

УДК 544.47; 66.01

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ТОПЛИВО ДЛЯ ЭНЕРГОУСТАНОВОК

© 2013 г. **М.М. Зырянова**¹⁻³,
С.Д. Бадмаев¹⁻³,
В.Д. Беляев¹⁻³,
Ю.И. Амосов¹⁻³,
П.В. Снытников¹⁻³,
В.А. Кириллов¹⁻³,
В.А. Собянин¹⁻³

¹ Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

² Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет

³ ООО «УНИКАТ», г. Новосибирск

Введение

В настоящее время ведутся интенсивные исследования по разработке и созданию опытных образцов компактных, эффективных и надежных топливных процессоров — генераторов синтез-газа и водорода. Предполагается, что такие топливные процессоры станут неотъемлемой частью энергоустановок на основе топливных элементов как для стационарного применения, так и для различных мобильных приложений. В основе действия этих процессоров лежат каталитические процессы превращения различных типов топлив в синтез-газ (водородсодержащие смеси) с последующим проведением выделения/конвертации его компонентов, препятствующих эффективному электрохимическому окислению водорода в топливном элементе.

Перспективным сырьем для получения водородсодержащих смесей являются спирты (метанол, этанол), эфиры, легкие углеводороды (метан, про-

пан-бутановые смеси), бензиновые и дизельные фракции, биодизель.

Работы в области разработки топливных процессоров в основном направлены на создание устройств, позволяющих проводить конверсию какого-либо одного вида топлива. На сегодняшний день низкотемпературные топливные элементы с протонпроводящей полимерной мембраной типа Nafion — один из наиболее апробированных типов электрохимических устройств [1]. Основной их недостаток — повышенные требования к составу водородсодержащей смеси, используемой в качестве топлива (в первую очередь, к содержанию монооксида углерода), что как следствие приводит к достаточно сложной схеме ее получения. Из-за этого при смене исходного типа топлива существенному изменению подвергается вся схема проведения конверсии, ключевым местом которой является первичный реформинг топлива в синтез-газ. Причем каждый вид топлива для обеспечения его полной конверсии требует использования катализатора подчас строго индивидуального состава.

При использовании высокотемпературных топливных элементов на основе твердооксидных кислородпроводящих электролитов значительно снижаются требования к топливу и его подготовке. В качестве топлива могут использоваться как смеси с высоким содержанием CO, так и смеси с достаточно высоким содержанием неконвертированного исходного топлива. Благодаря этому нет жесткой необходимости добиваться полной конверсии исходного топлива в каталитическом реформере, что

Зырянова М.М. — мл. науч. сотрудник ИК СО РАН. Тел.: (383) 330-97-89. E-mail: popovamm@catalysis.ru.

Бадмаев С.Д. — канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-97-47. E-mail: sukhe@catalysis.ru.

Беляев В.Д. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-97-48. E-mail: belyaev@catalysis.ru.

Амосов Ю.И. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-94-89. E-mail: amosov@catalysis.ru.

Снытников П.В. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-97-48. E-mail: pvsnyt@catalysis.ru.

Кириллов В.А. — д-р хим. наук, проф., зав. группой того же института. Тел.: (383) 330-61-87. E-mail: vak@catalysis.ru.

Собянин В.А. — д-р хим. наук, проф., зав. лаб. того же института. Тел.: (383) 330-93-06. E-mail: sobyanin@catalysis.ru

позволяет подобрать параметры проведения процесса и состав катализатора для проведения конверсии более чем одного типа топлива в относительно близких реакционных условиях. Более того, получаемые топливные смеси могут быть использованы не только в разрабатываемых энергоустановках на основе высокотемпературных топливных элементов, но и как топливо в привычных и более распространенных энергоустановках, например на основе газопоршневых двигателей внутреннего сгорания, газовых турбинах. Это позволяет создавать достаточно универсальные энергоустановки с возможностью работы на нескольких типах топлива. Основными задачами, которые следует при этом решить, являются подбор оптимального состава катализатора и создание реформера на его основе.

