

在涂层催化剂上甲烷蒸汽重整的本征动力学研究

漆波, 李隆键, 王锋, 崔文智, 彭川
(重庆大学动力工程学院, 400030, 重庆)

摘要: 采用冷喷涂技术在不锈钢薄板上制备了涂层催化剂,研究了在涂层催化剂上甲烷蒸汽重整的本征动力学. 涂层催化剂为 $\text{Ni}/\text{r-Al}_2\text{O}_3$,在消除内外扩散影响的条件下,在 859.7~1 018.7 K 范围内进行甲烷水蒸气重整的实验,并利用最小二乘法,由实验数据确定双速率动力学模型参数. 一氧化碳生成速率指前因子为 $1.08 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{g} \cdot \text{kPa}^{0.89})$,活化能为 178.98 kJ/mol;二氧化碳生成速率指前因子为 $1.73 \times 10^4 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{g} \cdot \text{kPa}^{2.06})$,活化能为 139.00 kJ/mol. F 统计检验的结果表明,所得本征动力学模型的复相关指数大于 0.9,且 F 统计量大于置信域为 99% 的临界 F 统计量的 10 倍以上,适用于涂层催化剂.

关键词: 微通道反应器; 甲烷蒸汽重整; 本征动力学; 冷喷涂; 催化剂涂层
中图分类号: TQ013.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)05-0109-05

Intrinsic Kinetics of Methane-Steam Reforming on Catalyst Coating

QI Bo, LI Longjian, WANG Feng, CUI Wenzhi, PENG Chuan
(College of Thermal Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Cold-spray technology was used to prepare catalyst coating on a stainless steel plate, and the analysis on intrinsic kinetics of methane-steam reforming on coating catalyst $\text{Ni}/\text{r-Al}_2\text{O}_3$ was performed. The experiment of methane-steam reforming in a plate micro-channel reactor was conducted at the temperature from 859.7 K to 1 018.7 K when the effect of internal and external diffusion on reaction was eliminated. From the experimental data, the parameters for the double rate kinetics model were determined by using least squares method to conduct linear regression. The pre-exponential factor and the apparent activation energy of carbon monoxide formation was $1.08 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{g} \cdot \text{kPa}^{0.89})$ and 178.98 kJ/mol, respectively, and the pre-exponential factor and the apparent activation energy of carbon dioxide formation was $1.73 \times 10^4 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{g} \cdot \text{kPa}^{2.06})$ and 139.00 kJ/mol. The F statistic results show that the correlation index of the intrinsic kinetics model was greater than 0.9 and the F was 10 times greater than the critical one with the confidence domain of 99%.

Keywords: micro-channel reactor; methane steam reforming; intrinsic kinetics; cold-spray; catalyst coating

符号表

A_1 CO 生成速率指前因子, $\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g} \cdot \text{kPa}^{0.89})$	C_i 反应级数, $i=1,2,3,4$	F_0 尾气干基的摩尔流量, mol/h
A_2 CO_2 生成速率指前因子, $\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g} \cdot \text{kPa}^{2.06})$	C_0 尾气中产物的摩尔分数	K_p 平衡常数
	E_j 反应活化能, kJ/mol, $j=1,2$	X 转化率, %

m	催化剂质量, g	N	实验次数	S_{Se}	残差平方和
p	压强, Pa	r	反应速率, mol/(g · h)	S_S	总平方和
T	温度, K	r''	反应速率计算值, mol/(g · h)	$F_{M, N-M-1}$	方差检验值
ρ^2	复相关系数	S_{Sr}	回归平方和	M	变量个数

燃料电池作为一种污染小、效率高的能源引起了各国的广泛关注,其中为燃料电池配套稳定的氢源系统成为研究的焦点^[1]. 甲烷蒸汽重整制氢是目前首选的碳氢燃料制氢方式. 微通道反应器相比传统的固定床反应器具有良好的传热传质性能,在重整制氢等领域得到了越来越广泛的关注和研究^[2]. 其中,壁载催化剂涂层是实现微通道重整反应器的关键因素之一^[3]. 气相沉积、浸渍等传统的涂层制备方法存在附着力不强、容易堵塞微通道等缺点,而采用冷喷涂技术制备涂层催化剂则可以克服以上问题^[4-5].

