

УДК 536.452+662.6

# **КОНВЕРСИЯ НИЗКОКАЛОРИЙНЫХ ТОПЛИВ В СИНТЕЗ-ГАЗ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ В ПОДВИЖНОМ СЛОЕ ПОРИСТОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ**

**С. О. Дорофеевко, Е. В. Полианчик**

*ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,*

*142432 Московская обл., г. Черноголовка, просп. акад. Семенова, 1.*

[dorofeenko@icp.ac.ru](mailto:dorofeenko@icp.ac.ru)

Поступила в редакцию ...

Исследована возможность конверсии низкокалорийных горючих в синтез-газ посредством парциального окисления в подвижном слое пористого теплоносителя. Рассматривается процесс в новой версии реактора с противотоком твердого гранулированного теплоносителя и реагирующих газов. Особенностью реактора является наличие дополнительного теплообменника, где производится предварительный нагрев газа-окислителя за счет остаточного тепла твердого теплоносителя, выгруженного из реактора. Теоретически, в приближении отсутствия теплопотерь и установившегося термодинамического равновесия в продуктах, рассмотрены макрокинетические режимы процесса в зависимости от основных управляющих параметров процесса: расхода газа-окислителя, расхода пара, расхода твердого теплоносителя, состава топлива. Проведен количественный расчет режимов горения при воздушно-паровой конверсии изопропанола и воздушной конверсии низкокалорийного пиролизного газа. Показано, что рассматриваемая схема позволяет проводить конверсию при температуре выше 1500 К с химическим КПД газификации выше 90%.

Ключевые слова: парциальное окисление, синтез-газ, фильтрационное горение, пористая среда, противоточный реактор

## **ВВЕДЕНИЕ**

Конверсия различных углеводородных топлив в синтез-газ – смесь водорода и окиси углерода – составляет основу ряда многотоннажных

химических производств, в т.ч. получения синтетического жидкого топлива по реакции Фишера–Тропша, синтеза метанола, формальдегида и других. Получение синтез-газа является важной стадией при производстве водорода. Основными сырьевыми источниками, используемыми для получения синтез-газа, служат уголь, который газифицируют, а также углеводородные газы, прежде всего, природный газ. Наряду с производством синтез-газа для целей химического синтеза не менее актуальной задачей является превращение в синтез-газ разного рода низкокалорийных газов, в том числе пиролизных газов, что существенно расширяет возможности их использования как для химических синтезов [1] (в том числе биохимических [2]), так и в качестве моторных топлив [3, 4].

Конверсия в сингаз посредством парциального окисления различных низкокалорийных генераторных газов, содержащих пиролизные смолы, рассматривалась в [5]. Проведенное в этой работе рассмотрение показывает, что парциальное окисление низкокалорийных газов сопряжено с высокими теплотерями в виде уноса тепла с горячими продуктами. Ранее нами было показано, что конверсия в сингаз углеводородных газов и легкокипящих жидкостей может быть успешно реализована при парциальном окислении в режиме фильтрационного горения в реакторе с обращаемым потоком либо в подвижном слое пористого инертного материала [6, 7]. Осуществление процесса в слое пористого твердого теплоносителя позволяет в значительной мере обеспечить рекуперацию тепла газообразных продуктов. В настоящей работе мы развиваем предложенный ранее [6, 7] подход к получению синтез-газа.

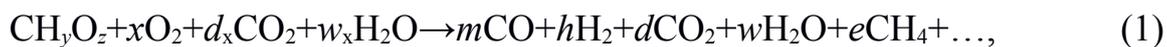
Базовая идея, лежащая в основе развиваемого в [6, 7] подхода – использование твердого химически инертного пористого материала в качестве теплоносителя, который отбирает физическое тепло у продуктов химической реакции (сингаза) и позволяет передать это тепло для подогрева исходных реагентов до того, как они вступят в реакцию. Такой подход обеспечивает возможность проведения парциального окисления при малом

относительном потреблении кислорода (а значит при малом брутто тепловом эффекте процесса) при том, что в ходе процесса обеспечивается достижение высокой температуры (что позволяет достичь высокой скорости химического превращения и требуемого состава конечных продуктов – синтез-газа с преобладанием в составе окиси углерода и водорода). Проведенное в [6, 7] рассмотрение показывает, что использование противотока твердого теплоносителя позволяет осуществить предварительный подогрев воздуха за счет теплообмена с твердым теплоносителем и таким образом существенно повысить энергетический КПД процесса по сравнению с парциальным окислением без рекуперации тепла. Вместе с тем, для конверсии низкокалорийных топлив общая энергетическая эффективность процесса по [6, 7] оказывается недостаточной. Даже в оптимальном режиме конверсии брутто тепловыделение в процессе должно обеспечить нагрев топлива до температуры горения (при том, что топливо низкокалорийное и несет большую балластную массу на каждый кДж теплоты сгорания).

В [8] было предложено основанное на общем подходе [6, 7] и дополняющее его техническое решение, позволяющее повысить эффективность рекуперации тепла при конверсии низкокалорийных топлив. В настоящей работе мы рассматриваем вычислительную модель, позволяющую проводить оптимизацию режимов конверсии низкокалорийных топлив в схеме, предложенной в [8], и оценить пределы достижимой энергетической эффективности. В [9] рассмотрены зависимости характеристик этого процесса при конверсии метана и биогаза.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Основной задачей, которую мы перед собой ставим, является конверсия в сингаз низкокалорийных топлив, в том числе газов и жидкостей. Химическая схема конверсии топлива в синтез-газ, содержащий окись углерода, водород и, возможно, другие продукты, при парциальном окислении в присутствии водяного пара и двуокиси углерода, описывается реакцией (1).



где  $\text{C}_y\text{H}_z\text{O}_z$  – брутто-формула конвертируемого топлива;  $x, d_x, w_x, m, d, \dots$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

При конверсии, как правило, требуется максимальный выход водорода и монооксида углерода. Очевидно, что чем ниже расход окислителя (кислорода, воздуха) в процессе, тем выше тепловая эффективность процесса и выход целевых продуктов. Также очевидно, что чем выше температура, достигаемая в ходе процесса, тем более полным будет превращение горючего в целевые продукты.

Напомним суть предложенного в [8] метода на примере воздушно-паровой конверсии в сингаз жидкого топлива (изопропанола). Конверсия изопропанола в реакторе с подогревом воздушно-паровой смеси в противотоке твердого теплоносителя ранее рассматривалась в [7]. Сравнение результатов настоящей работы и [7] позволяет оценить выигрыш, даваемый предварительным нагревом обоих реагентов, реализуемым в схеме [8]. Затем рассмотрим конверсию низкокалорийного пиролизного газа.

Окислительно-паровую конверсию в сверхадиабатическом режиме ФГГ реализуют в непрерывном процессе, используя реактор с подвижным слоем твердого теплоносителя, схематически представленный на рис. 1.

*Рис. 1*

Реактор снабжен затворным шлюзом в его верхней части и аналогичным шлюзом в нижней части. Непрерывный поток пористой среды (сыпучего гранулированного твердого теплоносителя) может подаваться с заданным постоянным расходом. Топливо, газообразное или легкокипящая жидкость, подается в нижнюю часть реактора, где жидкость испаряется, и ее пары фильтруются противотоком сквозь засыпку гранулированного теплоносителя. Пары жидкости (горючий газ) при теплообмене с твердым теплоносителем нагреваются, а теплоноситель, соответственно, остывает [7].

