

УДК 66.094.3.097.66.081.6

ПАРОВОЙ РИФОРМИНГ ЭТАНА В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ С НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2023 г. В. Н. Бабак^а, *, Л. П. Диденко^а, Л. А. Семенцова^а, Ю. П. Квурт^а^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия

*E-mail: tabor47@mail.ru

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Предложена модель парового риформинга чистого этана в мембранном каталитическом реакторе, рабочими элементами которого являются цилиндрические камеры, между которыми помещена водородселективная палладиевая фольга. Верхняя камера вакуумируется, а в нижней находится никелевый катализатор. При равномерной подаче сырья (C_2H_6 и H_2O) по периметру нижней камеры задача сводится к нахождению средних потоков C_2H_6 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 и H_2 в результате решения системы нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений. Исследования проводили в интервале температур $700 \leq T \leq 1000$ К при допустимых отношениях входных потоков водяной пар/этан более четырех. Найдены оптимальные условия проведения процесса, при которых выход водорода равен 100%. Доказано, что при этих условиях и фиксированной температуре максимальный поток водорода через мембрану наблюдается при минимально допустимых значениях отношений входных потоков пара и этана, равных четырем. Сравнение расчетов с экспериментом подтвердило предположение о существовании двух участков в нижней камере (короткого начального и основного).

Ключевые слова: каталитический реактор, паровой риформинг, палладиевая фольга

DOI: 10.31857/S0040357123030016, **EDN:** RLNNDC

ВВЕДЕНИЕ

Водородная энергетика является перспективной и быстро развивающейся отраслью энергетики, основанной на использовании экологически чистого энергоносителя – водорода [1]. В связи с этим потребность в водороде постоянно возрастает. Важным практическим применением водорода является использование в топливных элементах, обеспечивающих наиболее эффективный и экологически чистый способ получения электроэнергии [2]. В настоящее время H_2 в основном получают из природного сырья (природный газ, тяжелые попутные нефтяные газы) [3, 4]. Основным крупномасштабным промышленным способом производства H_2 является паровая конверсия природного газа.

Помимо CH_4 , для получения H_2 может быть использовано такое ценное сырье, как C_{2+} углеводороды. В природном газе, помимо метана, содержатся 3–7 об. % C_{2+} углеводородов. Особенно велико их содержание в попутных нефтяных газах. Гомологи метана более активны в реакции паровой конверсии, и при этом в расчете на моль алкана можно получить больше H_2 , чем из метана.

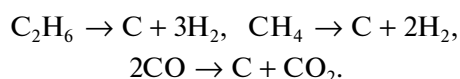
Однако по сравнению с метаном из C_{2+} углеводородов с более высокой скоростью образуются углеродные отложения (УО), которые могут дезактивировать некоторые катализаторы. В промышленном процессе паровой конверсии природного газа для предотвращения образования УО из гомологов метана используют стадию предриформинга, в которой происходит их паровая конверсия при температурах менее 700 К с образованием смеси CH_4 , H_2 и оксидов углерода [5]. Использование стадии предриформинга увеличивает капитало- и энергозатраты процесса.

Другой путь предотвращения отравления катализаторов – это использование устойчивых к дезактивации катализаторов. Высокую активность и устойчивость имеют Pt, Rh, Ru, нанесенные на оксидные носители [6]. Такие катализаторы дороги, и более эффективно использовать их в качестве добавок к никелевым, т.е. более дешевым катализаторам. Например, для снижения выхода УО вместо Ni/Al_2O_3 использовали в качестве носителя CeO_2 , допированный Cd ($Ni/Cd-CeO_2$) [7].

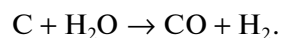
В работе [3] измеряли скорости паровой конверсии метана, этана, *n*-бутана на Pd и Pt, нанесенных на CeO_2 , в температурном интервале 620–

770 К. Оба катализатора имели сходную каталитическую активность, которая возрастает при увеличении количества атомов углерода. Введение 14% CeO_2 в $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ повышало устойчивость катализаторов к дезактивации углеродными отложениями при паровой конверсии этана и пропана при 1173 К [8]. Хорошей устойчивостью к образованию УО обладают катализаторы на носителе из диоксида циркония [9]. В работе [10] выполнено сравнительное исследование паровой конверсии метана, этана и этилена на Rh, Pd и Pt, нанесенных на стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ). Установлено, что в паровой конверсии этана наиболее активен Rh/YSZ, а самая низкая тенденция к образованию УО наблюдается на Pt/YSZ. Исследование паровой конверсии этана при температурах 1073–1171 К на цериевом катализаторе показало, что введение в катализатор 0.15% Cd также увеличивает активность катализатора в основной реакции и снижает образование УО [11].

Высокие температуры паровой конверсии благоприятны для образования УО, которое может происходить по реакциям:



Для снижения этого процесса увеличивают соотношение пар/сырье. В этом случае избыток пара переводит углерод в газообразные продукты:



Несмотря на большое разнообразие активных и устойчивых к образованию УО катализаторов, а также поиск новых гетерогенных каталитических систем [12], в промышленных процессах чаще всего используются катализаторы на основе никеля и меди, нанесенные на оксидные носители (Al_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3), что обусловлено доступностью и низкой ценой.

Паровую конверсию (риформинг) чаще всего проводят в мембранных каталитических реакторах (трубы, каналы) различных конструкций [13, 14].

Совмещение каталитических и мембранных процессов было впервые предложено академиком В.Я. Грязновым [15].

Основу современных селективных по отношению к водороду мембран составляют палладиевые сплавы с Pt, Y, Ru, Sn, Cu, образующие с Pd твердые растворы, для увеличения механической прочности и водородопроницаемости [16–20].

В данной работе мы использовали фольговые мембраны, получаемые методом холодного проката с промежуточным отжигом в инертной среде [21]. Толщина таких мембран более 10 мкм.

В трубчатых аппаратах с проницаемыми стенками из-за ограниченной пропускной способно-

сти фольги (даже при толщине ~10 мкм) высота установок должна быть достаточно большой (~5–10 м). Это усложняет расчет, так как требуется решение уравнений переноса газовой смеси и теплопередачи для пористой среды [14].

В лабораторных условиях широко используются реакторы малых размеров (менее 1 м по высоте), в которых легко поддерживать постоянную температуру и давление [22–24].

В ФИЦ ПХФ и МХ РАН разработан многофункциональный мембранный модуль (ММ), рабочей частью которого являются две цилиндрические камеры, разделенные фольговой перегородкой. С помощью ММ был исследован паровой риформинг чистых метана и пропана на никелевых катализаторах [25, 26].

В настоящей работе проведено исследование конверсии этана, который наряду с пропаном и метаном является основным компонентом, присутствующим в заметном количестве в природном газе и сопутствующих нефтяных газах. Зная известную из литературы кинетику взаимодействия этих газов с водяным паром, нетрудно смоделировать в дальнейшем процессы парового риформинга природного сырья в мембранном модуле в широкой области изменения температур при произвольных отношениях пар/сырье.

ОПИСАНИЕ МЕМБРАННОГО РЕАКТОРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве водородселективной мембраны использовали фольгу толщиной 30 мкм из сплава Pd–6% Ru, предоставленную сотрудниками лаборатории 12 Института металлургии и материаловедения РАН (ИМЕТ РАН, МОСКВА) [21]. Заготовки под фольгу получали плавкой в электродуговой печи в инертной атмосфере. Фольгу заданной толщины получали холодным прокатом с промежуточными вакуумными отжигами. Мембрана из фольги имела форму диска диаметром 56 мм (эффективная площадь поверхности 15.2 см²). Для поддержания механической прочности ее помещали между сетками тонкого плетения из нержавеющей стали. Мембранный реактор включал отделение подвода сырья (ретентат) и отвода H_2 (пермеат), между которыми помещали мембрану (рис. 1). Схема экспериментальной установки представлена в [27]. В отделении ретентата поддерживали атмосферное давление. Движущую силу для отвода H_2 из реакционной смеси через мембрану создавали с помощью вакуумирования отделения пермеата. Для этого использовали безмасляный диафрагменный (мембранный) вакуумный насос MZ 2C NT (Германия).

Конверсию сырья (α , %), селективность образования продуктов паровой конверсии этана

($S_{\text{прод}}$, %) и отвод H_2 через мембрану (ϕ , %) рассчитывали по формулам:

$$\alpha = \frac{V^{\text{вх}} X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{вх}} - V^{\text{рет}} X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{рет}}}{V^{\text{вх}} X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{вх}}}, \quad (1)$$

$$S_{\text{прод}} = \frac{X_{\text{прод}}^{\text{рет}}}{X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{рет}} + X_{\text{H}_2}^{\text{рет}} + X_{\text{CO}}^{\text{рет}} + X_{\text{CO}_2}^{\text{рет}} + X_{\text{CH}_4}^{\text{рет}}}, \quad (2)$$

$$\phi = \frac{V^{\text{перм}} X_{\text{H}_2}^{\text{перм}}}{V^{\text{перм}} X_{\text{H}_2}^{\text{перм}} + V^{\text{рет}} X_{\text{H}_2}^{\text{рет}}}, \quad (3)$$

где $X_{\text{CO}}^{\text{рет}}$, $X_{\text{CO}_2}^{\text{рет}}$, $X_{\text{CH}_4}^{\text{рет}}$ – объемные концентрации CO , CO_2 , CH_4 на выходе из отделения ретентата;

$V^{\text{вх}}$ – расход газового потока на входе в реактор, $\text{см}^3/\text{мин}$;

$X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{вх}}$ – объемная концентрация C_2H_6 в газовом потоке на входе в реактор, об. %;

$X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{рет}}$ – объемная концентрация C_2H_6 в продуктах реакции на выходе из отделения ретентата, об. %;

$V^{\text{перм}}$ – скорость газового потока на выходе из отделения пермеата, $\text{см}^3/\text{мин}$;

$X_{\text{H}_2}^{\text{перм}}$ – объемная концентрация H_2 на выходе из отделения пермеата, об. %;

$V^{\text{рет}}$ – скорость газового потока на выходе из отделения ретентата, $\text{см}^3/\text{мин}$;

$X_{\text{H}_2}^{\text{рет}}$ – объемная концентрация H_2 на выходе из отделения в ретентата, об. %.

