УДК 544.478.1

DOI: 10.15372/KhUR2023439

EDN: MRLKQJ

Оптимизация условий реакций пароуглекислотного и автотермического риформинга метана

Е. С. МИХАЙЛОВА, А. В. САЛЬНИКОВ, С. Р. ХАЙРУЛИН

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: sera_59@mail.ru

(Поступила 14.05.2022; после доработки 25.06.2022)

Аннотация

С целью разработки технологии химической переработки метана угольной отрасли в ценные продукты проведена оптимизация условий реакций пароуглекислотного и автотермического риформинга метана. Исследовано влияние температуры (600–900 °С), объемной скорости подачи (50–400 мл/мин), времени контакта (0.04–0.45 с) и молярного соотношения компонентов (O_2/CH_4 = 0.25–1.0, CO_2/H_2O = 0.5–2.0) реакционной смеси на показатели конверсии исходных реагентов (CH_4, CO_2, O_2) и выхода целевых продуктов (H_2, CO) реакции. Показано, что при использовании комбинированного риформинга достигается регулирование молярного соотношения H_2/CO в широком диапазоне (4.1–0.9). Установлены оптимальные условия процессов, обеспечивающие полную конверсию метана и максимальный выход полезных продуктов, для эффективной утилизации метановоздушной смеси угольного производства в водородсодержащий газ.

Ключевые слова: шахтный метан, пароуглекислотный риформинг, автотермический риформинг

ВВЕДЕНИЕ

Процессы добычи угля сопровождаются высвобождением газа, который содержится в угольном пласте и окружающих породах. Содержание метана в угольном газе колеблется от 1 до 98 %. Объем выбросов метана на 1 т извлеченного угля зависит от глубины его добычи и составляет 10–25 $м^3/т$ при добыче подземным способом и 0.3–2.0 $м^3/т$ при добыче открытым способом [1]. В 2021 г. в Российской Федерации (РФ) было добыто 438.4 млн т угля, 76.4 % которого приходится на Сибирский федеральный округ [2]. Ежегодно только в угледобывающей промышленности Кузбасса выделяется в атмосферу до 2 млрд $м^3$ метана [3].

Выбросы метана в атмосферу приводят к усилению парникового эффекта. Радиационное воздействие метана за период с 1750 г. оценивается в 0.48±0.05 $Вт/м^2$ и составляет ~17 % от суммарного радиационного воздействия парниковых газов (CO_2, CH_4, N_2O и др.) [4]. Потенциал глобального потепления метана (GWP, Global Warming Potential), рассчитываемый для разных временных горизонтов, превышает GWP CO_2 в 84 раза на временном горизонте 20 лет и в 28 раз – на временном горизонте 100 лет. Кроме загрязняющего воздействия на окружающую среду, выделение метана в горные выработки является одним из сдерживающих факторов увеличения добычи угля.

Метан угольной отрасли может быть использован для получения электрической и тепловой энергии, моторного топлива и химических продуктов, однако в настоящее время лишь незначительная его часть (менее 3 %) применяется для местного газоснабжения. Огромные запасы метана угольных пластов в РФ (~84 трлн $м^3$ [5]),

© Михайлова Е. С., Сальников А. В., Хайрулин С. Р., 2023

высокий потенциал воздействия на глобальное потепление, а также коммерческая ценность метана обусловливают актуальность разработок инновационных технологий по его попутному извлечению и рациональному использованию. Перспективным направлением глубокой переработки метана угольной отрасли является его конверсия в полезные химические продукты [6].

Окислительная конверсия метана – основной процесс получения водорода, включающий три стадии: 1) риформинг метана с образованием смеси CO + H_2 (синтез-газ); 2) конверсия CO с получением H_2 и CO_2; 3) очистка от CO_2. Стадию риформинга метана проводят путем паровой, окислительной или углекислотной конверсии. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки [7]. Комбинация традиционных методов конверсии позволяет увеличить энергетическую эффективность технологии и обеспечить получение синтез-газа, подходящего по составу для последующих применений:

$$2CH_4 + H_2O + CO_2 \rightarrow 3CO + 5H_2$$
$$\Delta_r H^0_{1073} = 242.4 \text{ кДж/моль} \quad (1)$$
$$2CH_4 + H_2O + 0.5O_2 \rightarrow 2CO + 5H_2$$
$$\Delta_r H^0_{1073} = 101.2 \text{ кДж/моль} \quad (2)$$

Так, пароуглекислотный риформинг (ПУР, реакция (1)) метана позволяет утилизировать CO_2 и сократить расход пара; автотермический риформинг (АТР, реакция (2)) – снизить энергозатраты за счет сочетания эндотермической реакции парового риформинга с экзотермическими реакциями парциального и полного окисления метана [8–12].

