

УДК 66.094.3.097.66.081.6

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ С НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ И ФОЛЬГОЙ ИЗ ПАЛЛАДИЕВОГО СПЛАВА

© 2021 г. В. Н. Бабак^{а, *}, Л. П. Диденко^а, Ю. П. Квурт^а, Л. А. Семенцова^а, С. Е. Закиев^а

^аИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: tabor47@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2020 г.

После доработки 17.12.2020 г.

Принята к публикации 14.01.2021 г.

Разработана модель парового риформинга метана в каталитическом реакторе, рабочей частью которого являются две цилиндрические камеры, разделенные мембранной перегородкой. Верхняя камера вакуумируется, в нижней поддерживается атмосферное давление. При равномерной подаче сырья по внешнему периметру нижней камеры, проблема сведена к нахождению средних потоков CH_4 , H_2O , CO_2 , CO и H_2 из решения системы пяти нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Расчеты проводили для мембраны Pd–6% Ru в интервале температур $673 \text{ K} < T < 973 \text{ K}$ при отношении входных потоков пар/метан, равном 3, и скорости подачи сырья 1800–9600 л/ч. В результате сравнения расчетов с экспериментальными данными получено теоретическое обоснование основных закономерностей процесса, наблюдаемых на практике.

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

DOI: 10.31857/S0040357121030027

ВВЕДЕНИЕ

Актуальная задача водородной энергетики – получение H_2 высокой чистоты. Водород широко используется в химической промышленности, в частности, для получения аммиака, соляной кислоты, метанола и т.д. [1]. Он необходим для работы низкотемпературных топливных элементов при производстве электроэнергии [2].

В настоящее время основным методом получения чистого H_2 является паровой риформинг природного газа, содержащего помимо CH_4 до 3–10% более высоких гомологов (C_{2+} -алканов). Процесс проводится обычно в традиционных каталитических реакторах (трубы, всевозможные полости) различных конструкций, размеров и способов нагрева [3–5]. Расчет подобных реакторов базируется на решении уравнений гидродинамики, конвективной диффузии и теплопередачи. Однако необходимые коэффициенты переноса для каталитических систем, как правило, неизвестны, а корреляции для потоков массы и тела являются эмпирическими. Для достижения высокой конверсии метана необходимы температуры $\sim 1000 \text{ K}$. Процесс является капиталоемким и энергозатратным. Дополнительные затраты требуют стадии очистки получаемых на выходе водородных смесей. Кроме того, при температурах риформинга из C_{2+} угле-

водородов образуются углеродные отложения (УО), дезактивирующие катализатор. Поэтому их предварительно удаляют из сырья в стадии пре-риформинга при “низких” температурах $\leq 700 \text{ K}$. Снижения капитальных и энергетических затрат можно достичь, используя мембранную технологию, объединяющую реакционный процесс и отвод H_2 из получаемых продуктов через мембраны. Впервые идеи каталитических мембранных процессов сформулированы в работах [6, 7]. Работы в этом направлении активно проводятся в настоящее время [8–13]. Особое внимание уделяется реакторам небольших размеров, простой геометрии, процессы в которых удается проводить при постоянных давлениях и температурах [14, 15].

В технологическом отделе Института проблем химической физики РАН проводятся исследования по получению чистого водорода методом паровой конверсии метана в мембранном реакторе, описание которого приведено в публикациях [16, 17].

В качестве материала мембран для увеличения производительности реактора использовали сплавы Pd–6% In, Pd–6% In–0.5% Ru, Pd–23% Ag, Pd–6% Ru, Pd–10% Ru, полученные в виде фольги методом холодного проката с промежуточным отжигом в инертной среде в Институте металлургии

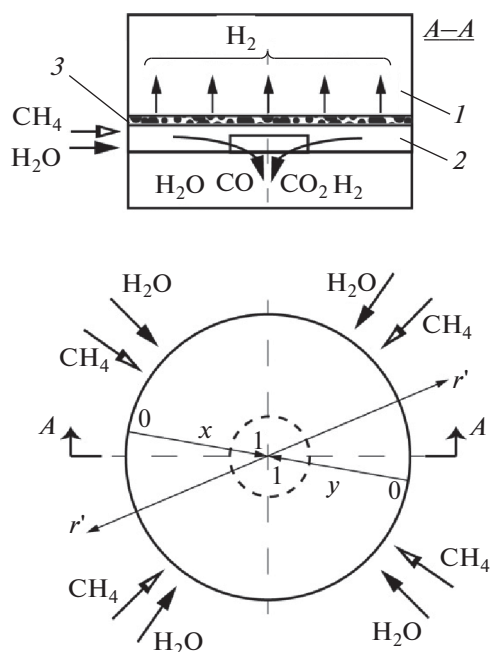


Рис. 1. Схематическое изображение мембранного реактора: 1 — верхняя камера, 2 — нижняя камера, 3 — мембрана, r' — радиальная координата, x, y — безразмерные координаты в радиальном направлении.

и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН) [18, 19].

Минимальная толщина бездефектной фольги, полученной таким способом, составляет ~ 10 мкм, что необходимо для поддержания механической прочности мембраны.

Более тонкие палладиевые слои (менее 10 мкм) получают с помощью нанесения палладия на пористые подложки (пористые стекло, керамика и металлы) электрохимическими методами, химическим осаждением из паровой фазы, магнетронным напылением и т.д. [20–27]. Такие композиционные мембраны имеют высокую водородную проводимость, однако они недостаточно водородоселективны, достаточно сложны в изготовлении и не могут сохранять термическую и химическую стабильности продолжительное время. В отличие от них, фольговые мембраны имеют практически 100%-ную селективность по водороду, и для их изготовления не нужно применять сложную технологию. К преимуществам палладиевой фольги следует отнести простоту ее соединений с конструктивными элементами реактора, а также простоту утилизации.

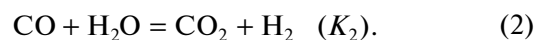
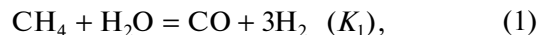
В настоящей работе в качестве примера исследован паровой риформинг чистого метана в каталитическом реакторе с фольговой мембраной Pd–6% Re.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Схематическое изображение реакторе представлено на рис. 1. В нижнюю камеру засыпают частички промышленного никелевого катализатора (марка НИАП-03-01 с зернистой фракцией 0.2–0.4 мм и массовой долей Ni порядка 10%). Цилиндрические камеры (радиус $r'_{\max} = 2.8$ см, высота $h = 4$ мм) разделены мембраной (толщина 30 мкм) из сплава Pd–6% Ru, избирательно пропускающей только молекулы H_2 . Фольга имела форму диска (эффективная площадь $S = 15.2$ см²), ее помещали между сетками тонкого плетения из нержавеющей стали для механической прочности. В нижней камере (отделение ретантата) поддерживали атмосферное давление. Верхнюю камеру (отделение пермиата) вакуумировали (~ 2 –4 мм рт. ст.). В отделении ретантата помещали 2 см³ (3.35 г) катализатора. Метан смешивают с водяным паром в отношении $m = 2$ –7 и подают через отверстия, расположенные по периферии отделения ретантата, а продукты отводили через центральное отверстие ($r'_{\min} \cong 1$ мм) и пропускали через холодильник для конденсирования непрореагировавшей воды. Объемную скорость “сухих” газов (CH_4, H_2, CO, CO_2) после холодильника измеряли пенным расходомером при $T = 300$ К 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). Углеводородный состав (CH_4) продуктов определяли на колонке НР-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 расхода РРГ-12 (“Электроприбор”, г. Зеленоград). Нагрев реактора осуществляли электропечью. Для контроля за температурой в реакторе и в печи использовали хромель-алюмелевые термопары.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ

