

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОБ'ЄКТІВ І СИСТЕМ ЕНЕРГЕТИКИ

ISSN 2522-4344 (Online), ISSN 1562-8965 (Print).
The problems of general energy. 2017, 2(49): 65-74
doi: <https://doi.org/10.15407/pge2017.02.065>

УДК 536.7

О.А. ШРАЙБЕР, д-р техн. наук, проф.,
І.В. АНТОНЕЦЬ, канд. техн. наук
Інститут загальної енергетики НАН України,
вул. Антоновича, 172, м. Київ, 03150, Україна

МЕТОД РОЗРАХУНКУ ДИНАМІКИ ПРОЦЕСУ КОНВЕРСІЇ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

Запропоновано нову схему реакційного елемента для реалізації процесу конверсії природного газу. Розроблено математичну модель його динаміки, де щільний шар гранул каталізатора з газовою сумішшю у його порожнинах розглядається як квазігомогенне середовище з певними ефективними фізичними характеристиками. Створено ітераційний алгоритм розв'язання рівнянь моделі та дві програми для його реалізації. Наведено приклад розрахунків зміни витрат компонентів реагуючої газової суміші та калорійності конвертованого палива по довжині апарата.

Ключові слова: реакційний елемент, процес конверсії, динаміка, газова суміш, квазігомогенне середовище, ітераційний алгоритм, числові розрахунки.

Метод розрахунку складу реагуючої газової суміші, розроблений раніше в Інституті загальної енергетики НАН України [1], може бути використаний при досить великому часі її перебування у реакційній зоні. На практиці цей час не завжди досить довгий, і тому нижче будується математична модель динаміки процесу конверсії природного газу (як і раніше [1], будемо вважати, що він складається з чистого метану). Перш за все треба вибрати конструкцію реактора. В [2] пропонується схема реакційного елемента у вигляді циліндра з коаксіальною каталітичною вставкою, так що газова суміш рухається у циліндрі, а він обдувається потоком гарячих газів. На поверхні вставки реалізуються реакції $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ та $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (у загальному випадку), і конвертоване паливо (КП) відводиться з елемента.

© О.А. ШРАЙБЕР, І.В. АНТОНЕЦЬ, 2017

Слід відзначити, що така конструкція має серйозні недоліки: 1) реакція проходить тільки на поверхні вставки, чия площа доволі обмежена; 2) вихідна температура реагуючої суміші звичайно незначна (~ 350 K), а при такій температурі реакція конверсії майже не йде, і тому певна частина елемента використовується тільки як нагрівач, а вставка не працює зовсім. Перший із перелічених недоліків усунуто в роботі [3] – тут розглядається циліндричний елемент діаметром 60 мм, заповнений сферичними гранулами нікелевого каталізатора діаметром 1,75 мм. Відомі пропозиції розділити термохімічний реактор на два окремі апарати: нагрівач та власне реактор, що ускладнює схему установки і підвищує її вартість.

На основі цих міркувань було запропоновано таку схему термохімічного реактора (рис. 1). Кожний реакційний елемент

являє собою трубу, що по довжині розділена на дві ділянки: нагрівання реагуючої суміші (А) та каталітичної конверсії (В). Друга ділянка заповнена щільним нерухомим шаром гранул каталізатора, порозність якого може сягати $\varepsilon = 0,3 - 0,4$.

Реактор являє собою шаховий пакет труб (реакційних елементів, рис. 1) діаметром d , по яких рухається реагуюча суміш. У міжтрубному просторі тече теплоносії (продукти згорання КП). Розглядаються два варіанти конфігурації термохімічного реактора: послідовне чи паралельне розташування ділянок А і В щодо потоку теплоносія. Перший варіант ілюструється на рис. 2 – спочатку теплоносії омиває реакційну ділянку В (тут його температура знижується від T_0 до T_1), а потім – ділянку теплообміну А (температури реагуючої суміші тут позначаються через t , теплоносія – T , стінки труби – θ). У другому варіанті два окремі потоки теплоносія з температурою T_0 подаються на ділянки А і В.

Для конверсії природного газу можна використати різні реагенти: діоксид вуглецю, водяну пару або продукти згорання КП, що містять (у випадку стехіометричного спалювання) CO_2 , H_2O та N_2 . Згідно з [4] найбільш доцільним варіантом є останній – тут реагент у значній кількості виробляється самою високотемпературною установкою. При паровій конверсії необхідно спеціально побудувати парогенератор та систему хімоводоочистки, а при вуглекислотній – постачання реагенту пов'язано зі значними труднощами. Проте варіант конверсії з продуктами згорання має два істотні недоліки: оскільки об'єм продуктів конверсії (у випадку стехіометрії) становить 5 – 6,5 кмоль/кмоль CH_4 , калорійність нового палива буде дуже низькою, що може створити трудно-

щі при його спалюванні; продукти згорання за певних умов отруюють каталізатор. Тому у межах цієї роботи було розглянуто всі можливі реагенти, причому нижче детально описано парову конверсію і стисло – реакції з CO_2 та продуктами згорання.

