

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

УДК 661.971+504

**В. С. КАЛЕКИН
С. Т. ГУЛИЯНЦ
И. В. АЛЕКСАНДРОВА
Ю. С. ГУЛИЯНЦ**

Омский государственный
технический университет

Тобольский индустриальный институт
Тюменского нефтегазового
государственного университета

КОНВЕРСИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ПРОДУКТЫ НЕФТЕХИМИИ

Приведены экспериментальные данные превращения оксидов углерода в метан и в углеводороды C_2-C_4 . Описаны катализаторы и условия превращения диоксида углерода в метан при атмосферном давлении, что позволило сократить технологический цикл процессов.

Ключевые слова: углекислый газ, конверсия, катализаторы, продукты нефтехимии.

С началом индустриальной эпохи человечество для производства энергии и товарной продукции стало активно использовать ископаемое топливо — сначала уголь, а затем нефть и газ. Совместно с массовой вырубкой лесов это привело к накоплению парниковых газов в атмосфере. Концентрация углекислого газа в ней за последние 250 лет увеличилась на треть, метана в полтора раза. Сегодня человечество «производит» около 25 млрд т углекислого газа ежегодно, что приводит к глобальному изменению климата нашей планеты [1]. Таким образом, перед

человечеством возникла проблема антропогенного изменения климата, решить которую возможно только путем совместного снижения выбросов парниковых газов в атмосферу Земли.

Основным источником выбросов CO_2 в атмосферу являются дымовые газы энергетических установок различного типа, мощности и назначения. Одна крупная ТЭЦ, работающая на природном газе, потребляет от 0,5 до 2 млн m^3 газа в сутки, образуя выбросы углекислоты в количестве от 1000 до 4000 т/сутки. Если всю эту углекислоту использовать в

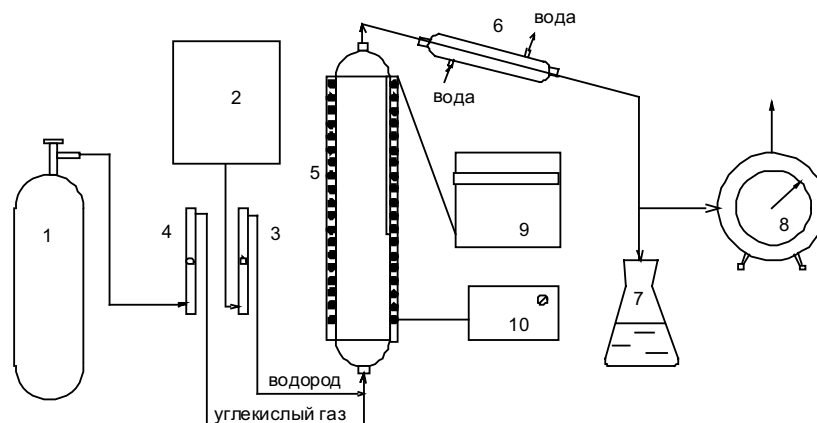


Рис. 1. Лабораторная установка каталитической конверсии CO_2 :
1 — баллон с углекислотой, 2 — генератор водорода, 3,4 — ротаметры, 5 — реактор, 6 — холодильник-конденсатор,
7 — приемник продуктов синтеза, 8 — газовый счетчик ГСБ, 9 — регистратор температуры КСП-4,
10 — регулятор напряжения

качестве сырья для получения углеводородов или других продуктов нефтехимического синтеза, получится крупный нефтехимический комбинат, производящий не менее 2 млн т в год продуктов на вторичном сырье.

В литературе приведены некоторые сведения о превращении диоксида углерода с участием водорода в метан, метанол и другие углеводороды в присутствии каталитических систем $PdCl_2$ -Ni-графит, кобальт-циркониевых, цинк-хромовых, медно-цинковых, никель-хромовых катализаторов. Основные недостатки известных способов — высокие давления, температуры и низкие степени превращения исходной смеси в целевые продукты [2–4].

Установление экспериментальным путём наиболее предпочтительных отечественных промышленных катализаторов, режимов и параметров процесса конверсии двуоксида углерода в углеводороды для увеличения степени превращения является целью настоящей работы.

