

УДК 629.7.036

**Термодинамическое исследование
характеристик конвертора с отдельной подачей
углеводородного топлива
на термоокислительную и паровую конверсию**

**И.А. Бассина¹, Ю.П. Малков¹, О.Н. Молчанов¹, С.Г. Степанов¹,
Г.А. Трощиненко¹, И.М. Засыпкин²**

¹*Российский научный центр «Прикладная химия»,
Санкт-Петербург*

²*Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск*

E-mail: swetkal@mail.ru; lab16@itam.nsc.ru

Проведены термодинамические исследования характеристик конвертора для получения водородосодержащего синтез-газа из углеводородного топлива (керосина) с отдельной его подачей на и паровую конверсию. Показано, что оптимальные условия работы конвертора соответствуют коэффициенту избытка окислителя $\alpha > 0,5$ при температуре теплопередающей стенки 1200 К. При этом содержание водорода в суммарном синтез-газе достигает 60 % об., исключается выделение свободного углерода (сажи) в продуктах конверсии и отпадает необходимость в использовании водяного охлаждения стенок конвертора.

Ключевые слова: конвертор, водородосодержащий синтез-газ, керосин, термоокислительная конверсия, паровая конверсия, отдельная подача топлива на конверсию, реактор, теплопередающая стенка, термодинамические исследования.

В настоящее время возник значительный интерес к использованию водорода в качестве моторного топлива. Однако несмотря на положительные свойства водорода, состоящие в высокой теплотворной способности, высокой скорости горения и широких пределах воспламенения, особенно в сторону бедных смесей, он обладает рядом серьезных недостатков, которые препятствуют его практическому применению в качестве моторного топлива. К этим недостаткам прежде всего относится низкая плотность, которая у жидкого водорода при температуре $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет всего $70,8\text{ кг/м}^3$. Вместе с тем водород является одним из самых взрывоопасных и пожароопасных веществ. Кроме того, из-за своей чрезвычайно высокой текучести он очень неудобен для хранения.

Несмотря на перечисленные недостатки, водород оказался незаменимым топливом для применения в чистом виде или в смеси с другими компонентами при создании новых перспективных энергетических установок. Так, например, без использования водорода практически невозможно осуществить устойчивый процесс сверхзвукового горения в камерах сгорания сверхзвуковых прямоточных воздушно-реактивных двигателей, предназначенных для проектируемых гиперзвуковых летательных аппаратов [1–7].

Добавка водорода к углеводородным топливам при подаче в камеры сгорания газотурбинных двигателей транспортного и стационарного назначения позволяет не только повысить полноту сгорания топлива, но и существенно снизить в выхлопных газах концентрации токсичных компонентов, к которым следует прежде всего отнести окислы азота NO_x , окись углерода CO , углеводороды типа CH и сажу, являющуюся активным адсорбентом канцерогенных веществ [8].

Следующим важным направлением исследований в области водородной энергетики является использование водорода в топливных элементах, которые в наши дни находят применение в различных видах транспорта и в промышленности. Об интенсивности работ в этой области в различных странах свидетельствуют разработки топливных элементов и энергоустановок на их основе, которые ежегодно экспонируются на Ганноверской выставке в ФРГ [9].

К сожалению, применение водорода в чистом виде при длительном его хранении, особенно на транспорте, практически невозможно. В связи с этим водород следует получать из углеводородного топлива, минуя стадию его хранения, непосредственно в месте его использования. Указанный процесс, состоящий в конверсии моторного топлива, заключается в химическом превращении углеводородов в смесь компонентов, содержащую водород. Эффективность конверсии определяется энергетическими затратами на ее реализацию и количеством водорода в полученном при этом синтез-газе. Известные способы конверсии сводятся к двум основным процессам: термоокислительной [10, 11, 12] и паровой [13, 14] конверсии. При практическом использовании этих процессов приходится решать довольно сложную техническую задачу как в случае паровой конверсии углеводородов, требующей подвода значительного количества тепла, так и в случае термоокислительной конверсии, которая, напротив, требует отвода тепла. Эту проблему обычно решают путем осуществления автотермической конверсии, которая состоит в совмещении обоих указанных процессов [15].

