Зыонг Чи Чунг. Получение синтез-газа углекислотной конверсией метана : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13 / Зыонг Чи Чунг; [Место защиты: Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина].- Москва, 2012.- 104 с.: ил. РГБ ОД, 61 13-2/23

Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина

на правах рукописи

04201351072

Зыонг Чи Чунг

«Получение синтез-газа углекислотной конверсией метана»

02.00.13 - Нефтехимия

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель

Лапидус А.Л. чл.-корр. РАН д.х.н. проф.

Москва 2012 г.

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ 3

[ВВЕДЕНИЕ 5](#bookmark0)

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ..7

1. [Методы получения синтез-газа 7](#bookmark3)
   1. [Состояние и перспективы развития процесса углекислотной конверсии метана 10](#bookmark5)
      1. История развития катализаторов углекислотной конверсии метана

11

* + 1. [Нанесенные никелевые катализаторы 15](#bookmark7)
    2. Никелевые катализаторы с добавками переходных металлов 19
    3. Благородные металлы как активные компоненты катализаторов ...23
    4. [Влияние карбидов, оксидов, сульфидов на каталитические свойства катализаторов углекислотной конверсии метана 27](#bookmark10)

1. [Кинетика углекислотной конверсии метана 28](#bookmark11)

[1.3.1. Механизм углекислотной конверсии метана 32](#bookmark15)

1. [Технологическая реализация процесса углекислотной конверсии метана 44](#bookmark16)
2. [Процесс CALCOR 46](#bookmark17)
3. [Процесс SPARG (Sulphur-Passivated Reforming) 48](#bookmark18)

[ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ 50](#bookmark19)

* 1. [Характеристика сырья и реагентов 50](#bookmark20)
  2. [Приготовление катализаторов 50](#bookmark21)
  3. Описание установки для каталитических экспериментов 52
  4. [Анализ продуктов 54](#bookmark22)
  5. [Оценка точности экспериментальных результатов 55](#bookmark23)
  6. [Расчет количественных показателей реакции 58](#bookmark27)

[ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ КАТАЖО 59](#bookmark31)

1. [Влияние объемного соотношения метангуглекислый газ 59](#bookmark32)
2. [Влияние температуры процесса 62](#bookmark33)
3. [Влияние объемной скорости метана 64](#bookmark34)
4. [Влияние концентрации никеля в катализаторе на углекислотную конверсию метана 65](#bookmark35)

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ СО, Zr, Fe В

КАТАЛИЗАТОР Ni/АЬОз НА УГЛЕКИСЛОТНУЮ КОНВЕРСИЮ МЕТАНА 67

* 1. [Исследования влияния добавки Со к Ni/АЬОз катализатору на углекислотную конверсию метана 67](#bookmark36)
  2. [Влияние добавки Zr02 к Ni/АЬОз катализатору на углекислотную конверсию метана 73](#bookmark37)
  3. [Влияния добавки Fe к никелевому-катализатору углекислотной конверсии метана 76](#bookmark38)

[ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО НОСИТЕЛЯ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА 78](#bookmark39)

1. [Влияние соотношения СНд/СОгна Ni/Si02 катализатор 78](#bookmark40)
2. [Влияние температуры процесса 79](#bookmark41)
3. [Влияния объемной скорости метана 80](#bookmark42)
4. [Влияние условий осуществления реакция на Ni/Si02 катализаторе на процесс 82](#bookmark43)
5. Исследования влияния добавок Со, Zr, Fe на никелевый катализатор

на носителе Si02 в процессе углекислотной конверсии метана 83

ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ АКТИВНОСТИ

КАТАЛИЗАТОРОВ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА, ОСНОВАННОЙ НА ТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОПРАВКЕ НА НЕРАВНОВЕСНОСТЬ 91

[ВЫВОДЫ 96](#bookmark44)

[ЛИТЕРАТУРА 97](#bookmark45)

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время синтез-газ играет ключевую роль не только в производстве компонентов моторных топлив (синтез Фишера-Тропша), но, прежде всего, в процессах органического синтеза, с целью получения метанола, диметилового эфира, бутиловых спиртов, формальдегида, метилтретбутилового эфира и многих других ценных продуктов.

В промышленности для получения синтез-газа используют процесс паровой конверсии метана, однако этот вид конверсии имеет ряд существенных недостатков, таких как необходимость недостаточно высоких объемных скоростей (средняя объемная скорость по метану 1200 ч'1), высокое соотношение Нг/СО в получаемом синтез-газе; самый существенный недостаток данного процесса - высокие экономические затраты при его проведении, в результате чего стоимость синтез-газа, получаемого по этой технологии, составляет примерно две трети от стоимости конечных продуктов (метанола или диметилового эфира).

Процесс углекислотной конверсии метана (УКМ) позволяет получать синтез-газ с более низким отношением Нг/СО, в интервале с 2:1 до 1:1. В настоящее время для многих технологий требуется такое низкое отношение II2/CO. Например, это отношение предпочтительно для производства углеводородов по методу Фишера-Тропша, для гидроформилирования, получения метанола, формальдегида, диметилового эфира и многих других органических соединений, что избавляет от необходимости регулировать отношение Н2/СО посредством реакции конверсии водяного газа [1-5]. Углекислотная конверсия метана позволяет также вовлекать в синтез диоксид углерода, запасы которого огромны, а масштабы использования в промышленности невелики. Кроме того он является парниковым газом, считается ответственный за глобальное потепление на Земле. Поэтому расширение числа синтезов на основе ССЬ - перспективное направление развития газохимии.

Всё выше перечисленное указывает на то, что процесс УКМ имеет большую потенциальную экономическую выгоду и экологическое преимущество. Но главное препятствие промышленному использованию УКМ состоит в том, что в настоящее время почти нет селективных катализаторов, которые могут работать, не подвергаясь дезактивации из-за коксообразования [6,7]. Целью данной работы является комплексное исследование процесса УКМ.

Основными задачами исследования являлись: разработка активного и селективного катализатора на основе никеля, который бы обладал пониженной коксуемостью, а также исследование влияние на процесс различных параметров для нахождения оптимальных условий процесса УКМ.

выводы

1. Изучен процесс углекислотной конверсии метана на катализаторах Ni- Со и Ni-Fe. Показано, что катализатор Ni-Co стабилен и более устойчив к коксообразованию.
2. Показано, что в процессе УКМ оптимальное соотношение СО2/СН4 -
3. оптимальная температура - 800-850°С, об. скорость 1000 ч"1.
4. Сравнительный анализ эффективности катализаторов проведен на основе сравнения температурной поправки на равновесие.
5. Увеличение количества Ni в катализаторе Ni/АЬОз приводит к росту коксообразования. Катализатор Ni/АЬОз с содержанием Ni выше *4%* характеризуется аналогичной активностью и селективностью по сравнению с Katalco 57-4. Катализатор Ni/Si02 обладает меньшей в 1,5 раза активностью по сравнению с Ni/АЬОз.
6. Установлено, что введение кобальта или железа в катализаторы Ni/АЬОз и Ni/Si02 способствует значительному снижению коксообразования, что приводит к увеличению селективности катализаторов. Введение Zr02 в катализаторы Ni/АЬОз и Ni/Si02 способствует увеличению коксообразования в 2 раза.

С использованием метода ТПД предложен механизм действия промоторов Ni-катализаторов углекислотной конверсии метана.