

УДК 536.24

ТЕПЛО- И МАССООБМЕН НА НАЧАЛЬНОМ УЧАСТКЕ МИКРОКАНАЛА ПРИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ МЕТАНА В ПАРАХ ВОДЫ

С. П. Козлов*, В. В. Кузнецов*,**

* Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск

** Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск
E-mail: vladkuz@itp.nsc.ru

С использованием уравнений Навье — Стокса для ламинарного течения сжимаемого многокомпонентного газа проведено численное моделирование тепловых и массообменных процессов при высокотемпературных химических превращениях метана в парах воды при активировании реакций на стенках микроканала и внешнем подводе тепла. Получены поля температуры и концентрации, а также распределения по длине канала потоков тепла, реагирующих компонентов, локальных коэффициентов тепло- и массообмена. Показано, что при высокой степени химических превращений скорости реакций, поперечных потоков тепла и компонентов смеси немонотонно изменяются по длине микроканала, оказывая значительное влияние на локальные коэффициенты тепло- и массообмена.

Ключевые слова: каталитические реакции, паровая конверсия метана, теплообмен, массообмен.

Введение. В последнее время возрос интерес к исследованию течений жидкостей и газов в микроканалах, что обусловлено их применением в системах охлаждения электронного и лазерного оборудования, компактных реакторах-теплообменниках, а также в технологии конверсии углеводородов и спиртов в водород [1, 2]. Конверсия происходит в микроканалах, стенки которых покрыты тонкой пленкой катализатора, активирующего химические реакции и подавляющего внешнее и внутреннее диффузионные сопротивления. Процессы тепло- и массообмена, происходящие при химических превращениях смесей газов в микроканалах, характеризуются малыми числами Рейнольдса, большими величинами тепловых потоков и скоростями химических реакций, что обуславливает необходимость учета продольного переноса тепла и компонентов смеси, особенно на начальном участке канала, а также изменения поперечных потоков тепла и компонентов смеси по длине канала. Другой особенностью тепло- и массообмена в микроканале является значительное изменение физико-химических и теплофизических свойств реагирующей смеси по его длине.

Влияние продольного переноса тепла на теплообмен со стенкой при постоянных теплофизических свойствах изучено в работе [3]. Установлено, что при малых значениях числа Пекле продольная теплопроводность оказывает существенное влияние на теплообмен на начальном участке канала. В [4] исследовано влияние переменных теплофизических параметров на теплообмен в микроканалах. Для определения коэффициентов массоотдачи при течении газов обычно используется аналогия между процессами тепло- и массообмена [5].

Работа выполнена в рамках Программы № 5 Отделения энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН (код проекта 2.5.4) и гранта Правительства России ведущему ученому Т. Сигфуссону (№ 11.G34.31.0003).

© Козлов С. П., Кузнецов В. В., 2012

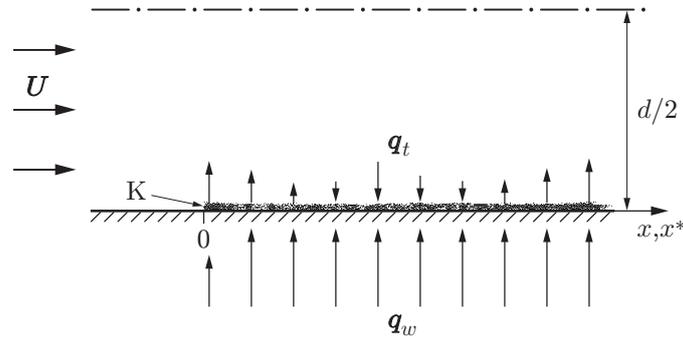


Рис. 1. Схема расчетной области (К — катализатор)

При наличии химических превращений такая аналогия не всегда правомерна, так как граничные условия в задаче массообмена могут отличаться от соответствующих условий в задаче теплообмена.

Целью данной работы является исследование взаимосвязи процессов тепло- и массообмена при химических превращениях метана в парах воды в двумерном микроканале на основе численного решения полных уравнений Навье — Стокса для ламинарного многокомпонентного сжимаемого газа, а также определение степени влияния рассмотренных выше процессов на локальный тепло- и массообмен.

Постановка задачи. Рассматривается ламинарное течение многокомпонентной сжимаемой смеси метана, паров воды и продуктов их реакций в двумерном плоском микроканале с учетом химических превращений компонентов смеси на стенках. В ходе химических превращений температура и молярные доли компонентов газовой смеси существенно изменяются, что приводит к изменению ее плотности. На входном участке микроканала, где катализатор отсутствует, устанавливаются профили скорости, температуры и концентраций компонентов смеси (рис. 1). Химические реакции происходят на катализаторе при наличии внешнего подвода тепла к стенкам микроканала при $x \geq 0$ (x — продольная координата). Подводимое тепло поглощается в ходе эндотермических реакций, остаток тепла расходуется на нагрев смеси.

