

Ni/ -Al₂O₃ 催化剂上甲烷水蒸气重整本征动力学

王金刚 杨立英 刘 辉 李成岳*

(北京化工大学可控化学反应科学与技术教育部重点实验室, 北京 100029)

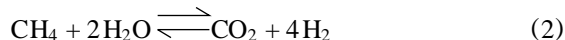
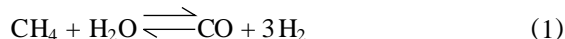
摘要: 在消除扩散影响的条件下,在装填工业 Ni/ -Al₂O₃ 催化剂的微分反应器内进行了甲烷水蒸气重整的本征动力学研究。实验证明在低产物浓度时 H₂,CO 和 CO₂ 为主要产物,且两者的生成速率均与 CH₄ 分压成正比,同时 CO 的生成速率与 CO₂ 分压成正比关系,而 CO₂ 的生成速率与 H₂O 分压成正比关系。考虑了 5 种可能的模型推导了本征动力学方程,通过参数估计和模型比较确定了比较满意的甲烷水蒸气重整本征动力学方程。

关键词: 本征动力学;热力学;甲烷水蒸气重整;镍催化剂

中图分类号: TQ032

天然气作为一种清洁能源,越来越受到广泛的重视。制合成气是间接利用天然气的重要步骤,也是天然气制氢的基础^[1]。天然气中 95% 左右是 CH₄。制合成气的工艺主要有以下几种:甲烷水蒸气重整、甲烷非催化部分氧化、联合重整和自热重整^[2]。

在固体催化剂上进行甲烷水蒸气重整制合成气是成熟的工业过程。过程设计、工况模拟和优化需要本征动力学信息。自 20 世纪 30 年代起就有许多人在这方面开展研究,陆续发表了很多报告^[3-7]。水蒸气重整是一个相当复杂的反应,同时涉及到几个平行反应和连串反应。体系主要含有五个参与反应的组分,即 CH₄,H₂O,CO,CO₂ 和 H₂,组成这些组分的元素为 3 种(C,H 及 O)。按照复杂反应体系计量学独立性分析,该体系独立反应数为 2,反应系统的动力学特性一般仅能由两个独立的反应方程来描述。通常可以导出下列两个计量方程



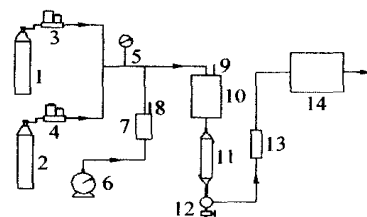
由于所研究催化剂的组成、制备方法不同,以及所涉及的实验温度和压力变化范围较大,文献[3-11]中就甲烷水蒸气重整反应,提出了一系列基于不同机理的动力学方程。

报道的动力学方程可分为两类:(一)仅涉及到 CH₄ 转化为 H₂,CO 或 CO₂ 的 CH₄ 的消耗速率^[3-5]; (二)通过取得产物 CO 和 CO₂ 分布的信息导出各自生成速率的方程^[6-10]。Xu 和 Froment^[8]运用 LHW-HW 方法推导出了速率方程。该方法是假定 3 个控制步骤的 13 步反应的机理模型。M. A. Soliman 等^[9]和 Kaihu Hou 等^[10]参照 Froment 的机理模型对不同的催化剂进行了研究。从工业反应器设计、模拟和优化角度考虑,应该在所需要的产品分布范围内来确定详尽的产品组成和操作条件的关系,因此第二类动力学速率方程更有用。本课题研究了商用 Ni/ -Al₂O₃ 催化剂上甲烷水蒸气重整的本征动力学,并提出了第二类动力学方程。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置流程如图 1 所示。该装置由以下部分



1—H₂ 和 CH₄ 混合气钢瓶;2—H₂ 钢瓶;3,4—质量流量计;5—压力表;6—计量泵;7—汽化器;8,9—热电偶;10—反应器;11—冷凝器;12—气液分离器;13—干燥器;14—色谱仪。

图 1 本征动力学实验流程示意图

Fig. 1 Experimental set-up used for intrinsic kinetic investigation

收稿日期: 2004-03-25

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20136010)

第一作者: 男,1975 年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: licy@mail.buct.edu.cn

组成:

(1) 进料部分 CH₄ 和 H₂ 的混合气和 H₂ 两股进料,混合气体是按一定比例预先配好的,分别由质量流量控制器(MFC)来测量和控制进料量。去离子水由微型计量泵注入汽化器,汽化后与 CH₄ 和 H₂ 混合。混合气体经由有加热带伴温的管路进入反应器。

