

УДК 544.478:542.943

ПАРЦИАЛЬНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ C₃–C₄ В ПОЛУПРОМЫШЛЕННОМ МАСШТАБЕ

© 2017 г. А. С. Митюгин², *, С. А. Филипченко¹¹ЗАО “Ренфорс-НТ”, Самара²Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева

*E-mail: a.mityugin@renforce-nt.ru

Поступила в редакцию 05.04.2017 г.

Осуществлен процесс парциального каталитического окисления пропан-бутановой смеси кислородом воздуха на установке полупромышленного типа. Проведены сравнительные испытания никелевых катализаторов на основе α -Al₂O₃ и прессованного металлопроволочного катализатора ПМК из проволоки 12Х18Н10Т диаметром 0.2 мм. В обоих случаях, наряду с целевыми (H₂, СО) имеет место образование побочных продуктов (СН₄, СО₂, кокс). Показано, что составы получаемого продуктового синтез-газа схожи, однако мольное соотношение H₂/СО наиболее близко к 2 на катализаторе ПМК, что отвечает требованиям последующего синтеза Фишера–Тропша. Выявлены проблемы, связанные с зауглероживанием и полным разрушением структуры катализаторов на основе α -Al₂O₃, которые объясняются малой эффективностью отвода тепла от поверхности и образованием углерода в микропорах с последующим его расширением. Данные явления свойственны ПМК из 12Х18Н10Т в гораздо меньшей степени и носят локальный характер, что свидетельствует о перспективности его дальнейшего изучения.

Ключевые слова: каталитическое окисление, синтез-газ, пропан-бутановая смесь, реакция Фишера–Тропша.

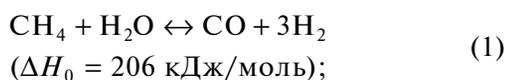
DOI: 10.7868/S0028242117060089

Получение синтез-газа (смеси СО и Н₂) является важнейшим этапом производства жидких и газообразных углеводородов (УВ) по синтезу Фишера–Тропша, а также кислородсодержащих продуктов (спиртов, метанола и т.д.). Технологии производства синтез-газа постоянно совершенствуются, поскольку востребованность данного продукта неуклонно растет. Это связано, в первую очередь, с неизбежным сокращением объемов добываемой нефти.

Большой интерес с точки зрения исходного сырья для получения синтез-газа представляют газы с большим содержанием углеводородов C₃–C₄. Таким сырьем может являться как попутный нефтяной газ (ПНГ), так и газовый конденсат. Необходимость рациональной утилизации ПНГ обусловлена сжиганием его в огромных объемах на факельных установках из-за невозможности или экономической нецелесообразности транспорта на газоперерабатывающие заводы.

Синтез-газ получают из УВ, преимущественно из метана, по следующим реакциям [1, 2]:

1) паровая конверсия:



2) углекислотная конверсия:



3) парциальное окисление метана кислородом:



Количественный состав образующегося синтез-газа в этих реакциях различный: по реакции (1) получают синтез-газ состава СО : Н₂ = 1 : 3, по реакции (2) – смесь 1 : 1, по реакции (3) – смесь 1 : 2. Потребность в синтез-газе того или иного состава определяется его последующим техническим назначением. Так, синтез-газ состава 1 : 2, полученный в данной работе, использовался для последующего синтеза жидких УВ методом Фишера–Тропша.

В промышленности наиболее распространен метод паровой конверсии природного газа. Реакцию (1) проводят на нанесенном никелевом катализаторе при температурах 700–900°С. Однако, процесс имеет существенные недостатки: высокое содержание водорода в синтез-газе, большие энергозатраты и стоимость оборудования.

Процесс углекислотной конверсии (2) является эндотермичным и требует большого расхода топлива для обогрева трубчатых реформеров, поэтому наиболее явной альтернативой паровой конверсии для промышленного производства синтез-газа является парциальное окисление углеводородов (3). Процесс можно осуществлять как каталитическим путем (при 800–900°C), так и без катализатора при повышенных температурах (1100–1300°C). Часто для достижения оптимального теплового режима и соотношения H_2/CO используют два окислителя: кислород и пары воды. Такой вариант конверсии углеводородов является термонейтральным и получил название автотермический риформинг.

