

Wojciech M. BUDZIANOWSKI

e-mail: wojciech.budzianowski@pwr.wroc.pl

Zakład Procesów Chemicznych i Biochemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

Wpływ ciśnienia na konwersję paliw gazowych w strukturalnych reaktorach katalitycznych

Wstęp

W ostatnich latach w sektorze wytwarzania energii pojawiły się trzy istotne, jakościowo nowe zagadnienia, tj. energetyka wodorowa, odnawialna i wychwytywanie CO₂ [1, 2]. Przewiduje się, że H₂ wyprze tradycyjne nośniki energii w transporcie już w roku 2040 [3]. W związku z tym konieczne jest nowe podejście do procesów konwersji paliw, uwzględniające zachodzące zmiany. W konwersji paliw węglowodorowych często stosuje się katalizatory [4] i wysokie ciśnienia. Ponieważ reaktory strukturalne oferują niewielkie hydrauliczne opory przepływu w niniejszej pracy zbadano wpływ ciśnienia na katalityczną konwersję paliw gazowych w strukturalnych reaktorach. Wysokie ciśnienia stosowane w konwersji paliw mają m.in. uzasadnienie ekonomiczne, gdyż sprężony gaz wymaga mniej katalizatora na jednostkową masę reagentów oraz termodynamiczne związane ze sprawnością cyklu energetycznych, np. cyklu *Braytona* turbiny gazowej [5].

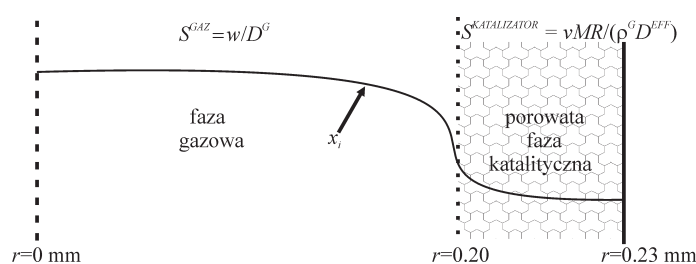
Metodyka badań roli ciśnienia w katalitycznej konwersji węglowodorów

Ciśnienie wpływa na kilka istotnych zjawisk składających się na inżynierię procesów reaktorowych, przy czym charakter tego wpływu bywa niekiedy przeciwstawny jak np. w przypadku reakcji i dyfuzji. Mianowicie, wzrost ciśnienia zwiększa szybkość reakcji katalitycznych zwiększając stopień pokrycia centrów aktywnych katalizatora jako skutek wzrostu ciśnień parcjalnych poszczególnych reagentów. Rzeczywisty skutek tego zjawiska zależy od faktycznego istnienia wolnych centrów aktywnych w danych warunkach procesowych [6]. Szybkość dyfuzji w fazie gazowej spada z ciśnieniem, a dla dyfuzji w mediach porowatych zależność ciśnieniowa zależy od struktury porów (mechanizm *Knudsen*). Następnie, równowaga termodynamiczna reakcji pozornie nie zależy od ciśnienia, gdyż stała równowagi termodynamicznej reakcji K_p zależy w praktyce tylko od temperatury. Jednakże w reakcji w fazie gazowej, która zachodzi z wytwarzaniem moli równowagowy skład mieszaniny reakcyjnej silnie zależy od ciśnienia układu. Zgodnie z zasadą *Le Chateliera* wzrost ciśnienia w układzie przesuwa równowagę takiej reakcji w kierunku substratów. Zasada ta, z pewnymi wyjątkami, obowiązuje także dla reakcji katalizowanych powierzchniowo. Ponadto problem z analizą wpływu ciśnienia na pracę reaktora łączy się z faktem, że zmiana ciśnienia zmienia jednocześnie gęstość i prędkość przepływu fazy gazowej. Ciśnienie ma również wpływ na inne bardziej specjalistyczne parametry inżynierskie reaktora, jak np. mechanizm kontrolujący szybkość procesu, tj. czy jest on kontrolowany szybkością reakcji czy szybkością dyfuzji do centrów aktywnych katalizatora. Stwierdzono także jakościowy i ilościowy wpływ ciśnienia na statyczne charakterystyki bifurkacyjne reaktorów [7].

