

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 621.216.66.075

Котов В.Г., канд. техн. наук, **Небесный А.А.**,
Святенко А.М., канд. техн. наук, **Ховавко А.И.**, канд. техн. наук,
Филоненко Д.С.

Институт газа НАН Украины, Киев

ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: andriinebesnyi@gmail.com

Получение углеродного наноматериала из продуктов воздушной конверсии метана с рециркуляцией отходящих газов

Рассмотрена возможность повышения удельного выхода углеродного наноматериала из продуктов воздушной конверсии метана за счет применения технологии с рециркуляцией отходящих газов. Выполнен анализ влияния водяного пара и диоксида углерода, содержащихся в рециркулируемом газе, на процесс конверсии метана. По разработанной методике расчета проведена оценка изменения основных параметров синтеза углеродного материала в зависимости от степени рециркуляции отходящих газов в переходном и установившемся периодах процесса. Показано, что применение рециркуляции газов повышает удельный выход углеродного материала, однако в этом случае из-за накопления азота в газовой фазе происходит снижение производительности процесса по получаемому продукту. Выполнена оценка повышения производительности процесса вследствие увеличения давления газов в рассматриваемой системе. Установлено, что с целью повышения удельного выхода углеродного материала получаемые конвертированный газ и повторно используемый рециркулируемый газ целесообразно подвергать глубокой очистке от водяного пара. *Библ. 16, рис. 6, табл. 2.*

Ключевые слова: конверсия метана, получение углеродного наноматериала, рециркуляция отходящих газов, степень рециркуляции газов.

Одним из наиболее простых в техническом исполнении способов получения углеродных наноматериалов является их синтез методом химического осаждения из различных углеводородов на металлических катализаторах (способ CVD) [1].

В работе [2] показана возможность получения многостенных углеродных нанотрубок из продуктов воздушной конверсии природного га-

за, являющегося одним из самых доступных и дешевых источников углеводородного сырья. Однако этот процесс в условиях проведения экспериментов характеризуется крайне низким выходом конечного продукта из-за низкой степени использования углеродообразующего потенциала конвертированного газа. В связи с этим проведен анализ возможности повышения выхода углеродного материала вследствие по-

вторного использования отходящего газа за счет его частичной рециркуляции.

1. Схема процесса с рециркуляцией отходящих газов

Схема процесса получения углеродного материала (УМ) с частичной рециркуляцией отходящих газов представлена на рис.1. В смеситель 1 отдельными потоками подают природный газ (метан), воздух, предварительно подогретый в нагревателе 2, и отходящий газ. После перемешивания смесь газов поступает в обогреваемый конвертор 3 на никелевый катализатор. Полученные в конверторе продукты конверсии охлаждаются в холодильнике 4, затем осушаются в адсорбере 5 и направляются в каталитический реактор 6, в котором на железном катализаторе происходит образование УМ. Отходящий из каталитического реактора газ охлаждается в холодильнике 7. Часть его удаляется из системы через сбросной клапан 8, а оставшая часть либо предварительно осушается в адсорбере 9, либо, минуя его, при помощи компрессора 10 направляется в смеситель 1 и далее в конвертор 3.

Степень рециркуляции отходящих газов χ определяется по выражению:

$$\chi = V' / V, \quad (1)$$

при этом

$$V = V' + V'', \quad (2)$$

где V' , V'' , V – количество газа, поступающее на повторное использование, выводимое из системы, и общее его количество, образующееся в каталитическом реакторе, соответственно.

Состав и выход образующихся в конверторе продуктов конверсии можно рассчитать, полагая, что протекающие при сравнительно высоких температурах (около 900 °С) химические реакции достигают равновесного состояния. В этом случае различие между фактическим и рассчитанным составами газа, как правило, невелико [3]. Гораздо сложнее рассчитать показатели процесса в каталитическом реакторе, который осуществляют при сравнительно низких температурах (около 650 °С), так как для точного решения поставленной задачи требуется знание скоростей протекания многих химических реакций, в частности, образования углерода, метана, водяного газа. В связи с этим оценку влияния степени рециркуляции отходящих газов на основные показатели процесса (состав образующейся газовой фазы, выход углеродного материала, производительность) вели в предположении, что протекающие в каталитическом реакторе химические реакции так же, как и в конвертере, достигают состояния термодинамического равновесия.

2. Исходные условия и общая характеристика процесса с рециркуляцией отходящих газов

Равновесный состав газов, образующихся в конвертере и каталитическом реакторе, а также их объем и количество выделяющегося в реакторе углеродного материала рассчитывали с использованием компьютерной программы GasAndSolid, разработанной в Институте газа НАН Украины [4]. Расчеты выполнены для следующих условий: исходное сырье – метан; давление в системе – 1, 2 и 5 атм; температура

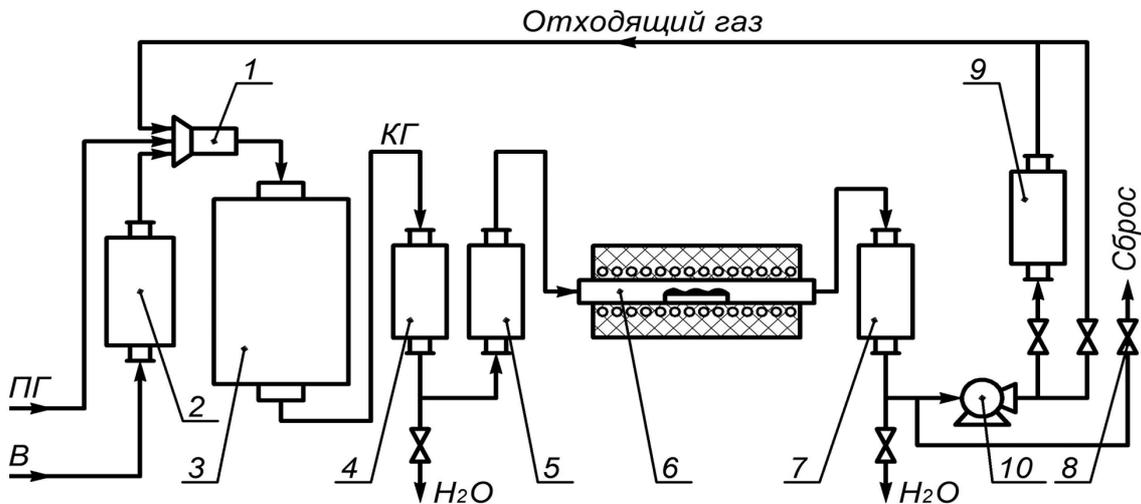


Рис.1. Схема процесса получения углеродного материала с частичной рециркуляцией отходящих газов.

