

**Казанский Федеральный Университет**

**Кафедра технологии нефти газа и углеродных материалов**

**Kazan Federal University,**

**Department of Oil gas and carbon materials technology**

**Моделирование установки парового риформинга метана с выделением водорода. Практикум по дисциплине: «Процессы и аппараты нефте- и газохимической переработки»**

**Simulation of a methane steam reforming plant with hydrogen release.  
A workshop on the discipline: "Processes and devices of oil and gas chemical processing"**

**Нуруллин Арслан Рафаэлевич, Nurullin Arslan Rafaelevich<sup>1</sup>**

**Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich<sup>2</sup>**

**Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich**

магистрант кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов<sup>1</sup>

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов, Член Экспертного совета Российского газового общества (РГО),

и.о. руководителя группы «Водородная и альтернативная РГО, профессор РАЕ<sup>2</sup>  
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии нефти,

газа и углеродных материалов, академик РАЕН

E-mail: arsil9898@mail.ru, kemalov@mail.ru, alim.kemalov@mail.ru

**Аннотация:** в материале проанализированы назначение и краткая характеристика, физико-химические основы, технико-экономическое обоснование процессов парового риформинга метана с выделением водорода: характеристика продуктов исходного сырья, термическое разложение метана, каталитическое окисление Кинетика гидрирования синтез – газа. Изучены физико-химические основы процесса: очистка природного газа от сернистых соединений, паровая конверсия природного газа; Выбор и обоснование технологической схемы производства, Стадии гидрирования синтез-газа. В технологической части процесса изучена технологическая схема процесса, ректификация метанола – сырца, получение синтез-газа, контроль производства

(ГОСТ), описание технологической схемы; нефтегазовые компании, в которых применим данный процесс, расчетный часть.

**Ключевые слова:** назначение и краткая характеристика, физико-химические основы, технико-экономическое обоснование процессов парового риформинга метана с выделением водорода, характеристика продуктов исходного сырья, термическое разложение метана, каталитическое окисление, кинетика гидрирования синтез – газа, изучены физико-химические основы процесса, очистка природного газа от сернистых соединений, паровая конверсия природного газа; выбор и обоснование технологической схемы производства, стадии гидрирования синтез-газа. в технологическая части процесса изучена технологическая схема процесса, ректификация метанола – сырья, получение синтез-газа, контроль производства, описание технологической схемы; нефтегазовые компании, в которых применим данный процесс, расчетный часть.

**Abstract:** the article analyzes the purpose and brief description, physico-chemical bases, feasibility study of the processes of steam reforming of methane with hydrogen release: characteristics of feedstock products, thermal decomposition of methane, catalytic oxidation Kinetics of hydrogenation of synthesis gas. The physico-chemical foundations of the process have been studied: purification of natural gas from sulfur compounds, steam conversion of natural gas; Selection and justification of the technological scheme of production, the stage of hydrogenation of synthesis gas. In the technological part of the process, the technological scheme of the process, rectification of raw methanol, synthesis gas production, production control (GOST), description of the technological scheme; oil and gas companies in which this process is applicable, the calculation part.

**Keywords:** purpose and brief description, physico-chemical bases, feasibility study of methane steam reforming processes with hydrogen release, characteristics of feedstock products, thermal decomposition of methane, catalytic oxidation, kinetics of synthesis gas hydrogenation, physico-chemical bases of the process have been studied, purification of natural gas from sulfur compounds, steam conversion of natural gas selection and justification of the technological scheme of production, the stage of hydrogenation of synthesis gas. in the technological part of the process, the technological scheme of the process, rectification of raw methanol, synthesis gas production, production control, description of the technological scheme; oil and gas companies in which this process is applicable, the calculation part.

### **Введение (Introduction)**

В настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах часто сталкиваются с нехваткой водорода для технологических нужд – операции гидроочистки углеводородных смесей, которая существенно влияет на качество топлива. Современные промышленные методы получения водорода основаны на процессе парового риформинга или парциального окисления. В качестве сырья в них чаще всего используют природный газ, сырую нефть или уголь. Эти способы материально затратные, к тому же их реализация приводит к выбросам значительного количества моно- и диоксида углерода в атмосферу. Существующие альтернативные методы не нашли широкого распространения, поэтому поиск технических и технологических решений для стабильного обеспечения водородом нефтеперерабатывающих предприятий представляется актуальной задачей.

Один из эффективных способов получения водорода на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) – парциальное окисление углеводородов (чаще всего из высококипящей фракции нефти – мазута), тогда как наиболее распространен на сегодняшний день паровой риформинг [1].

При риформинге в качестве сырья обычно используют природный газ, поскольку его основной компонент метан  $\text{CH}_4$  (77–99 %) содержит больше

водорода по сравнению с другими углеводородами. В установке парового риформинга метана пар и природный газ подвергают каталитическому крекингу при температуре 850–870 °С.

В результате образуется синтез- газ – смесь водорода, монооксида (СО) и диоксида углерода (СО<sub>2</sub>) [2]. Промышленный паровой риформинг метана осуществляют в присутствии никельсодержащего гранулированного катализатора, которым заполняют трубчатый реактор. Благодаря высокой теплопроводности стенок реактора энергия аккумулируется газовой фазой и гранулами катализатора. Температура последних, как правило, на 100 °С ниже температуры внутренней стенки трубчатого реактора (особенно в центральной части слоя катализатора).

Конверсия природного газа – эндотермический процесс, который сопровождается увеличением числа молей газообразных продуктов (объема газовой фазы), поэтому глубина протекания реакции зависит от давления в системе и температуры. Высокого выхода водорода достигают в присутствии избытка водяного пара с последующей конверсией СО [3]. Избыток пара также предотвращает осаждение сажи на стенках реактора. После конверсии газовую смесь с большим содержанием водорода очищают до требуемого уровня с помощью короткоциклового адсорбции без нагревания, полупроницаемых мембран или криогенных процессов. Крупные установки парового риформинга в настоящее время способны производить свыше 105 м<sup>3</sup> / ч водорода [3]. На сегодняшний день специалисты The Linde Group (Германия) построили по всему миру более 300 установок для производства H<sub>2</sub> и накопили достаточно опыта применения этой технологии [4].

На любом НПЗ, как правило, существует дефицит водорода для технологических нужд, поэтому важное значение приобретает поиск новых способов его получения [5]. Часто суммарного объема H<sub>2</sub>, полученного при риформинге природного газа, оказывается недостаточно для удовлетворения всех потребностей НПЗ по гидроочистке, особенно если работает только установка гидрокрекинга [6–7]. В этом случае водород можно получать путем паровой конверсии чистого метана.

# 1 Теоретическая часть

## 1.1 Технико-экономическое обоснование

Самым экономичным и безопасным сырьем является природный газ.

Его используют для получения синтез - газа. Одним из таких продуктов синтез - газа является метанол, широко применяемый в производстве формальдегида, синтетического каучука, уксусной кислоты, метилацетата и других веществ. Метанол в чистом виде применяется в качестве растворителя и как высокооктановая добавка к моторному топливу. Как показывают зарубежные исследования, двигатель, работающий на метаноле, служит во много раз дольше, чем при использовании обычного автобензина, мощность его повышается на 20% (при неизменном рабочем объеме двигателя). Выхлоп двигателя, работающего на этом топливе, экологически чист и при проверке его на токсичность вредные вещества практически отсутствуют. Однако в мире имеются лишь десяток действующих промышленных установок по переработке природного газа в моторные топлива, основанные на предварительном превращении его в синтез-газ. Процесс этот многостадийный, энергоемкий, требующий высоких давлений и температур, дорогостоящих катализаторов и т.д [19].

Окисление природного газа в синтез – газ, а именно прямое, осуществляется двумя способами: Термическое окисление и каталитическое

В настоящее время степень конверсии природного газа в метанол составляет до 32%.

Но несмотря на то, что термическое окисление природного газа широко изучено, еще не найдены такие условия, при которых выход метанола и селективность превращения метанола достигли бы приемлемой величины, что является основной причиной, тормозящей внедрение данного способа в промышленность. Тем не менее, методом химической переработки природного газа является его паровая конверсия, в дальнейшем с получением синтез – газа ( $\text{CO}+3\text{H}_2$ ), с использованием никелевого катализатора.

Затем, из синтез - газа, водород используют для получения аммиака, а смесь  $\text{CO} + 2\text{H}_2$  – для синтеза метанола.

В связи с этим в последние годы усилия исследователей направлены на интенсификацию существующих и разработку новых эффективных методов рентабельного получения метанола. Создание таких производств позволит решить актуальные проблемы современной химической индустрии, связанные с конверсией природного газа в более легко транспортируемые «виды топлива», обеспечением промышленности важнейшим полупродуктом, расширением производства высокооктановых моторных топлив.