Для исключения давления из уравнений Навье — Стокса они записывались в безразмерном виде в переменных завихренность — функция тока:

$$\frac{\partial}{\partial x'} \left(\frac{1}{\rho'} \frac{\partial \psi'}{\partial x'} \right) + \frac{\partial}{\partial y'} \left(\frac{1}{\rho'} \frac{\partial \psi'}{\partial y'} \right) + \omega' = 0; \quad (1)$$

$$\begin{aligned} & \operatorname{Re} \left[\frac{\partial}{\partial x'} \left(\frac{\partial \psi'}{\partial y'} \omega' \right) - \frac{\partial}{\partial y'} \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x'} \omega' \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \rho'}{\partial y'} \frac{\partial (U'^2 + V'^2)}{\partial x'} - \frac{\partial \rho'}{\partial x'} \frac{\partial (U'^2 + V'^2)}{\partial y'} \right) \right] = \\ & = \frac{\partial^2}{\partial x'^2} (\mu' \omega') + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} (\mu' \omega') - 2 \left(\frac{\partial}{\partial x'} \left(\frac{\partial \mu'}{\partial y'} \frac{\partial U'}{\partial x'} - \frac{\partial \mu'}{\partial x'} \frac{\partial U'}{\partial y'} \right) + \frac{\partial}{\partial y'} \left(\frac{\partial \mu'}{\partial y'} \frac{\partial V'}{\partial x'} - \frac{\partial \mu'}{\partial x'} \frac{\partial V'}{\partial y'} \right) \right), \\ & U' = \frac{1}{\rho'} \frac{\partial \psi'}{\partial y'}, \quad V' = -\frac{1}{\rho'} \frac{\partial \psi'}{\partial x'}, \quad \omega' = \frac{\partial V'}{\partial x'} - \frac{\partial U'}{\partial y'}. \end{aligned} \quad (2)$$

Уравнения переноса энергии и компонентов смеси имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\text{Re}}{2} \left(\frac{\partial(\rho'U'h')}{\partial x'} + \frac{\partial(\rho'V'h')}{\partial y'} \right) &= \frac{1}{\text{Pr}} \left[\frac{\partial}{\partial x'} \left(\lambda' \frac{\partial T'}{\partial x'} \right) + \frac{\partial}{\partial y'} \left(\lambda' \frac{\partial T'}{\partial y'} \right) \right] + \\ &+ \frac{\text{Re}}{2} \frac{R_0}{C_{P_0}} \left(U' \frac{\partial P'}{\partial x'} + V' \frac{\partial P'}{\partial y'} \right) + M^2 \frac{R_0}{C_{P_0}} \mu' \left[\left(\frac{\partial U'}{\partial y'} + \frac{\partial V'}{\partial x'} \right)^2 + 4 \left(\frac{\partial U'}{\partial x'} \right)^2 + 4 \left(\frac{\partial V'}{\partial y'} \right)^2 \right] + \\ &+ \frac{1}{\text{Sc}} \left[\frac{\partial}{\partial x'} \left(\sum h'_i \rho' D' \frac{\partial Y'_i}{\partial x'} \right) + \frac{\partial}{\partial y'} \left(\sum h'_i \rho' D' \frac{\partial Y'_i}{\partial y'} \right) \right], \\ \frac{\text{Re}}{2} \text{Sc} \left(\frac{\partial(\rho'U'Y'_i)}{\partial x'} + \frac{\partial(\rho'V'Y'_i)}{\partial y'} \right) &= \frac{\partial}{\partial x'} \left(\rho' D' \frac{\partial Y'_i}{\partial x'} \right) + \frac{\partial}{\partial y'} \left(\rho' D' \frac{\partial Y'_i}{\partial y'} \right). \end{aligned} \quad (3)$$

В (1)–(3) U, V — продольная и поперечная компоненты вектора скорости; ψ — функция тока; ω — завихренность; поперечная координата y отсчитывается от центра канала; h — удельная энтальпия смеси газов; $\text{Re} = 2dU_0\rho_0/\mu_0$ — число Рейнольдса; $\text{Pr} = \mu_0 C_{P_0}/\lambda_0$ — число Прандтля; $\text{Sc} = \mu_0/(\rho_0 D_0)$ — число Шмидта; $M^2 = U_0^2/(R_0 T_0)$ — число Маха; $R_0 = R_m \sum Y_{i,0} M_i$; R_m — универсальная газовая постоянная; Y_i — массовая доля i -го компонента; M_i — его молярная масса. В качестве обезразмеривающих параметров выбраны ширина канала d и параметры смеси на входе в канал: начальная скорость смеси U_0 , плотность ρ_0 , температура T_0 , динамическая вязкость μ_0 , теплопроводность λ_0 , коэффициент диффузии D_0 , энтальпия $C_{P_0} T_0$ и характерное давление $\rho_0 R_0 T_0$.

