



**ОПТИМАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКТОРА С ЗАТОРМОЖЕННЫМ НАСАДКОЙ ЦИРКУЛЯЦИОННЫМ ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ ДЛЯ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА**

*А.М. Дубинин, С.Е. Щеклеин, В.Г. Тупоногов, М.И. Ершов, Ю.А. Каграманов*

Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина  
620002 Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 5  
Тел./факс: (343) 375-97-37, e-mail: s.e.sheklein@urfu.ru

Заключение совета рецензентов: 10.07.15 Заключение совета экспертов: 13.07.15 Принято к публикации: 16.07.15

Описан двухкамерный реактор с заторможенным каталитической насадкой циркуляционным псевдоожигенным слоем, предназначенный для производства синтез-газа паровой конверсией метана. Результаты эксперимента удовлетворительно согласуются с моделированием процессов.

На основании системы уравнений теплового баланса двух камер и уравнений (в табличной форме) зависимости равновесных концентраций продуктов паровой конверсии метана от температуры при отношении  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1$  найдены оптимальные параметры исследуемого реактора.

Ключевые слова: метан, водород, оксид углерода, псевдоожигенный слой, тепловой баланс.

**FILLING IMPEDED CIRCULATING FLUIDIZED BED REACTOR FOR METHANE STEAM REFORMING OPTIMUM PARAMETERS**

*A.M. Dubinin, S.E. Shcheklein, V.G. Tuponogov, M.I. Ershov, Yu.A. Kagramanov*

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin  
5 Sofyi Kovalevskoy str., Yekaterinburg, 620002, Russia  
Tel./fax: (343) 375-97-37, e-mail: s.e.sheklein@ustu.ru

Referred: 10.07.15 Expertise: 13.07.15 Accepted: 16.07.15

The catalytic filling impeded two-chamber circulating fluidized bed reactor meant for methane steam reforming synthesis gas production was described. Experimental data conform satisfactorily to the process simulation.

Optimum parameters of the analyzed reactor were found on the basis of heat balance equation set for two chambers and tabled dependence between methane steam reforming products equilibrium concentrations and temperature with the ratio  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ .

Keywords: methane, hydrogen, carbon monoxide, a fluidized bed, heat balance.



Алексей Михайлович  
Дубинин  
Alexey M. Dubinin

**Сведения об авторе:** д-р техн. наук, профессор кафедры «Промышленная теплоэнергетика» УрФУ. Награжден медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» второй степени.

**Образование:** Ивановский энергетический институт (1965).

**Область научных интересов:** аппараты для производства технологических атмосфер из природного газа и твердого топлива.

**Публикации:** 250.

**Information about the author:** Dr. Sci., professor of chair «Industrial power system» UrFU. He is awarded by an award medal «For merits before the Fatherland» the second degree.

**Education:** Ivanovo Power Institute (1965).

**Research area:** apparatuses for production of the technological atmospheres from natural gas and solid fuel.

**Publications:** 250.



Сергей Евгеньевич  
Щеклеин  
Sergey E. Shcheklein

**Сведения об авторе:** д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Атомные станции и возобновляемые источники энергии» УрФУ.

Научный руководитель ряда реализованных инновационных проектов, в т. ч. «Энергоэффективный дом для села», «Системы солнечного энергоснабжения автономных потребителей специального назначения», «Солнечные системы охранной сигнализации» и др.

Член редколлегии журнала «Известия вузов. Ядерная энергетика», сборника трудов УГТУ-УПИ «Теплофизика ядерных энергетических установок», научно-технического журнала «Энергоэффективность и анализ». Заслуженный энергетик России, действительный член Международной энергетической академии.

**Образование:** Уральский политехнический институт (УГТУ-УПИ) (1972).

**Область научных интересов:** термодинамика ядерных энергетических установок, проблемы атомной энергетики и теплофизики двухфазных потоков, продление ресурса и повышение надежности оборудования АЭС, солнечная энергетика, ветровая энергетика, биоэнергетика, энергосбережение, энергоэффективность.

