

*На правах рукописи*



**ХАМРОЕВ ФАРИДУН БЕГМУРОДОВИЧ**

**КИНЕТИКА ПАРО-УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ  
УГЛЕВОДОРОДОВ, РАЦИОНАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ И  
КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОИЗВОДСТВА  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГАЗА**

02.00.04. – физическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертации на соискание учёной степени**

**кандидата технических наук**

ДУШАНБЕ – 2015

Работа выполнена на кафедре "Химическая технология неорганических материалов" Таджикского технического университета имени академика М.С.Осими

**Научный руководитель: Шарифов Абдумумин**

доктор технических наук, профессор кафедры  
«Химическая технология неорганических  
материалов» Таджикского Технического  
Университета имени акад. М.С.Осими

**Официальные оппоненты: Юнусов Музаффар Мамаджанович**

доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой экологии Горно-  
Металлургического Института Таджикистана

**Самихов Шонавруз Рахимович**

кандидат технических наук, ведущий  
научный сотрудник лаборатории Обогащения  
руд Института химии АН им. В.И.Никитина  
АН Республики Таджикистан

**Ведущая организация:**

**ГУ "Научно-исследовательский институт  
металлургии" ГУП «Таджикская  
алюминиевая компания»**

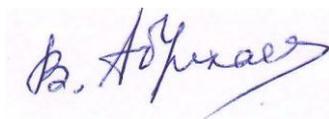
Защита состоится "\_\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2016 года в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии имени В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. e-mail: [gulchera@mail.ru](mailto:gulchera@mail.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии имени В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и на сайте Института химии имени В.И. Никитина АН Республики Таджикистан [www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат разослан "\_\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2016

**Учёный секретарь**

**Диссертационного совета,  
доктор химических наук,  
профессор**



**Абулхаев В.Д.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность темы.* В настоящее время эндотермическая паровая и паро-углекислотная каталитическая конверсия углеводородов является основным способом получения технологического газа для синтеза аммиака, спиртов и других водородсодержащих веществ. Нахождение оптимальных параметров промышленных способов конверсии для снижения их материало- и энергоёмкости является одним из основных инструментов управления химико-технологическими процессами получения технологического газа. Промышленные процессы конверсии углеводородов можно оптимизировать методом математического моделирования, взяв за основу экспериментальное кинетическое уравнение превращения метана. В литературе мало данных по исследованию кинетики паро-углекислотной конверсии углеводородов, особенно по определению вида экспериментального уравнения кинетики, пригодного для моделирования промышленного процесса. Представляет научный интерес изучение кинетики реакции метана со смесью водяного пара и углекислого газа и выяснить механизм влияния углекислого газа на кинетику реакции метана с водяным паром, использовать найденное экспериментальное уравнение кинетики как основу математической модели промышленного процесса конверсии природного газа.

Паровая и паро-углекислотная конверсия углеводородов осуществляется в основном в трубчатом реакторе с внешним обогревом. Реактор загружен гранулированным катализатором, размеры которых изменяются от 11 до 20 мм. Слой такого катализатора создает значительное гидравлическое сопротивление потоку газа. Повышению гидравлического сопротивления слоя потоку газа также способствует измельчение гранул под влиянием потока газа и температурного нагрева слоя. Кроме того, в промышленных условиях значительная часть гранул катализатора не участвует в химической реакции конверсии метана, основная масса катализатора является балластом, что увеличивает расход катализатора и объёма реактора на единицу продукции конверсии углеводородов. Для осуществления эндотермической конверсии 1

м<sup>3</sup> углеводорода в слое катализатора трубчатого реактора надо сжигать в среднем 0,4м<sup>3</sup> природного газа и выбрасывать продукты горения топлива в атмосферу. Все эти отмеченные факторы значительно повышает себестоимость производства технологического газа паровой или паро – углекислотной конверсии углеводородов, а выброс продуктов сжигания, в свою очередь, увеличивает содержание углекислого газа в окружающей среде.

Эти отмеченные недостатки не позволяют усовершенствовать производство технологического газа из углеводородов на основе традиционно применяемых реакторов и катализаторов. Возникает необходимость в новом подходе для разработки эффективных способов конверсии углеводородов и катализаторов для их осуществления. Разработка нового способа конверсии углеводородов в трубчатом реакторе без сжигания топлива, высококачественного катализатора, способного выдерживать высокие напоры газового потока, изучение кинетики конверсии метана на исследуемых катализаторах, а также нахождение формы и размеров катализатора, обеспечивающих наибольшую скорость реакции конверсии углеводородов и наименьшее гидравлическое сопротивление слоя в реакторе, являются актуальными вопросами повышения эффективности конверсии углеводородов.

**Цель работы** – определение экспериментального уравнения паро–углекислотной конверсии метана, повышения термоустойчивости и эффективности катализатора, снижения гидравлического сопротивления каталитического слоя и увеличения производительности трубчатого реактора конверсии углеводородов.

**Поставленная цель достигнута решением следующих задач:**

- исследована кинетика паро-углекислотной конверсии метана и составлена математическая модель промышленного способа конверсии природного газа;
- приготовлен термостойкий катализатор на носителе из нитрида алюминия и предложены новые формы и размеры катализатора, обеспечивающие повышению степени использования поверхности

контакта в зоне реакции и снижению гидравлического сопротивления реактора потоку газа;

- разработаны совмещённые способы конверсии углеводородов для отдельного осуществления эндотермических и экзотермических реакций конверсии углеводородов в одном реакторе без подвода тепла извне;
- разработан новый тип трубчатого реактора с внутренним каталитическим слоем и капиллярными каталитическими трубками, отличающегося большой производительностью и малой материалоемкостью.

**Научная новизна работы:**

Установлено, что:

- углекислый газ и водяной пар аналогично влияют на скорость конверсии метана и скорость реакции метана с  $H_2O$ ,  $CO_2$  и со смесью  $H_2O+CO_2$  описывается одинаковым экспериментальным кинетическим уравнением;
- катализатор на носителе из нитрида алюминия является мелкопористым с развитой внутренней поверхностью и теплоустойчивым в условиях конверсии природного газа;
- реактор с каталитическими капиллярными трубами имеет меньшее гидравлическое сопротивление слоя потоку газа на единицу длины по сравнению с реактором на гранулированном катализаторе;
- совмещённые способы конверсии углеводородов в трубчатом реакторе осуществляются автотермически без подвода тепла извне и не загрязняют атмосферу выбросом дымового газа;
- размеры и материалоемкость реактора с каталитическими капиллярными трубами всегда меньше по сравнению с реактором на гранулированном катализаторе при конверсии определённого количества углеводородов.

