

DOI 10.36074/09.10.2020.v2.26

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАРОУГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Шоймарданов Т.Б.Ассистент кафедры химической технологии
Каршинский инженерно-экономический институт

ORCID ID: 0000-0001-5838-3743

Файзуллаев Н.И.д-р. техн. наук, профессор
Самаркандский государственный университет

РЕСПУБЛИКА УЗБЕКИСТАН

Аннотация. В работе описаны термодинамические расчёты и основные характеристики пароуглеродной конверсии метана. Для получения синтеза газа и его дальнейшие исследования был использован углекислотной конверсии метана в интервале соотношения $H_2:CO$ от 1:1 до 2:1. Это соотношение предпочтительно для производства углеводородов по методу Фишера-Тропша. Разработана экспериментальная схема пароуглекислотной конверсии метана с проточной системой. Указаны параметры установок позволяющие работать при температурах до 800 °C. Сравнение рассчитанного и экспериментально полученных составов производилось по показаниям термопары регистрирующей температуру на верхней границе катализатора. Изучена графическая зависимость модуля синтез-газа от концентрации диоксида углерода при различных соотношениях $H_2O:CH_4$ в сравнении с зависимостями соответствующими термодинамическому равновесию при $P=5$ атм и температурах 700 и 800 °C.

Введение. В настоящее время синтез-газ играет ключевую роль не только в производстве компонентов моторных топлив (синтез Фишера-Тропша), но, прежде всего, в процессах органического синтеза, с целью получения метанола, диметилового эфира, бутиловых спиртов, формальдегида, метилтретбутилового эфира и многих других ценных продуктов [1-3].

Для получения синтез-газа в промышленности используется процесс паровой конверсии метана, однако этот вид конверсии имеет ряд существенных недостатков, таких как необходимость недостаточно высоких объемных скоростей (средняя объемная скорость по метану 1200 ч⁻¹), высокое соотношение $H_2:CO$ в получаемом синтез-газе; самый существенный недостаток данного процесса - высокие экономические затраты при его проведении, в результате чего стоимость синтез-газа, получаемого по этой технологии, составляет примерно две трети от стоимости конечных продуктов (метанола или диметилового эфира). Процесс углекислотной конверсии метана (УКМ) позволяет получать синтез-газ с более низким отношением, в интервале с 2:1 до 1:1.

В настоящее время для многих технологий требуется такое низкое отношение $H_2:CO$. Например, это отношение предпочтительно для производства углеводородов по методу Фишера-Тропша, для гидроформилирования, получения метанола, формальдегида, диметилового эфира и многих других органических соединений, что избавляет от необходимости регулировать отношение $H_2:CO$ посредством реакции конверсии водяного газа

[4-6]. Углекислотная конверсия метана позволяет также вовлекать в синтез диоксид углерода, запасы которого огромны, а масштабы использования в промышленности невелики. Кроме того он является парниковым газом, считается ответственный за глобальное потепление на Земле. При высокотемпературном пиролизе метана, возможно образование этилена, ацетилена и водорода в качестве основных продуктов.

Такой вариант превращения метана в этилен (окислительная конденсация метана) представляет большой промышленный интерес, так как этилен является основным исходным соединением для получения многих продуктов нефтехимии [7-11]. Авторы работы [12-15] обнаружили, что этилен образуется при взаимодействии метана с кислородом на различных оксидных катализаторах при температурах от 600 до 750 °С.

Главная проблема окислительной конденсации метана заключается в том [16-19], что активные центры катализатора конденсации метана могут активировать С–Н связи в молекулах C_2H_6 и C_2H_4 , что может способствовать образованию CO_2 [20-25]. Образование углекислого газа приводит не только к снижению селективности, но и к увеличению выделяемой теплоты этой реакции, поэтому отвод тепла является важной проблемой [26-27].

Экспериментальная часть. Экспериментальная схема представлял собой проточную систему, центральной частью которой является трубка из термостойкого сплава диаметром 16×2 мм и длиной 300 мм. В верхнюю зону трубки помещали 5 мл катализатора, предварительно измельченного до гранул размером 0.4-0.5 мм. На каталитический слой подавалась смесь газов $CH_4:CO_2$ с объемной скоростью по метану 800 ч^{-1} .