**Публикации:** более 450, в том числе 6 монографий и учебников, 28 изобретений.

**Information about the author:** doctor of technical science, professor, Urals State Technical University «Atomic Stations and Renewable Energy Sources» Department head.

A scientific director of several realized innovation projects, including «The energoefficient house for the village», «Special systems of individual consumer solar energy supply», «The solar systems for the guarding alarm» etc.

A member of the editorial board of «Institute of Higher Education News. Nuclear Power» magazine, «Nuclear power units heat engineering» USTU article collection, «Energoeffectiveness and analysis» scientific magazine. A Honoured power engineering specialist of Russian Federation, a member of International Energy Academy.

**Education:** Urals Polytechnic Institute (1972).

**Research area:** nuclear power units thermodynamics; questions of nuclear energy and thermophysics of the two-phase flows; NPP equipment lifetime enduring and reliability increasing; solar, wind and bioenergetics, energy conservation, energy efficiency.

**Publications:** more than 450 scientific works, including 6 monographs and textbooks, 28 inventions.



Владимир  
Геннадьевич  
Тупоногов  
Vladimir G. Tuponogov

**Сведения об авторе:** д-р техн. наук, профессор кафедры «Промышленная теплоэнергетика» УрФУ.

**Образование:** Уральский политехнический институт (1976).

**Область научных интересов:** гидродинамические процессы в аппаратах с дисперсными потоками.

**Публикации:** 80.

**Information about the author:** Dr. Sci., professor of chair «Industrial power system» UrFU.

**Education:** Ural Polytechnical Institute (1976).

**Research area:** hydrodynamic processes in apparatuses with disperse flows.

**Publications:** 80.





Михаил Игоревич  
Ершов  
Mikhail I. Ershov

**Сведения об авторе:** студент УрФУ.  
**Образование:** Уральский федеральный университет.  
**Область научных интересов:** теоретическая теплотехника.  
**Публикации:** 1.

**Information about the author:** undergraduate student UrFU.  
**Education:** Ural Federal University.  
**Research area:** theoretical heat engineering.  
**Publications:** 1.



Юрий Александрович  
Каграманов  
Yuri A. Kagramanov

**Сведения об авторе:** аспирант УрФУ.  
**Образование:** Уральский федеральный университет (2014).  
**Область научных интересов:** теоретическая теплотехника.  
**Публикации:** 5.

**Information about the author:** postgraduate student UrFU.  
**Education:** Ural Federal University (2014).  
**Research area:** theoretical heat engineering.  
**Publications:** 5.



## Введение

Водород используется для производства аммиака, удобрений, топлива, используемого в двигателях внутреннего сгорания, восстановления урановой руды [1-3].

Чаще всего каталитическую конверсию метана водяным паром осуществляют в обогреваемой трубе [4]. В данной публикации для этого используется двухкамерный реактор с заторможенным каталитической насадкой циркуляционным псевдооживленным слоем.

Получая необходимую теплоту сжиганием природного газа в одной камере и перенося ее промежуточным дисперсным теплоносителем в другую, предназначенную для конверсии водяным паром метана и подогрева продуктов реакции, можно получать синтетический газ (смесь водорода и оксида углерода).

## Описание установки

Принципиальная схема реактора представлена на рис. 1. Обе камеры заполнены устойчивой к истиранию цилиндрической насадкой из катализатора КСН-2 с размером частиц 15×15 мм и дисперсным промежуточным теплоносителем – электрокорундом размером 500 мкм.

Благодаря разности гидравлических сопротивлений столба дисперсного материала, опускающегося по переточным трубам 13 и заторможенного насадкой циркуляционного псевдооживленного слоя той же высоты, создается устойчивая направленная циркуляция частиц дисперсного теплоносителя между камерами.

