

УДК 66.084.2:661.715

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ C_{5+} НА ДВУХКОМПОНЕНТНОМ ЖЕЛЕЗО-КАЛИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПО ТЕХНОЛОГИИ ANCVB. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

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

SYNTHESIS OF C_{5+} HYDROCARBONS ON TWO-COMPONENTIAL IRON-POTASSIUM CATALYST BY AnCVB TECHNOLOGY. INFLUENCE OF PRE-RECOVERY

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

Рассмотрен синтез углеводородов по технологии аэрозольного нанокатализа в вибрирующем слое (AnCVB) под давлением, базирующийся на способе Фишера-Тропша. Он является перспективной альтернативой существующему производству на традиционной каталитической системе с носителем. В статье представлены результаты синтеза углеводородов в аэрозоле железосодержащего катализатора промотированного K_2CO_3 . Рассмотрен синтез на каталитической системе, подвергнутой восстановлению в стационарных условиях и в вибрирующем слое. Табл. 1, рис. 5, лит. 4.

Ключевые слова: синтез углеводородов, аэрозольный нанокатализ, вибрирующий слой, промотор.

1. Введение. При постоянном дефиците углеводородного сырья (для Украины) и увеличении спроса на качественное топливо более актуальным становится поиск новых технологий получения углеводородов. Одной из таких технологий является синтез Фишера-Тропша (СФТ) [1]. В настоящее время он не потерял свою актуальность и используется в некоторых странах. Пуск нескольких крупнейших заводов по получению углеводородов ФТ синтезом ожидается в этом десятилетии. В качестве сырья для получения СГ, чаще всего, используют природный газ и ископаемые угли [1].

С появлением технологий получения бензиновых и дизельных фракций из нефти в середине XX века синтез ФТ по экономическим причинам становится нерентабельным. Однако рост цен на нефть может изменить данную ситуацию и через ~20 лет производство углеводородов по методу ФТ станет экономически выгодным для стран с собственными запасами угля.

2. Анализ последних исследований и публикаций. Современные технологии получения углеводородов методом ФТ имеют свои недостатки. Основные из них: закоксовывание пор катализатора,

снижение его активности и большие капитальные затраты на строительство установок [1].

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

Интерес представляла возможность синтеза углеводородов на железо-калиевом катализаторе под давлением и исследования влияния условий предварительного восстановления на синтез углеводородов.

Цель работы: определение оптимальных условий активации катализатора для процесса синтеза Фишера-Тропша осуществляемого по технологии аэрозольного нанокатализа AnCVB под избыточным давлением.

Задачи исследования:

- определение влияния режима активации катализатора на состав продуктов синтеза Фишера-Тропша;

- определение влияния режима активации на степень превращения синтез-газа за проход.

3. Материалы и результаты исследования.

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 $CO:H_2=1:5,5$) из баллонов. Контроль температуры и частоты вибрации осуществляли с помощью блока управления (В). Амплитуда в данной серии экспериментов составляла 10мм.

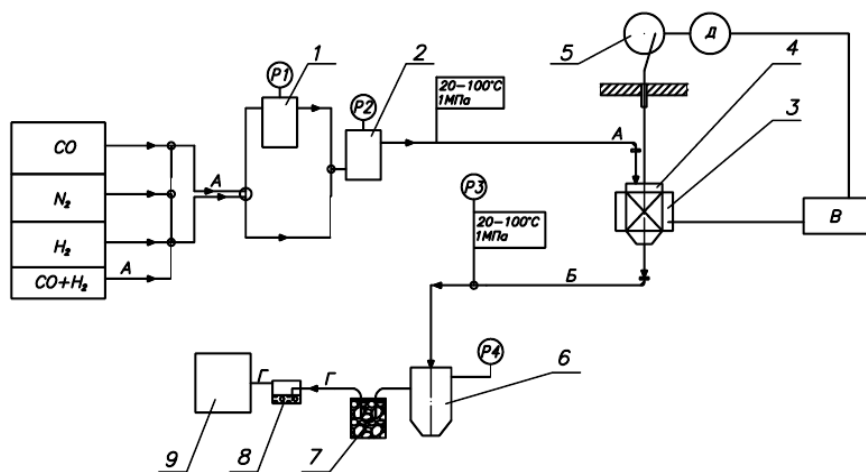


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки получения углеводородов из синтез-газа в виброосное катализатора: 1, 2 – смесители газа; 3 – электрическая печь; 4 – реактор; 5 – виброустройство; 6 – сборник газа 1; 7 – холодильник; 8 – барботёр; 9 – сборник газа 2; А – сырьё; Б – продукты реакции;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

Для исследования процесса СФТ в условиях AnCVB применена механическая смесь Fe₂O₃ и K₂CO₃ с содержанием K₂CO₃ 0,08% масс. Перед пуском в работу катализатор восстанавливали в стационарном слое в реакторе при 450°C в течение 2 ч. Восстановление вели водородом (расход водорода – 28 л/ч).

