

РАЗВИТИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА И ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ (обзор)

© И. А. Макарян, И. В. Седов*

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Московской обл., г.о. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

* E-mail: isedov@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 25 сентября 2023 г.

После доработки 28 ноября 2023 г.

Принята к публикации 13 декабря 2023 г.

В обзоре рассматриваются промышленные процессы превращения углеродсодержащих газов в синтез-газ и водород, приводятся технические и экономические характеристики основных процессов превращения углеводородных газов (паровой риформинг метана, парциальное окисление и автотермический риформинг) ведущих мировых химических и нефтехимических компаний, которые реализованы в промышленном или опытно-демонстрационном масштабе, выполнен анализ характеристик этих процессов. Показано, что процессы паровой конверсии, автотермического риформинга и парциального окисления метана имеют свои преимущественные области применения в зависимости от состава исходного сырья и требований к составу получаемого синтез-газа, при этом процесс паровой конверсии может обеспечивать максимальное мольное отношение H_2/CO в получаемом синтез-газе, а процессы автотермического риформинга и парциального окисления метана не требуют внешнего подвода тепла к реактору и отличаются простотой технологического оформления. Анализ рынка синтез-газа показал, что основными драйверами его развития может стать потребность в альтернативном сырье и стабильный спрос со стороны химической промышленности.

Ключевые слова: природный газ; синтез-газ; водород; промышленные технологии; технологическая схема; мировые рынки

DOI: 10.31857/S0044461823060014; EDN: SVXTAG

Введение

Сокращение мировых запасов сырой нефти как основы производства жидких углеводородных топлив и химических и нефтехимических продуктов ведет к тому, что в ближайшем будущем неизбежно придется получать эту продукцию из широко распространенного в природе и более доступного газообразного углеродсодержащего сырья (природного газа, метана, биогаза). Уже несколько десятилетий многие химические и энергетические компании проявляют большой интерес к преобразованию огромных за-

пасов природного газа в жидкости по технологии GTL (Gas-to-Liquid) на основе процесса Фишера–Тропша, представляющего собой каталитический синтез жидких углеводородов из синтез-газа, который может быть получен из газообразных углеводородов. Растущий спрос на высококачественную химическую продукцию стимулировал повышенный интерес к преобразованию углеводородных газов в ценные топлива и химические продукты с высокой добавленной стоимостью, а также в водород, который можно использовать в качестве экологически чистого энергоносителя.

В первую очередь речь идет о преобразованиях природного газа и его основного компонента — метана. Поскольку с экономической точки зрения селективное превращение метана напрямую в углеводородные цепи пока не представляется выгодным, сначала жидкие продукты получают путем превращения (окисления) природного газа (или близких к его составу иных углеводородных газов) в синтез-газ (смесь $\text{CO} + \text{H}_2$ различного процентного состава) и промежуточный продукт CO_2 . Полученный синтез-газ далее используют в качестве сырья для производства других востребованных продуктов. В частности, на основе синтез-газа можно получать жидкие топлива за счет проведения синтеза Фишера–Тропша по технологиям GTL. Риформинг природного газа в синтез-газ и водород является основой практически всех крупнотоннажных технологий переработки природного газа. Синтез-газ различного состава (смесь H_2/CO в различном соотношении) успешно используется для получения широкого спектра нефтехимических продуктов, удобрений, оксохимикатов и многих других продуктов с высокой добавленной стоимостью. В дополнение к этому синтез-газ играет ключевую роль в синтезе аммиака.

Не менее востребован в качестве исходного сырья для химической и нефтехимической промышленности и водород, который, будучи единственным безуглеродным топливом, обладает высокой теплотворной способностью и является экологически безопасной альтернативой традиционным ископаемым топливам. Основной проблемой использования водорода в качестве топлива является его недоступность в виде молекулы H_2 в природе и связанная с этим необходимость в недорогих и эффективных методах его получения из любых других первичных источников энергии. Намечившаяся в последние годы мировая тенденция перехода к низкоуглеродной энергетике способствовала развитию водородной энергетики. Прогнозируется, что в долгосрочной перспективе водород может стать универсальным экологически чистым энергоносителем [1]. В то же время успешное развитие водородной энергетики связано с необходимостью создания эффективных и безопасных технологий хранения водорода и его транспортировки [2, 3], что является достаточно сложной задачей с учетом особенностей его физических и химических свойств (низкая температура сжижения, деструктивное воздействие на металлические материалы), а указанные особенности — причиной высокой стоимости традиционных технологий обращения с водородом. Наряду с применением в качестве топлива чистого водорода широко обсуждается также

возможность его использования в виде метан-водородных смесей [4].

Цель работы — изучение тенденций развития промышленных технологий превращения углеродсодержащих газов в синтез-газ и водород для получения на их основе химических и нефтехимических продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Способы получения синтез-газа и водорода

Выделяют несколько способов получения синтез-газа и водорода путем превращений природного газа/метана, основными из которых считаются паровой риформинг, парциальное окисление и автотермический риформинг [5]. Можно отметить следующие процессы, направленные на получение синтез-газа и водорода из углеводородных газов в промышленных условиях, каждый из которых обладает своими преимуществами и недостатками:

- паровая конверсия метана;
- некаталитическое парциальное окисление метана;
- каталитическое парциальное окисление метана;
- автотермический риформинг;
- углекислотная конверсия метана;
- комбинированный риформинг метана;
- три-риформинг метана;
- риформинг с использованием мембранных реакторов.

Отмечается [5], что в то время как процессы паровой конверсии, парциального окисления и автотермического риформинга метана уже давно реализованы в крупных масштабах и являются основными промышленными способами получения указанных продуктов (при безусловном лидерстве паровой конверсии), остальные из перечисленных выше процессов находятся на поисковой стадии развития. В основном современные исследования в этой области направлены на изучение возможности снижения выбросов парниковых газов, минимизацию энергопотребления и повышение производительности процессов риформинга.

Одной из главных задач разработчиков новых технологий получения синтез-газа и водорода является необходимость сокращения энергопотребления и производственных затрат. Так, расходы на получение синтез-газа в себестоимости получаемой из него конечной продукции составляют не менее 50–55%, а доля капиталовложений в технологическое оборудование достигает 60–65% от общей суммы инвестиций в производство [5]. Для получения различных целевых продуктов (водорода, аммиака, метанола,

продуктов GTL) требуется синтез-газ конкретного состава, поскольку важную роль в последующих синтезах на его основе играет мольное соотношение H_2/CO . Например, содержание CO в синтез-газе, полученном паровым риформингом, как правило, слишком низкое для дальнейшего синтеза метанола, в то время как при парциальном окислении метана получают синтез-газ с мольным соотношением H_2/CO , меньшим 2:1 (~1.8). Поэтому для осуществления синтезов Фишера–Тропша с получением жидких GTL продуктов или метанола прибегают к комбинации разных технологий (например, комбинированный риформинг), корректировке состава газа с извлечением части водорода или использованием реакции водяного газа.

Многочисленные обзоры посвящены анализу промышленных методов получения непосредственно водорода (см., например, [6–9]). В частности, отмечается, что в настоящее время традиционные методы сохраняют доминирующую роль в производстве H_2 с затратами 1.34–2.27 \$/кг [1]. Обычно производство водорода осуществляется в три стадии: а) предварительная конверсия природного газа в синтез-газ, которая реализуется тремя способами: паровой конверсией, парциальным окислением или автотермическим риформингом; б) выведение CO из состава синтез-газа по реакции водяного газа; в) очистка от образующегося CO_2 . Выделение чистого водорода из продуктов окислительной конверсии углеводородных газов может быть реализовано тремя методами: мембранной адсорбцией, короткоцикловой адсорбцией и криогенным разделением [10].

Анализ литературных данных в целом показал интенсификацию работ, направленных на устранение недостатков традиционных процессов преобразования газового сырья в химические продукты с высокой добавленной стоимостью за счет модернизации существующих и создания принципиально новых процессов [7–10].

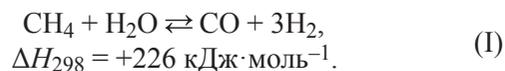
Водород классифицируется по количеству выбросов углекислого газа в процессе его производства: «серый» водород — его производят из угля, нефти и газа, при этом весь образующийся углекислый газ выбрасывается в атмосферу; «голубой» — полученный из того же сырья, но с применением технологии улавливания и хранения CO_2 (CCS); в) «зеленый» водород на основе возобновляемых источников энергии с нулевой эмиссией CO_2 , таких как электролиз воды, методы с использованием силы ветра, солнечной энергии, силы воды, волновой энергии или энергии морских приливов и отливов. В отличие от хорошо освоенных процессов полу-

чения водорода методом паровой конверсии метана технологии с улавливанием CO_2 пока еще далеки от полномасштабной реализации. В 2017 г. в мире существовали всего 18 крупных проектов, использующих технологию с улавливанием CO_2 , при этом пять проектов находились на стадии строительства, а остальные — на более ранних уровнях готовности. Согласно технико-экономической оценке в случае дополнительного введения стадии улавливания CO_2 в технологическую схему процесса получения водорода капитальные затраты по технологии паровой конверсии увеличиваются на 87%, а эксплуатационные затраты — на 33%, поэтому в этом случае приведенная стоимость получаемого водорода возрастает в 1.5 раза (до 1.8 €/кг), а цена утилизации углекислого газа увеличивается до 70 € за тонну CO_2 .¹

Острой проблемой по-прежнему остается также отсутствие малотоннажных технологий конверсии синтез-газа в жидкие топлива, которые могли бы работать на малоресурсных источниках природного газа, поскольку для этого нельзя эффективно применять крупнотоннажные технологии GTL [11].

Паровой риформинг природного газа/метана

Паровая конверсия метана является наиболее распространенным промышленным процессом, на основе которого производится ~95% синтез-газа, а в сочетании с реакцией водяного газа паровая конверсия может служить также и эффективным источником получения водорода [6, 12, 13]. Это наиболее часто используемый и самый дешевый способ промышленного производства водорода, так как по сравнению с электролизом воды коэффициент полезного действия этого процесса в 5–6 раз больше. Процесс протекает с большим эндотермическим эффектом (I), и при его реализации получают богатый водородом синтез-газ с отношением $H_2/CO = 3$.



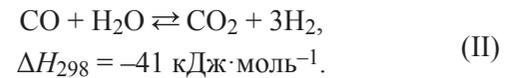
Процесс паровой конверсии метана начал широко внедряться в промышленных масштабах в 1960-х гг., когда в качестве исходного сырья вместо угля стали использовать природный газ. Как правило, на установках конверсии природного газа паровым риформингом используют реакционные аппараты (так назы-

¹ IEAGHG Technical Report 2017-02. February, 2017. Techno-Economic Evaluation of SMR Based Standalone (Merchant) Plant with CCS. IEA Greenhouse gas R&D programme. https://ieaghg.org/exco_docs/2017-02.pdf

ваемые паровые риформеры) с внешним обогревом, в которых применяют недорогие нанесенные никелевые катализаторы при температурах 800–1000°C, давлениях выше 2 МПа и высоком (для снижения выхода кокса) отношении $H_2O/CH_4 = 2.5\text{--}3.0$ и даже выше. Двумя важнейшими характеристиками процесса парового риформинга являются соотношение $H_2O/C_{\text{сырье}}$ и температура реакции. Для повышения энергетической эффективности предпочтительны низкие значения этих параметров, однако в таком случае повышается риск образования углеродных отложений в слое катализатора и его отравление. В целом наиболее серьезные проблемы при реализации промышленных процессов паровой конверсии метана связаны с отравлением катализаторов сероводородом, протеканием коксообразования и значительными размерами реакционных аппаратов.

Паровой риформинга метана довольно прост и осуществляется в реакционных аппаратах, содержащих заполненные катализатором трубки. Через эти трубки пропускают природный газ и пар, предварительно нагретые до $\sim 600^\circ\text{C}$, где эта смесь каталитически превращается в водород, монооксид углерода и двуокись углерода. Внутри каталитических трубок реактора в качестве основных реакций протекают

приведенная выше основная реакция (I) и паровая конверсия образовавшегося монооксида углерода по реакции водяного газа (II).



Тепло эндотермического процесса паровой конверсии метана обеспечивается внешними горелочными устройствами. Образующийся синтез-газ выходит из риформера при температуре около 900°C .

В случае с улавливанием и хранением углерода (рис. 1) в реакторе риформинга природный газ вступает в реакцию с водяным паром в присутствии катализаторов на основе никеля при высоком давлении с образованием синтез-газа. В результате реакции образуется CO и синтез-газ, богатый водородом. Синтез-газ охлаждается и подается в реакторы паровой конверсии CO (реакция водяного газа), первый из которых (с катализатором $Fe_2O_3\text{--}Cr_2O_3$) работает при низкой температуре, а высокотемпературный реактор (с катализатором $CuO/ZnO/Al_2O_3$) располагается следующим в технологической схеме. Полученный водород очищается на установке очистки синтез-газа (установка аминирования), а затем хранится под

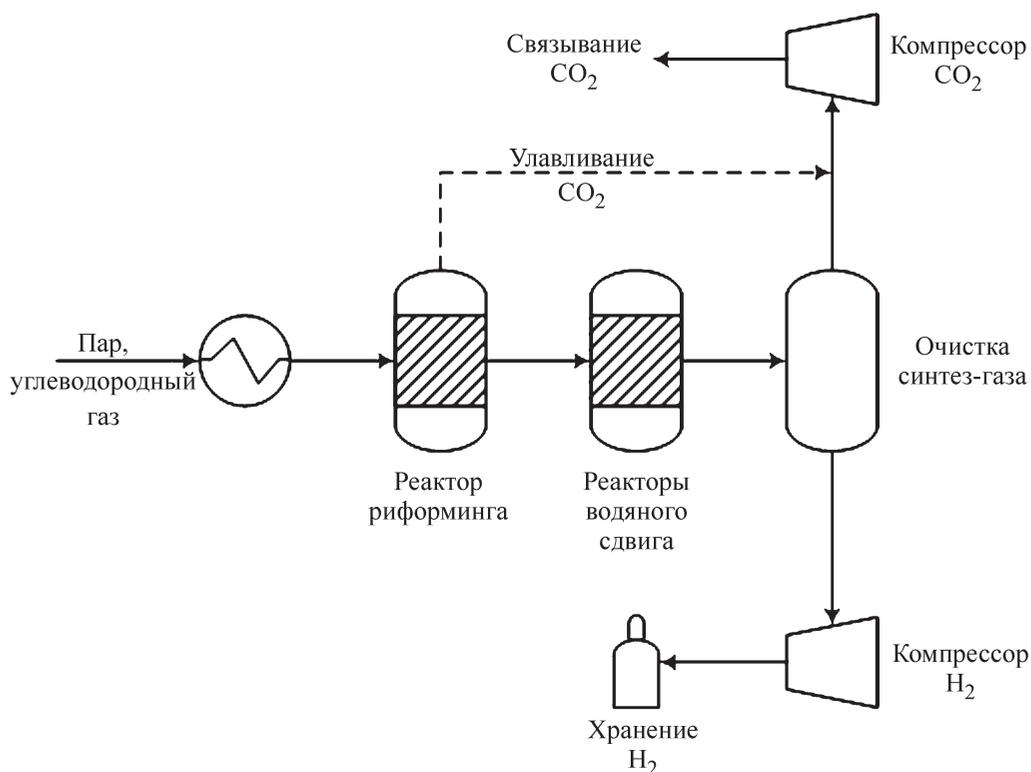


Рис. 1. Упрощенная технологическая схема парового риформинга метана, объединенная с улавливанием и хранением углерода (рисунок создан авторами по данным [6, 12]).

