

УДК: 531:662.61

И.А. Яковлев, С.Д. Замбалов, В.А. Скрипняк

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА В РЕАКТОРЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Представлена математическая модель, описывающая нестационарный процесс горения сверхбогатой метановоздушной смеси в реакторе фильтрационного горения газов для получения синтез-газа с учетом эффектов дисперсии и межфазного теплообмена. Численно исследован состав продукта, температура в зоне горения, скорость распространения волны фильтрационного горения в широком диапазоне параметров процесса в диапазоне давлений от 1 до 8 атм. Проведено сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными.

Ключевые слова: *фильтрационное горение, пористая засыпка, сверхadiaбатическое горение, производство синтез-газа, численное моделирование, конверсия метана.*

В современной нефтехимической промышленности синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$) рассматривается как перспективное сырье для получения альтернативных синтетических моторных топлив [1], существенно превосходящих традиционное не только по эксплуатационным параметрам, но и в сфере экологической безопасности и рационального природопользования. На сегодняшний день в промышленности наиболее широко распространен каталитический метод конверсии природного газа в синтез-газ. Каталитические технологии, несмотря на непрерывное совершенствование, имеют принципиальные недостатки, связанные с необходимостью замены или восстановления отработанного катализатора, что крайне отрицательно сказывается на рентабельности такого производства. Таким образом, поиск альтернативных методов конверсии легких углеводородов в смесь H_2 и CO является актуальной задачей.

Одной из наиболее перспективных технологий некаталитического получения синтез-газа из метана и его ближайших гомологов является парциальное окисление воздухом в инертном пористом слое [2–5]. По классификации, предложенной Бабкиным [6], наиболее интересным является режим низких скоростей фильтрационного горения газов (ФГТ), когда наблюдается тесная тепловая связь между газообразной средой и инертной засыпкой. Такая связь выражается в формировании волнообразного фронта горения (рис. 1), где в зоне А происходит прогрев реагентов до температуры реакции, зона В соответствует химической реакции, а в зоне С профиль температуры становится монотонным. Перераспределение тепла по пористому каркасу засыпки происходит как за счет конвекции, так и за счет теплопроводности твердой фазы и излучения. Различают несколько видов устойчивой волны фильтрационного горения, когда направление движения волны противоположно направлению подачи реагентов (встречная волна), сонаправлено с ним (спутная волна), а также, когда волна не изменяет своего расположения (стационарная волна) [6]. Наиболее интересным с точки зрения практического применения является режим, когда формируется нестационарная спутная волна горения.

В такой конфигурации тепло, выделившееся в результате реакции, особенно эффективно передается реагентам и в зоне реакции достигаются сверхадиабатические температуры сгорания, способствующие полноценной конверсии газа даже для сверхбогатых смесей. По исследованиям [7] при таких условиях наблюдается сложная двухстадийная конверсия, где на первом этапе тепло, выделившееся в результате экзотермической реакции парциального окисления метана, расходуется эндотермической реакцией парового риформинга, что повышает выход водорода.

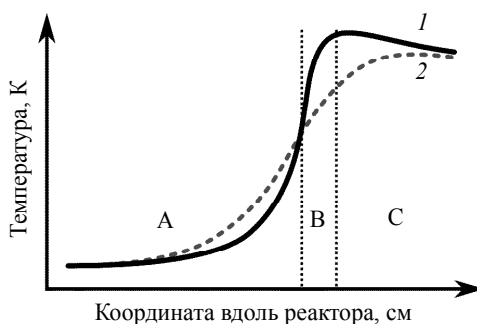


Рис. 1. Зависимость температуры от координаты вдоль реактора: кр. 1 — профиль температуры газообразной фазы, кр. 2 — профиль температуры твердой фазы

Ввиду большой удельной поверхности порового пространства засыпки реактора частицы сажи равномерно распределяются по реакционному объему в пористой матрице и остаются активными для высокотемпературных реакций с паром. В результате наблюдается небольшой уровень сажеобразования. Снижение концентрации сажи в продукте является одной из главных проблем процесса получения синтез-газа.

В процессе разработки устройств конверсии природного газа в сверхадиабатическом режиме необходимо учитывать множество факторов и особенностей еще не вполне изученного процесса ФГГ сверхбогатых смесей. В случае решения столь сложной комплексной задачи применение методов математического моделирования поможет существенно сократить затраты на создание опытных установок и проведение дорогостоящих экспериментов. Численное исследование также поможет расширить представление о физике процесса, протекающего в среде, заполненной зернистым материалом, где провести точные замеры параметров процесса очень сложно.

Для изучения нестационарных процессов, протекающих в среде, заполненной зернистым материалом, предлагается использовать подход численного моделирования. Численные исследования закономерностей процессов горения проведены с использованием математической модели, описывающей течение реагирующей газообразной среды в режиме фильтрации с учетом межфазного теплообмена в нестационарной постановке. Двухтемпературная математическая модель использует декомпозицию расчетной области на два наложенных домена с учетом дисперсионных эффектов в газовой смеси и использованием подробного кинетического механизма реакции. Моделирование проведено с целью исследования нестационарного процесса конверсии метана в синтез-газ в области богатых и сверхбогатых смесей, установления зависимостей основных параметров процесса (темпера-

туры, состава продукта горения, скорости и направления распространения волны) от давления в реакторе в диапазоне от 1 до 8 атм.

Физическая модель

Ввиду наличия большого количества экспериментальных данных по исследованию фильтрационного горения газов, в качестве объекта исследования в работе рассматривался наиболее распространенный цилиндрический реактор проточного типа с засыпкой инертных керамических шаров Al_2O_3 (рис. 2). Средний размер частиц зернистого слоя d_p составлял 5 мм. Длина и диаметр реакционной зоны принимались равными 200 и 40 мм соответственно. Толщина теплоизоляционного слоя теплопроводностью $k_{\text{insl}} = 0,15 \text{ Вт/м}^2/\text{К}$ принималась равной 30 мм. Снизу подводилась заранее подготовленная смесь метана и воздуха в диапазоне значений коэффициента избытка топлива ϕ от 1 до 3, где $\phi = (m_{\text{CH}_4}/m_{\text{air}})/(m_{\text{CH}_4}/m_{\text{air}})_{\text{stoich}}$. Давление подаваемой смеси изменялось в промежутке от 0,1 до 0,8 МПа. Температура реагентов, а также температура окружающей среды составляла 300 К. Для всего диапазона исследований начальная скорость фильтрации смеси принималась постоянной по всей площади начального сечения реактора и составляла 0,12 м/с.

