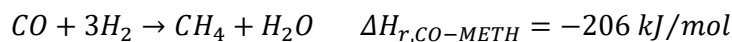


## Project 2023: Non-isotherme reactoren in steady-state

6 december 2023

**Correcties staan in het rood.**

CO<sub>2</sub> methanatie over nikkel katalysatoren is een 'hot' topic voor de decarbonisatie van onze maatschappij. Voor deze reactie zijn er al heel wat mechanismes voorgesteld met bijhorende kinetische reactievergelijkingen. Twee paden voor CH<sub>4</sub> vorming zijn voorgesteld: directe methanatie of door middel van CO vorming via de water-gas shift reactie gevolgd door CO methanatie. Hier zullen we dit tweede pad onderzoeken:



In de literatuur zijn volgende reactievergelijkingen voorgesteld voor deze twee reacties:

$$r'_{\text{CO,METH},18\%Ni} = \frac{-k_{1,Klose} K_C K_{H_2}^2 p_{CO}^{0.5} p_{H_2}}{(1 + K_C p_{CO}^{0.5} + K_H p_{H_2}^{0.5})^3} + \frac{k_{1,Klose} K_C K_{H_2}^2 \left( \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}}{p_{CO}^{0.5} p_{H_2}^2} \right) \left( \frac{1}{K_{METH}} \right)}{(1 + K_C p_{CO}^{0.5} + K_H p_{H_2}^{0.5})^3}$$

$$r'_{\text{CO,METH},50\%Ni} = \frac{-k_{1,Zhang} K_C K_{H_2}^2 p_{CO}^{0.5} p_{H_2}}{(1 + K_C p_{CO}^{0.5} + K_H p_{H_2}^{0.5})^3} + \frac{k_{1,Zhang} K_C K_{H_2}^2 \left( \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}}{p_{CO}^{0.5} p_{H_2}^2} \right) \left( \frac{1}{K_{METH}} \right)}{(1 + K_C p_{CO}^{0.5} + K_H p_{H_2}^{0.5})^3}$$

$$r'_{WGS} = \frac{\frac{k_2}{p_{H_2}} (p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{WGS}})}{\left( 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2}$$

Met  $p_i$ , de partiële druk van species  $i$  [bar], en  $r'_j$  de reactiesnelheid van reactie  $j$  [mol/kg<sub>cat</sub>·s].

De twee verschillende vergelijkingen voor CO methanatie zijn voor 2 verschillende katalysatoren, i.e., met 18 wt.% Ni (Klose) en 50 wt.% Ni (Zhang). Volgende vergelijkingen zijn nodig om de snelheidsconstanten ( $k_j$ ) en evenwichtsconstanten ( $K_n$ ) bij verschillende temperaturen te berekenen:

$$k_j = k_j^0 \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) \text{ met } j = \text{reactie}$$

$$K_n = K_n^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_n}{RT}\right) \text{ met } n = \text{component (C, CO}_2, \text{H}_2, \dots)$$

$$K_{METH} = \exp\left(\frac{26830}{T} - 30.114\right)$$

$$K_{WGS} = \exp\left(\frac{4400}{T} - 4.036\right)$$

$k_{1,Klose}^0$	$(4.8/3.6) \cdot 10^9$	mol/(kg <sub>cat</sub> · s)
$k_{1,Zhang}^0$	$(7.0/3.6) \cdot 10^9$	mol/(kg <sub>cat</sub> · s)
$E_1$	103 000	J/mol
$k_2^0$	$(7.83/3.6) \cdot 10^6$	mol/(kg <sub>cat</sub> · s)
$E_2$	62 000	J/mol
$K_C^0$	$5.8 \cdot 10^{-4}$	1/bar <sup>0.5</sup>
$\Delta H_C$	-42 000	J/mol
$K_H^0$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	1/bar <sup>0.5</sup>
$\Delta H_H$	-16 000	J/mol
$K_{CO}^0$	$8.23 \cdot 10^{-5}$	1/bar
$\Delta H_{CO}$	-70 650	J/mol
$K_{H_2}^0$	$6.12 \cdot 10^{-9}$	1/bar
$\Delta H_{H_2}$	-82 900	J/mol
$K_{H_2O}^0$	$1.77 \cdot 10^5$	—
$\Delta H_{H_2O}$	88 680	J/mol
$K_{CH_4}^0$	$6.65 \cdot 10^{-4}$	1/bar
$\Delta H_{CH_4}$	-38 280	J/mol

De reactie wordt uitgevoerd in een isotherme propstroom reactor (PFR) met een diameter van 10 cm en een lengte van 2 m bij 20 bar en 280 °C. Er wordt een 4:1 verhouding  $H_2:CO_2$  gevoed aan de reactor bij een GHSV van  $3000\text{ h}^{-1}$ . De katalysator deeltjes hebben een diameter van 1 mm,  $\varepsilon=0.3$ , en  $\rho_{\text{cat}} = 3.95\text{ ton/m}^3$  en de katalysator met 18 wt.% Ni wordt gebruikt.

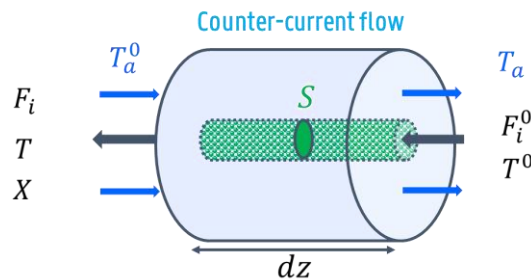
### Deelvraag 1:

Pas de python code aan om de reactor isotherm te laten werken. Plot de stromen in mol/s in functie van de reactor lengte. Bereken de conversie en selectiviteit aan het einde van de reactor. Plot de drukval. Hoeveel kg katalysator wordt er gebruikt?

