

## ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ ТЕПЛОТЫ НА ОСНОВЕ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ПРОДУКТАМИ ЕГО ПОЛНОГО СГОРАНИЯ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

*Д.И. Пащенко*

Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244  
E-mail: pashchenkodmitry@mail.ru, pt@samgtu.ru

*При некотором предположении о режиме протекания процесса установлена функциональная зависимость количества физической теплоты отходящих дымовых газов, трансформированной в химическую энергию синтетического топлива, от технологических параметров: температуры процесса, общего давления, состава реакционной смеси на входе в термохимический регенератор. Произведена параметрическая идентификация полученных результатов с использованием экспериментальных данных.*

**Ключевые слова:** конверсия метана, равновесие химическое, степень конверсии, термохимическая регенерация, термодинамический анализ.

Представляет интерес использование для большого числа промышленных огне-нетехнических установок рекуперации теплоты отходящих дымовых газов после рабочей камеры за счет термохимической регенерации теплоты.

Сущность термохимической регенерации теплоты вторичных энергоресурсов заключается в использовании их физического тепла для предварительной эндотермической переработки первичного топлива, которое при этом получает большой запас химически связанного тепла в виде возросшей его теплотворной способности. Это дополнительно связанное тепло, а также физическое тепло синтетического топлива и дутьевого воздуха реализуется в рабочей камере, что обеспечивает соответствующее снижение удельного расхода первичного топлива. В принципе возможна эндотермическая переработка любого органического топлива для указанных целей, но наиболее очевидны ее преимущества и осуществимость при использовании природного газа, состоящего на 90-98 % из метана [1].

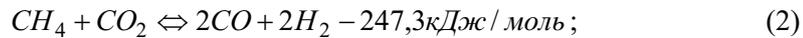
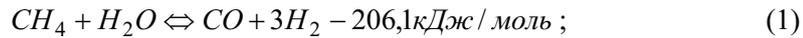
Одной из перспективных схем термохимической регенерации теплоты является схема, в которой для предварительной эндотермической переработки первичного топлива (конверсии) в качестве окислителя используются продукты сгорания, содержащие водяной пар и углекислый газ [2]. В этом случае отсутствуют дополнительные потери энергии на производство окислителя, к примеру водяного пара, т. к. даже при стехиометрическом расходе пара на конверсию природного газа его самопотребление составляет 8-10 %, что соответственно снижает КПД установки. Основным элементом системы термохимической регенерации является термохимический регенератор, в котором протекает комплекс тепломассообменных процессов и химическое реагирование.

В основу процесса термохимической регенерации теплоты за счет конверсии природного газа продуктами его полного сгорания положены процессы конверсии метана – основного компонента природного газа – водяным паром и углекислым газом (1)-(2), содержащимися в продуктах сгорания.

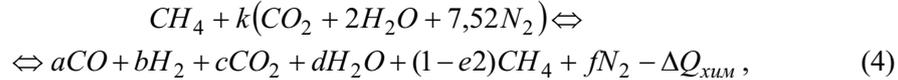
Реакции (1)-(2) сопровождаются протеканием реакции водяного газа (3) [3]:

---

*Дмитрий Иванович Пащенко, аспирант.*



В общем виде результирующее химическое уравнение, описывающее конверсию метана продуктами его полного сгорания, имеет вид



где  $a, b, c, d, e_2, k$  – стехиометрические коэффициенты;  $\Delta Q_{хим}$  – химически связанная физическая теплота.

При стехиометрическом количестве компонентов в левой части уравнения  $\Delta Q_{хим} = 220,3$  кДж/моль [3]. Величина  $\Delta Q_{хим}$  показывает, какое количество физической теплоты отходящих дымовых газов было трансформировано в химическую энергию синтетического топлива. При анализе уравнения (4) видно, что  $\Delta Q_{хим}$  зависит от степени конверсии метана  $e_2$ , которая равна отношению массы прореагировавшего метана и массы метана в сырьевом потоке:

$$\Delta Q_{хим} = e_2 \cdot Q_{энд}, \quad (5)$$

где  $Q_{энд}$  – тепловой эффект реакции (4) при стехиометрическом расходе реагирующих компонентов, кДж/моль.

