

УДК 66.094.3.097.66.081.6

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА В ВОДОРОДОФИЛЬТРУЮЩЕМ МЕМБРАННОМ МОДУЛЕ С НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ И ФОЛЬГОЙ ИЗ ПАЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2022 г. В. Н. Бабак^а, *, Л. П. Диденко^а, Л. А. Семенцова^а, Ю. П. Квурт^а

^аИнститут проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия

*e-mail: tabor47@mail.ru

Поступила в редакцию 27.07.2021 г.

После доработки 08.02.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Предложена модель парового риформинга метана в каталитическом реакторе, рабочая часть которого – две цилиндрические камеры, разделенные фольговой палладиевой мембраной составов Pd, Pd–23% Ag, Pd–6% Ru, Pd–10% Ru, Pd–6% In–0.5% Ru, Pd–6% In. Верхняя камера вакуумирована, а в нижней поддерживается атмосферное давление. При равномерной подаче сырья в нижнюю камеру проблема сведена к нахождению потоков CH_4 , H_2O , CO_2 , CO и H_2 из решения системы нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Показано, что 100% конверсия метана достигается только при условии, когда отношение входных потоков водяного пара и метана больше двух. Расчеты проводили в интервале температур $700 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$ при отношениях входных потоков пар/метан, принадлежащих интервалу [2, 10]. Найдены оптимальные значения потоков сырья на входе, при которых выход водорода и конверсия метана достигают 100%. Показано, что при оптимальных расходах и фиксированной температуре максимальный поток водорода через мембрану наблюдается при минимально допустимых значениях отношений входных потоков пара и метана.

Ключевые слова: каталитический реактор, паровой риформинг метана, палладиевая фольга, оптимальные режимы

DOI: 10.31857/S0040357122030034

ВВЕДЕНИЕ

Современная экономика испытывает острую потребность в водороде из-за его широкого потребления в химической промышленности, нефтехимии, металлургии и других отраслях. Водород является экологически чистым моторным топливом, применяется в топливных элементах и т.д. [1, 2].

В настоящее время H_2 получают из природного сырья, среди которого ~50% приходится на природный газ, ~30% – на тяжелые попутные нефтяные газы, ~20% – на газификацию угля [3, 4].

Во многих процессах с использованием H_2 предъявляются высокие требования к его чистоте, поэтому получаемый различными способами водород должен подвергаться дальнейшей очистке, которую чаще всего осуществляют методом абсорбции–десорбции при переменном давлении с помощью криогенной дистилляции или селективных мембран [4, 5].

Основной промышленный способ получения H_2 – это паровой риформинг природного газа, состоящего в зависимости от месторождения из метана (~90–85% по объему) и примесей более высоких гомологов C_{2+} (этан, пропан, бутан). Так как высокую конверсию метана удается достичь только при температурах ~1000 K, то предварительно смесь превращают с помощью процесса предриформинга при более низких температурах ($\leq 700 \text{ K}$) в нормализованный газ, состоящий из метана, водорода и окислов углерода [5]. Процессы чаще всего проводят в трубчатых аппаратах, используя катализаторы. Стенки аппаратов – это водородопроводящие, высокоселективные мембранные элементы.

При паровой конверсии углеводородов в качестве катализаторов используют такие металлы, как Pt, Rh, Ru, Ni, нанесенные на оксидные носители (Al_2O_3 , ZnO_2 , Cr_2O_3). Большинство из этих металлов дороги, поэтому более экономично их использовать (для повышения активности и

устойчивости к примесям) в виде добавок к более дешевым никелевым катализаторам.

Идея совмещения каталитических и мембранных процессов была предложена академиком В.Я. Грязновым в последней четверти прошлого столетия [6]. Первые мембраны, используемые для дегидрирования углеводородов, — это тонкостенные палладиевые трубки [7]. Стоимость таких трубок даже при минимально допустимой толщине (~100 мкм) достаточно велика. Поэтому были начаты поиски более дешевых, но и более сложных в изготовлении, так называемых композитных мембран, основу которых составляют подложки толщиной в несколько миллиметров. В качестве подложек используют пористое стекло [8], керамические материалы (оксиды Al, Cr) [9], пористые металлы (сталь, ниобий, ванадий, тантал и т.д.) [10–13]. На поверхность подложек наносятся тонкие слои Pd (5–20 мкм) различными методами (электрохимическое покрытие, химическое нанесение из паровой фазы, магнетронное напыление). Уменьшая толщину подложки, удается получать мембраны с высокой водородопроницаемостью, но при этом снижается механическая прочность. К недостаткам композитных мембран можно отнести трудности с обеспечением сплошности нанесенных слоев как при изготовлении, так и в процессе эксплуатации, что снижает селективность по отношению к H₂. Существуют проблемы с термостойкостью этих мембран и их утилизацией, так как извлечение дорогостоящего Pd — это сложная и многостадийная операция. Проводимость композитных мембран зависит как от проводимости Pd-слоев, так и подложек. Однако чистый палладий для изготовления мембран не используют, так как при $T \leq 600$ К и давлении менее 20 ат он не устойчив из-за разрушения его решетки (переход α -фазы в β -фазу). Замечено, что сплавление Pd с Ag (Pd–23% Ag) уменьшает критическую температуру перехода и, кроме того, увеличивает проницаемость по водороду и улучшает механическую прочность [14]. Однако сплавы с благородными металлами удорожают стоимость изделия. Поэтому особый интерес представляют палладиевые сплавы, не содержащие Ag и Au. Легирующими добавками к Pd, увеличивающими водородопроницаемость, являются Pt, Y, Ru, In, Cu, которые образуют с ним двойные или тройные твердые растворы [15–17]. При этом увеличивается термостойкость, время эксплуатации и снижается охрупчивание мембраны в среде водорода. Коммерческий интерес представляют сплавы Pd с более дешевыми добавками (медью, Ru). Максимальная водородопроницаемость сплавов Pd с медью наблюдается при весовой доли Cu порядка 40% [18–20].

В природном газе и попутных нефтяных газах кроме метана и его высших гомологов, как правило, присутствуют в небольших количествах так называемые яды — газообразные соединения, способные дезактивировать мембрану и катализатор. Это могут быть сульфиды (H₂S, SO₂), хлориды, окислы углерода и т.д. Например, сероводород при контакте с чистым Pd образует на его поверхности тонкую пленку Pd₄S, препятствующую проникновению H₂. На поверхности сплавов Pd/Cu, Pd/Ru подобные процессы не наблюдаются [21–23].

Паровую конверсию углеводородов обычно проводят в традиционных трубчатых аппаратах, стенки которых не проницаемы для H₂ или изготовлены из пористого материала с нанесенным тонким слоем палладия (~2–5 мкм). В отделение ретантата засыпают чаще всего никелевый катализатор, а в отделении пермиата для увеличения движущей силы используют отгонные газы (N₂, Ar) или же понижают давление (~1–3 мм рт. ст.).

Для достижения необходимой мощности (по водороду) из-за ограниченности пропускной способности мембран габариты таких установок могут быть внушительными (~5–10 м). Все это осложняет расчет аппаратов, так как требуется решение уравнений гидродинамики, конвективной диффузии и теплопередачи для пористой среды [24, 25]. Даже при равномерной подаче сырья и пренебрежении концентрационными эффектами в поперечном направлении в промышленных установках необходим учет изменения температуры из-за тепловых эффектов каталитических реакций [26, 27]. Учитывая, что природные газы представляют из себя смеси метана с небольшими примесями его гомологов, паровому риформингу чистого метана в литературе уделяется особое внимание [28–30].

Проводились исследования по паровому риформингу чистых C₂₊ алканов [31–35]. Это дает возможность понять основные закономерности, которые наблюдаются при паровом риформинге природных газов.

В лабораторной практике находят широкое применение каталитические реакторы небольших размеров (до одного метра) с высокопроводящими палладиевыми мембранами, в которых легко поддерживать постоянную температуру и давление. Они позволяют исследовать при фиксированных p и T водородопроницаемость мембран, влияние на них продуктов парового риформинга (CO, CO₂, CH₄), водяного пара [36–38], а также кинетику реакций на различных катализаторах [39].

Несмотря на широкое применение композитных мембран и успехи в области технологии их получения всегда существовал спрос и на фольго-

вые палладиевые мембраны. Преимущество последних — это термостойкость (они выдерживают температуру ~ 1200 К), высокая селективность по водороду, продолжительное время эксплуатации, а также простота утилизации: отработанная фольга просто отправляется на переплавку.

Минимальная толщина фольговых мембран (~ 7 – 15 мкм) получена с помощью осаждения ионов из раствора на металлические поверхности с последующим удалением этих поверхностей [40]. Основным разработчиком фольговых палладиевых сплавов в России является Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН). Фольга изготавливается методом холодного проката с промежуточным отжигом в инертной среде. Минимальная толщина фольги составляет ~ 10 мкм [41].

В Институте проблем химической физики (ИПФХ) РАН разработан многофункциональный мембранный модуль (ММ), рабочей частью которого являются две цилиндрические камеры, разделенные перегородкой (фольговая водородопроницаемая мембрана или не проницаемая для H_2 пластина) [36].

С помощью ММ были изучены разделительные свойства фольговых мембран из сплавов Pd–6% Ru, Pd–10% Ru, Pd–6% In, Pd–6% In–0.5% Ru, а также влияние продуктов парового риформинга (CO , CO_2 , CH_4 и водяного пара) на скорость проникновения H_2 через мембрану [17].

Засыпая в нижнюю камеру ММ никелевый катализатор, был исследован риформинг чистого метана с фольгой состава Pd–6% Ru при $m = 3$. Сравнивая расчеты с экспериментальными данными, была обоснована предложенная теоретическая модель процесса [42].

В настоящей работе проведено исследование парового риформинга метана в ММ с фольговыми мембранами Pd–6% Ru, Pd–10% Ru, Pd–6% In, Pd–6% In–0.5% Ru в широкой области изменения температур (700 К $\leq T \leq 1000$ К) при различных допустимых значениях отношения потоков пара и метана на входе ($m > 2$). При фиксированных T и m найдены объемные скорости подачи сырья (смесь метана и паров воды), характерные для данного реактора, при которых конверсия метана и выход водорода достигают 100%. Эти режимы парового риформинга будем называть оптимальными. При более высоких скоростях на выходе нижней камеры будут присутствовать водород и метан.

