Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

На правах рукописи



Чичкань Александра Сергеевна

04201455843

**УТИЛИЗАЦИЯ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ВОДОРОДА**

Специальность 25.00.36. - "Геоэкология" (нефтегазовая отрасль) Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.х.н. В.В. Чесноков

Новосибирск - 2013

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ 5

**ГЛАВА 1**

ПРОБЛЕМА УТИЛИЗАЦИИ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ В

РОССИИ И ПУТИ ЕЁ РЕШЕНИЯ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР) 12

1. Основные причины масштабного сжигания попутного нефтяного газа

в России 12

1. [Экологические последствия сжигания попутного нефтяного газа . . 14](#bookmark2)
2. [Техногенное воздействие на геосферы Земли при использовании углеводородов 15](#bookmark3)
3. [Возможные пути утилизации попутных нефтяных газов 19](#bookmark4)
4. [Углеродные наноматериалы. Строение, свойства и получение 21](#bookmark5)
5. [Методы синтеза углеродных нанотрубок 27](#bookmark7)
6. [Механизм «карбидного цикла» 30](#bookmark10)
7. Термокаталитическое разложение углеводородов. Выбор каталитической системы (на примере разложения метана) 36
8. [Адсорбционная очистка водорода от метана. Структура и классификация промышленных активированных углей 41](#bookmark13)
9. [Водород. Значение, применение и методы получения 45](#bookmark14)
10. [Выводы аналитического обзора литературы 53](#bookmark16)

**ГЛАВА 2**

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ВМЕСТО СЖИГАНИЯ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ 55

1. Синтез катализаторов реакций разложения углеводородов на

водород и углеродные наноматериалы 57

1. Экспериментальные установки для процессов переработки

углеводородных газов 62

1. Исследования катализаторов в проточном реакторе с весами

Мак-Бена 62

з

1. Испытание катализаторов в установке непрерывного действия с 65

вращающимся реактором

* 1. Методы исследования углеродных наноматериалов, катализаторов и

газовых смесей 68

**ГЛАВА 3**

[РАЗЛОЖЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА Ni-Cu-Fe/Al203 КАТАЛИЗАТОРЕ НА ВОДОРОД И УГЛЕРОДНЫЕ НАНОНИТИ 71](#bookmark21)

1. Разложение метана на 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al203 катализаторе с получением водорода и углеродных нанонитей в проточном реакторе

с весами Мак-Бена 71

1. [Испытание 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al203 катализатора в установке непрерывного действия с получением водорода и углеродных нанонитей из природного газа 83](#bookmark23)
2. [Разложение пропан-бутановой смеси на 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al203 катализаторе в реакторе с весами Мак-Бена 88](#bookmark28)
3. [Разложение пропан-бутановой смеси в установке непрерывного действия с вращающимся реактором 90](#bookmark29)
4. [Исследование процесса пиролиза пропан-бутановой смеси в реакторе установки непрерывного действия без катализатора . . 91](#bookmark31)
5. Испытание 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al203 катализатора в реакции разложения пропан-бутановой смеси в установке непрерывного действия 92
6. [Адсорбционное выделение водорода из смеси водород-метан 99](#bookmark32)
7. [Заключение к Главе 3 102](#bookmark33)

**ГЛАВА 4**

РАЗЛОЖЕНИЕ ЛЕГКИХ СГС4 УГЛЕВОДОРОДОВ НА

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ПОЛУЧЕНИЕМ

ВОДОРОДА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 103

1. Разработка железосодержащих катализатора для получения

углеродных нанотрубок из непредельных углеводородов 103

1. Исследование закономерностей роста углеродных нанотрубок

на Fe203-Al203 катализаторе 104

1. [Исследование генезиса Fe203-Al203 катализатора 106](#bookmark36)
2. Влияние модифицирующей добавки молибдена на

