АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D073900 – Нефтехимия

Кауменова Гүльнар Нүрболатқызы

Разработка композитных материалов методом синтеза в процессе горения для каталитического риформинга метана в углеводороды и синтез-газ

Диссертационная работа посвящена разработке композитных материалов методом синтеза в процессе горения для каталитического риформинга метана в углеводороды и синтез-газ.

Актуальность темы исследования.Мировые запасы нефти с каждым днем сокращаются за счет непрерывной добычи и их переработки с использованием самых современных технологий. Ученые всего мира ищут различные виды сырья и способы использования огромных ресурсов природного газа в качестве замены нефти. В связи с этим значительное внимание уделяется природным и попутным газам как альтернативному источнику сырья для нефтехимической промышленности.

В последние годы проблема поиска возобновляемых видов топлива стала весьма актуальной в связи с дефицитом запасов нефти. В двадцать первом веке человечество сталкивается с глобальной проблемой - изменения климата Земли в результате роста концентрации парниковых газов в атмосфере. В настоящее время человечество ощущает действие парникового эффекта. Проблема парниковых газов и их сокращение тесно связано с энергетической безопасностью, стабильностью глобальных энергетических рынков и устойчивого развития каждого государства и мирового сообщества в целом. Принято считать, что полное восстановление и смягчение последствий изменения климата в настоящее время невозможно, но необходимо принять меры по сокращению выбросов антропогенных парниковых газов. Изучение селективного окислительного превращения метана соответствует приоритетам развития Казахстана в использовании своих собственных углеводородов. По прогнозам насыщенные углеводороды не только сохранят, но и укрепят свои позиции в качестве сырья для получения ценных органических соединений и топливных композиций, которые будут способствовать возрождению национальной нефтехимической промышленности. Активация природного и попутного нефтяного газа (содержащего от 65 до 98% метана) для целевого одностадийного синтеза с использованием наноразмерных катализаторов является одной из наиболее актуальных и важных задач в области органического катализа.

Газоперерабатывающие заводы Казахстана в настоящее время занимаются в основном только очисткой газов от воды, примесей углекислого газа и сероводорода для их использования в бытовых целях. Поэтому, существует

большой экономический стимул в разработке эффективных катализаторов для превращения природного газа в ценные продукты. Природный газ распространен по всему миру (его больше, чем запасов нефти) и это позволяет избежать зависимости от стран-производителей нефти. Однако основным недостатком использования метана в качестве источника химических веществ и топлива является относительно низкая стоимость нефти в сочетании с высокой стоимостью хранения и транспортировки природного газа из удаленных резервуаров. До сих пор единственным экономически доступным путем преобразования метана в более ценные химические вещества является производство синтез-газа. Получение синтез-газа из метана с использованием активных и стабильных катализаторов играет важную роль в химической и нефтехимической промышленности.

Метан – самый простой углеводород, существующий в огромном количестве на нашей планете. Он является основным компонентом природного газа с концентрацией до 90-95 % по объему. Согласно ежегодному статистическому обзору WorldEnergy – 2018, опубликованному BritishPetroleum (BP) в конце 2017 года, доказанные запасы природного газа в мире оцениваются в 193,5 трлн. кубометров. А в 2019 году запасы природного газа выросли до 196,9 трлн. кубометров. Казахстан занимает 15-е место в мире и 4-е место в СНГ по запасам природного газа. При сжигании для получения энергии природный газ производит примерно вдвое меньше выбросов углекислого газа (CO_2), чем уголь, поэтому расширение его использования во всем мире имеет решающее значение для сокращения выбросов CO_2. Газ при горении выделяет меньше загрязняющих веществ. Газ является идеальным, экономически эффективным партнером для возобновляемых источников энергии, таких как энергия ветра, солнечная энергия и гидроэнергетика, обеспечивая постоянный резервный источник энергии.

Перспективы развития мировой газоперерабатывающей промышленности связаны с созданием и внедрением новых каталитических экологически чистых технологий получения синтез-газа и углеводородов, основанных на производстве топливных смесей. В последние годы природный газ получил повышенное внимание в качестве сырья для химической промышленности. Первым шагом в преобразовании природного газа часто является целевое производство синтез-газа ($CO+H_2$) как экологически чистого современного топлива, а также дорогостоящих олефинов. Синтез-газ затем может быть в дальнейшем использован в различных нефтехимических синтезах (например, Фишера-Тропша) для производства ценных химических продуктов.

Проблема рациональной утилизации природных и попутных нефтяных газов и прекращение их сжигания в факелах является на сегодняшний день одной из острых и нерешенных экологических проблем. Особенно в условиях кризиса и резкого снижения цен на природные ресурсы как природный, так и попутный нефтяной газ можно рассматривать в качестве альтернативного источника

получения ценных и очень дорогих на мировом рынке продуктов нефтехимии и органического синтеза.

