

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Самарский государственный технический
университет»

На правах рукописи

Карпилов Игорь Дмитриевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА В
РЕАКТОРАХ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЦИОНАЛЬНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ И
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ**

Специальность 2.4.6. Теоретическая и прикладная теплотехника
(технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
А. В. Еремин

Самара – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА. ПРОЦЕСС ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА КАК ОСНОВНОЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА	14
1.1 Текущее состояние и перспективы развития водородной энергетики...	14
1.2 Основные способы промышленного производства водорода.....	18
1.2.1 Конверсия углеводородов при различных реакциях.....	18
1.2.2 Конверсия метана.....	24
1.3 Влияние характеристик реактора и катализатора на эффективность паровой конверсии метана	28
1.3.1 Влияние формы реактора на основные характеристики процесса паровой конверсии метана	28
1.3.2 Влияние состава катализатора на реакции паровой конверсии метана	32
1.3.3 Влияние диаметра частиц катализатора на массообмен внутри пористой частицы катализатора	36
1.4 Тепломассообменные характеристики внутри реактора с неподвижной вставкой.....	41
1.4.1 Влияние технологических параметров при равновесных реакциях	41
1.4.2 Влияние технологических параметров при неравновесных реакциях.....	45
1.4.3 Закономерности в процессе тепломассообмена	49
1.4.4 Исследования, посвященные анализу работы реактора в нестационарном режиме.....	53
1.5 Выводы по первой главе	58

ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	60
2.1 Теоретические основы компьютерного моделирования процессов паровой конверсии метана	60
2.2 Методология построения CFD-модели.....	63
2.2.1 Геометрия и расчетная сетка	64
2.2.2 Основные уравнения численной модели	66
2.2.3 Описание исследуемых моделей диффузии.....	70
2.2.4 Кинетика химических реакций.....	76
2.3 Граничные условия	80
2.4 Валидация численной модели	82
2.4.1 Сравнение с экспериментальными данными по конверсии метана	82
2.4.2 Сравнение с экспериментальными данными по потерям давления	85
2.4.3 Применение метода при моделировании гидродинамики двухфазного течения.....	89
2.5 Результаты CFD-моделирования.....	92
2.6 Выводы по второй главе.....	103
ГЛАВА 3 ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ОТ ФОРМЫ ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРА	105
3.1 Влияние формы катализатора на ход реакции паровой конверсии метана	105
3.2 Построение расчетной геометрии и сетки.....	108
3.3 Основные уравнения и допущения численной модели	115
3.4 Граничные условия	117
3.5 Результаты CFD-моделирования.....	119

3.6 Термодинамический анализ промышленной схемы паровой конверсии метана	132
3.7 Выводы по третьей главе	141
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОМАССООБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ПРИ РЕГЕНЕРАТИВНОМ ТИПЕ РАБОТЫ РЕАКТОРА.....	
4.1 Рекуперативный и регенеративный теплообмен в реакторе	143
4.2 Создание расчетной геометрии и сетки.....	146
4.3 Уравнения нестационарной модели.....	149
4.4 Граничные условия	151
4.5 Влияние реакции паровой конверсии метана на теплообмен в нестационарном процессе	153
4.6 Анализ регенеративного теплообмена с промежуточным подогревом частиц катализатора.....	166
4.7 Методика выбора количества реакторов и режима их работы	174
4.8 Выводы по четвертой главе	178
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	179
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	182
Приложение А Пользовательская функция, используемая для CFD-моделирования нестационарного процесса паровой конверсии метана	203
Приложение Б Пользовательская функция, используемая для CFD-моделирования эффективного коэффициента диффузии через аппроксимацию Босанкета	206
Приложение В Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ	208
Приложение Г Акты внедрения результатов диссертационной работы	213

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В соответствии со стратегией научно-технического развития, утвержденной президентом Российской Федерации от 28 февраля 2024 года, одними из ключевых направлений являются повышение эффективности использования энергетических ресурсов и разработка новых энергетических технологий. В рамках данной стратегии переработка углеводородного топлива и производство водорода, приобретают ключевое значение.

Основным способом промышленного производства водорода является паровая конверсия метана, сопровождающаяся интенсивным потреблением теплоты. Этот процесс осуществляется в специализированных теплоиспользующих установках. Процесс характеризуется значительными затратами теплоты на проведение эндотермических реакций, что обуславливает необходимость повышения его энергетической эффективности. Для повышения энергетической эффективности теплопотребляющих установок необходима интенсификация процессов тепло- и массообмена, а также развитие методов исследования взаимосвязи технических и технологических параметров работы такого оборудования.

Влияние технических и технологических параметров на процессы тепло- и массообмена и эффективность использования энергетических ресурсов недостаточно изучено ввиду сложности процесса, в котором присутствует совместный перенос массы, импульса и энергии в многокомпонентной химически реагирующей смеси внутри пористой среды катализатора.

К числу факторов, влияющих на энергоэффективность теплопотребляющей установки для производства водорода, относятся: рационально выбранная форма каталитической частицы для интенсивного массопереноса компонентов, способ подвода теплоты к химически

реагирующей смеси, а также правильно подобранные технологические параметры работы реактора.

Несмотря на многолетние исследования в области совершенствования работы реактора паровой конверсии метана, до сих пор недостаточно изучены количественные закономерности совместного влияния технологических и конструктивных параметров на характеристики тепло- и массообмена и эффективность процесса паровой конверсии метана.

Таким образом, актуальной научной задачей является установление закономерностей влияния конструктивных и технологических параметров на процессы тепло- и массообмена в реакторах паровой конверсии метана. Решение данной задачи требует совершенствования методов численного моделирования совместного переноса массы, импульса и энергии в многокомпонентной химически реагирующей смеси внутри пористого каталитического слоя. Полученные результаты могут быть использованы при разработке и оптимизации теплопотребляющих установок для производства водорода с целью повышения эффективности использования энергетических ресурсов.

Степень разработанности темы исследования. Работы многих отечественных и зарубежных ученых посвящены исследованию процессов тепло- и массообмена в реакторах паровой конверсии метана, изучению влияния конструктивных и технологических параметров на эффективность процесса, а также разработке методов его интенсификации. Значительный вклад в данное направление внесли: Пащенко Д.И., Попов С.К., Мракин А.Н., Верхивкер Г.М., Киндра В.О., Квурт Ю.П., Галуччи Ф., Диденко Л.П. и Бабак В.Н. Выполненные исследования позволили установить важные закономерности процессов тепло- и массообмена, химического превращения и гидродинамики потока в реакторах паровой конверсии метана. Вместе с тем остаются недостаточно изученными вопросы комплексного влияния моделей массопереноса, конструктивных характеристик каталитической насадки и

способа подвода теплоты на эффективность процесса и параметры производства водорода.

Цель работы – установление закономерностей влияния конструктивных и технологических параметров реакторов паровой конверсии метана на процессы тепло- и массообмена и разработка методов выбора рациональных параметров теплопотребляющих установок для повышения эффективности использования энергетических ресурсов при производстве водорода.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие **задачи исследования**:

- разработать и верифицировать численную модель совместного переноса массы, импульса и энергии в реакторе паровой конверсии метана с учетом химических реакций и процессов массопереноса в пористой каталитической среде;
- выполнить сравнительный анализ влияния различных моделей массопереноса (модели с постоянным коэффициентом диффузии, модели числа Льюиса, модели кинетической теории газов и приближения Босанкета) на результаты численного моделирования процесса паровой конверсии метана и характеристики производства водорода;
- исследовать влияние формы и геометрических характеристик каталитических частиц на интенсивность тепло- и массообмена в реакторе паровой конверсии метана и определить рациональную геометрию каталитической частицы;
- исследовать особенности процессов тепло- и массообмена при регенеративном способе подвода теплоты в реактор паровой конверсии метана в условиях нестационарного нагрева и охлаждения неподвижного каталитического слоя.

Объект исследования – процессы совместного переноса массы, импульса и энергии в реакторах паровой конверсии метана.

Предмет исследования – закономерности влияния моделей массопереноса, способа подвода теплоты, геометрии каталитических частиц и технологических параметров процесса на характеристики тепло- и массообмена, гидродинамику потока и эффективность производства водорода в реакторах паровой конверсии метана.

Научная новизна работы представлена следующими пунктами:

- впервые обосновано, что выбор модели массопереноса оказывает определяющее влияние на прогнозируемую конверсию метана, причем расхождение результатов расчета в зависимости от используемой модели может превышать 100% в исследованном диапазоне параметров;
- получены обобщенные зависимости теплообменных характеристик каталитических частиц от их геометрических параметров в широком диапазоне режимов работы реактора паровой конверсии метана, позволяющие обосновать рациональную форму каталитической частицы;
- установлены закономерности изменения технологических параметров процесса паровой конверсии метана при регенеративном подводе теплоты на основе разработанной нестационарной модели реактора;
- впервые установлена количественная зависимость между длительностью стадий нагрева и охлаждения неподвижного каталитического слоя при регенеративном способе подвода теплоты в широком диапазоне скоростей нагревающего и реакционного потоков;
- выявлены закономерности совместного влияния гидродинамических, тепловых и диффузионных процессов на эффективность паровой конверсии метана при различных способах подвода теплоты.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии методов численного моделирования совместного переноса массы, импульса и энергии в многокомпонентной химически реагирующей смеси при паровой конверсии метана. Установлены закономерности влияния моделей массопереноса, геометрии каталитических частиц и способа подвода теплоты на характеристики тепло- и массообмена в реакторах паровой конверсии метана.

Полученные результаты расширяют существующие представления о механизмах интенсификации тепло- и массообмена в теплотребляющих установках для производства водорода.

Практическая ценность результатов заключается в следующих пунктах:

- разработана и верифицирована численная модель процесса паровой конверсии метана, позволяющая определять конверсию метана, распределение полей веществ и температур при различных технологических параметрах работы реактора;

- разработан подход, который позволяет анализировать зависимости теплообмена внутри теплотехнического оборудования для производства водорода от технических параметров неподвижной каталитической вставки для выбора частицы катализатора с рациональными геометрическими характеристиками. Выбор частицы с рациональной геометрией позволяет повысить интенсивность тепло- и массообмена и эффективность использования энергетических ресурсов;

- предложена методика определения режимов работы реакторов паровой конверсии метана с регенеративным подводом теплоты при использовании тепла дымовых газов для подогрева неподвижной вставки катализатора;

- предложена методика для моделирования массопереноса внутри пористой частицы неподвижной вставки катализатора на основе пользовательской функции. Пользовательская функция позволяет рассчитывать эффективный коэффициент диффузии на основе уравнений межмолекулярного взаимодействия, а также кнудсеновской диффузии в результате соударения молекул со стенками пор каталитической частицы.

Методология и методы исследования. В качестве основного метода исследования в данной работе использовано численное моделирование совместного переноса массы, импульса и энергии в процессе паровой конверсии метана. Разработаны дополнительные пользовательские функции

для численной модели, написанные в рамках диссертационной работы. Пользовательские функции рассчитывают эффективный коэффициент диффузии с учетом кнудсеновской диффузии для моделирования массообмена внутри пористых частиц катализатора при моделировании нестационарного процесса паровой конверсии метана. Для валидации созданной численной модели и подтверждения достоверности результатов расчета проведено сравнение с экспериментальными данными по конверсии метана при различных технологических параметрах работы трубчатого химического реактора с неподвижным каталитическим слоем. Адекватность моделирования гидродинамики однофазных и двухфазных потоков в неподвижном каталитическом слое подтверждена сопоставлением результатов численного моделирования с данными натурных экспериментов, проведенных на установке ВЕНТ-08-7ЛР-01 и специально подготовленной установке для исследования гидродинамики двухфазного потока.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Научная работа проводилась на кафедре «Промышленная теплоэнергетика» Самарского государственного технического университета в соответствии с направлениями научных исследований кафедры. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 19-19-00327 и № 23-79-10044); министерства науки и образования (стипендия Президента Российской Федерации для аспирантов 2026 г.); конкурс денежных выплат молодым ученым и конструкторам, работающим в Самарской области 2026 г.; тема № FSSE-2025-0006 в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета (создание новых молодежных лабораторий); ФГБОУ ВО СамГТУ (грант аспиранта 2023, 2026 гг.)

Положения, выносимые на защиту:

– установлено, что выбор модели массопереноса оказывает определяющее влияние на прогнозируемые характеристики процесса паровой конверсии метана. При диаметре каталитических частиц более 3 мм различия

в расчетной конверсии метана могут превышать 100%, тогда как результаты, полученные с использованием приближения Босанкета и модели числа Льюиса, отличаются не более чем на 7%;

– определен и обоснован выбор технического параметра – формы каталитической частицы в зависимости от одного из основных технологических параметров – значения теплового потока на единицу используемой массы катализатора. Выбор кольца Рашига за счет его развитой наружной поверхности и возможности активных химических реакций на внутренней поверхности данной частицы оказался наиболее рациональным;

– установлена количественная зависимость между продолжительностью стадий нагрева и охлаждения неподвижного каталитического слоя при регенеративном способе подвода теплоты. Полученные зависимости позволяют определять рациональное количество реакторов и режимы их работы для обеспечения непрерывного процесса паровой конверсии метана. В частности, при скорости дымовых газов 10 м/с и скорости смеси пара и метана 4 м/с рационально использование трех реакторов, два из которых будут работать в режиме нагрева неподвижной вставки, а один будет производить водород за счет реакции паровой конверсии метана.

Степень достоверности и апробация результатов диссертации.

Достоверность проведенных исследований подтверждается согласованностью численных и экспериментальных данных при заданных параметрах работы реактора. Среднее расхождение между численными данными и натурными экспериментами составляло менее 5,2%. Представленные выводы и результаты согласуются с уже имеющимися в литературе результатами и не противоречат им по общепризнанным зависимостям, в частности, по зависимости конверсии метана от времени пребывания реакционной смеси внутри каталитической вставки, влиянии температуры и давления в реакторе.

Результаты исследования представлены на международных конференциях, в том числе: «11th Conference on Propulsion Technologies for

Unmanned Aerial Vehicles» 2025 в Хайфе, Израиль; «Third Asian Conference on Thermal Sciences» 2024 в Шанхае, Китай; «7th International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency» 2025 в Липецке. Также результаты работы применяются в учебном процессе СамГТУ в двух учебных модулях. Разработанные в работе методики внедрены в расчетно-проектную практику предприятий ООО «Роско» и ООО «Котел Маркет».

На основе разработанных в диссертации методов исследования зарегистрированы 5 свидетельств о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Личный вклад соискателя. Автором диссертации самостоятельно определена цель; поставлены задачи исследования; проведен литературный обзор по имеющимся способам производства водорода и его методам интенсификации; написаны и отправлены в журнал основные публикации по теме диссертационной работы; создана численная модель реактора паровой конверсии метана; выполнено обобщение результатов, создание графического материала и написание основных выводов.

Автором лично получены основные результаты работы. Отдельные теоретические и практические аспекты работы были выполнены при непосредственном участии других ученых, которые указаны в списке соавторов в написанных по теме диссертации совместных статьях.

Публикации. Основные выводы и результаты, изложенные в работе, опубликованы в ведущих рецензируемых журналах, в том числе: 8 статей индексируются в международных базах цитирования Scopus, 6 статей входят в первый квартиль (Q1) и 2 статьи входят в третий квартиль (Q3), 4 статьи входят в перечень высокорейтинговых российских журналов, утвержденных ВАК РФ, из которых 2 по научной специальности 2.4.6 «Теоретическая и прикладная теплотехника», 4 работы опубликованы как материалы международных конференций.

Соответствие темы и содержания диссертации паспорту научной специальности. Тема и содержание диссертационной работы «Определение рациональных тепломассообменных параметров процесса паровой конверсии метана в каталитических реакторах для производства водорода» соответствует паспорту научной специальности 2.4.6. «Теоретическая и прикладная теплотехника» по следующим пунктам: п.3 «Процессы взаимодействия интенсивных потоков энергии с веществом; совместный перенос массы, импульса и энергии в бинарных и многокомпонентных смесях веществ, включая химически реагирующие смеси», п.5 «Научные основы и методы интенсификации процессов тепло- и массообмена и тепловой защиты. Процессы тепло- и массообмена в оборудовании, предназначенном для производства, преобразования, передачи и потребления теплоты» и п.6 «Научные основы повышения эффективности использования энергетических ресурсов в теплотехническом оборудовании и использующих теплоту системах и установках».

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает в себя 215 страниц машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 171 источников на 18 страницах, 4 приложений, 64 рисунков и 9 таблиц.

ГЛАВА 1 ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА. ПРОЦЕСС ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА КАК ОСНОВНОЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

1.1 Текущее состояние и перспективы развития водородной энергетики

В 2025 году мировой спрос на энергоресурсы стабильно растет. По прогнозам Международного энергетического агентства (МЭА), ежегодный прирост потребления электроэнергии составляет 3,3...4,0 % в год в течение ближайших 10 лет [1]. Рост потребления энергоресурсов обусловлен развитием экономики, ростом электрификации промышленности, транспорта, жилого сектора и увеличением количества центров обработки данных. Для генерации электроэнергии в настоящее время преимущественно используется углеводородное топливо. С ростом использования углеводородных топливно-энергетических ресурсов было обнаружено изменение климата на планете [2].

Научное сообщество и международные организации пришли к заключению, что основной причиной ускоренного глобального потепления являются антропогенные выбросы парниковых газов, преимущественно связанные со сжиганием ископаемых углеводородных энергоресурсов – угля, нефти и природного газа [3]. Проблема изменения климата требует радикального пересмотра структуры глобальной энергетики. В этом контексте переход от углеводородной энергетики к низкоуглеродным и возобновляемым источникам становится не просто желательным, а критически необходимым условием сохранения климатической стабильности планеты.

Межправительственная группа экспертов по изменению климата (IPCC) установила почти линейную взаимосвязь между совокупными антропогенными выбросами CO_2 и глобальным потеплением. По современным оценкам, каждые 1000 Гт CO_2 совокупных выбросов приводят к повышению глобальной температуры поверхности на 0,45 °C [4]. Это

соотношение, называемое переходной климатической реакцией на совокупные выбросы углекислого газа, подразумевает, что достижение чистого нуля антропогенных выбросов CO_2 является необходимым условием для стабилизации вызванного человеком повышения глобальной температуры.

Для достижения этой цели 12 декабря 2015 года на 21-й Конференции Сторон Рамочной конвенции ООН об изменении климата (COP21) в Париже было принято Парижское соглашение, которое вступило в силу 4 ноября 2016 года. Соглашение было принято 195 Сторонами РКИК ООН; по состоянию на август 2026 года его участниками являются 194 Стороны [5].

Российская Федерация ратифицировала Парижское соглашение 23 сентября 2019 года. В августе 2025 года Россия представила обновленный план, предусматривающий сокращение выбросов парниковых газов до 65...67 % относительно уровня 1990 года к 2035 году с учетом максимально возможной поглощающей способности лесов и при условии устойчивого социально-экономического развития.

Страны-участники при подписании Парижского соглашения взяли на себя следующие обязательства [6]:

- разработать национальные стратегии перехода на низкоуглеродную и безуглеродную экономику;
- наладить международный обмен "зелеными" технологиями;
- обеспечить финансовую поддержку развивающимся странам для решения климатических проблем.

Основными способами по снижению объемов парниковых газов в атмосферу являются [7]:

- запрет или существенное ограничение использования углеродного топлива с введением санкций для нарушителей;
- технологии улавливания и хранения углерода: сбор CO_2 при его выделении из труб электростанций и нефтекомбинатов, очистка, сжатие и закачка глубоко под землю;

- переход на возобновляемые источники энергии (ВИЭ): ветровая, солнечная, гидро- и биоэнергетика;
- расширение доли атомной энергетики как низкоуглеродного источника энергии;
- повышение энергоэффективности во всех секторах экономики;
- электрификация транспорта, теплосетей и промышленности на основе чистых источников энергии.

Согласно МЭА, переход на возобновляемые источники энергии позволит удержать стремительное глобальное потепление и повысить энергетическую безопасность в мире. По прогнозам МЭА выработка электроэнергии из углеродно-нейтральных источников энергии в течение следующих восьми лет должна быть удвоена для предотвращения самых негативных последствий изменения климата [8].

В 2024 году 80 % роста мирового производства электричества обеспечили ВИЭ и АЭС, и впервые их доля от общего объема производства достигла 40 %. В Евросоюзе доля солнечной и ветровой генерации впервые превысила совокупную долю угля и газа. В странах Европы впервые с начала индустриальной революции доля использования ископаемого топлива снизилась до уровня менее 70 % от общего энергопотребления [9].

По прогнозам, чтобы значительно сократить выбросы парниковых газов, необходимо электрифицировать такие области, как транспорт и теплосети, что означает рост потребления электричества на 150 % к середине столетия, и в основе этой всеобщей электрификации должны быть альтернативные источники энергии [10].

Инвестиции в «чистую» энергетику превышают 2 триллиона долларов в год – это уже вдвое больше глобальных вложений в новые поставки нефти, газа и угля [11].

Российская Федерация является одним из ключевых игроков на глобальном энергетическом рынке, обладая крупнейшими в мире запасами природного газа и значительными ресурсами нефти и угля [12, 13]. Структура

топливно-энергетического комплекса (ТЭК) и экспортных поставок страны исторически сложилась вокруг ископаемых видов топлива, что определяет как ее экономическую устойчивость, так и вызовы в контексте глобального перехода к новым энергетическим ресурсам.

По данным Министерства энергетики РФ и Центрального диспетчерского управления топливно-энергетического комплекса (ЦДУ ТЭК), основу генерации электроэнергии в России составляет природный газ. В 2022 году структура выработки электроэнергии выглядела следующим образом [14]:

- тепловые электростанции (ТЭС): 63,2% от общей выработки, из которых подавляющая часть работает на природном газе;
- гидроэнергетика (ГЭС): 19,2%;
- атомная энергетика (АЭС): 17,1%;
- возобновляемые источники энергии (ВИЭ, кроме крупных ГЭС): 0,6%.

Такой баланс подчеркивает высокую зависимость внутренней энергетики от углеводородов, прежде всего от природного газа, что связано с его доступностью и развитой инфраструктурой. Россия является одним из крупнейших экспортеров энергоресурсов [15]. До 2022 года значительная часть экспорта приходилась на страны ЕС.

По данным «Газпрома», в 2021 году (до резкого сокращения поставок) компания экспортировала в страны дальнего зарубежья 185,1 млрд куб. м природного газа [16].

Среди основных углеводородов в энергетической структуре Российской Федерации следует также отметить нефтепродукты. По данным Федеральной таможенной службы России и Росстата, экспорт сырой нефти в 2021 году составил около 230 млн тонн, а нефтепродуктов – около 150 млн тонн [17].

Эти данные иллюстрируют, что экономическая модель России критически завязана на экспорте углеводородов [18]. Однако глобальная тенденция к декарбонизации, провозглашенная в рамках Парижского

соглашения, и изменение геополитической конъюнктуры создают серьезные риски для долгосрочной устойчивости этой модели. Это заставляет Россию искать новые рынки сбыта и развивать направления, связанные с низкоуглеродной энергетикой, в том числе и водородную.

В соответствии с глобальными трендами в Российской Федерации были разработаны стратегические документы, определяющие вектор развития водородной энергетики. Ключевым из них является «Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации», утвержденная Правительством РФ в августе 2021 года [19]. Этот документ определяет цели, этапы и ключевые меры по становлению России в качестве одного из мировых лидеров по производству и экспорту водорода.

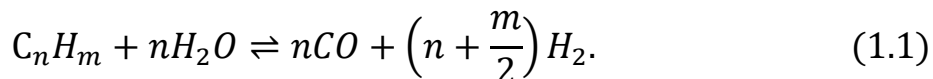
1.2 Основные способы промышленного производства водорода

1.2.1 Конверсия углеводородов при различных реакциях

Современные технологии производства водорода различаются по виду исходного сырья и способу организации процесса. Для крупнотоннажного производства водорода наибольшее значение имеют термохимические методы переработки углеродсодержащего сырья, при которых углеводороды и кислородсодержащие органические соединения превращаются в водородсодержащий синтез-газ. В качестве исходного сырья могут использоваться природный газ, легкие углеводороды, а также метанол, этанол и другие органические соединения [20].

В зависимости от используемого окислителя и способа подвода теплоты выделяют паровую конверсию, частичное окисление и автотермическую конверсию. Паровая конверсия основана на взаимодействии сырья с водяным паром, частичное окисление протекает с участием кислорода, а автотермическая конверсия сочетает эндотермические реакции реформинга с

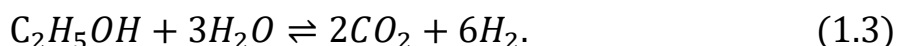
экзотермическими реакциями окисления. Наряду с метаном перспективным сырьем для производства водорода считаются метанол, этанол, этан и пропан [21]. Особый интерес представляет биоэтанол, который может быть получен из возобновляемого растительного сырья. Обобщенное уравнение паровой конверсии углеводорода имеет вид:



Далее для получения водорода проводится реакция конверсии водяного газа:

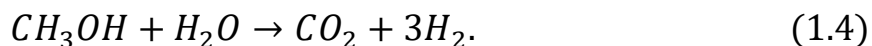


Одна из перспективных реакций для получения водорода – это реакция конверсии этанола [22]. Этанол является сырьем для производства водорода, так как может быть получен из биомассы и является возобновляемым источником углерода. Температура процесса варьируется в пределах 400...700 °С с использованием никелевого катализатора или катализатора из благородных металлов. Основная реакция паровой конверсии этанола:



Среди исследований по реакциям конверсии этанола можно выделить поиск материалов для катализатора. Авторами [23] исследовано влияние состава катализаторов на конверсию этанола и выход водорода. В работе показано, что добавление оксидов CeO_2 и ZnO к Al_2O_3 повышает активность катализатора и увеличивает селективность по водороду. Было установлено, что повышение температуры и отношения пар/этанол приводит к увеличению выхода водорода. В другой статье [24] авторами рассмотрены механизмы реакции, термодинамика и катализаторы процесса. В статье показано, что основными проблемами процесса являются образование углеродных отложений и деактивация катализаторов.

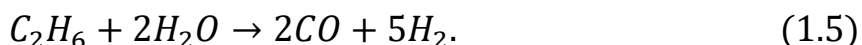
Метанол также является удобным сырьем для получения водорода, так как имеет высокое отношение водорода к углероду и легко испаряется [25]. Процесс протекает при относительно низких температурах (200...300 °С), что является преимуществом по сравнению с паровой конверсией этанола. Основная реакция конверсии метанола имеет вид:



Для повышения эффективности процесса ученые рассматривают различные катализаторы, реакторы и способы очистки водорода. В статьях отмечается, что эффективность процесса сильно зависит от выбора катализатора, который определяет конверсию метанола, селективность по водороду и образование побочных продуктов, таких как CO [26, 27].

Современные исследования направлены на совершенствование катализаторов типа $Cu/ZnO/Al_2O_3$, снижение содержания CO в продуктах реакции, разработку микроканальных реакторов, совершенствование систем очистки водорода и интеграцию метанольных реформеров с топливными элементами [28].

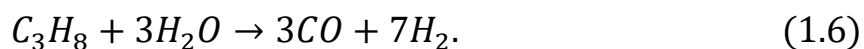
Этан является вторым по содержанию углеводородным компонентом природного газа после метана и может рассматриваться в качестве сырья для производства водорода. Паровая конверсия этана представляет собой эндотермический высокотемпературный процесс, осуществляемый преимущественно в присутствии никелевых катализаторов. В современных исследованиях мембранных каталитических реакторов рассматривается диапазон температур 700...1000 К [29]. Основная реакция паровой конверсии этана записывается в виде:



В исследованиях зачастую сравнивают конверсию этана с другими углеводородными топливами. Авторы в статье [30] исследовали конверсию различных углеводородов, включая этан и пропан, на родиевом катализаторе.

Было показано, что этан и пропан конвертируются при более низких температурах, чем метан, что связано с более слабой $C-C$ и $C-H$ связью. В другом исследовании [31] показано, что при паровой конверсии этана первичное взаимодействие этана с водяным паром приводит к образованию монооксида углерода и водорода. Одновременно могут протекать побочные реакции гидрогенолиза с образованием метана. Полученный CO далее взаимодействует с водяным паром в реакции конверсии водяного газа, что обеспечивает дополнительное образование водорода и CO_2 . Паровая конверсия этана рассматривается как один из способов переработки легких компонентов природного и попутного нефтяного газа.

Паровая конверсия пропана является важным процессом для переработки сжиженного нефтяного газа и попутных газов [32]. Температура процесса варьируется в районе $550...750\text{ }^{\circ}C$ и зависит от режимных параметров реактора. Основная реакция конверсии пропана записывается как:



Для ученых представляет интерес повышение эффективности процесса конверсии за счет применяемого катализатора. В статье [33] авторы исследовали влияние типа металла и носителя катализатора на активность в реакции конверсии пропана. Было показано, что активность катализаторов возрастает в следующей последовательности: $Re < Pt < Ru < Ir < Rh$. В другой работе [34] авторами была исследована конверсия пропана и сжиженного газа на различных катализаторах. Результаты показали, что Ru - и Rh -катализаторы обладают высокой активностью и устойчивостью к образованию углерода на их поверхности. Этот фактор является важным, так как углерод на поверхности катализатора снижает его активность и, как следствие, скорость реакции.

Также авторы исследуют влияние режимных параметров на получение продуктов реакции конверсии пропана. Авторы [35] провели

термодинамический анализ паровой и окислительной конверсии пропана, который показал оптимальные температуры 550...650 °С для минимизации образования углерода.

Основываясь на данных в таблице 1.1 можно сделать вывод, что для крупнотоннажного производства наиболее рационален метан благодаря технологической зрелости и максимальному выходу H_2 по массе сухого сырья. Метанол предпочтителен для низкотемпературных компактных установок, а этанол – при приоритете возобновляемого происхождения сырья. Этан и пропан характеризуются высоким потенциальным выходом H_2 и представляют интерес для переработки природного, попутного и сжиженного газа, но требуют дальнейшего совершенствования катализаторов, устойчивых к спеканию и коксованию.

Помимо конверсии этанола, пропанола, этана и пропана также имеют место и реакции конверсии других углеводородных топлив. В качестве теплоты, необходимой для проведения реакций, также можно использовать тепло отходящих дымовых газов. В статье [36] проводилось сравнение условий конверсии различных топлив. В работе рассматривался сравнительный анализ термохимической утилизации тепла отходящих газов с использованием реакции паровой конверсии жидких биотоплив, включая метанол, этанол, *n*-бутанол и глицерол. Основной целью исследования являлась оценка эффективности использования тепла отходящих газов для проведения эндотермических реакций паровой конверсии и получения водорода.

Авторы провели термодинамический анализ равновесного состава продуктов в зависимости от температуры и показали, что температура, необходимая для достижения высокой степени конверсии топлива, существенно зависит от химического состава топлива. Метанол имеет наименьшую температуру начала конверсии, затем следуют этанол, *n*-бутанол и глицерол. Это связано с увеличением числа углеродных связей и общей термической устойчивости молекул топлива.

Таблица 1.1 – Сравнение основных параметров реакций конверсии углеводородного топлива

Сырье	Типичный диапазон температур, °С	Стехиометрические показатели			Основные преимущества
		H_2O /сырье, моль/моль	H_2 , моль/моль сырья	H_2 , кг/кг сырья	
Метан	700...1000	2	4	0,503	Наибольший теоретический выход H_2 по массе сырья среди сравниваемых топлив; отработанная крупнотоннажная технология; доступное сырье
Метанол	200...300	1	3	0,189	Низкая температура процесса; удобство хранения и дозирования; возможность компактных реформеров для топливных элементов
Этанол	400...700	3	6	0,263	Возможность использования возобновляемого сырья; развитая логистика жидкого топлива; высокий молярный выход H_2
Этан	450...750	4	7	0,469	Высокий теоретический выход H_2 по массе; возможность глубокой переработки фракций природного и попутного газа
Пропан	500...750	6	10	0,457	Максимальный молярный выход H_2 на 1 моль сырья; развитая инфраструктура; перспективность для децентрализованного производства

Показано, что реакции паровой конверсии спиртов являются эффективным способом термохимической утилизации тепла, так как позволяют преобразовывать тепловую энергию в химическую энергию синтез-газа (H_2 и CO). Из рисунка 1.1 видно, что наиболее эффективными с точки зрения низкотемпературной конверсии являются метанол и этанол, тогда как *n*-бутанол и глицерол требуют более высоких температур и могут рассматриваться как дополнительные виды топлива для процессов термохимической регенерации тепла.

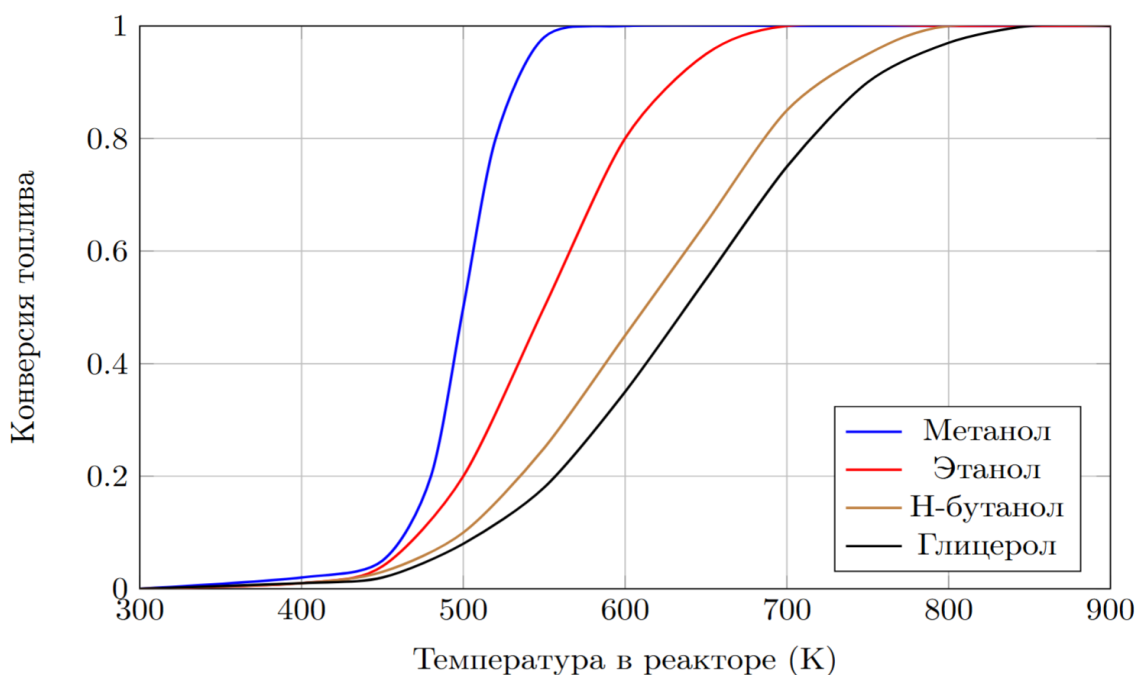


Рисунок 1.1 – Зависимость конверсии топлива от температуры в реакторе для различных видов топлива [36, с. 4178]

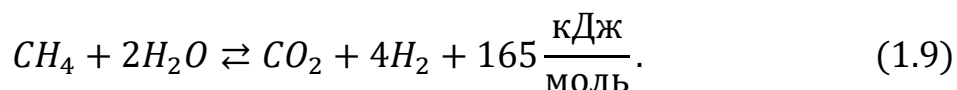
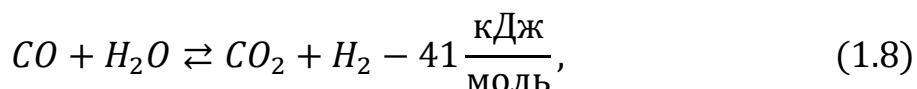
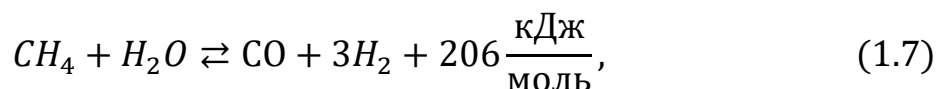
Таким образом, помимо паровой конверсии метана, важными процессами получения водорода являются конверсия метанола, этанола, этана и пропана. Конверсия спиртов протекает при более низких температурах и рассматривается как перспективный способ получения водорода из возобновляемого сырья. Конверсия легких углеводородов (этана и пропана) применяется при переработке природного газа и сжиженных углеводородных газов. Основные научные исследования в данной области направлены на разработку новых катализаторов, повышение выхода водорода и предотвращение образования углеродных отложений на поверхности катализатора.

1.2.2 Конверсия метана

Основным промышленным способом производства водорода в настоящее время остается паровая конверсия природного газа, что

обусловлено доступностью сырья, развитостью газовой инфраструктуры и сравнительно низкой себестоимостью процесса [37]. В 2023 году почти две трети мирового водорода производилось из природного газа без применения технологий улавливания CO_2 , а около 20 % – путем газификации угля. Основными способами конверсии метана являются паровая конверсия, частичное окисление и автотермический реформинг [38]. Эти процессы различаются количеством потребляемой теплоты, способом подвода теплоты и соотношением H_2/CO в получаемом синтез-газе.

Паровая конверсия метана представляет собой высокотемпературный каталитический процесс, обычно осуществляемый при температуре 700...900 °C [39]. В промышленных реакторах преимущественно используются никелевые катализаторы, которые характеризуются сравнительно низкой стоимостью и высокой активностью, но подвержены дезактивации вследствие образования углеродных отложений и спекания [40]. Основными химическими превращениями являются реакция паровой конверсии метана, реакция конверсии водяного газа и суммарная реакция образования диоксида углерода и водорода:

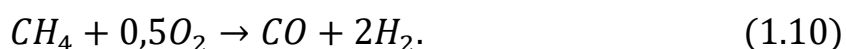


Паровая конверсия требует подвода тепла извне, поэтому в промышленности используются трубчатые печи с катализатором в трубчатых реакторах [41]. Исследования в области паровой конверсии направлены на разработку новых катализаторов, уменьшение образования углерода на поверхности катализатора, повышение тепломассообмена и внедрение мембранных реакторов. Например, в статье [42] авторами рассматриваются

современные никелевые и биметаллические катализаторы, а также новые технологии реформинга, включая мембранные и реакторы с сорбционно-каталитической конверсией метана. В другой статье [38] авторы анализировали режимные условия процесса: соотношение пар/метану, типы реакторов и методы повышения эффективности процесса. Авторы сделали вывод о том, что ключевыми параметрами процесса являются температура, давление, состав катализатора и режим подвода теплоты к реактору

Паровая конверсия остается основной технологией промышленного производства водорода благодаря высокой степени превращения метана, высокой селективности по водороду и хорошо отработанной промышленной технологии [43].

Частичное окисление метана представляет собой процесс неполного окисления метана кислородом. Основная реакция процесса записывается в виде:



Данная реакция является экзотермической, поэтому процесс не требует внешнего подвода теплоты. Температура некаталитического процесса составляет 1100...1500 °С [44]. Частичное окисление может протекать как в гомогенной фазе без катализатора, так и на катализаторах.

Основным преимуществом частичного окисления является высокая скорость процесса и компактность оборудования [45]. К основному недостатку технологии можно отнести то, что на крупнотоннажных установках для получения концентрированного синтез-газа обычно используют технический кислород, производство которого связано со значительными капитальными и эксплуатационными затратами на установку разделения воздуха. Использование воздуха позволяет отказаться от производства чистого кислорода, однако приводит к разбавлению синтез-газа азотом.

Частичное окисление широко применяется при переработке тяжелых углеводородов, нефтяных остатков и в процессах получения синтез-газа для производства жидких топлив [46]. Исследования показывают, что данный процесс особенно эффективен при интеграции с газификацией и процессами получения синтез-газа [47].

В статье [48] рассматриваются катализаторы, механизмы реакций и влияние параметров процесса на выход водорода. Авторы отмечают, что автотермическая конверсия является перспективной альтернативой паровой конверсии благодаря более низкому энергопотреблению и возможности интеграции с технологиями улавливания CO_2 . Также применение автотермической конверсии активно исследуется в мембранных и микроканальных реакторах, что позволяет значительно улучшить тепломассообмен и увеличить выход водорода.

Паровая конверсия метана характеризуется наибольшим выходом водорода, но требует подвода тепла и имеет сложную печную часть установки. Частичное окисление является более быстрым процессом и не требует внешнего нагрева, однако производит меньше водорода и нуждается в подаче кислорода [49]. Автотермическая конверсия занимает промежуточное положение, сочетая преимущества обоих методов и обеспечивая тепловую самодостаточность процесса в реакторе [50].

Наиболее распространенной технологией является паровая конверсия метана, которая обеспечивает максимальный выход водорода и широко используется в промышленности [51]. Частичное окисление метана применяется в процессах получения синтез-газа и при переработке тяжелых углеводородов. Автотермический реформинг является перспективной технологией, сочетающей преимущества паровой конверсии и частичного окисления и позволяющей реализовать процесс без внешнего подвода теплоты [50, 52]. Таким образом, конверсия метана остается основным методом промышленного производства водорода.

1.3 Влияние характеристик реактора и катализатора на эффективность паровой конверсии метана

1.3.1 Влияние формы реактора на основные характеристики процесса паровой конверсии метана

Следующим важным этапом анализа процесса является изучение влияния конструкции и формы реактора на эффективность протекания паровой конверсии метана. Геометрия реактора, способ подвода тепла, структура каталитического слоя и гидродинамика потока существенно влияют на распределение температуры, веществ, степень конверсии метана, количество водорода на выходе, образование побочных продуктов и энергетическую эффективность процесса [53]. На данный момент значительное количество исследований сосредоточено на разработке реакторов различной формы и конструкции с целью интенсификации тепломассообмена и повышения эффективности процесса [54, 55].

Традиционно паровая конверсия метана осуществляется в трубчатых реакторах, размещенных в печах с внешним подводом теплоты [56]. Такие реакторы представляют собой вертикальные трубы, заполненные катализатором, через которые проходит смесь метана и водяного пара. Тепло к реакционной зоне подводится через стенки труб за счет сжигания топлива в печи. Однако трубчатые реакторы имеют ряд ограничений, связанных с теплопередачей через стенку трубы и возможностью возникновения температурных градиентов по радиусу и длине реактора [57].

В статье [58] исследовано влияние диаметра трубчатого реактора и величины теплового потока через стенку на степень конверсии метана. Было показано, что при увеличении диаметра труб ухудшается теплопередача к центральной части каталитического слоя, что приводит к снижению температуры в центре реактора и уменьшению степени конверсии метана.

Таким образом, увеличение диаметра реактора не всегда приводит к увеличению производительности, поскольку ограничивающим фактором становится тепломассоперенос.

В другом исследовании [59] рассматривалось влияние длины реактора и высоты каталитического слоя на степень превращения метана. Авторы показали, что увеличение длины реактора приводит к увеличению степени конверсии, однако после определенной длины эффект становится незначительным, так как реакция приближается к равновесию. При этом слишком длинные реакторы приводят к увеличению гидравлического сопротивления и энергетических затрат на прокачку газа.

Одними из важных параметров, определяющих эффективность трубчатого реактора, являются отношение длины реактора к его диаметру, время пребывания реакционной смеси, площадь теплообмена и гидродинамические характеристики каталитического слоя [60]. Увеличение длины реактора при прочих равных условиях способствует повышению степени конверсии метана вследствие увеличения времени пребывания смеси и поверхности подвода теплоты.

Однако чрезмерное увеличение длины каталитического слоя приводит к росту гидравлического сопротивления, а эффективность теплопереноса дополнительно ограничивается радиальными температурными градиентами [61]. Поэтому геометрические характеристики трубчатого реактора должны выбираться с учетом компромисса между интенсивностью химического превращения, теплообменом и потерями давления.

В последние годы активно исследуются реакторы с псевдоожиженным слоем катализатора [62, 63]. В таких реакторах катализатор находится во взвешенном состоянии, что обеспечивает интенсивное перемешивание, высокий коэффициент теплообмена и более равномерное распределение температуры по объему реактора. Это позволяет уменьшить температурные градиенты и снизить вероятность локального перегрева катализатора.

В статье [64] показано, что реакторы с псевдоожиженным слоем обеспечивают более равномерное температурное поле по сравнению с трубчатыми реакторами, а также более высокие коэффициенты тепло- и массообмена. Это приводит к увеличению степени конверсии метана и снижению образования углеродных отложений на поверхности катализатора. Однако такие реакторы имеют более сложную конструкцию.

Другим перспективным типом реакторов являются микроканальные реакторы, которые представляют собой систему узких каналов малого диаметра [65]. Благодаря малым размерам каналов достигается очень высокая интенсивность теплопередачи и массопереноса. Такие реакторы особенно эффективны для эндотермических реакций, к которым относится паровая конверсия метана [66].

В статье [67] показано, что микроканальные реакторы позволяют значительно увеличить плотность теплового потока и снизить температурные градиенты внутри реактора. Это приводит к увеличению скорости реакции и уменьшению размеров реактора при той же производительности. Авторы отмечают, что микроканальные реакторы являются перспективными для компактных установок производства водорода и топливных элементов.

Также большое внимание уделяется мембранным реакторам, в которых одновременно протекает реакция паровой конверсии метана и происходит селективное удаление водорода через мембрану [68]. Удаление водорода смещает химическое равновесие реакции в сторону образования продуктов, что позволяет увеличить степень конверсии метана при более низких температурах [69].

В статье [70] авторы использовали мембранный реактор, который позволил увеличить степень конверсии метана по сравнению с традиционным трубчатым реактором, а также уменьшить размеры установки. Однако такие реакторы требуют использования дорогостоящих палладиевых мембран и имеют проблемы с долговечностью мембранных материалов.

Кроме того, важным направлением исследований являются реакторы со структурированными каталитическими вставками, например, в виде сот или пенными структурами [71]. Такие каталитические вставки обеспечивают меньшее гидравлическое сопротивление по сравнению с насыпным слоем и в некоторых случаях более высокую эффективность теплопередачи.

Авторы статьи [72] установили, что использование структурированной каталитической вставки позволяет уменьшить перепад давления в реакторе и улучшить распределение температуры по объему реактора. Это приводит к повышению эффективности процесса и снижению энергозатрат на прокачку газа.

В таблице 1.2 приведено сравнение различных типов реакторов для паровой конверсии метана.

Таким образом, форма и конструкция реактора оказывают существенное влияние на тепломассообменные характеристики процесса паровой конверсии метана. Трубчатые реакторы остаются основным промышленным оборудованием, однако современные исследования направлены на разработку микроканальных, мембранных и реакторов с псевдоожиженным слоем, обеспечивающих более высокую интенсивность теплопередачи и массопереноса. Улучшение тепломассообмена позволяет повысить степень конверсии метана, увеличить выход водорода, снизить образование углеродных отложений и уменьшить размеры реакторов.

Следует отметить, что влияние формы реактора на характеристики процесса тесно связано со свойствами катализатора, поскольку структура каталитического слоя, размер частиц, теплопроводность и активность катализатора определяют скорость реакции и распределение температуры внутри реактора [75]. Поэтому следующим важным этапом анализа процесса паровой конверсии метана является рассмотрение влияния состава катализатора на протекание реакций паровой конверсии метана.

Таблица 1.2 – Сравнение теплообменных характеристик разных типов реакторов для паровой конверсии метана

Тип реактора	Характерный температурный диапазон, °С	Количественная характеристика теплообмена
Трубчатый реактор с неподвижным насыпным слоем	700...900	Коэффициент теплоотдачи от внутренней стенки трубы к каталитическому слою для промышленной трубы диаметром 0,126 м составляет $h = 769 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ при расчетной температуре слоя 900 °С и давлении 30 бар [73].
Реактор с псевдооживленным слоем	550...800	Для пузырькового псевдооживленного слоя при сорбционно-усиленной ПКМ коэффициент теплоотдачи между газом и частицами Ni-катализатора составляет $h = 100...600 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ и возрастает с увеличением относительной скорости газа и частиц [63].
Микроканальный реактор	600...900	Для микроканальных реакторов с характерным размером каналов менее 1 мм коэффициенты теплоотдачи равны $h = 10\,000...35\,000 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$, что на один-два порядка превышает характерные значения для традиционных реакторов [53].
Мембранный реактор	400...550	Для Pd-мембранного реактора при 500 °С расчетный общий коэффициент теплопередачи изменялся от $U = 281$ до 226 Вт/(м ² ·К) по длине реактора. Основной эффект достигается не столько увеличением коэффициента теплоотдачи, сколько непрерывным удалением H ₂ и смещением химического равновесия [59].
Реактор со структурированной вставкой	700...900	Для структурированных вставок на основе высокотеплопроводной медной пены коэффициент теплоотдачи у стенки составлял $h = 812...1088 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ [74].

1.3.2 Влияние состава катализатора на реакции паровой конверсии метана

После рассмотрения влияния формы и конструкции реактора на основные характеристики процесса паровой конверсии метана необходимо перейти к анализу свойств каталитического слоя. Если геометрия реактора определяет гидродинамику потока и теплопередачу, то состав катализатора

определяет скорость химических реакций, устойчивость процесса, образование побочных продуктов и срок службы каталитического слоя [76, 77]. Поэтому характеристики катализатора являются одним из ключевых факторов эффективности процесса паровой конверсии метана.

Наиболее широко используемыми катализаторами для паровой конверсии метана являются никелевые катализаторы на различных оксидных носителях. Их широкое применение обусловлено высокой каталитической активностью никеля в реакциях разложения и конверсии метана, а также относительно низкой стоимостью по сравнению с благородными металлами [78]. В обзорной статье [79] отмечается, что никелевые катализаторы обеспечивают высокую активность в реакции паровой конверсии метана и остаются основными промышленными катализаторами благодаря хорошему соотношению активности и стоимости. Однако основными проблемами никелевых катализаторов являются спекание частиц металла при высоких температурах и образование углеродных отложений, приводящих к деактивации катализатора.

Состав катализатора определяется не только активным металлом, но и носителем, а также различными добавками, которые влияют на дисперсию металла, теплопроводность, кислотно-основные свойства поверхности катализатора и устойчивость к образованию углерода. В исследовании [80] показано влияние различных носителей, таких как SiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 , на активность никелевых катализаторов. Было показано, что катализаторы на основе циркония обладают более высокой активностью при низких температурах по сравнению с катализаторами на основе алюминия и кремнезема. Это объясняется взаимодействием никеля с носителем и наличием поверхностных гидроксильных групп, участвующих в механизме реакции паровой конверсии.

Одним из основных направлений для повышения эффективности работы катализаторов является включение различных оксидов металла в состав носителя, например, таких как: CeO_2 , La_2O_3 , MgO и CaO . Эти добавки

изменяют кислотно-основные свойства поверхности, повышают устойчивость к образованию углеродных отложений и улучшают распределение никеля по поверхности носителя. В статье [81] авторами показано, что добавление CeO_2 и La_2O_3 к носителю Al_2O_3 приводит к увеличению активности катализатора и повышению устойчивости к образованию кокса. Это связано с повышением подвижности кислорода на поверхности катализатора, что способствует окислению углеродных отложений. Также важным фактором является дисперсия активного металла на поверхности носителя. Чем выше дисперсия никеля, тем больше активная поверхность и выше скорость реакции паровой конверсии метана. Однако слишком высокая дисперсия может привести к нестабильности частиц и их спеканию при высоких температурах [82]. Поэтому подбор состава катализатора должен обеспечивать баланс между высокой активностью и стабильностью.

В статье [83] авторы исследовали влияние добавок карбида кремния и алюмината кальция к составу носителя на образование углерода на поверхности и дисперсию никеля. Было показано, что добавление SiC увеличивает теплопроводность катализатора и улучшает распределение температуры внутри каталитического слоя, а добавление алюмината кальция Ca_x значительно снизило скорость образования кокса. В результате наблюдалось повышение стабильности катализатора и увеличение выхода водорода.

Добавление щелочных металлов также способно изменять характеристики катализаторов. Такие добавки изменяют стабильность работы поверхности катализатора, а также изменяют кинетику химических реакций. В работе [84] изучено добавление калия к катализатору $Ni/CeO_2-Al_2O_3$, что привело к увеличению стабильности катализатора и улучшению соотношения H_2/CO в синтез-газе. Также было установлено, что состав катализатора улучшил кинетические параметры реакции за счет уменьшения энергии активации.

Помимо традиционных дешевых никелевых катализаторов, которые широко применяются в промышленности, также исследуются катализаторы на основе благородных металлов, таких как *Rh*, *Ru* и *Pt* [85]. Они обладают более высокой активностью и устойчивостью к образованию кокса, однако их высокая стоимость ограничивает промышленное применение. Поэтому чаще всего благородные металлы используются в качестве примесей для никелевых катализаторов.