**Практическая ценность работы:** Совмещённые способы конверсии углеводородов осуществляются без затраты топлива, при этом экономится до 40 % природного газа, сжигаемого в традиционных реакторах в качестве топлива, и исключается выброс дымового газа в атмосферу. Появляется

возможность в одном реакторе осуществить два вида конверсии углеводородов для получения технологического газа разных назначений. Катализатор на носителе из нитрида алюминия является более термостойким и долговечным, срок его службы больше, чем для традиционных катализаторов. Применение катализатора в виде капиллярных реакционных труб снижает размеры реактора от 5,86 до 9,15 раз и уменьшает гидравлическое сопротивление слоя потоку газа в 1,6–4,5 раз. Разработанная математическая модель промышленного способа конверсии углеводородов позволяет определить параметры технологических процессов для оптимизации режимов работы действующих реакторов конверсии метана.

**Апробация работы.** Результаты работы обсуждались на международной научно-практической конференции (Душанбе, 2002 г.), международной конференции «Перспективы развития науки и образования в 21 веке» (Душанбе, 2005 г.), 6 Нумановских чтениях (Душанбе, 29–30 мая 2009 г.), республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2009 г.).

**Основные положения, вносимые на защиту:**

- результаты исследования кинетики конверсии паро-углекислотной конверсии метана;
- результаты исследования физико-механических свойств разработанного катализатора на носителе из нитрида алюминия;
- математическая модель промышленного способа конверсии углеводородов;
- рациональные способы безотходного и автотермического осуществления конверсии углеводородов в одном реакторе;
- капиллярные катализаторы и каталитические реакторы с наименьшими гидравлическими сопротивлениями.

**Публикации:** по теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 4 материала научных конференций.

**Вклад автора** выражается в анализе и систематизации литературных данных, выполнении экспериментов, анализе и обобщения результатов исследований, формулировке основных выводов и положений диссертации.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы, включающего 99 наименований библиографических ссылок, изложена на 101 страницах текста компьютерного набора, включая 15 таблиц и 23 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель, задачи, научная и практическая значимость исследования, указаны структурные характеристики диссертации.

**В первой главе** приведён литературный обзор известных способов и катализаторов, кинетики реакции и принципов моделирования конверсии углеводородов.

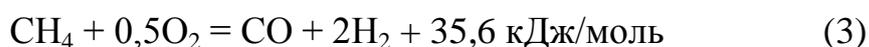
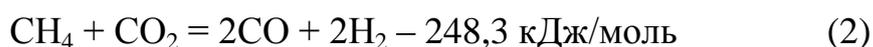
**Во второй главе** определены объекты исследования и методы приготовления катализаторов и изучения кинетики конверсии углеводородов.

**В третьей главе** изложены результаты исследования кинетики пароуглекислотной конверсии метана и моделирования промышленных процессов производства технологического газа.

**В четвертой главе** описаны разработанные совмещённые способы конверсии углеводородов и реактор с капиллярными каталитическими трубами.

Диссертационная работа завершается выводами и списком литературы.

Конверсия метана характеризуется реакциями:



Гомологи метана конвертируются при более низких температурах, чем метан, их реакции не влияют на кинетику реакции конверсии метана.

## 1. Разработка эффективных катализаторов конверсии углеводородов

Разработка новых катализаторов осуществлена согласно требованиям:

- 1) *активность катализатора должна быть не ниже активности известных катализаторов конверсии углеводородов;*
- 2) *высокая прочность и термостойкость, достаточная пористость структуры катализатора, обеспечивающие долговечность работы, низкое гидравлическое сопротивление реактора и протекания реакции конверсии метана на поверхности катализатора в кинетической области.*

### 1.1. Катализатор на носителе из нитрида алюминия

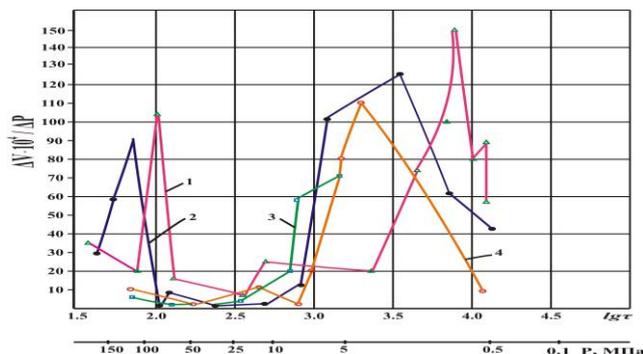
Для приготовления термостойкого катализатора, способного выдерживать высокие температуры конверсии метана без разрушения использовали носитель из нитрида алюминия. Катализатор приготовили методом пропитки носителя солями никеля с дальнейшей сушки и прокалки образующего катализатора. Содержание NiO в катализаторе, в зависимости от кратности пропитки носителя раствором солей, изменяется от 6,0 до 8,25%, и оно сравнимо с содержанием оксида никеля в составах промышленных катализаторов ГИАН-3-6Н (5,25 %) и КСН (9,85%). В **табл.1.1.1** приведены основные свойства носителя и приготовленного катализатора.

Таблица 1.1.1.

#### Физическо-технические свойства носителя и катализатора

Наименование свойств	Показатели	
	Носитель	Катализатор
Водопоглощение, %	26	-
Объёмная масса, ( $\gamma_o$ ), г/см <sup>3</sup>	1,47	1,67
Плотность, ( $\gamma_k$ ), г/см <sup>3</sup>	3,21	3,34
Общая пористость, ( $\epsilon$ ), %	54,21	50,0
Удельная поверхность, ( $F$ ), м <sup>2</sup> /г	113	98,5
Средний радиус пор, ( $r$ ), Å	65	60
Прочность гранул на сжатие, МПа	16	16
Термостойкость: 1) нагрев 1200°C-охлаждение 2) пламя кислородной горелки	120 Выдерживал	120 Выдерживал

Носитель и приготовленный катализатор имеют бидисперсную пористую структуру (рис.1.1, кривые 1 и 2), преобладающими являются поры с радиусами 100 Å и 8000 Å, 75Å и 6830Å соответственно. ГИАП-3-6Н и КСН имеют практически однопористую структуру (рис. 1.1.1, кривые 3 и 4), где преобладающими являются поры с радиусами 112 Å и 80Å.



**Рисунок 1.1.1.** Порограммы носителя из нитрида алюминия(1), катализаторов на носителе из нитрида алюминия (2), ГИАП-3-6Н (3) и КСН (4).