В качестве сырья использовали этан 99.95%. В отделение ретентата помещали 2 см^3 (3.35 г) промышленного никелевого катализатора марки НИАП–03–01 (производитель ООО “НИАП–КАТАЛИЗАТОР”, г. Новомосковск), содержащего 11.2 мас. % Ni в пересчете на NiO. Сырье смешивали с водяным паром в требуемом соотношении и подавали с заданной скоростью на катализатор через отверстия, расположенные по периферии отделения ретентата, а образующиеся продукты отводили через центральное отверстие и пропускали через холодильник для конденсирования непрореагировавшей воды. Объемную скорость “сухих” газов, содержащих CO_2 , H_2 , CH_4 и CO , на выходе из реактора измеряли, используя пенный расходомер, и подавали в хроматограф. Состав продуктов анализировали в режиме реального времени с использованием хроматографа “Кристалл–5000” с ПИД и детектором по теплопроводности. Содержание H_2 в продуктах реакции определяли на колонке с молекулярными ситами 13X ($2 \text{ мм} \times 2 \text{ м}$, 50°C , газ-носитель – аргон). Содержание CH_4 , CO_2 и CO определяли на колонке с активированным углем ($2 \text{ мм} \times 2 \text{ м}$,

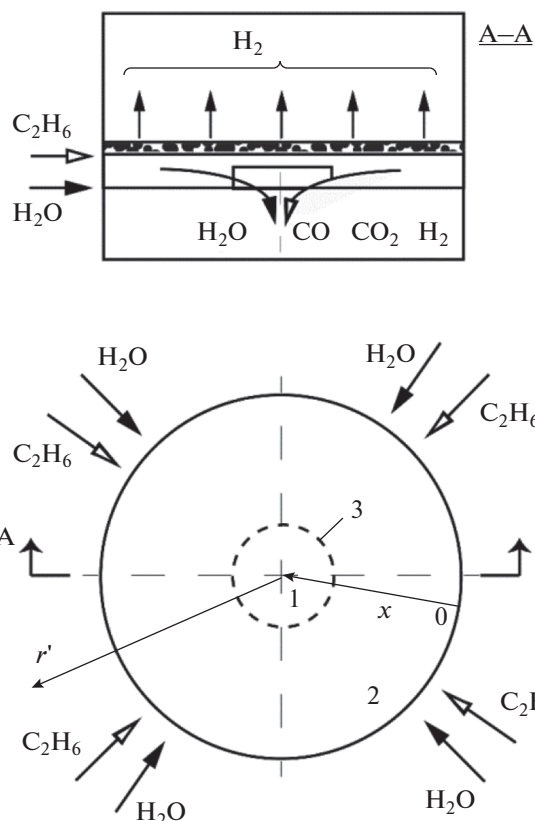


Рис. 1. Схематическое изображение мембранного реактора: 1 – верхняя камера; 2 – нижняя камера; 3 – мембрана; r' – радиальная координата; x – безразмерные координаты.

100°C , газ-носитель – гелий). Для расчета содержания продуктов использовали метод абсолютной калибровки.

Расходы газовых потоков контролировали регуляторами расхода газа РРГ–12 (“Элточприбор”, г. Зеленоград). Реактор помещали внутрь металлического кожуха. Нагрев кожуха осуществляли электрической печью. Для контроля за температурой в реакторе и в печи использовали хромель-алюмелевые термопары.

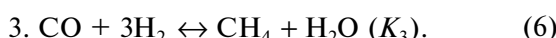
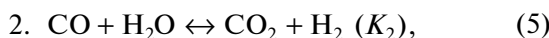
Катализатор обрабатывали непосредственно в реакторе смесью (60% H_2 –40% Ar) – пар в течение 60 мин при температуре эксперимента (предварительные эксперименты показали, что изменение температуры предварительной обработки катализатора в интервале 773–973 К не влияет на его активность). Время реакции 90 мин.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА ЭТАНА

Постановка задачи. Рассмотрим движение потоков сырья (этан–водяной пар) и образующихся продуктов в ММ, представленном схематическим на рис. 1. Смесью C_2H_6 и H_2O (отношение потоков

m) подается по периметру цилиндрической нижней камеры. Компоненты реакционной смеси (C_2H_6 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2O , H_2) отводятся через центральное отверстие ($r'_0 \cong 1$ мм).

В исследуемой системе могут протекать следующие реакции:



При равномерной подаче сырья концентрации изменяются только в радиальном направлении r' . Пренебрегая диффузией в уравнениях переноса и интегрируя их по z' от нуля до h , для расчета интегральных мольных потоков \dot{N}_i (моль/с) получим уравнения [25]:

$$\frac{\partial \dot{N}_i}{\partial r'} = (2\pi r')h\rho_{кат}\varphi_i - (2\pi r')I_{iS}, \quad (7)$$

$$\dot{N}' = \varepsilon u' c'_i,$$

где $\dot{N}_i = 2\pi r' \int_0^h \dot{N}'_i dz'$ и $I_{iS} = \varepsilon v'_S - D \left. \frac{\partial c'_i}{\partial z'} \right|_S$ (моль/м²с) – интегральный поток и поток на границе мембраны для i -го компонента; ε – порозность; u' , v' – скорости (м/с); c'_i – концентрации (моль/м³); D – коэффициент диффузии (м²/с).

Введем безразмерные координаты r и y (рис. 1):

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

Уравнения для расчетов интегральных потоков принимают вид:

$$\frac{\partial}{\partial x} (-\dot{N}_i) = w_{кат}\varphi_i - s_{эфф}I_{iS}, \quad (8)$$

где $x = 2y - y^2$ – безразмерная координата, $I_{iS} = 0$ для всех частиц кроме H_2 . Для потока H_2 через мембрану запишем закон Сиверкса при условии вакуумирования верхней камеры:

$$I_{S,H_2} = \frac{Q_0 \exp(-E/RT)}{\delta} \sqrt{p_{H_2}}, \quad (9)$$

где p_{H_2} – давление водорода в нижней камере, Па; δ – толщина мембраны, м.

Функции источников φ_i (см. (8)) для компонентов смеси представим в виде:

$$\begin{aligned} \varphi_{C_2H_6} &= -b_1, \quad \varphi_{CH_4} = b_3, \\ \varphi_{H_2O} &= b_3 - b_2 - 2b_1, \quad \varphi_{CO_2} = b_2, \\ \varphi_{CO} &= -b_2 + 2b_1 - b_3, \\ \varphi_{H_2} &= 5b_1 + b_2 - 3b_3 \end{aligned} \quad (10)$$

где для никелевого катализатора [28–30]:

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{\tilde{k}_1 w_{кат} p_{H_2} (p_{C_2H_6} p_{H_2O}^2 - p_{CO}^2 p_{H_2}^5 / K_1)}{k p_{H_2O}^3 (1 + p_{H_2} / (p_{H_2O} k))}, \\ b_2 &= \frac{\tilde{k}_2 (p_{CO} p_{H_2O} - p_{H_2} p_{CO_2} / K_2)}{p_{H_2O} [1 + k_{CO} p_E + k_{H_2} p_{H_2} + k_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2}]^2}, \\ b_3 &= \frac{\tilde{k}_3 (p_{H_2}^3 p_{CO} K_3 - p_{CH_4} p_{H_2O})}{p_{H_2}^{2.5} [1 + k_{CO} p_{CO} + k_{H_2} p_{H_2} + k_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2}]^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Кинетические и равновесные константы \tilde{k}_1 , \tilde{k}_2 , \tilde{k}_3 и K_2 , K_3 , а также коэффициенты Лэнгмюра для CO , H_2 , H_2O известны [28]:

$$\begin{aligned} \tilde{k}_1 &= 7.14 \times 10^3 \exp[-4584/T], \text{ моль/ат кг}_{кат} \text{ с}, \\ \tilde{k}_2 &= 0.54 \times 10^6 \exp[-8074.3/T], \text{ моль/ат кг}_{кат} \text{ с}, \\ \tilde{k}_3 &= 1.17 \times 10^{15} \exp[-28867/T], \text{ мольат}^{1/2} / \text{кг}_{кат} \text{ с}, \\ K_3 &= 1.27 \times 10^{-13} \exp[220\,000/RT], \text{ ат}^{-2}, \\ K_2 &= 1.41 \times 10^{-2} \exp[37\,720/RT], \quad (12) \\ k_{CO} &= 8.23 \times 10^{-5} \exp[70\,650/RT], \text{ ат}^{-1}, \\ k_{CH_4} &= 6.65 \times 10^{-4} \exp[-38\,280/RT], \text{ ат}^{-1}, \\ k_{H_2} &= 6.12 \times 10^{-9} \exp[82\,900/RT], \text{ ат}^{-1}, \\ k_{H_2O} &= 1.77 \times 10^5 \exp[-89\,680/RT], \text{ ат}^{-1}. \end{aligned}$$

Реакции (1)–(3) в общем случае предполагаются равновесными.

Для нахождения потоков частиц получаем систему из шести обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{C_2H_6}}{dx} &= -b_1 \left(\frac{w_{кат}}{\dot{N}_{BX}} \right), \quad \frac{dn_{CH_4}}{dx} = b_3 \left(\frac{w_{кат}}{\dot{N}_{BX}} \right), \\ \frac{dn_{H_2O}}{dx} &= (-b_2 - 2b_1 + b_3) \left(\frac{w_{кат}}{\dot{N}_{BX}} \right), \\ \frac{dn_{CO}}{dx} &= (-b_3 + 2b_1 - b_2) \left(\frac{w_{кат}}{\dot{N}_{BX}} \right), \\ \frac{dn_{CO_2}}{dx} &= b_2 \left(\frac{w_{кат}}{\dot{N}_{BX}} \right), \\ \frac{dn_{H_2}}{dx} &= (5b_1 + b_2 - 3b_3) \left(\frac{w_{кат}}{\dot{N}_{BX}} \right) - \left(\frac{S}{\dot{N}_{BX}} \right) I_{S,H_2}, \end{aligned} \quad (13)$$

где $n_i = \dot{N}_i / \dot{N}_{BX}$ – безразмерные потоки компонентов.

Начальные условия на входе ($x = 0$) равны:

$$\begin{aligned} n_{C_2H_6} &= 1, \quad n_{H_2O} = m, \\ n_{CH_4} &= n_{CO} = n_{CO_2} = n_{H_2} = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь $\dot{N}_{\text{ВХ}}$ – поток этана на входе.

Безразмерные потоки n_{CO} и n_{CO_2} можно выразить через потоки $n_{\text{C}_2\text{H}_6}$, n_{CH_4} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}} &= 4(1 - n_{\text{C}_2\text{H}_6}) - (m - n_{\text{H}_2\text{O}}) - 2n_{\text{CH}_4}, \\ n_{\text{CO}_2} &= (m - n_{\text{H}_2\text{O}}) - 2(1 - n_{\text{C}_3\text{H}_8}) + n_{\text{CH}_4}. \end{aligned} \quad (15)$$

Суммарный безразмерный поток смеси n_{Σ} равен:

$$n_{\Sigma} = \sum_i n_i = 1 + (1 - n_{\text{C}_2\text{H}_6}) + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2}. \quad (16)$$

В результате система (13) сводится к четырем уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dx} &= -\alpha_1 F_1, & \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dx} &= \alpha_3 F_3, \\ \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} &= -\alpha_2 F_2 + \alpha_3 F_3 - 2\alpha_1 F_1, \\ 3 \frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dx} + 2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dx} + \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} + \frac{dn_{\text{H}_2}}{dx} &= \\ &= -\beta \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}}. \end{aligned} \quad (17)$$

Последнее уравнение этой системы можно получить, если выразить функции $b_i (w_{\text{кат}}/N_{\text{ВХ}})$ из первых трех уравнений (13) и подставить их в шестое.

