

Lucyna WIĘCŁAW-SOLNY*, Grzegorz ŁABOJKO*

Zastosowanie reaktora membranowego w procesie wytwarzania gazu syntezowego – wyniki badań

STRESZCZENIE. Otrzymywanie gazu syntezowego jest jednym z najważniejszych procesów przemysłu chemicznego, ponieważ wodór i tlenek węgla stanowią podstawę wielu syntez chemicznych. Zagadnienia związane z otrzymywaniem gazów o dużej zawartości wodoru nabierają również dużego znaczenia w aspekcie ich zastosowania w turbinach gazowych czy też ogniwach paliwowych dla potrzeb sektora energetycznego. Szczególne zainteresowanie tego sektora gazami wodoronośnymi wynika z konieczności obniżenia emisji CO₂, co powinien zapewnić w przyszłości rozwój tzw. energetyki wodorowej.

W artykule przedstawiono wyniki badań procesu otrzymywania gazu syntezowego w reaktorze membranowym na drodze autotermicznego reformingu metanu (ATR). Dla określenia wpływu zastosowanego rozwiązania konstrukcyjnego reaktora na jakość otrzymywanego gazu syntezowego, wykonano również badania ATR przy zastosowaniu klasycznego reaktora przepływowego. W badaniach procesu autotermicznego reformingu metanu zastosowano zmienne udziały molowe tlenu i pary wodnej na wejściu do reaktora, które wynosiły odpowiednio O₂/CH₄ = 0,1; 0,2; 0,3 oraz H₂O/CH₄ = 0,5; 1,5; 2,0. Otrzymane wyniki badań wskazują na możliwość otrzymywania w reaktorze membranowym gazu syntezowego o wyższej zawartości składników pożądaných, tzn. H₂ i CO w porównaniu do gazu otrzymywanego w tych samych warunkach procesowych w klasycznym reaktorze rurowym. Uzyskane stopnie konwersji metanu w przypadku zastosowania reaktora membranowego były niższe niż uzyskiwane w reaktorze rurowym, przy tych samych parametrach wejściowych do obu reaktorów. Najwyższe stopnie konwersji uzyskano dla udziałów O₂/CH₄ = 0,3 i H₂O/CH₄ = 2 i wynosiły one odpowiednio 89,9% dla klasycznego reaktora rurowego i 76% dla reaktora membranowego

SŁOWA KLUCZOWE: reaktor membranowy, reforming metanu, gaz syntezowy

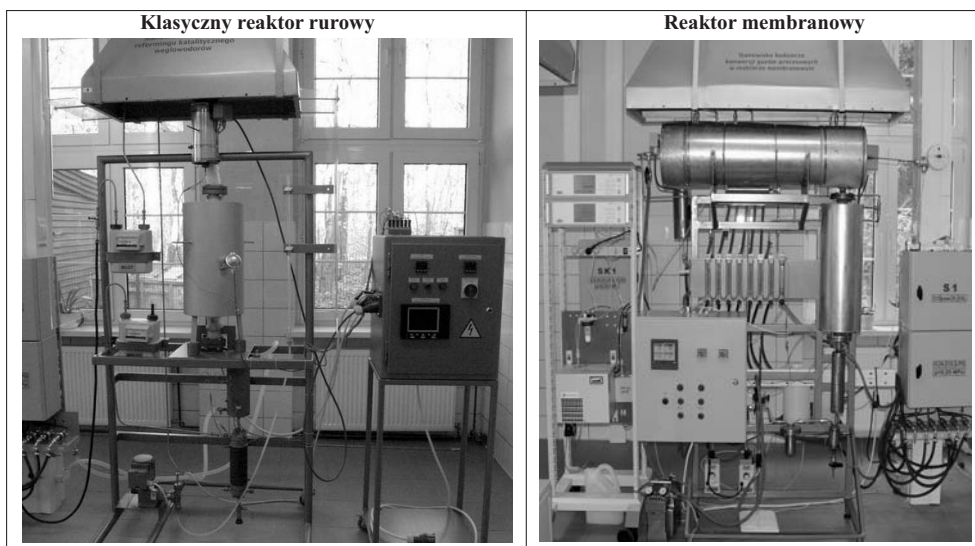
* Dr inż. – Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla.

Wprowadzenie

Rosnące zainteresowanie reaktorami membranowymi wynika z możliwości połączenia w jednym aparacie syntezy chemicznej z równoczesnym procesem separacji. W zależności od przyjętej metodologii membrana może służyć do separacji jednego z reagentów wymaganych do syntezy lub wydzielenia i usunięcia ze strefy reakcji jednego z produktów syntezy [1, 10]. Najczęściej jako potencjalne zastosowanie reaktorów membranowych wymienia się takie procesy jak odwodornienie, uwodornienie, utleniające odwodornienie, utlenianie itp. Zastosowanie reaktorów membranowych w tych procesach pozwala na podwyższenie stopnia konwersji lub selektywności procesu. Pomimo obiecujących wyników badań prowadzonych dla reaktorów membranowych nie znalazły one zastosowania na skalę przemysłową. Podstawową przeszkodą w aplikacji komercyjnej reaktorów membranowych, oprócz ich ograniczonej wydajności, jest wysoki koszt membran, stąd rozwój procesów membranowych i możliwość ich przemysłowego zastosowania jest nierozdzielnie związany z możliwością pozyskania tanich i zaawansowanych materiałów stosowanych do ich wyrobu.

