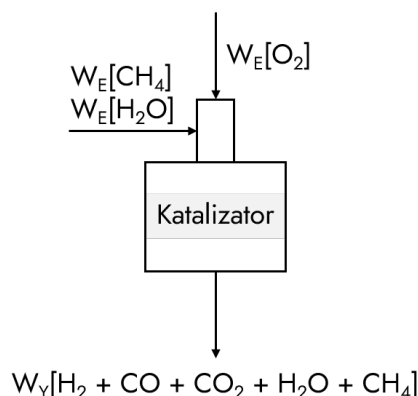


Autotermiczny reforming metanu

Jedną z metod wytwarzania gazów syntezowych polega na autotermicznym procesie reformingu węglowodorów. Metoda ta bywa stosowana w skali przemysłowej, chociaż częściej stosuje się metodę reformingu parowego, czyli konwersji węglowodorów z parą wodną. W celu przeprowadzenia endotermicznych reakcji węglowodorów z parą wodną do reaktorów konwersji trzeba doprowadzić odpowiedni strumień ciepła. Reaktory te ogrzewa się za pomocą palników gazowych. W autotermicznym procesie reformingu węglowodorów stosuje się inny sposób wytwarzania ciepła potrzebnego do przeprowadzenia reakcji endotermicznych. Jego źródłem są reakcje egzotermiczne zachodzące wewnątrz reaktora. W tym celu do reaktora oprócz węglowodorów i pary wodnej wprowadza się strumień tlenu (rys. 1).



Rysunek 1: Uproszczony schemat reaktora do autotermicznego katalitycznego reformingu metanu (gazu ziemnego)

Ciepło wytwarzające się w wyniku egzotermicznych reakcji utleniania węglowodorów tlenem wystarcza do ogrzania reagentów i przeprowadzenia odpowiednich reakcji endotermicznych. W tak zorganizowanym procesie zewnętrzne źródło ciepła nie jest potrzebne. Proces ten nosi nazwę autotermicznego, co oznacza, że jest samowystarczalny pod względem bilansu ciepła. Jeżeli surowcem jest metan (główny składnik gazu ziemnego), to reaguje on z tlenem w silnie egzotermicznych, szybko zachodzących reakcjach, w których powstają tlenki węgla:



Reakcje te zachodzą w strefie palnika w górnej części reaktora. Dzięki ciepłu reakcji (R1) i (R2) temperatura reagentów wzrasta, przekraczając 1000°C . Następny etap procesu przebiega

w złożu katalizatora. Na katalizatorze zachodzą reakcje endotermiczne, w których metan reaguje z parą wodną:



W tych reakcjach zużywa się znaczna część ciepła reakcji egzotermicznych zachodzących w strefie palnika. Oprócz wymienionych czterech reakcji w złożonej mieszaninie reagentów zachodzi także wiele innych. Jednak wystarczającą podstawą do obliczenia ogólnego bilansu masy w tym procesie są reakcje (R1)-(R4). Od ich przebiegu zależy skład wytwarzanego gazu syntezowego.

Całkowite zużycie metanu na jednostkę produkowanego gazu syntezowego jest w procesie autotermicznego reformingu mniejsze niż w przypadku konwersji metanu z parą wodną. Jednak w procesie autotermicznym ponosi się dodatkowy koszt wytwarzania znacznych ilości tlenu.

