

# Термодинамическое моделирование алюмоводородной энерготехнологической установки для синтеза метанола из продуктов газификации

П. П. Иванов и Е. А. Киселева

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: peter-p-ivanov@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 19 ноября 2018 г.

**Аннотация.** Проведено термодинамическое моделирование энерготехнологической установки для синтеза метанола из продуктов газификации углерода. Горючий газ после двух ступеней синтеза метанола сжигается в газотурбинной установке с двухступенчатым сжатием и с промежуточным охлаждением впрыском воды. Рассмотрены два варианта процесса газификации. В качестве классического – автотермический процесс с парокислородным дутьем, в качестве поискового – аллотермический процесс за счет тепла гидротермального окисления алюминия. Относительные энергетические характеристики вариантов близки друг к другу. Эффективность превращения твердого топлива в метанол и газообразное топливо превышает 80%. Выход метанола - около 20% от тепловой мощности, к.п.д. преобразования в электричество тепловой мощности за вычетом метанола – 48%. Расчет теплового баланса с помощью суммарных TQ диаграмм выявил наличие сильного синергетического эффекта при совместной оптимизации установки синтеза метанола и регенеративного газотурбинного цикла. <https://doi.org/10.33849/2018124>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Использование алюминия как топлива обычно делается со ссылкой на специальные случаи, когда топливная составляющая цены киловатт-часа пренебрежима, на возможность получения при сжигании алюминия более ценного продукта – корунда с особыми свойствами, на возможность рассматривать алюминий, как запасенную электроэнергию, на наличие труднодоступных районов, куда алюминиевую чушку легче доставить, чем бочку солянки, и т. д. [1]. Настоящая работа отталкивается от ситуации, упомянутой последней в этом списке: труднодоступный район, где много низкосортного углеродного сырья (древесные отходы, бурый уголь), которое, хоть и с трудом, но можно использовать для производства электроэнергии, но требуется еще и моторное топливо. В этих условиях на первый план выходит газификация углеродного сырья для получения синтез-газа как топлива для энергетической установки и как сырья для синтеза метанола. В настоящей работе рассматривается возможность реализации этих процессов в рамках алюмоводородной технологии.

В настоящее время основным промышленным способом производства метанола является каталитический синтез из смеси окиси углерода и водорода. Многообразие технологий в этой области сосредоточено на этапе получения синтез-газа из первичного сырья. Лидирующей технологией получения синтез-газа является паровая конверсия метана, но исторически первой была газификация каменного угля, и она имеет тенденцию выходить на первый план в силу конъюнктурных обстоятельств на топливном рынке. Повышение внимания к газификации твердого топлива происходит в связи с вовлечением в энергетику бурых углей, сланцев, древесных и прочих углеродосодержащих отходов. В последнее время в этом списке особое место занимают биотоплива.

Процесс газификации происходит с поглощением энергии. По источнику этой энергии различают процессы аллотермические (с внешним источником тепла)

и автотермические (за счет сгорания части углерода). В промышленности доминирует автотермический процесс газификации угля с применением парокислородного дутья. В настоящей работе проведено термодинамическое моделирование классической для промышленности цепочки процессов – газификация углерода парокислородным дутьем, синтез метанола из продуктов газификации и производство электроэнергии за счет теплотворной способности горячего остатка. Алюмоводородная технология может внедриться в эту цепочку на этапе газификации [2], превратив ее в аллотермический процесс путем вклада тепла гидротермального окисления алюминия в газификатор (это тепло является внешним по отношению к газифицируемому топливу). Представляет интерес проследить за изменением термодинамических характеристик цепочки в результате такого внедрения. Установка синтеза метанола не может быть одноцелевой вследствие того, что исходные реагенты не полностью переходят в конечный продукт. Считается достижением преобразовать 77% сырья с помощью рециркуляции или однопроводной многоступенчатой схемы. По-видимому, с самого начала надо исходить из того, что это – энергетическая установка, производящая метанол и электроэнергию в некотором оптимальном соотношении.

