

Наведені дані експериментальних досліджень процесу парової конверсії вуглеводнів C₃-C₄ із застосуванням технології аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі каталітичної системи. Вивчено вплив температури на ступінь перетворення сировини (пропану та бутану) і виходи продуктів реакції оксидів вуглецю та водню на каталізаторі NiO при варіюванні температури від 500⁰С до 650⁰С, частоти від 3 до 8 Гц

Ключові слова: парова конверсія, вуглеводи, аерозольний каталіз, віброзріджений шар, синтез-газ

Представлены данные экспериментальных исследований процесса паровой конверсии углеводородов C₃-C₄ с применением технологии аерозольного нанокатализа в виброожигенном слое каталитической системы. Изучено влияние температуры на степень превращения сырья (пропана и бутана) и выходы продуктов реакции (оксидов углерода и водорода) на катализаторе NiO при варьировании температуры от 500⁰С до 650⁰С, частоты от 3 до 8 Гц

Ключевые слова: паровая конверсия, углеводороды, аерозольный катализ, виброожигенный слой, синтез-газ

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ C₃-C₄ АЭРОЗОЛЬНЫМ НАНОКАТАЛИЗОМ

М. А. Гликин

Доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки и техники Украины*

E-mail: maratglik@rambler.ru

Саиф Махмод

Соискатель*

E-mail: koodryavthev@mail.ru

*Кафедра «Технология органических веществ,
топлива и полимеров»

Технологический институт Восточноевропейского
национального университета
им. В. Даля (г. Северодонецк)
пр. Советский, 59а, г. Северодонецк,
Луганская обл., Украина, 93400

1. Введение

Процесс паровой конверсии углеводородов является основным процессом для получения синтез-газа в крупнотоннажных производствах аммиака, метанола и продуктов органического синтеза. Однако существующие технологии конверсии углеводородов, как паровой, так и углекислотной и кислородной, проводимые гетерогенным катализом на носителе, имеют существенные ограничения и недостатки, что приводит к необходимости поиска новых способов осуществления процесса конверсии.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Промышленное проведение процесса паровой конверсии углеводородов имеет следующие недостатки:

- высокая стоимость перегретого водяного пара;
- образование значительных избыточных количеств CO₂;
- получаемый синтез-газ состава H₂:CO = 3:1 удобен для синтеза аммиака, но неудобен для синтеза метанола, уксусной кислоты и углеводородов по методу Фишера-Тропша.

Углекислотная конверсия сопровождается следующими трудностями:

- высокая эндотермичность процесса;
- закоксовываемость катализатора (образование свободного углерода по реакции (1)):



При кислородной конверсии недостатками являются:

- высокая стоимость кислорода;
- образование значительных избыточных количеств CO₂

Высокие энергетические и сырьевые затраты в существующих технологиях с гетерогенным катализатором заставляют искать новые способы осуществления процесса. Возможным решением может быть осуществление паровой конверсии углеводородов аэрозольным нанокатализом [1]. Аэрозольный нанокатализ обеспечивает получение in situ суперактивного катализатора благодаря отсутствию носителя [2] и постоянной механохимической активации поверхности каталитически активных частиц [3], имеющих в реакционной зоне размеры 8 – 100 нм [3, 4]. Технология аэрозольного нанокатализа в виброожигенном слое каталитической системы (ApCVB) позволяет снизить время пребывания сырья в реакционной зоне [5], температуру [5, 6, 7], повысить селективность реакции [2, 8, 9, 10], увеличить скорость реакции по сравнению с традиционным катализом на носителе в 10⁵-10⁶ раз (в

расчете на массу катализатора) [1,9] и соответственно уменьшить его количество [1, 3, 5-8].

3. Цель и задачи исследования

Цель работы: изучение кинетических закономерностей паровой конверсии углеводородов C_3-C_4 в условиях технологии аэрозольного нанокатализа.

Задача экспериментальной части работы:

- выбрать метод исследования процесса;
- разработать и изучить методику эксперимента;
- изучить методику приготовления каталитической системы;
- определить кинетические и технологические параметры процесса;
- рассчитать энергию активации и предположить область протекания реакции;
- проанализировать актуальность работы и перспективность их продолжения.

