



Дальнейшее развитие системы может идти по направлению усовершенствования существующего наполнения системы – дополнение новыми методами переработки фосфорного шлама, создание экспертной системы выбора метода переработки, внедрение в систему возможности удаленного доступа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-08-00357-а) и гранта Европейского Сообщества ЕСОРHOS № INCO-CT-2005-013359 «Утилизация отходов в промышленности фосфорной кислоты...».*

#### Библиографические ссылки

1. Заколотина, Т.В. Системный анализ утилизации отходов фосфорной промышленности на основе концепции CALS: Дис. ... канд. тех. наук. / НИИ химич. реактив. и особо чистых химич. веществ; М.: Изд-во НИИ химич. реактив. и особо чистых химич. веществ, 2008. 172 с.
2. Стругацкая, А.Ю. Исследование, математическое моделирование и оптимизация процесса синтеза фосфита натрия из фосфорного шлама: Дис. ... канд. тех. наук. / Рос. хим.-технол. ун-т им Д.И. Менделеева; М.: Изд-во Рос. хим.-технол. ун-та им Д.И. Менделеева, 1995. 137 с.
3. Аганина, А.В. Моделирование и оптимизация процессов кристаллизации малорастворимых веществ на основе методов синергетики (на примере кристаллизации двухосновного фосфита свинца и кристаллизации гидроксидов металлов): Дис. ... канд. тех. наук. / Рос. хим.-технол. ун-т им Д.И. Менделеева; М.: Изд-во Рос. хим.-технол. ун-та им Д.И. Менделеева, 1998. 190 с.
4. Лисицина В.В. Моделирование и оптимизация процесса получения гипофосфита натрия: Дис. ... канд. тех. наук. / Рос. хим.-технол. ун-т им Д.И. Менделеева; М.: Изд-во Рос. хим.-технол. ун-та им Д.И. Менделеева, 1994. 151 с.

УДК 541.128:665.612

Е.В. Писаренко, Н.А. Мамченков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

#### **ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В ВОДОРОД**

Kinetic model of the reaction of steam reforming of methanol based on five elementary steps reaction mechanism has been developed. Unknown model parameters were estimated by least squares method to fit experimental data. A good agreement was shown between the model predicted and experimental results obtained in plug flow reactor in a wide range of volumetric flow rates of 1000-10000 h<sup>-1</sup>, temperatures of 200-400 °C, pressures of 0.1-0.5 MPa. A Bartlett



criterion was used to prove the adequacy of given kinetic model of the reaction of steam reforming of methanol to experimental data.

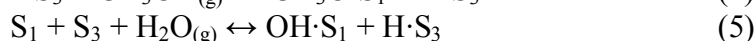
Построена кинетическая модель реакции паровой конверсии метанола для пяти-стадийного механизма этой реакции. По экспериментальным данным методом наименьших квадратов оценены ее кинетические константы. Показано, что модель отражает с высокой точностью результаты экспериментов, проведенных в проточном реакторе в интервале объемных скоростей потока 1000-10000 ч<sup>-1</sup>, температур 200-400°C, давлений 0.1-0.5 МПа. По критерию Бартлетта установлена адекватность предложенной кинетической модели реакции паровой конверсии метанола экспериментальным данным.