В нашей предыдущей работе [2] принцип получения водородсодержащего газа из синтетического, возобновляемого и традиционного углеводородного сырья в мультитопливном процессоре был успешно продемонстрирован на примере проведения процессов паровой конверсии спиртов (метанола, этанола) и диметилового эфира. В данной работе представлены результаты изучения паровой конверсии смесей углеводородов на одном типе катализатора в близких реакционных условиях. Исследования проведены с двумя смесями: дизельным топливом, отвечающим нормам ГОСТ Р 52368—2005 (ЕН 590:2004), и смесью метана и пропана, моделирующей состав попутных нефтяных газов. Выбор данных видов углеводородного сырья обусловлен их повсеместным применением в качестве топлива в газодизельных поршневых двигателях внутреннего сгорания и газовых турбинах. Создание единого процессора для конверсии этих видов топлив позволит в дальнейшем уже имеющуюся инфраструктуру задействовать для внедрения энергоустановок на основе высокотемпературных топливных элементов.

Экспериментальная часть

Катализатор

В качестве объекта исследований был выбран катализатор паровой и пароуглекислотной конверсии природного газа марки НИАП-18 (производства ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»), широко применяемый в промышленности в трубчатых реакторах крупнотоннажных агрегатов по производству аммиака, метанола, установок получения уксусной и муравьиной кислот и технического водорода.

Таблица 1

Данные химического анализа катализатора НИАП-18 рентгеноспектральным флуоресцентным методом

Содержание основных элементов, мас. %			
Al	Ni	Ca	Mg
30,1	11,2	3,7	0,5

Катализатор представляет собой промотированный оксид никеля, нанесенный на прокаленный при температуре около 1500 °С высокоглиноземистый носитель, таблетированный в виде цилиндрических колец. Для проведения экспериментов эти кольца дробили и отбирали фракцию с размером частиц 0,5—1,0 мм. Количественный элементный состав катализатора определяли рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL ADVANT'X с Rh-анодом рентгеновской трубки. Содержание основных компонентов катализатора приведено в табл. 1.

Паровая конверсия метан-пропановой смеси

Реакцию паровой конверсии смеси метана и пропана изучали в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении в области температур 250—480 °С. Реактор представлял собой U-образную трубку длиной 40 см, внутренним диаметром 8 мм и толщиной стенок ≈ 1 мм. Навеска катализатора составляла 0,93 г, длина слоя катализатора — 20 мм. На входе и выходе из реактора ставили фильтр для исключения возможности попадания мелких частиц катализатора с потоком газа в систему соединительных капилляров, осуществляющих подвод и отвод газов. Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары, помещенной в центр каталитического слоя.

Состав газовой смеси на входе и выходе из реактора анализировали с помощью хроматографа Хромос ГК-1000, оснащенного детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором с метанатором, содержащим никелевый катализатор НКМ-4. Исследуемую смесь делили на колонках с адсорбентом СаА и Porapak Q. Чувствительность определения концентраций CO, CO₂, CH₄ и C₃H₈ составляла 0,0001 об.%. Концентрацию H₂ определяли на детекторе по теплопроводности, для разделения использовали колонку с адсорбентом СаА и аргон в качестве газа-носителя. Чувствительность определения концентрации H₂ составляла 0,1 об.%. Погрешность в измерении концентраций

не выходила за пределы ± 3 отн.%. Концентрации других углеводородов (отличных от метана и пропана) были ничтожно малы, поэтому они были исключены из рассмотрения.

Перед проведением каталитических экспериментов катализатор восстанавливали непосредственно в каталитическом реакторе, подавая смесь 5 об.% H_2 в аргоне при нагреве до $550^\circ C$ со скоростью $5^\circ C/мин$, при этой температуре выдерживали в течение 2 ч. Далее температуру снижали до $200^\circ C$ и подавали реакционную смесь состава, об.%: C_3H_8 — 17, CH_4 — 34, H_2O — 49 с объемной скоростью на входе в реактор $W = 3200 ч^{-1}$.