Анализ смеси газообразных продуктов проводился методом газоадсорбционной хроматографии на приборе «Кристаллюкс - 4000М». Детектор-катарометр, газ-носитель-гелий (расход газа-20 мл/мин). Для анализа газообразных продуктов применяются две хроматографические колонки. Хроматографические колонки откалиброваны по методу абсолютной калибровки.

Таблица 1

Условия проведения анализа приведены в табл. 1

Анализируемый газ	Колонка	Размеры	Температурный режим
H_2, O_2, N_2, CH_4, CO	Молекулярные сита CaA	3м x 3мм	Изотермический, 80°С
$CO_2, \text{углеводороды } C_2-C_5$	HaySep	3м x 3мм	Температурнопрограммируемый, 80- 200°С, 8°С/мин

Для разделения CO и CH_4 использовали хроматографическую колонку с молекулярными ситами CaA (3м x 3мм), режим анализа — изотермический (80°С). Газ-носитель - гелий (расход газа - 20 м). Основные показатели конверсии метана рассчитывались по следующему формулам:

Конверсия метана:

$$K = \frac{n(CH_4) - n'(CH_4)}{n(CH_4)} \cdot 100\%$$

Выход водорода:

$$B(H_2) = \frac{n(H_2)}{n(CH_4) + n(H_2O)} \cdot 100\%$$

Выход монооксида углерода:

$$B(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})}{n(\text{CH}_4) + n(\text{CO}_2)} \cdot 100\%$$

Селективность по водороду:

$$C(\text{H}_2) = \frac{B(\text{H}_2)}{K(\text{CH}_4)} \cdot 100\%$$

Селективность по монооксиду углерода:

$$K(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})}{K(\text{CH}_4)} \cdot 100\%$$

Где $n(\text{CH}_4)$ – количество метана в загрузке реактора конверсии моль;
 $n'(\text{CH}_4)$ – количество метана на выходе из реактора конверсии моль;
 $n(\text{H}_2)$ – количество образовавшегося водорода моль;
 $n(\text{H}_2\text{O})$ – количество воды в загрузке реактора моль;
 $n(\text{CO})$ – количество образовавшегося монооксида углерода, моль;
 $n(\text{CO}_2)$ – количество углекислого газа в загрузке реактора моль.

Обсуждение результатов. Пароуглекислотного конверсия метана является сильная эндотермическая реакция, в результате чего в нижней зоне каталитического слоя температура процесса значительно ниже температуры верхнего слоя катализатора. Процесс контролировался по температуре верхней точки каталитического слоя с температурой 750 °С. Таким образом температура на всем каталитическом слое находилась в пределах 700-750 °С. Результаты полученные в ходе эксперимента в сравнении с параметрами, соответствующими термодинамическому равновесию при температуре 750 °С приведены в таблице 2.

Таблица 2

Сравнение экспериментальных данных с параметрами процесса пароуглекислотной конверсии метана в условиях термодинамического равновесия при 750 °С

Сырьевой состав CH ₄ :H ₂ O:CO ₂	Содержание метана в синтез газе CH ₄ , %		K CH ₄ , %		Содержание диоксида углерода в синтез газе CO ₂ , %		K CO ₂ , %		Модуль синтез-газа H ₂ :CO	
	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.
1.0:1.5:2.0	4.5	0.1	77.8	99.5	29.8	21.1	28.0	46.8	1.3	1.1
1.0:1.5:1.5	5.8	0.2	74.3	99.3	25.2	16.0	27.5	49.4	1.5	1.3
1.0:1.5:1.0	7.6	0.3	69.6	98.7	19.3	11.0	23.9	51.0	2.0	1.6
1.0:1.5:0.5	10.2	0.5	64.6	97.8	13.2	6.3	8.2	46.8	2.8	2.2
1.0:1.3:2.0	4.5	0.1	78.2	99.5	28.8	20.2	31.5	49.0	1.2	1.0
1.0:1.3:1.5	5.7	0.2	75.0	99.1	23.9	15.1	31.5	52.9	1.4	1.2
1.0:1.3:1.0	7.9	0.3	70.2	98.4	18.9	10.1	28.6	55.8	1.7	1.6
1.0:1.3:0.5	10.2	0.7	65.5	97.1	12.0	5.4	18.9	55.2	2.5	2.1
1.0:1.1:2.0	3.1	0.1	85.6	99.4	30.4	19.3	31.2	52.4	1.0	0.5
1.0:1.1:1.5	4.4	0.2	81.3	99.0	21.9	14.1	39.3	56.5	1.2	1.2
1.0:1.1:1.0	6.2	0.4	76.8	98.1	16.4	9.0	40.3	60.9	1.4	1.6
1.0:1.1:0.5	8.9	1.0	71.0	96.0	10.0	4.4	35.0	64.0	1.9	2.0
1.0:0.9:2.0	3.5	0.1	83.8	99.3	25.7	18.3	40.6	55.4	0.9	0.9
1.0:0.9:1.5	4.7	0.36	80.8	98.8	20.9	13.0	43.2	60.5	1.1	1.1
1.0:0.9:1.0	6.5	0.6	76.3	97.6	14.8	7.8	46.7	66.5	1.4	1.4
1.0:0.9:0.5	10.1	1.4	68.9	94.3	9.1	3.4	44.5	73.2	1.9	1.9