甲烷本征动力学的研究已有很多^[6-8],但未见涂层催化剂上甲烷蒸汽重整的本征动力学的报道,而采用冷喷涂技术制备可用于甲烷蒸汽重整的催化剂涂层也未见报道. 本文采用冷喷涂技术制备催化剂涂层,进行甲烷蒸汽重整反应的本征动力学研究,提出了适用于涂层催化剂的反应动力学模型.

1 实验部分

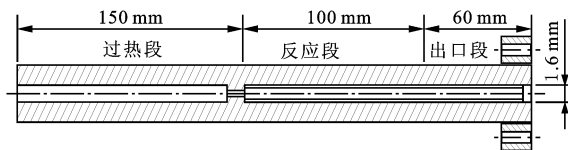
1.1 催化剂制备

采用冷喷涂技术制备涂层催化剂,通过控制送粉参数可以控制沉积量,负载量采用称量法确定. 送粉压力为 2.0 MPa,送气压力为 1.8 MPa,送粉量为 1.5 r/min. 采用川化股份有限公司提供的 Z112-3Y 型催化剂, NiO 的质量分数为 14%,其余的主要成分为 Al_2O_3 . 将颗粒催化剂制成 200 目的粉末,在不锈钢(铬钢)基板上喷涂形成涂层.

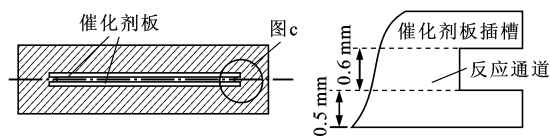
1.2 实验装置和实验方法

平板微通道反应器由过热段、反应段及出口段组成(图 1),在反应段,两块负载有催化剂涂层、厚 0.5 mm 的不锈钢薄板之间形成了微通道. 采用微通道反应器作为研究涂层催化剂上甲烷蒸汽重整的本征动力学装置具有以下优点:①平板微通道的间隙为 0.6 mm,气体流动为层流;②反应器的几何尺寸和结构十分规整,负载催化剂的不锈钢板可以更换,有利于实验结果的重复.

甲烷蒸汽重整的本征动力学实验系统图见图 2. 平板微通道反应器放置在加热炉内,炉温采用智能温控仪(SKRP 型, $\pm 0.5^\circ C$)控制,反应器置于加热炉恒温段. 甲烷和氮气的混合气体经过预热器,去



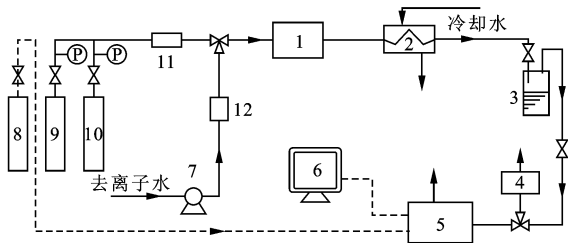
(a) 反应器正视图



(b) 反应器侧视图

(c) 局部放大图

图 1 平板微通道反应器的装配图



时甲烷转化率随 m/F_{CH_4} 的变化曲线可看出,当 m/F_{CH_4} 小于 $0.45 \text{ g} \cdot \text{h}/\text{mol}$ 时,可排除外扩散对实验的影响。

采用颗粒催化剂做本征动力学研究时,若催化剂颗粒小于 80 目,则内扩散的影响就可排除^[6-7]。采用冷喷涂制备催化剂涂层时,催化剂被制成为 200 目的粉末,其颗粒直径远小于常规催化剂动力学研究所采用的催化剂颗粒直径,因此内扩散的影响完全可以排除。

