

УДК 66.094.3.097.66.081.6

## ПАРОВОЙ РИФОРМИНГ ПРИРОДНОГО ГАЗА В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ С НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2024 г. В. Н. Бабак\*, Л. П. Диденко, Л. А. Семенцова, Ю. П. Квурт

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка

\*e-mail: tabor47@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024

После доработки 23.07.2024

Принята в печать 01.08.2024

Проведено моделирование паровой конверсии различных углеводородных смесей, в том числе природных и попутных нефтяных газов, в мембранном модуле с промышленным никелевым катализатором и фольгой из палладиевых сплавов с целью получения чистого водорода. Рабочей частью модуля являются две цилиндрические камеры, разделенные мембранной перегородкой. Верхняя камера вакуумирована, а в нижней поддерживается атмосферное давление. При равномерной подаче сырья по внешнему периметру нижней камеры проблема сведена к нахождению потоков водяного пара, окислов углерода, водорода, метана и его гомологов из решения системы нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Рассматривается широкий интервал температур  $600 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$  при допустимых значениях отношений потоков водяной пар/смесь углеводородов на входе. При фиксированной температуре найдены потоки сырья на входе, при которых выход водорода и конверсия углеводородов достигают 100%, при этом максимальный поток водорода через мембрану достигается при минимально допустимых для данной смеси отношениях входных потоков водяного пара и углеводородов. Проведено сравнение расчетов с экспериментальными данными для ряда углеводородных смесей при различных значениях температур и определяющих параметров.

*Ключевые слова:* мембранный модуль, углеводородные смеси, паровой риформинг

DOI: 10.31857/S0040357124050051 EDN: WDHSSD

### ВВЕДЕНИЕ

Возрастающее мировое энергопотребление сопровождается ухудшением экологической обстановки и истощением запасов ископаемого топлива. Альтернативным экологически чистым энергоносителем является водород. Он обеспечивает больше энергии на единицу массы, чем бензин, метанол, этанол, природные и сжиженные нефтяные газы. Водород требуется в химической промышленности, нефтехимии, металлургии и других отраслях [1]. Он используется в качестве сырья для топливных элементов, в которых помимо электроэнергии образуются тепло и водяной пар, причем в атмосферу не выбрасывается  $\text{CO}_2$  в отличие от традиционных методов получения электроэнергии. В настоящее время  $\text{H}_2$  получают в основном из природного газа (~50%), попутных нефтяных газов (~30%) и в результате газификации угля (~20%) [2, 3]. Основным промышленным способом производства водорода является паровая конверсия природно-

го газа, состав которого зависит от месторождения. Например, уренгойский газ содержит ~87% метана, 6.2% этана, 3.4% пропана, 2% бутана, 0.76% пентана, 1.1% азота [3]. Помимо природного газа ценным углеводородным сырьем являются попутные нефтяные газы (ПНГ). Их состав также различается в зависимости от места добычи и даже от периода времени, но в среднем они содержат 50–70%  $\text{CH}_4$ , 5–10%  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 5–10%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 1–10%  $\text{N}_2$ . Гомологи метана ( $\text{C}_{2+}$ ) более активны в реакции паровой конверсии, однако из них при высоких температурах с заметной скоростью образуются углеродные отложения, дезактивирующие катализатор и мембрану. Скорости этих отложений возрастают с температурой и увеличением атомов углерода в гомологах ( $\text{C}_{2+}$ ). В связи с этим необходимо удалять  $\text{C}_{2+}$  углеводороды из природного сырья. В промышленности для этого часто используют две стадии – предриформинга и риформинга.

На первой стадии при температуре менее ~700 K и малых отношениях потоков пар/сырье

природный газ превращают в нормализованный, состоящий из метана, водорода и окислов углерода [4–6]. Удаление метана из нормализованных углеводородных смесей происходит на второй стадии при более высоких температурах ~1000 К. В настоящее время все большее распространение получают технологии, позволяющие совмещать процессы предриформинга и риформинга в одном аппарате. Основу таких установок составляют две камеры, разделенные селективной водородопроницаемой мембраной, в одну из которых помещают катализатор и продувают через него смесь углеводородов и перегретого водяного пара [7–10]. В другую камеру подаются нейтральные газы ( $N_2$ , Ar, ...) или она вакуумируется (~1–2 мм рт. ст.). Удаление  $H_2$  из реакционной зоны происходит через стенки, представляющие мембраны.

Идея совмещения каталитических и мембранных процессов зародилась и осуществилась впервые в конце прошлого столетия [11, 12]. Катализаторы – это металлы (Pt, Rh, Ru, Ni, Cu), нанесенные на оксидные носители ( $Al_2O_3$ ,  $ZnO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ) [13–15]. Многие из этих металлов достаточно дорогие, поэтому более экономично их использовать в виде добавок к дешевым никелевым или медным катализаторам. При этом зачастую повышаются активность и устойчивость к загрязнениям: сульфидам, хлоридам и так далее [16–18].

Существуют два вида мембран: фольговые и композитные. Первые получают методом холодного проката из палладиевых сплавов [19, 20]. Толщина таких мембран обычно превышает ~10 мкм. Более тонкие палладиевые слои удается получать в композитных мембранах, представляющих собой подложки из различных пористых материалов (пористое стекло, оксиды, пористые металлы) [21–23]. На поверхность подложек различными методами (например, электрохимическое покрытие, химическое осаждение из паровой фазы [24–26]) наносятся тонкие слои палладиевых сплавов. Минимальная толщина таких слоев может достигать ~1–2 мкм. Недостатки композитных мембран – это трудности с обеспечением сплошности слоев, пониженная термостойкость и проблемы при их утилизации, так как извлечение Pd – это сложная, многостадийная операция. Однако для приготовления мембран вместо чистого Pd чаще используют его сплавы (двойные или тройные) с легирующими добавками для увеличения термостойкости, водородопроницаемости и устойчивости по отношению к продуктам парового риформинга ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ) [27]. Особый интерес представ-

ляют сплавы Pd с дешевыми добавками – такие как Pd/Cu, Pd/Ru, Pd/Ru/In [28–30]. При этом не только увеличивается водородопроницаемость по сравнению с чистым Pd, но и повышается устойчивость к некоторым ядам, например, к  $H_2S$  [30]. Проникновение водорода через палладиевые слои исследовалось в работах [30–33]. Показано, что при достаточно высоких температурах для “толстых” мембран (>4 мкм) и при разности давлений на противоположных сторонах палладиевого слоя  $\geq 1$  ат лимитирующей стадией переноса является диффузия внутри кристаллической решетки, при этом выполняется известный закон Сиверта [34].

Из-за ограниченной пропускной способности мембран размеры установок для получения  $H_2$  могут быть значительными (~1–10 м), что требует учета распределения температуры в реакторе [35, 36]. При моделировании необходимо учитывать уравнения гидродинамики, конвективной диффузии и теплопередачи для пористой среды [37–41]. Решение подобных уравнений возможно численными методами и, как правило, с использованием стандартных программ (например, ANSYS FLUENT 13.0 или 18.0) [42, 43]. Однако при этом необходимо иметь информацию о коэффициентах переноса тепла и массы ( $\lambda$ ,  $D$ ) для пористой среды, которые не всегда известны и фактически являются эмпирическими.

Широкое применение в лабораторной практике нашли реакторы малых размеров ( $l \leq 1$  м), которые позволяют поддерживать постоянными давление и температуру, успешно моделировать процессы парового риформинга на различных катализаторах [44–46].

Преимущество фольговых мембран по сравнению с композитными – это способность выдерживать температуру порядка 1500 К, повышенная селективность по водороду, более длительное время эксплуатации и простота утилизации мембран.

Фольговые мембраны из палладиевых сплавов изготавливают в институте ИМЕТ РАН методом холодного проката с промежуточным отжигом в инертной среде [47].

В Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН создана многофункциональная установка, рабочей ячейкой которой является мембранный модуль (ММ) – две цилиндрические камеры, разделенные фольговой мембраной [48]. Помещая в нижнюю камеру ММ катализатор на основе никеля, проведены экспериментальные исследования паровых риформингов

чистых метана, этана, пропана, н-бутана, природного и попутного нефтяных газов с фольгой состава Pd–6%Ru [49–52].

Теоретическое рассмотрение процессов парового риформинга метана, этана, пропана было проведено в работах [53–56].

Целью настоящей работы является получение чистого водорода в процессе парового риформинга смесей углеводородов произвольного состава (в том числе природных и попутных нефтяных газов) с помощью мембранной технологии, позволяющей исключить стадию предриформинга углеводородного сырья. При этом достигаются стопроцентные конверсии углеводородов и выход водорода.

Найдены условия проведения процессов, при которых конверсия всех углеводородов, а также выход водорода достигают 100%.

Приближенная теоретическая модель была экспериментально проверена на ряде углеводородных смесей при различных условиях проведения процессов. Неплохое совпадение теории и эксперимента является подтверждением ряда предположений, положенных в основу модели.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Мембранный модуль (ММ) выполнен из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Реакционная ячейка находится внутри ММ и представляет собой две одинаковые цилиндрические камеры (высота каждой 3.5 мм). Они разделены фольговой мембраной из палладиевого сплава. Фольга (диск площадью 15.2 см<sup>2</sup>, толщиной 30 мкм) помещалась между стальными сетками тонкого плетения для механической прочности. В нижней камере поддерживали постоянное давление (~1–3 ат). Верхнюю камеру вакуумировали (~2–4 мм рт. ст.) с помощью безмасляного диафрагменного мембранного вакуумного насоса марки MZ 2CNT (Германия). В нижнюю камеру помещали 2 см<sup>3</sup> (3.35 г) промышленного никелевого катализатора марки НИАП-03-01. Мембранный модуль помещали внутри металлического кожуха с электрообогревом (внешний диаметр 17.6 см, высота 41.5 см). Водяной пар при температуре ~200°С смешивали с газовой смесью метана с его высшими гомологами (сырье). Отношение мольных потоков пар/сырье поддерживали постоянным. Контроль за температурой внутри кожуха осуществляли с помощью хромель-алюмелевых термопар. Учитывая хорошую проводимость металлических частей установки (кожуха, подводящих трубок и ММ),

температура внутри камер поддерживалась постоянной. Продукты риформинга из нижней камеры отводили через центральное отверстие (радиус ~1 мм). Подачу сырья и пара и удаление продуктов реакций осуществляли с помощью тонких металлических трубок (внутренний радиус ~1 мм). Смесь из нижней камеры пропускали через холодильник (змеевик), где при комнатной температуре удаляли непрореагировавшую воду. Объемную скорость “сухих” газов (СО, СО<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>, Н<sub>2</sub>) после холодильника измеряли пенным расходомером и подавали в хроматограф (Кристалл-5000 с ПИД и детектором по теплопроводности). Содержание Н<sub>2</sub> в продуктах реакции определяли на колонке с молекулярными ситами 13Х (2 мм × 2 м, газ-носитель – аргон). Углеводородный состав продуктов определяли на колонке НР-А1/КС1 (0.5 мм × 30 м, газ-носитель – гелий). Содержание СО и СО<sub>2</sub> определяли на колонке с активированным углем (2 мм × 2 м, газ-носитель – гелий). Расходы газовых потоков контролировали регуляторами РРГ-12 (“Электроприбор”, г. Зеленоград).

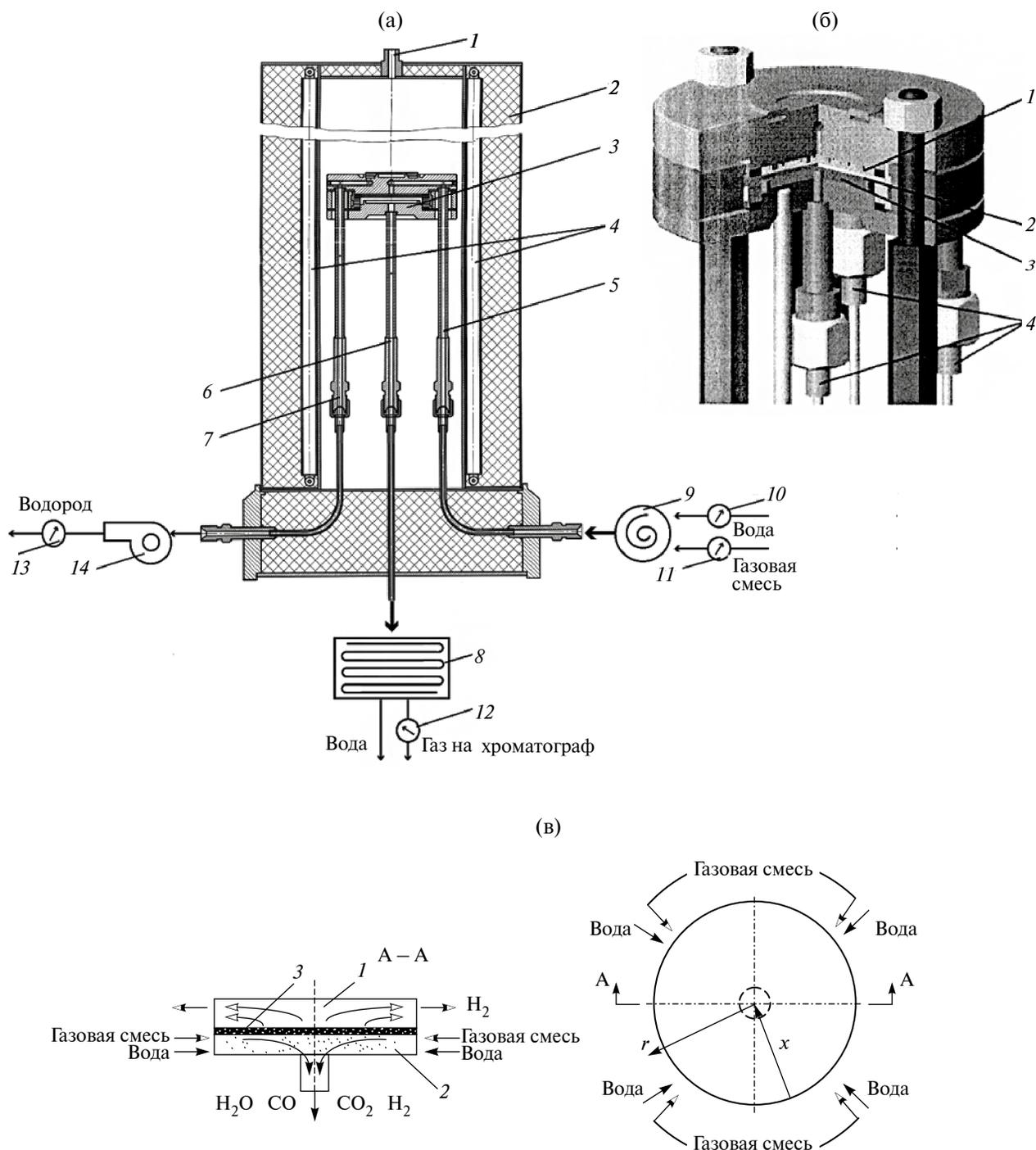
**Моделирование парового риформинга углеводородных смесей.** Распределения концентраций углеводородной смеси, водяного пара и образующихся продуктов реакций в пористой среде нижней камеры при постоянной температуре описываются уравнениями конвективной диффузии:

$$\begin{aligned} \varepsilon' \frac{\partial}{\partial r'} (r' c_i u) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial z'} (c_i v) = \\ = \rho_{cat} \varphi_i - D \frac{\partial (r' c_i)}{\partial r'} - D \frac{\partial^2 c_i}{\partial z'^2} \end{aligned} \quad (1)$$

В случае равномерной подачи сырья (углеводородной смеси и нейтральных газов) и водяного пара по внешнему периметру нижней камеры можно предположить, что концентрации компонентов изменяются только в радиальном направлении. Пренебрегая диффузией в радиальном направлении ( $r'$ ) и по оси  $z'$  и интегрируя уравнения (1) по  $z'$  от нуля до  $h$ , для расчета интегральных потоков  $\dot{N}_i$  получим уравнения:

$$\frac{d\dot{N}_i}{dr'} = (2\pi r') h \rho_{cat} \varphi_i - (2\pi r') I_{i,S}, \quad (2)$$

где  $\dot{N}'_i = \varepsilon' c_i u$  – локальный поток компонентов;  $\dot{N}_i = (2\pi r') \int_0^h \dot{N}'_i dz'$  – интегральный поток компонентов;  $I_{i,S} = \varepsilon v_S - D \left. \frac{\partial c'_i}{\partial y'} \right|_S$  – поток на нижней границе мембраны для  $i$ -го компонента смеси.



