



Технологическое обоснование очистки газовых смесей от оксидов углерода с помощью процесса метанирования

Пустовалов М.В., Сосна М.Х., Соколинский Ю.А.

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119991, Москва, Россия
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0509-5606>, E-mail: sir.mxp@yandex.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9609-1055>, E-mail: dr.michael.sosna@gmail.com
E-mail: Jas1933@yandex.ru

Резюме: Проведен анализ применимости процесса метанирования, широко используемого в азотной промышленности, к очистке водородсодержащих газовых смесей различных химических производств от оксидов углерода с целью получения метановодородной смеси и водорода. Рассмотрена математическая модель расчета процесса метанирования, в основе которой лежит закон действующих масс для химического равновесия. На базе описанной математической модели создано программное обеспечение для расчета процесса метанирования оксидов углерода. Выполнены расчеты с использованием разработанной программы на основе опытных данных аммиачных производств. В результате проведенных вычислений установлено, что разработанная модель может быть применена для расчета упомянутого процесса с использованием конверторов адиабатического типа. Намечена дальнейшая работа в области исследования очистки водородсодержащих газовых смесей с высоким содержанием оксидов углерода с помощью метанирования.

Ключевые слова: многотоннажные производства, синтез аммиака, газовая смесь, оксиды углерода, процесс очистки, математическая модель, метановодородная смесь, водород, метанирование.

Для цитирования: Пустовалов М.В., Сосна М.Х., Соколинский Ю.А. Технологическое обоснование очистки газовых смесей от оксидов углерода с помощью процесса метанирования // НефтеГазоХимия. 2022. № 3. С. 14–18.

DOI:10.24412/2310-8266-2022-3-14-18

TECHNOLOGICAL SUBSTANTIATION OF PURIFICATION OF GAS MIXTURES FROM CARBON OXIDES USING THE METHANATION PROCESS

Maxim V. Pustovalov, Michael KH. Sosna, Yuriy A. Sokolinskiy

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 119991, Moscow, Russia
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0509-5606>, E-mail: sir.mxp@yandex.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9609-1055>, E-mail: dr.michael.sosna@gmail.com
E-mail: Jas1933@yandex.ru

Abstract: This article analyzes the applicability of the methanation process, widely used in the nitrogen industry, to the purification of hydrogen-containing gas mixtures from various chemical industries from carbon oxides in order to obtain a methane-hydrogen mixture and hydrogen. A mathematical model for calculating the methanation process is considered, which is based on the law of mass action for chemical equilibrium. On the basis of the described mathematical model, software was created for calculating the process of methanation of carbon oxides. Calculations were made using the developed program based on the experimental data of ammonia production. As a result of the calculations, it was found that the developed model can be used to calculate the mentioned process using adiabatic type converters. Further work is planned in the field of studying the purification of hydrogen-containing gas mixtures with a high content of carbon oxides using methanation.

Keywords: multi-tonnage production, ammonia synthesis, gas mixture, carbon oxides, purification process, mathematical model, methane-hydrogen mixture, hydrogen, methanation.

For citation: Pustovalov M.V., Sosna M.KH., Sokolinskiy YU.A. TECHNOLOGICAL SUBSTANTIATION OF PURIFICATION OF GAS MIXTURES FROM CARBON OXIDES USING THE METHANATION PROCESS. Oil & Gas Chemistry, 2022, no. 3, pp. 14–18.

DOI:10.24412/2310-8266-2022-3-14-18

В процессах производства многотоннажных химических продуктов для очистки технологического газа от таких каталитических ядов, какими являются окислы углерода, широко применяется метод обратного синтеза метана из оксида и диоксида углерода, именуемый метанированием [1].

Наиболее широко этот метод применяется в производстве аммиака, в котором оксиды углерода являются ядами катализатора его синтеза. Данный катализатор представляет собой в большинстве случаев восстановленное железо.

