

03

## Термодинамический цикл Брайтона с обратимой химической реакцией

© К.О. Сабденов

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,  
Нур-Султан, Казахстан  
e-mail: sabdenovko@yandex.kz

Поступило в Редакцию 17 января 2021 г.  
В окончательной редакции 11 апреля 2021 г.  
Принято к публикации 17 апреля 2021 г.

Рассмотрен цикл Брайтона, где в качестве рабочего вещества используется химически реагирующий газ, и его молярный вес и теплоемкость меняются в результате обратимой химической реакции. В качестве примера рассмотрена реакция  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ . Цикл при постоянной подаче тепла характеризуется нижней  $T_{low}$  и верхней  $T_{top}$  температурными границами существования, между этими границами термический коэффициент полезного действия может меняться от 0 до 1. Такие необычные свойства проявляются вследствие двух факторов: обратимости химической реакции и особой ролью химической работы при преобразовании тепла в механическую работу, она минимизирует потерю тепла в окружающее пространство при замыкании термодинамического цикла.

**Ключевые слова:** химическая реакция, химическая работа, термодинамический цикл, коэффициент полезного действия.

DOI: 10.21883/JTF.2021.09.51210.7-21

### Введение

Коэффициент полезного действия (КПД)  $\eta$  тепловых машин зависит от условий подвода и отвода тепла, и под этими понимаются их технические и технологические особенности. Второй закон термодинамики [1,2] обязывает часть входящей теплоты  $Q_{in}$  удалять из цикла в виде теплоты или энергии  $Q_{out}$ , и тогда производимая механическая работа  $W$  оценивается равенством  $W = Q_{in} - Q_{out}$ , а  $\eta = W/Q_{in}$ . При этом рабочее вещество считается химически инертным, а его теплофизические свойства постоянными. Рабочее вещество чаще всего используется в виде газа, поскольку он обладает способностью производить работу расширения. Удаление части теплоты  $Q_{out}$  необходимо для возврата рабочего вещества в начальное состояние, или для замыкания термодинамического цикла. Современные подходы к увеличению КПД основаны на выборе новых термодинамических циклов [3–5], подборе рабочих веществ [6–8] и снижении потерь энергии в окружающую среду [9–11]. Но если рабочее вещество может менять свои свойства в результате химического превращения, то происходит качественное изменение: в процессе преобразования теплоты  $Q_{in}$  в работу  $W$  начинает участвовать химическая работа  $W_{ch}$ . Если в содержащей  $I$  компонент смеси веществ с числами молекул или атомов  $n_i$  ( $i = 1, 2, \dots, I$ ) происходит их превращение друг в друга, то изменение химической работы  $dW_{ch}$  равно [1]

$$dW_{ch} = \sum_{i=1}^I \frac{\partial U}{\partial n_i} dn_i,$$

где  $U$  — внутренняя энергия. Числа частиц  $n_i$  компонент смеси с массой  $m$  можно определить через относительные массовые концентрации  $g_i$ :

$$n_i = \frac{mN_A}{\mu_i} mg_i.$$

Здесь  $N_A$  — число Авогадро,  $\mu_i$  — молярная масса вещества с номером  $i$ . Тогда дифференциал химической работы определяется через изменение массовых концентраций:

$$dW_{gh} = \sum_{i=1}^I \frac{\partial U}{\partial g_i} dg_i.$$

Это равенство использовано в [12] для анализа распространения пламени в газе, там же предложена простая и грубая оценка КПД для цикла Карно  $\eta_C$  с химически реагирующим рабочим веществом:

$$\eta_C = 1 - (1 - \sigma) \frac{T_{min}}{T_{max}}, \quad \sigma = \frac{c_{p,1} - c_{p,2}}{c_{p,1}}, \quad (1)$$

где  $T_{max}$  — (максимальная) температура нагревателя;  $T_{min}$  — (минимальная) температура холодильника;  $c_{p,1}, c_{p,2}$  — теплоемкости соответственно при температурах  $T_{max}$  и  $T_{min}$ .

Параметр  $\sigma$  характеризует химическую работу и связан с изменением молярной массы рабочего вещества. Если  $c_{p,1} > c_{p,2}$ , то при нагреве рабочего вещества оно благодаря большой теплоемкости получает избыточное тепло на относительную величину  $\sigma$ , это тепло превращается в механическую работу.

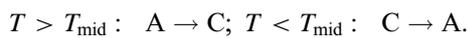
Химические реакции могут быть обратимыми, наиболее известным примером является реакция иода с водородом [13], синтез аммиака из азота и водорода [14] или реакция Белоусова–Жаботинского [15]. Благодаря

обратимым (и нелинейным) химическим реакциям существует огромное разнообразие жизни с периодическими и нерегулярными химическими и биологическими процессами [16,17].

Исследование особенностей термодинамических циклов с обратимой химической реакцией представляет интерес не только для создания новых машин с высоким КПД, его результаты могут быть полезны и для биологии, где любое живое существо можно рассматривать как термодинамическую машину.

### 1. Основное физическое содержание модели

В условном начальном состоянии газ А при высокой температуре  $T > T_{mid}$  в ходе химической реакции превращается в продукт С, при низкой температуре  $T < T_{mid}$  происходит обратная реакция, и С превращается в А. Здесь  $T_{mid}$  — средняя температура, когда устанавливается химическое равновесие и скорость прямой реакции равна обратной. Это представляется общим химическим уравнением



В общем случае температура  $T_{mid}$  зависит от давления  $p$  [13], но для упрощения рассмотрения эта зависимость полагается слабой. В произвольный момент времени область, где протекает химическая реакция, содержит как вещество А, так и продукт С. Оба компонента смеси имеют теплоемкости при постоянном объеме соответственно  $c_{v,A} = const$  и  $c_{v,C} = const$ , молярные массы  $\mu_A$  и  $\mu_C$ , постоянные показатели адиабаты  $\gamma_A$  и  $\gamma_C$ .

