© Н.Л. Солодова, Е.И. Черкасова, И.И. Салахов, В.П. Тутубалина

УДК 661.961

ВОДОРОД – ЭНЕРГОНОСИТЕЛЬ И РЕАГЕНТ. ТЕХНОЛОГИИ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Н.Л. Солодова[1], Е.И. Черкасова[1], И.И. Салахов[1], В.П. Тутубалина[2]

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия
[2]Казанский государственный энергетический университет», г. Казань, Россия
cherkasova.kstu@yandex.ru

Резюме: *Рассмотрены возможности применения водорода как альтернативного источника энергии и полупродукта в химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Приведены основные способы производства водорода с подробным описанием процесса парового каталитического риформинга технологии и реактора, а также методов выделения высокочистого водорода и новых технологических решений для парового риформинга.*

Ключевые слова: *водород, топливо, энергия, источник, нефть, переработка, получение, природный газ, конверсия, оборудование.*

HYDROGEN – THE ENERGY CARRIER AND THE REAGENT. THE TECHNOLOGY OF ITS RECEIPT

N. L. Solodova[1], E. I. Cherkasova[1], I.I. Salakhov[1], V. P. Tutubalina[2]

[1]Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
[2]Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia
cherkasova.kstu@yandex.ru

Abstract: *The article analyzes the directions of using hydrogen, also as an alternative vehicle fuel, and methods of its preparation and concentration with a detailed description of the technology of catalytic conversion (steam reforming) of natural gas and its instrumentation.*

Keywords: *hydrogen, fuel, energy, source, oil, processing, receiving, natural gas, conversion, equipment.*

В органической химии и нефтехимии, а также в нефтепереработке водород играет ключевую роль при проведении процессов гидроочистки, гидроизомеризации, гидрокрекинга. Его можно применять как альтернативное экологически чистое топливо, заменяющее бензин, керосин и дизельное топливо. В связи с ограниченными запасами углеводородного сырья идет интенсивная работа по поиску альтернативных источников энергии и энергоносителей. Альтернативным является перевод двигателей внутреннего сгорания на водородное или бензино-водородное композиционное топливо.

Основное внимание на развитие водородной энергетики было обращено в середине 70-х годов в разгаре первой волны энергетического кризиса. Оно основывалось на представлении о водороде как альтернативном экологически чистом топливе, удельный вес которого в топливно-энергетическом комплексе предполагался соизмеримым с удельным весом органического топлива.

В прошлом столетии на всемирном уровне было организовано и проведено множество научных мероприятий, посвященных водородной тематике, где было высказано мнение о том, что широкое применение водорода в энергетике предоставляет человечеству уникальный шанс выжить в мире, избавленном от экологических и социальных катастроф. Однако сегодня этот вопрос стоит еще более остро. Систематически на страницах информационно-аналитических изданий появляются сообщения о применении водорода в различных установках, включая также авиадвигатели. Приводятся данные об экологических, технологических, экономических и механических аспектах применяемого сырья и технологии.

Следует отметить, что сегодня мир очень близок к реализации программы пилотного перехода на водородное топливо и/или бензино-водоводную композиционную топливную смесь для применения в двигателях внутреннего сгорания. Создана система обеспечения водородной заправки по трансевропейской магистрали.

Вступление в силу нового технического регламента и переход к новым классам топлива с пониженным содержанием серы и ароматических углеводородов предъявляют все более высокие требования к качеству водорода, используемого в процессах гидроочистки и изомеризации, роль которого в последнее время возрастает. Неуклонное повышение требований к чистоте и полноте извлечения водорода происходит как и в химической, так и в нефтехимической отраслях [1].

В химической промышленности водород является одним из основных полупродуктов: он используется в производстве аммиака, метанола, синтетических моторных топлив, при глубокой переработке нефти. Затраты водорода в этих отраслях составляют от 50 до 200 тонн на 1000 тонн готовой продукции. От 1 до 5% получаемого водорода находит применение в малотоннажных наукоемких отраслях промышленности: электронной, фармацевтической, пищевой, при выплавке металлов и сплавов высокой чистоты, синтезе химически высокоактивных веществ и т.д.

Удельный вес стоимости водорода в эксплуатационных затратах при гидрогенизационной обработке нефтяного сырья составляет 40–75% [2]. Высокая стоимость водорода обусловлена большими капитальными вложениями в установки для его получения и эксплуатационными затратами, а также расходами, связанными с транспортировкой, хранением и обеспечением безопасности, так как водород является одним из самых взрывоопасных и пожароопасных веществ.

Переход на использование топлив с пониженным содержанием серы и ароматических углеводородов связан с более высокими требованиями к качеству водорода, используемого в процессах гидроочистки и изомеризации [3, 4].

