—— ХИМИЯ ——

УДК 544.34, 544.43

Статья посвящается юбилею члена-корреспондента РАН Альберта Львовича Лапидуса

СОВМЕСТНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА И МЕТАНОЛА БЕЗ ЭМИССИИ СО₂ НА ОСНОВЕ МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 2023 г. В. С. Арутюнов^{1,2,*}, А. В. Никитин^{1,2}, В. И. Савченко², И. В. Седов²

Поступило 15.05.2023 г. После доработки 20.06.2023 г. Принято к публикации 29.06.2023 г.

Снижение эмиссии диоксида углерода при производстве продукции является одним из главных трендов современной нефтегазохимии. Наиболее реальная возможность этого — использование диоксида углерода, образующегося в технологических процессах, в качестве сырья для получения различных химических продуктов. Максимальный эффект при этом может быть достигнут при производстве таких крупнотоннажных продуктов, как синтез-газ, водород и метанол. В работе рассмотрены такие возможности и представлен новый комбинированный автотермический процесс совместного получения водорода и метанола на основе некаталитической матричной конверсии природного газа в синтез-газ, позволяющий практически полностью избежать эмиссии CO₂.

Ключевые слова: диоксид углерода, газохимия, конверсия природного газа, синтез-газ, водород, метанол

DOI: 10.31857/S2686953523600241, EDN: TYXKNO

введение

Глубокая озабоченность наблюдаемыми изменениями климата в условиях доминирования представлений об их антропогенных причинах и определяющей роли антропогенной эмиссии парниковых газов, прежде всего диоксида углерода [1], инициировала усилия, направленные на их сокращение [2]. Обсуждаются различные технологии извлечения CO_2 из отходящих газов энергоустановок, в которых их содержание составляет всего ~10%, с их последующей транспортировкой и захоронением (*carbon capture and storage*, CCS) [2, 3] или, что предпочтительнее, последующим их использованием для производства различных химических продуктов (*carbon capture and utilization*, CCU) [4–6].

Однако технико-экономические оценки показывают, что затраты на CCS-технологии приве-

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия *E-mail: v arutyunov@mail.ru дут, как минимум, к удвоению стоимости производимой энергии [2, 3]. Только выделение CO₂ из дымовых газов современных энергоустановок, без учета затрат на их дальнейшую транспортировку и захоронение, потребует до 20% производимой при этом энергии [7]. Поэтому практическая реализация CCS-технологий приведет к эмиссии большего объема CO₂, чем будет выделено и захоронено в результате их применения.

Большое внимание в последнее время уделяется использованию диоксида углерода в качестве сырья для каталитических процессов получения различных химических продуктов (технологиям CCU). Рассматриваются такие направления, как его полное гидрирование, синтез углеводородов, в том числе легких олефинов, синтез оксигенатов, получение циклических карбонатов [4-6]. Однако, во-первых, СО₂ является одной из наиболее стабильных молекул, вовлечение которой в химические процессы, учитывая их реальный энергетический КПД, потребует значительно больше энергии, чем выделяется при ее образовании в тех процессах, из продуктов которых выделяют СО₂. А во-вторых, масштабы эмиссии СО₂ мировой энергетикой (почти 40 млрд т/год) и мировой объем производства химической продукции несоизмеримы. Объем производства самого

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

крупнотоннажного продукта нефтегазохимии – аммиака – всего лишь ~200 млн т/год. Поэтому единственный реальный путь снижения антропогенной эмиссии CO₂ – это создание технологий с более низкой эмиссией CO₂ при производстве энергии и химической продукции.

В энергетике это могут быть широко обсуждаемые сейчас процессы ступенчатого сжигания топлива или частичной рекуперации тепла дымовых газов, такие как MILD-combustion (moderate and intense low-oxygen dilution combustion, T.E. ropeние при пониженной концентрации кислорода и умеренных температурах, интенсифицированное частичной рециркуляцией горячих продуктов сгорания) [8, 9]. В газохимии это процессы с рециркуляцией CO₂ в сырьевой поток для повышения эффективности процесса или его использования для получения других продуктов в рамках единой технологической цепочки. В работе рассмотрена возможность вовлечения СО₂ в процесс некаталитической матричной конверсии природного газа в синтез-газ и создания на этой базе комбинированного автотермического процесса получения водорода и метанола практически без эмиссии СО₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основа современной крупнотоннажной газохимии, включая производство таких базовых продуктов, как аммиак, водород, метанол, синтетические углеводороды и ряда других — предварительная конверсия природного газа в синтез-газ [10]. Основной промышленный процесс получения синтез-газа — паровая конверсия природного газа, которая дает наибольший объем выбросов диоксида углерода в атмосферу, по сравнению с другими промышленными технологиями получения синтез-газа. В этом эндотермическом процессе помимо сырьевого газа дополнительно сжигается 35–50% природного газа для нагрева исходных реагентов и производства водяного пара [11].