давлением в соответствующих резервуарах. CO_2 из установки аминой очистки синтез-газа сжимается и транспортируется по трубопроводу в подземные хранилища. При реализации процесса паровой конверсии метана без применения технологии улавливания CO_2 синтез-газ из реакторов водяного сдвига после охлаждения направляется непосредственно на установку очистки синтез-газа/адсорбции с перепадом давления, а образующийся CO_2 выводится непосредственно в атмосферу.

Компании, реализующие технологии паровой конверсии природного газа, например Howe-Baker (США), Haldor Topsoe (Дания), Foster Wheeler Corp. (США), Technip (Франция), применяют различные схемы нагрева реакторных труб, заполненных катализатором. Однако во всех вариантах конструкции печей с целью получения пара и предварительного подогрева сырья и воздуха, подаваемого на горелочные устройства, используется тепло дымовых газов. Расположение горелочных устройств в риформерах может быть вертикальным (наиболее распространенный вариант), боковым и террасным. В варианте риформера НТСР (Haldor Topsoe Convection Reformer™) компании Haldor Topsoe осуществляется конвективный нагрев катализаторных труб дымовыми газами (рис. 2), а реактор представляет собой цилиндрическую печь с отдельной камерой сгорания в нижней ее части, а также с вертикальными теплообменно-реакционными комплектами, состоящими из трех концентрических трубок [14].

В состав исходного сырья может входить большое количество тяжелых гомологов метана, что приводит к более быстрому закоксовыванию катализатора. В этом случае в схему процесса включают реактор предварительного риформинга, в котором при температуре до 600°C проводят паровую конверсию тяжелых гомологов метана в метан и частично в синтез-газ. Именно благодаря использованию предварительного конвертора компанией Haldor Topsoe была решена проблема отравления своих катализаторов серой [14]. Сейчас основные усилия разработчиков компании направлены на улучшение тепло- и массообмена, оптимизацию процесса паровой конверсии метана и уменьшение размеров реакционного аппарата.

Важным элементом технологического процесса конверсии природного газа в синтез-газ является компрессор синтез-газа. Компримирование синтез-газа приводит к его значительному разогреву, а присутствие в синтез-газе до 70% водорода ведет к необходимости использования специальных, устойчивых к охрупчиванию в присутствии водорода сплавов для

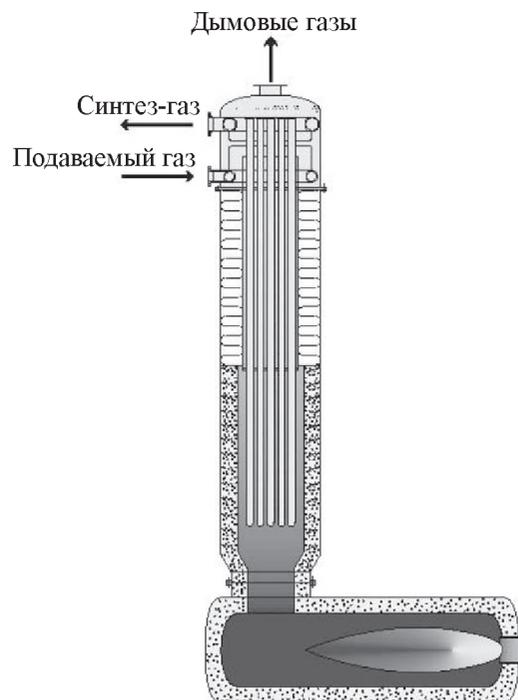


Рис. 2. Схема конвекционного риформера НТСР компании Haldor Topsoe (рисунок заимствован из [14]¹).

изготовления риформеров. Таким образом, в некоторых случаях компрессор синтез-газа может оказаться самым дорогим агрегатом-оборудованием во всей технологической цепочке.

При осуществлении парового риформинга метана по процессу компании Air Liquide Engineering & Construction природный газ обессеривается, смешивается с водяным газом и подогревается.² После чего сырьевой газ и пар нагреваются под давлением 1.5–4.5 МПа внутри реактора парового риформинга с верхним расположением горелочного устройства. С использованием технологии Air Liquide Engineering & Construction (рис. 3) можно получать синтез-газ, CO или оксогаз, применяемый в процессах гидроформилирования алкенов. Производительность установки составляет до $350\,000\text{ нм}^3\cdot\text{ч}^{-1}$ сухого синтез-газа и до $40\,000\text{ нм}^3\cdot\text{ч}^{-1}\text{ CO}$.

Активно развиваются также и альтернативные версии технологий и конструкций реакционных аппаратов для реализации парового риформинга, такие как мембранные технологии [15, 16], микроканальные технологии [17, 18], высокотемпературные атом-

¹ © Taylor & Francis, 2005. Разрешение на публикацию получено 28.11.2023.

² Low-carbon Hydrogen. A portfolio of technologies for low-carbon hydrogen production, purification and recovery // Air Liquide Engineering & Construction. <https://engineering.airliquide.com/technologies/low-carbon-hydrogen>

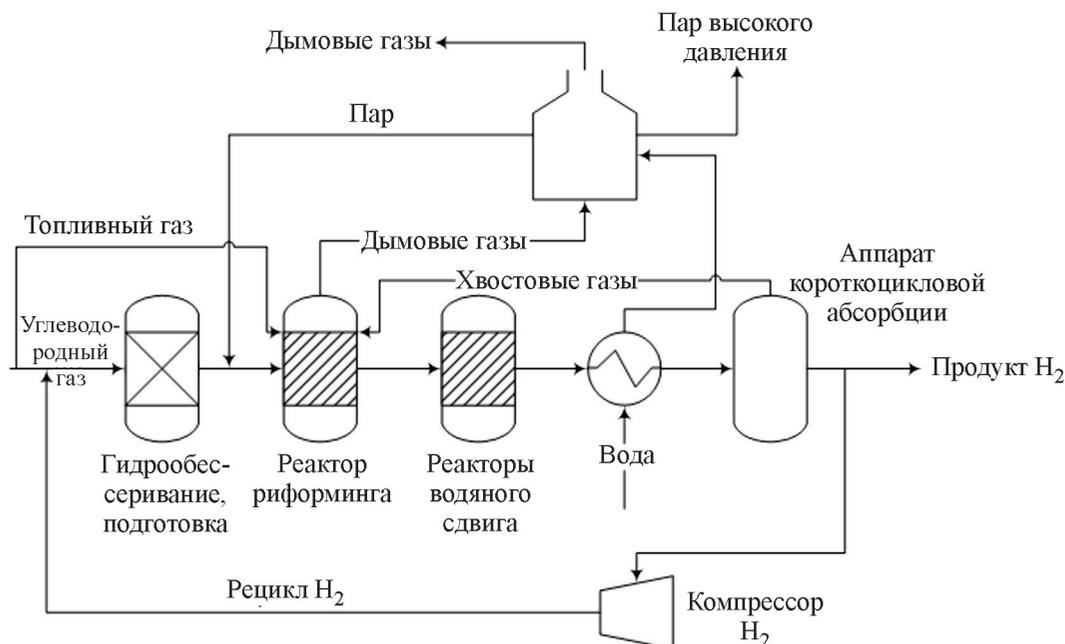


Рис. 3. Схема установки парового риформинга природного газа по технологии Air Liquide Engineering & Construction (рисунок создан авторами по данным¹).

ные реакторы,² плазменный паровой риформинг [19, 20] и ряд других.

Парциальное окисление природного газа/метана

Процесс парциального окисления (или окислительной конверсии) природного газа/метана в синтез-газ был разработан в начале 1950-х гг. [21] и представляет собой слабоэкзотермическую реакцию:



Как правило, процесс осуществляют при давлении 30–100 атм с использованием чистого кислорода, который берется в небольшом избытке, что позволяет обеспечить более полную конверсию и достичь нужной для реакции температуры [21, 22], однако в то же время приводит к нежелательному образованию небольшого количества продуктов глубокого окисления CO_2 и H_2O . Процесс может работать на различном сырье, например на угле, остаточной нефти, биогазе и пр. Благодаря своей экзотермичности, парциальное

окисление считается более экономичным процессом, чем процессы парового или автотермического риформинга, поскольку для его осуществления требуется меньшее количество тепловой энергии.

В реальных условиях при гомогенном окислении очень богатых газовых смесей действительно трудно добиться равновесного химического состава продуктов, при этом важным фактором, определяющим выход компонентов синтез-газа, является состав используемой углеводородной смеси. Рост общего давления приводит к росту парциального давления CH_4 , CO_2 и H_2O в равновесном составе газа (т. е. высокие давления неблагоприятны для парциального окисления метана), при этом рост давления компенсирует высокие температуры, необходимые для проведения некаталитического процесса. Установлено, что в целом окисление метана при высоких температурах происходит по разветвленно-цепному механизму.

Каталитическое парциальное окисление

Парциальное окисление углеводородных газов может протекать как в присутствии катализатора, так и без него. Для проведения каталитического парциального окисления обычно используют никелевый или родиевый катализаторы, чаще всего на цеолитах ZSM-5, при этом достигаются относительно мягкие рабочие условия (800–900°C, 2.5–3.5 МПа), что увеличивает возможность осуществления процесса в

¹ Low-carbon Hydrogen. A portfolio of technologies for low-carbon hydrogen production, purification and recovery. // Air Liquide Engineering & Construction. <https://engineering.airliquide.com/technologies/low-carbon-hydrogen>

² Росатом проработает идею промышленного производства водорода на АЭС // РИА Новости. 27.08.2018. <https://ria.ru/20180827/1527263617.html>

небольших производственных масштабах. Процесс каталитической окислительной конверсии может протекать по двум механизмам: а) последовательный механизм (через глубокое окисление до CO_2 и H_2O и последующие паровую и уголекислотную конверсию метана), чему способствуют высокие температуры, малые времена контакта и катализаторы, восстановленные до металлического состояния; б) прямой механизм (через полную диссоциацию $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{\text{адс}} + 4\text{H}_{\text{адс}}$ и $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_{\text{адс}}$ на поверхности катализатора с последующим образованием конечных продуктов $\text{C}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}} \rightarrow \text{CO}$ и $2\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2$), который наблюдается при низких температурах и больших временах контакта на окисленных поверхностях нанесенных катализаторов [22].

Основными достоинствами технологии каталитического парциального окисления метана являются [22]:

— низкое потребление энергии, что объясняется одностадийностью и невысоким экзотермическим эффектом реакции;

— продукт процесса представляет собой синтез-газ с мольным отношением $\text{H}_2:\text{CO}$, близким к 2, и с небольшим количеством CO_2 , что позволяет использовать его для получения метанола и жидких углеводородов;

— технология может осуществляться с использованием компактного оборудования при сохранении объемной скорости газа, что снижает инвестиционные расходы и обеспечивает большую гибкость в выборе месторасположения установки;

— в процессе каталитического парциального окисления метана можно достичь более высокой углеродной эффективности при более низком потреблении кислорода по сравнению с процессами автотермического риформинга и некаталитического парциального окисления, что приводит к более низким эксплуатационным затратам.

Помимо переработки природного газа применение каталитического парциального окисления для получения углеводородов C_2+ и возобновляемых углеводородов дает возможность производить химические вещества и материалы на биологической основе, чему способствует развивающаяся в наши дни индустрия биоочистки. На основе детального изучения механизмов и кинетики протекающих реакций, исследований новых катализаторов и конструкций реакторов, разработки процессов, приводящих к уменьшению коксования и спекания катализаторов, были получены исходные данные для проектирования опытных установок каталитического парциального окисления углеводородов.

Несмотря на перечисленные преимущества, информация о промышленной реализации технологии каталитического парциального окисления углеводородов весьма скудная. Это можно объяснить наличием следующих серьезных причин:

— использование в процессе кислорода вместо воздушных смесей необходимо для получения синтез-газа, не содержащего азот, однако требует дополнительных затрат;

— вероятность воспламенения при использовании некоторых смесей CH_4/O_2 из-за экзотермического характера реакции и возникновения в реакторе точек с экстремально высокой температурой;

— недостаточная эффективность и стабильность работы катализаторов окисления.

Поэтому, как правило, речь пока идет лишь о пилотных установках каталитического парциального окисления метана (в проведении тестирования которых лидирует компания Exxon), а также о демонстрационных установках [22].

