



УДК 62–64/662.99:53.04:62–71

А.М. Михайлов

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ КАК МЕТОД ХИМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ТЕПЛА

A.M. Mikhaylov

STEAM REFORMING OF HYDROCARBONS AS A METHOD OF CHEMICAL HEAT RECOVERY

В статье рассмотрены особенности охлаждения и регенерации тепла с использованием эндотермических химических реакций. Проведено исследование особенностей распределения теплопоглощающей способности охлаждения, базирующегося на реакции паровой конверсии керосина при изменении температуры. Проведено сравнение с другими способами охлаждения.

РЕГЕНЕРАЦИЯ ТЕПЛА. ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ. ЭНДОТЕРМИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО. ТЕПЛОЗАЩИТА. ОХЛАЖДЕНИЕ.

The paper describes the features of cooling and heat recovery using endothermic chemical reactions. The study of the distribution of the heat-absorbing characteristics of the cooling capacity using the reaction of steam reforming of kerosene with temperature. A comparison with other methods of cooling.

HEAT RECOVERY. STEAM CONVERSION. ENDOTHERMIC FUEL. HEAT PROTECTION. COOLING.

Высокая концентрация тепловой энергии, возникающая в некоторых технических объектах при повышении удельной мощности или термодинамического коэффициента полезного действия либо являющаяся паразитной, порождает нежелательные тепловые потоки, которые приводят к большим тепловым потерям и перегревам конструкции. Тепловые потери характеризуются тепловым потоком, исходящим из высокотемпературной зоны технического объекта и рассеивающимся вне его. Перегрев характеризуется накоплением тепловой энергии внутри технического объекта, приводящим к росту температуры и затрудняющим работу. Традиционно проблемы тепловых потерь и перегрева конструкции решаются отдельно — с помощью соответственно теплоизоляции и охлаждения. В условиях мощных тепловых потоков ($q \gg 100$ кВт/м²) применение теплоизоляции невозможно, а применение обычных способов охлаждения требует создания мощных систем, снижающих эффективность комплекса в целом.

В аэрокосмической технике для борьбы с этими явлениями совместно применяются различные методы теплозащиты [1]. Недостатки исполь-

зуемых методов теплозащиты: малый срок службы для уносимых теплопоглощающих покрытий; впрыск хладагента в высокотемпературную зону при использовании методов заградительного, пленочного и пористого охлаждения; малый хладресурс и низкая допустимая температура хладагента при конвективных способах. В качестве хладагента принято использовать компоненты топлива, поскольку снятая таким теплоносителем энергия переносится в камеру сгорания, повышая эффективность процесса.

Химическое поглощение тепла

Основные факторы снятия тепла — теплоемкость и теплота фазовых переходов хладагента. Особенностью первого фактора является равномерное распределение теплоемкости при нагреве, т. е. изменение теплового потока приводит к пропорциональному росту температуры. Второй фактор отличает то, что теплота фазового перехода поглощается при известных температурах, но для используемых в технике хладагентов эти температуры невелики.

Если необходимо поглощение больших тепловых потоков при сохранении высоких тем-

ператур охлаждаемых объектов, то оптимальными были бы факторы охлаждения, имеющие максимум теплоемкости при требуемых температурах, обычно определяемых не процессом, а конструкционным пределом материалов. Кроме фазовых переходов (испарение, переход в сверхкритическое состояние), таковыми могут быть эндотермические реакции. Скорость химической реакции растет в 2–4 раза при повышении температуры на 10 градусов [2], но поскольку изменение температуры является функцией разности приходящего и химически поглощаемого тепловых потоков,

$$dT = f(E_{\text{вх}} - E_{\text{погл хим}}),$$

а поглощаемый тепловой поток пропорционален скорости реакции и, следовательно, температуре,

$$E_{\text{погл хим}} \sim V_{\text{реакции}} f(T),$$

то теплопоглощение уравнивает тепловой поток, увеличиваясь с его ростом (рис. 1).

Поскольку скорость химической реакции, как, соответственно, и рост теплопоглощения, становятся значимыми начиная с определенных температур, эти величины можно назвать рабочими температурами данного фактора теплопоглощения. Уменьшение теплопоглощения наблюдается по мере срабатывания реагентов. Во многих случаях теплоемкость продуктов реакции выше теплоемкости реагентов, что сдерживает рост температуры выше рабочей.