Усовершенствование, предложенное в [8], реализует предварительный подогрев газа-окислителя благодаря тому, что твердый теплоноситель из реактора выгружается в дополнительный теплообменник, в который также противотоком к теплоносителю подается газ-окислитель. Таким образом, газ-окислитель нагревается за счет остаточного тепла твердого теплоносителя.

Подогретый газ-окислитель из теплообменника поступает в среднюю часть реактора. Здесь топливо, также нагретое за счет теплообмена с гранулированным материалом, смешивается с газообразным окислителем, и горит при высокой температуре. Полагаем, что зона смешения реагентов и реакционная зона достаточно мала в осевом направлении реактора по сравнению с высотой пористого слоя (этого всегда возможно достичь, увеличив общую высоту реактора). Полагаем, что поданное топливо и газ-окислитель равномерно распределены по поперечному сечению на длине реакционной зоны. Это может быть достигнуто за счет подачи газа в среднюю часть реактора через множество фурм. Нас интересует нахождение условий для высокотемпературного процесса конверсии: при высокой температуре мы вправе ожидать внутри зоны горения быстрого протекания химических реакций, которые достигают химического равновесия. Рассматриваем стационарный установившийся режим при постоянном заданном расходе и составе реагентов.

Топливо подается в нижнюю часть реактора с мольным расходом  $f$  при начальной температуре  $T_f$ . Топливо помимо горючих составляющих может содержать водяной пар и азот с мольными расходами  $w_f$  и  $n_f$ , соответственно. Жидкое топливо испаряется, и пары фильтруются сквозь пористую матрицу – слой твердого теплоносителя, который ранее был нагрет в зоне горения до высокой температуры  $T_c$ . Благодаря межфазному теплообмену твердый теплоноситель в нижней части реактора остывает, а газ (пары топлива) нагревается. Предварительно нагретое топливо достигает центра реактора, куда подается в недостатке по отношению к топливу предварительно

нагретый до температуры  $T_1$  воздух. Здесь, в реакционной зоне, кислород реагирует с топливом и образуются продукты реакции (сингаз).

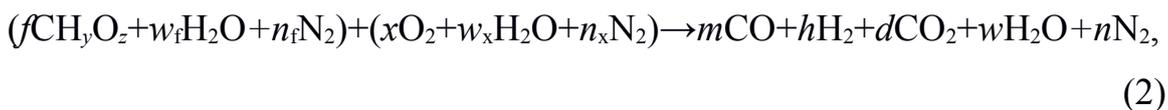
Как сказано выше, мы полагаем зону реакции достаточно короткой по сравнению с общей длиной реактора. Продукты реакции, которые включают водород, моно- и диоксид углерода, воду и, возможно (но нежелательно), некоторые второстепенные продукты, выходят из реакционной зоны и далее фильтруются в верхней части реактора сквозь слой гранулированного теплоносителя, отдавая ему физическое тепло и обеспечивая его нагрев. Из реактора сингаз выходит при относительно низкой температуре, в основном отдав свое физическое тепло твердому теплоносителю.

Предположим далее, что реактор достаточно теплоизолирован, чтобы пренебречь потерями тепла через стенки реактора. Наконец, поскольку мы ищем условия реакции при высоких температурах, полагаем, что в протяженной горячей зоне, через которую протекает сингаз в верхней части реактора, происходит установление термодинамически равновесного состава продуктов. Вышеприведенные допущения дают основу для описания зависимости процесса от параметров управления.

Рассмотрим, каким образом можно оптимизировать режим конверсии топлива в реакторе, представленном на рис. 1. Целью является найти такое соотношение управляющих параметров, а именно расходов топлива, газа-окислителя, пара и твердого теплоносителя, при которых достигается наибольший выход целевых продуктов, наименьшие энергозатраты и максимальная удельная производительность реактора.

Мы рассматриваем реакцию конверсии (1), протекающую в относительно узкой зоне. В зоне реакции кислород, подаваемый в недостатке к топливу, полностью расходуется. Предположим, что в равновесии сингаз не содержит других компонентов, кроме водорода, воды, моно- и диоксида углерода, а также азота. Обоснованность этого предположения для сингаза, находящегося при высокой температуре, подтверждается термодинамическими расчетами, ранее проведенными в [6].

Таким образом, приходим к рассмотрению реакции (2),



где первое слагаемое в левой части уравнения – расход топлива, возможно содержащего водяной пар и азот, а второе – расход газа-окислителя, также содержащего пар.

Стехиометрические коэффициенты в левой части уравнения (2) являются задаваемыми параметрами управления, а в правой части не являются априорно известными, поскольку они должны быть самосогласованы с установившейся температурой горения  $T_c$ , которая также является искомой величиной. Поэтому наша задача – определить при сделанных выше предположениях  $T_c$  и состав синтез-газа (т.е. стехиометрические коэффициенты  $m, d, h, w, n$ ) в зависимости от состава и расхода реагентов, подаваемых в реактор ( $f, w_f, n_f$  и  $x, w_x, n_x$ ).

В зоне горения соблюдаются условия сохранения:

$$\text{углерода} \quad f = d + m, \quad (3)$$

$$\text{водорода} \quad fy + 2w_f + 2w_x = 2w + 2h, \quad (4)$$

$$\text{кислорода} \quad fz + w_f + w_x + 2x = 2d + m + w, \quad (5)$$

$$\text{азота} \quad n_f + n_x = n. \quad (6)$$

Система уравнений (3)–(6) дополняется условием термодинамического равновесия в продуктах реакции при температуре  $T_c$ :

$$dh = mwk(T_c), \quad (7)$$

где  $\kappa(T)$  – константа равновесия, которая является известной функцией температуры и может быть выражена через константы диссоциации соответствующих газов [6]:

$$\kappa(T) = K_m(T)K_w(T)/(K_d(T)K_h(T)). \quad (8)$$

Система уравнений (3)–(7) однородна по стехиометрическим коэффициентам. Поскольку мы полагаем, что в высокотемпературной зоне устанавливается термодинамическое равновесие, важны не абсолютные значения расхода реагентов, а их отношения. Поэтому, не ограничивая

общности, можем полагать  $f=1$  и рассматривать все расходы реагентов и продуктов относительно мольного расхода топливного углерода. Это естественный выбор, поскольку мы рассматриваем именно конверсию топлива.

Еще одно уравнение, замыкающее систему пяти уравнений (3)–(7) с шестью неизвестными,  $T_c, m, d, h, w, n$ , следует из сохранения энергии. Это уравнение принимает вид равенства суммы энтальпий реагентов (в т.ч. твердого теплоносителя), поступающих в зону горения, и полной энтальпии покидающих эту зону продуктов (образовавшегося синтез-газа и теплоносителя). Как показано в [7], уравнение принимает различные формы в зависимости от соотношения теплоемкости потока газа, поступающего из нижней части реактора, (в случае, рассмотренном в [7], – газа-окислителя, в рассматриваемом нами процессе – топливного газа) и потока гранулированного твердого теплоносителя  $p$ .