В РНЦ ПХ в течение длительного времени проводятся экспериментальные и теоретические исследования процессов паровой и термоокислительной конверсии углеводородных топлив. Целью этих исследований является создание конвертора, который обеспечивал бы химическое превращение углеводородного топлива в синтез-газ с максимально возможным содержанием водорода при минимальных потерях тепла во внешнюю среду. На основании полученных результатов была разработана схема конвертора с раздельной подачей топлива на термоокислительную и паровую конверсию, которая позволяет существенно улучшить его характеристики по сравнению с характеристиками конверторов, применяемых в настоящее время.

Предлагаемая схема конвертора с раздельной подачей керосина, одна часть которого поступает через форсуночную головку 1 на термоокислительную конверсию, а другая — через канал испарителя 7 — на паровую конверсию, представлена на рис. 1. В этом конверторе тепло, необходимое для реализации паровой конверсии, подается в реактор 3,

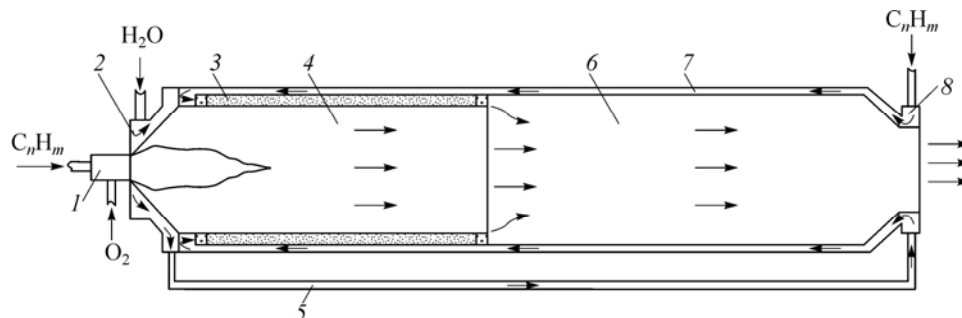


Рис. 1. Схема конвертора.

1 — форсуночная головка, 2 — рубашка водяного охлаждения форсуночной головки, 3 — реактор паровой конверсии, 4 — камера сгорания конвертора, 5 — магистраль подачи воды из форсуночной головки в испаритель, 6 — зона смешения продуктов термоокислительной и паровой конверсии, 7 — щелевой канал испарителя воды и углеводородного топлива, 8 — смеситель воды и углеводородного топлива, поступающих в испаритель.

заполненный катализатором, из камеры сгорания 4 через ее теплопередающую стенку, а керосин и вода поступают в реактор в виде паровой смеси, перегретой до температуры не ниже 573 К. Процесс нагрева, испарения и перегрева указанных компонентов осуществляется в канале щелевого испарителя 7, в который вода, уже частично нагретая, поступает из рубашки охлаждения форсуночной головки 2. Тепло на процесс испарения воды и топлива подается через внутреннюю стенку испарителя 7 из зоны смешения продуктов термоокислительной и паровой конверсии 6.

Для выбора оптимального соотношения между процессами термоокислительной и паровой конверсии, а также для определения условий реализации указанных процессов были выполнены термодинамические исследования с целью оценки ожидаемых характеристик рассматриваемого конвертора.

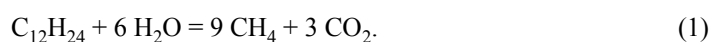
При проведении термодинамических расчетов термоокислительной конверсии использовались следующие основные допущения:

- предполагалось, что продукты конверсии идеально перемешаны и находятся в состоянии химического равновесия;
- считалось, что в любой точке реагирующей смеси состав продуктов конверсии является функцией давления и температуры.

Расчет сводился к решению системы нелинейных алгебраических уравнений, включающей уравнения материального баланса по химическим элементам, входящим в исходную смесь, уравнения равновесия для реакций в соответствии с законом действующих масс Гульдберга и Вааге и уравнение Дальтона, определяющее связь полного давления смеси с парциальными давлениями индивидуальных компонентов. Давление газа в камере сгорания конвертора полагалось равным 20 атм. Для проведения термодинамических исследований использовался программный комплекс, разработанный в РИЦ ПХ. При этом для керосина применялась брутто-формула $C_{12}H_{24}$, которая часто используется при теоретических исследованиях.