Нагретый в камере сгорания дисперсный теплоноситель опускается по переточной трубе под камеру конверсии. Двигаясь в каталитической насадке по направлению движения паро-газовой смеси (т.е. вверх), частицы отдают теплоту на эндотермическую реакцию и подогрев продуктов конверсии. Далее охлажденные частицы по переточной трубе снова поступают под кольцевую камеру сгорания для последующего нагрева.

Расход дисперсного теплоносителя регулировался шиберами 8, а определялся как произведение скорости опускающего движения шупа 2, площади переточной трубы 13 и насыпной плотности электрокорунда. Температуру по высоте камеры конверсии замеряли ХА-термопарой, перемещаемой в трубке 18, заваренной с нижнего торца и размещенной в слое катализатора. Состав продуктов паровой конверсии и полного сгорания на выходе определяли на хроматографе. Расходы воздуха и природного газа измеряли ротаметрами, а перегретого водяного пара – дроссельной шайбой. Диаметр камеры сгорания 16-180 мм, камеры конверсии 15-90 мм, переточных труб – 30 мм. Высота слоя катализатора – 0,8 м.

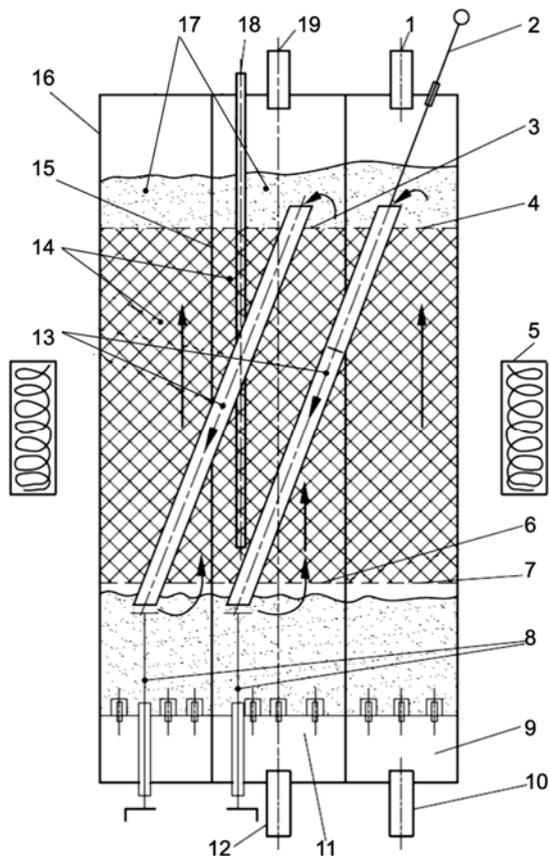


Рис. 1. Принципиальная схема реактора:

1 – патрубок для удаления продуктов полного сгорания; 2 – шуп для замера скорости опускного движения теплоносителя; 3, 4 – верхние решетки в камере конверсии и сгорания; 5 – тепловая изоляция; 6 – поддерживающая решетка в камере конверсии; 7 – поддерживающая катализатор решетка в камере сгорания; 8 – шиберы; 9 – газоздушная решетка; 10 – патрубок для подвода газозвушной смеси на сгорание; 11 – парогазовая решетка; 12 – патрубок для подвода парогазовой смеси на конверсию; 13 – переточные трубы; 14 – каталитическая насадка; 15 – стенка камеры паровой конверсии метана; 16 – стенка камеры сгорания; 17 – псевдооживленный слой дисперсного теплоносителя; 18 – трубка для замера температуры по высоте камеры конверсии; 19 – патрубок для удаления продуктов паровой конверсии метана

Fig. 1. Scheme of the reactor:

1 – complete combustion products removal pipe; 2 – transfer fluid down take flow speed measuring probe; 3, 4 – reforming and combustion chambers upper grids; 5 – heat insulation; 6 – reforming camera support grid; 7 – combustion camera support grid; 8 – dampers; 9 – air-gas grid; 10 – air-gas mixture combustion inlet pipe; 11 – steam-gas grid; 12 – steam-gasmixture reforming inlet pipe; 13 – downcomers; 14 – catalytic filling; 15 – methane steam reforming chamber wall; 16 – combustion chamber wall; 17 – disperse transfer agent fluidized bed; 18 – height wise reforming chamber temperature measuring pipe; 19 – methane steam reforming products removal pipe

### Эксперимент

Расход природного газа и водяного пара в камеру конверсии 4,1 м<sup>3</sup>/ч и 3,6 кг/ч, расход воздуха и газа в камеру сгорания 42 и 3,28 м<sup>3</sup>/ч соответственно.

