

Л.С.Э. Ильясова, Х.Д. Алангираева

ПРОЦЕССЫ ГАЗОХИМИИ НА ОСНОВЕ МЕТАНА

В обзоре представлены обобщение и анализ результатов исследований в области синтезов на основе природного газа.

Ключевые слова: природный газ, метан, конверсия, синтез Фишера-Тропша, метанол, диметилловый эфир (ДМЭ), slurry-технология.

Природный газ (ПГ) в настоящее время является наиболее перспективным ресурсом, способным обеспечить потребности человечества в энергии и углеводородном сырье для производства химических продуктов. По прогнозам экспертов доля газа в энергобалансе мира к середине XXI века может составить 28-30 % [1]. Природный газ, благодаря своим ценным свойствам - экологичности, экономичности и технологичности, играет всё более важную роль в мировом энергетическом балансе. Природный газ по сравнению с другими энергоресурсами при сжигании даёт значительно меньшее количество вредных выбросов; добыча и транспортирование его относительно дешёвы.

С каждым годом увеличивается доля природного газа, направляемая на химическую переработку, что способствует значительному повышению роли газохимии, выделившейся в самостоятельную отрасль промышленности. Переработка природного газа в химические продукты требует меньших затрат по сравнению с использованием нефтяного сырья и тем более угля [2].

В последние годы все больший интерес вызывают методы получения углеводородов различных групп из природного и попутного нефтяного газов, которые как правило включают две основные стадии [3]:

- получение синтез-газа из смеси оксида углерода и водорода;

- последующее получение углеводородов из синтез-газа каталитическим синтезом Фишера-Тропша.

Эта реакция также используется в процессе «зеленой химии», в частности, для получения синтетической нефти из биологических отходов различного происхождения [4].

Для получения синтез-газа в настоящее время используют три основных промышленных метода.

1. Каталитическая паровая конверсия метана (называемая также паровым риформингом метана, SMR, steam methane reforming):



SMR – это сильно эндотермический процесс, его протеканию термодинамически благоприятствуют высокие температуры и низкое реакционное давление. Даже при высоком соотношении пар: метан = 3, для достижения конверсии метана 95 % при давлении 10 атм требуется температура выше 920°C.

2. Парциальное окисление метана (POX, partial oxidation):



Парциальное окисление метана, в отличие от SMR, – это сильно экзотермический процесс. Высокий выход синтез-газа – до 95 % и отсутствие катализатора могли бы сделать этот метод значительно более привлекательным по сравнению с паровой конверсией метана, однако POX требует чистый кислород, производство которого проводят методами криогенной дистилляции, что весьма дорого. Между тем именно таким образом получают синтез-газ в процессах GTL компании Shell.

В ИНХС РАН [5] разработан катализатор получения синтез-газа в процессе парциального окисления метана, представляющий собой микросферический носитель с нанесенным активным компонентом на основе оксидов металлов, при этом в качестве микросферического носителя используют частицы диаметром от 50 до 160 мкм оксида алюминия и/или алюмосиликата, а в качестве активного компонента – оксид Co или следующих окисей Ni, Fe, Mn, Cu, Ce, или смесь оксидов NiO, Co₃O₄ и Ce₂O₃.

© Л.С.Э. Ильясова, Х.Д. Алангираева, 2022.

Научный руководитель: *Хадисова Жанати Турпалиевна* – к.х.н. доцент, Грозненский государственный нефтяной технический университет имени акад. М.Д. Миллионщикова, Россия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении гранта в форме субсидии № 05.607.21.0311 от "02" декабря 2019 г. Уникальный идентификатор проекта - RFMEFI60719X0311.

3. Каталитический процесс, в котором комбинируют реакции (I-III), – автотермический риформинг (ATR, autothermal reforming).

Автотермический риформинг – процесс, в котором метан реагирует со смесью кислорода и воды. Это процесс, не требующий дополнительного расхода метана на обогрев реактора.

Важным преимуществом процесса автотермического риформинга перед SMR является возможность поддерживать низкое соотношение пар : газ (вплоть до 0,6). Это понижает содержание углекислого газа в синтез-газе и позволяет получать синтез-газ требуемого для синтеза состава ($H_2:CO = 2-2,2$) с высоким выходом.