Таким образом, состав катализатора влияет на следующие основные характеристики процесса паровой конверсии метана:

- скорость реакции паровой конверсии метана;
- степень конверсии метана;
- выход водорода;
- соотношение H_2/CO в продуктах реакции;
- устойчивость катализатора к деактивации;
- образование углеродных отложений;
- теплопроводность каталитического слоя;
- кинетические параметры реакции.

В целом можно сделать вывод, что состав катализатора оказывает определяющее влияние на кинетику реакции паровой конверсии метана, параметры поверхности катализатора и выход водорода. Оптимальный катализатор должен обладать высокой активностью, устойчивостью к образованию углеродных отложений, высокой теплопроводностью и стабильностью при высоких температурах [85]. Обычно такие свойства достигаются использованием никелевых катализаторов на модифицированных оксидных носителях с применением добавок.

Следует отметить, что помимо химического состава катализатора, важную роль играют также физические характеристики каталитических частиц, такие как их форма, размер, пористость и структура поверхности, которые определяют гидродинамику потока, сопротивление слоя и интенсивность тепломассообмена [86, 87]. Поэтому следующим этапом

анализа процесса паровой конверсии метана является рассмотрение влияния диаметра частиц катализатора на основные характеристики процесса.

1.3.3 Влияние диаметра частиц катализатора на массообмен внутри пористой частицы катализатора

На характеристики реакции паровой конверсии метана помимо состава катализатора также сильное влияние оказывают геометрические параметры частиц. Форма и диаметр частиц катализатора оказывают значительное влияние на гидродинамику слоя, теплопередачу, процессы массопереноса и, как следствие, на наблюдаемую скорость реакции, степень конверсии метана и выход водорода [88]. В промышленных реакторах паровой конверсии метана катализатор обычно используется в виде частиц различной формы – сфер, цилиндров, колец Рашига, многоканальных цилиндров и трехлопастных частиц.

Одним из ключевых факторов, определяющих влияние размера частиц на скорость реакции, является внутридиффузионное сопротивление [89]. В пористых каталитических частицах реакция протекает не только на внешней поверхности, но и внутри пор. Реагенты проникают внутрь частицы за счет диффузии, где происходит реакция, а продукты реакции также за счет диффузии перемещаются обратно в свободный поток между частицами. При увеличении диаметра частицы газу необходимо преодолевать большее расстояние путем диффузии, что приводит к снижению концентрации реагентов внутри частицы и уменьшению наблюдаемой скорости реакции.

В статье [90] исследовано влияние диаметра сферических каталитических частиц на внутридиффузионное сопротивление при паровой конверсии метана. В работе введен коэффициент эффективности, который показывает, насколько изменяется скорость реакции при изменении диаметра частицы. Коэффициент эффективности частицы катализатора уменьшается с

увеличением диаметра частиц, что связано с усилением внутридиффузионных ограничений. При увеличении диаметра частиц и температуры степень диффузионных ограничений возрастает, что приводит к снижению наблюдаемой скорости реакции по сравнению с истинной скоростью.

Различие между истинной и наблюдаемой скоростью реакции является важным понятием в гетерогенном катализе. Истинная скорость реакции определяется предельной скоростью, наблюдаемую при заданных термодинамических параметрах химических реакций. Наблюдаемая или реальная скорость реакции определяется с учетом внешней и внутренней диффузии и обычно меньше истинной скорости. Связь между истинной и наблюдаемой скоростью реакции может быть выражена через коэффициент эффективности катализатора:

$$r_{real} = \mu \cdot r_{real}, \quad (1.11)$$

где μ – коэффициент эффективности, учитывающий внутридиффузионные ограничения. При очень малых размерах частиц (около 0,15 мм) $\mu \approx 1$, а наблюдаемая скорость реакции практически равна истинной. При увеличении диаметра частиц μ уменьшается, а наблюдаемая скорость реакции существенно снижается.

В исследовании [91] отмечается, что для получения истинных кинетических параметров необходимо использовать катализатор малого размера, чтобы исключить влияние внутридиффузионных ограничений. Для оценки наличия диффузионных ограничений используются критерий Вайса–Пратера, модуль Тиле и коэффициент эффективности. Если диффузионные ограничения значительны, наблюдаемая скорость реакции будет существенно ниже истинной.

Процессы тепломассообмена и химической реакции внутри пористой частицы катализатора с диффузионными ограничениями оказывают существенное влияние на распределение температур, концентраций компонентов и скоростей реакций внутри каталитического слоя реактора

паровой конверсии метана. Поэтому при численном моделировании процесса необходимо учитывать перенос тепла и массы не только в газовой фазе, но и внутри пористой структуры катализатора. Для решения подобных задач широко используется метод детального моделирования частиц катализатора, позволяющий геометрически разрешать отдельные частицы и непосредственно учитывать локальные процессы тепло- и массопереноса между газовой фазой и катализатором [92].

В работе [93] проведено численное исследование распределения температуры, концентраций компонентов и скоростей реакций в трубчатом реакторе с неподвижным слоем, состоящем из 807 сферических каталитических частиц. Частицы катализатора рассматривались как отдельные твердые области, а процессы внутрипорового переноса тепла и массы моделировались с помощью пользовательских скалярных уравнений. Полученные результаты выявили значительные различия локальных температур, концентраций компонентов и скоростей реакции между отдельными частицами и на поверхности одной и той же частицы. Это показывает существенное влияние локальных тепломассообменных процессов на характеристики каталитического слоя в целом.

В работе [94] проводилось сравнение локальных характеристик течения, теплопередачи и массопереноса для частиц различной формы. Авторы установили, что основная часть химической реакции протекает в тонкой приповерхностной области катализатора. Показано, что изменение локальной структуры течения существенно влияет на распределение температуры, концентраций компонентов и скорости реакции вблизи поверхности частиц.

Во многих численных исследованиях процесса паровой конверсии метана используются кинетические модели типа Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW). К числу наиболее распространенных относятся модели химической кинетики, предложенные в работах [95, 96], а также в статье [97]. Эти модели продолжают широко применяться при расчете реакторов паровой конверсии метана; сравнительные исследования

показывают применимость как модели Xu–Froment, так и модели Hou–Hughes для прогнозирования параметров реактора [98].

Следует отметить, что в работах [95, 97] исходные кинетические зависимости были получены для условий истинной кинетики, когда используются очень мелкие частицы катализатора диаметром порядка 0,17...0,25 мкм. При таких размерах частиц внутридиффузионные ограничения практически отсутствуют, а скорость процесса определяется только химической кинетикой реакции на поверхности катализатора. При увеличении диаметра каталитических частиц внутридиффузионные ограничения возрастают, вследствие чего коэффициент эффективности катализатора и наблюдаемая скорость реакции снижаются [90].

Таким образом, процессы диффузии являются важным фактором при моделировании паровой конверсии метана, особенно для промышленных реакторов, в которых размеры каталитических частиц существенно превышают размеры частиц, используемых при экспериментальном определении истинной химической кинетики [90].

Для численного моделирования процесса паровой конверсии метана используются различные модели диффузии. Например, авторы [99] при численном исследовании различных конфигураций каталитического слоя использовали постоянный коэффициент диффузии для всех компонентов смеси. Рассматриваемый в работе слой катализатора имел высокую плотность, что указывает на использование очень мелких частиц катализатора. В таких условиях внутридиффузионные ограничения практически отсутствуют, а реакция протекает в области истинной кинетики.

В промышленности размеры частиц катализатора обычно превышают 0,15 мм, поэтому внутридиффузионные ограничения становятся существенными. В статье [100] разработали трехмерную численную модель реактора паровой конверсии метана, заполненного сферическими частицами катализатора диаметром 25,4 мкм. Авторы учитывали процессы тепломассопереноса внутри частиц катализатора. Для описания диффузии

компонентов вне частиц использовали авторы использовали модель Льюиса. Внутри пористой структуры катализатора учитывались как объемная диффузия, так и диффузия Кнудсена.

В работе [101] исследовали влияние внутридиффузионных ограничений в реакторе паровой конверсии метана с абсорбцией CO_2 . При оценке коэффициента эффективности катализатора авторы пользовались законом Фика. Диффузия внутри каталитической частицы рассчитывалась на основе бинарных коэффициентов диффузии, определяемых по модели Фуллера и соавторов [102]. Однако в данной модели не учитывалась диффузия Кнудсена, которая может играть важную роль при малых диаметрах пор.

Сравнение существующих моделей диффузии позволяет выбрать модель, обеспечивающую разумный компромисс между точностью расчета и вычислительными затратами. В статье [103] выполнено сравнение четырех моделей диффузии: модели Максвелла–Стефана, модели пылевого газа (Dusty Gas Model), кинетической теории и аппроксимации Босанкета для процессов паровой конверсии метана и синтеза метанола. Авторы установили, что результаты кинетической теории отличаются от модели Максвелла–Стефана лишь на несколько процентов. При этом отмечалось, что часть отклонений может быть связана с численными ошибками, возникающими вследствие высоких температурных и концентрационных градиентов. Следует отметить, что исследования проводились при температуре около 800 К, что ниже типичных температур, используемых при промышленной производстве водорода путем паровой конверсии метана.

Таким образом, в научной литературе применяются различные подходы к описанию массопереноса внутри пор каталитической частицы при паровой конверсии метана, и выбор модели может оказывать заметное влияние на прогнозируемые характеристики процесса. В целом можно выделить четыре основных механизма диффузии, применяемых при численном моделировании данного процесса: использование постоянного коэффициента диффузии,

модель на основе числа Льюиса, модель кинетической теории и аппроксимацию Босанкета.

Следовательно, исследование процессов внутрипористого переноса массы и тепла является важной задачей при моделировании реакторов паровой конверсии метана. Размер частиц катализатора, структура пористой среды и выбор модели диффузии оказывают существенное влияние на наблюдаемую скорость реакции, степень конверсии метана и распределение температуры внутри реактора. Учет внутридиффузионных ограничений особенно важен для промышленных реакторов, где используются частицы катализатора большого диаметра и наблюдаются значительные градиенты температуры и концентраций компонентов.

1.4 Тепломассообменные характеристики внутри реактора с неподвижной вставкой

1.4.1 Влияние технологических параметров при равновесных реакциях

Таким образом, проведенный анализ показывает, что характеристики каталитического слоя, форма и размер частиц катализатора, а также процессы внутрипорового массопереноса оказывают существенное влияние на наблюдаемую скорость реакции паровой конверсии метана и распределение температуры внутри реактора. Однако эффективность процесса определяется не только геометрическими и структурными характеристиками каталитического слоя, но и внешними технологическими параметрами. При термодинамическом рассмотрении ключевыми параметрами являются температура, давление и соотношение водяного пара к метану, определяющие равновесную степень конверсии и состав продуктов. В реальном реакторе дополнительное значение приобретает время пребывания реакционной смеси, характеризующее степень приближения системы к равновесию. Например, в

экспериментальной работе [105] для промышленного *Ni*-катализатора установлено, что конверсия метана становится близкой к равновесной при приведенном времени пребывания около $5 \text{ кг}_{\text{кат}} \cdot \text{с} / \text{моль}_{\text{CH}_4}$.

Анализ влияния технологических параметров на эффективность процесса целесообразно проводить с помощью термодинамического моделирования, позволяющего определить предельные значения степени превращения и состава продуктов реакции без учета кинетических, гидродинамических и внутридиффузионных ограничений. Одним из наиболее значимых параметров является температура процесса.

Повышение температуры способствует смещению равновесия эндотермической реакции паровой конверсии в сторону образования продуктов. В работе [106] проведено термодинамическое моделирование ПКМ в диапазоне 773...1273 К, при давлениях 1...10 бар. Для исходной смеси, содержащей 1 моль CH_4 и 2 моль H_2O , при давлении 1 бар увеличение температуры с 700 до 1033 К сопровождалось уменьшением равновесного количества метана с 0,809 до 0,035 моль и увеличением количества водорода с 0,754 до 3,153 моль. При 1200 К остаточное количество CH_4 составляло всего 0,001 моль, а выход H_2 достигал 3,183 моль на 1 моль исходного CH_4 . Таким образом, особенно значительное увеличение равновесной конверсии наблюдается при переходе от низко- и среднетемпературной области к температурам, характерным для промышленной ПКМ.

Другим важным технологическим параметром является давление. Согласно принципу Ле Шателье, поскольку паровая конверсия метана сопровождается увеличением числа молей газообразных компонентов, повышение давления смещает равновесие в сторону исходных веществ. Количественно данный эффект продемонстрирован в работе [107]: при 1000 К увеличение давления с 1 до 5 бар привело к уменьшению равновесной молярной доли H_2 с 63,42 до 61,44 % и одновременному увеличению остаточной доли CH_4 с 0,92 до 1,48 %. При 1100 К и 1 бар остаточная доля метана составляла только 0,08 %.

При существенно более высоких давлениях аналогичная закономерность получена в исследовании [108]. Авторами исследован широкий диапазон температур 400...1200 °С, давлений 2...7 МПа и отношений H_2O/CH_4 (β) 2...10. При $\beta = 6$ и температурах 700...950 °С увеличение давления на каждый 1 МПа свыше 3 МПа уменьшало равновесную конверсию CH_4 примерно на 1...3 %, при этом выход H_2 снижался приблизительно на 0,10 моль/моль CH_4 . Отрицательное влияние давления может в определенной степени компенсироваться повышением температуры и увеличением подачи водяного пара.

Значительное влияние на характеристики процесса оказывает отношение водяного пара к метану. Увеличение содержания водяного пара способствует смещению равновесия реакции в сторону образования водорода и уменьшению вероятности образования углеродных отложений. Однако чрезмерное увеличение отношения пар/метан приводит к росту энергетических затрат на нагрев и испарение воды.

Влияние отношения пар/метан на коксообразование также подтверждено экспериментально. В работе [105] исследовали промышленный Ni -катализатор при 600 и 800 °С и отношениях H_2O/CH_4 равном 0,5; 1; 2. При 600 °С увеличение данного отношения с 1 до 2 уменьшало скорость накопления углерода с 1,02 до 0,21 г/ч, то есть почти в 5 раз. При 800 °С скорость коксообразования при таком же изменении состава уменьшалась с 0,29 до 0,12 г/ч. Максимальная дезактивация по конверсии наблюдалась при H_2O/CH_4 равном 0,5, тогда как при отношениях 1...2 снижение конверсии было существенно меньше.

Помимо традиционной схемы паровой конверсии метана, в современных исследованиях активно рассматриваются схемы с термохимической рекуперацией теплоты. В таких системах часть тепловой энергии, выделяемой при сгорании топлива или других процессах, используется для протекания эндотермических реакций конверсии метана. Это позволяет повысить общий КПД энергетической системы [110].

В статье [109] при помощи термодинамического анализа рассматривалась система термохимической рекуперации, в которой теплота выхлопных газов газотурбинной установки использовалась для паровой конверсии метана. Авторы показали, что использование термохимической рекуперации позволяет повысить энергетическую эффективность установки и увеличить выход водорода. Определены: оптимальный диапазон давления в ректоре – от 5 до 10 бар, значение температуры 1000 К и соотношение пар/метан равный 2.

Следует отметить, что влияние технологических параметров взаимосвязано. Например, увеличение температуры может компенсировать отрицательное влияние повышенного давления на степень конверсии метана. Аналогично повышение отношения пар/метан позволяет уменьшить вероятность образования кокса при более низких температурах.

Технологические параметры оказывают определяющее влияние на равновесные характеристики процесса паровой конверсии метана. Повышение температуры способствует увеличению степени конверсии метана и выхода водорода, тогда как повышение давления приводит к смещению равновесия в сторону исходных реагентов.

Увеличение отношения водяного пара к метану позволяет уменьшить вероятность образования углеродных отложений и повысить выход водорода, однако сопровождается ростом энергозатрат. Использование схем термохимической рекуперации позволяет повысить энергетическую эффективность процесса и снизить потребность во внешнем подводе теплоты.

Следует отметить, что рассмотренные закономерности относятся преимущественно к равновесным моделям, в которых не учитываются реальные геометрические параметры реактора, локальные температурные градиенты, гидродинамика потока и внутридиффузионные ограничения [111]. В реальных промышленных реакторах влияние технологических параметров существенно усложняется вследствие неравномерности распределения температуры и концентраций компонентов по объему реактора. Поэтому

следующим этапом исследования является анализ работ, посвященных влиянию технологических параметров при расчете реальной геометрии реактора методами экспериментальных исследований и численного моделирования на конверсию метана, выход водорода и другие характеристики процесса.

1.4.2 Влияние технологических параметров при неравновесных реакциях

Реальные реакторы паровой конверсии метана работают в условиях, существенно отличающихся от термодинамического равновесия. В этом случае состав продуктов реакции определяется не только положением химического равновесия, но и скоростью протекания химических реакций, интенсивностью тепло- и массообмена, временем пребывания газовой смеси в реакционной зоне и распределением температуры внутри реактора. Поэтому в традиционных реакторах без селективного удаления продуктов фактическая степень превращения при конечном времени пребывания, как правило, не достигает равновесного значения, рассчитанного для соответствующих локальных температуры, давления и состава смеси [111].

Разница между равновесной и фактической конверсией особенно заметна при сравнительно низких температурах, высоких объемных скоростях газа и недостаточной интенсивности подвода теплоты. В этих условиях одновременно уменьшаются скорость химических реакций и время контакта реагентов с катализатором, вследствие чего система не успевает приблизиться к равновесному состоянию.

Данное обстоятельство подтверждается современными исследованиями, в которых проводится экспериментальное изучение или численное моделирование процессов паровой конверсии метана. В работе [112] исследовалась работа электрически нагреваемого микрореактора при

температуре около 900 °С, объемной скорости газа 71000 ч⁻¹ и отношении пар/метан, равном двум. Несмотря на высокую температуру процесса и интенсивный подвод теплоты, авторы отмечают, что достигаемая конверсия варьировалась в пределах 82...98 % и определяется одновременно кинетикой реакции и временем пребывания смеси в микроканалах, а не только равновесными ограничениями. Существенное влияние оказывает высокая объемная скорость потока, сокращающая время контакта реагентов с катализатором. Также при длительной работе реактора (170 часов) происходит деградация катализатора, которая снизила конверсию метана на 12,6 %.

Другим примером является работа [113], посвященная двумерному численному моделированию мембранного реактора. Авторы исследовали влияние температуры реакции (600...1000 К), объемной скорости газа и расхода продувочного газа на конверсию метана и поток водорода через мембрану. Повышение температуры до 1000 К обеспечивало конверсию метана около 99,9 %, тогда как увеличение объемного расхода приводило к уменьшению конверсии и выхода водорода вследствие сокращения времени пребывания реагентов. При этом даже в оптимальных условиях фактическая конверсия остается ниже предельной равновесной величины вследствие кинетических ограничений и конечной скорости массопереноса.

Температура остается одним из наиболее значимых параметров и в неравновесных условиях. Ее повышение не только изменяет положение равновесия эндотермической реакции ПКМ, но и увеличивает скорость химического превращения. Экспериментально это подтверждено Зольгадри и соавторами [114], исследовавшими три промышленных Ni/Al_2O_3 -катализатора в диапазоне 550...700 °С, $\beta=1,5...2,1$. При 700 °С наиболее эффективный из исследованных катализаторов обеспечивал конверсию CH_4 72,59 % и выход H_2 78,60 %. Таким образом, даже при одинаковой природе активного металла изменение температурно-режимных параметров существенно влияет на фактически достигаемую производительность процесса.

При этом в реальном реакторе важна не только максимальная температура, но и характер распределения теплового потока. В статье [115] проведено численное исследование влияния поверхностного теплового потока $73...108 \text{ кВт/м}^2$, длины реакционной трубы $1...16 \text{ м}$, отношения реагентов $\beta = 1,4...4$ и массового расхода $0,22...0,38 \text{ кг/с}$. Для совместного анализа параметров авторы дополнительно построили модель, точность прогнозирования которой превышала 99 %. Работа показывает, что тепловой режим, расход реагентов, длина реакционной зоны и содержание пара должны оптимизироваться совместно, поскольку изменение одного параметра меняет температурное поле и локальные скорости реакций.

Соотношение водяного пара и метана оказывает существенное влияние на выход водорода и в лабораторных исследованиях. Увеличение количества пара способствует ускорению реакции паровой конверсии, уменьшает вероятность образования кокса и улучшает условия работы катализатора. Однако эффект оказывается менее выраженным по сравнению с равновесными расчетами, поскольку скорость процесса начинает определяться кинетикой реакции и внутренними диффузионными ограничениями [114].

Давление также оказывает комплексное влияние на характеристики реального реактора. Помимо непосредственного термодинамического воздействия на равновесие реакции, рассмотренного ранее [108], изменение давления приводит к изменению плотности газовой смеси, скоростей переноса компонентов и времени пребывания. Поэтому в кинетических и CFD-моделях влияние давления зависит от геометрии реактора, расхода смеси и характеристик каталитического слоя. Эксперименты с электрически нагреваемым микрореактором [112], проведенные при различных температурах, расходах, давлениях и отношениях пар/метан, также показывают необходимость совместного рассмотрения этих факторов.

Особый интерес представляют исследования, посвященные электрифицированным реакторам паровой конверсии. Использование электрического нагрева позволяет значительно уменьшить температурные

градиенты внутри реактора и обеспечить более равномерный подвод теплоты непосредственно к реакционной зоне [116]. Благодаря этому удастся приблизить реальные характеристики процесса к равновесным значениям, однако полностью устранить кинетические ограничения невозможно даже при интенсивном нагреве.

В последние годы активно развиваются детальные кинетические модели процесса. В работе [117] предложен подробный поверхностный механизм реакции на никелевом катализаторе. Авторы показали, что скорость образования водорода определяется совокупностью большого числа элементарных стадий, каждая из которых имеет собственную температурную зависимость. В результате изменение температуры влияет не только на общую скорость процесса, но и на распределение промежуточных адсорбированных соединений на поверхности катализатора, что невозможно учесть в рамках равновесного анализа.

В промышленных реакторах дополнительным фактором является масштаб аппарата и пространственная неравномерность подвода теплоты. В работе [118] CFD-модель промышленного трубчатого реактора была использована для одновременной оптимизации теплового потока, размеров трубы, массового расхода и отношения пар/метан. При выбранных значениях теплового потока 95 кВт/м^2 , длины трубы 11 м, диаметра трубы 0,172 м, $\beta = 1,6$ и расхода 0,34 кг/с расчетное производство водорода оказалось примерно на 20 % выше исходных данных промышленной установки. Это наглядно показывает, что производительность реального реактора определяется совместным влиянием химической кинетики, геометрии реактора, гидродинамики потока и особенностями теплопереноса.

Таким образом, влияние технологических параметров в реальных реакторах необходимо рассматривать комплексно. Например, увеличение температуры может компенсировать снижение времени пребывания реагентов при высокой объемной скорости газа, а увеличение отношения пар/метан позволяет уменьшить скорость образования кокса при сохранении высокой

активности катализатора. Вместе с тем чрезмерное увеличение расхода газа, даже при высокой температуре, приводит к уменьшению времени контакта смеси с катализатором и снижению конверсии метана относительно равновесного значения. Именно поэтому при одинаковых температуре, давлении и отношении водяного пара к метану фактическая степень конверсии метана в лабораторных и промышленных реакторах практически всегда оказывается ниже предельной равновесной величины.

Полученные результаты показывают, что дальнейшее повышение эффективности процесса нельзя рассматривать исключительно с позиций термодинамики или равновесной химической кинетики. Существенными ограничивающими факторами становятся организация подвода теплоты, гидродинамика потока и процессы массопереноса, определяющие локальные температуры, концентрации компонентов и скорости химических реакций. Поэтому следующим этапом исследования является анализ современных работ, в которых паровая конверсия метана рассматривается методами численного моделирования с детальным разрешением температурных полей, гидродинамики и процессов сопряженного тепло- и массопереноса.

1.4.3 Закономерности в процессе тепломассообмена

Рассмотренные выше исследования показывают, что при работе реального реактора эффективность процесса паровой конверсии метана определяется не только химической кинетикой и термодинамическими ограничениями, но и особенностями процессов тепло- и массопереноса. Даже при одинаковых технологических параметрах изменение интенсивности подвода теплоты, распределения температуры или характера течения газовой смеси приводит к существенному изменению степени конверсии метана и выхода водорода. По этой причине в последние годы значительное внимание уделяется численному моделированию тепломассообменных процессов,

позволяющему исследовать локальные характеристики реактора, недоступные при проведении экспериментов [119].

Современные численные модели позволяют одновременно учитывать гидродинамику потока, перенос теплоты и массы, химическую кинетику, теплопроводность каталитического слоя и процессы внутрислоевого диффузии. Такой подход делает возможным анализ влияния как конструктивных особенностей реактора, так и различных способов подвода теплоты на эффективность процесса. За последние пять лет опубликовано значительное количество исследований, посвященных оптимизации теплового режима реакторов паровой конверсии метана [120].

В работе [121] проведено численное исследование процессов паровой конверсии метана в трубчатом реакторе с неподвижным каталитическим слоем, дополненным высокотеплопроводными металлическими структурами. Внедрение металлической структуры существенно изменяет не только теплопередачу, но и гидродинамику каталитического слоя [122, 123, 124]. Для комбинированной конструкции температура газовой смеси увеличивалась на 23 К, а общий коэффициент теплопередачи – на 28,59 % по сравнению с традиционным насыпным слоем. Одновременно энергетические потери, связанные с движением потока через реактор, уменьшались на 35,13 %.

В статье [112] исследована работа микрореактора с использованием электрического нагрева. Численное моделирование показало, что непосредственный подвод теплоты к реакционной зоне значительно уменьшает радиальные температурные градиенты по сравнению с традиционным внешним нагревом. Более равномерное распределение температуры позволило повысить локальные скорости реакции и увеличить степень конверсии метана до 98 % при высокой объемной скорости газовой смеси.

Большое внимание вопросам распределения температуры уделено в работе [113]. Авторы работы провели численное исследование мембранного реактора паровой конверсии метана и показали, что увеличение температуры

стенки реактора приводит к росту конверсии метана, однако одновременно усиливаются температурные градиенты вдоль каталитического слоя. Было установлено, что распределение температуры оказывает значительное влияние на выход водорода.

Исследованию локальных процессов тепломассообмена посвящена статья [125] в которой авторы использовали численное моделирование с детальным расчетом отдельных частиц катализатора. Полученные результаты показали наличие значительных локальных неоднородностей температуры и концентраций между соседними частицами. Было установлено, что максимальная скорость реакции наблюдается только в тонкой приповерхностной области катализатора, тогда как центральная часть крупных частиц практически не участвует в процессе вследствие внутридиффузионных ограничений.

Особое направление современных исследований связано с разработкой альтернативных способов подвода теплоты. Подробный обзор представлен в статье [126]. Авторы сравнили традиционный внешний нагрев, джоулев нагрев, индукционный нагрев и микроволновый нагрев. Показано, что электрические методы нагрева позволяют значительно уменьшить температурные градиенты внутри реактора, повысить равномерность нагрева каталитического слоя и увеличить энергетическую эффективность процесса. При этом наиболее перспективным признан джоулев нагрев, обеспечивающий непосредственное преобразование электрической энергии в теплоту внутри реакционной системы.

Аналогичные выводы получены в работе [127], где проведенное численное исследование показало, что индукционный нагрев обеспечивает более равномерное температурное поле по сравнению с традиционным печным нагревом. Благодаря уменьшению радиальных температурных градиентов увеличивается объем каталитического слоя, находящегося в области высокой температуры, что сопровождалось повышением энергетической эффективности до 80 %.

В современных исследованиях также рассматривается возможность использования структурированных каталитических элементов с повышенной теплопроводностью. В статье [128] показано, что применение структурированных катализаторов с высокой теплопроводностью материала позволяет снизить температурную неоднородность внутри реактора и увеличить равномерность протекания химических реакций по длине каталитического слоя.

Анализ современных исследований показывает, что численное моделирование является наиболее эффективным инструментом исследования процессов тепломассообмена в реакторах паровой конверсии метана. Большинство работ последних лет свидетельствует, что определяющим фактором эффективности процесса является не величина подводимой теплоты сама по себе, а ее пространственное распределение внутри реактора. Локальные температурные градиенты, особенности гидродинамики потока и внутридиффузионные ограничения существенно влияют на скорость реакции, степень конверсии метана и выход водорода. Наиболее перспективными направлениями развития считаются использование электрических способов нагрева, структурированных катализаторов и детальных CFD-моделей, позволяющих учитывать сопряженные процессы переноса импульса, теплоты, массы и химического взаимодействия.

Несмотря на значительное количество исследований, практически все рассмотренные работы посвящены анализу стационарных режимов работы реакторов. Между тем развитие энергетических систем, использующих возобновляемые источники энергии, требует создания реакторов, способных эффективно функционировать при переменных тепловых нагрузках. Это обусловило появление исследований, посвященных изучению нестационарных режимов работы реакторов паровой конверсии метана. Также появился интерес к изучению работы реакторов с регенеративным принципом подвода теплоты, в которых аккумулирование и последующая передача

тепловой энергии позволяют повысить эффективность процесса при переменных режимах эксплуатации.

1.4.4 Исследования, посвященные анализу работы реактора в нестационарном режиме

Реакторы паровой конверсии метана все чаще рассматриваются не как установки, функционирующие при постоянных технологических параметрах, а как элементы динамических энерготехнологических комплексов, в которых температура, расход реагентов и интенсивность подвода теплоты непрерывно изменяются. В этих условиях особую актуальность приобретают исследования процессов тепломассообмена при нестационарной работе реактора, а также разработка регенеративных способов подвода теплоты, позволяющих использовать накопленную тепловую энергию для протекания эндотермических реакций без постоянного внешнего нагрева.

Большинство современных исследований сосредоточено на анализе динамических характеристик традиционных реакторов при изменении технологических параметров [129]. Также интерес представляют процессы тепломассообмена в реакторах с предварительно нагретой насадкой, в которых происходит регенеративный принцип подвода теплоты [130, 131]. Еще одно направление связано с разработкой новых способов циклического нагрева реакторов, включая электрический, индукционный и микроволновый нагрев [132]. Несмотря на различие конструктивных решений, все эти исследования объединяет стремление повысить энергетическую эффективность процесса за счет более рационального использования теплоты.

Работа [129] посвящена численному моделированию динамического режима реактора паровой конверсии. Авторы разработали двумерную нестационарную CFD-модель и исследовали работу реактора при параметрах температуры 700...1000 К, давления 5...20 бар и $\beta = 2...5$. При давлении 10 бар

и $\beta = 3$ повышение температуры с 700 до 1000 К увеличивало установившуюся конверсию CH_4 примерно с 15 до 76 %. После изменения режима состав газа на выходе выходил на новое установившееся состояние за 120...300 с, причем сначала быстро нагревалась пристеночная область, а затем значительно медленнее прогревалась центральная часть каталитического слоя.

В статье [133] использовали двумерное нестационарное моделирование для исследования паровой конверсии метана с адсорбцией CO_2 в трубчатом реакторе с неподвижным слоем Ni/Al_2O_3 -катализатора и сорбента из CaO . В первой половине цикла зона интенсивной реакции находилась вблизи нагреваемой стенки и постепенно перемещалась к центральной части слоя. Максимальная скорость сорбции CO_2 при этом более чем в два раза превышала скорости реакций паровой конверсии и водяного газа. Полученные результаты показывают, что при нестационарной работе положение зон максимальной температуры и скорости реакции существенно изменяется во времени и определяется совместным действием химических реакций, теплопереноса и сорбции CO_2 .

Нестационарный процесс в промышленном реакторе паровой конверсии метана смоделирован в статье [134] для определения закономерности изменения степени превращения метана. Расчеты показали выраженную задержку между изменением температуры стенки и последующим изменением состава газовой смеси внутри каталитического слоя. В течение первых 40 с после начала переходного процесса увеличение содержания H_2 наблюдалось преимущественно в пристенной области, тогда как заметный рост молярной доли H_2 в основной массе слоя начинался лишь примерно через 100 с. Полученные результаты подтверждают, что переходные характеристики промышленного реактора в значительной степени определяются скоростью распространения теплоты от стенки в объем каталитического слоя.

Нестационарное моделирование реактора паровой конверсии метана с нагревом концентрированным солнечным излучением было проведено в работе [135]. Основное внимание авторами уделялось изменению

распределения температуры и состава смеси во времени. Температура смеси и производство H_2 плавно возрастали до достижения равновесных значений через 250 с.

Близкие выводы получены в обзорной работе [42]. Авторы отмечают, что развитие новых технологий паровой конверсии постепенно смещается от совершенствования отдельных катализаторов к созданию принципиально новых реакторных систем, способных эффективно функционировать при изменяющихся условиях эксплуатации. Особое внимание уделяется реакторам с регенерацией теплоты, электрическому нагреву, химическим циклам и комбинированным схемам аккумулирования тепловой энергии. Согласно приведенному анализу, именно возможность эффективной работы в нестационарном режиме рассматривается как одно из основных требований к перспективным промышленным реакторам следующего поколения.

Необходимость перехода к новым реакторным схемам подтверждается также обзорной статьей [136]. В данной работе выполнено сравнение современных конструкций реакторов, включая микроканальные, мембранные, сорбционно-каталитические и со структурированным каталитическим слоем. Авторы отмечают, что большинство существующих исследований ориентировано на стационарные режимы работы, тогда как вопросы динамического управления тепловыми потоками и исследования переходных процессов остаются значительно менее изученными. В обзоре подчеркивается, что дальнейшее развитие технологии паровой конверсии невозможно без комплексного исследования процессов тепломассообмена в условиях изменяющихся режимов эксплуатации, поскольку именно они определяют скорость достижения нового стационарного состояния, величину температурных градиентов и эффективность использования подводимой энергии.

Динамический режим работы реактора с электрическим подводом теплоты исследован в работе [137] на примере работы лабораторной установки. Работа реактора продемонстрирована при давлениях 5...20 бар и

температурах 750...1000 °С. Переход из режима ожидания к рабочему режиму, включая нагрев от 630 до 900 °С, занимал около 2,6 ч, а максимальная скорость изменения температуры достигала 330 °С/ч. Энергетическая эффективность лабораторной установки составляла 72...80 %. По расчетам авторов, при масштабировании электрического реактора до мощности от 1 МВт эффективность работы может достигать 99 %. Полученные результаты подтверждают возможность быстрого регулирования теплового режима реактора паровой конверсии метана с электрическим подводом теплоты и возможности его использования с подводом электричества от переменных источников выработки электрической энергии.

Несмотря на разнообразие рассматриваемых конструкций, анализ современных публикаций позволяет выделить несколько общих закономерностей. Во-первых, практически все авторы приходят к выводу, что применение нестационарных режимов работы позволяет более эффективно использовать подводимую теплоту по сравнению с традиционными стационарными реакторами. Во-вторых, ключевым фактором становится не максимальная температура каталитического слоя, а характер ее изменения во времени. Именно скорость охлаждения слоя после окончания стадии нагрева определяет продолжительность эффективной работы реактора и величину средней конверсии метана за цикл. В-третьих, эффективность регенеративных схем во многом определяется интенсивностью процессов теплопередачи между теплоаккумулирующей насадкой, катализатором и газовой смесью. Поэтому оптимизация подобных систем требует одновременного анализа теплопереноса, массопереноса, химической кинетики и гидродинамики.

Вместе с тем анализ современной литературы показывает, что существующие исследования имеют ряд существенных ограничений. Большинство работ посвящено либо исследованию отдельных стадий рабочего цикла, либо анализу конкретных способов подвода теплоты. В ряде исследований используются упрощенные модели с псевдогомогенным каталитическим слоем, не учитывающие влияние диффузии внутри пор

катализатора и локальных температурных неоднородностей. Кроме того, значительная часть публикаций рассматривает процессы при фиксированной геометрии реактора и ограниченном диапазоне технологических параметров, что затрудняет перенос полученных результатов на промышленные установки. Существующие исследования в основном ориентированы на анализ отдельных аспектов процесса и не позволяют в полной мере оценить взаимосвязь между геометрией реактора, характеристиками каталитического слоя, механизмами тепломассопереноса и динамикой химических реакций. Недостаточно изученным остается влияние формы каталитических частиц, механизма диффузии внутри пористых частиц и способа подведения теплоты на эффективность работы реакторов при их работе в нестационарном режиме.

Целью данной работы являлась разработка комплексной математической модели процесса паровой конверсии метана в реакторе с различными способами подвода теплоты, позволяющую учитывать сопряженные процессы гидродинамики, тепло- и массопереноса, химической кинетики и внутрипоровой диффузии в стационарных и нестационарных режимах работы в широком диапазоне технологических параметров работы реактора. На основе разработанной модели установлены закономерности влияния формы и размеров каталитических частиц, механизма диффузии, а также технологических параметров процесса на распределение температуры, конверсию метана, выход водорода и энергетическую эффективность реактора. Решение указанных задач позволит расширить существующие представления о закономерностях тепломассопереноса в теплопотребляющих установках и сформировать научно обоснованные рекомендации по повышению эффективности их работы, что полностью согласуется с стратегией научно-технического развития, утвержденной президентом Российской Федерации от 28 февраля 2024 года, а также направлениям исследований по научной специальности 2.4.6. Теоретическая и прикладная теплотехника.

1.5 Выводы по первой главе

1. Выполнен анализ современного состояния водородной энергетики, который показал, что водород рассматривается как один из перспективных энергоносителей, способствующих снижению углеродоемкости промышленности и повышению эффективности использования энергетических ресурсов. Среди существующих способов крупнотоннажного производства водорода паровая конверсия метана остается наиболее распространенной промышленной технологией. Вместе с тем проведение эндотермических реакций требует значительных затрат теплоты, что определяет необходимость совершенствования теплотехнического оборудования и методов выбора рациональных параметров его работы.

2. Установлено, что характеристики процесса паровой конверсии метана определяются совместным влиянием конструкции реактора, состава и геометрии каталитических частиц, технологических параметров, гидродинамики потока, интенсивности подвода теплоты и процессов массопереноса внутри пористой структуры. Трубчатые реакторы остаются основным типом промышленного оборудования, однако перспективными направлениями интенсификации процесса являются применение микроканальных, мембранных и структурированных реакторов, а также аппаратов с псевдоожиженным слоем.

3. Показано, что повышение температуры и времени пребывания реакционной смеси способствует увеличению конверсии метана и количества производимого водорода. Увеличение давления приводит к смещению равновесия в сторону исходных компонентов, тогда как повышение отношения водяного пара к метану снижает вероятность образования углеродных отложений, но сопровождается дополнительными энергетическими затратами на нагрев и испарение воды.

4. Установлено, что размер, форма и пористая структура каталитических частиц оказывают существенное влияние на наблюдаемую скорость реакции. При увеличении размера частиц возрастают внутридиффузионные ограничения и уменьшается степень использования внутреннего объема катализатора. Поэтому моделирование промышленного реактора рационально с использованием корректного описания процесса массопереноса внутри пористой каталитической среды.

5. Анализ отечественных и зарубежных исследований выявил недостаточно изученные вопросы, связанные с количественной оценкой влияния модели массопереноса, формы каталитических частиц и способа подвода теплоты на процессы тепло- и массообмена и эффективность производства водорода. Отдельного исследования требуют нестационарные процессы нагрева и охлаждения каталитического слоя при регенеративном способе подвода теплоты. Выявленные научные проблемы послужили основой для формулирования цели и задач диссертационной работы.

ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

2.1 Теоретические основы компьютерного моделирования процессов паровой конверсии метана

Проведенный анализ литературных источников показал, что повышение эффективности процесса паровой конверсии метана связано не только с совершенствованием конструкций реакторов, состава катализаторов и способов подвода теплоты, но и с углубленным изучением процессов тепломассообмена, определяющих интенсивность химических превращений. Экспериментальные исследования позволяют получить интегральные характеристики процесса, такие как конверсия метана, выход водорода, температурные профили и перепад давления. Однако большинство локальных процессов, происходящих внутри каталитического слоя, практически недоступно для непосредственного измерения. К ним относятся:

- распределение полей температуры внутри отдельных частиц катализатора;
- локальные концентрации реагентов и продуктов реакции;
- интенсивность диффузии внутри пор катализатора;
- локальное распределение скоростей газа;
- локальные скорости химических реакций.

В связи с этим компьютерное моделирование в настоящее время является одним из основных инструментов исследования процессов паровой конверсии метана, позволяющим получить детальное представление о механизмах тепло- и массопереноса и установить закономерности их влияния на эффективность реактора [138].

Использование вычислительных методов обладает рядом преимуществ по сравнению с исключительно экспериментальным подходом. Прежде всего

численное моделирование позволяет исследовать широкий диапазон технических и технологических параметров без необходимости изготовления опытных образцов и проведения дорогостоящих испытаний. Кроме того, современные вычислительные модели позволяют анализировать процессы, происходящие в условиях высоких температур и давлений, при которых проведение экспериментальных исследований связано со значительными техническими трудностями. Немаловажным преимуществом является возможность получения полной пространственно-временной картины распределения температуры, концентраций компонентов и скорости течения по всему объему реактора, что невозможно обеспечить даже при использовании современных диагностических методов.

Развитие вычислительной техники и методов вычислительной гидродинамики (Computational Fluid Dynamics, CFD) существенно расширило возможности моделирования химико-технологических процессов. Современные CFD-пакеты позволяют одновременно решать уравнения сохранения массы, импульса, энергии и химических компонентов с учетом сложной геометрии реактора, свойств пористой среды и кинетики химических реакций. В результате становится возможным проведение комплексного анализа процессов гидродинамики, теплопередачи и массопереноса, определяющих эффективность работы реактора паровой конверсии метана [139].

Компьютерное моделирование используется практически на всех этапах разработки реакторов паровой конверсии метана. На стадии проектирования расчеты позволяют оценить влияние размеров реактора, схемы подвода теплоты и расположения каталитического слоя на эффективность процесса. При оптимизации конструкции моделирование применяется для выбора оптимального диаметра реакционной трубы, высоты слоя катализатора, формы внутренних элементов и режима подачи реагентов [140]. На стадии эксплуатации математические модели используются для анализа влияния

изменения технологических параметров, оценки аварийных режимов и разработки систем автоматического управления [141].

Следует отметить, что особенности процесса паровой конверсии метана предъявляют значительно более высокие требования к математической модели по сравнению со многими другими химическими процессами. Реакция протекает при высоких температурах, сопровождается интенсивным поглощением теплоты, включает несколько взаимосвязанных химических реакций и характеризуется выраженными диффузионными ограничениями внутри каталитических частиц. Поэтому математическая модель должна учитывать не только химическую кинетику, но и процессы переноса теплоты и массы как в свободном потоке газа, так и внутри пористой структуры катализатора. Игнорирование хотя бы одного из перечисленных процессов может привести к существенным ошибкам при расчете температурного режима, степени конверсии метана и выхода водорода.

Достоверность результатов компьютерного моделирования во многом определяется правильным выбором математических моделей, описывающих отдельные физические процессы. Помимо выбора модели турбулентности, химической кинетики и теплообмена, особое значение имеет описание процессов диффузионного переноса внутри пористой структуры катализатора. Для расчета коэффициента диффузии в литературе предложено несколько различных подходов, основанных на использовании постоянного коэффициента диффузии, числа Льюиса, кинетической теории газов, приближения Бозанкета, модели Максвелла–Стефана и других методов [142]. Каждый из перечисленных подходов основан на различных физических предположениях и обладает собственной областью применимости. При этом выбор модели диффузии непосредственно влияет на расчет локальных концентраций компонентов, эффективности катализатора и конечной степени конверсии метана [143].

Одним из наиболее важных элементов математической модели реактора паровой конверсии метана является описание процессов массопереноса

внутри каталитических частиц. Именно выбор модели диффузии определяет точность расчета концентрационных полей, локальных скоростей химических реакций и эффективности использования катализатора. В связи с этим следующим этапом настоящего исследования является анализ различных моделей массообмена, применяемых при компьютерном моделировании процессов паровой конверсии метана, и оценка их влияния на результаты численного расчета.

2.2 Методология построения CFD-модели

Численное моделирование процесса паровой конверсии метана проводилось для классического трубчатого реактора, заполненного никелевым катализатором на носителе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Реактор состоит из четырех функциональных зон: входной зоны, инертной пористой зоны, каталитической зоны и выходной зоны, как показано на рисунке 2.1.

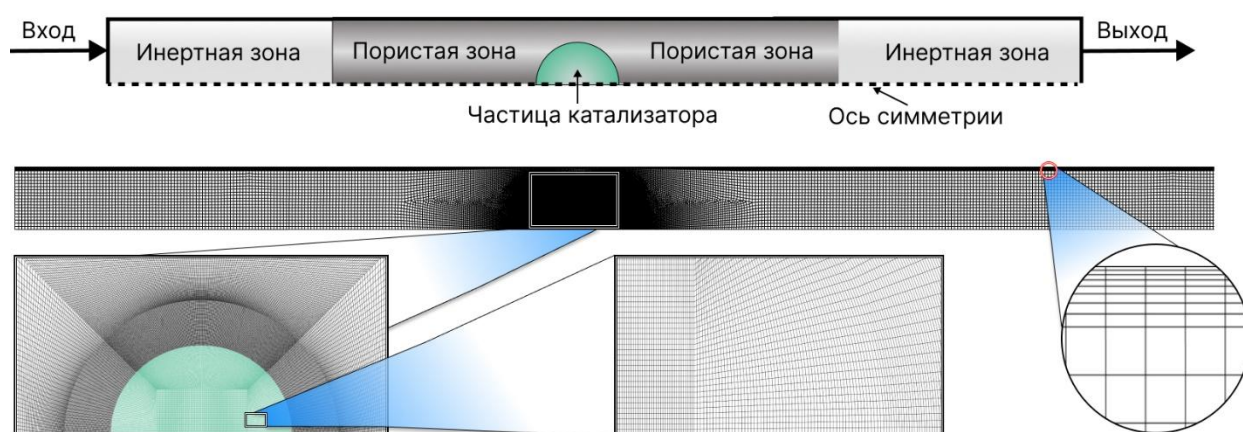


Рисунок 2.1 – Расчетная геометрия модели и сетка

Входная и выходная зоны представляют собой пустые участки трубки, предназначенные соответственно для развития потока и диссипации вихревых

структур. Зона, заполненная инертными частицами катализатора, обеспечивает условия во внутри реакционной зоны, близкие к изотермическим. В центре зоны нагрева размещена пористая частица катализатора, как показано на рисунке 2.1.

Катализатор содержит 15 % оксида никеля на носителе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что соответствует широко применяемому в промышленности типу катализатора, физико-химические свойства которого подробно описаны в научной литературе. Количество частиц в реальном процессе значительно больше, чем то, которое использовалось для данного исследования. Текущая геометрия была выбрана исходя из удобства исследования процесса массообмена и экономии времени на проведение расчета. Реактор представляет собой цилиндрическую трубу с диаметром $D = 20$ мм, длина каждой инертной зоны составляет 50 мм, а длина реакционной зоны – 200 мм. Температура стенок реактора остается постоянной по всей длине реакционной зоны и устанавливается в соответствии с условиями технологического процесса. Расчетная область обладает радиальной симметрией, поэтому было применено двумерное осесимметричное упрощение, позволяющее существенно сократить вычислительные затраты.

2.2.1 Геометрия и расчетная сетка

Для исследования процессов тепло- и массопереноса использовалась упрощенная двумерная осесимметричная геометрия, сохраняющая основные характеристики рассматриваемого процесса. Применение осесимметричной постановки задачи позволило сократить вычислительные затраты при сохранении возможности детального моделирования локальных полей температуры, скорости и концентраций компонентов вблизи каталитической частицы. Структура расчетной сетки представлена на рисунке 2.1. Для дискретизации области использовались четырехугольные элементы. Размер

элементов уменьшался вблизи стенки реактора и поверхности каталитической частицы, где наблюдаются наибольшие градиенты температуры и концентраций компонентов. Независимость результатов численного решения от размера расчетной сетки определялась путем последовательного увеличения количества элементов, а результаты представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Влияние элементов сетки на результаты моделирования

Количество элементов сетки	Конверсия CH_4	Температура, К
12112	13,546	998,54
23460	13,812	998,16
41697	14,854	997,81
64115	15,042	997,51
82525	15,049	997,46
137066	15,049	997,45

Количество элементов расчетной сетки изменялось от $1,21 \cdot 10^4$ до $1,37 \cdot 10^5$. При последовательном измельчении сетки расчетная степень конверсии метана изменялась от 13,546 до 15,049 %, а средняя температура газовой смеси на выходе – от 998,54 до 997,45 К. Наиболее заметное изменение конверсии наблюдалось при увеличении количества элементов до $4,17 \cdot 10^4$, после чего чувствительность результатов к дальнейшему измельчению сетки существенно снижалась. При увеличении числа элементов с $8,25 \cdot 10^4$ до $1,37 \cdot 10^5$ значение конверсии метана оставалось неизменным и составляло 15,049 %, а выходная температура изменялась только с 997,46 до 997,45 К. Поэтому для дальнейшего моделирования была принята расчетная сетка, состоящая из $8,25 \cdot 10^4$ четырехугольных элементов, обеспечивающая необходимую точность при меньших вычислительных затратах.

При сравнении моделей массопереноса внутри пористой каталитической частицы выбранная расчетная сетка использовалась при последующем численном исследовании совместного переноса массы, импульса и энергии. Такой подход согласуется с основной задачей разработанной модели – обеспечить достаточную точность определения конверсии метана, температурных полей и концентраций компонентов при различных условиях проведения процесса.

2.2.2 Основные уравнения численной модели

Численная модель использует систему уравнений, использующую уравнения сохранения массы, количества движения и энергии. Внутри пористых частиц катализатора также решаются уравнения модели химической кинетики.

Для стационарного течения уравнение неразрывности имеет вид:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0, \quad (2.1)$$

где ρ – плотность газовой смеси, кг/м³, $\vec{v}$ – вектор скорости потока, м/с.

Уравнение сохранения импульса в общей форме записывается следующим образом:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \rho \vec{g} + S_i, \quad (2.2)$$

где $\bar{\tau}$ – тензор напряжений вязкого трения, Па; p – статическое давление, Па; $\rho \vec{g}$ – объемная сила гравитации, Н/м³; S_i – внешняя объемная сила, включающая сопротивление пористой среды, Н/м³.

Напряжения в уравнении сохранения импульса описываются вязким тензором напряжений. Тензор напряжений τ задается в следующем виде:

$$\bar{\tau} = \mu \cdot (\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T) - \frac{2}{3} \cdot \mu \cdot (\nabla \cdot \vec{v}) \cdot I, \quad (2.3)$$

где μ – вязкость газовой смеси, Па·с; $(\nabla \vec{v})^T$ – транспонированный тензор градиента скорости, с⁻¹; $\nabla \cdot \vec{v}$ – дивергенция вектора скорости, с⁻¹; I – единичный тензор, входящий в объемный член дилатации.

Последний член (S_i) содержит два компонента: вязкое сопротивление и инерционное сопротивление пористой среды, которые рассчитываются в соответствии с уравнением Эргуна:

$$S_i = -v_i \cdot \left(\frac{\mu}{\alpha} + C_2 \cdot \frac{1}{2} \rho |v| \right), \quad (2.4)$$

где α – коэффициент вязкого сопротивления; C_2 – коэффициент инерционного сопротивления.

Коэффициент вязкого сопротивления α и коэффициент инерционного сопротивления C_2 определялись с использованием широко применяемого полуэмпирического уравнения Эргуна, которое пригодно для случаев с широким диапазоном чисел Рейнольдса и различных конфигураций насадочных слоев. В общем виде уравнение Эргуна записывается как:

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{150\mu}{d_p^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} v_s + \frac{1,75\rho}{d_p} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} v_s^2, \quad (2.5)$$

где v_s – поверхностная скорость потока, м/с; d_p – средний диаметр частиц, мм; а ε – пористость слоя.

Уравнение Эргуна включает два слагаемых в правой части. Первое слагаемое описывает вязкое сопротивление, которое наблюдается при ламинарном режиме течения и соответствует уравнению Блейка–Козени. Второе слагаемое характеризует кинетические потери энергии, возникающие в турбулентных потоках, и известно как уравнение Берка–Пламмера. Коэффициенты α и C_2 выводятся из этих выражений и далее используются как постоянные параметры для уравнений Блейка–Козени и Берка–Пламмера соответственно. Они имеют следующий вид:

$$\alpha = \frac{d_p^2}{150} \frac{\epsilon^3}{(1 - \epsilon)^2}; \quad (2.6)$$

$$C_2 = \frac{3,5 (1 - \epsilon)}{d_p \epsilon^3}. \quad (2.7)$$

В численных расчетах с моделированием частиц катализатора член S_i в уравнении импульса зависит от размера пор катализатора. Поскольку диаметры пор достаточно малы (порядка 10...100 нм), перенос количества движения внутрь твердой частицы можно считать пренебрежимо малым. В этих условиях основным параметром, определяющим источник S_i , является проницаемость, и выражение для источника записывается в виде:

$$S_i = \frac{\mu}{\alpha} v_i, \quad (2.8)$$

где α – проницаемость (для катализатора на основе Al_2O_3 ее типичное значение составляет порядка $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$).