Интенсивное развитие гидрогенизационных процессов переработки нефтяного сырья невозможно без достаточных ресурсов водорода. Основное количество водорода на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) получают в процессе каталитического риформинга, в котором он образуется в качестве побочного продукта. Однако потребность гидропереработки, мощности которой возросли быстрее, чем мощности переработки самой нефти, сильно определяют возможности риформинга или получения водорода из отходящих газов.

Каталитический риформинг в России обеспечивает примерно 50% потребности гидрогенизационных процессов в водороде, поэтому эта проблема решается целенаправленным производством водорода [5].

На НПЗ России вырабатывается около 1 млн. тонн в год водородсодержащего газа. Кроме того, на 7 НПЗ находятся в эксплуатации специализированные установки, на которых производят ~ 120 тыс. тонн водорода в год [1, 6].

Для обеспечения водородом намеченных к вводу до 2020 года 8 установок каталитического крекинга с предварительной гидроочисткой исходного вакуумного газойля мощностью 11 млн тонн в год; 16 установок гидрокрекинга вакуумного газойля мощностью около 11 млн тонн в год; 6 установок гидрокрекинга остаточного сырья и 3 установок

гидроконверсии потребуется дополнительно около 1 млн тонн водорода. Для этого к 2020 году планируется строительство 14 специальных установок [6].

В настоящее время в мировой нефтеперерабатывающей промышленности применяют следующие установки получения водорода:

– каталитического риформинга;
– пиролиза;
– паровой каталитической конверсии углеводородов;
– газификации нефтяных остатков;
– электролиза воды.

Основное количество водорода (до 96%) производится путем паровой каталитической конверсии обычно природного газа, в результате которой получается технический водород с чистотой 96–97% об. Такой водород пригоден для гидроочистки и гидрокрекинга [7, 8].

Паровая каталитическая конверсия (или каталитический паровой риформинг) легких углеводородов, а также прямогонных бензинов является самым эффективным способом получения водорода. Процесс включает с себя стадии:

– подготовка сырья гидрообессеривание;
– паровой риформинг;
– утилизация тепла продуктов реакции;
– адиабатическая конверсия оксида углерода при высокой температуре;
– очистка водорода с помощью короткоциклового адсорбционного процесса.

Современные установки такого типа имеют мощность от 300 тыс. до 3 млн $м^3$ водорода в сутки, рабочее давление в них 2–3 МПа. Чистота водорода на современных установках достигает 99,99% об. [9, 10]. Достоинства этого способа – возможность работы без дорогостоящих окислителей (кислорода), легкость создания установок большой производительности и получения водорода высокой степени чистоты. Поточная схема процесса показана на рис. 1 [11, 12].

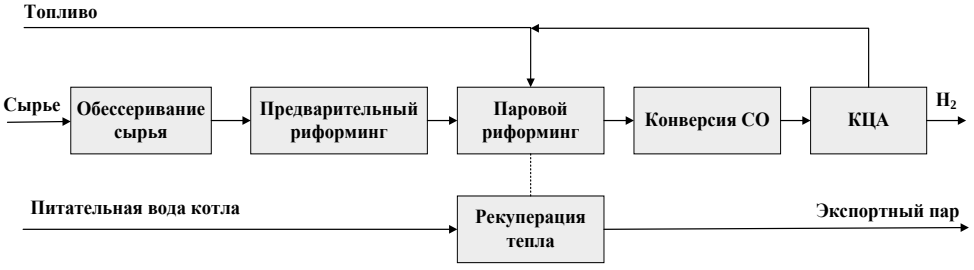

Рис. 1. Поточная схема паровой каталитической конверсии

Подготовка сырья может включать сжатие сырьевых газов или испарение нафты, или сжиженных углеводородов (СУГ). Современные технологии позволяют использовать различные виды сырья – природный газ, нафта, СУГ, газы нефтеперерабатывающих заводов, а также хвостовые газы установок синтеза Фишера-Тропша.

Обессеривание сырья происходит обычно в два этапа – гидрирование органических сернистых соединений до сероводорода и адсорбция его на оксиде цинка. Попеременная работа двух реакторов обессеривания обеспечивает замену адсорбента в одном реакторе, в то время как установка продолжает работать при полной мощности.

Печь риформинга имеет равномерный профиль температуры по всей длине труб. Конверсия углеводородного сырья C_nH_m водяным паром протекает по уравнениям:

$$C_nH_m + nH_2O \leftrightarrow nCO + (n+0{,}5\times m)H - Q_1, \quad (1)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 + 42{,}4\ \text{кДж/моль}, \quad (2)$$

где n, m – число атомов углерода и водорода в молекуле углеводорода.

Выход водорода будет тем больше, чем выше его содержание в молекуле углеводородного сырья. С этой точки зрения наиболее благоприятным сырьем является метан, в молекуле которого содержится 25% мас. водорода [13]. Источником метана являются природные газы с концентрацией метана 94–99% об.