Кроме того, процесс ATR даёт возможность управлять составом синтез-газа и производить синтез-газ требуемого состава в диапазоне $H_2:CO$ от 2 до 2,5. Низкое содержание пара и углекислого газа в синтез-газе на выходе из ATR уменьшает стоимость последующих стадий охлаждения, отделения и компримирования.

Получаемый в результате указанных реакций метана (паровой конверсии, парциального окисления и автотермического риформинга) синтез – газ является сырьем процесса Фишера-Тропша.

В мировой практике известны технологии синтеза Фишера-Тропша в реакторах со стационарным слоем катализатора, с псевдооживленным слоем микросферического катализатора и с трехфазными сларри-реакторами.

Анализ этих технологий показывает, что реактора со стационарным слоем катализатора имеют ряд существенных недостатков, связанных с плохим отводом тепла, неравномерностью нагрузки по катализатору. Эти недостатки можно избежать при проведении соответствующих синтезов в реакторах с кипящим слоем катализатора. Однако им также присущи крупные недостатки, основным из которых является высокий расход катализатора.

Наиболее перспективной в настоящее время является современная технология с трехфазными сларри-реакторами, в которых используется высокодисперсные наноразмерные катализаторы.

Авторами [6] разработан принципиально новый вариант процесса Фишера-Тропша в сларри-режиме. Процесс основан на применении наноразмерных железосодержащих или кобальтовых катализаторов, которые формируются непосредственно в реакционной среде, как и в случае процесса гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков (ТНО).

Новая технология отличается от применяемых в настоящее время технологий высокой производительностью реакционного объема и обеспечивает возможность эффективной циркуляции катализатора с целью регулировки теплового баланса. За счет наноразмерного эффекта существенно повышается производительность катализатора и самого сларри-реактора и удается регулировать состав получаемых продуктов [7, 8].

Технология прошла пилотные испытания на пилотной установке производительностью 2 л. жидких углеводородов в сутки. Конверсия CO за проход достигает 80%, селективность образования целевых продуктов составляет более 85 %.

В настоящее время наиболее перспективными катализаторами считаются кобальтовые системы, отличающиеся высокой селективностью в отношении образования линейных алканов. Составной частью этих катализаторов является носитель, играющий важную роль в формировании активного кобальтового компонента. Известно [4], что при 0,1 МПа, 220°C и $H_2/CO = 2$ активность нанесенных катализаторов, содержащих 10 % Co возрастает в ряду $Co/MgO < Co/C < Co/SiO_2 < Co/Al_2O_3 < Co/TiO_2$.

В последние годы значительно возрос интерес к использованию композиционных материалов металл-углерод в качестве катализаторов для различных процессов. В частности, было показано, что активность в синтезе Фишера–Тропша проявляют композиционные материалы, приготовленные методом низкотемпературного горения. Такие композиты содержат частицы железа и кобальта размером 20–30 нм, равномерно распределенные в углеродной матрице [4, 9, 10].

При 2,0 МПа и 240–300°C эти катализаторы позволяют осуществлять синтез с конверсией до 80–90% и селективностью по жидким продуктам до 50–60%. Выход целевых продуктов синтеза может достигать 110–120 г/м³. Эффективность их работы определяется соотношением кобальта и железа в образце, а также способом осуществления синтеза (в стационарном слое или в жидкой фазе). Композиционные материалы металл-углерод отличаются от нанесенных катализаторов Me/C тем, что не требуют восстановления. Пиролиз под воздействием ИК-излучения (“ИК-пиролиз”) позволяет вводить каталитически активные металлы в структуру углеродной матрицы непосредственно в процессе формирования последней, обеспечивая тонкодисперсное распределение активных каталитических центров [11].

Введение оксида алюминия в состав CoKMCH приводит к существенному увеличению активности катализатора, что выражается в увеличении общей конверсии CO до 99% и выхода жидких углеводородов – до 130 г/м³.

Наногетерогенный катализ на наноразмерных кобальтовых катализаторах в синтезе Фишера-Тропша

Синтез Фишера-Тропша может быть осуществлен в присутствии наноразмерных (10-60 нм) кобальтовых катализаторов, приготовленных методом химического восстановления в жидкой фазе.