При проведении исследований паровой конверсии предполагалось, что этот процесс реализуется в две стадии. Первая начинается и завершается на участке от ввода топлива и воды в хвостовую часть конвертора до поступления полученных продуктов в щелевой реактор, заполненный катализатором. В этом реакторе осуществляется вторая, сильно эндотермичная стадия, которая определяет температурный режим работы теплопередающей стенки камеры сгорания конвертора.

Первая стадия описывается уравнением



Из этого уравнения следует, что при использовании 1 кг $C_{12}H_{24}$ образуется 0,8571 кг CH_4 и 0,7857 кг CO_2 . При этом расходуется 0,6429 кг H_2O .

Вторая, заключительная, эндотермичная стадия описывается уравнением



При ее реализации из 0,8571 кг CH_4 , образовавшегося при осуществлении первой стадии паровой конверсии 1 кг керосина, получается 0,3214 кг H_2 и 1,5 кг CO , а также расходуется 0,9642 кг H_2O .

Таким образом, в результате полной паровой конверсии 1 кг керосина получается 0,3214 кг H_2 , 1,5 кг CO , 0,7857 кг CO_2 и расходуется 1,6071 кг H_2O .

При определении расхода керосина, поступающего на паровую конверсию, предполагалось, что он должен соответствовать количеству тепла, которое передается через теплопередающую стенку из камеры сгорания при охлаждении находящегося там газа от температуры $T_{к.с.}$, достигнутой при сгорании топлива при заданном значении коэффициента избытка окислителя α , до температуры $T_{з.с.}$, которая устанавливается в начале зоны смешения газовых потоков, поступивших из камеры сгорания и щелевого реактора.

Выполнение указанного условия зависит от успешного решения задачи, связанной с передачей тепла из камеры сгорания через теплопередающую стенку на реализацию паровой конверсии углеводородного топлива. Для определения возможности осуществления данного процесса в РНЦ «Прикладная химия» были проведены специальные экспериментальные исследования паровой конверсии углеводородов с целью выбора необходимого жаростойкого материала для теплопередающей стенки и оптимального типа катализатора, способных обеспечить длительный ресурс работы конвертора. Эти исследования проводились на экспериментальных установках с использованием плазмотронов, позволявших моделировать любые тепловые условия, которые могут наблюдаться в камерах сгорания конверторов.

На первом этапе выполнения данных экспериментов в качестве материала для теплопередающих стенок модельных реакторов использовалась сталь 12Х18Н10Т, для которой максимальная рекомендуемая температура при длительном использовании составляет 600 °С, а температура начала окисления в воздушной среде равна 850 °С [6]. Однако, как показали эксперименты, для реализации паровой конверсии углеводородов при 100-процентной степени их конверсии в условиях, соответствующих предлагаемой схеме конвертора, необходимо иметь температуру теплопередающей стенки не ниже 900 °С. В связи с этим материал теплопередающих стенок модельных реакторов был заменен на более жаростойкий сплав ХН78Т (ЭИ435), для которого рекомендуемая максимальная температура при его длительном применении в воздушной среде (в течение 10000 часов) составляет 1100 °С, а начало окисления происходит при температуре 1150 °С [16]. Кроме того, этот сплав содержит 78 % никеля, который используется в качестве активного компонента в катализаторах. Последующие эксперименты подтвердили правильность выбора этого материала.

Исходя из полученных экспериментальных данных, при проведении термодинамических исследований температуру в начале зоны смешения $T_{з.с.}$ можно было принять равной 1200 К.

Параллельно при выполнении указанных выше экспериментов проводились испытания различных типов катализаторов. Они показали, что для принятых тепловых условий реализации процесса паровой конверсии наиболее оптимальным является использование комбинации пресованных брикетов из нихромовой проволоки с гранулированными, состоящими из гранул Al_2O_3 с покрытием из Pt или Pd. Эта комбинация при правильной организации процесса паровой конверсии керосина обеспечивает полную его конверсию при отсутствии в продуктах реакции свободного углерода.

Количество тепла, поступающего на реализацию эндотермической реакции конверсии метана в щелевом реакторе, определяется разностью энтальпий ΔH газа в камере сгорания, соответствующих температурам $T_{к.с.}$ и $T_{з.с.}$. На проведение паровой конверсии метана, согласно уравнению (2), необходимо затратить $\Delta H_{п.к.} = 6058,82$ кДж/кг смеси. Величина $\Delta H_{п.к.}$ определяет количество смеси метана с водой, которое необходимо подать на поглощение тепла, поступающего из камеры сгорания и соответствующего ΔH , полученной в результате термодинамического расчета.