Выше введены безразмерные функции F_i ($i = 1-3$):

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{X_{\text{H}_2} (X_{\text{C}_2\text{H}_6} X_{\text{H}_2\text{O}}^2 - X_{\text{CO}}^2 X_{\text{H}_2}^5 p_{\text{АТ}}^4 / K_1)}{X_{\text{H}_2\text{O}}^3 (1 + \dots)} = \\ &= \frac{\left(\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6}}{n_{\Sigma}} n_{\text{H}_2\text{O}}^2 - n_{\text{CO}}^2 n_{\text{H}_2}^5 p_{\text{АТ}}^4 / n_{\Sigma}^4 K_1 \right)}{n_{\Sigma}^3 n_{\text{H}_2\text{O}}^3 (1 + \dots)}, \\ F_2 &= \frac{X_{\text{H}_2} (X_{\text{CO}} X_{\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{H}_2} X_{\text{CO}_2} / K_2)}{X_{\text{H}_2\text{O}}^2 [1 + \dots]^2} = \\ &= \frac{n_{\text{H}_2} (n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2} n_{\text{CO}_2} / K_2)}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\Sigma}^2 [1 + \dots]^2}, \\ F_3 &= \frac{[X_{\text{H}_2}^3 X_{\text{CO}} (p_{\text{АТ}}^2 K_3) - X_{\text{CH}_4} X_{\text{H}_2\text{O}}]}{X_{\text{H}_2\text{O}}^2 X_{\text{H}_2}^{1/2} [1 + \dots]^2} = \\ &= \frac{\sqrt{n_{\Sigma}} [n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{CO}} (p_{\text{АТ}}^2 K_3) / n_{\Sigma}^2 - n_{\text{CH}_4} n_{\text{H}_2\text{O}}]}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \sqrt{n_{\text{H}_2}} [1 + \dots]^2}. \end{aligned} \quad (18)$$

Скобки в знаменателях функций F_1 , F_2 и F_3 и безразмерные параметры α_i ($i = 1-3$) и β равны:

$$\begin{aligned} (1 + \dots) &= (1 + n_{\text{H}_2}/k n_{\text{H}_2\text{O}}), \\ [1 + \dots] &= 1 + \frac{1}{K_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \\ &+ p_{\text{АТ}} \left(\frac{k_{\text{CO}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{CO}}}{n_{\Sigma}} \right) + \\ &+ p_{\text{АТ}} \left(\frac{k_{\text{CH}_4}}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\Sigma}} \right), \end{aligned} \quad (19)$$

$$\alpha_1 = \frac{\tilde{k}_1}{k} \left(\frac{w_{\text{кат}}}{N_{\text{ВХ}}} \right) p_{\text{АТ}}, \quad \alpha_2 = \frac{\tilde{k}_2}{k_{\text{H}_2\text{O}}^2} \left(\frac{w_{\text{кат}}}{N_{\text{ВХ}}} \right) p_{\text{АТ}},$$

$$\alpha_3 = \frac{\tilde{k}_3}{k_{\text{H}_2\text{O}}^2} \left(\frac{w_{\text{кат}}}{N_{\text{ВХ}}} \right) \frac{1}{p_{\text{АТ}}^{1/2}},$$

$$\beta = s_{\text{эфф}} \left[\frac{Q_0 \exp(-E/RT)}{\delta} \right] \sqrt{\frac{p_{\text{АТ}} \times 10^5}{N_{\text{ВХ}}}}.$$

Выше мольные доли частиц газовой смеси X_i ($i = \text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2$) были выражены через потоки n_i :

$$X_i = n_i/n_{\Sigma}, \quad n_{\Sigma} = \sum_i n_i. \quad (20)$$

Константа равновесия K_1 для реакции 1 находится стандартным образом:

$$\ln K_1 = \frac{1}{R} \left(\Delta S - \frac{\Delta H}{T} \right),$$

где ΔS и ΔH – значения энтропии и энтальпии реакции этана с водой.

В результате вычислений получаем:

$$\begin{aligned} \ln K_1 &= \frac{1}{R} \{ 441.84 + 135.87 \ln(T/298) - \\ &- 199(T - 298) \times 10^{-3} \} - \frac{1}{RT} \times \\ &\times \{ 347267 + 135.87(T - 298) - \\ &- 100(T^2 - 298^2) \times 10^{-3} \}. \end{aligned} \quad (21)$$

Предполагая газовые смеси идеальными, нетрудно показать, что мольный поток этана на входе $\dot{N}_{\text{ВХ}}$ и объемная скорость G связаны соотношением:

$$\begin{aligned} \dot{N}_{\text{ВХ}} &= \frac{p}{RT} \dot{V}_{\text{C}_2\text{H}_6} = \\ &= [p_{\text{АТ}} G / 450(m + 1)] \times 10^{-5}, \text{ моль/с}, \\ G &= \dot{V}_{\Sigma} / V_{\text{кат}}, [1/\text{ч}]; \quad \dot{V}_{\Sigma} = (1 + m) \dot{V}_{\text{C}_2\text{H}_6}, \end{aligned} \quad (22)$$

где $T = 298$ К, $p = 10^5 p_{\text{АТ}}$ Па, \dot{V}_{Σ} и $\dot{V}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ – скорости подачи сырья (смесь C_2H_6 и H_2O) и этана, $V_{\text{кат}}$ – объем засыпки катализатора.

По порядку величины потоки этана на входе равны $\dot{N}_{\text{ВХ}} \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ [моль/с]. Как видно из си-

Таблица 1. Кинетические и равновесные константы и безразмерные параметры при различных температурах

T, K	673	723	773	823	873	973	1073
$\alpha_1 \dot{N}_{\text{ВХ}}/p_{\text{АТ}}, \text{ моль/с}$	0.06	0.079	0.098	0.141	0.194	0.334	0.517
$\alpha_2 \dot{N}_{\text{ВХ}}/p_{\text{АТ}}, \text{ моль/с}$	20.46	5.28	1.61	0.58	0.22	0.047	0.013
$\alpha_3 \dot{N}_{\text{ВХ}}/p_{\text{АТ}}^{1/2}, \text{ моль/с}$	1.95×10^{-3}	3.78×10^{-3}	7.13×10^{-3}	1.35×10^{-2}	2.27×10^{-2}	5.3×10^{-2}	0.083
$(\beta \dot{N}_{\text{ВХ}})/p_{\text{АТ}}^{1/2}, \text{ моль/с}$	0.8×10^{-4}	10^{-4}	1.15×10^{-4}	1.3×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}	2.1×10^{-4}
$(\alpha_1/\alpha_3)p_{\text{АТ}}^{3/2}$	30.77	20.79	13.74	10.44	8.56	6.34	6.25
$(\alpha_2/\alpha_3)p_{\text{АТ}}^{3/2}$	1.05×10^4	1.4×10^3	2.26×10^2	43	9.69	2	0.4
$(\beta/\alpha_3)/p_{\text{АТ}}$	0.041	0.026	0.016	0.96×10^{-2}	0.66×10^{-2}	0.34×10^{-2}	0.002
$K_3, \text{ ат}^{-2}$	1.7×10^4	10^3	10^2	12.5	2	0.085	0.0066
K_2	12	7.7	5	4	2.5	1.5	0.97
$K_1, \text{ ат}^6$	2×10^{-3}	9.1	318	2×10^4	2.7×10^6	10^8	10^{10}

стемы (17), распределения безразмерных потоков $n_i(x)$ внутри нижней камеры зависит от кинетических параметров $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ и безразмерной проницаемости мембраны β . В табл. 1 приведены некоторые параметры, необходимые для дальнейшего изложения при различных температурах для мембранного модуля ($w_{\text{кат}} = 3.5 \text{ г}, s = 15.2 \text{ см}^2, \delta = 30 \text{ мкм}, h = 3.5 \text{ мм}$). В общем случае системы типа (17) решаются численно. Однако, как следует из табл. 1, при допустимых значениях потока этана на входе (22) в рассматриваемой области изменения T для мембранного модуля кинетические параметры α_i ($i = 1-3$) удовлетворяют неравенствам $\alpha_i \gg 1$. Последнее означает, что потоки n_i испытывают заметное изменение в узкой области x на входе газовой смеси в нижнюю камеру ($x \cong 1/\min(\alpha_i) \ll 1$). Это дает возможность свести общую проблему (17) к двум, связанным между собой задачам – решениям на начальном (коротком) участке ($x < x_{\text{нач}} \ll 1$) и основном ($x_{\text{нач}} < x \leq 1$).

Численное решение на начальном участке. Из табл. 1 видно, что минимальное значение $\min_{i=1-3}(\alpha_i)$ равно α_3 . Разделив уравнения системы (17) на α_3 и вводя безразмерную продольную координату $z = \alpha_3 x$, перепишем эту систему следующим образом ($\Delta \equiv m - n_{\text{H}_2\text{O}}$):

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dz} &= -\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right)F_1, \quad \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} = F_3, \\ \frac{d\Delta}{dz} &= \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3}\right)F_2 - F_3 + 3\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right)F_1, \\ 3\frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dz} + 2\frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} - \frac{d\Delta}{dz} + \frac{dn_{\text{H}_2}}{dz} &= -\left(\frac{\beta}{\alpha_3}\right)\sqrt{\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\Sigma}}}. \end{aligned} \quad (23)$$

Начальные условия равны:

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1, \quad \Delta = 0, \quad n_{\text{CH}_4} = 0 \quad \text{при } z = 0.$$

Коэффициенты системы (23) зависят только от температуры ($p_{\text{АТ}} = 1$). Для рассматриваемого ММ они приведены в табл. 1. На начальном участке влияние мембраны незначительно, так как членом в правой части последнего уравнения системы (23) можно пренебречь: $(\beta/\alpha_3)\sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} \leq \beta/\alpha_3 \ll 1$ (см. табл. 1). Это означает, что это уравнение, учитывая начальные условия, можно заменить равенством:

$$n_{\text{H}_2} = 3(1 - n_{\text{C}_2\text{H}_6}) + \Delta - 2n_{\text{CH}_4}, \quad x < x_{\text{нач}}, \quad (24)$$

то есть поток водорода выражается через потоки $n_{\text{C}_2\text{H}_6}, n_{\text{CH}_4}$ и Δ .

Безразмерные потоки этана, метана и воды (или $\Delta = m - n_{\text{H}_2\text{O}}$) можно найти численным интегрированием трех первых уравнений системы (23). При расчетах использовали разностную схему, аппроксимирующую систему (23) с четвертым порядком точности (метод Рунге–Кутты) [31].

