

УДК 542.973:943:66.094.3

**ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ
ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ПАРЦИАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА В
СИНТЕЗ-ГАЗ РЕШЁТОЧНЫМ КИСЛОРОДОМ
МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО КОНТАКТА-ОКСИДАНТА В ЛИФТ-
РЕАКТОРЕ**

© **Ильяс Магомедович Герзелиев, Александр Юрьевич Попов,
Николай Яковлевич Усачев*, Саламбек Наирович Хаджиев**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

** Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва*

E-mail: gerzeliev@ips.ac.ru

***Аннотация.** Установлены закономерности взаимодействия метана с циркулирующим микросферическим твёрдым контактом на пилотной установке непрерывного действия с лифт-реактором. Изучено влияние температуры и времени пребывания паров в реакторе на основные показатели процесса. Определены оптимальные условия получения синтез-газа.*

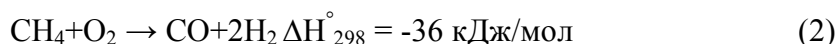
***Ключевые слова:** синтез-газ, парциальное окисление метана, лифт-реактор, планирование эксперимента.*

1 Введение. Синтез-газ, смесь водорода и монооксида углерода, один из наиболее важных и крупнотоннажных продуктов нефтехимии, является сырьём для многих химических процессов, в том числе производства метанола, диметилового эфира, аммиака, синтеза Фишера-Тропша (рис.1). По данным Национальной лаборатории энергетических технологий США ежегодно в мире производится более чем 300 млрд. куб. м синтез-газа. Наиболее распространённым способом получения синтез-газа на сегодняшний день является паровой риформинг метана, протекающий по реакции (1):



Проведение этого сильно эндотермического процесса в промышленных условиях требует подвода значительного количества тепла и применения эффективного технологического оборудования, что приводит к высокой себестоимости синтез-газа, составляющей более 60% от затрат на получение целевых продуктов [1,2]. Поэтому снижение издержек получения синтез-газа является актуальной проблемой нефтехимии.

В последние десятилетия всё большее внимание исследователей привлекает парциальное окисление метана в синтез-газ [3]. Однако, несмотря на то, что этот процесс протекает по слабоэкзотермической реакции (2)



и позволяет получать синтез-газ с мольным соотношением $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2$, удобным для дальнейшего синтеза метанола и углеводов по Фишеру-Тропшу, производство с помощью этого способа приводит к ряду технологических проблем: в случае использования чистого кислорода в качестве окислителя необходимы дополнительные затраты на его выделение из воздуха, а также меры по предотвращению образования взрывоопасных смесей $\text{CH}_4 - \text{O}_2$, а применение воздуха приводит к разбавлению (на 40%) продукта азотом и снижению производительности оборудования.

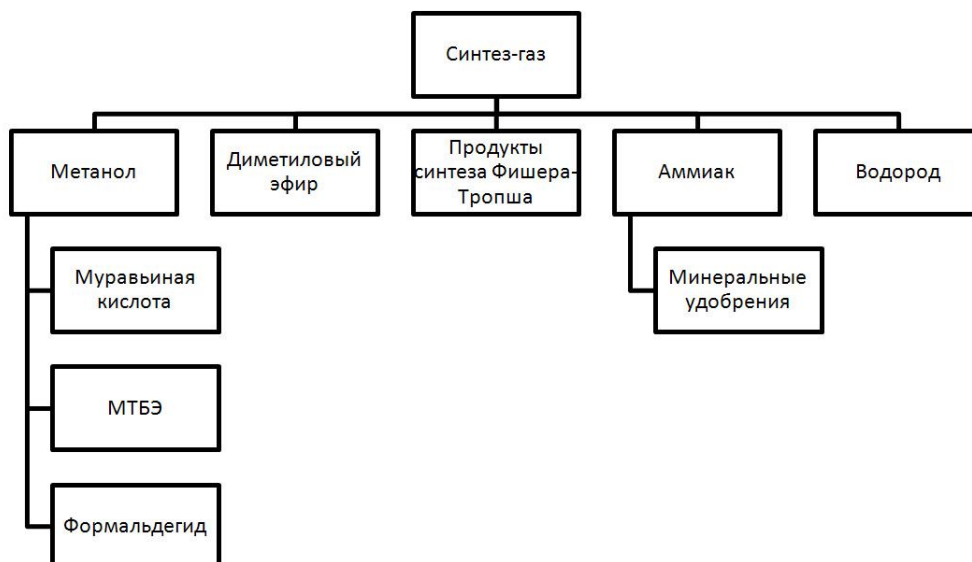


Рис.1. Основные пути использования синтез-газа

В Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН совместно с Институтом органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН разрабатывается новая технология получения синтез-газа, позволяющая решить перечисленные выше проблемы традиционных способов конверсии метана [4]. Особенностью данной технологии является проведение процесса в системе с двумя аппаратами — реактором и регенератором, между которыми непрерывно циркулирует оксиднометаллический твёрдый контакт в микросферической форме, переносящий кислород в своём составе из зоны регенерации в зону реакции и окисляя метан до монооксида углерода и водорода (рис.2). При этом отсутствует непосредственный контакт метана и газообразного кислорода, а продукты реакции не содержат азота.