В случае установок, работающих на углеводородном топливе, такими реакциями могут быть различные реакции конверсии углеводородов. Из них мы рассматриваем реакции термического разложения и паровой конверсии [3, 4]. Образующийся в этих реакциях конверс-газ может быть использован как топливо в охлаждаемой установке, во вспомогательной установке или, например, для выработки электричества в топливных элементах, а также может быть аккумулирован для других целей.

Паровая конверсия

как основа химической регенерации тепла

Разрабатываемая в Научно-исследовательском предприятии гиперзвуковых систем технология химической регенерации тепла основывается на реакции паровой конверсии углеводородов [4]. Сравнение тепловых характеристик этой реакции для керосина Т1 с охлаждающей способностью воды, водорода и реакции термического разложения керосина для разных температур приведены в табл. 1. Кроме того, в таблице приведены относительные концентрации водорода и углеродного конденсата в продуктах. Начальные температуры всех компонентов — 393,15 К, кроме криогенного водорода, для которого начальной температурой является $T < T_{\text{кипения}} = 22 \text{ К}$.

Вода — достаточно устойчивое соединение, даже при нагреве до 1373,15 К она практически мало разлагается и находится в паровой фазе в смеси с ничтожным количеством водорода H_2 (0,0042 объемных %). При этом чуть меньше половины энергии нагрева тратится на ее испарение.

При нагреве керосина Т1, состоящего из смеси различных углеводородов, уже при температуре 700 К в продуктах разложения содержится до 9,3 мол. % H_2 , а при 1373,15 К — до 48 мол. % H_2 . Наличие в продуктах разложения горючего Т1 большого количества газообразного водорода, имеющего огромную теплоемкость по сравнению с теплоемкостью газообразной H_2O , приводит к тому, что при температуре 1373,15 К затраты тепла на нагрев и разложение керосина выше, чем для воды (для Т1—5415 кДж/кг, для H_2O — 4818 кДж/кг). При более низких температурах нагрева затраты тепла на нагрев и разложение жидкости больше для H_2O (например, при 700 К для Т1 затраты тепла составляют 472 кДж/кг, а для воды — 3251 кДж/кг).

В керосине в рассмотренном интервале температур содержится до 51–52 мол. % сажи (50–

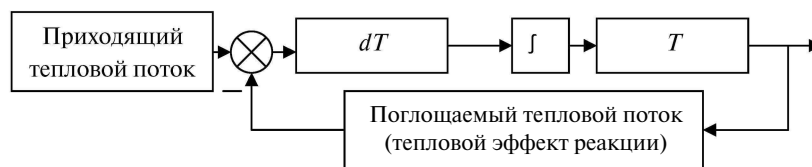


Рис. 1. Схема химического поглощения тепла

Таблица 1

**Затраты тепла ΔH на нагрев и разложение охлаждающей жидкости.
Состав продуктов разложения при нагреве до разных температур ($T_{\text{нагр}}$, К)**

Охлаждающая среда. Особенности процесса	ΔH , кДж/кг			$X_{\text{H}_2} / X_{\text{ств}}$		
	700 К	1000 К	1373, 15 К	700 К	1000 К	1373, 15 К
H ₂ O (вода). Теплоемкость. Кипячение.	3251	3910	4818	0/0	0/0	0/0
T1 (керосин). Термический крекинг. Теплоемкость. Кипячение.	472	3236	5415	0,09/0,52	0,40/0,51	0,48/0,51
43,5 % T1 56,4 % H ₂ O Паровая конверсия Теплоемкость Кипение	2246	5940	9258	0,11/0,16	0,51/0,08	0,65/0
H ₂ (водород) Теплоемкость Кипение	9860	14570	20255	1/0	1/0	1/0

85 масс. %), что усложняет использование в чистом виде горючего T1 в качестве хладагента.

Максимальные затраты тепла на нагрев смеси керосина и воды, как правило, имеют место при максимальном образовании водорода в смеси продуктов разложения. Например, при $T = 1373,15$ К из всех рассмотренных смесей керосина и воды состав 43,5 % T1 + 56,4 % H₂O, основными продуктами разложения которого являются H₂ и CO, дает наибольшее содержание водорода в смеси продуктов разложения, что обеспечивает наибольшую (9258 кДж/кг) затрату тепла при отсутствии сажи. Для воды эта величина составляет всего 4818 кДж/кг [5].