Так, как синтез газ используют для процессов оксосинтеза спиртов (метилового, бутилового и более высокомолекулярных), то он должен содержать различные композиции соотношений компонентов водорода и окиси углерода, тогда как в синтез - газе для производства аммиака и в техническом водороде окись углерода, являющаяся ядом для катализаторов, практически должна отсутствовать. Следует также отметить, что для получения водорода и синтез - газа, необходимого состава и качества с минимальными экономическими затратами, требуется научно обоснованный подход к выбору технологического оформления и процессов каталитической конверсии газов [19].

## **1.2 Характеристика продуктов исходного сырья**

Конверсия природного газа может быть осуществлена двумя способами:

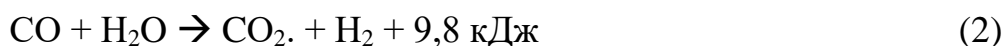
### **1.2.1 Термическое разложение метана:**



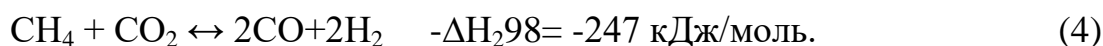
Реакция сильно эндотермична, и ее равновесие смещается вправо, лишь при повышении температуры. (Рисунок2).

Чтобы увеличить степень конверсии метана процесс ведут при 800-900 °С в избытке водяного пара. При атмосферном давлении этот избыток невелик (2:1), но повышение давления не благоприятно влияет на состояние равновесия, и в этом случае приходится работать с объемным отношением пара к метану равным примерно 4:1.

### 1.2.2 Каталитическое окисление:



При конверсии метана водяным паром получается газ с большим отношением  $\text{H}_2 : \text{CO}$  (как минимум 3:1), в то время как для органического синтеза требуется синтез-газ с соотношением  $\text{H}_2:\text{CO}$  от 1:1 до (2 - 2,3):1. Этого отношения можно добиться, подвергая конверсии жидкие углеводороды, а также прибавляя при конверсии к водяному пару диоксид углерода, который конвертирует углеводороды:



Реакция (4) эндотермична, и ее равновесие смещается вправо при достаточно высокой температуре. Она протекает медленнее, чем конверсия водяным паром. Ввиду высокой эндотермичности, конверсию углеводородов проводят в трубчатых печах (Рисунок 1).

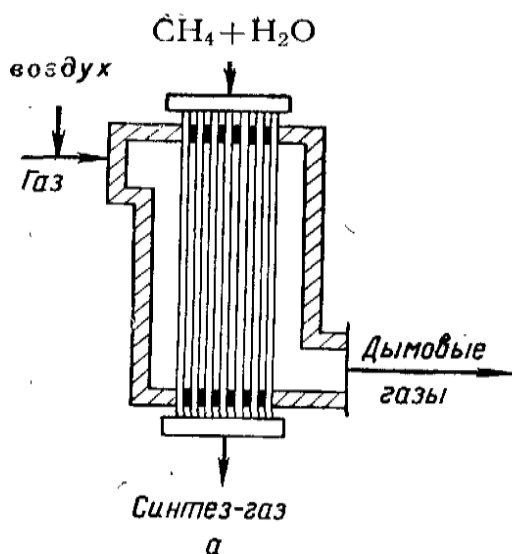


Рисунок 1 - Реактор для каталитической конверсии углеводородов (трубчатая печь)

Для того, чтобы выбрать окислители и их возможные сочетания, необходимо определить назначение процесса и технологическую схему дальнейшей переработки полученного газа.

В течение долгого времени, установки каталитической конверсии работали при давлении, близкому к атмосферному, и такие установки сохранились до сих пор. В последнее время перешли на работу при высоком давлении, а именно 2-3 Мпа. Несмотря на нежелательное смещение равновесия

— это дает ряд важных преимуществ. Во-первых, из-за повышения скорости реакций под давлением, процесс значительно интенсифицируется, уменьшаются габариты аппаратов и трубопроводов, появляются условия для создания агрегатов большей единичной мощности [21].

Во-вторых, снижаются энергетические затраты и лучше утилизируется тепло горячих газов. Дело в том, что синтез из CO и H<sub>2</sub> обычно проводят под давлением, и, так как объем конвертированного газа, больше, чем объем исходных веществ, то экономически выгоднее компримировать природный газ, в то время как кислород, обычно уже находится под давлением.

Таблица 1. - Равновесный состав газа в процессе конверсии метана для обычно применяемых в промышленности исходных газовых смесей, при абсолютном давлении 1 атм

Температура °С	Состав смеси, объемн. %				
	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
Исходная смесь CH <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O = 1 : 2					
828	4,63	19,21	76,08	0,11	-
929	3,79	20,28	75,94	0,01	-
Исходная смесь CH <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O : O <sub>2</sub> = 1 : 1 : 0,6					
828	9,44	22,93	67,62	0,046	-
928	8,07	24,98	67,16	0,0057	-



Исходная смесь $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1 : 0,6 : 0,9$					
828	7,31	17,74	52,36	0,04	22,57
928	6,21	19,13	51,84	0,004	22,81
Исходная смесь $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 0,7 : 0,6 : 0,3$					
828	11,95	28,94	59,06	0,05	-
9278	10,41	31,18	58,4	0,005	-
Исходная смесь $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1 : 1,3 : 0,7$					
828	7,67	31,59	60,63	0,11	-
928	6,50	33,26	60,24	0,013	-
1028	5,63	34,49	59,89	0,002	-

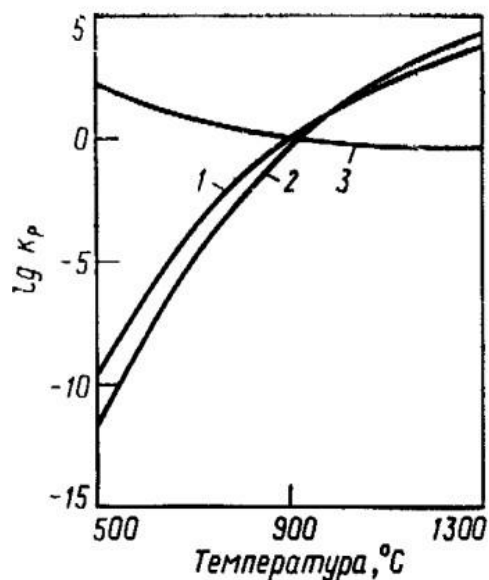
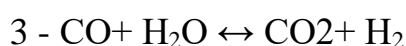
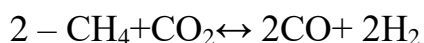


Рисунок 2. - Температурная зависимость констант равновесий реакций конверсии:



Для того, чтобы остаточное содержание метана в конвертированном газе не увеличивалось при увеличении давления, необходимо одновременно повысить температуру. Так, например, чтобы получить при указанном составе исходной смеси газ с остаточным содержанием метана 0,5% при абсолютном

давлении 10 атм., нужно повысить температуру до 960 °С, а при 20 атм. – до 1060 °С. Несмотря на это проведение процесса конверсии при умеренном давлении (20—30 атм.) экономически целесообразно, так как в данном случае уменьшается расход энергии на сжатие конвертированного газа, а также снижаются капитальные затраты на сооружение конверсионной установки.

При увеличении концентрации реагирующих веществ, происходит также увеличение концентрации образующихся веществ. Для рассматриваемой реакции повышение содержания водяных паров в исходной смеси приведет к смещению равновесия вправо, т. е. к увеличению содержания СО и водорода и уменьшению содержания метана в конвертированном газе. Увеличение количества добавляемого водяного пара особенно важно, когда конверсия метана осуществляется, при повышенном давлении. Например, применяя исходную смесь  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:4$  при давлении 10 атм., можно получить конвертированный газ, содержащий 0,5% метана, при 850°С, т. е. на 110°С ниже, чем при составе исходной смеси 1: 2.

Скорость реакции взаимодействия метана с водяным паром, т. е. количество метана, прореагировавшего в единицу времени, в отсутствие катализатора очень мала. Так, при нагревании смеси метана с водяным паром до 700°С и соотношении  $\text{CH}_4: \text{H}_2\text{O} = 1:2$  в течение 3 ч только 3% метана превращается в водород. Для получения газа, содержащего 0,5% метана, требуется повысить температуру до 1400°С. В производственных условиях конверсия метана должна протекать в течение долей секунды, что достигается путем применения катализаторов.

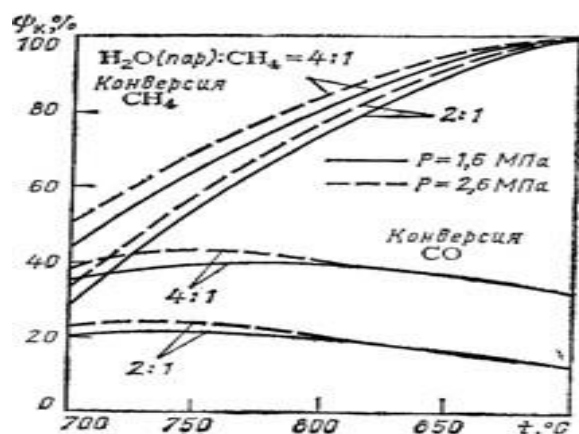


Рисунок 3- Зависимость полноты конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  к от температуры

Равновесие реакции конверсии метана водяным паром, как реакции эндотермической, с ростом температуры смещается в сторону образования СО и  $H_2$ , а с ростом давления в обратную сторону, т. е. в сторону образования метана.