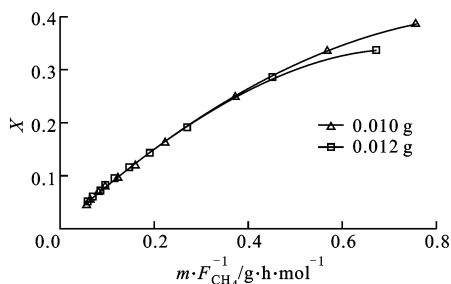
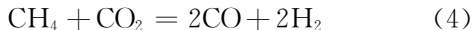
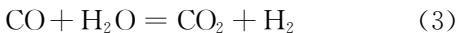
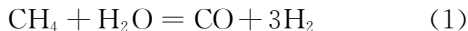


图3 外扩散影响的实验结果

2 动力学模型

2.1 基元反应

甲烷蒸汽重整反应的机理十分复杂,在反应体系中,主要涉及如下几个反应^[8]



2.2 本征动力学模型

甲烷蒸汽转化反应的独立反应数为 2,至少应有 2 个动力学方程。甲烷蒸汽重整的反应途径大致可以分为 3 类:甲烷与蒸汽反应同时生成 CO 、 CO_2 ; 甲烷与蒸汽反应首先生成 CO 和 H_2 ,然后生成的 CO 继续与蒸汽反应,生成 CO_2 和 H_2 ; 甲烷与蒸汽先生成 CO_2 和 H_2 ,然后所生成的 CO_2 部分和 H_2 反应生成 CO ,也可能是 CO_2 与甲烷反应生成 CO 。这 3 种反应途径表示 3 类不同的动力学模型,当然可能还有其他更为复杂的模型。

根据实验数据(表 1),本文对 3 类动力学模型进行筛选比较。结果表明,按照平行反应动力学模型处理较为满意,这与李绍芬等^[7]的研究结果是一致的。采用幂函数型动力学方程,并考虑可逆反应,所得方程为

$$r_{\text{CO}} = A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) p_{\text{CH}_4}^{c_1} p_{\text{H}_2\text{O}}^{c_2} \left[1 - \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3}{K_{\text{P1}} p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}\right] \quad (5)$$

$$r_{\text{CO}_2} = A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) p_{\text{CH}_4}^{c_3} p_{\text{H}_2\text{O}}^{c_4} \left[1 - \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^4}{K_{\text{P2}} p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}\right] \quad (6)$$

式中: K_{P1} 、 K_{P2} 为反应的平衡常数^[9]。

2.3 动力学方程的线性化

为方便动力学方程的求取,对式(5)、(6)两边分别取对数,把 r_{CO} 和 r_{CO_2} 线性化

$$\ln r_{\text{CO}} = \ln A_1 - \frac{E_1}{RT} + C_1 \ln p_{\text{CH}_4} + C_2 \ln p_{\text{H}_2\text{O}} + \ln \left[1 - \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3}{K_{\text{P1}} p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}\right] \quad (7)$$

$$\ln r_{\text{CO}_2} = \ln A_2 - \frac{E_2}{RT} + C_3 \ln p_{\text{CH}_4} + C_4 \ln p_{\text{H}_2\text{O}} + \ln \left[1 - \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^4}{K_{\text{P2}} p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}\right] \quad (8)$$

则构造出的目标函数为

$$S = \sum_i \left[\ln \left(\frac{r_{\text{CO}}}{r'_{\text{CO}}} \right) \right]^2 + \sum_i \left[\ln \left(\frac{r_{\text{CO}_2}}{r'_{\text{CO}_2}} \right) \right]^2 \quad (9)$$