(2) 反应部分 采用内径为 $\phi 6$ mm,长 30 cm 的微型不锈钢反应器,外边用电炉加热,反应器内装 $\phi 3$ mm 的同轴热电偶套管,将预先标定过的热电偶插入其中测定催化剂床层温度。实验在常压下操作。从反应器流出的气体经冷凝器,其中未反应的水蒸气在此被冷凝下来。不凝气从分离器流出并经硅胶干燥器进一步将残余水蒸气除去,进入色谱柱。尾气量由皂沫流量计计量。

(3) 分析部分 利用 GC4000A 型气相色谱仪的热导池检测器(氦气作载气)检测尾气组成,定量方法为绝对校正因子面积归一法。由于各组分的校正因子相差较大需要经常校正。色谱柱内装 TDX-01。

1.2 实验气体

CH₄ 和 He 由北京氩普气体工业有限公司提供,纯度分别为 99.9% 和 99.995%。N₂ 为高纯氮, H₂ 为普氢。标定分析系统的标准气体混合物组成为:CH₄, CO, CO₂ 和 H₂ 的体积分数分别为 35.10%, 5.02%, 10.00% 和 49.88%。

1.3 催化剂及其预处理

实验催化剂是由某化肥厂提供的 ICI 公司的 Ni/ -Al₂O₃ 商品催化剂。该催化剂颗粒为圆形断面上有 7 个圆柱形孔道的球形颗粒(图 2 所示)。原粒



图 2 催化剂圆断面图

Fig. 2 Cross section of catalyst pellet

度的催化剂被破碎筛分后,取粒径为 0.15 ~ 0.18 mm 的催化剂颗粒进行实验。催化剂按表 1 进行还原,空速为 18 000 h⁻¹ 左右。在氢气氛围中降至反应温度,然后注入水蒸气,当观测到冷凝器中有水滴生成,才能通入 CH₄ 或 CH₄ 与 H₂ 的混合气。催化剂用 3 倍相同粒度的石英砂稀释,以控制单位床层容积的热效应,基本消除反应器的轴向和径向温度梯度,满足等温反应的要求。

表 1 催化剂的还原条件

温度/ K	还原气体	升温速率/ (K/ min)	所需时间/ min
室温 ~ 673	N ₂	3	125
673	N ₂	3	60
673	H ₂	0	120
673 ~ 873	H ₂	2.5	80
873	H ₂	0	240

1.4 空白试验

在不锈钢反应器内装石英砂作为惰性填料,在 873 K(实验最高温度)下进行空白试验,未检测到甲烷转化。同时收集冷凝器中的液态水,经计量,平衡误差在 5% 以内,表明石英和不锈钢材料对反应无影响。

1.5 预备实验

在正式实验之前,通过预备实验找出催化剂活性能够保持稳定,同时消除了内外扩散影响的条件。

图 3 表示常压下,反应温度 823 K, $W/ F_{CH_4} = 0.46$ (g · h) / mol, H₂O 和 CH₄ 的摩尔比为 3 比 1,催化剂粒径为 0.125 ~ 0.15 mm 时,甲烷转化率随时间变化的趋势,这表明催化剂迅速失活,在此条件下进行动力学实验的数据是不能接受。为了防止这种现象发生,将产物之一 H₂ 加到原料气中通过逐渐地增加进料中 H₂ 与 CH₄ 的摩尔比来决定一个适宜的比例(大约为 1 : 1 左右)。在靠近这个比例下,其它反应条件,如温度、H₂O 与 CH₄ 摩尔比可以在一个较大范围内变化。实际工业生产中,除靠近反应器进口的一小段外,大部分反应也是在富氢条件下进行。

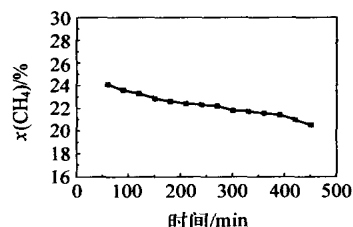
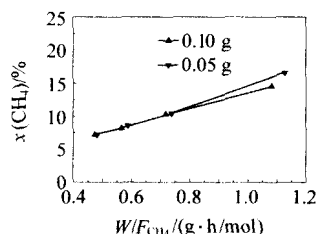


