

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов

А.Г.Х. Алфаяд, Д.З. Валиев, Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов

**МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТАНОВКИ
ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА С
ВЫДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА**

Учебно-методическое пособие



Казань
2023

УДК 547.211

ББК 65.01

*Печатается по решению учебно-методической комиссии
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Института геологии и нефтегазовых технологий
Протокол №1 от 11 октября 2023 г.
Заседания кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов
Протокол № 6 от 26 июня 2023 года*

Рецензенты:

кандидат технических наук, ведущий специалист ПАО «Транснефть»
Борисов С.В.

кандидат химических наук, доцент КФУ Ибрагимова Д.А.

Алфаяд А.Г.Х.

Моделирование установки парового риформинга метана с выделением водорода: учебно-методическое пособие / А.Г.Х. Алфаяд, Д.З. Валиев, Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов – Казань: Казанский федеральный университет, 2023. – 59 с.

В данной работе рассмотрено возможность модернизации установки парового риформинга метана с выделением водорода. Проведен анализ процесса получения синтез-газа методом паровой конверсии метана, смоделированный установкой, с помощью программы Aspen Hysys. Также в работе представлен расчет материального баланса установки производства синтез-газа.

Учебное пособие предназначено для студентов, которые обучаются в бакалавриате, магистратуре, аспирантуре по направлениям подготовки «Нефтегазовое дело» и может быть использовано в системах непрерывного профессионального образования по компьютерным технологиям.

© Алфаяд А.Г.Х., 2023

© Казанский федеральный университет, 2023

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	10
1.1 Технико-экономическое обоснование.....	10
1.2 Характеристика продуктов исходного сырья.....	11
Конверсия природного газа имеет возможность быть была совершенна 2-мя методами:	11
1.2.1 Термическое разложение метана:	11
1.2.2 Каталитическое окисление:	11
1.3 Физико-химические основы процесса	19
1.3.1 Очистка природного газа от сернистых соединений	19
1.3.2 Паровая конверсия природного газа	20
1.3 Кинетика гидрирования синтез – газа.....	23
1.4 Выбор и обоснование технологической схемы производства	25
1.5 Стадии гидрирования синтез-газа	26
ВЫВОД ПО ГЛАВЕ 1	27
ЛИТЕРАТУРЕ ПО ГЛАВЕ 1.....	28
2 Технологическая схема процесса	30
2.1 Ректификация метанола - сырья.....	30
2.2 Получение синтез-газа.....	31
2.3 Контроль производства (ГОСТ)	35
2.4 Расчетный часть	36
2.4.1 Материальный баланс процесса.....	36
ЛИТЕРАТУРЕ ПО ГЛАВЕ 1.....	38
3 МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА МЕТОДОМ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В ПРОФИЛЬНОМ ПРОГРАММНОМ ОБЕСПЕЧЕНИИ ASPEN HYSYS	39
3.1 Обзор технологий получения синтез-газа	39
3.2 Материалы и методы исследования.....	42
3.3 Результаты и их обсуждение.....	44
ВЫВОД ПО ГЛАВЕ 3	46
ЛИТЕРАТУРА ПО ГЛАВЕ 3	47
4 МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПАРОВОЙ РЕФОРМАЦИИ МЕТАНА (ПМР) ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА В МАТЛАВ	49
4.1 Общая методология.....	49
4.1.1 Оборудование и материалы	49
4.2 Результаты и обсуждения	53
ВЫВОД ПО ГЛАВЕ 4.....	56

ЛИТЕРАТУРЕ ПО ГЛАВЕ 4.....	57
Заключение.....	59

ПРЕДИСЛОВИЕ

Коммерческий спрос на водород вырос во всем мире для традиционных применений дайверов, таких как химическое сырье для промышленных объектов, включая нефтепереработку, производство аммиака, производство метанола и производство стали. Водород является универсальным энергоносителем для новых применений в транспорте, строительстве и производстве электроэнергии. Водород высокой чистоты может использоваться в топливных элементах, что имеет значительные преимущества перед другими технологиями. Эти преимущества включают высокую эксплуатационную надежность, высокую эффективность преобразования энергии, масштабируемость для стационарных электромобилей и электромобилей с увеличенным запасом хода, а также конкурентоспособные эксплуатационные затраты [1].

Водород в основном получают из ископаемого топлива путем риформинга углеводородов. Однако водород можно производить с помощью возобновляемых источников энергии, например, путем электролиза воды. Метан считается наиболее используемым сырьем из-за его богатства водородом и доступности, объем производства которого во всем мире составляет 1 189 000 Нм³ в год. Кроме того, метан можно производить с помощью долговременных процессов. Примерно половина водорода получается путем паровой конверсии метана (ПКМ) с эффективностью до 67% и простой конструкцией. При этом сухой риформинг (DR) и частичное окисление метана (ПОХ) являются менее используемыми методами. Кроме того, водород можно получить из химического гидрида, такого как NaBH₄ в котором он может храниться с большой емкостью. Ожидается, что ПКМ останется доминирующим процессом в течение следующих десятилетий; следовательно, необходимо добиться большего развития для достижения более экономичных и экологически чистых процессов и удовлетворения растущего спроса. Реакция СМР является эндотермической; следовательно, это зависит от теплоснабжения. Процесс автотермического риформинга (АТР) обычно включает окислительную реакцию, за которой следует реакция риформинга с получением синтез-газа. АТР — это децентрализованный процесс, в котором необходимое тепло потребляется по мере его образования в одной и той же зоне реакции, что снижает расход топлива. Для риформеров АТР характерны высокая рабочая температура, достигающая 950°C, и резкие изменения температуры. Однако, выход водорода ниже по сравнению с процессом SMR. Реактор АТР может быть реализован за счет интеграции ПОХ, а также могут быть достигнуты другие комбинации для производства водорода. Кроме

того, единица CO_2 улавливание может быть использовано для достижения чистого процесса SMR, также было предложено использовать реакцию SMR для рекуперации энергии из-за низкой стоимости процессов.

Исследования были сосредоточены на повышении производительности реакторов. В работе [1] экспериментально изучено влияние способа приготовления катализатора на процесс НПВО. Результаты показали более высокий выход водорода при использовании последовательной пропитки по сравнению с методом совместной пропитки при значениях температур от 750 до 900 °C. Кроме того, добавление благородных металлов в Ni-катализатор может повысить эффективность реакции следующим образом: $\text{Pt} < \text{Sn} < \text{Mo} < \text{Re} < \text{Pd}$. В работе [2] исследовали влияние загрузки катализатора на риформинг ATR на Ni/CeO₂ катализатор. Результаты показали высокую стабильность при 20% каталитической загрузки, тогда как более высокая каталитическая загрузка увеличивала отложение углерода на участках катализатора. В технико-экономическом исследовании [3] проанализировали получение водорода в установке ATR-рифформинга метана с использованием мембраны для отделения водорода с улавливанием CO_2 . Они обнаружили, что эффективность производства водорода достигает 80% при полном улавливании CO_2 . Кроме того, они обнаружили, что себестоимость продукции была 1,55 €/kgH₂, которую можно уменьшить за счет увеличения срока службы мембраны. При анализе оптимизации каталитической массы реактора ATR при различной высоте слоя катализатора результаты продемонстрировали оптимальный выход водорода, достигаемый при высоте катализатора 2×10^{-4} м и 2×10^{-5} м для слоя катализатора Ni, используемого для реакции SMR, и слоя катализатора Pt, используемого для реакции MC, соответственно. В работе [5] численно проанализировали ATR и сравнили различные методы теплоснабжения. В случае некаталитического горения результаты показали появление горячей точки с максимальной температурой 1025 К. Тем не менее, горячей точки удалось избежать при применении каталитического сжигания с самой высокой температурой 1418 °C и более коротким сроком пребывания. время. Однако было замечено резкое изменение температуры, в работе [1] численно проанализировали влияние метода расположения каталитического слоя и введения медной пены на реакцию НПВО на катализаторах с покрытием из Ni и Pt. Результаты показали небольшое улучшение выхода водорода и значительное снижение температуры на 45%. что может расширить выбор потенциальных материалов для процесса; однако катализатор горения используется на 50% длины реактора, что не соответствует стороне реакции риформинга и компактности процесса. Результаты также показали, что каталитическая зона может быть уменьшена на 10%, если реактор оснащен

медной пеной. Вставка металлической пены также показала улучшение выхода водорода, как сообщалось в других исследованиях [2, 4].

Различные исследования предложили использовать концепцию структуры слоев катализатора для повышения эффективности производства водорода [5, 6]. Эта концепция была введена в работе [1], которые обнаружили, что установка внутреннего риформинга может работать с менее резким изменением температуры при неравномерном распределении катализатора.

В работе [7] исследовали влияние структуры стенок, покрытых катализатором. Значительное улучшение производства водорода до 46% было достигнуто при использовании конфигурации слоев катализатора по сравнению с непрерывной установкой; однако подвод тепла к стенке осуществлялся только в инертной области, что приводит к низкому выходу водорода. В другом численном исследовании [1] проанализировано влияние структуры слоев катализатора на получение водорода через реактор риформинга, в котором реакция СМР сочетается с реакцией сгорания метана (МС) в двухканальном реакторе. Их результаты показали, что фрагментация слоя катализатора увеличивает конверсию метана и предотвращает появление горячих и холодных пятен при снижении максимальной температуры на 33 °С. Промежутки между катализаторами создают неиспользуемую область внутри реактора, что влияет на компактность. Другой технико-экономический анализ комбинированного SMR и DR был проведен численно с использованием катализатора макроструктуры, расположенного между инертной областью. Они показали неустойчивое распределение температуры. Более того, каталитический вес может быть уменьшен, обеспечивая низкую стоимость процесса по сравнению с традиционным способом, сохраняя при этом высокий выход водорода по сравнению с непрерывно устанавливаемым неподвижным слоем катализатора. Структура катализатора также влияет на другие реакции, такие как риформинг метанола с водяным паром, который может повысить выход водорода на 25% при меньшем весе катализатора. Несмотря на преимущества пространственно-каталитических структур, расстояние между ними увеличивает размер реакционноспособной области, что влияет на интенсификацию процесса за счет наличия инертных зон. Процесс ATR в литературе обычно состоит из двух областей, первая посвящена сжиганию топлива, а вторая - риформингу, тогда как технология каталитических структур изучалась только для процесса SMR с внешним нагревом, оставляя неиспользуемое пространство в реакторе, что влияло на компактность.

В исследовании [1] они предложили использовать катализатор сгорания метана для компенсации нереакционноспособной области, которая вызывает некомпактность, когда в реакторе SMR используется концепция структуры катализатора с промывочным покрытием. Результаты показали хорошее

термическое поведение, например, ограничение резких изменений температуры в реакторе АTR, что расширяет выбор производственных материалов и продлевает срок службы реактора. Кроме того, меньшее потребление кислорода на 5% и более быстрая реакция, что может уменьшить длину реактора. В другом исследовании [1] приняли новую компоновку катализатора, чтобы избежать образования горячих точек в реакторе НПВО. Катализаторы с покрытием на основе Ni и Pt были установлены параллельно для проведения реакций SMR и MC соответственно. Полученные результаты показали улучшение термического поведения и небольшое увеличение выхода водорода. Кроме того, была использована вставка из металлического пенопласта, чтобы обеспечить более высокую теплопроводность, которая считается очень низкой в фазе газовой смеси. Кроме того, предложенная им конструкция катализатора была исследована с целью найти оптимальную загрузку катализатора для высокого выхода водорода [4-5]. Влияние металлической пены также было проанализировано для реакции SMR с внешним нагревом, что привело к небольшому улучшению производительности. В недавнем исследовании реакции SMR с внешним нагревом [1,2] они изучили сегментацию катализатора вдоль радиального направления реактора с использованием мультиконцентрических колец катализатора. Результат показал значительное улучшение конверсии метана до 23% и снижение загрузки катализатора на 26,16%. вставка из металлического пенопласта использовалась для обеспечения более высокой теплопроводности, которая считается очень низкой в фазе газовой смеси. Кроме того, предложенная им конструкция катализатора была исследована с целью найти оптимальную загрузку катализатора для высокого выхода водорода. Влияние металлической пены также было проанализировано для реакции SMR с внешним нагревом, что привело к небольшому улучшению производительности. В недавнем исследовании реакции SMR с внешним нагревом [8] они изучили сегментацию катализатора вдоль радиального направления реактора с использованием мультиконцентрических колец катализатора. Результат показал значительное улучшение конверсии метана до 23% и снижение загрузки катализатора на 26,16%. вставка из металлического пенопласта использовалась для обеспечения более высокой теплопроводности, которая считается очень низкой в фазе газовой смеси. Кроме того, предложенная им конструкция катализатора была исследована с целью найти оптимальную загрузку катализатора для высокого выхода водорода. Влияние металлической пены также было проанализировано для реакции SMR с внешним нагревом, что привело к небольшому улучшению производительности.

Катализатор с промывочным покрытием, и широко распространен как в каталитических пластинах АTR, так и в небольших реакторах SMR, влияет на компактность АTR. Фактически, почти 50% длины реакционной зоны используется для сжигания катализатора в реакторе, целью которого является проведение реакции риформинга; следовательно, использование слоя катализатора может значительно уменьшить долю катализатора горения, что приведет к большей компактности процесса. Использование традиционного слоя катализатора АTR приводит к быстрому повышению температуры на входе в реактор, что делает часть катализатора горения бесполезной, поскольку кислород полностью обеднен. Следовательно, внедрение моделей катализатора может замедлить истощение кислорода и обеспечить лучшее термическое поведение, помимо более удобного использования катализатора горения. Более того, неравномерная подача кислорода может улучшить производительность и температурный профиль реактора АTR; однако при этом приходится жертвовать сложностью изготовления реактора [1].

В настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах часто сталкиваются с нехваткой водорода для технологических нужд – операции гидроочистки углеводородных смесей, которая существенно влияет на качество топлива. Современные промышленные методы получения водорода основаны на процессе парового риформинга или парциального окисления [9]. В качестве сырья в них чаще всего используют природный газ, сырую нефть или уголь. Эти способы материально затратные, к тому же их реализация приводит к выбросам значительного количества моно- и диоксида углерода в атмосферу. Существующие альтернативные методы не нашли широкого распространения, поэтому поиск технических и технологических решений для стабильного обеспечения водородом нефтеперерабатывающих предприятий представляется актуальной задачей [10].

Водород различной степени чистоты (содержание водорода в ВСГ варьируется от 60 % до 90 % и выше) широко используется в различных технологических процессах химической и нефтехимической промышленности (синтез аммиака и метанола, гидроочистка, гидрокрекинг и т. д.), и потребность в нем неуклонно растет, что вызвано утяжелением нефти и спросом на более чистые и легкие нефтяные топлива [11]. Это приводит к необходимости использования более современных катализаторов и ужесточению требований к чистоте используемого водорода: чем выше концентрация водорода в ВСГ, тем ниже может быть кратность циркуляции, которая влияет на время контакта сырья с катализатором и на скорость дезактивации катализатора [12].

Одним из источников водорода являются различные водородсодержащие газовые смеси (конвертированный газ), получаемые различными способами, но наиболее используемый вариант – переработка дешевого углеводородного

сырья: природных и попутных газов, газов нефтепереработки и нефтяных остатков методом паровой конверсии (паровой риформинг) [13].

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Техничко-экономическое обоснование

Самым экономичным и безопасным сырьем является природный газ.

Его используют для получения синтез - газа. Одним из таких продуктов синтез - газа является метанол, широко применяемый в производстве формальдегида, синтетического каучука, уксусной кислоты, метилацетата и других веществ. Метанол в чистом виде применяется в качестве растворителя и как высокооктановая добавка к моторному топливу. Как показывают зарубежные исследования, двигатель, работающий на метаноле, служит во много раз дольше, чем при использовании обычного автобензина, мощность его повышается на 20% (при неизменном рабочем объеме двигателя). Выхлоп двигателя, работающего на этом топливе, экологически чист и при проверке его на токсичность вредные вещества практически отсутствуют. Однако в мире имеются лишь десяток действующих промышленных установок по переработке природного газа в моторные топлива, основанные на предварительном превращении его в синтез-газ. Процесс этот многостадийный, энергоемкий, требующий высоких давлений и температур, дорогостоящих катализаторов и т.д [14].

Окисление природного газа в синтез – газ, а именно прямое, осуществляется двумя способами: Термическое окисление и каталитическое

В настоящее время степень конверсии природного газа в метанол составляет до 32%.

Но несмотря на то, что термическое окисление природного газа широко изучено, еще не найдены такие условия, при которых выход метанола и селективность превращения метанола достигли бы приемлемой величины, что является основной причиной, тормозящей внедрение данного способа в промышленность. Тем не менее, методом химической переработки природного газа является его паровая конверсия, в дальнейшем с получением синтез – газа ($\text{CO} + 3\text{H}_2$), с использованием никелевого катализатора. Затем, из синтез - газа, водород используют для получения аммиака, а смесь $\text{CO} + 2\text{H}_2$ – для синтеза метанола.