Экзотермический процесс метанирования традиционно протекает на никелевом катализаторе с использованием конверторов адиабатического типа в температурном интервале 300–350 °С. Предельно допустимая температура процесса определяется исходя из сохранения термической прочности и активности катализатора и составляет ≈ 450 °С.

При промышленном производстве аммиака содержание монооксида углерода в конвертированном газе на входе в метанатор находится на уровне 0,3–0,4%, а диоксида углерода – 0,1%, при этом давление находится в интервале 25–30 бар [2].

Такие исходные значения содержания оксидов углерода позволяют проводить процесс очистки посредством метанирования при адиабатическом режиме работы реактора. Согласно опыту реализации данного процесса в промышленности, содержание CO и CO₂ на выходе из конвертора в данных условиях составляет 10 и 20 ppm по объему соответственно.

В последнее время, в связи с принятым Российской Федерацией и странами Евросоюза курсом развития в области водородной энергетики, а также с развитием технологии производства водорода и метановодородной смеси из природного газа появилась необходимость очищать насыщенные водородом газовые смеси от оксидов

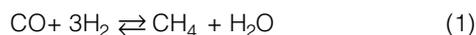
углерода с широким интервалом их начальных концентраций. Вследствие этого возникла необходимость в гибком процессе, имеющем опыт промышленной реализации и позволяющем достичь глубокой степени очистки. Одним из процессов, удовлетворяющих данным критериям, выступает каталитическое гидрирование CO_x в метан.

Важным показателем эффективности рассматриваемого процесса и фактором работы метанатора, в частности, является состав получаемого газа по содержанию оксидов углерода. Минимальное содержание оксидов углерода можно определить на основе допущения о равновесии реакций метанирования. Как указывается в литературе [3], на процесс метанирования весьма существенно влияют кинетические факторы. Данные факторы можно учесть с помощью соответствующих поправочных коэффициентов, в качестве которых могут выступать поправки на температуру либо коэффициенты активности катализатора в отношении соответствующих реакций. Как показала практика, это достаточно гибкие и удобные способы.

Для расчета такого квазиравновесного состава конвертированного газа была разработана математическая модель процесса, представленная ниже.

Для начала опишем стехиометрию процессов метанирования и уравнений, выражающих температурную зависимость констант равновесия соответствующих реакций.

Реакция метанирования оксида углерода имеет вид



Это обратная реакция конверсии метана, которая хорошо изучена и для которой в литературе имеется формула зависимости константы равновесия от температуры [4]:

$$K_{mc} = \exp\left[8,752\ln(T) + (-22635,63 - 29,76863T - 0,005269261T^2 + 0,4927824 \cdot 10^{-6}T^3 + 8,736 \cdot 10^{-12}T^4) / T\right], \quad (2)$$

где K_{mc} – константа равновесия реакции паровой конверсии метана; T – температура процесса, К.

Из этого следует, что константа равновесия метанирования оксида углерода находится как обратная величина к K_{mc} :

$$K_{metCO}(T_{CO}) = \frac{1}{K_{mc}} \quad (3)$$

где K_{metCO} – константа равновесия реакции метанирования оксида углерода (1); K_{mc} – константа равновесия реакции паровой конверсии метана, найденная по формуле (2); T_{CO} – температура процесса с учетом поправки на неравновесность для реакции (1), °С.

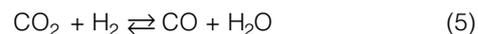
Здесь

$$T_{CO} = T + dT_{CO} \quad (4)$$

где T – истинная температура процесса, °С; dT_{CO} – поправка на температуру для реакции метанирования оксида углерода (1).

Поправка прибавляется к истинной температуре из-за экзотермичности этой реакции.

