



Селективное каталитическое окисление природных газов в синтез-газ в автотермическом реакторе

ТЕКСТ: С.И. ГАЛАНОВ, О.И. СИДОРОВА, А.Е. КВАЧ, ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Процесс перевода газа в синтетические жидкие углеводороды (GTL, gas-to-liquids) вызывает большой интерес в связи с утилизацией попутного нефтяного газа (ПНГ) на газоконденсатных и нефтяных промыслах. Данной проблемой промышленной реализации процесса занимаются такие фирмы, как: Shell, Syntroleum Corp., Conoco, ExxonMobil, Mossgas (ЮАР) [1]. В этом двухстадийном процессе первой стадией является получение синтез-газа. По оценкам экспертов, капитальные затраты на секцию синтез-газа в строительстве завода по получению углеводородов по технологии Фишера-Тропша составляют 60-70%.

Традиционным способом получения синтез-газа является процесс паровой конверсии природного газа на никелевых нанесенных катализаторах, который характеризуется высокой материалоемкостью, большими эксплуатационными затратами и значительными расходами природного газа при факельном обогреве трубчатых риформеров. Последнее связано с тем, что процесс паровой конверсии является

эндотермическим и требует непрерывного внешнего подвода тепловой энергии. Альтернативным методом получения синтез-газа является селективное каталитическое окисление (СКО) или парциальное окисление природного газа кислородом воздуха. Данная реакция протекает с выделением тепла и может проводиться на блочных катализаторах в автотермическом режиме при кратковременном контакте. Это позволяет обеспечить высокую производительность процесса при малых размерах реактора, существенно снизить габариты и стоимость оборудования, а также уменьшить удельные нормы расхода сырья и энергии [2]. Для эффективного осуществления реакции помимо химического состава активного компонента и его распределения в блоке необходимы каталитические блоки с малым гидравлическим сопротивлением, устойчивые к зауглероживанию, термоударам и выдерживающие большие температурные градиенты по ходу газовой смеси. Эти свойства можно регулировать в достаточно широких пределах в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)¹, варьируя металлическую и оксидную составляющие в блоке.

¹ Образцы СВС приготовлены в ОСМ ТНЦ СО РАН (г. Томск).

В процессе СВС можно в достаточно широком интервале изменять пористость носителя (т. е. газодинамическое сопротивление получаемого каталитического блока), его плотность и механические свойства, а также изготавливать блоки различной геометрической формы.

Следует отметить, что химический состав катализатора, соотношение оксидной и металлической составляющих, дисперсность активной фазы являются определяющим фактором в активности, селективности и производительности катализаторов (таблица, рис. 1).

По качеству синтез-газа и производительности катализаторы соответствуют или превосходят платинородиевые катализаторы Института катализа СО РАН [3]. В ходе испытаний выяснено, что повышение производительности, увеличение скорости подачи реакционной смеси может приводить к недопревращению метана и уменьшению концентрации синтез-газа на примере катализатора Ni (52,9), Al₂O₃ (14,7), ZrO₂ (9,5), MgO (21,4), CaO (1,5) (см. рис. 1).

В ходе получения активного катализатора выяснилось, что состав шихты перед синтезом катализаторов необходимо формировать таким образом, чтобы конечное изделие имело следующее соотношение фаз (по рентгенофазовому анализу): MgAl₂O₄ 77,0-34,5; Ni