в конверторе — 900 °С; температура в каталитическом реакторе — 650 °С; осушка газа в адсорберах 5 и 9 (см. рис.1) осуществляется силикагелем. В этом случае содержание остаточной влаги в газе падает до 0,01 % (температура точки росы снижается до -40 °С) [5], поэтому ее в расчетах не учитывали. Предполагается, что при осуществлении процесса с рециркуляцией отходящих газов температура поступающей в конвертор газовой смеси поддерживается на таком же уровне, как и в базовом варианте ($\chi = 0$, $P = 1$ атм), за счет изменения температуры подогрева воздуха.

Выход углеродного материала растет с увеличением содержания монооксида углерода в газе, поэтому процесс конверсии углеводородного сырья необходимо вести при минимальном (близким к критическому значению) коэффициенте расхода воздуха α . Снижение α ниже критического уровня ($\alpha_{кр}$) чревато опасностью сажеобразования, что недопустимо из-за потери активности и разрушения катализатора, резкого повышения газодинамического сопротивления конвертора и снижения его производительности. Опытным путем установлено, что при подогреве воздуха до температуры 500 °С значение $\alpha_{кр}$ в базовом варианте при $P = 1$ атм составляет около 0,28, в этом случае на 1 моль CH_4 расходуется 2,667 моля воздуха.

При переходе от базового к варианту с рециркуляцией отходящих газов существует переходный период, в течение которого происходит непрерывное изменение состава газовой фазы и, как следствие, количества образующегося в каталитическом реакторе углеродного материала. Для расчета переходного периода до достижения стационарного состояния, когда состав газовой фазы уже не меняется, принята модель идеального вытеснения (модель «поршневого» режима движения газа) [6], в которой предполагается, что молекулы газового потока движутся параллельно и с одинаковыми скоростями.

Расчет параметров процесса проводили поэтапно, по циклам. В первом цикле рециркуляции ($n = 1$) через систему проходит конвертированный газ в количестве, равном объему этой системы. Во втором цикле ($n = 2$) через систему проходит такое же количество газа, но уже другого состава, полученного смешением конвертированного газа с заданным количеством отходящего газа от первого цикла рециркуляции. Таким образом, для каждого цикла рециркуляции газов справедливо следующее выражение:

$$n = V_r / V_c, \quad (3)$$

где n — цикл рециркуляции, числа натурального ряда (1, 2, 3 и т.д.); V_r — суммарный объем газа, прошедшего через систему с момента перехода на процесс с рециркуляцией отходящих газов; V_c — объем системы.

Выражение (3) можно представить в виде:

$$n = k \tau, \quad (4)$$

здесь коэффициент k равен:

$$k = V'_r / V_c, \quad (5)$$

где τ — время с момента перехода на процесс с рециркуляцией отходящих газов; V'_r — объем газа, проходящего через систему в единицу времени.

Из выражения (4) следует, что в условиях постоянства газодинамического режима число циклов n и время осуществления процесса с рециркуляцией отходящих газов τ связаны прямо пропорциональной зависимостью.

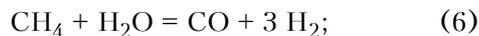
3. Учет влияния водяного пара и диоксида углерода, содержащихся в рециркулируемом газе, на процесс конверсии метана

При переходе от базового к варианту с рециркуляцией отходящих газов из-за наличия в последних окислителей водяного пара и диоксида углерода значение $\alpha_{кр}$ меняется. В связи с этим возникает необходимость в разработке методики расчета критического значения коэффициента расхода воздуха, подаваемого в конвертор на конверсию метана, в зависимости от содержания в рециркулируемом газе водяного пара и диоксида углерода.

На рис.2 представлено влияние соотношений $H_2O : CH_4$ и $CO_2 : CH_4$ в исходном газе на возможность выделения углерода из газовой фазы, достигшей при заданной температуре равновесного состояния, в случае паровой и углекислотной конверсии метана при давлении газовой фазы 1, 2 и 5 атм.

Из рис.2 следует, что в случае паровой конверсии метана сажа не образуется при любой температуре, если соотношение $H_2O : CH_4$ в исходной смеси превышает 1,48. При этом имеет место неожиданный, на первый взгляд, эффект: при повышении давления газа область сажеобразования уменьшается. Снижение критического расхода водяного пара и сужение температурного интервала границ сажеобразования в случае повышения давления газа объясняется следующим.

Общепринято [7–9], что процесс паровой конверсии метана можно представить уравнениями обратимых химических реакций:



Реакция (6) сопровождается увеличением объема газовой фазы. В этом случае, согласно принципу Ле Шателье, повышение давления в системе сдвигает ее равновесие в сторону увеличения содержания в продуктах конверсии ис-

ходных компонентов, не вступивших в реакцию. Поэтому с повышением давления и снижением содержания в газовой фазе монооксида углерода, источника образования свободного углерода, область сажеобразования сокращается (рис.2, а).

При температурах свыше 650–700 °С монооксид углерода является уже относительно прочным соединением, поэтому верхняя температурная граница сажеобразования с повышением давления практически не меняет своего положения. Сокращение области сажеобразования происходит за счет перемещения вверх ее нижней границы, когда при температурах менее 550–600 °С несмотря на повышение давления и смещения равновесия реакции $2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ вправо степень превращения метана по реакции (6) падает настолько, что содержание образующегося монооксида углерода в равновесной газовой фазе становится уже недостаточным для образования из него углерода.

Расчеты показывают, что если при $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 1,4$, $t = 600$ °С, $P = 1$ атм равновесная степень конверсии метана составляет $\eta_{\text{CH}_4} = 54,7$ %, то в случае повышения давления при тех же условиях до $P = 2$ атм значение η_{CH_4} снижается до 41,3 %, а при $P = 5$ атм — до 29,1 %. Соответственно, при $P = 1$ атм из газовой фазы выделяется углерод в количестве 16,6 г в расчете на 1 м³ потребляемого метана, а при $P = 2$ и 5 атм углерод не образуется. Метан при пониженных температурах является относительно прочным соединением и выделения углерода из него не происходит.

