

Marcin MOŹDZIERZ¹

Grzegorz BRUS²

Anna ŚCIAŻKO^{2,3}

Yosuke KOMATSU³

Shinji KIMIJIMA⁴

Janusz S. SZMYD²

WPLYW WARUNKÓW BRZEGOWYCH NA ROZKŁAD POŁA TEMPERATURY W PRZEPŁYWOWYM REAKTORZE DO PAROWEGO REFORMINGU METANU

Jedną z zalet wysokotemperaturowych ogniw paliwowych ze stałym elektrolitem tlenkowym SOFC jest elastyczność w doborze paliw, w szczególności możliwość wykorzystania węglowodorów. Dla ogniw paliwowych zasilanych węglowodorami możliwa jest konwersja paliwa na drodze reformingu zewnętrznego bądź wewnętrznego. W przypadku systemu z połączeniem wewnętrznym ciepło pochodzące z pracującego stosu ogniw paliwowych może zostać efektywnie wykorzystane w endotermicznej reakcji reformingu. Opracowanie tegoż systemu zależy od rozmieszczenia elementów pod kątem optymalizacji transportu ciepła w układzie, stresu termicznego wywieranego na poszczególne elementy, osadzania węgla, stopnia polaryzacji elektrod, kosztów oraz efektywności systemu. W pracy przedstawiono badania eksperymentalne na podstawie których zbudowano matematyczny model procesu reformingu, a także przeprowadzono analizę numeryczną wpływu warunków brzegowych oraz parametrów procesu na rozkład pola temperatury w reaktorze podczas reakcji parowego reformingu metanu.

Słowa kluczowe: reforming parowy metanu, kinetyka reakcji chemicznych, materiały porowate, symulacje numeryczne

¹ Autor do korespondencji: Marcin Moździerz, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel.: 12 617 25 90, e-mail: mozdzierzm@gmail.com.

² Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

³ Shibaura Institute of Technology, Graduate School of Engineering and Science, 307 Fukasaku, Minuma-ku, Saitama-shi, 337-8570 Saitama, Japan

⁴ Shibaura Institute of Technology, College of Systems Engineering and Science, 307 Fukasaku, Minuma-ku, Saitama-shi, 337-8570 Saitama, Japan

1. Wstęp

Jedną z najpowszechniej stosowanych metod produkcji wodoru jest reforming parowy węglowodorów. Wodór uzyskany w ten sposób może zostać użyty jako paliwo dla ogniw paliwowych. W ramach konwersji węglowodorów dla potrzeb ogniw paliwowych można wyróżnić trzy konfiguracje układu: reforming zewnętrzny, reforming wewnętrzny pośredni oraz reforming wewnętrzny bezpośredni. Istotną korzyścią, płynącą z wykorzystania ogniw wysokotemperaturowych typu SOFC jest możliwość realizacji połączenia wewnętrznego oraz przeprowadzenia endotermicznej reakcji reformingu w komorze ogniwa paliwowego, wykorzystując ciepło pochodzące z reakcji elektrochemicznych w ogniwie. Jako materiał anodowy w ogniwach SOFC najczęściej stosowana jest mieszanina niklu i tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem (Ni/YSZ) [9], która w wysokich temperaturach może być katalizatorem dla reakcji reformingu parowego. W systemie z reformingiem wewnętrznym reaktor jest ulokowany w sąsiedztwie stosu ogniw. Na potrzeby opracowania systemu reformingu parowego paliwa zintegrowanego z ogniwem paliwowym jest konieczna optymalizacja układu z punktu widzenia transportu ciepła, naprężeń termicznych, kosztów oraz efektywności.

W przeszłości przeprowadzono analizę wpływu warunków brzegowych na proces reformingu dla reaktora o przekroju prostokątnym [2], [4]. Dywersyfikacja zastosowań parowego reformingu metanu wymaga stosowania również innych geometrii, w tym cylindrycznej ([5], [10]). Pole temperatury wewnątrz reformera jest niezwykle czułe na zmiany warunków brzegowych i geometrii reaktora, co wymaga przeprowadzenia dalszych szczegółowych badań.

