МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Тольяттинский государственный университет
Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

Направление подготовки 18.03.01 «Химическая технология»

профиль «Химическая технология органических веществ»

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Получение синтез-газа на наноникелевых катализаторах»

Студентка О. В. Каленик _____
И.О.Фамилия (личная подпись)

Руководитель В. В. Бекин _____
И.О.Фамилия (личная подпись)

Допустить к защите: _____

Заведующий кафедрой

Д.Х.Н., ПРОФЕССОР Г. И. Остапенко _____
И.О.Фамилия (личная подпись)

«____»_____2016 г.

Тольятти 2016 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой

_____ Г.И. Остапенко
(подпись) (И.О. Фамилия)

«____»_____2016г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение Бакалаврской работы

Студентке Каленик Ольге Викторовне.
1. Тема: Получение синтез-газа на наноникелевых катализаторах
2. Срок предоставления законченной готовой работы 27 июня 2016 г.
3. Исходные данные к проекту (работе): Никелевый нанокатализатор, Схема лабораторной установки для получения синтез-газа.
4. Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов) Теоретическая часть. Обзор по применению катализаторов для получения синтез-газа.
Экспериментальная часть – выбор технологического оформления установки получения синтез-газа, определение каталитической активности различных никелевых катализаторов.
Расчетная часть – расчет материального и теплового балансов, расчет опытного реактора.
5. Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)
5.1. Схема лабораторной установки
5.2. Сборочный чертеж опытного реактора воздушной конверсии метана на катализаторе Ni/Ni
5.3. Каталитическая активность различных никелевых катализаторов
5.4. Таблицы материального и теплового баланса
6. Дата выдачи задания на выполнение Бакалаврской работы – 26.02.2016г.

Руководитель _____Бекин В.В.

Задание принял к исполнению _____Каленик О.В.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ Г.И. Остапенко
(подпись) (И.О. Фамилия)
«____»_____20___г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Каленик Ольги Викторовны
по теме: Получение синтез-газа на наноникелевых катализаторах

Наименование раздела работы	**Плановый срок выполнения раздела**	**Фактический срок выполнения раздела**	**Отметка о выполнении**	**Подпись руководителя**
Введение	26.02.2016	26.02.2016	Выполнено	
Теоретическая часть	27.04.2016	27.04.2016	Выполнено	
Экспериментальная часть	14.05.2016	14.05.2016	Выполнено	
Расчетная часть	19.05.2016	19.05.2016	Выполнено	
Выполнение чертежей	1.06.2016	1.06.2016	Выполнено	
Выполнение плакатов	7.06.2016	7.06.2016	Выполнено	
Заключение	8.06.2016	8.06.2016	Выполнено	
Предварительная защита	20.06.2016	20.06.2016	Выполнено	
Оформление работы	20-26.06.2016	23.06.2016	Выполнено	

Руководитель выпускной квалификационной работы _____ (подпись) В.В. Бекин (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению _____ (подпись) О.В. Каленик (И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа бакалавра 45 с., 10 рисунков, 9 таблиц, использовано 34 источника.

КОНВЕРСИЯ МЕТАНА, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ, СИНТЕЗ-ГАЗ, НИКЕЛЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР, НАНОКАТАЛИЗАТОР

Объектом исследования являются никелевые нанокатализаторы.

Цель работы – получение данных о каталитической активности никелевых нанокатализаторов в реакции конверсии метана в синтез-газ.

В теоретической части рассмотрены основы процесса получения синтез-газа; катализаторы, используемые на производстве в настоящее время; механизм конверсии углеводородов; исследования в области усовершенствования катализаторов конверсии метана и модернизации реакторов конверсии.

В работе приведены результаты экспериментов конверсии метана на никелевых нанокатализаторах и сделаны выводы о достаточно высокой активности Ni на никелевой сетке и самой никелевой сетки.

Квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word и представлена на электронном носителе; графики выполнены в Microsoft Excel.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ 7
1.1 Получение синтез-газа 7
1.2 Катализаторы конверсии углеводородов 8
1.3 Механизм конверсии углеводородов 11
1.4 Обзор научных исследований новых реакторов для получения синтез-газа 14
1.5 Обзор научных исследований в области усовершенствования катализаторов получения синтез-газа 16
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 22
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 25
4 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ 32
4.1 Материальный баланс 32
4.2 Тепловой баланс 34
4.3 Расчет опытного реактора 36
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 39
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 40
ПРИЛОЖЕНИЕ А 44
ПРИЛОЖЕНИЕ Б 45

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее рациональных путей интенсификации химических производств является совершенствование существующих и внедрение новых, более эффективных катализаторов. В России и за рубежом проводят исследования в области разработки катализаторов для получения синтез-газа как для действующих промышленных установок, так и для альтернативных производственных процессов.

Понятие эффективности катализатора связано с таким его параметром, как активность – способность ускорять химическую реакцию. Активность катализатора зависит от количества на нем активных центров. Следовательно, данный параметр тем выше, чем больше площадь активной поверхности катализатора.

В данной работе исследовались несколько образцов никелевых нанокатализаторов в реакциях конверсии метана в синтез-газ. Данные катализаторы представляют собой металлические микросетки, которые из-за своей структуры обладают высокой удельной поверхностью.

. Целью данной работы является получение данных о каталитической активности никелевых нанокатализаторов в реакции конверсии метана.

Задачи работы:

1. Исследование активности никелевого нанокатализатора и никелевой микросетки.

2. Изучение структуры никелевого нанокатализатора.

3. Расчет реакторного узла.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Получение синтез-газа

Синтез-газ – смесь монооксида углерода и водорода – является полупродуктом в синтезе многих органических соединений. Получаемый в смеси водород используется как топливо, так и как реагент в различных химических и технологических процессах (получение аммиака).

Основной метод получения синтез-газа – конверсия углеводородов, с использованием в качестве сырья очищенного природного газа или каменного угля.

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

– паровая конверсия:

$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 + 226$ кДж/моль; (1)

– углекислотная (сухая) конверсия:

$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 + 261$ кДж/моль; (2)

– кислородная конверсия (парциальное окисление):

$CH_4 + 0{,}5O_2 = CO + 2H_2 – 35$ кДж/моль [1]. (3)

Данные уравнения реакции показывают соотношение $CO:H_2$ для каждого типа конверсии (паровая 1:3, углекислотная 1:1, кислородная 1:2).

В производстве часто используется комбинирование реакций конверсии – паровой и кислородной, паровой и углекислотной. Это позволяет добиться высоких показателей селективности и экономичности процесса, а так же определенного соотношения выхода CO и H_2, так как для получения метанола, диметилового эфира и углеводородов по методу Фишера-Тропша состав смеси должен варьироваться от 1:1 до 1:2,3.

В качестве катализаторов в производстве синтез-газа в основном используется никель (или оксид никеля) на неорганическом носителе – оксиде алюминия, магния, кремния. Высокую каталитическую активность

так же проявляют и благородные металлы – платина, палладий, рутений, родий, иридий, но их использование в крупнотоннажном производстве экономически нецелесообразно.

Процесс конверсии ведется при достаточно высоких температурах (порядка 700-1000 °С) и повышенном давлении (до 2 МПа). Вследствие дожигания углеводородов образуются так же CO_2 и H_2O.

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \quad (4)$$

Реакция парового риформинга является эндотермической, а парциального окисления – экзотермической. Их объединенный процесс называется автотермическим риформингом, и на практике эти два вида конверсии проводятся одновременно, теплота, выделяющаяся при кислородной конверсии метана, потребляется для проведения паровой. Уравнение реакции можно представить в виде:

$$CH_4 + O_2 + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad (5)$$

Некаталитическая конверсия углеводородов может проходить по реакции парциального окисления. Это гомогенный процесс, температура протекания которого 1100-1300 °С. Данный метод используют на заводе фирмы «Shell» по производству топлива [1].

1.2 Катализаторы конверсии углеводородов

Высокую каталитическую активность углеводородной конверсии проявляют металлы восьмой группы. В ходе исследований [2] был представлен ряд их активностей: Rh, Ru > Ni > Ir > Pt, Pd > Co, Fe. Наиболее активным является родий, но по причине дороговизны благородных металлов и сильной окисляемости и дезактивации железа и кобальта в промышленности для получения синтез газа используется никель, нанесенный на различные носители.

В качестве носителей используются оксиды: Al_2O_3, MgO, SiO_2, ZrO_2, так же цеолиты и La_2O_3 [3].

В процессе паровой конверсии метана происходит зауглероживание катализатора по реакциям [4]:

$$2CO \rightleftarrows C + CO_2 \quad (6)$$

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2 \quad (7)$$

Это зачастую вызывает разрушение носителя вследствие снижения его механической прочности, что является одной из его важнейших характеристик. Так наиболее высоким и стабильным показателем обладает носитель α-Al_2O_3 [4].

На сегодняшний день наиболее востребованными катализаторами паровой конверсии являются ГИАП-3-6Н, ГИАП-5, ГИАП-16, ГИАП-8 и ГИАП-8Т [5], внешний вид этих катализаторов приведен на рисунке 1 (технические характеристики приведены в приложении А).

а)

б)

в)

г)

Рисунок 1 – Внешний вид катализаторов конверсии углеводородов:

а) ГИАП-3-6Н, б) ГИАП-16, в) ГИАП-8, г) ГИАП-25

Никелевый катализатор ГИАП-3-6Н представляет собой цилиндрические кольца серого цвета, используется в процессе паровоздушной конверсии метана в производстве аммиака, метанола.

Никелевый катализатор ГИАП-8 используется для паровой, пароуглекислотной, паровоздушной конверсии газообразных углеводородов. ГИАП-8Т более термостабильный и механически прочный, что позволяет использовать его в реакторах с повышенными температурами.

Катализатор ГИАП-16, состоящий из оксидов никеля, алюминия, магния и кальция, представляет собой цилиндрические кольца светло-серого цвета. В отличие от катализатора марки ГИАП-5 не содержит оксида кремния, что повышает его тугоплавкость [6].

В состав катализаторов кислородной конверсии часто входят промоторы – добавки, увеличивающие стабильность, селективность и активность катализатора. Это ZnO, ZrO_2, SiO_2 и др. В работах [7, 8] рассматривалась активность различных металлов восьмой группы на носителе Al_2O_3, и исследования показали, что на Ir и Rh, в отличие от Pd и Ni, углерода не образуется.

Для воздушной конверсии газообразных углеводородов применяется катализатор марки ГИАП-25, содержащий оксиды Ni, Al, Ca, Fe и представляющий собой небольшие блоки серого-коричневого цвета.

В углекислотной конверсии высокую активность также проявляет катализатор Ni/TiO_2. В работе [9] сказано, что на Ni/TiO_2 и Ni/MgO не происходит коксообразования. Использование щелочных промоторов (Na, K, Ca, Mg) подавляет зауглероживание катализатора Ni/Al_2O_3, ввиду уменьшения способности Ni к разложению CH_4.

