

References

1. *, International Lead and Zinc Study Group, Monthly Bulletin, July 1994
2. J.R. AILLEY, H. RIMMINGTON, Wasterman Seminar, Birmingham, UK 1994
3. D.N. WILSON, J. Power Sources, 42(1993) 319-329
4. *, International Lead and Zinc Study Group, Monthly Bulletin, September 1995
5. K.F. LAMM, A. MELIN, Beitrag zur Verhuttung von Akkusrott, Erzmetall 33 (1980) 275-279.

УДК 547.21.057:546.11:546.262.3:542.97

СИНТЕЗ ВУГЛЕВОДНІВ З ГАЗІВ-ПІРОЛІЗУ МЕТАНУ НА МОДИФІКОВАНИХ СО-КАТАЛІЗАТОРАХ

М. С. Полутренко, П. Д. Романко

ІФНТУНГ, м.Івано-Франківськ, вул.Карпатська, 15

Изучены основные закономерности синтеза углеводородов из газов-пиролиза метана на модифицированных Со-катализаторах (вес.ч.): 64,5 СоО – 3,2 СиО – 32,3 алюминат кальция и 10Со – 0,4Pd/SiO₂. Полученный массив экспериментальных данных по превращению газов-пиролиза (содержание ацетилена 4–7 % об.) как базового сырья в смесь углеводородов на модифицированных Со-катализаторах указывает на возможность интенсификации процесса синтеза углеводородов, связанной с повышением производительности катализатора и суммарного выхода углеводородов на существующих мощностях промышленного производства.

Ключевые слова: синтез, углеводороды, газы-пиролиза, селективность, катализатор

При термоокислювальному піролізі метану при 1500⁰С утворені газ-піролізу містять (% об.): СО-25,0-30,0; Н₂ -50,0-55,0; О₂ -0,2-0,5; СО₂ -3,2-4,0; С₂Н₂ -7,8-8,6; С₂Н₄-0,3-1,0; СН₄ -3,0-6,0; N₂ -1,0-2,0; метилацетилен 0,001-0,017; пропадієн – 0,017-0,03; вінілацетилен – 0,014-0,03; дивінілацетилен – 0,08-0,19; бензол – 0,042-0,065; бутадієн – до 0,005, основними компонентами яких є СО і Н₂, тому їх перетворення зводиться фактично до каталітичного гідрування СО за Фішером-Тропшом. Необхідно зазначити, що на сьогоднішній день газ-піролізу не знаходять кваліфікованого використання, а, в основному, спалюються на факелах, що призводить до забруднення навколишнього середовища.

Інтерес до процесу Фішера-Тропша почав відновлюватися в зв'язку з безперервним ростом цін та дефіцитом нафтових вуглеводнів. Основним недоліком даного процесу є низька селективність. Тому зусилля науковців в цій області сконцентровані на підвищенні селективності процесу з метою одержання

It has been determined the main regularity of hydrogen synthesis from gases-pyrolize of methane using modificational Co-catalyst (weight part.): 64,5 CoO-3,2 CuO-32,3 with aluminate of calcium and 10 Co-0,4 Pd/SiO₂.

The obtained massif of experimental data for transformation of gases-pyrolize (content of acetylene 4-7%) as the base raw material in the mixture of hydrogen using modificational cobalt catalyst shows the possibility of intensification of hydrogen synthesis process connected with increasing of catalyst productivity and summary output of hydrogen using the existent industrial capacities.

Main words: synthesis, hydrogens, gases-pyrolize, selectiveness, catalyst.

високоякісної сировини для нафтової промисловості, а також на створенні модифікованих катализаторів, які б давали змогу одержувати вузькі фракції вуглеводнів.

З каталітичним перетворенням газів-піролізу метану пов'язують вирішення ряду науково-важливих проблем, а саме:

- одержання багатотоннажних органічних напівпродуктів (етилену, пропілену);
- створення безвідхідних (екологічно чистих) технологічних процесів;
- відтворення сировини для органічного синтезу.

В роботі [1] було вивчено перетворення газів термоокислювального піролізу природного газу в суміш вуглеводнів на промисловому катализаторі Новочеркаського заводу синтетичних продуктів складу: (ваг.ч.): 100 Со – 6,2 MgO – 7,1 ZrO₂ /алюмосилікат + кизельгур. Оскільки на даному катализаторі при переході від синтез-газу до газів-піролізу з вмістом ацетилену близько 4,0% об., було досягнуто сутте-

вого підвищення виходу рідких вуглеводнів C₅-C₁₈ (близько 30-35 %), то видавалося доцільним вивчити перетворення газів-піролізу на ряді інших каталізаторів, які б могли мати практичний інтерес.