Niniejsza publikacja prezentuje wpływ warunków brzegowych na rozkład pola temperatury w reaktorze do reformingu parowego metanu o geometrii cylindrycznej. Przeprowadzono badania mające na celu opracowanie kinetyki reakcji reformingu, a wyznaczone parametry zostały użyte w modelu matematycznym. Przeprowadzono analizę numeryczną rozkładu pola temperatury wewnątrz reaktora w zależności od zmiennych parametrów procesu oraz warunków brzegowych.

2. Matematyczny model procesu reformingu parowego metanu

2.1. Model procesu reformingu parowego metanu

Paliwem wykorzystywanym w procesie jest metan CH_4 . Analizę przeprowadzono w oparciu o następujące założenia: wszystkie gazy są traktowane jak płyny newtonowskie, a przepływ jest laminarny i stacjonarny.

W procesie reformingu parowego metanu można wyróżnić dwie dominujące reakcje [1]: wolną i silnie endotermiczną reakcję reformingu paliwa

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$, oraz szybką i słabo egzotermiczną reakcję tlenku węgla z parą wodną $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$.

Reakcja tlenku węgla z wodą, której szybkość opisuje równanie (1.1), jest procesem szybkim, dla którego zakłada się, że w badanym zakresie temperatur spełnia równanie równowagi [1].

$$R_{sh} = K_{sh}^+ p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{sh}^- p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} \quad (1.1)$$

$$R_{st} = w_{cat} A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) p_{\text{CH}_4}^a p_{\text{H}_2\text{O}}^b \quad (1.2)$$

Równanie (1.2) opisuje szybkość wolnej reakcji reformingu paliwa. We wzorach (1.1) i (1.2): R - szybkość reakcji [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$], K_{sh}^+, K_{sh}^- - stałe równowagi reakcji tlenku węgla z parą wodną w przód i w tył [-], p_j - ciśnienie parcjale związku j [atm], $R=8.314472$ - uniwersalna stała gazowa [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], T - temperatura procesu [K], w_{cat} - gęstość katalizatora [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$], A - stała Arrheniusa [$\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{atm}^{-(a+b)}$], E - energia aktywacji [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$], a, b - rzędy reakcji [-].

2.2. Model transportu ciepła i masy w materiale porowatym reformera

Konieczne do rozwiązania równania to równanie ciągłości oraz równania transportu pędu, energii i substancji chemicznych.

$$\frac{\partial \rho U_x}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial r \rho U_r}{\partial r} = 0 \quad (1.3)$$

$$\frac{\rho}{\varepsilon^2} \left(U_x \frac{\partial U_x}{\partial x} + U_r \frac{\partial U_x}{\partial r} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\mu}{\varepsilon} \left[\frac{\partial^2 U_x}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial U_x}{\partial r} \right) \right] - \quad (1.4)$$

$$\frac{\mu}{K} U_x - \frac{\rho f}{\sqrt{K}} U_x \sqrt{U_x^2 + U_r^2}$$

$$\frac{\rho}{\varepsilon^2} \left(U_x \frac{\partial U_r}{\partial x} + U_r \frac{\partial U_r}{\partial r} \right) = -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\mu}{\varepsilon} \left[\frac{\partial^2 U_r}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial U_r}{\partial r} \right) - \frac{\mu U_r}{r^2} \right] - \quad (1.5)$$

$$\frac{\mu}{K} U_r - \frac{\rho f}{\sqrt{K}} U_r \sqrt{U_x^2 + U_r^2}$$

$$\rho C_p \left(U_x \frac{\partial T}{\partial x} + U_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q \quad (1.6)$$

$$\rho \left(U_x \frac{\partial Y_j}{\partial x} + U_r \frac{\partial Y_j}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_{j,\text{eff}} \frac{\partial Y_j}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D_{j,\text{eff}} \frac{\partial Y_j}{\partial r} \right) + S_j \quad (1.7)$$

