

УДК 628.349

ОЧИСТКА ВОДОМЕТАНОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ОТ МЕТАНОЛА НА ПРОМЫШЛЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ НТК-4

© 2012 г. **В.И. Шаркина**¹,
Л.К. Серегина¹, **В.Г. Щанкина**¹,
Г.С. Фалькевич²,
Н.Н. Ростанин²

¹ 000 «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Тульская обл., г. Новомосковск

² 000 «САПР-НЕФТЕХИМ», г. Москва

Введение

В связи с высокими ценами на нефть и нефтепродукты все более актуальным становится поиск альтернативных источников углеводородного сырья для производства искусственного жидкого топлива.

В настоящее время ведутся работы по получению бензиновых фракций из синтез-газа (процесс MOBIL OIL) [1–3]. Побочным продуктом процесса является реакционная вода, загрязненная метанолом. Капитальные вложения в очистку сточных вод, по информации фирмы «Mobil», составляют до 30 % от общего объема капитальных вложений в производство синтетических топлив.

Известны химические производства, такие, как синтез аммиака, паровая конверсия СО, ДМЭ, высших спиртов и т.д., в которых метанол и другие оксигенаты, являясь побочными примесями, загрязняют продукты и сточные воды. Так, при низкотемпературной конверсии СО водяным паром в конденсате после сепаратора присутствует от 200 до 600 мг/л метанола, что ограничивает возможность возврата конденсата в технологический цикл [4].

Цель данной работы — показать возможность использования промышленного катализатора конверсии СО НТК-4 для очистки водометанольной фракции от метанола при 250 и 300 °С. Испытания катализатора при этом проводятся в реакторе спе-

циальной конструкции, позволяющей определить активность катализатора в кинетической области на фракции, а также исследовать изменение прочности после испытаний катализатора на таблетках.

Экспериментальная часть

1. Схема установки

Для решения поставленной задачи была разработана схема и смонтирована установка, представленная на рис. 1, которая включает узлы подачи водорода и азота, дозирования конденсата и реакторный блок.

Перед испытанием образец катализатора активируют водородом. При необходимости восстановления катализатора в реактор подают водород и азот из баллонов через запорные вентили и регуляторы расхода.

Узел подачи водорода включает баллон с водородом, запорный вентиль (1б), регулятор давления (2в, 2б), регулятор расхода (3б), измеритель расхода газа (4), регулятор перепада давления (б) и вентиль тонкой регулировки (7а). Узел подачи азота состоит из баллона с азотом, регулятора давления (1а), запорного тумблера (2а) и регулятора расхода газа (3а). При восстановлении предусмотрена возможность подачи чистого водорода или азотоводородной смеси, а также продувки реактора азотом.

В качестве водометанольной фракции использовали модельную водометанольную смесь из конденсата и метанола, содержание которого менялось в пределах 49000—52000 ppm.

Система дозирования конденсата включает компрессор (9), фильтры (8 а, б), запорные вентили (11 а, б), емкости с конденсатом, запорный тумблер (2 г) и дроссель-капилляр (14).

Шаркина В.И. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник 000 «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», E-mail: vesat@yandex.ru

Серегина Л.К. – ст. науч. сотрудник той же организации. E-mail тот же

Щанкина В.Г. – инженер той же организации. E-mail тот же

Фалькевич Г.С. – канд. техн. наук, ген. директор 000 «САПР-НЕФТЕХИМ». Тел.: (495) 250-69-53. E-mail: sapr@sapr-n.ru

Ростанин Н.Н. – руководитель группы по катализаторам в той же организации. Тел.: (495) 250-69-39. E-mail: sapr@sapr-n.ru

