

Ключевые слова: центробежный псевдооживленный слой, абсорбер, очистка, аппарат, дисперсные материалы.

The article describes the design, features of hydrodynamics of the apparatus with the centrifugal fluidized bed and compares with industrial absorber.

Keywords: centrifugal fluidised bed, absorber, cleaning, apparatus, disperse materials.

УДК 66.084.2:661.715

И. М. ГЛИКИНА, канд. техн. наук, доц., Технологический институт Восточнoукраинского национального университета им. В. Даля, Северодонецк;

А. О. ДОМНИН, аспирант, Технологический институт Восточнoукраинского национального университета им. В. Даля, Северодонецк;

С. А. ШЕРШНЁВ, канд. техн. наук, ст. преп., Технологический институт Восточнoукраинского национального университета им. В. Даля, Северодонецк;

М. А. ГЛИКИН, Заслуженный деятель науки и техники Украины, д-р техн. наук, профессор, зав.каф., Технологический институт Восточнoукраинского национального университета им. В. Даля, Северодонецк

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ C₅₊ ПО ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА В ВИБРООЖИЖЕННОМ СЛОЕ. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Рассмотрено получение углеводородов альтернативным синтезом Фишера-Тропша по технологии аэрозольного нанокатализа в виброоживленном слое под давлением. Проведен анализ предлагаемой технологии по сравнению с известными. Представлена лабораторная установка осуществления процесса. Отработана методика приготовления каталитической системы. Показаны предварительные результаты исследований по влиянию давления на степень конверсии процесса.

Ключевые слова: аэрозольный нанокатализ; каталитическая система; давление; углеводороды.

Введение. Синтез Фишера-Тропша (ФТ-синтез) интересует ученых постоянно, начиная с 40-х годов прошлого столетия [1]. Однако, начиная с 1970-х гг. его полномасштабное внедрение стало экономически невыгодным в связи с тотальным использованием природного газа и нефтепродуктов. Это воспрепятствовало дальнейшему развитию синтеза. Интерес к ФТ-синтезу, как источнику альтернативных топлив, был возобновлен конце XX века, в связи с политическими и экономическими кризисами, а также нестабильной ситуацией с ценой нефти. В комплексном производстве ФТ-синтез предоставлен в виде GTL (gas-to-liquids) и CTL (coal-to-liquids) технологий, которые (при дальнейшем устойчивом развитии) обладают значительным потенциалом и способны создать конкуренцию традиционным источниками углеводородов [2].

Анализ литературных источников. В своем докладе компания British Petroleum (BP) "Энергия мира-2005" призывала все нефтяные компании мира интенсифицировать работы по разработке альтернативных технологий получения углеводородов [3]. Согласно данным, на протяжении двух десятилетий мировая экономика столкнется с проблемой нефтяного кризиса. Было подсчитано, что

нефтяные запасы России, возможно, исчерпаются за 21 год, запасы США за 11 лет, а положение Норвегии и Великобритании еще сложнее за 8,2 года и 6 лет соответственно. Ученые выяснили, что альтернативой нефтяному сырью может стать синтез-газ, который получают как из угля, так и из природного газа.

Запасы угля Украины составляют 33,873 млрд. тонн – это 3,9% от мировых запасов. В 2011 году уже добыли больше 75 миллионов тонн [4]. Современный рынок топлива Украины показывает, что ежегодно продают 8 млн. тонн светлых нефтепродуктов. Из них собственного производства лишь 3,001 млн. т., что составляет всего 37% от необходимого количества [5].

Уголь – достаточно распространенный ресурс для Украины. Технологии его переработки с получением синтез-газа (СГ) постоянно совершенствуют. 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 [6].

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.

В работе [7] при эксплуатации промышленных установок в условиях ПОС с использованием частиц размером до 100 мкм отмечены ограничения существующие при использовании ПОС (неравномерность псевдооживления, образование застойных зон и каналобразование, унос и образование «поршней» в узких каналах и др.), что требует особых технологических режимов ведения процесса.

Перечисленные недостатки накладывают определенные ограничения на технологический режим, что уменьшает потенциал процесса при его реализации в промышленном масштабе.

Таким образом, промышленные технологии по переработке СГ еще не обладают достаточной эффективностью. Обзор современного состояния процесса в [6] показывает, что, не смотря на серьезные проблемы ФТ-синтеза, исследования в этом направлении не прекращаются.

