

Modelowanie syntezy metanolu w mikroreaktorze płytowym

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki symulacji numerycznej procesu syntezy metanolu z gazu syntezowego na katalizatorze $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ w reaktorze mikropłytowym. Zaprezentowano opis modelowy wymiany ciepła oraz masy syntezy metanolu w dwufazowym układzie gaz-ciało stałe z wykorzystaniem pseudojednorodnych modeli dyspersji. Do symulacji wykorzystano oprogramowanie COMSOL Multiphysics. Określono stopień konwersji CO oraz dezaktywacji katalizatora. Weryfikację wyników przeprowadzono w oparciu o prace literaturowe.

Abstract. This paper presents results of numerical simulation of the synthesis of methanol from syngas in plate microreactor over a catalyst $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. It presents a description of a model of heat transfer and mass of the methanol synthesis in a two phase gas-solid using pseudo-homogeneous dispersion models. The simulation used the software COMSOL Multiphysics. The conversion of CO and catalyst deactivation was described. Verification of the results was based on the works of literature. (**Modeling of the methanol synthesis in plate microreactor**).

Słowa kluczowe: mikroreaktory, synteza metanolu, technologia krzemowa.

Keywords: microreactors, methanol synthesis, silicon technology.

doi:10.12915/pe.2014.01.18

Wstęp

Wielkoprzemysłowe technologie syntezy metanolu (Lurgi, ICI) w tym instalacje sprężania i recyklu gazu syntezowego wykazują szereg wad: wysokie koszty operacyjne, energochłonność, duża ilość powstających produktów ubocznych czy kwestia bezpieczeństwa prowadzonego procesu [1]. Powoduje to poszukiwanie nowych rozwiązań konstrukcyjnych sprawnych energetycznie instalacji, które pozwolą na optymalne wykorzystanie rezerw gazu ziemnego przy niskich kosztach inwestycyjnych wraz z małym oddziaływaniem procesu na środowisko [2]. W ostatnich latach rozwinięciem związanych z tym problemów stanowią technologie mikroreaktorowe. W porównaniu z tradycyjnymi reaktorami, mikroreaktory są znacznie mniejsze, wydają szybszą odpowiedź, bardziej elastyczne, tańsze i redukują koszty operacji. Przepływy w mikrokanalach są w większości laminarne, kierunkowe, symetryczne, w dużej mierze zależą od lepkości płynów oraz ich napięcia powierzchniowego. Do kolejnych zalet tej technologii nad reaktorami klasycznymi można zaliczyć większą ekonomiczność procesu spowodowaną niskim zużyciem reagentów oraz energii, uzyskanie pożądanej szybkości mieszania kontrolowanego procesem dyfuzji oraz zapewnienie bezpieczeństwa prowadzonego procesu [3-5]. Ponadto wysoki stosunek powierzchni do objętości mikroreaktorów intensyfikuje wymianę masy i ciepła znacznie zwiększając selektywność oraz wydajność reakcji, a tym samym zapewniając wysoką wydajność produkcji z jednostki objętości reaktora. Rzutuje to również na lepsze wykorzystanie centrów aktywnych katalizatora znacznie przedłużając jego aktywność, produktywność ze znacznym zwiększeniem szybkości reakcji w porównaniu do klasycznych systemów reakcyjnych. Odpowiednio ukształtowana geometria złoża ładunkowego sprawia, że reaktory mikrokanalowe pozyskują z małej objętości reakcyjnej wysokie obciążenie katalizatora co skutkuje znacznie mniejszymi kosztami produkcji z jednostki objętości reaktora (Klemm)[6].