W związku ze skomplikowanym charakterem wpływu ciśnienia oraz przemysłowym znaczeniem procesów wysokociśnieniowych konieczne są systematyczne badania w tym zakresie. W tym celu rozpatrzono dwa procesy katalityczne konwersji paliw, tj. spalanie niskokalorycznej mieszaniny propan-powietrze i oksyformowanie metanu dla generacji wodoru. Wykonano bilanse materiałowe, energetyczne i pędu oddzielnie dla każdej z faz występujących w reaktorze (tj. gazowej i porowatej a dla ścian reaktora tylko bilans cieplny) [7], które rozwiązano numerycznie metodą elementów skończonych dla geometrii osiowo-symetrycznej reaktora strukturalnego. Przykładowo wzór (1) stanowi bilans materiałowy fazy porowatej.

$$\nabla \cdot \left[\rho^G y_i \sum_{j=1}^N D_j^{EFF} \left[\nabla x_j + (x_j - y_j) \frac{\nabla P^C}{P^C} \right] \right] + \nu R = 0 \quad (1)$$

Dla obu badanych procesów katalitycznych użyto reaktora o identycznej geometrii ale zastosowano charakterystyczne dla każdego z procesów parametry operacyjne. Gradienty stężenia widoczne na rys. 2 w odniesieniu do fazy gazowej i fazy katalitycznej objaśniono posługując się schematem z rys. 1.



Rys. 1. Schemat promieniowego profilu ułamka molowego w półprzekroju poprzecznym katalitycznego reaktora strukturalnego

Badając wpływ ciśnienia na proces z udziałem fazy gazowej należy uwzględnić różnice wynikające z dwóch możliwych metod podnoszenia ciśnienia, tj. przy zachowaniu stałego masowego strumienia przepływu \dot{m} oraz przy zachowaniu stałej prędkości gazu w . Zależności ciśnieniowe poszczególnych parametrów procesu ujęto w tab. 1.

Tab. 1. Zależność ciśnieniowa parametrów procesowych

Parametr procesu	\dot{m}	w	ρ^G	D^G	$D^{EFF,K}$	D^{EFF}	R^{1P}	R^2	R^4
$\dot{m} = \text{const}$	P^0	P^1	P^1	P^1	P^0	P^{-1}	$P^{0,47}$	$P^{0,94}$	$P^{2,94}$
$w = \text{const}$	P^1	P^0							

W tab. 1 ujęto 2 rodzaje zależności ciśnieniowej efektywnej dyfuzji w medium porowatym, tj. ∞P^0 i ∞P^1 , będące odzwierciedleniem odpowiednio przypadku dyfuzji w medium porowatym o dużej średnicy porów oraz przypadku, gdy kanały porów mają średnice porównywalne z drogą swobodną dyfundujących reagentów (dyfuzja *Knudsen*). Pierwszy przypadek wykorzystano w symulacji procesu spalania niskokalorycznej mieszaniny propan-powietrze a drugi w procesie oksyformowania CH₄ dla generacji H₂.

W badanych w niniejszej pracy dwóch procesach katalitycznych występują różnice w układzie reakcji. Otóż, spalanie ubogiej mieszaniny węglowodor-powietrze może być traktowane jako reakcja pseudopierwszorzędowa z uwagi na duży nadmiar tlenu w mieszaninie. Natomiast w procesie oksyformowania CH₄ dla generacji H₂ uwzględniono 5 reakcji, tj. 3 reakcje spalania CH₄/H₂/CO (nieodwracalne drugorzędowe), reakcję konwersji CO z parą wodną (odwracalna, egzotermiczna, drugorzędowa w obu kierunkach) oraz reakcję reformowania metanu parą wodną (odwracalna, endotermiczna, drugorzędowa z dwoma reagentami w kierunku reformowania i czwartorzędowa z dwoma reagentami w kierunku metanizacji). Pozostałe niekiedy używane w procesach reformowania węglowodorów mechanizmy reakcyjne wykluczono na podstawie doniesień literaturowych jako faktycznie nie zachodzące lub będące kombinacją liniową już użytych rzeczywistych mechanizmów reakcyjnych. Równania opisujące kinetyki reakcji zaczerpnięto z literatury i skorygowano wykorzystując korekcyjny człon ciśnieniowy podany w pracy [7] w postaci $(P/P^{ATM})^{-0,53}$, gdzie P^{ATM} oznacza ciśnienie atmosferyczne. Przyjęto, że taki człon korekcyjny dotyczy oddzielnie

każdego z reagentów w każdej reakcji i jednego reagenta w reakcji pseudopierwszorzędowej. Zastosowana korekta ciśnieniowa z wykładnikiem $-0,53$ umożliwia uchwycenie faktu powstrzymywania szybkości wzrostu reaktywności katalitycznej z rosnącym ciśnieniem wskutek jednoczesnej redukcji wolnych centrów aktywnych katalizatora. Stąd w tab. 1 podano 3 rodzaje zależności ciśnieniowych szybkości reakcji użytych w niniejszej pracy, tj. kolejno pseudopierwszorzędowy, drugorzędowy z dwoma reagentami i czwartorzędowy z dwoma reagentami. Tego typu ujęcie ciśnienia w opisie kinetyki jest termodynamicznie spójne i odzwierciedla zasadę *Le Chateliera*.