Получим приближенное аналитическое решение при достаточно малых z , в непосредственной близости от входа смеси в нижнюю камеру. Нетрудно показать, что в этой области вдали от равновесия реакций (4)–(6) система (23) упрощается:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dz} &\cong -\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6}}{n_{\Sigma} n_{\text{H}_2\text{O}}^*}, \\ \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} &\cong K_3 \frac{n_{\text{H}_2}^2 \sqrt{n_{\text{H}_2} n_{\text{CO}}}}{n_{\Sigma} \sqrt{n_{\Sigma} n_{\text{H}_2\text{O}}^2}}, \\ \frac{d\Delta}{dz} &\cong 3 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6}}{n_{\Sigma} n_{\text{H}_2\text{O}}}. \end{aligned} \quad (25)$$

Приближенное решение этой системы, если предположить, что $n_{\text{CH}_4} \ll n_{\text{CO}}$, равно ($z \rightarrow 0$):

$$\begin{aligned} n_{\text{C}_2\text{H}_6} &\cong \exp\left(-\frac{\alpha_1}{\alpha_3} \frac{z}{(1+m)m}\right), \\ \Delta &\cong 3 \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_1}{\alpha_3} \frac{z}{(1+m)m}\right)\right], \\ n_{\text{CH}_4} &\cong K_3 \int_0^z \frac{n_{\text{H}_2}^2 \sqrt{n_{\text{H}_2} n_{\text{CO}}}}{n_{\Sigma} \sqrt{n_{\Sigma} n_{\text{H}_2\text{O}}^2}} dz, \end{aligned} \quad (26)$$

где

$$\begin{aligned} n_{\Sigma} &\cong 1+m, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} \cong m, \quad n_{\text{H}_2} \cong 6 \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_1}{\alpha_3} \frac{z}{(1+m)m}\right)\right], \\ n_{\text{CO}} &= \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_1}{\alpha_3} \frac{z}{(1+m)m}\right)\right], \quad n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}}. \end{aligned}$$

При достаточно малых $\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{z}{(1+m)m} \leq \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{z_0}{(1+m)m} = 0.1$ можно написать:

$$\begin{aligned} n_{\text{C}_2\text{H}_6} &\cong 1 - \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{z}{(1+m)m}, \\ \Delta &\cong 3 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{z}{(1+m)m}, \\ n_{\text{H}_2} &\cong 6 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{z}{(1+m)m}, \\ n_{\text{CO}} &\cong \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{z}{(1+m)m}, \\ n_{\text{CH}_4} &= \left[19.6 K_3 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) m \sqrt{1+m}\right] \times \\ &\quad \times \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{z}{(1+m)m}^{4.5}. \end{aligned} \quad (27)$$

На рис. 2 представлены результаты численных расчетов в области $z > z_0$ при $T = 673$ и 873 К. Подобные расчеты были проведены для других тем-

ператур. Заметим, то при достаточно малых $z < z_0$ потоки n_{CH_4} значительно меньше потоков n_{CO} , Δ и n_{H_2} . Это можно объяснить тем, что метанирование является вторичной реакцией (реакция (3)), требующей накопления в системе CO. Показано, что при $z > z_{\text{нач}}$ производные $dn_i/dz \Rightarrow 0$, а безразмерные потоки n_i стремятся к постоянным значениям, причем $n_{\text{C}_2\text{H}_6} \Rightarrow 0$ (см. рис. 2). Значения $z_{\text{нач}}$ увеличивается с ростом T и не превышает 10. Участок $z < z_{\text{нач}}$ (или $x < x_{\text{нач}} = z_{\text{нач}}/\alpha_3$) в дальнейшем будем называть начальным участком. Можно заметить, что $x_{\text{нач}} \ll 1$, так как $\dot{N}_{\text{ВХ}} \leq 10^{-4}$ моль/с (табл. 1 и (22)), то есть размеры начального участка намного меньше радиуса нижней камеры.

Как следует из таблицы 1, при $T > 700$ К параметры (α_1/α_3) , (α_2/α_3) намного больше единицы. Принимая во внимание, что производные dn_i/dz при $z > z_{\text{нач}}$ малы, можно сделать вывод, что функции F_i ($i = 1-3$) в этой области также стремятся к нулю. Последнее означает, что реакции (1)–(3) приближаются к равновесию, то есть скорости прямых и обратных реакций становится соизмеримыми (см. (18)). Следовательно, значения потоков $n_i(z)$ на выходе начального участка можно получить не только в результате численных расчетов на участке $z \leq z_{\text{нач}}$ (см., например, рис. 2), но и с помощью условия (24) и равенств $F_1 = F_2 = F_3 = 0$.

Заметим, что в расчетах распределений потоков $n_i(z)$ на начальном участке нет необходимости, так как величина этого участка мала и не оказывает заметного влияния на поток H_2 через мембрану. Для дальнейшего изложения нам понадобятся только значения потоков $n_i(z)$ на выходе этого участка.

Наряду с использованием палладиевой мембраны были проведены исследования с непроницаемой (из нержавеющей стали) заглушкой. В этом случае в последнем уравнении системы (17) членом $(\beta/\alpha_3) \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}}$ можно пренебречь при любом x ($\beta = 0$). Для рассматриваемого немембранного процесса потоки $n_{\text{C}_2\text{H}_6}(z)$, $n_{\text{CH}_4}(z)$, $n_{\text{H}_2\text{O}}(z)$ на начальном участке ($z \leq z_{\text{нач}}$) совпадают с соответствующими потоками для мембранного процесса. На расстоянии от входа $z \geq z_{\text{нач}}$ производные $dn_i/dz \Rightarrow 0$, а потоки n_i постоянны, которые, как указано выше, можно получить из условий равновесия $F_1 = F_2 = F_3$ и уравнения (24). Эти постоянные потоки в дальнейшем обозначим звездочкой (*): $n_i = n_i^*$. В случае мембранного процесса, в отличие от немембранного, в области $x > x_{\text{нач}}$ пото-

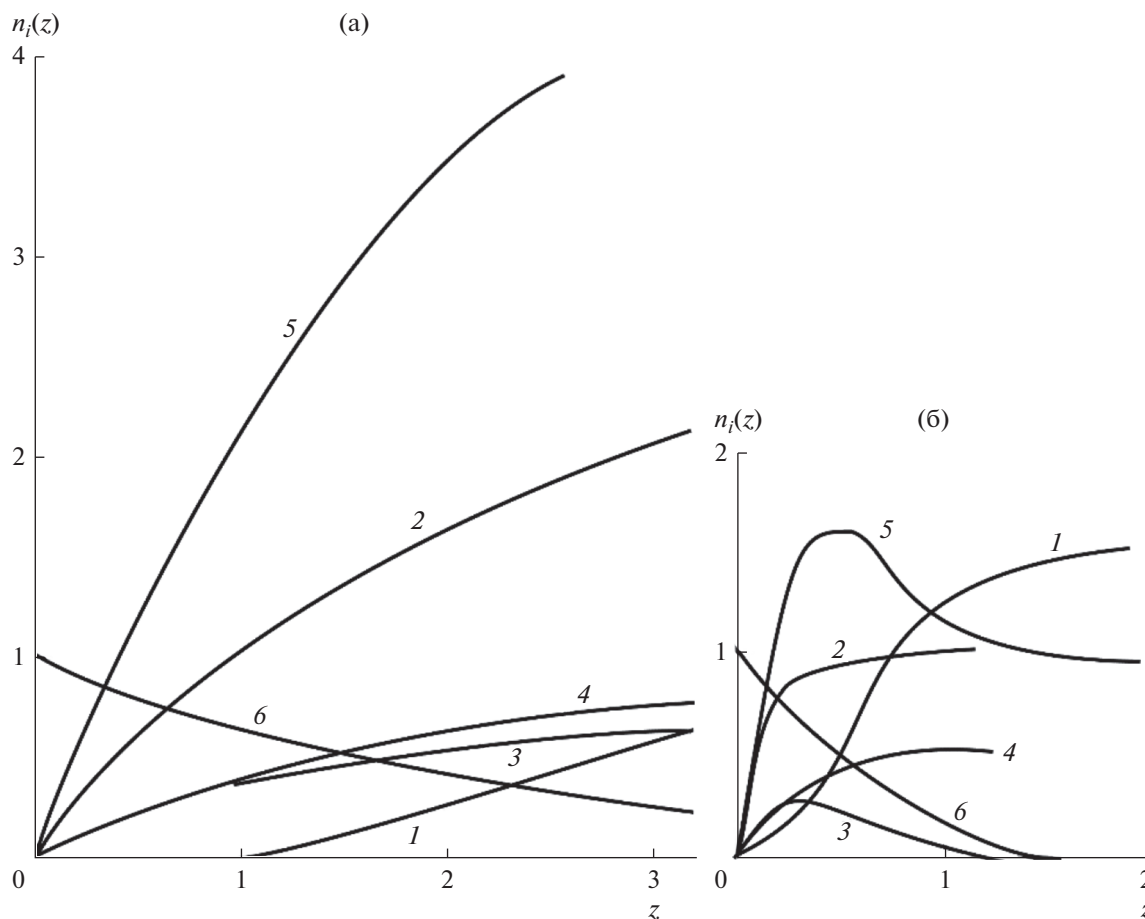


Рис. 2. Расчет безразмерных потоков $n_i(z)$ на начальном участке при $T = 873$ К (а) и 673 К (б). Кривые 1 – $n_{CH_4}(z)$, 2 – $\Delta(z)$, 3 – $n_{CO}(z)$, 4 – $n_{CO_2}(z)$, 5 – $n_{H_2}(z)$, 6 – $n_{C_2H_6}(z)$.

ки $n_i(x)$ отклоняются от соответствующих величин n_i^* .

Получим равновесные значения потоков n_i^* в случае, когда константа равновесия K_1 достаточно велика, то есть при $T > 700$ К (Табл. 1). Соответствующую систему уравнений запишем в виде (см. (18)):

$$\begin{aligned} n_{C_2H_6}^* n_{H_2O}^{*2} - n_{CO}^* n_{H_2}^{*5} (p_{AT} / K_1) / n_{\Sigma}^{*4} &= 0, \\ n_{CO}^* n_{H_2O}^* - n_{CO_2}^* n_{H_2}^* (1 / K_2) &= 0, \\ n_{CH_4}^* n_{H_2O}^* - n_{CO}^* n_{H_2}^{*3} (p_{AT} K_3) / n_{\Sigma}^2 &= 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Предполагая, что $n_{C_2H_6}^* \cong 0$ (это будет показано в дальнейшем), равновесные значения потоков n_{CO}^* , $n_{CO_2}^*$, $n_{H_2}^*$ и n_{Σ}^* можно представить в виде (15, 16, 24):

$$\begin{aligned} n_{CO}^* &= 2(2 - n_{CH_4}^*) - (m - n_{H_2O}^*), \\ n_{CO_2}^* &= (m - n_{H_2O}^*) - (2 - n_{CH_4}^*), \\ n_{\Sigma}^* &= 2 + n_{H_2}^* + n_{H_2O}^*, \\ n_{H_2}^* &= (m - n_{H_2O}^*) + 3 - 2n_{CH_4}^*. \end{aligned} \quad (29)$$

Как видно из (29), потоки n_{CO}^* , $n_{CO_2}^*$ и n_{Σ}^* зависят от $n_{CH_4}^*$, $n_{H_2O}^*$ и $n_{H_2}^*$.