Экспериментальная часть. Принципиальная схема лабораторной установки каталитической проточной конверсии CO_2 представлена на рис. 1.

Углекислый газ из баллона 1 через вентиль тонкой регулировки, пройдя ротаметр 4, смешивался с водородом, и вся смесь подавалась снизу в металлический обогреваемый реактор 5 объемом 100 см³, заполненный катализатором. Температура в центре катализаторной зоны замерялась термопарой. Продукты реакции (жидкая фаза) после охлаждения и конденсации в холодильнике 6, собирались в приемнике 7. Объем газовой фазы на выходе регистрировался газовым счетчиком барабанного типа ГСБ-400.

Анализ полученных продуктов производился на хроматографе «Хроматек-Кристалл» с детектором по теплопроводности, газ-носитель-водород, колонка ($d = 3$ мм, $l = 3$ м) заполнена сорбентом триэтиленгликольдибутират на диатомитовом кирпиче, ток детектора — 120 мА.

Характеристика применяемых веществ. В качестве водородсодержащего газа использовался электролитический водород. Сырьевая смесь содержала (% масс.): водород в ≈ 35 , азот ≈ 46 , метан ≈ 6 и примеси CO и $CO_2 \approx 13$.

Катализаторы в реакторе перед работой предварительно подвергались восстановительной активации в течение 12 часов в токе водорода с объемной скоростью 600 ч⁻¹ при температуре 250–280°C.

Для исследования превращений CO_2 в реактор последовательно загружались промышленные ката-

лизаторы: алюмокобальт-молибденовый (АКМ, ТУ 38.10194-96), катализатор цинк-хромовый синтеза метанола (СМС-4, ТУ 113-05-5504-78) и катализатор никель на кизельгуре (ТУ 38.101396-89Е). Опыты по гидрированию CO_2 проводились при температурах 200–300°C, мольном соотношении $H_2:CO_2$, равном (1–3):1 и атмосферном давлении.

Метанирование сырьевой газовой смеси проводилось при атмосферном давлении на катализаторах никель-хромовом (ТУ 113-03-00209510-97-2003) и никель на кизельгуре (ТУ 38.101396-89Е). Физико-химические показатели (характеристики) катализаторов, согласно требованиям норм технических условий приведены в табл. 1.

Обсуждение результатов. Катализаторы АКМ и СМС-4 в условиях опытов при температуре 250–300°C не активны. Для этих катализаторов необходимо повышенное давление в системе. Установлено, что основная реакция, протекающая на отечественных никелевых катализаторах в исследованном интервале температур 150–265°C — реакция метанирования CO_2 :



Для реального процесса на никелевых катализаторах при 260–300°C и невысоком давлении, согласно [5], для скорости реакции справедливы уравнения:

$$W = k_1 P_{H_2}^{0,65} \cdot P_{CO_2}^{0,25} / (1 + k_2 P_{H_2O});$$

$$W = k_1 P_{H_2}^{0,5} \cdot P_{CO_2} / (1 + k_2 P_{H_2} + k_3 P_{CH_4}).$$

При малых концентрациях CO_2 скорость реакции выражается уравнением

$$W = k \cdot P_{CO_2}^{0,07},$$

где k_1 — константа равновесия реакции углекислотной конверсии; k_2 — константа скорости реакции образования воды; k_3 — константа скорости реакции образования метана; P_{CO_2} , $P_{CO_2}^{0,07}$, $P_{CO_2}^{0,25}$ — парциальное давление CO_2 ; P_{H_2} , $P_{H_2}^{0,5}$, $P_{H_2}^{0,65}$ — парциальное давление H_2 ; P_{H_2O} — парциальное давление H_2O ; P_{CH_4} — парциальное давление CH_4 .