В случае конверсии метана диоксидом углерода в области температур ниже 600 °С сажеобразование происходит даже при десятикратном превышении содержания CO_2 по сравнению со стехиометрическим значением (рис.2, б). Анализ показывает, что влияние диоксида углерода на сажеобразование в значительной мере зависит от наличия водорода в исходном газе. Известно [10, 11], что при температурах свыше 700 °С состав газовой фазы определяется протеканием реакции водяного газа:



причем равновесное состояние этой реакции при температурах свыше 800 °С достигается практически мгновенно [12]. В рециркулируемом газе содержание водорода может достигать 30 % и выше, соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}_2$ в нем составляет 10 и более, поэтому в условиях сравнительно высоких температур в конверторе (900 °С) реакция (8) сдвигается в сторону превращения ди-

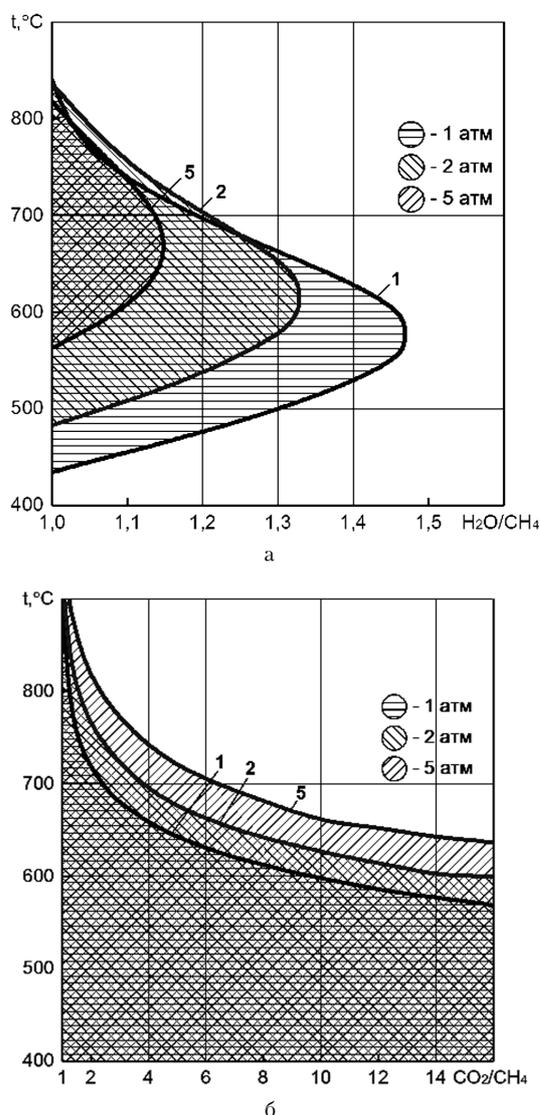


Рис.2. Температурная область (заштрихована) выделения углерода из газовой фазы, достигшей равновесного состояния, в зависимости от соотношения в исходном газе $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$ (а) и $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$ (б) при паровой и углекислотной конверсии метана; $P = 1, 2$ и 5 атм (цифры у кривых).

оксида углерода в эквивалентные количества его монооксида и водяного пара. Таким образом, в условиях конвертора происходит замещение менее активного окислителя CO_2 на более активный — H_2O . Очевидно, этим объясняется обнаруженная многими исследователями близость, а в некоторых случаях и полное совпадение уравнений скоростей каталитической конверсии метана водяным паром и диоксидом углерода [13].

Суммируя последовательно протекающие реакции (8) и (6), получаем итоговую реакцию конверсии метана диоксидом углерода:



Суммарное содержание $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ в отходящих из каталитического реактора газах находится в пределах 5–9 %, поэтому при невысокой степени их рециркуляции доля метана, которая конвертируется этими окислителями, относительно невелика. При высоких значениях χ значительно снижается нагрузка на конвертор по перерабатываемому метану, в этом случае также снижается опасность сажеобразования.

Учитывая вышеизложенное, приняли, что поступающие в конвертор в составе рециркулируемого газа водяной пар и диоксид углерода в количествах $V_{\text{H}_2\text{O}}$ и V_{CO_2} обеспечивают конверсию метана без опасности сажеобразования в количестве:

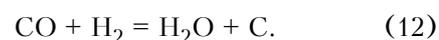
$$V'_{\text{CH}_4} = (V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{CO}_2})/1,5. \quad (10)$$

4. Методика расчета процесса с рециркуляцией отходящих газов

При переходе к процессу получения УМ с рециркуляцией газов, исходя из заданной степени их рециркуляции, определяли поступление в конвертор всех компонентов рециркулируемого газа, при этом его состав в рассчитываемом первом цикле рециркуляции соответствует составу отходящего газа, полученного в базовом варианте ($\chi = 0$). Далее задавались расходом подаваемого в конвертор метана, суммировали его с метаном, поступающим с рециркулируемым газом, и из полученной суммы вычитали то количество метана (V'_{CH_4}), которое конвертируется поступающим в конвертор окислителями $V_{\text{H}_2\text{O}}$ и V_{CO_2} (определяется по выражению (10)). Оставшаяся часть метана конвертируется воздухом, при этом коэффициент его расхода такой же, как и в базовом варианте, то есть $\alpha = 0,28$. Расход метана и воздуха в конвертор подбирали так, чтобы при заданном зна-

чении χ объемы образующегося в конверторе газа в вариантах с рециркуляцией и базовом были одинаковыми. Это условие вытекает из требования по обеспечению постоянства скорости движения газа в каталитическом реакторе в сравниваемых вариантах получения УМ.

В условиях высокого содержания водорода в газовой фазе образование углерода из полученного конвертированного газа в каталитическом реакторе можно представить как совместный результат протекания следующих химических реакций [14]:



Присутствие водяного пара в газовой фазе сдвигает равновесие реакции (12) влево, понижая в результате выход углеродного материала в каталитическом реакторе. По этой причине влагу из конвертированного газа удаляли, затем рассчитывали состав и выход из каталитического реактора отходящего газа, а также количество образующегося в нем углеродного материала. Закончив на этом расчет первого цикла рециркуляции, приступали к расчету второго цикла.

Таким образом, используя в каждом последующем цикле расчета состав отходящего газа предыдущего цикла, расчет повторяли до тех пор, пока состав газа уже не изменялся, то есть до достижения в системе стационарного состояния.

5. Переходный период процесса с рециркуляцией отходящих газов

Если в систему с рециркуляцией газов входит только один технологический объект, то продолжительность переходного периода небольшая и может составлять всего 3–4 цикла рециркуляции [15]. В рассматриваемом случае система включает два различных по технологическому назначению аппарата (конвертор и каталитический реактор), поэтому переходной период значительно длиннее.

