**Демидов, Дмитрий Вячеславович. Пароуглекислотная конверсия метана на никель-циркониевых катализаторах : диссертация ... кандидата технических наук : 02.00.04 / Демидов Дмитрий Вячеславович; [Место защиты: Нижегор. гос. техн. ун-т им Р.Е. Алексеева].- Нижний Новгород, 2013.- 141 с.: ил. РГБ ОД, 61 13-5/2268**

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

04201361410

**Демидов Дмитрий Вячеславович**

**Пароуглекислотная конверсия метана на никель - циркониевых катализаторах**

02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель доктор химических наук, профессор Розенкевич Михаил Борисович

**Нижний Новгород - 2013 г.**

**Содержание**

Введение 4

1. Литературный обзор 7
   1. Водород и концепция водородной энергетики 7
   2. Проблема попутных нефтяных и жирных газов 13
   3. Синтез-газ и методы его получения 18
      1. [Паровая конверсия метана (ПКМ) 22](#bookmark3)
      2. Углекислотная конверсия метана (УКМ) 27
      3. Парциальное окисление метана (ПОМ) 32
      4. Автотермическая конверсия метана и альтернативные методы

получения синтез-газа (АКМ) 34

* 1. Пароуглекислотная конверсия метана 37
     1. Катализаторы пароуглекислотной конверсии метана 40
     2. Методы приготовления катализаторов 44
     3. Механизм и кинетика процесса пароуглекислотной

конверсии метана 49

1.5. Выводы из литературного обзора 57

1. Термодинамический анализ 59
2. Метод минимизации энергии Гиббса 59
3. Расчетные показатели для различных типов окислительной

конверсии метана 69

1. Оптимизация процесса пароуглекислотной конверсии метана 81
2. Методики проведения экспериментов 91
3. Описание экспериментального стенда 91
4. Методика работы на установке 95
5. Пуск установки 95
6. Предварительная подготовка катализатора и проведение

процесса конверсии метана 96

1. Отключение установки 97
2. Исследование процесса пароуглекислотной конверсии метана при использовании промышленного катализатора паровой конверсии

метана 97

1. Экспериментальная проверка результатов термодинамических расчетов 99
2. Стабильность каталитического действия катализатора ГИАП-19 103
3. Исследование никель-циркониевых катализаторов пароуглекислотной конверсии метана 109
4. Методика приготовления катализаторов 109
5. Методика приготовления никельсодержащих катализаторов

на оксиде циркония 109

1. Приготовление носителя 110
2. Нанесение активного компонента 112
3. Характеристика никель—циркониевых катализаторов 114
4. Рентгенофазовый анализ (РФА) 114
5. Термопрограммируемое восстановление (ТПВ) 116
6. Определение площади поверхности активного металла

методом адсорбции кислорода 118

1. Термопрограммируемая десорбция диоксида углерода

(ТПДС02) 120

5. 3. Испытания синтезированных образцов 122

Заключение 125

Выводы 128

Список литературы. 130

Введение

Актуальность темы. Постепенное истощение запасов углеводородного сырья, загрязнение окружающей среды и изменение климата, как результат техногенной деятельности человечества, заставляют искать альтернативные экономически оправданные источники энергии, топлива и продуктов химической промышленности, удобные в использовании и транспортировке. Разведанные запасы традиционного природного газа, составляют около 150 трлн. м [1], потенциальные запасы оцениваются в пятикратном размере, нетрадиционные ресурсы природного газа огромны. В связи с этим уже не вызывает сомнения, что в ближайшем будущем, в условиях истощения нефтяных ресурсов, важную роль будут играть природный газ и газохимические процессы. Проблема конверсии углеводородных газов в жидкие химические продукты за последнее десятилетие превратилась в одну из наиболее важных глобальных проблем мировой экономики.

В России переработка низконапорных газов и попутных нефтяных газов, сжигаемых в основном на факелах, до сих пор не получила распространения. При этом Российская Федерация занимает лидирующее положение в мире по количеству сжигаемого углеводородного сырья (> 13 млрд. м /год) [2]. Решение этой проблемы видится только в организации рационального использования этих запасов путем строительства малотоннажных установок химического или энергетического профиля, ориентированных на локального потребителя.

Современные двухстадийные методы получения синтетических продуктов из природного газа через стадию получения синтез-газа требуют значительного усовершенствования вследствие высокой стоимости производства синтез-газа, вносящего 50-75% вклад в себестоимость продукции. В условиях России наиболее вероятным процессом, который возможно использовать в малогабаритном исполнении в целях получения синтез-газа, является процесс паровой конверсии метана, в ходе которого образуется синтез-газ с соотношением Н2/СО = 3—7. Комбинация с одним или двумя видами окислительной конверсии метана, например, с углекислотной конверсией метана, может привести к повышению эффективности использования сырья, улучшению теплового баланса и позволит корректировать состав синтез-газа. Важным достоинством этого метода является отсутствие в процессе кислорода, требующего отдельного кислородного производства, значительно увеличивающего капиталовложения.

Аппаратное оснащение такого процесса в незначительной мере отличается от классической схемы паровой конверсии метана, а в качестве каталитической системы возможно использование уже существующих катализаторов. Энергозатраты эндотермического процесса пароуглекислотной конверсии метана в значительной степени восполняются тепловым эффектом процессов гидрирования моноксида углерода при получении метанола и синтетических углеводородов. Экспериментальные данные по этому вопросу в условиях, близких к промышленным, практически отсутствуют, они относятся, в основном, к разработке катализаторов, устойчивых к процессу коксообразования в условиях малой производительности и атмосферном давлении.