图 3 甲烷和水蒸气反应时催化剂的稳定性

Fig. 3 Variation of catalyst activity with time

对于气-固反应,本征动力学性能的测定要求首先消除内外扩散的影响^[12]。为此,考察在 873 K 和不同质量催化剂(粒径 0.3 ~ 0.45 mm)装填量下,甲烷转化率与 W/ F_{CH_4} 之间的对应关系,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,当 $W/ F_{CH_4} = 0.7$ (g · h) /

mol 时,分别对应于催化剂装填量 0.1 和 0.05 g 的两条线已经重合,这说明在满足这一条件时外扩散的影响已消除。



原料组成摩尔比为: $n(\text{H}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CH}_4) = 0.95 : 5.5 : 1$

图 4 外扩散检验结果

Fig. 4 External diffusion test of catalyst particles

在排除外扩散的基础上,以相同的原料组成,在 $W/F_{\text{CH}_4} = 0.46 (\text{g} \cdot \text{h} / \text{mol})$ 考察了催化剂粒度对转化率的影响,如图 5 所示。当催化剂的粒径小于或等于 0.18 mm 时,内扩散已消除。

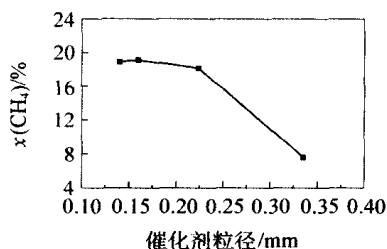


图 5 内扩散检验结果

Fig. 5 Internal diffusion test of catalyst particles

1.6 动力学实验

新鲜催化剂活性相对较高,反应进行 270 min 以后开始采集数据。每个实验点平行采集 4~6 个数据。实验是在常压下,于 748~823 K 的反应温度变化范围内进行。原料气中水蒸气与甲烷摩尔比为 3.5~5.5; H_2 与 CH_4 摩尔比分别为 0.95 和 1.02; W/F_{CH_4} 为 0.328~0.519 ($\text{g} \cdot \text{h} / \text{mol}$); 催化剂装填量约 0.05 g。具体实验条件和部分数据已列在表 2 中。

2 实验结果

2.1 数据处理

即使在常压下反应,总压也沿反应器床层下降。反应系统的压力可用下面的公式得出^[9]

$$p_T = p_1 - (p_1 - p_2) \times Y/L \quad (3)$$

由于动力学数据是根据反应体系的分压来关联,因此,还需将干气组成换算成湿基组成,结果如式(4~7)。尾气中的水含量未利用色谱仪进行分

析,而是通过水平衡计算得到的。

尾气中各组分的分压为

$$p(\text{CH}_4) = \frac{(1-x)}{1+x+2} p_T \quad (4)$$

$$p(\text{CO}) = \frac{a}{1+x+2} p_T \quad (5)$$

$$p(\text{CO}_2) = \frac{b}{1+x+2} p_T \quad (6)$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{x-(a+2b)}{1+x+2} p_T \quad (7)$$

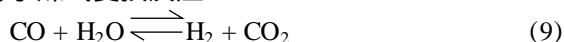
由于本实验采用微分反应器故可通过尾气组成和流量以及催化剂装填量直接计算出反应速率。除个别点外,甲烷转化率低于 10%。这里分别计算出了 CO 和 CO_2 的生成速率 $r(\text{CO})$ 及 $r(\text{CO}_2)$ 。计算公式为

$$r_A = \frac{F_0}{W} C_A \quad (8)$$

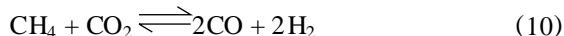
2.2 实验结果

按上述方法处理实验数据并将结果列于表 2。利用表 2 中的数据即可进行动力学模型筛选。

文献中,关于甲烷水蒸气重整反应这一复杂体系的反应途径一般认为可分为三类:(一)甲烷与水蒸气反应同时生成 CO 与 CO_2 和 H_2 ,即反应属于平行反应,如化学方程式(1)及(2);(二)甲烷与水蒸气反应首先生成 CO 及 H_2 。然后生成的 CO 与水蒸气进行水煤气变换反应



按照这一动力学途径生成 CO_2 和 H_2 即属于连串反应。其过程可以用反应式(1)及(13)表示;(三)甲烷与水蒸气首先生成 CO_2 和 H_2 ,然后生成的 CO_2 和 H_2 反应生成 CO 即按(13)式的逆反应进行,也可能是 CO_2 和 CH_4 反应生成 CO ,即