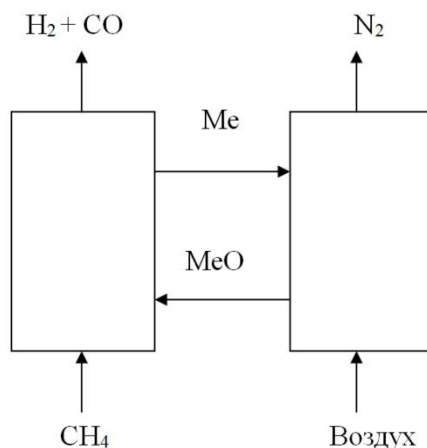
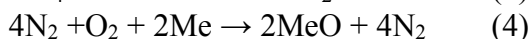
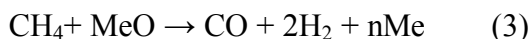


Рис.2. Принципиальная схема получения синтез-газа путём окисления метана решёточным кислородом твёрдого контакта-оксиданта.

Тепло, необходимое для протекания эндотермической реакции (3), поступает в реактор вместе с циркулирующим контактом-оксидантом из регенератора, в котором происходит его восполнение воздухом по экзотермической реакции (4).



Отсутствие необходимости разделения воздуха, исключение возможности образования взрывоопасных смесей «метан-кислород», сбалансированная по теплу система «реактор-регенератор», а также возможность дополнительного получения технического азота делает разрабатываемую технологию весьма перспективной.

2. Экспериментальная часть. В исследованиях по разработке новой технологии для определения оптимальных температуры (Т) и времени контакта (К), а также установления аналитической зависимости между этими факторами применялось ротатабельное центральное композиционное планирование (ЦКП) эксперимента [5].

В предварительно проведенных опытах было выявлено, что исследуемая зависимость должна описываться квадратичным уравнением типа:

$$Z = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot K + E \cdot K^2 + F \cdot T \cdot K$$

Z - функция отклика;

A, B, C, D, E, F — коэффициенты регрессии;

T, K — исследуемые факторы.

В качестве функций отклика Z выбраны конверсия метана (X), мольное соотношение H_2 / CO (N) и выход синтез-газа (Y).

Была выбрана комбинация уровней факторов температура в реакторе $T = 825^\circ C$ и время пребывания паров в реакторе $K = 2,2$ с. Эта комбинация являлась точкой в факторном пространстве и её рассматривали как исходную точку для построения плана эксперимента. На основании выбранных уровней и интервалов варьирования факторов была составлена матрица ротатабельного планирования эксперимента при условии равенства и минимальности дисперсий значений выходной переменной для всех точек факторного пространства.

План проведения эксперимента в виде матрицы планирования и его основные характеристики представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 Основные характеристики плана эксперимента: уровни факторов

Факторы	Уровни					Размерность
	-1, 41	-1	0	1	1, 41	
Температура (Т)	790	800	825	850	860	$^\circ C$
Время контакта (К)	5,8	3,9	2,2	1,5	1,3	с

Таблица 2 Матрица ротатабельного планирования эксперимента

Система опытов	Номер опыта	Факторы		
		T	K	TK
Полный факторный эксперимент	1	-1	-1	+1
	2	1	-1	-1
	3	-1	1	-1
	4	1	1	1
Опыты в «звездных» точках	5	1,41	0	0
	6	-1,41	0	0
	7	0	1,41	0
	8	0	-1,41	0
Опыты в центре плана	9	0	0	0
	10	0	0	0
	11	0	0	0

12	0	0	0
13	0	0	0

С использованием полученных значений выходных переменных был произведен расчёт коэффициентов и статистический анализ уравнения регрессии.

Исследования парциального окисления метана решёточным кислородом твёрдого контакта-оксиданта проводили на специально спроектированной пилотной установке с лифт-реактором, принципиальная схема которой представлена на рис. 3.