**Режим А.** (Режим холодного теплоносителя.) Режим А устанавливается, когда в нижней части реактора теплоемкость потока гранулированного твердого теплоносителя ниже, чем теплоемкость потока топлива (газового потока и паров). При этом топливо, поступающее в зону горения, полностью отнимает физическое тепло, запасенное в инертном материале, и последний выгружается из реактора холодным (при начальной температуре газа). Зона межфазного теплообмена (нагрева топлива и охлаждения теплоносителя) примыкает к зоне реакции. Качественная картина распределения температуры по высоте теплообменника и реактора представлена на рис. 2.

*Рис. 2*

Поскольку теплоемкость топлива выше чем теплоемкость потока твердого теплоносителя, все физическое тепло, выносимое теплоносителем из зоны горения, передается потоку топлива. В теплообменнике

теплоноситель уже не может передать тепло окислителю, поэтому окислитель поступает в зону горения при начальной температуре, как и в случае отсутствия теплообменника [7]. Топливо нагревается при теплообмене с твердым теплоносителем в зоне, непосредственно примыкающей к зоне горения. В центре реактора ( $L_2$ ) газ несколько охлаждается за счет смешения с холодным газом-окислителем, а затем смесь воспламеняется и топливо реагирует с кислородом с выделением тепла. Поток газообразных продуктов пребывает в протяженной высокотемпературной зоне ( $L_2, L_3$ ), где есть условия для установления термодинамического равновесия (высокая температура и длительное время пребывания). В верхней части реактора ( $L_3$ ), куда загружается холодный теплоноситель, он нагревается до установившейся температуры горения при теплообмене с потоком сингаза, имеющим бóльшую теплоемкость, чем теплоемкость потока теплоносителя. Далее для простоты полагаем, что топливо, газ-окислитель и твердый теплоноситель поступают в реактор при одной температуре  $T_0$ .

Уравнение сохранения энергии в режиме А принимает вид:

$$(w_x + w_f)(H_w(T_c) - H_w(T_0)) + x(H_x(T_c) - H_x(T_0)) + (n_x + n_f)(H_n(T_c) - H_n(T_0)) + (H_f(T_c) - H_f(T_0)) - p(H_p(T_c) - H_p(T_0)) = (w_x + w_f - w)H_w(T_c) + H_f(T_c) + xH_x(T_c) - (hH_h(T_c) + mH_m(T_c) + dH_d(T_c)). \quad (9)$$

Другими словами, полное изменение энтальпии в реакции (2) при температуре  $T_c$  (правая часть уравнения) равно теплу, необходимому для того, чтобы привести все реагенты от их начальной температуры к температуре горения  $T_c$  за вычетом физического тепла, переданного реагентам при охлаждении твердого теплоносителя от  $T_c$  до  $T_0$ .

Уже упоминалось, что расход гранулированного твердого вещества  $p$  является независимо изменяемым параметром регулирования. В режиме А увеличение расхода гранулированного твердого теплоносителя приводит к лучшей рекуперации тепла и, следовательно, к более высокой температуре горения [см. ур. (9)]. Однако, эта лучшая рекуперация тепла происходит

только пока выполнено условие, что теплоемкость потока топлива выше, чем у потока твердого теплоносителя:

$$(H_f(T_c) - H_f(T_0)) + w_f(H_w(T_c) - H_w(T_0)) + n_f(H_n(T_c) - H_n(T_0)) \geq p(H_p(T_c) - H_p(T_0)). \quad (10)$$

При увеличении  $p$  неравенство (10) нарушается, распределение температуры в реакторе качественно перестраивается и реализуется режим В.

**Режим В.** (Промежуточный режим.) Режим В устанавливается при расходе твердого теплоносителя, когда его теплоемкость превышает теплоемкость потока топлива, но остается меньше теплоемкости сингаза. При этом гранулированный теплоноситель выходит из зоны горения, сохраняя температуру горения. Качественная картина распределения температуры для режима В представлена на рис. 3. Зона теплообмена, в которой нагревается топливо, смещается на дно реактора, и, поскольку теплоемкость топлива ниже, нагрев топлива до температуры горения не поглощает все физическое тепло горячего теплоносителя, гранулированный материал выгружается из реактора в теплообменник «теплым» при температуре  $T_2 > T_0$ :

$$(H_f(T_c) - H_f(T_0)) + w_f(H_w(T_c) - H_w(T_0)) + n_f(H_n(T_c) - H_n(T_0)) = p(H_p(T_c) - H_p(T_2)). \quad (11)$$

Газ-окислитель подается в теплообменник ( $L_0, L_1$ ), где благодаря теплообмену с твердым теплоносителем, поток которого имеет теплоемкость выше, чем поток газа-окислителя, нагревается до температуры  $T_1 = T_2$  и с этой температурой поступает в среднюю часть реактора ( $L_2$ ), где реагирует с топливом.

Поскольку синтез-газ включает не только топливо, но также и газ-окислитель (в химически преобразованном состоянии), реализуется режим, где теплоемкость потока топливного газа ниже, но теплоемкость потока синтез-газа превышает теплоемкость потока гранулированного твердого теплоносителя. В этом промежуточном режиме реакционная зона находится между двумя зонами теплообмена. Так же как и в режиме А, синтез-газ

длительно пребывает в высокотемпературной зоне ( $L_2, L_3$ ) и охлаждается в верхней части реактора при теплообмене со свежезагруженным холодным теплоносителем.

*Рис. 3*

В режиме В уравнение сохранения энергии принимает вид:

$$x(H_x(T_c) - H_x(T_1)) + w_x(H_w(T_c) - H_w(T_1)) + n_x(H_n(T_c) - H_n(T_1)) = (w_x + w_f - w)H_w(T_c) + H_f(T_c) + xH_x(T_c) - hH_h(T_c) - mH_m(T_c) - dH_d(T_c), \quad (12)$$

т.е., тепловой эффект реакции при температуре  $T_c$  равен теплу, необходимому для нагревания окислителя от температуры  $T_1$  до  $T_c$ . Параметрическая область промежуточного режима В – расход гранулированного твердого теплоносителя в диапазоне между средней в интервале  $(T_1, T_c)$  теплоемкостью горючего и теплоемкостью синтез-газа:

$$(H_f(T_c) - H_f(T_0)) + w_f(H_w(T_c) - H_w(T_0)) + n_f(H_n(T_c) - H_n(T_0)) \leq p(H_p(T_c) - H_p(T_0)) \leq w(H_w(T_c) - H_w(T_0)) + m(H_m(T_c) - H_m(T_0)) + d(H_d(T_c) - H_d(T_0)) + h(H_h(T_c) - H_h(T_0)) + n(H_n(T_c) - H_n(T_0)). \quad (13)$$

Расходы твердого теплоносителя и азота в топливном газе выпадают из управляющих уравнений, но они присутствуют в описании режима В, поскольку они устанавливают для него пределы. Расход твердого теплоносителя не входит явно в уравнение (12), однако, в отличие от [7], зависимость от расхода теплоносителя есть, поскольку от расхода теплоносителя зависит температура  $T_1 = T_2$  [см. уравнение (11)].

При увеличении расхода теплоносителя выше верхнего предела, установленного условием (13), теплоемкость потока теплоносителя превышает теплоемкость сингаза, и реализуется режим С [7].

