

## ХИМИЯ

УДК 544.473

*С.И. Галанов, К.А. Косырева, Е.А. Литвак*

## ПАРЦИАЛЬНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (ГК №16.513.11.3026 от 12.04.2011) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.*

Самораспространяющимся высокотемпературным синтезом получены никельсодержащие блочные катализаторы. Изучено парциальное окисление природного газа в синтез-газ на никельсодержащих блочных катализаторах при малых временах контакта. Показано, что в процессе высокотемпературного контакта блока с реакционной средой происходит вторичное диспергирование активного компонента металлического никеля, приводящее к повышению активности каталитической системы в конверсии природного газа. Синтезированные катализаторы превосходят по производительности каталитические системы, содержащие в своем составе металлы платиновой группы.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез; парциальное окисление метана; синтез-газ; блочный катализатор.

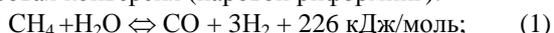
Потенциальным сырьем для получения ценных химических продуктов является попутный нефтяной газ (ПНГ), относящийся по своему происхождению к природному углеводородному газу. Необходимость рациональной утилизации попутного газа обусловлена сжиганием его в огромных объемах на факельных установках в нефтедобывающих регионах из-за невозможности или экономической нецелесообразности транспорта на газоперерабатывающие заводы. Потери образуются в основном за счет мелких и средних удаленных месторождений, доля которых в последнее время существенно возрастает.

Наряду с попутным нефтяным газом, одним из основных источников сырья для производства органических соединений, в ближайшей перспективе может стать природный газ, при этом принципиально важным является то, что существенная часть данного сырья (13–17% от общих запасов газа) приходится на долю низконапорных скважин и месторождений.

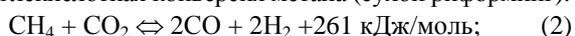
Таким образом, если технология переработки могла бы базироваться на низком исходном давлении газа, то ее применение дало бы дополнительное преимущество в виде значительного расширения ресурсной базы природного газа за счет появляющейся возможности автономного использования малодобитных месторождений и месторождений с падающей добычей. Рациональное использование природных газов требует разработки нового поколения экологически чистых энергохимических процессов, основанных на его предварительной конверсии в синтез-газ [1].

Конверсия углеводородов (метана) в синтез-газ может протекать по следующим реакциям:

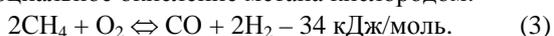
– паровая конверсия (паровой риформинг):



– углекислотная конверсия метана (сухой риформинг):



– парциальное окисление метана кислородом:



Две первые реакции сильноэндотермичны (протекают с поглощением тепла), реакция (3) слабоэкзотер-

мическая. Процессы паровой или пароуглекислотной конверсии метана эндотермичны и требуют большого расхода топлива для обогрева трубчатых риформеров при временах контакта порядка 1–10 с, соответственно, производительность по синтез-газу составляет примерно 3,5 нм<sup>3</sup> синтез-газа в час с 1 л катализатора.

Альтернативным методом получения синтез-газа является парциальное каталитическое окисление (ПКО) или парциальное окисление природного газа кислородом воздуха. Данная реакция протекает с выделением тепла и может проводиться на блочных катализаторах в автотермическом режиме при малых временах контакта. Это позволяет:

– обеспечить высокую производительность процесса при малых размерах реактора;

– существенно снизить габариты и стоимость оборудования;

– уменьшить удельные нормы расхода сырья и энергии [2].

В последнее время значительный интерес проявляется к катализаторам новых геометрических форм: блочным катализаторам сотовой структуры, изготовленным непосредственно из каталитической массы, или нанесенным блочным катализаторам сотовой структуры.

Каналы в блочном катализаторе сотовой структуры сквозные и имеют по всей высоте блочного катализатора один и тот же гидравлический диаметр. Это позволяет создать однородное течение реагентов в реакторе, что благоприятно для реализации ряда химических превращений, особенно в том случае, если процесс тормозится внешнедиффузионным сопротивлением.

