Ι/ΪΤΜΟ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ ноябрь-декабрь 2024 Том 24 № 6 http://ntv.ifmo.ru/ SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL OF INFORMATION TECHNOLOGIES, MECHANICS AND OPTICS November-December 2024 Vol. 24 No 6 http://ntv.ifmo.ru/en/ ISSN 2226-1494 (print) ISSN 2500-0373 (online)

ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

ΜΑΤΕΜΑΤИЧЕСКОЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ MODELING AND SIMULATION

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-6-1049-1058 УДК 620.4

Разработка и моделирование технологической схемы установки паровой конверсии метана

с кислородным сжиганием топлива и улавливанием углекислого газа

Николай Дмитриевич Рогалев¹, Андрей Николаевич Рогалев², Владимир Олегович Киндра³, Дмитрий Сергеевич Ковалев⁴[∞], Андрей Николаевич Вегера⁵

1.2.3.4.5 Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, 111250, Российская Федерация

¹ RogalevND@mpei.ru, https://orcid.org/0000-0002-6458-2869

² RogalevAN@mpei.ru, https://orcid.org/0000-0001-7256-0144

³ KindraVO@mpei.ru, https://orcid.org/0000-0002-8406-7901

⁴ kov-d-s@mail.ru^{\overline{1}}, https://orcid.org/0000-0002-0660-6631

⁵ VegeraAN@mpei.ru, https://orcid.org/0000-0003-3970-8009

Аннотация

Введение. Наиболее распространенной технологией производства водорода является паровая конверсия метана. Ключевым недостатком конверсии считаются существенные выбросы углекислого газа в атмосферу, обусловленные наличием сжигания природного газа в воздухе в печи риформера. Решить данную проблему возможно за счет перехода на кислородное сжигание органического топлива. В настоящей работе представлены результаты разработки новой технологической схемы установки паровой конверсии метана. Выполнен сравнительный анализ разработанной схемы энергетических и экологических характеристик с ближайшим аналогом: установкой паровой конверсии метана с моноэтаноламиновой очисткой уходящих газов. Метод. Для проведения термодинамического анализа вариантов технологических схем с использованием программного пакета Aspen Plus разработаны математические модели. Модели включают последовательно решаемые уравнения процессов кислородного горения топлива и реакции: парового риформинга, водяного сдвига и абсорбции моноэтаноламином. При моделировании учитывалась возможность протекания двух побочных реакций: паровой конверсии монооксида углерода и углекислотной конверсии метана. Для определения термодинамических свойств веществ использовалась база данных NIST REFPROP. Основные результаты. По результатам термодинамического анализа установлено, что для предложенной технологической схемы установки паровой конверсии метана с кислородным сжиганием топлива повышение температуры с 850 до 1050 °C приводит к снижению массового расхода природного газа на 14,4 %. При этом оптимальная с термодинамической точки зрения температура в риформере, равная 950 °C, обеспечивает возможность достижения значения коэффициента использования теплоты топлива на уровне 79,2 %. Результаты сравнения энергетических и экологических характеристик двух рассматриваемых установок паровой конверсии метана позволили прийти к выводу, что предложенная схема с кислородным сжиганием топлива имеет два преимущества по сравнению со схемой с улавливанием углекислого газа абсорбцией моноэтаноламином: более высокая энергоэффективность (коэффициент полезного действия нетто выше на 2,12 %), более низкие выбросы парникового газа (выбросы ниже в 14,5 раз). Обсуждение. Предложенная технологическая схема, а также разработанные математические модели могут быть использованы при разработке высокоэффективных установок паровой конверсии метана с минимальными выбросами вредных веществ в атмосферу.

Ключевые слова

водород, кислород, выбросы, энергоэффективность, термодинамический анализ, математическое моделирование

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSWF-2023-0014 (соглашение № 075-03-2023-383 от 18 января 2023 г.) в сфере научной деятельности на 2023–2025 гг.

[©] Рогалев Н.Д., Рогалев А.Н., Киндра В.О., Ковалев Д.С., Вегера А.Н., 2024

Ссылка для цитирования: Рогалев Н.Д., Рогалев А.Н., Киндра В.О., Ковалев Д.С., Вегера А.Н. Разработка и моделирование технологической схемы установки паровой конверсии метана с кислородным сжиганием топлива и улавливанием углекислого газа // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 6. С. 1049–1058. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-6-1049-1058

Development and modeling of technological scheme of steam methane reforming with oxy-fuel combustion and carbon capture Nikolay D. Rogalev¹, Andrey N. Rogalev², Vladimir O. Kindra³, Dmitriy S. Kovalev⁴[⊠], Andrey N. Vegera⁵

1,2,3,4,5 National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250, Russian Federation

