



Научная статья
05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)
УДК 661.961.621
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.04.021

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНОЛА В МИКРОКАНАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ

Дмитрий Валерьевич Андреев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия
andreev@catalysis.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7904-2654>

Аннотация. Для решения задач создания автономного топливного процессора сконструирован микроканальный реактор для получения водорода, характеризующийся высокими значениями тепло- и массопереноса. Микроканальный реактор состоит из металлических микроканальных пластин с каналами субмиллиметрового размера с нанесённым на них оксидным катализатором состава Zn/TiO₂. Микроканальный реактор испытан в процессе окислительной паровой конверсии метанола. Исходная реакционная смесь состояла из водного раствора метанола (мольное отношение 1:1) и газообразного кислорода. Исследованы тепловые характеристики работы микроканального реактора в реакции окислительной паровой конверсии метанола при температуре 400 °С и при различном мольном соотношении кислорода к водно-метанольной смеси. Показано, что добавление газообразного кислорода в исходную реакционную смесь существенно снижает мощность внешнего источника тепла, необходимую для поддержания рабочей температуры микроканального реактора, максимальное снижение составляет от 58 до 70 % в зависимости от величины входного потока водно-метанольной смеси и кислорода. Анализ состава водородсодержащего газа на выходе из микроканального реактора показал, что по мере увеличения соотношения кислорода к водно-метанольной смеси растёт концентрация монооксида углерода на выходе, не превышая значений 5–8 об. %. Вместе с этим величина выхода водорода стабильна в широком диапазоне входного потока кислорода и составляет 5,7–5,9 мл/сек, начиная снижаться лишь при максимальных потоках. Расчёт теплового коэффициента полезного действия микроканального реактора показал, что эта величина растёт с увеличением входного потока кислорода, достигая 47 % при максимальной его величине.

Ключевые слова: топливный процессор, микроканальный каталитический реактор, микроканальные каталитические пластины, метанол, окислительная паровая конверсия, водород, монооксид углерода, катализатор, тепловой баланс, КПД реактора.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект 0239-2021-0008).

Для цитирования: Андреев, Д. В. Окислительная паровая конверсия метанола в микроканальном реакторе // Ползуновский вестник. 2021. № 4. С. 123–128. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.04.021.

OXIDATIVE METHANOL STEAM REFORMING IN MICROCHANNEL REACTOR

Dmitry V. Andreev

Federal State Budgetary Institution of Science "Federal Research Center" Institute of Catalysis named after G.K. Boreskov Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", Novosibirsk, Russia
andreev@catalysis.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7904-2654>

Abstract. A microchannel reactor for hydrogen production has been developed, characterized by high values of heat and mass transfer for solving problems of creating an autonomous fuel processor. The microchannel reactor consists of metal microchannel plates with submillimeter-sized channels coated with an oxide catalyst of the Zn/TiO₂ composition. The microchannel reactor was tested in the process of oxidative steam reforming of methanol. The initial reaction mixture consisted of an aqueous solution of methanol (molar ratio 1:1) and oxygen gas. The thermal characteristics of the operation of the microchannel reactor in the reaction of oxidative steam reforming of methanol at a temperature of 400 °C and at different molar ratios of oxygen to a water-methanol mixture have been investigated. It is shown that the addition of gaseous oxygen to the initial reaction mixture significantly reduces the power of the external heat source required to maintain the operating temperature of the microchannel reactor, the maximum decrease is from 58 to 70%, depending on the input flow of the water-methanol mixture and oxygen. Analysis of the composition of the hydrogen-containing gas at the outlet of the microchannel reactor showed that as the ratio of oxygen to the water-methanol mixture increases, the concentration of carbon monoxide at the outlet increases, not exceeding values of 5-8 vol. %. At the same time, the value of the hydrogen output is stable in a wide range of the input oxygen flow and is 5.7-5.9 ml/sec, starting to decrease only at maximum flows. Calculation of the thermal efficiency of the microchannel reactor showed that this value increases with an increase in the input oxygen flow, reaching 47% at its maximum value.

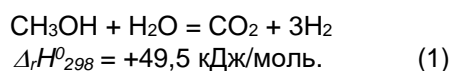
Keywords: fuel processor, microchannel catalytic reactor, microchannel catalytic plates, methanol, oxidative steam reforming, hydrogen, carbon monoxide, heat balance, reactor efficiency.

Acknowledgements: This work was performed as part of a State Task for the Boreskov Institute of Catalysis; project 0239-2021-0008.