**Постановка задачи исследования.** Термодинамический анализ термохимической регенерации теплоты позволяет при некотором предположении о режиме протекания процессов в термохимическом регенераторе установить функциональную связь между количеством трансформированной физической теплоты в химическую энергию и технологическими параметрами, т. е. параметрами, которые можно изменять в определенных пределах целенаправленно для обеспечения оптимального режима процесса. К последним могут быть отнесены температура процесса, общее давление, состав исходной реакционной смеси. Термодинамический анализ основан на решении интегральных уравнений материального баланса и закона действующих масс.

Для анализа рассматривается термохимический регенератор, удовлетворяющий следующим условиям:

а) на достаточно протяженном участке реакционного пространства, примыкающего к выходу газов, поддерживается (за счет целенаправленной организации подвода теплоты) постоянная температура. Следует ожидать, что в реагирующей смеси установится равновесие не только по отношению к быстрой реакции водяного газа (3), но и относительно более медленных реакций паровой и углекислотной конверсии (1)-(2), соотношение концентраций всех реагирующих компонентов;

б) тепловые потери через ограждающие конструкции термохимического регенератора отсутствуют;

в) изменение общего давления в реакционном пространстве по длине отсутствует.

Использование этих условий позволяет, основываясь на интегральных уравнениях материального баланса и закона действующих масс, провести очень важный при проектировании или оптимизации системы термохимической регенерации расчет максимальной для каждого температурного уровня степени конверсии метана, которая определяет количество химически связанной теплоты.

Схема преобразования потоков веществ в термохимическом регенераторе изображена на рис. 1.



Рис. 1. Схема преобразования потоков в термохимическом реакторе

При анализе полагаем, что метан в синтетическом топливе химически нейтрален, азот дымовых газов не реагирует с другими реакционными компонентами. Равновесный состав синтетического топлива определяется реакцией водяного газа [3]. Полагаем, что при достаточно высоких температурах, поддерживаемых в ходе протекания процесса, компоненты проявляют свойства идеального газа в том смысле, что химические потенциалы компонентов определяются их парциальными давлениями. Указанное условие записываем через закон действующих масс для реакций (1)-(3), перейдя к мольным компонентам:

$$K_{p1} = \frac{(x_{H_2})^3 \cdot x_{CO}}{x_{CH_4} \cdot x_{H_2O}} p^2; \quad (6)$$

$$K_{p2} = \frac{(x_{H_2})^2 \cdot (x_{CO})^2}{x_{CH_4} \cdot x_{CO_2}} p^2; \quad (7)$$

$$K_{p3} = \frac{x_{H_2} \cdot x_{CO_2}}{x_{CO} \cdot x_{H_2O}}, \quad (8)$$

где  $x_i = \frac{q_{i,2}}{\sum q_{i,2}}$  – мольная доля  $i$ -го компонента;  $p$  – общее давление смеси.

Интегральные уравнения материального баланса для каждого компонента при стационарном режиме функционирования системы имеют следующий вид [4]:

$$\sum_{j=1}^l q_{ij} = 0,$$

где  $q_{ij}$  – поток  $i$ -го элемента через  $j$ -й вход или выход;  $l$  – общее число входов и выходов, на входе  $j=1$ , на выходе  $j=2$ ; поступающие в систему потоки считаются положительными, а отводимые из системы – отрицательными.

Состав поступающей в реактор газовой смеси однозначно характеризуется отношениями:

$$\beta_1 = \frac{q_{H_2O,1}}{q_{CH_4,1}}; \quad \beta_2 = \frac{q_{CO_2,1}}{q_{CH_4,1}}; \quad \beta_3 = \frac{q_{N_2,1}}{q_{CH_4,1}}.$$

Состав продуктов реакции удобно характеризовать двумя параметрами:

$$e_2 = \frac{q_{CH_4,1} - q_{CH_4,2}}{q_{CH_4,1}},$$

где  $e_2$  – степень конверсии метана для реакции (4), при этом величина  $(1 - e_2)$  характеризует долю непрореагировавшего метана;

$$\chi_2 = \frac{q_{CO_2,2}}{q_{CH_4,1}},$$

где  $\chi_2$  – доля метана, окисленного до  $\text{CO}_2$  по реакции (3).