Затраты тепла на разогрев водорода гораздо больше, чем на испарение, разогрев и конверсию всех остальных рассматриваемых веществ. Характеристики водорода здесь приведены для сравнения. Специфики применения водорода и углеводородного топлива значительно отличаются друг от друга, что не позволяет рассматривать их как альтернативные хладагенты.

Равновесные термодинамические расчеты проводились по программе, составленной на основе методики, изложенной в [6, 7], с использованием термодинамических функций из банка ИВ-ТАНТЕРМО [8] и дополнительного банка данных,

созданного в ФГУП РНЦ «Прикладная химия». Расчеты проводились для давления $P = 1$ бар.

Теплопоглощение при различных температурах

Данные, приведенные в табл. 1, не отражают всех особенностей использования реакций конверсии углеводородов в качестве фактора охлаждения. Поскольку химическая реакция протекает в определенном интервале температур, то и тепло поглощается не равномерно по температуре, а в этом же интервале. Для иллюстрации неравномерности распределения теплопоглощения при росте температуры на основании данных [8] были рассчитаны равновесные составы в массовых долях компонентов для большего числа температур. В табл. 2 указаны массовые доли воды, углеводородов, водорода, оксида углерода, диоксида углерода и угольного конденсата при нагреве исходных веществ. Следует отметить, что массовые доли рассчитаны для равновесных термодинамических условий, при которых скорость протекания реакции гораздо больше скорости изменения температуры. Под «у/в» понимается суммарная массовая доля исходных углеводородов и углеводородных соединений, образовавшихся в процессе реакции.

Таблица 2

Массовые доли компонентов равновесного состава хладагентов

Исходное вещество	Компоненты	Массовые доли компонентов для указанных (в К) значений температур											
		200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
H ₂ O	H ₂ O	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
T ₁	у/в	1,00	1,00	1,00	0,99	0,97	0,92	0,90	0,85	0,69	0,64	0,56	0,42
	H ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,04	0,04	0,05	0,07
	C	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,08	0,10	0,14	0,27	0,32	0,39	0,50
43 %T ₁ + + 56 %H ₂ O	H ₂ O	0,56	0,56	0,56	0,54	0,51	0,47	0,40	0,30	0,15	0,12	0,09	0,05
	у/в	0,43	0,43	0,43	0,42	0,39	0,36	0,31	0,23	0,11	0,09	0,07	0,04
	H ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,07	0,07	0,08	0,09
	CO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,09	0,17	0,29	0,31	0,34	0,38
	CO ₂	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,10	0,19	0,32	0,35	0,38	0,42
	C	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,08	0,08	0,07	0,07	0,05	0,04	0,02
H ₂	H ₂	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

При известных составах смеси на основании данных по теплоемкости компонентов, взятых из [8],[9] и [10], рассчитаны «чистые» изобарные теплоемкости при различных температурах. Результаты расчета представлены в виде графиков на рис. 2.

Как видим, теплоемкости хладагентов гораздо меньше теплоемкости водорода; даже наличие в продуктах разложения керосина и продуктах паровой конверсии большой молярной доли водорода не улучшает ситуацию, поскольку из-за малой плотности массовая доля водорода в продуктах невелика (<10 %). Также стоит отметить линейный характер изменения теплоемкости с увеличением температуры.

Для оценки вклада в теплопоглощающую способность фазового перехода и химических реакций был посчитан модифицированный показатель теплоемкости C'_p . Поскольку, как уже говорилось ранее, скрытая теплота фазового перехода поглощается при определенной температуре, то непосредственно отобразить ее в том же измерении, что использовалось в рис. 2, не представляется возможным. Для того чтобы не потерять наглядность представления графика в размерности кДж/К·кг от К, скрытая теплота фазового перехода была распределена на интервал температур.

