

УДК 536.24

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В КОЛЬЦЕВОМ МИКРОКАНАЛЕ*

В.В. КУЗНЕЦОВ, О.В. ВИТОВСКИЙ, О.А. ГАСЕНКО

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

Проведено экспериментальное исследование химических превращений при неполном окислении метана в среде воздуха, при активировании реакции на стенках кольцевого микроканала. Неполное окисление метана проведено на родиевом катализаторе, нанесенном на внутреннюю стенку канала. Для различных температур реактора и различных времен пребывания измерены концентрации продуктов химических превращений в выходной смеси газов. Определен диапазон температур стенок канала и времен пребывания смеси, при которых доля водорода и окиси углерода в выходной смеси существенно возрастает, что указывает на переход от преимущественного горения метана к каскадным химическим превращениям с активированием реакций паровой и углекислотной конверсии метана. Показано, что кинетическая модель химических превращений метана в среде воздуха существенно зависит от температуры стенок канала и времени пребывания смеси. Определена роль внешнего диффузионного торможения на скорость химических превращений при неполном окислении метана в стесненных условиях.

ВВЕДЕНИЕ

Микрохимические реакторы, основанные на использовании каналов малого и сверхмалого размера, получают все более широкое распространение в современной технике. Такие реакторы имеют ту же эффективность, что и традиционные реакторы, но при этом их размер значительно уменьшается. Высокая производительность микроканальных реакторов достигается за счет интенсификации тепло- и массопереноса в каналах малого размера при параллельной реакции в большом числе каналов. Уменьшение эффективной длины переноса в значительной степени устраняет диффузионные ограничения и ускоряет скорость реакции. Наиболее полно преимущества микроканальных реакторов проявляются в случае сильно экзотермических или эндотермических реакций, например, при неполном окислении метана в синтез-газ или паровой конверсии метана. Конверсия метана в микроканалах, покрытых активирующим химическое превращение катализатором, происходит при пониженных температурах (до 800 °С), малых временах пребывания исходной смеси в реакторе (до десятков миллисекунд) и позволяют получать синтез-газ с высоким выходом оксида углерода и водорода [1–3]. Наиболее важной чертой этих процессов является возможность получения синтез-газа путем прямого неполного окисления метана кислородом или воздухом, что было показано лабораторными экспериментами [4]. В работах [5–10] рассматривается кинетика химической реакции и массообменные ограничения на скорость химических превращений. В этих работах показано, что в микроканальных системах реакция

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-08-65526).

неполного окисления метана имеет высокий потенциал использования. В то же время, существует крайне мало экспериментальных работ, направленных на исследование механизма тепломассообмена при химических превращениях в милли- и микроканалах при проведении реакций с выделением или поглощением тепла.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование химических превращений при неполном окислении метана в среде воздуха при интенсивном тепло- и массопереносе в стесненных условиях и при значительном снижении внешнего диффузионного сопротивления в зоне реакции в условиях узкого кольцевого канала.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Экспериментальное исследование неполного окисления метана проведено в реакторе с узким кольцевым каналом, схема которого представлена на рис. 1. Каталитический слой нанесен на поверхность центральной трубки толщиной 1 мм. Трубка, изготовленная из нержавеющей стали, имела внешний диаметр 6 мм и длину 40 мм. Внешний диаметр кольцевого канала равен 8 мм. Для разогрева кольцевого микроканала до температуры проведения реакции и стабилизации температуры во время проведения реакции реактор размещался в обогреваемой электрическим током кварцевой трубе, покрытой слоем теплоизолирующего материала для предотвращения теплопотерь. Температура стенки реактора контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары, приваренной к его поверхности. Для предварительного подогрева реакционной смеси газов перед реактором установлен нагреватель, обогреваемый электрическим током. Температура реакционной смеси газов на входе в реактор измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары. В качестве реакционной смеси использовалась смесь метана с воздухом с мольным соотношением $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$. Подача газов производилась с помощью регуляторов массового расхода (Bronkhorst). Опыты проведены в диапазоне времен пребывания от 0,03 до 0,15 с. Время пребывания определено по объемному расходу

входной смеси, приведенному к нормальным условиям. Течение в кольцевом микроканале было ламинарным и число Рейнольдса, определенное по скорости смеси на входе в канал (температура смеси равна температуре реактора) и величине зазора, изменялось в опытах от 5 до 25.

