

УДК 66.097.3-039.672:66.084.2:66.083

ПРИМЕНЕНИЕ АЭРОЗОЛЯ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА АММИАКА ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Домнин А. О. , Гликина И. М. , Гликин М. А. , Шершнеv С. А.

APPLYING THE AEROSOL OF AMMONIA SYNTHESIS CATALYST FOR THE PROCESS OF PRODUCING HYDROCARBONS FROM SYNTHESIS GAS UNDER PRESSURE

Domnin A. O. , Glikina I. M. , Glikin M. A. , Shershnev S. A.

Одним из способов получения углеводородов является синтез Фишера-Тропша. Его промышленная реализация и длительная эксплуатация осуществлена в ЮАР, благодаря использованию в качестве сырья имеющийся уголь для получения синтез-газа. Для исследования этого процесса в условиях AnCVB (Aerosol nanoprecipitation with Vibrating Bed) под давлением был выбран плавный катализатор синтеза аммиака (СА-С). Проведенные предварительные исследования показали преимущества частиц аэрозоля катализатора СА-С над его неподвижным слоем. Табл. 2, Рис. 3, Лит. 3.

Ключевые слова: синтез углеводородов, аэрозольный нанокатализ, вибрирующий слой, катализатор синтеза аммиака.

Введение. Запасы углеводородного сырья в разведанных месторождениях горючих ископаемых постоянно снижаются. Первостепенной задачей поддержания топливно-энергетической стабильности государства является поиск и совершенствования технологий по получению углеводородов и, в частности, топлив. В настоящее время активно инвестируются разработки альтернативных технологий, способных расширить сырьевую базу, используемую для производства углеводородов. Перспективной технологией для Украины, как государства сильно зависящего от импорта нефтепродуктов, но при этом обладающего значительными запасами углей, может стать синтез Фишера-Тропша (СФТ). Основным источником синтез-газа (СГ), как реагента СФТ, может стать именно уголь[1].

В работе для осуществления СФТ применена перспективная и современная технология аэрозольного нанокатализа в виброожиженном слое (AnCVB)[2] под давлением.

Основываясь на данных работы [3] интерес представляла возможность синтеза углеводородов на катализаторе синтеза аммиака под давлением. В исследованиях использовали промышленный, а не лабораторный образец катализатора, что позволило избежать погрешностей связанных с процессом приготовления многокомпонентной каталитической смеси.

Для исследования процесса СФТ в условиях AnCVB под давлением был выбран плавный катализатор синтеза аммиака «СА-С» (среднетемпературный) состава $\text{FeO}:\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}:\text{SiO}_2$ с соотношением компонентов в пределах: (31-40) : (0,8-1,2) : (2,4-3,8) : (1,9-2,8) масс., изготовленный по ТУ У 6-05761672.152-96.

Цель работы : получение углеводородов синтезом Фишера-Тропша под давлением на катализаторе синтеза аммиака (СА-С), сравнение его активности в стационарном слое и в условиях AnCVB.

Изложение основных материалов. В основе методологии эксперимента лежит реактор аэрозольного нанокатализа с виброожиженным слоем.

Экспериментальная установка (рис. 1) представляет собой комплекс сосудов и аппаратов соединенных трубопроводами с запорной арматурой, устройствами КИПиА и механическим приводом.

В данной серии экспериментов в качестве источника сырья использовали синтез-газ (соотношение компонентов $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$) из баллонов. Контроль температуры и частоты вибрации осуществляли с помощью блока управления (В). Для поддержания строго заданного значения частоты колебаний каталитической системы был предусмотрен узел стабилизации входного напряжения на блок управления. Амплитуда задавалась механическим путем. В данной серии экспериментов она составляла 10мм.

Для исследования процесса СФТ в условиях AnCVB промышленный плавный катализатор СА-С предварительно измельчили в лабораторных условиях до частиц размером ~ 200 мкм . Перед пуском в работу катализатор восстанавливали в стационарном слое в реакторе при 500°С в течение 2 ч. Восстановление вели водородом (расход водорода – 28 л/ч).

Эксперименты проведены как в неподвижном слое каталитической системы, так и в вибрирующем.

