

УДК 544.34, 544.43

Статья посвящается юбилею члена-корреспондента РАН Альберта Львовича Липидуса

СОВМЕСТНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА И МЕТАНОЛА БЕЗ ЭМИССИИ CO₂ НА ОСНОВЕ МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

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

Поступило 15.05.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принято к публикации 29.06.2023 г.

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

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

DOI: 10.31857/S2686953523600241, **EDN:** TYXKNO

ВВЕДЕНИЕ

Глубокая озабоченность наблюдаемыми изменениями климата в условиях доминирования представлений об их антропогенных причинах и определяющей роли антропогенной эмиссии парниковых газов, прежде всего диоксида углерода [1], инициировала усилия, направленные на их сокращение [2]. Обсуждаются различные технологии извлечения CO₂ из отходящих газов энергоустановок, в которых их содержание составляет всего ~10%, с их последующей транспортировкой и захоронением (*carbon capture and storage*, CCS) [2, 3] или, что предпочтительнее, последующим их использованием для производства различных химических продуктов (*carbon capture and utilization*, CCU) [4–6].

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

дут, как минимум, к удвоению стоимости производимой энергии [2, 3]. Только выделение CO₂ из дымовых газов современных энергоустановок, без учета затрат на их дальнейшую транспортировку и захоронение, потребует до 20% производимой при этом энергии [7]. Поэтому практическая реализация CCS-технологий приведет к эмиссии большего объема CO₂, чем будет выделено и захоронено в результате их применения.

Большое внимание в последнее время уделяется использованию диоксида углерода в качестве сырья для каталитических процессов получения различных химических продуктов (технологиям CCU). Рассматриваются такие направления, как его полное гидрирование, синтез углеводородов, в том числе легких олефинов, синтез оксигенатов, получение циклических карбонатов [4–6]. Однако, во-первых, CO₂ является одной из наиболее стабильных молекул, вовлечение которой в химические процессы, учитывая их реальный энергетический КПД, потребует значительно больше энергии, чем выделяется при ее образовании в тех процессах, из продуктов которых выделяют CO₂. А во-вторых, масштабы эмиссии CO₂ мировой энергетикой (почти 40 млрд т/год) и мировой объем производства химической продукции несоизмеримы. Объем производства самого

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

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

*E-mail: v_arutyunov@mail.ru

крупнотоннажного продукта нефтегазохимии — аммиака — всего лишь ~200 млн т/год. Поэтому единственный реальный путь снижения антропогенной эмиссии CO_2 — это создание технологий с более низкой эмиссией CO_2 при производстве энергии и химической продукции.

В энергетике это могут быть широко обсуждаемые сейчас процессы ступенчатого сжигания топлива или частичной рекуперации тепла дымовых газов, такие как MILD-combustion (*moderate and intense low-oxygen dilution combustion*, т.е. горение при пониженной концентрации кислорода и умеренных температурах, интенсифицированное частичной рециркуляцией горячих продуктов сгорания) [8, 9]. В газохимии это процессы с рециркуляцией CO_2 в сырьевой поток для повышения эффективности процесса или его использования для получения других продуктов в рамках единой технологической цепочки. В работе рассмотрена возможность вовлечения CO_2 в процесс некаталитической матричной конверсии природного газа в синтез-газ и создания на этой базе комбинированного автотермического процесса получения водорода и метанола практически без эмиссии CO_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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

В качестве технологии, позволяющей более гибко оптимизировать состав синтез-газа и одновременно снизить эмиссию CO_2 , широко обсуждается каталитический три-риформинг метана (TRM), в котором одновременно используются три окислителя: кислород, водяной пар и диоксид углерода [12–14]. Согласно технико-экономическим оценкам [13], каталитический три-риформинг метана позволяет почти вдвое снизить удельную эмиссию CO_2 при производстве метанола, до 0.91 т CO_2 /т CH_3OH . Однако три-риформинг — сложный и энергоемкий каталитический процесс, сохраняющий многие недостатки паровой конверсии, и поэтому экономически прием-

лем только при очень больших объемах производства.