эффективность работы катализатора 108

1. Каталитическое разложение предельных углеводородов с

получением водорода и углеродных нанотрубок 125

1. [Каталитическое разложение природного газа в проточном реакторе с весами Мак-Бена 125](#bookmark39)
2. Морфология углеродных нанотрубок, образующихся из природного газа 132
3. Разложение природного газа в установке непрерывного с

получения водорода и углеродных нанотрубок 136

1. [Каталитическое разложение пропан-бутановой смеси с получением водорода и углеродных нанотрубок в проточном реакторе с весами Мак-Бена 137](#bookmark41)
2. [Морфология углеродных нанотрубок, образующихся из пропан- бутановой смеси на СоО-МоОз-Ре2Оз-А12Оз катализаторе 140](#bookmark42)
3. Разложение пропан-бутановой смеси с получением водорода и углеродных нанотрубок в установке непрерывного действия 143
4. [Заключение к главе 4 146](#bookmark45)

ВЫВОДЫ 147

[СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 149](#bookmark46)

[ПРИЛОЖЕНИЯ 162](#bookmark47)

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время перед обществом все чаще возникают проблемы, которые требуют комплексного решения. Одной из таких проблем является эффективное использование попутного нефтяного газа.

Попутный нефтяной газ (ПНГ) считается побочным продуктом нефтедобычи и обычно сжигается на факелах. Сжигание ПНГ обычно связано с неподготовленностью инфраструктуры для сбора, подготовки, транспортировки и переработки этого газа. Уровень сжигания попутного нефтяного газа по нефтяным компаниям варьируется от 5 % до ~ 54 %. В среднем по России сжигается 20...24 %, большая часть в Западной Сибири (до 69 %) [1]. При сжигании ПНГ теряется значительное количество ценного сырья, т.к. в отличие от природного газа, который главным образом состоит из метана, попутный нефтяной газ содержит значительные количества этана, пропана, бутана и некоторые другие углеводородные и неуглеводородные газы (прил. А). Количественный состав ПНГ варьируется в зависимости от месторождения. При сжигании попутного нефтяного газа на факельных установках в атмосферу попадают тонны загрязняющих веществ ежегодно, ухудшая экологическую обстановку как в нефтепромысловых районах, так и в целом. Продукты сгорания ПНГ (оксиды углерода, активная сажа, окись азота, сернистый ангидрид и различные несгоревшие углеводороды) представляют собой потенциальную угрозу здоровью людей, поэтому проблема утилизации попутного нефтяного газа является актуальной, т.к. затрагивает важнейшие экологические аспекты жизни людей. Следует помнить, что попутный нефтяной газ является ценным химическим сырьем и высокоэффективным органическим топливом, поэтому возможно два направления использования ПНГ: энергетическое и

нефтехимическое.

С целью улучшения геоэкологической обстановки в нефтепромысловых районах для утилизации попутных нефтяных газов в настоящей работе предлагается метод каталитического разложения углеводородов С,-С4 фракции с получением углеродных наноматериалов и водорода в качестве главных продуктов процесса.

В настоящее время все действия в отношении попутного нефтяного газа главным образом регулируются Федеральным законом 31.03.1999 № 69-ФЗ «О газоснабжении в Российской Федерации», однако подзаконных актов, конкретизирующие положения этого Закона в отношении ПНГ нет, и юридически ПНГ не рассматривается в качестве отдельного полезного ископаемого. Попытки законодательно урегулировать действия в отношении попутного нефтяного газа привели к появлению Законопроекта «Об использовании попутного нефтяного газа и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации», который был внесен в Государственную Думу в ноябре 2010 г. и в настоящее время находится на рассмотрении. Однако в сфере регулирования уровня полезного использования ПНГ действует Постановление Правительства РФ от 8 января 2009 г. №7 «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках», в первом пункте которого было сказано: «Установить целевой показатель сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках на 2012 год и последующие годы в размере не более 5 процентов от объема добытого попутного нефтяного газа». Данное Постановление было скорректировано вследствие появления нового Постановления Правительства РФ от 08.11.2012 № 1148 «Об особенностях платы за выбросы загрязняющих веществ, образующихся при сжигании на факельных установках и (или) рассеивании попутного нефтяного газа», которое было утверждено соответствующим Положением и вступило в силу с 1 января 2013 г.