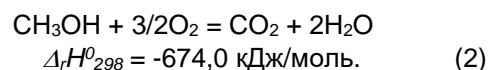
For citation: Andreev, D. V. (2021). Oxidative methanol steam reforming in microchannel reactor. *Polzunovskiy vestnik*, 4, 123-128. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.04.021.

ВВЕДЕНИЕ

Автомобильные выбросы являются главным источником загрязнения воздуха в крупных городах. Альтернативой транспорту с двигателями внутреннего сгорания могут стать электромобили с топливными элементами (ТЭ) в качестве источника электрического тока. Топливом для ТЭ с протон-обменными мембранами является водород или водородсодержащий газ, получаемый в топливных процессорах. Реакция каталитической паровой конверсии метанола (ПКМ) (1) является перспективной для получения водорода в таких процессорах [1]:



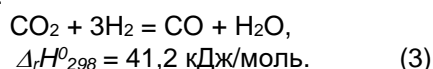
Однако этот процесс является эндотермическим, а, следовательно, для того чтобы его осуществлять, нужен внешний источник тепла, что неэффективно, а часто и невозможно в автономном условиях, например, на борту электромобили. Решением этой проблемы может стать получение водородсодержащего газа путём окислительной паровой конверсии метанола, т.е. сочетанием ПКМ и реакции окисления метанола:



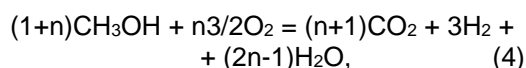
Комбинацией реакций (1) и (2) можно снизить или совсем убрать тепловые затраты на поддержание температуры реактора для получения водорода без существенного снижения производительности.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНОЛА В МИКРОКАНАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ

Побочной реакцией в процессе ПКМ и ОПКМ является обратная реакция сдвига водяного газа:



Брутто-уравнение комбинированного процесса окислительной паровой конверсии метанола (ОПКМ) можно записать следующим образом, суммируя уравнения (1) и (2):



а его тепловой эффект будет равен:

$$\Delta_r H_{298}^0 = 49,5 + n \cdot (-674) \text{ кДж/моль.} \quad (5)$$

Таким образом, при $n = 0,073$ тепловой эффект реакции (4) будет равен нулю. Варьирование количества кислорода, подаваемого в реактор, позволяет менять его тепловой баланс и даёт возможность снизить мощность и даже отказаться от внешнего источника тепла для проведения процесса ОПКМ [2].

Микроканальные реакторы имеют большую перспективу использования получения водорода в процессах ПКМ и ОПКМ. Малые размеры каналов и высокая теплопроводность металлических микроканальных пластин обеспечивают высокие значения массы и теплопереноса, способствуют повышению степени использования катализатора и минимизируют потери тепла во внешнюю среду [3–5].

В настоящей работе проведено исследование процесса каталитической окислительной паровой конверсии метанола в микроканальном реакторе (МКР) с подачей кислорода в зону реакции.

МЕТОДЫ

Реакцию каталитической окислительной паровой конверсии метанола проводили в микроканальном реакторе МКР, который состоял из трёх микроканальных (МК) пластин, которые были изготовлены из пеномеди с исходными размерами 50×20 мм и толщиной 1 мм. МК пластины пропитывали суспензией катализатора Zn/TiO₂ в гексане. После сушки пластины прессовали на специальной пресс-форме, в результате получались МК пластины с восемью каналами сечением 1×0,5 мм и длиной 50 мм с запрессованным катализатором. Более подробно методика приготовления катализатора Zn/TiO₂ и МК пластин из

пенометалла описана в работе [5]. В итоге масса катализатора на трёх МК пластинах составила 1,08 г.

МК реактор (рисунок 1) представляет из себя металлический корпус с внутренними размерами: длина 60, ширина 30 и высота 3 мм. Внутри реактора две продольные перегородки делят его на три части: в центре помещаются МК пластины с катализатором, по краям идут два канала для подачи водно-метанольной смеси (1) и кислорода (2). В зоне 3 происходит смешение исходных реагентов, и продукты реакции покидают реактор через выход 4.

