УДК 536.24

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАНА И БИОГАЗА В МИКРОКАНАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Козлов С.П., Кузнецов В.В., Витовский О.В.

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

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (№ 07-08-12212-офи)
и программы ФЦП Роснауки госконтракт № 02.740.11.0054.

АННОТАЦИЯ

В работе проведено численное и экспериментальное исследование химических превращений при течении метана (биогаза) и паров воды в микроканале с каталитическими стенками. Расчеты проведенны на основе полных уравнений Навье-Стокса для ламинарного много-компонентного сжимаемого газа. Эксперименты проведены в кольцевом микроканале с родиевым катализатором на стенке. Сравнение результатов численного исследования и экспериментальных данных показало возможность применения кинетической схемы паровой конверсии метана для моделирования паровой конверсии биогаза без учета дополнительной реакции углекислотной конверсии метана. Определены температурные режимы с высокой конверсией метана и биогаза. Показано что, в стесненных условиях полная конверсия метана и биогаза могут проходить в микроканале длиной в несколько сантиметров. Это показывает возможность реализации компактных систем получения водорода на основе микроканальных технологий.

ВВЕДЕНИЕ

Водород является экологически чистым энергоносителем и рассматривается сейчас как важная составляющая энергетики будущего. В связи с принятой во многих странах программой использования биоресурсов в энергетике большое значение имеет развитие технологий получения водорода как из природных (метан), так и возобновляемых (биогаз) источников для питания топливных элементов. Биогаз, получаемый брожением биомассы, может содержать от 50 до 87% метана и от 13 до 50% углекислого газа. Значительное содержание двуокиси углерода в газовой смеси может оказать существенное влияние на процесс паровой конверсии метана.

Для интенсификации процессов конверсии применяются микроканальные технологии. Микроканальный конвертор углеводородов – это сборка компактных химических реакторов с каналами микронного размера, что определяет их уникальные свойства [1, 2]. По сравнению с разработанными до сих пор системами они имеют следующие преимущества и особенности: меньшие эффективные длины переноса, что устраняет диффузионные ограничения и ускоряет скорости реакций. Наиболее полно преимущества микроканальных реакторов проявляются в случае сильно экзотермических или эндотермических реакций. Целью данной работы является численное, на основе полных уравнений Навье-Стокса для ламинарного многокомпонентного сжимаемого газа, исследование особенностей физико-химических и массообменных процессов при паровой конверсии метана и биогаза в двумерном и прямоугольном микроканале.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Математическая модель двумерного течения газа и процессов переноса в микроканале при наличии химических превращений, активированных на стенках каналов, состоит из уравнений Навье-Стокса для ламинарного течения многокомпонентного сжимаемого газа, дополненных кинетикой реакций в наноструктурном катализаторе, расположенном на стенках канала. Газовая смесь рассматривается как один газ с некоторыми усредненными параметрами.

При расчете тепло и массообмена система уравнений Навье-Стокса дополнялась уравнением пе-

© Козлов С.П., Кузнецов В.В., Витовский О.В.

реноса компонент. В данной работе система уравнений Навье-Стокса записывалась в переменных функция тока - ψ , завихренность - ω.

$$U = \frac{1}{\rho}\frac{\partial \psi}{\partial y} \qquad V = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial \psi}{\partial x} \qquad \omega = \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial y} \quad (1)$$

Система Навье Стокса в безразмерном виде представлена ниже:

$$\frac{\partial}{\partial x'}\left(\frac{1}{\rho'}\frac{\partial \psi'}{\partial x'}\right) + \frac{\partial}{\partial y'}\left(\frac{1}{\rho'}\frac{\partial \psi'}{\partial y'}\right) + \omega' = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\mathrm{Re}}{2}\left[\frac{\partial}{\partial x'}\left(\frac{\partial \psi'}{\partial y'}\omega'\right) - \frac{\partial}{\partial y'}\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x'}\omega'\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \rho'}{\partial y'}\frac{\partial\left(U'^2 + V'^2\right)}{\partial x'} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{\partial \rho'}{\partial x'}\frac{\partial\left(U'^2 + V'^2\right)}{\partial y'}\right)\right] = \frac{\partial^2}{\partial x'^2}\left(\mu'\omega'\right) + \frac{\partial^2}{\partial y'^2}\left(\mu'\omega'\right) -$$