В Украине также разрабатывают альтернативные технологии получения углеводородов синтезом Фишера-Тропша. Этой альтернативой является технология аэрозольного нанокатализа (Aerosol nanocatalysis - AnC), созданная украинскими учеными более 25 лет назад. Пока технология AnC существует в двух вариантах: псевдооживленном (Aerosol nanocatalysis with Fluidized Bed – AnCFB) и виброоживленном слоях (Aerosol nanocatalysis with Vibrating Bed – AnCVB) каталитической системы [8].

В настоящей работе показаны первые результаты исследования ФТ-синтеза по

технологии AnC под давлением с получением углеводородов с пятью и более атомами углерода (C₅₊).

Технология AnCVB была впервые применена для ФТ-синтеза в работе [6]. В результате установлены следующие преимущества AnCVB по сравнению с уже известными вариантами ФТ-синтеза в газовой фазе:

- снижение концентрации катализатора в реакционном объеме до 10 г/м³;
- уменьшение селективности образования легких углеводородов C₁-C₄ до величины менее 0,1% масс. по углероду.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является получение углеводородов C₅₊ и выше методом ФТ по технологии AnCVB при повышенном давлении.

В процессе проведения исследований необходимо решить следующие задачи:

- повысить селективность процесса по углеводородам C₅₊;
- снизить время контакта до уровня промышленных процессов (до 10 с и менее);
- минимизировать образование углеводородов C₁-C₄;
- усовершенствовать методику приготовления каталитической системы;
- определить оптимальные параметры ведения процесса (частота и амплитуда колебаний каталитической системы, концентрация катализатора в реакционном объеме, тип диспергирующего материала (ДМ)).

Экспериментальные данные и их обработка. Согласно [9] процесс осуществляют в реакторе с каталитической системой, состоящей из диспергирующего материала (ДМ) и катализатора, находящегося в организованном движении.

Согласно проведенным исследованиям по технологии AnCVB под атмосферным давлением [6] была создана лабораторная установка получения углеводородов, работающая под повышенным давлением (рис. 1).

Работа установки включает: СГ (СО и Н₂) в необходимом соотношении проходит через смеситель газа 1 (байпас для восстановления катализатора и продувки установки) и смеситель газа 2, в которых предусмотрен контроль концентрации смеси и давления. Далее смесь поступает в реактор 4, обогреваемый электроподогревателем 3. Реактор совершает колебания при помощи виброустройства 5. Блок управления (В) позволяет регулировать частоту вибрации и температуру реакции. Для амплитуды колебаний предусмотрено регулирование. Для удержания катализатора в реакционной зоне предусмотрен металловолокнистый фильтр. Давление смеси после реактора контролируют манометром. Продукты реакции и непрореагировавший газ поступает в сборник 6. Несконденсированные в холодильнике 7 газы через барботёр 8 поступают в сборник газа 9.

Газообразные и жидкие продукты анализируют хроматографами ЛХМ-8, ЦВЕТ-500 и Кристалл-5000 М.

Одна из поставленных задач – усовершенствование методики приготовления каталитической системы. Анализ литературных данных [1, 10] показал, что процесс восстановления катализаторов, основным компонентом которых является железо, происходит по следующей схеме:



Стадия перехода Fe₂O₃ в Fe₃O₄ наиболее длительная, а поверхность катализатора может уменьшиться до 70% от исходной [1].