## 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

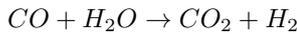
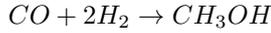
Модель синтеза метанола представляет собой одномерную систему уравнений течения газообразной смеси реагентов через пористый катализатор. Фазовыми координатами системы являются мольные расходы реагентов:

$$y_i \quad i = \{H_2, CO, H_2O, CO_2, CH_3OH\} \quad (1)$$

Парциальные давления, определяющие скорости реакций:

$$p_i = \frac{p^0 y_i}{\sum y_i + y^0} \quad (2)$$

где  $p^0$  – давление в реакторе (здесь 200 атм),  $y^0$  – число молей нейтральных компонент (не входящих в список  $y_i$ ). В упрощенной схеме работы [3] рассматриваются 3 реакции:



Этим реакциям соответствуют скорости:  $R_{CO}$ ,  $R_{CO_2}$  и  $R_{RWGS}$  и дифференциальные уравнения относительно фазовых координат:

$$\frac{dy_0}{dt} = -2R_{CO} - 3R_{CO_2} + R_{RWGS} \quad (4)$$

$$\frac{dy_1}{dt} = -R_{CO} - R_{RWGS} \quad (5)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = R_{CO_2} - R_{RWGS} \quad (6)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = -R_{CO_2} + R_{RWGS} \quad (7)$$

$$\frac{dy_4}{dt} = R_{CO} + R_{CO_2} \quad (8)$$

Скорости реакций согласно [3] определяются парциальными давлениями:

$$R_{CO} = k_1 p_{CO} p_{H_2}^2 \left(1 - \frac{1}{K_{P1}} \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO} p_{H_2}^2}\right) \Theta_1 \Theta_2^4 \quad (9)$$

$$R_{CO_2} = k_2 p_{CO_2} p_{H_2}^3 \left(1 - \frac{1}{K_{P2}} \frac{p_{CH_3OH} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2}^3}\right) \Theta_3^2 \Theta_2^4 \quad (10)$$

$$R_{RWGS} = k_3 p_{CO_2} \left(1 - \frac{1}{K_{P3}} \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2}}\right) \Theta_3 \Theta_1 \quad (11)$$

$$\Theta_1 = (1 + \beta_{11} p_{CO} + \beta_{12} p_{CH_3OH} + \beta_{14} p_{CO_2})^{-1} \quad (12)$$

$$\Theta_2 = (1 + \beta_7 \sqrt{p_{H_2}})^{-1} \quad (13)$$

$$\Theta_3 = (1 + \beta_{10} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} p_{CO} + \beta_{13} p_{CO_2} + \beta_8 p_{CH_3OH} + \beta_9 p_{H_2O})^{-1} \quad (14)$$

$\beta_7$	1.1665	$\beta_{11}$	0.147
$\beta_8$	0	$\beta_{12}$	0
$\beta_9$	0.0297	$\beta_{13}$	0.04712
$\beta_{10}$	34.9	$\beta_{14}$	0

$$k_i = \exp(A_i - B_i \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1\right)) \quad (15)$$

i	$A_i$	$B_i$
1	-4.7636	26.1883
2	-3.4112	3.447
3	-5.7239	23.4744

$$\log_{10}(K_{P1}) = 3921/T - 7.971 \log_{10}(T) +$$

$$0.00499T - 2.953 \times 10^{-7} T^2 + 10.20$$

$$\log_{10}(K_{P2}) = 3066/T - 10.592 \quad (16)$$

$$\log_{10}(K_{P3}) = 2073/T - 2.029$$

### 3. ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛАССИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Расчетная схема классической установки синтеза метанола из продуктов газификации углерода приведена на рисунке 1. Расходы кислорода (позиция 1) и водяного пара (поз. 3) по отношению к углероду (поз. 2) определяются из условия полной газификации углерода (отсутствия сажи в продуктах) при заданной температуре 1123 К и заданном давлении 200 атм. Тепловой баланс установки контролируется суммарными TQ диаграммами для источников и стоков тепла. Минимальная разность температур между ними принята равной 35 К. Для регулирования этой разности к подаче пара добавлена подача воды (позиции 20–19), – это дает дополнительный свободный параметр. Равновесное состояние в