Таким образом, можно выделить следующие преимущества метода парциального каталитического окисления ПКО природного газа или сжиженного углеводородного газа кислородом воздуха: возможность осуществления процесса в автотермическом режиме, что позволяет уменьшить затраты энергии; небольшие габариты реактора за счет малого времени контакта (менее 1 с); относительно низкая стоимость установки из-за отсутствия воздуходелительного, водоподготовительного и паропроизводящего оборудования.

В сравнении с некаталитическим вариантом, рабочая температура при ПКО не превышает 900°C, что позволяет применять более доступные материалы для изготовления оборудования.

Среди основных недостатков, препятствующих промышленному использованию данного процесса можно выделить: жесткие условия работы катализатора (высокие температура и давление, возможность термических шоков и зауглероживания); высокое содержание балластного азота (выше 50 об. %) в синтез-газе (может использоваться только в некоторых обоснованных случаях, например при синтезе Фишера–Тропша, легком и каталитическом гидрокрекинге и др.) [3]; относительно низкий выход отдельных целевых продуктов, что сильно осложняет их выделение и очистку; сложность моделирования и масштабирования процесса; малое количество экспериментальных работ, выполненных на полупромышленных или промышленных установках.

Эти обстоятельства подталкивают производителей к созданию новых типов высокоактивных катализаторов на основе альтернативных материалов с повышенными прочностными характеристиками и тестированию их в условиях близких к промышленным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тестируемые катализаторы. В настоящей работе для осуществления процесса ПКО пропан-бутановой смеси в полупромышленном масштабе были выбраны следующие катализаторы: 1) никелевые катализаторы на алюмооксидной основе

НИАП-03-01 и НИАП-03-01Ш (ООО “НИАП-КАТАЛИЗАТОР”). Катализатор НИАП-03-01 представляет собой промотированный оксид никеля, нанесенный на термостойкие пористые корундовые цилиндрические гранулы с двояково-выпуклыми торцами и семью каналами. Модификация НИАП-03-01Ш отличается лишь сферической формой гранулы. Данные образцы удачно зарекомендовали себя в процессах паровой конверсии природного газа. Цилиндрические и шариковые катализаторы в данной работе тестировались совместно при объемном соотношении в реакторе 1 : 1; 2) прессованные металлопроволочные катализаторы (ПМК) в форме шариков с центральным отверстием, изготовленных из проволоки 12Х18Н10Т ГОСТ 5632-2014 диаметром 0,2 мм. ПМК могут быть изготовлены из витой проволоки различного материала и диаметра методом холодного прессования. В зависимости от усилия прессования, диаметра используемой проволоки и радиуса ее навивания добиваются различной структуры катализатора (насыпные шариковые или цилиндрические, массивные блоки или маты), в широких пределах влияя на его основные характеристики. Метод прессования позволяет достаточно быстро получать катализатор заданной геометрической формы, структура которого состоит из взаимосцепленных витков проволоки, что препятствует потере формы катализатора в процессе его эксплуатации. Это свойство выгодно отличает данный тип катализатора от аналогов.

Свойства проволочных материалов достаточно хорошо изучены в литературе. Установлено, что средние размеры пор подчиняются зависимостям, описанным в работе [4], теплообменные характеристики удельно исследованы в работах [5, 6]. Сведения об истинной геометрической поверхности, а также газодинамических потерях ПМК, полученные методами вычислительной гидродинамики в комплексе с натурными экспериментами, приведены на рис. 1, 2.

Полупромышленная установка. Работы по тестированию катализаторов выполнены на полупромышленной установке получения синтетического жидкого топлива (рис. 3). Катализатор в количестве 13 л и высотой засыпки 1 м загружали в реактор парциального каталитического окисления.

Запуск процесса осуществляли зажиганием топливовоздушной смеси при объемном соотношении воздух/пропан–бутан, равном 3 : 1 с прогревом катализатора до 800°C. После чего в реактор подавали 20 $nm^3/ч$ реакционной смеси при давлении 4 $кгс/см^2$, а также добавки воды с расходом 9 $кг/ч$.