Относительный расход промежуточного теплоносителя (отношение расхода электрокорунда к расходу природного газа в обе камеры)  $\mu$  устанавливали в одних опытах 60, в других 100. Уровень температуры в камере конверсии показан на рис. 2. Чем больше относительный расход промежуточного теплоносителя, тем выше температура продуктов конверсии на выходе из слоя катализатора и ниже в камере сгорания.

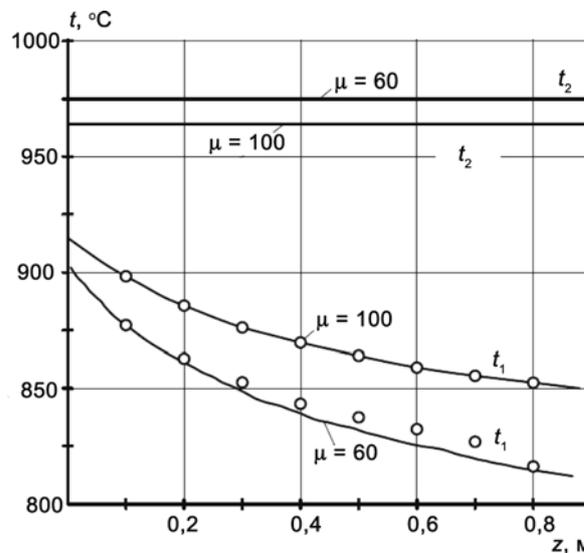


Рис. 2. Поле температур в реакторе.

Точки  $\circ$  – эксперимент, кривые – расчет;  $\mu$  – относительный расход промежуточного теплоносителя, кг/кг метана, в обе камеры;  $t_1$  и  $t_2$  – температуры в камерах конверсии и сгорания соответственно

Fig. 2. Reactor temperature field.

Points  $\circ$  – experimental data, curves – calculation. Reforming chamber methane and steam inlet rates equal 4,1 m<sup>3</sup>/h and 3,6 kg/h, combustion chamber methane and air inlet rates equal 3,28 and 42 m<sup>3</sup>/h.  $\mu$  – intermediate transfer agent specific rate for both chambers, kg/kg of methane;  $t_1$  and  $t_2$  – reforming and combustion chambers temperatures respectively

Температура на выходе из камеры конверсии равна 820 и 850 °С. Состав продуктов конверсии представлен в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментально полученный состав продуктов конверсии метана водяным паром

Table 1

Experimentally obtained methane steam reforming products composition

Температура на выходе из камеры, °С	$\mu_k$	Состав влажного газа, % об.				
		CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
850	100	1,1	22,6	66,7	2,2	7,4
820	60	1,7	22,3	60,6	4,4	11,0

Состав продуктов сгорания из камеры подогрева при коэффициенте избытка воздуха 1,35: CO<sub>2</sub> – 6,1%; O<sub>2</sub> – 5,3%; N<sub>2</sub> – 76,3%; H<sub>2</sub>O – 12,3% (по объему).

Доля природного газа, поступающего в камеру конверсии,  $x = 4,1/(4,1+3,28) = 0,555$ .

### Моделирование оптимальных параметров реактора

В целях определения оптимальных параметров процесса составлена система уравнений, включающая два уравнения теплового баланса для камеры сгорания и конверсии, и уравнений (в табличной форме) зависимости равновесных концентраций продуктов паровой конверсии метана от температуры при отношении H<sub>2</sub>O:CH<sub>4</sub> = 1:1 (см. табл. 2).