Из табл.2 видно, что степень конверсии метана и диоксида углерода в значительной мере ниже термодинамически рассчитанной. Это может быть обусловлено недостаточной активностью катализатора, влиянием реакции водяного сдвига, наличием процесса коксообразования, а также возможной неточностью задачи расходов реагентов и хроматографического анализа.

Оценка параметров процесса пароуглекислотной конверсии метана проводилась по термодинамическим расчетам, результаты которых представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Данные термодинамического расчета состава смеси, получаемой в процессе пароуглекислотной конверсии метана, при давлении 5 атм. и составе сырьевого газа $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1 : 1 : 0,4$.

T, °C	H ₂ , об. %	CO, об. %	H ₂ : CO	CO ₂ , об. %	H ₂ O, об. %	CH ₄ , об. %
500	16.2	1.1	14,7	13.8	41.1	27.9
550	22.9	2.4	9,5	13.9	36.4	24.4
600	30.2	4.9	6,2	13.4	31.2	20.4
650	37.4	8.8	4,6	12.2	25.4	16.2
700	43.8	14.3	3,0	10.2	19.4	12.3
750	49.4	20.0	2,5	7.7	14.5	8.5
800	54.3	23.5	2,3	5.6	11.9	4.7
850	57.4	25.8	2,2	4.2	10.3	2.3
900	59.0	27.1	2,2	3.4	9.5	1.0
950	59.6	27.8	2,1	3.0	9.3	0.4
1000	59.7	28.2	2,1	2.6	9.3	0.2

Из табл. 3 видно, что минимальное значение температуры конверсии для получения синтез-газа, приемлемого для синтеза жидких углеводородов, составляет 700°C. В табл. 4 представлены показатели процесса пароуглекислотной конверсии метана, при различных соотношениях CH₄, CO₂ и H₂O в исходной газовой смеси. Целью данных экспериментов было определение состава исходной газовой смеси при котором, в результате конверсии, будет получаться синтез-газ с соотношением H₂ к CO в диапазоне 2 – 2,2.

Таблица 4

Состав синтез-газа и основные показатели процесса пароуглекислотной конверсии метана (Т_{камеры смешения} = 450°C, Т_{конверсии} = 750°C, P = 5 атм, объемная скорость 800 ч⁻¹, продолжительность опыта = 48 ч)

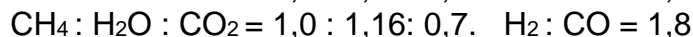
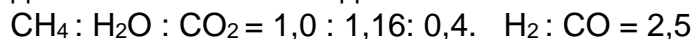
Исходная смесь, молярные соотношения			Отношение H ₂ : CO	Показатели процесса, %				
CH ₄	CO ₂	H ₂ O		K _{CH4}	B _{H2}	B _{CO}	C _{H2}	C _{CO}
1,00	0,10	1,16	4,2	87,4	76,1	66,3	87,1	75,9
1,00	0,40	1,16	2,5	91,8	78,6	71,1	85,6	77,5
1,00	0,70	1,16	1,8	92,9	78,7	75,4	84,7	81,1
1,00	1,00	1,16	1,6	90,7	82,8	71,2	91,4	78,5

Данные экспериментов этого этапа показывают, что предлагаемая технология конверсии метана позволяет получать синтез-газ с диапазоном

соотношения $H_2:CO$ от 1,6 до 4,6. Такой диапазон состава синтез-газа позволяет его использование в широком спектре газохимических процессов.