1. Metodyka badań

W celu określenia wpływu rozwiązania konstrukcyjnego reaktora na proces autotermicznego reformingu metanu wykonano badania procesu otrzymywania gazu syntezowego z metanu przy zastosowaniu dwóch reaktorów, tzn. klasycznego reaktora przepływowego i reaktora membranowego. Stanowiska badawcze wyposażone w w/w reaktory posiadają podobne zakresy operacyjne pracy i wspólny układ zasilania gazami wyposażony w dokładny system dozowania gazów wejściowych jak również układ analizy wytworzonego gazu. Rozwiązanie takie umożliwia wykonanie badań w takich samych warunkach (temperatura, ciśnienie, przepływ reagentów) i porównanie wyników, tzn. określenie wpływu zastosowania membrany na skład uzyskanego gazu procesowego i stopień przereagowania metanu. Widok stanowisk badawczych przedstawiono na rysunku 1. W przeprowadzonych badaniach membranę stanowiła porowata rura ceramiczna pełniąca rolę dystrybutora tlenu do strefy reakcji. Dozowanie czystego tlenu o zmiennym natężeniu przepływu pozwala na symulację pracy selektywnej membrany do rozdziału powietrza o różnych szybkościach transportu tlenu przez materiał membrany. W reaktorze membranowym typu rura w rurze wewnętrzna inertna, porowata rura ceramiczna z Al_2O_3 o porowatości otwartej w granicach 30–35% posiada wymiary 0,7 m długości i 0,025 m średnicy. Do reaktora (wewnętrzna rura) wprowadzana jest wstępnie podgrzana mieszanina metanu i pary wodnej, natomiast tlen jest doprowadzany na całej długości reaktora ze strefy międzyrurowej poprzez porowatą warstwę rury ceramicznej.



Rys. 1. Widok stanowisk badawczych do badań konwersji gazów w reaktorze rurowym i membranowym
 Fig. 1. View of laboratory installation for testing gas conversion – in tubular and membrane reactor systems

Zainstalowane analizatory pozwalają na pomiary *on-line* składu gazu wyjściowego, który jest odpowiedzią na zmiany warunków procesowych na wejściu do reaktora: zmienny udział pary wodnej i tlenu, temperatura procesu. Dla wybranego zakresu zmiennych stosunków molowych substratów:

- ✧ tlen/metan (0,1; 0,2; 0,3),
- ✧ para wodna/metan (1; 1,5; 2),

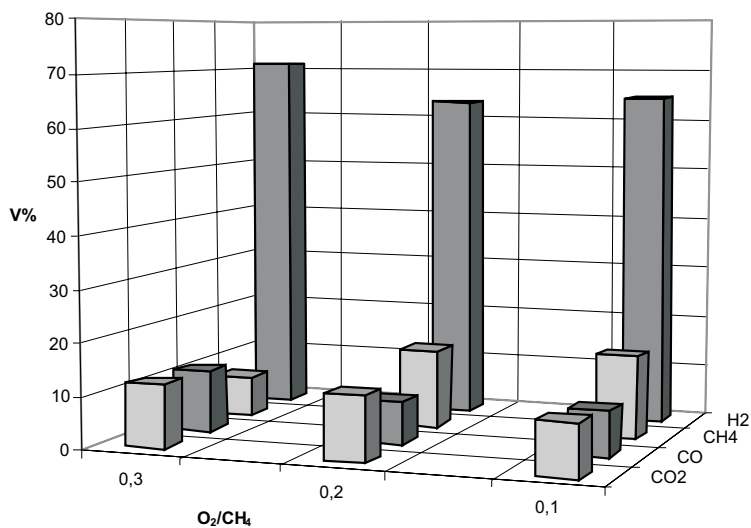
przy zastosowaniu niklowego katalizatora G-0117-7H z INS Puławy oraz przy określonym ustawieniu temperatury na piecu obu reaktorów wykonano serie pomiarów procesu autotermicznego reformingu metanu na obu stanowiskach badawczych.

2. Wyniki badań

Prowadzona *on-line* analiza składników uzyskiwanego gazu pozwoliła określić wpływ zmiennych parametrów na jakość uzyskanego gazu procesowego.