¹ RogalevND@mpei.ru, https://orcid.org/0000-0002-6458-2869

² RogalevAN@mpei.ru, https://orcid.org/0000-0001-7256-0144

³ KindraVO@mpei.ru, https://orcid.org/0000-0002-8406-7901

⁴ kov-d-s@mail.ru^{\Box}, https://orcid.org/0000-0002-0660-6631

⁵ VegeraAN@mpei.ru, https://orcid.org/0000-0003-3970-8009

Abstract

At present, the most common technology for hydrogen production is steam methane reforming. Its key disadvantage is significant emissions of carbon dioxide into the atmosphere due to the presence of natural gas combustion in the air in the reformer furnace. This problem can be solved by switching to oxygen combustion of organic fuel. This paper presents the results of developing a new process flow diagram for a steam methane reforming and a comparative analysis of its energy and environmental characteristics with the closest analogue: steam methane reforming with monoethanolamine cleaning of exhaust gases. To perform a thermodynamic analysis of process flow diagram options using the Aspen Plus software package, mathematical models have been developed that include sequentially solved equations for the processes of oxygen combustion of fuel, steam reforming reaction, steam shift reaction and monoethanolamine absorption reaction at variable pressure. In addition, the modeling took into account the possibility of two side reactions: steam reforming of carbon monoxide and carbon dioxide reforming of methane. The NIST REFPROP database was used to determine the thermodynamic properties of the substances. The thermodynamic analysis showed that for the proposed flow chart of the oxygen-fired methane steam methane reforming, an increase in temperature from 850 to 1050 °C results in a 14.4 % decrease in the mass flow rate of natural gas. At the same time, the thermodynamically optimal temperature in the reformer, equal to 950 °C, provides the possibility of achieving the fuel HUF value of 79.2 %. In turn, the comparison of the energy and environmental characteristics of the two considered steam methane reforming units allowed us to conclude that the proposed flow chart with oxygen-fired fuel has two advantages over the flow chart with CO2 capture by absorption in monoethanolamine: higher energy efficiency (net efficiency is 2.12 % higher) and lower greenhouse gas emissions (carbon dioxide emissions are 14.5 times lower). The proposed process flow diagram, as well as the developed mathematical models, can be used in the development of highly efficient steam methane conversion plants with minimal emissions of harmful substances into the atmosphere.

Keywords

hydrogen, oxygen, emissions, energy efficiency, thermodynamic analysis, mathematical modeling

Acknowledgements

This study conducted by the Moscow Power Engineering Institute was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FSWF-2023-0014, contract No. 075-03-2023-383, 18.01.2023).

For citation: Rogalev N.D., Rogalev A.N., Kindra V.O., Kovalev D.S., Vegera A.N. Development and modeling of technological scheme of steam methane reforming with oxy-fuel combustion and carbon capture. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 6, pp. 1049–1058 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-6-1049-1058

Введение

Для достижения технологической независимости на международном рынке и повышения конкурентоспособности отечественных энергетических товаров 9 июня 2020 года Министерством энергетики Российской Федерации утверждена стратегия [1] развития энергетического сектора Российской Федерации на период до 2035 года. В стратегии отмечена необходимость в развитии научно-технического задела в топливо-энергетическом комплексе и смежных с ним отраслях промышленности. Исходя из оценок [1] спрос на водород (H₂) увеличится в 2,46 раза до 2050 года, что создает предпосылки для активного развития водородной экономики. В настоящее время паровая конверсия метана (ПКМ) является самым дешевым и наиболее освоенным промышленным способом производства H_2 , с помощью которого производят примерно 90 % топлива [2–6]. В процессе ПКМ пар реагирует с природным газом при высоких температурах и умеренных давлениях (1,5–2 МПа) в присутствии содержащего никель (Ni) катализатора (до 20 % Ni в виде NiO). Пар и тепловая энергия требуются для того, чтобы отделить H_2 от углеродной основы в метане (CH₄).

У современных промышленных риформеров без улавливания углекислого газа (CO₂) коэффициент использования теплоты топлива (КИТТ) находится в диапазоне 70–86 % [7, 8]. Работа установки ПКМ

сопровождается выбросами парниковых газов в окружающую среду.

На данный момент активно проводятся исследования по повышению экологической безопасности ПКМ, однако существующие технические решения существенно снижают энергетическую эффективность установки и обладают невысокой степенью улавливания углекислого газа (CO₂) [7–10].

Например, в работе [7] рассмотрено внедрение системы улавливания CO_2 из потока синтез-газа с использованием технологии химической абсорбции. Применение данной технологии приводит к снижению выбросов углекислого газа на 54 % по сравнению с вариантом без улавливания. Дополнительное использование топлива с высоким содержанием H_2 , направляемого на горелки печи риформера, позволяет снизить эмиссию CO_2 до 64 %.

Существуют варианты, где очистка уходящих газов производится в установке короткоцикловой адсорбции. Внедрение систем улавливания на основе технологии химической адсорбции приводит к снижению выбросов CO_2 на 52 %, а на основе низкотемпературного разделения CO_2 и мембранной технологии — на 53 %. Отмечается, что последний вариант наиболее эффективен при частичном внедрении трансграничного углеродного регулирования [8].

Надстройка моноэтаноламиновой очистки (МЭА) на выходе из газовоздушного тракта является одним из наиболее эффективных способов улавливания углекислого газа. Отметим, что с внедрением подобной системы улавливания можно добиться снижения выбросов на 90 %, при этом КИТТ блока достигает 67 % [8, 10].

Таким образом, большинство известных технологий производства H₂ на основе ПКМ с минимальными выбросами парниковых газов приводят к снижению эффективности на 19–34 % или к относительно невысокой степени улавливания углекислого газа. В связи с этим разработка высокоэффективной технологии ПКМ с минимальными выбросами вредных веществ является актуальной задачей.

При математическом моделировании процесса ПКМ с целью оценки термодинамических параметров среды для соответствующих установок учитываются уравнения сохранения массы, импульса и энергии, а также уравнения переноса химических компонентов. Одним из часто встречаемых подходов к моделированию, который корректно учитывает проходящие внутри реактора химические реакции, заключается в расчете скоростей химических реакций на основе кинетических данных (коэффициенты скорости реакции, энергия активации, температурные зависимости) [11-14]. Подход предусматривает интеграцию всех уравнений, описывающих реакции, в математическую модель. При этом подход имеет недостатки: большое количество необходимых для расчетов исходных данных, включая значения на основе кинетических данных; учет всех требуемых реакций, также определение их порядка. Все это существенно повышает вычислительную сложность для проведения термодинамических расчетов тепловых схем установок ПКМ.