Таблица 2

Зависимость равновесных концентраций продуктов конверсии (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:1) [5], доли метана, подаваемого на конверсию  $x$ , и произведения  $4x(r_{H_2} + r_{CO})$  от температуры

Table 2

Values of reforming products equilibrium concentrations (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:1) [5], methane volume ratio supplied for reforming  $x$  and multiplication  $4x(r_{H_2} + r_{CO})$  versus temperature

Параметр	Температура продуктов конверсии $t_1$ , °C			
	700	800	900	1000
$r_{H_2}$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	0,657	0,718	0,738	0,746
$r_{CO}$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	0,187	0,230	0,244	0,247
$r_{CH_4}$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	0,078	0,025	0,009	0,002
$r_{CO_2}$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	0,024	0,007	0,002	0,001
$r_{H_2O}$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	0,054	0,020	0,007	0,004
$x$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	0,605	0,564	0,528	0,496
$4x(r_{H_2} + r_{CO})$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	1,777	2,138	2,073	1,970
$t_2$ , °C	790	880	990	1090

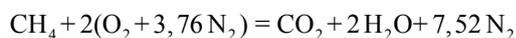
Уравнение теплового баланса камеры сгорания:

$$(1-x)[q_1(1-q_3-q_5)+q_{пг}]+q_в+\mu c_k t_1 = [(1-x)c_c+\mu c_k]t_2+q_T. \quad (1)$$

Уравнение теплового баланса камеры паровой конверсии метана:

$$xq_2+(xc_{пк}+\mu c_k)t_1=\mu c_k t_2+q_{пг}+xq_{пг}+q_T. \quad (2)$$

В левой части (1) приход теплоты от сгорания метана по реакции



с экзотермическим эффектом  $q_1 = 50312$  кДж/кг метана; с природным газом  $q_{пг}$ ; воздухом  $q_в$  и электрокорундом, приходящим из камеры газификации с температурой  $t_1$ . В правой части (1) потеря теплоты с продуктами полного сгорания, с корундом в камеру конверсии при температуре и теплопередачей через стенку камеры газификации  $q_T$ .

В левой части (2) расход теплоты на реакцию конверсии метана  $CH_4+H_2O=CO+3H_2$  с эндотермическим эффектом  $q_2 = 12912$  кДж/кг метана; с продуктами конверсии, с электрокорундом, уходящим в камеру сгорания при температуре  $t_1$ . В правой части (2) приход теплоты с электрокорундом из камеры сгорания с температурой  $t_2$ ; с водяным паром  $q_{пг}$ ; с природным газом  $q_{пг}$  и теплопередачей через стенку камеры конверсии  $q_T$ .

### Решение системы (1) – (2)

Температура продуктов на выходе из камеры конверсии:

$$t_1 = \frac{h_1 b_2 - h_2 b_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1}. \quad (3)$$

Температура продуктов на выходе из камеры сгорания:

$$t_2 = \frac{a_1 h_2 - a_2 h_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1}, \quad (4)$$

где  $a_1 = \mu c_k$ ;  $a_2 = xc_{пк} + \mu c_k$ ;

$b_1 = -(1-x)c_c + \mu c_k$ ;  $b_2 = -\mu c_k$ ;

$h_1 = q_T - (1-x)[q_1(1-q_3-q_5) + q_{пг}] - q_в$ ;

$h_2 = q_T + q_{пг} + xq_{пг} - xq_2$ .

Температура природного газа и воздуха на входе 20 °C, водяного пара 250 °C.

