

03:04

Получение синтез-газа конверсией метана в плазме водяного пара и диоксида углерода

© Ф.Г. Рутберг, А.Н. Братцев, В.А. Кузнецов, Г.В. Наконечный,
А.В. Никонов, В.Е. Попов, С.Д. Попов, Е.О. Серба,
Д.И. Субботин, А.В. Суров

Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург
E-mail: rc@iperas.nw.ru

Поступило в Редакцию 13 апреля 2014 г.

Приведены краткое описание экспериментальной установки и полученные результаты по конверсии метана в плазме водяного пара и диоксида углерода. При массовом расходе $\text{H}_2\text{O} \sim 3 \text{ g/s}$ и $\text{CO}_2 \sim 3 \text{ g/s}$ расход CH_4 изменялся от 2.5 до 3.7 g/s. Энергозатраты составляли 29–42 МДж на 1 кг CH_4 . Соотношение H_2/CO в получаемом синтез-газе составляло 2.2–2.4. Степень превращения CH_4 составляла 90.8–99.8%. Содержание H_2 и CO в синтез-газе составляло $\sim 95\%$.

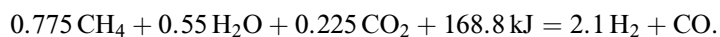
Процесс конверсии метана в синтез-газ обладает огромным практическим значением. Причиной этому служат проблемы хранения и транспортировки газового топлива [1], а также сложившийся дисбаланс цен на природный газ и жидкое топливо. Кроме того, при добыче нефти на малых скважинах существует проблема переработки попутного газа [2].

На данный момент распространение в химической промышленности получили каталитические методы конверсии метана в присутствии водяного пара [3], а также парциальное окисление кислородом [4]. В результате получают синтез-газ (смесь CO и H_2), который используется в

процессах синтеза жидких органических веществ на катализаторах. Наивысшие требования к качеству синтез-газа предъявляются в процессах синтеза Фишера–Тропша и метанола.

Одним из перспективных методов получения синтез-газа с заданным соотношением H_2/CO может стать использование плазмы, которая позволяет достигать более высоких степеней конверсии метана при меньших затратах энергии [5]. Авторами ранее исследовался процесс конверсии метана паровой плазмой для производства водорода [6], однако синтез жидких топлив из попутного газа на удаленных нефтяных месторождениях имеет большее практическое значение. Данная работа посвящена конверсии метана плазмой смеси водяного пара и диоксида углерода.

Для процесса Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах стехиометрическое соотношение H_2/CO в синтез-газе должно быть ~ 2.1 . Тогда при стехиометрической конверсии брутто-реакцию можно записать в следующем виде:



Минимально возможная величина затрат энергии при стандартном атмосферном давлении составила бы ~ 13.58 МДж на 1 кг метана. Согласно термодинамическому равновесию указанной выше системы, чтобы предотвратить образование углерода, необходимо затратить не менее ~ 20.2 МДж/кг, что соответствует теплосодержанию плазмы ~ 12.7 МДж/кг (~ 3209 К). Однако кинетические оценки показывают, что при таком расходе энергии в диапазоне промышленных скоростей конверсии $\sim 20\,200\text{--}76\,400 \text{ h}^{-1}$ глубина превращения метана составляет $\sim 87.3\text{--}85.7\%$, а селективности по водороду и монооксиду углерода составляют всего $\sim 76.5\text{--}74.4$ и $\sim 35.8\text{--}34.1\%$ соответственно.

Большой уровень конверсии достигается при более высоких затратах энергии, температурах и удельных расходах окислителя. Так, при теплосодержании пароуглекислотной плазмы ~ 15 МДж/кг (~ 3332 К), пропорциях реагентов $CH_4 : H_2O : CO_2 = 0.775 : 0.605 : 0.2475$ и объемной скорости $\sim 22\,600\text{--}66\,900 \text{ h}^{-1}$ степень конверсии метана составляет $\sim 97\text{--}96.3\%$, а селективности по H_2 и CO $\sim 97.1\text{--}94.8$ и $\sim 89.0\text{--}80.8\%$ соответственно. Средняя по объему температура процесса $1984\text{--}1946$ К. Цель описанных ниже экспериментов по плазменной конверсии метана — показать, что такие параметры достижимы.

