

## ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА БИОГАЗА

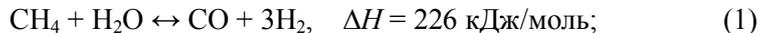
Докт. техн. наук, проф. СЕДНИН В. А., канд. хим. наук КРАЕЦКАЯ О. Ф.,  
магистр техн. наук ПРОКОПЕНЯ И. Н.

*Белорусский национальный технический университет*

Основными компонентами биогаза при его получении из органических отходов методом сбраживания обычно являются метан (45–65 %) и диоксид углерода (65–45 %). Теплотворная способность биогаза при этом составляет около 15 МДж/м<sup>3</sup>, теоретическая температура сгорания – около 1300 °С. При использовании биогаза в энергетических установках в процессе комбинированного производства электрической энергии в тепловом балансе в зависимости от типа энергетической установки получают 25–45 % электрической и 75–45 % тепловой энергии. В зависимости от времени года для обеспечения собственных нужд биогазовой установки затрачивается до 25–50 % от получаемой тепловой энергии. Таким образом, часть тепловой энергии необходимо использовать для внешних теплопотребителей, что не всегда экономически эффективно. Представляет определенный интерес использование избыточной тепловой энергии для повышения его теплотворной способности биогаза путем конверсии.

**Сравнительный анализ известных технологий.** Основными промышленными технологиями конверсии метана в настоящее время являются [1–19]:

- паровая конверсия (паровой риформинг)



- парциальное окисление метана кислородом



- углекислотная конверсия метана («сухой риформинг»)



Реакции (1) и (3) сильно эндотермические, реакция (2) слабо экзотермическая. В реакции (1) получается синтез-газ состава  $\text{H}_2:\text{CO} = 3:1$ , в реакции (2) – 2:1 и в реакции (3) – 1:1. Используют также различные комбинации реакций (1)–(3). Новым направлением применения реакций конверсии (1)–(3) является совмещение этих реакций, в особенности эндотермических процессов (1) и (3), с каталитическим или термическим горением.

Рассмотрение основных характеристик трех реакций получения синтез-газа: паровой (1), кислородной (2) и углекислотной (3) конверсий метана показывает их близкое сходство, несмотря на различие термодинамических характеристик (реакции (1) и (3) – эндотермические, а реакция (2) – экзотермическая). Во всех трех реакциях лучшими катализаторами являются благородные металлы, затем идут никель; железо и кобальт; оксиды. Скорость реакции пропорциональна  $P_{\text{CH}_4}$  во всех трех случаях. Одинаковы и температуры начала реакции для одинаковых катализаторов: для Rh/MgO –

около 580 °С. Это говорит о сходстве механизмов реакций. Стационарная температура реакции различается: наиболее высокая температура – в углекислотной конверсии (3), средняя – в паровой конверсии (1) и низшая – в парциальном окислении метана (2). Стабильность катализатора определяется его склонностью к закоксовыванию. Ниже всего она в паровой конверсии метана.

В [17] приведена сравнительная экономическая оценка указанных выше технологий по следующим показателям: 1) состав смеси; 2) потребление энергии; 3) рекуперация энергии; 4) капитальные затраты; 5) эксплуатационные характеристики. Различия получились не очень большими – в пределах 20–30 %. По инвестициям все процессы довольно близки. По эксплуатационным расходам процессы располагаются в следующей последовательности: паровая конверсия > гомогенное окисление > автотермическая конверсия ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ) > углекислотная конверсия > комбинированная конверсия > парциальное окисление. По потреблению водяного пара на первом месте стоит паровая конверсия, кислорода – некаталитическое окисление, энергии – паровая конверсия. Таким образом, по совокупности параметров наиболее экономична кислородная каталитическая конверсия метана, однако это зависит от конкретных условий данного завода. Главной проблемой является необходимость больших капитальных затрат.

На наш взгляд, для решения задачи повышения энергетического потенциала биогаза, получаемого в результате сбраживания органических отходов, наиболее интересной является углекислотная конверсия метана.

**Углекислотная («сухая») конверсия метана.** Синтез-газ состава 1:1 может быть получен по реакции метана с  $\text{CO}_2$  (3) из исходной смеси  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  также состава 1:1, т. е. в качестве сырья может использоваться биогаз. При этом теплота сгорания полученного синтез-газа и температура его горения могут быть повышены на 30 %.

Взаимодействие метана с  $\text{CO}_2$  с образованием синтез-газа состава 1:1 на ряде металлических катализаторов впервые изучено в работе Фишера и Тропша [9]. В [10] представлены результаты исследования каталитических превращений эквимольной смеси метана и  $\text{CO}_2$  на платине, нанесенной на различные носители. Наибольшую активность показывает Pt, нанесенная на активный уголь БАУ. На ней уже начиная с температуры 360 °С протекает реакция получения синтез-газа (3). Но при этом еще в большей степени происходили реакции образования углерода.