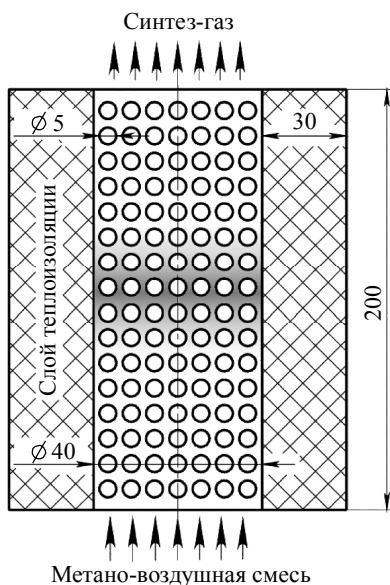


Рис. 2. Схема реактора ФГГ

Математическая модель

Для описания процесса горения метановоздушной смеси в условиях фильтрации использовалась система уравнений, основанных на фундаментальных законах сохранения. Наибольший интерес представляет анализ системы в процессе ее эволюции, когда формируется тепловая волна и изменяет свое положение и параметры во времени. Таким образом, разрешающие уравнения в общем виде записываются в нестационарной форме.

Для учета взаимовлияния газообразной среды и засыпки реактора в работе использовался подход, при котором производится декомпозиция расчетной области на два геометрически идентичных наложенных друг на друга домена (рис. 3). Один домен соответствует неподвижной твердой фазе – для него решается только уравнение баланса энергии, второй – соответствует газообразной фазе – для него помимо собственного уравнения баланса энергии решаются уравнения, описывающие течение среды с реакцией в условиях фильтрации. Для такой системы взаимодействие доменов происходит только через теплообмен.

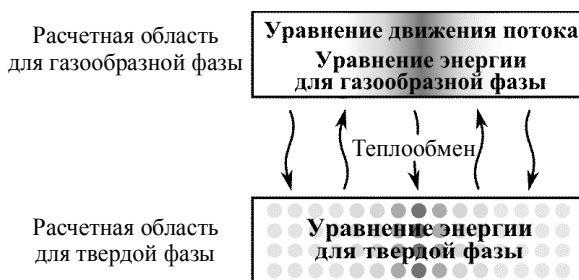


Рис. 3. Схема декомпозиции расчетной области

Система разрешающих уравнений, основанных на фундаментальных законах сохранения, имеет следующий вид.

Уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon p) + \nabla \cdot (\varepsilon \rho_f \mathbf{v}) = 0, \quad (1)$$

где p – давление среды, ε – пористость, ρ_f – плотность газового потока, $\mathbf{v}$ – вектор скорости, t – время, ∇ – дифференциальный оператор.

Здесь и далее под скоростью потока $\mathbf{v}$ будет пониматься физическая скорость потока внутри пространства пор, связанная со скоростью фильтрации $\mathbf{v}_f$ соотношением

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{v}_f}{\varepsilon}.$$

Уравнение моментов:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \rho_f \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\varepsilon \rho_f \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\varepsilon \nabla p + \nabla \cdot (\varepsilon \boldsymbol{\tau}) + \varepsilon \mathbf{F}, \quad (2)$$

где p – статическое давление, $\mathbf{F}$ – источник или сток моментов, $\boldsymbol{\tau}$ – тензор вязких напряжений, определяемый как

$$\boldsymbol{\tau} = \mu \left[\left(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T \right) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I} \right],$$

где μ – динамическая вязкость, $\mathbf{I}$ – единичный тензор.

Для учета влияния слоя керамических шаров на газодинамику течение смеси, в уравнение (2) вводится источниковый член, в котором первое слагаемое учитывает вязкую диссипацию, а второе – инерционные потери (предполагается, что твердый каркас обладает пространственной изотропностью):

$$\mathbf{F} = - \left(\frac{\varepsilon \mu}{\alpha} \mathbf{v} + C_2 \frac{\varepsilon^2}{2} \rho |\mathbf{v}| \mathbf{v} \right),$$

где α – проницаемость пористой среды, C_2 – коэффициент инерционных потерь, которые рассчитывались из известного соотношения, предложенного Эргунем:

$$\alpha = \frac{d_p^2}{150} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2},$$

$$C_2 = \frac{3,5}{d_p} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}.$$

Ввиду того, что в реакторе фильтрационного горения каркас твердой засыпки реактора и поток газа в волновой зоне горения не находятся в тепловом равновесии (рис. 1), была использована неравновесная двухтемпературная модель, включающая в себя два уравнения баланса энергии для каждой фазы, разрешаемые совместно для каждого из расчетных доменов (рис. 3).

Уравнение энергии для газообразной фазы:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho_f E_f) + \nabla \cdot (\mathbf{v} (\rho_f E_f + p)) = \nabla \cdot (k_f \nabla T_f + (\boldsymbol{\tau} \times \mathbf{v})) + S_h + h_{fs} A_{fs} (T_s - T_f), \quad (3)$$

Уравнение энергии для твердой фазы:

$$\frac{\partial}{\partial t} ((1-\varepsilon) \rho_s E_s) = \nabla \cdot ((1-\varepsilon) k_s \nabla T_s) + S_l + h_{fs} A_{fs} (T_f - T_s), \quad (4)$$

где E_f , k_f , T_f и E_s , k_s , T_s – полная энергия, теплопроводность, температура газового потока и зернистого слоя соответственно, ρ_s – плотность засыпки, h_{fs} – коэффициент теплоотдачи между газом и твердым каркасом, A_{fs} – удельная площадь поверхности пор, S_l – теплотери в окружающую среду, S_r – источник энергии за счет химических реакций, определяемый из соотношения

$$S_h = - \sum_j \frac{h_j^0}{M_j} R_j,$$

где h_j^0 , R_j – энтальпия и объемная скорость образования j -го компонента реакции соответственно.

Потери тепла в окружающую среду оценивались с помощью соотношения:

$$S_l = -\beta (T_s - T_g),$$

где коэффициент тепловых потерь β рассчитывался по формуле [4]

$$\beta = \frac{2k_{ins}}{R_0^2 \ln(R/R_0)}.$$

Здесь R_0 – радиус камеры сгорания, R – радиус реактора вместе со слоем теплоизоляции.

В уравнениях (3) – (4) в правой части последнее слагаемое определяет перераспределение тепла между твердой фазой и газом.