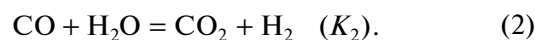
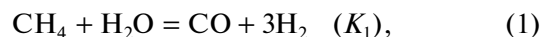
ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Установка представлена на рис. 1. Мембранный модуль (ММ) выполнен из нержавеющей стали марки 12x18H10T. Реакционная ячейка находится

внутри ММ и представляет из себя две одинаковые цилиндрические камеры (высота 3.5 мм), разделенные фольговой мембраной из палладиевого сплава, избирательно пропускающей только молекулы H_2 . Фольга (диск площадью 15.2 см², толщиной 30 мкм) помещалась между стальными сетками тонкого плетения для механической прочности. В нижней камере поддерживали постоянное давление (~ 1 ат). Верхнюю камеру вакуумировали (~ 2 – 4 мм рт. ст.) с помощью безмасляного диафрагменного мембранного вакуумного насоса марки MZ 2CNT (Германия). В нижнюю камеру помещали 2 см³ (3.35 г) промышленного никелевого катализатора марки НИАП-03-01. Мембранный модуль помещали внутри металлического кожуха с электрическим обогревом (внешний диаметр 17.6 см, высота 41.5 см). Водяной пар (температура $\sim 200^\circ C$) смешивали с метаном, поддерживая отношение мольных потоков пар/метан равное m (~ 2 – 10). Контроль за температурой внутри кожуха осуществляли с помощью хромель-алюмелевых термопар. Продукты риформинга из нижней камеры отводили через центральное отверстие (радиус ~ 1 мм) и пропускали через холодильный (змеевик), где при комнатной температуре из смеси удаляли непрореагировавшую воду. Объемную скорость “сухих” газов (CO , CO_2 , CH_4 , H_2) после холодильника измеряли пенным расходомером и подавали в хроматограф (Кристалл – 5000 с ПИД и детектором по теплопроводности). Содержание H_2 в продуктах реакции определяли на колонке с молекулярными ситами 13X (2 мм \times 2 м, газ-носитель – аргон). Углеродородный состав (CH_4) продуктов определяли на колонке HP-Al/KCl (0.5 мм \times 30 м, газ-носитель – гелий). Содержание CO и CO_2 определяли на колонке с активированным углем (2 мм \times 2 м, газ-носитель – гелий). Расходы газовых потоков контролировали регуляторами РРГ-12 (“Электроприбор”, г. Зеленоград).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА

При достаточно высоких температурах на никелевой поверхности протекают следующие обратимые химические реакции [43–45]:



При равномерной подаче сырья (смесь CH_4 и H_2O) по периметру нижней камеры концентрации компонентов смеси зависят только от радиальной координаты r' (рис. 1). Пренебрегая диффузией по оси r' и интегрируя уравнения конвективной диффузии по вертикальной координате

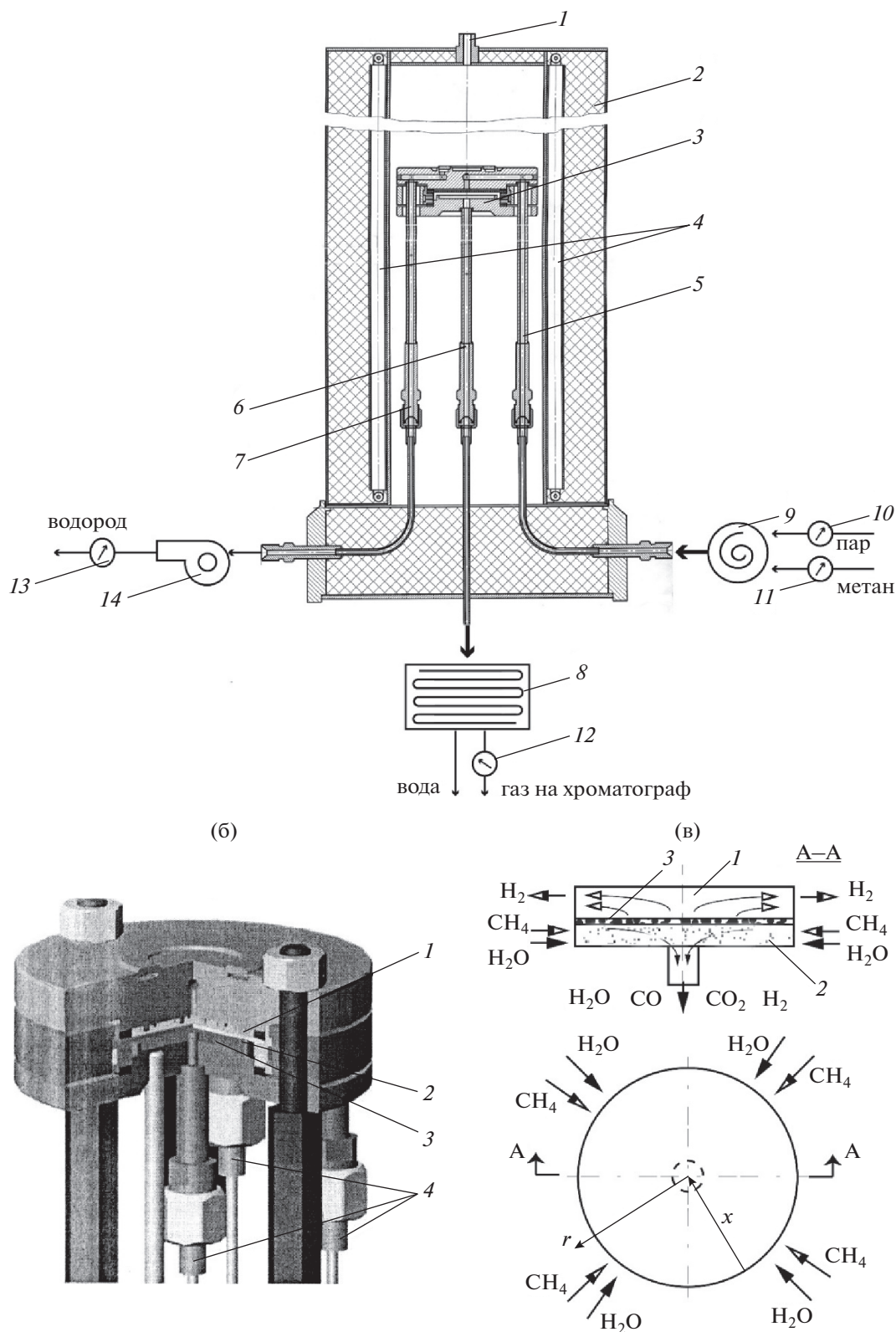


Рис. 1. Экспериментальная установка. (а) Вертикальное сечение. 1 – отверстие для трубки с термопарой, 2 – внешняя стенка, 3 – мембранный модуль, 4 – электронагреватель, (5–7) – стальные трубки для подачи сырья и выхода продуктов из нижней и верхней камер, 8 – холодильник, 9 – смеситель, (10–13) – ротаметры, 14 – вакуумный насос. (б) Мембранный модуль. 1 – верхняя камера, 2 – мембрана, 3 – нижняя камера, 4 – трубки для подвода сырья и выхода продуктов реакций. (в) Схема реакционной ячейки. 1 – верхняя вакуумированная камера, 2 – нижняя камера с катализатором, 3 – мембрана. Крадиальная координата, x , y – безразмерные координаты в радиальном направлении.

z' , для расчета мольных интегральных потоков N'_i получаем уравнение [42]:

$$\frac{dN'_i}{dr'} = (2\pi r')\rho_{\text{КАТ}}\phi_i - (2\pi r')I_{i,\text{П}}, \quad (3)$$

где $I_{i,\text{П}} = \varepsilon v'_{\text{П}} c'_{i,\text{П}} - D \left. \frac{\partial c'_i}{\partial z'} \right|_{\text{П}}$, $N'_i = \varepsilon u' c'_i$, $N_i = 2\pi r' \int_0^h N'_i dz'$.

Выше обозначено: $I_{i,\text{П}}$ – потоки компонентов у поверхности мембраны, N'_i – мольные потоки по оси r' , N_i – интегральные потоки через цилиндрические поверхности ($r' = \text{const}$) в нижней камере, ϕ_i – источник (сток) i -го компонента. Индекс “П” – поверхность фольги, $i = 1$ – метан, 2 – H_2O , 3 – CO , 4 – CO_2 , 5 – H_2 .

Если ввести безразмерные координаты y и x , отсчитываемые от внешней границы фольги:

$r' = r'_{\text{max}}(1 - y)$, $x = 2y - y^2$, то уравнения для расчета потоков N_i примут вид:

$$\frac{d(-N_i)}{dx} = w_{\text{КАТ}}\phi_i - SI_{i,\text{П}}. \quad (4)$$

Считается, что $I_{i,\text{П}} = 0$ для всех частиц, кроме H_2 . Для потока водорода на поверхности фольги выполняется закон Сиверта [46]:

$$I_{\text{H}_2,\text{П}} = \frac{Q}{\delta} \exp(-E/RT)(\sqrt{p_{\text{НК}}} - \sqrt{p_{\text{ВК}}}), \quad (5)$$

где $p_{\text{НК}}$, $p_{\text{ВК}}$ – парциальные давления H_2 в нижней и верхней камерах у поверхности фольги, Па.

Функции источников для газов имеют вид (см. (1), (2)):

$$\begin{aligned} \phi_{\text{CH}_4} &= -b_1, \quad \phi_{\text{H}_2\text{O}} = -b_1 - b_2, \quad \phi_{\text{CO}} = b_1 - b_2, \\ \phi_{\text{CO}_2} &= b_2, \quad \phi_{\text{H}_2} = 3b_1 + b_2, \end{aligned}$$

где скорости реакции (1, 2) равны [43–45]:

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{\tilde{k}_1(p_{\text{CH}_4}p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2}^3p_{\text{CO}}/K_1)}{p_{\text{H}_2}^{2.5}(1 + k_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + k_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + k_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})^2}, \quad (6) \\ b_2 &= \frac{\tilde{k}_2(p_{\text{CO}}p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2}p_{\text{CO}_2}/K_2)}{p_{\text{H}_2}(1 + k_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + k_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + k_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})^2}. \end{aligned}$$

Температурные зависимости кинетических констант \tilde{k}_1 , \tilde{k}_2 , констант равновесия K_1 , K_2 реакций (1), (2) и коэффициентов Лэнгмюра k_i известны [43–45].

Потоки компонентов в нижней камере находим из системы пяти дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dx} &= -b_1 \left(\frac{w_{\text{КАТ}}}{N_{\text{ВХ}}} \right), \quad \frac{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial x} = -(b_1 + b_2) \left(\frac{w_{\text{КАТ}}}{N_{\text{ВХ}}} \right), \\ \frac{dn_{\text{CO}}}{dx} &= (b_1 - b_2) \left(\frac{w_{\text{КАТ}}}{N_{\text{ВХ}}} \right), \quad \frac{\partial n_{\text{CO}_2}}{\partial x} = b_2 \left(\frac{w_{\text{КАТ}}}{N_{\text{ВХ}}} \right), \quad (7) \\ \frac{dn_{\text{H}_2}}{dx} &= (3b_1 + b_2) \left(\frac{w_{\text{КАТ}}}{N_{\text{ВХ}}} \right) - S I_{\text{H}_2,\text{П}}/N_{\text{ВХ}}. \end{aligned}$$

Условия на входе ($x = 0$) равны:

$$n_{\text{CH}_4} = 1, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = m, \quad n_{\text{CO}} = n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2} = 0. \quad (8)$$

Выше введены безразмерные потоки $n_i = N_i/N_{\text{ВХ}}$, $N_{\text{ВХ}}$ – интегральный поток CH_4 при $x = 0$, m – отношение входных потоков водяного пара и метана.