Относительные величины потоков всех компонентов на выходе из термохимического регенератора для схемы преобразования потоков, изображенной на рис. 1, можно выразить через отношения  $\beta_i$ ,  $e_2$ ,  $\chi_2$ , где по определению  $\chi_2 < e_2 < 1$ . Указанные параметры в балансовых уравнениях позволяют минимизировать число параметров, описывающих результирующее изменение состава реакционной смеси на выходе из реактора, что облегчает последующий анализ системы.

Предполагаем, что реакции паровой и углекислотной конверсии протекают в термохимическом регенераторе одинаково, в том смысле, что количество прореагировавшего метана с водяным паром и углекислым газом прямо пропорционально их количеству. Это предположение основано на сравнении значений свободной энергии Гиббса  $\Delta G^0$  для реакций (1) и (2). Для реакции (1)  $\Delta G^0 = -178 \text{ кДж/моль}$ , для реакции (2)  $\Delta G^0 = -191 \text{ кДж/моль}$  [5]. Близкие значения  $\Delta G^0$  позволяют обоснованно предположить, что реакции паровой и углекислотной конверсии в термохимическом регенераторе протекают одинаково. Математическая запись этого допущения применительно к реакции (4) имеет вид

$$e_2 = 2e_2^{nap} + e_2^{y2l}. \quad (9)$$

Для расчета степени конверсии метана, определяющей количество химически связанной теплоты, рассмотрим систему уравнений, включающую интегральные уравнения материального баланса и уравнения химического равновесия. При термодинамических расчетах химико-технологических систем рассмотрение промежуточных стадий реакций не имеет смысла. Можно предполагать, что при температуре процесса, не превышающей 1600 К, молекулы простых веществ не подвергаются диссоциации на атомы, а в продуктах реакции не образуется свободный углерод и более сложные углеводороды.

Известно, что реакция (3) протекает со значительно большей скоростью, чем реакции (1) и (2) [3]. Поэтому вполне обоснованным шагом будет введение в балансовые уравнения дополнительного условия о близком к равновесному соотношении концентраций компонентов этой реакции (3) в каждом последовательном сечении регенератора, в том числе и на выходе газового потока. Введение этого условия, позволяющего уменьшить число независимых переменных параметров при анализе процессов, тем более обоснованно, что при высоких температурах равновесие экзотермической реакции (3) сдвинуто влево [6, 7], поэтому вклад этой реакции в материальный баланс системы в целом много меньше по сравнению с реакциями (1), (2).

На первом этапе термодинамического анализа необходимо определение количества метана, окисленного до  $\text{CO}_2$  по реакции водяного газа. Для этого необходимо решить относительно  $\chi_2$  систему уравнений, включающую интегральные уравнения материального баланса и уравнение химического равновесия (8). Решением этой системы будет следующее выражение:

$$\chi_2 = \frac{-\left(K_{p3}(\beta_1 + 2e_2 + 2e_2^{nap}) + 2e_2^{y2l}\right)}{2(1 - K_{p3})} + \frac{\sqrt{\left(K_{p3}(\beta_1 + 2e_2 + 2e_2^{nap}) + 2e_2^{y2l}\right)^2 + 4(1 - K_{p3})K_{p3}\left(2e_2^{y2l}(\beta_1 - 2e_2^{nap}) - (e_2^{nap})^2\right)}}{2(1 - K_{p3})}.$$

Для определения равновесной степени конверсии метана, а также количества физической теплоты, трансформированной в химическую энергию, необходимо и достаточно разрешить относительно  $e_2$  уравнения, описывающие химическое равно-

весие реакций (1) и (2). Уравнения (6), (7) неявным образом определяют искомую зависимость  $e_2$  от температуры протекания процесса. Решение уравнения (6) относительно  $e_2$ , ввиду его нелинейности и зависимости правой части от температуры через входящую в выражение для мольных долей величину  $\chi_2$ , может быть проведено тем или иным численным способом, к примеру, подбором величины  $e_2$  при фиксированной температуре процесса. Далее на основании полученных значений для степеней паровой и углекислотной конверсии по выражению (9) определяется общая степень конверсии  $e_2$ . После определения  $e_2$ , используя выражение (5), можно определить зависимость количества физической теплоты отходящих дымовых газов, трансформированной в химическую энергию синтетического топлива, от технологических параметров: температуры, общего давления, состава реакционной смеси.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 2 показана зависимость степени конверсии метана при равновесном состоянии от температуры протекания процесса для различных параметров  $\beta$  при общем давлении  $p=1$  бар. Параметр  $\beta$  характеризует состав реагирующих компонентов  $\beta=\beta_1+\beta_2$ . Видно, что с ростом температуры увеличивается равновесная (максимальная) степень конверсии. Так, для  $\beta=1$  (стехиометрический расход компонентов реакции) равновесная степень конверсии достигает значения, близкого к максимальному, при  $T>1200$  К, в то время как для  $\beta=6$  – при  $T>960$  К.