В табл.1 представлены расходы метана и воздуха, подаваемых в конвертор, состав и выход образующегося в нем конвертированного газа, а также состав и выход отходящего из каталитического реактора газа в базовом режиме ($\chi = 0$) и после каждого цикла переходного периода процесса с рециркуляцией осушенного отходящего газа ($\chi = 0,5$, $P = 1$ атм).

Из данных табл.1 следует, что в рассматриваемом случае переходный период составляет 8 циклов рециркуляции, то есть установившийся

Таблица 1. Показатели процесса в переходном периоде в зависимости от числа циклов рециркуляции осушенных отходящих газов

Газ	Циклы рециркуляции, n									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Поступают в конвертор, моль										
Метан	1,00000	0,55680	0,54865	0,54665	0,54535	0,54530	0,54430	0,54430	0,54430	0,54430
Воздух	2,66672	1,48870	1,48013	1,47872	1,47636	1,47639	1,47377	1,47384	1,47375	1,47373
Отходящий газ	0,000	4,298	4,365	4,383	4,397	4,398	4,408	4,409	4,409	4,409
Состав конвертированного газа (после конвертора), % (об.); его количество ($V_{к.г.}$), моль										
H ₂	37,39	36,74	36,32	36,10	35,99	35,93	35,91	35,89	35,89	35,89
H ₂ O	1,72	1,37	1,33	1,31	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30
CO	18,88	17,62	17,02	16,79	16,69	16,66	16,64	16,63	16,63	16,63
CO ₂	0,68	0,52	0,49	0,48	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47
CH ₄	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
N ₂	41,29	43,71	44,79	45,28	45,50	45,59	45,64	45,66	45,67	45,67
V _{к.г.}	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10
Состав отходящего из каталитического реактора газа, % (об.); его количество ($V_{о.г.}$), моль; выход УМ (m_C), г/м ³ CH ₄										
H ₂	31,96	31,40	31,07	30,86	30,79	30,75	30,73	30,72	30,71	30,71
H ₂ O	5,31	4,88	4,69	4,61	4,58	4,56	4,56	4,55	4,55	4,55
CO	10,38	9,70	9,43	9,33	9,29	9,27	9,26	9,26	9,26	9,26
CO ₂	3,52	3,08	2,91	2,84	2,82	2,81	2,80	2,80	2,80	2,80
CH ₄	2,41	2,33	2,28	2,25	2,24	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23
N ₂	46,39	48,60	49,61	50,07	50,28	50,36	50,41	50,43	50,44	50,44
V _{о.г.}	4,54	4,59	4,60	4,61	4,61	4,62	4,62	4,62	4,62	4,62
m _C	138,9	225,3	217,0	213,8	212,4	211,4	211,8	211,8	211,8	211,8

режим процесса наступает после прохождения через систему газа в объеме, превышающем объем самой системы в 8 раз. При этом с ростом числа циклов происходит постепенное накопление азота в газовой фазе, соответственно содержание в ней остальных компонентов понижается. Характерно, что длительность переходного периода определяется теми компонентами газа, концентрация которых наиболее высокая: это, в первую очередь, азот и водород. Стабилизация концентрации компонентов, содержащихся в газе в малых количествах (метан и диоксид углерода), происходит значительно быстрее.

В базовом варианте ($\chi = 0$) удельный выход углеродного материала в расчете на 1 м³ использованного метана (m_C) составляет 138,9 г С/м³ CH₄. В момент перехода на процесс с рециркуляцией отходящих газов происходит резкий всплеск значения m_C до 225,3 г С/м³ CH₄, то есть возрастает в 1,6 раза. С ростом n содержание в конвертированном газе CO и H₂, то есть компонентов, принимающих участие в реакциях образования углерода по уравнениям (11) и (12), несколько снижается, соответственно понижается выход углеродного материала. Однако, несмотря на это, после окончания переходного периода и выхода на стационарный режим

работы значение m_C существенно превышает удельный выход УМ в базовом варианте.

Следует отметить, что чем выше степень рециркуляции газов, тем продолжительнее переходный период. Например, при $\chi = 0,3$ он составляет 7 циклов, а при $\chi = 0,9$ возрастает почти до 30.

6. Влияние χ на удельный выход УМ в установившемся периоде процесса с рециркуляцией отходящих газов при P = 1 атм

В установившемся периоде процесса с повышением степени рециркуляции газов так же, как и при увеличении числа циклов рециркуляции в переходном периоде, происходит рост содержания азота в газовой фазе, соответственно концентрации в ней всех остальных компонентов понижаются (рис.3).

Несмотря на снижение в конвертированном газе концентрации CO, источника образования УМ в каталитическом реакторе, удельный выход материала с повышением χ существенно растет (рис.4) в случае использования влажного (кривая 1) и осушенного (кривая 2) рециркулируемого газа.

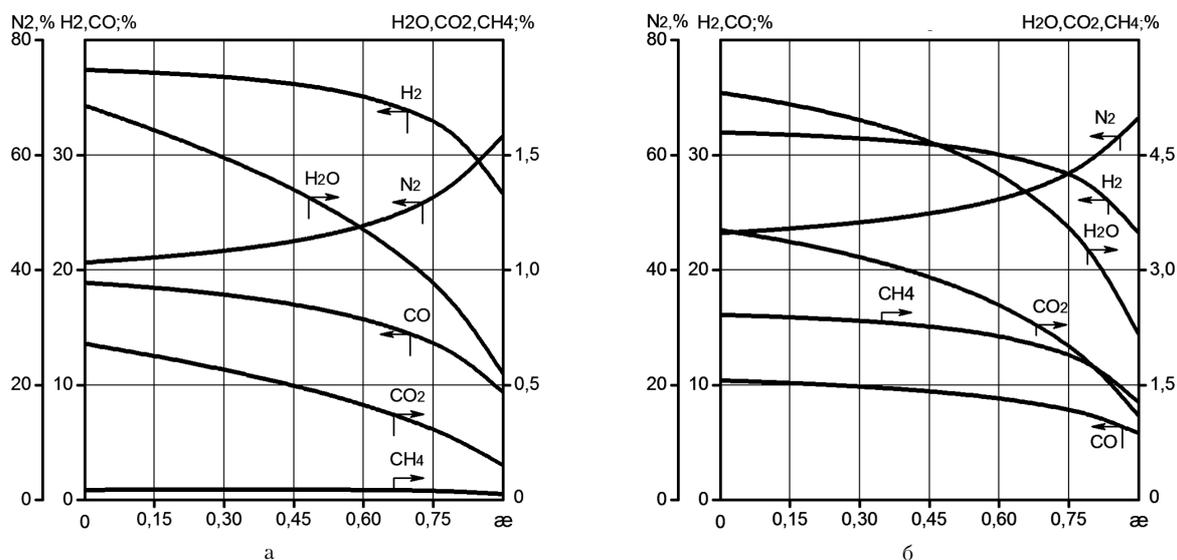


Рис.3. Изменение состава газовой фазы после конвертора (а) и каталитического реактора (б) в установившемся периоде процесса получения УМ в зависимости от степени рециркуляции осушенных отходящих газов при $P = 1$ атм.