**Цель исследования:** Утилизировать попутные нефтяные газы методом каталитического разложения легких Ci-C4 углеводородов с получением углеродных наноматериалов и водорода.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Установить возможность повышения стабильности работы никель-медного катализатора в реакции разложения метана с получением углеродных нанонитей и водорода при температурах выше 700 °С при введении в состав катализатора железа. Определить фазовый состав и его изменение для Ni0-Cu0-Fe203/Al203 катализатора при механохимической активации и восстановлении в водороде.
2. Определить каталитические свойства Ni0-Cu0-Fe203/Al203 катализатора в процессах разложения природного газа и пропан-бутановой смеси. Доказать возможность повышения выхода углеродных нанонитей при поддержании концентрации водорода на выходе не менее 60 %. Оценить возможность выделения водорода чистотой не менее 99 % из продуктов разложения (водород-метан) адсорбционным методом.
3. Установить влияние содержания молибдена на структуру активного компонента в Co-Fe-содержащих катализаторах и определить его каталитические свойства в процессах получения углеродных нанотрубок и водорода из различных углеводородов при высоких температурах процесса.
4. Изготовить пилотную установку непрерывного действия для получения водорода и углеродных наноматериалов из углеводородов. На данной установке определить оптимальные условия работы катализаторы в процессе разложения углеводородной смеси (моделирующей состав попутных нефтяных газов) с получением углеродных наноструктур и водорода.

**Научная новизна**

1. Разработан Ni-Cu-Fe/Al203 катализатор, позволяющий снизить вредные выбросы продуктов сгорания ГИГ в атмосферу за счет проведения процесса разложения углеводородов при температурах 700-750 °С с получением водорода и углеродных нанонитей. Определен генезис фазового состава NiO- Cu0-Fe203/Al203 катализатора, протекающего при механохимической активации исходных оксидных компонент и при последующем его восстановлении в водороде.
2. Разработан МоОз-Ре2Оз-А1?Оз катализатор для получения углеродных нанотрубок из бутадиена-1,3 и определен генезис его фазового состава, протекающего при прокалке и под действием реакционной смеси при температуре 700 °С. Установлена роль оксида молибдена в механизме образования углеродных нанотрубок. Разработанный 6,5%Mo03-52%Fe2C>3- А1203 катализатор позволяет получать из бутадиена-1,3 углеродные нанотрубки с высоким выходом и узким распределением их по диаметру.
3. Создан 31%СоО-7%Мо03-24%Ре2Оз-А12Оз катализатор для получения углеродных нанотрубок из смеси предельных углеводородов (природный газ и техническая пропан-бутановая смесь), который позволит утилизировать попутные нефтяные газы при нефтедобыче благодаря проведению процесса разложения углеводородов при температурах 700-750 °С с высокими степеням превращения.
4. Разработана, изготовлена и запатентована пилотная установка непрерывного действия для получения водорода и углеродных наноматериалов из легких углеводородов. Данная пилотная установка может быть использована непосредственно на месторождениях нефти для переработки нефтяных попутных газов, сжигаемых на факелах.