**Режим С.** (Режим холодного синтез-газа.) Этот режим характеризуется тем, что теплоемкость потока твердого теплоносителя выше, чем теплоемкость синтез-газа, а, следовательно, еще сильнее превышает теплоемкость топлива. Последнее нагревается до температуры горения от

горячего теплоносителя, который опускается из зоны горения. Синтез-газ, вытекающий из зоны горения, отдает все свое физическое тепло твердому теплоносителю.

В режиме С температура горения уменьшается с увеличением расхода твердого теплоносителя. Кроме того, предположение о равновесном составе синтез-газа, самосогласованном с температурой горения, не может быть полностью оправдано, поскольку, в отличие от режимов А и В, где сингаз длительное время пребывает в протяженной зоне над горячим твердым материалом, в режиме С к реакционной зоне примыкает зона охлаждения газа, где состав газа замораживается. Мы не рассматриваем режим С подробно. Он не выглядит практичным для поставленной задачи конверсии топлива в синтез-газ посредством парциального окисления, поскольку не имеет смысла обеспечивать чрезмерный расход твердого теплоносителя, чтобы получить режим с более низкой эффективностью. Поэтому мы учитываем наличие режима С лишь для определения параметрической границы режима В.

**Режим А1.** (Режим холодного теплоносителя.) Рассматривая выше режим В, мы неявно сделали допущение, которое не всегда справедливо. Именно, что если теплоемкость потока твердого теплоносителя больше, чем потока топлива, то она превышает и теплоемкость газа-окислителя. Однако возможен режим, когда это условие не соблюдено – когда теплоемкость газа-окислителя выше, чем топливного газа, но при этом теплоемкость потока твердого теплоносителя имеет промежуточное значение между ними. В этом случае реализуется режим, схематически представленный на рис. 4.

*Рис. 4*

Распределение температур в реакторе подобно режиму В – топливо нагревается в зоне теплообмена в нижней части реактора ( $L_1$ ) до температуры  $T_c$ , а твердый теплоноситель остывает до температуры  $T_2$ , определяемой

уравнением (11). Так же как и в режиме В, в верхней части реактора ( $L_2, L_3$ ) реализуется высокотемпературная зона, где устанавливается равновесие состава продуктов при высокой температуре. Однако в теплообменнике ( $L_0, L_1$ ), где теплоемкость потока газа-окислителя выше, чем потока твердого теплоносителя, последний остывает до температуры  $T_0$ , передавая все свое физическое тепло газу-окислителю, который в свою очередь нагревается до температуры  $T_1 < T_2$ :

$$x(H_x(T_1) - H_x(T_0)) + w_x(H_w(T_1) - H_w(T_0)) + n_x(H_n(T_1) - H_n(T_0)) = p(H_p(T_2) - H_p(T_0)). \quad (14)$$

Подставляя в (12) соотношения (11) и (14) получим уже знакомое уравнение (9); т.е., в режиме А1 зависимость режима горения от расхода реагентов имеет тот же вид, что и в режиме А.

Как и ранее в [7] решение задачи определения параметрических границ области, перспективной для конверсии топлива в сингаз, ищем, решая обратную задачу – строя изотермы в пространстве управляющих параметров.

Задаем искомую температуру в диапазоне  $1100 \text{ K} < T_c < 2100 \text{ K}$ . Верхний предел определяется ограничением рабочей температуры конструкции реактора и термостойкостью твердого теплоносителя, а нижний предел – минимальной температурой, при которой еще можно ожидать установления в реакторе термодинамически равновесного состава за практически реализуемое время пребывания газа в реакторе.

Для режимов А и А1 задание температуры  $T_c$  превращает систему уравнений (3)–(7) и (9) в конечное соотношение, которое может быть разрешено в виде  $p = p(x, w_x, n_x, T_c)$ , если известны как функции температуры входящие в эти уравнения энтальпии соответствующих компонентов и константа равновесия (8). Получаемое решение необходимо проверять на самосогласованность, именно, во-первых, что полученное для конкретного набора значений ( $x, w_x, n_x, T_c$ ) значение расхода твердого теплоносителя  $p$  неотрицательно и для режима А удовлетворяет условию (10); во-вторых,

полученные при решении значения  $d$ ,  $w$ ,  $n$ ,  $h$  удовлетворяют условию отсутствия сажи (твердой фазы углерода) в равновесии при  $T_c$ . Последнее условие имеет вид [6]:

$$K_c(T_c) > [C] = (PK_m^2(T_c)/K_d(T_c))m^2/(d(h+d+m+w+n)), \quad (15)$$

где  $P$  – полное давление газа в реакторе.

Аналогично, для режима В, задаем температуру  $T_c$  и подставляем это значение в систему уравнений (3)–(7) и (11)–(12) с  $T_1=T_2$  и, с известными как функции температуры энтальпиями соответствующих компонентов и константой равновесия (8), разрешаем это соотношение в виде  $p=p(x, w_x, n_x, T_c)$ . Как и в режиме А, получаемое решение необходимо проверять на самосогласованность. Проверяется условие отсутствия сажи (15). Также проверяется, что выполнено условие  $T_1=T_2$ , т.е. значение  $p$  не попадает в режим А1. Процедура вычисления и отбора решений детально описана в [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматриваем в качестве примеров паровоздушную конверсию 2-пропанола ( $y=8/3$ ;  $z=1/3$ ), которую в [7] рассматривали для реактора без теплообменника. Результаты расчетов, приводимые ниже, показывают какой выигрыш предоставляет использование схемы [8] (рис. 1) по сравнению с реактором без теплообменника, рассмотренном в [7].

Значения термодинамических функций (мольные энтальпии и константы диссоциации) для  $m$ ,  $d$ ,  $h$ ,  $w$ , входящие в расчетные формулы – известные табулированные функции. В расчетах нами использовались значения, приведенные в справочнике термодинамических свойств веществ [10] и базе данных GRI-Mech [11]. В GRI-Mech были взяты значения  $K_c(T)$  и энтальпия окиси алюминия, которая принималась для твердого теплоносителя. Расчет проводился для атмосферного давления ( $P=0.1$  МПа).

Кроме перечисленных величин в расчетные формулы входит энтальпия изопропанола. Для энтальпии при начальной температуре ( $T_0=298.15$  К) использовали значение  $H_f(T_0)=1/3\Delta H_{liq}^\circ=-106.1$  кДж/моль [12]<sup>1</sup>. Значение

<sup>1</sup>См. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67630&Mask=2#Thermo-Condensed> (дата обращения 02.04.2020)

энтальпии изопропанола при температуре горения нам неизвестно.<sup>2</sup> Можем приблизительно оценить его как

$$H_f(T) = H_f(T_0) + H_d(T) - H_d(T_0) + 4/3(H_w(T) - H_w(T_0)) - 3/2(H_x(T) - H_x(T_0)), \quad (16)$$

полагая, что энтальпия окисления изопропанола не зависит от температуры.

Результаты расчета для нескольких фиксированных значений расхода пара при воздушной и паровоздушной конверсии изопропанола представлены на рис. 5 и 6.

