

УДК 66.095.92

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА ПРОТЕКАНИЕ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША В ТРЕХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2015 г. М. В. Куликова, А. Х. Аль Хазраджи¹, О. С. Дементьева,
М. И. Иванцов, В. Р. Флид¹, С. Н. Хаджиев

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

¹*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова*

E-mail: m_krylova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 16.02.2015 г.

Изучено протекание синтеза Фишера–Тропша в присутствии железосодержащих катализаторов в трехфазной системе, в дисперсионную среду которой были добавлены синтетические полимеры различного состава. Установлено, что данные катализаторы проявляют активность в синтезе жидких углеводородов из СО и Н₂. Обнаружено, что введение в состав контактов синтетических полимеров приводит к формированию более мелких частиц, размер которых зависит от используемого полимера, и приводит к увеличению селективности в отношении образования целевого продукта синтеза во всем изученном интервале температур.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, ультрадисперсные железные катализаторы, трехфазные сларри-реакторы.

DOI: 10.7868/S0028242115050093

Синтез Фишера–Тропша (синтез углеводородов из СО и Н₂) – процесс, протекающий с большим выделением тепла. Проведение реакции в условия трехфазной системы газ–жидкость–твердое тело (т.е. системы, в которой катализатор суспендирован в жидкости), позволяет сбалансировать тепловые эффекты и уменьшить диффузные ограничения. В традиционном варианте процесса в жидкой фазе распределяют микрометрические гранулы уже готового, активированного катализатора, который удерживают в зоне реакции в токе реакционного газа. Поддержание стабильности такой системы затруднительно, учитывая ее сложные гидродинамические характеристики и склонность к расслоению.

Известно [1, 2], что уменьшение размера частиц твердой фазы суспензии заметно снижает склонность системы к расслоению и приводит к существенному увеличению удельной активности катализатора синтеза Фишера–Тропша. Ультрадисперсные катализаторы могут быть сформированы и активированы непосредственно в дисперсионной среде. При этом их свойства отличаются от свойств традиционных катализаторов более крупного размера, поскольку по своей сути они представляют собой коллоидные растворы – промежуточное состояние между суспензией и истинным раствором. Вопросы формирования ультрадисперсных катализаторов синтеза Фишера–

Тропша в условиях жидкой фазы остаются в настоящее время мало изученными.

Известно [3–5], что оптимальное содержание металлического компонента в классических трехфазных системах, применяемых в синтезе Фишера–Тропша, не превышает 20%. Ультрадисперсные суспензии с такой концентрацией твердых частиц легко агломерируют. Проблема слипания активных металлосодержащих частиц, распределенных в дисперсионных средах, может быть решена введением поверхностно-активных веществ, ионогенных жидкостей и пр. Однако, эти способы оказываются неприемлемыми для приготовления суспензий катализаторов синтеза Фишера–Тропша, т.к. многие стабилизаторы имеют в своем составе компоненты, являющиеся каталитическими ядами. Возможное решение описанной проблемы – применение в качестве стабилизирующего компонента полимерных систем [6, 7].

В настоящей работе изучено влияние полимерных добавок к углеводородной дисперсионной среде на активность ультрадисперсного Fe-катализатора при проведении синтеза Фишера–Тропша в условиях трехфазной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ультрадисперсные железные катализаторы синтеза Фишера–Тропша готовили термическим

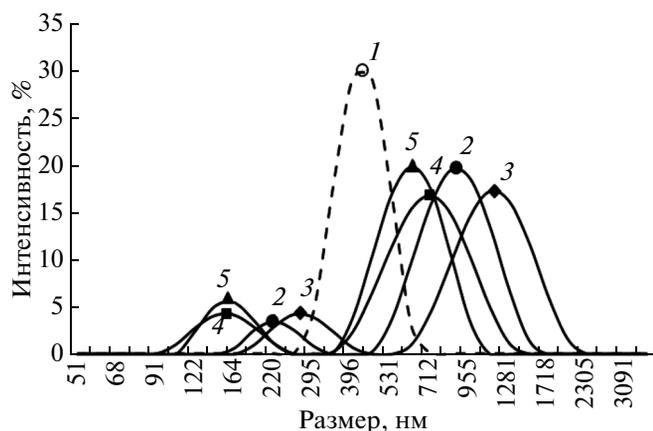


Рис. 1. Распределение частиц катализаторов по размеру: 1 – П-2, 2 – ПАН, 3 – ПА, 4 – ПВС, 5 – ПС-ДВБ.