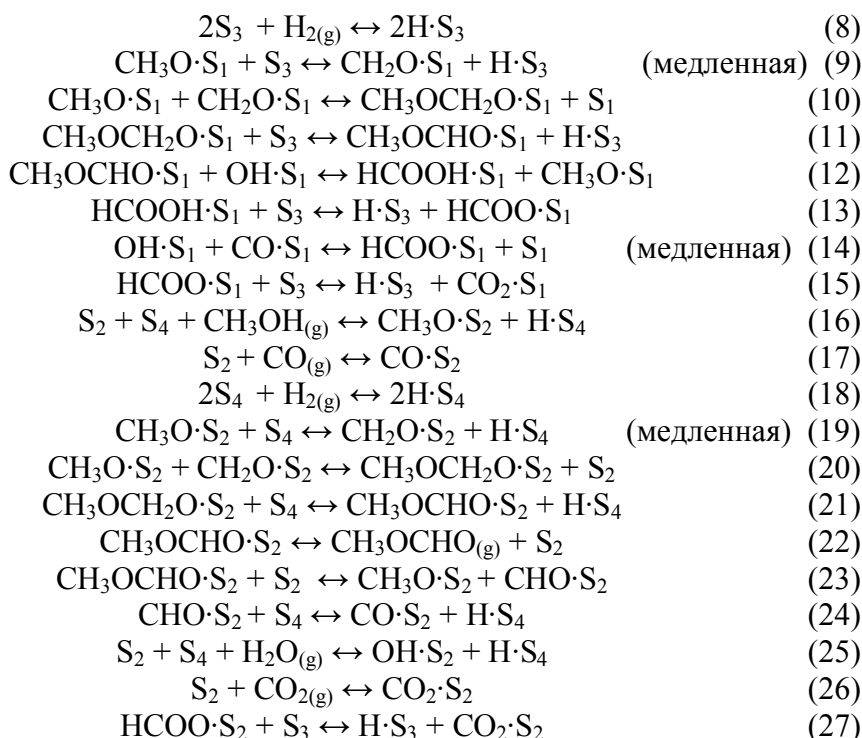
Значительное ухудшение экологической обстановки в крупных городах и промышленных центрах связано с выбросами большого количества диоксида и монооксида углерода, оксидов азота, мелкодисперсного углерода и др. в атмосферу автотранспортом и ТЭС, поэтому состав используемых в промышленности и на транспорте топлив должен быть существенно изменен. Одной из альтернатив классическим моторным видам топлив и топлив тепловых электростанций служит водород. Метанол как источник водорода имеет ряд важных преимуществ: соотношение углерод: водород в молекуле метанола – 1:4; метанол легко транспортировать, в отличие, например, от метана; он не канцерогенен, в отличие от бензина; паровая конверсия метанола протекает при низких температурах – 200-250°C и давлениях – 0.1-0.3 МПа, продукты конверсии содержат малое количество СО (не более 10ppm) и не содержат примесей.

В процессе паровой конверсии метанола протекают следующие каталитические реакции:



В литературе описаны различные теоретические и экспериментальные кинетические модели реакции паровой конверсии метанола [1-9]. Из этого многообразия кинетических моделей были выбраны две модели, соответствующие двум различным стадийным механизмам протекания реакции паровой конверсии метанола. Они различаются количеством промежуточных веществ и стадий механизма реакций, приводящих к трем итоговым уравнениям (1)-(3) для первого механизма и двум итоговым уравнениям (1), (3) для второго. Для первого механизма маршрут реакции 2 включает стадии образования из метанола метилформиата, его конверсию в муравьиную кислоту, при расщеплении которой образуется водород и диоксид углерода. Маршрут реакции (1) включает стадии образования формальдегида и конверсии метилформиата в оксид углерода и водород. Маршрут реакции (3) включает стадии диссоциации воды, образования формильного радикала и его распада в диоксид углерода и водород. Маршруты реакций (2),(3) протекают на активных центрах  $S_1, S_3$ , в то время как маршрут реакции (1) протекает на активных центрах  $S_2, S_4$ .





Кинетическая модель (28), (29), (30) отражает скорости реакций по маршрутам (1)-(3) [6, 8]. Для построения кинетической модели, отражающей скорости изменения концентраций небоденштейновских веществ, необходимо транспонированную матрицу итоговых уравнений маршрутов умножить на вектор скоростей реакций по маршрутам.

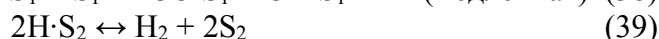
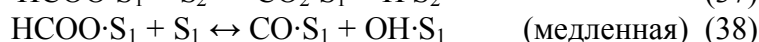
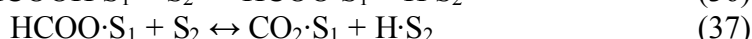
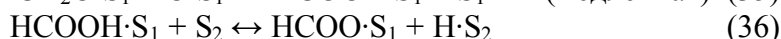
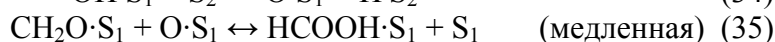
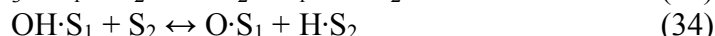
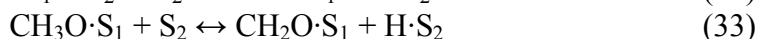
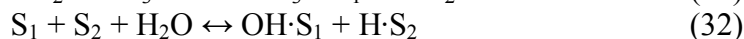
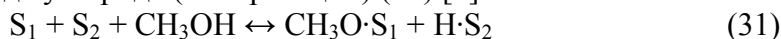
$$r_R = \frac{k_r K_{CH_3OS_1} \frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{1/2}} \left( 1 - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO_2}}{K_R P_{CH_3OH} P_{H_2O}} \right) C_{S_1}^T C_{S_3}^T}{\left( 1 + K_{CH_3OS_1} \frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{1/2}} + K_{HCOOS_1} P_{H_2}^{1/2} P_{CO_2} + K_{OHS_1} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1/2}} \right) \left( 1 + K_{HS_3}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} \right)} \quad (28)$$