Метою даної роботи було вивчення основних закономірностей синтезу вуглеводнів з газів-піролізу метану на модифікованих Со-каталізаторах.

Експеримент і обговорення

Методики розробки каталізаторів і проведення експериментів з синтезу вуглеводнів аналогічні, описаним в роботі [2].

Серією експериментів щодо перетворення газів-піролізу в суміш вуглеводнів було встановлено ефект приросту у виході рідких і газоподібних вуглеводнів при переході від синтез-газу [CO:H₂ = 1:2 (об.)] до газів-піролізу метану і на ряді інших каталізаторів. Так, на модифікованому Со-каталізаторі складу (ваг.ч.): 64,5 СоО – 3,2CuО – 32,3 алюмінат кальцію (каталізатор розроблений в інституті органічної хімії РАН) при використанні газів-піролізу з концентрацією ацетилену в них 6,35 % об. вихід рідких вуглеводнів зростає майже в 2,6 рази, вихід газоподібних вуглеводнів більше, ніж в 3 (3,24) рази порівняно з результатами, одержаними на синтез-газі (Т-473 К, р-0,1 МПа, об'ємна швидкість 100 год⁻¹), табл.1.

Аналіз даних, приведених в таблиці 1, засвідчив, що в порівняльних умовах проведення експериментів (Т - 473 К, р – 0,1 МПа, об'ємна швидкість – 100 год⁻¹) у випадку газів-піролізу вміст аліфатичних спиртів C₁-C₄ приблизно в 19 (18,8) разів вищий, ніж при використанні синтез-газу і становить 14,44 % мас.

Звертає на себе увагу також той факт, що при зменшенні швидкості подачі газів-піролізу (збільшення часу контакту) зі 100 год⁻¹ до 65 год⁻¹ змінюється характер розподілу вуглеводнів. Як бачимо, зростає вихід рідких вуглеводнів фракції C₅-C₁₈, на стільки ж приблизно падає вихід газоподібних вуглеводнів C₁-C₄, в результаті чого сумарний вихід вуглеводнів практично не змінюється. Небажаним також є різке зростання CO₂, що свідчить про непродуктивну витрату СО.

Протягом 40 годин роботи в періодичному режимі на штучних сумішах СО+Н₂+С₂Н₂ ([С₂Н₂] – 8,96 – 21,49 % об.) і газах-піролізу ([С₂Н₂] -6,6 – 6,8 % об.) спостерігалось падіння активності каталізатора приблизно на 7 (6,8) %. Для відновлення початкової активності каталізатора, останній регенерували воднем при 673 К зі швидкістю подачі Н₂ 200 год⁻¹. По ходу регенерації проводили відбір газу на аналіз на виході з реактора (табл.2).

Результати газового аналізу показали, що при подачі водню молекулярний шар С – атомів гідрується і виноситься з поверхні каталізатора у вигляді метану.

Як бачимо з даних табл. 2, починаючи зі 190 хвилин регенерації вміст деяких компонентів незначно коливається, а СО₂ залишається постійним, що вказує на ймовірність того, що атоми карбону вторинного шару неактивні відносно водню.

При роботі на регенованому каталізаторі з використанням газів-піролізу (Т – 483 К, об'ємна швидкість – 65 год⁻¹, [С₂Н₂] - 6,67 % об.) були одержані суттєво нижчі виходи рідких вуглеводнів

При роботі на регенованому каталізаторі з використанням газів-піролізу (Т – 483 К, об'ємна швидкість – 65 год⁻¹, [С₂Н₂] - 6,67 % об.) були одержані суттєво нижчі виходи рідких вуглеводнів

Таблиця 1 – Вплив складу вихідної суміші на вихід (В) і розподіл продуктів синтезу вуглеводнів

Вихідна суміш	Вихід продуктів, г / нм ³					Вміст спиртів C ₁ -C ₄ , % мас.
	V _p	V _r	V _Σ	V _{CO₂}	V _{H₂O}	
Синтез-газ [CO:H ₂ =1:2,0 (об.)]	10,18	42,87	53,05	13,04	58,14	0,77
Гази-піролізу [C ₂ H ₂] = 6,35 % об.	26,87	138,75	165,62	25,52	46,09	14,44
Гази-піролізу * [C ₂ H ₂] = 6,67 % об.	44,40	123,40	167,80	85,93	76,62	7,05
Гази-піролізу ** [C ₂ H ₂] = 6,67 % об.	10,59	92,48	103,07	16,21	38,78	6,12

* - об'ємна швидкість 65 год⁻¹

** - об'ємна швидкість 65 год⁻¹, каталізатор після регенерації

V_p – вихід рідких вуглеводнів фракції C₅-C₁₈

V_r – вихід газоподібних вуглеводнів C₁-C₄

V_Σ – сумарний вихід вуглеводнів

ких і газоподібних вуглеводнів (табл.1), що вказує на неможливість досягнення таким методом початкової активності каталізатора. Падіння активності каталізатора після регенерації, ймовірно, пов'язано з тим, що на каталізаторі протікає реакція полімеризації ацетилену, продукти якої блокують активні центри каталізатора.