Первая реакция протекает с высоким эндотермическим тепловым эффектом (при конверсии метана Q_i = 206,7 кДж/моль) и является термодинамически высокотемпературной. Вторая стадия является экзотермической, и термодинамически для нее благоприятны низкие температуры. Поэтому на практике процесс паровой каталитической конверсии осуществляют в две ступени при оптимальной для каждой стадии температуре. Метан может реагировать с образующимся диоксидом углерода по схеме

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 - 59{,}1 \text{ kkal}. \quad (3)$$

Давление оказывает отрицательное влияние на равновесие основной реакции конверсии метана, и поэтому требуется более высокая температура для достижения одинаковой степени превращения углеводородного сырья. Однако процесс предпочитают проводить под повышенным давлением, поскольку полученный водород используется в гидрогенизационных процессах, проводимых под давлением. При этом снижаются затраты на компримирование и повышается производительность установки.

Помимо температуры и давления на равновесие основных реакций существенное влияние оказывает мольное соотношение водяной пар: углеводород сырья. Очевидно, что при увеличении этого соотношения сверх стехиометрического концентрация метана в газах конверсии будет снижаться, то есть равновесие реакции сдвинется в сторону более глубокого превращения метана [14].

Однако даже в случае большого избытка водяного пара не удается полностью проконвертировать оксид углерода.

В процессе паровой конверсии углеводородов помимо основных реакций при определенных условиях возможно выделение элементного углерода вследствие термического распада углеводорода по реакции

$$C_nH_m \leftrightarrow nC + (0{,}5 \times m)H_2 - Q_2 . \quad (4)$$

Вероятность выделения углерода возрастает при увеличении числа углеродных атомов в углеводороде, повышении давления и уменьшении отношения вода: углерод. Наиболее вероятно образование углерода в интервале температур 500–750 ^{0}C. При температурах выше 750^{0}C образование углерода менее вероятно в результате усиления его реакций газификации водяным паром и диоксидом углерода. Поэтому на практике паровую каталитическую конверсию проводят при двух и более кратном избытке водяного пара, по сравнению со стехиометрией.

Конверсию метана с водяным паром можно проводить без катализатора, а также в присутствии гетерогенных катализаторов. Без катализатора процесс протекает с приемлемой скоростью и глубиной при температуре 1250–1350^{0}C. Катализаторы предназначены не только для ускорения основных реакций, но и для подавления побочных реакций пиролиза путем снижения температуры процесса до 800–900^{0}C. Наиболее активными и селективными катализаторами конверсии метана признаны никелевые, состав которых зависит от качества исходного сырья и условий процесса конверсии. С целью интенсификации реакций газификации углерода в никелевые катализаторы вводят щелочные добавки – оксиды Ca и Mg.

Паровую конверсию оксида углерода проводят в две ступени: сначала при температурах 480–530^{0}C на среднетемпературном железохромовом катализаторе, затем при 400–450^{0}C на низкотемпературном цинкхроммедном катализаторе. Для приготовления катализаторов используются термостойкие и механические прочные носители с развитой поверхностью типа оксида алюминия. Обычно катализаторы инициируют и распад метана на элементы; он протекает с заметной глубиной уже при температуре 400–450^{0}C. Никелевые

катализаторы легко отравляются сероводородом или сероорганическими соединениями, присутствующими в сырье, с образованием сульфида никеля. Во избежание отравления никелевых катализаторов при температуре до 800^0C содержание общей серы в исходном углеводородном сырье не должно превышать 2–3 мг/м^3. При температурах выше 800–900^0C допускается большое содержание серы, поскольку опасность отравления снижается: при 900^0C – 50 мг/м^3, при 1000^0C – 100–150 мг/м^3, при 1100^0C 300–400 мг/м^3. В жидком сырье – легких бензиновых фракциях – содержание серы не должно превышать 0,0005% мас. [14].

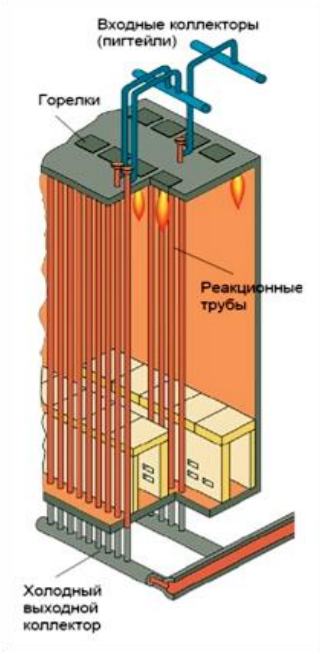

Рис. 2. Печь парового риформинга

Конверсию паром (паровой риформинг) проводят в трубчатых реакторах типа трубчатой печи, в которых тепло, получающееся от сжигания топлива, нагревает стенки труб, находящийся в трубах катализатор и парогазовую смесь до температуры реакции.

