

УДК 66.084.2:661.715

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ В АЭРОЗОЛЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

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

## THE EFFECT OF PRESSURE ON THE SYNTHESIS OF HYDROCARBONS IN AEROSOL BICOMPONENT IRONCONTAINING CATALYST

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

Рассмотрено получение углеводородов из синтез-газа по технологии аэрозольного нанокатализа в виброоживленном слое двухкомпонентного железосодержащего катализатора под различным давлением. Представлена методика приготовления двухкомпонентной железосодержащей каталитической системы. Представлены результаты исследований влияния давления на степень превращения в углеводороды.

**Ключевые слова:** аэрозольный нанокатализ; каталитическая система; железосодержащий катализатор; давление; углеводороды

**1. Введение.** Синтез Фишера-Тропша (ФТ-синтез) интересует ученых постоянно, начиная с 40-х годов прошлого столетия [1]. Уголь – достаточно распространенный ресурс для Украины. Технологии его переработки с получением синтез-газа (СГ) постоянно совершенствуются. Однако развитие этих технологий получения углеводородов в газовой фазе как в стационарном (СС), так и в псевдооживленном слое катализатора (ПОС) тормозит низкая селективность используемых катализаторов при получении целевых продуктов (например, для бензиновой фракции она составляет порядка 18-36% масс.). Еще одной из причин является отложение на поверхности катализатора высокомолекулярных продуктов (ВП) и свободного углерода [2].

**2. Анализ последних исследований и публикаций.** ФТ-синтез можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию оксида углерода на гетерогенном катализаторе

$$nCO + mH_2 \xrightarrow{кат} C_xH_yO_z.$$

Конечными продуктами реакции считаются алканы, алкены и кислородсодержащие соединения – спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и эфиры. При олигомеризации ожидают сложные смеси продуктов, а не селективного образования индивидуальных веществ.

В зависимости от условий реакции и выбранного катализатора можно варьировать набор продуктов реакции. Среди металлических катализаторов часто встречаются – железо, кобальт, никель и рутений.

На Рис. 1 четко показано, что железный катализатор начинает активно работать при давлении 1-10 МПа и температурном интервале 210-340 °С. Также отмечено, что углеводороды предпочитают получать на никелевом и кобальтоом катализаторе при давлениях 0,1-1 МПа и умеренных температурах (до 200 °С).

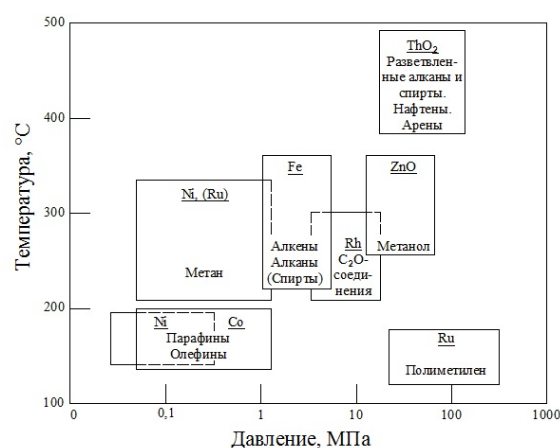


Рис. 1 Катализаторы и условия гетерогенно-каталитической конверсии синтез-газа [3]

Недостатками процесса Фишера-Тропша в газовой фазе в ПОС и СС катализатора являются:

- низкая теплоотдача слоя катализатора;
- сложность поддержки температурного режима в реакционной зоне;
- необходимость организации рецикла газового потока;
- отравление катализатора продуктами синтеза;

- агломерация частиц катализатора, вследствие слипающего воздействия ВП, образующихся в процессе синтеза в ПОС;

- высокая чувствительность катализатора к каталитическим ядам, особенно серосодержащим соединениям.

Исходя из вышеперечисленных недостатков необходимо достаточно точно выбирать технологический режим при реализации процесса в промышленном масштабе. Таким образом, промышленные технологии по переработке СГ еще не обладают достаточной эффективностью. Обзор современного состояния процесса в [2] показывает, что, не смотря на серьезные проблемы ФТ-синтеза, исследования в этом направлении не прекращаются.

В Украине альтернативной технологией получения углеводородов методом Фишера-Тропша является технология аэрозольного нанокатализа (Aerosol nanocatalysis - AnC). Она создана украинскими учеными более 25 лет назад и доказала свою перспективность в различных областях химических превращений. В настоящий момент технология AnC существует в двух вариантах: псевдооживленном (Aerosol nanocatalysis with Fluidized Bed – AnCFB) и виброоживленном слоях (Aerosol nanocatalysis with Vibrating Bed – AnCVB) каталитической системы [4].