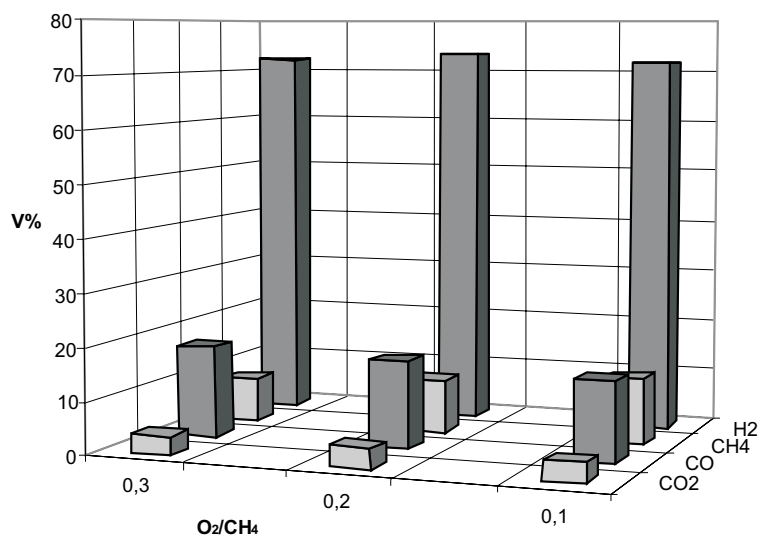
Skład gazu syntezowego, wytwarzanego w procesie autotermicznego reformingu metanu prowadzonego w reaktorze rurowym i membranowym, przedstawiono na rysunkach 2–7 (udziały objętościowe poszczególnych gazów wyrażono w procentach).

Analiza składu gazu procesowego uzyskanego w procesie ATR w reaktorze rurowym i membranowym wykazała wyraźnie różnice związane ze stężeniem ditlenku węgla. Oka-



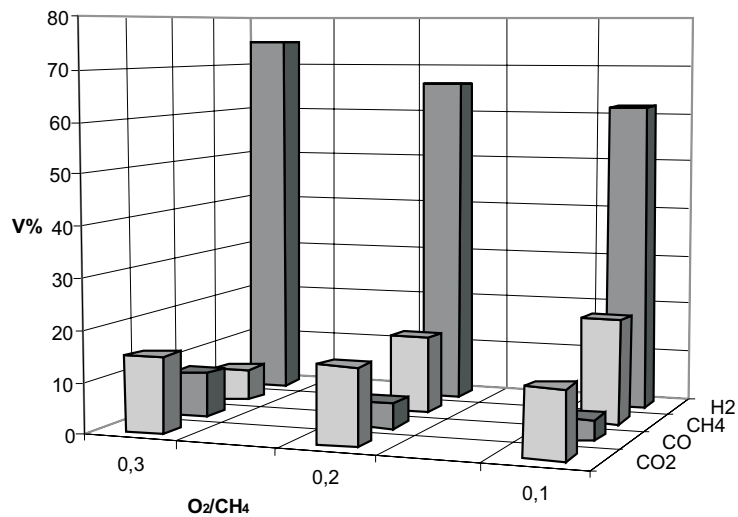
Rys. 2. Skład gazu (suchego) uzyskanego w procesie ATR w reaktorze rurowym przy stałym stosunku $H_2O/CH_4 = 1$

Fig. 2. ATR processing gas composition (dry basis) obtained in tubular reactor for $H_2O/CH_4 = 1$



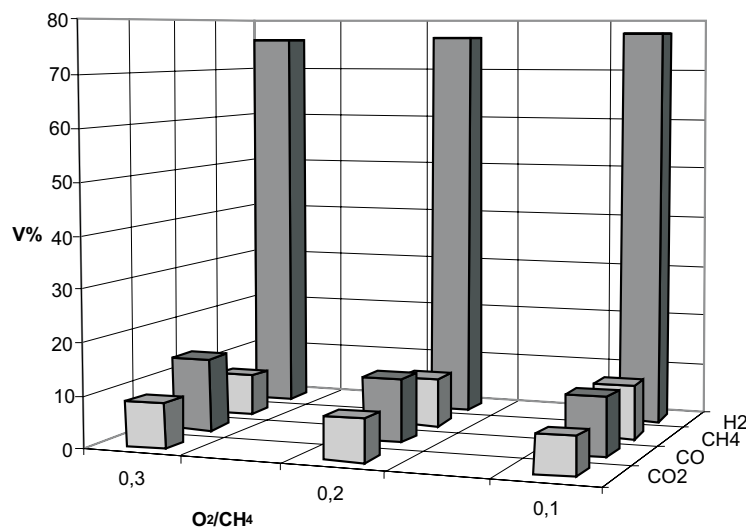
Rys. 3. Skład gazu (suchego) uzyskanego w procesie ATR w reaktorze membranowym przy stałym stosunku $H_2O/CH_4 = 1$

Fig. 3. ATR processing gas composition (dry basis) obtained in membrane reactor for $H_2O/CH_4 = 1$