Однако, для заданного давления и температуры превращение метана возрастает с ростом содержания пара в исходной газовой смеси (рисунок 2). На этом рисунке одновременно видно, как с ростом температуры падает полнота конверсии СО водяным паром – реакции экзотермической. И хотя давление оказывает отрицательное воздействие на превращение метана, наблюдается постоянный рост используемого давления в промышленных процессах паровой конверсии метана.

Проведение процесса при повышенных давлениях снижает расходы на компрессию полученного синтез - газа, затраты на изготовление аппаратуры, улучшает условия теплопередачи. Развитие этого процесса ограничивается в основном прочностью металла реакционных труб, работающих в жестких условиях высоких температур (рисунок 3).

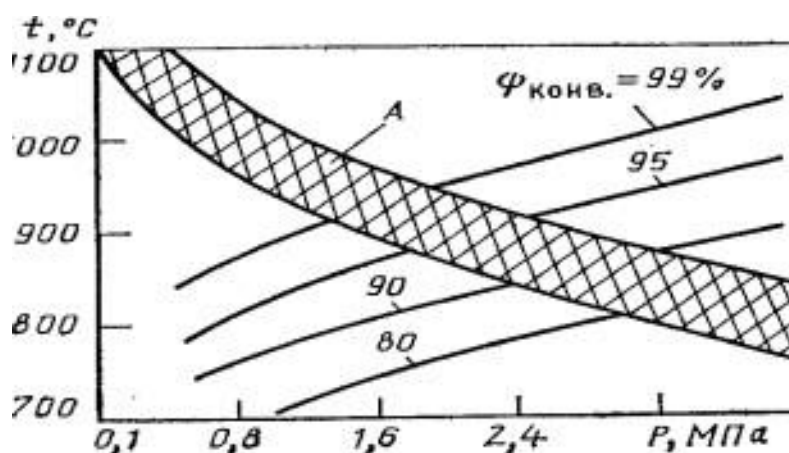


Рисунок 4 - Ограничения по температуре  $t$  и давлению  $P$  процесса паровой конверсии углеводорода, обусловленные материалом труб (отношение пар: углерод = 3,5; А – расчетные границы для работ труб; конв. – полнота конверсии).

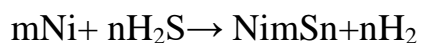
Равновесные соотношения при конверсии метана показывают, как это видно на рисунке 1.2.3, что для заданного превращения метана при постоянном соотношении водяной пар: углерод повышение давления в процессе означает повышение температуры риформинга, повышение температуры газов, выходящих из трубчатых печей, и повышение температуры стенок реакционных труб. Принципиальное влияние качества труб (срок жизни 10 лет для хромоникелевой стали) на условия проведения паровой конверсии под давлением иллюстрируется данными, приведенными на рисунке 3.

Наиболее обоснованное и практически оправданное уравнение скорости реакции конверсии метана для атмосферного давления дал Темкин и его ученики. Энергия активации процесса паровой конверсии составляет 129,79 кДж/моль для температурной области 800–900°C на никелевой фольге и 100,48 кДж/моль для этой же области температур на никелевом катализаторе, нанесенном на пористом носителе. Кинетические данные используют для расчета аппаратов конверсии, в частности для расчета температур на входе в реактор и выходе из него [24].

В качестве катализатора конверсии метана применяют никель осажденный на  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

Катализаторы конверсии метана легко отравляются сернистыми соединениями, которые при высоких температурах образуют сероводород.

Сероводород дезактивирует никелевый катализатор в следствие реакции:



Содержание никеля колеблется в пределах от 4 до 35%(масс).

### 1.3 Физико-химические основы процесса

#### 1.3.1 Очистка природного газа от сернистых соединений

Сернистые соединения являются ядами для катализаторов, применяемых при риформинге и синтезе. Поэтому содержание серы в исходном сырье должно быть снижено до 0.4 мг/нм<sup>3</sup> (в пересчете на серу).

Сера в природном газе химически связана с углеводородными соединениями и устраняется путем восстановления, с последующей адсорбцией образовавшегося сероводорода [26].

Восстановление серы, которое можно выразить, как:

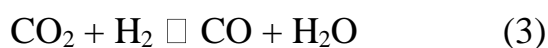


(где R - радикал углеводорода) проводится в температурном интервале (350-400) °С над катализатором в присутствии избыточного водорода, подаваемого с потоком продувочного газа из цикла синтеза. Катализатор, состоящий из окиси кобальта и молибдена на носителе из окиси алюминия, в условиях рабочего режима находится в восстановленной сульфидированном состоянии.

После восстановления до сероводорода сера устраняется методом адсорбции на поверхности слоя гранул окиси цинка. Эту реакцию можно выразить как:



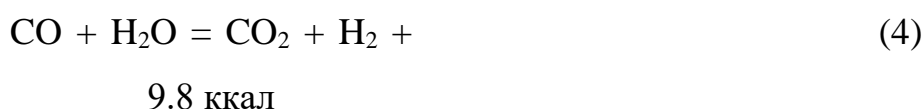
Так как водяной пар является продуктом реакции адсорбции, продувочный газ должен обладать низкой концентрацией пара, чтобы сера не вытеснялась из уже сульфидированной окиси цинка. Концентрация пара в рециркуляционном продувочном газе очень низкая и не способствует обратной реакции. Максимально допустимое содержание пара на входе в аппараты сероочистки составляет объемную 1.5 % как при пуске, так и во время нормальной работы производства метанола. Одновременно в присутствии указанного катализатора может протекать реакция гидрирования двуокиси углерода:



### 1.3.2 Паровая конверсия природного газа

Водяной пар реагирует с газообразными углеводородами, в присутствии никелевого катализатора. При повышенных температурах и давлении образует конвертированный газ, который состоит двуокиси углерода, окиси углерода, водорода и метана.

Для определения конечного продукта реакции необходимо осуществить две реакции:



Первая реакция эндотермическая (с поглощением тепла).

Пар и углерод образуют окись углерода и водород. Они реагируют совместно. А также окись углерода реагирует с избыточным паром (уравнение 4).

Если принять природный газ за метан, реакция между паром и метаном выразиться в основном как:



Для осуществления паровой конверсии метана необходимы следующие условия:

1. температура на выходе из труб печи реформинга 860 °С.
2. Давление конвертированного газа на выходе из слоя катализатора:  $P_{\text{изб}} = 18 \text{ кг/см}^2$ .
3. Мольное соотношение пара к углероду: (2,9: 1)

Константы равновесий зависят от парциальных давлений компонентов исходного сырья и конвертированного газа в состоянии равновесия.

Процесс конверсии водяного газа достигает равновесия и за ним непосредственно следует реакция пар-метан, хотя эта последняя реакция

и не достигает равновесия. Разность температур, соответствующая расчетному значению  $K_{рм}$  и температуре на выходе из труб реформинга известна как приближенное равновесие реакции пар-метан. Это значение зависит от кинетики процесса, времени пребывания в реакционной зоне над катализаторами от типа катализатора.

Следует отметить, что численное значение констант равновесия зависит от температуры системы. Изменение состава конвертированного газа в зависимости от температуры и давления.

Из уравнения конверсии парогазовой смеси (4) видно, что изменение давления в системе не отражается на равновесии реагентов с продуктами реакции. Однако, реакция пар-метан (8) зависит от давления в системе.

Общий эффект изменения давления в системе должен удовлетворять обоим условиям равновесия. Повышение давления в системе выражается в повышении мольной доли метана и пара и соответствующем понижении мольной доли окиси углерода и водорода. Должно произойти также повышение мольной доли двуокиси углерода, чтобы равновесие при конверсии парогазовой смеси оставалось постоянным. Понижение давления в системе имеет обратное действие.

Повышение температуры вызывает понижение  $K_{рв}$  и повышение  $K_{рм}$ .

Следовательно, содержание метана, двуокиси углерода и пара понижается, а содержание окиси углерода и водорода повышается. Понижение температуры имеет обратное действие.

Система реформинга значительно более чувствительна к влиянию температуры, чем к влиянию давления. Регулирование подвода тепла в систему не представляет затруднений и рабочий режим в печах реформинга устанавливается при сравнительно устойчивых значениях давления путем регулирования температуры [29].

## Образование углерода

Предотвращение образования углерода на катализаторе является одной из наиболее существенных задач работы печей реформинга.