Stosowane wielkości

- Strumienie metanu, tlenu i pary wodnej wchodzące w skład strumienia **E** wprowadzanego do reaktora katalitycznego: $W_E[\text{CH}_4]$, $W_E[\text{O}_2]$, $W_E[\text{H}_2\text{O}]$.
- Strumienie wodoru, tlenku węgla, ditlenku węgla, metanu i pary wodnej wchodzące w skład strumienia **Y** odprowadzanego z reaktora katalitycznego: $W_Y[\text{H}_2]$, $W_Y[\text{CO}]$, $W_Y[\text{CO}_2]$, $W_Y[\text{CH}_4]$, $W_Y[\text{H}_2\text{O}]$.
- Stosunek molowy tlenu do metanu w strumieniu wprowadzanym do reaktora:

$$n = \frac{W_E[\text{O}_2]}{W_E[\text{CH}_4]}$$

- Stopień przemiany wodoru zawartego w strumieniach $W_E[\text{CH}_4]$ i $W_E[\text{H}_2\text{O}]$ w wodór będący produktem reakcji ($W_Y[\text{H}_2]$):

$$h = \frac{2W_Y[\text{H}_2]}{4W_E[\text{CH}_4] + 2W_E[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{W_Y[\text{H}_2]}{2W_E[\text{CH}_4] + W_E[\text{H}_2\text{O}]}$$

- Stopień przemiany metanu $W_E[\text{CH}_4]$ w tlenek węgla ($W_Y[\text{CO}]$):

$$c = \frac{W_Y[\text{CO}]}{W_E[\text{CH}_4]}$$

Zadanie 1

Założenia

1. Autotermiczny proces katalitycznego reformingu metanu prowadzi się w reaktorze (rys. 1), w którym szybkie, silnie egzotermiczne reakcje (R1) i (R2) między metanem i tlenem zachodzą w strefie palnika, a reakcje (R3) i (R4) zachodzą głównie w złożu katalizatora. Proces prowadzi się w trybie ciągłym w warunkach stacjonarnych.
2. Stosunek molowy pary wodnej do metanu w strumieniu wprowadzanym do reaktora reformingu

$$\frac{W_E[\text{H}_2\text{O}]}{W_E[\text{CH}_4]} = 0,2$$

Cel zadania:

Należy określić wpływ zmiennych c , h i n na wielkość strumieni poszczególnych składników w mieszaninie produktów odprowadzanych z reaktora (strumień Y): $W_Y[\text{H}_2]$, $W_Y[\text{CO}]$, $W_Y[\text{CO}_2]$, $W_Y[\text{CH}_4]$, $W_Y[\text{H}_2\text{O}]$.

Rozwiązanie:

Podstawa bilansu: Strumień metanu wprowadzany do reaktora $W_E[\text{CH}_4] = 1 \text{ kmol/s}$.

Z założenia 2 i podstawy bilansu wynika, że:

$$W_E[\text{H}_2\text{O}] = 0,2 \text{ kmol/s}$$

Związek między wielkością h oraz strumieniami $W_Y[\text{H}_2]$ i $W_Y[\text{CO}]$ można wyznaczyć na podstawie definicji h i przyjętej podstawy bilansu:

$$h = \frac{W_Y[\text{H}_2]}{2 + 0,2}$$

czyli strumień wodoru w mieszaninie odprowadzanej z reaktora wynosi

$$W_Y[\text{H}_2] = 2,2h \quad (1)$$

Z definicji c i przyjętej podstawy bilansu wynika, że:

$$W_Y[\text{CO}] = c \quad (2)$$

W celu wyznaczenia wielkości strumieni trzech pozostałych składników gazu odprowadzanego z reaktora - $W_Y[\text{CO}_2]$, $W_Y[\text{CH}_4]$, $W_Y[\text{H}_2\text{O}]$, trzeba rozwiązać układ trzech równań bilansowych.

