

Рекомендуемые термические процессы, как правило, обеспечивают полное превращение тяжелых остатков в дистилляты, декарбонизацию тяжелого сырья коксования и удаление металлов. Однако для получения качественных моторных топлив требуется использование материало- и энергозатратных гидрогенизационных процессов.

Для развития российской нефтепереработки в условиях продолжающегося экономического кризиса зарубежные фирмы предлагают максимально использовать комплекс существующих установок НПЗ, совершенствуя технологию каталитического крекинга, гидроочистки, легкого гидрокрекинга, а для квалифицированной переработки образующихся тяжелых остатков (шламов, деасфальтизатов, тяжелых

рециркулятов) предлагается дополнительно вводить установки термокрекинга, селективной деасфальтизации, замедленного коксования, газификации. При этом основные цели переработки нефтяного остатка — максимальное повышение степени конверсии, удаление примесей, влияющих на последующую переработку, с получением ценных продуктов, расширение сферы использования продуктов и комбинирование этих процессов получения тепла и энергии с производством водорода.

Наметилась тенденция при модернизации и реконструкции некоторых нефтеперерабатывающих комплексов России использовать отечественные разработки, однако до сих пор, в основном, работают по технологиям зарубежных фирм.

УДК 544.47 + 54.057

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНОЛА ИЗ ЗАБАЛЛАСТИРОВАННОГО АЗОТОМ СИНТЕЗ-ГАЗА

© 2010 г. **И.И. Лищинер**<sup>1</sup>,  
**О.В. Малова**<sup>1</sup>, **А.Л. Тарасов**<sup>2</sup>,  
**В.М. Масленников**<sup>1</sup>, **Ю.А. Выскубенко**<sup>1</sup>,  
**Л.С. Толчинский**<sup>1</sup>,  
**Ю.Л. Долинский**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва,

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва

### Введение

Согласно современным экономическим требованиям к технологии производства жидкого топлива

из природного или попутного газа, непосредственно на месторождениях следует превращать их в синтез-газ (СГ) — смесь водорода и оксида углерода с последующей конверсией в жидкие синтетические продукты [1].

**Лищинер И.И.** — канд. хим. наук, зав. лабораторией Объединенного института высоких температур РАН. Тел.: (495) 485-96-36, e-mail: lii48@bk.ru.

**Малова О.В.** — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Объединенного института высоких температур РАН. Тел.: (495) 485-96-36, e-mail: mov58@yandex.ru.

**Тарасов А.Л.** — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Тел.: 8-917-558-29-07, e-mail: atarasov@ioc.ru.

**Выскубенко Ю.А.** — канд. техн. наук, зав. лабораторией Объединенного института высоких температур РАН. Тел.: (495) 485-98-33, e-mail: jvyskubenko@mtu-net.ru.

**Масленников В.М.** — докт. техн. наук, профессор, заслуженный энергетик России, зав. отделением проблем энергетики и экологии Объединенного института высоких температур РАН. Тел.: (495) 485-80-77, e-mail: ivtmaslen@mail.ru.

**Долинский Ю.Л.** — зав. лабораторией Объединенного института высоких температур РАН. Тел.: (495) 484-25-61. e-mail: dolul@bk.ru.

**Толчинский Л.С.** — нач. отдела Объединенного института высоких температур РАН. Тел.: (495) 484-19-38, e-mail: levtl@bk.ru.

Традиционные производства жидких продуктов из природного газа сопряжено со значительными капитальными затратами и оправданы лишь при больших объемах перерабатываемого газа. Для месторождений, где объемы добычи газа (природного или попутного) менее 100 млн м<sup>3</sup> в год, требуется создание новых технологий (в первую очередь производства синтез-газа). В основе нового способа получения смеси СО и Н<sub>2</sub> — реакция частичного окисления газа кислородом воздуха в газовой турбине, дизельном двигателе. Качество получаемого синтез-газа, определяемое соотношением СО/Н<sub>2</sub>, наличием примесей СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О и углеводо-

родов, зависит от состава исходного природного и попутного газа, технологии реакции парциально-го окисления.