разложением при 280°C при перемешивании в токе инертного газа в дисперсионной среде, в качестве которой использовали расплавленный нефтяной парафин П-2 с добавлением 10 мас. % одного из полимеров: полиакрилонитрила (ПАН), полиамида (ПА), поливинилового спирта (ПВС), сополимера полистирола с дивинилбензолом (ПС-ДВБ).

Размер частиц синтезированных образцов определяли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS. Пробоподготовку осуществляли растворением 0.01 г образца в 10 мл *n*-гексана с добавлением 5 мас. % ПАВ (натрия диоктилсульфосукцината).

Синтез проводили в проточной каталитической установке с катализатором, суспендированным в жидкости (“сларри”) при давлении 2 МПа и нагрузке по синтез-газу 1–2 л/гКт ч (синтез-газ с мольным отношением $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$) в интервале температур 220–320°C. Подъем температуры осуществляли ступенчато (на 20°C каждые 12 ч). В конце каждого изотермического режима осуществляли отбор проб газа и жидкости на анализ.

Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали методом ГАХ на хроматографе “Кристаллюкс-4000”. Детектор – катарометр, газ-носитель – гелий. При этом использовали две хроматографические колонки. Для разделения CO и N_2 применяли колонку, заполненную молекулярными ситами СаА (3 м × 3 мм), при изотермическом режиме 80°C. Для разделения CO_2 и углеводородов C_1 – C_4 использовали колонку, заполненную Naue Sep R (3 м × 3 мм); режим программированный 80–200°C, 8°C/мин.

Для оценки активности катализатора были выбраны следующие показатели: удельная активность (количество молей CO , прореагировавших на 1 г Fe за 1 с), конверсия CO (процентное отношение массы прореагировавшего CO к массе CO ,

вошедшего в реакционную зону), выход продуктов (количество граммов продукта, полученного при пропускании через катализатор 1 м³ синтез-газа, приведенного к нормальным условиям), селективность (процентное отношение углерода, пошедшего на образование продукта реакции, к общему количеству углерода, введенному в зону реакции), производительность (количество продуктов, производимых 1 кг катализатора за 1 ч).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы были изучены методом динамического рассеяния с целью оценки изменения распределения частиц дисперсной фазы синтезируемых суспензий по размеру. Установлено, что для системы, приготовленной с использованием “чистого” парафина, характерно мономодальное распределение частиц с пиком при 455 нм (рис. 1). Для систем, содержащих полимеры, имеет место бимодальное распределение с пиками в областях 150–220 и 600–900 нм.

Из рассмотрения интенсивности светорассеяния можно сделать вывод, что в суспензии преобладают частицы более крупного размера (больше 600 нм). Однако на самом деле их массовое содержание значительно меньше доли ультрадисперсных частиц размером менее 300 нм (табл. 1).

Таким образом, введение синтетических полимеров в парафин П-2 приводит к формированию более мелких частиц, размер которых зависит от используемого полимера. В частности, применение поливинилового спирта приводит к получению ультрадисперсной суспензии, содержащей 86% частиц с размером менее 150 нм.

Все приготовленные каталитические суспензии проявили активность в синтезе Фишера–Тропша (рис. 2). Однако введение в систему полимеров приводило к некоторому снижению конверсии синтез-газа по сравнению с “чистой” суспензией Fe–парафин во всем изученном диапазоне температур. Так, при использовании системы Fe–парафин максимальная конверсия CO достигала 76% при 320°C. Введение ПАН мало влияло на этот показатель. Использование суспензий, содержащих другие полимеры, приводило к снижению конверсии CO ; в частности, в присутствии суспензий, содержащих ПА, конверсия CO не превышала 16% во всем температурном диапазоне.

