

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ



УДК 620.9+504.06

DOI:10.30724/1998-9903-2024-26-2-3-14

СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ВЫБРОСАХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТАНО-ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

Демин¹ А.В., Павлов² Г.И., Накоряков² П.В., Зайнутдинова² Д.А.

¹Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

²Казанский национальный исследовательский технический университет,
г. Казань, Россия

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3658-7830>, alexei_demin@mail.ru

Резюме: ЦЕЛЬ. Определение оптимальных режимов декарбонизации метана, а также оценка выбросов CO₂ при последующем сжигании пиролизного газа, в том числе и совместно с природным газом в различных соотношениях. МЕТОДЫ. Рассматривались процессы термохимической конверсии метана в водород и конденсированный углерод в реакторе с внешним нагревом стенок. Тепловая энергия, необходимая для пиролиза газа, получается за счет сжигания смеси воздуха и части пиролизного газа, очищенного от частиц твердого углерода. При выполнении численных исследований процессов пиролиза была использована кинетическая модель одномерного течения реагирующей смеси при внешнем подводе тепловой энергии через стенки осесимметричного канала (трубчатый реактор). РЕЗУЛЬТАТЫ. Разработан механизм химического взаимодействия при термическом разложении метана, с учетом образования конденсированного углерода, в температурном диапазоне от 1000 до 1200 °С. Определены основные энергетические показатели и состав пиролизного газа при различных значениях температуры пиролиза и степени конверсии углерода. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Проведены оценки выбросов CO₂ при сжигании пиролизного газа, в том числе совместно с природным газом. При разработке технологий пиролиза, и их применении в промышленных масштабах целесообразно использовать часть получаемого пиролизного газа с высоким содержанием водорода для обеспечения тепловой энергией процессов термического разложения исходного сырья. По результатам расчетов доля этой части достигает ≈ 35 % от общего количества пиролизного газа. Такой подход, в отличие от сжигания для этой цели природного газа, существенно снизит выбросы CO₂. Сжигание получаемого пиролизного газа, даже без удаления остаточных углеводородов, характеризуется вполне приемлемыми в настоящее время коэффициентами выбросов CO₂ ≈ 7-25 т CO₂/ТДж.

Ключевые слова: природный газ; пиролиз; горение; выбросы парниковых газов; моделирование; численные исследования.

Для цитирования: Демин А.В., Павлов Г.И., Накоряков П.В., Зайнутдинова Д.А. Снижение содержания диоксида углерода в выбросах при использовании метано-водородного топлива // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2024. Т.26. № 2. С. 3-14. doi:10.30724/1998-9903-2024-26-2-3-14.

REDUCING CARBON DIOXIDE CONTENT IN EMISSIONS WHEN USING METHANE-HYDROGEN FUEL

Demin¹ A.V., Pavlov² G.I., Nakoryakov² P.V., Zainutdinova² D.A.

¹Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

²Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev - KAI,
Kazan, Russia

Abstract: AIM. To determine optimal modes for methane decarbonization, as well as to assess CO₂ emissions during subsequent combustion of the pyrolysis gas, including together with the natural gas in various ratios. METHODS. The processes of thermochemical conversion of methane into hydrogen and condensed carbon in a reactor with external heating of the walls were considered. The thermal energy required for gas pyrolysis is obtained by burning a mixture of air and part of the pyrolysis gas, which is free from solid carbon particles. When performing numerical studies of pyrolysis processes, a kinetic model of one-dimensional flow of the reacting mixture was used with an external supply of thermal energy through the walls of an axisymmetric channel (tubular reactor). RESULTS. The mechanism of chemical interaction during the thermal decomposition of methane was developed, taking into account the formation of condensed carbon in the temperature range from 1000 to 1200 °C. The main energy indicators and the composition of pyrolysis gas were determined at various values of the pyrolysis temperature and the degree of carbon conversion. CONCLUSION. Carbon dioxide emissions from the combustion of pyrolysis gas, including together with the natural gas, were assessed. When developing pyrolysis technologies and applying them on an industrial scale, it is advisable to use part of the resulting pyrolysis gas with a high hydrogen content to provide thermal energy for the processes of thermal decomposition of the feedstock. According to the calculations, the share of this part reaches $\approx 35\%$ of the total amount of pyrolysis gas. This approach, as opposed to burning the natural gas for this purpose, significantly reduces CO₂ emissions. The combustion of the resulting pyrolysis gas, even without removing residual hydrocarbons, is characterized by currently quite acceptable CO₂ emission factors of $\approx 7\text{--}25 \text{ t CO}_2/\text{TJ}$.

Keywords: natural gas; pyrolysis; combustion; greenhouse gas emissions; modeling; numerical research.

For citation: Demin A.V., Pavlov G.I., Nakoryakov P.V., Zainutdinova D.A. Reducing carbon dioxide emissions when using methane-hydrogen fuel. *Power engineering: research, equipment, technology*. 2024; 26 (2): 3-14. doi:10.30724/1998-9903-2024-26-2-3-14.