На практике цикл Брайтона применяется в газотурбинных установках (рис. 1), на верхнем теплообменнике при давлении  $p_{max}$  подается рабочему газу удельное тепло  $q_{2 \rightarrow 3}$ , [J/kg]; через нижний теплообменник при давлении  $p_{min}$  отводится тепло на единицу массы  $q_{1 \rightarrow 4}$ , [J/kg]; суммарная и удельная механическая работа обозначена  $w_\Sigma$ , [J/kg].

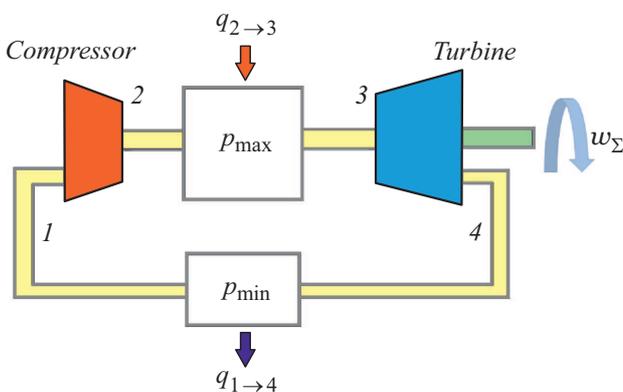


Рис. 1. Схема газотурбинной установки с циклом Брайтона, цифрами указаны узловые точки определения термодинамических параметров.

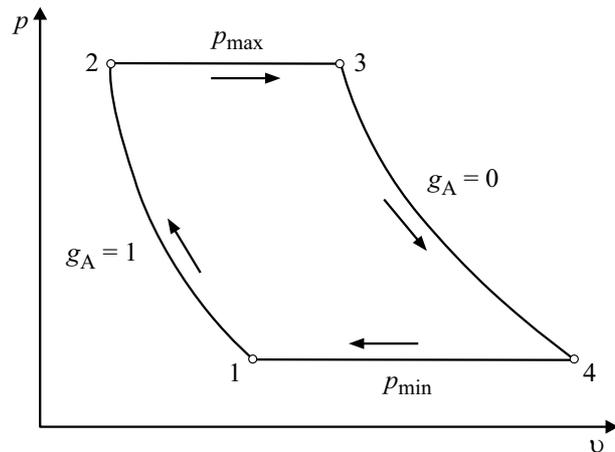


Рис. 2. Термодинамический цикл Брайтона и значения концентрации  $g_A$  на адиабатических участках.

На диаграмме удельный объем ( $v$ )/давление ( $p$ ) показан цикл Брайтона (рис. 2), где на верхнем изобарном участке  $2 \rightarrow 3$  с давлением  $p_{max} = const$  протекает реакция  $A \rightarrow C$ , на нижнем участке  $4 \rightarrow 1$  при давлении  $p_{min} = const$  — реакция  $C \rightarrow A$ . Изменение состава газа отслеживается по величине относительной массовой концентрации первого вещества  $g_A$ . На адиабате  $1 \rightarrow 2$  сжимается газ А, но на адиабате  $3 \rightarrow 4$  расширяется газ С.

### 2. Общая форма первого закона термодинамики для химически реагирующего газа

Для проведения анализа циклических процессов необходимо записать закон сохранения энергии в полных дифференциалах. В средах с химическими реакциями внутренняя энергия и энтальпия зависят не только от температуры, они еще зависят от изменяющегося в ходе реакции состава смеси. Каждый из компонентов с массами  $m_A$  и  $m_C$  имеет собственную внутреннюю энергию  $U_A$  и  $U_C$ :  $U_A = c_{v,A}m_A T$ ,  $U_C = c_{v,C}m_C T$ . Внутренняя энергия смеси  $U$  будет равна

$$U = U_A + U_C = c_{v,A}m_A T + c_{v,C}m_C T.$$

Смесь характеризуется своей теплоемкостью при постоянном объеме  $c_v$  и массой  $m = m_A + m_C$ , и тогда можно записать  $U = c_v m T$ . Введем относительные массовые концентрации компонент:

$$g_A = \frac{m_A}{m}, \quad g_C = \frac{m_C}{m}.$$

Сравнивая приведенные выше два определения внутренней энергии, определим теплоемкость смеси  $c_v = c_{v,A}g_A + c_{v,C}g_C$ . Поскольку  $g_C = 1 - g_A$ , то теплоемкость и внутреннюю энергию можно записать в

следующих формах:

$$c_v = (c_{v,A} - c_{v,C})g_A + c_{v,C},$$

$$U = ((c_{v,A} - c_{v,C})g_A + c_{v,C})mT. \quad (2)$$

Внутренняя энергия смеси теперь зависит в явном виде от концентрации  $g_A$  и температуры  $T$ . Пусть химическая реакция происходит в очень большом объеме с постоянной полной массой  $m$ . Найдем из (2) дифференциал внутренней энергии:

$$\frac{dU}{m} = \frac{\partial c_v T}{\partial T} dT + \frac{\partial c_v T}{\partial g_A} dg_A.$$

Вычисление производных с учетом вида  $c_v$  в (2) дает выражение

$$\frac{dU}{m} = c_v dT + (c_{v,A} - c_{v,C})T dg_A. \quad (3)$$

Второе слагаемое в правой части (3) — это химическая работа, совершаемая при превращении вещества в результате химической реакции. В циклическом процессе производится механическая работа  $W$ , ее бесконечно малое изменение для массы  $m$  по определению равно

$$\frac{dW}{m} = p dv. \quad (4)$$

Проходящая через границу термодинамической системы теплота обозначена  $Q$ . Удельная внутренняя энергия  $u$ , работа  $w$  и теплота  $q$  определены равенствами

$$du = \frac{dU}{m}, \quad dw = \frac{dW}{m}, \quad dq = \frac{dQ}{m}.$$

Наиболее общая форма первого закона термодинамики принимает вид [12]

$$c_v dT + (v_{v,A} - c_{v,C})T dg_A - p dv = dq, \quad (5)$$

где  $c_v$  определено первым равенством в (2). Это уравнение отличается от стандартного представления [1,2] учетом химической работы.