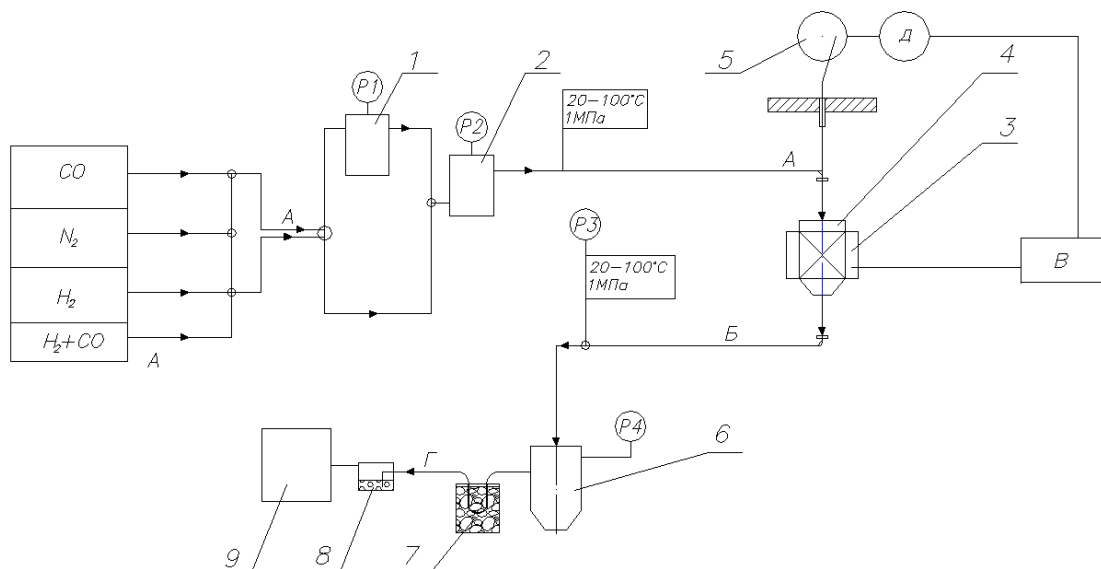


Рис. 1 – Принципиальная схема лабораторной установки получения углеводородов C_{5+} методом Фишера-Тропша по технологии аэрозольного нанокатализа под давлением: 1 – смеситель газа 1; 2 – смеситель газа 2; 3 – электрическая печь; 4 – реактор; 5 – виброустройство; 6 – сборник газа 1; 7 – холодильник; 8 – барботёр; 9 – сборник газа 2; А – сырьё; Б – продукты реакции; В – блок управления; Г – газ; P_{1-4} – манометры

На рис. 2 показана поверхность ДМ с нанесенным на нее катализатором после проведения опыта (с этапом восстановления каталитической системы водородом) [6].

Как видно из рис.2, на поверхности ДМ присутствуют «не запыленные» участки. Это может свидетельствовать как о последствиях механического воздействия, так и о не плотной адгезии катализатора на ДМ. Таким образом, эта поверхность может быть открыта не только для исходных реагентов, но и, возможно, для свободного катализатора в реакционном объеме. Визуально, после выгрузки каталитической системы, в ряде опытов в работе [6] было обнаружено уменьшение поверхности нанесенного катализатора уже после стадии восстановления. Исходя из этого, была разработана более эффективная методика подготовки каталитической системы, которая состоит в следующем.

Методика стандартного «запыления» катализатора ДМ описана в [11, 12]. Новым в этой методике является то, что далее каталитическую систему восстанавливают в реакторе в токе водорода при $450-500^{\circ}C$ в течение нескольких часов, потом охлаждают, просеивают и вновь «запыляют». Процедуру восстановления повторяют до тех пор, пока восстановленный катализатор прочно не закрепится на поверхности ДМ. Только после этого полученную каталитическую систему загружают в реактор вместе с навеской свободного катализатора, который восстанавливают водородом (для перехода железа в более активное состояние), а после (при температуре синтеза) подают СГ.

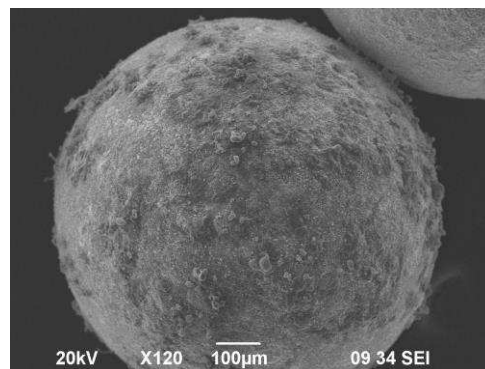


Рис. 2 – Снимок во вторичных электронах поверхности ДМ с нанесенным на него катализатором $Fe:Cu:K_2CO_3$ с соотношением компонентов 100:20:0,24 масс. после опыта

Исследования поверхности ДМ проводились на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490 при содействии Технологического центра НАН Украины, оснащенном энергодисперсионным спектрометром и волновыми спектрометрами для проведения микроанализа химического состава поверхности исследуемых образцов.

На рис.3 представлен снимок поверхности ДМ после двукратного проведение «запыления» по описанной выше методике.

При этом поверхность чистых шариков выглядит, как показано на рис.4.

Анализ полученных снимков показывает, что приготовленный таким способом ДМ более плотно сорбирует катализатор на своей поверхности.

После проведения синтеза ситуация практически не меняется (рис.5): свободных участков поверхности значительно меньше, нежели на рис.2.

