

На правах рукописи

Окунев Борис Николаевич

**Энергосберегающие термодинамические циклы
в химико-технологических системах**

Специальность 02.00.04 — физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва — 2013 год

Работа выполнена на кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты:

Агеев Евгений Петрович,
доктор химических наук, профессор,
Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет.

Алехина Марина Борисовна,
доктор химических наук, профессор,
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева.

Майков Игорь Леонидович,
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник,
Объединённый институт высоких
температур РАН.

Ведущая организация: Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН.

Защита диссертации состоится 24 октября 2013 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д.501.001.50 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1, строение 3, Химический факультет МГУ, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова, по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27. Автореферат диссертации выложен в свободном доступе на сайте ВАК vak2.ed.gov.ru

Автореферат диссертации разослан 20 сентября 2013 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Н.Н. Матушкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Повышение эффективности использования энергии в современных технологических системах обусловлено решением нескольких проблем: создание новых технологий, обеспечивающих эффективное использования углеводородного топлива; поиск альтернативных источников энергии, включение и изкопотенциального тепла различных промышленных производств и неконцентрированной энергии солнечного излучения в термодинамические циклы переработки природного газа и получения холода.

Решение указанных проблем требует привлечения новых идей в области анализа и синтеза термодинамических циклов и разработки нестационарных макрокинетических моделей.

Термодинамика различает два вида потерь энергии – потери количества энергии, определяемые по первому закону термодинамики, и потери качества энергии (работоспособности), характеризуемые вторым законом термодинамики в форме неравенства Клаузиуса. Самые большие потери работоспособности приходятся на неравновесные химические реакции: сжигание топлива в энергоустановках, окислительную конверсию природного газа, а также процессы тепло- и массопереноса.

В термодинамических циклах при переработке потоков высокой плотности, как, например, в разрабатываемых в работе процессах каталитического преобразования топлива, где циркулируют большие потоки водяного пара или углекислого газа, актуальной становится разработка принципиально новых способов пространственной организации материальных потоков веществ и катализатора, обеспечивающих эффективное преобразование энергетических потоков в термодинамических циклах.

Другим актуальным направлением экономии электроэнергии является разработка процессов утилизации низкопотенциального тепла и производство холода на основе адсорбционно-десорбционных циклов с экологически чистым рабочим телом, например, вода.

Целью работы является разработка и обоснование эффективности новых энергосберегающих термодинамических циклов переработки природного газа и получения холода.

Для переработки природного газа эффективным оказывается изоэнтропная траектория проведения реакции при отсутствии теплообмена с внешней средой. Данная работа направлена на исследование реалистичных способов приближения к таким траекториям для промышленно важных процессов, разработку новых принципов организации контактных аппаратов для реализации этих процессов.

Широкое использование адсорбционных холодильных машин сдерживается их небольшой мощностью и невысокой термодинамической эффективностью. В данной работе проведено комплексное макрокинетическое и термодинамическое исследование массо- и теплообменных процессов в адсорбционных установках на примере нового композитного адсорбента типа «соль в пористой матрице» с целью выявления тех управляющих параметров, особенностей внутренней структуры системы, пространственно-временной организации процессов, которые позволяют максимально повысить термодинамическую эффективность адсорбционно-десорбционных циклов и мощность адсорбционной холодильной машины.

Решенные задачи.

1. Разработана аналитическая теория циклических теплогенеративных процессов с использованием критериев термодинамического совершенства и критерия компактности аппарата.
2. Проведен термодинамический анализ адсорбционной холодильной установки с замкнутыми контурами по рабочему веществу и жидкому вспомогательному теплоносителю на примере адсорбционной пары вода – композитный адсорбент.
3. Разработана макрокинетическая теория возникновения конвективных потоков газа в бинарной системе с адсорбцией одного из компонентов, учитывающая совместный тепло- и массоперенос адсорбата в отдельном зерне двухкомпонентного адсорбента.
4. Сформулирован способ оптимального управления адсорбционной холодильной установкой для повышения термодинамической эффективности холодильника и изучена его зависимость от макроскопических параметров.
5. Разработана методика построения изоэнтроп для теплоизолированных систем с несколькими реакциями.
6. Исследовано семейство изоэнтропных траекторий применительно к конкретным процессам паровой и углекислотной конверсии метана.
7. Исследована сходимость реальных ступенчатых приближений к идеальным непрерывным траекториям.
8. Выработаны рекомендации по синтезу энергосберегающих технологических схем конверсии природного газа.
9. Исследован замкнутый цикл кислородного окисления метана с циркуляцией избытка углекислого газа, включающий адиабатно-изотермическую стадию беспламенного каталитического окисления метана в сочетании с механической работой расширения газа, полную рекуперацию теплоты и изотермическое сжатие газа.
10. Проанализирован термодинамический цикл с использованием в газотурбинной топке продуктов углекислотной конверсии метана.

Научная новизна.

Впервые предложено использовать сопряженные каталитические и механические процессы, чтобы минимизировать производство энтропии и соответственно повысить максимальную полезную работу химического процесса;

- построены адиабаты-изоэнтропы процесса паровой конверсии метана, сохраняющего свое базовое значение в технологии переработки природного газа, и показано, что при избытке водяного пара эти изоэнтропы для теплоизолированных систем существуют при технически допустимых значениях температуры и давления;

- разработана аналитическая теория регенеративного теплообмена на однородном слое теплоаккумулирующего материала с периодической сменой направления движения нагреваемого и охлаждаемого газовых потоков;

- предложена и исследована на конкретных примерах многоуровневая иерархическая пространственная организация конвективного транспорта в контактных аппаратах, которая является наиболее рациональной по совокупности двух фундаментальных критериев - степени термодинамического совершенства и компактности оборудования.

- предложена усовершенствованная схема адсорбционного холодильного цикла с включением на входе и выходе из адсорберов регенеративных теплообменников; обоснована возможность значительного повышения коэффициента термодинамической эффективности в такой системе;

- проведено математическое моделирование совместного тепло- и массопереноса адсорбата в отдельном зерне двухкомпонентного адсорбента при внешних температурных скачках и показано, что динамическое поведение системы тесно связано с равновесными свойствами адсорбента, в частности, с начальными и конечными температурами и формой участка равновесной изобары сорбции (выпуклая или вогнутая) между этими температурами;

- исследована пространственно-временная структура динамического слоя в газовой фазе вблизи поверхности гранулы адсорбента, возникающая в процессе адсорбции в присутствии несорбируемого компонента и проведена количественная оценка снижения скорости адсорбции воды в зависимости от парциального давления несорбируемого компонента;

- предложен режим управления холодильной установки для получения максимальной эффективности, а также оптимальная геометрия слоя, обеспечивающие высокую термодинамическую эффективность адсорбционного цикла.

Результатом работы явилось новое научное направление – разработка макрокинетических моделей, позволяющих провести детальный анализ распределения источников генерации энтропии, для

создания новых энергосберегающих термодинамических циклов и повышения их эффективности.

Практическая значимость.

На основе результатов термодинамического анализа предложена энергосберегающая технологическая схема получения водорода паровой конверсией метана без использования традиционного реактора первичного риформинга (трубчатой печи). Энергосберегающий эффект в предложенной схеме достигается за счет отвода эксергии от транзитного потока водяного пара.

Предложенный цикл кислородного окисления метана за счет сопряжения химической реакции с расширением реакционной смеси по изотермической траектории для термоизолированного реактора, отвечающей максимальной технически достижимой температуре, позволяет провести верхнюю оценку термодинамической эффективности, как циклов прямого окисления метана, так и циклов с промежуточной углекислотной конверсией метана до монооксида углерода и водорода.

Полученная макрокинетическая модель и параметры совместных процессов адсорбции, массо - теплопереноса являются основой для расчета и оптимизации реальных холодильных устройств, утилизирующих солнечную радиацию или низкопотенциальную теплоту, рассеиваемую на промышленных и коммунальных предприятиях.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих конференциях:

11-я Международная научная конференция «Математические методы в химии и технологиях», 2-5 июня 1998 , г. Владимир. 1998; IV Международная конференция "Наукоемкие химические технологии", 9-14 сентября 1996, г. Волгоград; International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'96, 25-30 August 1996, Praha, Czech Republic; 15th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, Czech Republic, 2002; International Scientific-Practical Conference on Logistics and Economics of Resource- and Energy-Saving in Chemical and Petrochemical Industries, Moscow, Russia, 2002; XI всероссийский симпозиум „Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности“. Москва. 2007; XIII всероссийский симпозиум „Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности“, Москва, 2009; XIV всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых „Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности“, Москва, 2010; VIII Minsk International Seminar Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources, 2011; XI Международная конференция, посвященная 110-летию со дня рождения академика М.М. Дубинина, «Современные проблемы

адсорбции», Москва, 2011; Москва. Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 2011; Химическая технология (международная конференция) 18-23 марта 2012, Москва.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 144 наименований. Изложена на 247 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц и 104 рисунка.

Основное содержание работы

Глава 1. Термодинамические циклы регенеративных теплообменных процессов

В разделе 1.1 диссертации проанализированы общие подходы к управлению генерацией энтропии и потерями эксергии в химических процессах. Выражение максимально полезной работы химического процесса через функцию Гиббса недостаточно по двум причинам. Во-первых, большинство технологических операций проводится при переменных значениях температуры и давления. Во-вторых, многие химические превращения сопровождаются отводом или подводом теплоты извне. При этом подводимая или отводимая теплота часто обладает значительным энергетическим потенциалом и также может быть превращена в работу. Эти факторы учитываются при выражении энергетической эффективности любого химического процесса через специальную термодинамическую функцию *эксергию*, определяемую как

$$E = H - T_0 S,$$

где T_0 – температура окружающей среды, с которой может взаимодействовать изучаемая система. Потери эксергии D однозначно связаны с производством энтропии $\Delta_{in} S$ в системе теоремой Гюи-Стодолы:

$$D = T_0 \Delta_{in} S.$$

Таким образом, анализ потерь эксергии сводится к решению задач неравновесной термодинамики.

Эксергетический анализ стационарных химико-технологических систем давно стал необходимым условием разработки новых процессов. Однако анализ установок, работающих в нестационарном режиме, крайне мало представлен в научной литературе.

Баланс энтропии для нестационарных процессов с распределенными параметрами требует знание изменяющихся во времени полей температур и концентраций веществ во всем объеме аппарата. Параметры термодинамической эффективности являются сложными функционалами от этих полей. В связи с этим возникает повышенный интерес к аналитическим решениям, позволяющим правильно организовать численное исследование, находить

асимптотическое поведение системы и, таким образом, определять наиболее эффективные режимы контактных аппаратов тепло-массообмена и катализа.

Аналитическое решение задачи о регенеративном теплообмене показало, что при нестационарных периодических процессах для достижения высокой термодинамической эффективности аппарата важна не только оптимальная пространственная, но и временная организация процесса. Подробное рассмотрение регенеративного теплообмена еще связано и с тем, что он является частным случаем рассматриваемой в главе 2 наиболее перспективной схемы адсорбционной холодильной машины с жидким вспомогательным теплоносителем при величине адсорбции равной нулю. Сравнение этих систем позволяет сделать заключение о степени дополнительного термодинамического выигрыша для холодильной машины.

В разделе 1.2 получено аналитическое решение классической задачи о регенеративном теплообмене в аппарате с обычной структурой слоя, т.е. цилиндрического слоя с однородной упаковкой зерен теплоаккумулирующего материала, что позволило провести количественный анализ термодинамической эффективности системы. В теплообменнике на первой стадии горячий газ с температурой $T_{1,0}$ нагревает насыпной слой в течение времени t_1 . Далее проводится переключение теплообменника на стадию нагрева второго потока газа, движущегося в противоположном направлении и имеющего температуру $T_{2,0}$. Протяженность во времени второй стадии t_2 .

Для описания циклического процесса регенеративного теплообмена использована одномерная математическая модель нестационарного межфазного теплопереноса:

$$\begin{aligned} \varepsilon c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} &= -\frac{c_1 J_1 \partial T_1}{A \partial z} - (1 - \varepsilon) \alpha_1 (T_1 - T_s) \\ c_s \rho_s \frac{\partial T_s}{\partial t} &= -\alpha_1 (T_s - T_1) \end{aligned} \quad (1.1)$$

$$0 < t < t_1$$

$$\begin{aligned} \varepsilon c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} &= \frac{c_2 J_2 \partial T_2}{A \partial z} - (1 - \varepsilon) \alpha_2 (T_2 - T_s) \\ c_s \rho_s \frac{\partial T_s}{\partial t} &= -\alpha_2 (T_s - T_2) \end{aligned} \quad (1.2)$$

$$0 < t < t_2$$

где T_s , c_s , ρ_s - абсолютная температура, теплоемкость и плотность твердого материала, T_1 , c_1 , J_1 - абсолютная температура, теплоемкость при постоянном давлении; массовый расход газа (кг/с), ρ_1 - плотность

газа и α_1 - объемный коэффициент межфазного теплопереноса для стадии 1, T_2 , c_2 , J_2 , ρ_2 , α_2 - те же величины для стадии 2, z - координата в направлении движения газа на стадии 1, t - время, t_1 - время стадии 1, t_2 - время стадии 2; ε - доля свободного объема, A - площадь сечения аппарата.

Уравнения модели записаны в пренебрежении продольной теплопроводностью и при условии постоянства всех теплофизических характеристик обеих фаз в рабочем интервале температур. Граничные условия по газу соответствуют условиям проведения процесса регенерации: $T_1(0,t)=T_{1,0}$, $T_2(L,t)=T_{2,0}$, L - высота аппарата.

Поскольку в уравнения входит только разность температур и их производные, можно сдвинуть начало отсчета температуры в точку $T_{2,0}$ и ввести безразмерные переменные: для температуры газа $\theta_i=(T_i-T_{2,0})/(T_{1,0}-T_{2,0})$ $i=1, 2$; для температуры твердой фазы $\varphi=(T_S-T_{2,0})/(T_{1,0}-T_{2,0})$.

Из уравнений (1.1) видно, что характерное время нагрева локального элемента твердой фазы составляет время $t_\alpha=c_S\rho_S/\alpha$. Величина $t_M=c_S M_S/c_1 J_1$ есть характерное время нагрева всей массы насыпного слоя M_S при условии, что все тепло нагревающего газа передается без потерь, т.е. когда $T_1(L,t)=T_{2,0}$ при $0 < t < t_M$ (что выполняется в идеальном случае бесконечно высокой скорости межфазного обмена). Отношение этих времен есть число единиц переноса в системе $N=t_M/t_\alpha=\alpha M_S/(\rho_S c_1 J_1)$ для стадии 1. Аналогичная величина для стадии 2 имеет вид $\alpha M_S/(\rho_S c_2 J_2)$. Если ввести величину $R=c_1 J_1/c_2 J_2$, то число единиц переноса для стадии 2 будет равно NR .

Вводятся также следующие безразмерные переменные: $\eta=z/L$ и $\tau=t/t_\alpha$. Из-за большой разницы в плотностях газовой и твердой фаз процесс теплопередачи считается квазистационарным по газовой фазе. Это допущение хорошо зарекомендовало себя при моделировании каталитических и адсорбционных процессов с насыпным слоем.

Тогда система уравнений примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_1}{\partial \eta} &= N(\varphi - \theta_1) \\ \theta_1(0, \tau) &= 1 \\ \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} &= \theta_1 - \varphi \\ 0 < \tau < \tau_1; \quad 0 < \eta < 1 \end{aligned} \tag{1.3}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \theta_2}{\partial \eta} &= NR(\theta_2 - \varphi) \\
\theta_2(1, \tau) &= 0 \\
\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} &= \theta_2 - \varphi \\
0 < \tau < \tau_2; \quad 0 < \eta < 1
\end{aligned}
\tag{1.4}$$

Уравнения (1.3) описывают процесс нагревания насыпного слоя в течение времени τ_1 . Далее проводится переключение теплообменника на стадию нагрева газа (1.4), которая длится время τ_2 . После некоторого количества переключений аппарат выходит на работу в периодическом режиме. Переходные процессы выхода регенеративного теплообменника на периодический режим не рассматриваются, а ищутся периодические решения системы уравнений (1.3-1.4).

