

Казанский Федеральный Университет

Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов

Kazan Federal University,

Department of high-viscosity oils and natural bitumen

Анализ установки парового риформинга метана с выделением водорода

Analysis of a steam methane reformer with hydrogen evolution

Хаддади Несрине, Haddadi Nesrine ^a

Валиев Динар Зиннурович, Valiev Dinar Zinnurovich ^b

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich ^c

Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich ^d

магистрант группы 03-018 ^a

старший преподаватель ^b

кандидат технических наук, доцент кафедры высоковязких нефтей и природных битумов,

Член Экспертного совета РГО, и.о. руководителя группы «Водородная и

альтернативная энергетика» ^c

доктор технических наук, профессор кафедры высоковязких нефтей и природных битумов ^d

Казань, Россия

E-mail: Nes-had95@outlook.fr ^a, valievdz@bk.ru ^b, kemalov@mail.ru ^c

Аннотация: В статье рассмотрены общие сведения о получения водорода высокой степени чистоты методом паровой конверсии метана, проведен анализ процесса, а также представлен расчет материального баланса установки производства водорода. Установка производит водород - 90000 т/год.

Ключевые слова: моделирование, риформинг, паровой риформинг метана, водород, паровая каталитическая конверсия метана, мембранный реактор.

Abstract: The article discusses general information about the production of hydrogen of a high degree of purity by the method of steam conversion of methane, an analysis of the process is carried out, also the calculation of the material balance of the hydrogen production plant is presented. The plant produces hydrogen - 90,000.

Keywords: modeling, reforming, steam reforming of methane, hydrogen, steam catalytic conversion of methane, membrane reactor.

1. Введение (Introduction)

Паровой риформинг метана - наиболее распространенный и экономичный метод производства водорода, на который приходится около 50% мирового производства водорода. Хотя является зрелой технологией, она страдает существенными недостатками, такими как проблемы с массо- и теплопередачей и отложение кокса во время реакции. В промышленном масштабе реакцию MSR проводят в обычных реакторах, и для получения потока водорода высокой чистоты необходимо несколько стадий, таких как снижение содержания монооксида углерода в потоке продукта риформинга с помощью реакторов конверсии водяного газа, давления качающаяся адсорбция, и другие устройства для отделения / очистки водорода. Следовательно, чтобы интенсифицировать весь процесс, мембранный реактор может быть использован в качестве альтернативы традиционным системам. В частности, использование селективной водородопроницаемой мембраны. внутри реактора позволяет сочетать химическую реакцию и отделение водорода только в одном устройстве. В результате получают водород высокой чистоты, конверсию метана и повышение производства водорода [1].

Одним из источников водорода являются различные водородсодержащие газовые смеси (конвертированный газ), получаемые различными способами, но наиболее используемый вариант – переработка дешевого углеводородного сырья: природных и попутных газов, газов нефтепереработки и нефтяных остатков методом паровой конверсии (паровой риформинг) [2].

Целью работы является моделирование процесса производства водорода.

Задачи:

1. Провести анализ процесса получения водорода высокой степени чистоты методом паровой конверсии метана.

2. Провести расчет материального баланса установки производства водорода.

2. Материалы и методы исследования (Materials and Methods)

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

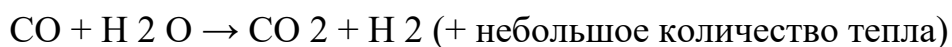
Парового риформинга метана, зрелого производственного процесса, в котором высокотемпературный пар (700–1000 °С) используется для производства водорода из источника метана, такого как природный газ. При паровом риформинге метана метан реагирует с паром под давлением 3–25 бар (1 бар = 14,5 фунтов на квадратный дюйм) в присутствии катализатора с образованием водорода, монооксида углерода и относительно небольшого количества диоксида углерода [8]. Паровой риформинг является эндотермическим, то есть для протекания реакции необходимо подводить тепло к процессу.