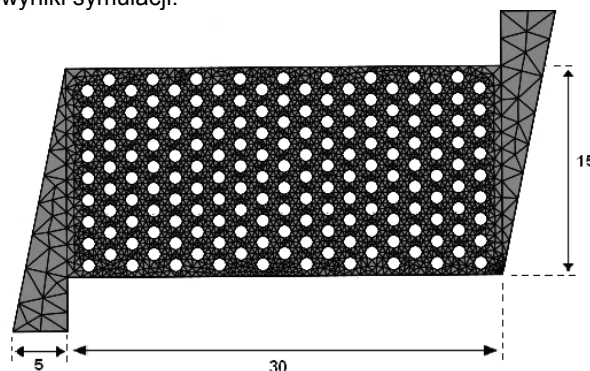
Technologia mikroreaktorów pozwala zapewnić efektywną wymianę ciepła w celu utrzymania optymalnej i jednolitej temperatury w obszarze katalitycznym, gdzie przegrzanie katalizatora gwałtownie zmniejsza jego aktywność i stabilność. Możliwości modyfikacji oraz ulepszenia mikroreaktorów są jednym z kluczowych czynników przyczyniających do utrzymania optymalnej i jednolitej temperatury w całym obszarze katalitycznym. Zapewnia to izotermicznie, stabilne środowisko reakcji.

Zagadnieniami nad procesami syntezy metanolu z gazu syntezowego w mikroreaktorach płytowych zajmował się

Baktiary-Davijany, H oraz Pfeifer, P. [7,8] w ośrodku naukowo-badawczym w Karlsruhe Institute of Technology (KIT). Wykazali oni, że mikroreaktory płytowe poprzez zwiększenie stopnia konwersji syngazu do metanolu w jednym przejściu potrafią zmienić ekonomię skali produkcji. Badania kinetyczne nad syntezą metanolu w mikroreaktorach mogą być wolne od wewnętrznych i zewnętrznych ograniczeń transferu ciepła i masy. Otrzymuje się to poprzez rozcieńczenie złoża katalitycznego lub zwiększenia objętości reaktora. Przetwarzanie gazu syntezowego w mikroreaktorach poprzez zastosowanie odpowiedniego układu katalitycznego oraz warunków prowadzonego procesu stanowią innowacyjną technologię pozwalającą osiągnąć wyższą wydajności oraz selektywność reakcji w porównaniu z tradycyjnym układem reakcyjnym. Modelowanie przetwarzania syngazu na metanol jest procesem złożonym i wymaga równoczesnego projektowania oraz udoskonalenia procesu technologicznego jak i konstrukcji przyrządów pomiarowych. W niniejszej pracy podjęto tematykę symulacji katalitycznego procesu syntezy metanolu z gazu syntezowego w mikroreaktorze własnego projektu. Do modelowania użyto pakiet symulacyjny Comsol Multiphysics.

Model geometryczny mikroreaktora

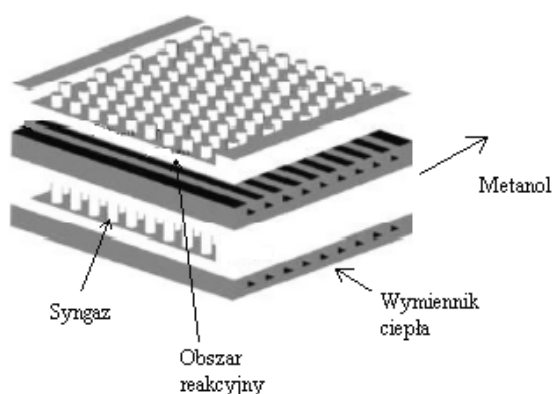
W pracy zaprojektowano oraz przeprowadzono obliczenia numeryczne dla mikroreaktora płytowego. Geometria została przedstawiona na rys. 1 i 2, natomiast jego wymiary w tabeli.1. Zastosowano siatkę trójkątną z ilością elementów 19868 ze znacznym ich zagęszczeniem w obszarze reakcyjnym. W modelu tym nie rozpatrywano wpływu kształtu filarów ani rozmiarów dystrybutora na wyniki symulacji.



Rys. 1. Geometria wraz z siatką mikroreaktora płytowego o cylindrycznych filarach

	Parametr	Wartość
Dystrybutor	Kąt nachylenia dystrybutora, °	32
	Szerokość wlotu/wylotu, mm	5
	Całkowita powierzchnia wewnętrzna dystrybutora wlotowego/wylotowego, mm ²	94,1
Obszar reakcyjny	Średnica filarów, mm	1
	Długość obszaru reakcyjnego, mm	30
	Wysokość, mm	0,8
	Odległość między filarami, mm	1
	Całkowita powierzchnia wewnętrzna obszaru reakcyjnego, mm ²	279