Определение оптимальных времен переключения является нетривиальной задачей, поскольку критерии термодинамического совершенства представляют собой сложные нелинейные функционалы на периодических решениях распределения температуры вдоль аппарата. Решение этой задачи потребовало разработки аналитической теории периодических процессов регенеративного теплообмена.

Для этого вводятся интегральные операторы типа свертки S_1 и S_2 , действующие по следующему правилу:

$$\begin{aligned}
S_1 \varphi &= N \int_0^{\eta} d\chi \varphi(\chi) \exp(N(\chi - \eta)) \\
S_2 \varphi &= NR \int_{\eta}^1 d\chi \varphi(\chi) \exp(NR(\eta - \chi))
\end{aligned}
\tag{1.5}$$

где φ - непрерывная функция на отрезке $[0,1]$: $\varphi \in C[0,1]$.

Тогда из-за свойств экспоненты $S_i \varphi \in C[0,1]$, т.е. после действия этого оператора получаем снова непрерывную функцию, и можно определить произведение операторов $S_i \cdot S_j \varphi$ $i, j=1,2$ как последовательное применение сначала оператора S_j , а затем S_i . Операторы S_1 и S_2 не коммутируют и важна последовательность их применения. Условно можно записать, что $S_i \cdot S_i \varphi = S_i^2 \varphi$, $S_i \cdot S_i \cdot S_i \varphi = S_i^3 \varphi$ и т.д. $i=1,2$. Тогда очевидно, что в пространстве $C[0,1]$ для этих операторов можно определить степенные ряды и вводить операторнозначные аналитические функции, которые можно почленно интегрировать и дифференцировать. В качестве примера таких функций приводится необходимая для дальнейшего экспонента:

$$e^{\tau S_i} \phi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\tau S_i)^n \phi}{n!}; \quad i=1,2. \quad (1.6)$$

Действие математических операций (дифференцирование, интегрирование и т.д.) в левой части равенства понимается как почленное действие в правой части.

Введенные операторы (1.5) позволяют понизить размерность задачи и выписать уравнение для определения периодического решения задачи (1.3)-(1.4), в которое входила бы одна неизвестная функция. Действительно, можно выразить функции θ_i $i=1,2$ через ϕ : используя граничное условие в (1.3), получаем, $\theta_1(\eta, \tau) = e^{-N\eta} + S_1 \phi$, используя граничное условие в (1.4), $\theta_2(\eta, \tau) = S_2 \phi$. Допустим далее, что в результате циклической работы система вышла на периодический режим. Примем тогда, что температура твердой фазы в начале стадии 1 имеет распределение по высоте аппарата $\phi_0(\eta)$. Для этой неизвестной функции и получим требуемое уравнение.

На стадии 1 (уравнения 1.3) эволюция системы описывается суммой двух функций: $\phi(\eta, \tau) = H(\eta, \tau) + \Psi(\eta, \tau)$, где $H(\eta, \tau)$ - решение неоднородного уравнения с нулевыми начальными условиями, и $\Psi(\eta, \tau)$ - решение однородного уравнения с начальным распределением температуры $\phi_0(\eta)$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial \tau} &= e^{-N\eta} + (S_1 - 1)H \\ H(\eta, 0) &= 0 \end{aligned} \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} &= (S_1 - 1)\Psi \\ \Psi(\eta, 0) &= \phi_0(\eta) \end{aligned} \quad (1.8)$$

Для $H(\eta, \tau)$, $\Psi(\eta, \tau)$ имеем:

$$\begin{aligned} H(\eta, \tau) &= \int_0^{\tau} e^{\chi(S_1 - 1)} d\chi e^{-N\eta} = e^{-N\eta} \int_0^{\tau} e^{-\chi} I_0(2\sqrt{N\eta\chi}) d\chi, \\ \Psi_1(\eta, \tau) &= e^{(S_1 - 1)\tau} \phi_0. \end{aligned}$$

Здесь $I_0(z)$ - модифицированная функция Бесселя нулевого порядка.

Этот результат легко получить, используя следующие соотношения
 $S_1 e^{-N\eta} = N\eta e^{-N\eta}$; $S_1^2 e^{-N\eta} = \frac{N^2 \eta^2 e^{-N\eta}}{2!}$; $S_1^n e^{-N\eta} = \frac{N^n \eta^n e^{-N\eta}}{n!}$
 $n = 1, 2, 3, \dots$

$e^{\chi S_1} e^{-N\eta} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\chi^n N^n \eta^n e^{-N\eta}}{n! n!} = I_0(2\sqrt{\chi N \eta}) e^{-N\eta}$, а также таблицу 1.1.

Таблица 1.1. Преобразования некоторых функций с помощью введенных операторов S_1 и S_2 .

$\varphi(\chi)$	$S_1 \varphi = N \int_0^{\eta} d\chi \varphi(\chi) \exp(N(\chi - \eta))$	$S_2 \varphi = NR \int_{\eta}^1 d\chi \varphi(\chi) \exp(NR(\eta - \chi))$
$e^{-a\chi}$	$\frac{N(e^{-a\eta} - e^{-N\eta})}{(N - a)}$	$\frac{NR(e^{-a\eta} - e^{RN\eta - (NR+a)})}{(NR + a)}$
$e^{-N\chi}$	$N\eta e^{-N\eta}$	
$e^{NR\chi}$		$NR(1 - \eta) e^{RN\eta}$
χ	$\eta + \frac{(e^{-N\eta} - 1)}{N}$	$\eta + \frac{1}{RN} + e^{-RN(1-\eta)} \left(1 - \frac{1}{RN}\right)$
1	$1 - e^{-N\eta}$	$1 - e^{-RN(1-\eta)}$

Окончательно получается, что в конце первой стадии температурный профиль в твердой фазе будет иметь следующий вид:

$$\varphi(\eta, \eta_1) = H(\eta, \eta_1) + e^{(S_1 - 1)\eta_1} \varphi_0.$$

Функция $\varphi(\eta, \eta_1)$ является начальным условием для эволюционной задачи, описывающей стадию 2 нагревания газа. Ее решение имеет вид

$$\Psi_2(\eta, \tau) = e^{(S_2 - 1)\tau} \varphi(\eta, \tau_1).$$

Таким образом, для искомой функции $\varphi_0(\eta)$ получаем окончательное уравнение

$$\varphi_0(\eta) = e^{(S_2 - 1)\tau_2} \left(H(\eta, \tau_1) + e^{(S_1 - 1)\tau_1} \varphi_0(\eta) \right). \quad (1.9)$$

Очевидно, что квазиравновесные условия протекания регенеративного теплообмена, обеспечивающие низкий уровень

потерь термической энергии, достигаются при достаточном объеме теплообменного материала и относительно малых значениях времен переключений τ_1 и τ_2 . Поэтому ограничимся решением уравнения (1.9) в линейном приближении по τ_1, τ_2 .

В первом порядке по τ_1, τ_2 уравнение (1.9) имеет следующий вид:

$$0 = \tau_1 e^{-N\eta} + \tau_1 (S_1 - 1)\varphi_0 + \tau_2 (S_2 - 1)\varphi_0. \quad (1.10)$$

Решением уравнения (1.10) является функция

$$\varphi_0(\eta) = \frac{\left(\frac{\lambda(R+1)\exp(-m\eta)}{(\lambda+1)R} - \exp(-m) \right)}{\left(\frac{\lambda}{R} - \exp(-m) \right)}; \quad (1.11)$$

$$m = \frac{(\lambda - R)N}{(\lambda + 1)}; \quad \lambda = \frac{\Phi_2}{\Phi_1}.$$

При $\lambda/R=1$ получается вырожденное решение - линейный профиль:

$$\varphi_0(\eta) = \frac{1 + \frac{1}{NR} - \eta}{1 + \frac{1}{N} + \frac{1}{NR}}; \quad (1.12)$$

Полученное аналитическое решение позволяет изучить зависимость критерия термодинамического совершенства от параметров системы.

Эксергетический коэффициент полезного действия η определяется как отношение приращения эксергии нагреваемого газа на второй стадии ΔE_2 к максимально возможному отводу эксергии от горячего газа на первой стадии $\Delta E_1^{(*)}$, соответствующему условиям, когда температура газа на выходе из аппарата на первой стадии равна температуре газа на входе во второй стадии $T_1(z=L, t) = T_{2,0}$.

Анализ показал, что при фиксированных физико-химических параметрах график функции $\eta(t_1, t_2)$ представляет собой поверхность, имеющую вид хребта. На фазовой плоскости t_1, t_2 координаты его вершин лежат на экстремалиях, и при движении вдоль экстремали, т.е. с увеличением t_1, t_2 , значение η монотонно уменьшается. Это связано с увеличением генерации энтропии в системе, вызванной ростом градиентов температуры при переключении с одной стадии на другую, когда времена стадий удлиняются. На рис. 1.1 показан ход убывания критерия термодинамической эффективности при движении вдоль соответствующих экстремалей.

Сопоставление эффективности рассмотренной системы с адсорбционным холодильником позволило провести оценку вклада температурной неравновесности процесса в производство энтропии в холодильной машине.

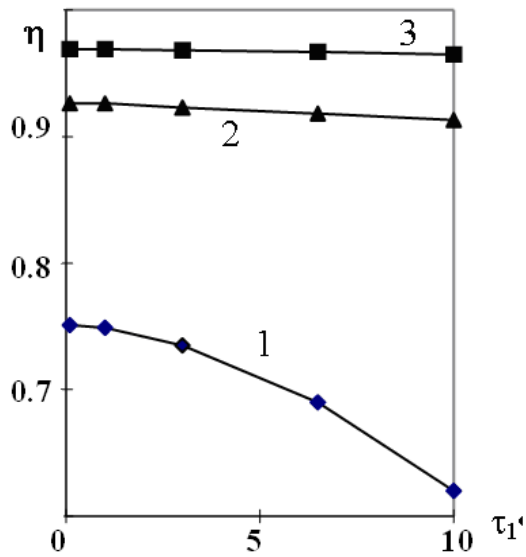


Рис.1.1. Значения эксергетического к.п.д. при движении вдоль экстремалей при 1 - $N = 10$, 2 - $N = 40$, 3 - $N = 100$. N - число единиц переноса.

Глава 2. Термодинамические циклы адсорбционно-десорбционных процессов

В последнее десятилетие возрастает интерес к адсорбционным холодильным циклам, использующим вместо галогенсодержащих углеводородов (фреонов) экологически чистые рабочие вещества. Эти циклы основаны на периодическом процессе сорбции-десорбции паров воды на селективном пористом адсорбенте. Достоинством таких циклов является возможность использования в качестве внешнего источника энергию низкопотенциальной теплоты, например, тепловых выбросов промышленности и бытового сектора, солнечной энергии, тепла выхлопных газов и т.д.

Однако термодинамическая эффективность и мощность разработанных циклов пока существенно ниже теоретически достижимой, что сдерживает широкое распространение таких установок. На термодинамическую эффективность влияют зависимость адсорбционного равновесия выбранной рабочей пары от давления и температуры, характеристики тепло- и массообменных процессов, геометрия установки, выбор времен переключений стадий циклов и, следовательно, вся пространственно-временная организация периодического процесса.

В данной главе построена макрокинетическая модель совместного тепло- и массопереноса при адсорбции/десорбции пара воды на отдельной грануле композитного адсорбента, учитывающая нелинейность универсальной функции адсорбции и присутствие в газовой фазе несорбируемого компонента. Определены основные параметры макрокинетической модели из экспериментальных данных и подтверждена справедливость гипотезы о существовании локального равновесия в зерне адсорбента.

Это позволило на основе термодинамического и макрокинетического анализа изучить влияние физико-химических параметров на термодинамическую эффективность и мощность адсорбционных холодильных циклов. Поиск закономерностей проводился путем математического моделирования периодических процессов в тех холодильных установках, для которых имеются экспериментальные данные в научной литературе, что позволяет сравнивать эти данные с расчетными результатами.

Проведено математическое моделирование работы адсорбционно-десорбционных циклов различных холодильных устройств, использующих на стадии десорбции энергию низкопотенциальной теплоты.

В разделе 2.1 проведен обзор современных способов повышения эффективности термодинамических адсорбционных циклов.

В отличие от традиционных парокомпрессионных холодильников, адсорбционные холодильные машины не нуждаются в электрической или механической энергии, а потребляют лишь тепловую энергию. Они экологически безопасны (в качестве хладагента вместо фреонов используют воду или другие безопасные вещества), просты по конструкции и в эксплуатации. При использовании вне систем централизованного электроснабжения, парокомпрессионные холодильники нуждаются в источнике электроэнергии — дизель-генераторе, зависимом от поставок топлива или солнечной батареи, и аккумуляторах, позволяющих сглаживать колебания выработки электроэнергии, обусловленные непостоянством интенсивности солнечной радиации в течение суток. Аккумуляторы составляют весьма дорогостоящую часть системы, требуют дополнительного обслуживания и последующей утилизации. Кроме того, установка и обслуживание солнечных батарей, аккумуляторов и трансформатора может быть осуществлена только квалифицированными специалистами. Адсорбционные холодильные машины решают задачу преобразования солнечной энергии в холод, минуя промежуточную стадию получения электроэнергии.

В разделе 2.2 перечисляются основные требования, предъявляемые к адсорбенту для повышения эффективности адсорбционных циклов: высокая сорбционная емкость в рабочем интервале условий, позволяющая достичь большого охлаждающего эффекта при минимальном количестве сорбента; хорошая теплопроводность, чтобы сократить время цикла; низкая удельная теплоемкость, позволяющая сократить непроизводительные затраты энергии на нагрев сорбента; высокий коэффициент диффузии адсорбата внутри адсорбента.

В разделе 2.3 обсуждаются преимущества селективных композитных сорбентов воды, в частности композитного адсорбента на основе CaCl_2 , импрегнированного в поры силикагеля.

Раздел 2.4 посвящен макрокинетическим особенностям адсорбционных холодильных циклов. Особенности адсорбционных холодильных циклов являются наличие невысоких слоев адсорбента (всего несколько зерен), отсутствие принудительной конвекции адсорбата из испарителя к адсорбенту, высокое локальное тепловыделение при адсорбции, небольшая разница между температурами адсорбции и регенерации, поскольку используется низкопотенциальное тепло. Это не позволяет использовать непосредственно двухфазные модели насыпного слоя. В этих условиях возникает необходимость рассмотрения процессов, протекающих внутри отдельного зерна.

Из литературных данных следует, что процессы адсорбции являются быстрой стадией, лимитирующие стадии - массоперенос и теплоперенос. Процессы диффузии и теплопроводности в зерне при локальном адсорбционном равновесии тесно взаимосвязаны и влияют друг на друга таким образом, что резко замедляют динамику процесса.

Последовательный анализ периодических термодинамических холодильных циклов невозможен без изучения макроскопических проблем совместного тепло- и массопереноса в гранулах адсорбента.

В разделе 2.5. построена макрокинетическая модель адсорбции воды, учитывающая взаимообусловленность совместного тепло- и массопереноса в гранулах адсорбента, а также присутствие несорбируемого компонента в газовой фазе.

а) **Баланс энергии в зерне адсорбента.** Температурное поле $T(r, t)$ в зерне адсорбента меняется в результате выделения тепла при адсорбции и теплопередачи по твердой фазе:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho_s c_p} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{x \Delta H}{M c_p} \frac{\partial N}{\partial t}. \quad (2.1)$$

$$0 < r < R_p$$

Здесь ρ_s — плотность адсорбента; $c_p = c_p(\langle T \rangle, \langle N \rangle, x)$ — теплоемкость зерна, зависящая от текущего состояния адсорбента, $N(T, P_w)$ — локальная равновесная адсорбция, моль H_2O /моль соли, при локальной температуре T и локальном давлении пара P_w ; ΔH — теплота адсорбции; x — массовая доля хлорида кальция в адсорбенте; M — молярная масса соли; λ — коэффициент теплопроводности адсорбента; R_p — радиус зерна.

