УДК 536.46:662.769.21

Теплофизические и физико-химические основы получения водорода для компактных энергетических систем низкоуглеродной экономики^{*}

В.В. Кузнецов, О.А. Гасенко

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: vladkuz@itp.nsc.ru

В статье рассматриваются физико-химические и тепловые процессы при конверсии метана в синтез-газ в неизотермических условиях в микроструктурных реакторах-теплообменниках на основе микроканалов. Предложен метод синтеза композитного тонкослойного катализатора на основе родия для проведения паровой конверсии метана и монооксида углерода, приведены результаты экспериментальных и численных исследований особенностей паровой конверсии в условиях управляемого теплового режима микроканального реактора. Получено определяющее влияние тепловых процессов на скорость и последовательность многостадийных гетерогенных реакций, разработаны методы управления процессом паровой конверсии для достижения высокой полноты химических превращений.

Ключевые слова: водород, топливный процессор, паровая конверсия, тепловые процессы.

Введение

Водород является экологически чистым энергоносителем и рассматривается в настоящее время как важнейший элемент низкоуглеродной экономики. Он может быть использован для питания топливных элементов, добавки к углеводородному топливу в классических двигателях сгорания для снижения выбросов вредных веществ и как топливо в двигателях на водороде [1]. Для питания водородом топливных элементов в настоящее время применяются две технологии: использование водорода, находящегося в баллонах под высоким давлением, и его производство в компактных топливных процессорах, преобразующих природный газ, дизельное топливо, бензин, метанол в обогащенный водородом синтез-газ непосредственно в месте его потребления [2]. Наиболее энергетически эффективным способом производства водорода в последнем случае является паровая конверсия природного газа и биогаза, которая является многостадийным процессом, при этом традиционные химические реакторы не могут быть использованы из-за их размера и сложности в управлении.

^{*} Работа выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН (код проекта 121031800215-4).

Принципиальным решением проблемы создания компактных источников водорода является применение микроструктурных топливных процессоров на основе микроканалов [3]. Выбор компоновки топливного процессора зависит от типа топливного элемента. Для твердооксидного топливного элемента, который работает при высокой температуре, нет необходимости высокой очистки питающей смеси от монооксида углерода (CO). Это значительно упрощает систему подготовки топлива и интегрирование топливного процессора с топливным элементом. Среднетемпературный топливный элемент работает при концентрации CO до 1 %, поэтому для его питания необходим дополнительный реактор водогазового сдвига, позволяющий снизить концентрацию CO.

Преимущества микроканальных реакторов наиболее очевидны для сильно эндотермических реакций, к которым относится паровая конверсия метана в синтез-газ [3]. Паровая конверсия метана в обычных условиях происходит при температурах 1250– 1350 °C, поэтому для активации химических превращений при более низкой температуре применяется катализатор. С учетом высокой удельной поверхности микроканального реактора катализатор размещается на стенках канала, а не в виде гранул. Это значительно снижает потери давления и увеличивает скорость реакций за счет уменьшения диффузионного сопротивления. Кинетика паровой конверсии метана в микроканальном реакторе с катализатором, нанесенным на стенки методом холодного напыления смеси оксидов Ni-Al, изучалась экспериментально и численно в работе [4]. Сравнительный анализ применения катализаторов на основе Rh, Ru, Pt и Ni в микроканальном реакторе проводился в исследовании [5], и было показано, что наибольшую активность при паровой конверсии метана имеет Rh. Применение этого катализатора позволило получить авторам [6] высокую конверсию метана в микроканальном реакторе при температуре до 900 °C.

Математическое моделирование процесса паровой конверсии метана и реакции водогазового сдвига в микроканале выполнялось в ряде работ, например [4, 7, 8]. В работе [8] было указано, что применение численных расчетов, проведенных с использованием уравнений Навье – Стокса для оптимизации реактора конверсии, требует учета гидродинамики течения и кинетики многостадийных реакций конверсии для используемого катализатора. Такие расчеты показали значительную неоднородность температуры катализатора по длине реактора, что объясняется протеканием эндотермических реакций с поглощением тепла [4]. В то же время на сегодняшний день представлено ограниченное число комплексных экспериментальных и теоретических работ, направленных на детальное изучение всех аспектов паровой конверсии в микроканальном реакторе, которые необходимы для оптимизации компактных систем низкоуглеродной экономики.