Впоследствии в так называемой «реакции конверсии водяного газа» монооксид углерода и водяной пар реагируют с использованием катализатора с образованием диоксида углерода и большего количества водорода. На заключительном этапе процесса, называемом «адсорбция при переменном давлении», диоксид углерода и другие примеси удаляются из газового потока, оставляя практически чистый водород. Паровой риформинг также можно использовать для производства водорода из других видов топлива, таких как этанол, пропан или даже бензин [3].

Реакция паровой конверсии метана



Реакция конверсии водяного газа



Этапы, участвующие в процессе получения чистого H₂, можно разделить на

- (а) предварительную обработку сырья,
- (б) паровое риформинг,
- (в) преобразование со-сдвига
- (г) очистку водорода.

2.1. Температура (теплопередача) и давление парового риформинга метана сильно эндотермичен ($\Delta H_{298K} = +205,9$ кДж/моль) и следовательно термодинамически предпочтителен при высокой температуре и низком давлении. Было продемонстрировано, что ΔH SMR увеличивается с увеличением температуры реакции, в то время как ΔG уменьшается с увеличением температуры. Кроме того, низкая температура реакции приводит к осаждению кокса. Поэтому процесс SRM обычно протекает при более высокой температуре (выше 700 °С) для поддержания достаточной реакционной активности. Для этой эндотермической реакции передача тепла имеет решающее значение для поддержания высокой скорости реакции. Обычно порошок Ni / Al₂O₃ дополнительно наносили на коммерческую подложку катализатора. Следовательно, тип материала, форма и способ покрытия оказывают большое влияние на теплопроводность. В то же время размер используемой опоры также равен важно для экономии пространства реакционного слоя. Активация метана является одной из стадий, определяющих скорость, в то время как покрытие CH₄ на катализаторе Ni имеет решающее значение. Таким образом, реакцию следует проводить при высоком давлении. С другой стороны, из-за увеличения чистого количества молекул продукта повышение давления реакции приведет к снижению конверсии метана[4].

2.2. Соотношение H₂O/CH₄ в исходном сырье

Конверсия метана зависит от отношения пара к метану (S/C), которое увеличивается с увеличением температуры. более высокое соотношение S / C, которое варьируется от 1 до 5. хотя стехиометрия для реакций SMR

предполагает только Требуется 1 моль H₂O на 1 моль CH₄, реакция на практике выполняется с использованием высокого отношения S / C, обычно в диапазоне 2,5-3, чтобы снизить риск осаждения углерода на поверхности катализатора. В то же время более высокое соотношение пара вызовет большую реакцию WGS и изменит селективность H₂. Здесь мы перечислили несколько коммерческих процессов получения водорода из метана ниже. таблица с расчетным соотношением CO₂ / H₂. Теоретически парового риформинга метана производит один CO₂ вместе с четырьмя молекулами H₂ (5,5 кг CO₂/кгтх₂). молекулами H₂ (5,5 кг CO₂/кг₂). По другим процессам с образованием со В качестве побочного продукта, исследователи также считают дальнейшие преобразования со В CO₂ с помощью системы WGS реакции, и таким образом рассчитывается сумма произведенного CO₂, с полиоксометаллаты (пом), которые производят наибольшее количество CO₂, а прямое разложение метан для твердого углерода и водорода проходит CO₂-свободный путь.

В работе [4] была смоделирована установка производства водорода с помощью Aspen HYSYS. Схема представлена на рис. 1.