При температурах $T \geq 400$ К на поверхности никеля между метаном и водяным паром протекают обратимые химические реакции [28–31]:



При равномерной подаче H_2O и CH_4 по периметру реактора можно предположить, что изменение концентраций c'_i в нижней камере происходит

только в радиальном направлении r' (рис. 1). Пренебрегая диффузией по оси r' и интегрируя уравнения переноса по вертикальной координате z' от нуля до h , для расчета интегральных мольных потоков N_i получаем следующие уравнения:

$$\frac{dN_i}{dr'} = (2\pi r' h) \rho_{\text{cat}} \phi_i - (2\pi r') I_{i,S}, \quad (3)$$

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

здесь $I_{i,S}$ – потоки частиц на поверхности мембраны, N'_i – мольные потоки в радиальном направлении, N_i – интегральные потоки при фиксированном r' , индекс “s” относится к поверхности мембраны, $i = 1$ относится к концентрации CH_4 , 2 – H_2O , 3 – CO , 4 – CO_2 , 5 – H_2 ; ϕ_i – источник (сток) i -го компонента.

Введем безразмерные координаты (r и y), отсчитываемые в радиальном направлении от центра фольги и от внешнего радиуса (рис. 1):

$$r' = r'_{\text{max}} \cdot r = r'_{\text{max}}(1 - y), \quad y = 1 - r. \quad (4)$$

Уравнения для расчета интегральных потоков принимают вид:

$$\frac{\partial}{\partial y}(-N_i) = 2w_{\text{cat}}(1 - y)\phi_i - 2S(1 - y)I_{i,S} \quad (5)$$

или $\frac{\partial(-N_i)}{\partial x} = w_{\text{cat}}\phi_i - SI_{i,S}$.

Здесь введена безразмерная продольная координата $x = 2y - y^2$, отсчитываемая от внешней границы камеры ($0 \leq x \leq 1$).

Предполагается, что $I_{i,S} = 0$ для всех частиц, кроме водорода. Для потока водорода на поверхности мембраны выполняется закон Сивертса:

$$I_{\text{H}_2,S} = \frac{Q_0}{\delta} \exp(-E/RT)(\sqrt{p_{\text{HK}}} - \sqrt{p_{\text{BK}}}),$$

где Q_0 – предэкспоненциальный множитель; δ – толщина мембраны; E – энергия активации для перехода H_2 через энергетический барьер внутри мембраны; p_{HK} , p_{BK} – локальные парциальные давления водорода в нижней и верхней камерах у поверхности мембраны, Па.

Для рассматриваемой мембраны $Q_0 = 6.1 \times 10^{-8}$ моль/м^{1/2} кг^{1/2}, $E = 13.9$ кДж/моль [14].

Функции источников ϕ_i для частиц в соответствии с реакциями (1, 2) представим в виде

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

где b_1 , b_2 – скорости реакции (1, 2), причем для никелевого катализатора [28–30]:

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

где \tilde{k}_i , K_i – кинетические константы и константы равновесия реакций (1, 2); k_i – коэффициенты Ленгмюра на поверхности никеля.

Экспериментальные значения \tilde{k}_i , K_i известны из литературы [29, 30]:

$$\begin{aligned} \tilde{k}_1 &= (1.17 - 2.68) \times 10^{15} \exp[-28867/T], \\ &\text{моль ат}^{1/2} / \text{кг}_{\text{cat}} \text{с}, \\ \tilde{k}_2 &= (0.54 - 1.22) \times 10^6 \exp[-8074.3/T], \\ &\text{моль ат} / \text{кг}_{\text{cat}} \text{с} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} K_1 &= (7.85 - 12.24) \times 10^{12} \exp[-220000/RT], \text{ ат}^2, \\ K_2 &= (1.41 - 1.77) \times 10^{-2} \exp[37720/RT]. \end{aligned}$$

Наименьшие значения взяты из [29], наибольшие – из [30]. Ниже будет показано, что эти расхождения не повлияют на полученные результаты.

Соответствующие коэффициенты Ленгмюра равны [29, 30]:

$$\begin{aligned} k_{\text{CO}} &= 8.23 \times 10^{-5} \exp(70650/RT), \text{ ат}^{-1}; \\ k_{\text{CH}_4} &= 6.65 \times 10^{-4} \exp(38280/RT), \text{ ат}^{-1}; \\ k_{\text{H}_2} &= 6.12 \times 10^{-9} \exp(82900/RT), \text{ ат}^{-1}; \\ k_{\text{H}_2\text{O}} &= 1.77 \times 10^5 \exp(-89680/RT). \end{aligned} \quad (7)$$

Для нахождения потоков частиц в нижней камере получаем систему из пяти обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dx} &= -b_1 \left(\frac{w_{\text{cat}}}{N_{\text{BX}}} \right), & \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} &= -(b_1 + b_2) \left(\frac{w_{\text{cat}}}{N_{\text{BX}}} \right), \\ \frac{dn_{\text{CO}}}{dx} &= (b_1 - b_2) \left(\frac{w_{\text{cat}}}{N_{\text{BX}}} \right), & \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dx} &= b_2 \left(\frac{w_{\text{cat}}}{N_{\text{BX}}} \right), \\ \frac{dn_{\text{H}_2}}{dx} &= (3b_1 + b_2) \left(\frac{w_{\text{cat}}}{N_{\text{BX}}} \right) - S I_{\text{H}_2,S} / N_{\text{BX}}, \end{aligned} \quad (8)$$

с граничными условиями на входе ($x = 0$):

$$n_{\text{CH}_4} = 1, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = m, \quad n_{\text{CO}} = n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2} = 0, \quad (9)$$

где введены безразмерные потоки частиц $n_i = N_i / N_{\text{BX}}$; N_{BX} – интегральный поток CH_4 при $x = 0$, $m = N_{\text{H}_2\text{O}} / N_{\text{BX}}$ – отношение входных интегральных потоков водяного пара и метана. Обычно $m = 2-7$.

Таблица 1. Расчет безразмерных параметров для системы (12)

T, К	673	773	823	873	973
$\alpha_1 N_{\text{BX}} / p_{\text{AT}}^{1/2}$	1.95×10^{-3}	7.13×10^{-3}	1.35×10^{-2}	2.27×10^{-2}	5.27×10^{-2}
$\alpha_2 N_{\text{BX}} / p_{\text{AT}}$	20.46	1.61	0.58	0.22	0.047
$(\alpha_2 / \alpha_1) p_{\text{AT}}^{3/2}$	1.05×10^4	2.4×10^2	46.3	10.44	0.895
$(\beta N_{\text{BX}}) / p_{\text{AT}}^{1/2}$	0.8×10^{-4}	1.15×10^{-4}	1.3×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.3×10^{-4}
$(\beta / \alpha_1) / p_{\text{AT}}$	0.46×10^{-1}	0.14×10^{-1}	0.05×10^{-1}	0.64×10^{-2}	0.32×10^{-2}

Безразмерные потоки n_{CO} и n_{CO_2} можно выразить через потоки n_{CH_4} и $n_{\text{H}_2\text{O}}$.