Для нахождения $n_{CH_4}^*$, $n_{H_2O}^*$ и $n_{H_2}^*$ получаем систему из трех нелинейных алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} \left(\frac{n_{CH_4}^*}{m - n_{H_2O}^*} \right) n_{H_2O}^* &= \\ = n_{H_2}^{*3} \left[2 \left(\frac{2 - n_{CH_4}^*}{m - n_{H_2O}^*} \right) - 1 \right] (K_3) / n_{\Sigma}^{*2}, \end{aligned} \quad (30)$$

$$\left[2 \left(\frac{2 - n_{\text{CH}_4}^*}{m - n_{\text{H}_2\text{O}}^*} \right) - 1 \right] n_{\text{H}_2\text{O}}^* - n_{\text{H}_2}^* \left[1 - \left(\frac{2 - n_{\text{CH}_4}^*}{m - n_{\text{H}_2\text{O}}^*} \right) \right] \left(\frac{1}{K_2} \right) = 0, \quad (31)$$

$$\left(\frac{n_{\text{H}_2}^*}{m - n_{\text{H}_2\text{O}}^*} \right) = 1 + 2 \left(\frac{2 - n_{\text{CH}_4}^*}{m - n_{\text{H}_2\text{O}}^*} \right). \quad (32)$$

Выразив из уравнения (31) отношение $(2 - n_{\text{CH}_4}^*) / (m - n_{\text{H}_2\text{O}}^*)$ через $n_{\text{H}_2\text{O}}^*$ и $n_{\text{H}_2}^*$. В результате получаем:

$$n_{\text{CH}_4}^* = \frac{n_{\text{H}_2}^{*4} (1/K_2) (K_3) \Delta^*}{n_{\Sigma}^{*2} [2n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)] n_{\text{H}_2\text{O}}^*}, \quad (33)$$

$$n_{\text{CH}_4}^* = 2 - \left[\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)}{2n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)} \right] \Delta^*, \quad (34)$$

$$n_{\text{H}_2}^* + 1 = \left[\frac{4n_{\text{H}_2\text{O}}^* + 3n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)}{2n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)} \right] \Delta^*, \quad (35)$$

где $\Delta^* = m - n_{\text{H}_2\text{O}}^*$.

Из уравнения (35) получаем явную зависимость Δ^* (или $n_{\text{H}_2\text{O}}^*$) от потока водорода $n_{\text{H}_2}^*$:

$$2\Delta^* = \frac{2m + 1 + n_{\text{H}_2}^* + (3/2)(1/K_2)n_{\text{H}_2}^*}{2} - \sqrt{\left[\frac{2m + 1 + n_{\text{H}_2}^* + (3/2)(1/K_2)n_{\text{H}_2}^*}{2} \right]^2 - (n_{\text{H}_2}^* + 1)[2m + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)]}. \quad (36)$$

Знак (–) перед радикалом выбран из условия, что $\Delta^* \rightarrow 1/2$ при $n_{\text{H}_2}^* \rightarrow 0$ (см. (35)).

Равновесные значения $n_{\text{CH}_4}^*$, Δ^* и $n_{\text{H}_2}^*$ находим из условия пересечения кривых $n_{\text{CH}_4}^*(n_{\text{H}_2}^*)$ (формулы (33) и (34)), где Δ^* определяется из (36).

Таблица 2. Результаты расчета потока $n_{\text{H}_2}^*$ на выходе начального участка для парового риформинга метана и этана

m	T, K				
	673	773	873	973	1073
Метан					
2	0.6	1.3	2.25	3	3.18
2.5	0.7	1.5	2.54	3.2	3.25
3	0.8	1.7	2.78	3.3	3.34
4	0.95	2.0	3.13	3.45	3.4
5	1.12	2.33	3.37	3.54	3.5
7	1.40	2.80	3.64	3.66	3.6
9	1.68	3.09	3.73	3.75	3.66
Этан					
4	0.93	2.18	3.87	5.19	5.4
5	1.12	2.58	4.42	5.52	5.57
7	1.47	3.28	5.25	5.91	5.82
9	1.79	3.89	5.78	6.13	5.98

Результаты численных расчетов в интервале температур $673 < T < 1073$ К для ряда значений $m \geq 4$ представлены на рис. 3. Ниже будет показано, что при паровом риформинге этана значение отношения m не может быть менее четырех. В противном случае на основном участке ($x_{\text{нач}} < x < 1$) поток водяного пара обращается в нуль (пар полностью расходуется) внутри нижней камеры, реакция между C_2H_6 и H_2O прекращается и невозможно достичь 100%-ого выхода водорода на выходе нижней камеры.

Равновесные значения $n_{\text{H}_2}^*$ для этана в рассматриваемых интервалах температур и отношений потоков на входе m приведены в табл. 2. Для сравнения в этой таблице приведены соответствующие значения $n_{\text{H}_2}^*$ для парового риформинга метана [25].

Заметим, что на выходе начального участка равновесного значения этана определяются из первого уравнения (28) с учетом (29). В результате несложных вычислений получаем:

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6}^* = \frac{n_{\text{H}_2}^7 (1/K_2)^2 (1/K_1) \Delta^{*2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^* n_{\Sigma}^{*4} [2n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)]^2}. \quad (37)$$

Нетрудно показать, что $n_{\text{C}_2\text{H}_6}^*$ в рассматриваемых интервалах T и m порядка $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$.

Решение за пределами начального участка. При мембранном процессе на выходе начального участка ($z \equiv z_{\text{нач}}$) все безразмерные потоки n_i ,

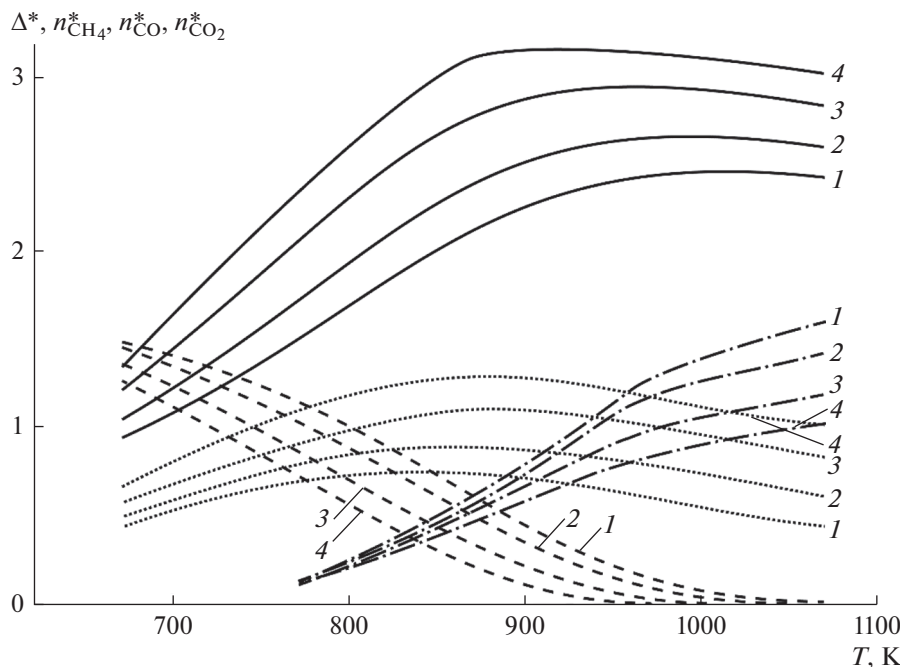


Рис. 3. Равновесные значения потоков на выходе начального участка при различных T и $m > 4$. Кривые 1 – $m = 4$, 2 – 5, 3 – 7, 4 – $m = 9$. Сплошные линии – $\Delta^*(T)$, штриховые – $n_{\text{CH}_4}^*(T)$, штрих-пунктирные – $n_{\text{CO}}^*(T)$, точки – $n_{\text{CO}_2}^*(T)$.

очевидно, совпадают с равновесными значениями n_i^* (см. табл. 2).

Допустимые значения потока C_2H_6 на входе нижней камеры $\dot{N}_{\text{ВХ}}$ ограничены: $\dot{N}_{\text{ВХ}} \leq 10^{-4}$ (моль/с) (22). Следовательно, безразмерные параметры α_i ($i = 1-3$) при $T \geq 700$ К намного больше единицы (табл. 1). Если предположить, что на основном участке ($x > x_{\text{нач}}$) производные $\partial n_i / \partial x$ так же ограничены ($i = \text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2$), то несмотря на отток H_2 через мембрану за пределами начального участка условия равновесия реакций (1)–(3) не нарушаются, так как функции F_i ($i = 1-3$) практически равняются нулю ($F_1 \sim 1/\alpha_1 \ll 1, F_2 \sim 1/\alpha_2 \ll 1, F_3 \sim 1/\alpha_3 \ll 1$, см. (17)). Условия $F_1 = F_2 = F_3 = 0$ позволяют найти потоки $n_{\text{CH}_4}, n_{\text{H}_2\text{O}}$ и $n_{\text{C}_2\text{H}_6}$ как функции n_{H_2} за пределами начального участка, где из-за перехода H_2 через мембрану выполняется неравенство $n_{\text{H}_2} < n_{\text{H}_2}^*$. Это так называемое псевдо-равновесие, при котором из-за слабого оттока H_2 через мембрану химическое равновесие реакций в нижней камере не нарушается.

Очевидно, что на основном участке равенство $n_{\text{C}_2\text{H}_6} \cong 0$ сохраняется, следовательно равенства (29) для n_{CO} и n_{CO_2} выполняются.

Из условий $F_i = 0$ ($i = 2, 3$), так же как и выше (см. (33), (34)), можно получить:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{H}_2}^4 (K_3/K_2) \Delta}{n_{\Sigma}^2 [2n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} (1/K_2)] n_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (38)$$

$$n_{\text{CH}_4} = 2 - \left[\frac{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} (1/K_2)}{2n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} (1/K_2)} \right] \Delta,$$

где $\Delta = m - n_{\text{H}_2\text{O}}$.

Ранее было отмечено, что на выходе начального участка поток этана $n_{\text{C}_2\text{H}_6} = n_{\text{C}_2\text{H}_6}^* = 0$ (см. формулу (37) и табл. 2). Из формулы (37) можно получить, что на основном участке, где $n_{\text{H}_2} \leq n_{\text{H}_2}^*$, условие $n_{\text{C}_2\text{H}_6} \cong 0$ также выполняется.

Получим распределения безразмерных потоков $n_i(x)$ на основном участке $x_{\text{нач}} < x \leq 1$.

При отсутствии этана на основном участке четвертое уравнение системы (23) принимает вид:

$$2 \frac{\partial n_{\text{CH}_4}}{\partial x} + \frac{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial x} + \frac{\partial n_{\text{H}_2}}{\partial x} = -\beta \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}}. \quad (39)$$

Зная зависимости $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{H}_2\text{O}}(n_{\text{H}_2})$, последнее уравнение представим в виде:

$$\left(2 \frac{\partial n_{\text{CH}_4}}{\partial n_{\text{H}_2}} + \frac{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial n_{\text{H}_2}} + 1 \right) \frac{\partial n_{\text{H}_2}}{\partial x} = -\beta \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}}, \quad (40)$$

где производные $\frac{\partial n_{\text{CH}_4}}{\partial n_{\text{H}_2}}$ и $\frac{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial n_{\text{H}_2}}$ находятся численным дифференцированием.