В связи с этим в последние годы усилия исследователей направлены на интенсификацию существующих и разработку новых эффективных методов рентабельного получения метанола. Создание таких производств позволит решить актуальные проблемы современной химической индустрии, связанные с конверсией природного газа в более легко транспортируемые «виды топлива», обеспечением промышленности важнейшим полупродуктом, расширением производства высокооктановых моторных топлив.

Так, как синтез газ используют для процессов оксосинтеза спиртов (метилового, бутилового и более высокомолекулярных), то он должен содержать различные композиции соотношений компонентов водорода и окиси углерода, тогда как в синтез - газе для производства аммиака и в техническом водороде окись углерода, являющаяся ядом для катализаторов, практически должна отсутствовать. Следует также отметить, что для получения водорода и синтез - газа, необходимого состава и качества с минимальными экономическими затратами, требуется научно обоснованный подход к выбору технологического оформления и процессов каталитической конверсии газов [14].

1.2 Характеристика продуктов исходного сырья

Конверсия природного газа имеет возможность быть была совершенна 2-мя методами:

1.2.1 Термическое разложение метана:



Реакция сильно эндотермична, и ее равновесие смещается вправо, лишь при повышении температуры.

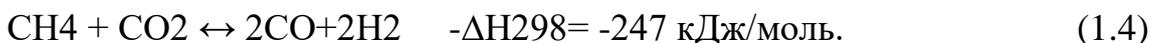
Чтобы увеличить степень конверсии метана процесс ведут при 800-900 °С в избытке водяного пара. При атмосферном давлении этот избыток невелик (2:1), но повышение давления не благоприятно влияет на состояние равновесия, и в этом случае приходится работать с объемным отношением пара к метану равным примерно 4:1.

1.2.2 Каталитическое окисление:



При конверсии метана водяным паром получается газ с большим отношением H_2 : CO (как минимум 3:1), в то время как для органического синтеза требуется синтез - газ с соотношением H_2 : CO от 1:1 до (2 - 2,3):1.Этого отношения можно добиться, подвергая конверсии жидкие углеводороды, а

также прибавляя при конверсии к водяному пару диоксид углерода, который конвертирует углеводороды:



Реакция (1.4) эндотермична, и ее равновесие смещается вправо при достаточно высокой температуре. Она протекает медленнее, чем конверсия водяным паром.

Ввиду высокой эндотермичности, конверсию углеводородов проводят в трубчатых печах (Рисунок 1.1).

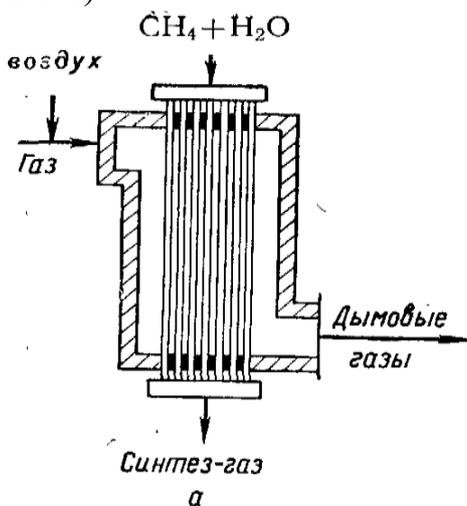


Рис. 1.1 Реактор для каталитической конверсии углеводородов (трубчатая печь)

Для того, чтобы выбрать окислители и их возможные сочетания, необходимо определить назначение процесса и технологическую схему дальнейшей переработки полученного газа.

В течение долгого времени, установки каталитической конверсии работали при давлении, близкому к атмосферному, и такие установки сохранились до сих пор. В последнее время перешли на работу при высоком давлении, а именно 2-3 Мпа. Несмотря на нежелательное смещение равновесия

— это дает ряд важных преимуществ. Во-первых, из-за повышения скорости реакций под давлением, процесс значительно интенсифицируется, уменьшаются габариты аппаратов и трубопроводов, появляются условия для создания агрегатов большей единичной мощности [14].

Во-вторых, снижаются энергетические затраты и лучше утилизируется тепло горячих газов. Дело в том, что синтез из CO и H_2 обычно проводят под давлением, и, так как объем конвертированного газа, больше, чем объем исходных веществ, то экономически выгоднее компримировать природный газ, в то время как кислород, обычно уже находится под давлением.

Таблица 1.1

Сбалансированный состав газа в процессе конверсии метана для как правило используемых в индустрии начальных газовых консистенций, при безоговорочном давлении 1 атм

Температура °С	Состав смеси, объемн. %				
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
Исходная смесь CH ₄ : H ₂ O = 1 : 2					
828	4,63	19,21	76,08	0,11	-
929	3,79	20,28	75,94	0,01	-
Исходная смесь CH ₄ : H ₂ O : O ₂ = 1 : 1 : 0,6					
828	9,44	22,93	67,62	0,046	-
928	8,07	24,98	67,16	0,0057	-
Исходная смесь CH ₄ : H ₂ O : O ₂ : N ₂ = 1 : 1 : 0,6 : 0,9					
828	7,31	17,74	52,36	0,04	22,57
928	6,21	19,13	51,84	0,004	22,81
Исходная смесь CH ₄ : H ₂ O : O ₂ : CO ₂ = 1 : 0,7 : 0,6 : 0,3					
828	11,95	28,94	59,06	0,05	-
9278	10,41	31,18	58,4	0,005	-
Исходная смесь CH ₄ : H ₂ O : CO ₂ = 1 : 1,3 : 0,7					
828	7,67	31,59	60,63	0,11	-
928	6,50	33,26	60,24	0,013	-
1028	5,63	34,49	59,89	0,002	-

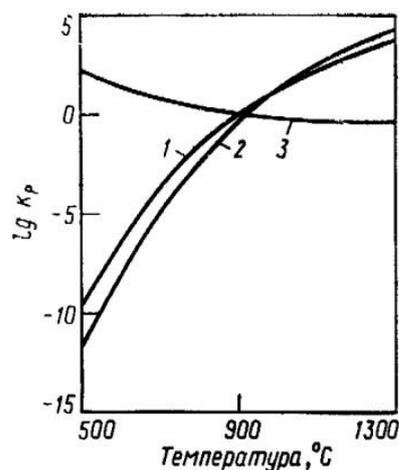


Рис. 1.2. Температурная зависимость констант равновесий реакций конверсии: 1 - $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$; 2 - $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$; 3 - $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Для того, чтобы остаточное содержание метана в конвертированном газе не увеличивалось при увеличении давления, необходимо одновременно повысить температуру. Так, например, чтобы получить при указанном составе исходной смеси газ с остаточным содержанием метана 0,5% при абсолютном давлении 10 атм., нужно повысить температуру до 960 °С, а при 20 атм. – до 1060 °С. Несмотря на это проведение процесса конверсии при умеренном давлении (20—30 атм.) экономически целесообразно, так как в данном случае уменьшается расход энергии на сжатие конвертированного газа, а также снижаются капитальные затраты на сооружение конверсионной установки.

При увеличении концентрации реагирующих веществ, происходит также увеличение концентрации образующихся веществ. Для рассматриваемой реакции повышение содержания водяных паров в исходной смеси приведет к смещению равновесия вправо, т. е. к увеличению содержания СО и водорода и уменьшению содержания метана в конвертированном газе. Увеличение количества добавляемого водяного пара особенно важно, когда конверсия метана осуществляется, при повышенном давлении. Например, применяя исходную смесь $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:4$ при давлении 10 атм., можно получить конвертированный газ, содержащий 0,5% метана, при 850°С, т. е. на 110°С ниже, чем при составе исходной смеси 1: 2.

Скорость реакции взаимодействия метана с водяным паром, т. е. количество метана, прореагировавшего в единицу времени, в отсутствие катализатора очень мала. Так, при нагревании смеси метана с водяным паром до 700°С и соотношении $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:2$ в течение 3 ч только 3% метана превращается в водород. Для получения газа, содержащего 0,5% метана, требуется повысить температуру до 1400°С. В производственных условиях конверсия метана должна протекать в течение долей секунды, что достигается путем применения катализаторов.

Равновесие реакции конверсии метана водяным паром, как реакции эндотермической, с ростом температуры смещается в сторону образования СО и H_2 , а с ростом давления в обратную сторону, т. е. в сторону образования метана.

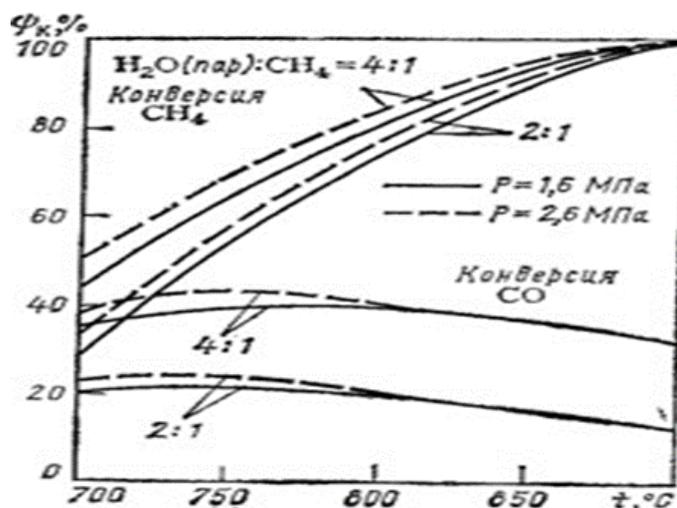


Рис. 1.3. Зависимость полноты конверсии CH_4 и CO Φ_k от Температуры

Однако, для заданного давления и температуры превращение метана возрастает с ростом содержания пара в исходной газовой смеси (рисунок 2). На этом рисунке одновременно видно, как с ростом температуры падает полнота конверсии CO водяным паром – реакции экзотермической. И хотя давление оказывает отрицательное воздействие на превращение метана, наблюдается постоянный рост используемого давления в промышленных процессах паровой конверсии метана.

Проведение процесса при повышенных давлениях снижает расходы на компрессию полученного синтез - газа, затраты на изготовление аппаратуры, улучшает условия теплопередачи. Развитие этого процесса ограничивается в основном прочностью металла реакционных труб, работающих в жестких условиях высоких температур (рисунок 1.4).

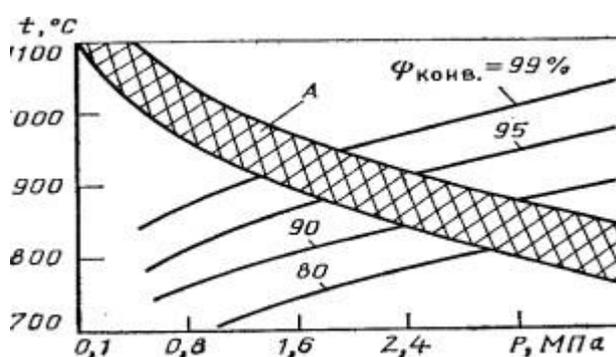


Рис. 1.4. Ограничения по температуре t и давлению P процесса паровой конверсии углеводорода, обусловленные материалом труб (отношениепар:

углерод = 3,5; А – расчетные границы для работ труб; $\psi_{\text{конв.}}$ – полнота конверсии).

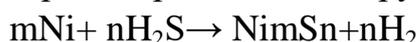
Равновесные соотношения при конверсии метана показывают, как это видно на рисунке 1.3, что для заданного превращения метана при постоянном соотношении водяной пар: углерод повышение давления в процессе означает повышение температуры риформинга, повышение температуры газов, выходящих из трубчатых печей, и повышение температуры стенок реакционных труб. Принципиальное влияние качества труб (срок жизни 10 лет для хромоникелевой стали) на условия проведения паровой конверсии под давлением иллюстрируется данными, приведенными на рисунке 1.3.

Наиболее обоснованное и практически оправданное уравнение скорости реакции конверсии метана для атмосферного давления дал Темкин и его ученики. Энергия активации процесса паровой конверсии составляет 129,79 кДж/моль для температурной области 800–900°C на никелевой фольге и 100,48 кДж/моль для этой же области температур на никелевом катализаторе, нанесенном на пористом носителе. Кинетические данные используют для расчета аппаратов конверсии, в частности для расчета температур на входе в реактор и выходе из него [14].

В качестве катализатора конверсии метана применяют никель осажденный на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Катализаторы конверсии метана легко отравляются сернистыми соединениями, которые при высоких температурах образуют сероводород.

Сероводород дезактивирует никелевый катализатор в следствие реакции:



Содержание никеля колеблется в пределах от 4 до 35%(масс).

Ниже приведем материальный баланс конверсии природного газа 1 ступени по следующим исходным данным (таблица 1.2.).

Исходные данные:

Таблица 1.2

Материальный баланс конверсии природного газа 1 ступени по следующим исходным данным

Объемное отношение пар: газ:	3,5:1
Состав сухого газа:	CH ₄ - 91%об
	C ₂ H ₆ - 2%об
	N ₂ – 2%об CO ₂ - 2%об
	CO – 1%об

	H ₂ O - 2%об
Содержание метана в сухом газе на выходе из печи:	6%
Температура на входе:	525° С
Температура на выходе:	825°С

Дымовых газов 1060 °С

Равновесная на выходе 805 °С

Расчет ведем на 100 м³ природного газа (при н. у.)

Обозначим содержание компонентов в конвертированном газе (в м³):

СО₂.....а, СО.....b, Н₂ с

Количество водяного пара, вступившего в реакцию с СН₄ и СО....d

Примем степень конверсии по углероду 67%.

Количество углеводородов в пересчете на СН₄ в конечном газе:

$$\frac{(91+2 \times 2)(90-67)}{100} = 22,08 \text{ м}^3$$

Составим балансовые уравнения по содержанию каждого элемента в исходном и конвертированном газе (в м³).

Баланс по углероду:

$$91+2 \times 2+2 \times 1+1 \times 1$$

$$= a + b + 22,08a =$$

$$75,92 - b$$

Баланс по кислороду (с учетом, что в исходной парогазовой смеси содержится 100×3,5 = 350 м³Н₂О):

$$350 \times 0,5 + 2 \times 0,5 = a + 0,5b + 0,5(350 - d)$$

$$a + 0,5b - 0,5d = 0$$

Баланс по водороду:

$$91 \times 2 + 2 \times 3 + 350 + 2 \times 1 =$$

$$c + 22,08 \times 2 + (350 - d)$$

$$c = d + 145,84$$

Соотношение между СО и СО₂ в конечном газе по условию определяется равновесием реакции конверсии окиси углерода водяным паром и при 825 °С равна К=0,95 (по условию).

$$K_4 = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = \frac{ac}{b(350-d)} = 0,95 \quad (1.5)$$

Подставляя значение а, получим:

$$75,92-b+0,5b-0,5d = 0151,84-d = b$$

Подставляем в уравнение значение b и находим а: $a = 75,92-(151,84-d)$

$$a = d-75,92$$

Подставим все найденные значения компонентов:

$$\frac{(d-75,92)(d+145,84)}{(151,84-d)(350-d)} = 0,95$$

Решая это уравнение, находим $d = 95,89 \text{ м}^3$.

Зная величину d, находим значения а, b и с:

$$a = 95,89-75,92 = 19,97 \text{ м}^3$$

$$b = 151,84-95,89 = 55,95 \text{ м}^3$$

$$c = 95,89+145,84 = 241,73 \text{ м}^3$$

Количество водяного пара вступившего в реакцию:

С углеводородами..... $100-19,97 = 80,03 \text{ м}^3$

С CO..... $19,97 \text{ м}^3$

Осталось в газе водяного пара $350 - 100 = 250 \text{ м}^3$

Ниже приведен состав газа после конверсии (таблица 1.3)

Таблица 1.3

Состав газа после конверсии

	Влажный газ		Сухой газ	
	м ³	Объемн. %	м ³	Объемн. %
CH ₄	22,09	3,8	22,09	6,5
H ₂	241,75	40,8	241,74	70,8
CO	55,97	9,6	55,96	16,4
CO ₂	19,97	3,3	19,97	5,8
N ₂	2	0,33	2	0,58
H ₂ O	250	42,2	-	-
Всего:	591,73	100	341,73	100

Таблица 1.4

Материальный баланс конвертора

Вход	кг	м ³	Объ емн. %	Выход	кг	м ³	
1.Природный газ: CH ₄	$\frac{91}{22,4} \times 16 = 65$	91	91	1.Сухой газ из печи: CH ₄	$\frac{22,08}{22,4} \times 16 = 15,77$	22,08	3,7
C ₂ H ₆	$\frac{2}{22,4} \times 30 = 2,67$	2	2	H ₂	$\frac{241,73}{22,4} \times 2 = 21,58$	241,73	40,8
CO	$\frac{1}{22,4} \times 28 = 1,25$	1	1	CO	$\frac{55,95}{22,4} \times 28 = 69,93$	55,95	9,4
CO ₂	$\frac{2}{22,4} \times 44 = 3,92$	2	2	CO ₂	$\frac{19,97}{22,4} \times 44 = 39,22$	19,97	3,3
N ₂	$\frac{2}{22,4} \times 28 = 2,5$	2	2	N ₂	2,5	2	0,33
H ₂ O	$\frac{2}{22,4} \times 18 = 1,6$	2	2				
Всего сухого газа	76,94	100	100	Всего сухого газа	148,73	341,73	

1.3 Физико-химические основы процесса

1.3.1 Очистка природного газа от сернистых соединений

Сернистые соединения являются ядами для катализаторов, применяемых при реформинге и синтезе. Поэтому содержание серы в исходном сырье должно быть снижено до 0.4 мг/нм³ (в пересчете на серу).

