



ПРОИЗВОДСТВО И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА В СИСТЕМАХ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ТЕПЛОТЫ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ

Д.И. Пащенко, А.И. Щелоков

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244
Тел./факс: (846) 332-42-26; e-mail: pt@samgtu.ru; paschenkodmitry@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 10.01.10 Заключение совета экспертов: 15.01.10 Принято к публикации: 18.01.10

В работе показана возможность производства и использования синтез-газа в системах термохимической регенерации теплоты высокотемпературных дымовых газов на базе паровой и углекислотной конверсии природного газа. Рассмотрена принципиальная технологическая схема реализации данного способа термохимическим реактором. Определена максимальная степень конверсии метана на основании уравнений материального баланса и закона действующих масс. Представлена зависимость максимальной степени конверсии метана от температуры при различном давлении.

Ключевые слова: конверсия природного газа, максимальная степень конверсии, синтез-газ, термохимическая регенерация.

SYNTHETIC GAS PRODUCTION AND USAGE IN SYSTEMS OF FLUE GASES HEAT THERMOCHEMICAL REGENERATION

D.I. Pashchenko, A.I. Shchelokov

Samara State Technical University
244 Molodogvardeiskaya str., Samara, 443100, Russia
Tel./fax: +7-(846) 332-42-26; e-mail: pt@samgtu.ru; paschenkodmitry@mail.ru

Referred: 10.01.10 Expertise: 15.01.10 Accepted: 18.01.10

Synthetic gas production and usage ability in systems of high-temperature flue gases' heat thermochemical regeneration based on natural gas steam and dry conversion is shown. The technology of this process realization with thermochemical reactor is considered. Based on equations of material balance and mass action law maximum methane (basic component of natural gas) conversion rate is determined. Effect of temperature on maximum conversion rate at the different pressure is discussed.

Анатолий Иванович Щелоков

Сведения об авторе: профессор, д-р техн. наук, засл. работник Минтопэнерго РФ, член Международной энергетической академии, Почетный энергетик России, зав. кафедрой Промышленной теплоэнергетики СамГТУ. За комплекс работ по созданию самарской отопительной техники группа ученых кафедры (научный руководитель проф. Щелоков А.И., ведущий исполнитель доц. Шульц Л.Г., ведущий специалист инженер Богомолов В.А.) удостоена в 1998 г. премии Губернатора Самарской области. В 2001 г. входил в состав международной группы по подготовке Международного конгресса по химической кинетике в горении (г. Эдинбург, Шотландия).

Основной круг научных интересов: развитие физико-химических основ прикладных задач горения и тепломассопереноса для научного прогнозирования тепловой работы агрегатов различного назначения с целью повышения их энергетической эффективности и надежности; развитие научных основ использования газового топлива для обеспечения снижения уровня теплового и химического загрязнения окружающей среды.

Дмитрий Иванович Пащенко

Сведения об авторе: инженер и ассистент кафедры Промышленной теплоэнергетики СамГТУ.

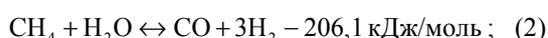
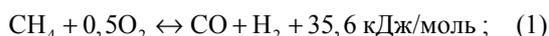
Образование: окончил с отличием Саратовский государственный технический университет (2008 г.). В 2008 г. поступил в аспирантуру СамГТУ по специальности «Промышленная теплоэнергетика». В 2007 г. на Всероссийской олимпиаде по промышленной теплоэнергетике занял первое место, по энергетике тепловых технологий – второе место.

Основной круг научных интересов: разработка и внедрение систем утилизации теплоты на базе термохимической регенерации, пути снижения выбросов парниковых газов и энергосбережение при производстве водорода на базе паровой конверсии природного газа при комбинировании с теплотехнологическими системами промышленных предприятий.

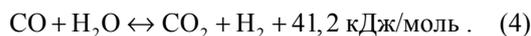
Введение

Из всех известных способов получения технологических газов, в частности синтез-газа (смеси водорода и угарного газа различного количественного состава), наиболее экономически целесообразными являются различные способы окислительной конверсии природного газа (метана). В качестве окислителей углеводородов чаще всего применяется пар, углекислый газ, кислород и различные смеси выщепленных компонентов.

Физико-химические основы конверсии углеводородов заключаются в их окислении кислородом, водяным паром и углекислым газом:



Реакции (1)-(3) сопровождаются реакцией водяного газа (4):



Выбор типа окислителя и его количественный состав определяется целевым назначением процесса и технико-экономическим обоснованием.