4. Экспериментальная часть

Схема лабораторной безградиентной установки для исследования паровой конверсии пропана и бутана аэрозольным нанокатализом в виброожиженном слое представлена на рис. 1.

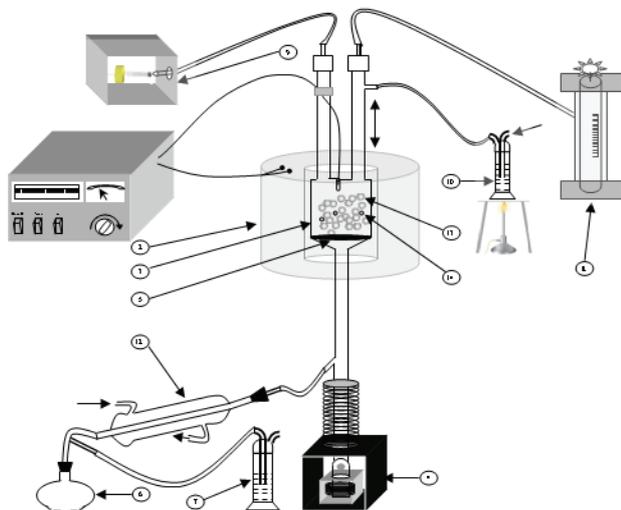


Рис. 1. Экспериментальная установка аэрозольного нанокатализа в виброожиженном слое: 1 – блок управления; 2 – электропечь; 3 – реактор; 4 – виброустройство; 5 – металловолокнистый фильтр; 6 – приемник конденсата; 7 – барботер; 8 – ротаметр; 9 – дозатор воды; 10 – испаритель; 11 – термopapa; 12 – холодильник; 13 – диспергирующий материал; 14 – катализатор

Реактор 3 представляет собой цилиндрический аппарат, работающий в режиме, близком к идеальному смешению. Реактор совершает возвратно-поступательные движения в вертикальной плоскости в электропечи 2. Частоту колебаний реактора можно варьировать в диапазоне от 2 до 11 Гц. Реактор имеет патрубки для ввода сырья, вывода продуктов конверсии, а также карман для термopapa 11, соединенной с блоком

управления 1. Внутри реактора помещается каталитическая система, состоящая из диспергирующего материала (стеклянные шарики диаметром 1-1,2 мм) и каталитически активного компонента с начальными размерами частиц до 200 мкм.

Фильтр 5 из металловолокна или специальных сеток исключают унос частиц катализатора и диспергирующего материала из реактора. Таким образом, на протяжении всего времени эксперимента количество катализатора в реакционной зоне остаётся неизменным. Каталитическая система загружается в реакционный объём до начала эксперимента. Движение диспергирующего материала обеспечивает механоактивацию поверхности катализатора. Подача воды осуществляется через дозатор 9 или через испаритель 10 путем насыщения газа парами воды, или комбинированием этих способов.

На катализаторе, диспергированном в процессе работы установки до 8-100 нм, возникают дефекты структуры, изменяются свойства поверхности, которые определяют его активность. В реактор загружается 0,001-0,0001 г катализатора, при этом его концентрация составляет 2,5-25 г/м³ реактора. На установке можно легко варьировать нагрузку на катализатор, изменяя его массу и расход реагентов. В процессе исследований применялся катализатор NiO. Частота вибрации изменялась в интервале 3-8 Гц, температура варьировалась от 500 до 650°C. Схема усовершенствованной установки представлена на рис. 2.