В общем случае течение внутри частицы катализатора остается ламинарным из-за высокого сопротивления пористой области. Поэтому коэффициент проницаемости α является основным параметром, описывающим сопротивление потоку в пористой среде.

Уравнение сохранения энергии для потока смеси вне пористой вставки записывается в виде:

$$\nabla \cdot \vec{v} (p + \rho h_m) = \nabla \cdot \left[- \left(\sum_j h_j \vec{J}_j \right) + \nabla T \cdot k_{eff} + \vec{\tau} \cdot \vec{v} \right] + S_h, \quad (2.9)$$

где h_m – удельная энтальпия газовой смеси, Дж/кг; h_j – удельная энтальпия j -го компонента, Дж/кг; k_{eff} – эффективная теплопроводность, Вт/(м·К); $\vec{J}_j$ – вектор диффузионного потока j -го компонента, кг/(м²·с); S_h – дополнительный член, включающий эффект от химических реакций, Вт/м³.

Эффективная теплопроводность пористой среды рассчитывается с учетом теплопроводности газовой и твердой фаз:

$$k_{eff} = (1 - \varepsilon)k_m + \varepsilon k_f, \quad (2.10)$$

где ε – пористость пористой среды; k_f – теплопроводность газовой фазы, Вт/(м·К); k_m – теплопроводность твердого материала, Вт/(м·К).

Уравнение конвективно-диффузионного переноса компонента j имеет форму:

$$\nabla \cdot (Y_j \rho \vec{v}) = -\nabla \cdot \vec{J}_j + R_j, \quad (2.11)$$

где Y_j – массовая доля j -го компонента в газовой смеси; R_j – скорость химического превращения j -го компонента в результате химических реакций кг/(м³·с); $\vec{J}_j$ – вектор диффузионного потока j -го компонента, кг/(м²·с).

Диффузионный поток j -го компонента в окружающем потоке выражается следующим соотношением:

$$\vec{J}_j = - \left(\rho \cdot D_{j,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \nabla Y_j - D_{T,j} \frac{\nabla T}{T}, \quad (2.12)$$

где $D_{j,m}$ – коэффициент молекулярной диффузии j -го компонента в газовой смеси, м²/с; Sc_t – турбулентное число Шмидта; μ_t – турбулентная динамическая вязкость, Па·с; $D_{T,j}$ – коэффициент термической диффузии j -го компонента, кг/(м·с).

Для описания турбулентности в расчетной области использовалась модель k – ω SST, которая широко используется при моделировании гидродинамики в присутствии химических. В рамках данной диссертации она применяется совместно с уравнениями сохранения массы, импульса, энергии и переноса компонентов. Уравнения для турбулентной кинетической энергии k и удельной диссипации ω записываются в следующем виде:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k v_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_k \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G_k - Y_k, \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \omega v_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_\omega \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right) + G_\omega - Y_\omega + D_\omega, \quad (2.14)$$

где Γ_k и Γ_ω – эффективные коэффициенты диффузии турбулентной кинетической энергии k и удельной скорости диссипации ω , соответственно, кг/(м·с); k – турбулентная кинетическая энергия, м²/с²; ω – удельная скорость диссипации турбулентной кинетической энергии, с⁻¹; G_k – скорость генерации турбулентной кинетической энергии за счет средних градиентов скорости, кг/(м·с³); G_ω – член, описывающий генерацию ω , кг/(м³·с²); Y_k – член диссипации k вследствие турбулентности, кг/(м·с³); Y_ω – член диссипации ω , кг/(м³·с²); D_ω – член перекрестной диффузии, характерный для модели SST и обеспечивающий корректное переключение между областями, где доминируют модели k – ω и k – ε , кг/(м³·с²).

2.2.3 Описание исследуемых моделей диффузии

Массоперенос реагентов и продуктов реакции внутри пористой структуры каталитической частицы является одним из факторов, определяющих интенсивность химических превращений при паровой конверсии метана. Вследствие высокого гидравлического сопротивления пористой структуры конвективный перенос внутри частицы имеет ограниченную интенсивность, поэтому поступление реагентов к активной поверхности и удаление продуктов реакции осуществляется преимущественно за счет диффузии. Интенсивность массопереноса внутри пор влияет на распределение концентраций компонентов, скорость химических реакций и, как следствие, на температуру и степень конверсии метана. В связи с этим для

повышения достоверности разработанной численной модели выполнен сравнительный анализ четырех подходов к определению коэффициента диффузии [144]:

- модель с постоянным коэффициентом диффузии;
- модель на основе числа Льюиса;
- модель кинетической теории газов;
- приближение Босанкета.

Пористая структура каталитической частицы характеризуется наличием системы каналов и пор, по которым осуществляется перенос компонентов реакционной смеси. Реальная длина пути молекул внутри такой структуры превышает геометрическое расстояние между рассматриваемыми точками. Для учета этого эффекта используется фактор извилистости пор, связывающий коэффициент диффузии, рассчитанный для газовой смеси, с его эффективным значением внутри пористой частицы:

$$D_{eff,j} = \frac{\varepsilon}{\tau} \bar{D}_j, \quad (2.15)$$

где τ – фактор извилистости, рассчитываемый как $1/\varepsilon$; ε – пористость частицы катализатора; $\bar{D}_j$ – эффективная диффузия компонента j , $\text{м}^2/\text{с}$.

Наиболее простым подходом является модель с постоянным коэффициентом диффузии. В данном случае интенсивность диффузионного переноса считается неизменной и не зависит от локальной температуры, давления и состава реакционной смеси. Такой подход уменьшает вычислительную сложность модели, однако не позволяет учитывать изменение условий массопереноса по объему реактора и внутри каталитической частицы. В расчетах использовалось постоянное значение коэффициента диффузии, принятое в ANSYS Fluent:

$$D_{eff,j} = 2,88 \cdot 10^{-5}. \quad (2.16)$$

Более детальное описание массопереноса может быть получено с использованием модели на основе числа Льюиса. Число Льюиса характеризует соотношение интенсивности переноса теплоты и массы и определяется отношением температуропроводности газовой смеси к коэффициенту массовой диффузии. В рассматриваемой модели принимается $Le_j = 1$, что соответствует равенству коэффициентов температуропроводности и массовой диффузии. В результате коэффициент диффузии каждого компонента определяется через локальные теплофизические свойства газовой смеси:

$$Le_j = \frac{k}{\rho c_p D_{j,m}} = 1, \quad (2.17)$$

$$D_{j,m} = \frac{k_g}{c_p \cdot \rho}, \quad (2.18)$$

где k – коэффициент теплопроводности газовой смеси, Вт/(м·К); ρ – плотность газовой смеси, кг/м³; c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(кг·К); $D_{j,m}$ – коэффициент массовой диффузии j -го компонента, м²/с.

Модель кинетической теории газов позволяет учитывать зависимость диффузионного переноса от состава реакционной смеси, температуры, давления и молекулярных характеристик компонентов. В отличие от модели с постоянным коэффициентом диффузии и подхода на основе числа Льюиса, коэффициент диффузии каждого компонента определяется через бинарные коэффициенты диффузии между отдельными веществами многокомпонентной смеси. Такой подход обеспечивает более детальное описание межмолекулярного массопереноса и позволяет учитывать различия физико-химических свойств CH_4 , H_2O , H_2 , CO и CO_2 .

Коэффициент диффузии $D_{i,m}$ компонента i в многокомпонентной газовой смеси рассчитывается по выражению:

$$D_{i,m} = \frac{1 - X_i}{\sum_{j,j \neq i} \left(\frac{X_j}{D_{ij}} \right)}, \quad (2.19)$$

где X_i и X_j – мольные доли компонентов i и j ; D_{ij} – бинарный коэффициент диффузии компонентов i и j , м²/с; $D_{i,m}$ – коэффициент диффузии компонента i в смеси, м²/с.

Бинарный коэффициент диффузии между каждой парой компонентов определяется на основе кинетической теории газов с использованием зависимости Чепмена–Энскога:

$$D_{ij} = 0,00188 \cdot \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_{\omega,i}} + \frac{1}{M_{\omega,j}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}{p_{abs} \sigma_{ij}^2 \Omega_D}, \quad (2.20)$$

где $M_{\omega,i}$ и $M_{\omega,j}$ – молярные массы компонентов i и j , г/моль; σ_{ij} – эффективный диаметр столкновения Леннарда–Джонса для пары компонентов, Å; Ω_D – интеграл столкновения диффузии, характеризующий особенности межмолекулярного взаимодействия.

Величина Ω_D является функцией безразмерной температуры T_D^* :

$$T_D^* = \frac{T}{\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_{ij}}, \quad (2.21)$$

где k_B – постоянная Больцмана, Дж/К; ε – энергетический параметр потенциального взаимодействия молекул, Дж; $\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_{ij}$ – приведенная глубина потенциальной ямы Леннарда–Джонса для пары компонентов i и j , К.

Величина $\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_{ij}$ для смеси рассчитывается как геометрическое среднее:

$$\left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_{ij} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_i \left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_j}. \quad (2.22)$$

Диаметр столкновения для пары компонентов определяется как среднее арифметическое индивидуальных параметров:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j). \quad (2.23)$$

Приближение Босанкета (рисунок 2.2) позволяет дополнительно учитывать ограничение массопереноса, возникающее вследствие взаимодействия молекул газа со стенками пор каталитической частицы. В данной модели результирующий коэффициент диффузии определяется совместным влиянием бинарной межмолекулярной и кнудсеновской диффузии.

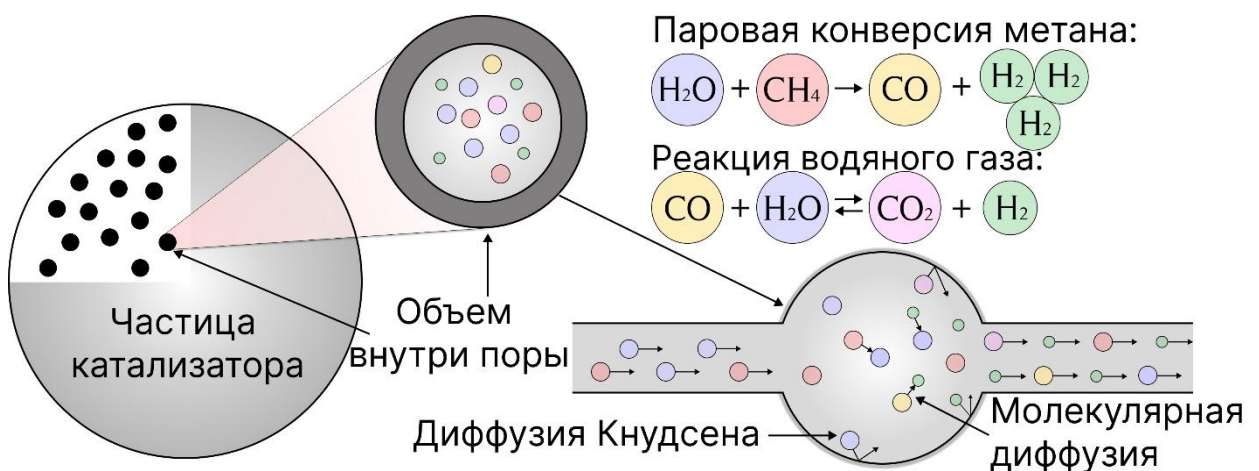


Рисунок 2.2 – Схема диффузионного движения молекул согласно модели аппроксимации Босанкета

Такой подход представляет особый интерес для моделирования внутрипорового массопереноса, поскольку при уменьшении характерного размера пор частота столкновений молекул со стенками становится сопоставимой с частотой межмолекулярных столкновений. Именно учет

кнудсеновской составляющей является основным отличием приближения Босанкета от модели кинетической теории газов.

Соотношение между длиной свободного пробега молекул и характерным размером пористой структуры характеризуется числом Кнудсена:

$$Kn = \frac{\lambda}{L}, \quad (2.24)$$

где λ – средняя длина свободного пробега молекулы газа, м; L – характерный размер пористой структуры, принимаемый в рассматриваемой модели равным среднему диаметру пор, м.

Средняя длина свободного пробега молекулы газа λ записывается как:

$$\lambda = \frac{\mu}{\rho} \sqrt{\frac{\pi}{2RT}}, \quad (2.25)$$

В рассматриваемой постановке приближение Босанкета применяется для переходной области массопереноса при $0,01 < Kn < 10$, когда необходимо совместно учитывать межмолекулярные столкновения и взаимодействие молекул со стенками пор.

Эффективный коэффициент бинарной газовой диффузии $D_{i,eff}$ рассчитывается следующим образом:

$$D_{i,eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{1}{\frac{1}{D_{m,i}} + \frac{1}{D_{k,i}}}, \quad (2.26)$$

где τ – фактор извилистости пор; ε – пористость поры.

Межмолекулярная составляющая в приближении Босанкета рассчитывается по бинарным коэффициентам диффузии компонентов смеси:

$$D_{i,m} = \frac{1 - X_i}{\sum_{j,j \neq i} \left(\frac{X_j}{D_{ij}} \right)}, \quad (2.27)$$

где X_i и X_j – мольные доли компонентов i и j соответственно.

Для определения D_{ij} использовалась зависимость Фуллера, учитывающая температуру, давление, молярные массы и диффузионные объемы компонентов:

$$D_{ij} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,75} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{\frac{1}{2}}}{p \cdot \left(V_i^{\frac{1}{3}} + V_j^{\frac{1}{3}} \right)^2}, \quad (2.28)$$

где M_i – молярная масса компонента, г/моль; V_i – диффузионный объем компонента i .

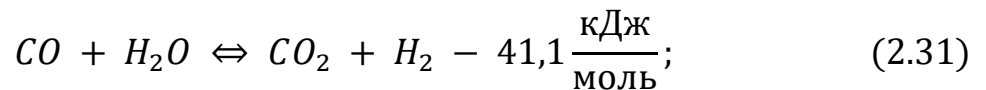
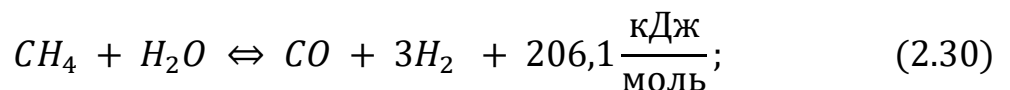
Коэффициент кнудсеновской диффузии определяется через характерный размер поры и молекулярные свойства соответствующего компонента:

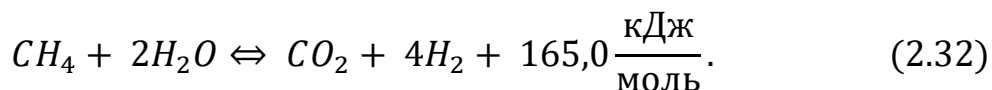
$$D_{k,i} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot \frac{M_i}{2}}}, \quad (2.29)$$

где d_p — средний диаметр поры, м.

2.2.4 Кинетика химических реакций

Процесс паровой конверсии метана является эндотермическим и включает три основные реакции. Они записываются в следующем виде:





В рамках настоящего численного исследования для описания химической кинетики использована модель, предложенная в работе [97]. Глобальная кинетика в этой модели задает скорости каждой из трех реакций в виде функций парциальных давлений компонентов.

Скорость первой реакции определяется выражением:

$$r_1 = \frac{\left(k_1 \cdot \left(P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 \cdot P_{CO}}{K_{e1}} \right) \right)}{(P_{H_2}^{2,5} \cdot Q_r^2)}, \quad (2.33)$$

скорость второй реакции:

$$r_2 = \frac{\left(k_2 \cdot \left(P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{K_{e2}} \right) \right)}{(P_{H_2} \cdot Q_r^2)}, \quad (2.34)$$

скорость третьей реакции:

$$r_3 = \frac{\left(k_3 \cdot \left(P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 \cdot P_{CO_2}}{K_{e3}} \right) \right)}{(P_{H_2}^{3,5} \cdot Q_r^2)}, \quad (2.35)$$

где P_{CH_4} , P_{CO} , P_{H_2} , P_{H_2O} и P_{CO_2} – парциальные давления соответствующих компонентов газовой смеси, бар; r_1 , r_2 и r_3 – скорости первой, второй и третьей реакций соответственно, моль/(кгкат·с); k_1 и k_3 – константы скоростей первой и третьей реакций, моль·бар^{0.5}/(кгкат·с); k_2 – константа скорости второй реакции, моль/(кгкат·с·бар); K_{e1} и K_{e3} – термодинамические константы равновесия первой и третьей реакций, бар²; K_{e2} – термодинамическая константа равновесия второй реакции. Величина Q_r описывает суммарный эффект адсорбции веществ на поверхности катализатора и задается зависимостью:

$$Q_r = 1 + K_{CO} \cdot P_{CO} + K_{H_2} \cdot P_{H_2} + K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} + \frac{(K_{H_2O} \cdot P_{H_2O})}{P_{H_2}}, \quad (2.36)$$

где K_{CO} , K_{H_2} , K_{CH_4} и K_{H_2O} – константы адсорбции соответствующих компонентов.

Константы скоростей реакций k_i и константы адсорбции K_j определялись по уравнениям Аррениуса и Вант-Гоффа соответственно:

$$k_i = k_{0i} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_i}{R \cdot T}\right); \quad (2.37)$$

$$K_j = K_{0j} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_j}{R \cdot T}\right), \quad (2.38)$$

где k_{0i} и K_{0j} – предэкспоненциальные множители; ΔE_i – энергия активации для i -й реакции, Дж/моль; ΔH_j – энтальпия адсорбции j -го компонента, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Численные значения параметров для уравнения Аррениуса и Вант-Гоффа приведены в таблицах 2.2 и 2.3. В левой части таблицы даны предэкспоненциальные множители k_{01} , k_{02} и k_{03} , а в правой – соответствующие им энергии активации ΔE_1 , ΔE_2 и ΔE_3 . Химическая кинетика, приведенная в данном разделе, использована для разработки пользовательской функции, представленной в Приложении А, а модель массообмена включена в модель посредством пользовательской функции, представленной в Приложении Б. На эти программы и другие получены свидетельства о регистрации программ для ЭВМ, указанные в Приложении В.

Образование углеродных отложений является одним из факторов, способных снижать эффективность процесса паровой конверсии метана и активность каталитической поверхности. Интенсивность коксования может быть уменьшена за счет выбора соответствующего соотношения водяного пара и метана в исходной смеси. Повышение отношения H_2O/CH_4 способствует протеканию реакций взаимодействия углерода и

углеродсодержащих промежуточных соединений с водяным паром с образованием газообразных продуктов, что снижает вероятность накопления углерода на поверхности катализатора.

Таблица 2.2 – Константы уравнения Аррениуса

Параметр	Значение
k_{01} , моль·бар ^{0.5} /(кг _{кат} ·с)	$9,048 \cdot 10^{11}$
k_{02} , моль/(кг _{кат} ·с·бар)	$5,43 \cdot 10^5$
k_{03} , моль·бар ^{0.5} /(кг _{кат} ·с)	$2,14 \cdot 10^9$
ΔE_1 , Дж/моль	209 500
ΔE_2 , Дж/моль	70 200
ΔE_3 , Дж/моль	211 500

Таблица 2.3 – Константы уравнения Вант-Гоффа

Параметры	Значение
K_{0,CH_4} , бар ⁻¹	$1,99 \cdot 10^{-3}$
K_{0,H_2} , бар ⁻¹	$8,11 \cdot 10^{-5}$
K_{0,H_2O}	$7,05 \cdot 10^{-9}$
$K_{0,CO}$, бар ⁻¹	$1,68 \cdot 10^4$
ΔH , CH ₄ , Дж/моль	-36 650
ΔH , H ₂ , Дж/моль	-70 230
ΔH , CO, Дж/моль	-82 550
ΔH , CO ₂ , Дж/моль	85 770

В рамках настоящего исследования во всех рассматриваемых режимах мольное соотношение водяного пара и метана принималось больше единицы, что соответствует условиям, направленным на подавление процессов углеродообразования. В связи с этим реакции образования и газификации углеродных отложений в используемую кинетическую модель не включались.

2.3 Граничные условия

Численное моделирование выполнялось при различных режимных параметрах, включая температуру, отношение пар–метан β , рабочее давление и время пребывания смеси в реакторе. Время пребывания изменялось в диапазоне от 1500 до 12000 кг·с/кмоль_{CH₄}. В рамках настоящей работы время пребывания задавалось через скорость реакционной смеси на входе в реактор. Все расчеты проводились для каждой из рассматриваемых моделей диффузии. Масса катализатора во всех случаях оставалась постоянной и составляла 3,16 г. Диаметр частиц катализатора варьировался в диапазоне 3,15...10,0 мм: при диаметре 3,15 мм в слое содержалось 32 частицы, тогда как при диаметре 10 мм рассматривалась одна частица.

Паровая конверсия метана является эндотермическим процессом и сопровождается наличием температурных градиентов в объеме реактора. Повышение температуры приводит к росту скоростей химических реакций. Теплота подводилась через стенку аппарата, что позволяло приблизить условия в реакторе к изотермическим. Начальная температура газовой смеси принималась равной температуре стенки. Кинетическая модель Хоу [97] была создана по результатам экспериментов с дополнительной подачей водорода на вход реактора, что обеспечивало подавление переокисления катализатора водяным паром. В текущем численном моделировании на входе задавалась постоянная мольная доля водорода, равная 1/7, что позволило приблизить численные результаты к экспериментальным данным.

В качестве численного алгоритма использовался расчетный метод на основе уравнения давления. Критерии сходимости задавались равными 10^{-5} для уравнений импульса и неразрывности и 10^{-6} для уравнений энергии и переноса компонентов. Для инициализации решения применялась стандартная процедура инициализации. Связь между полями давления и скорости, а также аппроксимация конвективных членов уравнений выполнялись с использованием схемы второго порядка по методу противоточного (upwind) различия.

Граничные условия для расчетной области перечислены в таблице 2.4 и задавались следующим образом:

– на входе реактора температура газа приравнивалась заданной входной температуре, а молярные концентрации компонентов задавались в соответствии с составом входной смеси;

– на выходе использовались безградиентные граничные условия по температуре и концентрации, то есть продольные производные $\partial C_i / \partial x$ и $\partial T_{\text{gas}} / \partial x$ были равны нулю.

Таблица 2.4 – Начальные и граничные условия модели

Параметр	Значение	Единицы измерения
Входная температура	700...1300	К
Температура стенки	700...1300	К
Рабочее давление	120...1000	кПа
Соотношение пар/метан (β)	1,5...5,0	(безразмерно)
Время пребывания смеси	1500...12000	кг·с/кмоль CH_4
Диаметр частиц катализатора	3,15...10,0	мм
Мольная доля H_2 на входе	1/7	(безразмерно)

Расчет скорости реакций паровой конверсии метана и расчет эффективного коэффициента диффузии по методу аппроксимации Босанкета производился при помощи пользовательских функций, представленных в Приложении А и Б.

2.4 Валидация численной модели

2.4.1 Сравнение с экспериментальными данными по конверсии метана

Перед проведением численных исследований влияния конструктивных и технологических параметров на характеристики процесса паровой конверсии метана необходимо подтвердить достоверность разработанной математической модели. Численная модель была верифицирована по экспериментальным данным, полученным в работе [97]. Геометрия расчетной области для этапа валидации соответствовала конфигурации, описанной в их работе: диаметр реактора составлял 10 мм, а его длина – 205 мм. Реакционный объем был заполнен частицами катализатора $Ni-Al_2O_3$ и инертным наполнителем. Диаметр частиц катализатора равнялся 0,15 мм, при этом суммарная масса катализатора составляла 0,3 г. Из-за малого диаметра частиц кинетика реакций рассматривалась как равновесная, без диффузионных ограничений. Для описания течения через такой насадочный слой использовалась псевдогомогенная модель пористой среды, которая была реализована в численной постановке. Теплота, необходимая для протекания эндотермических реакций, подводилась через стенку реактора, причем температура стенки поддерживалась постоянной, обеспечивая близкий к изотермическому режим работы. Входная температура газа принималась равной температуре стенки и рассматривалась для двух значений: 748 К и 798 К. Рабочее давление изменялось между 120 и 300 кПа. Время пребывания смеси варьировалось от 1500 до 12000 кг·с/кмоль $_{CH_4}$ за счет изменения

скорости потока на входе. Состав входной газовой смеси задавался в виде мольных долей $H_2O:CH_4:H_2 = 5:1:1$.

Результаты валидации представлены на рисунке 2.3. Сопоставлялись значения конверсии метана, полученные по результатам численного моделирования и эксперимента, для различных режимов работы реактора. Конверсия метана вычислялась по выражению:

$$X_{CH_4} = \frac{(X_{in} - X_{out})}{X_{in}}, \quad (2.39)$$

где X_{in} и X_{out} – средние мольные доли метана на входе и выходе реактора, соответственно.

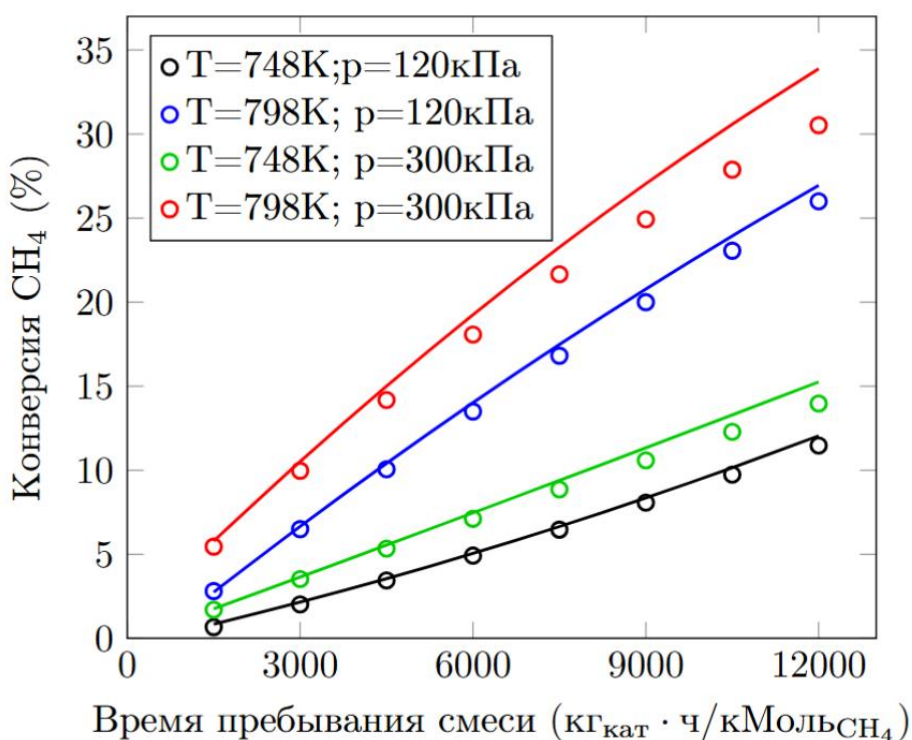


Рисунок 2.3 – Валидация численной модели (линии) с экспериментальными результатами (полые точки) из статьи [97]

Полученные численные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Средняя относительная погрешность

составляет 3,44 % при рабочем давлении 120 кПа и 5,77 % при 300 кПа. Совокупная средняя ошибка не превышает 5,2 %, при максимальном отклонении порядка 10,8 %. Это свидетельствует о достоверности предложенной численной модели.

Дополнительно были проанализированы различные модели диффузии для случая с рабочим давлением 120 кПа и температурой 798 К (рисунок 2.4).

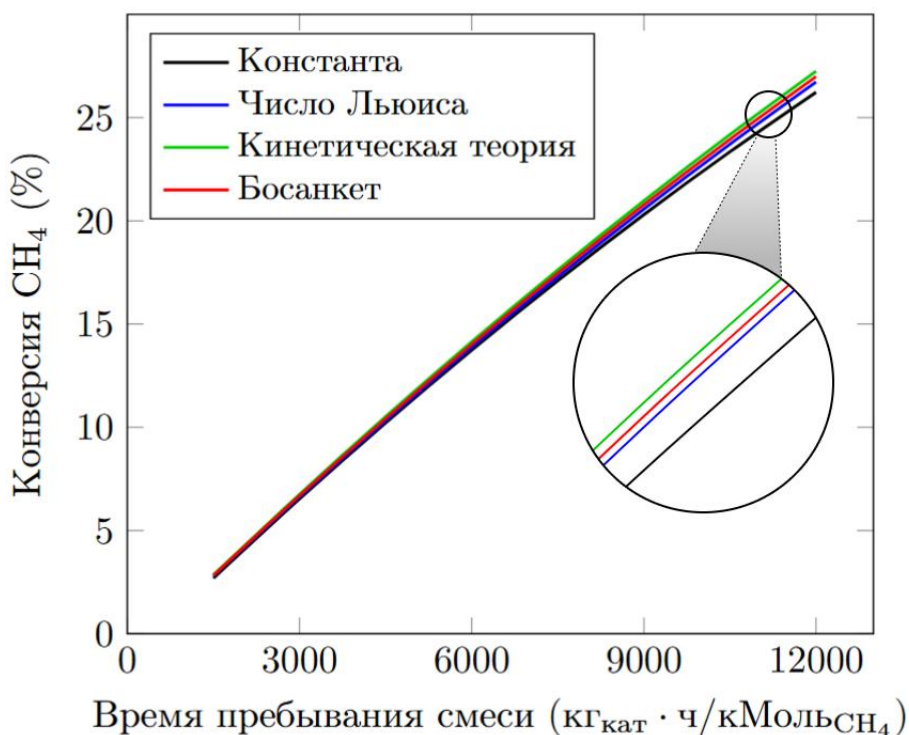


Рисунок 2.4 – Сравнение различных моделей диффузии для истинной кинетики реакции

Различия по конверсии CH_4 между диффузионными моделями оказались незначительными вследствие малого диаметра частиц катализатора, при котором диффузионные ограничения практически отсутствуют. Поэтому влияние механизмов диффузии целесообразно исследовать на системах с крупными частицами катализатора.

2.4.2 Сравнение с экспериментальными данными по потерям давления

В настоящем разделе валидация выполнена путем сравнения результатов численного моделирования с экспериментальными данными, полученными на лабораторной установке ВЕНТ-08-7ЛР-01, которая показана на рисунке 2.5. В качестве параметра сравнения выбран перепад давления в неподвижном слое пористых частиц, поскольку гидродинамика потока оказывает существенное влияние на процессы тепло- и массопереноса в каталитическом слое.



Рисунок 2.5 – Экспериментальная установка ВЕНТ-08-7ЛР-01 для исследования перепада давления в неподвижном слое

Лабораторная установка ВЕНТ-08-7ЛР-01 предназначена для изучения гидродинамики течения газа в неподвижных слоях. Установка включает следующие элементы: 1 – электрический подогреватель; 2 – гибкие трубки дифференциального манометра; 3 – цилиндрическую трубку с неподвижным слоем пористых частиц; 4 – панель управления; 5 – вентилятор с регулируемой производительностью. В качестве рабочего тела использовался атмосферный воздух, расход которого изменялся регулированием частоты вращения вентилятора. Перепад давления измерялся цифровыми дифференциальными манометрами, при этом измерительные точки располагались на расстоянии трех диаметров трубы перед входом в слой и одного диаметра после выхода из него. Все эксперименты выполнялись при температуре окружающей среды около 20 °С.

Неподвижный слой состоял из пористых цилиндрических и кубических частиц размером 20×20 мм с пористостью $\varepsilon = 0,39$. Частицы засыпались в трубку с диаметром 80 мм, а высота слоя составила 800 мм. Таким образом, отношение длины слоя к диаметру трубки равнялось 10. Геометрические параметры экспериментальной установки и характеристики слоя были полностью воспроизведены при построении расчетной модели.

Численная модель реактора с неподвижным слоем воспроизводила геометрические параметры экспериментальной установки. Для дискретизации расчетной области использовалась неструктурированная сетка, состоящая примерно из 12 млн треугольных элементов, что обеспечивало корректное моделирование течения газа внутри пористых частиц и в пространстве между ними. На рисунке 2.6 представлено поле распределения скоростей газового потока в продольном и поперечном направлениях при скорости воздуха на входе 0,5 м/с. Анализ результатов моделирования показывает, что максимальные значения скорости наблюдаются вблизи внутренней поверхности стенки реактора, где гидравлическое сопротивление движению потока меньше, чем в центральной части неподвижного слоя. Кроме того, локальные области повышенных скоростей формируются в сужениях,

обусловленных особенностями взаимного расположения пористых частиц. Такие участки характеризуются ускорением потока вследствие уменьшения расстояния между частицами.

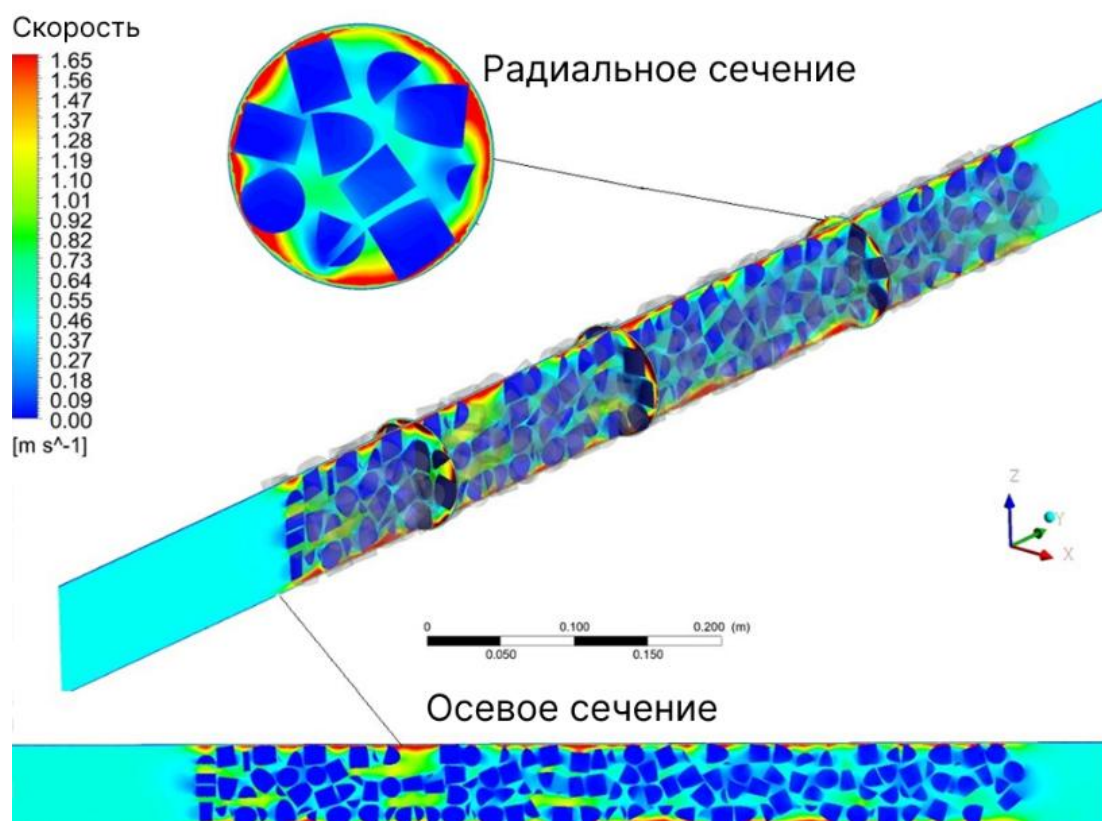


Рисунок 2.6 – Распределение полей скорости потока в неподвижной вставке с пористыми цилиндрическими частицами по осевому и радиальному сечению

На рисунке 2.7 показана хорошая согласованность численных результатов с данными натурального эксперимента в широком диапазоне скоростей на входе. Расхождение между результатами составляет менее 7...8 %. Более того, результаты моделирования для пористых и сплошных частиц демонстрируют очень схожие значения. Следовательно, поток газа, проходящий через внутреннее пространство частицы с пористостью 0,39, пренебрежимо мал.

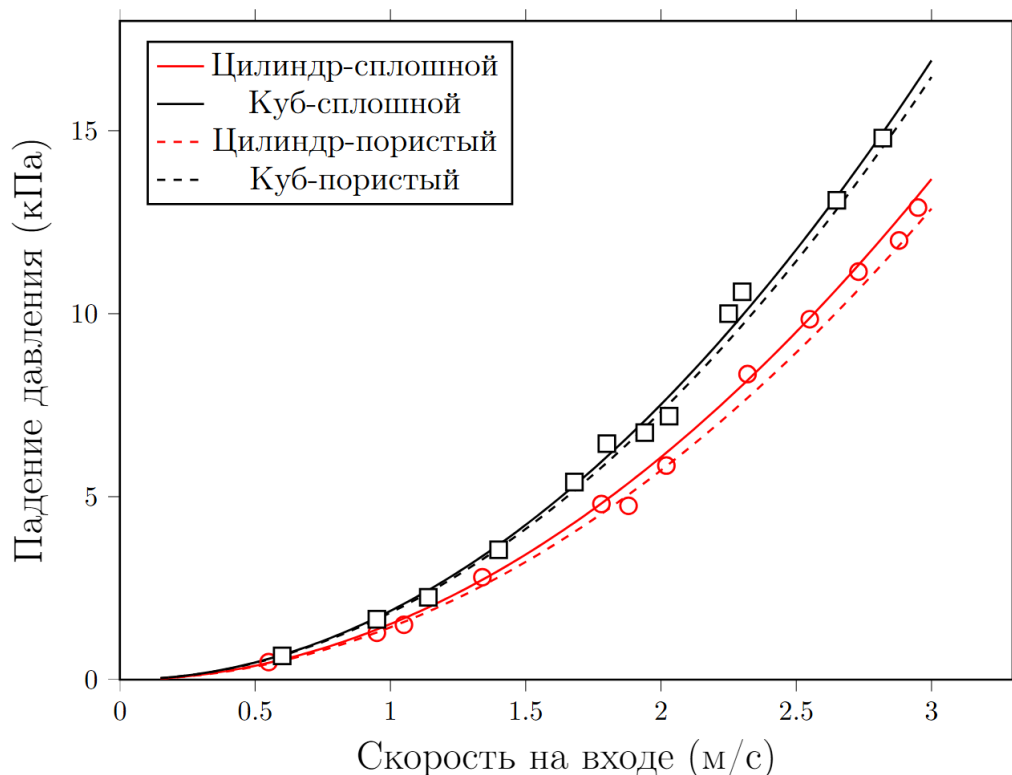


Рисунок 2.7 – Сравнение результатов численного эксперимента с использованием частиц пористого и сплошного исполнения с данными натурального эксперимента с использованием пористых частиц

Скорость движения газа во внутреннем пространстве частиц на несколько порядков ниже, что связано с высоким гидравлическим сопротивлением пористой структуры. Следовательно, перенос компонентов в частицах осуществляется преимущественно за счет диффузионных механизмов, тогда как конвективный перенос играет незначительную роль.

Полученные результаты согласуются с современными представлениями о процессах массопереноса в пористых катализаторах и подтверждают необходимость корректного учета диффузионного переноса при математическом моделировании реакций паровой конверсии метана.

2.4.3 Применение метода при моделировании гидродинамики двухфазного течения

Как было показано в предыдущем разделе, разработанная численная модель обеспечивает хорошее согласование с экспериментальными данными при моделировании однофазного течения газа через неподвижный слой пористых частиц. Однако в ряде химико-технологических процессов, использующих неподвижный слой, одновременно протекает движение нескольких фаз. В этом случае распределение газа и жидкости внутри неподвижного слоя определяет интенсивность межфазного тепло- и массообмена, эффективность контакта реагирующих сред, а также гидравлическое сопротивление аппарата [145]. Поэтому возможность корректного описания двухфазного течения является необходимым этапом проверки универсальности разработанной математической модели перед ее дальнейшим применением для исследования процессов тепломассообмена.

Одной из областей применения противоточного движения газа и жидкости в неподвижном слое являются абсорбционные реакторы, используемые для очистки природного газа от диоксида углерода и других кислотных примесей. В подобных аппаратах жидкий абсорбент подается в верхнюю часть колонны и движется вниз под действием силы тяжести, тогда как очищаемый газ поступает снизу вверх навстречу жидкости. Эффективность процесса определяется площадью контакта между фазами, равномерностью распределения жидкости по поверхности насадки и гидродинамическими характеристиками потока. Компьютерное моделирование подобных процессов позволяет исследовать распределение фаз внутри слоя, определить области преимущественного движения жидкости и газа, а также оценить влияние геометрии насадки на интенсивность межфазного массопереноса.

Для проверки применимости разработанной численной модели к расчету двухфазных течений было выполнено моделирование лабораторной установки, предназначенной для исследования гидродинамики противоточного движения газа и жидкости в неподвижном слое. Экспериментальная установка, которая использовалась для проведения натурных экспериментов, представлена на рисунке 2.8,а.

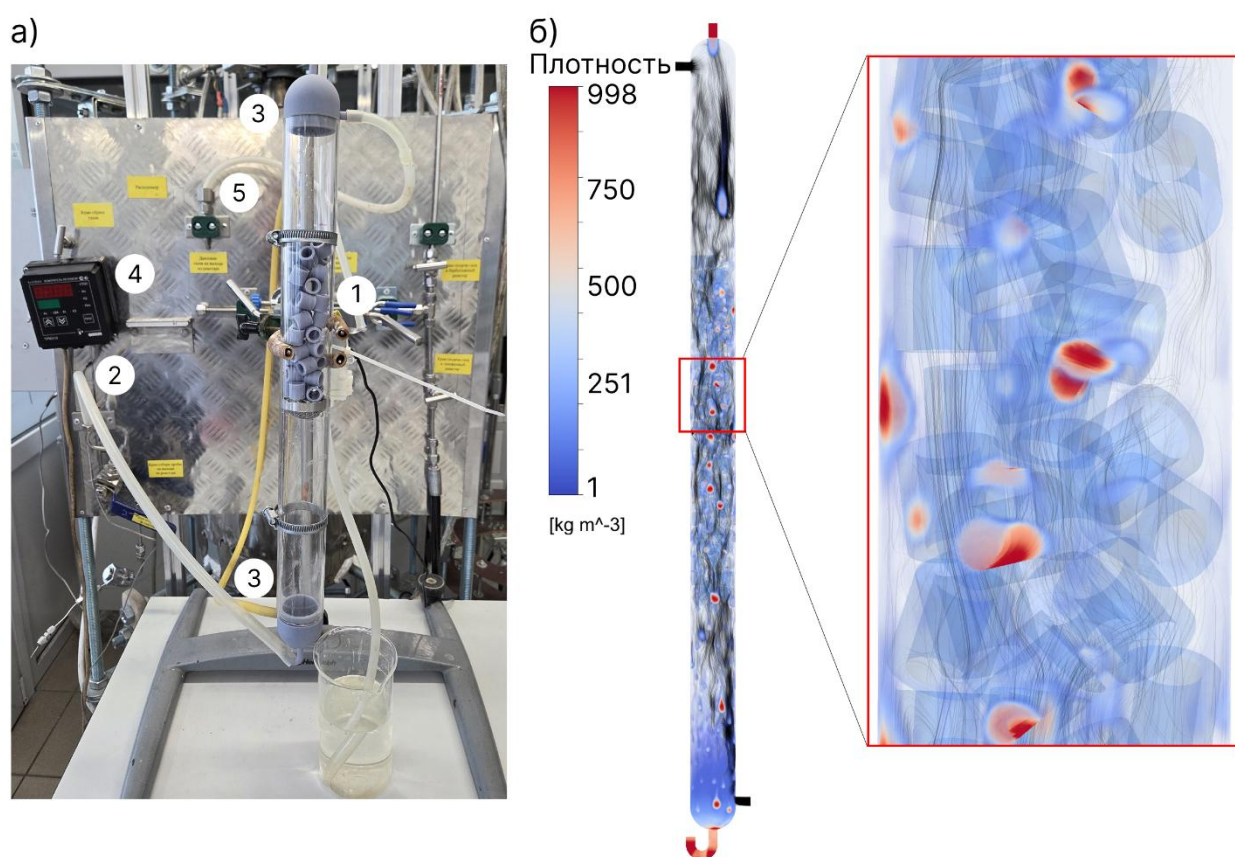


Рисунок 2.8 – Изображение а) экспериментального стенда и б) объемного распределения плотности с линиями тока при двухфазном течении на неподвижной вставке из колец Рашига

Основным элементом установки являлась вертикальная колонна с неподвижным слоем (1) высотой 200 мм, заполненная кольцами Рашига или цилиндрическими частицами с диаметром и высотой 8 мм. Подача жидкости осуществлялась сверху вниз, тогда как газ поступал в нижнюю часть колонны

и двигался навстречу жидкости. Разрежение на выходе жидкой и газовой фаз создавалось двумя независимыми насосами (2) и (5), что обеспечивало возможность регулирования расходов каждой из фаз. Контроль гидродинамических параметров осуществлялся с использованием электронного расходомера (4) и дифференциального манометра, соединенного с колонной посредством гибких измерительных трубок (3).

Численная модель полностью воспроизводила геометрические размеры экспериментальной установки и условия проведения эксперимента. Для описания взаимодействия газовой и жидкой фаз использовался метод Volume of Fluid (VOF), позволяющий рассчитывать пространственно-временное распределение объемной доли фаз и положение межфазной поверхности. На рисунке 2.8,б представлено объемное распределение плотности, характеризующее расположение жидкой и газовой фаз внутри неподвижного слоя из колец Рашига, а также линии тока, отражающие структуру течения.

На рисунке 2.9 представлены результаты численных и натурных экспериментов. Значения отличаются на величину, не превышающую 7,5 %, что является удовлетворительным показателем и свидетельствует о достаточной точности применяемой численной модели.

Полученные результаты демонстрируют, что разработанная модель корректно воспроизводит основные особенности противоточного двухфазного течения в неподвижном слое, включая распределение фаз и характер движения потоков в пространстве между частицами. Это подтверждает возможность дальнейшего применения разработанной математической модели для исследования более сложных процессов тепломассообмена, протекающих в реакторах с неподвижным слоем, в том числе при наличии взаимодействующих газовой и жидкой фаз.

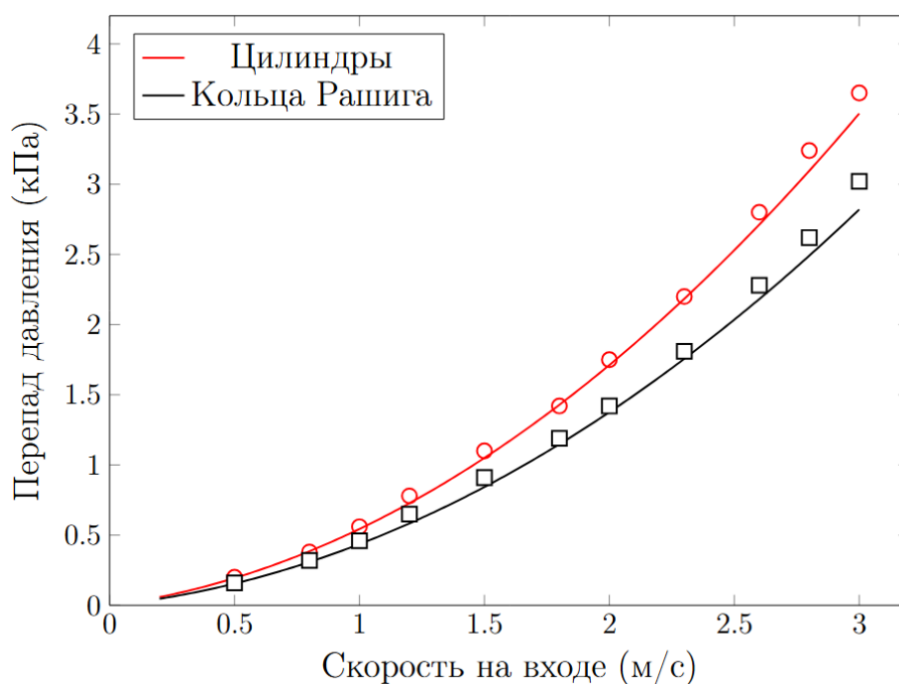


Рисунок 2.9 – Потери давления при численном моделировании (линии) и при проведении натуральных экспериментов (точки)

2.5 Результаты CFD-моделирования

Распределения мольной доли метана и температуры показаны на рисунках 2.10,а и 2.10,б. Эти поля сопоставлялись для четырех диффузионных моделей при следующих режимных параметрах: диаметр частиц катализатора $D_p = 10$ мм, температура газа на входе и температура стенки $T_{вх} = 948$ К, время пребывания смеси $9000 \text{ кг} \cdot \text{с} / \text{кмоль}_{\text{CH}_4}$, рабочее давление $P_p = 120$ кПа. Диапазоны значений шкал для всех вариантов были одинаковыми, что обеспечивало корректное сравнение результатов.

Мольная доля метана заметно уменьшается после того, как поток достигал поверхности частицы катализатора. Минимальные значения наблюдаются внутри объема пористого катализатора во всех рассмотренных случаях. Вблизи границы частица–газ формируется резкий градиент мольной доли. Пониженные значения содержания CH_4 внутри пористой структуры

связаны с существенным локальным сопротивлением течению, которое приводит к замедлению массопереноса. В результате время пребывания смеси внутри катализатора возрастает, и практически весь доступный метан успевает прореагировать. Количественное сравнение конверсии CH_4 для четырех диффузионных моделей приведено далее в данном разделе. Поля распределения температуры (рисунок 2.10,б) показывают, что модель диффузии на основе кинетической теории дает наименьшие температурные значения, что указывает на более интенсивное потребление тепла эндотермическими реакциями. Модели на основе числа Льюиса и приближения Босанкета демонстрируют схожие температурные профили, тогда как модель с постоянным коэффициентом диффузии характеризуется наибольшим средним значением температуры. Отмечено также, что более низкой мольной доле CH_4 внутри объема катализатора соответствует более высокая средняя температура.

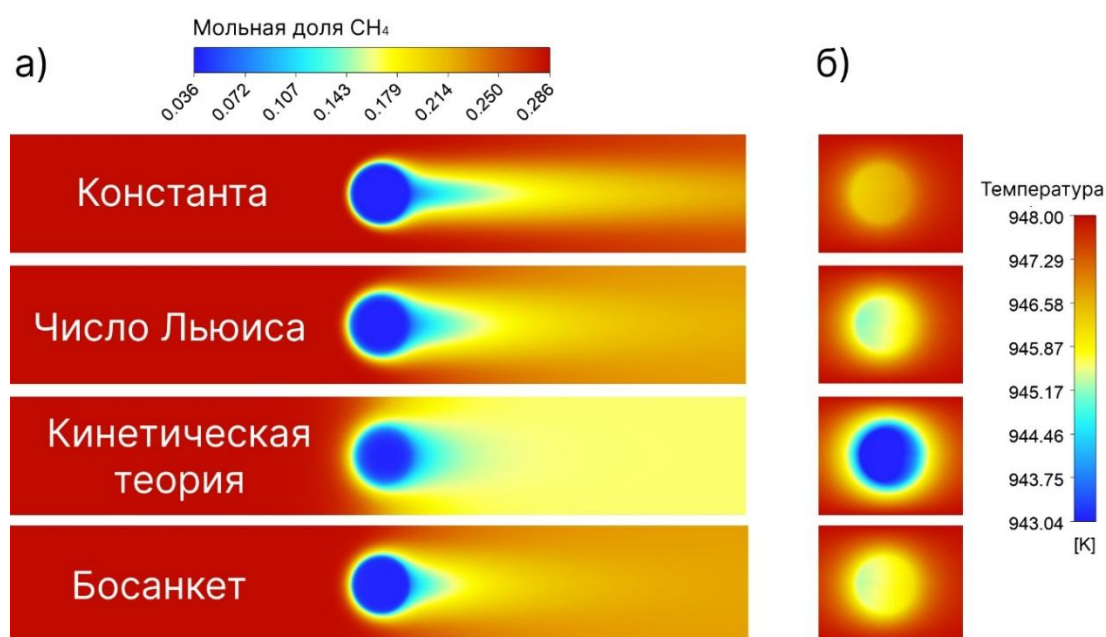


Рисунок 2.10 – Распределение (а) молярной доли метан и (б) температуры внутри частиц катализатора для различных механизмов диффузии при D_p равно 10 мм; T_{ex} равно 948 К; времени выдержки 9000 кг·с/кмоль_{метана}

Эффективные коэффициенты диффузии CH_4 и H_2 для четырех диффузионных моделей представлены на рисунке 2.11. Режимные параметры соответствуют условиям, принятым для рисунка 2.10. Следует отметить, что эффективные коэффициенты диффузии рассчитывались для всех компонентов смеси: CH_4 , H_2 , CO , CO_2 и H_2O . Однако на рисунке 2.10 показаны только CH_4 и H_2 , так как они являются основным реагентом и главным продуктом реакции соответственно.