Перейдем к реакции гидрирования диоксида углерода (вариация реакции водяного газа):



Реакция гидрирования CO_2 (5) является обратной к реакции конверсии CO . А эта реакция наряду с конверсией метана широко применяется в промышленности и хорошо изучена. В литературе имеется формула зависимости ее константы равновесия от температуры [4]:

$$K_{ws} = \exp\left[-0,768535\ln(T) + (4943,27 - 1,5062T + 30,1018 \cdot 10^{-4}T^2 - 9,6605 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-6}T^3 + 1,475 \cdot 10^{-10}T^4) / T\right], \quad (6)$$

где K_{ws} – константа равновесия реакции водяного газа; T – температура процесса, К.

Следовательно, константа равновесия гидрирования диоксида углерода находится как обратная величина к K_{ws} :

$$K_{hydCO_2}(T_{CO_2}) = \frac{1}{K_{ws}} \quad (7)$$

где K_{hydCO_2} – константа равновесия реакции гидрирования CO_2 ; K_{ws} – константа равновесия реакции водяного газа, по формуле (6); T_{CO_2} – температура процесса с учетом поправки на неравновесность для реакции (5), °С.

Здесь

$$T_{CO_2} = T - dT_{CO_2} \quad (8)$$

где T – истинная температура процесса, °С; dT_{CO_2} – поправка на температуру для реакции гидрирования диоксида углерода.

Поправка вычитается из истинной температуры реакции (5), поскольку эта реакция эндотермична.

Коэффициенты активности катализатора в данной математической модели играют роль мультипликаторов констант равновесия соответствующих реакций.

Сформулируем теперь уравнения, связывающие равновесный состав и, главное, равновесные концентрации оксидов углерода с константами равновесия реакций метанирования.

Введем следующие обозначения:

$m_0[\text{CO}]$, $m_0[\text{CO}_2]$, $m_0[\text{H}_2]$, $m_0[\text{H}_2\text{O}]$, $m_0[\text{CH}_4]$, $m_0[\text{In}]$ – начальный состав газовой смеси в мольных долях. Здесь In – инертны.

$m[\text{CO}]$, $m[\text{CO}_2]$, $m[\text{H}_2]$, $m[\text{H}_2\text{O}]$, $m[\text{CH}_4]$, $m[\text{In}]$ – равновесный состав очищенной газовой смеси в мольных долях.

X – количество молей CO_2 , которые гидрируются по реакции (5) в расчете на один моль исходной смеси;

Y – количество молей CO , которые гидрируются по реакции (1) в расчете на один моль исходной смеси.

X и Y – основные переменные, через них выражается равновесный состав.

С учетом материального баланса и стехиометрии реакций (1) и (5) находим, что количество молей каждого компонента в равновесной смеси в расчете на один моль исходной смеси выражается, как указано в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что коэффициент уменьшения объема газовой смеси (числа молей) составляет:

$$K_{yo} = 1 - 2Y \quad (9)$$

где K_{yo} – коэффициент уменьшения объема газовой смеси (числа молей); Y – количество молей CO , которые гидриру-

ются по реакции (1) в расчете на один моль исходной смеси.

Следовательно, формулы для мольных долей компонентов в равновесной смеси имеют вид, представленный в табл. 2.

Примем обозначение парциальных давлений компонентов как $P[i]$, где i – компонент очищаемой газовой смеси от CO_2 до CH_4 . При этом формула парциального давления для i -го компонента примет следующий вид:

$$P[i] = P_{\text{общ}} \cdot m[i] \quad (10)$$

где $P[i]$ – парциальное давление i -го компонента, атм или бар; $P_{\text{общ}}$ – общее давление процесса, атм или бар; $m[i]$ – мольная доля i -го компонента в равновесной смеси.