Технологическая схема

Нетрудно заметить, что реакции (2) и (3) протекают с поглощением теплоты, поэтому для осуществления конверсии метана необходим подвод теплоты извне. Температура, при которой реакции (2) и (3) протекают с достаточно большой степенью превращения исходного метана (~0,7-0,9), должна превышать 800° С. Для получения такой температуры необходимо либо сжигать дополнительно топливо, что неизбежно приведет к дополнительным энергозатратам, либо использовать теплоту отходящих от технологической установки дымовых газов.

Если рассмотреть продукты полного сгорания метана при $\alpha = 1,0$ – основного компонента природного газа, к примеру, в рабочей камере кузнечной печи, можно заметить, что они содержат в качестве основных компонентов водяной пар (H₂O), углекислый газ (CO₂) и азот (N₂) в соотношении CO₂:H₂O:N₂ ≈ 1:2:7,52, при этом их температура превышает 1000° С. Таким образом, при подводе в реакционное пространство метана имеется все необходимое для осуществления реакций (2)-(3).

Так как реакции (2) и (3) сильно эндотермические, продукты этих реакций (CO, H₂) имеют более высокую теплоту сгорания, нежели теплота сгорания исходного метана, за счет трансформации физической теплоты в химическую энергию продуктов реакции. Это явление нашло применение в системах термохимической регенерации теплоты. Сущность

термохимической регенерации тепла отходящих дымовых газов, как показал Н.А. Семененко [1], заключается в использовании их физического тепла для предварительной эндотермической переработки исходного топлива, которое при этом получает больший запас химически связанного тепла. Это дополнительное химически связанное тепло, а также физическое тепло дутьевого воздуха реализуется в рабочей камере теплотехнологической установки, что обеспечивает соответствующее снижение удельного расхода топлива.

Тепловая схема установки по осуществлению конверсии природного газа продуктами его полного сгорания показана на рис. 1. После теплотехнологической установки 2 дымовые газы *a* разделяются на два потока, первый поток *b* подается в термохимический реактор 3, активированный никельсодержащим катализатором, в который также подается природный газ *d*, где в результате протекания реакций (2)-(4) образуется конвертированный газ *e* с общим газовым составом CO, H₂, CO₂, H₂O, CH₄. Второй поток дымовых газов *c* направляется на поверхностный обогрев реактора. Остаточная теплота второго потока дымовых газов утилизируется в рекуперативном воздухоподогревателе 1, в котором происходит нагрев холодного дутьевого воздуха *i* до температуры горячего воздуха *h*, в результате чего дымовые газы охлаждаются до температуры потока *g*.

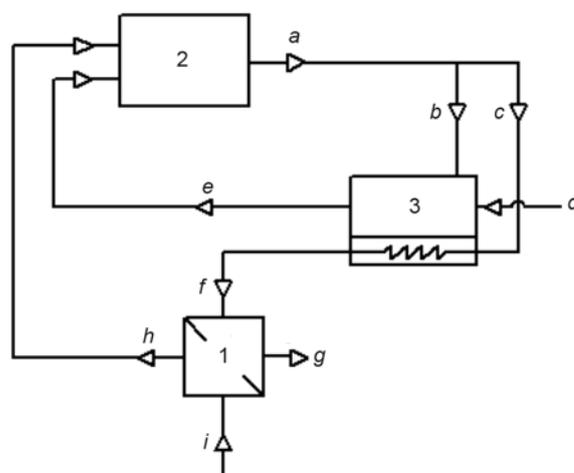
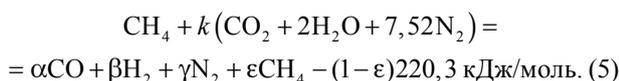


Рис. 1. Принципиальная схема установки с термохимической регенерацией теплоты

Fig. 1. The schematic diagram of a plant with thermochemical recuperation of heat

Полученный по этой схеме в термохимическом реакторе синтез-газ используется как топливо для теплотехнологической установки. В статье [2] рассмотрено технологическое решение, показывающее, что замена термохимического реактора на интегрированный мембранный реактор позволит в качестве целевого продукта получать чистый водород, а побочные горючие компоненты использовать в качестве топлива.