Как теоретические, так и экспериментальные работы по комбинированному риформингу метана указывают на высокую зависимость эффективности процесса от условий его проведения [13–18]. Кроме того, особенностью переработки метана угольной отрасли является непостоянство его состава.

Цель работы – исследование влияния параметров реакций (температура, объемная скорость подачи, время контакта, молярное соотношение компонентов исходной смеси) комбинированного риформинга (ПУР, АТР) метана на показатели конверсии исходных реагентов (CH_4, CO_2, O_2) и выхода целевых продуктов (H_2, CO) реакций, а также выявление оптимальных условий проведения процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза катализатора

Синтез катализатора Ni/CeO_2 проводили методом пропитки по влагоемкости исходного носителя CeO_2 водным раствором соли никеля (гексагидрат нитрата никеля, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), далее сушили под ИК-лампой и прокаливали в муфельной печи при 500 °C в течение 4 ч. Содержание никеля в полученном катализаторе составляло 10 мас. %.

Для проведения каталитических испытаний использовали фракцию катализатора 0.25–0.5 мм. Катализатор восстанавливали *in situ* в токе смеси, состоящей из 30 об. % H_2 и 70 об. % Ar, при 800 °C в течение 1 ч.

Методика проведения реакции пароуглекислотного риформинга CH_4

Исследование реакции ПУР CH_4 осуществляли в проточном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 11 мм) при атмосферном давлении. В ходе экспериментов варьировали следующие параметры реакции: температуру реакции (от 600 до 900 °C), объемную скорость (от 50 до 400 мл/мин), время контакта (от 0.04 до 0.15 с), молярное соотношение CO_2/H_2O (от 0.5 до 2.0). Если не оговорено особо, скорость исходной газовой смеси составляла 200 мл/мин, молярное соотношение реагентов $CH_4/CO_2/H_2O/He$ = 1 : 0.8 : 0.4 : 2.8. Состав реакционной смеси анализировали методом газовой хроматографии с помощью хроматографа “Кристалл 2000М” (ООО НПФ “Мета-хром”, Россия). Разделение H_2, He, CO, CO_2, CH_4 проводили на стальной насадочной колонке длиной 2 м, диаметром 3 мм с углем СКТ (детектор по теплопроводности, газ-носитель – Ar, скорость подачи 30 мл/мин, температура 165 °C).

Методика проведения реакции автотермического риформинга CH_4

Исследование реакции АТР CH_4 осуществляли в проточном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 14 мм) при атмосферном давлении. В ходе экспериментов варьировали следующие параметры реакции: температуру реакции (от 700 до 930 °C), время контакта (от 0.15 до 0.45 с), молярное соотношение O_2/CH_4 (от 0.25 до 1.0). Если не оговорено особо, скорость исходной газовой смеси составляла 200 мл/мин, молярное соотношение реагентов $CH_4/H_2O/O_2/He$ = 1 : 1 : 0.75 : 2.5. Реакционную смесь анализировали с помощью масс-спектрометрического анализатора QMS 300 (Stanford Research Systems, США), после чего рассчитывали значения показателей процесса – конверсии метана (X_{CH_4}, %), конверсии кислорода (X_{O_2}, %), выход водорода (Y_{H_2}, %) и выход CO (Y_{CO}, %) [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью оптимизации условий проведения реакции ПУР CH_4 проведен ряд экспериментов при варьировании температуры, времени контакта, объемной скорости, размера зерна катализатора и состава реакционной смеси (рис. 1, *а*, табл. 1). При повышении температуры значения конверсии метана и диоксида углерода увеличиваются, выходы водорода и CO возрастают, а значения молярного соотношения H_2/CO слабо зависят от температуры процесса и равны ~1.2. Показатели реакции ПУР CH_4 в области температур 600–800 °C существенно ниже значений, рассчитанных для условий термодинамического равновесия [18], что свидетельствует о кинетическом контроле реакции. С увеличением температуры реакции показатели процесса возрастают и при температуре реакции 850–900 °C близки к равновесным [18]. Увеличение времени контакта от 0.04 до 0.15 с приводит к улучшению показателей процесса (см. табл. 1). Изменение линейной скорости подачи реакционной смеси в диапазоне 80–240 см/мин незначительно влияет на показатели процесса, что указывает на отсутствие внешней диффузии. Довольно сильное различие показателей процессов, проводимых при значениях линейной скорости 40 и 320 см/мин, по-видимому, связано с особенностями подачи воды: с увеличением скорости газового потока наблюдается возрастание сопротивления системы, что затрудняет подачу воды в смеситель/испаритель. Как следствие, с увеличением скорости потока растет фактическое значение молярного соотношения CO_2/H_2O в исходной реакционной смеси и наблюдается существенное снижение показателей процесса (см. табл. 1). В большей степени данный эффект наблюдается для показателя “выход водорода”. Показатели реакции возрастают с уменьшением фракции зерна катализатора от 1.5–2 мм до 0.5–1 мм и остаются без изменений (см. табл. 1) при дальнейшем уменьшении до 0.25–0.5 мм. Это указывает на отсутствие внутренней диффузии для размера зерна катализатора менее 1 мм.