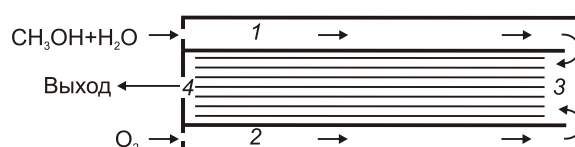


Рисунок 1 – Схема движения потоков реагентов внутри МК реактора

Figure 1 - Scheme of the flow of reagents inside the MC reactor

Схема экспериментальной установки для проведения процесса ОПКМ представлена на рисунке 2. Микроканальный реактор помещали в трубчатую печь, температуру которой регулировали и поддерживали с точностью ± 1 °С с помощью автоматического ПИД регулятора температуры Термодат 13КТ2 (Россия). Мощность нагревателя печи варьировалась в диапазоне 0–150 Вт. Температуру регистрировали при помощи хромель-алюмелевой термопары, размещённой внутри реактора. Смесь метанола и воды в мольном соотношении 1:1 (концентрация метанола в смеси составляла 17,7 ммоль/мл) подавали в реактор с помощью шприцевого дозатора (Sensitec, Польша) через испаритель, нагреваемый до 200 °С. Скорость подачи исходной водно-метанольной смеси варьировали в диапазоне 0,15÷0,5 мл/мин, что соответствовало мольному потоку метанола F_{MeOH} в диапазоне 2,7÷9 ммоль/мин. Кислород подавали в реактор с помощью регулятора расхода газа (РРГ-12-1800, Россия), скорость подачи варьировали в диапазоне 7÷100 мл/мин. На выходе из реактора газовый поток проходил через сепаратор, где он охлаждался до комнатной температуры и конденсации жидкой фазы. Затем газовый поток направлялся в хроматограф для анализа.

Анализ продуктов реакции проводили на

газовом хроматографе Кристалл-2000 (Россия), для определения H_2 и CO использовали колонку с цеолитом CaA, а для определения CO_2 – колонку с Porapak Q (газ-носитель аргон, температура колонок комнатная). Объёмную скорость потока из реактора регистрировали с помощью пенного измерителя потока.

Схема эксперимента заключалась в следующем. Реактор разогревали до рабочей температуры $400\text{ }^\circ\text{C}$, подавали в него фиксированный поток водно-метанольной смеси, мощность нагревателя P_{H0} устанавливали на таком уровне, чтобы температура в работающем микрореакторе составляла $400\text{ }^\circ\text{C}$. Затем измеряли состав и скорость выходного газового потока. После этого подавали в микрореактор поток кислорода с заданной объёмной скоростью, при этом понижая мощность нагревателя так, чтобы температура микрореактора оставалась равной $400\text{ }^\circ\text{C}$. После этого опять измеряли состав и скорость выходного газового потока.

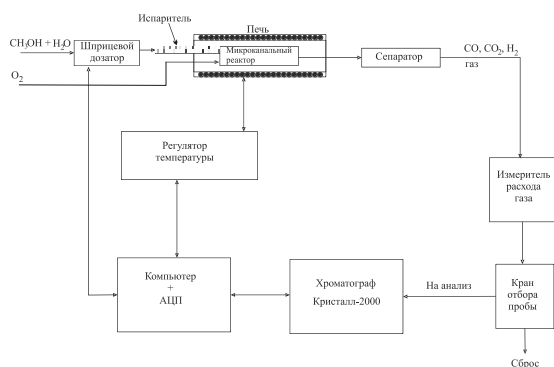


Рисунок 2 – Схема экспериментальной установки

Figure 2 - Diagram of the experimental setup

Выходной поток водорода рассчитывали по формуле:

$$Y_{H_2} = V_{\text{вых}} \cdot [H_2], \quad (6)$$

где $V_{\text{вых}}$ – объёмная скорость газового потока на выходе из реактора (мл/мин), $[H_2]$ – объёмная доля водорода в выходном газовом потоке.

Мольный поток кислорода F_{O_2} (ммоль/мин) и коэффициент n в уравнении (4) рассчитывали как:

$$F_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{24,5 \text{ мл / ммоль}} \quad (7)$$

$$n = \frac{F_{O_2}}{F_{O_2} + F_{MeOH}}, \quad (8)$$

где V_{O_2} – объёмная скорость подачи кислорода, мл/мин, $24,5$ мл/ммоль – объём, занимаемый одним миллимолем газа при $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Тепловую мощность P_r (Вт), выделяемую в ходе реакции (4), рассчитывали, используя формулу (5):

$$P_r = \frac{F_{MeOH} \cdot (674 \cdot n - 49,5)}{60}, \quad (9)$$

где F_{MeOH} – мольный поток метанола (ммоль/мин).

ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 3 показана зависимость тепловой мощности нагревателя P_H , необходимой для поддержания температуры реактора на уровне $400\text{ }^\circ\text{C}$, а также суммы тепловой мощности нагревателя и мощности, выделяемой в ходе реакции (4) от величины входного объёмного потока кислорода при постоянном входном потоке метанола ($F_{MeOH} = 2,7 \div 9$ ммоль/мин).