Механизм химической реакции парокислотной конверсии основного компонента природного газа – метана – включает в себя ряд реакций, протекающих с поглощением и выделением теплоты. Как показали исследования кинетики, основными реакциями являются химические уравнения (2)-(4). Таким образом, общее уравнение процесса, протекающего в термодимическом реакторе при конверсии метана стехиометрическим количеством продуктов его полного сгорания при $\alpha = 1,0$, можно записать в виде:



При условии полного окисления метана коэффициенты перед соответствующими компонентами реакции будут равны:

$$k = 1/3; \alpha = 4/3; \beta = 8/3; \gamma = 2,51; \varepsilon = 0. (6)$$

Результаты и их обсуждение

Состав конвертированного газа, получаемого на выходе из реактора, зависит от технологических параметров, таких как температура, давление и состав метано-дымовой смеси. Используя интегральные уравнения материального баланса и законы действующих масс для реакций (2)-(4), возможно определение для каждого технологического случая состава конвертированного газа. Равновесный состав продуктов, получающихся в процессе термодимической регенерации теплоты отходящих дымовых газов, по данным Теснера [3], определяется реакцией водяного газа (4).

Для определения энергетической эффективности процессов, протекающих в термодимическом реакторе, необходимо знать максимальную степень конверсии метана, которая при известных технологических параметрах, таких как температура, давление и компонентный состав метано-дымовой смеси, может быть достигнута в термодимическом реакторе. Максимальная степень конверсии метана для каждого температурного уровня соответствует равновесной степени конверсии метана для данного температурного уровня. Известно, что реакция (4) протекает со значительно большей скоростью, чем реакции (2) и (3). Поэтому вполне обоснованным шагом будет введение в балансовые уравнения дополнительного условия о близком к равновесному соотношении концентраций участников этой реакции в каждом последовательном сечении реактора, в том числе и на выходе газового потока из реактора. Таким образом, основываясь лишь на элементарных уравнениях материального баланса и законах действующих масс, проведем очень важные при проектировании или оптимизации реактора расчеты максимальной для каждого температурного уровня степени конверсии метана.

Для этого необходимо и достаточно решить относительно ζ_2 (степень конверсии метана) уравнение, описывающее равновесие по реакции (2) и (3), пред-

полагая, что при достаточно высоких температурах, поддерживаемых в ходе реформинга метана, реагенты проявляют свойства идеальных газов (в том смысле, что химические потенциалы компонентов определяются их парциальными давлениями), указанное условие записываем через константу равновесия реакции (2) и (3):

$$K_{p(2)} = \frac{(p_{\text{H}_2,2})^3 p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CH}_4,2} p_{\text{H}_2\text{O},2}}; (7)$$

$$K_{p(3)} = \frac{(p_{\text{H}_2,2})^2 (p_{\text{CO}_2})^2}{p_{\text{CH}_4,2} p_{\text{CO}_2,2}}. (8)$$

Состав метано-дымовой смеси на входе в термодимический реактор зависит от количественного состава дымового газа. Так как энергии Гиббса для реакций (2) и (3) на участке температур 800-1600 К близки, то принимаем, что метан реагирует с окислителями в одинаковых пропорциях.

Определим сначала степень конверсии метана для паровой конверсии. Для этого перепишем уравнения (7) и (8) применительно к задаче определения максимальной степени конверсии через мольные доли веществ на основании закона Дальтона.

$$K_{p(2)} = \frac{(x_{\text{H}_2,2})^3 x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CH}_4,2} x_{\text{H}_2\text{O},2}} p^2, (9)$$

где $x_{i,2} = p_{i,2}/p$ – мольная доля i -го компонента; p – общее давление в реакторе.

Степень конверсии метана для углекислотной конверсии определяется из уравнения [5]:

$$K_{p(3)} = \frac{(x_{\text{H}_2,2})^2 (x_{\text{CO}_2})^2}{x_{\text{CH}_4,2} x_{\text{CO}_2,2}} p^2. (10)$$

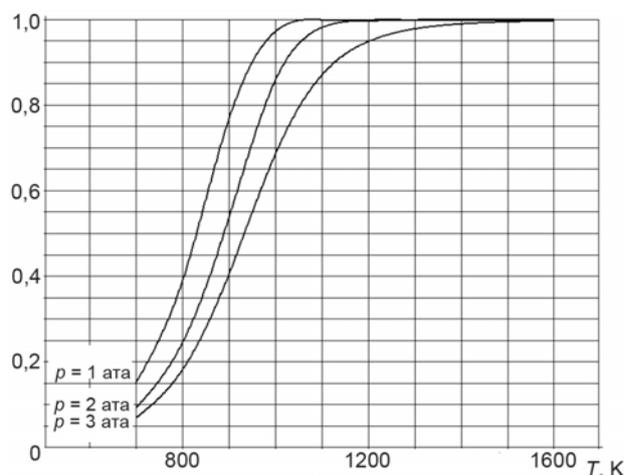


Рис. 2. Зависимость максимальной степени конверсии метана от температуры

Fig. 2. Effect of temperature on maximum conversion rate

На рис. 2 представлены рассчитанные зависимости максимальной степени конверсии метана ζ_2 от температуры протекания процесса при различных

