

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
ТАДЖИКИСТАН**

**ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
АКАДЕМИКА М.С.ОСИМИ**

На правах рукописи

ХАМРОЕВ Фаридун Бегмуродович

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

Специальность: 02.00.04. – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук,

профессор Шарифов Абдумумин

ДУШАНБЕ – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ		Стр.
ВВЕДЕНИЕ		4
Глава 1. СПОСОБЫ И КИНЕТИКА КОНВЕРСИИ		
УГЛЕВОДОРОДОВ, КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ИХ		
ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ		
ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ		
		9
1.1.	Способы конверсии углеводородов	9
1.2.	Кинетика конверсии метана водяным паром и углекислотой	14
1.3.	Моделирование процессов конверсии в промышленных реакторах ..	21
1.4.	Катализаторы конверсии углеводородов	26
Глава 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДЫ		
ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИЗУЧЕНИЕ		
КИНЕТИКИ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ		
		34
2.1.	Объекты исследования	34
2.2.	Схема установки и составы газовых смесей для изучения	
	кинетики конверсии метана	34
2.3.	Разработка эффективных катализаторов конверсии углеводородов ..	38
	2.3.1. Катализатор на носителе из нитрида алюминия	39
	2.3.2. Расчёты степени использования поверхности	
	гранулированного катализатора и гидравлического сопротивления	
	слоя потоку газа	45
	2.3.3. Капиллярные каталитические трубы	50
Глава 3. КИНЕТИКА ПАРО-УГЛЕКИСЛОТНОЙ		
КОНВЕРСИИ МЕТАНА И МОДЕЛИРОВАНИЕ		
ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА		
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГАЗА		
		53
3.1.	Исследование кинетики конверсии метана с водяным паром	

двуокисью углерода	53
3.2. Исследование кинетики реакции конверсии метана на катализаторе с носителем из нитрида алюминия	60
3.3. Моделирование промышленного способа конверсии углеводородов	64
Глава 4. РАЦИОНАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ ИХ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ	76
4.1. Совмещённые способы конверсии углеводородов в трубчатом реакторе с катализаторной коробкой	76
4.2. Реактор с капиллярными каталитическими трубками для конверсии углеводородов	86
ВЫВОДЫ	90
ЛИТЕРАТУРА	91

ВВЕДЕНИЕ

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. Основой математической модели технологического процесса является экспериментальное кинетическое уравнение химической реакции. 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, размер которых изменяется 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 гранулы 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^3 углеводорода в слое катализатора в топке реактора надо сжигать в среднем $0,4 \text{ м}^3$ 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 топлива в топках реактора конверсии углеводородов, в свою очередь, увеличивает содержания 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, обеспечивающих снижению материалоемкости и энергоёмкости производства технологического газа. Разработка нового способа конверсии углеводородов в трубчатом реакторе без сжигания топлива, высококачественного катализатора, способного выдерживать высокие напоры газового потока, изучение кинетики конверсии 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 конверсии углеводородов, снижение гидравлического сопротивления каталитического слоя и увеличения производительности трубчатого реактора.

Поставленная цель достигается решением следующих задач:

-исследование кинетики паро–углекислотной конверсии метана и составление её математической модели для промышленного процесса получения конвертированного газа;

-использование более термостойкого носителя из нитрида алюминия для приготовления катализатора конверсии углеводородов, а также поиск новых форм и размеров катализатора, обеспечивающих повышение степени использования поверхности контакта в зоне реакции и снижение гидравлического сопротивления реактора потоку газа;

-разработка совмещённых способов конверсии углеводородов для одновременного осуществления эндотермических и экзотермических реакций конверсии углеводородов в одном реакторе без подвода тепла извне;

-разработка нового типа 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 кинетику конверсии метана, и скорость парового, углекислотного и паро-углекислотного превращения углеводородов описывается одинаковым экспериментальным 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 сэкономятся 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 нового катализатора на носителе из нитрида алюминия для конверсии углеводородов;
- математическая модель промышленного способа конверсии углеводородов;
- рациональные способы для 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.

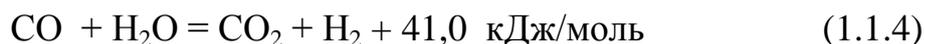
Вклад автора выражается в анализе и систематизации литературных данных, выполнения экспериментов, анализе и обобщения результатов исследований, формулировке основных выводов и положений диссертации.

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 текста, включая 15 таблиц и 23 рисунка.

Глава 1. СПОСОБЫ И КИНЕТИКА КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ, КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ИХ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

1.1. Способы конверсии углеводородов

Конверсия метана осуществляется неполным окислением CH_4 водяным паром, двуокисью углерода и кислородом по следующим основным реакциям [4]:



Аналогично, при более низких температурах, протекают реакции гомологов метана. Так, их взаимодействие с водяным паром может быть выражено общим уравнением



где Q – тепловой эффект соответствующей реакции гомолога метана с водяным паром.

В зависимости от вида применяемого окислителя получают технологический газ определённого состава. Для получения технически чистого водорода проводят реакции (1.1.1) или (1.1.3) с последующей конверсией CO по реакции (1.1.4). При получении технологического газа для синтеза аммиака осуществляют реакцию (1.1.3) кислородом воздуха, одновременно вводя необходимое количество азота на стадии конверсии углеводородов. В производстве спиртов, например, метанола, совмещают реакции (1.1.1), (1.1.2) и (1.1.3) таким образом,

чтобы объёмное отношение $\text{H}_2 : \text{CO}$ в технологическом газе составляло (2...2,5):1.

Реакции (1.1.1) – (1.1.5) определяют способы конверсии углеводородов. Для осуществления эндотермических реакций (1.1.1), (1.1.2) и (1.1.5) необходимо потратить тепло извне, в то же время тепло экзотермических реакций (1.1.3) и (1.1.4) надо отвести из зоны реакции. Исходя из этого положения, все разработанные способы конверсии углеводородов объединены в две группы:

- паровая или паро – углекислотная эндотермическая конверсия, которая осуществляется в трубчатых реакторах с подогревом реактора путём сжигания топлива;
- паро – кислородная конверсия углеводородов в шахтных реакторах, где тепло реакции (1.1.3) и (1.1.4) используется для осуществления реакции (1.1.1) и (1.1.5).

Второй способ называется автотермической или адиабатической конверсией углеводородов, поскольку обогрев реактора и протекание эндотермических реакций обеспечивается за счёт тепла экзотермических реакций внутри реактора. Он используется для получения азото – водородной смеси для синтеза аммиака, и его эффективность выражается прежде всего в использовании тепла химической реакции. В этом способе тепло технологического газа эффективно используется и не сжигается топливо для осуществления процесса конверсии метана и его гомологов, а также нет выбросов дымового газа в атмосферу.

Паровая и паро–углекислотная конверсия углеводородов осуществляются в трубчатом реакторе, где на обогреваемых с внешней поверхности реакционных трубах с катализатором протекают эндотермические реакции (1.1.1), (1.1.2) и экзотермические реакции (1.1.4). На рис.1.1.1 схематически показано расположение реакционных труб и топки реактора. Для сжигания 1 м^3 природного газа в среднем расходуется $11,8\text{ м}^3$ воздуха, при этом образуется 13 м^3 дымового газа, содержащего до 8 % CO_2 [5], который выбрасывается в атмосферу. Конструкция реактора усложняется за счёт узла сжигания топлива, расположения

газовых горелок и других элементов для обогрева поверхности реакционных труб. Усложнение конструкции реактора повышает также материалоемкость устройства реактора.

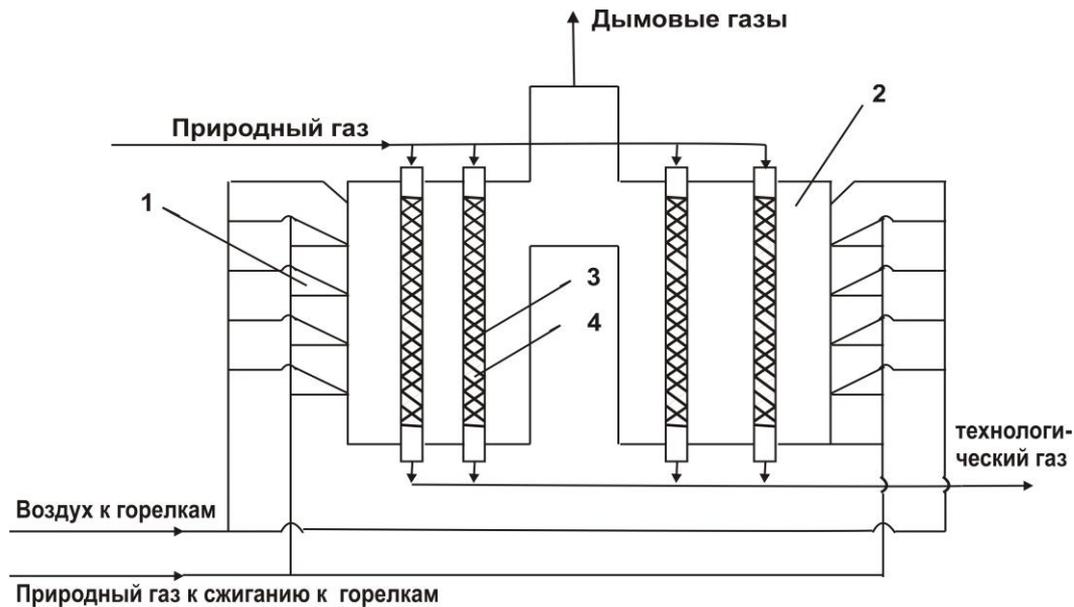


Рисунок.1.1.1. Схема реактора паровой и паро-углекислотной конверсии природного газа: 1– топочное пространство реактора; 2 – трубчатая печь; 3– реакционные трубы; 4– слой катализатора;

Обычно в промышленных условиях применяется двухступенчатая схема конверсии природного газа, где в первой ступени осуществляется паровая или паро-углекислотная конверсия метана в трубчатом реакторе, а во второй ступени в шахтном реакторе протекает автотермическая паро-кислородная конверсия метана. Температура выходящего технологического газа из шахтного реактора изменяется от 700°C до 850°C [6]. Для более эффективного использования тепла, выходящего из шахтного реактора газа, предлагается [4] утилизационная схема конверсии метана (рис.1.1.2), сущность которой выражается в следующем: технологический газ после шахтного реактора

направляется на обогрев поверхности реакционных труб реактора первой ступени, где обогревает их до определённой температуры, значение, в основном, зависит от температуры выходящего из шахтного реактора газа. Утилизационная схема двухступенчатой конверсии метана позволяет эффективно использовать тепло газа после шахтного реактора, при этом расход топлива на обогрев трубчатого реактора уменьшится. Однако данная схема не сможет полностью заменить сжигание топлива, поскольку тепла конвертированного газа после шахтного реактора не достаточно для осуществления эндотермической конверсии углеводорода в трубчатом реакторе.

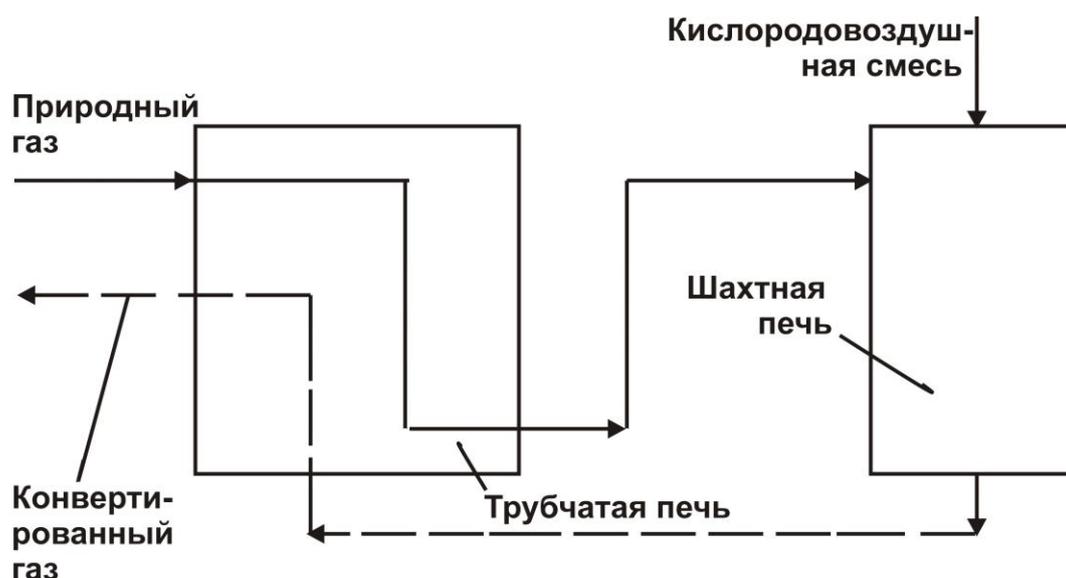


Рисунок.1.1.2. Принципиальная утилизационная схема отделения двухступенчатой конверсии природного газа: 1– трубчатый реактор; 2–шахтный реактор.

В работе [7] разработаны трубчатый реактор паровой конверсии метана с использованием дымовых газов и шахтный реактор конверсии метана с горячим байпасом. Предложенные реакторы позволяют получить больше водорода на

единицу метана, чем известные промышленные реакторы. В работе [8] обобщены результаты исследования по получению синтез - газа из разных видов углеродсодержащего сырья. В работе [9] осуществлён гшдетальный анализ процессов углекислотной конверсии углеводородов, обобщены результаты термодинамических и кинетических исследований, составы катализаторов и их влияние на механизмы протекания реакции конверсии метана по 137 литературным источникам. В работах [8,9] также предложены сравнительно эффективные способы конверсии углеводородов и реакторы для их осуществления. В частности, в [9] со ссылкой на работу [10- (130)] описан реактор, который представляет собой керамическую трубку, на внешней и внутренней поверхности которой нанесён катализатор (рис.1.1.3).

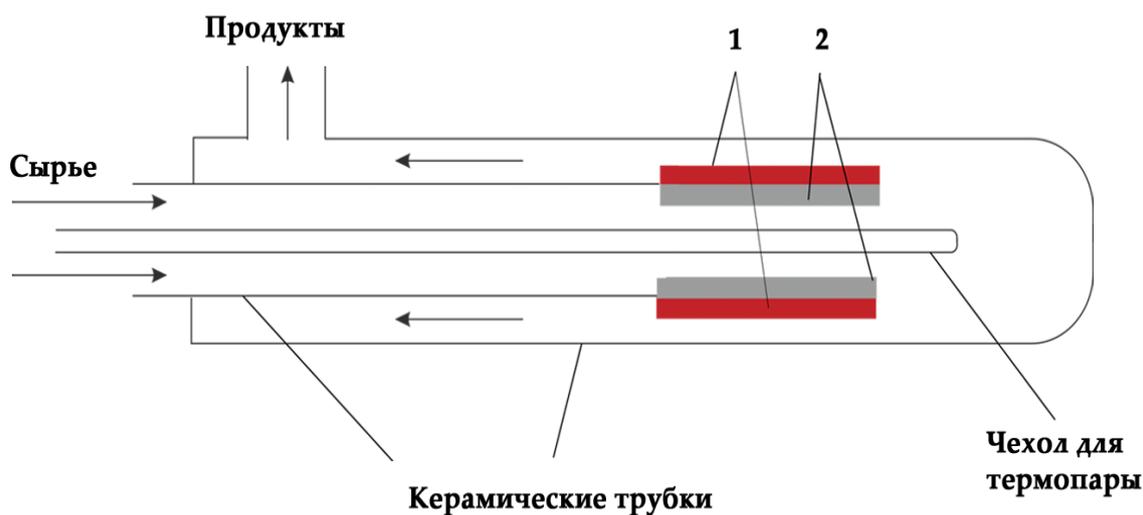


Рисунок.1.1.3. Схема комбинированного реактора конверсии метана, интегрированного по теплу:1- слой катализатора сжигания, 2-слой катализатора конверсии метана.

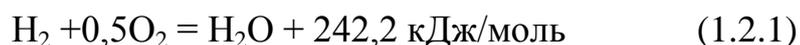
Керамическая трубка помещается в другую трубку из металла с низкой теплопроводностью. Газовая смесь поступает во внутреннюю трубу, где

протекает экзотермический процесс конверсии метана, а во внешней трубе проводится эндотермическая паровая и углекислотная конверсия метана.

Анализ применяемых промышленных способов конверсии метана показывает, что для снижения энергоёмкости процесса конверсии метана в трубчатых реакторах и повышения эффективности производства технологического газа, а также исключения выброса дымового газа в атмосферу, необходимо искать новые подходы для снабжения реактора теплом. Это возможно, если разработать способ одновременного протекания эндотермической и экзотермической видов конверсии метана в одном реакторе, но при осуществлении каждого вида конверсии в отдельности. Разработка такого совмещённого способа конверсии метана и схемы реактора для его осуществления является одной из задач исследования данной работы.

1.2. Кинетика конверсии метана водяным паром и углекислотой

При конверсии углеводородов реакции (1.1.1) и (1.1.4) являются независимыми, реакция (1.1.2) зависит от их протекания. Реакция (1.1.3) является очень быстрой. Константа равновесия данной реакции изменяется с $2,169 \cdot 10^{12}$ при температуре 327°C до $1,425 \cdot 10^{11}$ при температуре 1127°C [11], поэтому при установлении равновесия в системе концентрацию непрореагировавшего кислорода можно считать равной нулю. Кроме того, при конверсии метана кислород может взаимодействовать с водородом по реакции



С учётом реакции (1.2.1) можно считать, что кислород будет взаимодействовать с водородом с образованием воды, поэтому все расчёты параметров конверсии метана можно провести с использованием реакции (1.1.1) и (1.1.4). В то же время, в условиях конверсии метана при температурах выше 700°C реакция (1.1.4) достигает равновесного состояния, и не влияет на кинетику реакции (1.1.1). Следовательно, скорость процессов конверсии метана, в

основном, определяется скоростью реакции (1.1.1), и знание кинетики этой реакции позволяет определить механизмы протекания конверсии метана различными окислителями.

Наиболее ранним кинетическим исследованием конверсии метана была работа [12]. Исследование проведено на интегральном проточном реакторе с использованием никелевого катализатора, активированного окисью хрома, при температурах 400–700°C. Для суммарной скорости реакции предложено следующее кинетическое уравнение:

$$-\frac{dP_{CH_4}}{d\tau} = K \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{AP_{H_2} + P_{H_2O}}, \quad (1.2.2)$$

где K – константа скорости реакции, c^{-1} ; P_{CH_4} , P_{H_2O} , P_{H_2} – парциальные давления CH_4 , H_2O и H_2 в мм.рт.ст.; τ – время реакции, с, A – постоянный коэффициент, учитывающий влияние водорода на скорость реакции.

В начальной стадии, когда концентрация водорода мала и может быть приравнена нулю, скорость реакции описана уравнением первого порядка

$$-\frac{dP_{CH_4}}{d\tau} = KP_{CH_4} \quad (1.2.3)$$

Зависимость константы скорости от температуры обобщается уравнением

$$K = 1,3 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{22800}{RT}\right), \quad (1.2.4)$$

где R – газовая постоянная, T – температура, К.

В работах [13–15] проведены исследования кинетики конверсии метана на безградиентном проточно–циркуляционном реакторе на катализаторе в виде фольги и на пористых катализаторах ГИАП–3 и Ni/Al_2O_3 . Предложено следующее кинетическое уравнение

$$W = \frac{KP_{CH_4}}{1 + a \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + vP_{CO}}, \quad (1.2.5)$$

где $1/v$ и a – константы равновесия промежуточных стадии каталитической реакции конверсии метана на поверхности катализатора.

Авторы считают, что для нанесенных катализаторов торможение реакции, определяемое отношением P_{H_2O}/P_{H_2} и значением P_{CO} , значительно меньше, чем для никелевой фольги, поэтому рекомендуют использовать при 700–900°C для промышленных расчетов кинетическое уравнение первого порядка.

В работах [16,17] проводилось изучение кинетики конверсии метана водяным паром на катализаторе ГИАП–3 при 723–1023°C с использованием около стехиометрических парогазовых смесей. Скорость реакции описана уравнением

$$-\frac{d[CH_4]}{d\tau} = 0,93 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{1800}{RT}\right) \frac{[CH_4]}{[H_2]}, \quad (1.2.6)$$

где $[CH_4]$ и $[H_2]$ – концентрация метана и водорода в реакционной смеси.

В работе [18] предложено следующее кинетическое уравнение для конверсии метана

$$-\frac{dn}{d\tau} = 1,78 \cdot 10^{17} \exp\left(-\frac{2900}{RT}\right) \cdot P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}^{-0,5}, \quad (1.2.7)$$

где $\frac{dn}{d\tau}$ – скорость реакции выражена в молях метана, реагирующего на 1 м^2 поверхности катализатора в единицу времени.

В работе [19] проведено исследование кинетики реакции конверсии метана со смесью водяной пар–кислород на пористых катализаторах при 700–900°C. Общая скорость реакции описана уравнением (1.2.3).

Работы [20,21] посвящены исследованию кинетики реакции конверсии метана с водяным паром на катализаторе ГИАП-3 при повышенных давлениях и температурах 600–700°C. Скорость реакции описана уравнением

$$-\frac{dP_{CH_4}}{d\tau} = K \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}}, \quad (1.2.8)$$

Авторы [22,23] считают, что достоверным для практического применения является экспериментальное кинетическое уравнение. Вывод экспериментального уравнения кинетики возможен только на основе знания численных значений порядка реакции. Как правило, экспериментальное уравнение кинетики будет наиболее точно описывать процесс в изученных условиях, поэтому его необходимо определять в широких интервалах варьирования условий процесса.

В результате экспериментального определения порядка реакции по каждому компоненту при осуществлении реакции конверсии метана на катализаторах ГИАП-3-6Н и КСН при температурах 700–900°C и атмосферном давлении авторы [24–27] пришли к выводу, что кинетика конверсии метана с водяным паром не подчиняется уравнению первого порядка по метану (1.2.3). При температурах 700–900°C скорость реакции не тормозится водородом, как было обнаружено в работе [15]. В то же время, скорость реакции зависит от размера гранул катализатора, и на протекание реакции сильное влияние оказывают диффузионные процессы. При 700–900°C на гранулах катализатора размерами больше 0,75 мм реакция протекает во внутридиффузионной области, и экспериментальные данные скорости реакции описываются уравнением

$$-\frac{dP_{CH_4}}{d\tau} = KP_{CH_4}^{0,75} \quad (1.2.9)$$

где K – константа скорости реакции, c^{-1} ; P_{CH_4} – парциальное давление метана в реакционной смеси, МПа.