Введение. Литературный обзор (Introduction. Literature Review)

В 2021 г. в Российской Федерации утверждена Стратегия социально-экономического развития с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года. В Стратегии отмечается высокая значимость для отраслей экономики и населения рисков экстремальных погодных явлений и комплексного неблагоприятного воздействия, связанных с изменением климата. Для реализации целевого сценария Стратегии предусматриваются общепромышленные меры, в том числе, направленные на увеличение доли применения вторичных энергоресурсов, развития технологий улавливания, захоронения и последующего использования парниковых газов. В энергетике – развитие водородных технологий, включая производство водорода на основе углеводородного сырья. Глобальный переход энергетики к безуглеродным ресурсам и энергоресурсам с низким уровнем выбросов парниковых газов обуславливает высокую актуальность научных исследований в области технологий использования возобновляемых источников энергии, а также атомной и водородной энергетики.

В настоящее время интенсивно ведутся исследования и разработки наиболее эффективных технологий производства водорода [1-6]. Большое внимание в исследованиях уделяется поиску технологий, имеющих сравнительно низкую стоимость и минимальные выбросы CO₂. Доминирующим способом производства водорода является паровой риформинг метана, сопровождаемый достаточно высокими выбросами углекислого газа. Паровой риформинг требует значительных капитальных затрат и энергопотребления. Кроме того, при сжигании метана, обеспечивающим необходимое для процесса пиролиза тепло, образуется углекислый газ. Производство двух единиц объема водорода сопровождается выбросом одной единицы объема углекислого газа. Чистый водород необходимо отделять от CO₂, CH₄ и других примесей в потоках отходящих газов с использованием мембранных, криогенных или адсорбционных процессов разделения [7]. Разработка новых процессов получения водорода без сопутствующего образования CO₂ необходима для преодоления известных недостатков парового риформинга метана.

Альтернативным низкоуглеродным способом получения водорода считается каталитический и некаталитический пиролиз метана. Общая стоимость производства водорода пиролизом метана может быть сопоставима или даже ниже, чем стоимость

парового риформинга метана. Считается, что побочные углеродные продукты могут значительно компенсировать затраты на производство водорода [6].

Для каталитического пиролиза метана применяют четыре типа реакторов: реакторы с неподвижным слоем, псевдоожиженным слоем, плазменным слоем и реакторы с расплавленным металлом [3]. В лабораторных исследованиях используют чаще всего реакторы с неподвижным слоем. Их главный недостаток – заполнение реактора углеродным продуктом при длительных экспериментах. Более перспективным реактором для крупномасштабной эксплуатации является реактор с псевдоожиженным слоем, поскольку он подходит для непрерывного добавления частиц катализатора и удаления твердых углеродных побочных продуктов. Известны технические решения, основанные на применении реакторов с расплавленными средами: металлы (Ti, Pb, Sn, Ga); сплавы металлов (Ni-Bi, Cu-Bi); соли (KBr, NaBr, NaCl, NaF, MnCl₂, KCl). Основным преимуществом таких реакторов является легкое отделение углеродного продукта от жидкой среды за счет разницы плотностей. Основным недостатком является ограниченная стабильность расплавленных сред при необходимых высоких рабочих температурах (>900–1000 °C) и коррозия при высоких температурах. Значительно экономичнее использование углеродных катализаторов, имеющих более высокую стабильность при повышенных температурах, и не требующих регенерации [4, 8].

Критической проблемой процессов пиролиза CH₄ является эффективная подача тепла в реагирующую среду. Используемые в настоящее время способы подвода тепла можно условно разделить на четыре основных типа [9]. Первый тип — это печи с горячими стенками, нагрев которых осуществляется газовыми горелками или встроенными электронагревателями. Второй тип – нагрев реагирующей среды электродами, например, слой углеродных гранул, внутри печей напрямую передает тепло метану. Третий тип – подача тепла к газу CH₄ через плазму. Микроволновой нагрев – четвертый тип способа подачи тепла. В лабораторных исследованиях часто используют трубчатые реакторы, установленные в небольших печах со встроенными электронагревателями. Основным недостатком этих устройств является то, что образующиеся углеродные продукты осаждаются на нагретых поверхностях, блокируя поток газа внутри реактора.

Основные качественные закономерности процессов при пиролизе метана хорошо известны, например, [10]. На скорость пиролиза метана, прежде всего, оказывает значительное влияние уровень температур в реакторе. Также замечено влияние соотношения площади внутренней поверхности и объема реактора. Ускоряющее действие на начальных стадиях пиролиза оказывают добавки этана. Тормозящее действие на скорость пиролиза метана оказывает водород, адсорбирующий на стенках реактора. Однако полного понимания комплексных взаимосвязанных процессов при пиролизе метана еще не достигнуто [11-15].

Одним из главных аспектов при моделировании пиролиза метана является подход к описанию процессов образования и роста концентрации конденсированного углерода (пироуглерода). Например, в работе [15] эти процессы рассматриваются с помощью формальной гетерогенной реакции осаждения углерода на внутренних поверхностях трубчатого реактора. Подбор значений коэффициента переноса массы к поверхности и константы скорости гетерогенной реакции осуществлялся с помощью статистической обработки результатов серии экспериментов.