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

Условия на входе ( $r' = 0$ ) равны:

$$\dot{N}_{CH_4} / \dot{N}_0 = n_{CH_4} = 1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_a,$$

$$\dot{N}_{C_2H_6} / \dot{N}_0 = n_{C_2H_6} = \varepsilon_2,$$

$$\dot{N}_{C_3H_8} / \dot{N}_0 = n_{C_3H_8} = \varepsilon_3,$$

$$\dot{N}_{C_4H_{10}} / \dot{N}_0 = n_{C_4H_{10}} = \varepsilon_4,$$

$$\dot{N}_{H_2O} / \dot{N}_0 = n_{H_2O} = m, \quad (3)$$

$$\dot{N}_{CO} / \dot{N}_0 = n_{CO} = 0, \quad \dot{N}_{CO_2} / \dot{N}_0 = n_{CO_2} = 0,$$

$$\dot{N}_{H_2} / \dot{N}_0 = n_{H_2} = 0, \quad \dot{N}_a / \dot{N}_0 = n_a = \varepsilon_a.$$

Выше введены безразмерные потоки компонентов  $n_i = \dot{N}_i / \dot{N}_0$ , а также  $n_a$  – безразмерный поток нейтрального компонента, например, азота;  $\varepsilon_i$  – объемные доли компонентов смеси ( $\varepsilon_2$  – доля  $C_2H_6$ ,  $\varepsilon_3$  –  $C_3H_8$ ,  $\varepsilon_4$  –  $C_4H_{10}$ ,  $\varepsilon_a$  – нейтрального газа).

Вводя безразмерные координаты  $r$  и  $y$  (рис. 1):

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

уравнения (2) для расчета  $\dot{N}_i$  принимают вид:

$$\frac{\partial}{\partial x} (-\dot{N}_i) = w_{cat} \Phi_i - s \cdot I_{i,S}, \quad (4)$$

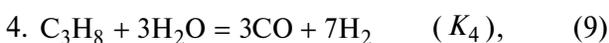
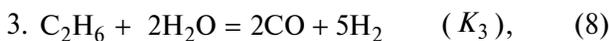
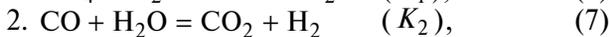
где  $x = 2y - y^2$  – безразмерная координата в радиальном направлении. Потоки  $I_{i,S} = 0$  для всех компонентов, кроме водорода.

Для потока  $H_2$  через мембрану запишем закон Сивертса [34]:

$$I_{S,H_2} = \frac{Q_0 \exp(-E/RT)}{\delta} \sqrt{p_{H_2}}, \quad (5)$$

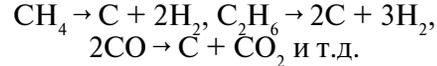
где  $p_{H_2}$  – парциальное давление  $H_2$  в нижней камере. В верхней камере  $p_{H_2} \equiv 0$ .

Выше обозначено  $\Phi_i$  – источник (сток)  $i$ -го компонента. Предположим, что основными каталитическими реакциями при паровом риформинге углеводородной смеси являются следующие:



При высоких температурах в системе могут происходить необратимые реакции гидрокре-

кинга, приводящие к углеродным отложениям на катализаторе, уменьшающим его активность:



Для снижения этих процессов увеличивают соотношение пар/сырье, то есть  $m$ . Избыток пара переводит углерод в газообразные продукты ( $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ ). В дальнейшем последние реакции не учитываются.

Используя кинетические соотношения для обратимых реакций 1.–5., приведенные в работах [57–59], для углеводородных смесей можно написать (см. [53–56]):

$$\frac{dn_{CH_4}}{dx} = -\alpha_1 F_1, \quad \frac{dn_{C_2H_6}}{dx} = -\alpha_3 F_3,$$

$$\frac{dn_{C_3H_8}}{dx} = -\alpha_4 F_4,$$

$$\frac{dn_{C_4H_{10}}}{dx} = -\alpha_5 F_5, \quad \frac{dn_{CO_2}}{dx} = \alpha_2 F_2, \quad \frac{dn_0}{dx} = 0,$$

$$\frac{dn_{H_2O}}{dx} = -\alpha_1 F_1 - 2\alpha_3 F_3 - 3\alpha_4 F_4 - 4\alpha_5 F_5 - \alpha_2 F_2, \quad (11)$$

$$\frac{dn_{CO}}{dx} = \alpha_1 F_1 + 2\alpha_3 F_3 + 3\alpha_4 F_4 + 4\alpha_5 F_5 - \alpha_2 F_2,$$

$$\frac{dn_{H_2}}{dx} = 3\alpha_1 F_1 + 5\alpha_3 F_3 + 7\alpha_4 F_4 + 9\alpha_5 F_5 + \alpha_2 F_2 - \beta \sqrt{X_{H_2}}.$$

Условия на входе в нижнюю камеру ( $x = 0$ ) для безразмерных потоков  $n_i$  приведены выше (3). Безразмерные параметры  $\alpha_i$ ,  $\beta$  определяются следующим образом:

$$\alpha_1 = \frac{\tilde{k}_1}{k_{H_2O}^2} \left( \frac{w_{cat}}{N_0} \right) \cdot \frac{1}{p_{AT}^{1/2}}, \quad \alpha_2 = \frac{\tilde{k}_2}{k_{H_2O}^2} \left( \frac{w_{cat}}{N_0} \right) \cdot p_{AT},$$

$$\alpha_3 = \frac{\tilde{k}_3}{k} \left( \frac{w_{cat}}{N_0} \right) \cdot p_{AT},$$

$$\alpha_4 = \frac{10^5 V_{daun} \tilde{k}_4}{RT} \left( \frac{p_{AT}}{N_0} \right), \quad \alpha_5 = \alpha_4,$$

$$\beta = S \left[ \frac{Q \exp(-E/RT)}{\delta} \right] \cdot \frac{10^2 \sqrt{10} p_{AT}^{1/2}}{N_0}. \quad (12)$$

Предполагается, что  $\tilde{k}_5 = \tilde{k}_4$ . Функции  $F_i$  ( $i = 1-5$ ) равны (см. (10)):

$$F_1 = \frac{X_{CH_4} X_{H_2O} - X_{H_2}^3 X_{CO} (p_{AT}^2 / K_1)}{X_{H_2O}^2 X_{H_2}^{1/2} [1 + \dots]^2} = \\ = \frac{\sqrt{n_{\Sigma}} \left[ n_{CH_4} n_{H_2O} - n_{H_2}^3 n_{CO} (p_{AT}^2 / K_1) / n_{\Sigma}^2 \right]}{\sqrt{n_{H_2} n_{H_2O}^2 [1 + \dots]^2}},$$

$$\begin{aligned}
 F_2 &= \frac{X_{H_2} [X_{CO} X_{H_2O} - X_{H_2} X_{CO_2} (1 / K_2)]}{X_{H_2O}^2 [1 + \dots]^2} = \\
 &= \frac{n_{H_2} [n_{CO} n_{H_2O} - n_{H_2} n_{CO_2} (1 / K_2)]}{n_{H_2O}^2 n_{\Sigma} [1 + \dots]^2}, \\
 F_3 &= \frac{X_{H_2} [X_{C_2H_6} X_{H_2O}^2 - X_{CO}^2 X_{H_2}^5 (p_{AT}^4 / K_3)]}{X_{H_2O}^3 (1 + \dots)} = \\
 &= \frac{n_{H_2} [n_{C_2H_6} n_{H_2O}^2 - n_{CO}^2 n_{H_2}^5 (p_{AT}^4 / K_3) \cdot (1 / n_{\Sigma}^4)]}{n_{H_2O}^3 n_{\Sigma} (1 + \dots)}, \quad (13) \\
 F_4 &= \frac{[X_{C_3H_8} X_{H_2}^3 - X_{CO}^3 X_{H_2}^7 (p_{AT}^6 / K_4)]}{X_{H_2O}^3} = \\
 &= \frac{[n_{C_3H_8} n_{H_2O}^3 - n_{CO}^3 n_{H_2}^7 (p_{AT}^6 / K_4) \cdot (1 / n_{\Sigma}^6)]}{n_{\Sigma} n_{H_2O}^3}, \\
 F_5 &= \frac{[X_{C_4H_{10}} X_{H_2}^4 - X_{CO}^4 X_{H_2}^9 (p_{AT}^8 / K_5)]}{X_{H_2O}^4} = \\
 &= \frac{[n_{C_4H_{10}} n_{H_2O}^4 - n_{CO}^4 n_{H_2}^9 (p_{AT}^8 / K_5) \cdot (1 / n_{\Sigma}^8)]}{n_{\Sigma} n_{H_2O}^4}.
 \end{aligned}$$

Скобки в знаменателях функций  $F_1$ ,  $F_2$  и  $F_3$  можно преобразовать к виду [51]:

$$[1 + \dots] = \left[ 1 + \frac{n_{H_2}}{n_{H_2O}} \left( \frac{1}{k_{H_2O}} \right) + p_{AT} \left( \frac{k_{CO}}{k_{H_2O}} \right) \cdot \left( \frac{n_{H_2}}{n_{H_2O}} \right) \cdot \left( \frac{n_{CO}}{n_{\Sigma}} \right) + p_{AT} \left( \frac{k_{CH_4}}{k_{H_2O}} \right) \cdot \left( \frac{n_{H_2}}{n_{H_2O}} \right) \cdot \left( \frac{n_{CH_4}}{n_{\Sigma}} \right) \right], \quad (14)$$

$$(1 + \dots) = \left( 1 + \frac{n_{H_2}}{n_{H_2O}} \frac{1}{k} \right), \quad k \cong 0.644 \text{ [60]}. \quad (15)$$

Объемную скорость подачи сырья и водяного пара на входе  $G$  определяем следующим образом:  $G' = \dot{V}_{\Sigma} / V_{cat}$ ,  $\dot{V}_{\Sigma} = (1 + m)\dot{V}_0$ ,  $\dot{V}_0 = \dot{N}_0 (RT / p)$ , (16) где  $\dot{V}_{\Sigma}$  и  $\dot{V}_0$  – суммарная скорость подачи сырья и пара и скорость подачи сырья на входе нижней камеры;  $V_{cat}$  – объем засыпки катализатора в камере.

Учитывая, что газовые смеси идеальны, можно показать, что поток  $\dot{N}_0$  и объемная скорость  $G'$  связаны между следующим образом:

$$\dot{N}_0 = \frac{p}{RT} \cdot \frac{G' V_{cat}}{1 + m}. \quad (17)$$

Распределения потоков  $n_i(x)$  внутри нижней камеры зависят от параметров  $\alpha_{1-5}$  и  $\beta$ .

Экспериментальные значения кинетических констант прямых реакций 1.–4. (8)  $\tilde{k}_{1-4}$ , констант равновесия  $K_1$  и  $K_2$ , а также констант Лэнгмюра  $k_i$  ( $i = H_2O, CO, CH_4, H_2$ ) и  $\tilde{k}$  приведены в работах [57–59]. Соответствующие константы равновесия  $K_{3-5}$  находятся стандартным образом [60]:

$$\ln K_i = \frac{1}{R} \left( \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \right), \quad (18)$$

где  $\Delta S$  и  $\Delta H$  – значения энтропий и энтальпий реакций соответствующих углеводородов с водой. В результате вычислений получаем:

$$\begin{aligned}
 \ln K_3 &= \frac{1}{R} \left\{ 441.84 + 135.87 \ln \left( \frac{T}{298} \right) - \right. \\
 &\quad \left. -199(T - 298) \times 10^{-3} \right\} - \\
 &\quad - \frac{1}{RT} \left\{ 347267 + 135.87(T - 298) - \right. \\
 &\quad \left. -199(T^2 - 298^2) \times 10^{-3} / 2 \right\}, \\
 \ln K_4 &= \frac{1}{R} \left\{ 671.8 + 200.8 \ln \left( \frac{T}{298} \right) - \right. \\
 &\quad \left. -332(T - 298) \times 10^{-3} \right\} - \\
 &\quad - \frac{1}{RT} \left\{ 497747 + 200.8(T - 298) - \right. \\
 &\quad \left. -166(T^2 - 298^2) \times 10^{-3} \right\}, \\
 \ln K_5 &= \frac{1}{R} \left\{ 901.95 + 251.19 \ln \left( \frac{T}{298} \right) - \right. \\
 &\quad \left. -418(T - 298) \times 10^{-3} \right\} - \\
 &\quad - \frac{1}{RT} \left\{ 651350 + 251.19(T - 298) - \right. \\
 &\quad \left. -209(T^2 - 298^2) \times 10^{-3} \right\}. \quad (19)
 \end{aligned}$$

Зависимости от температуры констант равновесия реакций  $K_{1-5}$  приведены в табл. 1. Как видно, для всех гомологов метана при  $T \geq 700$  К эти константы намного больше единицы. Численные значения необходимых для дальнейшего изложения параметров при различных температурах для мембранного модуля с фольгой состава Pd–6%Ru представлены в табл. 1 ( $w_{cat} = 3.5$  г,  $V'_{cat} = 2$  см<sup>3</sup>,  $s' = 15.2$  см<sup>2</sup>,  $\delta' = 30$  мкм).

Используя начальные условия (11), из уравнений для потоков  $n_{H_2O}$  и  $n_{CO}$  (см. (10)) выразим потоки  $n_{CO_2}$  и  $n_{CO}$  через потоки  $n_{CH_4}$  ( $n_{H_2} \cong 0$ ,  $n_{C_2H_6}$ ,  $n_{C_3H_8}$ ,  $n_{C_4H_{10}}$  и  $n_{H_2O}$ ):

**Таблица 1.** Расчет безразмерных параметров и констант для системы (10)

T, K	673	723	773	823	873	973	1073
$\alpha_1 N_0 p_{AT}^{1/2}$	$1.95 \times 10^{-3}$	$3.78 \times 10^{-3}$	$7.13 \times 10^{-3}$	$1.35 \times 10^{-2}$	$2.27 \times 10^{-2}$	$5.27 \times 10^{-2}$	$8.27 \times 10^{-2}$
$\alpha_2 N_0 / P_{AT}$	20.46	5.28	1.61	0.58	0.22	0.047	0.013
$\alpha_3 N_0 / P_{AT}$	0.06	0.073	0.098	0.141	0.194	0.334	0.517
$\alpha_4 N_0 / P_{AT}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-2}$	$1.73 \times 10^{-1}$	$4.68 \times 10^{-1}$	1.13	4.94	16.3
$(\alpha_2 / \alpha_1) p_{AT}^{3/2}$	$1.05 \times 10^4$	$1.4 \times 10^3$	$2.26 \times 10^2$	42.96	9.69	0.89	0.16
$(\alpha_3 / \alpha_1) p_{AT}^{1/2}$	30.77	22.25	13.74	10.44	8.55	6.34	6.25
$(\alpha_4 / \alpha_1) p_{AT}^{3/2}$	7.69	15.98	24.26	34.66	49.65	93.81	197.2
$(\beta N_0) / p_{AT}^{1/2}$	$0.8 \times 10^{-4}$	$10^{-4}$	$1.15 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-4}$
$(\beta / \alpha_1) / P_{AT}$	0.041	0.029	0.016	$0.96 \times 10^{-2}$	$0.66 \times 10^{-2}$	$0.34 \times 10^{-2}$	$0.2 \times 10^{-2}$
$K_1$	$0.6 \times 10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	0.08	0.5	11.76	150
$K_2$	11.95	7.69	6	4.28	3.19	1.49	0.97
$1/K_3$	$7.46 \times 10^{-4}$	$6.44 \times 10^{-2}$	3.16	96.16	$1.95 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-5}$	
$K_4$	$2.2 \times 10^{-3}$	1.12	$3.18 \times 10^2$	$2.06 \times 10^4$	$2.65 \times 10^6$	$3 \times 10^8$	
$K_5$	$4.5 \times 10^{-3}$	17.55	$2.2 \times 10^4$	$1.2 \times 10^7$	$2.95 \times 10^9$	$4 \times 10^{11}$	
$k_{CO} / k_{H_2O}$	$1.13 \times 10^3$	$1.57 \times 10^2$	27.77	6.22	1.64	0.17	$0.27 \times 10^{-1}$
$k_{CH_4} / k_{H_2O}$	27.88	5.73	1.44	0.44	0.15	0.025	0.006
$k_{H_2} / k_{H_2O}$	0.724	0.088	$1.38 \times 10^{-2}$	$0.27 \times 10^{-2}$	$0.7 \times 10^{-3}$	$0.56 \times 10^{-4}$	$0.78 \times 10^{-5}$
$1/k_{H_2O}$	43.48	14.71	5.56	2.44	1.16	0.33	0.12

$$n_{CO_2} = \Delta + [n_{CH_4} + 2n_{C_2H_6} + 3n_{C_3H_8} + 4n_{C_4H_{10}} - (1 + \varepsilon - \varepsilon_4)], \quad (20)$$

$$n_{CO} = 2[(1 + \varepsilon - \varepsilon_4) - (n_{CH_4} + 2n_{C_2H_6} + 3n_{C_3H_8} + 4n_{C_4H_{10}})] - \Delta,$$

где введен параметр  $\varepsilon = \varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + 3\varepsilon_4$ . Очевидно, поток компонента, не принимающего участия в реакциях (например, азота), постоянен и не зависит от продольной координаты ( $n_a = \varepsilon_a$ ).