Розглянемо спочатку ділянку А. Оскільки для інтенсивності теплообміну при поперечному обтіканні пакета труб та при течії всередині круглої труби є досить точні узагальнюючі емпіричні формули [5 – 8], мабуть, немає сенсу будувати модель із диференціальних рівнянь, а слід обмежитись так званою нуль-вимірною постановкою задачі. При поперечному обтіканні шахового пакета труб продуктами згорання конвективна тепловіддача обчислюється як

$$\text{Nu}_{ex} = 0,41 \text{Re}_{ex}^{0,6} \text{Pr}_{ex}^{0,333} C_s, \quad (1)$$

де $\text{Re}_{ex} = u_{ex} d_{ex} \rho_{ex} / \eta_{ex}$, $\text{Nu}_{ex} = \alpha_{ex}^{con} d_{ex} / \lambda_{ex}$ – числа Рейнольдса і Нуссельта; u_{ex} – швидкість газів у вузькому перетині на рис. 2; α_{ex}^{con} – коефіцієнт тепловіддачі конвекцією; ρ_{ex} (кг/м³), η_{ex} (кг/(мс)), λ_{ex} (кВт/(мК)) – густина, динамічна в'язкість та теплопровідність газів; Pr_{ex} – число Прандтля (всі величини обчислюються при середній температурі газів T_{ex} ; індекс ex відповідає зовнішньому обтіканню труб, in – течії всередині труб на ділянці А). Поправковий коефіцієнт C_s в (1) враховує геометрію пакета (див. рис. 2):

$$C_s = (s_1 / s_2)^{1/6}, \quad s_1 / s_2 < 2; \quad (2)$$

$$C_s = 1,12, \quad s_1 / s_2 \geq 2.$$

Радіаційний теплообмін для поперечного обтікання можна визначити за формулою

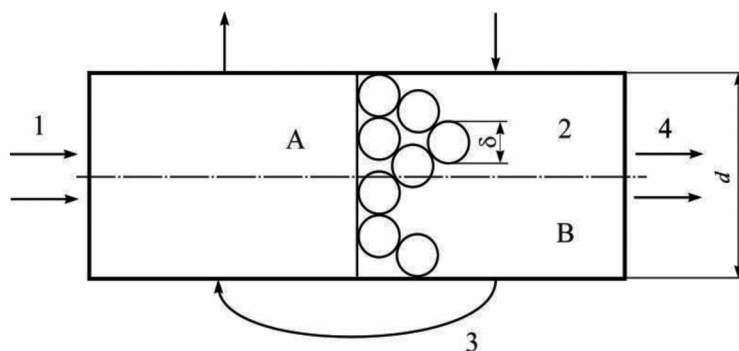


Рис. 1. Нова схема реакційного елемента:
1 – реагуюча суміш; 2 – шар каталізатора; 3 – теплоносій; 4 – конвертоване паливо

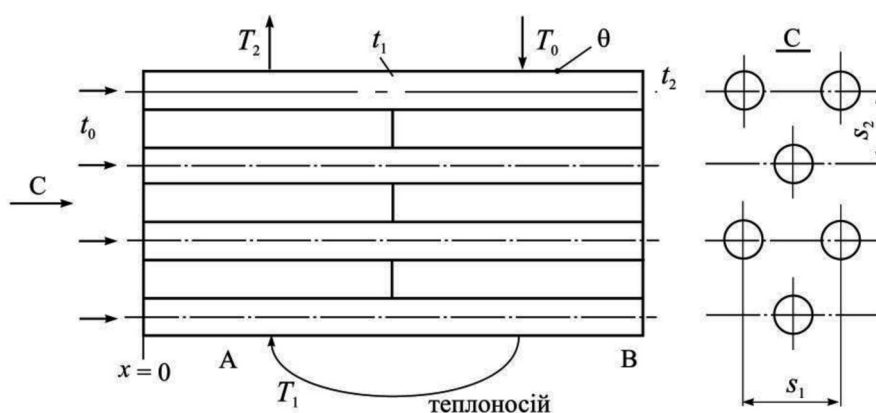


Рис. 2. Схема реактора при послідовному розташуванні ділянок А і В

$$\alpha_{ex}^{rad} = 0,0285(1+a_w) a \times \left(\frac{T_{ex}}{1000} \right)^3 \frac{1 - (\theta/T_{ex})^{3,6}}{1 - \theta/T_{ex}} \left(\frac{\text{кВт}}{\text{м}^2\text{К}} \right). \quad (3)$$

Тут θ – температура стінки труби; a_w – ступінь чорноти стінки (приймаємо $a_w = 0,8$); a – ступінь чорноти потоку газів.