Используя начальные условия (8), комбинируя уравнения системы (7), можно показать, что потоки n_{CO} и n_{CO_2} линейно зависят от n_{CH_4} и $n_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}} &= 2(1 - n_{\text{CH}_4}) - (m - n_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (9) \\ n_{\text{CO}_2} &= (m - n_{\text{H}_2\text{O}}) - (1 - n_{\text{CH}_4}). \end{aligned}$$

Для нахождения n_{CH_4} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$ и n_{H_2} получаем следующую систему из трех дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dx} &= -\alpha_1 F_1, \quad \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} = -\alpha_1 F_1 - \alpha_2 F_2, \quad (10) \\ \frac{dn_{\text{H}_2}}{dx} + \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} + 2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dx} &= -\beta \sqrt{X_{\text{H}_2}} \end{aligned}$$

Здесь $n_{\text{CH}_4} = 1$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = m$, $n_{\text{H}_2} = 0$ при $x = 0$.

Функции F_1 , F_2 , учитывая равенства (6) и зависимости

$$\begin{aligned} X_i &= n_i/n_{\Sigma}, \quad n_{\Sigma} = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + \\ &+ n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} = 1 + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2}, \quad (11) \end{aligned}$$

можно выразить через потоки n_{CH_4} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$ и n_{H_2} [42]:

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{X_{\text{CH}_4}X_{\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{H}_2}^3X_{\text{CO}}(p_{\text{АТ}}/K_1)}{X_{\text{H}_2\text{O}}^2X_{\text{H}_2}^{1/2}[1 + \dots]^2} = \\ &= \frac{\sqrt{n_{\Sigma}} [n_{\text{CH}_4}n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2}^3n_{\text{CO}}(p_{\text{АТ}}/K_1)/n_{\Sigma}^2]}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2\sqrt{n_{\text{H}_2}}[1 + \dots]^2}, \quad (12) \\ F_2 &= \frac{X_{\text{H}_2} [X_{\text{CO}}X_{\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{H}_2}X_{\text{CO}_2}(1/K_2)]}{X_{\text{H}_2\text{O}}^2[1 + \dots]^2} = \\ &= \frac{n_{\text{H}_2} [n_{\text{CO}}n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2}n_{\text{CO}_2}(1/K_2)]}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2n_{\Sigma}[1 + \dots]^2}. \end{aligned}$$

Таблица 1. К расчету безразмерных параметров и равновесных констант

T, K	673	773	823	873	973	1073
$\alpha_1 N_{\text{ВХ}} p_{\text{АТ}}^{1/2}$, моль/с	1.95×10^{-3}	7.13×10^{-3}	1.35×10^{-2}	2.27×10^{-2}	5.27×10^{-2}	0.107
$\alpha_2 N_{\text{ВХ}} / p_{\text{АТ}}$, моль/с	20.46	1.61	0.58	0.22	0.047	0.013
$(\alpha_2 / \alpha_1) p_{\text{АТ}}^{3/2}$	1.05×10^4	2.4×10^2	46.3	10.44	0.895	0.121
$(\beta N_{\text{ВХ}}) / p_{\text{АТ}}^{1/2}$, моль/с	0.8×10^{-4}	1.15×10^{-4}	1.3×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}	2.1×10^{-4}
$(\beta / \alpha_1) / p_{\text{АТ}}$	0.46×10^{-1}	0.14×10^{-1}	0.05×10^{-1}	0.64×10^{-2}	0.32×10^{-2}	0.2×10^{-2}
$1 / K_2$	8.4×10^{-2}	0.20	0.29	0.39	0.67	1.03
$p_{\text{АТ}}^2 / (K_1 K_2)$	1.4×10^3	20	3.63	0.78	0.06	6.8×10^{-3}

Безразмерные параметры $\alpha_1, \alpha_2, \beta$ в системе уравнений (10) определяются следующим образом:

$$\alpha_1 = \frac{\tilde{k}_1}{k_{\text{H}_2\text{O}}^2} \left(\frac{w_{\text{КАТ}}}{N_{\text{ВХ}}} \right) \frac{1}{p_{\text{АТ}}^{1/2}},$$

$$\alpha_2 = \frac{\tilde{k}_2}{k_{\text{H}_2\text{O}}^2} \left(\frac{w_{\text{КАТ}}}{N_{\text{ВХ}}} \right) p_{\text{АТ}}, \quad (13)$$

$$\beta = S \left[\frac{Q \exp(-E/RT)}{\delta} \right] \times 10^2 \sqrt{10} p_{\text{АТ}}^{1/2} / N_{\text{ВХ}}.$$

Квадратная скобка в знаменателях функций F_1 и F_2 равна:

$$[1 + \dots] = \left[1 + \left(\frac{1}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} + p_{\text{АТ}} \left(\frac{k_{\text{CO}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{CO}}}{n_{\Sigma}} \right) + p_{\text{АТ}} \left(\frac{k_{\text{CH}_4}}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\Sigma}} \right) \right].$$

Численные значения некоторых параметров при различных температурах для рассматриваемого ММ ($w_{\text{КАТ}} = 3.5$ г, $S = 15.2$ см², $\delta = 30$ мкм) для фольги состава Pd–6% Ru можно получить из табл. 1.

При фиксированном давлении в нижней камере параметрами, от которых зависит распределение потоков n_i , являются температура (T), поток CH_4 на входе $N_{\text{ВХ}}$ и отношение m .

Обычно катализатор засыпают на $1/3$ – $1/2$ объема камеры (в наших экспериментах объем засыпки ~ 2 см³, камеры ~ 5.3 см³). Процесс протекает при хаотическом движении частичек катализатора для поддержания постоянной температуры и выравнивания концентраций по высоте при любом r' . После каждого эксперимента проверяли равномерность засыпки катализатора в нижней камере.

Объемную скорость подачи сырья (смесь CH_4 и H_2O) на входе в нижнюю камеру определим следующим образом [47]:

$$G \equiv \dot{V}_{\Sigma} / V_{\text{КАТ}} = 30 \dot{V}_{\Sigma} [1/\text{ч}], \quad (14)$$

$$\dot{V}_{\Sigma} = (1 + m) \dot{V}$$

где \dot{V}_{Σ} и \dot{V} – скорости подачи сырья и метана, см³/мин; $V_{\text{КАТ}}$ – объем засыпки катализатора, см³.

Учитывая, что газовые смеси являются идеальными, поток метана $N_{\text{ВХ}}$ и объемная скорость G связаны соотношением ($T \cong 300$ К):

$$N_{\text{ВХ}} = \left[p_{\text{АТ}} \frac{G V_{\text{КАТ}}}{900(1 + m)} \right] \times 10^{-5} \text{ (моль/с)} =$$

$$= \left[p_{\text{АТ}} \frac{G}{450(1 + m)} \right] \times 10^{-5} \text{ (моль/с)}. \quad (15)$$

Распределения безразмерных потоков $n_i(x)$ внутри нижней камеры зависят от трех параметров α_1, α_2 и β (табл. 1).

Ниже будет показано, что в рассматриваемой области изменения температур и при допустимых значениях отношений m ($m > 2$) кинетические параметры α_1, α_2 намного больше единицы. Последнее означает, что в нижней камере существуют два участка изменения потоков: короткий начальный и основной [42].

Решение системы уравнений (10) на начальном участке. Разделив уравнения системы (10) на α_1 и вводя безразмерную продольную координату $z = \alpha_1 x$, преобразуем эту систему следующим образом:

$$\frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} = -F_1, \quad \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} = -F_1 - \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right) F_2, \quad (16)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dz} + \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} + 2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} = - \left(\frac{\beta}{\alpha_1} \right) \sqrt{n_{\text{H}_2} / n_{\Sigma}}.$$

Начальные условия равны:

$$n_{\text{CH}_4} = 1, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = m, \quad n_{\text{H}_2} = 0, \quad \text{при } z = 0. \quad (17)$$

При фиксированном значении давления в нижней камере ($p_{\text{АТ}} = 1$) коэффициенты системы

(16), а следовательно и распределение потоков $n_i(z)$ зависят только от температуры. Интегрирование этой системы при $m = 3$ было проведено численно, используя схему Рунге–Кутты четвертого порядка [46, 51].

Было показано, что в правой части последнего уравнения системы (16) на ограниченном участке z членом $(\beta/\alpha_1)\sqrt{n_{H_2}/n_\Sigma}$ можно пренебречь (таблица 1), а следовательно, используя начальные условия (17), поток водорода (также как ранее потоки n_{CO} и n_{CO_2} (9)) можно выразить через потоки n_{CH_4} и n_{H_2O} :

$$n_{H_2} = (m - n_{H_2O}) + 2(1 - n_{CH_4}). \quad (18)$$

Потоки $n_{H_2O}(z)$ и $n_{CH_4}(z)$ являются убывающими функциями, а $n_{H_2}(z)$ – возрастающей функцией координаты z . При достаточно больших z (практически при $z \geq 10$) производные dn_{H_2O}/dz , dn_{CH_4}/dz , dn_{H_2}/dz , а также функции $F_1(z)$ и $F_2(z)$ стремятся к нулю. Последнее означает, что реакции (1), (2) достигают равновесия, то есть скорости прямых и обратных процессов (см. числители в уравнениях (11)) становятся соизмеримыми. Участок $x \leq x_{нач} = 10/\alpha_1$ будем называть начальным. В дальнейшем будет показано, что размеры этого участка намного меньше единицы ($x_{нач} \ll 1$). Следовательно в расчетах распределений потоков $n_i(x)$ на начальном участке нет необходимости, так как этот участок не оказывает

практически влияния на переход H_2 через мембрану.

Для расчета распределений $n_i(x)$ на основном участке необходимо иметь информацию о потоках n_i на выходе начального участка при $x = x_{нач}$.

Эти потоки обозначим звездочкой n_i^* . Последние можно получить с помощью условия (18) и равенств $F_1 = F_2 = 0$ (см. (9) и (12)):

$$\begin{aligned} n_{CH_4}^* n_{H_2O}^* - n_{H_2}^{*3} \left[2(1 - n_{CH_4}^*) - (m - n_{H_2O}^*) \right] \times \\ \times \left(p_{AT}^2 / K_1 \right) / n_\Sigma^{*2} = 0, \\ \left[2(1 - n_{CH_4}^*) - (m - n_{H_2O}^*) \right] n_{H_2O}^* - n_{H_2}^* \times \\ \times \left[(m - n_{H_2O}^*) - (1 - n_{CH_4}^*) \right] (1/K_2) = 0, \\ n_{H_2}^* = (m - n_{H_2O}^*) + 2(1 - n_{CH_4}^*). \end{aligned} \quad (19)$$

Приведем алгоритм для численного решения этой системы алгебраических уравнений. Второе уравнение системы (19) представим в виде:

$$n_{CH_4}^* = 1 - \Delta^* \left(\frac{m - \Delta^* + (1/K_2)n_{H_2}^*}{2m - 2\Delta^* + (1/K_2)n_{H_2}^*} \right), \quad (20)$$

где $\Delta^* = (m - n_{H_2O}^*)$ – отклонение потока H_2O от начальной величины. Подставляя (20) в первое и третье уравнения системы (9), получим:

$$n_{CH_4}^* = \frac{\left[p_{AT}^2 / (K_1 K_2) \right] n_{H_2}^{*4} \Delta^*}{(m - \Delta^*) \left[2m - 2\Delta^* + (1/K_2)n_{H_2}^* \right] \left[1 + n_{H_2}^* + m - \Delta^* \right]^2}, \quad (21)$$

$$n_{H_2}^* = \left[\frac{4m - 4\Delta^* + 3n_{H_2}^* (1/K_2)}{2m - 2\Delta^* + n_{H_2}^* (1/K_2)} \right] \Delta^*. \quad (22)$$

Из уравнения (22) нетрудно найти аналитическую зависимость отклонения потока пара Δ^* от потока водорода $n_{H_2}^*$:

$$\Delta^* = \frac{2m + n_{H_2}^* \left[1 + 3/2(1/K_2) \right]}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\left\{ 2m + n_{H_2}^* \left[1 + 3/2(1/K_2) \right] \right\}^2}{4} - n_{H_2}^* \left[2m + (1/K_2)n_{H_2}^* \right]}. \quad (23)$$

Знак (–) перед радикалом выбран из условия: $\Delta^* \rightarrow 0$ при $n_{H_2}^* \rightarrow 0$ (см. (20), (21)). Равновесные значения Δ^* , $n_{CH_4}^*$ и $n_{H_2}^*$ находим из условия пересечения кривых $n_{CH_4}^*(n_{H_2}^*)$ (формулы (20), (21)), в которых $\Delta^*(n_{H_2}^*)$ – зависимость (23). Переменная

$n_{H_2}^*$ “пробегает” значения от нуля с достаточно мелким шагом до точки пересечения кривых (20), (21). Потоки n_{CO}^* и $n_{CO_2}^*$ находим по формулам (9). Расчетами было показано, что решение дифференциальных уравнений (10) при $\beta = 0$ стремится к n_i^* при достаточно больших z ($z \geq 5 - 10$) [42].