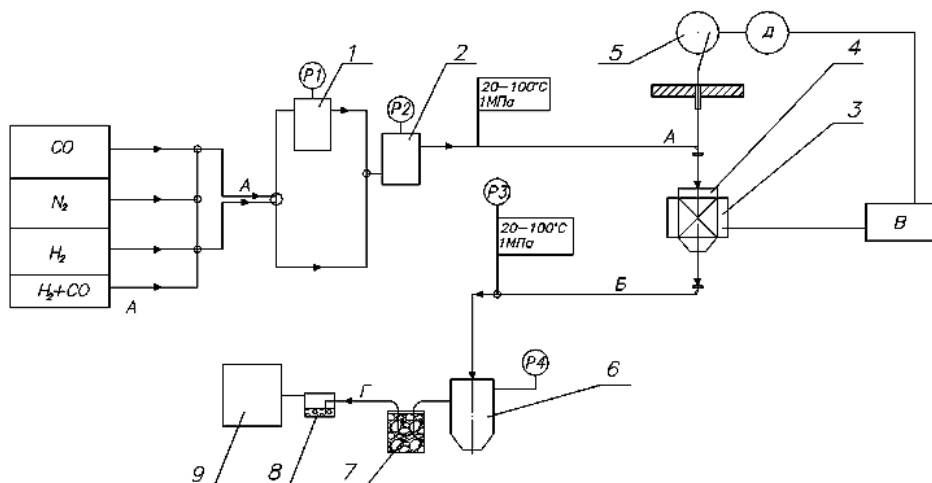


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки получения углеводородов из синтез-газа в виброслое катализатора: 1, 2 – смесители газа; 3 – электрическая печь; 4 – реактор; 5 – виброустройство; 6 – сборник газа 1; 7 – холодильник; 8 – барботёр; 9 – сборник газа 2; А – сырьё; Б – продукты реакции; В – блок управления; Г – газ; P₁₋₄ – манометры

Каталитическая система использованная в данных исследованиях состояла из диспергирующего материала (стеклянные шарики диаметром 0,9 – 1мм) и порошкообразного катализатора.

Для эксперимента с неподвижным слоем данную систему готовили следующим образом: смешивали 36 мл диспергирующего материала и 9 мл (480 кг/м³) порошкообразного катализатора СА-С. Во второй серии эксперимента с виброожиженным слоем каталитическая система содержала 25 мл диспергирующего материала (50% реакционного объема), предварительно запыленного катализатором, и навеску порошкообразного катализатора (концентрация 0,01 кг/м³). Частота вибрации $f=9,5$ Гц была выбрана на основании серии экспериментов, проведенных ранее [1], как наиболее эффективная (в интервале 8,5 – 9,5 Гц). Жидкие и газообразные продукты анализировали

хроматографически с использованием хроматографов ЛХМ-8, Кристалл-5000 М.

Выход углеводородов в неподвижном и виброожиженном слое каталитической системы от длительности проведения эксперимента представлены на рисунках 2, 3.

Групповой углеводородный состав и производительность катализатора в стационарном слое и в условиях (AnCVB) представлены в таблицах 1, 2.

Установлено, что даже при незначительном превращении исходных реагентов виброожиженный слой с аэрозолем катализатора является предпочтительнее по сравнению с неподвижным, поскольку скорость реакции в расчете на грамм катализатора выше в 10^3 - 10^6 раз и в расчете на объем реакционной зоны – в 1,5 раза, снижается потребление катализатора практически в 10^4 раз.

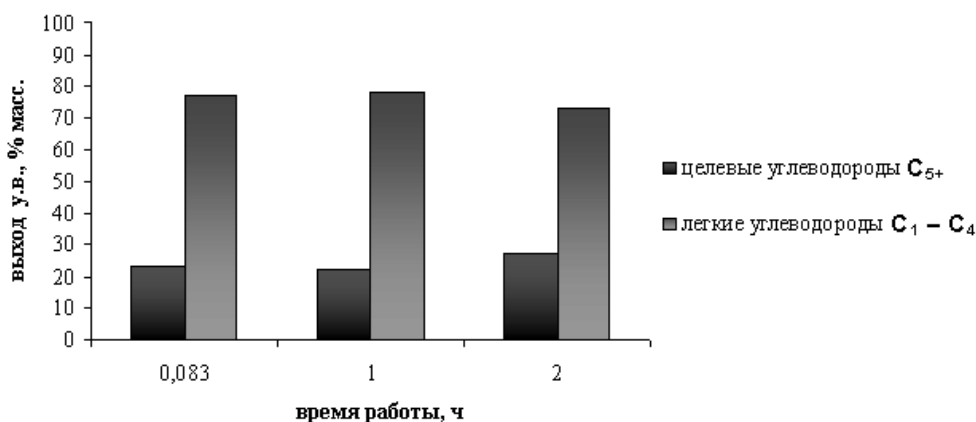


Рис. 2. Зависимость выхода углеводородов в неподвижном слое каталитической системы от длительности процесса