В данной работе рассматриваются процессы термохимической конверсии метана в водород и конденсированный углерод в реакторе с внешним нагревом стенок. Тепловая энергия, необходимая для пиролиза газа, получается за счет сжигания смеси воздуха и части генерируемого пиролизного газа, очищенного от частиц твердого углерода.

Основной целью работы являлось определение оптимальных режимов декарбонизации CH₄, а также оценка выбросов CO₂ при последующем сжигании пиролизного газа, в том числе и совместно с природным газом в различных соотношениях.

Новизна результатов исследования: определены энергетические показатели и состав пиролизных газов при декарбонизации метана; получены оценочные значения выбросов CO₂ при сжигании пиролизных газов; выявлено относительное количество пиролизного газа, необходимого для обеспечения тепловой энергией процессов пиролиза. Полученные результаты имеют практическую значимость при создании технологических установок для пиролиза природного газа, а также применения пиролизных газов как топлива в тепловых энергоустановках.

Материалы и методы (Materials and methods)

Численные исследования проводились для следующей схемы организации рабочих процессов (рис. 1).

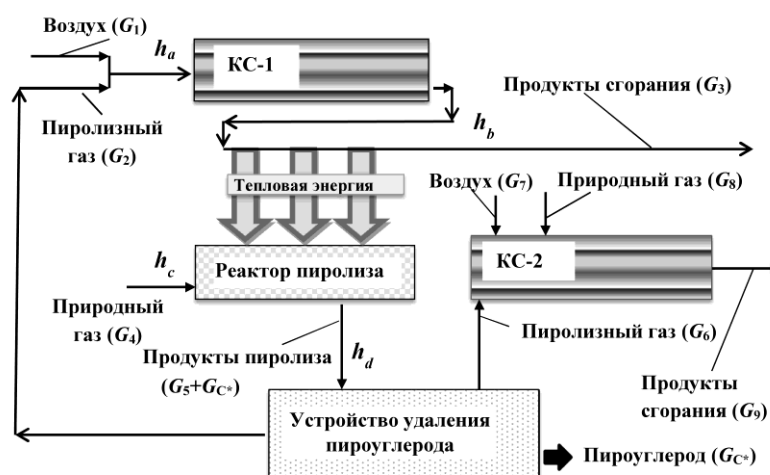


Рис. 1. Схема организации процессов.

Fig. 1. Process organization scheme.

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Процессы пиролиза моделировались при внешнем нагреве стенок реактора пиролиза. Источником тепловой энергии являлись продукты сгорания, получаемые при сжигании в смеси с воздухом определенной части пиролизного газа с высоким содержанием водорода.

При выполнении численных исследований процессов пиролиза была использована кинетическая модель (1-D) [16]. Рассматривалось одномерное течение реагирующей смеси при внешнем подводе тепловой энергии через стенки осесимметричного канала (трубчатый реактор). Система уравнений включала обыкновенные дифференциальные уравнения (ОДУ) изменения состава смеси вследствие химических реакций, и алгебраические уравнения энтальпии, температуры, скорости и давления. Для решения системы уравнений использовалась конечно-разностная аппроксимация ОДУ с последующим применением итерационной схемы Ньютона.

Химическое преобразование исходных реагентов в промежуточные и конечные продукты представлено следующим механизмом, состоящим из элементарных химических реакций (табл. 1). Реакции и параметры константы скорости реакций выбирались для характерных условий процессов пиролиза природного газа при температурах выше 1000 °C [17].

Для моделирования образования конденсированного углерода был применен метод «больших молекул» (МБМ), эффективно применяемый для расчета химического взаимодействия в гетерогенных реагирующих смесях, например, [16]. Такой подход, как математический прием, существенно упрощает алгоритм расчета, поскольку сложная гетерогенная система формально рассматривается как газообразная. Основой МБМ является представление конденсированной фазы в виде условных молекул с числом атомов $n=10^3$. Таким образом, условная молекула конденсированного углерода содержит 1000 атомов углерода C_{1000} (далее C^*). При выполнении расчетов принято начальное значение мольной доли $C^* \leq 10^{-10}$. Таким образом, первичная стадия образования частиц конденсированной фазы не учитывается. Как показал анализ полученных результатов, это условие практически не оказывает влияния на дальнейший рост концентрации C^* , который формально описывается с помощью реакций 30 и 31 (табл. 1). Значения параметров (A , n , E) констант скоростей этих реакций определялись при тестировании данного механизма и сравнении результатов с экспериментальными данными [11, 12].