Упомянутые выше функции $n_{\text{H}_2\text{O}}(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$, находятся с помощью формул (37), (38). Для любого $n_{\text{H}_2} \leq n_{\text{H}_2}^*$ находим точку пересечения Δ функций $n_{\text{CH}_4}(\Delta)$ (см. (37)) и $n_{\text{CH}_4}(\Delta)$ (см. (38)), то есть зависимость $n_{\text{H}_2\text{O}}(n_{\text{H}_2})$, так как $\Delta = m - n_{\text{H}_2\text{O}}$. Соответствующую зависимость $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ находим из любой из формул (37) или (38) при известном Δ (или $n_{\text{H}_2\text{O}}$).

За пределами температурного интервала 673–1073 К зависимости $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ и $\Delta(n_{\text{H}_2})$ при любом $m > 4$ можно получить аналитически. Покажем это для высоких температур ($T \geq 1000$ К). В этой области потоки $n_{\text{CH}_4}^*$ на выходе начального участка при любом допустимом m стремятся к нулю (рис. 3), а произведение $p_{\text{AT}}^2(K_3/K_2) \ll 1$ (см. табл. 1). Следовательно, как это видно из уравнения (37), на основном участке сохраняется равенство $n_{\text{CH}_4} \cong 0$. Функцию $\Delta(n_{\text{H}_2})$ или $n_{\text{H}_2}(\Delta)$ можно найти из уравнения (38), где необходимо произвести замену $\Delta^* \rightarrow \Delta$. В результате получим:

$$n_{\text{H}_2}(1/K_2) = (m - \Delta)(4 - \Delta)/(\Delta - 2), \quad (41)$$

где $n_{\text{H}_2} < n_{\text{H}_2}^*$, $\Delta > \Delta^*$.

Равновесные значения $n_{\text{H}_2}^*$ находим с помощью формул (33), (34) по указанной выше методике (см. например, табл. 2).

Получим зависимости $\Delta(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ при низких температурах ($T < 700$ К). В этой области константа равновесия $K_2 \gg 1$ (табл. 1), следовательно $n_{\text{CH}_4} \cong 2 - \Delta/2$ (см. (38)). Приравнявая потоки $n_{\text{CH}_4}(\Delta)$ (формулы (37) и (38)), получим аналитическую зависимость n_{H_2} от Δ в области $\Delta \geq \Delta^*$, $n_{\text{H}_2} \leq n_{\text{H}_2}^*$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{4 - \Delta}{\Delta}\right)^{1/4} (m - \Delta)^{1/2} (m + 2 - \Delta)^{1/2} = \\ = \left(\frac{p_{\text{AT}} K_3}{K_2}\right) n_{\text{H}_2}. \end{aligned} \quad (42)$$

Зависимости $\Delta(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ в области $n_{\text{H}_2} \leq n_{\text{H}_2}^*$ для $T = 673$ и 1073 К и ряда значений $m > 4$ показаны на рис. 4а ($T = 673$ К) и рис. 4б (1073 К). При $T \leq 700$ К поток $n_{\text{CH}_4} = 1 - \Delta(n_{\text{H}_2})/2$, а при $T > 1000$ К, соответственно, $n_{\text{CH}_4} \cong 0$. Используя равновесные значения $\Delta^*(m, T, n_{\text{H}_2})$ и

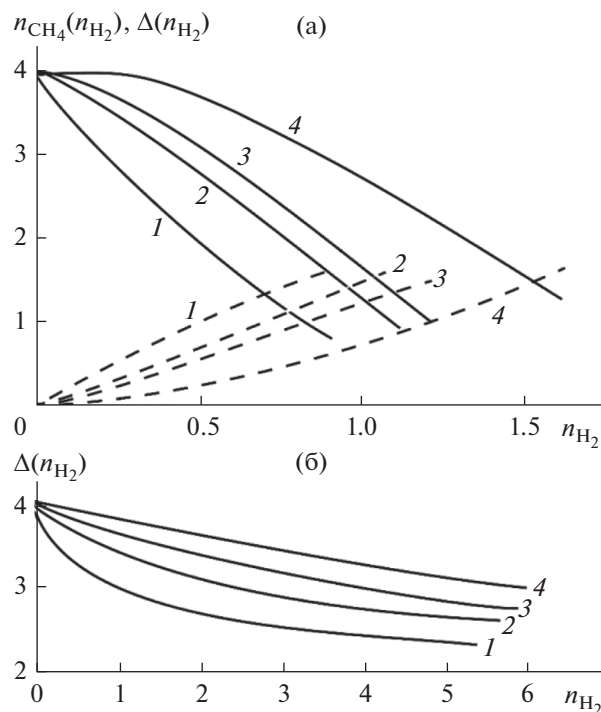


Рис. 4. Зависимости $\Delta(n_{\text{H}_2})$ (сплошные), $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ (пунктирные) на основном участке при $T = 673$ К (а) и $T = 973$ К (б). Кривые 1 – $m = 4$, 2 – 5, 3 – 7, 4 – $m = 9$

$n_{\text{H}_2}^*(m, T, n_{\text{H}_2})$, по формулам (41), (42) нетрудно рассчитать $\Delta(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ на основном участке нижней камеры за пределами температурного интервала 700–1000 К. Внутри этого интервала необходимы численные расчеты.

При фиксированной температуре по мере увеличения параметра m поток метана n_{CH_4} как функция n_{H_2} уменьшается (см. рис. 4а). Увеличение T также способствует уменьшению этой зависимости, причем при $T \geq 1000$ К при любом $m > 4$ поток $n_{\text{CH}_4} \cong 0$. Аналогичные закономерности наблюдались и на выходе начального участка (см. рис. 3). Отклонение потока водяного пара $\Delta(n_{\text{H}_2})$ от входной величины m увеличивается при возрастании m . Очевидно, это связано с ростом скорости химического взаимодействия при увеличении потока водяного пара.

Как видно из рис. 4, отклонение Δ при любом m и T меньше четырех. Следовательно, если отношение потоков воды и этана на входе $m < 4$, то внутри нижней камеры при некотором $x_0 < 1$ выполняется равенство $\Delta = m$. Это означает, что вода полностью расходуется внутри нижней камеры и паровой риформинг невозможен.

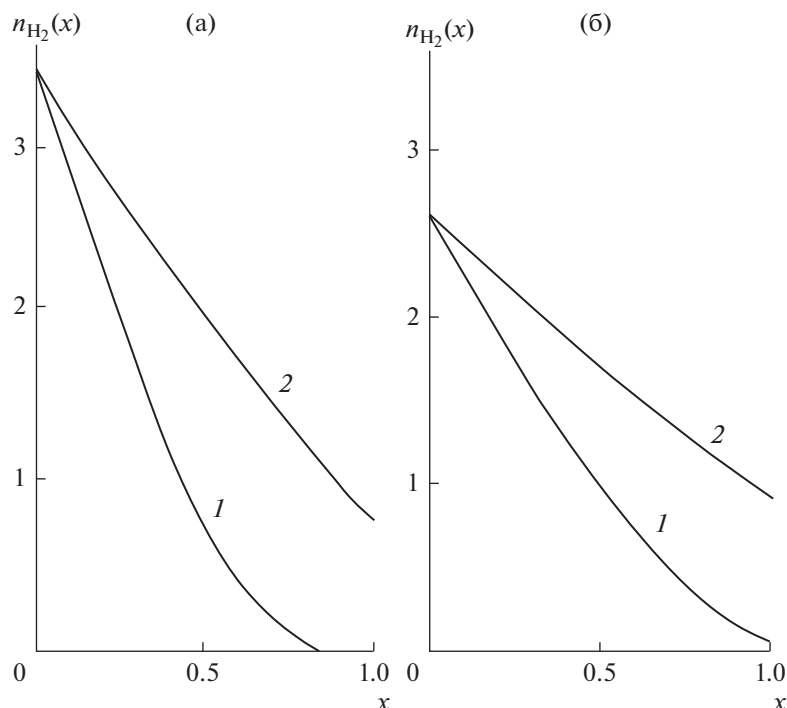


Рис. 5. Расчет распределения водорода внутри нижней камеры для $m = 5$. (а) $T = 823$ К, (б) $T = 773$ К. Кривые 1 – $G = 1800$ 1/ч, 2 – 3600 1/ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Продифференцировав зависимости $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{H}_2\text{O}}(n_{\text{H}_2})$ по переменной n_{H_2} , из уравнения (40) находим распределение потока водорода внутри нижней камеры $n_{\text{H}_2}(x)$. Для примера результаты таких расчетов представлены на рис. 5 для температур 773 и 823 К при $m = 5$. Потoki $n_{\text{H}_2}(x)$ на основном участке в отличие от начального зависят не только от температуры, но и от объемной скорости подачи сырья G .

В общем случае при любом m значение G найдется следующим образом (см. (31)):

$$\left(\frac{G}{10^3}\right) = 4.5(1 + m) \times \left[\frac{S_{\text{эфф}} Q \exp(-E/RT) \times 10^6 \sqrt{10}}{\delta} \right] / \beta. \quad (43)$$

Поток водорода $n_{\text{H}_2}(x)$ достигает своего максимального значения на выходе начального участка и в дальнейшем монотонно уменьшается. Потoki $n_{\text{CH}_4}(x)$ и $n_{\text{H}_2\text{O}}(x)$ на основном участке ($x > x_{\text{нач}}$) монотонно отклоняются от соответствующих значений $n_{\text{CH}_4}^*$ и $n_{\text{H}_2\text{O}}^*$ (см. рис. 4).

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 $N_{\text{ВХ}} n_{\text{H}_2}(1)$ (см. (3)):

$$\varphi = \frac{I_S}{I_S + N_{\text{ВХ}} n_{\text{H}_2}(1)} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\beta}\right) \frac{n_{\text{H}_2}(1)}{\int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx}}, \quad (44)$$

где $I_S = 2\pi \int_0^{r_{\text{max}}} r' I_{\text{H}_2} dr' = \beta N_{\text{ВХ}} \int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx$, $n_{\text{H}_2}(1)$ – поток H_2 на выходе нижней камеры (при $x = 1$).

При фиксированной температуре, если объемный поток сырья G “достаточно мал”, то H_2 полностью расходуется внутри нижней камеры на некотором расстоянии от входа x_0 , при этом потоки $n_{\text{H}_2}(x_0)$ и $n_{\text{CH}_4}(x_0)$ в точке x_0 обращаются в нули (см. рис. 5 и (37)). В этих случаях выход водорода φ равен единице (44). С ростом G заполнение камеры водородом увеличивается 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 дальнейшем увеличении G ($G \geq G_{\text{ОПТ}}$) потоки водорода на выходе становятся больше нуля, а следовательно, выход φ уменьшается, то есть эффективность реактора ухудшается.