Цель настоящей работы — исследование возможности эффективного с высоким выходом каталитического синтеза метанола из синтез-газа, забалластированного азотом воздуха, полученного частичным окислением природного газа в энергетической машине. Охарактеризованы параметры реакции (конверсии CO и CO<sub>2</sub> за проход, качество метанола-сырца и др.) в зависимости от состава синтез-газа, получены кинетические закономерности реакции на катализаторе C-79-7GL компании «Züd Chemie». Подобные исследования ранее не проводилось.

## Экспериментальная часть

Метанол синтезировали на лабораторной каталитической установке в проточном реакторе изотермического типа с загрузкой катализатора 100 см<sup>3</sup> при высоте его слоя 25 см.

В работе использовали составы, об.%, газового сырья № 1—№ 4:

Сырье .....	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
CO .....	6,7	19,35	32,79	37,31
CO <sub>2</sub> .....	9,7	5,98	4,98	4,65
H <sub>2</sub> .....	70,1	58,14	48,45	45,19
CH <sub>4</sub> .....	13,5	16,52	13,78	12,85
H <sub>2</sub> /CO .....	10,4	3,00	1,50	1,21

Сырье каждого вида было разбавлено (забалластировано) азотом с содержанием N<sub>2</sub> — 20, 40 и 60 об.% (пример обозначения синтез-газа — N1—20 % N<sub>2</sub>). Объемную скорость подачи газового сырья варьировали в диапазоне 1000—7000 ч<sup>-1</sup>, температуру синтеза метанола — в диапазоне 200—250 °С, давление — 3,0—5,0 МПа. Газовое сырье (синтез-газ) подавали в реактор под давлением, используя высокоточный регулятор-расходомер «Bronkhorst High-Tech» с точностью измерения ± 1 %.

Температуру измеряли по всему слою катализатора перемещающейся термопарой, размещенной в металлическом стакане в середине диаметального среза слоя катализатора.

Газ на выходе из реактора анализировали на хроматографе-3700, (детектор — катарометр с использованием двух набивных колонок «Hayesep-Q» (CO+H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) и молекулярных сит 5A (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO) в изотермическом режиме при 55 °С.

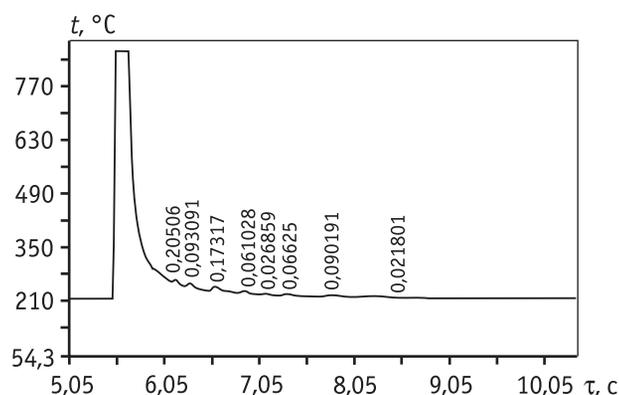


Рис. 1. Хроматограмма метанола-сырца, полученного на газовом сырье № 3 с H<sub>2</sub>/CO = 1,5 (содержание органических примесей 0,69 %)

Жидкие продукты анализировали на колонке «SE-54» в изотермическом режиме при 40 °С с использованием ПИ детектора. Содержание воды в метаноле определяли на колонке «Hayesep-Q» при 100 °С. На рис. 1 приведена хроматограмма метанола, указывающая на разные примеси.

## Результаты и обсуждение

Важный этап исследований — проверка изотермичности работы реактора (постоянство температуры по слою катализатора, достижение этого в зависимости от конструкции реактора). На рис. 2 представлены результаты измерений температуры по всему слою катализатора при разных составах синтез-газа, температурах нагревательного эле-