Наиболее широкое распространение получил подход, основанный на минимизации свободной энергии Гиббса, который позволяет предсказать распределение продуктов реакции в состоянии равновесия без детального учета сложного набора реакций, проходящих при ПКМ. В работе [15] применен данный подход с дополненными статистическими данными, полученными эмпирическим путем. Однако данная комбинированная методика еще недостаточно распространена, несмотря на потенциальную перспективу более корректного уточнения термодинамических данных и моделирования поведения системы при изменении параметров, таких как температура и давление.

В результате в настоящей работе выбран подход, основанный на минимизации свободной энергии Гиббса. Данный подход позволит в должной степени оценить состав продуктов, получаемых при ПКМ, не увеличивая время- и трудозатраты.

Целью работы является разработка технологической схемы и математической модели кислородно-топливной установки ПКМ без выбросов вредных веществ в атмосферу, а также аналитическое сравнение полученных результатов с существующими установками.

Разработка тепловых схем установок паровой конверсии метана

Схема установки парового риформинга CH₄ приведена на рис. 1. CH₄ сжимается в газодожимном компрессоре (ГДК), после чего смешивается с водяным паром и поступает в высокотемпературный газовый риформер, где в присутствии катализатора (Ni, платина), нагревшись до температуры 850 °C, образуется синтез-газ. В многопоточном рекуператоре синтез-газ, состоящий преимущественно из СО2, монооксида углерода (CO), водяных паров, CH₄ и H₂, охлаждается водой (H₂O) и природным газом, затем поступает в высокотемпературный реактор, где повышается содержание Н2 в газе за счет каталитической реакции СО с водяным паром. После чего, охладившись в теплообменнике-охладителе (TO), из синтез-газа удаляется влага в охладителе-сепараторе (OC), отвод теплоты от которого осуществляется за счет прокачки циркуляционной H₂O. В установку абсорбции (А) направляется синтез-газ, где производится удаление из потока CO₂ и CH₄. В итоге на выходе из установки ПКМ получается H₂ с высокой степенью очистки. Сбросив давление в дросселе (Д), попутный газ, состоящий преимущественно из СО2 и СН₄, дожигается в печи риформера (ПР). Для протекания реакции горения в ПР подводятся CH₄ и воздух с помощью газодожимного и воздушного компрессора (ВК), после чего продукты сгорания охлаждаются в риформере и выбрасываются в атмосферу. Основным недостатком этой схемы является высокий уровень выбросов СО₂, который возникает вследствие реакции ПКМ и процесса сжигания топлива.

Для сокращения эмиссии углекислого газа традиционно используется схема установки риформинга CH₄ с МЭА уходящих газов. Основным отличием данной ПКМ от базовой схемы является наличие установки А для продуктов сгорания установки газового рифор-



Рис. 1. Технологическая схема установки паровой конверсии метана без улавливания CO₂ OC — охладитель-сепаратор; ВТР — высокотемпературный реактор; Д — дроссель; ТО — теплообменник-охладитель; ВК — воздушный компрессор

Fig. 1. Technological diagram of the Steam Methane Reforming (SMR) without CO2 capture

минга. Уходящие газы после риформера попадают в нижнюю часть абсорбционной колонны, а в верхнюю часть данной колонны — раствор амина и добавочная H₂O. Дальше, поднимаясь в абсорбционной колонне, газ омывается раствором амина, который абсорбирует CO₂. Очищенный газ выходит из верхней части колон-



Puc. 2. Технологическая схема установки паровой конверсии метана с моноэтаноламиновой очисткой уходящих газов *Fig.* 2. Technological diagram of the SMR with monoethanolamine purification of the exhaust gas



Puc. 3. Технологическая схема установки паровой конверсии метана с кислородным сжиганием топлива *Fig. 3.* Technological diagram of the SMR with oxygen combustion of fuel

ны, а насыщенный амин попадает в нижнюю часть колонны. Насыщенный амин далее попадает в насос, который подает его в рекуператор. В рекуператоре насыщенный амин подогревается регенерированным амином и поступает в верхнюю часть регенерационной колонны, которая состоит из адсорбера, конденсатора и ребойлера. В регенерационной колонне раствор отделяет углекислый газ от амина. Внизу колонны установлен ребойлер, который производит испарение раствора и осуществляет подвод теплоты для процесса разделения. Вверху регенерационной колонны установлен конденсатор, который охлаждает поток и отделяет пары от конденсата. Далее поток снова охлаждается и разделяется в сепараторе, после чего пары с большим содержанием углекислого газа отводятся, а конденсат подается на вход насоса регенерированного амина. Регенерированный амин после ребойлера поступает на вход горячего потока рекуператора, и охладившись поступает на вход насоса регенерированного амина, кроме того, туда также подается добавочный амин. На рис. 2 приведена схема установки парового риформинга СН₄ с МЭА уходящих газов. Основным недостатком этой схемы является высокий уровень (10-15 %) выбросов дымовых газов установки высокотемпературного парового риформинга, а также существенное повышение затрат электроэнергии на собственные нужды, которые требуются для работы МЭА.

