Кувшинов, Дмитрий Геннадьевич. Разработка процесса каталитической переработки углеводородных газов с получением филаментарного углерода и водорода : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.07.- Новосибирск, 2000.- 211 с.: ил. РГБ ОД, 61 01-5/770-7

Институт катализа

Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

КУВШИНОВ ДМИТРИЙ ГЕННАДЬЕВИЧ

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ФИЛАМЕНТАРНОГО УГЛЕВОДА И ВОДОРОДА

Специальность 05.17.07 - химическая технология топлива

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

д.т.н., профессор Кириллов В.А.

Новосибирск 2000

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 8

ГЛАВА 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТО ДЖИ

ИССЛЕДОВАНИЙ 17

1Л. Особенности экспериментальных исследований 17

1.2. Описание экспериментальной установки 18

1.2 Л. Блок подготовки исходной газовой смеси. .... Л 9

1.2.2. Система подачи исходной газовой смеси. (ИРС) 21

1.2.3. Блок реакторов .' 21

1.2.4. Система рецикла газовой смеси 22

1.2.5. Система газовых трактов 22

1.2.6. Система отбора проб. 23

1.2.7. Хроматографическая система 23

1.3. Конструкция лабораторного реактора. 23

1.4. Контроль режимных параметров 25

1.4.1. Хроматографический анализ газовых потоков 25

1.4.2. Температурный контроль. 25

1.4.3. Контроль расходов 26

1.4.4. Определение степени превращения реагирующих компонентов. ...26

1.5. Порядок проведения экспериментальных исследований 27

1.5.1. Предэкспериментальная подготовка катализатора 27

1.5.2. Методика проведения кинетических экспериментов 27

1.5.3. Ресурсные испытания 29

1.5.4. Эксперименты со смесями СН4 + инерт 29

1.5.5. Используемые газы 29

1.6. Катализаторы 30

1.6.1. Ni содержащий катализатор (1) ЗО

1.6.2. Ni-Cu катализатор ЗО

1.6.3. Со содержащий катализатор 30

1.6.4. Ni содержащий катализатор (2) 31

1.6.5. Ni содержащий катализатор (3) 31

1.7. Методы исследования филаментарного углерода .31

1.8. Выводы 35

1.9. Литература 36

ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРЕДЕЛЬНЫХ \_ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ФИЛАМЕНТАРНОГО УГЛЕРОДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА... 38

2.1. Постановка задачи 38

2.2. Методика расчетов 40

2.3. Образование углерода из предельных углеводородов 42

2.4. Образование углерода из смесей, содержащих предельные углеводороды

и другие компоненты. 52

2.4.1. Образование углерода из смесей СН4 — N2 52

2.4.2. Образование углерода из смеси СН4 + СО — 55

2.4.3. Образование углерода из смесей СН4— СО2 59

2.4.4. Образование углерода из смесей СН4 -О2 61

2.4.5. Образование углерода из смесей С^ю -О2 .-........ .63

2.5. Образование углерода из чистого СО. 65

2.6. Образование углерода из смесей СО-Н2 68

2.7. Оценка влияния величины диаметра волокон КФУ на условия

равновесия 71

3

2.7.1. Методика расчета химического равновесия с учетом кривизны

поверхности конденсированной фазы 71

2.7.2. Влияние кривизны поверхности на химическое равновесие на

примере реакции разложения метана 74

2.8. Выводы 76

2.9. Литература 77

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФИЛАМЕНТАРНОГО УГЛЕРОДА В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ .80

3.1. Современное состояние проблемы 80

3.2. Получение филаментарного углерода из метана 83

3.2.1 .Влияние концентрации водорода и температуры на процесс образования филаментарного углерода 83

3.2.2. Влияние инертных примесей в газовой фазе на показатели процесса производства филаментарного

углерода из метана 101

3.2.3. Влияние инертных добавок на стадии

активации катализатора 115

3.2.4. Зависимость эффективности работы катализатора от времени

его хранения 117

3.2.5. Влияние контакта катализатора с конструкционными

материалами на характеристики процесса образования филаментарного углерода 118

3.3. Производство филаментарного углерода из смесей газов, содержащих

С02иСН4 122

3.4. Производство гранулированного филаментарного углерода из СО¬содержащих газов 125

3.5. Производство филаментарного углерода из предельных углеводородов

выше С]. 132

3.6. Выводы 137

3.7. Литература 139

ГЛАВА 4. ОБРАЗОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ГРАНУЛ ФИЛАМЕНТАРНОГО УГЛЕРОДА 143

4.1. Современное состояние проблемы 143

4.2. Методика исследований ; 147

4.3. Скорость образования КФУ и скорость роста гранул. .....г 148

4.4. Предполагаемая модель образования и роста гранул филаментарного

углерода 150

4.4.1. Влияние условий образования гранул КФУ на их прочность и

степень истирания 150

4.4.2. Предполагаемая схема трансформации

исходного катализатора 151

4.5. Внешняя поверхность гранулы КФУ 153

4.6. Внутренняя структура гранул КФУ 15 7

4.7. Выводы 165

4.8. Литература. 167

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ КФУ И ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ЙРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ ПИРОЛИЗА МЕТАНА. 169