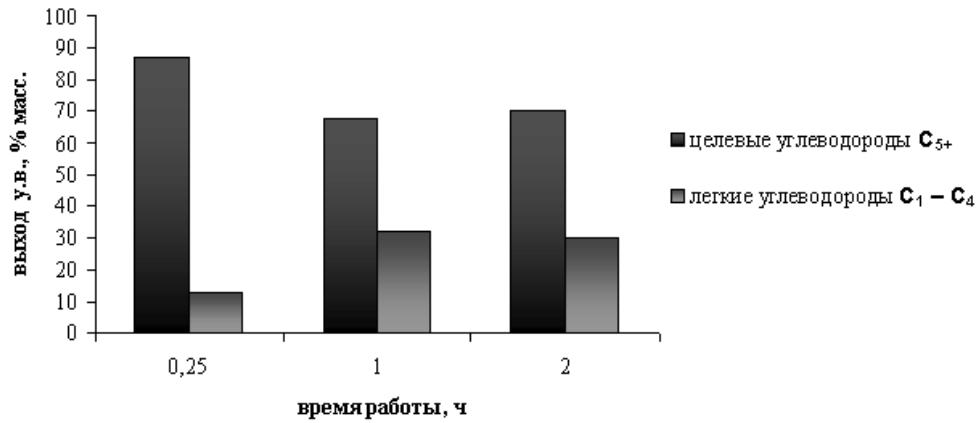


Рис. 3. Зависимость выхода углеводородов в виброожиженном слое каталитической системы от длительности процесса

Таблица 1

Групповой углеводородный состав газовой фазы (% масс.)

| Условия эксперимента | стационарный слой | | | AnCVB | | |
|----------------------|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0,083 | 1 | 2 | 0,25 | 1 | 2 |
| парафины | 69,077 | 63,653 | 52,694 | 18,734 | 23,682 | 24,452 |
| изопарафины | 1,467 | 1,189 | 1,656 | 19,492 | 3,622 | 0,441 |
| ароматика | 0,703 | 0,179 | 0,231 | 23,089 | 39,387 | 36,179 |
| нафтены | 0,331 | 1,357 | 2,215 | 1,294 | 0,921 | 4,371 |
| олефины | 8,595 | 13,331 | 17,263 | 2,977 | 6,28 | 4,855 |

Таблица 2

Результаты исследования процесса получения углеводородов в реакторе AnC на катализаторе SA-C (катализатор синтеза аммиака (Расход синтез-газа 4,0 л/ч; CO:H₂=1:1; температура 240°C; давление P = 2 атм.; диаметр ДМ ~ 1,0 мм; стационарный слой (C_{кат}=480 кг/м³), AnCVB – виброожиженный слой (f=9,5 Гц; C_{кат}=0,01 кг/м³; A=10мм))

| Условия эксперимента | время отбора пробы на анализ | $r, \frac{g}{g_{кат} \cdot c}$ | | | | | | | | | |
|----------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| | | ч | C ₁₋₄ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ |
| Слой стационарный | 0,083 | | $3,56 \cdot 10^{-05}$ | $5,42 \cdot 10^{-06}$ | $5,67 \cdot 10^{-06}$ | $2,20 \cdot 10^{-06}$ | $5,18 \cdot 10^{-07}$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | $4,37 \cdot 10^{-07}$ |
| | 1 | | $3,48 \cdot 10^{-05}$ | $7,30 \cdot 10^{-06}$ | $5,09 \cdot 10^{-06}$ | $1,90 \cdot 10^{-06}$ | $3,84 \cdot 10^{-07}$ | $1,68 \cdot 10^{-08}$ | 0,00 | 0,00 | $7,28 \cdot 10^{-08}$ |
| | 2 | | $2,88 \cdot 10^{-05}$ | $9,08 \cdot 10^{-06}$ | $5,17 \cdot 10^{-06}$ | $2,24 \cdot 10^{-06}$ | $6,77 \cdot 10^{-07}$ | $3,23 \cdot 10^{-08}$ | 0,00 | $2,80 \cdot 10^{-08}$ | $1,62 \cdot 10^{-08}$ |
| AnCVB | 0,25 | | 0,074 | 0,039 | 0,014 | 0,006 | 0,00 | 0,021 | 0,047 | 0,214 | 0,255 |
| | 1 | | 0,155 | 0,085 | 0,029 | 0,013 | 0,0036 | 0,00 | 0,235 | 0,164 | 0,089 |
| | 2 | | 0,142 | 0,072 | 0,022 | 0,009 | 0,002 | 0,038 | 0,219 | 0,133 | 0,096 |

Обозначения: ДМ – диспергирующий материал, f – частота колебаний, C_{кат} – масса катализатора, r – скорость реакции, A – амплитуда вибрации.

Результаты исследований. Зафиксировано получение широкой фракции углеводородов на данном катализаторе.