Wyniki i dyskusja

Analizę wpływu ciśnienia dokonano poprzez wyznaczenie promieniowych (poprzecznych do osi reaktora) profili ułamków molowych konwertowanych węglowodorów i profili wzdłużnych konwersji węglowodorów dla różnych ciśnień i obu metod jego podnoszenia. W analizie wykorzystano wyrażenia konwekcyjno-źródłowe S , które wyznaczono z modelu matematycznego procesu. Stanowią one drugą pochodną ułamka molowego po współrzędnych przestrzennych. Duża wartość wyrażen S oznacza występowanie dużych gradientów stężeń, z którymi ściśle związane są opory w transporcie masy. Duży promieniowy gradient stężenia oznacza, że szybkość procesu kontrolowana jest szybkością dyfuzji. Natomiast niewielki gradient oznacza, że mechanizmem kontrolującym jest szybkość reakcji. Uzyskane zależności ciśnieniowe wyrażen S przedstawiają wzory (2) i (3).

$$S^{GAZ} = \frac{w}{D^G} \infty \left(\frac{P^{-1}}{P^{-1}} = P^0 \right)_{m=const} \infty \left(\frac{P^0}{P^{-1}} = P^1 \right)_{w=const} \quad (2)$$

Wzór (2) przewiduje, że wyrażenie S^{GAZ} nie zależy od ciśnienia dla $\dot{m} = const$ i rośnie z rosnącym ciśnieniem dla $w = const$.

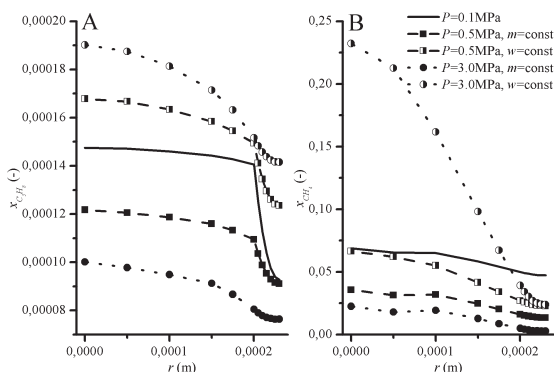
$$S^{KATALIZATOR} = \frac{\nu MR}{\rho^G D^{EFF}} \infty \left(\frac{P^{0,47}}{P^1 P^0} = P^{-0,53} \right)_{spalanie} \infty \left(\frac{P^{0,94}}{P^1 P^{-1}} = P^{0,94} \right)_{oksyformowanie} \quad (3)$$

Z kolei wzór (3) przewiduje, że wyrażenie $S^{KATALIZATOR}$ spada z rosnącym ciśnieniem dla badanego procesu spalania propanu i rośnie z ciśnieniem dla procesu oksydowania metanu.

Profile promieniowe

Wpływ ciśnienia na profile promieniowe ułamków molowych propanu i metanu przedstawiono na rys. 2. Z rys. 2A można zaobserwować, że gradient stężenia propanu w fazie gazowej rośnie z ciśnieniem dla $w = const$ i jest niemal stały dla $\dot{m} = const$, co potwierdza wnioski płynące z wzoru (2), gdzie S^{GAZ} wzrasta z rosnącym P tylko dla $w = const$. Z kolei gradienty w fazie katalitycznej maleją z rosnącym ciśnieniem, co jest zgodne z zależnością (3) dla analizowanego procesu spalania propanu, przewidującej zależność $S^{KATALIZATOR} \propto P^{-0,53}$.

Następnie rys. 2B pokazuje profile promieniowe x_{CH_4} w procesie oksydowania. Widać z nich, że ponownie gradienty w fazie gazowej silnie rosną tylko dla $w = const$, a dla $\dot{m} = const$ nie zależą od ciśnienia, co jest zgodne z zależnością (3). Gradienty w katalizatorze odwrotnie