В качестве более простой и экономически приемлемой для малотоннажной реализации альтернативы известным промышленным процессам получения синтез-газа нами был разработан некаталитический процесс матричной конверсии углеводородных газов в синтез-газ [15]. В нем устойчивая конверсия очень богатых метановодушных или метанокислородных смесей реализуется за счет их предварительного нагрева внутренней рекуперацией тепла горячих продуктов конверсии, без использования внешних теплообменных устройств. Парциальное окисление природного газа происходит в газовой фазе непосредственно возле внутренней поверхности матрицы, изготовленной из проницаемого для газа термостойкого материала, например, витой нихромовой проволоки, через которую реагенты подаются в реактор. Интенсивный теплообмен фронта пламени с поверхностью матрицы стабилизирует его положение вблизи поверхности, а поверхность матрицы разогревается до 1200–1300 К. В результате свежая газовая смесь, подаваемая через матрицу во фронт пламени, нагревается почти до такой же температуры, а температура продуктов конверсии, за счет передачи части их тепла в матрицу, снижается до 1500–1600 К. Такая внутренняя рекуперация тепла продуктов конверсии в свежие реагенты позволяет реализовать процесс горения в так называемом “сверхадиабатическом” режиме, при котором температура фронта пламени может превышать адиабатическую температуру горения данного состава реагентов [16]. Процесс матричной конверсии реализован в демонстрационной установке с расходом природного газа до 20 м³ ч⁻¹. При конверсии кислородом получаемый синтез-газ содержит до 54% H_2 и до 31% CO [15].

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

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

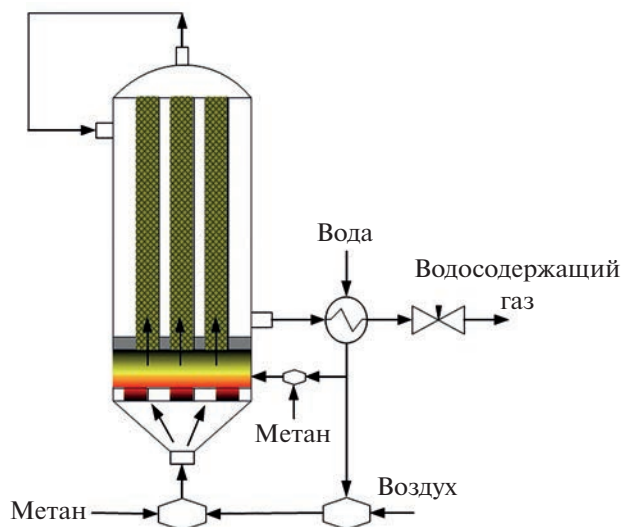


Рис. 1. Автотермический реактор совместной матричной и паровой конверсии метана в водород.

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

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

цессы способствует увеличению выхода синтез-газа и уменьшению образования сажи.

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

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

Тепло полученного водородсодержащего газа используется для перегрева водяного пара, образующегося на стадии получения метанола, и подогрева реагентов. После охлаждения в водяном холодильнике и осушки в сепараторе, водородсодержащий газ направляется на стадию синтеза метанола. Перед поступлением в реактор синтеза метанола водородсодержащий газ подогревается отходящим из реактора продуктовым потоком до ~470 К. На стадии синтеза метанола невосстановленные оксиды углерода конвертируются в метанол, а остаточный водородсодержащий газ может быть использован в процессах гидрирования или направлен на дополнительную очистку и выделение товарного водорода. Учитывая, что удельная эмиссия CO_2 при производстве метанола даже с использованием три-риформинга достигает 0.91 т CO_2 /т CH_3OH [13], можно принять эту величину в качестве оценки достигаемого эффекта по снижению удельной эмиссии CO_2 .

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

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

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

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

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

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

ВЫВОДЫ

Один из наиболее реальных путей снижения антропогенной эмиссии диоксида углерода — его вовлечение в качестве сырья в различные процессы производства газохимических продуктов. Помимо широко обсуждаемых каталитических процессов углекислотного риформинга и три-риформинга природного газа в синтез-газ, СО₂ может также быть успешно использован в различных некаталитических автотермических процессах на основе природного газа. Например, практически полностью избежать эмиссию диоксида углерода при производстве метанола и водорода можно в разработанном и запатентованном нами комбинированном процессе их получения на основе автотермической матричной конверсии природного газа [19], в котором подавляющая часть содержащегося в природном газе углерода переходит в получаемый метанол. Это практически исключает эмиссию диоксида углерода в атмосферу при производстве метанола, которая даже в процессах на основе три-риформинга достигает 0.91 т СО₂/т СН₃ОН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парижское соглашение // Доступно по: https://unfccc.int/files/meetings/paris_nov_2015/application/pdf/paris_agreement_russian_.pdf (ссылка активна на 09.04.2023)

2. IPCC Special report on carbon dioxide capture and storage. Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L. (Eds.). Cambridge University Press, UK, 2005. 431 p. Доступно по: <https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxide-capture-and-storage/> (ссылка активна на 09.04.2023).