Исходный газ и продукты анализировали методом ГЖХ. Анализ газообразных компонентов ($УВ$, N_2 , O_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2S , меркаптаны) проводили на газовом хроматографе “Хроматэк Кристалл 5000.2” с двумя детекторами по теплопро-

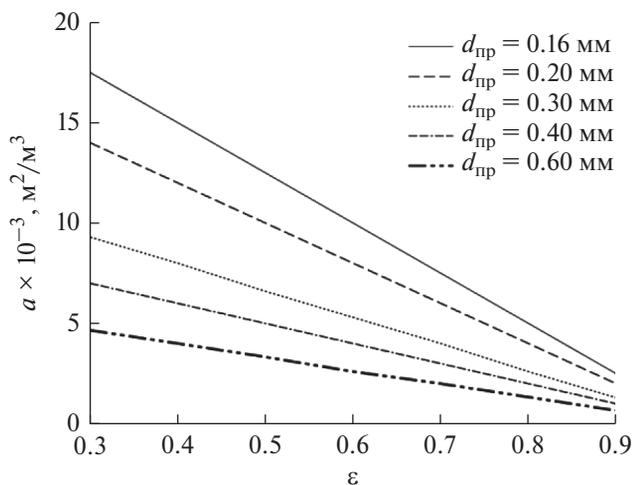


Рис. 1. Зависимость удельной геометрической поверхности a от пористости ϵ и диаметра проволоки $d_{\text{пр}}$.

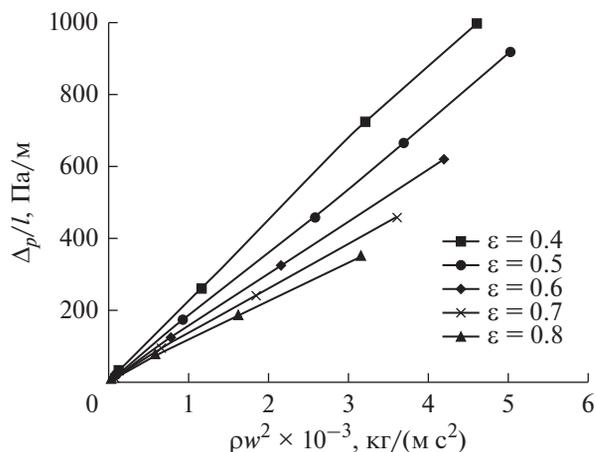


Рис. 2. Зависимость газодинамического сопротивления $\Delta p/l$ (где Δp – разность статических давлений на входе и выходе в реактор, l – высота слоя засыпки) от произведения плотности газа ρ на квадрат его линейной скорости w и пористости ϵ .

водности, пламенно-ионизационным детектором и пламенно-фотометрическим детектором. Для определения компонентного состава и серосодержащих соединений использовали колонки: капиллярная колонка SGE BP-1 60 м \times 0.32 мм с толщиной пленки 0.5 мкм неподвижной жидкой фазы 100% полидиметилсилоксана для определения углеводородов; капиллярная колонка Agilent GS-GasPro 30 м \times 0.32 мм для определения H_2S и меркаптанов; насадочная колонка с сорбентом Рагорак Q 80/100 мм/меш² м \times 2 мм для определения $\text{CH}_4, \text{N}_2, \text{CO}$ и CO_2 ; насадочная колонка с NaX 60–80 мм/меш² м \times 2 мм для определения H_2, O_2 . В качестве газа-носителя использовали гелий марки А. Определение концентраций компонентов (об. %) осуществляли методом абсолютной градуировки. Эксперимент по определению компонентного состава газов проводили при программированном повышении температуры колонки в интервале 50–200°C со скоростью подъема температуры 5°C/мин, а при определении серосодержащих газов при температуре колонки

160°C в изотермическом режиме. Воду, выделившуюся в ходе процесса, конденсировали и отделяли от газового потока в центробежно-вихревом сепараторе на выходе из реактора.