Состав дисперсионной среды суспензии Fe также оказывает влияние на температурную зависимость выхода жидких углеводородов (рис. 3). В частности, введение ПАН в состав каталитического композита, привело к резкому заметному увеличению выхода целевого продукта синтеза – жидких углеводородов C_{5+} (до 94 г/м³). В то же время выход углеводородов C_{5+} в присутствии систем, содержащих ПВС и ПС + ДВБ (66 и 63 г/м³,

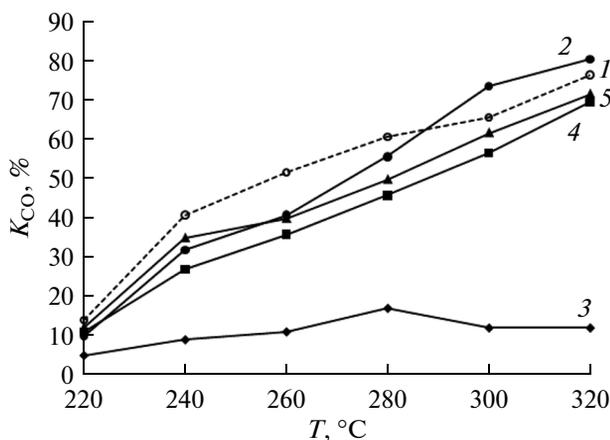
Таблица 1. Влияние полимера, добавленного в дисперсионную среду в количестве 10 мас. %, на формирование частиц железного катализатора

| Введенный полимер | Размер частиц | | Интенсивность светорассеяния, % | | Массовое содержание, % | |
|-------------------|---------------|------------|---------------------------------|------------|------------------------|------------|
| | область I | область II | область I | область II | область I | область II |
| ПВС | 680 | 136 | 84 | 16 | 14 | 86 |
| ПА | 932 | 236 | 12 | 88 | 55 | 45 |
| ПС + ДВБ | 669 | 180 | 79 | 21 | 17 | 83 |
| ПАН | 872 | 274 | 74 | 26 | 26 | 74 |

соответственно), был ниже выхода аналогичных продуктов, полученных на “чистом” образце, не содержащем полимерного компонента (72 г/м³).

Интересной особенностью ультрадисперсных суспензий Fe–парафин–полимер явилось увеличение селективности в отношении образования жидких углеводородов во всем изученном интервале температур (рис. 4). Наибольшей селективностью все изученные образцы обладали при низких температурах синтеза – 220–240°C. Самой высокой селективностью (выше 90%) обладал наименее активный образец, содержащий в своем составе ПА.

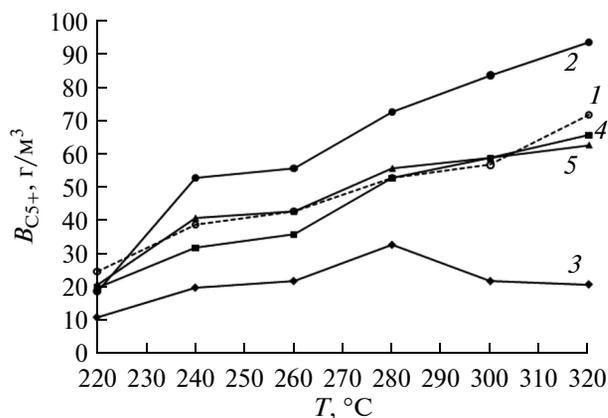
Надо отметить, что при 220°C суспензии, содержащие ПАН, ПВС, ПС–ДВБ, и “чистый” образец Fe–парафин, имели соизмеримые селективности в отношении жидких углеводородов (70–75%). При повышении температуры синтеза до 240°C селективность образца Fe–парафин по C₅₊ резко снизилась до 35% и оставалась на этом значении во всем температурном интервале 240–320°C (рис. 4). Такая же зависимость наблюдалась при использовании суспензии, содержащей ПС–ДВБ.