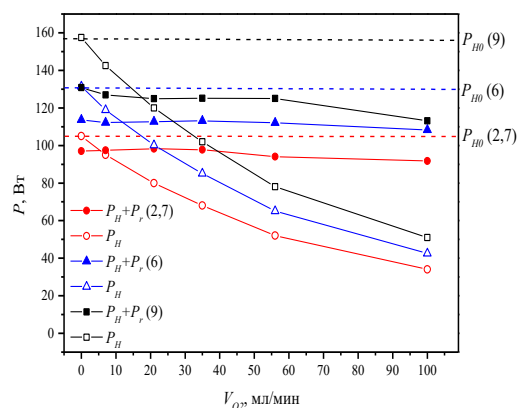


Рисунок 3 – Зависимость мощности нагревателя P_H , необходимой для поддержания температуры реактора на уровне $400\text{ }^\circ\text{C}$, а также величины $P_H + P_r$ от V_{O_2} . Пунктиром обозначена начальная мощность нагревателя P_{H0} . В скобках указана величина F_{MeOH} , ммоль/мин

Figure 3 - Dependence of the heater power P_H required to maintain the reactor temperature at a level of $400\text{ }^\circ\text{C}$, as well as the $P_H + P_r$ value on V_{O_2} . The dotted line denotes the initial power of the P_{H0} heater. The F_{MeOH} value is indicated in brackets, mmol/min

Видно, что с увеличением входного потока кислорода необходимая мощность внешнего нагревателя P_H существенно уменьшается, при этом растёт величина тепловой мощности P_r , которая замещает поток

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНОЛА В МИКРОКАНАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ

тепла от внешнего источника, что видно по зависимости суммы величин P_H и P_r от V_{O_2} – она почти постоянна во всём диапазоне величин V_{O_2} .

Увеличение входного потока метанола приводит к увеличению величины P_{HO} , которая компенсирует возросший эндотермический эффект реакции ПКМ. Интересно, что суммарная мощность внешнего источника тепла и тепла, выделяемого в ходе реакции (4), оказывается меньше, чем начальная мощность P_{HO} , что говорит о том, что внутренний нагрев реакционной зоны за счёт реакции ОПКМ является более эффективным, чем внешний нагрев.

Измерение состава газа на выходе показало, что основными газообразными продуктами реакции являются водород, монооксид и диоксид углерода и незначительное количество метана, которое не превышает 0,5 % во всём диапазоне входных потоков водно-метанольной смеси и кислорода.

Важным показателем процесса получения водородсодержащего газа для питания ТЭ является уровень СО на выходе из реактора. Для ТЭ с протонобменными мембранами на основе Нафiona (PEMFC) этот уровень не должен превышать 20 ppm, поэтому в дополнение к реактору ПКМ на выходе из него устанавливают реакторы паровой конверсии СО и селективного окисления («дожигания») СО [6]. В последнее время появились публикации о разработке ТЭ на основе мембран из полибензимидазола, допированных фосфорной кислотой (PAFC), которые могут стабиль-

но работать при концентрации СО 1–3 % [7]. На рисунке 4 приведены зависимости концентрации СО на выходе из реактора ОПКМ от объёмной скорости кислорода на входе.

Видно, что с увеличением подачи кислорода уровень монооксида углерода растёт, достигая 5–7 % при максимальном потоке кислорода. Однако при средних значениях V_{O_2} он остаётся довольно низким и удовлетворяет требованиям для работы ТЭ (PAFC).

Параметры процесса ОПКМ при 400 °С и входном потоке метанола $F_{MeOH} = 6$ ммоль/мин приведены в таблице 1.

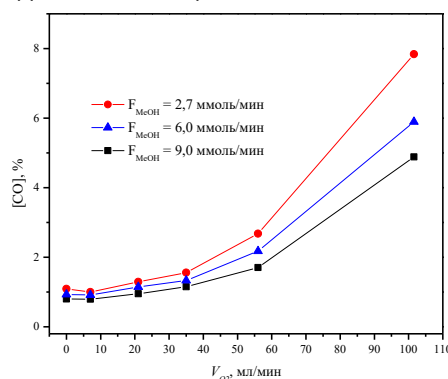


Рисунок 4 – Зависимости концентрации СО на выходе из реактора ОПКМ от V_{O_2} при различных величинах подачи метанола

Figure 4 - Dependences of CO concentration at the outlet of the OPKM reactor on V_{O_2} at different values of methanol supply

Таблица 1 – Параметры процесса ОПКМ при температуре 400 °С и входном потоке метанола $F_{MeOH} = 6$ ммоль/мин

Table 1 - Parameters of the OPKM process at a temperature of 400 °С and an input flow of methanol $F_{MeOH} = 6$ mmol/min

V_{O_2} , мл/мин	n	$\Delta_r H_{298}$, кДж/моль	P_r , Вт	P_H , Вт	$[H_2]$ на выходе, %	Y_{H_2} , мл/сек	КПД, %
0	0	49,5	-17,8	131	73,2	5,85	–
21	0,13	-34,8	12,5	100	71,1	5,8	19,6
56	0,28	-136	49,1	65	65,3	5,69	42,6
100	0,4	-223	80,4	43	42,1	3,65	46,8

Видно, что концентрация водорода и его выход стабильны в диапазоне скоростей подачи кислорода от 0 до 56 мл/сек.