Для адекватного описания поведения системы необходимо учитывать дисперсионные эффекты среды, обусловленные локальными неоднородностями, т.е. флуктуациями. Флуктуации обусловлены, с одной стороны, дискретностью сис-

темы, с другой – макроскопическими неоднородностями укладки. Такая неоднородная структура приводит к неоднородному распределению скоростей в слое, как по модулю, так и по направлению. Резкие изменения вектора скорости вызывают как смешение соседних струек даже в области низких значений числа Рейнольдса, так и приводят к появлению застойных зон. Наличие таких флуктуаций средней скорости было экспериментально показано в [9].

В рамках решения задачи фильтрационного горения с использованием объемно-осредненного подхода эффекты, обусловленные неоднородностью структуры слоя, можно учесть путем введения модифицированного коэффициента диффузии. Таким образом, благодаря представлениям об аддитивности механизмов перемешивания, диффузионный поток i -го вещества смеси может быть представлен в виде суммы молекулярной диффузии $J_{m,i}$ и дисперсионной диффузии $J_{d,i}$:

$$J_i = J_{m,i} + J_{d,i}. \quad (5)$$

Дисперсионная компонента диффузионного потока $J_{d,i}$ в соответствии с законом Фика может быть представлена в виде

$$J_{d,i} = -\rho_g D_{\text{disp}} \nabla Y_i,$$

где Y_i – массовая доля i -го вещества в смеси. Определение конвекционного коэффициента дисперсии D_{disp} представляет значительные сложности. В работе [10] предложена экспериментально верифицированная зависимость, вид которой определялся с использованием выводов статической теории турбулентности [11] и при помощи модели с заменой зернистого слоя последовательно соединенными ячейками полного смешения [12]:

$$D_{\text{disp}} = 0,1 d_p v.$$

В уравнении (3) для учета эффекта передачи тепла в газе из-за диффузии компонентов смеси, коэффициент теплопроводности газовой фазы k_f представляется в виде суммы

$$k_f = k_g + k_d = k_g + D_{\text{disp}} C_p \rho_f,$$

где C_p – теплоемкость при постоянном давлении, k_d – теплопроводность за счет дисперсии, k_g – молекулярная теплопроводность смеси, определяемая как

$$k_g = \sum_i k_{g,i} Y_i, \quad (6)$$

где $k_{g,i} = k_{g,i}(T_g)$ – заданная теплопроводность i -го вещества смеси.

Эффективная теплопроводность пористого каркаса k_s в уравнении (4) представлялась в виде суммы компонентов: $k_s = k_b + k_r$, где k_b – коэффициент эффективной теплопроводности засыпки, k_r – коэффициент лучистой теплопроводности. Для определения k_r использовалась формула [13]

$$k_r = 4 F d_p T_s^3,$$

где $F = F(k_m, \gamma, \varepsilon)$ – фактор лучистого теплообмена, определение которого, в силу его широкой зависимости от пористости слоя ε , коэффициента черноты поверхности γ и теплопроводности материала шаров k_m , является нетривиальной задачей. В работе использовалась аппроксимация данных для значений фактора F , приведенных в работе [13] для укладки шаров с близкой по значению пористостью $\varepsilon = 0,476$ с учетом изменения коэффициента γ от температуры.

Также необходимо учесть, что эффективная теплопроводность зернистого слоя k_b существенно меньше теплопроводности материала шаров $k_m = k_m(T_s)$, так как передача тепла по слою ограничена точечным касанием сферических элементов. Обычно теплопроводность засыпки из шаров составляет 0,5–1% от теплопроводности материала [14], принимается, что $k_b = 0,005k_m$.

Другой нетривиальной задачей является расчет коэффициента теплоотдачи h_{fs} . Тепловое взаимодействие между твердой и газообразной фазой в реакторе фильтрационного горения в широком диапазоне температур описывается спектром различных механизмов и эффектов, строго учесть которые достаточно сложно. Поэтому применяются эмпирические соотношения, полученные в результате обработки большого количества экспериментальных данных. Одна из таких методик была предложена в работе [10]. В основе расчета h_{fs} лежит вычисление эквивалентных чисел Рейнольдса и Нуссельта:

$$Re_{eq} = \frac{d_{eq} \rho_g v}{\mu}, \text{ где эквивалентный диаметр } d_{eq} = \frac{2\varepsilon d_p}{3(1-\varepsilon)}; \quad (7)$$

$$Nu_{eq} = \begin{cases} 0,395 Re_{eq}^{0,64} Pr^{1/3}, & 30 \leq Re_{eq} \leq 5 \cdot 10^5, \\ 0,725 Re_{eq}^{0,47} Pr^{1/3}, & 2 \leq Re_{eq} < 30, \\ 0,515 Re_{eq}^{0,85} Pr^{1/3}, & 0,01 \leq Re_{eq} < 2, \end{cases}$$

где $Pr = \frac{\mu C_p}{k_g}$ – число Прандтля, тогда

$$h_{fs} = \frac{k_g Nu_{eq}}{d_{eq}}.$$

Значение плотности межфазной поверхности может быть получено с помощью формулы

$$A_{fs} = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p}.$$

Уравнение сохранения массы химических компонентов

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_i) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + R_i. \quad (8)$$

В уравнении (8) диффузия $\mathbf{J}$ в соответствии с формулой (5) также включает дисперсионную компоненту, т.е. производится учет эффекта смешения за счет локальных флуктуаций скорости. R_i является источниковой составляющей i -го химического компонента смеси за счет реакции, скорость которой в случае ламинарного пламени зависит только от кинетических параметров процесса сгорания топлива и определяется как

$$R_i = M_i \sum_{r=1}^N \hat{R}_{i,r},$$

где N – количество реакций в используемом механизме, M_i , $\hat{R}_{i,r}$ – молекулярная масса и молярная скорость синтеза или распада i -го вещества в реакции r соответственно.