Умножая первое уравнение (8) на 2, второе на (-1) и суммируя результат с третьим уравнением, получим равенства:

$$2 \frac{\partial n_{\text{CH}_4}}{\partial x} - \frac{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial x} + \frac{\partial n_{\text{CO}}}{\partial x} = 0 \quad \text{или}$$

$$2n_{\text{CH}_4} - n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}} = \text{const.}$$

Используя граничные условия (9), выразим поток n_{CO} как функцию $n_{\text{H}_2\text{O}}$ и n_{CH_4} при любом x :

$$n_{\text{CO}} = 2(1 - n_{\text{CH}_4}) - (m - n_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (10)$$

Аналогично, умножая первое уравнение (8) на (-1), второе на (+1) и складывая полученный результат с четвертым уравнением, можно выразить потоки n_{CO_2} как функцию $n_{\text{H}_2\text{O}}$ и n_{CH_4} :

$$n_{\text{CO}_2} = (m - n_{\text{H}_2\text{O}}) - (1 - n_{\text{CH}_4}). \quad (11)$$

Проводя подобные действия с первым, вторым и пятым уравнениями системы (8), последнюю можно заменить системой из следующих трех уравнений:

$$\frac{dn_{\text{CH}_4}}{dx} = -\alpha_1 F_1, \quad \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} = -\alpha_1 F_1 - \alpha_2 F_2, \quad (12)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dx} + \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} + 2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dx} = -\beta \sqrt{X_{\text{H}_2}}.$$

С граничными условиями на входе ($x = 0$): $n_{\text{CH}_4} = 1$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = m$, $n_{\text{H}_2} = 0$.

Выше введены безразмерные функции F_1 и F_2 :

$$F_1 = \frac{X_{\text{CH}_4} X_{\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{H}_2}^3 X_{\text{CO}} (p_{\text{AT}}^2 / K_1)}{X_{\text{H}_2\text{O}}^2 X_{\text{H}_2}^{1/2} [1 + \dots]^2} =$$

$$= \frac{\sqrt{n_{\Sigma}} [n_{\text{CH}_4} n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{CO}} (p_{\text{AT}}^2 / K_1) / n_{\Sigma}^2]}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \sqrt{n_{\text{H}_2}} [1 + \dots]^2},$$

$$F_2 = \frac{X_{\text{H}_2} [X_{\text{CO}} X_{\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{H}_2} X_{\text{CO}_2} (1 / K_2)]}{X_{\text{H}_2\text{O}}^2 [1 + \dots]^2} =$$

$$= \frac{n_{\text{H}_2} [n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2} n_{\text{CO}_2} (1 / K_2)]}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\Sigma} [1 + \dots]^2}.$$

Безразмерные параметры α_1 , α_2 , β равны

$$\alpha_1 = \frac{\tilde{k}_1}{k_{\text{H}_2\text{O}}^2} \left(\frac{w_{\text{cat}}}{N_{\text{BX}}} \right) \frac{1}{p_{\text{AT}}^{1/2}}, \quad \alpha_2 = \frac{\tilde{k}_2}{k_{\text{H}_2\text{O}}^2} \left(\frac{w_{\text{cat}}}{N_{\text{BX}}} \right) p_{\text{AT}}, \quad (13)$$

$$\beta = S \left[\frac{Q_0 \exp(-E/RT)}{\delta} \right] \times 10^2 \sqrt{10} p_{\text{AT}}^{1/2} / N_{\text{BX}}.$$

Квадратная скобка в знаменателях функций F_1 и F_2 равна

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

Мольные доли частиц газовой смеси X_i выражаются через потоки n_i :

$$X_i = n_i / n_{\Sigma}, \quad n_{\Sigma} = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2}. \quad (14)$$

В табл. 1 представлены значения некоторых кинетических параметров при различных температурах для мембранного модуля ($w_{\text{cat}} = 3.5$ г, $S = 15.2$ см², $\delta = 30$ мкм). Необходимые константы рассчитывали по формулам (6), (7). Все они будут использованы в дальнейшем.

Система (12) решается численно методом Рунге–Кутты четвертого порядка. При атмосферном давлении в нижней камере ($p_{AT} = 1$) параметрами, от которых зависят распределения потоков n_i в нижней камере, являются температура (T), поток метана на входе N_{BX} и отношение m .

Для эффективной работы ММ необходимо обеспечить контакт газа в нижней камере с катализатором по всему объему. На практике катализатор обычно засыпают приблизительно на $1/3$ – $1/2$ объема камеры (в наших экспериментах объем засыпки катализатора $\sim 2 \text{ см}^3$, объем камеры $\sim 5.3 \text{ см}^3$). Это необходимо, чтобы процесс протекал в режиме хаотического движения частичек катализатора в потоке газа для поддержания постоянной температуры в камере и выравнивания концентраций по высоте при фиксированном r' . Объемные скорости подачи сырья на входе (G) определяются следующим образом [32]:

$$G \cong \dot{V}_{\Sigma} / V_{cat} = 30 \dot{V}_{\Sigma} [1/ч], \quad \dot{V}_{\Sigma} = (1 + m)\dot{V}, \quad (15)$$

где \dot{V}_{Σ} и \dot{V} – скорости подачи сырья (смесь CH_4 и водяного пара) и метана, $\text{см}^3/\text{мин}$; V_{cat} – объем засыпки катализатора, см^3 .

Устойчивая работа реактора наблюдается в ограниченном интервале средних скоростей среды \bar{u}' : $\bar{u}'_{кр} \leq \bar{u}' \leq 10\bar{u}'_{кр}$ [32], где критическая скорость $\bar{u}'_{кр}$ для катализатора с размером фракций $\sim 0.3 \text{ мм}$ по порядку величины равна $\bar{u}'_{кр} \sim \sqrt{d_{cat}} = 0.1 \text{ см/с}$.

Учитывая, что $\dot{V} = 2\pi r'_{max} h \bar{u}' [\text{см}^3/\text{с}]$, $G = (1800) \times (1800) \times (2\pi r'_{max} h \bar{u}') (1/ч)$, где $r'_{max} = 2.2 \text{ см}$, $h = 0.35 \text{ см}$, $d_{cat} \cong 0.03 \text{ см}$, можно показать, что допустимый интервал объемной скорости подачи сырья G равен

$$10^3 (1/ч) \leq G \leq 10^4 (1/ч). \quad (16)$$

При “малой” скорости подачи ($G \leq 10^3 1/ч$) катализатор остается неподвижен и занимает $\sim 1/3$ объема камеры. При большой скорости ($G \geq 10^4 1/ч$) происходит уплотнение катализатора в выходной области и перегрев реактора. В обоих случаях равномерный контакт газа и катализатора нарушается и предложенный ниже механизм взаимодействия перестает быть верным и наблюдаются заметные отклонения экспериментальных значений потока H_2 на выходе верхней камеры от теоретических.

Предполагая, что газовые смеси являются идеальными, используя закон Клапейрона–Менделеева, нетрудно показать, что мольный поток ме-

тана на входе N_{BX} и объемная скорость подачи сырья G связаны соотношением ($T \cong 300 \text{ К}$):

$$N_{BX} = [p_{AT} G / 450(1 + m)] \times 10^{-5}, \text{ моль/с}. \quad (17)$$

Последнее означает, что по порядку величины допустимые значения потока CH_4 на входе $N_{BX} \sim 10^{-5}$ – 10^{-4} моль/с. Распределение потоков $n_i(x)$ внутри камеры зависит от величины кинематических параметров α_1 , α_2 и β .

В рассматриваемой области температур кинетические константы α_1 , α_2 удовлетворяют неравенствам $\alpha_2 > \alpha_1 \gg 1$. Это означает, что безразмерные потоки n_i должны заметно изменяться в узкой области $x \leq 1/\alpha_1 \ll 1$ на входе газовой смеси в нижнюю камеру. Ниже будет показано, что существуют два несоизмеримых участка изменения потоков: начальный (короткий) и основной.