Уравнение (1.2.9) пригодно также для описания скорости реакции конверсии метана с водяным паром при повышенных давлениях [28].

Поскольку уравнение (1.2.9) описывает наблюдаемую скорость реакции, протекающей во внутридиффузионном режиме, то без определения формы уравнения, описывающей скорость реакции в кинетической области, оно не пригодно для суждения на его основе о механизме реакции. Если реакция протекает во внутридиффузионном режиме, что обычно имеет место при использовании пористого катализатора, то наблюдаемый порядок реакции равен среднему арифметическому между первым и истинным порядками, а наблюдаемая энергия активации равна половине истинной [3, 29]. Исходя из этого положения, авторы [24–27] определили истинный порядок реакции конверсии метана с водяным паром $n=0,5$. Следовательно, скорость реакции в кинетической области описывается уравнением

$$-\frac{dP_{CH_4}}{d\tau} = K\sqrt{P_{CH_4}} \quad (1.2.10).$$

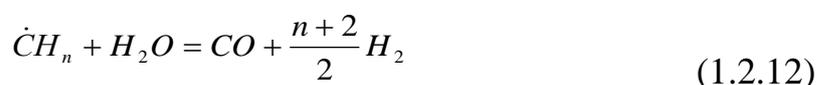
Для обоснования вида уравнения (1.2.10) автор работы [30] предлагает следующий механизм реакции: на поверхности катализатора метан CH_4 разлагается на радикалы по реакции:



где n – число атомов водорода в радикале $\dot{C}H_n$; \dot{H} – символ атомарного водорода.

Очевидно, что при $n=1$ образуется радикал $\dot{C}H_3$, а при $n=2$ – $\dot{C}H_2$ и т.д.

Образующийся радикал $\dot{C}H_n$ взаимодействует с водяным паром по реакции



При недостатке водяного пара в реакционной смеси разложение метана, согласно стадии (1.2.11), может протекать до углерода, что подтверждается отложением последнего на поверхности катализатора.

Считается, что скорость процесса лимитируется скоростью стадии (1.2.12), а стадия (1.2.11) является быстрой и достигает равновесного состояния. Как видно из уравнения (1.2.10), водяной пар, окись углерода и водород не влияют на скорость процесса. Тогда она будет зависеть только от содержания $\dot{C}H_n$ на поверхности катализатора:

$$-\frac{d(CH_4)}{d\tau} = K_6 [\dot{C}H_n], \quad (1.2.13)$$

где $\frac{d(CH_4)}{d\tau}$ – скорость реакции, выраженная как количество метана, расходуемого за единицу времени; K_6 – константа скорости реакции стадии (1.2.12).

Содержание $\dot{C}H_n$ определяется из условия достижения равновесия стадии (1.2.11):

$$Kp_a = \frac{[\dot{C}H_n] \cdot [\dot{H}]}{CH_4}, \quad (1.2.14)$$

где Kp_a – константа равновесия стадии (1.2.11).

Из формулы (1.2.14) при $[\dot{C}H_n] = [\dot{H}]$ можно получить:

$$[\dot{C}H_n] = \sqrt{Kp_a [CH_4]} \quad (1.2.15).$$

Тогда, с учётом выражения (1.2.15) уравнение (1.2.13) превращается в:

$$-\frac{d(CH_4)}{d\tau} = K\sqrt{[CH_4]}, \quad (1.2.16)$$

где

$$K = K_{\sigma} \sqrt{K p_a}.$$

Уравнение (1.2.16) соответствует виду полученного выше экспериментального уравнения кинетики (1.2.10).

В работе [31] приведён обзор работ по исследованию кинетики реакции (1.1.1) –(1.1.3), который охватывает многие выше цитируемые источники.

Исследования работ [32,33] показали, что при температурах 700–900°C на гранулированных катализаторах реакция конверсии метана с водяным паром протекает в диффузионной области и диффузия компонентов реакции в порах катализатора имеет активированный характер.

Уравнение (1.2.9) получено на основе экспериментального определения порядка реакции, и оно описывает наблюдаемую скорость реакции. Его можно использовать для составления математической модели промышленных процессов конверсии углеводородов.

Первыми исследованиями кинетики углекислотной конверсии метана были работы [14,15], где авторы показали, что на никелевой фольге при 800-900°C реакция описывается таким же кинетическим уравнением, что и паровая конверсия на этом же катализаторе. Показано, что конверсия смесей $CH_4 + CO_2$ и $CH_4 + H_2O$ на никелевом катализаторе соответствует одинаковому кинетическому уравнению.

Дальнейшее исследование кинетики углекислотной конверсии метана получило развитие в работах [34-41] и во многих других. Исследования проведены на катализаторах разных составов при разных температурах. Анализ

многих работ указывает на существование двух основных механизмов реакции (1.1.2) [9]: 1) разложение CH_4 и CO_2 и последующее взаимодействие атомарных фрагментов С, Н и О на катализаторах; 2) диссоциация CH_4 и взаимодействие фрагментов С с CH_x , с CO_2 или CO_3^{2-} на металлах, нанесенных на носителях. Предложенный механизм взаимодействия метана с углекислотой в присутствии металлического катализатора имеет общность с механизмом взаимодействия метана с водяным паром, поэтому во многих исследованиях кинетика обоих видов конверсии (паровая и углекислотная) описывалась одинаковым уравнением.

Выше отметили, что для использования уравнения кинетики при моделировании промышленных процессов наиболее достоверным является экспериментальное уравнение, найденное на основе определения порядка реакции. В связи с этим возникает необходимость провести исследование кинетики углекислотной и паро-углекислотной конверсии метана для установления вида экспериментального уравнения, пригодного для моделирования промышленного процесса конверсии углеводородов.

1.3. Моделирование процессов конверсии в промышленных реакторах

Промышленные способы конверсии углеводородов осуществляются на поверхности твердых катализаторов, поэтому относятся к гетерогенно-каталитическим. Построение математической модели гетерогенно – каталитических процессов начинают с построения кинетических моделей. Анализ разнообразных методов и способов изучения кинетики гетерогенно – каталитических реакций и составления кинетических моделей проведен в монографиях и работах [3, 42–46]. Для реакторов конверсии углеводородов, как для любого каталитического процесса на твердом катализаторе, этапы моделирования включают уровни [47]:

- кинетическая модель – определяется вид кинетического уравнения;

- моделирование процесса на одном зерне – определяются границы кинетической области, оптимальной пористой структуры, формы и размеров зерен катализатора;
- моделирование процесса в слое катализатора – определяется наблюдаемая скорость реакции и изучается перенос тепла и вещества в слое и к наружной поверхности катализатора;
- определение оптимальных условий проведения процесса – проводится расчет оптимальных параметров химико–технологического процесса решением математической модели.

Для описания процесса в слое катализатора чаще всего используют квази-гомогенные модели [48–50], сущность которых заключается в том, что слой катализатора рассматривается как однородная среда, где температура и концентрация веществ имеют разные значения для разных точек, в слое катализатора перенос вещества и тепла характеризуются эффективными коэффициентами диффузии и теплопроводности, и наблюдаемая скорость реакции характеризует кинетику процесса. Реакторы с неподвижным слоем катализатора при пренебрежении радиальным переносом тепла и вещества работают в режиме идеального вытеснения. Математическое описание модели идеального вытеснения [50] позволяет рассчитать поле температур и концентраций в слое катализатора:

$$\frac{dc}{dx} = w(c, T) \quad (1.3.1)$$

$$\frac{dc}{dx} = \frac{Q}{C_p} w(c, T) - B(T - T_x), \quad (1.3.2)$$

где c – концентрация; T – температура; Q – тепловой эффект реакции; C_p – теплоемкость смеси; B – параметр теплоотвода; T_x – температура холодоагента;

$x = l / L$; L – длина слоя катализатора, $l = 0 \div L$ – расстояние от первого слоя катализатора по ходу газа.

Граничные условия определяются в начале слоя: при $x=0$: $c=c_0$ и $T=T_0$. Для адиабатических процессов $B=0$.

С использованием уравнений (1.3.1) и (1.3.2) в работе [51] составлена математическая модель процесса паровой конверсии метана в трубчатом реакторе. В основу модели взяты химические реакции (1.1.1) и (1.1.4), причём реакция (1.1.4) достигает равновесия. Математическая модель процесса паровой конверсии метана описана уравнениями:

$$F \frac{dx_1}{dz} = A_x \varphi_c \tau \quad (1.3.3)$$

$$w = K \left(P_{CH_4} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O} K_{E_1}} \right) \quad (1.3.4)$$

$$K = \beta \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.3.5)$$

$$G \cdot C_{pm} \frac{dt}{dz} = \frac{F}{A_x} \sum_{j=1}^2 \left(\frac{dx_j}{dz} \cdot H_{Rj} \right) + \frac{\pi D}{A_x} q''_o \quad (1.3.6)$$

где F – общее количество исходного газа в моль; x_1 и x_2 – степени превращения CH_4 и CO ; A_x – поверхность поперечного сечения реакционной трубы; φ_c – плотность слоя катализатора; w – скорость реакции, определяется как отношение прореагировавшего количества метана (моль) в единицу времени, отнесенного к единице веса катализатора; K – константа скорости реакции (1.1.1); K_{E1} и $K_2(t)$ – константы равновесия реакции (1.1.1) и (1.1.4); β – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – газовая постоянная; G – массовый расход исходной смеси; T – температура; C_{pm} – средняя теплоемкость газа; t – изменение температуры в слое; H_{Rj} – тепловой эффект j -той реакции; D – диаметр реакционной трубы; q''_o – тепло, подаваемое извне через стенки труб; f_2, f_3, f_4 , и f_5 ,

–соответственно содержание CO , CO_2 , H_2 и H_2O в исходной смеси; Z – длина реакционной трубки.

Аналогичная математическая модель реактора паровой конверсии природного газа также составлена в работе [52], однако она усложнена при описании процессов горения топлива. В работе [53] в основу математической модели процесса каталитической конверсии природного газа в трубчатом реакторе принято кинетическое уравнение (1.2.9), которое наиболее точно описывает наблюдаемую скорость реакции в слое гранулированного катализатора. Модель использована для расчёта профилей распределения концентрации и температуры газа по радиусу и длине слоя катализатора, а также падения давления по длине реакционной трубы реактора.

Необходимо отметить, что с расширением областей применения конвертированного газа возрастает роль реакции (1.1.3), где образуется технологический газ с соотношением $\text{CO} : \text{H}_2 = 1:1$. Такой состав газа можно использовать для производства диметилового эфира ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$), который в будущем предлагается применять в качестве топлива в дизельных двигателях, называя его «топливом 21 века» [54]. В работе [9] сделан большой обзор литературных данных по исследованию углекислотной конверсии метана, однако эти исследования больше посвящены вопросам образования углерода на поверхности различных составов катализатора. Нет данных по экспериментальному определению уравнения кинетики конверсии метана с углекислотой или со смесью водяного пара и углекислого газа. Исследование влияния CO_2 на скорость реакции метана с водяным паром не только пополняет область знаний по конверсии углеводородов, но и позволяет найти уравнение кинетики, позволяющее его использование при моделировании промышленных процессов конверсии углеводородов для получения технологического газа в производствах диметилового эфира, метанола, высших спиртов и других подобных веществ. Исходя из этого, одной из задач данной работы является

исследование кинетики конверсии метана со смесью водяного пара и двуокисью углерода и определения влияния углекислого газа на скорость реакции конверсии метана.

На многих производствах осуществляют адиабатический способ конверсии метана для получения технологического газа. Математическая модель адиабатического способа конверсии углеводородов должна включать кинетические уравнения реакции, характеризующие данный способ, уравнения тепловых и материальных балансов, а также условия достижения равновесия реакции водяного газа. В адиабатическом способе конверсии углеводородов тепло, необходимое для протекания эндотермических реакций (1.1.1.), (1.1.2) и (1.1.5), вводится непосредственно в слой катализатора путём конверсии углеводородов кислородом по реакции (1.1.3). При этом условия теплового баланса адиабатического реактора будут отличаться от условий теплового баланса трубчатого реактора и, следовательно, математические модели процесса конверсии углеводородов в трубчатом реакторе не позволят их использовать для описания адиабатического способа конверсии. В связи с этим возникает необходимость составления математической модели адиабатических промышленных процессов конверсии углеводородов с учётом экспериментального, с неподвижным слоем катализатора, к которым относятся реакторы определения параметров промышленного способа конверсии углеводородов, что и определяет ещё одну задачу данного исследования.

1.4. Катализаторы конверсии углеводородов

Металлический никель является наиболее активным катализатором реакции конверсии метана, поэтому почти все промышленные катализаторы конверсии углеводородов являются никелевыми. Содержание никеля в них в пересчете на NiO изменяется от 5,5 до 33%. Катализаторы приготовлены на носителе, в основном, из окиси алюминия Al_2O_3 , модифицированной окисью кальция CaO, некоторые носители – смешанные: из Al_2O_3 , CaO и MgO [2]. Размеры катализаторов разные, их форма, в основном, цилиндрическая с внутренними отверстиями. В табл. 1.4.1 и 1.4.2 приведены характеристики наиболее широко применяемых катализаторов конверсии углеводородов.

В последние годы на заводах азотной промышленности Российской Федерации начали использовать более эффективные катализаторы конверсии углеводородов под наименованиями НИАП–03–01, НИАП–03–01ш, НИАП–20–01 и К 905–Д1 [55–58]. Их основные характеристики приведены в табл. 1.4.3, а формы гранул катализаторов показаны на рис. 1.4.1.

В промышленных реакторах конверсии углеводородов под влиянием резких колебаний температуры происходит разрушение малопрочных гранул, сопровождающееся объёмной усадкой катализатора и ростом гидравлического сопротивления слоя. Проблема термостойкости катализатора чаще всего решается применением «защитного» слоя высотой от 300 до 800 мм, состоящего из более термостойкого керамического материала с температурой плавления выше $1600^{\circ}C$ [2]. Этот слой не участвует в реакциях конверсии метана, поэтому его использование снижает эффективность каталитического процесса конверсии углеводородов увеличением размеров реактора и использованием сравнительно дорогого материала.

Таблица.1.4.1.

Размеры гранул и характеристики слоев катализаторов, загружаемых в
реакционные трубы трубчатых печей [2]

Катализатор (Страна изготовитель)	Размеры гранул, мм			Насып- ная плот- ность катализа тора, кг/л	Порозность слоя ката- лизатора в трубе, м ³ / м ³		Удельная поверх- ность слоя в трубе, м ² / м ³	
	Д	Р	Н		772727272 мм 72 мм 72	1102 мм	72 мм	102 мм
ГИАП-3-6Н (РФ)	14,0	-	14,0	1,55-1,65	0,47	0,45	284	277
	12,0	-	12,0	1,58-1,70	0,46	0,44	327	320
ГИАП-8 (РФ)	15,0	-	15,0	1,05-1,20	0,47	0,45	267	259
КСН-2 (Украина)	18,0	4,0	18,0	1,09-1,24	0,51	0,49	249	243
ГИАП-16 (РФ)	15,0	6,70	12,0	1,00-1,20	0,57	0,56	333	328
С-11-S (ССИ,США)	16,0	6,35	16,0	0,82-0,84	0,56	0,54	293	288
С-11-S (ССИ, США)	16,0	6,35	9,5	1,1-1,28	0,55	0,53	339	333
57-1 (ICI, Англия)	17,0	6,5	17,0	1,05-1,10	0,56	0,54	276	270
RKS-1(Н.Торсое,Дания)	16,0	6,5	16,0	1,00-1,10	0,56	0,54	294	288

Таблица 1.4.2.

Размеры гранул и характеристики слоев катализаторов, загружаемых в шахтные автотермические конверторы (внутренний диаметр 2500–3700 мм) [2]

Катализатор (страна-изготовитель)	Размеры гранул, мм			Насыпная плотность катализатора, кг/л	Порозность слоя катализатора, м ³ /м ³	Удельная поверхность слоя, м ² /м ³
	D	d	H			
ГИАП-3-6Н (РФ)	11,0	–	11,0	1,67–1,72	0,39	333
	15,0	4,0	15,0	1,54–1,60	0,43	282
ГИАП-8 (РФ)	15,0	–	15,0	1,13–1,34	0,39	245
	20,0	5,3	20,0	1,05–1,23	0,44	211
КСН-2 (Украина)	18,0	4,0	18,0	0,98–1,28	0,42	231
С-П-4 (ССИ, США)	19,0	7,0	19,0	0,87–0,91	0,48	232
54-1 (ICI, Англия)	17,0	6,5	17,0	0,98–1,10	0,48	260
RKS-2 (Н. Topsøe, Дания)	19,0	9,0	18,0	1,00–1,05	0,53	242
BC (BASF, ФРГ)	20,0	–	–	1,60–1,80	0,39	184

Таблица 1.4.3.

Характеристики катализаторов НИАП– 03–01, НИАП –03–01ш, НИАП –20–01 и К 905–Д1 [55–58]

№ п/п	Показатели	Катализаторы			
		НИАП 03–01	НИАП 03–01ш	НИАП 20–01	К905–Д1
1	Форма гранул катализатора	Цилиндрические таблетки (7отверстий)	Шаровидные гранулы (7отверстий)	Цилиндрические кольца	Цилиндрические кольца (7отверстий)
2	Размеры, мм: <ul style="list-style-type: none"> • внешний диаметр • высота • внутренний диаметр 	16,5± 0,5	15,9 ±0,4	14,5± 0,5	16,5± 1,0
		14,0± 0,5	–	12,0 ±1,0	14,0± 1,0
		3,0 ± 0,5	3,2 ± 0,2	6,5±0,5	3,1 ± 0,3
3	Насыпная плотность, кг/дм ³	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,0±0,15
4	Механическая прочность, МПа, ≥	40,0	40,0	50,0	40,0
5	Массовая доля никеля в пересчете на NiO, %, ≥	11	11	11	11
6	Термостойкость, нагрев-1000°С – охлаждение на воздухе, число теплосмен, ≥	20	20	20	20
7	Массовая доля кальция в пересчете на CaO, %	–	–	8,0 ±2,0	–



а)



б)



в)



г)

Рисунок 1.4.1. Формы катализаторов: а) НИАП–03–01; б) НИАП–03–01ш ; в) НИАП–20–01; г) К 905–Д1

При недостатке окислителей на поверхности пористого катализатора происходит отложение углерода вследствие разложения метана. В результате поры сужаются, уменьшается их поверхность и, соответственно падает активность катализатора. Вследствие различия коэффициентов термического расширения углерода и катализатора происходит разрушение последнего, приводящее к усадке слоя катализатора. При этом также повышается гидравлическое сопротивление реактора потоку газа.

Гидравлическое сопротивление слоя зернистого материала вычисляем согласно [59] по формуле:

$$\Delta P = f \frac{s}{m^3} \cdot \frac{w^2}{2g} \gamma \cdot H \quad , \quad (1.4.1)$$

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

При прочих постоянных условиях падение давления газа в слое катализатора, в основном, зависит от значения порозности этого слоя: чем меньше порозность катализатора, тем больше гидравлическое сопротивление слоя потоку газа. По данным табл. (1.4.1) и (1.4.2), промышленные катализаторы конверсии углеводородов создают порозность слоя в пределах $0,39 \dots 0,54 \text{ м}^3/\text{м}^3$, т.е. в среднем до 54% объема катализатора являются непроходимыми для газа участками. Этот объем ещё увеличивается за счёт измельчения катализатора при его старении. Разумеется, что такой слой катализатора создаёт большое гидравлическое сопротивление потоку газа. С другой стороны, увеличение порозности слоя при сохранении других качеств катализатора (прочность, термоустойчивость, активность и др.) для гранулированного катализатора не всегда возможно.

От свойства носителя во многом зависят свойства катализатора. Носитель должен иметь высокую пористость, в то же время быть достаточно прочным и теплоустойчивым. В промышленных условиях температура в слое катализатора иногда достигает до 1200°C [5]. При этом, как было отмечено выше, возможно разрушение гранул катализатора с образованием мелких частиц, приводящих к снижению активности катализатора и повышению гидравлического

сопротивления слоя. Поэтому повышение термостойкости катализатора конверсии углеводородов, вернее его носителя, является важной задачей современной технологии производства катализаторов.

Химический и фазовый составы носителей оказывают определяющее влияние на такие свойства, как активность, селективность, прочность и теплоустойчивость катализаторов конверсии углеводородов [60–62]. Введение небольших количеств спекающих добавок повышает теплоустойчивость катализатора, что и сделано при разработке катализатора КСН [63]. В состав носителя катализатора КСН в качестве добавок введены окислы кальция и магния, а в качестве выгорающей добавки – порошок нефтяного кокса [64–68]. Также для улучшения качества глиноземного носителя в его состав введены карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и специальные спекающие добавки СД–1 и СД–2 [69–71].

В большом литературном обзоре [9] обобщены результаты 61 источника по исследованию катализаторов разных составов для конверсии углеводородов. Можно ещё отметить работу [8], где в качестве активных компонентов для приготовления катализатора были выбраны металлы, в основном, Pt, Pd, Ir, Ni, Rh, Rh, которые комбинированы с носителями из α -Al₂O₃, TiO₂ и ZrO₂. Однако в работах [8,9] верхний предел температуры конверсии ограничивается 850–950°C, и об устойчивости катализаторов при более высоких температурах не сообщается.

Низкая теплоустойчивость и повышенное гидравлическое сопротивление известных гранулированных катализаторов конверсии углеводородов способствовали проведению ряда исследований по разработке новых теплоустойчивых носителей и изменению формы катализатора. Так, в работе [72] разработаны катализаторы перовскитной структуры на металлокерамическом носителе для конверсии бутана и окиси углерода, а в работе [73] - платиновые и палладиевые катализаторы, нанесенные на носитель из нитрида кремния, характеризующийся высокой прочностью и удельной теплопроводностью, а также коррозионной стойкостью и низкой стойкостью окисления. Проводятся исследования по изменению формы катализатора. В работах [74-75] разработаны

блочные катализаторы, обеспечивающие постоянство линейной скорости газа в любой точке поперечного сечения катализаторного слоя, что сохраняет также постоянство гидравлического сопротивления слоя потоку газа. В работе [76] проведено промышленное испытание катализатора НИАП-03-01Ш, изготовленного в форме перфорированного шара, которое показало, что данная форма гранул способствует повышению степени конверсии метана и снижению температуры стенки реактора. Эффективность применения сферических форм катализатора для снижения гидравлического сопротивления слоя потоку газа показана экспериментально в работе [77]. Эти исследования подтверждают, что совершенствование форм катализатора конверсии углеводородов и поиск новых термостойких носителей для их изготовления продолжаются.