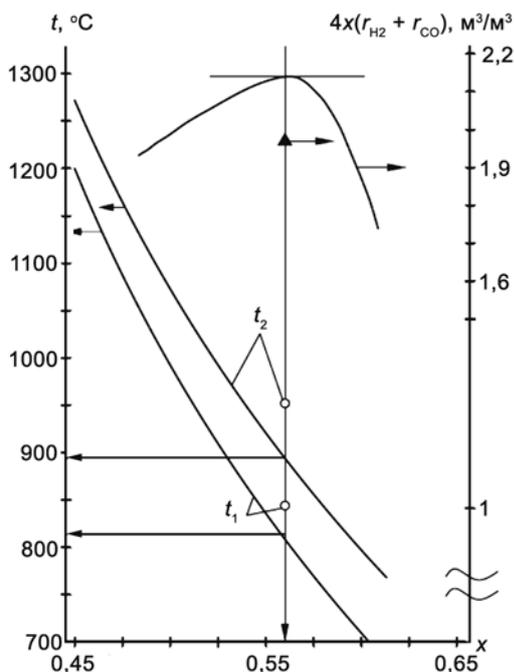
Задавая ряд значений доли  $x$  от 0,45 до 0,6 с интервалом 0,05, из (3) и (4) находим значения температуры  $t_1$  и  $t_2$  для этих  $x$ . При тех же температурах находили объемные доли водорода и оксида углерода  $r_{H_2}$  и  $r_{CO}$  (см. табл. 2 [5]), рассчитывали произведение  $4x(r_{H_2} + r_{CO})$ , м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Строили зависимость  $t_1$ ,  $t_2$  и  $4x(r_{H_2} + r_{CO})$  от доли  $x$  (см. рис. 3).

Графическим методом определяем максимум  $4x(r_{H_2} + r_{CO}) = 2,15$ ;  $x^{opt} = 0,56$ ;  $t_1^{opt} = 810$  °C;  $t_2^{opt} = 900$  °C

Там же обозначены экспериментально полученные значения  $x$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $4x(r_{H_2} + r_{CO})$ .

В модель введены следующие параметры:  $q_1 = 50312$  кДж/кг,  $q_2 = 12912$  кДж/кг природного газа; удельная теплоемкость корунда  $c_k = 1$  кДж/(кг·K).

Энтальпии продуктов конверсии и сгорания  $c_{пк} \cdot t_1$  и  $c_c \cdot t_2$  кДж/кг природного газа определяли из [6];  $q_3 = 0,02$ ;  $q_5 = 0,08$  – потери с химическим недожогом и в окружающую среду;  $q_T = 2800$ ;  $q_{пг} = 561$ ;  $q_{пг} = 44$ ;  $q_в = 390$  кДж/кг природного газа;  $\mu = 100$  кг/кг природного газа.

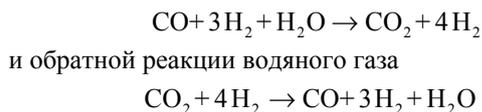


**Рис. 3.** Зависимость температуры в камере конверсии  $t_1$ , сгорания  $t_2$ , выхода  $H_2$  и  $CO$  из  $1\text{ м}^3$  метана, подаваемого в обе камеры  $4x(r_{H_2} + r_{CO})$ , от доли метана, подаваемого в камеру конверсии.  $\mu = 100\text{ кг/кг}$ . Кривые – расчет; точки  $\circ$  – экспериментальные данные при оптимальных параметрах  
**Fig. 3.** Dependence of reforming and combustion chambers temperatures  $t_1$  and  $t_2$ ,  $H_2$  and  $CO$  yield per a cubic meter of methane fed to both chambers on a methane part fed to the reforming chamber.  $\mu = 100\text{ kg/kg}$ . Curves – calculation. Points  $\circ$  – experimental data at optimum parameters

Продукты паровой конверсии метана из реактора с циркуляционным псевдооживленным слоем направляются в другой реактор с железохромовым катализатором для конверсии оксида углерода водяным паром по прямой реакции