Численное решение системы уравнений (12) на начальном участке. Разделив уравнения системы (12) на α_1 и вводя безразмерную продольную координату $z = \alpha_1 x$, преобразуем эту систему следующим образом:

$$\frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} = -F_1, \quad \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} = -F_1 - \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right) F_2, \quad (18)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dz} + \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} + 2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} = -\left(\frac{\beta}{\alpha_1}\right) \sqrt{X_{\text{H}_2}}. \quad (19)$$

Граничные условия равны

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

Как видно (табл. 1), коэффициенты системы (18), (19) зависят только от температуры ($p_{AT} = 1$).

Следовательно, безразмерные потоки $n_i(z)$ как функции координаты z также зависят только от T . Расчет $n_i(z)$ для CH_4 , H_2O и H_2 представлен на рис. 2 ($m = 3$). Как видно, при увеличении z потоки CH_4 и H_2O отклоняются от соответствующих входных значений, причем эти отклонения увеличиваются при увеличении температуры. В частности, при $T \cong 1000 \text{ К}$ метан практически полностью расходует на расстоянии от входа $z = z_{нач} \cong 10$ ($n_{\text{CH}_4} \cong 0$ при $z \geq 10$). В дальнейшем короткий участок $x \leq x_{нач} = 10/\alpha_1$ будем называть начальным участком. В отличие от потоков метана и воды поток водорода $n_{\text{H}_2}(z)$ на этом участке монотонно увеличивается. Потоки CO и CO_2 можно найти по общим формулам (10), (11). Нетрудно показать, что с ростом z эти потоки монотонно увеличиваются. При $T \leq 800 \text{ К}$ углекислый газ можно не учитывать ($n_{\text{CO}} \ll n_{\text{CO}_2}$). При $T \cong 1000 \text{ К}$ потоки CO и CO_2 на выходе начального участка одного порядка ($n_{\text{CO}} \cong n_{\text{CO}_2} \cong 0.5$). Расчеты показали,

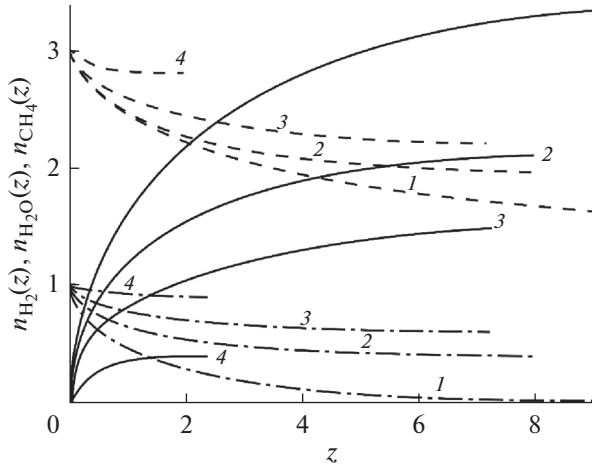


Рис. 2. Расчет безразмерных потоков на начальном участке как функции координаты z : 1 – $T = 973$ К, 2 – 823, 3 – 773, 4 – 673 К. Сплошные линии – поток H_2 (n_{H_2}), штриховые линии – поток водяного пара (n_{H_2O}), штрих-пунктирные линии – поток метана (n_{CH_4}).

что на начальном участке мембрана практически не влияет на потоки $n_i(z)$. Последнее, очевидно, является следствием того, что коэффициенты

(β/α_1) малы (табл. 1), и функцией $(\beta/\alpha_1)\sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}}$ в правой части уравнения (19) можно пренебречь по сравнению с производными в левой части. Последнее означает, что на начальном участке поток водорода $n_{H_2}(z)$ можно выразить через потоки $n_{CH_4}(z)$ и $n_{H_2O}(z)$, так как в этом случае уравнение (19) эквивалентно равенству:

$$n_{H_2} = (m - n_{H_2O}) + 2(1 - n_{CH_4}), \quad x \leq x_{нач}. \quad (20)$$

Из рис. 2 видно, что все производные dn_i/dz на выходе начального участка малы, следовательно, функции F_1 и F_2 (см. (18)) стремятся к нулю. Это означает, что обе реакции (1) и (2) достигают равновесного состояния, при котором скорости прямых и обратных реакций практически равны.

Безразмерные потоки $n_i(z)$ на выходе начального участка ($x_{нач} = 10/\alpha_1$) можно получить и не решая систему (18), (19), а использовать только условия равновесия реакций (1) и (2) (равенства $F_1 = F_2 = 0$) и уравнение (20).

В результате получим нелинейную систему из трех алгебраических уравнений (21). Решение этой системы обозначим n_i^* . Физический смысл потоков n_i^* будет объяснен позднее.

$$\begin{aligned} & n_{CH_4}^* n_{H_2O}^* - n^{*3} \times \\ & \times [2(1 - n_{CH_4}) - (m - n_{H_2O})] (1/K_1) / (1 + n_{H_2}^* + n_{H_2O}^*)^2 = 0, \\ & [2(1 - n_{CH_4}^*) - (m - n_{H_2O}^*)] n_{H_2O}^* - n_{H_2}^* [(m - n_{H_2O}^*) - (1 - n_{CH_4}^*)] (1/K_2) = 0, \\ & n_{H_2} = 2((1 - n_{CH_4}^*) + (m - n_{H_2O}^*)). \end{aligned} \quad (21)$$

Из второго уравнения системы (21) находим

$$\frac{m - n_{H_2O}^*}{1 - n_{CH_4}^*} = 1 + \frac{n_{H_2O}^*}{n_{H_2O}^* + (1/K_2)n_{H_2}^*}. \quad (22)$$

В результате несложных преобразований получим эквивалентную систему (23)–(25):

$$\frac{m - n_{H_2O}^*}{n_{H_2}^*} = \frac{2n_{H_2O}^* + (1/K_2)n_{H_2}^*}{4n_{H_2O}^* + (1/K_2)n_{H_2}^*}, \quad (23)$$

$$\begin{aligned} n_{CH_4}^* = & \\ & = \frac{(1/K_2)(1/K_1)(n_{H_2}^*)^5}{n_{H_2O}^* [4n_{H_2O}^* + 3(1/K_2)n_{H_2}^*] (1 + n_{H_2}^* + n_{H_2O}^*)^2}, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\frac{n_{H_2}^*}{1 - n_{CH_4}^*} = \frac{4n_{H_2O}^* + 3(1/K_2)n_{H_2}^*}{n_{H_2O}^* + (1/K_2)n_{H_2}^*}. \quad (25)$$

Из уравнения (23) получаем аналитическую зависимость равновесного потока пара $n_{H_2O}^*$ от потока водорода $n_{H_2}^*$:

$$n_{H_2O}^* = \frac{\left(m - \frac{3}{4} \left(\frac{1}{K_2}\right) n_{H_2}^* - \frac{1}{2} n_{H_2}^*\right)}{2} + \sqrt{\frac{\left(m - \frac{3}{4} \left(\frac{1}{K_2}\right) - \frac{1}{2} n_{H_2}^*\right)^2}{4} + \frac{3}{4} \left[m \left(\frac{1}{K_2}\right) n_{H_2}^* - \frac{1}{4} n_{H_2}^{*2} \left(\frac{1}{K_2}\right)\right]}. \quad (26)$$

Знак (+) перед радикалом в последнем выражении выбран по той простой причине, что выполняется неравенство $\frac{3}{4} n_{H_2}^* \left(\frac{1}{K_2} \right) \left(m - \frac{n_{H_2}^*}{4} \right) > 0$,

так как $n_{H_2}^* < 4$ (рис. 2) и $m \geq 2$.