Таблица 3. Расходы $n_i(1)$ на выходе нижней камеры ($x = 1$) и состав смеси после холодильника (X_i) для немембранных и мембранных процессов при $m = 5$. Потоки H_2 через мембрану

T, K	Процесс	$n_{CO}(1)$	$n_{CO_2}(1)$	$n_{CH_4}(1)$	$n_{H_2}(1)$	X_{CO}	X_{CO_2}	X_{CH_4}	X_{H_2}	φ
773	Не мембранный процесс	0.133	0.80	1.07	2.58	0.03 (0)*	0.18 (0.42)	0.22 (0.12)	0.57 (0.44)	0
	$G = 1800$ 1/ч мембранный процесс	0.03	1.97	0.03	0.06	0.015 (0)	0.94 (0.95)	0.015 (0.05)	0.03 (0)	0.99 (0.82)
	$G = 3600$ мембранный процесс	0.05	1.57	0.38	0.92	0.016 (0.02)	0.54 (0.46)	0.13 (0.07)	0.32 (0.41)	0.82 (0.7)
823	Не мембранный процесс	0.31	0.89	0.80	3.5	0.06 (0)	0.16 (0.05)	0.15 (0.12)	0.63 (0.83)	0
	$G = 1800$ мембранный процесс	0	2	0	0	0 (0.03)	1 (0.95)	0 (0.02)	0 (0)	1.0 (0.86)
	$G = 3600$ мембранный процесс	0.07	1.76	0.17	0.78	0.025 (0.012)	0.64 (0.60)	0.06 (0.002)	0.28 (0.38)	0.86 (0.7)

*В скобках указаны экспериментальные данные, см. рис. 1, 2, 5.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений составов смеси после холодильника, а также выходов φ при $m = 5$ для мембраны Pd–6% Re для различных T и G приведены в табл. 3. 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% и более). Основная причина, по-видимому, связана с утечкой водорода, а также с дезактивацией мембраны окисла-

ми углерода и особенно водяными парами, как это отмечено ранее [32].

Оптимальное значение параметра β равно (см. (40)):

$$\beta_{\text{опт}} = \int_0^{n_{H_2}^*} \left(2 \frac{dn_{CH_4}}{dn_{H_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{H_2}} + 1 \right) \times \times \left(\sqrt{1 + n_{H_2} + m - \Delta} \right) \frac{dn_{H_2}}{\sqrt{n_{H_2}}} \quad (45)$$

Распределение потока водорода в нижней камере $n_{H_2}(x)$ находим из уравнения (см. (40)):

$$\text{OT} = \frac{\int_{n_{H_2}}^{n_{H_2}^*} \left(2 \frac{dn_{CH_4}}{dn_{H_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{H_2}} + 1 \right) \left(\sqrt{1 + n_{H_2} + m - \Delta} \right) \frac{dn_{H_2}}{\sqrt{n_{H_2}}}}{\int_0^{n_{H_2}^*} \left(2 \frac{dn_{CH_4}}{dn_{H_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{H_2}} + 1 \right) \left(\sqrt{1 + n_{H_2} + m - \Delta} \right) \frac{dn_{H_2}}{\sqrt{n_{H_2}}}} = (x - x_{\text{нач}}), \quad (46)$$

где отношение $\text{OT} \equiv (1/\beta)/(1/\beta_{\text{опт}}) = G/G_{\text{опт}}$.

Оптимальные значения $\beta_{\text{опт}}$ и соответствующие распределения $n_{H_2}(x)$ зависят только от температуры и отношения m , так как от этих величин

зависят $n_{H_2}^*$ и распределения $n_i(n_{H_2})$ (см., например, табл. 2). В табл. 4 приведены расчеты $\beta_{\text{опт}}$ в широкой области температур (673–1073 К) при $m = 4, 5, 7, 9$.

Таблица 4. Оптимальные значения параметра $\beta_{\text{ОПТ}}$ при различных T и m

T, K	673	773	873	973	1073
$m = 4$	26.03	17.56	13.75	12.32	11.23
$m = 5$	27.40	18.51	14.65	13.45	12.60
$m = 7$	29.13	19.89	16.21	15.42	14.8
$m = 9$	30.36	20.98	17.58	17.16	16.96

Таблица 5. Расчет оптимального потока сырья $G_{\text{ОПТ}}$ (1/ч) для мембраны состава Pd–6% Ru при различных T и m

T, K	673	773	873	973	1073
$m = 4$	0.69	1.47	2.41	3.27	3.80
$m = 5$	0.79	1.68	2.71	3.59	4.44
$m = 7$	0.99	2.08	3.27	4.18	4.65
$m = 9$	1.19	2.47	3.76	4.69	5.74

Распределения n_{H_2} , n_{CO} , n_{CO_2} внутри нижней камеры при оптимальных режимах для двух температур 673, 873 К и различных $m > 4$ представлены на рис. 6. Нетрудно заметить, что безразмерные потоки водорода $n_{\text{H}_2}(x)$ в нижней камере увеличиваются при возрастании температуры и потока сырья (см. рис. 5), что связано с ростом интенсивности каталитических реакций и увеличением скорости газовой смеси.

Потоки H_2 через мембрану I_S (на выходе верхней камеры) и $(G/10^3)$ рассчитываются по формулам (47) и (43), соответственно:

$$I_S = (N_{\text{ВЫХ}}\beta) \int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx = S \left[\frac{Q \exp(-E/RT) \times 10^2 \sqrt{10} \sqrt{p_{\text{АТ}}}}{\delta} \right] \times \left(\int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx \right), \quad (47)$$

где $\left(\int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx \right)$ – средняя движущая сила.

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_{H_2} .

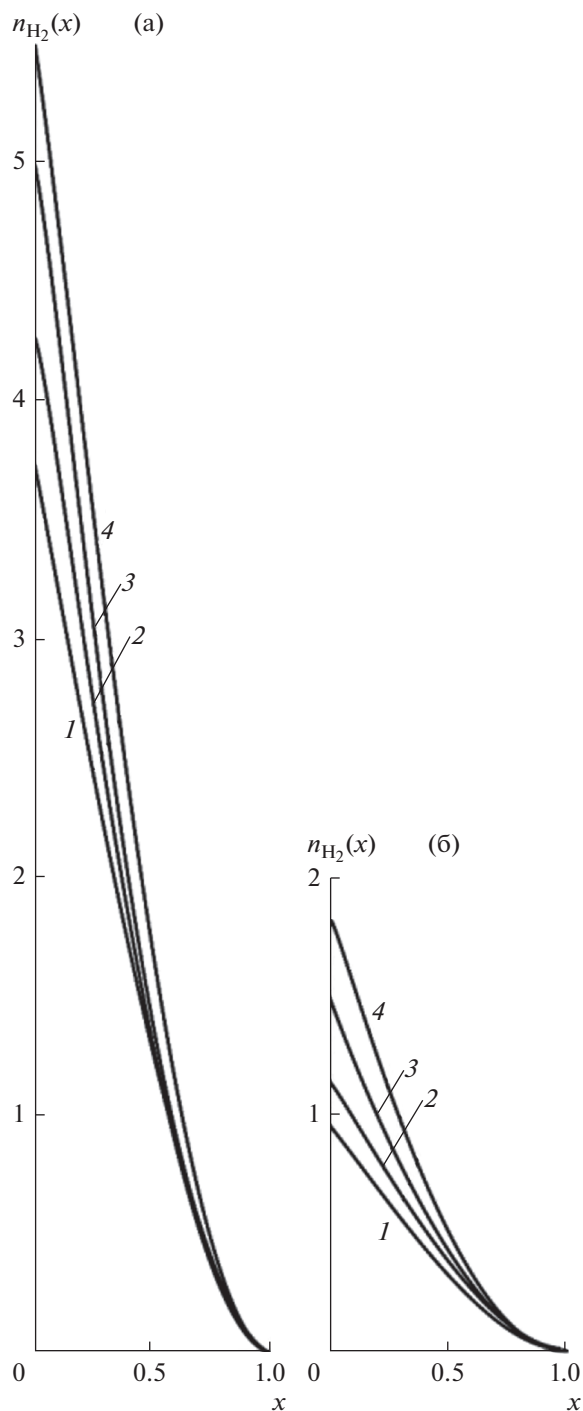


Рис. 6. Распределения потоков $n_{\text{H}_2}(x)$ при оптимальных режимах для $T = 873 \text{ K}$ (а) и $T = 673 \text{ K}$ (б). Кривые 1 – $m = 4$, 2 – 5, 3 – 7, 4 – $m = 9$.

Для мембраны Pd–6% Ru в табл. 5 приведены расчеты $G_{\text{ОПТ}}$ в рассматриваемых интервалах температур и отношений m . Значение $G_{\text{ОПТ}}$ находится по общей формуле (43), где $\beta = \beta_{\text{ОПТ}}$.

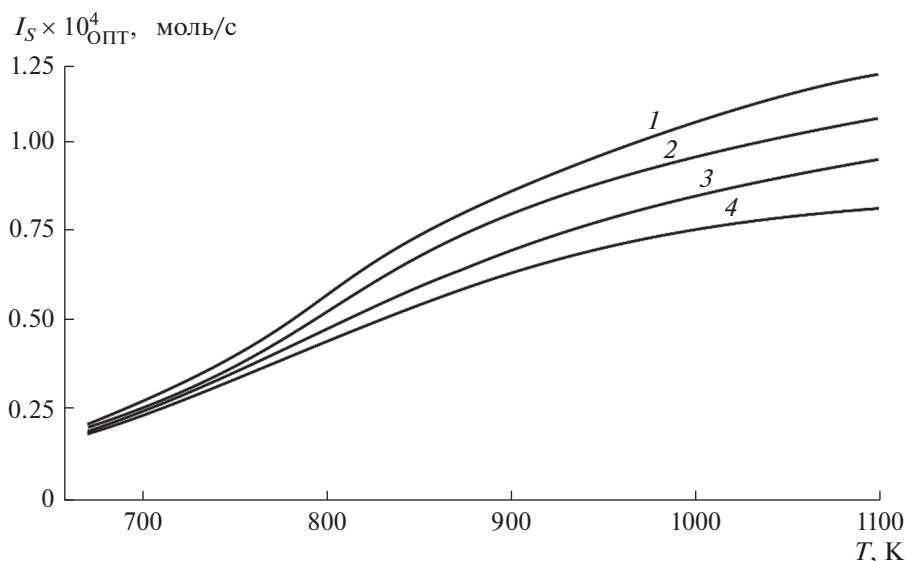


Рис. 7. Оптимальные потоки $I_{S, \text{ОПТ}}$ при различных температурах. Кривые 1 – $m = 4$, 2 – 5, 3 – 7, 4 – $m = 9$.

Соответствующие потоки на выходе верхней камеры для этой мембраны представлены на рис. 7. С ростом температуры (постоянное m) потоки $I_{S, \text{ОПТ}}$ растут как за счет увеличения водородопроницаемости мембраны, так и движущей силы. При фиксированной температуре потоки $I_{S, \text{ОПТ}}$ 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 К, и при как можно меньших отношениях m (~4, 5). При низких температурах поток на выходе верхней камеры становится достаточно малым, а более высокие T являются энергозатратными.