Паровая конверсия дизельного топлива

Реакцию паровой конверсии дизельного топлива проводили в стальном реакторе (внутренний диаметр 12 мм, объем $20 см^3$) в проточной каталитической установке при температурах $500–600^\circ C$ и давлении 1–15 атм. Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары, помещенной в карман в центре по оси реактора. Навеска катализатора составляла 11 г. Перед каждым экспериментом катализатор восстанавливали в токе смеси, содержащей 9 об.% H_2 в аргоне, при нагреве до $550^\circ C$ со скоростью $6^\circ C/мин$, выдерживали в течение 2 ч, после чего подавали реакционную смесь. Анализ продуктов реакции (H_2 , CO , CH_4 , CO_2) проводили с помощью газового хроматографа Хромос ГХ-1000 в соответствии с методикой, описанной выше. Суммарная концентрация углеводородов (отличных от метана) на выходе из реактора не превышала 0,1 об.%, поэтому они были исключены из рассмотрения. Во всех экспериментах конверсия дизельного топлива составляла 100 %, что подтверждалось отсутствием жидкой фракции на выходе из реактора. При каждом значении температуры и давления продолжительность экспериментов была не менее 5 ч. За это время изменений конверсии и состава продуктов не наблюдалось.

По завершении экспериментов по паровой конверсии метан-пропановой смеси и дизельного топлива для определения количества углерода, отложившегося на катализаторе в ходе реакции, катализатор нагревали в печи дериватографа STA 409 PC Luxx в смеси, содержащей 6 об.% O_2 в He , до $600^\circ C$ со скоростью $10^\circ C/мин$, измеряя концентрацию CO_2 в газе с помощью масс-спектрометра QMS-200. Исходя из количества образовавшегося CO_2 , рассчитывали массу отложившегося углерода.

Результаты и обсуждение

Паровая конверсия метан-пропановой смеси

На рис. 1 приведены зависимости выходных концентраций метана, пропана, водорода, CO и CO_2 , а также отношения H_2/CO_2 от температуры при

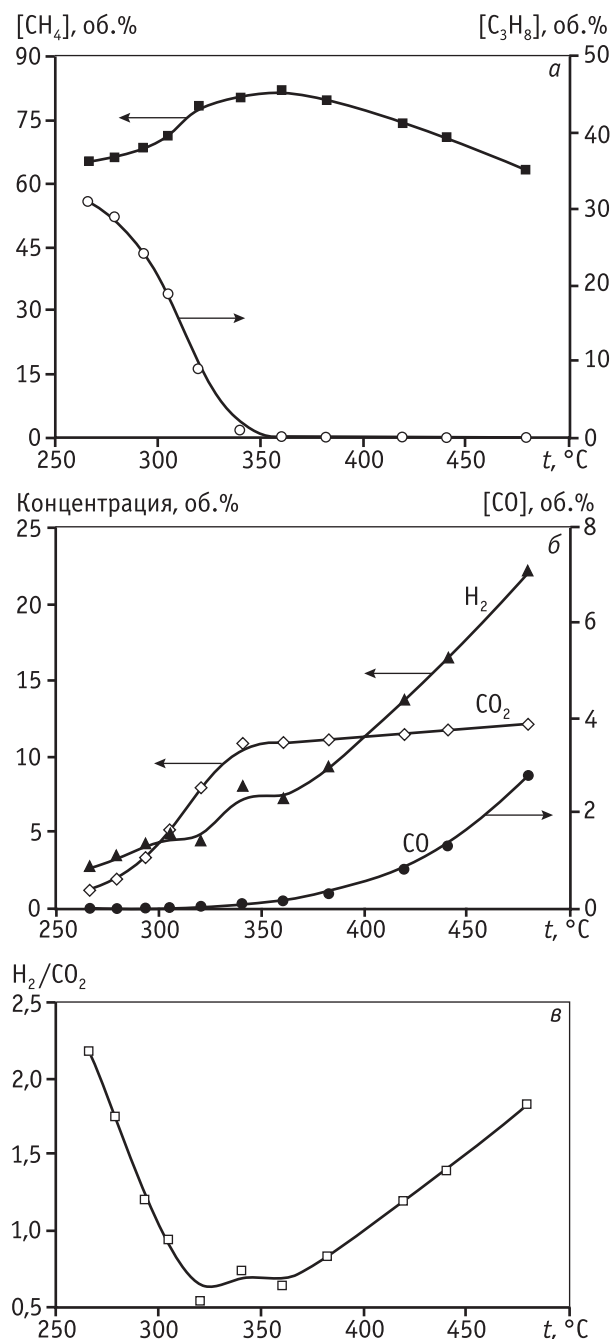
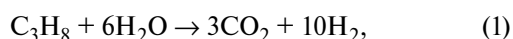