Таблица 2. Результаты расчета потока $n_{H_2}^*$ на выходе начального участка

m	T, K							
	673	773	823	873	923	973	1023	1073
2	0.60	1.30	1.75	2.25	2.72	3.0	3.1	3.18
2.5	0.70	1.30	2.0	2.54	3.0	3.2	3.24	3.25
3	0.80	1.70	2.24	2.78	3.17	3.3	3.32	3.34
4	0.95	2.0	2.63	3.13	3.40	3.45	3.44	3.4
5	1.12	2.33	2.93	3.37	3.54	3.54	3.5	3.5
7	1.40	2.80	3.35	3.64	3.68	3.66	3.63	3.6
10	1.80	3.24	3.68	3.78	3.78	3.75	3.7	3.7

Физически это означает, что если палладиевую фольгу заменить на непроницаемую для H_2 перегородку, что третье уравнение системы (16) становится эквивалентным равенству (18) при любом x , а следовательно в таком немембранном процессе за пределами начального участка потоки газов остаются постоянными и равными n_i^* . При наличии мембраны на основном участке из-за проникновения H_2 в верхнюю камеру потоки $n_i(x)$ будут отклоняться в ту или иную сторону от n_i^* . В частности, поток $n_{H_2}(x)$ при $x \equiv x_{нач}$ проходит через максимум и в дальнейшем, по мере удаления от входа, уменьшается. Результаты расчетов потоков n_i^* по указанному выше алгоритму в широкой области изменения температур (673–973 К) представлены в табл. 2 для ряда значений отношения m из интервала 2–10. Соответствующие значения Δ^* , n_{CO}^* , $n_{CO_2}^*$, $n_{CH_4}^*$ приведены на рис. 2. Ниже будет показано, что параметр m в случае парового риформинга метана не должен быть меньше двух.

Решение за пределами начального участка ($x > x_{нач}$). Предполагая, что на основном участке производные dn_i/dx ограничены (это будет показано ниже), при больших значениях параметров α_1 и α_2 должны выполняться неравенства $F_1 \sim 1/\alpha_1 \ll 1$, $F_2 \sim 1/\alpha_2 \ll 1$ см. (10)). Физически это означает, что равновесия реакций, установившиеся на выходе начального участка, не нарушаются на основном участке несмотря на отвод водорода через мембрану. Зависимости $n_{CH_4}(n_{H_2})$, $n_{H_2O}(n_{H_2})$ находим с помощью тех же формул (20), (21), в которых необходимо произвести замену $n_{H_2}^* \rightarrow n_{H_2}$, $n_{CH_4}^* \rightarrow n_{CH_4}$, $\Delta^* \rightarrow \Delta$: для любого фиксированного $n_{H_2} < n_{H_2}^*$ переменная $\Delta \equiv (m - n_{H_2O})$ с достаточно малым шагом “пробегает” значения от Δ^* до пересечения функций $n_{CH_4}(\Delta)$ (формулы (20),

(21)). Потоки $n_{CO}(n_{H_2})$ и $n_{CO_2}(n_{H_2})$ после нахождения $n_{CH_4}(n_{H_2})$ и $n_{H_2O}(n_{H_2}) = m - \Delta(n_{H_2})$ определяем по общим формулам (9). Зависимости $n_{CH_4}(n_{H_2})$ и $\Delta(n_{H_2})$ дают возможность рассчитать распределения потока водорода и других компонентов газовой смеси в нижней камере как функции переменной x . С этой целью последнее уравнение системы (10) преобразуем следующим образом:

$$\int_{n_{H_2}}^{n_{H_2}^*} \frac{\left(2 \frac{dn_{CH_4}}{dn_{H_2}} + \frac{\partial \Delta}{\partial n_{H_2}} + 1 \right) \sqrt{(1 + n_{H_2} + m - \Delta)}}{\sqrt{n_{H_2}}} dn_{H_2} = (24)$$

$$= \beta(x - x_{нач}).$$

Производные dn_{CH_4}/dn_{H_2} и $\partial \Delta/\partial n_{H_2}$ находим в результате численного дифференцирования зависимостей $n_{CH_4}(n_{H_2})$ и $\Delta(n_{H_2})$ на основном участке. В качестве примера эти функции для случая $m = 3$ приведены на рис. 3 для ряда значений T из интервала 673–973 К. Как видно, в результате перехода H_2 через мембрану потоки n_{CH_4} уменьшаются, а отклонение потока водяного пара от первоначального значения $m = 3$ продолжает увеличиваться ($\Delta \geq \Delta^*$). При $n_{H_2} \rightarrow 0$ потоки $n_{CH_4} \rightarrow 0$, а $\Delta \rightarrow 2$ (см. (20)). Последнее означает, что при паровом риформинге метана поток водяного пара на входе как минимум вдвое должен превышать поток метана. В противном случае поток пара ($n_{H_2O} = m - \Delta$) обращается в нуль (пар полностью расходуется) внутри камеры, реакции (1), (2) прекратятся и на выходе нельзя будет достичь 100% конверсии метана.

За пределами температурного интервала 773–973 К зависимости $n_{CH_4}(n_{H_2})$ и $\Delta(n_{H_2})$ при любом $m > 2$ можно получить аналитически. Покажем это для температур $T > 1000$ К. В этой области потоки $n_{CH_4}^*$ на выходе начального участка при любом допустимом m стремятся к нулю (рис. 2б), а

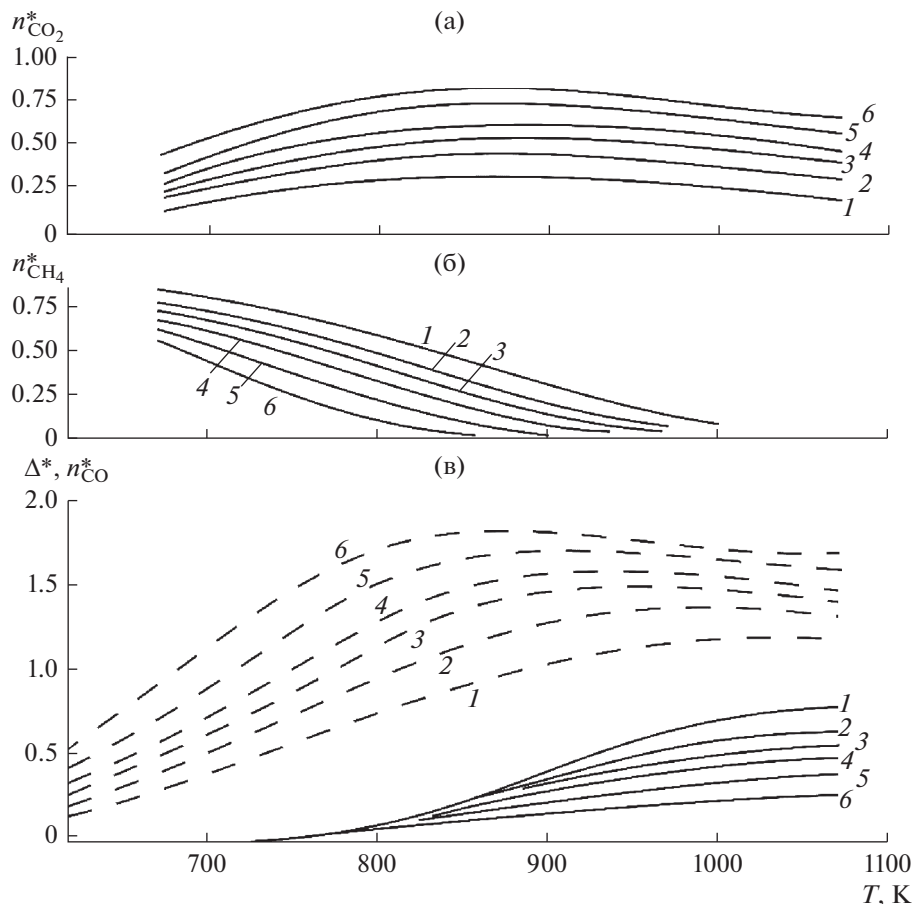


Рис. 2. Равновесные значения потоков на выходе начального участка при различных T и m . (а) – потоки $n_{\text{CO}_2}^*$; (б) – потоки $n_{\text{CH}_4}^*$; (в) – потоки Δ^* (штриховые линии), потоки n_{CO}^* (сплошные линии). Кривые 1 – $m = 2$, 2 – 3, 3 – 4, 4 – 5, 5 – 7, 6 – $m = 10$.

произведение $p_{\text{AT}}^2 / (K_1 K_2) \ll 1$ (см. табл. 1). Следовательно, как это видно из уравнения (21), на основном участке сохраняется равенство $n_{\text{CH}_4} \cong 0$. Функцию $\Delta(n_{\text{H}_2})$ можно найти из уравнения (20), где необходимо произвести замену $\Delta^* \rightarrow \Delta$. В результате это уравнение сводится к квадратному относительно Δ :

$$\Delta(n_{\text{H}_2}) = \frac{m + 2 + (1/K_2)n_{\text{H}_2}}{2} - \sqrt{\frac{[m + 2 + (1/K_2)n_{\text{H}_2}]^2}{4} - (2m + (1/K_2))n_{\text{H}_2}}, \quad (25)$$

где $n_{\text{H}_2} \leq n_{\text{H}_2}^*$.

