

ТЕПЛОМАССОБМЕН И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В МИКРОКАНАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ

С.П. Козлов¹, В. В. Кузнецов^{1,2}, О. В. Витовский^{1,2}

¹*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

²*Томский государственный политехнический университет, г. Томск, Россия*

vladkuz@itp.nsc.ru

Резюме

В данной работе с использованием оригинальной методики получен высокоэффективный тонкопленочный катализатор паровой конверсии метана и биогаза, работающий в широком диапазоне температур. Выполнен комплекс экспериментальных исследований химических превращений при паровой конверсии метана в кольцевом микроканальном реакторе, что показало высокую эффективность процесса для получения водорода и возможность создания компактных процессоров для получения водорода, устойчиво работающих в широком диапазоне температур. Предложен метод определения кинетических параметров реакций метана на синтезированном родиевом нанокатализаторе с учетом различия энергии активации двух реакций метана с водой. С использованием полученных кинетических параметров проведено численное исследование химических превращений и процессов теплообмена при паровой конверсии метана в щелевом микроканале. Получено хорошее соответствие результатов расчета экспериментальным данным. Это позволяет численно получать достоверный прогноз состава продуктов конверсии на выходе реактора.

1. Введение

Конверсия метана в водородсодержащий синтез-газ применяется для промышленного получения водорода, который используется при гидрокрекинге, восстановлении железа из

окислов и т.д. Развитие технологий получения водорода связано также с тем, что водород является экологически чистым энергоносителем и рассматривается как важная составляющая энергетики будущего. В последнее время значительный интерес к методам получения водорода связан с его использованием для питания топливных элементов. Для компактных каталитических систем наиболее эффективным методом получения синтез-газа является паровая конверсия метана в микроканальных реакторах-теплообменниках, в которых процессы тепло- и массообмена являются определяющими. Применение микроканальных технологий при изготовлении реакторов для паровой конверсии позволяет устранить диффузионные и тепловые ограничения на скорость реакций и интенсифицировать процесс конверсии, что, в свою очередь, позволяет существенно уменьшить размеры реакторов и осуществлять химические превращения при малых временах пребывания [1-3].

Целью данной работы являлось экспериментальное исследование химических превращений при паровой конверсии метана в кольцевом микроканальном реакторе с высокоэффективным тонкопленочным катализатором, нанесенном на стенки каналов, определение кинетических параметров реакций и численное исследование взаимосвязи тепловых, диффузионных и физико-химических процессов в условиях сильной неизотермичности реакции в микроканалах реактора.

2. Экспериментальное оборудование и результаты экспериментов.

Экспериментальное исследование химических превращений метана и паров воды проведено в кольцевом микроканальном реакторе с зазором 1000 мкм. Кольцевой микроканальный рабочий участок показан на рис. 1(а, б). В качестве активного элемента использован сменный внутренний картридж-цилиндр, на внешнюю поверхность которого нанесен тонкий слой каталитического покрытия. В качестве покрытия использован композитный наноразмерный катализатор на основе родия с высокой однородностью фазового состава, приготовленный синтезом многоядерных координационных соединений с последующим терморазложением до высокодисперсных наноразмерных оксидов. Определены

режимы его нанесения, обеспечивающие надежное закрепление покрытия на стенке реактора, и устойчивую работу в условиях высоких температур и неоднородных температурных полей.

Синтезированный катализатор применен для получения водорода различной степени чистоты и показал высокую эффективность. Получены систематические опытные данные по режимам химических превращений метана при избытке паров воды в кольцевом микроканальном реакторе. Опыты проведены при времени пребывания смеси 127 мсек в диапазоне температур стенок реактора от 680°C до 870°C. Время пребывания определено как отношение объема реактора к объемному расходу реагирующей смеси газов на входе при стандартных условиях. Отношение мольных долей паров воды и метана в начальном составе смеси поддерживалось равным 2.4, давление на входе в реактор равно 1.24 бар. Точками на рис. 2а показаны объемные концентрации продуктов химических превращений метана на выходе реактора в зависимости от температуры катализатора.