В процессе приготовления катализаторов этого типа осуществляют восстановление CoCl_2 в водометанольном растворе посредством KBH_4 . Наноразмерные катализаторы показали в 2-5 раз большую производительность, чем традиционные катализаторы Co-MgO -кизельгур. При этом конверсия CO на непоомотированных катализаторах этого типа достигает 26 %. Введение таких промоторов как Mn , Ti и Cr в состав катализатора позволяет снизить размер частиц катализатора до 1,8-1,9 нм. При этом конверсия CO возрастает до 40-50 % [12].

Наногетерогенный катализ на цеолитах – новое направление переработки синтез-газа, разработанное ИХХС РАН

Высокая активность цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов оказалась востребованной в процессах синтеза Фишера-Тропша. Наноструктурированные цеолиты проявляют высокую активность и селективность в реакциях конверсии природного и попутного газа в топливо и сырье для нефтехимического синтеза. В этой области в ИХХС РАН проводятся многочисленные исследования [12].

Процессы конверсии диметилового эфира в низшие олефины, моторные топлива

Реакция конверсии метанола и ДМЭ в углеводороды является одной из основополагающих процессов глубокой переработки природного и попутного газов в моторное топливо и другие ценные нефтехимические продукты.

В последние годы успешно разрабатываются процессы переработки синтез-газа любого состава в ДМЭ в одну стадию с последующим его превращением в смесь синтетических жидких углеводородов. Характеристика и свойства, получаемых из ДМЭ углеводородов определяются свойствами применяемого цеолитного катализатора и условиями проведения процесса [13].

Реакция превращения ДМЭ в C_2 - C_4 -олефины является ключевой в цепочке превращений природного газа через синтез-газ и диметиловый эфир в ценные продукты нефтехимии (этилен, пропилен, бутены, полимеры и другие). Как правило, этот синтез проводят в реакторах с неподвижным или псевдооживленным слоем катализатора. Осуществление синтеза олефинов из ДМЭ в трехфазной системе на наноразмерных цеолитах Mg-MFI , ZSM-5 в аммонийной форме позволяет производить низшие олефины с высоким выходом и селективностью [14].

В работе [14] приведены результаты исследований влияния способа введения катионов цинка в состав нано-кристаллического цеолита ZSM-5 и его содержания на физико-химические и каталитические свойства катализаторов превращения ДМЭ в смесь синтетических жидких углеводородов. Цинк вводился в состав катализаторов как на стадии синтеза цеолита, так и методом ионного обмена.

Процесс конверсии метанола в жидкие углеводороды

Открытие и разработка конверсии метанола в жидкие продукты (MTG) в 1970-е годы прошлого столетия стало началом конкурентного развития технологий превращения синтез-газа в искусственное топливо через оксигенаты (метанол, диметиловый эфир). В дальнейшем этот процесс получил свое развитие, а в некоторых странах и промышленное внедрение [15].

Одним из наиболее перспективных является вариант технологии ИХХС РАН - TIPS RAS [16]. Основу этой технологии составляет одностадийный способ получения ДМЭ из синтез-газа с применением катализатора на основе цеолита ZSM-5 . Реактора процесса технологии ИХХС РАН - TIPS RAS получения ДМЭ и синтетических углеводородов объединены в единый циркуляционный контур. Использование оригинального катализатора на основе ZSM-5 обеспечивает низкое содержание дурола в продуктах реакции, и обеспечивает возможность варьирования состава получаемой смеси жидких углеводородов с получением базового компонента автобензинов или синтетической нефти.

Открытие одностадийного синтеза ДМЭ на бифункциональных катализаторах интенсифицировало в мире интерес к возможности получения бензина не только из метанола, но и из ДМЭ. В 2001 г. ИХХС РАН был предложен вариант осуществления процесса MTG- технологии, в котором синтез ДМЭ и бензина осуществлялся в водном реакционном аппарате при давлении 5,0 МПа. Для получения высокооктанового бензина с низким содержанием дурола были модифицированы металлами (Pd , Zn , Zr , La) цеолитные катализаторы процесса [16].

Одним из вариантов синтеза метанола был эффективный процесс в присутствии ультрадисперсных каталитических систем, сформованных в трехфазном сларри-реакторе методом капельного термоллиза [17].