$$- 2\left(\frac{\partial}{\partial x'}\left(\frac{\partial \mu'}{\partial y'}\frac{\partial U'}{\partial x'} - \frac{\partial \mu'}{\partial x'}\frac{\partial U'}{\partial y'}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial}{\partial y'}\left(\frac{\partial \mu'}{\partial y'}\frac{\partial V'}{\partial x'} - \frac{\partial \mu'}{\partial x'}\frac{\partial V'}{\partial y'}\right)\right) \quad (3)$$

Уравнение переноса компонент имеет вид:

$$\frac{\mathrm{Re}}{2}\mathrm{Sc}\left[\frac{\partial\left(\rho' U' Y_i'\right)}{\partial x'} + \frac{\partial\left(\rho' V' Y_i'\right)}{\partial y'}\right] =$$

$$= \frac{\partial}{\partial x'}\left(\rho' D_{i,j}' \frac{\partial Y_i'}{\partial x'}\right) + \frac{\partial}{\partial y'}\left(\rho' D_{i,j}' \frac{\partial Y_i'}{\partial y'}\right) \quad (4)$$

Здесь U и V – продольная и поперечная скорости, ψ - функция тока, ω - завихренность, поперечная координата y отсчитывается от центра канала. Все уравнения обезразмерены по ширине зазора канала d и параметрам смеси на входе в канал: начальной скорости смеси U_0, плотности ρ_0, вязкости μ_0, диффузии D_0. Здесь Yi – массовая доля компонента i и, $\mathrm{Re} = 2dU_0\rho_0/\mu_0$; $\mathrm{Sc} = \mu_0/\rho_0 D_0$;

Вязкость и теплопроводность смеси зависят от температуры и концентрации компонент и вычисляются по полуэмпирическим формулам из работ [3,4]:

$$\mu = \sum_{i=1}^{n} \frac{\mu_i X_i}{\sum_{k=1}^{n} G_{ik} X_k} \qquad \lambda = \sum_{i=1}^{n} \frac{\lambda_i X_i}{\sum_{k=1}^{n} A_{ik} X_k} \quad (5)$$

Где:

$$G_{ik} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\left(1 + \left(\mu_i/\mu_k\right)^{1/2}\left(M_k/M_i\right)^{1/4}\right)^2}{\left(1 + M_i/M_k\right)^{1/2}}$$

$$A_{ik} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\left(1 + \left(\lambda_i/\lambda_k\right)^{1/2}\left(M_i/M_k\right)^{1/4}\right)^2}{\left(1 + M_i/M_k\right)^{1/2}} \quad (6)$$

Значения вязкости и теплопроводности для каждого компонента смеси определяются как полиномиальные функции температуры. Для всех компонент смеси используется один коэффициент диффузии метана в парах воды, зависящий от давления и температуры [5]:

$$D = \frac{1.27 \cdot 10^{-4} T^{1.75}}{P} \quad (7)$$

Течение реагирующей смеси рассматривается в микроканале с длиной 4 сантиметра при малых числах Рейнольдса (меньше 40) поэтому изменение давления по длине канала пренебрежимо мало по сравнению со статическим давлением. Пренебрегая изменением давления по длине канала и рассматривая реагирующую смесь как идеальный газ, получим уравнение состояния смеси в виде:

$$1 = \rho' R_m T' \left(\sum Y_i/M_i\right)/R_0 \quad (8)$$

Здесь $R_0 = R_m \sum Y_{i,0} \big/ M_i$, Rm –универсальная газовая постоянная, M_i – его молярная масса.