Альтернативным методом

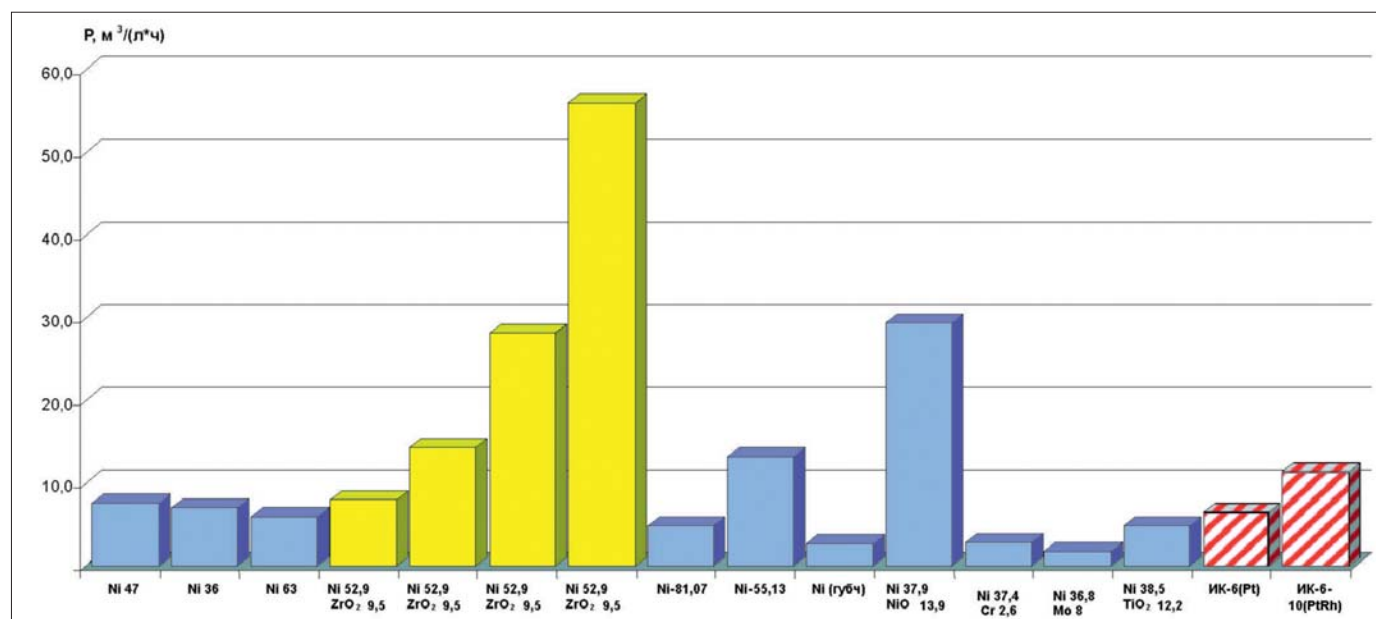
получения синтез-газа является селективное каталитическое окисление (СКО) или парциальное окисление природного газа кислородом воздуха

9,8-9,0; ZrO₂ 7,7-6,8; MgO 34,5-6,0% об. На рис. 2 показано начальное состояние катализатора и состояние каталитического блока после выхода на режим (обработка реакционной смесью в течение 20 ч): под действием температуры и реакционной среды происходит частичное растворение металлической компоненты в оксидной матрице с последующим формированием активных дисперсных структур металла на оксидной матрице насадки.

Соответственно, эффективное формирование активного компонента в системе осуществляется соответствующим образованием оксидных фаз (MgAl₂O₄ и MgO), растворяющих металл (Ni), переносчиков металла и фазы, на которой происходит проявление дисперсного металла. И образованием фазы

Рис. 1.

Производительность катализаторов по синтез-газу



Примечание. Обозначения соответствуют таблице (заштрихованная область — образцы, разработанные в Институте катализа СО РАН, Новосибирск).

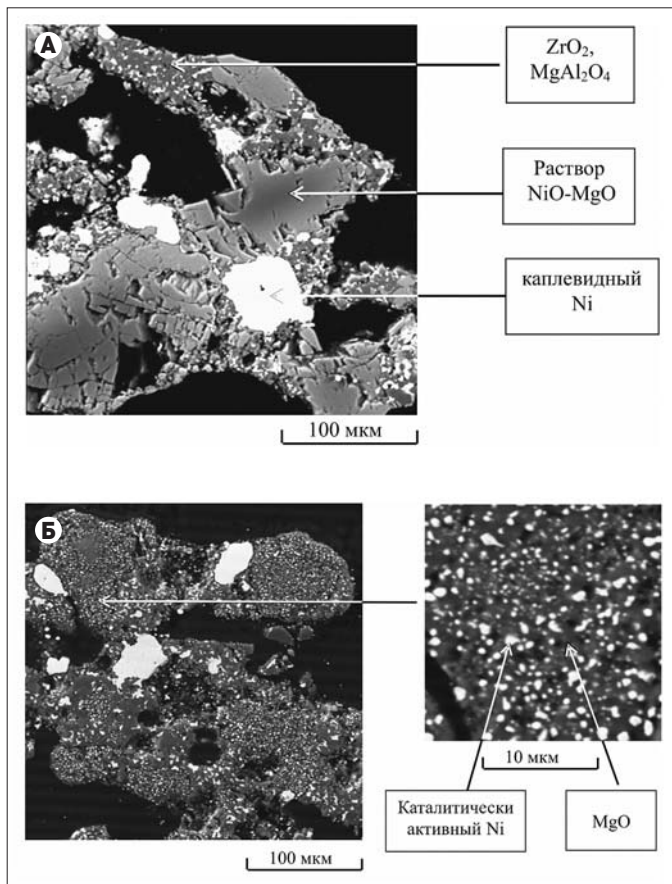
Табл. 1.