**Рис. 2.** Зависимость конверсии СО от температуры синтеза, полученная в присутствии каталитической системы Fe–парафин–полимер: 1 – П-2, 2 – ПАН, 3 – ПА, 4 – ПВС, 5 – ПС–ДВБ.

Иную картину наблюдали при использовании суспензий Fe–парафин–ПВС, Fe–парафин–ПАН и Fe–парафин–ПА. В этом случае повышение температуры синтеза до 320°C приводило к более равномерному снижению селективности в отношении образования углеводородов C₅₊, которая во всем температурном интервале была выше, чем селективность “чистой” суспензии. Этот факт свидетельствует о том, что полимерная добавка в составе коллоидных катализаторов Fe–парафин является не только стабилизирующей. В ряде случаев, используемые полимеры (ПВС, ПАН и ПА) проявляли промотирующий эффект с точки зрения получения жидких углеводородов.

Поскольку суспензии Fe–парафин, имеющие в своем составе разные полимеры, проявили разную активность и имели разную селективность в отношении образования целевого продукта, можно предположить, что промотирующий эффект обусловлен непосредственно свойствами полимерной составляющей и ее структурой.

Групповой и фракционный состав жидких углеводородов, полученных в присутствии синтезированных катализаторов, представлен в табл. 2.

**Рис. 3.** Зависимость выхода жидких углеводородов C₅₊ от температуры синтеза, полученная в присутствии каталитической системы Fe–парафин–полимер: 1 – П-2, 2 – ПАН, 3 – ПА, 4 – ПВС, 5 – ПС–ДВБ.

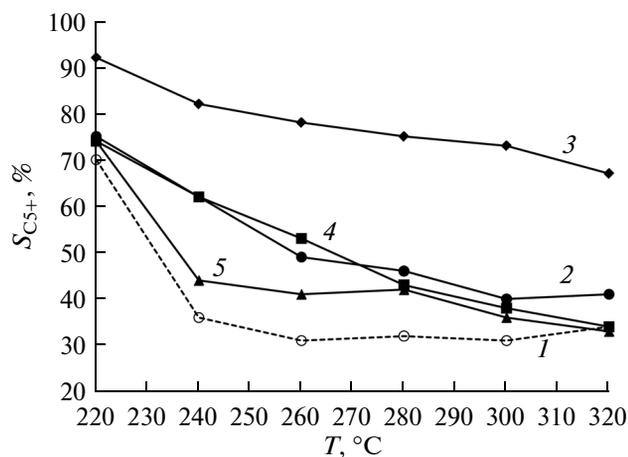


Рис. 4. Зависимость селективности в отношении образования жидких углеводородов C_{5+} от температуры синтеза, полученная в присутствии каталитической системы Fe–парафин–полимер: 1 – П-2, 2 – ПАН, 3 – ПА, 4 – ПВС, 5 – ПС-ДВБ.

Можно видеть, что введение полимеров в состав каталитической суспензии приводит к увеличению доли непредельных соединений по сравнению с образцом Fe–парафин, не содержащим полимерного компонента. Доля парафинов – основных продуктов синтеза – при этом практически не изменяется. В частности, применение сополимера ПС + ДВБ приводит к увеличению выхода олефинов в два раза (с 17 до 33%).

Полимерная добавка повлияла также на фракционный состав жидких продуктов (табл. 2). В частности, в составе углеводородов C_{5+} с 17 до 29% возросла доля тяжелой фракции C_{19+} .

Как видно из данных табл. 3, состав водно-спиртовой смеси, полученной в присутствии исследуемых контактов, был также неодинаков. В присутствии суспензий, содержащих ПАН, ПВС, ПС + ДВБ, а также на образце, не содержащем полимера, основным кислородсодержащим продуктом являлся этанол, содержание которого в “чистой” суспензии до 47%. Введение полимер-

ной добавки приводило к некоторому снижению этого показателя в основном за счет увеличения доли метанола.