### 3. Анализ цикла Брайтона с обратимой химической реакцией

Для анализа цикла Брайтона удобно пользоваться энтальпией

$$h = g_A c_{p,A} T + (1 - g_A) c_{p,C} T$$

вместо внутренней энергии  $u$ . Тогда первый закон термодинамики можно записать в виде [12]:

$$c_p dT + (c_{p,A} - c_{p,C})T dg_A = v dp + dq, \quad (6)$$

$$c_p = (c_{p,A} - c_{p,C})g_A + c_{p,C},$$

где  $c_{p,A}$ ,  $c_{p,C}$  — теплоемкости при постоянном давлении веществ А и С. Показатель адиабаты смеси  $\gamma$  равен

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{(c_{p,A} - c_{p,C})g_A + c_{p,C}}{(c_{v,A} - c_{v,C})g_A + c_{v,C}}.$$

Каждый компонент смеси А и С характеризуется своим показателем адиабаты:

$$\gamma_A = \frac{c_{p,A}}{c_{v,A}}, \quad \gamma_C = \frac{c_{p,C}}{c_{v,C}}.$$

Они полагаются постоянными величинами, но показатель адиабаты смеси  $\gamma$  зависит от ее меняющегося состава:

$$\gamma = \gamma_C \frac{(\frac{\gamma_A}{\gamma_C} \chi - 1)g_A + 1}{(\chi - 1)g_A + 1}, \quad \chi = \frac{c_{v,A}}{c_{v,C}}.$$

Из уравнения состояния идеального газа выразим удельный объем

$$v = \frac{R_g T}{p}, \quad R_g = \frac{R}{\mu},$$

где  $\mu$  — молярная масса смеси веществ А и С.

Используя определение показателя адиабаты смеси, исключим удельный объем  $v$  в уравнении (6), получим

$$c_p dT + (c_{p,A} - c_{p,C})T dg_A = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{c_p T}{p} dp + dq.$$

Цикл Брайтона состоит из двух адиабат и изобар (рис. 2). Работа на путях  $2 \rightarrow 3$  и  $1 \rightarrow 4$  равна

$$w_{2 \rightarrow 3} = R \left( \frac{T_3}{\mu_C} - \frac{T_2}{\mu_A} \right), \quad w_{4 \rightarrow 1} = R \left( \frac{T_1}{\mu_A} - \frac{T_4}{\mu_C} \right).$$

Здесь и далее нижние числовые индексы символов означают их определение в показанных на рис. 2 узловых точках. С использованием уравнения Майера работы  $w_{2 \rightarrow 3}$  и  $w_{1 \rightarrow 4}$  записываются в виде

$$w_{2 \rightarrow 3} = T_3(c_{p,C} - c_{v,C}) - T_2(c_{p,A} - c_{v,A}),$$

$$w_{4 \rightarrow 1} = T_1(c_{p,A} - c_{v,A}) - T_4(c_{p,C} - c_{v,C}).$$

Значения для работ на адиабатических участках  $1 \rightarrow 2$  и  $3 \rightarrow 4$  равны взятому с отрицательным знаком изменению внутренней энергии:

$$w_{2 \rightarrow 3} = -c_{v,A}(T_2 - T_1), \quad w_{3 \rightarrow 4} = c_{v,C}(T_3 - T_4).$$

При суммировании всех работ в цикле многие слагаемые взаимно уничтожаются, в результате находим полную работу  $w_\Sigma$ :

$$w_\Sigma = w_{1 \rightarrow 2} + w_{2 \rightarrow 3} + w_{3 \rightarrow 4} + w_{4 \rightarrow 1}$$

$$= c_{p,C} T_3 - c_{p,A} T_2 + c_{p,A} T_1 - c_{p,C} T_4.$$

Воспользуемся интегралом энергии на участке  $2 \rightarrow 3$ , при постоянном давлении дифференциалы удельной энтальпии  $dh$  и теплоты  $dq$  равны, или в интегральной форме

$$\int_{h_2}^{h_3} dh = \int_{q_2}^{q_3} dq. \quad (7)$$

Теплоемкости при постоянном давлении веществ А и С, как и прежде, равны константам и обозначены  $c_{p,A}$  и  $c_{p,C}$ . Удельная энтальпия смеси  $h$  равна

$$h = c_{p,A}g_A T + c_{p,C}(1 - g_A)T.$$

В правой части равенства (7) стоит теплота  $q_{3 \rightarrow 2}$ , тогда с учетом формы  $h$  из (7) получим

$$c_{p,C}T_3 - c_{p,A}T_2 = q_{2 \rightarrow 3}. \quad (8)$$

КПД равен

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{w_{\Sigma}}{q_{2 \rightarrow 3}} = \frac{c_{p,C}T_3 - c_{p,A}T_2 + c_{p,A}T_1 - c_{p,C}T_4}{c_{p,C}T_3 - c_{p,A}T_2} \\ &= 1 - \frac{c_{p,C}T_4 - c_{p,A}T_1}{q_{2 \rightarrow 3}}. \end{aligned}$$

Чаще всего самая низкая температура  $T_1$ , самая высокая —  $T_3$ . Остальные температуры в узловых точках необходимо выразить через них. Из уравнения адиабаты на участке  $3 \rightarrow 4$  температуру  $T_4$  определим через температуру  $T_3$ :

$$T_4 = T_3 \left( \frac{p_{\min}}{p_{\max}} \right)^{\frac{\gamma_C - 1}{\gamma_C}}.$$

Температура  $T_2$  выражается через температуру  $T_1$  начального состояния в точке 1 из уравнения адиабаты с показателем  $\gamma_A$ :

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_{\max}}{p_{\min}} \right)^{\frac{\gamma_A - 1}{\gamma_A}}. \quad (9)$$

Это равенство совместно с уравнением (8) дает связь между максимальным давлением  $p_{\max}$  и температурой  $T_3$ ,

$$\frac{p_{\max}}{p_{\min}} = \left( \frac{c_{p,C}T_3 - q_{2 \rightarrow 3}}{c_{p,A}T_1} \right)^{\frac{\gamma_A}{\gamma_A - 1}}.$$