Уравнение для потока водорода  $n_{H_2}$  (см. (10)) перепишем в виде:

$$\frac{dn_{H_2}}{dx} + \frac{dn_{H_2O}}{dx} + 2 \frac{dn_{CH_4}}{dx} + 3 \frac{dn_{C_2H_6}}{dx} + 4 \frac{dn_{C_3H_8}}{dx} + 5 \frac{dn_{C_4H_{10}}}{dx} = -\beta \sqrt{X_{H_2}}. \quad (21)$$

Это означает, что система (10) сводится к ше-

сти нелинейным дифференциальным уравнениям первого порядка:

$$\frac{dn_{CH_4}}{dx} = -\alpha_1 F_1,$$

$$\frac{dn_{H_2O}}{dx} = -\alpha_1 F_1 - \alpha_2 F_2 - 2\alpha_3 F_3 - 3\alpha_4 F_4 - 4\alpha_5 F_5,$$

$$\frac{dn_{C_2H_6}}{dx} = -\alpha_3 F_3, \quad \frac{dn_{C_3H_8}}{dx} = -\alpha_4 F_4, \quad (22)$$

$$\frac{dn_{C_4H_{10}}}{dx} = -\alpha_5 F_5.$$

В дальнейшем нас будут интересовать режимы парового риформинга, при которых на выходе нижней камеры потоки углеводородов и  $H_2$  равняются нулю. В этом случае, как будет показано ниже, поток углеводородов на входе в нижнюю камеру не должен превышать  $10^{-4}$  [моль/с], а следовательно, в рассматриваемой области

температур все кинетические параметры  $\alpha_{1-5}$  намного больше единицы (табл. 1). Это означает, что в нижней камере существуют два несоизмеримых участка изменения потоков: короткий начальный ( $x \sim 1/\alpha_1$ ) и основной ( $1/\alpha_1 \leq x \leq 1$ ) (см. [53–56]).

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

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} &= -F_1, \quad \frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dz} = -\left(\frac{\alpha_3}{\alpha_1}\right) \cdot F_3, \\ \frac{dn_{\text{C}_3\text{H}_8}}{dz} &= -\left(\frac{\alpha_4}{\alpha_1}\right) \cdot F_4, \quad \frac{dn_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{dz} = -\left(\frac{\alpha_5}{\alpha_1}\right) \cdot F_5, \\ \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} &= -F_1 - \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right) \cdot F_2 - 2\left(\frac{\alpha_3}{\alpha_1}\right) \cdot F_3 - \\ &\quad - 3\left(\frac{\alpha_4}{\alpha_1}\right) \cdot F_4 - 4\left(\frac{\alpha_5}{\alpha_1}\right) \cdot F_5, \\ \frac{dn_{\text{H}_2}}{dz} + \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} + 2\frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} + 3\frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dz} + 4\frac{dn_{\text{C}_3\text{H}_8}}{dz} + \\ &\quad + 5\frac{dn_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{dz} = -\left(\frac{\beta}{\alpha_1}\right) \sqrt{n_{\text{H}_2} / n_{\Sigma}}. \end{aligned} \quad (23)$$

Условия на входе равны ( $z = 0$ ):

$$n_{\text{CH}_4} = 1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_a, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = m,$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = \varepsilon_2, \quad n_{\text{C}_3\text{H}_8} = \varepsilon_3, \quad n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \varepsilon_4, \quad n_{\text{H}_2} = 0.$$

При постоянном давлении в нижней камере решение системы (23), то есть распределение потоков  $n_i$  конкретной смеси как функции  $z$ , зависит только от температуры и отношения  $m$ . Если предположить, что потоки  $n_i$  ограничены, то в правой части последнего уравнения системы (23) членом  $(\beta / \alpha_1) \cdot \sqrt{n_{\text{H}_2} / n_{\Sigma}}$  можно пренебречь (табл. 1), а следовательно, используя начальные условия на входе, поток водорода  $n_{\text{H}_2}(z)$  (также как ранее потоки  $n_{\text{CO}}$  и  $n_{\text{CO}_2}$  (20)) можно выразить через потоки  $n_{\text{CH}_4}$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $n_{\text{C}_3\text{H}_8}$ ,  $n_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$  и  $n_{\text{C}_2\text{H}_6}$ :

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2} &= \Delta + 2(1 - n_{\text{CH}_4}) - 3n_{\text{C}_2\text{H}_6} - \\ &\quad - 4n_{\text{C}_3\text{H}_8} - 5n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + \varepsilon - 2\varepsilon_a, \end{aligned} \quad (24)$$

где  $\Delta = m - n_{\text{H}_2\text{O}}$  – отклонение потока воды от входной величины  $m$ . Безразмерные потоки воды (или  $\Delta$ ) и углеводородов находятся численным интегрированием уравнений системы (23). При расчетах использовали разностную схему,

аппроксимирующую эту систему с четвертым порядком точности (метод Рунге–Кутты) [61].

Получим приближенное аналитическое решение системы (23) для парового риформинга природного газа состава:  $\text{CH}_4 - (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4)$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6 - (\varepsilon_2)$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8 - (\varepsilon_3)$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10} - (\varepsilon_4)$  вблизи от входа смеси в нижнюю камеру ( $z \ll 1$ ).

В этом случае вдали от равновесия реакций 1.–5. (8) систему можно упростить ( $n_{\Sigma} \cong 1 + m$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}} = m$ ,  $n_{\text{H}_2} \ll 1$ ):

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} &= -\frac{\sqrt{1+m}}{m\sqrt{n_{\text{H}_2}}} n_{\text{CH}_4}, \\ \frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dz} &= -\frac{\alpha_3}{\alpha_1} \frac{n_{\text{H}_2}}{m\sqrt{1+m}} n_{\text{C}_2\text{H}_6}, \\ \frac{dn_{\text{C}_3\text{H}_8}}{dz} &= -\frac{\alpha_4}{\alpha_1} \frac{n_{\text{C}_3\text{H}_8}}{1+m}, \\ \frac{dn_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{dz} &= -\frac{\alpha_5}{\alpha_1} \frac{n_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{1+m}, \\ \frac{d\Delta}{dz} &= \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \frac{1}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}} + \frac{\alpha_4}{\alpha_1} \frac{3\varepsilon_3 + 4\varepsilon_4}{1+m}, \\ \frac{dn}{dz} &= 3 \left( \frac{\sqrt{1+m}}{m} \right) \cdot (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \frac{1}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}} + \\ &\quad + \frac{\alpha_4}{\alpha_1} \frac{7\varepsilon_3 + 9\varepsilon_4}{1+m}. \end{aligned} \quad (25)$$

Следовательно:

$$\begin{aligned} n_{\text{CH}_4} &= (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \exp \left[ - \left( \frac{\sqrt{1+m}}{m} \right) \int_0^z \frac{dz}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}} \right], \\ n_{\text{C}_2\text{H}_6} &= \varepsilon_2 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\alpha_3}{\alpha_1} \right) \frac{\int_0^z n_{\text{H}_2} dz}{m(1+m)} \right], \\ n_{\text{C}_3\text{H}_8} &= \varepsilon_3 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\alpha_4}{\alpha_1} \right) \frac{z}{1+m} \right], \\ n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} &= \varepsilon_4 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\alpha_5}{\alpha_1} \right) \frac{z}{1+m} \right], \\ \Delta &= \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \int_0^z \frac{dz}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}} + \frac{\alpha_4}{\alpha_1} \frac{3\varepsilon_3 + 4\varepsilon_4}{1+m} z, \\ n_{\text{H}_2} &= 3 \frac{\sqrt{1+m}}{m} \times \end{aligned} \quad (26)$$

$$\times(1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \int_0^z \frac{dz}{\sqrt{n_{H_2}}} + \frac{\alpha_4}{\alpha_1} \frac{7\varepsilon_3 + 9\varepsilon_4}{1+m} z, \\ n_{CO} = \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \times \\ \times \int_0^z \frac{dz}{\sqrt{n_{H_2}}} + \frac{\alpha_4}{\alpha_1} \frac{3\varepsilon_3 + 4\varepsilon_4}{1+m} z, \quad n_{CO_2} \cong 0.$$

Нетрудно показать, что при  $z \ll 1$  имеют место равенства:

$$\int_0^z \frac{dz}{\sqrt{n_{H_2}}} \cong \frac{3}{2} \frac{z^{2/3}}{\left[ \frac{9}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \right]^{1/3}}, \quad (27)$$

$$\int_0^z n_{H_2} dz = \frac{3}{5} \left[ \frac{9}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \right]^{2/3} z^{5/3}.$$

В результате распределения потоков при малых  $z$  следующие:

$$n_{CH_4} = (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \times \\ \times \exp \left\{ - \frac{3}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} \frac{z^{2/3}}{\left[ \frac{9}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \right]^{1/3}} \right\}, \\ n_{C_2H_6} = \varepsilon_2 \times \\ \times \exp \left\{ - \frac{\alpha_3}{\alpha_1} \frac{3}{5} \frac{\sqrt{1+m}}{m} \left[ \frac{9}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \right]^{2/3} z^{5/3} \right\},$$

$$n_{C_3H_8} = \varepsilon_3 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\alpha_4}{\alpha_1} \right) \frac{z}{1+m} \right], \\ n_{C_4H_{10}} = \varepsilon_4 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\alpha_5}{\alpha_1} \right) \frac{z}{1+m} \right], \quad (28)$$

$$n_{H_2} = \left[ \frac{9}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \right]^{2/3} z^{2/3},$$

$$\Delta = \frac{1}{3} \left[ \frac{9}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \right]^{2/3} z^{2/3},$$

$$n_{CO} \cong \frac{1}{3} \left[ \frac{9}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \right]^{2/3} z^{2/3},$$

$$n_{CO_2} \cong 0.$$

Примеры расчетов потоков  $n_i$  на начальном участке представлены на рис. 2 для смеси состава  $\varepsilon_2 = 0.156, \varepsilon_3 = 0.1, \varepsilon_4 = 0.025, \varepsilon_a = 0$  для двух температур 673 К и 973 К. При  $z \geq z^*$  ( $z^* \leq 10$ ) производные  $dn_i/dz \Rightarrow 0$ , а следовательно, так как параметры  $\alpha_2/\alpha_1, \alpha_3/\alpha_1, \alpha_4/\alpha_1$  больше единицы (табл. 1), функции  $F_{1-5}$  стремятся к нулю. Это означает, что реакции 1.–5. достигают равновесия. Участок  $x \leq x^* = z^*/\alpha_1$  в дальнейшем будем называть начальным. Его размеры намного меньше единицы. Следовательно, так как поток сырья на входе  $\dot{N}_0 \leq 10^{-4}$  (это будет показано ниже), в расчетах потоков  $n_i(x)$  на коротком начальном участке нет необходимости. Этот участок практически не оказывает влияния на переход  $H_2$  через мембрану.

Для расчетов потоков  $n_i(x)$  на основном участке ( $x^* \leq x \leq 1$ ) нужно знать потоки на выходе начального участка. В дальнейшем эти равновесные значения обозначим  $n_i^*$ . Их можно получить в результате численных расчетов (см., например, рис. 2) или, что значительно проще, из условий равновесия  $F_{1-5} \cong 0$ .

В общем случае условия равновесия реакций 1.–5. следующие:

1.  $n_{CH_4}^* n_{H_2O}^* - n_{H_2}^{*3} n_{CO}^* \cdot (p_{AT}^2/K_1)/n_{\Sigma}^{*2} = 0$ ,
2.  $n_{CO}^* n_{H_2}^* - n_{H_2}^* n_{CO_2}^* \cdot (1/K_2)/n_{\Sigma}^{*4} = 0$ ,
3.  $n_{C_2H_6}^* n_{H_2O}^{*2} - n_{H_2}^{*5} n_{CO}^{*2} \cdot (p_{AT}^4/K_3)/n_{\Sigma}^{*4} = 0$ , (29)
4.  $n_{C_3H_8}^* n_{H_2O}^{*3} - n_{H_2}^{*7} n_{CO}^{*3} \cdot (p_{AT}^6/K_4)/n_{\Sigma}^{*6} = 0$ ,
5.  $n_{C_4H_{10}}^* n_{H_2O}^{*4} - n_{H_2}^{*9} n_{CO}^{*4} \cdot (p_{AT}^8/K_5)/n_{\Sigma}^{*8} = 0$ ,

где

$$n_{\Sigma} = n_{CH_4} + n_{C_2H_6} + n_{C_3H_8} + n_{C_4H_{10}} + \\ + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2} + n_a = \\ = 1 + n_{H_2} + n_{H_2O} + (\varepsilon_2 - n_{C_2H_6}) + \\ + 2(\varepsilon_3 - n_{C_3H_8}) + 3(\varepsilon_4 - n_{C_4H_{10}}). \quad (\text{см. (20)}).$$

Из условия равновесия реакции водяного газа 2. получаем соотношение:

$$\frac{1 - n_{CH_4}^* + \varepsilon - \varepsilon_a - 2n_{C_2H_6}^* - 3n_{C_3H_8}^* - 4n_{C_4H_{10}}^*}{\Delta^*} = \\ = \frac{n_{H_2O}^* + n_{H_2}^* (1/K_2)}{2n_{H_2O}^* + n_{H_2}^* (1/K_2)}, \quad (30)$$

где  $\varepsilon = \varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + 3\varepsilon_4$  – параметр.

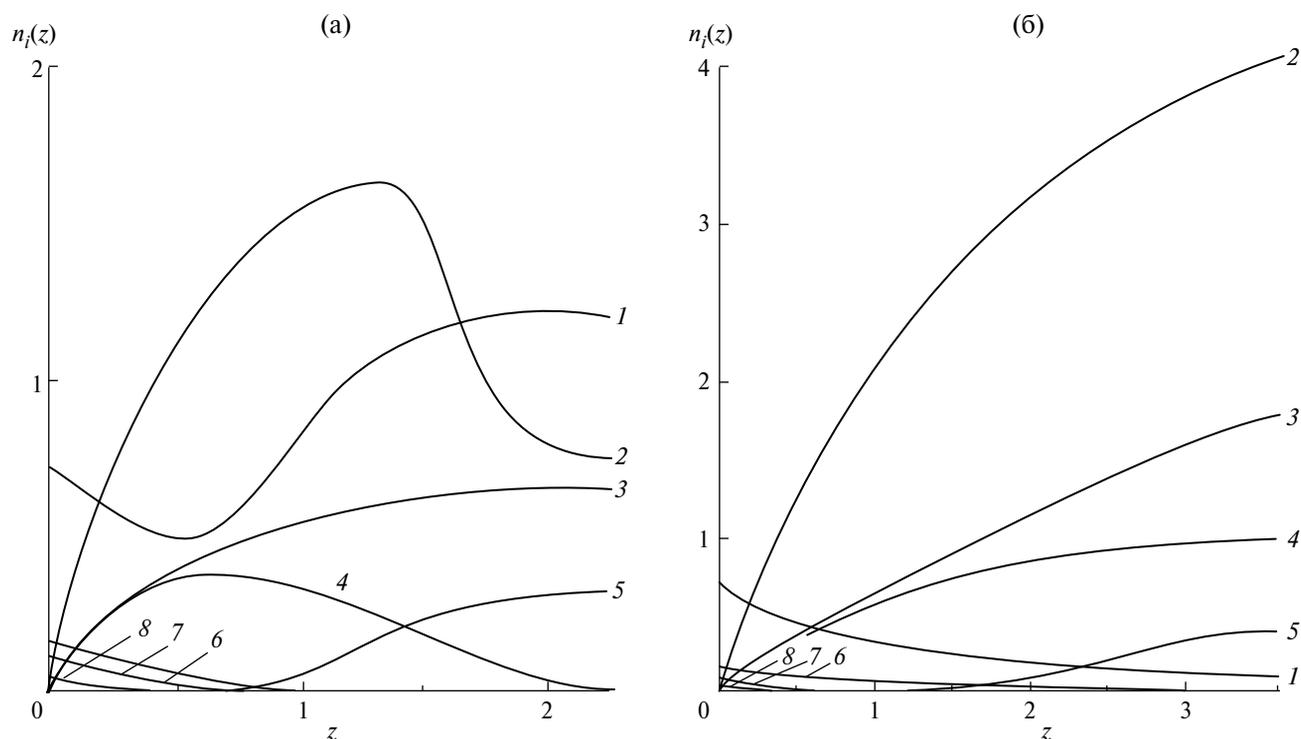


Рис. 2. Расчет безразмерных потоков  $n_i(z)$  на начальном участке при  $T = 673$  К (а) и  $973$  К (б). Кривые 1 –  $n_{CH_4}(z)$ , 2 –  $n_{H_2}(z)$ , 3 –  $\Delta(z)$ , 4 –  $n_{CO}(z)$ , 5 –  $n_{CO_2}(z)$ , 6 –  $n_{C_2H_6}(z)$ , 7 –  $n_{C_3H_8}(z)$ , 8 –  $n_{C_4H_{10}}(z)$ .