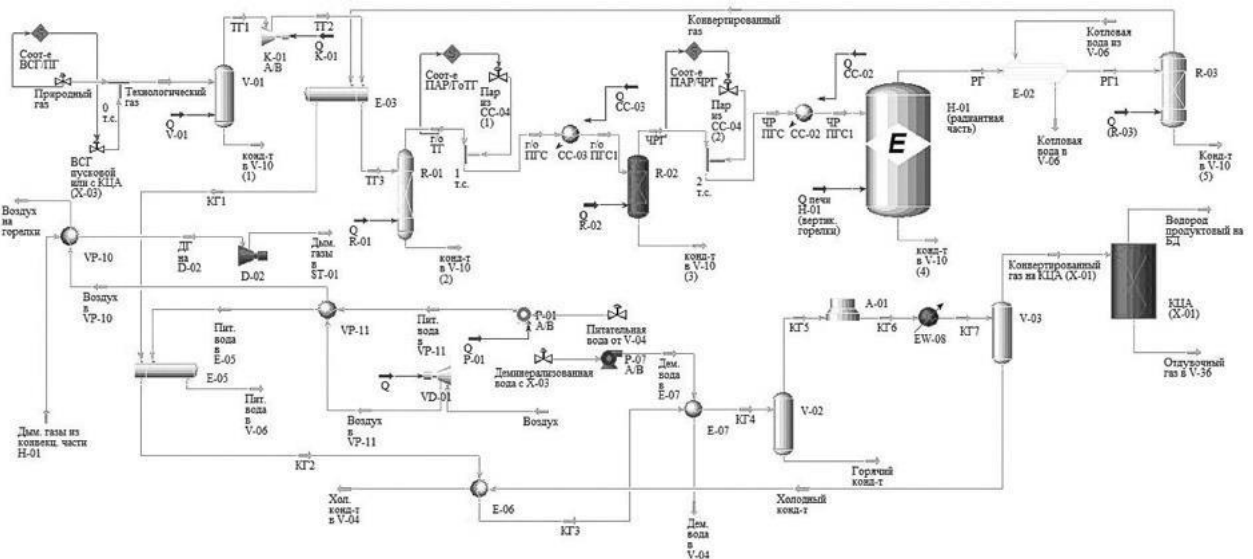


Рисунок 1. Компьютерная модель установки производства водорода [4,8]

По мнению автора, для достижения цели моделирования равновесных

реакторов необходимо учесть все протекающие реакции и задать константы равновесий реакции в зависимости от температуры (табл. 2).