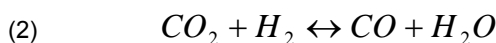
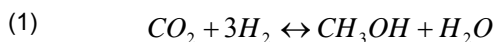
Tabela 1. Wybrane wymiary mikroreaktora płytowego



Rys. 2. Konceptcja naprzemiennego ułożenia warstwy obszaru reakcyjnego oraz wymiennika ciepła

Założenia modelowe oraz warunki symulacji

Reakcje uwodornienia tlenku i dwutlenku węgla do metanolu odbywają się na powierzchni stałego katalizatora. Reakcje te są silnie egzotermiczne i limitowane warunkami równowagi chemicznej. Do zamodelowania syntezy metanolu na katalizatorze Cu/ZnO/Al₂O₃ zastosowano model Vanden Bussche i Fromenta[10]. Model ten zakłada zachodzenie dwóch reakcji:



według równań kinetycznych opisanych poniżej:

$$(3) \quad r_{MeOH} = \frac{k_d P_{CO_2} P_{H_2} \left(\left(1 - \frac{P_{H_2O} P_{CH_3OH}}{(P_{H_2})^3 P_{CO_2} K_{eq1}} \right) \right)}{\left(1 + k_c \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \sqrt{\left(\frac{P_{H_2}}{P_{CO_2}} \right) \left(k_a + k_b \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)} \right)^3}$$

$$(4) \quad r_{RWGS} = \frac{k_d P_{CO_2} \left(1 - K_{eq2} \frac{P_{H_2O} P_{CO}}{P_{CO_2} P_{H_2}} \right)}{\left(1 + k_c \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \sqrt{\left(\frac{P_{H_2}}{P_{CO_2}} \right) \left(k_a + k_b \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)} \right)^3}$$

gdzie: p_i -ciśnienie cząstkowe danego składnika i , Pa; $k_{a,b,c}$ -stała szybkości reakcji danego składnika, s⁻¹; $K_{eq1,2,3}$ -stała równowagi adsorpcyjnej.

W mikroreaktorze w obszarze reakcyjnym została zamodelowana warstwa katalizatora Cu/ZnO/Al₂O₃ w środowisku COMSOL, której właściwości fizykochemiczne zostały pobrane z lit [2]. Poszczególne parametry katalizatora oraz warunki symulacji zostały przedstawione w tabeli 2. Do opisanego wymiany masy i ciepła w reaktorze zastosowano pseudojednorodny model dyspersji 2D. W przypadku dyspersji poprzecznej zastosowano model: Wen&Fan (1975), dla osiowej przewodności cieplnej gazów: model Yagi (1960), a w przypadku ogólnego współczynnika wymiany ciepła model:Froment&Bischoffa (1979). Symulację przeprowadzono w celu oszacowania stopnia konwersji gazu syntezowego oraz wyznaczeniu promieniowych i poprzecznych profili temperatur. Porównanie z wynikami prac [8-9] wykazała dobrą zgodność.

W pracy przyjęto następujące założenia modelowe:

- brak ograniczeń transportu masy przez cząsteczki katalizatora
- przy definiowanym modelu pseudo-jednorodny, nie występuje gradient T i C, C(g) = C(s) i T(g) = T(s)
- w modelu dyspersja ciepła występuje zarówno w kierunku poprzecznym, jak i osiowym
- W modelu występuje jednoczesny transport składników reakcji przez powierzchnię międzyfazową gaz-ciało stałe.
- mieszanka gazowa odpowiada własnościom gazu idealnego
- zachodzące reakcje chemiczne mają miejsce jedynie na powierzchni katalizatora.

	Parametr	Wartość
Parametry symulacji	Skład gazu syntezowego, % obj.	65% H ₂ , 25% CO, 5%CO ₂ , 5%N ₂
	Objętościowe natężenie przepływu syn gazu na wlocie, ml/min	35
	Szybkość chłodzenia, K/min	82-90
	Czas kontaktu, ms g/ml	0-400
	Warunki reakcji: Temperatura, ° C: Ciśnienie, bar	255 80
Parametry fizykochemiczne	Powierzchnia katalizatora, m ² /g	121
	Al/Cu/Zn, mol %	0.44/0.28/0.28
	Objętość porów, mm ³ /g	38-123
	Średnica porów, nm	19-58
	Masa katalizatora, g	2,1
	Rozmiar cząstek, μm	50-200
	Gęstość katalizatora, kg/m ³	1250
Porowatość złoza	0.32	