Сера в природном газе химически связана с углеводородными соединениями и устраняется путем восстановления, с последующей адсорбцией образовавшегося сероводорода [26].

Восстановление серы, которое можно выразить, как:



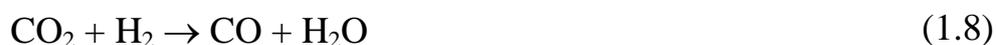
(где R - радикал углеводорода) проводится в температурном интервале (350-400) °С над катализатором в присутствии избыточного водорода, подаваемого с потоком продувочного газа из цикла синтеза. Катализатор, состоящий из окиси кобальта и молибдена на носителе из окиси алюминия, в условиях рабочего режима находится в восстановленной сульфидированном состоянии.

После восстановления до сероводорода сера устраняется методом адсорбции на поверхности слоя гранул окиси цинка. Эту реакцию можно выразить как:



Так как водяной пар является продуктом реакции адсорбции, продувочный газ должен обладать низкой концентрацией пара, чтобы сера не вытеснялась из уже сульфидированной окиси цинка. Концентрация пара в рециркуляционном продувочном газе очень низкая и не способствует обратной реакции.

Максимально допустимое содержание пара на входе в аппараты сероочистки составляет объёмную 1.5 % как при пуске, так и во время нормальной работы производства метанола. Одновременно в присутствии указанного катализатора может протекать реакция гидрирования двуокиси углерода:



1.3.2 Паровая конверсия природного газа

Водяной пар реагирует с газообразными углеводородами, в присутствии никелевого катализатора. При повышенных температурах и давлении образует конвертированный газ, который состоит двуокиси углерода, окиси углерода, водорода и метана.

Для определения конечного продукта реакции необходимо осуществить две реакции:



Первая реакция эндотермическая (с поглощением тепла).

Пар и углерод образуют окись углерода и водород. Они реагируют совместно. А также окись углерода реагирует с избыточным паром (уравнение 4).

Если принять природный газ за метан, реакция между паром и метаном выразится в основном как:



Для осуществления паровой конверсии метана необходимы следующие условия:

1. температура на выходе из труб печи реформинга 860 °С.
2. Давление конвертированного газа на выходе из слоя катализатора: $P_{\text{изб}}=18 \text{ кг/см}^2$.
3. Мольное соотношение пара к углероду: (2,9: 1)

Константы равновесий зависят от парциальных давлений компонентов исходного сырья и конвертированного газа в состояние равновесия.

$$K_{p_w} = \frac{p^{\text{co}_2} \times p^{\text{h}_2}}{p^{\text{co}} \times p^{\text{h}_2\text{o}}} \quad (1.12)$$

Константа равновесия реакции пар-метан:

$$K_{p_m} = \frac{p^{\text{co}} \times p^{\text{(h}_2\text{)}_3}}{p^{\text{ch}_4} \times p^{\text{h}_2\text{o}}} \quad (1.13)$$

Процесс конверсии водяного газа достигает равновесия и за ним непосредственно следует реакция пар-метан, хотя эта последняя реакция и не достигает равновесия. Разность температур, соответствующая расчетному значению K_{p_m} и температуре на выходе из труб реформинга известна как приближенное равновесие реакции пар-метан. Это значение зависит от кинетики процесса, времени пребывания в реакционной зоне над катализатором и от типа катализатора.

Следует отметить, что численное значение констант равновесия зависит от температуры системы. Изменение состава конвертированного газа в зависимости от температуры и давления.

Из уравнения конверсии парогазовой смеси (1.9) видно, что изменение давления в системе не отражается на равновесии реагентов с продуктами реакции. Однако, реакция пар-метан (1.13) зависит от давления в системе.

Общий эффект изменения давления в системе должен удовлетворять обоим условиям равновесия. Повышение давления в системе выражается в повышении мольной доли метана и пара и соответствующем понижении мольной доли окиси углерода и водорода. Должно произойти также повышение мольной доли двуокиси углерода, чтобы равновесие при конверсии парогазовой смеси оставалось постоянным. Понижение давления в системе имеет обратное действие.

Повышение температуры вызывает понижение $K_{рw}$ и повышение $K_{рt}$.

Следовательно, содержание метана, двуокиси углерода и пара понижается, а содержание окиси углерода и водорода повышается. Понижение температуры имеет обратное действие.

Система реформинга значительно более чувствительна к влиянию температуры, чем к влиянию давления. Регулирование подвода тепла в систему не представляет затруднений и рабочий режим в печах реформинга устанавливается при сравнительно устойчивых значениях давления путем регулирования температуры [5].

Образование углерода.

Предотвращение образования углерода на катализаторе является одной из наиболее существенных задач работы печей реформинга.

Отложение углерода может происходить в соответствии со следующим уравнением:



Данная реакция обратимая, известная как реакция Будуара, приводит к отложению углерода на поверхности катализатора при завышенном парциальном давлении окиси углерода. Эти отложения способствуют закупорке и вызывают понижение активности катализатора. Условия работы, которые способствуют понижению концентрации окиси углерода и повышению концентрации двуокиси углерода, предотвращают эту реакцию от перехода вправо.

Повышение давления и понижение температуры способствует отложению углерода. Этот вид отложения углерода, называемый иногда термодинамическим образованием углерода, происходит с большой быстротой внутри частиц катализатора по всему слою. Обычно это вызвано тем, что отношение пара к исходному сырью падает ниже критического значения. В таком случае, частицы катализатора обычно распадаются, что ведет к полному разрушению катализатора. Следовательно, очень важно, чтобы на всех стадиях подачи исходного сырья обеспечивался достаточный объем пара. Ввиду этого, на установке предусматривается аварийная сигнализация низкого отношения парак исходному сырью и автоматическая система останова печей реформинга.

Условия для образования углерода создаются, когда молярное отношение (пар: углерод) становится меньше (1.8:1).

Другим фактором, способствующим отложению углерода, является термическое образование углерода, которое выражается в обрастании частиц катализатора рыхлым сажеобразным отложением. Этот вид отложения образуется в результате термического распада углеводородов и ему

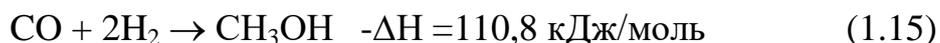
способствуют повышенные температуры и давления. Тенденция к такому распаду повышается с повышением концентрации углеводородов с большим молекулярным весом. Этого можно избежать при применении катализаторов соответствующей активности при пониженных температурах с правильным отношением пара к исходному сырью. Любой объем углерода, отложившийся таким образом, можно удалить пропариванием, что не отражается отрицательно ни физических, ни на каталитических свойствах катализатора [27].

1.3 Кинетика гидрирования синтез – газа

Уравнения, связывающие скорость реакции с параметрами процесса, позволяют предложить для описания реакции ту или иную математическую модель, приближаясь к которой путем регулирования режима можно легко оптимизировать условия осуществления процесса.

Очень много работ посвящено изучению кинетики гидрирования синтез – газа, в дальнейшем с получением метанола.

Реакция образования метанола идет с выделением тепла и уменьшением объема



поэтому ей благоприятствуют низкие температуры и высокие давления.

Зависимость константы равновесия от температуры может быть рассчитана по уравнению

$$\lg K_p = \frac{3971}{T} - 7,492 \lg T + 0,00177T - 0,311 \times 10^{-7} T^2 + 9,218 \quad (1.16)$$

Где T-температура, K-константа

Равновесная концентрация метанола в реакционной смеси зависит от температуры, давления и состава газа(отношения H_2 и CO).

Из-за высокого давления процесса, при расчете состояния равновесия реакции образования метанола, учитывают отклонение системы от законов идеальных газов.

На Рисунке 1.5 приведена зависимость равновесий концентрации метанола от температуры и давления.

Равновесная концентрация CH_3OH значительно понижается при повышении температуры, особенно при давлении до 20 МПа.

Это значит, что с повышением давления концентрация возрастает, то есть по мере повышения температуры, требуется все более высокое давление для достижения одной и той же концентрации метанола в реакционной смеси.

Равновесное содержание метанола в смеси также зависит от отношения $\text{H}_2:\text{CO}$ (Рисунок 1.5); с ростом этого отношения равновесная концентрация

метанола снижается, особенно при высоких давлениях.

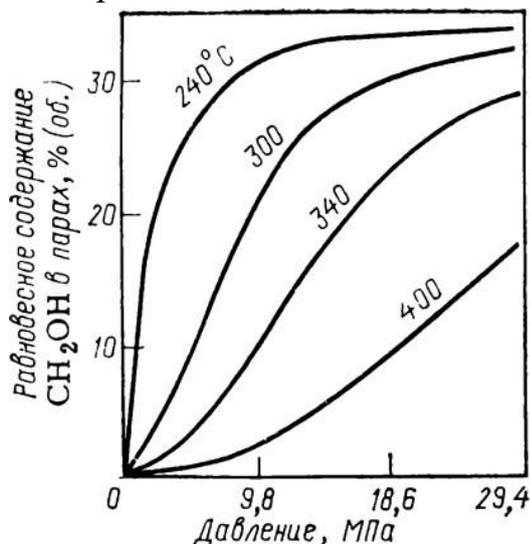


Рис. 1.5. Зависимость равновесного содержания метанола в газовой смеси от давления при разной температуре (мольное отношения H_2 : CO в исходном газе равно 4:1).

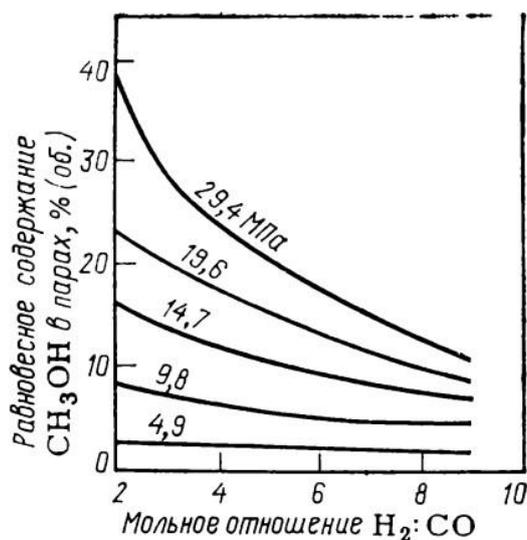
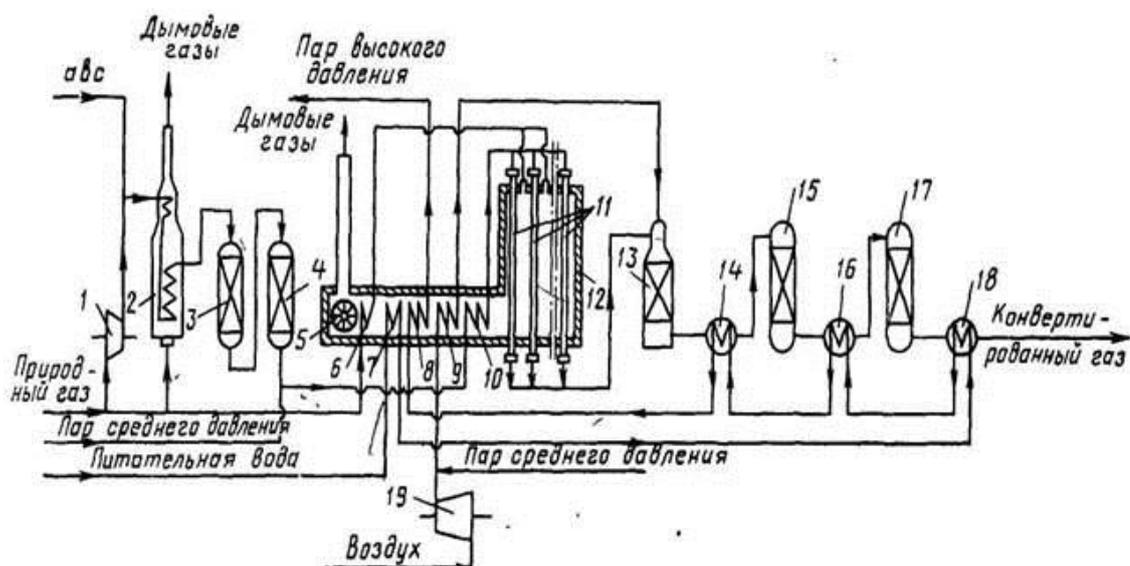


Рис. 1.6. Зависимость равновесного содержания метанола в газовой смеси от мольного отношения H_2 : CO при разном давлении.

Катализаторы, обычно применяемые в промышленности, проявляют активность только при высоких температурах (360-380 °C), то есть условиях термодинамических неблагоприятных (для сдвига равновесия вправо процесс ведут –при высоких давления до 32 МПа). Поэтому катализаторы должны обладать не только высокой активностью и селективностью, но быть стабильными и иметь высокую механическую прочность.

1.4 Выбор и обоснование технологической схемы производства

Технологическая схема установки конверсии природного газа показана на



рисунке 1.7.

Рис.1.7. Технологическая схема двухступенчатой конверсии природного газа: 1 – компрессор; 2 – огневого подогревателя; 3 – реакторсероочистки; 4 – адсорбер; 5 – дымосос; 6, 7, 9, 10 – подогреватели; 8 – пароперегреватель, 11 – реакционные трубы; 12 – трубчатая печь; 13 – шахтный конвертор метана второй ступени; 14, 16 – паровые котлы. 15, 17 – конверторы оксида углерода первой и второй ступеней; 18 – теплообменник (холодильник газа); 19 – компрессор воздуха [5,6].

Природный газ компрессируется компрессором 1 до давления 3 МПа, затем смешивается с азотоводородной смесью и подается в огневого подогреватель 2, где подогревается реакционная смесь от 130-140 °С до 370-400°С. Затем нагретый газ направляется на очистку от сернистых соединений в реактор 3, где проходит процесс гидрирования сероорганических соединений до сероводорода. И отправляется в адсорбер 4, где сероводород поглощается сорбентом ZnO. После этого углеводородное сырье смешивается с водяным паром и подогревается в конвекционной секции трубчатой печи 12 до 500-550°С, после чего поступает в радиантные трубы печи конверсии, заполненные никелевым катализатором. Температура на выходе из радиантных труб составит 850-880°С. Дымовые газы из радиантной камеры печи поступают в камеру конвекции, где подогревается сырьевая смесь. Затем их тепло используется для перегрева водяного пара высокого давления и нагрева жидких потоков блока синтеза метанола. В дымоходе нагревается сырье и воздух, поступающие к горелкам, а дымовые газы отсасываются дымососом 5 и выбрасываются в дымовую трубу.

Синтез – газ из печи проходит в котлы – утилизаторы (14,16), где

генерируется водяной пар высокого и низкого давления.

После этого тепло синтез – газа используется для обогрева питательной воды в котлах-утилизаторах, а он сам направляется в блок синтеза метанола.

1.5 Стадии гидрирования синтез-газа

Процесс гидрирования синтез –газ состоит из следующих стадий :

- 1) подготовка сырья;
- 2) конверсии;
- 3) утилизации тепла;
- 4) очистки газа от CO_2 .

При подготовке сырья нужно учитывать, что никелевый катализатор чувствителен к отравлению органическими соединениями серы, содержание которых в углеводороде ограничивают величиной $1 \text{ мг S в } 1 \text{ м}^3$.