3 数据分析

3.1 实验结果

将产物的干基和湿基组成换算成主要产物的组分分压。由于采用的是微分反应器,故可通过尾气组成、流量及催化剂装填量直接计算出反应速率(表 1)。由表 1 可看出,大部分甲烷转化率低于 10%。表中计算出了 CO 和 CO_2 的生成速率,公式为

$$r = (F_0/m)C_0 \quad (10)$$

3.2 确定动力学参数

采用线性最小二乘法对表 1 中的数据进行处理,得到甲烷蒸汽重整的本征动力学模型参数,见表 2。将参数带入式(5)、(6),整理后得到甲烷重整的反应速率方程式。

甲烷的消耗速率等于 CO 的生成速率与 CO_2 的生成速率之和,即

$$r_{\text{CH}_4} = r_{\text{CO}} + r_{\text{CO}_2} \quad (11)$$

3.3 相关度及方差分析

模型参数统计检验的结果见表 3,所建模型的复相关指数大于 0.9,且 F 统计量大于置信域为 99% 的临界 F 统计量的 10 倍以上,说明模型在数理统计学方面能够正确反映实验结果。因此,此模型方程是显著可信的^[9]。甲烷生成 CO 和 CO_2 的生成速率的实验值与计算值的比较见图 4,计算值与实验值偏差很小,两者相关性很好。

表 1 甲烷蒸汽重整的本征动力学实验数据

T/K	p/kPa					r/mol·(g·h) ⁻¹	
	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂
859.7	6.742	0.020	0.136	0.148	73.377	0.008	0.052
859.7	9.792	0.020	0.162	0.253	61.010	0.009	0.075
888.3	10.782	0.047	0.212	0.240	56.477	0.024	0.106
889.3	10.401	0.045	0.225	0.329	57.905	0.023	0.112
924.3	12.609	0.124	0.386	1.673	47.348	0.076	0.236
924.7	9.505	0.117	0.456	1.284	59.210	0.057	0.222
945.3	10.404	0.188	0.643	2.175	53.565	0.100	0.341
945.3	15.193	0.205	0.421	1.628	36.058	0.161	0.331
956.3	10.547	0.248	0.657	2.866	52.458	0.135	0.358
956.3	10.535	0.248	0.598	3.073	52.543	0.174	0.421
965.7	13.333	0.307	0.603	5.094	40.977	0.213	0.419
965.7	14.424	0.329	0.502	7.974	36.708	0.256	0.390
976.3	14.863	0.583	0.735	6.962	32.292	0.288	0.363
977.3	11.130	0.459	0.816	6.040	46.929	0.296	0.527
989.7	13.209	0.840	1.131	5.348	33.694	0.443	0.597
989.3	10.265	0.909	1.278	6.812	44.912	0.325	0.456
997.3	12.954	0.941	1.020	6.701	34.867	0.505	0.547
997.3	12.539	0.517	0.982	5.741	39.811	0.426	0.810
1 007.7	12.932	0.471	0.632	3.698	41.438	0.627	0.842
1 007.3	10.689	0.906	1.134	4.691	42.680	0.571	0.714
1 017.3	12.480	1.260	1.271	5.375	32.724	0.672	0.678
1 018.7	11.934	0.994	0.979	4.715	39.027	0.785	0.815

表 2 甲烷蒸汽重整的本征动力学参数

A ₁ /mol· (h·g·kPa ^{0.89}) ⁻¹	A ₂ /mol· (h·g·kPa ^{2.06}) ⁻¹	E ₁ / kJ·mol ⁻¹	E ₂ / kJ·mol ⁻¹	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
1.08×10 ⁸	1.73×10 ⁴	178.98	139.00	0.89	0	0.85	1.21

表 3 模型参数的统计检验结果

反应编号	N	M	S _{Sr}	S _{Sc}	S _S	ρ ²	F _{M,N-M-1}	F _{0.01}
1	22	4	25.837	0.198	26.035	0.992	783	4.31
2	22	4	8.445	0.176	8.621	0.979	203	4.31