В частности, компания ConocoPhillips является лицензиаром технологии ConocoPhillips GTL для преобразования природного газа в жидкие продукты на основе технологии COPOX™ SynGas для получения синтез-газа, которая включает кобальтовый катализатор Фишера–Тропша и специальную реакторную систему (рис. 4) [23]. Лежащие в основе этой разработки технологии, созданные в конце 1990-х гг., характеризуются высокой эффективностью и низкой стоимостью, а также обеспечивают получение синтез-газа с отношением $\text{H}_2/\text{CO} \leq 2.0$. В 2003 г. Conoco Inc., Хьюстон (США) была построена коммерческая демонстрационная установка GTL мощностью 400 баррелей в сутки в г. Понка Сити (штат Оклахома, США) стоимостью 75 млн долл.¹ В 2010 г. она была закрыта из-за нестабильной работы катализатора и его быстрой дезактивации. В 2003 г. компаниями Qatar Petroleum и ConocoPhillips было подписано соглашение о намерениях построить установку GTL на крупнейшем газохимическом комплексе в г. Рас-Лаффане (Катар), однако по той же причине это соглашение не получило дальнейшего развития.² Известно, что компания Oil & Gas Process Engineering

¹ Conoco to build \$75 million gas-to-liquids demonstration plant // Oil and Gas Journal. 14.05.2001. <https://www.ogj.com/exploration-development/reserves/article/17263838/conoco-to-build-75-million-gastoliquids-demonstration-plant>

² Qatar Petr. & ConocoPhillips to Work Together on GTL Project // Rigzone. 08.12.2003. https://www.rigzone.com/news/oil_gas/a/9824/qatar_petr_conocophillips_to_work_together_on_gtl_project/

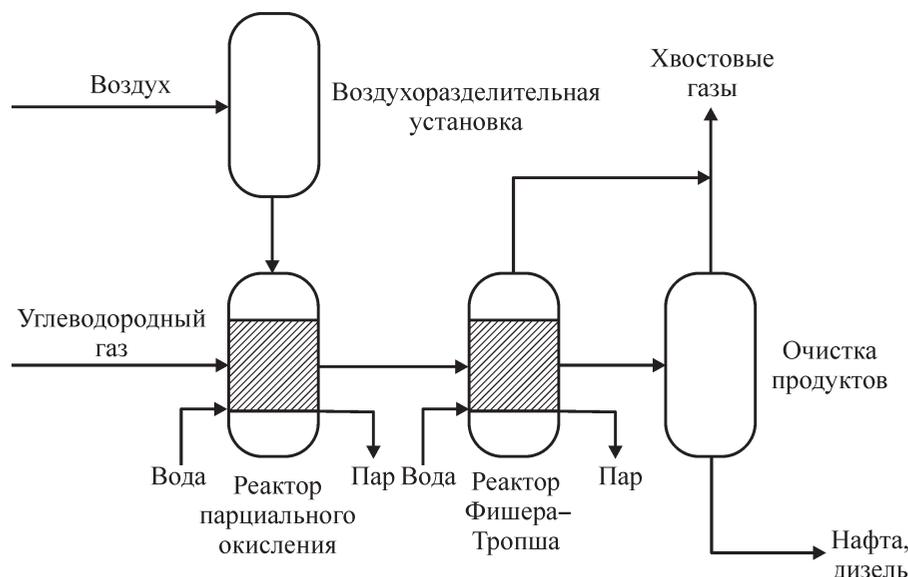


Рис. 4. Принципиальная схема технологии ConocoPhillips GTL (рисунок создан авторами по данным¹).

до сих пор предлагает к продаже лицензии на процесс ConocoPhillips GTL.²

В обзоре [22] отмечается, что компания Dason Technology спроектировала и построила в г. Чунцин (Китай) по технологии Dason пилотную установку каталитического парциального окисления метана Dason производительностью 1 баррель в день по производству продуктов GTL. По сравнению с большинством процессов паровой конверсии, некаталитического парциального окисления и автотермического риформинга метана технология каталитического парциального окисления от Dason может реализовываться в значительно более компактных масштабах (размер реактора 0.128 м³), технология позволяет существенно снизить капитальные и эксплуатационные расходы, а также эмиссию CO₂ в атмосферу. Производительность пилотной установки составляет 100 000 т метанола в год, при этом ее эффективность по углероду на 18% выше, чем у установки автотермического риформинга метана такого же масштаба, а это на 18% снижает эксплуатационные расходы по обслуживанию установки.^{2*} Получаемый синтез-газ имеет мольный состав H₂:CO 2:1 и подходит для эффективного производства на его основе жидких топлив. Согласно экспериментальным данным, по-

лученным в пилотном режиме непрерывно в течение 8 мес, конверсию метана удавалось поддерживать на уровне >90% при приемлемой селективности по CO и H₂. По мнению авторов разработки, высокая эффективность и относительно низкая стоимость производства вполне могут стать основой для организации полномасштабного процесса.

Некаталитическое парциальное окисление

Большой интерес к проведению парциального окисления метана наблюдался в 1990-х—начале 2000-х гг. Эта реакция изучалась в широком диапазоне температур с использованием проточных реакторов [24], проводился термодинамический анализ процесса для выявления влияния состава исходной смеси, температуры и давления на выход синтез-газа [25], применялись методы математического моделирования для прогнозирования поведения системы в различных условиях и определения оптимальных параметров реакции [26].

Всего из процессов парциального окисления углеводородсодержащих газов в настоящее время в промышленных масштабах реализована только технология некаталитического парциального окисления для получения синтез-газа и водорода [27], что связано с техническими сложностями организации промышленного процесса каталитического парциального окисления. Высокая вероятность самовоспламенения реакционной смеси еще до контакта с катализатором, резко изменяющийся температурный профиль и образование горячих пятен в катализаторе, спо-

¹ Gas-to-liquids (GTL) Process by ConocoPhillips // Oil & Gas Process Engineering. 22.06.2018. <http://www.oilngasprocess.com/gas/gas-to-liquids-gtl-process-by-conocophillips.html>

² Там же.

³ Overview of GTL. Dason process. Pilot plant // DASON technology. <https://dasontechnology.com/research.html>

собствующих его спеканию, дезактивации и уносу металла, отрицательно сказываются на стабильности и безопасности процесса каталитического парциального окисления, делая маловероятным создание крупнотоннажных промышленных производств на его основе.

Преимуществами некаталитического парциального окисления по сравнению с каталитическим процессом являются технологическая гибкость, отсутствие потребности в стабильно работающих катализаторах, возможность использования углеводородных газов практически любого состава и происхождения, низкие капитальные и эксплуатационные затраты, а также возможность организации простых малотоннажных процессов переработки углеводородных газов непосредственно в промысловых условиях, что позволяет уменьшить потери при их факельном сжигании и прямом выбросе в атмосферу, тем самым снижая антропогенный вклад в создание парникового эффекта.

На рынке присутствуют следующие коммерческие технологии парциального окисления метана: технология SGP компании Shell, внедренная на крупнейшем в мире заводе по конверсии природного газа Pearl GTL в Катаре; технология TSGP компании Техасо; процесс высокого давления HP POX компании Lurgi; процесс Gas POX компании Air Liquide Engineering & Construction.

Процесс SGP (Shell Gas Partial Oxidation, или Shell Gasification Process) компании Shell (рис. 5) представляет собой гибкий процесс получения синтез-газа для дальнейшего производства на его основе высокочистого водорода высокого давления, а также аммиака, метанола, топливного газа, бытового газа или восстановительного газа.¹ Shell начала разрабатывать технологию SGP еще в 1950-х гг.² В качестве окислителя в технологии SGP используется кислород с непосредственным обжигом в футерованном реакторе. В этом процессе не требуется предварительная обработка исходного газа, это некаталитический процесс, в котором вырабатывается пар высокого давления на основе отработанного тепла (а не на основе его потребления) и отсутствуют прямые выбросы

CO₂ в атмосферу.³ По сравнению с технологией паровой конверсии метана технология SGP является более экономичной и позволяет снизить стоимость производства водорода. Ее ключевые преимущества перед технологией автотермического риформинга метана (с учетом производительности реактора 500 т/день водорода): на 30 млн \$ в год ниже операционные расходы; на 35% ниже поставки энергии; на 10–25% ниже усредненная стоимость производимого водорода. В настоящее время Shell владеет более 30 лицензиями на газификацию жидких нефтеперегонных остатков и газа, а также более 30 газификаторами SGP по всему миру. На заводе Pearl по переработке газа в жидкие топлива в Катаре с 2011 г. работают 18 установок SGP с производительностью чистого водорода 500 т·сут⁻¹ каждая. С 1997 г. на нефтеперерабатывающем заводе Pernis в Нидерландах компания Shell реализует технологию SGP с мощностью улавливания CO₂ в объеме 1 млн т в год.

Сегодня все больше нефтехимических компаний⁴ заявляют о своих планах принять участие в создании мировой безуглеродной энергетики. Так, Shell разработала новый высокоэффективный процесс получения «голубого» водорода SBHP (Shell Blue Hydrogen Process), который объединяет две технологии этой компании — технологию парциального окисления газа SGP для преобразования нежелательных остатков парового крекинга в синтез-газ и растворную технологию ADIP ULTRA для улавливания CO₂ из технологических потоков процессов парциального окисления метана высокого давления.⁵ По сравнению с паровой конверсией метана процесс SBHP более экономичен за счет максимального повышения эффективности улавливания углерода и упрощения технологической цепочки, что компенсирует затраты на производство кислорода, а по сравнению с процессом автотермического риформинга метана процесс SBHP имеет более простую конструкцию, не требует существенной предварительной обработки исходного газа и не нуждается в нагревателе для выделения CO₂. Кроме того, процесс SBHP генерирует, а не потре-

¹ Shell Gasification Process // Decarbonisation technology. <https://decarbonisationtechnology.com/videos/9/shell-gasification-process#.Y5DTME1UCM8>

² Jasi A. Shell launches «blue» hydrogen technology // The Chemical Engineer. 24.11.2020. <https://www.thechemicalengineer.com/news/shell-launches-blue-hydrogen-technology/>

³ Nan Liu. The shell blue hydrogen process. Water paper. Shell catalysts & technologies. <http://media.hydrocarbonengineering.com/whitepapers/files/The-Shell-Blue-Hydrogen-Process.pdf>

⁴ A net-zero emissions energy business // Shell. 16.04.2020. <https://www.shell.com/media/speeches-and-articles/2020/a-net-zero-emissions-energy-business.html>

⁵ The Shell Blue Hydrogen Process // Shell. <https://www.shell.com/business-customers/catalysts-technologies/licensed-technologies/refinery-technology/shell-blue-hydrogen-process.html>

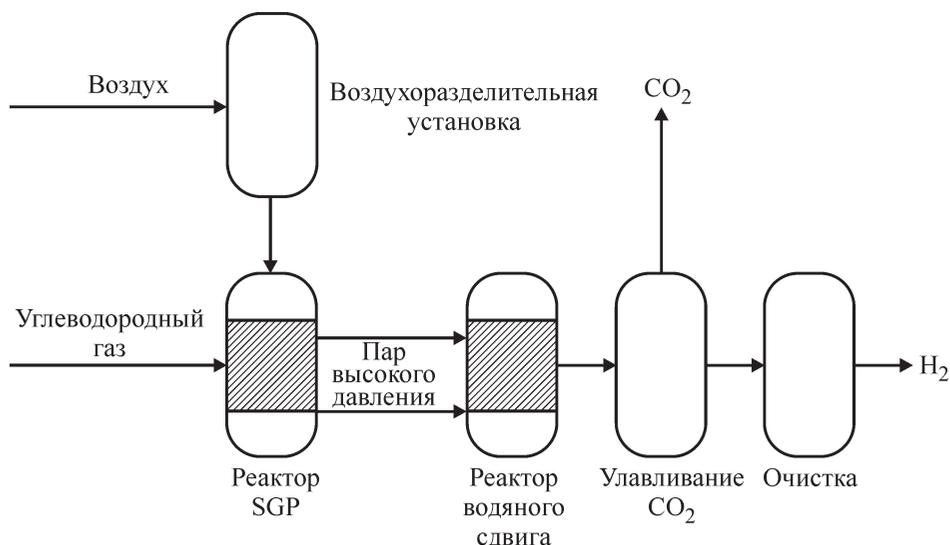
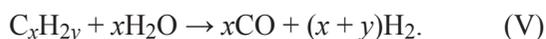


Рис. 5. Технологическая схема процесса парциального окисления SGP компании Shell для получения водорода (рисунок создан авторами по данным¹).

бляет водяной пар. Все вышперечисленное приводит к снижению на 22% стоимости получения водорода для технологии SGP по сравнению с автотермическим риформингом метана.

Процесс газификации TSGP (Texaso Syngas Generation Process) компании Техасо (шт. Техас, США) — это промышленный процесс газификации остатков нефтеперегонных процессов путем парциального окисления (рис. 6) с получением синтез-газа, состоящего в основном (>90%) из водорода и CO и идущего на получение жидких топлив [28].



Особенностью процесса газификации Техасо является впрыскивание в газификатор сырья одновременно с CO₂ и водяным паром.² В качестве сырья для процесса здесь можно использовать деасфальтированный растворителем остаток или сырой нефтяной кокс, отбракованный при любом способе коксования, также можно применять непосредственно природный газ, минуя стадию газификации. Полученный в результате процесса газификации газ можно далее ис-

пользовать для производства под высоким давлением высокочистого водорода, а также аммиака и метанола. Тепло высокотемпературного газового потока используется для выработки пара в котле-утилизаторе. По технологии Техасо исходное сырье вместе с извлеченной суспензией углерода из исходного сырья нагнетают до заданного давления, смешивают с паром высокого давления и затем подают в газогенератор через горелочное устройство вместе с кислородом. В результате мгновенного завершения реакции газификации образуется газ (H₂ + CO). Высокотемпературный газ, выходящий из реакционной камеры газогенератора, поступает в закалочную камеру, соединенную с нижней частью газогенератора, где охлаждается водой до 200–260°C. Схематически конструкция реактора-газификатора Техасо представлена на рис. 7.

Процесс высокого давления HP POX (High Pressure POX) компании Lurgi представляет собой термохимическую конверсию, которая превращает углеводородное сырье (природный газ, отработанный газ или тяжелые нефтяные остатки) при взаимодействии с кислородом, паром и CO₂ (необязательно) в топливный газ или синтез-газ при высоких давлениях, что существенно улучшает общую эффективность процесса окисления. Этот процесс был успешно реализован в 2003 г. на полупромышленной испытательной установке компании (г. Фрейберг, Германия), которая успешно функционирует по настоящее время.³ Основной частью установки является реактор

¹ Nan Liu. The shell blue hydrogen process. Water paper. Shell catalysts & technologies. <http://media.hydrocarbonengineering.com/whitepapers/files/The-Shell-Blue-Hydrogen-Process.pdf>

² Albrecht B. Reactor modeling and process analysis for partial oxidation of natural gas. Dissertation. Ph.D. thesis. Bogdan Albrecht, Enschede, The Netherlands, 2004. https://ris.utwente.nl/ws/portalfiles/portal/6119955/thesis_Albrecht.pdf

³ Wolf U., Schlichting H. Lurgi's HP-POX Pilot Plant: A Milestone to Improved Syngas Production Gasification Technologies 2004. Washington, DC, October 3–6, 2004. <https://>

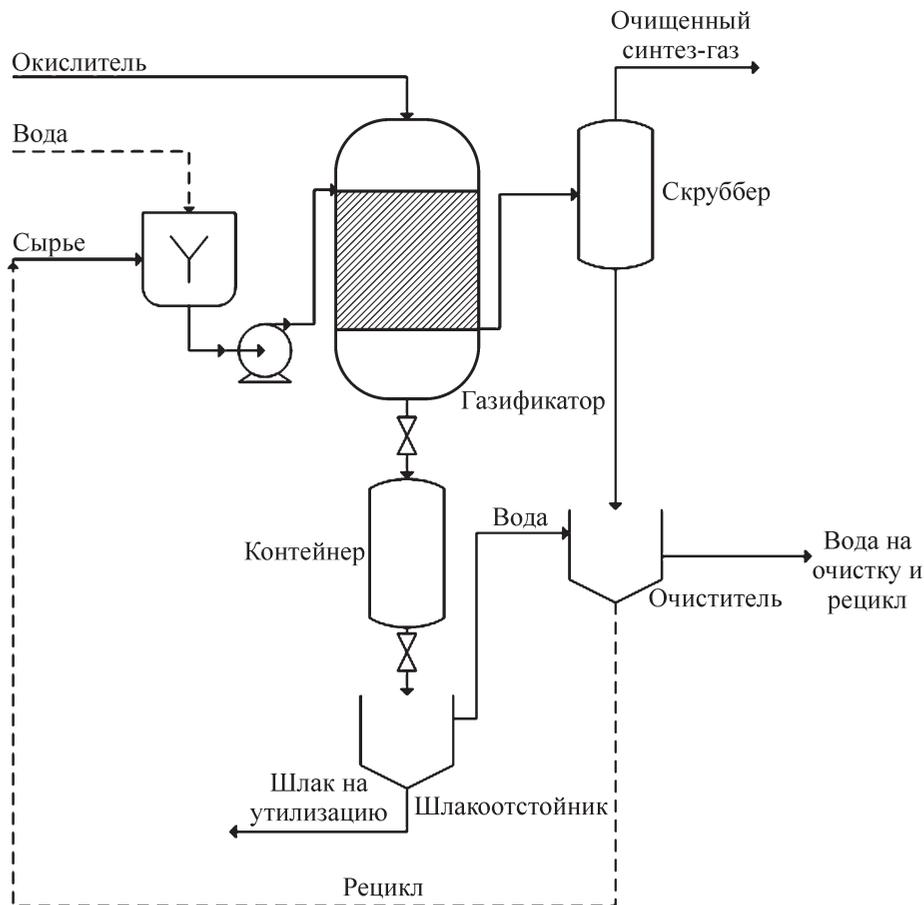


Рис. 6. Технологическая схема процесса Texaco Syngas Generation Process (рисунок создан авторами по данным [28]).