Процесс протекает в изотермических условиях и температура в канале задается постоянной. На входе в канал задаются постоянные по сечению канала массовые концентрации исходных компонент реакции, которыми являются метан, пары воды углекислый газ и водород, так же задается ударный профиль скорости, затем идет зона установления параболического профиля скорости. Расчеты выполнены в предположении зеркальной симметрии стационарного течения относительно срединной плоскости течения, рассматривалась только половина канала. На стенках канала для компонент скорости задавались условия прилипания. На стенке в области реакции задавались следующие граничные условия:

$$-\rho' D_i' \frac{\partial Y_i}{\partial y'} = \mathrm{Da}_i s_i' \quad (9)$$

Здесь $s_i = \sum_j \nu_{i,j} \cdot r_j$ – результирующий мольный поток компонента i в результате всех реакций на стенках который обезразмеривается на $s_{i,0}=k_1 X_{CH4,0} \cdot \rho_{cat}$ · $\nu_{i,j}$ – стехиометрические коэффициенты i-го компонента в j-ой реакции со знаком плюс, если компонент производится в результате реакции, или со знаком минус, если компонент исчезает в результате реакции. $\mathrm{Da}_i = d \cdot s_{i,0} M_i / \rho_0 D_0$ - второе число Дамкёлера, которое характеризует отношение скорости появления i-го компонента к скорости массообмена, r_j –скорость j-ой реакции, k_1 – константа скорости реакции (13), ρ_{cat} – плотность катализатора.

Эксперименты проводились в кольцевом микроканале с зазором 1000 мкм. В качестве ка-

талитически активного элемента использован сменный картридж-цилиндр, что позволило существенно уменьшить затраты и время изготовления образцов для испытаний. Каталитический слой родия нанесен на поверхность внутреннего цилиндра рис.1. Время пребывания смеси в реакторе равно 130 мсек. В качестве модели биогаза использована смесь метана с углекислым газом в соотношении 3/2. Отношение мольных долей пара и метана поддерживалось равным 2.2. Давление в реакторе равно 1.4 бар.

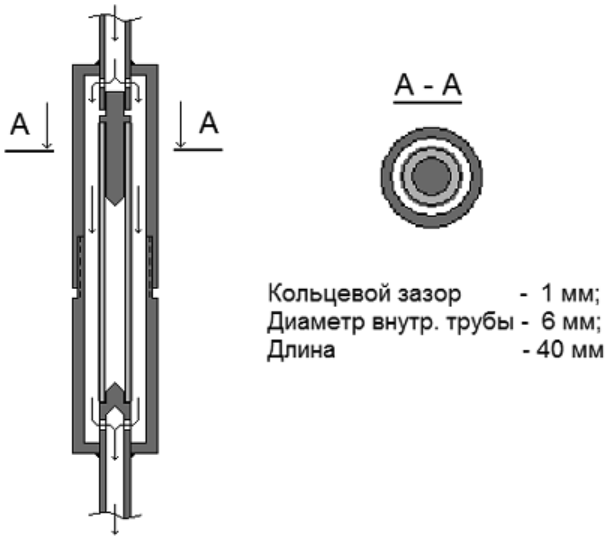

Рис.1 Кольцевой микроканальный рабочий участок для исследования химических превращений.

Для моделирования химических превращений на каталитической поверхности реактора, используются кинетические выражения для нахождения скорости реакции в зависимости от состава смеси и температуры. В работе для моделирования паровой конверсии метана и биогаза применялся трех шаговый механизм [6], когда реакция паровой конверсии метана с одним молем воды дополнена реакцией паровой конверсии метана с двумя молями воды и реакцией паровой конверсии монооксида углерода

CH4 + H2O <=> CO + 3H2 (10)
CO + H2O <=> CO2 + H2 (11)
CH4 + 2H2O <=> CO2 + 4H2 (12)

Для этих реакций в работе [7] получены выражения для скоростей реакций, которые зависят от парциальных давлений компонент и температуры. Для получения кинетических параметров реакций использован метод подбора умножающих коэффициентов при скоростях реакций при использовании известной кинетической схемы химических превращений на основе сравнения результатов численных расчетов с экспериментальными данными. Развитый метод численного решения двумерных стационарных уравнений Навье-Стокса для ламинарного течения многокомпонентного сжимаемого газа с переменными теплофизическими свойствами в микроканале и комплексной кинетикой каталитических реакций на стенках, дополненный критериями подобия каталитических реакций в разных геометриях позволил провести сравнение результатов численных расчетов и экспериментов. Для соблюдения подобия химических превращений метана в парах воды в кольцевом реакторе и плоском реакторе, задавался одинаковый мольный состав смеси и массовая скорость на входе, а также сохранялось отношение мольного расхода смеси к массе загруженного в реактор катализатора.