Соотношение (30) позволяет выразить потоки  $n_{CO}^*$  и  $n_{CO_2}^*$  через  $\Delta^*$  и  $n_{H_2}^*$  (см. (20)):

$$\begin{aligned} n_{CO}^* &= \frac{\Delta^* n_{H_2}^* (1/K_2)}{2n_{H_2O}^* + n_{H_2}^* (1/K_2)}, \\ n_{CO_2}^* &= \frac{\Delta^* n_{H_2O}^*}{2n_{H_2O}^* + n_{H_2}^* (1/K_2)}. \end{aligned} \quad (31)$$

Подставляя эти равенства в уравнения (29), преобразуем последние следующим образом:

$$1. \ n_{CH_4}^* = \frac{n_{H_2}^{*4} \Delta^* (p_{AT}^2/K_1)(1/K_2) /}{n_{H_2O}^* [2n_{H_2O}^* + (1/K_2)n_{H_2}^*]} \cdot \frac{1}{\left( \frac{(1 + n_{H_2} + n_{H_2O} + \varepsilon - n_{C_2H_6}^* -)}{(-2n_{C_3H_8}^* - 3n_{C_4H_{10}}^*)^2} \right)}, \quad (32)$$

$$2. \ n_{CH_4}^* = 1 + (\varepsilon - \varepsilon_a) - 2n_{C_2H_6}^* - 3n_{C_3H_8}^* - 4n_{C_4H_{10}}^* - \Delta^* \left[ \frac{n_{H_2} + n_{H_2} (1/K_2)}{2n_{H_2} + n_{H_2} (1/K_2)} \right], \quad (33)$$

$$3. \ n_{C_2H_6}^* = \frac{n_{H_2}^{*7} \Delta^{*2} (p_{AT}^4 / K_3)(1/K_2)^2 /}{n_{H_2O}^2 [2n_{H_2O}^* + n_{H_2}^* (1/K_2)]^2} \cdot \frac{1}{\left( \frac{(1 + n_{H_2} + n_{H_2O} + \varepsilon - n_{C_2H_6}^* -)}{(-2n_{C_3H_8}^* - 3n_{C_4H_{10}}^*)^4} \right)}, \quad (34)$$

$$4. \ n_{C_3H_8}^* = \frac{n_{H_2}^{*10} \Delta^{*3} (p_{AT}^6 / K_4)(1/K_2)^3 /}{n_{H_2O}^3 [2n_{H_2O}^* + n_{H_2}^* (1/K_2)]^3} \cdot \frac{1}{\left( \frac{(1 + n_{H_2} + n_{H_2O} + \varepsilon - n_{C_2H_6}^* -)}{(-2n_{C_3H_8}^* - 3n_{C_4H_{10}}^*)^6} \right)}, \quad (35)$$

$$5. \ n_{C_4H_{10}}^* = \frac{n_{H_2}^{*3} \Delta^{*4} (p_{AT}^8 / K_5)(1/K_2)^4 /}{n_{H_2O}^4 [2n_{H_2O}^* + n_{H_2}^* (1/K_2)]^4} \cdot \frac{1}{\left( \frac{(1 + n_{H_2} + n_{H_2O} + \varepsilon - n_{C_2H_6}^* -)}{(-2n_{C_3H_8}^* - 3n_{C_4H_{10}}^*)^8} \right)}. \quad (36)$$

Равновесный поток водорода на выходе начального участка нижней камеры представим в виде (см. (24) и (30)):

$$n_{H_2}^* = \Delta^* \left[ \frac{4n_{H_2O}^* + 3n_{H_2}^* (1/K_2)}{2n_{H_2O}^* + n_{H_2}^* (1/K_2)} \right] - (\epsilon_2 - n_{C_2H_6}^*) - 2(\epsilon_3 - n_{C_3H_8}^*) - 3(\epsilon_4 - n_{C_4H_{10}}^*). \quad (37)$$

Из этого равенства получим зависимость отклонения  $\Delta^*$  от  $n_{H_2}^*$  после достижения равновесия реакций 1.–5.:

$$2\Delta^* = \left[ \frac{2m + (n_{H_2}^* + \epsilon_\Delta) + 3 / 2n_{H_2}^* (1/K_2)}{2} \right] - \sqrt{\left[ \frac{2m + (n_{H_2}^* + \epsilon_\Delta) + 3 / 2n_{H_2}^* (1/K_2)}{2} \right]^2 - (n_{H_2}^* + \epsilon_\Delta) \cdot (2m + n_{H_2}^* (1/K_2))}, \quad (38)$$

где  $\epsilon_\Delta = (\epsilon_2 - n_{C_2H_6}^*) + 2(\epsilon_3 - n_{C_3H_8}^*) + 3(\epsilon_4 - n_{C_4H_{10}}^*)$ .

Знак (–) перед радикалом выбирается из условия, что при  $n_{H_2}^* \rightarrow 0$  отклонение  $\Delta^* \Rightarrow \epsilon_\Delta/2$  (см. (37)).

Предположим (это будет показано в дальнейшем), что на выходе начального участка потоки  $n_{C_2H_6}^*$ ,  $n_{C_3H_8}^*$  и  $n_{C_4H_{10}}^*$  настолько малы, что в правой части формул (32)–(36) ими можно пренебречь. В этом случае равновесные значения  $\Delta^*$ ,  $n_{CH_4}^*$  и  $n_{H_2}^*$  находятся, как и ранее [54–57], из условия пересечения кривых  $n_{CH_4}^*(n_{H_2}^*)$  (формулы (32) и

(33)), в которых  $\Delta^*(n_{H_2}^*)$  определяется с помощью аналитической зависимости (38) (с учетом того, что  $n_{C_2H_6}^* = n_{C_3H_8}^* = n_{C_4H_{10}}^* = 0$ ).

Алгоритм получения потоков  $n_{CH_4}^*$  и  $n_{H_2}^*$  заключается в том, что переменная  $n_{H_2}$  “пробегает”

от нуля с достаточно мелким шагом ( $\sim 10^{-2}$ ) до значения, при котором кривые (32) и (34) пересекаются. Равновесные отклонения  $\Delta^*$  находятся из выражения (38),  $n_{CH_4}^*$  – из (33). Потоки  $n_{CO}^*$  и  $n_{CO_2}^*$  находятся по формулам (20). При малых значениях потоков  $n_{C_2+}^*$  их можно рассчитать по формулам (34)–(36), в правой части которых этими потоками можно пренебречь. Соответствующие оценки будут приведены ниже.

В рассматриваемом приближении равновесные потоки  $n_{CH_4}^*$ ,  $n_{H_2}^*$  и  $n_{H_2O}^*$  (или  $\Delta^* = m - n_{H_2O}^*$ ) зависят от температуры, отношения  $m$  и параметров  $\epsilon = \epsilon_2 + 2\epsilon_3 + 3\epsilon_4$  и  $\epsilon_a$ , а точнее – от  $T$ ,  $m$  и разности  $\epsilon - \epsilon_a$ , так как интерес представляют смеси, у которых  $\epsilon_a \ll 1$ , и, следовательно, в знаменателях формул (32)–(36) можно сделать замену  $\epsilon \rightarrow (\epsilon - \epsilon_a)$ . Ниже будет показано, что при фиксированных  $(\epsilon - \epsilon_a)$  минимальное значение отношения  $m$  равно  $2(1 + \epsilon - \epsilon_a)$ . В противном случае вода полностью расходуется внутри реакционной зоны и невозможно достичь 100% конверсии метана на выходе нижней камеры.

Интересно заметить, что задачу (23) на начальном участке можно решать при любом составе газа (сырья), то есть при любых значениях  $\epsilon_2$ ,  $\epsilon_3$ ,  $\epsilon_4$  и  $\epsilon_a$  на входе. Единственным ограничением является выполнение условия  $\epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4 + \epsilon_a \leq 1$ . Очевидно, размеры начальных участков  $x^*$  мало зависят от конкретных значений входных потоков ( $\epsilon_2$ ,  $\epsilon_3$ ,  $\epsilon_4$ ,  $\epsilon_a$ ) и всегда удовлетворяют неравенству  $x^* \ll 1$ . Однако распределения потоков  $n_i(z)$  для смесей различного состава качественно и количественно могут различаться. Сравните, например, эти распределения для чистых метана ( $\epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon_4 = \epsilon_a = 0$ ) [55], этана ( $\epsilon_2 = 1, \epsilon_3 = \epsilon_4 = \epsilon_a = 0$ ) [56], пропана ( $\epsilon_3 = 1, \epsilon_2 = \epsilon_4 = \epsilon_a = 0$ ) [57]. Однако, как было сказано выше, из-за малой величины начального участка по сравнению с радиусом нижней камеры распределения потоков  $n_i(z)$  в этой области не представляют практического интереса, так как не влияют на поток водорода через мембрану. Основной интерес представляют равновесные потоки на выходе начального участка, которые не зависят от состава газового сырья на входе нижней камеры ММ.

В табл. 2 представлен расчет равновесных потоков  $n_{CH_4}^*$ ,  $n_{H_2}^*$  и  $\Delta^*$  в температурном интервале 673К–1073К для значений параметра  $(\epsilon - \epsilon_a)$  от –0.25 до трех, которые соответствуют газовым смесям различного состава. Отношения потоков водяного пара и сырья  $m$  должно удовлетворять неравенству  $m \geq 2(1 + \epsilon - \epsilon_a)$ , о чем было сказано выше.

Видно, что при фиксированной температуре при одинаковых значениях отношения  $m$  (в допустимой области ее изменения  $m \geq 2(1 + \epsilon - \epsilon_a)$ ) с ростом параметра  $(\epsilon - \epsilon_a)$  равновесные потоки  $n_{H_2}^*$ , а также отклонения  $\Delta^*$  увеличиваются. По физическому смыслу параметр  $(\epsilon - \epsilon_a)$  характеризует способность газовой смеси генерировать водород на выходе начального участка.

В частности, при  $\epsilon_a = 0$  значение параметра  $\epsilon = 0$  ( $\epsilon - \epsilon_a = 0$ ) соответствует чистому метану

**Таблица 2.** Расчет равновесных значений  $n_{H_2}^*$ ,  $\Delta^*$  и  $n_{CH_4}^*$  для ряда газовых смесей при различных температурах и отношениях  $m \geq m_{\min}$

смесь, $\varepsilon - \varepsilon_a$	$m$	673 К			773 К			873 К			973 К			1073 К		
		$n_{H_2}^*$	$\Delta^*$	$n_{CH_4}^*$												
-0.25	1.5	0.47	0.23	0.63	1.02	0.48	0.49	1.73	0.75	0.26	2.29	0.89	0.05	2.38	0.89	0.00
	2	0.57	0.28	0.61	1.28	0.58	0.43	2	0.88	0.19	2.43	1.0	0.03	2.46	0.96	0.00
	3	0.74	0.37	0.57	1.56	0.75	0.35	2.38	1.08	0.10	2.61	1.12	0.00	2.56	1.07	0.00
	4	0.9	0.44	0.53	1.84	0.89	0.28	2.59	1.2	0.06	2.67	1.2	0.00	2.64	1.14	0.00
	5	1.04	0.52	0.49	2.07	1.0	0.22	2.72	1.28	0.03	2.75	1.23	0.00	2.68	1.18	0.00
	7	1.30	0.65	0.42	2.42	1.19	0.13	2.84	1.36	0.010	2.82	1.31	0.00	2.76	1.25	0.00
10	1.64	0.81	0.34	2.72	1.31	0.06	2.9	1.41	0.00	2.87	1.36	0.00	2.82	1.31	0.00	
метан 0.0	2	0.6	0.3	0.84	1.31	0.63	0.66	2.25	0.98	0.36	3.02	1.18	0.08	3.18	1.19	0.08
	3	0.79	0.39	0.8	1.7	0.82	0.56	2.78	1.24	0.23	3.31	1.38	0.03	3.32	1.32	0.00
	4	0.96	0.48	0.76	2.02	0.98	0.48	3.14	1.43	0.15	3.47	1.5	0.01	3.41	1.4	0.00
	5	1.12	0.57	0.72	2.33	1.13	0.4	3.38	1.56	0.1	3.56	1.58	0.00	3.5	1.5	0.00
	7	1.41	0.70	0.64	2.8	1.38	0.28	3.64	1.72	0.04	3.66	1.66	0.00	3.6	1.6	0.00
	10	1.8	0.9	0.55	3.3	1.62	0.16	3.8	1.82	0.01	3.74	1.75	0.00	3.68	1.68	0.00
0.25	2.5	0.68	0.46	1.02	1.53	0.85	0.79	2.66	1.27	0.43	3.57	1.5	0.09	3.73	1.5	0.00
	3	0.78	0.51	1.0	1.79	0.95	0.74	2.95	1.41	0.36	3.75	1.61	0.06	3.82	1.58	0.00
	4	0.95	0.60	0.95	2.11	1.13	0.65	3.41	1.65	0.25	3.97	1.78	0.03	3.94	1.7	0.00
	5	1.13	0.68	0.91	2.43	1.3	0.56	3.74	1.82	0.12	4.11	1.89	0.02	4.04	1.79	0.00
	7	1.44	0.84	0.83	2.98	1.57	0.42	4.15	2.06	0.08	4.28	2.03	0.00	4.68	1.92	0.00
	10	1.85	1.04	0.72	3.6	1.88	0.27	4.42	2.22	0.03	4.41	2.16	0.00	4.9	2.05	0.00
натур. газ 0.5	3	0.76	0.63	1.18	1.75	1.08	0.92	3.06	1.55	0.49	4.1	1.82	0.1	4.29	1.84	0.00
	4	0.95	0.72	1.14	2.14	1.27	0.82	3.61	1.83	0.36	4.42	2.03	0.05	4.45	1.96	0.00
	5	1.13	0.81	1.09	2.49	1.45	0.73	4.02	2.05	0.26	4.62	2.18	0.03	4.57	2.07	0.00
	7	1.45	0.97	1.01	3.11	1.76	0.58	4.58	2.35	0.14	4.84	2.36	0.00	4.74	2.24	0.00
	10	1.89	1.19	0.9	3.83	2.12	0.39	5.0	2.6	0.05	5.02	2.53	0.00	4.91	2.4	0.00
	0.75	3.5	0.85	0.79	1.35	1.97	1.3	1.05	3.46	1.84	0.56	4.65	2.18	0.12	4.84	2.12
4		0.94	0.84	1.33	2.17	1.4	1.0	3.75	2.0	0.49	4.83	2.25	0.08	4.94	2.2	0.00
5		1.13	0.93	1.29	2.55	1.59	0.9	4.24	2.24	0.37	5.09	2.45	0.05	5.08	2.34	0.00
7		1.46	1.1	1.2	3.21	1.92	0.73	4.94	2.61	0.21	5.39	2.68	0.02	5.28	2.54	0.00
10		1.92	1.33	1.09	4.0	2.32	0.53	5.51	2.94	0.03	5.68	2.88	0.00	5.48	2.73	0.00
этан 1.0		4	0.93	0.96	1.51	2.18	1.53	1.17	3.87	2.13	0.63	5.19	2.44	0.13	5.4	2.43
	5	1.12	1.05	1.47	2.58	1.73	1.07	4.42	2.41	0.49	5.52	2.67	0.07	5.57	2.58	0.00
	7	1.47	1.23	1.38	3.28	2.08	0.89	5.25	2.84	0.3	5.91	2.97	0.01	5.32	2.32	0.00
	10	1.94	1.46	1.26	4.15	2.51	0.67	5.97	3.25	0.14	6.21	3.22	0.00	6.06	3.05	0.00
1.5	5	1.19	1.3	1.84	2.63	1.98	1.43	4.68	2.7	0.76	6.28	3.08	0.15	6.55	3.06	0.00
	7	1.49	1.49	1.75	3.4	2.37	1.24	5.72	3.24	0.51	6.86	3.47	0.06	6.86	3.35	0.00
	8	1.67	1.57	1.7	3.75	2.54	1.15	6.12	3.45	0.42	7.05	3.63	0.04	6.07	3.47	0.00
	10	2.0	1.74	1.62	4.39	2.86	1.0	6.75	3.8	0.27	7.32	3.86	0.02	7.16	3.66	0.00
пропан 2.0	6	1.31	1.64	2.18	3.07	2.44	1.69	5.49	3.28	0.9	7.36	3.72	0.18	7.67	3.68	0.00
	7	1.49	1.73	2.19	3.47	2.64	1.58	6.06	3.57	0.76	7.71	3.95	0.12	7.84	3.84	0.00
	8	1.67	1.82	2.08	3.85	2.83	1.49	6.55	3.82	0.64	7.97	4.14	0.09	7.98	3.98	0.00
	10	2.02	2.0	2.0	4.55	3.17	1.31	7.35	4.25	0.45	8.34	4.43	0.05	8.22	4.22	0.00
н-бутан 3.0	8	1.67	2.32	2.83	3.96	3.35	2.2	7.12	4.44	1.16	9.53	4.95	0.23	9.91	4.92	0.00
	10	2.04	2.5	2.74	4.75	3.74	2.0	8.2	5.0	0.9	10.17	5.43	0.13	10.24	5.24	0.00

( $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon_a = 0$ ). При этом  $m \geq 2$ . Значение  $\varepsilon = 1$  ( $\varepsilon - \varepsilon_a = 1$ ) соответствует чистому этану ( $m \geq 4$ ), значение  $\varepsilon = 2$  ( $\varepsilon - \varepsilon_a = 2$ ) – чистому пропану ( $m \geq 6$ ) и, наконец,  $\varepsilon = 3$  ( $\varepsilon - \varepsilon_a = 3$ ) – чистому н-бутану ( $m \geq 8$ ).