с газификацией в потоке, имеющий огнеупорную облицовку и снабженный горелкой в верхней его части (рис. 8).

На установке НР РОХ отработаны также режимы каталитического автотермического риформинга, некаталитического парциального окисления природного газа и некаталитического парциального окисления жидких углеводородов. Природный газ в основном состоял из метана (>90%) с небольшим содержанием более тяжелых углеводородов (<5%), CO_2 (<1%) и N_2 (<3%). В случае варианта парциального окисления природного газа сырье, кислород (поставляемый в сжиженном виде, а затем подвергшийся испарению) и водяной пар и (или) CO_2 подавались в реактор через горелку. При варианте автотермического риформинга реакционная камера частично заполнялась необходимыми катализаторами от компании Sud-Chemie. Горячий газ удалялся из нижней части реактора, а затем быстро охлаждался в секции мгновенного охлаж-

дения в воде в охлаждающей камере, расположенной внизу реактора, а затем отделялся от водной фазы.

Экспериментальное исследование влияния температуры, давления и мольного соотношения $\text{C}_{\text{сырья}}:\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ в сырье на некаталитическое парциальное окисление метана выявило разницу между кажущейся равновесной температурой реакции риформинга и температурой, измеренной на выходе из реактора. Абсолютное значение такой разницы температур, снижающееся с повышением давления и увеличением мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{\text{сырья}}$, в то же время незначительно зависит от температуры в самом реакторе. Сравнение экспериментальных данных с кинетическими расчетами показало, что при температурах ниже 1250°C в основном протекают реакции с низкой скоростью. При таких температурах даже незначительное увеличение температуры изменяет как кинетику, так и термодинамическое равновесие превращений, приводя к увеличению селективности образования компонентов синтез-газа.

Для оптимизации процесса на универсальной установке НР РОХ в условиях, близких к промыш-

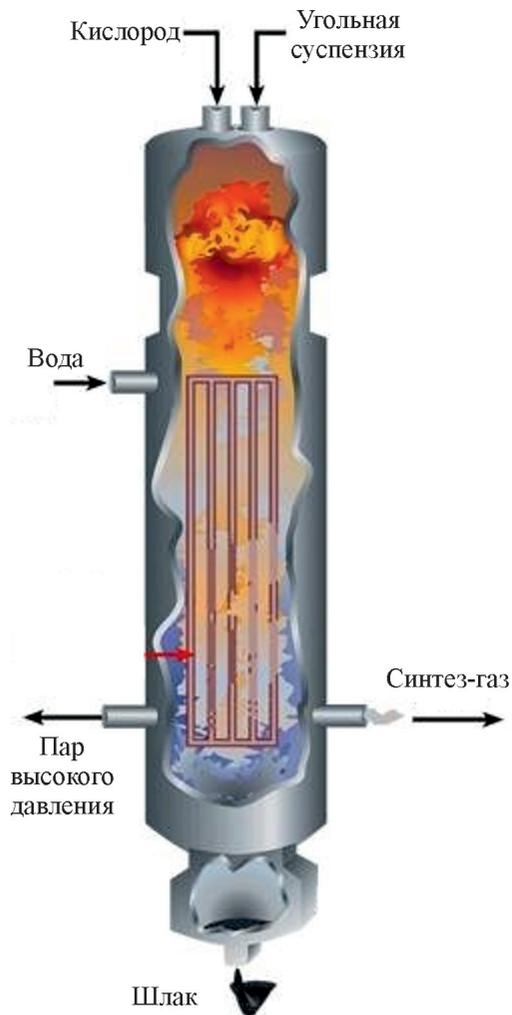


Рис. 7. Реактор-газификатор компании GE/Texasco (рисунок заимствован из [29]¹).

ленным, было проведено сравнение результатов разработанной математической модели реакторной конструкции [30] и 3D численного моделирования производительности горелочных устройств различной конструкции [31]. При давлениях 5, 6 и 7 МПа и температуре в реакторе 1200–1400°C были рассчитаны форма и структура пламени, распределение температуры пламени, распределение температуры вдоль реактора и поперек стенок реактора, газовый состав конечного продукта [32].

Технология парциального окисления природного газа компании Air Liquide Engineering & Construction под названием Gas POX — это технологический процесс получения синтез-газа в ходе парциального окисления углеводородного сырья в реакторе с

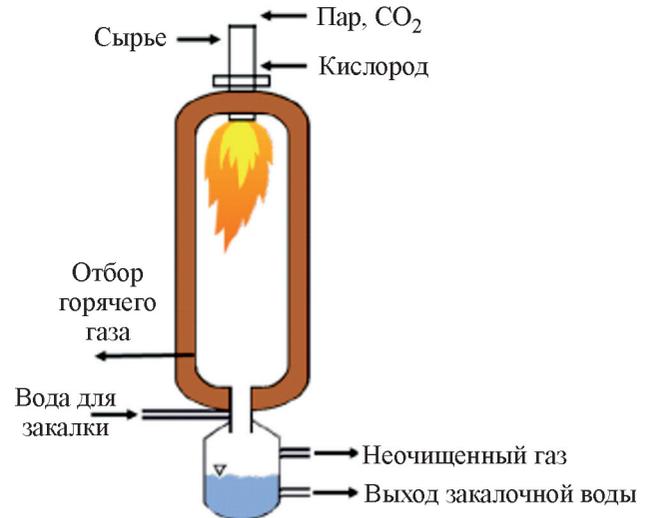


Рис. 8. Общий вид и материальные потоки процесса на испытательной установке парциального окисления HP POX (рисунок заимствован из [29]²).

футеровкой.³ Сырьем для технологии может служить обессеренный природный газ или отходящий газ. Вначале сырьевой газ смешивается с водяным паром и подогревается в нагревателе прямого нагрева; затем кислород, сырье и пар подаются через запатентованное горелочное устройство в реактор с огнеупорной футеровкой, работающий под давлением 4–10 МПа, где осуществляется процесс парциального окисления сырьевого газа с получением синтез-газа. Конвертированный газ затем охлаждается с образованием пара высокого давления, а CO₂ удаляется на установке промывки. Соотношение H₂/CO в получаемом синтез-газе можно корректировать, используя для этого мембрану, установку короткоциклового адсорбции или холодный блок. Эти же операции можно применять для получения в качестве конечного продукта CO и (или) H₂.

В основе технологии Gas POX (рис. 9) лежит универсальный газогенератор Lurgi MPGTM для проведения некаталитического парциального окисления жидких углеводородных остатков.⁴ С помощью этой технологии можно с минимальным воздействием на окружающую среду газифицировать широкий спектр углеводородного сырья. Как правило, это могут быть тяжелые остатки от переработки нефти с высокой вязкостью и низкой реакционной способностью (ас-

² Там же.

³ Low-carbon Hydrogen. A portfolio of technologies for low-carbon hydrogen production, purification and recovery // Air Liquide Engineering & Construction. <https://engineering.airliquide.com/technologies/low-carbon-hydrogen>

⁴ Там же.

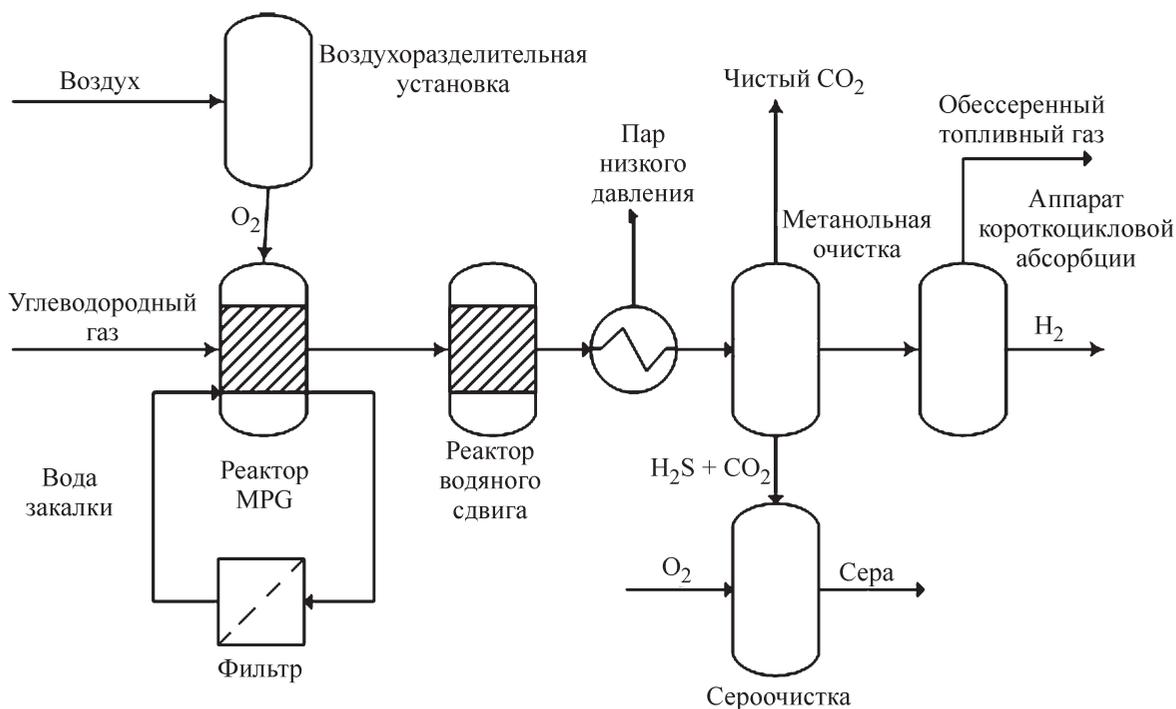


Рис. 9. Принципиальная технологическая схема процесса некаталитического парциального окисления углеводородов Gas POX компании Air Liquide (рисунок создан авторами по данным¹).

фальт, битум, гудрон, остатки гидрокрекинга, остатки жидкого каталитического крекинга, вакуумные остатки, гудрон из нефтяного песка). Производительность газогенератора доходит до $200\,000\text{ нм}^3\cdot\text{ч}^{-1}$ сухого синтез-газа, а потребление кислорода составляет 1 нм^3 кислорода на 1 кг сырья.

Компания Air Liquide обладает многолетним опытом в производстве метанола, используя для генерации необходимого для этого синтез-газа запатентованные технологии Air Liquide, включая технологии паровой конверсии, автотермического риформинга и парциального окисления метана и предварительную обработку отходящих газов. Технология крупномасштабного производства Lurgi MegaMethanolTM [33] преобразует синтез-газ в сырой метанол с помощью двухступенчатого реакторного процесса.² Технологическая установка может включать встроенную секцию получения синтез-газа из природного газа или же может устанавливаться после секции газификации. В обоих случаях исходное сырье (при-

родный газ или синтез-газ) пропускают через медный катализатор в двухстадийном процессе синтеза, включающем реакторы с водяным, а затем с газовым охлаждением. Производительность установки составляет $10\,000\text{ т/день}$ метанола; расход природного газа — 29 млн британских термических единиц (MMBTU) за 1 т метанола.

Компания Casale SA (Швейцария) предлагает процесс парциального окисления метана для производства синтез-газа из природного газа и кислорода с установкой разделения воздуха в одной линии производительностью до $70\,000\text{ нм}^3\cdot\text{ч}^{-1}\text{ CO} + \text{H}_2$, что эквивалентно производству $600\text{ т}\cdot\text{сут}^{-1}$ богатого метаном газа.³ Главной особенностью процесса является получение при минимальном расходе пара целевого синтез-газа, богатого CO и H₂, с низким содержанием CO₂ и минимальным выбросом метана. Процесс окисления природного газа осуществляется чистым кислородом с помощью горелочного устройства, расположенного внутри газогенератора, представляющего собой сосуд высокого давления, облицованный огнеупорным материалом. Рабочие характеристики установки парциального окисления метана компании Casale SA:

¹ Low-carbon Hydrogen. A portfolio of technologies for low-carbon hydrogen production, purification and recovery // Air Liquide Engineering & Construction. <https://engineering.airliquide.com/technologies/low-carbon-hydrogen>

² Methanol // Air Liquide Engineering & Construction. <https://engineering.airliquide.com/technologies/methanol>

³ POX // Casale. <https://www.casale.ch/new-plants/syngas-new-plants/POX>

- состав синтез-газа — отношение $H_2:CO$ от 2 до 1 моль/моль;
- отношение пара к углероду — $0.2-0.8 \text{ нм}^3/\text{нм}^3$;
- потребление кислорода — $0.4-0.5 \text{ нм}^3/\text{нм}^3 H_2 + CO$;
- выработка насыщенного пара — $1.1-1.3 \text{ млн т} \cdot \text{нм}^{-3} H_2 + CO$;
- оптимальный дизайн, компактная и гибкая технологическая схема процесса.

Компания Linde более 30 лет специализируется в области некаталитического парциального окисления углеводородного сырья различного происхождения, включая природный газ, сжиженный нефтяной газ, сырую нефть, остаточную нефть, нефтяной битум, бензиновый кокс, уголь, с получением таких ценных химических продуктов, как водород, CO , оксогаз, аммиак, метанол, продукты синтеза Фишера–Тропша, синтетический природный газ и др. Двенадцать установок парциального окисления метана, в которых реализована разработанная компанией технологическая схема (рис. 10), смонтированы и функционируют по всему миру.¹ Четыре из них отличаются крупнейшим в мире расходом природного газа ($200\,000 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1} H_2 + CO$).