Таблица 2

Основные реакции и их константы равновесия в зависимости от температуры

№ п/п	Реакция	Уравнение $\ln K_p = f(T)$
1.	$\text{CH}_3\text{SH} + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$	$\ln K_p = -\Delta G^\circ(\text{реакции})/RT$
2.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 = 2\text{CH}_4$	$\ln K_p = -0,030 \cdot 10^5/T^2 + 7553,9/T + 5,917 - 0,528 \ln T - 1,747 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,6 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
3.	$\text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{H}_2 = 3\text{CH}_4$	$\ln K_p = -0,060 \cdot 10^5/T^2 + 13841/T + 15,675 - 1,602 \ln T - 3,205 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,8 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
4.	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 3\text{H}_2 = 4\text{CH}_4$	$\ln K_p = -0,091 \cdot 10^5/T^2 + 19311/T + 39,952 - 5,147 \ln T - 0,884 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,6 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
5.	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + 3\text{H}_2 = 4\text{CH}_4$	$\ln K_p = -0,091 \cdot 10^5/T^2 + 18432/T + 36,156 - 4,110 \ln T - 3,364 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
6.	$n\text{-C}_5\text{H}_{12} + 4\text{H}_2 = 5\text{CH}_4$	$\ln K_p = -0,121 \cdot 10^5/T^2 + 25610/T + 44,846 - 5,343 \ln T - 3,949 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,3 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
7.	$i\text{-C}_5\text{H}_{12} + 4\text{H}_2 = 5\text{CH}_4$	$\ln K_p = -0,121 \cdot 10^5/T^2 + 24753/T + 42,032 - 4,759 \ln T - 4,755 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,5 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
8.	$\text{C}_6\text{H}_{14} + 5\text{H}_2 = 6\text{CH}_4$	$\ln K_p = -\Delta G^\circ(\text{реакции})/RT$
9.	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$\ln K_p = 0,043 \cdot 10^5/T^2 - 22829/T - 24,811 + 7,930 \ln T - 4,299 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,5 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
10.	$\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{H}_2 + 2\text{CO}$	$\ln K_p = 0,056 \cdot 10^5/T^2 - 38105/T - 43,706 + 15,332 \ln T - 10,346 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
11.	$\text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{H}_2\text{O} = 7\text{H}_2 + 3\text{CO}$	$\ln K_p = 0,069 \cdot 10^5/T^2 - 54647/T - 58,760 + 22,188 \ln T - 16,103 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,9 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
12.	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 4\text{H}_2\text{O} = 9\text{H}_2 + 4\text{CO}$	$\ln K_p = 0,082 \cdot 10^5/T^2 - 72006/T - 59,295 + 26,573 \ln T - 18,082 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,9 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
13.	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + 4\text{H}_2\text{O} = 9\text{H}_2 + 4\text{CO}$	$\ln K_p = 0,082 \cdot 10^5/T^2 - 72886/T - 63,090 + 27,610 \ln T - 20,561 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,6 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
14.	$n\text{-C}_5\text{H}_{12} + 5\text{H}_2\text{O} = 11\text{H}_2 + 5\text{CO}$	$\ln K_p = 0,095 \cdot 10^5/T^2 - 88537/T - 79,213 + 34,307 \ln T - 25,446 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,1 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
15.	$n\text{-C}_5\text{H}_{12} + 5\text{H}_2\text{O} = 11\text{H}_2 + 5\text{CO}$	$\ln K_p = 0,095 \cdot 10^5/T^2 - 89394/T - 82,027 + 34,891 \ln T - 26,252 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,2 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
16.	$\text{C}_6\text{H}_{14} + 6\text{H}_2\text{O} = 13\text{H}_2 + 6\text{CO}$	$\ln K_p = -\Delta G^\circ(\text{реакции})/RT$
17.	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	
18.	$\text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 7\text{H}_2$	
19.	$\text{C}_3\text{H}_8 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{CO}_2 + 10\text{H}_2$	
20.	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 8\text{H}_2\text{O} = 4\text{CO}_2 + 13\text{H}_2$	
21.	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + 8\text{H}_2\text{O} = 4\text{CO}_2 + 13\text{H}_2$	$\ln K_p = -\Delta G^\circ(\text{реакции})/RT$
22.	$n\text{-C}_5\text{H}_{12} + 10\text{H}_2\text{O} = 5\text{CO}_2 + 16\text{H}_2$	
23.	$n\text{-C}_5\text{H}_{12} + 10\text{H}_2\text{O} = 5\text{CO}_2 + 16\text{H}_2$	
24.	$\text{C}_6\text{H}_{14} + 12\text{H}_2\text{O} = 6\text{CO}_2 + 19\text{H}_2$	
25.	$4\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = 7\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	
26.	$4\text{C}_3\text{H}_8 + 4\text{H}_2\text{O} = 10\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2$	$\ln K_p = -\Delta G^\circ(\text{реакции})/RT$
27.	$4 n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} = 13\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$	
28.	$4 i\text{-C}_4\text{H}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} = 13\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$	
29.	$4 n\text{-C}_5\text{H}_{12} + 8\text{H}_2\text{O} = 16\text{CH}_4 + 4\text{CO}_2$	

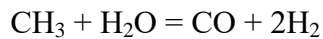
30.	$4i-C_5H_{12}+8H_2O=16CH_4+4CO_2$	
31.	$4C_6H_{14}+10H_2O=19CH_4+5CO_2$	
32.	$CO+H_2O=CO_2+H_2$	$\ln K_p = -0,47 \cdot 10^5/T^2 + 5723/T - 15,966 + 1,565 \ln T - 0,151 \cdot 10^{-3} \cdot T$

Результаты (Results)

Пример расчета процесса производства водорода приведена в таблице 3.