Для оценки теплового вклада химической реакции были рассчитаны изменения в равно-

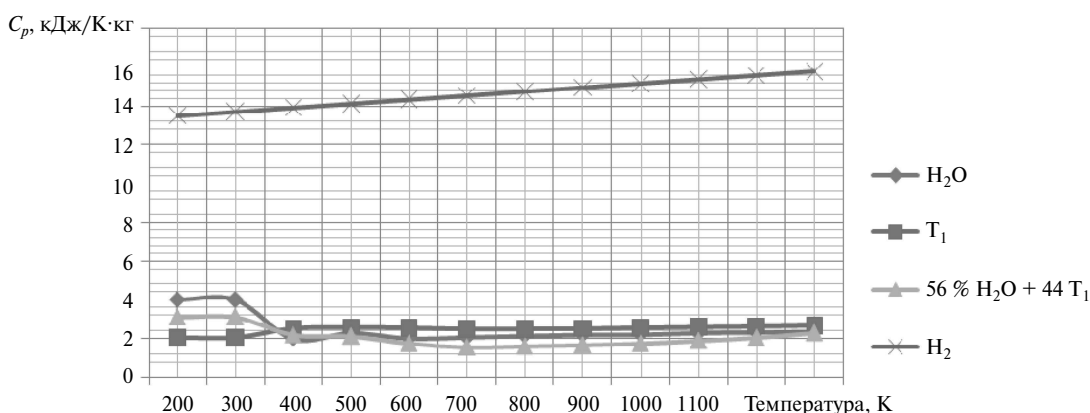


Рис. 2. Теплоемкость хладагентов при различных температурах

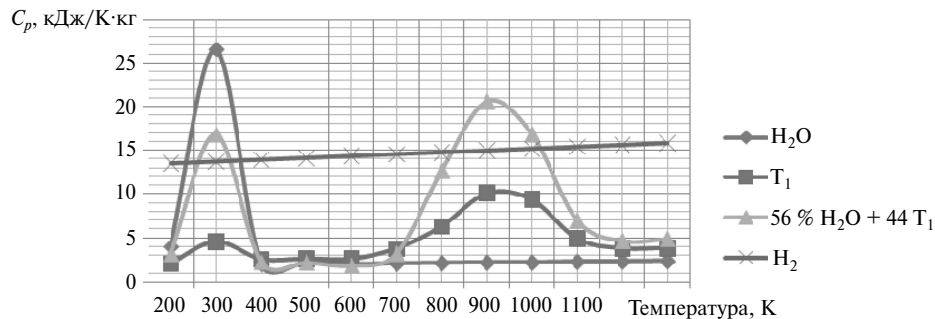


Рис. 3. Модифицированный показатель теплоемкости хладагентов

весном составе хладагентов при росте температуры и для этих изменений — тепловые эффекты. Результат этих операций представлен на рис. 2.

Выводы

Максимум теплового эффекта (в размерности теплоемкости) паровой конверсии углеводородов достигается в «рабочем» интервале температур, примерно равном 850–1050 К, что превосходит теплоемкость чистого водорода.

Таким образом, использование реакции паровой конверсии при решении поставленных задач имеет ряд особенностей. Высокие рабочие температуры (от 700 до 1300 К в зависимости от выбора катализатора и типа топлива) позволяют эффективно охлаждать высокотемпературные технические объекты. Поддерживается темпера-

тура охлаждаемой поверхности, максимально близкая к температурным пределам жаропрочных конструкционных материалов, что положительно сказывается на стабильности течения процессов в охлаждаемом объекте. Высокая теплопоглощающая способность, превышающая теплопоглощающую способность водорода в рабочей зоне (850–1050 К), обеспечивает стабилизацию температур охлаждаемой поверхности на этом уровне.