При этом катализатор более равномерно распределен по поверхности, значительные единичные скопления отсутствуют.

Все это свидетельствует об эффективности усовершенствованной методики приготовления КС и значительно снижает вероятность возникновения чистых участков поверхности, способных сорбировать катализатор из газовой фазы.

Первоначально исследовали влияние давления на процесс получения углеводородов методом ФТ по технологии AnCVB. Диапазон изменения давления составляет 0,5-0,8 МПа. В качестве ДМ использовали стеклянные шарики (1-2 мм диаметром), их доля в объеме реактора – 50%.

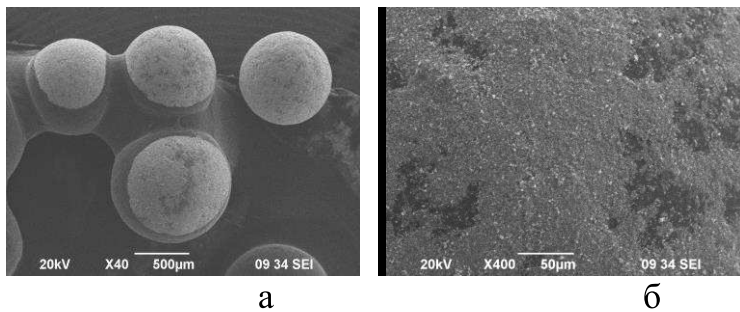


Рис. 3 - Снимок во вторичных электронах поверхности ДМ после двукратного «запыления» по усовершенствованной методике в разном увеличении: а– 500 мкм; б – 50 мкм

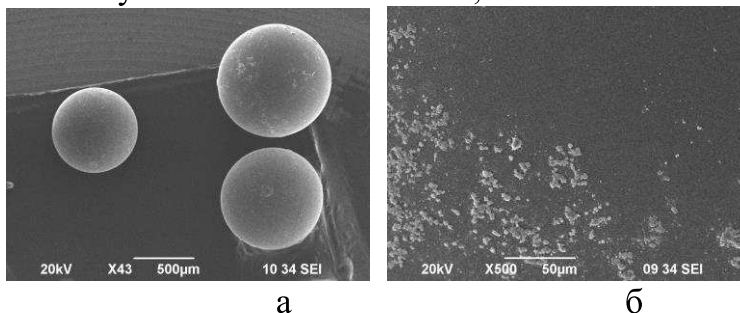


Рис. 4 – Снимок во вторичных электронах поверхности «чистого» ДМ в разном увеличении: а – 500 мкм; б – 50 мкм

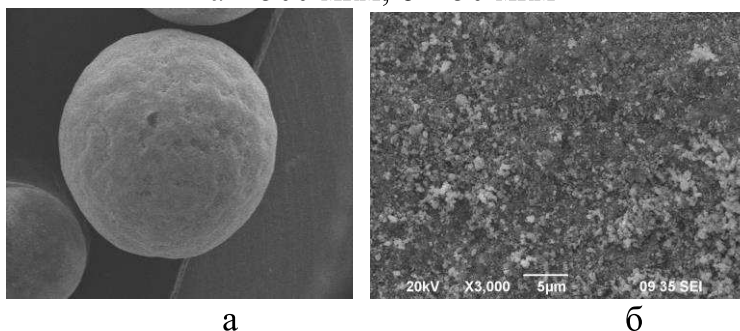


Рис. 5 – Снимок во вторичных электронах поверхности ДМ после проведения синтеза при различном увеличении: а – 500 мкм; б – 5 мкм