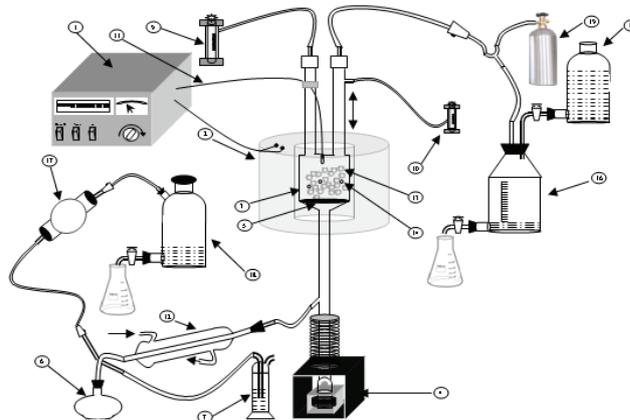


Рис. 2. Экспериментальная установка аэрозольного нанокатализа в виброожиженном слое: 1 – блок управления; 2 – электропечь; 3 – реактор; 4 – виброустройство; 5 – металловолокнистый фильтр; 6 – приемник конденсата; 7 – барботер; 8 – ротаметр; 9 – дозатор воды; 10 – испаритель; 11 – термopapa; 12 – холодильник; 13 – диспергирующий материал; 14 – катализатор; 15 – емкость с запорной жидкостью; 16 – емкость с газом; 17 – устройство отбора газа на хроматографический анализ; 18 – газометр; 19 – баллон с газом

К исходной установке были добавлены: устройство равномерной подачи газа в реактор, состоящее из емкости с запорной жидкостью (рассолом) (15) и емкости с газом (16). Равномерное дозирование достигается за счёт вытеснения газа рассолом. Для сбора газообразных продуктов реакции предусмотрена вытеснительная емкость (газометр) (18), перед которой

осуществляется отбор пробы газа на хроматографический анализ (17). В результате модернизации установки были получены такие преимущества: точный контроль скорости подаваемого газа, снижена скорость подачи газа, что за счет увеличения времени контакта, дает лучшие результаты эксперимента, возможность получения более точных данных для расчёта материального баланса.

До начала эксперимента емкость с газом (16) заполняется рассолом из емкости с запорной жидкостью (15) до предела, чтобы в ней не оставалось никаких газов, в том числе воздуха. Емкость с газом имеет 2 трубки. Первая трубка соединена с емкостью с запорной жидкостью, а вторая трубка разделяется на 2 части: первая часть соединяется с баллоном с газом (19), а вторая часть – с реактором. На каждой из частей есть запорный вентиль. До начала эксперимента вентиль на второй части должен быть закрыт. Одновременно открывается баллон с газом и вентиль на емкости с газом, чтобы газ поступал в емкость с газом и вытеснял оттуда воду. После заполнения газом перекрывается краном доступ газа из баллона и начинается эксперимент.

Обработка экспериментальных данных проводится по следующим формулам:

Время контакта:

$$\tau = \frac{V_{в.р.}}{V_{ПГС}} \cdot 3600, \text{ с} \quad (2)$$

где $V_{в.р.}$ – свободный объем реактора, м^3 ;
 $V_{ПГС}$ – расход парогазовой смеси, $\text{м}^3/\text{ч}$.

Свободный объем реактора определяется, исходя из полного объема реактора V_p , порозности стеклянных шариков ($\epsilon=0,6$):

$$V_{в.р.} = V_p - V_{ш} \cdot \epsilon, \quad (3)$$

где $V_{ш}$ – объем загруженных в реактор шариков, $V_{ш} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$.

V_p – объем реактора, $V_p = 43 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$;

Таким образом: $V_{в.р.} = 31 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$

Расход парогазовой смеси рассчитывается по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$\tau = \frac{v \cdot R \cdot T}{P}, \text{ м}^3. \quad (4)$$

Объемная скорость:

$$\psi = \frac{V_{ПГС}}{V_p}, \text{ ч}^{-1} \quad (5)$$

где $V_{ПГС}$ – расход газовой смеси, $\text{м}^3/\text{ч}$;

V_p – объем реактора, м^3 .

Концентрация катализатора:

$$C_{\text{КАТ}} = \frac{M_{\text{КАТ}}}{V_{\text{реактора}}}, \text{ г}/\text{м}^3_{\text{р.об.}} \quad (6)$$

где $M_{\text{КАТ}}$ – масса катализатора, загружаемого в реактор, г.