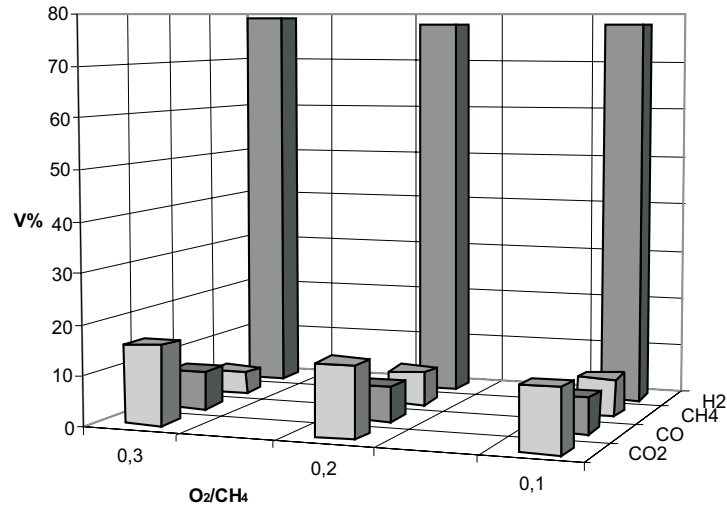
Rys. 4. Skład gazu (suchego) uzyskanego w procesie ATR w reaktorze rurowym przy stałym stosunku $H_2O/CH_4 = 1,5$

Fig. 4. ATR processing gas composition (dry basis) obtained in tubular reactor for $H_2O/CH_4 = 1.5$



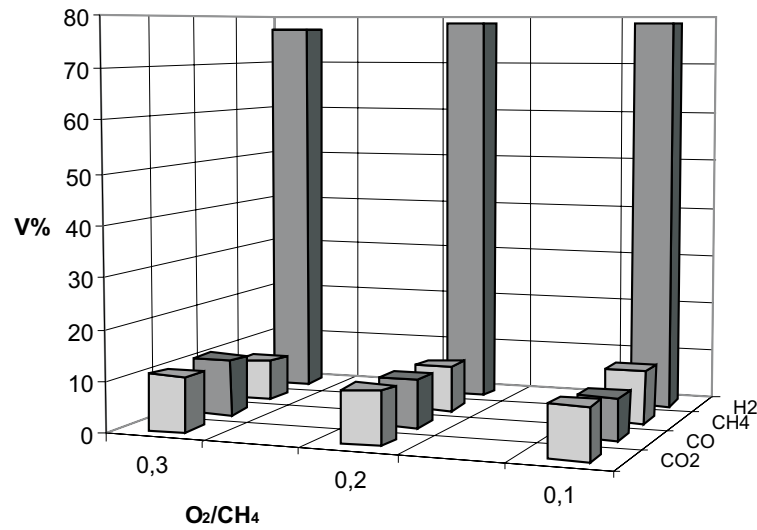
Rys. 5. Skład gazu (suchego) uzyskanego w procesie ATR w reaktorze membranowym przy stałym stosunku $H_2O/CH_4 = 1,5$

Fig. 5. ATR processing gas composition (dry basis) obtained in membrane reactor for $H_2O/CH_4 = 1$



Rys. 6. Skład gazu (suchego) uzyskanego w procesie ATR w reaktorze rurowym przy stałym stosunku $H_2O/CH_4 = 2$

Fig. 6. ATR processing gas composition (dry basis) obtained in tubular reactor for $H_2O/CH_4 = 2$



Rys. 7. Skład gazu (suchego) uzyskanego w procesie ATR w reaktorze membranowym przy stałym stosunku $H_2O/CH_4 = 2$

Fig. 7. ATR processing gas composition (dry basis) obtained in membrane reactor for $H_2O/CH_4 = 2$

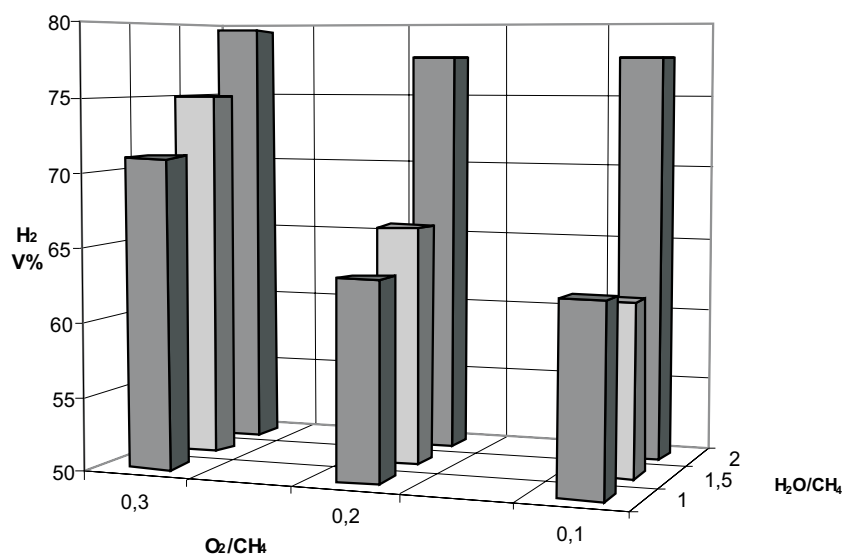
zuje się, że w przypadku prowadzenia procesu w reaktorze membranowym uzyskuje się znacznie mniej ditlenku węgla niż w przypadku klasycznego reaktora rurowego. Oczywiście w związku z tym faktem uzyskujemy w gazie procesowym z reaktora membranowego wyższe stężenia tlenku węgla.