Течение реагирующей смеси рассматривается в микроканале длиной несколько сантиметров при числе Маха $M \leq 0,001$. Полагая, что изменение давления по длине канала пренебрежимо мало по сравнению со статическим давлением, и рассматривая реагирующую смесь как идеальный газ, получаем уравнение состояния смеси в виде

$$1 = \frac{\rho' R_m T'}{R_0} \sum \frac{Y_i}{M_i}. \quad (4)$$

Вязкость μ и теплопроводность λ смеси газов зависят от температуры и молярной доли компонентов X и вычисляются по соотношениям [6, 7]

$$\mu = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i X_i}{\sum_{k=1}^n G_{ik} X_k}, \quad \lambda = \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i X_i}{\sum_{k=1}^n A_{ik} X_k},$$

где

$$G_{ik} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{(1 + (\mu_i/\mu_k)^{1/2} (M_k/M_i)^{1/4})^2}{(1 + M_i/M_k)^{1/2}}, \quad A_{ik} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{(1 + (\lambda_i/\lambda_k)^{1/2} (M_i/M_k)^{1/4})^2}{(1 + M_i/M_k)^{1/2}}.$$

Теплофизические свойства компонентов смеси определялись по данным работы [8] как полиномиальные функции температуры. Коэффициент диффузии и энтальпия смеси определялись следующим образом:

$$D = \frac{9,99 \cdot 10^{-5} T^{1,75}}{P}, \quad h = \sum_i^N Y_i h_i, \quad h_i = h_{i,0} + \int_{T_*}^T C_{P_i} dT. \quad (5)$$

Здесь $h_{i,0}$ — энтальпия образования i -го компонента; $T_* = 298$ К. Значения теплоемкости, вязкости и теплопроводности для каждого компонента смеси задавались полиномиальной функцией температуры.

Расчеты проводились с использованием конечно-разностного метода. Для получения численного решения системы уравнений (1)–(4) производные аппроксимировались на пятиточечном шаблоне со вторым порядком точности. Градиенты функций вычислялись с помощью центральных разностей. Для решения системы алгебраических уравнений, получающихся в результате замены производных их разностными аппроксимациями, применялся итерационный метод Зейделя. На входе в канал задавались профиль скорости, нулевая скорость в поперечном направлении, постоянные по сечению канала температура смеси и массовые концентрации исходных компонентов реакции (метана, паров воды и водорода). Расчеты выполнены в предположении зеркальной симметрии стационарного течения относительно срединной плоскости течения, поэтому рассматривалась только половина канала. Исследовано течение газа в микроканале шириной 600 мкм с соответствующим числом Кнудсена $Kn < 5 \cdot 10^{-4}$. В этом случае скачком температуры и скоростью скольжения на стенке можно пренебречь, так как они являются величинами первого порядка малости по числу Кнудсена [9], а для компонент вектора скорости на стенках канала задать условия прилипания. Тогда граничные условия на стенке в области реакции имеют вид

$$-\rho' D'_i \frac{\partial Y_i}{\partial y'} = Da_i s'_i, \quad -\lambda' \frac{\partial T'}{\partial y'} = \sum_i \frac{s'_i h'_i Da_i Pr}{Sc} + q'_w.$$

Здесь $s_i = \sum_j \nu_{i,j} r_j$ — суммарный молярный поток компонента i в результате всех реакций на стенках, который обезразмеривается на величину $s_{i,0} = k_1 X_{CH_4,0} \rho_c$; $Da_i = ds_{i,0} M_i / (\rho_0 D_0)$ — число Дамкелера, характеризующее отношение скорости появления i -го компонента к скорости массообмена; r_j — скорость j -й реакции; k_1 — константа скорости реакции паровой конверсии метана с количеством воды, равным 1 моль; ρ_c — поверхностная плотность катализатора; $q'_w = q_w d(\lambda_0 T_0)$; $\nu_{i,j}$ — стехиометрические коэффициенты i -го компонента в j -й реакции ($\nu_{i,j} > 0$, если компонент образуется в результате реакции, $\nu_{i,j} < 0$, если компонент исчезает в результате реакции).

Анализ влияния числа узлов сетки на решение показывает, что погрешность вычислений скорости и температуры смеси уменьшается по квадратичному закону с увеличением количества узлов, приходящихся на полуширину канала, и при числе узлов, равном 41, составляет 0,03 %.

Моделирование кинетики химических превращений. При моделировании химических превращений метана в парах воды использовались уравнения следующих реакций [10]: 1) паровая конверсия метана с количеством воды, равным 1 моль; 2) паровая конверсия монооксида углерода; 3) паровая конверсия метана с количеством воды, равным 2 моль:



При температуре реакции $T_* = 298$ К для реакции 1 тепловой эффект равен $\Delta_R H = 165$ кДж/моль, для реакции 2 $\Delta_R H = -41,2$ кДж/моль, для реакции 3 $\Delta_R H = 206$ кДж/моль. В расчетах использованы выражения для скоростей реакций (6)–(8), зависящих от парциальных давлений компонентов и температуры [11]:

$$r_1 = \frac{k_1 \rho_c (P_{CH_4} P_{H_2O}^{0,5} / P_{H_2}^{1,25}) (1 - P_{CO} P_{H_2}^3 / (K_{p1} P_{CH_4} P_{H_2O}))}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2}^{0,5} + K_{H_2O} (P_{H_2O} / P_{H_2}))^2},$$

$$r_2 = \frac{k_2 \rho_c (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5} / P_{\text{H}_2}^{0,5}) (1 - P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} / (K_{p2} P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}))}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}^{0,5} + K_{\text{H}_2\text{O}} (P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}))^2}, \quad (9)$$

$$r_3 = \frac{k_3 \rho_c (P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}^{1,75}) (1 - P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^4 / (K_{p3} P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2))}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}^{0,5} + K_{\text{H}_2\text{O}} (P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}))^2}.$$