1.3 Механизм конверсии углеводородов

Образование CO и H_2 в паровом риформинге происходит через основную (1) и побочные реакции (6), (7) и (8):

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad (8)$$

При изучении кинетики процесса был предложен механизм:

1) $CH_4 + nZ \rightarrow CH_x–Z_n + (4–x)/2H_2$

2) $CH_x–Z_n + O–Z \rightarrow CO + x/2\ H_2 + (n+1)Z$ (9)

3) $H_2O + Z \rightarrow O–Z + H_2$

4) $H_2 + 2Z \rightarrow 2H–Z$

где Z — активный центр катализатора [4].

При рассмотрении кислородной конверсии метана выделили два основных механизма:

1) стадийный процесс, состоящий из последовательных реакций глубокого окисления метана (4), а также реакций сухой конверсии (2) и паровой конверсии CO (8).

2) «прямой» процесс в соответствии с реакцией (3).

При исследовании кинетики и механизма конверсии метана применяли TAP-реактор (реактор с разрешенным во времени анализом продуктов) [10-11]. В качестве катализатора был использован Rh/Al_2O_3, процесс проводился при 740 °C и пониженном давлении. Метан диссоциативно адсорбируется на металлическом родии, образуя поверхностный углерод C_s и водород H_2. Осажденный углерод взаимодействует с CO_2 по реакции, обратной реакции диспропорционирования CO (6). На окисленных участках метан подвергается глубокому окислению до двуокиси углерода и воды, на них родий проявляет устойчивость к перегреву до 800 °C. Согласно [10, 11] в стационарном состоянии механизм окисления метана следующий:

$CH_4 \rightarrow CH_x + (4–x)H \rightarrow C_s + 4H$,

$4H \rightleftarrows 2H_2$, $2O_2 \rightleftarrows 4O_s$,

$CH_x + 4O_s \rightarrow CO_2 + (x/2)\ H_2O(OH)$, (11)

$2O_s + 2H_s \rightarrow 2(OH)_s \rightarrow H_2O + O_s$,

$CH_x + CO_2 \rightleftarrows 2CO + (x/2)H_2$, $O_x + CO \rightarrow CO_2$.

Механизм «прямого» процесса при малом времени контакта представили в своих работах Шмидт и соавт. [12, 13]:

$CH_4 \rightarrow CH_{x,s} + (4–x)H_s$,

$2H_s \rightleftarrows H_2$, $O_2 \rightleftarrows 2O_s$, $C_s + O_s \rightarrow CO_s \rightarrow CO$,

$CH_{x,s} + O_s \rightarrow CH_{x-1,s} + OH_s$, (12)

$O_s + H_s \rightarrow OH_s$,

$OH_s + Hs \rightarrow H_2O$, $CO_s + O_s \rightarrow CO_2$.

В пользу предположения, что реакция (3) проходит одновременно по стадийному и прямому механизму, приводятся следующие аргументы:

1) если бы окисление происходило только по стадийному механизму, то состав синтез-газа был бы одинаков с составом газа после паровой конверсии, но отношение H_2:CO в первом случае ниже;

2) в кислородной конверсии отсутствует ингибирование при высоких концентрациях воды и двуокиси углерода, в отличии от паровой;

3) кислород в реакции кислородной конверсии (3) не потребляется полностью, что согласуется с тем, что реакция глубокого окисления метана (4) является первой стадией [14].

В процессе углекислотного риформинга метана (2) протекает реакция образования углерода

$CH_4 + 2CO_2 = C + 2CO + 2H_2O$, (13)

которая включает в себя стадии образования углерода на поверхности катализатора – реакцию диспропорционирования CO (6), стадию паровой конверсии (1) и конверсии монооксида углерода водяным паром (8). Так же возможны реакции:

$CH_4 + 3CO_2 = 4CO + 2H_2O$, (14)

$2CH_4 + CO_2 = C_2H_6 + CO + H_2O$, (15)

В исследовании механизма и кинетики данной конверсии сделано предположение о ступенчатой диссоциации молекулы метана, протекающей вместе с реакцией диспропорционирования CO [15]:

$$CH_4 + O_s \rightarrow CH_3,s + OH_s,$$
$$CH_3,s \rightarrow CH_x,s + (3\text{-}x)H_2,$$
$$CO_2 + H_s \rightarrow CO_s + OH_s,$$
$$CH_{x,s} + O_s \rightarrow CO + xH_s, \quad (16)$$
$$2OH_s \rightarrow H_2O + O_s,$$
$$C + CO_2 \rightarrow 2CO,$$
$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2.$$

При изучении всех трех видов конверсии (1), (2), (3) на катализаторах Rh, Ru, Ir, Pt, Pd на носителе MgO с использованием меченых молекул ($^{13}CO_2$, $^{13}CH_4$ и D_2) был сделан вывод, что все три реакции начинаются при одной температуре и обусловлены адсорбцией на поверхности атомов кислорода [14].

Активация CH_4:

$$CH_4 + 2Z \rightarrow CH_3–Z + H–Z,$$
$$CH_3–Z + (3 – x)Z \rightarrow CH_x–Z + (3 – x)H–Z, \quad (17)$$
$$CH_x–Z + (x – 1)Z \rightarrow CH–Z + (x – 1)H–Z,$$
$$CH–Z + Z \rightarrow C–Z + H–Z.$$

Диссоциативная адсорбция H_2O, CO_2, O_2:

$$H_2O + 3Z \rightarrow O–Z + 2H–Z,$$
$$CO_2 + 2Z \rightarrow O–Z + CO–Z, \quad (18)$$
$$O_2 + 2Z \rightarrow 2O–Z.$$

Реакция адсорбированных веществ с образованием CO +H_2:

$$CH_x–Z + O–Z + (x – 1)Z \rightarrow CO–Z + xH–Z,$$
$$CO–Z \rightarrow CO + Z, \quad (19)$$
$$2H–Z \rightarrow H_2 + 2Z.$$

где Z — активный центр катализатора.

1.4 Обзор научных исследований новых реакторов для получения синтез-газа

По причине присутствия в синтез-газе балластного азота (около 50-60 об. %) при конверсии метана воздухом классические методы окисления не получили должного распространения в промышленности. Современные разработки в области окисления природного газа основаны на использовании различных энергетических установок в качестве модифицированных конвекторов.

Каталитическое парциальное окисление широко исследуются в течение многих лет. До 1992 большинство исследований были проведены при умеренных или низких объемных скоростях при времени пребывания 1 с или выше [16]. Однако позже реакция парциального окисления была проведена в лабораториях при очень малом времени контакта между 0,1 и 10 мс в некоторых случаях без предварительного подогрева сырья и без водяного пара.

Эксперименты кислородной конверсии с воздухом в качестве окислителя были проведены на опытном заводе Топсе в Хьюстоне, штат Техас. Риформинг метана осуществлялся как чисто воздухом, так и с добавлением водяного пара. Во всех случаях, превращение метана близко к соответствующему равновесию метана в реакции парового риформинга.

В данных исследованиях кислородная конверсия отличалась от автотермического риформинга тем, что горелка в реакторе не использовалась. Вместо этого все химические реакции проходили в каталитической зоне. Полное сгорание в определенной мере происходило в верхнем слое катализатора, что делало катализатор в этой области очень горячим.

Лабораторные измерения показали, что эта температура может быть выше, чем 1100 °C. Во избежание перегрева газа на входе в зону катализатора часто используется теплозащитный экран. Следует отметить,

что температура газа остается сравнительно низкой по сравнению с температурой поверхности катализатора на входной зоне [16].

В процессе окисления метана на поверхности катализатора образуются локальные перегревы, что сказывается на работе катализатора, его механической прочности и стабильности.

В исследованиях Джи и соавт. [17] был проведен анализ температурных градиентов в зависимости от типа реактора. Минимизация может быть достигнута с использованием кипящего слоя вместо реактора с неподвижным слоем. Джи и соавт. сообщали о градиенте равном 5 °C в псевдоожиженном слое, по сравнению с 70 °C в неподвижном слое (исследуемые катализаторы – 0,5 мас.% Rh, Pt или Pd на оксиде алюминия, или 8,0 мас.% Ni на оксиде алюминия при температуре 800 °C в печи и давлении в 1 атм).

Другой возможной конструкцией реактора является конический реактор с фонтанирующим слоем, который также обеспечивает хорошую тепловую интеграцию [18].

Колбановским Ю.А. был предложен метод [19] кислородной конверсии в газовой фазе (процесс ИНХС РАН – ИВТ РАН), реализованный в 1998 г. на установке мощностью 10000 $м^3$ в час. В качестве химического реактора был применен модифицированный дизельный двигатель. Смесь природного газа и воздуха после подогрева подается в химический реактор сжатия (ХРС), где происходит ее воспламенение. Теплота процесса преобразуется в электроэнергию при помощи генератора, посаженного на ось двигателя.

Процесс ИНХС РАН – «СИБУР-НН» отличается от процесса, описанного выше тем, что его осуществляют в аппаратуре на основе модифицированных газовых двигателей с принудительным (форкамерным) зажиганием. В этом случае подают в ХРС предварительно подготовленную, не требующую подогрева, смесь воздуха и углеводородного сырья [20, 21].

Процесс ПО «Энергомаш» состоит в получении синтез-газа парциальным окислением природного газа кислородом в аппаратуре на основе ракетных технологий [22]. Именно эта аппаратура (генератор синтез-газа - ГСГ) является основной особенностью данной технологии. По имеющейся информации, в синтез-газе этого процесса характерные значения отношения H_2 : CO лежат в пределах 1,5-1,7. Возможны модификации этого процесса для работы на воздухе или воздухе, обогащенном кислородом.

В отличии от комбинированного автотермического процесса конверсии парциальное окисление метана – недорогостоящая и простая по аппаратурному оформлению и в эксплуатации технология.

Именно парциальное окисление природного газа кислородом воздуха получило развитие в последней разработке группы специалистов из Москвы и Санкт-Петербурга и в настоящее время новая технология получения синтез-газа проходит проверку в опытно-промышленном масштабе [22].

1.5 Обзор научных исследований в области усовершенствования катализаторов получения синтез-газа

Совершенствование существующих катализаторов и внедрение новых является наиболее простым и дешевым способом повышения эффективности химических производств. В России и за рубежом проводят исследования катализаторов получения синтез-газа как для действующих производственных циклов, так и для производств с меньшими показаниями давления и температуры.

Активность катализатора определяется его способностью ускорять химическую реакцию, уменьшать энергию активации. В процессе конверсии метан адсорбируется на поверхности катализатора, и энергия

диссоциации CH_x–H зависит от принимающей поверхности металла. Чем ниже величина полной энергии разрыва связи, тем активнее катализатор.