### Список литературы

1. Лейбуш А.Г. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов. М.: Химия, 1971.
2. Фальбе Ю. Химические вещества из угля: Пер. с нем. / Под ред. Калечица И.В. М.: Химия, 1980.
3. Хоффман Е. Энерготехнологическое использование угля. Пер. с англ. М.: Энергоатомиздат. 1983.
4. Игумнов В.С., Визель Я.М. Каталитическая конверсия углеводородов в обогреваемой трубке при отношении пар/газ, близком к стехиометрическому // Катализ в промышленности. 2010. № 6. С. 34-40.
5. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов (Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа). М.: Химия, 1985.
6. Справочник азотчика. 2-е изд., переработ. М.: Химия, 1986.
7. Лаптев А.Г. Модели пограничного слоя и расчет тепломассообменных процессов. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 2007.



Реакция экзотермична с тепловым эффектом  $41\text{ кДж}$ . Для поддержания оптимальной температуры  $350\text{ °C}$  необходимо отводить теплоту.

Состав продуктов конверсии  $CO$  водяным паром при температуре  $350\text{ °C}$  следующий [2]:  $r_{H_2} - 74,84$ ;  $r_{CO_2} - 18$ ;  $r_{H_2O} - 3,58$ ;  $r_{CO} - 3,58$  (%об.).

Затем продукты конверсии направляются в абсорбер для улавливания  $CO_2$  моноэтаноломином.

Смесь газов на выходе из абсорбера, рассчитанная по модели [7], имеет состав, об.-%:  $r_{H_2} - 98$ ,  $r_{CO} - 2$ ; а на выходе из десорбера:  $r_{CO_2} - 99,4$ ;  $r_{H_2O} - 0,1$ ;  $r_{CO} - 0,5$ .

### Заключение

Экспериментально полученные значения температуры в камерах конверсии  $t_1$ , сгорания  $t_2$  и производства  $4x(r_{H_2} + r_{CO})$  от доли  $x$  удовлетворительно согласуются с моделированием.

Теоретически и экспериментально показано существование оптимальных параметров процесса паровой конверсии метана в реакторе с заторможенным каталитической насадкой циркуляционным псевдооживленным слоем, обеспечение которых позволяет экономить природный газ, поступающий на реализацию эндотермических реакций и подогрев продуктов конверсии до оптимальной температуры. Полученный при данных параметрах газ имеет следующий состав:  $H_2 - 66,7$ ;  $CO - 22,6$ ;  $CO_2 - 2,2$ ;  $H_2O - 7,4$ ;  $CH_4 - 1,1$  (%об.). Далее он направляется в реактор с железохромовым катализатором на конверсию оксида углерода водяным паром. В абсорбере после разделения  $H_2$  и  $CO_2$  получается продукт следующего состава:  $H_2 - 98$ ;  $CO - 2$  (%об.).

### References

1. Lejbuš A.G. Proizvodstvo tehnologičeskogo gaza dlja sinteza ammiaka i metanola iz uglevodородnyh gazov. M.: Himiã, 1971.
2. Fal'be Ū. Himičeskie vešestva iz uglã: Per. s nem. / Pod red. Kalečica I.V. M.: Himiã, 1980.
3. Hoffmã E. Ènergotehnologičeskoe ispol'zovanie uglã. Per. s angl. M.: Ènergoatomizdat. 1983.
4. Igumnov V.S., Vizeľ' Æ.M. Katalitičeskaã konversiã uglevodородov v obogrevaemoj trubke pri otnošenii par/gaz, blizkom k stehiometričeskomu // Kataliz v promyšlennosti. 2010. № 6. S. 34-40.
5. Žorov Ū.M. Termodinamika himičeskih processov (Neftehimičeskij sintez, pererabotka nefti, uglã i prirodno go gaza). M.: Himiã, 1985.
6. Spravočnik azotčika. 2-e izd., pererabot. M.: Himiã, 1986.
7. Laptev A.G. Modeli pograničnogo sloã i rasčet teplomassoobmennyh processov. Kazan': Izd-vo Ka-zanskogo un-ta, 2007.

Транслитерация по ISO 9:1995