Здесь парциальные давления компонентов P_i измеряются в килопаскалях; K_{pj} — константы термодинамического равновесия; константы скоростей реакций k_j и коэффициенты абсорбции K_i зависят от температуры и определяются из уравнений Аррениуса и Вант-Гоффа:

$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad K_i = A_{K_i} \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right).$$

Здесь E_j — энергия активации ($E_1 = 209,2 \cdot 10^3$ Дж/моль, $E_2 = 15,4 \cdot 10^3$ Дж/моль, $E_3 = 109,2 \cdot 10^3$ Дж/моль); ΔH_i — изменение энтальпии при адсорбции ($\Delta H_{\text{CO}} = -140 \cdot 10^3$ Дж/моль, $\Delta H_{\text{H}_2} = -93,4 \cdot 10^3$ Дж/моль, $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = -15,9 \cdot 10^3$ Дж/моль); A_j , A_{K_i} — предэкспоненциальные множители [11] ($A_1 = 5,922 \cdot 10^8$ моль/(кг·с), $A_2 = 6,028 \times 10^{-4}$ моль/(кг·с), $A_3 = 1,093 \cdot 10^3$ моль/(кг·с); $A_{K_{\text{CO}}} = 5,127 \cdot 10^{-13}$, $A_{K_{\text{H}_2}} = 5,68 \cdot 10^{-10}$, $A_{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 9,251$). Величины A_j в выражениях для констант реакций k_j отнесены к массе катализатора, равной 1 кг. Поверхностная плотность катализатора ρ_c определяется массой катализатора, нанесенной на единицу площади поверхности микроканала. Как правило, толщина слоя катализатора на стенках микроканала не превышает 100 мкм, поэтому диффузионными процессами можно пренебречь. В расчетах плотность катализатора ρ_c полагалась равной 10^{-3} кг/м², а коэффициент эффективности катализатора принят равным единице.

Расчеты паровой конверсии метана проведены для канала шириной $d = 0,6$ мм. Использовалась равномерная сетка с одинаковыми шагами вдоль и поперек канала. Количество узлов, приходящихся на полуширину канала, равно 41. Длина зоны реакции в расчетах $L = 40$ мм. Между областью реакции и входом в канал располагался участок, на котором устанавливался профиль скорости смеси длиной 18 мм. Температура смеси на входе равна 1133 К. Молярные доли метана, паров воды и водорода в исходной смеси составляли 0,32, 0,67 и 0,01 соответственно, давление в реакторе равно 10^5 Па. Параметрам потока и теплофизическим свойствам смеси на входе соответствуют значения $\text{Re} = 4, 40$, $\text{Sc} = 0,929$, $\text{Pr} = 0,916$.

Результаты расчетов и их обсуждение. Для осуществления химических превращений метана в парах воды, являющихся эндотермическими процессами, требуется внешний подвод тепла к зоне реакции. В численных расчетах полагалось, что тепловой поток подводится равномерно по длине канала в области, где расположен катализатор, с плотностью $q = 2,7$ кВт/м², достаточной для того, чтобы температура смеси на выходе из реактора изменялась незначительно по сравнению с температурой на входе в него. Тепловой поток, подводимый к газовой смеси, изменяется по длине канала в зависимости от соотношения количества тепла, поглощаемого при эндотермических реакциях (6) и (8), и количества подводимого извне тепла и может менять знак (см. рис. 1). В случае тепловой задачи безразмерная координата x^* на рис. 1 определяется по формуле $x^* = x / (2d \text{Re Pr})$, в случае диффузионной задачи — по формуле $x^* = x / (2d \text{Re Sc})$.

На рис. 2 приведены распределения по длине канала молярных долей компонентов и температуры смеси в центре канала, полученные в результате расчетов при $\text{Re} = 4$ и поверхностной плотности внешнего теплового потока, подводимого к стенкам канала,