gdzie: U - średnia miejscowa prędkość fazy gazowej [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$], T - średnia miejscowa temperatura fazy gazowej i stałej [K], Y_j - ułamek masowy składnika j [-], P - ciśnienie [Pa], ρ - gęstość [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$], C_p - ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], $\varepsilon=0.7$ - porowatość materiału [-], μ - współczynnik lepkości kinematycznej [$\text{Pa}\cdot\text{s}$], $K=1\cdot 10^{-7}$ - przepuszczalność materiału [m^2], $f=0.088$ - współczynnik, zależący od liczby Reynoldsa oraz mikrostruktury materiału porowatego [-], $\lambda_{\text{eff}}=\varepsilon\lambda_f+(1-\varepsilon)\lambda_s$ - efektywny współczynnik przewodzenia ciepła [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], przy czym λ_f - współczynnik przewodzenia ciepła fazy gazowej [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], $\lambda_s=20$ - współczynnik przewodzenia ciepła fazy stałej [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] [10], $D_{j,\text{eff}}=(1-\sqrt{1-\varepsilon})D_j$ - efektywny współczynnik dyfuzji składnika j [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$], przy czym D_j - współczynnik dyfuzji składnika j w mieszaninie gazów.

Człony źródłowe w równaniu transportu energii (1.6) oraz równaniu transportu składników chemicznych (1.7) są wyznaczane na podstawie szybkości reakcji. Dalsze szczegóły można znaleźć w [2].

Mikrostruktura materiału porowatego w powyższym modelu jest rozpatrywana nie wprost, lecz z wykorzystaniem metody uśredniania własności fizycznych materiału porowatego i gazu po elementarnych objętościach [6].

Równania transportu (1.3)-(1.7) zostały rozwiązane numerycznie z wykorzystaniem metody objętości skończonych, układy równań były rozwiązywane za pomocą metody Gaussa-Seidla [7].

3. Eksperymentalne wyznaczenie kinetyki reakcji reformingu

3.1. Układ eksperymentalny

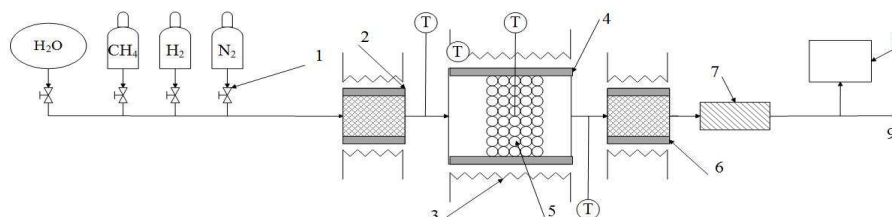
Różni autorzy (zestawienie w [8]) przedstawiają różne parametry kinetyki reakcji, stąd potrzeba przeprowadzenia eksperymentu w celu wyznaczenia kinetyki procesu charakteryzującego badany problem. Schemat układu pomiarowego pokazano na rysunku 1. W badaniach eksperymentalnych wykorzystano 0.3 g próbkę katalizatora - cermetu niklowego (Ni/YSZ 60/40% obj.), wyprodukowanego przez skruszenie anod ogniwa paliwowego SOFC. Pomiarów dokonywano pod ciśnieniem atmosferycznym.

Parametry kinetyczne równania opisującego szybkość reakcji reformingu paliwa zostały wyznaczone za pomocą metody najmniejszych kwadratów oraz dzięki wykreśleniu wykresu Arrheniusa ([3], [8]). Ostateczne równanie opisujące szybkość reakcji ma postać:

$$R_{st} = w_{cat} 6.5267 \exp\left(-\frac{43920}{RT}\right) p_{\text{CH}_4}^{0.39} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.22} \quad (1.8)$$

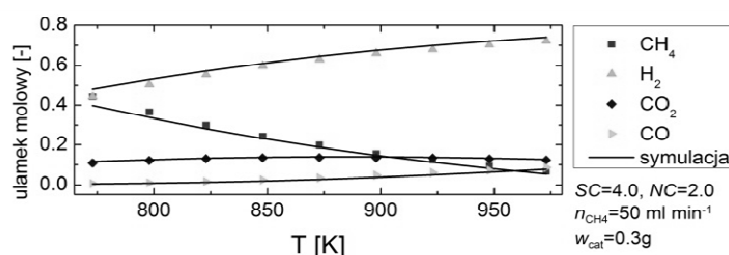
By ocenić poprawność zaprezentowanego modelu zmierzono skład suchej mieszaniny gazów wylotowych w temperaturach 773 [K] - 973 [K] co 25 [K].