Используем следующие начальные и граничные условия к уравнению (2.1):

в начальный момент времени температура постоянна по радиусу зерна и равна температуре газа в системе T_0

$$T(r,0) = T_0 \quad (2.2)$$

в силу сферической симметрии задачи поток теплоты в центре зерна равен нулю

$$\frac{\partial T(0,t)}{\partial r} = 0, \quad (2.3)$$

на границе зерна происходит теплообмен с газовой фазой с коэффициентом теплообмена α_p

$$\alpha_p(T_f - T(R_p,t)) = \lambda_p \frac{\partial T(R_p,t)}{\partial r}. \quad (2.4)$$

б) Баланс воды в зерне адсорбента. Концентрационное поле водяного пара $C_w(r,t)$ в зерне адсорбента меняется в результате диффузии пара по газовым порам и адсорбции

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = \frac{D_w}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_w}{\partial r} \right) - \frac{\rho_s x}{M \varepsilon} \frac{\partial N}{\partial t} \quad (2.5)$$

Здесь D_w — коэффициент диффузии пара внутри адсорбента, ε — пористость зерна.

Используем следующие начальные и граничные условия к уравнению (2.5).

Начальная концентрация постоянна по радиусу и равна $C_w(r,0)$

$$C_w(r,0) = \frac{P_w(0)}{RT_0} \quad (2.6)$$

в силу центральной симметрии задачи поток воды в центре зерна равен нулю

$$\frac{\partial C_w(0,t)}{\partial r} = 0 \quad (2.7)$$

На внешней границе зерна поток пара к зерну из газовой фазы равен потоку пара вглубь зерна, и выполняется условие равенства парциальных давлений пара в газовых фазах внутри и ввне зерна адсорбента.

в) Баланс несорбирующегося компонента в зерне адсорбента. Массой несорбирующегося компонента внутри зерна будем пренебрегать в сравнении с его массой в газовой фазе.

г) Перенос массы в газовой фазе, окружающей слой адсорбента. Диффузионное сопротивление в газовой фазе экспериментальной установки учитывается с помощью уравнений конвективной диффузии по обоим компонентам на некотором характерном для данной экспериментальной установки диффузионном масштабе L .

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_w}{\partial t} + \frac{\partial J_w}{\partial z} &= 0 \\ \frac{\partial C_a}{\partial t} + \frac{\partial J_a}{\partial z} &= 0 \\ 0 < z < L \end{aligned} \quad (2.8)$$

Потоки компонентов в газовой фазе состоят из конвективного и диффузионного слагаемых:

$$J_a = C_a u - DC_{wa} \frac{\partial x}{\partial z}, \quad J_w = C_w u + DC_{wa} \frac{\partial x}{\partial z}$$

$$C_{wa} = C_a + C_w \quad x = \frac{C_a}{C_{wa}} \text{ — мольная доля несорбируемого компонента,}$$

$u(z, t)$ — конвективная скорость газовой смеси.

Коэффициент взаимной диффузии для бинарной газовой смеси воздух-вода можно вычислить по эмпирической формуле [Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки. Массопередача. М.: Химия. 1982. 696 с.]

$$D = \frac{292}{P_w(t) + P_a(t)},$$

Коэффициент взаимной диффузии для бинарной газовой смеси водород-вода можно вычислить по эмпирической формуле

$$D = \frac{1136}{P_w(t) + P_{H_2}(t)}, \quad \text{где } P_i \text{ - давление в миллибарах.}$$

Характерные значения коэффициента диффузии D лежат в интервале $10 \div 30 \text{ см}^2/\text{с}$

В начальный момент состав газовой фазы известен из условий эксперимента, граничные условия к уравнениям (2.8) – равенство массовых потоков пара на поверхности зерна и равенство нулю потока несорбированного компонента на поверхности зерна:

$$D_w \frac{\partial C_w}{\partial r} = J_w \quad (2.9)$$

$$J_a = 0$$

Считается, что в объеме установки вне диффузионного слоя имеет место идеальное перемешивание и

$$C_w(L, t) = \frac{P_w(t)}{RT_0} \quad C_a(L, t) = \frac{P_a(t)}{RT_0}$$

д) **Уравнение состояния газовой фазы.** Локальные значения температуры и парциального давления пара внутри зерна связаны уравнением состояния идеального газа.

$$P(r, t) = RT(r, t)C_w(r, t) \quad (2.10)$$

е) **Принцип локального адсорбционного равновесия.** Полагаем, что внутри зерна существует локальное адсорбционное

равновесие, поэтому величина адсорбции в каждой точке зерна $N(r, t)$ зависит от температуры и парциального давления пара в этой точке. Имеющиеся экспериментальные данные по адсорбционному равновесию, полученные в институте катализа СО РАН Аристовым Ю.И., обобщены в виде универсальной функции адсорбции, представляющей зависимость адсорбции от потенциала Поляни $N(F)$.

В разделе 2.6 на основе совместного рассмотрения процессов диффузии и теплопереноса, когда адсорбция инициировалась быстрым возмущением температуры зерна, проведено математическое моделирование процесса адсорбции воды на отдельном зерне адсорбента, используя разработанную в разделе 2.5 модель. Экспериментальные данные представляют собой зависимости давления водяного пара от времени. Обработка экспериментальных зависимостей показала, что наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных данных достигнуто при значениях коэффициента диффузии воды в зерне адсорбента $3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ и эффективного коэффициента теплообмена между зерном и газовой фазой $60 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \text{ с К})$.

Показано, что полученный из обработки экспериментальных данных коэффициент диффузии согласуется с теоретическим коэффициентом кнудсеновской диффузии в порах диаметром 15 нм, что соответствует максимуму на кривой распределения пор исследуемого сорбента по размерам, при длине свободного пробега, рассчитанной при температуре и давлении в эксперименте.

Показано также, что различие в макроскопической скорости процессов адсорбции и десорбции в одном и том же интервале температур объясняется выпуклостью или вогнутостью на изобаре адсорбции на рассматриваемом интервале. Таким образом, продемонстрировано влияние формы равновесной кривой свойств на динамику рассматриваемых процессов.

В разделе 2.7 на основе совместного рассмотрения процессов диффузии и теплопереноса, когда адсорбция инициировалась быстрым возмущением давления пара в системе, проведено математическое моделирование процесса адсорбции воды на отдельном зерне адсорбента. Обработка экспериментальных данных по кинетике сорбции показала, что наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных данных достигнуто при значениях коэффициента диффузии $6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ и эффективного коэффициента теплообмена $60 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \text{ с К})$.

Рассчитаны распределения профилей влажности и температуры по радиусу частиц для различных моментов времени. Показана связь формы профиля влажности с формой универсальной функции адсорбции.

В разделе 2.8 на основе экспериментальных данных по адсорбции воды в присутствии несорбирующегося компонента определены коэффициент кнудсеновской диффузии воды в зерне адсорбента, коэффициент теплообмена между зерном и газовой фазой и характерный внешнедиффузионный масштаб при различных парциальных давлениях несорбирующегося компонента.

Результаты моделирования показали, что в системе формируется динамическая структура с повышенной концентрацией неадсорбирующегося компонента у внешней поверхности зерна (рис.2.1), что приводит к снижению парциального давления воды вблизи зерна (рис.2.2) и снижению скорости адсорбции. Накопление несорбирующегося компонента вблизи поверхности адсорбента обусловлено возникающим вследствие процесса адсорбции конвективным потоком в газовой фазе, направленным к поверхности адсорбента (рис. 2.3). При этом масса воздуха в газовой фазе остается постоянной, в то время как масса воды в газовой фазе монотонно убывает.

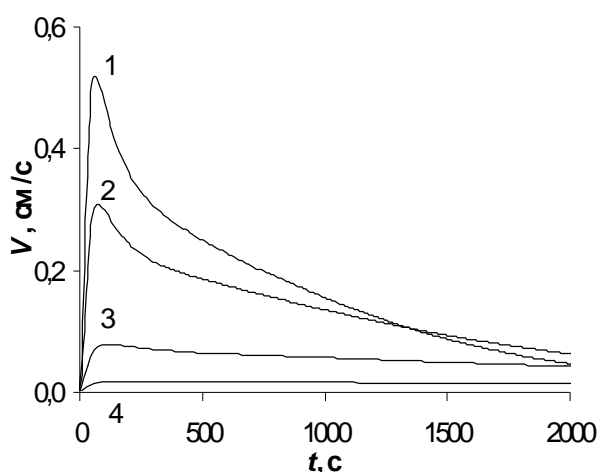
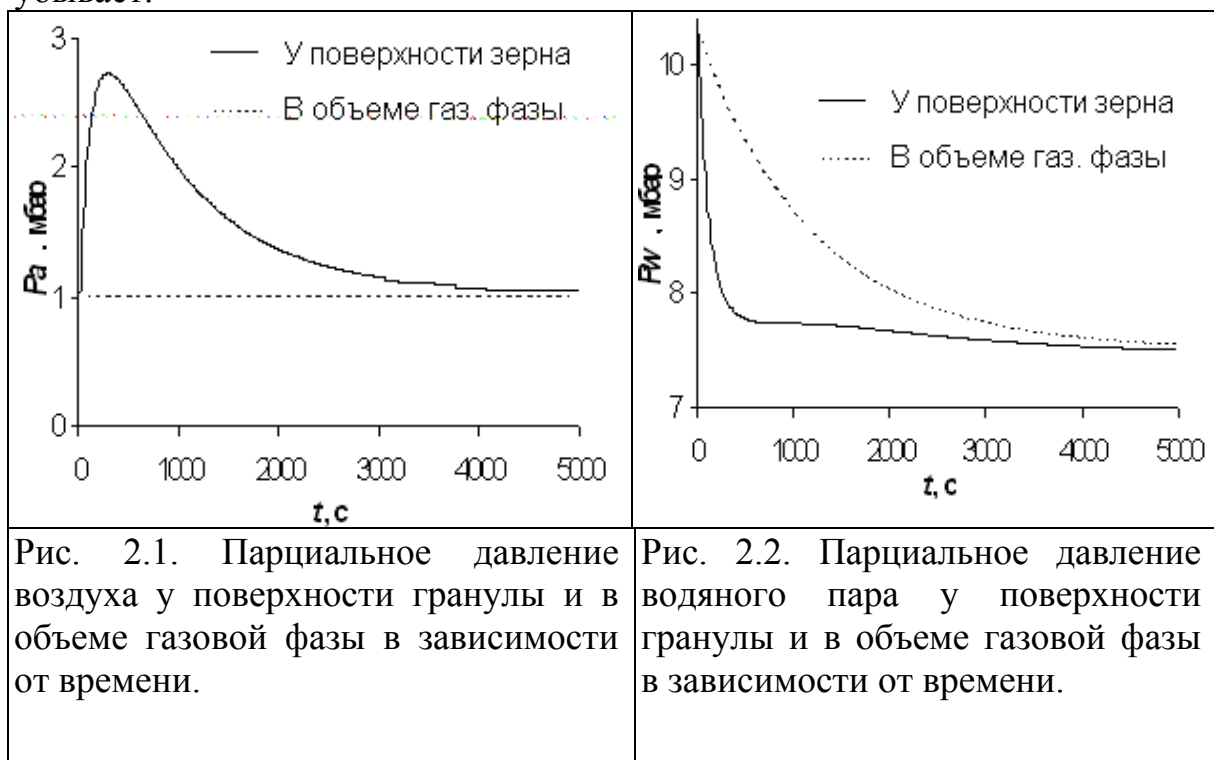


Рис. 2.3. Зависимость скорости конвективного потока газа у поверхности гранулы от времени в присутствии воздуха: 1 — 0.37; 2 — 1; 3 — 4.8; 4 — 14.3 мбар.

Показано, что в зависимости от отношения парциальных давлений несорбирующегося компонента и пара (P_a/P_w) в системе коэффициент теплообмена α между фазами существенно меняется (рис. 2.4). Это изменение зависит от равновесных адсорбционных свойств сорбента.

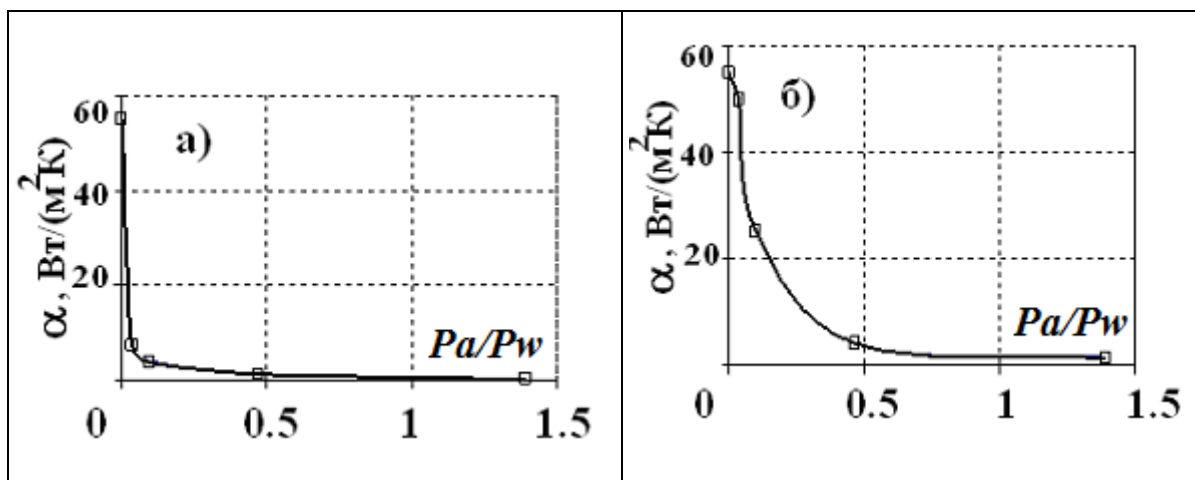


Рис. 2.4. Зависимость эффективного коэффициента теплообмена α от парциального давления P_a несорбирующегося компонента: а) – воздух, б) – водород.

Выполненные исследования позволили провести математическое моделирование работы адсорбционно-десорбционных циклов различных холодильных устройств.

В разделе 2.9 проведено математическое моделирование адсорбционно-десорбционного холодильного цикла в реальных климатических условиях с использованием солнечной радиации на стадии десорбции.

В основу модели положены следующие предположения и уравнения: а) Слой адсорбента расположен под солнечным коллектором вплотную к металлической пластине коллектора; б) уравнение теплопроводности с учетом процессов сорбции; в) квазистационарность процесса передачи теплоты на границе слой-металл; г) пренебрежение потоком тепла к газовой фазе на противоположной от коллектора границе слоя; д) уравнение массопереноса из газовой фазы в адсорбент (модель линейной движущей силы); е) уравнение баланса массы в газовой фазе; ж) условие сохранения массы воды в слое (пренебрегая массой пара в промежутках между зернами адсорбента); з) Уравнение баланса энергии для коллектора (металлической пластины); и) дополнительные предположения, обусловленные особенностями функционирования системы: давление на стадии адсорбции всегда равно давлению в испарителе $P_w = P_s(T_e)$, давление на стадии десорбции всегда равно давлению в конденсаторе $P_w = P_s(T_c)$.

Температура в конденсаторе T_c равна температуре окружающей среды $T_a(t)$.

В разделе 2.10 проведено математическое моделирование адсорбционной холодильной установки с использованием жидкого теплоносителя на стадии регенерации адсорбента и развитой поверхностью теплообмена. Собственно адсорбер представляет собой оребренную цилиндрическую трубку, на внешней поверхности которой между теплопроводящими ребрами находится слой адсорбента. Внутри трубы течет жидкий теплоноситель.

Математическая модель учитывает теплопередачу от жидкого теплоносителя к внутренней поверхности металлической трубы, от внешней поверхности трубы и ребер к первому слою сорбента (термическое сопротивление, связанное с неоднородностью упаковки слоя в пристеночной зоне), теплопроводность внутри слоя, явления переконденсации пара воды как внутри отдельной ячейки, так и между элементарными ячейками.

Определены оптимальные геометрические размеры ячеек, при которых термодинамическая эффективность максимальна. Изучены зависимости эффективности от температур конденсатора и нагревателя ($T_{исп} = 10^0\text{C}$). Указано на глубокую связь этих оптимальных макрокинетических параметров и равновесных адсорбционных свойств сорбента.

В разделе 2.11 В главе 3 работы показано, что детальный анализ производства энтропии в различных элементах действующих установок позволяет радикально улучшить современные способы переработки природного газа.

В данной главе эта методология применяется для проведения термодинамического анализа адсорбционной холодильной установки с замкнутыми контурами по рабочему веществу и жидкому вспомогательному теплоносителю применительно к адсорбционной паре вода – импрегнированный в поры силикагеля CaCl_2 . Термодинамическая эффективность адсорбционных холодильных циклов пока существенно ниже теоретически достижимой. Для выявления причин недостаточной эффективности адсорбционных циклов необходимо исследовать производство энтропии в различных элементах установки и выявить основные источники генерации энтропии. Такое исследование позволяет находить технические решения, ведущие к повышению термодинамической эффективности.

