности матрицы T_m в камере сгорания снижалась по мере увеличения доли подаваемого пара (рис. 3).

Дальнейшее увеличение подачи пара в конвертор приводило к затуханию процесса. Стоит отметить, что для обеспечения стабильного режима конверсии необходимо, чтобы температура рабочей поверхности матрицы находилась в диапазоне от 1000 до 1100 °С. При температурах выше происходит проскок пламени через матрицу в камеру смешения, а при более низких температурах матрицы снижается глубина протекания конверсии и затем горение прекращается. По мере увеличения количества воды в системе до соотношения метан/пар = 1,5 конверсия метана и концентрация водорода практически не изменялись. При этом наблюдалось небольшое увеличение соотношения водород/СО, вероятнее всего из-за снижения концентрации монооксида углерода (рис. 4).

Дальнейшее разбавление водяным паром исходной метаноокислородной смеси из-за снижения температуры конверсии и времени пребывания реакционной смеси в матричном блоке конвертора приводило к снижению выхода водорода и степени превращения метана. Стоит отметить, что при добавлении воды в 2 раза уменьшается выход ацетилена, который может являться предшественником

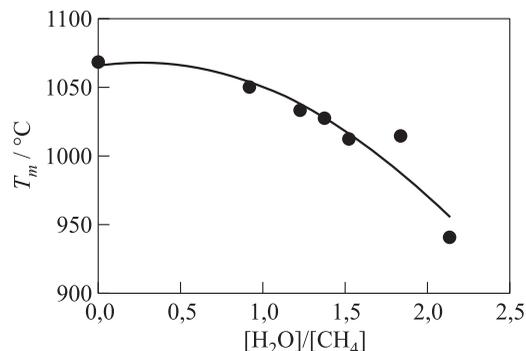


Рис. 3 Зависимость температуры на рабочей стороне матрицы от количества подаваемого водяного пара. Расход метана 3,4 м³/ч, $\alpha = 0,36$

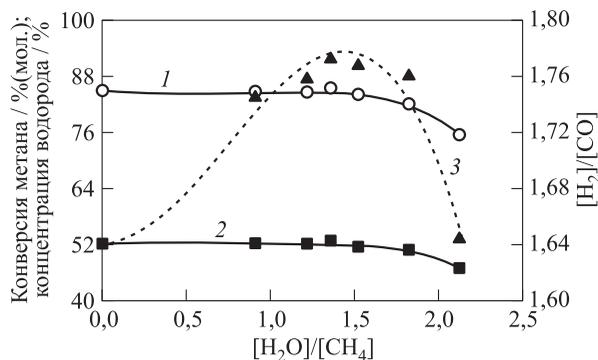


Рис. 4 Зависимость конверсии метана (1), концентрации водорода (2) и $[H_2]/[CO]$ (3) от количества подаваемого в реактор водяного пара. Расход метана $3,4 \text{ м}^3/\text{ч}$; $\alpha = 0,36$

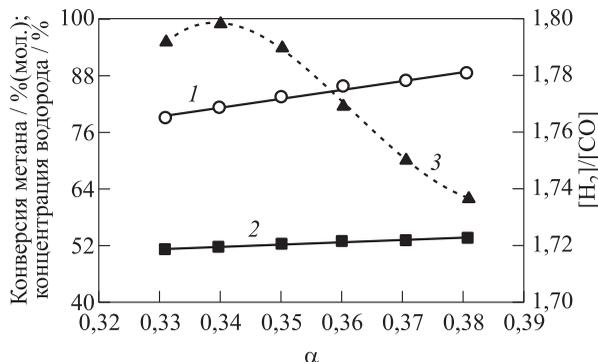


Рис. 5 Зависимость конверсии метана (1), концентрации водорода (2) и $[H_2]/[CO]$ (3) от α . Расход метана $3,4 \text{ м}^3/\text{ч}$; $[H_2O]/[CH_4] = 0,8$

сажи, а также каталитическим ядом при дальнейших синтезах целевых продуктов: его концентрация снижается с 2,3 до 1,2 % (мол.).