В процессе конверсии трубы испытывают высокие термические напряжения, так как температура стенок достигает 950–1050^0C. Печь коробчатой формы (рис. 2), оборудована вертикально расположенными центробежнолитыми микросплавными трубами, заполненными катализатором и расположенными несколькими параллельными рядами. Трубы изготовлены из стали, содержащей хром (25%) и никель (20%), обладающей значительным сопротивлением на разрыв и растяжение. Тепло для эндотермической реакции и подогрева смеси сырья и пара сообщается двумя рядами горелок, расположенных в потолочной части печи.

Технологическая схема установки парового риформинга при давлении 2,0–2,5 МПа показана на рис. 3.

Сырье (природный или нефтезаводской газ) сжимают компрессором до 2,6 МПа, подогревают в подогревателе, в конвекционной секции печи-реакторе до 300–400^0C и подают в реакторы Р-1 и Р-2 для очистки от сернистых соединений.

В Р-1, заполненном алюмокобальтмолибденовым катализатором, осуществляют гидрогенолиз сернистых соединений, а в Р-2 – адсорбцию образующегося сероводорода на гранулированном поглотителе, состоящем в основном из оксида цинка (481-Zn, ГИАП-10 и др.), до остаточного содержания серы в сырье < 1 ppm.

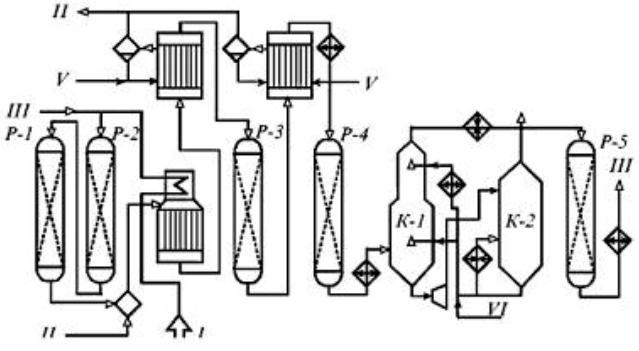

Рис. 3. Принципиальная технологическая схема установки для производства водорода:
I – сырье; *II* – водяной пар; *III* – водород; *IV* – двуокись углерода;
V – вода; *VI* – водный раствор карбоната калия

В случае использования в качестве сырья бензина, последний подают насосом и на входе в Р-1 смешивают с водородсодержащим газом.

К очищенному газу в смесителе добавляют перегретый (до 400–500^{0}С) водяной пар, и полученную парогазовую смесь подают в печь паровой конверсии. Конверсию углеводородов проводят при 800–900^{0}С и давлении 2,2–2,4 МПа в вертикальных трубчатых реакторах, заполненных никелевым катализатором, размещенных в радиантной секции печи в несколько рядов и обогреваемых с двух сторон теплом сжигания отопительного газа. Отопительный газ подогревают до 70–100^{0}С, чтобы предотвратить конденсацию воды и углеводородов в горелках. Дымовые газы с температурой 950–1100^{0}С переходят из радиантной секции в конвекционную, где установлены подогреватель сырья и котел-утилизатор для производства и перегрева водяного пара.

Конвертированный газ направляют в котел-утилизатор, где охлаждают до 400–450^{0}С и подают на *1* ступень среднетемпературной конверсии оксида углерода над железохромовым катализатором (Р-3). После охлаждения до 230–260^{0}С в котле-утилизаторе и подогревателе воды парогазовую смесь далее направляют на *II* ступень низкотемпературной конверсии монооксида углерода в реактор Р-4 над цинкхроммедным катализатором. Смесь водорода, диоксида углерода и водяного пара охлаждают затем в теплообменниках до 104^{0}С и направляют на очистку от CO_2 в абсорбер К-1 горячим раствором K_2CO_3.

Диоксид углерода удаляют регенерированным раствором карбоната калия в две ступени. На *I* ступень для абсорбции основной части CO_2 подают более горячий раствор K_2CO_3 в середину абсорбера. Доочистку от CO_2 проводят в верхней части абсорбера, куда подводят охлажденный в теплообменниках до 60–80^{0}С раствор K_2CO_3.

Насыщенный диоксидом углерода раствор K_2CO_3 подают в турбину, где давление его снижают с 2,0 до 0,2–0,4 МПа, а затем – в регенератор К-2. В результате снижения давления и дополнительного подвода тепла в куб К-2 из раствора десорбируется диоксид углерода. Регенерированный раствор K_2CO_3 возвращают в цикл.

Водородсодержащий газ из абсорбера К-1, подогретый в теплообменнике до 300^{0}С, направляют в реактор метанирования Р-5, заполненный никелевым катализатором, промотированный оксидами Mg и Cr. После метанирования водород охлаждают в теплообменниках и холодильниках до 30–40^{0}С и компрессорами подают потребителю.