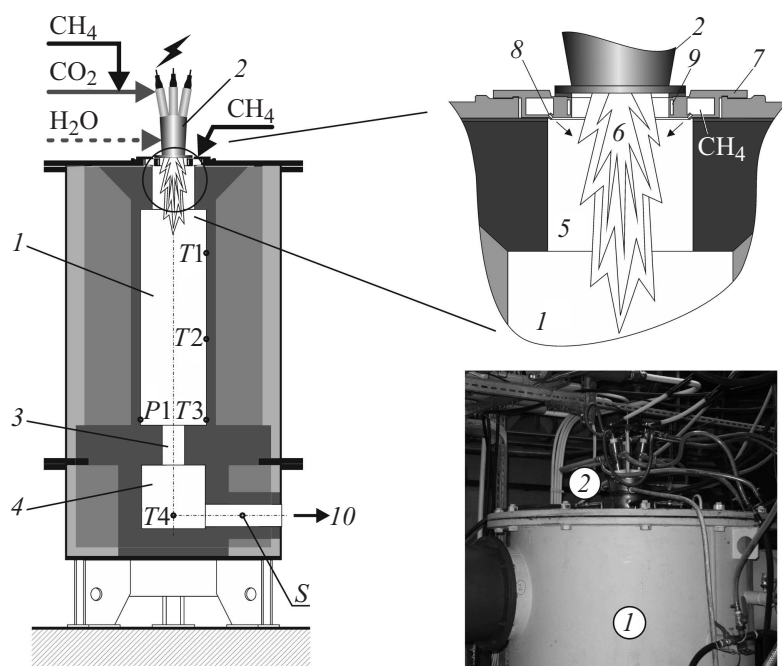


Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки: 1 — проточный реактор; 2 — генератор плазмы; 3 — аэродинамический пережим; 4 — нижняя камера; 5 — камера смешения; 6 — струя плазмы; 7 — устройство распределенного ввода метана; 8 — отверстие подачи метана; 9 — рубашка охлаждения; 10 — выход синтез-газа. *P* — место измерения давления; *T* — место измерения температуры; *S* — место отбора пробы газа для анализа состава.

Эксперименты проводились на проточном реакторе (рис. 1). Использовался трехфазный высоковольтный генератор плазмы мощностью 80–120 kW [7–9]. Плазмообразующая среда — смесь перегретого водяного пара (200°C) и углекислого газа. Углекислый газ подавался тангенциально в приэлектродную зону. Дополнительно к потоку углекислого газа (~ 3 g/s) подмешивался метан (до 1 g/s). Водяной пар подавался тангенциально в зоны горения дуг и обеспечивал их осевую стабилизацию. При изменении расхода метана от 0 до 1 g/s тепловой

КПД плазмотрона составлял 93,8–95,9%, мощность 86,6–117,2 kW, падение напряжения на дуге 990–1360 V, а ток дуги ~ 50 A.

Поток плазмы от генератора плазмы 2 поступал в камеру смешения 5 диаметром и высотой 0,2 м, откуда попадал в проточный реактор 1, представляющий собой вертикальную цилиндрическую камеру диаметром 0,3 м и высотой 1 м, заканчивающуюся аэродинамическим пережимом 3 диаметром 0,1 м.