Предложенная схема ПКМ с кислородным сжиганием топлива (рис. 3) в основном отличается от варианта с МЭА (рис. 2) тем, что в качестве окислителя для сжигания топлива используется не воздух, а чистый

кислород (О₂). В результате дымовые газы установки высокотемпературного парового риформинга содержат только водяной пар и СО2. Углекислый газ сепарируется от водяного пара с минимальными затратами энергии путем конденсации последнего в охладителе. После охладителя часть углекислого газа, очищенного от водяных паров, направляется обратно в углекислотный цикл, а другая часть направляется на захоронение в подземные хранилища СО2 с помощью многоступенчатого компрессора с промежуточным охлаждением (МКПО). Воздухоразделительная установка (ВРУ) применяется для производства О2, который сжимается в кислородном компрессоре (К-О₂). Использование полузамкнутого цикла повышает давление в печи риформера до 2,2 МПа, что позволяет подавать попутный газ без предварительного дросселирования потока. В табл. 1 перечислены исходные данные для последующего математического моделирования технологических схем установок ПКМ.

Разработка математических моделей технологических схем установок паровой конверсии метана

При моделировании установки ПКМ приняты следующие допущения:

- отсутствие химического недожога при процессе горения топлива;
- отсутствие потерь давления в трубопроводах;
- при гонении топлива не образуются оксиды азота.

Таблица 1. Исходные данные для математического моделирования технологических схем установок паровой конверсии метана

Параметр Значен		ение
Окислитель	Воздух	02
Давление продуктов сгорания в печи риформера, МПа	2,2	0,1
Атмосферное давление, МПа	0,1	
Температура наружного воздух, °С	15	
Температура топлива на входе в компрессор, °С	1	5
Давление топлива на входе в компрессор, МПа	0,7	
Химический состав топлива	100 % CH ₄	
Низшая теплота сгорания топлива, МДж/кг	5	0
Низшая теплота сгорания H ₂ , МДж/кг	12	21
Массовый расход H ₂ на выходе из ПКМ, кг/с	1	[
Температура H ₂ O на входе в насос, °C	1	5
Изоэнтропийный коэффициент полезного действия (КПД) компрессоров, %	8	5
Изоэнтропийный КПД насосов, %	75	
Механический КПД турбомашин, %	99	
Утечки продуктов сгорания из газовоздушного тракта ПКМ, %	1	
Разность температур в пинч-точке теплообменников, °С	5	
Чистота О2, производимого ВРУ, %		95,6 [16]
Давление в риформере, МПа	2,2	
Давление О ₂ на выходе из ВРУ, МПа		0,64
Температура О2 на выходе из ВРУ, °С		30
Удельные затраты энергии на производство 1 кг О2, кВт/кг		1,093 [16]

Table 1. Initial data for mathematical modeling of technological schemes of the SMR

Процесс горения в печи риформера протекает исходя из уравнения:

$$CH_4 + 2O_2 = 2H_2O + CO_2.$$
 (1)

В риформере протекает реакция окисления CH₄ водяным паром [17]:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2,$$
 (2)

а в высокотемпературном реакторе — реакция водяного сдвига [17]:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2.$$
 (3)

МЭА от CO₂ в регенерационной колонне производится путем абсорбции [18], в которой можно выделить три основных этапа. На первом этапе происходит образование карбамат моноэтаноламмония:

$$2NH_{2}CH_{2}CH_{2}OH + CO_{2} \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow CH_{2}CH_{2}OHNHCOOCH_{2}CH_{2}OHNH_{3}.$$
 (4)

Карбамат подвергается гидролизу по медленно протекающей реакции:

$$\begin{array}{l} CH_{2}CH_{2}OHNHCOOCH_{2}CH_{2}OHNH_{3}+H_{2}O\leftrightarrow\\ \leftrightarrow CH_{2}CH_{2}OHNH_{2}+CH_{2}CH_{2}OHNH_{3}HCO_{3}, \end{array} (5)$$

в ходе которой образуется бикарбонат и молекула свободного моноэтаноламина. Образованный моноэтаноламин снова вступает в реакцию по формуле:

$$CO_2 + CH_2CH_2OHNH_2 + H_2O \leftrightarrow \leftrightarrow CH_2CH_2OHNH_3HCO_3.$$
(6)

Затраты на собственные для насосов и компрессоров кислородно-топливной установки ПКМ рассчитывается по формуле:

$$N_i = G_{i_{\rm TY}}(h_{i_{\rm BX}} - h_{i_{\rm BBIX}}),\tag{7}$$

где G_{ity} , h_{ibx} и h_{ibbix} — расход рабочей среды, энтальпия на входе и энтальпия на выходе в *i*-м компрессоре или насосе.

Таблица 2. Сравнение результатов математического моделирования молярного состава среды на выходе из риформера базовой версии ПКМ

Table 2. Comparison of the results of mathematical modeling of the molar composition of the medium at the outlet of the reformer of the basic version of SMR

Состав	Молярный объем, %		Omranovouvo	
	Настоящая работа	Работа [12]	%	
CH ₄	13,17	13,13	0,53	
СО	9,90	9,85	0,51	
CO ₂	9,30	9,36	0,64	
H ₂	67,59	67,66	0,10	

Моделирование технологических схем установок ПКМ производилось с помощью программы Aspen Plus [19], которая широкое применяется при проведении расчетов процессов в нефтехимических комплексах и часто используется при моделировании установок улавливания CO₂. Теплофизические свойства веществ определялись с помощью базы данных NIST REFPROP [20].

Потери электроэнергии на собственные нужды рассчитаны исходя из уравнения:

$$N_{\rm ch}^{\rm IIKM} = N_{\rm ty} + N_{\rm Bpy} + N_{\rm yj} + N_{\rm K3}, \tag{8}$$

где $N_{\rm ry}$ — затраты энергии на собственные нужды установки ПКМ; $N_{\rm Bpy}$ — затраты энергии на производство О₂ в ВРУ; $N_{\rm yn}$ — затраты энергии на улавливание СО₂; $N_{\rm K3}$ — затраты энергии на захоронение СО₂.