## 1.2. Расчёты степени использования поверхности гранулированного катализатора и гидравлического сопротивления слоя потока газа

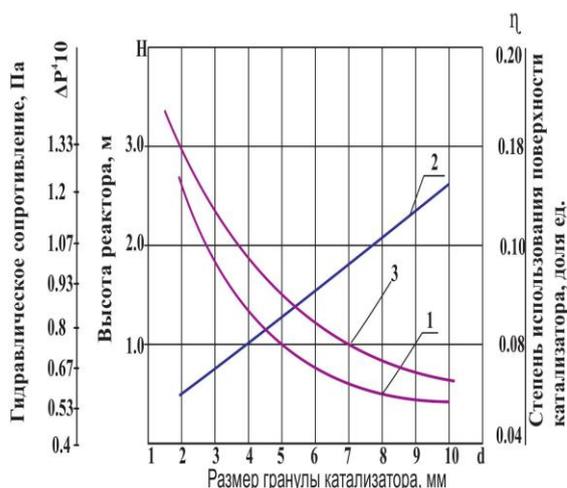
В промышленных условиях реакции (1-4) протекают во внутридиффузионной области. Согласно литературным данным степень использования поверхности катализатора  $\eta$ , высота слоя катализатора  $H$  и гидравлическое сопротивление слоя потоку газа  $\Delta P$  вычисляются по формулам:

$$\eta = \frac{1}{r \cdot N} \sqrt{\frac{2}{1+n}} [C_0(1-x)]^{0.25}; \quad H = \frac{w}{\gamma_n \cdot K \cdot \eta} \int_0^x \frac{dx}{\sqrt{1-x}} \quad \Delta P = f \frac{s}{m^3} \cdot \frac{w^2}{2g} \gamma \cdot H$$

где  $r$ —радиус гранулы катализатора, мм;  $N = \sqrt{\frac{K}{D}}$  — величина, характеризующая эффективную глубину проникновения реакции вглубь пористого катализатора;  $K$ —константа скорости реакции,  $\text{с}^{-1}$ ;  $D$ —эффективный коэффициент диффузии газа в порах катализатора,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $n$  — истинный порядок реакции;  $C_0$ — начальная концентрация метана в составе газовой смеси, моль. доля;  $x$ —степень превращения метана, доля ед.;  $w$ —средняя линейная скорость газа, м/с;  $\gamma_n$  — насыпная плотность катализатора,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $f$  — коэффициент трения;  $s = (1-m) \cdot S_0 / V_0$  — внешняя поверхность гранул катализатора в единице объема,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ ;  $S_0$  и  $V_0$  —поверхность и объем одной

гранулы, соответственно в  $\text{м}^2$  и  $\text{м}^3$ ;  $m$  – доля свободного объема слоя катализатора;  $w$  – линейная скорость газа,  $\text{м/с}$ ;  $g = 9,81 \text{ м/с}^2$  – ускорение силы тяжести;  $\gamma$  – плотность газа,  $\text{кг/м}^3$ ;  $H$  – высота слоя катализатора,  $\text{м}$ .

На рис. 1.2.1 приведены результаты расчёта значений  $\eta$ ,  $H$  и  $\Delta P$  в зависимости от размера гранул катализатора с использованием производственных показателей действующего агрегата конверсии углеводородов на СП «Точик–Азот»: количество паро–газовой смеси на входе в реактор  $V_{см}=22140 \text{ м}^3/\text{час}$ ; состав исходной паро–газовой смеси, (%):  $\text{CH}_4$ –26,19,  $\text{O}_2$ –17,16,  $\text{H}_2\text{O}$ –28,65,  $\text{N}_2$ –28. Конечная степень конверсии метана  $x=99\%$ . При уменьшении размера гранул катализатора с 10 до 2 мм величина  $\eta$  увеличивается всего с 3,47% до 17,3%, высота слоя катализатора  $H$  уменьшается до пяти раз, однако, при этом величина  $\Delta P$  увеличивается в 2,44 раза. При меньших размерах гранул происходит резкое возрастание градиента  $\Delta P$ . Так, при уменьшении размера гранул с 10 до 5 мм, возрастание  $\Delta P$  составит с 0,052 МПа до 0,073 МПа, т.е. в 1,4 раза, а при уменьшении размера гранул с 5 до 2 мм, значение  $\Delta P$  возрастает с 0,073 МПа до 0,127 МПа, т.е. в 1,74 раза.

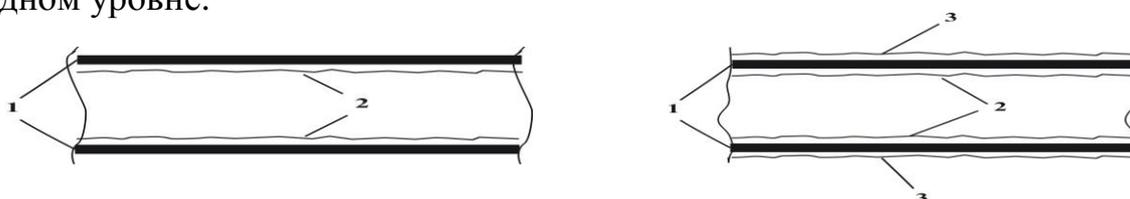


**Рисунок 1.2.1.** Зависимость степени использования поверхности (1), высоты (2) и гидравлического сопротивления слоя (3) катализатора от размера гранул для достижения степени конверсии метана  $x=99\%$  при  $800^\circ\text{C}$ .

### 1.3. Капиллярные каталитические трубы

Разработаны каталитические капиллярные трубы (рис.1.3.1) для осуществления реакции конверсии метана в кинетической области при одновременном снижении гидравлического сопротивления реактора потоку газа. Капил-

лярную каталитическую трубу делают: а) с нанесением слоя катализатора только на внутренней поверхности трубы; б) с нанесением слоя катализатора на внутреннюю и внешнюю поверхности труб. Слой катализатора толщиной от 0,15 до 0,2 мм наносится на внутренних и внешних поверхностях металлических капиллярных труб электрохимическими методами. Образуется каталитическая труба, в которой вся поверхность покрыта тонким слоем катализатора. Металлическая основа капиллярной трубы обеспечивает достаточную прочность и теплоустойчивость катализатора, а высокая теплопроводность металлической основы катализатора позволяет стабилизировать температуры процесса катализа в сечении реактора на одном уровне.