Явную зависимость потока $n_{CH_4}^*$ от $n_{H_2}^*$ находим из уравнения (24), используя (26). Поток водорода $n_{H_2}^*$ находится из уравнения системы (25), где $n_{CH_4}^*(n_{H_2}^*)$ и $n_{H_2O}^*(n_{H_2}^*)$ были найдены выше.

Уравнение (25) решали численно методом последовательных приближений, задавая нулевое значение $n_{H_2}^{*(0)}$, и добивались равенства левой и правой частей с заданной степенью точности [34].

Потоки n_{CO}^* и $n_{CO_2}^*$ находим по общим формулам (10), (11).

В результате численных расчетов было показано, что решение системы (21), то есть потоки n_i^* ($i = CH_4, H_2O, H_2, CO, CO_2$) равны соответствующим потокам на выходе начального участка при $x_{нач} = 10/\alpha_1$ (см. рис. 2). Если палладиевую фольгу заменить на непроницаемую для H_2 перегородку (например, на стальной диск, для которого параметр $\beta = 0$), то третье уравнение системы (12) становится эквивалентным равенству (20) при любом x , следовательно, в таком немембранном процессе за пределами начального участка потоки всех частиц остаются постоянными и равны n_i^* . По физическому смыслу последние являются равновесными потоками немембранного процесса на основном участке ($x \geq x_{нач}$), так как получены из условия равенства скоростей прямых и обратных реакций (1) и (2) в этой области.

Ниже будет показано, что в мембранном процессе на основном участке из-за проникновения H_2 в верхнюю камеру через мембрану потоки $n_i(x)$ будут монотонно отклоняться от равновесных значений n_i^* . В частности, поток водорода $n_{H_2}(x)$ при $x = x_{нач}$ проходит через максимум ($n_{H_2}(x_{нач}) = n_{H_2}^*$) и в дальнейшем по мере удаления от входа монотонно уменьшается.

Решение проблемы за пределами начального участка ($x > x_{нач}$). Учитывая, что допустимые значения потока водорода на входе нижней камеры принадлежат интервалу $10^{-5} \leq N_{BX} \leq 10^{-4}$ [моль/с] (см. (17)), нетрудно показать, что безразмерные параметры α_1 и α_2 намного больше единицы (см. табл. 1). Если предположить, что на основном

участке производные dn_i/dx ограничены (это будет показано в дальнейшем), то несмотря на отток водорода через мембрану в этой области условия равновесия реакций (1) и (2) не нарушаются, так как обе функции F_1 и F_2 практически равняются нулю ($F_1 \sim 1/\alpha_1 \ll 1$, $F_2 \sim 1/\alpha_2 \ll 1$, см. (12)). Условия $F_1 = F_2 = 0$ позволяют найти потоки n_{CH_4} и n_{H_2O} как функции n_{H_2} за пределами начального участка, где выполняется неравенство $n_{H_2} \leq n_{H_2}^*$. Зная зависимости $n_{CH_4}(n_{H_2})$ и $n_{H_2O}(n_{H_2})$, можно решить третье уравнение системы (18) и найти распределение потока водорода в нижней камере $n_{H_2}(x)$. Представим это уравнение в следующем виде:

$$\left(2 \frac{\partial n_{CH_4}}{\partial n_{H_2}} + \frac{\partial n_{H_2O}}{\partial n_{H_2}} + 1 \right) \frac{\partial n}{\partial x} = -\beta \sqrt{\frac{n_{H_2}}{n_{H_2}^*}} \quad (28)$$

Решение этого уравнения нетрудно найти в квадратурах:

$$\int_{n_{H_2}}^{n_{H_2}^*} \frac{\left(2 \frac{\partial n_{CH_4}}{\partial n_{H_2}} + \frac{\partial n_{H_2O}}{\partial n_{H_2}} + 1 \right) \sqrt{(1 + n_{H_2} + n_{H_2O})}}{\sqrt{n_{H_2}}} dn_{H_2} = (29)$$

$$= -\beta(x - x_{нач}),$$

где производные $(\partial n_i / \partial n_{H_2})$ находятся численным дифференцированием зависимостей $n_{CH_4}(n_{H_2})$, $n_{H_2O}(n_{H_2})$, которые можно найти из первых двух уравнений системы (21). С этой целью выразим отношение $(m - n_{H_2O}) / (1 - n_{CH_4})$ из первого уравнения системы (21):

$$\left(\frac{m - n_{H_2O}}{1 - n_{CH_4}} \right) = (30)$$

$$= \frac{n_{H_2O} + 2(1/K_1)n^3 / (1 + n_{H_2} + n_{H_2O})^2}{n_{H_2O} / (m - n_{H_2O}) + (1/K_1)n^3 / (1 + n_{H_2} + n_{H_2O})^2}.$$

Соответственно из второго уравнения системы (21) получим

$$\left(\frac{m - n_{H_2O}}{1 - n_{CH_4}} \right) = \frac{2n_{H_2O} + (1/K_2)n_{H_2}}{n_{H_2O} + (1/K_2)n_{H_2}} \quad (31)$$

Приравняв левые части соотношений (30) и (31), для нахождения зависимости $n_{H_2O}(n_{H_2})$ получаем нелинейное уравнение

$$\frac{(m - n_{H_2O})[n_{H_2O} + (1/K_2)n_{H_2}]}{2n_{H_2O} + (1/K_2)n_{H_2}} = (32)$$

$$= \frac{(n_{H_2O} + (m - n_{H_2O})1/K_1)n^3 / (1 + n_{H_2} + n_{H_2O})^2}{n_{H_2O} + 2(1/K_1)n^3 / (1 + n_{H_2} + n_{H_2O})^2}.$$

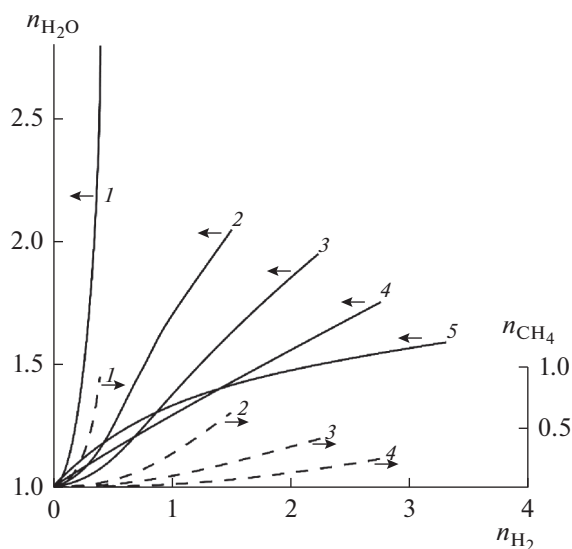


Рис. 3. Расчеты функций $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{H}_2\text{O}}(n_{\text{H}_2})$ для ряда температур: 1 – $T = 673$ К, 2 – 773, 3 – 823, 4 – 973 К. Сплошные кривые – поток водяного пара, штриховые линии – поток метана.

Решение последнего при любом фиксированном n_{H_2} ($0 < n_{\text{H}_2} < n_{\text{H}_2}^*$) находится методом последовательных приближений [34]. Задавая нулевое значение $n_{\text{H}_2}^{(0)}$, добивались равенства левой и правой частей уравнения (32) с заданной степенью точности. После нахождения функции $n_{\text{H}_2\text{O}}(n_{\text{H}_2})$ зависимость $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ определяли из уравнения (31):

$$1 - n_{\text{CH}_4} = \frac{(m - n_{\text{H}_2\text{O}})[n_{\text{H}_2\text{O}} + (1/K_2)n_{\text{H}_2}]}{2n_{\text{H}_2\text{O}} + (1/K_2)n_{\text{H}_2}}. \quad (33)$$

Расчеты функций $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{H}_2\text{O}}(n_{\text{H}_2})$ для ряда температур (673, 773, 823, 873 и 973 К) представлены на рис. 3 ($m = 3$).