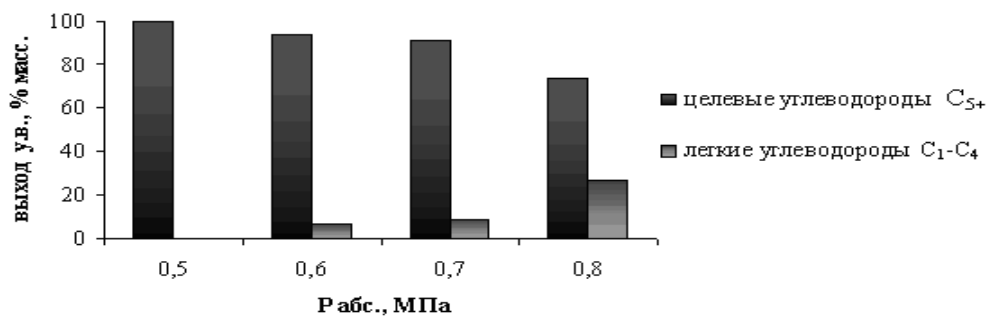


Рис. 6 – Зависимость выхода углеводородов (по фракциям) от абсолютного давления $P_{абс.}$. Условия: $v_{CF} \approx 5 \text{ ч}^{-1}$, $V_{\text{водорода}} = 6 \text{ л/час}$, $t_{\text{восст.}} = 500^\circ\text{C}$, $A=10 \text{ мм}$, $C_{\text{кат}}=10 \text{ г/м}^3$, газ-восстановитель – водород, соотношение компонентов катализатора, %масс. – Fe:Cu:K₂CO₃=100:20:0,24 масс

Анализ полученных данных (рис.6) показывает низкое содержание фракции C_{1-C4} в продуктах реакции по отношению к целевым углеводородам C₅₊, особенно в диапазоне изменения давления 0,5-0,7 МПа.

Более детально можно рассмотреть влияние давления на степень конверсии СГ (по углероду) на рис. 7.

Из рис.7 видно, что зависимость имеет колебательный характер. В исследованном диапазоне параметров максимальная степень конверсии (37% масс.) отмечена при давлении 0,7 МПа, хотя при 0,5 МПа степень конверсии приближается к 35% масс.

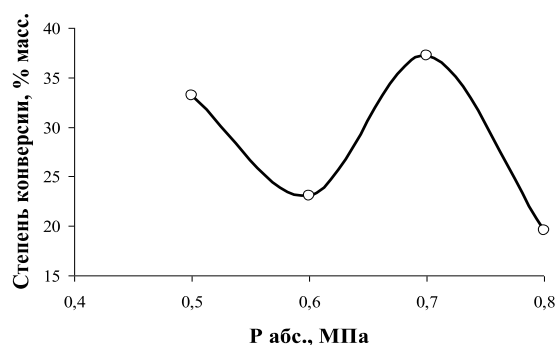


Рис. 7 – Зависимость влияния давления $P_{абс.}$ на степень конверсии СГ (по углероду). Условия: $v_{CF} \approx 5 \text{ ч}^{-1}$, $f = 6 \text{ Гц}$, $V_{\text{в}} = 6 \text{ л/час}$, $t_{\text{восст.}} = 500^\circ\text{C}$, $t_{\text{синт.}} = 230^\circ\text{C}$; $C_{\text{кат}} = 10 \text{ г/м}^3$, $A=10 \text{ мм}$, соотношение компонентов катализатора, %масс. - Fe:Cu:K₂CO₃=100:20:0,24 масс

Дальнейшие исследования. Синтез углеводородов по технологии AnC представляет собой перспективное направление дальнейшего развития процесса Фишера-Тропша, способное создать альтернативу уже существующим технологиям благодаря резкому снижению массы катализатора в реакционном объеме и высокой селективности по целевым группам углеводородов. Поэтому исследование ФТ-синтеза под давлением в условиях AnCVB имеет первостепенное значение, как для науки, так и для отечественной химической промышленности и экономики в целом. В связи с этим, планируются следующие направления дальнейших исследований:

- снижение концентрации катализатора (в настоящий момент она составляет 10 г/м^3 реакционного объема);
- более детальное изучение влияние частота колебаний каталитической системы на основные показатели процесса (степень конверсии, селективность, выход);
- снижение времени контакта при сохранении высокой степени конверсии СГ за один проход;
- подбор оптимальных параметров ведения процесса на основании полученных результатов (определение технологического режима при котором в продуктах реакции будут углеводороды C₅₊ и выше, при пониженном выходе углеводородов C_{1-C4}, а также CO₂)

Выводы. Процесс получения углеводородов методом Фишера-Тропша по технологии AnCVB под давлением находится на начальном этапе исследования. Полученные результаты уже на этом этапе показывают перспективность данного процесса в условиях технологии AnCVB. Дальнейшее тщательное изучение и определение оптимальных параметров процесса дадут возможность поставить технологию на один уровень с широко распространенными промышленными технологиями. Продукты ФТ-синтеза отличаются разнообразием, а также высоким качеством, удовлетворяющим современным экологическим требованиям. Именно поэтому получение жидких углеводородов синтезом Фишера-Тропша можно по праву считать альтернативой нефтяным технологиям.