Xy (Hu) и соавт. исследовали взаимодействие CH_4 и CH_4/O_2 в зоне никелевых катализаторов [23]. Они обнаружили, что на NiO/SiO_2 и NiO/Al_2O_3 CH_4 первоначально дает лишь небольшое количество CO_2 и H_2O. На восстановленных образцах CH_4 дал C_s и H_2, в то время как CH_4/O_2 дал CO и H_2 в качестве основных продуктов, хотя катализатор начал окисляться.

Катализаторы, предварительно обработанные при температуре 973K в CH_4/O_2, имеют очень низкие степени конверсии метана, указывающие на конкурентные процессы адсорбции CH_4 и O_2 [23].

Xy (Hu) и Рукенштейн (Ruckenstein) сообщали в двух исследованиях по Ni/La_2O_3 об импульсном микро-реакторе с использованием импульсов разной мощности [24, 25].

Они обнаружили, что с помощью переходных металлов, по сравнению с ранее восстановленными катализаторами, CO был первичным и основным продуктом; невосстановленные образцы дали очень низкие показатели степени конверсии сырья и селективности CO.

В исследовании катализаторов NiO/MgO, NiO/Al_2O_3 и NiO/SiO_2 были отмечено различие в моделях их температурного поведения, которые связаны с разными силами взаимодействий между оксидом металла и носителем.

Эксперименты с температурно-программированным восстановлением (ТПВ) с 4% H_2 в атмосфере аргона показали, что начальная температура восстановления составляет около 330 °C для 13,6 мас.% NiO/SiO_2, которая близка к значению чистого NiO (около 300 °C).

В отличие от этого, для 13,6 мас.% NiO/Al_2O_3 начальная температура восстановления была высокой (670 °C), а для 13,6 мас.% NiO/MgO выраженный пик не мог быть обнаружен даже при температуре 800 °C. Эти результаты ясно показывают, что существуют слабые взаимодействия

между NiO и SiO_2 и гораздо более сильные взаимодействия между NiO и $A1_2O_3$, NiO и MgO.

Слабые взаимодействия в Ni/SiO_2, возможно, ответственны за колебания температуры, допуская слабое окислительно-восстановительное поведение активных центров никеля, а именно окисление Ni^0 до NiO кислородом и восстановление NiO до Ni^0 метаном.

Вывод о сильном взаимодействии, характерном для NiO/Al_2O_3 и NiO/MgO, был заключен [26] на основе частичного подавления окислительно-восстановительного поведения активных центров никеля. В случае NiO/SiO_2, в соответствии с этой интерпретацией, только что восстановленный NiO, расположенный на поверхности слоя катализатора, обретает высокую активность, вызывающую генерацию горячего слоя.

Следствием высокой температуры горячего слоя является спекание частиц никеля, что приводит к потере его активности. Поэтому реакция определяется наличием в соседнем секторе катализатора. В результате, горячий слой распространяется вниз в реактор.

Тем не менее, спеченные частицы никеля снова диспергируются на носитель SiO_2 после повторного окисления O_2, поскольку концентрация кислорода возрастает, когда реакция CH_4 с O_2 не происходит. По истечении определенного времени окисленный верхний слой катализатора снова восстанавливается CH_4, становясь активным и образовывая горячий слой.

В следующем слое повторно окисленного никеля на SiO_2 может протекать реакция восстановления до H_2 и CO, образующиеся вблизи входа в реактор.

Окислительно-восстановительные процессы на катализаторе Ni/SiO_2 составляют цикл дезактивации и реактивации в каждой части катализатора. Горячий слой перемещается вниз в слое катализатора в период времени, необходимого для восстановления слоя на входе.

Следовательно, время колебаний определяется промежутком времени окислительно-восстановительного процесса.

В последние десятилетия внимание уделяют изучению катализаторов различных геометрических форм, получаемых непосредственно из каталитической массы, или экспериментируя с нанесением на подложку.

В исследованиях [27] были протестированы пористые металлоксидные (металлокерамические) блочные катализаторы, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а так же катализаторы, полученные методом осаждения. В качестве активного компонента использовался Ni на блоках из MgO, Al_2O_3, в разных массовых соотношениях и использованием добавки ZrO_2.

При сравнении катализаторных систем, полученных вышеупомянутыми способами, отмечается различие в среднем размере частиц никеля (в блоках СВС частицы крупнее в 3-4,5 раза) и производительности по синтез-газу (при Т=850 °С на СВС блоках производительность катализатора достигает $7{,}1 \cdot 10^3$ $см^3/см^3 \cdot ч$, при Т=750 °С на осажденных катализаторах их производительность $8{,}1 \cdot 10^3$ $см^3/см^3 \cdot ч$). Такое различие объясняется тем, что процентное содержание Ni в блочном СВС катализаторе изначально высокое (40-60 %масс.). В процессе окисления происходит образование высокодисперсного никеля через несколько стадий: окисления Ni до NiO, его растворения в оксидной фазе с образованием шпинели $NiAl_2O_4$ или раствора внедрения в MgO, проникании в оксидную фазу и восстановлением H_2 или CO. В ходе этого процесса увеличивается суммарная площадь поверхности Ni, а следовательно и активность катализатора.

На осажденных блочных катализаторах при высокотемпературной реакции окисления наблюдается агломерация частиц металлического Ni с увеличением среднего размера кристаллитов. Изначально обладая высокой дисперсностью Ni, наблюдается высокая активность катализатора и более

низкие температурные градиенты по сравнению с катализаторами СВ-синтеза.

Для улучшения свойств катализатора, таких как механическая прочность и теплопроводность, используют различные промоторы, уменьшающие количества «горячих точек» и вероятности спекания активного компонента.

В статье [28] рассматривается влияние добавки ZrO_2 на никелевый катализатор кислородной конверсии метана. Метод, используемый для введения активного компонента Ni, оказывает небольшое влияние на размер полученных частиц NiO и конечных размеров получаемых металлических частиц Ni. Синтез катализатора методом соосаждения позволил получить систему, монофазную по отношению к ZrO_2, обладающую термостабильностью и минимальным размером частиц активного компонента Ni, что повышает ее активность в реакции парциального окисления метана.

В работе [29] рассматривалась структура и фазовый состав никелевых катализаторов, нанесенных на ленты пористого носителя – сплаве оксидов никеля и магния. Полученные результаты показали, что катализаторы претерпевают структурно-морфологические изменения в ходе реакции парциального окисления, проведенной в течение 100 ч. Тем не менее, часть нанесенного никеля сохраняет стабильное состояние в виде диспергированных металлических кристаллитов эпитаксиально связанных с MgO. Эти кристаллиты не спекаются в крупные агрегаты, не окисляются и не переходят в твердый раствор $Ni_xMg_{1-x}O$, предполагается, что присутствие этих кристаллитов определяет стабильность катализаторов.

Существенными недостатками пористых катализаторов являются слабая адгезия металлов на основу, плохой теплообмен и контакт катализатора с газом. Катализаторы в виде сеток с нанесенным никелем отличаются большей прочностью, теплопроводностью, легкостью

регенерации, но, тем не менее, достаточно низкой площадью удельной поверхности.

В работе [30] предложен способ увеличения удельной поверхности сетчатого катализатора методом отжига носителя с получением микропор и вискерных структур и методом электроосаждения.

При обжиге нержавеющей стали марки 12Х18Н10 при температуре 700-800 °С на поверхности сетки происходит образование вискеров оксида железа длиной до 10 мкм, в диапазоне температур 850-950 °С наблюдается исчезновение вискеров и появление пористой структуры металлической сетки. Такой катализатор можно использовать как непосредственно в производстве, так и в роли носителя для новых катализаторов при нанесении другого активного вещества.

С данной сеткой в качестве подложки получают катализатор Ni/нерж. методом электроосаждения. Методика получения катализаторов состоит из нескольких этапов: приготовления электролита, подготовки носителя для катализатора, электроосаждения никеля на носитель.

Для электролита необходимы следующие компоненты: 200 г/л $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ + 35 г/л H_3BO_3 + 200 г/л Этилендиамина дигидрохлорид (Aldrich). Носитель обезжиривается изопропиловым спиртом в емкости, помещенной в ультразвуковую ванну на 7 минут. Промывается от остатков примесей и растворителя, высушивается в струе горячего воздуха. Образец-носитель закрепляется с помощью держателей в электролитической ячейке как катод, в качестве анода берется никелевая пластина, поверхность которой очищена от окислов и грязи промыванием поочередно в азотной кислоте и дистиллированной воде.

Оптимальный режим электроосаждения для получения конусов с наноразмерами – гальваностатический режим, плотность тока j = 2 мА/см^2, время осаждения t = 15 минут. После образец промывается дистиллированной водой и высушивается струе горячего воздуха.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения активности никелевых катализаторов в реакции получения синтез-газа были проведены испытания на установке (рисунок 2).

Были взяты образцы: Ni/Cu, Ni/Ni, Ni-сетка – получаемые в НИО-6 ТГУ.

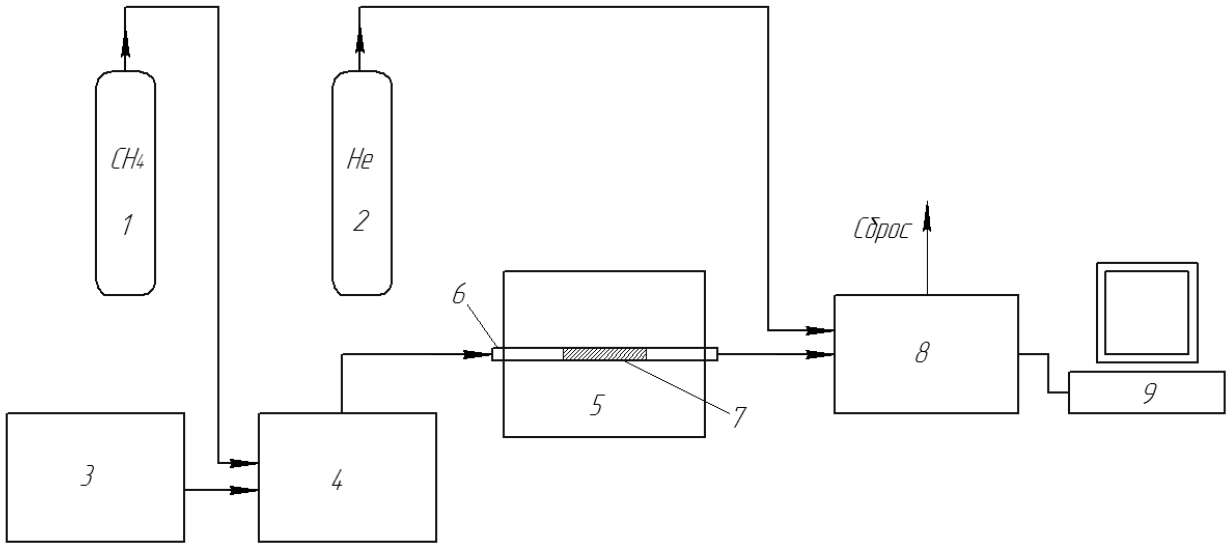


Рисунок 2 – Схема лабораторной установки получения синтез-газа на наноникелевых катализаторах. 1 – баллон с метаном; 2 – баллон с гелием; 3 – воздушный компрессор; 4 – формирователь газовых потоков (ФГП); 5 – электрическая печь; 6 – трубчатый реактор; 7 – катализатор; 8 – газовый хроматограф; 9 – ПК

Испытания проводили в реакторе (6), представляющим собой кварцевую трубку длиной 40 мм и внутренним диаметром 3 мм. Каждый образец катализатора, взятый навеской в 0,25 г, был расположен в середине реактора, который в свою очередь был помещен в электрическую печь (5). Сначала реактор нагревали до начальной температуры 600 °С, затем подавали смесь газов через формирователь газовых потоков ФГП (4). Соотношение воздух : метан = 4:1 мл/мин соответственно. После отбора

проб хроматографом (8) температуру в реакторе повышали на 50 °С. По достижению температурой заданного значения в зоне реакции осуществлялся анализ продуктов. Испытания проводились в диапазоне температур от 600 до 900 °С.