Отложение углерода может происходить в соответствии со следующим уравнением:



Данная реакция обратимая, известная как реакция Будуара, приводит к отложению углерода на поверхности катализатора при завышенном парциальном давлении окиси углерода. Эти отложения способствуют закупорке и вызывают понижение активности катализатора. Условия работы, которые способствуют понижению концентрации окиси углерода и повышению концентрации двуокиси углерода, предотвращают эту реакцию от перехода вправо.

Повышение давления и понижение температуры способствует отложению углерода. Этот вид отложения углерода, называемый иногда термодинамическим образованием углерода, происходит с большой быстротой внутри частиц катализатора по всему слою. Обычно это вызвано тем, что отношение пара к исходному сырью падает ниже критического значения. В таком случае, частицы катализатора обычно распадаются, что ведет к полному разрушению катализатора. Следовательно, очень важно, чтобы на всех стадиях подачи исходного сырья обеспечивался достаточный объем пара. Ввиду этого, на установке предусматривается аварийная сигнализация низкого отношения парак исходному сырью и автоматическая система останова печей реформинга.

Условия для образования углерода создаются, когда молярное отношение (пар: углерод) становится меньше (1.8:1).

Другим фактором, способствующим отложению углерода, является термическое образование углерода, которое выражается в обрастании частиц катализатора рыхлым сажеобразным отложением. Этот вид отложения образуется в результате термического распада углеводородов и ему



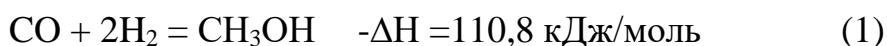
способствуют повышенные температуры и давления. Тенденция к такому распаду повышается с повышением концентрации углеводородов с большим молекулярным весом. Этого можно избежать при применении катализаторов соответствующей активности при пониженных температурах с правильным отношением пара к исходному сырью. Любой объем углерода, отложившийся таким образом, можно удалить пропариванием, что не отражается отрицательно ни физических, ни на каталитических свойствах катализатора [27].

### 1.3 Кинетика гидрирования синтез – газа

Уравнения, связывающие скорость реакции с параметрами процесса, позволяют предложить для описания реакции ту или иную математическую модель, приближаясь к которой путем регулирования режима можно легко оптимизировать условия осуществления процесса.

Очень много работ посвящено изучению кинетики гидрирования синтез –газа, в дальнейшем с получением метанола.

Реакция образования метанола идет с выделением тепла и уменьшением объема



поэтому ей благоприятствуют низкие температуры и высокие давления.

Зависимость константы равновесия от температуры может быть рассчитана по уравнению

$$\lg K_p = \frac{3971}{T} - 7,492 \lg T + 0,00177T - 0,311 \times 10^{-7} T^2 + 9,218 \quad (1)$$

Где Т-температура, К-константа

Равновесная концентрация метанола в реакционной смеси зависит от температуры, давления и состава газа (отношения  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ ).

Из-за высокого давления процесса, при расчете состояния равновесия реакции образования метанола, учитывают отклонение системы от законов идеальных газов.

На Рисунке 5 приведена зависимость равновесий концентрации метанола от температуры и давления.

Равновесная концентрация  $\text{CH}_3\text{OH}$  значительно понижается при повышении температуры, особенно при давлении до 20 МПа.

Это значит, что с повышением давления концентрация возрастает, то есть по мере повышения температуры, требуется все более высокое давление для достижения одной и той же концентрации метанола в реакционной смеси.

Равновесное содержание метанола в смеси также зависит от отношения  $\text{H}_2:\text{CO}$  (Рисунок 5); с ростом этого отношения равновесная концентрация метанола снижается, особенно при высоких давлениях.

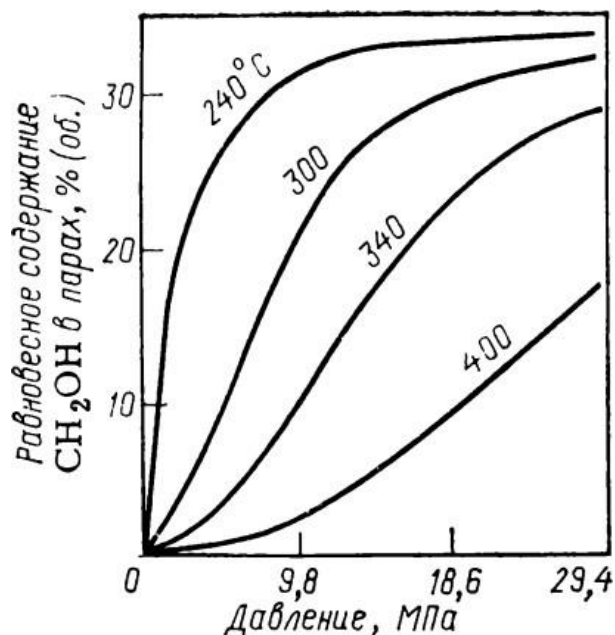


Рисунок 5 - Зависимость равновесного содержания метанола в газовой смеси от давления при разной температуре (мольное отношения  $\text{H}_2:\text{CO}$  в исходном газе равно 4:1).

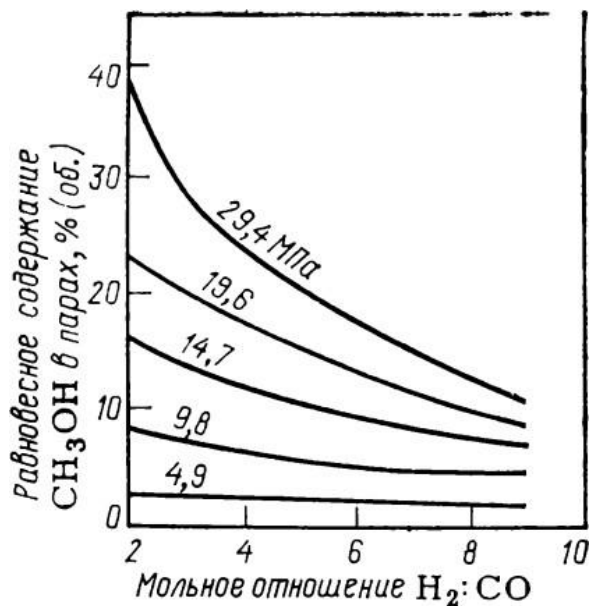


Рисунок 6 - Зависимость равновесного содержания метанола в газовой смеси от мольного отношения  $\text{H}_2:\text{CO}$  при разном давлении.

Катализаторы, обычно применяемые в промышленности, проявляют активность только при высоких температурах (360-380 °C), то есть условиях термодинамических неблагоприятных (для сдвига равновесия вправо процесс ведут –при высоких давления до 32 МПа). Поэтому катализаторы должны

обладать не только высокой активностью и селективностью, но быть стабильными и иметь высокую механическую прочность.

#### 1.4 Выбор и обоснование технологической схемы производства

Технологическая схема установки конверсии природного газа показана на рисунке 7.

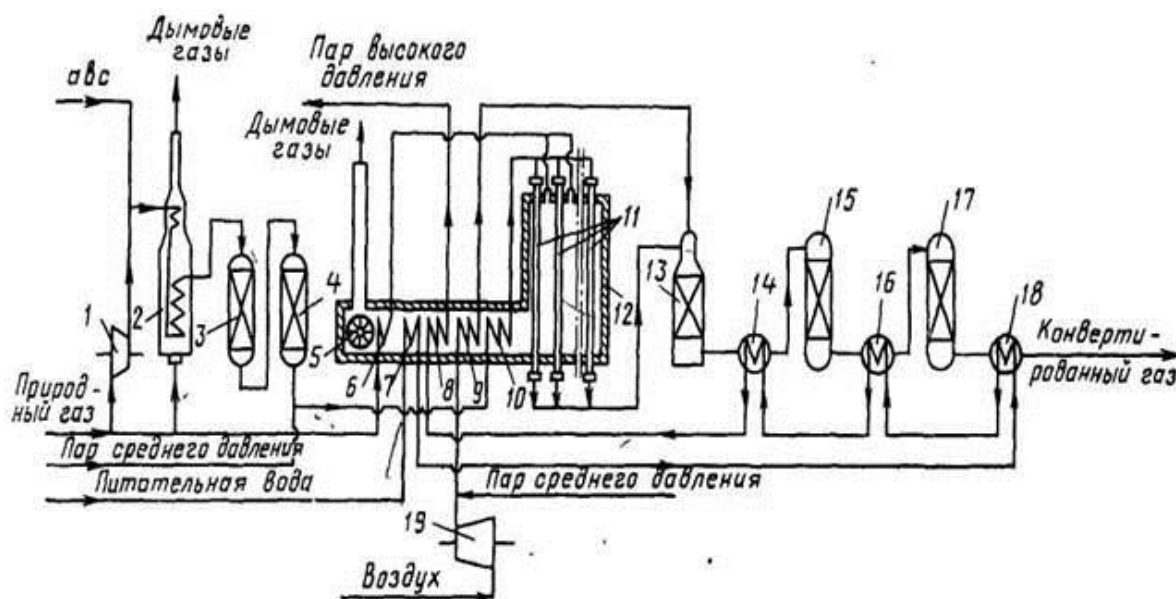


Рисунок 7— Технологическая схема двухступенчатой конверсии природного газа: 1 – компрессор; 2 – огневой подогреватель; 3 – реактор сероочистки; 4 – адсорбер; 5 – дымосос; 6, 7, 9, 10 – подогреватели; 8– пароперегреватель, 11 – реакционные трубы; 12– трубчатая печь; 13 – шахтный конвертор метана второй ступени; 14, 16 – паровые котлы. 15, 17 – конверторы оксида углерода первой и второй ступеней; 18 – теплообменник (холодильник газа); 19 – компрессор воздуха [5,6].