При варьировании состава реакционной смеси наблюдается изменение значений как конверсии реагентов, так и выхода целевых продуктов реакции (см. табл. 1). При паровом риформинге метана (эксперименты без CO_2 в составе реакционной смеси) достигалось высокое значения молярного соотношения H_2/CO, но отмечалось образование значительного количества углеродистых отложений. Увеличение молярного соотношения CO_2/H_2O в реакционной смеси от 0 до 2 приводило к возрастанию конверсии CO_2 и небольшому увеличению выхода целевых продуктов реакции, снижению молярного соотношения H_2/CO от 4.1 до 0.9 в продуктах реакции. В отсутствие воды в составе исходной реакционной смеси наблюдалось снижение показателей процесса (см. табл. 1).

С целью оптимизации условий проведения реакции АТР CH_4 выполнен ряд экспериментов при варьировании времени контакта и состава реакционной смеси (см. рис. 1, *б*, табл. 1). Видно, что температура не оказывает существенного влияния на эффективность процесса на исследуемом катализаторе в интервале температур 700–930 °C. Значения конверсий метана и кислорода составляют более 90 % при всех исследованных температурах. Выход водорода слабо

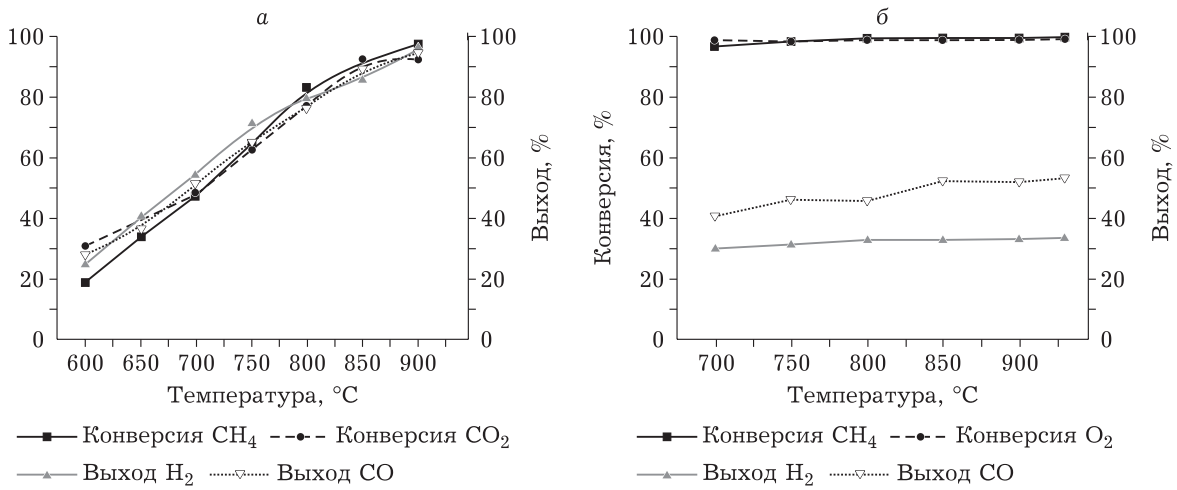

Рис. 1. Температурная зависимость показателей реакций пароуглекислотного (*а*) и автотермического риформинга (*б*) метана.