В заключение, можно констатировать, что известные катализаторы конверсии углеводородов, наряду с их положительными качествами, имеют два существенных недостатка: во-первых, они не всегда обеспечивают достаточную термостойкость слоя катализатора и, во-вторых, создают высокое гидравлическое сопротивление слоя катализатора потоку газа в реакторе конверсии углеводородов. Исходя из этого, наряду с вышеизложенными задачами исследования, другими задачами данной работы являются разработка высококачественных катализаторов на более термостойких носителях и нахождение формы катализатора, обеспечивающей наименьшее гидравлическое сопротивление слоя потоку газа в реакторе конверсии углеводородов.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования данной работы являются способы конверсии метана углеводородов, кинетика реакции паро-углекислотной конверсии метана, катализаторы конверсии углеводородов, реакторы и их форма для конверсии углеводородов, моделирование промышленных адиабатических процессов конверсии природного газа.

2.2. Схема установки и составы газовых смесей для изучения кинетики конверсии метана

Кинетика паро-углекислотной конверсии метана исследована на проточном лабораторном реакторе. Схема лабораторной установки с проточным реактором приведена на рис.2.2.1. В смесителе (1) осуществляется смешение метана с соответствующими окислителями по заранее установленным расходам, и смесь метана с окислителем поступает в верхнюю часть реактора. Реактор (2) изготовлен из кварцевого стекла с внутренним диаметром 25 мм и состоит из двух частей: верхняя часть служит одновременно как смеситель и теплообменник, нижняя часть – зона катализа, где размещается гранулированный катализатор и происходит реакция конверсии метана с окислителем. Теплообменник сделан в виде змеевика, где за счёт тепла реактора вода превращается в пар, происходит смешение метана с водяным паром или со смесью водяного пара - двуокисью углерода и нагрев парогазовой смеси до температуры начал реакции конверсии метана на катализаторе.

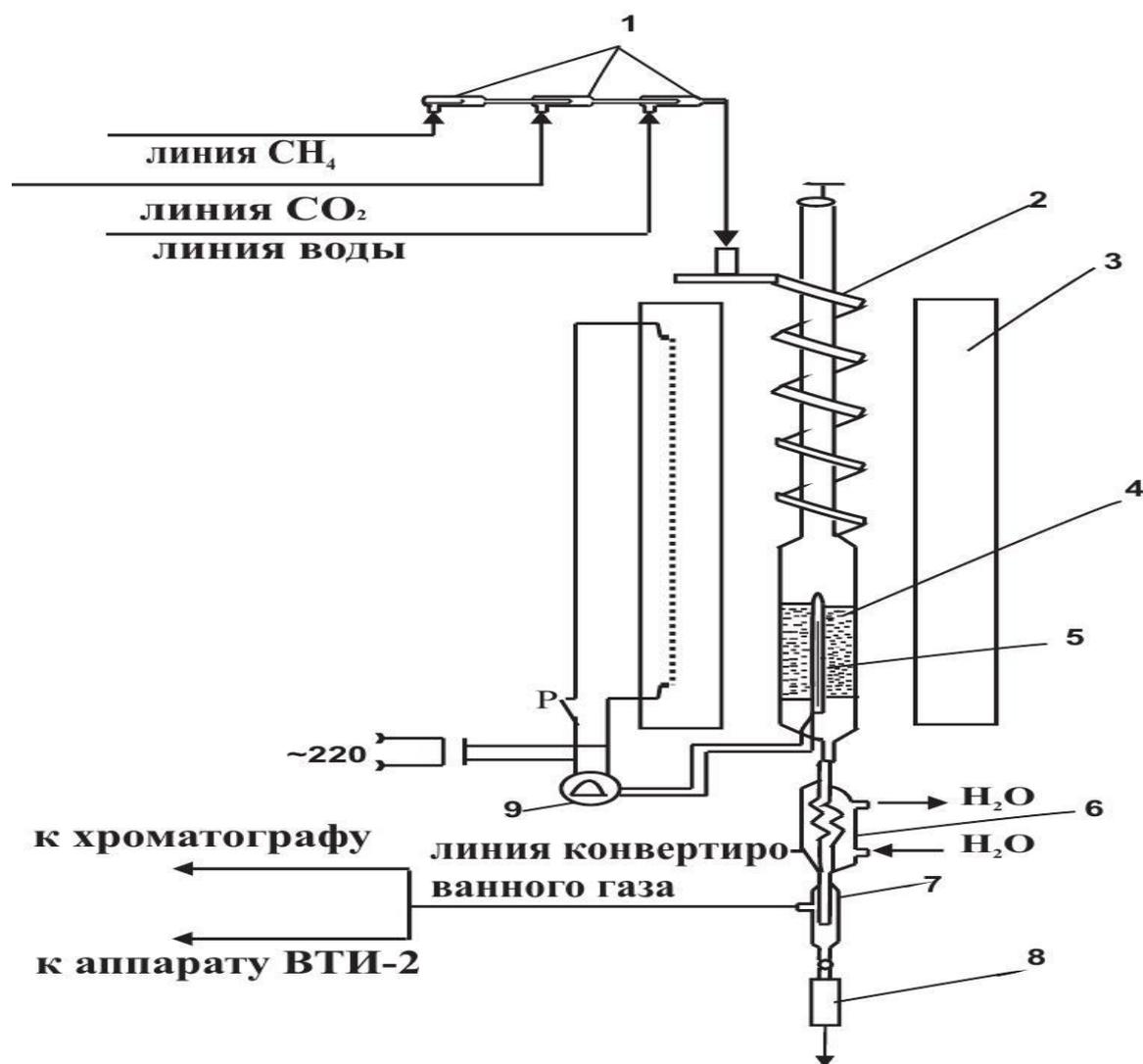


Рисунок 2.2.1. Схема установки для исследования кинетики реакции метана:

1—смесители, 2— кварцевый реактор, 3—электродпечь, 4 - слой катализатора, 5 – термопара, 6—холодильник, 7—водоотделитель, 8—сборник воды, 9 – автоматический регулятор температуры в слое катализатора.

Измерение температуры в слое катализатора проводится термопарой, помещенной в карман толщиной 4мм. Реактор (2) помещен в электрическую печь

(3), нагрев которой осуществляется с помощью лабораторного трансформатора. Конвертированный газ охлаждается в холодильнике (6) и отделяется от не вступившей в реакцию воды в сепараторе (7). Измерение и регулировка температуры в слое катализатора (4) осуществляются термопарой (5) и автоматическим потенциометром типа ПСПИ-03 (9) с градуировкой термопары ХА. Точное измерение температуры в слое катализатора осуществляется переносным потенциометром типа ПП-63. Для проверки отношений пар : газ на входе в реактор периодически измеряется количество сконденсировавшейся воды в сепараторе (7).

Анализ состава конвертированного газа проводили аналитическим методом в аппарате ВТИ-2 и методом газовой хроматографии на хроматографе УХ-2 с определением содержания компонента по высоте хроматографического пика каждого газа [78].

Для достижения равномерной температуры в зоне реакции катализатор в реактор загружали смешанным с частицами кварца тех же размеров, что и гранулы катализатора. Это способствовало, тому чтобы максимальное колебание температуры в слое катализатора по ходу газа составляло $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

В табл.2.2.1 приведены исходные составы газовых смесей, используемых при исследовании кинетики паро-углекислотной конверсии углеводородов. В составе 1 часть газа составляет инертный для реакции конверсии метана азот. Состав 2 отличается тем, что в нём азот полностью заменён на водяной пар, а в составе 3 часть азота заменена на двуокись углерода. Из сопоставления скоростей реакции газовых смесей составов 1 и 2 выявляется влияние водяного пара на кинетику реакции, а из сопоставления скоростей реакции газовых смесей составов 1 и 3 выявляется влияние двуокиси углерода на общую кинетику паро-углекислотной конверсии метана.

Таблица 2.2.1.

Составы исходных газовых смесей

Номер состава	Мольное содержание компонентов, доля ед.				Относительное соотношение 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

Замена азота как инертного разбавителя газовой смеси на компонент реакции конверсии метана, т.е. водяного пара или двуокиси углерода, по сравнению с известными методами изучения кинетики реакции с использованием избытка компонентов [79,80], позволяет наиболее точно определить частный порядок реакции по каждому компоненту. При этом, варьирование содержания компонентов в широких пределах позволяет расширить область применения полученного кинетического уравнения.

При исследовании кинетики реакции скорость реакции измеряли как изменение степени превращения метана x по времени реакции в слое катализатора τ . Степень превращения метана вычислили по составу сухого газа по формуле

$$x = (P_{CO} + P_{CO_2} - c \cdot P_{CH_4}) / (P_{CO} + P_{CO_2} + P_{CH_4}), \quad (2.2.1)$$

где P_{CO} , P_{CO_2} , P_{CH_4} – парциальное давление компонентов в сухом газе, c – отношение содержания окиси углерода к содержанию метана в исходной смеси.

Условное время реакции или время контакта τ вычислили по формуле

$$\tau = 3600 \cdot m_k / (V \cdot \gamma_n), \quad (2.2.2)$$

m_k – масса навески катализатора, загружаемого в реактор, г; V – расход газовой смеси, проходящей через катализатор, $см^3/час$; γ_n – насыпная плотность катализатора в слое, $г/см^3$.

2.3. Разработка эффективных катализаторов конверсии углеводородов

При разработке новых катализаторов конверсии углеводородов были условлены следующие требования:

- активность катализатора должна быть на уровне или выше активности известных катализаторов конверсии углеводородов;
- прочность катализатора должна быть достаточной, чтобы его гранулы не разрушались под напором газа в реакторе в течение длительного времени эксплуатации;
- высокая термостойкость катализатора;
- сравнительно низкое гидравлическое сопротивление катализатора в реакторе;
- обеспечение протекания реакции конверсии метана на поверхности катализатора в кинетической области.

Конечно, разработкой одного вида катализатора нельзя одновременно обеспечить выполнение всех этих требований. Во всяком случае, любой новый разработанный катализатор должен обеспечить одновременно три первых требования, поскольку качества существующих катализаторов конверсии метана, в целом, отвечают этим трём требованиям. Два последних требования в какой-то мере взаимно противоположны друг другу: чтобы обеспечить кинетическую область протекания реакции конверсии метана, надо уменьшить размер гранулированного катализатора, в то же время, снижение размера

гранулированного катализатора приводит к повышению гидравлического сопротивления слоя катализатора потоку газа в реакторе. Поэтому при сохранении первых трёх требований к качеству катализатора для обеспечения двух последних требований необходимо менять форму катализатора. Исходя из изложенного, в работе проведены исследования по разработке нового термостойкого гранулированного катализатора на носителе из нитрида алюминия и поиску новых форм катализатора с минимальными гидравлическими сопротивлениями для осуществления реакции конверсии метана в кинетической области.

2.3.1. Катализатор на носителе из нитрида алюминия

Важнейшим фактором, влияющим на качество катализатора, является носитель, который должен обеспечить достаточную механическую прочность и термостойкость катализатора высокой активностью. Перспективным материалом для приготовления носителя катализатора является нитрид алюминия. Нитрид алюминия относится к неметаллическим тугоплавким соединениям, эти соединения обладают высокими показателями прочности, термостойкости и химической устойчивости. Механическая прочность нитрида алюминия при 1400°C несколько выше или того же порядка, что и прочность окисной керамики, а его теплопроводность в 2-3 раза выше теплопроводности керамики из окиси алюминия [81].

Сопротивление нитрида алюминия тепловому удару очень высокое. По данным работы [82] после 30 циклов нагрева в течение 2,5 минут до 1400°C и быстрого охлаждения до комнатной температуры на воздухе потеря прочности образцов нитрида алюминия составляет 12%.

Мы использовали носитель из нитрида алюминия для приготовления катализатора конверсии природного газа [83]. Приготовление катализатора проводили методом пропитки носителей растворами азотнокислых солей никеля

и алюминия с последующей теплообработкой. Продолжительность одной пропитки составляла 20 минут. После каждой пропитки образцы изготовленного катализатора сушили в среде воздуха при температурах 140–145°C. После второй (третьей) пропитки проводили прокалику образцов катализатора в течение 5–6 часов при 380–450°C для перевода азотнокислых солей никеля и алюминия в их окислы. В гранулах катализатора определяли содержание Ni в пересчете на NiO весовым анализом [84].

В табл. 2.3.1.1 дано сравнение содержания окиси никеля в составах приготовленного катализатора на носителе из нитрида алюминия и промышленных катализаторов. ГИАП-3-6Н и КСН.

Таблица 2.3.1.1.

Содержание NiO в составах катализаторов конверсии углеводородов

Катализатор	Содержание NiO, %
На носителе из нитрида алюминия:	
• двукратная пропитка	6,0
• трёхкратная пропитка	8,25
ГИАП–3–6Н	5,25
КСН	9,85

Из данных табл.2.3.1.1 следует, что содержание NiO в приготовленном катализаторе находится на уровне промышленных катализаторов при двух- и трехкратной пропитке носителя.

В табл.2.3.1.2 приведено сравнение показателей физико-технических свойств носителя из нитрида алюминия, катализатора приготовленного путем двукратной пропитки, и названных промышленных катализаторов.

К физико–техническим характеристикам катализатора относятся: водопоглощение, объёмная масса, плотность, общая пористость, удельная поверхность, механическая прочность и термостойкость.

Общая пористость (ϵ) образцов вычислялась по значениям объёмной массы γ_0 и плотности γ_k , определяемых соответственно по абсорбции бензола и ртути в порах носителя и катализатора. Исходя из величины γ_0 , ϵ и внутренней удельной поверхности F одного грамма носителя или катализатора, определяется средний радиус пор по формуле:

$$r = 2 \epsilon / (\gamma_0 \cdot F) \quad (2.3.1.1)$$

Таблица 2.3.1.2.

Физические свойства носителя и катализатора

Носитель и катализатор	Водопоглощение, %	Объёмная масса (γ_0), г/см ³	Плотность, (γ_k), г/см ³	Общая пористость (ϵ), %	Удельная поверхность (F), м ² /г	Прочность гранул, МПа	Средний радиус пор, r, А
Носитель	26	1,47	3,21	54,21	113	16	65
Катализатор	–	1,67	3,34	50,0	98,5	16	60

Сравнение значений удельной поверхности носителя из нитрида алюминия и катализаторов, полученных по адсорбции азота по методу БЭТ [85], показывает, что предложенный носитель и катализатор на нём имеют во много раз больше удельную внутреннюю поверхность, чем известные катализаторы. Это объясняется наличием у носителя из нитрида алюминия и изготовленного катализатора большого количества мелких пор. Средний радиус пор r для

носителя из нитрида алюминия и катализатора на нем примерно в 7 раз меньше, чем для промышленных катализаторов.

Пористую структуру носителя и катализаторов исследовали методом ртутной порометрии [85]. На рис.2.3.1.1 показан характер распределения пор по размерам. Носитель из нитрида алюминия имеет бидисперсный характер пористой структуры (кривая 1), преобладающими являются поры с радиусами 100 \AA и 8000 \AA . Бидисперсный характер пористой структуры обнаружен также для приготовленного катализатора на носителе из нитрида алюминия (кривая 2), где преобладающими являются поры с радиусами 75 \AA и 6830 \AA . Большие поры обеспечивают транспортировку как раствора соли никеля в процессе приготовления катализатора, так и реагирующих веществ при протекании реакции к внутренним мелким порам носителя или катализатора. Мелкие поры создают развитую удельную внутреннюю поверхность носителя и катализатора.

Известные катализаторы ГИАП-3-6Н и КСН имеют практически однопористую структуру (см. рис.2.3.1.1, кривые 3 и 4), где преобладающими являются поры с радиусами 112 \AA и 80 \AA соответственно.

Термостойкость носителя из нитрида алюминия и приготовленного катализатора на нём оценивалась по количеству теплосмен, т. е. циклов нагревания образцов до 1200°C в токе воздуха и охлаждения холодной водой до комнатной температуры, и по выдержке в пламени кислородной горелки, так как при этом достигаются условия, близкие к условиям “горячей зоны” катализатора в промышленном реакторе [86].

В табл. 2.3.1.3 дано сравнение показателей термостойкости носителя из нитрида алюминия и катализатора на нём с литературными данными промышленных катализаторов. Как видно из данных табл.2.3.1.3, приготовленный катализатор на носителе из нитрида алюминия и промышленный катализатор КСН являются термостойкими. Согласно представлению,

имеющемуся в литературе [87], разрушение гранул катализатора под действием тепловых ударов происходит в две стадии: образование трещин на теле пористого носителя (первая стадия) и распространение этих трещин в глубь гранул (вторая стадия).

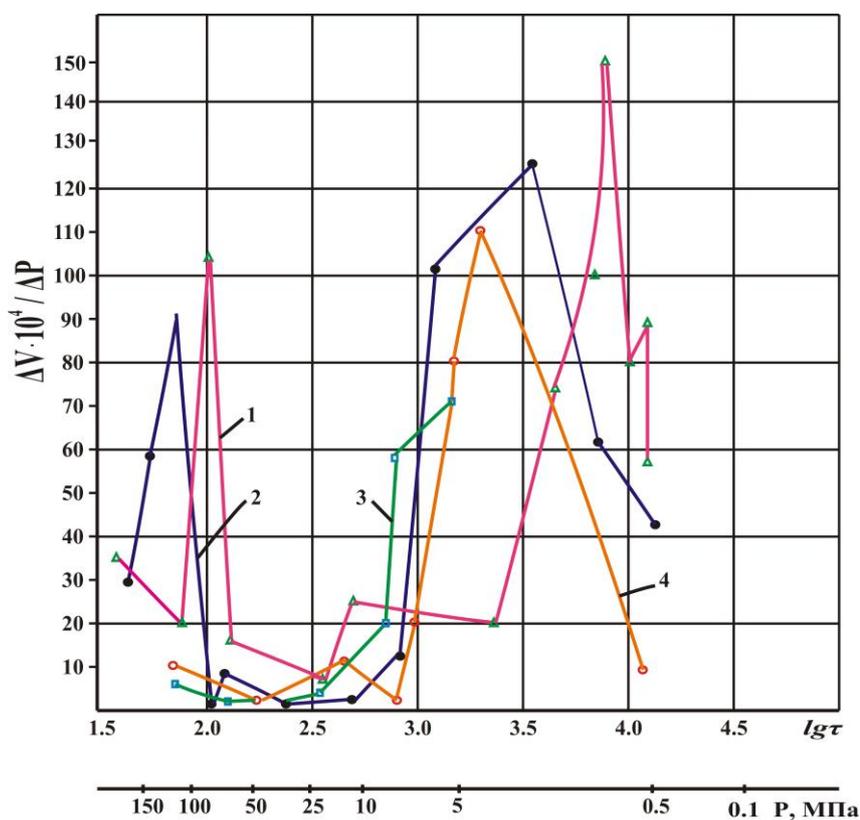


Рисунок 2.3.1.1. Порограммы носителя и катализаторов по данным ртутной порометрии: 1 – носитель из нитрида алюминия; 2 – катализатор на носителе из нитрида алюминия; 3 – катализатор ГИАП-3-6Н; 4 – катализатор КСН.

Образование трещин еще не означает разрушение гранул, при этом происходит разрыхление его структуры. Повышенная термостойкость катализатора на носителе из нитрида алюминия, несмотря на его низкую механическую прочность по сравнению с промышленными катализаторами, обусловлена наличием большой сети мелких пор, создающих развитую удельную поверхность, которые предотвращают распространение трещин вглубь гранул и тем самым предохраняют его от разрушения.

В гранулах катализатора определили содержание Ni в пересчете на NiO. Катализатор на носителе из нитрида алюминия содержит от 6 до 8,25% NiO при двух-трёхкратной пропитке носителя раствором никелевой соли.

Таблица 2.3.1.3.

Термостойкость носителя из нитрида алюминия и катализаторов конверсии углеводородов

Носитель и катализатор	Термостойкость	
	Количество теплосмен 1200°C–охлаждение	Выдержка в пламени кислородной горелки
Носитель из нитрида алюминия	120	Не разрушается
Катализатор на носителе из нитрида алюминия	120	Не разрушается
КСН [63]	100	Не разрушается
ГИАП–3–6Н [57]	9	Разрушается

Содержание NiO для исследуемых образцов промышленных катализаторов ГИАП–3–6Н и КСН составлял, соответственно, 5,25 и 9,85%. Из этих данных следует, что содержание NiO во всех катализаторах находится на одном уровне.

2.3.2. Расчёты степени использования поверхности гранулированного катализатора и гидравлического сопротивления слоя потоку газа

При температурах осуществления процесса конверсии метана 700 – 950°C на катализаторе промышленных размеров (см. табл.1.4.1 –1.4.3.) реакция конверсии углеводородов протекает в диффузионной области, где глубина проникновения реакции в поры катализатора ничтожна: практически реакция протекает только на внешней поверхности гранул [27]. При этом, внутренняя часть гранулы катализатора не участвует в химической реакции, и эта инертная часть гранул увеличивает удельное количество и объём катализатора. Это, в свою очередь, приводит к увеличению размера реактора и возрастанию расходов других материалов для его устройства. В данных условиях только уменьшение размера гранул катализатора при прочих постоянных условиях (расход и состав исходного газа, температура и давление) приводит к увеличению степени использования поверхности и, тем самым, к уменьшению удельного количества катализатора и размера реактора. С другой стороны, уменьшение размера гранул приводит к увеличению гидравлического сопротивления слоя катализатора потоку газа. Поэтому оптимальным является тот размер гранул, при котором годовые затраты на катализатор и на амортизацию реактора, на энергию для сжатия газа для преодоления гидравлического сопротивления будут минимальными.

