

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 621.78.062

Исследование процесса автотермической конверсии природного газа с воздухом

Марчук Ю.В.

Институт газа НАН Украины, Киев

На лабораторной установке для условий, моделирующих параметры промышленных процессов автотермической конверсии природного газа с воздухом, исследована зависимость глубины превращения реагентов от состава и температуры исходной смеси. Экспериментально определен диапазон параметров, в котором кинетические торможения практически не влияют на достижение состояния термодинамического равновесия компонентами реагирующей смеси.

Ключевые слова: технологическая атмосфера, автотермическая конверсия природного газа, кинетические торможения.

На лабораторній установці для умов, що моделюють параметри промислових процесів автотермічної конверсії природного газу з повітрям, досліджено залежність глибини перетворення реагентів від складу та температури вихідної суміші. Експериментально визначено діапазон параметрів, у якому кінетичні гальмування практично не впливають на досягнення стану термодинамічної рівноваги компонентами реагуючої суміші.

Ключові слова: технологічна атмосфера, автотермічна конверсія природного газу, кінетичні гальмування.

В 1970-х гг. в Институте газа проводились исследования процесса получения губчатого железа в кипящем слое для последующего производства высококачественных сталей [1]. В качестве восстановителя применяли конвертированный газ — продукт автотермической каталитической конверсии природного газа с воздухом. Исходные компоненты подогревались в среднем до 400–600 °С. Процесс вели на никелевом катализаторе ГИАП-3 с коэффициентом расхода воздуха $\alpha = 0,27-0,3$. Температуру восстановительного газа поддерживали в пределах 800–950 °С, что обеспечивало продолжительную работу катализатора без потери его активности. При более низких температурах происходило выделение углерода на поверхности и

внутри катализатора, что приводило к его механическому разрушению. Восстановительный газ имел следующий состав (средний по 43 опытам), % (об.): $\text{CO}_2 - 1,8$; $\text{CO} - 17,0$; $\text{H}_2\text{O} - 4,4$; $\text{H}_2 - 33,4$; $\text{CH}_4 - 3,2$; $\text{N}_2 - 40,2$.

Одновременное присутствие полных оксидов $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (6,2 %) и остаточного CH_4 (3,2 %) свидетельствует о неполном превращении реагентов. Это создает определенные проблемы при использовании упомянутого газа как восстановителя и как технологической атмосферы (ТА) с необходимым углеродным потенциалом, потому что восстановительная способность на практике ориентировочно оценивается как соотношение $(\text{CO} + \text{H}_2)/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$, в рассматриваемом случае она составит $50,4/6,2 \approx 8$, то

есть она явно занижена в сравнении с эндогазом. При пребывании ТА в печи химико-термической обработки (ХТО) при нагреве до 800–950 °С возможно дальнейшее превращение CH_4 в восстановители ($\text{CO} + \text{H}_2$) по эндотермическим реакциям конверсии, но с учетом низкого соотношения $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})/\text{CH}_4 \approx 2$ существует вероятность опережающего протекания реакции термического разложения метана с образованием сажи.

Основные причины неполного превращения: термодинамические ограничения (определяемые параметрами равновесного состояния реагирующей смеси); кинетические торможения (низкая скорость прямых реакций); побочные реакции (образование свободного углерода); в случае автотермической конверсии в реакторе шахтного типа (протекание обратных реакций конверсии при снижении температуры по ходу реагентов, а также байпасы части реагентов через неплотности в футеровке и пристеночном слое мимо катализатора).

Многочисленные работы, направленные на уменьшение влияния кинетических торможений и побочных реакций, проводились, главным образом, в направлении создания новых катализаторов с повышенной активностью, термостойкостью и устойчивостью к образованию сажи. Основные сферы применения — производство эндогаза, паровая конверсия углеводородов.

Разработан катализатор «кобальт на алюмомагниево-шпинели» для производства эндогаза с рабочей объемной скоростью 6–12 тыс. ч⁻¹ и повышенной на порядок и более активностью, который позволял снизить рабочую температуру с 1100 до 950 °С, при этом экономия энергозатрат составляла около 40 % [2]. Лабораторная установка и результаты исследования новых катализаторов для парового реформинга углеводородов описаны в [3].