Температура стінки знаходиться із «закону Ома» для теплового потоку:

$$\theta = T_{ex} - Q/(\alpha_{ex}F), \quad (4)$$

де Q – загальний тепловий потік у апараті (кВт); F – площа теплообмінної поверхні (обчислюється по середньому діаметру труб $d = 0,5(d_{ex} + d_{in})$). Із наведених фор-

мул видно, що α_{ex} і θ пов'язані між собою, причому α_{ex} є сильно нелінійною функцією θ , і розв'язати аналітично систему (3), (4) неможливо. Тому тут будується ітераційний процес: задається початкове значення θ , обчислюються характеристики теплообміну, за формулою (4) знаходиться нове значення θ тощо.

Коефіцієнт a в (3) дорівнює

$$a = 1 - \exp[-k_r p s (v' + v'')], \quad (5)$$

де k_r – коефіцієнт ослаблення променя триатомними газами; p – тиск (бар); s – ефективна товщина шару, що випромінює; v' та v'' – об'ємні (мольні) частки CO_2 та H_2O у продуктах згоряння. Коефіцієнт k_r

визначається як

$$k_r = \left[\frac{0,78 + 1,6 v''}{(sp (v' + v''))^{1/2}} - 0,1 \right] \times \left(1 - 0,37 \frac{T_{ex}}{1000} \right) \quad (6)$$

Товщина шару знаходиться за відомими формулами як функція s_1 , s_2 та d . Таким чином, формули (1) – (6) дозволяють визначити характеристики тепловіддачі від потоку продуктів згоряння до стінки труб.

Конвективний теплообмін в трубах описується співвідношеннями

$$Nu_{in} = \begin{cases} 0,008 Re_{in}^{0,9} Pr_{in}^{0,4}; & Re_{in} \leq 10^4; \\ 0,021 Re_{in}^{0,8} Pr_{in}^{0,4}, & Re_{in} > 10^4, \end{cases} \quad (7)$$

де Nu_{in} , Re_{in} обчислюються подібно до (1). У випадку, коли реагуюча суміш нагрівається до високих температур, слід врахувати і радіаційну тепловіддачу. Це можна зробити подібно до (3) – (6), де для довгих труб $s \approx 0,9 d_{in}$.

Далі обчислюється коефіцієнт теплопередачі з урахуванням (у загальному випадку) як конвективної, так і радіаційної складової. Ці рівняння слід доповнити очевидними рівняннями теплового балансу

$$Q_{in} = Q_{ex} = Q_w; \quad Q_{in} = G_{in} C_{in} (t_1 - t_0); \quad (8)$$

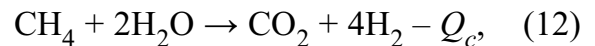
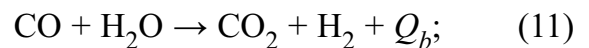
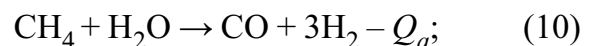
$$Q_{ex} = G_{ex} C_{ex} (T_1 - T_2); \quad Q_w = KF\Delta t,$$

де G – масова витрата теплоносія або газової суміші; C – масова теплоємність відповідної речовини; характерні температури позначено згідно з рис. 2; Δt – середній температурний напір між теплоносієм та реагуючою сумішшю. Оскільки на ділянці А реалізується перехресний рух теплоносія та газової суміші, то температурний напір розраховується як

$$\Delta t = \Psi \Delta T_p; \quad \Delta T_p = \frac{\Delta T_c - \Delta T_h}{\ln(\Delta T_c / \Delta T_h)}. \quad (9)$$

Тут ΔT_p – температурний напір при протитечії; $\Psi \leq 1$ – поправка, що враховує перехресний рух; $\Delta T_c = T_2 - t_0$ – «холодна» різниця температур; $\Delta T_h = T_1 - t_1$ – «гаряча». Значення Ψ наводяться в літературі у вигляді графіків (див., наприклад, рис. П.4 в [9]). Тому було підібрано поліноми шостого ступеня як функції $\Psi(P)$, де $P = (t_1 - t_0) / (T_1 - t_0)$, для 9 значень $S = (T_1 - T_2) / (t_1 - t_0)$: $S = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 1,5; 2; 3; 4$.