На рис. 5 представлены изотермы в плоскости  $x-p$  в нескольких сечениях  $w_x = \text{const}$  пространства основных управляющих параметров  $(p, x, w_x)$ . Процедура вычисления изотерм  $p = p(x, w_x, n_x, T_c)$  подразумевает и вычисление в каждой точке стехиометрических коэффициентов  $m, d, h, w$  и, таким образом, мы получаем поле значений этих коэффициентов. На рис. 5 также представлены изолинии постоянного отношения концентрации водорода к концентрации окиси углерода (важная характеристика сингаза) и изолинии химического КПД конверсии, вычисленного как отношение низшей теплоты сгорания сингаза к низшей теплоте сгорания изопропанола. Для удобства ось  $x$  дополнена шкалой стехиометрического отношения по кислороду, а ось  $p$  (моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на моль углерода) – шкалой грамм теплоносителя на грамм изопропанола.

### Рис. 5

Как показывают приведенные результаты расчетов, в благоприятной для конверсии изопропанола параметрической области теплоемкость изопропанола меньше, чем теплоемкость воздуха, и тем более, паровоздушной смеси. Как следствие, при малом расходе инертного теплоносителя реализуется режим А. По мере роста  $p$  при фиксированном расходе кислорода растет температура горения. Температура горения при

---

<sup>2</sup> Строго говоря, поскольку изопропанол при высокой температуре разлагается, следовало бы использовать энтальпию продуктов разложения, которые и достигают зоны горения. При этом энтальпия реакции пиролиза войдет слагаемым в «теплоемкость» изопропанола.

фиксированном расходе теплоносителя закономерно растет с увеличением расхода воздуха. При повышении расхода теплоносителя вдоль изотермы (при одновременном снижении  $x$ ) режим А сменяется режимом А1, затем режим А1 сменяется режимом В, пока, наконец, теплоемкость потока теплоносителя не сравняется с теплоемкостью потока сингаза, что знаменует переход в нежелательный режим С. При этом, в режиме В вдоль изотермы с ростом расхода теплоносителя уменьшается расход воздуха, что означает уменьшение брутто теплового эффекта (теплотрат на конверсию) благодаря большей рекуперации тепла сингаза на твердом теплоносителе, в отличие от [7], где в режиме В отсутствует зависимость от расхода твердого теплоносителя. Наибольший КПД конверсии достигается при расходе теплоносителя, близком к переходу в режим С.

На рис. 6 представлены расчетные зависимости выхода продуктов  $h$ ,  $m$ ,  $d$ ,  $w$ , температуры горения  $T_c$  и химического КПД  $\eta$  от  $x$  вдоль линии перехода из режима В в режим С для трех разных значений  $w_x$ , представленных на рис. 5.

*Рис. 6*

Сравнение диаграмм при различных расходах пара в составе газ-окислителя (паровоздушной смеси) показывает, что увеличение расхода пара очень мало меняет положение изотерм относительно расхода воздуха, если расход теплоносителя увеличивается так, чтобы скомпенсировать теплоемкость пара. С ростом расхода пара увеличивается параметрический диапазон режима А1, а переход в режим С смещается к бóльшим расходам теплоносителя. Вместе с тем, увеличение расхода пара позволяет заметно изменить соотношение водород/окись углерода в сингазе, что немаловажно, если получаемый сингаз предназначен для химического синтеза.

Далее рассмотрим паровоздушную конверсию генераторного газа состава (по сухому газу): 17.5%  $\text{CO}_2$ , 17.5%  $\text{CO}$ , 3.1%  $\text{H}_2$ , 61.9%  $\text{N}_2$ , и

дополнительно содержащего  $210 \text{ г/м}^3$  водяного пара и  $500 \text{ г/м}^3$  пиролизных смол брутто состава  $\text{C}_{\text{H}_{1.48}\text{O}_{0.58}}$ . Указанный газ получается при воздушной газификации древесины в противоточном (*updraft*) реакторе [5]. Основная часть топливной составляющей генераторного газа представлена в форме пиролизных смол – широкого набора углеводородов, фенолов и органических кислот, которые, как правило, не могут быть использованы иначе, чем при прямом сжигании в котле, поэтому окислительная конверсия в сингаз обещает существенное расширение сферы применения такого газа, например, сделает его применимым для газопоршневого мотора или топливного элемента. Расчеты конверсии этого пиролизного газа в реакторе парциального окисления без рекуперации тепла выполнены в [5]. Приведенный выше состав генераторного газа в обозначениях настоящей работы отвечает  $y=0.90$ ;  $z=0.96$ ;  $n_f=0.74$ ;  $w_f=0.31$ .

Так же как и для рассмотренного выше случая конверсии изопропанола мы вынуждены использовать при расчете приблизительную оценку энтальпии топливного газа при температуре горения. В соответствии с составом газа полагаем

$$H_f(T)=0.58H_r(T)+0.21H_d(T)+0.21H_m(T)+0.04H_h(T), \quad (17)$$

где  $H_r(T)$  – удельная, на моль углерода, энтальпия пиролизных смол.

При этом, поскольку сам состав пиролизных смол остается охарактеризованным весьма приблизительно, необходимо воспользоваться приблизительной оценкой для энтальпии образования пиролизных смол. Аналогично (16) оценим энтальпию пиролизных смол как

$$H_r(T)=Q+H_d(T)+0.74H_w(T)-1.08H_x(T) \quad (18)$$

где  $Q$  – удельная (на моль углерода) низшая теплота окисления пиролизной смолы. Эту теплоту окисления в свою очередь оценим с использованием интерполяционной формулы Д. Менделеева [13], в форме [14]:

$$q=33.91\text{C}+103.0\text{H}-10.89\text{O}, \quad (19)$$

где  $q$  – низшая теплота сгорания в МДж/кг; С, Н, О – массовые доли соответствующих элементов в топливе. Для пиролизных смол состава

$\text{C}_{\text{H}_{1.48}\text{O}_{0.58}}$  (C=52.72%, H=6.50%, O=40.77%) получаем  $q=20.14$  МДж/кг и, соответственно,  $Q=458.3$  кДж/моль.

*Рис. 7*

*Рис. 8*

Приведенные на рис. 7 и 8 результаты расчета показывают, что конверсия генераторного газа может быть произведена с высокой энергетической эффективностью. По существу в процессе происходит конверсия пиролизных смол, при этом для достижения высокого КПД конверсии высокое содержание в генераторном газе балластных компонентов (прежде всего азота) должно быть скомпенсировано повышенным расходом твердого теплоносителя. Высокая степень рекуперации тепла сингаза на твердом теплоносителе позволяет провести высокотемпературную конверсию при  $x < 0.2$  (полному окислению генераторного газа соответствует  $x = 0.783$ ). Вследствие забалластированности генераторного газа его теплоемкость в параметрической области конверсии выше, чем у подаваемого воздуха, поэтому при повышении расхода твердого теплоносителя процесс из режима А непосредственно переходит в режим В. Высокое содержание в генераторном газе эндотермических окислителей (водяного пара и двуокиси углерода) делает излишней подачу с воздухом пара. Равновесное сажеобразование не происходит во всей параметрической области с температурой горения выше 1100 К.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя исследование проведено на ограниченном примере изопропанола и генераторного газа, предложенный подход позволяет конвертировать в сингаз самое разнообразное углеводородное сырье, в т.ч. попутные нефтяные газы, жидкие углеводороды, забалластированные пиролизные газы. Проведенное исследование показывает, что предложенный подход к

окислительно-паровой конверсии углеводородов обеспечивает, благодаря эффективной рекуперации тепла на твердом теплоносителе, высокую энергетическую эффективность конверсии, в том числе при использовании в качестве окислителя воздуха и при конверсии забалластированных газов. Возможность варьировать в широких пределах подачу пара, компенсируя его теплоемкость увеличением расхода твердого теплоносителя, предоставляет путь управления составом сингаза. Описанная выше процедура позволяет для заданного состава топлива предварительно рассчитать параметрическую область, в которой следует проводить оптимизацию условий конверсии, в т.ч. находить компромисс между уменьшением расхода воздуха (т.е. ростом КПД конверсии) и увеличением температуры горения (т.е. увеличением полноты конверсии и удельной производительности процесса).

