



Уральский  
федеральный  
университет  
имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина  
Уральский  
энергетический  
институт

УДК.669.046

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ РАБОТЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ОБОГРЕВОМ РЕТОРТЫ

## OPTIMIZATION OF OPERATING PARAMETERS OF THERMOCHEMICAL REACTOR WITH ELECTRIC OF RETORT

**Нохрин Игорь Александрович**, магистрант каф. «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19. E-mail: [n\\_igor\\_wkf\\_91@mail.ru](mailto:n_igor_wkf_91@mail.ru). Тел.: +7(982)628-15-47

**Дубинин Алексей Михайлович**, д-р. техн. наук, профессор каф. «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. Тел.: +7(961)777-49-43

**Igor A. Nokhrin**, Master student, Department «Heat power and heat engineering», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 620002, Mira str., 19, Ekaterinburg, Russia. E-mail: [n\\_igor\\_wkf\\_91@mail.ru](mailto:n_igor_wkf_91@mail.ru). Ph.: +7(982)628-15-47

**Alexey M. Dubinin**, Doctor Sc., Prof., Department «Heat power and heat engineering», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 620002, Mira str., 19, Ekaterinburg, Russia. Ph.: +7(961)777-49-43

**Аннотация:** На основании уравнений теплового и материального балансов термохимического реактора при воздушной конверсии метана проведена оптимизация параметров по максимальному выходу водорода при минимальной затрате электрической энергии, идущей на обогрев реторты. Расчетный состав продуктов конверсии хорошо соответствует экспериментально полученному.

**Abstract:** Equations of heat and gas balance thermochemical reactor at air conversion of methane are used for optimizing the parameters with respect to maximum yield of hydrogen at minimum consumption of electric energy for heating the retort. The computed composition of conversion products agrees well with that obtained experimentally.

**Ключевые слова:** реактор; метан; температура; расход; воздух; теплота; оптимизация.

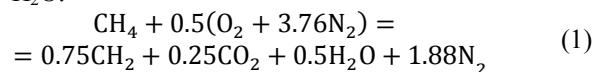
**Key words:** reactor; methane; temperature; flow; air; heat; optimization.

### ВВЕДЕНИЕ

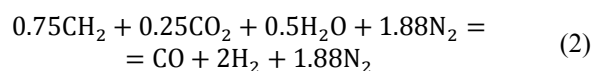
Повышение требований предъявляемых к состоянию поверхности металл при нагреве его в процессе термической обработки приводит к все более широкому применению защитных сред в нагревательных печах. Такая среда получается в термохимических реакторах с электрическим обогревом реторты (рис. 1) сжиганием природного газа при коэффициенте расхода воздуха, близком к 0.25-0.3 и содержит ~ CO – 20; H<sub>2</sub> – 40, N<sub>2</sub> – 38, других газов 2 (об. %). Ширина кольцевого канала с катализатором 25 мм.

В реакторе последовательно по времени и в пространстве протекают две реакции: первая и очень быстрая с экзотермическим эффектом  $q_{x1} =$

= 12500 кДж на 1 кг поданного метана на инертной насадке (взаимодействие CH<sub>4</sub> с CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O практически исключается. Газовый анализ этот факт подтверждает) с образованием CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

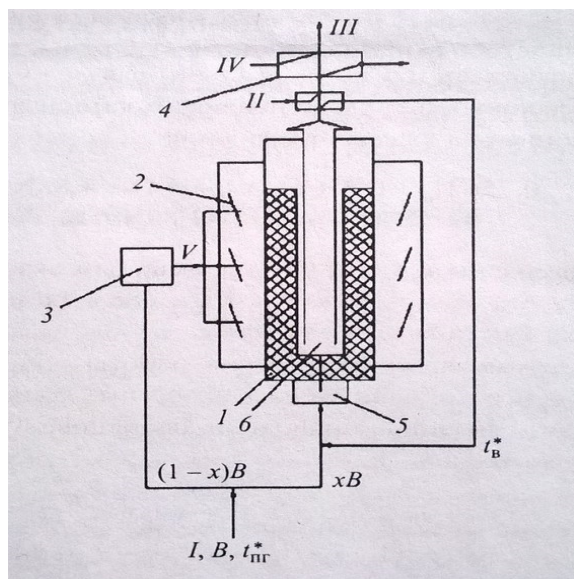


И вторая – медленная, протекающая на алюмоникелевом катализаторе с эндотермическим эффектом  $q_{x2} = 10412$  кДж на 1 кг поданного метана:



с образованием CO и H<sub>2</sub>.