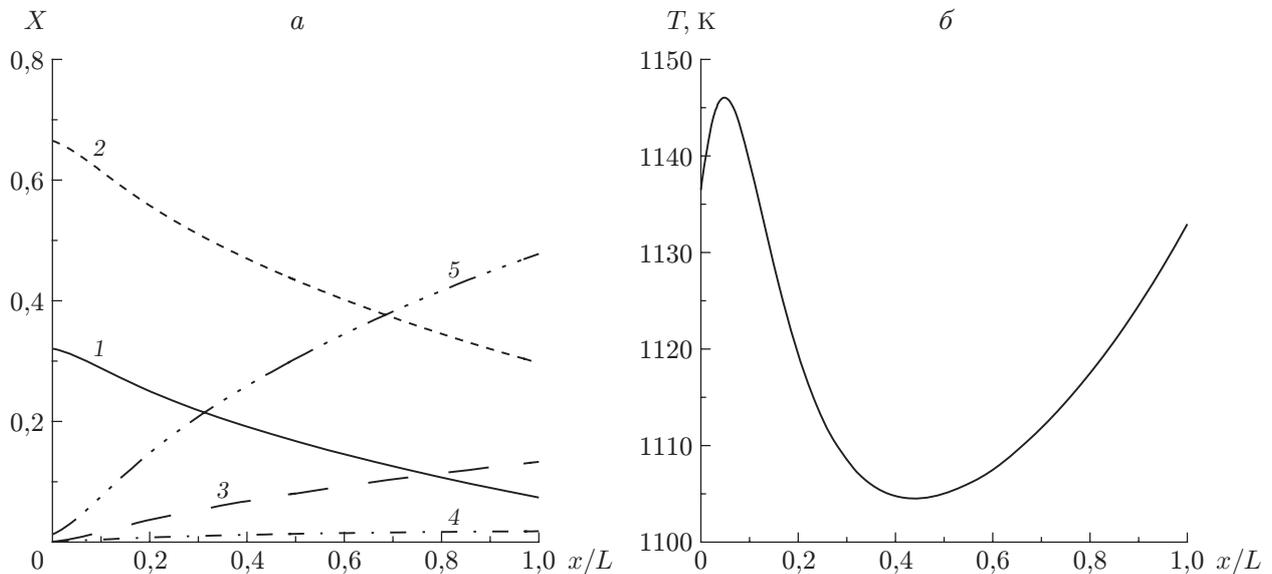


Рис. 2. Распределения по длине канала молярных долей компонентов (а) и температуры (б) в центре канала при $Re = 4$, $q = 2,7 \text{ кВт/м}^2$:
 1 — CH₄, 2 — H₂O, 3 — CO, 4 — CO₂, 5 — H₂

$q = 2,7 \text{ кВт/м}^2$. На рис. 2, а видно, что концентрации компонентов на оси канала изменяются монотонно по его длине, концентрации метана и паров воды уменьшаются, а концентрации монооксида углерода, двуоксида углерода и водорода, которые являются продуктами рассматриваемых реакций, увеличиваются. На выходе из канала молярная доля водорода в смеси достигает 0,48, что составляет 78 % термодинамически равновесной молярной доли водорода, а доля метана уменьшается до 0,07. Это свидетельствует о высокой степени конверсии метана в водород даже при длине зоны реакции $L = 4 \text{ см}$ и об эффективности использования микроканалов при создании компактных конверторов метана в водород.

Температура смеси изменяется по длине канала немонотонно. На начальном участке температура растет, так как скорости реакций (6)–(8) малы и количество тепла, поглощаемого в ходе реакций, меньше количества тепла, подводимого извне. Далее имеется область, в которой температура уменьшается вследствие высокой скорости эндотермических реакций (6) и (8). На выходе из канала температура смеси увеличивается, что обусловлено уменьшением скоростей реакций при уменьшении концентрации метана.

На рис. 3 представлены распределения по длине зоны реакций плотности диффузионного потока метана по нормали к стенке $j_{\text{CH}_4} = N_{\text{CH}_4} - X_{\text{CH}_4,w} N_t$ (N_t — молярный поток смеси; N_{CH_4} — молярный поток метана) и плотности суммарного теплового потока. При $Re = 4$ плотность диффузионного потока метана сначала увеличивается, а затем, достигнув максимума, уменьшается, оставаясь при этом положительной. Плотность потока тепла к смеси уменьшается на начальном участке зоны реакций, что обусловлено поглощением тепла в ходе реакций (6) и (8), меняет знак и, достигнув минимума, увеличивается, оставаясь существенно меньше плотности внешнего теплового потока q_w (см. рис. 3, б). При $Re = 40$ степень химических превращений мала (конверсия метана не превышает 11 %), и плотности теплового и диффузионного потоков монотонно изменяются по длине канала.

На рис. 4 приведены профили молярной доли метана и температуры смеси в поперечном сечении канала, отнесенные к соответствующим значениям на стенке, при различных расстояниях от входного сечения канала. Незначительное изменение молярной доли метана

