

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ

Подопригора Е.В.¹, Герзелиев И.М.¹, Пименов А.А.²¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г.Москва;²Самарский государственный технический университет, г.Самара

Ключевые слова: синтез-газ, окислительная конверсия метана, оксиднометаллический катализатор, водородсодержащий газ, метано-водородная смесь.

Аннотация. Синтезированы образцы никель-кобальтовых катализаторов на алюмосиликатных и алюмооксидных микросферических носителях. Проведены исследования по окислительной конверсии метана в водородсодержащий газ на импульсной лабораторной установке с отдельной подачей сырья и окислителя. Предложен перспективный метод конверсии метана с целью получения метан-водородсодержащей смеси, окислительной конверсией метана в системе с отдельной подачей сырья и окислителя и циркулирующим переносчиком кислорода. Определен оптимальный состав катализатора получения синтез-газа, при котором конверсия метана достигает 80%, а метановодородная смесь содержит около 35% водорода.

OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE TO HYDROGEN-CONTAINING GAS IN A CATALYTIC SYSTEM WITH SEPARATE FEED OF RAW MATERIALS AND OXIDIZER

Podoprigora E.V.¹, Gerzeliev I.M.¹, Pimenov A.A.²¹A.V. Topchiev Institute of petrochemical synthesis RAS, Moscow;²Samara state technical University, Samara

Keywords: synthesis gas, oxidative conversion of methane, metal oxide catalyst, hydrogen-containing gas, methane-hydrogen mixture.

Abstract. Samples of Nickel-cobalt catalysts on aluminum-silicate and aluminum-oxide microspherical carriers were synthesized. Studies on the oxidative conversion of methane to hydrogen-containing gas were carried out on a pulsed laboratory installation with separate feed of raw materials and oxidizer. A promising method of methane conversion is proposed to produce a methane-hydrogen-containing mixture by oxidative conversion of methane in a system with a separate feed of raw materials and oxidizer and a circulating oxygen carrier. The optimal composition of the catalyst for synthesis gas production has been determined, at which the conversion of methane reaches 80%, and the methane-hydrogen mixture contains about 35% hydrogen.

Основными промышленными способами получения синтез-газа являются высокоэнталпические, энергозатратные процессы паровой и углекислотной конверсии метана [1]. Перспективный способ получения синтез-газа – парциальное каталитическое окисление, при котором реакция протекает с выделением тепла. Однако с точки зрения практического применения этот метод не лишен недостатков, так как вызывает ряд технологических вопросов, связанных с взрывоопасностью смеси метан-кислород и необходимостью выделения кислорода из воздуха, либо получением забалластированного азотом продукта [2]. В ИНХС РАН предложены новые принципы технологии парциального окисления метана с циркулирующим в реакционной системе микросферическим катализатором с отдельной подачей сырья и окислителя [3].

В настоящей работе изучено влияние содержания активных металлов (оксиды никеля и кобальта, нанесенные методом пропитки по влагопоглощению из водных растворов азотнокислых солей на микросферические (50 - 160 мкм) носители – оксид алюминия и алюмосиликатный γ -Al₂O₃ и AlSiO_x), на основные показатели реакции окислительной конверсии метана. Физико-химические свойства образцов катализаторов определяли методами термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ), рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового (РФА) анализов. Опыты проводили на лабораторной импульсной установке окислительной конверсии метана с отдельной подачей сырья и окислителя с чередующимися циклами обработки катализатора (три цикла) при следующих условиях: температура 850°C, соотношение катализатор/СН₄ =80; время контакта сырья с катализатором – 3 сек. Проведенные эксперименты показали следующие результаты (Таблица 1).

Табл. 1. Конверсия метана и селективность продуктов от числа импульсов СН₄. Образцов №1, №2, №3, №4.

Образец	Образец 1		Образец 2				Образец 3			Образец 4		
	1	2	1	2	3	3	1	2	3	1	2	3
X СН ₄	33,33	37,65	61,62	79,39	80,32	37,02	45,25	56,00	50,84	63,08	61,37	55,84
H ₂ /CO	0,64	0,49	1,89	1,90	1,91	0,39	0,94	0,77	0,79	1,56	1,65	1,73
S H ₂	58,85	44,89	100	100	100	21,49	17,95	15,31	40,65	98,61	100	100
S CO	31,25	24,44	83,70	88,17	92,77	21,61	7,02	8,90	14,54	72,10	79,16	74,72
S CO ₂	66,11	75,39	16,29	11,82	7,23	78,39	92,98	91,09	85,46	27,90	20,84	25,28
S C ₂ H ₆	2,64	0,17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S C ₂ H ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S H ₂ O	29,43	54,15	0	0	0	78,51	82,05	84,69	59,35	1,39	0,00	0,00