Tabela 2. Parametry symulacji oraz właściwości fizykochemiczne użytego katalizatora

Bilans masy liczony jest z równania:

$$(5) \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} + D_{ey} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial C_i}{\partial t} \right) + D_{ez} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = u_s \frac{\partial C_i}{\partial z} - \rho_B r_i$$

gdzie: C_i -stężenie molowe danego składnika i , mol/dm³; $D_{ey/z}$ -składowa dynamiczna współczynnika dyspersji masy wzdłuż osi y i z , m²/s; ρ_B -średnia gęstość złoza, kg/m³; r_i -szybkość reakcji odniesiona do objętości reaktora, kmol/m³s; u_z -prędkość gazu na wlocie do mikroreaktora, m/s

Bilans energii liczony jest z równania:

$$(6) \frac{\partial T}{\partial t} + \lambda_{ey} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \lambda_{ez} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = u_s \rho_j c_p \frac{\partial T}{\partial z} - \rho_B (\Delta H) r_i \quad 9$$

dzie: T -temperatura mieszaniny gazowej, K; $\lambda_{ey/z}$ - efektywny współczynnik przewodzenia w kierunku poprzecznym oraz podłużnym, W/m·K; (ΔH) -ciepło reakcji przy stałym ciśnieniu, KJ; C_p -ciepło właściwe J/kg·K.

Do obliczeń przyjęto następujące warunki brzegowe:

$$(7) \frac{\partial C}{\partial r} = 0; \frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{U}{\lambda_{gr}} (T - T_0); \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0; C_i = C_0; T = T_0$$

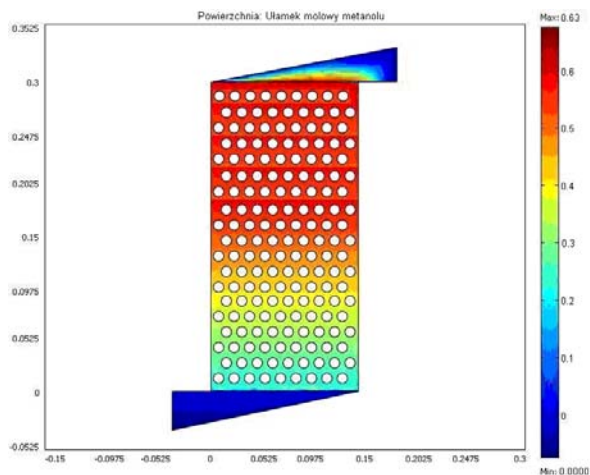
Do opisu stopnia dezaktywacji katalizatora (CuO/ZnO/Al₂O₃) podczas syntezy metanolu zostało wykorzystane równanie Hankena z lit.[10]:

$$(8) \quad \frac{\partial a}{\partial t} = -K_d \exp\left(\frac{-E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)\right) a^5$$

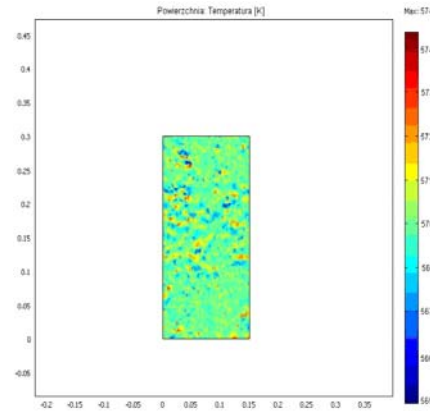
gdzie: T_R , E_d i K_d to temperatura odniesienia, energia aktywacji i stałe dezaktywacji katalizatora. Wartości liczbowe T_R , E_d i K_d to :513 K, 91270 J mol⁻¹ i 0.00439 h⁻¹.