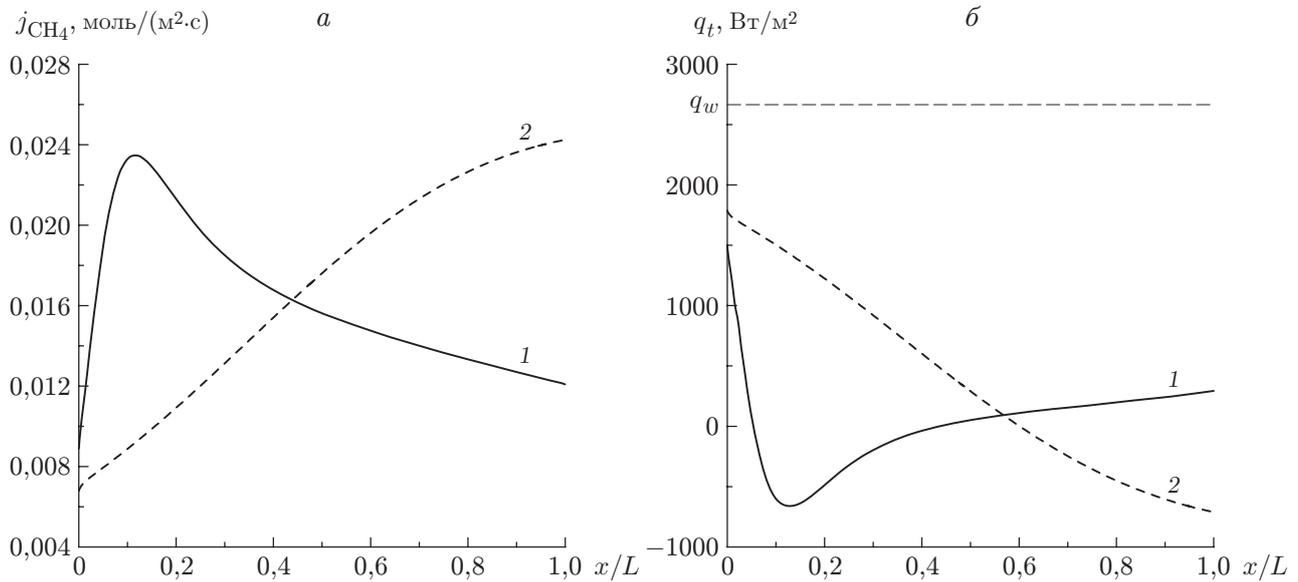


Рис. 3. Распределения по длине канала плотностей диффузионного потока метана по нормали к стенке канала (а) и суммарного теплового потока со стенок (б): 1 — $\text{Re} = 4$, 2 — $\text{Re} = 40$

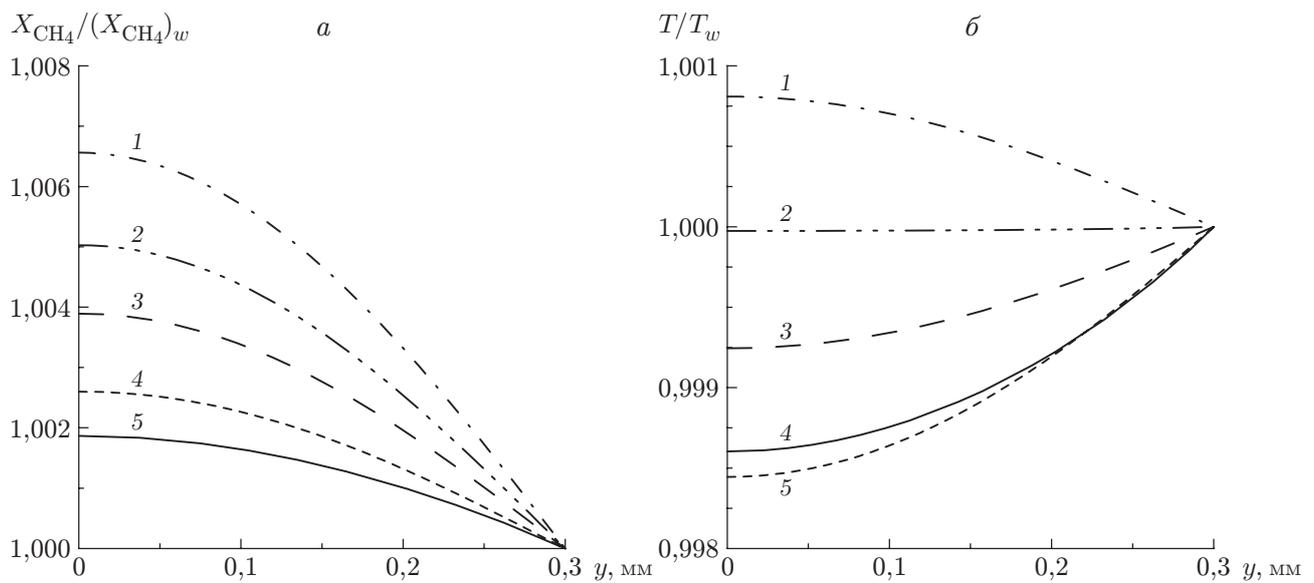


Рис. 4. Изменение формы профилей молярной доли метана (а) и температуры (б) по длине канала при $\text{Re} = 4$: 1 — $x/L = 0,105$, 2 — $x/L = 0,0525$, 3 — $x/L = 0,03$, 4 — $x/L = 0,0075$, 5 — $x/L = 0,0015$