Природный газ компрессируется компрессором 1 до давления 3 МПа, затем смешивается с азотоводородной смесью и подается в огневой подогреватель 2, где подогревается реакционная смесь от 130-140 °С до 370-400°С. Затем нагретый газ направляется на очистку от сернистых соединений

в реактор 3, где проходит процесс гидрирования сероорганических соединений до сероводорода. И отправляется в адсорбер 4, где сероводород поглощается сорбентом ZnO. После этого углеводородное сырье смешивается с водяным паром и подогревается в конвекционной секции трубчатой печи 12 до 500-550°C, после чего поступает в радиантные трубы печи конверсии, заполненные никелевым катализатором. Температура на выходе из радиантных труб составит 850-880°C. Дымовые газы из радиантной камеры печи поступают в камеру конвекции, где подогревается сырьевая смесь. Затем их тепло используется для перегрева водяного пара высокого давления и нагрева жидких потоков блока синтеза метанола. В дымоходе нагревается сырье и воздух, поступающие к горелкам, а дымовые газы отсасываются дымососом 5 и выбрасываются в дымовую трубу.

Синтез – газ из печи проходит в котлы – утилизаторы (14,16), где генерируется водяной пар высокого и низкого давления.

После этого тепло синтез – газа используется для обогрева питательной воды в котлах-утилизаторах, а он сам направляется в блок синтеза метанола.

### **1.5 Стадии гидрирования синтез-газа**

Процесс гидрирования синтез –газ состоит из следующих стадий :

- 1) подготовка сырья;
- 2) конверсии;
- 3) утилизации тепла;
- 4) очистки газа от CO<sub>2</sub>.

При подготовке сырья нужно учитывать, что никелевый катализатор чувствителен к отравлению органическими соединениями серы, содержание которых в углеводороде ограничивают величиной 1 мг S в 1 м<sup>3</sup>.

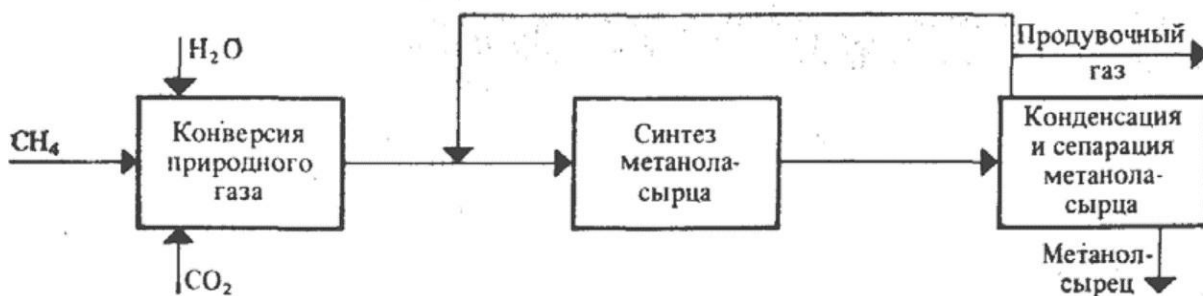


Рисунок 8 - Функциональная схема синтеза метанола

В остальном технологические схемы отличаются аппаратным оформлением и параметрами процесса и могут быть разделены на группы:

1. Синтез при высоком давлении проводится на цинк-хромовом катализаторе при температуре 370-420°C и давлении 20-30 МПа.

2. Синтез при низком давлении проводится на цинк-медь-хромовых катализаторах при  $T=250-300^{\circ}\text{C}$  и давлении 5-10 МПа; В этой схеме используются активные низкотемпературные катализаторы, которые позволяют снизить энергозатраты на сжатие газа и уменьшить степень рециркуляции непрореагировавшего сырья.

3. Синтез в трехфазной системе «газ-жидкость-твердый катализатор» проводится в суспензии из тонкодисперсного катализатора и инертной жидкости, через которую барботируется синтез-газ. Этот процесс отличается от предыдущих двух, тем, что они проводятся в системе «газ-твердый катализатор». В трехфазной же системе обеспечено более благоприятное состояние равновесной системы. Это позволяет повысить равновесную концентрацию метанола в реакционной смеси до 15% вместо 5%.

Полученный метанол-сырец очищают от кислот, сложных эфиров, высших спиртов, пентакарбонила железа, что в сочетании с последующей ректификацией позволяет получить чистый метиловый спирт. Основным аппаратом в синтезе метанола служит реактор (колонна синтеза) - контактный аппарат, конструкция которого зависит от способа отвода тепла и принципа осуществления процесса синтеза. В современных технологических схемах используются реакторы трех типов [13]:

- трубчатые реакторы, в которых катализатор размещен в трубах, через которые проходит реакционная масса, охлаждаемая водяным конденсатом, кипящим в межтрубном пространстве;
- адиабатические реакторы с несколькими слоями катализатора, в которых съем тепла, и регулирование температуры обеспечивается подачей холодного газа между слоями катализатора;
- реакторы для синтеза в трехфазной системе, в которых тепло отводится за счет циркуляции жидкости через котел-утилизатор

## 2 Технологическая схема процесса

Технологическая схема производства метанола при низком давлении на цинк-медь-алюминиевом катализаторе из синтез-газа состава:  $\text{H}_2$  - 67%,  $\text{CO}$  - 22%,  $\text{CO}_2$  - 9% объемных, полученного конверсией метана, производительностью 400тыс. т в год состоит из следующих стадий [1]:

1. Очистка газа от сернистых соединений, сжатие в компрессоре до 5-9МПа, охлаждение и удаление в сепараторе сконденсировавшейся влаги и смешение с циркуляционным газом, сжатым предварительно до рабочего давления; очистка от пентакарбонила железа в адсорбере.
2. Подача газовой смеси, разделенной на два потока в колонну синтеза. Один поток подается в верхнюю часть реактора, а другой между слоями катализатора для отвода тепла и регулирования температуры. Затем потоки объединяются, охлаждаются, и в сепараторе от циркуляционного газа отделяется спиртовой конденсат.
3. Циркуляционный газ дожимается и возвращается на синтез.
4. Конденсат метанола-сырца дросселируется до давления близкого к атмосферному, и поступает на ректификацию. В ректификационных колоннах из него отгоняются диметиловый эфир и газы, тяжелокипящие высшие спирты. Все отогнанные примеси сжигаются. Полученный товарный метанол с выходом 95% имеет чистоту 99,95%.

## 2.1 Ректификация метанола - сырца

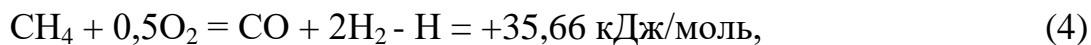
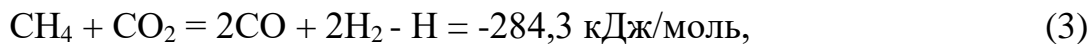
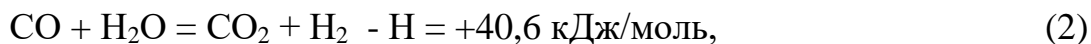
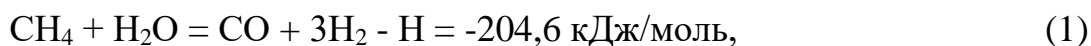
Продукт, получаемый в процессе синтеза (так называемый метанол – сырец), содержит кроме основного вещества – метанола, значительное количество примесей. Причем главными примесями метанола-сырца являются вода и диметиловый эфир. Состав же микропримесей, присутствующих в метаноле-сырце, очень сложный и до конца еще не расшифрован. Хроматографическими и хромато-масс-спектрографическими исследованиями обнаружено свыше 50 органических кислородсодержащих соединений разных классов. Общее содержание микропримесей обычно меньше 1,0% (масс), и в основном — это спирты C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

Однако, именно те примеси, содержание которых составляет сотые и тысячные доли процентов определяет количество метанола ректификата; главные из них – непредельные соединения, кетоны, карбонилы железа и соединения азота.