Таким образом, количество парометановой смеси в щелевом реакторе, приходящееся на 1 кг продуктов сгорания, должно составлять:

$$G_{CH_4 + H_2O} = \Delta H / \Delta H_{п.к.} = \Delta H / 6058,82 \text{ кг.}$$

Из уравнения (2) следует, что в 1 кг парометановой смеси содержится 0,4706 кг CH_4 , а при реализации первой стадии паровой конверсии 1 кг керосина образуется 0,8571 кг CH_4 . Таким образом, на 1 кг смеси керосина с кислородом, поступающей в камеру сгорания, необходимо подать на паровую конверсию

$$G_{кер.п.к.} = (\Delta H / 6058,82) (0,4706 / 0,8571) = 9,062 \cdot 10^{-5} \Delta H \text{ кг.}$$

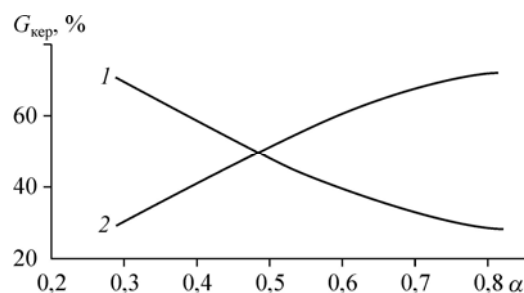
Таблица 1

Температура и удельное теплосодержание газа в камере сгорания при различных α и процентное соотношение между расходами керосина, поступающего на термоокислительную и паровую конверсию

α	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$T_{к.с.}, K$	1662	2363	3029	3384	3526	3568
$\Delta H, кДж/кг$	2415,36	3235,90	4428,51	5565,66	6550,77	7385,59
$G_{кер.к.с.}, \%$	69,25	58,98	47,86	39,34	33,13	28,53
$G_{кер.п.к.}, \%$	30,75	41,02	52,14	60,66	66,87	71,47

Рис. 2. Зависимость процентного соотношения расходов $G_{кер.к.с.}$ и $G_{кер.п.к.}$ от коэффициента α .

1 — доля $G_{кер.к.с.}$, 2 — доля $G_{кер.п.к.}$.



С использованием полученных величин $G_{кер.п.к.}$, а также соотношений между расходами керосина и кислорода, подаваемых в камеру сгорания, для заданных значений α определялись доли керосина (в процентах), поступающего в камеру сгорания ($G_{кер.к.с.}$) и на паровую конверсию ($G_{кер.п.к.}$). Результаты расчетов приведены в табл. 1, а на рис. 2 изображены зависимости величин $G_{кер.к.с.}$ и $G_{кер.п.к.}$ от заданных значений коэффициента α .

Результаты термодинамических расчетов, приведенные в табл. 1 и представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что с увеличением коэффициента α , начиная с $\alpha = 0,5$, доля расхода керосина, поступающего на паровую конверсию, начинает превышать его долю, подаваемую в камеру сгорания, постоянно увеличиваясь с ростом α .

Одним из основных параметров, определяющих эффективность реализации процессов конверсии углеводородных топлив, является состав продуктов, выходящих из конвертора. В табл. 2 для различных значений α приведены полученные в результате термодинамических расчетов составы продуктов термоокислительной конверсии и смеси этих продуктов с продуктами паровой конверсии на входе в зону смешения конвертора. При проведении указанных расчетов предполагалось, что синтез-газ, полученный при паровой конверсии, и продукты термоокислительной конверсии поступают в зону

Таблица 2

Состав в мольных долях продуктов термоокислительной конверсии ($x_{к.с.}$) и смеси продуктов паровой конверсии с продуктами термоокислительной конверсии ($x_{з.с.}$) в зоне смешения для различных α