Наивысшая энергетическая эффективность конверсии достигается в режиме В при теплоемкости потока твердого теплоносителя близкой к теплоемкости потока сингаза. При этом полученный сингаз выводится из реактора при низкой температуре, что облегчает его технологическое использование.

Улучшения процесса, предложенные в [8], позволяют, помимо высокой энергетической эффективности, обеспечить переработку топлив, которые при пиролизе образуют небольшие коксовые отложения на поверхности твердого теплоносителя: в режиме В теплоноситель, имеющий высокую температуру, попадает в теплообменнике в поток нагретого газа-окислителя, что позволяет окислить коксовые отложения на поверхности. (В случае, когда коксовые отложения составляют существенную часть подаваемого топлива, их окисление в верхней части теплообменника необходимо учитывать в материальном и энергетическом балансе процесса, что выходит за рамки настоящей работы.)

Приведенные термодинамические оценки показывают высокую эффективность рассматриваемого процесса. Для его практической реализации, безусловно, потребуются дополнительные исследования для

уточнения пределов применимости модели, нахождения временных параметров переходных режимов, кинетических ограничений, связанных с конечными скоростями реакций и конечной скоростью тепло- и массообмена. Потребуется и серьезная работа по аппаратному оформлению принципиально описанного выше процесса.

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект 19-03-00405 А, номер государственной регистрации АААА-А19-652 119011890155-5. Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации АААА-А19-119022690098-3 (тема 0089-2019-0018).

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$G$  – мольный расход, моль/моль;

$H$  – энтальпия, Дж/моль;

$K$  – константа диссоциации, Па, Па<sup>2</sup>;

$P$  – давление, Па;

$Q$  – удельная низшая теплота окисления пиролизной смолы, Дж/моль;

$T$  – температура, К;

$d, e, f, h, m, n, p, w, x, y, z$  – мольные расходы, моль/моль; стехиометрические коэффициенты;

$q$  – низшая теплота сгорания, Дж/кг;

$\eta$  – химический КПД;

$\mu$  – безразмерный коэффициент избытка кислорода;

$k$  – безразмерная константа равновесия водяного газа.

## ИНДЕКСЫ

0 – начальное значение;

1 – газ, подаваемый в центральный вход реактора;

2 – гранулированный теплоноситель, выгружаемый из реактора в теплообменник;

c – горение;

d, h, m, n, p, w – компоненты;

r – пиролизные смолы;

f – компонент топлива;

x – компонент окислителя.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арутюнов В.С., Стрекова Л.Н., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Елисеев О.Л., Крючков М.В., Лapidус А.Л.* Перспективы конверсии углеводородных газов в жидкие продукты на основе азотсодержащего синтез-газа (обзор) // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 3. С. 246. <https://doi.org/10.1134/S002824211903002X> [*Arutyunov V., Strekova L., Savchenko V., Sedov I., Nikitin A., Eliseev O., Kryuchkov M., Lapidus A.* Prospects of conversion of hydrocarbon gases to liquid products based on nitrogen-rich synthesis gas // *Pet. Chem.* 2019. V. 59. № 4. P. 370. <https://doi.org/10.1134/S0965544119040029>]
2. *Abubackar H.N., Veiga M.C., Kennes C.* Syngas fermentation for bioethanol and bioproducts // *Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches* / Eds. Taherzadeh M., Bolton K., Wong J., Pandey A. Elsevier, 2019. P. 207. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64200-4.00015-3>
3. *Huang J., Schmidt K.G., Bian Z.* Removal and conversion of tar in syngas from woody biomass gasification for power utilization using catalytic hydrocracking // *Energies*. 2011. V. 4. № 8. P. 1163. <https://doi.org/10.3390/en4081163>
4. *Zhang W., Liu H., Ul Hai I., Neubauer Y., Schröder P., Oldenburg H., Seilkopf A., Kölling A.* Gas cleaning strategies for biomass gasification product gas // *Int. J. Low-Carbon Technol.* 2012. V. 7. № 2. P. 69. <https://doi.org/10.1093/ijlct/ctr046>
5. *Глазов С.* Термодинамическая оценка конверсии в синтез-газ продуктов газификации низкосортных топлив методом неполного окисления // *Теорет. основы хим. технологии*. 2019. Т. 53. № 1. С. 54. <https://doi.org/10.1134/S0040357119010032> [*Glazov S.* The thermodynamic estimation of gasification products conversion of low-grade fuels to a synthesis gas via partial oxidation // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 1. P. 51. <https://doi.org/10.1134/S0040357119010032>]

6. *Dorofeenko S., Polianczyk E.* Conversion of hydrocarbon gases to synthesis gas in a reversed-flow filtration combustion reactor // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 292. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013>
7. *Polianczyk E., Dorofeenko S.* Conversion of hydrocarbons to synthesis gas in a counterflow moving bed filtration combustion reactor // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2019. V. 44. № 8. P. 4079. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.117>
8. *Баканов К.Д., Зюбин Л.В.* Способ получения свободного от пиролизных смол горючего газа при газификации конденсированного топлива и устройство для его осуществления. Пат. РФ2018141933/05(069886) (опубл. 2018).
9. *Dorofeenko S., Polianczyk E.* Enhancing efficiency of hydrocarbons to synthesis gas conversion in a counterflow moving bed filtration combustion reactor // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2019. V. 44. № 57. P. 30039. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.208>
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в четырех томах. / Под ред. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А. [Thermal constants of substances / Eds. Glushko V.P., Medvedev V.A., Yungman V.S., Gurvich L.V. New York: Hemisphere Publishing Company, 1990.]
11. *Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S., Gardiner W.C.Jr., Lissianski V.V., Qin Z.* GRI-Mech 3.0. 2018. URL: <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html> (дата обращения 29.03.2020)
12. *Chao J., Rossini F.D.* Heats of combustion, formation, and isomerization of nineteen alkanols // *J. Chem. Eng. Data.* 1965. V. 10. № 4. P. 374. <https://doi.org/10.1021/je60027a022>
13. *Менделеев Д.И.* Основы фабрично-заводской промышленности. Вып. 1. СПб.: Тип. В. Демакова, 1897. С. 90.

14. *Равич М.Б.* Эффективность использования топлива. М.:Изд-во «Наука»,  
1977. С. 36.