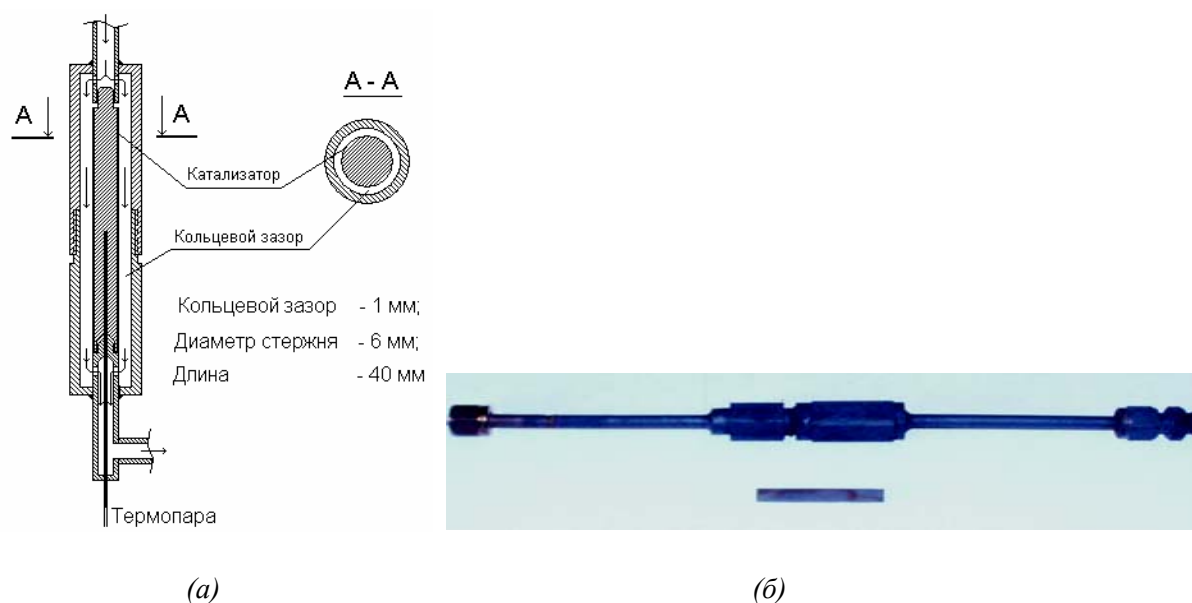


Рис. 1. Схема кольцевого микроканального реактора - (а) и вид реактора паровой конверсии метана - (б).

3. Определение кинетических параметров и численное моделирование паровой конверсии метана.

Для нахождения энергии активации конверсии метана предположим, что она имеет первый порядок по метану. Тогда, следуя [4], положим, что скорость гетерогенной реакции

определяется зависимостью Аррениуса, и в рамках одномерной модели движения реагирующей смеси получим выражение для константы скорости реакции в виде:

$$k_e = \frac{1}{(S_v/u_z(1 + \ln(C_i^l/C_i^0)/\ln(u_i^l/u_i^0)) + 1/k_D)} \quad (1)$$

Здесь S_v – отношение поверхности к объему реактора, u_z – градиент скорости смеси, C – концентрация метана, индексы i и l соответствуют начальной и конечной объемной концентрации, k_D – коэффициент массоотдачи. На рис. 2(б) приведена зависимость логарифма константы скорости реакции k_e от обратной температуры катализатора, полученная с использованием (1). Как видно, точки, соответствующие значениям константы скорости реакции при высоких и низких температурах, не лежат на одной прямой. Это показывает, что в микроканале одновременно протекают две реакции с участием метана и различными энергиями активации. Подобная кинетическая схема была предложена в [5] для паровой конверсии метана на промышленном никелевом катализаторе и она включает три элементарные реакции:



где в реакциях (2), (4) участвует метана, а в реакции (3) монооксид углерода - продукт реакции (2). Для определения энергий активации реакций (2) и (4) положим константу скорости суммарной реакции в виде $k_e = a_1 \text{Exp}^{(-E_1/RT)} + a_3 \text{Exp}^{(-E_3/RT)}$. На рис. 2(б) точками приведен расчет константы скорости реакции при $a_1 = 2 \cdot 10^6$ м/с; $a_3 = 80$ м/с; $E_1 = 160$ кДж/моль; $E_3 = 80$ кДж/моль, который хорошо соответствует экспериментальным данным. Это подтверждает, что паровая конверсия является комплексной реакцией, включающей две реакции с участием метана.