На образце состава 10% (NiO+Co₃O₄)/ γ -Al₂O₃ образующаяся метановодородная смесь содержит 36-56% об. метана и 43-63% об. водорода. Конверсия метана в ходе опыта варьируется около 55-66%, при селективности по водороду, которая достигала 81,6% в своем максимуме в третьем импульсе сырья. Селективность по монооксиду углерода и диоксиду углерода опыта находится на уровне 50% в ходе всего опыта. Заметна высокая селективность по воде, которая достигает 40% во 2 импульсе метана, после чего, на 3 импульсе сырья снижается до 18%, что говорит о преимущественном протекании полного окисления метана. Влияние увеличения содержания активных металлов в составе оксиднометаллического катализатора показано на результатах проведения опытов окислительной конверсии на образце №2 состава: 28% (NiO+Co₃O₄)/ γ -Al₂O₃. Образующаяся метановодородная смесь состоит из 64-66% об. водорода, остальные около 35% об. занимает метан. Конверсия по CH₄, в опытах по окислительной конверсии метана на образце №2, постепенно возрастает в ходе проведения эксперимента достигая 80%. Селективность по H₂ на протяжении всего опыта сохраняет свои значения в 100%. Селективность по CO₂ так же растет с каждым импульсом с 83,7% до 92,8%, соответственно постепенно снижается селективность по CO₂ с 16,3% в 1 импульсе метана до 7,2% в 3 импульсе.

Образец №3 был приготовлен с дальнейшим увеличением количества активной фазы катализатора нанесенной на оксид алюминия и имел состав: 50% NiO+Co₃O₄/ γ -Al₂O₃. Увеличение содержания активных металлов нанесенных на γ -Al₂O₃ свыше 50%, приводит к резкому снижению степени превращения метана, полученная метановодородная смесь более чем на 90% состоит из CH₄. Так конверсия по CH₄ варьировалась на уровне 50%. Селективность по водороду в 1 и 2 импульсе метана не высока и составляет лишь около 17%, хотя в 3 импульсе подачи сырья наблюдается ее подъем до 40%. Катализатор приводит к активному протеканию полного окисления метана, на что указывает высокая селективность по H₂O – около 82% в 1 и 2 импульсе подачи метана и 59% в 3 импульсе и 92% селективность по CO₂ в первом импульсе сырья, которая к 3 импульсу снизилась лишь до 85,5%. Селективность по монооксиду углерода хотя и растет с каждым импульсом подачи CH₄, но не превышает 20%. Исходя из анализа спектров РФА и ТПВ, можно заключить, что причиной наблюдаемого эффекта является пересыщение поверхности носителя модифицирующими оксидами металла с образованием агломератов с меньшей активностью фазы

В качестве носителя образца № 4 использовался промышленный катализатор крекинга. Состав образца №5: 14% NiO+Co₃O₄/AlSiOx. С использованием данного катализатора конверсия по сырью постепенно снижается в ходе опыта, но незначительно с 63% в первом импульсе метана до 53,8% в третьем импульсе. Селективность по водороду на протяжении всего опыта составляет 100%. Селективность по монооксиду углерода принимает значения порядка 72%, а селективность по диоксиду углерода около 25%. То есть с использованием катализатора крекинга в опытах окислительной конверсии метана протекает преимущественно парциальное окисление.

Проведенные эксперименты по окислительной конверсии метана на оксиднометаллических Ni-Co катализаторах различного состава показали следующие результаты. Образец №2, состава 28% NiO+Co₃O₄/ γ -Al₂O₃, проявил наибольшую активность по степени конверсии метана в сравнении с остальными испытанными образцами. Однако образующийся метановодородный газ в своем составе содержит преимущественно H₂, количество которого свыше 86% об., а количество CH₄ не превышает 29% об. Аналогичный результат показал образец №4, состава 14% NiO+Co₃O₄/AlSiOx. Образующаяся метановодородная смесь в окислительной конверсии метана на носителе с промышленным катализатором крекинга в среднем на 65% об. состоит из водорода, остальные около 35% об. занимает метан.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение о предоставлении гранта в форме субсидии № 05.607.21.0311. Уникальный идентификатор проекта - RFMEFI60719X0311).

Список литературы

1. Корбцев С.В., Кротов М.Ф., Фатеев В.Н., Козлов С.И., Люгай С.В. Производство водорода из органического сырья // Транспорт на альтернативном топливе. 2013. № 6 (36). С. 10-16.
2. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Казаков А.В., Старостин Т.С., Канаев С.А., Проблемы и перспективы конверсии углеводородов в синтез-газ // Нефтехимия. 2011. Т. 51, № 2. С. 107-117.
3. Герзелиев И.М., Усачев Н.Я., Попов А.Ю., Хаджиев С.Н. Парциальное окисление низших алканов активным решеточным кислородом оксиднометаллических систем: 1. Экспериментальные методы и установки // Нефтехимия. 2011. Т. 51, № 6. С. 420-426.

Сведения об авторах:

Подопригора Елена Викторовна – магистр, младший научный сотрудник ИНХС РАН. г.Москва;

Герзелиев Ильяс Магомедович – к.х.н., заведующий сектором ИНХС РАН. г.Москва;

Пименов Андрей Александрович – д.т.н., профессор, ректор СамГТУ, г.Самара.