Начальным этапом эксперимента являлся прогрев реакционного пространства воздушными генераторами плазмы (на рис. 1 не показаны) до температур, близких к 1000°C, после чего подача воздушной плазмы прекращалась и осуществлялся запуск плазмотрона 2. На первом этапе он работал на смеси диоксида углерода и водяного пара, расходы которых составляли по ~ 3 g/s. При этом мощность плазмотрона была ~ 80 kW, что позволяло поднять температуры в реакторе до ~ 1300°C. После этого начиналась подача метана. Метан подавался двумя способами: первый — путем подмешивания к потоку плазмообразующего диоксида углерода с расходом 0,5–0,8 g/s, второй — путем подачи в струю плазмы через устройство распределенного ввода 7 с расходом 1,7–2,9 g/s. В ходе экспериментов варьировались соотношения между расходами метана, подаваемыми в плазмотрон и в струю плазмы, контролировались температуры и давления, расходы сред, электрические параметры плазмотрона. Давление P_1 поддерживалось в диапазоне –0,2–0 кПа.

Перегретый водяной пар поступал от парогенератора с постоянным расходом, поддерживаемым при помощи калиброванной расходной шайбы. Диоксид углерода (объемная доля основного вещества $\geq 99,8\%$) и метан ($\geq 96,5\%$) подавались из баллонов, а их расходы измерялись поплавковыми ротаметрами с местными показаниями.

Для определения состава синтез-газа применялись квадрупольный масс-спектрометр MKS Cigu 300 с детектором Фарадея и ИК-фурье-спектрометр Nicolet 380 с однопроходной газовой кюветой с оптической длиной пути 10 см.

Данные по расходам подаваемых сред, мощности плазмотрона и по температурам в реакторе представлены на рис. 2, а данные по составу получаемого синтез-газа — на рис. 3. В таблице представлены экспериментальные и расчетные данные основных параметров протекающего процесса на разных режимах.