Теперь  $T_4$  представляется через температуру  $T_3$  и поступающую в систему теплоту  $q_{2 \rightarrow 3}$ :

$$T_4 = T_3 \left( \frac{c_{p,A}T_1}{c_{p,C}T_3 - q_{2 \rightarrow 3}} \right)^{\alpha}, \quad \alpha = \frac{\gamma_A(\gamma_C - 1)}{\gamma_C(\gamma_A - 1)}.$$

Для компактной записи равенств учитывается связь между температурой  $T_3$  и теплотой  $q_{2 \rightarrow 3}$ :

$$c_{p,C}T_3 - q_{2 \rightarrow 3} = c_{p,A}T_2.$$

Тогда для температуры  $T_4$  находим равенство

$$T_4 = T_3 \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\alpha}.$$

После подстановки этого значения  $T_4$  в формулу для  $\eta$  получим окончательное выражение

$$\eta = 1 - \frac{q_{1 \rightarrow 4}}{q_{2 \rightarrow 3}}, \quad (10)$$

$$q_{1 \rightarrow 4} = c_{p,C}T_3 \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\alpha} - c_{p,A}T_1,$$

$$T_3 = \frac{c_{p,A}}{c_{p,C}} T_2 + \frac{q_{2 \rightarrow 3}}{c_{p,C}}.$$

Максимальной температурой в цикле могут быть как  $T_2$ , так и  $T_3$ , где температура  $T_2$  связана с коэффициентом сжатия компрессора  $p_{\max}/p_{\min}$  (9).

Если рабочий газ является химически инертным, то его физические свойства не меняются в цикле и  $\gamma_A = \gamma_C = \gamma$ , параметр  $\alpha = 1$ , теплоемкости  $c_{p,A} = c_{p,C} = c_p$ , тогда формула (10) сильно упрощается и получается известный результат [2]

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left( \frac{p_{\min}}{p_{\max}} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}.$$

Для химически реагирующего рабочего газа выражение для теплоты  $q_{1 \rightarrow 4}$  удобно использовать в виде

$$q_{1 \rightarrow 4} = (c_{p,A}T_2 + q_{2 \rightarrow 3}) \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\alpha} - c_{p,A}T_1. \quad (11)$$

Для получения больших КПД теплота  $q_{1 \rightarrow 4}$  должна быть малой величиной, ее и коэффициент полезного действия  $\eta$  можно рассматривать как функции двух переменных  $q_{2 \rightarrow 3}$  и  $T_2$ :

$$q_{1 \rightarrow 4}(T_2, q_{2 \rightarrow 3}), \quad \eta(T_2, q_{2 \rightarrow 3}),$$

где  $q_{2 \rightarrow 3}$  характеризует нагреватель, а  $T_2$  — компрессор.

Поскольку приведенные выше результаты получены в наиболее общем виде без конкретизации механизма подачи теплоты  $q_{2 \rightarrow 3}$  и отвода теплоты  $q_{1 \rightarrow 4}$ , то в (10) не учтены возможности появления решений, отвечающих неустойчивым режимам работы машины с циклом Брайтона или не производящие полезной механической работы  $w_{\Sigma}$ . Поэтому уравнения (10) дополняется условиями

$$0 < q_{1 \rightarrow 4} < q_{2 \rightarrow 3}. \quad (12)$$

Неравенства (12) позволяют выделять циклические процессы, производящие работу  $w_{\Sigma}$ , но они не гарантируют, что эти решения будут устойчивыми. Первое условие в (12) можно записать в виде ограничения на температуру  $T_3$ :

$$T_3 \geq \frac{c_{p,A}}{c_{p,C}} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\alpha} T_1$$

или на теплоту  $q_{2 \rightarrow 3}$ :

$$q_{2 \rightarrow 3} \geq c_{p,A} T_1 (z^\alpha - z), \quad z = \frac{T_2}{T_1}. \quad (13)$$

Знаку равенства соответствует максимальный КПД  $\eta = 1$ , при условии положительности правой части неравенства (13). Отсюда следует, что при  $\alpha < 1$  циклический процесс Брайтона существует не при всех температурах сжатия компрессора  $T_2$ , по определению должно быть  $q_{2 \rightarrow 3} > 0$ . В пределе  $q_{2 \rightarrow 3} \rightarrow \infty$  для КПД получается уравнение

$$\eta = 1 - \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^\alpha.$$

Численное исследование свойств цикла Брайтона проводилось в широком интервале изменения физических параметров. В уравнении (10) много физических параметров, и они оказывают существенное влияние на величину КПД. Это означает возможность наблюдения широкого спектра решений, из них наиболее интересными являются такие, которые дают высокие КПД.

Рабочие характеристики цикла сильно различаются в зависимости от параметра  $\alpha$ , поэтому необходимо отдельно рассмотреть возможности  $\alpha > 1$  ( $\gamma_A < \gamma_C$ ) и  $\alpha < 1$  ( $\gamma_A > \gamma_C$ ). Кроме того, наибольший интерес представляют малые значения  $q_{2 \rightarrow 3}$ , сравнимые по величине с химической работой.

### 3.1. Параметр $\alpha > 1$ ( $\gamma_A < \gamma_C$ )

Для существования цикла с ненулевой полезной работой  $w_\Sigma$  необходимо в (13) выполнение условия  $z \geq 1$ . На рис. 3 допустимые значения  $q_{2 \rightarrow 3}$  расположены выше кривых и справа от вертикальной штриховой линии. Для каждой фиксированной теплоты  $q_{2 \rightarrow 3}$  определены как нижняя  $T_{low}$ , так и верхняя  $T_{top}$  границы существования цикла, температура  $T_{low} = T_1$ .