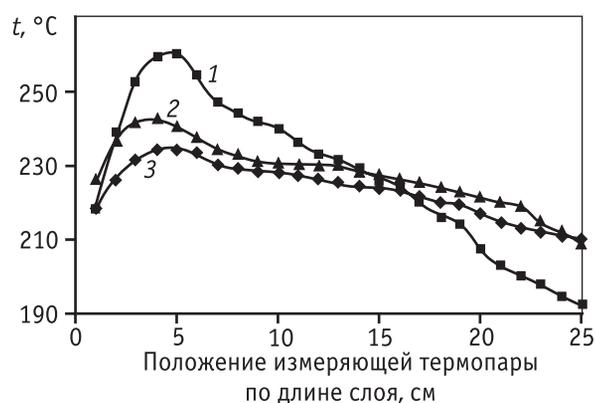


Рис. 2. Профиль температур по слою катализатора при объемной скорости подачи газового сырья № 2, равной 3000 ч<sup>-1</sup>, и разных составах синтез-газа, температуре нагревательного элемента (t<sub>3</sub>) и давлении: 1 — t<sub>3</sub> = 200 °С; без N<sub>2</sub>; 5 МПа (t<sub>ср</sub> = 227,2 °С) 2 — t<sub>3</sub> = 215 °С; 40 % N<sub>2</sub>; 5 МПа (t<sub>ср</sub> = 227,7 °С) 3 — t<sub>3</sub> = 215 °С; 40 % N<sub>2</sub>; 4 МПа (t<sub>ср</sub> = 223,2 °С)

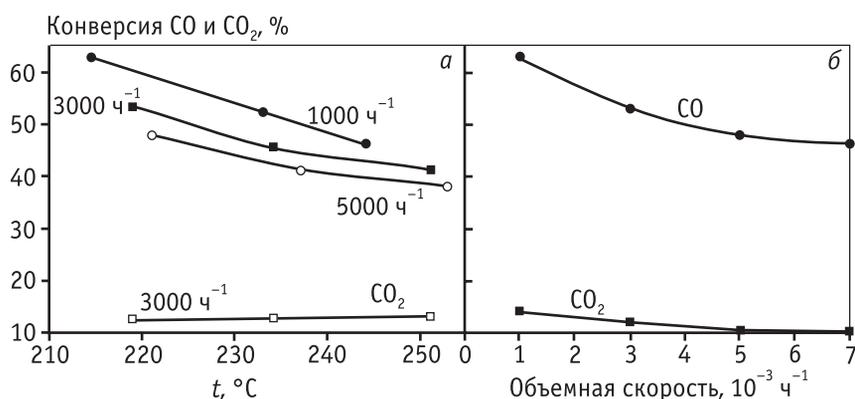
мента реактора ( $t_3$ ) и давлении процесса. Очевидно, что превышение средней температуры в слое катализатора  $t_{cp}$ , рассчитанной как среднее арифметическое всех промеров по длине слоя, над температурой нагревательного элемента реактора ( $t_3$ ) соответствует тепловому эффекту реакции синтеза метанола ( $Q$ ).

Из рис. 2 видно (кривые 1 и 2), что при переходе от исходного синтез-газа (СГ), не содержащего балластный азот, к газу с добавлением 40 %  $N_2$  тепловой эффект реакции существенно уменьшается (изменение температуры от 27,2 до 12,7 °С). В составе сырья № 2 — 40 %  $N_2$  присутствует еще и метан, который, как и азот, является балластным газом, и содержание балластных газов в смеси достигает 55 %, т.е. газ достаточно хорошо моделирует реальный синтез-газ, получаемый окислением метана воздухом с использованием дизельного двигателя [2, 3].

Можно утверждать, что конструкция, использованная в реакторе, при работе на реальном забалластированном азотом СГ энергетической машины достаточно хорошо «справляется» со съемом тепла: перегрев слоя не превышает 13 °С, т.е. реактор вполне управляем.

На рис. 3 приведены данные по конверсии СО и  $CO_2$  для сырья № 1 ( $H_2/CO = 10,5$ ;  $CO_2 = 9,7$  об.%) в зависимости от средней температуры слоя катализатора и объемной скорости подачи газовой смеси. Представленные результаты для незабалластированного азотом СГ позволяют сделать следующие выводы:

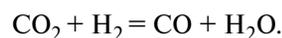
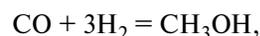
1) конверсия СО за проход при низких температурах (200–220 °С) может достигать 60 % и выше, причем с ростом температуры до 260 °С конверсия уменьшается;



**Рис. 3.** Зависимости конверсии СО и  $CO_2$  при 5 МПа: а – от температуры при разных объемных скоростях подачи газовой смеси (№ 1), б – от объемной скорости подачи сырья № 1 при средней температуре в слое 215 °С

2) конверсия  $CO_2$  даже при давлении 5 МПа не превышает 12 %, причем с ростом температуры она несколько увеличивается (см. рис. 3, а). Например, для объемной скорости 3000 ч<sup>-1</sup> наблюдается увеличение на 3 %.