В данной работе рассматриваются особенности физико-химических и тепловых процессов при паровой конверсии метана и монооксида углерода в микроканальном реакторе-теплообменнике в неизотермических условиях. Представлен метод синтеза высокоактивного катализатора, приведены результаты экспериментальных и численных исследований паровой конверсии, которые могут быть использованы для оптимизации компактных топливных процессоров энергетических систем низкоуглеродной экономики.

Разработка катализатора для микроканального реактора

Катализатор для микроканального реактора паровой конверсии метана должен обладать высокой дисперсностью активного компонента для увеличения удельной поверхности катализатора и его производительности. В представленной работе многокомпонентный родиевый катализатор с однородным фазовым составом был получен на основе синтеза полициклических координационных соединений с последующим их термическим разложением до высокодисперсных нанооксидов. Для повышения адгезии каталитического слоя на внутреннюю поверхность микроканала предварительно наносится буферный слой раствора органического комплекса титана и прокаливается при температуре 500 °С в печи. При приготовлении катализатора на слой оксида титана путем распыления наносится слой суспензии с активным компонентом, которая сушится и прокаливается при температуре 500 °C. Суспензия состоит из носителя у-Al₂O₃, подвергнутого механохимической активации на вихревой мельнице для получения размера зерен носителя до 3 мкм, водного раствора поливинилового спирта и гидроксида титана как связующего. После активации носитель пропитывается под вакуумом раствором нитратов солей Ва и La, прокаливается в печи при температуре до 800 °С, пропитывается раствором нитрата родия (массовое содержание Rh от 2 до 5 %), сушится и прокаливается при температуре 500 °C. Механохимическая обработка гамма-оксила алюминия перел нанесением модифицирующих и активного компонентов способствует получению высокодисперсного и однородного катализатора с размером частиц родия от 1 до 3 нм.

Описание экспериментального оборудования

Экспериментальное исследование паровой конверсии метана проводилось в кольцевом микрореакторе, описанном в работе [6]. Активным элементом реактора является слой катализатора, нанесенный на внешнюю поверхность цилиндра диаметром 6 мм и длиной 40 мм, выполненного из жаропрочного сплава, который размещается в трубке из нержавеющей стали с зазором проточной части реактора 950 мкм. Для нагрева и стабилизации температуры реактор помещается в кварцевую трубку с внешним электрическим нагревом. Температура катализатора и реакционной смеси на входе и выходе реактора измеряется хромель-алюмелевыми термопарами. Перед реактором располагается парогенератор для испарения воды, нагрева и перемешивания реакционной смеси, образованной смесью паров воды и метана с мольным соотношением $H_2O/CH_4 = 1,77$. Объемный расход входящей смеси на грамм катализатора (GHSV) составлял 613 Ндм³ (час-гкат)⁻¹.

Экспериментальное исследование конверсии монооксида углерода (реакция водогазового сдвига) проводилось в микроканальном реакторе, изображенном на рис. 1, на стенки которого был нанесен слой катализатора. Микроканальная пластина толщиной 4 мм, содержащая 11 каналов сечением 0,6 × 2 мм и длиной 40 мм, была изготовлена из жаропрочной нержавеющей стали и размещена между пластинами толщиной 16 мм.

Для подвода тепла при разогреве и поддержания температуры в зоне реакций в пластинах устанавливались электрические нагреватели. Перед реактором размещался парогенератор для испарения воды, разогрева и смешивания газов реакционной смеси. Эксперименты проводились для GHSV от 7,5 до 25 Ндм³(час.гкат)⁻¹, давления 1,4 бар и температуры от 200 до 480 °C.

Рис. 1. Схема реактора.





данные, 3 — результаты численных расчетов.



Рис. 3. Степень конверсии СО в зависимости от температуры реактора. Обозначения см. на рис. 2.

Выходящая газовая смесь проходила через охладитель-конденсатор и влагоотделитель, сухая газовая смесь анализировалась газовым хроматографом 1016 Perkin Elmer. Для калибровки хроматографа использовались смеси метана, водорода, монооксида и диоксида углерода, погрешность измерения концентрации компонентов не превышала 2 %.

Результаты экспериментального исследования паровой конверсии

На рис. 2 символами показана степень конверсии метана на выходе из кольцевого микрореактора в зависимости от его температуры. Давление в реакторе изменялось от 2,8 до 3,5 бар, время пребывания равнялось 272 мс. Штриховой линией здесь представлены результаты расчета равновесной конверсии метана, полученные по программе GASEQ, сплошной линией — результаты численных расчетов, выполненных по представленной ниже методике. Как видно, конверсия метана в синтез-газ начинается при температуре, превышающей 700 °C. При дальнейшем повышении температуры концентрация метана в продуктах конверсии снижается, на что указывает постепенное увеличение конверсии метана, и затем значительная конверсия метана наблюдается при температуре выше 800 °C, когда увеличивается концентрация водорода и монооксида углерода. Для температуры 860 °C в экспериментах получена концентрация водорода в сухой смеси до 75 % и концентрация монооксида углерода до 17 %. Это показывает, что паровая конверсия метана является основной реакцией для синтезированного катализатора.