Кроме этого, блочные структуры обладают высокой механической прочностью; однородностью геометрической структуры; постоянством линейной скорости потока в любой точке поперечного сечения. Блочные носители могут иметь разнообразную структуру, представленную сотовыми, пластинчатыми, трубчатыми, сетчатыми, тканевыми или вспененными материалами.

Керамические, оксидные и металлические блочные носители и катализаторы – блоки сотовой структуры – в по-

следнее время получили достаточно широкое применение в гетерогенном катализе в процессах, связанных с решением экологических проблем, как нейтрализаторы выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, дожигатели выбросов промышленных предприятий и др. [3, 4].

В большинстве случаев для получения блочных катализаторов необходимо нанесение каталитически активного компонента на носитель, в связи с этим при формировании активных и стабильных катализаторов важны химический состав, методы синтеза и нанесения активного компонента.

Наиболее перспективным и одностадийным способом приготовления блочных катализаторов можно считать самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), позволяющий получать пористые металлоксидные (металлокерамические) катализаторы в одну стадию [5, 6].

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 СВС, варьируя металлическую и оксидную составляющие в блоке.

Полученные СВС каталитические блоки диаметром 1 см и высотой 1,5 см тестировались в реакции парциального окисления природного газа следующего состава:  $\text{CH}_4$  – 89,8 об. %,  $\text{C}_2\text{H}_6$  – 4,4 об. %,  $\text{C}_3\text{H}_8$  – 2,4 об. %,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  – 1,2 об. %,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  – 0,1 об. %, остальное – азот и

$\text{CO}_2$  при соотношении природный газ / воздух = 1:2,5–2,8 об.

Следует отметить, что химический состав катализатора, соотношение оксидной и металлической составляющих, дисперсность активной фазы являются определяющими факторами в активности, селективности и производительности катализаторов (таблица, рис. 1, 2).

По качеству синтез-газа и производительности катализаторы соответствуют или превосходят платино-родиевые катализаторы Института катализа СО РАН (см. рис. 1, 2) [3].

В ходе испытаний выяснено, что повышение производительности за счет увеличения скорости подачи реакционной смеси может приводить к недопревращению метана и уменьшению концентрации синтез-газа на примере катализатора Ni (52,9)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (14,7)  $\text{ZrO}_2$  (9,5) MgO (21,4) CaO (1,5) (рис. 1).

Для получения активного катализатора определено, что состав шихты перед синтезом катализаторов необходимо формировать таким образом, чтобы конечное изделие имело следующее соотношение фаз (по рентгенофазовому анализу):  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  77,0–34,5; Ni 9,8–9,0;  $\text{ZrO}_2$  7,7–6,8; MgO 34,5–6,0 об. %. На рис. 3, а показано начальное состояние катализатора и после обработки реакционной смесью в течение 20 ч (рис. 3, б) 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.

Химический состав катализаторов и конверсия метана в реакции ПКО, об. %

№ п/п	Катализатор	Химический состав, мас. %	Конверсия метана, об. %
1	Ni 47	Ni (47,8) $\text{Al}_2\text{O}_3$ (20,2) MgO (17,64) $\text{SiO}_2$ (4)	95,64
2	Ni 36	Ni (36,27) NiO (6,8) $\text{Al}_2\text{O}_3$ (50,93) MgO (6)	94,04
3	Ni 63	Ni (63,1) $\text{Al}_2\text{O}_3$ (17,9) Zr (7,25) MgO (6) CaO (4,48)	88,40
4	Ni 52,9 $\text{ZrO}_2$ 9,5	Ni (52,9) $\text{Al}_2\text{O}_3$ (14,7) $\text{ZrO}_2$ (9,5) MgO (21,4) CaO (1,5)	100,00
5	Ni 81,07	Ni (81,07) Al (17,21) CaO (1,7)	47,99
6	Ni 55,13	Ni (55,13) $\text{Al}_2\text{O}_3$ (20,95) MgO (24)	80,89
7	Ni (губч)	Ni	65,35
8	Ni 37,9 NiO 13,9	Ni (37,9) NiO (13,9) $\text{Al}_2\text{O}_3$ (26,9) MgO (20,2) CaO (1,1)	86,72
9	Ni 37,4 Cr 2,6	Ni (37,4) Cr (2,6) $\text{Al}_2\text{O}_3$ (23,9) $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (9,2) MgO (25,2) CaO (1,7)	39,67
10	Ni 36,8 Mo 8	Ni (36,8) $\text{Al}_2\text{O}_3$ (21,2) Mo (8) MgO (34)	79,88
11	Ni 38,5 $\text{TiO}_2$ 12,2	Ni (38,5) $\text{Al}_2\text{O}_3$ (23,9) $\text{TiO}_2$ (12,2) TiC (1,4) MgO (22,3) $\text{CaCO}_3$ (1,7)	94,48