В Институте газа в 1980–1990-х гг. разработаны и детально исследованы катализаторы серии КСН с высокой механической прочностью, термостойкостью, активностью и устойчивостью к зауглероживанию [4], предназначенные для получения эндогаза. Изучены научные и технические проблемы серийно выпускаемых катализаторов (в основном разработки ГИАП) [5], усовершенствован носитель [6], исследовано влияние щелочной добавки на активность и зауглероживание катализатора.

Разработанный в Институте газа катализатор КНГ-1 успешно эксплуатировался на нефтеперерабатывающих заводах в трубчатых печах паровой конверсии и на коксогазовом заводе при значительных кратковременных нарушении

технологического режима, при нестабильности состава и повышенном содержании серы в углеводородном сырье [7].

Насколько известно автору, публикации об использовании упомянутых катализаторов в реакторах шахтного типа для автотермической конверсии углеводородного сырья с воздухом в научно-технической литературе отсутствуют.

С целью исследования влияния вышеупомянутых факторов на глубину превращения и степень достижения равновесия продуктами конверсии была создана лабораторная установка с электрическим подогревом каталитической зоны, как в эндогенераторе. Регулируя величину подогрева, можно компенсировать потери тепла и создавать условия, аналогичные условиям процесса автотермической конверсии с различными уровнями нагрева исходных компонентов.

Исследование термодинамических ограничений процесса воздушной конверсии

Перед началом лабораторных исследований был проведен термодинамический анализ процесса с целью выяснения предельных возможностей превращения реагентов при различных начальных условиях.

Расчеты проводились с использованием программы GaS, разработанной в Институте газа и предназначенной для термодинамических расчетов свойств многокомпонентной высокотемпературной ($T > 400 \text{ K}$) газовой смеси (ТА), а также для анализа массообмена в системе ТА–ТМ (твердый материал).

В табл.1 приведены результаты расчетов состава и свойств конвертированного газа в состоянии адиабатического равновесия при $P = 1 \text{ атм}$ в зависимости от α . Расчеты выполнены по программе GAS_IG 2811 для трех типов автотермической воздушной конверсии, определяемых температурами исходных веществ $t_{\text{исх}}$: АВК — автотермическая воздушная конверсия без нагрева исходных веществ; АВКП — то же, с предварительным нагревом исходных воздуха и газа; АВКПВ — то же, с предварительным нагревом воздуха.

Сравнение равновесных составов конвертированного газа с усредненным экспериментальным составом показывает, что концентрация метана 3,7 % при $\alpha = 0,27$ появляется только в процессе АВК (без нагрева исходных веществ), где адиабатическая температура составляет 670 °С, и уже при 761 °С упомянутая концентрация не превышает 1 %. Процессы химико-термической обработки металлов проходят, как правило, в диапазоне температур 800–950 °С, и поэтому термодинамические ограничения отсутствуют.