3. Zhang Z., Oh D.-H., Nguyen V.D., Lee C.-H., Lee J.-C. // Energy Fuels. 2023. V. 37. P. 5961–5975. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00122>

4. Кузнецов Н.Ю., Максимов А.Л., Белецкая И.П. // *ЖОХ*. 2022. Т. 58. № 12. С. 1267–1301.
<https://doi.org/10.31857/S0514749222120011>
5. Дементьев К.И., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Куликова М.В., Магомедова М.В., Максимов А.Л., Лядов А.С., Старожицкая А.В., Чудакова М.В. // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 3. С. 289–327.
<https://doi.org/10.31857/S0028242122030017>
6. Макарян И.А., Седов И.В., Савченко В.И. // *Катализ в промышленности*. 2023. Т. 23. № 4. С. 6–32.
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2023-4-6-32>
7. Vasudevan S., Farooq S., Karimi I.A., Saeys M., Quah M.C.G., Agrawal R. // *Energy*. 2016. V. 103. P. 709–714.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.02.154>
8. Cavaliere A., de Joannon M. // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2004. V. 30. P. 329–366.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2004.02.003>
9. Mi J., Li P., Wang F., Cheong K.-P., Wang G. // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 7572–7607.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00511>
10. Ланидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. *Газохимия. Учебное пособие*. М.: ЦентрЛит-НефтеГаз, 2014. 450 с.
11. Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Г., Обысов А.В., Дульнев А.В. *Промышленный катализ в газохимии*. Афанасьев С.В. (ред.). Самара: Изд. СНЦ РАН, 2018. 160 с.
12. Makaryan I.A., Salgansky E.A., Arutyunov V.S., Sedov I.V. // *Energies*. 2023. V. 16. 2916.
<https://doi.org/10.3390/en16062916>
13. Soleimani S., Lehner M. // *Energies*. 2022. V. 15. 7159.
<https://doi.org/10.3390/en15197159>
14. Minh D.P., Pham X.-H., Siang T.J., Vo D.-V.N. // *Appl. Catal. A: General*. 2021. V. 621. 118202.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118202>
15. Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 377. Art. 120883.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162>
16. Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 292. P. 183–189.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013>
17. Savchenko V.I., Nikitin A.V., Zimin Ya.S., Ozerskii A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2021. V. 175. 250–258.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.09.009>
18. Савченко В.И., Зимин Я.С., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С. // *ЖПХ*. 2022. Т. 95. С. 1045–1052.
<https://doi.org/10.31857/S0044461822080126>
19. Никитин А.В., Старостин А.Д., Озерский А.В., Зимин Я.С., Арутюнов В.С. Реактор автотермического риформинга природного газа. Патент на полезную модель RU 217582 U1. Опубликовано 06.04.2023.
20. Peng D.Y., Robinson D.B. // *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 1976. V. 15. № 1. P. 59–64
<https://doi.org/10.1021/i160057a011>
21. Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П., Зубков И.Н., Дульнев А.В., Яковенко Р.Е. // *Катализ в промышленности*. 2021. Т. 21. С. 406–412.
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-6-406-412>

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

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

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

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

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

One of the most realistic possibilities for reducing anthropogenic carbon dioxide emissions is its involvement as a feedstock in various processes for producing gas chemical products. First of all, it is advisable in the production of the largest-tonnage products, such as syngas, hydrogen and methanol. The paper considers the possibility of involving carbon dioxide in non-catalytic autothermal processes of the production of these products. A combined process for the production of methanol and hydrogen without CO₂ emission based on the matrix conversion of natural gas into syngas is presented.

Keywords: carbon dioxide, gas chemistry, natural gas conversion, syngas, methanol