На полученных периодических решениях системы уравнений баланса энергии для теплоносителя и слоя сорбента определены термодинамически наиболее эффективные режимы работы холодильной установки в зависимости от управляющих параметров. Рассчитано производство энтропии в различных модулях установки и выявлены основные источники генерации энтропии. Выполненный

термодинамический анализ показал, что основной вклад в производство энтропии дают стадии нагрева циркулирующего теплоносителя внешним источником и охлаждения его атмосферным воздухом.

Это позволило предложить усовершенствованную схему адсорбционного холодильного цикла с включением на входе и выходе из адсорберов регенеративных теплообменников. Сопоставление такой адсорбционной системы с регенеративным теплообменом химически инертных зерен показало близость параметров их термодинамической эффективности. Это обусловлено учетом только температурной неравновесности в адсорбционной системе. Поэтому во второй главе много места уделено макрокинетической модели совместного тепло- и массопереноса при адсорбции/десорбции паров воды.

Глава 3. Термодинамические циклы конверсии метана

Для химических процессов источник энтропии связан с движущей силой реакции соотношением Де Донде :

$$\sigma_s = \frac{A}{T} \nu,$$

где σ_s - производство энтропии в единичном объеме за единицу времени; $A = -\sum \nu_i \mu_i$ - химическое сродство (движущая сила химической реакции); ν – скорость реакции. Тогда производство энтропии в расчете на моль образовавшегося продукта химической реакции равно $\sigma_s / \nu = \frac{A}{T}$. Отсюда следует, что максимальная работа

химического процесса достигается, если в каждый момент движущая сила химической реакции стремится к нулю, т.е. процесс проходит по равновесной траектории.

В диссертационной работе исследуется способ управления химическим сродством вдоль пути реакции, основанный на одновременном управлении температурой и давлением реакционной смеси посредством сочетания (непрерывного или ступенчатого) химической реакции с расширением и сжатием реакционной смеси. Такой подход основан на приближении химического процесса к идеальной адиабатно-изоэнтروпной либо адиабатно-изотермической траектории.

Теоретический анализ указанных траекторий дает точные ориентиры для разработки возможных технических вариантов либо ступенчатого приближения к идеальной траектории, либо синхронизации скоростей каталитического и механического процессов в одном аппарате – турбине (компрессоре) с каталитическим покрытием рабочих поверхностей машины. В условиях ограничений

по температуре сверху – из-за потери устойчивости конструкционных материалов или снизу – из-за снижения каталитической активности, оптимальной становится более сложная траектория механо-каталитического процесса, состоящая из участков адиабаты-изотермы и адиабаты-изоэнтропы.

Рассмотрены промышленные способы конверсии природного газа.

Энергосберегающие термодинамические циклы процессов конверсии углеводородного сырья рассматриваются в данной работе применительно к паровой (3.5-3.6) :



и углекислотной (3.7-3.8) конверсии:



Раздел 3.2 посвящен теоретическому анализу идеальных адиабатно-изоэнтропных траекторий для процессов паровой и углекислотной конверсии метана.

Изменение состава реакционной смеси в ходе *паровой конверсии метана* можно представить как результат параллельного протекания двух независимых реакций (3.5) и (3.6).

Соответственно текущий состав смеси характеризуется значениями двух безразмерных переменных

$$\xi \equiv \frac{n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{CH}_4}^0} ; \quad \chi \equiv \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CH}_4}^0} ,$$

где n_B – число молей компонента В в индивидуальном объеме конвертируемой смеси; n_B^0 – число молей компонента В в исходной смеси. Переменная ξ показывает суммарную степень конверсии CH_4 в CO и CO_2 ; переменная χ характеризует относительное количество метана, окисленного до CO_2 ; очевидно, $\chi < \xi < 1$. Суммарное число молей H_2 и CO , образовавшееся из 1 моля метана, равно, очевидно, 4ξ ; из них число молей H_2 составит $n_{\text{H}_2} / n_{\text{CH}_4}^0 = 3\xi + \chi$. Исходный состав смеси удобно характеризовать соотношением пар : метан $\beta \equiv n_{\text{H}_2\text{O}}^0 / n_{\text{CH}_4}^0$.

В рассматриваемой системе условия, определяющие адиабатно-изоэнтропную траекторию процесса, примут вид

$$A_1(P, T, \xi, \chi) = 0 ; A_2(P, T, \xi, \chi) = 0 ; S(P, T, \xi, \chi) = \text{const} , \quad (3.9)$$

где A_1 и A_2 – химическое сродство реакций (3.5) и (3.6) соответственно,

или, подробнее:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{p,1}(T) = P^2 \frac{x_{CO} x_{H_2}^3}{x_{CH_4} x_{H_2O}}, \quad \text{где } \ln(K_{p,1}) = \frac{-\Delta_1 G^0(T)}{RT} \\ K_{p,2}(T) = \frac{x_{CO_2} x_{H_2}}{x_{H_2O} x_{CO}}, \quad \text{где } \ln(K_{p,2}) = \frac{-\Delta_2 G^0(T)}{RT} \\ \sum_i n_i S(T, P, n_i) = \sum_j n_j S(T_*, P_*, n_j^*) \end{array} \right.$$

где $\langle n_j^* \rangle$ - равновесный состав при T_*, P_* , $\Delta_1 G^0(T)$, $\Delta_2 G^0(T)$ - стандартные энергии Гиббса реакций (3.5) и (3.6), x_i - мольная доля компонента.

Термодинамические условия (3.9) оставляют при заданном начальном (равновесном) состоянии системы единственную степень свободы в изменении состояния системы. Решение совокупности уравнений (3.9) изображается кривой в пространстве переменных P - T - ξ - χ , которую можно представить в параметризованной, например, относительно переменной ξ , форме. Тогда искомая траектория задается тремя уравнениями

$$P = P(\xi); \quad T = T(\xi) \quad \text{и} \quad \chi = \chi(\xi). \quad (3.10)$$

На рис. 3.1 представлен характерный вид зависимостей $P(\xi)$ (в логарифмической шкале) и $T(\xi)$ для конкретного начального равновесного состояния исследуемой системы, которое определяется заданием исходного состава смеси $\beta=11$ и начальных значений $P_*=7$ бар, $T_*=773$ К (при этом $\xi_*=0,511$).

При расчете текущих значений энтропии смеси и химического сродства реакций (3.5) и (3.6) система рассматривалась как смесь идеальных газов. Температурные зависимости термодинамических переменных вычисляли из аппроксимационных формул для приведенных энергий Гиббса и стандартных энтальпий образования веществ, взятых из книги «Справочник азотчика, М.: Химия, 1986».

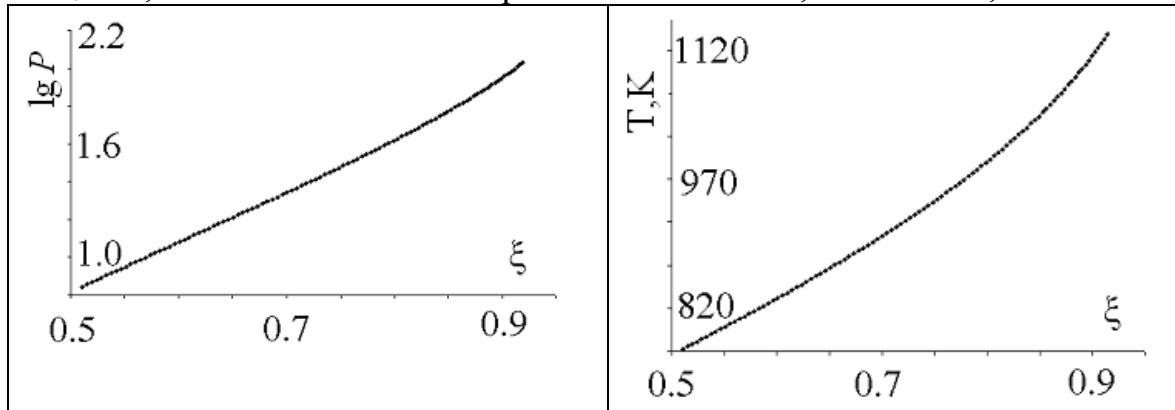


Рис. 3.1. Параметризованное представление адиабаты-изоэнтропы относительно степени конверсии метана ξ ($\beta=11$).

На Рис. 3.2(а) и 3.2(б) изображены серии адиабат-изоэнтроп, соответствующие малому ($\beta=2$) и значительному ($\beta=11$) избытку пара в системе, в ином параметрическом представлении – относительно давления.

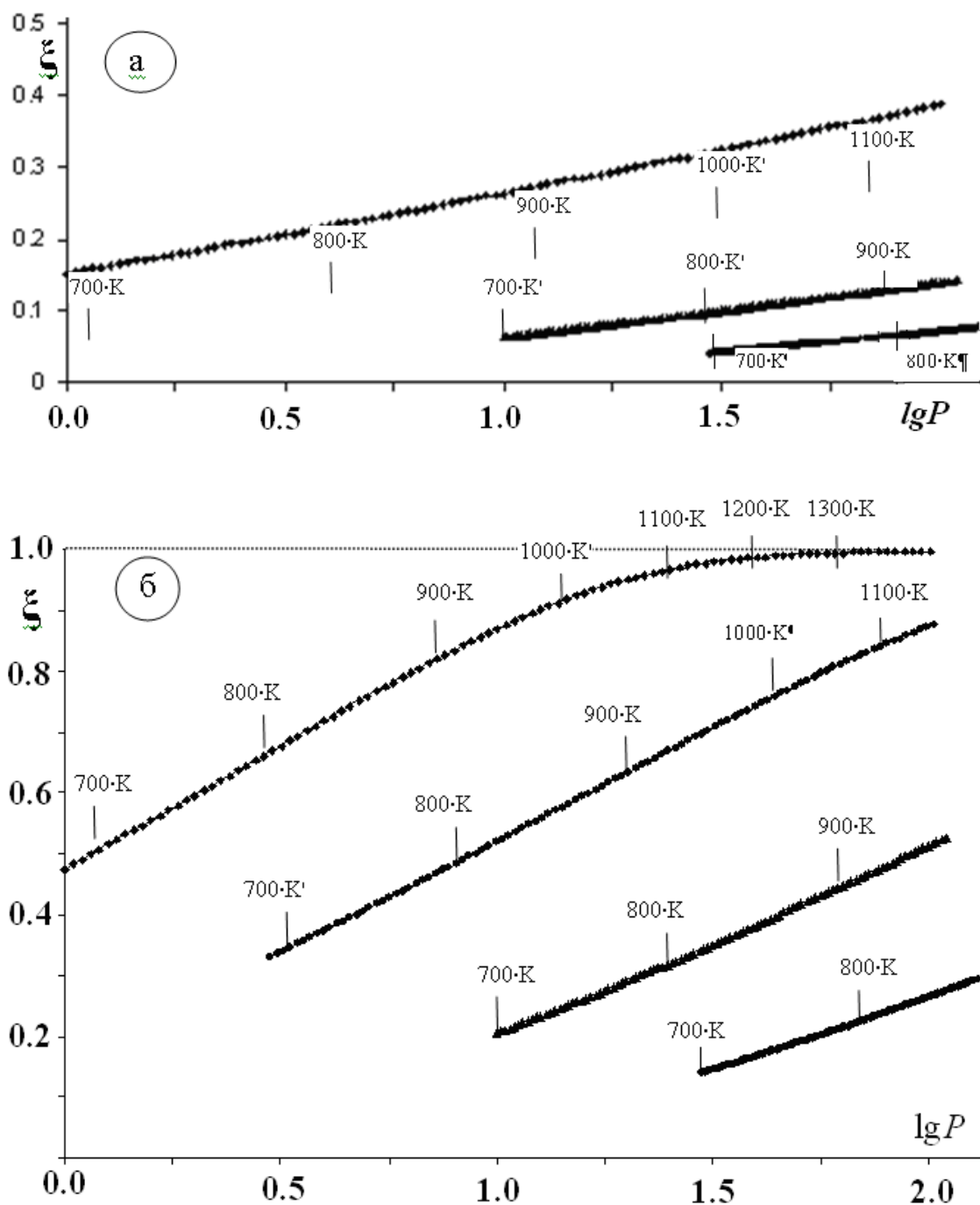


Рис. 3.2. Участки адиабат-изоэнтроп процесса паровой конверсии метана в заданном интервале изменения температуры $670 \text{ K} < T < 1400 \text{ K}$ и давления $1 \text{ бар} < P < 130 \text{ бар}$: а) $\beta=2$; б) $\beta=11$.

Участки адиабат-изоэнтроп рассчитаны для реалистичных интервалов изменения управляющих параметров P и T ($P < 100 \text{ ат}$, $T < 1400 \text{ K}$); наличие нижней границы исследованной температурной

области обусловлено падением активности стандартных катализаторов реакции конверсии с понижением температуры.

Общий вывод, вытекающий из представленных результатов, состоит в том, что для проведения процесса конверсии в адиабатно-изоэнтропном режиме требуется постепенное сжатие смеси, сопровождаемое повышением температуры. Полученные результаты были использованы при синтезе технологической схемы паровой конверсии метана без печи первичного риформинга.

Адиабатно-изоэнтропный химический процесс можно рассматривать как предельный по отношению к ступенчатому процессу, состоящему из чередующихся стадий адиабатного сжатия смеси реагентов (без контакта с катализатором, т.е. с заторможенными химическими реакциями) и химического превращения смеси в изобарном режиме в адиабатическом реакторе. Чтобы продемонстрировать это, введены следующие упрощающие предположения: 1) пренебрегается диссипацией механической энергии при компрессии смеси; 2) принимается, что состав реагирующей смеси на выходе каждого из реакторов близок к равновесному. Тогда источником производства энтропии в системе будут неравновесные условия протекания химической реакции в ходе изменения состава смеси от некоторого исходного на входе в реактор до равновесного на выходе. Очевидно, что с увеличением числа ступеней в каскаде компрессоров и реакторов интервал изменения химического состава смеси в каждом отдельном реакторе сужается, и режим прохождения реакции становится квазиравновесным. Однако число ступеней при этом увеличивается, и, следовательно, увеличивается число членов в сумме, которая описывает общее производство энтропии в системе. В работе показано, что суммарное производство энтропии в системе будет уменьшаться при увеличении числа каскадов.

Рис. 3.3 иллюстрирует соответствующий предельный переход к адиабатно-изоэнтропной траектории процесса для случая $\beta=11$. Ступенчатые траектории рассчитывали для одного и того же начального состояния системы и заданного интервала изменения степени конверсии метана.

Пунктирные линии для реакторов на рис. 3.3 проведены условно, поскольку рассчитывали только параметры смеси на входе и выходе реактора. Следует отметить расположение точек, отвечающих составу смеси на выходе реакторов, ниже адиабаты-изоэнтропы, что соответствует направлению увеличения энтропии системы.