Celem badanego procesu autotermicznego reformingu metanu jest uzyskanie gazu syntezowego o jak najwyższym udziale wodoru i tlenku węgla, dlatego określono wpływ zmiennych parametrów procesowych na ich wydajność (rys. 8–11).

Uzyskane na obu stanowiskach wyniki potwierdzają wzrost produkcji wodoru wraz ze wzrostem udziału pary wodnej na wejściu do reaktora i ze wzrostem udziału tlenu, potwierdzają również wzrost udziału tlenku węgla w wynikowym gazie procesowym wraz ze wzrostem udziału tlenu oraz spadkiem ilości pary wodnej na wejściu do reaktora.

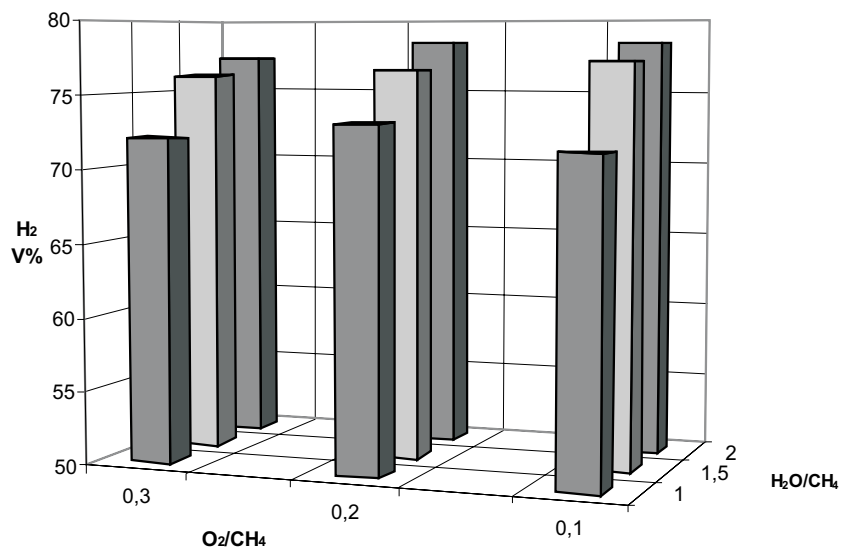
W związku z zastosowaniem nowego rozwiązania reaktora membranowego, wykonano pomiary temperatur wewnątrz strefy reakcji na całej długości reaktora. Uzyskane profile temperatur przedstawiono na rysunkach 12–14.

Jak wynika z wykresów profilu temperatur do reaktora membranowego wchodzi podgrzana w podgrzewaczu mieszanina metanu i pary wodnej o temperaturze około 300°C. Reaktor membranowy umieszczony jest wewnątrz pieca z ustawioną stałą temperaturą 700°C. Porównując temperatury w reaktorze dla różnych udziałów pary wodnej widać wyraźnie, że wraz ze wzrostem ilości pary na wejściu do reaktora następuje spadek temperatury w strefie reakcji na skutek zachodzącej reakcji endotermicznej metanu z parą wodną. Temperatura wewnątrz reaktora jest wynikiową efektów termicznych zachodzących reakcji egzo- i endotermicznych.



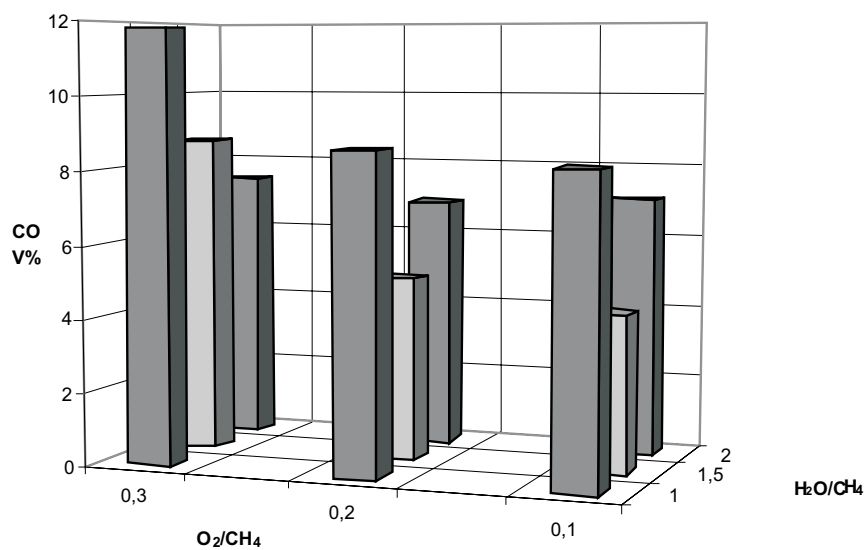
Rys. 8. Wpływ zmiennych udziałów tlenu i pary wodnej na wejściu do reaktora rurowego na udział wodoru w gazie procesowym

Fig. 8. Effect of various oxygen and steam feed ratio on hydrogen yield in a tubular reactor