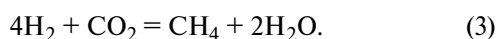
Рис. 1. Температурные зависимости концентраций CH_4 , C_3H_8 (а); H_2 , CO и CO_2 (б) на выходе из реактора (в пересчете на «сухой» газ) и отношения H_2/CO_2 (в) на катализаторе НИАП-18 в процессе паровой конверсии смеси метана и пропана

протекании каталитической паровой конверсии метан-пропановой смеси. Как видно из рис. 1, а, концентрация пропана уменьшалась с увеличением температуры, в то время как концентрация CO_2 и H_2 возрастала (рис. 1, б). Концентрация СО была незначительной, ее заметный рост наблюдали только при температуре выше 350°C (см. рис. 1, б). Это хорошо согласуется с результатами проведенных термодинамических расчетов состава смеси для данных условий. Полная конверсия пропана достигалась при температуре выше 350°C , при этой же температуре наблюдали максимальную концентрацию метана (см. рис. 1, а) и перегиб в кривых выходных концентраций H_2 и CO_2 (см. рис. 1, б). Дальнейшее увеличение температуры приводило, главным образом, к уменьшению содержания метана в смеси и увеличению содержания водорода.

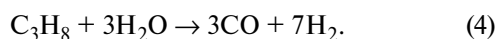
Так как в изученных условиях продуктами реакции были только H_2 , CO_2 и CH_4 , а СО практически не образовывалась, то схема реакции может быть описана следующими уравнениями:



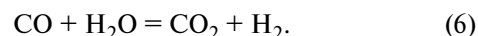
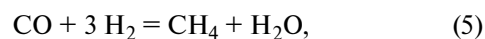
Метан может также образовываться и по иному пути: в результате реакции метанирования диоксида углерода по уравнению, являющемуся линейной комбинацией уравнений (1) и (2):



Полемика о преимущественном пути образования метана на никельсодержащих катализаторах — по реакции (2) или же по реакции (3) — ведется достаточно давно [3–10]. Наиболее вероятно то, что в зависимости от состава катализатора, состава реакционной смеси и условий проведения процесса может реализовываться как тот, так и другой путь. Условия проведения наших экспериментов близки к условиям проведения реакции паровой конверсии пропана в работе [3], где убедительно показано преобладание образования метана по реакции гидрокрекинга (2). По-видимому, и в наших экспериментах может превалировать этот путь. С другой стороны, не стоит исключать того, что при температурах выше 350°C может преимущественно осуществляться процесс паровой конверсии пропана с образованием монооксида углерода [9–10]:



Метан и углекислый газ далее образуются за счет установления равновесия при протекании реакций (5) и (6):



Тогда представленную на рис. 1, в зависимость отношения концентраций H_2/CO_2 на выходе из реактора от температуры можно объяснить следующим образом. При температуре 260°C соотношение $\text{H}_2/\text{CO}_2 \approx 2,3$, что указывает на преимущественное протекание реакции (1). Так как исходно в смеси отсутствует водород, то реакция (2) практически не идет. С увеличением температуры реакции на лобовом слое катализатора образуется все большее и большее количество водорода, который начинает вступать в реакцию с пропаном с образованием метана (это подтверждается тем фактом, что небольшие добавки водорода в исходную смесь существенно ускоряют протекание процесса). В итоге с увеличением температуры соотношение H_2/CO_2 быстро уменьшается (см. рис. 1, в), достигая значения 0,5 при температуре 320°C , что указывает на определяющий вклад реакции (2), по которой может происходить образование метана. При дальнейшем повышении температуры соотношение H_2/CO_2 начинает возрастать как за счет быстрого расходования пропана по реакции (1), так и за счет протекания реакции (4). Не стоит также исключать возможность (было специально проверено в отдельных экспериментах) протекания реакции паровой конверсии метана — процесса, обратного реакции (5). Наблюдаемое уменьшение концентрации метана связано также с увеличением реакционного объема за счет продуктов — водорода и диоксида углерода.