Как видно, при уменьшении n_{H_2} в результате перехода H_2 через мембрану потоки H_2O и CH_4 также уменьшаются. Первые при $n_{\text{H}_2} \rightarrow 0$ стремятся к единице, вторые – к нулю. Численно про дифференцировав функции $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{H}_2\text{O}}(n_{\text{H}_2})$ по переменной n_{H_2} , из уравнения (29) получаем распределение потоков H_2 внутри нижней камеры $n_{\text{H}_2}(x)$. Соответствующие расчеты представлены на рис. 4–6 для трех температур (773, 823 и 973 К) и ряда значений объемных потоков G (1800, 3600, 5400 и 9600 л/ч).

При достаточно “малых” G ($G \leq 1800$ л/ч) потоки водорода обращаются в нуль уже внутри нижней камеры. При увеличении G потоки H_2 даже на выходе камеры при $x = 1$ отличны от нуля.

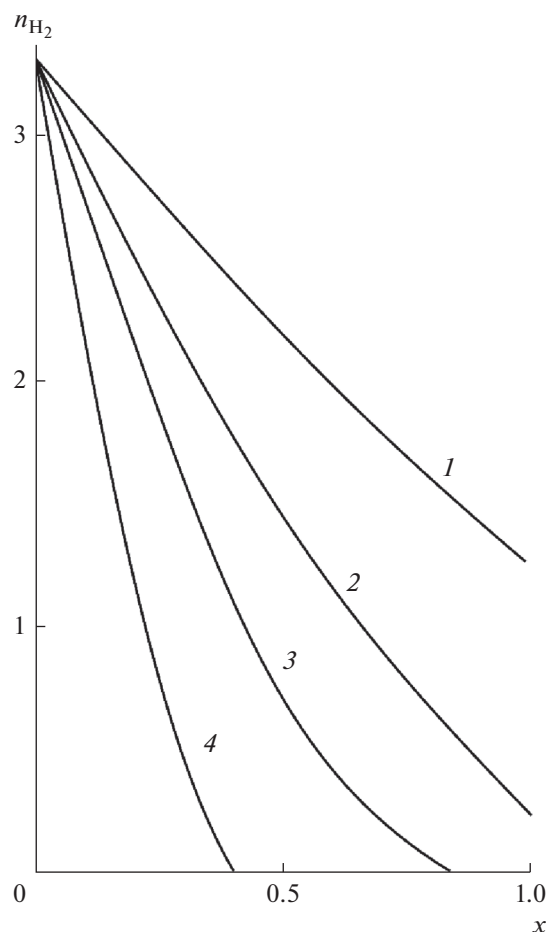


Рис. 4. Распределение потока H_2 внутри нижней камеры при $T = 973$ К: 1 – $G = 9600$ л/ч, 2 – 5400, 3 – 3600, 4 – 1800 л/ч.

В качестве характеристики работы реактора, по которой можно судить о его эффективности, часто используют конверсию метана α :

$$\alpha = \frac{N_{\text{ВХ}} - N_{\text{ВЫХ}}}{N_{\text{ВХ}}} = 1 - n_{\text{CH}_4}(1), \quad (34)$$

где $n_{\text{CH}_4}(1)$ – безразмерный поток CH_4 при $x = 1$, $N_{\text{ВЫХ}}$ – интегральный поток CH_4 на выходе из нижней камеры.

С помощью мембранной технологии можно добиться высокой конверсии CH_4 ($\alpha \rightarrow 1$) даже при температурах менее 1000 К, если объемные потоки сырья G достаточно “малы” ($G \leq 1800$ или $N_{\text{ВХ}} \leq 10^{-5}$). В этих случаях потоки CH_4 стремятся к нулю на выходе нижней камеры, как впрочем и потоки H_2 (рис. 3).

Другой важной характеристикой реактора является отвод водорода ϕ – отношение интегрального потока H_2 через мембрану к суммарному его

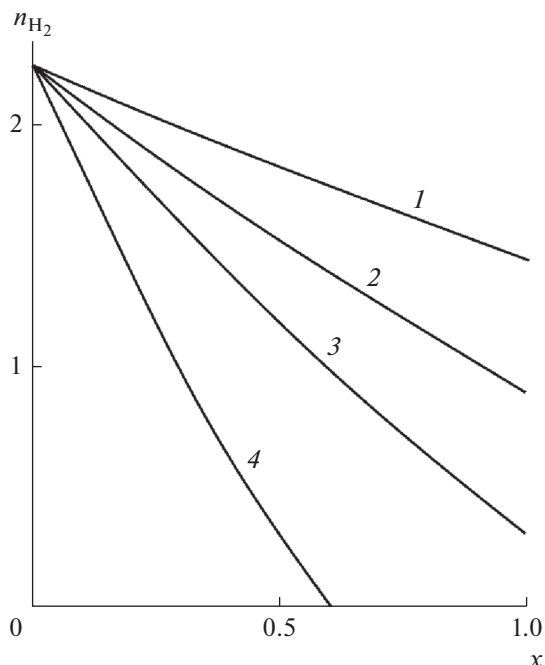


Рис. 5. Распределение потока H_2 внутри нижней камеры при $T = 823$ К: 1 – $G = 9600$ л/ч, 2 – 5400, 3 – 3600, 4 – 1800 л/ч.

потоку на выходе из верхней (I_S) и нижней камер ($N_{ВХ}n_{H_2}(1)$):

$$\varphi = \frac{2\pi \int_0^{r_{\max}} r' I_{H_2} dr'}{2\pi \int_0^{r_{\max}} r' I_{H_2} dr' + N_{ВХ}n_{H_2}(1)} = \frac{\beta N_{ВХ} \int_0^1 \sqrt{n/n_{\Sigma}} dx}{\beta N_{ВХ} \int_0^1 \sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}} dx + N_{ВХ}n_{H_2}(1)}, \quad (35)$$

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

При $\varphi \rightarrow 1$ водород, полученный в результате протекания реакций (1) и (2), полностью удаляется через мембрану, а учитывая, что верхняя камера вакуумируется, мы получаем на выходе из нее практически чистый водород.

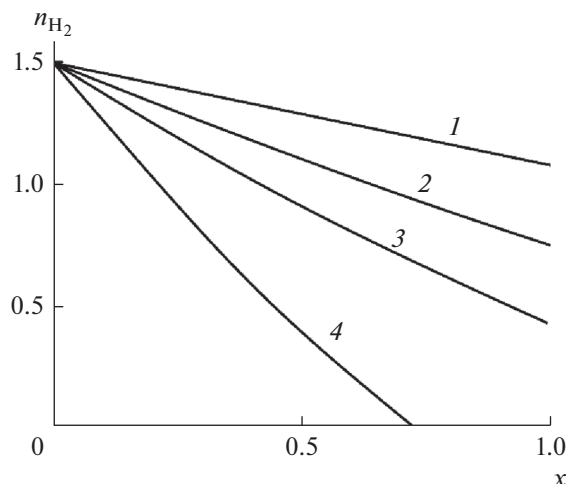


Рис. 6. Распределение потока H_2 внутри нижней камеры при $T = 773$ К: 1 – $G = 9600$ л/ч, 2 – 5400, 3 – 3600, 4 – 1800 л/ч.