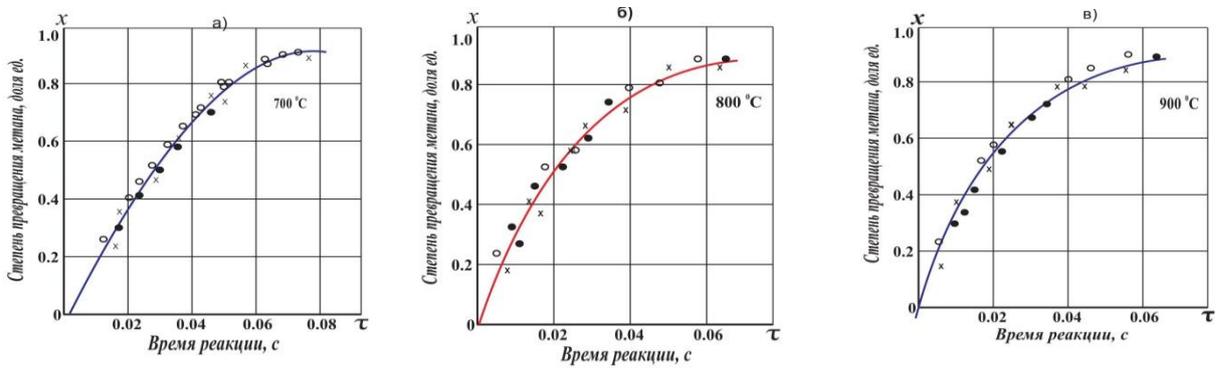
**Рисунок 1.3.1.** Сечение капиллярной каталитической трубки: а) труба с внутренним катализатором; б) труба с внутренним и внешним катализатором: 1—металлическая основа; 2 и 3—слой катализатора.

## 2. Кинетика паро-углекислотной конверсии углеводородов

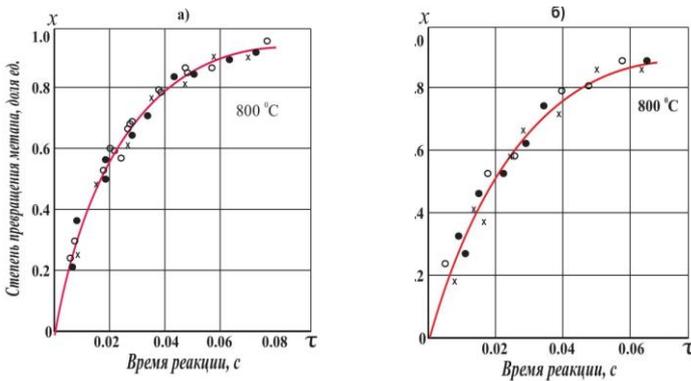
Кинетика паро-углекислотной конверсии метана исследована на проточном лабораторном реакторе при 700-900<sup>0</sup>С на гранулах с усреднёнными размерами 0,75 мм катализаторов ГИАП-3-6Н, КСН-2 и на приготовленном катализаторе на носителе из нитрида алюминия с использованием газовых смесей составов, приведённых в **табл. 2.1**. Определили экспериментальные кинетические зависимости степени превращения метана  $x$  от времени реакции  $x=f(\tau)$ , которые представлены на **рис.2.1** и **рис.2.2**. Увеличение содержания H<sub>2</sub>O с 4 до 9 раз (состав 2) и замена части воды на СО<sub>2</sub> (состав 3) не привело к изменению  $x=f(\tau)$ , что свидетельствует о независимости скорости реакции от парциальных давлений H<sub>2</sub>O и СО<sub>2</sub> в реакционной смеси. При этом наблюдаемый порядок реакции по H<sub>2</sub>O и СО<sub>2</sub> в уравнение кинетики равняется нулю.

## Составы исследуемых газовых смесей

Состав	Содержание компонентов, моль. Доля				Относительное содержание компонентов		
	$CH_4$	$H_2O$	$CO_2$	$N_2$	$a=H_2O/CH_4$	$b=N_2/CH_4$	$c=CO_2/CH_4$
1	0,1	0,4	—	0,5	4	5	—
2	0,1	0,9	—	—	9	—	—
3	0,1	0,4	0,2	0,3	4	3	2



**Рисунок 2.1.** Зависимость степени превращения метана от времени реакции на гранулах 0,75 мм катализатора ГИАП-3-6Н при 700°С, 800°С и 900°С.



**Рисунок 2.2.** Зависимость степени превращения метана от времени реакции на гранулах 0,75 мм катализатора КСН-2 (а) и на носителе из нитрида алюминия (б) при 800°С.

Наблюдаемая скорость реакции конверсии метана с  $H_2O$  и  $CO_2$ , как в отдельности, так и в смеси окислителей, в изучаемом интервале температур 700-900°С хорошо описывается уравнением

$$-\frac{dP_{CH_4}}{d\tau} = K \cdot P_{CH_4}^{0.75}, \quad (2.1)$$

где  $P_{CH_4}$  – парциальное давление  $CH_4$ , Па;  $K$  – константа скорости реакции,  $c^{-1}$ .

Усреднённые значения  $K$  для всех газовых составов (табл. 2.2) сохраняют постоянство при каждой температуре. Вычисленные по уравнению Аррениуса  $K=K_0 \cdot e^{-E/RT}$ , где  $K_0$  – множитель,  $E$  – энергия активации молекул,  $R$  – газовая постоянная и  $T$  – температура, постоянные константы скорости:  $E=27,2$  кДж/ моль и  $K_0=0,304 \cdot 10^3$  с<sup>-1</sup>.

Таблица 2.2.

## Значения константы скорости реакции

Катализатор	Температура, °C	K (с <sup>-1</sup> ) при конверсии смеси состава		
		1	2	3
ГИАП-3-6Н	700	13,2	12,8	15,7
	800	17,6	17,7	18,4
	900	23,5	23,2	22,4
КСН-2	800	21,3	21,2	20,9