**Практическая ценность**

1. Разработан 70%Ni-10%Cu-l 0%Fe/Al203 катализатор для процесса получения водорода и углеродных нанонитей из метана. Катализатор эффективно работает не только при использовании в качестве исходного сырья метана, но и природного газа.
2. Спроектирована и изготовлена пилотная установка с вращающимся реактором непрерывного действия для получения наноразмерных углеродных продуктов.
3. Разработан процесс получения водорода и углеродных нанонитей на пилотной установке с вращающимся реактором из различных углеводородов (природный газ, пропан-бутановая смесь).
4. Разработан процесс получения водорода и углеродных нанотрубок из смеси углеводородных газов (пропан-бутановой смеси, природный газ) на пилотной установке с вращающимся реактором. Углеродные нанотрубки можно получать с производительностью 25 г/гкат. в час.
5. Разработанные каталитические процессы разложения углеводородов могут являться основой для создания технологии утилизации попутных нефтяных газов.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности**

Область исследования ориентирована на проблему утилизации попутных нефтяных газов российских нефтяных месторождений, расположенных в отдаленных районах. С учётом особенностей предлагаемой технологии диссертационная работа соответствует паспорту специальности 25.00.36 - ***"Геоэкология"*** (нефтегазовая отрасль), а именно п.п. *2.6* *"Технические и организационные средства, технологии контроля, мониторинга и управления состоянием окружающей среды, а также утилизации, хранения и складирования отходов нефтегазовой отрасли".*

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на конференциях и симпозиумах различного уровня: Международная школа- конференция молодых ученых «Физика и химия наноматериалов», (Томск, 2009); Международный симпозиум «Наноматериалы для защиты промышленных и подземных конструкций» и XI Международная конференция «Физика твердого тела» (Усть-Каменогорск, 2010); Всероссийская научно-техническая конференция «Наука. Промышленность. Оборона» (Новосибирск, 2006, 2008, 2009, 2010); Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2008, 2009); Молодежный научно-технический форум «СибХИТ-2009»: «Сибирь - Химия, Инновации, Технологии» (Новосибирск, 2009); Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2009); 2-ая Всероссийская Школа-конференция молодых ученых «Функциональные наноматериалы в катализе и энергетике» (Екатеринбург, 2009); Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2010); VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2010); Международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина (НАНО-2010)» (Киев, 2010), 17 междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2011); Всероссийская конференция, посвящ. памяти В. В. Бахирева «Химия, технология и применение высокоэнергетических соединений» (Бийск, 2011); Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии - нефтегазовому региону» (Тюмень, 2012).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 24 работы, из них 6 статей в рецензируемых научных журналах (2 иностранных), 17 тезисов докладов и 1 патент.

**Структура и объем работы**

Диссертационная работа содержит введение, пять глав, выводы, заключение и список использованных источников. Текст диссертации изложен на 170 страницах, содержит 64 рисунка, 23 таблицы, 8 приложений. Список использованных источников состоит из 120 наименований, включая патентные свидетельства.

**Личный вклад автора** При выполнении данной исследовательской работы автором лично были проведены:

* синтез катализаторов для получения водорода и углеродных нанотрубок;
* исследования кинетики синтезированных катализаторов в реакциях разложения различных углеводородов (метан, природный газ, пропан-бутановая смесь, бутадиен-1,3) в проточном кварцевом реакторе с весами Мак-Бена;
* пуско-наладочные работы, связанные с пилотной установкой непрерывного действия с вращающимся реактором;
* экспериментальные исследования на пилотной установке;
* эксперименты по выделению водорода из метано-водородной смеси адсорбционным методом;
* хроматографические анализы газовых смесей.

Автор также принимала участие в обсуждении и трактовке полученных экспериментальных данных, в написании статей по данным материалам, и выступала с докладами на конференциях различного уровня.

В **первой главе** представлен обзор литературы по тематическим вопросам исследования. Обозначена проблематика, связанная с попутными нефтяными газами (ПНГ). Описаны возможные способы утилизации ПНГ. Для утилизации ПНГ предложен метод каталитического разложения легких углеводородов (УВ) с получением углеродных наноматериалов и водорода. В связи с этим представлены данные о существующих методах синтеза углеродных наноматериалов (УНМ), их свойствах и возможных областях применения. Обозначена ценность водорода, получаемого при каталитическом разложении УВ.