В качестве технологии, позволяющей более гибко оптимизировать состав синтез-газа и одновременно снизить эмиссию CO_2 , широко обсуждается каталитический три-риформинг метана (TRM), в котором одновременно используются три окислителя: кислород, водяной пар и диоксид углерода [12–14]. Согласно технико-экономическим оценкам [13], каталитический три-риформинг метана позволяет почти вдвое снизить удельную эмиссию CO_2 при производстве метанола, до 0.91 т $CO_2/т$ CH₃OH. Однако три-риформинг – сложный и энергоемкий каталитический процесс, сохраняющий многие недостатки паровой конверсии, и поэтому экономически прием-

лем только при очень больших объемах производства.

В качестве более простой и экономически приемлемой для малотоннажной реализации альтернативы известным промышленным процессам получения синтез-газа нами был разработан некаталитический процесс матричной конверсии углеводородных газов в синтез-газ [15]. В нем устойчивая конверсия очень богатых метановоздушных или метанокислородных смесей реализуется за счет их предварительного нагрева внутренней рекуперацией тепла горячих продуктов конверсии, без использования внешних теплообменных устройств. Парциальное окисление природного газа происходит в газовой фазе непосредственно возле внутренней поверхности матрицы, изготовленной из проницаемого для газа термостойкого материала, например, витой нихромовой проволоки, через которую реагенты подаются в реактор. Интенсивный теплообмен фронта пламени с поверхностью матрицы стабилизирует его положение вблизи поверхности, а поверхность матрицы разогревается до 1200-1300 К. В результате свежая газовая смесь, подаваемая через матрицу во фронт пламени, нагревается почти до такой же температуры, а температура продуктов конверсии, за счет передачи части их тепла в матрицу, снижается до 1500-1600 К. Такая внутренняя рекуперация тепла продуктов конверсии в свежие реагенты позволяет реализовать процесс горения в так называемом "сверхадиабатическом" режиме, при котором температура фронта пламени может превышать адиабатическую температуру горения данного состава реагентов [16]. Процесс матричной конверсии реализован в демонстрационной установке с расходом природного газа до 20 м³ ч⁻¹. При конверсии кислородом получаемый синтез-газ содержит до 54% Н₂ и до 31% CO [15].

Тепловой энергии, выделяемой в процессе матричной конверсии, достаточно для получения пара, необходимого для паровой конверсии образовавшегося СО в водород в каталитической реакции воляного газа. Это позволяет в одном автотермическом реакторе с матричным горелочным устройством (рис. 1) сначала проводить парциальное окисление метана в присутствии водяного пара, а затем полученный синтез-газ с температурой 1200-1300 К смешивать с дополнительным потоком природного газа и водяного пара и направлять на катализатор паровой конверсии метана и СО. Как показали наши экспериментальные исследования, в таком автотермическом процессе можно получать синтез-газ с содержанием водорода до 75 об. %, т.е. практически таким же, как и при паровой конверсии природного газа.

Анализ кинетики процессов в послепламенной зоне матричного конвертора [17, 18] позволил



Рис. 1. Автотермический реактор совмещенной матричной и паровой конверсии метана в водород.

установить роль образующихся на окислительной сталии (в зоне пламени) паров волы и лиоксила углерода в последующей безкислородной стадии термической конверсии непрореагировавших углеводородов и формировании конечного состава продуктов. Было установлено, что при характерных для послепламенной зоны матричного конвертора температурах 1400-1800 К в отсутствие катализатора и паровая, и углекислотная конверсии углеводородов протекают слишком медленно, чтобы конкурировать с их термическим пиролизом в ацетилен. Но образовавшиеся на стадии окислительной конверсии пары воды и углекислый газ активно участвуют в последующей конверсии ацетилена в синтез-газ. Поэтому введение в процесс дополнительных объемов водяного пара и диоксида углерода позволяет заметно повысить выход водорода и оксида углерода, а также регулировать значение базового параметра получаемого синтез-газа - соотношение в нем водорода и оксида углерода.