Эксперименты проведены с восстановлением каталитической системы как в неподвижном слое каталитической системы (группа А, Б), так и в вибрирующем (группа С).

Каталитическая система, использованная в данных исследованиях, состояла из диспергирующего материала (стеклянные шарики диаметром 0,9–1мм) и порошкообразного катализатора. Методика подготовки каталитической системы к исследованию описана в [3, 4].

Для эксперимента с восстановлением в виброоживленном слое каталитическую систему подвергли восстановлению при тех же условиях что и в стационарном режиме, но с включенной вибрацией. Для режимов синтеза углеводородов и восстановления каталитической системы частота вибрации составляла $f=9,5$ Гц.

После определенного времени проведения процесса (группа А) каталитическую систему охладили в токе азота до температуры 100°C и оставили на сутки. По истечении 24 ч снова вывели установку на рабочий режим 225°C и повторили предыдущий эксперимент (группа В). Это позволило оценить устойчивость активности катализатора. Данные эксперименты проводились 5 раз с полной воспроизводимостью действий. Каталитическая система перед каждым экспериментом групп А и С загружалась свежая. Анализ данных каждой группы осуществлялся по среднему значению всех экспериментов.

Жидкие и газообразные продукты анализировали хроматографически с использованием хроматографов ЛХМ-8, Кристалл-5000 М.

Условия проведения эксперимента: расход СГ 32 л/ч, CO:H₂=1:5,6, T=225°C, P=5 атм, C_{кат}=10 г/м³, частота МХА 9,5 Гц, $\tau=2,3$ с.

Диаграммы распределение продуктов реакции по фракциям (количеству атомов углерода) для групп А, Б и С представлены на рисунка 2, 3, 4. Групповой углеводородный состав для серии экспериментов групп А, Б и С представлен в таблице 1.

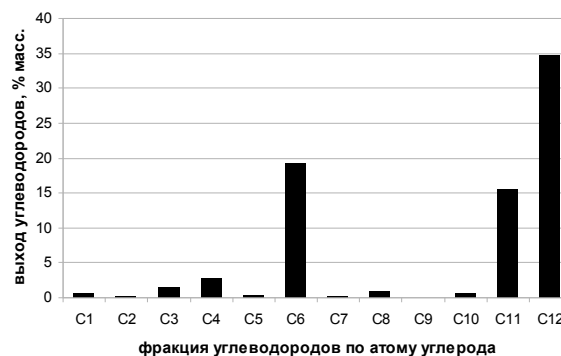


Рис. 2. Распределение продуктов реакции по фракциям, группа А (проба 1 ч)

В данном эксперименте наблюдается высокая селективность химических реакций по углеводородам группы C₁₂ и низкий выход газообразных углеводородов C₁-C₄. Подобный режим синтеза Фишера-Тропша является актуальным, когда целевые продукты – тяжелые бензиновые фракции. Продукты данного процесса можно применить для разбавления бензинов нефтепереработки с высоким содержанием легких

углеводородов C_5 - C_6 . Высокий (35%) выход одной фракции свидетельствует о равномерности зажигания реакции ФТ-синтеза по всему объему реактора аэрозольного нанокатализа. Это подтверждает гипотезу об отсутствии градиента концентраций и температур в реакторе AnC. Скорее всего, значительное количество ароматических углеводородов C_{12} свидетельствует о чрезмерной активности катализатора, которую необходимо стабилизировать для получения целевых продуктов.

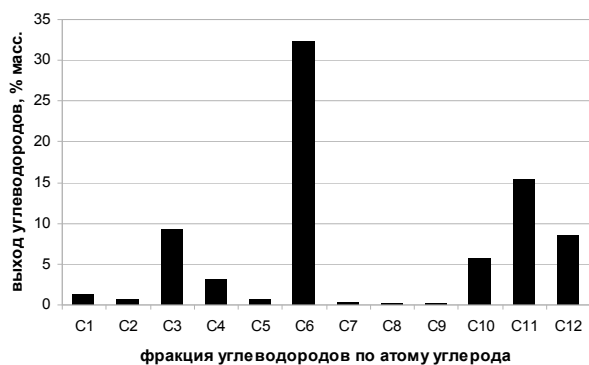


Рис. 3. Распределение продуктов реакции по фракциям, группа В (проба 1 ч)

При дальнейшем проведении процесса синтеза на данной каталитической системе селективность процесса изменилась. Содержание фракции C_{12} в продуктах синтеза снизилось с одновременным увеличением фракции C_6 . Возможно, это свидетельствует, что с течением времени активность катализатора стабилизируется и реакция димеризации C_6 до C_{12} не успевает происходить при данном времени контакта. Стабилизировать активность катализатора и выход фракции C_{12} возможно будет или путем изменения частоты механохимической активации, или увеличением времени контакта синтез-газа и катализатора.