Библиографический список:

1. Аксютин О.Е. Конкурентоспособность российского газа на мировых рынках // Газовая промышленность. 2017. №4(762). С.8-11.
2. Голубева И.А. Газоперерабатывающие предприятия России // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. - № 1. – С.18-26
3. Хаджиев С.Н., Капустин В.М., Максимов А.Л., Чернышева Е.А., Кадиев Х.М., Герзелиев И.М., Колесниченко Н.В. Перспективные технологии для нефтепереработки и нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2014. - №9. – С.3-10.
4. Лядов А.С. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе в присутствии наноразмерных железосодержащих катализаторов. Автореферат
5. диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.
6. Москва-2012. - С.26.
4. Куликова М.В., Земцов Л.М., Сагитов С.А., Ефимов М.Н., Крылова А.Ю., Карпачева Г.П., Хаджиев С.Н. Синтез Фишера-Тропша в присутствии СО-содержащих композиционных материалов на основе углерода // Химия твердого топлива. - 2014. - №2. – С.32-38.
5. Патент RU 2547 845 С1 Катализатор, способ его получения и способ получения синтез-газа. // Герзелиев И.М., Попов А.Ю., Усачев Н.Я., Хаджиев С.Н. Дата подачи заявки 06.09.2013. Оpubл. 10.04.2015. Бюл. №10.
6. Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе в присутствии наногетерогенных катализаторов // Нефтехимия. -2011. Т.51. - №2. – С.84-96.
7. Хаджиев С.Н., Сагитов С.А., Лядов А.С., Куликова М.В., Крылова А.Ю. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе с наноразмерными частицами железокобальтового катализатора, синтезированными *in situ* в углеводородной среде // Нефтехимия. - 2014. Т. 54.- №2.- С. 88.
8. Куликова М.В., Хаджиев С.Н. синтез Фишера –Тропша на наноразмерных катализаторах // V Международная конференция –школа по химической технологии. Сателлитная конференция XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. -2016. Т. II. - С. 39-40.
9. Куликова М.В., Иванцов М.И., Земцов Л.М., Чернавский П.А., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н., Хаджиев С.Н. Каталитические и магнитные свойства нанокompозитов на основе железосодержащих полимерных микросфер в синтезе Фишера-Тропша // Нефтехимия, 2015, том 55. - №3. - С.213-219.
10. Хаджиев С.Н., Куликова М.В., Иванцов М.И., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Муратов Д.Г., Бондаренко Г.Н., Окнина Н.В. // Синтез Фишера-Тропша в присутствии наноразмерных железополимерных катализаторов в реакторе с фиксированным слоем // Наногетерогенный катализ. 2016. -Т.1. №1. – С.63.
11. Ефимов М.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. и др. // Вестн. МИТХТ. Сер. Химия и технология неорганических веществ. - 2008. Т. 3. - № 1. - С. 48.
12. Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н. и др. // Высокомолекулярные соединения. - 2006. Т. 48. - С. 977.
13. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ-новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии (обзор) // Нефтехимия, 2011. Т. 51. –№1. –С.3-16.
14. Ежова Н.Н., Яшина О.В., Стащенко А.Н., Хиврич Е.Н., Колесниченко Н.В. Конверсия диметилового эфира в низшие олефины в сларри-реакторе: унос и разложение дисперсионной жидкости // Кинетика и катализ.- 2019. Т. 60. -№5. С. 674-680.
15. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н. Получение низших олефинов из природного газа через метанол и его производные (обзор) // Нефтехимия. - 2008. Т. 48. -№5. – С.323-333.
- 7.16. Хаджиев С.Н., Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г. Выбор схемного решения GTL – процесса для технологии ИНХС РАН // Нефтехимия. - 2016. Т. 56. - №6. – С. 567-577.
16. Иванцов М.И., Куликова М.В., Губанов М.А., Дементьева О.С., Чудакова М.В., Бондаренко Г.Н., Хаджиев С.Н. Синтез метанола в трехфазном сларри-реакторе с ультрадисперсными катализаторами // Наногетерогенный катализ. -2017. №2. – С.23-28.

ИЛЬЯСОВА ЛИЗА САЙД-ЭМИНОВНА – магистрант, Грозненский государственный нефтяной технический университет имени акад. М.Д. Миллионщикова, Россия.

АЛАНГИРАЕВА ХАДИЖАТ ДЖАБРАИЛОВНА – магистрант, Грозненский государственный нефтяной технический университет имени акад. М.Д. Миллионщикова, Россия.