Константа равновесия реакции (5) выражается через равновесные парциальные давления и далее, через равновесные мольные доли как:

$$K_{\text{hydCO}_2} = \frac{P[\text{CO}] \cdot P[\text{H}_2\text{O}]}{P[\text{CO}_2] \cdot P[\text{H}_2]} = \frac{P_{\text{общ}}^2 \cdot m[\text{CO}] \cdot m[\text{H}_2\text{O}]}{P_{\text{общ}}^2 \cdot m[\text{CO}_2] \cdot m[\text{H}_2]}$$

Сокращая квадраты общего давления в формуле (11), получим следующее выражение

$$K_{\text{hydCO}_2} = \frac{m[\text{CO}] \cdot m[\text{H}_2\text{O}]}{m[\text{CO}_2] \cdot m[\text{H}_2]} \quad (12)$$

Подставим формулы для мольных долей и получим уравнение (13)

$$K_{\text{hydCO}_2} = \frac{(m_0[\text{CO}] + X - Y) \cdot (m_0[\text{H}_2\text{O}] + X + Y)}{(m_0[\text{CO}_2] - X) \cdot (m_0[\text{H}_2] - X - 3Y)} \quad (13)$$

Аналогично, константа равновесия реакции (1) выражается через равновесные парциальные давления как

$$K_{\text{metCO}} = \frac{P[\text{CH}_4] \cdot P[\text{H}_2\text{O}]}{P[\text{CO}] \cdot (P[\text{H}_2])^3} \quad (14)$$

Переходим к равновесным мольным долям:

$$K_{\text{metCO}} \cdot P_{\text{общ}}^2 = \frac{m[\text{CH}_4] \cdot m[\text{H}_2\text{O}]}{m[\text{CO}] \cdot (m[\text{H}_2])^3} \quad (15)$$

Подставив формулы для мольных долей и избавившись от $P_{\text{общ}}^2$ в левой части выражения, получим следующее уравнение:

$$K_{\text{metCO}} = \frac{(1 - 2Y)^2 \cdot (m_0[\text{CH}_4] + Y) \cdot (m_0[\text{H}_2\text{O}] + X + Y)}{P_{\text{общ}}^2 \cdot (m_0[\text{CO}] + X - Y) \cdot (m_0[\text{H}_2] - X - 3Y)^3} \quad (16)$$

Таблица 1

Формулы для вычисления равновесных долей компонентов

Компонент	Количество молей компонента в равновесной смеси
CO_2	$m_0[\text{CO}_2] - X$
CO	$m_0[\text{CO}] + X - Y$
H_2	$m_0[\text{H}_2] - X - 3Y$
H_2O	$m_0[\text{H}_2\text{O}] + X + Y$
CH_4	$m_0[\text{CH}_4] + Y$
ln	$m_0[ln]$
Итого	$1 - 2Y$

Таблица 2

Формулы для мольных долей компонентов в равновесной смеси

Компонент	Формула мольной доли компонента в равновесной смеси
CO_2	$(m_0[\text{CO}_2] - X) / (1 - 2Y)$
CO	$(m_0[\text{CO}] + X - Y) / (1 - 2Y)$
H_2	$(m_0[\text{H}_2] - X - 3Y) / (1 - 2Y)$
H_2O	$(m_0[\text{H}_2\text{O}] + X + Y) / (1 - 2Y)$
CH_4	$(m_0[\text{CH}_4] + Y) / (1 - 2Y)$

Эти уравнения вместе с формулами равновесных мольных долей компонентов газовой смеси образуют математическое описание процесса метанирования.

Решая уравнения (13) и (16), находим основные параметры процесса X и Y , а затем по формулам из табл. 2 – равновесные мольные доли всех компонентов и, прежде всего, оксидов углерода.

Переходим к вопросам методики решения уравнений (13) и (16).