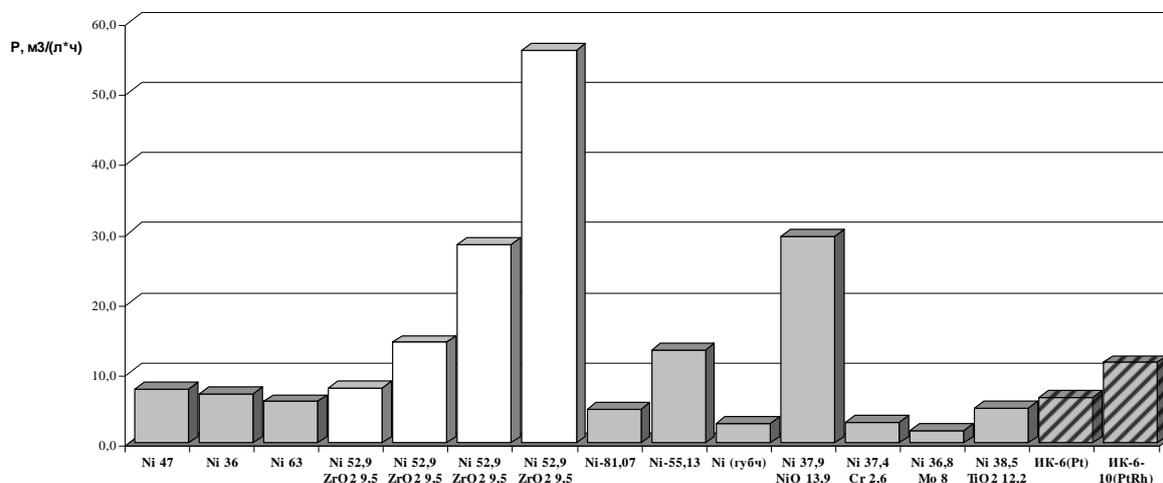


Рис. 1. Производительность по синтез-газу с использованием катализаторов (обозначения соответствуют таблице) заштрихованная область – образцы, разработанные в Институте катализа СО РАН, г. Новосибирск)