Знак (–) перед радикалом выбран из условия: $\Delta \rightarrow 2$ при $n_{\text{H}_2} \rightarrow 0$ (см. (20)). Равновесные значения $n_{\text{H}_2}^*$ находим с помощью (25), где необходимо произвести замену $\Delta \rightarrow \Delta^*$, $\Delta^* = n_{\text{H}_2}^* - 2$, так как

$n_{\text{CH}_4}^* \cong 0$ (см. (18)). В результате для $n_{\text{H}_2}^*$ при высоких T получаем квадратное уравнение:

$$n_{\text{H}_2}^{*2} (1/K_2 - 1) + n_{\text{H}_2}^* [m + 6 - 3(1/K_2)] - 4(m + 2) = 0. \quad (26)$$

Нетрудно проверить, что решение уравнения (26) совпадает с численными расчетами $n_{\text{H}_2}^*$ при $T > 973$ К (см. табл. 2).

Получим зависимости $\Delta(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ при температурах ($T < 700$ К). В этой области константа равновесия $K_2 \gg 1$ (табл. 1), следовательно $n_{\text{CH}_4} \cong 1 - \Delta/2$ (см. (20)). Приравняв потоки $n_{\text{CH}_4}(\Delta)$ (формулы (20) и (21)), получим аналитическую зависимость n_{H_2} от Δ в области $\Delta \geq \Delta^*$:

$$\left(\frac{2-\Delta}{\Delta}\right)^{1/4} (m-\Delta)^{1/2} (m+1-\Delta)^{1/2} = \left(\frac{p_{\text{AT}}}{K_1 K_2}\right) n_{\text{H}_2}. \quad (27)$$

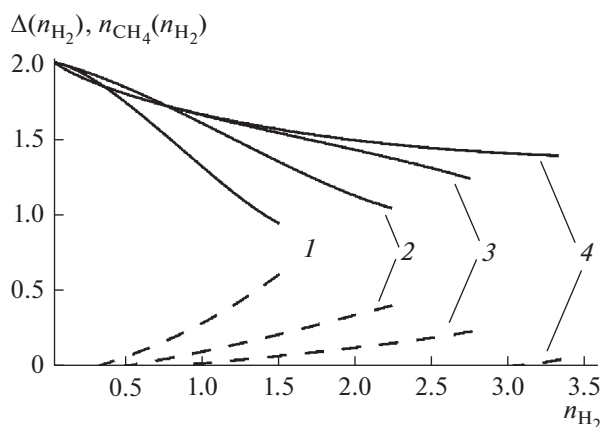


Рис. 3. Функции $n_{CH_4}(n_{H_2})$ (штриховые линии) и $\Delta(n_{H_2})$ на основном участке при $m = 3$ и различных T . Кривые 1 – $T = 973$ К, 2 – 873 К, 3 – 823 К, 4 – 773 К.

Равновесное значение Δ^* находим из (27), где необходимо провести замену $\Delta \rightarrow \Delta^*$, $n_{H_2} \rightarrow n_{H_2}^* = 2\Delta^*$ (см. (18)):

$$\left(\frac{2 - \Delta^*}{\Delta^*}\right)^{1/4} \left(\frac{m - \Delta^*}{\Delta^*}\right)^{1/2} \left(\frac{m + 1 - \Delta^*}{\Delta^*}\right)^{1/2} = 2 \left(\frac{p_{AT}}{K_1 K_2}\right). \quad (28)$$

Нетрудно проверить, что решение уравнения (28) совпадает с численными расчетами при $T \leq 673$ К (рис. 2а).

Зависимости $\Delta(n_{H_2})$ и $n_{CH_4}(n_{H_2})$ в области $n_{H_2} \leq n_{H_2}^*$ для $T = 673$ и 973 К и ряда значений m (2, 3, 5, 7, 10) показаны на рис. 4а ($T = 673$ К) и рис. 4б (973 К). При $T = 673$ К поток $n_{CH_4} = 1 - \Delta(n_{H_2})/2$, а при $T = 973$ К, соответственно, $n_{CH_4} \cong 0$. Используя равновесные значения $\Delta^*(m, T)$ и $n_{H_2}^*(m, T)$ (см. (26), (28)), по формулам (25), (27) нетрудно рассчитать $\Delta(n_{H_2})$ и $n_{CH_4}(n_{H_2})$ на основном участке нижней камеры за пределами температурного интервала 673–973 К. Внутри этого интервала, как об этом сказано выше, необходимы численные расчеты, используя таблицы 1, 2, рис. 2в, а также формулы (20), (21), в которых заменяем $n_{H_2}^* \rightarrow n_{H_2}$, $n_{CH_4}^* \rightarrow n_{CH_4}$, $\Delta^* \rightarrow \Delta$.

При фиксированной температуре по мере увеличения параметра m поток метана n_{CH_4} как функция n_{H_2} уменьшается (см. рис. 4). Увеличение T также способствует уменьшению этой зависимости, причем при $T \geq 1000$ К при любом $m > 2$ поток $n_{CH_4} \cong 0$. Аналогичные закономерности наблюдались и на выходе начального участка (см. рис. 2б). Отклонение потока водяного пара $\Delta(n_{H_2})$ от вход-

ной величины m увеличивается при возрастании m . Очевидно, это связано с ростом скорости химического взаимодействия при увеличении избытка водяного пара (см. рис. 4а, 4б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Продифференцировав зависимости $n_{CH_4}(n_{H_2})$ и $n_{H_2O}(n_{H_2})$ по переменной n_{H_2} , из уравнения (24) находим распределение потока водорода внутри нижней камеры $n_{H_2}(x)$. Для примера результаты таких расчетов представлены на рис. 5 для температуры 823 К при $m = 3$. Потоки $n_{H_2}(x)$ на основном участке в отличие от начального зависят не только от температуры, но и от объемной скорости подачи сырья G (см. (13), (15), (24)).

Поток водорода $n_{H_2}(x)$ достигает своего максимального значения на выходе начального участка [42] и в дальнейшем монотонно уменьшается. Потоки $n_{CH_4}(x)$ и $n_{H_2O}(x)$ на основном участке ($x > x_{нач}$) также монотонно отклоняются от соответствующих значений $n_{CH_4}^*$ и $n_{H_2O}^*$ (см. рис. 4а, 4б) в сторону уменьшения.

В качестве характеристики работы реактора используют конверсию метана α – отношение разности потоков CH_4 на входе и выходе нижней камеры к его потоку на входе:

$$\alpha = \frac{N_{ВХ} - N_{ВЫХ}}{N_{ВХ}} = 1 - n_{CH_4} \quad (1), \quad (29)$$

где $n_{CH_4}(1)$ – безразмерный поток метана на выходе нижней камеры ($x = 1$).

Другой важной характеристикой реактора является отвод водорода φ – отношение потока H_2 через мембрану к суммарному его потоку на выходе из верхней камеры (I_S) и нижней $N_{ВХ}n_{H_2}(1)$:

$$\varphi = \frac{I_S}{I_S + N_{ВХ}n_{H_2}(1)} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\beta}\right) \frac{n_{H_2}(1)}{\int_0^1 \sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}} dx}}, \quad (30)$$

где $I_S = 2\pi \int_0^{r'_{max}} r' I_{H_2} dr' = \beta N_{ВХ} \int_0^1 \sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}} dx$, $n_{H_2}(1)$ – поток H_2 на выходе нижней камеры (при $x = 1$).

При $\alpha \rightarrow 1$ метан полностью расходуется внутри реактора, при $\varphi \rightarrow 1$ водород, получаемый в результате реакций, весь удаляется через мембрану.

При фиксированных T и m , если объемный поток сырья G “достаточно мал”, то H_2 полностью

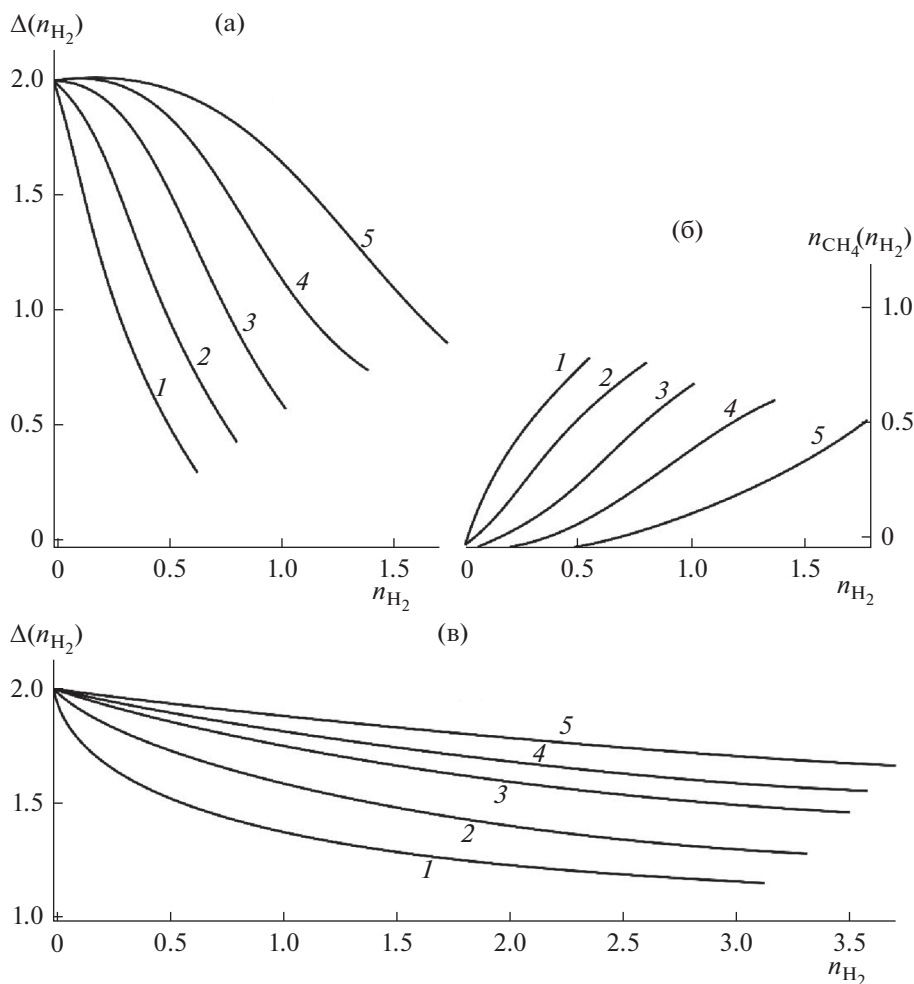


Рис. 4. Зависимости $\Delta(n_{H_2})$ (а) и $n_{CH_4}(n_{H_2})$ (б) на основном участке при $T = 673$ К; то же при $T = 973$ К, $n_{CH_4}(n_{H_2}) \equiv 0$ (в). Кривые 1 – $m = 2$, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7, 5 – $m = 10$.