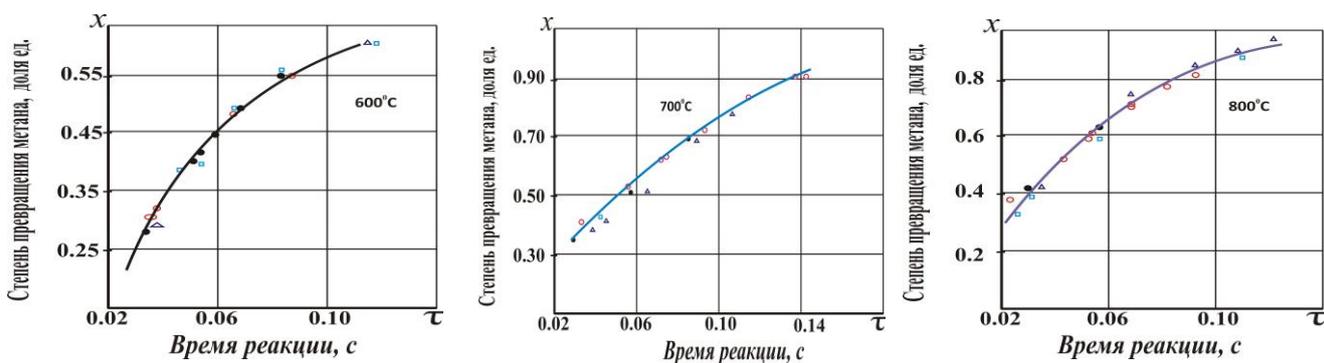
Исследование кинетики реакции конверсии метана на гранулах катализатора разных размеров показало, что при размере гранул 0,75 мм и выше реакция протекает в диффузионной области. В диффузионной области наблюдаемый порядок реакции равен среднему арифметическому между первым и истинным, а наблюдаемая энергия активации равна половине истинной. Следовательно, истинный порядок реакции конверсии метана водяным паром или водяным паром – углекислотой равняется 0,5 и скорость реакции в кинетической области описывается уравнением

$$-\frac{d P_{CH_4}}{d \tau} = K \cdot P_{CH_4}^{0.5} \quad (2.2)$$

Таким образом, скорость реакции  $CH_4$  с  $H_2O$  или смесью  $H_2O+CO_2$  зависит только от парциальных давлений  $CH_4$  в реакционной смеси. Это свидетельствует об общности механизмов реакции конверсии метана с  $H_2O$  или смесью  $H_2O+CO_2$ , что позволяет описать кинетику реакции обоих видов конверсии уравнением, определённым для паровой конверсии метана.

### 3. Исследование кинетики реакции конверсии метана на катализаторе с носителем из нитрида алюминия

Активность приготовленного катализатора на носителе из нитрида алюминия определили при исследовании кинетики реакции метана с водяным паром при температурах 600–800°C на гранулах катализатора размером 2–3 мм. На **рис.3.1** представлена сравнительная зависимость  $x=f(\tau)$  для состава газовой смеси, состоящей из 20 %  $\text{CH}_4$  и 80 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Для всех катализаторов значение константы скорости при 700°C изменяется в пределах 11,3 – 13,3  $\text{c}^{-1}$ , а при 800°C – 15,3...16,1  $\text{c}^{-1}$ . Сравнимость активности предложенного катализатора с активностью промышленных катализаторов возможно объясняется тем, что активной частью катализатора является металлический никель, а его содержание во всех катализаторах практически одинаково.



**Рисунок 3.1.** Зависимость степени превращения метана  $x$  от времени реакции  $\tau$  на катализаторе: ● – на носителе из нитрида алюминия; □ – КСН; Δ – ГИАП-3-6Н.

В **табл.3.1** приведены характеристики свойств свежего и отработанного образцов катализатора двух кратной пропитки, которые свидетельствуют о стабильности показателей свойств катализатора после его испытания в условиях реакции конверсии углеводородов.

Таким образом, применение носителя из нитрида алюминия позволяет приготовить на его основе термостойкий катализатор конверсии углеводородов, имеющий активность, сравнимую с активностью промыш-

ленных катализаторов. Повышенная термостойкость носителя из нитрида алюминия позволяет увеличить долговечность катализатора.

Таблица 3.1.

### Сравнение свойств катализатора на носителе из нитрида алюминия

Катализатор	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Механическая прочность, МПа	Количество теплосмен, 1200 <sup>0</sup> С–вода	Химический состав, масс. %		
				Al	N	NiO
Свежий образец	98	16	120	50	14,4	7,36
Отработанный образец	80	15,8	121	–	12,9	6,12

#### 4. Моделирование промышленного способа конверсии углеводородов

Составлена математическая модель промышленного процесса конверсии природного газа и проверена адекватность данной модели параметрам действующего реактора конверсии метана на СП «Таджик–Азот» Республики Таджикистан. В основу модели взяты реакции (1) и



Математическая модель промышленного процесса состоит из уравнений кинетики реакции, материального и теплового балансов реактора

$$\frac{dc_1}{d\tau} = k_1 \cdot f(c),$$

$$\frac{dz_1}{d\tau} = K_2 \cdot z$$

$$c = c_0 - c_1 - (z_0 - z),$$

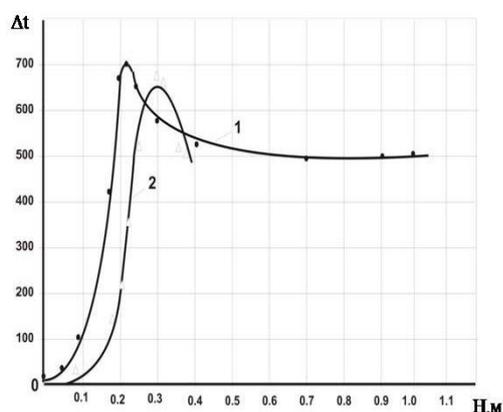
$$Q_p = q_2 z_1 - q_1 c_1 + q_3 (co) \cdot y_p,$$

$$Q_{H-\Gamma}^{(\Delta T)} = (c_{p_{\text{III}}}^{-\Delta T} + z_0 c_{p_{\text{O}_2}}^{-\Delta T} + \nu c_{p_{\text{H}_2\text{O}}}^{-\Delta T} + a \cdot c_{p_{\text{N}_2}}^{-\Delta T}) \frac{T - T_0}{1000},$$

$$Q_{\text{not}} = \mu \cdot Q_p,$$

где  $c_1, z_1$  – количества метана и кислорода, прореагировавших за время контакта  $\tau$ ;  $k_1, K_2$  – константа скорости реакции (1) и (3.1);  $f(c)$  – концентрационная часть уравнения кинетики;  $c_0, z_0, c, z$  – начальные и текущие концентрация метана и кислорода в реакционной смеси,  $Q_p, Q_{н.г.}, Q_{пот}$  – соответственно тепло реакции, нагрева газа в слое катализатора и потери в окружающую среду  $q_1, q_2$  и  $q_3$  – соответственно тепловые эффекты реакции (1), (3.1) и (4),  $(co)$  – количество окиси углерода, образующегося в результате реакции,  $y_p$  – равновесная степень превращения CO в CO<sub>2</sub> по реакции (4),  $c_{p_{H_2}}, c_{p_{O_2}}, c_{p_{H_2O}}, c_{p_{N_2}}$  – средняя теплоемкость соответствующего компонента смеси в интервале температур  $T_0 - T$  в кДж/(моль К),  $v$  и  $a$  – содержание H<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub> в исходной смеси, моль. доля.