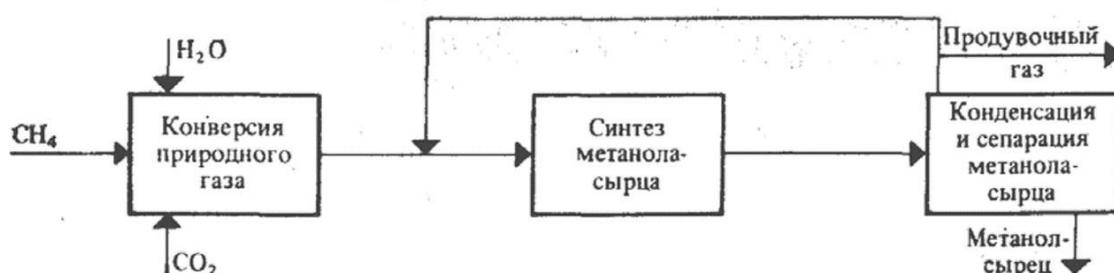


Рис. 1.8.Функциональная схема синтеза метанола

В остальном технологические схемы отличаются аппаратным оформлением и параметрами процесса и могут быть разделены на группы:

1. Синтез при высоком давлении проводится на цинк-хромовом катализаторе при температуре $370-420^\circ\text{C}$ и давлении $20-30 \text{ МПа}$.

2. Синтез при низком давлении проводится на цинк-медь-хромовых катализаторах при $T=250-300^\circ\text{C}$ и давлении $5-10 \text{ МПа}$; В этой схеме используются активные низкотемпературные катализаторы, которые позволяют снизить энергос затраты на сжатие газа и уменьшить степень рециркуляции непрореагировавшего сырья.

3. Синтез в трехфазной системе «газ-жидкость-твердый катализатор» проводится в суспензии из тонкодисперсного катализатора и инертной жидкости, через которую барботируется синтез-газ. Этот процесс отличается от предыдущих двух, тем что они проводятся в системе «газ-твердый катализатор». В трехфазной же системе обеспечено более благоприятное состояние равновесной системы. Это позволяет повысить равновесную концентрацию метанола в реакционной смеси до 15% вместо 5% .

Полученный метанол-сырец очищают от кислот, сложных эфиров,

высших спиртов, пентакарбонила железа, что в сочетании с последующей ректификацией позволяет получить чистый метиловый спирт. Основным аппаратом в синтезе метанола служит реактор (колонна синтеза) - контактный аппарат, конструкция которого зависит от способа отвода тепла и принципа осуществления процесса синтеза. В современных технологических схемах используются реакторы трех типов [13]:

- трубчатые реакторы, в которых катализатор размещен в трубах, через которые проходит реакционная масса, охлаждаемая водяным конденсатом, кипящим в межтрубном пространстве;

- адиабатические реакторы с несколькими слоями катализатора, в которых съём тепла, и регулирование температуры обеспечивается подачей холодного газа между слоями катализатора;

- реакторы для синтеза в трехфазной системе, в которых тепло отводится за счет циркуляции жидкости через котел-утилизатор

ВЫВОД ПО ГЛАВЕ 1

Большое разнообразие сырья, которое можно перерабатывать в процессе В-ХТЛ, приводит к производству синтез-газа с меняющимся составом. Установлено, что некоторые примеси в синтез-газе, поступающие из сырья или оборудования, влияют на работу и характеристики процесса В-ХТЛ (включая отравление катализатором Фишера-Тропша). В основном это H_2S , CO_2 , HCN , NH_3 , HCl , Hg и карбонилы металлов. Таким образом, требуется многоступенчатая очистка синтез-газа, чтобы обеспечить глубокое удаление микропримесей, остающихся в секции удаления кислого газа после синтез-газа.

Для снижения содержания H_2S в синтез-газе и, возможно, CO_2 применяются процессы удаления кислых газов. Выбор технологии связан с экономикой, составом синтез-газа (требуемая селективность по отношению к CO_2 и наличию вредных соединений), производительностью, условиями эксплуатации. и т. д. Удаление следов примесей в этом случае обычно осуществляют на твердых носителях методами физисорбции, хемосорбции или химических реакций. Поэтому для достижения низких технических характеристик, необходимых для применения Фишера-Тропша, необходимы специальные процессы удаления примесей.

В процессе В-ХТЛ существует множество проблем, связанных с очисткой синтез-газа. В основном необходимо оптимизировать последовательность секций очистки для достижения радикального состава синтез-газа, необходимого для использования катализаторов Фишера-Тропша, избежать побочных реакций на некоторых ловушках и минимизировать влияние секции очистки на всю систему. эффективность технологической цепочки

ЛИТЕРАТУРЕ ПО ГЛАВЕ 1

1. Clement T. D., Mustapha Y. D., Matin B. Modeling and simulation of steam methane reforming (smr) process for the production of hydrogen I/ International Journal of Engineering Processing & Safety Research Published by Cambridge Research and Publications. 2022. Vol. 24 No.5. p. 161-172.
2. Abbas, S.Z., Dupont, V. and Mahmud, T (2016), Kinetics study and modeling of steam methane reforming process over a NiO/Al₂O₃ catalyst in an adiabatic packed bed reactor, International journal of hydrogen energy, p1-16.
3. Abdulrazzag S. Abdullah, Ali A. Abdulabbas, and Akram A. Al- Asadil (2015). Modeling and Simulation of Methanation Catalytic Reactor in Ammonia Plant, International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS), Vol. 2, Issue 10, October: 80 - 84.
4. Alkattib, A and Boumaza M (2014), Simulation of the Performance of the Reforming of Methane in a Primary Reformer, International Scholarly and Scientific Research & Innovation 8(2).
5. Armor, J. N., (1999), "The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂," Appl. Catal. A Gen., 176(2), pp. 159-176.
6. Bird, R. B., Stewart, W. B., Lightfoot, E. N. (1960). Transport Phenomena, John Wiley & Sons, New York, NY
7. Edwards P.P, Kuznetsov V.L. and David W.I.F (2007), hydrogen energy, Phil. Trans. R. Soc. A 365, 1043-1056.
8. Esmail M.A.M, Muhammad I. and Shakeel A., Mohamed, A.H and Amro A.A (2015), On the modeling of steam methane reforming, Journal in energy resource technology, vol. 137
9. Hae-Gu P., Sang-Young H., Ki-Won J., Yesol W., Myung-June P. and Seok K. K., (2019), Bench-Scale Steam Reforming of Methane for Hydrogen Production, catalyst, 9,615, pp 2-14
10. Алфаяд, [28.10.2023 12:54] 10. В.Ю. Бажин. Ресурсосберегающий реактор конверсии природного газа для получения водорода // Газовая промышленность. 2020. №7(803). С. 68- 73. 11.
11. Гайнанова Л.Ф., Илалдинов И.З. 3 D проектирование установки для производства технического водорода паровой конверсии метана // вестник казанского технологического университета. 2014. No 8(17). С. 270-270.
12. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтехимии: справочник / Роберт А. Мейерс (ред.); пер. с англ. под. ред. И. А. Голубевой. СПб.: Профессия, 2015. 747 с.

13. Петров Я.С. Моделирование установки производства водорода // ФМХ ОмГУ - 2019, сборник статей VII Региональной конференции магистрантов, аспирантов и молодых ученых по физике, математике химии. 2020. С. 180-185. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42371771>
14. Цыганкова Э. А. Проект стадии паровой конверсии природного газа : дипломный проект / Э. А. Цыганкова ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Институт природных ресурсов (ИПР), Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов (ТОВИМ) ; науч. рук. В. Н. Глотова. - Томск, 2016.
15. D. Chiche, Diverchy, A.-C. Lucquin, F. Porcheron, F. Defoort. Synthesis Gas Purification // Oil & Gas Science and Technology. 2013. - Revue de 1 IFF 68(4): p. 707-723.
16. Higman C., van der Burg M. (2008) Gasification, 2nd edition, Gulf Professional Publishing, Oxford.
17. Torres W., Pansare S.S., Goodwin J.G. (2007) Catalysis Reviews 49, 407-456.
18. Kuramochi H., Wu W., Kawamoto K. (2005) Fuel 84, (4),377-387.
19. Lu D., Granatstein D.L., Rose D.J. (2004) Industrial Engineering Chemistry Research 43, (17), 5400-5404.
20. Froment K., Defoort F., Bertrand C., Seiler J.M., Berjonneau J., Poirier J. (2013) Fuel 107, 269-281. 21.
21. Alvarez-Rodriguez R., Clemente-Jul C., Martin-Rubi J.A. (2007) Fuel 86, (14), 2081-2089.
22. Marin-Sanchez JE., Rodriguez-Toral M.A. (2011) Industrial Engineering Chemistry Research 50, (5), 2628-2640.
23. Kinney G.T. (1975) Oil & Gas Journal 73, (37), 192.
24. Korens N., Simbeck D.R., Wilhelm D.J. (2002) Process Screening Analysis of Alternative Gas Treating and Sulfur Removal for Gasification, SFA Pacific, Inc.
25. Westmoreland PR., Harrison D.P. (1976) Environmental Science Technology 10, (7), 659-661.
26. Aboulayt A., Mauge F., Hoggan P.E., Lavalley J.C. (1996) Catalysis Letters 39, (3-4), 213-218.
27. Tong S., Dalla Lana I.G., Chuang K.T. (1993) Canadian Journal Chemical Engineering 71, 392-400.
28. Tong S., Dalla Lana I.G., Chuang K.T. (1997) Industrial Engineering Chemistry Research 36, 4087-4093.

2 Технологическая схема процесса

Технологическая схема производства метанола при низком давлении на цинк-медь-алюминиевом катализаторе из синтез-газа состава: H_2 - 67%, CO - 22%, CO_2 - 9% объемных, полученного конверсией метана, производительностью 400тыс. т в год состоит из следующих стадий [1]:

1. Очистка газа от сернистых соединений, сжатие в компрессоре до 5-9МПа, охлаждение и удаление в сепараторе сконденсировавшейся влаги и смешение с циркуляционным газом, сжатым предварительно до рабочего давления; очистка от пентакарбонила железа в адсорбере.

2. Подача газовой смеси, разделенной на два потока в колонну синтеза. Один поток подается в верхнюю часть реактора, а другой между слоями катализатора для отвода тепла и регулирования температуры. Затем потоки объединяются, охлаждаются, и в сепараторе от циркуляционного газа отделяется спиртовой конденсат.

3. Циркуляционный газ дожимается и возвращается на синтез.

4. Конденсат метанола-сырца дросселируется до давления близкого к атмосферному, и поступает на ректификацию. В ректификационных колоннах из него отгоняются диметиловый эфир и газы, тяжелокипящие высшие спирты. Все отогнанные примеси сжигаются. Полученный товарный метанол с выходом 95% имеет чистоту 99,95%.

2.1 Ректификация метанола - сырца

Продукт, получаемый в процессе синтеза (так называемый метанол – сырец), содержит кроме основного вещества – метанола, значительное количество примесей. Причем главными примесями метанола-сырца являются вода и диметиловый эфир. Состав же микропримесей, присутствующих в метаноле-сырце, очень сложный и до конца еще нерасшифрован. Хроматографическими и хромато-масс-спектрографическими исследованиями обнаружено свыше 50 органических кислородсодержащих соединений разных классов. Общее содержание микропримесей обычно меньше 1,0% (масс), и в основном — это спирты C_2 - C_6 .

Однако, именно те примеси, содержание которых составляет сотые и тысячные доли процентов определяет количество метанола ректификата; главные из них – непредельные соединения, кетоны, карбонилы железа и соединения азота.

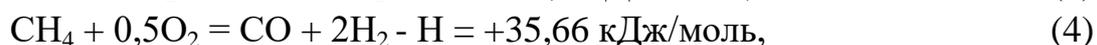
Присутствие в газе сероводорода способствуют появлению в метаноле-сырце органических соединений серы и карбонилы железа. Например содержание их в метаноле – сырце, полученным под давлением 30 МПа

составляет 0,1-0,7 мг/л. Показатели, характеризующие наличие в этом метаноле-сырце, легкоокисляемых примесей : бромное число 0,006 г Br₂/100г и перманганатная проба 0-3 мин. Кроме того, в метаноле-сырце имеются амины 0,2-1,0 мг/л , и растворенные компоненты синтез- газа (H₂,CO,CO₂,N₂,CH₄)-около 0.045% (масс), а также примеси катализатора и механические примеси.[1]

2.2 Получение синтез-газа

Основной метод производства синтез-газа - каталитическая конверсия углеводородного сырья водяным паром при высоких температурах [13].

При каталитической конверсии метана могут протекать следующие реакции



Реакция (4) имеет место в случае подачи в систему кислорода.

Реакции (1) и (3) являются сильно эндотермическими, а (2) и (4) – экзотермическими. Все они обратимы и идут с увеличением объема. Следовательно, равновесие реакций (1)-(4) сдвигается вправо при понижении давления, а реакций (1) и (3) при повышении температуры. Практически в процессе конверсии метана удается достигнуть выходов, близких к равновесным.

Примерно до 1960 г. [2] каталитическую конверсию метана вели при давлениях, близких к атмосферному. В настоящее время ее ведут при давлении

2-3 МПа и выше, что экономически выгоднее. Повышение давления требует соответствующего повышения температуры. Так, при мольном соотношении H₂O:CH₄, равном 4:1, и давлении 0,1 МПа равновесный состав газа (% (об.)) при температуре 600°C составляет:

CO₂ - 8,7; CO - 4,9; H₂ - 47,2; CH₄ - 2,1; H₂O - 37,9.

В тех же условиях при давлении 3 МПа близкий по составу газ может быть получен при температуре не ниже 800 °C:

CO₂ - 6; CO - 5,3; H₂ - 39,9; CH₄ - 4; H₂O - 44,6,

а при температуре 600°C содержание CO в газе составляет всего 0,5%, H₂ - 19,2%, а CH₄ - 12,8%.

Конверсию смесью водяного пара с диоксидом углерода обычно применяют с целью получения синтез-газа, предназначенного для производства метанола или процесса оксосинтеза. В этом случае требуется получить газ с отношением H₂: CO от 2 до 3; в то же время, при конверсии одним водяным

паром это отношение значительно больше, поэтому к исходной сырьевой смеси добавляют диоксид углерода, что позволяет варьировать соотношение H_2 : CO в широких пределах.

В качестве катализатора конверсии метана применяют никель, осажденный на $-Al_2O_3$. Отечественные катализаторы ГИАП-3 и ГИАП-5 представляют собой цилиндры размером 911 мм или кольца размером от 11117 до 20207 мм. Они содержат 525 % NiO и промоторы, в качестве которых используют $-Al_2O_3$, MgO, щелочные добавки [1].

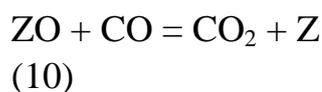
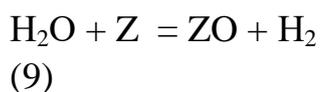
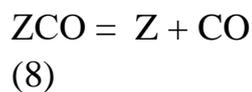
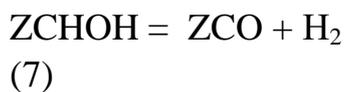
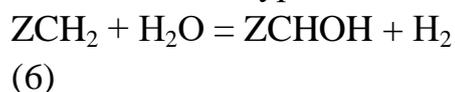
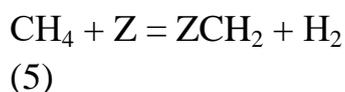
Катализаторы конверсии метана легко отравляются сернистыми соединениями, которые при высоких температурах образуют сероводород.

Последний дезактивирует никелевый катализатор вследствие реакции

$$mNi + nH_2S \rightarrow Ni_mS_n + nH_2$$

Газ, направляемый на паровую конверсию, не должен содержать также ненасыщенных углеводородов, которые легко образуют кокс на поверхности никелевого катализатора. Поэтому перед конверсией сырье очищают от сернистых и ненасыщенных соединений.

М.И.Темкин с соавторами показал [22], что процесс конверсии метана может быть описан механизмом, предполагающим образование промежуточного хемосорбированного радикала $=CHON$. Если обозначить вакантное место на поверхности никеля буквой Z, полагая его двухвалентным, механизм описывается следующей системой уравнений:



Суммарное стехиометрическое уравнение реакций (5)-(8) имеет вид уравнения (1), а сумма уравнений (9) и (10) – представляет собой уравнение (2). В связи с чем на основе системы уравнений (5)-(10) выведено кинетическое уравнение паровой конверсии метана:

$$r = \frac{k_p c_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2^3}}{K}}{(p_{H_2O} + l_1 + p_{H_2^2} + l_2 + p_{H_2^3})} \times \left(1 + K_5 \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)$$

здесь k_1 – константа скорости реакции; l_1, l_2, l_3 – константы, зависящие от температуры; p – парциальные давления газов; K, K_5 – константы равновесия.

Из приведенного уравнения видно, что повышение парциального давления водорода приводит к торможению процесса.