Выходная смесь газов проходила через охладитель/конденсатор, где происходила конденсация паров воды, влагоотделитель, и сухая смесь газов поступала для анализа в газовый хроматограф (Perkin Elmer модель 1016). Объемная доля паров воды определялась по балансу атомарного водорода во входном и выходном сечениях реактора. В ряде опытов объемная доля паров воды измерялась по расходу сконденсированной воды. Данные, полученные этими двумя методами, отличались не более чем на 10 %. Для тарировки

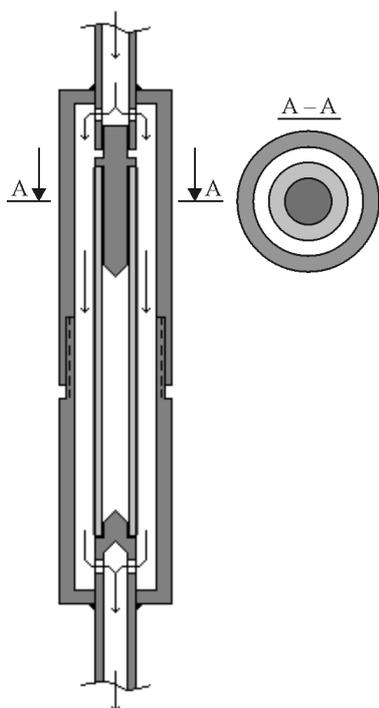


Рис. 1. Схема реактора с узким кольцевым каналом. Кольцевой зазор — 1 мм, диаметр внутренней трубы — 6 мм, длина — 40 мм.

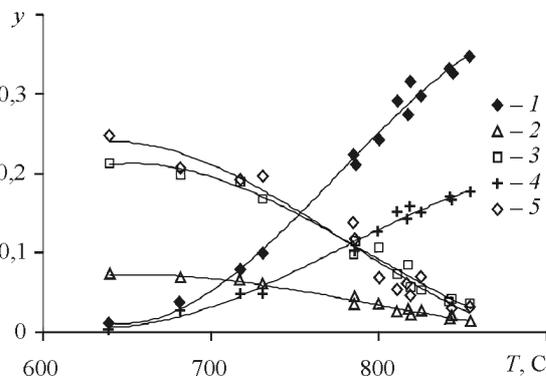
хроматографа использовались смеси метана, водорода, окиси и двуокиси углерода с известным содержанием компонентов. Погрешность измерения концентраций компонентов равна 2 %. Температура реактора в опытах изменялась в диапазоне 470–930 °С. Каталитическое покрытие изготовлено на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удельной поверхностью 140 м²/г, пропитанной водным раствором нитратов Се, Zr, La, Mg так, что атомное соотношение катионов Се:Zr:La составляет 0,4:0,4:0,2. После прокалики при температуре 800 °С $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, промотированный 20 % $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{La}_{0,2}\text{O}_x$, пропитывался раствором нитрата родия (2–5 % по массе) по влажностью, прокаливался при 500 °С на воздухе. Далее суспензию катализатора наносили аэрозольным методом на предварительно очищенную металлическую поверхность реактора.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 приведена зависимость состава продуктов неполного окисления метана в среде воздуха на выходе из кольцевого канала от температуры стенки для времени пребывания реагирующей смеси в канале 124 мс. Время пребывания смеси в рабочем участке было рассчитано для скорости исходной смеси газов, приведенной к нормальным условиям. При температуре меньше 650 °С доля водорода и окиси углерода в выходной смеси мала. Основным продуктом химических превращений для таких температур является углекислый газ и вода. Это говорит о том, что в указанном диапазоне температур стенок реактора на катализаторе происходит преимущественное горение части метана с образованием двуокиси углерода и воды. При температурах более 750 °С характер химических превращений на активных центрах катализатора изменяется. Родий является одним из наиболее активных катализаторов для адсорбции, поверхностной реакции и десорбции метана, кислорода и продуктов их реакции. Продукты каталитического горения метана вступают в реакцию на поверхности наночастиц родия, и на катализаторе происходят каскадные химические превращения. Последовательно протекают реакции глубокого окисления, паровой конверсии и углекислотной конверсии метана. Это приводит к тому, что содержание водорода и окиси углерода в продуктах реакции увеличивается, а содержание двуокиси углерода и паров воды падает (см. рис. 2). Вода и двуокись углерода практически исчезают в продуктах реакции при температуре больше 840 °С. При уменьшении времени пребывания газовой смеси в кольцевом канале характер химических превращений изменяется. Низкие скорости реакции паровой и углекислотной конверсии метана не позволяют значительно изменить состав выходной смеси при малых временах ее пребывания, и определяющей является реакция глубокого окисления метана (рис. 3). Изменения мольного состава смеси в результате химических превращений приводят к изменению скорости течения газовой смеси в канале реактора. Интенсивный поперечный поток массы, который возрастает при начале реакций паровой и углекислотной конверсии метана с образованием водорода, увеличивает скорость газа на выходе (рис. 4). Здесь приведено отношение измерен-