Повышение значения m_C происходит за счет частичной утилизации в конверторе углеродсодержащих компонентов CO , CO_2 и CH_4 , содержащихся в рециркулируемых газах. Доля углерода, вносимая в конвертор каждым из этих компонентов, составляет:

$$\zeta_i = 100 C_i / \Sigma C_i, \quad (13)$$

где C_i — содержание CO , CO_2 и CH_4 в отходящих газах, %.

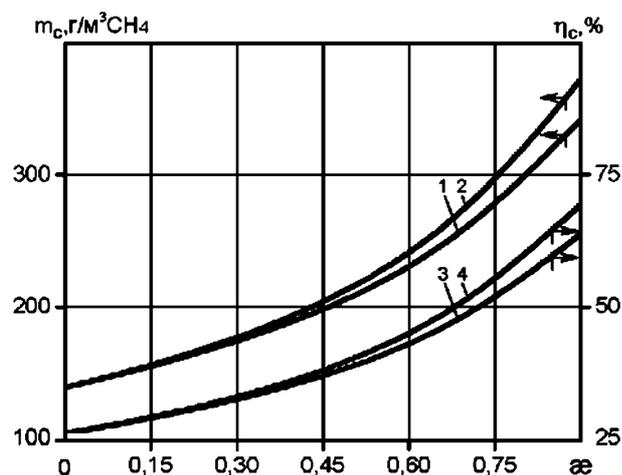


Рис.4. Удельный выход углеродного материала m_C , когда на рециркуляцию поступают неосушенный (1) и осушенный (2) отходящие газы, а также степень использования в образовании УМ углерода потребляемого метана η_C при использовании неосушенного (3) и осушенного (4) отходящего газа в установившемся периоде процесса в зависимости от степени рециркуляции газов при $P = 1$ атм.

Основное влияние на повышение удельного выхода УМ оказывает монооксид углерода: при $\chi = 0,1$ значение ζ_{CO} составляет 63,6 %, а при увеличении χ до 0,9 оно возрастает до 70,9 %. Содержание диоксида углерода в рециркулируемых газах примерно в 3 раза меньше, чем содержание CO , поэтому влияние его на показатель m_C также меньше: при $\chi = 0,1$ значение ζ_{CO_2} равно 21,3 %, а при $\chi = 0,9$ снижается до 13,4 %. Влияние содержащегося в рециркулируемых газах метана наименьшее, с повышением χ значение ζ_{CH_4} изменяется незначительно и составляет около 15 %.

В случае низкой степени рециркуляции газов ($\chi < 0,5$) с повышением χ прирост значений m_C при использовании неосушенного и осушенного отходящих газов практически одинаковый. При $\chi > 0,5$ разница в значениях m_C в рассматриваемых вариантах становится уже заметной. Меньший выход УМ при использовании неосушенного рециркулируемого газа обусловлен наличием в отходящих газах до 3 % влаги, которая препятствует более глубокому преобразованию CO_2 в CO , протекающему по реакции водяного газа (8). Чем выше степень рециркуляции газов, тем большее количество влаги возвращается в конвертор, тем в большей мере водяной пар препятствует регенерации CO_2 и тем больше разница в значении m_C при использовании в процессе рециркуляции сухого и влажного отходящих газов. Например, при $\chi = 0,7$ значение m_C при использовании неосушенного рециркулируемого газа равно $253,5 \text{ г/м}^3 \text{ CH}_4$,

а в случае его осушки повышается до 270 г/м³ CH₄, то есть увеличивается на 6,5 %.

Соответственно с ростом значений m_C при повышении степени рециркуляции неосушенных и осушенных отходящих газов возрастает доля углерода метана (выраженная в процентах), поступившего на образование УМ (η_C) (рис.4, кривые 3 и 4). Если в базовом варианте на образование УМ расходуется около 25 % углерода метана, то, например, при $\chi = 0,75$ значение η_C в случае использования неосушенного рециркулируемого газа повышается до 50 %, а при использовании осушенного оно возрастает почти до 55 %.

Таким образом, при получении углеродного материала с рециркуляцией газов подаваемый в конвертор отходящий газ целесообразно подвергать предварительной осушке.

7. Влияние повышения давления газа на выход углеродного материала

При переходе на процесс получения УМ с повышенным давлением газа меняется значение критического коэффициента расхода воздуха,

подаваемого в конвертор на конверсию метана. Для определения расхода метана и воздуха при повышенном давлении газа использован показатель углеродопоглощения (dNC), численное значение которого равняется термодинамически возможному количеству углерода, который мог бы газифицироваться при его наличии в условиях конвертора ($t = 900$ °C).

В расчете принимали, что показатель dNC в базовых вариантах при $P = 1$ атм и повышенном давлении газа имеет одинаковое значение, равное 0,113 моль С/моль CH₄ (рассчитано по опытным данным).

Вторым условием, позволяющим рассчитать два неизвестных параметра (расходы метана и воздуха) при переходе от $P = 1$ атм к более высоким значениям давления газа, является сохранение постоянства действительной скорости движения продуктов конверсии метана в каталитическом реакторе. Это условие вытекает из требования по обеспечению постоянства газодинамического режима при осуществлении процесса получения УМ в каталитическом реакторе.