Экспериментально установленные закономерности по синтезу метанола на катализаторе «Züld Chemie», хорошо согласуются с результатами термодинамического расчета (с использованием компьютерной программы HSC4, разработанной фирмой «Haldor Topsoe») равновесных концентраций компонентов в реакциях:



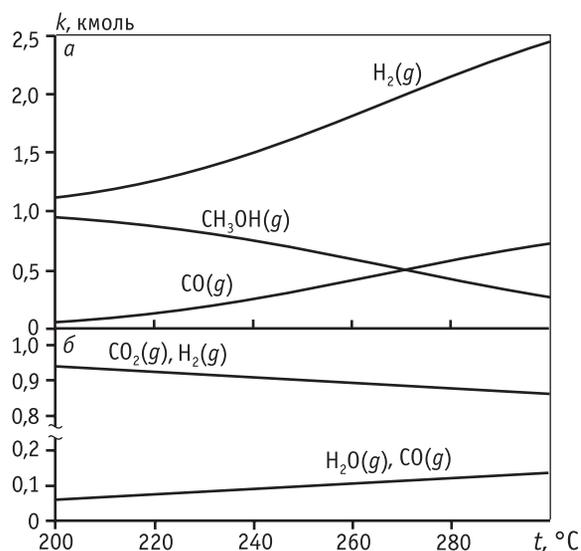
Расчетные кривые приведены на рис. 4. Видно (рис. 4, а, кривая  $CH_3OH$  (g)), что при низких температурах (200–220 °С) равновесная концентрация метанола может быть выше 0,8 кмоль/л. Это означает, что конверсия СО за проход также может достигать 80 % и выше, причем с ростом температуры конверсия СО уменьшается. Конверсия же  $CO_2$  по реакции  $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$  во всем температурном диапазоне (200–300 °С) не превышает 12–14 % (рис. 4, б, кривая  $CO_2$  (g)).

Закономерности, приведенные на рис. 3, а, полученные для исходного синтез-газа, не содержащего азот, строго повторяются и для синтез-газа забалластированного азотом, хотя конверсия СО при увеличении концентрации балластного азота существенно уменьшается.

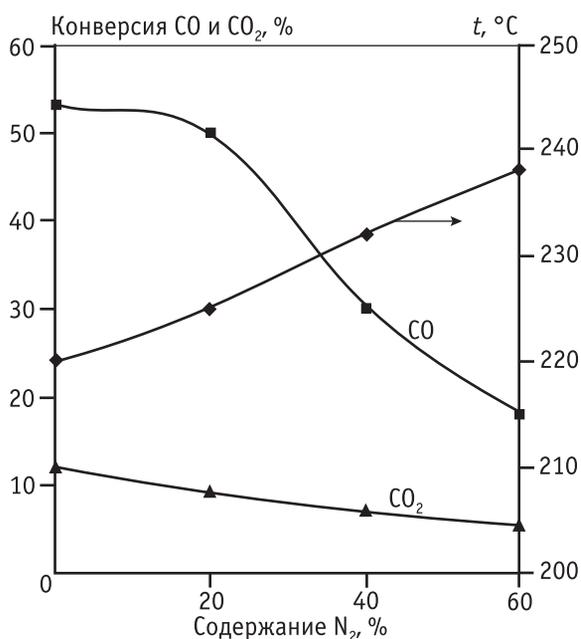
На рис. 5 представлена зависимость конверсии СО и  $CO_2$  от содержания азота в газовой смеси при  $H_2/CO = 10,4$ . Здесь наиболее четко прослеживается эффект падения конверсии СО

(с 53 до 18 % при разбавлении СГ азотом до 60 %), и, хотя значения конверсии приведены при нескольких отличающихся температурах, очевидно, что конверсия СО очень чувствительна к разбавлению СГ азотом. Дополнительным подтверждением этого является падение конверсии СО всего на 8–10 % при подъеме температуры на 20 °С (см. рис. 3, а).