Автотермический риформинг природного газа/метана

Самым известным и признанным в мире разработчиком технологии автотермического риформинга метана является компания Haldor Topsoe. Процесс ав-

тотермического риформинга, разработанный в начале 1950-х гг., в основном применялся для последующих синтезов на его основе аммиака и метанола. Синтез аммиака проводили при высоком отношении H_2O/C от 2.5 до 3.5 моль/моль; на метанольных установках состав получаемого синтез-газа регулировался рециклом CO_2 . Последующие усовершенствования процесса позволили при очень низких затратах получать богатый CO синтез-газ. Технологическая схема автотермического риформинга проста и состоит из секции предварительного нагрева природного газа, секции самого реактора окисления, секции рекуперации тепла, а также блока разделения газа и установки десульфуризации. Реактор автотермического риформинга представляет собой сосуд высокого давления, футерованный огнеупорным материалом, с горелочным устройством, камерой сгорания и каталитическим слоем. Температура полученного синтез-газа составляет около $1000^\circ C$ (по сравнению с температурой $1400^\circ C$ в реакторе парциального окисления). Такое снижение температуры синтез-газа объясняется наличием катализатора, использование которого не требует применения высоких температур.

Сравнительные данные о процессе получения синтез-газа по технологии автотермического риформинга в промышленных и пилотных масштабах, относящиеся к началу 1990-х гг., компания Haldor Topsoe представила в работе [34]. В зависимости от состава сырья возможно получение синтез-газа с мольным отношением $H_2/CO = 1-4$,

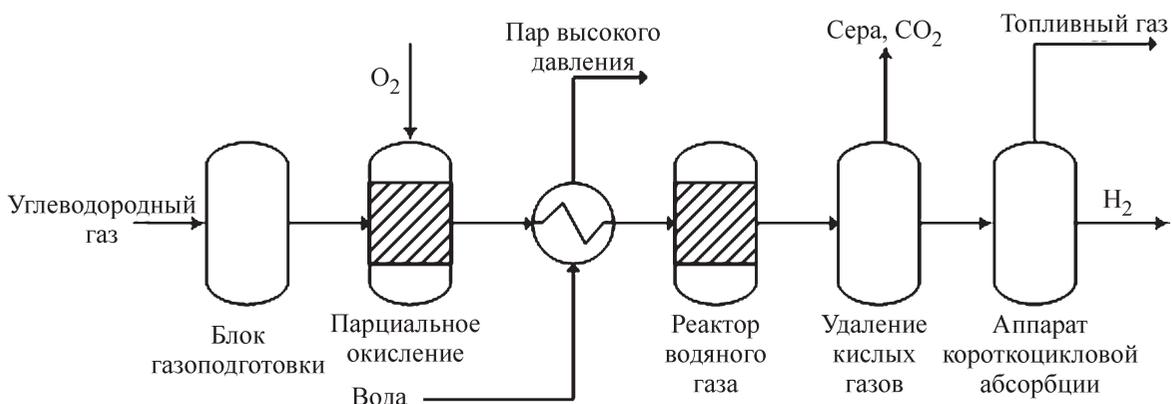


Рис. 10. Принципиальная схема процесса парциального окисления метана компании Linde (рисунок создан авторами по данным²).

¹ Partial oxidation // Linde Engineering. https://www.linde-engineering.com/en/process-plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/gas_generation/partial_oxidation/index.html

² Там же.

при этом для увеличения мольного отношения H_2/CO требуется предварительный подогрев сырьевых газовых потоков и снижение мольного отношения O_2/C . Получаемый синтез-газ пригоден для синтеза аммиака, метанола и процесса Фишера–Тропша.

В процессе автотермического риформинга (рис. 11) кислород (производимый в воздухоразделительной установке), водяной пар и метан вступают в реакцию на никелевом катализаторе в реакторе автотермического риформинга с получением синтез-газа. Взаимодействие этих исходных потоков приводит к тому, что риформинг и окисление происходят одновременно, при этом реакция парциального окисления обеспечивает тепло, необходимое для протекания эндотермической реакции. Пар и метан предварительно нагреваются, а затем вновь нагреваются в печи непосредственно при поступлении в реактор автотермического риформинга. Реактор автотермического риформинга состоит из трех зон: горелочное устройство, где подаваемые потоки газов турбулентно смешиваются в диффузионном пламени; зона горения, где по реакции парциального окисления получают смесь CO и водорода; каталитическая зона, где газы, покидающие зону горения, достигают термодинамического

равновесия. Катализатор в этом реакционном сосуде размещен вместе с инжектором в верхней части аппарата. Реакции парциального окисления протекают в зоне горения, а выделяемое при этом тепло затем утилизируется в зоне риформинга. Смесь из зоны горения проходит сквозь толщу катализаторного слоя, где и происходит риформинг. Полученный синтез-газ, содержащий водород, CO_2 , водяной пар и некоторые остаточные газы, охлаждается до температуры, необходимой для протекания реакций водяного газа. В реакторах водяного газа CO вступает в реакцию с паром на железо-хромовом катализаторе с образованием водорода и CO_2 . Эта смесь газов направляется на очистку синтез-газа (аминная установка), где CO_2 отделяется от газа, богатого водородом. Выделенный CO_2 сжимается и хранится, в то время как богатый водородом газ, содержащий неконвертированный оксид углерода, аргон и некоторые остаточные газы, направляется на установку короткоциклового абсорбции, где 90% водорода извлекается с чистотой 99.9%, в то время как остальные газы (топливные газы) используются в качестве топлива в печах. В случае без улавливания CO_2 потоки из реакторов водяного сдвига направляются непосредственно на установку короткоциклового абсорбции после охлаждения и от-

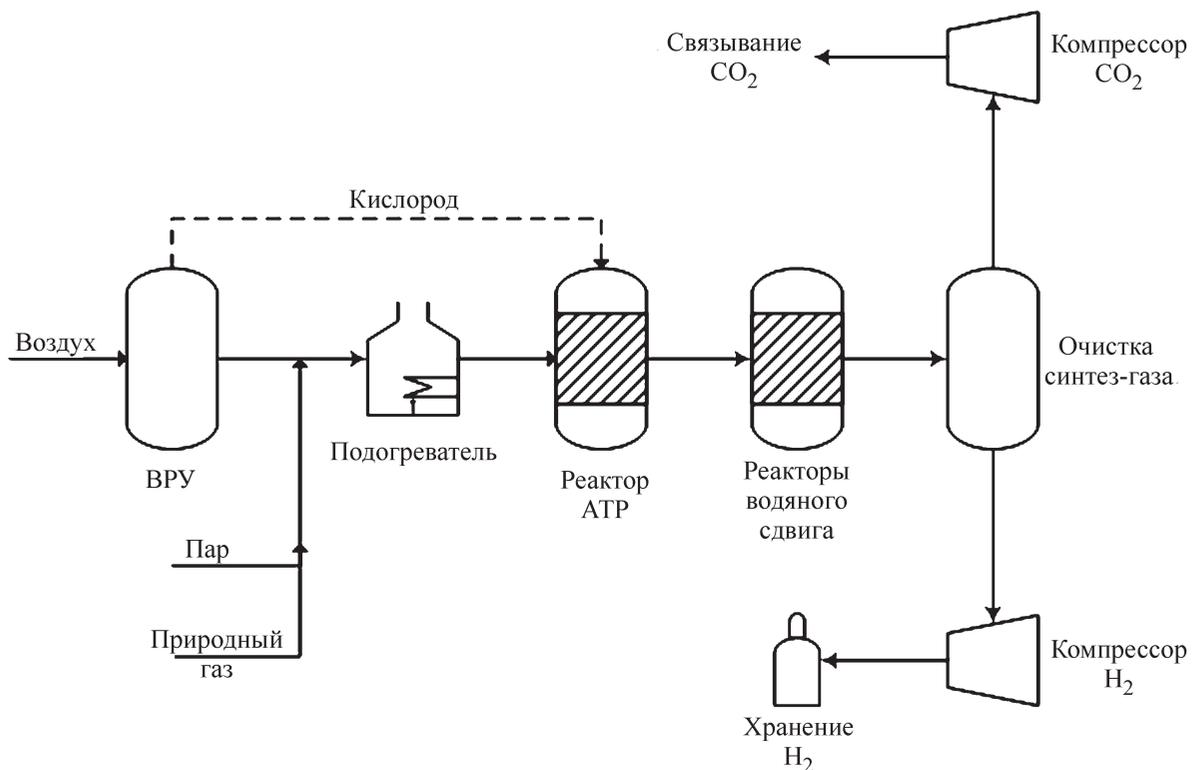


Рис. 11. Упрощенная схема установки автотермического риформинга с улавливанием и хранением углерода (рисунок создан авторами по данным [34]).

деления воды, а образующийся CO_2 выбрасывается непосредственно в атмосферу.

Классический процесс автотермического риформинга, разработанный компанией Haldor Topsøe, является комбинацией процессов парового риформинга и парциального окисления, что позволяет привести общую энтальпию реакции практически к нулю [35]. Процесс автотермического риформинга осуществляется в зоне парциального либо каталитического парциального окисления, где он снабжается теплом, необходимым для протекания последующей эндотермической ступени парового риформинга. Рабочие температуры процесса составляют $900\text{--}1500^\circ\text{C}$, давление $0.1\text{--}8.0$ МПа с резким повышением температуры в экзотермических и равномерным снижением в эндотермических областях.

Преимуществом автотермического риформинга перед процессом паровой конверсии метана является то, что в этом процессе не требуется внешний обогрев реактора, процесс намного проще и менее дорогостоящий, в то время как процесс паровой конверсии является эндотермическим, и поэтому для его осуществления требуется энергия, которая подается в систему извне. Процесс автотермического риформинга обеспечивает максимальный выход водорода и низкое содержание CO в получаемой газовой смеси. Другое существенное преимущество процесса автотермического риформинга перед процессом парового риформинга состоит в том, что этот процесс можно очень быстро останавливать и запускать в рабочий режим вновь, производя при этом большее количество водорода, чем в процессе парциального окисления.

Благодаря возможности регулирования состава получаемого газа, относительной компактности, низким капиталовложениям и возможности масштабирования автотермический риформинг представляет интерес для успешного проведения процессов GTL. Термическая эффективность процесса автотермического риформинга сопоставима с эффективностью процесса парциального окисления ($60\text{--}75\%$) и выше, чем процесса парового риформинга.

В результате комбинации процессов паровой конверсии и парциального окисления метана возможно образование смеси CO , H_2 и CO_2 со следами ряда непрореагировавших компонентов. Однако скорость реакции и общая конверсия в процессе автотермического риформинга выше, чем в процессе парового риформинга, и здесь обеспечивается отношение H_2/CO на уровне 2, что необходимо для проведения синтезов Фишера–Тропша. Процесс автотермического риформинга за счет более компактной технологической

схемы предпочтителен для реализации на морских добывающих платформах по переработке природного газа. В последнее время технология автотермического риформинга активно эксплуатируется по лицензиям компаний Haldor Topsøe и Linde [36].

Компания TOPSOE разрабатывает и лицензирует технологию автотермического риформинга SynCOR™ (ранее называвшуюся ATR) (рис. 12), преимуществами которой являются высокая пропускная способность одной технологической линии; экономия капитальных затрат за счет малых масштабов установки; экономия эксплуатационных расходов; снижение опасных выбросов в атмосферу; простота и безопасность эксплуатации [36]. Низкое отношение пара к углероду (0.6 моль/моль) и высокие температуры риформинга также позволяют увеличить производительность одной линии и получать синтез-газ с очень низким содержанием метана, низким отношением H_2/CO и высоким отношением CO/CO_2 . Полученный синтез-газ идеально подходит для применения на установках по производству метанола. В случае конечного получения метанола преимуществом более высоких отношений CO/CO_2 в синтез-газе является уменьшение конструкционных размеров секции синтеза метанола, что еще больше снижает капитальные затраты.¹ Преимуществом технологии SynCOR™ для аммиачных установок является уменьшенная пропускная способность пара, что значительно снижает размеры технологического оборудования и трубопроводов, сохраняя их в пределах стандартных размеров и снижая капитальные затраты при масштабировании.

Использование технологии SynCOR™ выгодно тем, что при сгорании исходного газа выделяется тепло для проведения реакции риформинга, что устраняет необходимость в подаче или рассеивании тепловой энергии. В автотермическом процессе SynCOR™ трубчатый риформер не требуется — вместо него предварительно преобразованный природный газ направляется непосредственно в автотермический риформер вместе с кислородом. Устранение необходимости в трубчатом риформинге значительно сокращает подачу пара и повышает энергоэффективность процесса. Современное технологическое оборудование TOPSOE™ включает горелочное устройство CTS™, которое обеспечивает безопасную эксплуатацию, длительный срок службы, короткое и центрированное пламя, сгорание без сажи и равномер-

¹ SynCOR Methanol™. Proven large scale process for new built // TOPSOE. <https://www.topsoe.com/our-resources/knowledge/our-products/process-licensing/syncor-methanoltm>

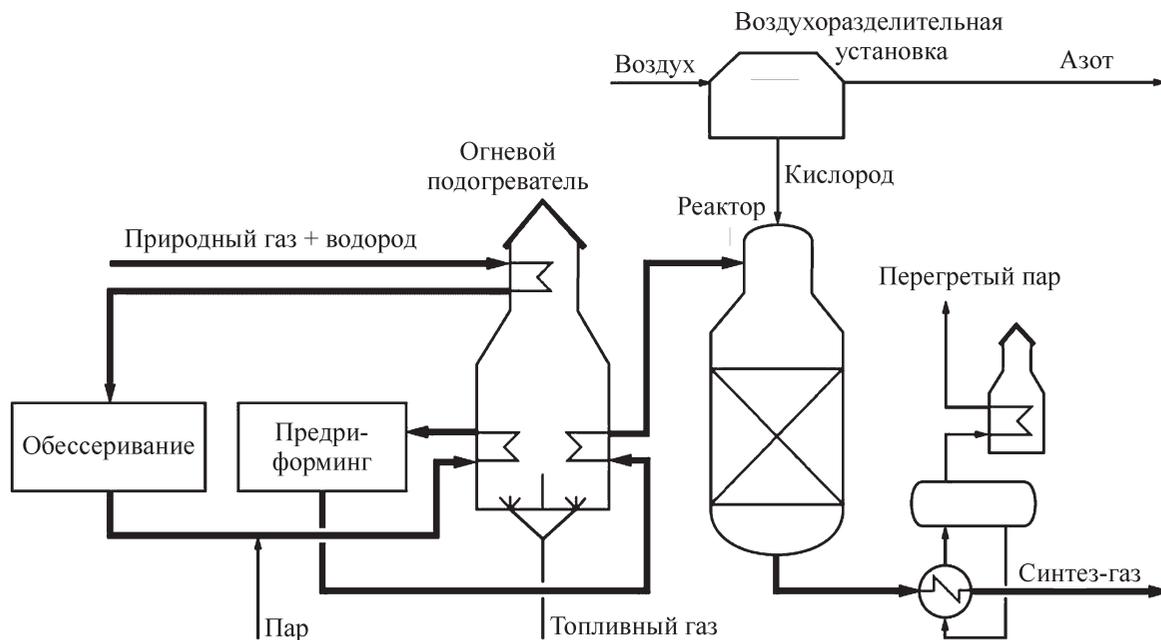


Рис. 12. Технологическая схема процесса автотермического риформинга SynCOR™ от компании TOPSOE (рисунок создан авторами по данным¹).