### Deelvraag 2:

Per groep van twee personen, ga je naar de begeleiders (Konstantijn en Lennert). Zij zullen jullie 2-3 extra vragen geven. Schrijf een verslag van 1-2 pagina's over deelvraag 1 en de bijvragen in deelvraag 2. **Dit verslag moet samen met de python code ingediend worden uiterlijk op 18 december om 12 uur (middag).** Het is voldoende om de laatste versie van je python code door te sturen, je moet niet de code voor elke deelvraag apart doorsturen. Je mag dit verslag en de code naar [Konstantijn.Rommens@UGent.be](mailto:Konstantijn.Rommens@UGent.be) en [Lennert.Doooghe@UGent.be](mailto:Lennert.Doooghe@UGent.be) doorsturen.

Informatie voor het modelleren van de PFR reactor:



$$\frac{dF_i}{dV} = r_i = r'_i \rho_{bed}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua(T_a - T) - \sum \Delta H_{rx,j} r_j}{\sum F_i C_{p,i}}$$

$$\frac{dT_a}{dA} = \pm \frac{U \cdot (T - T_a)}{\dot{m}_c C_{p,c}},$$

met + = meestroom en - = tegenstroom

$$\frac{dP}{dz} = \frac{150\mu(1-\varepsilon)^2 u_0}{\varepsilon^3 d_p^2} + \frac{1.75(1-\varepsilon)\rho u_0^2}{\varepsilon^3 d_p}$$

$\mu$  = dynamische viscositeit [Pa.s]

$\varepsilon$  = bed porositeit [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]

$u_0$  = gas snelheid [m/s]

$\rho$  = gas dichtheid [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

$d_p$  = katalysator diameter [m]

**Bijvragen deelvraag 2:**

1. Kokend water als koelvloeistof
  - a. Veranderingen aan code doen.
  - b. Water is bij een druk van 55 bar, zodat het kookt bij 270 °C, gebruik  $T_{a,in} = 270$  °C
  - c. Behoud initiële waarden en gebruik  $U = 650$  W/(m<sup>2</sup>K).
  - d. Wordt het minimaal temperatuurverschil (tussen reactorgas en de koelvloeistof) van 10 °C gerespecteerd en wat is de maximum temperatuur in het katalysatorbed? Plot de T van het bed en de koelvloeistof.
  - e. Bereken de vereiste Q om de reactor te koelen.
  - f. Plot de gascompositie in de reactor. Leg uit waarom CO wordt gevormd in het begin van de reactor?
2. Koelvloeistof
  - a. Veranderingen aan code doen.
  - b. Gebruik  $T_{a,in} = 270$  °C en gebruik 0.1 kg/s voor de koelvloeistof (meestroom).
  - c. Behoud initiële waarden en gebruik  $U = 650$  W/(m<sup>2</sup>K).
  - d. Wordt het minimaal temperatuurverschil (tussen reactorgas en de koelvloeistof) van 10 °C gerespecteerd en wat is de maximum temperatuur in het katalysatorbed? Plot de T van het bed en de koelvloeistof.
  - e. Bereken de vereiste Q om de reactor te koelen.
  - f. Plot de gascompositie in de reactor. Leg uit waarom CO wordt gevormd in het begin van de reactor?

Gebruik voor volgende situaties altijd de basis situatie in bijvraag 1 of 2.

3. Sensitiviteitsanalyse op U.
  - a. Wat gebeurt er als  $U = 0$  W/(m<sup>2</sup>K) en wat als je U oneindig groot zou maken?
  - b. Zet  $U = 100$ ,  $U = 300$ ,  $U = 1000$  en  $U = 2000$  W/(m<sup>2</sup>K). Bespreek.
4. Wat gebeurt er bij een hogere drukval, als je de katalysator vervangt of de temperatuur verhoogt?
  - a. Verhoog de drukval en bespreek.
  - b. Verander naar de 50 wt.% katalysator bij 350 °C en bespreek bij de originele drukval.
  - c. Wat gebeurt er als je de temperatuur verhoogt tot 350 °C bij de 18 wt.% katalysator?
5. Varieer de temperatuur en stroomsnelheid van de koelvloeistof.
  - a. Verlaag de stroomsnelheid van de koelvloeistof naar 0.01 kg/s en verhoog naar 1 kg/s. Verklaar het verschil.
  - b. Verlaag de temperatuur van de koelvloeistof naar 200 °C. Wat gebeurt er?
6. Varieer de GHSV.
  - a. Wat gebeurt er als je de GHSV varieert (500, 1000, 10000 h<sup>-1</sup>)?
7. Meestroom vs. tegenstroom en verhoogde warmtecapaciteit.
  - a. Wat gebeurt er als je van meestroom naar tegenstroom verandert? Wat zou je kiezen? Hou er rekening mee dat de inlaat temperatuur van de koelvloeistof nu je uitgaande temperatuur is.
  - b. Gebruik nu een koelvloeistof met een warmtecapaciteit die 4 keer zo hoog is als die van water. Wat gebeurt er?
8. Gebruik een andere voeding (behoud de H<sub>2</sub>:C ratio van 4:1).
  - a. Methanatie wordt vaak gebruikt bij biomassa upgrading, wat als je een 50/50 mengsel van CH<sub>4</sub> en CO<sub>2</sub> gebruikt. Hoe kan je de selectiviteit naar CH<sub>4</sub> verhogen?

- b. Wat als 50% van je voeding CO in plaats van CO<sub>2</sub> is, i.e., H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>:CO = 8:1:1?