Исследования синтеза метанола в бедных по водороду смесях представляют наибольший инте-



**Рис. 4.** Равновесные кривые концентраций компонентов при 5 МПа в реакциях: а –  $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ , б –  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$



**Рис. 5.** Зависимость конверсии  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  при  $W = 3000 \text{ ч}^{-1}$  от содержания азота в газовых смесях ( $\text{H}_2/\text{CO} = 10,4$ ): № 1; № 1 – 20 %  $\text{N}_2$ ; № 1 – 40 %  $\text{N}_2$  и № 1 – 60 %  $\text{N}_2$

рес, поскольку в синтез-газе, получаемом парциальным окислением метана с использованием дизельных двигателей и ВТР, практически всегда  $\text{H}_2/\text{CO} \leq 2$  (в большинстве случаев 1,6–1,8). Для газовых смесей № 3 с  $\text{H}_2/\text{CO} = 1,5$  конверсия  $\text{CO}$  не может быть выше 75 %, поэтому для такого синтез-газа введено понятие «конверсия  $\text{CO}$  в процентах от теоретической».

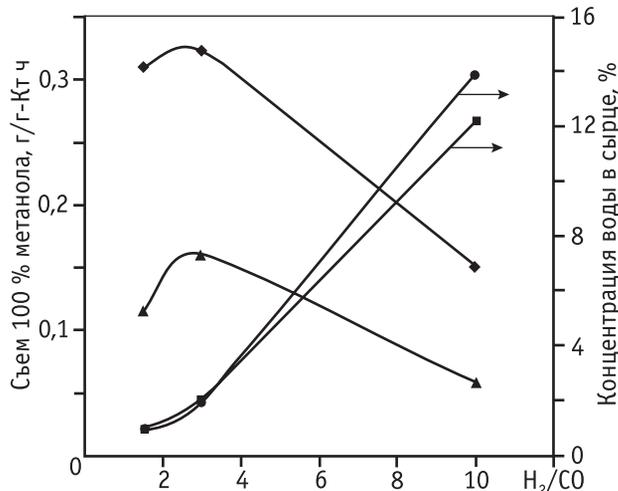
Нами сопоставлены полученные ранее (см. рис. 5) значения конверсии  $\text{CO}$  в забалластированных азотом смесях (№ 1 – 40 %) с  $\text{H}_2/\text{CO} = 10,4$  и бедных по водороду смесях (№ 3 – 40 %) с  $\text{H}_2/\text{CO} = 1,5$ . Ниже приведены результаты синтеза метанола на катализаторе «Züd Chemie» на исходном ( $\text{H}_2/\text{CO} = 1,5$ ) и забалластированном синтез-газе при объемной скорости  $3000 \text{ ч}^{-1}$  и давлении 5,0; 4,3 и 3,0 МПа:

Сырье .....	№ 3	№ 3 (40 % $\text{N}_2$ )		
Давление, МПа .....	5,0	5,0	4,3	3,0
Температура, °С:				
задатчика .....	200	205	210	220
в слое .....	230,0	220,0	222,0	227,0
Тепловой эффект, °С .....	30	14	12	7
Состав газа на выходе из реактора, об. %:				
$\text{CO}$ .....	32,82	17,87	18,30	18,74
$\text{CO}_2$ .....	6,57	3,38	3,25	3,14
$\text{H}_2$ .....	41,97	23,95	25,03	26,18
$\text{CH}_4$ .....	18,64	9,30	9,15	8,90
$\text{N}_2$ .....	–	45,50	44,27	43,04
Газ на выходе, л/ч .....	221,8	263,2	271,0	278,8
Конверсия $\text{CO}_2$ , % .....	2,5	1,5	1,8	2,4
Конверсия $\text{CO}$ , % от теоретической .....	34,6	28,3	21,4	15,4
Метанол-сырец в ловушке, г/ч .....	37,4	15,8	13,9	10,2
Концентрация воды в сырце, мас. % .....	0,8	0,8	0,9	1,7
$\text{H}_2/\text{CO}$ на выходе из реактора .....	1,3	1,4	1,4	1,4

Видно, что для катализатора С-79-7GL при давлении выше 4 МПа даже в случае забалластированного азотом на 40 % синтез-газа с неоптимальным соотношением  $\text{H}_2/\text{CO} = 1,5$  конверсия  $\text{CO}$  выше 20 %. Кроме того, результаты свидетельствуют, что при уменьшении давления процесса несколько увеличивается концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  в сырце и конверсия  $\text{CO}_2$ , однако при этом конверсия  $\text{CO}$  существенно уменьшается, что делает синтез метанола нецелесообразным.