ное перемешивание. Известно, что такое горелочное устройство уже более десяти лет применяется на крупномасштабных промышленных установках SynCOR™, перерабатывающих более 180 000 $\text{нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ природного газа.²

Получение синтез-газа и водорода из биогаза

В качестве сырья для производства синтез-газа и водорода возможно применение не только природного газа или метана, но и других углеродсодержащих газов, например биогаза, который можно получать при газификации (пиролизе) биомассы различного происхождения. Производство углеродсодержащего топлива и химических веществ из биомассы (фактически из био-синтез-газа) может стать одним из направлений декарбонизации мировой экономики.

Биогаз получают водородным или метановым брожением жидкой или твердой биомассы, поэтому одним из продуктов биосинтеза может быть био-водород. Биогаз обычно состоит из 50–87% метана, 13–50% CO_2 и незначительных примесей H_2 и H_2S . После очистки биогаза от CO_2 получают био-

метан, являющийся полным аналогом природного газа.³

Поскольку термохимическая конверсия биомассы обычно требует большого количества энергии и применения активного и стабильного катализатора (если процесс каталитический), чтобы сделать такой процесс коммерчески привлекательным, в первую очередь должны решаться задачи по обеспечению его энергоэффективности и стабильности. Этим вопросам посвящено много обзорных статей, в которых освещаются процессы термохимической конверсии биомассы, технологии ее риформинга, свойства применяемых катализаторов, энергопотребление и энергоэффективность (см., например, [37–41]).

В работе [42] подробно обсуждается состояние исследований по изучению конверсии биомассы в востребованные на рынке жидкие топлива, прогресс в создании новых конструкций реакторов-риформеров с электрическим подогревом, а также трудности усовершенствования и перспективы развития процессов на основе биомассы. Анализируются несколько возможных технологий производства синтез-газа из биомассы: некаталитическое парциальное окисление, каталитическое парциальное окисление, автотермический риформинг, паровой риформинг и мембранный риформинг. Особое внимание уделя-

¹ SynCOR Methanol™. Proven large scale process for new built // TOPSOE. <https://www.topsoe.com/our-resources/knowledge/our-products/process-licensing/syncor-methanoltm>

² SynCOR™ CTS™ burner // TOPSOE. <https://www.topsoe.com/our-resources/knowledge/our-products/equipment/syncortm-ctstm-burner?hsLang=en>

³ Biomethane // European Commission. https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/bioenergy/biomethane_en

ется реализации парового риформинга биомассы в крупных масштабах, что в последнее время вызывает повышенный интерес. Отмечается, что для переработки биомассы могут быть использованы традиционные процессы риформинга метана. Переход к риформингу биогаза потребует устранения как уже существующих недостатков традиционных процессов, так и решения новых проблем, возникающих при использовании нового вида топлива (например, это относится к парам, получаемым в результате пиролиза биомассы). Также следует учитывать, что соединения с большим количеством атомов углерода по сравнению с CH_4 склонны вызывать повышенное отложение углерода, что приводит к дезактивации катализатора.

Источником энергии могут служить органические отходы, однако при этом различные фракции отходов должны перерабатываться отдельно. Один из таких способов — найти путь превращения отходов в полезные продукты с помощью различных доступных процессов (газификация, пиролиз, анаэробное сбраживание и т. д.). Например, синтез-газ и водород, полученные в результате термической конверсии биомассы, можно преобразовать в биометан путем биологического метанирования. В работе [43] представлена имитационная модель для прогнозирования количества биометана, получаемого при впрыске водорода и синтез-газа. Закачка водорода моделировалась для случаев *in situ* и *ex situ*, в то время как закачка синтез-газа изучалась только для случая *ex situ*. Результаты показали, что в реакторе *ex situ* достигалась конверсия водорода 85%, в то время как в реакторе *in situ* она составляла 81%. Было установлено, что в биореакторе можно достичь полного преобразования синтез-газа, однако добавление в систему синтез-газа приводит к увеличению содержания CO_2 . Моделирование биометанизации при добавлении газа показало концентрацию биометана 87%, в то время как при добавлении водорода в условиях *in situ* и *ex situ* увеличение концентрации составило 74 и 80% соответственно.

Несмотря на то что в настоящее время паровая конверсия метана по-прежнему является преобладающим процессом получения водорода из ископаемых ресурсов, «зеленый» водород предлагают получать из биогаза, используя для этого не только паровую конверсию, но и процессы сухого, двойного и тройного риформинга [44]. Преимущество перечисленных альтернативных решений заключается в использовании CO_2 (основного компонента биогаза) в качестве окислителя в реакции риформинга, а также в минимизации отношения пара к углероду по

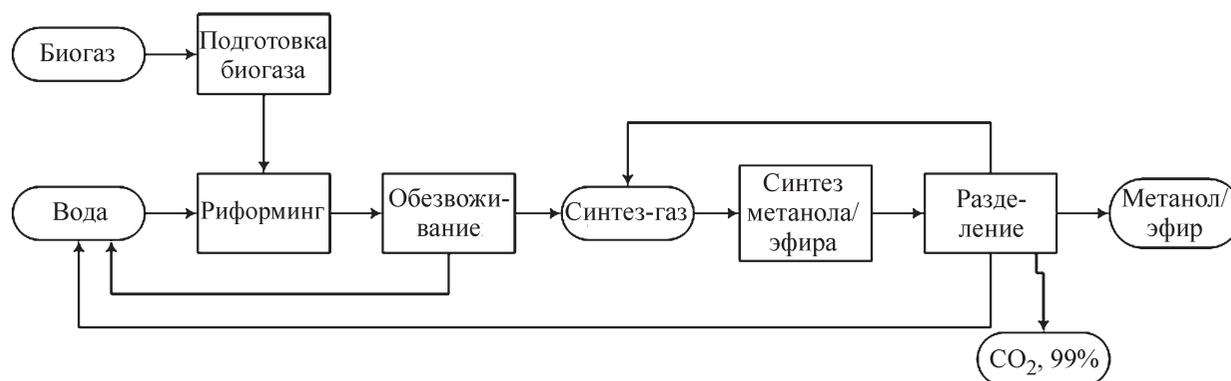
сравнению с традиционными процессами паровой конверсии, работающими на природном газе. Однако дезактивация применяемых в процессах на основе биогаза катализаторов по-прежнему остается основным недостатком, препятствующим внедрению этих технологий в жизнь.

Статья [45] посвящена описанию изобретения новой технологии BIGSQUID (BIoGaS-to-liQUID), представляющей собой портативное и гибкое техническое решение для преобразования биогаза в такие широко востребованные на растущих рынках метанола и диметилового эфира химические продукты, как биометанол и биодиметиловый эфир. Так, согласно прогнозам, размер мирового рынка метанола вырастет с 28114.27 млн \$ в 2021 г. до 41974.76 млн \$ в 2028 г., увеличиваясь в период 2021–2028 гг. со среднегодовой скоростью 5.9%.¹ Размер мирового рынка диметилового эфира увеличится с 4363.9 млн \$ в 2021 г. до 8755.17 млн \$ в 2028 г. со среднегодовой скоростью роста 10.5% в период 2021–2028 гг.²

Блок-схема процесса BIGSQUID, предназначенного для промышленной реализации (рис. 13), состоит из компактных и соединенных друг с другом модулей размером около $5 \times 3 \times 3$ м, которые должны монтироваться после традиционной биогазовой установки. Двумя основными секциями модуля являются риформинг и синтез: в первой секции биогаз преобразуется в био-синтез-газ ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$), а во второй секции полученный био-синтез-газ преобразуется в современные биотоплива (биометанол и биодиметиловый эфир). Процесс всегда можно переориентировать на получение метанола или диметилового эфира в соответствии с потребностями местного рынка и волатильностью цен, а ниже секции синтеза можно добавить модуль для разделения и очистки химических продуктов. Технология была апробирована в крупном масштабе на промышленной установке мощностью 0.15 МВт. На установке процесса BIGSQUID диоксид углерода очищается от этих ценных продуктов и в соответствии с нормами Европейского законодатель-

¹ The worldwide methanol industry is expected to reach \$41.9 billion by 2028 // RESEARCHANDMARKETS. 24.03.2022. <https://www.globenewswire.com/en/news-release/2022/03/24/2409286/28124/en/The-Worldwide-Methanol-Industry-is-Expected-to-Reach-41-9-Billion-by-2028.html>

² Dimethyl ether market size, share & covid-19 impact analysis, by application (LPG blending, aerosol propellant, transportation fuel, and others), and regional forecast, 2021–2028 // FORTUNE Business Insights. <https://www.fortunebusinessinsights.com/dimethyl-ether-market-104309>

Рис. 13. Блок-схема процесса BIGSQUID (рисунок заимствован из [45]¹).

ства² потенциально является продуктом хорошего качества.

Для получения синтез-газа из чистого биогаза предложена также технология комбинированного паро/углекислотного риформинга [46], где каталитический слой может без потери активности производить синтез-газ с отношением $H_2/CO \approx 2$, который можно затем непосредственно использовать для синтеза метанола или проведения синтезов Фишера–Тропша. На основе лабораторных и промышленных данных с помощью программы моделирования Aspen HYSYS были рассчитаны движения всех массовых и энергетических потоков процесса. Экологическая оценка проводилась методом оценки жизненного цикла, который позволил сравнить различные сценарии протекания процесса с известным промышленным способом получения синтез-газа (например, автотермическим риформингом природного газа). Установлено, что в том случае, когда комбинированный процесс проводится с использованием чистого биогаза, он может использоваться в качестве источника тепла, при этом баланс CO_2 становится отрицательным. Это служит гарантией того, что технология получения синтез-газа из биогаза путем комбинированного паро/сухого риформинга может также использоваться и в целях улавливания и утилизации углерода, обеспечивая тем самым наименьший экологический ущерб.

Преимущества и недостатки технологий получения синтез-газа и водорода

Таким образом, в общем объеме мирового производства синтез-газа и водорода наибольшую долю занимает их получение из природного газа с преобладанием технологий парового риформинга,

некаталитического парциального окисления и автотермического риформинга. Отмечается [9], что в настоящее время традиционные методы получения водорода сохраняют доминирующую роль с затратами 1.34–2.27 \$/кг, в то время как конкурентоспособными крупномасштабными технологиями будущего станут развиваемые технологии термохимического пиролиза и газификации.

В то время как цены на сырьевой природный газ находятся на сравнительно низком уровне, системы превращения природного газа в ценные химические и нефтехимические продукты являются очень дорогостоящими с точки зрения как капиталовложений, так и расходов по их эксплуатации. При этом для каждого из традиционных методов получения характерны свои преимущества и ограничения (табл. 1).

Например, паровой риформинг имеет высокий коэффициент конверсии (>95%), однако он проводится при высокой температуре и давлении, что предъявляет высокие требования к стойкости материалов изготовления реакционного оборудования (табл. 2). Кроме того, отношение H_2/CO в производимом синтез-газе часто оказывается слишком высоким для большинства последующих его превращений. Парциальное окисление, которое может осуществляться как с катализатором, так и без него, также требует высокой температуры процесса для получения синтез-газа с предпочтительным отношением H_2/CO , близким к 2. К сожалению, без катализатора процесс имеет низкую степень конверсии, а при использовании катализатора последний быстро дезактивируется. На риформинг CO_2 большое влияние оказывает отложение углерода на катализаторе, что приводит к дезактивации последнего. Таким образом, только парциальное окисление может осуществляться на практике без катализатора, а для всех остальных традиционных процессов риформинга еще до процесса получения конкретного конечного продукта требуется

¹ © Elsevier, 2022. Лицензия CC BY-NC-ND 4.0 DEED.

² Safety Data Sheet Carbon dioxide SDS reference: 00018_LIQ.

Таблица 1

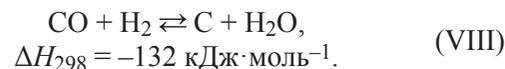
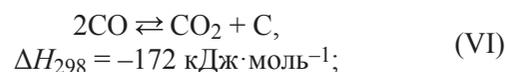
Преимущества и недостатки основных технологий превращения природного газа/метана в химические продукты с высокой добавленной стоимостью (таблица заимствована из [22]¹)

Технология	Преимущества	Недостатки	Компании-разработчики
Паровой риформинг	Не требуется установка по производству кислорода; самая низкая рабочая температура; высокий выход H ₂ ; известная промышленная разработка	Высокое содержание CO ₂ в выходящем потоке; высокая эмиссия воздуха; требуется внешний обогрев; требуется дополнительное разделение газа	Haldor Topsoe AS; Foster Wheeler Corp.; Lurgi AG; International BV; Kinetics Technology; Uhde GmbH
Автотермический риформинг	Состав синтез-газа можно корректировать температурой на выходе; низкая температура процесса	Требуется установка по производству кислорода; высокая эмиссия воздуха; требуется внешний обогрев; требуется дополнительное разделение газа	Lurgi; Chevron and Nigeria National Petroleum Corp.; Sasol; Haldor Topsoe
Некаталитическое парциальное окисление	Не требуется сероочистка исходного сырья; не требуется внешний обогрев или теплообмен	Требуется установка по производству кислорода; очень высокая температура	Texaco Inc. and Royal Dutch/Shell
Каталитическое парциальное окисление	Компактный дизайн обеспечивает низкие капиталовложения и хорошую гибкость; идеальное соотношение CO/H ₂ ; не требуется внешний обогрев или теплообмен; высокая эффективность по углероду	Требуется установка по производству кислорода; требуется сероочистка исходного сырья; ограниченный коммерческий опыт	ExxonMobile (лидер по тестированию пилотных установок)

проводить как минимум два процесса каталитического синтеза.