Для ділянки В (де реалізується каталітична конверсія) вибираємо стаціонарну одновимірну постановку задачі. У випадку парової конверсії, як впливає із [3], найважливішими є такі реакції (нижче позначаємо їх $j = a, b$ та c):



де Q_j – тепловий ефект реакції j ($Q_a = 206,13$ МДж/кмоль CH_4 ; $Q_b = 41,17$ МДж/кмоль CO ; $Q_c = 164,96$ МДж/кмоль CH_4). Таким чином, у загальному випадку суміш може містити CH_4 , H_2 , CO , H_2O і CO_2 (ці речовини позначаємо індексами $i = 1 - 5$). Зазначимо, що теплообмін між продуктами згоряння та стінкою розраховується подібно до (1) – (6).

Для спрощення щільний шар каталізатора з газовою сумішшю у його порожнинах будемо розглядати як певне квазігомогенне середовище з ефективними фізичними характеристиками (оцінки за відомими методами свідчать про те, що похиб-

ка, пов'язана із цим припущенням, незначна). Тоді вводиться ефективна температура шару t_d , для якої слід побудувати рівняння зміни. В роботі [10] для температур каталітичної вставки і стінки реакційного елемента записуються рівняння теп-

$$\lambda \partial^2 t / \partial x^2 = \sum_k q_k,$$

де q_k – теплові потоки між компонентами системи. Але для числового інтегрування таких рівнянь треба задати дві граничні умови, про що в [10] мова зовсім не йде. До речі, якщо одну умову ($t(x^*) = t^*$, де x^* – координата границі між ділянками А і В) задати легко, то зовсім незрозуміло, із яких позицій можна було б задати другу (цікаво, що для концентрацій речовин в [10] використовується рівняння першого порядку, але із двома (!) граничними умовами). Крім того, результати розрахунків у [10] свідчать про те, що залежність $t_d(x)$ майже прямолінійна, отже, достатньо рівняння першого порядку. Таке рівняння свого часу було побудовано, де враховувалися тепловий потік через стінку, тепловий ефект хімічних реакцій та зміна ентальпії суміші газів за рахунок реакцій. Але подальший аналіз показав, що практична реалізація такого підходу пов'язана зі значними труднощами, оскільки гранули каталізатора нерухомі, а суміш газів рухається вздовж каналу, отже, *a priori* незрозуміло, як знайти умовну (ефективну) теплоємність системи. Тому було розроблено інший варіант моделі температурного режиму ділянки В: тут на кроці $x - x + dx$ визначається така температура газу і каталізатора, при якій тепловий потік через стінку dQ_w дорівнює сумі теплових ефектів всіх реакцій на dx та зміни ентальпії суміші газів dQ' . Тепловий потік обчислюється подібно до (8):

$$dQ_w = dF (1/\alpha_{ex} + 1/\alpha_b)^{-1} (T_{ex} - t_d), \quad (13)$$

де α_b – коефіцієнт тепловіддачі від стінки елемента до щільного шару. Оскільки зміна витрат усіх компонентів газової суміші на dx розраховується (див. нижче), зрозуміло, що кількість теплоти dQ' також можна вважати відомою.

Із фізичних міркувань випливає, що реалізація такого підходу не зустрине принципових труднощів. Але тут виникає питання щодо існування та єдиності розв'язку описаного вище рівняння теплового балансу. Якщо температура t_d дорівнює температурі теплоносія T_{ex} , то зрозуміло, що $dQ_w = 0$, а при зниженні t_d вона повинна монотонно зростати (у першому наближенні пропорційно $T_{ex} - t_d$, див. (13)). З іншого боку, при деякій низькій температурі шару t_{d1} швидкість реакцій і, отже, dQ' близькі до нуля, а зі збільшенням температури шару dQ' монотонно зростає. Таким чином, криві $dQ_w(t_d)$ та $dQ'(t_d)$ неодмінно перетинаються у деякій точці t_s , що і доводить існування та єдиність розв'язку рівняння теплового балансу.