Для прямой реакции в системе $\hat{R}_{i,r}$ имеет вид

$$\hat{R}_{i,r} = \Gamma (v''_{i,r} - v'_{i,r}) \left(k_{f,r} \prod_{j=1}^n [C_{j,r}]^{\eta'_{j,r} + \eta''_{j,r}} \right);$$

для обратной:

$$\hat{R}_{i,r} = \Gamma (v''_{i,r} - v'_{i,r}) \left(k_{f,r} \prod_{j=1}^n [C_{j,r}]^{\eta'_{j,r}} - k_{b,r} \prod_{j=1}^n [C_{j,r}]^{\eta''_{j,r}} \right),$$

где $C_{j,r}$ – молярная концентрация j -го компонента в реакции r ; $v'_{i,r}$, $v''_{i,r}$ – стехиометрические коэффициенты i -го реагента и i -го продукта в реакции r соответственно; $\eta'_{i,r}$, $\eta''_{i,r}$ – порядок скорости реакции по j -му компоненту, n – число химических компонентов в системе, Γ – коэффициент каталитической реакции, определяющийся по формуле

$$\Gamma = \sum_j^n \gamma_{j,r} C_j,$$

где $\gamma_{j,r}$ – эффективность катализатора j -го компонента в реакции r .

Константа скорости прямой и обратной реакций определяются по известному закону Аррениуса

$$k_{f,r} = AT^\beta e^{-E/RT_g},$$

где A – предэкспоненциальный множитель, β – температурный фактор, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

В случае обратимой реакции константа обратной реакции определяется как

$$k_{b,r} = \frac{k_{f,r}}{K},$$

где K – константа равновесия.

Для реакций, скорость протекания которых зависит не только от температуры, но и от давления среды, использовалось одно из двух представлений для уравнения скорости реакции. В простейшем случае используется известная форма Линдмана, когда задаются предельные по давлению параметры скорости реакции. Параметры Аррениуса для верхнего предела по давлению

$$k = AT^\beta e^{-E/RT_g},$$

для нижнего

$$k_{\text{low}} = A_{\text{low}} T^{\beta_{\text{low}}} e^{-E_{\text{low}}/RT_g}.$$

Любые промежуточные значения константы скорости реакции рассчитываются из соотношения

$$k_{f,r} = k \left(\frac{p_r}{1 + p_r} \right), \quad (9)$$

где $p_r = \frac{k_{\text{low}} [M]}{k}$, $[M]$ – коэффициент, учитывающий каталитические эффекты.

Более адекватное и точное значение константы реакции в промежутке между верхним и нижним пределом давления дает вторая форма уравнения для константы $k_{f,r}$ (форма Трое), которая имеет дополнительный множитель F :

$$k_{f,r} = k \left(\frac{p_r}{1 + p_r} \right) F, \quad (10)$$

где
$$\log(F) = \left\{ 1 + \left[\frac{\log p_r + c}{n - 0,14(\log p_r + c)} \right]^2 \right\}^{-1} \log F_{\text{cent}};$$

$$c = -0,4 - 0,67 \log F_{\text{cent}};$$

$$n = 0,75 - 1,27 \log F_{\text{cent}};$$

$$F_{\text{cent}} = (1 - \alpha) e^{-T_g/T_1} + \alpha e^{-T_g/T_2} + e^{-T_g/T_3},$$

где коэффициенты α , T_1 , T_2 , T_3 – определенные константы реакции.

В работе использовался кинетический механизм горения метана GRI 3.0, который на сегодня является наиболее экспериментально обоснованным и верифицированным в широкой области параметров [15]. GRI 3.0 включает в себя кинетические параметры для 325 реакций из 56 химических компонентов, в том числе механизм образования различных оксидов азота NO_x . Для реакций, параметр скорости которых зависит от давления (в пределах до 10 атм), в механизме собраны соответствующие коэффициенты, как в форме (9), так и в форме (10).

Система уравнений замыкается уравнением состояния идеального газа

$$\rho_g = \frac{p}{\frac{R}{M_w} T_g}, \quad (11)$$

Эквивалентное число Рейнольдса, рассчитанное по формуле (7), во всем диапазоне существенно меньше критического значения: $\text{Re}_{\text{eq}} < \text{Re}_{\text{eq,crit}} = 300$ [13], на основании чего режим течения предполагался ламинарным.

Таким образом, уравнения (1) – (4), (8), (11) в некотором приближении описывают процесс нестационарного течения и сгорания богатой метановоздушной смеси в условиях фильтрации через слой инертных керамических шаров с учетом теплового межфазного взаимодействия.

Граничные условия и методика расчета

Для решения системы уравнений вместе с определяющим соотношением и граничными условиями применялся метод конечных объемов, реализованный в CFD-пакете FLUENT [16]. Для учета в программе специфических механизмов, например, таких, как эффект дисперсии или лучистый теплообмен в пористой среде, применялись функции пользовательского программирования UDF и UDS. Дискретизация расчетной области представляла собой сетку прямоугольников размерностью в 10000 элементов для каждого из доменов. Задача решалась в 2D-осесимметричной постановке.

На входной границе ($x = 0$) задавалось условие постоянства скорости фильтрации $v_f = 0,12 \text{ м/с}$ и компонентный состав смеси в массовых долях, соответствующих определенному значению коэффициента избытка топлива ϕ (в промежутке от 1 до 2,5). Исходная температура смеси принималась равной 300 К.

На выходной границе ($x = L$) задавалось условие постоянства статического давления в диапазоне от 1 до 8 атм, $\partial T / \partial x = 0$.

Решение задачи проходило в 2 этапа. На первом этапе решалась задача течения метановоздушной смеси в реакторе ФГГ без горения при температуре в 300 К. После достижения сходимости невязок до величины порядка 10^{-15} , для инициализации реакции в систему для обеих фаз вводился тепловой импульс в 2500 К по всему сечению реактора толщиной в 10 мм. Дополнительно в зону инициализации горения подавалось незначительное количество радикалов Н, О, ОН и веществ H_2O , CO , CO_2 . Формирование устойчивой волны горения занимало от 25 до 40 минут в зависимости от значения ϕ .

Удельная теплоемкость C_p , динамическая вязкость μ , коэффициент молекулярной диффузии D , теплопроводность материала засыпки k_m и газа k_g задавались в виде полиномиальных зависимостей от температуры, полученных аппроксимацией экспериментальных измерений, опубликованных в работах [17], причем свойства смеси меняющегося состава в процессе счета рассчитывалось пропорционально массовой доли компонента аналогично формуле (6).

Критерием сходимости результатов на временном шаге выступало достижение невязками значений порядка 10^{-5} . Дальнейшее измельчение сетки не оказывало существенного влияния на результат расчета.

Результаты и обсуждение

На рис. 4 показана расчетная зависимость температуры твердой и газообразной фазы в зоне протекания реакции для различных промежутков времени начиная от инициализации горения тепловым импульсом ($t = 0$) до стабилизации при атмосферном давлении.