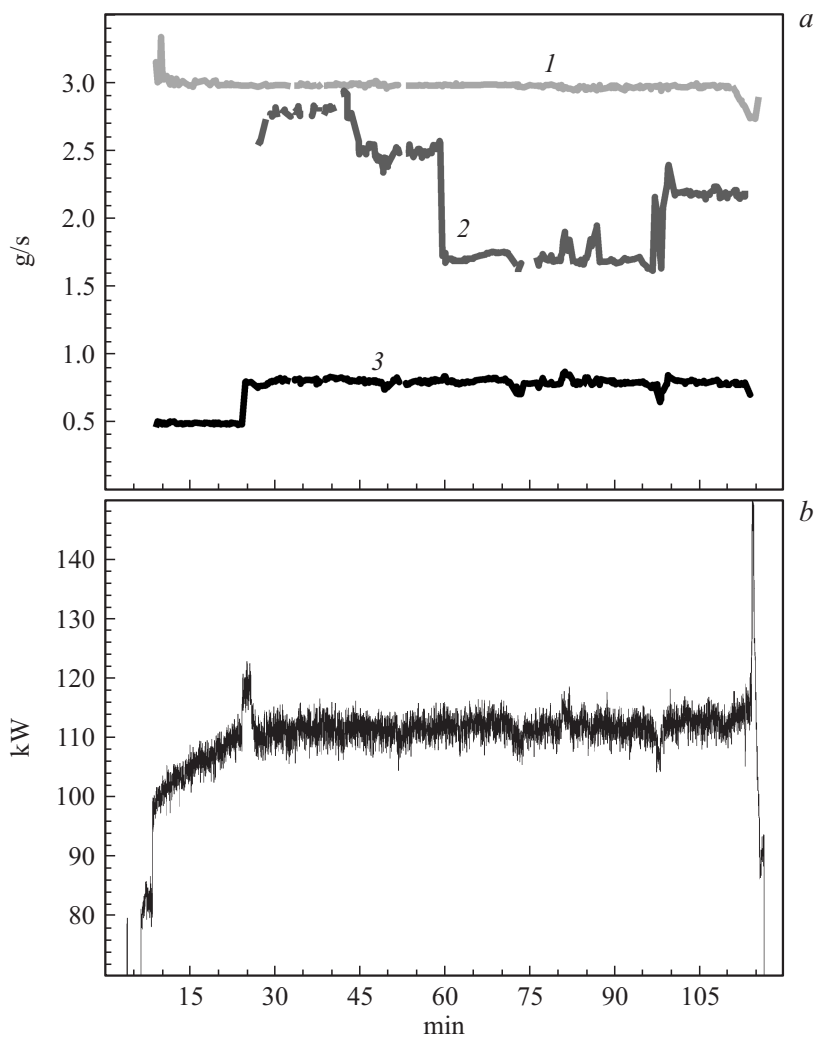


Рис. 2. Изменение параметров в ходе экспериментов по плазменной конверсии метана: *a* — расходы подаваемых сред (*1* — CO_2 ; *2* — CH_4 в камеру смешения, *3* — CH_4 в плазмотрон); *b* — мощность плазмотрона; *c* — температуры в реакторе.

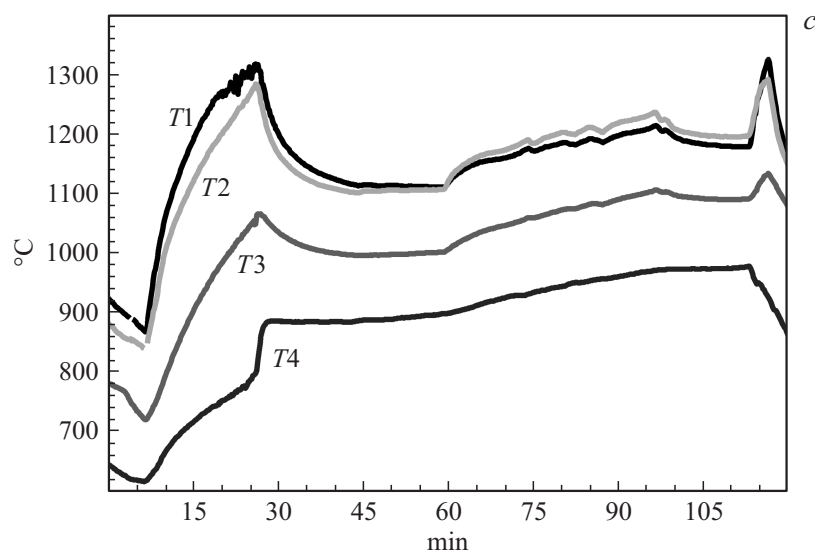


Рис. 2 (продолжение).

В ходе испытаний расходы водяного пара, углекислого газа и метана поддерживались в 4 различных соотношениях. Часть метана ($\sim 22.6\text{--}31.9\%$ от общего расхода) подавалась в плазмотрон и подвергалась разложению еще в ходе генерации плазмы. Температура на выходе плазмотрона составляла $\sim 3375\text{ K}$ при теплосодержании плазмы $\sim 16.11\text{ MJ/kg}$. Вместе с избыточным содержанием окислителей это создает условия для практически полной конверсии подаваемого метана ($\sim 0.82 \pm 0.02\text{ g/s}$). Величина характерного пика метана ($m/z = 15$), фиксируемая масс-спектрометром на этом режиме, по величине близка к шумовому сигналу.

При подаче дополнительного метана (режимы I, II и IV) уровень конверсии снижается, что видно по составу синтез-газа (см. рис. 3). На режиме III характерный пик метана также приближается к уровню шумового сигнала.