Присутствие в газе сероводорода способствуют появлению в метаноле-сырце органических соединений серы и карбониллов железа. Например содержание их в метаноле – сырце, полученным под давлением 30 МПа составляет 0,1-0,7 мг/л. Показатели, характеризующие наличие в этом метаноле-сырце, легкоокисляемых примесей: бромное число 0,006 г Br<sub>2</sub>/100г и перманганатная проба 0-3 мин. Кроме того, в метаноле-сырце имеются амины 0,2-1,0 мг/л, и растворенные компоненты синтез-газа (H<sub>2</sub>,CO,CO<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub>)- около 0.045% (масс), а также примеси катализатора и механические примеси.[20]

## 2.2 Получение синтез-газа

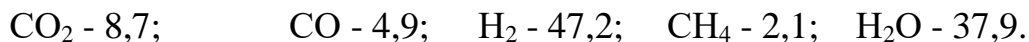
Основной метод производства синтез-газа - каталитическая конверсия углеводородного сырья водяным паром при высоких температурах [13]. При каталитической конверсии метана могут протекать следующие реакции



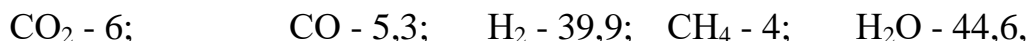
Реакция (4) имеет место в случае подачи в систему кислорода.

Реакции (1) и (3) являются сильно эндотермическими, а (2) и (4) – экзотермическими. Все они обратимы и идут с увеличением объема. Следовательно, равновесие реакций (1)-(4) сдвигается вправо при понижении давления, а реакций (1) и (3) при повышении температуры. Практически в процессе конверсии метана удается достигнуть выходов, близких к равновесным.

Примерно до 1960 г. [28] каталитическую конверсию метана вели при давлениях, близких к атмосферному. В настоящее время ее ведут при давлении 2-3 МПа и выше, что экономически выгоднее. Повышение давления требует соответствующего повышения температуры. Так, при мольном соотношении  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ , равном 4:1, и давлении 0,1 МПа равновесный состав газа (% (об.)) при температуре 600°C составляет:



В тех же условиях при давлении 3 МПа близкий по составу газ может быть получен при температуре не ниже 800 °C:



а при температуре 600°C содержание CO в газе составляет всего 0,5%,  $\text{H}_2$  - 19,2%, а  $\text{CH}_4$  - 12,8%.

Конверсию смесью водяного пара с диоксидом углерода обычно применяют с целью получения синтез-газа, предназначенного для производства метанола или процесса оксосинтеза. В этом случае требуется получить газ с отношением  $\text{H}_2:\text{CO}$  от 2 до 3; в то же время, при конверсии одним водяным паром это отношение значительно больше, поэтому к исходной сырьевой смеси добавляют диоксид углерода, что позволяет варьировать соотношение  $\text{H}_2:\text{CO}$  в широких пределах.



В качестве катализатора конверсии метана применяют никель, осажденный на  $-Al_2O_3$ . Отечественные катализаторы ГИАП-3 и ГИАП-5 представляют собой цилиндры размером 911 мм или кольца размером от 11117 до 20207 мм. Они содержат 525 % NiO и промоторы, в качестве которых используют  $-Al_2O_3$ , MgO, щелочные добавки [20].

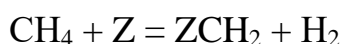
Катализаторы конверсии метана легко отравляются сернистыми соединениями, которые при высоких температурах образуют сероводород.

Последний дезактивирует никелевый катализатор вследствие реакции

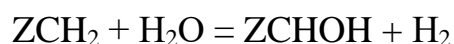


Газ, направляемый на паровую конверсию, не должен содержать также ненасыщенных углеводородов, которые легко образуют кокс на поверхности никелевого катализатора. Поэтому перед конверсией сырье очищают от сернистых и ненасыщенных соединений.

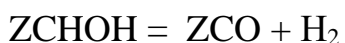
М.И. Темкин с соавторами показал [12], что процесс конверсии метана может быть описан механизмом, предполагающим образование промежуточного хемосорбированного радикала  $=CHON$ . Если обозначить вакантное место на поверхности никеля буквой Z, полагая его двухвалентным, механизм описывается следующей системой уравнений:



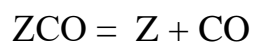
(5)



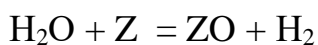
(6)



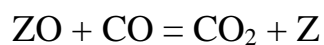
(7)



(8)



(9)



(10)

Суммарное стехиометрическое уравнение реакций (5)-(8) имеет вид уравнения (1), а сумма уравнений (9) и (10) – представляет собой уравнение (2). В связи с чем на основе системы уравнений (5)-(10) выведено кинетическое уравнение паровой конверсии метана:

$$r = \frac{k_p \text{CH}_4 \text{PH}_2\text{O} - \frac{r_{\text{H}_2}^2}{K}}{(P_{\text{H}_2\text{O}} + l_2 + P_{\text{H}_2} + l_3 + P_{\text{H}_2}^2)} \times \left(1 + K_5 \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right)$$

здесь  $k_1$  – константа скорости реакции;  $l_1, l_2, l_3$  – константы, зависящие от температуры;  $p$  – парциальные давления газов;  $K, K_5$  – константы равновесия.

Из приведенного уравнения видно, что повышение парциального давления водорода приводит к торможению процесса.

Каталитическую конверсию метана обычно проводят в интервале температур 800-900°C и при объемной скорости подачи метана 1000 ч<sup>-1</sup>. Мольное соотношение H<sub>2</sub>O:CH<sub>4</sub> можно варьировать в пределах 2:16:1, в зависимости от назначения получаемого синтез-газа. Так, при давлении 2 МПа и температуре 860-870°C соотношение H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub> составляет 3,3:0,24: 1, что несколько отличается от соотношений, полученных на основе термодинамических расчетов. Необходимый для реакции водяной пар получают за счет регенерации тепла синтез-газа.

Каталитическую конверсию метана водяным паром осуществляют в обогреваемых реакторах – трубчатых печах с однорядными вертикальными экранами двухстороннего облучения. Трубы печи заполнены катализатором и объединены коллекторами, расположенными в верхней и нижней частях печи. Трубы изготовлены из жаростойкой стали.

Парокислородную конверсию метана проводят в вертикальных цилиндрических конверторах, изготовленных из углеродистой стали, футерованных огнеупорным кирпичом, выдерживающим температуру до 1500°C. Катализатор располагают на специальной решетке.

Для современных установок конверсии метана характерны следующие тенденции: 1) комбинирование установки конверсии метана или жидкого сырья с установкой синтеза метанола; 2) высокая степень регенерации тепла, что особенно удобно на установках, работающих под высоким давлением; 3) возможность работы одной и той же установки на различных видах сырья.

Процессу конверсии предшествует очистка сырья от сернистых соединений. Если исходное сырье содержит сероводород, сероуглерод, серооксиды углерода и алкилмеркаптаны, очистку можно осуществить методом хемосорбции активным оксидом цинка до высокой степени чистоты (на уровне чувствительности аналитических методов определения). При наличии в газе тиофенов, сульфидов, дисульфидов и других устойчивых сернистых соединений требуется предварительная гидроочистка [21].

Принципиальная технологическая схема установки паровой конверсии метана или более тяжелого сырья под давлением приведена на рисунке 10.