Позначимо швидкість реакцій j (див. (10) – (12)) на одиницю маси каталізатора через R_j (кмоль/(кг·с)). Тоді швидкість утворення (загибелі) речовини i ($i = 1 - 5$) буде дорівнювати

$$\begin{aligned} r_1 &= -R_a - R_c; \\ r_2 &= 3R_a + R_b + 4R_c; \\ r_3 &= R_a - R_b; \\ r_4 &= -R_a - R_b - 2R_c; \\ r_5 &= R_b + R_c. \end{aligned} \quad (14)$$

Нарешті, швидкість зміни масової витрати речовини i ($i = 1 - 5$) становить

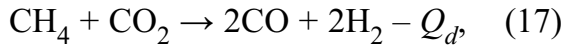
$$dg_i/dx = 0,25\pi d^2 N M_i r_i \rho_t (1 - \varepsilon), \quad (15)$$

де N – кількість паралельних реакційних елементів. Після визначення масових часток m_i п'яти речовин для нового перетину каналу $x + \Delta x$ обчислюються їх об'ємні (мольні) частки:

$$v_i = \frac{m_i}{M_i S}, \quad S = \left(\sum_i \frac{m_i}{M_i} \right) \quad (16)$$

та парціальний тиск $p_i = p v_i$. Таким чином, математичну модель парової конверсії метану побудовано.

Якщо у складі реагенту є діоксид вуглецю, до реакцій (10) – (12) слід додати ще одну (позначимо її індексом d):



де $Q_d = 247,3$ МДж/кмоль CH_4 . При цьому першу – третю та п'яту формули (14) слід замінити такими:

$$\begin{aligned} r_1 &= -R_a - R_c - R_d; \\ r_2 &= 3R_a + R_b + 4R_c + 2R_d; \\ r_3 &= R_a - R_b + 2R_d; \\ r_5 &= R_b + R_c - R_d. \end{aligned} \quad (18)$$

Наступним етапом дослідження є вибір замикаючих співвідношень. Спочатку розглянемо хімічну кінетику. Наведений у [11] ретельний аналіз механізму реакцій (10) – (12) свідчить про те, що метан і пара адсорбуються на гранулах каталізатора з дисоціацією, а поверхневі реакції отримання оксидів вуглецю є лімітуючими етапами. Тоді маємо для швидкості реакцій:

$$\begin{aligned} R_a &= \frac{k_a}{p_2^{2,5}} \left(p_1 p_4 - \frac{p_2^3 p_3}{K_a^{eq}} \right) \frac{1}{Q_r}; \\ R_b &= \frac{k_b}{p_2} \left(p_3 p_4 - \frac{p_2 p_5}{K_b^{eq}} \right) \frac{1}{Q_r}; \end{aligned} \quad (19)$$

$$R_c = \frac{k_c}{p_2^{3,5}} \left(p_1 p_4^2 - \frac{p_2^4 p_5}{K_c^{eq}} \right) \frac{1}{Q_r}; \quad (20)$$

$$Q_r = 1 + K_3 p_3 + K_2 p_2 + K_1 p_1 + \frac{K_4 p_4}{p_2};$$

p_i – парціальний тиск речовини i (бар); k_j – константа швидкості реакції j , що обчислюється за законом Арреніуса:

Таблиця 1 – Кінетичні параметри у формулі (21)

Реакція j	k_{j0} , кмоль/(кг·с)	E_j , кДж/кмоль
a	$9,048 \cdot 10^8 \text{ бар}^{0,5}$	$2,095 \cdot 10^5$
b	$5,43 \cdot 10^2 \text{ бар}^{-1}$	$7,02 \cdot 10^4$
c	$2,14 \cdot 10^6 \text{ бар}^{0,5}$	$2,115 \cdot 10^5$

Таблиця 2 – Константи адсорбції в (22)

Речовина i	K_{i0}	ΔI_{ai} , кДж/кмоль
1	$1,995 \cdot 10^{-3} \text{ бар}^{-1}$	$-3,665 \cdot 10^4$
2	$7,05 \cdot 10^{-9} \text{ бар}^{-1}$	$-8,255 \cdot 10^4$
3	$8,11 \cdot 10^{-5} \text{ бар}^{-1}$	$-7,023 \cdot 10^4$
4	$1,68 \cdot 10^4$	$8,577 \cdot 10^4$

$$k_j = k_{j0} \exp(-E_j/(Rt_d)); \quad (21)$$

K_j^{eq} – константа рівноваги реакції j ; K_i – коефіцієнт адсорбції i -ї речовини газової суміші, що визначається подібним чином:

$$K_i = K_{i0} \exp(-\Delta I_{ai}/(Rt_d)); \quad (22)$$

K_{i0} – передекспоненціальний множник; ΔI_{ai} – ентальпія адсорбції речовини i .