Таблица 1. Расчетные состав и свойства конвертированного газа

Соста- вы, % (об.)	Коэффициент избытка воздуха α						
	0,27	0,28	0,29	0,3	0,31	0,32	0,33
АВК без нагрева исходных веществ ($t_{исх} = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $H = -34,900\text{ кДж}$)							
CO	15,14	15,23	15,31	15,36	15,4	15,4	15,36
H ₂ O	2,9	2,99	3,09	3,21	3,36	3,55	3,8
H ₂	32,39	32,5	32,58	32,58	32,52	32,37	32,06
N ₂	43,35	43,73	44,1	44,48	44,86	45,26	45,71
CO ₂	2,51	2,52	2,53	2,54	2,55	2,56	2,58
CH ₄	3,7	3,02	2,38	1,81	1,3	0,85	0,49
$\Sigma\text{ Mol}$	4,68	4,81	4,94	5,07	5,2	5,32	5,43
[C]	0,893	0,821	0,742	0,655	0,558	0,451	0,335
T, K	942,4	948,6	955,9	964,1	974	986,7	1003,3
t, $^\circ\text{C}$	670	675	683	691	701	714	730
АВКПВ ($t_b = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{пр.г} = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $H = 10,625\text{ кДж}$)							
CO	18,32	18,19	17,98	17,69	17,35	17,01	16,68
CO	18,32	18,19	17,98	17,69	17,35	17,01	16,68
H ₂ O	1,59	1,84	2,18	2,63	3,15	3,71	4,28
H ₂	37,01	36,67	36,11	35,3	34,32	33,26	32,2
N ₂	41,13	41,68	42,3	43	43,76	44,52	45,28
CO ₂	0,98	1,07	1,17	1,28	1,39	1,48	1,56
CH ₄	0,95	0,54	0,25	0,09	0,03	0,01	0
$\Sigma\text{ Mol}$	4,94	5,05	5,15	5,25	5,33	5,4	5,48
[C]	0,783	0,592	0,404	0,249	0,147	0,088	0,055
T, K	1034,2	1050	1072,7	1103,1	1138,5	1174,8	1210,5
t, $^\circ\text{C}$	761	777	800	830	865	902	938
АВКП ($t_b = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{пр.г} = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $H = 28,017\text{ кДж}$)							
CO	19,05	18,74	18,36	17,97	17,6	17,24	16,9
H ₂ O	1,28	1,7	2,21	2,78	3,35	3,93	4,5
H ₂	38,09	37,33	36,34	35,25	34,15	33,06	31,98
N ₂	40,62	41,34	42,13	42,93	43,73	44,51	45,27
CO ₂	0,64	0,78	0,92	1,04	1,15	1,25	1,34
CH ₄	0,32	0,12	0,04	0,01	0,01	0	0
$\Sigma\text{ Mol}$	5	5,09	5,18	5,25	5,33	5,41	5,48
[C]	0,594	0,351	0,195	0,111	0,066	0,041	0,027
T, K	1094,3	1122,9	1158	1195,1	1231,8	1267,4	1301,6
t, $^\circ\text{C}$	821	850	885	922	959	994	1028

Справедливость этого утверждения можно проверить, если приведенный состав принять за исходный и рассчитать соответствующие равновесные составы в указанном диапазоне. Исходная смесь была такого состава, моль/100 моль смеси: CO = 17,0; H₂O = 4,4; H₂ = 33,4; N₂ = 40,2; CO₂ = 1,8; CH₄ = 3,2, P = 1 атм (табл.2).

Известно, что при температурах $\leq 600\text{ }^\circ\text{C}$ на катализаторе равновесие достигается практически полностью. С достаточной степенью вероятности можно предположить, что снижение конверсии до 85,5 % (CH₄ = 3,2 % и соответ-

Таблица 2. Равновесные составы ТА в диапазоне температур ХТО металлоизделий

Равновес- ный состав ТА, % (об.)	Температура конвертированного газа, $^\circ\text{C}$			
	800	850	900	950
CO	19,36	19,68	19,84	19,94
H ₂ O	2,08	2,02	2,06	2,11
H ₂	39,05	39,37	39,43	39,41
N ₂	38,05	37,87	37,81	37,79
CO ₂	1,11	0,92	0,81	0,73
CH ₄	0,35	0,12	0,04	0,02
$\Sigma\text{ Mol}$	105,65	106,14	106,3	106,36
[C]	0,482	0,327	0,216	0,144

венно CO₂ = 1,8; H₂O = 4,4) не обусловлено кинетическим торможением.

Экспериментальное исследование кинетических ограничений

Дальнейшее исследование процесса велось на лабораторной установке (рис.1). Основной аппарат установки, представляющий собой реактор эндотермического типа, состоящий из реторты и внешнего нагревательного устройства трехзонного по высоте с независимым регулированием напряжения на каждой зоне, показан на рис.2.

Смесь природного газа с воздухом в заданном соотношении подается в реактор через верхний штуцер, проходит по оси реактора и снизу подается на катализатор. Нижняя часть каталитического слоя заполнена отработанным катализатором для предотвращения термического удара вследствие чрезмерно быстрого развития «зоны реакции» (под этим термином понимают первую стадию каталитического процесса конверсии, на которой полное количество исходного воздуха реагирует с соответствующей частью природного газа по реакции полного сгорания с образованием CO₂ и H₂O. Эта реакция сопровождается