В работах [88,89] нами были приведены соответствующие расчёты по определению степени использования поверхности гранулированного катализатора при изменении его размера и оптимальных размеров гранул катализатора, при которых затраты на осуществление конверсии углеводородов будут минимальными. Согласно [32], при протекании реакции конверсии метана во внутридиффузионной области степень использования поверхности катализатора η , если представить гранулу катализатора в виде пластины, определяется по формуле

$$\eta = \frac{1}{r \cdot N} \sqrt{\frac{2}{1+n}} [C_0(1-x)]^{0.25} \quad (2.3.2.1)$$

где r —радиус гранулы катализатора, мм; $N = \sqrt{\frac{K}{D}}$ — величина, характеризующая эффективную глубину проникновения реакции в глубь пористого катализатора; K —константа скорости реакции, 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.

При протекании реакции конверсии углеводородов в диффузионной области концентрация метана в центре гранул катализатора $C_{\text{ц}} = 0$ и высота слоя катализатора H , необходимая для достижения заданной степени превращения метана x , согласно [32], составит:

$$H = w \cdot \tau = \frac{w \cdot r}{\gamma_n \sqrt{\frac{2}{1+n}} C_0^{n-1}} \int_0^x \frac{dx}{\sqrt{\frac{KD}{\gamma_k} \sqrt{(1-x)^{n+1}}}}, \quad (2.3.2.2)$$

где w —средняя линейная скорость газа, м/с; τ - время реакции, с; γ_n — насыпная плотность катализатора, $\text{кг}/\text{м}^3$; γ_k - плотность гранул катализатора, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Уравнение (2.3.2.2) с учётом формулы (2.3.2.1) легко приводится к виду:

$$H = \frac{w}{\gamma_n \cdot K_0} \int_0^x \frac{dx}{\eta \cdot \sqrt{(1-x)} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}, \quad (2.3.2.3)$$

где K_0 и E — предэкспоненциальный множитель и энергия активации в уравнении константы скорости реакции конверсии метана, R — газовая постоянная, T — температура.

Оптимальную крупность гранул катализатора определяем проведением сравнительных расчетов. Процесс конверсии можно рассматривать

изотермически, то есть протекающим при какой-то характеристической температуре. При этом закономерности протекания процесса не будут изменяться. Тогда уравнение (2.3.2.3) превращается в:

$$H = \frac{w}{\gamma_n \cdot K \cdot \eta} \int_0^x \frac{dx}{\sqrt{1-x}} \quad (2.3.2.4).$$

Оптимальную крупность гранул катализатора определяем проведением сравнительных расчетов. Расчеты приведены при 800°C, в качестве исходных данных приняты показатели действующего агрегата конверсии углеводородов на СП «Точик–Азот»: $V_{см} = 22140 \text{ м}^3/\text{час}$ – расход парогазовой смеси на входе в шахтный реактор; $d = 3,2 \text{ м}$ – внутренний диаметр шахтного реактора; $\delta = 8 \text{ мм}$ – толщина стенки шахтного реактора; состав исходной парогазовоздушной смеси: $\text{CH}_4 - 26,19\%$; $\text{O}_2 - 17,16\%$; $\text{H}_2\text{O} - 28,65\%$ и $\text{N}_2 - 28\%$. Конечная степень конверсии метана $x = 99\%$.

Из рис.2.3.2.1, где приведена зависимость степени использования поверхности η от диаметра гранул катализатора $2r$, видно, что для гранул размером $2r = 10 \text{ мм}$ значение $\eta = 3,47\%$, а при $2r = 2 \text{ мм}$ значение $\eta = 17,3\%$, т.е. уменьшение размера гранул в 5 раз вызывает увеличение степени использования поверхности во столько же раз. Следовательно, на гранулах 2–10 мм линейная зависимость η от r не нарушается, и процесс протекает во внутридиффузионной области, даже на гранулах размером 2 мм используется всего 17,3% поверхности катализатора. При дальнейшем уменьшении размера катализатора значение η ещё возрастает, однако при этом резко возрастает гидравлическое сопротивление слоя катализатора реактора потоку газа, движущегося по слою.

Гидравлическое сопротивление слоя зернистого материала вычисляли по формуле (1.4.1) при следующих параметрах газа: плотность газа $\gamma = 0,37 \text{ кг/м}^3$; кинематическая вязкость газовой смеси $\nu = 2,17 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$; усредненное значение

линейной скорости газа $w = 2,75$ м/с. Долю свободного объема слоя катализатора или порозность слоя катализатора в среднем приняли $m=0,5$.

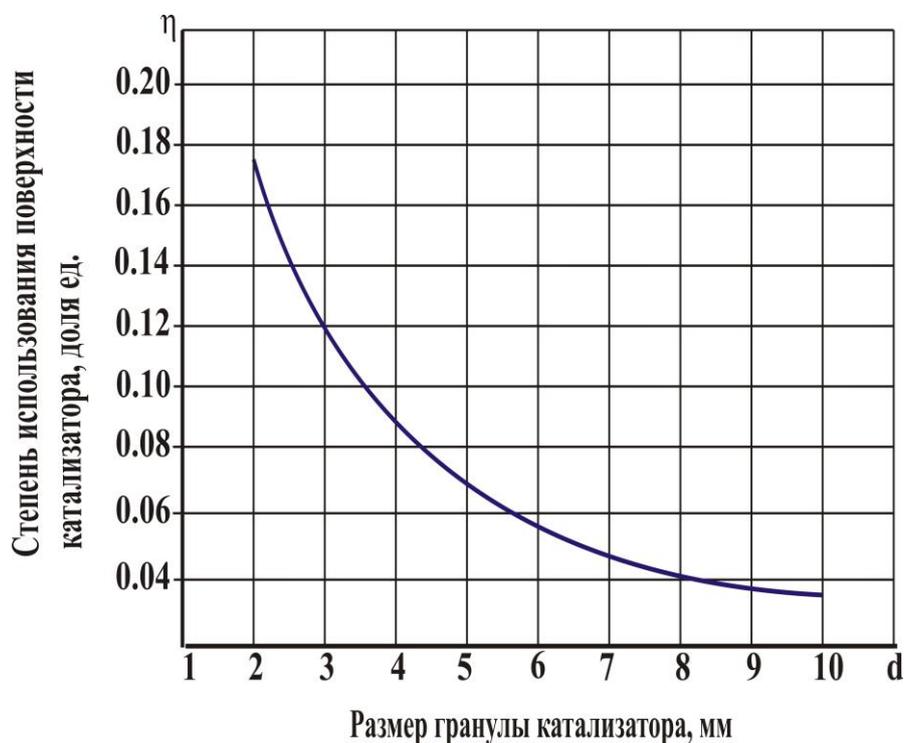


Рисунок 2.3.2.1. Зависимость степени использования поверхности катализатора от крупности гранул при 800°C и $x=99\%$.

Если реакция протекает во внутридиффузионной области, то согласно формуле (1.4.1), гидравлическое сопротивление слоя должно увеличиваться незначительно при уменьшении крупности гранул, так как при этом увеличение внешней поверхности S , которое приводит к увеличению удельного гидравлического сопротивления, компенсируется пропорциональным уменьшением высоты слоя катализатора H . Когда же реакция переходит в кинетическую область, то дробление гранул не приводит к уменьшению высоты слоя, следовательно, в этой области уменьшение гранул приводит к резкому увеличению гидравлического сопротивления слоя. Рис.2.3.2.2, где представлена зависимость высоты слоя катализатора и значение гидравлического

сопротивления этого слоя от крупности гранул, показывает, что при уменьшении размера гранул катализатора с 10 до 2 мм высота слоя уменьшается до пяти раз, следовательно, количество катализатора также уменьшается во столько же раз. При этом, общее гидравлическое сопротивление слоя увеличивается всего в 2,44 раза, но, в тоже время, наблюдается резкое возрастание градиента увеличения гидравлического сопротивления при меньших размерах гранул. Так, при уменьшении размера гранул с 10 до 5 мм возрастание гидравлического сопротивления слоя 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 гидравлическое сопротивление слоя возрастает с 0,073 МПа до 0,127 МПа, т.е. в 1,74 раза.

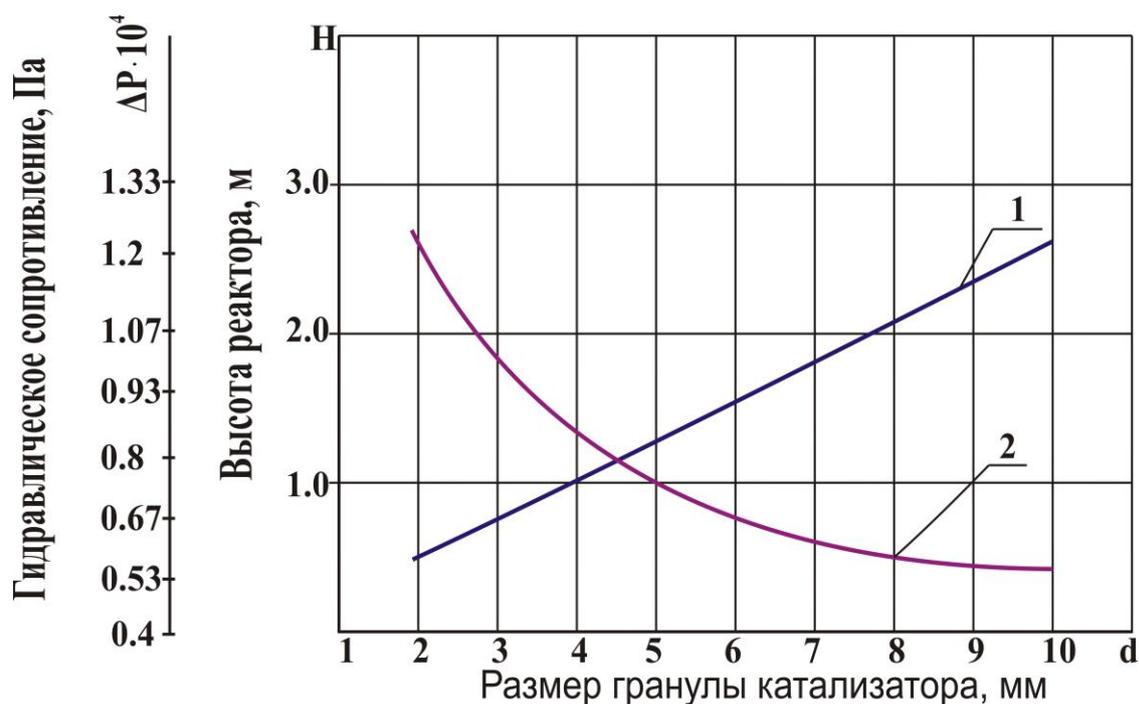


Рисунок 2.3.2.2. Зависимость высоты слоя катализатора, необходимого для достижения степени конверсии $x=99\%$ при 800°C (1), и гидравлическое сопротивление этого слоя (2) от крупности гранул катализатора.

Таким образом, при уменьшении размера гранул катализатора конверсии метана до 2 мм степень использования поверхности катализатора будет

возрастать всего до $\eta = 0,173$, т.е. для активации реакции конверсии метана на гранулах с размером 2 мм участвует всего 17,3% поверхности катализатора, в то же время, гидравлическое сопротивление слоя потоку газа возрастает в 2,44 раза. На таком катализаторе также нельзя осуществить протекание реакции конверсии метана в кинетической области.

Некоторое снижение гидравлического сопротивления зернистого слоя достигается на зернах с центральным отверстием или на зернах, изготовленных в виде сот, например, катализаторов типа НИАП–03–01Ш и т.п. Однако прочность таких зерен невысока.

Низкое использование поверхности и высокое гидравлическое сопротивление слоя гранулированного катализатора подтверждают, что на существующих гранулированных катализаторах нельзя существенно повышать эффективность процессов конверсии углеводородов. Необходим нетрадиционный подход для разработки формы, выбора материалов и способа приготовления катализатора конверсии углеводородов. Требуется также разработать новую конструкцию реактора, обеспечивающую наименьшее гидравлическое сопротивление и максимальное использование поверхности катализатора для осуществления реакции конверсии.

2.3.3. Капиллярные каталитические трубы

Кинетическую область протекания реакции можно обеспечить в слое катализатора, толщина которого сравнима с размерами молекул реагирующих веществ и продуктов реакции. Как известно, размеры молекул газов измеряются несколькими ангстремами (Å), поэтому толщина слоя катализатора для кинетического протекания реакции должна быть не более 1 мм.

В работе [90] предложена каталитическая труба для конверсии углеводородов. Она изготовлена из стали, на внутреннюю поверхность нанесён слой никелевого катализатора на пористом керамическом носителе. Такая труба имеет наименьшее

гидравлическое сопротивление, но единичное её использование не обеспечивает достаточную эффективность процесса конверсии метана.

Взяв за основу каталитическую трубу, в работе [91] предлагают трубчатый реактор для проведения газовых и жидкофазных химических реакций. Идея использования каталитических труб реализуется также в работах [92,93].

Слой с минимальным гидравлическим сопротивлением можно создавать из катализатора, созданного на поверхностях металлических капиллярных труб. Каталитическую трубу можно изготовить двух видов: а) с нанесением слоя катализатора только на внутреннюю поверхность трубы; б) с нанесением слоя катализатора на внутреннюю и внешнюю поверхности трубы. На рис.2.3.3.1 показаны сечения металлической капиллярной трубы со слоями катализатора на её поверхностях. Металлическая основа капиллярной трубы обеспечивает достаточную прочность и устойчивость катализатора в реакторе при высокой интенсивности осуществления промышленного процесса. Высокая теплопроводность металлической основы катализатора позволяет стабилизировать температуру процесса катализа в сечении реактора на одном уровне. Металлическая основа трубы обеспечивает также высокую термоустойчивость катализатора.

Слой катализатора толщиной от 0,15 до 0,2 мм наносится на внутренние и внешние поверхности металлических капиллярных труб электрохимическими методами [88,89]. Образуется каталитическая труба, в которой вся поверхность покрыта тонким слоем катализатора. Такие трубные катализаторы можно создавать длиной от нескольких мм до нескольких метров в зависимости от конструкции используемого реактора. Для трубчатых реакторов, где в трубах на катализаторе осуществляется паровая и паро-углекислотная эндотермическая конверсия углеводородов, реакционные трубы заполняются каталитическими капиллярными реакционными трубками. Расположение этих трубок в реакторе осуществляется в виде пучка по длине реактора, и движение газовой смеси

осуществляется по внутренним каналам капиллярных труб и по межтрубному пространству. Поскольку эти пространства являются сквозными и полыми, то гидравлическое сопротивление реактора будет очень незначительным.

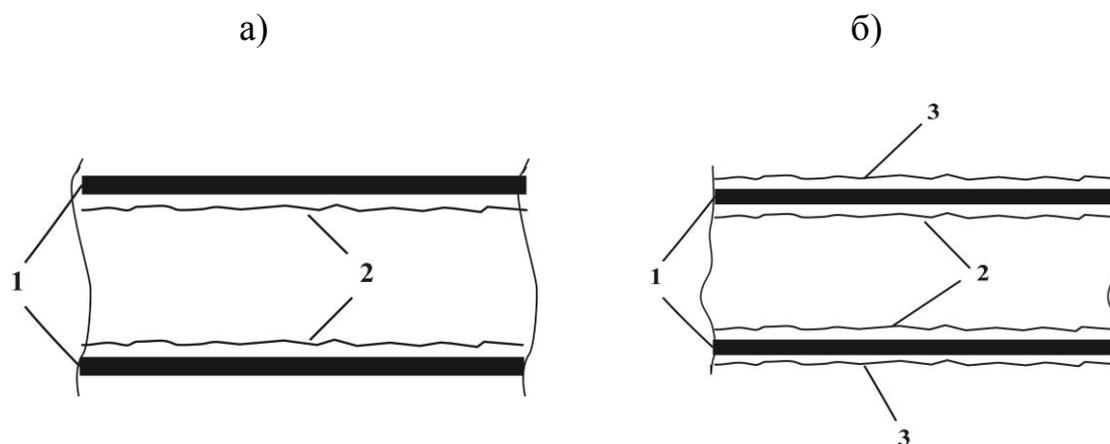


Рисунок 2.3.3.1. Сечение капиллярной каталитической трубки: а)–труба с внутренним катализатором; б) – труба с внутренним и внешним катализатором: 1–металлическая основа катализатора; 2 – слой катализатора на внутренней поверхности трубы; 3 – слой катализатора на внешней поверхности трубы.

Для шахтного реактора, где осуществляется адиабатическая паровоздушная конверсия углеводородов, катализатор можно изготовить в виде металлических трубок с диаметром и высотой в несколько миллиметров. Расположение катализатора в реакторе хаотичное, но сквозные отверстия каталитических трубок и их межтрубные отверстия также создают минимальное гидравлическое сопротивление слоя катализатора потоку газа.

Глава 3. КИНЕТИКА ПАРО-УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГАЗА

3.1. Исследование кинетики конверсии метана с водяным паром и двуокисью углерода

Исследование кинетики реакции метана с водяным паром и двуокисью углерода проведено на гранулах промышленных катализаторов ГИАП–3–6Н и КСН–2. Их характеристики и основные физические свойства приведены в табл.1.4.1 и 1.4.2. В применяемых нами образцах содержание NiO составило: 5,21% в составе ГИАП–3–6Н и 9,85 % в составе КСН–2. Результаты исследования кинетики конверсии метана изложены в работе [94].

Гранулы промышленного катализатора измельчали и просеивали на ситах с разными отверстиями. В исследованиях в основном использовали частицы катализатора с усреднёнными размерами 0,75 мм.

Перед кинетическими исследованиями проводили восстановление NiO до активного для реакции (1.1.1) металлического никеля Ni нагреванием слоя катализатора в потоке азото-водородной смеси, полученной разложением аммиака на железном катализаторе при подъёме температуры от 600°C до 800°C в течение 4–5 часов. Как известно [1], восстановление NiO до активного Ni полностью происходит при 600°C в течение 4 часов, а при температуре 800°C всего за 1 час. Поэтому за время подъёма температуры до 800°C катализатор полностью восстанавливается до активного Ni.

Для проведения кинетических исследований использовали составы газовых смесей табл.2.2.1. Степень превращения метана x вычислили по формуле 2.2.1, а время контакта τ – по формуле 2.2.2.

При постоянной температуре в зоне реакции по составам газа на входе в реактор и выходе из него определили степень превращения метана x и

кинетические зависимости её изменения по времени реакции $x=f(\tau)$. На рис.3.1.1 приведены экспериментальные кинетические зависимости $x=f(\tau)$ для первого и второго составов исходной паро-газовой смеси, полученные на гранулах катализатора ГИАП–3–6Н при температурах 700–800°C. Как видно, увеличение содержания водяного пара с 4 до 9 раз практически не привело к повышению скорости реакции, что свидетельствует о независимости скорости реакции от парциальных давлений водяных паров в реакционной смеси, и порядок реакции по водяному пару в уравнении кинетики конверсии метана равняется нулю. Аналогичный характер изменения кинетических зависимостей получен и при определении скорости реакции при 900°C на гранулах катализаторов ГИАП–3–6Н и КСН–2 (рис.3.1.2).

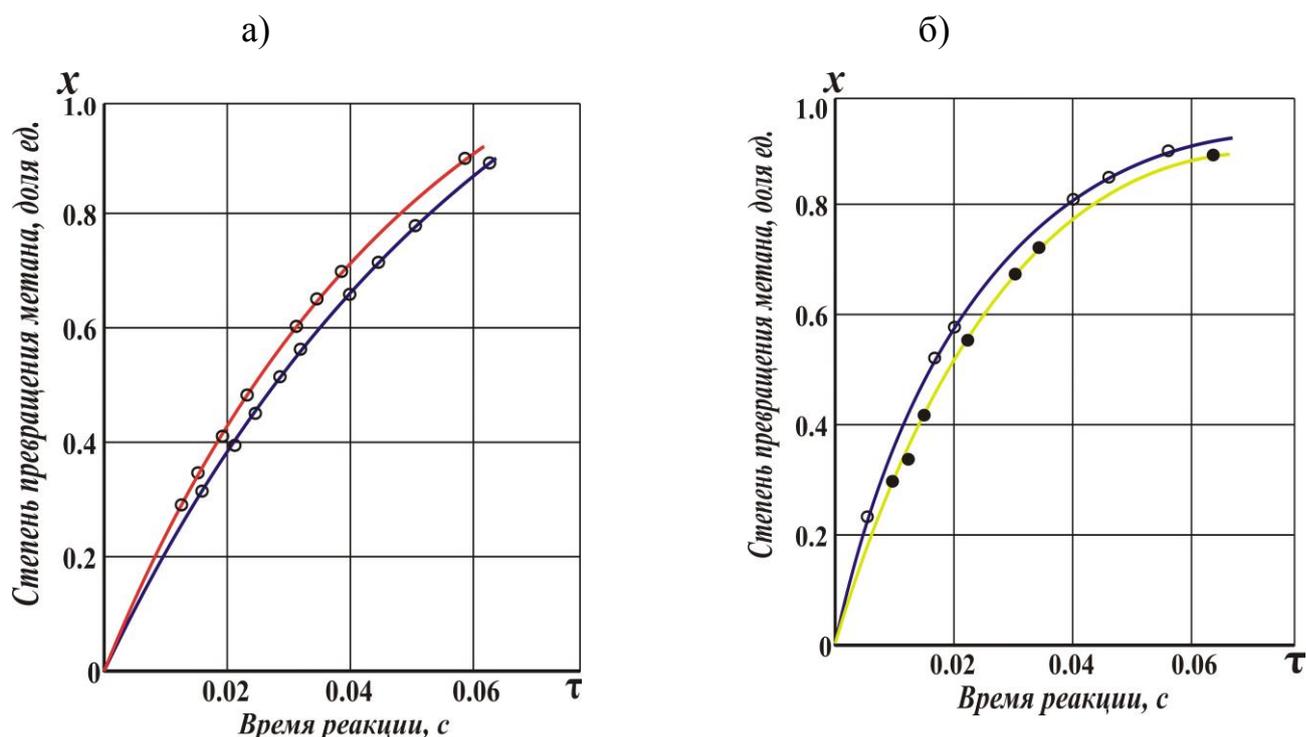


Рисунок 3.1.1. Кинетические зависимости степени превращения метана на гранулах размером 0,75 мм катализатора ГИАП–3–6Н при 700°C (а) и 800°C (б) для паро–газовой смеси: • - состава 1; ○ - состава 2.