Технология AnCVB была впервые применена для ФТ-синтеза при атмосферном давлении в работе [2]. В результате установлены основные параметры протекания ФТ-синтеза в условиях AnCVB, которые не выходят за рамки принципов технологии:

- снижение концентрации катализатора в реакционном объеме до  $10 \text{ г/м}^3$ ;

- уменьшение селективности образования легких углеводородов  $C_1-C_4$  до величины менее 0,1% масс. по углероду.

**3. Результаты исследования.** В данной статье рассмотрено получение углеводородов методом ФТ в условиях AnCVB при повышенном давлении.

В процессе проведения исследований необходимо выяснить следующее:

- минимизировать образование углеводородов  $C_1-C_4$ ;

- увеличить селективность по углеводородам  $C_{5+}$ ;

- рассмотреть влияние давления на состав и выход углеводородов;

- усовершенствовать методику приготовления железосодержащего катализатора;

- определить оптимальное давление как параметр управления процессом.

Согласно [5] процесс осуществляют в реакторе с каталитической системой, состоящей из диспергирующего материала (ДМ) и каталитически активного материала во взвешенном слое.

Согласно проведенным исследованиям по технологии AnCVB под атмосферным давлением [2] была создана лабораторная установка получения углеводородов, работающая при повышенном давлении [6].

Источником сырья для данных исследований является синтез-газ (с соотношением компонентов  $CO:H_2=1:5,5$ ). Температуру и частоту механохимической активации (МХА) контролировали на уровне  $225^\circ\text{C}$  и 9,5 Гц соответственно. Амплитуда МХА на протяжении эксперимента не изменялась и составляла 10 мм.

Известно, что катализатором для данного синтеза является металлическое железо, промотированное калием, а катализатором для большинства реакций в условиях аэрозольного нанокатализа - оксид железа. Таким образом, смесь оксида железа (концентрация  $Fe_2O_3$   $10 \text{ г/м}^3$  реакционного объема) и  $K_2CO_3$  (содержание 0,08% масс.) предварительно восстанавливают в токе водорода при  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 ч до металлического железа.

Исследования проводили при соотношении  $CO:H_2=1:5,5$  при температуре  $225^\circ\text{C}$  и частоте колебаний 9,4 Гц, концентрация катализатора в н.у.  $16 \text{ г/м}^3$ . Результаты представлены в таблице 1.

Зависимость скорости реакции, рассчитанной на грамм катализатора представлена на рис. 1 и рис. 2.

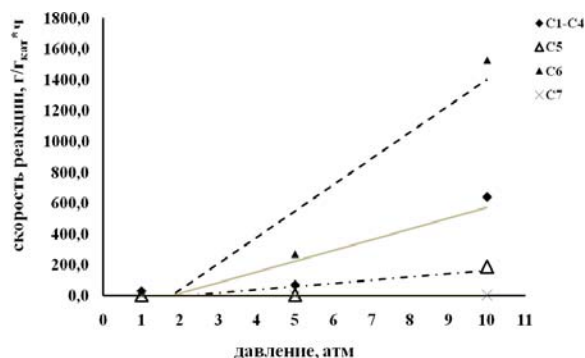


Рис. 1. Влияние давления на скорость превращения в углеводороды  $C_1 - C_7$ , рассчитанной на грамм катализатора

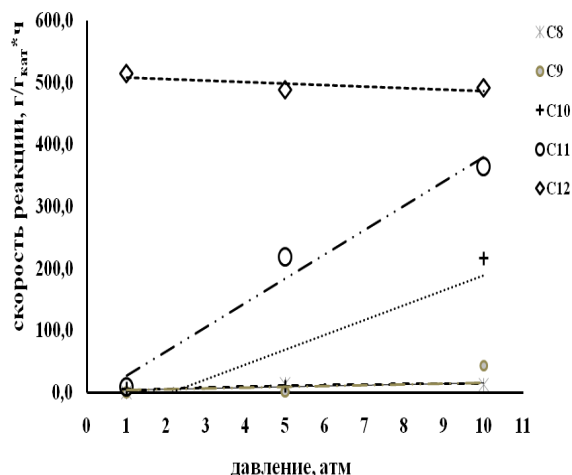


Рис. 2. Влияние давления на скорость превращения в углеводороды  $C_8 - C_{12}$ , рассчитанной на грамм катализатора

Т а б л и ц а 1

**Результаты исследования влияния давления на процесс получения углеводородов из синтез-газа**  
(частота колебаний 9,4 Гц; диаметр ДМ 1,1 мм; СО:Н<sub>2</sub>=1:5,6)