давлениях в термохимическом реакторе $p = 1 \dots 3$ ата, $\beta = \beta_1 + \beta_2 = 1,333 + 0,667 = 2,0$.

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 = \frac{\dot{q}_{H_2O,1} + \dot{q}_{CO_2,1}}{\dot{q}_{CH_4,1}}, \quad (11)$$

где \dot{q}_{ij} – абсолютные величины потоков i -го вещества соответственно на входе ($j = 1$) и выходе ($j = 2$) реактора, моль/с.

Теоретически рассчитанные значения максимальной степени конверсии метана дымовыми газами и соответствующие ей равновесные составы конвертированного газа подтверждаются экспериментальными исследованиями совместной конверсии метана углекислым газом и водяными парами [4], выполненными акад. В.Н. Лавровым.

Таблица 1
Равновесный состав конвертированного газа [4]
Table 1
The equilibrium composition of the converted gas [4]

| Исходная смесь | Температура реакции, К | Состав конвертированного газа, % | | | | |
|---------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------|-------|----------------|------------------|-----------------|
| | | CO ₂ | CO | H ₂ | H ₂ O | CH ₄ |
| CH ₄ :H ₂ O:CO ₂ = 1:1,3:0,7 | 1100 | 6,64 | 27,33 | 52,46 | 13,49 | 0,09 |
| | 1200 | 5,56 | 28,44 | 51,53 | 14,46 | 0,01 |

Таблица 2
Равновесный состав конвертированного газа, определенный теоретически на основании уравнений материального баланса и закона действующих масс
Table 2
The equilibrium composition of the converted gas, determined on material balance equation and law of action mass

| Исходная смесь | Температура реакции, К | Состав конвертированного газа, % | | | | |
|---------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------|-------|----------------|------------------|-----------------|
| | | CO ₂ | CO | H ₂ | H ₂ O | CH ₄ |
| CH ₄ :H ₂ O:CO ₂ = 1:1,3:0,7 | 1100 | 6,79 | 27,16 | 52,54 | 13,40 | 0,11 |
| | 1200 | 5,72 | 28,28 | 51,68 | 14,31 | 0,01 |

Сравнивая составы конвертированного газа, полученные в результате экспериментального исследования Лаврова (табл. 1), и составы конвертированного газа, рассчитанные теоретически (табл. 2), можно сделать вывод, что решение системы уравнений материального баланса и закона действующих масс позволяет достаточно точно определять максимальную степень конверсии метана. Незначительные расхождения значения составов из табл. 1 и табл. 2 лежат в пределах инструментальной погрешности приборов, использованных В.Н. Лавровым. Это позволяет, основываясь только на уравнениях материального баланса и законах действующих масс, произвести определение

максимальной степени конверсии метана дымовыми газами при некоторых дополнительных условиях протекания процесса, минуя сложные математические и физические модели, описывающие процесс конверсии метана. Однако для решения таких задач, как определение требуемого объема реакционного пространства для достижения заданной степени конверсии метана, необходимо строить полноценные математические модели термохимического реактора.

Для достижения максимальных степеней конверсии метана необходимо реакторы конверсии активировать никельсодержащими катализаторами, а также обеспечивать объемную скорость около 6000 ч⁻¹.

Заключение

Использование описанного выше способа получения и использования природного газа значительно увеличивает энергетическую эффективность работы огнетехнических установок. Использование данного способа позволяет также существенно улучшить экологические показатели работы теплотехнологических установок. Снижение выбросов диоксида углерода до 45% по отношению к традиционному сжиганию природного газа обеспечивается за счет увеличения теплосодержания синтез-газа. На рис. 3 показана графическая зависимость количества произведенной полезной теплоты на 1 кг выбрасываемого CO₂.