Następnie dla tych samych parametrów przeprowadzono symulację na podstawie opracowanego modelu. Wyniki zostały zaprezentowane na Rys. 2. Model numeryczny zadowalająco opisuje badany proces.



Rys. 1. Schemat układu eksperymentalnego: 1 – przepływomierz masowy, 2 – podgrzewacz/parownik, 3 – piec elektryczny, 4 – reaktor, 5 – katalizator, 6 – podgrzewacz/skraplacz, 7 – separator pary, 8 – chromatograf gazowy, 9 – wylot, T – położenie termopar

Fig. 1. Schematic of experimental system: 1 – mass flow controller, 2 – pre-heater/evaporator, 3 – electric furnace, 4 – reactor, 5 – catalyst, 6 – preheater/condenser, 7 – steam separator, 8 – gas chromatograph, 9 – exhaust, T – thermocouples position



Rys. 2. Porównanie wyników pomiarów eksperymentalnych z wynikami symulacji numerycznej

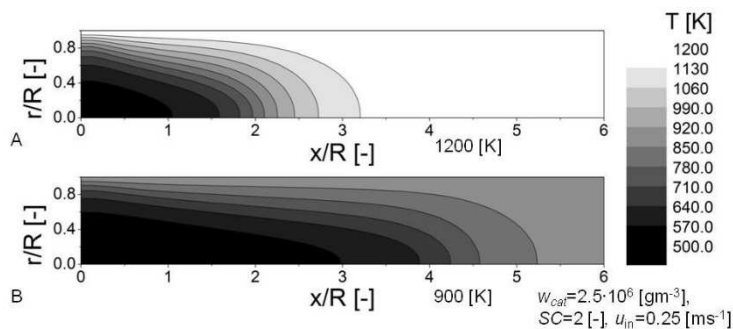
Fig. 2. Comparison of experimental measurements with the results of numerical simulation

4. Wyniki obliczeń numerycznych

4.1. Wpływ temperatury na ścianie na pole temperatury

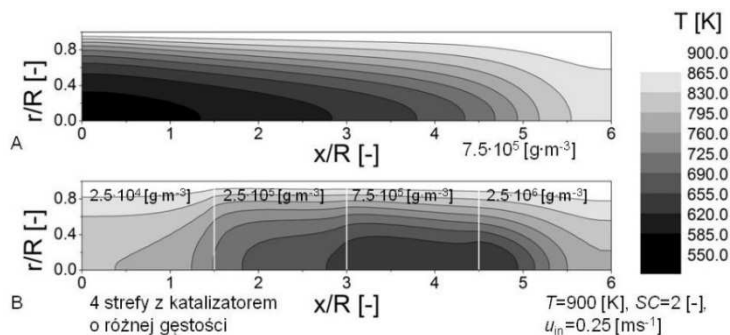
Na rozkład temperatury w reaktorze do reformingu parowego wpływają w znaczący sposób rozmaite czynniki. Poniżej przedstawiono analizę z punktu widzenia termicznego warunku brzegowego oraz gęstości katalizatora. Wyniki analiz jakościowych zaprezentowano w geometrii bezwymiarowej. Rysunek 3 przedstawia pole temperatury wewnątrz reaktora. W pierwszym przypadku temperatura na brzegu wynosiła 1200 [K], w drugim 900 [K]. Pozostałe parametry procesu były identyczne (patrz rysunek). Analiza Rysunku 3 wykazuje, iż wzrost temperatury na brzegu skutkuje gwałtowniejszą reakcją w początkowej części reaktora, a więc gwałtowniejszym spadkiem temperatury, co może powodować degradację katalizatora oraz znaczne naprężenia termiczne. Dodatko-

wo wyrównanie temperatury w reaktorze następuje szybciej, gdy temperatura ścianki wzrasta, co świadczy o tym, iż reakcja zachodzi znacznie szybciej.