Процесс включает основные стадии:

– очистку сырья от сернистых соединений;

– каталитическую конверсию сырья;

– двухступенчатую конверсию оксида углерода;

– очистку технологического газа от диоксида углерода абсорбцией водяным раствором карбоната калия;

– метанирование остатков оксида углерода.

После конверсии в газе содержится некоторое количество CO, CO_2 и CH_4.

Следует отметить, что используемые процессы парового риформинга характеризуются недостаточно высокой концентрацией водорода 75–80% мас. Для гидрокрекинга и глубокой гидроочистки требуется высококонцентрированный водородсодержащий газ (99–99,9% мас. H_2), поэтому возникает необходимость дообородования производства водорода блоками его концентрирования.

В современной нефтепереработке используются три основных процесса концентрирования водорода:

– селективная фильтрация через полимерные мембраны;

– короткоцикловая адсорбция (КЦА);

– криогенное разделение.

Выбор того или иного способа выделения водорода зависит от экономических показателей и гибкости технологии [12–14].

В производстве высокочистого водорода (99,9% и выше) наиболее часто используется короткоцикловая адсорбция. Ее особенностями являются высокая степень извлечения примесей, низкие эксплуатационные расходы и простота работы. Агрегат КЦА поставляется как комплектный блок, в нем примеси CO, CO_2 и CH_4 адсорбируются при высоком давлении и десорбируются при низком. Так как процесс циклический, то для обеспечения постоянства продуктовых и сырьевых потоков используют несколько (от 4 до 12) адсорберов, работающих в шахматном порядке.

Новым технологическим решением для процесса каталитического парового риформинга является введение в схему блока предварительного риформинга [11, 12].

Предварительный риформинг – это паровой риформинг углеводородов при низкой температуре в простом адиабатическом реакторе с использованием высокоактивного катализатора на основе никеля, который способствует реакции парового риформинга при низкой температуре. Исходное сырье — от природного газа до нафты – преобразуется в ходе процесса в реакционную массу, содержащую водород, оксиды углерода, метан и водяной пар. При использовании предварительного риформинга достигается экономия топлива, увеличение гибкости установки по отношению к используемому сырью, снижение общего соотношения пар: углерод, меньшие размеры печи, снижение выброса дымовых газов.

Научно-исследовательские разработки ведущих зарубежных фирм проводятся в направлении расширения ресурсов сырья для получения водорода этим методом, совершенствования технологической схемы процесса и отдельных стадий, подбор новых более совершенных катализаторов [15–17].

В ОАО «ВНИИ НП» разработана и реализована в промышленности современная технология паровой каталитической конверсии углеводородных газов, которая по уровню показателей не уступает технологиям передовых зарубежных фирм [2].

Все более заметной альтернативой паровому риформингу становится газификация тяжелых нефтяных фракций и нефтяного кокса, которая часто сопровождается выработкой электроэнергии. Процесс основан на крайне экзотермичных реакциях, проводимых в камере сгорания. Он обладает высокой гибкостью относительно используемого сырья. Однако его распространению мешают высокие капитальные затраты (по сравнению с паровым риформингом) и значительный расход кислорода. В качестве сырья в процессе могут быть использованы уголь, биомасса, нефтяные остатки, природный газ.

В мире насчитывается 165 установок газификации и еще примерно 30 находятся на стадии строительства и проектирования [17]. Фирмами *Texaco* и *Shell* разработаны процессы получения синтетического газа (некаталитические процессы частичного окисления) [18]. Обе схемы дают газ, состоящий главным образом из H_2 и CO, а также некоторого количества CO_2, H_2S, CH_4 и сажи. Химизм реакции довольно сложен и в идеале выражается уравнением

$$C_xH_y + \frac{x}{2}O_2 \rightarrow xCO + \frac{y}{2}H_2 . \qquad (5)$$

Могут также протекать реакции с образованием углерода, горение углерода, паровой риформинг и др.

В газификаторе *Shell* реакции осуществляются путем инжекции в камеру сгорания через горелку специальной конструкции предварительно подогретых тяжелого нефтяного сырья, кислорода и водяного пара. Реактор выполнен из стали с огнеупорной футеровкой, работает под давлением от 25 до 60 атм. и температуре около 1300^0C. Тепло реакционной массы используется для получения водяного пара высокого давления, в отличие от технологии *Shell*, когда углеводородное сырье, водяной пар и кислород по отдельности подводятся к горелке реактора, на выходе из которой подвергаются смешиванию. В процессе *Texaco* углеводородное сырье смешивается с паром и кислородом перед подачей в горелку. Рабочие давление и температура в процессе *Texaco* выше, чем в *Shell*, и составляют, соответственно, 80 атм. и 1450^0C.

Производить водород путем газификации целесообразно в регионах, где существует дефицит природного газа, а также ужесточающиеся нормативы на выброс оксидов серы.