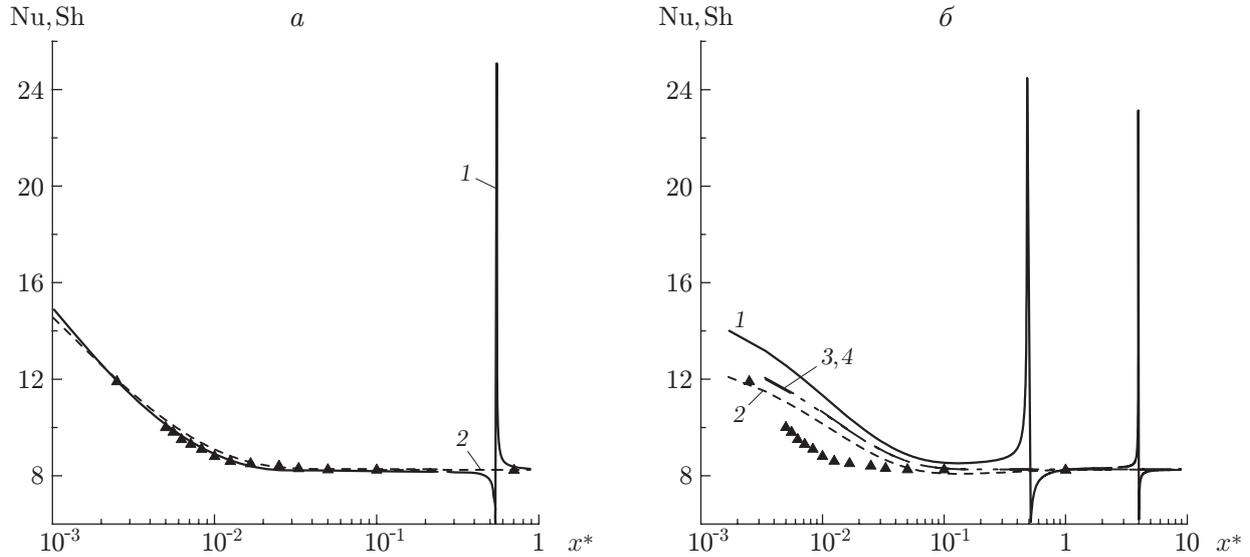


Рис. 5. Зависимости чисел Нуссельта (1, 3) и Шервуда (2, 4) от приведенной длины при $Re = 40$ (а) и $Re = 4$ (б):

1, 2 — локальные числа Нуссельта и Шервуда для реакций (6)–(8); 3, 4 — локальные числа Нуссельта и Шервуда для реакций (6); точки — результаты расчетов числа Нуссельта [12]

и температуры в поперечном сечении канала свидетельствует о том, что в рассмотренных условиях влияние внешних диффузионных процессов на скорость реакций в микроканале несущественно и реакции происходят в режиме, близком к кинетическому. Вследствие изменения знака плотности теплового потока профиль температуры на стенке изменяется от вогнутого при $x/L = 0,0015$ в начале канала до выпуклого при $x/L = 0,105$, что соответствует области с отрицательной плотностью теплового потока на рис. 3,а. В окрестности сечения $x/L = 0,054$, в котором меняется знак плотности теплового потока, имеется сечение, в котором температура стенки и среднемассовая температура смеси равны. Профиль концентраций таких особенностей не имеет. Таким образом, особенностями течения реагирующей смеси являются значительные градиенты температуры и концентрации вдоль канала, в то время как поперек канала диффузия и теплопроводность выравнивают поля концентрации и температуры.

На рис. 5 показано распределение локальных безразмерных коэффициентов теплообмена $Nu = 2d\alpha_{loc}/\lambda_w$ и массообмена $Sh = 2dk_{loc}/D_w$ по длине канала при химических превращениях метана в парах воды для $Re = 4, 40$ и плотности внешнего теплового потока $q = 2,7$ кВт/м². Локальные коэффициенты массоотдачи k и теплоотдачи α зависят от плотностей диффузионного потока метана и теплового потока от стенки:

$$k_{x,loc} = \frac{s_i M_i}{\rho(Y_{i,w} - Y_b)}, \quad \alpha_{x,loc} = \frac{1}{T_w - T_b} \left(q_w + \sum_i s_i h_i M_i \right). \quad (10)$$

Здесь

$$Y_{i,b} = \frac{\int_0^{d/2} \rho U Y_i dy}{\int_0^{d/2} \rho U dy}, \quad T_b = \frac{\int_0^{d/2} \rho U T dy}{\int_0^{d/2} \rho U dy}.$$

При $Re = 40$ на начальном участке канала кривые $Nu(x^*)$ и $Sh(x^*)$ практически совпадают (см. рис. 5,а), что свидетельствует о возможности использования аналогии между процессами тепло- и массообмена при изучении комплексных химических превращений в микроканале с катализатором на стенке. Результаты расчетов (кривые 1, 2) хорошо согласуются с результатами численного решения Филлипса задачи о теплообмене в щелевом канале без учета теплопроводности смеси в продольном направлении (далее — продольной теплопроводности) [12] (точки на рис. 5,а).