Анализ продуктов реакции проводился газохроматографическим методом на приборе Кристаллюкс-4000М с детектором по теплопроводности и с гелием в качестве газа-носителя. Подача газа-носителя осуществлялась со скоростью 30 мл/мин. Температура детектора и испарителя 150 °С.

Для определения состава проб использовали две насадочных колонки: NaX длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм и HyasepQ длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм.

Ввод пробы осуществлялся через газовый кран-дозатор хроматографа, одновременно на две колонки поступал анализируемый газ по 2 мл на каждую.

Для определения в смеси таких веществ, как H_2, CO, N_2, O_2, CH_4 использовалась колонка NaX, пример хроматограммы дан на рисунке 3.

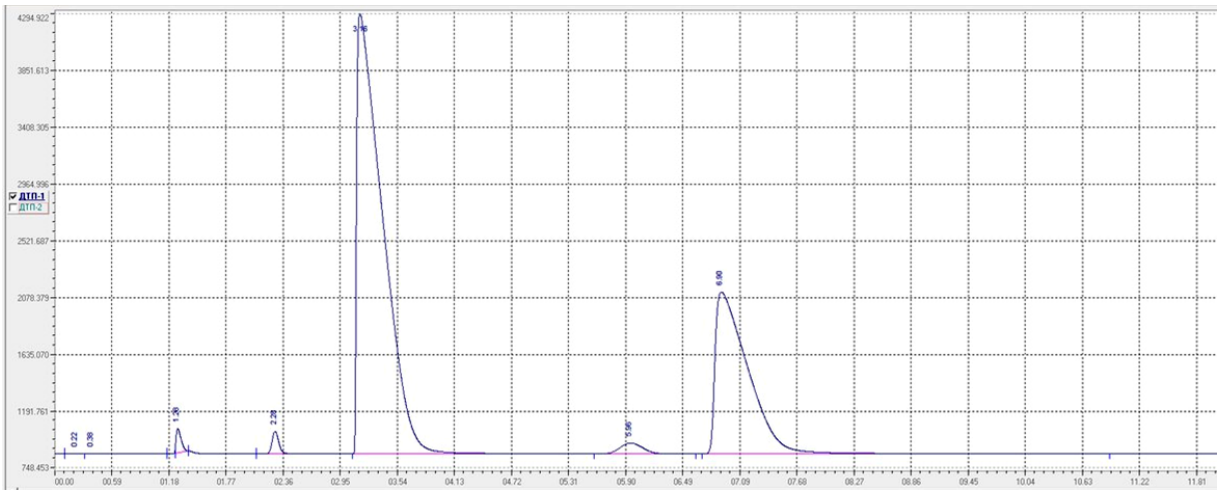


Рисунок 3 – хроматограмма продуктов реакции конверсии метана на катализаторе Ni/Ni, T=800°C. Соответствие пиков (слева направо): водород, кислород, азот (зашкаленный), метан, монооксид углерода.

На колонке HyasepQ осуществлялось определение содержания водорода, воздуха, смеси монооксида и диоксида углерода, метана. Пример хроматограммы приведен на рисунке 4.

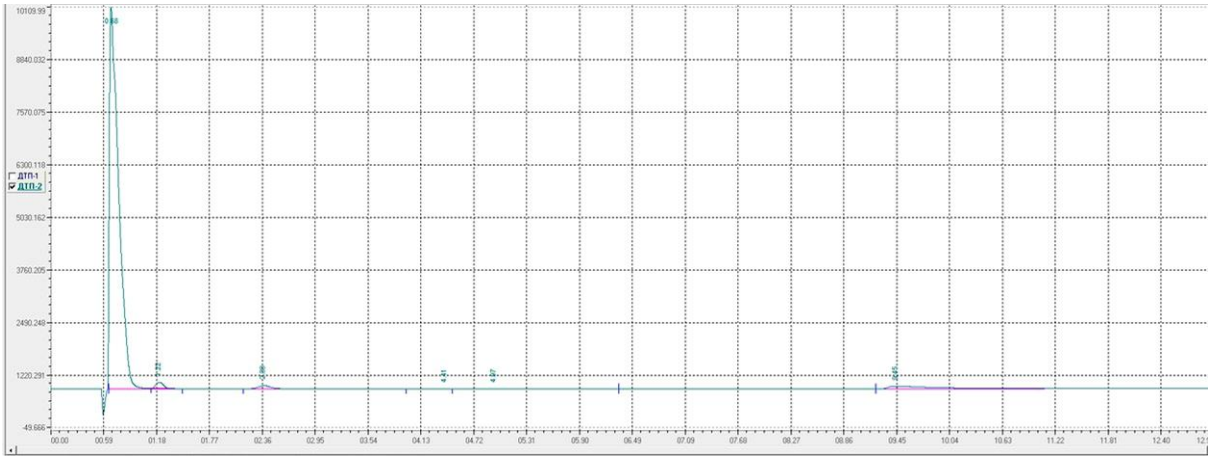


Рисунок 4 – хроматограмма продуктов реакции конверсии метана на катализаторе Ni/Ni, T=800°C. Соответствие пиков слева направо: воздух (зашкаленный пик), метан, смесь монооксида и диоксида углерода.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе лабораторных исследований в реакции конверсии метана воздухом были испытаны три образца никелевых катализаторов: Ni/Ni, Ni/Cu, Ni-сетка.

В ходе экспериментов с тремя образцами катализаторов данные о степени конверсии и селективности при различных температурах были сведены в таблицы (таблица 1-3).

Образец Ni на меди показал низкие результаты конверсии метана (таблица 1, рисунок 8). Активность никеля на меди появляется лишь при высоких температурах.

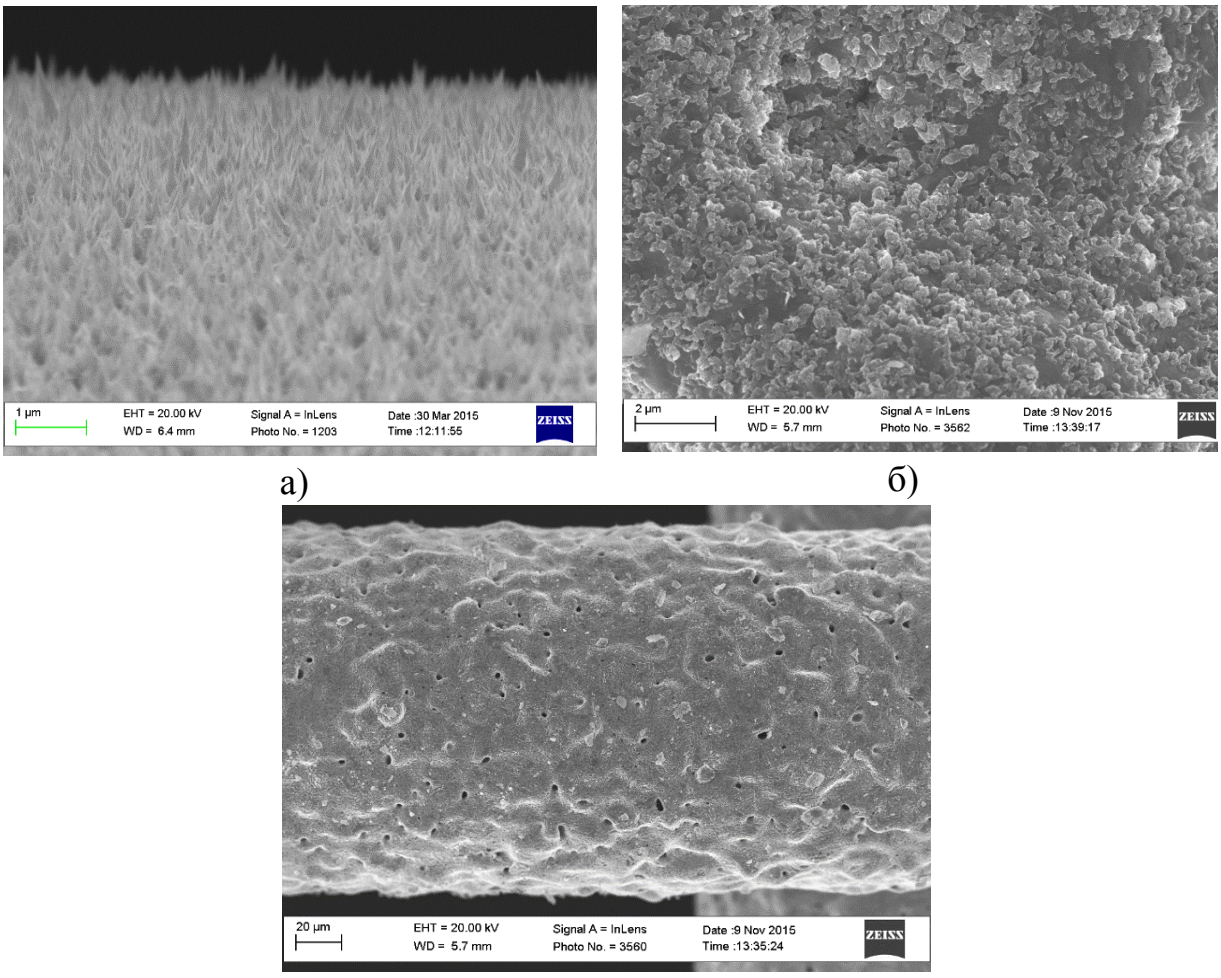
Таблица 1 – Результаты испытания катализатора Ni на меди при различных температурах.