Характерной особенностью наблюдаемого процесса является наличие метана в продуктах реакции и практически полное отсутствие ацетилена. Содержание ацетилена измерялось ИК-фурье-спектрометром

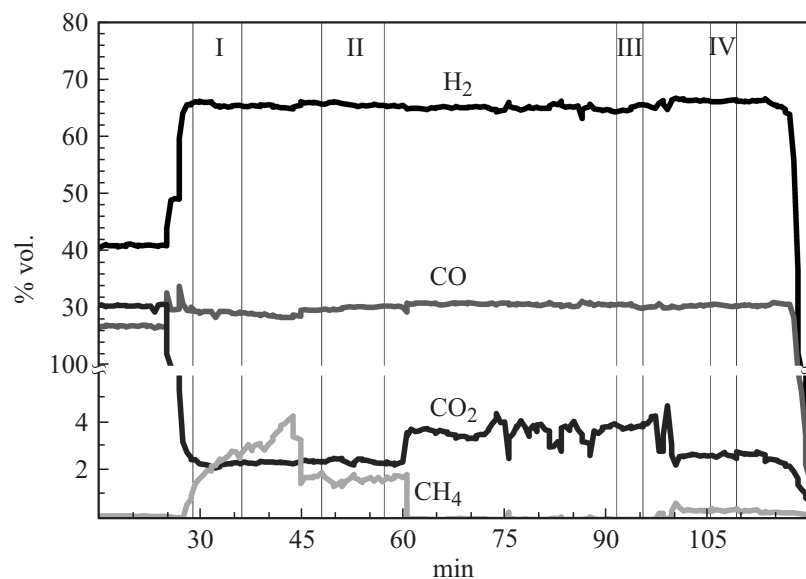


Рис. 3. Изменение расходов материальных потоков на входе в плазмохимический реактор и состава синтез-газа на выходе из него в ходе экспериментов по плазменной конверсии метана.

и на всех режимах в среднем не превышало $\sim 0.01\%$ (максимум $\sim 0.1\%$).

Объемная скорость процесса для режима I составляет $\sim 248 \text{ h}^{-1}$. Средняя по объему температура для этой скорости и стехиометрии окисления составляет $\sim 1560^\circ\text{C}$, что по меньшей мере на $\sim 460^\circ\text{C}$ выше температур, наблюдаемых во второй камере установки. На остальных режимах объемная скорость еще ниже, избыток окислителя выше (при постоянном теплосодержании плазмы) и соответственно средние по объему температуры процесса выше. В целом это позволяет предположить, что основная часть реакций происходила в зоне смешения потоков плазмы и метана — до поступления смеси во вторую камеру, где разложение термостабильных углеводородов существенно замедлялось из-за снижения температуры. Поэтому оценки объемной скорости сделаны по объему камеры смешения.

Основные параметры эксперимента

Параметр		Единицы измерения	Режим			
			I	II	III	IV
Расходы	H ₂ O	g/s	2.90 ± 0.10	2.90 ± 0.10	2.90 ± 0.10	2.90 ± 0.10
	CO ₂		2.97 ± 0.01	2.97 ± 0.01	2.96 ± 0.01	2.97 ± 0.01
	CH ₄		3.70 ± 0.03	3.37 ± 0.06	2.56 ± 0.03	3.08 ± 0.04
Энергозатраты		MJ/kg	29.0	31.8	42.0	35.3
Выход синтез-газа		m ³ /kg	5.66	5.75	6.13	5.98
Состав синтез-газа	CH ₄	% vol.	2.31	1.66	0.05	0.42
	H ₂		65.35	65.28	64.92	65.86
	CO ₂		2.31	2.44	3.85	2.67
	CO		29.32	30.07	30.62	30.52
	N ₂		0.52	0.51	0.48	0.49
	O ₂		0.17	0.03	0.07	0.03
Низшая теплота сгорания синтез-газа		MJ/m ³	10.61	10.47	9.98	10.18
Степень конверсии CH ₄		%	90.81	93.31	99.78	98.22
Объемная скорость		h ⁻¹	2950	2683	2044	2454

Концентрация азота в синтез-газе по данным масс-спектрометрии существенно колебалась и в основном была ниже значений, соответствующих балансу элементов. Это было вызвано в первую очередь влиянием на пик $m/z = 14$ метана и внутренних шумов прибора. Наиболее сильно это проявилось на I, II и IV режимах, а на режиме III измеренные значения были близки к полученным по балансу.