Установлена высокая селективность по образованию углеводородов C_1-C_4 в стационарном слое каталитической системы.

Выявлена высокая селективность по образованию углеводородов C_{5+} в условиях AnCVB на 15 минуте работы установки.

Анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что поверхность катализатора в виброоживленном состоянии проявляет сверхвысокую активность - через 15 минут протекания реакции образуются преимущественно углеводороды C_{5+} , тогда как в неподвижном слое преобладают углеводороды $C_1 - C_4$.

Вывод. Установлено, что катализатор синтеза аммиака СА-С в порошкообразной форме может быть успешно использован для получения углеводородов из синтез-газа по технологии аэрозольного нанокатализа.

Л и т е р а т у р а

1. Домнин А. О. Селективное получение углеводородов с пятью и более атомами углерода аэрозольным нанокатализом под давлением / Домнин А. О., Гликина И. М., Шершнев С. А. // «Стратегия качества в промышленности и образовании»: сб. (том 2) тезисов докладов IX Международной конференции, 31 мая - 7 июня 2013. – Варна : Министерство образования и науки Украины, Министерство промышленной политики Украины [и др.]. – 2013. – С. 71-73.
2. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / Гликин М. А. // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430-435.
3. Storch G. Синтез углеводородов из оксида углерода и водорода / Storch G., Golambik N., Anderson R. – М. : ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, 1954. – 516 с.

R e f e r e n c e s

1. Domnin A.O. Selektivnoe poluchenie uglevodorodov s pyatyu i bolee atomami ugleroda aerezolnyim nanokatalizom pod davleniem / Domnin A. O., Glikina I. M., Shershnev S. A. // «Strategiya kachestva v promyshlennosti i obrazovanii»: sb. (tom 2) tezisov dokladov IX Mezhdunarodnoy konferentsii, 31 maya - 7 iyunya 2013. – Varna : Ministerstvo obrazovaniya i nauki Ukrainyi, Ministerstvo promyshlennoy politiki Ukrainyi [i dr.]. – 2013. – S. 71-73.
2. Glikin M. A. Aerezolnyiy kataliz / Glikin M. A. // Teoreticheskie osnovyi himicheskoy tehnologii. – 1996. – T. 30, # 4. – S. 430-435.
3. Storch G. Sintez uglevodorodov iz oksida ugleroda i vodoroda / Storch G., Golambik N., Anderson R. – М. : IZDATELSTVO INOSTRANNOY LITERATURYi, 1954. – 516 s.

Домнін О. О., Глікіна І. М., Глікін М. А., Шершньов С. А. Застосування аерозолу катализатора синтезу аміака для процесу отримання вуглеводнів з синтез-газу під тиском

Одним із способів отримання вуглеводнів є синтез Фішера-Тропша. Його промислова реалізація та тривала експлуатація здійснена в ПАР, завдяки використанню в якості сировини наявне вугілля для отримання синтез-газу. Для дослідження цього процесу в умовах AnCVB (Aerosol nanocatalysis with Vibrating Bed) під тиском був обраний плавлений катализатор синтезу аміаку (СА-С). Проведені попередні дослідження показали переваги частинок аерозолу катализатора СА-С над його нерухомим шаром. Табл. 2, Рис. 3, Дж. 3.

Ключові слова: синтез вуглеводнів, аерозольний нанокатализ, віброуючий шар, катализатор синтезу аміаку.

Domnin A. O., Glikina I. M., Glikin M. A., Shershnev S. A. Applying the aerosol of ammonia synthesis catalyst for the process of producing hydrocarbons from synthesis gas under pressure

One method of producing hydrocarbons is Fischer-Tropsch synthesis. Its industrial realization and long-term operation carried out in South Africa, through the use of coal as a raw material available for the production of synthesis gas. To study this process in AnCVB (Aerosol nanocatalysis with Vibrating Bed) pressure was selected fused ammonia synthesis catalyst (CA-C). The preliminary studies have shown the advantages of the aerosol particles of the catalyst CA-C over its fixed bed. Tab. 2, Fig. 3 Lit. 3.

Keywords: aerosol nanocatalysis; catalytic system; pressure; hydrocarbons.

Глікіна Ірина Маратівна – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк). irene555@mail.ru

Домнін Олексій Олегович – аспірант кафедри технології органічних речовин палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк). DomninAleksey@yandex.ua

Шершньов Сергій Анатолійович – к.т.н., старший викладач кафедри технології органічних речовин палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк)

Глікін Марат Аронович – д.т.н., професор, завідувач кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, (м. Северодонецьк). maratglik@rambler.ru

Рецензент: Суворін О. В. – д.т.н., доцент

Стаття подана 04.11.2013