Экспериментальное оборудование и методики синтеза катализаторов и проведения экспериментов представлены во **второй главе.**

В **третьей главе** представлен материал по разработке процесса разложения предельных С|-С4 углеводородов никельсодержащих катализаторах с получением углеродных нанонитей и водорода. В качестве исходного сырья в работе были использованы метан, природный газ и пропан-бутановая смесь. В главе 3 экспериментально показана возможность выделения водорода из смеси “водород- метан” с помощью адсорбционного метода.

В **четвертой главе** представлены данные по разработке катализатора для получения водорода и углеродных нанотрубок из различных углеводородов. Как известно, что способность углеводородов к зауглероживанию значительно различается. Олефины и диеновые углеводороды более склонны к образованию углеродных наноматериалов, чем парафиновые углеводороды. Поэтому четвертая глава делиться на экспериментальные части по работе с предельными и непредельными углеводородами. По результатам проведенных исследований сформулированы **основные выводы.**

**ВЫВОДЫ**

По результатам выполненных исследований можно сделать следующие

основные выводы:

1. Определено изменение фазового состава катализатора Ni0-Cu0-Fe203/Al203 при механохимической активации и восстановлении в водороде. Установлено, что после восстановления в водороде механохимически активированного Ni0-Cu0-Fe203/Al203 катализатора образуется тройной сплав Ni-Cu-Fe. Показано, что при разложении природного газа в интервале температур 700...725 °С на синтезированном 70%Ni-10% Cu-10% Fe/Al203 катализаторе выход углеродных нанонитей составляет 160 г/гкат при концентрации водорода на выходе не ниже 70 об.%; при разложении пропан- бутаной смеси выход УНН достигает 320-350 г при концентрации водорода на выходе не ниже 72 об.%.
2. Подтверждена возможность адсорбционной очистки водорода от непрореагировавшего метана на промышленных активированных углях: АГН-2, СКТ 2А и CG-48A. Оценка динамической ёмкости активированного угля СКТ 2А при -30 °С составила 1,5 мас.% метана при достигаемой чистоте водорода 99,9 %.
3. Установлено, что модифицирование алюможелезного катализатора молибденом на стадии соосаждения соединения предшественника из раствора нитратов приводит к образованию твердого раствора оксидов Мо- Al-Fe со структурой гематита, в котором часть ионов железа замещена на ионы алюминия и молибдена. Под действием реакционной смеси при температуре 700 °С твердый раствор со структурой гематита восстанавливается последовательно до сложного оксида со структурой магнетита, а затем до Fe-Mo сплава.
4. Доказано, что добавление небольших количеств (до 6,5 мас.%) **М0О3** к алюможелезному катализатору увеличивает дисперсность и модифицирует свойства активных металлических частиц за счет образования Fe-Mo сплава, благодаря этому повышается стабильность роста УНТ и растет их выход.

Выход УНТ на катализаторе 6,5%МоОз-55%Ре2Оз-А12Оз из бутадиена-1,3 составляет 70 г/гкат\_рапри температуре 700 °С.

1. Выход УНТ на катализаторе 6,5%Mo03-55%Fe203-Al203 в реакции разложении предельных углеводородов гораздо ниже, чем в случае бутадиена-1,3 (менее 6 г/гкат из природного газа), поэтому на основе представлений о процессе каталитического разложения углеводородов и формирования углеродных наноразмерных продуктов по механизму карбидного цикла был разработан катализатор 31%CoO-7%MoOr24%Fe2Or А1203 для получения углеродных нанотрубок из природного газа или технической пропан-бутановой смеси. Выход УНТ на катализаторе 31%СоО-7%МоОз-24%Ре2Оз-А12Оз из природного газа составляет 12 г/гкат-ра, из пропан-бутановой смеси - 75 г/гкат.ра при температуре 700 °С.

Создана оригинальная пилотная установка с вращающимся реактором для получения водорода и углеродных наноматериалов, которая способна работать на смеси углеводородов, моделирующей состав попутный нефтяных газов, в непрерывном режиме с производительностью УНТ 25 г/гкат в час.