

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА И ГАЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЖИЖЕННОГО В МИКРОКАНАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ-ТЕПЛООБМЕННИКЕ

С.В. Димов, О.А. Гасенко, М.И. Фокин, В.В. Кузнецов

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
630090, Новосибирск, Россия*

В настоящее время паровая конверсия углеводородов (в основном метана) является основным способом производства водорода и синтез газа [1]. Известно, что паровая конверсия метана происходит на разных катализаторах, наиболее активным из которых является родий [2-4] при температуре 700-800С. Паровая конверсия этана, пропана, бутана происходит при меньших температурах 450-600С [2,5]. Основными продуктами риформинга являются водород, окись и двуокись углерода. Основная задача, которую необходимо решать это подбор катализатора, технологии его нанесения, а также создание реформера – реактора. В данной работе исследуется паровая конверсия топливного газа, состоящего из смеси углеводородных газов, в щелевом кольцевом реакторе с нанесенным на внутреннюю стенку канала родиевым катализатором. Цель работы определить степень конверсии разных компонентов топливного газа в зависимости от температуры реактора, времени контакта.

При подготовке катализатора его носитель - гамма- Al_2O_3 пропитывали растворами азотнокислых солей лантана и бария, подвергали высокотемпературному прокаливанию при 1050С. Затем пропитывали раствором азотнокислого родия, прокаливали при 500С. Металлический стержень обрабатывали ацетоном для обезжиривания, подвергали травлению в 1М соляной кислоты при 60С. Затем на него наносили плотное покрытие оксида титана из сложного органического раствора для предотвращения окисления поверхности металла при высоких температурах процесса парового риформинга [3]. Процедуру аэрозольного напыления катализатора повторяли многократно до достижения требуемого веса. Во избежание растрескивания нанесенного слоя финишное прокаливание проводили со скоростью подъема температуры не более 3С/минуту. Перед проведением каталитических экспериментов катализатор восстанавливали непосредственно в каталитическом реакторе, подавая смесь 5 об.% H_2 в азоте при нагреве до 500 °С со скоростью 5 °С/мин, при этой температуре выдерживали в течение 2 ч. Далее температуру повышали до необходимой и подавали реакцию смесь: топливный газ (C_3H_8 — 58, C_2H_6 — 16, C_4H_{10} — 13, $\text{i C}_4\text{H}_{10}$ — 12, CH_4 — 1 об.%).

Эксперименты по паровой конверсии легких углеводородов выполнялись на установке, описанной в работе [6] для трех времен контакта 32, 98, 161 мс. Смесь топливного газа и воды, задаваемая газовыми контроллерами Bronkhorst, подавалась в камеру предварительного нагрева, где происходило испарение воды, нагрев водяных паров и углеводородного газа. Затем смесь газов поступала в щелевой реактор. В процессе опытов выполнялись измерения расходов газа, температуры реактора, состав входной и выходной смеси газов. Температура реактора измерялась термопарой К типа. Анализ продуктов реакции проводили с помощью газового хроматографа Perkin Elmer и газового хроматографа с масс селективным детектором Agilent. Необходимая температура рабочего участка создавалась степенью нагрева электрического нагревателя. Поскольку в составе смеси газов количество метана незначительно его паровую конверсию изучали в отдельных опытах, когда в рабочий участок закачивали только метан и водяной пар.

© С.В. Димов, О.А. Гасенко, М.И. Фокин, В.В. Кузнецов, 2017

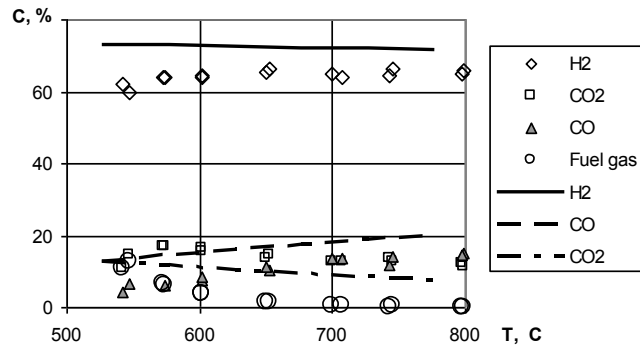


Рис. 1. Зависимость концентрации выходных газов паровой конверсии топливного газа от температуры при времени контакта 109мс. Линии соответствуют равновесным концентрациям выходных газов.