В случае $\phi = 2,5$ волна является спутной и происходит эффективная рекуперация тепла из зоны реакции к свежей смеси. В случае $\phi = 1$ встречная волна препятствует достижению высоких температур.

Видны основные характерные эффекты, такие, как интенсивный межфазный теплообмен, формирование и распространение волны горения или эффект передачи тепла, сгенерированного в результате химической реакции, холодным реагентам через пористый каркас.

Одним из главных характерных параметров процесса конверсии метана в реакторе ФГГ является состав смеси или коэффициент ϕ . При фиксированной скорости подачи именно он оказывает главное влияние как на структуру и скорость распространения волны фильтрационного горения, так и на химический состав получаемого синтез-газа. В качестве верификации предложенной математической модели приводится сравнение с результатами экспериментов. В работе [5] были опубликованы данные экспериментальных исследований близкой по параметрам системы в условиях атмосферного давления.

На рис. 5 показана зависимость температуры твердой фазы от коэффициента избытка топлива в сравнении с данными в работе [5]. По результатам расчета при стехиометрическом соотношении метана и воздуха температура составляет около 1450 К, что на 100 К превышает значение, полученное в эксперименте. В области $\phi > 1,4$ наблюдается хорошая количественная корреляция с результатами измерений. В случае, когда $\phi = 2,5$, температура твердой фазы превышает адиабатическую температуру сгорания метана приблизительно на 350 К, т.е. достигается сверхадиабатический эффект.

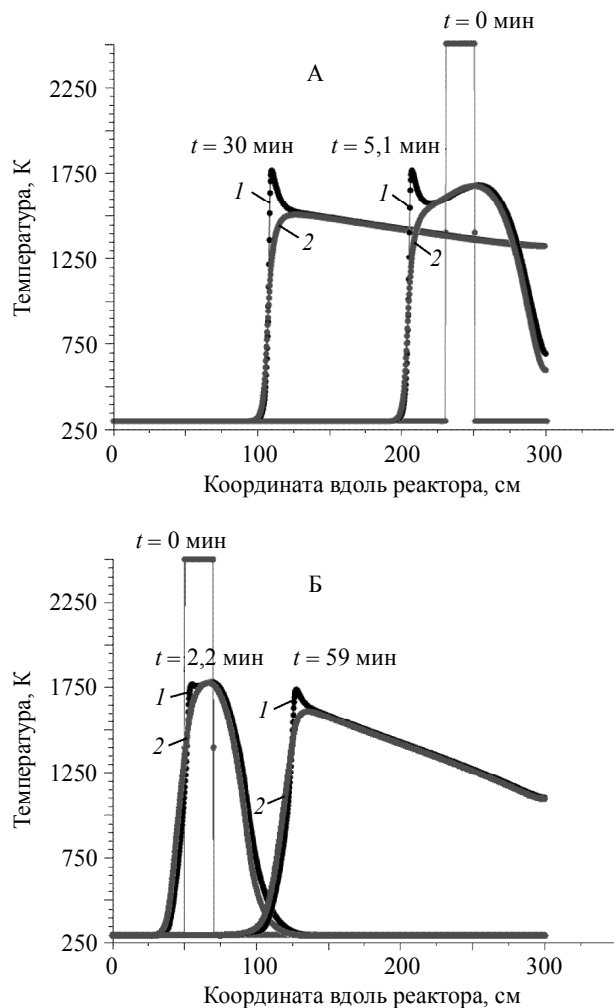


Рис. 4. Зависимость температуры газообразной (кр. 1) и твердой фазы (кр. 2) от координаты вдоль реактора для различных моментов времени t ($t = 0$ соответствует моменту инициализации). А: $\phi = 1$, Б: $\phi = 2,5$

На рис. 6 показана зависимость скорости распространения волны от состава смеси. Отрицательные значения соответствуют встречной волне, положительные – спутной, а в точке пересечения графика с нулевой осью волна ФГГ стабилизируется.

Состав продуктов горения показан на рис. 7. С ростом коэффициента избытка топлива наблюдается повышение концентрации водорода и монооксида углерода в смеси. Вместе с тем увеличивается концентрация несгоревшего метана и снижается полнота сгорания топлива.

Некоторое расхождение результатов может быть обусловлено как несовершенством математического описания физики процесса межфазного взаимодействия, так и неадекватностью применения кинетического механизма реакции GRI 3.0 для ФГГ.

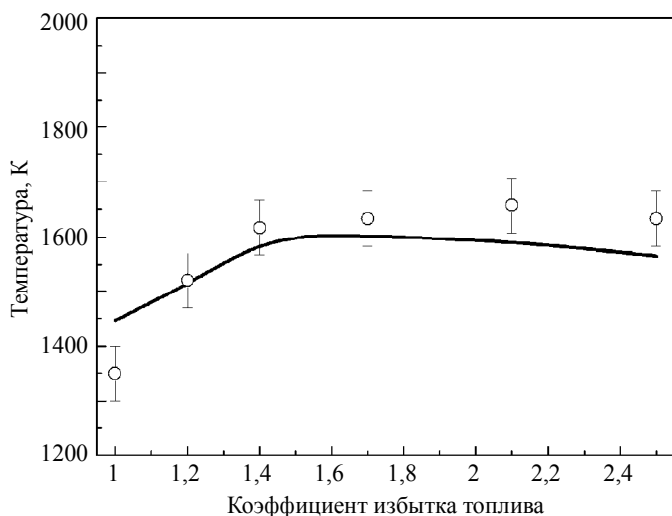


Рис. 5. Зависимость температуры твердой фазы от коэффициента избытка топлива; $\circ$ – результаты измерений в работе [5]

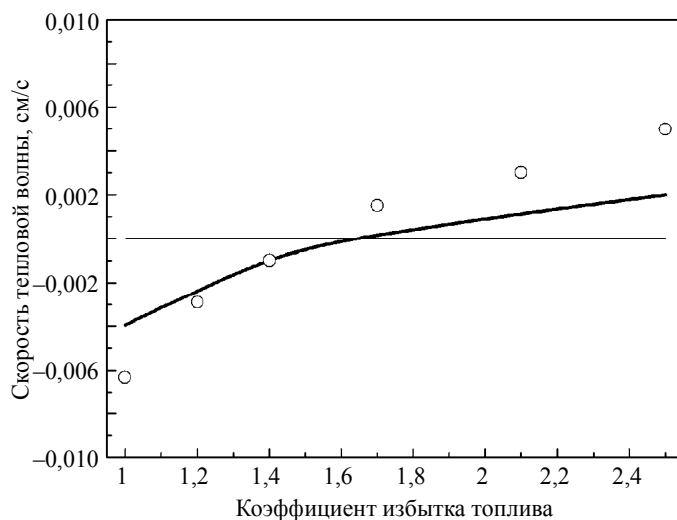


Рис. 6. Зависимость скорости распространения волны фильтрационного горения от коэффициента избытка топлива; $\circ$ – результаты измерений в работе [5]

В общем же, приведенная математическая модель с учетом некоторых допущений может быть использована для моделирования процессов горения метана в пористом слое ввиду высокого соответствия данных, полученных в результате моделирования, экспериментальным.