Аналіз відомих даних і апроксимацій констант рівноваги реакцій $a - c$ показав, що найбільш надійними та зручними є таблиці Н. В. Лаврова [12] (для реакцій a та c) і апроксимація А.А. Равделя та А.М. Пономарьової [13] для b . Що стосується величин, які фігурують у формулах (21), (22), то, як показали тестові розрахунки, тут слід користуватись даними [14], що наведені у табл. 1 та 2.

Закономірності вуглекислотної конверсії вивчені набагато гірше, ніж парової, що не дає можливість вибрати надійні формули та кінетичні параметри і константи адсорбції як у табл. 1, 2. Тому у першому наближенні слідуємо рекомендаціям із [15]: «можна з достатньою точністю користуватись одним рівнянням для опису кінетики конверсії метану з водяною парою та з діоксидом вуглецю, якщо процес реалізується при температурі 700 – 900 °С на нанесеному нікелевому каталізаторі». Оскільки ми розглядаємо саме такий випадок (що стосується температур, див. нижче), будемо вважати $R_d = R_a$. Найбільш обґрунтовані рекомендації по обчисленню коефіцієнтів тепловіддачі між гранулами та газом, а також між щільним шаром і стінкою наведено у [16, 17] (через громіздкість ці формули тут не представлено).

Для реалізації описаних моделей було розроблено відповідний алгоритм. У пер-

шій частині обчислень (нагрівання реагуючої суміші на ділянці A) організуються три ітераційні процеси, вкладені один в одного. Зовнішній полягає у тому, що на початку розрахунку задається певне значення t_1 (див. рис. 2), і, оскільки температура t_0 відома, розраховується теплообмін між стінкою та газовою сумішшю. Далі виконується перший внутрішній цикл за T_2 . Тут обчислюються всі характеристики теплоносія (зокрема, його теплоємність, яка відчутно залежить від температури), що дозволяє розрахувати нове значення T_2 із умови балансу між приростом ентальпії суміші Q_{in} та зменшенням ентальпії теплоносія Q_{ex} . Якщо модуль різниці між заданим і отриманим значеннями T_2 менше від допустимої похибки ϵ_p , то цей цикл закінчено; якщо ж ні, розрахунок повторюється із новим T_2 . Далі подібним чином виконується другий внутрішній цикл за θ (див. вище). Тепер розраховуються послідовно коефіцієнт теплопередачі, теплообмінна поверхня та теплова потужність Q_w ділянки A . Умовою закінчення цих розрахунків (і циклу за t_1) є невелика різниця між Q_w та витратою теплоти на нагрівання суміші Q_{in} . У протилежному випадку всі розрахунки повторюються з новим значенням t_1 .

При розрахунку ділянки B (де реалізується конверсія) теж виконуються три цикли, вкладені один в одного. Нагадаємо, що тут розрахунок ведеться по кроках Δx уздовж довжини реакційного елемента (це зовнішній цикл), і для кожного кроку відшукується баланс між тепловим потоком від гарячого теплоносія до щільного шару на кроці dQ_w і витратою теплоти на хімічні реакції та зміну повної ентальпії реагуючої суміші dQ' . Для цього у широкому діапазоні температур шару t_d (максимально $t_0 - T_0$)

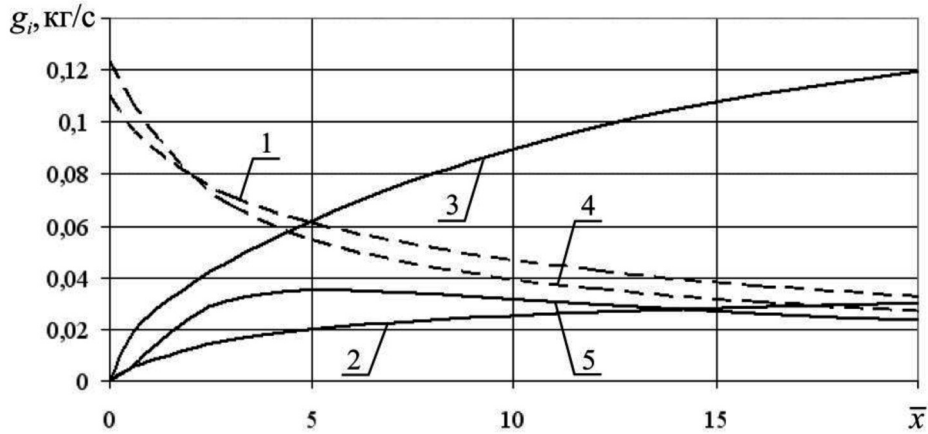


Рис. 3. Зміна витрати компонентів газової суміші по довжині потоку при $\beta = 1, p = 1$ бар, $T_0 = 1200$ К. Криві 1 – 5 відповідають $\text{CH}_4, \text{H}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$