Bilans pierwiastkowy wodoru [H]:

$$4W_E[\text{CH}_4] + 2W_E[\text{H}_2\text{O}] = 2W_Y[\text{H}_2] + 4W_Y[\text{CH}_4] + 2W_Y[\text{H}_2\text{O}] \quad (3)$$

Bilans pierwiastkowy węgla [C]:

$$W_E[\text{CH}_4] = W_Y[\text{CO}] + W_Y[\text{CO}_2] + W_Y[\text{CH}_4] \quad (4)$$

Bilans pierwiastkowy tlenu [O]:

$$2W_E[\text{O}_2] + W_E[\text{H}_2\text{O}] = W_Y[\text{H}_2\text{O}] + W_Y[\text{CO}] + 2W_Y[\text{CO}_2] \quad (5)$$

Uwzględniając zależności wynikające z definicji n oraz zależności (1) i (2), otrzymuje się następujący wynik:

$$W_Y[\text{CH}_4] = 1 - 0,25c - 0,55h - 0,5n \quad (6)$$

$$W_Y[\text{CO}_2] = -0,75c + 0,55h + 0,5n \quad (7)$$

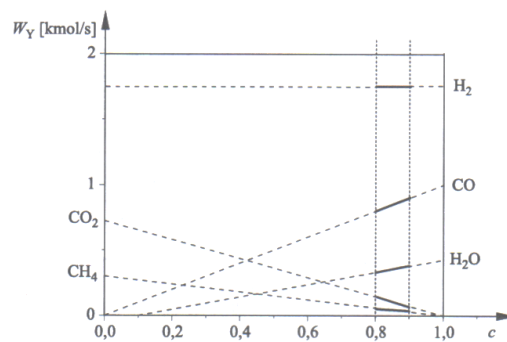
$$W_Y[\text{H}_2\text{O}] = 0,2 + 0,5c - 1,1h + n \quad (8)$$

Omówienie wyniku

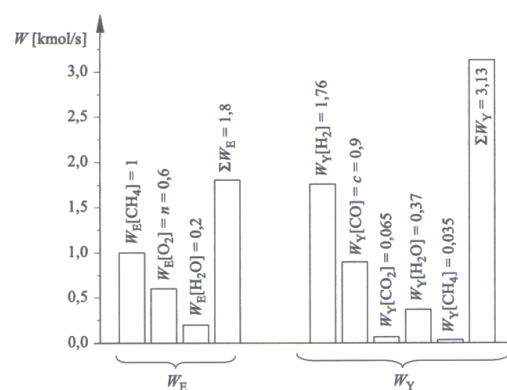
Omówienie wyniku. Wyprowadzone równania (6), (7) i (8) przedstawiają zależności, które wiążą wielkości strumieni CH_4 , CO_2 i H_2O , wchodzących w skład gazu odprowadzanego z reaktora, z wielkościami, które określają warunki początkowe i przebieg procesu w reaktorze:

- stosunkiem molowym n tlenu do metanu w strumieniu wprowadzanym do reaktora,
- stopniem przemiany h wodoru wprowadzanego w postaci strumieni metanu i pary wodnej ($W_E[\text{CH}_4]$ i $W_E[\text{H}_2\text{O}]$) w wolny wodór ($W_Y[\text{H}_2]$),
- stopniem przemiany c metanu w tlenek węgla.

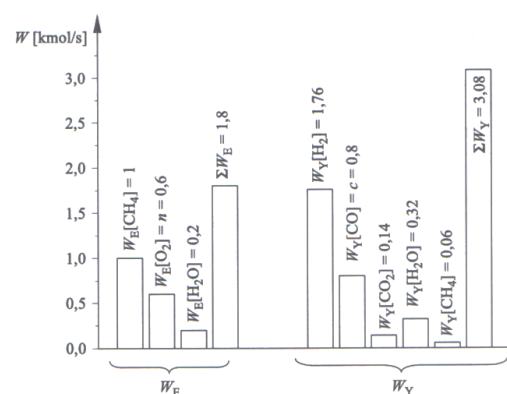
Charakter wyznaczonych zależności ilustruje rys. 2. Przedstawiono na nim przykład procesu, który zachodzi w następujących warunkach: $n = 0,6$, $h = 0,8$.



Rysunek 2: Zależność między stopniem przemiany c metanu w tlenek węgla i wielkością strumieni produktów autotermicznego reformingu metanu.