Рис. 2. Объемная доля газов в продуктах реакции неполного окисления метана в среде воздуха в зависимости от температуры реактора. Время пребывания смеси 124 мс.

1 — H₂, 2 — CO₂, 3 — CH₄, 4 — CO, 5 — H₂O.



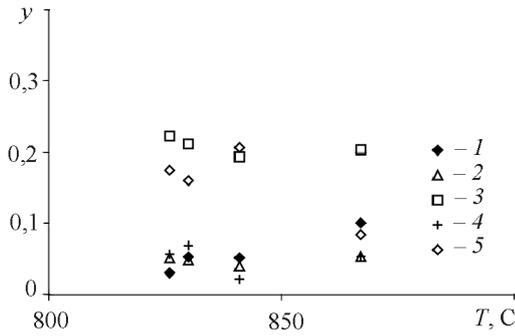


Рис. 3. Объемная доля газов в продуктах реакции неполного окисления метана в среде воздуха в зависимости от температуры реактора. Время пребывания смеси 31 мс.
1 — H₂, 2 — CO₂, 3 — CH₄, 4 — CO, 5 — H₂O.

ного расхода газа на выходе к входному расходу. На рис. 4 приведены также данные расчета изменения скорости при изменении состава газа, полученные с использованием хроматографических данных (см. рис. 3).

В работах [11, 12] было показано, что при глубоком окислении метана реакция имеет первый порядок по концентрации метана и слабо зависит от концентрации кислорода. Предположим, что мольный поток реагирующей смеси на единицу поверхности канала r_s определяется зависимостью Аррениуса

$$r_s = k_e e^{-E_a/RT} C_i^S = k_e C_i^S. \quad (1)$$

Здесь k_e — константа скорости реакции, E_a — энергия активации реакции, C_i^S — мольная концентрация метана на поверхности катализатора. В рамках одномерной модели движения реагирующей смеси уравнение сохранения для потока массы метана имеет вид

$$\frac{duC_i}{dz} = -s_v k_e C_i^S. \quad (2)$$

Здесь s_v — удельная поверхность, равная отношению площади канала к его объему, u — приведенная скорость смеси, C_i — мольная концентрация метана в смеси.

С учетом внешних диффузионных ограничений на скорость реакции равенство мольных потоков на поверхности катализатора имеет вид

$$k_D(C_i - C_i^S) = k_e C_i^S, \quad (3)$$

где k_D — коэффициент массоотдачи в канале. Используя аналогию тепло- и массообмена, число Шервуда для ламинарного течения газовой смеси в кольцевом канале с химическими превращениями на поверхности центральной трубки равно [13]

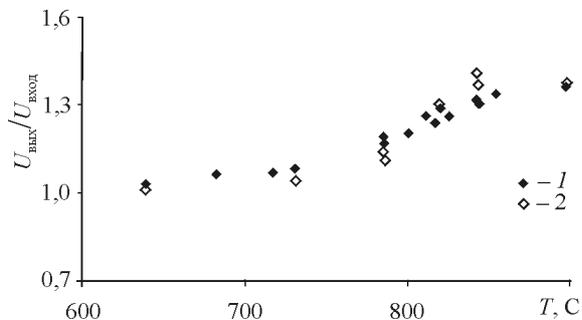
$$\text{Sh} = 5,12. \quad (4)$$

Массообмен при каталитической реакции к стенке соответствует случаю $T = \text{const}$ в задаче теплообмена. Величина коэффициента диффузии для метана определяется по [14] как

$$D = D_0 (T/T_0)^{1,69} p_0/p, \quad (5)$$

Рис. 4. Отношение полного расхода реагирующей смеси на выходе и входе в рабочий участок.