Каталитическую конверсию метана обычно проводят в интервале температур 800-900°C и при объемной скорости подачи метана 1000 ч⁻¹. Мольное соотношение H₂O:CH₄ можно варьировать в пределах 2:16:1, в зависимости от назначения получаемого синтез-газа. Так, при давлении 2 МПа и температуре 860-870°C соотношение H₂O:CO₂: CH₄ составляет 3,3:0,24: 1, что несколько отличается от соотношений, полученных на основе термодинамических расчетов. Необходимый для реакции водяной пар получают за счет регенерации тепла синтез-газа.

Каталитическую конверсию метана водяным паром осуществляют в обогреваемых реакторах – трубчатых печах с однорядными вертикальными экранами двухстороннего облучения. Трубы печи заполнены катализатором и объединены коллекторами, расположенными в верхней и нижней частях печи. Трубы изготовлены из жаростойкой стали.

Парокислородную конверсию метана проводят в вертикальных цилиндрических конверторах, изготовленных из углеродистой стали, футерованных огнеупорным кирпичом, выдерживающим температуру до 1500°C. Катализатор располагают на специальной решетке.

Для современных установок конверсии метана характерны следующие тенденции: 1) комбинирование установки конверсии метана или жидкого сырья с установкой синтеза метанола; 2) высокая степень регенерации тепла, что особенно удобно на установках, работающих под высоким давлением; 3) возможность работы одной и той же установки на различных видах сырья.

Процессу конверсии предшествует очистка сырья от сернистых соединений. Если исходное сырье содержит сероводород, сероуглерод, серооксиды углерода и алкилмеркаптаны, очистку можно осуществить методом хемосорбции активным оксидом цинка до высокой степени чистоты (на уровне чувствительности аналитических методов определения). При наличии в газе тиофенов, сульфидов, дисульфидов и других устойчивых сернистых соединений требуется предварительная гидроочистка [1].

Принципиальная технологическая схема установки паровой конверсии метана или более тяжелого сырья под давлением приведена на рисунке 2.1.

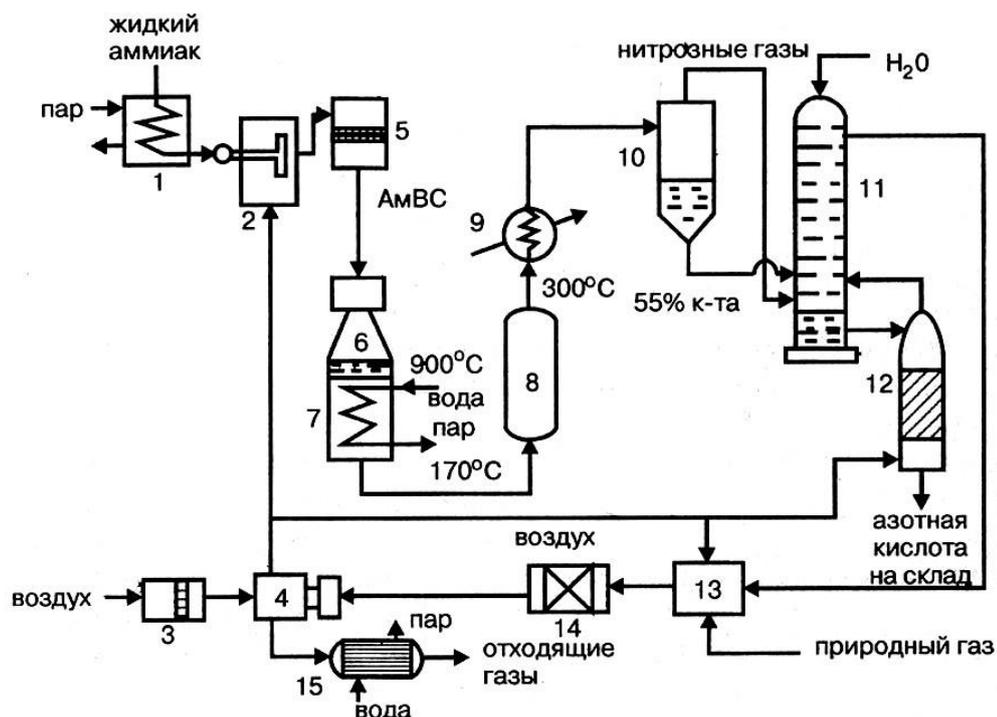


Рис. 2.1. Принципиальная схема установки паровой конверсии метана или жидкого углеводородного сырья: 1 - компрессор; 2 - реактор гидрирования сернистых соединений; 3 - реактор очистки от сероводорода; 4 - печь конверсии; 5, 7 - котлы-утилизаторы; 6 - кипятильники отделения ректификации метанола-сырца; 8 - подогреватель питательной воды; 9 - очистка от CO_2 реактор обессеривания 3.

Природный газ компрессируется компрессором 1 до давления 3 МПа, затем смешивается с азотоводородной смесью и подается в огневой подогреватель 2, где подогревается реакционная смесь от 130-140 °С до 370-400°С. Затем нагретый газ направляется на очистку от сернистых соединений в реактор 3, где проходит процесс гидрирования сероорганических соединений до сероводорода. И отправляется в адсорбер 4, где сероводород поглощается сорбентом ZnO . После этого углеводородное сырье смешивается с водяным паром и подогревается в конвекционной секции трубчатой печи 12 до 500- 550°С, после чего поступает в радиантные трубы печи конверсии, заполненные никелевым катализатором. Температура на выходе из радиантных труб составит 850-880°С. Дымовые газы из радиантной камеры печи поступают в камеру конвекции, где подогревается сырьевая смесь. Затем их тепло используется для перегрева водяного пара высокого давления и нагрева жидких потоков блока синтеза метанола. В дымоходе нагревается сырье и воздух, поступающие к горелкам, а дымовые газы отсасываются дымососом 5 и выбрасываются в дымовую трубу.

Синтез – газ из печи проходит в котлы – утилизаторы (14,16), где

генерируется водяной пар высокого и низкого давления.

После этого тепло синтез – газа используется для обогрева питательной воды в котлах-утилизаторах, а он сам направляется в блок синтеза метанола.

2.3 Контроль производства (ГОСТ)

Качество природного газа при химической переработке определяется условиями постоянства его состава, отсутствием жидкой фазы и механических примесей, ограничением содержания тяжелых углеводородов и соединений серы.

Контроль качества природного газа производится для определения товарных и технологических характеристик, определяющих условия наиболее эффективного транспорта и подачи газа потребителям.

Таблица 1.4

Контроль производства (ГОСТ)

Наименование продукта	Периодичность обора проб	Контролируемый объект (позиция аппарата)	ГОСТ или ТУ на анализируемый продукт	Метод анализа
Окись глерода	Непрерывно	На входе колонны синтеза	ГОСТ 17.2.2.03-87	Газоанализатор
Двуокись углерода	Непрерывно		ГОСТ 8050-85	Газоанализатор
Водород	Непрерывно		ГОСТ Р 51673-2000	Газоанализатор
Метан	Ежечасно		ГОСТ 31371.7-2008	Газоанализатор
Метанол	Непрерывно	На выходе колонны синтеза	ГОСТ 2222-95	Газоанализатор
Окись углерода	Ежечасно		ГОСТ 17.2.203-87	Газоанализатор
Двуокись углерода	Ежечасно		ГОСТ 8050-85	Газоанализатор
Водород	Ежечасно		ГОСТ Р 51673-2000	Газоанализатор

Контроль качества природных газов [1] производится периодически или непрерывными измерениями и обычно включает определение следующих показателей.

Контроль качества природного газа производится для определения товарных и технологических характеристик, определяющих условия наиболее эффективного транспорта и подачи газа потребителям.

Контроль качества природных газов производится периодически или непрерывными измерениями и обычно включает определение следующих показателей.

В качестве природного газа допускается использовать: газ высокого давления из газовых и газоконденсатных скважин; газ из газлифтной системы добычи нефти; газ из газовоздухораспределительных батарей компрессорных станций.

В оценке качества природного газа, поставляемого потребителям, содержание органических соединений серы является показателем, имеющее важное значение. Для оценки качества природного газа, транспортируемого по магистральным газопроводам и подаваемого потребителям, используют следующие показатели.

2.4 Расчетный часть

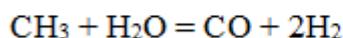
2.4.1 Материальный баланс процесса

Расчёт материального баланса ведём на основании химических реакций.

1) Пример расчет установка производства водорода

Установка производит водород 200 000 т/год

X т/г Y т/г Z т/г N т/г



Мол. масса 15 18 28 2

Исходя из уравнения реакций, необходимое количество воды равно: т/год

$$N := 200000$$

$$Y := \frac{18 \cdot N}{2}$$

$$Y := \frac{18 \cdot 200000}{2} = 1800000$$

Необходимое количество метана:

$$X := \frac{15 \cdot N}{2}$$

$$X := \frac{15 \cdot N}{2} = 1500000$$

Количество получаемого СО:

$$Z := \frac{28 \cdot N}{2} = 2800000$$

$$\text{Водород} := \frac{100 \cdot 200000}{3300000} = 6.061$$

%

$$\text{СО} := \frac{100 \cdot 2800000}{3300000} = 84.848$$

%

$$84.85 + 6.060 = 90.91$$

%

$$\text{Потери} := 100 - 90.91 = 9.09$$

%

$$2800000 + 200000 = 3000000$$

$$3300000 - 3000000 = 300000$$

Таблица 2.1

Материальный баланс установки производства водорода

Название	% масс. на сырьё	т/год	т/ч
Взято:			
Метан	45,45	1500000	171232.876
Вода	54,55	1800000	205479.452
Итого:	100,00	3300000	376712.328
Получено			
Водород	6.060	200000	22831.050
Окись углерода	84,85	2800000	319634.703
Потери	9.09	300000	34246.575
Итого:	100,00	3300000	376712.328

2) Пример расчет установка производства водорода

$$\frac{1500000 \cdot 100}{3300000} = 45.455$$

$$\frac{1800000 \cdot 100}{3300000} = 54.545$$

$$\frac{18.2 \cdot 3300000}{100} = 600600$$

$$\frac{77.8 \cdot 3300000}{100} = 2567400$$

$$\frac{4 \cdot 3300000}{100} = 132000$$

Таблица 2.2

Материальный баланс установки по производству водорода

Продукты	% мас. на сырьё установки	Тыс.т. /год	Т/сут	Кг/час
<i>Поступило</i>				
Сухой газ	45.454	1500000	384,563	15590,125
Химочищенная вода	54.545	1800000	750,308	31262,833
<i>Всего</i>	100	3300000	1114,871	46452,958
<i>Получено</i>				
Водород технический, 96%	18,2	600600	218,072	9086,342
Двуокись углерода	77,8	2567400	932,194	38841,435
Потери	4	132000	47,927	1996,990
<i>Всего</i>	100	3300000	1114,871	46452,958

ЛИТЕРАТУРЕ ПО ГЛАВЕ 1

1. Цыганкова Э. А. Проект стадии паровой конверсии природного газа : дипломный проект / Э. А. Цыганкова ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Институт природных ресурсов (ИПР), Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов (ТОВПМ) ; науч. рук. В. Н. Глотова. — Томск, 2016.

2. Товбин Ю.К. Развитие идей м.и. темкина в физической химии // Кинетика и катализ. 2019, № 4 Год: С. 428-439.

3 МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА МЕТОДОМ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В ПРОФИЛЬНОМ ПРОГРАММНОМ ОБЕСПЕЧЕНИИ ASPEN HYSYS

В настоящее время природный газ прежде всего является энергетическим сырьем. Вместе с тем все большая его часть отправляется на переработку. Химическая переработка природного газа может решить одну из стратегических задач, способных дать России импульс для создания принципиально новых отечественных технологий. Синтез-газ (смесь водорода и оксида углерода при их различном соотношении) является одним из немногих продуктов, который можно получить из метана (природного газа) в термодинамически равновесном процессе. Поэтому в настоящее время синтез-газ является основным продуктом химической конверсии природного газа, из которого затем получают такие базовые крупнотоннажные продукты газохимии, как аммиак, водород, метанол и синтетические жидкие углеводороды. В данной разделе будет рассматриваться возможность модернизации установки парового риформинга метана с выделением водорода. Проведен анализ процесса получения синтез-газа методом паровой конверсии метана, смоделированный установкой, с помощью программы Aspen Hysys. Также в разделе будет представлен расчет материального баланса установки производства синтез-газа.

3.1 Обзор технологий получения синтез-газа

В настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах часто сталкиваются с нехваткой водорода для технологических нужд – операции гидроочистки углеводородных смесей, которая существенно влияет на качество топлива. Современные промышленные методы получения водорода основаны на процессе парового риформинга или парциального окисления [9]. В качестве сырья в них чаще всего используют природный газ, сырую нефть или уголь. Эти способы материально затратные, к тому же их реализация приводит к выбросам значительного количества моно-

и диоксида углерода в атмосферу. Существующие альтернативные методы не нашли широкого распространения, поэтому поиск технических и технологических решений для стабильного обеспечения водородом нефтеперерабатывающих предприятий представляется актуальной задачей [6].

Водород различной степени чистоты (содержание водорода в ВСГ варьируется от 60 % до 90 % и выше) широко используется в различных технологических процессах химической и нефтехимической промышленности (синтез аммиака и метанола, гидроочистка, гидрокрекинг и т. д.), и потребность

в нем неуклонно растет, что вызвано утяжелением нефти и спросом на более чистые и легкие нефтяные топлива [3]. Это приводит к необходимости использования более современных катализаторов и ужесточению требований к чистоте используемого водорода: чем выше концентрация водорода в ВСГ, тем ниже может быть кратность циркуляции, которая влияет на время контакта сырья с катализатором и на скорость дезактивации катализатора (рис. 1) [2].

Одним из источников водорода являются различные водородсодержащие газовые смеси (конвертированный газ), получаемые различными способами, но наиболее используемый вариант – переработка дешевого углеводородного сырья: природных и попутных газов, газов нефтепереработки и нефтяных остатков методом паровой конверсии (паровой риформинг) [1].

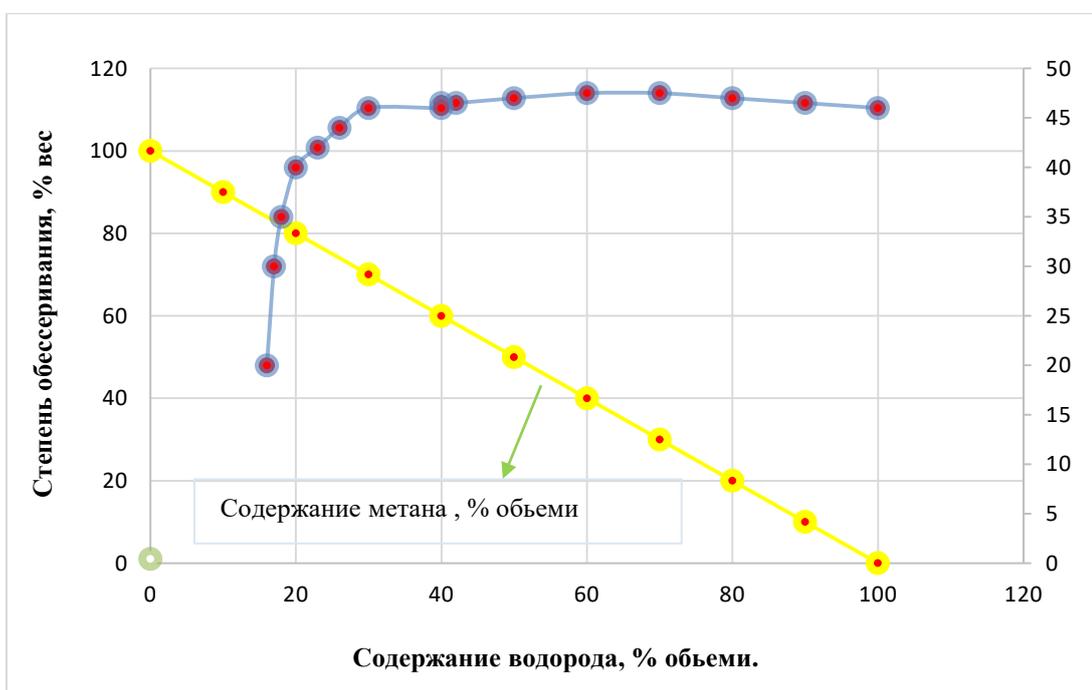


Рис. 3.1 - Влияние концентрации водорода на степень обессеривания прямогонного дистиллята ($T = 350\text{ C}$, объемная скорость подачи сырья $4,0\text{ час}^{-1}$, парциальное давление водорода около 10 ат.) [13].

Паровая конверсия метана (ПКМ) — наиболее широко распространенный промышленный метод получения синтез-газа, на основе которого сейчас производится почти 95 % синтез-газа для производства аммиака, метанола и других продуктов. В ПКМ образуется богатый водородом синтез-газ с отношением $H_2/CO = 3$. Широкое промышленное внедрение технологии ПКМ началось с 1960-х гг., когда ускорился переход с угля на природный газ в качестве сырьевого источника химической промышленности [11].