Для снижения концентрации монооксида углерода в синтез-газе использовался реактор паровой конверсии монооксида углерода, изображенный на рис. 1. Эксперименты проводились в диапазонах времени пребывания от 40 до 205 мс и температуры реактора от 270 до 530 °C для смеси монооксида углерода, водорода и водяного пара в диапазоне мольных соотношений $CO/H_2/H_2O = (0,06-0,12)/(0,6-0,5)/(0,3-0,35)$. На рис. 3 приведены зависимости степени конверсии монооксида углерода от температуры реактора для времени пребывания 84 и 144 мс. Штриховой линией показана равновесная конверсия CO, сплошными — результаты численных расчетов по описанной ниже методике для давления 1,4 бар. Видно, что при повышении температуры конверсия монооксида углерода увеличивается до равновесного значения при температуре реактора 430 °C, а затем значительно снижается при уменьшении времени пребывания. Катализатор, использованный для конверсии монооксида углерода, снижает содержание монооксида углерода с 15–20 до 3–4 %.

Результаты численного моделирования паровой конверсии

Численное моделирование паровой конверсии метана и монооксида углерода в щелевом микроканале с зазором 600 мкм проводилось в рамках математической модели [8], включающей уравнения Навье-Стокса для даминарного течения многокомпонентной смеси, дополненные уравнением сохранения энергии и уравнениями конвективной диффузии для компонентов смеси. Для исключения давления система уравнений Навье – Стокса записывалась для переменных «функция тока – завихренность» и решалась методом конечных разностей по неявной трехслойной разностной схеме [8]. Для разностной аппроксимации уравнений применялась перекрестная схема, для решения системы алгебраических уравнений использовался итерационный метод Зейделя. Расчеты проводились для равномерной прямоугольной сетки и различных условий подвода тепла к реагирующей смеси. Длина зоны реакции в ходе вычислений варьировалась от 9 до 30 мм. При расчетах паровой конверсии метана учитывались многостадийные химические реакции на поверхности катализатора по кинетической схеме [9]. Полученные экспериментально данные позволили скорректировать кинетические параметры реакций для синтезированного катализатора. Потоки компонентов и тепла учитывались на поверхности катализатора по методике [8] путем задания граничных условий. При расчетах паровой конверсии монооксида углерода использована кинетическая схема Ленгмюра-Хиншелвуда [10] с экспериментально определенными кинетическими параметрами реакции.

В представленной работе также были выполнены расчеты распределения мольных долей компонентов смеси по длине и ширине микроканала в зависимости от температуры реактора для паровой конверсии метана при плотности теплового потока 2,5 кВт/м². Величина внешнего теплового потока выбиралась таким образом, чтобы потери тепла компенсировались за счет эндотермических реакций конверсии, которые наиболее активны в начале реактора и приводят к значительному падению температуры реагирующей смеси. Полученное распределение температуры смеси вдоль и поперек полуширины микроканала представлено на рис. 4. Здесь заметный нагрев продуктов конверсии наблюдается вблизи выхода из микроканала после завершения основных реакций конверсии. Это связано с тем, что количество подведенного тепла превышает количество тепла, необходимого для эндотермических реакций, и его излишки расходуются на нагрев газа. Вследствие высоких коэффициентов тепло- и массопередачи неоднородность поля температуры в поперечном сечении канала не превышает двух градусов и практически незаметна на рис. 4. Это свидетельствует о том, что в микроканале не требуется дополнительное перемешивание для интенсификации химических превращений.

В настоящей работе с целью повышения энергоэффективности процесса паровой конверсии метана использовался также неравномерный подвод тепла с максимальным тепловым потоком в зоне реакций. Расчеты показали, что для линейно спадающего

по длине теплового потока реакции конверсии протекают более интенсивно в начале канала и выход водорода увеличивается по сравнению с однородным тепловым потоком. Это дает

Рис. 4. Распределение температуры смеси в канале.





Рис. 5. Распределение мольной доли СО при изменении температуры по длине от 480 до 280 °C.

возможность управления реакциями конверсии путем изменения теплового режима реактора.