Поскольку при моделировании ПКМ для производства H₂ требуется затратить электрическую энергию для работы основного и дополнительного оборудования, в качестве основного показателя их энергоэффективности применен КИТТ:

КИТТ =
$$\frac{G_{\rm H_2}Q_{\rm H_{H_2}}^{\rm p} - \frac{N_{\rm CH}^{\rm IKM}}{\eta_3}}{BQ_{\rm H_{CH_4}}^{\rm p}},$$
(9)

где $G_{\rm H_2}$ — массовый расход произведенного $\rm H_2$; $Q_{\rm H_{H_2}}^{\rm p}$ — низшая теплота сгорания $\rm H_2$; B — массовый расход $\rm CH_4$; $Q_{\rm H_{CH_4}}^{\rm p}$ — низшая теплота сгорания $\rm CH_4$; η_3 — КПД производства электроэнергии, затрачиваемой на собственные нужды ПКМ (принят равным 43 %) [21].

Уравнения (1)–(9) легли в основу разработанных математических моделей технологических схем установок ПКМ. Для верификации результатов математического моделирования выполнено сравнение молярного состава среды на выходе из риформера базовой версии ПКМ (рис. 1) с аналогичными данными, представленными в работе [12]. Сопоставление результатов (табл. 2) свидетельствует о том, что при температуре и давлении на выходе из парового конвектора CH₄, равных 700 °C/4 МПа, максимальное расхождение результатов, наблюдаемой по компоненту CO₂, не превышает 0,64 %.

Результаты термодинамического анализа установки паровой конверсии метана

Для определения наиболее энергетически эффективного варианта технологической схемы проведена предварительная термодинамическая оптимизация температуры продуктов ПКМ на выходе из риформера, которая находилась в диапазоне от 850 °C до 1050 °C с шагом 50 °C.

Результаты моделирования ПКМ с абсорбционной установкой и кислородным сжиганием топлива свидетельствуют о том, что с ростом температуры на выходе из риформера прослеживаются зависимости, описываемые принципом Ле Шателье для уравнений риформинга CH₄ — химическое равновесие смещается в сторону прямой реакции. Это приводит к тому, что при температуре 1050 °C суммарный расход CH₄ на производство требуемого количества H_2 уменьшается на 0,9 кг/с относительно производства H_2 при 850 °C.

Установлено, что температура на выходе из риформера, равная 950 °С, является оптимальной. Увеличение температуры свыше 950 °С не приводит к существенному сокращению удельного расхода CH_4 . Это обусловлено тем, что, достигая температурного предела протекания химической реакции ПКМ, избыточное затрачиваемое тепло в основном идет на нагрев синтез-газа. В итоге с ростом температуры на выходе из риформера КИТТ ПКМ с воздушным сжиганием топлива (77,9 %) оказывается ниже, чем КИТТ ПКМ с кислородным сжиганием (79,3 %) топлива на 1,4 % (рис. 4).

Отметим, что при проектировании ПКМ, работающей с температурами выше 850 °С, материалы, которое используются в ПКМ, достигают температуры упругих деформаций, что существенно снижает срок эксплуатации риформера.

Использование кислородно-топливной установки позволяет повысить давление в печи риформера с 0,1 МПа до 2,2 МПа, из-за чего наблюдается снижение потерь при дросселировании на 0,3 МВт. Также из-за нагнетания давления в ГДК и кислородном компрессоре до 2,2 МПа происходит нагрев CH₄ и O₂ в энергооборудовании до температур, равных 110 и 165 °C. В ПКМ с кислородным сжиганием топлива наблюдается снижение подведенной теплоты в цикл теплоты и расхода топлива в печь риформера на 1,5 МВт и 0,03 кг/с (рис. 5, *a*).

Из-за повышения давления в ПР до 2,2 МПа и производства кислорода с помощью ВРУ затраты электроэнергии на собственные нужды энергооборудования возрастают в 4,2 раза (4,28 МВт) (рис. 5, *b*). Однако для работы МЭА уходящих газов на регенерацию амина требуется подвести 7,48 МВт тепловой энергии, из-за чего для ПКМ с кислородным сжигание топлива суммарные потери снижаются на 2,95 МВт.

Затраты на собственные нужды ПКМ с кислородным сжиганием топлива повышаются на 311 кВт (0,22 %) относительно ПКМ с МЭА. При использовании технологии кислородного сжигания топлива для прокачки окислителя и теплоносителя применяется кислородный и углекислотный компрессоры, собственные нужды которых на 415,9 кВт выше, чем у аналогичного воздушного компрессора. Это обусловлено тем, что при использовании ПКМ с кислородным сжиганием топлива давление в печи риформера на 2,2 МПа





Fig. 4. Technological diagram of the SMR plant with monoethanolamine purification of the exhaust gas

выше, чем при воздушном сжигании топлива. Также с повышением давления в кислородно-топливной печи риформера возрастают затраты электроэнергии ГДК на 93,6 МВт, относительно воздушной печи риформера. Однако с повышением давления в газовоздушном тракте при захоронении CO₂ в МКПО снижаются затраты электроэнергии на 198,5 МВт.

На рис. 6 представлен энергобаланс установки ПКМ для выработки 1 кг водородного топлива при температуре на выходе из риформера, равной 850 °С. Затраты электроэнергии ПКМ с кислородным сжиганием на 4,53 МВт выше, однако при МЭА требуется подвести 7,49 МВт тепловой энергии на регенерацию амина. В итоге КИТТ ПКМ с кислородным сжиганием при температуре 850 °C будет выше КИТТ ПКМ с МЭА на 2,12 %.