1 — расчет, 2 — измерение.



где $D_0 = 0,2 \cdot 10^{-4}$ м/сек² — коэффициент диффузии метана при температуре $T_0 = 293$ К и $p_0 = 1$ бар.

Решая (3) относительно мольной концентрации метана на стенке, получим

$$C_i^S = \frac{C_i}{1 + k_e/k_D}. \quad (6)$$

Подставив (6) в (2) и интегрируя (2) по длине канала l , получим

$$\ln(C_i^l u_i^l / C_i^0 u_i^0) = -\frac{S_v k_e}{(1 + k_e/k_D)} \int_0^l \frac{dz}{u(z)}. \quad (7)$$

Учитывая, что скорость смеси мало меняется по длине канала, используем линейную аппроксимацию для изменения приведенной смеси по длине канала

$$u = u_0 + u'_z z. \quad (8)$$

Подставив (8) в (7) и используя граничные условия на входе и выходе канала, получим

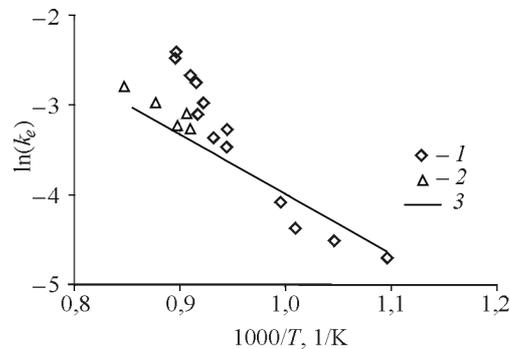
$$\frac{C_i^l u_i^l}{C_i^0 u_i^0} = \left(\frac{u^l}{u^0} \right)^{-S_v k_e / u'_z (1 + k_e/k_D)}. \quad (9)$$

На рис. 5 приведена зависимость нормального логарифма эффективной константы скорости реакции от обратной температуры стенок канала, полученная при обработке экспериментальных данных по составу продуктов реакции с использованием (9). Здесь приведены экспериментальные данные для двух времен пребывания газовой смеси в канале. В области преимущественного протекания реакции глубокого окисления метана экспериментальные данные соответствуют зависимости Аррениуса с энергией активации 55,2 кДж/моль. Это значение ранее было получено в [15] при анализе данных по кинетике неполного окисления метана в запылке гранул катализатора на основе Pt/MgO.

На рис. 6 приведены экспериментальные данные по зависимости эффективной константы скорости реакции от температуры неполного окисления метана, полученные для двух времен пребывания смеси, 124 и 31 мс. Темными точками на рис. 6 показана эффективная константа скорости реакции, полученная без учета массообмена в канале. Для температур меньше 750 °С скорости химических превращений малы и вклад внешнего диффузионного торможения пренебрежимо мал. При увеличении температуры он возрастает и становится существенным для температур больше 800 °С. Для времени пребывания смеси в канале, равном 124 мс, и температуре больше 750 °С на поверхности катализатора возникают реакции паровой и углекислотной конверсии метана, что приводит к увеличению скорости химического

Рис. 5. Зависимость логарифма эффективной константы скорости реакции от обратной температуры неполного окисления метана.

1 — 124 мс, 2 — 31 мс, 3 — аппроксимация.



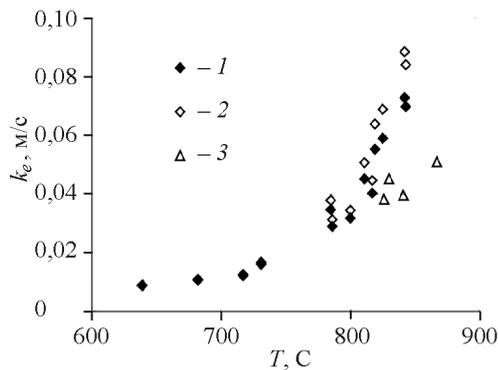


Рис. 6. Эффективная константа скорости реакции в зависимости от температуры неполного окисления метана.

1 — 124 мс без учета массообмена, 2 — 124 мс, 3 — 31 мс.