Степень превращения метана:

$$X_{\text{СН}_4} = \left(1 - \frac{V_{\text{прод}} \cdot C_{\text{ПГ}}^{\text{прод}}}{V_{\text{ПГ}} \cdot C_{\text{СН}_4}^{\text{ПГ}}}\right) \cdot 100, \% \quad (7)$$

где $C_{\text{СН}_4}^{\text{ПГ}}$ – концентрация метана в природном газе, доли ед.

$C_{\text{СН}_4}^{\text{прод}}$ – концентрация метана в продуктах реакции, доли ед.

Степень превращения этана:

$$X_{\text{С}_2\text{Н}_6} = \left(1 - \frac{V_{\text{прод}} \cdot C_{\text{С}_2\text{Н}_6}^{\text{прод}}}{V_{\text{ПГ}} \cdot C_{\text{С}_2\text{Н}_6}^{\text{ПГ}}}\right) \cdot 100, \% \quad (8)$$

где $C_{\text{С}_2\text{Н}_6}^{\text{ПГ}}$ – концентрация этана в природном газе, доли ед.

$C_{\text{С}_2\text{Н}_6}^{\text{прод}}$ – концентрация этана в продуктах реакции, доли ед.

Степень превращения H_2O :

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{исх}} - P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{прод}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{исх}}} \cdot 100, \% \quad (9)$$

где $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{исх}}$ – количество молей воды в исходной смеси;
 $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{прод}}$ – количество молей воды в продуктах реакции.

По полученным экспериментальным данным построим графики зависимости выхода H_2 , CO_2 и CO (рис. 3), а также степень превращения пропана от температуры (рис. 4).

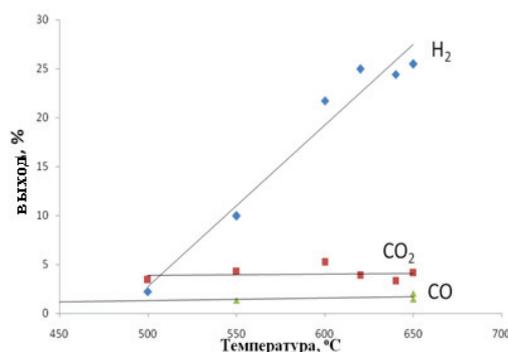


Рис. 3. Зависимость выхода H_2 , CO_2 и CO от температуры (катализатор NiO)

Из приведенных графиков видно, что с ростом температуры и выход синтез-газа, и степень превращения пропана растут, что подтверждается термодинамическими расчетами.

Определение кинетических и технологических параметров протекания процесса, в частности, определение порядка реакции:

По экспериментальными данным $C_{\text{пропана}}$ и τ (время контакта) строим графики в координатах $\lg C_{\text{пропана}} - \tau$; $1/C_{\text{пропан}} - \tau$; $1/C_{\text{пропан}}^2 - \tau$ (рис. 5, 6, 7).

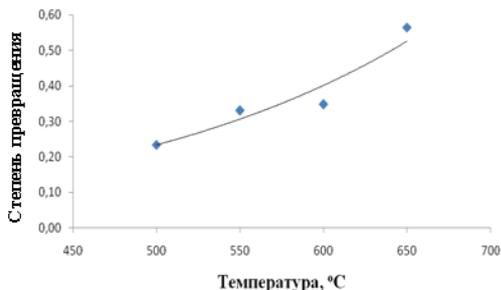


Рис. 4. Зависимость степени превращения пропана от температуры (катализатор NiO)

Каждое кинетическое уравнение дает прямую линию только в соответствующих координатах:

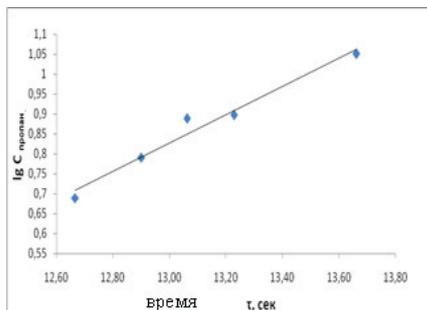


Рис. 5. Зависимость lgC_{пропан} от времени контакта (t = 550°C)