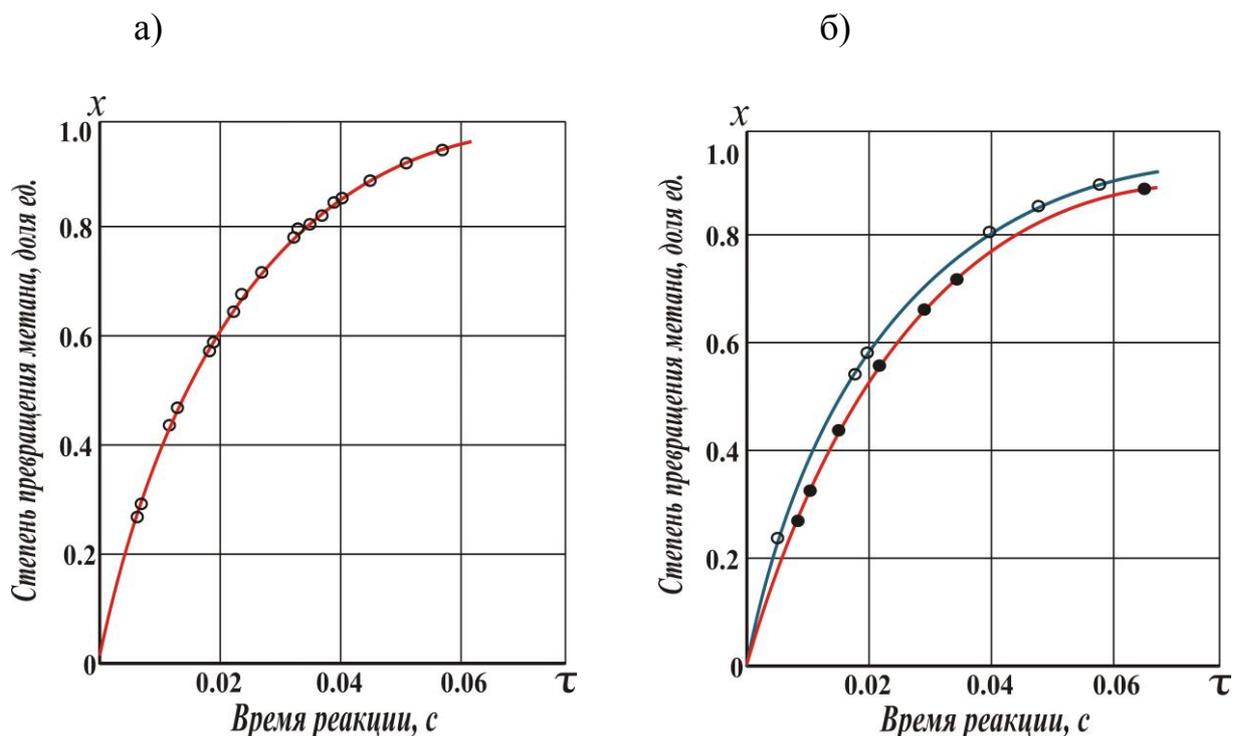


Рисунок 3.1.2. Кинетические зависимости степени превращения метана на гранулах размером 0,75 мм катализатора ГИАП-3-6Н (а) и КСН-2 (б) при 900°C для паро-газовой смеси: • - состава 1; ○ - состава 2.

В дальнейших кинетических исследованиях часть водяного пара была заменена на двуокись углерода (парогазовая смесь состава 3). Сравнительные кинетические зависимости для парогазовых смесей составов 1 и 3 представлены на рис.3.1.3 и 3.1.4. Двуокись углерода влияет на скорость реакции, как водяной пар. Сравнение экспериментальных зависимостей $x=f(\tau)$ составов 1 и 3 показывает, что при 800 и 900°C увеличение содержания ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$) состава 3 в исходной смеси не вызывает увеличения скорости реакции.

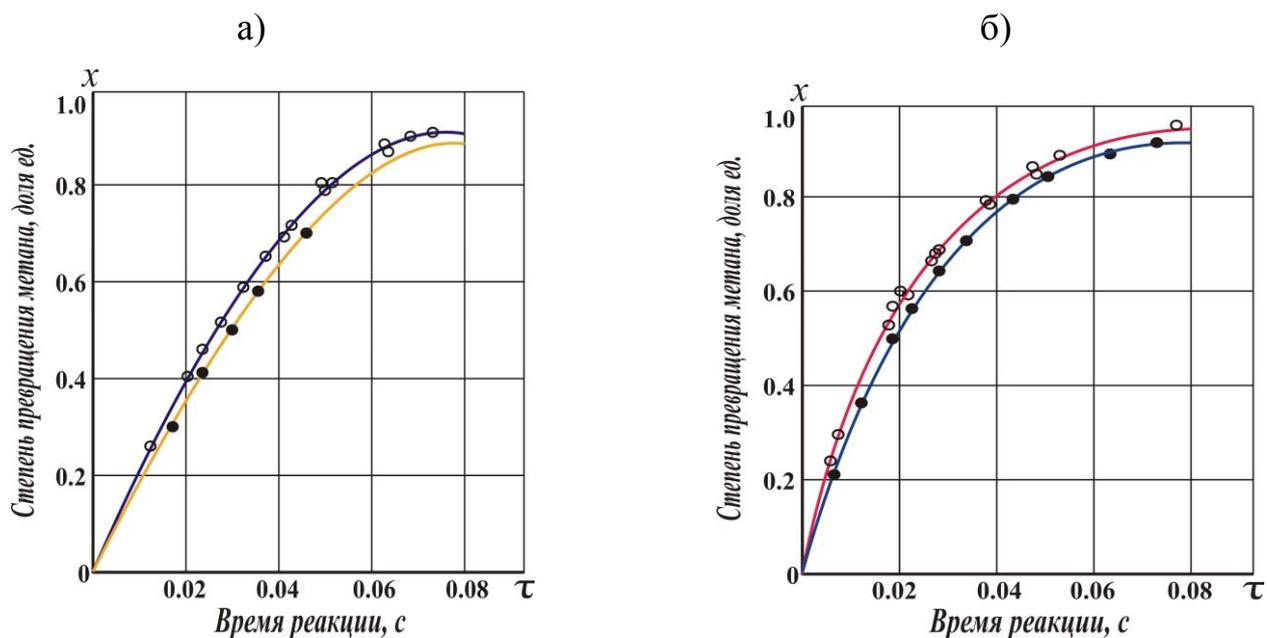


Рисунок 3.1.3. Кинетические зависимости степени превращения метана на гранулах размером 0,75 мм катализатора ГИАП-3-6Н при 700°C (а) и 800°C (б) для парогазовой смеси: • - состава 1; ○ - состава 3.

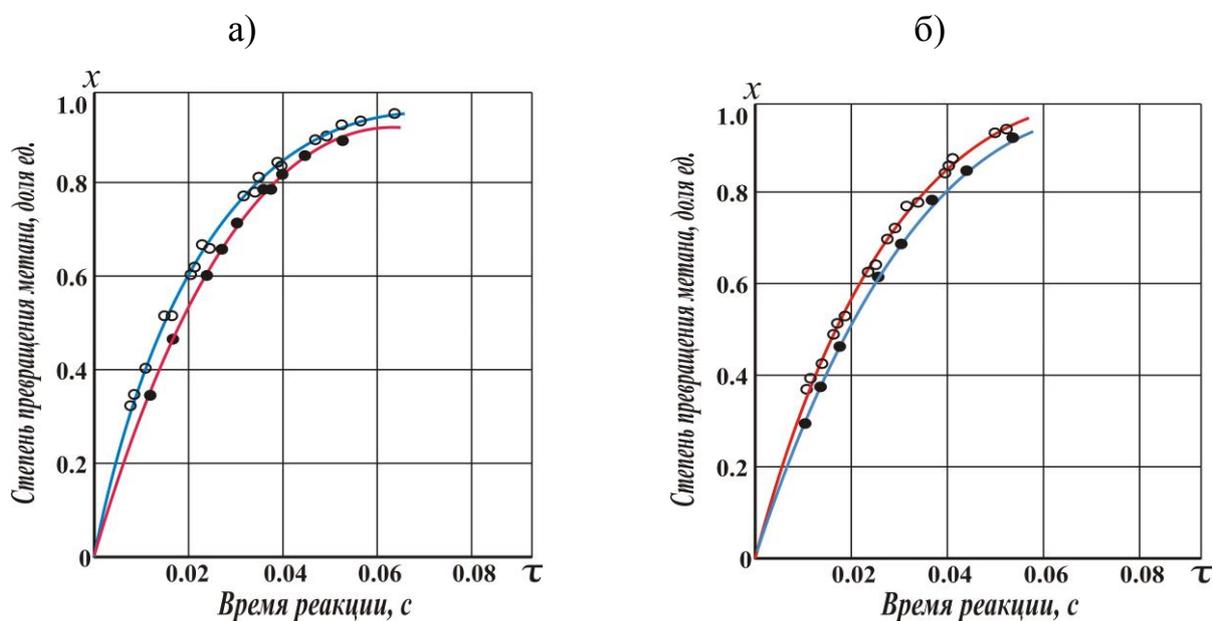


Рисунок 3.1.4. Кинетические зависимости степени превращения метана на гранулах размером 0,75 мм катализатора ГИАП-3-6Н (а) и КСН-2 (б) при 900°C для парогазовой смеси: • - состава 1; ○ - состава 3.

При 700°C повышение парциального давления CO₂ в реакционной смеси незначительно увеличивает скорость реакции, экспериментальная кривая $x=f(\tau)$ для состава 3 расположена несколько выше, чем для состава 1.

Ранее, в исследованиях [24-27], было установлено, что наблюдаемая скорость реакции конверсии метана с водяным паром в изучаемом интервале температур описывается уравнением (1.2.9)

$$-\frac{dP_{CH_4}}{d\tau} = K \cdot P_{CH_4}^{0.75}$$

где P_{CH_4} – парциальное давление метана в реакционной смеси, Па; K- константа скорости реакции, с⁻¹.

Неизменность степени превращения метана от увеличения парциальных давлений водяного пара и CO₂ при 800–900°C позволили нам использовать уравнение (1.2.9) для расчёта значений константы скорости реакции по вышеприведённым экспериментальным зависимостям $x=f(\tau)$. В табл. 3.1.1 приведены усреднённые при каждой температуре и виде катализатора значения константы скорости реакции K_{cp} для исследуемых составов исходной смеси. Сравнение значений K_{cp} показывает, что для описания наблюдаемой скорости реакции конверсии метана со смесью водяной пар–двуокись углерода с достаточной степенью точности можно использовать уравнение кинетики (1.2.9), экспериментально установленное для реакции конверсии метана с водяным паром.

При 800–900°C численные значения константы скоростей парогазовых составов 1–3 сохраняют удовлетворительное постоянство вокруг среднего значения. Отклонение среднего значения константы скоростей составов 1 и 3 при 700°C друг от друга не превышает 15,6%.

При конверсии метана со смесью водяной пар–двуокись углерода (паро – газовая смесь состава 3) степень превращения окиси углерода по реакции (1.1.4) $CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 41 \text{ кДж/моль}$

Таблица 3.1.1.

Значения константы скорости реакции при разных температурах

Катализатор	Температура, °C	Константа скорости реакции (с ⁻¹) при конверсии исходной 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

имеет отрицательный знак, также содержание водяных паров в конвертированном газе при больших степенях превращения метана, соответственно, при больших значениях времени реакции превышает их содержание в исходной смеси. Эти факторы свидетельствуют, что при конверсии метана со смесью водяной пар-двуокись углерода реакция водяного газа (1.1.4) протекает в обратном направлении с образованием СО и Н₂О. Первоначальное образование водорода может происходить в результате взаимодействия метана с Н₂О или СО₂. Присутствие водяного пара оказывает каталитическое действие на скорость реакции метана с СО₂. Полученные результаты подтверждают общность механизмов конверсии метана с водяным паром и СО₂ и позволяют считать, что скорость реакции конверсии метана с водяным паром и с углекислотой как в отдельности так и совместно зависит только от парциального давления метана и описывается уравнением (1.2.9).

Константа скорости реакции описывается уравнением Аррениуса

$$K=K_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (3.1.1)$$

где K_0 – постоянный множитель в уравнении константы скорости; E – энергия активации молекул; R – газовая постоянная и T – температура [80]. На рис.3.1.5 представлена зависимость логарифма константы скорости реакции $\ln K$ от величины обратной температуры $1/T$ для зерен размером 0,75 мм катализатора ГИАП–3–6Н при температурах 700–900°С. Найденное из наклона линии $\ln K - 1/T$ значение энергии активации реакции равняется $E=27,2$ кДж/ моль. Значение постоянного множителя в уравнении Аррениуса $K_0=0,304 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

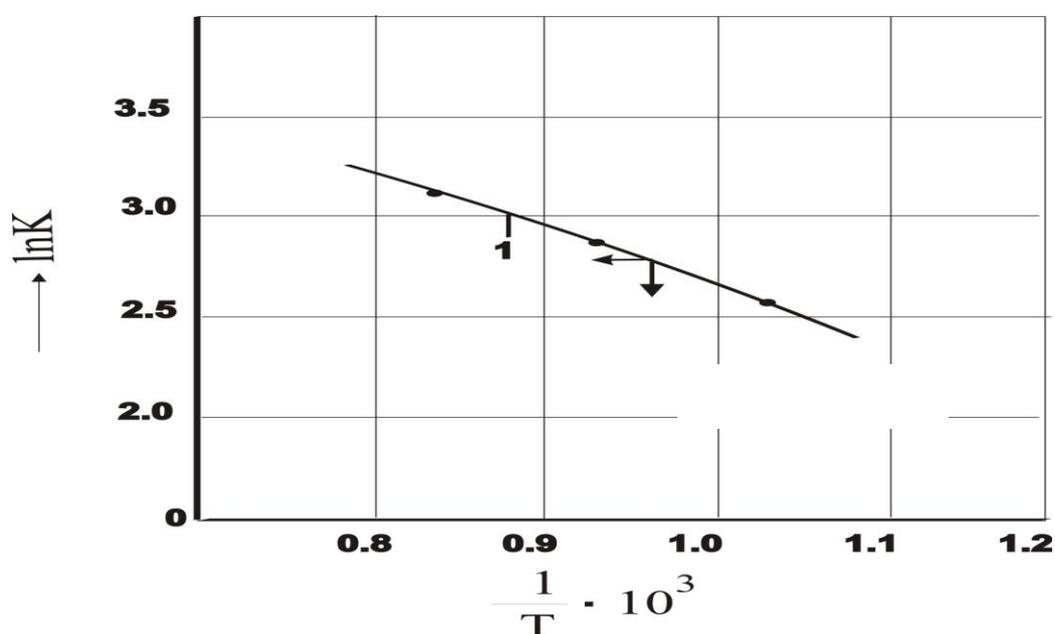


Рисунок 3.1.5. Зависимость логарифма константы скорости реакции $\ln K$ от величины обратной температуры $1/T$ для зерен размером 0,75 мм катализатора ГИАП–3–6Н

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. При этом, согласно [3,29] 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 (1.2.10):

$$-\frac{d P_{\text{CH}_4}}{d \tau} = K \cdot P_{\text{CH}_4}^{0.5} .$$

Таким образом, вышеприведённые экспериментальные данные показывают, что скорость реакции метана с водяным паром или со смесью водяной пар–двуокись углерода зависит только от парциальных давлений метана в реакционной смеси. Это свидетельствует об общности механизмов реакции конверсии метана с водяным паром и смесью водяной пар–двуокись углерода, что позволяет описать кинетику реакции обоих видов конверсии уравнением, определённым для паровой конверсии метана.

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

Активность приготовленного катализатора с носителем из нитрида алюминия определили при исследовании кинетики реакции метана с водяным паром при температурах 600–800°C на гранулах катализатора размером 2–3 мм. При этом активность нового катализатора сравнивали с активностью известных катализаторов ГИАН–3–6Н и КСН, проводя параллельные исследования кинетики реакции на их гранулах аналогичных размеров. Мерой активности катализаторов принимали величину степени превращения метана x при одинаковых значениях времени реакции τ . На рис.3.2.1 представлена зависимость $x=f(\tau)$ при температурах 600–800°C для состава исходной газовой смеси, состоящей из CH_4 –20 % и H_2O – 80 %, откуда видно, что все катализаторы при одинаковых условиях практически обеспечивают одинаковую степень превращения метана.

Активность катализаторов оценивалась еще по величине константы скорости реакции, вычисленной по уравнению первого порядка при 700–800°С. В табл.3.2.1 приведены усреднённые значения константы скорости реакции.

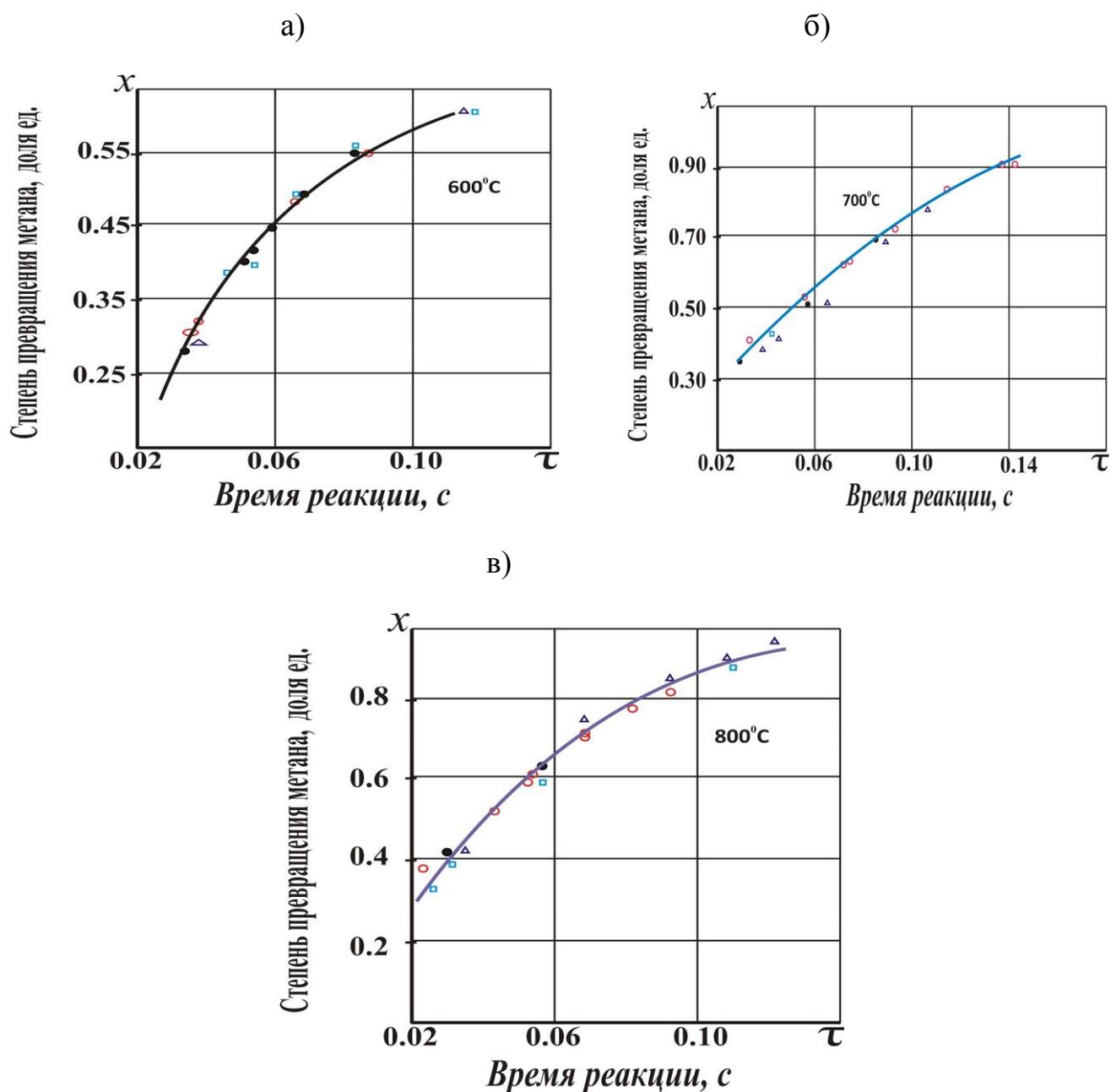


Рисунок 3.2.1. Зависимость степени превращения метана x от времени реакции τ исходной газовой смеси, состоящей из CH_4 – 20 % и H_2O – 80 % на гранулах размерами 2–3мм для катализатора: ● – на носителе из нитрида алюминия; □ – КСН; Δ – ГИАП-3-6Н.

При каждой температуре константа скорости реакции имеет практически постоянное значение для всех катализаторов. Возможно, это объясняется тем, что для всех используемых катализаторов активным является металлический никель и его содержание примерно одинаковое в составах этих катализаторов.

Таблица 3.2.1.

Среднее значение константы скорости реакции конверсии метана по уравнению первого порядка (K, c^{-1})

Катализатор	Константа скорости реакции $K (c^{-1})$ при температуре	
	700°C	800°C
на носителе из нитрида алюминия	12,7	16,1
ГИАП-3-6Н	11,3	15,3
КСН	13,1	15,4

Вышеприведённые данные свидетельствуют, что изготовленный катализатор на носителе из нитрида алюминия может обеспечивать такую же активность, как и промышленные катализаторы. При проведении трехкратной пропитки носителя содержание NiO увеличилось с 7,36 до 8,25%, но это не привело к увеличению активности катализатора. Образцы двукратной и трехкратной пропитки катализатора показали одинаковую глубину превращения метана. Отсюда следует, что для приготовления катализатора достаточно провести двукратную пропитку носителя из нитрида алюминия растворами солей никеля, обеспечивающую необходимое содержание NiO на поверхности готового катализатора.

После проведения исследования активности катализатора в течение 28 часов проводили определение удельной поверхности и механической прочности катализатора на носителе из нитрида алюминия, затем испытали термостойкость свежего и отработанного образцов путём нагревания до 1200°C и охлаждения водой до комнатной температуры. Определили количество теплосмен, которое выдерживает катализатор. Также проводили химический анализ состава катализатора для определения изменения содержания никеля, алюминия и азота. В табл.3.2.2 приведены эти характеристики свойств свежего и отработанного образцов катализатора двух кратной пропитки.

Таблица 3.2.2.