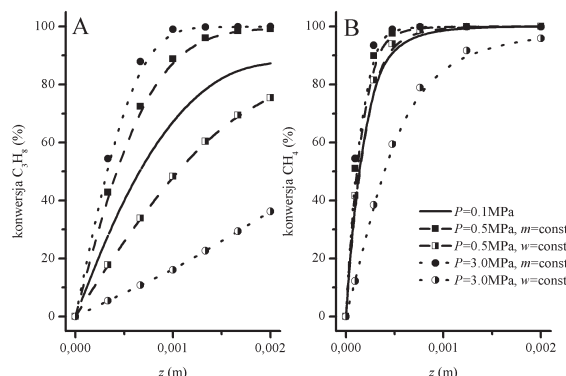


Rys. 2. Wpływ ciśnienia na profile promieniowe $x_{C_3H_8}$ w procesie spalania (A) oraz x_{CH_4} w procesie oksydowania (B)

niż w przypadku spalania propanu wzrastają z rosnącym P , gdyż dla oksydowania metanu wyrażenie $S^{KATALIZATOR}$ jest proporcjonalne do $P^{0,94}$, a więc wzrasta z rosnącym P . Wielkość gradientów stężeń jest istotna dla określenia mechanizmu kontrolującego szybkość procesu, gdyż redukcja gradientów pozwala na przejście z kontroli dyfuzyjnej ku zwykle korzystniejszej kontroli reakcyjnej szybkości procesu. Przykładowo z rys. 2A można zaobserwować silną redukcję oporów w fazie katalitycznej w transporcie masy co prowadzi do możliwej zmiany mechanizmu kontrolującego szybkość procesu z dyfuzyjnego na reakcyjny wraz ze wzrostem ciśnienia. Ten efekt wynika w dużej mierze z zależności R i D^{EFF} od ciśnienia, które to są inne w spalaniu niż w oksydowaniu dając inną zależność $S^{KATALIZATOR}$ od P . Stąd dla procesu oksydowania obserwowany wpływ P na gradienty w fazie katalitycznej jest odwrotny, rys. 2B. Z kolei opory w fazie gazowej wzrastają z rosnącym P tylko w przypadku, gdy ciśnienie podnosi się zachowując $w = const$, co wynika ze spadku współczynnika dyfuzji D^G .

Profile wzdłużne

Rys. 3A pokazuje wpływ ciśnienia na konwersję propanu spalane w reaktorze strukturalnym. Dla przypadku $w = const$ widać spadek konwersji ze wzrostem ciśnienia, co jest zgodne z wynikiem eksperymentu [8, Fig. 3]. Dla $\dot{m} = const$ konwersja rośnie z rosnącym P . Te same trendy widać na rys. 3B, gdzie zastosowano wyższe temperatury i stąd konwersja jest wyższa.



Rys. 3. Wpływ ciśnienia na profile wzdłużne konwersji C_3H_8 w procesie spalania (A) oraz konwersji CH_4 w procesie oksydowania (B)

Widoczny w obu badanych procesach wzrost konwersji z rosnącym P dla $\dot{m} = const$ należy przypisać spadkowi prędkości gazu w owocującym wydłużeniem czasów przebywania gazu w reaktorze. Z kolei spadek konwersji z rosnącym P dla $w = const$ wynika ze wzrostu oporów w fazie gazowej (rosną z P^1). Należy zauważyć, że podnoszenie P przy $w = const$ utrzymuje niemal stałe $GHSV$ a jednocześnie rośnie \dot{m} , co jest korzystne ekonomicznie (wzrost wykorzystania reaktora). Niemniej przy $w = const$ rosną też opory w fazie gazowej co skutkuje spadkiem konwersji. Stąd wysokie ciśnienie w procesie można nastawić przy $w = const$, o ile nie powoduje to spadku konwersji, wówczas wystarczy obniżyć \dot{m} .

Wnioski

Zdefiniowano, scharakteryzowano i wykorzystano w przykładzie wyrażenia S przydatne w analizie oporów dyfuzyjnych wysokociśnieniowych katalitycznych reaktorów strukturalnych.

LITERATURA

- [1] W.M. Budzianowski: Rynek Energii nr 4, 21 (2009).
- [2] W.M. Budzianowski: Recent Patents on Engineering 4, 15 (2010).
- [3] C. Christou, I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas: Renew. Sust. Energ. Rev. 12, 2459 (2008).
- [4] W.M. Budzianowski, R. Miller: Can. J. Chem. Eng. 86, 778 (2008).
- [5] W.M. Budzianowski, R. Miller: Recent Patents on Chemical Engineering 2, 181 (2009).
- [6] W.M. Budzianowski, R. Miller: Env. Prot. Eng. 34, nr 4, 17 (2008).
- [7] W.M. Budzianowski, R. Miller: Int. J. Chem. Reactor Eng. 7, A20 (2009).
- [8] K. Persson, A. Ersson, A. Manrique Carrera, J. Jayasuriya, R. Fakhrai, T. Fransson, S. Jaras: Cat. Today 100, 479 (2005).