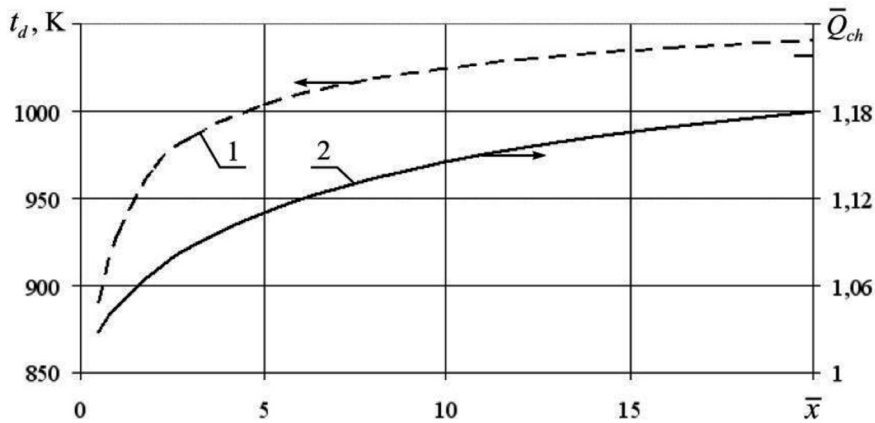


Рис. 4. Зміна ефективної температури (1) та коефіцієнта підвищення калорійності КП (2) по довжині потоку при $\beta = 1, p = 1$ бар, $T_0 = 1200$ К

будуються залежності $dQ_w(t_d)$ і $dQ'(t_d)$. (Зауважимо, що для розрахунку dQ_w треба знати температуру стінки θ , і тому організується внутрішній цикл за θ , подібний до ділянки А). Далі знаходиться точка перетину цих кривих, що визначає реальне значення t_d , і цим закінчуються розрахунки для даного кроку. Згідно з цими алгоритмами створено програми KIN1, призначену для розрахунку динаміки парової конверсії, та KIN2 для реагентів, що містять CO_2 .

За допомогою програми KIN1 було проведено числові дослідження динаміки парової конверсії метану. Розрахунки проводились при початковій температурі теп-

лоносія $T_0 = 1100 - 1300$ К, тиску в реакторі $p = 1 - 30$ бар та коефіцієнті надлишку реагенту $\beta = 1 - 3$. Деякі числові результати наведено на рис. 3 та 4. Зауважимо, що при вибраній конструкції реактора та заданих швидкостях робочих тіл і складах реагуючої газової суміші масова витрата її компонентів істотно залежить від тиску і коефіцієнта надлишку реагенту (чим більше β , тим менше витрата метану і тим більше кількість пари). Цю обставину слід мати на увазі при порівнянні варіантів розрахунків.

Для базового варіанта ($\beta = 1; T = 1200$ К; $p = 1$ бар) на рис. 3 проілюстровано зміну масових витрат компонентів газової сумі-

ші по довжині потоку (тут $x = \bar{x}/L$ – безрозмірна поздовжня координата, масштаб $L = 0,2$ м). Як і слід було чекати, витрата метану та водяної пари зменшується (див. реакції (10), (12)), а кількість водню і оксиду вуглецю зростає. Характерно, що крива для діоксиду вуглецю має максимум при $\bar{x} \sim 5$; це пояснюється змінами у швидкості реакцій (11) і (12). На перший погляд, кількість водню у конвертованому паливі зовсім незначна, але при оцінці його складу слід мати на увазі, що рис. 3 відображає масовий склад суміші; якщо перейти до об'ємних (мольних) часток за формулою (16), матимемо таке:

Речовина i	CH ₄	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂
$v_i, \%$	8,75	64,21	18,27	6,49	2,28.

Отже, об'ємна частка водню у КП становить майже 2/3, а загальна кількість горючих речовин перевищує 91 % (в тому числі H₂ + CO – 82,5 %).

На рис. 4 для того самого варіанта показано зміну температури щільного шару та безрозмірної калорійності конвертованого палива \bar{Q}_{ch} (тобто відношення Q_{ch} у даному перетині потоку x до калорійності суміші у вхідному перетині ділянки В (метану)). Риска у правому верхньому куті рис. 4 показує значення \bar{Q}_{ch} для випадку рівноважного складу реагуючої газової суміші [1] при максимальній температурі t_d (1,218 у порівнянні з 1,1792 на кривій 2). Отже, можна прогнозувати, що при $\tau \rightarrow \infty$ калорійність буде прямувати до рівноважного значення. Ця особливість може служити посереднім свідченням коректності моделі, описаної вище.