Wyniki symulacji

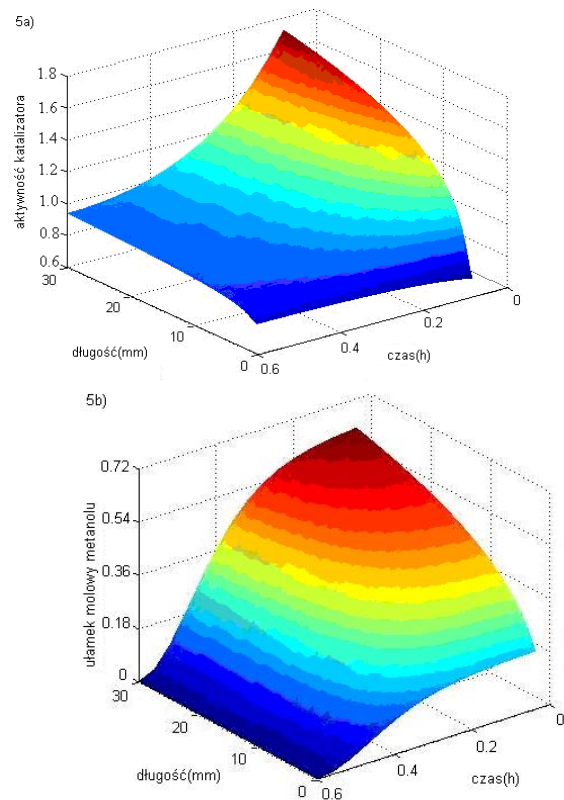
Z przeprowadzonych obliczeń oraz symulacji uzyskano profil stężenia metanolu, który został przedstawiony na rys.3. W wyniku symulacji stwierdzono wysoki stopień konwersji gazu syntezowego w krótkim czasie poprzez dużą aktywność oraz wykorzystanie centrów aktywnych katalizatora. Na rys.4 przedstawiony jest profil przebiegu zmian temperatury wymiennika ciepła typu płytowego. Wąski zakres zmian temperatury nie wpłynął na stopień konwersji CO. Osiągnięto niską ilość powstających produktów ubocznych w wyniku dużej selektywności reakcji: 94-96%. Selektywność tworzenia metanu była poniżej<1,5%. Profil ułamków molowych poszczególnych składników w odległości mikroreaktora został ukazany na rys. 6. W wyniku symulacji stwierdzono, że istotną rolę odgrywa masowe natężenie przepływu powstających produktów, który łączy aktywność katalizatora z zajmowaną przez niego objętością w mikroreaktorze. Przykładowe wyniki symulacji zostały przedstawione na rys. 5a i 5b. Rysunki te przedstawiają rozkład stężenia metanolu oraz stopień rozkładu aktywności katalizatora w czasie oraz odległości od reaktora. Wyniki potwierdzają wcześniejsze obserwacje z literatury [4,5] dotyczące aktywności katalizatora oraz poziomu wydajności na jednostkę objętości mikroreaktora.



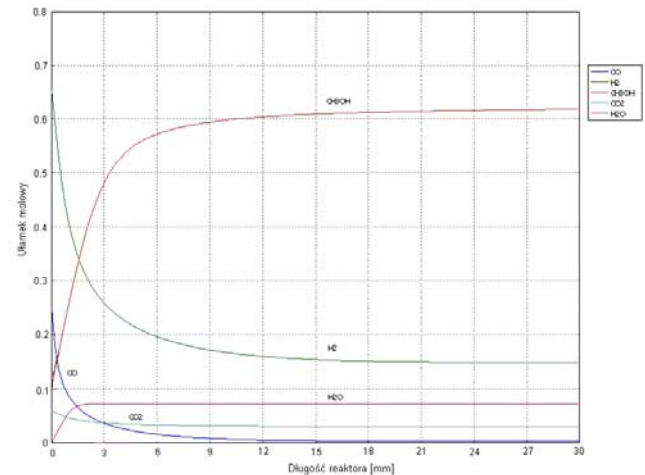
Rys. 3. Ułamki molowe metanolu wzdłuż osi mikroreaktora



Rys. 4. Rozkład pól temperatury w płytowym wymienniku ciepła



Rys. 5. Wykres 3-D aktywności katalizatora (5a) oraz ułamków molowych metanolu (5b) w funkcji odległości reaktora oraz czasu syntezy.