В отличие от процессов парциального окисления и автотермического риформинга метана процесс паровой конверсии характеризуется громоздкой технологической установкой, снабженной большой печью с каталитическими трубами и внушительной секцией рекуперации тепла дымовых газов. Однако этот способ более предпочтителен для получения водорода ввиду высокого молярного отношения H₂/CO (3–5). По сравнению с автотермическим риформингом в процессе парциального окисления метана более простая система удаления CO₂ (для полной рециркуляции CO₂) и здесь не используется катализатор, что делает парциальное окисление более компактным и более мощным по сравнению с автотермическим риформингом. В то же время в процессе автотермического риформинга, благодаря более низким температурам и отсутствию образования сажи,

используются менее дорогостоящие реактор и секция рекуперации тепла, чем в процессе парциального окисления. Кроме того, автотермический риформинг является более гибким процессом по сравнению с парциальным окислением из-за молярного отношения H₂/CO в производимом синтез-газе (1.6–2.65). Однако при реализации процессов парциального окисления метана требуется борьба с нежелательным сажеобразованием, так как высокие температуры в реакторах окисления способствуют деструкции углеводородов, приводя к образованию сажи в результате последующих побочных реакций, которые могут возникать в условиях турбулентного горения [47, 48]:



¹ © Elsevier, 2019. Разрешение на публикацию получено 01.12.2023.

Таким образом, идеальный процесс получения синтез-газа с оптимальным молярным отношением H_2/CO ниже 2 должен сочетать в себе компактность и удельную мощность процесса парциального окисления, характеризоваться низким сажеобразованием, как и процесс автотермического риформинга, и иметь эффективную компактную систему рекуперации тепла.

Выше мы отметили повышенный интерес к развитию технологий получения «голубого» водорода. Так, в работе [13] была проведена детальная сравнительная оценка затрат и влияния выбросов парниковых газов на жизненный цикл трех технологий производства «голубого» водорода на основе природного газа, таких как паровой риформинг метана, автотермический риформинг и разложение природного газа, для установок по производству водорода мощностью $607 \text{ т} \cdot \text{сут}^{-1}$. Для процессов паровой конверсии метана с учетом процентного соотношения улавливания углерода были рассмотрены два сценария: паровая конверсия метана с улавливанием 52% CO_2 (ПКМ-52%) и паровая конверсия метана с улавливанием 85% CO_2 (ПКМ-85%). Чтобы выяснить стоимость производства водорода при изменении размеров производственной установки, для каждой из отмеченных технологий были разработа-

ны соответствующие коэффициенты масштаба для процессов ПКМ-52%, ПКМ-85%, а также для процессов автотермического риформинга с улавливанием CO_2 и пиролиза природного газа с улавливанием CO_2 на уровне 0.67, 0.68, 0.54 и 0.58 соответственно (рис. 14). Стоимость получения водорода составила 1.22, 1.23, 2.12, 1.69, 2.36, 1.66 и 2.55 долл·кг⁻¹ водорода для процессов паровой конверсии метана, автотермического риформинга, пиролиза, ПКМ-52%, ПКМ-85%, автотермического риформинга с улавливанием и связыванием углерода (АТР-CCS) и пиролиза природного газа с улавливанием и связыванием углерода соответственно. Результаты показали, что процессы ПКМ-52% и автотермический риформинг экономически более предпочтительны, чем процессы пиролиза и ПКМ-85%, при этом ПКМ-52% может превзойти показатели АТР-CCS при снижении цены на природный газ и увеличении нормы прибыли. Самым непривлекательным вариантом получения «голубого» углерода оказался процесс ПКМ-85%, однако он сможет превзойти экономические показатели процесса пиролиза в случае снижения затрат на транспортировку CO_2 и уменьшения цен на природный газ. Подчеркнем, что на себестоимость производства водорода существенно влияет стоимость хранения водорода. Так, разница в стоимости водо-

Таблица 2

Сравнение технико-экономических показателей основных технологий превращения природного газа/метана в синтез-газ и водород (таблица сформирована авторами по данным [22])

Технология	Температура, °С	Давление, МПа	Отношение H_2/CO	Капитальные затраты* (CAPEX)	Эксплуатационные расходы (OPEX)	Эффективность по углероду, %	Состав сырья
Паровой риформинг	750–900	1.5–4.0	3–5	\$82.500/баррель в день ^а)	Одинаковое соотношение CO_2 и CO в продукте	50–55	$C_1 + 10\% C_{2+}$
Автотермический риформинг	850–1000	2.0–4.0	1.6–2.65	\$252.940/баррель в день ^б)	$CH_4:O_2 = 1:0.6$ (содержание O_2 на 20% больше требуемого)	70–74	Только CH_4
Некаталитическое парциальное окисление	1200–1500	2.0–15	1.6–1.8	\$171.430/баррель в день ^в)	$CH_4:O_2 = 1:(0.68–0.70)$ (содержание O_2 на 36–40% больше требуемого)	65–70	В основном углеводороды $C_1–C_8$
Каталитическое парциальное окисление	1000–1200	2.0–15	1.6–1.8	\$55.000/баррель в день ^г)	$CH_4:O_2 = 1:0.5$ (идеальное соотношение для производства синтез-газа)	90–92	В основном углеводороды $C_1–C_{18}$

* а — CAPEX установки China Daqing Chemical Group мощностью $100000 \text{ т} \cdot \text{г}^{-1}$ метанола (эквивалентно 606 баррель/день нефти) составлял \$50 млн в 2005 г; б — CAPEX завода GTL Chevron Escravos Nigeria мощностью 34000/баррель в день составлял \$10 млрд в целом; в — CAPEX завода GTL Shell Pearl мощностью 140000/баррель в день составлял 24 млрд в целом; г — CAPEX установки China Tianchen Engineering Corporation мощностью 200/баррель в день, согласно техническому проекту, составил \$11 млн в 2015 г.

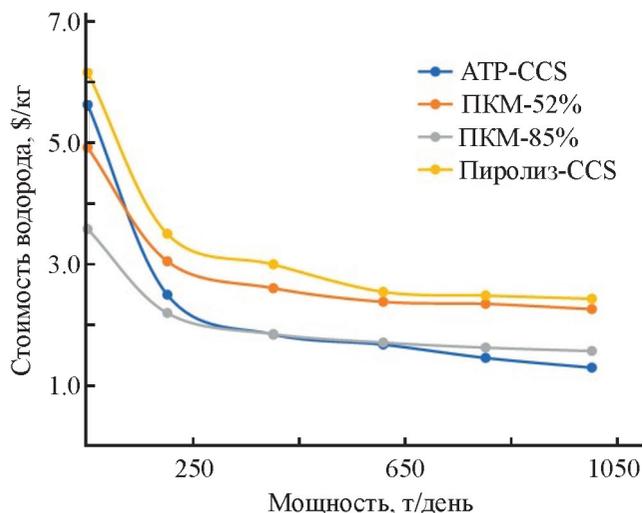


Рис. 14. Стоимость получения водорода на установках различной мощности для четырех технологий производства «голубого» водорода (рисунок заимствован из [13]¹).

рода в зависимости от мощности установки показала, что эксплуатация процессов ПКМ-52% и ATP-CCS с производительностью выше 200 т водорода в сутки экономически более привлекательна. Расчеты показали, что «голубой» водород, полученный по процессу автотермического риформинга, имеет самые низкие выбросы парниковых газов в течение всего жизненного цикла — на уровне 3.91 кг CO₂/кг H₂, а за процессом автотермического риформинга следует «голубой» водород, полученный по процессам пиролиза (4.54 кг CO₂/кг H₂), ПКМ-85% (6.66 кг CO₂/кг H₂) и ПКМ-52% (8.20 кг CO₂/кг H₂).

Состояние мировых рынков синтез-газа и водорода

Ввиду актуальности затронутых в обзоре вопросов для газохимических отраслей промышленности и мирового энергетического комплекса в целом представляло интерес кратко рассмотреть положение на мировых рынках важнейших рыночных продуктов — синтез-газа и водорода, на основе которых возможно получение целого ряда ценных химических и нефтехимических продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Ключевыми компаниями на мировом рынке синтез-газа являются Air Liquide, Air Products and Chemicals Inc., BASF SE, John Wood Group, Royal Dutch Shell, Sasol Limited, Siemens, Syngas Energy Holdings, SynGas Technology LLC и Linde Group. Именно присутствие сильных мировых игроков

обеспечивает быстрые темпы развития индустрии синтез-газа. В стратегию таких компаний, как Linde plc, Air Products and Chemicals, Inc. и Haldor Topsoe A/S, входит приобретение, расширение и вхождение новых производств синтез-газа и новых продуктов на его основе на еще не использованные или потенциально возможные рынки. Например, в мае 2018 г. индийская нефтегазовая корпорация BPCL (Bharat Petroleum Corporation Limited) и американская компания Air Products Inc. подписали долгосрочное соглашение о создании, владении и эксплуатации нового завода по производству синтез-газа на хабе Kochi Refinery (г. Кочи, Индия), завершившееся возведением крупномасштабного газового комплекса Kochi Industrial Gas Complex.² Велико также конкурентное соперничество на мировом рынке между двумя известными компаниями Air Liquide S.A. и Linde plc, которые довольно успешно выводят на рынок продукты (в том числе новые) с высокой добавленной стоимостью, полученные на основе синтез-газа, тем самым укрепляя свое присутствие на мировом рынке.

Согласно прогнозам, самыми быстрыми темпами на мировом рынке синтез-газа в период 2020–2027 гг. будет расти подсегмент парового риформинга. К 2027 г. этот подсегмент достигнет значения 24708.1 млн \$, увеличившись с 16435.1 млн \$ в 2019 г.³ Паровой риформинг является одной из проверенных и эффективных технологий производства синтез-газа главным образом потому, что этот процесс экономичен, эффективен, надежен и широко используется, в том числе в качестве экологически привлекательного способа получения водорода с минимальным ущербом для окружающей среды. Известно, что ключевые игроки в этом подсегменте, например такие, как датская компания Haldor Topsoe A/S, с целью укрепления своего положения на рынке предлагают последние инновации в технологии парового риформинга. Так, в феврале 2020 г. компания Topsoe объявила о запуске усовершенствованной серии катализаторов парового риформинга под названием TITAN™, обладающих высокой эффективностью и надежностью и обеспечивающих повышенную производительность и более длительный срок службы катализатора.⁴

² Air products Kochi Industrial Gas Complex reliably supplying syngas (CO & H₂) to Bharat Petroleum in India // Air Products. 19.04.2021. <https://www.airproducts.com/news-center/2021/04/0419-air-products-kochi-industrial-gas-complex-supplying-syngas-to-bharat-petroleum>

³ Syngas market report 2021 // Researchdrive. 06.2021. <https://www.researchdrive.com/8407/syngas-market>

⁴ TOPSOE. RC-67 TITAN™ // TOPSOE. <https://www.topsoe.com/our-resources/knowledge/our-products/catalysts/rc-67-titanm>

В 2019 г. самую высокую долю в подсегменте газогенераторов занимали реакторы с псевдооживленным слоем, которые используются с целью усиления турбулентности, что обеспечивает более полную газификацию низкокачественного сырья с низкой реакционной способностью.¹ Стимулировать рост спроса на газогенераторы этого подсегмента будет их высокая эффективность, гибкость используемого сырья и меньшее загрязнение окружающей среды. Кроме того, газогенераторы с псевдооживленным слоем являются одной из наиболее эффективных реакторных конструкций для газификации биомассы главным образом благодаря своей способности работать в малых и средних масштабах. Прогнозируют, что наибольшую долю на мировом рынке синтез-газа в период 2020–2027 гг. в сегменте реакторов для получения синтез-газа займет подсегмент именно таких газогенераторов. Ожидается, что в этом сегменте мирового рынка синтез-газа наибольшую долю будет занимать подсегмент химических продуктов (к 2027 г. он превысит 39028.2 млн \$, увеличившись с 25604.8 млн \$ в 2019 г.²).

Положение на региональных рынках

На мировом рынке синтез-газа доминирует рынок стран Азиатско-Тихоокеанского региона. К 2027 г. размер рынка синтез-газа здесь превысит 41890.1 млн \$, а темпы роста рынка составят 6.2% в год.³ Именно в этом регионе наблюдается бурный рост многих ведущих отраслей промышленности, включая электроэнергетику, химическую промышленность и производство топлив. В дополнение к этому ключевые мировые игроки на рынке синтез-газа развивают многостороннее стратегическое сотрудничество по предложению новых платформ для производства синтез-газа. Например, компания Siemens AG и компании Malaysia Marine и Heavy Engineering создали совместный проект по разработке газового месторождения PETRONAS Kasawari Gas Field в Малайзии по поставке газовых турбин SGT-300 с механическим приводом и промышленных газотурбинных генераторов SGT-300 (GTG). Проект находится в стадии завершения и будет запущен в коммерческое производство в 2023 г.⁴

¹ Syngas market outlook 2027 // Allied Market Research. <https://www.alliedmarketresearch.com/syngas-market-A07839>

² Там же.

³ Там же.

⁴ Oil & gas field profile: Kasawari Conventional Gas Field, Malaysia // Offshore technology. 14.11.2023. <https://www.offshore-technology.com/marketdata/kasawari-conventional-gas-field-malaysia/>

Согласно данным компании Allied Market Research, мировой рынок синтез-газа в 2019 г. оценивался в 43.6 млрд \$.⁵ Аналитическая компания Research and Markets на период 2022–2028 гг. прогнозирует высокий рост развития мирового рынка синтез-газа на уровне 6.6% в год и увеличение его размеров с 50.1 млрд до 73.4 млрд \$.⁶

Основными драйверами развития рынка синтез-газа может стать потребность в гибком сырье и неослабевающий спрос со стороны химической промышленности. Лидирующим сегментом рынка будет сырьевая база, лидирующей технологией получения синтез-газа останется паровой риформинг природного газа, а лидирующую позицию на региональных рынках продолжит занимать рынок Азиатско-Тихоокеанского региона. Основными причинами, препятствующими развитию рынка, как и прежде, будут высокие капиталовложения и высокая длительность работ по строительству заводов по производству синтез-газа.

С энергетической точки зрения в 2021 г. объем мирового рынка синтез-газа, согласно данным группы IMARC Group, составлял 308.8 ГВт·ч.⁷ Аналитики IMARC Group прогнозируют, что к 2027 г. рынок по энергетическому показателю достигнет 574.5 ГВт·ч, демонстрируя за период 2022–2027 гг. высокий показатель роста в 10.3% в год.