№ пп	G <sub>СТ</sub>	P / Скат	время эксп.	X <sub>ув</sub>	τ	$r, \frac{g}{M_{p.об.}^3 \cdot ч}$									
						л/ч	атм / Г/М <sup>3</sup> <sub>р.об.</sub>	ч	%об.	с	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
1	11	1 / 28,9	0,08	4,14	1,4	162,81	23,19	107,29	4,87	0,20	3,83	1,57	12,92	16,79	
2			0,25	3,08		101,09	9,45	56,18	0,60	5,09	0,00	58,89	42,01	6,82	
3			0,5	2,72		89,55	7,57	73,79	2,85	4,60	1,81	15,66	39,55	39,78	
4			1	3,07		111,70	12,40	88,35	4,05	2,09	2,29	18,77	43,41	39,81	
5	32	5 / 5,8	0,08	5,68	2,4	222,35	8,08	437,24	3,70	210,06	15,10	74,94	1028,54	3498,10	
6			0,25	1,83		179,58	21,89	1527,43	9,49	1,18	0	0	213,71	470,52	
7			0,5	2,69		454,02	27,96	1664,79	3,54	5,67	0	0	196,02	1545,62	
8			1	6,56		280,06	13,42	681,53	7,24	4,21	0	78,20	2062,68	2293,22	
9	54	10 / 2,9	0,08	8,12	2,8	237,01	118,79	2662,92	35,62	0	502,81	2386,00	5400,43	1207,02	
10			0,25	7,41		3650,05	1230,51	6309,97	0	207,45	101,74	1069,10	107,04	1680,66	
11			0,5	5,57		2608,99	669,54	8506,59	0	0	90,94	0	315,82	3827,19	
12			1	6,65		3773,19	1013,59	6973,79	0	0	0	0	0	1142,23	

G<sub>СТ</sub> – расход синтез-газа; P – давление; X<sub>ув</sub> – степень превращения; τ - время контакта; r – скорость реакции

Согласно данным таблицы 1 зависимость скорости реакции от давления математически можно представить следующим образом:

для углеводородов C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>

$$r = 1119,6 \cdot P - 2014,2$$

для углеводородов C<sub>5</sub> – C<sub>7</sub>

$$r = 351,65 \cdot P^{1,8}$$

для углеводородов C<sub>8</sub> – C<sub>12</sub>

$$r = 1936,2 \cdot P - 295,58$$

Распределение по классам углеводородов представлено в таблице 2.

Таблица 2

**Выход углеводородов по типу**

Время отбора пробы, ч	0,08	0,25	0,5	1
давление 1 атм				
парафины	63,83	33,26	37,51	50,64
изопарафины	6,68	2,51	10,35	7,13
ароматика	7,01	25,06	14,34	16,13
нафтены	0,47	3,20	4,63	1,61
олефины	7,88	8,12	4,04	7,66
давление 5 атм				
парафины	12,12	30,22	33,81	16,37
изопарафины	4,25	3,90	4,31	41,37
ароматика	80,91	7,52	28,92	38,15
нафтены	0,32	0,09	0,04	0,20
олефины	0,36	1,45	2,35	0,48
давление 10 атм				
парафины	11,13	32,24	33,64	35,01
изопарафины	2,22	11,51	6,52	5,87
ароматика	43,41	5,91	16,83	0,71
нафтены	2,89	0,23	0,00	0,00
олефины	0,91	12,42	9,40	11,63

**4. Выводы.** Процесс получения углеводородов из синтез-газа методом Фишера-Тропша по технологии AnCVB под давлением проведен на железосодержащем катализаторе, промотированном K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Полученные результаты показывают

перспективность данного процесса в условиях технологии AnCVB под давлением, т.к. оно способствует повышению бензиновой фракции C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> и снижение газовой C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Продукты ФТ-синтеза отличаются разнообразием. Поэтому получение углеводородов из синтез-газа методом Фишера-Тропша в условиях аэрозольного нанокатализа можно по праву считать альтернативой нефтяным технологиям.

**Л и т е р а т у р а**

1. Storch H. H., Anderson R. B., Hofer J. E., Hawk C. O., Anderson H. C., Columbic N. Synthetic liquid fuels from hydrogenation of carbon monoxide. Technical paper 709. United States department of the interior. U.S. Gov. Printing Office, Washington, 1948. – P.213.
2. Шершнёв С. А. Получение углеводородов из синтез-газа по технологии аэрозольного нанокатализа. Дисс... канд. техн. наук: 05.17.04. / Шершнёв Сергей Анатольевич – Луганск, 2012. – 129 с..
3. Катализ в C<sub>1</sub>-химии. / Под ред. В. Кайма. Пер. с англ. к.т.н. Ю. М. Левина, д.х.н. И. И. Моисеева. Пер. изд. Нидерланды. – Л.:Химия, 1987. – 296.
4. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / М. А. Гликин // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430-435.
5. Пат. 2081695 (РФ), МКИ В 01 J 8/08, 8/32. Способ осуществления газозольных химических процессов (аэрозольный катализ): Пат. 2081695 (РФ), МКИ В 01 J 8/08, 8/32 / М. А. Гликин (UA), Б. И. Пихтовников (RU), В. С. Новицкий (UA), З. Н. Мемедяев (UA), Д. А. Кутакова (UA), И. Н. Викс (UA), Е. М. Принь (UA); Патентообладатель – Общество с ограниченной ответствен. «НИТРОХИМ» (RU). - №94011388; Заявл. 01.04.94.
6. Домнин А. О. Применение аэрозоля катализатора синтеза аммиака для процесса получения углеводородов из синтез-газа под давлением / А. О. Домнин, И. М. Гликина, М. А. Гликин, С. А. Шершнёв // Вісник східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2013. – № 14(203). – С. 73-76.