Большой трудностью для промышленного использования реакции (3) является зауглероживание металлических катализаторов. Поэтому в ряде случаев было предложено использовать комбинированные технологии. Фирма «Топсе» предложила в качестве сырья смесь  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  для уменьшения отравления никелевых катализаторов и забивки трубок углем [4, 11]. На этой же фирме разработан технологический процесс, осуществленный в Техасе (США) в 1987 г. Часть пара в паровой конверсии метана была замещена на  $\text{CO}_2$ , и отношение  $\text{CO}:\text{H}_2$  было уменьшено с 2,7 до 1,8. Процесс протекает при температуре 915–945 °С и давлении 9 атм. В реагирующие газы добавляют пары серы, пассивирующие никелевый катализатор и предотвращающие об-

разование углерода. Недостатком процесса является образование некоторого количества  $C_2$ -углеводородов [12].

Следует учитывать, что углекислотная конверсия метана (3) – еще более эндотермическая реакция, чем паровая конверсия. На рис. 1 показаны зависимости равновесных селективностей по  $CO$  и  $H_2$  и конверсий  $CH_4$  от температуры при давлении 0,1 и 2 МПа.

Видно, что селективности и конверсии, близкие к 100 %, достигаются при 1000–1100 °С. Ниже температуры 640 °С равновесие реакции сдвинуто в сторону  $CH_4 + CO_2$ , т. е. протекает метанирование  $CO$ .

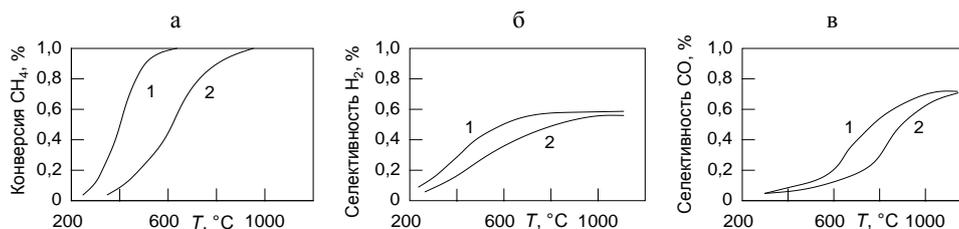


Рис. 1. Зависимость равновесных конверсий метана (а), селективности по  $H_2$  (б) и по  $CO$  (в) при давлении 0,1 МПа (1) и 2 МПа (2)

Кроме (3) в смеси  $CH_4$  с  $CO_2$  протекают реакции образования углерода

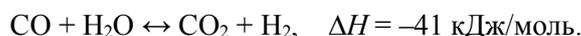


стадиями которой, несомненно, являются:

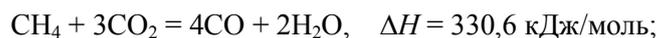
- реакции Будуара



- паровая конверсия метана (1) и конверсия  $CO$  водяным паром



Возможны также реакции:



Все рассмотренные реакции эндотермические и протекают при высоких температурах.

Никель, а также кобальт и железо являются активными катализаторами сухой конверсии метана, но они легко отравляются углеродом (катализаторы сохраняют свою активность около 70 ч). Металлы платиновой группы более активны, чем Fe, Co, Ni, и менее склонны к углеотложению из-за меньшей растворимости в них углерода. Однако дороговизна препятствует их широкому применению.

В [13] рассмотрено влияние оксидных добавок Ca, Ba, Mn, Cu на активность никелевого катализатора. Наиболее эффективными оказались оксиды марганца. В отличие от других катализаторов степень превращения  $CO_2$  на них росла, а не падала в процессе работы. В их присутствии снижалось углеобразование, а степень превращения  $CO_2$  возрастала с увеличением содержания Mn в составе никелевого катализатора.

Дальнейшее исследование показало, что для проведения углекислотной конверсии  $\text{CH}_4$  и других углеводородов можно вообще обойтись без Ni. Особенности реакции  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  на оксидно-марганцевых катализаторах были детально изучены в [13–16]. Наиболее эффективным катализатором получения синтез-газа оказался 5 % Са–12 % Mn–O/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На стационарно работающем катализаторе при температуре 930 °С и давлении 0,1 МПа достигалась полная конверсия  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  (селективность образования СО – 99,7 %;  $\text{H}_2$  – 84,6 %). Активность катализатора сохранялась в течение длительного времени (>500 ч).