T, °C	Степень конверсии, %		Селективность, %	
	CH_4	O_2	CO	H_2
600	7.37	36.99	0.12	0
650	16.30	93.91	0.09	0
700	17.95	94.04	10.41	0
750	18.55	94.12	13.20	0
800	23.02	94.43	28.34	0
850	36.88	95.18	50.84	0
900	52.55	93.14	59.56	5.15
950	66.72	94.58	61.79	10.78
1000	79.34	94.98	62.76	15.68

Катализатор Ni/Cu представляет собой микросетку из меди с нанесенным методом электроосаждения никелем. Никель имеет игольчатую структуру на поверхности подложки. Размеры иголок: высота до 800 нм, ширина у основания около 400 нм.

После проведения опыта выявлено спекание никелевых «иголок» (рисунок 5), что является следствием высоких температур.

При исследовании морфологии поверхности катализатора Ni/Cu после испытаний можно отметить диффузию Ni внутрь медной сетки с образованием пористой поверхности (рисунок 5 в).



а) б)

в)

Рисунок 5 – Морфология поверхности образца Ni на медной сетке:
а) до испытания; б), в) после испытания

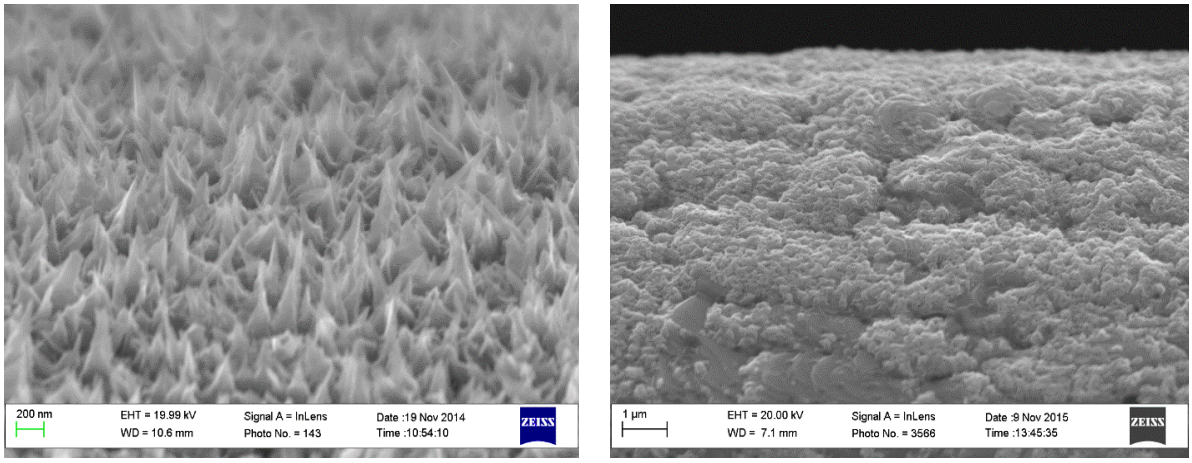
Катализатор Ni/Ni также представляет собой микросетку никеля с игольчатой структурой нанесенного методом электроосаждения никеля. Высота иголок не превышает 800 нм, а ширина у основания приблизительно 200-400 нм.

При окислении метана на катализаторе Ni/Ni уже на начальном пороге температур образец показал неплохую конверсию (таблица 2, рисунок 8). Небольшое повышение селективности по CO и H_2 наблюдается по мере увеличения температуры.

Таблица 2 – Результаты испытания катализатора Ni на никеле при различных температурах.

T, °C	Степень конверсии, %		Селективность, %	
	CH_4	O_2	CO	H_2
600	77.75	95.84	53.39	16.84
650	82.61	95.98	56.98	17.78
700	90.33	96.23	61.86	20.58
750	96.76	96.35	63.67	23.24
800	98.45	96.38	63.84	23.49
850	99.75	96.43	64.44	23.78
900	99.92	95.66	64.69	23.76

Так же, как и на прошлых образцах, наблюдается спекание никелевых конусов на поверхности (рисунок 6). Однако, ввиду того, что в качестве носителя так же используется никель, степень конверсии метана остается высокой.



а) б)

Рисунок 6 – Морфология поверхности образца Ni на никелевой сетке: а) до испытания; б) после испытания

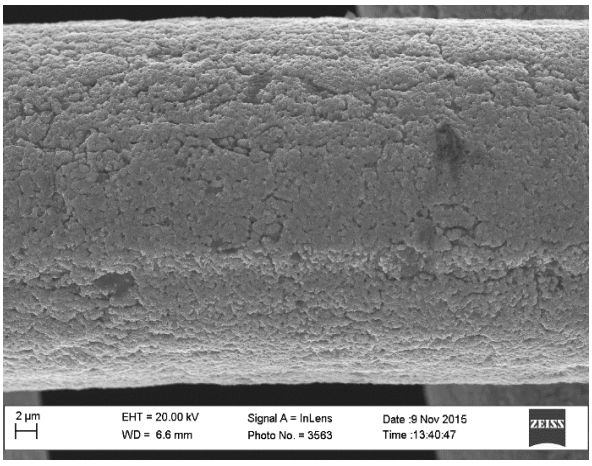
Никелевая сетка также показала высокую активность (таблица 3), и при повышении температуры наблюдается незначительный рост конверсии и селективности по продуктам, как и в образце Ni/Ni.

Таблица 3 – Результаты испытания катализатора Ni-сетка при различных температурах.

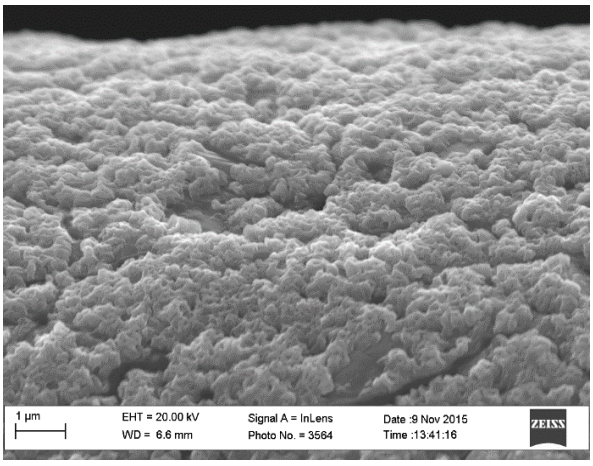
T, °C	Степень конверсии, %		Селективность, %	
	CH_4	O_2	CO	H_2
600	16.61	90.97	0.00	0.00
650	86.73	96.04	57.47	19.01
700	88.20	96.09	62.08	19.95
750	95.44	96.27	61.85	21.96
800	96.07	96.33	64.73	22.75
850	99.66	96.32	63.88	24.05
900	99.93	95.55	64.29	24.31

Так как на активность катализатора значительно влияет его удельная поверхность, то стоило ожидать более высоких показателей конверсии и селективности на образце Ni/Ni, в отличие от чистой никелевой сетки, однако, результаты испытаний этих двух образцов практически одинаковы.

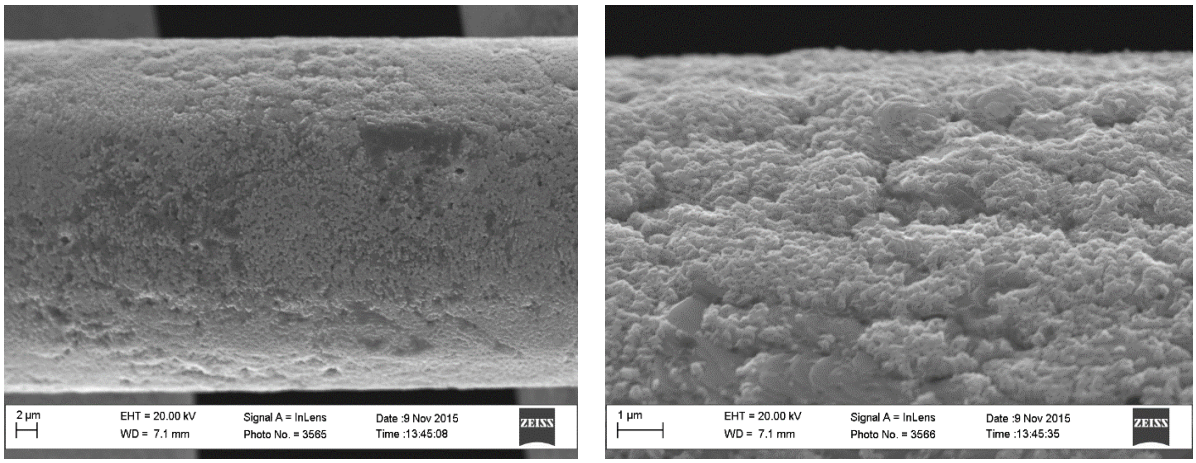
После испытаний морфология поверхности обоих образцов практически не отличается друг от друга (рисунок 7). Наблюдается наличие пористой структуры в результате спекания никеля.



а)



б)



в) г)

Рисунок 7 – Морфология поверхности образцов после испытаний:
а, б) никелевая сетка; в, г) Ni на никелевой сетке

Данные о степени конверсии CH_4 и селективности по H_2 и CO представлены на рисунках 8-10 соответственно в виде графиков зависимости показателя от температуры. На них наглядно видно, что катализатор Ni/Cu проявляет активность лишь на высоких температурах, степень превращения метана и селективность по H_2 весьма низки.

Образцы Ni/Ni и Ni-сетка показали схожие результаты – при температуре от 650 °C и выше степень конверсии метана превышает 80%, а при температуре около 730 °C этот показатель достигает 90%.

Если сравнивать с катализаторами, применяемыми в промышленности, то, к примеру, катализатор ГИАП-3-6Н имеет стандарт по остаточной объемной доле метана при паровоздушной конверсии при T=800 °C не превышающей 1 об.% [31]. В проведенных же экспериментах подобный результат достигается лишь на катализаторах Ni/Ni и Ni-сетка при температуре 850-900 °C.