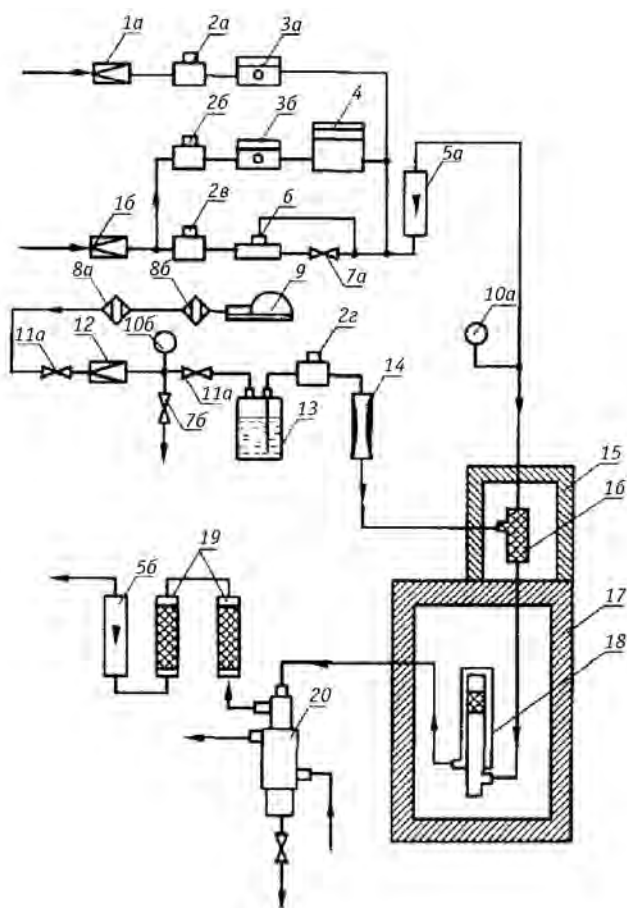


Рис. 1. Принципиальная схема установки по испытанию на активность катализатора очистки водометанольной фракции от метанола

В реакторный блок входят испаритель (16) с обогревом (15), реактор (18) с образцом, помещенным в термостат (17) и холодильник со сборником конденсата (20). Реактор выполнен из нержавеющей стали, снабжен вмонтированными карманами для термопар и состоит из неподвижно закрепленной в термостате крышки и съемного «стакана» диаметром 20 мм. При испытании гранулированного катализатора в стакан реактора дополнительно вставляется цилиндрический вкладыш из нержавеющей стали диаметром 10 мм.

2. Методика испытаний

Для испытаний фракции катализатора в съемную часть реактора вставляется вкладыш и в него между слоями кварца загружается фракция катализатора 1,0–1,6 мм. При испытании целых таблеток вкладыш снимается. Загруженный стакан вставляют в корпус реактора в термостате и подключают к газовой линии установки. Далее включают обогрев

испарителя и термостата, температура в котором изменяется от 100 до 350 °С и поддерживается при необходимости с точностью $\pm 0,1$ °С, в испарителе поддерживается постоянная температура 190 °С, что обеспечивает полное испарение конденсата с образованием парогазовой смеси. Температура в реакторе устанавливается регулятором температуры Метакон-613. Контроль температуры на входе и выходе из реактора и в термостате осуществляется термопарами типа ХК, подключенными к регистратору Метран.

По мере нагревания реактора для подготовки системы дозирования конденсата включают компрессор, и через блок очистки при давлении 7,5–9,0 атм подается воздух на вход запорных вентилялей. С помощью стабилизатора давления в емкости с водометанольной смесью устанавливается давление, равное или немного выше давления в реакторе. После выдержки образца при заданной температуре открывают запорный вентиль, подавая через дроссель (капилляр) водометанольную смесь в систему. Расход смеси регулируется изменением разности давления и контролируется по сливу конденсата на выходе из установки.

Количество подаваемой жидкости определяется с помощью капилляра (нержавеющая трубка с внутренним диаметром 0,5 мм); определенное давление устанавливается по манометру над зеркалом раствора. Продукты реакции конденсируются в холодильнике. Через 15–20 мин от момента подачи исходной смеси образовавшийся конденсат сливают из холодильника, и момент слива считается началом испытания. В течение всего периода испытаний каждый час конденсат сливается, определяется его количество и анализируется остаточное содержание метанола.