Rys. 6. Przykładowy profil ułamków molowych reagentów i metanolu w odległości mikroreaktora

Podsumowanie i wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań modelowych w środowisku COMSOL nad kinetyką syntezy metanolu w mikroreaktorze stwierdzono wysoki stopień konwersji syn gazu do metanolu. Potwierdza to wysoką przydatność symulacji w badaniach nad opracowaniem optymalnego projektu mikroreaktora. Badania te mają charakter wstępny i koncentrują się głównie na reakcji nie wnioskującej w zagadnienia gazodynamiczne ani w optymalizację konstrukcji. W wyniku badań stwierdzono, że model kinetyczny wykazuje dobrą zgodność z danymi opublikowanymi w pracy [7,8]. Uwzględnione w modelu zarówno osiowe jak i promieniowe rozproszenie ciepła i masy zapewnia dobre odzwierciedlenie badań. Wyniki symulacji posłużą do ustalenia optymalnych warunków syntezy metanolu. Stwierdzono również następujące wnioski:

-wysoki stopień konwersji CO do metanolu przy niskich czasach kontaktu z katalizatorem eliminuje konieczność recyklu syngazu, a tym samym ograniczenie kosztów operacyjnych

-ze wzrostem prędkości gazu następuje zmniejszenie stopnia konwersji CO oraz pojawienia się lokalnych miejscowy przegrzań

-większa aktywność katalizatora zapewnia szybki przebieg reakcji

Innowacyjnością w mikroreaktorach płytowych jest również zwiększenie pojemności wymiany ciepła oraz efektywności energetycznej. Obecnie trwają prace nad zwiększaniem skali produkcji mikroreaktora oraz zbudowanie modelu fizycznego do syntezy metanolu wraz z zintegrowanym wymiennikiem ciepła.

LITERATURA

- [1] Ehrfeld W., Hessel V.: *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*, Wiley-VCH, (2000)
- [2] Ertl G., Knozinger H., Schuth F., Weitkamp J.: *Hand Book of Heterogeneous Catalysis*, second ed., Wiley-VCH, Weinheim, (2008)
- [3] Tonomura O., Masaru N., Kano M., Hasebe S.: *Optimal Design Approach for Microreactors with Uniform Residence Time Distribution*: APCCHE 4B-07, (2004), Kitakyuhu, Japan, 17-21
- [4] Wodołański A., Mocek P., Gil I., Jędrzyk E.: „Gazodynamika mikroreaktorów typu plastrowego o różnym kształcie wypełnienia” *Przem. Chem.* 92 (2013), nr 3, 374
- [5] Knapkiewicz P., Skowerski K., Jaskólska D., Kowalski P., Olszewski T.: „Mikroreaktor krzemowo-szkłany do syntezy 2-izopropoxy-5-nitro benzaldehydu” *Przeгляд Elektrotechniczny*, 88 (2012), nr.10, 98-100
- [6] Klemm, E., Döring, H., Geißelmann, Schirrmeister A.: *Mikrostrukturreaktoren für die heterogene Katalyse*. *Chemie Ingenieur Technik*, 79 (2007), nr 6, 697- 706
- [7] Bakhtiary-Davijany H., Hayera F., Kim Phana X.: *Characteristics of an Integrated Micro Packed Bed Reactor-Heat Exchanger for methanol synthesis from syngas*, *Chem. Eng. Sci., Chemical*, 167(2011), 496–573
- [8] Bakhtiary Davijany H., Hayer F., Phan Xuyen K., Myrstad R., Pfeifer P., Venvik H., Holmen A.: *Performance of a multi-slit packed bed microstructured reactor in the synthesis of methanol: Comparison with a laboratory fixed-bed reactor* *Chem. Eng. Sci.*, 66(2011), 24, 6350-6357
- [9] Walter S., Malmberg St., Schmidt B., Liauw M.A.: *Mass transfer limitations in microchannel reactors*, *Catal. Today* 110 (2005), 15–25
- [10] Vanden Bussche K.M., Froment G.F.: *A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst*, *J. Catal.* 161(1996), 1–10
- [11] Walter S., Malmberg St., Schmidt B., Liauw M.A.: *Mass transfer limitations in microchannel reactors*, *Catal. Today* 110 (2005), 15–25

Autorzy: Mgr inż. Artur Wodołański, Główny Instytut Górnictwa, Zakład Oszczędności Energii i Ochrony Powietrza, Plac Gwarków 1, 40-166, Katowice, E-mail: awodolazski@gig.katowice.eu