## References

1. Storch H. H., Anderson R. B., Hofer J. E., Hawk C. O., Anderson H. C., Columbic N. Synthetic liquid fuels from hydrogenation of carbon monoxide. Technical paper 709. United States department of the interior. U.S. Gov. Printing Office, Washington, 1948. – P.213.
2. Shershnev S. A. Poluchenie uglevodorodov iz sintez-gaza po tekhnologii aerazolnogo nanokataliza. Diss... kand. tekhn. nauk:spec 05.17.04 / Shershnev Sergey Anatolievich – Lugansk, 2012. - 129 s.
3. Kataliz v C<sub>1</sub>-khimii / Pod red. V. Kayma. Per. s angl. k.t.n. Yu. M. Levina, d.kh.n. I. I. Moiseeva. Per. isd. Niderlandi. – L.: Khimiya, 1987. – 296 s.
4. Glikin M. A. Aerazolniy kataliz / M. A. Glikin // Teoreticheskie osnovi khimicheskoy tekhnologii. – 1996. – T.30, №4. – S.430-435
5. Pat. 2081695 (RF), MKI B 01 J 8/08, 8/32 Sposob osuschestvleniya gazofasnykh khimicheskikh protsesov (aerazolniy kataliz): Pat. 2081695 (RF), MKI B 01 J 8/08, 8/32 / M. A. Glikin (UA), B. I. Pikhovnikov (RU), V. S. Novotskiy (UA), Z. N. Memedlyayev (UA), D. A. Kutakova (UA), I. N. Viks, E. M. Prin (UA); Patentobladatel – Obschestvo s ogranichenoy otvetsnven. “NITROKHIM” (RU). - №94011388; Zayavl. 01.04.94
6. Domnin A. O. Primenenie aerolya katalizatora sinteza ammiaka dlya protsessa polucheniya uglevodorodov iz sintez-gaza pod davleniem / A. O. Domnin, I. M. Glikina, M. A. Glikin, S. A. Kudryavtsev // Visnik skhidnoukrainskogo natsionalnogo universitetu imeni Volodymyra Dalya. – 2013, №14(203). – S. 73-76.

**Домнін А. О., Гликіна І. М., Кудрявцев С. А., Гликін М. А. Влияние давления на синтез углеводородов в аэрозоле двухкомпонентного железосодержащего катализатора**

*Розглянуто отримання вуглеводнів із синтез-газу за технологією аерозольного нанокаталіза в віброзрідженому шарі двокомпонентного залізомістного катализатора під різним тиском. Наведена методика приготування двокомпонентного залізомістної каталітичної системи. Представлені результати*

*досліджень впливу тиску на ступінь перетворення в вуглеводні.*

**Ключові слова:** аерозольний нанокаталіз, каталітична система, залізомістний катализатор, тиск, вуглеводні.

**Domnin A. O., Glikina I. M., Kudryavtsev S. A., Glikin M. A. The effect of pressure on the synthesis of hydrocarbons in aerosol bicomponent ironcontaining catalyst**

*The article deals with preparation of hydrocarbons from synthesis gas aerosol nanocatalysis technology in the layer of two-component of vibrating ironcontaining catalyst at varying pressures. It was the technique of preparing a two-component iron-containing catalyst system. The article presents the results of studies of the effect of pressure on the conversion to hydrocarbons.*

**Key words:** aerosol nanocatalysis; the catalytic system; iron-based catalyst; pressure; hydrocarbons

**Домнін Олександр Олександрович** – здобувач кафедри технологій органічних речовин, палива та полімерів, Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля

**Глікіна Ірина Маратівна** – к.т.н., доцент, доцент кафедри технологій органічних речовин, палива та полімерів Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, [irene555@mail.ru](mailto:irene555@mail.ru)

**Кудрявцев Сергій Олександрович** – к.т.н., доцент, доцент кафедри технологій органічних речовин, палива та полімерів Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля,

**Гликін Марат Аронович** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор, зав. кафедрою технологій органічних речовин, палива та полімерів Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, [maratglik@gambler.ru](mailto:maratglik@gambler.ru)

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

Стаття подана 9.01.2015