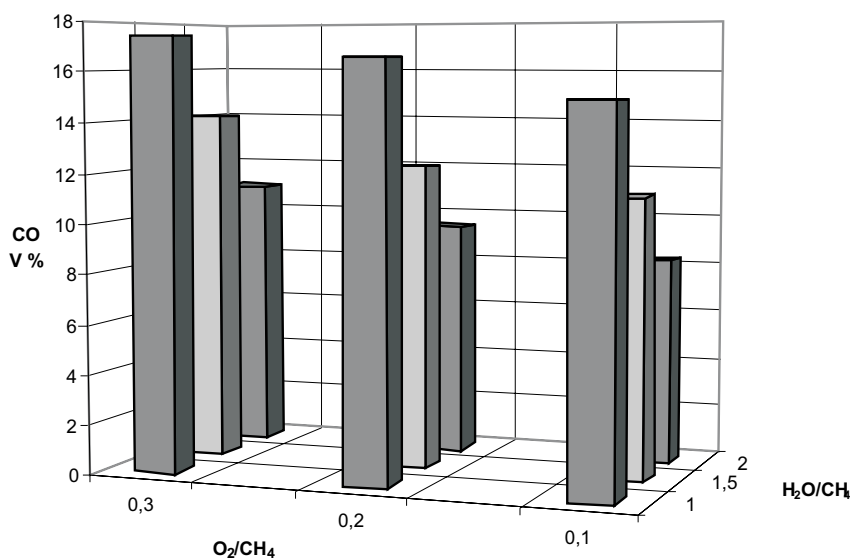
Rys. 9. Wpływ zmiennych udziałów tlenu i pary wodnej na wejściu do reaktora membranowego na udział wodoru w gazie procesowym

Fig. 9. Effect of various oxygen and steam feed ratio on hydrogen yield in a membrane reactor



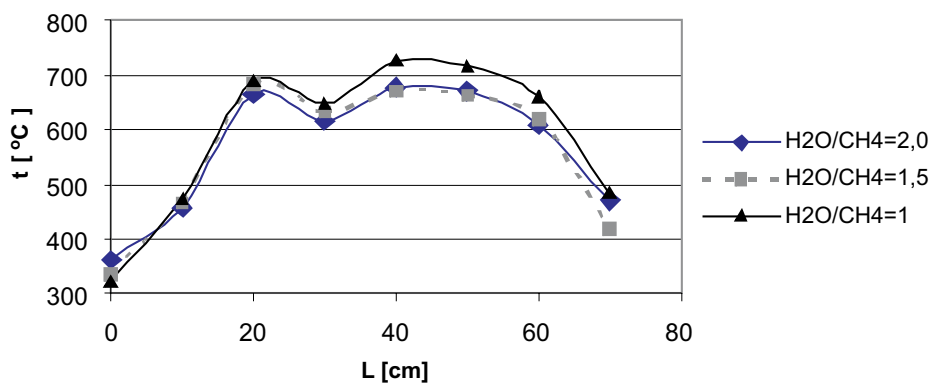
Rys. 10. Wpływ zmiennych udziałów tlenu i pary wodnej na wejściu do reaktora rurowego na udział tlenku węgla w gazie procesowym

Fig. 10. Effect of various oxygen and steam feed ratio on carbon oxide yield in a tubular reactor



Rys. 11. Wpływ zmiennych udziałów tlenu i pary wodnej na wejściu do reaktora membranowego na udział tlenku węgla w gazie procesowym

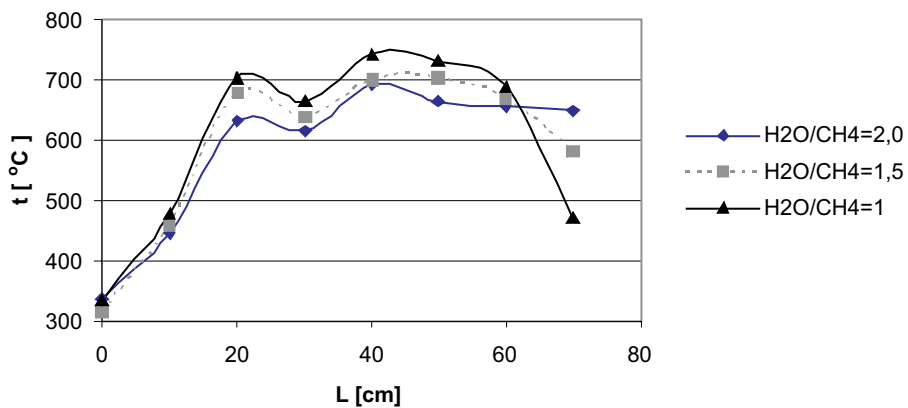
Fig. 11. Effect of various oxygen and steam feed ratio on carbon oxide yield in a membrane reactor



Rys. 12. Profil temperatur w reaktorze membranowym dla stałego stosunku $O_2/CH_4=0,1$ i zmiennego udziału pary wodnej