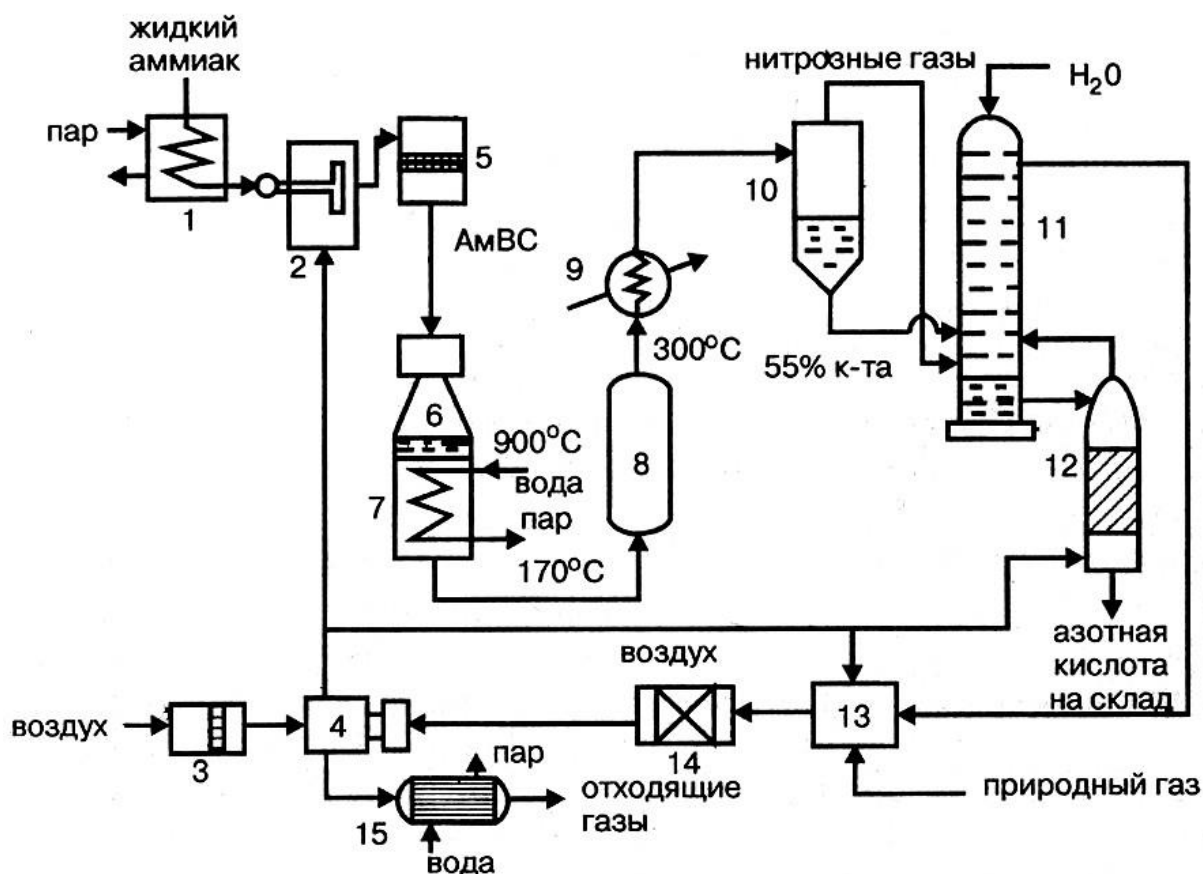


Рисунок 10 - Принципиальная схема установки паровой конверсии метана или жидкого углеводородного сырья: 1 - компрессор; 2 - реактор гидрирования сернистых соединений; 3 - реактор очистки от сероводорода; 4 - печь конверсии; 5, 7 - котлы-утилизаторы; 6 - кипятильники отделения ректификации метанола-сырца; 8 - подогреватель питательной воды; 9 - очистка от  $\text{CO}_2$  реактор обессеривания 3.

Природный газ компрессируется компрессором 1 до давления 3 МПа, затем смешивается с азотоводородной смесью и подается в огневой подогреватель 2, где подогревается реакционная смесь от 130-140 °С до 370- 400°С. Затем нагретый газ направляется на очистку от сернистых соединений в реактор 3, где проходит процесс гидрирования сероорганических соединений до сероводорода. И отправляется в адсорбер 4, где сероводород поглощается сорбентом ZnO. После этого углеводородное сырье смешивается с водяным паром и подогревается в конвекционной секции трубчатой печи 12 до 500- 550°С, после чего поступает в радиантные трубы печи конверсии, заполненные никелевым катализатором. Температура на выходе из радиантных труб составит 850-880°С. Дымовые газы из радиантной камеры печи поступают в камеру конвекции, где подогревается сырьевая смесь. Затем их тепло используется для перегрева водяного пара высокого давления и нагрева жидких потоков блока синтеза метанола. В дымоходе нагревается сырье и воздух, поступающие к горелкам, а дымовые газы отсасываются дымососом 5 и выбрасываются в дымовую трубу.

Синтез – газ из печи проходит в котлы – утилизаторы (14,16), где генерируется водяной пар высокого и низкого давления.

После этого тепло синтез – газа используется для обогрева питательной воды в котлах-утилизаторах, а он сам направляется в блок синтеза метанола.

### **2.3 Контроль производства (ГОСТ)**

Качество природного газа при химической переработке определяется условиями постоянства его состава, отсутствием жидкой фазы и механических примесей, ограничением содержания тяжелых углеводородов и соединений серы.

Контроль качества природного газа производится для определения товарных и технологических характеристик, определяющих условия наиболее эффективного транспорта и подачи газа потребителям.

Наименование продукта	Периодичность обора проб	Контролируемый объект (позиция аппарата)	ГОСТ или ТУ на анализируемый продукт	Метод анализа
Окись углерода	Непрерывно	На входе колонны синтеза	ГОСТ 17.2.2.03-87	Газоанализатор
Двуокись углерода	Непрерывно		ГОСТ 8050-85	
Водород	Непрерывно		ГОСТ Р 51673-2000	
Метан	Ежечасно		ГОСТ 31371.7-2008	
Метанол	Непрерывно	На выходе колонны синтеза	ГОСТ 2222-95	
Окись углерода	Ежечасно		ГОСТ 17.2.203-87	
Двуокись углерода	Ежечасно		ГОСТ 8050-85	
Водород	Ежечасно		ГОСТ Р 51673-2000	

Контроль качества природных газов [32] производится периодически или непрерывными измерениями и обычно включает определение следующих показателей.

Контроль качества природного газа производится для определения товарных и технологических характеристик, определяющих условия наиболее эффективного транспорта и подачи газа потребителям.

Контроль качества природных газов производится периодически или непрерывными измерениями и обычно включает определение следующих показателей.

В качестве природного газа допускается использовать: газ высокого давления из газовых и газоконденсатных скважин; газ из газлифтной системы добычи нефти; газ из газовоздухораспределительных батарей компрессорных станций.

В оценке качества природного газа, поставляемого потребителям, содержание органических соединений серы является показателем, имеющее важное значение. Для оценки качества природного газа, транспортируемого по магистральным газопроводам и подаваемого потребителям, используют следующие показатели.

### 3 Описание технологической схемы

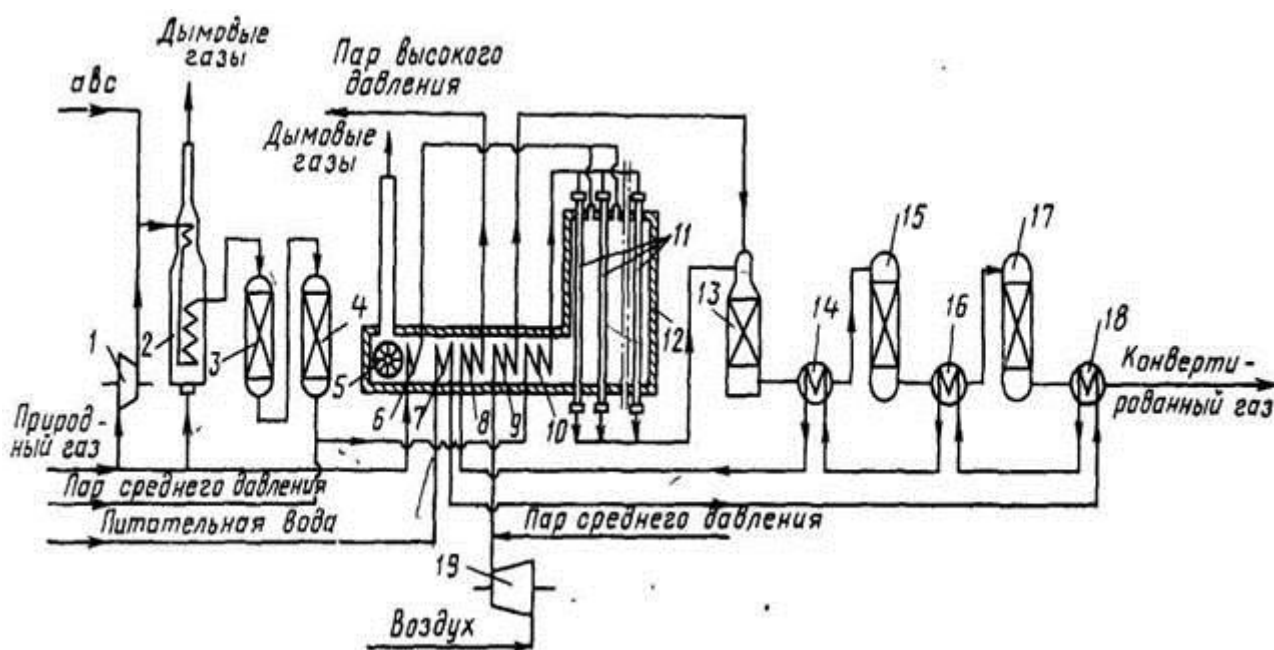


Рисунок 11 - Технологическая схема двухступенчатой конверсии природного газа: 1 – компрессор природного газа; 2 – огневой подогреватель; 3 – реактор гидрирования сернистых соединений; 4 – адсорбер; 5 – дымосос; 6, 7, 9, 10 – подогреватели природного газа, питательной воды, паровоздушной и парогазовой смесей соответственно; 8 – пароперегреватель, 11 – реакционные трубы; 12 – трубчатая печь (конвертор метана первой ступени); 13 – шахтный конвертор метана второй ступени; 14, 16 – паровые котлы. 15, 17 – конверторы оксида углерода первой и второй ступеней; 18 – теплообменник (холодильник газа); 19 – компрессор воздуха

Природный газ компрессируется компрессором 1 до давления 3 МПа, затем смешивается с азотоводородной смесью и подается в огневой подогреватель 2, где подогревается реакционная смесь от 130-140 °С до 370-400°С. Затем нагретый газ направляется на очистку от сернистых соединений в реактор 3, где проходит процесс гидрирования сероорганических соединений до сероводорода. И отправляется в адсорбер 4, где сероводород поглощается сорбентом ZnO. После этого углеводородное сырье смешивается с водяным паром и подогревается в конвекционной секции трубчатой печи 12 до 500- 550°С, после чего поступает в радиантные трубы печи конверсии, заполненные никелевым катализатором. Температура на выходе из радиантных труб составит 850-880°С. Дымовые газы из радиантной камеры печи поступают в камеру конвекции, где подогревается сырьевая смесь. Затем их тепло используется для перегрева водяного пара высокого давления и нагрева жидких потоков блока синтеза метанола. В дымоходе нагревается сырье и воздух, поступающие к горелкам, а дымовые газы отсасываются дымососом 5 и выбрасываются в дымовую трубу.