расходуется внутри нижней камеры на некотором расстоянии от входа x_0 , при этом потоки $n_{H_2}(x_0)$ и $n_{CH_4}(x_0)$ в точке x_0 обращаются в нули (21). В этих случаях выход водорода ϕ и конверсия метана α равны единице (29), (30). С ростом G заполнение камеры водородом увеличивается (рис. 5) и поток I_S через мембрану растет. При некотором G (в дальнейшем обозначим эту величину $G_{\text{опт}}$) потоки n_{H_2} и n_{CH_4} обращаются в нули на выходе нижней камеры (при $x = 1$). При данной температуре при дальнейшем увеличении G ($G \geq G_{\text{опт}}$) потоки метана и водорода на выходе становятся больше нуля, а следовательно, конверсия α и выход ϕ уменьшаются, то есть эффективность реактора ухудшается (см. (29), (30)). Решение парового риформинга при $G = G_{\text{опт}}$ будем называть оптимальным. Сравнение расчетных и эксперимен-

тальных значений потоков I_S , выходов ϕ , а также конверсий α при $m = 3$ для мембраны Pd–6% Re приведены в табл. 3 [42]. В скобках указаны экспериментальные значения соответствующих величин. Несмотря на некоторые расхождения теории и эксперимента основные закономерности процесса риформинга получили теоретическое обоснование. Экспериментальные значения потоков H_2 через мембрану (I_S) всегда занижены по сравнению с теоретическими (ошибка может достигать 20%). Основная причина, по-видимому, связана с дезактивацией мембраны окислами углерода и особенно водяными парами, как это отмечено ранее [38].

В общем случае при любом $m > 2$ оптимальное значение $G_{\text{опт}}$ находится следующим образом (см. (13), (15)):

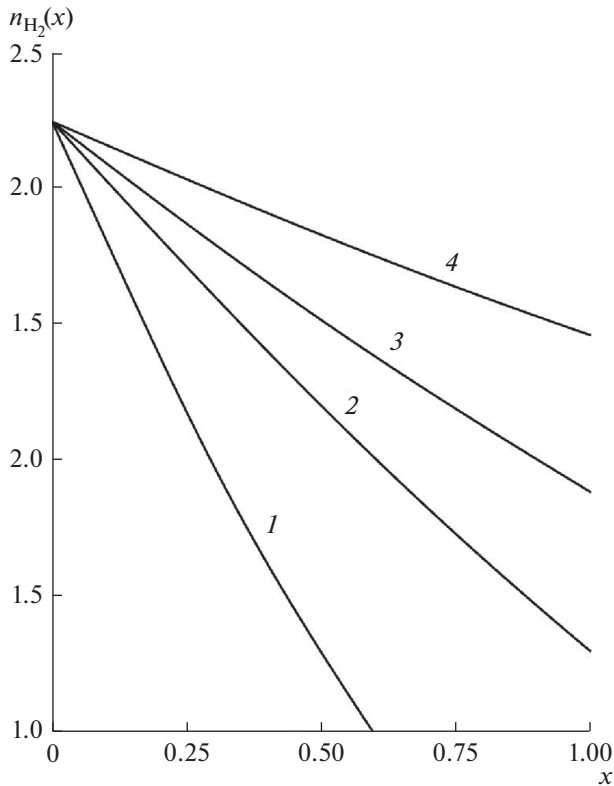


Рис. 5. Распределение потока H₂ внутри нижней камеры n_{H₂}(x) при m = 3 и T = 823 К. Кривая 1 – G = 1800, 2 – 3600, 3 – 5400, 4 – G = 9600.

$$\left(\frac{G_{\text{ОПТ}}}{10^3}\right)_{\text{ОПТ}} = 4.5(1+m) \times \left[\frac{Q \exp(-E/RT) \times 10^6 \sqrt{10}}{\delta}\right] / \beta_{\text{ОПТ}}, \quad (31)$$

где оптимальное значение параметра β равно (см. (24)):

$$\beta_{\text{ОПТ}} = \int_0^{n_{\text{H}_2}^*} \left(2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dn_{\text{H}_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{\text{H}_2}} + 1\right) \times \left(\sqrt{1+n_{\text{H}_2}+m-\Delta}\right) \frac{dn_{\text{H}_2}}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}}. \quad (32)$$

Распределение потока водорода в нижней камере n_{H₂}(x) находим из уравнения (см. (24)):

$$\frac{\int_0^{n_{\text{H}_2}^*} \left(2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dn_{\text{H}_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{\text{H}_2}} + 1\right) \left(\sqrt{1+n_{\text{H}_2}+m-\Delta}\right) \frac{dn_{\text{H}_2}}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}}}{\int_0^{n_{\text{H}_2}^*} \left(2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dn_{\text{H}_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{\text{H}_2}} + 1\right) \left(\sqrt{1+n_{\text{H}_2}+m-\Delta}\right) \frac{dn_{\text{H}_2}}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}}} = (x - x_{\text{нач}}). \quad (33)$$

Оптимальные значения β_{ОПТ} и соответствующие распределения n_{H₂}(x) зависят только от температуры и отношения m, так как от этих величин зависят n_{H₂}^{*} и распределения n_i(n_{H₂}) (см. таблицу 2 и (20), (21)). В табл. 4 приведены расчеты β_{ОПТ} в широкой области температур (673–1073 К) при m = 2, 3, 5, 10.

Распределения n_{H₂}(x) при оптимальных режимах для трех температур 673, 823 и 973 К представлены на рис. 6. Нетрудно заметить, что безразмерные потоки водорода n_{H₂}(x) в нижней камере увеличиваются при возрастании температуры и потока сырья, что, по-видимому, связано с увеличением скоростей каталитических реакций (см. (12), (13)).

Оптимальные потоки H₂ через мембрану I_S (на выходе верхней камеры) рассчитываются по формулам:

$$I_S = (N_{\text{ВЫХ}}\beta) \int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx = S \left[\frac{Q \exp(-E/RT) \times 10^2 \sqrt{10} \sqrt{p_{\text{АТ}}}}{\delta} \right] \times \left(\int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx \right), \quad (34)$$

где средняя движущая сила при оптимальных режимах $\left(\int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx\right)_{\text{ОПТ}}$, так же как и β_{ОПТ}, зависит только от T и m. Расчеты этой величины представлены в таблице 5.

При увеличении температуры (постоянное m) движущая сила увеличивается, что связано с ростом потока водорода в камере. В свою очередь, при увеличении m (постоянная температура) движущая сила падает из-за увеличения избытка пара в смеси, так как в этом случае уменьшается мольная доля водорода X_{H₂}. Оптимальная величина потока сырья G_{ОПТ}, в отличие от β_{ОПТ} и $\left(\int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx\right)_{\text{ОПТ}}$, зависит от водородопроницаемости мембраны.

Для мембраны Pd–6% Ru в табл. 6 приведены расчеты G_{ОПТ} в рассматриваемых интервалах температур и отношений m. При фиксированном m с ростом температуры водородопроницаемость мембраны и движущая сила увеличиваются, что позволяет увеличить подачу сырья на входе в нижнюю камеру.

Соответствующие потоки на выходе верхней камеры для этой мембраны представлены на рис. 7.

Таблица 3. Сравнение теории и эксперимента для мембраны Pd–6% Ru при $m = 3$ [43]

T, K	$G, 1/ч$	$I_S \times 10^4, \text{ моль/с}$	ϕ	α
973	1800	0.43 (0.33)	1 (0.82)	1 (1)
	3600	0.77 (0.62)	1 (0.81)	1 (1)
	5400	0.9 (0.7)	0.92 (0.8)	1 (0.98)
	9600	1.2 (0.95)	0.65 (0.76)	1 (0.96)
823	1800	0.4 (0.33)	1 (0.77)	1 (0.99)
	3600	0.7 (0.56)	0.92 (0.72)	1 (0.78)
	5400	0.79	0.75	0.9
	9600	0.84	0.52	0.8
773	1800	0.35 (0.3)	1 (0.79)	1 (0.75)
	3600	0.57 (0.46)	0.87 (0.68)	0.92 (0.7)
	5400	0.60	0.73	0.82
	9600	0.63	0.54	0.7

С ростом температуры (постоянное m) потоки I_S увеличиваются как за счет увеличения водородопродимости мембраны, так и движущей силы. При фиксированной температуре потоки I_S уменьшаются с увеличением m , так как уменьшается движущая сила переноса H_2 через мембрану.

Из рис. 7 следует, что процесс парового риформинга необходимо проводить при достаточно высоких температурах, порядка 900–1000 K, и при как можно меньших отношениях m ($\sim 2-3$). При низких температурах поток на выходе верхней камеры становится достаточно малым, а более высокие T являются энергозатратными и не приводят к заметному увеличению I_S .

При оптимальных режимах парового риформинга метана на выходе нижней камеры мы получаем газовую смесь CO_2 и H_2O , при этом безразмерные потоки компонентов смеси равны (см. (9) и (20)):

$$n_{CO_2}(1) \cong 1, \quad n_{H_2O}(1) = m - 2.$$

Соответствующий мольный состав равен:

$$X_{CO_2} = 1/(m - 1), \quad X_{H_2O} = (m - 2)/(m - 1).$$

После прохождения смеси на выходе нижней камеры через холодильник мы получаем практически чистый углекислый газ. На выходе в верхней камере присутствует только водород. Пред-

ставленные выше экспериментальные и расчетные величины относятся к фольговой мембране состава Pd–6% Ru, для которой предэкспоненциальный фактор и энергия активации перехода H_2 через мембрану равны $Q_{Ru} = 6.1 \times 10^8$ [моль/м с Па] и $E_{Ru} = 13.9$ [кДж/моль], соответственно [17]. В работе [17] были приведены подобные характеристики для ряда палладиевых мембран (точнее пластов Pd с Ru, In, Ag). Соответствующие предэкспоненты Q и энергии активации E представлены в табл. 7. Относительные водородопродимости этих фольговых мембран по отношению к мембране состава Pd–6% Ru в интервале температур 573–1073 K, то есть отношение $Q_{exp}(-E/RT)/Q_{Ru} \exp(-E_{Ru}/RT)$ заключено в интервале (0.3–3) (см. табл. 7), где первые значения относятся к 573 K, а вторые – к 1073 K. Эти отношения монотонно зависят от температуры. Основные предположения, положенные в основу построения приближенной модели парового риформинга метана, остаются верными для всех представленных в таблице 7 мембран. В частности, можно проверить (см. таблицы 1, 4), что параметры α_1 и α_2 при $m > 2$ в интервале температур (673–1073 K) в районе оптимальных потоков подачи сырья G намного больше единицы, а $\beta/\alpha_1 \ll 1$. Например, минимальное значение α_1 для всех представленных выше мембран достигается при

Таблица 4. Расчеты β_{Opt} при различных T и m

T, K	673	773	823	873	923	973	1023	1073
$m = 2$	13.51	9.43	8.26	7.46	7.19	6.99	6.62	6.62
$m = 3$	14.81	10.42	9.26	8.62	8.20	7.87	7.81	7.81
$m = 5$	16.5	11.63	10.31	9.9	9.71	9.52	9.52	9.52
$m = 10$	17.86	13.51	13.16	12.98	12.99	12.99	12.99	12.99