Таким образом, на никелевом катализаторе конверсия пропана парами воды практически синхронно протекает с гидрокрекингом пропана, что и приводит к образованию метана. Следует отметить, что после проведения экспериментов по паровой конверсии метан-пропановой смеси на катализаторе не было обнаружено следов углерода.

Паровая конверсия дизельного топлива

Результаты экспериментов, проведенных при различном давлении, даны в табл. 2. В изученных условиях конверсия дизельного топлива составляла 100 %. Как видно из таблицы, содержание продуктов реакции достаточно близко к рассчитанному для задан-

Таблица 2

Экспериментальные значения конверсии дизельного топлива (X) и содержание продуктов реакции на выходе из реактора в пересчете на «сухой» газ

Давление, атм	X, %	Содержание продуктов реакции, об. %			
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
1	100	67,7 (65,1)	7,1 (6,2)	5,6 (8,4)	19,6 (20,3)
6	100	48,3 (48,7)	3,6 (3,3)	26,0 (25,5)	22,1 (22,5)
15	100	36,2 (39,5)	2,5 (2,2)	38,1 (34,9)	23,3 (23,3)

В скобках даны равновесные термодинамические значения для заданных условий.
Условия экспериментов: $t = 560\text{ }^{\circ}\text{C}$; $W = 6000\text{ ч}^{-1}$; мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2,9$.

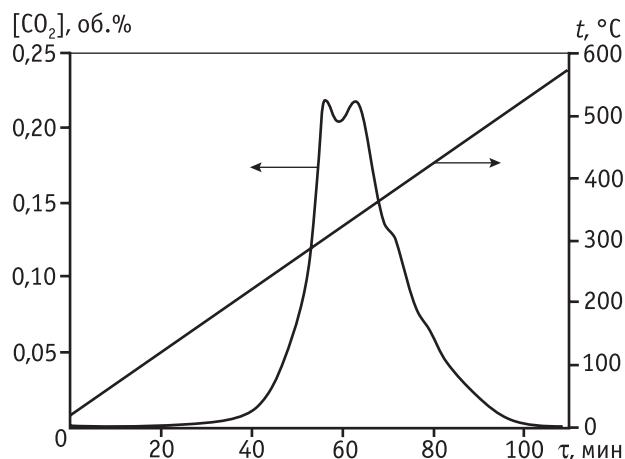


Рис. 2. Изменение концентрации CO₂ и температуры во времени при выжигании углерода из катализатора после 5-часовой реакции паровой конверсии ДТ при температуре 560 °C и давлении 15 атм

Условия выжигания: 6 об. % O₂ в He, скорость нагрева – 10 °C/мин

ных условий термодинамическому содержанию. Увеличение давления в реакторе приводило к ожидаемому увеличению концентрации метана и уменьшению концентрации водорода и монооксида углерода.

При нагреве выгруженного из реактора образца катализатора в кислородсодержащей смеси (рис. 2) наблюдается выделение CO₂, что свидетельствует об образовании углерода в процессе паровой конверсии ДТ.

Для катализатора, отработавшего 5 ч при общем давлении в реакторе 15 атм, количество отложившегося углерода составило 0,2 мас. %. При достаточно длительной работе накапливающийся углерод может уменьшать активность катализатора, ухудшать его механическую прочность.

В целом, водородсодержащий газ, полученный в результате паровой конверсии как метан-пропановой смеси, так и дизельного топлива, может использоваться для питания высокотемпературных топ-

ливных элементов, однако требуется дальнейшее совершенствование катализатора. Основные усилия следует направить на повышение его устойчивости к зауглероживанию. Другим вариантом решения проблемы является использование дизельного топлива с малым содержанием ароматических соединений, которые являются основными инициаторами образования углерода на поверхности катализатора.