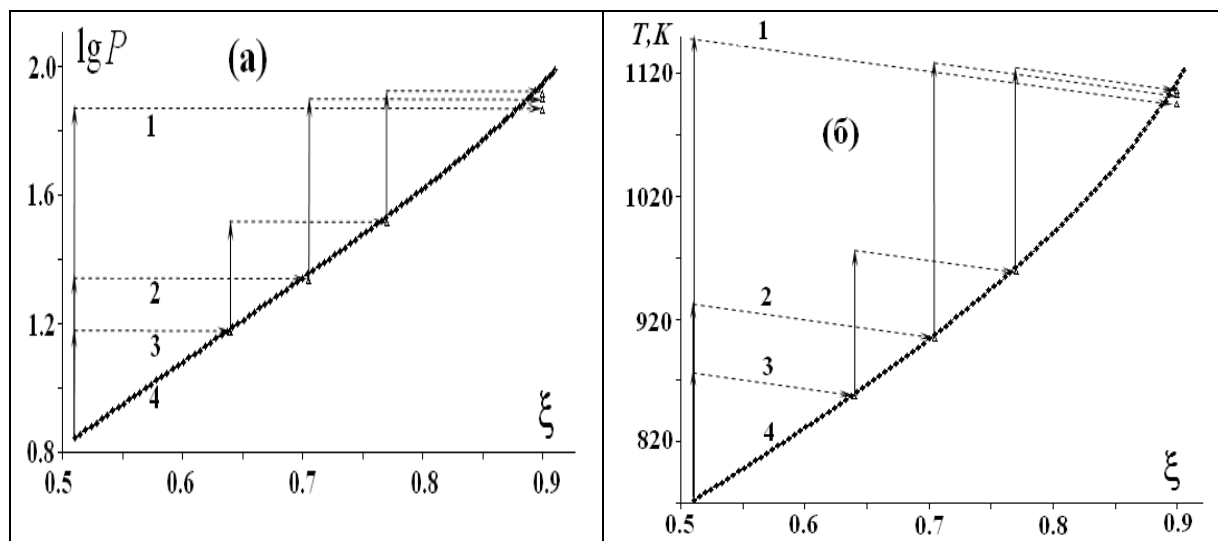


Рис. 3.3. Изменения давления (а) и температуры (б) в одноступенчатом (1), двухступенчатом (2) и трехступенчатом (3) процессе конверсии метана ($\beta=11$); 4 – предельная адиабатно-изоэнтропная траектория. Сплошные прямые – стадии адиабатного сжатия; пунктирные прямые – стадии химического превращения в адиабатическом реакторе.

Результаты расчетов (Рис. 3.4) характеризуют быстрое приближение термодинамических показателей ступенчатого процесса к адиабатно-изоэнтропному по мере увеличения числа ступеней каскада.

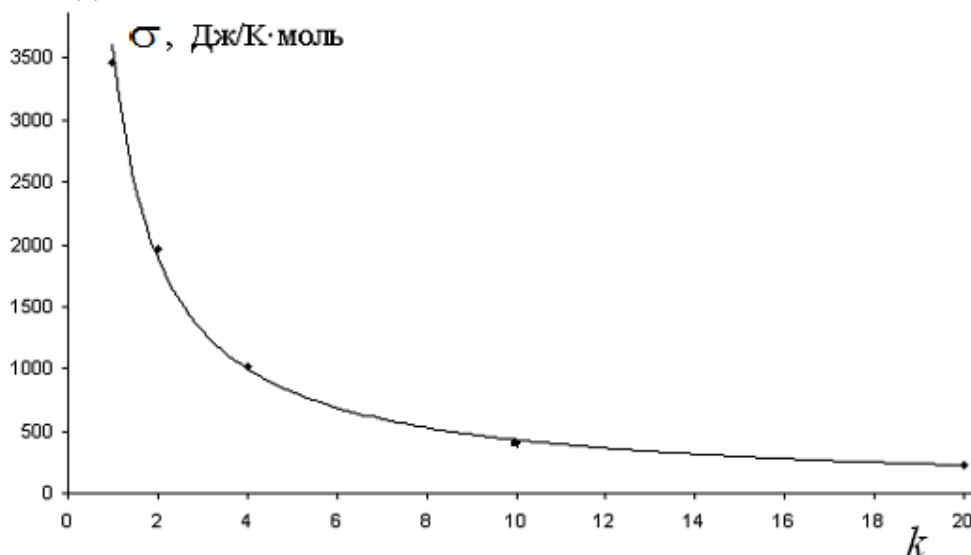


Рис. 3.4. Производство энтропии в расчете на 1 моль CH_4 в ступенчатом процессе в зависимости от числа ступеней k (фиксированные параметры системы указаны на рис. 3.1).

Наряду с паровой конверсией в работе рассмотрена и *углекислотная конверсия метана*. В целом поведение адиабатно-изоэнтропного процесса углекислотной конверсии аналогично паровой конверсии.

В разделе 3.3 представлена схема интегрирования каталитической конверсии природного газа с отбором эксергии от транзитного потока водяного пара: в систему вводится пар средней температуры и выводится пар низкой температуры.

Синтез схемы конверсии строится на использовании принципа сопряжения адиабатного сжатия парогазовой смеси с эндотермической реакцией и адиабатного расширения смеси с экзотермической реакцией. При этом работа адиабатного сжатия компенсируется внутри системы за счет работы расширения на “нисходящей” (по температуре и давлению) ветви технологической цепочки (после реактора D). Важной особенностью схемы является снижение высоты температурного “перевала” (т.е. достигаемого максимума температуры) в траектории процесса конверсии в результате применения значительно более высокого соотношения пар: метан по сравнению с традиционным. Схема включает в себя вместо традиционной трубчатой печи два адиабатических реактора первичного риформинга метана; реактор вторичного риформинга, в который подается кислород или обогащенный кислородом воздух; традиционные реакторы среднетемпературной и низкотемпературной конверсии монооксида углерода. Предполагается, что для риформинга метана и конверсии монооксида углерода применяются стандартные катализаторы. Новыми элементами схемы являются адиабатический компрессор и цепочка рекуперативных турбин. Включение в схему реактора вторичного риформинга обусловлено тем, что переход через температурный «перевал» процесса только за счет энергии адиабатного сжатия парогазовой смеси потребовал бы слишком высоких степеней сжатия, что привело бы к росту потерь механической эксергии из-за реального к.п.д. адиабатического компрессора. Таким образом, частично подвод энергии к конвертируемой смеси за счет реакции окисления под действием кислорода сохранен, но снижен по сравнению с традиционными схемами в несколько раз.

Отделение водорода в смеси с диоксидом углерода от водяного пара предполагается осуществлять в конденсаторе энергоустановки; дальнейшее разделение водорода и диоксида углерода - одним из традиционных методов.

В случае отбора из энергоустановки пара с достаточно высокими параметрами технологическая схема упрощается: отпадает необходимость в теплообменнике H и в первой турбине E (поскольку мощность компрессора B снижается).

При расчете схемы принят ряд допущений, обычно используемых на стадии предварительного теоретического анализа энерготехнологических схем. Расчет параметров парогазовой смеси на выходе из реакторов основывался на условиях сохранения энтальпии, постоянства давления и приближения химического состава смеси к

равновесному. При этом на диапазоны изменения температуры в реакторах G и J накладывались ограничения, соответствующие условиям промышленной эксплуатации катализаторов: $773\text{ K} < T < 823\text{ K}$ (среднетемпературная конверсия CO) и $463\text{ K} < T < 553\text{ K}$ (низкотемпературная конверсия CO). В силу применения большого избытка пара, в системе достигается высокая конечная степень конверсии метана в диоксид углерода (т.е. низкое остаточное содержание как CH_4 , так и CO). При расчете противоточных теплообменников F и H на основе баланса энтальпии учитывалось, что теплоемкость нагреваемой парогазовой смеси ниже теплоемкости охлаждаемой смеси (в силу изменения химического состава), и поэтому минимальный перепад температуры между потоками устанавливается на выходе нагреваемого потока. Этот перепад принимался равным $20 \div 40\text{ K}$. При расчете температуры парогазовой смеси на выходе адиабатного компрессора и турбины, с учетом использования малых степеней сжатия газа, адиабатный к.п.д. компрессора (отношение изменения энтальпии газа в изоэнтропном процессе к действительному изменению энтальпии при заданной степени сжатия) принят равным 85 %, а адиабатный к.п.д. турбины (обратное отношение энтальпий) – равным 91%.

В расчетную схему вводилось условие компенсации затрачиваемой работы компрессора работой рекуперативных турбин (отсутствие потребления электроэнергии извне). Относительно смешения метана с водяным паром предполагалось, что температура поступающего метана соответствует температуре окружающей среды, а давление равно давлению пара. Результаты получены совместным решением двенадцати (от A до L блоков на рис. 3.5) систем уравнений баланса массы, энтальпии и энтропии для каждого блока с перечисленными ограничениями по температуре и давлению в блоках конверсии монооксида углерода и теплообмена.

В таблицах приведены основные параметры и характеристики двух рассчитанных вариантов предлагаемой схемы применительно к использованию пара с разными уровнями запаса эксергии. Чем выше параметры потребляемого пара, тем ниже тот поток кислорода, который необходимо подавать на последнюю ступень риформинга (соответственно ниже потребление метана как топлива) и тем ниже требуемый избыток пара по отношению к метану. Отдаваемый пар имеет кондиции, соответствующие его возможному использованию в системе горячего водоснабжения.

Совокупность расчетных показателей характеризует высокую потенциальную эффективность процесса в сравнении с традиционной схемой.

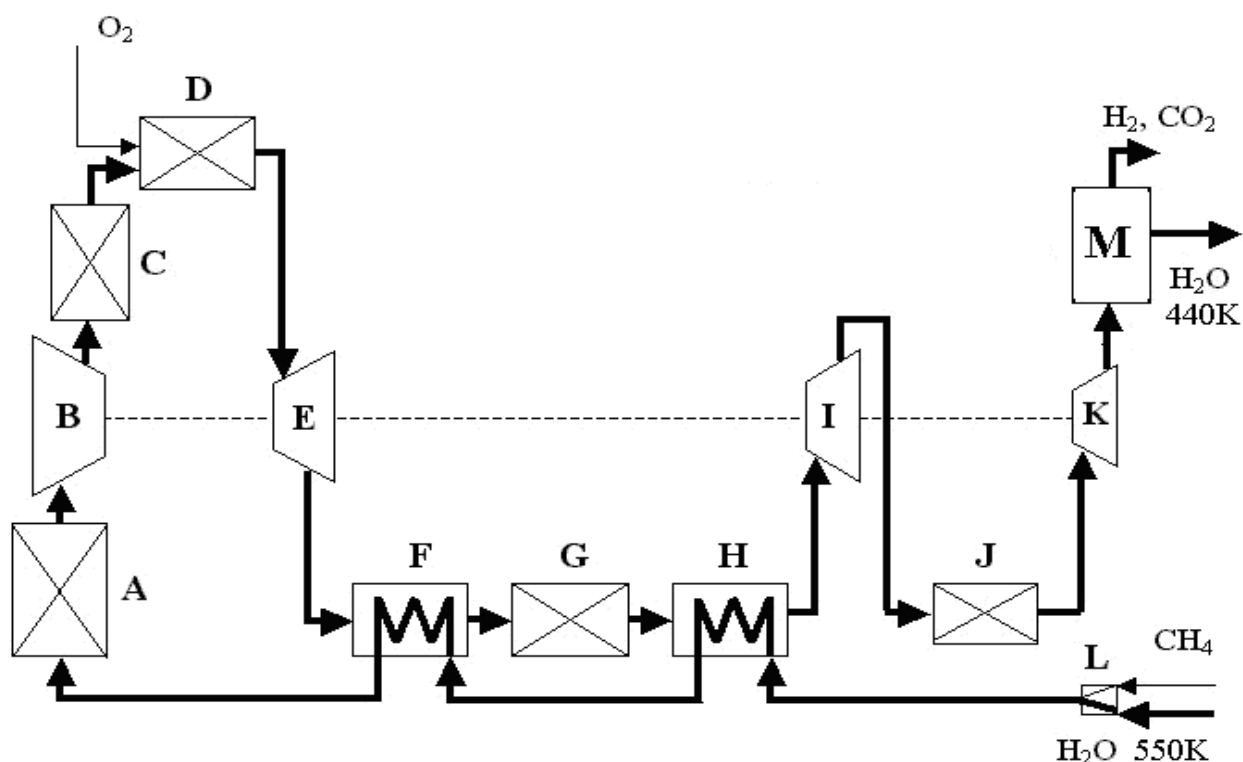


Рис. 3.5. Схема паровой конверсии метана с отбором эксергии от транзитного потока пара: А и С – адиабатические реакторы первичного риформинга метана; D – реактор вторичного риформинга; G – реактор среднетемпературной конверсии монооксида углерода; J – реактор низкотемпературной конверсии монооксида углерода; В – адиабатический компрессор; E, I и К – рекуперативные турбины; F и Н – теплообменники; L – смешение потоков пара и метана, М – конденсатор.

Таблица 3.1. Основные параметры рассчитанных вариантов схемы конверсии метана

Варианты	1	2	Варианты	1	2
Параметры пара на входе: P, бар; T, K	6,9; 553	12; 785	Параметры продуктового потока:	2,9; 438	2,4; 451
Отношение пар: метан	11	8	Степень конверсии	99,6	99,1
Отношение кислород: метан (объемн.)	0,26	0,15	Суммарные потери эксергии на 1 моль H ₂ , кДж/моль	20,9	17,1
Параметры на выходе реактора D: P, бар; T, K	23; 1134	50; 1242	Выход H ₂ на 1 моль CH ₄ , моль/моль	3,47	3,67

Таблица 3.2. Потери эксергии в расчете на 1 моль расходуемого метана в отдельных модулях для двух вариантов схемы (см. табл. 3.1), кДж/моль

Вариант	Модули											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	12,8	6,0	1,7	29,1	1,7	1,3	0,4	4,0	4,4	0,6	1,0	9,3
2	15,3	5,5	1,7	14,9	–	3,3	0,7	–	9,3	1,0	0,6	10,4

В разделе 3.4 рассмотрен вопрос о предельной эффективности термодинамических циклов для энергоустановок с турбомашинами, осуществляющих последовательное преобразование химической энергии топлива в механическую и затем электрическую форму энергии.

В современных камерах сгорания турбомашин окисление топлива происходит приблизительно в изобарном режиме, сменяясь близким к адиабатическому расширением продуктов реакции. Отличие предлагаемого гипотетического газотурбинного цикла от существующих состоит в идее синхронизации скорости химических превращений со скоростью отбора механической работы в адиабатическом процессе изотермического расширения.

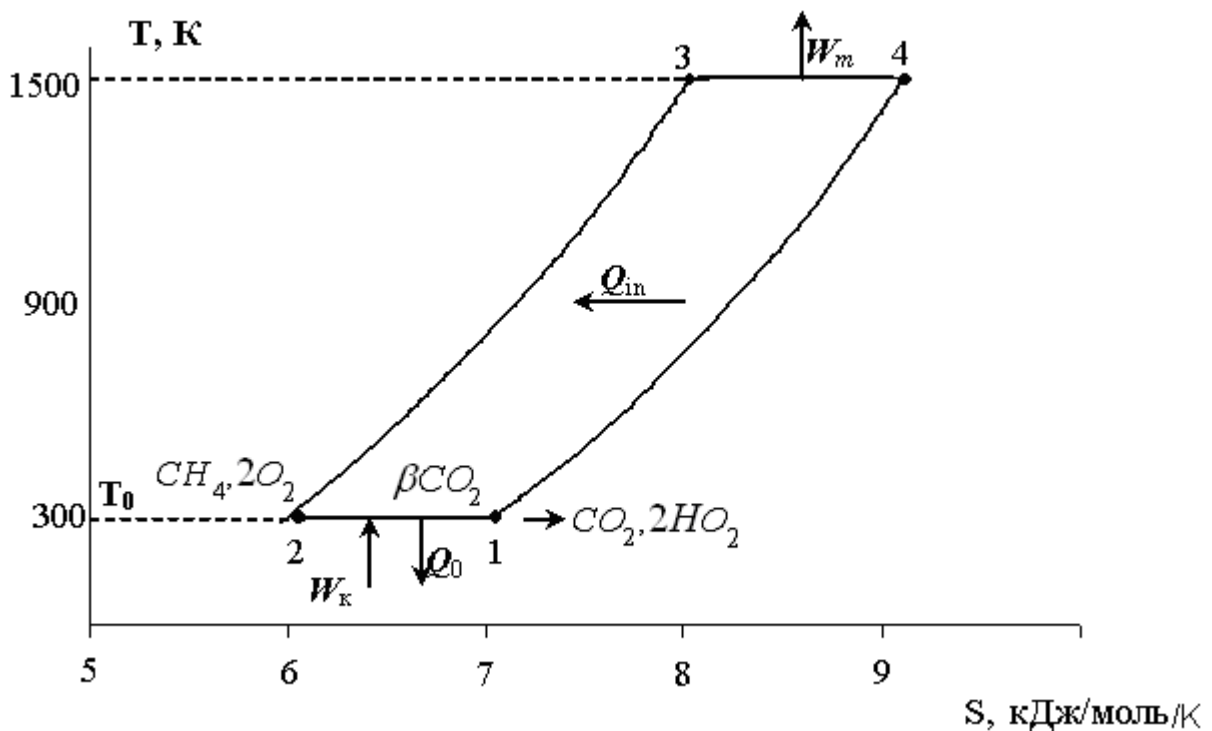


Рис.3.6. Цикл кислородного окисления метана.