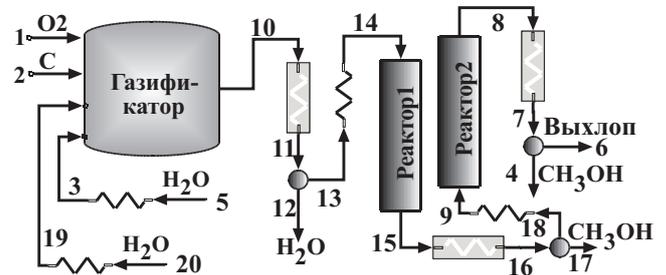


Рисунок 1. Расчетная схема классической установки синтеза метанола из продуктов газификации углерода.

газификаторе рассчитывается с использованием свойств индивидуальных веществ из ИВТАНТЕРМО [4]. В части синтеза метанола выбрана однопроходная двухступенчатая схема. Перед первой ступенью вымораживается вода из синтез-газа, а перед второй – метанол. Процессы в ступенях реактора рассчитываются с помощью описанной выше модели.

Цифровые метки на схеме удобны для ее вербального описания, а после ее расчета они используются для табличного представления параметров рабочих тел. Такая таблица предоставляет полную информацию о расчетном режиме схемы и дает возможность воспроизведения результатов другими средствами.

Результаты расчета схемы рисунка 1 представлены в таблице 1 в параметрах рабочих тел. Тепловая мощность 103.2 кВт определяется расходом углерода 3.147 г/с. Одна треть воды вводится в газификатор в жидком виде (поз. 20, пар в поз. 3), на ее испарение в схеме нет регенеративного тепла, оно происходит за счет сгорания дополнительной порции углерода в дополнительной порции кислорода. Товарный метанол (поз. 4 и

Таблица 1. Параметры рабочих тел в меченых точках схемы рисунка 1.

Позиция на рисунке	T, К	h, кДж/кг	G, г/с
1	300	273	1.959
2	300	88.74	3.147
3	800	-11712	4.161
4	293	-6752	0.131
5	300	-15147	4.161
6	293	-7317	7.716
7	293	-7288	7.847
8	493.2	-7049	7.847
9	493.2	-6998	7.847
10	1123	-6677	11.29
11	310	-8643	11.29
12	310	-15105	2.554
13	310	-6755	8.739
14	493.2	-6502	8.739
15	493.2	-6820	8.739
16	293	-7072	8.739
17	293	-6752	0.8918
18	293	-7245	7.852
19	636.3	-13568	2.027
20	300	-15147	2.027

17) уносит 20.85% тепловой мощности, вносимой углеродом, выхлоп, как топливо, – 62.51%. Суммарная эффективность преобразования твердого углерода в жидкий метанол и газообразное топливо составляет 83.35%. Для производства электроэнергии из выхлопа (поз. 6), который содержит около двух третей теплотворной способности синтез-газа, рассматривается один из продвинутых вариантов газотурбинной технологии – 1600 К в камере сгорания, глубокая регенерация, впрыск воды в сжатый воздух. Моделирование ГТУ с впрыском воды описывается в работах [5, 6]. Здесь используется наиболее легко реализуемая опция – промежуточное охлаждение впрыском воды между конструктивно разделенными ступенями компрессора (технология SPRINT фирмы General Electric [7]). Рекламные характеристики реальных ГТУ [7] подтверждаются расчетами. Расчетная схема показана на рисунке 2. Нестандартным элементом в ней является турбина Т1 на разности давлений в синтезаторе метанола (200 атм) и верхнего давления цикла ГТУ (2 МПа). Из схемы рисунка 1 уходит и в схему рисунка 2 приходит топливо (в поз. 24), имея тепловую мощность 64.51 кВт. При температуре