Влияние температуры и давления на конверсию метана и равновесные концентрации продуктов его паровой конверсии представлены на рис. 2 и 3.

Сдвигу равновесия вправо благоприятствуют повышение температуры и снижение давления [4, 6].

В промышленных условиях паровая конверсия проводится на никелевых катализаторах при температуре 800—1000 °С, давлении 30—50 атм и высоком соотношении $H_2O/CH_4 = 2,5$ -s- 3,0, необходимом для снижения коксообразования. Этот процесс является примером промышленного каталитического процесса, для которого решены сложнейшие технологические задачи, в то время как многие принципиальные вопросы теории процесса остаются до сих пор неясными [12].

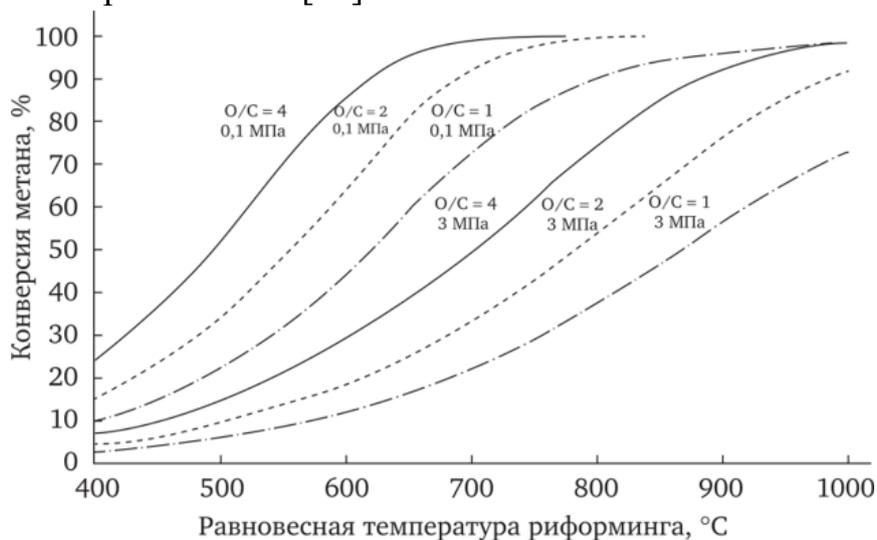


Рис. 3.2 - Зависимость равновесной конверсии метана при паровом риформинге от соотношения пар/метан (O/C) и давления [11].

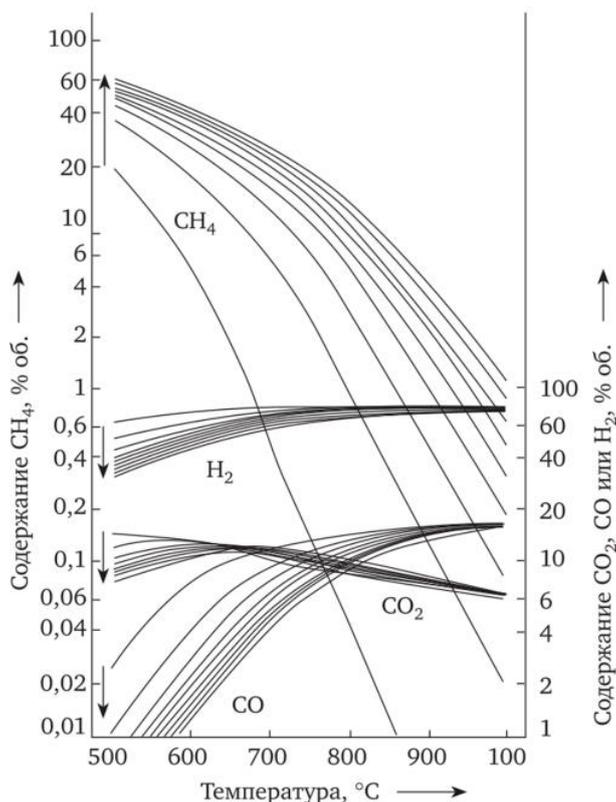


Рис. 3.3 - Равновесный состав продуктов паровой конверсии метана при температуре 500—1000 °С и давлениях (по направлению стрелок) 0,1,0,5,1,0,1,5,2,0,2,5,3,0,3,5, 4,0 МПа; молярное соотношение пар/метан 3,333 [11].

3.2 Материалы и методы исследования

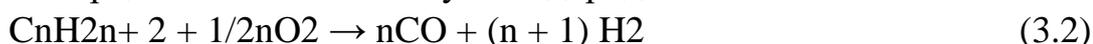
Работа выполнена в соответствии со стандартными методами теоретических, а также со стандартными и разработанными методиками проведения расчетов процесса производства водорода. Обработка данных проводилась с помощью методов математической статистики использованием компьютерных программ MathCAD, Excel и Aspen Hysys.

В большинстве случаев водород получают в виде синтез-газа – смесь водорода и окиси углерода [3]. Промышленное производство синтез-газа основано на трех хорошо известных методах.

1) Газификация угля. Исходным сырьем является каменный уголь. Реакция протекает при температуре 900-1000°С



2) Парциальное окисление углеводородов



Данный способ применим к любому сырью, содержащему углеводороды, но наиболее часто используется высококипящая фракция нефти – мазут [3].

3) Паровая конверсия метана (ПКМ). Здесь сырьем является природный газ, который почти полностью состоит из метана. Паровая конверсия метана (ПКМ) проводят в печах риформинга при температуре 750 — 900°С по следующей схеме:



В данной реакции происходит неполное окисление метана. Окись углерода, образованная в качестве побочного продукта, может быть

переработана в водород и двуокись углерода при помощи водяного пара по реакции [13]:



Этот процесс дает дополнительный выход технического водорода, что увеличит выход продуктового водорода.

В конечном счете, остается только очистить технологический газ от примесей – двуокиси углерода, непрореагировавшего метана и окиси углерода.

В этом процессе особое внимание необходимо уделить тому, чтобы не происходило закоксовывание никелевого катализатора. Соотношение водяного пара и углерода необходимо поддерживать в пропорции 2/1, но во избежание образования углерода необходимо увеличить это соотношение до 2,2/1 [3,13].

Основным критерием ПКМ является надежность, безопасность и простота эксплуатации. Поэтому этот метод получил наибольшее распространение в промышленности, как в России, так и за ее пределами [4].

Производство технического водорода этим методом освоено на заводе ОАО «Танеко» г. Нижнекамск. Здесь получаемый водородсодержащий газ (ВСГ) в дальнейшем отправляется на установку гидрокрекинга. Пройдя реактор гидрокрекинга, газовая смесь отправляется в сепаратор, где отделяется от не прореагировавшего ВСГ [13], после чего часть отправляется на факел. ВСГ на 97,14 % состоит из водорода, а остальная часть примеси – метан, двуокись углерода и окись углерода. Если эту часть ВСГ отправить в узел короткоциклового адсорбции для дальнейшей очистки водорода, то это позволит увеличить выход водорода в 1,5 раза и уменьшить потребления природного газа. Для этого необходимо увеличить число адсорберов для соответствия требованиям чистоты получаемого водорода. Затраты для этого оборудования окупятся в течение двух лет эксплуатации [4].

В работе [1] была смоделирована установка производства водорода с помощью Aspen HYSYS. По мнению автора, для достижения цели моделирования равновесных реакторов необходимо учесть все протекающие реакции и задать константы равновесий реакции в зависимости от температуры таблица 3.1.

Таким образом, кажется, что процесс парового риформинга может использоваться как экономичный метод производства водорода.

Как упоминалось выше, большая часть газообразного водорода, необходимого для химической промышленности, производится из пара риформинг природного газа из-за его избытка. Еще одна причина - доступная транспортировка натурального газ по сравнению с водородом. В настоящее время производство H₂ из природного газа является наиболее зрелым методом с низкие капитальные затраты на уровне 2,48–3,17 доллара за кг водорода [7].

Таблица 3.1

Основные реакции и их константы равновесия в зависимости от температуры [1,9].

Реакция	Уравнение $\ln K_p = f(T)$
$\text{CH}_3\text{SH} + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$	$\ln K_p = -\Delta G^\circ(\text{реакции})/RT$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 = 2\text{CH}_4$	$\ln K_p = -0,030 \cdot 10^5/T^2 + 7553,9/T + 5,917 - 0,528 \ln T - 1,747 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,6 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
$\text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{H}_2 = 3\text{CH}_4$	$\ln K_p = -0,060 \cdot 10^5/T^2 + 13841/T + 15,675 - 1,602 \ln T - 3,205 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,8 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
$\text{n-C}_4\text{H}_{10} + 3\text{H}_2 = 4\text{CH}_4$	$\ln K_p = -0,091 \cdot 10^5/T^2 + 19311/T + 39,952 - 5,147 \ln T - 0,884 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,6 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
$\text{i-C}_4\text{H}_{10} + 3\text{H}_2 = 4\text{CH}_4$	$\ln K_p = -0,091 \cdot 10^5/T^2 + 18432/T + 36,156 - 4,110 \ln T - 3,364 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
$\text{n-C}_5\text{H}_{12} + 4\text{H}_2 = 5\text{CH}_4$	$\ln K_p = -0,121 \cdot 10^5/T^2 + 25610/T + 44,846 - 5,343 \ln T - 3,949 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,3 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
$\text{i-C}_5\text{H}_{12} + 4\text{H}_2 = 5\text{CH}_4$	$\ln K_p = -0,121 \cdot 10^5/T^2 + 24753/T + 42,032 - 4,759 \ln T - 4,755 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,5 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
$\text{C}_6\text{H}_{14} + 5\text{H}_2 = 6\text{CH}_4$	$\ln K_p = -\Delta G^\circ(\text{реакции})/RT$
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$\ln K_p = 0,043 \cdot 10^5/T^2 - 22829/T - 24,811 + 7,930 \ln T - 4,299 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,5 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
$\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{H}_2 + 2\text{CO}$	$\ln K_p = 0,056 \cdot 10^5/T^2 - 38105/T - 43,706 + 15,332 \ln T - 10,346 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
$\text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{H}_2\text{O} = 7\text{H}_2 + 3\text{CO}$	$\ln K_p = 0,069 \cdot 10^5/T^2 - 54647/T - 58,760 + 22,188 \ln T - 16,103 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,9 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 4\text{H}_2\text{O} = 9\text{H}_2 + 4\text{CO}$	$\ln K_p = 0,082 \cdot 10^5/T^2 - 72006/T - 59,295 + 26,573 \ln T - 18,082 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,9 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + 4\text{H}_2\text{O} = 9\text{H}_2 + 4\text{CO}$	$\ln K_p = 0,082 \cdot 10^5/T^2 - 72886/T - 63,090 + 27,610 \ln T - 20,561 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,6 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
$n\text{-C}_5\text{H}_{12} + 5\text{H}_2\text{O} = 11\text{H}_2 + 5\text{CO}$	$\ln K_p = 0,095 \cdot 10^5/T^2 - 88537/T - 79,213 + 34,307 \ln T - 25,446 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,1 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
$n\text{-C}_5\text{H}_{12} + 5\text{H}_2\text{O} = 11\text{H}_2 + 5\text{CO}$	$\ln K_p = 0,095 \cdot 10^5/T^2 - 89394/T - 82,027 + 34,891 \ln T - 26,252 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,2 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
$\text{C}_6\text{H}_{14} + 6\text{H}_2\text{O} = 13\text{H}_2 + 6\text{CO}$	$\ln K_p = -\Delta G^\circ(\text{реакции})/RT$
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	
$\text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 7\text{H}_2$	
$\text{C}_3\text{H}_8 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{CO}_2 + 10\text{H}_2$	
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 8\text{H}_2\text{O} = 4\text{CO}_2 + 13\text{H}_2$	
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + 8\text{H}_2\text{O} = 4\text{CO}_2 + 13\text{H}_2$	$\ln K_p = -\Delta G^\circ(\text{реакции})/RT$
$n\text{-C}_5\text{H}_{12} + 10\text{H}_2\text{O} = 5\text{CO}_2 + 16\text{H}_2$	
$n\text{-C}_5\text{H}_{12} + 10\text{H}_2\text{O} = 5\text{CO}_2 + 16\text{H}_2$	
$\text{C}_6\text{H}_{14} + 12\text{H}_2\text{O} = 6\text{CO}_2 + 19\text{H}_2$	
$4\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = 7\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	
$4\text{C}_3\text{H}_8 + 4\text{H}_2\text{O} = 10\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2$	$\ln K_p = -\Delta G^\circ(\text{реакции})/RT$
$4 n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} = 13\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$	
$4 i\text{-C}_4\text{H}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} = 13\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$	
$4 n\text{-C}_5\text{H}_{12} + 8\text{H}_2\text{O} = 16\text{CH}_4 + 4\text{CO}_2$	
$4 i\text{-C}_5\text{H}_{12} + 8\text{H}_2\text{O} = 16\text{CH}_4 + 4\text{CO}_2$	
$4\text{C}_6\text{H}_{14} + 10\text{H}_2\text{O} = 19\text{CH}_4 + 5\text{CO}_2$	$\ln K_p = -0,47 \cdot 10^5/T^2 + 5723/T - 15,966 + 1,565 \ln T - 0,151 \cdot 10^{-3} \cdot T$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	

3.3 Результаты и их обсуждение

Моделирование технологической схемы установки паровой каталитической конверсии проводилось нами в профильном программном обеспечении Aspen HYSYS при помощи термодинамического пакета Peng-Robinson и соответствующего набора химических реакций [4].

В модели задавался состав исходной газовой смеси, представленный в таблице 3.2, наборы конверсионных реакций и расход сырьевого потока 5600 кг/ч, поток перегретого водяного пара для паровой конверсии с расходом 1050 кмол/ч.

Таблица 3.2

Исходные данные по составу компонентой смеси

Компонент	% масс	Расход, кг/ч	Температура, С	Давление, кг/см ²
1. Природного газ				
CH_4	0.940	5600	38	40
CO_2	0.010			
CO	0.000			

H ₂	0.000			
H ₂ O	0.000			
N ₂	0.050			
Компонент	% масс	Расход, кмол/ч	Температура, С	Давление, кг/см ²
2. Вода				
H ₂ O	1.000	1050	150	40

Для удовлетворения температурным требованиям процесса в модели были созданы нагреватели потоков пара и газа, после которых данные потоки смешиваются и идут в конвекционную зону. После этого была смоделирована реакционная зона печи, состоящая из трёх последовательных реакторов конверсии с котлами-утилизаторами, через которые проходит поток. После, газ проходит через блок разделения водорода от оксидов углерода и непрореагировавших компонентов. Данный блок состоит из нагревателя, конвертора, холодильника реактора, сепаратора, абсорбции с перепадом давления на 2 кг/ см². Полученная технологическая схема паровой каталитической конверсии метана с конечным получением водорода представлена на рисунке 3.4.

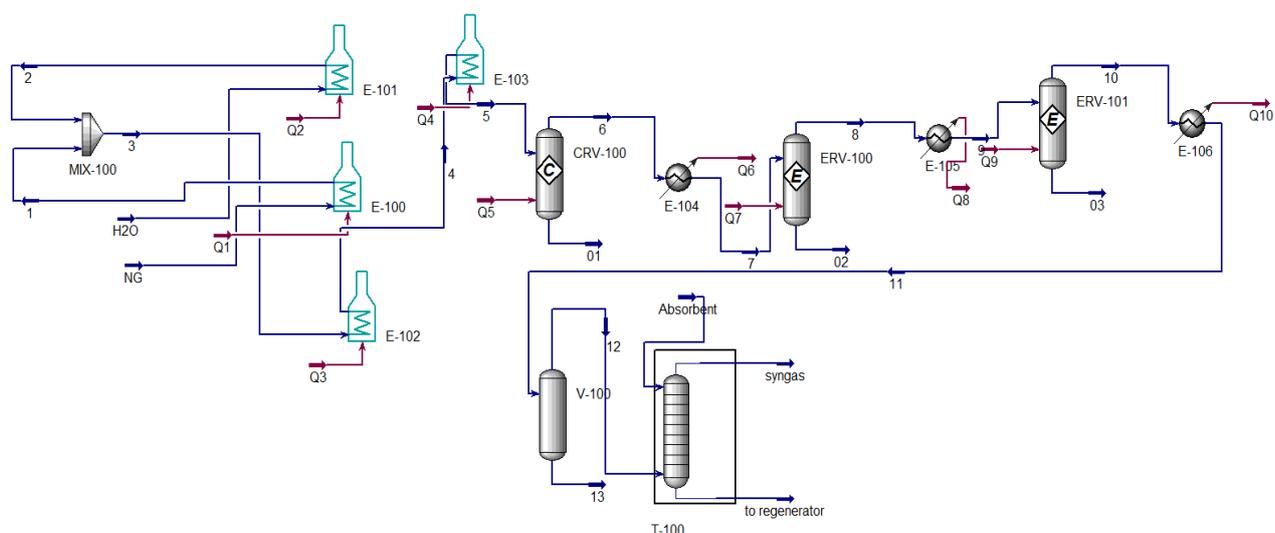


Рис. 3.4 - Технологическая схема паровой каталитической конверсии метана с конечным получением водорода

Результат расчета материального баланс и компонентный состав синтез-газ представлены на таблицах 3.3 и 3.4. По результатам анализа и сравнения полученных данных с результатом который получен в работе [10] можно прийти к выводу, что процесс паровой конверсии природного газа является более энергоэффективным процессом чем пиролиз метана, однако процесс производства водорода методом паровой конверсии приводит к эмиссии оксидов углерода.