Серією експериментів з перетворення газів-піролізу метану (%об.): CO – 30,0; CH₄ – 4,0; C₂H₂ – 5,0; C₂H₄ – 0,4; N₂ – 5,2; H₂ – 55,4 в суміші вуглеводнів на каталізаторі 10Co – 0,4 Pd/ SiO₂ було показано, що в порівняльних умовах за температурою синтезу – 473 К, навантаженням на каталізатор – 100 год⁻¹ наявність ацетилену (5,0 % об.) в газах-піролізу призводить до росту продуктивності каталізатора, а отже і виходу вуглеводнів близько в 2,8 (2,82) рази. При цьому зменшується вихід реакційної води, повністю гальмується утворення диоксиду вуглецю, вихід низькомолекулярних олефінів C₂ – C₄ зростає приблизно в 2,5 (2,48) рази. Вміст аліфатичних спиртів C₁ – C₅ в реакційній воді в випадку використання газів-піролізу вдвічі вищий порівняно з „чистим” синтез-газом і знаходиться на рівні 1,0 – 1,2 % мас. Тенденція росту вмісту аліфатичних спиртів у випадку газів-піролізу спостерігається і на ряді інших досліджуваних каталізаторів.

Таблиця 2 – Вплив часу регенерації каталізатора 64,5 CoO – 3,2 CuO – 32,3 алюмінат кальцію на склад продуктів температура 673 К, об'ємна швидкість H₂ – 200 год⁻¹

Час регенерації, хв	Вміст компонентів, %об.			
	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
2	4,82	8,33	9,01	0,87
105	0,13	0,63	1,35	0,13
190	0,11	0,54	0,88	0,07
250	0,14	0,68	0,58	0,07
280	0,12	0,59	0,58	0,07

Особливістю протікання процесу синтезу вуглеводнів з газів-піролізу є перевага виходу етилену над пропіленом. Кількісний і якісний розподіл олефінових вуглеводнів при синтезі вуглеводнів з участю газів-піролізу представлено на рис.1.

З представлених на рис.1 даних видно, що основним компонентом олефінових вуглеводнів є етилен, частка якого з підвищенням температури синтезу зменшується за рахунок збільшення вмісту пропілену і бутілену.

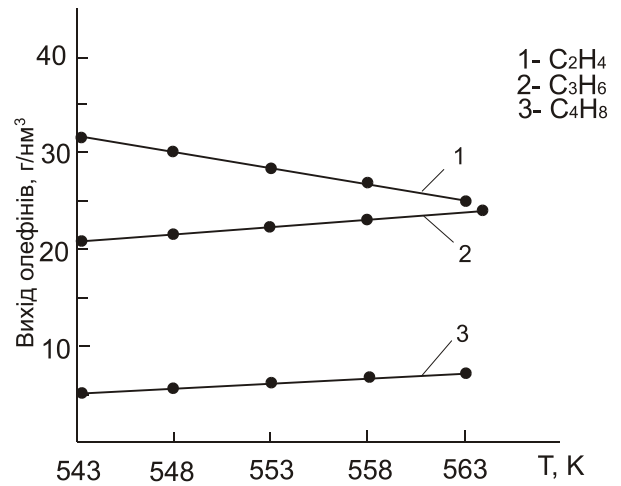


Рисунок 1 - Залежність виходу олефінових вуглеводнів від температури

Збільшення об'ємної швидкості подачі газів-піролізу з 236 до 714 год⁻¹ (рис.2) призводить до росту олефінових вуглеводнів на 20,6 %, а продуктивність каталізатора при цьому збільшується в 2,66 рази і складає 91,9 г/л кат.год. Подальше збільшення об'ємної швидкості подачі газів-піролізу до 1000 год⁻¹ зумовлює зниження виходу олефінових вуглеводнів з 67,9 до 56,7 г/нм³ і незначно впливає на продуктивність каталізатора.

На рис.2 представлена залежність виходу індивідуальних вуглеводнів від об'ємної швидкості, аналіз якої показує, що основними олефіновими вуглеводнями є етилен і бутілен, а насиченими – метан і етан. Оптимум у виході етилену і бутілену спостерігався при 700 – 720 год⁻¹. Серед продуктів не виявлено пропану і бутану.