Таблица 1

Table 1

Механизм химических реакций пиролиза метана
Mechanism of chemical reactions of methane pyrolysis

№	Химическая реакция	$\lg(A)$, см ³ , моль, с	n	E , кал/моль
1	$CH_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H$	2,819	3	7740
2	$CH_3 + H + M \rightleftharpoons CH_4 + M$	26,9	-3	0
3	$CH_3 + H \rightleftharpoons CH_4$	16,78	-1	0
4	$CH_3 + H \rightleftharpoons CH_2 + H_2$	14,255	0	15057
5	$2CH_3 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	16,0	0	32026
6	$2CH_3 \rightleftharpoons C_2H_6 + H_2$	13,479	0	13513

Продолжение таблицы 1
Continuation of Table 1

7	$\text{CH}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{H} + \text{M}$	16,0	0	90583
8	$\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	13,602	0	0
9	$\text{CH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}_2$	13,602	0	0
10	$\text{CH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2$	14,176	0	0
11	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{M}$	16,623	0	107000
12	$\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	5,612	2,39	864,3
13	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	2,7324	3	5210
14	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	-0,2596	3,5	8293
15	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3 + \text{M}$	17,0	0	68117
16	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3$	16,28	0	87476
17	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3$	13,477	0	0
18	$2\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	12,146	0	0
19	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{M}$	17,0	0	31070
20	$\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	12,079	0	34894
21	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3$	13,47	0	0
22	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	14,176	0	10205
23	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	11,623	0	11113
24	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$	17,4149	0	79349
25	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + \text{M}$	17,4149	0	96558
26	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{M}$	15,477	0	32026
27	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	13,301	0	0
28	$\text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	14,204	0	38000
29	$2\text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{M}$	17,806	-1	0
30	$\text{C}^* + \text{CH} \rightarrow 1.001\text{C}^* + \text{H}$	13,0	1,42	0
31	$\text{C}^* + \text{C}_2\text{H} \rightarrow 1.002\text{C}^* + \text{H}$	13,0	1,42	0

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Эффективность процессов пиролиза оценивалась с использованием следующих показателей:

g_{C} – массовая доля углерода в природном газе;

g_{C^*} – массовая доля конденсированного углерода в продуктах пиролиза;

g_{r} – массовая доля пиролизного газа;

$g_{\text{см}}$ – массовая доля природного газа в смеси с пиролизным газом;

$\xi = g_{\text{C}^*} / g_{\text{C}}$ – степень конверсии углерода, содержащегося в природном газе;

H_{r} – низшая теплота сгорания пиролизного газа, МДж/кг;

$H_{\text{см}}$ – низшая теплота сгорания смеси природного и пиролизных газов, МДж/кг

$Q = H_{\text{r}} \cdot g_{\text{r}}$ – энергетический потенциал пиролизного газа, полученного при пиролизе 1 кг природного газа, МДж;

h_a – удельная массовая энтальпия смеси пиролизного газа и воздуха, подаваемой в камеру сгорания КС-1, кДж/кг;

h_b – удельная массовая энтальпия продуктов сгорания после передачи тепла в реактор пиролиза, кДж/кг;

h_c – удельная массовая энтальпия природного газа, подаваемого в реактор пиролиза, кДж/кг;

h_d – удельная массовая энтальпия продуктов пиролиза на выходе из реактора пиролиза, кДж/кг;

G_i – массовый расход i -го компонента, кг/с;

$G_4 = (G_1 + G_2) \cdot (h_b - h_a) / (h_c - h_d)$ – массовый расход природного газа, подаваемого в реактор пиролиза, кг/с;

$G_5 = G_4 \cdot (1 - g_{\text{C}^*})$ – массовый расход пиролизного газа на выходе из реактора пиролиза, кг/с;

$\eta = 100 \cdot (G_2 / G_5)$ – доля пиролизного газа, поступающего в камеру сгорания КС-1, %.

Показатели, характеризующие выбросы CO_2 при сжигании топлива:

G_C – количество углерода в топливе, т С/т;

$W_C = G_C \cdot 10^3 / H_f$ – энергетический эквивалент содержания углерода, т С/ТДж;

$EF_{\text{CO}_2} = W_C \cdot 44 / 12$ – коэффициент выбросов CO_2 при сжигании топлива, т CO_2 /ТДж.

Обсуждение результатов (Discussing the results)

Пиролиз метана в смеси с инертным газом Ar в трубчатом реакторе моделировался для условий проведения экспериментов [11] при давлении 0,1 МПа и температуре стенок 1100 °С. Начальный состав смеси метана и аргона в мольных долях: $r_{\text{CH}_4} = 0,1$; $r_{\text{Ar}} = 0,9$. Некоторые из полученных результатов показаны на рисунке 2.

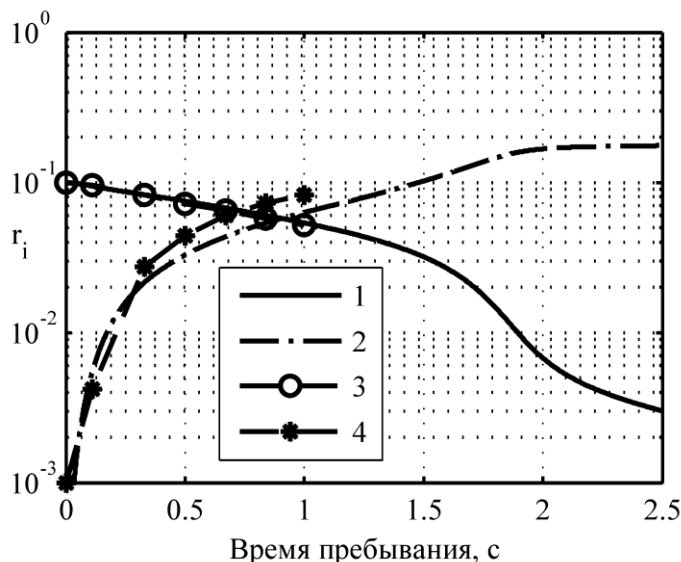


Рис. 2. Изменение мольных долей CH_4 и H_2 : 1 – расчетные значения r_{CH_4} ; 2 – расчетные значения r_{H_2} ; 3 – экспериментальные значения r_{CH_4} [11]; 4 – экспериментальные значения r_{H_2} [11].