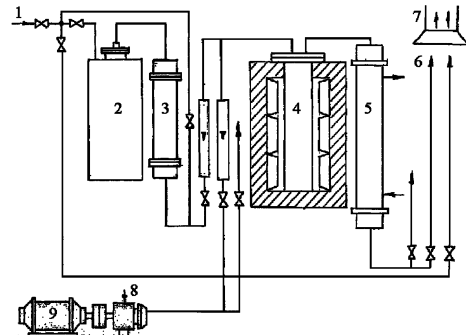


Рис.1. Принципиальная схема лабораторной установки: 1 – природный газ; 2 – аппарат сероочистки; 3 – холодильник аппарата сероочистки; 4 – реактор; 5 – холодильник конвертированного газа; 6 – выход конвертированного газа; 7 – вытяжка; 8 – воздух; 9 – компрессор.

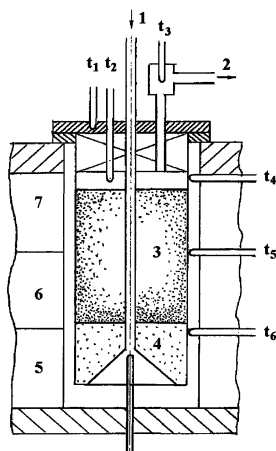


Рис.2. Лабораторный реактор: 1 – вход газо-воздушной смеси; 2 – выход конвертированного газа; 3 – свежий катализатор; 4 – отработанный катализатор; 5–7 – зоны независимого нагрева; t_1 – t_6 – термопары.

Таблица 3. Состав продуктов конверсии при температуре выхода из катализатора 700 °С

Состав, % (об.)	Равновесная смесь	Время, ч/мин					
		0/30	1/0	1/30	2/10	2/50	4/00
CO	17,00	16,5	17,2	16,8	16,7	16,5	16,7
H ₂	35,29	33,8	34,7	34,1	34,9	34,7	35,0
N ₂	43,35	–*	–*	–*	–*	–*	–*
CO ₂	1,84	2,5	2,3	2,1	2,2	2,0	2,0
CH ₄	2,52	3,3	2,8	2,7	2,7	2,4	2,4

* – Остальное.

Таблица 4. Состав продуктов конверсии при температуре выхода из катализатора 800 °С

Состав, % (об.)	Равновесная смесь	Время, ч/мин					
		0/30	1/15	2/00	2/40	3/25	4/20
CO	19,12	17,8	18,6	18,2	18,6	18,0	18,5
H ₂	38,35	35,8	37,7	36,1	36,9	37,0	37,1
N ₂	41,30	–*	–*	–*	–*	–*	–*
CO ₂	0,74	2,0	1,7	2,1	1,3	1,0	1,1
CH ₄	0,49	1,3	0,8	0,9	0,7	0,6	0,8

* – Остальное.

Таблица 5. Состав продуктов конверсии при температуре выхода из катализатора 900 °С

Состав, % (об.)	Равновесная смесь	Время, ч/мин					
		0/30	1/15	2/00	2/30	3/10	3/50
CO	19,61	17,9	18,5	18,8	19,7	18,5	18,7
H ₂	38,94	35,8	37,7	37,1	37,9	38,7	38,0
N ₂	40,87	–*	–*	–*	–*	–*	–*
CO ₂	0,48	0,9	0,7	0,7	0,8	0,6	0,7
CH ₄	0,07	0,3	0,5	0,2	–**	–**	0,3

* – Остальное; ** – следы.

выделением большого количества тепла и соответствующим повышением температуры в упомянутой зоне, что приводит к дезактивации, а в наихудшем случае к разрушению гранул катализатора).

Регулированием эпюры температур по длине реакционного пространства обеспечивалась имитация производства газа в оборудовании любого типа: АВК, АВКП и ЭН (эндогенератор). Фактор «проскока» в таком реакторе играет пренебрежимо малую роль вследствие отсутствия футеровки. Для минимизации пристеночного эффекта гранулы катализатора были измельчены, и для засыпки в реактор отобрана фракция $4 \pm 0,3$ мм.

На лабораторной установке проведено три серии экспериментов при постоянной величине коэффициента расхода воздуха $\alpha = 0,27$ (характерной для режима генераторов типа АВКП) для трех значений температуры на выходе из каталитического слоя: 700, 800 и 900 °С. В каждой серии после выхода установки на заданный режим и стабилизации температур по длине реактора в течение 4 ч отбирались пробы конвертированного газа, которые анализировались на стационарном хроматографе ХЛ-6. Результаты представлены в табл.3–5, где для сравнения показан состав равновесной смеси, пересчитанный в процентах на сухой газ.