Для нестехіометричних варіантів розрахунку ($\beta = 1,5$ та $\beta = 2$) характер кривих g_i в цілому такий самий, як і на рис. 3, але є певні кількісні зміни. Для варіанта $\beta = 2$

обчислення об'ємних часток речовин газової суміші на виході дає такі результати:

Речовина i	CH ₄	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂
$v_i, \%$	2,22	60,93	13,78	18,22	4,85.

Цікаво, що, на відміну від базового варіанта, при $\beta = 2$ сумарна частка горючих речовин менша ($\sim 77\%$), і можна було чекати зниження калорійності КП. Але тут слід мати на увазі, що істотно змінюється його якісний склад, зокрема, вміст метану скорочується вчетверо, а загальна кількість продуктів конверсії зростає, і в результаті при $\beta = 2$ процес іде краще.

Як і слід було чекати, оскільки процес конверсії супроводжується значним збільшенням об'єму суміші газів, то згідно з принципом Ле Шательє реакції при високих тисках повинні йти повільніше. Звичайно, безрозмірна калорійність КП при високих тисках дуже мала (так, $\bar{Q}_{ch} = 1,0307$ при $p = 20$ бар). У випадку більш високої початкової температури теплоносія істотно зростає ефективна температура шару, і дещо збільшується калорійність палива ($\bar{Q}_{ch} = 1,2105$).

ВИСНОВКИ

Запропоновано нову схему реакційного елемента для реалізації процесу конверсії природного газу з різними реагентами. Розроблено математичну модель його динаміки, де щільний шар гранул каталізатора з реагуючою газовою сумішшю у його порожнинах розглядається як квазігомогенне середовище з певними ефективними фізичними характеристиками. Створено ітераційний алгоритм розв'язання рівнянь моделі та дві програми для його реалізації. Наведено приклад розрахунків зміни витрат компонентів реагую-

чої газової суміші та калорійності конвертованого палива по довжині апарата.

1. Шрайбер О.А. Використання теплових вторинних енергоресурсів методом термохімічної регенерації. Розрахунок конверсії палива. *Проблеми загальної енергетики*. 2013. № 2 (33). С. 39–42.
2. Пашенко Д.И. Повышение энергетической эффективности высокотемпературных тепло-технологических установок за счет термохимической регенерации теплоты: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Саратов, 2011. 20 с.
3. Hoang D.L., Chan S.H. Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications. *Appl. Catal., Ser. A: General*. 2004. No. 268. P. 207–216.
4. Носач В.Г. Энергия топлива. К.: Наук. думка, 1989. 148 с.
5. Тепловой расчет котельных агрегатов (нормативный метод). М.: Энергия, 1973. 232 с.
6. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М.: Энергия, 1969. 440 с.
7. Василенко С.М., Українець А.І., Ольшевський В.В. Основи теплообміну. К.: НУХТ, 2004. 250 с.
8. Аметистов Е.В., Григорьев В.А., Емцев Б.Т. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент: Справочник. М.: Энергоиздат, 1982. 512 с.
9. Михеев М.А., Михеева И.М. Краткий курс теплопередачи. М.: ГЭИ, 1961.
10. Крылов А.Н., Попов С.К., Сергиевский Э.Д. Моделирование процессов тепло- и массообмена при термохимической регенерации теплоты. Вестник МЭИ. 2008. № 4. С. 9–54.
11. Xu J., Froment G.F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I Intrinsic kinetics. *AIChE J.* 1989. Vol. 35, No. 1. P. 88–96.
12. Лавров Н.В. Физико-химические основы процесса горения топлива. М.: Наука, 1971.

275 с.

13. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1974. 200 с.
14. Hoang D.L., Chan S.H., Ding O.L. Kinetic and modeling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support. *Chem. Eng. J.* 2005. Vol. 112. P. 1–11.
15. Атрощенко В.И., Лобойко А.Я., Юрченко А.П., Звягинцев Г.Л. Изучение кинетики конверсии метана и окиси углерода под давлением. Научные основы каталитической конверсии углеводородов. К.: Наук. думка, 1977. С. 51–62.
16. Гольдштик М.А. Процессы переноса в зернистом слое. Новосибирск: Ин-т теплофизики АН СССР, 1984. 163 с.
17. Kunii D., Smith J.M. Heat transfer characteristics of porous rocks. *AIChE J.* 1960. Vol. 6, No. 1. P. 71–78.

Надійшла до редколегії: 08.06.2017