α	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$x_{H_2,к.с.}$	0,3648	0,3621	0,3278	0,2679	0,1996	0,1302
$x_{H_2,з.с.}$	0,4909	0,5374	0,5676	0,5867	0,5986	0,6108
$x_{CO,к.с.}$	0,3294	0,4302	0,3861	0,3211	0,2489	0,1694
$x_{CO_2,к.с.}$	0,2913	0,3244	0,2839	0,2531	0,2348	0,2218
$x_{CO_2,з.с.}$	0,0485	0,0722	0,1249	0,1896	0,2624	0,3413
$x_{CO,з.с.}$	0,0594	0,747	0,0933	0,1050	0,1238	0,1154
$x_{C_2H_4,к.с.}$	0,1339	0,0092	0	0	0	0
$x_{C_2H_4,з.с.}$	0,0824	0,0042	0	0	0	0
$x_{H_2O,к.с.}$	0,0733	0,0831	0,1451	0,2164	0,2886	0,3589
$x_{H_2O,з.с.}$	0,0451	0,0390	0,0496	0,0540	0,0542	0,0520
$x_{CH_4,к.с.}$	0,0502	0,0433	0,0162	0,0049	0,0012	0,0002
$x_{CH_4,з.с.}$	0,0309	0,0203	0,0056	0,0012	0,0003	0

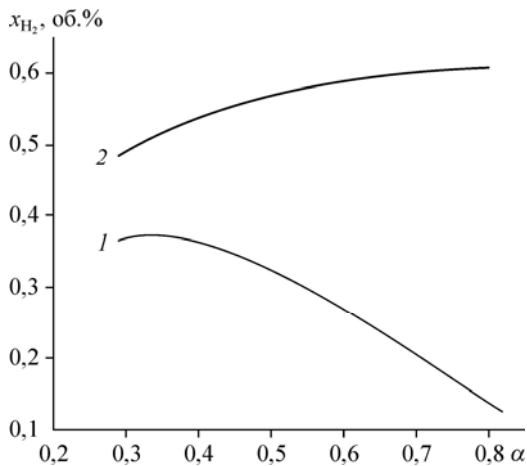


Рис. 3. Зависимость объемных концентраций водорода $x_{H_2,к.с.}$ и $x_{H_2,з.с.}$ от коэффициента α .

1 — $x_{H_2,к.с.}$, 2 — $x_{H_2,з.с.}$

смешения при одинаковой температуре $T_{з.с.} = 1200$ К. На рис. 3 представлены зависимости объемных концентраций водорода $x_{H_2,к.с.}$ и $x_{H_2,з.с.}$ от заданных значений коэффициента α , построенные с использованием данных, содержащихся в табл. 2. Как видно из этой таблицы, при реализации процессов конверсии керосина на режимах с $\alpha < 0,5$ в зоне смешения конвертора следует ожидать

появления свободного углерода (сажи), наличие которого в продуктах конверсии крайне нежелательно. Свободный углерод появляется в конверторах с водоохлаждаемыми стенками в зонах с низкими температурами, особенно на поверхности стенок и в пристеночном слое. В связи с этим были проведены термодинамические исследования процессов, протекающих в пристеночном слое камеры сгорания, которые показали, что при температуре теплопередающей стенки, равной 1200 К, и $\alpha \geq 0,5$ появление свободного углерода исключается не только в пристеночном слое, но и на стенке. Об этом свидетельствуют данные, приведенные в табл. 3.

Результаты проведенных термодинамических исследований позволяют сделать следующие основные выводы.

1. По сравнению с обычно применяемой схемой конвертора, в котором реализуется только процесс термоокислительной конверсии керосина на режиме с $\alpha = 0,3$, соответствующем максимальному содержанию водорода в синтез-газе, в конверторе с предлагаемой схемой концентрация водорода на всех режимах с ростом α от 0,3 до 0,8 только увеличивается, превышая при этом на 28–42 % максимальное содержание водорода в продуктах термоокислительной конверсии при $\alpha = 0,3$. Этот процесс отображают зависимости, приведенные на рис. 3.

2. С увеличением коэффициента α в камере сгорания конвертора с отдельной подачей топлива на термоокислительную и паровую конверсию при температуре теплопередающей стенки, равной 1200 К, доля топлива, поступающего на паровую конверсию, при $\alpha = 0,5$ становится равной доле, идущей на термоокислительную конверсию. При дальнейшем увеличении α и сохранении температуры теплопередающей стенки на уровне 1200 К доля топлива, поступающего на паровую конверсию, существенно возрастает, и при $\alpha = 0,8$ эта доля достигает 70 % от общего расхода керосина, подаваемого в конвертор.

