N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224-5286
Volume 5, Number 425 (2017), 58 – 64

Y.Y. Nurmakanov and S.S. Itkulova

D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan
e-mails: yerzhan.nurmakanov@gmail.com, s.itkulova@ifce.kz

MODELING OF TECHNOLOGY OF STEAM-DRY REFORMING OF METHANE OVER Co-CONTAINING MULTICOMPONENT CATALYST

Abstract. Technology described in this paper is directed to syngas production by combination of the steam and dry reforming of methane. The experimental data obtained during the long-term testing of the catalyst developed on a base of Co modified by transition metal (M) and supported on rare-earth metal oxide(R1) doped alumina – 5%Co-M(9:1)-5%R1/Al_2O_3 were used. Scheme of syngas production steam-dry reforming of methane and material and heat balances obtained by modeling of technology are presented.

Keywords: technology, modeling, catalyst, methane, carbon dioxide, syngas.

УДК .001.57; 665.644.4; 547.211; 546.264-31

Е.Е. Нурмаканов, Ш.С. Иткулова

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПАРОУГЛЕКИСЛОТНОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА НА Co-СОДЕРЖАЩЕМ МНОГОКОМПОНЕНТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Аннотация. Технология, предлагаемая в данной работе, посвящена производству синтез-газа путем комбинированного углекислотного и парового риформинга метана – пароуглекислотному риформингу метана, с использованием данных, полученных в ходе длительного тестирования собственного разработанного катализатора на основе Co, модифицированного металлом переходного ряда (M) и нанесенного на сложнооксидную матрицу, состоящую из оксида алюминия, промотированной оксидом редкоземельного элемента (РЗЭ-1) – 5%Co-M(9:1)-5%РЗЭ-1/Al_2O_3. Приведены схема производства синтез-газа путем пароуглекислотного риформинга метана и материальные и тепловые балансы, полученные в ходе моделирования.

Ключевые слова: технология, моделирование, катализатор, метан, диоксид углерода, синтез-газ.

Введение

Начало 21-го столетия для мировой энергетики ознаменовалось возрастанием значения ископаемых углеводородных газов. В настоящее время активно ведутся исследования и разработка технологий переработки природного и попутного нефтяного газов.

Основным компонентом как природного, так и попутного газов является метан, концентрация которого в природном газе может доходить до 98%. В настоящее время доля природного газа в общем объеме производимой энергии составляет одну треть и по прогнозам к 2020 году составит 45-50%, оттеснив на второй план нефть и уголь [1]. Разведанные запасы природного газа на декабрь 2015 года в мире составили 186,9 трлн. куб.м., в том числе Казахстана – 0,9 трлн. куб. м., что составляет 0,5% от мировых запасов. Добыча природного газа в 2015 году составила 3,5 трлн. куб.м., в том числе в Казахстане – 12,4 млрд. куб.м. [2].

Для природного газа актуальной является задача его переработки в удобный для транспортирования продукт на месте его добычи. На решение этой проблемы направлена GTL технология (Gas-to-Liquid – газ-в-жидкость), в результате которой углеводородные, в основном природный и попутный нефтяной, газы, а в перспективе и биогаз, перерабатываются в высокоэнергетическую жидкость:

- синтетическую нефть с ультранизким содержанием серы и благоприятным содержанием углеводородных компонентов;
- газойль, используемый для получения дизельного топлива, практически не содержащий серы;
- керосин – топливо или добавка к нефтяному реактивному топливу с высокими эксплуатационными характеристиками;
- базовые масла, используемые для получения смазок для двигателей;
- парафины и церезины, используемые для производства синтетических моющих средств. Ими можно заменить их аналоги, получаемые на НПЗ из дефицитных керосиновых фракций переработки нефти.

Технология газ-в-жидкость (GTL) рассматривается как экономически обоснованная альтернатива газопроводам и возможность вывода газа отдаленных месторождений на рынки, что позволит утилизировать ПНГ, низконапорный и природный газы небольших месторождений [3]. Развитие данного направления сулит государствам огромные выгоды:

- улучшение экологической обстановки в районах добычи углеводородов;
- социально-экономические выгоды (рабочие места, налоговые отчисления);
- монетизация ценного энергетического сырья – природного и попутного нефтяного газов;
- возможность формирования нового драйвера роста национальной экономики.
- Реализованные технологии GTL состоят из трех ступеней, каждая из которых является отдельным производством:
- получение синтез-газа из метана;
- конверсия синтез-газа в синтетические жидкие углеводороды;
- разделение и конечная переработка продуктов.

Синтез-газ, представляющий собой смесь H_2 и CO, является универсальным полупродуктом и служит сырьем для получения ряда химических и нефтехимических продуктов. Он также используется в металлургии [4]. Способы получения синтез-газа с составом, пригодным для синтеза Фишера-Тропша, путем углекислотного и пароуглекислотного риформинга метана были описаны в отчете прошлого года. В настоящем отчете будет описана и изучена паровая конверсия метана, как способ получения водородсодержащего газа (ВСГ).