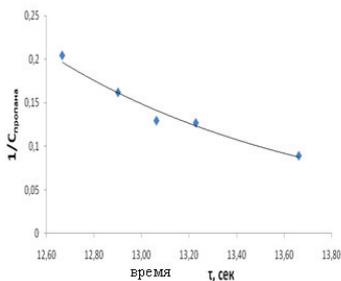


Рис. 6 График зависимости 1/C_{пропан} от времени контакта (t = 550°C)

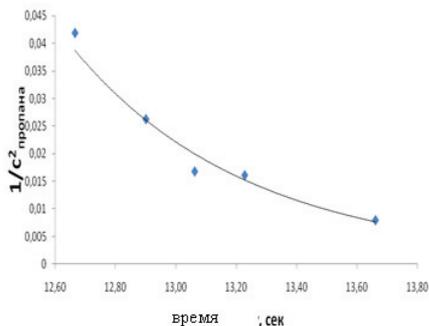


Рис. 7. График зависимости 1/C²_{пропан} от времени контакта (t = 550°C)

Экспериментальные точки расположились на прямой линии на графике в координатах lgC_{пропан} - τ

(рис. 5), а на других графиках вышли кривые, это указывает на то, что конверсия пропана описывается кинетическим уравнением первого порядка.

Определение константы скорости, энергии активации для составления кинетического уравнения реакции паровой конверсии углеводородов по технологии аэрозольного нанокатализа.

По угловому коэффициенту на графике в координатах lgC_{пропан} - τ (рис. 5) определяем константу скорости паровой конверсии углеводородов по пропану (рис. 8).

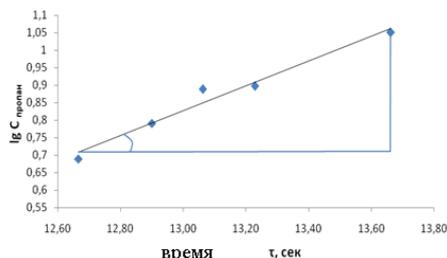


Рис. 8. Для нахождения константы скорости паровой конверсии углеводорода по пропану в интервале температур 500-650°C

Угловым коэффициентом равен тангенсу угла наклона α:

$$k = \operatorname{tg}\alpha = \frac{y}{x}, \tag{10}$$

$$k = \frac{1,061 - 0,709}{13,66 - 12,67} = 0,356, \text{сек}^{-1}$$

Энергию активации находим графически. Для этого построим график зависимости lgk от обратной температуры (рис. 9). Предположим, что конверсия углеводородов протекает в реакторе идеального смешения, тогда константу скорости паровой конверсии по пропану рассчитываем по уравнению:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{1-x}, \tag{11}$$

где x - степень превращения пропана, доли ед.; τ - время контакта, с.

Угловым коэффициентом этой прямой равен:

$$-\operatorname{tg}\alpha = \operatorname{tg}\beta = -\frac{E_A}{2,3 \cdot R}, \tag{12}$$

где E_A - энергия активации, Дж/моль;

R - универсальная газовая постоянная (8,31 Дж / (моль · K))

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{3,593 - 0,499}{0,002 - 0,001667} = 9291.$$

Отсюда энергия активации равна:

$$E_A = 9291 \cdot 2,3 \cdot R = 177579 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \approx 178 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

На основании рассчитанного значения энергии активации можно предположить, что процесс паровой конверсии углеводородов C₃-C₄ протекает в кинетической области, и, следовательно, исключается влияние

внутридиффузионных стадий катализа на скорость реакции.