Сравнение некоторых свойств образцов катализатора на носителе из нитрида алюминия

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	Механическая прочность, Мпа	Количество теплосмен, 1200°C–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

Отработанный образец катализатора на носителе из нитрида алюминия выдерживал 121 теплосмену (1200 °C–вода) и не разрушался. Содержание NiO в этом образце изменялось с 7,16% до 6,12% , в то время как в образцах, работавших в течение 8–9 часов, промышленных катализаторов ГИАП–3–6Н и КСН это изменение происходило, соответственно, с 5,21 до 3,9% и с 9,85 до

7,03%. Наблюдается незначительно окисление нитрида алюминия (уменьшение содержания азота в отработанном образце), однако это не привело к существенному изменению свойств катализатора. Некоторое уменьшение удельной поверхности катализатора объясняется частичным спеканием γ - Al_2O_3 , содержащегося в носителе.

Таким образом, применение носителя из нитрида алюминия позволяет приготовить на его основе термостойкий катализатор конверсии углеводородов, имеющий активность, сравнимую с активностью промышленных катализаторов. Повышенная термостойкость носителя из нитрида алюминия позволяет увеличить долговечность катализатора.

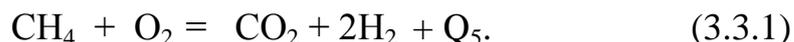
3.3. Моделирование промышленного способа конверсии углеводородов

В работе [95] применительно к паровой конверсии углеводородов в трубчатых реакторах решением математических моделей получены результаты для оптимизации режимов промышленного технологического процесса.

В производстве аммиака на СП «Таджик-Азот» в г. Сарбанд Республики Таджикистан для получения азотоводородной смеси используют каталитический автотермический процесс конверсии природного газа с водяным паром и кислородом воздуха в шахтном реакторе. Природный газ 90% и более состоит из метана, остальная часть газа состоит из гомологов метана и азота. Нами составлена математическая модель автотермического процесса конверсии метана и проверена адекватность данной модели сравнением параметров модели с параметрами действующего конвертора метана в цехе производства аммиака на СП «Таджик-Азот» [96].

При автотермической конверсии метана протекают характеристические реакции (1.1.1), (1.1.3), (1.1.4) и (1.2.1), а также при более низких температурах реакции конверсии низших углеводородов (1.1.5).

Реакции (1.1.3), (1.1.4) и (1.2.1) можно описать суммарной реакцией



В промышленных условиях конверсия метана в шахтном реакторе протекает без подвода и отвода тепла извне, теплота экзотермических реакций (1.1.3), (1.1.4) и (1.2.1) расходуется для нагрева газа и покрытия теплоты эндотермических реакций (1.1.1) и (1.1.5). Гомологи метана обычно конвертируются при температурах 400–500°C, а метан конвертируется, в основном, при температурах более 700°C, поэтому при рассмотрении процесса конверсии природного газа содержание всех гомологов можно пересчитать на метан и для характеристики процесса использовать реакции метана с соответствующими окислителями. Таким образом, промышленный процесс конверсии метана можно характеризовать реакциями (1.1.1) и (3.3.1) и для его описания составить математическую модель на основе этих реакций. Математическая модель промышленного процесса конверсии метана состоит из уравнений кинетики реакции, материального и теплового балансов реактора.

Выражаем скорость реакции (1.1.1) в виде уравнения:

$$\frac{dc_1}{d\tau} = k_1 \cdot f(c), \quad (3.3.2)$$

где c_1 - количество метана, прореагировавшего к моменту времени контакта τ ; k_1 – константа скорости реакции (1.1.1); $f(c)$ – концентрационная часть уравнения кинетики; c – концентрация метана в реакционной смеси.

Концентрационная часть уравнения кинетики зависит от формы уравнения кинетики, если скорость реакции описать уравнением первого порядка, то $f(c) = c$.

Обычно в промышленных условиях реакция конверсии метана протекает в диффузионной области. Раннее исследование [27] показало, что наблюдаемая

кинетика реакции метана с водяным паром при температурах 700–900 °С в диффузионной области описывается уравнением

$$-\frac{dP_{CH_4}}{d\tau} = K \cdot P_{CH_4}^{0.75} \quad (3.3.3)$$

где P_{CH_4} парциальное давление метана в реакционной смеси, МПа.

Поскольку промышленный процесс конверсии метана протекает при атмосферном давлении, то в уравнении кинетики вместо парциального давления можно использовать концентрацию метана, поэтому в уравнении (3.3.2) можно принять $f(c) = c^{0.75}$.

Из-за отсутствия в литературе более достоверного уравнения кинетики реакции (3.3.1) скорость данной реакции описываем уравнением первого порядка:

$$\frac{dz_1}{d\tau} = K_2 \cdot z \quad (3.3.4)$$

где z_1 – количество кислорода, прореагировавшего по реакции (3.3.1) к моменту времени контакта τ ; z – концентрация кислорода в реакционной смеси.

При уменьшении концентрации метана и кислорода в реакционной смеси увеличиваются значения c_1 и z_1 , поэтому знак “минус” в кинетических уравнениях (3.3.2) и (3.3.4) опущен.

В уравнениях (3.3.2) и (3.3.4) K_1 и K_2 – константы скоростей реакции (1.1.1) и (3.1.1), их зависимость от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$K_1 = K_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (3.3.5)$$

$$K_2 = K_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (3.3.6)$$

где K_{01} и K_{02} – предэкспоненциальные множители, E_1 и E_2 – энергии активации реакций (1.1.1) и (3.3.1), R – газовая постоянная, $T = T_0 + \Delta T$ – температура, T_0 – начальная температура на входе в реактор, ΔT – изменение температуры в слое катализатора вследствие протекания адиабатического процесса конверсии метана.

Пренебрегая изменением объема газа в результате реакции, получим уравнение материального баланса по метану

$$c = c_0 - c_1 - (z_0 - z) \quad (3.3.7)$$

где c_0 и z_0 – начальные содержания метана и кислорода в реакционной смеси.

Условия теплового баланса конвертора метана выражаются равенством:

$$Q_p = Q_{н-г}^{(\Delta T)} + Q_{not} \quad (3.3.8)$$

где Q_p – тепло, выделившееся в результате реакции к моменту времени контакта τ , $Q_{н-г}^{(\Delta T)}$ – тепло нагрева газа от температуры T_0 до T , Q_{not} – потери тепла в окружающую среду.

Значение Q_p определяется, исходя из значений тепловых эффектов реакции и содержания компонентов:

$$Q_p = q_2 z_1 - q_1 c_1 + q_3 (co) \cdot y_p \quad (3.3.9)$$

где q_1 , q_2 и q_3 – соответственно тепловые эффекты реакции (1.1.1), (3.3.1) и (1.1.4), (co) – количество окиси углерода, образующегося в результате реакции, y_p – равновесная степень превращения CO в CO₂ по реакции (1.1.4).

В условиях конверсии метана реакция водяного газа (1.1.4) достигает равновесия [1], поэтому в расчетах в качестве степени превращения окиси углерода используется ее равновесное значение y_p . Значение y_p вычисляется при текущих значениях степени превращения метана и температуры реакционной

зоны T по известным формулам зависимостей константы равновесия реакции (1.1.4) от температуры и от состава реакционной смеси.

Выражение (3.3.9) не учитывает количество тепла, расходуемого для протекания реакции (1.1.5). В природном газе содержатся незначительные количества гомологов метана. Доля тепла, идущего для протекания реакции (1.1.5), учитываем в величине Q_{not} .

Тепло нагрева газа вычисляется по формуле:

$$Q_{H-G}^{(\Delta t)} = (c_{p_{H_2}}^{-\Delta t} + z_0 c_{p_{O_2}}^{-\Delta t} + v c_{p_{H_2O}}^{-\Delta t} + a \cdot c_{p_{N_2}}^{-\Delta t}) \frac{T - T_0}{1000}, \quad (3.3.10)$$

где $c_{p_{H_2}}^{-\Delta t}$, $c_{p_{O_2}}^{-\Delta t}$, $c_{p_{H_2O}}^{-\Delta t}$, $c_{p_{N_2}}^{-\Delta t}$ – средняя теплоемкость соответствующего компонента смеси в интервале температур $T_0 - T$ в кДж/(моль·К), v и a – содержание H_2O и N_2 в исходной смеси, моль. Доля.

Значение Q_{not} будет зависеть от содержания гомологов метана в смеси и состояния теплоизоляции реактора. Выражаем ее как

$$Q_{not} = \mu \cdot Q_p, \quad (3.3.11)$$

где μ – коэффициент, учитывающий долю потери тепла, а также тепло, идущее для эндотермических реакций гомологов метана.

Тогда уравнение (3.3.8) принимает вид:

$$Q_{H-G}^{(\Delta t)} = (1 - \mu) Q_p \quad (3.3.12)$$

Подставляя выражения (3.3.9) и (3.3.10) в уравнение (3.3.12), получим:

$$[q_2 z_1 + q_3 (co) \cdot y_p - q_1 c_1] (1 - \mu) = (c_{p_{H_2}}^{-\Delta t} + z_0 c_{p_{O_2}}^{-\Delta t} + v c_{p_{H_2O}}^{-\Delta t} + a \cdot c_{p_{N_2}}^{-\Delta t}) \frac{T - T_0}{1000} \quad (3.3.13)$$

или:

$$[q_2 z_1 + q_3 (CO) y_p - q_1 c_1](1 - \mu) = c_p^{-\Delta t} m \Delta t, \quad (3.3.14)$$

где $c_p^{-\Delta t}$ – теплоемкость исходной смеси в кДж/(моль·К), m – количество парогазовоздушной исходной смеси, моль.

Таким образом, промышленный процесс конверсии природного газа рассматривается как состоящий из параллельных реакций (1.1.1) и (3.3.1), взаимосвязанных материальным и тепловым балансами при одновременном достижении равновесия реакции водяного газа (1.1.4). Реакции (1.1.1) и (3.3.1) считаются необратимыми, равновесная степень превращения метана при температурах конверсии почти равна единице. Математическая модель процесса выражается уравнениями (3.3.2, 3.3.4–3.3.7) и (3.3.14).

В процессе эксплуатации катализатора в промышленных условиях происходит изменение активности и, следовательно, изменяются значения E и K_0 . Использование в расчетах значений E и K_0 , определенных на свежем катализаторе промышленного размера, оправдано только для определения параметров процесса в начальной стадии времени работы катализатора. При длительной эксплуатации катализатора значения E и K_0 , необходимые для оптимизации параметров процесса, следует определять по данным режима работы действующего реактора метана.

В результате обследования режима работы реактора промышленного процесса конверсии природного газа на СП «Таджик–Азот» были получены данные табл.3.3.1 и действительные зависимости приращения температуры по высоте катализаторного слоя (рис.3.3.1). Расходы исходных газов приведены в пересчете на 1 моль природного газа, состоящего из 94,4 – 94,8% метана и 5,2 – 5,6% его гомологов. Данные работы реактора были использованы нами при решении уравнений математической модели для определения значений E_1 , E_2 , K_{O1} и K_{O2} .

Результаты решения математической модели приведены в табл.3.3.2 и на рис.3.3.1. Экспериментальные точки хорошо ложатся на расчетные кривые зависимости $\Delta t=f(H)$. В начальных слоях катализатора, где начинается реакция конверсии метана, температура изменяется очень медленно и скорость реакции небольшая. По-видимому, это объясняется более низкой активностью катализатора, находящегося в первых слоях. Снижение активности может происходить в результате отравления катализатора соединениями серы, содержащимися в природном газе, или разрушением гранул катализатора под действием высоких температур. В последнем случае происходит смещение зоны высоких температур в нижележащие слои катализатора.

Таблица 3.3.1.

Данные работы промышленного шахтного реактора конверсии природного газа на СП «Таджик–Азот»

Вариан	Содержание исходной смеси, моль				Состав сухого конвертированного газа, %					Температура в реакторе, °С, на		
	Природный газ	O ₂	H ₂ O	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	входе.	максимальная	выходе
1	1,0	0,567	1,26	0,831	6,8	19,3	51,4	0,3	22,2	427	1120	925
2	1,0	0,579	1,15	0,868	7,9	17,4	51,8	–	22,9	400	1050	910

Значения энергии активации для обоих вариантов исходных данных, которые были получены при двух режимах работы реактора метана, примерно одинаковы. В данном случае сравнение активности катализатора проводится только по величине предэкспоненциального множителя. На рис.3.3.2 приведены зависимости логарифмов констант скоростей от обратной температуры, а на рис.3.3.3 изображены профили изменения концентрации кислорода и метана по высоте слоя катализатора для состава газа варианта 1 работы реактора. Кислород, участвующий в процессе конверсии, расходуется на первых участках слоя катализатора (кривая 1), соответственно этому уменьшается концентрация метана (кривая 2).

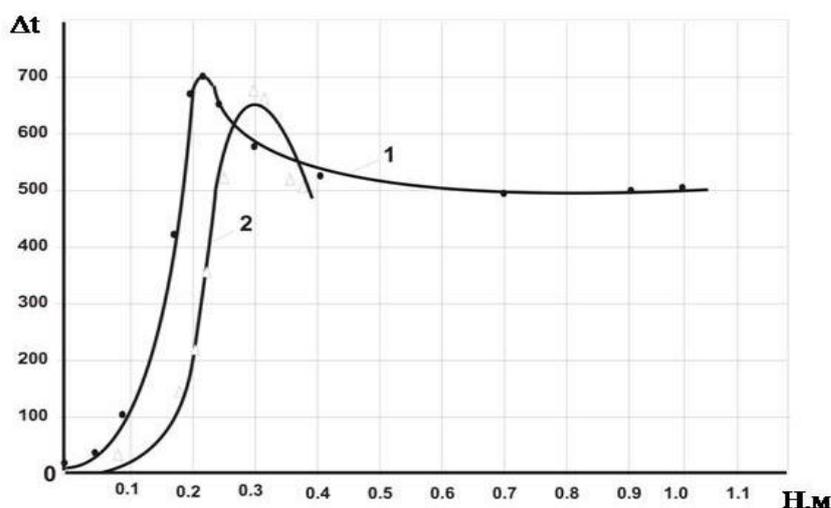


Рисунок 3.3.1. Зависимость приращения температуры от высоты слоя катализатора реактора метана. Сплошные кривые – расчетные зависимости $\Delta t=f(H)$: 1 – для варианта 1; 2 – для варианта 2; • и Δ – действительные значения приращения температуры.

На начальной стадии, в основном, протекают реакции (1.1.3) и (1.2.1) с участием кислорода, в результате чего температура в слое достигает своего максимального значения. В зоне потребления кислорода (начальные слои катализатора) одновременно с экзотермическими реакциями протекают и эндотермические

реакции, о чем свидетельствует кривая 3, показывающая изменение количества метана, расходуемого по реакции (1.1.1).

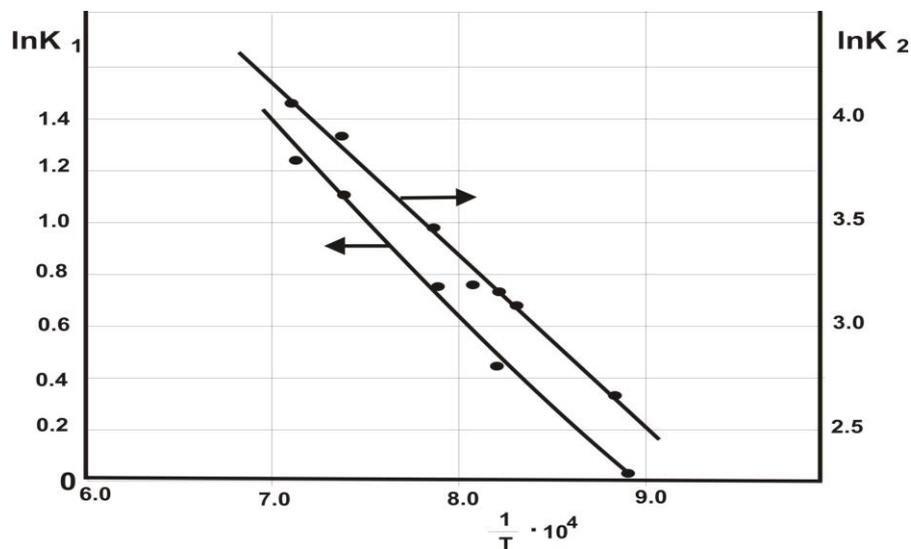


Рисунок.3.3.2. Зависимость логарифмов констант скоростей от обратной температуры слоя катализатора.

Именно это положение имеет место и в промышленных реакторах. В противном случае, если в зоне потребления кислорода протекали бы только экзотермические реакции, то максимальная температура в слое достигла бы до 2000°C , что не наблюдается.

Следовательно, принцип параллельного протекания реакции (1.1.1) и (3.3.1), который лежит в основе математической модели промышленного процесса конверсии природного газа является верным.

Необходимо отметить, что значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей, найденные по данным работы промышленного агрегата, физического смысла не имеют. Их численные значения пригодны для аппроксимации уравнения кинетики в некоторой области. Они позволяют проследить изменение активности катализатора в процессе эксплуатации. Изменение энергии активизации и предэкспоненты

Таблица 3.3.2.

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	$1,82 \cdot 10^3$	$1,91 \cdot 10^4$

по времени имеют случайный характер, поэтому эти параметры необходимо найти для каждого конкретного случая обследованием режима работы действующего агрегата конверсии природного газа.

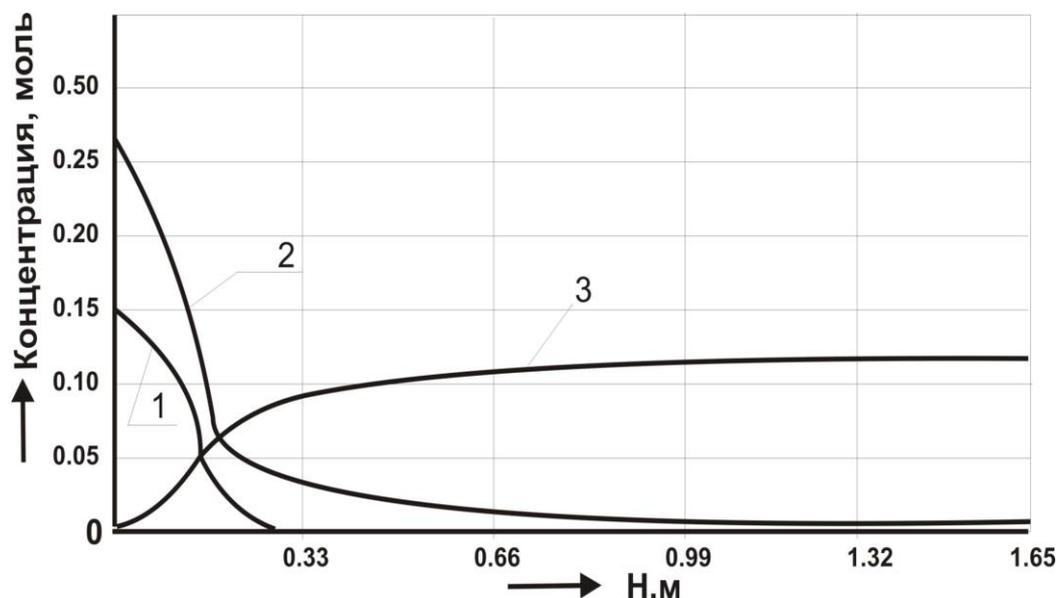


Рисунок 3.3.3. Зависимость изменения концентрации и количества кислорода и метана от высоты слоя катализатора: 1—концентрация кислорода; 2—концентрация метана; 3—количество прореагировавшего метана.

Таким образом, составлена математическая модель промышленного конверсии природного газа, которая позволяет рассчитать показатели работы действующего реактора для оценки активности катализатора и определения концентрации и количества реагирующих и образующих компонентов промышленного процесса.

Глава 4. РАЦИОНАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ ИХ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Вышеприведённые результаты экспериментальных исследований кинетики конверсии метана и определения гидравлического сопротивления слоя катализатора, а также анализ материало- и энергоёмкости известных способов конверсии углеводородов позволили нам разработать более рациональные способы конверсии углеводородов и конструкции каталитических реакторов для их осуществления [97,98].

4.1. Совмещённые способы конверсии углеводородов в трубчатом реакторе с катализаторной коробкой

Выше было отмечено, что в известных технологических схемах конверсии метана в трубчатых печах при конверсии 1 м^3 углеводородного газа в среднем сжигается $0,4\text{ м}^3$ газообразного топлива. Большой расход топлива, а также выброс дымового газа с определённым содержанием CO_2 в атмосферу свидетельствуют о многозатратном и экологически нечистом характере известных способов конверсии углеводородов. Следуя рекомендациям «Киотского протокола» [99], в развитых странах мира возрастает тенденция по снижению количества выбрасываемого углекислого газа путём применения безотходных энергоносителей для производства материалов. Разработанные нами совмещённые способы конверсии углеводородов в трубчатом реакторе с катализаторной коробкой вполне соответствуют целям Киотского протокола по ограничению выброса CO_2 в атмосферу и одновременно позволяют увеличить эффективность получения технологического газа путём конверсии углеводородов.

Совмещённые способы конверсии углеводородов осуществляются в трубчатом реакторе с катализаторной коробкой. Реактор состоит из реакционных труб с катализатором и цилиндрической коробкой, установленной вокруг реакционных труб. В коробке также размещается катализатор конверсии углеводородов (рис.4.1.1). В реакционных трубах реактора на катализаторе проводится паровая 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.