Анализ приведенных данных показывает, что в условиях стационарного режима при неизменных расходных показателях и температурном режиме, при любых температурах выхода реагентов из слоя катализатора, начиная с 700 °С и выше, состав продуктов конверсии практически не отличается от равновесного (с учетом погрешностей эксперимента таких, как нестабильность давления, расходных показателей, температурного режима и случайные ошибки газового анализа).

Выводы

Показано, что термодинамические ограничения процесса отсутствуют в диапазоне температур 800–950 °С, характерных для процессов ХТО.

Кинетические торможения, начиная с $t > 700$ °С, не лимитируют достижения равновесия компонентами реагирующей смеси.

Чрезмерные потери тепла через футеровку приводят к снижению температуры реагентов. Это, в свою очередь, вызывает протекание побочных реакций выделения свободного углерода на катализаторе.

Неполнота конверсии обусловлена наличием байпасов (трещин и др.) в футеровке реактора.

Список литературы

1. Боборыкин А.Г. Исследование и разработка процесса получения в кипящем слое губчатого железа — исходного продукта для выплавки высококачественных сталей : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Киев, 1974. — 22 с.
2. Hideaki Muraki, Shimichi Matunaga, Yoshiyasu Fujitani et al. A new catalyst system for endothermic gas production // J. Heat Treating. — 1988. — Vol. 6, № 2. — P. 71–75.
3. Flytzani-Stephanopoulos M., Gerald E. Voecks. Catalytic autothermal reforming increases fuel cell flexibility // Energy Progr. — 1981. — Vol. 1, № 1–4. — P. 52–58.
4. Денбовецкая Е.Н., Леванюк Т.А. Катализатор для получения эндогаза // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1996. — № 5–6. — С. 34–37.
5. Веселов В.В., Денбовецкая Е.Н., Леванюк Т.А. Научные и технические проблемы катализаторов конверсии углеводородов // Хим. технология. — 1982. — № 6. — С. 17–26.
6. Денбовецкая Е.Н., Леванюк Т.А., Зайчук И.А., Сичкарь О.Н. Влияние щелочной добавки на активность и зауглероживание никелевого катализатора конверсии природного газа // Там же. — 1989. — № 3. — С. 27–30.
7. Денбовецкая Е.Н., Леванюк Т.А., Зайчук И.А. Опыт эксплуатации катализатора конверсии нефtezаводских газов в экстремальных промышленных условиях // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1992. — № 6. — С. 28–31.

Поступила в редакцию 17.03.10

The Investigation of Autothermal Natural Gas Conversion with Air

Marchuk Yu. V.

The Gas Institute of NASU, Kiev

The dependence of reagents transformation depth on initial mix composition and temperature by laboratory installation is investigated. The experimental conditions simulate industrial processes parameters of autothermal natural gas with air conversion. Working parameters range is experimentally determined. In this range braking kinetic practically do not affect on thermodynamic equilibrium achievement by reacting mix components.

Key words: technological atmosphere, natural gas autothermal conversion, braking kinetic.

Received March 17, 2010

УДК 699.296

Термовакuumный метод получения диоксида циркония

Кутовой В.А., Николаенко А.А.

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

Разработан энергоберегающий метод получения диоксида циркония из гидроксида циркония. Приведено описание схемы термовакuumной установки. Исследованы макро- и микроструктура полученного материала. Определен химический состав полученного диоксида циркония. Показана эффективность использования данного метода, позволяющего сократить энергопотребление в 3 раза.

Ключевые слова: диоксид циркония, термовакuumная установка, энергобережение.

Розроблено енергоберігаючий метод одержання діоксиду цирконію із гідроксиду цирконію. Наведено опис схеми термовакuumної установки. Досліджена макро- та мікроструктуру одержаного матеріалу. Визначено хімічний склад одержаного діоксиду цирконію. Показано ефективність використання даного методу, що дозволяє зменшити енергоспоживання у 3 рази.

Ключові слова: діоксид цирконію, термовакuumна установка, енергобереження.