Синтез – газ из печи проходит в котлы – утилизаторы (14,16), где генерируется водяной пар высокого и низкого давления.

После этого тепло синтез – газа используется для обогрева питательной воды в котлах-утилизаторах, а он сам направляется в блок синтеза метанола [1].

Для равномерного распределения скоростей потока по сечению сепаратора расстояние между входным и выходным штуцерами должно быть не меньше:  $H = H_0 + D/2 = 600 + 600/2 = 900$  мм.

#### **4 Нефтегазовые компании, в которых применим данный процесс**

1. Компания Linde предлагает технологию извлечение водорода из тяжелой нефти, как поясняет господин Йель: «Частичное окисление или сокращенно РОХ, - это способ обработки тяжелой нефти или побочных продуктов перегонки, таких как битум или смола».

2. Первыми производителями водорода станут «Газпром» и «Росатом», следует из «дорожной карты». Компании запустят пилотные водородные установки в 2024 году — на атомных электростанциях, объектах добычи газа и предприятиях по переработке сырья.

## 5 Расчетная часть

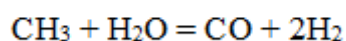
### 5.1 Материальный баланс процесса

Расчёт материального баланса ведём на основании химических реакций.

#### 1) Пример расчет установка производства водорода

Установка производит водород 200 000 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

$$N := 200000$$

$$Y := \frac{18 \cdot N}{2}$$

$$Y := \frac{18 \cdot 200000}{2} = 1800000$$

Необходимое количество метана:

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

$$X := \frac{15 \cdot N}{2} = 1500000$$

Количество получаемого CO:

$$Z := \frac{28 \cdot N}{2} = 2800000$$

$$\text{Водород} := \frac{100 \cdot 200000}{3300000} = 6.061 \quad \%$$

$$\text{CO} := \frac{100 \cdot 2800000}{3300000} = 84.848 \quad \%$$

$$84.85 + 6.060 = 90.91 \quad \%$$

$$\text{Потери} := 100 - 90.91 = 9.09 \quad \%$$

$$2800000 + 200000 = 3000000$$

$$3300000 - 3000000 = 300000$$



Водород	6.060	200000	22831.050
---------	-------	--------	-----------

Таблица 1 - Материальный баланс установки производства водорода

Название	% масс. на сырьё	т/год	т/ч
Взято:			
Метан	45,45	1500000	171232.876
Вода	54,55	1800000	205479.452
Итого:	100,00	3300000	376712.328
Получено			
Окись углерода	84,85	2800000	319634.703
Потери	9.09	300000	34246.575
Итого:	100,00	3300000	376712.328

**2) Пример расчет установка производства водорода**

Производство водорода	% мас. На сырьё	% мас. На нефть	Тыс. т/год	Кг/час
Поступило				
Газ с КК	1,73	0,032	3,20	392,16
Газ с ГО масел	1,19	0,022	2,20	269,81
Газ с гидроочистки парафина и церезина	0,06	0,001	0,12	14,11
Газ с гидродепарафинизации ДТ	1,69	0,031	3,12	381,87
Газ с кат риформинга бенз фракций	20,04	0,370	36,97	4531,09
Газ ГО ВГ	7,03	0,130	12,98	1590,62
Газ ГФУ предельных УВ	0,95	0,018	1,75	215,05
Химочищенная вода	67,30	1,242	124,19	15219,08
Всего:	100,00	1,85	184,53	22613,79
Получено:				

Водород технический 96 %(ВСТ)	18,20	0,336	33,58	4115,71
Двуокись углерода	77,80	1,436	143,56	17593,53
Потери	4,00	0,074	7,38	904,55
Всего	100,00	1,85	184,53	22613,79
В том числе водород 100 %	17,5	0,323	32,29	3957,41
<b>Разница</b>		<b>-0,324</b>	<b>-32,42</b>	<b>-3972,53</b>

### Заключение (Conclusion)

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 счет 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.

## Библиография (Bibliography)

1. Цыганкова Э. А. Проект стадии паровой конверсии природного газа: дипломный проект / Э. А. Цыганкова; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Институт природных ресурсов (ИПР),. — Томск, 2016.
2. В.Ю. Бажин, В.Е. Трушников, И.И. Белоглазов. Ресурсосберегающий реактор конверсии природного газа для получения водорода // Газовая промышленность. 2020.№7(803). С. 68-73.
3. <https://www.rbc.ru/business/22/07/2020/5f1565589a794712b40faedf>
4. 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.
5. Природный газ как основа для производства водорода / А. М. Дубинин [и др.] // Альтернативная энергетика и экология. - 2012. - № 4 (108). - С. 10-14.
6. Ye Lwin., Wan R., Mohamad A.B., Zahira Y. Hydrogen Production from Steam-Methanol Reforming // International Journal of Hydrogen Energy. – 2000.- 25(1):47-53. DOI:10.1016/S0360-3199(99)00013-0.
7. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. Киев: Наукова Думка, 2002.
8. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справочник / под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. М.: Химия, 1989.
9. Письмен М.К. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия, 1976.
10. Litvinenko V., Meyer B. Syngas production: Status and potential for implementation in Russian industry. Cham, Switzerland: Springer, 2018.
11. Хабибуллин Р.Р. Эксплуатация установок по производству водорода и синтез-газа. М.: Химия, 1990.

12. Лемберанский Р.А., Эмирджанов Р.Т. Основы технологических расчетов в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия, 1989.
13. Владимиров А.И., Молоканов Ю.К., Скобло А.И., Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. М.: Недра, 2000.
14. Астафьев Н.Н. Бесконечные системы линейных неравенств в математическом программировании. М.: Наука, 1991.
15. Справочник азотчика. Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака / под ред. Е.Я. Мельникова. М.: Химия, 1986.
16. Патент № 1754644. Способ получения синтез-газа для производства аммиака и шахтный реактор для его осуществления / С.П. Матюнин, В.П. Шукин, В.Е. Трушников, М.А. Лебедев. Заявл. 01.06.1990, опубл. 15.08.1992 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://patents.su/4-1754644-sposob-polucheniya-sintez-gaza-dlya-proizvodstva-ammiaka-i-shakhtnyjj-reaktor-dlya-ego-osushhestvleniya.html> (дата обращения: 12.05.2020).
17. 4-1754644-sposob-polucheniya-sintez-gaza-dlya-proizvodstva-ammiaka-i-shakhtnyjj-reaktor-dlya-ego-osushhestvleniya.html (дата обращения: 12.05.2020).
18. Алмухамедова М.А. Моделирование как основа для решения прикладных задач // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2016. № 3–3. С. 77–80.
19. Сударев А.В., Маев В.А. Камеры сгорания газотурбинных установок. Л.: Недра, 1990.
20. Кульчаковский П.И., Митберг Э.Б., Ермолаев И.С. и др. Исследование процесса некаталитического высокотемпературного парциального окисления метана для получения синтез-газа // Тепловые процессы в технике. 2016. Т. 8. № 3. С. 117–125.
21. Трушников В.Е., Аржаных А.М. Моделирование экзо- и эндотермической реакций с теплообменом через перегородку в модернизированном реакторе конверсии метана // Известия Самарского научного центра РАН. 2009. Т. 11. № 3–2. С. 357–360.

22. Дубинин А.М., Черепанова Е.В., Тупоногов В.Г и др. Термохимический реактор восстановительных атмосфер с окислением части продуктов паровой конверсии метана // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Энергетика. 2018. Т. 18. № 1. С. 12–20.

23. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. 2-е изд. М.: Наука, 1976.

24. Брин Э.Ф., Павлов Б.В. Применение одной модификации градиентного метода поиска экстремума для оценки кинетических параметров // Кинетика и катализ. 1975 Т. 16. № 1. С. 233–240.