Таблица 3.3

Компонент	% масс
CH ₄	0.0000
CO ₂	0.0000
CO	0.0066
H ₂	0.9808
H ₂ O	0.0015
N ₂	0.0110

Таблица 3.4

Материальный баланс установки производства синтез-газа

Название	% масс. на сырьё	т/год	кг/ч
<i>Взято:</i>			
Газ	74,747	49056	5600
Вода	25,253	16573.92	1891.999
Итого:	100,00	65629.92	7492
<i>Получено</i>			
Водород	98,08	64369.825	7348.153
Окись углерода	0.66	433.157	49.447
Вода	0.15	98.445	11.238
Азот	1,10	721.929	82.412
Итого:	100,00	65629.92	7492

ВЫВОД ПО ГЛАВЕ 3

Была получена модель паровой конверсии природного газа с блоком выделения водорода. Полученный результат моделирования на выходе абсорбера составил для водорода 98,08%, окись углерода 0,66%, вода 0,15% и азот 1,10%. Материальный баланс на выходе составил водорода - 64369.825 т/год, оксид углерода - 433.157 т/год, вода - 98.445 т/год, азот - 721.929 т/год.

Данная модель позволяет получить материальный и тепловой балансы процесса, а также получение геометрических показателей аппаратов, использованных в модели.

ЛИТЕРАТУРА ПО ГЛАВЕ 3

1. Петров Я.С. Моделирование установки производства водорода // ФМХ ОМГУ – 2019, сборник статей VII Региональной конференции магистрантов, аспирантов и молодых ученых по физике, математике и химии. 2020. С. 180-185. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42371771>
2. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтехимии: справочник / Роберт А. Мейерс (ред.); пер. с англ. под. ред. И. А. Голубевой. СПб.: Профессия, 2015. 747 с.
3. Гайнанова Л.Ф., Илалдинов И.З. 3D проектирование установки для производства технического водорода паровой конверсии метана // вестник казанского технологического университета. 2014. № 8(17). С. 270-270.
4. Дауди Д., Рожнятовский Г., Ишмурзин А., Кодряну Н., Попадько Н. Перспективы "голубого" водорода в России // Журнал энергетическая политика. -2021. № 3(157). С. 34-43. DOI10.46920/2409-5516_2021_3157_34.
5. Ye Lwin., Wan R., Mohamad A.B., Zahira Y. Hydrogen Production from Steam-Methanol Reforming // International Journal of Hydrogen Energy. – 2000.- № 25(1). С. 47-53. DOI:10.1016/S0360-3199(99)00013-0
6. В.Ю. Бажин. Ресурсосберегающий реактор конверсии природного газа для получения водорода // Газовая промышленность. 2020. №7(803). С. 68-73.
7. Liu Kaiwen, Y. Bin, Zhang Tao. Economic analysis of hydrogen production from steam reforming process: A literature review // Energy sources. Part B Economics, planning and policy. 2017. № 13(2). С. 1-7. DOI:10.1080/15567249.2017.1387619
8. Г.Л. Хорасанов, А.П. Иванов, А.И. Блохин. Конверсия метана с использованием водяного пара быстрых ядерных реакторов. / Альтернативная энергетика и экология, 2004, № 6, С. 5-7.
9. Алфаяд А.Г., Валиев Д.З., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. Анализ установки парового риформинга метана с выделением водорода // Природные энергоносители и углеродные материалы. – 2021. – № 6(12). URL: <http://energy-sources.esrae.ru/6-64> (дата обращения: 13.12.2021).
10. Жагфаров, Ф. Г. Моделирование установок паровой конверсии природного газа и пиролиза метана с целью получения водорода / Ф. Г. Жагфаров, Н. П. Кодряну // Нефтехимия – 2021 : материалы IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и

нефтегазопереработке, Минск, 22–24 ноября 2021 г. – Минск : БГТУ, 2021. – С. 1-4.

11. Технология переработки углеводородных газов: учебник для вузов / В. С. Арутюнов [и др.] — Москва: Издательство Юрайт, 2020. — 723 с. — (Высшее образование). — Текст: непосредственный.

12. Гимаева А.Р., Хасанов И.И. Методы получения синтез-газа для производства метанола // НефтеГазоХимия. 2018. № 1. С. 14-19.

13. Алфаяд А.Г.Х. Моделирование установки получения синтез-газа паровой конверсией метана // Студент года 2021, сборник статей II Международного учебно-исследовательского конкурса: в 6 ч. Петрозаводск, 2021, Издательство: Международный центр научного партнерства «Новая Наука» (ИП Ивановская И.И.) (Петрозаводск), 2021, С. 37- 45.

4 МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПАРОВОЙ РЕФОРМАЦИИ МЕТАНА (ПРМ) ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА В MATLAB

Кинетическая скорость паровой конверсии метана (SMR) на катализаторе на основе никеля была изучена в желаемых условиях реакции. Разработана одномерная гетерогенная модель с вариацией в осевом направлении для каталитического реактора с неподвижным слоем. Модель была смоделирована с помощью конструктора моделей MATLAB, и было исследовано влияние некоторых переменных процесса, таких как температура, давление и массовый расход через слой, на выход водорода. Высокая температура (около 1130 К) и низкое давление (от 40,25 до 39,45 бар), способствует конверсии H_2 и CO на расстоянии 0–1,25 м длины реактора, а затем стабилизируется. Падение давления было связано с потерями на трение между частицами газов, гранулами катализатора и стенками риформинга. Модель была проверена путем сравнения конверсии CH_4 и CO_2 на основе данных процесса и модели. Конверсии близко укладываются в диапазоны 0,3-0,4 и 0,78-0,87 для H_2 и CH_4 соответственно, как и прогнозируется в литературе.

4.1 Общая методология

4.1.1 Оборудование и материалы

Принципиальная схема установки представлена на рисунке 4.1.

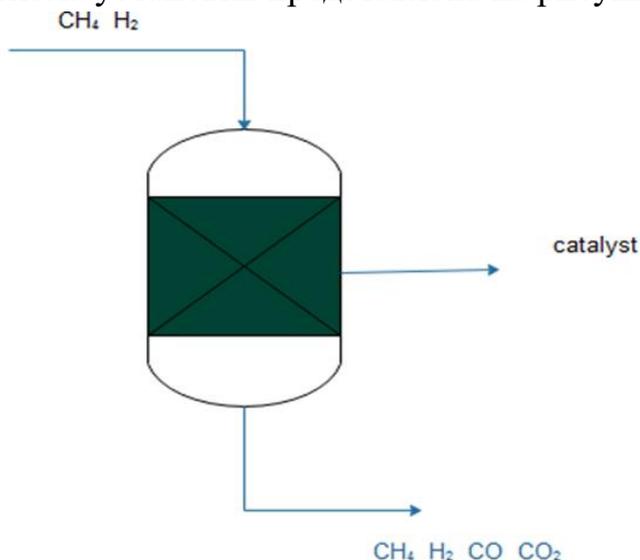


Рис. 4.1. Экспериментальная установка для процесса парового риформинга метана.

В этой модели; сделаны следующие предположения:

а) Работа носит адиабатический характер

б) Действует закон идеального газа.

в) Градиенты концентрации и температуры в радиальном направлении незначительны. Итак, только одномерное изменение концентрации и температуры

т.е. рассматривается в осевом направлении.

г) Градиент температуры в частицах катализатора не учитывается.

д) Пористость слоя постоянна

Математическая модель состоит из уравнений баланса массы и энергии как в газовой, так и в твердой фазе. Приведены уравнения баланса массы, энергии и импульса.

$$\frac{dF_i}{dw} = -R_i \quad (4.1)$$

Однако масса катализатора выражается как;

$$w = zA\rho_{cat}(1 - \varepsilon_B) \quad (4.2)$$

Подставив w в уравнение 1,

$$\frac{dF_i}{d(zA\rho_{cat}(1-\varepsilon_B))} = -R_i \quad (4.3)$$

Площадь поперечного сечения A , ρ_{cat} и $(1 - \varepsilon)$ постоянны, поскольку свойства жидкости не изменяются по поперечному сечению реактора. Поэтому,

$$\frac{dF_i}{dz} = -R_i A \rho_{cat} (1 - \varepsilon_B) \quad (4.4)$$

Скорости реакции трех реакций выражаются как R_1 , R_2 и R_3 для реакции (1), (2) и (3) соответственно.

Мольный баланс для CH_4 :

$$\frac{dF_{\text{CH}_4}}{dz} = A\rho_{cat}(1 - \varepsilon_B)(-R_1\eta_1 + -R_2\eta_2) \quad (4.5)$$

Мольный баланс H_2O :

$$\frac{dF_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} = A\rho_{cat}(1 - \varepsilon_B)(-R_1\eta_1 + -R_2\eta_2 + -2R_3\eta_3) \quad (4.6)$$

Мольный баланс для H_2 :

$$\frac{dF_{\text{H}_2}}{dz} = A\rho_{cat}(1 - \varepsilon_B)(3R_1\eta_1 + R_2\eta_2 + 4R_3\eta_3) \quad (4.7)$$

Мольный баланс CO_2 :

$$\frac{dF_{\text{CO}_2}}{dz} = A\rho_{cat}(1 - \varepsilon_B)(R_2\eta_2 + R_3\eta_3) \quad (4.8)$$

Мольный баланс CO :

$$\frac{dF_{\text{CO}}}{dz} = A\rho_{cat}(1 - \varepsilon_B)(R_1\eta_1 + -R_2\eta_2) \quad (4.9)$$

Уравнения с 5 по 9 представляют модель материального баланса для установки первичного реформинга. Энергетический баланс в реакторе рассчитывается как изменение температуры по всей длине реактора, как сообщает несколько авторов (Хорсанд и Деган, 2007; Рэнд и Джассим, 2015; Абдулраззак и др., 2015).

$$F_i C_{p_i} \frac{dT}{dz} = \sum_{k=1}^3 A \rho_{cat} \eta_k R_k (1 - \varepsilon_B) (-\Delta H^{\circ}_{R,k}) + \pi dq \quad (4.10)$$

Баланс энергии из-за градиента температуры выражается в уравнении 11.

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\sum_{k=1}^3 A \rho_{cat} \eta_k R_k (1 - \varepsilon_B) (-\Delta H^{\circ}_{R,k}) + \pi dq}{\sum F_i C_{p_i}} \quad (4.11)$$

Для потока материала через цилиндрический насадочный слой катализатора падение давления по длине слоя можно оценить с помощью уравнения Эргуна, полученного Бердом и др. (1960). Выражение перепада давления на слое реактора представлено уравнением 4.12.

$$\frac{dP}{dz} = - \left[\frac{150(1-\varepsilon_B)^2 \mu u}{\varepsilon_B^3 d_p^2} + \frac{1.75(1-\varepsilon_B) \rho u^2}{\varepsilon_B^3 d_p} \right] \quad (4.12)$$

Уравнения скорости кинетики реакций первичного реформинга (реакция паровой конверсии метана, конверсия водяного газа и реакции реформинга диоксида углерода) взяты из работы Xu and Froment (1989).

$$R_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left[P_{CH_4} \times P_{H_2O} - \left(\frac{P_{H_2}^3 \times P_{CO}}{K_{e1}} \right) \right] \times \frac{1}{DEN^2}$$

$$R_1 = \frac{k_2}{P_{H_2}} \left[P_{CO} \times P_{H_2O} - \left(\frac{P_{H_2} \times P_{CO_2}}{K_{e2}} \right) \right] \times \frac{1}{DEN^2}$$

$$R_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \left[P_{CH_4} \times P_{H_2O}^2 - \left(\frac{P_{H_2}^4 \times P_{CO_2}}{K_{e3}} \right) \right] \times \frac{1}{DEN^2}$$

Где

$$DEN = 1 + K_{ad.co} \times P_{CO} + K_{ad.H_2} \times P_{H_2} + K_{ad.CH_4} \times P_{CH_4} + K_{ad.H_2O} \times P_{H_2O} / P_{H_2}$$

Константы скорости реакции оцениваются по уравнению Аррениуса

$$K_k = A_k \times \text{EXP} \left(\frac{-E_k}{R_g T} \right)$$

$$k_1 = 4.225 \times 10^{15} \text{EXP} \left(\frac{-240100}{RT} \right)$$

$$k_2 = 1.995 \times 10^6 \text{EXP} \left(\frac{-67130}{RT} \right)$$

$$k_3 = 1.02 \times 10^{15} \text{EXP} \left(\frac{-243900}{RT} \right)$$

$$K_{adH_2O} = 1.77 \times 10^5 \text{EXP} \left(\frac{-88680}{RT} \right)$$

Константы равновесия оцениваются по выражениям

$$K_{e1} = \text{EXP}\left(\frac{-26830}{T} + 30.114\right)$$

$$K_{e2} = \text{EXP}\left(\frac{440}{T} - 4.036\right)$$

$$K_{e3} = K_{e1} \cdot K_{e2}$$

Коэффициенты адсорбции оцениваются согласно приведенным ниже выражениям. Кинетические константы получены для зерен никелевого катализатора размером 0,18 – 0,25 мм (Сюй, Фромент, 1989; Кагырманова и др., 2006).

$$K_{adCO} = 8.23 \times 10^{-5} \text{EXP}\left(\frac{70650}{RT}\right)$$

$$K_{adH_2} = 6.12 \times 10^{-9} \text{EXP}\left(\frac{82900}{RT}\right)$$

$$K_{adCH_4} = 6.65 \times 10^{-4} \text{EXP}\left(\frac{3828}{RT}\right)$$

$$K_{adH_2O} = 1.77 \times 10^5 \text{EXP}\left(\frac{-88680}{RT}\right)$$

Для реактора первичного риформинга промышленного размера необходимо учитывать коэффициент эффективности, чтобы применить кинетическое уравнение к модели промышленного риформера. Коэффициент эффективности можно оценить либо с помощью эмпирического соотношения, либо с помощью модели диффузионной реакции с использованием модуля Тиле (Xu and Froment, 1989).

$$\eta_k = \frac{1}{\varphi} \left(\frac{1}{\tanh(3\varphi)} - \frac{1}{3\varphi} \right)$$

Где

$$\varphi_k = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_{v,k} \rho_{cat} (1 + K_{e,k})}{K_{e,k} De_k}}$$

$$De_k = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \left(\frac{D_{kn,i} \times D_{imix}}{D_{kn,i} + D_{imix}} \right)$$

$$K_{v,1} = k_1 0.08314 \left(\frac{T}{P^{1.5}} \right)$$

$$K_{v,2} = k_2 0.08314 T$$

$$K_{v,3} = k_3 0.08314 \left(\frac{T}{P^{1.5}} \right)$$

Уравнения модели с 5 по 12 были смоделированы с использованием пакета приложений MATLAB для оценки изменения конверсии, скорости потребления и образования, температуры и падения давления по длине пласта.

Таблица 4.1

Состояние сырья и параметры реактора из таблицы данных Данготе и литературы.

Параметры	Value
Температура [оС]	517.1871
Давление [кПа]	4023.9858
Молярный поток [кмоль/ч]	156925.26
Массовая плотность [кг/м ³]	11.3316
Плотность катализатора [кг/м ³]	970
Вязкость жидкости, [кг.сек/м ²]	2.418x10 ⁻⁶
Фракция пустоты кровати	0.50
Диаметр частиц катализатора [мм]	0.25
Площадь кровати [м ²]	15
Тепло, добавленное в реактор [кДж/ч]	7490132338.3649
Длина кровати [м]	5.0
Начальная скорость потока СН ₄ [кмоль/час]	30846.5551
Начальная скорость потока Н ₂ О [кмоль/час]	119169.371
Начальная скорость потока Н ₂ [кмоль/ч]	1540.4400
Начальная скорость потока СО [кмоль/ч]	0.0076
Начальная скорость потока СО ₂ [кмоль/час]	1902.8964
Начальная температура [К]	790.4800
Начальное давление [бар]	40.2400

4.2 Результаты и обсуждения

Питание и режим работы установки первичного риформинга взяты из паспорта Данготе, а параметры взяты из литературных источников (см. таблицу 4.1).