Данная математическая модель использована для расчёта значений коэффициентов скоростей реакции и определения характера изменения температуры газового потока в слое катализатора. На **рис.4.1** дано сравнение изменения температуры по высоте слоя катализатора для действующего реактора и рассчитанное по математической модели. Как видно, экспериментальные точки хорошо ложатся на расчетные кривые зависимости  $\Delta t = f(H)$ , что подтверждает об адекватности данной модели реальному промышленному процессу конверсии углеводородов.



**Рисунок 4.1.** Зависимость приращения температуры от высоты слоя катализатора для двух вариантов работы реактора метана: сплошные кривые – расчетные зависимости  $\Delta t = f(H)$ : 1 – для варианта 1; 2 – для варианта 2: • и Δ – действительные значения приращения температуры.

**Расчётные значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей констант скоростей реакции**

Вариант	Энергия активация, кДж/моль		Предэкспоненциальный множитель	
	$E_1$	$E_2$	$K_{01}$	$K_{02}$
1	59,8	66,1	628	$1,67 \cdot 10^4$
2	62,3	66,5	$1,82 \cdot 10^3$	$1,91 \cdot 10^4$

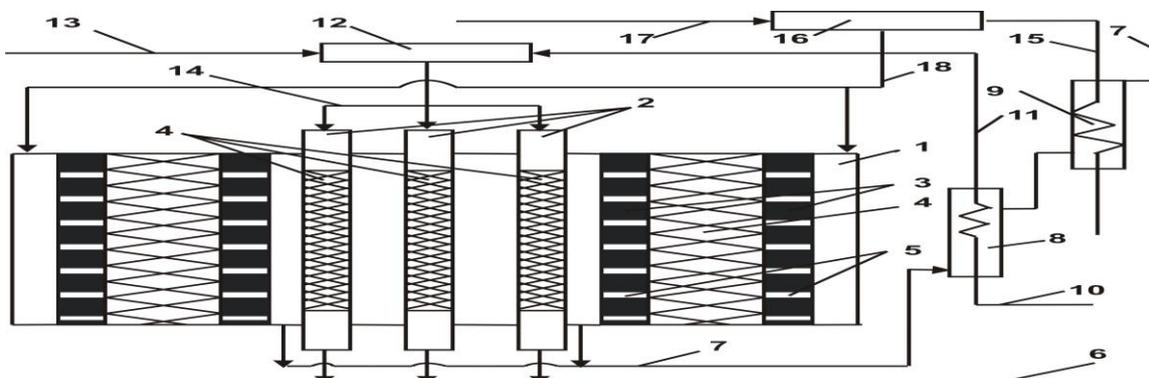
Созданная математическая модель позволяет рассчитать показатели работы действующего реактора для оценки активности катализатора и определения концентрации и количества реагирующих и образующих компонентов промышленного процесса.

### **5. Рациональные способы и каталитические реакторы конверсии углеводородов**

#### **5.1. Совмещённые способы конверсии углеводородов в трубчатом реакторе с катализаторной коробкой**

На **рис.5.1.1** приведена принципиальная технологическая схема совмещённых способов конверсии углеводородов, которые осуществляются в трубчатом реакторе с катализаторной коробкой. В реакционных трубах реактора на катализаторе проводится паровая или паро–углекислотная эндотермическая конверсия углеводородов, а в катализаторной коробке реактора, устроенной вокруг реакционных труб, осуществляется кислородная экзотермическая конверсия углеводородов. Тепло, выделяемое при кислородной конверсии углеводородов, используется для нагрева стенок реакционных труб реактора. Для осуществления паровой конверсии 1 моля метана, поступающего при  $P=2,1$  МПа с температурой  $500^\circ\text{C}$  и соотношением метан: водяной пар = 1 : 4 в реакционные трубы 2 до степени конверсии 0,6, при температуре конвертированного газа на выходе труб  $800^\circ\text{C}$ , требуется осуществить кислородную конверсию соответственно 2,71 моля метана до

степени конверсии  $x = 0,99$  при  $P = 2,1$  МПа, соотношении кислород : метан = 0,65 и температуры газа на входе в каталитическую коробку  $400^{\circ}\text{C}$ , а на её выходе  $900^{\circ}\text{C}$ . В тех же условиях при соотношении кислород: метан = 0,6 требуется конвертировать 4,16 моля метана.



**Рисунок 5.1.1.** Принципиальная технологическая схема совмещённых способов конверсии углеводородов в трубчатом реакторе с каталитической коробкой: 1—трубчатый реактор, 2—реакционные каталитические трубы, 3—каталитическая коробка реактора, 4—слой катализатора в реакционных трубах и в каталитической коробке, 5—решетка для прохождения газа в каталитической коробке, 6—газопровод конвертированного газа реакционных труб, 7—газопровод конвертированного газа каталитической коробки, 8—утилизатор тепла, 9—теплообменник, 10—линия подачи конденсата или воды в котёл-утилизатор, 11—линия подачи пара в реакционные трубы реактора, 12—смеситель паро-газовой смеси, 13—линия подачи углеводородных газов в смеситель, 14—линия подачи паро-газовой смеси в реакционные трубы, 15—линия подачи углеводородных газов в смеситель, 16—смеситель, 17—линия подачи кислорода или обогащенного воздуха кислородом в смеситель, 18—линия подачи смеси углеводородов и кислорода в каталитическую коробку реактора.

На **рис.5.1.2** показаны изменения температуры и парциальное количество реакционных газов по длине реакционных труб и по ширине каталитической коробки реактора. Первоначально, температура газа в реакционной трубе увеличивается из-за интенсивной теплопередачи стенки реакционных труб и слоя катализатора, но когда скорость эндотермических реакций конверсии углеводорода ускоряется, её значение уменьшается.