По сравнению с установкой ПКМ с МЭА применение установки ПКМ с кислородным сжиганием топлива позволяет сократить эмиссию углекислого газа с 1,2 кг/с до 0,08 кг/с. Отметим, что выбросы углекислого газа при кислородном сжигании топлива обуславливаются только утечками из энергетического оборудования и трубопроводов, которые при расчете были приняты равными 1 %.



а

Рис. 5. Изменение показателей энергетической эффективности паровой конверсии метана для выработки 1 кг водородного топлива: подведенная тепловая мощность в установку (*a*) и энергетические затраты установки (*b*)

Fig. 5. Changes in the energy efficiency indicators SMR for the production of 1 kilogram of hydrogen fuel: supplied thermal power to the SMR (a) and energy costs of SMR (b)



Рис. 6. Энергобаланс установки паровой конверсии метана для выработки 1 кг водородного топлива: с моноэтаноламиновой очисткой (*a*) и с кислородным сжиганием топлива (*b*)

Fig. 6. Technological diagram of a steam methane reforming plant with monoethanolamine purification of the exhaust gas: energy balance for SMR with Monoethanolamine cleaning of exhaust gases (a) and energy balance for SMR with oxygen combustion of fuel (b)

Заключение

Разработана новая технологическая схема и математическая модель установок паровой конверсии метана с кислородным сжиганием топлива, которая отличается от варианта с моноэтаноламиновой очисткой тем, что в качестве окислителя для сжигания топлива используется не воздух, а чистый кислород.

По результатам термодинамического анализа схем установок паровой конверсии метана с интегрированными системами улавливания углекислого газа установлено, что увеличение температуры продуктов паровой конверсии на выходе из риформера свыше 950 °С не приводит к существенному сокращению удельного расхода метана. При данной температуре коэффициент использования теплоты топлива установки паровой конверсии метана с моноэтаноламиновой очисткой уходящих газов составляет 77,8 %, а коэффициент использования теплоты топлива установки паровой конверсии метана с кислородным сжиганием топлива — 79,3 %. Однако стоит отметить, что при проектировании установки паровой конверсии метана, работающей с температурами выше 850 °С, материалы, которое использу-

Литература

- Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года: Утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 9 июня 2020 г. № 1523-р [Электронный ресурс]. URL: http://static.government.ru/media/files/w4sigFOiDjGV DYT4IgsApssm6mZRb7wx.pdf, свободный. Яз. рус. (дата обращения: 21.10.2024).
- Kindra V., Maksimov I., Oparin M., Zlyvko O., Rogalev A. Hydrogen technologies: a critical review and feasibility study // Energies. 2023. V. 16. N 14. P. 5482. https://doi.org/10.3390/en16145482
- Ma L.-C., Castro-Dominguez B., Kazantzis N.K., Ma Y.H. Integration of membrane technology into hydrogen production plants with CO₂ capture: An economic performance assessment study // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2015. V. 42. P. 424–438. https:// doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.08.019
- Fernandez J.R., Abanades J.C., Grasa G. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming–Part II: Simulation within a novel Ca/Cu chemical loop process for hydrogen production // Chemical Engineering Science. 2012. V. 84. P. 12–20. https://doi.org/10.1016/j. ces.2012.07.050
- Султангузин И.А., Федюхин А.В., Курзанов С.Ю., Гюльмалиев А.М., Степанова Т.А., Тумановский В.А., Титов Д.П. Перспективы развития систем автономного энергоснабжения на основе термической конверсии твердого топлива // Теплоэнергетика. 2015. № 5. С. 51. https://doi.org/10.1134/s0040363615050112
- Петин С.Н. Утилизация конвертерных газов с целью получения водорода // Вестник Московского энергетического института. 2018. № 1. С. 29–33. https://doi.org/10.24160/1993-6982-2018-1-29-33
- Yan Y., Thanganadar D., Clough P.T., Mukherjee S., Patchigolla K., Manovic V., Anthony E.J. Process simulations of blue hydrogen production by upgraded sorption enhanced steam methane reforming (SE-SMR) processes // Energy Conversion and Management. 2020. V. 222. P. 113144. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113144
- Adiya Z.I.S.G., Dupont V., Mahmud T. Effect of hydrocarbon fractions, N₂ and CO₂ in feed gas on hydrogen production using sorption enhanced steam reforming: Thermodynamic analysis // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. N 34. P. 21704–21718. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.169
- Raksajati A., Ho M.T., Wiley D.E. Reducing the cost of CO₂ capture from flue gases using aqueous chemical absorption // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. V. 52. N 47. P. 16887–16901. https://doi.org/10.1021/ie402185h
- Kindra V., Zlyvko O., Zonov A., Kovalev D. An oxy-fuel power plant for hydrogen production with near-zero emissions // Smart Innovation,

ются в установке паровой конверсии метана, достигают температуры упругих деформаций, что существенно снижает срок эксплуатации риформера. Исходя из этого, для риформера конструкторскую точку расчета целесообразно принимать равной температуре 850 °C.

При температуре на выходе из риформера, равной 850 °C, установка паровой конверсии метана с кислородно-топливным сжиганием топлива имеет коэффициент использования теплоты топлива на 2,12 % выше, чем коэффициент использования теплоты топлива установки паровой конверсии метана с очисткой уходящих газов абсорбционным способом, что обусловлено снижением затрат тепловой энергии на 4,94 % при одновременном повышении затрат электроэнергии на 2,82 %.