Существующие технологии получения водорода с применением трубчатых печей, шахтных реакторов, с использованием кислорода и др. характеризуются большими капитальными вложениями и эксплуатационными затратами. Кроме того, установки, работающие по традиционным технологиям, сбрасывают в окружающую среду с отходящим дымовым газом большое количество вредных веществ (CO, NO_X).

ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» предложена новая технология получения синтез-газа, водорода, высокоэффективного экологически чистого способа сжигания топлива [19, 20]. Получение водорода по новой технологии основано на использовании каталитических реакторов, теплообменных и массообменных аппаратов, беспламенных горелок и другого оборудования нового поколения, а также на применении энергосберегающих технологий получения синтез-газа, водорода, высокоэффективного экологически чистого способа сжигания топлива и др., созданных ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ».

Использование каталитического реактора конструкции ФАСТ ИНЖИНИРИНГ® (рис. 4) обеспечило: проведение каталитического процесса при оптимальных температурных условиях во всем объеме катализатора; равномерное распределение реакционной среды по зернистому слою; возможность применения наиболее активного мелкозернистого катализатора [21] при сохранении низкого гидравлического сопротивления зернистого слоя.

Каталитический реактор конструкции ФАСТ ИНЖИНИРИНГ® представляет собой цилиндрический корпус с установленными вдоль оси аппарата спиралеобразными стенками, которые в сечении, перпендикулярном оси аппарата, имеют форму спирали Архимеда.

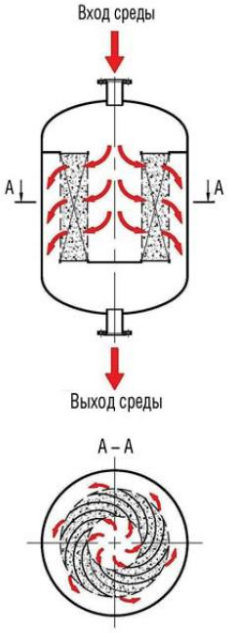

Рис. 4. Схема реактора нового поколения (адиабатические условия)

Преимущества каталитических реакторов новой конструкции:

– возможность использования наиболее активного мелкозернистого катализатора при сохранении низкого аэродинамического сопротивления зернистого слоя;

– обеспечение подвода необходимого количества теплоты при сильноэндотермических реакциях и отвода необходимого количества теплоты при сильно экзотермических реакциях;

– возможность поддержания оптимальной температуры в узком диапазоне по всему объему зернистого слоя катализатора;

– отсутствие локальных перегревов катализатора как при его восстановлении, так и при эксплуатации;

– равномерное распределение реакционной среды по всему объему катализатора;

– возможность создания реактора на требуемую производительность, в том числе малую;

– обеспечение условий для увеличения срока службы катализатора за счет создания благоприятных условий при его эксплуатации;

– возможность проведения каталитического процесса при оптимальном давлении;

– компактность.

Автотермический риформинг представляет собой комбинацию процессов парового риформинга и частичного окисления в одном реакторе (парциальное каталитическое окисление). Сырье и водяной пар подогреваются перед поступлением в камеру сгорания адиабатического реактора, где углеводороды и кислород смешиваются и происходит реакция

частичного окисления с выделением тепла, которое используется для последующих эндотермических реакций:

$$CH_4 + 1{,}5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O\,. \qquad (6)$$

Образовавшиеся продукты реакции проходят в том же реакторе через никелевый катализатор риформинга на носителе, состоящем из оксидов магния и алюминия, где пар регенерирует с оставшимся сырьем, образуя синтез-газ. Основной аппарат установки – реактор переменного сечения с огнеупорной футеровкой. В зауженной сверху зоне, где установлена горелка специальной конструкции, происходит горение. Катализатор размещается в нижней части реактора.

Хотя паровой риформинг – устоявшаяся технология, различными фирмами ведутся работы по его улучшению, затрагивающие технологию, катализаторы, конструкцию реакторов [12]. Для парового риформинга высших углеводородов разработано несколько технологических схем, в числе которых мембранный риформинг в циркулирующем, псевдоожиженном слое катализатора. Реакторы такого процесса относятся к третьему поколению. Ко второму и первому поколению относятся, соответственно, реакторы мембранного риформинга с барботажем через псевдоожиженный слой и парового риформинга с плотном слое катализатора.

Автотермический процесс с прямым контактом холодных компонентов сырья — воды и углеводорода и горячего циркулирующего катализатора является лучшей схемой, в которой оптимизированы выход водорода и потребление энергии.