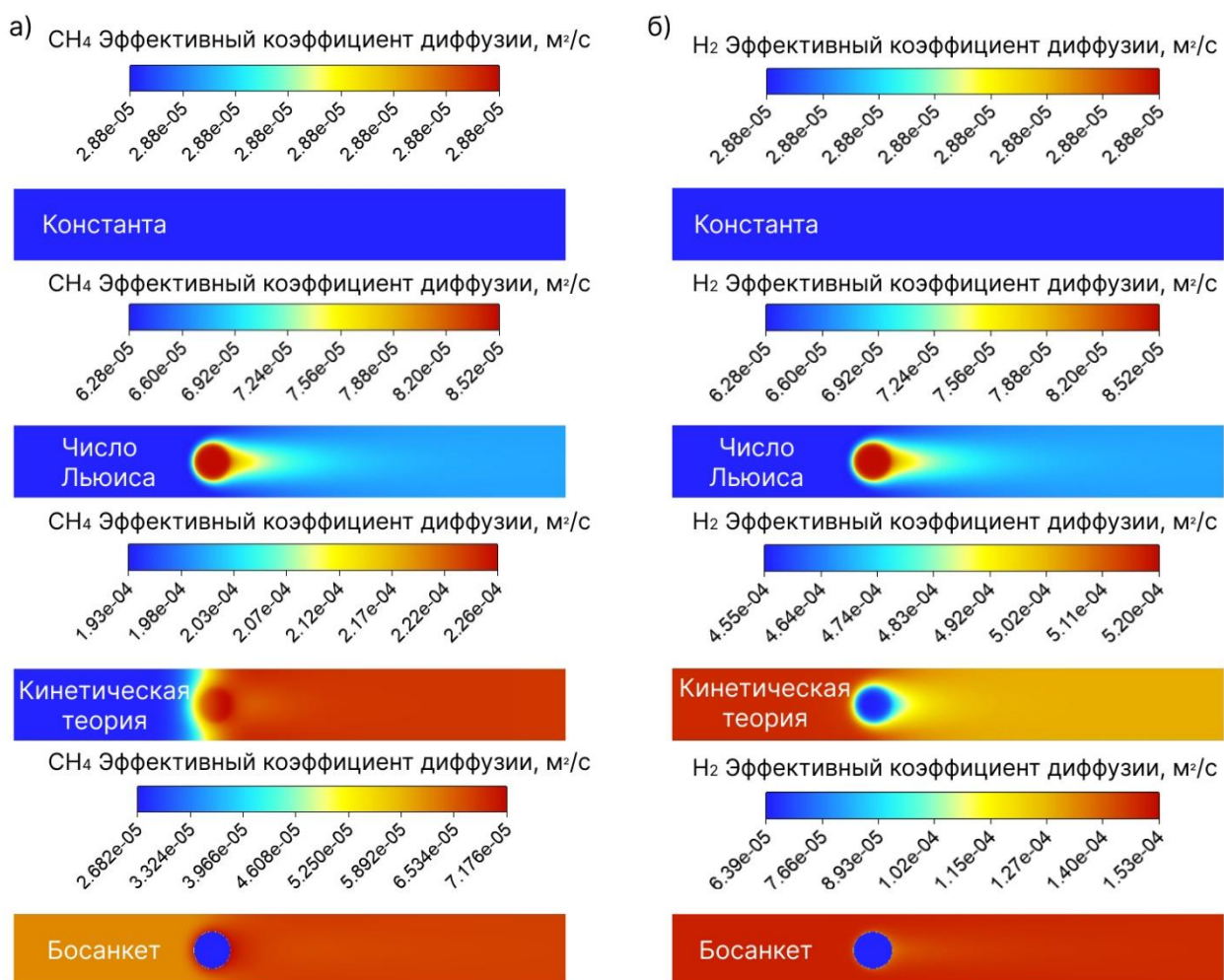


Рисунок 2.11 – Эффективный коэффициент диффузии для а) метана и б) H_2 при D_p равно 10 мм; T_{in} равно 948 К; время пребывания 9000 кг·с/кмоль_{метана}

Модель с постоянным коэффициентом диффузии характеризуется наименьшим значением, которое остается неизменным во всей расчетной

области. Эффективная диффузия, вычисленная с использованием числа Льюиса, оказывается ниже вне частиц катализатора и выше внутри них для всех компонентов. Такое распределение обусловлено пониженной плотностью смеси внутри катализатора вследствие высокой мольной доли H_2 [146]. Модель кинетической теории предсказывает различное значение коэффициента диффузии для CH_4 и H_2 . Эффективный коэффициент диффузии возрастает внутри катализатора для CH_4 и уменьшается для H_2 , однако изменения незначительны. Приближение Босанкета показывает, что коэффициент диффузии внутри частицы катализатора существенно ниже, чем в объеме газа. Этот эффект возникает вследствие учета диффузии Кнудсена в рамках модели Босанкета [147].

Сравнение конверсии метана проводилось для четырех механизмов диффузии при различных значениях времени пребывания и диаметрах частиц. На рисунке 2.12 показана зависимость конверсии CH_4 для одиночной частицы диаметром $D_p = 10$ мм, а на рисунке 2.13 – для четырех частиц диаметром $D_p = 6,3$ мм. Суммарная масса частиц в случаях, представленных на рисунке 2.12 и рисунке 2.13, одинакова. Температура стенки и температура смеси на входе составляли 948 К; соотношение $H_2O:CH_4 = 2:1$; рабочее давление равнялось 120 кПа.

Во всех рассмотренных случаях конверсия метана возрастает с увеличением времени пребывания. Это является характерной закономерностью, поскольку увеличение времени пребывания обеспечивает более длительный контакт реакционной смеси с катализатором, что позволяет достичь большей степени превращения реагентов [148]. Диффузия является основным механизмом массопереноса внутри пористого катализатора, так как его гидравлическое сопротивление потоку относительно велико. Следовательно, выбор модели диффузии оказывает существенное влияние на характеристики процесса.

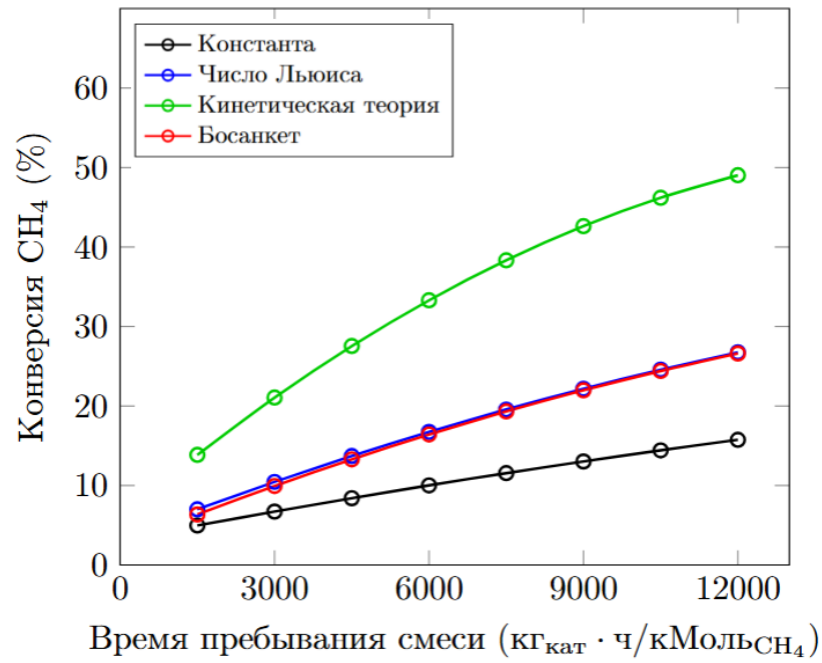


Рисунок 2.12 – Зависимость конверсии метана от времени контакта с катализатором для частиц с диаметром 10 мм

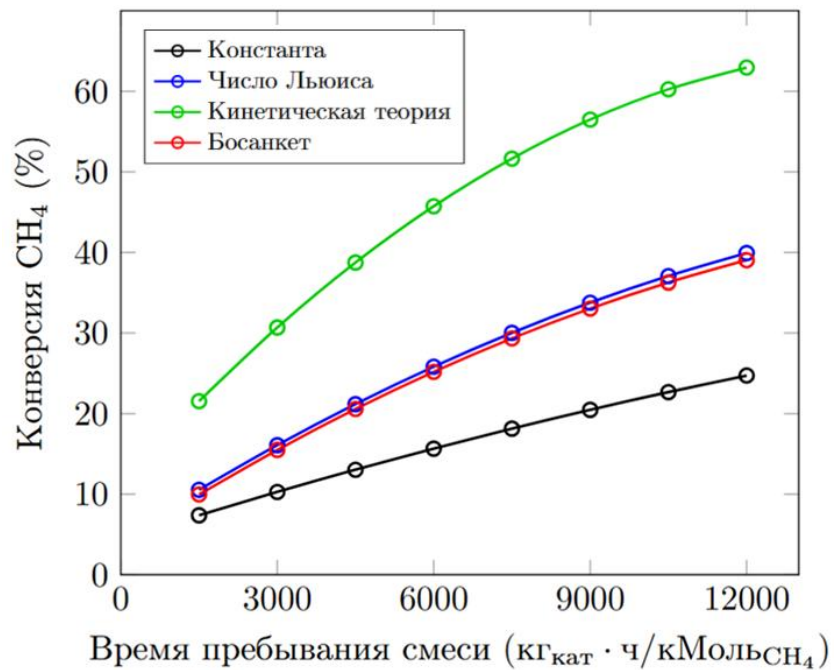


Рисунок 2.13 – Зависимость конверсии метана от времени контакта с катализатором для частиц с диаметром 6,3 мм

Результаты, полученные с использованием приближения Босанкета и корреляции на основе единичного числа Льюиса, весьма близки друг к другу. Это свидетельствует о том, что корреляция с единичным числом Льюиса описывает массоперенос внутри частиц катализатора аналогично приближению Босанкета. Использование модели с постоянным коэффициентом массовой диффузии существенно занижает интенсивность массопереноса, что приводит к меньшему поступлению реагентов внутрь катализатора и, как следствие, к снижению конверсии CH_4 . Механизм диффузии, основанный на кинетической теории, предполагает, что массоперенос внутри пористого катализатора за счет диффузии практически аналогичен диффузии в потоке вне частицы. Это приводит к более высоким расчетным значениям массопереноса. Интенсификация массопереноса внутри катализатора снижает диффузионные ограничения, что способствует повышению конверсии CH_4 .

Конверсия CH_4 демонстрирует сильную зависимость от диаметра частиц. Как показано на рисунке 2.14, более мелкие частицы катализатора обеспечивают более высокую конверсию CH_4 для всех рассматриваемых моделей диффузии. При этом характер зависимости конверсии от времени пребывания остается таким же, как и для частиц большего диаметра.

Как видно из рисунка 2.14, уменьшение диаметра частиц приводит к повышению конверсии CH_4 , но не изменяет характер ее зависимости от времени пребывания. В связи с этим влияние размера частиц было рассмотрено отдельно при фиксированных граничных и режимных условиях. Зависимость конверсии метана от диаметра частиц представлена на рисунке 2.14 для температуры стенки и газа на входе 948 К, соотношения $H_2O:CH_4 = 2:1$, рабочего давления 120 кПа и времени пребывания 9000 кг·с/кмоль $_{CH_4}$. Исследование проводилось для конфигураций с различным количеством частиц: 1, 2, 4, 8, 16 и 32. Изменение числа частиц обусловлено варьированием их диаметра при сохранении постоянной суммарной массы катализатора во всех случаях.

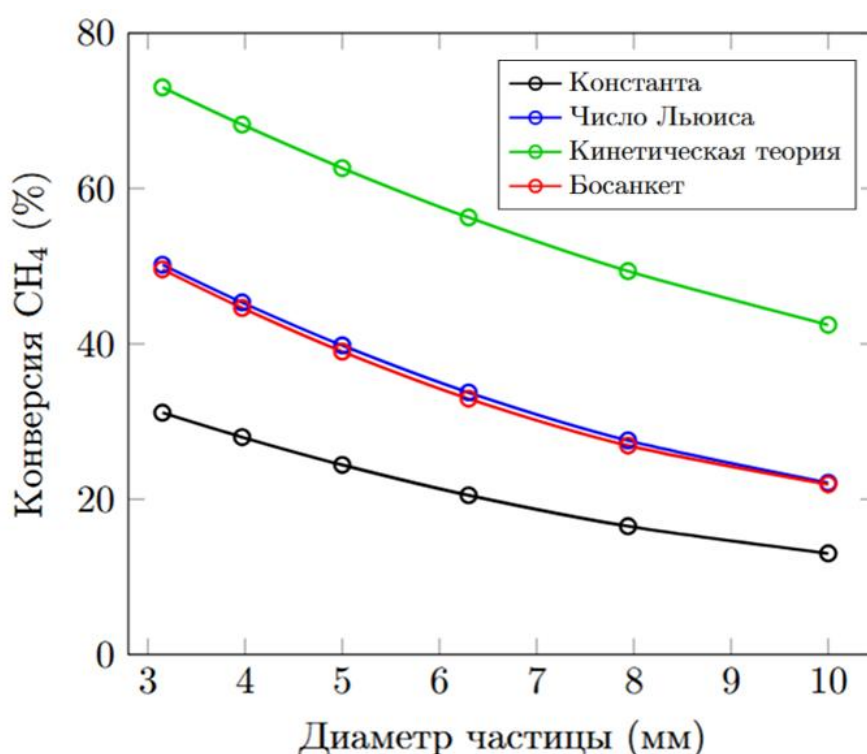


Рисунок 2.14 – Зависимость конверсии метана от диаметра частиц при температуре стенки $T_{ст}$ равно 948 К, мольному соотношению пар: метан равно 2:1, давлению в реакторе 120 кПа и времени контакта 9000 $кг \cdot с / кмоль_{метана}$

Анализ данных, представленных на рисунке 2.14, показывает, что конверсия CH_4 снижается по мере увеличения диаметра частиц. Данная тенденция сохраняется для всех исследованных моделей диффузии. Между результатами, полученными с использованием корреляции на основе единичного числа Льюиса и приближения Босанкета, практически отсутствуют расхождения. Модель с постоянным коэффициентом диффузии занижает интенсивность массопереноса за счет диффузии, тогда как модель кинетической теории, напротив, существенно ее переоценивает.

Все рассматриваемые модели диффузии, за исключением модели с постоянным коэффициентом диффузии, учитывают зависимость эффективной диффузии от температуры. Зависимость конверсии метана от температуры

газа на входе и температуры стенки реактора представлена на рисунке 2.15. При этом время пребывания смеси составляло $9000 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{кмоль}_{\text{CH}_4}$, соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 2:1$, рабочее давление – 120 кПа, а диаметр частиц катализатора – 10 мм. Для всех диффузионных моделей наблюдается характерная температурная зависимость: при 700 К конверсия CH_4 остается низкой, затем быстро возрастает с повышением температуры. При температурах выше 1100 К скорость реакции приближается к равновесной, и дальнейший рост конверсии с температурой становится незначительным, что хорошо согласуется с литературными данными [149]. Различия между диффузионными моделями в целом аналогичны тем, что приведены на рисунках 2.13 и 2.14. Вместе с тем модели на основе единичного числа Льюиса и приближения Босанкета начинают давать заметно отличающиеся значения конверсии CH_4 при температурах выше 1000 К. Для температур ниже 1000 К расхождения между ними остаются незначительными. Следует отметить, что модель с числом Льюиса, равным единице, предполагает равенство тепловой и массовой диффузии, и это допущение может становиться некорректным при повышенных температурах [150]. При этом различие в предсказываемой конверсии CH_4 между этими двумя моделями не превышает 8 % во всем диапазоне температур реформера.

Рабочее давление в промышленном реакторе, как правило, превышает атмосферное. На рисунке 2.16 показано сравнение конверсии CH_4 для различных диффузионных моделей в диапазоне рабочих давлений 250...1000 кПа. При этом температура реактора составляла 948 К, время пребывания смеси – $9000 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{кмоль}_{\text{CH}_4}$, соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 2:1$, диаметр частиц катализатора – 10 мм.

Для всех моделей диффузии с ростом давления отмечается снижение конверсии метана, что обусловлено сдвигом равновесия в сторону реагентов в соответствии с принципом Ле Шателье [108]. Модель диффузии на основе кинетической теории дает наибольшую конверсию CH_4 , тогда как модель с постоянным коэффициентом диффузии – наименьшую. Результаты,

полученные с использованием приближения Босанкета и модели с единичным числом Льюиса, близки, причем более заметные отличия наблюдаются при низких давлениях.

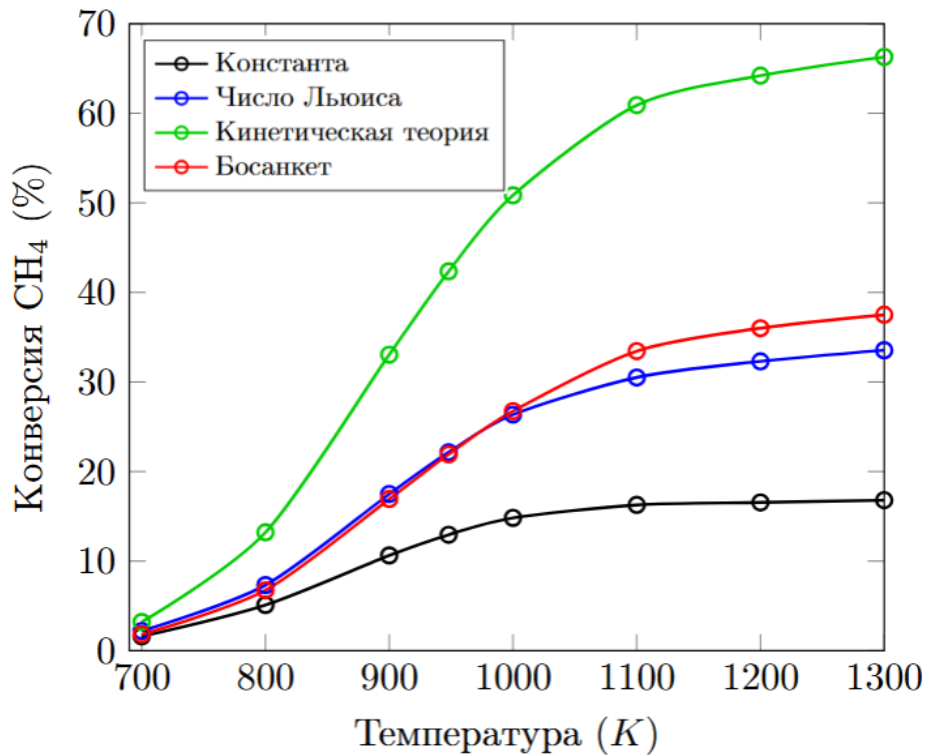


Рисунок 2.15 – Зависимость конверсии метана от температуры, подводимой к реактору при мольном соотношении водяной пар: метан равно 2:1, давлении в реакторе 120 кПа, времени контакта 9000 кг·с/кмоль_{метана} и диаметре частицы 10 мм

Обе модели рассчитывают эффективный коэффициент диффузии как величину, обратно пропорциональную давлению. Однако в приближении Босанкета дополнительно учитывается диффузия Кнудсена, которая уменьшает вклад бинарной диффузии, содержащей явную зависимость от давления. Максимальное расхождение между этими двумя моделями остается ниже 7 %.

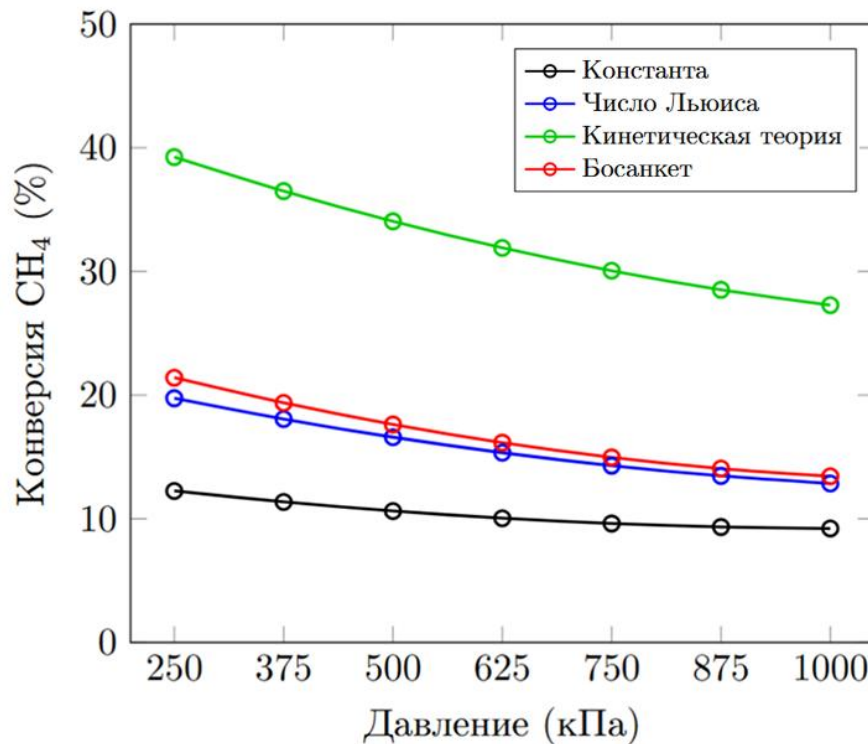


Рисунок 2.16 – Зависимость конверсии метана от рабочего давления в реакторе при температуре стенки 948 К, времени контакта 9000 кг·с/кмоль_{метана}, диаметре частицы 10 мм и мольном соотношении H_2O : метан равно 2:1

Отношение пар/метан (β) в промышленных условиях обычно выбирается больше единицы, что позволяет предотвратить отложение углерода на поверхности катализатора [105]. На рисунке 2.17 показана конверсия CH_4 для различных диффузионных моделей в зависимости от β . Для всех моделей наблюдается уменьшение конверсии метана по мере увеличения β , что согласуется с результатами работы [97], где при росте соотношения β фиксировалось снижение скорости конверсии метана. Характер зависимости во всех случаях является подобным: модель на основе кинетической теории предсказывает наибольшую конверсию CH_4 , а модель с постоянным коэффициентом диффузии – наименьшую. Приближение Босанкета и модель с единичным числом Льюиса вновь демонстрируют очень близкие значения

конверсии: минимальные расхождения порядка 1 % наблюдаются при $\beta = 2$, а максимальные, около 7,7 %, – при $\beta = 5$.

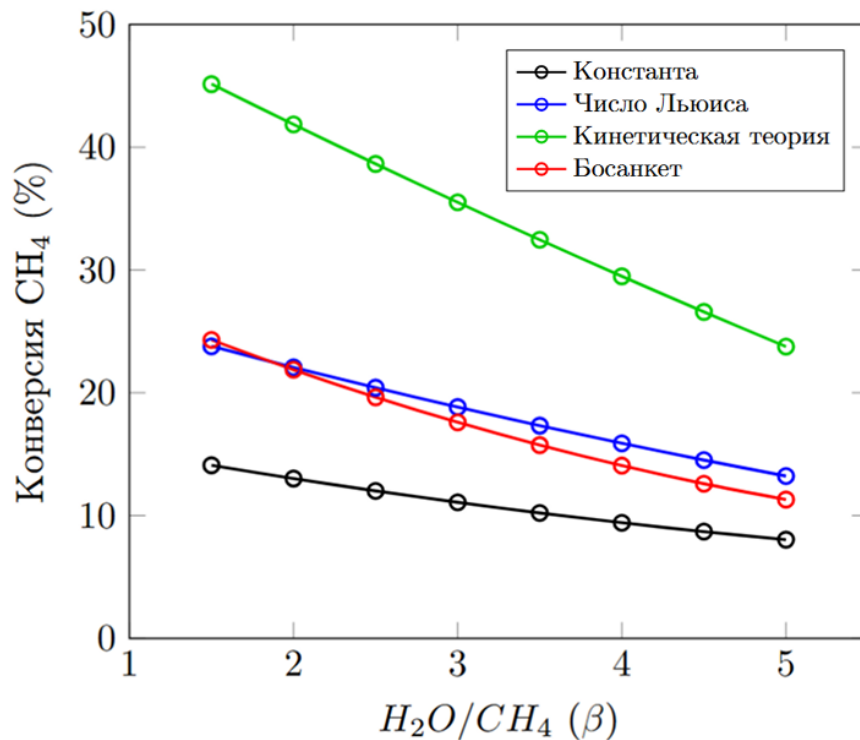


Рисунок 2.17 – Зависимость конверсии метана от мольного соотношения метана и пара на входе при $T_{ст}$ равно 948 К, времени контакта 9000 кг·с/кмольметан, диаметре частицы 10 мм и рабочем давлении в реакторе равном 120 кПа

Одно из ключевых различий между этими подходами состоит в том, что приближение Босанкета учитывает зависимость от концентраций компонентов, тогда как модель с числом Льюиса, равным единице, такой зависимости не имеет. Тем не менее при $\beta \approx 2$, что соответствует широко используемым промышленным условиям паровой конверсии метана, модель с единичным числом Льюиса воспроизводит конверсию CH_4 , очень близкую к результатам, полученным с использованием приближения Босанкета.

2.6 Выводы по второй главе

1. Разработана численная модель процесса паровой конверсии метана в трубчатом реакторе с неподвижным каталитическим слоем, основанная на совместном решении уравнений переноса массы, импульса и энергии. Модель учитывает гидродинамическое сопротивление пористой среды, конвективно-диффузионный перенос компонентов, тепловой эффект химических реакций, кинетику паровой конверсии метана и процессы массопереноса внутри пористых каталитических частиц.

2. Достоверность разработанного подхода подтверждена сопоставлением численных и экспериментальных данных. Среднее относительное отклонение результатов расчета конверсии метана не превысило 5,2 %. Максимальное расхождение расчетных и экспериментальных значений потерь давления при однофазном течении составило 7...8 %, а при моделировании противоточного двухфазного течения – 7,5 %. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования модели для исследования тепло- и массообменных процессов в реакторах с неподвижным слоем.

3. Установлено, что движение газовой смеси внутри пористой каталитической частицы вследствие высокого гидравлического сопротивления имеет незначительную интенсивность. Поэтому перенос реагентов и продуктов реакции внутри частиц осуществляется преимущественно за счет диффузии. С увеличением диаметра частиц возрастают внутридиффузионные ограничения, что приводит к снижению конверсии метана при неизменной суммарной массе катализатора.

4. Проведено сравнение модели с постоянным коэффициентом диффузии, модели на основе числа Льюиса, модели кинетической теории газов и приближения Босанкета. Модель с постоянным коэффициентом диффузии занижает интенсивность массопереноса внутри каталитической частицы и

конверсию метана, тогда как модель кинетической теории приводит к их существенному завышению. Результаты, полученные с использованием приближения Босанкета и модели на основе числа Льюиса, отличаются не более чем на 7 %. Это позволяет использовать модель числа Льюиса при выполнении инженерных расчетов, не требующих детального определения локальных коэффициентов диффузии.

5. Установлено, что выбор модели массопереноса оказывает существенное влияние не только на распределение концентраций и температур внутри реактора, но и на прогнозируемые технологические характеристики производства водорода. При выполнении детальных расчетов предпочтительно использование приближения Босанкета, учитывающего бинарную и кнудсеновскую составляющие диффузионного переноса.

ГЛАВА 3 ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ОТ ФОРМЫ ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРА

3.1 Влияние формы катализатора на ход реакции паровой конверсии метана

Как было показано в предыдущей главе, характеристики процесса паровой конверсии метана определяются совместным влиянием химической кинетики, гидродинамики, тепло- и массопереноса в реагирующей смеси и пористой каталитической среде. Одним из наиболее важных технических параметров неподвижного каталитического слоя является форма частиц катализатора [86, 94]. При неизменном химическом составе активного компонента изменение геометрии каталитических частиц приводит к изменению локальной структуры потока, площади поверхности контакта газовой смеси с катализатором, интенсивности тепло- и массопереноса, а также гидравлического сопротивления слоя [88, 94, 125]. В результате геометрия частиц влияет на локальные поля температуры и концентраций компонентов, наблюдаемую скорость химических реакций, степень конверсии метана и выход водорода. Поэтому обоснованный выбор формы каталитической частицы является одним из направлений совершенствования реакторов паровой конверсии метана и должен проводиться с учетом совокупного влияния теплообменных, массообменных и гидродинамических характеристик [86, 88].

Значительное внимание в современных исследованиях уделяется влиянию геометрии каталитической частицы на процессы массопереноса внутри пористой частицы катализатора [89, 90]. При увеличении характерной длины диффузионного пути возрастают внутридиффузионные ограничения, вследствие чего концентрация реагентов во внутренних областях частицы снижается, а активный объем катализатора используется не полностью. Это

приводит к уменьшению коэффициента эффективности каталитической частицы и наблюдаемой скорости химической реакции [89, 90]. Результаты исследований показывают, что наличие внутренних каналов и уменьшение характерной длины диффузионного пути способны повысить доступность внутренней каталитической поверхности и уменьшить влияние внутридиффузионных ограничений [94, 104]. Таким образом, изменение формы частицы позволяет воздействовать на интенсивность тепло- и массопереноса без изменения химического состава каталитического материала.

В насадочных слоях реакторов паровой конверсии метана могут использоваться каталитические частицы различного размера и геометрии. В статье [151] исследовано влияние изменения диаметра частиц на характеристики паровой конверсии метана в структурированном насадочном слое. Авторами рассмотрены равномерное, осевое и радиальное распределения частиц различного диаметра и показана взаимосвязь между гидродинамическими характеристиками слоя, коэффициентом теплопередачи и массой получаемого водорода. Рациональное распределение диаметра частиц позволило повысить эффективность рассматриваемой конструкции примерно на 5 % по сравнению со слоем с равномерным диаметром частиц. Полученные результаты подтверждают необходимость совместного учета теплообмена и гидравлического сопротивления при выборе геометрических характеристик каталитического слоя.

В работе [152] исследовано влияние формы каталитических частиц на гидродинамику, теплообмен и характеристики реакции паровой конверсии метана. Авторами сравнивались цилиндрические, трилобные и частицы в форме ромашки, а также полые цилиндры и семиканальные цилиндры с внутренними каналами. Установлено, что внешнее профилирование способствует уменьшению перепада давления, тогда как наличие внутренних каналов увеличивает доступную поверхность и уменьшает влияние внутридиффузионных ограничений. Среди исследованных вариантов

трилобная частица обеспечивала наиболее рациональное сочетание эффективного теплообмена и коэффициента эффективности, отнесенных к величине перепада давления [152]. В последующей работе этих авторов для многослойного насадочного слоя было также показано, что частицы с внутренними каналами обеспечивают более высокую конверсию CH_4 и коэффициент эффективности вследствие лучшего доступа реагентов к внутренней поверхности катализатора [125].

В исследовании [153] рассмотрена взаимосвязь формы каталитических частиц с гидродинамическими и теплообменными характеристиками реактора. В трехмерной CFD-модели сравнивались шесть вариантов геометрии: сфера, сфера с осевым отверстием, цилиндр, кольцо Рашига, трилоб и четырехканальный цилиндр. Показано, что форма частиц заметно влияет на гидравлическое сопротивление, равномерность распределения потока, степень конверсии метана и выход водорода. Среди рассмотренных вариантов сферы с осевым отверстием обеспечивали наиболее высокие значения конверсии метана и выхода водорода, отнесенного к перепаду давления. Таким образом, результаты различных исследований подтверждают, что рациональная геометрия каталитической частицы должна определяться не только величиной ее поверхности, но и совокупным влиянием формы на гидродинамику, теплообмен и массоперенос.

Процессы тепло- и массопереноса оказывают определяющее влияние на характеристики паровой конверсии метана, однако закономерности влияния формы каталитических частиц при изменении технологических параметров процесса требуют дополнительного исследования. Форма частицы одновременно определяет доступную поверхность тепло- и массообмена, характер обтекания, гидравлическое сопротивление и условия переноса компонентов внутри пористой каталитической среды [86, 94]. В данной главе исследуется влияние формы каталитических частиц на характеристики тепло- и массообмена в реакторе паровой конверсии метана. Для количественной оценки этого влияния выполнено CFD-моделирование при изменении

температуры и скорости реакционной смеси на входе, а также характерного размера каталитических частиц. Сравниваются пять вариантов формы: сфера, цилиндр, кольцо Рашига, семиканальный цилиндр и трилоб. Полученные результаты используются для установления обобщенных зависимостей теплообменных характеристик от геометрических параметров и обоснования рациональной формы каталитической частицы с учетом удельного теплового потока, отнесенного к единице площади поверхности и единице массы катализатора.

3.2 Построение расчетной геометрии и сетки

Геометрия расчетной области, использованной в численном моделировании, представлена на рисунке 3.1. Построена модель цилиндрического реактора с диаметром $D = 40$ мм и длиной $L = 350$ мм, внутренняя полость которого заполнена десятью частицами катализатора одинакового размера, но различной формы. Такое количество частиц выбрано для интенсификации процесса паровой конверсии метана и получения более выраженных отличий в расчетных результатах для различных геометрий частиц катализатора.

Форма частиц катализатора выбиралась в соответствии с наиболее распространенными коммерческими никель-алюмокерамическими катализаторами. Между частицами оставлены зазоры, обеспечивающие свободное течение газа в пространстве между частицами, что позволяет более детально исследовать процессы тепло- и массообмена для частиц различной формы. Частицы размещены на заметном расстоянии от стенки реактора, чтобы снизить влияние приграничного слоя на гидродинамику около катализатора. Входной участок до первой частицы предназначен для формирования установившегося профиля скорости и температуры потока, а

выходной участок после последней частицы – для диссипации вихревых структур и стабилизации течения.

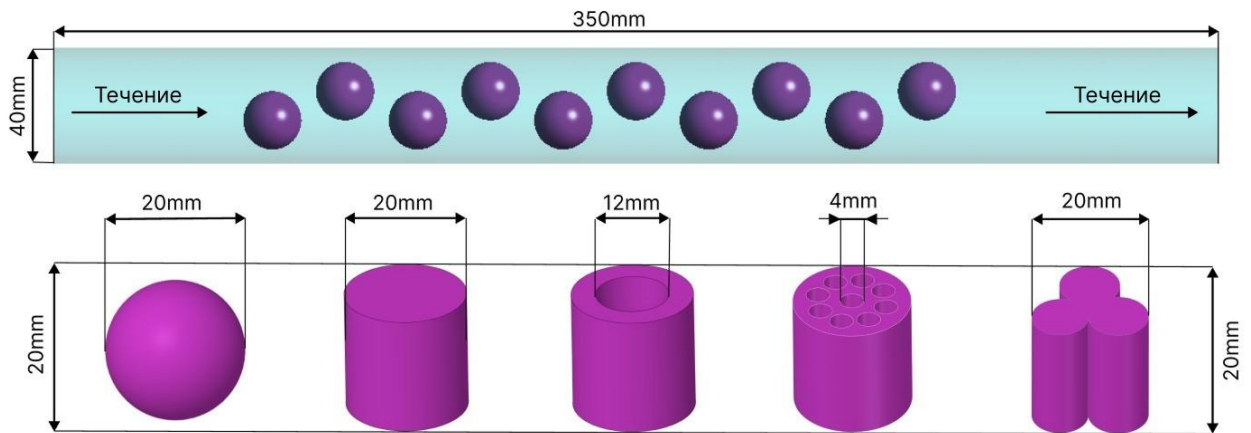


Рисунок 3.1 – Геометрия численной модели реактора с характеристиками исследуемых форм частиц

Построение расчетной сетки выполнялось с использованием полигональных элементов, поскольку они позволяют уменьшить общее число ячеек и сократить вычислительные затраты по сравнению с тетраэдрическими элементами. Структура сетки представлена на рисунке 3.2 и включает четыре характерные области: зону свободного течения, приствольный пограничный слой, переходную зону и внутреннюю область частиц катализатора. Пограничный слой на стенке трубки формировался с помощью функции “inflation”. Зона свободного течения содержит наиболее крупные элементы и располагается в объеме трубки вдали от частиц катализатора. Зона рядом с поверхностью катализатора, напротив, сформирована из наименьших элементов, что позволяет корректно воспроизвести градиенты массы, импульса, температуры и концентраций компонентов смеси. Внутренний объем частиц катализатора заполнен элементами среднего размера, поскольку локальные градиенты здесь менее выражены, чем в переходной области.

Исследование независимости решения от расчетной сетки проводилось как для полигональных, так и для тетраэдрических элементов; его результаты

приведены на рисунке 3.3 и рисунке 3.4. Проведен анализ зависимости средней мольной доли метана (рисунок 3.3) и средней температуры на выходе из реактора (рисунок 3.4) от числа элементов сетки. Расчеты проведены для цилиндрических частиц диаметром $d_p = 20$ мм при скорости потока на входе 1,5 м/с и температуре 1100 К.

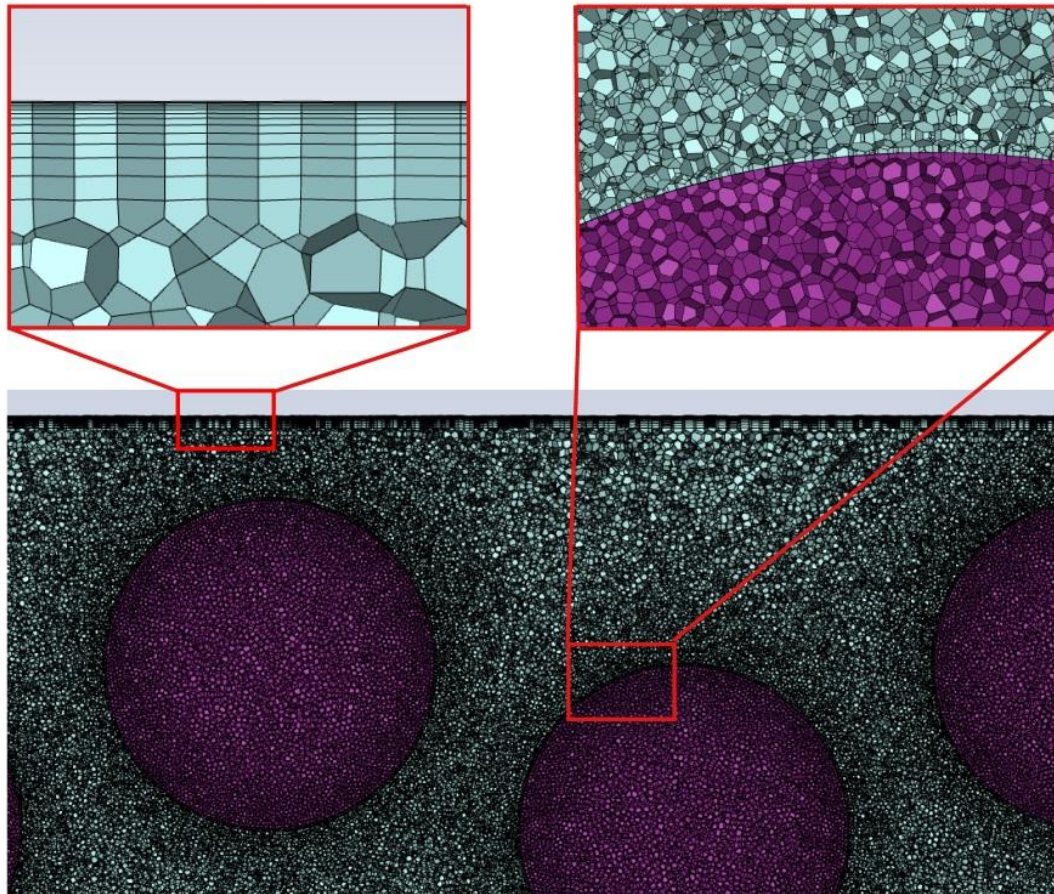


Рисунок 3.2 – Расчетная сетка, выполненная из полигональных элементов. Дополнительно показано уменьшение размеров элементов вблизи стенки частицы катализатора и стенки реактора

Для полигональной сетки количество элементов изменялось от 848 425 до 5 556 720, тогда как для тетраэдрической – от 1 264 802 до 12 550 778. Для достижения сопоставимой точности решения число тетраэдрических элементов должно было быть примерно в четыре раза больше. Отклонение

результатов между сетками с 3 872 600 и 5 556 720 полигональными элементами составило менее 0,3 %, поэтому для последующих расчетов была принята сетка с 3 872 600 элементами. Время вычислений на тетраэдрической сетке оказалось на 23 % больше. На основании этих результатов в дальнейшем моделировании использовалась полигональная расчетная сетка.

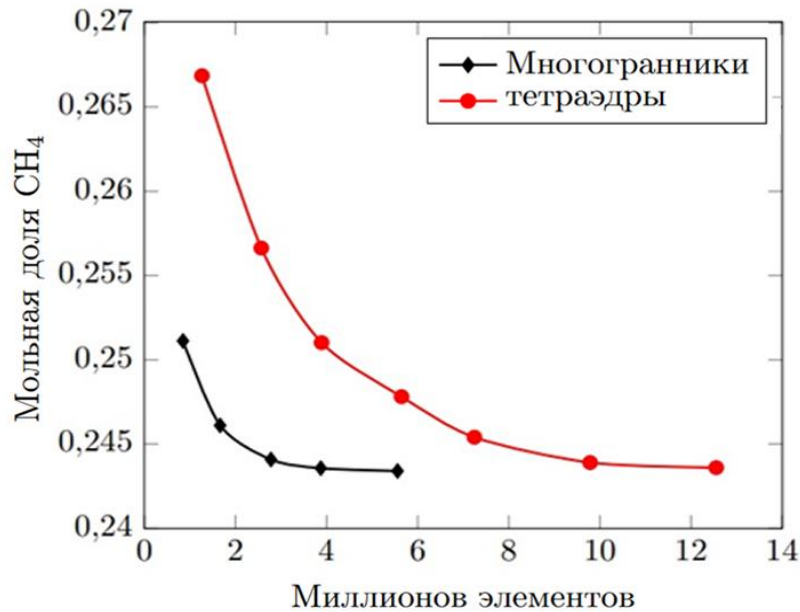


Рисунок 3.3 – График исследования независимости результатов решения от количества элементов расчетной сетки. Показана средняя мольная доля метана на выходе из реактора при использовании тетраэдров и многогранников

Анализ качества выбранной расчетной сетки является критически важным этапом подготовки численной модели, так как геометрические характеристики сеточных элементов напрямую влияют на точность, сходимость и устойчивость численного решения. Сетка с низкими показателями качества может приводить к возникновению искусственной численной диффузии, ошибкам в расчете градиентов параметров потока и расхождению решения. В данной работе оценка качества полигональной

сетки, созданной в программном модуле Ansys Meshing, проводилась на основе трех ключевых метрик: ортогонального качества (Orthogonal Quality), коэффициента удлинения (Aspect Ratio) и скошенности (Skewness).

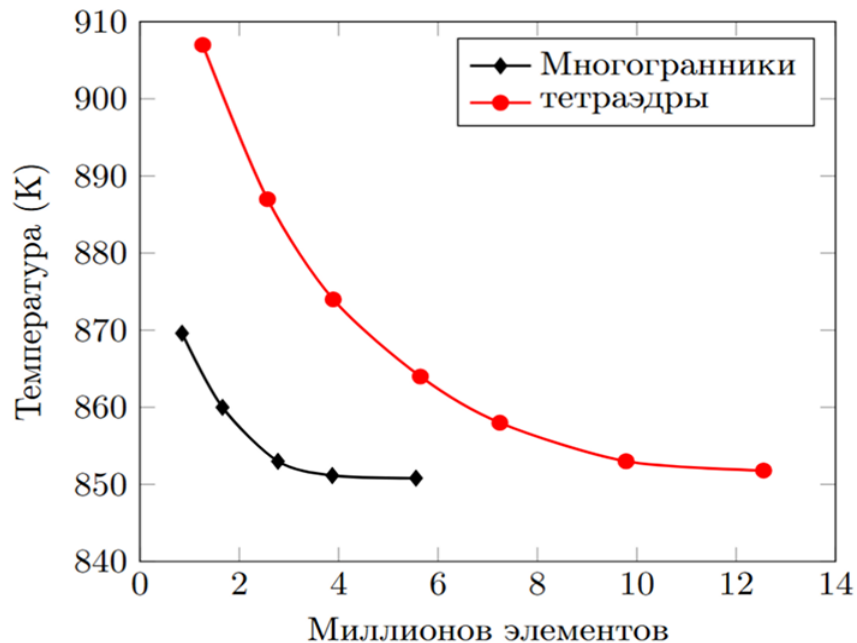


Рисунок 3.4 – График исследования независимости результатов решения от количества элементов расчетной сетки. Показана средняя температура смеси газов на выходе из реактора при использовании тетраэдров и многогранников

Ортогональное качество характеризует взаимную ориентацию векторов, соединяющих центроиды соседних ячеек, векторов нормалей к общим граням и векторов, соединяющих центроиды ячеек с центроидами соответствующих граней. Значение метрики варьируется в диапазоне от 0 до 1, где 0 соответствует наихудшему качеству, а 1 – наилучшему. Согласно рекомендациям ANSYS Fluent, минимальное ортогональное качество элементов расчетной сетки должно превышать 0,01, при этом среднее значение должно быть существенно выше минимального [154]. Значения 0,75...0,90 соответствуют хорошему качеству элементов, а 0,9...1 – отличному. Анализ ортогонального качества элементов выбранной

полигональной сетки представлен на рисунке 3.5. Абсолютное большинство элементов имеет высокое ортогональное качество в диапазоне $0,7...1$, с максимумом распределения (около 1 млн элементов) вблизи $0,9...1$. Количество элементов с низким качеством ($0,2...0,4$) пренебрежимо мало. Это гарантирует минимизацию ошибок аппроксимации градиентов и устойчивую сходимость решения.

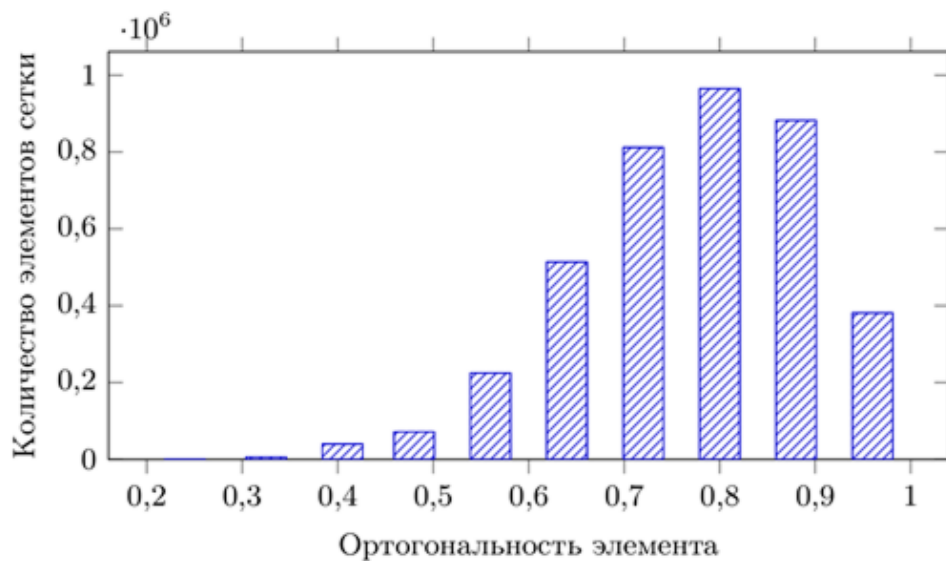


Рисунок 3.5 – Ортогональное качество элементов полигональной сетки

Коэффициент удлинения представляет собой отношение наибольшего размера элемента к наименьшему. Эта метрика показывает степень вытянутости ячейки. Для идеального кубического или тетраэдрического элемента значение равно 1. Высокие значения коэффициента удлинения допустимы в пограничных слоях, где поток выровнен вдоль длинной стороны ячеек, однако в ядре потока и зонах со сложной структурой течения чрезмерно вытянутые элементы могут снижать точность аппроксимации. В общем случае значение коэффициента не должно быть выше $35...40$ для объемных элементов в зоне свободного течения [154]. На рисунке 3.6 показан коэффициент удлинения для всех элементов сетки в свободной зоне течения. Основная масса элементов сосредоточена в области низких значений

коэффициента удлинения, от 1,16 до 3,0. Максимальное количество элементов имеет удлинение в пределах 1,16...2,0, что близко к идеальной форме. Элементы с удлинением выше 5 практически отсутствуют, что свидетельствует об отсутствии чрезмерно вытянутых ячеек в ядре потока и подтверждает высокое качество объемной сетки.

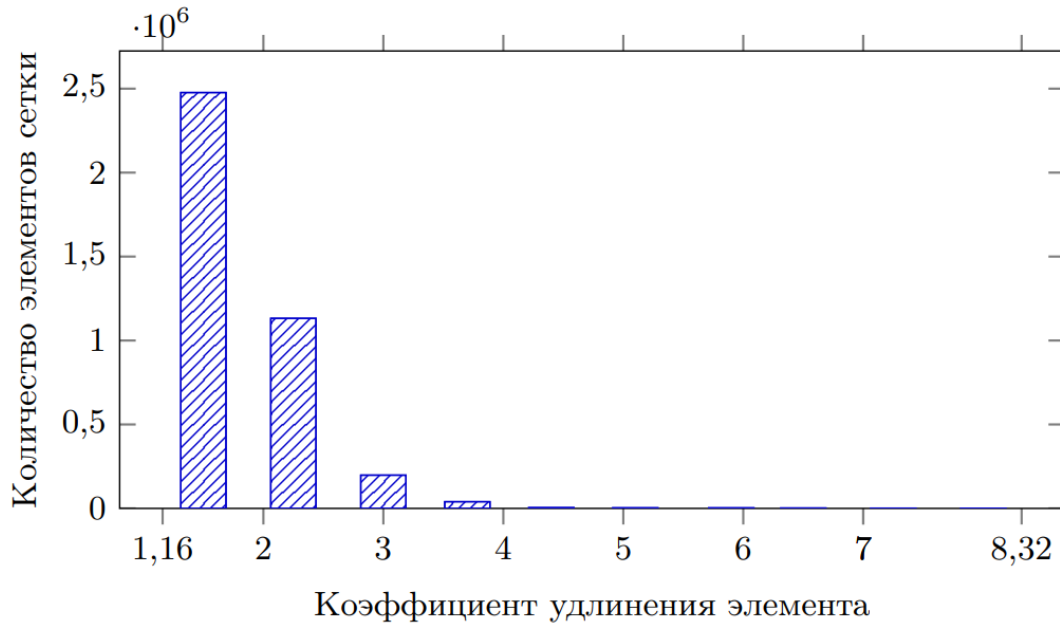


Рисунок 3.6 – Коэффициент удлинения для элементов полигональной сетки

Скошенность определяет степень отклонения формы элемента от идеальной (равносторонней или равноугольной). Значение метрики изменяется от 0 до 1, где 0 соответствует идеальному элементу, а 1 – полностью вырожденному. Высокая скошенность негативно сказывается на точности дискретизации и может препятствовать сходимости решателя. Для CFD-расчетов рекомендуется, чтобы максимальная скошенность не превышала 0,95, а среднее значение по объему было значительно ниже 0,5 [154].

На рисунке 3.7 показано значение скошенности для всех элементов сетки. Гистограмма демонстрирует смещение распределения в сторону малых значений. Пик приходится на диапазон 0...0,2, где находится около 1 млн

элементов. Основная часть сетки лежит в пределах 0...0,5. Элементы с высокой скошенностью встречаются в минимальном количестве, что исключает проблемы с дискретизацией в областях сложной геометрии.