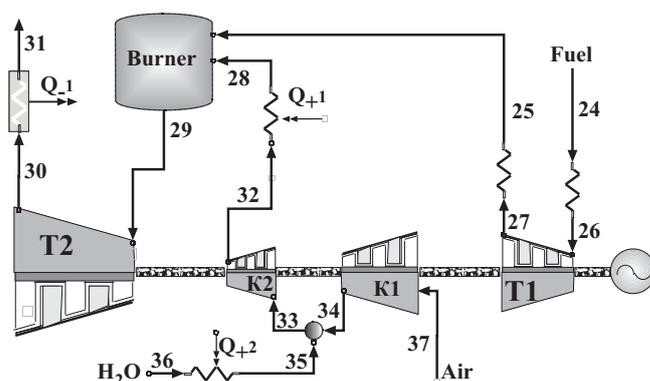


Рисунок 2. Расчетная схема ГТУ с двухступенчатым сжатием и с промежуточным охлаждением путем впрыска воды (технология SPRINT фирмы General Electric [7]).

регенеративного подогрева 818.3 К, температуре перед турбиной 1600 К и давлении 2 МПа мощность турбин за вычетом привода компрессоров составит 39.31 кВт. К.п.д. газотурбинного цикла составит 60.94% (правда, почти 7% от выходной мощности ГТУ дает дополнительная турбина Т1, которой в обычной ГТУ не бывает). Расход воды на впрыск после первой ступени компрессора около 7% от расхода воздуха. Если мощность ГТУ отнести к тепловой мощности всей установки за вычетом теплотворной способности товарного метанола, получится к.п.д. 48.12%. Характеристики установки синтеза метанола можно улучшить, если сводить баланс тепла не отдельно для схем 1 и 2, а вместе. То есть взять тепло на испарение воды в газификатор из выхлопа газовой турбины. В таблице 3 показано изменение характеристик установки в результате такого подхода. Похоже, что схемы 1 и 2 являются синергетической парой, выигрывающей от совместной работы. За счет снижения регенеративного подогрева в ГТУ с 818.3 К до 759.8 К, отчего к.п.д. цикла ГТУ незначительно снижается (предпоследняя строка таблицы), удастся вовсе убрать подачу воды в газификатор, и в результате при том же расходе углерода не только уменьшается расход кислорода, но и метанола получается больше, и суммарный к.п.д. установки возрастает.

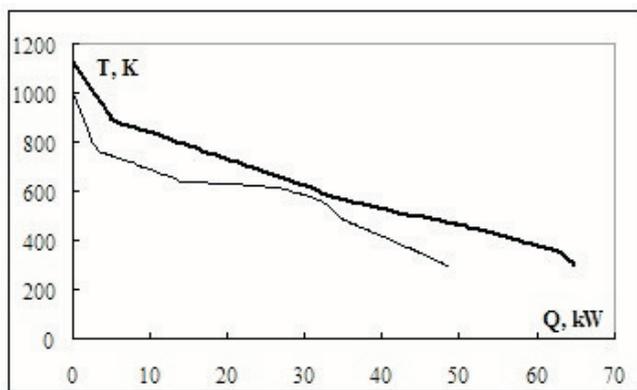
Таблица 2. Параметры рабочих тел в меченых точках схемы рисунка 2.

Позиция на рисунке	p, МПа	T, К	h, кДж/кг	G, г/с
24	20.26	293	-7317	7.716
25	2	818.3	-6610	7.716
26	20.26	818.3	-6610	7.716
27	2	590.5	-6950	7.716
28	2	818.3	17.82	54.31
29	2	1600	-806.7	62.03
30	0.1013	885.2	-1763	62.03
31	0.1013	350	-2387	62.03
32	2	571.7	-265.4	54.31
33	0.4501	351.9	-504.9	54.31
34	0.4501	474	479.7	50.71
35	5	482.6	-14365	3.603
36	5	288	-15197	3.603
37	0.1013	288	290.4	50.71

**Таблица 3.** Изменение характеристик установки при переходе от расчета теплового баланса отдельно для схем 1 и 2 (колонка 1) к совместному расчету (колонка 2) (Колонка 3 – алюмоводородная версия).