Стабилизация температурного режима матричной конверсии позволила варьировать параметры проведения процесса в широком диапазоне значений. На рис. 5 представлена зависимость основных показателей процесса: конверсии метана, концентрации водорода и соотношения H_2/CO от начального состава метаноокислородной смеси (α). Из представленной зависимости видно, что при постоянном расходе метана его конверсия линейно растет по мере увеличения концентрации окислителя в исходной смеси и достигает 90% при $\alpha = 0,38$. Повышение концентрации кислорода приводит к увеличению интенсивности тепловыделения в ходе конверсии и, как следствие, к повышению температуры процесса. Несмотря на небольшое увеличение концентрации водорода в синтез-газе, вероятнее всего за счет увеличения конверсии метана, зависимость соотношения H_2/CO от α имеет четко выраженный максимум при $\alpha = 0,34$.

Заключение

Добавление водяного пара стабилизирует температурный режим внутри конвертора, что позволяет варьировать условия проведения конверсии в динамическом режиме в рамках одного эксперимента с целью оптимизации процесса. Температура процесса в экспериментах с добавками воды не превышала $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Вероятно, при данной температуре вклад газофазных процессов с участием воды оказывается незначительным, о чем свидетельствует отсутствие сильного изменения соотношения

H_2/CO . Таким образом, максимально достигнутые на сегодняшний день показатели процесса: содержание водорода в сухом синтез-газе до 56 % (мол.), $CO - 32 \text{ % (мол.)}$ ($[H_2]/[CO] = 1,8$). Суммарное содержание углеводородов $C_{2+} - \text{до } 2\%$, $CO_2 - \text{до } 7\%$, конверсия метана — до 85%. Также стоит отметить, что добавка водяного пара позволяет увеличить удельную производительность конвертора по метану на 30% за счет стабилизации температуры внутри матричного блока.

Литература

1. Арутюнов В. С., Савченко В. И., Седов И. В., Шмелев В. М., Никитин А. В., Фокин И. Г., Эсанов С. А., Шаповалова О. В., Тимофеев К. А. Новый тип конверторов природного газа в синтез-газ на основе пронцаемых объемных матриц // ЖПХ, 2016. Т. 89. Вып. 11. С. 1450–1458.
2. Никитин А. В., Савченко В. И., Седов И. В., Тимофеев К. А., Шмелев В. М., Арутюнов А. В. Матричная конверсия метана в синтез-газ с низким содержанием азота // Горение и взрыв, 2017. Т. 10. № 1. С. 18–23.
3. Arutyunov V. S., Shmelev V. M., Savchenko V. I., Sedov I. V., Nikitin A. V., Shapovalova O. V., Strekova L. N. Matrix conversion of natural and associated petroleum gases to syngas — new developments and possibilities // 7th European Conference for Aeronautics and Space Sciences. — Milan, Italy, 2017. doi: 10.13009/EUCASS2017-45.
4. Wang L., Liu Z., Chen S., Zheng C., Li J. Physical and chemical effects of CO_2 and H_2O additives on counter flow diffusion flame burning methane // Energ. Fuel., 2013. Vol. 27. P. 7602–7611.
5. Liu F., Consalvi J.-L., Fuentes A. Effects of water vapor addition to the air stream on soot formation and flame properties in a laminar coflow ethylene/air diffusion flame // Combust. Flame, 2014. Vol. 161. P. 1724–1734.

Поступила в редакцию 12.01.18

EFFECT OF STEAM ADDITION ON THE PROCESS OF MATRIX CONVERSION OF METHANE TO SYNGAS

A. V. Nikitin^{1,2,3}, A. V. Ozerskiy^{1,2}, K. A. Timofeev², I. K. Komarov^{2,3}, Y. S. Zimin^{2,3}, I. V. Sedov^{1,3}, V. M. Shmelev², and V. S. Arutyunov^{1,2,3}

¹Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. N. N. Semenov Prosp., Chernogolovka 142432, Russian Federation

²N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

³Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, M. V. Lomonosov Moscow State University, 1 Leniskie Gory Str., Moscow 119991 Russian Federation

Abstract: It is shown experimentally that matrix conversion of methane to synthesis gas in the presence of steam stabilizes the temperature inside a matrix converter that allows one to change the conditions of conversion in the dynamic mode to optimize the process. Temperature in experiments with steam addition did not exceed 1100 °C. Probably, at such temperatures, the contribution of gas-phase processes involving steam is insignificant.