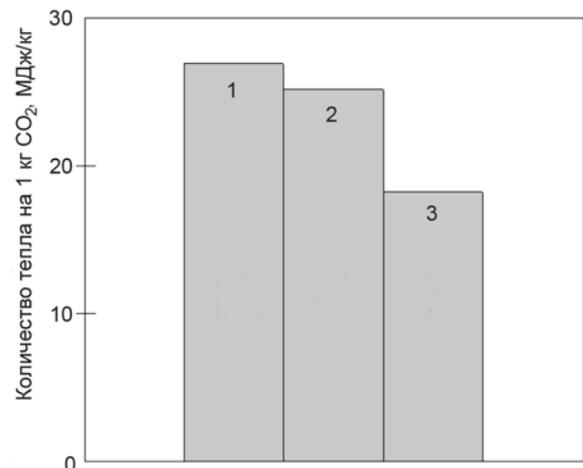


Рис. 3. Количество произведенной полезной теплоты на 1 кг выбрасываемого CO₂: 1 – в способе с термохимической регенерацией теплоты (рис. 2), $q = 26,923$ МДж/кг CO₂; 2 – в способе с химической регенерацией теплоты [2], $q = 25,176$ МДж/кг CO₂; 3 – при сжигании исходного термически непереработанного метана, $q = 18,235$ МДж/кг CO₂
Fig. 3. Generated heat quantity to 1 kg of CO₂ emission: 1 – in method with thermochemical regeneration of heat (fig. 2), $q = 26.923$ MJ/kg CO₂; 2 – in method with chemical regeneration of heat [2], $q = 25.176$ MJ/kg CO₂; 3 – at combustion initial thermically unprocessing methane, $q = 18.235$ MJ/kg CO₂

Как показал Тапинасси [5], при сжигании конвертированного газа происходит существенное снижение выбросов оксидов азота NO_x в атмосферу. Таким

образом, применение термохимической регенерации приводит не только к увеличению энергетической эффективности работы печи, но также обеспечивает улучшение экологических показателей работы печи.

В заключение необходимо отметить следующие преимущества использования полученного синтез-газа в системах термохимической регенерации теплоты:

– обеспечивает значительную экономию топлива в промышленных огнетехнических установках и позволяет получать практически полную рекуперацию теплоты отходящих дымовых газов;

– происходит снижение выбросов диоксида углерода до 45%, а также осуществляется значительное снижение выбросов NO_x ;

– для обеспечения приемлемой степени конверсии природного газа в реакторе-реформере необходимо, чтобы температура дымовых газов была выше 700°C ;

– предложенный способ включения углекислого газа в технологический топливный цикл является перспективным направлением развития этого подхода, с которым связана возможность существенного

расширения сырьевых ресурсов и значительного возврата CO_2 , в том числе и в горючую массу топлива;

– реактор-реформер выполняет роль «химического трансформатора», т.е. обеспечивает трансформацию физической теплоты дымовых газов в химическую энергию конвертированного газа (синтез-газа).

Список литературы

1. Семененко Н.А. Вторичные энергоресурсы промышленности и энерготехнологическое комбинирование. М.: Энергия, 1983.

2. Пашенко Д.И. Производство водорода в системах химической утилизации теплоты // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2009. №. 6. С. 11-15.

3. Теснер П.А. Образование углеродов из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972.

4. Лавров Н.В. Физико-химические основы процесса горения топлива. М.: Наука. 1971.

5. Tapinassi L. Exergy analysis of the recuperative auto thermal reforming (R-ATR) and recuperative reforming (R-REF) power cycles with CO_2 removal // Energy. 2004. No. 29. P. 2003-2024.



ПОДПИСКА-2010
ПЕРВОЕ ПОЛУГОДИЕ
ОБЪЕДИНЕННЫЙ КАТАЛОГ
1 Российские и зарубежные газеты и журналы
2 Книжки и учебники
ПРЕССА РОССИИ
1 ТОМ ГАЗЕТЫ И ЖУРНАЛЫ

ПОДПИСКА – 2010

на январь-июнь
по Объединенному каталогу
«Пресса России»

На почте с ноября 2009 г. проводится
подписная кампания на

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»

по Объединенному каталогу Пресса России
«ПОДПИСКА-2010, первое полугодие»

Условия оформления подписки
(аннотация, индексы, стоимость)

вы найдете в I томе каталога

ТРЕБУЙТЕ ОБЪЕДИНЕННЫЙ КАТАЛОГ НА ПОЧТЕ!

Контактный номер телефона специалиста
по распространению (495) 661-20-30