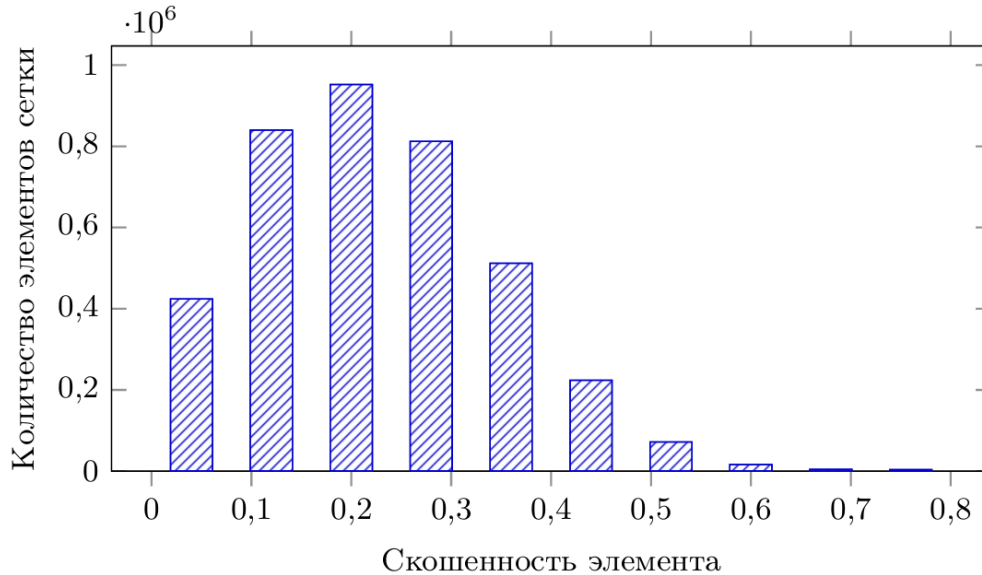


Рисунок 3.7 – Скошенность элементов в полигональной сетке

3.3 Основные уравнения и допущения численной модели

В рамках разработанной CFD-модели рассматривается совместный перенос массы, импульса и энергии в реакционной газовой смеси при ее движении через область с пористыми каталитическими частицами различной формы. Численное моделирование выполнено в трехмерной стационарной постановке. Для определения гидродинамических и теплообменных характеристик совместно решены уравнения сохранения массы, импульса и энергии, а также уравнения переноса компонентов многокомпонентной химически реагирующей смеси. Выполненные численные расчеты проведены со следующими допущениями:

- рассматривается стационарный режим работы; нестационарные переходные процессы не учитываются;

- газовая смесь моделируется как несжимаемый идеальный газ, что допустимо для рассматриваемого диапазона давлений и скоростей потока [155];
- на стенках реактора задается адиабатное граничное условие;
- катализатор рассматривается как однородная пористая среда с эффективными теплофизическими свойствами, зависящими от пористости и структуры пор;
- теплообмен излучением в расчете не учитывается;
- внутри частиц катализатора течение моделируется ламинарным, а турбулентные эффекты во внутреннем пространстве пор не моделируются;
- отложение углерода на поверхности катализатора не рассматривается, а каталитическая активность считается постоянной по времени;
- перенос веществ внутри частиц описывается законом Фика; термодиффузия (эффект Соре) учтена, тогда как турбулентная диффузия внутри пористой среды не учитывается;
- тепло- и массообмен напрямую между отдельными частицами катализатора отсутствует. Частицы расположены отдельно в расчетной области; непосредственное взаимодействие между частицами не моделируются.

Исключение лучистого теплообмена связано с целью данного этапа исследования, заключающейся в сравнительном анализе тепло- и массообменных характеристик каталитических частиц различной формы при одинаковых условиях их взаимодействия с нагретым газовым потоком. В отличие от полной модели промышленного реформера, включающей передачу теплоты от топочного пространства к реакционным трубам, в рассматриваемой расчетной области внешние стенки являются адиабатными, а теплота к каталитическим частицам передается непосредственно реакционной смесью. Поэтому в рамках данной постановки задачи учитываются конвективный перенос теплоты в газовой фазе и

теплопроводность в твердой пористой среде. При этом данное допущение ограничивает область применимости модели: для моделирования полного промышленного реактора с высокотемпературным внешним подводом теплоты вклад теплового излучения может быть существенным и должен учитываться отдельно [156].

Вследствие того, что компьютерная модель паровой конверсии метана в реакторе уже была описана в главе 2, а фундаментальных отличий в исследовательском подходе не было, то описание моделей является похожим. Уравнения, описывающие численную модель в этой главе, являются такими же, как и для главы 2. В качестве основных уравнений были использованы:

- уравнение неразрывности;
- уравнение сохранения импульса;
- уравнение Эргуна;
- уравнение сохранения энергии;
- уравнение конвективно-диффузионного переноса;
- уравнения модели турбулентности $k-\omega$ SST;
- уравнения химической кинетики для модели Хуанга.

В качестве модели диффузии была использована аппроксимация Босанкета внутри пористой частицы катализатора и модель Льюиса для потока вне частицы.

3.4 Граничные условия

Численное моделирование выполнялось в программном продукте Ansys Fluent 2022 R2. В рамках данной главы анализируются теплофизические характеристики процесса паровой конверсии метана в широком диапазоне режимных параметров: число Рейнольдса на входе изменялось в пределах 250...1500, температура входящей газовой смеси – от 700 до 1100 К, а диаметр частиц катализатора – от 2,5 до 20,0 мм. Мольное отношение пар/метан

$H_2O/CH_4 \approx 2$ выбрано исходя из того, что оно обеспечивает высокие скорости реакций и одновременно подавляет образование углерода на поверхности катализатора. Подробные граничные условия, а также термодинамические свойства газовой фазы и катализатора приведены в таблице 3.1. На внутренней поверхности трубки задавалось адиабатное граничное условие. В этих условиях физическая теплота, полученная смесью на стадии предварительного подогрева, расходуется на поддержание эндотермических реакций паровой конверсии метана, без дополнительного подвода теплоты извне.

Для численного решения системы уравнений совместного переноса массы, импульса и энергии использовался Pressure-based решатель ANSYS Fluent. Связь между полями давления и скорости осуществлялась по алгоритму SIMPLE. Для пространственной дискретизации уравнений импульса, энергии и переноса компонентов применялась схема второго порядка, что снижало влияние численной диффузии на распределения температуры и массовых долей компонентов. Для уравнений переноса компонентов коэффициент релаксации принимался равным 0,95. Критерий сходимости по невязкам устанавливался на уровне 10^{-6} для уравнений неразрывности, энергии и переноса компонентов. Дополнительно контролировалась стабилизация массовых долей компонентов; расчет заканчивался при достижении заданного уровня невязок и отсутствии дальнейшего изменения контролируемых параметров.

Плотность реакционной газовой смеси рассчитывалась по уравнению состояния идеального газа. Поскольку перепад давления в рассматриваемом реакторе был мал по сравнению с абсолютным давлением, изменение плотности определялось преимущественно температурным полем. Динамическая вязкость и коэффициент теплопроводности смеси вычислялись по правилу смешения, взвешенному по массовым долям компонентов. Удельная теплоемкость смеси определялась из теплоемкостей отдельных компонентов с учетом их температурной зависимости, заданной полиномиальными функциями [58]. В расчетах использовался промышленный

никелевый катализатор на носителе Al_2O_3 (Ni/Al_2O_3). Плотность катализатора принималась равной 1950 кг/м^3 , эффективная теплопроводность – $1 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, удельная теплоемкость – $1000 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$, пористость – 0.45 . Принятые свойства и граничные условия показаны в таблице 3.1 и соответствовали постановке численной модели, в которой на входе задавались температура и скорость реакционной смеси, а тепловой поток через стенку реактора принимался равным нулю.

Таблица 3.1 – Граничные условия и свойства катализатора

Параметр	Значение	Единицы измерения
Скорость газа на входе	0,25...1,5	м/с
Температура стенки	700...1100	К
Рабочее давление	101325	Па
Диаметр частиц катализатора	2,5...20,0	мм
Входная массовая доля CH_4	0,3	—
Входная массовая доля H_2O	0,7	—
Граничное условие на стенке	Адиабатное	—
Материал катализатора	Ni/Al_2O_3 (промышленный)	—
Плотность катализатора	1950	кг/м ³
Удельная теплоемкость катализатора	1000	Дж/(кг·К)
Пористость (ε)	0,45	—
Проницаемость (α)	$2,8 \cdot 10^{-8}$	м ²

3.5 Результаты CFD-моделирования

В рамках данного исследования численное моделирование проводилось с целью установления влияния геометрических параметров частиц

катализатора и режимных условий на характеристики тепло- и массообмена при протекании эндотермических реакций паровой конверсии метана. Основным анализируемым параметром являлся тепловой поток, поглощаемый в ходе химических реакций. На стенках реактора задавалось адиабатное граничное условие, поэтому дополнительный подвод теплоты извне отсутствовал, а теплота, необходимая для протекания реакций, обеспечивалась за счет физической энтальпии предварительно нагретой смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$. Такая постановка позволила непосредственно сопоставить влияние формы и размера каталитических частиц, а также температуры и скорости реакционной смеси на интенсивность поглощения теплоты, конверсию метана и характеристики тепло- и массообмена.

На рисунке 3.8 представлены распределения массовых долей метана и водорода для различных форм частиц при температуре на входе 1100 К, скорости потока 1,5 м/с и диаметре частиц 10 мм. Массовая доля CH_4 постепенно уменьшается по мере движения потока от входа к выходу. Для всех форм частиц концентрация метана минимальна вблизи первых по ходу потока частиц и максимальна у последних. Это объясняется более высокой температурой смеси в начальной части реактора, которая значительно интенсифицирует конверсию. Наиболее активные зоны реакции расположены у поверхности катализатора, где наблюдаются самые резкие градиенты концентраций. Такое наблюдение обусловлено сопротивлением пористой среды, которое существенно снижает скорость смеси внутри частиц катализатора. В результате в центральной части частиц время пребывания становится дольше и достигается конверсия метана, близкая к равновесной. Распределения концентраций H_2 являются обратными по отношению к CH_4 , поскольку водород является основным продуктом реакции.

На рисунке 3.9 показаны распределения температуры для всех форм частиц при тех же условиях ($T_{\text{вх}} = 1100 \text{ К}$, $v_{\text{вх}} = 1,5 \text{ м/с}$, $d_{\text{ч}} = 10 \text{ мм}$). Температура потока постепенно снижается по мере его продвижения к выходу из-за активных эндотермических реакций паровой конверсии метана. Средняя

температура на выходе из реактора выше для сферических и трилобных частиц, что указывает на пониженную конверсию метана.

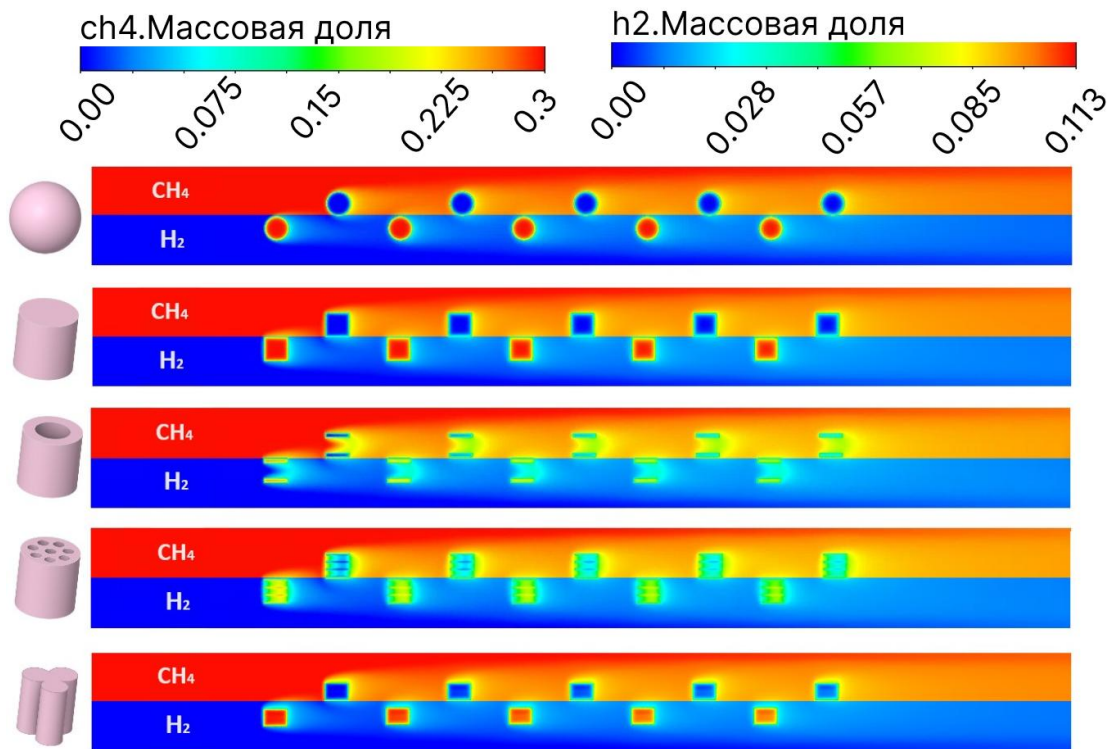


Рисунок 3.8 – Контуры распределения метана и водорода для частиц различной формы при $T_{\text{вх}}$ равно 1100 К, $v_{\text{вх}}$ равно 1,5 м/с и диаметре основания частиц $d_{\text{ч}}$ равно 10 мм

Объем катализатора в значительной степени влияет на размер зон с пониженной температурой; в частности, средняя температура на выходе в целом ниже для катализаторов с большим объемом. Однако площадь поверхности катализаторов оказывает гораздо более существенное влияние на процесс теплообмена. Кольца Рашига и 7-канальные цилиндры имеют тот же объем, что и сферические частицы, но гораздо большую площадь поверхности, что приводит к снижению температуры, сопоставимому с цилиндрическими частицами.

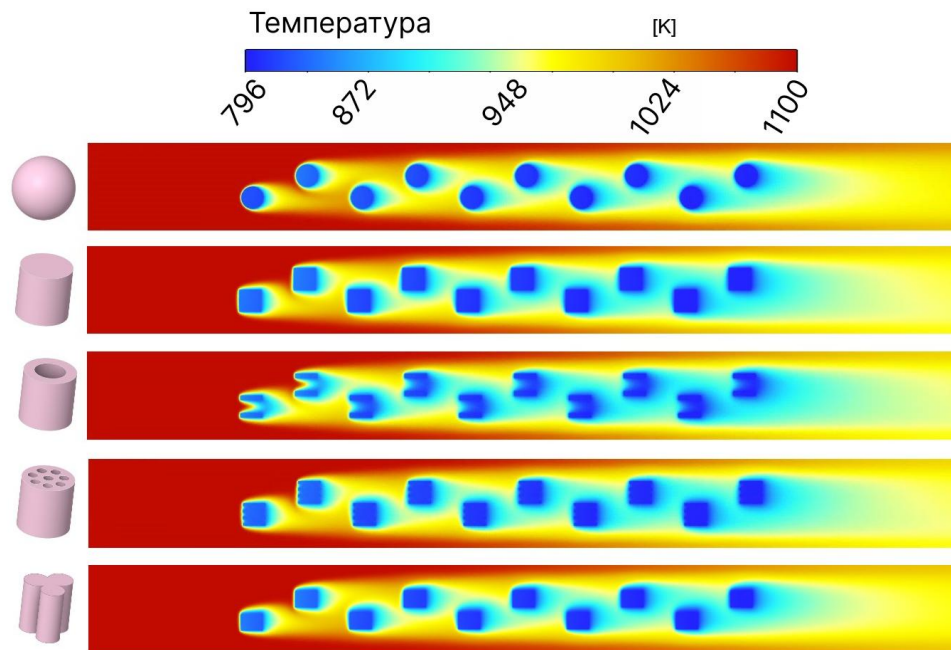


Рисунок 3.9 – Контуры распределения температурного поля для частиц различной формы при $T_{\text{вх}}$ равно 1100 К, $v_{\text{вх}}$ равно 1,5 м/с и диаметре основания частиц $d_{\text{ч}}$ равно 10 мм

Зависимость конверсии метана от температуры на входе при скорости потока $v_{\text{вх}} = 1,5$ м/с и диаметре частиц $d_{\text{ч}} = 20$ мм представлена на рисунке 3.10. Зависимость является нелинейной, поскольку скорость реакции быстро возрастает с температурой. Конверсия CH_4 выше для частиц цилиндрической формы и ниже для катализаторов сферической и трилобной форм. Суммарный тепловой поток, поглощаемый в ходе реакции, относительно высок для частиц цилиндрической формы, поскольку они обладают большой площадью поверхности. Как было показано ранее, большая площадь поверхности частиц интенсифицирует теплообмен. Сферическая форма является наиболее обтекаемой и имеет меньшую площадь поверхности. Однако поглощенное тепло на трилобе ниже, чем на сфере. Трилоб и сфера имеют практически одинаковый объем, но их внешняя форма существенно различается. Площадь поверхности трилоба на 44 % больше, чем у сферы, и он имеет внешнее оребрение. Таким образом, можно сделать вывод, что наличие внешнего

оребрения у частиц катализатора не способствует интенсификации реакции конверсии. Зависимость суммарного теплового потока, обусловленного реакциями паровой конверсии метана, от температуры на входе показана на рисунке 3.11. Эта зависимость похожа на другую, показанную на рисунке 3.10, но форма кривых отличается из-за изменения массового расхода. Наибольший тепловой поток составляет 276 Вт для кольца Рашига и 7-канального цилиндра, а наименьшее значение – на 15 % меньше для трилобных частиц.

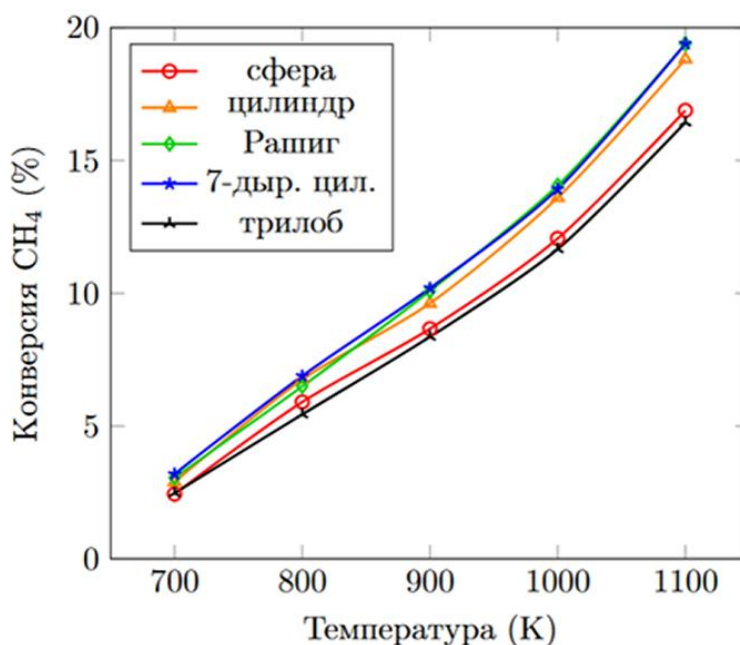


Рисунок 3.10 – Зависимость конверсии метана от температуры смеси на входе в реактор при скорости потока на входе $v_{\text{вх}}$ равно 1,5 м/с и диаметре основания частиц $d_{\text{ч}}$ равно 10 мм

На рисунке 3.12 представлена зависимость конверсии метана от скорости реакционной смеси на входе в реактор. При уменьшении скорости входного потока конверсия CH_4 возрастает вследствие увеличения времени пребывания реакционной смеси в каталитической частице [65]. Аналогичная зависимость наблюдается для всех исследованных форм частиц, при этом наиболее интенсивное увеличение конверсии происходит в области малых скоростей потока.

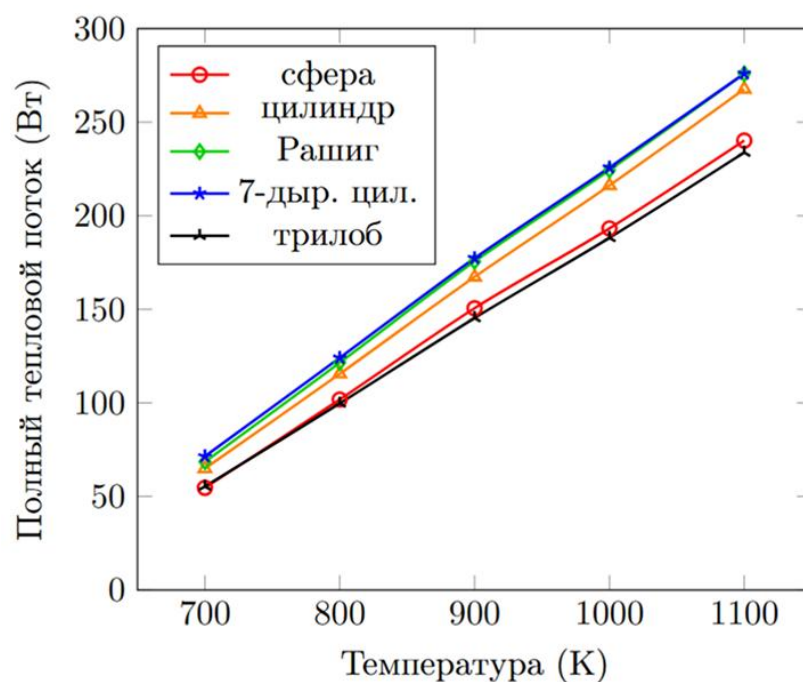


Рисунок 3.11 – Зависимость полного теплового потока от температуры смеси на входе в реактор при скорости потока на входе $v_{\text{вх}}$ равно 1,5 м/с и диаметре основания частиц $d_{\text{ч}}$ равно 10 мм

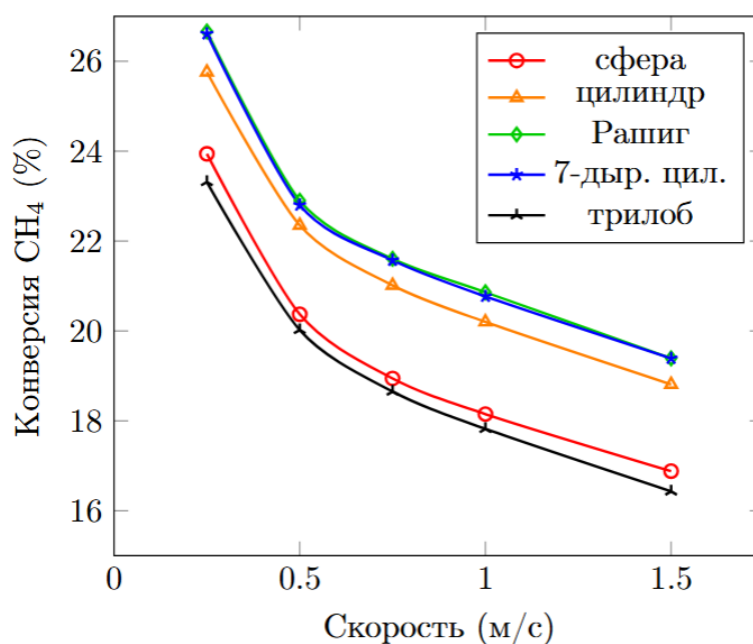


Рисунок 3.12 – Зависимость конверсии метана от скорости потока газовой смеси на входе в реактор при температуре смеси на входе $T_{\text{вх}}$ равно 1100 К и диаметре основания частиц $d_{\text{ч}}$ равно 10 мм

Зависимость суммарного теплового потока, поглощаемого эндотермическими реакциями паровой конверсии метана, от скорости реакционной смеси на входе представлена на рисунке 3.13.

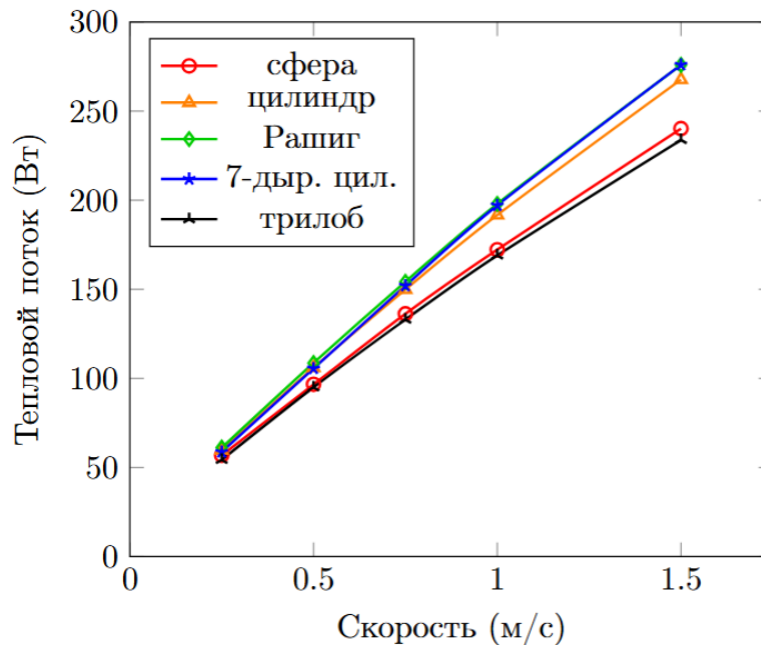


Рисунок 3.13 – Зависимость полного теплового потока от скорости потока газовой смеси на входе в реактор при температуре смеси на входе $T_{\text{вх}}$ равно 1100 К и диаметре основания частиц $d_{\text{ч}}$ равно 10 мм

Наибольшие значения поглощаемого теплового потока наблюдаются для колец Рашига и 7-канальных цилиндров, а наименьшие – для частиц трилобной формы. Более высокие характеристики частиц с внутренними каналами связаны с развитой поверхностью и возможностью взаимодействия реакционной смеси не только с внешней, но и с внутренней поверхностью катализатора. Полученная закономерность согласуется с результатами Черифа и соавторов [99], исследовавших применение многокольцевой структуры $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора для интенсификации процесса паровой конверсии метана. Аналогичное соотношение между характеристиками исследованных форм частиц сохранялось и при изменении температуры реакционной смеси

на входе. Таким образом, влияние геометрии каталитических частиц на характеристики тепло- и массообмена сохраняет качественно одинаковый характер в исследованных диапазонах температуры и скорости входного потока.

Суммарный поглощенный тепловой поток (Вт) в реакторе можно использовать для сравнения различных форм катализаторов. Однако исследуемые в данной работе катализаторы имеют одинаковый характерный размер, но разную форму и площадь поверхности. Поэтому для сравнения влияния формы катализатора лучше использовать удельные параметры.

На рисунках 3.14 и 3.15 представлены зависимости плотности теплового потока, поглощаемого эндотермическими реакциями паровой конверсии метана, от температуры и скорости реакционной смеси на входе соответственно. С повышением температуры плотность теплового потока возрастает практически линейно. Такая зависимость обусловлена увеличением скорости химических реакций при повышении температуры, а также изменением равновесных условий эндотермического процесса в сторону большей конверсии метана [114].

Сферические частицы имеют наименьшую площадь поверхности среди исследованных форм, поэтому при пересчете суммарного поглощенного теплового потока на единицу поверхности для них достигаются относительно высокие значения его плотности. В целом для частиц с более развитой поверхностью плотность теплового потока снижается, поскольку поглощаемая теплота распределяется по большей площади.

Исключением являются трилобные частицы, площадь поверхности которых несколько меньше, чем у цилиндрических. Различие между ними связано не только с площадью поверхности, но и с объемом каталитического материала: объем цилиндрической частицы примерно в 1,5 раза превышает объем трилоба, что увеличивает количество активной каталитической среды и влияет на суммарную интенсивность химических превращений. Таким

образом, плотность теплового потока определяется совместным влиянием площади поверхности, объема и формы каталитической частицы.

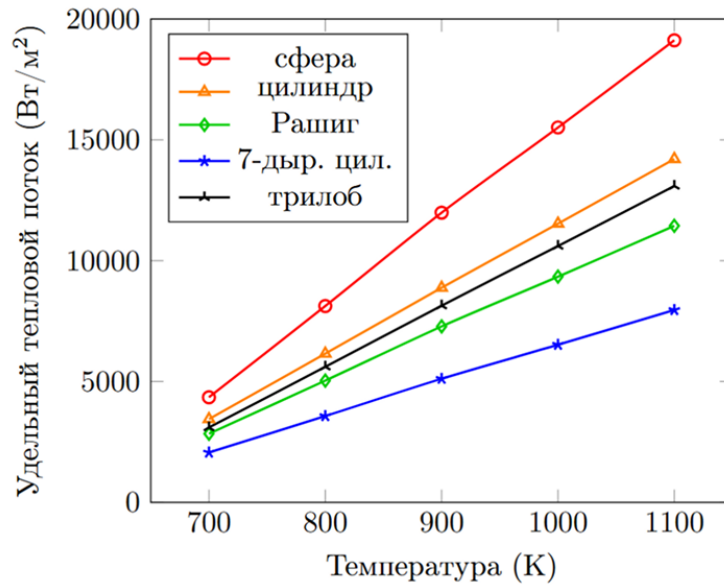


Рисунок 3.14 – Зависимость удельного теплового потока на м² поверхности катализатора от температуры смеси на входе при диаметре основания частиц $d_{\text{ч}}$ равно 20 мм и скорости смеси газов на входе $v_{\text{вх}}$ равно 1,5 м/с

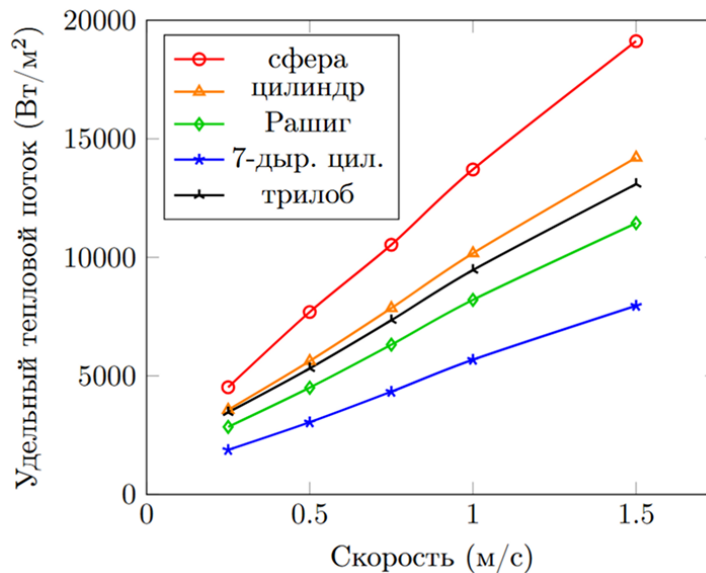


Рисунок 3.15 – Зависимость удельного теплового потока на 1 м² поверхности катализатора от скорости смеси газов на входе при диаметре основания частиц $d_{\text{ч}}$ равно 20 мм и температуре смеси на входе $T_{\text{вх}}$ равно 1100 К

Масса катализатора отражает влияние его объема, поскольку плотность одинакова для всех частиц. Кроме того, масса катализатора является основным параметром с экономической точки зрения, так как она определяет стоимость насадочного слоя. Массовый тепловой поток на 1 кг катализатора (Вт/кг) при скорости на входе $v_{\text{вх}}=1,5$ м/с, $d_{\text{ч}} = 20$ мм и различных температурах на входе представлен на рисунке 3.16. Кольцо Рашига показывает наилучшие показатели благодаря своей высокой площади поверхности и хорошим гидродинамическим характеристикам. Эта форма катализатора позволяет потоку проходить как по внешней поверхности, так и через внутреннее кольцо. Внутреннее кольцо значительно снижает диффузионные ограничения для выхода продуктов реакции из внутреннего объема катализатора. Снижение диффузионных ограничений способствует лучшему потоку компонентов как изнутри катализатора, так и из основного потока смеси. Таким образом, внутреннее кольцо одновременно уменьшает массу катализатора и увеличивает скорость реакции. Второй по эффективности формой является 7-канальный цилиндр. Его масса и площадь поверхности на 12,5 % и 44 % соответственно выше, чем у кольца Рашига, при этом он обеспечивает практически такой же суммарный тепловой поток (Вт). Как показано на рисунке 3.9, во внутренних каналах 7-канального цилиндра находятся зоны с очень низкой концентрацией CH_4 . Эти зоны возникают из-за высокого сопротивления потоку в узких каналах и, как следствие, увеличивают время пребывания потока, но уменьшают поступление свежих реагентов из смеси. В результате внутренняя площадь поверхности 7-канального цилиндра используется хуже, чем у кольца Рашига. Массовый тепловой поток на сфере всего на 6 % меньше, чем на 7-канальном цилиндре, но сфера занимает на 50 % меньший объем. Поэтому неподвижные слои с одинаковым суммарным тепловым потоком (Вт), заполненные сферами и 7-канальными цилиндрами большого диаметра, будут иметь меньший объем для сфер. Насадочный слой со сферическими частицами может использоваться в случаях, когда объем реактора имеет большое значение.

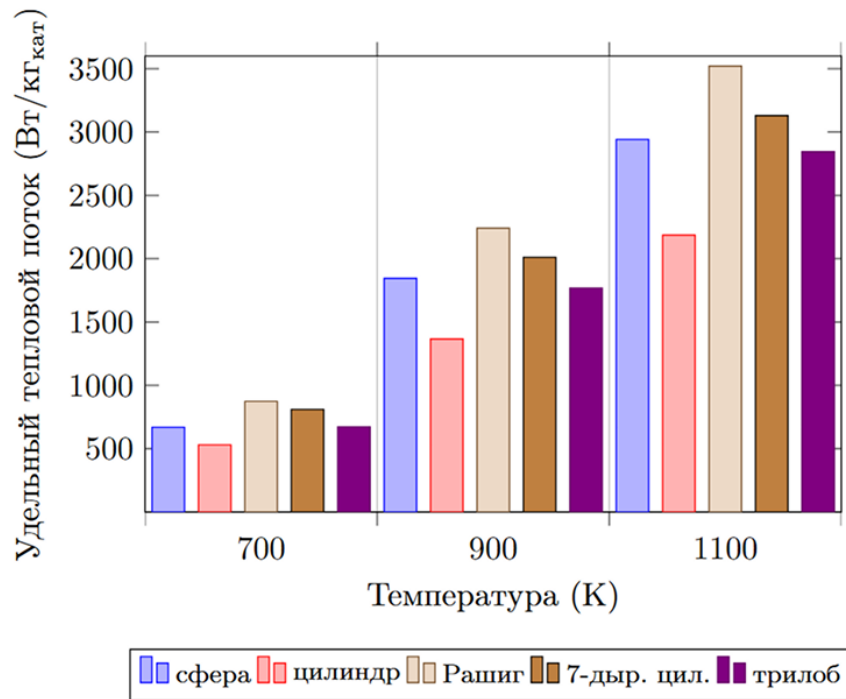


Рисунок 3.16 – Зависимость удельного теплового потока на кг катализатора от температуры газовой смеси на входе в реактор при диаметре основания частиц $d_{\text{ч}}$ равно 20 мм и скорости смеси газов на входе $v_{\text{вх}}$ равно 1,5 м/с

На рисунке 3.17 показано влияние размера частиц на тепловой поток, обусловленный реакцией, при скорости газа на входе 1,5 м/с и температуре 1100 К. Рассмотрены четыре диаметра основания частиц, находящихся в пределах от 2,5 мм до 20 мм. С уменьшением диаметра частиц массовый тепловой поток и плотность теплового потока реакции увеличиваются. Эта тенденция объясняется повышением температуры внутри реактора, поскольку частицы меньшего диаметра способны конвертировать меньше CH_4 [90]. Плотность теплового потока на единицу поверхности катализатора (рисунок 3.17) изменяется схожим образом для всех форм частиц, за исключением сферической. Влияние диаметра частиц на массовый тепловой поток на 1 кг катализатора (рисунок 3.18) имеет степенную зависимость. Из данных на рисунке 3.18 видно, что кольцо Рашига и 7-канальный цилиндр имеют наилучшие характеристики для всех диаметров частиц.

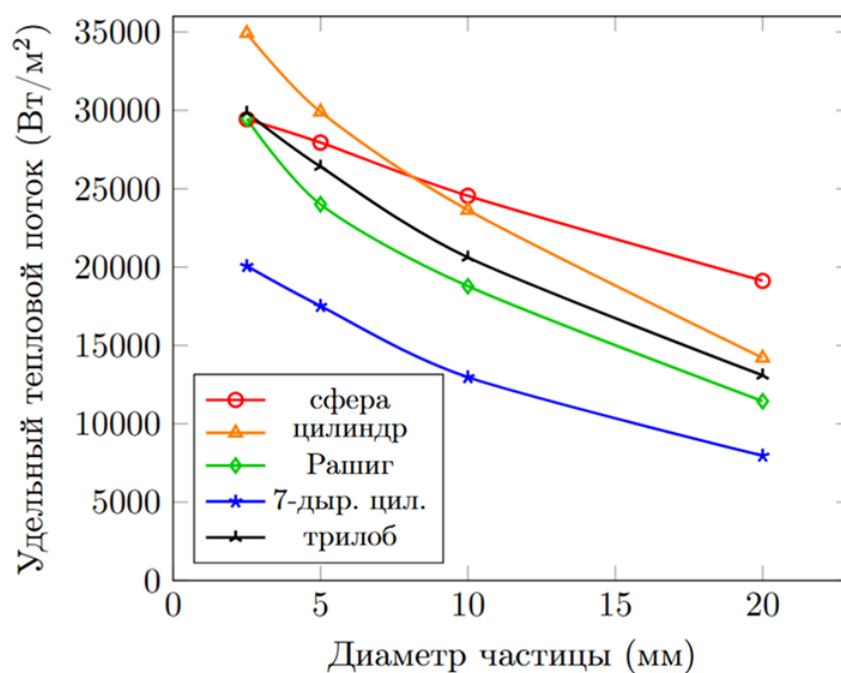


Рисунок 3.17 – Зависимость удельного теплового потока на 1 м² поверхности катализатора от диаметра основания частиц при скорости смеси газов на входе $v_{\text{вх}}$ равно 1,5 м/с и температуре смеси на входе $T_{\text{вх}}$ равно 1100 К

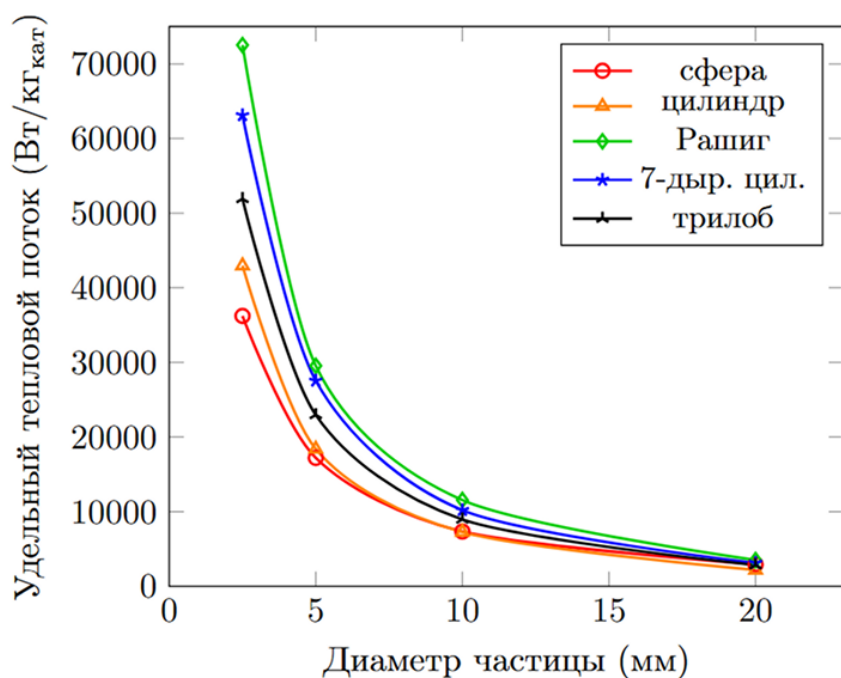


Рисунок 3.18 – Зависимость удельного теплового потока на 1 кг массы катализатора от диаметра основания частиц при скорости смеси газов на входе $v_{\text{вх}}$ равно 1,5 м/с и температуре смеси на входе $T_{\text{вх}}$ равно 1100 К

Ранее были представлены результаты для различных форм катализаторов в зависимости от различных технических и технологических параметров. Для лучшей визуализации результатов и более четкого выделения различий между формами катализаторов был введен фактор формы ψ . Фактор формы ψ показывает отношение площади поверхности частиц, плотности теплового потока и массового теплового потока к соответствующим значениям для сферической частицы. Три фактора формы записываются следующим образом:

$$\psi_F = \frac{F_{\text{сферы}}}{F_{\text{формы}}}, \psi_q = \frac{q_{\text{формы}}}{q_{\text{сферы}}}, \psi_Q = \frac{Q_{\text{формы}}}{Q_{\text{сферы}}}, \quad (3.1)$$

где $F_{\text{сферы}}$ и $F_{\text{формы}}$ – площади поверхности сферической и другой частицы (цилиндр, кольцо Рашига, 7-канальный цилиндр, трилоб) соответственно, м^2 ; $q_{\text{формы}}$ и $q_{\text{сферы}}$ – плотности теплового потока на другой и сферической частице соответственно, Вт/м^2 ; $Q_{\text{формы}}$ и $Q_{\text{сферы}}$ – удельные массовые тепловые потоки на другой и сферической частице соответственно, Вт/кг .

Зависимости суммарного теплового потока от температуры и скорости реакционной смеси на входе имели близкий к линейному характер, как показано на рисунках 3.11 и 3.13. Для обобщенного сопоставления исследованных форм каталитических частиц значения факторов формы ψ_F , ψ_q и ψ_Q , представленные на рисунке 3.19, определялись путем усреднения по исследованным значениям температуры и скорости входного потока при диаметре основания частиц 20 мм.

Максимальные значения факторов ψ_F и ψ_q наблюдаются для сферических частиц, тогда как наибольшее значение массового фактора ψ_Q получено для колец Рашига. Сферические частицы благодаря компактной геометрии могут быть предпочтительны в случаях, когда ограничивающим конструктивным параметром является объем реактора.

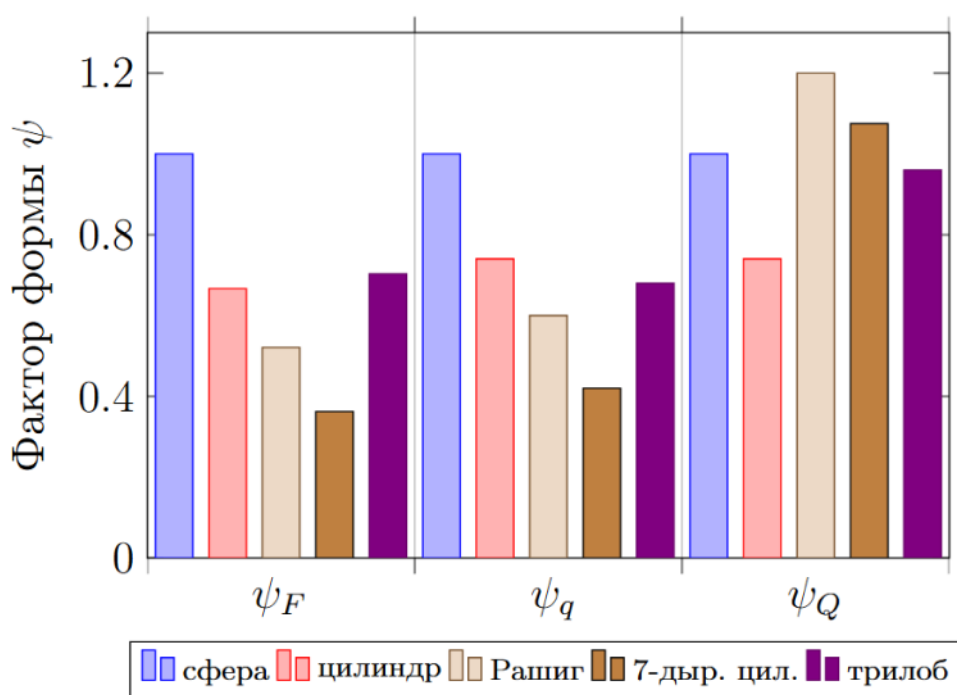


Рисунок 3.19 – Фактор формы для частицы каждой формы, усредненному по температуре и скорости газовой смеси на входе при диаметре основания частиц $d_{\text{ч}}$ равно 20 мм

В то же время кольца Рашига обеспечивают наибольший удельный тепловой поток, отнесенный к единице массы катализатора, что свидетельствует о более эффективном использовании каталитического материала. Таким образом, выбор рациональной формы частицы должен осуществляться с учетом требований к компактности реактора и интенсивности тепло- и массообмена.

3.6 Термодинамический анализ промышленной схемы паровой конверсии метана

Проведенные в предыдущих разделах исследования были посвящены изучению влияния геометрии каталитических частиц на гидродинамические характеристики неподвижного слоя, интенсивность тепло- и массопереноса,

распределение температурного поля и эффективность протекания реакции паровой конверсии метана. Полученные результаты CFD-моделирования позволили установить закономерности изменения конверсии метана, выхода водорода и локальных характеристик процесса при использовании каталитических частиц различной формы. Однако перечисленные параметры характеризуют преимущественно работу отдельного химического реактора и не позволяют непосредственно оценить влияние конструктивных особенностей каталитического слоя на эффективность функционирования всей технологической схемы производства водорода.

Следует отметить, что промышленная установка паровой конверсии представляет собой сложную взаимосвязанную систему теплообменного и реакционного оборудования, в которой изменение характеристик одного аппарата оказывает влияние на работу остальных элементов технологической цепочки [57]. Например, увеличение степени конверсии метана в реакторе приводит к изменению состава синтез-газа и теплового баланса установки. Поэтому оценка эффективности новых конструктивных решений только на уровне отдельного реактора является недостаточной. Для определения их практической целесообразности необходимо исследовать влияние изменения характеристик реактора на показатели работы всей промышленной схемы производства водорода.

С этой целью в настоящей работе выполнен термодинамический анализ промышленной схемы паровой конверсии метана с использованием программного комплекса Aspen HYSYS. В отличие от вычислительной гидродинамики, позволяющей детально исследовать локальные процессы тепломассообмена внутри реактора, термодинамическое моделирование ориентировано на анализ материальных и тепловых потоков технологической схемы в целом [157]. Совместное применение CFD-моделирования и термодинамического анализа позволяет использовать многоуровневый подход к исследованию процесса: на первом этапе определяется влияние формы каталитических частиц на характеристики химического реактора, а на втором

— оценивается влияние выявленных изменений на энергетическую эффективность промышленной установки.

Принципиальная схема исследуемой системы для производства водорода представлена на рисунке 3.20.

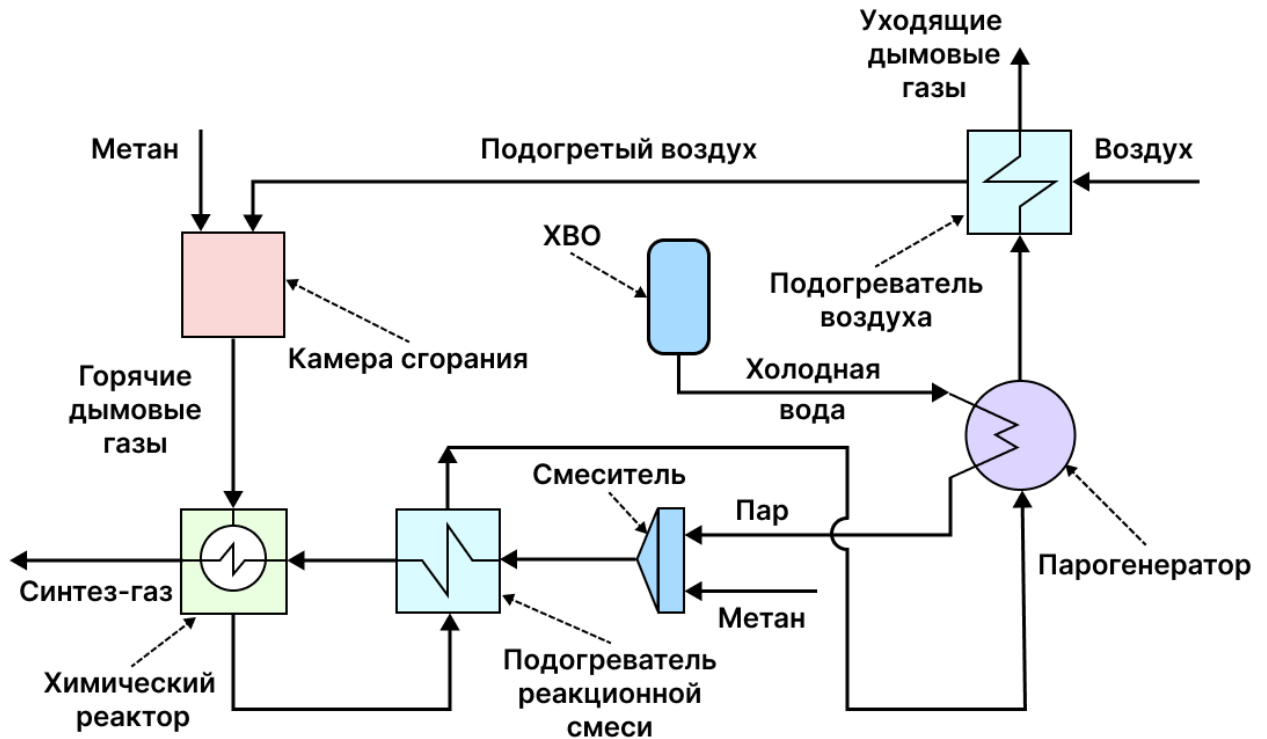


Рисунок 3.20 – Принципиальная схема производства водорода путем паровой конверсии метана с регенерацией тепла дымовых газов

Исходный метан поступает в смеситель, где соединяется с перегретым водяным паром, после чего реакционная смесь направляется в подогреватель, использующий теплоту отходящих дымовых газов. Предварительно нагретая парогазовая смесь поступает в химический реактор паровой конверсии метана, в котором протекают соответствующие реакции. Основным продуктом реакции является синтез-газ с высоким содержанием водорода. Подвод теплоты к реактору обеспечивается теплотой, вырабатываемой внутри камерой сгорания, в которой осуществляется сжигание метана и воздуха. Образующиеся дымовые газы передают теплоту реактору, после чего последовательно используются для нагрева реакционной смеси, генерации

водяного пара в парогенераторе и подогрева воздуха перед камерой сгорания. Такая организация тепловой схемы позволяет максимально использовать располагаемую теплоту продуктов сгорания и уменьшить расход топлива. Дополнительно в состав установки входит система химической водоочистки, обеспечивающая подготовку питательной воды для получения технологического пара.

Для исследования влияния характеристик реактора на работу всей технологической схемы была разработана термодинамическая модель процесса в программном комплексе Aspen HYSYS. Данный программный продукт широко применяется при проектировании химико-технологических процессов благодаря возможности расчета материальных и энергетических балансов сложных технологических схем с учетом фазового и химического равновесия. При моделировании процессов паровой конверсии метана Aspen HYSYS позволяет определять состав продуктов реакции, расходы потоков, тепловые нагрузки теплообменного оборудования, потребление топлива и другие параметры, характеризующие эффективность работы установки [158].

Расчет химического равновесия в настоящей работе выполнялся методом минимизации свободной энергии Гиббса, который основан на фундаментальном положении химической термодинамики о том, что при постоянных температуре и давлении система самопроизвольно стремится к состоянию с минимальной свободной энергией Гиббса [106]. В состоянии равновесия изменение свободной энергии системы стремится к нулю. Для смеси, содержащей N химических компонентов, полная энергия Гиббса определяется выражением:

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i, \quad (3.2)$$

где G – свободная энергия Гиббса системы, Дж; n_i – количество i -го компонента, моль; μ_i – химический потенциал i -го компонента, Дж/моль.

Химический потенциал каждого компонента зависит от температуры, давления и состава смеси и может быть записан в виде:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_0} \right), \quad (3.3)$$

где μ_i^0 – химический потенциал при нормальных условиях, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; f_i и f_0 – фугитивность компонента при заданных и нормальных условиях, соответственно, Па.

При выполнении расчета программа изменяет количество вещества каждого компонента таким образом, чтобы при соблюдении законов сохранения массы и атомного состава смеси значение свободной энергии Гиббса стало минимальным [149]. В результате автоматически определяется равновесный состав продуктов реакции без необходимости задания кинетических уравнений для отдельных химических превращений [159]. Такой подход особенно эффективен при анализе многокомпонентных систем, в которых одновременно протекает несколько взаимосвязанных реакций, характерных для процесса паровой конверсии метана.

Следует отметить, что использование метода минимизации свободной энергии Гиббса не предназначено для исследования локальных процессов теплообмена или расчета скоростей химических реакций [111]. Основной областью его применения является определение предельного термодинамически возможного состава продуктов и оценка энергетической эффективности технологической схемы. Поэтому совместное использование результатов CFD-моделирования реактора и термодинамического анализа промышленной установки позволяет связать локальные процессы, протекающие в каталитическом слое, с интегральными показателями производства водорода.