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Основным результатом этого этапа работы является сформированный механизм химических реакций, в том числе в части моделирования изменения концентрации C^* (табл. 1). Этот механизм отражает основные закономерности, установленные экспериментально [10-12, 15]: скорость образования пироуглерода в значительной степени определяется кинетикой гомогенных газофазных и гетерогенных реакций, начальной концентрацией исходного углеводорода и временем пребывания смеси в области высоких температур. Кроме этого, скорость прямого образования пироуглерода из неароматического углеводорода снижается с уменьшением содержания углерода, которое можно оценить с помощью соотношения C/H в молекуле исходного углеводорода. При увеличении времени пребывания и протекании газофазных реакций образуются углеводородные соединения с более высоким соотношением C/H. Образование таких соединений может иметь сильное положительное влияние на рост концентрации пироуглерода, включая осаждение частиц на активных центрах.

При моделировании пиролиза природного газа были приняты следующие условия: давление 0,1 МПа; температура стенок трубчатого реактора $T_w = 1000, 1100, 1200$ °С, соответственно. Начальный состав смеси в мольных долях: $r_{\text{CH}_4} = 0,98$; $r_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,02$. Для определения потенциального количества природного газа, подаваемого в реактор пиролиза, было принято условие, что массовый расход G_2 пиролизного газа, поступающего в камеру сгорания КС-1 при последующем отводе тепла от высокотемпературных продуктов сгорания в реактор пиролиза, равен 1 кг/с.

Некоторые из результатов расчетов приведены в таблицах 2-4. Время пиролиза τ приведено для различных значений степени конверсии углерода ξ .

Таблица 2
Table 2Показатели процессов пиролиза и состав пиролизного газа ($T_w = 1000$ °C)*Pyrolysis process parameters and pyrolysis gas composition (°C)*

Наименование показателя	Значение показателя			
Время пиролиза τ , с	28,85	38,01	54,77	97,78
Степень конверсии углерода ξ	0,80	0,85	0,90	0,95
Массовая доля пироуглерода g_{C^*}	0,5990	0,638	0,6761	0,7131
Массовая доля пиролизного газа g_r	0,401	0,362	0,3239	0,2869
Низшая теплота сгорания пиролизного газа H_r , МДж/кг	84,932	91,107	98,622	107,917
Энергетический потенциал пиролизного газа, МДж	34,058	32,981	31,944	30,961
H ₂ , об. %	89,005	92,016	94,844	97,492
CH ₄ , об. %	10,745	7,849	5,096	2,492
C ₂ H ₂ , об. %	0,228	0,123	0,055	0,015
C ₂ H ₄ , об. %	0,0203	0,0111	0,00505	0,0014
C ₂ H ₆ , об. %	0,0012	0,00062	0,00026	6,127e-05
Потенциальный массовый расход природного газа на пиролиз G_4 , кг/с	9,512	9,903	10,397	11,047
Потенциальный массовый расход пиролизного газа, G_5 , кг/с	3,814	3,585	3,368	3,169
Доля пиролизного газа, поступающего в КС-1 η , %	26,216	27,896	29,694	31,551
G_C , т С/т газа	0,376	0,309	0,228	0,128
W_C , т С/ТДж	4,434	3,396	2,312	1,185
EF_{CO_2} , т CO ₂ /ТДж	16,260	12,453	8,479	4,346

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Таблица 3
Table 3Показатели процессов пиролиза и состав пиролизного газа ($T_w=1100$ °C)*Pyrolysis process parameters and pyrolysis gas composition ($T_w=1100$ °C)*

Наименование показателя	Значение показателя			
Время пиролиза τ , с	6,19	6,79	7,81	9,72
Степень конверсии углерода ξ	0,80	0,85	0,90	0,95
Массовая доля пироуглерода g_{C^*}	0,583	0,631	0,673	0,713
Массовая доля пиролизного газа g_r	0,417	0,369	0,327	0,287
Низшая теплота сгорания пиролизного газа H_r , МДж/кг	83,302	90,189	98,089	107,678
Энергетический потенциал пиролизного газа, МДж	34,720	33,279	32,085	30,936
H ₂ , об. %	88,396	91,759	94,735	97,456
CH ₄ , об. %	10,791	7,866	5,095	2,489
C ₂ H ₂ , об. %	0,782	0,360	0,163	0,052
C ₂ H ₄ , об. %	0,0291	0,0144	0,0065	0,00201