Среднечасовые составы исходной пропан-бутановой и реакционной смесей приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После подачи реакционной смеси на прогретый катализатор НИАП-03-01/НИАП-03-01Ш температуру в реакторе устанавливали в интервале от 917 (в верхнем слое) до 862°C (в нижнем). В случае с катализатором ПМК температура составляла от 926 до 870°C.

Как показали испытания, реактор в случае любого типа катализаторов обеспечивает степень конверсии углеводородов до 99% в близких температурных диапазонах. Состав продуктового синтез-газа приведен в табл. 2. Соотношение H_2/CO варьируется в диапазоне 2.5–3.0 на ката-

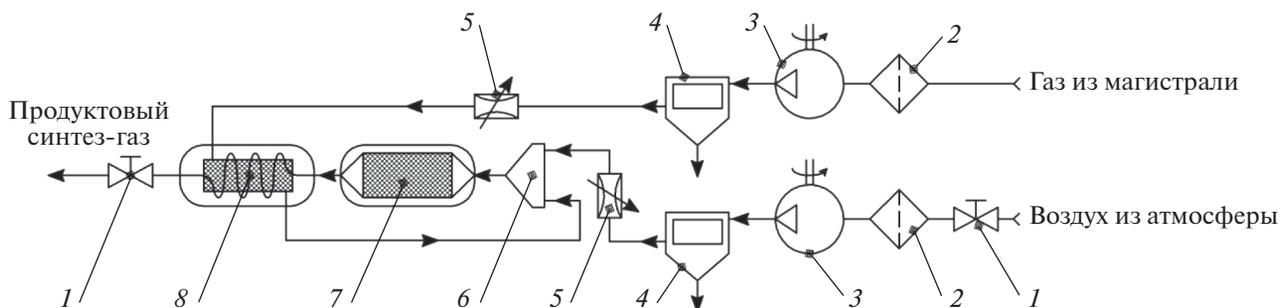


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема блока получения синтез-газа: 1 – кран запорный, 2 – фильтр; 3 – компрессор; 4 – сепаратор масла; 5 – дроссельный клапан; 6 – смеситель/горелка; 7 – сероочистка/рекуператор; 8 – реактор парциального каталитического окисления/рекуператор.

Таблица 1. Среднечасовой состав пропан-бутановой и реакционной смесей

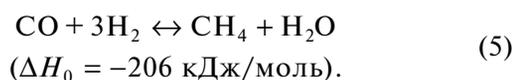
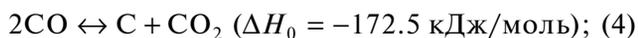
Наименование компонента	N ₂	C ₃ H ₈	изо- C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	CH ₄	C ₂ H ₆	O ₂	Прочие
Состав пропан-бутановой смеси, об. %	—	65.03	10.96	22.32	0.01	0.23	—	1.45
Состав реакционной смеси об. %	55.76	19.13	3.22	6.56	следы	следы	14.82	0.51

Таблица 2. Среднечасовой состав синтез-газа

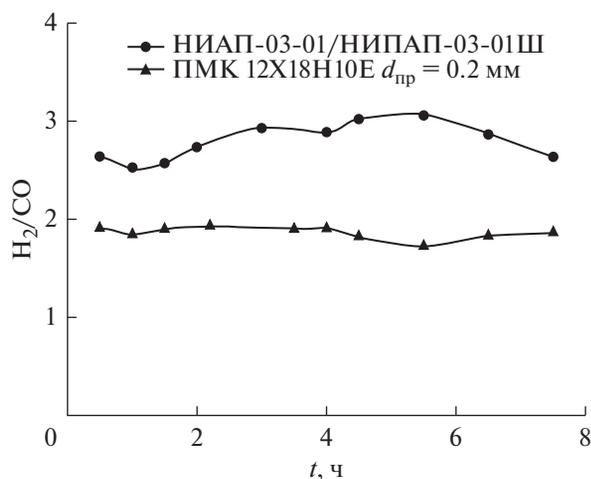
Наименование компонента	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	O ₂	Прочие
Состав синтез-газа на катализаторе НИАП-03-01/НИАП-03-01Ш, об. %	55.68	21.74	7.83	11.54	2.27	0.04	0.70	0.20
Состав синтез-газа на катализаторе ПМК 12X18Н10Т $d_{\text{пр}} = 0.2$ мм, об. %	58.83	17.87	9.20	9.23	2.02	0.20	0.82	1.83

лизаторе НИАП-03-01/НИАП-03-01Ш и в диапазоне 1.8–2.0 на катализаторе ПМК (рис. 4). Удельная производительность реактора (отношение производительности реактора к объему) достигает $2.4 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$.