Rysunek 3: Natężenie przepływu i skład strumienia W_E wprowadzanego do reaktora oraz strumienia W_Y odprowadzanego z reaktora (warunki procesu jak na rys. 2 oraz stopień przemiany metanu w tlenek węgla $c = W_Y[CO]/W_E[CH_4] = 0,9$)



Rysunek 4: Natężenie przepływu i skład strumienia W_E wprowadzanego do reaktora oraz strumienia W_Y odprowadzanego z reaktora w warunkach, które różnią się od przykładu przedstawionego na rys. 2 tym, że stopień przemiany metanu w tlenek węgla $c = W_Y[CO]/W_E[CH_4] = 0,8$

Stopień przemiany metanu w CO (c) jest w tym przykładzie wielkością zmienną. Wykres charakteryzuje zależności między strumieniami reagentów i zmienną c w jej pełnym zakresie zmienności od 0 do 1. Jednak w praktyce produkcyjnej proces reformingu metanu prowadzi się w tak dobranych warunkach, żeby uzyskać duży stopień przemiany metanu w CO. Na ogół uzyskuje się gaz, którego skład odpowiada wartości c od 0,8 do 0,9. Taki zakres wartości c został wyróżniony na rys. 2.

Wielkości strumieni poszczególnych składników gazowej mieszaniny odprowadzanej z reaktora reformingu przy wartościach c równych 0,8 i 0,9 przedstawiono na rysunkach 3 i 4 (wartości n i h są takie same, jak na rysunku 2). W tablicy 1 przedstawiono przykładowy skład gazu syntezowego będącego produktem auto-termicznego reformingu metanu, po ochłodzeniu i skropleniu pary wodnej.

Tablica 1: Przykładowy udział molowy głównych składników suchego gazu syntezowego otrzymanego przez autotermiczny reforming metanu ($W_E[\text{H}_2\text{O}]/W_E[\text{CH}_4] = 0,2$, $n=0,6$, $h=0,8$)

Składnik suchego gazu syntezowego	Udział molowy	
	Przykład 1, $c=0,8$	Przykład 2, $c=0,9$
H_2	0,6377	0,6378
CO	0,2899	0,3260
CO_2	0,0507	0,0235
CH_4	0,0217	0,0127

Zadanie 2

Potrzebne dane

Entalpia tworzenia w temperaturze 25°C [kJ/mol]

CO	$-110,6 \cdot 10^3$
CO_2	$-394,2 \cdot 10^3$
CH_4	$-75,0 \cdot 10^3$
H_2O_G	$-242,2 \cdot 10^3$

Średnie ciepło molowe [kJ/(kmol · K)]

H ₂	28,7
CO	29,2
CO ₂	38,9
CH ₄	36
H ₂ O _G	33,9

Założenia

1. 1 i 2 jak poprzednio
3. Stosunek molowy tlenu do metanu w strumieniu wprowadzanym do reaktora $n = 0,6$
4. Stopień przemiany wodoru zawartego w metanie i parze wodnej (strumienie $W_E[\text{CH}_4]$ i $W_E[\text{H}_2\text{O}]$) w wodór: $h = 0,8$.
5. Stopień przemiany metanu w tlenek węgla: $c = 0,9$.
6. Temperatura mieszaniny metanu i pary wodnej wprowadzanej do reaktora $T_{E1} = 225^\circ\text{C}$.
7. Temperatura strumienia tlenu wprowadzanego do reaktora $T_{E2} = 25^\circ\text{C}$.
8. Straty ciepłne H_x , wynoszą 10 % ciepła Q_r , powstającego w reaktorze w wyniku reakcji.

Cel zadania:

Należy obliczyć temperaturę strumienia Y odprowadzanego z reaktora autotermicznego reformingu metanu.

Rozwiązanie:

Podstawa bilansu: Strumień metanu wprowadzany do reaktora: $W_E[\text{CH}_4] = 1 \text{ kmol/s}$.