## ПОДРИСУНОЧНЫЕ ПОДПИСИ

**Рис. 1.** Реактор с отдельным вводом и предварительным подогревом обоих реагентов (адаптирован из [8]).

**Рис. 2.** Качественная картина распределения в режиме А температуры газа (сплошная линия) и твердого теплоносителя (штрихпунктир) вдоль оси теплообменника ( $L_0, L_1$ ) и реактора ( $L_1, L_3$ ).

**Рис. 3.** Качественная картина распределения в режиме В температуры газа (сплошная линия) и твердого теплоносителя (штрихпунктир) вдоль оси теплообменника ( $L_0, L_1$ ) и реактора ( $L_1, L_3$ ).

**Рис. 4.** Качественная картина распределения в режиме А1 температуры газа (сплошная линия) и твердого теплоносителя (пунктир) вдоль оси теплообменника ( $L_0, L_1$ ) и реактора ( $L_1, L_3$ ).

**Рис. 5.** Расчетные изотермы воздушно-паровой конверсии изопропанола в плоскости  $x-p$ ;  $n_x=79/21x$ ;  $w_x=0$  (а), 0.5 (б), 1.5 (с). Сплошные линии – изотермы; пунктирные линии – изолинии химического КПД; штрих-пунктир – изолинии отношения  $h/m$  в сингазе. Заполненными звездочками на изотермах помечены точки перехода из режима А в А1, пустыми – точки перехода из режима А1 в В; штриховая линия, ограничивающая диаграмму сверху – переход из режима В в С. Точечная линия (а) ограничивает область равновесного сажеобразования.

**Рис. 6.** Расчетные зависимости выхода продуктов  $h, m, d, w$ , температуры горения  $T_c$  и химического КПД  $\eta$  от  $x$  вдоль линии перехода из режима В в режим С при воздушно-паровой конверсии изопропанола;  $n_x=79/21x$ ;  $w_x=0$  (а), 0.5 (б), 1.5 (с).

**Рис. 7.** Расчетные изотермы воздушной конверсии генераторного газа в плоскости  $x-p$ ;  $w_x=0$ ,  $n_x=79/21x$ . Сплошные линии – изотермы; пунктирные линии – изолинии химического КПД; штрих-пунктир – изолинии отношения  $h/m$  в сингазе; заполненными звездочками на изотермах помечены точки перехода из режима А в режим В; штриховая линия, ограничивающая диаграмму сверху – переход из режима В в С.

**Рис. 8.** Расчетные зависимости выхода продуктов  $h$ ,  $m$ ,  $d$ ,  $w$ , температуры горения  $T_c$  и химического КПД  $\eta$  от  $x$  вдоль линии перехода из режима В в режим С при воздушной конверсии генераторного газа;  $n_x=79/21x$ ;  $w_x=0$ .