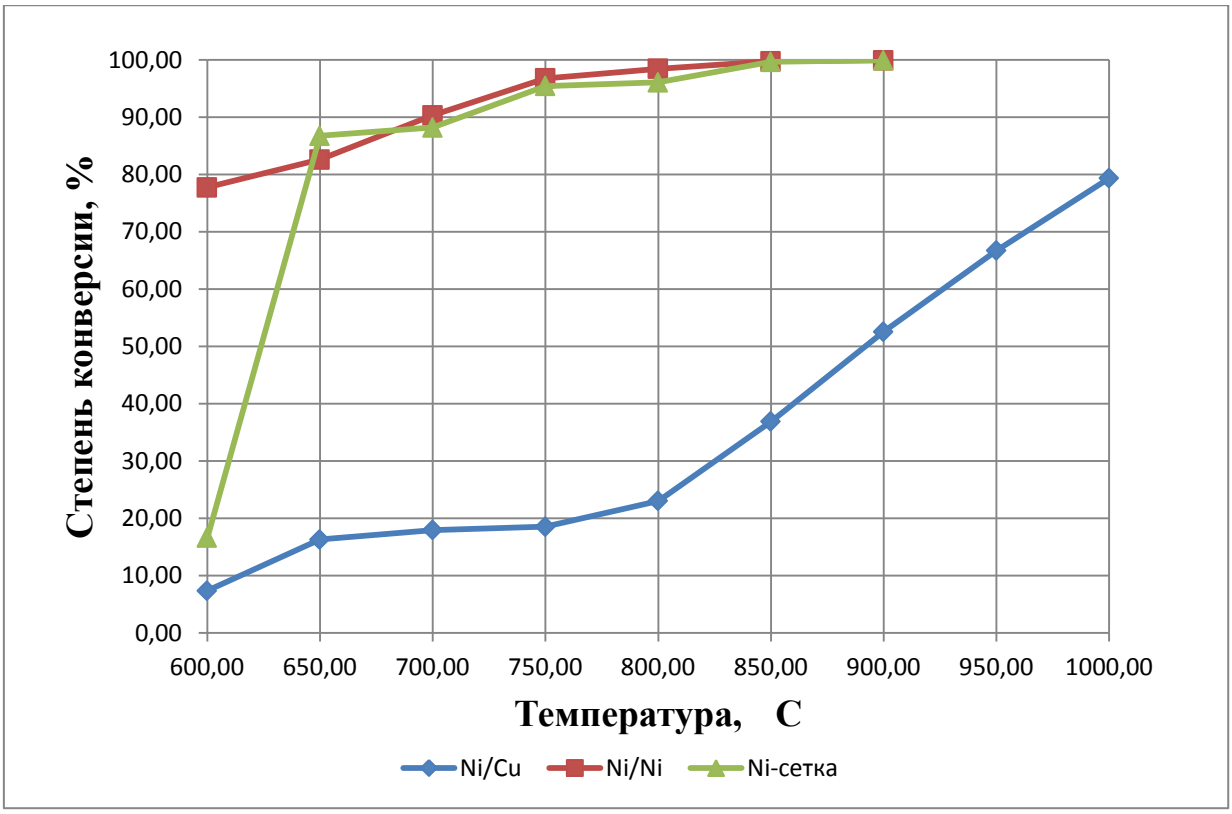


Рисунок 8 – График зависимости степени конверсии CH_4 от температуры для трех образцов катализатора: Ni/Cu, Ni/Ni, Ni-сетка

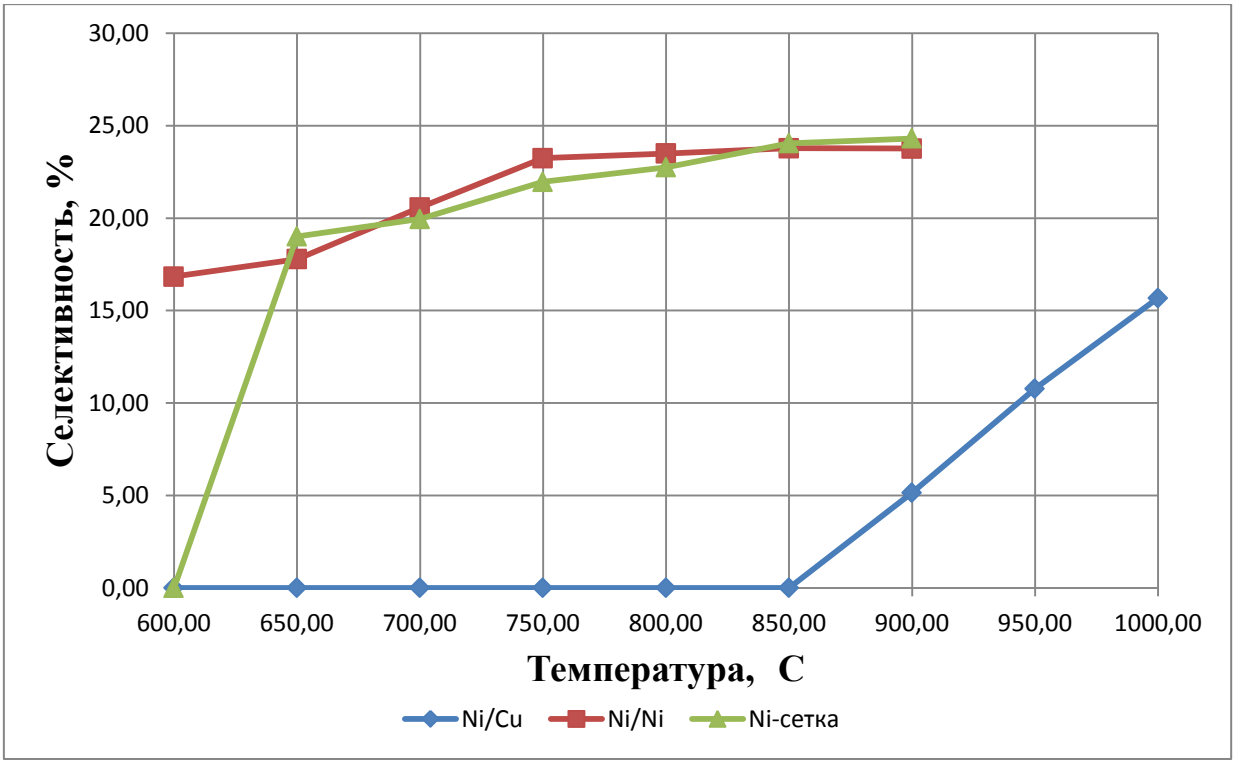


Рисунок 9 – График зависимости селективности по H_2 от температуры для трех образцов катализатора: Ni/Cu, Ni/Ni, Ni-сетка

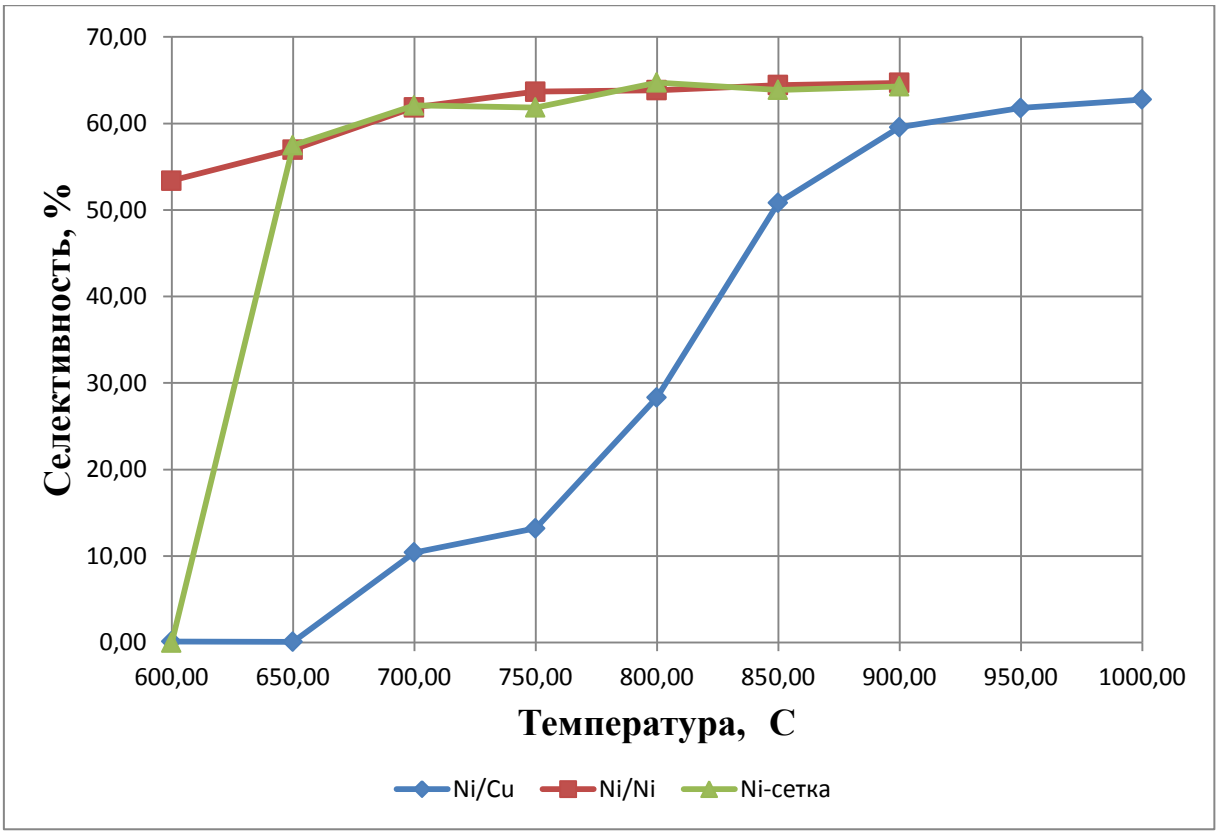


Рисунок 10 – График зависимости селективности по CO от температуры для трех образцов катализатора: Ni/Cu, Ni/Ni, Ni-сетка

4 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

На основе полученных данных из экспериментов, выбрав катализатор и температуру проведения конверсии метана, составлен материальный, тепловой балансы, а так же спроектирован реактор конверсии метана воздухом.

4.1 Материальный баланс

В соответствии с Законом сохранения массы составлен материальный баланс.