Согласно прогнозам компании Persistence Market Research, в период 2017–2025 гг. мировой рынок производства водорода будет устойчиво развиваться со среднегодовым ростом на уровне 6.1%, при этом к концу 2025 г. стоимость рынка должна достигнуть 200 млрд \$ (в 2017 г. этот показатель равнялся 130 млрд \$).⁸ Рост рынка водорода в ближайшие годы будет тесно связан с переходом от углеродной к во-

⁵ Syngas market outlook 2027 // Allied Market Research. <https://www.alliedmarketresearch.com/syngas-market-A07839>

⁶ Global syngas market (2022 to 2028) — size, forecast, insights and competitive landscape dehaze // Research and Markets. 2022. <https://www.globenewswire.com/en/news-release/2022/02/25/2392165/28124/en/Global-Syngas-Market-2022-to-2028-Size-Forecast-Insights-and-Competitive-Landscape.html>

⁷ Syngas market: Global industry trends, share, size, growth, opportunity and forecast 2023–2028 // IMARC. <https://www.imarcgroup.com/syngas-market>

⁸ Global market study on hydrogen: Robust growth in the adoption of hydrogen across various applications to be observed in North America in the coming years // Persistence market research. <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/hydrogen-market.asp>

дородной мировой экономике, снижением выбросов в атмосферу вредных парниковых газов и переходом на работающие на водороде транспортные средства. Положение на мировом и региональных рынках водорода было подробно рассмотрено нами в обзоре [1].

Заключение

Анализ литературных данных по разработке технологий превращения углеродсодержащих газов в такие востребованные рыночные продукты, как синтез-газ и водород, показал интенсивное развитие работ в этом направлении. Основными способами превращений природного газа/метана, успешно применяемыми в крупных промышленных масштабах, являются паровой риформинг, парциальное окисление (каталитическое и некаталитическое) и автотермический риформинг (при безусловном лидерстве парового риформинга). При этом каждый из процессов на практике имеет свои преимущества и недостатки, поэтому многие исследования в наши дни посвящены модернизации и усовершенствованию традиционных и созданию принципиально новых технологий. Процессы получения синтез-газа и водорода должны быть просты в технологическом и аппаратурном оформлении, должны позволить минимизировать выбросы в атмосферу парниковых газов, снизить энергопотребление, оптимизировать соотношение H_2/CO в составе синтез-газа, повысить экономическую эффективность и коммерческую привлекательность. Безусловными лидерами среди разрабатываемых технологий являются процессы конверсии на основе парциального окисления и углекислотного риформинга. Полученные в последние годы экспериментальные данные, отражающие кинетику и механизм в сочетании с теоретическими работами с привлечением современных методов математического моделирования, позволят найти оптимальные параметры для более эффективной промышленной реализации рассматриваемых процессов, в том числе в альтернативных реакторах.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта РНФ-22-13-00324.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Макарян Ирэн Арменовна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0566-022X>

Седов Игорь Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9648-4895>

Список литературы

- [1] Макарян И. А., Седов В. И. Состояние и перспективы развития мировой водородной энергетики // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2021. Т. 65. № 2. С. 3–21.
<https://doi.org/10.6060/rcj.2021652.1>
[Makaryan I. A., Sedov I. V. The state and development prospects of the global hydrogen energy sector // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 1912–1928.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221090371>].
- [2] Preuster P., Papp C., Wasserscheid P. Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): Toward a Hydrogen-free Hydrogen Economy // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. N 1. P. 74–85.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00474>
- [3] Макарян И. А., Седов И. В., Максимов А. Л. Хранение водорода с использованием жидких органических носителей // ЖПХ. 2020. Т. 93. С. 1716–1733.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820120038>
[Makaryan I. A., Sedov I. V., Maksimov A. L. Hydrogen storage using liquid organic carriers // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. P. 1815–1830.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220120034>].
- [4] Makaryan I. A., Sedov I. V., Salgansky E. A., Arutyunov A. V., Arutyunov V. S. A comprehensive review on the prospects of using hydrogen–methane blends: Challenges and opportunities // Energies. 2022. V. 15. N 6. ID 2265.
<https://doi.org/10.3390/en15062265>
- [5] Ghoneim S. A., El-Salamony R. A., El-Temtamy S. A. Review on innovative catalytic reforming of natural gas to syngas // WJET. 2016. V. 4. N 1. P. 116–139.
<https://doi.org/10.4236/wjet.2016.41011>
- [6] Kalamaras C. M., Efstathiou A. M. Hydrogen production technologies: Current state and future developments // Hindawi Publishing Corporation. Conference Papers in Energy. 2013. Article ID 690627.
<https://doi.org/10.1155/2013/690627>
- [7] Saeidi S., Fazollah F., Najari S., Iranshahi D., Baxter L. L. Hydrogen production: Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: A state-of-the-art review // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 49. P. 1–25.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.12.003>
- [8] Nikolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. V. 67. P. 597–611.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>

- [9] Макарян И. А., Седов И. В. Оценка экономической эффективности масштабов получения водорода различными методами // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2021. Т. 65. № 1. С. 62–76 [Makaryan I. A.; Sedov I. V. Cost-effectiveness assessment of the scale of hydrogen production by various methods // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 2743–2757. <https://doi.org/10.1134/S1070363221120537>].
- [10] Benson J., Celin A. Recovering hydrogen — and profits — from hydrogen-rich offgas // Chem. Eng. Prog. 2018. V. 114. N 1. P. 55–60.
- [11] Арутюнов В. С., Савченко В. И., Седов И. В., Макарян И. А., Шмелев В. М., Алдошин С. М. Новые концепции развития малотоннажной газохимии // НефтеГазХимия. 2014. № 4. С. 19–23.
- [12] LeValley T. L., Richard A. R., Fan M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies — A review // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 16983–17000. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.041>
- [13] Oni A. O., Anaya K., Giwa T., Di Lullo G., Kumar A. Comparative assessment of blue hydrogen from steam methane reforming, autothermal reforming, and natural gas decomposition technologies for natural gas-producing regions // Energy Convers. Manag. 2022. V. 254. N 15. ID 254115245. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115245>
- [14] Ferreira-Aparicio P., Benito M. J. New trends in reforming technologies: From hydrogen industrial plants to multifuel microreformers // Catal. Rev. 2005. V. 47. P. 491–588. <https://doi.org/10.1080/01614940500364958>
- [15] Диденко Л. П., Семенцова Л. А., Чижов П. Е., Дорофеева Т. В. Паровая конверсия метана и его смесей с пропаном в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из сплава Pd–Ru // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 271–281. <https://doi.org/10.1134/S0028242119030055> [Didenko L. P., Sementsova L. A., Chizhov P. E., Dorofeeva T. V. Steam reforming of methane and its mixtures with propane in a membrane reactor with industrial nickel catalyst and palladium–ruthenium foil // Petrol. Chem. 2019. V. 59. N 4. P. 394–404. <https://doi.org/10.1134/S0965544119040054>].
- [16] Shigarov A. B., Kirillov V. A., Amosov Y. I., Brayko A. S., Avakov V. B., Landgraf I. K., Urusov A. R. Membrane reformer module with Ni-foam catalyst for pure hydrogen production from methane: Experimental demonstration and modeling // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. N 10. P. 6713–6726. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.057>
- [17] Yao X., Zhang Y., Du L., Liu J., Yao J. Review of the applications of microreactors // Renew. Sust. Energ. Rev. 2015. V. 47. P. 519–539. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.078>
- [18] Макарушин Л. Л., Пармон В. Н. Микроканальные каталитические системы для водородной энергетики // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 6. С. 19–25. <https://www.elibrary.ru/hzyysv>
- [19] Diaz G., Leal-Quiros E., Smith R.A., Elliott J., Unruh D. Syngas generation from organic waste with plasma steam reforming // J. Phys. Conf. Ser. 2014. V. 511. ID 012081. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/511/1/012081>
- [20] Snoeckx R., Wang W., Zhang X., Cha M. S., Bogaerts A. Plasma-based multi-reforming for gas-to-liquid: Tuning the plasma chemistry towards methanol // Sci. Rep. 2018. V. 8. ID 15929. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34359-x>
- [21] Al-Mufachi N. A., Rees N. V., Steinberger-Wilkens R. Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes // Renew. Sust. Energ. Rev. 2015. V. 47. P. 540–551. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.03.026>
- [22] Ma R., Xu B., Zhang X. Catalytic partial oxidation (CPOX) of natural gas and renewable hydrocarbons/oxygenated hydrocarbons — A review // Catal. Today. 2019. V. 338. P. 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.025>
- [23] Wright H. A., Allison J. D., Jack D. S., Lewis G. H., Landis S. R. ConocoPhillips GTL technology: The COPOX™ process as the syngas generator // Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2003. V. 48. N 2. P. 791–792.
- [24] Zhu J. N., Zhang D. K., Bromly J. H., Barnes F. King K. D. Characteristics of methane partial oxidation at intermediate temperatures between 800 and 1100 K. In proceedings of Third Asia-Pacific Conference on Combustion. Seoul, Korea, June 2001, P. 481–484.
- [25] Zhu J. N., Zhang D. K., King K. D. Reforming of CH₄ by partial oxidation: Thermodynamic and kinetic analyses // Fuel. 2001. V. 80. P. 899–905. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00165-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00165-4)
- [26] Beretta A., Groppi G., Lualdi M., Tavazzi I., Forzatti P. Experimental and modeling analysis of methane partial oxidation: Transient and steady-state behavior of Rh-coated honeycomb monoliths // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. N 8. P. 3825–3836. <https://doi.org/10.1021/ie8017143>
- [27] Hiller H., Reimert R., Stonner H.-M. Gas Production, 1. Introduction // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012. V. 16. P. 403–421. https://doi.org/10.1002/14356007.a12_169.pub3
- [28] Speight J. G. 10-Heavy hydrocarbon gasification for synthetic fuel production // Gasification for Synthetic Fuel Production. Woodhead Publishing Series in Energy / Eds R. Luque, J. G. Speight. Woodhead Publishing, 2015. P. 221–239. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-802-3.00010-2>

- [29] *Breault R. W.* Gasification processes old and new: A basic review of the major technologies // *Energies*. 2010. V. 3. P. 216–240. <https://doi.org/10.3390/en3020216>
- [30] *Voloshchuk Y., Richter A.* Reduced order modeling and large-scale validation for non-catalytic partial oxidation of natural gas // *Chem. Eng. Sci.* 2022. V. 255. ID 17620. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117620>
- [31] *Förster T., Voloshchuk Y., Richter A., Meyer B.* 3D numerical study of the performance of different burner concepts for the high-pressure non-catalytic natural gas reforming based on the Freiberg semi-industrial test facility HP POX // *Fuel*. 2017. V. 203. P. 954–963. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.089>
- [32] *Richter A., Seifert P., Compart F., Tischer P., Meyer B.* A large-scale benchmark for the CFD modeling of non-catalytic reforming of natural gas based on the Freiberg test plant HP POX // *Fuel*. 2015. V. 152. P. 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.004>
- [33] *Schuhmann T., Haag S., Schlichting H., Do N. T. Q., Gorny M., Gronemann V., Oelmann T., Williams B. A.* Air liquide rethinks the process for transforming CO₂ to methanol (545691) // 12th Natural Gas Conversion Symposium. June 2–6, 2019, Grand Hyatt, San Antonio, TX. <https://aiche.confex.com/aiche/ngcs19/webprogram/Paper545691.html>
- [34] *Christensen T. S., Primdahl I. I.* Improve syngas production using autothermal reforming // *Hydrocarbon Processing*. 1994. V. 73. P. 39–46.
- [35] *Sharma S., Ghoshal S. K.* Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. V. 43. P. 1151–1158. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.093>
- [36] *Qasim F., Jae Shin J. S., Jeong J. H., Park S. J.* An optimization study on syngas production and economic evaluation. January 2016. MATEC Web of Conferences 69:07001. Project: Syngas production process in GTL and its optimization. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20166907001>
- [37] *Atikah A. A., Abdullah Z. N., Hafiz K. F., Abrar I., Azduwin K.* Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation // *Renew. Sust. Energy Rev.* 2016. V. 53. P. 1333–1347. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.030>
- [38] *Garcia-Nunez J. A., Pelaez-Samaniego M. R., Garcia-Perez M. E., Fonts I., Abrego J., Westerhof R. J. M., Garcia-Perez M.* Historical developments of pyrolysis reactors: A review // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 6. P. 5751–5775. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00641>
- [39] *Yuchen G., Jianguo J., Yuan M., Feng Y., Aikelaimu A.* A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming // *Energy Convers. Manag.* 2018. V. 171. P. 133–155. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.083>
- [40] *Muhammad A., Arif D., Bagja J. F.* Hydrogen production from biomasses and wastes: A technological review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. N 68. P. 33756–33781. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.189>
- [41] *Espinoza L., Guerrero F., Ripoll N., Toledo M., Guerrero L., Carvajal A., Barahona A.* Syngas production by non-catalytic reforming of biogas with steam addition under filtration combustion mode // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. P. 15693–15702. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.136>
- [42] *Caballero J. J. B., Zaini I. N., Yang W.* Reforming processes for syngas production: A mini-review on the current status, challenges, and prospects for biomass conversion to fuels // *Appl. Energy Combust. Sci.* 2022. V. 10. ID 100064. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100064>
- [43] *Salman C. A., Schwede S., Thorin E., Yan J.* Process simulation and comparison of biological conversion of syngas and hydrogen in biogas plants. Conference paper. E3S Web of Conferences. 2017. V. 22. ID 00151. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20172200151>
- [44] *Minh D. P., Siang T. J., Vo D.-V. N., Phan T. S., Ridart C., Nzihou A., Grouset D.* Hydrogen production from biogas reforming: An overview of steam reforming, dry reforming, dual reforming, and tri-reforming of methane. *Hydrogen Supply Chains Design, Deployment and Operation*. UK: Acad. Press Elsevier Ltd, 2018. P. 111–166. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-00605-8>
- [45] *Negri F., Fedeli M., Barbieri M., Manenti F.* A versatile modular plant for converting biogas into advanced biofuels (invention article) // *Invention Disclosure*. 2022. V. 2. ID 100008. <https://doi.org/10.1016/j.inv.2022.100008>
- [46] *Schiavoli N., Volanti M., Crimaldi A., Passarini F., Vaccari A., Fornasari G., Copelli S., Florit F., Lucarelli C.* Biogas to syngas through the combined steam/dry reforming process: An environmental impact assessment // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. N 5. P. 4224–4236. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04066>
- [47] *Svensson H., Tuna P., Hultheberg C., Brandin J.* Modeling of soot formation during partial oxidation of producer gas // *Fuel*. 2013. V. 106. P. 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.061>
- [48] *Лугвищук Д. С., Кульчаковский П. И., Мутберг Э. Б., Мордкович В. З.* Сажеобразование в процессе парциального окисления метана в условиях частично-го насыщения парами воды // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. С. 324–331. <https://doi.org/10.7868/S0028242118030103> [Lugvishchuk D. S., Kulchakovskiy P. I., Mitberg E. B., Mordkovich V. Z. Soot formation in the methane partial oxidation process under conditions of partial saturation with water vapor // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. P. 427–433. <https://doi.org/10.1134/S0965544118050109>].