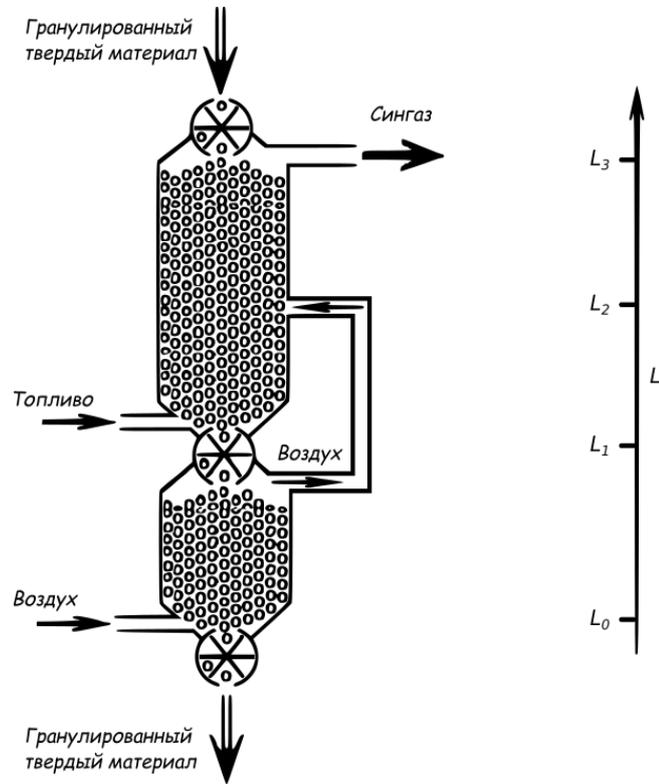


Рис. 1

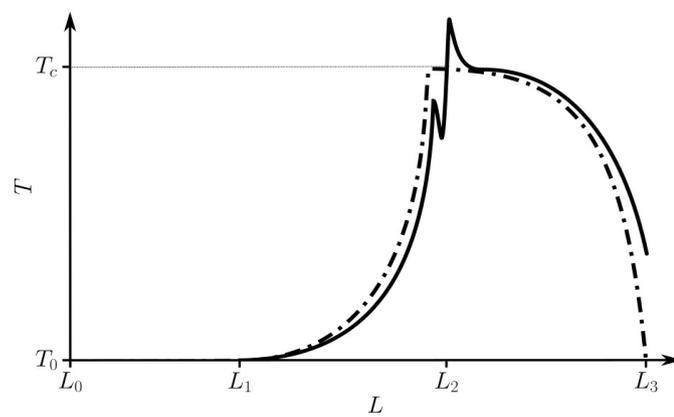


Рис. 2

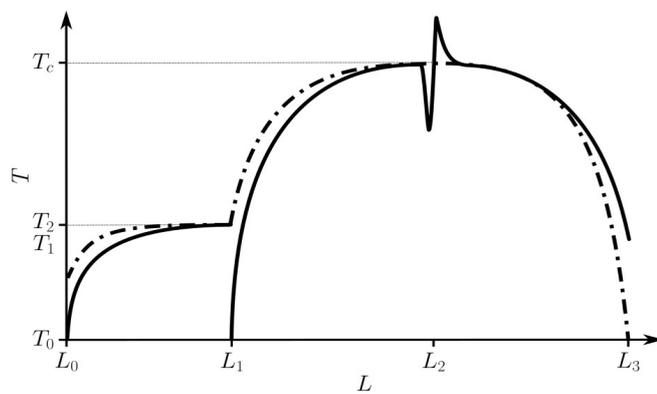


Рис. 3

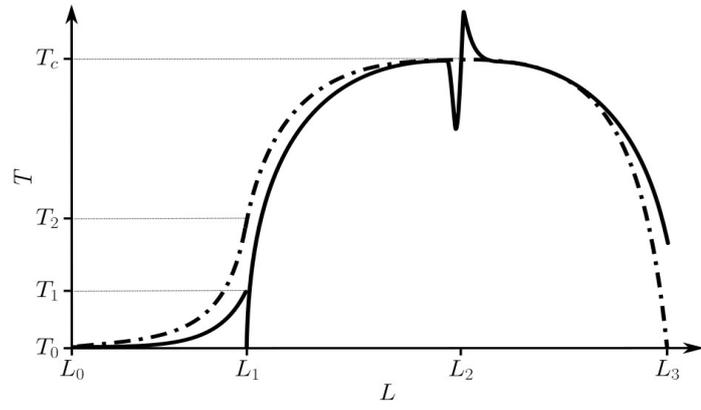
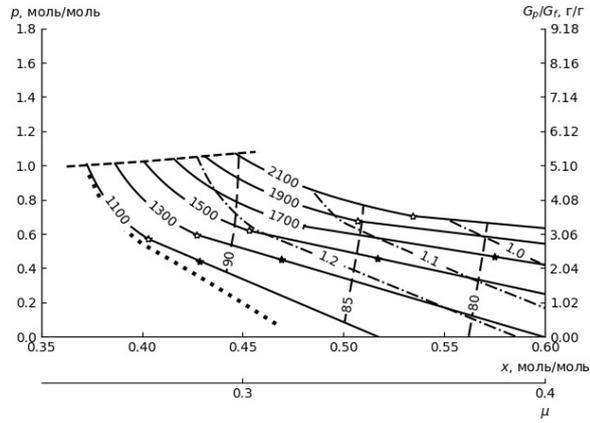
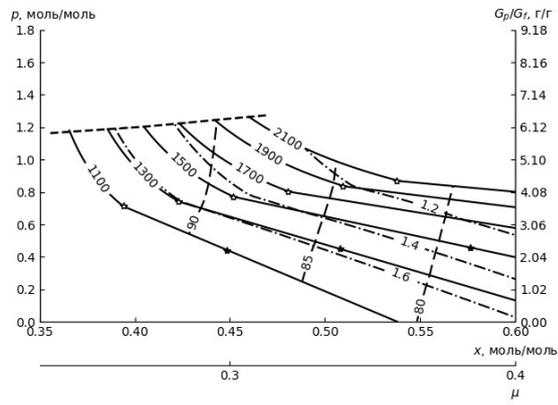


Рис. 4

(a)



(b)



(c)

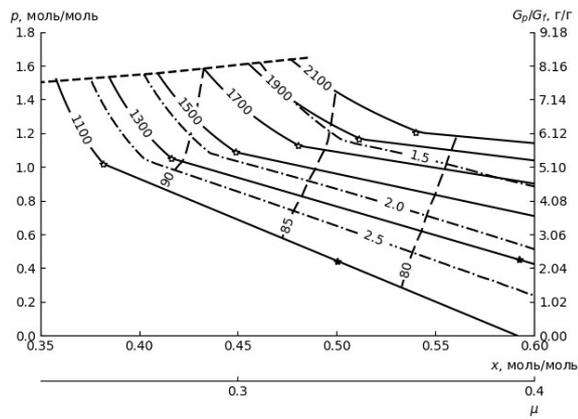
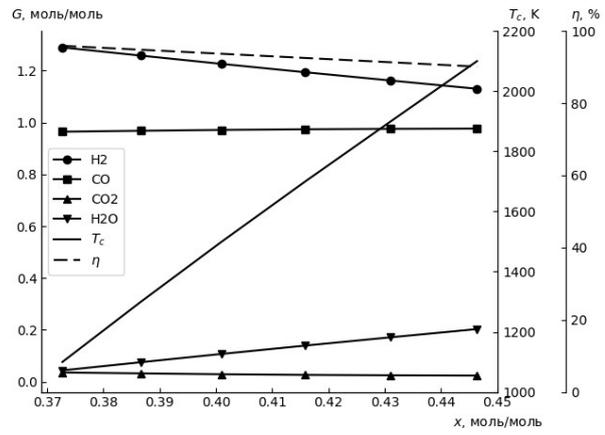
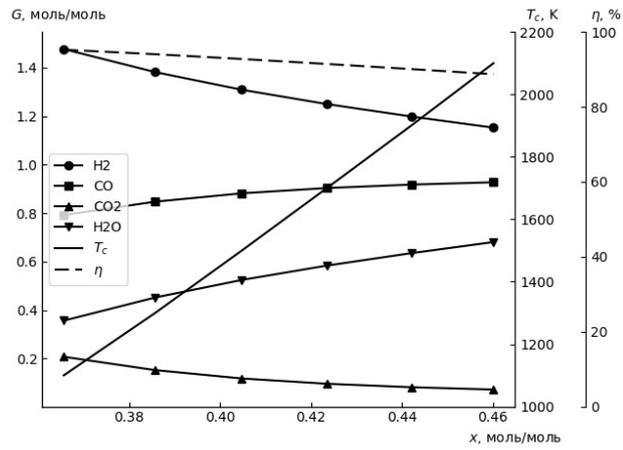


Рис. 5

(a)



(b)



(c)

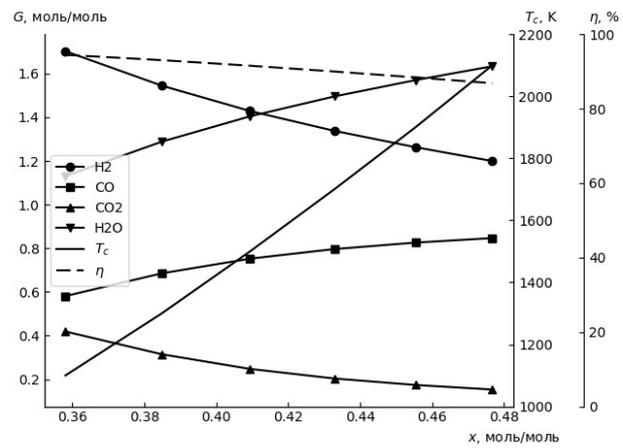


Рис. 6

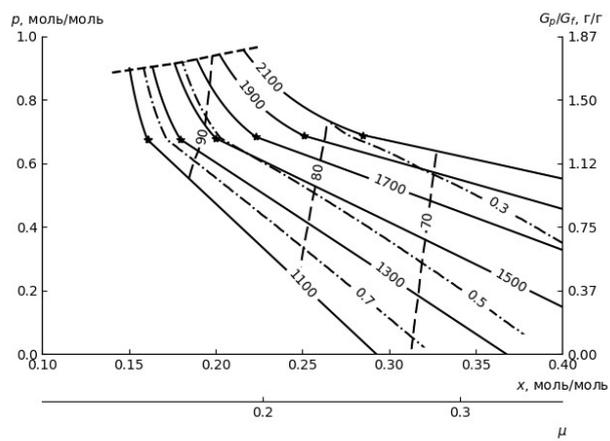


Рис. 7

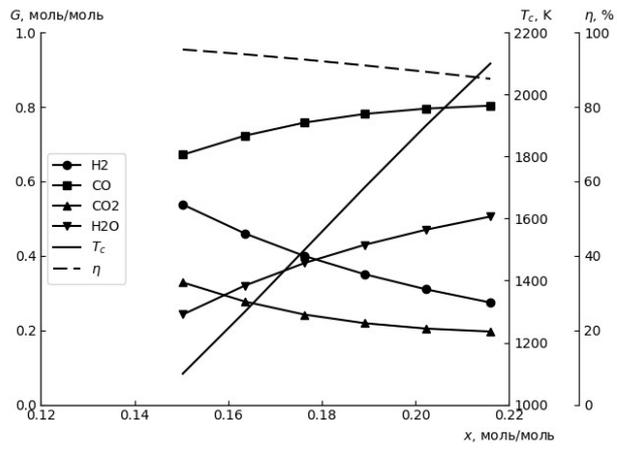


Рис. 8