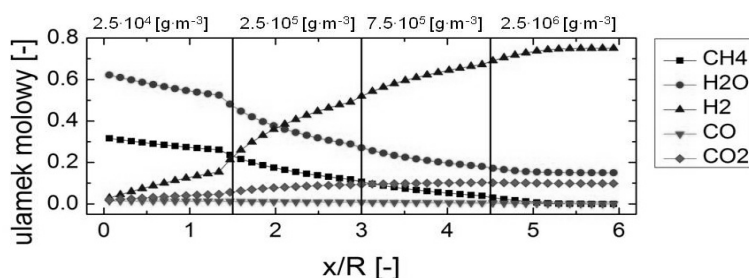
Rys. 3. Rozkład temperatury w reformerze w dla temperatury ścianki A) 1200 [K] B) 1200 [K]

Fig. 3. Temperature distribution in reformer for wall temperature A) 1200 [K] B) 1200 [K]



Rys. 4. Rozkład temperatury w reformerze w zależności od gęstości katalizatora A) $7.5 \cdot 10^5$ [g·m⁻³] B) $8 \cdot 10^4$ [g·m⁻³], $3 \cdot 10^5$ [g·m⁻³], $8 \cdot 10^5$ [g·m⁻³], $3 \cdot 10^6$ [g·m⁻³]

Fig. 4. Temperature distribution in reformer for different catalyst density A) $7.5 \cdot 10^5$ [g·m⁻³] B) $8 \cdot 10^4$ [g·m⁻³], $3 \cdot 10^5$ [g·m⁻³], $8 \cdot 10^5$ [g·m⁻³], $3 \cdot 10^6$ [g·m⁻³]



Rys. 5. Uśredniony rozkład ułamków molowych poszczególnych związków chemicznych wzdłuż reformera w przypadku 4 warstw z katalizatorem o różnej gęstości

Fig. 5. Average molar fraction of particular chemical compounds along the reformer in case of 4 zones with different catalyst density

4.2. Wpływ gęstości katalizatora na pole temperatury

W pierwszym przypadku gęstość katalizatora była stała i wynosiła $7.5 \cdot 10^5$ [g·m⁻³], w drugim katalizator był rozłożony na 4 równomierne strefy różniące się gęstością; gęstość poszczególnych stref wynosiła odpowiednio $8 \cdot 10^4$ [g·m⁻³], $3 \cdot 10^5$ [g·m⁻³], $8 \cdot 10^5$ [g·m⁻³], $3 \cdot 10^6$ [g·m⁻³]. Pozostałe parametry były identyczne (patrz rysunek). Rysunek 4 przedstawia wpływ zmian gęstości katalizatora na pole temperatury. Na Rysunku 5 przedstawiony jest uśredniony objętościowo rozkład ułamków molowych wzdłuż reaktora dla przypadku drugiego. Liniami oznaczono warstwy katalizatora o różnej gęstości. Jak widać na Rysunku 4, stała gęstość katalizatora skutkuje jednorodnym rozkładem temperatury, jednak jej spadek na wlocie do reaktora jest znaczny. Wprowadzenie kilku stref o różnej gęstości katalizatora daje możliwość kontroli prędkości reakcji – w początkowej części, gdzie katalizator ma małą gęstość, proces przebiega wolniej, co pokazuje Rysunek 5. Niweluje to niebezpieczny dla układu spadek temperatury. Na początku kolejnych stref reakcja zachodzi gwałtowniej, co pokazuje nagły wzrost ilości wodoru, powiązany ze zmniejszeniem ułamków molowych pary wodnej oraz metanu. Związane jest to również ze zmianami temperatury – silnie endotermiczna reakcja zachodzi szybciej na gęstszym katalizatorze, wychładzając reaktor. W ostatniej strefie, z najgęstszym katalizatorem, temperatura ponownie wzrasta, spowodowane jest to jednak wyczerpaniem się paliwa (Rys. 5).