При синтезе жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша требуемое соотношение H_2 к CO в синтез-газе составляет 2 – 2,2.

Синтез-газ такого состава может быть получен при соотношении компонентов в исходной газовой смеси в диапазоне:



Поэтому был проведен ряд экспериментов с целью получения синтез-газа вышеуказанного состава при соотношении компонентов исходной газовой смеси $CH_4 : H_2O : CO_2 = 1,0 : 1,0 : 0,4$.

Результаты экспериментов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Экспериментальные данные пароуглекислотной конверсии метана ($T = 750^\circ C$, $P = 5$ атм), ($CH_4 : H_2O : CO_2 = 1 : 1 : 0,4$)

№ опыта	Состав синтез-газа, % мольные				
	H_2	CO	CH_4	CO_2	$H_2 : CO$
1	61,9	30,1	3,8	4,1	2,1
2	62,2	30,0	3,2	4,5	2,1
3	61,6	30,6	2,9	4,9	2,0
4	62,5	29,7	2,8	5,0	2,1
5	63,1	29,3	2,6	5,1	2,2
6	63,2	29,1	2,6	5,2	2,2
7	60,3	31,3	2,5	5,9	1,9

Выводы. Изучено зависимость модули синтез-газа от концентрации диоксида углерода при различных соотношениях $H_2O:CH_4$ в сравнении с зависимостями соответствующими термодинамическому равновесию при температурах 700 и 800°C при $P=const$.

Представлен материальный баланс пароуглекислотной конверсии метана при различных соотношений $CH_4:H_2O:CO_2$. Баланс во всех экспериментальных данных считается удовлетворительной.

Список использованных источников:

- [1] Крылов, О. В. (2000). Углекислотная конверсия метана в синтез-газ. *Российский химический журнал*, 44(1), 19.
- [2] Ghoneim, S. A., El-Salamony, R. A., & El-Temtamy, S. A. (2016). Review on innovative catalytic reforming of natural gas to syngas. *World Journal of Engineering and Technology*, 4(01), 116.
- [3] Oyama, S. T., Hacarlioglu, P., Gu, Y., & Lee, D. (2012). Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors. *International journal of hydrogen energy*, 37(13), 10444-10450.
- [4] Morgado, C. R., & Esteves, V. (Eds.). (2014). *CO2 sequestration and valorization*. BoD—Books on Demand.
- [5] Pakhare, D., & Spivey, J. (2014). A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7813-7837.
- [6] N.I.Fayzullayev., I.H.Ruziyev. (2018). Metanni karbonatli konversiyalash reaksiyasining kinetik qonuniyatlari. *ЎЗМУ ХАБАРЛАРИ*. 3№1. 518-524-бетлар.
- [7] N.I.Fayzullayev., I.H.Ruziyev. (2018). Metanni karbonatli konversiyalash. *ЎЗМУ ХАБАРЛАРИ*. 3№1. 525-532-бетлар.
- [8] N. I. Fayzullaev., T. B. Shoymardanov., D. R. Hamidov., 3B. Sh. Omanov. (2020). Synthesis Gas by Conversion of Methane with Carbonate Anhydride. *International Journal of Advanced Science and Technology* Vol. 29, No. 5, pp. 5991 – 6000
- [9] N.I.Fayzullayev., T.B.Shoymardanov., D.M. Begimqulova., D.R.Hamidov., Kh.B. Rakhmatov. (2020). Kinetic