Продолжение таблицы 3
Continuation of Table 3

C ₂ H ₆ , об. %	0,00206	0,00105	0,00045	0,00011
Потенциальный массовый расход природного газа на пиролиз G ₄ , кг/с	8,736	9,268	9,80	10,403
Потенциальный массовый расход пиролизного газа, G ₅ кг/с	3,641	3,419	3,2	2,989
Доля пиролизного газа, поступающего в КС-1 η, %	27,464	29,24	31,194	33,456
G _C , т С/т газа	0,400	0,322	0,235	0,131
W _C , т С/ТДж	4,803	3,573	2,399	1,217
EF _{CO₂} , т CO ₂ /ТДж	17,611	13,101	8,798	4,464

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Таблица 4

Table 4

Показатели процессов пиролиза и состав пиролизного газа (T_w=1200 °C)Pyrolysis process parameters and pyrolysis gas composition (T_w=1200 °C)

Наименование показателя	Значение показателя			
Время пиролиза τ, с	3,03	3,12	3,28	3,62
Степень конверсии углерода ξ	0,80	0,85	0,90	0,95
Массовая доля пироуглерода g _{C*}	0,556	0,615	0,665	0,709
Массовая доля пиролизного газа g _г	0,443	0,385	0,334	0,290
Низшая теплота сгорания пиролизного газа H _г , МДж/кг	80,847	88,167	96,873	107,162
Энергетический потенциал пиролизного газа, МДж	35,864	33,962	32,385	31,109
H ₂ , об. %	87,418	91,149	94,441	97,363
CH ₄ , об. %	10,769	7,919	5,189	2,527
C ₂ H ₂ , об. %	1,767	0,906	0,359	0,107
C ₂ H ₄ , об. %	0,0425	0,0230	0,0100	0,0031
C ₂ H ₆ , об. %	0,00285	0,00151	0,00063	0,00015
Потенциальный массовый расход природного газа на пиролиз G ₄ , кг/с	7,977	8,627	9,341	10,037
Потенциальный массовый расход пиролизного газа, G ₅ кг/с	3,538	3,323	3,123	2,914
Доля пиролизного газа, поступающего в КС-1 η, %	28,259	30,091	32,025	34,322
G _C , т С/т газа	0,436	0,350	0,251	0,137
W _C , т С/ТДж	5,393	3,974	2,593	1,284
EF _{CO₂} , т CO ₂ /ТДж	19,775	14,571	9,507	4,707

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Наиболее заметное влияние на скорость разложения углеводородов оказывает уровень температур. При температурах около 1200 °C время пиролиза $\tau \leq 4$ с; степень конверсии углерода ξ достигает 0,95. С увеличением ξ возрастает концентрация водорода и, соответственно, увеличивается значение теплоты сгорания пиролизного газа. Однако для выбранной схемы организации процессов (рис. 1) для повышения ξ требуется увеличивать

количество части пиролизных газов, используемых для обеспечения тепловой энергией процессов пиролиза.

Показатели, характеризующие выбросы CO_2 , при сжигании пиролизных газов в смеси с природным газом приведены в таблицах 5 и 6. В таблице 5 – для состава пиролизного газа, полученного при $T=1000^\circ\text{C}$ и $\xi=0,8$; в таблице 6 – при $T=1200^\circ\text{C}$ и $\xi=0,95$.

Таблица 5
Table 5

Показатели выбросов CO_2 для сжигания смеси природного и пиролизного газов
CO₂ emission rates for combustion of natural and pyrolysis gas mixture

Показатель	Значение показателя					
$g_{\text{см}}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$H_{\text{см}}$, МДж/кг	81,43	77,927	74,425	70,922	67,42	63,918
$G_{\text{с}}$, т С/т газа	0,413	0,451	0,488	0,526	0,563	0,6
$W_{\text{с}}$, т С/ТДж	5,077	5,785	6,559	7,41	8,349	9,392
EF_{CO_2} , т CO_2 /ТДж	18,61	21,21	24,05	27,17	30,62	34,44

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Таблица 6
Table 6

Показатели выбросов CO_2 для сжигания смеси природного и пиролизного газов
CO₂ emission rates for combustion of natural and pyrolysis gas mixture

Показатель	Значение показателя					
$g_{\text{см}}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$H_{\text{см}}$, МДж/кг	101,44	95,711	89,986	84,26	78,535	72,81
$G_{\text{с}}$, т С/т газа	0,199	0,260	0,321	0,382	0,444	0,505
$W_{\text{с}}$, т С/ТДж	1,96	2,717	3,57	4,539	5,65	6,935
EF_{CO_2} , т CO_2 /ТДж	7,19	9,96	13,09	16,64	20,72	25,42

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

При сжигании только природного газа коэффициент выбросов $EF_{\text{CO}_2} \approx 55$ т CO_2 /ТДж. На выбросы CO_2 в наибольшей степени влияет содержание остаточного углерода в получаемых пиролизных газах; чем выше значения ξ , тем меньше оценочные значения выбросов CO_2 .

Заключение (Conclusions)

Разработан и предложен к использованию механизм термического разложения метана с учетом образования конденсированного углерода в температурном диапазоне от 1000 до 1200 $^\circ\text{C}$.