Keywords: syngas; matrix conversion; steam

DOI: 10.30826/CE18110203

Acknowledgments

The work was fulfilled within the frames of the Program of fundamental scientific research of the state academies of sciences in 2013–2020 (theme No. 0089-2014-0032).

References

1. Arutyunov, V. S., V. I. Savchenko, I. V. Sedov, V. M. Shmelev, A. V. Nikitin, I. G. Fokin, S. A. Eksanov, O. V. Shapovalova, and K. A. Timofeev. 2016. Experimental studies of natural gas to synthesis gas converters based on permeable cavity matrices. *Russ. J. Appl. Chem.* 89(11):1816–1824.
2. Nikitin, A. V., V. I. Savchenko, I. V. Sedov, K. A. Timofeev, V. M. Shmelev, and V. S. Arutyunov. 2017. Matrichnaya konversiya metana v sintez-gaz s nizkim soderzhaniem azota [Matrix conversion of methane into syngas with low content of nitrogen]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 10(1):18–23.
3. Arutyunov, V. S., V. M. Shmelev, V. I. Savchenko, I. V. Sedov, A. V. Nikitin, O. V. Shapovalova, and L. N. Strekova. 2017. Matrix conversion of natural and associated petroleum gases to syngas — new developments and possibilities. *7th European Conference for Aeronautics and Space Sciences*. Milan, Italy. doi: 10.13009/EUCASS2017-45.
4. Wang, L., Z. Liu, S. Chen, C. Zheng, and J. Li. 2013. Physical and chemical effects of CO₂ and H₂O additives on counter flow diffusion flame burning methane. *Energ. Fuel.* 27:7602–7611.
5. Liu, F., J.-L. Consalvi, and A. Fuentes. 2014. Effects of water vapor addition to the air stream on soot formation and flame properties in a laminar coflow ethylene/air diffusion flame. *Combust. Flame* 161:1724–1734.

Received January 12, 2018

Contributors

Nikitin Aleksey V. (b. 1988) — Candidate of Science in chemistry, research scientist, Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. N. N. Semenov Prosp., Chernogolovka 142432, Russian Federation; senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; teacher, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, M. V. Lomonosov Moscow State University, 1 Leniskie Gory Str., Moscow 119991 Russian Federation; nik@icp.ac.ru

Ozerskiy Aleksey V. (b. 1992) — PhD student, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; engineer, Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. N. N. Semenov Prosp., Chernogolovka 142432, Russian Federation, alex.ozerskiy.1992@gmail.com

Timofeev Kirill A. (b. 1993) — PhD student, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation, kirill.timofeev1993@gmail.com

Komarov Iliya K. (b. 1994) — student, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, M. V. Lomonosov Moscow State University, 1 Leniskie Gory Str., Moscow 119991 Russian Federation; engineer, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation, bkmz.1994@yandex.ru

Zimin Yaroslav S. (b. 1995) — student, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, M. V. Lomonosov Moscow State University, 1 Leniskie Gory Str., Moscow 119991 Russian Federation; engineer, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation, iaroslaw.zimin@gmail.com

Sedov Igor V. (b. 1983) — Candidate of Science in chemistry, head of department, Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. N. N. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation; associate professor, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, M. V. Lomonosov Moscow State University, 1 Leniskie Gory Str., Moscow 119991, Russian Federation; isedov@icp.ac.ru

Shmelev Vladimir M. (b. 1940) — Doctor of Science in physics and mathematics, head of laboratory, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation, shmelev@chph.ras.ru

Arutyunov Vladimir S. (b. 1946) — Doctor of Science in chemistry, professor, head of laboratory, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; head of laboratory, Institute of Problems of Chemical Physics, 1 Acad. N. N. Semenov Prosp., Chernogolovka 142432, Russian Federation; professor, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, M. V. Lomonosov Moscow State University, 1 Leniskie Gory Str., Moscow 119991, Russian Federation; arutyunov@chph.ras.ru