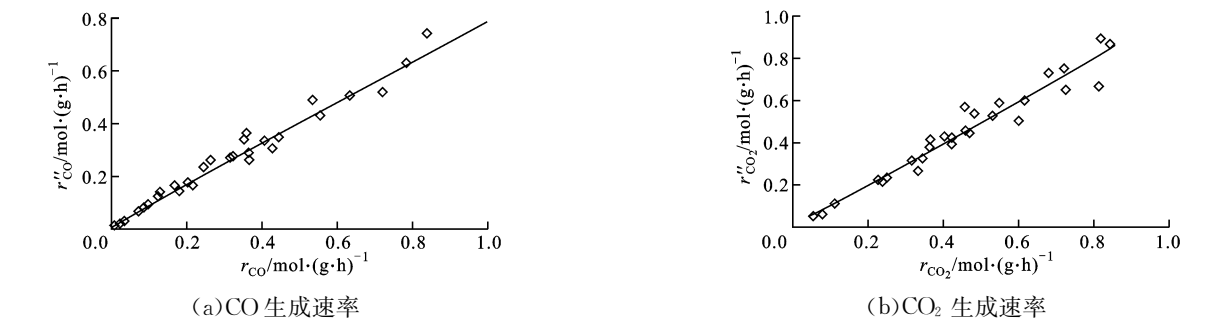


图 4 生成速率实验值与计算值的比较

3.4 讨论

上面采用平行反应途径来处理甲烷蒸汽重整反应的动力学数据,得到了两个动力学方程.结果表明:CO 的生成速率主要和甲烷的分压有关;CO₂ 的生成速率与甲烷和水的分压有关.由于水碳摩尔比较大,从产物的选择性来看,CO₂ 的选择性较高.研究者对镍催化剂上甲烷蒸汽重整反应动力学研究得出的活化能存在着较大的差异^[8],本文测得的数值与文献^[7]的值是相近的.

4 结 论

(1)采用冷喷涂技术制备了可用于甲烷蒸汽重整的涂层催化剂,在平板微通道反应器中的涂层催化剂上进行了甲烷蒸汽重整的本征动力学实验,CO 和 CO₂ 的生成速率指前因子分别为 $1.08 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{g} \cdot \text{kPa}^{0.89})$ 和 $1.73 \times 10^4 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{g} \cdot \text{kPa}^{2.06})$,活化能分别为 178.98 kJ/mol 和 139.00 kJ/mol;

(2)经 F 检验表明,由实验数据回归得到的甲烷蒸汽重整的本征动力学模型,适用于涂层催化剂.

参考文献:

[1] ZANFIR M, GAVRIILIDIS A. Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58 (17): 3947-3960.

[2] DEUTSCHRMANN O, SCHWIEDERNOCH R. Natural gas conversion in monolithic catalysts; interaction of chemical reactions and transport phenomena [J]. Natural Gas Conversion, VI: Studies in Surface Sci-

ence and Catalysis, 2001, 136(2): 251-258.

[3] 王锋,李隆键,漆波,等. 微型反应器中甲醇水蒸气重整制氢研究[J]. 西安交通大学学报, 2008, 42(4): 509-514.

WANG Feng, LI Longjian, QI Bo, et al. Methanol steam reforming for hydrogen production in a mini-reactor [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2008, 42(4): 509-514.

[4] ALKNIMOV A P, KOSAREV V F, APAYRIN A N. A method of cold gas dynamic deposition [J]. Dokl Acad Nauk SSSR, 1990, 315(5): 1062-1065.

[5] DYKHUIZEN R C, SMITH M F. Gas dynamic principles of cold spray [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1998, 7(2): 205-212.

[6] 王金刚,李成岳,刘辉,等. Ni/ α -Al₂O₃ 催化剂上甲烷水蒸气重整本征动力学研究[J]. 北京化工大学学报, 2004, 32(1): 11-15.

WANG Jingang, LI Chengyue, LIU Hui, et al. Intrinsic kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2004, 32(1): 11-15.

[7] 李绍芬,高文新,廖晖,等. 甲烷水蒸气催化转化的动力学模型[J]. 化工学报,1981(1): 51-59.

LI Shaofen, GAO Wenxin, LIAO Hui, et al. Kinetics model of methane steam reforming [J]. Journal of Chemical Engineering, 1981(1): 51-59.

[8] 贺黎明,沈召军. 甲烷的转化和利用[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.

[9] 李绍芬. 化学与催化反应工程[M]. 北京:化学工业出版社, 1986: 192-197.

(编辑 荆树蓉)