	1	2	3
Расход кислорода, г/с	1.959	1.661	0
Расход углерода, г/с	3.147	3.147	2.352
Расход пара, г/с	4.161	6.452	6.271
Расход воды, г/с	2.027	0	0
К.п.д. преобразования тепла установкой, %	83.35	86.9	88.81
Доля метанола в тепловой мощности, %	20.85	21.71	20.49
Доля газа в тепловой мощности, %	62.51	65.19	68.32
К.п.д. ГТУ по отношению к газовому топливу, %	60.94	58.05	55.79
К.п.д. ГТУ за вычетом метанола из тепловой мощности, %	48.12	48.34	47.94

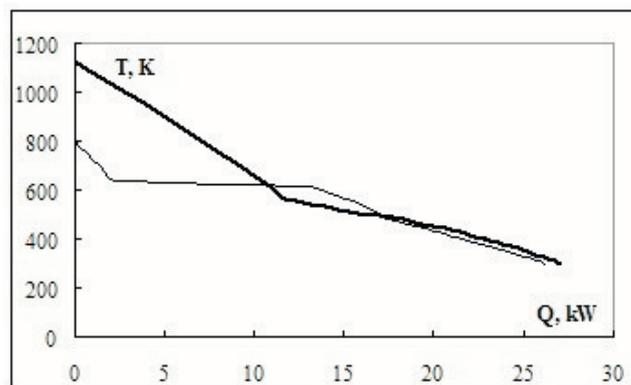
Сказанное иллюстрируется TQ диаграммами источников (толстые кривые) и стоков тепла (тонкие кривые) на рисунках 3 и 4. Рисунок 3 относится к совместному расчету схем 1 и 2. В узком месте разность температур между кривыми 35 К. На рисунке 4 из суммарной диаграммы источников исключено поступление тепла от выхлопа турбины, и образовался участок, где тепло должно идти от холодного к горячему рабочему телу, что, естественно, недопустимо. Положительное влияние установки синтеза метанола на ГТУ состоит в том, что газ перед турбиной Т1 удается нагреть до 1000 К, а при отдельной оптимизации такую температуру взять нелегко.



**Рисунок 3.** TQ диаграмма источников и стоков тепла (газификатор+реактор синтеза+ГТУ).

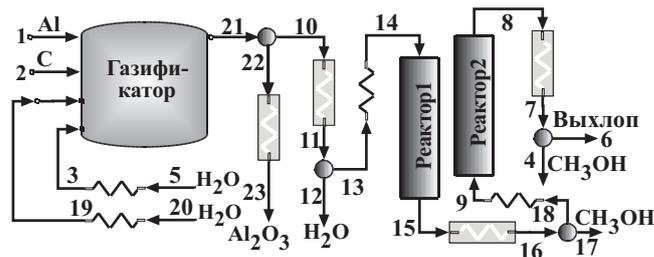
#### 4. ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМОВОДОРОДНОЙ УСТАНОВКИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Алюмоводородная версия схемы рисунка 1 приведена на рисунке 5. На входе в газификатор алюминий заменяет кислород (поз. 1). Необходимости в дожигании части углерода нет, тепло на газификацию дает гидротермальная реакция окисления алюминия. Добавлен вывод корунда (позиции 21–23). Расчет схемы рисунка 5, проведенный совместно с ГТУ (схема рисунка 2)



**Рисунок 4.** TQ диаграмма источников и стоков тепла (газификатор+реактор синтеза).

аналогично расчету, представленному в колонке 2 таблицы 3, отражен в параметрах рабочих тел в таблице 4. Расход углерода подобран таким образом, что тепловая мощность с учетом алюминия составляет 103.2 кВт, как в предыдущих вариантах. Расходы алюминия и водяного пара (поз. 3) по отношению к углероду (поз. 2) определяются из условия полной газификации углерода при заданной температуре 1123 К и заданном давлении 200 атм. Расход воды выбран нулевым в расчете на использование тепла выхлопа турбины для испарения воды. Расходы исходных реагентов газификатора и энергетические характеристики представлены для сравнения в колонке 3 таблицы 3. При всей непохожести в исходных реагентах относительные характеристики, выраженные в процентах, практически одинаковы. Наблюдается небольшое повышение доли ГТУ и незначительное снижение доли метанола в тепловой мощности. Для иллюстрации этих моментов полезно сравнить