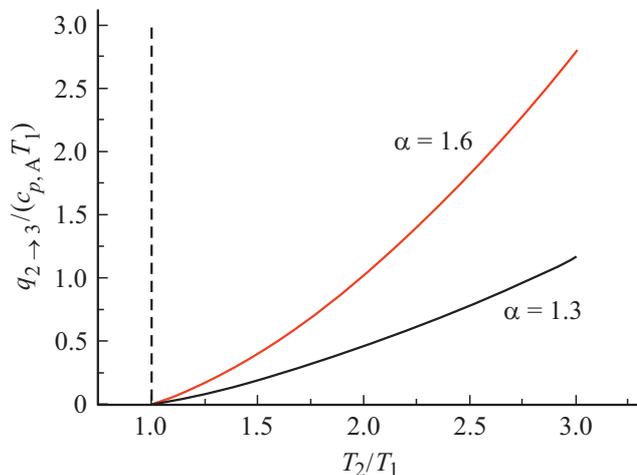


Рис. 3. Границы области существования цикла при  $\alpha > 1$ .

Температура  $T_{mid}$ , при которой устанавливается равновесие между прямой и обратимой реакциями, подчинена неравенству  $T_{low} < T_{mid} < T_{top}$ . Для нахождения температуры  $T_{top}$  в (11) полагается  $q_{1 \rightarrow 4} = 0$ , и из полученного уравнения (13)

$$\frac{q_{2 \rightarrow 3}}{c_{p,A} T_1} = \left( \frac{T_{2,max}}{T_1} \right)^\alpha - \frac{T_{2,max}}{T_1}$$

сначала определяется максимально допустимая температура нагрева газа компрессором  $T_{2,max}$ , после этого используется формула

$$T_{top} = \frac{c_{p,A}}{c_{p,C}} T_{2,max} + \frac{q_{2 \rightarrow 3}}{c_{p,C}}.$$

Это уравнение справедливо, если  $T_3 > T_2$ , такое определение не всегда верно, поскольку может быть  $T_2 > T_3$ .

Рассмотрим реакцию  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ , — при высоких температурах преимущественно образуется смесь  $3H_2 + N_2$  и тепло поглощается; при низких температурах реакция смещается в сторону образования  $NH_3$  в результате реакции  $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$  и тепло выделяется. При сжатии в компрессоре вместе с повышением температуры растет и давление, и это должно способствовать образованию  $NH_3$ , поскольку в этом случае из 4-х молекул смеси образуется 2 молекулы аммиака, т.е. происходит уменьшение объема. Но влияние температуры на ход реакции, согласно закону Аррениуса, сильнее, чем влияние давления, поэтому в результате будет происходить разложение аммиака на водород и азот.

На нижней изобаре (рис. 2) при низкой температуре преимущественно протекает медленная реакция с образованием аммиака. Для ускорения этого процесса предполагается наличие хорошего катализатора, например, платины с родием [14]. Если химическая работа отрицательна и достаточно велика по модулю, чтобы скомпенсировать выделение тепла при реакции, то отвод тепла во внешнюю среду не понадобится. Для отрицательности химической работы теплоемкость смеси  $3H_2/N_2$   $c_{p,mix}$  должна быть больше теплоемкости аммиака  $c_{p,NH_3}$ . Ниже проводится расчет этих параметров.

В смеси  $3H_2/N_2$  объемные концентрации равны  $r_{H_2} = 0.75$ ,  $r_{N_2} = 0.25$ . Найдем молярную массу смеси, используя данные  $\mu_{N_2} = 28$  g/mol и  $\mu_{H_2} = 2$  g/mol, получим  $\mu_{mix} = 0.75 \cdot 2 + 0.25 \cdot 28 = 8.5$  g/mol, молярная масса аммиака  $\mu_{NH_3} = 17$  g/mol.

Найдем относительные массовые концентрации, используя формулы [2]

$$g_{N_2} = r_{N_2} \frac{\mu_{N_2}}{\mu_{mix}}, \quad g_{H_2} = r_{H_2} \frac{\mu_{H_2}}{\mu_{mix}}.$$

Несложный расчет дает результаты  $g_{N_2} = 0.824$ ,  $g_{H_2} = 0.176$ . Реакция синтеза аммиака протекает при давлениях в несколько десятков МПа, поэтому теплоемкости возьмем при давлении 30 МПа и температуре 400 К [18]:

$$c_{p,H_2} = 15000 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, \quad c_{p,NH_3} = 5360 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, \\ c_{p,N_2} = 1211 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Теплоемкость смеси  $3H_2/N_2$  при постоянном давлении рассчитывается по формуле

$$c_{p,mix} = c_{p,H_2}g_{H_2} + c_{p,N_2}g_{N_2}$$

и получается  $c_{p,mix} = 7057 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Таким образом,  $c_{p,mix} > c_{p,NH_3}$ , и экзотермическая реакция синтеза аммиака сопровождается поглощением тепла за счет химической работы.

Приведенным выше обозначениям веществу А соответствуют  $NH_3$ , веществу С — смесь  $3H_2/N_2$ . Молярные массы  $\mu_A = \mu_{NH_3} = 17 \text{ g/mol}$ ,  $\mu_C = \mu_{mix} = 8.5 \text{ g/mol}$ ; теплоемкости в старых обозначениях  $c_{p,A} = c_{p,NH_3} = 2287 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $c_{p,C} = c_{p,mix} = 3430 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Теплоемкостям и молярным массам соответствуют показатели адиабат:  $\gamma_A = 1.1$ ,  $\gamma_C = 1.161$ , показатель  $\alpha = 1.525$ . Начальная температура  $T_1 = 400 \text{ K}$ . На рис. 4 и 5 приведены результаты расчета  $\eta$  и КПД  $\eta_C$  Карно

$$\eta_C = 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}$$

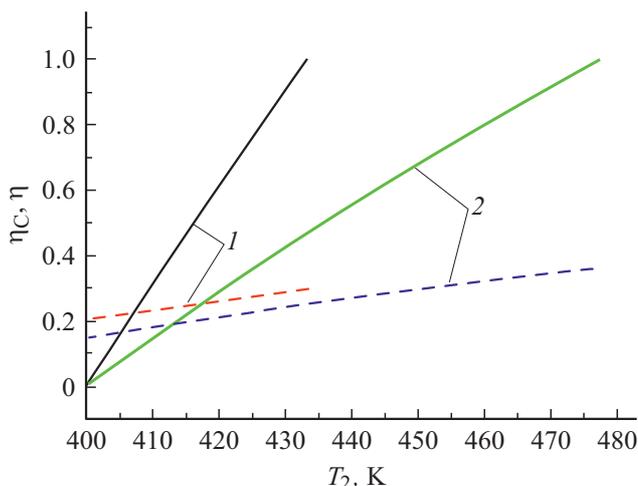
Все расчеты выполнялись с применением программного кода, отбор минимальной  $T_{min}$  и максимальной  $T_{max}$  температуры выполнялся по алгоритму

