

University of Groningen

Catalytic Methane Combustion in Microreactors

He, Li

DOI:
[10.33612/diss.131751231](https://doi.org/10.33612/diss.131751231)

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2020

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):
He, L. (2020). *Catalytic Methane Combustion in Microreactors*. University of Groningen.
<https://doi.org/10.33612/diss.131751231>

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

De belangrijkste conclusies in dit werk worden als volgt samengevat.

In Hoofdstuk 2 is een uitgebreid literatuuroverzicht van CMC gepresenteerd, inclusief de verschillende katalysatortypes, reactiemechanismen en kinetiek, reactiecondities (bijv. Het effect van temperatuur, ruimtesnelheid, molaire verhouding zuurstof tot methaan, aardgassamenstelling, bedrijfsdruk) en verschillende toegepaste reactoren (bv. fix-bed, wall-coated, membraan, wervelbed), wat een uitgebreide referentie biedt voor het vervolgonderzoek op dit gebied.

In Hoofdstuk 3 zijn de stabiliteit en adhesie van washcoated Pt / γ -Al₂O₃ katalysator onderzocht in een multikanaals microreactor. Een beste hechting van de γ -Al₂O₃-laag kan worden verkregen door het geschikte bindmiddel te kiezen (bijv. PVA met 3-5 gew.% En MW van 57.000 - 186.000), initiële γ -Al₂O₃ deeltjesgrootte (3 μ m) en pH-waarde (pH=3.5), om voldoende waterstofbruggen te vormen met het goed gedispergeerde aluminiumoxide. Bovendien vertoonde de FeCrAlloy die als microreactor-substraat werd gebruikt een betere hechting voor zowel rechthoekige als ronde kanalen dan 316L roestvrij staal. De washcoated Pt / γ -Al₂O₃-katalysator werd verder gerealiseerd in de parallelle multikanaals microreactor voor CMC-tests volgens de hierboven geïdentificeerde geoptimaliseerde coatingprocedure. Gebleken is dat de werktemperatuur de grotere invloed heeft op de methaanomzetting vergeleken met die van het gasdebiet en de O₂/CH₄ molaire verhouding. De gunstige dekking van het geadsorbeerde methaan en zuurstof over het katalysatoroppervlak is essentieel om een gewenste methaanomzetting te verkrijgen. Bovendien kwam er meer reactiewarmte vrij uit de reactie bij een hoger debiet, waardoor een duidelijke temperatuurstijging langs de microreactor ontstond. Evenzo werd de microreactortemperatuur verhoogd met toenemende O₂/CH₄ molaire verhouding. Het temperatuurprofiel langs de meerkanaals microreactor is in lijn met de daarin verkregen methaanomzetting.

In Hoofdstuk 4 werd de CMC uitgevoerd in de enkellaagse en meerlagige washcoated Pt/ γ -Al₂O₃-katalysatoren afgezet in de capillaire microreactoren. In het meerlagensysteem zijn twee verschillende gevallen getest. In geval 1 werd het totale gewicht van Pt in de catalyst in het meerlagensysteem theoretisch hetzelfde gehouden als dat van het enkellaagssysteem. In geval 2 werd de theoretische Pt-belasting in het meerlaags systeem identiek gehouden aan het respectievelijke enkellaags systeem. Aangenomen mag worden dat de laagdikte in beide