На рис. 6 и ниже представлены зависимости параметров реакции синтеза метанола при 5 МПа и  $W = 3000 \text{ ч}^{-1}$  от содержания  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2/\text{CO}$ :

Сырье .....	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Исходный газ, об. %				
CO .....	6,7	19,35	32,79	37,31
CO <sub>2</sub> .....	9,7	5,98	4,98	4,65
H <sub>2</sub> .....	70,1	58,14	48,45	45,19
CH <sub>4</sub> .....	13,5	16,52	13,78	12,85
H <sub>2</sub> /CO .....	10,4	3,0	1,5	1,2
(H <sub>2</sub> -CO)/(CO+CO <sub>2</sub> ) .....	3,9	1,5	0,4	0,2
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> .....	7,2	9,7	9,7	9,7
CO/CO <sub>2</sub> .....	0,7	3,2	6,6	8,0
Температура, °C .....	234	227	230	238
Конверсия CO, % .....	45,8	45,0	34,6 *	29,1 *
Конверсия CO <sub>2</sub> , % .....	12,7	5,2	2,5	4,0
Тепловой эффект, °C .....	4,1	17,2	30,0	38
Концентрация воды в метаноле-сырце, об. % .....	13,9	1,9	0,8	1,5
Количество органических примесей, об. % .....	0,01	0,15	0,69	1,08



**Рис. 6.** Зависимость сьема метанола и концентрации воды от соотношения H<sub>2</sub>/CO при объемной скорости подачи синтез-газа 3000 ч<sup>-1</sup>: а – исходный синтез-газ, б – забаластирован азотом на 40 %

Из приведенных данных видно, что при уменьшении соотношения H<sub>2</sub>/CO с 10,4 до 1,2 наблюдается снижение конверсии CO в 1,5 раза от 45,8 до 29,1 %, при этом количество органических примесей увеличивается в 100 раз. Для конверсии CO<sub>2</sub> и концентрации воды в метаноле-сырце наблюдается параболическое изменение, с минимумом для H<sub>2</sub>/CO = 1,5. Таким образом, даже в сильно забаллас-

тированных азотом смесях (H<sub>2</sub>/CO = 1,2) в изотермическом реакторе возможно получение метанола при достаточно высоких конверсиях CO.

Согласно количественной зависимости сьема образующего метанола с единицы катализатора от состава СГ (см. рис. 6), оптимальным для максимального сьема метанола является СГ с H<sub>2</sub>/CO ≈ 2,5. При разбавлении СГ на 40 % азотом метанола образуется вдвое меньше.

По трем выборочным экспериментам проведена оценка порядка реакции (n) по водороду согласно кинетическому уравнению и двум спорным гипотезам (n = 1 и n = 2) в предположении, что торможение реакции, идущей со скоростью

$$V = K[CO] [H_2]^n / (1 + K_1[CH_3OH]),$$

продуктами — метанолом (1 + K<sub>1</sub>[CH<sub>3</sub>OH]) отсутствует:

Сырье .....	№1(40%N <sub>2</sub> )	№ 2	№ 3
Температура, °C .....	232	227	230
[CO], % .....	4,02	19,35	32,8
[H <sub>2</sub> ], % .....	42,06	58,14	48,5
Конверсия CO, % .....	30,0	45,0	34,6
Скорость реакции (V), отн.ед. = Конверсия CO			
[CO] .....	0,012	0,085	0,11
[CO] [ H <sub>2</sub> ] .....	0,017	0,11	0,15
[CO] [ H <sub>2</sub> ] <sup>2</sup> .....	0,007	0,064	0,073
K, отн.ед. в предположении:			
n = 1 .....	0,71	0,77	0,73
n = 2 .....	1,71	1,33	1,51

\* В процентах от теоретической.

Из приведенных результатов следует, что предпочтительно предположение n = 1: наблюдается удовлетворительная сходимость результатов, что свидетельствует о порядке реакции по водороду равном 1.