Таким образом, комбинация экзотермического окислительного процесса матричной конверсии и эндотермического процесса углекислотной конверсии образующегося при этом ацетилена, сохраняя автотермический режим процесса, позволяет вовлекать в него дополнительный объем CO_2 , примерно равный объему подаваемого метана, и этим регулировать состав получаемого синтез-газа. Это возможно и в других некаталитических процессах конверсии углеводородов, таких как окисление в пористых средах или сверхадиабатических реакторах [16], а также при высокотемпературном пиролизе углеводородов, в которых их конверсия в ацетилен играет заметную роль. Вовлечение диоксида углерода в эти процессы способствует увеличению выхода синтезгаза и уменьшению образования сажи.

Более глубокое снижение эмиссии диоксида углерода может быть достигнуто в разработанном нами процессе совместного производства водорода и метанола на основе матричной конверсии природного газа и последующей каталитической паровой конверсии оксида углерода [19]. Газ, получаемый на стадии совмещенной матричной и паровой конверсии метана, помимо водорода, содержит до 30 об. % оксидов углерода, которые можно использовать для производства метанола и, тем самым, практически избежать их эмиссии (рис. 2).

В таком совмещенном процессе часть сырьевого природного газа, воздух и водяной пар смешиваются и подаются в реактор автотермического риформинга на матричное горелочное устройство, в котором протекает парциальное окисление метана в синтез-газ. В полученный горячий синтез-газ добавляются свежий природный газ и водяной пар, и образовавшаяся смесь газов поступает на каталитическую стадию, в которой по мере последовательного снижения температуры от 1223 до 723 К в результате эндотермических процессов последовательно протекают паровая конверсия метана и затем частичная конверсия СО в водород. При этом нет необходимости в достижении полной конверсии СО, поскольку оставшаяся его часть используется далее в синтезе метанола. Процесс запатентован [19].

Тепло полученного водородсодержащего газа используется для перегрева водяного пара, образующегося на стадии получения метанола, и подогрева реагентов. После охлаждения в водяном холодильнике и осушки в сепараторе, водородсодержащий газ направляется на стадию синтеза метанола. Перед поступлением в реактор синтеза метанола водородсодержащий газ подогревается отходящим из реактора продуктовым потоком до ~470 К. На стадии синтеза метанола невосстановленные оксиды углерода конвертируются в метанол, а остаточный водородсодержащий газ может быть использован в процессах гидрирования или направлен на дополнительную очистку и выделение товарного водорода. Учитывая, что удельная эмиссия СО₂ при производстве метанола даже с использованием три-риформинга достигает 0.91 т CO₂/т CH₃OH [13], можно принять эту величину в качестве оценки достигаемого эффекта по снижению удельной эмиссии СО₂.

Материальный и энергетический балансы предлагаемого процесса совместного получения водорода и метанола были рассчитаны в программе Aspen HYSYS. Для моделирования термодинамических свойств компонентов системы использовали метод Пенга—Робинсона, широко применяемый для подобных систем [20]. Поскольку



Рис. 2. Схема комбинированного процесса получения водорода и метанола без эмиссии оксидов углерода. Потоки: Ia, Ib – природный газ (метан); II – воздух; III – синтез-газ после матричной конверсии; IV – вода сырьевая; Va, Vb, Vc, Vd – синтез-газ с водяным паром; VI – вода; VIIa, VIIb – осушенный синтез-газ; VIIIa, VIIIb, VIIIc – водородсодержащий газ с метаном; IX – метанол; X – очищенный водородсодержащий газ [19].

процесс матричной конверсии метана определяется кинетикой газофазных реакций, а указанная расчетная программа не позволяет адекватно описывать кинетику некаталитического парциального окисления, стадия матричной конверсии не рассчитывалась, а состав полученного синтезгаза задавался вручную, на основе результатов ранее проведенных экспериментальных исследований [15]. В качестве окислителя на стадии матричной конверсии использовали воздух, объемное соотношение CH₄/O₂ составляло 1.27. В табл. 1 приведен состав синтез-газа, получаемого на стадии матричной конверсии метана воздухом.

Расход природного газа (метана), подаваемого на стадии экзотермической матричной и эндотермической паровой конверсии, подбирали таким образом, чтобы при расчете энергетического баланса обеспечить автотермический режим всего процесса, с учетом тепла, выделяемого на стадии синтеза метанола. Также принимали во внимание, что для эффективного синтеза метанола и максимальной конверсии CO_X желательно, чтобы функционал синтез-газа $f = ([H_2] - [CO_2])/([CO] +$ + $[CO_2])$ составлял 2.0–2.2 [11].