Для модельной газовой смеси состава 71.8%  $CH_4$ , 15.6%  $C_2H_6$ , 10.2%  $C_3H_8$ , 2.4%  $C_4H_{10}$  параметр  $\varepsilon = 0.43$ , а допустимые значения  $m \geq 2(1 + 0.43) = 2.86$ . Из табл. 2 видно, что при

одной и той же температуре и одинаковых  $m$  натуральный газ ( $\varepsilon \cong 0.5$ ) имеет более высокое значение  $n_{H_2}$ , чем чистый метан, а этан более эффективен в этом смысле, чем натуральный газ. Соответственно, пропан генерирует больше водорода, чем этан, но меньше, чем н-бутан. Смеси, имеющие разные составы на входе в нижнюю камеру, но одинаковые значения параметра ( $\varepsilon - \varepsilon_a$ ) являются эквивалентными в смысле ге-

**Таблица 3.** Расчет равновесных потоков высших алканов  $n_{C_{2+}}^*$  при различных  $T$  и  $m$  для  $\varepsilon - \varepsilon_a = 0.5$

$n_{2+}^*$	$m$	$T, K$			
		673	773	873	973
$n_{C_2H_6}^*$	3	$2.9 \times 10^{-6}$	$2.67 \times 10^{-6}$	$1.37 \times 10^{-6}$	$10^{-7}$
	5	$5.2 \times 10^{-6}$	$6.8 \times 10^{-7}$	$1.18 \times 10^{-7}$	$5.2 \times 10^{-9}$
	10	$7 \times 10^{-7}$	$1.15 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-9}$	$1.4 \times 10^{-10}$
$n_{C_3H_8}^*$	3	$5 \times 10^{-11}$	$5.7 \times 10^{-11}$	$3 \times 10^{-11}$	$0.94 \times 10^{-11}$
	5	$10^{-11}$	$6.5 \times 10^{-12}$	$6 \times 10^{-13}$	$1.1 \times 10^{-13}$
	10	$0.4 \times 10^{-11}$	$5.4 \times 10^{-13}$	$2.7 \times 10^{-15}$	$4.63 \times 10^{-16}$
$n_{C_4H_{10}}^*$	3	$1.27 \times 10^{-13}$	$1.83 \times 10^{-15}$	$0.83 \times 10^{-15}$	$0.67 \times 10^{-15}$
	5	$2.9 \times 10^{-15}$	$0.9 \times 10^{-16}$	$0.47 \times 10^{-17}$	$1.73 \times 10^{-18}$
	10	$3.5 \times 10^{-17}$	$2.9 \times 10^{-18}$	$3 \times 10^{-21}$	$1.16 \times 10^{-21}$

нерации  $H_2$  на выходе начального участка. Такие же тенденции наблюдаются по отношению к  $n_{CH_4}^*$  и  $\Delta^*$  (табл. 1).

Полученные выше результаты позволяют оценить равновесные потоки  $n_{C_{2+}}^*$  на выходе начального участка. В качестве примера в табл. 3 представлены соответствующие расчеты для модельной углеводородной смеси состава 71.8%  $CH_4$ , 15.6%  $C_2H_6$ , 10.2%  $C_3H_8$ , 2.4%  $C_4H_{10}$  по формулам (34)–(36) ( $\varepsilon - \varepsilon_a = 0.43$ ) при различных температурах и допустимых значениях  $m \geq 2.86$ . Легко видеть, что равновесные значения  $n_{C_{2+}}^*$  практически равняются нулю, как и было предположено выше.

Равновесные константы  $K_2, K_3, K_4, K_5$  приведены в табл. 1. Аналогичные оценки были получены для других температур из интервала [700 K, 1000 K] при  $-0.25 \leq (\varepsilon - \varepsilon_a) \leq 3$  и  $2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a) \leq m \leq 10$ . Все это указывает на то, что сделанные выше предположения о том, что  $n_{2+}^* \cong 0$ , не лишено физического смысла. И можно считать, что на основном участке  $x^* \leq x \leq 1$  потоки  $n_{2+}^*$  отсутствуют.

**Решение на основном участке  $x \geq x^*$ .** Если предположить, что на основном участке производные  $\partial n_i / \partial x$  ограничены (это будет показано в дальнейшем), то при больших значениях параметров  $\alpha_i (i = 1-5)$  выполняются неравенства  $F_i \ll 1$  (см. (22)). Последнее означает, что равновесия реакций на основном участке сохраняются, несмотря на отвод водорода через мембрану в верхнюю камеру. Полагая, как и прежде, что  $n_{C_{2+}}^* \cong 0$ , зависимости  $n_{CH_4}, n_{H_2O}(n_{H_2})$  (или  $\Delta(n_{H_2})$ ) находятся по формулам (32)–(33), в которых необходимо произвести замены:  $n_{H_2} \rightarrow n_{H_2}, n_{CH_4}^* \rightarrow n_{CH_4}, \Delta^* \rightarrow \Delta$ . Если предположить, что

с уменьшением  $n_{H_2}$  отклонение  $\Delta$  увеличивается, то алгоритм получения зависимостей  $\Delta(n_{H_2})$  и  $n_{CH_4}$  следующий: для любого  $n_{H_2} < n_{H_2}^*$  пере-

менная  $\Delta$  с малым шагом ( $\sim 10^{-2}$ ) “пробегает” значения от  $\Delta^*$  до величины, при которой функции  $n_{CH_4}(\Delta)$  (см. (32), (33)) совпадают. Зависи-

мости  $n_{CH_4}$  и  $\Delta(n_{H_2})$  позволяют найти потоки

водорода и других компонентов смеси в нижней камере как функции переменной  $x$ . Учитывая, что на основном участке  $n_{C_{2+}}(x) \cong 0$ , уравнение (21) представим следующим образом:

$$\int_{n_{H_2}}^{n_{H_2}^*} \frac{\left( 2 \frac{\partial n_{CH_4}}{\partial n_{H_2}} - \frac{\partial \Delta}{\partial n_{H_2}} + 1 \right) \cdot \sqrt{1 + \varepsilon + n_{H_2} + m - \Delta}}{\sqrt{n_{H_2}}} dn_{H_2} = \beta(x - x^*). \quad (39)$$

Выше были использованы равенства (см. (20)):

$$X_{H_2} = n_{H_2} / n_{\Sigma},$$

$$n_{\Sigma} = n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{H_2O} + \varepsilon_a = 1 + \varepsilon + n_{H_2} + n_{H_2O}.$$

Производные  $\partial n_{CH_4} / \partial n_{H_2}$  и  $\partial \Delta / \partial n_{H_2}$  как функции  $n_{H_2}$  находятся численным дифференцированием зависимостей  $n_{CH_4}(n_{H_2})$  и  $\Delta(n_{H_2})$ .

На рис. 3, 4 представлены результаты расчетов функций  $\Delta(n_{H_2})$  и  $n_{CH_4}(n_{H_2})$  при температурах 673 K и 1073 K для значений параметров ( $\varepsilon - \varepsilon_a$ ), равных 0 и 1, при различных допустимых отношениях  $m \geq 2((\varepsilon - \varepsilon_a) + 1)$ . За пределами интервала [700 K, 1000 K] эти зависимости можно получить аналитически.

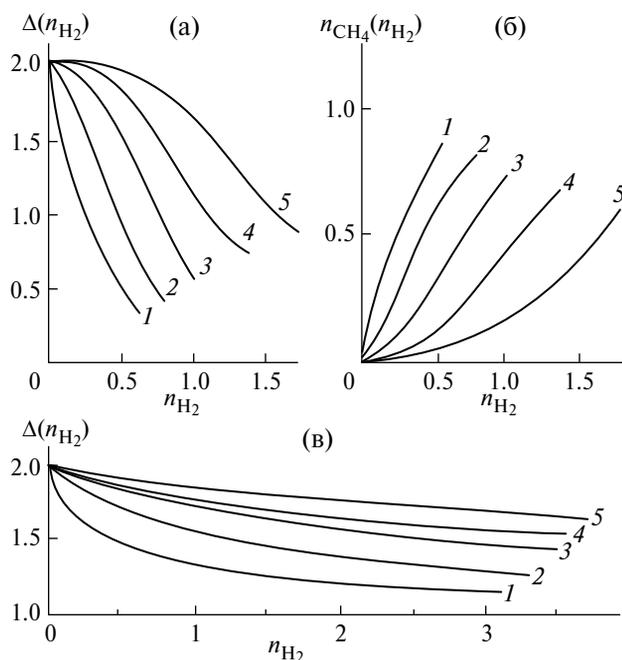


Рис. 3. Зависимости  $\Delta(n_{H_2})$  (а) и  $n_{CH_4}(n_{H_2})$  (б) на основном участке при  $T = 673$  К для  $\varepsilon - \varepsilon_a = 0$ ,  $\varepsilon_a = 0$ ; то же при  $T = 973$  К,  $n_{CH_4}(n_{H_2}) = 0$  (в). Кривые 1 –  $m = 2$ , 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7, 5 –  $m = 10$ .

Получим эти функции при “низких” температурах ( $T \leq 700$  К).

При таких температурах константа равновесия  $K_2 \gg 1$  (табл. 1), а следовательно, поток метана  $n_{CH_4} \cong 1 + (\varepsilon - \varepsilon_0) - \Delta / 2$  (см. (33)).

В результате из уравнения (32) получаем аналитическую зависимость  $n_{H_2}$  от  $\Delta$ :

$$(p_{AT}/K_1 \cdot K_2)^{1/4} n_{H_2} = \left[ \frac{2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a) - \Delta}{\Delta} \right]^{1/4} \times (40) \\ \times (m - \Delta)^{1/2} (m - \Delta + 1 + \varepsilon - \varepsilon_0)^{1/2},$$

$$\text{или } \Delta = \Delta(n_{H_2}), \text{ где } 0 \leq n_{H_2} \leq n_{H_2}^*,$$

$$m > 2(\varepsilon - \varepsilon_0 + 1).$$

Получим аналитические зависимости  $\Delta(n_{H_2})$  и  $n_{CH_4}(n_{H_2})$  при высоких температурах ( $T \geq 1000$  К). При таких больших температурах параметр  $(1/(K_2 \cdot K_1)) \ll 1$ , а следовательно,  $n_{CH_4}(n_{H_2}) \cong 0$  (см. таблицу 1 и формулу (32)). В результате из формулы (33) следует зависимость  $n_{H_2}$  от  $\Delta$ :

$$\left( \frac{1}{K_2} \right) \cdot n_{H_2} = \frac{(m - \Delta) \cdot [2(1 + \varepsilon - \varepsilon_0) - \Delta]}{\Delta - (1 + \varepsilon - \varepsilon_0)}, \quad (41)$$

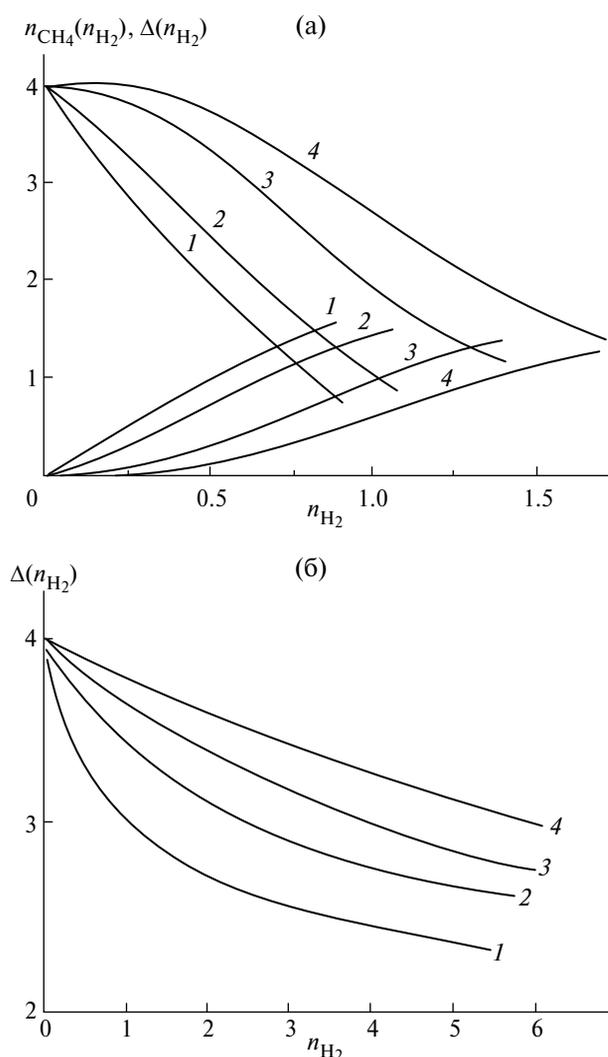


Рис. 4. Зависимости  $\Delta(n_{H_2})$  (сплошные линии),  $n_{CH_4}(n_{H_2})$  (пунктирные) на основном участке при  $T = 673$  К для  $\varepsilon - \varepsilon_a = 1$ ,  $\varepsilon_a = 0$  (а); то же при  $T = 973$  К,  $n_{CH_4}(n_{H_2}) = 0$  (б). Кривые 1 –  $m = 4$ , 2 – 5, 3 – 7, 4 –  $m = 9$ .

$$\text{или } \Delta = \Delta(n_{H_2}), \quad 0 \leq n_{H_2} \leq n_{H_2}^*.$$

Нетрудно проверить, что численные решения  $\Delta(n_{H_2})$  и  $n_{CH_4}(n_{H_2})$  при температурах 673 К и 1073 К практически совпадают с аналитическими зависимостями (40) и (41), соответственно. Это означает, что этими зависимостями можно пользоваться на основном участке нижней камеры за пределами температурного интервала 700 К–1000 К. Внутри этого интервала необходимы численные расчеты, используя табл. 1, а также формулы (32) и (33), где необходимо произвести замены  $n_{H_2} \rightarrow n_{H_2}^*$ ,  $n_{CH_4} \rightarrow n_{CH_4}^*$ ,  $\Delta^* \rightarrow \Delta$ .

Анализ полученных результатов показывает, что при любой температуре по мере увеличения

$m$  поток метана как функция  $n_{H_2}$  уменьшается (рис. 3). Увеличение  $T$  также способствует уменьшению этой зависимости. При этом если  $T > 1000$  К, то при любом  $m > 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_0)$  отток  $n_{CH_4} \equiv 0$ . В отличие от  $n_{CH_4}(n_{H_2})$ , отклонение  $\Delta(n_{H_2})$  увеличивается при возрастании  $m$ . По-видимому, это связано с ростом скорости химического взаимодействия (рис. 3 и 4).

При постоянных температуре и  $m > 2((\varepsilon - \varepsilon_a) + 1)$  с ростом параметра  $(\varepsilon - \varepsilon_a)$  обе функции  $n_{CH_4}(n_{H_2})$  и  $\Delta(n_{H_2})$  увеличиваются (рис. 3 и 4).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение потока водорода внутри нижней камеры  $n_{H_2}(x)$  получаем из уравнения (39). Для примера результаты таких расчетов для  $T = 873$  К при  $(\varepsilon - \varepsilon_a) = 0.5$  и  $m = 5$  представлены на рис. 5. Потоки  $n_{H_2}(x)$  на основном участке при фиксированном  $(\varepsilon - \varepsilon_a)$  зависят не только от  $T$  и  $m$ , но (в отличие от начального участка) и от объемной скорости подачи сырья  $G$  (16). Поток

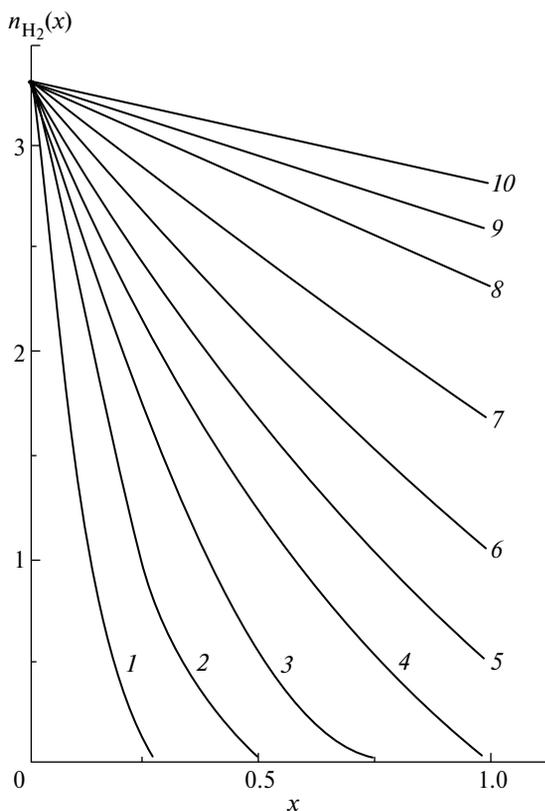


Рис. 5. Распределение потока водорода внутри нижней камеры  $n_{H_2}(x)$  при  $T = 873$  К,  $\varepsilon - \varepsilon_a = 0.5$ ,  $m = 5$ .