Получение синтез-газа из пропан-бутановой смеси сопровождается побочными реакциями с образованием таких продуктов как CO₂, CH₄, кокс. Предположительно CO₂ и кокс образуются в результате реакции Будуара (4); наличие же CH₄ в синтез-газе объясняется уравнением (5):



Следует отметить, что интенсивность данных реакций меняется в зависимости от применяемо-

**Рис. 4.** Зависимость мольного соотношения H₂/CO от времени работы реактора.

го типа катализатора и это влияет на конечное соотношение CO : H₂ в синтез-газе.

Образующийся углерод приводит к снижению активности, забиванию пор и разрушению тела катализатора. Кроме того, катализатор может испытывать термические шоки, связанные с нестабильностью состава пропан-бутановой смеси во времени. В ходе экспериментов установлено, что многодырчатые катализаторы НИАП-03-01 и НИАП-03-01Ш начинают активно зауглероживаться и выкрашиваться уже после 2–3 ч работы. Время работы реактора до полной остановки составляет около 35 ч при количестве 6 теплосмен, после чего слой пыли от разрушенного катализатора вызывает недопустимый рост давления в реакторе.

Процесс разрушения объясняется, главным образом малой эффективностью отвода тепла от поверхности катализаторов на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и образованием углерода в микропорах с последующим его расширением. Эти явления протекают одновременно и могут влиять на скорость разрушения в разной степени. Негативное влияние процесса местного перегрева поверхности катализатора подробно раскрывается в работах [7–9]. При уменьшении количества подаваемой в реактор воды наблюдалось увеличение интенсивности коксообразования и уменьшение времени работы катализатора в 1.5–2 раза. Сведения о негативном воздействии зауглероживания пор алюмооксидных основ катализаторов на его прочностные характеристики изложены в работах [10, 11].

При работе на катализаторе ПМК из материала 12X18Н10Т имеет место закоксовывание поверхности, спекание проволок с образованием твердой губчатой структуры, однако выкрашивание катализатора происходит в гораздо меньшем объеме, чем на алюмооксидных основах и носит локальный характер (рис. 5). Так, катализатор ПМК после 60 ч работы и количестве теплосмен — 9 не вызывал изменений в работе реактора, обеспечивая стабильный по составу выход синтез-газа.

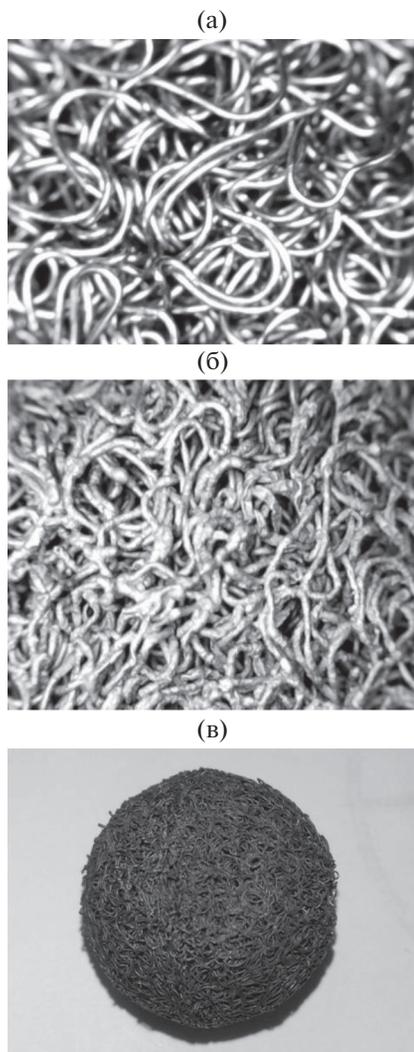


Рис. 5. Изменения макроструктуры ПМК из материала 12Х18Н10Т до (а) и после (б, в) эксплуатации в течение 60 ч.