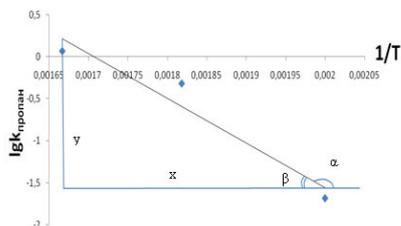


Рис. 9. Зависимость $\lg k_{\text{пропан}}$ от обратной температуры

На базе кинетического уравнения

$$w = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C, \quad (13)$$

составим кинетическое уравнение паровой конверсии пропана в условиях AnCVB по первому порядку реакции. Кинетическое уравнение показывает влияние температуры и специфических для AnCVB параметров на скорость процесса паровой конверсии углеводородов.

$$k = k_{\text{термичн}} \cdot k_{\text{AnC}}, \quad (14)$$

$$k_{\text{термичн}} = k_0 \cdot e^{(-E_a/R \cdot T)}, \quad (15)$$

$$k_{\text{AnC}} = C_{\text{КАТ}}^n \cdot f^m \cdot k', \quad (16)$$

где k' - поправка на неучтенные параметры AnCVB;
 f - частота вибрации, Гц.

5. Выводы

1. Показана возможность использования технологии аэрозольного нанокатализа для получения синтез-газа паровой конверсией пропана и бутана в виброожиженном слое.
2. Никелевый катализатор в условиях AnCVB показал высокую активность и выход продуктов, близкий к равновесному.
3. Применение принципов аэрозольного нанокатализа в промышленном оформлении процесса конверсии позволит увеличить скорость реакций за счет исключения внутридиффузионных торможений и как следствие интенсификации подвода тепла к центрам эндотермических химических превращений.

Литература

1. The process of hydrocarbon cracking to gasoline and olefins by aerosol nanocatalysis technology : abstracts of VIII Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications» (sept. 2004) [Текст] / edited by R. Leboda, Yu. Tarasevich, E. Aksenenko. - Odessa, 2004. - P. 83-87.
2. Influence of mechanic activation regime on the products composition for n-pentane cracking process by aerosol nanocatalysis technology. : abstracts of IX Polish-Ukrainian Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications» (sept. 2005) [Текст] / edited by R. Leboda, Yu. Tarasevich, E. Aksenenko. - Sandomierz (Poland): Zaklad Poligrafi UMCS, 2005 – P. 49-53
3. Definition of properties and catalytic system stability analysis in aerosol nanocatalysis with vibrating bed (AnCVB) technology : abstracts of X Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications» (sept. 2006) [Текст] / edited by Yu. Tarasevich, R. Leboda, M. Soltys. – Lviv : ВЦ Львівського Національного університету імені Івана Франка, 2006. – P. 25-27.
4. Glikina, I. M. Specific control parameters in the technology of aerosol nanocatalysis [Текст] / I.M. Glikina, M.A. Glikin, S.A. Kudryavtsev // ANNALES Universitatis Mariae Curie-Sklodowska. sectio AA CHEMIA. – 2009. - vol. LXIV. - P. 218-226.
5. Aerosol nanocatalysis technology - the way of development of chemicals and petrochemical industry : тез. докл. V Международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании» (июнь 2009) [Текст] / отв. ред. Ю.А. Ступак. - Варна (Болгария) : International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica euxinus, 2009. - С. 154-157.
6. Recovery of nitrogen oxides of flue gas by aerosol nanocatalysis : abstracts of XII Polish-Ukrainian Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application» (aug. 2010) [Текст] / edited by Yu. Tarasevich, R. Leboda. – Kielce-Ameliowka, 2010. – P. 79.
7. Experimental investigation of methane steam reforming in NiO aerosol nanoparticles : тез. докл. VII Международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании». (июнь 2011) [Текст] / отв. ред. Ю.А. Ступак. - Варна (Болгария) : International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica euxinus, 2011. - С. 64-68.
8. Glikin, M. A. Conversion of natural gas in the process of steam reforming via aerosol nanocatalysis technology [Текст] / M.A. Glikin, S. Mohammed A., S.A. Kudryavtsev // Chemical technology. Kaunas University of technology, (Litva). – 2012. - Vol. 59. - №1. - P. 5-12.
9. Mathematical description of processes in aerosol nanocatalysis technology : abstracts of XII Polish-Ukrainian Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application» (aug. 2010) [Текст] / edited by R. Leboda. - Kielce-Ameliowka, 2010. – P. 36.
10. Организация процесса каталитического крекинга по технологии аэрозольного нанокатализа : Материалы Международной научно-технической конференции «Ресурс- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные

технологии" (ноябрь 2010) [Текст] / гл. ред. Жарский И.Н. -Минск (Беларусь) : УО «Белорусский государственный технологический университет», 2010. - с. 98-102.