$$r_W = \frac{k_W K_{OHS_1} \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1/2}} \left( 1 - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_W P_{CO} P_{H_2O}} \right) C_{S_1}^{T^2}}{\left( 1 + K_{CH_3OS_1} \frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{1/2}} + K_{HCOOS_1} P_{H_2}^{1/2} P_{CO_2} + K_{OHS_1} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1/2}} \right)^2} \quad (29)$$

$$r_D = \frac{k_D K_{CH_3OS_2} \frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{1/2}} \left( 1 - \frac{P_{H_2}^2 P_{CO}}{K_D P_{CH_3OH}} \right) C_{S_2}^T C_{S_4}^T}{\left( 1 + K_{CH_3OS_2} \frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{1/2}} + K_{OHS_2} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1/2}} \right) \left( 1 + K_{HS_4}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} \right)} \quad (30)$$



В альтернативном втором механизме [7, 9] реакция протекает без образования метилформиата, только на двух активных центрах, и медленными стадиями являются: образование муравьиной кислоты из формальдегида для реакции паровой конверсии метанола (35) и образования из формиатного остатка адсорбированных CO и гидроксила для реакции паровой конверсии монооксида углерода (shift-реакции) (38) [9]:



Кинетическая модель скоростей реакций по маршрутам – паровой конверсии метанола (42) и конверсии монооксида углерода (43) имеет вид [9]:

$$r_{SRM} = \frac{k_r K_{OS} K_{CH_2OS} \left( \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{H_2}^2} \right) \left[ 1 - \left( \frac{P_{H_2}^3 P_{CO_2}}{K_r P_{CH_3OH} P_{H_2O}} \right) \right]}{\quad} \quad (42)$$

$$\left[ 1 + \frac{K_{CH_3OS} P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{1/2}} + \frac{K_{OHS} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1/2}} + \frac{K_{OS} P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \frac{K_{CH_2OS} P_{CH_3OH}}{P_{H_2}} + K_{HCOOS} P_{H_2}^{1/2} P_{CO_2} \right]^2$$

$$r_{WGS} = \frac{k_{rw} K_{HCOOS} P_{H_2}^{1/2} P_{CO_2} \left[ 1 - \left( \frac{P_{H_2O} P_{CO}}{K_{rw} P_{H_2} P_{CO_2}} \right) \right]}{\quad} \quad (43)$$

Для этого же механизма проверялась гипотеза о других медленных стадиях: стадия (33) для паровой конверсии метанола и (38) для shift-реакции; а также (36) и (38), соответственно.

Основываясь на предположениях о медленных стадиях для этого механизма, была получена собственная кинетическая модель, соответству-

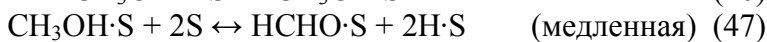
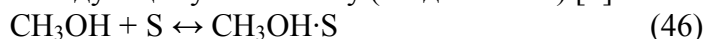


ющая итоговым уравнениям по маршрутам – декомпозиции метанола (44) и паровой конверсии метанола (45).

$$r^{(Dec)} = \frac{\frac{k_{+8}}{K_7\sqrt{K_9K_{11}}}\sqrt{C_{H_2}}C_{CO_2} - \frac{k_{-8}K_2\sqrt{K_9}}{K_{10}}\frac{C_{H_2O}C_{CO}}{\sqrt{C_{H_2}}}}{\left(1 + K_1\sqrt{K_9}\frac{C_{CH_3OH}}{\sqrt{C_{H_2}}} + K_2\sqrt{K_9}\frac{C_{H_2O}}{\sqrt{C_{H_2}}} + K_1K_3K_9\frac{C_{CH_3OH}}{C_{H_2}} + K_2K_4K_9\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2}} + \frac{C_{H_2}C_{CO_2}}{K_6K_7K_9K_{11}} + \frac{\sqrt{C_{H_2}}C_{CO_2}}{K_7\sqrt{K_9K_{11}}} + \frac{C_{CO_2}}{K_{11}} + \frac{C_{CO}}{K_{10}}\right)^2} \quad (44)$$