Таким образом, мольные расходы метана и воздуха в базовом варианте при повышенном

Таблица 2. Основные параметры процесса получения углеродного материала в установившемся периоде при различной степени рециркуляции осушенных отходящих газов, $P = 2$ атм

Газ	Степень рециркуляции отходящих газов					
	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
Конвертор						
Поступление, моль						
Метан	2,000	1,822	1,462	1,090	0,698	0,257
Воздух	5,366	4,913	4,005	3,069	2,073	0,879
Отходящий газ	0	8,174	8,288	8,462	8,755	9,395
Состав, % (об.), выход продуктов конверсии, моль						
H ₂	36,99	36,68	35,80	34,28	31,25	22,78
H ₂ O	1,89	1,82	1,68	1,48	1,18	0,62
CO	18,70	18,35	17,42	16,00	13,57	8,34
CO ₂	0,75	0,72	0,64	0,54	0,40	0,18
CH ₄	0,15	0,15	0,14	0,13	0,10	0,05
N ₂	41,52	42,28	44,32	47,57	53,50	68,03
V _{к.г}	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20
Каталитический реактор						
Состав, % (об.), количество отходящего газа и выделившегося углерода, моль						
H ₂	28,47	28,24	27,61	26,54	24,41	18,43
H ₂ O	7,26	7,09	6,64	5,96	4,82	2,53
CO	7,96	7,84	7,51	7,01	6,17	4,28
CO ₂	4,14	4,01	3,68	3,21	2,48	1,20
CH ₄	3,83	3,77	3,60	3,33	2,81	1,61
N ₂	48,34	49,05	50,96	53,95	59,31	71,95
V _{о.г}	8,76	8,80	8,88	9,00	9,20	9,64
C	0,60	0,59	0,54	0,48	0,38	0,19

давлении газа подбирали такими, чтобы показатель d_{NC} и фактическое количество образующегося в конверторе конвертированного газа (с учетом поправки на давление) были одинаковыми с аналогичными показателями базового варианта при $P = 1$ атм. При этом в случае перехода от базового варианта к варианту с рециркуляцией отходящих газов влияние на $\alpha_{кр}$ диоксида углерода и водяного пара, содержащихся в рециркулируемом газе, учитывали таким же образом, как и при $P = 1$ атм (см. п. 4).

Основные параметры процесса получения углеродного материала в установившемся периоде при различной степени рециркуляции осушенных отходящих газов при давлении в системе $P = 2$ атм представлены в табл.2.

Согласно полученным результатам расчета, качественные изменения состава конвертированного и отходящего газов при более высоком давлении в системе с повышением χ такие же, как и при $P = 1$ атм. При этом, чем больше степень рециркуляции отходящих газов, тем выше концентрация азота в конвертированном и отходящем газе и ниже концентрации всех остальных компонентов.

Однако, несмотря на снижение концентрации монооксида углерода в конвертированном газе удельный выход углеродного материала с повышением давления в системе несколько возрастает (рис.5). Например, при $\chi = 0,7$ повышение давления от 1 до 2 и 5 атм приводит к росту удельного выхода УМ от 267,6 до 293,5 и 314,1 г/м³ CH₄, то есть соответственно увеличивается на 9,7 и 17,4 %.

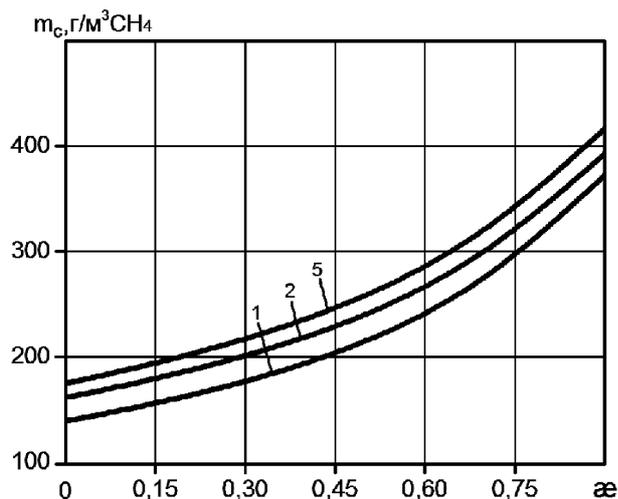


Рис.5. Удельный выход углеродного материала в зависимости от степени рециркуляции отходящих газов при их давлении 1, 2 и 5 атм (цифры у кривых).

8. Влияние рециркуляции отходящих газов на производительность процесса получения УМ

За исходную точку отсчета выбрана производительность по получаемому углеродному материалу в базовом варианте работы при $P = 1$ атм. Ее можно определить по следующему уравнению:

$$\Pi_0 = V^0_{CH_4} m^0_C, \quad (14,a)$$

где $V^0_{CH_4}$, m^0_C – расход (в единицу времени) метана и удельный выход УМ в базовом варианте работы соответственно.

Выражение для определения производительности в сравниваемом варианте (применение рециркуляции газов, повышение их давления) имеет аналогичный вид:

$$\Pi = V_{CH_4} m_C. \quad (14,б)$$

Таким образом, относительное изменение производительности процесса получения УМ по сравнению с базовым вариантом составит:

$$\Pi/\Pi_0 = k m_C/m^0_C, \quad (15)$$

где k – коэффициент, характеризующий относительное изменение расхода метана в изменившихся условиях осуществления процесса по сравнению с базовым вариантом, $k = V_{CH_4}/V^0_{CH_4}$.

Рассчитанные по выражению (15) зависимости изменения производительности процесса получения УМ при переходе от базового варианта работы при $P = 1$ атм к вариантам с рециркуляцией отходящих газов при их различных давлениях представлены на рис.6. Из него

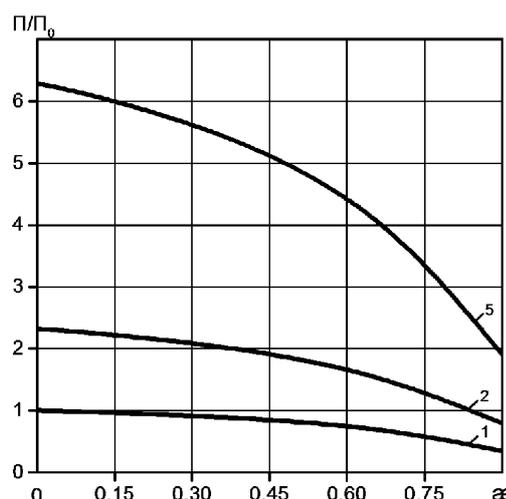


Рис.6. Изменение производительности процесса получения УМ относительно базового режима ($\chi = 0$, $P = 1$ атм) в зависимости от степени рециркуляции отходящих газов при давлениях $P = 1, 2$ и 5 атм (цифры у кривых).

видно, что повышение давления газа в системе от 1 до 2 атм при $\chi = 0$ ведет к увеличению производительности примерно в 2,3 раза, однако в случае перехода на работу с рециркуляцией газов соотношение P/P_0 понижается по зависимости, не очень сильно отличающейся от линейной. Производительность становится меньшей, чем в базовом варианте при $P = 1$ атм, лишь при значении χ выше 0,8. Если давление в системе повысить до 5 атм, то даже при $\chi = 0,9$ производительность будет в 2 раза выше, чем в сравниваемом варианте.