Исходные данные:

Таблица 4. Исходные данные для расчета материального баланса

Катализатор	Ni/Ni
Температура реактора	800°C
Конверсия CH_4	98,45 %
Селективность CO	63,84 %
Производительность	1000 кг/ч по CH_4

В реакторе происходят две конкурентные реакции (3) и (4) соответственно:

I. $CH_4 + 0{,}5O_2 = CO + 2H_2$;

II. $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$

1) Найдем количества вещества, участвующее в реакциях I и II:

$m(CH_4)=1000*0{,}9845=984{,}5$ кг

$n(CH_4)=984{,}5/16=61{,}53$ кмоль

I Реакция: $n(CH_4)= 61{,}53*63{,}84/100=39{,}28$ кмоль

II Реакция: $n(CH_4)= 61{,}53*(100-63{,}84)/100=22{,}25$ кмоль

2) По каждой реакции рассчитаем статьи расхода и прихода, исходя из молярных соотношений в реакциях I и II:

I Реакция:

m (CO) = 39,28*28=1099,84 кг

m (H_2) = 39,28*2*2=157,12 кг

V (O_2) = 39,28*0,5*22,4=439,94 $м^3$

m (O_2) = 39,28*0,5*32=628,48 кг

V (N_2) = 439,34*3,76=1654,17 $м^3$

m (N_2) = 1654,17/22,4*28 =2067,72 кг

II Реакция:

m (CO_2) = 22,25*44=979 кг

V (CO_2) = 22,25*22,4=979 $м^3$

m (H_2O) = 22,25*2*18=801 кг

V (H_2O) = 22,25*2*22,4=801 $м^3$

V (O_2) = 22,25*2*22,4=996,8 $м^3$

m (O_2) = 22,25*2*32=1424 кг

V (N_2) = 996,8 *3,76=3748,31 $м^3$

m (N_2) = 3748,31/22,4*28=4685,38 кг

Таблица 5. Материальный баланс конвертора

Статьи прихода	m, кг/ч	V, $м^3$/ч	n, кмоль/ч	Статьи расхода	m, кг/ч	V, $м^3$/ч	n, кмоль/ч
CH_4	1000	1400	61,63	CH_4	15,5	21,7	0,97
N_2	2067,72	1654,17	241,18	N_2	2067,72	1654,17	241,18
	4685,38	3748,31			4685,38	3748,31	
O_2	628,48	439,94	64,14	CO	1099,84	879,87	39,28
	1424	996,8		H_2	157,12	1759,74	78,56
				CO_2	979	504	22,25
				H_2O	801	1008	42,36
Σ	9805,05	8239,22	366,95	Σ	9805,05	9575,79	424,6

4.2 Тепловой баланс

В соответствии с Законом сохранения энергии составлен тепловой баланс.

$$\Sigma Q_{вх} + Q_р = \Sigma Q_{вых} + Q_т + Q_п \ , \quad (20)$$

где $Q_{вх}$ – теплота сырья на входе в реактор, кДж;

$Q_р$ – теплота химической реакции, кДж;

$Q_{вых}$ – теплота выходящих из реактора продуктов, кДж;

$Q_т$ – теплота, отдаваемая теплоносителем кДж;

$Q_п$ – расход теплоты в окружающую среду, кДж.

Суммарная теплота на входе рассчитывается по формуле:

$$\Sigma Q_{вх} = \Sigma t_1 * n_i * C_i, \quad (21)$$

где t_1 – температура на выходе в реактор, °С;

n_i – количество вещества компонента, моль;

C_i – теплоемкость компонента, кДж/моль*град.

Значения теплоемкости веществ C_p^0 взяты из справочника [32]:

Для нахождения теплоемкости при температуре 300 °С используются формулы:

$$C_p^0 = a + bT + c/T^2, \quad (22)$$

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (23)$$

Таблица 6. Коэффициенты уравнения теплоемкости

Вещество	a	$b*10^{-3}$	$c*10^{-5}$	$d*10^{-8}$
CH_4	17,45	60,46	-1,117	-7,20
O_2	31,46	3,39	-3,77	-
N_2	27,87	4,27	-	-

$\Sigma Q_{вх}$= 300*61,63*(17,45 + 60,46*10^{-3}*300 – 1,117*10^{-5}*300^2 – 7,20* *10^{-8}*300^3) + 300*241,18*(27,87 + 4,27*10^{-3}*300) + 300*64,14*(31,46*3,39* *10^{-3}*300 – 3,77*10^{-5}*300^2) = 3263004,6 кДж

Для расчета теплоты реакции используется формула:

$$Q_р = -\Delta H * n_{прод}, \quad (24)$$

где ΔН – тепловой эффект реакции, кДж/моль;

$n_{прод}$ – количество вещества продуктов реакции, моль.

Тепловой эффект реакции рассчитывается как:

$$\Delta H = \Delta H^0_{вых} - \Delta H^0_{вх}, \quad (25)$$

где $\Delta H^0_{вых}$ – энтальпия образования продуктов реакции, кДж/моль;

$\Delta H^0_{вх}$ - энтальпия образования исходных веществ, кДж/моль.

Таблица 7 – Значения энтальпии ΔH_{298} и теплоемкости веществ C_p^{1073}

Вещество	ΔH_{298}, кДж/моль	C_p^{1073}, кДж/моль*град
CH_4	74,85	49,56
O_2	0	31,76
N_2	0	30,21
CO	110,50	30,47
H_2	0	29,27
CO_2	393,51	45,56
H_2O	241,84	36,02

Исходя из реакции (25) и (24):

ΔH_1 = -110,5+74,85 = –35,65 кДж/моль

$Q_{p1} = –(–35,65)*10^3*(39,28+78,56)= 4200996$ кДж

Для второй реакции:

ΔH_2 = (–393,51+2*(–241,84)) +74,85 = –802,34 кДж/моль

$Q_{p2} = –(–802,34)*10^3*(22,25+42,36)= 5183187,4$ кДж

Суммарная теплота на выходе рассчитывается по формуле:

$$\Sigma Q_{вых} = \Sigma t_2 * n_i * C_i, \quad (26)$$

где t_2 – температура на выходе в реактор, °С;

n_i – количество вещества компонента, моль;

C_i – теплоемкость компонента, кДж/моль*град.

$\Sigma Q_{вых}$ = 800*0,97*49,56 + 800*241,18*30,21 + 800*39,28*30,47 + +800*78,56*29,27 + 800*22,25*45,56 + 800*42,36*36,02 = 10503358,3 кДж

$$Q_{прих} = Q_{вх} + Q_{p1} + Q_{p2}, \quad (27)$$

$Q_{прих}$ = 3263004,6 + 4200996 + 5183187,4 = 12647188 кДж

$Q_п = Q_{прих}*5/100 = 12647188*0,05 = 632359,4$ кДж

$Q_т = Q_{прих} – ΣQ_{вых} – Q_п = 12649122,1 – 10503358,3 – 632359,4 = 1513404,4$ кДж

Таблица 8 – Тепловой баланс конвертора

Статьи прихода	кДж	Статьи расхода	кДж
$Q_{вх}$	3263004,6	$Q_{вых}$	10503358,3
$Q_р$	9384183,40	$Q_т$	1513404,4
		$Q_п$	632359,4
Σ	12647188	Σ	12649122,1

4.3 Расчет опытного реактора

На основе данных материального баланса рассчитывается опытный каталитический реактор, работающий в режиме идеального вытеснения.

Определить:

а) реакционный объем реактора;

б) диаметр реактора и его высоту.

Таблица 9 – Исходные данные для расчета опытного реактора

Катализатор	Ni/Ni
Температура в слое катализатора	800°C
Давление	1 атм
Конверсия CH_4	98,45 %
Селективность CO	63,84 %
Производительность, G	1000 кг/ч по CH_4
Расход газовой смеси, $V_{см}$	8240 $м^3$/ч
Скорость потока, ω	1 м/с
Диаметр сетки, d	0,006 см
Число плетений на 1 $см^2$, n	6400

Решение:

Исходя из того, что катализатор представляет собой каталитическую сетку, для нахождения реакционного объема необходимо знать площадь активной поверхности катализаторной сетки [33]:

$$F = 2\pi d \ \overline{n}, \quad (28)$$

$F = 2 * 3{,}14 * 0{,}006 * \ \overline{6400} = 3{,}014$ м^2.

Напряженность катализатора g (кг/м^2*сутки) характеризуется количеством метана (кг), пропускаемого через 1 м^2 активной поверхности катализаторной сетки за сутки:

$$g = \frac{G*24}{F}, \quad (29)$$

$g = \frac{1000*24}{3{,}014} = 7963$ кг/м^3 $*$ сутки

Площадь сечения реактора:

$$S = V_{см}/\omega, \quad (30)$$

S = (8240/3600)/1=2,29 м^2.

Диаметр аппарата:

$$D = \ \overline{4S/\pi}, \quad (31)$$

$D = \ \overline{4 * 2{,}29/3{,}14} = 1{,}7$ м.

Исходя из ГОСТ 9931-85 [34] диаметр реактора принят равным D=1800 мм, а высота H=2400 мм.

Тогда количество сеток m, сложенных вместе, рассчитывается по формуле:

$$m = \frac{g*S}{F}, \quad (32)$$

$m = \frac{7963*2{,}29}{3{,}014} = 6078.$

Реакционный объем рассчитывается по формуле [33]:

$$V_{св} = f * S * d * m/100, \quad (33)$$

где f – отношение свободного объема сеток к их общему объему:

$$f = 1 - \frac{1{,}57d \ \overline{n}}{100}, \quad (34)$$

$$f = 1 - \frac{1{,}57 * 0{,}006 * \sqrt{6400}}{100} = 0{,}992.$$

Отсюда объем катализатора:

$$V_{св} = 0{,}992 * 2{,}29 * 0{,}006 * \frac{6078}{100} = 0{,}828 \text{ м}^3.$$

Высота слоя катализатора:

$$h = \frac{V_{св}}{S}, \quad (35)$$

$$h = \frac{0{,}828}{2{,}29} = 0{,}361 \text{ м}.$$

Сборочный чертеж реактора приведен в приложении Б.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной выпускной квалификационной работе были представлены и проанализированы результаты экспериментов по получению синтез-газа конверсией метана на трех образцах никелевых нанокатализаторов. По результатам экспериментов составлены материальный и тепловой балансы опытного реактора, рассчитаны его параметры.

На основе экспериментов можно сделать выводы:

1. Катализаторы Ni на никеле и Ni-сетка проявили высокую активность в диапазоне температур от 700 до 900 °C.

2. При высоких температурах развитая структура на катализаторе Ni на никеле рекристализуется, морфология поверхности катализаторов Ni на никеле и Ni-сетки становится практически одинаковой, следовательно, их активность схожа, что подтверждается результатами экспериментов.

3. Катализатор с медной подложкой обладает малой активностью, которая повышается лишь при высоких температурах (900-1000 °C).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М: Наука, 1998. - 361 с.

2. Rostrup-Nielsen J.R. Activity of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons. // Journal of Catalysis, Vol. 31, № 2, 1973. Pp. 173-199.

3. Бодров И.М., Апельбаум Л.О., Темкин Н.И. Кинетика реакции метана с водяным паром на поверхности никеля при температурах 400-600 °С. // Кинетика и катализ. – 1964. - Т.5. - №4. - С.696-703.

4. Yamazaki O.,Tomishige K., Fujimoto K., Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio. // Applied Catalysis A: General, Vol. 136, № 1, 1996. Pp. 49-56.

5. Катализаторы // Закрытое акционерное общество «ЭКАТ»: сайт. URL: http://www.ecoindustry.ru/i/ent/856/presentation_14399582439649.pdf (дата обращения 15.05.2016).

6. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Технология катализаторов, изд. 3-е, перераб. — Л.: Химия, 1989. — 272 с, ил.