Химический состав катализаторов и конверсия метана (% об.) в реакции СКО

Катализатор	Химический состав (% масс.)	Конверсия метана, % об.
Ni 47	Ni (47,8) Al ₂ O ₃ (20,2) MgO (17,64) SiO ₂ (4)	95,64
Ni 36	Ni (36,27) NiO (6,8) Al ₂ O ₃ (50,93) MgO (6)	94,04
Ni 63	Ni (63,1) Al ₂ O ₃ (17,9) Zr (7,25) MgO (6) CaO (4,48)	88,40
Ni 52,9 ZrO ₂ 9,5	Ni (52,9) Al ₂ O ₃ (14,7) ZrO ₂ (9,5) MgO (21,4) CaO (1,5)	100,00
Ni 81,07	Ni (81,07) Al (17,21) CaO (1,7)	47,99
Ni 55,13	Ni (55,13) Al ₂ O ₃ (20,95) MgO (24)	80,89
Ni (рубч.)	Ni	65,35
Ni 37,9 NiO 13,9	Ni (37,9) NiO (13,9) Al ₂ O ₃ (26,9) MgO (20,2) CaO (1,1)	86,72
Ni 37,4 Cr 2,6	Ni (37,4) Cr (2,6) Al ₂ O ₃ (23,9) Cr ₂ O ₃ (9,2) MgO (25,2) CaO (1,7)	39,67
Ni 36,8 Mo 8	Ni (36,8) Al ₂ O ₃ (21,2) Mo (8) MgO (34)	79,88
Ni 38,5 TiO ₂ 12,2	Ni (38,5) Al ₂ O ₃ (23,9) TiO ₂ (12,2) TiC (1,4) MgO (22,3) CaCO ₃ (1,7)	94,48

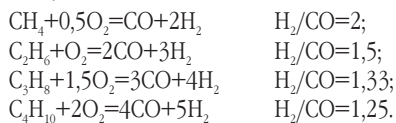
Рис. 2.

Микроструктура Ni-Al₂O₃-MgO-ZrO₂-CaO блочного катализатора до (а) и после активации (б)

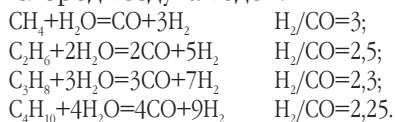


структурного промотора (ZrO₂), не позволяющей размерным частицам металла «спекаться» и являющейся «буфером» кислорода. Наличие каплевидного металла повышает теплопроводность и термическую стойкость каталитического блока, в связи с этим блок не разрушается при температурах реакции 1200-1250°C; температурные градиенты на блоке по ходу движения реакционной смеси могут составлять 300-350°C на 11,5 мм при выходе синтез-газа в автотермическом режиме реакции 52-54% об.

При использовании в качестве углеводородного сырья природного газа с содержанием метана 95-98% об. получается синтез-газ с соотношением H₂/CO = 1,9-2,1. Это соотношение оптимально для синтеза метанола или Фишера-Тропша. При использовании в качестве сырья попутных нефтяных газов с большим содержанием C₂₊ гомологов соотношение водород/монооксид углерода должно снижаться согласно уравнениям:



Это можно компенсировать, частично замещая кислород воздуха водой:



Проведенные исследования влияния C₂₊ углеводородов в сырье показали:

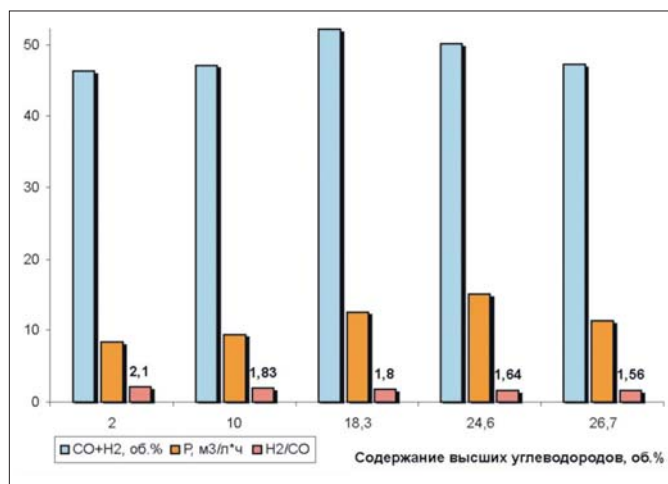
Парциальное окисление углеводородов

в синтез-газ при кратковременном контакте позволит создать эффективные и компактные промышленные генераторы синтез-газа, которые могут использовать в качестве сырья ПНГ