$$r^{(SRM)} = \frac{\left(k_{+5}K_1K_2K_3K_4(K_9)^2\frac{C_{CH_3OH}C_{H_2O}}{(C_{H_2})^2} - \frac{k_{-5}}{K_6K_7K_9K_{11}}C_{H_2}C_{CO_2} - \frac{k_{+8}}{K_7\sqrt{K_9K_{11}}}\sqrt{C_{H_2}}C_{CO_2} + \frac{k_{-8}K_2\sqrt{K_9}}{K_{10}}\frac{C_{H_2O}C_{CO}}{\sqrt{C_{H_2}}}\right)}{\left(1 + K_1\sqrt{K_9}\frac{C_{CH_3OH}}{\sqrt{C_{H_2}}} + K_2\sqrt{K_9}\frac{C_{H_2O}}{\sqrt{C_{H_2}}} + K_1K_3K_9\frac{C_{CH_3OH}}{C_{H_2}} + K_2K_4K_9\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2}} + \frac{C_{H_2}C_{CO_2}}{K_6K_7K_9K_{11}} + \frac{\sqrt{C_{H_2}}C_{CO_2}}{K_7\sqrt{K_9K_{11}}} + \frac{C_{CO_2}}{K_{11}} + \frac{C_{CO}}{K_{10}}\right)^2} \quad (45)$$

Для сравнения с этими кинетическими моделями была также получена кинетическая модель (51), которая основывается на предположениях работ [7, 9] и соответствует следующему механизму (стадии 46-50) [7]:



$$r = \frac{k_{+2}K_1C_{CH_3OH} - \frac{k_{-2}C_{CO_2}C_{H_2}^3}{K_3K_4K_5^3C_{H_2O}}}{\left(1 + K_1C_{CH_3OH} + \frac{C_{CO_2}C_{H_2}^2}{K_3K_4K_5^2C_{H_2O}} + \sqrt{\frac{C_{H_2}}{K_5}} + \frac{C_{CO_2}C_{H_2}}{K_4K_5}\right)^3} \quad (51)$$



Модель (51) правомерно использовать при тех значениях термодинамических переменных, при которых скорость паровой конверсии оксида углерода (3) существенно меньше скорости реакции паровой конверсии метанола (2).

Константы кинетических моделей (44, 45, 51) оценены по экспериментальным данным методом наименьших квадратов. Установление адекватности кинетических моделей реакции паровой конверсии метанола результатам эксперимента осуществляли с помощью критерия Бартлетта, который использовался для проверки гипотезы о равенстве двух дисперсионно-ковариационных матриц, одна из которых вычислена по результатам повторного эксперимента, другая – по вектору остатков, рассчитанному по построенной модели. В качестве ключевых веществ, при проверке адекватности модели использовали воду и метанол. Показана адекватность разработанных кинетических моделей экспериментальным данным.

*Работа выполнялась в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Государственный контракт П1550).*

#### Библиографические ссылки

1. C. J. Jiang. Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst / C. J. Jiang, D. L. Trimm; M. S. Wainwright; N. W. Cant – Applied Catalysis A: General, 2003. V. 97. P. 145-158.
2. S.R. Samms. Kinetics of methanol-steam reformation in an internal reforming fuel cell / S.R. Samms, R.F. Savinell // Journal of Power Sources. 112 (2002). P. 13-29.
3. C. Cao. Kinetic studies of methanol reforming over Pd/ZnO catalyst using a microchannel reactor/ C. Cao.//Applied Catalysis A: General, 2004. V. 262. P. 19-29.
4. Yongfeng Li. Kinetics of methanol steam reforming over COPZr-2 catalyst// Yongfeng Li [et al.]; //Journal of Natural Gas Chemistry, 2008. V. 17. P. 171-174.
5. R. Tesser. Methanol steam reforming: A comparison of different kinetics in the simulation of packed bed reactor / R. Tesser [et al.]; //Chemical Engineering Journal, 2009. V. 154. P. 69-75.
6. B.A. Peppley. Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part 1: the reaction network / B.A. Peppley, J.C. Amphlett, L.M. Kearns, R.F. Mann// Applied Catalysis A: General, 1999. V. 179. P. 21-29.
7. P. Pfeifer, Methanol-Dampf Reformierung im Mikrostrukturreaktor zur Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellenfahrzeuge, Dr-Ing Dissertation, Erlangen (2003).
8. B.A. Peppley. Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model. / B.A. Peppley, J.C. Amphlett, L.M. Kearns, R.F. Mann.// Applied Catalysis A: General, 1999. V. 179. P. 31-49.
9. S. Patel. Experimental study and mechanistic kinetic modeling for selective production of hydrogen via catalytic steam reforming of methanol. / S. Patel, K.K. Pant.//Chemical Engineering Science, 2007. V. 62. P. 5425-5425.