В расчетах использована кинетическая схема и кинетические параметры из работы [7], где процесс паровой конверсии метана описывался тремя реакциями (13)-(15), для которых выражения скоростей зависят от состава смеси и температуры.

$$r_1 = \frac{\eta_1 k_1 \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^{0.5}}{P_{H_2}^{1.25}} \right) \left(1 - \frac{P_{CO} P^3{}_{H_2}}{K_{P1} P_{CH_4} P_{H_2O}} \right)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} \left(P_{H_2O} / P_{H_2} \right) \right)^2} \quad (13)$$

$$r_2 = \frac{\eta_2 k_2 \left(\frac{P_{CO} P_{H_2O}^{0.5}}{P_{H_2}^{0.5}} \right) \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{P2} P_{CO} P_{H2O}} \right)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} \left(P_{H_2O} / P_{H_2} \right) \right)^2} \quad (14)$$

$$r_3 = \frac{\eta_3 k_3 \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1.75}} \right) \left(1 - \frac{P_{CO_2} P^4{}_{H_2}}{K_{P3} P_{CH_4} P_{H_2O}^2} \right)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} \left(P_{H_2O} / P_{H_2} \right) \right)^2} \quad (15)$$

η_i - коэффициенты, связанные с изменением скоростей реакций для синтезированного катализатора, введенные для коррекции кинетики на основе экспериментальных данных. В ходе оптимизационных расчетов получено, что $\eta_1 = 0.1$, $\eta_2 = 5$ и $\eta_3 = 0.1$.

Расчеты проводились конечно-разностным методом. Для получения численного решения системы обезразмеренных уравнений (1)-(4) производные аппроксимировались на пятиточечном шаблоне “крест” со вторым порядком точности. В результате получается неявная трехслойная разностная схема. Градиенты функций вычислялись с помощью центральных разностей. Для решения системы алгебраических уравнений, получающихся в результате замены производных их разностными аппроксимациями, применялся итерационный метод Зейделя.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Проведено численное исследование гидродинамики и тепломассопереноса при течении реагирующей смеси в микроканале с целью получения закономерностей химических превращений метана и биометана в среде паров воды. Результаты сравнения экспериментальных данных по паровой конверсии метана в зависимости от температуры и данных расчета приведено на рис.2. Маркерами представлены экспериментальные данные, линиями – результаты численного расчета. Хорошее соответствие результатов расчетов экспериментальным данным показывает, что выбранная кинетика реакций соответствует наноструктурному тонкопленочному катализатору и может быть применена при численных исследованиях закономерностей химических превращений метана и биогаза в среде паров воды.

На рис.3 приведено сравнение экспериментальных данных по мольным долям компонент смеси и расчетов паровой конверсии биогаза при S/C=2.22, CH_4/CO_2=1.5; U = 0.3176 м/с; $\rho_{кат}$ = 0.00264 $кг_{кат}/м^2$. Где S/C – отношение мольной доли пара к мольной доле метана. Маркерами представлены результы полученые в экспериментах, линиями – результаты численного расчета. Видно, что подобный подход к моделированию паровой конверсии биогаза хорошо описывает процесс конверсии, не смотря на то, что в систему рассматриваемых реакций не включается реакция углекислотной конверсии метана.