$$T_{max} = T_1, \quad T_{min} = T_1,$$

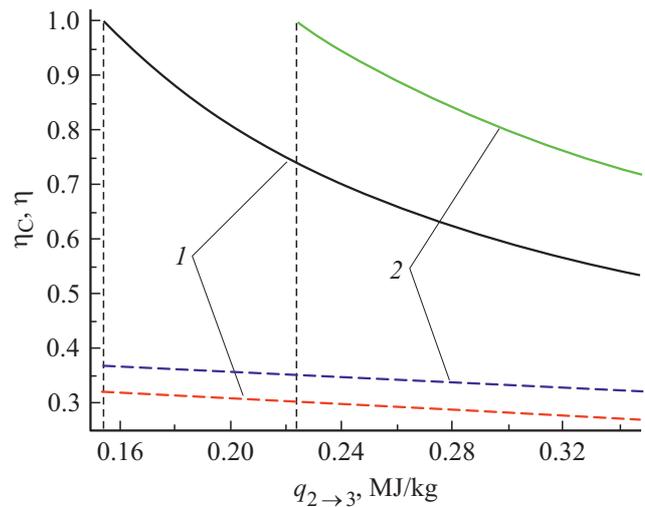
$$\text{если } T_i > T_{max}, \text{ то } T_{max} = T_i,$$

$$\text{если } T_i < T_{min}, \text{ то } T_{min} = T_i; \quad i = 1, \dots, 4.$$

Кривые зависимости  $\eta(T_2)$  выходят из нуля, а  $\eta_C(T_2) \neq 0$  при  $T_2 = T_1 = 400 \text{ K}$  (рис. 4). Минимальная температура  $T_{min} = T_4$ , и она равна  $305 \text{ K}$  при  $q_{2 \rightarrow 3} = 0.1$  и  $q_{2 \rightarrow 3} = 0.25 \text{ MJ/kg}$ .



**Рис. 4.** Зависимости коэффициентов  $\eta$  (сплошные линии) и  $\eta_C$  (штриховые линии) от температуры сжатия  $T_2 > T_1$  при следующих значениях  $q_{2 \rightarrow 3}$ : линий 1 — 0.1; линий 2 — 0.25 MJ/kg.



**Рис. 5.** Зависимости коэффициентов  $\eta$  (сплошные линии) и  $\eta_C$  (штриховые линии) от теплоты нагревателя  $q_{2 \rightarrow 3}$  при значениях температуры на стадии сжатия  $T_2$ : линий 1 — 450, линий 2 — 470 К.

Сравнение  $\eta$  и  $\eta_C$  (рис. 4) позволяет легко увидеть отличительные особенности цикла Брайтона с рабочим веществом, обладающим свойством химической обратимости. В зависимости от величины  $q_{2 \rightarrow 3}$  неравенство  $\eta > \eta_C$  выполняется при превышении температуры  $T_2$  следующих пороговых значений:  $T_2 = 407 \text{ K}$  при  $q_{2 \rightarrow 3} = 0.1 \text{ MJ/kg}$ ;  $T_2 = 413 \text{ K}$  при  $q_{2 \rightarrow 3} = 0.25 \text{ MJ/kg}$ . Соответственно при температурах  $T_2 > 432$  и  $T_2 > 477 \text{ K}$  КПД  $\eta > 1$ , но это лишено физического смысла, поскольку в области таких температур сжатого компрессором газа теплота  $q_{1 \rightarrow 4} < 0$ , но по определению должно быть  $q_{1 \rightarrow 4} > 0$ . Если подаваемое нагревателем тепло  $q_{2 \rightarrow 3}$  фиксировано, то на максимальную температуру  $T_{max}$  существует ограничение сверху  $T_{max} < T_{top}$ . Для кривых на рис. 4  $T_{top} = 432$  (кривая 1) и  $T_{top} = 477 \text{ K}$  (кривая 2).

Если температура сжатия  $T_2$  фиксирована, то из (13) следует существование минимальной подводимой теплоты  $q_{2 \rightarrow 3}$  (рис. 5) Вертикальными штриховыми линиями на рис. 5 выделены такие  $q_{2 \rightarrow 3}$ , когда не происходит отвода тепла из термодинамической системы и  $q_{1 \rightarrow 4} = 0$ , а КПД имеет максимальное значение  $\eta = 1$ . Это означает существование нижней температурной границы  $T_{low}$ , для кривых на рис. 5: 1 —  $T_{low} = 365$ ; 2 —  $T_{low} = 375 \text{ K}$ . Верхней температурной границы  $T_{top}$  не существует. Найденные таким образом  $T_{low}$  являются верхними границами при фиксированном  $q_{2 \rightarrow 3}$ .

### 3.2. Параметр $\alpha < 1$ ( $\gamma_A > \gamma_C$ )

Цикл с  $w_\Sigma > 0$  условно существует при выполнении неравенств  $0 < z \leq 1$  и для любых  $q_{2 \rightarrow 3} > 0$  при  $z > 1$ . Если  $z < 1$ , то в компрессоре (т.е. теперь в декомпрессоре) происходит расширение газа, вместо сжатия. Такой

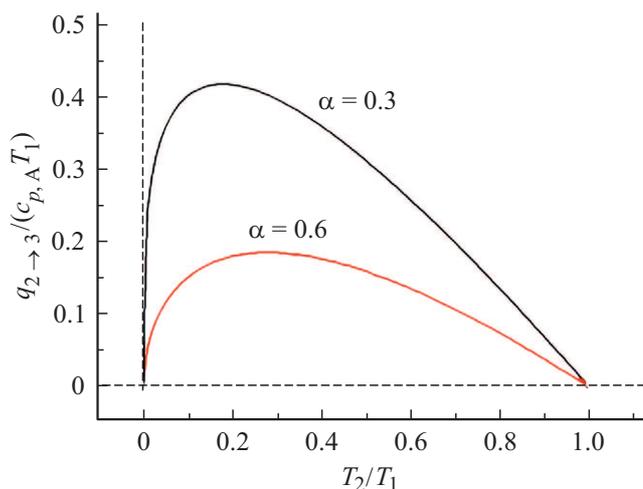


Рис. 6. Границы области существования цикла при  $\alpha < 1$ .