Характеристика катализаторов

Катализатор «никель на кизельгуре»	Внешний вид	Таблетки чёрного цвета
	Диаметр и высота таблеток, мм	3,5–4,5
	Насыпная плотность, кг/м ³	1100
	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /кг	100–150
	Поверхность металлического никеля $S_{мет}$, м ² /кг	13–15
	Объём пор $V_{п}$, м ³ /кг	0,4
	Механическая прочность: на раздавливание «по образующей», Н/таблетка отношение прочности на раздавливание «по торцу» к прочности на раздавливание «по образующей»	78–118 2,0–2,5
Катализатор никель-хромовый	Внешний вид	Чёрные блестящие таблетки
	Химический состав	Никель, окись хрома
	Диаметр и высота таблеток, мм	4÷6
	Насыпная плотность, кг/м ³	1100÷1400
	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /кг	140
	Поверхность металлического никеля $S_{мет}$, м ² /кг	35÷40
	Механическая прочность на раздавливание «по образующей»: доля таблеток, выдерживающих давление 392 кПа, % доля таблеток, выдерживающих давление 98 кПа, %	70÷80 95÷100

Таблица 2

Результаты метанирования смеси газов ($CO+CO_2$) при объемной скорости 120 ч⁻¹

Кт: Ni–Cr	Состав газа, % масс.					Степень конверсии $CO+CO_2$, %
	H_2	N_2	CH_4	$\sum CO+CO_2$	$\sum C_2 \div C_4$	
Сырьё, газовая смесь	17,51	37,4	10,18	12,17	22,27	–
Продукты реакции при T=150°C	14,94	53,21	11,44	0,29	12,56	97,62
Продукты реакции при T=207°C	16,74	45,02	17,94	0,00	7,6	100
Продукты реакции при T=265°C	11,32	51,52	35,07	0,24	1,85	98,03

Показатели степени при парциальных давлениях обозначают частный порядок реакции по CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 .

Наиболее лучшие результаты по превращению оксидов углерода в метан на никель-хромовом катализаторе представлены в табл. 2.

Как следует из таблицы, при температурах 200–250°C и объемной скорости по газу 120 ч⁻¹ можно достичь практически полного превращения оксидов углерода в метан при небольшом мольном избытке водорода к оксидам углерода, равном (25–40):1. Это позволяет упростить технологию процесса за счет исключения из технологической схемы узлов разделения и очистки продуктов, рецикла непревращенного водорода, а всю смесь использовать в качестве вторичного топлива (метано-водородная смесь).

Использование промышленного катализатора «никель на кизельгуре» позволяет провести реакцию превращения CO_2 в метан при сравнительно «мягких» условиях — температуре 200–250°C и атмосферном давлении. Наблюдается полная конверсия CO_2 в метан с образованием химически чистой

воды. Удельное сопротивление полученной воды составляет 0,03–0,04 мксм/м, что на порядок выше, чем у бидистиллированной воды, то есть вода гораздо чище и может быть использована для получения водорода электролизом.

Следует отметить, что в качестве источника водорода можно также использовать неабсорбированные газы процессов дегидрирования углеводородов [6]. Например, при дегидрировании изобутана или н-бутана на алюмохромовых катализаторах образуется большое количество водородсодержащих неабсорбированных газов, которые сжигаются в топливной сети. Ориентировочный средний состав этих газов следующий (% масс.): водород — 22–25; азот — 15–20; метан — 10–12; $\sum(CO+CO_2)$ — 1,8–2,2; $\sum(C_2-C_4)$ — 12–15. В объемных процентах этот состав будет выглядеть следующим образом: водород — 78,8; азот — 3,7; метан — 3,3; $\sum(CO+CO_2)$ — 2,2 и $\sum(C_2-C_4)$ — 12–13. Количество перечисленных газов суммарно на двух установках дегидрирования производительностью 180 тыс. т в год бутадиена и 10 тыс. т в год изобутилена

составляет около 15 т/час. При использовании этих отдувок в качестве источника водородсодержащего газа (ВСГ) в процессе метанирования часть водорода потратится на превращение содержащихся в отдувках оксидов углерода в метан, но при этом останутся «непотраченными» около 3,6 т/час водорода. Этого количества водорода достаточно для метанирования около 15 т углекислого газа с получением 5,5 т/час метана. На одной средней ТЭЦ 15 т/час углекислого газа или 360 т/сутки составляет практически полный выброс углекислоты с дымовыми газами.