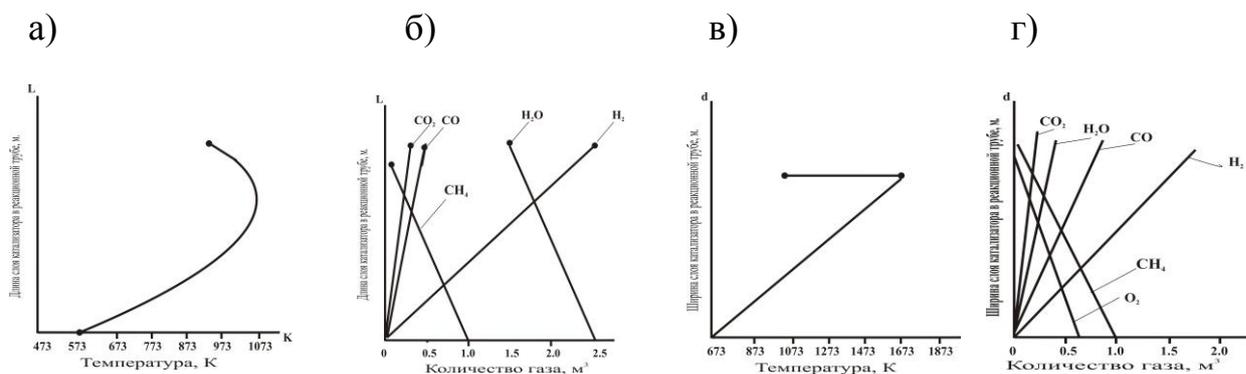


Рис.5.1.2. Изменение температуры (а,в) и количество газов (б, г) по длине реакционных труб (а,б) и ширине катализаторной коробки (в,г) реактора

## 5.2. Каталитический реактор с капиллярными трубками

С использованием капиллярных каталитических труб в работе разработан трубчатый каталитический реактор для осуществления эндотермических видов конверсии углеводородов. Реактор состоит из каталитической трубы с уложенными внутри нее в правильном порядке каталитическими капиллярными трубками диаметром 1–5 мм (рис.5.2.1). На внутреннюю поверхность металлической трубы наносится каталитический слой толщиной 0,6–1 мм. Капиллярные трубки – также металлические с каталитическим слоем 0,15–0,25 мм на внутренней и наружной поверхностях.

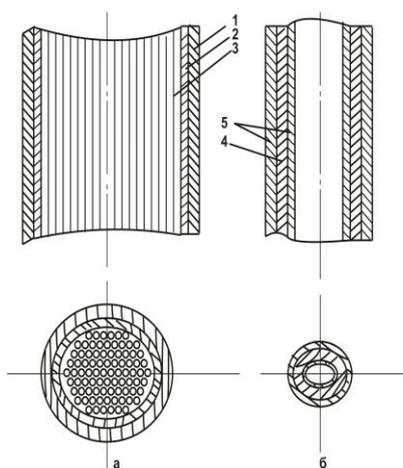


Рис.5.2.1. Схемы трубчатого каталитического реактора (а) и капиллярной каталитической трубки (б): 1– металлическая труба реактора; 2 – каталитический слой металлической трубы реактора; 3 – капиллярные каталитические трубки; 4 – металлическая основа капиллярной трубки; 5 – каталитический слой капиллярной трубки.

Капиллярные каталитические трубки имеют внутренний диаметр 1–2 мм, наружный 3–5 мм. Они уложены в каталитической трубе шахматным или

рядовым способом. Порозность катализаторного слоя состоит из сквозных внутренних пустот в трубках и пустот между ними.

Каталитические капиллярные трубки, уложенные в реакционной каталитической трубе, по структуре создают длинный слой сотового катализатора, через который течет поток химических реагентов. Внутренние отверстия трубок одинаковы по размеру и при упорядоченном расположении трубок сквозные отверстия между ними также имеют одинаковые сечения. Распределение и течение потока через катализаторный слой будет равномерным в каждом сечении слоя. Металлическая основа капиллярных трубок и небольшая толщина катализатора на них обуславливают высокую теплопроводность слоя катализатора. Теплопроводность стенки каталитических трубок больше, чем таковая зернистого слоя катализатора, поэтому перепад температуры в сечении реактора, перпендикулярно направлению движения газа, будет минимальным. При одинаковой активности катализатора это обеспечивает равномерную скорость превращения компонентов химической реакции на всей поверхности катализаторного слоя. В реакторе очень развита внешняя поверхность катализатора на единицу длины, а при соответствующей пористости развита и внутренняя поверхность. При незначительной по сравнению с промышленными зёрнами толщине катализатора капиллярных труб реакция взаимодействия реагентов протекает во всей глубине катализатора. Это резко увеличивает скорость реакции на единицу объема, что при превращении определенного количества химических реагентов позволит снизить требуемое количество катализатора по сравнению с необходимым для реактора с зернистым слоем.

Химическая реакция на поверхности капиллярных трубок протекает в кинетической области, поэтому эффективность катализатора по активности сравнима с эффективностью фольговых и порошковых катализаторов, их активность намного превосходит активности зернистых промышленных катализаторов. В то же время, капиллярные каталитические трубки на металлической основе имеют достаточную механическую прочность и в

процессе эксплуатации измельчения катализатора не происходит, следовательно, режим работы реактора не нарушается и не увеличивается гидравлическое сопротивление слоя.

В **табл.5.2.1** приведены результаты расчета поверхности катализатора и гидравлического сопротивления слоя при использовании различных катализаторов в производстве конверсии природного газа водяным паром в трубчатом реакторе. В реактор с диаметром 0,1м при 500°С давление 4,0 МПа поступает парогазовая смесь из 112 м<sup>3</sup>/ч природного газа состава (доля. ед.): CH<sub>4</sub> – 0,94; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – 0,03; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 0,02; N<sub>2</sub> – 0,01 и 336 м<sup>3</sup>/ч водяного пара. Температура газа на выходе из реактора 980°С. При степени конверсии метана, равной 76%, образуется 634,1328 м<sup>3</sup>/ч конвертированного газа следующего состава (доля. ед.): CH<sub>4</sub> – 0,0398; CO<sub>2</sub>– 0,0455; CO – 0,006; H<sub>2</sub> – 0,4553; H<sub>2</sub>O – 0,337; N<sub>2</sub> – 0,0018.