При $Re = 4$ существенный вклад в формирование полей температуры и концентраций на начальном участке вносят продольная теплопроводность и диффузия, поэтому значения локальных коэффициентов тепло- и массоотдачи существенно больше соответствующих значений, полученных в [12] (см. рис. 5,б). На рис. 5,б представлены также результаты расчета локальных коэффициентов тепло- и массообмена в случае только одной реакции (6) с фиксированной скоростью $r_1 = 0,015$ моль/(м²·с) и постоянной по длине канала плотностью внешнего теплового потока $q_w = 2,7$ кВт/м² (кривые 3, 4). Эти данные совпадают с результатами численного решения задачи теплообмена на начальном участке канала с учетом продольной теплопроводности [3]. При химических превращениях метана в случае учета кинетики (9) локальный коэффициент теплоотдачи на начальном участке превышает соответствующее значение для постоянных по длине канала плотностей молярного и теплового потоков. Различие задач тепло- и массообмена проявляется только в особенностях задания граничных условий на стенке при сложной кинетике реакций (см. рис. 3). Таким образом, при малых числах Рейнольдса аналогия между процессами тепло- и массообмена отсутствует вследствие совместного влияния продольного переноса и особенностей граничных условий в тепловой и диффузионной задачах.

Другой характеристикой тепло- и массообмена при химических превращениях метана в микроканале является особенность в распределении числа Нуссельта, обусловленная тем, что в некотором сечении плотность теплового потока от стенок канала может менять знак и в окрестности этого сечения среднemasсовая температура равна температуре стенки (см. рис. 3,б, 4,б). Слева от разрыва в случае малых чисел Рейнольдса $Nu \rightarrow \infty$ (см. рис. 5,б), а в случае больших чисел Рейнольдса $Nu \rightarrow -\infty$ (см. рис. 5,а). Различие в поведении числа Нуссельта следует из его определения и выражений (10). В случае малых чисел Рейнольдса продольная теплопроводность влияет на температуру вверх по потоку и разность между температурой стенки и среднemasсовой температурой обращается в нуль перед областью, в которой плотность теплового потока меняет знак, поэтому $Nu \rightarrow \infty$. В случае больших чисел Рейнольдса продольная теплопроводность вверх по потоку практически не проявляется и разность между температурой стенки и среднemasсовой температурой потока обращается в нуль за областью, в которой меняется знак плотности теплового потока.

Заключение. Численные расчеты тепло- и массообмена, имеющего место при химических превращениях метана в парах воды в щелевом микроканале, показали, что степень конверсии метана в водород велика даже при длине зоны реакции $L = 4$ см. Это свидетельствует об эффективности использования микроканалов при создании компактных конверторов метана в водород. При высокой степени химических превращений скорости реакций, поперечных потоков тепла и компонентов смеси немонокотонно изменяются по длине микроканала, что оказывает значительное влияние на локальные коэффициенты тепло- и массообмена. При больших скоростях течения смеси имеет место аналогия между процессами тепло- и массообмена при химических превращениях на стенке, а при малых скоростях на начальном участке канала наблюдается значительное различие коэффициентов тепло- и массообмена вследствие совместного влияния продольного переноса и особенностей граничных условий в тепловой и диффузионной задачах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Tonkovich A. Y., Perry S., Wang Y., et al.** Microchannel process technology for compact methane steam reforming // Chem. Engng Sci. 2004. V. 59, iss. 22/23. P. 4819–4824.
2. **Reuse P., Renken A., Haas-Santo K., et al.** Hydrogen production for fuel cell application in an autothermal micro-channel reactor // Chem. Engng J. 2004. V. 101, iss. 1–3. P. 133–141.
3. **Chia-Jung Hsu.** An exact analysis of low Peclet number thermal entry region heat transfer in transversely nonuniform velocity fields // AIChE J. 1971. V. 17. P. 732–740.
4. **Jiang-Tao Liu, Xiao-Feng Peng, Wei-Mon Yan.** Numerical study of fluid flow and heat transfer in microchannel cooling passages // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2007. V. 50. P. 1855–1864.
5. **Chilton T. H., Colburn A. P.** Mass transfer adsorption coefficients // Indust. Engng Chem. 1934. V. 26. P. 1183–1187.
6. **Mason E. A., Saxena S. C.** Formula for the thermal conductivity of gas mixtures // Phys. Fluids. 1958. V. 1. P. 361–369.
7. **Wilke C. R.** Viscosity equation for gas mixtures // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 517–519.
8. **Варгафтик Н. Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
9. **Лифшиц Е. М.** Теоретическая физика. Т. 10. Физическая кинетика / Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. М.: Наука, 1979.
10. **Xu J. G., Froment G. F.** Methane steam reforming, methanation and water-gas shift. 1. Intrinsic kinetics // AIChE J. 1989. V. 35. P. 88–96.
11. **Hou K. H., Hughes R.** The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst // Chem. Engng J. 2001. V. 82. P. 311–328.
12. **Phillips R. J.** Forced convection, liquid cooled, microchannel heat sinks: MS thesis. Cambridge, 1987.

*Поступила в редакцию 17/VI 2010 г.,
в окончательном варианте — 21/II 2011 г.*