**Рисунок 5.** Расчетная схема алюмоводородной версии установки синтеза метанола из продуктов газификации углерода.

представленные в таблице 5 составы синтез-газа на входе в реактор метанола в двух вариантах: классическом (А) и алюмоводородном (Б). Похоже, что в варианте (Б) состав более благоприятен для синтеза метанола, чем в варианте (А), поэтому при меньшем расходе (А – 8.643 г/с, Б – 5.78 г/с) выход метанола практически одинаков (А – 1.0653 г/с, Б – 1.0071 г/с). Действительно, в варианте (Б) относительно больше водорода и меньше углекислого газа. Повышенное содержание метана не помогает синтезу метанола, хотя делает выхлоп более калорийным топливом.

**Таблица 4.** Параметры рабочих тел в меченых точках схемы рисунка 5.

Позиция на рисунке	p, МПа	T, К	h, кДж/кг	G, г/с
1	20.26	300	169.9	0.8404
2	20.26	300	88.74	2.352
3	20.26	800	-11712	6.271
4	20.26	293	-6752	0.1411
5	20.26	300	-15147	6.271
6	20.26	293	-6846	4.773
7	20.26	293	-6809	4.914
8	20.26	493.2	-6525	4.914
9	20.26	493.2	-6437	4.914
10	20.26	1123	-6197	7.876
11	20.26	310	-8499	7.876
12	20.26	310	-15105	2.095
13	20.26	310	-6105	5.78
14	20.26	493.2	-5801	5.78
15	20.26	493.2	-6264	5.78
16	20.26	293	-6562	5.78
17	20.26	293	-6752	0.866
18	20.26	293	-6739	4.921
19	20.26	636.3	-13568	0
20	20.26	300	-15147	0
21	20.26	1123	-7724	9.463
22	20.26	1123	-15301	1.588
23	20.26	310	-16209	1.588

**Таблица 5.** Состав для синтеза метанола в двух вариантах: классическом (А) и алюмоводородном (Б) (в моль/кг).

	А	Б
CO <sub>2</sub>	14.29	11.97
CO	8.043	8.065
CH <sub>4</sub>	7.975	13.83
H <sub>2</sub>	8.653	12.4

## 5. СТОИМОСТНЫЕ ОЦЕНКИ

С точки зрения термодинамики алюмоводородный вариант вполне конкурентоспособен на фоне классического варианта. Однако алюминий – очень непривычное топливо, поэтому было бы интересно привести некоторые цифры по текущим ценам в интернете.

При курсе рубля \$65 стоимость угля можно принять на уровне \$0.03/кг [8]. Предположим, что это и есть стоимость газифицируемого углерода. В классическом варианте в газификатор под давлением 200 атм подается кислород. В расчетах кислородный компрессор не предусматривался, поэтому это – жидкий кислород. В интернете есть предложение жидкого кислорода за \$0.146/кг [9]. Текущая цена алюминия на Лондонской бирже – \$1.95/кг [10].

При использовании этих цен на углерод, кислород и алюминий, и их расходов из таблиц 3 и 4, затраты на исходные реагенты в двух рассмотренных вариантах выглядят так, как представлено в таблицах 6 и 7. Конечно, цена алюминия делает второй вариант раз в пять более затратным. Но если воспользоваться одной из аргументаций, приводимых в пользу использования алюминия, что он может рассматриваться как аккумулированная электроэнергия, ситуация изменится. Если про-

изводить алюминий с использованием ночной энергии за 1.26 руб/кВт-ч с удельной затратой энергии 16.5 кВт-ч/кг, то цена производства алюминия составит всего \$0.335 /кг, и с этой цифрой в таблице 7 суммарные затраты по второму варианту опустятся до почти конкурентоспособного уровня 0.352.