В ходе термодинамического анализа также выявлено, что технологическая схема производства водорода при помощи паровой конверсии метана с кислородным сжигаем топлива является более эффективным и экологичным способом улавливания вредных веществ. Установка паровой конверсии метана с кислородным сжиганием топлива позволяет в 14,5 раз сократить выбросы углекислого газа для производства 1 кг водорода.

References

- Energy Strategy of the Russian Federation for the period until 2035: Approved by the Order of the Government of the Russian Federation dated June 9, 2020 No. 1523-p. Available at: http://static.government. ru/media/files/w4sigFOiDjGVDYT4IgsApssm6mZRb7wx.pdf (accessed: 21.10.2024). (in Russian)
- Kindra V., Maksimov I., Oparin M., Zlyvko O., Rogalev A. Hydrogen technologies: a critical review and feasibility study. *Energies*, 2023, vol. 16, no. 14, pp. 5482. https://doi.org/10.3390/en16145482
- Ma L.-C., Castro-Dominguez B., Kazantzis N.K., Ma Y.H. Integration of membrane technology into hydrogen production plants with CO₂ capture: An economic performance assessment study. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, vol. 42, pp. 424–438. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.08.019
- Fernandez J.R., Abanades J.C., Grasa G. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming–Part II: Simulation within a novel Ca/Cu chemical loop process for hydrogen production. *Chemical Engineering Science*, 2012, vol. 84, pp. 12–20. https://doi. org/10.1016/j.ces.2012.07.050
- Sultanguzin I.A., Fedyukhin A.V., Kurzanov S.Y., Gyulmaliev A.M., Stepanova T.A., Tumanovsky V.A., Titova D.P. Prospects for the development of independent power supply systems on the basis of solid fuel thermal conversion technology. *Thermal Engineering*, 2015, vol. 62, no. 5, pp. 359–364. https://doi.org/10.1134/ s0040601515050110
- Petin S.N. Reclaiming converter gases for producing hydrogen. Vestnik MEI, 2018, no. 1, pp. 29–33. (in Russian). https://doi. org/10.24160/1993-6982-2018-1-29-33
- Yan Y., Thanganadar D., Clough P.T., Mukherjee S., Patchigolla K., Manovic V., Anthony E.J. Process simulations of blue hydrogen production by upgraded sorption enhanced steam methane reforming (SE-SMR) processes. *Energy Conversion and Management*, 2020, vol. 222, pp. 113144. https://doi.org/10.1016/j. enconman.2020.113144
- Adiya Z.I.S.G., Dupont V., Mahmud T. Effect of hydrocarbon fractions, N₂ and CO₂ in feed gas on hydrogen production using sorption enhanced steam reforming: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 34, pp. 21704–21718. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.169
- Raksajati A., Ho M.T., Wiley D.E. Reducing the cost of CO₂ capture from flue gases using aqueous chemical absorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, vol. 52, no. 47, pp. 16887– 16901. https://doi.org/10.1021/ie402185h
- Kindra V., Zlyvko O., Zonov A., Kovalev D. An oxy-fuel power plant for hydrogen production with near-zero emissions. *Smart Innovation*,

Systems and Technologies. 2022. V. 272. P. 291-301. https://doi. org/10.1007/978-981-16-8759-4_31

- Wójcik M., Szabłowski Ł., Dybiński O. Comparison of mathematical models of steam methane reforming process for the needs of fuel cells // International Journal of Hydrogen Energy. 2024. V. 52. P. 965– 982. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.293
- Fahim M.A., Al-Sahhaf T.A., Elkilani A. Fundamentals of Petroleum Refining. Elsevier, 2010. https://doi.org/10.1016/C2009-0-16348-1
- Szablowski L., Kupecki J., Milewski J., Motylinski K. Kinetic model of a plate fin heat exchanger with catalytic coating as a steam reformer of methane, biogas, and dimethyl ether // International Journal of Energy Research. 2019. V. 43. N 7. P. 2930–2939. https:// doi.org/10.1002/er.4465
- Mokheimer E.M.A., Hussain M.I., Ahmed S., Habib M.A., Al-Qutub A.A. On the modeling of steam methane reforming // Journal of Energy Resources Technology. 2015. V. 137. N 1. P. 012001. https://doi.org/10.1115/1.4027962
- Tabrizi F.F., Mousavi S.A.H.S., Atashi H. Thermodynamic analysis of steam reforming of methane with statistical approaches // Energy Conversion and Management. 2015. V. 103. P. 1065–1077. https:// doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.005
- 16. Киндра В.О. Повышение эффективности кислородно-топливных энергетических комплексов с углекислотным рабочим телом на основе структурно-параметрической оптимизации тепловых схем: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / НИУ «МЭИ». М., 2019. 177 с.
- Дубинин А.М., Тупоногов В.Г., Скисов Г.Н., Чернышев В.А. Моделирование процесса паровой конверсии метана // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2015. № 1-2. С. 44–49.
- Stray J.D. Control of Corrosion and Fouling in Amine Sweetening Systems // NACE Canada Region Western Conference Calgary, Alberta. February. 1990. P. 20–22.
- 19. Бунаев А.А. Моделирование процесса низкотемпературной сепарации // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева. Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2018. С. 355–356.
- Komarov I.I., Rogalev A.N., Kharlamova D.M., Naumov V.Y., Shabalova S.I. Comparative analysis of the efficiency of using hydrogen and steam methane reforming storage at combined cycle gas turbine for cogeneration // Journal of Physics: Conference Series. 2021. V. 2053. N 1. P. 012007. https://doi.org/10.1088/1742-6596/2053/1/012007
- Bălănescu D.-T., Homutescu V.-M. Performance analysis of a gas turbine combined cycle power plant with waste heat recovery in Organic Rankine Cycle // Procedia Manufacturing. 2019. V. 32. P. 520–528. https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.248