Среднемассовая плотность плазмы, истекающей из плазмотрона, составляла $\sim 0.05 \text{ kg/m}^3$, а плотность метана, вводимого в камеру смешения, $\sim 0.68 \text{ kg/m}^3$. Отношение объемного потока плазмы ($\sim 131.21/\text{s}$) к потоку метана составляет $\sim 31.1\text{--}50.8$ в зависимости от режима. Учитывая это и большую разность температур плазмы и метана (подается при комнатной температуре), можно ожидать высокой ско-

рости смешения потоков. По оценкам на режиме I в таких условиях синтез-газ должен содержать $\text{CH}_4 \sim 0.33\%$, $\text{C}_2\text{H}_2 \sim 0.88\%$. Однако из-за недостаточной теплоизоляции в камере смешения потери тепла могут быть значительными, что объясняет повышенное содержание CH_4 .

Полученные данные свидетельствуют о возможности повышения объемной скорости процесса без снижения его эффективности (в том числе за счет введения большего количества метана в плазмотрон).

В результате экспериментов в длительном режиме впервые достигнута высокая степень конверсии метана в синтез-газ (90.8–99.8%) на режимах, близких к стехиометрическому, при низком уровне затрат энергии (29–42 MJ/kg), что существенно лучше аналогичных показателей известных плазменных процессов. Полученный синтез-газ состоял более чем на 95% vol. из CO и H_2 с мольным соотношением H_2/CO 2.2–2.4. Производительность установки по метану составляла 9.2–13.3 kg/h, а по синтез-газу — 56.4–75.3 m³/h.

Основным преимуществом этого плазменного процесса является возможность управления составом продуктов и получения синтез-газа, практически не содержащего балластных примесей, с различными соотношениями H_2/CO . Относительная простота этой плазменной технологии уже на данном этапе позволяет прогнозировать ее широкомасштабное внедрение для получения в оптимальных режимах широкого спектра жидких органических веществ, включая моторные топлива.

Список литературы

- [1] *Beronich E.L., Abdi M.A., Hawboldt K.A.* // J. Natural Gas Science and Engineering. 2009. V. 1. Iss. 1–2. P. 31–38.
- [2] *Asibor E., Marongiu-Porsu M., Economides M.J.* // J. Natural Gas Science and Engineering. 2013. V. 15. P. 59–68.
- [3] *Wilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L.* // Processing Technology. 2001. V. 71. Iss. 1–3. P. 139–148.
- [4] *Enger B.C., Lødeng R., Holmen A.* // Appl. Catal. A. 2008. V. 346. Iss. 1–2. P. 1–27.
- [5] *Tao X., Bai M., Li X., Long H., Shang S., Yin Y., Dai X.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2011. V. 37. Iss. 2. P. 113–124.
- [6] *Bratsev A.N., Kuznetsov V.A., Popov V.T., Ufimtsev A.A., Shtengel S.V.* // High Temp. Mater. Processes. 2009. V. 13. Iss. 2. P. 241–246.

- [7] Рутберг Ф.Г., Кузнецов В.А., Серба Е.Ш., Наконечный Г.В., Никонов А.В., Попов С.Д., Сузов А.В. // ТВТ. 2013. Т. 51. № 5. С. 677. (Rutberg P.G., Kuznetsov V.A., Serba E.O., Nakonechnyi G.V., Nikonov A.V., Popov S.D., Surov A.V. // High Temperature. 2013. V. 51(5). P. 608–614.)
- [8] Rutberg Ph.G., Kuznetsov V.A., Serba E.O., Popov S.D., Surov A.V., Nakonechny G.V., Nikonov A.V. // Appl. Energy. 2013. V. 108. P. 505–514.
- [9] Rutberg Ph. Physics and Technology of High-Current Discharges in Dense Gas Media and Flows. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2009. 214 p.