Каталитическое частичное окисление может в настоящее время рассматриваться как альтернатива паровому риформингу в децентрализованном производстве водорода из ископаемых топлив. Считается, что этот процесс может быть использован для стационарных и мобильных топливных элементов – камер сгорания газовых турбин, металлургии. Наиболее подходящим сырьем для стационарного использования является метан, а для мобильной установки предпочтительны жидкие углеводороды. Процесс окисления метана, этана, *n*-бутана и высших углеводородов осуществляется в реакторах с коротким временем контакта (несколько миллисекунд) в присутствии родиевых катализаторов при температуре порядка 800^0C. Суммарная реакция углеводорода C_xH_y и воздуха заключается в образовании синтез-газа:

$$C_xH_y + \frac{x}{2}O_2 \rightarrow xCO + \frac{y}{2}H_2\,. \qquad (7)$$

Конкурирующая реакция – экзотермическая, полное окисление исходного углеводорода:

$$C_xH_y + (x + \frac{y}{4})O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O\,. \qquad (8)$$

В качестве побочных реакций происходит образование олефинов – паровой риформинг.

Водород может быть получен в результате разложения углеводородов при нагревании без доступа воздуха:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2\,, \qquad (9)$$

$$C_nH_m \rightarrow nC + \frac{m}{2}H_2\,. \qquad (10)$$

Процесс осуществляется в реакторах с псевдоожиженным слоем алюмоникелиевого катализатора. На нем откладывается углерод, который выжигается с катализатора в регенераторе.

Процесс каталитического разложения метана на металлических катализаторах позволяет получать очень чистый водород без образования оксидов углерода, что исключает необходимость разделения газообразных смесей. К достоинствам этого процесса можно отнести его меньшую, по сравнению с паровой конверсией (риформингом), эндотермичность и возможность замены углеродной сажи твердым углеродом.

Водород можно получать из синтез-газа, но его в настоящее время в основном используют для синтеза метанола и аммиака. И только вторым по значимости идет производство водорода для гидрогенизационных процессов на НПЗ [22].

Литература

1. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер.с англ. под ред. Глаголевой О.Ф., Лыкова О.П. 3-е изд. СПб.: Профессия, 2012. 944 с.

2. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника, 2001. 384 с.

3. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. СПб.: Недра, 2013. 544 с.

4. Капустин В.Н., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы. М.: КолосС, 2007. 334 с.

5. Капустин В.Н., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть 2. Физико-химические процессы. М.: Химия, 2015. 400 с.

6. Козин В.Г., Солодова Н.Л., Башкирцева Н.Ю., Абдуллин А.И. Современные технологии производства компонентов моторных топлив. Казань: КГТУ, 2009. 328 с.

7. Анчита Х., Спейт Дж. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы: пер.с англ. под ред. Глаголевой О.Ф. СПб.: Профессия, 2012. 384 с.

8. Астановский Д.Л., Астановский Л.З., Кустов П.В. Энергосберегающее, экологически чистое получение водорода из углеводородного сырья // Нефтегазохимия. 2016. № 3. С. 10–16.

9. Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. Технология переработки природного газа и газового конденсата. Оренбург: Газпромпечать, 2002. 432 с.

10. Паркаш С. Справочник по переработке нефти: пер.с англ. под ред. Беляева И.А., Лындина В.Н. М.: Премиум Инжиниринг, 2012. 776 с.

11. Минигуллов Р.Р., Камалова Г.Ф., Солодова Н.Л. Водород – энергоноситель будущего. Новые технологии в промышленном производстве водорода // Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции «Энергосбережение и инновационные технологии в ТЭК». Казань, 2014. С. 201–203.

12. Компания Linde Engineering URL: http://www.linde-engineering.ru/ru/ (дата обращения: 15.03.2017).

13. Uhde GmbH «The Unde stream methane reformer technology», 2013.

14. Linde AG «Gasification technology», 2014.

15. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1976. 350 с.

16. Rostrup-Nielsen J.R. and Rostrup-Nielsen Large-scalehydrogen production, Cattech, 106–150, 2002

17. Minchener A.J. Fuel. 89,2222. 2005

18. Song X. and Gno Z. A new process for synthesis gas by co-gasufing coal and natural gas. Fuel. 84, 525. 2005.

19. Патент РФ № 784148 Способ двухступенчатой каталитической конверсии углеводородного сырья / Сосна М.Х., Харламов В.В., Семенов В.П., Кондращенко В.Д., Алексеев А.М. 17.02.93 г.

20. Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Реактор новой конструкции для проведения каталитических процессов // Катализ в промышленности. 2004. № 3. С. 37–43.

21. Астановский Д.Л., Фадеева Т.В., Семенова Т.А. Влияние форм и размеров гранул на активность экструзионного катализатора паровой конверсии природного газа // Химическая промышленность. 1998. № 9. С. 15.

22. Wender J. Reactions of synthesis gas/ Fuel Process / Technol. 48, 189. 1996.

Авторы публикации

Солодова Наталия Львовна – канд. хим. наук, доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ).

Черкасова Елена Игоревна – канд. техн. наук, доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ). E-mail: cherkasova.kstu@yandex.ru.

Салахов Илшат Илгизович – канд. техн. наук, доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ).