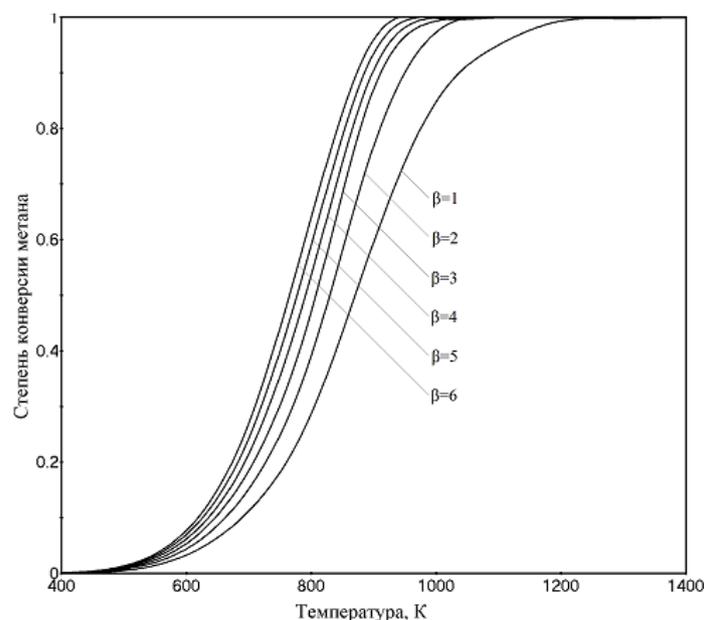


Рис. 2. Зависимость степени конверсии метана  $e_2$  от температуры при различных  $\beta$

Зависимости степени конверсии метана от параметра  $\beta$  для различных температур протекания процесса при  $p=1$  бар приведены на рис. 3. Рис. 3 показывает, что с уменьшением концентрации метана в сырьевом потоке увеличивается его равновесная степень конверсии. Это объясняется тем фактом, что вероятность столкновения молекулы метана либо с молекулой воды, либо с молекулой диоксида углерода прямо пропорциональна их концентрациям. Однако полное отсутствие метана в синтетическом топливе не означает оптимального режима работы системы термохимической регенерации, т. к. рассматриваемая система должна обеспечивать эффективную регенерацию теплоты дымовых газов путем химического преобразования при доста-

точно высоких калориметрических свойствах полученного синтетического газового топлива. Для этого необходимо выбрать оптимальное значение  $\beta$ , при котором выполняются следующие условия: а) количество химически связанной физической теплоты должны быть максимальным; б) синтетическое топливо должно иметь максимальную низшую теплоту сгорания.

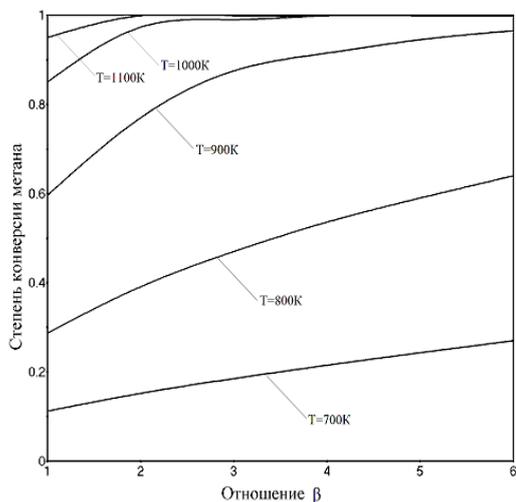


Рис. 3. Зависимость степени конверсии метана  $e_2$  от отношения  $\beta$  при различных  $T$