После разработки термодинамической модели промышленной схемы производства водорода выполнена оценка влияния характеристик

химического реактора на энергетическую эффективность всего процесса производства водорода. Как показали результаты CFD-моделирования, применение каталитических частиц различной формы приводит к изменению интенсивности тепло- и массопереноса, вследствие чего изменяется величина удельного теплового эффекта реакции паровой конверсии метана. При этом конструкция остальных элементов технологической схемы не изменяется, а различия в работе установки обусловлены исключительно изменением тепловой нагрузки реактора. Такой подход позволяет оценить, насколько совершенствование конструкции каталитического слоя способно повлиять на показатели промышленного производства водорода без изменения общей компоновки технологической линии.

Исследуемая схема представлена на рисунке 3.21. На ней показаны основные материальные и тепловые потоки. Работа всего оборудования принята близко к идеальной, что минимизировало потери теплоты. Основные потери теплоты связаны с теплом дымовых газов. Система рассчитана при рабочем давлении всех компонентов 1 бар и при равномерной температуре 1100 К в реакционном пространстве.

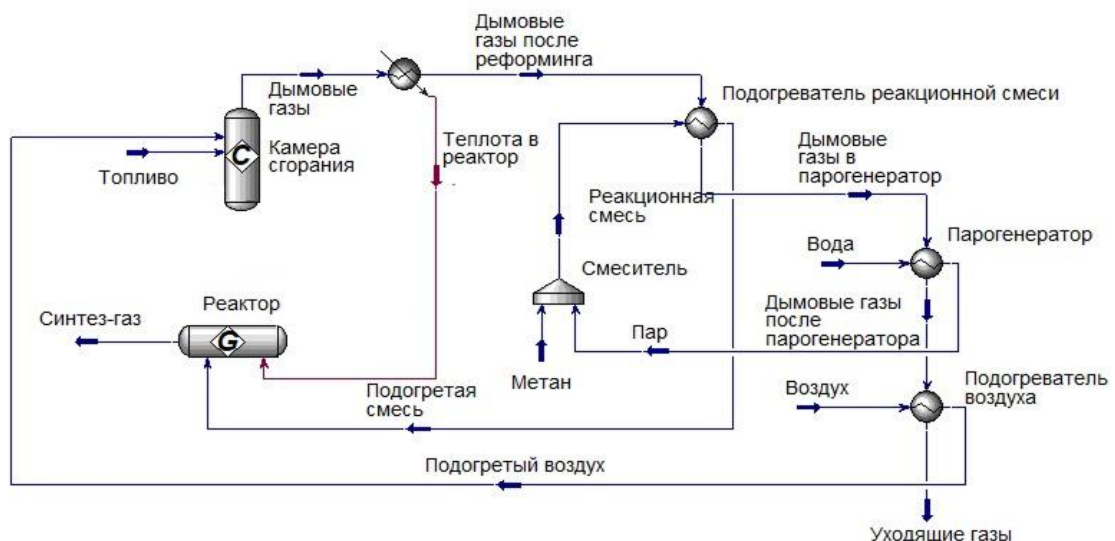


Рисунок 3.21 – Расчетная схема производства водорода, построенная в программе Aspen Hysys

Основным изменяемым параметром термодинамической модели являлась тепловая нагрузка химического реактора Q_p . Ее значение принималось для одной из форм частиц и пропорционально изменялась для других форм согласно зависимостям, полученным в разделе 3.6 для теплового потока на единицу массы катализатора и в разделе 2.5 для различных моделей массообмена. Среди технологических параметров схемы только температура синтез-газа на выходе из реактора подвергалась изменению при смене формы частиц или модели массообмена, остальные параметры одинаковы для всех элементов схемы.

Для количественной оценки эффективности использования энергетических ресурсов рассчитывался термический коэффициент полезного действия установки:

$$\eta_t = \frac{Q_p + Q_{\text{наг}} + Q_{\text{пар}} + Q_{\text{воз}}}{Q_H^p \cdot B + Q_{\text{воз}}}, \quad (3.4)$$

где Q_p – теплота, поглощаемая в процессе реакций паровой конверсии метана, кВт; $Q_{\text{наг}}$ – теплота, затрачиваемая на нагрев реакционной смеси до температуры на входе в реактор, кВт; $Q_{\text{пар}}$ – теплота, необходимая для получения технологического водяного пара, кВт; $Q_{\text{воз}}$ – теплота, расходуемая на предварительный подогрев воздуха перед камерой сгорания, кВт; Q_H^p – низшая теплота сгорания природного газа, кВт·ч/кг (или кДж/кг при согласованной системе единиц); B – массовый расход топлива, кг/с.

Каждая составляющая числителя определялась непосредственно из теплового баланса соответствующего аппарата технологической схемы. Теплота нагрева реакционной смеси вычислялась по разности энтальпий смеси на выходе и входе в подогреватель реакционной смеси:

$$Q_{\text{наг}} = G_{\text{см}} (h_{\text{вых}} - h_{\text{вх}}), \quad (3.5)$$

где $G_{\text{см}}$ – массовый расход реакционной смеси, кг/с; $h_{\text{вых}}$ и $h_{\text{вх}}$ – удельные энтальпии смеси соответственно после и до подогревателя, кДж/кг.

Тепловая нагрузка парогенератора определялась по изменению энтальпии воды при ее нагреве, испарении и перегреве:

$$Q_{\text{пар}} = G_{\text{в}} (h_{\text{пар}} - h_{\text{в}}), \quad (3.6)$$

где $G_{\text{в}}$ – массовый расход воды, кг/с; $h_{\text{пар}}$ – энтальпия перегретого пара; $h_{\text{в}}$ – энтальпия питательной воды.

Количество теплоты, расходуемое на нагрев воздуха, определялось по аналогичному выражению

$$Q_{\text{воз}} = G_{\text{воз}} (h_2 - h_1), \quad (3.7)$$

где $G_{\text{воз}}$ – массовый расход воздуха; h_1 и h_2 – энтальпии воздуха до и после воздухоподогревателя соответственно.

Все значения энтальпий автоматически определялись программным комплексом Aspen HYSYS на основании выбранной термодинамической модели и рассчитанного состава технологических потоков. Результаты расчета приведены в таблице 3.2.

Наибольшее значение термического коэффициента полезного действия получено при использовании каталитических частиц в виде колец Рашига и составило 90,3%. Для каталитического слоя, сформированного из семиканальных цилиндров, термический КПД уменьшился до 87,7 %, при использовании сферических частиц — до 86,5%, трилобов — до 85,8 %, тогда как наименьшая эффективность наблюдалась для цилиндрических частиц, для которых термический КПД составил 81,5%.

Следует отметить, что абсолютная разница в термическом КПД между лучшим и худшим вариантом составляет около 8,8%. Для промышленных установок паровой конверсии метана подобное повышение эффективности имеет существенное практическое значение, поскольку позволяет увеличить производительность системы по водороду, не изменяя при этом количества затрачиваемого топлива. Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение геометрии каталитических частиц является не только способом

повышения эффективности отдельного реактора, но и эффективным инструментом совершенствования всей технологической схемы производства водорода.

Таблица 3.2 – Расчетные значения термического КПД при использовании различных форм частиц и моделей массопереноса

Серия расчетов	Используемая форма частиц	Используемая модель массопереноса	Термический КПД, %
Влияние формы каталитических частиц	Цилиндр	Модель Босанкета	81,5
	Трилоб	Модель Босанкета	85,8
	Сфера	Модель Босанкета	86,5
	7-дырчатый цилиндр	Модель Босанкета	87,7
	Кольцо Рашига	Модель Босанкета	90,3
Влияние модели массопереноса	Цилиндр	Постоянный коэффициент диффузии	73,2
	Цилиндр	Число Льюиса	80,0
	Цилиндр	Модель Босанкета	81,5
	Цилиндр	Кинетическая теория	92,5

Дополнительно проведена оценка влияния выбора математической модели массопереноса на результаты термодинамического анализа. Для этого расчеты были повторены с использованием различных тепловых потоков в реакторе, характерных для применения при моделировании различных моделей диффузии при неизменной геометрии каталитических частиц в виде цилиндров. Установлено, что выбор модели массопереноса оказывает существенное влияние на расчет тепловой нагрузки реактора и, как следствие, на прогнозируемую энергетическую эффективность промышленной установки.

При использовании модели с постоянным коэффициентом диффузии термический КПД составил 73,2%, что значительно ниже значения,

полученного при использовании модели Босанкета. Применение модели по числу Льюиса позволило получить значение 80%, практически совпадающее с результатами модели Босанкета. Наибольшее значение термического КПД (90,0...92,5%) было получено при использовании модели кинетической теории.

Таким образом, результаты термодинамического анализа показывают, что точность описания процессов тепломассопереноса оказывает влияние не только на расчет локальных характеристик химического реактора, но и на интегральные показатели промышленной схемы производства водорода. Полученные результаты подтверждают необходимость применения физических моделей массопереноса, наиболее полно учитывающих реальные механизмы переноса компонентов в пористой структуре катализатора, а также демонстрируют, что совместное использование CFD-моделирования и термодинамического анализа позволяет связать локальные процессы тепломассообмена с энергетической эффективностью промышленного производства водорода.

3.7 Выводы по третьей главе

1. Выполнено численное исследование влияния формы каталитических частиц на процессы тепло- и массообмена при паровой конверсии метана. Рассмотрены частицы в форме цилиндра, сферы, кольца Рашига, семиканального цилиндра и трилоба в широком диапазоне температур, скоростей реакционной смеси и характерных размеров частиц.

2. Установлено, что форма частиц определяет площадь контакта каталитической поверхности с реакционной смесью, структуру обтекания и эффективность использования внутреннего объема катализатора.

3. Показано, что для рационального выбора формы катализатора недостаточно использовать только суммарный тепловой поток или площадь

поверхности. Определяющим показателем является удельный тепловой поток, отнесенный к единице массы катализатора, поскольку данный параметр одновременно характеризует интенсивность протекания реакции и эффективность использования каталитического материала.

4. Установлено, что наибольший удельный тепловой поток на единицу массы катализатора обеспечивают кольца Рашига. Их преимущество обусловлено развитой внешней и внутренней поверхностью, уменьшенной массой и возможностью контакта реакционной смеси с внутренней частью кольца.

5. Для обобщения полученных результатов введены безразмерные факторы формы, характеризующие отношение площади поверхности, удельного теплового потока на единицу площади и удельного теплового потока на единицу массы исследуемой частицы к соответствующим характеристикам сферической частицы. Предложенные показатели позволяют сопоставлять эффективность каталитических частиц различной геометрии и могут применяться при инженерном выборе конструктивных параметров каталитического слоя.

6. Термодинамический анализ промышленной схемы производства водорода подтвердил влияние геометрии каталитических частиц на энергетическую эффективность всей схемы установки. Наибольший термический КПД, равный 90,3 %, получен при использовании колец Рашига. Для семиканальных цилиндров, сфер, трилобов и цилиндрических частиц термический КПД составил соответственно 87,7; 86,5; 85,8 и 81,5 %. Таким образом, кольцо Рашига определено как рациональная форма каталитической частицы по совокупности теплообменных и энергетических характеристик.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОМАССООБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ПРИ РЕГЕНЕРАТИВНОМ ТИПЕ РАБОТЫ РЕАКТОРА

4.1 Рекуперативный и регенеративный тепломассообмен в реакторе

Проведенный в предыдущих разделах анализ показал, что эффективность процесса паровой конверсии метана определяется не только конструкцией реактора, формой каталитических частиц и выбором математической модели, но и способом подвода теплоты к реакционной зоне. Поскольку реакция паровой конверсии является сильно эндотермической, обеспечение равномерного и достаточного подвода теплоты представляет собой одну из основных задач при проектировании реакторов [126]. Традиционно в промышленности используется рекуперативный способ нагрева, при котором теплота непрерывно передается через стенку реакционной трубы от продуктов сгорания топлива к каталитическому слою [56]. Несмотря на широкое распространение, подобная схема сопровождается значительными температурными градиентами, высоким термическим сопротивлением между источником теплоты и зоной протекания реакции, а также существенными потерями энергии. В связи с этим в последние годы все большее внимание уделяется регенеративному способу подвода теплоты, основанному на предварительном аккумулировании тепловой энергии твердой насадкой с ее последующей передачей реагирующей газовой смеси [57,131].

Хисаши Кобаяши предложил регенеративный цикл для реакций конверсии метана [160]. Принципиальная схема процесса представлена на рисунке 4.1. Процесс состоит из последовательных фаз нагрева и охлаждения неподвижного слоя. На первом этапе каталитическая загрузка в реакторе 1 предварительно нагревается отходящими дымовыми газами до температуры,

благоприятной для реакций паровой конверсии метана. После достижения требуемой температуры дымовые газы перенаправляются в реактор 2. Одновременно смесь CH_4 и H_2O подается в нагретый реактор 1, где накопленное тепло расходуется на протекание реакции паровой конверсии. После охлаждения реактора 1 до температуры, при которой скорость реакции существенно замедляется, потоки перенаправляются: реактор 1 начинает нагреваться отходящими газами, а реактор 2 охлаждается вследствие протекания эндотермических реакций. Продукты реакции – газ с высокой концентрацией водорода – обычно накапливаются или сразу используются в качестве топлива. Основное преимущество данного способа подвода тепла заключается в отсутствии теплового сопротивления стенок реактора.

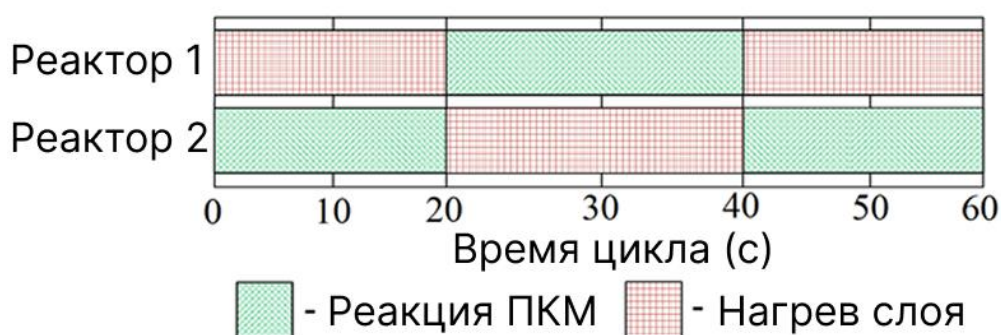


Рисунок 4.1 – Схема работы двух реакторов по регенеративному принципу

Во время охлаждения каталитического слоя теплота отводится с определенной скоростью до тех пор, пока температура катализатора не снизится до значения, неблагоприятного для проведения реакций. В этот момент процесс следует перевести из режима охлаждения (протекают эндотермические реакции) в режим нагрева (нагревание слоя). Температура катализатора и состав компонентов смеси постоянно изменяются во времени. Поэтому исследование процесса в нестационарной постановке имеет большое значение для фиксирования изменений температуры катализатора и распределения концентраций компонентов.

Современные исследования показывают, что применение регенеративного принципа подвода теплоты позволяет повысить степень использования тепловой энергии и снизить удельный расход топлива по сравнению с традиционными рекуперативными схемами [161, 163]. Одновременно уменьшается максимальная температура нагрева стенок реактора, что способствует увеличению срока службы конструкционных материалов и снижению вероятности локального перегрева катализатора. Дополнительным преимуществом является возможность более равномерного распределения температуры по объему каталитического слоя, поскольку теплота подводится не только через наружную поверхность реактора, но и за счет охлаждения предварительно нагретой твердой фазы. К основным преимуществам регенеративного способа подвода теплоты можно также отнести [131, 161, 162, 163]:

- повышение эффективности использования тепловой энергии;
- возможность уменьшения температурных перепадов в реакционной зоне;
- повышение равномерности прогрева каталитического слоя;
- снижение зависимости процесса от интенсивного внешнего нагрева стенки реактора;
- возможность работы при переменной тепловой нагрузке;
- потенциальную возможность интеграции с системами аккумулирования теплоты и возобновляемыми источниками энергии.

Несмотря на очевидные преимущества, процессы тепломассообмена в регенеративных реакторах значительно сложнее, чем в традиционных рекуперативных системах [129, 130, 131, 132]. Температурное поле непрерывно изменяется во времени, что приводит к изменению локальных скоростей химических реакций, коэффициентов тепло- и массообмена и эффективности использования каталитического слоя. Кроме того, характеристики процесса существенно зависят от теплофизических свойств теплоаккумулирующего материала, продолжительности стадий нагрева и

конверсии, скорости фильтрации газовой смеси и конструктивных особенностей реактора. По этой причине экспериментальное исследование подобных процессов требует сложного измерительного оборудования и большого количества испытаний, тогда как применение методов компьютерного моделирования позволяет детально проанализировать распределение температуры, концентраций компонентов и скоростей химических реакций на протяжении всего рабочего цикла.

На основе вышеизложенного в настоящей главе исследуются реакции паровой конверсии метана на предварительно нагретой вставки никелевого катализатора. Численное моделирование проводилось с целью расчета и визуализации температурных полей, распределения концентраций компонентов смеси и продолжительности цикла с реакциями паровой конверсии метана и цикла нагревания катализатора дымовыми газами. Численные расчеты проводились для различных молярных соотношений H_2O/CH_4 (β), начальной скорости потоков и времени длительности циклов. Для получения более информативных результатов коэффициенты теплоотдачи сравнивались для двух случаев: при проведении активной реакции и нагреве каталитической вставки, а также при отсутствии эндотермической реакции и наличии исключительно нагрева газовой смеси.

4.2 Создание расчетной геометрии и сетки

В этой главе характеристики процесса были проанализированы для трех наиболее распространенных форм катализаторов: цилиндра, кольца Рашига и сферы. Расчетная область представляет собой трубу, заполненную десятью частицами катализатора каждой формы. Расчетная область для трех форм катализаторов представлена на рисунке 4.2. Характерный размер для всех форм составляет 10 мм. Внутренний диаметр кольца Рашига равен 5 мм. Внутренний диаметр трубки риформера составляет 14 мм, что позволяет

производить неструктурированную упаковку цилиндров высотой и диаметром 10 мм. Для обеспечения равномерного потока перед слоем насадки было создано свободное пространство. Зона отвода после уплотнительного слоя была установлена для обеспечения рассеивания возможных колебаний давления, которые могут вызвать обратный поток. Кроме того, катализаторы считаются пористой средой и, следовательно, создают дополнительное сопротивление газовому потоку.

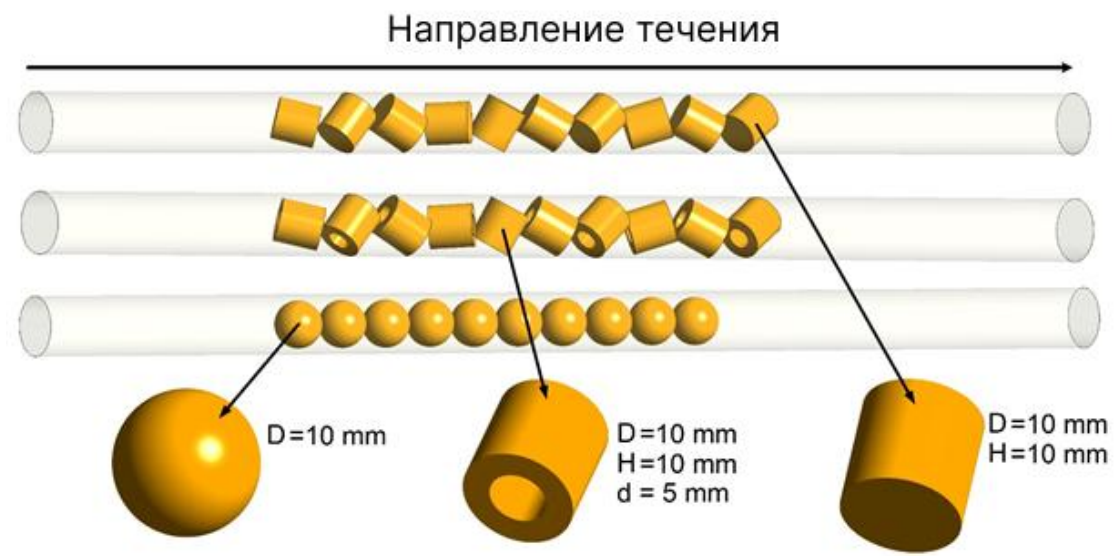


Рисунок 4.2 – Вычислительная геометрия трубчатого реактора, заполненного катализаторами разной формы: сферой, кольцами Рашига, цилиндрами

На основе геометрии, представленной на рисунке 4.2 были сгенерированы сетки в модуле Ansys Meshing. На рисунке 4.3 показана структура сетки для реактора, заполненного цилиндрическими (а) и кольцами Рашига (б) каталитическими частицами.

Расчетные сетки имели неструктурированную тетраэдрическую структуру с локальным изменением размеров элементов. В зависимости от формы каталитических частиц общее количество элементов составляло от 6,7 до 8,3 млн.

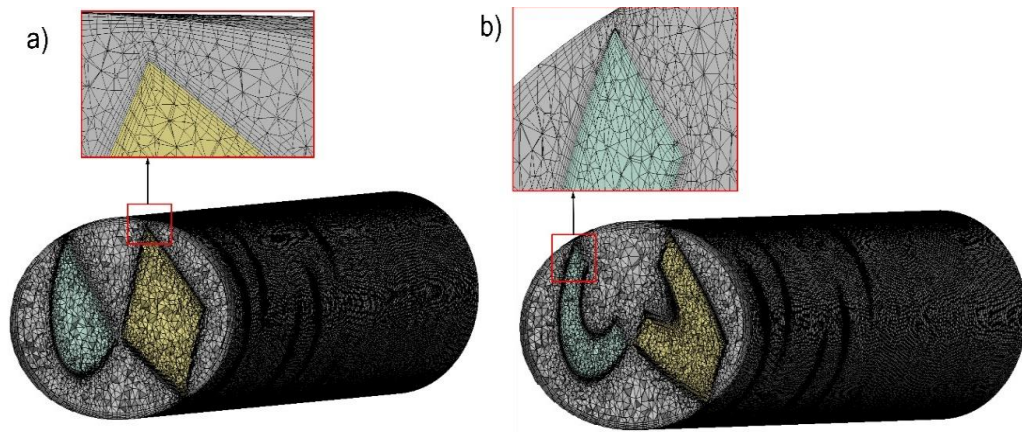


Рисунок 4.3 – Расчетная сетка для реформера заполненного: а) частицами цилиндрической формы, б) частицами с формой кольца Рашига

Одной из основных проблем при построении расчетных сеток для детализированных моделей неподвижного слоя является обработка областей контакта между соседними частицами, а также между частицами и стенкой реактора. В таких областях контактов формируются элементы с высокой скошенностью и малыми характерными размерами, что может приводить к ухудшению качества сетки, затруднению сходимости и увеличению вычислительных затрат [164]. Для устранения данной проблемы применяются различные способы модификации контактных областей, включая формирование небольших зазоров между частицами, локальное изменение их геометрии и объединение контактирующих поверхностей [165].

В настоящей численной модели использовался метод масштабирования, при котором геометрические размеры частиц уменьшались с коэффициентом 0,99. Это позволяло исключить непосредственные точечные контакты и сформировать между поверхностями небольшой зазор, обеспечивающий построение расчетной сетки приемлемого качества.

Для более детального разрешения пристеночных градиентов скорости и температуры вблизи поверхности катализатора и стенок реактора выполнялось локальное уменьшение размера элементов сетки с использованием процедуры «Inflation» с пятью слоями элементов.

4.3 Уравнения нестационарной модели

Для изучения распределения концентрации реагентов и продуктов реакции, а также температуры по объему реформера было выполнено моделирование в программном продукте ANSYS Fluent 19R2. Основное отличие описываемой модели от предыдущих, описанных в главе 2 и Главе 3 настоящей диссертации, заключается в изменении параметров процесса во времени. Для нестационарного процесса описываемые ранее уравнения принимают новый вид.

Уравнение неразрывности в нестационарной формулировке записывается как:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (4.1)$$

где ρ – плотность жидкости, кг/м³; v – скорость потока, м/с.

Уравнение количества движения записывается следующим образом:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = \nabla \cdot (\bar{\bar{\tau}}) - \nabla \cdot p + \rho \vec{g} + \vec{F} + S_i, \quad (4.2)$$

где дополнительный член S_i добавлен для учета сопротивления пористой среды, Н/м³; $\vec{F}$ – внешняя объемная сила, Н/м³; $\vec{g}$ – вектор ускорения свободного падения, м/с²; $\bar{\bar{\tau}}$ – тензор вязких напряжений, Па; p – статическое давление, Па.

Уравнение энергии было записано в нестационарном виде с учетом наличия области пористой среды, поэтому для элементов газовой фазы и твердой области оно принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\gamma \rho E_f + (1-\gamma) \varepsilon_s E_s) + \nabla \cdot (\vec{v} (\rho E_f + p)) = \\ = \nabla \cdot \left(\nabla T \cdot k_{eff} - \sum_i h_i \vec{J}_i + \bar{\bar{\tau}} \cdot \vec{v} \right) + S_r^h, \end{aligned} \quad (4.3)$$

где E_f и E_s – удельная энергия газовой смеси и твердого материала соответственно, Дж/кг; ε_s – пористость твердого материала, h_i – энтальпия компонента смеси i , Дж/кг; $\vec{J}_i$ – поток диффузии компонента i , кг/(м²·с); S_r^h – член, учитывающий изменение энтальпии в результате протекающих реакций, Вт/м³.

Локальная массовая доля каждого компонента Y_i в газовой смеси определяется из следующего уравнения:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i, \quad (4.4)$$

где R_i – чистая скорость образования и потребления вида i в ходе химических реакций, кг/(м³·с); Y_i – массовая доля компонента i .

Для прогнозирования турбулентного потока была выбрана модель Shear Stress Transport (SST) $k - \omega$. Данная модель сочетает преимущества модели $k - \varepsilon$ в свободном потоке и модели $k - \omega$ в области вблизи стенки и рекомендуется для использования при наличии химических реакций [166]. Уравнения переноса записываются как:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k v_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_k \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G_k - Y_k, \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \omega v_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_\omega \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right) + G_\omega - Y_\omega + D_\omega, \quad (4.6)$$

где Γ_ω и Γ_k – эффективные коэффициенты диффузии ω и k соответственно, кг/(м·с); G_ω – член образования ω , кг/(м³·с²); G_k – член образования турбулентной кинетической энергии в результате градиентов средней скорости, Вт/м³; Y_ω и Y_k – члены диссипации ω и k в результате турбулентности соответственно, кг/(м³·с²) и кг/(м·с³); D_ω – член кросс-диффузии, кг/(м³·с²).

Для моделирования диффузионного массопереноса внутри пористых частиц катализатора была использована модель Босанкета, подробно

описанная в главе 2 настоящей диссертации. Сопротивление пористой среды было рассчитано при помощи уравнения Эргуна и в компьютерную модель были заданы соответствующие коэффициенты. Для определения скорости реакции была использована модель Хоу [97], которая также подробно описана в главе 2. Эта модель химической реакции имеет одну особенность – при нулевой концентрации водорода скорость реакции принимает необоснованно высокие значения и провоцирует возникновение ошибок в расчете. Такое явление возникает только при нестационарном процессе в начальный момент времени. Для решения этой проблемы пользовательская функция, описывающая реакцию, была модернизирована таким образом, чтобы в начальный момент времени концентрация газов была не равна нулю. Для этой цели в пользовательскую функцию было добавлено условие, которое ограничивает реакцию при очень низких концентрациях газа. Пользовательская функция представлена в приложении А.

4.4 Граничные условия

Циклический регенеративный режим работы реактора включает последовательное чередование стадий нагрева и охлаждения неподвижного слоя катализатора. На стадии нагрева дымовой газ задавался в виде однородной смеси упрощенного состава, включающей водяной пар, диоксид углерода и азот. Такое упрощение обусловлено тем, что в рассматриваемой модели продукты сгорания используются исключительно в качестве теплоносителя для нагрева каталитических частиц, поэтому определяющее значение имеют их теплофизические свойства, прежде всего теплоемкость. Влияние остальных компонентов дымовых газов на теплоемкость смеси в рамках принятой постановки исследования считалось незначительным.

На стадии охлаждения частицы катализатора, предварительно равномерно нагретые до температуры 927 °С, охлаждались потоком

реакционной смеси метана и водяного пара с температурой на входе 426 °С. Накопленная в твердой фазе теплота расходовалась на нагрев поступающей реакционной смеси и протекание эндотермических реакций паровой конверсии метана. По мере протекания процесса температура каталитического слоя снижалась, что приводило к уменьшению скорости химических реакций и интенсивности конверсии метана. Для восстановления исходного теплового состояния слоя и замыкания рабочего цикла осуществлялась стадия регенеративного нагрева. В настоящей работе для этой цели использовались продукты сгорания с температурой на входе 977 °С и составом, приведенным в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Граничные и начальные условия для процесса охлаждения и нагрева реактора

Параметр	Реакционная смесь	Продукты сгорания	Единицы измерения
Температура на входе	426	977	°С
Скорость на входе	1,5	8	м/с
Мольная доля CH_4	0,31...0,471	0	—
Мольная доля H_2O	0,529...0,69	0,19	—
Мольная доля CO_2	0	0,095	—
Мольная доля N_2	0	0,715	—
Давление	1	1	бар
Температура катализатора	927	из цикла охлаждения	°С
Температура катализатора	927	из цикла охлаждения	°С

Начальная температура каталитического слоя на стадии нагрева принималась равной его средней температуре, достигнутой к окончанию предыдущей стадии охлаждения. Помимо изменения температуры катализатора, в ходе моделирования анализировались продолжительность

отдельных стадий цикла и пространственно-временное распределение компонентов газовой смеси по объему реактора.

Для связи полей давления и скорости использовался алгоритм SIMPLE. Критерий сходимости для уравнений энергии установлен на уровне $1 \cdot 10^{-6}$, для остальных уравнений – $1 \cdot 10^{-3}$. Для повышения устойчивости численного решателя коэффициенты невязок для компонентов реакции были снижены на 0,05.

Теплоемкость смеси рассчитывалась исходя из теплоемкостей индивидуальных компонентов в соответствии с законом смешения. Теплоемкость каждого компонента представлялась в виде кусочно-полиномиальной функции в соответствии с данными из литературы [58]. Временной шаг выбран равным 0,001 с, обеспечивающий условие $Cr \ll 1$ для числа Куранта.

Время моделирования цикла охлаждения (с реакцией паровой конверсии метана) составило 15 секунд. Цикл нагрева завершился при достижении средней температурой слоя катализатора значения 927 °С, соответствующего начальной температуре цикла охлаждения. Рабочая температура 927 °С характерна для высокотемпературной паровой конверсии метана в газотурбинных установках. В численной модели моделировались три последовательных цикла нагрева и охлаждения.

4.5 Влияние реакции паровой конверсии метана на теплообмен в нестационарном процессе

Одним из основных преимуществ численного моделирования является получение наглядных результатов для анализа различных параметров. Принцип работы предварительно нагретого пористого слоя заключается в аккумулировании и последующей отдаче теплоты эндотермическим реакциям. Процесс охлаждения катализатора происходит в нестационарном режиме, так

как теплота постепенно потребляется реакционной смесью. Потребление теплоты удобно оценивать при помощи распределения температуры внутри реакционного пространства. Контуры распределения температурного поля при активной химической реакции в реакторе, заполненном сферическими частицами катализатора представлены на рисунке 4.4, цилиндрическими частицами – на рисунке 4.5 и частицами с формой кольца Рашига – на рисунке 4.6 при соотношении пар/метан, равном 1, для различных временных шагов. Начальные температуры составляют 427 °С для газовой смеси и 927 °С для катализатора, а скорость входного потока равна 1,5 м/с. Начальная температура частиц катализатора достигается путем предварительного нагрева гранул горячим дымовым газом. В данной работе было сделано предположение об однородной начальной температуре каждого катализатора. После предварительного нагрева вводится реакционная смесь из CH_4 и H_2O . Контуры зафиксированы на следующих временных шагах: 0, 1, 2, 5, 10, 15 с.

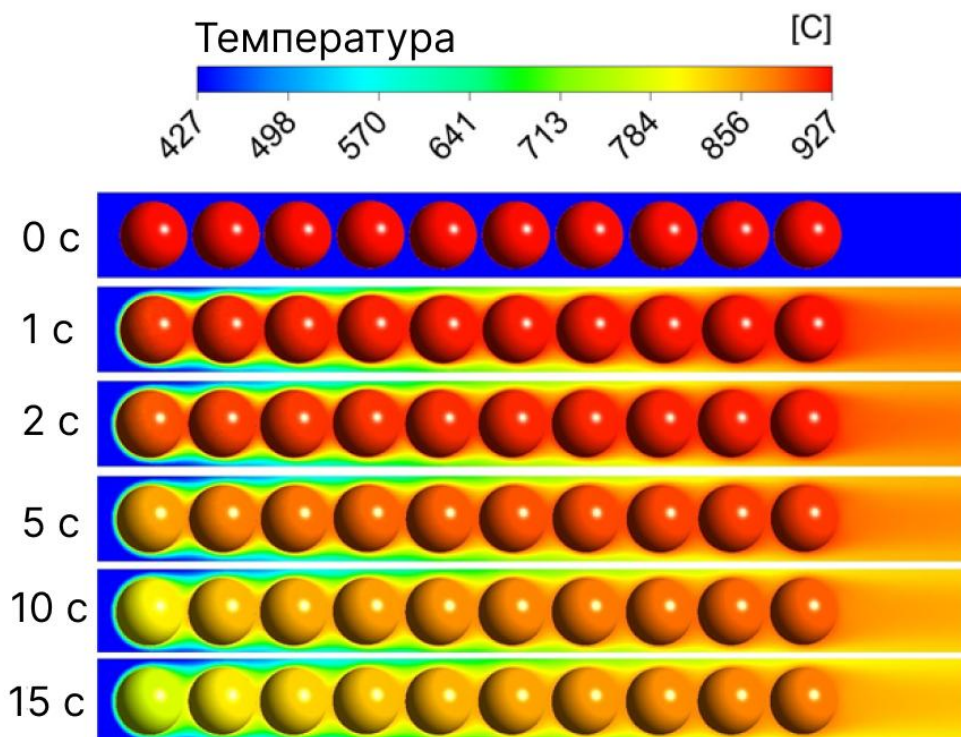


Рисунок 4.4 – Распределение температуры в объеме реактора при нестационарном процессе для сферических частиц катализатора

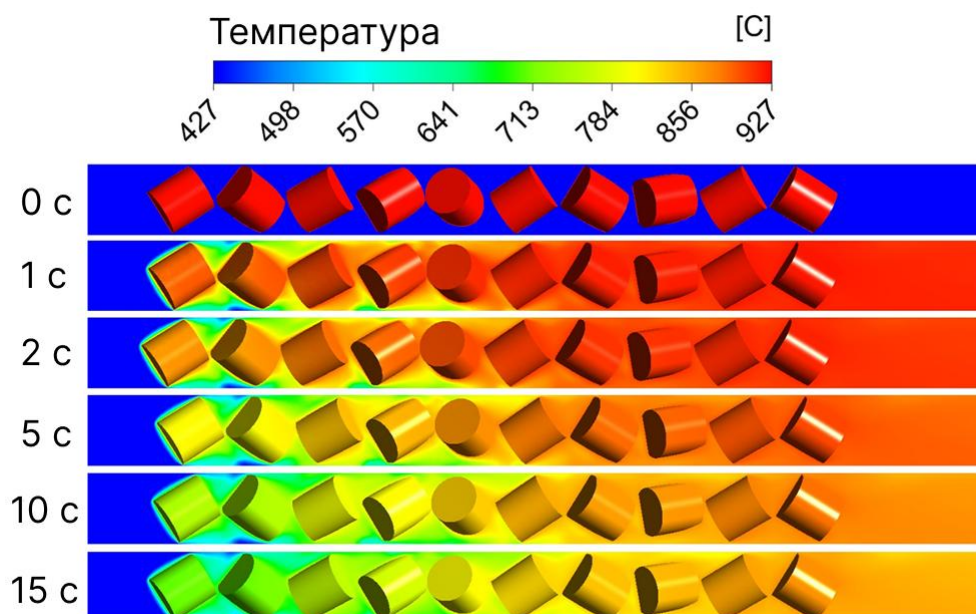


Рисунок 4.5 – Распределение температуры в объеме реактора при нестационарном процессе для цилиндрических частиц катализатора

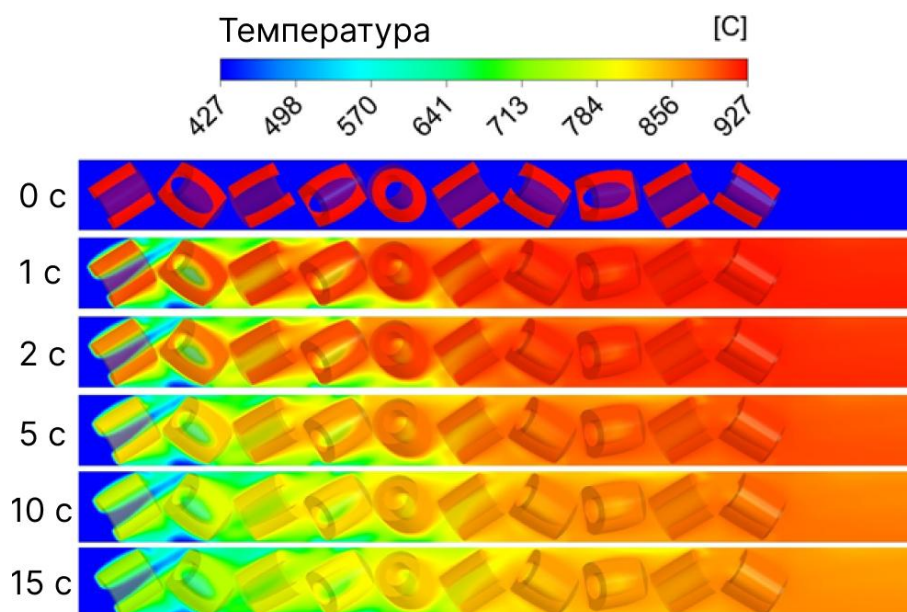


Рисунок 4.6 – Распределение температуры в объеме реактора при нестационарном процессе для частиц катализатора в форме колец Рашига

На этих рисунках видно, что при протекании потока через предварительно нагретые катализаторы температура газовой смеси

увеличивается, а температура катализаторов уменьшается. На начальном временном шаге (0 с) отсутствует теплопередача между катализатором и газовой смесью. На следующих временных шагах температура катализаторов снижается вследствие нагрева газовой смеси и протекания эндотермических химических реакций. Максимальное охлаждение катализаторов наблюдается на первых гранулах катализатора.

Наиболее важным реагентом является CH_4 , а продуктом реакции — H_2 . Для визуализации распределения компонентов внутри частиц катализатора на рис. 4.7 представлены контуры мольной доли метана, а на рис. 4.8 — мольной доли водорода. В начальный момент времени ($t = 0$ с) молярная концентрация реагентов близка к нулю, поскольку подача реакционной смеси отсутствует. На каждом последующем временном шаге концентрация метана постепенно уменьшается, тогда как мольная доля водорода непрерывно возрастает. Более высокая выработка водорода наблюдается на частицах катализатора, расположенных ближе к выходу реактора.

Движение газовой смеси внутри пористой структуры катализатора существенно ограничено гидравлическим сопротивлением, поэтому перенос реагентов от внешней поверхности к внутренним областям частицы и отвод продуктов реакции осуществляются преимущественно за счет диффузии [90, 104]. При этом по мере удаления от внешней поверхности увеличивается длина диффузионного пути, вследствие чего при интенсивном протекании химических реакций возможно снижение концентрации реагентов и возникновение внутридиффузионных ограничений. В результате наблюдаемая скорость реакции во внутренних областях каталитической частицы может быть ниже, чем в приповерхностной зоне [90]. Особенности распределения H_2 внутри частицы при этом определяются совместным влиянием его локального образования и последующего диффузионного переноса во внешний поток [104].

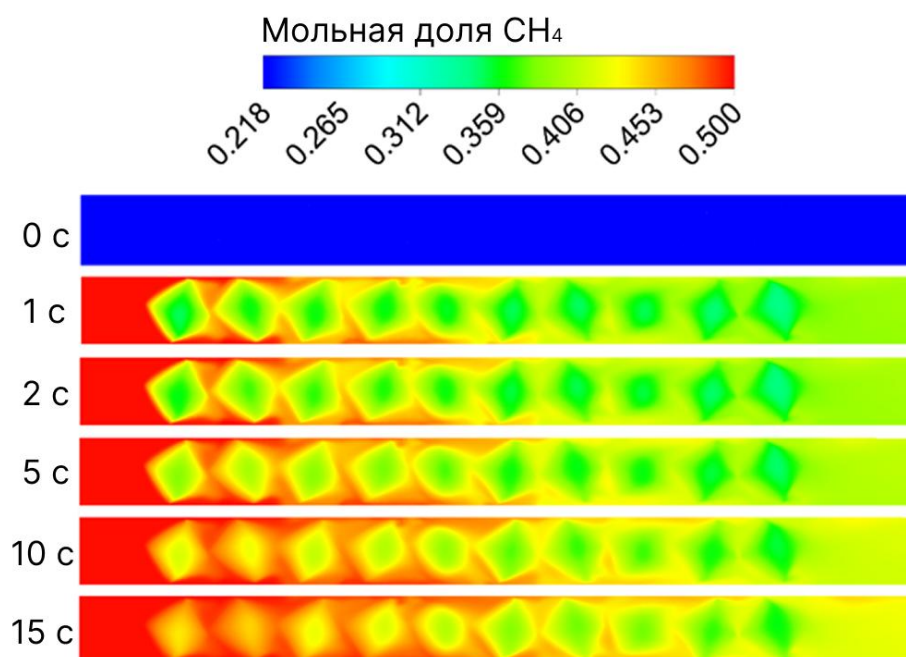


Рисунок 4.7 – Распределение мольной доли метана внутри цилиндрических катализаторов при различных временных шагах

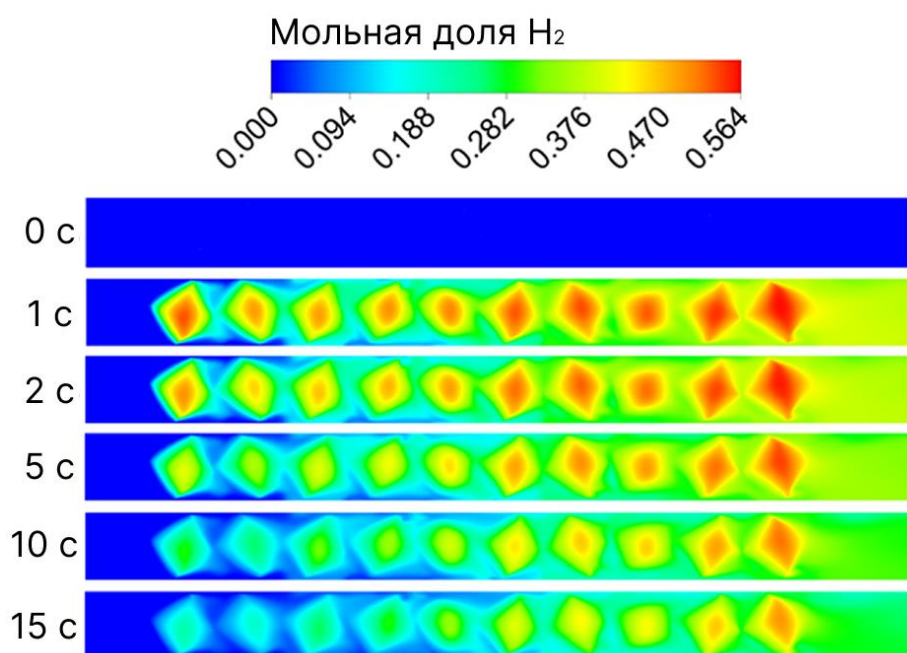


Рисунок 4.8 – Распределение мольной доли водорода внутри цилиндрических катализаторов при различных временных шагах

На выходе из реактора исследованы средние мольные доли продуктов реакции и остаточных реагентов. Зависимость средней мольной доли веществ от времени процесса показана на рисунке 4.9. Мольная доля реагентов CH_4 и H_2O непрерывно возрастает в течение 15 с – с 0,311 до 0,375 и с 0,217 до 0,313, соответственно. Мольная доля продуктов реакции H_2 и CO_2 постепенно уменьшается – с 0,377 до 0,249 и с 0,094 до 0,062, соответственно. Таким образом, при увеличении времени течения с 0 до 15 с мольная доля реагентов возрастает, а продуктов реакции – снижается.

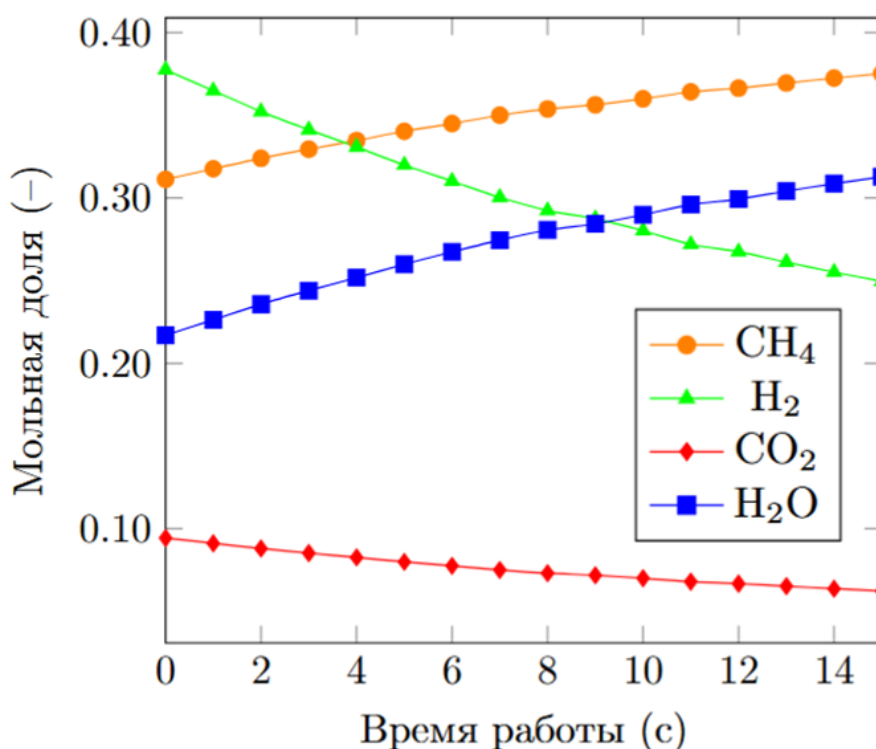


Рисунок 4.9 – Средняя молярная доля веществ на выходе из реактора при различном времени процесса

Данная тенденция объясняется уменьшением скорости реакции вследствие снижения температуры катализатора во времени, поэтому количество теплоты, доступной для протекания реакции, также непрерывно уменьшается. Показанная на рисунке 4.9 зависимость имеет форму близкую к

линейной, при этом более резкое изменение концентраций компонентов наблюдается на начальном этапе процесса.

Для понимания влияния эндотермической реакции на теплообмен между частицей катализатора и газовым потоком были сопоставлены два случая: течение с протеканием реакций и течение без реакций. Для случая без реакций моделировался только конвективный теплообмен. На рисунках 4.10 и 4.11 представлены контуры температуры в различные моменты времени в реакторе, заполненном катализаторами сферической формы, для двух случаев: рисунок 4.10 – при наличии химических реакций и рисунок 4.11 – при отсутствии химических реакций.

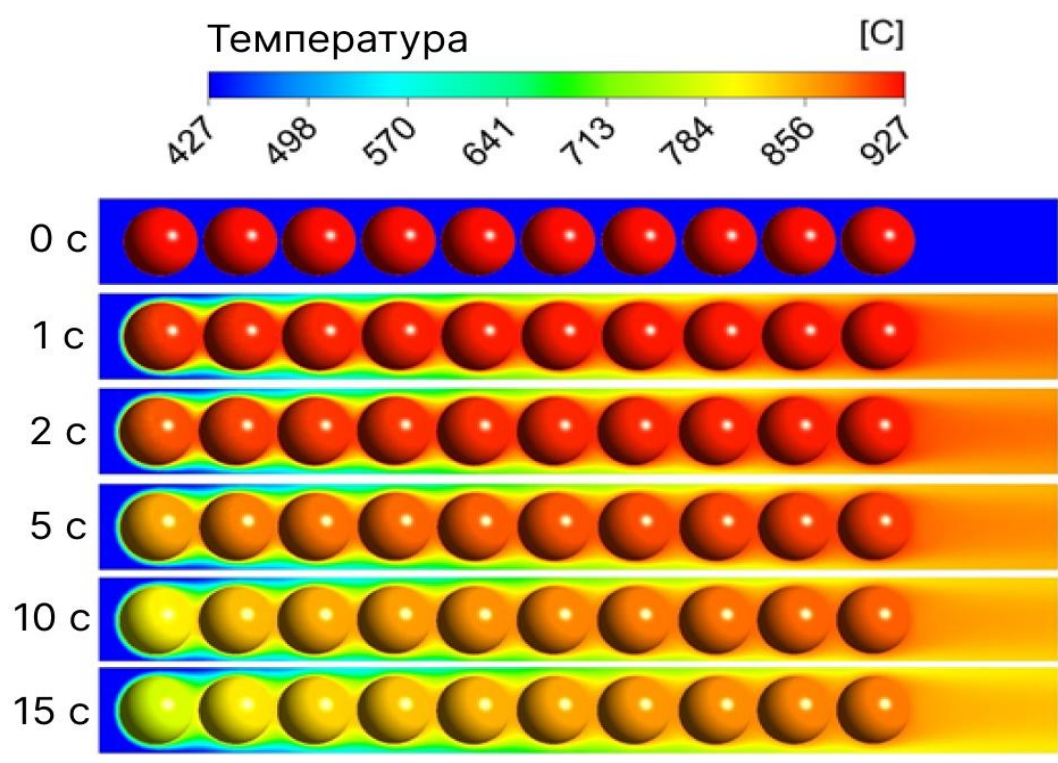


Рисунок 4.10 – Распределение температурного поля внутри реактора и на поверхности сферических частиц катализатора в различные моменты времени при активной химической реакции

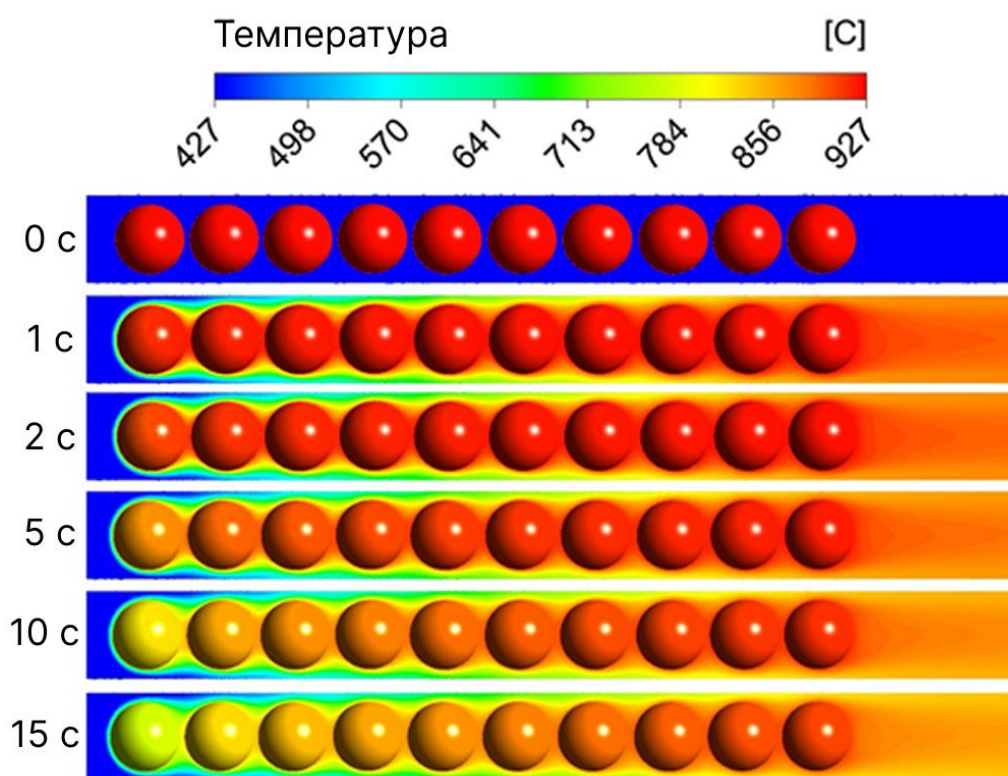


Рисунок 4.11 – Распределение температурного поля внутри реактора и на поверхности сферических частиц катализатора в различные моменты времени в отсутствие химической реакции

Из анализа результатов, представленных на рисунке 4.10 и 4.11, следует, что с увеличением времени процесса температура поверхности частиц катализатора снижается медленнее в случае без химических реакций. Следствием этого является то, что температура газового потока через 15 секунд оказывается выше для случая без химической реакции по сравнению со случаем, когда химические реакции активны.