Целью диссертационной работы является разработка эффективных и термостабильных катализаторов методом горения растворов для каталитического риформинга метана в углеводороды и синтез-газ.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- синтез катализаторов традиционным методом пропитки на воздухе, а также современным методом горения в растворе и изучение их свойств;

- определение оптимальных условий процесса путем изменения параметров процесса (температура, объемная скорость, соотношение компонентов реакционной смеси, содержание активной фазы), что позволяет получить максимальный выход продукта в условиях рационального использования сырья и энергии;

- изучение свойств катализаторов различными физико-химическими методами с целью выявления факторов, определяющих активность и стабильность каталитических систем в непрерывном режиме;

- исследование активности, селективности, стабильности катализаторов в процессе каталитического риформинга метана в синтез-газ и углеводороды;

- выявление взаимосвязи каталитических и физико-химических свойств катализаторов.

Объекты исследования: метан, композитные материалы, катализаторы на основе синтеза посредством горения в растворе.

Предмет исследования: процесс каталитического риформинга метана в синтез-газ и углеводороды.

Методы исследования. В работе использованы методы испытания образцов в проточных условиях в реакторе с фиксированным слоем катализатора. Свойства разработанных катализаторов были исследованы комплексом физико-химических методов: просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопий (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Продукты реакции анализировались методом газовой хроматографии (ГХ).

Научная новизна. Разработаны новые композиционные материалы для получения активных, эффективных и термостабильных катализаторов, приготовленных современным методом растворного горения для получения синтез-газа из метана.

- Впервые установлена стабильность Ni-Cr-Mg-Al систем, синтезированных методом горения в растворе. Установлено, что катализатор не снижает своей активности в течение 72 ч.

- Впервые установлены оптимальные соотношения Ni и Cr, Co и Mg, равные 5 : 1 и 3 : 2, обеспечивающие при определенных технологических режимах 98% превращение метана в синтез-газ с селективностью по H_2 - 92% и по CO - 99%.

- Показано, что в случае добавления мочевины в состав катализаторов более высока концентрация катионов кобальта в решетке шпинели. В этом случае образуется Co_3MgO_4, а в случае глицина в большей степени образуется $CoMg_3O_4$.

- Установлено образование CoB_2O_4, которое происходит при замещении B^{3+} (ионный радиус 0,23 Å) ионами Co^{2+} (ионный радиус 0,72 Å), что приводит к увеличению параметров кристаллической решетки шпинели.

- Установлено, что приготовление катализатора методом пропитки уступает методу синтеза горения растворов, в котором получены более высокие значения конверсии сырья и выхода H_2.

Основные положения, выносимые на защиту:

- метод приготовления активных и селективных катализаторов методом горения растворов для парциального окисления метана (ПОМ), углекислотной конверсии метана (УКМ) и окислительной конденсацией метана (ОКМ);

- определены оптимальные составы катализаторов для процессов окислительного превращения метана;

- состояние Ni и Co в составе центров, определяющих активность катализаторов;

- оптимальные условия проведения ПОМ, УКМ и ОКМ в присутствии композитных катализаторов.

Теоретическая и практическая значимость исследования. Уменьшение сжигания и утилизация природного газа в процессе парциального окисления метана и в особенности двух парниковых газов, представляющих альтернативный источник ценных химических продуктов, в процессе углекислотной конверсии является одной из наиболее важных экономических и экологических проблем. В результате выполнения исследований разработаны новые термически устойчивые высокоэффективные катализаторы нового поколения для селективного получения синтез-газа и углеводородов из CH_4.

Разработка новых наноразмерных катализаторов, а также оптимальных технологических условий получения синтез-газа и углеводородов в процессе неполной окислительной конверсии алканов, а также углекислотной конверсии метана является вкладом в фундаментальный и прикладной катализ.

Высокий научный уровень выполненного исследования подтверждается научными публикациями как в Казахстане, так и в журналах дальнего зарубежья, а также апробацией результатов на международных конференциях и симпозиумах.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы были опубликованы в соавторстве в 17 публикациях, в том числе в 2 статьях в международных научных изданиях, входящим в базу данных Scopus и Thomson Reuters; в 4 статьях в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК; в 11 материалах международных и республиканских научных конференций. По результатам работы в соавторстве также получены 2 положительных решения по заявкам (Патенты на полезную модель).

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, общих выводов и списка использованных источников. Диссертация изложена на 117 страницах, содержит 13 таблиц, 77 рисунка. Список использованной литературы содержит 126 источников.

На основе анализа литературных и экспериментальных данных сделаны следующие **выводы:**

1. Разработаны новые композиционные материалы для получения активных, эффективных и термостабильных катализаторов, приготовленных современным методом растворного горения для получения синтез-газа и этилена из метана.