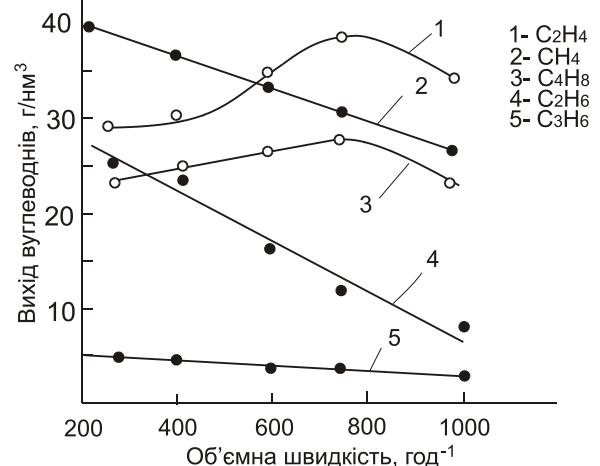


Рисунок 2 - Залежність виходу вуглеводнів від об'ємної швидкості температура - 453 К, тиск – 0,1 МПа

Протягом всього періоду проведення експериментів з участю газів-піролізу (60 го-

дин роботи в періодичному режимі) втрати активності каталізатора не спостерігалось.

Сукупність одержаних даних щодо синтезу вуглеводнів з газів-піролізу метану, що містять в своєму складі ацетилен, дає підстави висловити деякі міркування про характер взаємодії ацетилену з CO і H₂ в досліджуваному процесі.

За наявності в газах-піролізу ацетилену в кількості 4,5 %об. конверсія CO падає на 8 % порівняно з проведенням процесу на "чистому" синтез-газі. В той же час, недивлячись на зниження конверсії CO, при переході від синтез-газу до газів-піролізу збільшується вихід вуглеводнів, процес стає більш селективним. Аналогічний ефект зниження конверсії CO при введенні в синтез-газ добавок ненасичених вуглеводнів було відмічено в роботі [3]. Подібний вплив ненасичених вуглеводнів на процес синтезу вуглеводнів автори пояснюють конкурентним витісненням CO етиленом і ацетиленом з активних центрів поверхні каталізатора, що призводить до зменшення конверсії CO як у вуглеводні, так і в CO₂. Проте той факт, що сумарний вихід вуглеводнів зростає, на нашу думку, ймовірно, пов'язаний з тим, що частина вуглеводнів утворюється за рахунок адсорбованого етилену чи ацетилену.

Таким чином, одержані дані свідчать про складний і багатогранний процес взаємодії ацетилену з синтез-газом. Ацетилен впливає на глибину і напрямленість перетворень синтез-газу, взаємодіючи з ним і беручи участь в утворенні високомолекулярних ненасичених вуглеводнів.

Аналіз одержаних експериментальних даних з перетворення газів-піролізу метану на модифікованих Со-каталізаторах засвідчив, що

використання газів-піролізу з вмістом ацетилену 4 – 7 % об. як базової сировини дає змогу інтенсифікувати процес синтезу вуглеводнів, що пов'язано з підвищенням продуктивності каталізатора і сумарного виходу вуглеводнів на існуючих потужностях промислового виробництва.

Висновки

1. Вивчено основні закономірності синтезу вуглеводнів з газів-піролізу метану на модифікованих Со-каталізаторах.
2. Досягнуто збільшення виходу рідких вуглеводнів майже в 2,6 рази, газоподібних – більше, ніж в 3 рази при роботі на газах-піролізу в присутності модифікованого каталізатора складу (ваг.ч.): 64,5 СоО – 3,2 СuО – 32,3 алюмінат кальцію.
3. Показано, що каталізатор 10 Со – 0,4 Pd/ SiO₂ марки КСС-3 селективний стосовно олефінових вуглеводнів. В порівняльних умовах за температурою синтезу, навантаженням на каталізатор, вихід низькомолекулярних олефінових вуглеводнів C₂-C₅ у випадку газів-піролізу зростає приблизно в 2,5 рази порівняно з „чистим” синтез-газом.

Література

1. Полутренко М.С., Романко П.Д. Закономірності синтезу вуглеводнів з газів термоокислювального піролізу природного газу// Науковий вісник національного технічного університету нафти і газу.- 2001.- № 1. С.110-113.
2. Шлапак М.С., Романюк І.М., Григорів Х.М. та інш. Синтез вуглеводнів з CO і H₂ на модифікованих Со-каталізаторах// Нафтохімія. Т.28.- 1988. - №3.- С.343.
3. Гітіс К.М., Грейт А.А., Корни шов В.М. та інш. Утворення ароматичних вуглеводнів з синтез-газу на залізовмісних пентасилах// Нафтохімія. Т.27.- 1987.- №5. - С.638.