Таким образом, на основании температурных контуров можно сделать вывод, что эндотермическая химическая реакция приводит к увеличению теплообмена между катализатором и газовым потоком.

Для количественной оценки влияния химических реакций на распределение температуры была выполнена сравнительная оценка температуры частиц катализатора для двух случаев: течение с активным течением реакций (рисунок 4.12) и течение без активных реакций

(рисунок 4.13). На рисунках 4.12 и 4.13 показана температура различных частиц катализатора, усредненная по объему в зависимости от времени. На графике показаны средние по объему температуры 1-й, 5-й и 10-й частиц катализатора (на рисунках 4.12 и 4.13 1-я частица расположена слева, 10-я – справа) от времени при соотношении пар/метан, равном 1. Сплошные линии соответствуют реагирующей смеси, штриховые линии – нереагирующей смеси.

На рисунке 4.12 представлено распределение температуры для цилиндрических частиц, на рисунке 4.13 – для колец Рашига.

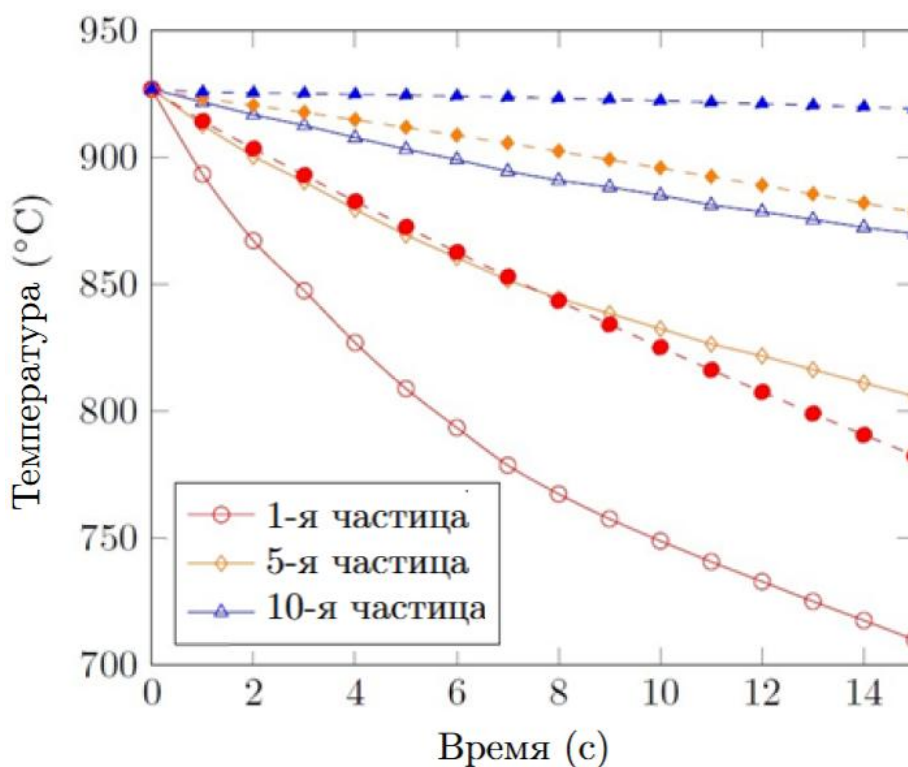


Рисунок 4.12 – Сравнение средней температуры по объему 1-й, 5-й и 10-й цилиндрических частиц катализатора в зависимости от времени процесса с активной химической реакцией (сплошная линия) и без активной химической реакции (штриховая линия) при мольном соотношении H_2O /метан равно 1

Видно, что при отсутствии реакции зависимость температуры катализатора от времени близка к линейной как для цилиндров, так и для колец Рашига. При этом в раннем этапе процесса кольца Рашига охлаждаются быстрее, чем цилиндры, что обусловлено большей площадью поверхности теплообмена у колец Рашига и меньшей суммарной теплоемкостью частицы. В случае с активной химической реакцией зависимость температуры частицы от времени является нелинейной [167, 131]. В начале процесса температура резко снижается, после чего изменение становится близким к линейному. Это связано с тем, что теплота, накопленная в катализаторе, расходуется не только на нагрев газовой смеси, но и на эндотермические реакции. Скорость реакции уменьшается при снижении температуры и уменьшении концентрации метана. Поэтому после 10 секунд химическая реакция на первых частицах не оказывает существенного влияния на теплообмен, а изменение температуры катализатора происходит преимущественно за счет нагрева газовой смеси.

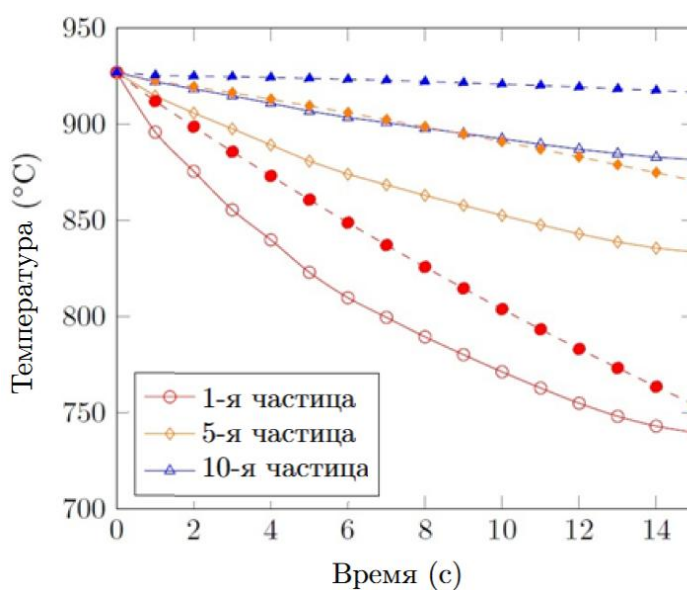


Рисунок 4.13 – Сравнение средней температуры по объему 1-й, 5-й и 10-й частиц катализатора в форме колец Рашига в зависимости от времени процесса с активной реакцией (сплошная линия) и без активной химической реакции (штриховая линия)

Для понимания влияния соотношения пар/метан на теплообмен в реакторе исследованы два соотношения пар/метан $\beta = 1$; $\beta = 2$ при одинаковых начальных температурах катализаторов и температуры газа на входе $T_{\text{кат}} = 927$ °С и $T_{\text{газ,вх}} = 427$ °С, а также скорости потока 1,5 м/с. На рисунке 4.14 показана средняя температура на поверхности частиц катализатора в течение времени работы для соотношения пар/метан 1 и 2.

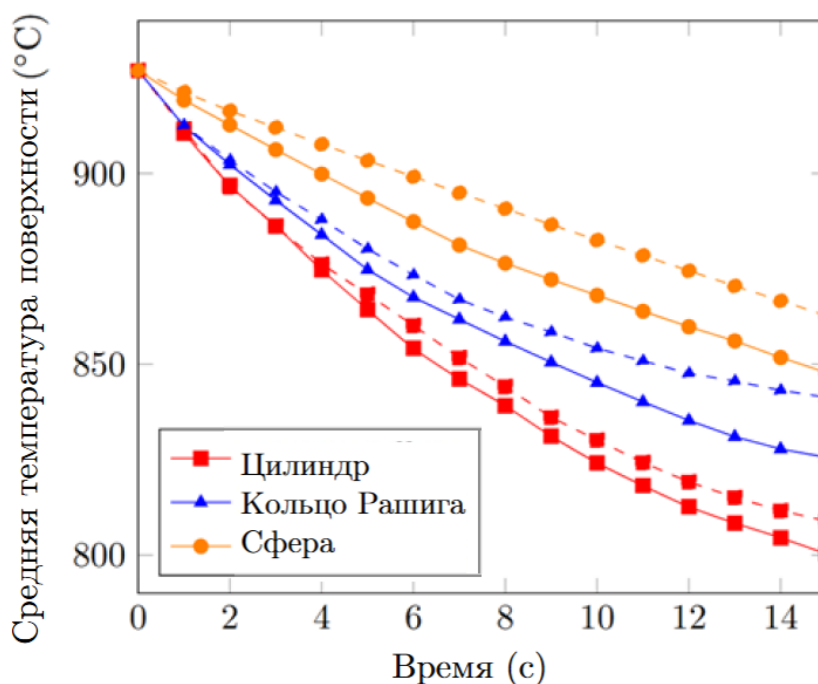


Рисунок 4.14 – Средняя температура поверхности частиц катализаторов разной формы в зависимости от времени процесса при соотношении H_2O /метан равно 1 (сплошные линии) и H_2O /метан равно 2 (штриховые линии)

Выявлено, что увеличение соотношения пар/метан приводит к повышению средней температуры поверхности катализатора. Основная причина заключается в снижении парциального давления метана, что приводит к уменьшению скорости реакции и, как следствие, к снижению теплотребования эндотермическим процессом. Следовательно, можно

сделать вывод, что увеличение соотношения пар/метан приводит к снижению общего коэффициента теплообмена.

Для определения коэффициента теплоотдачи использовался классический закон Ньютона-Рихмана для конвективного теплообмена:

$$Q = hF (T_{\text{кат}} - T_{\text{г}}), \quad (4.7)$$

где Q – скорость теплоотдачи от катализатора за счет нагрева газового потока и протекания эндотермической химической реакции, Вт; h – коэффициент теплоотдачи, который принимается без зависимости от T и усредняется по поверхности частиц, Вт/(м²·К); F – площадь теплообмена, м²; $T_{\text{кат}}$ – температура поверхности катализатора, К; $T_{\text{г}}$ – температура газовой смеси, К.

При протекании химических реакций тепловой баланс включает как теплоту, передаваемую от твердой фазы на нагрев газовой смеси, так и теплоту, поглощаемую эндотермическими реакциями паровой конверсии метана. Поэтому для сравнительного анализа далее рассматриваются два коэффициента: коэффициент теплообмена при отсутствии химических реакций $h_{\text{н/р}}$, характеризующий теплообмен между каталитическими частицами и нереагирующим газовым потоком, и эффективный коэффициент теплообмена при протекании химических реакций $h_{\text{р}}$, дополнительно учитывающий тепловой эффект эндотермических превращений. На рисунке 4.15 представлены средние значения коэффициентов $h_{\text{н/р}}$ и $h_{\text{р}}$ для реактора паровой конверсии метана, заполненного сферическими, цилиндрическими частицами и кольцами Рашига, при молярном отношении водяного пара к метану $\beta = 1$ и $\beta = 2$.

Коэффициенты теплообмена для нереагирующего потока практически одинаковы для всех форм катализаторов: около 49,8 Вт/(м²·К) при соотношении пар/метан 1 и около 46,2 Вт/(м²·К) при соотношении пар/метан 2. Зависимость коэффициента теплоотдачи от времени работы показывает, что наблюдается его резкое снижение как для смесей с соотношением $\beta = 1$ (рисунок 4.15), так и для соотношения $\beta = 2$ (рисунок 4.16).

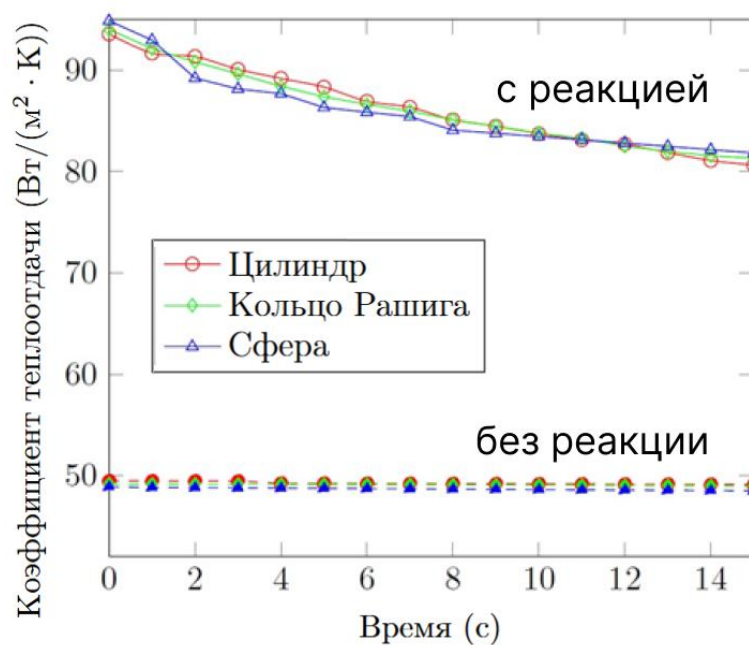


Рисунок 4.15 – Среднее значение коэффициента теплоотдачи на поверхности частиц катализатора различной формы при мольном соотношении H_2O /метан равно 1 для процесса с активной реакцией и без нее

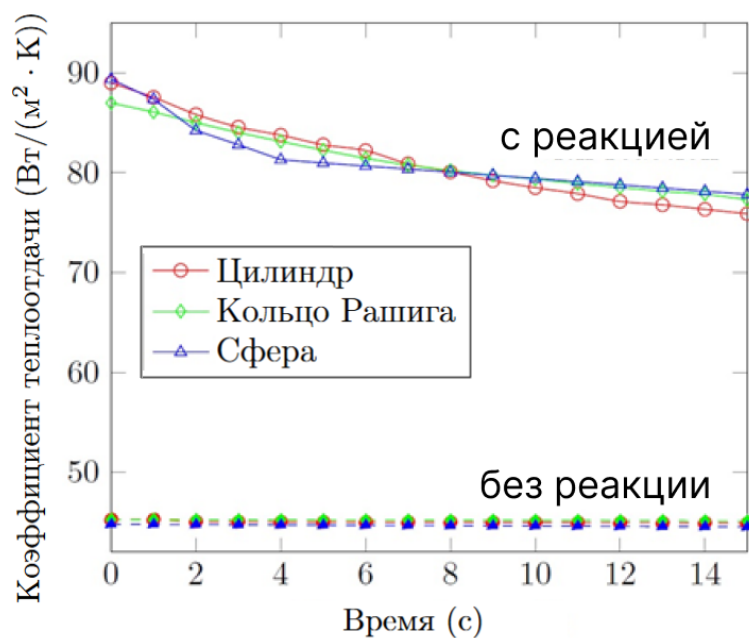


Рисунок 4.16 – Среднее значение коэффициента теплоотдачи на поверхности частиц катализатора различной формы при мольном соотношении H_2O /метан равно 2

Снижение коэффициента теплоотдачи может быть значительно более выраженным, когда начинается активное охлаждение последней (10-й) частицы катализатора. После начала охлаждения 10-й частицы катализатора температура смеси на выходе из реактора начинает быстро снижаться, и коэффициент теплообмена также начинает уменьшаться. Эта зависимость показывает, что на ранних стадиях процесса в реакторе без химической реакции коэффициент теплообмена зависит в основном от скорости газа и его состава.

Кроме того, на рисунках 4.15 и 4.16 показано, что наличие эндотермических химических реакций приводит к значительному увеличению коэффициента теплоотдачи. Это увеличение происходит за счет поглощения теплоты эндотермическими реакциями. Сравнение коэффициентов теплоотдачи для двух соотношений пар/метан показывает, что коэффициент теплоотдачи при $\beta = 1$ выше, чем при $\beta = 2$. Этот факт объясняется снижением скорости реакции из-за уменьшения концентрации метана. Более того, на рисунках 4.15 и 4.16 видно, что коэффициент теплоотдачи для реагирующего потока непрерывно уменьшается в течение времени работы. Это происходит из-за снижения температуры и парциального давления метана в реагирующем потоке, что приводит к меньшей скорости реакции и, как следствие, к меньшему теплоспо потреблению эндотермическими реакциями.

4.6 Анализ регенеративного теплообмена с промежуточным подогревом частиц катализатора

Нагрев слоя катализатора горячими дымовыми газами используется для восполнения запаса теплоты, которая расходуется в цикле охлаждения, в том числе на течение эндотермических реакций. Начальная температура внутри каждого катализатора задавалась как средняя по объему в конце осуществления предыдущего цикла (15 с), в течение которого пористый

неподвижный слой охлаждался при течении активных реакций паровой конверсии метана. Иными словами, объемно-усредненная температура каждой частицы катализатора в конце цикла охлаждения принималась в качестве начальной температуры для цикла нагрева.

Поле температур в процессе нагрева пористого слоя показано на рисунке 4.17. Температура горячих дымовых газов на входе составляет $977\text{ }^{\circ}\text{C}$, а скорость – 8 м/с . Нагрев происходит постепенно: температура медленно возрастает от первых (левых) к последним (правым) частицам катализатора. Средняя температура газа на выходе реформера увеличивается с $785\text{ }^{\circ}\text{C}$ в начале процесса до $911\text{ }^{\circ}\text{C}$ в конце процесса нагрева. Процесс нагрева завершился к моменту $21,8\text{ с}$, когда объемно-усредненная температура всех частиц достигла $927\text{ }^{\circ}\text{C}$.

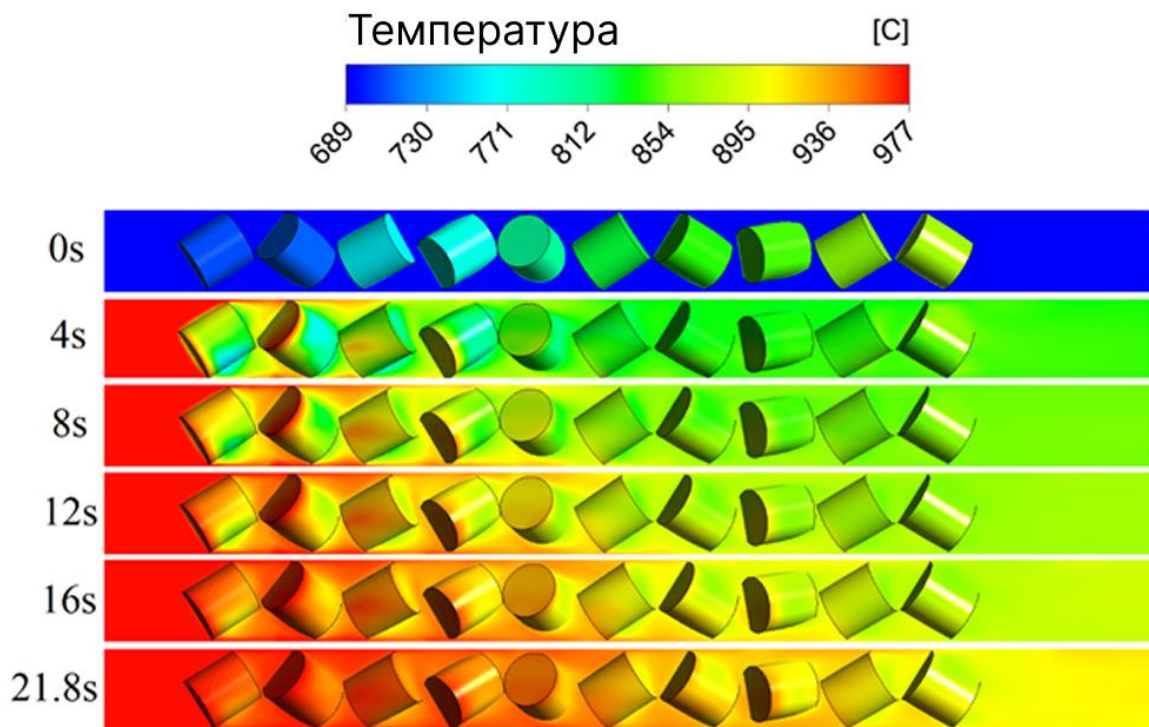


Рисунок 4.17 – Распределение температурного поля внутри реактора при нагреве вставки дымовыми газами в зависимости от времени процесса

Численные значения объемно-усредненной температуры частиц катализатора представлены на рисунке 4.18. Низкие значения температуры на

катализаторах №2 и №4 обусловлены интенсивным теплообменом в ходе цикла охлаждения. Катализаторы №2 и №4 нагреваются непрерывно по криволинейной зависимости: от 714 °С и 776 °С до 959 °С и 945 °С, соответственно.

Для остальных частиц в начальный момент времени наблюдается незначительное снижение температуры, после чего начинается их нагрев. В начале цикла нагрева основная часть теплоты дымовых газов поглощается катализаторами №1–4, вследствие чего температура дымовых газов существенно снижается. Когда дымовые газы, охладившиеся на первых частицах, достигают катализаторов, расположенных далее по потоку, происходит их охлаждение, так как их температура выше температуры дошедших до них дымовых газов. Такая динамика показана на рисунке 4.18: температура частиц №6–10 в момент времени 2 с ниже, чем в начале процесса (0 с). Также установлено, что чем ближе катализатор расположен к выходу реактора, тем позже начинается его нагрев.

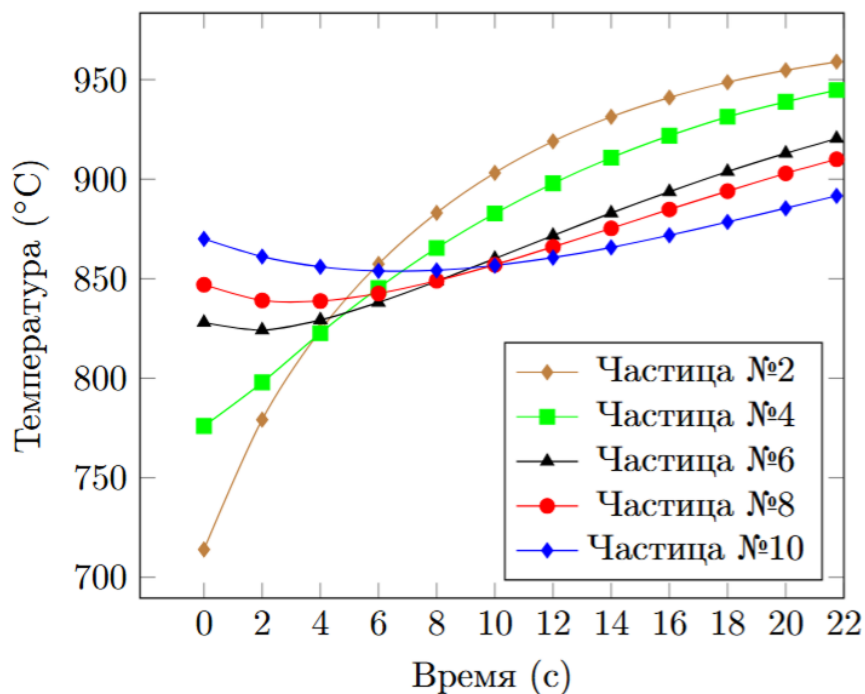


Рисунок 4.18 – Средняя температура внутри объема частиц катализаторов № 2, 4, 6, 8, 10 в зависимости от времени процесса

В конце цикла нагрева температура практически всех частиц возрастает медленнее, особенно для катализаторов №1–5, которые нагреваются первыми. Следовательно, в конце цикла теплообмен затрудняется, поскольку он в значительной степени определяется градиентом температур. По мере нагрева катализатора разность температур между дымовыми газами и частицами уменьшается, и в конце цикла различие температур между частицами выражено слабее, чем в начальный момент времени 0 с.

Распределение температуры по частицам катализатора в конце цикла нагрева, показанное на рисунке 4.18, отличается от начальных условий в цикле охлаждения, представленных на рисунке 4.5. Начальным условием в первом цикле охлаждения являлась объемно-усредненная температура 927 °С для каждой частицы катализатора. При этом объемно-усредненная температура на каждой частице в конце цикла нагрева являлась разной и находилась в диапазоне 892...959 °С. Следовательно, важно исследовать реакции ПКМ в нескольких последовательных циклах охлаждения и нагрева, поскольку распределение температуры существенно влияет на скорости реакций и интенсивность теплообмена.

На рисунках 4.19 и 4.20 представлены объемно-усредненные температуры всех частиц катализатора в различные моменты времени при различных значениях отношения H_2O/CH_4 (β) для трех последовательных циклов охлаждения и нагрева пористого слоя. Во всех циклах охлаждения (с активной реакцией) средняя температура катализатора в момент времени 0 с составляет 927 °С, однако температура в конце каждого цикла (15 с) различается.

Для $\beta = 1$ (рисунок 4.19) цикл 1 заканчивается при более высокой температуре, чем цикл 2, но при более низкой, чем цикл 3. В целом, в первом цикле охлаждение слоя является наиболее интенсивным вследствие однородной температуры всех частиц. Такая высокая и равномерная начальная температура позволяет реагировать газовой смеси на поверхности всех частиц с высокой скоростью. Каждый цикл нагрева следует за

соответствующим циклом охлаждения: например, после цикла охлаждения 1 проводится цикл нагрева 1 и так далее.

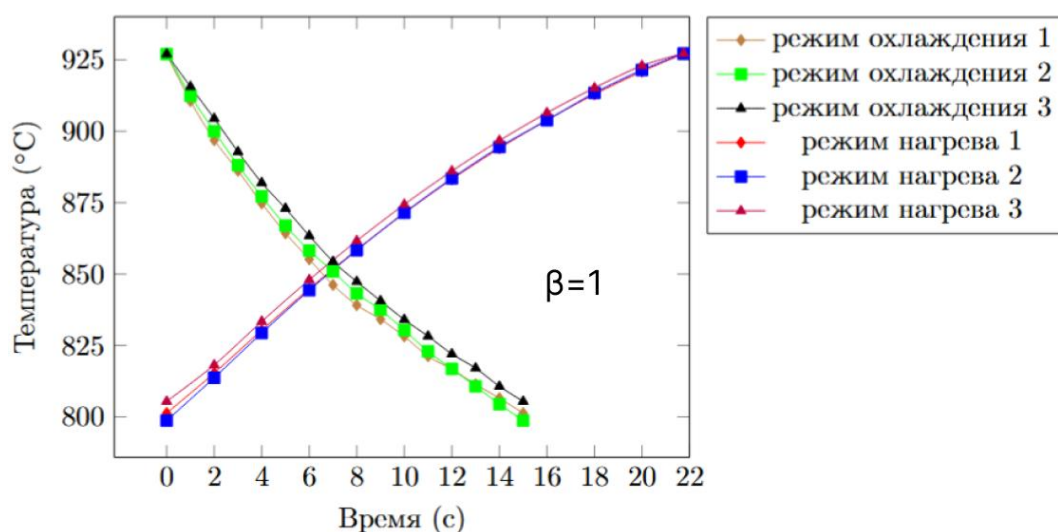


Рисунок 4.19 – Средняя температура внутри всех частиц катализатора с течением времени для трех последовательных циклов нагрева и охлаждения при соотношении $H_2O/\text{метан}$ равно 1

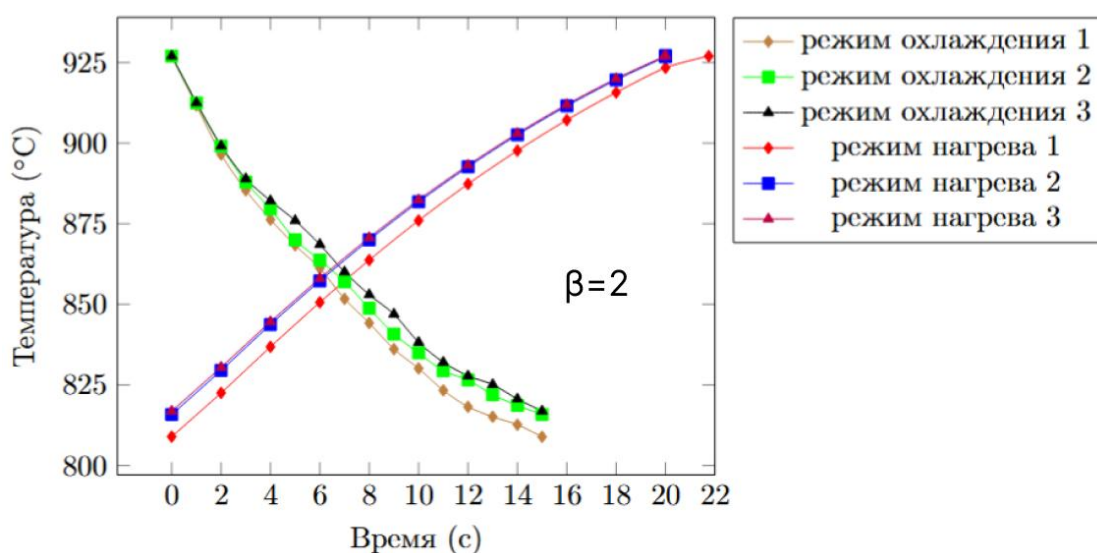


Рисунок 4.20 – Средняя температура внутри всех частиц катализатора с течением времени для трех последовательных циклов нагрева и охлаждения при соотношении $H_2O/\text{метан}$ равно 2

Разность температур между циклами для каждой частицы катализатора при значениях отношения β , равных 1 и 2, представлена на рисунке 4.21. Объемно-усредненная температура измерялась для каждой частицы катализатора в конце каждого цикла охлаждения, после чего из этих значений вычитались значения, полученные в конце следующего цикла охлаждения.

Сопоставление первого и второго циклов при $\beta = 1$ показывает, что во втором цикле температура частиц в первой половине пористого слоя выше, тогда как в области, расположенной ближе к выходу из реактора, – ниже. Такое распределение формируется на предшествующей стадии нагрева: к ее окончанию температура первых частиц превышает 927 °С, а последних остается ниже 927 °С (рисунок 4.19). При этом температура 927 °С соответствует равномерной начальной температуре каталитического слоя перед первым циклом охлаждения. Таким образом, после первого полного цикла нагрева и охлаждения начальное температурное поле слоя становится существенно неоднородным.

К окончанию третьего цикла охлаждения температуры каталитических частиц в целом оказываются выше, чем после предыдущих циклов, что свидетельствует об уменьшении количества теплоты, поглощаемой эндотермическими реакциями, и, соответственно, о снижении их интенсивности. Наиболее заметно данный эффект связан с частицами, расположенными во второй половине слоя: вследствие их более низкой температуры в начале очередного цикла скорость паровой конверсии метана в этой области уменьшается. В то же время наиболее нагретые частицы №1–5, расположенные ближе к входу в реактор, значительную часть накопленной теплоты расходуют на нагрев поступающей реакционной смеси. В результате по мере повторения циклов формируется неравномерное распределение тепловой нагрузки и интенсивности химических реакций по длине каталитического слоя.

Для смеси с отношением $\beta = 2$ (рисунок 4.21,б) наблюдается более выраженная разность температур между циклами 1 и 2. После завершения

цикла 2 процесс достигает установившегося режима, поскольку разность температур между циклами 2 и 3 является минимальной.

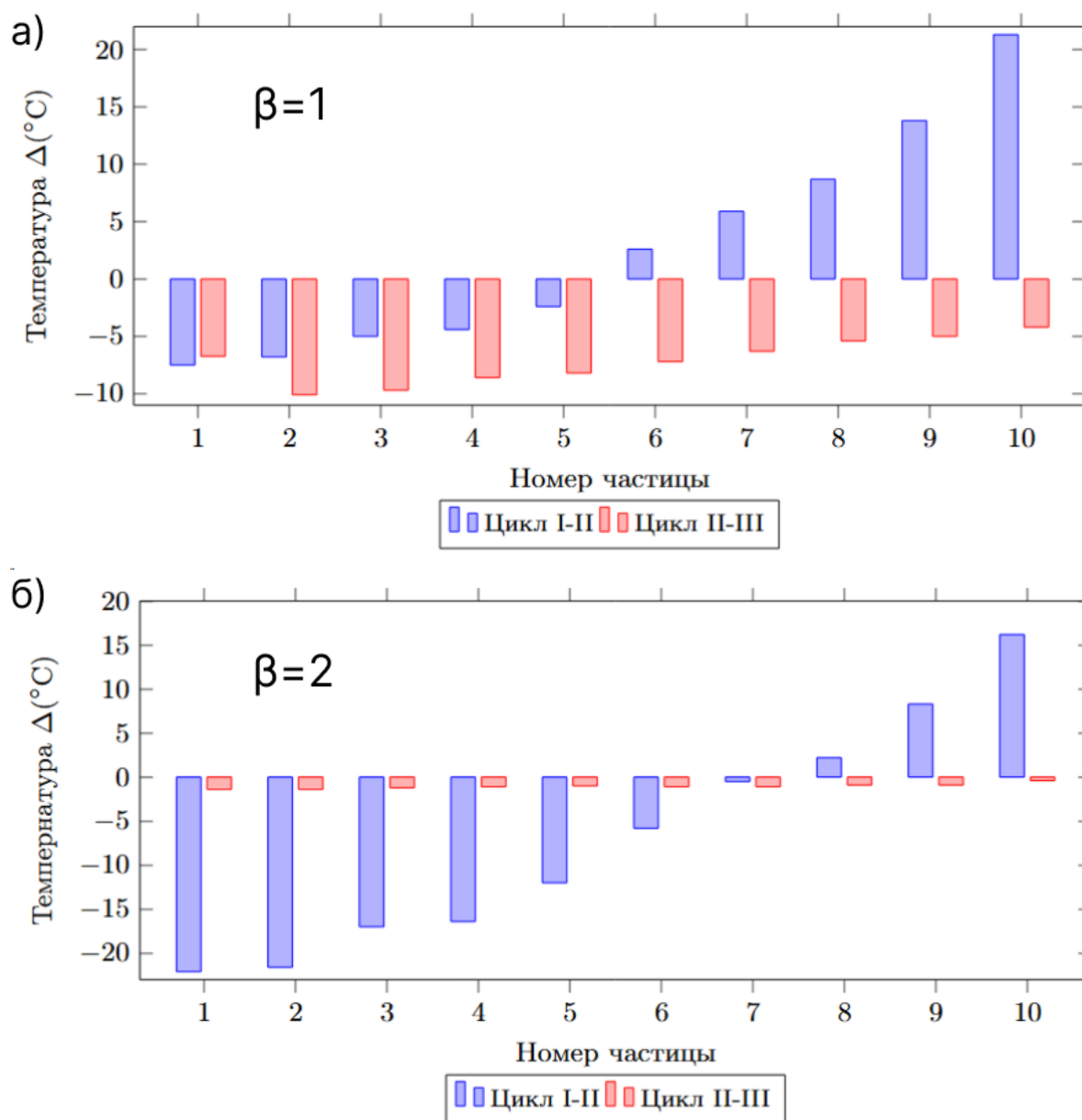


Рисунок 4.21 – Разность средней объемной температуры на каждой частице между конечным моментом каждого последующего цикла охлаждения (с активной реакцией) для соотношения а) $\text{H}_2\text{O}/\text{метан}$ равно 1 и б) $\text{H}_2\text{O}/\text{метан}$ равно 2

Приведенный анализ в первую очередь сосредоточен на анализе температуры и мольных концентраций веществ. Однако данные расчеты

проводились для одной скорости на входе как смеси пара и метана, так и дымовых газов. В промышленных установках встречаются различные скорости потоков, поэтому исследовательский интерес представляет анализ нестационарных реакций паровой конверсии метана при различных скоростях потока [169]. Средняя температура каждого катализатора в конечный момент времени при различных скоростях входного потока показана на рисунке 4.22.

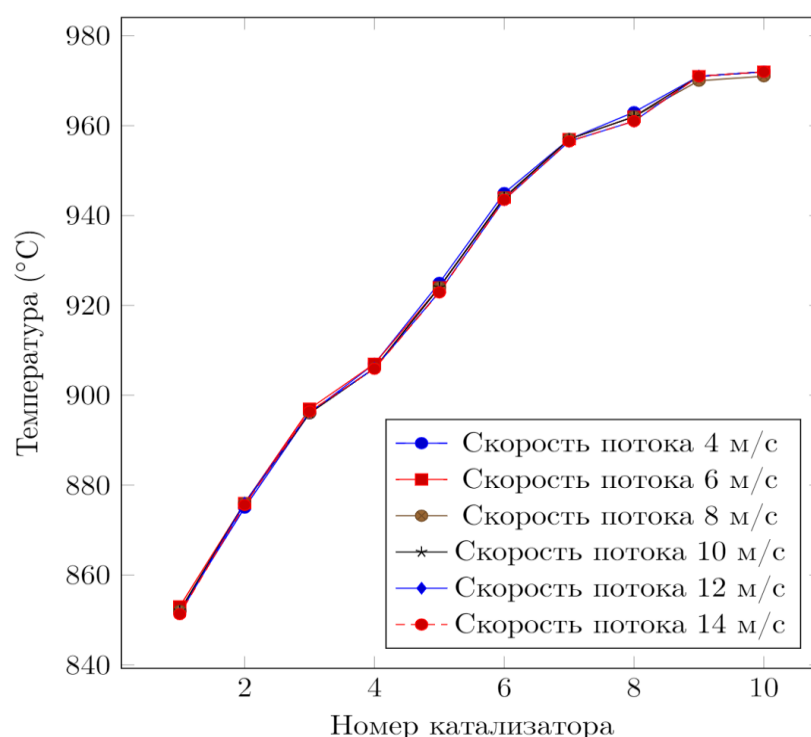


Рисунок 4.22 – Средняя температура по объему каждого катализатора при различной начальной скорости реакционной смеси для соотношения H_2O /метан равно 2

Изменение скорости потока меняет время нагрева каталитической вставки, но практически не влияет на распределение температур внутри катализаторов. Неоднородный перепад температур между некоторыми катализаторами может быть обусловлен их различным положением относительно набегающего потока.

4.7 Методика выбора количества реакторов и режима их работы

При регенеративном подводе теплоты один реактор не может одновременно производить водород и восстанавливать запас теплоты каталитической вставки. Поэтому непрерывность процесса обеспечивается несколькими реакторами, последовательно работающими в режимах охлаждения с протеканием реакции паровой конверсии метана и нагрева дымовыми газами. Методика выбора числа реакторов основана на сопоставлении продолжительности этих стадий при различных скоростях потоков.

Продолжительность охлаждения определялась средней температурой каталитического слоя, достаточной для проведения реакции, а продолжительность нагрева – временем восстановления средней температуры вставки до начального значения цикла охлаждения [170].

На рисунке 4.23 показано, что увеличение скорости реакционной смеси от 1,5 до 6 м/с сокращает время охлаждения с 18,8 до 5,2 с. Наиболее интенсивное уменьшение продолжительности цикла наблюдается до скорости 3 м/с, при которой время цикла составляет 9,8 с. При 4, 5 и 6 м/с оно уменьшается соответственно до 7,5; 6,1 и 5,2 с. Причиной этого является увеличение массового расхода. При увеличении массового расхода одновременно увеличивается величина падения давления.

Повышение скорости греющего теплоносителя с 4 до 14 м/с уменьшает продолжительность нагрева приблизительно с 36,5 до 10,2 с, как показано на рисунке 4.24. При скоростях 6, 8, 10 и 12 м/с время нагрева составляет 24,2; 17,7; 14,5 и 12 с соответственно. Сокращение времени обусловлено увеличением массового расхода дымовых газов и интенсивности конвективного теплообмена [171]. При этом интенсивность теплообмена постепенно уменьшается вследствие снижения температурного напора в

конце нагрева. Падение давления возрастает примерно с 500 до 3000 Па и учитывается как дополнительное ограничение при выборе режима работы.

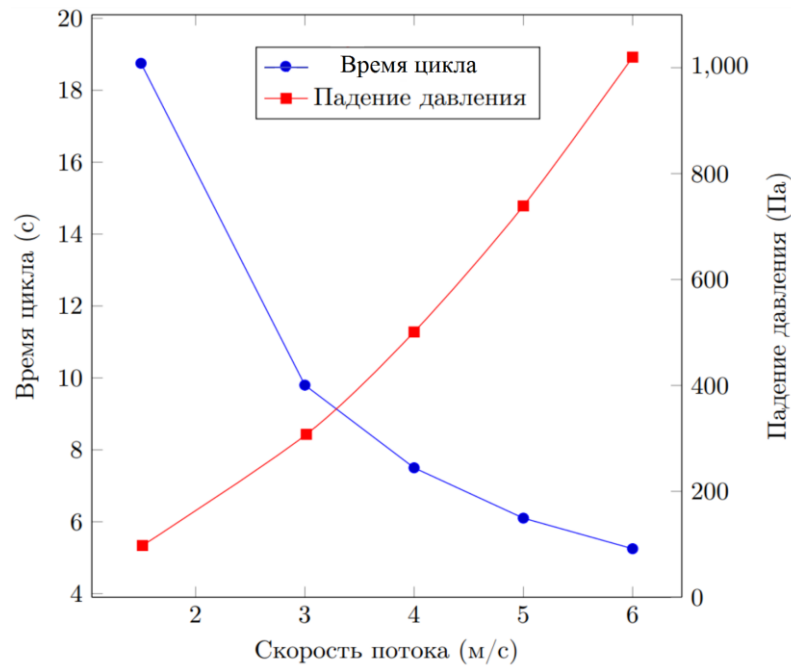


Рисунок 4.23 – Зависимость длительности цикла охлаждения реакциями паровой конверсии метана и падения давления от начальной скорости реакционной смеси

Для непрерывной работы установки, потребляющей тепло по регенеративному принципу, число одновременно нагреваемых реакторов на один охлаждаемый реактор определялось округлением отношения продолжительности нагрева τ_n к продолжительности охлаждения τ_o в большую сторону. Общее число аппаратов дополнительно включает один реактор, в котором проводится паровая конверсия метана:

$$N = \frac{\tau_n}{\tau_o} + 1, \quad (4.8)$$

где N – общее количество реакторов, шт; τ_n – продолжительность нагрева неподвижного каталитического слоя до температуры, необходимой для начала

следующего рабочего цикла, с; τ_o – продолжительность охлаждения каталитического слоя при протекании реакций паровой конверсии метана до заданной средней температуры, с.

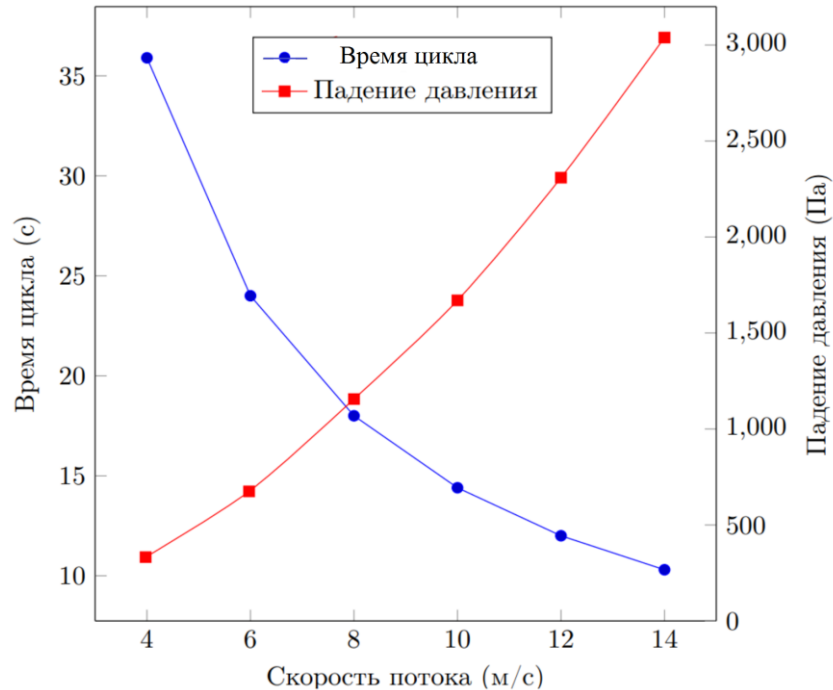


Рисунок 4.24 – Зависимость длительности цикла нагрева неподвижной каталитической вставки и падения давления от начальной скорости греющего теплоносителя

Рациональными являются режимы, при которых отношение τ_n/τ_o близко к целому числу. При скорости реакционной смеси 4 м/с τ_o составляет около 7.5 с, а при скорости греющего теплоносителя 10 м/с τ_n равно приблизительно 14.5 с и для циклограммы принимается равным 15 с. Поскольку $\tau_n/\tau_o \approx 2$, требуются два нагреваемых и один рабочий реактор.

Разработанная схема представлена на рисунке 4.25. Белыми участками обозначена стадия с активной реакцией, серыми – нагрев каталитической вставки дымовыми газами. В интервале 0...7,5 с реакционная смесь подается

в реактор 3, а реакторы 1 и 2 работают в режиме подогрева. В интервале 7,5...15,0 с производство водорода осуществляется в реакторе 2, после чего на интервале 15,0...22,5 с уже в реакторе 1. Далее последовательность циклически повторяется.

Каждый реактор в течение 7,5 с работает в режиме охлаждения с активными эндотермическими реакциями, а затем в течение 15 с восстанавливает запас затраченной теплоты. Таким образом, в каждый момент времени один реактор производит водород, а два других нагреваются. Полный период режима работы отдельного реактора составляет 22,5 с.



Рисунок 4.25 – Схема работы трех реакторов по регенеративному принципу при начальной скорости реакционной смеси 4 м/с и греющего теплоносителя 10 м/с

Разработанная методика для выбора рационального количества теплотребляющих установок посредством определения длительности циклов нагрева и охлаждения при регенеративном процессе подвода теплоты принята к использованию предприятиями ООО «Котел Маркет» и ООО «РосКо», что показано в актах внедрения, приведенных в Приложении Г.

4.8 Выводы по четвертой главе

1. Разработана нестационарная численная модель процесса паровой конверсии метана при регенеративном способе подвода теплоты, учитывающая последовательное охлаждение предварительно нагретого каталитического слоя реакционной смесью и его последующий нагрев высокотемпературным теплоносителем. Модель позволяет определять изменение температуры каталитических частиц, состава реакционной смеси и интенсивности теплообмена в течение рабочего цикла.

2. Сопоставление реагирующего и нереагирующего потоков показало, наличие активных эндотермических реакций существенно увеличивает интенсивность отвода теплоты от каталитических частиц. Коэффициент теплоотдачи для реагирующей смеси превышает соответствующее значение для нереагирующего потока и постепенно уменьшается в течение стадии охлаждения вследствие снижения температуры и парциального давления метана.

3. Установлены зависимости продолжительности охлаждения каталитического слоя от скорости реакционной смеси и продолжительности нагрева от скорости высокотемпературного теплоносителя. Увеличение скорости потока в два раза приводит к близкому к пропорциональному сокращению продолжительности соответствующей стадии.

4. Разработана методика определения рационального количества реакторов и режимов их работы на основе соотношения продолжительности стадий нагрева и охлаждения каталитического слоя. При скорости реакционной смеси 4 м/с и скорости греющего газа 10 м/с обосновано использование трех реакторов: два реактора работают в режиме нагрева неподвижного каталитического слоя, а один - в режиме паровой конверсии метана. Предложенная схема обеспечивает возможность непрерывного производства водорода при регенеративном способе подвода теплоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы решена научно-техническая задача исследования процессов совместного переноса массы, импульса и энергии при протекании эндотермических реакций паровой конверсии метана, направленная на совершенствование методов определения рациональных технических и технологических параметров теплотехнических установок для повышения эффективности использования энергетических ресурсов при производстве водорода. Основные научные и практические результаты работы представлены в следующем виде:

1. Выполнен анализ отечественных и зарубежных исследований процессов тепло- и массообмена в реакторах паровой конверсии метана. Показано, что эффективность процесса определяется совместным влиянием конструкции реактора, характеристик каталитического слоя, технологических параметров, механизмов массопереноса и способа подвода теплоты. Выявлены недостаточно изученные вопросы, связанные с количественной оценкой влияния модели массопереноса, формы каталитических частиц и регенеративного способа подвода теплоты на характеристики процесса, что позволило сформулировать цель и задачи диссертационного исследования.

2. Разработана и валидирована численная модель процесса паровой конверсии метана внутри трубчатого реактора, основанная на совместном решении уравнений переноса массы, импульса и энергии с учетом гидродинамического сопротивления пористой среды, химической кинетики, теплового эффекта реакций и массопереноса внутри пористой частицы катализатора. Среднее отклонение результатов моделирования от экспериментальных данных по степени конверсии метана составило 5,2 %, а максимальное отклонение при моделировании гидродинамики потока по потерям давления не превысило 8 %. Полученная согласованность расчетных и экспериментальных данных подтверждает возможность применения

разработанной модели для исследования реакторов с неподвижным каталитическим слоем.

3. Установлено существенное влияние выбора модели массопереноса на конверсию метана – одну из основных технологических характеристик теплопотребляющего оборудования для производства водорода. Показано, что модель с постоянным коэффициентом диффузии приводит к занижению интенсивности массопереноса внутри пористой частицы катализатора и конверсии метана, тогда как модель кинетической теории газов существенно завышает данные показатели. Результаты, полученные с использованием приближения Босанкета и модели на основе числа Льюиса, отличаются не более чем на 7 %. Это позволяет применять более простую модель числа Льюиса при проведении инженерных расчетов, тогда как для детального анализа локальных процессов целесообразно использование приближения Босанкета, учитывающего бинарную и кнудсеновскую диффузию.

4. Исследовано влияние формы каталитической частицы на характеристики тепло- и массообмена в реакторе паровой конверсии метана. Установлено, что кольца Рашига обеспечивают наибольший удельный тепловой поток на единицу массы катализатора благодаря развитой поверхности, уменьшенной массе и доступности внутренней поверхности для реакционной смеси. Для обобщения результатов введены безразмерные факторы формы, позволяющие сопоставлять площадь поверхности и удельные теплообменные характеристики различных типов каталитических частиц. Выполненный термодинамический анализ расчетной схемы промышленного производства водорода показал, что применение колец Рашига обеспечивает максимальную энергетическую эффективность с термическим КПД, равным 90,3 %. Полученные результаты позволяют обосновывать рациональную геометрию каталитических частиц.

5. Установлены зависимости продолжительности процессов нагрева и охлаждения неподвижного каталитического слоя от скорости теплоносителя и реакционной смеси при регенеративном способе подвода теплоты. Показано,

что охлаждение слоя протекает быстрее его нагрева вследствие поглощения теплоты эндотермическими реакциями паровой конверсии метана. Разработана методика определения рационального количества реакторов и режимов их работы на основе соотношения продолжительности стадий нагрева и охлаждения. На ее основе обоснована схема организации непрерывного процесса паровой конверсии метана с использованием трех реакторов, работающих по регенеративному принципу: двух реакторов в режиме нагрева неподвижного каталитического слоя и одного реактора в режиме производства водорода. Разработанная методика принята к использованию предприятиями ООО «Котел Маркет» и ООО «РосКо».

Таким образом, поставленная цель работы достигнута: установлены закономерности влияния моделей массопереноса, геометрии каталитических частиц, технологических параметров и способа подвода теплоты на процессы тепло- и массообмена в реакторах паровой конверсии метана. Разработанные численные модели, безразмерные факторы формы и методика определения режимов работы регенеративных реакторов могут быть использованы при проектировании и оптимизации теплопотребляющих установок для производства водорода, выборе рациональных конструктивных и технологических параметров и повышении эффективности использования энергетических ресурсов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lopez, G. Paving the way towards a sustainable future or lagging behind? An ex-post analysis of the International Energy Agency's World Energy Outlook / G. Lopez, Y. Pourjamal, C. Breyer // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2025. – Vol. 212. – Art. 115371.
2. Порфирьев, Б. Н. Стратегия низкоуглеродного развития: перспективы для экономики России / Б. Н. Порфирьев, А. А. Широв, А. Ю. Колпаков // Мировая экономика и международные отношения. – 2020. – Т. 64. – № 9. – С. 15–25.
3. Forster, P. M. Indicators of Global Climate Change 2023: Annual update of key indicators of the state of the climate system and human influence / P. M. Forster [et al.] // Earth System Science Data. – 2024. – Vol. 16. – P. 2625–2658.
4. Matthews, H. D. An integrated approach to quantifying uncertainties in the remaining carbon budget / H. D. Matthews, K. B. Tokarska, J. Rogelj [et al.] // Communications Earth & Environment. – 2021. – Vol. 2. – P. 7.
5. UNFCCC. The Paris Agreement // United Nations Climate Change [Электронный ресурс]. – URL: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement> (дата обращения: 04.08.2026).
6. IPCC. Summary for Policymakers // Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / V. Masson-Delmotte et al. – Cambridge; New York: Cambridge University Press, 2021. – P. 3–32.
7. IPCC. Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / ed. by P. R. Shukla, J. Skea, R. Slade et al. – Cambridge: Cambridge University Press, 2022.