Кривые 1 –  $G / 10^3 = 0.8$ ,  $I_S \times 10^4 = 0.13$ ,  $\phi = 1$ ; 2 – 1.6, 0.27, 1; 3 – 2.4, 0.4, 1; 4 – 3.2, 0.65, 1; 5 – 4.8, 0.67, 0.92; 6 – 6.45, 0.75, 0.75; 7 – 9.66, 0.78, 0.45; 8 – 16, 0.8, 0.37; 9 – 22.5, 0.82, 0.27; 10 –  $G / 10^3 = 32$ ,  $I_S \times 10^4 = 0.83$ ,  $\phi = 0.2$ .

водорода на выходе начального участка совпадает с равновесным значением  $n_{H_2}^*$  и в дальнейшем

монотонно уменьшается. Потоки  $n_{CO}(x)$ ,  $n_{CO_2}(x)$ ,  $n_{CH_4}(x)$  и воды на основном участке ( $x > x^*$ ) монотонно отклоняются от соответствующих равновесных значений.

Для ММ объемная скорость подачи сырья  $G$  связана с безразмерным параметром  $\beta$  следующим образом (см. (12) и (16)):

$$(G/10^3) = 4.5(1 + m) \cdot \left[ \frac{Q \exp(-E/RT) \cdot 10^6 \sqrt{10}}{\delta} \right] / \beta, \quad (42)$$

где  $G$  измеряется в [л/час].

Важной характеристикой реактора является отвод водорода  $\phi$  – отношение потока  $H_2$  через мембрану и суммарному его потоку на выходе из верхней камеры  $I_S$  и нижней  $\dot{N}_0 n_{H_2}(1)$ :

$$\phi = \frac{I_S}{I_S + \dot{N}_0 n_{H_2}(1)} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\beta} \int_0^1 \sqrt{n_{H_2} / n_{\Sigma}} dx}$$

$$I_S = 2\pi \int_0^{r'_{\max}} r' I_{H_2} dr' = \beta \dot{N}_0 \int_0^1 \sqrt{n_{H_2} / n_{\Sigma}} dx. \quad (43)$$

По физическому смыслу безразмерный параметр  $\varepsilon - \varepsilon_a$  характеризует способность из углеводородной смеси определенного состава получать чистый водород. Как следует из табл. 2, при фиксированных  $m$  и  $T$  на выходе начального участка потоки  $n_{H_2}^*$  увеличиваются по мере увеличения параметра  $(\varepsilon - \varepsilon_a)$ .

Для любой конкретной смеси углеводородов при заданных  $T$  и  $m$ , если поток сырья  $G$  “достаточно мал”, то  $H_2$  полностью расходуется внутри нижней камеры на некотором расстоянии от входа  $x_0 < 1$ . При этом потоки  $n_{H_2}(x_0)$  и  $n_{CH_4}(x_0)$  в точке  $x_0$  обращаются в нули (см., например, рис. 5 при  $(\varepsilon - \varepsilon_a) = 0.5$ ). В этих случаях  $\phi$  равен единице.

При увеличении  $G$  заполнение камеры водородом увеличивается и поток  $I_S$  через мембрану, очевидно, должен возрастать. При некотором  $G$  (далее обозначим эту величину ( $G_{\text{ОПТ}}$ )) потоки  $n_{H_2}$  и  $n_{CH_4}$  обращаются в нули на выходе нижней камеры ( $x_0 = 1$ ). Далее ( $G > G_{\text{ОПТ}}$ ) потоки метана и водорода на выходе становятся больше нуля, следовательно,  $\phi$  уменьшается, что приводит к ухудшению эффективности реактора (см., например, рис. 5).

Распределение водорода при оптимальных режимах для конкретной смеси (заданное  $\varepsilon - \varepsilon_a$ ) при

фиксированных  $T$  и  $m$  является наиболее предпочтительным, так как в этом случае поток водорода через мембрану максимален при условии  $\varphi = 1$ .

Оптимальное значение  $G_{\text{ОПТ}}$  находим обычным образом (см. (42)):

$$\left( G_{\text{ОПТ}} / 10^3 \right) = 4.5(1 + m) \times \left[ \frac{SQ \exp(-E/RT) \cdot 10^6 \sqrt{10}}{\delta} \right] / \beta_{\text{ОПТ}}, \quad (44)$$

где оптимальное значение параметра  $\beta$  равно (см. (39)):

$$\beta_{\text{ОПТ}} = \int_0^{n_{\text{H}_2}^*} \left( 2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dn_{\text{H}_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{\text{H}_2}} + 1 \right) \times \left( \sqrt{1 + \varepsilon + n_{\text{H}_2} + m - \Delta(n_{\text{H}_2})} \right) \frac{dn_{\text{H}_2}}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}}. \quad (45)$$

Для конкретной смеси ( $\varepsilon - \varepsilon_a = \text{const}$ ) оптимальные значения  $\beta_{\text{ОПТ}}$  и  $G_{\text{ОПТ}}$  зависят от  $T$ ,  $m$ , так как от этих величин зависят  $n_{\text{H}_2}^*$  и функции

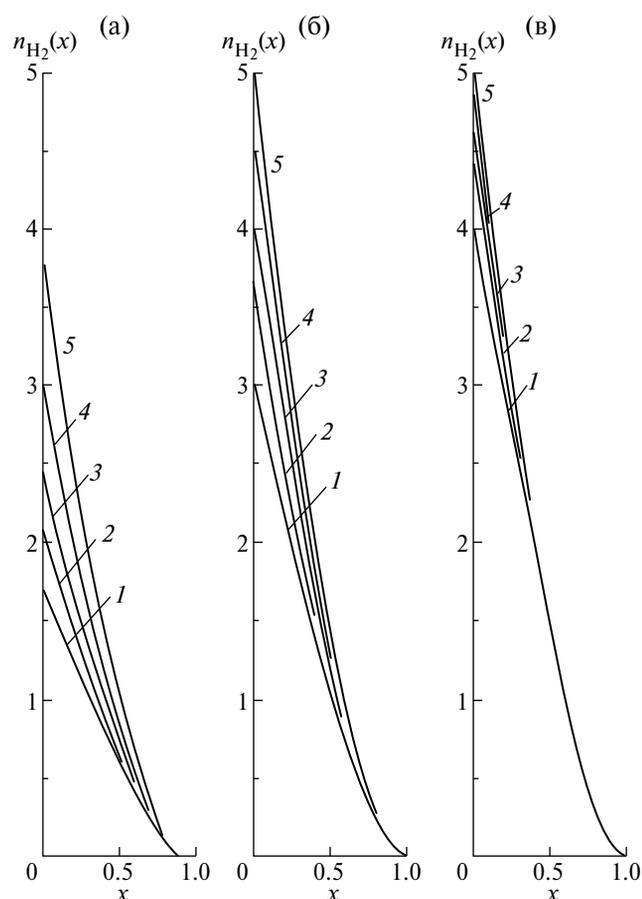


Рис. 6. Распределение потоков  $n_{\text{H}_2}(x)$  при оптимальных режимах для  $T = 773$  К (а),  $873$  К (б) и  $973$  К (в). Значение  $\varepsilon - \varepsilon_a = 0.5$ . Кривые 1 –  $m = 3$ , 2 – 4, 3 – 5, 4 – 7, 5 –  $m = 10$ .

$n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ ,  $\Delta(n_{\text{H}_2})$ . В качестве примера распределения потока водорода внутри нижней камеры при оптимальных режимах для трех температур  $673$  К,  $873$  К и  $1073$  К при различных  $m \geq 2(\varepsilon - \varepsilon_a + 1)$  и  $(\varepsilon - \varepsilon_a) \cong 0.5$  представлены на рис. 6.

Как видно, потоки  $n_{\text{H}_2}(x)$  увеличиваются при возрастании температуры и отношения  $m$ , что, очевидно, связано с увеличением скоростей реакций. Использование углеводородных смесей, более богатых водородом (точнее с более высоким значением параметра  $\varepsilon - \varepsilon_a$ ), также способствует увеличению потоков  $n_{\text{H}_2}(x)$ , так как при этом поток водорода на выходе начального участка растет (табл. 2).

Оптимальные потоки  $\text{H}_2$  через мембрану  $I_{S,\text{ОПТ}}$  рассчитываем по общей формуле (44):

$$I_S = (\dot{N}_0 \beta) \int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}(x) / n_{\Sigma}(x)} dx = \left[ \frac{SQ \exp(-E/RT) \cdot 10^2 \sqrt{10} p_{AT}^{1/2}}{\delta} \right] \times \left( \int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2} / n_{\Sigma}} dx \right), \quad (46)$$

где распределения  $n_{\text{H}_2}(x)$  находим из решения уравнения (39) при  $\beta = \beta_{\text{ОПТ}}$ .

Результаты расчетов  $I_{S,\text{ОПТ}}$  представлены в табл. 4. При увеличении  $T$  (постоянное  $m$ ) движущая сила  $\left( \int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2} / n_{\Sigma}} dx \right)_{\text{ОПТ}}$  увеличивается, что связано с ростом потока водорода в камере. При увеличении  $m$  (постоянное  $T$ ) движущая сила падает из-за увеличения избытка пара в смеси, так как уменьшается мольная доля водорода  $X_{\text{H}_2}$ .

В этой же таблице приведены значения  $G_{\text{ОПТ}}$ . При использовании смесей, более богатых водородом (с более высоким значением  $\varepsilon - \varepsilon_a$ ), потоки  $I_{S,\text{ОПТ}}$  при одинаковых  $T$  и  $m$  возрастают, что, очевидно, связано с увеличением  $n_{\text{H}_2}$  на выходе начального участка (табл. 2).

Из табл. 4 следует, что процесс парового риформинга любой смеси желательно проводить при температурах порядка  $1000$  К и при минимально допустимых значениях отношений  $m$  ( $m \cong 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)$ ).

При “низких” температурах ( $T < 700$  К) поток водорода на выходе верхней камеры становится малым, а температуры выше  $1000$  К являются энергзатратными.

**Таблица 4.** Оптимальные значения потоков  $I_{S,OPT}$  и объемной скорости  $G_{OPT}$  для различных газовых смесей в зависимости от  $T$  и  $m$

Смесь, $\varepsilon - \varepsilon_a$	$m$	673 К		773 К		873 К		973 К		1073 К	
		$I_S \times 10^4$	$G / 10^3$								
-0.25	1.5	0.24	0.9	0.49	1.86	0.78	2.11	1.06	4.03	1.25	4.75
	2	0.22	1.0	0.46	2.06	0.72	2.32	0.95	4.31	1.11	5.03
	3	0.20	1.22	0.41	2.49	0.63	2.74	0.81	4.9	0.94	5.66
	4	0.19	1.43	0.39	2.9	0.58	3.08	0.72	5.41	0.83	6.24
	5	0.18	1.66	0.37	3.3	0.53	3.41	0.63	5.88	0.75	6.78
	7	0.17	2.08	0.33	4.03	0.46	3.94	0.56	6.73	0.65	7.76
	10	0.16	2.66	0.3	4.9	0.39	4.6	0.48	7.84	0.55	9.06
метан 0.0	2	0.24	0.8	0.49	1.65	0.76	2.66	1.07	3.76	1.28	4.26
	3	0.23	0.97	0.48	1.99	0.69	3.07	0.92	4.09	1.07	4.88
	4	0.21	1.14	0.44	2.33	0.64	3.57	0.82	4.6	0.94	5.34
	5	0.20	1.31	0.39	2.67	0.59	4.0	0.72	5.07	0.84	5.84
	7	0.18	1.76	0.35	3.42	0.53	4.8	0.64	6.97	0.76	6.94
	10	0.16	2.22	0.31	4.21	0.47	5.6	0.57	6.82	0.66	8.0
0.25	2.5	0.23	0.76	0.47	1.53	0.76	2.55	1.04	3.49	1.23	4.12
	3	0.22	0.82	0.45	1.72	0.72	2.76	0.97	3.71	1.14	4.37
	4	0.21	0.97	0.43	2.0	0.67	3.18	0.87	4.14	1.01	4.82
	5	0.20	1.11	0.4	2.3	0.62	3.55	0.79	4.53	0.92	5.24
	7	0.18	1.4	0.37	2.84	0.56	4.22	0.69	5.23	0.79	6.02
	10	0.17	1.81	0.34	3.57	0.48	5.0	0.59	6.14	0.68	7.07
натур. газ 0.5	3	0.22	0.73	0.46	1.54	0.75	2.49	1.02	3.39	1.21	4.02
	4	0.21	0.85	0.44	1.56	0.69	2.86	0.92	3.78	1.07	4.43
	5	0.2	0.98	0.41	1.77	0.65	3.22	0.84	4.14	0.98	4.82
	7	0.19	1.22	0.38	2.19	0.58	3.84	0.73	4.79	0.84	5.56
	10	0.18	1.59	0.36	2.79	0.51	4.62	0.46	7.87	0.72	6.53
0.75	3.5	0.22	1.01	0.46	1.5	0.74	2.44	1.01	3.31	1.2	3.95
	4	0.21	0.76	0.44	1.61	0.72	2.63	0.96	3.5	1.14	4.14
	5	0.20	0.87	0.42	1.84	0.63	2.94	0.88	3.84	1.03	4.5
	7	0.19	1.09	0.39	2.28	0.61	3.53	0.77	4.46	0.89	5.18
	10	0.18	1.42	0.36	2.9	0.54	4.28	0.66	5.23	0.76	5.98
этан 1.0	4	0.22	0.69	0.46	1.47	0.74	2.45	1.02	3.26	1.19	3.85
	5	0.21	0.79	0.43	1.68	0.7	2.71	0.92	3.6	1.05	4.44
	7	0.19	0.99	0.4	2.08	0.63	3.27	0.81	4.15	0.9	4.65
	10	0.19	1.19	0.37	2.6	0.56	4.0	0.69	4.93	0.8	5.7
1.5	5	0.21	0.67	0.45	1.44	0.73	2.35	1.0	3.2	1.18	3.8
	7	0.2	0.84	0.42	1.77	0.67	2.85	0.87	3.73	1.02	4.36
	8	0.19	0.92	0.4	1.94	0.64	3.08	0.83	3.97	0.96	4.63
	10	0.18	1.09	0.39	2.26	0.6	3.51	0.76	4.42	0.88	5.13
пропан 2	6	0.21	0.66	0.44	1.41	0.73	2.31	1.0	3.16	1.18	3.74
	7	0.20	0.73	0.43	1.56	0.7	2.53	0.93	3.39	1.1	3.98
	8	0.20	0.8	0.42	1.7	0.67	2.74	0.88	3.61	1.04	4.22
	10	0.19	0.94	0.4	2.0	0.63	3.14	0.81	4.02	0.94	4.68
н-бутан 3	8	0.2	0.75	0.44	1.38	0.72	2.27	0.98	3.08	1.16	3.66
	10	0.2	0.75	0.42	1.61	0.68	2.6	0.9	3.45	1.05	4.05

При оптимальных режимах парового риформинга углеводородных смесей на выходе нижней камеры мы получаем газовую смесь  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и нейтрального газа. Безразмерные потоки компонентов смесей равны (см. (20), (33)):

$$n_{\text{CO}_2} \cong 1 + \varepsilon - \varepsilon_a, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = m - 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a),$$

$$n_{\text{CO}} = 0, \quad n_a = \varepsilon_a, \quad (47)$$

$$n_{\Sigma} = 1 + \varepsilon + m - 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a) = m - (1 + \varepsilon - \varepsilon_a) + \varepsilon_a.$$

Соответствующий мольный состав равен:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{1 + \varepsilon - \varepsilon_a}{m - (1 + \varepsilon - \varepsilon_a) + \varepsilon_a},$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m - 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)}{m - (1 + \varepsilon - \varepsilon_a) + \varepsilon_a},$$

$$X_a = \frac{\varepsilon_a}{m - (1 + \varepsilon - \varepsilon_a) + \varepsilon_a}. \quad (48)$$

Углеводородная смесь после выхода из нижней камеры подается на холодильник (змеевик), где при комнатной температуре водяной пар конденсируется и удаляется из смеси.