5.1. Постановка задачи 169

5.2. Техника эксперимента 170

5.3. Экспериментальное определения влияния технологических параметров на

скорость отложения КФУ 170

5.4. Экспериментальное определения влияния технологических параметров на

максимальную скорость отложения КФУ .....173

5.5. Вывод кинетического уравнения. 175

5.5.1. Константы кинетических зависимостей 175

5.5.2. Скорость образования КФУ при дезактиваі{ііи катализатора. ..176

5.5.3. Сравнения экспериментальных и расчетных данных 179

5.6. Выводы 180

5.7. Принятые обозначения 181

5.8. Литература 182

ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДСТВА ФИЛАМЕНТАРНОГО УГЛЕРОДА 184

6.1. Современное состояние проблемы 184

6.2. Обоснование выбора типа реактора для промышленного производства

филаментарного углерода 187

6.3. Полунепрерывный процесс переработки попутного газа 188

6.3.1. Основные проблемы реализации периодического по загрузке

катализатора процесса 188

6.3.2. Однореакторная схема периодического действия с

рециклом 191

6.4. Простейшая схема с непрерывной подачей катализатора 193

6.4.1. Проблемы осуществления непрерывного процесса синтеза

филаментарного углерода 193

6.4.2. Простая схема непрерывного получения филаментарного углерода

с рециклом 195

6.5. Безотходные технологии переработки попутного нефтяного газа на основе каталитического процесса получения филаментарного углерода.. ..... 196

6.5.1 . Безотходная схема получения филаментарного углерода, водорода

и метан-водородной смеси. 196

6.5.2. Безотходный экологически чистый процесс производства филаментарного углерода, тепловой энергии и воды. 200

6.6. Выводы. 203

6.7. Литература 204

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ..207

ПРИЛОЖЕНИЕ 209

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Таким образом, итогом данной диссертационной работы явилось развитие основ процесса переработки углеводородсодержащего сырья на базе процесса каталитического пиролиза углеводородов с получением метана, водорода и гранулированного мезопористого филаментарного углеродного материала. Основные результаты диссертационной работы сводятся к следующему:

1. На основе термодинамических расчетов получены данные о предельных показателях процессов получения филаментарного углерода из альтернативных газовых смесей, установлен диапазон влияния поперечного размера углеродного филамента на равновесные концентрации метана и водорода в реакционной смеси.
2. Установлен эффект изменения агрегатного состояния наночастиц никеля под воздействием реакционной среды при аномально низкой температуре, зависящей от состава среды и скорости образования углерода.
3. Показано, что углеродные филаменты могут образовываться как на фасетированных, так и нефасетированных наночастицах активной фазы катализатора.
4. Установлены количественные зависимости между распределением наночастиц активной фазы катализатора и различными статистическими характеристиками образующегося углеродного материала (распределения доли длин филаментов, доли массы филаментов по их поперечным размерам и др.).
5. Установлено, что осредненные характеристики процесса, определяющие текстуру углеродных гранул и эффективность процесса в целом (средний поперечный размер филаментов, максимальный выход филиментарного углерода на единицу массы катализатора) в случае метано-водородных смесей зависят от концентрации водорода в реакционной среде; выявлены закономерности этих изменений.
6. Получены экспериментальные данные, показывающие, что наличие инертных примесей в исходной углеводородной смеси Приводит к снижению выхода углерода на единицу массы катализатора тем большему, чем выше концентрация инертных примесей, независимо от их природы.
7. Показано, что выход углерода на единицу массы катализатора зависит от свойств материалов (в частности конструкционных), с которыми контактирует катализатор в процессе синтеза углерода. Установлено, что наименьшее снижение выхода филаментарного углерода имеет место в случае контакта катализатора с титаном и сталью 3.
8. Установлены основные закономерности и механизм роста гранул филаментарного углерода. Получены новые данные о внутреннем и приповерхностном строении гранул, показано влияние свойств катализатора на прочность получаемых гранул.
9. Получены данные о кинетике образования филаментарного углерода из метана и дезактивации катализатора в этом процессе. Получены соотношения для расчета скорости образования углерода и дезактивации катализатора.
10. Предложены технические решения, обеспечивающие основу развития новых универсальных экологически чистых безотходных технологий переработки углеводородных энергоносителей с получением филаментарного углерода и водорода.

11 .Полученные в диссертации результаты имеют важное самостоятельное значение для области композиционных материалов и тонкой химической технологии.