УДК 665.73.002.2::66[097.3-911.38]

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ТИПА Y В УСЛОВИЯХ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА

А. С. Кащеев

Соискатель*

E-mail: sanchos_ho@mail.ru

И. М. Гликина

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: irene555@mail.ru

С. А. Кудрявцев

Кандидат технических наук*

E-mail: koodryavthev@mail.ru

*Кафедра технологии органических веществ,
топлива и полимеров

Технологический институт Восточноукраинского
национального университета
им. В. Даля (г. Северодонецк)
пр. Советский, 59а, г. Северодонецк,
Луганская обл., 93400

Представлені дані роботи цеолітвмісного каталізатора типу Y в умовах аерозольного нанокаталізу в віброзрідженому шарі (AnCVB). Описано методіку експерименту. Показано, що в залежності від керуючих параметрів, властивих AnCVB (частота вібрації і температура) можуть змінюватися склад і вихід продуктів крекінгу. При цьому селективність крекінгу за світлими нафтопродуктами перевищує промислові показники

Ключові слова: каталітичний крекінг, вакуумний газойль, аерозольний нанокаталіз, віброзріджений шар, бензинова фракція, дизельна фракція

Представлены данные работы цеолитсодержащего катализатора типа Y в условиях аэрозольного нанокатализа в виброожигенном слое (AnCVB). Описана методика эксперимента. Показано, что в зависимости от управляющих параметров, присущих AnCVB (частота вибрации и температура) могут изменяться состав и выход продуктов крекинга. При этом селективность крекинга по светлым нефтепродуктам превышает промышленные показатели

Ключевые слова: каталитический крекинг, вакуумный газойль, аэрозольный нанокатализ, виброожигенный слой, бензиновая фракция, дизельная фракция

1. Введение

Каталитический крекинг является наиболее распространенным процессом вторичной переработки нефти. Целевыми продуктами процесса являются бензиновая и дизельная фракции. Побочно образуются газовая фракция и кокс. В промышленности процесс проводят в лифт-реакторах при температуре 500 – 570°C на цеолитсодержащие алюмосиликатных катализаторах, которые содержат в своем составе редкоземельные металлы.

Промышленная организация каталитического крекинга имеет ряд узких мест:

1. Металлоемкость оборудования. Для производительности 2 млн.т/год по сырью (установка Г-43-107/М1), объем реактора составляет 800 м³, объем регенератора – 1600 м³;

2. Необходимость постоянной регенерации катализатора после 1–2 секунд работы, что приводит к его дополнительным потерям в цикле «реактор-регенератор» из-за истирания. В промышленности это требует дополнительной подпитки катализатора в количестве 0,545 кг на тонну сырья, что составляет 3 т дополнительного катализатора в сутки. Ми-

нимальная цена катализаторов крекинга составляет 25 тыс. долл. США/т;

3. Большая концентрация катализатора (до 700 кг/м³ реактора);

4. Необходимость добавления пара в зону реакции для отпаривания продуктов крекинга с поверхности катализатора в количестве 0,5–0,75 ГДж/т сырья;

5. Значительные затраты катализатора, разовая загрузка которого составляет 350 т.

Альтернативой промышленной организации каталитического крекинга, которая позволит устранить вышеперечисленные недостатки, может стать технология аэрозольного нанокатализа в виброожигенном слое (AnCVB). Основы технологии изложены в работах [1 – 7]

2. Постановка проблемы в общем виде и её связь с важными научными и практическими задачами.

Нефтеперерабатывающая промышленность Украины в значительной степени отстает от мирового уровня по глубине переработки нефти и аппаратурному оформлению и поэтому требует реконструкции. В