Реакция паровой конверсии, ведущая к получению наибольшего количества водорода среди реакций конверсии углеводородов, обеспечивает также отсутствие выпадения твердых продуктов реакции в широких интервалах температур и составов. Варьируя тип и активность катализаторов, можно поддерживать различную интенсивность отведения тепла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полежаев, Ю.В. Тепловая защита [Текст] / Ю.В. Полежаев, Ф.Б. Юревич / Под ред. А.В. Лыкова. — М.: Энергия, 1976. — 392 с.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия [Текст] / Н.Л. Глинка. — М.: Химия, 1965.
3. Ченцов, М.С. Концепция получения водорода риформингом дизельного топлива в составе атмосферонезависимой энергетической установки с электрохимическими генераторами для неатомной подводной лодки [Текст] / М.С. Ченцов, В.С. Соколов, Н.С. Прохоров // Альтернативная энергетика и экология. — 2006. — №11(43). — С. 39–43.
4. Kuranov A.L., [et al.] Modern Condition of Development and Perspective Researches of Hypersonic Technologies Under the Concept «AJAX» [Text] / A.L. Kuranov, A.V. Korabelnikov, V.V. Kuchinsky. — The 2nd Workshop on Magneto-Plasma — Aerodynamics in Aerospace Applications. Moscow, 2000. — IVTRAN.
5. Куранов, А.Л. Экспериментальные исследования паровой конверсии метана в термохимическом реакторе [Текст] / А.Л. Куранов, А.В. Корабельников, А.М. Михайлов. — Международный симпозиум «Термохимические процессы в плазменной аэродинамике». — Санкт-Петербург. — 2012.
6. Китаин, М.М. Об определении равновесных составов продуктов сгорания [Текст] / М.М. Китаин, Е.И. Катин // «Физика горения и взрыва» — 1984. — № 2.
7. Молчанов О.Н. Теоретический метод расчета энергетических и основных физико-химических параметров потока [Текст] / О.Н. Молчанов, М.М. Китаин, Е.А. Суховицкая, Ж.Т. Земцева — Л.: Изд-во ГИПХ, 1989. — Инв. № 85–89.
8. Автоматизированная система ИВТАНТЕРМО [Текст] / ИВТ АН СССР. — М., 1985.
9. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей [Текст] / Н.Б. Варгафтик — М.: Наука, 1972. — 720 с.
10. Александров, А.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара [Текст]: Справочник / А.А. Александров, Б.А. Григорьев. — Гос. служба стандартных справочных данных. ГСССД Р-776–98 — М.: Изд-во МЭИ. 1999. — 168 с.

REFERENCES

1. **Polezhaev Ju.V.** Teplovaja zashhita / Ed. A. V. Lykova.— M.: «Jenergija», 1976. 392 з. (rus)
2. **Glinka N.L.** Obshhaja himija.— M.:Himija, 1965. (rus.)
3. **Chencov M.S., Sokolov V.S., Prohorov N.S.** Konceptija poluchenija vodoroda riformingom dizel'nogo topliva v sostave atmosfernezavisimoj jenergeticheskoj ustanovki s jelektrohimičeskimi generatoromi dlja neatomnoj podvodnoj lodki [Tekst] // Al'ternativnaja jenergetika i jekologija.— 2006.— №11(43). S. 39–43. (rus.)
4. **Kuranov A.L., Korabelnikov A.V., Kuchinsky V.V., et al.** Modern Condition of Development and Perspective Researches Hypersonic of Technologies Under the Concept «AJAX» [Text] // The 2nd Workshop on Magneto-Plasma - Aerodynamics in Aerospace Applications.— Moscow, 2000, IVTRAN
5. **Kuranov A.L., Korabelnikov A.V., Mikhaylov A.M.** Jeksperimental'nye issledovanija parovoj konversii metana v termohimičeskom reaktore [Tekst] // Mezhdunarodnyj Simpozium «Termohimičeskie processy v plazmennoj ajerodinamike».— Sankt-Peterburg, 2012.— (rus.)
6. **Kitain M.M., Katin E.I.** Ob opredelenii ravnovesnyh sostavov produktov sgoranija [Tekst] // «Fizika gorenija i vzryva».— 1984.— № 2. (rus)
7. **Molchanov O.N., Kitain M.M., Suhovickaja E.A., Zemceva Zh.T.** Teoreticheskiy metod rasčeta jenergetičeskikh i osnovnyh fiziko-himičeskikh parametrov potoka [Tekst] / GIPH.— L., 1989.— Inv. № 85–89. (rus)
8. Avtomatizirovannaja sistema IVTANTERMO [Tekst].— IVT AN SSSR, M., 1985. (rus)
9. **Vargafik N.B.** Spravočnik po teplofizičeskim svojstvam gazov i zhidkostej.— M.:Nauka, 1972 g.— 720 s. (rus.)
10. **Aleksandrov A.A., Grigor'ev B.A.** Tablicy teplofizičeskikh svojstv vody i vodjanogo para: Spravočnik. Rek. Gos. služboj standartnyh spravočnyh dannyh. GSSSD R-776–98 — M: Izdatel'stvo MJeI. 1999. — 168 s; il. (rus.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ /AUTHORS

МИХАЙЛОВ Андрей Михайлович — аспирант кафедры распределенных интеллектуальных систем Института международных образовательных программ Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: A.M.Mikhaylov@gmail.ru

MIKHAYLOV Andrey M. — St.-Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhničeskaya Str. 29, St.-Petersburg, Russia; e-mail: A.M.Mikhaylov@gmail.ru