Хотя суммарный тепловой эффект реакции (1) и (2) экзотермический  $q_{x_1} - q_{x_2} = 12500 - 10412 = 2088$  кДж на 1 кг метана, теплоты реакции (1) хватает на эндотермическую реакцию (2) и подогрев продуктов этой реакции только до 225°C по тепловому балансу. Поэтому требуется дополнительный подвод теплоты от электронагревателей для подогрева продуктов реакции до некоторой оптимальной температуры, при которой расход электрической энергии будет минимальный.



**Рис.1.** Принципиальная схема термохимического генератора с электрическим обогревом реторты:

1 – реторта с катализатором; 2 – электрообогреватели; 3 – тепловая электрическая станция; 4 – охладитель продуктов конверсии; 5 – камера сгорания; 6 – рекуператор; I – ввод метана (природного газа); II – ввод воздуха; III – вывод продуктов конверсии; IV – охлаждающая вода; V – электроэнергия; B – расход топлива; x – доля топлива, идущего в реторту; (1 – x) – доля топлива, идущего на тепловую электрическую станцию;  $t_{в}^*, t_{пг}^*$  – соответственно температуры воздуха и природного газа на входе в термохимический генератор.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

В [1] представлены исследования зависимости максимальной степени конверсии метана продуктами полного сгорания природного газа CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O от температуры и давления. Предлагаются расчётные формулы. В [2] утверждается, что основным требованиям к установкам конверсии природного газа является максимально возможный выход водорода на единицу затрачиваемого сырья. С целью оптимизации параметров термохимического

реактора составлена система уравнений теплового баланса

$$[x \cdot q_{x_1} + (1 - x)q_3 + C_{пг} \cdot t_{пг}^* + C_{в} \cdot t_{в}^*] \cdot \eta = x \cdot q_{x_2}(1 - r_{пг}^h/0.22) + C_{пк} \cdot t_{пк} \quad (3)$$

и материального баланса

$$-\frac{W}{\varepsilon} \frac{dr_{пг}}{dz} = K \cdot S \cdot r_{пг} \quad (4)$$

с граничным условием  $r_m|_{z=0} = 0.22$ .

В левой части уравнения (3) приход теплоты в реакцию от реакции (1), от электронагревателей  $q_3$ , с метаном и воздухом, подаваемыми на конверсию в реторту. В правой части – расход теплоты на эндотермическую реакцию (2) и подогрев продуктов этой реакции.  $q_3$  – теплота, кДж, полученная от электронагревателей в расчете на 1 кг метана, сгоревшего в парогенераторах тепловой электрической станции (ТЭС):

$$q_3 = \frac{3600}{B_3 \cdot \rho_{пг}}$$

где  $B_3 = 0.33$  – удельный расход условного топлива, на 1 кВт · ч вырабатываемой электроэнергии в энергетической системе, или

$$0.33 \cdot Q_{н.у.т.}^p / Q_{н.н.т.}^p = 0.33 \cdot 29330 / 35820 = 0.27$$

$m^3$  натурального топлива (природного газа);  $\rho_{пг}$  – плотность природного газа (метана), кг/м<sup>3</sup>.

$$q_3 = \frac{3600}{0.27 \cdot 0.714} = 18674,$$

$\eta$  – коэффициент тепловой потери реактора в окружающую среду;  $t_{пг}^*, t_{в}^*, t_{пк}^*$  – температуры метана, воздуха на входе в установку и на выходе из реторты продуктов конверсии, °C;  $(1 - r_{пг}^h/0.22)$  – степень конверсии метана по реакции (2);  $C_{пг}, C_{в}, C_{пк}$  – средние удельные теплоёмкости метана, воздуха и продуктов конверсии, кДж/К на 1 кг метана, поданного на конверсию в реторту, равны 2.1; 4.29; 9.27 соответственно в температурном интервале от 0 до 20 и от 0 до  $t_{пк}$ . Реакция (2) проходит с увеличением объёма продуктов в 4.88/3.38 = .44 раза, поэтому скорость продуктов конверсии по мере расходования возрастает и описывается уравнением

$$w = w_0 / (1 + 2r_{пг}),$$

где  $w_0$  – скорость продуктов конверсии на выходе из реторты в расчёте на свободное сечение при реальных параметрах м/с.

$$w_0 = w^*(273 + t) \cdot P_0 / (273 \cdot P),$$

$w^*$  - скорость на выходе из реторты при нормальных условиях в расчёте на свободное сечение реторты, м/с;  $P_0, P$  - давление атмосферное и в реторте, МПа. Средняя скорость

$$w = \frac{w_0}{0.22} \int_0^{0.22} \frac{dr_{\text{пр}}}{1 + 2r_{\text{пр}}} = 0.828 \cdot w_0,$$