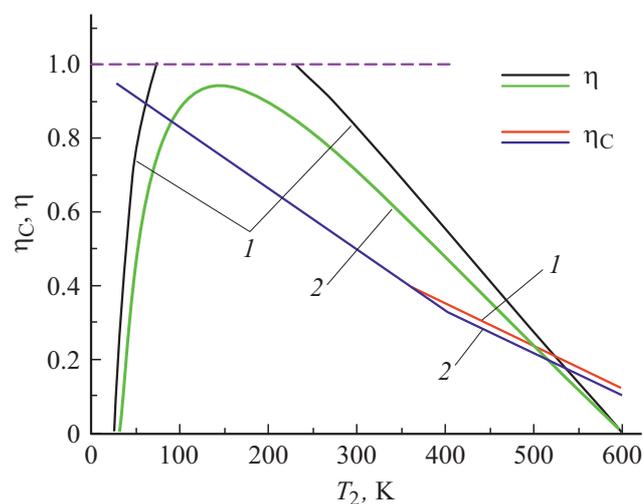


Рис. 7. Зависимость  $\eta$  и  $\eta_c$  от температуры  $T_2$  при двух значениях  $q_{2 \to 3}$ : линий 1 — 0.083 и линий 2 — 0.092 MJ/kg. Для различных  $q_{2 \to 3}$  коэффициент  $\eta_c$  мало изменился.

случай представляет интерес, поскольку математически закон сохранения энергии это допускает, хотя выглядит нереальным: показанный процесс на рис. 2 получается перевернутым сверху вниз. На рис. 6 допустимые значения  $q_{2 \to 3}$  расположены выше кривых и справа от вертикальной штриховой линии, а также выше сплошной горизонтальной линии, если  $T_2 > T_1$ ; в области  $T_2 > T_1$  ограничений на теплоту  $q_{2 \to 3}$  нет.

Экстремальное значение теплоты  $q_{\text{extr}}$  и точки экстремума  $z_{\text{extr}}$  на кривых равны

$$q_{\text{extr}} = c_{p,A} T_1 \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) \alpha^{\frac{1}{1-\alpha}}, \quad z_{\text{extr}} = \alpha^{\frac{1}{1-\alpha}}.$$

Если теплота  $q_{2 \to 3} < q_{\text{extr}}$  и  $q_{2 \to 3}$  фиксирована, то существуют два случая работы цикла и для каждого из них существуют свои температурные пределы  $T_{\text{low}}$

и  $T_{\text{top}}$ . Первый случай реализуется слева от восходящих участков кривых на рис. 6. Но это находится в области очень низких температур. Второй случай возможен справа от нисходящих участков, и для него на рис. 7 показаны поведения  $\eta$  и  $\eta_c$  при двух значениях  $q_{2 \to 3}$ : 0.083 и 0.092 MJ/kg. Остальные параметры следующие:  $T_1 = 600$  К;  $\mu_A = 55$ ,  $\mu_C = 84$  g/mol;  $\gamma_A = 1.4$ ,  $\gamma_C = 1.15$ ,  $\alpha = 0.457$ ;  $c_{v,A} = 378$ ,  $c_{v,C} = 660$ ,  $c_{p,A} = 529$ ,  $c_{p,C} = 759$  J/kg·K;  $q_{\text{extr}} = 0.089$  MJ/kg,  $z_{\text{extr}} = 0.236$ .

Поскольку  $q_{2 \to 3} = 0.083$  MJ/kg  $< q_{\text{extr}}$ , то на рис. 7 допустимые значения  $\eta$  разбиваются на две части (черные кривые), если теплота  $q_{2 \to 3} = 0.083$  MJ/kg  $> q_{\text{extr}}$ , то наблюдается единая кривая (зеленая кривая в online версии), имеющая точку максимума при температуре  $T_2 = 150$  К. Химические реакции при очень низких температурах чрезвычайно маловероятны, тем не менее для полноты анализа приводятся результаты исследования для таких экзотических случаев. Кроме того, рабочее вещество должно всегда оставаться в виде газа, что тоже затрудняет возможность практической реализации рассматриваемых ниже процессов.

При  $q_{2 \to 3} = 0.083$  MJ/kg в узком интервале изменения температуры  $T_2$  от 23 до 76 К, КПД  $\eta$  увеличивается от 0 до 1, вместе с тем температура  $T_4$  меняется в пределах от 700 до 420 К, а  $T_3$  растет линейно от 118 до 162 К. Область температур  $T_2$  от 76 до 233 К является запрещенной, поскольку здесь отводимая теплота  $q_{1 \to 4} < 0$ . После этого в интервале изменения  $T_2$  от 233 до 600 К КПД  $\eta$  снижается от 1 до 0, температура  $T_2$  продолжает линейно расти с 268 до 527 К; температура  $T_4$  — нелинейным образом от 418 до 527 К.

## Заключение

Анализ цикла Брайтона показал сильное влияние химической работы на величину КПД. Также выявлены три главных влияющих на протекание реакции физических параметра, это отношение максимальной и минимальной температур, молярная масса и показатель адиабаты. Для получения высоких КПД в тепловых машинах с циклом Брайтона необходимо выполнение следующих условий:

- рабочее вещество должно быть способно химически реагировать обратимым образом в определенных интервалах температуры;
- должно происходить изменение физических свойств рабочего вещества, а показатель адиабаты газа в компрессоре ( $\gamma_A$ ) — меньше его показателя адиабаты в турбине ( $\gamma_C$ );
- величина химической работы должна быть сравнима по абсолютной величине с подводимой теплотой и отрицательной на участке  $4 \rightarrow 1$ , чтобы цикл мог замкнуться за счет химической работы.