На рис. 8 показана зависимость достигаемой температуры засыпки реактора от абсолютного давления. Наиболее высокое значение в 1693 К наблюдается при давлении 4 атм для смеси с $\phi = 1,7$. Повышение доли топлива в смеси до $\phi = 2,5$ приводит к снижению температуры на 50 – 100 К.

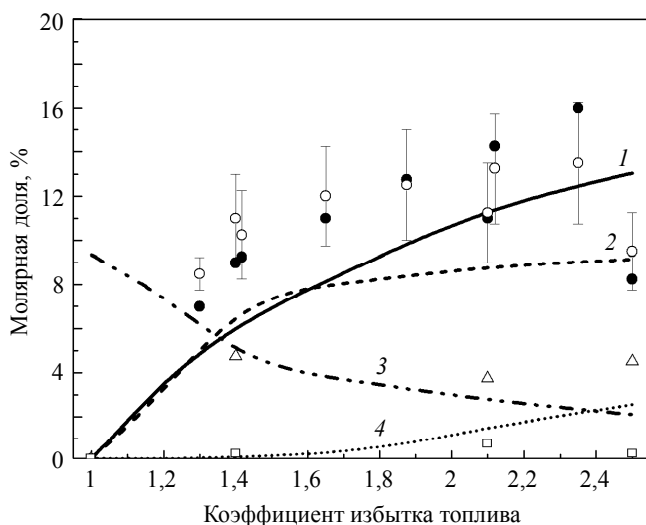


Рис. 7. Зависимость молярной доли H_2 (кр. 1, ●), CO (кр. 2, ○), CO_2 (кр. 3, Δ), CH_4 (кр. 4, □) от коэффициента избытка топлива. Точки соответствуют измерениям, приведенным в работе [5]

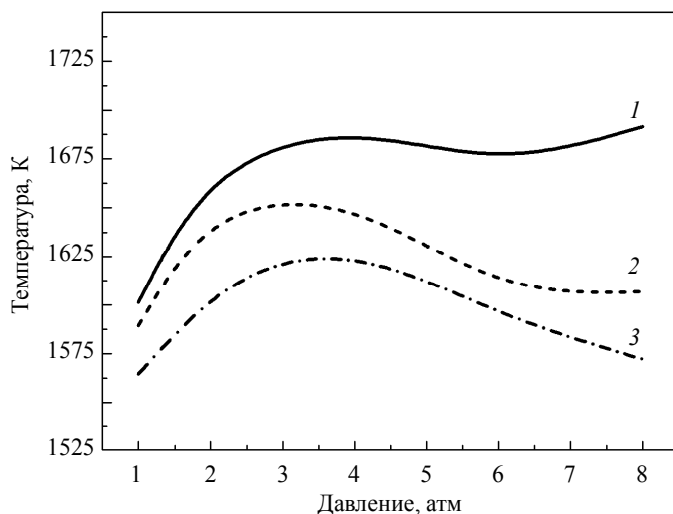


Рис. 8. Зависимость температуры твердой фазы от давления в реакторе для $\varphi = 1,7$ (кр. 1), $\varphi = 2,1$ (кр. 2), $\varphi = 2,5$ (кр. 3)

Зависимость скорости распространения волны ФГГ при изменении давления представлено на рис. 9. При $\varphi \geq 2,1$ наблюдается спутный режим горения во всем диапазоне p . При снижении концентрации метана до $\varphi = 1,7$ волна стабилизируется, а при достижении $p \approx 4$ атм распространяется во встречном направлении. Максимальная скорость спутного распространения составляет $0,00363$ см/с, что соответствует давлению в 4 атм при $\varphi = 2,5$. Наибольшая скорость встречной волны в $0,00156$ см/с достигается при 7 атм и $\varphi = 1,7$. Общей закономерностью для всех

исследованных составов является увеличение скорости волнового фронта с ростом давления среды до 3,5 – 4,5 атм. Дальнейшее увеличение p приводит к замедлению волны.

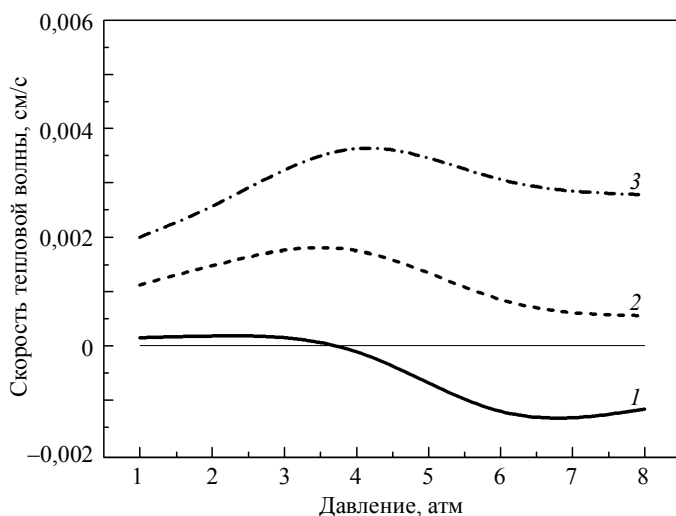


Рис. 9. Зависимость скорости распространения волны фильтрационного горения от давления в реакторе для $\varphi = 1,7$ (кр. 1), $\varphi = 2,1$ (кр. 2), $\varphi = 2,5$ (кр. 3)

Из зависимости молярной доли главных продуктов реакции от давления, представленной на рис. 10, видно, что на молярную долю продуктов реакции изменение давления оказывает несущественное влияние. В области $\varphi \geq 1,7$ рост давления до 4 атм не сказывается на составе синтез-газа, дальнейшее увеличение давления до 8 атм способствует небольшому снижению концентрации целевых продуктов (при $\varphi = 2,5$ не более чем на 1,5%).