Анализ конденсата до и после испытания катализаторов проводится на хроматографе ЛХМ-2000 М с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке длиной 45 м, фазой Se-54 с использованием компьютерной программы Z-lab.

Условия анализа: объем пробы — 1 мкл; газ-носитель — гелий; температура колонки — 70 °С; температура испарителя — 200 °С; давление газ-носителя на входе в колонку 0,8 атм; расход газ-носителя на сброс 30 нсм³/мин; расход азота на поддув — 30 нсм³/мин.

Для проведения расчетов содержания метанола в конденсате выполнены работы по определению коэффициента чувствительности хроматографа к

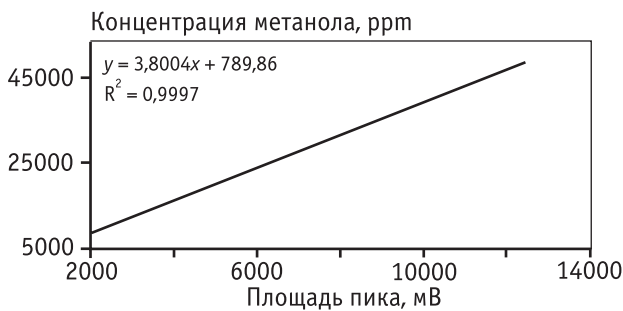


Рис. 2. Калибровочная кривая в диапазоне концентраций метанола 5000–52000 ppm

метанолу. Для построения калибровочных кривых приготовлены смеси метанола-ректификата с дистиллированной водой с концентрациями CH_3OH от 16 до 52000 ppm.

На рис. 2 приведена калибровочная кривая, которая в диапазоне концентраций метанола 5000–52000 ppm с высокой точностью аппроксимируется уравнением:

$$y = 3,8004x + 789,86,$$

где y — концентрация метанола (C_M) в мас.%; x — площадь хроматографического пика метанола (S_M). Коэффициент корреляции равен 0,9997, что свидетельствует о высокой достоверности аппроксимации.

Эффективность катализатора в процессе очистки водометанольной фракции от метанола определяли по степени превращения метанола, которую рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_M}{C_0},$$

где C_0 — концентрация метанола в исходном конденсате; C_M — концентрация метанола в конденсате после реактора.

Испытания катализатора НТК-4 проводили на фракции (1,0–1,6 мм) и целых таблетках (диаметр 5 мм, высота 4 мм). Условия испытания: объемная скорость подачи водометанольной смеси — 1 ч^{-1} по жидкости или 1250 ч^{-1} по парогазовой смеси; температура 200, 250, 300 °С; время испытаний — 8 ч, концентрация метанола в конденсате 5,1 мас.% без восстановления. В предварительных опытах было установлено, что активность НТК-4 после активации и без активации сохраняется на одном уровне. Очевидно, в процессе испытаний активация катализатора осуществляется метанолом, который, как известно, может быть восстановителем. Условия испытания НТК-4: фракция 0,1–1,6 мм; объемная

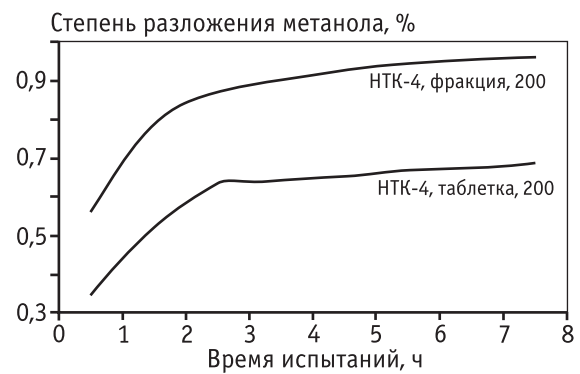


Рис. 3. Зависимость степени разложения метанола от времени (испытание при 200 °С)

скорость подачи водометанольной смеси — 1 ч^{-1} по жидкости или 1250 ч^{-1} по газу; температура 200–300 °С; время испытаний — 8 ч; концентрация метанола в конденсате 52104 ppm.