Temperatura odniesienia $T_0 = 25^\circ\text{C}$.

Na podstawie przyjętych założeń oraz zależności (6)-(8) wyznaczonych w zadaniu 1 można obliczyć strumienie reagentów wprowadzanych i odprowadzanych z reaktora reformingu (tabl. 2, rys. 3)

Tablica 2: Strumienie reagentów [kmol/s] wprowadzanych do reaktora reformingu i odprowadzanych z niego. Podstawa bilansu: $W_E[\text{CH}_4] = 1 \text{ kmol/s}$; początkowy stosunek $W_E[\text{H}_2\text{O}]/W_E[\text{CH}_4] = 0,2$, $n = 0,6$, $h = 0,8$, $c = 0,9$.

Składnik	Przychód [kmol/s]	Rozchód [kmol/s]
CH ₄	1,0	0,035
H ₂ O	0,2	0,37
O ₂	0,6	0
H ₂	0	1,76
CO	0	0,9
CO ₂	0	0,065
Suma	1,8	3,13

Bilans entalpii

Przychód

Entalpia strumienia substratów

Entalpia tworzenia [kJ/s]

CH ₄	$-75 \cdot 10^3$
H ₂ O _G	$0,2 \cdot (-242,2 \cdot 10^3) = -48,44 \cdot 10^3$
Suma	$-123,44 \cdot 10^3$

Entalpia ogrzania [kJ/s] mieszaniny metanu z parą wodną o temperaturze $T_E = 225^\circ\text{C}$:

CH ₄	$36 \cdot (225 - 25) = 7,2 \cdot 10^3$
H ₂ O _G	$0,2 \cdot 33,9 \cdot (225 - 25) = 1,356 \cdot 10^3$
Suma	$8,56 \cdot 10^3$

Całkowita entalpia substratów:

$$H_E = -114,88 \cdot 10^3 \text{ kJ/s} \quad (9)$$

Rozchód

1. Entalpia strumienia produktów o temperaturze T_Y

Entalpia tworzenia [kJ/s]:

CO	$0,9 \cdot (-110,6) \cdot 10^3 = -99,54 \cdot 10^3$
CO ₂	$0,065 \cdot (-394,2) \cdot 10^3 = -25,62 \cdot 10^3$
CH ₄	$0,37 \cdot (-242,2) \cdot 10^3 = -89,61 \cdot 10^3$
H ₂ O _G	$0,035 \cdot (-75) \cdot 10^3 = -2,63 \cdot 10^3$
Suma	$-217,40 \cdot 10^3$

Entalpia ogrzania [kJ/s] w temperaturze T_Y :

H ₂	$1,76 \cdot 28,7 \cdot (T_Y - 25) = 58,51 \cdot (T_Y - 25)$
CO	$0,9 \cdot 29,2 \cdot (T_Y - 25) = 26,28 \cdot (T_Y - 25)$
CO ₂	$0,065 \cdot 38,6 \cdot (T_Y - 25) = 2,53 \cdot (T_Y - 25)$
H ₂ O _G	$0,37 \cdot 33,9 \cdot (T_Y - 25) = 12,54 \cdot (T_Y - 25)$
CH ₄	$0,035 \cdot 36,0 \cdot (T_Y - 25) = 1,26 \cdot (T_Y - 25)$
Suma	$93,12 \cdot 10^3$

$$H_Y = -217,40 \cdot 10^3 + 93,12 \cdot (T_Y - 25) \quad \text{kJ/s} \quad (10)$$

2. Straty ciepłne H_x spowodowane przenikaniem ciepła do otoczenia są równe 10% ciepła reakcji Q_r (założenie 8).

Ciepło reakcji jest równe różnicy entalpii tworzenia produktów reakcji i substratów:

$$Q_r = -217,40 \cdot 10^3 + 123,44 \cdot 10^3 = -93,96 \cdot 10^3 \quad \text{kJ/s} \quad (11)$$