Изучение изменений микроструктуры ПМК проводили на электронном растровом сканирующем микроскопе TESCAN Vega SB. Определение элементного состава фаз осуществляли с помощью энергодисперсионного детектора микрорентгеноспектрального анализа INCAx-act. Исследования показали, что на поверхности ПМК происходят многократные процессы окисления—восстановления. В результате металл проволоки превращается в прочную твердую пористую губку. На поверхности видны кристаллы оксидов (7–15 мкм), покрытые мелкими светлыми округлыми частицами (100–300 нм). Анализ карт распределения элементов по площади исследуемой поверхности позволил определить, что мелкие округлые выделения соответствуют максимально высокому содержанию никеля. Таким образом, поверхность катализатора состоит из кристаллов оксидов железа и хрома с выделениями наноча-

стиц никеля. Результаты исследования микроструктуры ПМК опубликованы в работе [12].

Таким образом, осуществлен процесс ПКО пропан-бутановой смеси на установке полупромышленного типа. На основании полученных экспериментальных данных проведено сравнение никелевых катализаторов на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (НИАП-03-01/ НИАП-03-01Ш) и монометаллических катализаторов из прессованной проволоки 12Х18Н10Т ГОСТ 5632–2014 диаметром 0.2 мм. Составы синтез-газов отличаются незначительно, однако мольное соотношение H_2/CO при использовании ПМК близко к 2, что удовлетворяет условиям последующего синтеза Фишера—Тропша.

Результаты исследования показывают, что многодырчатые катализаторы на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не способны продолжительно выдерживать агрессивные условия процесса ПКО УВ $\text{C}_3\text{—C}_4$ из-за возможных термических шоков и негативного воздействия зауглероживания. Процессы закоксовывания и выкрашивания поверхности имеют место и при использовании ПМК, однако в гораздо меньшем объеме, что определяет данный тип катализатора как перспективный для дальнейших исследований, возможно, с использованием других никельсодержащих жаропрочных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Удун В.Н., Ходаков Ю.С. // Успехи химии. 1988. № 3. С. 385.
2. Арутюнов В.С., Крылов О.В., Органическая химия: Окислительные превращения метана. М.: Юрайт, 2017. 371 с.
3. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В. // Нефтегазохимия. 2016. № 4. С. 14.
4. Белоусов А.И., Изжеуров Е.А., Сетин А.Д. // Вибрационная прочность и надежность двигателей и систем летательных аппаратов. 1975. Вып. 2. С. 70.
5. Левитан М.М., Расин О.Г. // Тепло- и массообмен в системах с пористыми элементами. Сб. тр. Минск, 1981. С. 91.
6. Жижкин А.М., Белоусов А.И. // Математическое моделирование информационных процессов и систем в науке, технике и обществе: Межвуз. сб. научн. трудов. Самара, 2004. С. 43.
7. Chang Y.F., Heinemann H. // Catalysis Letters. 1993. № 21. V. 215. P. 58.
8. Dissanayake D., Rosynek M.P., Lunsford J.H., Phys J. // Chem. 1993. № 97. P. 36.
9. Vermeiren W.J.M., Blomsma E., Jacobs P.A. // Catalysis Today. 1992. № 13. P. 427.
10. Zhang Y., Xiong G., Sheng S., Yang W. // Catalysis Today. 2000. № 63. P. 517.
11. Claridge J.B., Green M.L.H., Tsang S.C., York A.P.E., Ashcroft A.T., Battle P.D. // Cat. Letters. 1993. № 22. P. 299.
12. Мельников А.А., Филипченко С.А., Мазницына Е.А., Емеева А.Ю. // Известия Самарского НЦ РАН. Т. 17. № 6 (2). 2015. С. 472.