превращения метана. В этом случае режим химических превращений принимает каскадный характер со сложной кинетикой при участии всех компонентов смеси в реакциях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование химических превращений при неполном окислении метана в среде воздуха, при активировании реакции на стенках кольцевого микроканала. Неполное окисление метана проведено на родиевом катализаторе, нанесенном на внутреннюю стенку канала. Для различных температур реактора и различных времен пребывания измерены концентрации продуктов химических превращений в выходной смеси газов. Определен диапазон температур стенок канала и времен пребывания смеси, при которых доля водорода и окиси углерода в выходной смеси существенно возрастает, что указывает на переход от преимущественного горения метана к каскадным химическим превращениям с активированием реакций паровой и углекислотной конверсии метана. В рамках предположения о первом порядке реакции по концентрации метана и линейного изменения скорости газа по длине канала на основе обобщения экспериментальных данных в области преимущественного глубокого окисления метана получена константа скорости реакции на поверхности канала и энергия активации в зависимости от температуры стенок канала и времени пребывания смеси. Определено влияние внешнего диффузионного торможения на скорость химических превращений при неполном окислении метана в стесненных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Obot N.T.** Toward a better understanding of friction and heat/mass transfer in microchannels — A literature review // *Microscale Thermophys. Engin.* — 2002. — Vol. 6, No. 3. — P. 155–173.
2. **Kolb G., Hessel V.** Micro-structured reactor for gas phase reaction // *Chem. Engin. J.* — 2004. — Vol. 98. — P. 1–38.
3. **Kusakabe R., Morooka S., Maeda H.** Development of a Microchannel Catalytic Reactor System // *Korean J. Chem. Engin.* — 2001. — Vol. 18, No. 3. — P. 271–276.
4. **Hickman D.A., Hauptfear E.A., Schmidt L.D.** Synthesis gas formation by the direct oxidation of methane over Rh monoliths // *Catalysis Letters.* — 1993. — Vol. 17. — P. 223–237.
5. **Hickman D.A., Schmidt L.D.** Steps in CH₄ oxidation on Pt and Rh surfaces: high-temperature reactor simulation // *AIChE J.* — 1993. — Vol. 39. — P. 1164–1177.
6. **Adams M.T., Abdel-Khalik S.I., Jeter S.M., Qureshi Z.H.** An experimental investigation of single-phase forced convection in microchannels // *Inter. J. Heat Mass Transfer.* — 1998. — Vol. 41, No. 6-7. — P. 851–857.
7. **van Male P., de Croon M.H.J.M., Tiggelaar R.M., van den Berg A., Schouten J.C.** Heat and mass transfer in a square microchannel with asymmetric heating // *Inter. J. Heat Mass Transfer.* — 2004. — Vol. 47, No. 1. — P. 87–99.
8. **Павлова С.Н., Садыков В.А. и др.** Селективное окисление метана в синтез-газ при малых временах контакта на блочных катализаторах // *Катализ в промышленности. Спецвыпуск.* — 2004. — С. 12–18.
9. **Садыков В.А., Павлова С.Н. и др.** Селективное окисление углеводородов в синтез-газ при малых временах контакта: дизайн блочных катализаторов и основные параметры процессов // *Кинетика и катализ.* — 2005. — Т. 46, № 2. — С. 243–268.

10. **Hayes R.E., Kolaczkowski S.T.** Mass and heat transfer effects in catalytic monolith reactors // Chem. Engin. Sci. — 1994. — Vol. 49. — P. 3587–3599.
11. **Lee J.H., Trimm D.L.** Catalytic combustion of methane // Fuel Process Technology. — 1995. — Vol. 42. — 339 p.
12. **Ribeiro F.H., Chow M.J., Dalla Batta R.A.** Kinetics of the complete oxidation of methane over supported palladium catalysts // J. Catalysis. — 1994. — Vol. 146. — 537 p.
13. **Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент / Спр. под ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина.** — Кн. 2. — М.: Энергоиздат, 1988. — 559 с.
14. **Варгафтик Н.Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972 г. — 720 с.
15. **Wolf D., Hohenberger M., Baerns M.** External Mass and Heat Transfer Limitations of the Partial Oxidation of Methane over a Pt/MgO Catalyst – Consequences for Adiabatic Reactor Operation // Inter. Engin. Chem. Res. — 1997. — Vol. 36, No. 8. — P. 3345–3352.

Статья поступила в редакцию 6 февраля 2007 г.