Установка производит водород 90 000 т/год

X т/Г Y т/Г Z т/Г N т/Г



Мол. масса 15 18 28 2

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

$$N := 90000$$

$$Y := \frac{18 \cdot N}{2} = 810000 \quad (1)$$

Необходимое количество метана:

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

$$X := \frac{15 \cdot N}{2} = 675000 \quad (2)$$

Количество получаемого CO:

$$Z := \frac{28 \cdot N}{2} = 1260000 \quad (3)$$

$$H_2 := \frac{100 \cdot 90000}{1485000} = 6.061 \quad (4)$$

Водород = $100 \cdot 90000 / 1485000 = 6,061\%$

$$CO := \frac{100 \cdot 1260000}{1485000} = 84.848 \quad (5)$$

CO = 84,84%

$$84.848 + 6.061 = 90.90\% \quad (6)$$

$$\text{Last} := 100 - 90.9 = 9.1 \quad \% \quad (7)$$

$$1260000 + 90000 = 1350000 \quad (8)$$

$$1485000 - 1350000 = 135000 \quad (9)$$

Таблица 3 - Материальный баланс установки производства водорода

Название	% масс. сырья	т/год	т/ч
Взято:			
Метан	54,54	810000	92,465753
Вода	45,46	675000	77,0547945
Итого:	100,00	1485000	169,5205479
Получено			
Водород	6,061	90000	10,273973
Оксисуглерода	84,848	1260000	143,8458904
Потери	9,1	135000	15,4109689
Итого:	100,00	1485000	169,5205479

Дискуссия (Discussion)

Полученный результат расчетаматериального баланса установки производства водорода доказывает, что для производства 90 000 т/год необходимо определить количество воды и метана, и как наверху было определено с помощью реакции $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 2\text{H}_2$ и составила для воды 675000 т/год и метана 810000 т/год.

Заключение (Conclusions)

В результате выполнения данной работы с помощью модели была получена информация и был проведен сравнительный экономический анализ разных типов водорода, благодаря чему был сделан прогноз структуры спроса на будущем мировом рынке водородного энергоносителя. По нашему прогнозу можно сказать, что «зелёный» водород вместе с «голубым» водородом займёт лидирующие позиции на мировом рынке, а большую долю спроса он будет составлять на европейском рынке. «Серый» водород будет производиться ещё какое-то время, если технологии утилизации оксидов углерода не будут

экономически оправданы и тренд на экологичность окажется слабым. «Голубой» водород будет сохранять в ближайшее время первые позиции за счёт менее энергоёмкой технологии производства водорода методами конверсии и пиролиза углеводородов. Мы считаем, что сценарий развития «голубого» водорода является наиболее перспективным для России за счёт богатой сырьевой базы и значительного опыта предприятий в производстве синтез-газа методом паровой конверсии метана. Благодаря использованию данной технологии есть потенциал развития производства дешевого «голубого» водорода в больших количествах с использованием мембранной технологии отделения оксидов углерода от полученного водорода.

Список литературы (References):

1. А. Базиль С. Лигуори А. Юлианелли. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-223-5.00002-9>
2. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтехимии: справочник / Роберт А. Мейерс (ред.); пер. с англ. под. ред. И. А. Голубевой. СПб.: Профессия, 2015. 747 с.
3. ENERGY.GOV URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>
4. Петров Я.С. Моделирование установки производства водорода // ФМХ ОмГУ – 2019, сборник статей VII Региональной конференции магистрантов, аспирантов и молодых ученых по физике, математике и химии. 2020. С. 180-185. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_4237177173720376.pdf
5. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтехимии: справочник / Роберт А. Мейерс (ред.); пер. с англ. под. ред. И. А. Голубевой. СПб.: Профессия, 2015. 747 с.
6. Гайнанова Л.Ф., Илалдинов И.З. 3D проектирование установки для производства технического водорода паровой конверсии метана // вестник казанского технологического университета. 2014. № 8(17). С. 270-270.

7. Дауди Д., Рожнятовский Г., Ишмурзин А., Кодряну Н., Попадько Н. Перспективы "голубого" водорода в России // Журнал энергетическая политика. -2021. -С. 34-43. DOI10.46920/2409-5516_2021_3157_34.

8. Алфаяд А.Г., Валиев Д.З., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. Анализ установки парового риформинга метана с выделением водорода (Analysis of a steam methane reformer with hydrogen evolution) // Природные энергоносители и углеродные материалы & Natural energy sources and carbon materials. – 2021. – № 6(12); URL: energy-sources.esrae.ru/6-64 (дата обращения: 14.12.2021).