Кроме повышения давления другим возможным способом, позволяющим понизить вредное влияние накопления азота в газовой фазе при осуществлении рециркуляции и замедлить темп снижения производительности процесса получения УМ, является обогащение техническим кислородом воздуха, подаваемого в конвертор. В этом случае процесс конверсии можно вести автотермично без использования постороннего источника тепла для обогрева конвертора [16].

Выводы

Согласно проведенным расчетам, повысить удельный выход углеродного материала из продуктов воздушной конверсии метана можно применением частичной рециркуляции отходящих газов. В этом случае повышение степени использования углеродообразующей способности потребляемого метана достигается преимущественно за счет утилизации содержащегося в отходящих газах монооксида углерода и в меньшей мере диоксида углерода и метана. Применение рециркуляции газов ведет к накоплению в них азота, в результате производительность процесса по получаемому материалу с повышением степени рециркуляции газов заметно снижается. Повысить производительность процесса можно увеличением давления газовой фазы в системе. С целью повышения удельного выхода углеродного материала получаемый в конверторе конвертированный газ и отходящий газ из каталитического реактора следует очищать от влаги. Расчеты выполнены с некоторыми допущениями, поэтому полученные количественные значения показателей процесса требуют экспериментального уточнения.

Список литературы

1. Ткачев А., Мищенко С., Негров В. и др. Промышленное производство углеродного наноструктурного материала таунит. *Наноиндустрия*. 2007. Вып. 2. С. 24–26.
2. Небесный А.А., Котов В.Г., Святенко А.М., Филоненко Д.С., Ховавко А.И., Бондаренко Б.И. Образование углеродного наноматериала при обработке свежевосстановленного железа конвертированным природным газом. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2015. № 5–6. С. 34–42.
3. Шумилина З.Ф., Ягодкин В.И., Шполянский М.А., Александров С.В., Федикюн Ю.Т., Дронова Н.Н. Экспериментальное исследование паровой конверсии природного газа под давлением до 100 атм. *Каталитическая конверсия углеводородов*. 1975. Вып. 2. С. 9–12.
4. Бондаренко Б.И., Безуглий В.К. Потенціали компонентів фізико-хімічних систем. Київ : Академперіодика, 2002. 125 с.
5. Шмыков А.А., Мальшев Б.В. Контролируемые атмосферы при термической обработке стали. М. : Mashiz, 1953. 372 с.
6. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М. : Химия, 1973. 750 с.
7. Темкин М.И., Шуб Ф.С., Хомченко А.А., Апельбаум Л.О. Кинетика конверсии метана на никелевом катализаторе. В кн.: Научные основы каталитической конверсии углеводородов. Киев : Наук. думка, 1977. С. 3–27.
8. Шарифов А.П., Жидков Б.А. Исследование кинетики реакции конверсии метана с водяным паром. *Каталитическая конверсия углеводородов*. 1979. Вып. 4. С. 65–69.
9. Померанцев В.М., Ануфриева Т.А. Исследование процесса конверсии метана на никелевом катализаторе. *Каталитическая конверсия углеводородов*. 1980. Вып. 5. С. 14–17.
10. Копытов В.Ф. Нагрев стали в печах. М.: Металлургия, 1955. 264 с.
11. Котов В.Г., Святенко А.М., Филоненко Д.С., Небесный А.А. Прогнозирование удельного расхода восстановительного газа в процессе прямого получения железа в шахтной печи. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2012. № 6. С. 39–43.
12. Эстрин Б.М. Производство и применение контролируемых атмосфер. М. : Металлургия, 1963. 343 с.
13. Атрощенко В.И., Лобойко А.Я., Юрченко А.П., Звягинцев Г.Л. Изучение кинетики конверсии метана и окиси углерода под давлением. В кн.: Научные основы каталитической конверсии углеводородов. Киев : Наук. думка, 1977. С. 51–62.
14. Котов В.Г., Святенко А.М., Ховавко А.И., Небесный А.А., Филоненко Д.С. Экспериментальные исследования процесса сажеобразования при высокой концентрации водорода в газе, содержащем монооксид углерода. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2014. № 2. С. 33–38.
15. Котов В.Г. Переходной период процесса спекания агломерационной шихты с рециркуляцией отходящих газов. *Изв. вузов. Сер. Черная металлургия*. 1980. № 10. С. 25–29.
16. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов. Под ред. А.Г. Лейбуш. М. : Химия, 1971. 286 с.

Поступила в редакцию 23.09.18

**Котов В.Г., канд. техн. наук, Небесний А.А.,
Святенко О.М., канд. техн. наук, Ховавко О.І., канд. техн. наук,
Філоненко Д.С.**

Інститут газу НАН України, Київ

вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: andriinebesnyi@gmail.com

Одержання вуглецевого наноматеріалу з продуктів повітряної конверсії метану з рециркуляцією газів, що відходять

Розглянуто можливість підвищення питомого виходу вуглецевого наноматеріалу з продуктів повітряної конверсії метану за рахунок застосування технології з рециркуляцією газів, що відходять. Виконано аналіз впливу водяної пари та діоксиду вуглецю, що містяться в газі, що рециркулює, на процес конверсії метану. За розробленою методикою розрахунку проведено оцінку зміни основних параметрів синтезу вуглецевого матеріалу в залежності від ступеня рециркуляції газів, що відходять, у перехідному та усталеному періодах процесу. Показано, що застосування рециркуляції газів підвищує питомий вихід вуглецевого матеріалу, проте у цьому випадку через накопичення азоту в газовій фазі відбувається зниження продуктивності процесу по одержуваному продукту. Зроблено оцінку підвищення продуктивності процесу внаслідок збільшення тиску газів у даній системі. Встановлено, що з метою підвищення питомого виходу вуглецевого матеріалу одержувані конвертований газ та повторно використовуваний газ, що рециркулює, доцільно піддавати глибокому очищенню від водяної пари. *Бібл. 16, рис. 6, табл. 2.*

Ключові слова: конверсія метану, одержання вуглецевого наноматеріалу, рециркуляція газів, що відходять, ступінь рециркуляції газів.