Анализ цикла с реакцией образования аммиака указывает на возможную техническую сложность осуществления процесса  $4 \rightarrow 1$  из-за низкой температуры  $T_4$  в конце адиабатического участка в турбине. Но эту температуру

можно повысить до приемлемого уровня, увеличив теплоту  $q_{2 \rightarrow 3}$ , кроме того, на этом участке можно применить катализаторы, например, платину [14]. Увеличение  $q_{2 \rightarrow 3}$  снижает КПД и для его повышения необходимо повышать температуру сжатого газа в компрессоре  $T_2$ . Если повышение  $q_{2 \rightarrow 3}$  не требуется, то необходимо будет на участке  $4 \rightarrow 1$  обеспечить начальный подогрев смеси водород/азот для иницирования химической реакции и последующий отвод такого же количества тепла после начала экзотермической химической реакции.

Величина химической работы для известных в настоящее время обратимых реакций незначительна и, по крайней мере, на порядок меньше теплового эффекта типичных топлив, сгорающих при необратимой химической реакции. Поэтому приведенный выше цикл может эффективно применяться для получения механической работы от источников тепловой энергии с низким потенциалом.

Обратимость химической реакции означает наличие внутреннего механизма восстановления исходного состояния в термодинамической системе. Это явление способствует замыканию цикла Брайтона при превращении теплоты  $Q_{in}$  в работу  $W$  с минимальной потерей тепла в виде анергии  $Q_{out}$ . Так можно объяснить полученные выше высокие значения КПД с участием химической работы  $W_{ch}$ . Механизм восстановления совместно с другими факторами может приводить к колебаниям состава среды, и такая возможность существует и в гомогенных газовых смесях [16,17]. Периодические и неперидические химические реакции особенно широко распространены в живых организмах, и их можно рассматривать как тепловые машины.

Если бы в природе существовала тепловая машина Брайтона с обратимой химической реакцией (и показателем степени  $\alpha > 1$ ), она имела бы верхнюю  $T_{top}$  и нижнюю границу  $T_{low}$  температуры существования, и обладала бы большим КПД при относительно малой разнице температур  $T_{low}$  и  $T_{top}$ . Этим свойством рассмотренная выше гипотетическая машина Брайтона подобна живым организмам, способным жить в ограниченном интервале температур и производить большую работу.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] И.П. Базаров. *Термодинамика* (Лань, СПб., 2010)
- [2] А.П. Баскаков, Б.И. Берг, О.К. Витт, Ю.В. Кузнецов, Н.Ф. Филипповский. *Теплотехника* (Энергоатомиздат, М., 1991)
- [3] R. Andriani, F. Gamma, U. Ghezzi. *Trans. Jpn. Soc. Aeron. Space Sci.*, **54** (183), 44 (2011). DOI: <https://doi.org/10.2322/tjsass.54.44>
- [4] Yi Cui, Kangyao Deng. *J. Therm. Sci. Tech.*, **9** (1), JTST0001 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1299/jtst.2014jtst0001>
- [5] К.О. Сабденов, М. Ерзада, А.Т. Сулейменов. *Инженерно-физический журн.*, **92** (3), 596 (2019). [К.О. Sabdenov, M. Erzada, A.T. Sulcimenov. *J. Engin. Phys. Thermoph.*, **92** (3), 574 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1007/s10891-019-01965-z>]
- [6] T. Kanda, M. Sato, T. Kimura, H. Asakawa. *Trans. Japan Soc. Aeron. Space Sci.*, **61** (3), 106 (2018). DOI: <https://doi.org/10.2322/tjsass.61.106>
- [7] E. Takahashi, H. Kojim, H. Furutani. *Synth. Engl. Edit.*, **8** (4), 187 (2015). DOI [https://doi.org/10.5571/syntheng.8.4\\_187](https://doi.org/10.5571/syntheng.8.4_187)
- [8] J. Nizar, M. Mukai, R. Kagawa, H. Nakakura, O. Moriu, E. Murase. *Intern. J. Autom. Engin.*, **3** (3), 81 (2012). DOI [https://doi.org/10.20485/jsaejac.3.3\\_81](https://doi.org/10.20485/jsaejac.3.3_81)
- [9] T. Fukui, T. Shiraishi, T. Murakami, N. Nakajima. *JSME Intern. J. Ser. B Fluids Therm. Engin.*, **42** (4), 776 (1999). DOI: <https://doi.org/10.1299/jsmeb.42.776>
- [10] Sh. Kojima. *J. Therm. Sci. Technol.*, **14** (2), JTST0024 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1299/jtst.2019jtst0024>
- [11] H. Fujiki, Ch. Nakagawa, Y. Takeda, H. Cho. *Trans. Mater. Research Soc. Jpn.*, **41** (3), 285 (2016). DOI: <https://doi.org/10.14723/tmrjs.41.285>
- [12] К.О. Сабденов. *Физика горения и взрыва*, **57** (1), 51 (2021). DOI: 10.15372/FGV20200303 [К.О. Sabdenov. *Comb. Expl. Shock Waves*, **57** (1), 46 (2021).]
- [13] Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе. *Математическая теория горения и взрыва* (Наука, М., 1980)
- [14] В.П. Семенов, Г.Ф. Киселев, А.А. Орлов. *Производство аммиака*, под ред. В.П. Семенова (Химия, М., 1985)
- [15] А.М. Жаботинский. *Концентрационные автоколебания* (Наука, М., 1974)
- [16] *Колебания и бегущие волны в химических системах*, пер. с англ. под ред. Р. Филда, М. Бургера (Мир, М., 1988). [*Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*, ed. by R.J. Field, M. Burger (John Wiley and Sons, NY., 1985)]
- [17] Н.И. Кольцов, В.Х. Федотов. *Хим. физика*, **37** (6), 91 (2018). [N.I. Kol'tsov, V.Kh. Fedotov. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **12**, 590 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1990793118030259>]
- [18] Н.Б. Варгафтик. *Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов* (Наука, М., 1972), изд. 2-е.