Список литературы: 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 [Текст] Technical paper 709. United States department of the interior.U.S. Gov. Printing Office, Washington, 1948. – P.213. 2. GTL-технологии по переводу газа в жидкое состояние [Текст] Режим доступа : <http://neftegaz.ru/science/view/725>. 3. Putting energy in the spotlight BP. Statistical Review of World Energy June 2005 [Текст] Режим доступа : http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/switzerland/corporate_switzerland/STAGING/local_assets/downloads_pdfs/s/statistical_review_of_world_energy_2005.pdf. 4. Putting energy in the spotlight BP. Statistical Review of World Energy June 2012 [Текст] Режим доступа: http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2012.pdf. 5. Міністерство енергетики та вугільної промисловості України [Текст] Режим доступа : http://mpe.kmu.gov.ua/fuel/control/uk/publish/article?art_id=231893&cat_id=217369&search_param=%D0%BE%D0%B1%D1%81%D1%8F%D0%B3+%D0%B1%D0%B5%D0%BD%D0%B7%D0%B8%D0%BD%D1%83&searchForum=1&searchDocarch=1&searchPublishing=1. 6. *Шершнёв С.А.* Получение углеводородов из синтез-газа по технологии аэрозольного нанокатализа. [Текст] Дисс... канд. техн. наук : 05.17.04. / *Шершнёв С. А.* – Луганск, 2012. – 129 с.. 7. *Колтаков А. С.* Резонансные режимы виброожижения мелкодисперсных порошков и их использование в технологических процессах термической и химико-термической обработки [Текст] : дис. ... д-ра техн. наук : 05.14.04 Екатеринбург, 2006 425 с. РГБ ОД, 71 : 07-5 / 305 8. *Гликин М.А.* Аэрозольный катализ [Текст] / *М.А. Гликин* // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430-435. 9. Пат. 2081695 (РФ), МКИ В 01 J 8/08, 8/32. Способ осуществления газофазных химических процессов (аэрозольный катализ) [Текст] : Пат. 2081695 (РФ), МКИ В 01 J 8 / 08, 8 / 32 / Гликин М.А. (UA), Пихтовников Б.И. (RU), Новицкий (UA) В.С., З.Н. Мемедляев (UA), Д.А. Кутакова (UA), И.Н. Викс (UA), Е.М. Принь (UA); Патентообладатель – Общество с ограниченной ответствен. «НИТРОХИМ» (RU). - №94011388; Заявл. 1.04.94. 10. Химические вещества из угля. Под ред. Фальбе Ю. [Текст] : пер. с нем. / Под ред. *И.В.Калечица* – М. : Химия, 1980. – 616 с. 11. *Кудрявцев С.А.* Основы технологии получения бензиновой фракции и этилена аэрозольным нанокатализом [Текст]. Дисс... канд. техн. наук: 05.17.07. / *Кудрявцев Сергей Александрович* – Л., 2006. – 160 с. 12. *Глікіна І.М.* Основи технології аерозольної нанокаталітичної переробки органічних сполук у віброзрідженому шарі [Текст] : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу» / *І.М. Глікіна.* – Львів, 2005. – 24 с.

Поступила в редколлегию 03.10.2013

УДК 66.084.2:661.715

Получение углеводородов C₅₊ по технологии аэрозольного нанокатализа в виброожиженном слое. Влияние давления / Домнин А.О., Шершнев С.А., Гликина И.М., Гликин М.А. // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХП», – 2013. - № 56 (1029). – С185-192. – Бібліогр.: 12 назв.

Розглянуто отримання вуглеводнів альтернативним синтезом Фішера-Тропша за технологією аерозольного нанокаталізу в віброожиженому шарі під тиском. Проведено аналіз запропонованої технології в порівнянні з відомими. Представлена лабораторна установка здійснення процесу. Відпрацьована методика приготування каталітичної системи. Показані попередні результати досліджень з впливу тиску на ступінь конверсії процесу.

Ключові слова: аерозольний нанокаталіз; каталітична система; тиск; вуглеводні.

We analyzed the proposed technology in comparison with known technology. It considers an alternative preparation of hydrocarbons by Fischer-Tropsch method in aerosol nanocatalysis with vibrating bed. It was presented laboratory setup of the process with pressure. The technique of preparation of the catalyst system is used. It shows preliminary results of the effect of pressure on the conversion.

Keywords: aerosol nanocatalysis; catalytic system; pressure; hydrocarbons