3. Как свидетельствуют результаты термодинамических исследований, на режимах с $\alpha \geq 0,5$ при нагреве теплопередающей стенки камеры сгорания до температуры 1200 К в пристеночной области и на стенке не происходит выделения свободного углерода (сажи).

4. Высокая степень эндотермичности процесса паровой конверсии керосина позволяет использовать этот процесс для организации регенеративной системы охлаждения

Таблица 3

Массовые доли свободного углерода g_C в камере сгорания конвертора при различных температурах газа T_r для $\alpha = 0,5$ и давления газа 20 атм

T_r, K	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
g_C	0,2369	0,2368	0,1608	0,1394	0,1242	0,1119	0,0956	0,0628	0,0020	0

стенок камеры сгорания конвертора без потерь тепла во внешнюю среду, которые в случае применения водяного охлаждения стенок приводят к значительному снижению КПД преобразования химической энергии топлива в полезную работу.

Список литературы

1. **Корабельников А.В., Куранов А.Л., Малков Ю.П., Ротинян М.А.** Химическая регенерация тепла и преобразование топлива в энергетических установках // Сб. докл. симп. «Термохимические процессы в плазменной аэродинамике», НИИГС «Ленинец» при поддержке EOARD, AFOSR, USAFRL и СПбГУ, Санкт-Петербург, 2000. С. 5–16.
2. **Yaffee M.** Fuel may cool manned flights at Mach 4 // Aviation Week. 1960, March 14. P. 89–96.
3. **Lander H., Nixon A.** Endothermic fuels for hypersonic vehicles // AIAA Paper. 1968. No. 997. 12 p.
4. **Van B.C. et al.** Oil hasn't lost turbine-fuels race yet // Oil & Gas J. 1969. Vol. 67. P. 56–57.
5. **Isaac J.J., Cookson R.A.** Supersonic combustion aid for liquid and gaseous fuels // AIAA J. 1973. Vol. 11, No. 7. P. 1036–1037.
6. **Cookson R.A., Isaac J.J.** Aided supersonic combustion of transversely injected fuels // AIAA J. 1976. Vol. 14, No. 1. P. 3–4.
7. **Maurice L., Edwards T.** Liquid hydrocarbon fuels for hypersonic propulsion // Progress in Astronautics and Aeronautics. 2000. Vol. 189. P. 757–822.
8. **Канило М.П.** Токсичность ГТД и перспективы применения водорода. Киев: Наукова думка, 1982. 140 с.
9. **Кириллов В.А.** Российская делегация на Ганноверской выставке // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 5. С. 49.
10. **Арутюнов В.С., Крылов О.В.** Окислительные превращения метана. М.: Наука. 1998. 361 с.
11. **Борисов А.А., Колбановский Ю.А., Самойлова Л.А., Трошин К.Я.** Парциальное окисление углеводородных газов в процессе горения // Тр. XII симп. по горению и взрыву. Черноголовка, 2000. С. 122–124.
12. **Систер В.Г., Борисов А.А., Трошин К.Я., Вилера И.В., Богданов В.А., Политенкова Г.Г., Колбановский Ю.А.** Парциальное окисление метана в режимах горения и самовоспламенения // Химическая физика. 2006. Т. 25, № 1. С. 61–68.
13. **Сеттерфилд Ч.** Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984. 520 с.
14. **Шумилина З.Ф., Ягодкин В.И., Шполянский М.А., Александров С.В., Федюкин Ю.Г., Дронова Н.Н.** Экспериментальные исследования паровой конверсии природного газа под давлением до 100 атм // Каталитическая конверсия углеводородов. Киев: Наукова думка, 1975. Вып. 2. С. 9–12.
15. **Lindstrom B., Karlsson J.A., Ekdunge P., Verdier L.De, Haggendal B., Dawody J., Nilsson M., Pettersson L.J.** Diesel fuel reformer for automotive fuel cell applications // Intern. J. of Hydrogen Energy, 2009. Vol. 34, No. 8. P. 3367–3381.
16. **Анурьев В.И.** Справочник конструктора-машиностроителя. Т. 1. М.: Машиностроение, 1980. 936 с.

*Статья поступила в редакцию 21 февраля 2013 г.,
после доработки — 15 мая 2013 г.*