## ВЫВОДЫ

Основные характеристики промышленных технологий получения синтез-газа свидетельствуют об их близком сходстве, несмотря на различие термодинамических характеристик. Для решения задачи повышения энергетического потенциала биогаза, получаемого в результате сбраживания органических отходов, наиболее интересной является углекислотная конверсия метана.

Таким образом, имеется возможность реализации конверсии биогаза без дополнительного применения водяного пара при атмосферном давлении и температуре реакции до 950 °С. При реализации данной технологии на биогазовых установках реактор может быть выполнен отдельным элементом энергетической установки или встроенным элементом в камере сгорания, например газотурбинной установки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов, О. В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ / О. В. Крылов // Российский химический журнал. – 2000. – № 1. – С. 19.
2. Prettre, M. Catalytic Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen / M. Prettre, C. H. Eichner, M. Perrin // Trans. Faraday Soc. – 1946. – Vol. 42, № 2. – P. 335.
3. Tsang, S. C. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas / S. C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Green // Catal Today. – 1995. – Vol. 23, № 1. – P. 3.
4. Арутюнов, В. С. К итогам 7-го Международного симпозиума по конверсии природного газа / В. С. Арутюнов // Катализ в промышленности. – 2004. – № 5. – С. 54.
5. Систер, В. Г. Получение синтез-газа гомогенным окислением метана / В. Г. Систер, В. А. Богданов, Ю. А. Колбановский // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45, № 6. – С. 440.
6. Численно моделирование окислительно-паровой конверсии метана в реакторе фильтрационного горения / С. С. Костенко [и др.] // Доклады АН. – 2009. – Т. 426, № 6. – С. 769.
7. Феррера, А. Конверсия природного газа в химические продукты через синтез-газ: альтернативные варианты и возможности / А. Феррера // Газохимия. – 2009. – № 1. – С. 68.
8. Моделирование процесса паровой конверсии природного газа с использованием катализатора сложной формы / А. П. Кагырмакова [и др.] // Теоретические основы химической технологии. – 2006. – Т. 40, № 2. – С. 171.
9. Fischer, F. The Preparation of Synthetic Oil Mixture from Carbon Monoxide and Hydrogen / F. Fischer, H. Tropsch // Brennstoff-Chem. – 1928. – Bd. 9. – P. 539.
10. Изучение каталитического процесса углекислотной конверсии природного газа / А. Л. Лапидус [и др.] // Газохимия. – 2009. – № 1. – С. 14.
11. Никелевые катализаторы на основе пористого никеля для реакции паровой конверсии метана / З. А. Сибирова [и др.] // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 3. – С. 449.

12. О б р а з о в а н и е продуктов уплотнения в процессе углекислотной конверсии метана на Ni-содержащем катализаторе / Л. В. Галактионова [и др.] // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80, № 8. – С. 1403.

13. К р y л o v, O. V. Heterogeneous Catalytic Reactions of Carbon Dioxide / O. V. Krylov, A. K. Mamedov // Industr. Eng. Chem. Res. – 1995. – Vol. 35, № 2. – P. 474.

14. О н е к о т о р ы х особенностях кинетики конверсии алканов C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> диоксидом углерода на марганецсодержащих катализаторах / А. Х. Магамедов [и др.] // Кинетика и катализ. – 1993. – Т. 34, № 3. – С. 250.

15. S e s h a n, K. Challenges in CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> Reforming / K. Seshan, J. A. Lercher // Carbon Dioxide Chem: Environ. Jssues. – 1995. – P. 16.

16. М и р с а б е к о в а, S. P. Convesion of Hydrocarbons and Methane with Carbon Dioxide – on Oxide Catalyst: The Mechanism of CO<sub>2</sub> Activation / S. P. Mirzabekova, A. K. Mamedov, O. V. Krylov // Kinetics and Catalysis. – 1997. – Vol. 38, № 5. – P. 713.

17. S u n d s e t, T. Production of synthesis gas by internal combustion eagine / T. Sundset, J. Sooge, T. Strom // Book of abstracts of IV European Workshop of methane activation. Eindhoven, 1994.

18. К у б и к о в, В. Б. Новые промышленные технологии производства синтетических топливных и нетопливных продуктов из альтернативного природной нефти сырья / В. Б. Кубиков // Доклады на совещании по новым топливно-энергетическим технологиям. – М.: Изд-во ИНХС РАН, 1997.

19. Ц о д и к о в, М. В. Селективное низкотемпературное превращение метана в алкены C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> в присутствии водородааккумулирующей системы / М. В. Цодиков, Е. В. Сливинский, В. П. Мордовин // Доклады АН. – 1998. – Т. 361, № 6. – С. 791.

Представлена кафедрой ПТЭ и Т

Поступила 01.12.2011