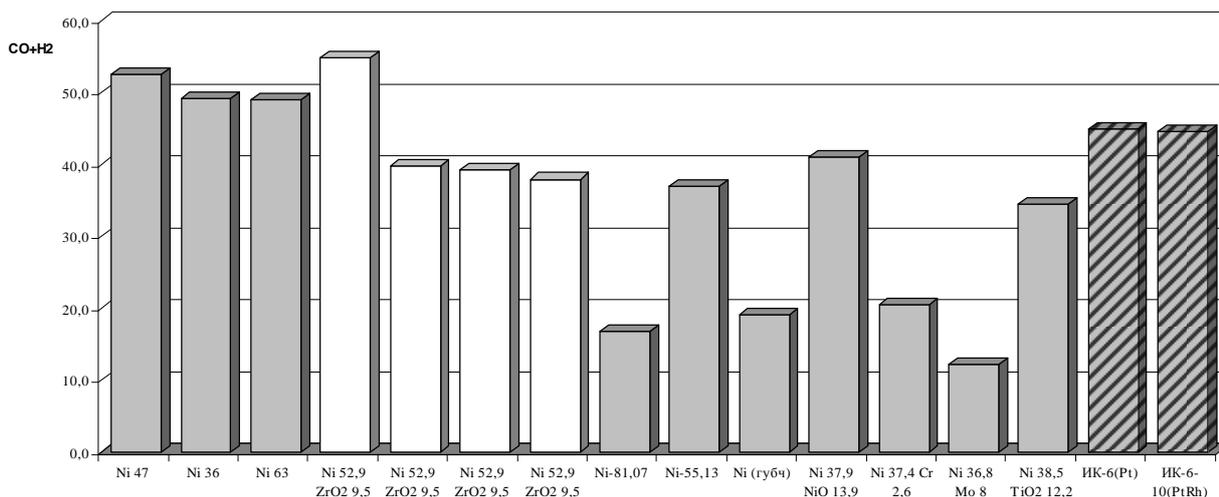


Рис. 2. Концентрация синтез-газа с использованием катализаторов (обозначения соответствуют таблице: заштрихованная область – образцы, разработанные в Институте катализа СО РАН, г. Новосибирск)

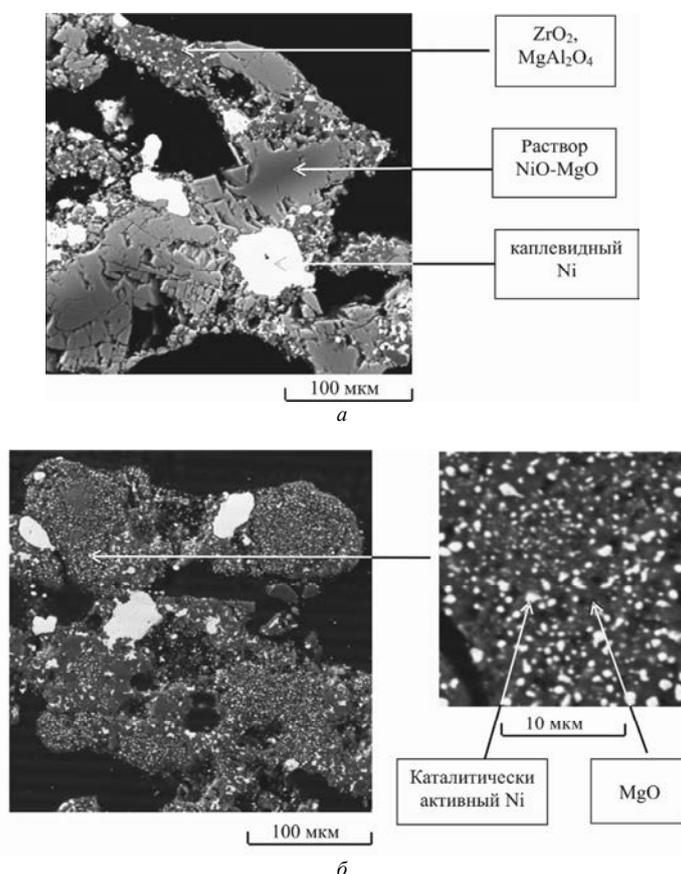


Рис. 3. Микроструктура Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-ZrO<sub>2</sub>-CaO блочного катализатора до (а) и после активации (б)

Таким образом, эффективное формирование активного компонента в системе осуществляется соответствующим образованием оксидных фаз (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и MgO), растворяющих металл (Ni), переносчиков металла, и фазы, на которой происходит проявление дисперсного металла, и образованием фазы структурного промотора (ZrO<sub>2</sub>), не позволяющей наноразмерным частицам металла «спекаться» и являющейся «буфером» кислорода.

Наличие каплевидного металла повышает теплопроводность и термическую стойкость каталитическо-

го блока, в связи с этим блок не разрушается при температурах реакции 1 200–1 250°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. %. Парциальное окисление углеводородов в синтез-газ при малых временах контакта позволит создать эффективные и компактные промышленные генераторы синтез-газа, использующие в качестве сырья ПНГ.