Straty ciepłne

$$H_x = 0,1 \cdot (93,96 \cdot 10^3) = 9,40 \cdot 10^3 \quad \text{kJ/s} \quad (12)$$

Temperaturę strumienia reagentów odprowadzanych z reaktora można obliczyć na podstawie bilansu entalpii:

$$H_E = H_Y + H_x$$

Po podstawieniu obliczonych poprzednio wartości H_E , H_Y i H_x otrzymuje się

$$-114,88 \cdot 10^3 = -217,40 \cdot 10^3 + 93,12 \cdot (T_Y - 25) + 9,40 \cdot 10^3$$

$$T_Y = 1025^{\circ}\text{C} \quad (13)$$

Bilans entalpii w procesie autotermicznego reformingu metanu przedstawiono w tabl. 3. Warto zauważyć, że gdyby proces zachodził bez strat ciepła do otoczenia, czyli w warunkach adiabatycznych, temperatura produktów odprowadzanych z reaktora byłaby wyższa. Jeżeli wartości n , h i c pozostałyby takie, jak w założeniach 3, 4 i 5, to temperatura produktów w procesie adiabatycznym byłaby równa 1126°C .

Tablica 3: Bilans entalpii w procesie autotermicznego reformingu metanu. Podstawa bilansu: $W_E[\text{CH}_4] = 1 \text{ kmol/s}$. Początkowy stosunek $W_E[\text{H}_2\text{O}]/W_E[\text{CH}_4] = 0,2$, $n = 0,6$, $h = 0,8$, $c = 0,9$

Przychód [10^3 kJ/s]		Rozchód [10^3 kJ/s]	
Entalpia tworzenia		Entalpia tworzenia	
$\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}$	-123,44	$\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4$	-217,40
Entalpia ogrzania w temp. 225°C		Entalpia ogrzania w temp. 1025°C	
$\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}$	8,56	$\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4$	93,12
		Straty cieplne H_x	9,40
		H_2	$67,14 + 1,24n$
Suma przychodu	-114,88	Suma rozchodu	-114,88

Omówienie wyniku:

W procesie autotermicznego reformingu metanu bierze udział znaczna liczba reagentów i zachodzi wiele reakcji. Przy obliczaniu bilansu entalpii tego procesu można korzystać ze znanych wartości entalpii poszczególnych reakcji. Gdy w toku procesu zachodzi równocześnie wiele reakcji, trzeba przeprowadzić wiele obliczeń. Prostszy sposób polega na wykorzystaniu wartości entalpii tworzenia reagentów wprowadzanych i odprowadzanych z reaktora. Taki sposób obliczenia bilansu entalpii zastosowano w zadaniu 2. Warto zwrócić uwagę, że przedstawione obliczenie zostało znacznie uproszczone, gdyż zastosowano w nim średnie wartości ciepła molowego w szerokim zakresie temperatury. Przy prowadzeniu dokładnych obliczeń trzeba uwzględnić wpływ temperatury na wartości ciepła molowego reagentów.

Wynik otrzymany w zadaniu 2 dotyczy określonych warunków prowadzenia procesu reformingu, gdy stosunek molowy tlenu do metanu $n = 0,6$, stopień przemiany metanu i pary wodnej

w wodór $h = 0,8$, a stopień przemiany metanu w tlenek węgla $c = 0,9$. W takich lub podobnych warunkach prowadzi się ten proces w instalacjach przemysłowych. Wartość stosunku molowego tlenu do metanu ma zasadniczy wpływ na przebieg i wynik tego procesu. Zwiększenie strumieni doprowadzającego tlenu powoduje wzrost udziału egzotermicznych reakcji (R1) i (R2) oraz wzrost temperatury reagentów. W ten sposób można zwiększyć stopień przemiany metanu i pary wodnej w wodór i tlenek węgla. Jednak uzyskuje się to kosztem większego zużycia tlenu.