## Заключение

Эксперименты показали возможность эффективного получения метанола при использовании в качестве исходного синтез-газа сильно забаллас-

рованных азотом (до 40—60 %) продуктов окисления метана, получаемых в процессе работы энергетических машин типа дизеля или газовой турбины. Для забалластированного азотом СГ в зависимости от условий проведения реакции (давления, температуры и объемной скорости подачи газовой смеси) повторяются те же закономерности, что и для СГ, не содержащего азот, хотя значения конверсии СО при увеличении концентрации балластного азота существенно уменьшаются. В условиях сильно забалластированного азотом синтез-газа для максимального съема метанола оптимально  $H_2/CO \approx 2,5$ , при этом процесс следует проводить в области умеренных температур (220—240 °С) при давлении не ниже 5 МПа. Проведенные исследования послужат основой для создания энергонезависимых устано-

вок по переработке углеводородных газов в метанол и моторные топлива.

## Литература

1. Коэ Э. Технология GTL для удаленных и труднодоступных месторождений // Газохимия. 2009. № 3. С. 22—26.
2. Пат. 2299175 (РФ) МПК<sup>7</sup> С 01В 3/34 Способ получения синтез-газа и установка для его реализации / В.М. Батенин, Ю.Л. Долинский, Л.С. Толчинский. 2007.
3. Пат. 2250872 (РФ) МПК<sup>7</sup> С 01 В 3/32 Комбинированный способ производства электроэнергии и жидкого синтетического топлива с использованием газотурбинных и парогазовых установок / В.М. Батенин, В.М. Масленников, Л.С. Толчинский. 2005.

УДК 665.658.4

## ЕДИНЫЙ КРИТЕРИЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ n-ПАРАФИНОВ

Томский политехнический университет

© 2010 г. **Р.В. Романовский, Е.В. Францина, Е.М. Юрьев, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов**

Процесс дегидрирования высших n-парафинов — главное звено производства синтетических моющих средств. Ужесточение экологических

нормативов повышает требования к обеспечению эффективности этого производства. При эксплуатации катализатора происходит его дезактивация вследствие старения, закоксования и отравления. Систематического изучения характеристик (активности, селективности, производительности и т.д.) катализаторов дегидрирования после эксплуатации в промышленных реакторах не проводилось. Однако такие исследования актуальны для российских и зарубежных НПЗ ввиду внедрения новых катализаторов как отечественного, так и импортного производства, строительства новых мощностей ЛАБ-ЛАБС (из линейного алкилбензола — ЛАБ получают линейную алкилбензосульфокислоту — ЛАБС, сырье в производстве моющих средств) и решения проблем экологической безопасности.

Реализация потенциала катализаторов зависит

**Романовский Р.В.** — аспирант кафедры химической технологии топлива ХТФ ТПУ (634050, Томск, пр. Ленина, 30). Тел.: (3822) 56-34-43, факс: (3822) 56-34-35. E-mail: ravix@sibmail.com.

**Францина Е.В.** — аспирант кафедры химической технологии топлива ХТФ ТПУ (634050, Томск, пр. Ленина, 30). Тел.: (3822) 56-34-43, факс: (3822) 56-34-35. E-mail: evf86@sibmail.com.

**Юрьев Е.М.** — канд. техн. наук, инженер кафедры химической технологии топлива ХТФ ТПУ (634050, Томск, пр. Ленина, 30). Тел.: (3822) 56-34-35. E-mail: emyu@vtomske.ru.

**Ивашкина Е.Н.** — канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива ХТФ ТПУ (634050, Томск, пр. Ленина, 30). Тел.: (3822) 56-34-43, факс: (3822) 56-34-35. E-mail: ivashkinaen@vtomske.ru.

**Кравцов А.В.** — докт. техн. наук, профессор, зав. кафедрой химической технологии топлива ХТФ ТПУ (634050, Томск, пр. Ленина, 30). Тел.: (3822) 56-46-08, факс: (3822) 56-34-35. E-mail: kravtsov@tpu.ru.

**Иванчина Э.Д.** — докт. техн. наук, профессор кафедры химической технологии топлива ХТФ ТПУ (634050, Томск, пр. Ленина, 30). Тел.: (3822) 56-34-43, факс: (3822) 56-34-35. E-mail: ied@zmail.ru.