Для расчета показателей последовательных стадий предлагаемого комбинированного процесса получения метанола и водородосодержащего газа использовали значения параметров, приведенные в табл. 2.

При расчете проточно-циркуляционной стадии синтеза метанола, на основании данных работы [21], конверсию СО, полученного в процессе окисления природного газа воздухом и, следовательно, забалластированного азотом, задавали равной 40% за проход. В работе [21] показано низкое, менее 2 мас. %, содержание высших спиртов в получаемом метаноле, поэтому при расчетах их образованием пренебрегали. Полученный материальный баланс представлен в табл. 3.

Согласно расчетам, функционал получаемого синтез-газа равен 2.1. Это оптимальное значение для синтеза метанола, позволяющее кардинально снизить содержание оксидов углерода в газе после стадии получения метанола по сравнению с их содержанием в первоначально получаемом водородсодержащем газе. Содержание метанола в получаемом метаноле-сырце составляет более 82 мас. %.

Предлагаемый комбинированный процесс позволяет получать в автотермическом режиме водородсодержащий газ с низким содержанием оксидов углерода. Основным углеродсодержащим продуктом процесса является метанол. Массовое соотношение получаемых метанола и водорода примерно 40, и данное соотношение при сохранении автотермического характера процесса

Таблица 1. Состав синтез-газа, получаемого на стадии матричной конверсии метана воздухом (рис. 2, поток III)

Компонент	CH ₄	O ₂	N_2	H_2	CO	CO ₂	H ₂ O
Поток III, об. %	0.6	0.0	52.1	25.1	15.8	3.7	2.7

Параметр	Матричная конверсия метана	Паровая конверсия метана	Паровая конверсия СО	Синтез метанола				
Температура, °С	1100-1200	900-950	700-400	250				
Давление, атм	10	10	10	50				
Мольное соотношение С/пар	1:1	1:2.8	1:1.2	—				

Таблица 2. Исходные данные для расчета комбинированного процесса получения метанола и водородосодержащего газа

Таблица 3. Материальный баланс комбинированного процесса получения метанола и водородосодержащего газа

Компонент	Матричная конверсия метана (поток Ia)		Паровая конверсия метана (поток Ib)		Синтез-газ осушенный (потоки VIII a,b)			Метанол (поток IX)	Водородсодержащий газ (поток X)		
	<i>V</i> , нм ³ ч ⁻¹	<i>V</i> , кг ч ⁻¹	<i>V</i> , нм ³ ч ⁻¹	<i>V</i> , кг ч ⁻¹	об. %	<i>V</i> , нм ³ ч ⁻¹	<i>V</i> , кг ч ⁻¹	<i>V</i> , кг ч ⁻¹	об. %	<i>V</i> , нм ³ ч ⁻¹	<i>V</i> , кг ч ⁻¹
CH ₄	1315	864	2986	1962	0.2	46	33		1.0	23	16.4
O ₂					0	0	0.2		0	0	0
N_2					18.2	3636	5173		69.2	3668	4585
H ₂					59.8	11966	1068		29.8	1583	141
CO					13.6	2715	3394		0.2	8	10
CO ₂					8.3	1657	3256		0.1	6	12
H ₂ O						1		1331			
CH ₃ OH								5397			

практически не изменяется в диапазоне производительности процесса от 150 до 500 кг водорода в час.

выводы

Один из наиболее реальных путей снижения антропогенной эмиссии диоксида углерода – его вовлечение в качестве сырья в различные процессы производства газохимических продуктов. Помимо широко обсуждаемых каталитических процессов углекислотного риформинга и три-риформинга природного газа в синтез-газ, СО₂ может также быть успешно использован в различных некаталитических автотермических процессах на основе природного газа. Например, практически полностью избежать эмиссию диоксида углерода при производстве метанола и водорода можно в разработанном и запатентованном нами комбинированном процессе их получения на основе автотермической матричной конверсии природного газа [19], в котором подавляющая часть содержащегося в природном газе углерода переходит в получаемый метанол. Это практически исключает эмиссию диоксида углерода в атмосферу при производстве метанола, которая даже в процессах на основе три-риформинга достигает 0.91 т СО₂/т CH₃OH.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-13-00324).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Парижское соглашение // Доступно по: https://unfccc.int/files/meetings/paris_nov_2015/application/pdf/paris_agreement_russian_.pdf (ссылка активна на 09.04.2023)
- IPCC Special report on carbon dioxide capture and storage. Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L. (Eds.). Cambridge University Press, UK, 2005. 431 p. Доступно по: https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxide-capture-and-storage/ (ссылка активна на 09.04.2023).
- Zhang Z., Oh D.-H., Nguyen V.D., Lee C.-H., Lee J.-C. // Energy Fuels. 2023. V. 37. P. 5961–5975. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00122