При оптимальных режимах парового риформинга этана на выходе нижней камеры мы получаем газовую смесь CO_2 и H_2O , при этом безразмерные потоки компонентов смеси равны (см. (15)):

$$n_{\text{CO}_2}(\text{l}) \cong 2, \quad n_{\text{H}_2\text{O}}(\text{l}) = m - 4.$$

Соответствующий молярный состав равен:

$$X_{\text{CO}_2} = 2/(m - 2), \\ X_{\text{H}_2\text{O}} = (m - 4)/(m - 2).$$

После прохождения смеси на выходе нижней камеры через холодильник мы получаем практически чистый углекислый газ. На выходе в верхней камере присутствует только водород. Представленные в работе экспериментальные и расчетные величины относятся к фольговой мембране состава Pd–6% Ru, для которой предэкспоненциальный фактор и энергия активации перехода H_2 через мембра-

ну равны $Q_0 = 6.1 \times 10^8$ [моль/м с Па] и $E = 13.9$ [кДж/моль] соответственно [32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследована паровая конверсия этана в реакторе с мембраной в виде фольги из Pd–6% Ru сплава и промышленным никелевым катализатором при атмосферном давлении в температурном интервале 773–823 К, при объемных скоростях сырья 1800 и 3600 ч⁻¹ при соотношении пар/сырье 5. Ранее выполнены исследования паровой конверсии другого углеводородного сырья (смесей метана с пропаном, пропана, бутана, смесей, моделирующих состав попутного нефтяного газа). Сравнительные эксперименты в мембранном и традиционном реакторах показали, что в мембранном реакторе увеличивается превращение сырья по основным реакциям, приводящим к образованию CO_2 , CO и H_2 , и снижается его превращение в побочных реакциях гидрокрекинга и образования УО. Увеличению этого превращения благоприятствует вакуумирование пермеата. При объемной скорости 1800 ч⁻¹, температуре ~800 К и соотношении пар/сырье, равным пяти, и вакуумировании наблюдается близкая к 100% селективность образования CO_2 и целевого продукта H_2 . При более высокой объемной скорости сырья (3600 ч⁻¹) уменьшается выход водорода и увеличивается скорость образования УО.

Результаты исследования показывают, что этан является хорошим сырьем для получения водорода высокой чистоты в данном мембранном реакторе. По сравнению с другими C_{2+} алканами (пропан, *n*-бутан) при выбранных условиях из этана образуется меньше углеродных отложений

и CH_4 . Таким образом, данный реактор подходит для получения водорода высокой чистоты из различных видов углеводородного сырья.

Наряду с экспериментальными исследованиями проведено моделирование парового риформинга этана в ММ с использованием фольговых палладиевых мембран состава Pd–6% Ru. 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 мембрана не оказывает 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.

Теоретически доказано, что при паровом риформинге этана отношение входных потоков H_2O и CH_4 не должно быть менее четырех. В противном случае водяной пар полностью расходуется внутри нижней камеры и паровой риформинг прекращается.

Расчеты были проведены в интервале температур ~700–1000 К при отношениях потока воды и метана на входе 4–9.

Для любого фиксированного отношения $m > 4$ в широкой области температур найдены оптимальные значения потока сырья на входе, при которых выход водорода достигает 100%. Показано, что наиболее выгодно проводить риформинг при $m \cong 4-5$ и температуре в системе порядка 800–900 К.

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

Экспериментальные данные, полученные в указанных выше интервалах изменения температур, при отношении $m = 5$ и объемных скоростях сырья $G = 1800, 3600$ л/ч, в основном, согласуются с соответствующими теоретическими расчетами. Таким образом, закономерности процесса риформинга получили теоретическое обоснование. Некоторые расхождения теории и экспериментов можно объяснить не учетом в расчетах ряда процессов, таких как реакций метанирования, протекающих наряду с реакцией 3. (например, $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), а также дезактивацией катализатора, которые в данной работе не учитывались.

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

ОБОЗНАЧЕНИЯ

E	энергия активации в уравнении Сивертса, Дж/моль
G	объемная скорость подачи сырья, л/ч
h	высота камер, м
I_{H_2}	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 ⁴
K_2	константа равновесия реакции (2)
K_3	константа равновесия реакции (3), ат ²
k_i	константы равновесия Лэнгмюра для CO , H_4 , H_2 , ат ⁻¹
m	отношение входных интегральных потоков пар/ C_2H_6
$\dot{N}_{\text{ВХ}}$	интегральный поток C_2H_6 на входе в нижнюю камеру, моль/с
n_i	безразмерный локальный поток компонента смеси
n_i^*	равновесные потоки компонентов на выходе начального участка
n_Σ	безразмерный локальный поток смеси
p	давление в нижней камере, Па
$p_{\text{АТ}}$	давление в атмосферах, ат
Q_0	предэкспоненциальный множитель в законе Сиверста, моль/м ^{1/2} кг ^{1/2}
r_{max}	радиус камер, м
R	универсальная газовая постоянная, Дж/моль гр
b_1, b_2, b_3	скорости реакций 1–3, моль/кг _{кат} с
r', z'	цилиндрические координаты, м
$S_{\text{эфф}}$	площадь фольги, м ²
T	температура, К
$w_{\text{кат}}$	масса засыпки катализатора, кг
x, y	безразмерные координаты, отсчитываемые от входа сырья
X_i	мольная доля i -ого компонента смеси в нижней камере
Δ	безразмерное отклонение потока водяного пара от его входной величины
β	безразмерный параметр, учитывающий поток H_2 через мембрану
φ	отвод водорода
ϕ_i	источник (сток) компонента i , моль/кг _{кат}

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saeidi S., Fazlollahi F., Najari S., Iranshahi D., Klemes I.I., Baxter L.L. Hydrogen productions: Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: A state-of-the-art review // J. Ind. and Eng. Chem. 2017. V. 49. P. 1.
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. *Sperle T., Chen D., Lodeng R., Holmen A.* Pre-reforming of natural gas on a Ni catalyst: Criteria for carbon free operation // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. V. 282. P. 195.
 4. *Кириллов В.А., Амосов Ю.И., Шигаров А.Б., Кузин Н.А., Киреев В.В., Пармон В.Н., Аристович Ю.В., Грицай М.А., Светов А.А.* Экспериментальное и теоретическое исследование процесса переработки попутного нефтяного газа в нормализованной газ посредством мягкого парового риформинга // *Теорет. основы хим. технол.* 2017. Т. 51. № 1. С. 15.
 5. *Christensen Th.S.* Adiabatic prereforming of hydrocarbons an important step in syngas production // *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. V. 138. P. 285.
 6. *Avcı A.K., Trimm D.L., Aksoylu A.E., Önsan Z.I.* Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt-Ni catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. V. 258. P. 255.
 7. *Wang X., Gorte R.J.* Steam reforming of n-butane on Pd/ceria // *Catal. Lett.* 2001. V. 73. P. 15.
 8. *Takeguchi T., Kani Y., Yano T., Kikuchi R., Eguchi K., Tsujimoto K., Uchida Y., Ueno A., Omoshiki K., Aizawa M.* Study on steam reforming of CH₄ and C₂ hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets // *J. Power Sources.* 2002. V. 112. P. 588.
 9. *Graf P.O., Mojet B.L., Ommen J.G.V., Lefferts L.* Comparative study of steam reforming of methane, ethane and ethylene on Pt, Rh and Pd supported on yttrium-stabilized zirconia // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. V. 332. P. 310.
 10. *Veranitisagul C., Koonsaeng N., Laosiripojana N., Laobuthee A.* Preparation of gadolinia doped ceria via metal complex decomposition method: Its application as catalyst for the steam reforming of ethane // *J. Ind. Eng. Chem.* 2012. V. 18. P. 898.
 11. *Jeong S., Kim S., Lee B., Ryi S.-K., Lim H.* Techno-economic analysis: Ethane steam reforming in a membrane reactor with H₂ selectivity effect and profitability analysis // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. P. 7693.
 12. *Волков И.Н.* Разработка перспективных катализаторов на основе гетерогенных наноструктур нитрида бора. Автореферат дис. ... канд. техн. наук / И.Н. Волков. М. 2022. 39 с.: ил. (на правах рукописи).
 13. *Rahimpour M.R., Samimi F., Babapoor A., Tohidian T., Mohebi S.* Palladium membranes application in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review // *Chem. Eng. Proc.: Process Intensification.* 2017. V. 121. P. 24.
 14. *Tiemersma T., Patil C., van Sint Annaland M., Kuipers I.* Modelling of packet bed membrane reactors for autothermal production of ultrapure hydrogen // *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61. P. 1602.
 15. *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.
 16. *Shirasaki Y., Tsuneki T., Seki T., Yasuda I., Sato T., Iton N.* Improvement in hydrogen permeability of palladium membrane by alloying with transition metals // *J. Chem. Eng.* 2018. V. 51. P. 123.
 17. *Holleck G.L.* Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium-silver alloys // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. P. 503.
 18. *Fort D., Farr I., Hurriss I.A.* A comparison of palladium-silver and palladium-yttrium alloys as hydrogen separation membranes // *J. Less-Common Met.* 1975. V. 39. P. 293.
 19. *Sakamoto Y., Chen F.L., Furukawa M., Noguchi M.* Permeability and diffusivity of hydrogen in Pd rich Pd-Y(Cd)-Ag ternary alloys // *J. Alloys Compd.* 1992. V. 185. P. 191.
 20. *Howard B.H., Killmeyer R.P., Rothenberger K., Cugini A.V.* Hydrogen permeance of palladium-copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures // *J. Memb. Sci.* 2004. V. 241. P. 207.
 21. *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.
 22. *Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V.* Steam conversion of propane in a membrane reactor with a industrial nickel catalyst // *Petrolium Chemistry.* 2021. V. 61. № 1. P. 92.
 23. *Boeltken T., Wunsch A., Gietzelt T., Pfeifer P., Dittmeyer R.* Ultra-compact microstructured methane steam reforming with integrated palladium membrane for onsite production of pure hydrogen: Experimental demonstration // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 30. P. 18058.
 24. *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.
 25. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Квурт Ю.П., Семенцова Л.А., Закиев С.Е.* Моделирование паровой конверсии метана в мембранном реакторе с никелевым катализатором и фольгой из палладиевого сплава // *Теорет. основы хим. технол.* 2021. Т. 55. № 3. С. 319.
 26. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Квурт Ю.П.* Моделирование парового риформинга пропана в каталитическом мембранном реакторе при высоких температурах // *Теорет. основы хим. технол.* 2022. Т. 56. № 2. С. 167.
 27. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Квурт Ю.П.* Оптимизация процесса парового риформинга метана в водородфильтрующем мембранном модуле с никелевым катализатором и фольгой из палладиевых сплавов // *Теорет. основы хим. технол.* 2022. Т. 56. № 3. С. 282.
 28. *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 modelling // *Catal. Today.* 2003. V. 82. № 1. P. 127.
 29. *Xu J., Froment G.F.* Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics // *AIChE J.* 1989. V. 35. № 1. P. 88.
 30. *Мещенко Н.Т., Веселов В.В., Шуб Ф.С., Темкин М.И.* Кинетика низкотемпературной паровой конверсии этана на никель-хромовом катализаторе // *Кинетика и катализ.* 1977. Т. XVIII. Вып. 4. С. 963.
 31. *Годунов С.К., Рябенский В.С.* Разностные схемы. М.: Наука. 1973. 400 с.
 32. *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.