概括地说,是首先生成 CO_2 还是 CO ,抑或是两者同时生成。这表示五类不同的反应动力学途径,并考虑每种途径的逆反应。

根据表 2 中的数据,对各种模型的不同形式,分别进行检验。计算结果表明采用连串反应来处理,较为满意。

其中,速率常数符合 Arrhenius 形式,即

$$k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (11)$$

用于参数优化的目标函数定义为相对偏差的平方和,即

$$F = \sum_i^n [(r_i - r_{ci}) / r_i]^2 \quad (12)$$

表 2 甲烷水蒸气重整本征动力学部分实验数据与计算结果

Table 2 Experimental data and results calculated of intrinsic kinetics of methane steam reforming

温度 / K	反应组分的分压/ kPa					反应速率 ×10 ² / (mol/ h · g)		(13) 式的 平衡常数	平衡 温距 / K
	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O				
						CO	CO ₂		
748.3	16.18	0.015	0.34	17.09	94.89	0.177	4.08	4.08	-22
748.3	25.10	0.039	0.47	22.71	76.77	0.354	4.31	3.56	-40
763.9	16.15	0.037	0.78	18.88	89.66	0.426	8.99	4.44	4
763.8	19.57	0.060	0.78	22.02	78.56	0.571	7.45	3.64	-12
778.2	17.46	0.080	0.94	21.27	83.25	0.905	11.6	3.00	-14
778.8	14.96	0.040	0.83	18.99	87.68	0.591	11.9	3.49	11
793.3	17.88	0.109	1.05	22.46	75.50	1.280	12.3	2.87	-27
793.4	19.51	0.144	1.16	24.62	69.57	1.480	11.9	2.85	-28
808.2	14.38	0.109	1.36	21.61	86.54	1.520	19.1	3.12	1
808.4	17.31	0.178	1.46	25.67	75.40	2.070	16.9	2.79	-15
808.3	19.26	0.276	2.20	31.47	72.80	2.750	21.9	3.45	16
808.2	22.57	0.434	2.51	36.90	60.08	3.650	21.1	3.55	19
823.2	21.80	0.477	2.38	36.07	60.77	5.890	29.4	2.96	8
823.4	14.87	0.344	3.16	30.91	91.21	4.080	37.5	3.11	16

运用 Marquardt 方法回归方程得

$$r(\text{CO}) = 2.159 \times 10^8 \exp\left[-\frac{174.686}{RT}\right] p^{0.99} (\text{CH}_4) p^{0.50} (\text{CO}_2) \left[1 - \frac{p^2(\text{CO}) p^2(\text{H}_2)}{K_{p_{10}} p(\text{CH}_4) p(\text{CO}_2)}\right] \quad (13)$$

$$r(\text{CO}_2) = 4.734 \times 10^6 \exp\left[-\frac{149.892}{RT}\right] p^{0.70} (\text{CH}_4) p^{0.78} (\text{H}_2\text{O}) \left[1 - \frac{p(\text{CO}_2) p^4(\text{H}_2)}{K_{p_2} p(\text{CH}_4) (p^2(\text{H}_2\text{O}))}\right] \quad (14)$$

(13) 式及(14)式的幂指数系根据实验数据优选

出的最佳值。其中 K_{p_2} 和 $K_{p_{10}}$ 为反应(2)及(10)的平衡常数。由于甲烷的消耗速率等于 CO 的生成速率与 CO₂ 生成速率之和,即

$$r(\text{CH}_4) = r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2) \quad (15)$$

对参数进行统计检验,结果见表 3。一般认为当 $\lambda^2 > 0.9$, $F > 10 F$ 时模型是适宜的^[7,11]。统计检验表明可用式(13)和式(14)计算 Ni/ -Al₂O₃ 催化剂上甲烷水蒸气重整反应体系的本征速率。

表 3 模型参数统计检验

Table 3 F-test of intrinsic kinetic models

	N	M	U	Q	L _{yy}	λ^2	F _{M,N-M-1}	F _{0.05}	F _{0.01}
方程(17)	28	4	0.01594	1.46846 × 10 ⁻⁴	0.01609	0.97860	624.2	2.78	4.22
方程(18)	28	4	0.94197	0.01877	0.96075	0.92289	288.6	2.78	4.22

3 讨论

上面采用连串反应途径来处理甲烷水蒸气重整反应的动力学数据,得到了(13)及(14)式两个动力学方程。(13)式表明,一氧化碳的生成速率与 CH₄ 的分压和 CO₂ 的分压有关,说明 CO 的生成主要沿(10)式反应途径生成的。而二氧化碳的生成速率与 CH₄ 和 H₂O 的分压有关,说明 CO₂ 的生成沿反应途径(2)。