T - S диаграмма цикла изображена на Рис. 3.6 Рабочим веществом цикла служит углекислый газ. На стадии 1-2 производится изотермическое сжатие β молей CO_2 при температуре окружающей среды T_0 ; в точке 2 в систему вводится 1 моль CH_4 ; стадия 2-3 есть изобарическое нагревание как потока смеси CO_2 и CH_4 , так и потока кислорода, подаваемого в количестве 2 молей; в точке 3 происходит смешение этих потоков; стадия 3-4 есть каталитическое адиабатно-изотермическое окисление метана при максимальной температуре цикла T , протекающее по реакции



вплоть до полного завершения процесса окисления; стадия 4-1 есть изобарическое охлаждение смеси CO_2 и H_2O ; в точке 1 завершается конденсация паров воды и из системы выводятся 2 моля конденсата и 1 моль CO_2 . Предполагается, что количество циркулирующего CO_2 значительно превышает количество топлива и окислителя, $\beta \gg 1$.

Считается, что в исследуемом интервале температур и давлений рабочее вещество проявляет свойства идеального газа, и в системе осуществляется полная рекуперация теплоты (внутрисистемный перенос теплоты), в результате чего нагрев газов на стадии 2-3 происходит за счет охлаждения газа на стадии 4-1. Диссипация механической энергии отсутствует.

В сделанных предположениях степень повышения давления на участке 1-2 соответствует степени его снижения на стадии 3-4: $p_2/p_1 = p_3/p_4$. Работа сжатия газа равна

$$W_k = (\beta + 3)RT_0 \ln \frac{p_2}{p_1}$$

причем эта работа сопровождается передачей эквивалентного количества теплоты окружающей среде, $W_k = Q_0$. Эксергетическая ценность отдаваемой теплоты нулевая.

На стадии адиабатно-изотермического окисления топлива работа турбомшины равна энтальпии реакции (A),

$$W_m = -\Delta_r H.$$

Степень расширения газа в адиабатной-изотермической реакции определяется как

$$\ln \frac{p_3}{p_4} = \frac{(-\Delta_r H)}{(\beta + 3)RT}.$$

Суммарная работа цикла

$$W = W_m - W_k = (-\Delta_r H) \left(1 - \frac{T_0}{T} \right).$$

Отсюда термический к.п.д. цикла равен

$$\eta_T = \frac{W}{(-\Delta_r H)} = \left(1 - \frac{T_0}{T} \right).$$

К.п.д. цикла в 1.5 раза превосходит лучшие показатели действующих энергоустановок.

Подробно обсуждается степень гипотетичности каждого из сделанных допущений. Диссипация механической энергии при сжатии и расширении газов учитывается вводом реальных к.п.д. турбомашин.

В разделе 3.5 делается предположение о том, что в процессе окисления метана можно существенно снизить генерацию энтропии путем включения в цикл промежуточной углекислотной конверсии топлива. Получена адиабата-изотерма процесса углекислотной конверсии метана.

В разделе 3.6 отталкиваясь от анализа цикла прямого окисления метана, рассмотрен цикл окисления продуктов углекислотной конверсии метана.

T - S диаграмма цикла с двухступенчатой конверсией представлена на рис. 3.7.

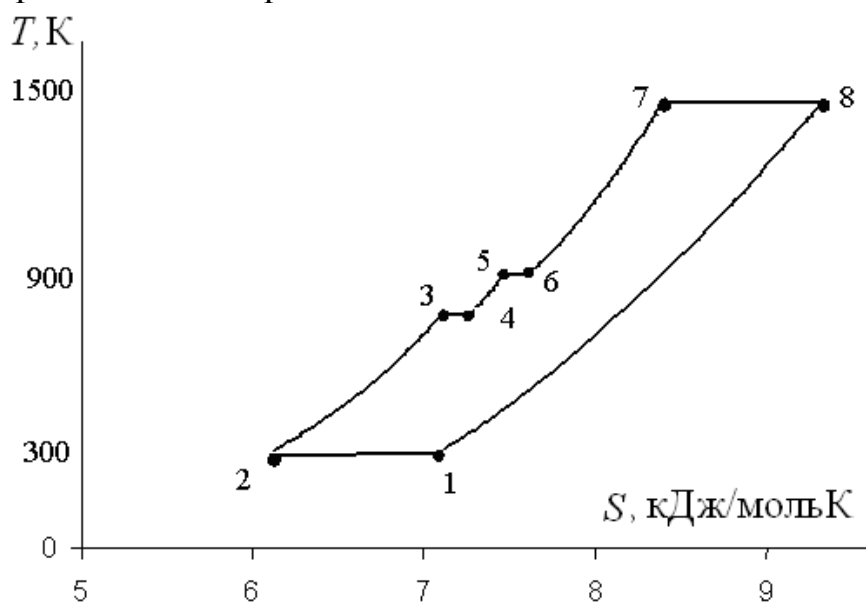


Рис. 3.7. Цикл кислородного окисления продуктов углекислотной конверсии метана.

Стадия 1-2, как и в предыдущем цикле, есть изотермическое сжатие углекислого газа при температуре окружающей среды; 2 – точка ввода метана; участки 2-3, 4-5 и 6-7 соответствуют нагреванию потока конвертируемой смеси, а также кислорода за счет утилизации теплоты горячего газа. 3-4 и 5-6 есть участки адиабатно-изотермической каталитической конверсии метана; 7 – точка смешения кислорода с конвертированной смесью; 7-8 – траектория адиабатно-изотермического окисления горючих компонентов; 8-1 – охлаждение газа, покидающего реактор-турбину; 1- точка конденсации водяного пара и вывода конденсата и CO_2 . Как и при построении цикла прямого окисления метана, предполагается

практически полная рекуперация теплоты в системе и не учитывается диссипация механической энергии.

Состав индивидуального объема смеси на входе в реактор-турбину характеризуется значениями переменных $n_{\text{CH}_4} = 1 - \xi$, $n_{\text{CO}_2} = \beta - \xi$, $n_{\text{CO}} = 2\xi + \chi$, $n_{\text{H}_2} = 2\xi - \chi$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = \chi$. Помимо конвертированной смеси, в реактор-турбину вводится стехиометрическое количество кислорода, необходимое для полного окисления смеси газов. Это количество не зависит от степени конверсии и равно $n_{\text{O}_2} = 2$. Поэтому начальное значение суммы молей $\sum_i n_i$ равно $3 + \beta + 2\xi$.

В системе параллельно протекают реакции окисления, описываемые уравнением (А), а также следующие реакции



При полном окислении горючих газов суммарный тепловой эффект реакции составит

$$\Delta_r H = (\Delta_r H)_A (1 - \xi) + (\Delta_r H)_D (2\xi + \chi) + (\Delta_r H)_E (2\xi - \chi), \text{ где } (\Delta_r H)_A, (\Delta_r H)_D \text{ и } (\Delta_r H)_E - \text{соответственно энтальпии реакций (А), (D) и (E).}$$

Основные результаты расчетов для фиксированной высшей температуры цикла 1500 К представлены в таблице. Там же указаны рассчитанные потери эксергии D_n на каждой из реакционных стадий цикла (n – индекс стадии).

Таблица 3.3. Расчетные данные для цикла с промежуточной конверсией метана с одним (схема 1) и двумя (схема 2) конвертерами. Индексы в таблице соответствуют точкам и стадиям цикла на Рис. 3.7.

	Схема 1				Схема 2		
β	30	30	40	40	30	30	40
T_3, K	773	1100	773	1100	773	773	773
T_5, K					1100	1000	1100
$p_3, \text{бар}$	10	10	10	10	10	10	10
$p_5, \text{бар}$					19.7	19.7	18.85
$p_7, \text{бар}$	19.7	27.8	18.85	21.9	36.1	38.0	27.1
$p_8 = p_1, \text{бар}$	2.08	2.09	3.17	2.96	2.60	2.77	3.55
p_7/p_8	9.45	13.3	5.94	7.40	13.85	13.74	7.65

ξ_4	0.431	0.936	0.532	0.936	0.431	0.431	0.532
ξ_6					0.9998	0.9962	0.9999
χ_4	0.677	1.661	0.848	1.71	0.677	0.677	0.848
χ_6					1.76	1.671	1.816
W_{12} , кДж	116.6	116.6	113.7	120.6	100.0	95.5	102.7
W_{34} , кДж	136.7	299	169.2	300	136.7	136.7	169.2
W_{56} , кДж					184.1	181.3	154.1
W_{78} , кДж	936	1095	967	1096	1114	1111	1116
W , кДж	83	677	684	675	693	697	690
ΔE , кДж	834	834	833	833	833	833	833
D_{34} , кДж	7.0	37.1	8.8	40.9	7.0	7.0	8.8
D_{56} , кДж					15.9	10.9	14.9
D_{78} , кДж	113.9	85.6	105.6	81.9	84.0	84.6	79.8
η_T	0.848	0.844	0.849	0.838	0.860	0.866	0.856

Полученные данные показывают, что предварительная двухступенчатая углекислотная конверсия метана при $\beta = 30 \div 40$ позволяет повысить к.п.д. предельного цикла до значения 0,86. Это происходит вследствие того, что внутрисистемное производство энтропии в предельном цикле кислородного окисления метана в каталитическом реакторе 3-4 на рис. 3.6 больше, чем сумма генераций энтропии в реакторах 3-4, 5-6, 7-8 цикла кислородного окисления продуктов углекислотной конверсии метана на рис. 3.7.

Глава 4. Одновременное повышение термодинамической эффективности процессов и компактности контактного устройства за счет оптимизации геометрических параметров аппарата, элементов контактного слоя и введения иерархических структур

Компактность, производительность процессов и потери механической энергии на прокачку флюида через аппарат находятся в противоречии друг к другу. Это противоречие будет только усиливаться по мере создания новых энергосберегающих термодинамических циклов.

В разделе 4.1 проведен анализ возможности размещения активного материала в диффузорной и конфузорной секциях контактного аппарата и за счет этого сокращения его габаритов. При этом ставились условия сохранения той же суммарной площади поверхности контакта, что и в аппарате обычной конструкции, а также сохранения минимального уровня потерь механической энергии. Выделенный на этом этапе работы показатель площади поверхности контакта важен как для процессов массо- и теплообмена, протекающих во внешнедиффузионном режиме, как и для гетерогенно-каталитических процессов, лимитирующей стадией которых является внешнедиффузионный массоперенос либо диффузия в приповерхностном слое пористых частиц катализатора. Полученные здесь результаты имеют прямое отношение не только к нестационарным процессам с переключением направления газового потока, но и к процессам в реакторах, протекающим в стационарном режиме.

Современные крупногабаритные аппараты химической технологии с катализаторным слоем для осуществления газофазных химических превращений отличаются высокой производительностью (до ~ 1000 т/сутки) и низким газодинамическим сопротивлением, которое составляет около 1% от рабочего давления ($\sim 10 \div 30$ ат).

Активный материал в аппаратах обычно размещают в виде цилиндрического слоя. Для достижения достаточной глубины протекания химических процессов необходима высокая суммарная площадь контакта между газовым потоком и катализатором, которая составляет $\sim 10^4 \div 10^6$ м², что предполагает применение достаточно диспергированного активного материала. Низкое сопротивление цилиндрического катализаторного слоя при больших расходах перерабатываемой газовой смеси обеспечивают за счет уменьшения высоты слоя и одновременного увеличения его диаметра. В связи с большой площадью поперечного сечения катализаторного слоя, с целью достижения достаточно однородного распределения скорости фильтрации по сечению слоя, в конструкции типового аппарата предусматриваются полые диффузорные и конфузорные секции с теми или иными приспособлениями в диффузорной секции для создания более равномерного течения газа. Диффузорная секция в крупногабаритных реакторах имеет входной диаметр $\sim 0.6 \div 0.8$ м, куда поступает газовая смесь со скоростью $\sim 1 \div 100$ м³/с; цилиндрическая секция, заполненная активным материалом, диаметр которой в несколько раз больше входного; третья секция - конфузорная, подобная первой. Угол наклона направляющей диффузорной секции к оси аппарата составляет обычно $\sim 30 \div 40^\circ$.

Задавая кинематическую вязкость газа, его плотность, расход, радиус входного сечения аппарата, порозность, перепад давлений в слое, площадь контактной поверхности активного материала,

получена зависимость объема аппарата от диаметра частиц активного материала. Причем эта зависимость имеют ярко выраженный минимум. Интересно отметить, что в точке минимума расчетная величина отношения высоты аппарата к его диаметру оказывается близкой к соблюдаемому на практике отношению 2:1.

Далее исследована возможность заполнения активным материалом свободного пространства диффузорной и конфузорной секций с целью уменьшения суммарного объема контактного аппарата. Теоретически показано, что такая возможность действительно реализуется, при сохранении суммарной площади поверхности контакта и величины перепада давления в реакторе, лишь при использовании укладки материала со строго определенным распределением размера частиц материала по высоте заполняемых секций.

Получено уравнение, определяющее это распределение, и показано, что такая укладка активного материала позволяет уменьшить общий объем аппарата на 30%.

В главе 4 проведены исследования многоуровневой иерархической пространственной организации конвективного транспорта с настраиваемыми внутренними параметрами в контактных аппаратах для достижения высокой эффективности протекания химического процесса, т.е. проведение его при возможно более низких значениях, как объема реактора, так и энергии, необходимой для прокачки жидкости или газа через диспергированный материал.

Раздел 4.3. Как отмечалось в главе 1, в достижении высокой термодинамической эффективности решающую роль играет число единиц переноса N . При заданном объеме аппарата и потоках газов, для увеличения N необходимо увеличивать объемный коэффициент теплопередачи α , который связан с коэффициентом теплопередачи на единицу площади поверхности контакта α_s по формуле: $\alpha = 4\epsilon\alpha_s / ((1-\epsilon)d)$, где ϵ - порозность слоя, а d_s - эффективный размер частиц насыпки. Для зерен сферической формы $d_s = 2\epsilon d / (3(1-\epsilon))$, где d - диаметр зерна. Таким образом, для увеличения числа единиц переноса необходимо увеличивать коэффициент теплопередачи α_s , а также уменьшать размеры частиц d_s .

Если задан расход газа, то увеличение коэффициента теплопередачи α можно добиться путем увеличения скорости потока за счет уменьшения диаметра аппарата. Однако при этом растет гидродинамическое сопротивление слоя, которое значительно возрастает также при уменьшении размеров частиц. Таким образом, габариты аппарата и линейные размеры элементов слоя сложным образом влияют на эффективность теплообменной установки и ее гидродинамическое сопротивление.

Анализ термодинамической эффективности теплообменных циклов проводился для заданных величин потоков газов, давления, длительности полуцикла, при заданном перепаде давления в аппарате. В этом случае для однородной засыпки слоя единственным параметром в системе является размер зерен. Он определяет все размеры аппарата и его объем. На установившихся периодических решениях рассчитывался термодинамический к.п.д. процесса, определенный в главе 1.

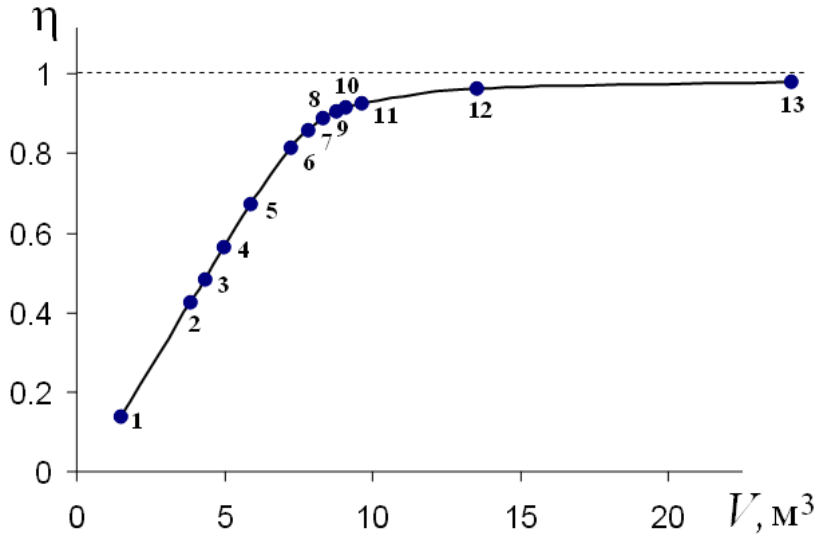


Рис. 4.2. Зависимость эксергетического к.п.д. процесса и объема регенеративного аппарата от используемого размера частиц слоя d : 1 – $d = 20$ мм; 2 – 10; 3 – 9; 4 – 8; 5 – 7; 6 – 6; 7 – 5; 12 – 4; 13 – $d = 3$ мм. Серия 8 – 11 относится к секционированному объему аппарата с соотношением длин центральной и периферийной секций: 8 – 0.25; 9 – 0.50; 10 – 0.75 и 11 – 1 (размер частиц в центральной секции $d = 4$ мм и в периферийной – 6 мм).