- 1 концентрация углеводородов C₂₊ в конвертируемом газе может достигать 24-26% об. (рис. 3) без нарушения работы катализатора;
- 2 для сохранения температурного режима и высокого выхода синтез-газа необходимо точно поддерживать соотношение суммарный углерод (метан + этан + пропан + бутан) (кг)/кислород (кг) = 0,72-0,75;
- 3 соотношение H₂/CO в синтез-газе уменьшается по мере увеличения содержания тяжелых углеводородов в перерабатываемом газе (рис. 3);
- 4 концентрация синтез-газа и производительность изменяются незначительно в зависимости от состава сырья и связаны в большей степени с уменьшением содержания водорода в конечном продукте;
- 5 наличие паров воды в природном газе с преобладанием метана (98% об.) не оказывает существенного влияния на выход синтез-газа и соотношение H₂/CO;
- 6 в случае использования газа с содержанием C₂₊ около 24% об. дозирование паров воды в газ позволяет поднять выход синтез-газа до 51-52% об. при соотношении H₂/CO = 2 (хотя по стехиометрии для этой смеси без дозирования воды соотношение должно равняться 1,6). Соотношение суммарный углерод (метан + этан + пропан + бутан) (кг)/кислород (кг) = 0,72-0,75 должно сохраняться, в этом случае кислород рассчитывается как суммарный кислород воздуха и кислород, содержащейся в дозируемом водяном паре;

Рис. 3.

Влияние содержания высших углеводородов в метане на концентрацию CO+H₂ соотношение H₂/CO и производительность по синтез-газу (P, м³/л·ч)





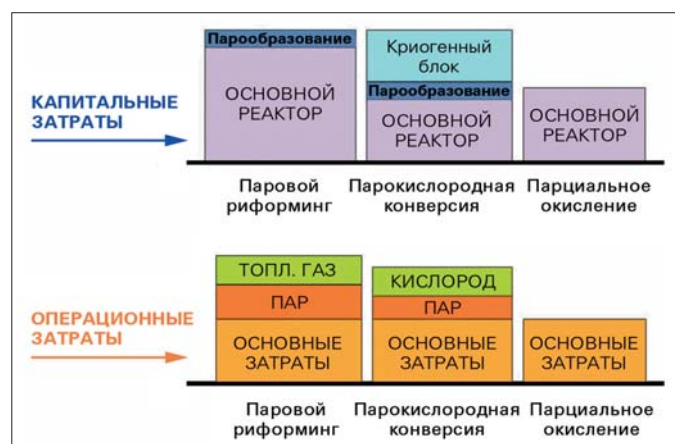
7 повышение давления в системе до рабочего давления установок подготовки нефти (3-4,5 атм) позволяет увеличить конверсию углеводородов и концентрацию синтез-газа.

Парциальное окисление углеводородов в синтез-газ при кратковременном контакте позволит создать эффективные и компактные промышленные генераторы синтез-газа, которые могут использовать в качестве сырья ПНГ. Для сравнения: при паровой конверсии природного газа производительность с 1 дм³ катализатора в час составляет 3,5-4,0 н.м³ синтез-газа, при этом производительность с объема (1 м³) реактора составляет 45-50 н.м³/ч. При селективном окислении производительность по синтез-газу с 1 дм³ катализатора может достигать 15-16 н.м³/ч, при этом производительность с объема (1 м³) реактора может достигать 1000 н.м³/ч синтез-газа.

Сравнение эффективности процессов получения синтез-газа, по данным ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ЮРД-Центр), представлено на рис. 4.

Рис. 4.

Сравнение эффективности различных процессов получения синтез-газа



В заключение следует отметить, что в качестве окислителя нами использовался кислород воздуха, в связи с чем получался синтез-газ с содержанием балластного азота (до 50% об.), что позволяет при дальнейшей переработке в синтетические жидкие углеводороды снизить тепловые нагрузки в реакторе гидрополимеризации СО в синтетические жидкие углеводороды (СЖУ), но возникают сложности с организацией рецикла, необходимо также повышать давление синтеза. Замена воздуха техническим кислородом повышает взрывоопасность производства и требует дополнительных затрат на воздухоразделительную установку (ВРУ). Наиболее оптимальным вариантом по безопасности производства, организации рецикла, капитальным и эксплуатационным затратам можно считать использование мембранной ВРУ — установки, позволяющей получать обогащенный кислородом воздух (45-50% об. О₂), что позволит получать синтез-газ с содержанием азота 20-30% об. **РХ**

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Производство синтетических жидких топлив из углеводородных газов. Технично-инвестиционные показатели установок и перспективные направления развития на мировом рынке: Отчет-справочник. — СПб., 2007. — 123 с.
2. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. — М.: Наука, 1998. — 360 с.
3. Павлова С.Н., Садыков В.А., Боброва И.И. и др. Селективное окисление метана в синтез-газ при малых временах контакта на блочных катализаторах // Катализ в промышленности: Спецвыпуск, 2004. — С. 12-17.