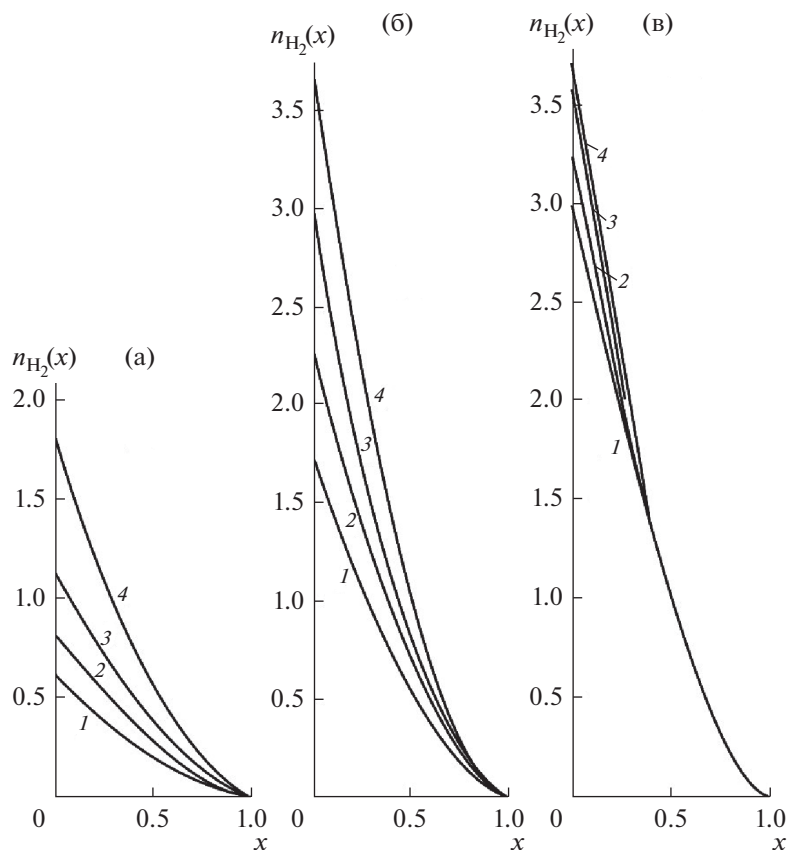


Рис. 6. Распределения $n_{H_2}(x)$ при оптимальных режимах для различных T и m . (а) температура 673 К, (б) 823 К, (в) 973 К. Кривые 1 – $m = 2$, 2 – 3, 3 – 5, 4 – $m = 10$.

Таблица 5. Средняя движущая сила $\left(\int_0^1 \sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}} dx \right)$ при различных T и m

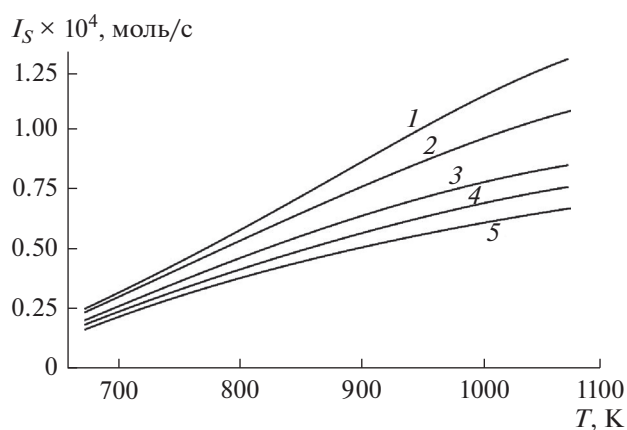
T, K	673	773	823	873	923	973	1023	1073
$m = 2$	0.296	0.427	0.478	0.515	0.564	0.594	0.60	0.607
$m = 3$	0.285	0.415	0.403	0.467	0.48	0.509	0.509	0.509
$m = 5$	0.245	0.335	0.308	0.40	0.4	0.4	0.4	0.4
$m = 7$	0.29	0.3	0.35	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
$m = 10$	0.197	0.265	0.315	0.316	0.316	0.316	0.316	0.316

Таблица 6. Расчет оптимального потока сырья $G_{\text{ОПТ}}$ [1/ч] для мембраны состава Pd–6% Ru при различных T и m

T, K	673	773	823	873	923	973	1023	1073
$m = 2$	800	1650	2140	2660	3060	3460	3980	6620
$m = 3$	970	1990	2550	3070	3580	4090	4530	4880
$m = 5$	1310	2670	3430	4000	4530	5070	5370	5840
$m = 10$	2220	4210	4930	5600	6210	6820	7430	8000

Таблица 7. Предъэкспоненты Q и энергии активации E для различных мембран

Состав мембраны	$Q \times 10^8$, моль/(м с Па)	E , кДж/моль	$Q \exp(-E/RT)/Q_{Ru} \exp(-E_{Ru}/RT)$
Pd	0.88	10	0.3–0.2
Pd–23% Ag	1.5	10	0.5–0.4
Pd–6% Ru	6.1	13.9	1
Pd–10% Ru	13.4	15.4	1.7–1.9
Pd–6% In	9.5	11	2.8–2
Pd–6% In–0.5% Ru	23.1	16.7	2–2.8

**Рис. 7.** Поток на выходе верхней камеры при оптимальных режимах для различных T и m . Кривые 1 – $m = 2$, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7, 5 – $m = 10$.

$m \cong 2$ и увеличивается с температурой. При $T = 673$ К это минимальное значение $\sim 10^2$, а при $T = 1073$ К – порядка 10^3 . Следовательно, предположения о коротком начальном и основном участках имеют место для всех исследованных мембран, при этом на выходе начального участка равновесные потоки n_i^* остаются без изменения, так как они зависят только от температуры и отношения m (см. табл. 2).

Оптимальные значения подачи сырья и потока на выходе верхней камеры для представленных в табл. 7 мембран равны:

$$\begin{aligned} (G/10^3)_{\text{опт}} &= \\ &= 4.5 \left[\frac{SQ \exp(-E/RT)}{\delta} \times 10^6 \sqrt{10} \sqrt{p_{AT}} \right] \times \\ &\quad \times (1+m) \left(\frac{1}{\beta} \right)_{\text{опт}}, 1/4, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_{S,\text{опт}} &= \left[SQ \exp(-E/RT) \times 10^2 \sqrt{10} \sqrt{p_{AT}} \right] \times \\ &\quad \times \int_0^1 \sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}} dx, \text{ моль/с.} \end{aligned}$$

Учитывая, что $\beta_{\text{опт}}$ и $\left(\int_0^1 \sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}} dx \right)_{\text{опт}}$ зависят только от T и m , то оптимальные значения потоков сырья на входе и потоков водорода на выходе верхней камеры для мембран состава Pd–10% Ru, Pd–6% Ru–0.5% In и Pd–6% In в два и более раз превышают соответствующие значения для мембраны Pd–6% Ru и на порядок больше, чем для мембраны из чистого Pd (табл. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование парового риформинга метана в ММ с использованием фольговых палладиевых мембран различного состава (Pd, Pd–23% Ag, Pd–6% Ru, Pd–6% Ru–0.5% In, Pd–6% In). Доказано, что в нижней камере ММ, заполненной никелевым катализатором, существуют два несоизмеримых участка – начальный, размеры которого намного меньше радиуса камер, и основной. На начальном участке мембраны не оказывают влияние на протекающие химические процессы, причем на выходе этого участка реакции приходят к равновесию, а поток водорода максимален.

Влияние мембраны становится заметной на основном участке, где из-за слабого оттока водорода через мембрану химические равновесия практически не нарушаются.

Доказано, что при паровом риформинге метана отношение входных потоков H_2O и CH_4 не должно быть менее двух. В противном случае водяной пар полностью расходуется внутри камеры, в дальнейшем реакция метана с водой не протекает и невозможно достичь 100% конверсии CH_4 на выходе.

Расчеты были проведены в интервале температур $\sim 700\text{--}1000$ К при отношениях потока воды и метана на входе 2–10.

Найдены оптимальные значения потока сырья на входе, при которых выход водорода и конверсия метана достигают 100%. Показано, что при оптимальных режимах и при фиксированной температуре максимальный поток H_2 на выходе верхней камеры достигается при минимально допустимых отношениях входных потоков пара и метана равных двум.

При оптимальных режимах на выходе нижней камеры смесь практически состоит из водяных паров и CO_2 . После охлаждения (удаления H_2O) мы получаем чистый углекислый газ. В верхней камере присутствует только водород.

Поток водорода на выходе верхней камеры при фиксированной температуре можно увеличить за счет увеличения площади фольги, утоньшения ее, а также применяя мембраны с более высокой проницаемостью для водорода.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук, тема ИПХФ РАН 0089-2019-0018 (номер госрегистрации АААА-А19-119022690098-3).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

b_1, b_2	скорости реакций 1. и 2., моль/кг _{КАТ} с
c_i	концентрации компонентов газа, моль/м ³
D	коэффициент диффузии в зернистом слое, м ² /с
$d_{\text{КАТ}}$	диаметр частиц катализатора, м
E	энергия активации в уравнении Сивертса, Дж/моль
G	объемная скорость подачи сырья, л/ч
h	высота камер, м
$I_{\text{H}_2, \text{П}}$	локальный поток H_2 через мембрану, моль/м ² с
$I_{\text{П}}$	суммарный поток H_2 через мембрану, моль/с
K_1	константа равновесия реакции (1), ат ²
K_2	константа равновесия реакции (2)
\tilde{k}_1	кинетическая константа скорости реакции (1), моль ат ^{1/2} /кг _{КАТ} с
\tilde{k}_2	кинетическая константа скорости реакции (2), моль/ат кг _{КАТ} с
k_i	константа равновесия Лэнгмюра для CO , CH_4 , H_2 , ат ⁻¹

$k_{\text{H}_2\text{O}}$	константа равновесия Лэнгмюра для пара H_2O
m	отношение входных интегральных потоков пара и CH_4
N'_i	локальный мольный поток компонентов газа, моль/с м ²
N_i	интегральный мольный поток компонентов, моль/с
n_i	безразмерный локальный поток компонента i
n_{Σ}	безразмерный поток газовой смеси
n_i^*	равновесные потоки компонентов газа на выходе начального участка
$N_{\text{ВХ}}, N_{\text{ВЫХ}}$	интегральные потоки CH_4 на входе и выходе нижней камеры, моль/с
$p_{\text{АТ}}$	давление в нижней камере, ат
p_i	парциальные давления компонентов смеси, ат
Q	предэкспоненциальный множитель в законе Сивертса, моль/м ^{1/2} кг ^{1/2}
r', z'	цилиндрические координаты, м
$r'_{\text{max}}, r'_{\text{min}}$	радиусы мембраны и выходного отверстия, м
R	универсальная газовая постоянная, Дж/моль град
r	безразмерная координата, отсчитываемая от центра фольги
S	площадь фольги, м ²
T	температура, К
v', u'	компоненты скорости смеси, м/с
$V_{\text{КАТ}}$	объем засыпки катализатора, см ³
$w_{\text{КАТ}}$	масса засыпки катализатора, кг
x, y	безразмерные координаты, отсчитываемые от периферии фольги
X_i	мольная доля i -го компонента смеси
z	безразмерная координата на начальном участке
α	конверсия метана
α_1, α_2	безразмерные кинетические константы реакций (1) и (2)
β	безразмерный параметр, учитывающий поток H_2 через мембрану
ε	порозность
$\rho_{\text{КАТ}}$	плотность катализатора, кг/м ³
φ	отвод водорода
ϕ_i	источник (сток) компонента i , моль/кг _{КАТ} с

- Δ отклонение безразмерного потока H_2O от его значения на входе
- δ толщина мембраны, м