gevallen evenredig toeneemt met het aantal lagen. De invloeden van de bedrijfsomstandigheden (bijv. De reactietemperatuur, molaire verhouding van zuurstof tot methaan en totale stroomsnelheid) evenals het Pt-gewicht en de belasting werden onderzocht. In het enkellaagse katalysatorsysteem kon een beste methaanomzetting van 95,17% worden verkregen onder 500 °C bij een totale stroomsnelheid van 30 ml min⁻¹ en een molaire verhouding van zuurstof tot methaan (Φ) = 2. De methaanomzetting vertoonde een opmerkelijke toename met de toenemende Pt-belasting of -massa, en het light-off-fenomeen begon op te treden boven 400 °C. Het verschil in de toename van de methaanomzetting had de neiging te vertragen met de toename van de Pt-belasting, mogelijk veroorzaakt door de meer significante interne diffusielimiet in de coating gezien de verhoogde intrinsieke kinetische snelheid. Een lagere methaanomzetting werd verkregen bij $\Phi = 5$ dan bij $\Phi = 2$ in het light-off-experiment vanwege de competitieve adsorptie van de reactanten. De afname van de methaanomzetting heeft de neiging te vertragen bij voldoende hoge stroomsnelheden, wat zou kunnen worden toegeschreven aan de verbeterde externe massaoverdracht die de verminderde omzetting daarin compenseerde. In het meerlaags systeem in geval 1 leverde het dubbellaagse katalysatorsysteem een lagere methaanomzetting op bij $\Phi = 2$ en 5 dan die van het overeenkomstige enkellaags systeem bij verder identieke werkomstandigheden. Dit wordt mogelijk veroorzaakt door de grotere interne diffusieweerstand in dikkere coatinglagen. Als het gaat om case 2, leverden de dubbellaagse en drielaagse katalysatorsystemen over het algemeen een hogere methaanconversie op bij $\Phi = 2$ en 5 dan die van het respectievelijke enkellaags systeem, wat de (actieve) deelname van alle coatinglagen aangeeft (in plaats daarvan van de bovenste laag alleen) in de reactie. Een andere implicatie is dat in geval 2 de reactiesnelheid meer beperkt werd door de hoeveelheid katalysator dan door de interne diffusie. De methaanomzetting is echter vrijwel identiek tussen de enkellaagse en dubbellaagse en dubbellaagse (geval 2) systemen bij $\Phi = 1$ in het gehele temperatuurbereik (350 - 500 °C), omdat de reactiesnelheid voornamelijk wordt beperkt door de onvoldoende zuurstoftoevoer.

In Hoofdstuk 5 werd de rechte microreactor met parallelle kanalen (Reactor # 1) afgezet met Pt/ γ -Al₂O₃-katalysator eerst onderzocht op de CMC. De geoptimaliseerde specifieke katalysatorbelading van 57,6 g m⁻² leverde een beste methaanomzetting op. Een duidelijke afname in de methaanomzetting met hogere of lagere specifieke katalysatorbeladingen zou kunnen worden verklaard door respectievelijk de verhoogde interne diffusieweerstand in dikkere coatings of en het ontbreken van voldoende actieve plaatsen in dunnere coatings. Een hogere methaanomzetting zou kunnen worden verkregen door de boomachtige structuur te

gebruiken als de afvoerproductcollector in plaats van als de inlaatvloeistofverdeler, vooral bij hoge stroomsnelheden. Dit zou kunnen worden verklaard door de hogere locale bij de inlaat en uitlaat van het reactie-microkanaal, wat gunstig is voor een meer uniforme vloeistofverdeling daarin. Vervolgens is de CMC uitgevoerd in andere plaatvormige microreactoren met verschillende interne kanaalconfiguraties gecoat met Pt/ γ -Al₂O₃-katalysator, inclusief holtemicroreactor (Reactor # 2), dubbele serpentinekanaal-microreactor (Reactor # 3), belemmerde rechte kanaal-microreactor (Reactor # 4), microreactor met mazen (Reactor # 5) en vasculaire microreactor (Reactor # 6). De microreactor met dubbel serpentinekanaal heeft de hoogste methaanconversie laten zien, wat te wijten zou kunnen zijn aan de juiste dekking van het coatingoppervlak en een relatief lange verblijftijd. Bovendien zou een verbeterde gasmenging in de serpentine microkanalen kunnen resulteren in een verbeterde externe massaoverdracht en dus kunnen bijdragen aan een hogere methaanomzetting. Integendeel, de microreactor met mazen vertoonde de laagste methaanomzetting, waarschijnlijk als gevolg van de divergerende stroming in het stroomcircuit. Dit heeft waarschijnlijk geresulteerd in een niet-uniforme stroomverdeling en / of iets bredere verblijftijdverdeling en daarmee de laagste methaanomzetting. De resultaten met betrekking tot de invloed van de reactietemperatuur, molaire verhouding van O₂: CH₄ en totale stroomsnelheid in deze microreactoren komen over het algemeen overeen met die waargenomen in Hoofdstuk 4.