Таблица 1

Групповой углеводородный состав газовой фазы (% масс.)

Условия эксперимента	Группа		
	А	В	С
парафины	23,13	44,86	12,93
изопарафины	13,46	4,45	1,89
ароматика	38,88	25,88	7,04
нафтены	0,16	1,72	70,91
олефины	1,16	1,51	5,87

Анализ содержания углеводородов различных классов для экспериментов групп А и В показывает, что со временем происходит увеличение содержания парафиновых углеводородов и одновременное снижение содержания изопарафинов

и аренов. Так как реакции ароматизации и изомеризации являются вторичными, протекающими после реакции формирования углеводородного скелета молекулы, то данные таблицы 1 подтверждают гипотезу об изменении активности катализатора со временем. Увеличенное содержание ароматических соединений в продуктах реакции экспериментов групп А и В является нежелательным, так как согласно топливным стандартам Евро-4 и выше содержание бензола должно быть менее 1%, а других аренов – не более 5%. Поэтому бензиновая фракция подобного состава найдет ограниченное применение в производстве моторных топлив. В тоже время, вибровосстановление каталитической системы позволило сместить состав продуктов в сторону преимущественного образования нафтенов, что позволит применить данный бензин в условиях самых высоких требований к качеству. Низкое содержание олефинов обуславливает высокую стабильность данных бензинов, что является важной характеристикой качества.

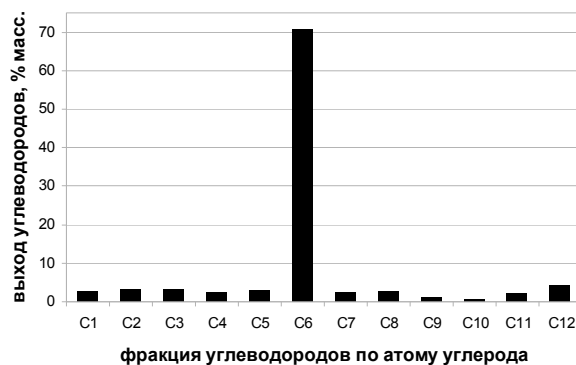


Рис. 4. Распределение продуктов реакции по фракциям, группа С (проба 1ч)

Можно отметить идентичность состава углеводородных продуктов для групп В и С с преобладающим выходом C_6 . Подобная высокая селективность по одному углеводороду делает процесс ФТ-синтеза аэрозольным нанокатализом перспективной технологией не только для получения моторных топлив, но и для получения индивидуальных углеводородов – сырья для нефтехимического синтеза. Фракция C_6 в дальнейшем может быть или подвергнута процессу изомеризации с получением высокооктанового бензина, или процессу каталитического риформинга с получением бензола.

Высокая селективность по индивидуальному компоненту может быть объяснена одновременным зажиганием химической реакции на всех активных центрах катализа в условиях технологии AnC. Вероятно, варьированием времени контакта и условий механохимической активации катализатора можно достичь подобной высокой селективности и для других индивидуальных углеводородов.

На рисунке 5 представлена зависимость изменения степени конверсии СГ по углероду, % масс. для синтезов групп А, В и С.

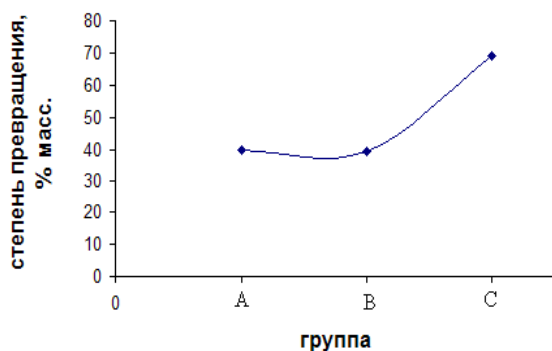


Рис. 5. Изменение степени конверсии СГ (по углероду) от серии эксперимента

Степень конверсии СГ (по углероду) оставалась постоянной и находилась на уровне 39,7 % масс. для группы А, снижение для группы В не значительно – до 39,1 % масс. Применение восстановления каталитической системы в вибрирующем слое повысило степень конверсии до 69,3% масс. Таким образом, в технологии аэрозольного нанокатализа восстановление катализатора ФТ-синтеза в виброожиженном слое каталитической системы способствует увеличению общей скорости реакции в 1,75 раза и одновременно с этим изменяется селективность химических превращений в сторону уменьшения количества углеродных атомов в молекулах продукта. Скорость химической реакции на восстановленном в стационарных условиях катализаторе не изменилась, но несколько изменилась его селективность, также в сторону снижения числа углеродных атомов в молекулах продукта.