5. Wnioski

W pracy przedstawiono eksperymentalne oraz numeryczne badania procesu reformingu parowego metanu na katalizatorze Ni/YSZ. Wyznaczona w eksperymencie kinetyka reakcji została użyta do weryfikacji matematycznego modelu, służącego do obliczania składu gazów w reaktorze. Na podstawie modelu przeprowadzono analizę wpływu wybranych parametrów procesu na pole temperatury. Wyniki zaprezentowano w postaci dwuwymiarowych rozkładów temperatury w reformerze, które pokazały kluczowe znaczenie termicznych warunków brzegowych oraz gęstości katalizatora z punktu widzenia kontroli procesu.

Literatura

- [1] Achenbach E., Riensche E.: Methane/steam reforming kinetics for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 52 (1994) 283-288.
- [2] Brus G., Kimijima S., Szmyd J.S.: Experimental and numerical analysis of transport phenomena in an internal indirect fuel reforming type Solid Oxide Fuel Cells using Ni/SDC as a catalyst, *J. Phys. Conf. Ser.*, 395 (2012).
- [3] Brus G., Komatsu Y., Kimijima S., Szmyd J. S.: An analysis of biogas reforming process on Ni/YSZ and Ni/SDC catalysts, *Int. J. Thermodyn.*, 15 (2012) 43-51.
- [4] Brus G., Szmyd J.S.: Numerical modelling of radiative heat transfer in an internal indirect reforming-type SOFC, *J. Power Sources*, 181 (2008) 8-16.

- [5] Komatsu Y., Kimijima S., Szmyd J.S.: Numerical analysis on dynamic behavior of solid oxide fuel cell with power output control scheme, *J. Power Sources*, 223 (2013) 232-245.
- [6] Nield D., Bejan A.: *Convection in porous media*, Springer Science+Business Media, Inc., New York 2006.
- [7] Patankar S. V.: *Numerical heat transfer and fluid flow*. Hemisphere Publishing Corporation, New York 1980.
- [8] Ściążko A., Komatsu Y., Brus G., Kimijima S., Szmyd J.S.: A novel approach to the experimental study on methane/steam reforming kinetics using the Orthogonal Least Squares method, *J. Power Sources*, 262 (2014) 245-254.
- [9] S. C. Singhal and K. Kendall, Eds.: *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier Ltd., Oxford 2003.
- [10] Suzuki K., Iwai H., Nishino T.: Electrochemical and thermo-fluid modeling of a tubular solid oxide fuel cell with accompanying indirect internal fuel reforming, in *Transport Phenomena in Fuel Cells*, Sunden B., Faghri M., Eds. WITPress, Southampton 2005, pp. 83-131.

Prace były finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (Projekt HTRPL, Kontrakt nr SP/J/1/166183/12).

AN INFLUENCE OF THE BOUNDARY CONDITIONS ON THE TEMPERATURE DISTRIBUTION IN THE FLOW REACTOR FOR METHANE/STEAM REFORMING

S u m m a r y

One of the advantages of high-temperature fuel cells with a solid oxide electrolyte SOFC is flexibility in the selection of fuels and in particular the use of hydrocarbons. For fuel cell powered by hydrocarbons it is possible to convert the fuel using external or internal reforming. For a internal system heat from the fuel cells stack can be effectively used in the endothermic reforming reaction. The development of that system depends on the arrangement of elements to optimize heat transfer in the system, thermal stress exerted on the individual elements, the carbon deposition, the degree of electrodes polarization, the cost and effectiveness of the system. The paper presents experimental studies on the basis of which a mathematical model of the reforming process was built. Furthermore, a numerical analysis of the influence of the boundary conditions and process parameters on the distribution of temperature field in the reactor during the steam reforming reaction of methane has been carried out.

Keywords: methane/steam reforming, kinetics of chemical reactions, porous material, numerical simulations

DOI: 10.7862/rm.2014.5

Otrzymano/received: 15.05.2014

Zaakceptowano/accepted: 7.06.2014