



УДК 54.057

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОКСИПИРОЛИЗ И УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА

А.Д. Романов¹, М.А. Мартьянов², А.Р. Мартьянов²

¹Нижегородский государственный технический университет
603155 Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24
Тел.: (831) 4360302, e-mail: t763@yandex.ru

²ООО «Углеводород»
603089 Нижний Новгород, пер. Парниковый, д. 23г
Тел.: (831) 4158989

Заключение совета рецензентов: 30.05.11 Заключение совета экспертов: 10.06.11 Принято к публикации: 15.06.11

В работе приведен теоретический анализ диаграммы состояния углеводородов применительно к технологии, которая может быть использована для осуществления процессов оксипиролиза и углекислотной конверсии метана в высокотемпературном теплоносителе.

Ключевые слова: метан, природный газ, углеводороды, оксипиролиз, углекислотная конверсия, водород, синтез-газ.

HIGH TEMPERATURE METHANE OXY-PYROLYSIS AND CARBON DIOXIDE CONVERSION

A.D. Romanov¹, M.A. Martyanov², A.R. Martyanov²

Nizhny Novgorod State Technical University
24 Minina str., Nizhnij Novgorod, 603155, Russia
Tel.: (831) 4360302, e-mail: t763@yandex.ru

LLC «Hydrocarbon»
23G Parnikoviy lane, Nizhnij Novgorod, 603089, Russia
Tel.: (831) 4158989

Referred: 30.05.11 Expertise: 10.06.11 Accepted: 15.06.11

In this work the theoretical analysis of the state-diagram of hydrocarbons is considered. It is referenced to the technology which can be used for methane oxy-pyrolysis and carbon dioxide conversion in the high-temperature heat-carrier.

Keywords: methane, natural gas, hydrocarbons, carbon dioxide conversion, hydrogen, synthesis-gas, oxy-pyrolysis.

Полное термодинамическое равновесие в химической системе С-Н-О (углерод-водород-кислород-содержащая смесь) при нормальных условиях соответствует практически полному распаду на воду, углекислый газ и метан в зависимости от исходной пропорции между атомами. Существование практически стабильных при нормальных условиях прочих углеводородов (в том числе и кислородсодержащих) объясняется большим энергетическим барьером перехода к полному термодинамическому равновесию и, как следствие, огромным временем перехода. При повышении температуры скорость реакций существ-

венно повышается, уменьшается время перехода к равновесному состоянию и оно наступает уже за конечное время. Процесс (во времени) перехода к равновесию описывается кинетическими уравнениями, само же состояние равновесия не зависит от выбранной кинетической схемы и может быть найдено из термодинамических соображений. В любом случае термодинамика не может дать ответа на вопрос о характерных кинетических временах перехода компонентов к своим термодинамическим пределам.

Состояние термодинамического равновесия при заданных температуре и давлении соответствует ми-

нимому термодинамического потенциала Гиббса. Поэтому целью настоящей работы является определение термодинамически равновесного состава газовой фазы над твердым углеродом. Такая система является гетерогенной (двухфазной), и для расчета равновесия были сделаны допущения: энтальпия и энтропия твердой фазы не зависят от давления и являются только функциями температуры, объем твердой фазы пренебрежимо мал по сравнению с объемом газовой фазы. Тогда математически задача о нахождении термодинамического равновесия может быть сформулирована следующим образом.

Пусть имеется набор газов и твердый углерод C_s в аморфной модификации (сажа): H_2 , C_s , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH .

Минимизация осуществлялась численно в среде программирования Matlab при помощи стандартных алгоритмов. Результат расчета равновесного состава газа в зависимости от температуры при давлении 3 атм и исходной пропорции атомов углерода, водорода и кислорода, соответствующей $CO_2:CH_4:H_2O = 50:50:0$ и $CO_2:CH_4:H_2O = 40:60:20$ объемных долей, приведен на рисунке.

Видно, что при температуре пиролиза менее 1100 °C равновесный состав стабильных веществ включает в себя существенное количество твердого углерода. Кроме того, образующийся синтез-газ ($CO+H_2$) имеет газовые примеси, состав которых зависит от температуры и наличие которых является нежелательным.

Вывод, который можно сделать, анализируя диаграмму состояния, состоит в том, что при ведении процесса вблизи состояния термодинамического равновесия температура должна быть не ниже 1100 °C, в противном случае неизбежно образование твердого углерода и наличие в продуктах реакции нежелательных газовых примесей. Проведенный анализ технологии, которая может быть использована для осуществления процессов оксипиролиза и углекислотной конверсии в высокотемпературном теплоносителе, показал, что с технологической точки зрения процесс желательно вести при температуре 1250-1300 °C.

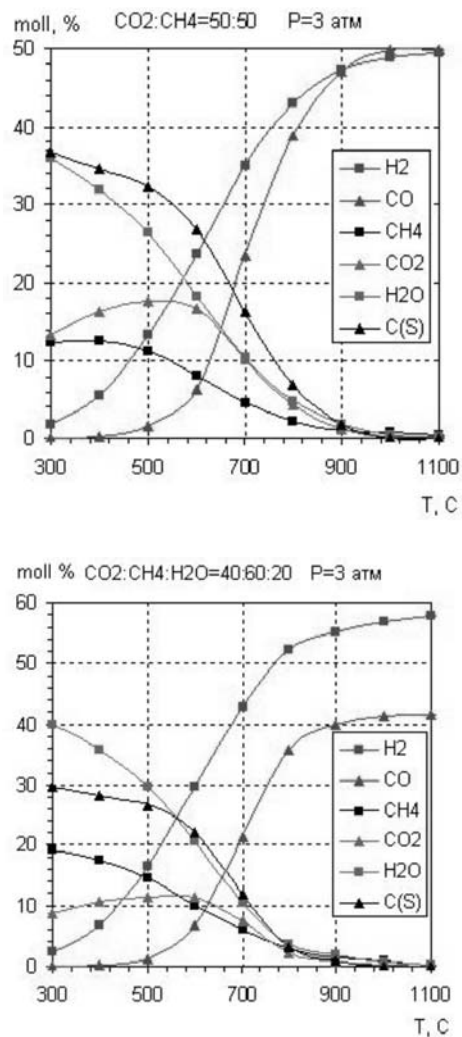


Рис. 1. Диаграммы состояния (термодинамическое равновесие) в зависимости от температуры в системе углерод-водород-кислород, отвечающие разложению метана в присутствии углекислого газа и водяного пара. Исходный состав и давление указаны над графиками, концентрация газов – в мольных процентных долях

Fig. 1. State diagram (thermodynamic equilibrium) with the dependence of temperature in the system of carbon-hydrogen-oxygen atoms corresponding to methan decomposition with the presence of carbon dioxide and water vapor. Initial chemical composition and pressure are shown above the figures, gas concentrations in the mixture is given in percent mollar fraction