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramachandran R., Menon R.K.* An overview of industrial uses of hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1998. V. 23. P. 593.
2. *Kirillov V.A., Meshcheryakov V.D., Brizitskii O.F., Terent'ev V.Ya.* Analysis of a power system based on low-temperature fuel cells and a fuel processor with a membrane hydrogen separator // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010. V. 44. № 3. P. 227.
3. *Saeidi S., Fazlollahi F., Najari S., Iranshahi D., Klemes I.I., Baxter L.L.* Hydrogen production: Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: A state-of-the-art review // *J. Ind. and Bugin. Chem.* 2017. V. 49. P. 1
4. *Rahimpour M.R., Samimi F., Babapoor A., Tohiolian T., Mohebi S.* Palladium membranes applications in reaction system for hydrogen separation and purification: A review // *Chem. Eng. Proc.: Process Intensification*. 2017. V. 121. P. 24.
5. *Кириллов В.А., Амосов Ю.И., Шигаров А.Б., Кузин Н.А., Киреевков В.В., Пармон В.Н., Аристович Ю.В., Грицай М.А., Светов А.А.* Экспериментальное и теоретическое исследование переработок попутного нефтяного газа в нормализованный газ посредством мягкого пара во риформинга // *Теорет. основы хим. технол.* 2017. Т. 51. № 1. С. 15. (*Kirillov V.A., Amosov Y.I., Shigarov A.B., Kireenkov V.V., Parmon V.N., Kuzin N.A., Aristovich Y.V., Gritsay M.A., Svetov A.A.* Experimental and theoretical study of associated petroleum gas processing into normalized gas by soft steam reforming // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017. V. 51. № 1. P. 12.)
6. *Gryaznov V.M.* Hydrogen permeable palladium membrane catalyst. An aid to the efficient production of ultra pure chemicals and pharmaceuticals // *Platinum Met. Rev.* 1986. V. 36. P. 68.
7. *Itoh N.* Inorganic membranes for reaction and separation // *AIChE J.* 1987. V. 33. P. 1576.
8. *Mazali I.O., Filho A.G., Viana B.C., Filho I.M., Alves O.L.* Sizecontrollable synthesis of nanorized-TiO anatase using porous Vycor glass as template // *J. Nanopart. Res.* 2006. V. 8. P. 141.
9. *Pizzi D., Worth R., Baschetti M.G., Sarfi G.C., Noda K.* Hydrogen permeability of 2.5 μm palladium-silver membranes deposited on ceramic supports // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 325. N 1. P. 446.
10. *Tong I., Shirai R., Kashima Y., Matsumura Y.* Preparation of a pinhole-free Pd-Ag membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 260. № 1. P. 84.
11. *Brenner I.R., Bhagat G., Vasa P.* Hydrogen purification with palladium and palladium alloys on porous stainless steel membranes // *Int. J. Oil, Gas and Coal Techn.* 2008. V. 1. № 1–2. P. 109.
12. *Tong I., Matsumura Y., Suda H., Hazaya K.* Thin and dense Pd/CeO₂/MPSS composite membrane for hydrogen separation and steam reforming of methane // *Sep. Purif. Technol.* 2005. V. 46. P. 1.
13. *Shirasaki Y., Tsuneki T., Seki T., Yasuda I., Sato T., Itoh N.* Improvement in hydrogen permeability of palladium membrane by alloying with transition metals // *J. Chem. Eng.* 2018. V. 51. P. 123.
14. *Holleck G.L.* Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium-silver alloys // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. P. 503.
15. *Fort D., Farr I., Hurris I.A.* A comparison of palladium-silver and palladium-yttrium alloys as hydrogen separation membranes // *J. Less-Common Met.* 1975. V. 39. P. 293.
16. *Sakamoto Y., Chen F., Furukawa H., Noguchi M.* Permeability and diffusivity of hydrogen in palladium-rich Pd-Y(Cd)-Ag ternary alloys // *J. Alloys Compd.* 1992. V. 185. P. 191.
17. *Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Чижов П.Е., Бабак В.Н., Савченко В.И.* Разделительные свойства фольги из сплавов Pd-(6%) In-(0.5%) Ru, Pd-(6%) Ru, Pd-(10%) Ru и влияние CO₂, CO, CH₄ и водяного пара на скорость потока H₂ через исследуемые мембраны // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2016. № 8. С. 1997. (*Didenko L.P., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Babak V.N., Savchenko V.I.* Separation performance of foils from Pd-In (6%)–Ru (0.5%), Pd–Ru (6%), and Pd–Ru (10%) alloys and influence of CO₂, CH₄, and water vapor on the H₂ flow rate through the test membranes // *Russian Chemical Bulletin*. 2016. V. 65. № 8. P. 1997–2003.)
18. *Decaux C., Nyameni R., Solas D., Grigoriev S., Hiller P.* Time and frequency domain analysis of hydrogen permeation across PdCu metallic membranes for hydrogen purification // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 4883.
19. *Howard H., Killmeyer R., Rothenberger K., Cugini A.* Hydrogen permeance of palladium-copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressure // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 841. P. 207.
20. *Acha E., Regnes I., Barrio V.I., Cambra I.F., Guemez M.R., Arias P.I., et al.* PdCu membrane integration and lifetime in the production of hydrogen from methane // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. P. 7659.
21. *Yuan L., Goldbach A., Xu H.* Permeation hysteresis in Pd-Cu membranes // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. P. 12692.
22. *Haws H.W., Paglieri S.N., Marris C.C., Harall A., Way I.D.* Application of Pd–Ru composite membrane to hydrogen production in a high temperature membrane reactor // *Sep. Purif. Technol.* 2015. V. 147. P. 388.
23. *Kamakati P., Morreale B.D., Ciocco M.V. et al.* Prediction of hydrogen flux through sulfur-tolerant binary alloy membranes // *Science*. 2005. V. 507. P. 569.
24. *Coroneo H., Houtante G., Catalane I., Paglianti A.* Modelling the effect of operating conditions on hydrodynamics and mass transfer in Pd–Ag membrane module for H₂ purification // *J. Membr. Sci.* 2009. V. 343. P. 34.
25. *Tiemersma T.P., Patie C.S., Annalong M.S., Kuipers I.A.M.* Modelling of packed bed reactors for production of ultrapure hydrogen // *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61. P. 1602.

26. *Falco M., Paola L.D., Harrelli L.* Heat transfer and hydrogen permeability in modelling industrial membrane reactors for methane steam reforming // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. V. 32. P. 2902.
27. *Gallici F., Comite A., Capannelli G., Basill A.* Steam reforming of methane in a membrane reactor: An industrial case study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. P. 2994.
28. *Caravella A., Mario F.P., Renzo A.* Optimization of membrane area and catalyst distribution in a permeative – stall membrane reactor for methane steam reforming // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 321. P. 209.
29. *Wilde I., Fromet G.F.* Computation fluid dynamics in chemical reactor analysis and design: Application to the zone flow reactor for methane steam reforming // *Fuel*. 2012. V. 100. P. 48.
30. *Kim Ch.-H., Han I.-H., Lim H.-K., Kim D.-H., Ryi S.-K.* Methane steam reforming in membrane reactor using high-permeable and low-selective Pd–Ru membrane // *Korean J. Chem. Eng.* 2017. V. 34. P. 1260.
31. *Schädel B.T., Duisberg M., Deutschmann O.* Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst // *Catalysis Today*. 2009. V. 142. P. 42.
32. *Rakib M.A., Grade I.R.* Steam reforming of propane in a fluidized bed membrane reactor for hydrogen production // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 6276.
33. *Didenko L.P., Sementsova L.A., Babak V.N., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V., Kvurt Yu.P.* Steam reforming of a n-butane in membrane reactor with industrial nickel catalyst and foil made of Pd–Ru alloy // *Membrane and Membrane Technol.* 2020. V. 10. № 2. P. 99. (*Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Бабак В.Н., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В., Квурт Ю.П.* Паровая конверсия н-бутана в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из Pd–Ru сплава // *Мембраны и мембранные технологии*. 2020. Т. 10. № 2. С. 85.)
34. *Диденко Л.П., Бабак В.Н., Семенцова Л.А., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В.* Паровая конверсия пропана в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 1. С. 103. (*Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V.* Steam conversion of propane in a membrane reactor with industrial nickel catalyst // *Petroleum chemistry*. 2021. V. 61. № 1. P. 92)
35. *Asci A.K., Trimm D.L., Arsoylu A.E., Önsan Z.I.* Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt–Ni catalysts // *App. Catal. A Gen.* 2004. V. 258. P. 255.
36. *Didenko L.P., Voronetsky M.S., Sementsova L.A., Barelco V.V., Bikov L.A. et al.* Technical characteristics of the hydrogen-filtering module on a base of the palladium foil // *Int. Scientific J. Altern. Energy Ecol.* 2010. № 10. P. 154.
37. *Boeltken T., Wunsch A., Gietzelt T., Pfeifer P., Dittmeyer R.* Ultra-compact microstructured methane steam reforming with integrated palladium membrane for on-site production of pure hydrogen: Experimental demonstration // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 30. P. 18058.
38. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Квурт Ю.П., Семенцова Л.А.* Извлечение водорода из бинарных газовых смесей с помощью мембранного модуля на основе палладиевой фольги с учетом дезактивации мембраны // *Теорет. основы хим. технол.* 2018. Т. 52. № 3. С. 318. (*Babak V.N., Didenko L.P., Kvurt Y.P., Sementsova L.A.* The recovery of hydrogen from binary gas mixtures using a membrane module based on a palladium foil taking into account the deactivation of the membrane // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 3. P. 371–385.)
39. *Дубинин А.М., Тупоногов В.Г., Иконников И.С.* Моделирование процесса производства водорода из метана // *Теорет. основы хим. технол.* 2013. Т. 47. № 6. С. 634. (*Dubinina A.M., Tuponogov V.G., Ikonnikov I.S.* Modeling the process of producing hydrogen from methane // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013. V. 47. № 6. P. 697–701.)
40. *Gratl S.R., Thoen P.M., Way I.D.* Unsupported palladium alloy foil membranes fabricated by electroless plating // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 316. P. 112.
41. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R., Slovetsky D.I., Chistov E.M.* Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures // *Platinum Met. Rev.* 2011. V. 55. № 1. P. 3.
42. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Квурт Ю.П.* Исследование паровой конверсии метана в каталитическом реакторе с мембраной из палладиевой фольги // *Материалы международной конференции “Математические методы в технике и технологиях” (ММТТ-33)*. Казань. 2020. Т. 4. С. 65.
43. *Xu I., Fromet G.F.* Methane steam reforming. Methanation and water-gas shift, intrinsic kinetics // *AIChE J.* 1989. V. 35. № 1. P. 88.
44. *Lin Y.M., Liu Sh.I., Chuang Ch.H., Chu Y.T.* Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on conversion of methane steam reforming: Experimental and modelling // *Catalysis Today*. 2003. V. 82. № 1. P. 127.
45. *Falko M., Marrelli P.L.* Heat transfer and hydrogen permeability in modelling industrial membrane reactors for methane steam reforming // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. V. 32. P. 2094.
46. *Sieverts A., Krumbhaar W.* Über die Löslichkeit von Gasen in metallen und liqie Rungen // *Ber. Deut. Chem. Ges.* 1910. V. 43. S. 893.
47. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ Академкнига, 2004.
48. *Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалов Э.З.* Численные методы анализа. М.: ГИФМЛ, 1963.