Для определения кинетических параметров реакций метана на синтезированном родиевом нанокатализаторе применим кинетическую схему [5], основанную на модели Лангмюра-Хишневильда, и включающую реакции (2)-(4), скорости которых зависят от состава смеси и температуры следующим образом:

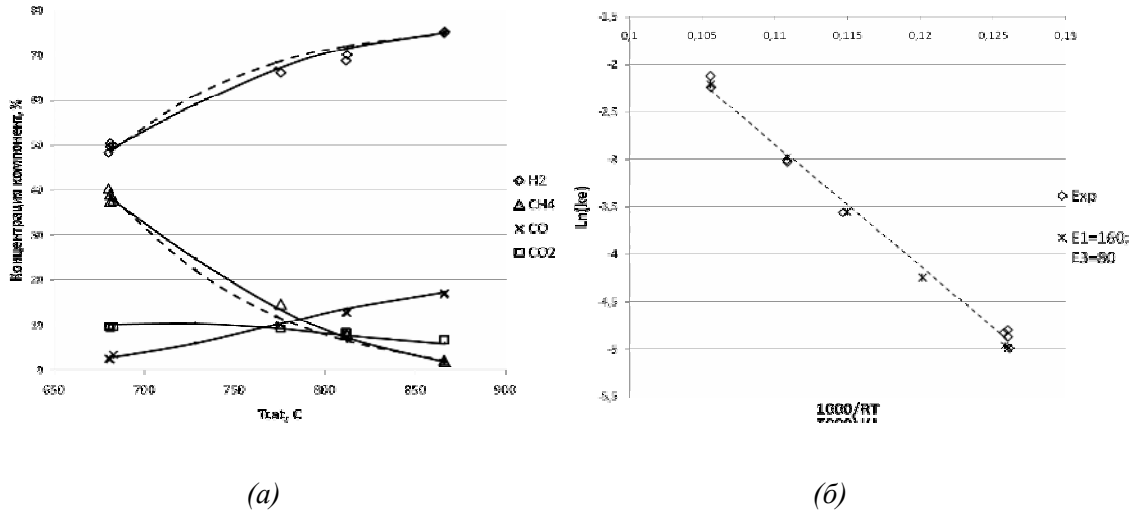


Рис. 2. Зависимость скорости константы реакции от обратной температуры - (а); и мольные доли компонент (б) точки – эксперимент; сплошные линии – расчета с $E_1=160$; $E_3=80$ кДж/моль; пунктир - $E_1=E_3=130$ кДж/моль.

$$r_1 = \frac{A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^{0.5}}{P_{H_2}^{1.25}} \right) \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{P1} P_{CH_4} P_{H_2O}} \right)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} (P_{H_2O} / P_{H_2}) \right)^2} \quad (5)$$

$$r_2 = \frac{A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \left(\frac{P_{CO} P_{H_2O}^{0.5}}{P_{H_2}^{0.5}} \right) \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{P2} P_{CO} P_{H_2O}} \right)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} (P_{H_2O} / P_{H_2}) \right)^2} \quad (6)$$

$$r_3 = \frac{A_3 e^{-\frac{E_3}{RT}} \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1.75}} \right) \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{K_{P3} P_{CH_4} P_{H_2O}^2} \right)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} (P_{H_2O} / P_{H_2}) \right)^2} \quad (7)$$