Заключение

Продемонстрирована возможность реализации принципа «мультитопливности» — получения водородсодержащего газа из различного углеводородного сырья на катализаторе одного типа в близких реакционных условиях.

Показано, что никельсодержащий катализатор НИАП-18 способен обеспечить конверсию таких разных типов углеводородного сырья, как дизельное топливо и метан-пропановая смесь, в синтез-газ и метан-водородные смеси, которые могут быть использованы в качестве топлива в энергоустановках на основе высокотемпературных топливных элементов, искровых, дизельных и газодизельных двигателей внутреннего сгорания.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ГК № 11.519.11.6040 в рамках выполнения Федеральной целевой программы Министерства образования и науки Российской Федерации.

Литература

1. Peighambaroust S.J., Rowshanzamir S., Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 9349–9384.
2. Snytnikov P.V., Badmaev S.D., Volkova G.G., Potemkin D.I., Zyryanova M.M., Belyaev V.D., Sobyatin V.A. Catalysts for hydrogen production in a multifuel processor by methanol,

- dimethyl ether and bioethanol steam reforming for fuel cell applications // Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012). P. 16388—16396.
3. *Рожественский В.П., Ерофеева В.И.* О соотношении между реакциями окисления пропана водяным паром и его гидрогенолиза в процессе каталитической конверсии // Каталитическая конверсия углеводородов. Вып. 2. Киев: Наукова думка, 1975. С. 97—101.
 4. *Плотницкий Р.А., Дячков А.И., Фефер А.Г., Мешенко Н.Т.* Промышленное испытание процесса паровой очистки природного газа от гомологов метана в производстве хлорметанов // Химическая технология. 1984. № 5. С. 3—5.
 5. *Мешенко Н.Т., Веселов В.В., Шуб Ф.С., Темкин М.И.* Кинетика низкотемпературной паровой конверсии этана на никельхромовом катализаторе // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 4. С. 962—967.
 6. *Мешенко Н.Т., Веселов В.В.* Исследование кинетики низкотемпературной каталитической конверсии углеводородов в проточном реакторе // Химическая технология. 1977. № 5. С. 41—45.
 7. *Гельперин Н.И., Медведев Э.Г.* Кинетика реакций гидрогенолиза этана и пропана в условиях очистки природного газа // Химическая промышленность. 1976. № 11. С. 18—20.
 8. *Мешенко Н.Т., Веселов В.В.* Катализаторы процесса паровой очистки природного газа от гомологов метана // Химическая технология. 1972. № 2. С. 47—79.
 9. *Christensen T.S.* Adiabatic prereforming of hydrocarbons — an important step in syngas production // Appl. Catal. A: General. 1996. Vol. 138. P. 285—309.
 10. *Rostrup-Nielsen J.R.* Activity of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons // J. Catal. 1973. Vol. 31. P. 173—199.

УДК 541.13

О ВОЗМОЖНОСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА Pt-Re/ γ -Al₂O₃ В СМЕСЯХ O₃/CO₂

© 2013 г. **С.Н. Гайдамака**¹,
В.В. Тимофеев²,
Д.А. Леменовский²,
С.В. Кардашев², **О.О. Паренаго**¹,
В.Н. Баграташвили³,
С.А. Сергиенко⁴, **Г.П. Брусова**²,
В.В. Лунин²

¹ ФГБУН Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

³ ФГБУН Институт проблем лазерных
и информационных технологий РАН, г. Троицк

⁴ ЗАО «Промышленные катализаторы», г. Рязань

Введение

Настоящая работа продолжает цикл исследований, направленных на разработку новых подходов к регенерации гетерогенных катализаторов практически важных химических процессов [1, 2]. В ней представлены данные по восстановлению активности промышленного катализатора риформинга Pt-Re/ γ -Al₂O₃ марки Ru-125 после его низкотемпера-

турной обработки с помощью озона, растворенного в сверхкритическом диоксиде углерода. В нашем предыдущем исследовании [1] на образцах закоксованных катализаторов Pt-Re/ γ -Al₂O₃ показано, что смесь озона и CO₂ в сверхкритических условиях очищает мезопористые гранулы катализатора от коксовых отложений во всем объеме этих гранул.