Для сравнения: при паровой конверсии природного газа, применяемой в химической промышленности, производительность с 1 дм<sup>3</sup> катализатора в час составляет 3,5–4,0 н.м<sup>3</sup> синтез-газа, при этом производительность с объема (1 м<sup>3</sup>) реактора составляет 45–50 н.м<sup>3</sup>/ч. При селективном окислении производительность по

синтез-газу с 1 дм<sup>3</sup> катализатора может достигать 15–16 н.м<sup>3</sup>/ч, при этом производительность с объема (1 м<sup>3</sup>) реактора может достигать 1 000 н.м<sup>3</sup>/ч синтез-газа.

Сравнение эффективности процессов получения синтез-газа по данным ООО «ЮРД Центр» представлено на рис. 4.

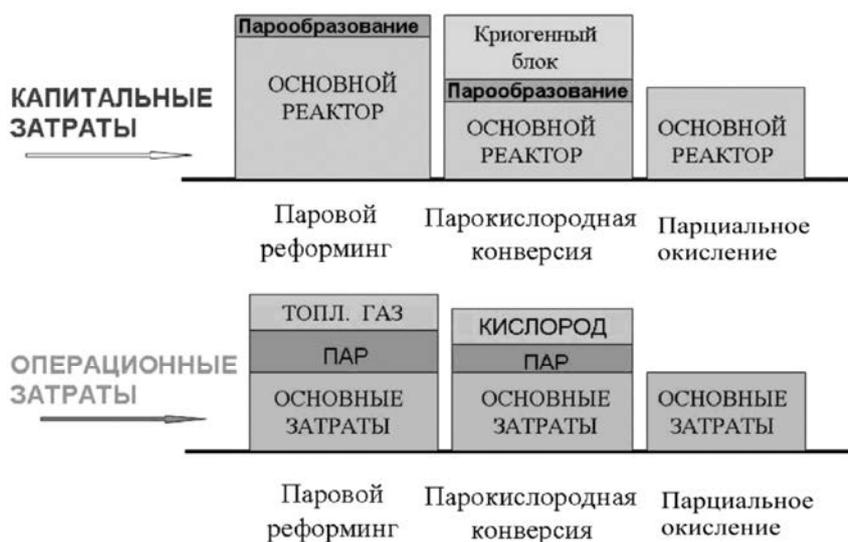


Рис. 4. Сравнение эффективности различных процессов получения синтез-газа

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 непрореагировавшего синтез-газа, необходимо также повышать давление синтеза. Замена воздуха тех-

ническим кислородом повышает взрывоопасность производства и требует дополнительных затрат на воздуходелительную установку.

Наиболее оптимальным вариантом по безопасности производства, организации рецикла, капитальным и эксплуатационным затратам можно считать использование мембранной установки, позволяющей получать обогащенный кислородом воздух (45–50 об. % O<sub>2</sub>), что позволит получать синтез-газ с содержанием азота 20–30 об. %.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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. Специальный выпуск. 2004. С. 12–17.
2. Карасев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шенелев Е.Т. Технология синтетического метанола. М.: Химия, 1984. 240 с.
3. Садыков В.А., Кузнецова Т.Г., Бунина Р.В. и др. Удаление оксидов азота из отходящих газов дизельных двигателей: проблемы и перспективы их решения // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13, № 6. С. 713–724.
4. Pérez-Cadenas A.F., Zieverink M.M.P., Kapteijn F., Moulijn J.A. Selective hydrogenation of fatty acid methyl esters on palladium catalysts supported on carbon-coated monoliths // Carbon. 2006. Vol. 44, № 1. P. 173–176.
5. Григорян Э.А., Мержанов А.Г. Катализаторы XXI века // Наука – производству. 1998. № 3 (5). С. 30–41.
6. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Historical Retrospective of SHS: An Autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2008. Vol. 17, № 4. P. 242–265.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 1 октября 2012 г.