Представляется разумным следующий подход. Преобразуем уравнения (13) и (16) так, чтобы слева от знака равенства стояла переменная, а справа – разность начальной мольной доли соответствующего оксида и выражения, следующего из условия равновесия:

$$X = m_0[\text{CO}_2] - \frac{(m_0[\text{CO}] + X - Y) \cdot (m_0[\text{H}_2\text{O}] + X + Y)}{K_{\text{hydCO}_2} \cdot (m_0[\text{H}_2] - X - 3Y)} \quad (17)$$

$$Y = m_0[\text{CO}] + X - \frac{K_{\text{yo}}^2}{K_{\text{metCO}} \cdot P_{\text{общ}}^2} \times \frac{(m_0[\text{CH}_4] + Y) \cdot (m_0[\text{H}_2\text{O}] + X + Y)}{(m_0[\text{H}_2] - X - 3Y)^3} \quad (18)$$

Эту систему будем решать итерационно. На каждой итерации сначала решается уравнение (17) относительно X , а в качестве Y подставляется уже найденное приближение. Затем решается уравнение (18) относительно Y , а в качестве X подставляется только что найденное значение.

Предварительно нужно выбрать начальные значения неизвестных X и Y :

$$X = \alpha \cdot m_0[\text{CO}_2] \quad (19)$$

$$Y = \beta \cdot m_0[\text{CO}] \quad (20)$$

Таблица 3

Состав исходной газовой смеси

Компонент	Содержание, % мольн.
CO	0,3
CO ₂	0,1
H ₂	74,5
H ₂ O	0,0
CH ₄	0,3
Инерты	24,8
Итого	100,0

Таблица 4

Состав очищенной газовой смеси

Компонент	Содержание, % мольн.
CO	0,0021 (20,5 ppm)
CO ₂	0,0013 (12,6 ppm)
H ₂	73,7966
H ₂ O	0,4994
CH ₄	0,7023
Инерты	24,9983
Итого	100,0000

где α и β – коэффициенты меньше единицы, их значения необходимо подобрать.

Сходимость рассматриваемого метода обеспечивает большая величина выражений K_{hydCO_2} и $K_{metCO} \cdot P_{общ}^2$. Каждое из них значительно больше единицы.

На базе представленной математической модели и алгоритма авторами данной статьи была разработана программа расчета процесса метанирования, адекватность которой проверена на данных, полученных на промышленных агрегатах производства аммиака.

Разработанная модель предполагает послойный расчет состава реагирующей смеси в диапазоне температур, определяемых на основе адиабатности процесса метанирования. Методика послойного расчета состоит в разде-

лении слоя катализатора на расчетные участки. Разделение основано на равномерном изменении температуры по ходу движения газовой смеси до конечной температуры процесса. Затем с использованием представленной в данной статье равновесной модели производится расчет состава очищенной газовой смеси на каждом последующем слое катализатора с применением в качестве исходного состава газа данных, полученных при расчете предыдущего слоя.

Габариты реактора метанирования определяются по величине объемной скорости, приведенной в литературе [4].

Состав исходной смеси выбранного аналога приведен в табл. 3.

Расчет производился по высоте катализатора на основе модели адиабатического реактора с использованием коэффициентов активности катализатора и с нулевыми температурными поправками на неравновесность.

Давление рассматриваемого процесса принято равным давлению в процессе производства аммиака и составляет 26 бар. Начальная температура процесса метанирования устанавливается на основе температуры зажигания катализатора и составляет 350 °С. Исходя из основного условия теплового баланса – равенства энтальпий входящего и выходящего потоков, установили, что конечная температура процесса имеет значение 380 °С. Высота слоя катализатора метанатора, согласно справочным данным [4], составляет 7,66 м.

На основе произведенных расчетов были построены эпюры распределения содержания оксидов углерода в очищаемой смеси по высоте катализатора, представленные на рис. 1 и рис. 2.

В табл. 4 представлен итоговый состав очищенной газовой смеси, включая найденные значения равновесных концентраций оксидов углерода в миллионных долях (ppm). Коэффициент уменьшения объема составил 0,9928.