由于水碳比很大,即水蒸气大量过剩。从产物的选择性来看,所做实验范围内,CO₂ 的选择性很高,即产物中 CO₂ 的量远大于 CO 的量。对于 CO 的生成可能(1)式也有作用,但产量很低,可能由于

加入大量产物 H₂ 使式(1)平衡向左移动。CO₂ 主要是(2)式生成,即使由于生成的 CO 消耗一部分 CO₂,由于量相对较少而只与甲烷和水蒸气分压有关,同样可以理解。上述幂函数形式的动力学方程仍然不能提供反应机理的真实信息,属于半经验半理论模型。但这种方程形式简单,模型参数较少,直观明了。

大多数研究者针对镍催化剂上甲烷水蒸气重整反应动力学研究得出的活化能存在着较大的差异。李绍芬等^[6-7]给出甲烷的消耗速率方程的活化能比较,提供的数值为 66.0 ~ 213.2 kJ/mol。文献^[6-7]得出 CO 生成速率的活化能分别为 151.3 kJ/mol 和 188.5 kJ/mol,CO₂ 的生成速率的活化能分别为

78.5 kJ/mol 和 136.0 kJ/mol。

本文测得的数值为 174.7 kJ/mol (对 CO 生成速率) 及 149.9 kJ/mol (对 CO₂ 生成速率), 与文献值是相近的。

甲烷水蒸气重整反应过程中, 水煤气变换是否达到平衡, 一直存在争议。已发表的水煤气变换反应的平衡常数数值很不一致^[6]。根据文献[13]中给定的原始热力学数据用 Van't Hoff 方程计算(1)式及(2)式的平衡常数如(16)式及(17)式。因为, (2) - (1) = (9), 所以水煤气变换反应(9)式的平衡常数数值亦可标出, 如表 4 所示。

$$\ln K_1 = -22851.7/T + 7.68186 \ln T - 4.16538 \times 10^{-3} T + 0.358041 \times 10^{-6} T^2 - 23.2469 \quad (16)$$

$$\ln K_2 = -17855.4/T + 7.43325 \ln T - 2.69605 \times 10^{-3} T + 0.12986 \times 10^{-6} T^2 - 27.6730 \quad (17)$$

表 4 水煤气变换反应的平衡常数

Table 4 Equilibrium constants of water gas shift reaction

温度/ K	平衡常数
475	4.84
490	4.30
505	3.84
520	3.44
535	3.10
550	2.80

为衡量反应器出口组成与平衡的接近程度, 工程上采用平衡温距 T 的概念来判别^[5], 其定义为

$$T = T - T_P \quad (25)$$

当反应达到平衡时, $T = 0$; $T > 0$ 反应未平衡; $T < 0$ 反应逆向进行, 即进行逆水煤气变换反应。表 2 也给出了水煤气变换反应的平衡温距值。从表 2 中可以看出平衡温距 T 有正有负, 说明在反应过程中水煤气反应在平衡点附近摆动, 即有时进行正反应有时进行逆变换反应。

4 结论

甲烷水蒸气转化反应采用连串反应的模型得出的半经验半理论方程是适合的, 亦即反应首先主要生成 CO₂, 然后 CO₂ 和 CH₄ 反应来生成 CO。

在常压下及温度范围为 748 ~ 823 K, H₂O 与 CH₄ 摩尔比为 3.5 ~ 5.5, $W/F_{CH_4} = 0.328 \sim 0.519$ (g·h/mol) 的条件下, 在 Ni/ -Al₂O₃ 催化剂上, 甲烷水蒸气重整反应的动力学可分别用 CO 的生成速率

方程(13)及 CO₂ 的生成速率方程(14)来表示。如果工业反应器中装填该种大颗粒的催化剂, 可以结合单颗粒催化剂的微分热、质衡算和传递特性建立催化剂的反应/扩散模型, 进而建立反应器模型, 并对其操作性能进行模拟。考虑到工业反应器通常压力为 3 ~ 4 MPa, 应当用真实气体的逸度来代替压力。