7. Ashcroft A.T, Cheetham A.K., Foord J.S. et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas. // Catalysis Letters, Vol. 6, №2, 1990. Pp. 319-321.

8. Ashcroft A.T, Cheetham A.K., Vernon P.D.F., Green M.L.H. Selective oxidation of methane to synthesis gas using transition metal catalysts. // Nature, Vol. 344, № 6264, 1990. Pp 319-321.

9. Bradford M.C.J., Vannice M.A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity. // Applied Catalysis A: General, Vol. 142, № 1, 1999. Pp. 73-122.

10. Buyevskaya O.V., Wolf D., Baerns M. Rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H_2. Transient studies on its mechanism. // Catalysis Letters, Vol. 29, № 1, 1994. Pp. 249-260.

11. Walter K., Buyevskaya O.V., Wolf D., Baerns M. Primary reaction steps and active surface sites in the rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H_2. // Catal. Lett., Vol. 38, №1, 1996. Pp. 81-88.

12. Hickman, D.A. and Schmidt, L.D., The role of boundary layer mass transfer in partial oxidation selectivity. // Journal of Catalysis, Vol. 136, №1, 1992. Pp. 300-308.

13. Witt P.M., Schmidt L.D. Effect of flow rate on the partial oxidation of methane and ethane. // Journal of Catalysis. Vol. 163, 1996. Pp. 465-475.

14. Qin. D., Lapszewicz J., Jiang X., Comparison of Partial Oxidation and Steam-CO_2 Mixed Reformingof CH_4 to Syngas on MgO-Supported Metals. // Journal of Catalysis, Vol. 159, № 1, 1996, P.140–149.

15. Ponelis A.A., Van Zyl P.G.S. CO_2 reforming of methane in a membrane reactor. // Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 107, 1997. Pp. 555–560.

16. Basini, G., Aasberg-Petersen, K., Guarinoni, A., Oestberg, M. Catalytic partial oxidation of natural gas at elevated pressure and low residence time. // Catalysis Today, Vol. 64, №1-2, 2001. Pp. 9-20.

17. Ji Y., Li W., Xu H., Chen Y. A Study of Carbon Deposition on Catalysts During the Catalytic Partial Oxidation of Methane to Syngas in a Fluidized bed. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters, Vol. 73, № 1, 2001. Pp. 27-32.

18. Marnasidou K.G., Voutetakis S.S., Tjatjopoulos G.J., Vasalos I.A. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas in a pilot-plant-scale spouted-bed reactor. // Chemical Engineering Science. Vol. 54. № 15-16, 1999. Pp. 3691-3699.

19. Способ получения синтез-газа. Патент РФ № 2096313, МПК: C01B3/36, опубл. 20.11.1997.

20. Способ получения синтез-газа. Патент РФ № 2120913, МПК: C01B3/36, опубл. 27.10.1998.

21. Химический реактор сжатия для получения синтез-газа. Патент РФ № 2129462, МПК: B01J7/00, C01B3/36, C01B3/32, C01B3/34, опубл. 27.04.1999.

22. Пирогов С.Ю., Акулов Л.А., Ведерников М.В. и др. Природный газ. Метан: Справочник. – СПб.: Профессионал, 2006. – 848 с.

23. Hu Y. H., Wan H. L., Pulse studies of CH_4 interaction with NiO/Al_2O_3 catalysts. // Catalysis Letters, Vol. 27, № 1, 1994. Pp. 199-206.

24. Hu, Y. H., Ruckenstein, E., Pulse-MS study of the partial oxidation of methane over Ni/La_2O_3 catalyst. // Catalysis Letters, Vol. 34, № 1, 1995. Pp. 41-50.

25. Hu, Y. H., Ruckenstein, E., Transient Kinetic Studies of Partial Oxidation of CH_4. // Journal of Catalysis, Vol. 158, № 1, 1996. Pp. 260–266.

26. Hu, Y. H., Ruckenstein, E., Catalyst Temperature Oscillations during Partial Oxidation of Methane. // Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 37, №6, 1998. Pp. 2333–2335.

27. Галанов С.И., Сидорова О.И, Жердеева А.В., Голещихина А.А., Никель-содержащие системы в реакции парциального окисления углеводородов. // Известия ТПУ. – 2014. – Т. 325, № 3: Химия и химические технологии. – С. 114-121.

28. Kirillov V.A., Fedorova Z.A., Danilova M.M., Zaikovskii V.I., Kuzin N.A., Kuzmin V.A., Krieger T.A., Mescheryakov V.D. Porous nickel based catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas. // Applied Catalysis A: General, Vol. 401, № 1–2, 2011. Pp. 170–175.

29. S.I. Galanov, O.I. Sidorova, Effect of a precursor on the phase composition and particle size of the active component of Ni-ZrO2 catalytic systems for the oxidation of methane into syngas. // Chemical Thermodynamics And Thermochemistry, Vol. 88, № 10, 2014. Pp. 1629–1636.

30. Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, М.Р. Шафеев, А.М. Грызунов Создание развитой поверхности сетчатого металлического носителя из нержавеющей стали. // Вектор науки ТГУ. - 2014. - № 4 (30). - С. 25-29.

31. ТУ 113-03-313-85 Катализатор ГИАП 3-6Н никелевый для конверсии газообразных углеводородов. – М.: Изд-во стандартов, – 1985.

32. Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. – Л.: Химия, 1974. - 200с.

33. Позин М.Е. Расчеты по технологии неорганических веществ: учебное пособие для вузов.– 2-е изд., перераб.– Л.: Химия, 1977. – 496 с.

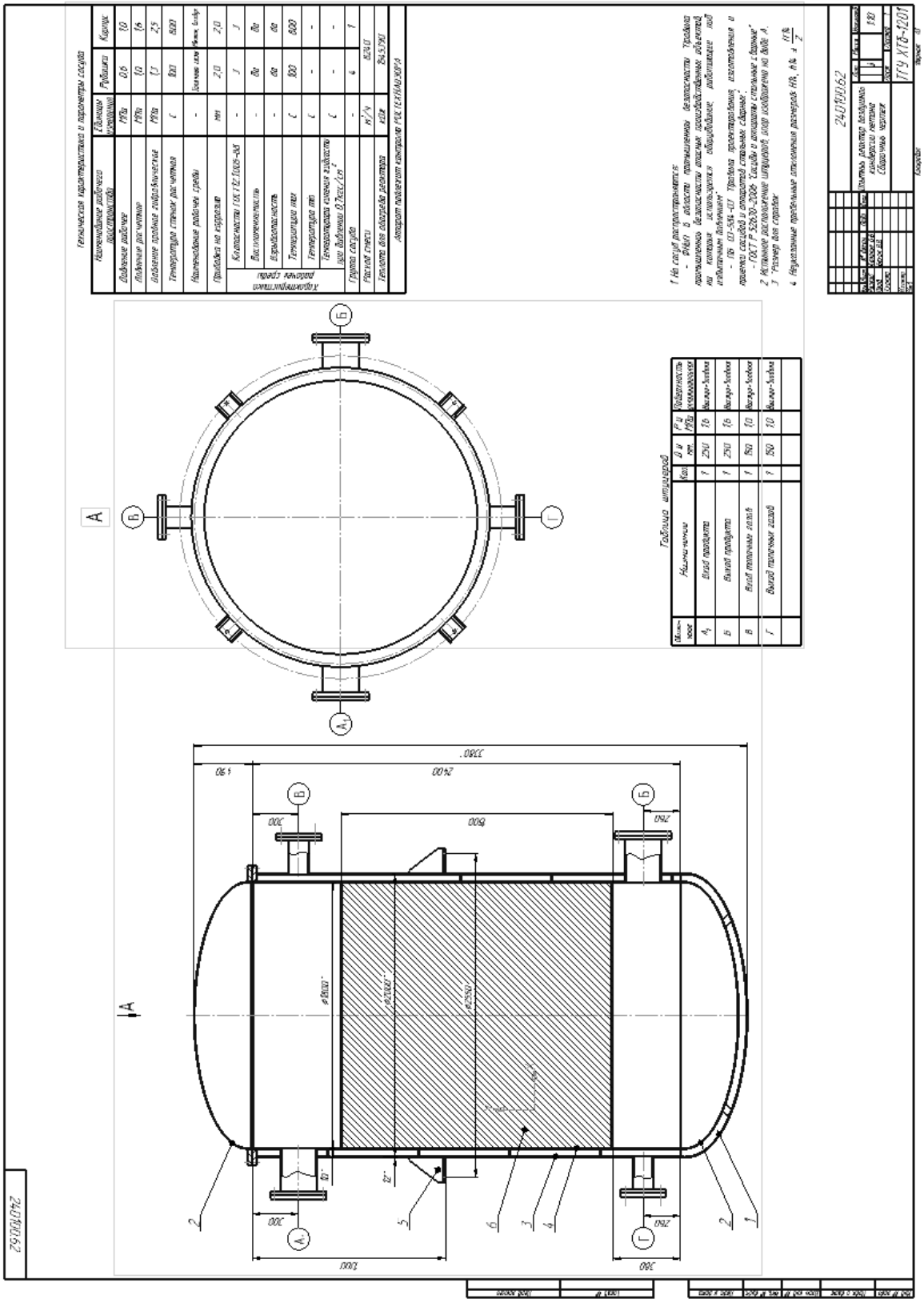
34. ГОСТ 9931-85. Корпусы цилиндрические стальных сварных сосудов и аппаратов. Типы, основные параметры и размеры. – М.: Изд-во стандартов. 1987. – 22с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Технические характеристики промышленных катализаторов конверсии метана ГИАП-3-6Н и ГИАП-8

Марка	ГИАП 3-6Н (К-15)	ГИАП 3-6Н (Ц-11)	ГИАП 3-6Н (Ц-15)	ГИАП-8
Внешний вид	Кольца серого или светло-серого цвета	Цилиндры серого или светло-серого цвета	Цилиндры серого или светло-серого цвета	Цилиндри-ческие гранулы серого цвета
Диаметр наружный, мм	15,0±1,0	11,0±1,0	15,0±1,0	15,0±1,0
Диаметр внутренний, мм	4,0±1,0	–	–	–
Длина, мм	15,0±1,0	11,0±1,0	15,0±1,0	15,0±1,0
Насыпная плотность, кг/дм^3	1,4±1,0	1,6±1,0	1,6±1,0	1,1±0,5
Механическая прочность, МПа, не менее	50,0	70,0	70,0	19-28
Состав, мас.% NiO на носителе Al_2O_3	7,5±1,5	7,5±1,5	7,5±1,5	7,5±1,5
Массовая доля пыли и крошки, %, не более	3,0	3,0	3,0	–

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



Сборочный чертеж опытного реактора воздушной конверсии метана на катализаторе Ni/Ni