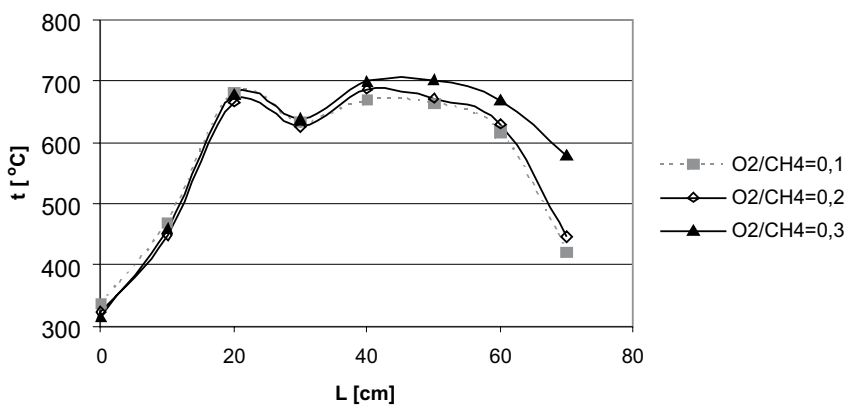
Fig.12. Temperature profiles through membrane reactor for $O_2/CH_4=0,1$ and various steam ratio

Widoczny na wykresach spadek temperatury w reaktorze na długości około 30 cm odpowiada początkowi warstwy aktywnej wypełnienia reaktora. Przy zadanym stałym udziale pary wodnej można zaobserwować wzrost temperatury wewnątrz reaktora wraz ze wzrostem udziału tlenu – efekt egzotermicznej reakcji utleniania metanu (rys. 14).



Rys. 13. Profil temperatur w reaktorze membranowym dla stałego stosunku $O_2/CH_4 = 0,3$ i zmiennego udziału pary wodnej

Fig. 13. Temperature profiles through membrane reactor for $O_2/CH_4 = 0.3$ and various steam ratio



Rys. 14. Profil temperatur w reaktorze membranowym dla stałego stosunku $H_2O/CH_4 = 1,5$ i zmiennego udziału tlenu

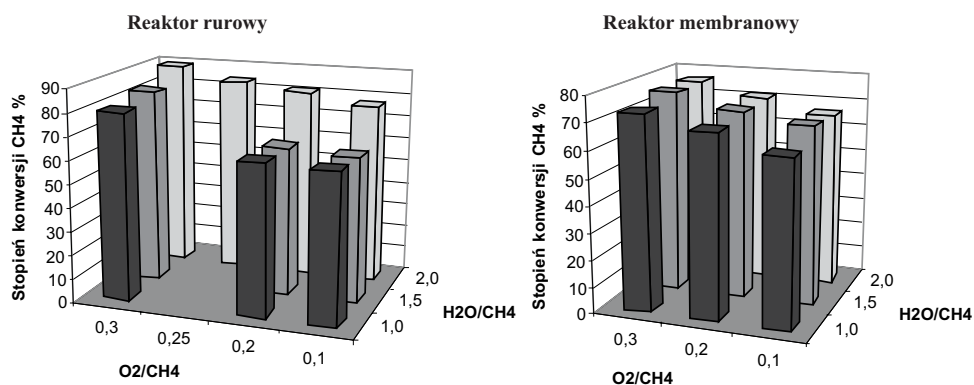
Fig. 14. Temperature profiles through membrane reactor for $H_2O/CH_4 = 1.5$ and various oxygen ratio

Podsumowanie i wnioski

Wykonane badania pozwoliły określić wpływ warunków procesowych – różnego udziału tlenu i pary wodnej, jak również rozwiązania konstrukcyjnego reaktora – na udział produktów reakcji w gazie uzyskanym w procesie autotermicznego reformingu metanu. Na wykresach (rys. 15) przedstawiono stopnie konwersji metanu uzyskane w reaktorze rurowym.

wym i membranowym przy zmiennych warunkach procesowych. Wyraźnie widać, że wraz ze wzrostem pary wodnej i tlenu wzrasta stopień przereagowania metanu. Z wykresów wynika również, że różnice pomiędzy stopniami przereagowania metanu dla skrajnych parametrów procesowych są dużo większe w przypadku reaktora rurowego. Uzyskane stopnie konwersji metanu dla reaktora rurowego zmieniają się w zakresie od 62,5% dla $O_2/CH_4 = 0,1$ i $H_2O/CH_4 = 1$ do 89,9% dla $O_2/CH_4 = 0,3$ i $H_2O/CH_4 = 2$ natomiast dla reaktora membranowego odpowiednio od 61,7 do 76%.

Należy jednak zauważyć, że stopień przemiany metanu nie może być jedynym kryterium oceny pracy obu reaktorów. Okazuje się bowiem, że skład gazu wytwarzanego w reaktorze membranowym posiada tę zaletę, że ma większe stężenie H_2 i CO , a mniejsze stężenie CO_2 w porównaniu z klasycznym reaktorem. Uzyskane wyniki potwierdzają możliwość stosowania reaktora membranowego w procesach otrzymywania gazu procesowego, jednakże z doświadczeń zdobytych w trakcie realizacji przedstawionych badań wynikają pewne ograniczenia zastosowanego rozwiązania konstrukcyjnego reaktora – trudności z jego uszczelnieniem. Dodatkowe ograniczenia limitujące konwersję metanu w reaktorze membranowym wynikają z szybkości permeacji reagenta do strefy reakcji, będącej skutkiem właściwości materiału, z którego jest wykonana membrana – w omawianym przypadku jest to porowatość rury ceramicznej. Należy jednak zauważyć, że niższy stopień konwersji metanu w przypadku zastosowania reaktora membranowego, rekompensowany jest produkcją gazu o wyższym udziale pożądaných produktów reakcji CO i H_2 w porównaniu do gazu uzyskanego w klasycznym reaktorze rurowym.