Заключение

Была предложена математическая модель, описывающая нестационарный процесс горения метановоздушной смеси в условиях фильтрации через слой керамических шаров. Был применен метод декомпозиции расчетной области на домены, для каждого из которых отдельно решались связанные уравнения баланса энергии газообразной и твердой фазы. В математической модели учтены эффекты интенсификации диффузионных процессов и процессов теплопередачи за счет дисперсии газа. Учтен эффект лучистого теплообмена в пористом слое. Использовалась подробная модель механизма реакции горения метана с учетом изменения кинетических параметров процесса при увеличении давления.

Полученные результаты отражают процесс эволюции системы от момента инициации горения до момента формирования устойчивой волны горения и ее распространения. Отмечены характерные эффекты фильтрационного горения газов, показано влияние формы межфазного теплообмена на характер и структуру волны фильтрационного горения.

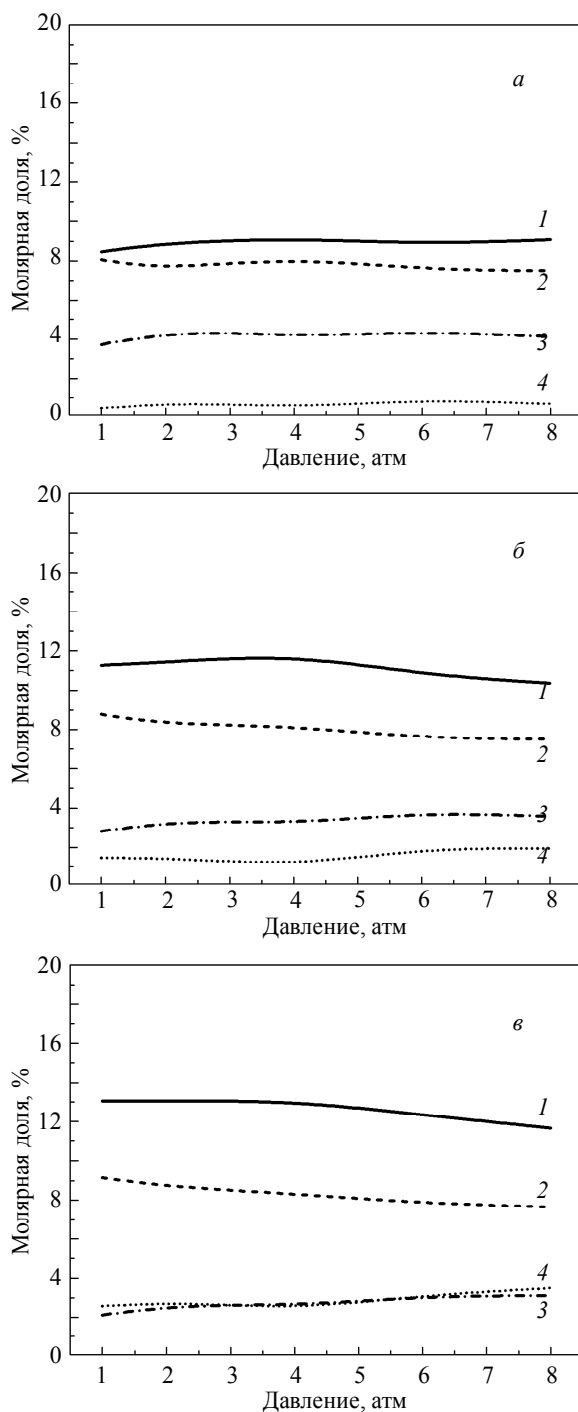


Рис. 10. Зависимость молярной доли H_2 (кр. 1), CO (кр. 2), CO_2 (кр. 3), CH_4 (кр. 4) от давления в реакторе для $\phi = 1,7$ (*a*), $\phi = 2,1$ (*б*), $\phi = 2,5$ (*в*)

Показано, что увеличение давления p реакционной смеси приводит к увеличению скорости распространения волны фильтрационного горения и росту массовой скорости сгорания. Были определены границы спутного и встречного режимов. Зависимость температуры реакции от давления в промежутке до 8 атм. для всех исследованных составов имеет волнообразный характер с максимумом в точке $p = 4$ атм. Обнаружено, что повышение давления в области сверхбогатых смесей приводит к незначительному снижению концентрации целевых продуктов и степень конверсии снижается приблизительно на 3–5%.

При увеличении давления подачи смеси в реактор наблюдается пропорциональный рост массового расхода метана, что является прямой характеристикой производительности устройств на базе реакторов ФГГ. Вопрос нахождения оптимального значения p определяется балансом между производительностью и требованиями к составу получаемого продукта. В установках для утилизации с системами дожига синтез-газа изменение состава в пределах 5 % не играет существенной роли. В таких случаях можно рекомендовать использование высоконапорных систем подачи с пределом давления в 8 атм. Если же получаемый в результате конверсии синтез-газ используется в дальнейшем в циклах синтеза нефтепродуктов, то, по результатам представленных исследований, оптимальным значением давления является 4 атм. При таком значении p степень конверсии по целевым продуктам при $\phi = 2,5$ достигает максимума для водорода (31,8 %) и снижается с 44,6 до 40,5 % для монооксида углерода по сравнению с $p = 1$ атм.

Представленная в работе математическая модель может применяться для оптимизации и поиска конструктивных решений в процессе создания устройств с использованием явления ФГГ, что позволит существенно сократить затраты и время на создание опытных установок и проведение экспериментов.