Рис. 1

Эпюра распределения содержания CO в очищаемой смеси по высоте катализатора

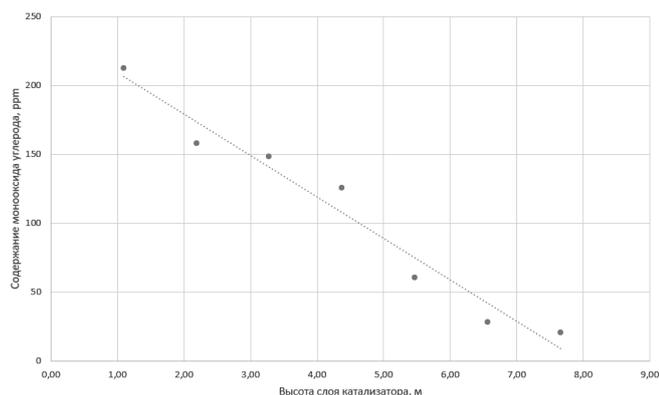
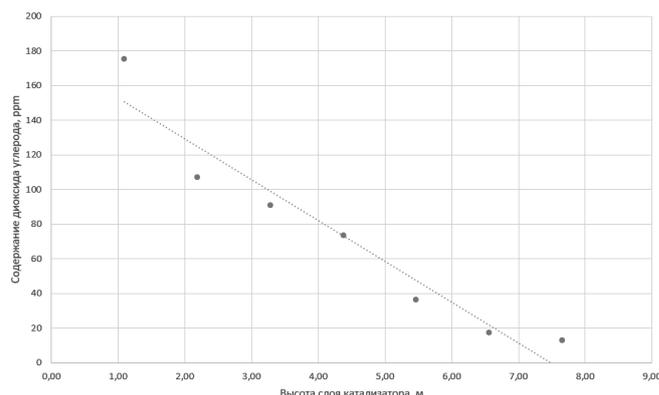


Рис. 2

Эпюра распределения содержания CO₂ в очищаемой смеси по высоте катализатора



Выводы

Представленные результаты расчетов по составленной математической модели позволяют отметить, что полученный состав очищенной газовой смеси коррелирует с данными промышленного опыта применения процесса метанирования в азотной промышленности.

Данный факт, в свою очередь, доказывает, что разработанная модель с достаточной степенью точности позволяет получить выходные величины описываемой методики и может быть применена для расчетов процесса очистки газовых смесей путем метанирования оксидов углерода с применением конверторов адиабатического типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коуль А.Л. Очистка газа. М.: Госу. науч.-техн. изд-во нефтяной и горно-топливной литературы, 1968. 394 с.
2. Семенов В.П. Производство аммиака. М.: Химия, 1985. 368 с.
3. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973. 385 с.
4. Справочник азотчика. Т. 1 / под ред. Е.Я. Мельникова. М.: Химия, 1986. 512 с.

REFERENCES

1. Kouli' A.L. *Ochistka gaza* [Gas purification]. Moscow, Gosudarstvennoye nauchno-tekhnicheskoye izdatel'stvo neflyanoy i gorno-toplivnoy literatury Publ., 1968. 394 p.
2. Semenov V.P. *Proizvodstvo ammiaka* [Ammonia production]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 368 p.
3. Tomas C.H. *Promyshlennyye kataliticheskiye protsessy i effektivnyye katalizatory* [Industrial catalytic processes and effective catalysts]. Moscow, Mir Publ., 1973. 385 p.
4. *Spravochnik azotchika*. T. 1 [Reference book of the nitrogen operator. Vol. 1]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 512 p.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ / INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Пустовалов Максим Вячеславович, магистрант кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа национальный исследовательский университет им. И.М.Губкина.

Сосна Михаил Хаймович, д.т.н., проф. кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа национальный исследовательский университет им. И.М. Губкина.

Соколинский Юрий Абрамович, к.т.н., консультант кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа национальный исследовательский университет им. И.М.Губкина.

Maxim V. Pustovalov, Master of the Department of Gaschemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas.

Michael KH. Sosna, Dr. Sci. (Tech.), Prof. of the Department of Gaschemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas.

Yuriy A. Sokolinskiy, Cand. Sci. (Tech.), Consultant of the Department of Gaschemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas.