Тутубалина Валерия Павловна – д-р техн. наук, профессор, глав. науч. сотрудник Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

References

1. Mejers R.A. Osnovnye processy neftepererabotki. Spravochnik: per.s angl. pod red. Glagolevoj O.F., Lykova O.P. 3-e izd. SPb.: Professija, 2012. 944 p.

2. Kaminskij Je.F., Havkin V.A. Glubokaja pererabotka nefti: tehnologicheskij i jekologicheskij aspekty. M.: Tehnika, 2001. 384 p.

3. Ahmetov S.A Tehnologija glubokoj pererabotki nefti i gaza. SPb.: Nedra, 2013. 544 p.

4. Kapustin V.N., Gureev A.A. Tehnologija pererabotki nefti. Chast' 2. Destruktivnye processy. M.: KolosS, 2007. 334 p.

5. Kapustin V.N., Gureev A.A. Tehnologija pererabotki nefti. Chast' 2. Fiziko-himicheskie processy. M.: Himija, 2015. 400 p.

6. Kozin V.G., Solodova N.L., Bashkirceva N.Ju., Abdullin A.I. Sovremennye tehnologii proizvodstva komponentov motornyh topliv. Kazan': KGTU, 2009. 328 p.

7. Anchita H, Spejt Dzh. Pererabotka tjazhelyh neftej i neftjanyh ostatkov. Gidrogenizacionnye processy: per.s angl. pod red. Glagolevoj O.F. SPb.: Professija, 2012. 384 p.

8. Astanovskij D.L., Astanovskij L.Z., Kustov P.V. Jenergosberegajushhee, jekologicheski chistoe poluchenie vodoroda iz uglevodorodnogo syr'ja // Neftegazohimija. 2016. No. 3. P. 10–16.

9. Busygina N.V., Busygin I.G. Tehnologija pererabotki prirodnogo gaza i gazovogo kondensata. Orenburg: Gazprompechat', 2002. 432 p.

10. Parkash S. Spravochnik po pererabotke nefti: per.s angl. pod red. Beljaeva I.A., Lyndina V.N. M.: Premium Inzhiniring, 2012. 776 p.

11. Minigullov R.R., Kamalova G.F., Solodova N.L. Vodorod — jenergonositel' budushhego. Novye tehnologii v promyshlennom proizvodstve vodoroda // Sbornik materialov Vserossijskoj nauchno-prakticheskoj konferencii «Jenergosberezhenie i innovacionnye tehnologii v TJeK». Kazan': 2014. P. 201–203.

12. Kompanija Linde Engineering URL: http://www.linde-engineering.ru/ru/ (data obrashhenija: 15.03.2017).

13. Uhde GmbH «The Unde stream methane reformer technology», 2013.

14. Linde AG «Gasification technology», 2014.

15. Orochko D.I., Sulimov A.D., Osipov L.N. Gidrogenizacionnye processy v neftepererabotke . M.: Himija, 1976. 350 p.

16. Rostrup-Nielsen, J.R. and Rostrup-Nielsen Large-scalehydrogen production, Cattech, 106–150, 2002.

17. Minchener A.J. Fuel. 89, 2222. 2005

18. Song X. and Gno Z. A new process for synthesis gas by co-gasufing coal and natural gas. Fuel. 84, 525. 2005.

19. Patent RF No. 784148 Sposob dvuhstupenchatoj kataliticheskoj konversii uglevodorodnogo syr'ja / Sosna M.H., Harlamov V.V., Semenov V.P., Kondrashhenko V.D., Alekseev A.M. 17.02.93 g.

20. Astanovskij D.L., Astanovskij L.Z. Reaktor novoj konstrukcii dlja provedenija kataliticheskih processov // Kataliz v promyshlennosti. 2004. No. 3. P. 37–43.

21. Astanovskij D.L., Fadeeva T.V., Semenova T.A. Vlijanie form i razmerov granul na aktivnost' jekstruzionnogo katalizatora parovoj konversii prirodnogo gaza // Himicheskaja promyshlennost'. 1998. No. 9. P. 15.

22. Wender J. Reactions of synthesis gas/ Fuel Process / Technol. 48,189. 1996.

Authors of the publication

Solodova Natalija L'vovna – Cand. Sci. (Chim.), Assoc. Prof. of department "Chemical technology of processing of oil and gas" Kazan National Research Technological University (KNRTU).

Cherkasova Elena Igorevna – Cand. Sci. (Techn.), Assoc. Prof. ofdepartment "Chemical technology of processing of oil and gas" Kazan National Research Technological University (KNRTU).

Salakhov Ilshat Ilgizovich – Cand. Sci. (Techn.), Assoc. Prof. of department "Chemical technology of processing of oil and gas" Kazan National Research Technological University (KNRTU).

Tutubalina Valerija Pavlovna – Dr. Sci. (Techn.), professor, chief researcher Kazan state power engineering university (KSPEU).

Поступила в редакцию ***09 октября 2017 г.***