Rys. 15. Stopień konwersji metanu funkcji zmiennych stosunków O_2/CH_4 and H_2O/CH_4 na wejściu do reaktora rurowego i membranowego

Fig. 15. CH_4 conversions as a function of O_2/CH_4 and H_2O/CH_4 ratio for tubular and membrane reactor

Praca została zrealizowana ze środków Projektu Zamawianego Nr PBZ-MeiN-2/2/2006 Chemia Perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla Zadania III.8 Badania reaktora membranowego dla zastosowań w procesie częściowego utlenienia metanu.

Literatura

- [1] MCLEARY E.E., JANSEN J.C., KAPTEIJN F., 2006 – Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects. *Microporous and Mesoporous Materials* 90, 198–220.
- [2] KÖLSCH P., NOCKA M., SCHÄFER R., GEORGI G., OMORJAN R., CARO J., 2002 – Development of a membrane reactor for the partial oxidation of hydrocarbons: direct oxidation of propane to acrolein. *Journal of Membrane Science* 198, 119–128.
- [3] J. HU, T. XING, Q. JIA, H. HAO, D. YANG, Y. GUO, X. Hu., 2006 – Methane partial oxidation to syngas in YBa₂Cu₃O_{7-x} membrane reaktor. *Applied Catalysis A: General* 306, 29–33.
- [4] JULBE A., FARRUSSENG D., GUIZARD C., 2001 – Porous ceramic membranes for catalytic reactors-overview and new ideas. *Journal of Membrane Science* 181, 3–20.
- [5] JULBE A., GUIZARD C., 2001 – Role of membranes and membrane reactors in the hydrogen supply of fuel Wells. *Ann. Chim. Sci. Mat*, 26 (4), pp. 79–92.
- [6] DIAKOV V., VARMA A., 2002 – Reactant distribution by inert membrane enhances packed-bed reactor stability. *Chemical Engineering Science* 57, 1099–1105.
- [7] JULBE A., FARRUSSENG D., COT D., GUIZARD C., 2001 – The chemical valve membrane: a new concept for an auto-regulation of O₂ distribution in membrane reactors. *Catalysis Today* 67, 139–149.
- [8] SMIT J., ZHANG W., van SINT ANNALAND M., KUIPERS J.A.M., 2007 – Feasibility study of a novel membrane reactor for syngas production Part 2: Adiabatic reactor simulations. *Journal of Membrane Science* 291, 33–45.
- [9] SARACCO G., NEOMAGUS H.W.J.P., VERSTEEG G.F., van SWAAIJ W.P.M., 1999 – High-temperature membrane reactors: potential and problems. *Chemical Engineering Science* 54, 1997–2017.
- [10] RAMOS R., MENÉNDEZ M., SANTAMARÍA J., 2000 – Oxidative dehydrogenation of propane in an inert membrane reactor *Catalysis Today* 56, 239–245.

Lucyna WIĘCŁAW-SOLNY, Grzegorz ŁABOJKO

Application of membrane reactor for synthesis gas production – research results

Abstract

Synthesis gas produced from natural gas or coal is an important intermediate in the production of a range of chemicals. Commercially available today for synthesis gas production are steam reforming, autothermal reforming and partial oxidation of methane and coal gasification.

In this paper, a membrane reactor study on the CH₄ autothermal reforming is presented. Major application areas of membrane reactor can be classified into two types; i.e. yield enhancement and

selectivity enhancement. Membrane reactors are mainly applied to reactions suffering from equilibrium conversions such as dehydrogenation reactions, decomposition and production of synthesis gas or in series-parallel reactions such as partial oxidation, partial hydrogenation, oxidative coupling and oxidative dehydrogenation by controlled addition of a reactant through a membrane [1, 10].

The results for the membrane reactor were compared to those for the tubular reactor to evaluate the effect of membrane application as oxygen distributor to the reaction zone on improvement in yields of the products. The experimental conversions of CH_4 in the tubular and the membrane reactor were obtained as a function of various feed O_2/CH_4 and $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ratio. Results indicate that CH_4 conversion increases with increasing $\text{O}_2:\text{CH}_4$ or/and $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ ratio, but CH_4 conversions reached in the tubular reactor was higher than the conversion obtained in the membrane reactor in all cases. The highest conversion achieved in tubular reactor was 89,9 % and 76% in membrane reactor for conditions: $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,3$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$. It was found that H_2 and CO yield were considerably enhanced in the membrane reactor.

KEY WORDS: membrane reactor, methane reforming, synthesis gas