2. В результате исследования катализаторов на основе $Co(NO_3)_2$ - $Mg(NO_3)_2$ - H_3BO_3 - мочевина/глицин системы и всестороннего исследования их физико-химических свойств было установлено, что образование CoB_2O_4, вероятно, происходит при замещении B^{3+} (ионный радиус 0,23 Å) ионами Co^{2+} (ионный радиус 0,72 Å), что приводит к увеличению параметров кристаллической решетки шпинели. Формирование шпинели $CoMg_3O_4$ идет путем замещения катионов магния катионами кобальта.

3. Установлено присутствие в катализаторах простых и смешанных оксидов, алюминатов металлов и структур шпинельного типа, присутствие которых способствует активной работе катализаторов окислительного превращения метана. В случае добавления мочевины в состав катализаторов более высока концентрация катионов кобальта в решетке шпинели. В этом случае образуется Co_3MgO_4, а в случае глицина в большей степени образуется $CoMg_3O_4$.

4. Показано, что при объемных скоростях от 1500 до 2500 $ч^{-1}$ возможно получение наиболее высоких показателей по выходу и селективности по целевым продуктам. На составах с наиболее высокими содержаниями Ni получены наивысшие результаты по синтез-газу. Тем не менее, при 25%-ном содержании Ni в составе катализатора селективности по целевым продуктам достаточно высоки и соотношение H_2/CO наиболее оптимально по сравнению с остальными составами образцов.

5. Впервые установлены оптимальные соотношения Ni и Cr, Co и Mg, равные 5 : 1 и 3 : 2, обеспечивающие при определенных технологических режимах 98% превращение метана в синтез-газ с селективностью по H_2 - 92% и по CO - 99%.

6. Впервые установлена стабильность Ni-Cr-Mg-Al систем, синтезированных методом горения в растворе. Установлено, что катализатор не снижает своей активности в течение 72 ч.

7. Установлено, что среди изученных составов наиболее активным по образованию целевых продуктов (олефинов) является 10% K - 30% Mn - 10% Nb/50% глицин катализатор, приготовленный методом горения в растворе. Определено, что при окислительном превращении смеси 41,8% CH_4 + 16,2% O_2 + 42% Ar и соотношении CH_4 : O_2 = 2,5 : 1,0 и объемной скорости 3500 $ч^{-1}$ оптимальной температурой для образования 3,3% C_2H_6 и 14,3% C_2H_4 является T = 800^0C, при которой суммарный выход олефинов составляет 17,6%.

8. Установлено, что приготовление катализатора методом пропитки уступает методу синтеза горения растворов, в котором получены более высокие значения конверсии сырья и выхода H_2. Анализ результатов позволяет заключить, что оптимизировать процесс окислительного превращения метана возможно подбором технологических параметров реакции и совершенствованием состава и метода приготовления катализаторов.

Оценка полноты решений поставленных задач. Все задачи, поставленные для решения цели данной диссертационной работы, решены в полном объеме.

В результате проведенной работы были успешно решены поставленные задачи и разработаны новые стабильные наноразмерные катализаторы заданного состава, дисперсности, структуры и оптимальные технологические условия процессов окислительной конверсии легких алканов до синтез-газа и олефинов, а также выявлены условия формирования наиболее активных свойств катализаторов переработки алканов; установлены закономерности селективного получения синтез-газа и олефинов из метана на катализаторах, приготовленных методом растворного горения, а также традиционным методом пропитки по влагоемкости, установлены физико-химические характеристики разработанных катализаторов комплексом методов и выявлены их взаимосвязи с каталитическими свойствами.

Таким образом, цели диссертационного исследования достигнуты – были разработаны композитные материалы методом синтеза в процессе горения для получения синтез-газа и углеводородов в процессах парциального окислении и углекислотной конверсии метана.

Оценка технико-экономической эффективности, предложенной в решении диссертационной работы. Разработанные высокоселективные катализаторы и способы получения олефинов и синтез-газа из метана, используемого в качестве целевого продукта, а также пригодного для проведения синтезов Фишера-Тропша, могут быть предложены к вредрению на небольших модульных установках и минизаводах в местах добычи нефти, где попутные газы сжигаются на факелах. Это будет первым шагом к грядущей переориентировке в сырьевом базисе для обеспечения возможности плавного перехода от ныне общепринятых технологий получения топлив и органических веществ из нефти на новые технологии получения этих же продуктов из газообразного сырья, что могло бы значительно сократить себестоимость целевых продуктов и снизить загрязнение окружающей среды. Среди факторов, способствующих реализации данного процесса, следует отметить перспективность этой технологии для разработки низконапорных месторождений с остаточным давлением 10-20 атм. Дополнительными факторами, способными повысить эффективность процесса, могут быть параллельная выработка чистого углекислого газа (в процессе окисления) и его потребление (в процессе углекислотной конверсии) и получение значительного количества реакционной воды, которая может быть использована для подпиток реакционных циклов.