- Кузнецов Н.Ю., Максимов А.Л., Белецкая И.П. // ЖОХ. 2022. Т. 58. № 12. С. 1267–1301. https://doi.org/10.31857/S0514749222120011
- Дементьев К.И., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Куликова М.В., Магомедова М.В., Максимов А.Л., Лядов А.С., Старожицкая А.В., Чудакова М.В. // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 3. С. 289–327. https://doi.org/10.31857/S0028242122030017
- 6. *Макарян И.А., Седов И.В., Савченко В.И.* // Катализ в промышленности. 2023. Т. 23. № 4. С. 6–32. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2023-4-6-32
- Vasudevan S., Farooq S., Karimi I.A., Saeys M., Quah M.C.G., Agrawal R. // Energy. 2016. V. 103. P. 709–714. https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.02.154
- Cavaliere A., de Joannon M. // Prog. Energy Combust. Sci. 2004. V. 30. P. 329–366. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2004.02.003
- Mi J., Li P., Wang F., Cheong K.-P., Wang G. // Energy Fuels. 2021. V. 35. P. 7572–7607. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00511
- Лапидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. Учебное пособие. М.: ЦентрЛит-НефтеГаз, 2014. 450 с.
- Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Г., Обысов А.В., Дульнев А.В. Промышленный катализ в газохимии. Афанасьев С.В. (ред.). Самара: Изд. СНЦ РАН, 2018. 160 с.
- Makaryan I.A., Salgansky E.A., Arutyunov V.S., Sedov I.V. // Energies. 2023. V. 16. 2916. https://doi.org/10.3390/en16062916

- Soleimani S., Lehner M. // Energies. 2022. V. 15. 7159. https://doi.org/10.3390/en15197159
- Minh D.P., Pham X.-H., Siang T.J., Vo D.-V.N. // Appl. Catal. A: General. 2021. V. 621. 118202. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118202
- Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. // Chem. Eng. J. 2019. V. 377. Art. 120883. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162
- Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. // Chem. Eng. J. 2016.
 V. 292. P. 183–189. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013
- Savchenko V.I., Nikitin A.V., Zimin Ya.S., Ozerskii A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // Chem. Eng. Res. Des. 2021. V. 175. 250–258. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.09.009
- Савченко В.И., Зимин Я.С., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С. // ЖПХ. 2022. Т. 95. С. 1045–1052. https://doi.org/10.31857/S0044461822080126
- Никитин А.В., Старостин А.Д., Озерский А.В., Зимин Я.С., Арутюнов В.С. Реактор автотермического риформинга природного газа. Патент на полезную модель RU 217582 U1. Опубликован 06.04.2023.
- 20. Peng D.Y., Robinson D.B. // Ind. Eng. Chem. Fundamen. 1976. V. 15. № 1. P. 59–64 https://doi.org/10.1021/i160057a011
- 21. Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П., Зубков И.Н., Дульнев А.В., Яковенко Р.Е. // Катализ в промышленности. 2021. Т. 21. С. 406–412. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-6-406-412

WAYS TO REDUCE CO₂ EMISSIONS AT THE CONVERSION OF NATURAL GAS INTO CHEMICAL PRODUCTS

V. S. Arutyunov^{*a,b,#*}, A. V. Nikitin^{*a,b*}, V. I. Savchenko^{*b*}, and I. V. Sedov^{*b*}

^aN.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

^bFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

[#]E-mail: v_arutyunov@mail.ru

One of the most realistic possibilities for reducing anthropogenic carbon dioxide emissions is its involvement as a feedstock in various processes for producing gas chemical products. First of all, it is advisable in the production of the largest-tonnage products, such as syngas, hydrogen and methanol. The paper considers the possibility of involving carbon dioxide in non-catalytic autothermal processes of the production of these products. A combined process for the production of methanol and hydrogen without CO_2 emission based on the matrix conversion of natural gas into syngas is presented.