Другой причиной отдельного изучения паровой конверсии метана необходимость достижения более высоких температур для проведения реакции. На рис. 1 приведены объемные концентрации выходных газов от температуры для времени контакта 109 мс. Аналогично полученным ранее данным и расчетам по равновесной модели наблюдается возрастание концентрации окиси углерода с увеличением температуры реактора. Равновесные расчетные концентрации приведены линиями на рисунке. Также наблюдается слабое уменьшение концентрации углекислого газа в области температур 500 – 800 С. На рисунке 2 а, б приведена степень паровой конверсии пропана и бутана от температуры в щелевом реакторе при разных временах контакта. Уменьшение времени контакта приводит к уменьшению конверсии углеводородов. Увеличение количества атомов углерода в их паровой конверсии приводит к более эффективному проведению процесса риформинга при одинаковых температурах. Расчетная степень преобразования для бутана и пропана составляет 100% для температур выше 500С. Для метана расчетная практически полная конверсия достигается при температуре выше 800С. Свойства катализатора и время контакта существенно влияют на выходной состав газов.

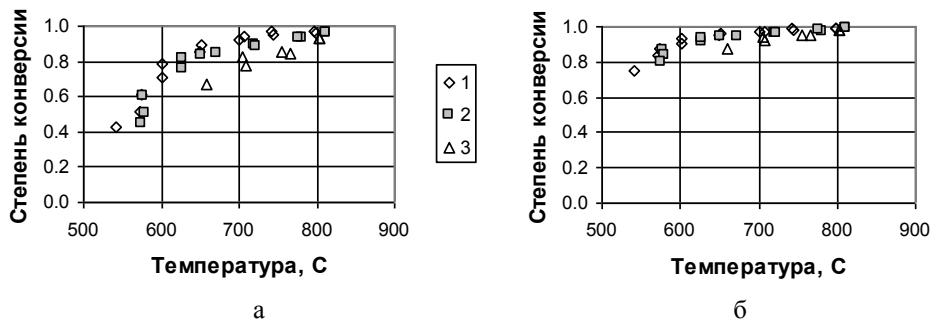


Рис. 2. Степень конверсии пропана –а, бутана –б при разных временах контакта: 1 -109, 2 - 82, 3 - 65. мс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Арутюнов В. С., Крылов О. В.** Окислительные превращения метана. – Наука Публицерс, 1998.
2. **Schaedel B. T., Duisberg M., Deutschmann O.** Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst// *Catalysis Today*. 2009. V.142. P. 42–51.
3. **Kuznetsov V.V., Vitovsky O.V. and Gasenko O.A.** Methane steam reforming in an annular microchannel with Rh/Al₂O₃ catalyst // *Journal of Engineering Thermophysics*. 2009. V.18. P. 187-196.
4. **Maestri M., Vlachos D.G., Beretta A., Groppi G., Tronconi E.** Steam and dry reforming of methane on Rh: Microkinetic analysis and hierarchy of kinetic models//*Journal of Catalysis*. 2008. V. 259. P. 211-222.
5. **Зырянова М.М., Бадмаев С.Д., Беязев В.Д. Амосов Ю.И., Снытников П.В., Кириллов В.А., Собянин В.А.** Каталитическая конверсия углеводородного сырья в топливо для энергоустановок// *Катализ в промышленности*. 2013. № 3. С. 22-27.
6. **Кузнецов В.В., Витовский О.В., Гасенко О.А.** Экспериментальное исследование неполного окисления метана в кольцевом микроканале // *Теплофизика и аэромеханика*. 2007. Т. 14, № 2. С. 1–7.