Сырьё (метан) поступает в нижнюю часть лифт-реактора, где взаимодействует с твёрдым микросферическим (порошкообразным) контактом, который поступает по транспортной линии из регенератора. Во время реакции при температуре 800-850°C контакт - оксидант окисляет метан в синтез-газ. Процесс осуществляется при высоких значениях массовой скорости подачи сырья, отношении твёрдый контакт:сырьё от 5:1 до 50:1 и малом (от 1 до 10 сек.) времени пребывания контакта, сырья и продуктов в реакционной зоне. Продукты реакции вместе с катализатором поступают в сепаратор реактора, где происходит отделение от части твёрдой фазы. Затем продукты реакции направляются в отстойник пыли, где осаждаются оставшаяся часть катализаторной

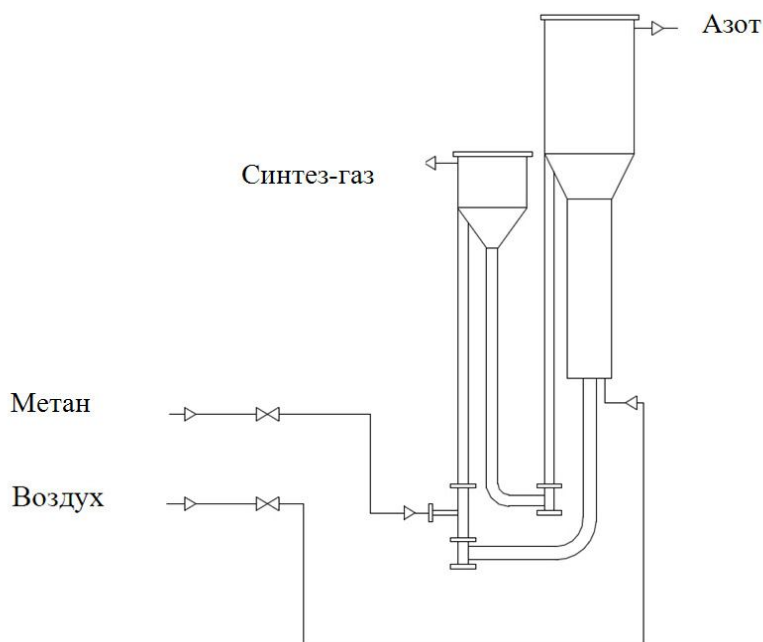


Рис. 3. Принципиальная схема пилотной установки с лифт-реактором

пыли, и, пройдя счётчик газа, уходят в факельную линию. Восстановленный катализатор попадает в десорбер, затем поступает в захватывающее устройство, где подхватывается потоком азота, аэрируется и, двигаясь по пневмоподъёмнику снизу вверх, поступает в регенератор. При температурах от 600 до 850°C восстановленный твёрдый контакт окисляется кислородом воздуха. Окисление катализатора происходит в псевдооживленном слое, который поддерживается потоком кислородсодержащего агента (воздух, кислород, двуокись углерода, водяной пар и т.д.). Предотвращение прорыва кислородсодержащего агента из регенератора в реактор обеспечивается наличием избыточного гидравлического сопротивления, что достигается уровнем катализатора в зоне десорбции, давлением вверху реактора и сопротивлением системы сепарации на выходе паров из реактора. Затем катализатор по транспортной линии вновь поступает в реактор. Таким образом, осуществляется быстрая смена циклов «окисление – восстановление». Газы регенерации

отделяются от твердого контакта-оксиданта в сепараторе регенератора и после охлаждения в водяном холодильнике уходят через счётчик газа на факел.

3. Результаты и их обсуждение. Расчет коэффициентов уравнения регрессии, ошибок их определения, а также оценка и значимости производился с помощью методов регрессионного анализа [6].

Ниже приведены зависимости исследуемых функций отклика от варьируемых параметров, полученные на основе опытных данных с помощью программ Excel и Statistica (таблица 3).

Таблица 3 Коэффициенты уравнения регрессии

Функции отклика	Коэффициенты						R ²
	A	B	C	D	E	F	
Конверсия метана	75,100	13,590	1,331	-11,194	-0,069	4,025	0,991
Мольное отношение H ₂ /CO	2,020	0,044	0,043	-0,004	0,035	-0,013	0,995
Выход синтез-газа	79,865	5,444	0,727	10,163	1,129	-2,365	0,998

Коэффициент детерминации R² является индикатором точности подбора модели к имеющимся данным. Полученные значения коэффициента находятся в пределах 0,991-0,998 (близкие к 1) и показывают, что модели адекватны и объясняют почти всю изменчивость соответствующих переменных.

По полученным уравнениям были построены поверхности отклика температуры (Т) и времени контакта (К) от конверсии метана (X), мольного соотношения H₂/CO (N) и выхода синтез-газа (Y) (рис.4).