В работе показаны перспективы проведения конверсии метана в реакторе ФГГ при повышенных значениях давления, указаны оптимальные параметры для достижения большей производительности процесса получения синтез-газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Martines A.* Catalytic behavior of hybrid Co/SiO₂ – (medium-pore) zeolite catalysts during the one-stage conversion of syngas to gasoline // *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 346. P. 117–125.
2. *Toledo M., Utria K.S., Gonzalez F.A., Zuniga J.P., Saveliev A.V.* Hybrid filtration combustion of natural gas and coal // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. P. 6942–6948.
3. *Pedersen-Mjaanes H., Chan L., Mastorakos E.* Hydrogen production from rich combustion in porous media // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2005. Vol. 30. P. 579–592.
4. *Dobrego K.V., Gnezdilov N.N., Lee S.H., Choi H.K.* Partial oxidation of methane in a reverse flow porous media reactor // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33. P. 5535–5544.
5. *Toledo M., Bubnovich V., Saveliev A., Kennedy L.* Hydrogen production in ultrarich combustion of hydrocarbon fuels in porous media // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34. P. 1818–1827.
6. *Babkin V.S.* Filtration combustion of gases, present state of affairs and prospects // *Pure Appl. Chem*. 1993. Vol. 65. P. 335–344.
7. *Dhamrat R.S., Ellzey J.L.* Numerical and experimental study of the conversion of methane to hydrogen in a porous media reactor // *Combust Flame*. 2006. Vol. 144. P. 698–709.
8. *Loukou A., Frenzel I., Klein J., Trimis D.* Experimental study of hydrogen production and soot particulate matter emissions from methane rich-combustion in inert porous media // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. P. 16686–16696.
9. *Аэров М.Э., Тодес О.М.* Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Л.: Химия, 1968.

10. Азров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. Л.: Химия, 1979. 176 с.
11. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. Л.: Энергия, 1965.
12. Krupiczka. R. // *Int. Chem. Eng.* 1967. Vol. 7. P. 122.
13. Kaviany M. Principles of heat transfer in porous media. New York: Springer-Verlag, 1991.
14. Henneke M.R., Ellzey J.L. Modeling of Filtration Combustion in a Packed Bed // *Combustion and flame*. 1999. Vol. 117. P. 832–840.
15. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S., Gardiner W.C., Lissianski V.V., Qin Z. // <http://www.me.berkeley.edu/gri_mech>.
16. ANSYS Fluent Theory Guide. SAS IP Inc., 2013. P. 780.
17. Варгафтик Л.П., Филиппов А.Л., Тарзиманов Е.Е. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. М.: Энергоатомиздат, 1990. 352 с.

Статья поступила 05.11.2014 г.

Yakovlev I.A., Zambalov S.D., Skripnyak V.A. NUMERICAL SIMULATION OF SYNGAS PRODUCTION IN FILTRATING COMBUSTION REACTOR UNDER HIGH PRESSURE

The paper presents a mathematical model describing the non-static process of ultrarich methane – air mixture combustion in a filtration gas combustion reactor with allowance for effects of gas dispersion and interphase heat exchange. To consider the fluid-solid interaction, we performed a decomposition of the calculation zone into two domains. The dependence of gas and solid physical properties on temperature was included in the consideration. The GRI 3.0 kinetics mechanism of methane combustion is used with allowance for the dependence of kinetics parameters on pressure. Intensification of diffusion processes through gas phase dispersion and radiation heat transfer are taken into account. The composition of reaction products, combustion temperature, and thermal wave velocity are numerically investigated for a wide range of process parameters. The influence of pressure on the combustion process is studied in a range from 1 to 8 atm. Numerical results are compared with the experimental data. The mathematical model presented in this work can be used for optimizing porous media reactors. In the paper, we show the possibility of porous media methane conversion under high pressure conditions. High performance optimum parameters are obtained.

Keywords: filtration combustion, porous media, superadiabatic combustion, syngas production, numerical simulation, methane conversion.

YAKOVLEV Igor Aleksandarovich (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

E-mail: yakovlev-i-a@yandex.ru

ZAMBALOV Sergey Dorzhievich (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

E-mail: zambalovsd@gmail.com

SKRIPNYAK Vladimir Albertovich (Doctor of Physics and Mathematics, Prof.,

Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

E-mail: skrp@ftf.tsu.ru

REFERENCES

1. Martinez A. Catalytic behavior of hybrid Co/SiO₂ – (medium-pore) zeolite catalysts during the one-stage conversion of syngas to gasoline. *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol. 346, pp. 117–125.
2. Toledo M., Utria K.S., Gonzalez F.A., Zuniga J.P., Saveliev A.V. Hybrid filtration combustion of natural gas and coal. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, pp. 6942–6948.
3. Pedersen-Mjaanes H., Chan L., Mastorakos E. Hydrogen production from rich combustion in porous media. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, vol. 30, pp. 579–592.

4. Dobrego K.V., Gnezdilov N.N., Lee S.H., Choi H.K. Partial oxidation of methane in a reverse flow porous media reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, pp. 5535–5544.
5. Toledo M., Bubnovich V., Saveliev A., Kennedy L. Hydrogen production in ultrarich combustion of hydrocarbon fuels in porous media. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, pp. 1818–1827.
6. Babkin V.S. Filtration combustion of gases, present state of affairs and prospects. *Pure Appl. Chem.*, 1993, vol. 65, pp. 335–344.
7. Dhamrat R.S., Ellzey J.L. Numerical and experimental study of the conversion of methane to hydrogen in a porous media reactor. *Combust Flame*, 2006, vol. 144, pp. 698–709.
8. Loukou A., Frenzel I., Klein J., Trimis D. Experimental study of hydrogen production and soot particulate matter emissions from methane rich-combustion in inert porous media. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, pp. 16686–16696.
9. Aerov M.E., Todes O.M. *Gidravlicheskie i teplovye osnovy raboty apparatov so statsionarnym i kipyashchim zernistym sloem*. Leningrad, Khimiya Publ., 1968. (in Russian)
10. Aerov M.E., Todes O.M., Narinskiy D.A. *Apparaty so statsionarnym zernistym sloem: Gidravlicheskie i teplovye osnovy raboty*. Leningrad, Khimiya Publ., 1979. 176 p. (in Russian)
11. Isachenko V.P., Osipova V.A., Sukomel A.S. *Teploperedacha*. Leningrad, Energiya, 1965. (in Russian)
12. Krupiczka R. *Int. Chem. Eng.*, 1967, vol. 7, pp. 122.
13. Kaviany M. *Principles of heat transfer in porous media*. New York, Springer-Verlag, 1991.
14. Henneke M.R., Ellzey J.L. Modeling of Filtration Combustion in a Packed Bed. *Combustion and flame*, 1999, vol. 117, pp. 832–840.
15. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S., Gardiner W.C., Lissianski V.V., Qin Z. URL: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech.
16. ANSYS Fluent Theory Guide. SAS IP Inc., 2013, p. 780.
17. Vargaftik L.P., Filippov A.L., Tarzimanov E.E. *Spravochnik po teploprovodnosti zhidkostey i gazov*. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1990. 352 p. (in Russian)