В последней строке таблицы приведён рассчитанный КПД реактора ОПКМ в случае, когда он может быть использован совместно с ТЭ. В первом приближении он равен:

$$КПД = 100\% \frac{(Y_{H_2} \cdot 241,8 / 24,5 - P_H)}{Y_{H_2} \cdot 241,8 / 24,5}, \quad (10)$$

где $(Y_{H_2} \cdot 241,8$ кДж/моль) – тепловая мощность, выделяемая в ходе реакции окисления в ТЭ водорода, полученного в процессе ОПКМ, 24,5 мл/ммоль – объём, занимаемый одним миллимолем газа при 25 °С. Достигнутые значения в 40–45 % являются перспек-

тивными для применения реакторов ОПКМ в автономных устройствах с ТЭ для получения электрической энергии.

ВЫВОДЫ

Изучение процесса окислительной паровой конверсии метанола для получения водорода в каталитическом микроканальном реакторе показало, что добавление кислорода в исходную реакционную смесь существенно снижает мощность внешнего источника тепла, необходимую для поддержания рабочей температуры микроканального реактора, максимальное снижение составляет от 58 до 70 % в зависимости от величины входного потока водно-метанольной смеси и кислорода.

Анализ состава водородсодержащего газа на выходе из реактора показал, что концентрация монооксида углерода находится в диапазоне 1–3 об. % в широком интервале входных потоков кислорода, что является приемлемым уровнем для работы высокотемпературных ТЭ. Величина выхода водорода стабильна в широком диапазоне входных потоков кислорода.

Расчёт теплового КПД микроканального реактора показал, что эта величина растёт с увеличением входного потока кислорода и достигает значений 47 % при входном потоке метанола 6 ммоль/мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Lindström, B., Agrell, J. & Pettersson, L.J. (2003). Combined methanol reforming for hydrogen generation over monolithic catalysts. *Chem. Eng. J.*, (93), 91-101. DOI: 10.1016/S1385-8947(02)00112-2.
2. Shah, K., Ouyang, X. & Besser, R.S. (2005). Microreaction for microfuel processing: challenges and prospects. *Chem. Eng. Technol.*, (28), 303-315. DOI:

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 06.10.2021; одобрена после рецензирования 15.11.2021; принята к публикации 26.11.2021.

The article was received by the editorial board on 6 Oct 21; approved after reviewing on 15 Nov 21; accepted for publication on 26 Nov 21.

10.1002/ceat.200407140.

3. Ehrfeld, W., Hessel, V. & Loewe, H. (2000). *Microreactors-new technology for modern chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.

4. Makarshin, L.L. (2018). Combined microchannel reactor for partial oxidation of methane. *Polzunovskiy vestnik* (4). 100-105. (In Russ.). DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.04.020.

5. Andreev, D.V. & Sergeev, E.E. (2021). Methanol Steam Reforming on Cd–Zn/TiO₂ and Cu–Zn/TiO₂ Catalysts in a Microchannel Reactor. *Catalysis in Industry*, (13), 150-160. DOI: 10.1134/s2070050421020021.

6. Bobrova, L., Andreev, D., Ivanov, E., Mezentseva, N., Simonov, M., Makarshin, L., Gribovskiy, A. & Sadykov, V. (2017). Water-Gas Shift Reaction over Ni/CeO₂ Catalysts. *Catalysts*, (7), 1-24. DOI: doi:10.3390/catal7100310.

7. Boaventura, M., Alves, I. & Ribeiro, P., Mendes, A. (2016). The influence of impurities in high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells performance. *Int. J. Hydrogen Energy*, (41), 19771-19780. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.201.

Информация об авторе

Д. В. Андреев – кандидат химических наук, старший научный сотрудник НТК по разработке каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН).

Information about the author

D. V. Andreev - Candidate of Chemical Sciences, senior researcher of Laboratory of Catalytic Processes of Elementoorganic Compounds in the Boreskov Institute of Catalysis.