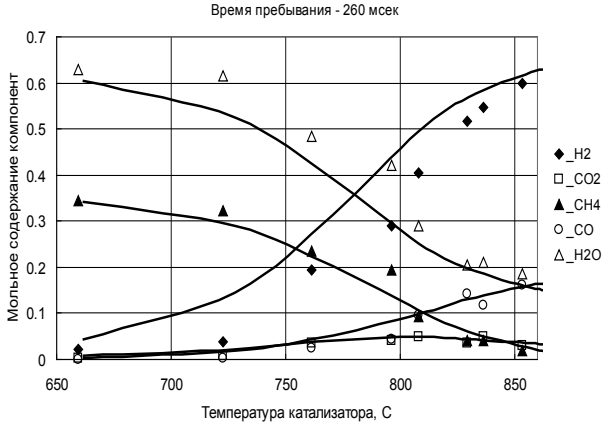

Рис.2 Мольные доли компонент смеси при паровой конверсии метана. Маркерами показаны экспериментальные данные, линиями – результаты расчета.

Возможность исключить из рассмотрения реакции углекислотной конверсии метана при реформировании биогаза связана с тем, что реакция углекислотной конверсии метана является суперпозицией реакции паровой конверсии монооксида углерода и реакции метана с одним молем воды.

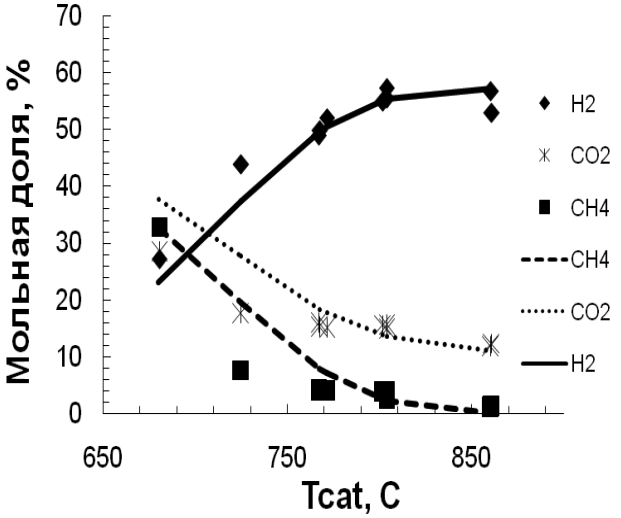

Рис.3 Мольные доли компонент смеси при паровой конверсии биогаза. Маркерами показаны экспериментальные данные, линиями – результаты расчета.

На рис.4 показана мольная доля водорода при паровой конверсии метана. При начальном отношении пар/метан равном трем, значительное отличие в концентрации водорода на выходе определяется различием в равновесной концентрации водорода, которая показана на рис.4 линиями.

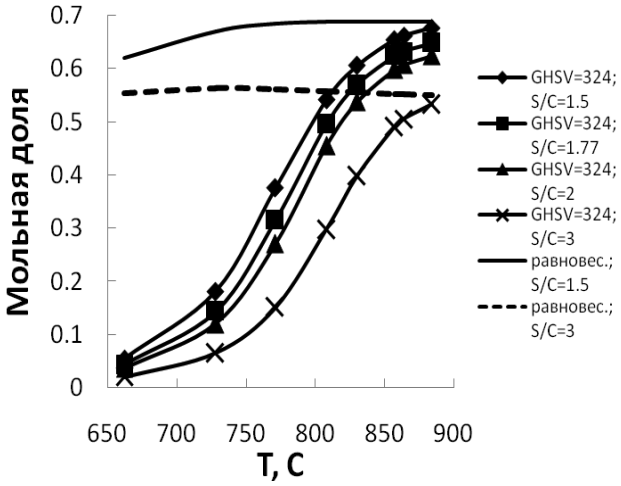

Рис.4 Мольная доля водорода при паровой конверсии метана.

На рис.5 представленны отношения мольных долей водорода на выходе и метана на входе при паровой конверсии метана (сплошная линия) и паровой конверсии биогаза (пунктир).