Результаты расчетов представлены на рис. 4.2 в виде зависимости термодинамической эффективности η от объема аппарата V , при использовании размера частиц слоя d в качестве переменного параметра. Графики подобного типа публикуются впервые. Из рисунка видно, что график зависимости η от V имеет резкий излом при величинах η , приближающихся к единице. Ниже этого излома η линейно зависит от V : чем меньших размеров используются частицы материала и поэтому, чем больший диаметр поперечного сечения слоя должен использоваться для выполнения условия $\Delta P = 0.01$ атм и, следовательно, чем больше объем аппарата, тем эффективнее аппарат работает. Выше этого излома наблюдается зависимость вида: $(1 - \eta) \sim 1/V$, т.е. большие значения η достигаются лишь по мере значительного увеличения объема аппарата.

Далее в работе были исследованы разнообразные варианты секционированного заполнения аппарата фракциями частиц материала различного размера (с размещением мелких частиц в центральной

секции аппарата и более крупных частиц – в периферийных секциях) при одновременно варьировании диаметров этих секций. Оказалось, что термодинамическая эффективность функционирования аппарата при заданных ограничениях (заданные расход газа, отношение высоты цилиндрического слоя к его диаметру и перепад давления в слое) для секционированного аппарата подчиняется той же самой зависимости от объема контактного слоя, что и в случае однородной упаковки аппарата.

Результаты расчетов для одной из серий вариантов секционирования аппарата в качестве примера приведены на том же рис. 4.2. Данный вывод лег далее в основу анализа оптимальной структуры слоя в конусообразном аппарате.

Произвольный конусовидный слой зернистого материала с распределенным по оси слоя z заполнением частицами разного размера может быть представлен как составленный из последовательности малых цилиндрических слоев объемом $dV(z)$ со своими значениями $d(z)$ и $R(z)$ – радиуса секции слоя.

При этом скорость течения флюида в каждом сечении z рассчитывается из условия постоянства его расхода. В этом случае перепад давления становится интегралом сложной функции, зависящей от распределения диаметра зерна от координаты $d(z)$. Минимальное значение перепада давления достигается при условии

$$\frac{dp(z)}{dV(z)} = const.$$

Это условие задает необходимое распределение параметров в конусовидном слое, обеспечивающее при заданных Δp и V строго определенное значение эксергетического к.п.д. η .

Выполненные конкретные расчеты показали, что переход от аппарата с цилиндрическим слоем и примыкающими к нему конусовидными полыми диффузорной и конфузорной секциями к аппарату, составленному из двух конусовидных частей с распределенным по оси аппарата заполнением их частицами переменного размера, и в случае нестационарного теплообменного процесса позволяет уменьшить объем аппарата на 30%.

Раздел 4.4. Как уже отмечалось выше критерии термодинамического совершенства и компактность аппарата находятся в противоречии друг к другу. Это противоречие будет только усиливаться по мере разработки новых энергосберегающих термодинамических циклов.

Следовательно, необходимо предложить принципиально новые способы пространственной организации потоков веществ и катализатора, а также разработать критерии сравнения этих различных способов.

В этом разделе проведены систематические исследования многоуровневой иерархической пространственной организации конвективного транспорта в контактных аппаратах для достижения высокой эффективности протекания химического процесса, т.е. проведение его при возможно более низких значениях, как объема реактора, так и энергии, необходимой для прокачки жидкости или газа через диспергированный материал.

В предыдущем разделе было показано, что при использовании традиционного контактного аппарата в виде цилиндра при заданном перепаде давления объем аппарата определяется размером зерен. При этом поле скоростей в цилиндрическом слое однородно. В общем случае поле скоростей рассчитывается из гидродинамической задачи – уравнения непрерывности для квазигомогенной среды. В этом случае перепад давления становится функционалом от неоднородного поля скоростей флюида. И появляется возможность минимизировать его, выбирая геометрию слоя и, следовательно, поле скоростей и согласованное с ним оптимальное распределение размеров зерен по пространственным координатам.

Так использование конусовидных полых диффузорной и конфузорной секций приводит к возможности создания такого распределения размеров зерен по высоте аппарата, что объем аппарата уменьшается на 30%. Аппараты с более сложной иерархической структурой конвективного транспорта реагентов позволяют снижать их объемы на порядки.

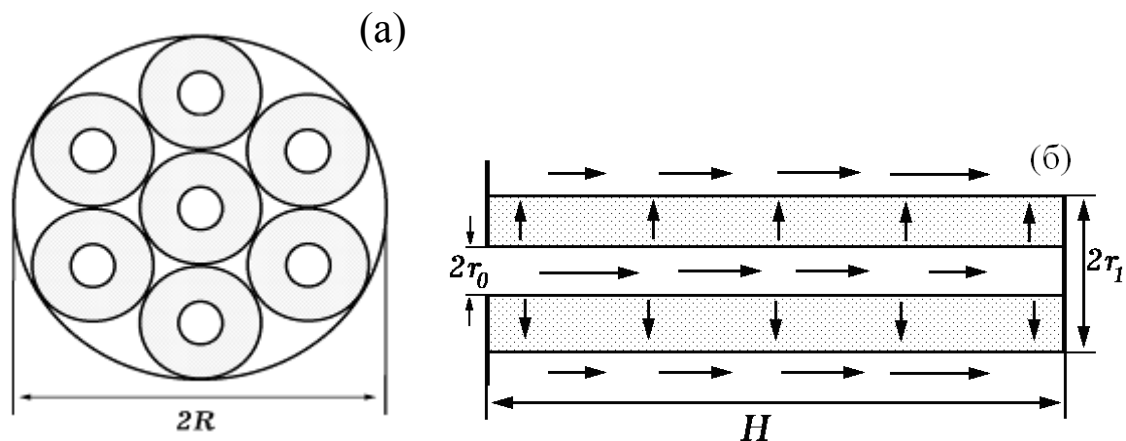


Рис. 4.3. Сечение реактора (плоскостью перпендикулярной оси) с семью трубками $m = 7$ (а) и аксиальное сечение отдельной трубки с указанием направления потоков реакционной смеси (б).

Первый тип таких аппаратов представляет собой компактно уложенные трубки, наполненные катализатором, с проницаемыми цилиндрическими стенками и заглушками на концах (рис. 4.3). Таким образом, реакционная смесь движется по оси каждой трубки и фильтруется в радиальном направлении и выходит в межтрубное пространство. Рассматривается плотная гексагональная упаковка труб

в цилиндрическом кожухе радиуса R . Число трубок в реакторе $m=1+3N(N-1)$, где N – число уровней в упаковке, т.е. $m=1,7,19,\dots$ при $N=1,2,3,\dots$. Очевидно, что при $N=1$ рассматриваемая система сводится к стандартному радиальному реактору.

Второй тип специально организованной структуры контактной системы представляет собой моноблок гранулированного материала с параллельными оси реактора сеткой макроканалов, одна часть которых имеет заглушки в конце аппарата (1), а другая (2) – в начале (рис. 4.4). Таким образом, первая часть каналов образует «артерии», вторая – «вены». Конверсия в смеси происходит при фильтрации потока через слой монолита по микроканалам («капиллярам»).

Для эффективной работы таких двухуровневых контактных систем необходимо обеспечить однородность фильтрующегося потока по всей высоте аппарата. Следовательно, при конструировании таких систем необходимо подбирать структурные параметры таким образом, чтобы перепад давления вдоль аппарата был бы значительно меньше, чем при фильтрации через активный слой. Таким образом, рассматривается квазиплоский случай течения среды.

Выделяются три группы параметров, описывающие сравниваемые системы. К первой группе относятся параметры, одинаковые для всех систем. Они включают в себя физико-химические характеристики движущейся среды: ν , $\text{м}^2/\text{с}$ – кинематическая вязкость и ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$ – плотность. А также технологический параметр интенсивности потока F , $\text{м}^3/\text{с}$. Вводится также характерный линейный размер, одинаковый для всех типов реакторов, $l = F/\nu$.

Ко второй группе относятся следующие настраиваемые параметры: d , м – эффективный диаметр каталитического зерна, H , м – высота реактора, R , м – радиус реактора. и m – число плотно уложенных трубок, r_0 , м – радиус внутреннего канала трубки и r_1 , м – ее внешний радиус. Для плотной гексагональной упаковки $r_1 = R/(2N-1)$.

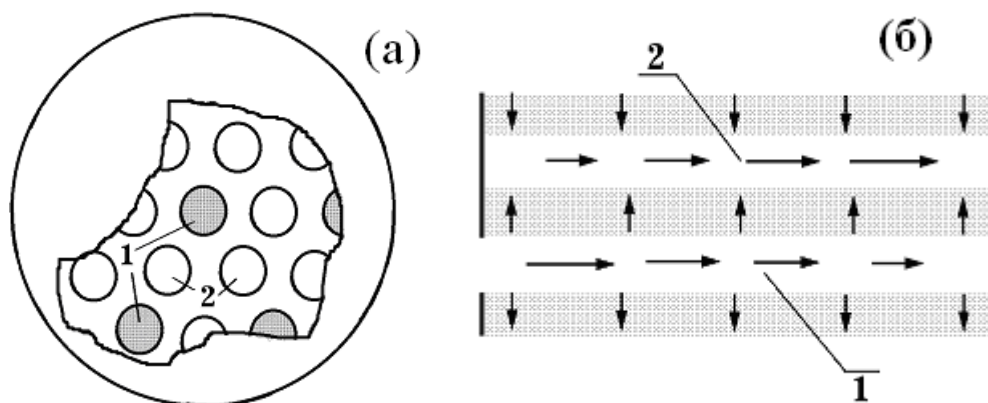


Рис. 4.4. Сечение реактора (плоскостью перпендикулярной оси) каталитического моноблока с входящими - 1 и выходящими макроканалами - 2 (а) и аксиальное сечение отдельного элемента блока с указанием направления потоков реакционной смеси (б).

К третьей группе параметров относятся критерии сравнения. Это объем аппарата $V = \pi R^2 H$ (компактность) и $\Delta P, N/m^2$ – перепад давления в аппарате (потери механической энергии). Перебирая различные пространственные организации слоя, наиболее эффективным считается реактор, удовлетворяющий минимуму как по первому критерию, так и по второму.

Внутри реактора справедливо уравнение неразрывности для несжимаемой среды и выражение для градиента давления: обобщение закона Дарси для фильтрации - эмпирическое соотношение Эргана. Считается, что оно справедливо в любом локальном элементе слоя.

$$\operatorname{div}(\vec{U}) = 0, \quad -\operatorname{grad}(P) = \left(a_1 \frac{\mu}{d^2} + a_2 \frac{\rho |\vec{U}|}{d} \right) \vec{U} \quad (4.1)$$

$$a_1 = 66.7; \quad a_2 = 1.17$$

$\mu = \nu \rho$ - динамическая вязкость; ε - порозность слоя, $\varepsilon = 0.4$, \vec{U} - локальная скорость движущейся среды.

В наиболее часто встречающемся случае внешнедиффузионного режима каталитической реакции локальная скорость процесса зависит от коэффициента межфазного массопереноса k , определяемого числом Nu. Параметром, определяющим глубину протекания конверсии, в этом случае служит отношение входной концентрации к выходной C_{in}/C_{out} .

Уравнение материального баланса для аксиального реактора имеет вид:

$$U \frac{dC}{dz} + kaC = 0 \quad (4.2)$$

где C – концентрация, z – пространственная координата в реакторе; $a = 4\varepsilon/d$ – удельная площадь контакта, для радиального реактора справедливо уравнение

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(ruC)}{\partial r} + k(r)aC = 0 \quad (4.3)$$

где u – радиальная скорость фильтрация; r – радиальная координата, $Nu(Re, Sc)$, при $Sc = \nu/D \approx 1$ (газовые системы) :

$$Nu = 0.725 Re^{0.47} \quad Re = 2 \dots 30 ; \quad (4.4)$$

$$Nu = 0.395 Re^{0.64} \quad Re = 30 \dots 10^6 ,$$

где $Nu = kd/D$; D – коэффициент диффузии; для аксиального реактора $Re = Ud/\nu$, для случая радиальной фильтрации $Re(r) = u(r)d/\nu$ и

коэффициент межфазного переноса зависит от локальной скорости $u(r)$.

Решение системы уравнений (4.1-4.4) для аксиального реактора имеет вид

$$\frac{V}{l^3} = \frac{1.92 \left(\ln \left(\frac{C_{in}}{C_{out}} \right) \right)^{0.517}}{\left(\frac{\Delta P l^2}{\rho v^2} \right)^{0.703}} \left(\frac{H}{R} \right)^{1.19} \quad (4.5)$$

Для системы трубок на рис.4.3 после минимизации объема по переменной величине $\xi = r_0/r_1$ ($\xi = 0.534$) имеем

$$\frac{V}{l^3} = \frac{3.06 \left(\ln \left(\frac{C_{in}}{C_{out}} \right) \right)^{\frac{3}{4}}}{\left(\frac{\Delta P l^2}{\rho v^2} \right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{H}{R} \right)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{2N-1}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.6)$$

Из рисунка видно, что для реактора 3 при постоянном безразмерном объеме безразмерный перепад давления будет на три порядка меньше, чем для шахтного реактора. А при постоянном перепаде давления реактор 3 будет в тысячу раз компактнее. Следует отметить, однако, что при увеличении числа трубок характеристики установки улучшаются, но при большом количестве трубок невозможно выполнить условие $(r_1-r_0)/d \gg 1$ (число зерен в радиальном направлении должно быть достаточно большим).

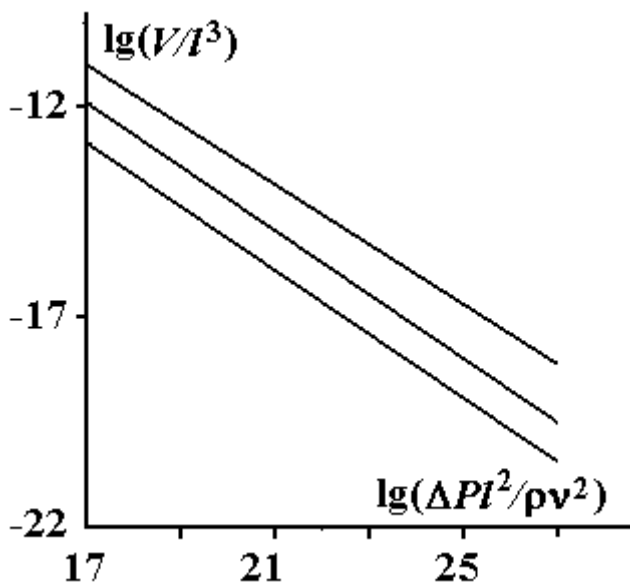


Рис.4.4. Фазовая диаграмма объема реактора и необходимый перепад давления для случая каталитической реакции во внешнедиффузионном режиме для аппаратов различной геометрии: 1 - обычный шахтный реактор, 2- реактор с радиальной фильтрацией ($m = 1$), 3 - реактор с плотноупакованными трубками ($m = 37$) радиальной фильтрации.

На рис. 4.4 изображена фазовая диаграмма объема реактора и необходимый перепад давления для случая каталитической реакции во внешнедиффузионном режиме при $C_{out}/C_{in} = 0.01$ $H=2R$ для аппаратов различной геометрии. Значительное улучшение характеристик установки с двухуровневой контактной системой связано как с увеличением площади контакта, так и с повышением коэффициента массопереноса.

В этом, а также и в других случаях, повысить эффективность можно путем разбиения радиального реактора на два коаксиальных реактора с различными размерами зерен δ_1 и δ_2 ($\delta_1=d_1/l$, $\delta_2=d_2/l$).