- Laws of Methane Carbonate Conversion Reaction. *International Journal of Control and Automation* Vol. 13, No. 4, pp. 268 – 276.
- [10] Fayzullaev, N. I., & Sh, S. B. (2018). Catalytic aromatization of methane with non-mo-contained catalysts. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, (7-8).
- [11] Fayzullaev, N. I., & Shukurov, B. S. (2017). Kinetics and Mechanism of the Reaction of Catalytic Dehydroaromatization of Methane. *International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering*, 5(6), 124.
- [12] Файзуллаев, Н. И., & Турсунова, Н. С. (2018). Получение этилена из метана с использованием марганец содержащего катализатора. *Химия и химическая технология*, (1), 24-28.
- [13] Файзуллаев, Н. И., & Турсунова, Н. С. (2019). Кинетика каталитической реакции димеризации метана с марганец и молибден содержащим катализатором. *Главный редактор*, 100.
- [14] Fayzullayev, N. I. (2019). Kinetics and mechanism of the reaction of the catalytic oxycondensation reaction of methane. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, (5-6).
- [15] Rakhmatov, S. B., & Fayzullaev, N. I. (2019). Technology for the production of ethylene by catalytic oxycondensation of methane. *European Journal of Technical and Natural Sciences*, (5-6), 44-49.
- [16] Shoymardanov, T. (2020). Carbonate conversion of methane. *Збірник наукових праць ЛОГОС*, 115-119. <https://doi.org/10.36074/18.09.2020.v1.39>.
- [17] Normo'minov, A., & Fayzullaev, N. (2020). Kinetic regularities of methane dimerization reaction. *Збірник наукових праць ЛОГОС*, 127-132. <https://doi.org/10.36074/18.09.2020.v1.41>.
- [18] N.I.Fayzullaev., N.S.Tursunova. (2020). Thermodynamic Basis of Methane Oxidation Dimerization Reaction and Process Approval. *International Journal of Advanced Science and Technology* Vol. 29, No. 5, pp. 6522 – 6531
- [19] Fayzullaev N. I., Shukurov B. Sh., Normuminov A. U. (2017). Kinetics and Mechanism of the Reaction of Catalytic Dehydroaromatization of Methane. *International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering*, -; 5(6): P. 124-129.
- [20] Fayzullaev N. I., Shukurov B. Sh. Catalytic aromatization of methane with non-Mo-contained catalysts. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. July – August, № 7–8, 2018. P. 73-81.
- [21] Fayzullaev N. I., Shukurov B. Sh. Synthesis of high silicone zeolites and application of methane in catalytic Synthesis of high silicone zeolites and application of methane in catalytic aromating reaction reaction. *Journal of critical reviews*. V. 7, issue 14, 2020. P. 1235-1242.
- [22] Shodikulovich, S. B. (2020). Study of the reaction of catalytic aromatization of methane. *ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal*, 10(8), 674-678.
- [23] Файзуллаев, Н., Сагинаев, А., Шукуров, Б., & Холлиев, Ш. (2020). Каталитическая дегидроароматизация нефтяного попутного газа. *Збірник наукових праць ЛОГОС*, 122-126. <https://doi.org/10.36074/21.08.2020.v1.45>.
- [24] Fayzullaev, N. I., Jumanazarov, R. B., & Turabjanov, S. M. (2015). Heterogeneous Catalytic Synthesis of Vinylchloride by Hydrochlorination of Acetylene. *IJSET-International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, 2(9).
- [25] Файзуллаев, Н., Акмалайұлы, К., & Хакимов, Ф. (2020). Совместное получение винилхлорида и хлоропрена из ацетилена. *Збірник наукових праць ЛОГОС*, 129-133. <https://doi.org/10.36074/21.08.2020.v1.47>.
- [26] Файзуллаев, Н., Сагинаев, А., Шукуров, Б., & Холлиев, Ш. (2020). Каталитическая дегидроароматизация нефтяного попутного газа. *Збірник наукових праць ЛОГОС*, 122-126. <https://doi.org/10.36074/21.08.2020.v1.45>.
- [27] Файзуллаев, Н. И., & Турсунова, Н. С. (2018). Получение этилена из метана с использованием марганец содержащего катализатора. *Химия и химическая технология*, (1), 24-28.
- [28] Файзуллаев, Н. И., & Турсунова, Н. С. (2019). Кинетика каталитической реакции димеризации метана с марганец и молибден содержащим катализатором. *Главный редактор*, 100.
- [29] Fayzullayev, N. I., & Turobjonov, S. M. (2015). Catalytic Aromatization of Methane. *International Journal of Chemical and Physical Science*, 4, 27-34.
- [30] Мухамадиев, А. Н., & Файзуллаев, Н. И. (2018). Газохроматографическое изучение реакции каталитического превращения метана в метанол. In *XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике* (pp. 110-110).