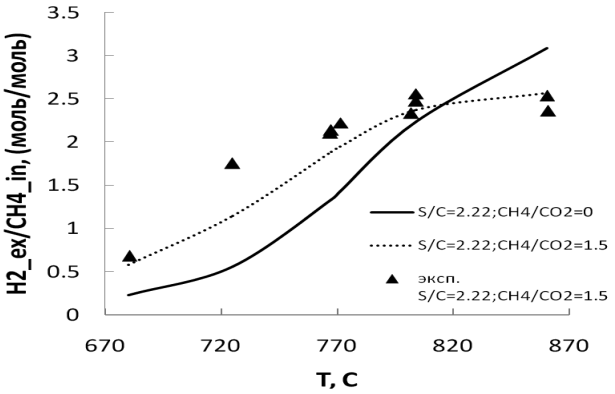

Рис.5 Отношение мольных долей водорода и метана при паровой конверсии метана (сплошная линия) и паровой конверсии биогаза (пунктир) - для входного расхода GHSV=324 л/($г_{кат}$ ч).

Численные расчеты при различном соотношении пар/метан на входе показали, что при температурах выше 780ºС содержание метана в смеси на выходе практически не изменяется при изменении начального отношения пар/метан, в то время как содержание водорода отличается значительно во всем диапазоне температур. Сравнение производства водорода из входящего метана для химических превращений при паровой конверсии метана и биогаза, приведенное на рис.5 показывает, что при той же плотности катализатора производство водорода выше при конверсии биогаза в области температур меньше 800ºС и хорошо соответствует экспериментальным данным для биогаза. При паровой конверсии метана производство водорода больше при температурах выше 800ºС, так как реакция обратной паровой конверсии монооксида углерода, проходящая с поглощением водорода, не проявляется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численные расчеты паровой конверсии метана и биогаза, выполненные в двумерном микроканале, и эксперименты выполненные кольцевом микроканале показали, что паровая конверсия метана и биогаза это сложный многостадийный процесс в котором интенсивно происходят химические превращения в стесненных условиях, и при небольших числах Рейнольдса все реакции заканчиваются на расстоянии в несколько сантиметров вниз по потоку.

Хорошее совпадение экспериментальных данных с результатами расчета, свидетельствует о возможности применения кинетической схемы паровой конверсии метана для моделирования паровой конверсии биогаза без учета дополнительной реакции углекислотной конверсии метана.

При температуре катализатора меньше 720ºС на каждый исходный моль метана производится меньше 1 моля водорода. При температуре выше 885ºС каждый моль метана при паровой конверсии метана дает 3.05 моля водорода, а при паровой конверсии биогаза 2.5 моля водорода, что близко к предельному производству водорода в соответствии с термодинамическим равновесием для этих реакций. Расчеты показали, что производство водорода из биогаза следует проводить при температурах катализатора ниже 800ºС.

Из полученных результатов видно, что микроканальные технологии позволяют реализовать компактные, небольшого размера реакторы для проведения каталитической реакции парового риформинга метана и биогаза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tonkovich A.Y., Yang B., et al. From seconds to milliseconds through tailored microchannel reactor design of a steam methane reformer // Catalysis Today. – 2007. – Vol. 120. – P. 21–29.
2. Kolb G., Hessel V. Micro-structured reactor for gas phase reaction // Chem. Eng. Journal. – 2004. – Vol. 98. – P. 1-38.
3. Mason E.A., Saxena S.C., Formula for the Thermal Conductivity of Gas Mixtures // The Physics of Fluids, - 1958. – Vol. 1 – P. 361-369
4. Wilke C.R., Viscosity equation for gas mixtures // J. Chem. Phys. – 1950. – Vol. 18. – P. 517-521.
5. Fuller E. N.; Schettler, P. D.; Giddings, J. C. A New Method for the Prediction of Gas Phase Diffusion Coefficients // Ind. Eng. Chem. – 1966. – Vol. 58. – N 5. – P. 19 – 27
6. Xu J.G., Froment G.F., Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift. Intrinsic Kinetics // AIChE Journal, – 1989. – Vol. 35 – N 1. – P. 88 – 96.
7. Hou K., Hughes R., The kinetics of methane steam reforming over a Ni/α-Al2O3 catalyst // Chemical Engineering Journal – 2001. – Vol. 82. –P. 311 – 328.