符号说明

- a —— CH₄ 转化成 CO 的摩尔分数
- b —— CH₄ 转化成 CO₂ 的摩尔分数
- C_A —— 反应器出口 CO 或 CO₂ 的摩尔分数
- E —— 活化能, kJ/mol
- F —— 方差检验值
- F_O —— 尾气干基的摩尔流量, mol/h
- F_{CH_4} —— CH₄ 在反应进口的摩尔流量, mol/h
- K_{P_i} —— 反应(i)用分压表示的平衡常数
- k_1 —— CO 生成速率常数, mol/(h·g·kPa^{1.49})
- k_{01} —— CO 生成速率指前因子, mol/(h·g·kPa^{1.49})
- k_2 —— CO₂ 生成速率常数, mol/(h·g·kPa^{1.48})
- k_{02} —— CO₂ 生成速率指前因子, mol/(h·g·kPa^{1.48})
- L —— 反应器长度, cm
- L_{yy} —— 总平方和
- M —— 自变量个数
- N —— 实验次数
- p_j —— j 组的分压, kPa
- p_T —— 反应系统的压力, kPa
- p_1 —— 反应器入口压力, kPa
- p_2 —— 反应器出口压力, kPa
- p —— 标准态压力, 100 kPa
- Q —— 残差平方和
- R —— 气体常数, J/(mol·K)
- r_i —— 反应速率实验值, mol/(h·g)
- r_{ci} —— 反应速率计算值, mol/(h·g)
- T —— 反应温度, K
- T —— 平衡温距, K
- T_P —— 与出口组成相应的平衡温度, K
- U —— 回归平方和
- W —— 催化剂装填量, g
- x —— 水碳摩尔比
- Y —— 反应器入口到催化剂装填位置的距离, cm
- CH₄ 的转化率, %
- ² —— 速率方程关联的相关因子
- B —— 化学反应方程式的计量系数代数

参 考 文 献

- [1] 黄海燕,沈志虹.天然气转化制合成气的研究[J].石油与天然气化工,2000,29(6):276-280
- [2] 李春义.稳态同位素瞬变动力学表面分析方法的建立及 Ni/Al₂O₃ 催化剂上 CH₄ 部分氧化制备合成气反应机理的研究[D].[博士学位论文].北京:石油大学,1999
- [3] 姜圣阶.合成氨工学(第一卷)[M].北京:石油化学工业出版社,1978
- [4] Kopsel R, Richter A, Meyer B. Catalyst deactivation and kinetics of methane steam reforming[J]. Chem Tech, 1980(32):460-468
- [5] 张成芳.合成氨工艺与节能[M].上海:华东化工学院出版社,1990
- [6] 李绍芬,高文新,廖 晖.甲烷水蒸气催化转化的动力学模型[J].化工学报,1981(1):51-59
- [7] 田安民,段世清,胡闻天,等.30 kg/cm² 压力下天然气转化动力学研究[J].化工学报,1977(1):51-59
- [8] Xu J, Froment G F. Methane-steam reforming, methanation and water gas shift: I. Intrinsic kinetics[J]. AIChE J,1989,35:88-96
- [9] Soliman M A, Adris A M, Al-Ubaid A S, *et al.* Intrinsic kinetics of nickel/ calcium aluminate catalyst for methane steam reforming[J]. J Chem Tech Biotechnol, 1992,55:131-138
- [10] Hou Kaihu, Ronald Hughes. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ -Al₂O₃ catalyst [J]. Chemical Engineering Journal,2001,82:311-328
- [11] 旺盛年,洪学伦,王树东,等. Cr-Zn 催化剂上甲醇水蒸气转化反应动力学:本征动力学[J].石油化工,2001,30(4):259-262
- [12] Perego C, Peratello S. Experimental methods in catalytic kinetics[J]. Catalysis Today,1999,52:133-145
- [13] 天津大学物理化学教研室.物理化学[M].北京:高等教育出版社,1992

Intrinsic kinetics of methane steam reforming over a Ni/ -Al₂O₃ catalyst

WANG Jin-gang YANG Li-ying LIU Hui LI Cheng-yue

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Experiments were carried out to study the kinetics of the methane steam reforming over a commercial Ni/ -Al₂O₃ catalyst in a differential reactor under conditions without diffusion limitation. The experiments demonstrate that both CO and CO₂ are formed as primary products. The formation rates of carbon monoxide and carbon dioxide increase with raising the partial pressures of methane, and carbon dioxide (for the formation of CO) or water gas (the formation of CO₂). Five possible reaction models were considered, and applying the method of parameter estimation and model discrimination, a set of satisfactory models of intrinsic rates for methane reforming over the catalyst used is obtained.

Key words: intrinsic kinetics; thermodynamics; methane steam reforming; nickel catalyst

(责任编辑 云志学)