В GTL технологии стадия производства синтез-газа является самой энерго- и капиталоемкой, на нее приходится более 70% затрат [3-9]. Технология, предлагаемая в данной работе, посвящена производству синтез-газа путем комбинированного углекислотного [10-17] и парового риформинга метана [18-20] – пароуглекислотному риформингу метана [17] , проводимого с использованием собственного разработанного катализатора на основе Co, модифицированного металлом переходного ряда (M) и нанесенного на сложнооксидную матрицу, состоящуюй из оксида алюминия, промотированной оксидом редкоземельного элемента (РЗЭ-1) – 5%Co-M(9:1)/Al_2O_3-5%РЗЭ-1. Технология получения синтез-газа была смоделирована с использованием программного обеспечения Aspen Hysys с заложенными общими принципами расчетов материально-тепловых балансов технологических схем с целью более реалистичного расчета материальных и тепловых балансов и учета потерь реагентов на каждой стадии процесса.

Данное программное обеспечение включает набор вспомогательных подсистем, обеспечивающих решение химико-технологических процессов, таких как:

– набор термодинамических данных по чистым компонентам (база данных) и средства, для выбора компонентов для описания качественного состава рабочих смесей;

– различные методы расчета термодинамических свойств (коэффициент фазового равновесия, энтальпия, энтропия, плотность, фугитивность паров и т.д.);

– набор моделей для расчета отдельных элементов технологических схем – процессов.

При моделировании процесса пароуглекислотной конверсии метана на основе базы данных Aspen Hysys для описания качественного состава рабочей смеси были выбраны следующие компоненты: метан, диоксид углерода, монооксид углерода, водород, вода.

Процесс получения синтез-газа пароуглекислотным риформингом метана включает 3 реакции, протекающих одновременно в реакторе:

– углекислотная конверсия метана (ур.1);
– паровая конверсия метана (ур.2);
– обратная реакция водяного сдвига (ур.3).

$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2\ \Delta H = +247$ *кДж/моль (ур.1)*
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2\ \Delta H = +206$ *кДж/моль (ур.2)*
$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O\ \Delta H = +41{,}2$ *кДж/моль (ур.3)*

В ходе моделирования были сделаны следующие допущения:

– метан без примесей;
– диоксид углерода без примесей;
– процесс протекает без науглероживания катализаторов.

Допущения, принятые при расчете, соответствуют данным реального тестирования катализатора в течение 100 часов непрерывно в процессе пароуглекислотного риформинга с использованием чистых реагентов – метана и диоксида углерода, а также паров воды. Надо отметить, что в течение всего периода непрерывной эксплуатации науглероживания катализатора не происходило.

Термодинамические свойства были рассчитаны с использованием уравнения состояния Пенг-Робинсона, обычно применяемого при моделировании процессов переработки углеводородных газов и нефти.

Приведены материальные и тепловые балансы, полученные в ходе моделирования с учетом данных, полученных экспериментальным путем.

Результаты

Были использованы технологические параметры, соответствующие экспериментальным данным, полученным на 5%Co-M(9:1)/Al_2O_3-5%РЗЭ-1 катализаторе при пароуглекислотной конверсии в ходе реального тестирования: CH_4/CO_2 на входе соответствует соотношению 1:1, добавка паров воды – 20%, давление в реакторе – 1 атм, t=700°C, конверсия диоксида углерода – 91.3%, конверсия метана – 100%. При моделировании процесса применялся реактор-конвертор с производительностью установки по синтез-газу (основному продукту) ≈ 68 т/ч.

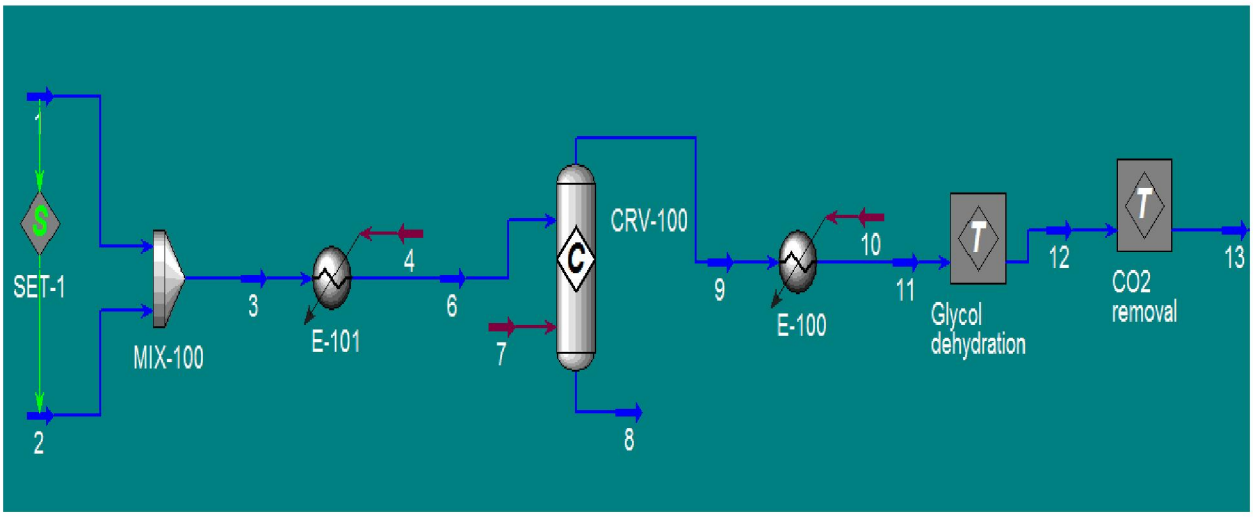

Рисунок 1 – Технологическая схема получения синтез-газа из метана путем пароуглекислотной конверсии