На рис. 3 представлены результаты испытаний катализатора НТК-4 на фракции и на таблетках при 200 °С.

Как видно из рис. 3, при испытании при 200 °С достигается достаточно высокая степень очистки от фракции метанола на фракции ($\alpha = 0,962$), на целых таблетках степень очистки ниже. После 8-часовых испытаний степень превращения составляла 0,695, что обусловлено влиянием диффузионного торможения процесса при испытании в целых таблетках.

С увеличением температуры испытания (250, 300 °С) повышается степень разложения метанола (см. таблицу) при испытании фракции и таблетки. Из таблицы видно, что степень разложения на фракции практически совпадает при 250 и 300 °С после 8-часовых испытаний. При испытаниях таблетки более высокая степень разложения метанола достигается при 300 °С.

Не менее важно изучение влияния температуры и времени испытания на прочностные характеристики НТК-4, что является следующим этапом данной работы.

Таким образом, с использованием описанной выше методики показана возможность изучения активности катализаторов в очистке метанолсодержащей водной фракции. Следующим этапом работы планируются исследования других существующих медьсодержащих катализаторов, различающихся химическим составом и технологией приготовления в очистке от метанола, что позволит выявить оптимальный по активности и прочности образец.

Результаты испытаний НТК-4 при 250 и 300 °С

Длительность испытаний, ч	Степень разложения метанола (α)			
	Фракция		Таблетка	
	Температура испытаний, °С			
	250	300	250	300
1	0,978	0,974	0,836	0,899
2	0,985	0,985	0,863	0,952
3	0,985	0,984	0,900	0,953
4	0,986	0,985	0,900	0,953
5	0,988	0,985	0,903	0,974
6	0,989	0,986	0,907	0,980
7	0,989	0,987	0,911	0,984
8	0,990	0,988	0,914	0,984

Выводы

1. Разработана схема и смонтирована установка с реактором для испытаний катализатора, особенность которого заключается в использовании съемного вкладыша, который позволяет осуществлять испытания на фракции и целых таблетках. Кроме каталитической активности, можно изучать изме-

нение прочности до и после испытаний при воздействии на катализатор значительного содержания (до 95 мас.% парогазовой среды).

2. Показано, что промышленный медьсодержащий катализатор типа НТК-4 проявляет достаточно высокую каталитическую активность без активации на фракции и на таблетках, при испытании обеспечивает степень очистки при 250 °С на фракции 0,990 и на таблетках 0,988 при исходном содержании метанола 5,1 мас.% в водометанольной фракции.

Литература

1. Арутюнов В.С. и др. Роль газохимии в мировой энергетике // Вестник РАН. 2005. Т. 75. № 8. С. 683—693.
2. Клабуновский Е.И. и др. Катализаторы конверсии метанола в синтез-газ // Катализ в промышленности. 2004. № 6. С. 3.
3. Agrell J., Lindstrom B., Pettersson L.J., Jaras S.G. // Catalysis, «The Royal Society of Chemistry». 2002. Vol. 67. P. 132.
4. Комова З.В., Зайцев А.В., Крейндель А.И., Калинин Ф.В. Образование метанола в конверсии монооксида углерода водяным паром на медьсодержащих катализаторах // Катализ в промышленности. № 4. 2009. С. 24.

УДК 66.081.3

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

© 2012 г. Т.В. Астракова

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Углеродные материалы используются в качестве адсорбентов, катализаторов или носителей каталитически активных веществ. Пористая структура промышленных активных углей (АУ) может значительно варьироваться при термической активации

и модифицировании углей. Большинство углей содержит малую долю мезопор, хотя их роль в адсорбционных процессах, особенно при адсорбции органических веществ из водных растворов, велика. Кроме того, увеличение поверхности мезопор является одним из способов снижения диффузионного сопротивления в объеме пористых материалов при эксплуатации в адсорбционных или каталитических процессах.

Астракова Т.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии (650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей 47, КемТИПП, кафедра общей и неорганической химии). Тел.: (3842) 39-68-64. E-mail: astrakova25@gmail.com