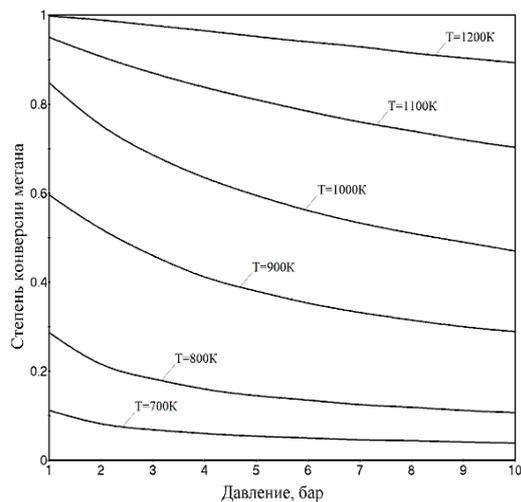


Рис. 4. Зависимость степени конверсии метана  $e_2$  от давления  $p$  при различных  $T$

Так как реакции (1) и (2) протекают с увеличением объема продуктов реакции, равновесная степень конверсии будет зависеть от общего давления в реакционном пространстве. Было установлено, что равновесная степень конверсии метана снижается с ростом общего давления, что полностью согласуется с принципом Ле-Шателье – Брауна. Рис. 4 показывает зависимость равновесной степени конверсии метана от общего давления при стехиометрических коэффициентах реакции (4)  $\beta=1$ .

В табл. 1 показан состав синтетического газового топлива, полученного в термохимическом регенераторе по реакции (4) при расходе 1 кмоль  $\text{CH}_4$  при  $\beta=1$  и  $\beta=2$ , общее давление постоянно  $p=1$  бар. Общая масса входящей в термохимический регенератор компонентной смеси равна  $G_{\text{вх1}}=66,1\text{кг}$  при  $\beta=1$  и  $G_{\text{вх1}}=116,2\text{кг}$  при  $\beta=1$ . Табл. 1 также показывает число молей  $n_{\mu}$ , удельную низшую теплоту сгорания  $Q_k^p$ , кДж / моль, и полную теплоту сгорания  $\sum Q$  синтетического газа, а также коэффициент увеличения теплосодержания  $\eta_q$  (коэффициент трансформации теплоты).

Таблица 1

**Равновесный состав синтетического газового топлива при различных технологических параметрах**

$T, ^\circ\text{C}$	$\beta$	Состав продуктов реакции, %						$n_{\mu}$ , кмоль	$Q_k$ , кДж/моль	$\sum Q$ , кДж	$\eta_q$
		$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$				
900	1	29,21	12,82	7,01	3,49	3,52	43,96	5,7	163,2	931,8	1,16
	2	23,22	8,96	2,42	6,83	6,06	52,50	9,6	101,0	964,5	1,20
1000	1	36,69	18,05	2,42	1,42	1,00	40,43	6,2	159,2	988,8	1,23

	2	26,72	12,36	0,27	6,20	4,11	50,34	9,9	101,8	1013,7	1,26
1100	1	39,52	19,77	0,78	0,53	0,25	39,16	6,4	157,8	1011,5	1,26
	2	26,57	13,34	0,11	6,70	3,30	50,08	10,0	102,1	1022,3	1,27
1200	1	40,43	20,24	0,28	0,20	0,08	38,78	6,5	157,3	1018,3	1,27
	2	26,07	13,84	0,01	7,20	2,80	50,08	10,0	102,3	1024,3	1,28
1300	1	40,75	20,40	0,11	0,08	0,03	38,64	6,50	157,2	1021,0	1,27
	2	25,67	14,24	0,01	7,60	2,40	50,08	10,0	102,5	1026,0	1,28
1400	1	40,87	20,45	0,05	0,03	0,02	38,59	6,50	157,1	1022,0	1,27
	2	25,36	14,55	0,01	7,91	2,09	50,08	10,0	102,6	1027,3	1,28

Теоретически рассчитанные значения максимальной степени конверсии метана дымовыми газами и соответствующие ей равновесные составы синтетического топлива подтверждаются экспериментальными исследованиями совместной конверсии метана углекислым газом и водяным паром, выполненными акад. Лавровым В.Н. [8].