Расчеты безразмерных потоков частиц на выходе нижней камеры $n_i(1)$ приведены в табл. 2. В отличие от распределений $n_i(z)$ на начальном участке, потоки $n_i(x)$ на основном зависят не только от температуры, но и от объемной скорости подачи сырья G (см., например, распределение потоков H_2 на рис. 4–6). Распределение потоков CH_4 и H_2O на основном участке можно найти с помощью рис. 3 и 4–6, а потоков CO и CO_2 – используя общие формулы (10), (11). Сравнивая рис. 2 и 4–6, видим, что поток водорода $n_{H_2}(x)$, достигая максимальной величины $n_{H_2}^*$ на выходе начального участка, в дальнейшем монотонно уменьшается до соответствующего значения на выходе камеры ($x = 1$). Потоки n_{CH_4} и n_{H_2O} при $x \geq x_{нач}$ также монотонно отклоняются от равновесных значений $n_{CH_4}^*$ и $n_{H_2O}^*$ в сторону уменьшения, причем эти отклонения тем больше, чем меньше объемная скорость G . При высоких температурах метан полностью удаляется из реактора независимо от значений объемного потока G , при этом $\alpha \rightarrow 1$. При более низких температурах $\alpha \cong 1$ при достаточно “малых” $G \leq 2000$ л/ч. При “малых” G на выходе нижней камеры в смеси присутствуют только пары воды и CO_2 . Для удаления воды газовую смесь после выхода из нижней камеры пропускают через холодильник, где она охлаждается до ~ 300 К. Расчеты состава “сухой смеси после холодильника также представлены в табл. 2. В этом случае мольный состав X_i вычисляется по общим формулам (14), где $n_{\Sigma} = 1 + n_{H_2O}$. Таким образом при достаточно “малых” G на вы-

Таблица 2. Потoki частиц на выходе нижней камеры $n_i(1)$, состав смеси газов после холодильника X_i ; поток H_2 на выходе верхней камеры I_S и отвод водорода ϕ при различных T и G

T	$G, 1/ч$	$N_0, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{С}}$	x_{H_2}	x_{CO}	x_{CO_2}	x_{CH_4}	n_{H_2}	n_{CO}	n_{CO_2}	n_{CH_4}	n_{H_2O}	$I_S \times 10^4, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{С}}$	ϕ
973 К	1800	10^{-5}	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0.40 (0.33)	1.0 (0.82)
	3600	2×10^{-5}	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0.77 (0.62)	1.0 (0.81)
	5400	3×10^{-5}	0.2	0.11	0.69	0	0.25	0.14	0.86	0	1.14	0.90 (0.7)	0.92 (0.8)
	9600	5.5×10^{-5}	0.56 (0.46)	0.17 (0.23)	0.27 (0.28)	0	1.26	0.38	0.62	0	1.38	1.20 (0.95)	0.65 (0.76)
823 К	1800	10^{-5}	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0.40 (0.33)	1.0 (0.77)
	3600	2×10^{-5}	0.23 (0.29)	0.04 (0.10)	0.73 (0.60)	0	0.3	0.05	0.95	0	1.05	0.70 (0.56)	0.92 (0.72)
	5400	3×10^{-5}	0.47	0.06	0.41	0.05	0.88	0.12	0.78	0.1	1.32	0.79	0.75
	9600	5.5×10^{-5}	0.59	0.10	0.22	0.08	1.46	0.25	0.55	0.2	1.65	0.84	0.52
773 К	1800	10^{-5}	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0.35 (0.30)	1.0 (0.79)
	3600	2×10^{-5}	0.31 (0.31)	0.04 (0.06)	0.60 (0.56)	0.06 (0.07)	0.44	0.05	0.87	0.08	1.21	0.57 (0.46)	0.87 (0.68)
	5400	3×10^{-5}	0.43	0.06	0.41	0.10	0.74	0.10	0.72	0.18	1.46	0.6	0.73
	9600	5.5×10^{-5}	0.51	0.07	0.27	0.15	1.06	0.14	0.56	0.30	1.74	0.63	0.54

ходе нижней камеры можно получить чистый углекислый газ.

Наряду с указанными выше величинами в табл. 2 приведен расчет интегрального потока водорода через мембрану I_S (или на выходе верхней камеры) и выход водорода φ при различных условиях проведения процесса. Как видно, при фиксированной температуре с увеличением скорости подачи сырья G поток H_2 через мембрану возрастает, однако при этом возрастает его поток $n_{H_2}(1)$ на выходе нижней камеры, что приводит к ухудшению эффективности реактора, то есть уменьшению φ . Последнее означает, что с ростом G мембрана не справляется с растущим потоком водорода.

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что процесс парового риформинга метана выгоднее всего проводить при как можно меньших значениях G (в исследованном интервале температур $G \leq 2000$ л/ч). В этом случае (несмотря на некоторое уменьшение потока H_2 на выходе верхней камеры) достигаются: максимальная конверсия CH_4 ($\alpha \Rightarrow 1$); коэффициент полезного действия реактора приближается к 100% ($\varphi \Rightarrow 1$); а также отпадает необходимость в разделении газовой смеси на выходе нижней камеры на компоненты, так как после холодильника мы получаем практически чистый углекислый газ. Отметим, что в результате вакуумирования верхней камеры на выходе ее присутствует практически чистый водород.

Для проверки применимости предложенной теории результаты расчетов сравнивали с экспериментальными данными (они приведены в скобках в табл. 2). Как видно, 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 метаном, окислами углерода и особенно водяными парами, как это было отмечено в работе [17]. Не исключена возможность утечки H_2 из реактора, так как процесс проводится при высоких температурах. Эти побочные эффекты нами не учитывались. Однако, несмотря на некоторые расхождения теории и эксперимента, основные закономерности процесса, наблюдаемые на практике, получили теоретическое обоснование, что подтверждает основные предположения, сделанные при построении теоретической модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель парового риформинга метана в каталитическом реакторе, рабочая часть которого – цилиндрические камеры, разделенные палладиевой мембраной. В нижней камере

поддерживается атмосферное давление, а верхняя вакуумируется. Для расчета потоков H_2 , водяного пара, CO , CO_2 и CH_4 в нижней камере получена система обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка.

Показано, что при реальных значениях кинетических констант существуют два несоизмеримых участка изменения локальных потоков. На первом, коротком, влиянием мембраны можно пренебречь, причем на выходе этого участка реакции достигают равновесия. Влияние мембраны становится заметным на втором участке, где, несмотря на проникновение водорода через мембрану в верхнюю камеру, условия равновесия реакций сохраняются.