Для оптимизации процесса конверсии монооксида углерода было проведено численное моделирование химических превращений в реакторе с переменной температурой по его длине.

Известно, что для паровой конверсии монооксида углерода равновесная конверсия увеличивается при снижении температуры реактора (см. рис. 3). Учитывая, что скорость реакций конверсии снижается при понижении температуры, оптимальными следует считать высокую температуру в начале реактора и низкую — на его выходе, что достигается линейно спадающей температурой по длине реактора. На рис. 5 приведено распределение мольной доли монооксида углерода в канале при линейном изменении температуры по длине реактора от 480 до 280 °C. Видно, что при линейном уменьшении температуры выходная концентрация СО в продуктах конверсии существенно снижается — до 0,8 %.

Заключение

Полученные результаты демонстрируют доминирующее влияние тепловых и физико-химических процессов на характеристики паровой конверсии метана и монооксида углерода в микроканальном реакторе-теплообменнике, что может быть использовано для оптимизации работы компактного топливного процессора в составе топливного элемента. Показано, что при паровой конверсии метана определяющим является поглощение тепла в зоне эндотермических реакций и наиболее обоснованным методом использования тепла, выделяемого в топливном элементе, является его неравномерный подвод по длине реактора, что позволяет контролировать последовательность и селективность многостадийных реакций конверсии. Паровая конверсия монооксида углерода является экзотермической реакцией, при понижении температуры равновесие смещается в сторону образования водорода, что может быть использовано в одностадийных реакторах со спадающей температурой по длине реактора для снижения концентрации монооксида углерода в продуктах конверсии. Таким образом, применение микроканальных топливных процессоров, в которых организовано распределение зон экзотермических и эндотермических реакций, позволяет регулировать температуру катализатора и управлять составом продуктов конверсии. Определяющее значение для эффективной работы топливного процессора имеет применение высокоактивного тонкослойного катализатора, что может быть достигнуто механохимической активацией носителя в процессе синтеза полициклических координационных соединений с последующим термическим разложением до высокодисперсных нанооксидов. Представленные результаты открывают новые возможности для оптимизации компактных систем получения водорода для перспективных энергетических систем на основе комбинированных микро- и нанотехнологий.

Список литературы

- 1. Цао Р., Юй Д. Анализ параметрических характеристик многократного цикла разогрева для водородной топливной струи с многоступенчатым впрыском топлива // Теплофизика и аэромеханика. 2021. Т. 28, № 4. С. 621–632.
- Brown L.F. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2001. Vol. 26, No. 4. P. 381–397.
- Tonkovich A.Y., Perry S., Wang Y., Qiu D., LaPlante T., Rogers W.A. Microchannel process technology for compact methane steam reforming // Chemical Engng Sci. 2004. Vol. 59. P. 4819–4824.
- 4. Wang F., Qi B., Wang G., Li L. Methane steam reforming: Kinetics and modeling over coating catalyst in microchannel reactor // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. P. 5693–5704.
- Karakaya M., Keskin S., Avci A.K. Parametric study of methane steam reforming to syngas in a catalytic microchannel reactor // Applied Catalysis A: General. 2012. Vol. 411. P. 114-122.
- 6. Kuznetsov V.V., Vitovsky O.V., Gasenko O.A. Methane steam reforming in an annular microchannel with rh/al₂o₃ catalyst // J. of Engng Thermophysics. 2009. Vol. 18, No. 1. P. 187–196.
- Spatenka S., Fila V., Bernauer B., Fulem J., Germani G., Schuurman Y. Modelling and simulation of microchannel catalytic wgs reactor for an automotive fuel processor // Chemical Industry and Chemical Engng Quarterly. 2005. Vol. 11, No. 3. P. 143–151.
- Kuznetsov V.V., Kozlov S.P. Modeling of methane steam reforming in a microchannel with a heat flow distributed in length // J. of Engng Thermophysics. 2008. Vol. 17, No. 1. P. 53–59.
- **9. Hou K., Hughes R.** The kinetics of methane steam reforming over a ni/a-al₂O₃ catalyst // Chemical Engng J. 2001. Vol. 82. P. 311–328.
- 10. Germani G., Schuurman Y. Water-gas shift reaction kinetics over μ -structured Pt/CeO₂/Al₂O₃ Catalysts // AIChE J. 2006. Vol. 52, No. 5. P. 1806–1813.

Статья поступила в редакцию 26 июня 2022 г., после доработки — 5 августа 2022 г.,

принята к публикации 17 августа 2023 г.