Решение уравнения (4) при средней скорости продуктов конверсии имеет вид:

$$r_{\text{пр}} = 0.22 \exp\left(-\frac{K_1 \cdot S \cdot \varepsilon \cdot Z}{w}\right), \quad (5)$$

где

$$K_1 = 87.5 \exp\left(-\frac{7882}{273 + t}\right)$$

$K_1$  – константа скорости расходования метана при реагировании с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  по реакции (2),  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  [3,4];  $\varepsilon$  – порозность катализатора КСН – 2, равная 0.345;  $S$  – удельная внешняя площадь поверхности катализатора, равная  $258 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . При  $Z = h$  получаем концентрацию метана на выходе из реактора.  $h$  – высота слоя катализатора, равная 1 м.

Объёмные концентрации,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ , остальных компонентов в продуктах конверсии на выходе из реторты находили через концентрацию метана  $r_{\text{м}}$  и материальный баланс реакции (2), из которой видно, что из 1 моля метана получается  $1/0.75 = 1.333$  молей  $\text{CO}$  и  $2/0.75 = 2.666$  молей  $\text{H}_2$ , а на 1 моль метана расходуется  $0.25/0.75 = 0.333$  молей  $\text{CO}_2$  и  $0.5/0.75 = 0.666$  молей водяного пара. Общее количество молей продуктов конверсии увеличивается в соответствии с выражением

$$4.88/(1 + 2r_{\text{пр}}).$$

При  $r_{\text{пр}} = 0.22$  имеем число молей смеси на входе

$$4.88/(1 + 2 \cdot 0.22) = 3.38;$$

Если  $r_{\text{пр}} = 0$ , имеем число молей смеси на выходе 4.88. Число молей метана на выходе из реторты:

$$4.88 \cdot r_{\text{пр}}/(1 + 2r_{\text{пр}}),$$

вступивших в реакцию:

$$[0.75 - 4.88 \cdot r_{\text{пр}}/(1 + 2r_{\text{пр}})]$$

Поэтому концентрация водорода равна:

$$r_{\text{H}_2} = \frac{2.666[0.75 - 4.88 \cdot r_{\text{пр}}/(1 + 2r_{\text{пр}})]}{4.88 \cdot r_{\text{пр}}/(1 + 2r_{\text{пр}})}, \quad (6)$$

оксида углерода:

$$r_{\text{CO}} = \frac{1.333[0.75 - 4.88 \cdot r_{\text{пр}}/(1 + 2r_{\text{пр}})]}{4.88 \cdot r_{\text{пр}}/(1 + 2r_{\text{пр}})}, \quad (7)$$

Водяных паров:

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.5 - 0.666[0.75 - 4.88 \cdot r_{\text{пр}}/(1 + 2r_{\text{пр}})]}{4.88 \cdot r_{\text{пр}}/(1 + 2r_{\text{пр}})}, \quad (8)$$

диоксида углерода:

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{0.25 - 0.666[0.75 - 4.88 \cdot r_{\text{пр}}/(1 + 2r_{\text{пр}})]}{4.88 \cdot r_{\text{пр}}/(1 + 2r_{\text{пр}})}, \quad (9)$$

азота:

$$r_{\text{N}_2} = 1 - (r_{\text{пр}} + r_{\text{CO}_2} + r_{\text{H}_2\text{O}} + r_{\text{CO}} + r_{\text{H}_2}). \quad (10)$$

Задавался ряд значений температуры на выходе  $t_{\text{пк}}$  в диапазоне  $750 - 1050$  °С. С интервалом  $50$  °С. Для этого ряда температур рассчитывался полный состав продуктов конверсии по уравнениям (5) – (10) и доля метана, подаваемого на конверсию в реторту из уравнения теплового баланса (3)

$$x = \frac{(q_3 + C_{\text{пр}} \cdot t_{\text{пр}}^* + C_{\text{в}} \cdot t_{\text{в}}^*) \cdot \eta}{(q_3 - q_{x_1}) \cdot \eta + q_{x_2}(1 - r_{\text{пр}}^h/0.22) + C_{\text{пк}} \cdot t_{\text{пк}}}$$

Строилась зависимость  $t_{\text{пк}}$  от  $x$  и выход  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  из  $1 \text{ м}^3$  общего расхода метана.