С использованием уравнений (5)-(7) проводились численное решение уравнений Навье-Стокса для сжимаемого газа в щелевом микроканале, записанных в переменных функция тока-завихренность [6]. В расчетах энергии активации реакций (2) и (4) E_1 и E_3 задавались равными 160 и 80 кДж/моль соответственно. Энергия активации реакции сдвига (3) $E_2=15.4$ кДж/моль, константы равновесия реакций и константы абсорбции в уравнениях (5)-(7) задавались как в [5]. Определение констант A_i сводится к минимизации функции $\sigma = \sum_{i=1,n} [X_p^i - X_s^i]^2$, где X_p^i и X_s^i -

значения мольных долей продуктов реакций, полученных при расчете и измеренных при самой

высокой и низкой температурах рис. 2(a). В результате минимизации получены следующие значения констант A_i : $A_1=1.717 \cdot 10^4$ кмоль/(кг_{кат}·с·(кПа)^{0.25}); $A_2=6.028 \cdot 10^{-3}$ кмоль/(кг_{кат}·с·кПа); $A_3=36.069$ кмоль/(кг_{кат}·с·(кПа)^{0.25}).

С использованием полученных кинетических параметров проведено численное исследование химических превращений и процессов тепломассообмена при паровой конверсии метана в щелевом микроканале. На рис. 2(a) сплошными линиями представлены результаты расчетов концентраций компонент на выходе из реактора для времени пребывания, соответствующего представленным на рис. 2(a) данным. Численные результаты, полученные в предположении одинаковой энергии активации для реакций (2) и (4) $E_1 = E_3 = 130$ кДж/моль после получения констант A_i по описанной выше процедуре показаны на рис. 2(a) пунктирными линиями. Они хуже соответствуют экспериментальным данным, чем расчеты с различными энергиями активации, что говорит о необходимости применения предложенного подхода для определения кинетических параметров реакций со сложной кинетической схемой и получения достоверного прогноза состава продуктов конверсии на выходе реактора.

4. Заключение

Экспериментальное исследование химических превращений метана при избытке паров воды в кольцевом микроканальном реакторе показало его высокую эффективность для получения водорода. Разработанный метод синтеза и нанесения катализатора на основе родия с высокой однородностью фазового состава позволяет производить высокоэффективные компактные процессоры для получения водорода, устойчиво работающие в широком диапазоне температур.

Анализ зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры катализатора показал, что в микроканале одновременно протекают две реакции с участием метана и различными энергиями активации. Для кинетической схемы, основанной на модели Лангмюра-Хишенвульда и включающей реакции, скорости которых зависят от состава смеси и температуры, определены кинетические параметры реакций метана на синтезированном родиевом нанокатализаторе с учетом различия энергии активации для двух реакций метана с

водой. С использованием полученных кинетических параметров проведено численное исследование химических превращений и процессов тепломассообмена при паровой конверсии метана в щелевом микроканале. Получено хорошее соответствие результатов расчета экспериментальным данным. Это позволяет численно получать достоверный прогноз состава продуктов конверсии на выходе реактора.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 4 ОЭММУ РАН и гранта Правительства России № 11.G34.31.0003 ведущему ученому Т. Сигфуссону.

Литература

1. Mazanec T. Microchannel technology for gas to liquids conversion. *Petrochem. Gas Process.* 2003. pp. 149-153.
2. Tonkovich A.Y., Perry S., Wang Y. et al. Microchannel process technology for compact methane steam reforming. *Chemical Engineering Science.* 2004. Vol. 59. pp. 4819-4824.
3. Tonkovich A.Y., Yang Bin, Perry S., et al. From seconds to milliseconds through tailored microchannel reactor design of a steam methane reformer. *Catalysis Today.* 2007. Vol. 120. pp. 21–29.
4. Jones G., Jakobsen J.G., Shim S.S. et al. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *Journal of Catalysis.* 2008. Vol. 259, No. 1. pp. 147-160.
5. Hou K.H., Hughes R. The Kinetics of Methane Steam Reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ Catalyst. *Chemical Engineering Journal.* 2001. Vol. 82. pp. 311-328.
6. Kuznetsov V.V., Kozlov S.P. Modeling of methane steam reforming in a microchannel with a heat flow distributed in length. *Journal of Engineering Thermophysics.* 2008. Vol. 17, No. 1. pp. 53-59.