После холодильника мы получаем смесь  $\text{CO}_2$  и нейтрального газа:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{1 + \varepsilon - \varepsilon_a}{1 + \varepsilon} = 1 - \frac{\varepsilon_a}{1 + \varepsilon}, \quad X_a = \frac{\varepsilon_a}{1 + \varepsilon}. \quad (49)$$

В общем случае при произвольных значениях подачи сырья  $G$  распределение потока водорода в нижней камере  $n_{\text{H}_2}(x)$  находим из уравнения (39), которое можно переписать следующим образом:

$$OT \cdot \frac{\int_0^{n_{\text{H}_2}^*} \left( 2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dn_{\text{H}_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{\text{H}_2}} + 1 \right) \cdot \left( \sqrt{1 + n_{\text{H}_2} + m - \Delta(n_{\text{H}_2})} \right) \frac{dn_{\text{H}_2}}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}}}{\int_0^{n_{\text{H}_2}^*} \left( 2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dn_{\text{H}_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{\text{H}_2}} + 1 \right) \cdot \left( \sqrt{1 + n_{\text{H}_2} + m - \Delta(n_{\text{H}_2})} \right) \frac{dn_{\text{H}_2}}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}}} = (x - x^*), \quad (50)$$

где  $OT = (1/\beta)/(1/\beta_{\text{ОРТ}}) = G/G_{\text{ОРТ}}$ . При  $OT = 1$  мы получаем распределение потока  $n_{\text{H}_2}$  при оптимальных режимах.

После холодильника смесь подается на хроматограф, где определяется состав сухой смеси.

Ранее в работах [54–57] проводили сравнение составов этих смесей, полученных в результате расчетов (при различных  $OT$ ), с экспериментальными данными, полученными в работах [52–54], для парового риформинга чистых метана, этана и пропана в ММ с фольгой состава Pd–6%Ru.

В табл. 5, 6 для ряда углеводородных смесей (метан–пропан, этан, пропан) проведено срав-

нение рассчитанных и экспериментальных значений потока водорода на выходе верхней камеры при различных значениях отношений  $OT$ .

Неплохое совпадение теории и эксперимента подтверждает сделанное выше предположение модели о наличии двух участков парового риформинга – короткого начального и основного. Интересно отметить, что экспериментальные значения  $I_S$  всегда занижены по сравнению с расчетными, что, по-видимому, можно объяснить утечкой водорода в системе.

Выше при построении приближенной математической модели процесса парового риформинга было предположено, что параметры этой модели  $\alpha_i$  ( $i = 1–5$ ) намного больше единицы. Как следствие этого, в нижней камере существуют два несоизмеримых участка: короткий начальный и основной, при этом за пределами начального участка реакции 1.–5. считаются равновесными. Проверим это предположение для рассматриваемого ММ с фольгой состава Pd–6%Ru при оптимальных режимах проведения процесса.

Напишем балансовое соотношение для водорода (в пересчете на  $\text{H}_2$ ):

$$2(1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_a)\dot{N}_0 + 3\varepsilon_2\dot{N}_0 + 4\varepsilon_3\dot{N}_0 + 5\varepsilon_4\dot{N}_0 + m\dot{N}_0 = I_S + \dot{N}_0[m - 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)] + \dot{N}_0 n_{\text{H}_2}(1).$$

Учитывая, что при оптимальном режиме на выходе нижней камеры  $n_{\text{H}_2}(1) \cong 0$ ,  $\Delta(1) = 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)$ , получаем для концентрации сырья на входе  $\dot{N}_0$ :

$$\dot{N}_0 = I_S / [4 + 3(\varepsilon - \varepsilon_a) - \varepsilon_a] \leq \frac{sQ \exp(-E/RT) \sqrt{10^5 p_{AT}}}{\delta [4 + 3(\varepsilon - \varepsilon_a)]} \times$$

**Таблица 5.** Расчет потока водорода на выходе верхней камеры ( $I_S \times 10^4$ ), моль/с, при  $m = 6$  для этана ( $\varepsilon = 1$ ) и пропана ( $\varepsilon = 2$ )

Газ	$T, K$ $G, l/\text{час}$	673	723	773	823
этан	1800	0.27 (0.25, –7.5%)	0.44 (0.43, –2.3%)	0.55 (0.54, –1.8%)	0.65 (0.57, –12%)
	3600	0.3 (0.29, –3.3%)	0.47 (0.44, –6.4%)	0.54 (0.53, –1.9%)	0.8 (0.76, –5%)
пропан	1800	–	–	0.37 (0.31, –16%)	0.4 (0.33, –17.5%)
	3600	–	–	0.5 (0.4, –20%)	0.73 (0.58, –20%)

Примечание. В скобках указаны экспериментальные данные [49, 50] и отклонения экспериментальных данных от теории в %.

**Таблица 6.** Расчет потока водорода на выходе верхней камеры ( $I_G \times 10^4$ ), моль/с, при  $m = 5$  для смесей метана и пропана

Смесь газов	$T, K$ $G, 1/час$	773	823
$CH_4$ $\varepsilon = 0$	1800	0.24 (0.2, -16.7%)	0.25 (0.2, -20%)
$CH_4+10\%C_3H_8$ $\varepsilon = 0.2$	1800	0.28 (0.23, -18%)	0.3 (0.25, -17%)
$CH_4+15\%C_3H_8$ $\varepsilon = 0.3$	1800	0.3 (0.25, -17%)	0.32 (0.27, -16%)
$CH_4$ $\varepsilon = 0$	3600	0.43 (0.33, -23%)	0.47 (0.37, -21%)
$CH_4+10\%C_3H_8$ $\varepsilon = 0.2$	3600	0.46 (0.38, -17%)	0.56 (0.44, -21%)
$CH_4+15\%C_3H_8$ $\varepsilon = 0.3$	3600	0.48 (0.4, -17%)	0.6 (0.5, -17%)

Примечание. В скобках указаны экспериментальные данные [50] и отклонения экспериментальных данных от теории в %.

**Таблица 7.** Предэкспоненты  $Q$  и энергии активации  $E$  для различных мембран

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

$$\times \left( \int_0^1 \sqrt{n_{H_2} / n_{\Sigma}} dx \right) < \frac{10^{-4}}{2}.$$

Следовательно, в рассматриваемом температурном интервале условия  $\alpha_i \gg 1$  выполняются (табл. 1).

Предложенная теория применима не только для парового риформинга природного и попутного нефтяного газа, у которых основным компонентом является метан. Этот метод можно использовать для смесей произвольного состава, где доля высших алканов  $C_{2+}$  велика. В частности, его можно использовать для парового риформинга чистых метана, этана, пропана, н-бутана и так далее. При этом минимально-допустимое значение отношения  $m_{\min}$  может быть большим. Например, для этана ( $\varepsilon_2 = 1$ ) отношение  $m_{\min} = 4$ , для пропана ( $\varepsilon_3 = 1$ ) –  $m_{\min} = 6$ , для н-бутана ( $\varepsilon_4 = 1$ ) –  $m_{\min} = 8$ . Отличие от разобранный в данной работе случая заключается в том, что на начальном участке распределение потоков  $n_i(z)$  будет качественно и количественно различным. Ранее это было показано в работах [54–57].

Представленные выше результаты относятся к фольговой мембране состава Pd–6%Ru, для которой предэкспоненциальный фактор  $Q$  и энергия активации перехода  $H_2$  через мембрану равны:  $Q_{Ru} = 6.1 \times 10^6$  [моль/м·с·Па] и  $E_{Ru} = 13.9$  [кДж/моль], соответственно [56].

В работе [56] приведены соответствующие значения  $Q$  и  $E$  для палладиевых мембран составов: чистый Pd, Pd–23%Ag, Pd–6%Ru, Pd–10%Ru, Pd–6%In, Pd–6%In–0.5%Ru. Относительные водородопродвижности этих фольговых мембран по отношению к мембранам состава Pd–6%Ru, то есть отношения  $Q \exp(-E/RT)/Q_{Ru} \exp(-E_{Ru}/RT)$ , принадлежат интервалу [0.3–3] (табл. 7), где первые значения относятся к температуре 573 К, а вторые – к 1073 К. Эти отношения монотонно зависят от  $T$ . Основные предположения, положенные в основу приближенной модели парового риформинга смесей углеводородов, остаются верными для всех представленных в табл. 7 мембран. В частности, можно проверить (табл. 1), что все параметры  $\alpha_i$  ( $i = 1–5$ ) в интервале температур (673 К–1073 К) намного больше единицы, а параметр  $\beta / \alpha_1 \ll 1$ . Сле-

довательно, предположение о коротком начальном и основном участках имеет место для всех упомянутых выше мембран. Оптимальные значения подачи сырья  $G_{OPT}$  и потока на выходе верхней камеры  $I_{S,OPT}$  находятся по общим формулам (44) и (40). Для конкретной смеси ( $\varepsilon - \varepsilon_a = \text{const}$ ) средняя движущая сила

$$\left( \int_0^1 \sqrt{n_{H_2} / n_{\Sigma}} dx \right) \text{ и } \beta_{OPT} \text{ зависят только от } T \text{ и}$$

$m$  и в рассматриваемом приближении не зависят от материала мембраны.

Поэтому величины  $G_{OPT}$  и  $I_{S,OPT}$ , приведенные в табл. 4 для мембраны состава Pd–6%Ru, необходимо умножить на коэффициент  $Q \exp(-E/RT) / Q_{Ru} \exp(-E_{Ru}/RT)$ .

Оптимальные значения потоков сырья  $G_{OPT}$  и потоков водорода  $I_{S,OPT}$  для мембран состава Pd–10%Ru, Pd–6%In, Pd–6%In–0.5%Ru при больших температурах могут в два и более раз превышать соответствующие значения для мембраны состава Pd–6%Ru и на порядок больше, чем для мембран из чистого Pd. Расчеты потоков

$I_{S,OPT}$  для указанных выше мембран приведены на рис. 7.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование парового риформинга углеводородных смесей произвольного состава с использованием различных фольговых мембран (двойные и тройные сплавы Pd с Ag, Ru, In) с достаточно активными промышленными катализаторами в мембранном модуле.

Показано, что в нижней камере ММ существуют два несоизмеримых участка: начальный, размеры которого намного меньше радиуса камеры, и основной. На начальном участке мембрана не оказывает влияние на протекающие химические процессы, причем внутри этого участка все реакции приходят к равновесию. При этом равновесные потоки высших алканов  $C_{2+}$  за пределами начального участка практически равняются нулю. Влияние мембраны становится заметным на основном участке, где из-за слабого оттока  $H_2$  через мембрану химические равнове-

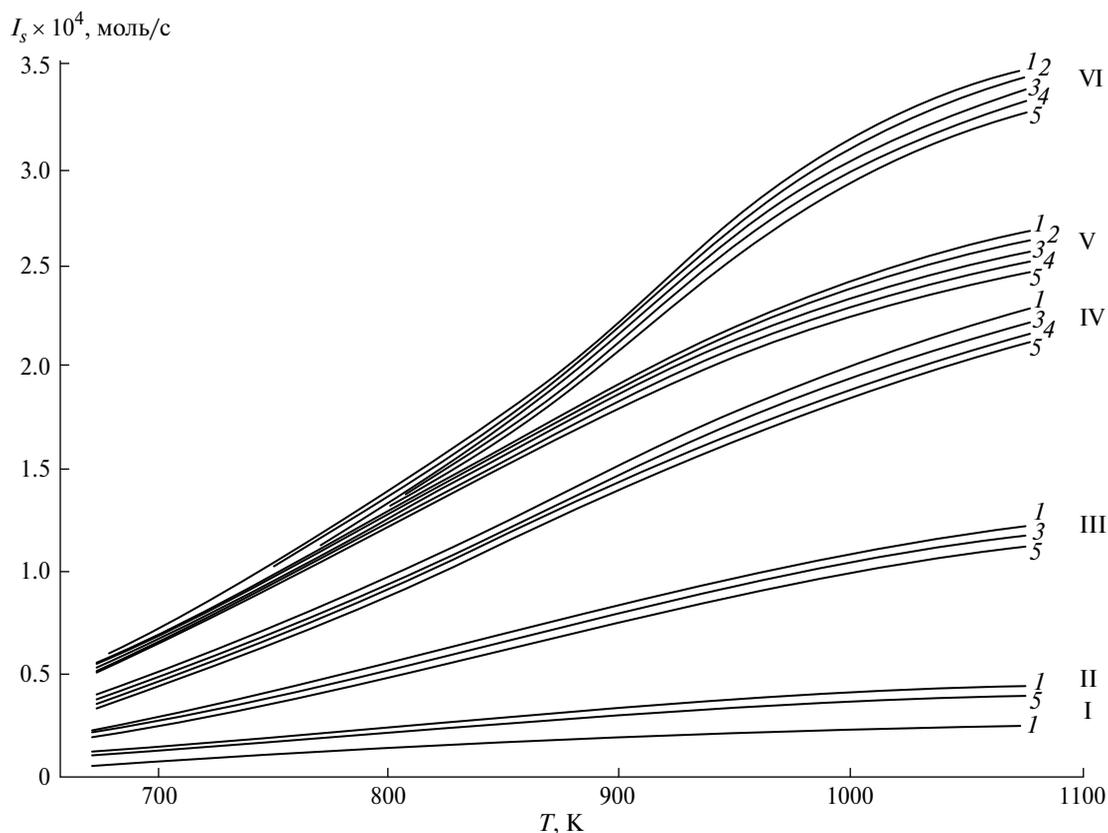


Рис. 7. Расчеты оптимальных потоков  $I_{S,OPT}$  для мембран различного состава. Группа кривых I – чистый Pd, II – Pd–23%Ag, III – Pd–6%Ru, IV – Pd–10%Ru, V – Pd–6%In, VI – Pd–6%Ru–0.05%Ru. Кривые 1 –  $(\varepsilon - \varepsilon_a) = -0.25$ , 2 – 0, 3 – 0.5, 4 – 1, 5 –  $(\varepsilon - \varepsilon_a) \geq 2$ .

сия реакций практически не нарушаются. За пределами начального участка смесь состоит из  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  и окислов углерода. Распределение зависит от температуры, отношения  $m$  и параметра  $(\varepsilon - \varepsilon_a)$ , характеризующего способность смеси генерировать водород.

Доказано, что при паровом риформинге смесей произвольного состава отношение входных потоков пара и углеводородов не должно быть менее чем  $2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)$ . В противном случае водяной пар полностью расходуется внутри нижней камеры, реакции приостанавливаются и невозможно достичь 100% конверсии  $\text{CH}_4$  на выходе. Расчеты были проведены в интервале температур 700–1000 К для значений параметра  $(\varepsilon - \varepsilon_a)$  из интервала  $[-0.25, 3]$  для ряда допустимых значений  $m \geq 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)$ .

Найдены оптимальные потоки сырья  $G_{OPT}$  на входе, при которых выход водорода и конверсия всех углеводородов достигают 100%. Показано, что для конкретной смеси наиболее выгодно проводить риформинг при  $m = 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)$ , так как поток водорода через мембрану (при условии, что выход равен единице) максимален. С ростом температуры этот поток увеличивается.

При оптимальных режимах на выходе нижней камеры смесь состоит из водяных паров,  $\text{CO}_2$  и нейтральных газов. После охлаждения (удаления  $\text{H}_2\text{O}$ ) мы получаем бинарную смесь:  $\text{CO}_2$ –нейтральный газ. В верхней камере присутствует только водород.

Поток водорода на выходе верхней камеры при фиксированных  $T$  и  $m$  можно увеличить за счет увеличения площади фольги, ее утоньчения, а также применяя мембраны с более высокой водородопроницаемостью. При достаточно высоких температурах (~1000 К) можно получить потоки водорода в верхней камере, на порядок превышающие соответствующие потоки для чистого Pd.

Предлагаемый подход применим для парового риформинга произвольных смесей углеводородов, в частности для чистых алканов  $\text{C}_{2+}$ .

Подход применим для достаточно активных катализаторов, при которых равновесия реакций достигают на коротком участке от входа в камеру углеводородного сырья и пара. При более слабых катализаторах это равновесие может наступать где-то внутри нижней камеры, что приводит к снижению потока водорода в нижней камере и, как следствие, уменьшению его выхода в верхней.

Расчеты проведены в широком интервале температур для смесей, у которых значение параметра  $(\varepsilon - \varepsilon_a)$  принадлежит интервалу  $[-0.25] - 3]$  при  $m \geq 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)$ .

Экспериментальные данные в основном согласуются с расчетами.

Некоторые расхождения можно объяснить неучетом некоторых реакций (например,  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), а также дезактивацией катализатора.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук, тема ИПХФ РАН 0085-2019-0018 (номер госрегистрации ААА-А-А19-119022 690098-3).