Графическим методом определяли максимальное значение произведения

$$4.88 \cdot x(r_{\text{H}_2\text{O}} + r_{\text{CO}})$$

и соответствующее этому максимуму оптимальную температуру, до которой следует нагревать продукты конверсии на выходе из реторты  $t_{\text{пк}}^{\text{опт}}$  и долю  $x^{\text{опт}}$ . Поскольку в узком кольцевом канале шириной 25 мм, обогреваемом с наружной стенки электронагревателями, а с внутренней – излучением от рекуператора, и конвекцией температура на катализаторе по высоте и по радиусу практически постоянна и равна температуре стенки реторты. При оптимальных параметрах процесса расход электрической энергии будет минимальным. Электрическая мощность, кВт, для обогрева реторты при оптимальных параметрах конверсии рассчитывается из уравнения

$$Q_3 = \frac{q_{x_2}(1 - r_{\text{пр}}^h/0.22)G_{\text{м}}^{\text{к}}}{\eta} + \frac{[C_{\text{пк}} \cdot t_{\text{пк}}^{\text{опт}} - (q_{x_1} + C_{\text{пр}} \cdot t_{\text{пр}}^* + C_{\text{в}} \cdot t_{\text{в}}^*) \cdot \eta]G_{\text{м}}^{\text{к}}}{\eta}.$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

зависимость  $4.88 \cdot x(r_{\text{H}_2\text{O}} + r_{\text{CO}})$  проходит через максимальное значение при  $x^{\text{опт}} = 0.7$ ;  $t_{\text{пк}}^{\text{опт}} = 940$  °С. Расчётный состав продуктов конверсии при оптимальных параметрах:

$$r_{\text{H}_2} = 0.8; r_{\text{H}_2\text{O}} = 39.5; r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.54;$$

$$r_{\text{CO}} = 19.75; r_{\text{CO}_2} = 0.271; r_{\text{N}_2} = 39.14$$

(% объёмные). Концентрации очень близки к равновесным при 940 °С. Электрическая мощность для обогрева реторты при оптимальных параметрах:

$$Q_3 = 40.6 \text{ кВт.}$$

Удельный расход электрической энергии, кВт · ч/м<sup>3</sup>, при оптимальных параметрах:

$$\vartheta = \frac{(1 - x^{\text{опт}})q_3 \cdot \rho_{\text{пг}}}{3600 \cdot x^{\text{опт}} \cdot 4.88} =$$

$$= \frac{(1 - 0.7)18674 \cdot 0.714}{3600 \cdot 0.7 \cdot 4.88} = 0.325$$

По данным [5,6] установленная мощность на эндотермическом генераторе ЭН – 125 равна 45 кВт. Избыточная электрическая мощность

$$\Delta Q_3 = 45 - 40.6 = 4.4 \text{ кВт.}$$

## ВЫВОД

Показано существование оптимальных параметров. По данным [5] удельный расход электрической энергии на термодимическом генераторе ЭН -125 равен 0.36 кВт · ч/м<sup>3</sup>, что на 10% превышает значение при оптимальных параметрах. Следовательно, подводящая избыточная электрическая энергия расходуется на перегрев продуктов конверсии сверх оптимальной температуры.

Поэтому на каждом термодимическом генераторе следует устанавливать устройства для регулирования и замера потребляемой

электрической мощности, так как на термодимических реакторах следует регулировать не температуру стенки реторты, а удельный расход электрической энергии.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пашенко Д.И. Определение максимальной степени конверсии метана продуктами полного сгорания природного газа. Вестник Самарского государственного университета. 2010.Т.3.№ 1.стр.143-150.
2. Мещеряков Г.В., Ключков А.Н. Кишкинская. Конверсия природного газа в условиях ограниченности запасов углеводородного сырья. Башкирский химический журнал. 2009.Том 16,№ 4. с.121-124.
3. Бодров И.М. Кинетика реакции метана с водяным паром, катализируемой никелем на пористом носителе /И.М.Бодров [и др]//Кинетика и катализ.- М.:1967.Т.8.№ 4 с.821-828.
4. Шафиров А., Хамроев Ф.Б. Исследование кинетики реакции конверсии метана со смесью «водяной пар – двуокись углерода». Доклады академии наук республики Таджикистан. 2010.Том 53, № 12. Стр.936-940.
5. Маергойз И.И. Установки для приготовления контролируемых атмосфер.М.:ВНИИЭМ.1964.42с.
6. Эстрин Б.М. Производство и применение контролируемых атмосфер, (при термической обработке стали),-2-е издание. М.:Металлургия.1973.332с.
7. Дубинин А.М. Чойнзонов Б.Л., Жикин А.М. Улучшение работы эндотермических генераторов в промышленных условиях // Журнал прикладной химии. 1985. №1.с.112-116.
8. Теплотехнический справочник в 2-х томах. Под общ.ред. В.Н. Юренёва, П.Д. Лебедева.Т.1-2.М.:Энергия.1975-1976.