Авторы

Рогалев Николай Дмитриевич — доктор технических наук, профессор, ректор, Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, 111250, Российская Федерация, sc 6507029432, https://orcid. org/0000-0002-6458-2869, RogalevND@mpei.ru

Рогалев Андрей Николаевич — доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой, Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, 111250, Российская Федерация, se 34980078500, https://orcid.org/0000-0001-7256-0144, RogalevAN@mpei.ru

Киндра Владимир Олегович — кандидат технических наук, доцент, Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, 111250, Российская Федерация, se 57023993700, https://orcid.org/0000-0002-8406-7901, KindraVO@mpei.ru

Ковалев Дмитрий Сергеевич — ассистент, Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, 111250, Российская Федерация, вс 57426119300, https://orcid.org/0000-0002-0660-6631, kov-d-s@mail.ru

Вегера Андрей Николаевич — кандидат технических наук, старший преподаватель, Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, 111250, Российская Федерация, SC 57194569459, https://orcid.org/0000-0003-3970-8009, VegeraAN@mpei.ru

Systems and Technologies, 2022, vol. 272, pp. 291-301. https://doi. org/10.1007/978-981-16-8759-4_31

- Wójcik M., Szabłowski Ł., Dybiński O. Comparison of mathematical models of steam methane reforming process for the needs of fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, vol. 52, pp. 965–982. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.293
- Fahim M.A., Al-Sahhaf T.A., Elkilani A. Fundamentals of Petroleum Refining. Elsevier, 2010. https://doi.org/10.1016/C2009-0-16348-1
- Szablowski L., Kupecki J., Milewski J., Motylinski K. Kinetic model of a plate fin heat exchanger with catalytic coating as a steam reformer of methane, biogas, and dimethyl ether. *International Journal of Energy Research*, 2019, vol. 43, no. 7, pp. 2930–2939. https://doi.org/10.1002/er.4465
- Mokheimer E.M.A., Hussain M.I., Ahmed S., Habib M.A., Al-Qutub A.A. On the modeling of steam methane reforming. *Journal* of Energy Resources Technology, 2015, vol. 137, no. 1, pp. 012001. https://doi.org/10.1115/1.4027962
- Tabrizi F.F., Mousavi S.A.H.S., Atashi H. Thermodynamic analysis of steam reforming of methane with statistical approaches. *Energy Conversion and Management*, 2015, vol. 103, pp. 1065–1077. https:// doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.005
- Increasing the efficiency of oxygen-fuel energy complexes with carbon dioxide working fluid based on structural-parametric optimization of the thermal circuits. Dissertation for the degree of candidate of technical sciences. Moscow, National Research University "Moscow Power Engineering Institute", 2019, 177 p. (in Russian)
 Dubinin A.M., Tuponogov V.G., Skisov G.N., Chernyshev V.A.
- Dubinin A.M., Tuponogov V.G., Skisov G.N., Chernyshev V.A. Modeling of methane steam reforming. *Power engineering: research, equipment, technology*, 2015, no. 1-2, pp. 44–49. (in Russian)
 Stray J.D. Control of Corrosion and Fouling in Amine Sweetening
- Stray J.D. Control of Corrosion and Fouling in Amine Sweetening Systems. NACE Canada Region Western Conference Calgary, Alberta. February, 1990, pp. 20–22.
- Modeling of the low-temperature separation process. Chemistry and chemical technology in the 21st century: Materials of the XIX International scientific and practical conference of students and young scientists named after Professor L.P. Kulev. Tomsk, Tomsk Polytechnic University, 2018, pp. 355–356. (in Russian)
- Komarov I.I., Rogalev A.N., Kharlamova D.M., Naumov V.Y., Shabalova S.I. Comparative analysis of the efficiency of using hydrogen and steam methane reforming storage at combined cycle gas turbine for cogeneration. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2053, no. 1, pp. 012007. https://doi.org/10.1088/1742-6596/2053/1/012007
- Bălănescu D.-T., Homutescu V.-M. Performance analysis of a gas turbine combined cycle power plant with waste heat recovery in Organic Rankine Cycle. *Procedia Manufacturing*, 2019, vol. 32, pp. 520–528. https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.248

Authors

Nikolay D. Rogalev — D.Sc., Professor, Rector, National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250, Russian Federation, SC 6507029432, https://orcid.org/0000-0002-6458-2869, RogalevND@mpei.ru

Andrey N. Rogalev — D.Sc., Associate Professor, Head of Department, National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250, Russian Federation, Sc 34980078500, https://orcid. org/0000-0001-7256-0144, RogalevAN@mpei.ru

Vladimir O. Kindra — PhD, Associate Professor, National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250, Russian Federation, Sc 57023993700, https://orcid.org/0000-0002-8406-7901, KindraVO@mpei.ru

Dmitriy S. Kovalev — Assistant, National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250, Russian Federation, sc 57426119300, https://orcid.org/0000-0002-0660-6631, kov-d-s@mail.ru

Andrey N. Vegera — PhD, Senior Lecturer, National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250, Russian Federation, Sc 57194569459, https://orcid.org/0000-0003-3970-8009, VegeraAN@mpei.ru

Received 02.07.2024 Approved after reviewing 05.10.2024 Accepted 27.11.2024