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$c'_i$	концентрации компонентов газа, моль/м <sup>3</sup> ;
$D$	коэффициент диффузии в зернистом слое, м <sup>2</sup> /с;
$E$	энергия активации в уравнении Сиверта, Дж/моль;
$G'$	объемная скорость подачи сырья и пара, л/с;
$G$	объемная скорость подачи, л/час;
$G_{OPT}$	оптимальная объемная скорость подачи, л/час;
$h$	высота камер, м;
$I_{S, H_2}$	локальный поток $\text{H}_2$ через мембрану, моль/м <sup>2</sup> ·с;
$I_S$	суммарный поток $\text{H}_2$ через мембрану, моль/с;
$I_{S, OPT}$	оптимальный поток $\text{H}_2$ через мембрану, моль/с;
$K_1$	константы равновесия реакции 1., ат <sup>2</sup> ;
$K_2$	константа равновесия реакции 2.;
$K_3$	константа равновесия реакции 3., ат <sup>4</sup> ;
$K_4$	константа равновесия реакции 4., ат <sup>6</sup> ;
$K_5$	константа равновесия реакции 5., ат <sup>8</sup> ;
$\tilde{k}_1$	кинетическая константа скорости реакции 1., моль·ат <sup>1/2</sup> /кг <sub>cat</sub> ·с;
$\tilde{k}_2$	константа скорости реакции 2., моль/ат·кг <sub>cat</sub> ·с;
$\tilde{k}_3$	константа скорости реакции 3., моль/ат <sup>2</sup> ·кг <sub>cat</sub> ·с;
$\tilde{k}_4$	константа скорости реакции 4., л/с;
$\tilde{k}_i$	константы равновесия Лэнгмюра для $\text{CO}$ , $\text{CH}_4$ , $\text{H}_2$ , ат <sup>-1</sup> ;
$k_{H_2O}$	константа Лэнгмюра для пара;
$m$	отношение входных интегральных потоков пара и сырья;
$\dot{N}'_i$	локальный мольный поток компонентов газа, моль/м <sup>2</sup> ·с;
$\dot{N}_i$	интегральный мольный поток компонентов, моль/с;

$\dot{N}_0$	интегральный поток смеси углеводородов на входе, моль/с;
$n_i$	безразмерный локальный поток компонента $i$ ;
$n_\Sigma$	безразмерный поток газовой смеси;
$n_i^*$	равновесные потоки компонентов газа на выходе начального участка;
$P_{AT}$	давление в нижней камере, ат;
$P_i$	парциальное давление компонентов смеси, Па;
$Q$	предэкспоненциальный множитель в законе Сивертса, моль/м <sup>1/2</sup> ·кг <sup>1/2</sup> ;
$r', z'$	цилиндрические координаты, м;
$r'_{\max}, r'_{\min}$	радиусы мембраны и выходного отверстия, м;
$r$	безразмерная, отсчитываемая от центра фольги;
$R$	универсальная газовая постоянная, Дж/моль·град;
$s$	площадь фольги, м <sup>2</sup> ;
$T$	температура, К;
$u', v'$	компоненты скорости смеси, м/с;
$V_{cat}$	объем засыпки катализатора, м <sup>3</sup> ;
$\dot{V}_0$	скорость подачи сырья на входе, м <sup>3</sup> /с;
$\dot{V}_\Sigma$	скорость подачи сырья и пара на входе, м <sup>3</sup> /с;
$w_{cat}$	массы засыпки катализатора, кг;
$x, y$	безразмерные координаты, отсчитываемые от периферии фольги;
$X_i$	мольная доля $i$ -го компонента смеси;
$z$	безразмерная координата на начальном участке;
$\alpha_{1-5}$	безразмерные кинетические константы реакций 1.–5.;
$\beta$	безразмерный параметр, учитывающий поток H <sub>2</sub> через мембрану;
$\varepsilon'$	порозность;
$\varepsilon_i$	объемные доли алканов C <sub>2+</sub> в смеси;
$\varepsilon$	параметр, характеризующий способность смеси генерировать H <sub>2</sub> ;
$\varepsilon_a$	объемная доля нейтрального газа;
$\rho_{cat}$	плотность катализатора, кг/м <sup>3</sup> ;
$\Phi$	отвод водорода;
$\Phi_i$	источник (сток) компонента $i$ , моль/кг <sub>cat</sub> ·с;
$\Delta$	отклонение безразмерного потока H <sub>2</sub> O от его значения на входе;
$\delta$	толщина мембраны, м.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramachandran R., Menon R.K.* An overview of industrial uses of hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1998. V. 23. P. 593.
2. *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 Engin. Chem*. 2017. V. 49. P. 1.
3. *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.
4. *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.
5. *Shen K.* Pre-reforming of liquefied petroleum gas over Nickel catalysts supported on magnesium aluminum mixed oxides // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. P. 4908.
6. *Кириллов В.А., Амосов Ю.И., Шугаров А.Б., Кузин Н.А., Киреевков В.В., Пармон В.Н., Аристович Ю.В., Грицай М.А., Светов А.А.* Экспериментальное и теоретическое исследование процесса переработок попутного нефтяного газа в нормализованной газ посредством мягкого парового риформинга // *Теорет. основы хим. технол.* 2017. Т. 51. № 1. С. 15.
7. *Shirasaki Y., Tsuneki T., Ota Y., Yasuda I., Tachibana S., Nakajima H.* Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. P. 4482.
8. *Mahecha-Botero A., Boyd T., Gulamhusein A., Grace J.R., Lim J., Shirasaki Y., Kurokawa H., Yasuda I.* Catalytic reforming of natural gas for hydrogen production in a pilot fluidized-bed membrane reactor: Mapping of operation and feed conditions // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. P. 10727.
9. *Anzelmo B., Liguori S., Mardilovich I., Iulianelli Y.-H., Wilcox J., Basile A.* Fabrications & performance study of palladium on alumina supported membrane reactor: Natural gas steam reforming, a case study // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. P. 7713.
10. *Martin-Gil V., Ahmad M.Z., Castro-Muñoz R., Fila V.* Economic framework of membrane technologies for natural gas applications // *Separ. Purif. Res.* 2019. V. 48. P. 298.
11. *Gryaznov V.M.* Hydrogen permeable palladium membrane catalyst. An aid to the efficient production of ultra pure chemicals and pharmaceuticals // *Palladium Met. Rev.* 1986. V. 36. P. 68.
12. *Itoh N.* Inorganic membranes for reaction and separation // *AIChE J.* 1987. V. 33. P. 1576.
13. *Igarashi A., Ohtaka O., Motoki S.* Low temperature steam reforming on n-butane over Rh and Ru catalysts supported on ZnO<sub>2</sub> // *Catal. Lett.* 1991. V. 13. P. 189.

14. *Avci 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.
15. *Wang X., Gorte R.J.* Steam reforming of n-butane on Pd/ceria // *Catal. Lett.* 2001. V. 73. P. 15.
16. *Yuan L., Goldbach A., Xu H.* Permittion hysteresis in PdCu membranes // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. P. 12692.
17. *Hawa H.W., Paglieri S.N., Morris C.C., Harale A., Way J.D.* Application of Pd–Ru composite membrane to hydrogen production in a high temperature membrane reactor // *Ser. Purif. Technol.* 2015. V. 147. P. 388.
18. *Nayebossadri S., Speight D., Book D.* Pd–Cu–M (M = Y, Ti, Zr, V, Nb and Ni) alloys for the hydrogen separation membrane // *ACS Appl. Mater Interfaces.* 2017. V. 9. P. 2650.
19. *Slovetsky D.I., Christov E.M.* Patent 2416460. 2011.
20. *Barkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R., Slovetsky D.I., Christov E.M.* Palladium-based alloy membranes for separations of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures // *Platinum Met. Rev.* 2011. V. 55. N 1. P. 3.
21. *Mazali I.O., Filho A.G., Viana B.C., Filho I.M., Alves O.L.* Size controllable synthesis of nanorized-TiO anatase using porous Vycor glass as template // *J. Nanopart. Res.* 2006. V. 8. P. 141.
22. *Pizzi D., Worth R., Baschetti M.G., Sarfi G.C., Noda K.* Hydrogen permeability of 2.5  $\mu\text{m}$  palladium–silver membranes deposited on ceramic supports // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 325. N 1. P. 446.
23. *Tong J., Shirai R., Kashima Y., Matsumura Y.* Preparation of a pinhole-free Pd–Ag membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 260. N 1. P. 84.
24. *Li A., Grace J., Lim J.C.* Preparation of thin Pd-based composite membrane on planar metallic substrate: Part II. Preparation of membranes by electroless plating and characterization // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 306. P. 159.
25. *Itoh N., Akiha T., Sato T.* Preparation of thin palladium composite membrane tube by CVD technique and its hydrogen permselectivity // *Catal. Today.* 2005. V. 104. P. 231.
26. *Mattox D.M.* Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. Elsevier. 2010. P. 195.
27. *Диденко Л.П., Семенов Л.А., Чижев П.Е., Бабак В.Н., Савченко В.И.* Разделительные свойства фольги из сплавов Pd–(6%)In–(0.5%)Ru, Pd–(6%)Ru, Pd–(10%)Ru и влияние CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> и водяного пара на скорость потока H<sub>2</sub> через исследуемые мембраны // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2016. № 8. С. 1997.
28. *Ивлев В.М., Барханов Г.С., Максименко А.А., Белоголов Е.К., Донцов А.И., Рошин Н.Р.* Структура и свойства конденсированной фольги мембранного сплава Pd–In–Ru // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2013. Т. 15. № 2. С. 121.
29. *Ивлев В.М., Солнцев К.А., Донцов А.И., Максименко А.А., Канныкин С.В.* Водородопроницаемость тонкой конденсированной фольги Pd–Cu. Зависимость от температуры и фазовых составов // *Журнал технич. физики.* 2016. Т. 86. № 3. С. 149.
30. *Völkl J., Alefeld G.* Hydrogen diffusion in metals. New-York: Academic Press, 1967.
31. *Li X., Li A., Lim C.J., Grace J.R.* Hydrogen permeation through Pd-based composite membranes: Effects on porous substrate, diffusion barrier and sweep gas // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 499. P. 143.
32. *Abir H., Sheintuch M.* Modeling H<sub>2</sub> transport through a Pd or Pd/Ag membrane, and its inhibition by co-adsorbates, from first principles // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 466. P. 58.
33. *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. (Бабак В.Н., Диденко Л.П., Закиев С.Е. Перенос водорода через мембранный модуль с помощью палладиевой фольги // *Теорет. основы хим. технол.* 2013. Т. 47. С. 656.)
34. *Sievert A., Danz W.* Solubility of D<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in palladium // *Z. Physik. Chem.* 1936. V. 34B. P. 154.
35. *Schwaab M., Alberton A.L., Fontes C.E., Bittencourt R.C., Pinto J.C.* Hybrid modeling of methane reformers. 2. Modeling of the industrial reactors // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. N. 21. P. 9376.
36. *Shirasaki Y., Tsuneki T., Ota Y., Yasuda I., Tachibana S., Nakajima H., Kobayashi K.* Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009. V. 34. N 10. P. 4482.
37. *Pantoleontos G., Kikkinides E.S., Georgiadis M.C.* A heterogeneous dynamic model for the simulation and optimization of the steam methane reforming reactor // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. V. 37. N 21. P. 16346.
38. *Wilde I., Fromet G.F.* Computation fluid dynamics in chemical reactor analysis and design: Application to the zone flow reactor for methane steam reforming // *Fuel.* 2012. V. 100. P. 48.
39. *Said S.A., Simakov D.S.A., Mokheimer E.M.A., Habib M.A., Ahmed S., Waseuddin M., Román-Leshkov Y.* Computational fluid dynamics study of hydrogen generation by low temperature methane reforming in a membrane reactor // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. P. 3158.
40. *Lee H., Kim A., Lee B., Lim H.* Comparative numerical analysis for an efficient hydrogen production via a steam methane reforming with a packed-bed reactor, a membrane reactor, and a sorption-enhanced membrane reactor // *Energy Convers. Manag.* 2020. V. 213. P. 112839.

41. *De Medeiros J.P.F., Dias V.F., da Silva J.M., da Silva J.D.* Thermochemical performance analysis of the steam reforming of methane in a fixed bed membrane reformer: A modelling and simulation study // *Membranes*. 2021. V. 11. P. 6.
42. *Vakhshouri K., Hashemi M.M.Y.M.* Simulation study of radial heat and mass transfer inside a fixed bed catalytic reactor // *Int. J. Chem. Biol. Eng.* 2008. V. 23. N 1. P. 1.
43. *Ben-Mansour R., Abuelyamen A., Habib M.A.* CFD modeling of hydrogen separation through Pd-based membrane // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. P. 23006.
44. *Schädel B.T., Duisberg M., M & Deutschmann O.* Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst // *Catalysis Today*. 2009. V. 142. P. 42.
45. *Mokheimer E.M.A., Hussain M.I., Ahmed S., Habib M.A., Al-Qutub A.A.* On the modeling of steam methane reforming // *J. Energy Resources Technology*. 2015. V. 137. P. 1.
46. *Дубинин А.М., Тупоногов В.Г., Иконников И.С.* Моделирование процесса производства водорода из метана // *Теорет. основы хим. технол.* 2013. Т. 47. № 6. С. 634. (*Dubinina A.M., Tuponogov V.G., Ikonnikov I.S.* Modelling the process of producing hydrogen from methane // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013. V. 47. N 6. P. 697.)
47. *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. N 1. P. 3.
48. *Didenko L.P., Voronetsky M.S., Sementsova L.A., Barelco V.V., Bikov L.A. et al.* Technical characteristics of the hydrogen-filtering module on a base of the palladium foil // *Int. Scientific J. Altern. Energy Ecol.* 2010. N 10. P. 154.
49. *Диденко Л.П., Бабак В.Н., Семенцова Л.А., Дорофеева Т.В., Чижов П.Е., Горбунов С.В.* Паровая конверсия этана и его смесей с метаном в мембранном реакторе с фольгой из Pd–Ru сплава // *Мембраны и мембранные технол.* 2023. Т. 13. № 2. С. 83. (*Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A., Dorofeeva T.V., Chizhov P.E., Gorbunov S.V.* Steam conversion of ethane and methane-ethane mixtures in a membrane reactor with a foil made of a Pd–Ru alloy // *Membranes and Membrane Technol.* 2023. V. 5. N 2. P. 69.)
50. *Диденко Л.П., Бабак В.Н., Семенцова Л.А., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В.* Паровая конверсия пропана в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из Pd–Ru сплава // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. Вып. 1. С. 103. (*Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V.* Steam conversion of propane in a membrane reactor with a commercial nickel catalyst // *Petroleum Chemistry*. 2021. V. 61. N 1. P. 92)
51. *Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Бабак В.Н., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В., Квурт Ю.П.* Паровая конверсия n-бутана в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из Pd–Ru сплава // *Мембраны и мембранные технол.* 2020. Т. 10. № 2. С. 99. (*Didenko L.P., Sementsova L.A., Babak V.N., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V., Kvurt Yu.P.* Steam reforming of n-butane in membrane reactor with industrial nickel catalyst and foil made of Pd–Ru alloy // *Membranes and Membrane Technol.* 2020. V. 2. N 2. P. 85.)
52. *Диденко Л.П., Бабак В.Н., Семенцова Л.А., Дорофеева Т.В., Чижов П.Е., Горбунов С.В.* Получение водорода высокой чистоты паровой конверсией попутного нефтяного газа в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором // *Мембраны и мембранные технол.* 2021. Т. 11, № 5. С. 336. (*Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A., Dorofeeva T.V., Chizhov P.E., Gorbunov S.V.* Production of high-purity hydrogen by steam reforming of associated petroleum gas in membrane reactor with industrial nickel catalyst // *Membranes and Membrane Technol.* 2021. V. 11. N 5. P. 302.)
53. *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. (*Babak V.N., Didenko L.P., Kvurt Y.P., Sementsova L.A., Zakiev S.E.* Simulation of steam reforming in a membrane reactor with a nickel catalyst and a palladium alloy foil // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. N 3. P. 390.)
54. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Квурт Ю.П.* Оптимальные условия проведения парового реформинга метана в мембранном реакторе с никелевым катализатором при высоких температурах // *Математич. методы в технологиях и технике*. 2021. № 6. С. 46.
55. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Квурт Ю.П.* Паровой реформинг этана в мембранном реакторе с никелевым катализатором при высоких температурах // *Теорет. основы хим. технол.* 2023. Т. 57. № 3. С. 292. (*Babak V.N., Didenko L.P., Sementsova L.A., Kvurt Y.P.* Steam reforming of ethane in a membrane reactor with a nickel catalyst at high temperatures // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023. V. 57. N 3. P. 272.)
56. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Квурт Ю.П.* Моделирование парового реформинга пропана в каталитическом мембранном реак-

- торе при высоких температурах // *Теорет. основы хим. технол.* 2022. Т. 56. № 2. С. 167. (Babak V.N., Didenko L.P., Sementsova L.A., Kvurt Y.P. Modelling of steam reforming in a catalytic membrane reactor at high temperatures // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. N 2. P. 170.)
57. Xu J., Froment G.F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: 1. Intrinsic kinetics // *AIChE J.* 1989. V. 35. N. 1. P. 88.
58. 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.
59. Zyryanova M.M., Snytnikov P.V., Shiganov A.B., Belyaev V.O., Kirillov V.A., Sobyanin V.A. Low temperature catalytic steam reforming of propane-methane mixture into methane-rich gas: Experiment and macrokinetic modeling // *Fuel.* 2014. V. 135. P. 76.
60. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник химика. Киев: Наукова думка. 1974. 992 с.
61. Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалов Э.З. Численные методы анализа. М.: ГИФМЛ, 1963.