Приведенные в работе результаты исследований по превращению диоксида углерода в углеводороды показали, что использование катализаторов никель-хромовый и никель на кизельгуре позволяет с высокой степенью конверсии провести реакцию превращения оксидов углерода в метан и углеводороды $C_2 - C_4$ при атмосферном давлении и температуре 200–250°C. При повышении давления до 1,5 МПа температура процесса может быть ниже 200°C.

Библиографический список

1. Ильинский, А. И. Киотский протокол и новый углеродный ресурс России / А. И. Ильинский // НефтьГазПромышленность. — 2003. — № 4. — С. 25–26.
2. Бредников, В. М. Катализаторы синтеза углеводородов из CO_2 и H_2 / В. М. Бредников // Журнал физической химии. — 1975. — Т. 49. — С. 2988.
3. Розовский, А. Я. Основные пути переработки метана и синтез-газа / А. Я. Розовский // Кинетика и катализ. — 1980. — Т. 21. — № 1. — С. 97.
4. Ян, Ю. Б. Синтезы на основе оксидов углерода / Ю. Б. Ян, Б. К. Нефедов. — Л.: Химия, 1978. — 264 с.

5. Фальбе, Ю. М. Химические вещества из угля / Ю. М. Фальбе. — М.: Химия, 1980. — С. 216.

6. Кирпичников, П. А. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков: учеб. пособие для вузов / П. А. Кирпичников, А. Г. Лиакумович, Д. Г. Победимский. — Л.: Химия, 1981. — 264 с.

КАЛЕКИН Вячеслав Степанович, доктор технических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Транспорт, хранение нефти и газа. Стандартизация и сертификация» Омского государственного технического университета.

ГУЛИЯНЦ Сурен Татевосович, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химической технологии Тобольского индустриального института Тюменского государственного нефтегазового университета.

АЛЕКСАНДРОВА Ирина Владимировна, младший научный сотрудник кафедры химии и химической технологии Тобольского индустриального института Тюменского государственного нефтегазового университета.

ГУЛИЯНЦ Юрий Суренович, старший преподаватель кафедры химии и химической технологии Тобольского индустриального института Тюменского государственного нефтегазового университета, начальник установки ЦДНГ-7 НГДУ «Федоровскнефть» ООО «Сургутнефтегаз».

Адрес для переписки: kalekinvc@mail.ru

Статья поступила в редакцию 28.04.2012 г.

© В. С. Калекин, С. Т. Гулиянц, И. В. Александрова, Ю. С. Гулиянц

Книжная полка

541.1/К43

Кировская, И. А. Дисперсные системы и поверхностные явления: учеб. пособие для хим. специальностей и направлений / И. А. Кировская; ОмГТУ. — Омск: Изд-во ОмГТУ, 2011. — 214 с. — ISBN 978-5-8149-1150-6.

Изложены теоретические основы по важнейшим разделам коллоидной химии «Дисперсные системы» и «Поверхностные явления», единство рассмотрения которых составляет содержание современной коллоидной химии — физической химии дисперсных систем и поверхностных явлений. Уделено внимание устойчивости, коагуляции, защите коллоидных растворов, структурообразованию, структурно-механическим свойствам и реологии; из поверхностных явлений — поверхностному натяжению, адсорбции на различных межфазных границах, включая адсорбцию паров. Для контроля и самоконтроля знаний приведены тестовые задания, требующие применения ЭВМ.

57/К43

Кировская, И. А. Адсорбционные и каталитические процессы в экологической диагностике и защите [Текст]: учеб. пособие / И. А. Кировская; ОмГТУ. — Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. — 128 с.: рис., табл. — Библиогр.: с. 123-126. — ISBN 978-5-8149-1018-9.

Изложены основные вопросы, касающиеся процессов адсорбции и катализа, имеющих существенное значение во всех составляющих окружающей среды (атмосфера, гидросфера, литосфера), а также аспекты их конкретного применения, включая базирующиеся на результатах исследований автора и его учеников. Для контроля и самоконтроля знаний приведены тестовые задания, требующие применения ЭВМ.