ТАБЛИЦА 1

Влияние условий реакций пароуглекислотного риформинга (ПУР) и автотермического риформинга (АТР) метана на конверсию реагентов и выход продуктов реакции

Количество катализатора (фракция)	Скорость потока исходной реакционной смеси	Молярное соотношение реагентов	Время контакта, с	Показатели реакции				
ПУР CH_4 (T = 750 °C)		**$CH_4/CO_2/H_2O/He$**		**X_{CH_4}, %**	**X_{CO_2}, %**	**Y_{H_2}, %**	**Y_{CO}, %**	**H_2/CO**
0.125 г (0.25–0.5 мм)	200 мл/мин (96 000 $ч^{-1}$)	1 : 0.8 : 0.4 : 2.8	0.04	24	35	33	32	1.3
0.250 г (0.25–0.5 мм)	200 мл/мин (48 000 $ч^{-1}$)	1 : 0.8 : 0.4 : 2.8	0.08	30	29	40	36	1.5
0.500 г (0.25–0.5 мм)	200 мл/мин (24 000 $ч^{-1}$)	1 : 0.8 : 0.4 : 2.8	0.15	65	63	71	65	1.3
0.125 г (0.25–0.5 мм)	40 см/мин (50 мл/мин, 24 000 $ч^{-1}$)	1 : 0.8 : 0.4 : 2.8	0.15	82	78	91	90	1.3
0.250 г (0.25–0.5 мм)	80 см/мин (100 мл/мин, 24 000 $ч^{-1}$)	1 : 0.8 : 0.4 : 2.8	0.15	60	51	60	68	1.2
0.500 г (0.25–0.5 мм)	160 см/мин (200 мл/мин, 24 000 $ч^{-1}$)	1 : 0.8 : 0.4 : 2.8	0.15	65	63	71	65	1.3
0.750 г (0.25–0.5 мм)	240 см/мин (300 мл/мин, 24 000 $ч^{-1}$)	1 : 0.8 : 0.4 : 2.8	0.15	76	73	65	75	1.0
1.000 г (0.25–0.5 мм)	320 см/мин (400 мл/мин, 24 000 $ч^{-1}$)	1 : 0.8 : 0.4 : 2.8	0.15	60	48	47	60	1.1
0.500 г (1.5–2 мм)	200 мл/мин (24 000 $ч^{-1}$)	1 : 0.8 : 0.4 : 2.8	0.15	56	44	50	48	1.3
0.500 г (1–1.5 мм)	200 мл/мин (24 000 $ч^{-1}$)	1 : 0.8 : 0.4 : 2.8	0.15	47	74	51	63	1.1
0.500 г (0.5–1.0 мм)	200 мл/мин (24 000 $ч^{-1}$)	1 : 0.8 : 0.4 : 2.8	0.15	64	60	75	70	1.4
0.500 г (0.25–0.5 мм)	200 мл/мин (24 000 $ч^{-1}$)	1 : 0.8 : 0.4 : 2.8	0.15	65	63	71	65	1.3
0.500 г (0.25–0.5 мм)	200 мл/мин (24 000 $ч^{-1}$)	1 : 0 : 1.2 : 2.8	0.15	60	–	72	55	4.1
0.500 г (0.25–0.5 мм)	200 мл/мин (24 000 $ч^{-1}$)	1 : 0.4 : 0.8 : 2.8	0.15	70	25	76	54	2.9
0.500 г (0.25–0.5 мм)	200 мл/мин (24 000 $ч^{-1}$)	1 : 0.6 : 0.6 : 2.8	0.15	65	60	79	62	1.9
0.500 г (0.25–0.5 мм)	200 мл/мин (24 000 $ч^{-1}$)	1 : 0.8 : 0.4 : 2.8	0.15	65	61	77	67	1.5
0.500 г (0.25–0.5 мм)	200 мл/мин (24 000 $ч^{-1}$)	1 : 1.2 : 0 : 2.8	0.15	49	56	52	54	0.9
АТР CH_4 (T = 850 °C)		**$CH_4/H_2O/O_2/He$**		**X_{CH_4}, %**	**X_{O_2}, %**	**Y_{H_2}, %**	**Y_{CO}, %**	**H_2/CO**
0.500 г (0.25–0.5 мм)	200 мл/мин (24 000 $ч^{-1}$)	1 : 1 : 0.25 : 3	0.15	85	99	38	64	н/д
0.500 г (0.25–0.5 мм)	200 мл/мин (24 000 $ч^{-1}$)	1 : 1 : 0.5 : 2.5	0.15	100	99	36	67	н/д
0.500 г (0.25–0.5 мм)	200 мл/мин (24 000 $ч^{-1}$)	1 : 1 : 0.75 : 2.5	0.15	100	99	33	53	н/д
0.500 г (0.25–0.5 мм)	200 мл/мин (24 000 $ч^{-1}$)	1 : 1 : 1 : 2.25	0.15	90	99	24	32	н/д
1.000 г (0.25–0.5 мм)	200 мл/мин (12 000 $ч^{-1}$)	1 : 1 : 0.75 : 2.5	0.30	100	100	39	54	н/д
1.500 г (0.25–0.5 мм)	200 мл/мин (8 000 $ч^{-1}$)	1 : 1 : 0.75 : 2.5	0.45	99	99	31	59	н/д