Физический эксперимент проводился в термохимическом регенераторе, в котором достигалось состояние, близкое к равновесному. Для этого реакционное пространство было активировано никелевым катализатором ГИАП-3 (10 % NiO на носителе из оксида алюминия) при объемной скорости около  $6000 \text{ ч}^{-1}$ . Теоретические значения равновесной степени конверсии также хорошо подтверждаются экспериментальными данными, полученными при исследовании конверсии метана смесью водяного пара и углекислого газа в количественном соотношении  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2=1:1:1$  [9] (табл. 2).

Таблица 2

#### Составы равновесных газовых смесей\*

Исходная смесь	Температура реакции, К	Состав конвертированного газа, %				
		CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>
CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O:CO <sub>2</sub> = 1:1,3:0,7	1100	6,64	27,33	52,46	13,49	0,09
		6,79	27,16	52,54	13,40	0,11
	1200	5,56	28,44	51,53	14,46	0,01
		5,72	28,28	51,68	14,31	0,01

\* Верхние значения – экспериментальные данные; нижние значения – рассчитанные.

**Заключения и выводы.** В ходе проведения термодинамического анализа было установлено, что количество физической теплоты отходящих дымовых газов, трансформированной в химическую энергию синтетического топлива, прямо пропорционально зависит от степени конверсии метана на выходе из термохимического регенератора. На основании интегральных уравнений материального баланса и закона действующих масс при некотором предположении о режиме протекания процесса была установлена функциональная зависимость равновесной степени конверсии метана от технологических параметров, таких как температура протекания процесса, общее давление, состав реакционной смеси на входе в термохимический регенератор. Достоверность полученных теоретических данных достаточно точно подтверждается результатами физического эксперимента.

Использование полученных данных позволяет производить предварительную технико-экономическую оценку эффективности внедрения схем термохимической регенерации теплоты на базе паро-углекислотной конверсии, минуя построение сложных математических моделей, описывающих теплообменные и химические явления, которые протекают в термохимическом регенераторе.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Термохимический принцип охлаждения на основе реакции паровой конверсии метана / А.В. Коробельников, В.А. Курганов, Ю.А. Зейгарник, И.В. Маслакова // Теплоэнергетика. – 1996. – № 3. – С. 53-58.
2. Пащенко Д.И. Использование термохимической регенерации теплоты в огнетехнических установках // Вестник СамГТУ. Сер. Технические науки. – 2009. – № 3(25). – Р. 232-236.
3. Froment G.F. Production of synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub>-reforming of natural gas // Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical. – 2000. – № 32. – Р. 54-61.
4. Investigation of methane steam reforming in planar porous support of solid oxide fuel cell / Y. Yang, X. Du, L. Yang, Y. Huang, H. Xian // Applied Thermal Engineering. – 2009. – № 29. – Р. 1106-1113.
5. Теплоэнергетика и теплотехника: Справочник. Книга 2 / Под общ. ред. В.А. Григорьева, В.М. Зорина. – М.: Энергия, 1980.
6. Hoang D.L. Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell application // Applied Catalysis A:General. – 2004. – № 268. – Р. 207-216.
7. Kinetic and modeling study of methane steam reforming over a gamma alumina support // O.L. Ding, D.L. Hoang, S.H. Chan. – Chemical Engineering Journal. – 2005. – № 112. – Р. 1-11.
8. Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов / Н.В. Лавров, В.В. Коробов, В.И. Филиппова. – М.: Ин-т горючих ископаемых, 1960. – 99 с.
9. Carbon dioxide reforming of methane over 5wt. % Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysis / A.A. Lemonidou, I.A. Vasalos // Applied Catalysis A: General. – 2002. – № 228. – Р. 227-235.

*Статья поступила в редакцию 19 декабря 2011 г.*

## **THERMOCHEMICAL REGENERATION OF HEAT BASED ON NATURAL GAS CONVERSION BY ITS COMBUSTION PRODUCTS: THERMODYNAMIC ANALYSIS**

***D.I. Pashchenko***

Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100

*With a certain assumption about the process behavior we have established the functional relation between the combustion gases enthalpy transformed into chemical energy of synthetic fuel and technological parameters such as temperature of the process, total pressure, composition of reaction mixture entering the thermochemical regenerator. Parametric identification of the results obtained has been performed with the use of experimental data.*

***Keywords:*** conversion of methane, chemical equilibrium, conversion rate, thermochemical regeneration, thermodynamic analysis.