Сравнение данных **табл.5.2.1** показывает, что в реакторе с зернистым катализатором при уменьшении размера последнего от 0,019\*0,019\*0,005 м до 0,003\*0,003 м внешняя поверхность слоя увеличивается в 7,444 раза, но при этом также возрастает гидравлическое сопротивление слоя в 6,902 раза. Эти данные свидетельствуют о том, что уменьшение размера зерен катализатора не способствует повышению эффективности работы трубчатого реактора, поскольку увеличение скорости реакции за счет увеличения поверхности катализаторного слоя не будет компенсировать затрат на преодоление возрастающего гидравлического сопротивления. Внешняя поверхность катализаторного слоя в трубчатом реакторе с капиллярными каталитическими трубками в 5,86 – 9,149 раза больше поверхности зернистого катализатора размером 0,019 \*0,019\*0,005 м, следовательно, при одинаковой активности катализатора во столько же раз выше скорость реакции. Гидравлическое сопротивление такого реактора составляет всего 0,235 – 0,613 частей гидравлического сопротивления слоя зернистого катализатора, т.е. в 1,6...4,25 раз ниже.

**Сравнение гидравлического сопротивления и внешней поверхности слоя катализатора 1 м длины реактора**

Размер катализатора, м	Характеристика реактора на 1 м длины		Относительные характеристики слоя катализатора	
	Внешняя поверхность, м <sup>2</sup>	Гидравлическое сопротивление, МПа	Внешняя поверхность	Гидравлическое сопротивление
<b>Зернистый катализатор</b>				
0,019*0,019*0,005	1,16	0,01995	1	1
0,015*0,015*0,005	1,796	0,02538	1,548	1,272
0,012*0,012	2,159	0,0319	1,861	1,599
0,010*0,010	2,59	0,03848	2,233	1,929
0,005*0,005	5,174	0,0794	4,460	3,98
0,003*0,003	8,635	0,1377	7,444	6,902
<b>Капиллярный трубчатый катализатор</b>				
0,003*0,001	10,613	0,00826	9,149	0,414
0,004*0,001	7,5517	0,01222	6,51	0,613
0,005*0,002	6,7991	0,00468	5,86	0,235

Вышеприведённые данные свидетельствуют, что применение катализатора в виде капиллярных трубок повышает эффективность осуществления каталитических процессов протекания химических реакций. Поскольку толщина слоя катализатора на поверхностях капиллярных трубок всего 0,15...0,25 мм, то на поверхности такого слоя катализатора реакция конверсии углеводородов протекает в кинетической области, вся поверхность катализатора будет участвовать в химической реакции и соответственно возрастает скорость реакции. Появится возможность уменьшения размеров реактора для конверсии определённого количества углеводородного сырья или существенное увеличение производительности реактора при сохранении его размеров, сравнимых с размерами реактора на зернистом катализаторе.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика паро-углекислотной конверсии метана, разработан новый катализатор на носителе из нитрида алюминия, составлена математическая модель промышленного процесса и разработаны совмещённые способы получения технологических газов в реакторе с катализаторной коробкой, предложены капиллярные каталитические трубы и трубчатый каталитический реактор конверсии углеводородов.
2. Установлено, что углекислый газ и водяной пар аналогично влияют на скорость конверсии метана и скорость реакции метана с  $H_2O$ ,  $CO_2$  и со смесью  $H_2O+CO_2$  описывается одинаковым экспериментальным кинетическим уравнением.
3. Катализатор на носителе из нитрида алюминия является мелкопористым с развитой внутренней поверхностью и более теплоустойчивым в условиях конверсии природного газа чем известные промышленные катализаторы.
4. Реактор с каталитическими капиллярными трубами имеет меньшее гидравлическое сопротивление слоя потоку газа и большую удельную поверхность катализаторного слоя на единицу длины по сравнению с реактором на гранулированном катализаторе.
5. Составленная математическая модель промышленного процесса конверсии метана позволяет рассчитать показатели активности катализатора и состава реакционной смеси по высоте катализаторного слоя действующем реактора.
6. Совмещённые способы конверсии углеводородов в трубчатом реакторе с катализаторной коробкой осуществляются автотермически без подвода тепла извне и не загрязняют атмосферу выбросом дымового газа, позволяют в одном реакторе получить два потока технологического газа.
7. Размеры и материалоёмкость реактора с каталитическими капиллярными трубами всегда меньше по сравнению с реактором на гранулированном катализаторе при конверсии определённого количества углеводородов.

**Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:**

1. Шарифов, А. Безотходная технология совмещенных способов конверсии углеводородов в трубчатом реакторе с катализаторной коробкой / А. Шарифов, **Ф.Б. Хамроев** // Материалы международной научно-практической конференции, Душанбе.-2002.-с.117-119.
2. Шарифов, А. Совмещенные способы производства аммиака и метанола из технологического газа конверсии углеводородов / А. Шарифов, **Ф.Б. Хамроев** // Материалы международной конференции «Перспективы развития науки и образования в 21 век», Душанбе.-2005.-с.88-90.
3. Шарифов, А. Эффективные способы и реакторы конверсии углеводородов для получения водородсодержащих газов / А. Шарифов, **Ф.Б. Хамроев** // Материалы 6 Нумановских чтений.-Душанбе.-2009.-с.246-248.
4. Шарифов, А. Катализатор конверсии углеводородов на носителе с нитридом алюминия / А. Шарифов, Б.А. Жидков, **Ф.Б. Хамроев** // Химическая промышленность. -Москва.-2010.-№4, т.87.-с.180-184.
5. Шарифов, А. Исследование кинетики реакции конверсии метана со смесью «водяной пар-двуокись углерода» / А. Шарифов, **Ф.Б. Хамроев** // Доклады АН РТ.-Душанбе.-2010.- №12 том 53.-с.936-941.
6. Шарифов, А. Парокислородная адиабатическая конверсия природного газа и математическая модель её промышленного процесса / А. Шарифов, **Ф.Б. Хамроев** // Известие АН РТ, Душанбе.-2010.-№4(141).-с.36-44.
7. Шарифов, А. Оптимальная форма катализатора для осуществления конверсии углеводородов в кинетической области / А. Шарифов, **Ф.Б. Хамроев** // Доклады АН РТ. -Душанбе.-2011.- №2, том 54. -с.129-135.
8. Шарифов, А. Выбор оптимальных форм и размеров катализатора конверсии углеводородов / А. Шарифов, **Ф.Б. Хамроев** // Вестник ТТУ.-Душанбе.-2011.- №1(13) -с.49-53.
9. Шарифов, А. Исследование активности и термостойкости катализатора на носителе из нитрида алюминия для конверсии углеводородов / А. Шарифов, **Ф.Б. Хамроев** // Международная 6 научно-практическая конференция «Перспективы развитие науки и образования, ДТТ.-Душанбе.-2012.-с.54-58.

Разрешено к печати 11.12.15г.

Сдано в печать 14.12.15г.

Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16

Печать офсетная. Заказ № 4. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии: «Дониш», г.Душанбе,

ул.Айни 121, корп.2.