На рисунке 4.2 показана процентная конверсия метана и пара. Скорость конверсии как СН₄, так и Н₂О стабильно возрастала на длине реактора 0–1,25 м при температуре примерно 1130 К, а затем стабилизировалась. Это увеличение могло быть результатом высокой активности катализатора в начале. На скорость конверсии также может влиять изменение температуры или давления. При постоянном давлении повышение температуры будет способствовать эндотермическому процессу, тогда как увеличение давления благоприятствует стороне с равновесием (т. е. принципам Шатерье). За точкой пика (при длине реактора 1,4 м) наблюдалось небольшое снижение конверсии СН₄, это можно объяснить уменьшением количества реагента и/или снижением активности катализатора (из-за коксования СО), поскольку реакция протекает с увеличением выхода Н₂.

На рис. 4.4 показан профиль давления по длине слоя установки первичного риформинга. Давление варьируется от 40,25 до 39,45 бар на входе и выходе соответственно. Падение давления происходит в результате потерь на трение между частицами газов, гранулами катализатора и стенками риформера. Падение давления является важным параметром риформера. Низкий перепад давления является желательной характеристикой катализатора конкретной формы из-за более низких потерь механической энергии.

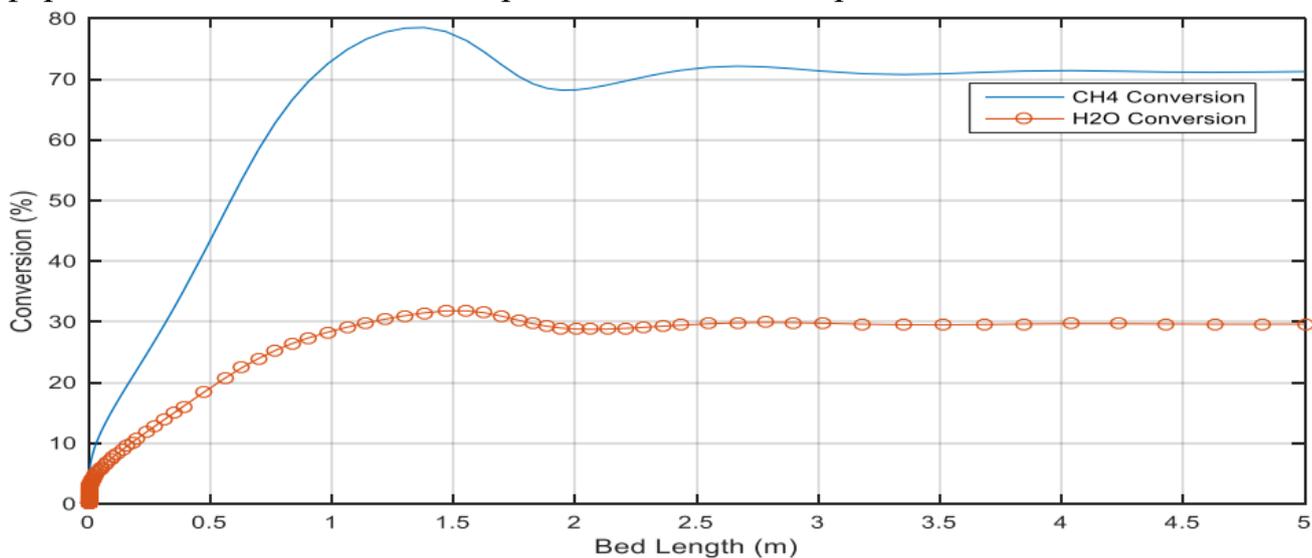


Рис. 4.4. Преобразование реагентов по длине слоя

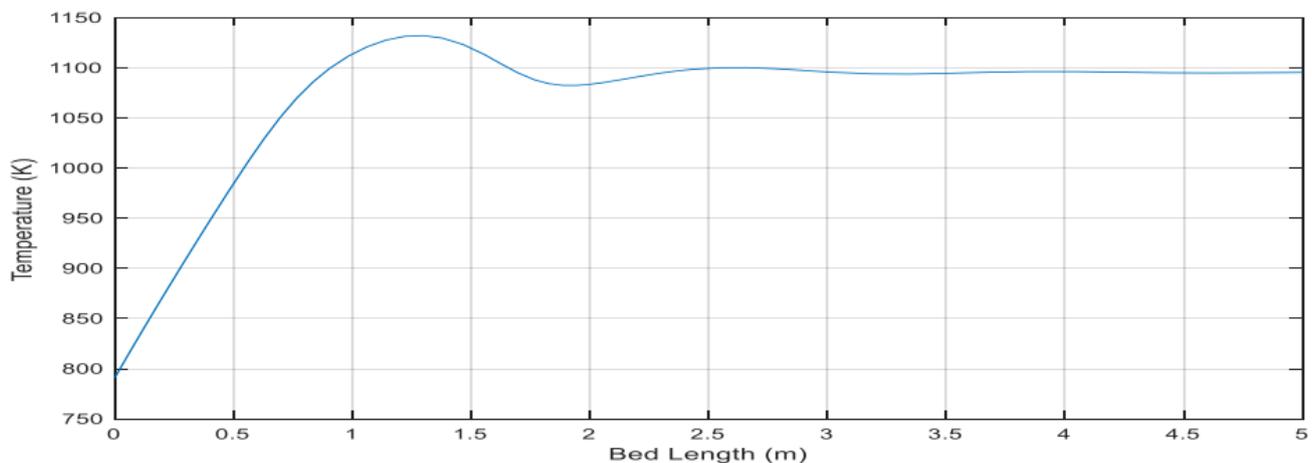


Рис. 4.5. Профиль температуры по длине слоя

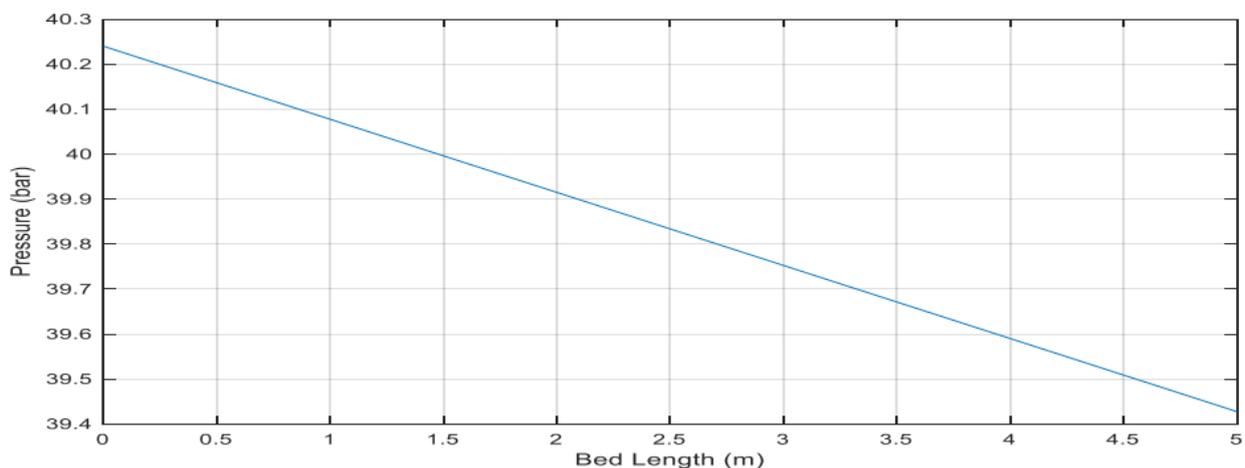


Рис. 4.5. Профиль давления по длине слоя.

На рис. 4.6 показано распределение компонентов по длине слоя риформера. Массовые балансы пяти компонентов были выполнены с использованием одномерного гетерогенного моделирования для реактора с неподвижным слоем. Как и ожидалось, H_2 производится за счет пара и метана. Как показано на рисунке 5, уровень CO был низким по всей длине реактора, поскольку реакция сдвига легко достигает равновесия, как сообщили Хоменко и др. Однако доля CO_2 не будет увеличиваться дальше на глубине более 11 метров, поскольку реакция WGS является экзотермической, а содержание водорода увеличивается еще больше, поскольку процесс паровой конверсии метана является эндотермическим. Также очевидно, что на выходе из реактора CO больше, чем CO_2 , что является результатом обращения реакции WGS при высокой температуре из-за ее экзотермической природы.

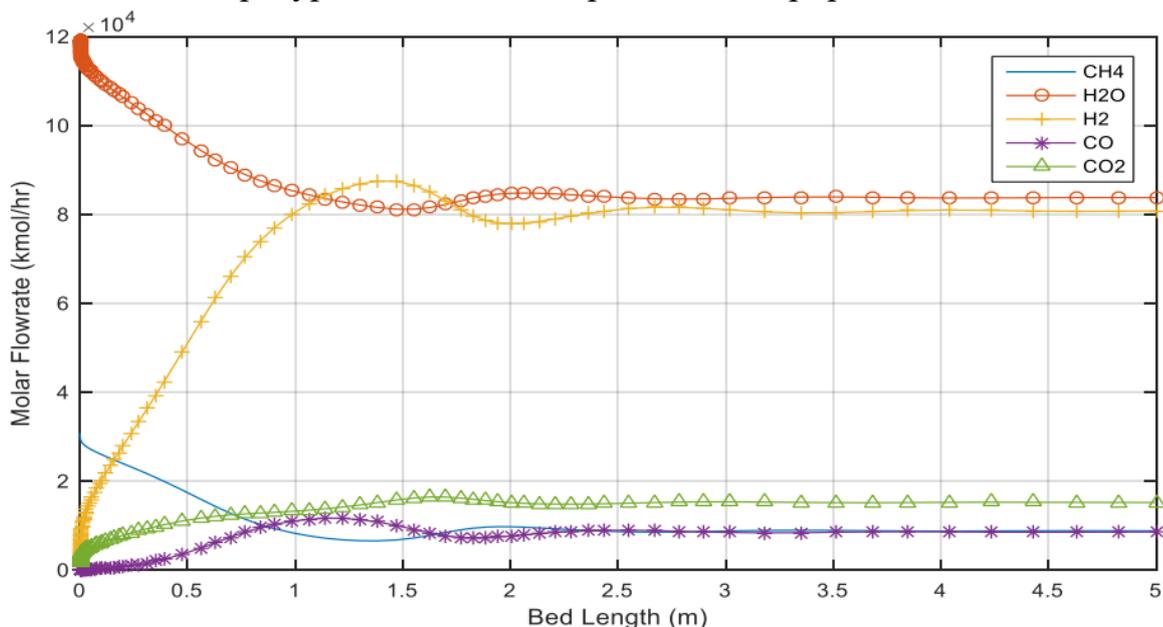


Рис. 4.6. Молярная скорость потока компонентов по длине слоя.

Модель была проверена путем сравнения результатов, полученных на технологической установке, с результатами, предсказанными моделью. Модель предсказывала максимальную конверсию примерно 0,8 и 0,32 для CH_4 и CO_2 по сравнению с 0,86 и 0,31 для данных установки соответственно. Конверсии близки и находятся в пределах 0,3-0,4 для H_2O и 0,78-0,87 для CH_4 , как предсказывают Mahmud et al., 2016 и Hae-Guet al., 2019.

ВЫВОД ПО ГЛАВЕ 4

Кинетическая модель процесса паровой конверсии метана была успешно смоделирована и смоделирована для реактора с неподвижным слоем с использованием конструктора моделей MATLAB. Модель описывает поведение всех компонентов (H_2O , CO , CO_2 , H_2 и CH_4), участвующих в синтезе водорода для процесса производства аммиака. Было исследовано влияние переменных процесса, таких как температура, давление и массовый расход по длине слоя, на выход водорода. При температуре около 1130К и давлении от 40,25 до 39,45 бар конверсия H_2 и CO идет благоприятно, а затем стабилизируется. Модель была проверена путем сравнения степени конверсии CH_4 и CO_2 на основе данных процесса и модели. Значения близки и попадают в диапазоны 0,3–0,4 и 0,78–0,87 для H_2 и CH_4 соответственно, как и прогнозируется в литературе.

ЛИТЕРАТУРЕ ПО ГЛАВЕ 4

- 1 Clement T. D., Mustapha Y. D., Matin B. Modeling and simulation of steam methane reforming (smr) process for the production of hydrogen // International Journal of Engineering Processing & Safety Research Published by Cambridge Research and Publications. 2022. Vol. 24 No.5. p. 161-172.
- 2 Abbas, S.Z., Dupont, V. and Mahmud, T (2016), Kinetics study and modeling of steam methane reforming process over a NiO/Al₂O₃ catalyst in an adiabatic packed bed reactor, International journal of hydrogen energy, p1-16.
- 3 Abdulrazzaq S. Abdullah, Ali A. Abdulabbas, and Akram A. Al-Asadi (2015). Modeling and Simulation of Methanation Catalytic Reactor in Ammonia Plant, International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS), Vol. 2, Issue 10, October: 80 – 84.
- 4 Alkattib, A and Boumaza M (2014), Simulation of the Performance of the Reforming of Methane in a Primary Reformer, International Scholarly and Scientific Research & Innovation 8(2).
- 5 Armor, J. N., (1999), “The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂,” Appl. Catal. A Gen., 176(2), pp. 159–176.
- 6 Bird, R. B., Stewart, W. B., Lightfoot, E. N. (1960). Transport Phenomena, John Wiley & Sons, New York, NY
- 7 Edwards P.P, Kuznetsov V.L. and David W.I.F (2007), hydrogen energy, Phil. Trans. R. Soc. A 365, 1043–1056.
- 8 Esmail M.A.M, Muhammad I. and Shakeel A., Mohamed, A.H and Amro A.A (2015), On the modeling of steam methane reforming, Journal in energy resource technology, vol. 137
- 9 Hae-Gu P., Sang-Young H., Ki-Won J., Yesol W., Myung-June P. and Seok K. K., (2019), Bench-Scale Steam Reforming of Methane for Hydrogen Production, catalyst, 9,615, pp 2-14
- 10 Kagyrmanova, A. P., Zolotarskii, I. A., Vernikovskaya, N. V., Smirnov, E. I., Kuz'min, V. A. and Chumakova, N. A. (2006). Modeling of Steam Reforming of Natural Gas Using Catalysts with Grains of Complex Shapes, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, Vol. 40, No. 2: 155–167.
- 11 Khomenko, B. M. Peppley B. A. Latham, D. A. Raybold, T. M (2011), Fuel Processing Technology, 92, 1574-1586.
- 12 Khorsand, Kayvan, and K. Deghan (2007). “Modeling and simulation of reformer autothermal reactor in ammonia unit.” Petroleum and Coal Journal, 49: 64- 71.
- 13 Neha S. C. and Vineet K. S., (2015), Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel, Journal of Mechanical Engineering, Vol. 6 No. 1, p.p. 63-68

14 Rand A. Abid and Ala'a A. Jassim (2015). Effect of operating conditions on the performance of primary steam reformer in Basra fertilizer plant, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(3): 2333-2346

15 Steinberg, M., and Cheng, H. C.,(1989), “Modern and Prospective Technologies for Hydrogen Production From Fossil Fuels,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 14(11), pp. 797–820

16 Xu J, and Froment G. F. (1989). Methane steam reforming, methanation and water- gas shift: I. intrinsic kinetics. *AIChE J*; 35:88e96.

17 Xu, J. and Froment, G. F. (1989). Methane steam reforming: diffusional limitations and reactor simulation. *AIChE Journal*, 35 (1): 97 –103, 1989. doi:10.1002/aic.690350110.

Заключение

В результате выполнения данной работы с помощью модели была получена информация и был проведен сравнительный экономический анализ разных типов водорода, благодаря чему был сделан прогноз структуры спроса на будущем мировом рынке водородного энергоносителя. По нашему прогнозу можно сказать, что «зелёный» водород вместе с «голубым» водородом займёт лидирующие позиции на мировом рынке, а большую долю спроса он будет составлять на европейском рынке. «Серый» водород будет производиться ещё какое-то время, если технологии утилизации оксидов углерода не будут экономически оправданы и тренд на экологичность окажется слабым. «Голубой» водород будет сохранять в ближайшее время первые позиции за счёт менее энергоемкой технологии производства водорода методами конверсии и пиролиза углеводородов. Мы считаем, что сценарий развития «голубого» водорода является наиболее перспективным для России за счет богатой сырьевой базы и значительного опыта предприятий в производстве синтез-газа методом паровой конверсии метана. Благодаря использованию данной технологии есть потенциал развития производства дешевого «голубого» водорода в больших количествах с использованием мембранной технологии отделения оксидов углерода от полученного водорода.