Выполнены численные исследования пиролиза смеси метана и этана, близкой по содержанию компонентов к природному газу, и проведены оценки выбросов CO_2 при последующем сжигании пиролизного газа, в том числе совместно с природным газом. Совместное сжигание такой смеси рассматривается как промежуточное техническое решение при достаточно долговременном запланированном переходе к водородной энергетике. При разработке технологий пиролиза, и их применении в промышленных масштабах целесообразно использовать часть получаемого пиролизного газа с высоким содержанием водорода для обеспечения тепловой энергией процессов термического разложения исходного сырья. По результатам расчетов доля этой части достигает $\approx 35\%$ от общего количества пиролизного газа. Такой подход, в отличие от сжигания для этой цели природного газа, существенно снизит выбросы CO_2 . Сжигание получаемого пиролизного газа, даже без удаления остаточных углеводородов, характеризуется вполне приемлемыми в настоящее время коэффициентами выбросов $\text{CO}_2 \approx 7-25$ т CO_2 /ТДж.

Литература

1. Weger L., Abánades A., Butler T. Methane cracking as a bridge technology to the hydrogen economy // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V. 42 (1). pp. 720 – 731. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.029.
2. Яруллин Р.С., Салихов И.З., Черезов Д.С., Нурисламова А.Р. Перспективы водородных технологий в энергетике и в химической промышленности // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2021. Т. 23. № 2. С. 70 – 83. doi:10.30724/1998-9903-2021-23-2-70-83.
3. Korányi T.I., Németh M., Beck A. and Horváth A. Recent advances in methane pyrolysis: turquoise

hydrogen with solid carbon production // *Energies*. 2022. V.15 (17). 6342. doi:10.3390/en15176342.

4. Sánchez-Bastardo N., Schlögl R., Ruland H. Methane pyrolysis for CO₂-free H₂ production: A green process to overcome renewable energies unsteadiness // *Chemie Ingenieur Technik*. 2020. V. 92 (10). pp. 1596–1609. doi: 10.1002/cite.202000029

5. Schneider S., Bajohr S., Graf F and Kolb T. State of the art of hydrogen production via pyrolysis of natural gas // *Chemie Ingenieur Technik*. 2020. V. 92 (8). pp. 1023 – 1032. doi:10.1002/cite.202000021.

6. Chan Y., Chan Z., Lock S., et al. Thermal pyrolysis conversion of methane to hydrogen (H₂): A review on process parameters, reaction kinetics and techno-economic analysis // *Chinese Chemical Letters*. 2023. 109329. doi: 10.1016/j.ccllet.2023.109329.

7. Филимонова А.А., Власова А.Ю., Камалиева Р.Ф. Методы декарбонизации процесса получения электроэнергии в твердооксидном топливном элементе / 2022. Т.24. № 6. С. 72 – 82. doi:10.30724/1998-9903-2022-24-6-72-82.

8. Директор Л.Б., Зайченко В. М., Майков И. Л., и др. Исследование процесса пиролиза метана при фильтрации через нагретую пористую среду // *Теплофизика высоких температур*. 2001. Т. 39 (1). С. 89 – 96. doi:10.1023/A:1004178732334.

9. Prabowo J., Lai L., Chivers B., et al. Solid carbon co-products from hydrogen production by methane pyrolysis: current understandings and recent progress // *Carbon*. 2024. V. 216. 118507. doi: 10.1016/j.carbon.2023.118507.

10. Арутюнов В.С., Веденеев В.И. Пиролиз метана в области температур 1000-1700 К // *Успехи химии*. 1991. Т. 60. № 12. С. 2663 – 2684. doi:10.1070/RC1991v060n12ABEH001154.

11. Becker A., Hüttinger K.J. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon — IV pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime // *Carbon*. 1998. V. 36 (3). pp. 213 – 224. doi:10.1016/S0008-6223(97)00177-2.

12. Abánades A., Ruiz a E., Ferruelo E.M., et al. Experimental analysis of direct thermal methane cracking // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. V. 36 (20). pp. 12877–12886. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.07.081.

13. Fau G., Gascoin N., Gillard P. and Steelant J. Methane pyrolysis: Literature survey and comparisons of available data for use in numerical simulations // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. V. 104. pp. 1 – 9. doi:10.1016/j.jaap.2013.04.006.

14. Shinde V., Pradeep P. Detailed gas-phase kinetics and reduced reaction mechanism for methane pyrolysis involved in CVD/CVI processes // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021. V. 154. 104998. doi:10.1016/j.jaap.2020.104998.

15. Becker T., Richter M., Agar D.W. Methane pyrolysis: Kinetic studies and mechanical removal of carbon deposits in reactors of different materials // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. V. 48 (6). pp. 2112 – 2129. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.10.069.

16. Naoumov V. I., Krioukov V.G., Abdullin A.L., and Demin A.V.. Chemical kinetics in combustion and reactive flows: modeling tools and applications. – Cambridge University Press, 2019. doi:10.1017/9781108581714

17. NIST Chemical Kinetics Database / J.A. Manion, R.E. Huie, R. D. Levin et al. // NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8. Data version 2015.09. Gaithersburg, Maryland : National Institute of Standards and Technology. Доступно по: <http://kinetics.nist.gov>. Ссылка активна на 10 февраля 2024.

Авторы публикации

Демин Алексей Владимирович – докт. техн. наук, профессор кафедры «Инженерная экология и безопасность труда», Казанский государственный энергетический университет.