8. International Energy Agency. Net Zero Roadmap: A Global Pathway to Keep the 1.5 °C Goal in Reach. 2023 Update. – Paris: International Energy Agency, 2023.
9. Ersoy, E. Statistical Review of World Energy 2024. – 73rd ed. – London: Energy Institute, 2024. – 77 с.
10. Gribkova, D. Energy Transition as a Response to Energy Challenges in Post-Pandemic Reality / D. Gribkova, Y. Milshina // *Energies*. – 2022. – Vol. 15, no. 3. – P. 812.
11. International Energy Agency. World Energy Investment 2025. – Paris: International Energy Agency, 2025.
12. Potashnikov, V. Decarbonizing Russia: Leapfrogging from Fossil Fuel to Hydrogen / V. Potashnikov, A. Golub, M. Brody, O. Lugovoy // *Energies*. – 2022. – Vol. 15, no. 3. – P. 683.
13. Mitrova, T. Energy and the Economy in Russia / T. Mitrova // *The Palgrave Handbook of International Energy Economics* / ed. by M. Hafner, G. Luciani. – Cham: Palgrave Macmillan, 2022. – P. 649–666.
14. Федеральная служба государственной статистики. Электро- и теплоэнергетика: итоги 2022 года // Росстат. – 2023.
15. U.S. Energy Information Administration. Europe is a key destination for Russia's energy exports // *Today in Energy*. – 2022.
16. ПАО «Газпром». Алексей Миллер: 2021 год стал для «Газпрома» рекордным // Газпром. – 2022.
17. Экспорт нефти и бензина из России вырос в 2021 году // ПРАЙМ. – 2022.
18. Шуранова, А. А. Энергетический кризис 2021–2022 гг. в отношениях России и Европейского союза / А. А. Шуранова, Ю. Ю. Петрунин // Государственное управление. Электронный вестник. – 2022. – № 90. – С. 74–89.

19. Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации: утв. распоряжением Правительства Российской Федерации от 5 августа 2021 г. № 2162-р. – М., 2021.

20. Chen, W. H. A critical and systematic review of sustainable hydrogen production from ethanol/bioethanol: Steam reforming, partial oxidation, and autothermal reforming / W. H. Chen [et al.] // *Fuel*. – 2023. – Vol. 333. – Art. 126526.

21. Deng, Y. Steam reforming of ethanol by non-noble metal catalysts / Y. Deng, S. Li, L. Appels, H. Zhang, N. Sweygers, J. Baeyens, R. Dewil // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2023. – Vol. 175. – Art. 113184.

22. Kuz'min, A. E. Steam reforming of monoatomic aliphatic alcohols: Factors affecting an equilibrium composition of products / A. E. Kuz'min, M. V. Kulikova, A. K. Osipov, A. S. Loktev, A. G. Dedov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2022. – Vol. 71, no. 9. – P. 1837–1846.

23. Shtyka, O. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: influence of catalyst composition (Ni/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃–CeO₂, Ni/Al₂O₃–ZnO) and process conditions / O. Shtyka [et al.] // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2021. – Vol. 132, no. 2. – P. 907–919.

24. Anil, S. A review on ethanol steam reforming for hydrogen production over Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂ based catalyst powders / S. Anil, S. Indraj, R. Singh, S. Appari, B. Roy // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – Vol. 47, no. 13. – P. 8177–8213.

25. Garcia, G. -H., De Luna M. D. A comprehensive review of hydrogen production from methanol thermochemical conversion for sustainability / G. Garcia, E. Arriola, W. Chen, De Luna M. D. // *Energy*. – 2021. – Vol. 217. – Art. 119384.

26. Li, H. On-board methanol catalytic reforming for hydrogen production: A review / H. Li, C. Ma, X. Zou, A. Li, Z. Huang, L. Zhu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46, no. 43. – P. 22303–22327.

27. Cheng, Z. High-performance Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol steam reforming with enhanced Cu–ZnO synergy effect via magnesium assisted strategy /

Z. Cheng, W. Zhou, G. Lan, X. Sun, X. Wang, C. Jiang, Y. Li // Journal of Energy Chemistry. – 2021. – Vol. 63. – P. 550–557.

28. Миронова, Е. Ю. Исследование парового риформинга метанола на металл-углеродных катализаторах с различными углеродными носителями / Е. Ю. Миронова, А. А. Пайен-Лыткина, М. М. Ермилова [и др.] // Неорганические материалы. – 2023. – Т. 59. – № 7. – С. 759–765.

29. Бабак, В. Н. Паровой риформинг этана в мембранном реакторе с никелевым катализатором при высоких температурах / В. Н. Бабак, Л. П. Диденко, Л. А. Семенцова, Ю. П. Квурт // Теоретические основы химической технологии. – 2023. – Т. 57. – № 3. – С. 292–308.

30. Schädel, B. T. Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst / B. T. Schädel, M. Duisberg, O. Deutschmann // Catalysis today. – 2009. – Vol. 142. – № 1–2. – P. 42–51.

31. Gillan, C. Ethane steam reforming over a platinum/alumina catalyst: Effect of sulfur poisoning / C. Gillan, M. Fowles, S. French, S. D. Jackson // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – Vol. 52, no. 37. – P. 13350–13356.

32. Kokka, A. Effect of operating conditions on the performance of Rh/TiO₂ catalyst for the reaction of LPG steam reforming / A. Kokka, T. Ramantani, P. Panagiotopoulou // Catalysts. – 2021. – Vol. 11, no. 3. – P. 374.

33. Kokka, A. Hydrogen production via steam reforming of propane over supported metal catalysts / A. Kokka [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45, no. 29. – P. 14849–14866.

34. Ramantani, T. Hydrogen production by steam reforming of propane and LPG over supported metal catalysts / T. Ramantani [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2022. – Vol. 306. – Art. 121129.

35. Cui, X. Thermodynamic analysis of steam reforming and oxidative steam reforming of propane and butane for hydrogen production / X. Cui, S. K. Kær // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – Vol. 43, no. 29. – P. 13009–13021.

36. Pashchenko, D. Comparison study of thermochemical waste-heat recuperation by steam reforming of liquid biofuels / D. Pashchenko, M. Gnutikova, I. Karpilov // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45, no. 7. – P. 4174–4181.

37. Zhang, H. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading / H. Zhang, Z. Sun, Y. H. Hu // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 149. – Art. 111330.

38. Szabłowski, Ł. Review of steam methane reforming as a method of hydrogen production / Szabłowski Ł., Wójcik M., Dybiński O. // *Energy*. – 2025. – Vol. 316. – Art. 134540.

39. Azancot, L. Influence of the preparation method in the metal-support interaction and reducibility of Ni-Mg-Al based catalysts for methane steam reforming / L. Azancot, L. F. Bobadilla, J. L. Santos [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, no. 36. – P. 19827–19840. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.167.

40. Ighalo, J. O. Recent advances in the catalysis of steam reforming of methane (SRM) / J. O. Ighalo, P. B. Amama // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 51. – P. 688–700.

41. Siang, T. J. A review on state-of-the-art catalysts for methane partial oxidation to syngas production / T. J. Siang, A. A. Jalil, S. Y. Liew, A. H. K. Owgi, A. F. A. Rahman // *Catalysis Reviews*. – 2024. – Vol. 66, no. 1. – P. 343–399.

42. Sanna, A. Steam reforming of methane: state of the art and novel technologies / A. Sanna [et al.] // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2025. – Vol. 10, no. 9. – P. 1963–1977.

43. Boscherini, M. New Perspectives on Catalytic Hydrogen Production by the Reforming, Partial Oxidation and Decomposition of Methane and Biogas / M. Boscherini, A. Storione, M. Minelli [et al.] // *Energies*. – 2023. – Vol. 16, no. 17. – Art. 6375. – DOI: 10.3390/en16176375.

44. Савченко, В. И. Некаталитические процессы получения синтез-газа и возможности снижения эмиссии CO₂ в окружающую среду / В. И. Савченко,

Я. С. Зимин, А. В. Никитин, И. В. Седов, В. С. Арутюнов // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – № 8. – С. 1045–1053.

45. Makaryan, I. A. Non-catalytic partial oxidation of hydrocarbon gases to syngas and hydrogen: A systematic review / I. A. Makaryan, E. A. Salgansky, V. S. Arutyunov, I. V. Sedov // *Energies*. – 2023. – Vol. 16, no. 6. – P. 2916.

46. Matus, E. V. Hydrogen production through autothermal reforming of CH₄: Efficiency and action mode of noble (M = Pt, Pd) and non-noble (M = Re, Mo, Sn) metal additives in the composition of Ni–M/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ catalysts / E. V. Matus, I. Z. Ismagilov, S. A. Yashnik [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45, no. 58. – P. 33352–33369.

47. Elbadawi, A. H. Catalytic partial oxidation of methane to syngas: Review of perovskite catalysts and membrane reactors / A. H. Elbadawi, L. Ge, Z. Li, S. Liu, S. Wang, Z. Zhu // *Catalysis Reviews*. – 2021. – Vol. 63, no. 1. – P. 1–67.

48. Wan, J. Recent progress on hydrogen production via catalytic Auto-thermal methane Reforming: A focus on catalysts and operational parameters / J. Wan [et al.] // *Fuel*. – 2026. – Vol. 419. – Art. 138791.

49. Martínez-Rodríguez, A. Comparative Analysis of Energy and Exergy Performance of Hydrogen Production Methods / A. Martínez-Rodríguez, A. Abánades // *Entropy*. – 2020. – Vol. 22, no. 11. – P. 1286.

50. Oni, A. O. Comparative assessment of blue hydrogen from steam methane reforming, autothermal reforming, and natural gas decomposition technologies for natural gas-producing regions / A. O. Oni, K. Anaya, T. Giwa, G. Di Lullo, A. Kumar // *Energy Conversion and Management*. – 2022. – Vol. 254. – Art. 115245.

51. Lee, S. Scenario-Based Techno-Economic Analysis of Steam Methane Reforming Process for Hydrogen Production / S. Lee, H. S. Kim, J. Park [et al.] // *Applied Sciences*. – 2021. – Vol. 11, no. 13. – Art. 6021. – DOI: 10.3390/app11136021.

52. Farsi, M. Modeling and optimization of ammonia process: Effect of hydrogen unit performance on the ammonia yield / M. Farsi, N. Chabi, M. R.

Rahimpour // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, no. 79. – P. 39011–39022.

53. Pashchenko, D. Steam methane reforming in a microchannel reformer: Experiment, CFD-modelling and numerical study / D. Pashchenko, R. Mustafin, A. Mustafina // Energy. – 2021. – Vol. 237. – Art. 121624.

54. Balzarotti, R. Recent advances in the development of highly conductive structured supports for the intensification of non-adiabatic gas-solid catalytic processes: The methane steam reforming case study / R. Balzarotti, M. Ambrosetti, A. Beretta, G. Groppi, E. Tronconi // Frontiers in Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 3. – Art. 811439.

55. Karpilov, I. Steam Methane Reforming in a Swirling Flow: Effect of Reformer Design Parameters / I. Karpilov, R. Mustafin // Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences. – 2023. – Vol. 104, no. 1. – P. 93–105.

56. Tutar, M. Optimized CFD modelling and validation of radiation section of an industrial top-fired steam methane reforming furnace / M. Tutar, C. E. Üstün, J. M. Campillo-Robles [et al.] // Computers & Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 155. – Art. 107504. – DOI: 10.1016/j.compchemeng.2021.107504.

57. Pashchenko, D. Natural gas reforming in thermochemical waste-heat recuperation systems: A review / D. Pashchenko // Energy. – 2022. – Vol. 251. – Art. 123854.

58. Yuan, Q. Heat transfer and energy storage performance of steam methane reforming in a tubular reactor / Q. Yuan [et al.] // Applied Thermal Engineering. – 2017. – Vol. 125. – P. 633–643.

59. Gallucci, F. A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor / F. Gallucci, L. Paturzo, A. Basile // International Journal of Hydrogen Energy. – 2004. – Vol. 29, no. 6. – P. 611–617.

60. Dong, S. Preparation of an Anodic Alumina-Supported Ni Catalyst and Development of a Catalytic Plate Reformer for the Steam Reforming of Methane /

S. Dong, Y. Lin, J. Hu, C. Gu, L. Ding, X. Zhang, S. Jiang, Y. Guo // *Energies*. – 2023. – Vol. 16, no. 8. – P. 3426.

61. Kuncharam, B. V. R. Multi-scale two-dimensional packed bed reactor model for industrial steam methane reforming / B. V. R. Kuncharam, A. G. Dixon // *Fuel Processing Technology*. – 2020. – Vol. 200. – Art. 106314.

62. Di Nardo, A. Sorption enhanced steam methane reforming in a bubbling fluidized bed reactor: Simulation and analysis by the CPFD method / A. Di Nardo, G. Calchetti, A. Di Carlo, S. Stendardo // *Computers & Chemical Engineering*. – 2023. – Vol. 169. – Art. 108080.

63. Wan, Z. Multiphase particle-in-cell simulation study of sorption enhanced steam methane reforming process in a bubbling fluidized bed reactor / Z. Wan, S. Yang, G. Bao, J. Hu, H. Wang // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 429. – Art. 132461.

64. Pérez-Moreno, L. Stable hydrogen production by methane steam reforming in a two zone fluidized bed reactor: Experimental assessment / L. Pérez-Moreno [et al.] // *Journal of power sources*. – 2013. – Vol. 243. – P. 233–241.

65. Wang, J. Heat Transfer and Reaction Characteristics of Steam Methane Reforming in a Novel Composite Packed Bed Microreactor for Distributed Hydrogen Production / J. Wang, Z. Liu, C. Ji, L. Liu // *Energies*. – 2023. – Vol. 16, no. 11. – P. 4347.

66. Esfandiary, M. On the effects of surface waviness upon catalytic steam reforming of methane in micro-structured reactors – a computational study / M. Esfandiary, S. Saedodin, N. Karimi // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 52. – P. 465–481.

67. Murphy, D. M. Methane steam reforming in a novel ceramic microchannel reactor / D. M. Murphy [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38, no. 21. – P. 8741–8750.

68. Yan, P. Design and operational considerations of packed-bed membrane reactor for distributed hydrogen production by methane steam reforming / P. Yan,

Y. Cheng // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47, no. 86. – P. 36493–36503.

69. Habib, M. A. Palladium-Alloy Membrane Reactors for Fuel Reforming and Hydrogen Production: A Review / M. A. Habib, A. Harale, S. Paglieri [et al.] // Energy & Fuels. – 2021. – Vol. 35, no. 7. – P. 5558–5593.

70. Iulianelli, A. Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review / A. Iulianelli [et al.] // Catalysis Reviews. – 2016. – Vol. 58, no. 1. – P. 1–35.

71. Minette, F. de Almeida L. C., Ratan S., De Wilde J. Pressure drop and heat transfer of ZoneFlow™ structured catalytic reactors and reference pellets for Steam Methane Reforming / F. Minette // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 417. – Art. 128080.

72. Palma, V. Experimental and numerical investigations on structured catalysts for methane steam reforming intensification / V. Palma [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2016. – Vol. 111. – P. 217–230.

73. Pröll, T. Steam Methane Reforming with Chemical-Looping Combustion: Scaling of Fluidized-Bed-Heated Reformer Tubes / T. Pröll, A. Lyngfelt // Energy & Fuels. – 2022. – Vol. 36, no. 17. – P. 9502–9512.

74. Balzarotti, R. Investigation of packed conductive foams as a novel reactor configuration for methane steam reforming / R. Balzarotti, M. Ambrosetti, A. Beretta, G. Groppi, E. Tronconi // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 391. – Art. 123494.

75. Wang, Y. Highly active and stable Rh/MgO–Al₂O₃ catalysts for methane steam reforming / Y. Wang, Y. H. Chin, R. T. Rozmiarek [et al.] // Catalysis Today. – 2004. – Vol. 98, no. 4. – P. 575–581.

76. Bellal, M. N. Modeling of a Non-Isothermal Fixed Bed Reactor: 1D Model for Hydrogen Production by Steam Methane Reforming / M. N. Bellal, O. Saouli, A. Masbah, A. Drede // Chemical Engineering Transactions. – 2024. – Vol. 114. – P. 1087–1092.

77. Тарасов, А. Л. Паровая конверсия метана на фехрале / А. Л. Тарасов, А. Л. Кустов, А. Н. Каленчук, П. В. Соколовский, В. Н. Богданов, И. Г. Гилядов // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – № 9. – С. 1437–1440.

78. Макарян, И. А. Развитие промышленных технологий получения синтез-газа и водорода из углеводородных газов (обзор) / И. А. Макарян, И. В. Седов // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96. – № 6. – С. 539–564.

79. Meloni, E. A short review on Ni based catalysts and related engineering issues for methane steam reforming / E. Meloni, M. Martino, V. Palma // Catalysts. – 2020. – Vol. 10, no. 3. – P. 352.

80. Matsumura, Y. Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature / Y. Matsumura, T. Nakamori // Applied Catalysis A: General. – 2004. – Vol. 258, no. 1. – P. 107–114.

81. Miletić N. Oxidative steam reforming of methane over nickel catalysts supported on Al₂O₃–CeO₂–La₂O₃ / N. Miletić [et al.] // Catalysis Science & Technology. – 2015. – Vol. 5, no. 3. – P. 1704–1715.

82. Wang, X. The performances of Ni–MgO@ γ -Al₂O₃ for steam methane reforming prepared by freeze-drying technology / X. Wang, Y. Zhang, J. Li [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 60. – P. 729–739.

83. Noh, Y. S. Hydrogen production by steam reforming of methane over nickel based structured catalysts supported on calcium aluminate modified SiC / Y. S. Noh, K. Y. Lee, D. J. Moon // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44, no. 38. – P. 21010–21019.

84. Karemore, A. L. Mixed reforming of methane over Ni–K/CeO₂–Al₂O₃: Study of catalyst performance and reaction kinetics / A. L. Karemore [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, no. 7. – P. 5223–5233.

85. Bousada, G. M. Recent Advances in Catalysts for Hydrogen Production: From Fossil-Derived Processes to Sustainable Water Electrolysis and Photocatalysis / G. M. Bousada [et al.] // ACS Omega. – 2026. – Vol. 11, no. 19. – P. 27659–27706.

86. Karpilov, I. Effect of catalyst particle shape on heat and mass transfer in steam methane reforming / I. Karpilov, D. Pashchenko // *Case Studies in Thermal Engineering*. – 2025. – Vol. 72. – Art. 106343.

87. Mustafin, R. Effect of the Catalyst Shapes and the Packed Bed Structure on the Efficiency of Steam Methane Reforming / R. Mustafin, I. Karpilov // *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*. – 2023. – Vol. 104, no. 1. – P. 124–140.

88. Jurtz, N. Validation of pressure drop prediction and bed generation of fixed-beds with complex particle shapes using discrete element method and computational fluid dynamics / N. Jurtz, G. D. Wehinger, U. Srivastava, T. Henkel, M. Kraume // *AIChE Journal*. – 2020. – Vol. 66, no. 6. – P. e16967.

89. Oh, Y. S. -J., Nam J.-H. Generalized effectiveness factor correlations for nickel catalyst pellets under low-pressure steam methane reforming conditions / Y. S. Oh, H. Oh // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 55. – P. 1547–1558.

90. Pashchenko, D. Intra-particle diffusion limitation for steam methane reforming over a Ni-based catalyst / D. Pashchenko // *Fuel*. – 2023. – Vol. 353. – Art. 129205.

91. Abbas, S. Z. Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al₂O₃ catalyst in an adiabatic packed bed reactor / S. Z. Abbas, V. Dupont, T. Mahmud // *International journal of hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42, no. 5. – P. 2889–2903.

92. Papkov, V. CFD-modeling of steam methane reforming via particle-resolved and pseudo-homogeneous models: Comparative analysis with experimental verification / V. Papkov, D. Pashchenko // *Fuel*. – 2025. – Vol. 393. – Art. 134906.

93. Dixon, A. G. Local transport and reaction rates in a fixed bed reactor tube: Endothermic steam methane reforming / A. G. Dixon // *Chemical Engineering Science*. – 2017. – Vol. 168. – P. 156–177.

94. Dixon, A. G. Flow, Transport, and Reaction Interactions in Shaped Cylindrical Particles for Steam Methane Reforming / A. G. Dixon, J. Boudreau, A. Rocheleau, A. Troupel, M. E. Taskin, M. Nijemeisland, E. H. Stitt // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2012. – Vol. 51, no. 49. – P. 15839–15854.
95. Xu, J. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics / J. Xu, G. F. Froment // *AIChE Journal*. – 1989. – Vol. 35, no. 1. – P. 88–96.
96. Xu, J. Methane steam reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation / J. Xu, G. F. Froment // *AIChE Journal*. – 1989. – Vol. 35, no. 1. – P. 97–103.
97. Hou, K. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst / K. Hou, R. Hughes // *Chemical Engineering Journal*. – 2001. – Vol. 82. – № 1–3. – P. 311–328.
98. Severinsen, I. Modeling Kinetic, Thermodynamic, and Operational Effects in a Steam Methane Reformer. Part A: Reformer Output / I. Severinsen, A. Herritsch, M. Watson // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2021. – Vol. 60, no. 5. – P. 2041–2049.
99. Cherif, A. -J. Numerical analysis of steam methane reforming over a novel multi-concentric rings Ni/Al₂O₃ catalyst pattern / A. Cherif, R. Nebbali, C. Lee // *International Journal of Energy Research*. – 2021. – Vol. 45.
100. Lu, Y. R. DEM-based model for steam methane reforming / Y. R. Lu, P. A. Nikrityuk // *Chemical Engineering Science*. – 2022. – Vol. 247. – Art. 116903.
101. Xiu, G. H. Adsorption-enhanced steam-methane reforming with intraparticle-diffusion limitations / G. H. Xiu, P. Li, A. E. Rodrigues // *Chemical Engineering Journal*. – 2003. – Vol. 95. – № 1–3. – P. 83–93.
102. Fuller, E. N. New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients / E. N. Fuller, P. D. Schettler, J. C. Giddings // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1966. – Vol. 58, no. 5. – P. 18–27.
103. Solsvik, J. Modeling of multicomponent mass diffusion in porous spherical pellets: Application to steam methane reforming and methanol synthesis /

J. Solsvik, H. A. Jakobsen // Chemical Engineering Science. – 2011. – Vol. 66, no. 9. – P. 1986–2000.

104. Karpilov, I. Comparative analysis of diffusion mechanisms inside porous media for steam methane reforming over Ni-Al₂O₃ catalyst / I. Karpilov, V. Papkov, D. Pashchenko // International Communications in Heat and Mass Transfer. – 2024. – Vol. 159. – Art. 108322.

105. Pashchenko, D. Carbon deposition in steam methane reforming over a Ni-based catalyst: Experimental and thermodynamic analysis / D. Pashchenko, I. Makarov // Energy. – 2021. – Vol. 222. – Art. 119993.

106. dos Santos Junior J. M. An AI-Assisted Thermodynamic Equilibrium Simulator: A Case Study on Steam Methane Reforming in Isothermal and Adiabatic Reactors / J. M. dos Santos Junior, A. C. D. de Freitas, A. P. Mariano // Processes. – 2025. – Vol. 13, no. 8. – P. 2508.

107. Pashchenko, D. Thermodynamic analysis of carbon formation conditions in a steam methane reforming process / D. Pashchenko, M. Gnutikova // Thermal Science. – 2021. – Vol. 25, no. 5 Part B. – P. 3643–3654.

108. Zhang, Y. Thermodynamic analysis and optimization for steam methane reforming hydrogen production system using high temperature gas-cooled reactor pebble-bed module / Y. Zhang, G. Hu, H. Zhang, Q. Liu, J. Zhou // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2021. – Vol. 58, no. 12. – P. 1359–1372.

109. Pashchenko, D. First law energy analysis of thermochemical waste-heat recuperation by steam methane reforming / D. Pashchenko // Energy. – 2018. – Vol. 143. – P. 478–487.

110. Mrakin, A. N. Exergic analysis of thermochemical heat recovery system based on methane steam conversion / A. N. Mrakin, O. V. Afanaseva, I. D. Karpilov, E. S. Severgina // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2023. – Vol. 66, no. 12. – P. 124–131.

111. F. Mauss Thermodynamic model: steam and oxidative reforming of methane over nickel catalyst / Rakhi, Mauss F. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2024. – Vol. 137. – P. 791–812.

112. Peloquin, J. -F. Electrified steam methane reforming microreactor / J. Peloquin [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 49. – P. 907–915.

113. Kassı, A. H. A CFD model of natural gas steam reforming in a catalytic membrane reactor: Effect of various operating parameters on the performance of CMR / A. H. Kassı, T. A. Al-Hattab // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 56. – P. 780–796.

114. Zolghadri, S. Enhanced hydrogen production in steam methane reforming: Comparative analysis of industrial catalysts and process optimization / S. Zolghadri, M. R. Kiani, R. Kamandi, M. R. Rahimpour // Journal of the Energy Institute. – 2024. – Vol. 113. – Art. 101541.

115. Jafarizadeh, A. Advanced modelling and optimization of steam methane reforming: From CFD simulation to machine learning-driven optimization / A. Jafarizadeh, M. Panjepour, M. Davazdah Emami // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 96. – P. 1262–1280.

116. Lu, Y. R. Steam methane reforming driven by the Joule heating / Y. R. Lu, P. A. Nikrityuk // Chemical Engineering Science. – 2022. – Vol. 251. – Art. 117446.

117. Rakhi. Kinetically consistent detailed surface reaction mechanism for steam reforming of methane over nickel catalyst / Rakhi [et al.] // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2022. – Vol. 135, no. 6. – P. 3059–3083.

118. Amini, A. A comprehensive CFD simulation of an industrial-scale side-fired steam methane reformer to enhance hydrogen production / A. Amini, M. H. Sedaghat, S. Jamshidi, A. Shariati, M. R. Rahimpour // Chemical Engineering and Processing – Process Intensification. – 2023. – Vol. 184. – Art. 109269.

119. Wang, H. Numerical study on the effect of discrete catalytic layer arrangement on methane steam reforming performance / H. Wang, G. Yang, S. Li, Q. Shen, Z. Li, B. Chen // RSC Advances. – 2021. – Vol. 11. – P. 2958–2967.

120. Barokh, H. The role of Voronoi catalytic porous foam in reactive flow for hydrogen production through steam methane reforming (SMR): A pore-scale

investigation / H. Barokh, M. Siavashi, R. Tousi // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – Vol. 141. – P. 369–383.

121. Wu, Z. Numerical investigation of methane steam reforming in packed bed reactor with internal helical heat fins / Z. Wu, Z. Guo, J. Yang, Q. Wang // Energy. – 2023. – Vol. 278. – Art. 127988.

122. Bragin, D. M. Experimental and numerical investigation of the thermophysical properties of lattices based on triply periodic minimal surfaces / D. M. Bragin, A. I. Popov, I. D. Karpilov, S. A. Zinina, A. S. Popkova, A. V. Eremin // International Journal of Thermal Sciences. – 2026. – Vol. 228. – Art. 110979.

123. Bragin, D. Flow dynamics through cellular material based on a structure with triply periodic minimal surface / D. Bragin, I. Karpilov, D. Pashchenko // Chemical Engineering Science. – 2024. – Vol. 298. – Art. 120291.

124. Брагин, Д. М. Экспериментальное исследование теплопередачи в теплообменном устройстве на основе TPMS структуры I-WP / Д. М. Брагин, А. С. Попкова, И. Д. Карпилов, А. В. Еремин // Известия Российской академии наук. Энергетика. – 2026. – № 4. – С. 85–102.

125. GM, Karthik Particle-resolved simulations of methane steam reforming in multilayered packed beds / Karthik GM, V. V. Buwa // AIChE Journal. – 2018. – Vol. 64, no. 11. – P. 4162–4176.

126. Karibe, H. Electrified steam methane reforming: A review of heating technologies, challenges, and prospects / H. Karibe [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – Vol. 133. – P. 200–213.

127. Almind, M. R. Improving performance of induction-heated steam methane reforming / M. R. Almind [et al.] // Catalysis Today. – 2020. – Vol. 342. – P. 13–20.

128. Ghasem, N. A review of the CFD modeling of hydrogen production in catalytic steam reforming reactors / N. Ghasem // International journal of molecular sciences. – 2022. – Vol. 23, no. 24. – Art. 16064.

129. Allam, A. N. Transient Characteristics of a Porous Steam Methane Reforming Reactor / A. N. Allam, M. A. Nemitallah, M. A. Habib, N. A. Qasem //

14th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA 2025). – IEEE, 2025. – P. 1351–1357.

130. Карпилов, И. Д. Исследование нестационарного процесса паровой конверсии метана при регенеративном подогреве каталитической вставки / И. Д. Карпилов // Вестник Казанского государственного энергетического университета. – 2022. – Т. 14. – № 4 (56). – С. 39–49.

131. Karpilov, I. Steam methane reforming over a preheated packed bed: Heat and mass transfer in a transient process / I. Karpilov, D. Pashchenko // Thermal Science and Engineering Progress. – 2023. – Vol. 42. – Art. 101868.

132. Wismann, S. T. Electrified methane reforming: Elucidating transient phenomena / S. T. Wismann, J. S. Engbæk, S. B. Vendelbo, W. L. Eriksen, C. Frandsen, P. M. Mortensen, I. Chorkendorff // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 425. – Art. 131509.

133. Sheu, W. Transient reaction phenomena of sorption-enhanced steam methane reforming in a fixed-bed reactor / Sheu, W. -J., Chang C.-Y., Chen Y.-C. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47, no. 7. – P. 4357–4374.

134. Wang, J. Transient numerical modeling and model predictive control of an industrial-scale steam methane reforming reactor / J. Wang, S. Wei, Q. Wang, B. Sundén // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, no. 29. – P. 15241–15256.

135. Wang, F. Unsteady state thermochemical performance analyses of solar driven steam methane reforming in porous medium reactor / F. Wang, Z. Guan, J. Tan, Z. Yan, Y. Leng // Solar Energy. – 2015. – Vol. 122. – P. 1180–1192.

136. Ganguli, A. Hydrogen production using advanced reactors by steam methane reforming: A review / A. Ganguli, V. Bhatt // Frontiers in Thermal Engineering. – 2023. – Vol. 3. – Art. 1143987.

137. From, T. N. Østberg M., Bentien A., Aasberg-Petersen K., Mortensen P. M. Electrified steam methane reforming of biogas for sustainable syngas manufacturing and next-generation of plant design: A pilot plant study / T. N. From,

B. Partoon, M. Rautenbach // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 479. – Art. 147205.

138. Meloni, E. Microwave assisted steam reforming in a high efficiency catalytic reactor / E. Meloni, M. Martino, V. Palma // Renewable Energy. – 2022. – Vol. 197. – P. 893–901.

139. Tacchino, V. Multi-scale model of a top-fired steam methane reforming reactor and validation with industrial experimental data / V. Tacchino, P. Costamagna, S. Rosellini, V. Mantelli, A. Servida // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 428. – Art. 131492.

140. Han, J. R. Multi-objective optimization of hydrogen production process and steam reforming reactor design / J. R. Han, J. M. Lee // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – Vol. 48, no. 77. – P. 29928–29941.

141. B. Çıtmacı. Model predictive control of an electrically-heated steam methane reformer / Çıtmacı B., Cui X., Abdullah F., Richard D., Peters D., Wang Y., Hsu E., Chheda P., Morales-Guio C. G., Christofides P. D. // Digital Chemical Engineering. – 2024. – Vol. 10. – Art. 100138.

142. Schumacher, J. Evaluation of the application of different diffusion models for the methanation of CO/CO₂ mixtures / J. Schumacher, D. Meyer, J. Friedland, R. Güttel // Results in Engineering. – 2022. – Vol. 13. – Art. 100355.

143. Shigarov, A.B. Experimental verification of kinetics and internal diffusion impact on low temperature steam reforming of a propane-methane mixture over Ni-based catalyst / A.B. Shigarov, S.I. Uskov, D.I. Potemkin, P.V. Snytnikov // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 429. – Art. 132205.

144. Karpilov, I. D. Mass Transfer Models for Steam Methane Reforming / I. D. Karpilov, R. M. Mustafin, D. M. Bragin, A. I. Popov, S. A. Zinina, A. V. Eremin // 2025 7th International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA). – IEEE, 2025. – P. 889–892.

145. Карпилов, И. Д. Повышение эффективности работы абсорбционного реактора за счет улучшения его гидродинамических характеристик / И. Д. Карпилов, Р. М. Мустафин, Д. М. Брагин, А. И. Попов,

А. В. Еремин // Вестник ДонНУ. Серия Г: Технические науки. – 2026. – № 2. – С. 218–229.

146. Piszko, M. Thermal Diffusivity and Fick Diffusion Coefficient in Mixtures of Hydrogen and Methane by Dynamic Light Scattering / M. Piszko, P. S. Schmidt, M. H. Rausch, A. P. Fröba // International Journal of Thermophysics. – 2023. – Vol. 44. – P. 146.

147. Pashchenko, D. Steam methane reforming over a catalyst-coated wire with Joule heating: Heat and mass transfer study in catalyst-wire system / D. Pashchenko, V. Papkov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – Vol. 170. – Art. 151164.

148. Allam, A. N. Enhancing Hydrogen Production in a Porous Reactor for the Steam Methane Reforming: Optimizing Operating Parameters and Radiation Heat Transfer Mechanism / A. N. Allam, M. A. Nemitallah, M. A. Habib, N. A. Qasem, A. S. Farooqi // ASME Open Journal of Engineering. – 2025. – Vol. 4. – Art. 041008.

149. Varandas, B. Analytical and Numerical Thermodynamic Equilibrium Simulations of Steam Methane Reforming: A Comparison Study / B. Varandas, M. Oliveira, A. Borges // Reactions. – 2024. – Vol. 5, no. 1. – P. 246–259.

150. Elserfy, K. Heat transfer and reaction kinetics in porous reacting media for steam methane reforming: a critical review and thermodynamic analysis / K. Elserfy, A. S. Farooqi, M. El-Adawy, M. Hamdy, M. Z. Shahid, Z. Elserfy, M. M. Hossain, N. A. Karim, M. A. Nemitallah // Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics. – 2026. – Vol. 20, no. 1. – Art. 2628975.

151. Wu, Z. Effect of diameter distribution of particles on methane steam reforming in multi-channel grille-sphere composite packed bed / Z. Wu, Z. Guo, J. Yang, Q. Wang // Energy Conversion and Management. – 2022. – Vol. 265. – Art. 115764.

152. Karthik, G. M. Effect of particle shape on fluid flow and heat transfer for methane steam reforming reactions in a packed bed / G. M. Karthik, V. V. Buwa // AIChE Journal. – 2017. – Vol. 63, no. 1. – P. 366–377.

153. Xu, W. Effect of catalyst shapes on hydrogen production from exhaust gas-fuel reforming for NG engine: A mesoscale 3D simulation / W. Xu, Z. Zhang, Y. Huang, H. Qian, G. Li // *Fuel*. – 2023. – Vol. 348. – Art. 128492.

154. ANSYS, Inc. Ansys Fluent User's Guide. Mesh Requirements and Considerations. – Release 2025 R2. – 2025.

155. ANSYS, Inc. Ansys Fluent User's Guide. Density. Incompressible Ideal Gas Law. – Release 2025 R2. – 2025.

156. Wehinger, G. D. Computational Fluid Dynamics Modeling of Radiation in a Steam Methane Reforming Fixed-Bed Reactor / G. D. Wehinger, S. Flaischlen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58, no. 31. – P. 14410–14423.

157. Chen, M. Numerical evaluation of hydrogen production by steam reforming of natural gas / M. Chen, K. Al-Subhi, A. Al-Rajhi, A. Al-Maktoumi, A. Izady, A. Al-Hinai // *Advances in Geo-Energy Research*. – 2023. – Vol. 7, no. 3. – P. 141–151.

158. Ogbuatu, M. O. Process simulation and optimisation of hydrogen production from natural gas via steam methane reforming: Aspen HYSYS simulation investigation / M. O. Ogbuatu, K. C. Enenebeaku, C. O. Akalezi, S. T. Ekwueme, A. B. Ali, I. A. Duru, T. I. Nwakile // *Zaštita Materijala*. – 2025. – Vol. 66, no. 4. – P. 804–819.

159. dos Santos Junior J. M. A Python-Based Thermodynamic Equilibrium Library for Gibbs Energy Minimization: A Case Study on Supercritical Water Gasification of Ethanol and Methanol / J. M. dos Santos Junior, A. C. D.de Freitas, A. P. Mariano // *Eng*. – 2025. – Vol. 6, no. 9. – P. 208.

160. Kobayashi, H. Thermochemical regenerative heat recovery process: U.S. Patent № 6, 113, 874. – 2000.

161. Ononogbo, C. Opportunities of waste heat recovery from various sources: Review of technologies and implementation / C. Ononogbo, E. C. Nwosu, N. R. Nwakuba, G. N. Nwaji, O. C. Nwifo, O. C. Chukwuezie, M. M. Chukwu, E. E. Anyanwu // *Heliyon*. – 2023. – Vol. 9, no. 2. – P. e13590.

162. Sun, M. Roles of thermal energy storage technology for carbon neutrality / M. Sun, T. Liu, X. Wang [et al.] // Carbon Neutrality. – 2023. – Vol. 2. – P. 12.
163. Pashchenko, D. Forging furnace with thermochemical waste-heat recuperation by natural gas reforming: Fuel saving and heat balance / D. Pashchenko, M. Nikitin // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, no. 1. – P. 100–109.
164. Eppinger, T. A Generalized Contact Modification for Fixed-Bed Reactor CFD Simulations / T. Eppinger, G. D. Wehinger // Chemie Ingenieur Technik. – 2021. – Vol. 93. – № 1–2. – P. 143–153.
165. Kutscherauer, M. An improved contact modification routine for a computationally efficient CFD simulation of packed beds / M. Kutscherauer, S. Böcklein, G. Mestl, T. Turek, G. D. Wehinger // Chemical Engineering Journal Advances. – 2022. – Vol. 9. – Art. 100197.
166. Weng, J. A 2D Continuum Model Based on Particle-Resolved CFD for Packed-Bed Reactors / J. Weng, S. Wen, Z. Shu, J. Jiang, G. Ye, X. Zhou // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2025. – Vol. 64, no. 16. – P. 8516–8530.
167. Pashchenko, D. Evaluation of heat transfer coefficient between a reacting steam-methane mixture and preheated Ni-based catalyst / D. Pashchenko, I. Karpilov // Powder Technology. – 2023. – Vol. 426. – Art. 118664.
168. Duan, Z. Thermal performance of structured packed bed with encapsulated phase change materials / Z. Duan, Z. Zhang, J. Wang, X. Cao, J. Zhang // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2020. – Vol. 158. – Art. 120066.
169. Bragin D. M. et al. Experimental Study of Heat Transfer in a Water-to-Water Heat Exchanger Based on a Triply Periodic Minimal Surface / Bragin, D. M., Popov, A. I., Karpilov, I. D., Zinina, S. A., Popkova, A. S., Eremin, A. V. // 2025 7th International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA). – IEEE, 2025. – C. 875-877.
170. Karpilov, I. Endothermic Effect of Steam Methane Reforming Reactions: Heat and Mass Transfer Analysis / I. Karpilov, V. Papkov, D. Pashchenko // The

Third Asian Conference on Thermal Sciences (ACTS 2024): Conference Proceedings. – Shanghai, China, 2024. – C. 65–66.

171. Papkov, V. Heat and Mass Transfer in Microscale Reformer for Ammonia Decomposition / V. Papkov, I. Karpilov, D. Pashchenko // The Third Asian Conference on Thermal Sciences (ACTS 2024): Conference Proceedings. – Shanghai, China, 2024. – C. 67–68.

Приложение А Пользовательская функция, используемая для CFD-моделирования нестационарного процесса паровой конверсии метана

```
#include "udf.h"

DEFINE_VR_RATE(Reaction_for_methane_Hughes, c, t, r, mw, yi, rate,
rr_t)
{
    real P_tot = (C_P(c,t) + op_pres) / 1000.;
    real mf_CH4 = yi[0];
    real mf_CO = yi[1];
    real mf_H2 = yi[2];
    real mf_CO2 = yi[3];
    real mf_H2O = yi[4];
    real mw_CH4 = mw[0];
    real mw_CO = mw[1];
    real mw_H2 = mw[2];
    real mw_CO2 = mw[3];
    real mw_H2O = mw[4];

    real C_tot = mf_CH4 / mw_CH4 + mf_CO / mw_CO + mf_H2 /
mw_H2 + mf_CO2 / mw_CO2 + mf_H2O / mw_H2O;
    real y_CH4 = mf_CH4 / mw_CH4 / C_tot;
    real y_CO = mf_CO / mw_CO / C_tot;
    real y_H2 = mf_H2 / mw_H2 / C_tot;
    real y_CO2 = mf_CO2 / mw_CO2 / C_tot;
    real y_H2O = mf_H2O / mw_H2O / C_tot;
    real P_CH4 = P_tot * y_CH4;
    real P_CO = P_tot * y_CO;
    real P_H2 = P_tot * y_H2;
    real P_CO2 = P_tot * y_CO2;
    real P_H2O = P_tot * y_H2O;
```

```

real k1 = 5,922 * pow(10., 8.) * exp(-214200. / (8,314 * C_T(c, t)));
real k2 = 6,028 * pow(10., -4.) * exp(19000. / (8,314 * C_T(c, t)));
real k3 = 1,093 * pow(10., 3.) * exp(-111800. / (8,314 * C_T(c, t)));
real K1 = 1,198 * pow(10., 17.) * exp(26830. / C_T(c, t));
real K2 = 1,767 * pow(10., -2.) * exp(4400./ C_T(c, t));
real K3 = 2,117 * pow(10., 15.) * exp(22430. / C_T(c, t));
real K_CO = 5,127 * pow(10., -13.) * exp(140000. / (8,314 * C_T(c,
t)));

real K_H = 5,68 * pow(10., -10.) * exp(93400. / (8,314 * C_T(c, t)));
real K_H2O = 9,251 * exp(-15900. / (8,314 * C_T(c, t)));
real DEN = 1 + (K_CO * P_CO) + (K_H * pow(P_H2, 0,5)) + (K_H2O
* (P_H2O / P_H2));

if (!strcmp(r->name, "reaction-1") && P_CH4 > 0,01 && P_H2O >
0,01 && P_H2 > 0,01)
{
    if (FLUID_THREAD_P(t) && THREAD_VAR(t).fluid.porous)
    {
        *rate = 1790. * (k1 * ((P_CH4 * pow(P_H2O, 0,5)) /
pow(P_H2, 1,25)) * (1. - ((P_CO * pow(P_H2, 3.)) / (K1 * P_CH4 *
P_H2O)))) / (pow(DEN, 2.));
    }
    else
    {
        *rate = 0.;
    }
    *rr_t = *rate;
}

else if (!strcmp(r->name, "reaction-2") && P_H2O > 0,01 && P_CO
> 0,01 && y_H2O > 0,1)
{

```

```

if (FLUID_THREAD_P(t) && THREAD_VAR(t).fluid.porous)
{
    *rate = 1790. * (k2 * ((P_CO * pow(P_H2O, 0,5)) /
pow(P_H2, 0,5)) * (1. - ((P_CO2 * P_H2) / (K2 * P_CO * P_H2O)))) /
(pow(DEN, 2.));
}
else
{
    *rate = 0.;
}
*rr_t = *rate;
}

else if (!strcmp(r->name, "reaction-3") && P_CH4 > 0,01 && P_H2O
> 0,01 && P_H2 > 0,01)
{
    if (FLUID_THREAD_P(t) && THREAD_VAR(t).fluid.porous)
    {
        *rate = 1790. * (k3 * ((P_CH4 * P_H2O) / pow(P_H2,
1,75)) * (1. - ((P_CO2 * pow(P_H2, 4.)) / (K3 * P_CH4 * pow(P_H2O, 2.)))))
/ (pow(DEN, 2.));
    }
    else
    {
        *rate = 0.;
    }
    *rr_t = *rate;
}
}

```

Приложение Б Пользовательская функция, используемая для CFD-моделирования эффективного коэффициента диффузии через аппроксимацию Босанкета

```

#include "udf.h"
#include "mem.h"
/*[CH4,CO,H2,H2O]*/
real M[4] = { 16,043,28,06,2,01588,18,015 };
real V[4] = { 16,8,18,9,7,07,12,7 };
#define species 4
#define R 8,314
#define d_pore 2e-5
DEFINE_DIFFUSIVITY(uds_diff_solid, c, t, i)
{
    real temp = C_T(c, t);
    real press = C_P(c, t);
    real density = C_R(c, t);
    real D1;
    real D2;
    real D3;
    real POR = 0,5;
    real Ds;
    real TOR = 1 / POR;
    real Mm;
    real Mm_total;
    real mole_fraction[4];
    int x = i;
    mole_fraction[x] = (M[x] / Mm_total);
    int y;
    if (FLUID_THREAD_P(t) && THREAD_VAR(t).fluid.porous)

```

```

{
    for (y = 0; y < species; ++y)
    {
        Mm = Mm / M[y];
    }
    Mm_total = 1 / Mm;
    for (y = 0; y < species; ++y)
    {
        mole_fraction[y] = (M[y] / Mm_total);
    }
    for (y = 0; y < species; ++y)
    {
        if (y != x)
        {
            D1 = (0,0143 * pow(temp, 1,75) / (press * pow((1 /
M[x] + 1 / M[y]), 0,5)) * pow((pow(V[x], 1 / 3) + pow(V[y], 1 / 3)), 2));
            D2 = mole_fraction[y] / D1;
            D3 = D3 + D2;
        }
    }
    real Df = POR / TOR * (1 - mole_fraction[x]) / D3;
    real Dk = POR / TOR * 48,5 * d_pore * pow(temp / M[x], 0,5);
    Ds = pow((1 / Df + 1 / Dk), -1);
}
else
{
    Ds = 10e-6;
}
return Ds * density;
}

```

Приложение В Свидетельства о государственной регистрации программ
для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023683548

**Определение постоянной скорости трех основных
реакций паровой конверсии метана на основе
экспериментальных данных**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования "Самарский
государственный технический университет" (RU)*

Авторы: *Карпилов Игорь Дмитриевич (RU), Мустафин Равиль
Мансурович (RU), Попов Андрей Игоревич (RU), Брагин Дмитрий
Михайлович (RU), Зинина Софья Алексеевна (RU), Пащенко
Дмитрий Иванович (RU)*

Заявка № **2023682897**
Дата поступления **01 ноября 2023 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **08 ноября 2023 г.**



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

документ подписан электронной подписью
Сертификат: 42966a2b33832647ba96183a73b4aa7
Подписан: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 18.11.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2025693116

**Программа для численного моделирования
теплообмена в пористых средах "ThermoNAS"**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования «Самарский
государственный технический университет» (RU)*

Авторы: *Попов Андрей Игоревич (RU), Зинина Софья Алексеевна
(RU), Брагин Дмитрий Михайлович (RU), Еремин Антон
Владимирович (RU), Панюшев Андрей Алексеевич (RU), Карпилов
Игорь Дмитриевич (RU), Мустафин Равиль Мансурович (RU),
Кузнецов Игорь Евгеньевич (RU)*

Заявка № 2025692202

Дата поступления 13 ноября 2025 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 26 ноября 2025 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Документ подписан электронной подписью
Сертификат 80a575e417443125164b8818a75f25506
Владимир Юрьевич Соболев
Действителен с 04.07.2025 по 26.11.2028

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023662901

**Определение скорости реакции термического
разложения аммиака на основе экспериментальных
данных**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Самарский государственный технический университет"
(RU)*

Авторы: *Шадымов Никита Алексеевич (RU), Папков Вячеслав
Дмитриевич (RU), Карпилов Игорь Дмитриевич (RU),
Мустафин Равиль Мансурович (RU), Пащенко Дмитрий
Иванович (RU)*

Заявка № **2023661520**

Дата поступления **05 июня 2023 г.**

Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **16 июня 2023 г.**



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат: 429b6a093365164ba96683b73b4aa7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.06.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023663824

**Определение скорости реакции паровой конверсии
метанола на основе экспериментальных данных**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
“Самарский государственный технический университет”
(RU)*

Авторы: *Панков Вячеслав Дмитриевич (RU), Шадымов Никита
Алексеевич (RU), Карпилов Игорь Дмитриевич (RU),
Мустафин Равиль Мансурович (RU), Пащенко Дмитрий
Иванович (RU)*

Заявка № 2023662780

Дата поступления 21 июня 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 28 июня 2023 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат 42066a09c3d52364baf96103b73b4aa7
Владимир Зубов Юрий Сергеевич
Действителен с 01.07.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023616948

**Определение коэффициента эффективной
теплопроводности пористых материалов с
упорядоченной структурой на основе
экспериментальных данных**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования "Самарский
государственный технический университет" (RU)*

Авторы: *Попов Андрей Игоревич (RU), Брагин Дмитрий
Михайлович (RU), Еремин Антон Владимирович (RU), Зинина
Софья Алексеевна (RU), Олатуйи Олуванелуми Джонсон (NG),
Мустафин Равиль Мансурович (RU), Карпилов Игорь
Дмитриевич (RU)*

Заявка № 2023615531

Дата поступления 27 марта 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 04 апреля 2023 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 65b800776c4e4010a94edbd24345d5c7
Подписано: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 26.03.2023 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов

Приложение Г Акты внедрения результатов диссертационной работы



Rosko06@mail.ru
+7 (846) 359-13-43; +7 927 709-45-00
443070, г. Самара, ул. Аэродромная 45, оф. 205

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «РосКо»
Щеглов В.С.
«25» 08 2026 г.



АКТ

О внедрении результатов диссертационной работы Карпилова Игоря Дмитриевича

«Исследование процессов тепло- и массообмена в реакторах паровой конверсии метана для определения рациональных технических и технологических параметров»

Комиссия в составе:

1. Директор ООО «РосКо» Щеглова Вадима Сергеевича.
2. Заместитель главного инженера ООО «РосКо» Клименко Анатолий Григорьевич.

составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Карпилова И.Д. на тему «Исследование процессов тепло- и массообмена в реакторах паровой конверсии метана для определения рациональных технических и технологических параметров», а именно:

- методика проведения численных расчетов для определения рациональных технологических и технических параметров работы теплопотребляющего оборудования;
- обобщенные зависимости тепломассообменных характеристик от формы частицы в неподвижной каталитической вставке для рационального выбора технических характеристик работы теплоиспользующей установки;
- методика для определения количества теплопотребляющих устройств для проведения процессов, включающих тепломассообмен при регенеративном подводе теплоты

внедрены в расчетную и проектную практику ООО «РосКо»

Заместитель гл.инженера

Клименко А.Г.

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «Котел Маркет»

Кечин НН

2026 г.

**АКТ ВНЕДРЕНИЯ**

результатов диссертационной работы «Исследование процессов тепло- и массообмена в реакторах паровой конверсии метана для определения рациональных технических и технологических параметров» Карпилова Игоря Дмитриевича, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук

Результаты диссертационной работы «Исследование процессов тепло- и массообмена в реакторах паровой конверсии метана для определения рациональных технических и технологических параметров» Карпилова Игоря Дмитриевича внедрены в расчетно-проектную практику компании. В частности, применяются при:

1. численном расчете процессов тепло- и массообмена в пористых средах, используемых в качестве неподвижного слоя внутри теплотребляющего оборудования;
2. выборе модели расчета эффективного коэффициента диффузии для численных расчетов гидродинамики и интенсивного тепломассообмена внутри пористой среды;
3. проектировании схем теплотребляющего оборудования, работающего по регенеративному принципу для выбора рационального режима эксплуатации установок.

Директор
Должность

Кечин Н.Н.



Подпись



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор – проректор
по учебной работе
Овчинников Д.Е.
«07» 09 2026 г.

АКТ

**о внедрении результатов диссертационного исследования
Карпилова Игоря Дмитриевича
по теме «Исследование процессов тепло- и массообмена в реакторах паровой
конверсии метана для определения рациональных технических и
технологических параметров»
в учебный процесс и практическую деятельность**

Комиссия в составе: декан теплоэнергетического факультета, к.э.н. доцент Трубицын К.В.; доцент кафедры «Промышленная теплоэнергетика», к.т.н., доцент Горшенин А.С.; доцент кафедры «Тепловые электрические станции», к.т.н., доцент Ткачев В.К. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования Карпилова И.Д. на тему «Исследование процессов тепло- и массообмена в реакторах паровой конверсии метана для определения рациональных технических и технологических параметров», представленного на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.4.6. «Теоретическая и прикладная теплотехника», внедрены в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет» в образовательную практику учебных модулей «Современные методы расчета тепловых схем энергоустановок» и «Высокотемпературные процессы и установки» по направлению подготовки 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника».

Состав комиссии:

Декан ТЭФ,
к.э.н., доцент

Доцент кафедры ПТЭ
к.т.н., доцент

Доцент кафедры ТЭС
к.т.н., доцент

 К.В. Трубицын

 А. С. Горшенин

 В.К. Ткачев