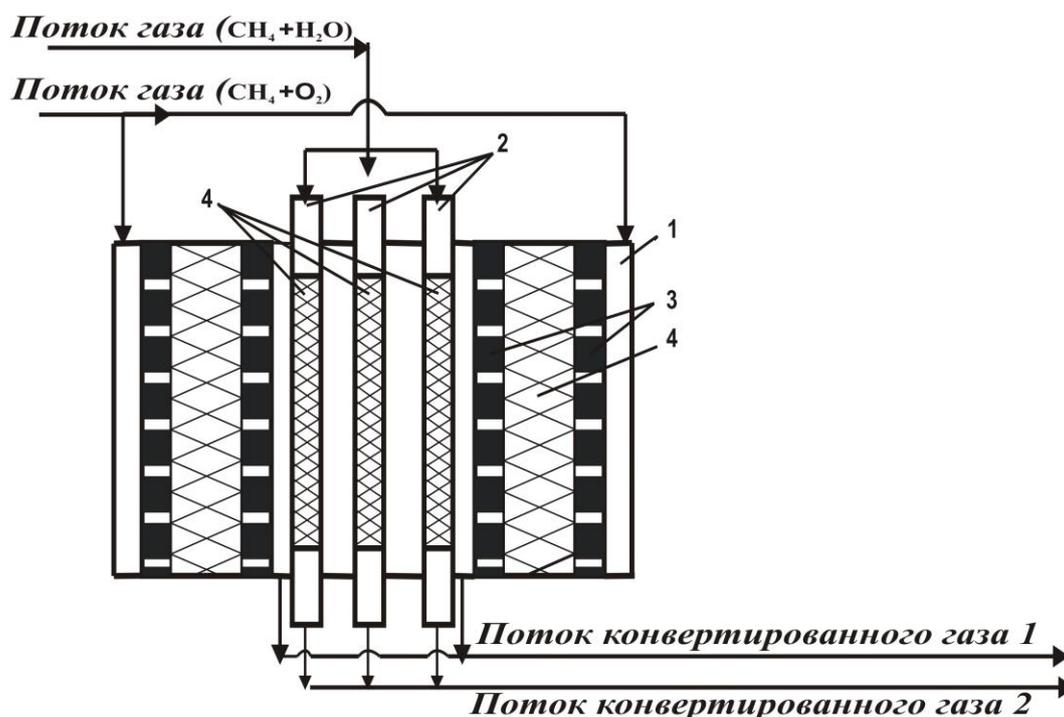


Рисунок 4.1.1. Трубчатый реактор с катализаторной коробкой: 1–реактор; 2–реакционные трубы; 3– цилиндрическая коробка; 4–катализатор конверсии углеводородов.

На рис. 4.1.2 приведена принципиальная технологическая схема осуществления совмещённых способов конверсии углеводородов в данном реакторе. Трубчатый реактор 1 состоит из реакционных труб 2 и катализаторной коробки 3. В реакционных трубах и катализаторной коробке помещены

соответствующие катализаторы 4 конверсии углеводородов. Катализаторная коробка 3 состоит из двух перфорированных решеток, изготовленных из того же материала, что и реакционные трубы.

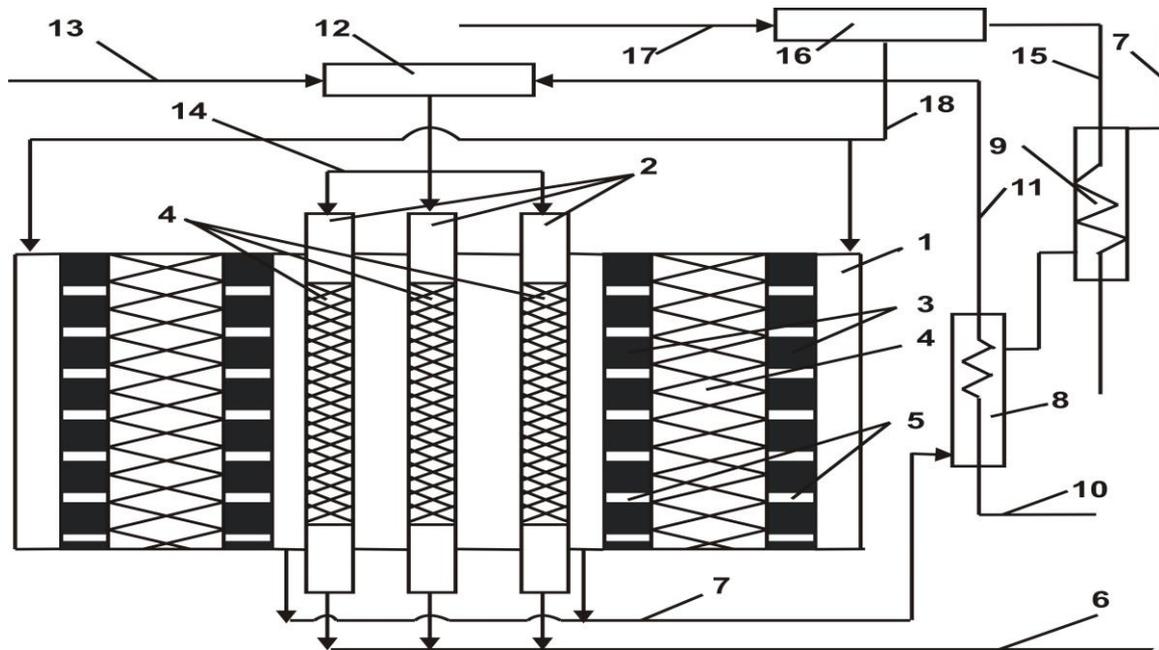


Рисунок 4.1.2. Принципиальная технологическая схема совмещённых способов конверсии углеводородов в трубчатом реакторе с катализаторной коробкой: 1–трубчатый реактор, 2–реакционные каталитические трубы, 3–катализаторная коробка реактора, 4–слой катализатора в реакционных трубах и в катализаторной коробке, 5–решетка для прохождения газа в катализаторной коробке, 6–газопровод конвертированного газа реакционных труб, 7–газопровод конвертированного газа катализаторной 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 парогазовой смеси, 13–линия подачи углеводородных газов в смеситель, 14–линия подачи парогазовой смеси в реакционные трубы, 15–линия подачи углеводородных газов в смеситель, 16–смеситель, 17–линия подачи кислорода или обогащенного кислородом воздуха в смеситель, 18–линия подачи смеси углеводородов и кислорода в катализаторную коробку реактора.

Углеводородные газы с давлением больше атмосферного по линии 13 поступают в смеситель 12, где смешиваются с водяным паром в необходимых соотношениях. Парогазовая смесь из смесителя 12 по линии 14 поступает в реакционные трубы 2 трубчатого реактора для конверсии углеводородов до заданной степени превращения.

Выходы реакционных труб 2 трубчатого реактора 1 соединены с газопроводом 6, через который конвертированный газ паровой конверсии углеводородов из трубчатого реактора направляется в конвертор второй ступени конверсии метана (в схеме конвертор второй ступени конверсии метана не указан).

Углеводородные газы, конвертируемые в катализаторной коробке, поступая по линии 15, в смесителе 16 смешиваются с предварительно нагретым кислородом или воздухом, обогащенным кислородом, поступающим по линии 17. Полученная исходная газовая смесь по линии 18 направляется на вход в катализаторную коробку 3 трубчатого реактора 1. Межтрубное пространство реактора 1 соединено газопроводом 7 с котлом– утилизатором 8 и теплообменником 9. От теплообменника 9 конвертированный газ кислородной конверсии углеводородов дальше по линии 7 направляется на конверсию окиси углерода или синтеза спиртов.

При кислородной конверсии углеводородов обычно образуется технологический газ, в котором преобладающими компонентами являются окись углерода (CO) и водород (H₂), причем соотношение CO: H₂ позволяет использовать этот газ после очистки от двуокиси углерода и водяного пара для синтеза спиртов, например, метанола. Поэтому в данном совмещённом способе конверсии углеводородов конвертированный газ кислородной конверсии является не только теплотворным агентом для паровой конверсии углеводородов, но и одновременно технологическим газом для синтеза спиртов.

В котел – утилизатор 8 по линии 10 поступает вода или конденсат, образующийся пар по паропроводу 11 направляется в смеситель 12, куда по линии 13 поступают углеводородные газы.

Теплообменник 9 выполнен из труб, по линии 15 в трубы теплообменника 9 поступают углеводородные газы, которые нагреваются теплом конвертированного газа и по этой линии направляются в смеситель 16.

Из входа катализаторной коробки 3 газовая смесь равномерно распределяется через отверстия 5 решетки 3 в слой катализатора 4. Из межтрубного пространства трубчатого реактора конвертированный газ с температурой 800–950°С по линии 7 поступает в котел – утилизатор 8, где часть тепла расходуется для получения пара, необходимого для паровой конверсии углеводородов. В результате кислородной конверсии углеводородов температура конвертированного газа в слое катализатора повышается до 1100–1200°С. Эти температуры газа соответствуют температурам дымового газа, традиционно применяемого для обогрева реакционных труб паровой конверсии углеводородов. Конвертированный газ выходит из катализаторной коробки и поступает в межтрубное пространство трубчатого реактора 1. В результате теплопередачи поверхность реакционных труб 2 нагревается до температур, обеспечивающих нормальное протекание эндотермической паровой конверсии углеводородов на катализаторе.

Если пренебречь продольным смещением газа по слою катализатора, то поступление его в межтрубное пространство реакционных труб будет равномерным по высоте труб. Следовательно, подвод тепла к поверхности реакционных труб будет равномерным. Это дает возможность подбирать такой режим работы реактора, обеспечивающий практическое постоянство температуры поверхности стенок реакционных труб по их рабочей высоте, что устраняет неравномерность линейного температурного расширения материала реакционных

труб и повышает их термическую устойчивость, а также предотвращает местные перегревы катализаторного слоя, которые приводят к разрушению гранул катализатора, потере их активности и увеличению гидравлического сопротивления слоя потоку газа.

Равномерность распределения газа по слою катализатора в катализаторной коробке, в основном, зависит от равномерности засыпки катализатора, т.е. от объемной насыпной массы катализатора в каждом слое. Подбирая оптимальное сечение отверстий 5 и их количество в 1 м^2 поверхности решетки 3, можно добиться поддержания равномерного распределения газа через отверстия 5.

Скорость реакции конверсии углеводородов с кислородом на несколько порядков выше, чем скорость эндотермических реакций паровой конверсии углеводородов. Поэтому на незначительном расстоянии от входа в катализаторный слой температура слоя резко возрастает до $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$. Это позволяет подбирать небольшую толщину катализаторной коробки, что улучшает компактность трубчатого реактора в целом.

Для увеличения механической прочности труб оба вида конверсии углеводородов в реакторе следует осуществлять при одинаковом давлении. При этом устраняется одностороннее влияние давления системы на стенки реакционных труб, и увеличение температуры процесса конверсии не требует увеличения прочности стенок труб, как, например, если применять паровую конверсию в реакционных трубах под повышенным давлением, а кислородную конверсию углеводородов – под пониженным давлением. Повышение давления в обеих системах конверсии благоприятно влияет на экономическую эффективность всей системы производства технологического газа, так как получаемый конвертированный газ в дальнейшем используется для синтеза аммиака или спиртов, осуществляемого при повышенных давлениях. Кроме того,

при повышении давления резко возрастает скорость кислородной конверсии углеводородов, поскольку реакция (1.2.1) идёт с уменьшением объёма.

Для обеспечения автотермичности процессов конверсии решающую роль играет соотношение количества парогазовых исходных смесей, конвертируемых в реакционных трубах 2 и в катализаторной коробке 3 реактора 1. Это соотношение определяется в зависимости от составов смеси, значений требуемых степеней конверсии и температурного режима осуществления процессов конверсии, из условий материального и теплового балансов трубчатого реактора. Расчеты теплового и материального балансов реактора показывают, что для осуществления паровой конверсии 1 моля метана при $P=2,1$ МПа, поступающего с температурой 500°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°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 катализаторную коробку 400°C , а на её выходе 900°C . В тех же условиях при соотношении кислород: метан =0,6 требуется конвертировать 4,16 моля метана.

Для осуществления паровой конверсии 1 моля этана, поступающего в реакционные трубы с температурой 340°C при соотношении этан: водяной пар =1:6 и температуре выхода газа из реактора 400°C , требуется осуществить кислородную конверсию соответственно 1,3 и 2,95 моля метана при соотношении кислород: метан =0,65 и 0,56. В этом случае этан конвертируется полностью, степень кислородной конверсии метана 0,99 при температуре газа на входе и выходе катализаторной коробки соответственно 400 и 800°C . Чем больше соотношение кислород : углеводород при конверсии углеводородов в катализаторной коробке, тем меньше требуется для поддержания автотермичности работы всего реактора количества углеводорода кислородной конверсии для паровой конверсии 1 моля углеводорода в реакционных трубах.

На рис.4.1.3 показано изменение температуры реакционных газов и их концентрации по длине реакционных труб во время конверсии углеводородов водяным паром. На рис. 4.1.4 показано изменение температуры и концентрация конвертированного газа кислородной конверсии углеводородов по ширине катализаторного слоя в катализаторной коробке 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 с водяным паром ускоряется в слое катализатора, температура конвертированного газа уменьшается.

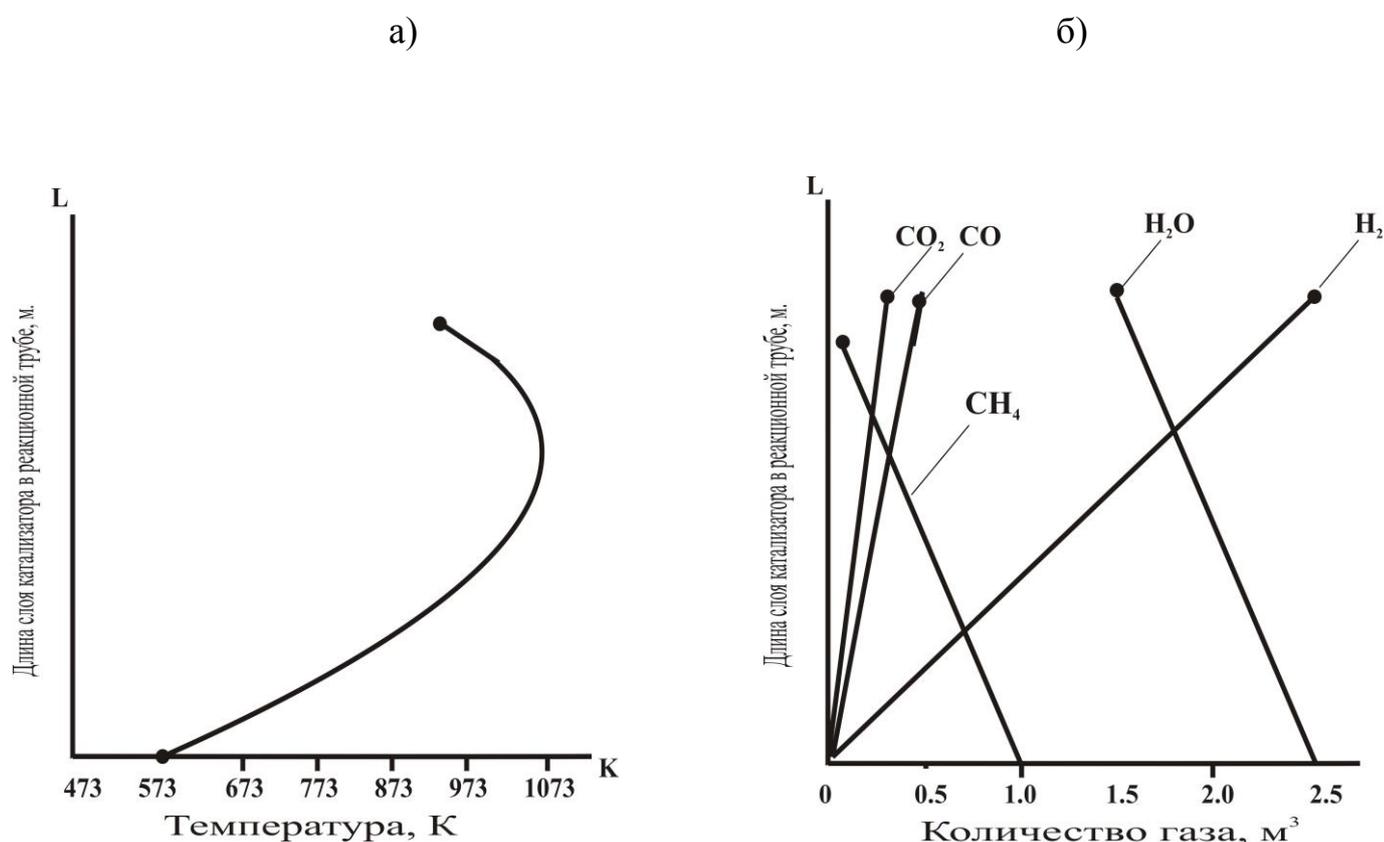


Рисунок 4.1.3 Изменение температуры (а) и количество газов (б) по длине слоя катализатора реакционной трубы реактора

В катализаторной коробке реактора ввиду большой скорости экзотермической реакции углеводорода с кислородом температура слоя и газа быстро увеличивается. Если будем игнорировать процесс теплопередачи к реакционным

трубам реактора, гипотетическое значение температуры газа возрастёт до значений около 1673 К.

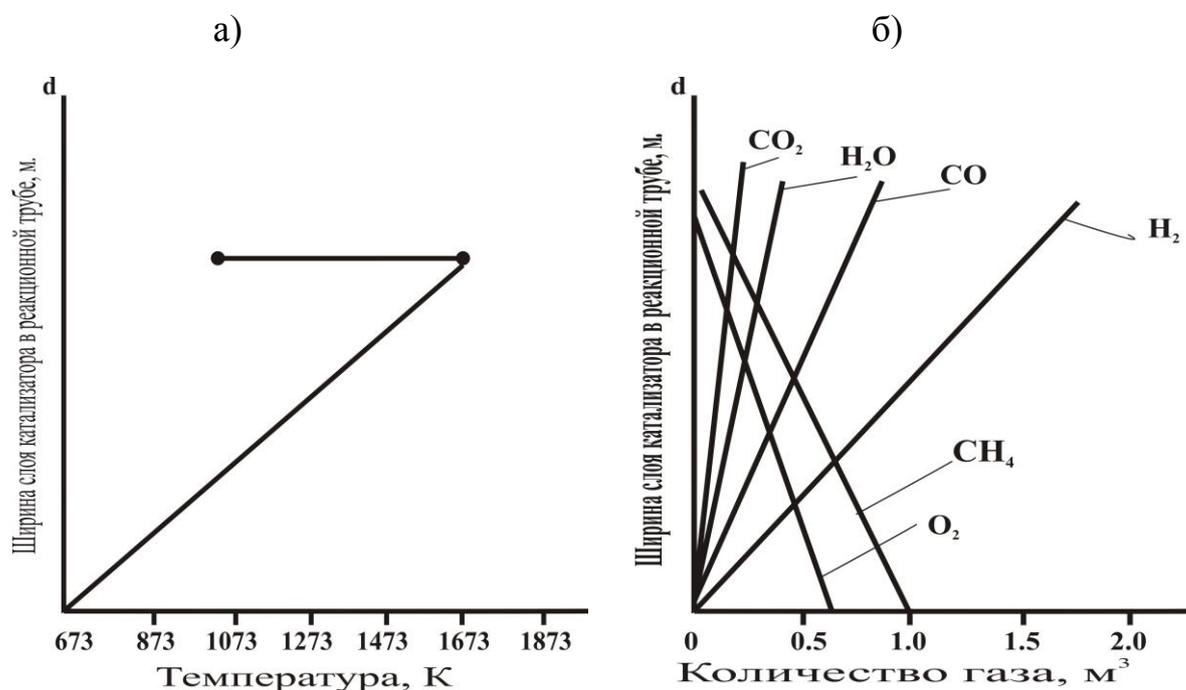


Рисунок 4.1.4. Изменение температуры (а) и количество газов (б) по ширине слоя катализатора катализаторной коробки реактора

В результате теплопередачи и нагрева реакционных труб происходит снижение температуры по высоте реактора. В составах конвертированных газов, согласно степени превращения метана при каждой температуре, соответственно происходит уменьшение количества метана, водяного пара и кислорода при одновременном увеличении количества водорода, окиси и двуокиси углерода. В газе кислородной конверсии в результате протекания реакции (1.2.1) происходит образование водяного пара, поэтому количество H_2O возрастает по высоте реактора.

Нужно отметить, что геометрические размеры реактора зависят от таких параметров, как количества газовых смесей, поступающие в реактор и вытекающие из него, объема катализатора, скорости газовых потоков через

трубы и катализаторную коробку реактора и других параметров конверсионных процессов.

При осуществлении кислородной конверсии углеводорода, особенно природного газа, возможно самовоспламенение исходной смеси. Для предотвращения этого необходимо, во-первых, температуру газа на входе в катализаторную коробку выдерживать в пределах 400–500°C, так как при температуре выше 500°C, в отсутствие катализатора, возможно самовоспламенение метана с кислородом; во-вторых, чтобы расстояние между катализаторной коробкой и внутренней стенкой корпуса реактора было настолько мало, что обеспечило бы высокую линейную скорость прохода газа через это сечение. При соблюдении этих условий в свободном объёме реактора самовоспламенение исходной смеси и образование свободного углерода исключается. На поверхности катализатора уже при 400°C начинается реакция конверсии углеводородов с кислородом.

Таким образом, при осуществлении данного способа конверсии углеводородов полностью обеспечивается автотермичность процессов конверсии углеводородов в трубчатом реакторе и отпадает необходимость сжигания природного газа в качестве топлива в топках реактора. Это позволяет сэкономить огромное количество природного газа, сжигаемого как топливо, и, конвертируя его, получить дополнительно технологический газ. Причем, если считать что для конверсии 1 м³ природного газа сейчас сжигается 0,4 м³ газообразного топлива, то экономия сжигаемого газа и использование его для конверсии увеличивает количество технологического газа на более 50% при данных мощностях конверторов природного газа существующих заводов. Кроме того, упрощается конструкция трубчатых реакторов и снижается их стоимость, так как отпадает необходимость установки топочной камеры, системы подвода и сжигания природного газа в качестве топлива.

Внедрение совмещённых способов конверсии углеводородов в реакторе с катализаторной коробкой в производстве водородсодержащего технологического газа также имеет экологическое преимущество: в данных способах отсутствует выброс дымового газа в атмосферу, что позволяет сохранять чистоту воздуха вокруг заводов по производству конверсии углеводородов.

4.2. Реактор с капиллярными каталитическими трубками для конверсии углеводородов

С учётом разработанных в п.2.3.2 капиллярных каталитических труб нами предложены трубчатый реактор с каталитическими капиллярными трубками 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.4.2.1). 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.