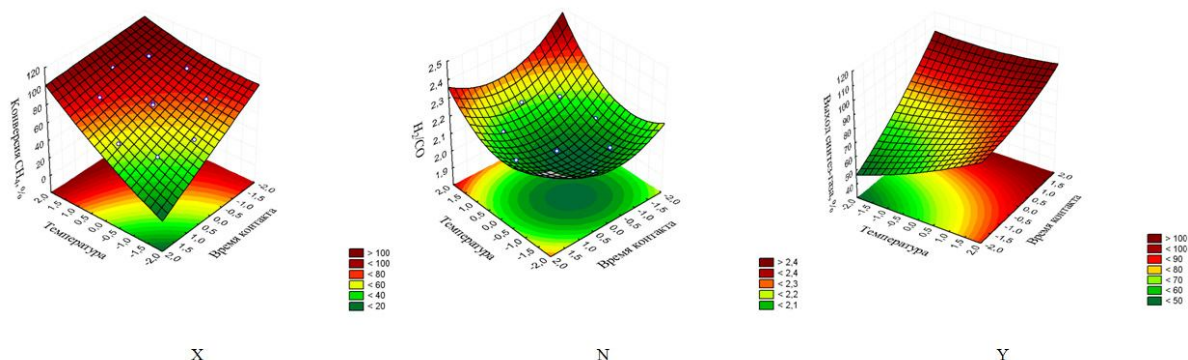


Рис.4 Поверхности отклика, полученные по уравнениям регрессии

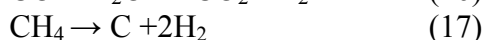
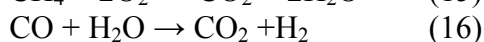
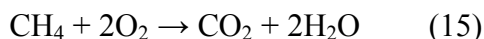
Из анализа полученных уравнений видно, что оба фактора, как температура, так и время пребывания паров в реакторе, являются значимыми. Также значимым является парное взаимодействие этих двух факторов. В меньшей степени влияние на зависимый параметр оказывает квадратичное взаимодействие факторов.

Согласно этой модели росту **конверсии** CH₄ способствует увеличение температуры и увеличение времени пребывания. Оптимальная комбинация факторов, соответствующая максимальной конверсии CH₄ определённая по модели в соответствии с таблицей 1: температура реакции в диапазоне 850-860°C, время контакта 2,5-4,5 с. При этих условиях конверсия метана достигает 95%.

На **мольное отношение** H₂/CO на выходе из реактора наибольшее влияние оказывает температура, в меньшей степени исследуемая величина зависит от времени пребывания паров в реакторе. На представленном графике поверхности наблюдается локальный оптимум, соответствующий мольному соотношению H₂/CO, близкому к

стехиометрическому. Такой результат наблюдается при времени пребывания паров в реакторе 2,2 с и температуре 800 °С.

Из представленных данных также следует, что максимальный **выход** целевого продукта обеспечивается при высоких температурах и малых временах пребывания. Вероятно, с увеличением времени пребывания паров в реакторе (снижением скорости подачи сырья), в конечный состав продуктов вносят вклад реакция глубокого окисления метана (15), реакция водяного газа (16) и крекинга метана (17), что приводит к снижению селективности по CO и H₂.



На основе полученных результатов можно определить оптимальную область в поле «время пребывания паров в реакторе - температура». Так как для промышленного применения данной технологии производства синтез-газа конверсия и выход продуктов должны быть максимальными при желательном мольном отношении H₂/CO ≈ 2, то оптимальной является область температур 840-850 °С при времени контакта 3-4 с.

4. Заключение. Парциальное окисление метана с циркулирующим оксиднометаллическим контактом имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными технологиями производства синтез-газа, применяемыми в промышленности. Результаты проведённых на пилотной установке исследований показали, что данная система позволяет получать синтез-газ стехиометрического состава при высоких значениях конверсии CH₄. Оптимальные показатели достигаются в интервале температур 840-850 °С и диапазоне скоростей подачи сырья, соответствующим временам пребывания паров в реакторе 3-4 с. В этих условиях конверсия метана составляет 90-97%, выход синтез-газа 79-82%, мольное отношение H₂/CO в продуктах реакции изменяется в пределах 2,08-2,15 моль/моль.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Литература

1. Rostrup-Nielsen J. R. Syngas in perspective. // Catal. Tod., 2002, Vol.71, P.243.
2. Арутюнов В. С., Крылов О. В. Окислительная конверсия метана. // Успехи химии, 2005, Т. 74, № 12, С. 1216.
3. York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. // Top. in Cat., 2003, P. 345.
4. Герзелиев И. М., Усачев Н. Я, Попов А. Ю., Хаджиев С. Н. Парциальное окисление низших алканов активным решётчным кислородом оксидно-металлических систем. 1. Экспериментальные методы и установки. // Нефтехимия, 2011, Т. 51, № 6, С. 420.
5. Бондарь А.Г., Статюха Г.А., Потяженко И.А. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии./М: Высшая школа, 1980. — 184 С.
6. Саутин С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии./Л.: «Химия», 1975. С.47.

Поступила: 10.07.12.