Примечания. 1. X – конверсия, %; Y – выход, %; н/д – нет данных. 2. Прочерк – отсутствует.

зависит от температуры и равен 30–33 % во всем диапазоне температур. Выход CO увеличивается с 40 % при 700 °C до 53 % при 850 °C. Установлено, что увеличение отношения O_2/CH_4 от 0.25 до 1.0 приводит к резкому росту выхода CO_2 (от 21 до 58 %) за счет увеличения вклада реакции глубокого окисления метана. Выход H_2 уменьшается с 38 % при O_2/CH_4 = 0.25 до 24 % при O_2/CH_4 = 1.0. Выход CO имеет максимум при O_2/CH_4 = 0.5. В то же время более низкие значения O_2/CH_4 дадут типичную реакцию паровой конверсии метана, поэтому оптимальное значение переменной O_2/CH_4 близко к 0.5. Показано, что снижение объемной скорости, вызванное увеличением загрузки катализатора с 0.5 до 1.0 г, приводит к некоторому увеличению выхода водорода – с 33 до 39 %. Дальнейшее снижение объемной скорости с увеличением загрузки катализатора до 1.5 г оказывает негативное влияние на выход H_2. По-видимому, увеличение времени контакта приводит к более высокому вкладу реакции $H_2 + CO_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ и, соответственно, снижению выхода целевого продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе выполненных экспериментов выбраны следующие условия проведения реакции ПУР метана: загрузка катализатора 0.5 г, фракция 0.25–0.5 мм, время контакта 0.15 с, скорость подачи смеси 200 мл/мин, $CH_4/CO_2/H_2O/He$ = = 1.0 : 0.8 : 0.4 : 2.8. В указанных условиях в низкотемпературной области (менее 750 °C)

осуществляется кинетический контроль реакции, не наблюдается существенного влияния внешней или внутренней диффузии, что позволяет проводить сопоставительный анализ катализаторов различного состава; а в высокотемпературной области (800–850 °C) достигаются высокие показатели процесса. Оптимальными условиями реакции для достижения максимальной эффективности производства водорода методом АТР метана являются: температура в пределах 800–850 °C, время контакта 0.30 с, соотношение O_2/CH_4 = 0.5.

Применение комбинированных процессов риформинга при развитии технологии переработки метана угольной отрасли позволит получить ценную химическую продукцию и улучшить экологическую ситуацию в угледобывающих регионах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20040, https://rscf.ru/project/22-13-20040/ и Региона Кемеровская область – Кузбасс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 IPCC. 2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Vol. 2. Energy. Chapter 4: Fugitive Emissions [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2019rf/pdf/2_Volume2/19R_V2_4_Ch04_Fugitive_Emissions.pdf (дата обращения: 04.03.2022).

2 Министерство энергетики РФ. Добыча угля. Основные показатели [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://minenergo.gov.ru/node/435 (дата обращения: 04.03.2022).

3 Тайлаков О. В. Сопоставительный анализ качественного и количественного состава угольного метана Кузбасса // Вестн. Кузбасского гос. технического ун-та. 2022. № 5 (153). С. 40–47.