Павлов Григорий Иванович – докт. техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Специальные технологии в образовании» КНИТУ-КАИ.

Накоряков Павел Викторович – канд. техн. наук, доцент кафедры «Специальные технологии в образовании» КНИТУ-КАИ.

Зайнутдинова Динара Айдаровна – аспирант КНИТУ-КАИ

References

1. Weger L., Abánades A., Butler T. Methane cracking as a bridge technology to the hydrogen economy // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. V. 42 (1). pp. 720 – 731. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.029.
2. Yarullin RS, Salikhov IZ, Cherezov DS, Nurislamova AR. Prospects of hydrogen technologies in power and chemical industries. *Power engineering: research, equipment, technology*. 2021; 23 (2): 70-83. doi:10.30724/1998-9903-2021-23-2-70-83.
3. Korányi T.I, Németh M., Beck A. and Horváth A. Recent advances in methane pyrolysis: turquoise hydrogen with solid carbon production // *Energies*. 2022. V.15 (17). 6342. doi:10.3390/en15176342.
4. Sánchez-Bastardo N., Schlögl R., Ruland H. Methane pyrolysis for CO₂-free H₂ production: A green process to overcome renewable energies unsteadiness // *Chemie Ingenieur Technik*. 2020. V. 92 (10). pp. 1596–1609. doi: 10.1002/cite.202000029
5. Schneider S., Bajohr S., Graf F and Kolb T. State of the art of hydrogen production via pyrolysis of natural gas // *Chemie Ingenieur Technik*. 2020. V. 92 (8). pp. 1023 – 1032. doi:10.1002/cite.202000021.
6. Chan Y., Chan Z., Lock S., et al. Thermal pyrolysis conversion of methane to hydrogen (H₂): A review on process parameters, reaction kinetics and techno-economic analysis // *Chinese Chemical Letters*. 2023. 109329. doi: 10.1016/j.ccllet.2023.109329.
7. Filimonova A.A., Vlasova A.Y., Kamaliev R.F. Generating electricity in a solid oxide fuelcell decarbonization methods. *Power engineering: research, equipment, technology*. 2022; 24 (6): 72-82. doi:10.30724/1998-9903-2022-24-6-72-82.
8. Direktor L.B., Zaichenko V.M., Maikov I.L., et al. Investigation of pyrolysis of methane under conditions of filtering through a heated porous medium // *High Temperature*. 2001. V. 39 (1). pp. 85 – 92. doi:10.1023/A:1004178732334.
9. Prabowo J. , Lai L. , Chivers B., et al. Solid carbon co-products from hydrogen production by methane pyrolysis: current understandings and recent progress // *Carbon*. 2024. V. 216. 118507. doi: 10.1016/j.carbon.2023.118507.
10. Arutyunov V.S., Vedenev V.I. Pyrolysis of methane in the temperature range 1000-1700 K // *Russian Chemical Reviews*. 1991. V. 60 (12). pp. 2663 – 2684. doi:10.1070/RC1991v060n12ABEH001154.
11. Becker A., Hüttinger K.J. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon — IV pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime // *Carbon*. 1998. V. 36 (3). pp. 213 – 224. doi:10.1016/S0008-6223(97)00177-2.
12. Abánades A., Ruiz a E., Ferruelo E.M., et al. Experimental analysis of direct thermal methane cracking // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. V. 36 (20). pp. 12877–12886. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.07.081.
13. Fau G., Gascoin N., Gillard P. and Steelant J. Methane pyrolysis: Literature survey and comparisons of available data for use in numerical simulations // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. V. 104. pp. 1 – 9. doi:10.1016/j.jaap.2013.04.006.
14. Shinde V., Pradeep P. Detailed gas-phase kinetics and reduced reaction mechanism for methane pyrolysis involved in CVD/CVI processes // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021. V. 154. 104998. doi:10.1016/j.jaap.2020.104998.
15. Becker T., Richter M., Agar D.W. Methane pyrolysis: Kinetic studies and mechanical removal of carbon deposits in reactors of different materials // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. V. 48 (6). pp. 2112 – 2129. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.10.069.
16. Naoumov V. I., Krioukov V.G., Abdullin A.L., and Demin A.V.. Chemical kinetics in combustion and reactive flows: modeling tools and applications. – Cambridge University Press, 2019. doi:10.1017/9781108581714
17. NIST Chemical Kinetics Database / J.A. Manion, R.E. Huie, R. D. Levin et al. // NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8. Data version 2015.09. Gaithersburg, Maryland : National Institute of Standards and Technology. Available at: <http://kinetics.nist.gov>. Accessed: 10 Feb 2024.

Authors of the publication

Alexey V. Demin – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia.

Grigory I. Pavlov –Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI, Kazan, Russia.

Pavel V. Nakoryakov – Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI, Kazan, Russia.

Dinara A. Zainutdinova –Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI, Kazan, Russia.

Шифр научной специальности: 2.10.2. Экологическая безопасность (в энергетике)

Получено **27.03.2024 г.**

Отредактировано **11.04.2024 г.**

Принято **16.04.2024 г.**