Цель работы: Разработка способа получения синтез-газа состава Н2/СО ~ 2.0-2.2 методом пароуглекислотной конверсии углеводородных газов.

Задачи и направления работы: 1) термодинамический анализ процесса пароуглекислотной конверсии метана для оптимизации состава сырьевой смеси, условий проведения процесса и состава продуктового синтез-газа; 2) экспериментальное подтверждение расчетных результатов, организация процесса пароуглекислотной конверсии метана в виде экспериментального стенда; 3) поиск и разработка устойчивого катализатора пароуглекислотной конверсии метана для получения синтез-газа, пригодного к синтезу метанола и жидких углеводородов.

Научная новизна работы:

1. Расчетным путем определены и экспериментально подтверждены термодинамически обусловленные оптимальные составы сырьевых смесей процесса пароуглекислотной конверсии метана в диапазоне давлений (0.1 — 4.0 МПа) и температур (700 — 1100 °С).
2. Показано, что при использовании промышленного катализатора паровой конверсии метана ГИАП-19 в процессе пароуглекислотной конверсии метана возможно получение синтез-газа в широком диапазоне соотношения Н2/СО, в том числе, близком к 2.0.
3. Приготовлен и исследован новый эффективный катализатор пароуглекислотной конверсии метана 20%Ni/5%MgO/ZrO2(Al2O3).

Практическая значимость работы:

1. Получена база термодинамических данных, достаточная для определения состава сырьевой смеси при проектировании установок пароуглекислотной конверсии метана.
2. Разработан экспериментальный стенд пароуглекислотной конверсии, позволяющий проводить эксперимент в диапазоне давлений (0.1 — 4.0 МПа) и температур (700 — 1100 °С).
3. Найдено, что катализатор состава 20%Ni/5%MgO/ZrO2(Al2O3) более устойчив к коксообразованию, обладает большей активностью и позволяет проводить процесс при более низкой температуре и объемной скорости подачи сырья до 5300 ч'1.

На защиту выносятся:

1. Термодинамические закономерности влияния введения диоксида углерода в сырьевую смесь метан - водяной пар, температуры и давления на состав синтез-газа, получаемого в процессе пароуглекислотной конверсии метана.
2. Оптимизация условий проведения процесса пароуглекислотной конверсии метана с целью получения синтез-газа состава Н2/СО ~ 2.0, пригодного к синтезу метанола и жидких углеводородов.
3. Методика приготовления нового катализатора пароуглекислотной конверсии метана. Апробация работы: Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: Международной заочной научно-практической конференции "Инновации в науке", 2012 г. Новосибирск; I-ой Международной научно-практической конференции "Технические науки - основа современной инновационной системы", 2012 г. Йошкар- Ола; 1П-ей Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества", 2012 г. Москва; **VIII-m** Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2012-UCChT, 2012 г. Москва.

Публикации: По теме диссертации опубликовано 6 работ: 1 статья в рецензируемом российском и 1 статья в англоязычном научных журналах, рекомендованных ВАК, тезисы 4 докладов.

Объем работы: Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 141 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц и 41 рисунок. Список литературы включает 127 наименований.

Выводы

1. Исследована роль С02 в процессе пароуглекислотной конверсии метана и его влияние на состав получаемого синтез-газа. Проведены и экспериментально подтверждены термодинамические расчеты, описывающие поведение системы при различных составах сырьевой смеси СН4/Н20/С02 в диапазоне соотношений **СНУНгО/ССЬ** = **1/0.9**—**1.5/0.0—2.0.** Расчетным путем определены оптимальные составы сырьевой смеси для процесса пароуглекислотной конверсии метана, необходимые для получения синтез газа состава близкого к Н2/СО ~ **2.0.**
2. С использованием катализатора ГИАП-19 подтверждена адекватность расчетных соотношений. Обнаружено, что на катализаторе ГИАП-19 образование углеродных отложений происходит при температуре ниже 900 °С. Установлено, что процесс пароуглекислотной конверсии метана на катализаторе ГИАП-19 при рабочем давлении 0.5 МПа и объемной скорости не более W = 2000 ч'1 протекает стабильно без образования углеродных отложений.
3. Показано, что с повышением концентрации воды и углекислого газа происходит увеличение степени переработки метана (до 99%) и снижение вероятности образования углеродных отложений при сохранении соотношения Нг/СО. Однако это приводит к значительному повышению содержания диоксида углерода в синтез-газе (до 15 %).
4. Приготовлены и исследованы физико-химическими методами никельсодержащие катализаторы пароуглекислотной конверсии метана: 20%Ni/Zr02(Al203), 20%Ni/5%MgO/ZrO2(Al2O3) и (20%Ni+5%MgO)/ZrO2(Al2O3).
5. Установлено, что введение оксида магния в состав катализатора увеличивает число и силу основных центров поверхности восстановленных образцов, что должно значительно снизить вероятность коксообразования, но ухудшает его восстановительные свойства. В соответствии с данными ТПД С02 коксообразование должно снижаться следующим образом: 20%Ni/Zr02(Al203) > 20%Ni/5%MgO/ZrO2(Al2O3) > (20%Ni+5%MgO)/ZrO2(Al2O3).
6. Выявлено, что разработанный катализатор 20%Ni/5%Mg/Zr02(Al203) показывает высокую активность, селективность и стабильность к процессу коксообразования при высоких объемных скоростях. Производительность

1 3

катализатора при объемной скорости 5300 ч' составила 3.64 м /кг-ч.