**Таблица 6.** Классический вариант .

	г/с	\$/кг	\$/1000с
Углерод	3.147	0.03	0.094
Кислород	1.661	0.146	0.242
Суммарные затраты			0.336

**Таблица 7.** Алюмоводородный вариант .

	г/с	\$/кг	\$/1000с
Углерод	2.352	0.03	0.071
Алюминий	0.840	1.95	1.638
Суммарные затраты			1.709

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренная термодинамическая модель установки синтеза метанола из продуктов газификации углерода достаточно адекватно описывает распространенный промышленный процесс. Принятые упрощения не принципиальны. Например, углерод вместо реального угля. Кроме того, в нормальных экономических условиях вместо газификации угля была бы выбрана конверсия метана. В промышленной установке было бы реализовано стремление максимально увеличить выход метанола путем большего числа ступеней реактора или использования рециркуляции. В этом случае снижается острота проблемы утилизации остаточного горючего газа.

При сознательном ограничении уровня выхода метанола 20-ю процентами установка в функциональном плане приближается к обычной энергетической установке, которую надо проектировать, имея в виду максимальную эффективность производства электроэнергии. Электрогенерирующая часть рассмотренной модели представляет собой газотурбинную установку повышенной эффективности с глубокой регенерацией, с двухступенчатым сжатием с промежуточным охлаждением впрыском воды. Автономная оптимизация ГТУ при выбранных параметрах цикла (1600 К/2 МПа) обеспечивает к.п.д. под 60%. Совместная оптимизация газификатора, реактора синтеза и ГТУ с помощью суммарных TQ диаграмм источников и стоков тепла показывает наличие значительной синергетической связи между ГТУ и газификатором: использование части тепла выхлопа турбины качественно улучшает характеристики газификатора.

Алюмоводородная технология в приложении к рассматриваемой установке превращает процесс в газификаторе из автотермического в аллотермический, вкладывая в процесс внешнее по отношению к углероду тепло гидротермического окисления алюминия. Сырье для синтеза метанола становится качественнее: больше водорода и меньше углекислого газа. Удельные энергетические характеристики установки остаются практи-

чески теми же из-за того, что алюминий увеличивает входную тепловую мощность.

В стоимостных оценках рыночная цена алюминия делает алюмоводородный вариант более затратным, хотя и не на порядки величин. Но ввиду того, что энергетики продолжают рассматривать алюминий как средство аккумулирования энергии в замкнутом топливном цикле, рассмотренное использование алюминия в установке синтеза метанола представляет определенный интерес.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шейндлин А Е и Жук А З 2006 *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева* **L** 105–108
2. Иванов П П, Ковбасюк В И и Мирошниченко В И 2011 Алюмоводородная энергетическая установка с газификацией твердого топлива *Патент на полезную модель* 111851
3. Seidel C, Jörke A, Vollbrecht B, Seidel-Morgenstern A and Kienle A 2018 *Chemical Engineering Science* **175** 130–138
4. Belov G V, Iorish V S and Yungman V S 2000 *High Temperature* **38** 191–196
5. Иванов П П 2013 *Теплофизика высоких температур* **51** 592–597
6. Иванов П П 2016 Моделирование влажного сжатия в газотурбинном цикле *Термодинамическое моделирование энергетических установок (сборник статей)* (Германия: LAMBERT Academic Publishing) с. 45–56
7. Sprint lm6000 spray intercooling for power augmentation URL <https://www.ge.com/power/services/gas-turbines/upgrades/sprint>
8. 2018 Цена на уголь каменный и стоимость угля за тонну на отопительный сезон 2018–2019 год URL <http://prominvest19.ru/price>
9. В Анисимов 2018 Кислород жидкий гост 6331-78 с доставкой URL <https://novomoskovskros.flagma.ru/kislorod-zhidkiy-gost-6331-78-s-dostavkoj-o3157804.html>
10. 2018 Динамика цен на алюминий URL <https://news.yandex.ru/quotes/1500.html>