4 Роль метана в изменении климата / под ред. А. Г. Ишкова. НИИПЭ, 2018 [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.gazprom.ru/f/posts/18/688037/role-of-methane.pdf (дата обращения: 04.03.2022).

5 Сторонский Н. М., Хрюкин В. Т., Митронов Д. В., Швачко Е. В. Нетрадиционные ресурсы метана угленосных толщ // Российский хим. журн. 2008. Т. LII, № 6. С. 63–72.

6 Matus E. V., Ismagilov I. Z., Mikhaylova E. S., Ismagilov Z. R. Hydrogen production from coal industry methane // Eurasian Chem. Technol. J. 2022. Vol. 24, No. 2. P. 69–91.

7 Макарян И. А., Седов И. В., Никитин А. В., Арутюнов В. С. Современные подходы к получению водорода из углеводородного сырья // Науч. журн. Российского газового о-ва. 2020. № 1. С. 50–68.

8 Minh P. D., Pham X. H., Siang T. J., Vo D.-V. N. Review on the catalytic tri-reforming of methane – Part I: Impact of operating conditions, catalyst deactivation and regeneration // Appl. Catal., A. 2021. Vol. 621. Art. 118202.

9 Pham X. H., Ashik U. P. M., Hayashi J. I., Pérez Alonso A., Pla D., Gómez M., Minh D. P. Review on the catalytic tri-reforming of methane – Part II: Catalyst development // Appl. Catal., A. 2021. Vol. 623. Art. 118286.

10 Izquierdo U., Barrio V. L., Requies J., Cambra J. F., Güemez M. B., Arias P. L. Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. P. 7623–7631.

11 Schmal M., Toniolo F. S., Kozonoe C. E. Perspective of catalysts for (Tri) reforming of natural gas and flue gas rich in CO_2 // Appl. Catal., A. 2018. Vol. 568. P. 23–42.

12 Khajeh S., Arab Aboosadi Z., Honarvar B. A comparative study between operability of fluidized-bed and fixed-bed reactors to produce synthesis gas through tri-reforming // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2014. Vol. 19. P. 152–160.

13 Исмагилов З. Р., Матус Е. В., Li L. Каталитические методы переработки углекислого газа в полезные продукты для снижения влияния угольной генерации на глобальные климатические изменения // Успехи физ. наук. 2022. Т. 192, № 11. С. 1214–1230.

14 Wu K. T., Yu C. T., Chein R. Y. Numerical modeling on catalytic tri-reforming reaction of methane for syngas production // Energy Procedia. 2017. Vol. 105. P. 4198–4203.

15 Okonkwo O., Yablonsky G., Biswas P. Thermodynamic analysis of tri-reforming of oxy-fuel combustion exhaust gas // Journal of CO_2 Utilization. 2020. Vol. 39. Art. 101156.

16 Матус Е. В., Васильев С. Д., Исмагилов И. З., Ушаков В. А., Керженцев М. А., Исмагилов З. Р. Разработка нанесенных никельсодержащих катализаторов для автотермического риформинга метана // Химия уст. разв. 2020. Т. 28, № 4. С. 417–425.

17 Alipour-Dehkordi A., Khademi M. H. O_2, H_2O or CO_2 side-feeding policy in methane tri-reforming reactor: The role of influencing parameters // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. Vol. 45. P. 15239–15253.

18 Matus E. V., Sukhova O. B., Ismagilov I. Z., Kerzhentsev M. A., Li L., Ismagilov Z. R. Bi-reforming of methane: Thermodynamic equilibrium analysis and selection of preferable reaction conditions // J. Phys. Conf. Ser. 2021. Vol. 1749. Art. 012023.

19 Matus E. V., Sukhova O. B., Kerzhentsev M. A., Ismagilov I. Z., Yashnik S. A., Ushakov V. A., Stonkus O. A., Gerasimov E. Y., Nikitin A. P., Bharali P., Ismagilov Z. R. Hydrogen production through bi-reforming of methane: Improving Ni catalyst performance *via* an exsolution // Catalysts. 2022. Vol. 12, No. 12. Art. 1493.

20 Ismagilov Z. R., Matus E. V., Ismagilov I. Z., Sukhova O. B., Yashnik S. A., Ushakov V. A., Kerzhentsev M. A. Hydrogen production through hydrocarbon fuel reforming processes over Ni based catalysts // Catalysis Today. 2019. Vol. 323. P. 166–182.