Результаты исследований. Зафиксирована высокая селективность по фракции C_6 (~ 71%) для синтеза на вибровосстановленной каталитической системе (группа С).

Установлено, что восстановление каталитической системы с вибрацией позволяет повысить степень конверсии СГ (по углероду) на 75 % по сравнению со стационарным режимом её восстановления - с 39,1% до 69,3%, при времени контакта $\tau=2,3$ с.

Выявлено высокое содержание нафтенов для группы С и низкое содержание ароматики по сравнению с группами А и В.

Анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что вибровосстановление каталитической системы способствует стабилизации её активности при последующем синтезе в условиях АnC.

Выводы. Восстановление катализатора в условиях механохимической активации представляется более перспективным, так как сразу достигается необходимая активность и селективность каталитических превращений. В условиях промышленного производства это

позволит существенно сократить пусковые затраты и время вывода установки на стационарный режим.

Литература

1. Сторч Г. Синтез углеводородов из оксида углерода и водорода / Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. – М.: Изд-во ин. лит., 1954. – 516 с.
2. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / Гликин М. А. // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30. № 4. – С. 430-435.
3. Кудрявцев С.А. Основы технологии получения бензиновой фракции и этилена аэрозольным нанокатализом: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.07. / Кудрявцев Сергей Александрович – Л., 2006. – 160 с.
4. Глікіна І. М. Основи технології аерозольної нанокаталітичної переробки органічних сполук у віброзрідженому шарі: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу» / І. М. Глікіна. – Львів, 2005. – 24 с.

References

1. Storch G. Sintez uglevodorodov iz oksida ugleroda i vodoroda / Storch G., Golambik N., Anderson R. – M.: Izd-vo in. lit., 1954. – 516 s.
2. Glikin M. A. Aerazolnyiy kataliz / Glikin M. A. // Teoreticheskie osnovy himicheskoy tehnologii. – 1996. – T. 30, № 4. – S. 430-435.
3. Kudrjavcev S. A. Osnovy tehnologii poluchenija benzinovoj frakcii i jetilena ajerazol'nym nanokatalizom: diss. ... kand. tehn. Nauk: 05.17.07. / Kudrjavcev Sergej Aleksandrovich. – L., 2006. – 160 s.
4. Glikina I. M. Osnovy tehnologii aerazol'noї nanokatalitichnoї pererobki organichnih spoluk u vibrozridzhenomu shari: avtoref. dis. na zdobuttja nauk. stupenja kand. tehn. nauk: spec. 05.17.04 «Tehnologija produktiv organichnogo sintezu» / I. M. Glikina. – L'viv, 2005. – 24 s.

Домнін О. О., Глікіна І. М., Глікін М. А., Шершньов С. А. Синтез вуглеводнів C_{5+} на двокомпонентному залізо-калієвому каталізаторі за технології АnCVB. Вплив режиму попереднього відновлення.

Розглянуто синтез вуглеводнів за технологією аерозольного нанокаталізу у віброуючому шарі (АnCVB - Aerosol nanopatalysis with Vibrating Bed) під тиском, що базується на способі Фішера-Тропша. Він є перспективною альтернативою існуючому виробництву на традиційній каталітичній системі з носієм. У статті представлені результати синтезу вуглеводнів в аерозолі залізовмісного каталізатора промотованого K_2CO_3 . Розглянуто синтез на каталітичній системі, підданій відновленню в стаціонарних умовах і в віброуючому шарі. Табл. 1, Рис. 5, Дж. 4.

Ключові слова: синтез вуглеводнів, аерозольний нанокатализ, віброуючий шар, промотор.

Domnin O. O., Glikina I. M., Glikin M. A., Shershnev S. A. Synthesis of C_{5+} hydrocarbons on two-componental iron-potassium catalyst by АnCVB technology. Influence of pre-recovery.

Synthesis of hydrocarbons on technology of an aerosol nanopatalysis in a vibrating layer (АnCVB) under pressure, based on Fischer-Tropsh synthesis is considered. It is perspective alternative to existing production on traditional

catalytic system with the carrier. Results of synthesis of hydrocarbons in an aerosol of the ferriferous catalyst promoted by K_2CO_3 in article are presented. Synthesis on the catalytic system subjected to restoration in stationary conditions and in a vibrating layer is considered. Influences of a mode of activation of the catalyst on structure of synthesis products is considered. Tab. 1, Fig. 5, Lit. 4.

Key words: aerosol nanocatalysis; catalytic system; pressure, hydrocarbons, vibrating layer.

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

Домнін Олексій Олегович – аспірант кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний

інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). DomninAleksy@yandex.ua

Шершньов Сергій Анатолійович – к.т.н., старший викладач кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). asp-sti@yandex.ru

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

Рецензент: **Суворин А.В.** – д.т.н., доцент.

Статья подана 02.10.2014