**Kotov V.G., Candidate of Technical Sciences, Nebesniy A.A.,
Svyatenko M.A., Candidate of Technical Sciences,
Khovavko A.I., Candidate of Technical Sciences, Filonenko D.S.
The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev
39, Degtyarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: andriinebesnyi@gmail.com**

Carbon Nanomaterial Production from Products of Methane-Air Conversion with Spent Gases Recirculation

The possibility of increasing of a specific yield of carbon nanomaterial from the products of methane-air conversion through the use of spent gases recirculation is considered. The analysis of the influence of water vapor and carbon dioxide contained in the recirculated gases on the methane conversion has been performed. According to the developed calculation method, the assessment of changes in the main parameters of carbon material synthesis was done. Evaluation was performed depending on the degree of recirculation of spent gases in the transition and steady-state periods of the process. It is shown that the use of gas recirculation increases the specific yield of the carbon material, but in this case, due to the accumulation of nitrogen in the gas phase, there is a decrease in the productivity of the process for the resulting product. The evaluation of the productivity enhancing by rising of the gases pressure in the system was made. It has been established that in order to increase the specific yield of carbon material, the obtained converted gas and reusable recirculated gas should be subjected to deep purification from water vapor. *Bibl. 16, Fig. 6, Tab. 2.*

Key words: methane conversion, carbon nanomaterial production, spent gases recirculation, degree of recirculation gases.

References

1. Tkachev A., Mishhenko S., Negrov V., Negrov V., Memetov N., Pasko A., Blinov S., Turlakov D. Promyshlennoe proizvodstvo uglerodnogo nanostrukturного материала Taunit [Industrial production of carbon nanostructured material taunit]. *Nanoindustrija*. 2007. Iss. 2. pp. 24–26. (Rus.)
2. Nebesnyj A.A., Kotov V.G., Svjatenko A.M., Filonenko D.S., Hovavko A.I., Bondarenko B.I. Obrazovanie uglerodnogo nanomateriala pri obrabotke svezhevosstanovlennogo zheleza konvertirovannym prirodnyim gazom [Formation of carbon nanomaterial in the processing of freshly reduced iron converted natural gas]. *Energotekhnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2015. No. 5–6. pp. 34–42. (Rus.)
3. Shumilina Z.F., Jagodkin V.I., Shpoljanskij M.A., Aleksandrov S.V., Fedikjun Ju.T., Dronova N.N. Jeksperimental'noe issledovanie parovoj konversii prirodnogo gaza pod davleniem do 100 atm. [An experimental study of steam reforming of natural gas under pressure up to 100 atm.] *Kataliticheskaja konversija uglevodorodov*. 1975. Iss.2. pp. 9–12. (Rus.)
4. Bondarenko B.I., Bezuglij V.K. Potenciali komponentiv fiziko-himichnih sistem [Potential components of physico-chemical systems]. Kiev : Akademperiodika, 2002. 125 p. (Ukr.)
5. Shmykov A.A., Malyshev B.V. Kontroliruemye atmosfery pri termicheskoj obrabotke stali [Controlled atmospheres during heat treatment of steel]. Moscow : Mashgiz, 1953. 372 p. (Rus.)
6. Kasatkin A.G. Osnovnye processy i apparaty himicheskoj tehnologii [The main processes and devices of chemical technology]. Moscow : Himija, 1973. 750 p. (Rus.)
7. Temkin M.I., Shub F.S., Homchenko A.A., Apel'baum L.O. Kinetika konversii metana na nikel'evom katalizatore. [Kinetics of methane conversion on a nickel catalyst]. In: Nauchnye osnovy kataliticheskoi konversii uglevodorodov. Kiev : Naukova dumka, 1977. pp. 3–27. (Rus.)
8. Sharifov A.P., Zhidkov B.A. Issledovanie kinetiki reakcii konversii metana s vodjanyim parom. [The study of the kinetics of the reaction of methane conversion with water vapor]. *Kataliticheskaja konversija uglevodorodov*. 1979. Iss. 4. pp. 65–69. (Rus.)
9. Pomerancev V.M., Anufrieva T.A. Issledovanie processa konversii metana na nikel'evom katalizatore [Investigation of the process of methane conversion on a nickel catalyst]. *Kataliticheskaja konversija uglevodorodov*. 1980. Iss. 5. pp. 14–17. (Rus.)
10. Kopytov V.F. Nagrev stali v pechah [Heating steel in furnaces]. Moscow : Metallurgizdat, 1955. 264 p. (Rus.)
11. Kotov V.G., Svjatenko A.M., Filonenko D.S., Nebesnyj A.A. Prognozirovanie udel'nogo rashoda vosstanovitel'nogo gaza v processe prjamogo poluchenija zheleza v shahtnoj pechi [Prediction of specific consumption of reducing gas in the process of direct production of iron in a shaft furnace]. *Energotekhnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2012. No. 6. pp. 39–43. (Rus.)
12. Jestrin B.M. Proizvodstvo i primenenie kontroliruemyh atmosfer [Production and use of controlled atmospheres]. Moscow : Metallurgija, 1963. 343 p. (Rus.)
13. Atroshhenko V.I., Lobjko A.Ja., Jurchenko A.P., Zvjagin'cev G.L. Izuchenie kinetiki konversii metana i okisi ugleroda pod davleniem [Study of the kinetics of methane and carbon monoxide conversion under pressure]. In: Nauchnye osnovy kataliticheskoi konversii uglevodorodov. Kiev : Naukova dumka, 1977, pp. 51–62. (Rus.)
14. Kotov V.G., Svjatenko A.M., Hovavko A.I., Nebesnyj A.A., Filonenko D.S. Jeksperimental'nye issledovanija processa sazheobrazovanija pri vysokoi koncentracii vodoroda v gaze, sodержashhem monoksid ugleroda [Experimental studies of the process of soot formation with a high concentration of hydrogen in a gas containing carbon monoxide]. *Energotekhnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2014. No. 2. pp. 33–38. (Rus.)
15. Kotov V.G. Perekhodnoj period processa spekanija aglomeracionnoj shihty s recirkulaciej othodjashhih gazov [The transition period of the sintering process of the sintering mixture with the recycling of exhaust gases]. *Izvestiya vuzov. Ser. Chernaja metallurgija*. 1980. No. 10. pp. 25–29. (Rus.)
16. Proizvodstvo tehnologicheskogo gaza dlja sinteza ammiaka i metanola iz uglevodorodnyh gazov [Production of process gas for the synthesis of ammonia and methanol from hydrocarbon gases]. Ed. A.G. Lejbush. Moscow : Himija, 1971. 286 p. (Rus.)

Received September 23, 2018