Существенно отличался состав оксигенатов, полученных в присутствии суспензии Fe–парафин–ПА. В этом случае наблюдали образование значительных количеств ацетона (почти 20%). Кроме того, водный слой содержал значительное количество бутанолов (37%), в то время как на других образцах этой серии эти спирты практически не образовывались (не более 4% на образце без полимера).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что введение синтетических полимеров в состав железосодержащих ультрадисперсных каталитических систем синтеза Фишера–Тропша, применяемых в трехфазных сларри-реакторах, приводит к формированию более мелких частиц, размер которых зависит от используемого полимера. Установлено, что каталитические системы описанного состава проявили активность в синтезе жидких углеводородов из СО и H_2 . При этом наибольшей активностью в синтезе Фишера–Тропша отличался образец, содержащий в своем составе ПАН. Выход углеводородов C_{5+} в присутствии этого образца достигал 94 г/м^3 , что существенно выше выхода аналогичных продуктов, полученных на “чистом” образце, не содержащем полимерного компонента.

Установлено, что введение в состав ультрадисперсных суспензий Fe–парафин полимерного компонента приводит к увеличению селективности в отношении образования целевого продукта синтеза – углеводородов C_{5+} – во всем изученном интервале температур.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы”. Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № МК-7017.2015.3).

Таблица 2. Состав жидких углеводородов, полученных в присутствии систем Fe–парафин–полимер

| Полимерная добавка | Групповой состав, % | | | Фракционный состав, % | | |
|--------------------|---------------------|--------------|---------|-----------------------|-----------------|-----------|
| | n-парафины | изо-парафины | олефины | C_5-C_{10} | $C_{11}-C_{18}$ | C_{19+} |
| – | 55 | 27 | 17 | 38 | 45 | 17 |
| ПАН | 55 | 20 | 25 | 34 | 37 | 29 |
| ПА | 54 | 22 | 25 | 26 | 47 | 27 |
| ПВС | 59 | 24 | 18 | 34 | 42 | 24 |
| ПС–ДВБ | 42 | 25 | 33 | 37 | 33 | 29 |

Таблица 3. Состав оксигенатов, полученных в присутствии систем Fe–парафин–полимер

| Полимерная добавка | Содержание оксигенатов в воде, мас. % | | | | |
|--------------------|---------------------------------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|
| | ацетон | одноатомные спирты | | | |
| | | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ |
| – | 0.3 | 30.4 | 47.3 | 18.2 | 3.8 |
| ПАН | 2.0 | 38.9 | 44.8 | 13.5 | 0.8 |
| ПА | 18.7 | 23.4 | 15.4 | 5.5 | 37.0 |
| ПВС | 6.2 | 38.7 | 42.2 | 12.0 | 0.9 |
| ПС–ДВБ | 3.5 | 36.5 | 45.9 | 12.4 | 0.9 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 2. С. 84 // Petrol. Chem. 2011. V. 51. № 2. P. 74.
2. Хаджиев С.Н., Сагитов С.А., Лядов А.С., Куликова М.В., Крылова А.Ю. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 88 // Petrol. Chem. 2014. V. 54. № 2. P. 88.
3. Guettel R., Kunz U., Turek T. // Chem. Eng. Technol. 2008. 31. № 5. P. 746.
4. Dragomir Dr., Bukur B. // First Annual Technical Progress Report. Period: 09/01/00-08/31/01 // <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/807156-C0WUS6/native/807156.PDF>.
5. Davis B. // Catalysis Today. 2002. V. 71. № 3–4. P. 249.
6. Yurkov G., Kozinkin A., Koksharov Y., Fionov A., Taratanov N., Vlasenko V., Pirog I., Shishilov O., Popkov O. // Composites: part B. 2012. V. 43. P. 3192.
7. Ushakov N., Yurkov G., Gorobinskii L., Popkov O., Kosobudskii I. // Acta Materialia. 2008. V. 56. P. 2336.