На рис. 4.5 (б) изображено сечение такой системы: поступающая сверху реакционная смесь частично конвертируется в первом реакторе, проходит далее в межтрубное пространство и поступает на вход второго реактора, где окончательно достигается заданная степень конверсии.

Вычисляя минимальное значение перепада давления при заданном объеме V по трем переменным ξ_1 , ξ_2 , δ_1 приходим к выводу, что это минимальное значение меньше, чем для радиального реактора рис.4.5(а), и, как установлено ранее, тем более меньше для осевого реактора объема V .

Для системы коаксиальных реакторов рис. 4.5(б) высоты реакторов одинаковы. При заданном значении объема V и соотношении $2R/H=1$ эти высоты равны высоте осевого реактора. Если допустить произвольную высоту этих коаксиальных реакторов, то можно вычислить минимальное значение перепада давления по четырем переменным ξ_1 , ξ_2 , δ_1 , δ_2 .

Вычисляя минимальное значение перепада давления при заданном объеме V по этим четырем переменным, приходим к выводу, что это минимальное значение еще меньше, чем для реактора рис.4.5(б). Интересно отметить также, что существует два таких реактора рис. 4.5 (в), при которых достигается это минимальное значение.

Таким образом, усложнение иерархической структуры контактных аппаратов позволит значительно улучшить их характеристики и позволит создавать новые энергосберегающие термодинамические циклы переработки газа, для которых требуются большие потоки водяного пара и углекислого газа.

Основной итог в данной главе заключается в том, что на ряде типовых тепло- и массообменных систем продемонстрирована плодотворность метода сопоставления альтернативных структур технологической системы по двум фундаментальным критериям - степени термодинамического совершенства и компактности оборудования. В большинстве случаев оказывается, что существуют такие структуры, которые являются наиболее рациональными по совокупности указанных критериев. И именно такие структуры должны быть положены в основу дальнейших конкретных

исследований при разработке новых энергосберегающих циклов с использованием интегрального стоимостного критерия - приведенных удельных затрат.

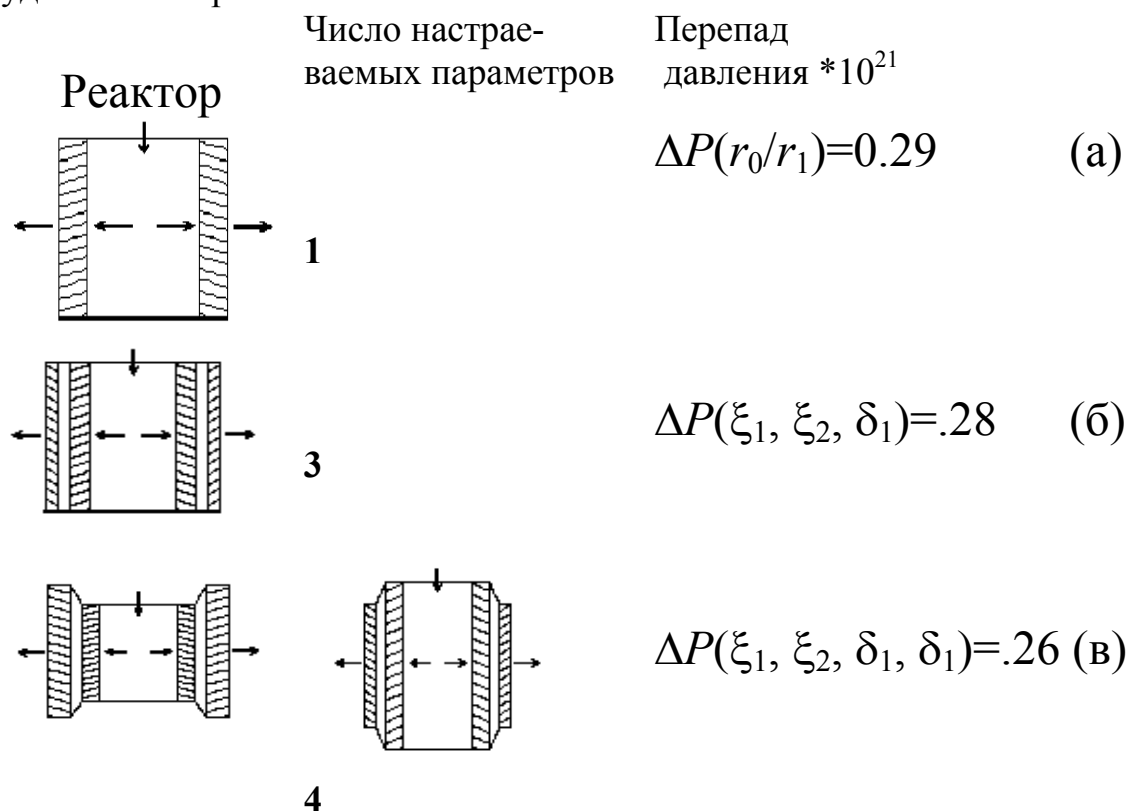


Рис. 4.5. Сравнение различных типов радиальных реакторов.

Термин "структура" используется здесь в обобщенном смысле, например, как особенная конструкция устройства, особый тип пространственного расположения элементов системы с настраиваемыми геометрическими размерами разных модулей, особый временной режим осуществления процесса, наличие внутренних связей в системе, и т.п.

Выводы

1. Разработана аналитическая теория регенеративного теплообмена с использованием операторнозначных функций, определенных на множестве интегральных операторов. Теория учитывает периодическую смену направления движения нагреваемого и охлаждаемого газовых потоков и позволяет определить температуру твердой фазы в начале каждого периода нагрева. На фазовой плоскости критических параметров построены экстремали, движение вдоль которых обеспечивает максимальную термодинамическую эффективность процесса, достигаемую при больших числах переноса, когда в каждом периоде производства теплоемкости газа, расхода и времени равны. Обоснована возможность создания регенеративных теплообменников, оптимальных по совокупности двух фундаментальных критических критериев - степени

термодинамического совершенства и компактности оборудования, что достигается при специальном распределении размера зерен теплоаккумулирующего материала по высоте аппарата. Использование регенеративных теплообменников в адсорбционном тепловом насосе с двумя адсорберами, заключенными в замкнутый контур по теплоносителю, снижает внутрисистемную генерацию энтропии вдвое и приводит к увеличению эксергетического к.п.д. теплового насоса системы на 20%, что обусловлено уменьшением неравновесности процессов теплообмена.

2. Разработана макрокинетическая модель совместного тепло- и массопереноса при адсорбции/десорбции воды на отдельной грануле композитного адсорбента, позволяющая описать динамические процессы в адсорбционном холодильном цикле, а также учесть влияние несорбируемого компонента на скорость адсорбции. Показано, что нелинейность универсальной функции адсорбции в одном и том же температурном интервале является причиной отличия скоростей адсорбции и десорбции, а именно, десорбция всегда идет быстрее адсорбции для вогнутых участков универсальной функции адсорбции и - наоборот для выпуклых участков. Показано, что наблюдаемое на практике снижение эффективности адсорбционного цикла обусловлено проникновением в систему несорбируемого компонента. При этом в бинарной газовой системе формируется динамическая структура, что приводит к накоплению несорбируемого компонента у поверхности гранул и как следствие, снижению эффективности процесса (например, наличие 1 мбара воздуха в системе снижает коэффициент теплообмена гранулы с газовой фазой с 55 Дж/м²сК до 4 Дж/м²сК). При этом характерные времена переходных процессов увеличиваются на порядок.

3. Установлено, что макроскопическая скорость процессов сорбции сильно зависит от формы изобары сорбции. Наиболее быстрые переходные процессы происходят при изобарах, имеющих ступеньку при начальной температуре процесса, т.к. в этом случае движущая сила теплопереноса является максимальной. Показано, что для изобары в форме ступеньки результирующая скорость сорбционного процесса пропорциональна разности температуры подложки и температуры скачка на изобаре, причем увеличение коэффициента диффузии на три порядка (от 10⁻⁸ м²/с до 10⁻⁵ м²/с) ведет к увеличению скорости только на один порядок. Таким образом, для интенсификации адсорбционных холодильных циклов необходимо разрабатывать адсорбент, который при давлении паров воды в конденсаторе имел бы изобару с резким уменьшением величины сорбции при температуре конденсатора, а при давлении паров воды в

испарителе имел бы изобару с резким уменьшением величины сорбции при температуре источника теплоты. Такой вид равновесных кривых сорбции обеспечивал бы начало проведения процессов сорбции при максимальной разнице температур и, следовательно, как показано, - максимальную результирующую скорость.

4. На основе сопряженных каталитических и механических процессов на примере паровой и углекислотной конверсии метана развит метод численного расчета изоэнтропных траекторий газофазных химических превращений в теплоизолированных системах. С помощью этого метода рассчитано семейство изоэнтропных траекторий процессов паровой конверсии метана и углекислотной конверсии метана, обеспечивающие конверсию метана выше 99% при технологически приемлемых значениях температур и давлений. Для паровой конверсии метана исследована сходимости к изоэнтропной траектории ступенчатых траекторий, состоящих из чередующихся стадий адиабатической компрессии реакционной смеси и изобарного каталитического превращения в адиабатических условиях. Показано, что снижение генерации энтропии (в 3 раза), обусловленной химической неравновесностью на этих траекториях, достигается уже в 4-х ступенчатом процессе.

5. Предложена энергосберегающая технологическая схема получения водорода паровой конверсией метана с отбором эксергии от транзитного потока водяного пара, в которой исключены неравновесные процессы внешнего обогрева реактора, что позволило снизить расход метана в качестве топлива по сравнению с традиционной схемой паровой конверсии с 0.13 до 0.02 на 1 моль водорода, расход кислорода с 0.26 до 0.04; потери эксергии с 42 до 17 кДж/моль.

6. Разработан замкнутый газотурбинный цикл, включающий адиабатно-изотермическую стадию беспламенного каталитического окисления метана в сочетании с работой расширения газа, полную рекуперацию теплоты и изотермическое сжатие газа при 300К. При температуре 1500К к.п.д. цикла равен 0.8, что превосходит лучшие показатели действующих энергоустановок. Количественно проанализирована эффективность использования в газотурбинном цикле вместо метана продуктов его углекислотной конверсии. Варьируя число конвертеров, температуру, давление в разных точках цикла, показано, что к.п.д. может достигать величины 0.86.

7. Разработана математическая модель, обосновывающая иерархическую многомасштабную пространственную организацию конвективного транспорта в гетерогенных каталитических реакторах с цилиндрической симметрией. Она представляет собой

последовательное прохождение реакционной смеси через модули с настраиваемыми геометрическими параметрами (форма, размер и распределение зерен вдоль оси реактора). Это обеспечивает высокую эффективность превращения и позволяет проводить реакцию во внешнедиффузионном режиме при более низких значениях объема реактора и затрат энергии на фильтрацию реакционной смеси через слой катализатора. Например, при постоянном объеме аппарата и заданной конверсии минимизация функции перепада давления по четырем переменным (два размера модулей и соответствующие размеры зерен) приводит к снижению затрат энергии на прокачку на десять процентов.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих статьях:

1. Б.Н. Окунев, М.С. Сафонов. Аналитическая теория регенеративного теплообмена и исследование его термодинамической эффективности // Инжен.-физ. журн. 2000. Т. 73. № 2. С. 237-243.
2. М.С. Сафонов, Б.Н. Окунев, П.А. Жатиков. Концептуальная схема интеграции каталитической конверсии природного газа в энергосистемы, использующие пароводяной цикл // Катализ в пром. 2002. № 1. С. 24-29.
3. М.С. Сафонов, Б.Н. Окунев, П.А. Жатиков. Адиабаты-изоэнтропы процесса паровой конверсии метана // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 3. С. 436-440.
4. М.С. Сафонов, Б.Н. Окунев, П.А. Жатиков. Предельные термодинамические циклы каталитического окисления метана // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1393-1399.
5. М.М. Токарев, Б.Н. Окунев, М.С. Сафонов, Л.И. Хейфец, Ю.И. Аристов. Аппроксимирующие уравнения сорбционного равновесия паров воды с композитным сорбентом «CaCl₂ в силикагеле» // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 9. С. 1680 - 1684.
6. Б.Н. Окунев, М.С. Сафонов. Детальный анализ производства энтропии и усовершенствование термодинамического цикла адсорбционной холодильной установки // Инжен.-физ. журн. 2006. Т. 79. №4. С. 146-152.
7. Л.И. Хейфец, Д.М. Предтеченская, Ю.В. Павлов, Б.Н. Окунев. Моделирование динамических эффектов в слоях адсорбентов. 1. Простой метод оценки теплопроводности слоя композитного адсорбента воды (CaCl₂, импрегнированный в поры силикагельной матрицы) // Вестн. Моск. Ун-та, сер. 2. Химия. 2006. Т. 47. №4. С. 274 – 277.
8. B.N. Okunev, M.S. Safonov. A detailed analysis of entropy production and improvement of the thermodynamic cycle of an adsorption refrigerating plant // J. Eng. Phys. Thermophys. 2006. V. 79. № 4. P. 781-787.

9. B.N. Okunev, A.P. Gromov, L.I. Heifets, Yu.I. Aristov. A new methodology of studying the dynamics of water sorption/desorption under real operating conditions of adsorption heat pumps: Modelling of coupled heat and mass transfer in a single adsorbent grain // *Int. J. Heat Mass Tran.* 2008. V. 51. № 1-2. P. 246-252.
10. B.N. Okunev, A.P. Gromov, L.I. Heifets, Yu.I. Aristov. Dynamics of water sorption on a single adsorbent grain caused by a large pressure jump: modelling of coupled heat and mass transfer // *Int. J. Heat Mass Tran.* 2008. V. 51. № 25-26. P. 5872-5876.
11. Б.Н. Окунев, А.П. Громов, М.А. Григоренко, И.С. Глазнев, В.Л. Зеленко, Л.И. Хейфец. Влияние несорбирующегося компонента на динамику сорбции воды на композитном адсорбенте // *Вестн. Моск. Ун-та, сер. 2. Химия.* 2009. Т. 50. №4. С. 232-237.
12. Н.М. Воскресенский, Б.Н. Окунев. Повышение термодинамической эффективности и компактности контактных аппаратов путем пространственно организованной структуры слоя активного материала // *Теор. осн. хим. технол.* 2009. Т.43. №2. С. 173-179.
13. Б.Н. Окунев, Н.М. Воскресенский, А.П. Громов, Л.И. Хейфец. Динамика адсорбции паров воды на композитном сорбенте в присутствии несорбирующихся компонентов // *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84. № 9. С. 1764–1769.
14. B.N. Okunev, A.P. Gromov, V.L. Zelenko, I.S. Glaznev, D.S. Ovoschnikov, L.I. Heifets, Yu.I. Aristov. Effect of residual gas on the dynamics of water adsorption under isobaric stages of adsorption heat pumps: mathematical modelling. // *Int. J. Heat Mass Tran.* 2010. V. 53. № 7-8. P. 5872-5876.
15. Б.Н. Окунев, Н.М. Воскресенский, А.П. Громов, Л.И. Хейфец. Математическое моделирование работы солнечного адсорбционного холодильника с использованием плоского слоя композитного сорбента // *Теор. осн. хим. технол.* 2011. Т. 45. № 4. С. 417-422.
16. Б.Н. Окунев, Н.М. Воскресенский, А.П. Громов, Л.И. Хейфец. Математическое моделирование работы адсорбционной холодильной установки // *Теор. осн. хим. технол.* 2012. Т. 46. № 2. С. 176-182.
17. B.N. Okunev, Yu.I. Aristov. Modeling of isobaric stages of adsorption cooling cycle: Transient and quasi-stationary regimes. // *Applied Thermal Eng.* 2013. V. 51. P. 231-238.
18. B.N. Okunev, A.P. Gromov, Yu.I. Aristov. Modelling of isobaric stages of adsorption cooling cycle: An optimal shape of adsorption isobar. // *Applied Thermal Eng.* 2013. V. 53. P. 89-96.

По результатам работы получен следующий патент:

М.С. Сафонов, Б.Н. Окунев, П.А. Жатиков. Способ ступенчатой каталитической конверсии углеводородного сырья. Патент РФ № 2221738. Бюл. изобретений от 20.01.2004.