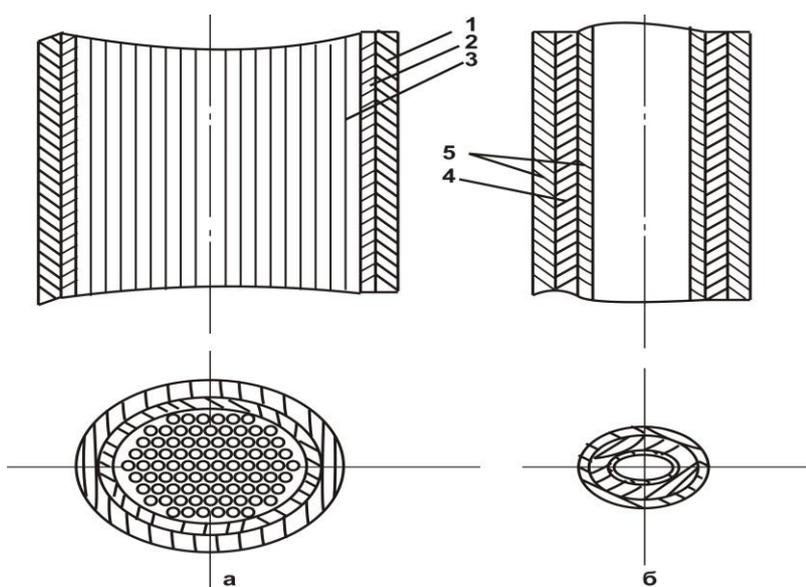


Рисунок 4.2.1. Схема трубчатого каталитического реактора и капиллярной каталитической трубки: 1–металлическая труба реактора; 2 – каталитический слой металлической трубы реактора;

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. Шахматный способ укладки – самый эффективный, так как обеспечивает наиболее плотное расположение трубок. Порозность каталитического 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 каталитический 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, перпендикулярном направлению движения газа, будет минимальным. При одинаковой активности катализатора это обеспечивает равномерную скорость превращения компонентов химической реакции на всей поверхности каталитического 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 активность 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.

Каталитический трубчатый реактор можно использовать как в единичном варианте, так и в составе трубчатых реакторов. Подвод или отвод тепла осуществляется через стенку реактора.

В табл.4.2.1 приведены результаты расчета поверхности катализатора и гидравлического сопротивления слоя при использовании различных катализаторов в процессе конверсии природного газа водяным паром в трубчатом реакторе. В реактор со скоростью $112 \text{ м}^3/\text{ч}$ поступает природный газ состава (доля. ед.): $\text{CH}_4 - 0,94$; $\text{C}_2\text{H}_6 - 0,03$; $\text{C}_3\text{H}_8 - 0,02$; $\text{N}_2 - 0,01$. В реактор поступает также водяной пар с объёмной скоростью $336 \text{ м}^3/\text{ч}$. Температура парогазовой смеси на входе реактора 500°C , на выходе – 980°C , давление смеси на входе в реактор $4,0 \text{ МПа}$, диаметр реактора $0,1 \text{ м}$.

Природный газ конвертируется до степени превращения метана, равной 76% , образуется $634,1328 \text{ м}^3/\text{ч}$ конвертированного газа следующего состава (доля. ед.): $\text{CH}_4 - 0,0398$; $\text{CO}_2 - 0,0455$; $\text{CO} - 0,006$; $\text{H}_2 - 0,4553$; $\text{H}_2\text{O} - 0,337$; $\text{N}_2 - 0,0018$.

Сравнение данных табл.4.2.1 показывает, что в реакторе с зернистым катализатором при уменьшении размера последнего от $0,019*0,019*0,005 \text{ м}$ до $0,003*0,003 \text{ м}$ внешняя поверхность слоя увеличивается в $7,444$ раза, но при этом также возрастает гидравлическое сопротивление слоя в $6,902$ раза. Эти данные

Таблица 4.2.1.

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 ²	Гидравлическое сопротивление, МПа	Внешняя поверхность	Гидравлическое сопротивление
Зернистый катализатор				
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
Капиллярный трубчатый катализатор				
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

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 раз 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. Это, в свою очередь, во столько раз уменьшает энергозатраты на эксплуатацию реактора конверсии углеводов.

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 углеводов протекает в кинетической области, вся поверхность катализатора будет участвовать в химической реакции и, соответственно возрастёт скорость реакции. Появится возможность уменьшения размеров реактора для конверсии определённого количества углеводородного сырья или существенного увеличения 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лейбуш А.Г. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов: учебное пособие / Г. А. Лейбуш. - М.:Химия, 1971. - 286с.
2. Иоффе И.И. Инженерная химия гетерогенного катализа / И.И. Иоффе, Л.М. Письмен.- Л.:Химия,1972.- 464 с.
3. Веселовский К.Б., Катализаторы конверсии газообразных углеводородов: /К.Б. Веселовский, В.П. Семенов.- Справочник азотчика, 2–е изд.- М.:Химия,1986. - С.62–76.
4. Сосна М.Х. Каталитическая конверсия углеводородных газов / М.Х. Сосна В.П.Семенов. - Справочник азотчика, 2–е изд.,М.:Химия,1986. - С.48–62.
5. Позин М.Е. Расчёты по технологии неорганических веществ / М.Е. Позин, Б.А Копылев, Г.В.Бельченко [и др]. - М.–Л.:Химия, 1966. - 640с.
6. Курс технологии связанного азота: под ред. В.И.Атрощенко. - М.:Химия, 1969. - 383с.
7. Мещеряк Г.В. Конверторы метана с повышенным выходом водорода / Г.В. Мещеряк, Ю.А. Комиссаров.- Башкирский химический журнал, 2011, т.28,№4.- С.257-260 .
8. Ванден Остеркамп П. Достижения в производстве синтез газа / П. Ванден Остеркамп, Э.Вагнер, Дж.Росс. - Российский химический журнал, 2000. т.XLIV,№1.- С.34-42.
9. Крылов С.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ / С.В. Крылов. - Российский химический журнал, 2000, т.XLIV,№1. - С.19-33.

10. Loannides T. Workshop on Methane Activation / T. Loannides, X. Verykios, E. Proc.V Eur // Limerik. Irelana,1997.
11. Методы расчётов по технологии связанного азота: под общ.ред. В.И.Атрощенко.-Харьков,1960.–304с.
12. Лейбуш А.Г. Труды ГИАП / А.Г.Лейбуш, М.А.Людковская //вып. 2, 62, 1958.
13. Бодров И.М. Кинетика и катализ, И.М. Бодров, Л.О.Апельбаум , М.И. Темкин // 5, 696.- 1964.
14. Бодров И.М. Кинетика реакции метана с водяным паром, катализируемой никелем на пористом носителе / И.М. Бодров, Л.О. Апельбаум, М.И. Темкин // Кинетика и катализ, 1967, Т. 8.- № 4.– С. 821–828.
15. Бодров И.М. Кинетика и катализ / И.М. Бодров, Л.О. Апельбаум , М.И. Темкин // 9, 1065.- 1968. - № 5
16. Некрич Е.М. ЖПХ / Е.М. Некрич // 366.- 1970.-№ 2,
17. Атрощенко В.И. Газовая промышленность / В.И.Атрощенко, Е.М. Некрич // 36, 1972. - № 11,
18. Ross J.R.H. Soc.Far.Trans / J.R.H.Ross, M.C.F.Steel. J.Chem // 1, 69, 101.- 1973.
19. Лейбуш А.Г. Химическая промышленность / А.Г. Лейбуш, А.И.Грузинцева, Т.Ф.Федосеева // 18.- 1970. - № 1
20. Атрощенко В.И. Химическая промышленность / В.И. Атрощенко, Г.Л. Звягинцев // 36.- 1970.- № 1
21. Звягинцев Г.Л. В кн. «Кинетика гетерогенно–каталитических процессов под давлением» / Г.Л. Звягинцев // Вища школа, Харьков. - 1974.-169с.

22. Шарифов А. Кинетика реакции метана с водяным паром / А. Шарифов // Сб. докл. IX всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ. – Пермь. – 1974. – Т. 2. – С. 48-52
23. Жидков Б.А. Экспериментальное определение кинетики процесса конверсии метана водяным паром / Б.А. Жидков, А.С. Плыгунов, А. Шарифов // Сб. докл. XI республиканской конференции по физической химии. – Харьков. – 1974. – вып. 1. – С. 27-31
24. Жидков Б.А. Некоторые вопросы кинетики конверсии метана / Б.А. Жидков, А. Шарифов, А.С. Плыгунов // Вестник Киевского политехнического института. Серия химического машиностроения и технологии. – Киев. – 1975. – № 12. – С. 54-55
25. Жидков Б.А., Шарифов А., Плыгунов А.С. Кинетика конверсии метана с водяным паром / Б.А. Жидков, А. Шарифов, А.С. Плыгунов // Сб. рефератов «Информация о законченных научно-исследовательских работ в вузах УССР. Серия «Химическая промышленность». – Киев. – 1976. – вып. 17. – С. 23.
26. Шарифов А. О критерии поиска порядка химической реакции / А. Шарифов, Б.А. Жидков // Изв. АН Тадж. ССР, отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук – 1978. – № 4. – С. 101-104
27. Шарифов А. Исследования кинетики реакции конверсии метана с водяным паром / А. Шарифов, Б.А. Жидков // Сб. «Каталитическая конверсия углеводородов». – Киев: Наукова думка. – 1979. – № 4. – С. 65–69.
28. Шарифов А. О кинетики конверсии метана под давлением / А. Шарифов, Б.А. Жидков // Сб. «Каталитическая конверсия углеводородов». – Киев: Наукова думка. – 1981. – № 6. – С. 5-6
29. Томас Дж. Гетерогенный катализ / Дж. Томас, У. Томас. – М: Мир. – 1969. – 452с.

30. Шарифов А. О механизме реакции конверсии метана водяным паром / А.Шарифов // Изв. АН Тадж.ССР,отделение физ.-мат. и геол.-хим. Наук.- 1987.-№3.-С.20-23
31. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительное превращение метана / В.С. Арутюнов, О.В. Крылов // М.:Наука.-1998.-361с.
32. Шарифов А. Расчёт концентрации компонента реакции в центре гранул пористого катализатора в диффузионной области / А. Шарифов, Б.А. Жидков // Изв. АН Тадж.ССР, отделение физ.-мат. и геол.-хим. Наук.- 1979.- №3.-С.35-39.
33. Шарифов А. О коэффициенте диффузии в порах катализатора конверсии метана водяным паром / А.Шарифов // Изв. АН Тадж.ССР, отделение физ.-мат. и геол.-хим. Наук. -1983.-№3.-С.91-95
34. Бобров Н.Н. Кинетика и катализ / Н.Н. Бобров, И.И. Боброва, В.А. Собянин // т.34.- 1993.- № 4.- С.257-258.
35. Erdohelyi A., / A. Erdohelyi, J. Cserenyi , Solymosi F.J. Ibid. // v. 141.-1993. - № 2. - p.287
36. Кроль Б.К.Х. Кинетика и катализ // Б.К.Х. Кроль, П. Делижюр, К. Миродатос // т.37. – 1996. - № 5. - С.749-757.
37. Bradford M.C.J. Appl. Catal. Revs. / M.C.J. Bradford, M.A. Vannice // v. A142. - 1996. - №1. - p.73-122.
38. Osaki T. Catal. Lett. / T. Osaki, H. Fukuya, T. Horiuchi // v.44. – 1997. - № 1-2. - p.19-21.
39. Osaki T. Appl. Catal. / T. Osaki, T. Horiuchi, K. Suzuki, T. Mori // v. A155. - 1997. - № 2. - p. 229-238.
40. Bradford M.C.J. Catal. Revs. / M.C.J. Bradford, M.A. J. Vannice // v.173. – 1998. - №1. - p.157-171.

41. Bradford M.C.J. Catal. Revs. / M.C.J. Bradford, M.A. Vannice // v.41. – 1999. - №1. - p.1-42.
42. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций / С.Л. Киперман // М.:Наука.–1964.–600с.
43. Слинько М.Г. Моделирование химических реакторов / М.Г. Слинько // Наука. - Новосибирск.–1968.–96с.
44. Безденежных А.А. Математические модели химических реакторов / А.А. Безденежных // Техника.- Киев.–1970.– 177с.
45. Безденежных А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакции и расчёта кинетических констант / А.А. Безденежных.- Л.:Химия.–1973.– 256с.
46. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии / А.Г.Бондарь // Киев: Вища школа.–1973.– 280с.
47. Сосна М.Х. Моделирование и расчёт реактора конверсии углеводородов / М.Х. Сосна, В.П. Семенов // Справочник азотчика, 2-е изд..-М.:Химия.–С.94–106.
48. Островский Г.М. Методы оптимизации химических реакторов / Г.М. Островский, Ю.М. // М.:Химия.–1967.– 249с.
49. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах / Р. Арис // Л.:Химия.–1967.– 328с.
50. Слинько М.Г. Методы моделирования каталитических процессов на аналоговых и цифровых машинах // М.Г. Слинько, В.С. [и др] // Новосибирск.:Наука.–1972.– 149с.
51. Grover S.S. Chim.et Ind. / S.S. Grover // 1970.–vol.103,-/ №1.– p. 93.

52. Степанов А.В. В сборнике «Каталитическая конверсия углеводородов / А.В. Степанов //

Ф.Киев:Наукова думка. – 1981. - вып.6.–С.65.

53. Шарифов А. Математическая модель процесса каталитической конверсии природного газа в трубчатом реакторе / А.Шарифов // Изв. АН Тадж.ССР, отделение физ.–мат. и геол.–хим. Наук. - 1985.–№2.–С.34–41.

54. Dybkaer J. Pros. 1V Int. Natural Gas Conversion Symp. / J. Dybkaer, J.B. Hansen // Kruger National Park, South Africa.- 1995.- Amsterdam: Elsevier. -1997. - p.99–116.

55. ТУ 2171–006–00209510–2007. Катализатор конверсии углеводородов. Технические характеристики.

56. ТУ 2171–007–83940154–2011. Катализатор конверсии углеводородов. Технические характеристики.

57. ТУ 113–03–2011–99. Катализатор конверсии углеводородов. Технические характеристики.

58.ТУ 2171–003–83940154–2009. Катализатор конверсии углеводородов. Технические характеристики.

59. Аэров М.Э. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарными и кипящими слоями / М.Э. Аэров, О.М. Тодес // М.:Химия. - 1968.–511с.

60. Веселов В.В. В сб. «Катализ и катализаторы» / В.В. Веселов В.В. [и др] // Киев: Наукова думка.–1971.–№8.–С.68–72.

61. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода: под. ред. В.П.Семенова. - Л.:Химия.–1973.–245с.

62. Арвеладзе Э.Г. Методика оценки и прогнозирования времени пробега катализатора конверсии углеводородов / Е.Г. Арвеладзе, В.Б. Семенов, К.Б. Веселовский // Хим. промышленность.–1985.–№11.–С.11–12.
63. Носкова С.П. Формирование пористой структуры Al_2O_3 при спекании в присутствии легкоплавких компонентов / С.П. Носкова, В.А. Дзисько, Т.К. Попова // Кинетика и катализ. Рукопись деп. в ВИНТИ.- 29.10.1984. -№6955–84 Деп.
64. А.С. №223060 СССР. БИ /авт. В.В. Веселов, Т.А. Леванюк и др. – 1968. - №24
65. Леванюк Т.А. Новый высокотемпературный катализатор конверсии природного газа / Т.А.Леванюк, Н.П. Галенко, В.В. Веселов // Хим. технология.–1971.–№6.–С.36–39.
66. Леванюк Т.А. Сборник «Каталитическая конверсия углеводородов» / Т.А. Леванюк, Н.П. Галенко [и др] // вып.1.Киев: Наукова думка.–1974.–С.59.
67. Денбновецкая Е.Н. Глиноземный носитель конверсии углеводородов / Е.Н. Денбновецкая, Т.А.Леванюк, Л.Ю.Федченко [и др] // Хим.технология.–1986.–№5.–С.10–13.
68. Ниязов В.Н. Сборник «Каталитическая конверсия катализаторов углеводородов» / В.Н.Ниязов, В.В. Веселов [и др] // вып.1.Киев: Наукова думка.–1974.–С.61.
69. Веселов В.В. Научные и технические проблемы конверсии углеводородов / В.В. Веселов, Е.Н. Денбновецкая, Т.А. Леванюк [и др] // Хим. технология.–1982.–№6.– С.17–26.
70. Пантазьев Г.И. А.с.№1202611, МКН В01J 37/04,21/04. Способ приготовления носителя для катализатора конверсии метана / Г.И. Пантазьев, А.З.Лисина, Н.В.Петрушев [и др] // Оpub. 07.01.86. - БИ №1.

71. Леванюк Т.А. Получение глиноземных носителей на бескислотном связующем / Т.А. Леванюк, Г.А. Черная, В.В. Веселов // Хим.технология.-1987.-№3.-С.17-20.
72. Галанов С.И. Катализаторы перовскитной структуры на металлокерамическом носителе / С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Ю.М. Максимов [и др] // Известия Томского политехнического университета.-№5.-том 309.- 2006.- с.77-81
73. Курзина И.А. Глубокое окисление метана на платиновых и палладиевых катализаторах, нанесенных на нитрид кремния / И.А. Курзина // Известия Томского политехнического университета.- 2005.- №4.- том 308.- С.77-81.
74. Павлова С.Н. Селективное окисление метана в синтез-газ при малых временах контакта на блочных катализаторах / С.Н. Павлова, В.А. Садыков, И.И. Бобров [и др] // Катализ в промышленности. Специальный выпуск.- 2004.- С.12-17.
75. Галанов С.И., Косырева К.А., Литвак Е.А. Парциальное каталитическое окисление природного газа в синтез-газ // Вестник Томского государственного университета.-№364.-2012.-с.230-233.
76. Афанасьев С.В. Влияние катализатора на надежность работы печей риформинга агрегатов аммиака / С.В. Афанасьев, О.С. Рощенко, А.В. Дульнев [и др] // Вектор науки ТГУ.- №4(18).- 2011.- С.25-27.
77. Гартман В.Л. Тенденция развития формы катализаторов конверсии углеводородов / В.Л. Гартман, А.В. Обысов, А.В. Дульнев [и др] // Башкирский химический журнал. - «Коршуновские чтения».- 2012.- Том 19.- № 5.- С.20-24.
77. Гольберт К.А. Курс газовой хроматографии / К.А. Гольберт, М.С. Вигдергауз // Изд.2-е, М.:Химия. -1974.-376с.

78. Лейбуш А.Г. / А.Г. Лейбуш, Г. Берго // Журн. прикл.химии. - 1940.-№7.- С.1003
79. Панченков Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев // М.:—Химия.—1974.—с.43.
80. Герасимов Я.И. Курс физической химии / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг [и др] // т.2.—М.:Химия.—1973.—623с.
81. Tayler K.M., Jenie C. J.Electrochim.Soc.—1960.—#107.—p.308.
82. Jong G., FASTER L. Amer.Ceram.Soc.—1959.—#42.—p.53.
83. Шарифов А. Катализатор конверсии углеводородов на носителе с нитридом алюминия / А. Шарифов, Ф.Б. Хамроев, Б.А. Жидков // Химическая промышленность.—2010.—т.87. - №4.—С.180—184.
84. Бабко А.К. Количественный анализ / А.К. Бабко, И.В. Пятницкий // М.: Госхим-издат.—1962.— 502с.
85. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К Синг // М.:Мир.—1984.— 306с.
86. Ахматов Н.Г. В сб. «Каталитическая конверсия углеводородов» / Н.Г. Ахматов, А.Д. Гушин, С.Н. Стогина // вып.2. Киев: Наукова думка.—1975.— С. 120—124.
87. Веселов В.В. В сб. «Каталитическая конверсия углеводородов» / В.В. Веселов // вып.2. Киев: Наукова думка.—1975.— С. 54 —70.
88. Шарифов А. Выбор оптимальных форм и размеров катализатора конверсии углеводородов / А. Шарифов, Ф.Б. Хамроев // Вестник таджикского технического университета.—2011.— №1(13).— С.49—53.

89. Шарифов А. Оптимальная форма катализатора для осуществления конверсии углеводородов в кинетической области / А. Шарифов, Ф.Б. Хамроев // Доклады АН РТ.–2011.–т.52,№2.–С.129–135.
90. Патент №843708 СССР, МКИ В 01J 37/00. Способ получения каталической трубы с настенным катализатором для парового реформинга углеводородов и метанирования / А.Голэмбновски, С.Палух, З.Янэцки (ПНР)// Открытия. Изобретения.–1981.–№24.– С.325.
91. Шарифов А. Применение каталитических капиллярных трубок для осуществления химических реакций / А. Шарифов //Хим.технология.–1987.–№3.–С.20–23.
92. Данилова М.М. Никелевые и ни-кель–платиносодержащие армированные катализаторы для проведения совмещенных по теплу реакций паровой конверсии метана и окисления водорода / М.М. Данилова , З.А. Сабирова, Н.А. Кузин [и др] // Кинетика и катализ. – 2007.–Т.48.– № 1.– С. 123–131.
93. Сабирова З.А. Никелевые катализаторы на основе пористого никеля для реакции паровой конверсии метана / З.А. Сабирова, М.М. Данилова, Н.А. Кузин [и др.] // Кинетика и катализ. – 2008. – Т.49. – № 3. – С. 449–456.
94. Шарифов А. Исследование кинетики реакции конверсии метана со смесью «водяной пар–двуокись углерода»и / А. Шарифов, Ф.Б. Хамроев // Доклады АН Республики Таджикистан.–2010.–т.53.–№12.–С.936–941.
95. Шарифов А. Математическая модель процесса каталитической конверсии природного газа в трубчатом реакторе / А.Шарифов // Изв. АН Тадж.ССР.–1985.–№2(96).–С.34–41.
96. Шарифов А. Парокислородная адиабатическая конверсия природного газа и математическая модель её промышленного процесса / А. Шарифов, Ф.Б. Хамроев // Изв. АН Республики Таджикистан.–2010.–№4(141).–С.36–44.

97. Шарифов А. Безотходная технология совмещённых способов конверсии углеводородов в трубчатом реакторе с катализаторной коробкой / А. Шарифов, Ф.Б. Хамроев // Материалы межд. научно–практической конференции, Душанбе.–2002.–С.117–119.

98 Шарифов А. Эффективные способы и реакторы конверсии углеводородов для получения водородсодержащих газов / А. Шарифов, Ф.Б. Хамроев // Материалы 6 Нумоновских чтений, Душанбе.–2009.–С.248–251.

99. Киотский протокол. [Электронный ресурс].- Режим доступа: www.unido.org