Расчет парового риформинга CH_4 проведен для мембраны Pd–6% Ru и никелевого катализатора в интервале температур 673–973 К при объемных скоростях подачи сырья $G \cong 10^3 - 10^4$ л/ч. Доказано, что процесс наиболее целесообразно проводить при значениях объемной скорости подачи сырья менее 2000 л/ч. В этом случае достигается максимальная конверсия CH_4 , коэффициент полезного действия реактора приближается к 100% и отпадает необходимость в последующем разделении газовой смеси, так как после прохождения ее через холодильник мы получаем практически чистый углекислый газ. Из-за вакуумирования в верхней камере присутствует чистый водород. Адекватность модели реальному процессу была проверена в результате сравнения расчетов с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-12419).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

b_1, b_2	скорости реакций (1) и (2), моль/(кг _{кат} с)
c_i	концентрация частиц, моль/м ³
D	коэффициент диффузии, м ² /с
d_{cat}	диаметр частиц катализатора, м
E	энергия активации, Дж/моль
G	объемная скорость подачи сырья, л/ч
h	высота камер, м
$I_{H_2,S}$	локальный поток H_2 через мембрану, моль/(м ² с)
I_S	интегральный поток H_2 через мембрану, моль/с
K_1	константа равновесия реакции (1), ат ²
K_2	константа равновесия реакции (2)

k_i	константы равновесия Ленгмюра для CO, CH ₄ , H ₂ , ат ⁻¹	φ	отвод водорода из ММ
k_{H_2O}	константа равновесия Ленгмюра для пара H ₂ O	ϕ_i	источник (сток) компонента i , моль/(кг _{cat} с)
\tilde{k}_1	константа скорости прямой реакции (1), моль ат ^{1/2} /(кг _{cat} с)		
\tilde{k}_2	константа скорости прямой реакции (2), моль/(ат кг _{cat} с)		
m	отношение входных интегральных потоков пара и CH ₄		
N'_i	локальный мольный поток частиц, моль/(с м ²)		
N_i	интегральный мольный поток частиц, моль/с		
$N_{ВХ}$	интегральный поток CH ₄ на входе в нижнюю камеру, моль/с		
n_i	безразмерный локальный поток компонента		
n_Σ	поток газовой смеси		
p_{AT}	давление в атмосферах, ат		
p_i	парциальное давление частиц, ат		
Q_0	предэкспоненциальный множитель в законе Сивертса, моль/(м ^{1/2} кг ^{1/2})		
r'	радиальная координата, м		
r'_{max}	радиус камер, м		
r'_{min}	радиус выходного отверстия в нижней камере, м		
R	универсальная газовая постоянная, Дж/(моль град)		
r', z'	цилиндрическая система координат, м		
r	безразмерные координаты, отсчитываемые от центра фольги		
S	площадь фольги, м ²		
T	температура, К		
u', v'	компоненты скорости смеси газов, м/с		
w_{cat}	масса засыпки катализатора, кг		
x, y	безразмерные координаты, отсчитываемые от периферии фольги		
X_i	мольные доли i -го компонента смеси		
z	безразмерная координата на начальном участке		
α	конверсия метана		
α_1, α_2	безразмерные скорости прямых реакций (1) и (2)		
β	безразмерный параметр, учитывающий поток H ₂ через мембрану		
ε	порозность		
ρ_{cat}	плотность катализатора в нижней камере, кг/м ³		

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. *Schädel B.T., Duisberg M., Deutschmann O.* Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst // *Catal. Today*. 2009. V. 142. P. 42.
4. *Butcher H., Quenzel C.J.E., Breziner L., Mettes J., Wilhite B.A., Bassard P.* Design of an annular microchannel reactor (AMR) for hydrogen and/or syngas production via steam reforming // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. № 31. P. 18046.
5. *Shigarov A.B., Meshcheryakov V.D., Kirillov V.A.* Use of Pd membranes in catalytic reactors for steam methane reforming for pure hydrogen production // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011. V. 45. № 5. P. 595.
6. *Грязнов В.М.* Катализ на мембранах с избирательной проницаемостью // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. С. 794.
7. *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.
8. *Yuna S., Ted Oyama S.* Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 375. P. 28.
9. *Орехов Н.В., Кустов Л.М., Кучеров А.В., Финашина Е.Д., Ермилова М.М., Ярославцев А.Б.* Мембранные каталитические системы для конверсии алканов C₂–C₄ // *Росс. технол.* 2012. Т. 17. № 11. С. 21.
10. *Takao K., Yoichi I., Takaya I., Hisataka Y., Hiroyuki T., Hideaki H., Yasuhiro T., Masaya I.* Performance evaluation of membrane on catalyst module for hydrogen production from natural gas // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. P. 6079.
11. *Li P., Wang Zh., Qiao Zh., Liu Y., Cao X., Li W., Wang I., Wang Sh.* Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 495. P. 130.
12. *Anzelmo B., Wilcox I., Liguori S.* Hydrogen production via natural gas steam reforming in Pd–Au membrane reactor. Comparison between methane and natural gas steam reactions // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 568. P. 113.
13. *Didenko L.P., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V.* Influence of the propane content in methane on the parameters of steam reforming of a mixture in a membrane reactor with the industrial nickel catalyst and Pd–Ru alloy foil // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 26396.

14. Babak V.N., Didenko L.P., Zakiev S.E. Hydrogen transport through a membrane module based on a palladium foil // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. P. 719.
15. 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.
16. Didenko L.P., Savchenko V.I., Sementsova L.A., Bikov L.A. Hydrogen flux through the membrane based on the Pd–In–Ru foil // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 307.
17. Babak V.N., Didenko L.P., Kyurt Yu.P., Sementsova L.A. Studying of operation of membrane module based on palladium foil at high temperatures // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 2. P. 181.
18. Slovetskii D.I., Chistov E.M. Patent 2416460, 2011.
19. 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.
20. Tong H.D., Berenschot I.W.E., de Boer M.I., Gardiniers I.G.E., Wensink M., Jansen H.V., Nijdam W., Elwenspoek M.C., Gielens F.C., van Rijn C.I.M. Microfabrication of palladium–silver alloy membranes for hydrogen separation // J. Microelectromech. Syst. 2003. V. 12. № 5. P. 622.
21. Tong I., Shirai R., Kashina 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.
22. Mazali I.O., Filho A.G.S., Viana B.C., Filho I.M., Alves O.L. Size-controllable synthesis of nanosized-TiO₂ anatase using porous Vycor glass as template // J. Nanopart. Res. 2006. V. 8. P. 141.
23. Huang Y., Dittmeyer R. Preparation of thin palladium membranes on a porous support with rough surface // J. Membr. Sci. 2007. V. 32. № 1. P. 160.
24. Pizzi D., Worth R., Baschatti M.G., Sarti G.C., Noda K. Hydrogen permeability of 2.5 μm palladium–silver membranes deposited on ceramic supports // J. Membr. Sci. 2008. V. 325. № 1. P. 446.
25. Gade S.K., Thoen P.M., Way I.D. Upsupported palladium alloy foil membranes fabricated by electroless plating // J. Membr. Sci. 2008. V. 316. № 1. P. 112.
26. Zhang X., Xiong G., Yang W.A. Modified electroless plating technique for thin dense palladium composite membranes with enhances stability // J. Membr. Sci. 2008. V. 314. P. 226.
27. Bayati B., Bayat Y., Charachi N., Ejtemaei M., Babalio A.A., Haghghi M., Drioli E. Preparation of crack-free nanocomposite ceramic membrane intermediate layers on α-alumina tubular supports // Sep. Sci. Technol. 2013. V. 48. P. 1930.
28. Calles I., Sanz R., Aligue D., Furones L., Murin P., Ordoñez S. Influence of the selective layer morphology on the permeation properties for Pd–PSS composite membranes prepared by electroless pore-plating: Experimental and modeling study // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 194. P. 10.
29. Xu I., Froment G.F. Methane steam reforming. Methanation and water-gas shift, intrinsic kinetics // AIChE J. 1989. V. 35. № 1. P. 88.
30. Lin Y.M., Liu Sh.I., Chuang Ch.H., Chu Y.T. Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming: Experimental and modeling // Catal. Today. 2003. V. 82. № 1. P. 127.
31. 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.
32. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004.
33. Oliveria E.L.G., Grande C.A., Rodrigues A.E. Steam methane reforming in a Ni/Al₂O₃ catalyst: Kinetics and diffusional limitations in extrudates // Can. J. Chem. Eng. 2009. V. 87. P. 945.
34. Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалов Э.З. Численные методы анализа. М.: ГИФМЛ, 1963.