

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Превращение синтез-газа на медных, железных, никелевых
катализаторах**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»
код и наименование направления, специальности
Института химии

Погорелова Александра Андреевича

Научный руководитель

к.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Бурухина О.В.
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов, 2017

Одним из процессов получения искусственных жидких топлив и ценных химических соединений на основе не нефтяного сырья (уголь, природный газ, биомасса) является синтез углеводородов из CO и H₂, при участии катализаторов, содержащих переходные металлы VIII группы. Известный как синтез Фишера-Тропша. Хотя существуют и другие способы получения углеводородных смесей из не нефтяного сырья (например, гидрирование биомассы или угля, полукоксувание и пиролиз углей), преобладающее развитие процесса Фишера-Тропша ярко подтверждает его жизнеспособность и перспективы, что определяется огромной ресурсной базой разведанных запасов угля в энергетическом плане на порядок выше нефти.

Перспективы развития этого процесса становятся более благоприятными, если мы сосредоточимся на получении от CO и H₂ не только жидкого топлива, но и сырья для нефтехимической промышленности: этилена, пропилена, бутилена, α-олефинов, ароматических углеводородов, кислородсодержащих соединений,

В настоящее время большое внимание уделяется внедрению селективного синтеза Фишера-Тропша, а именно синтезу алканов C₁₁ – C₁₈, изоалканов C₅ – C₁₀, твердых парафинов. Поэтому одной из основных задач развития синтеза Фишера-Тропша является разработка катализаторов, обладающих не только высокой стабильностью и активностью, но также высокой селективностью в образовании определенных углеводородных продуктов.

Целью работы являлось исследование процесса превращения синтез-газа на (3%)CuO/Al₂O₃; (3%)Fe₂O₃/Al₂O₃ и (3%)CuO(3%)Fe₂O₃/Al₂O₃ катализаторах при атмосферном давлении для получения органических веществ.

Бакалаврская работа Погорелова Александра Андреевича «Превращение синтез-газа на медных, железных, никелевых катализаторах» представлена на 49 страницах и состоит из трех глав:

Глава 1 – Литературный обзор. Процесс Фишера – Тропша

Глава 2 – ЭКСПЕРИМЕНАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава 3 – ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

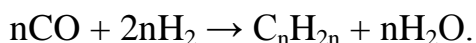
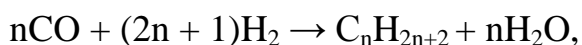
Основное содержание работы. В первой главе бакалаврской работы выполнен обзор научной литературы по способам получения синтез-газа.

Газификация угля. Эта реакция является эндотермической, равновесие сдвигается вправо при температурах 900–1000°C. Разработаны технологические процессы, использующие парокислородное дутье, при котором наряду с упомянутой реакцией протекает экзотермическая реакция сгорания угля, обеспечивающая нужный тепловой баланс: $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$. При газификации угля соотношение $CO : H_2$ близко к 1 : 1.

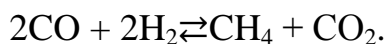
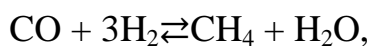
Конверсии метана. Основными современными методами получения синтез-газа из метана являются следующие:

1. Паровая конверсия: $CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2 - 226 \text{ кДж/моль}$
2. Углекислотная конверсия: $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2 H_2 - 264 \text{ кДж/моль}$
3. Парциальное окисление: $CH_4 + 1/2O_2 = CO + 2 H_2 + 44 \text{ кДж/моль}$

Синтез углеводородов из CO и H_2 (синтез Фишера — Тропша) — сложный каталитический процесс, протекающий на гетерогенных катализаторах, содержащих металлы VIII группы (железо, кобальт, никель или рутений), и включающий сложную совокупность последовательных и параллельных превращений. Основными являются реакции гидрополимеризации CO с образованием парафинов и олефинов:



Процесс получения углеводородов из синтез-газа (CO и H_2) сопровождается большим количеством побочных реакций, основными из которых являются: — реакция равновесия водяного газа $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$, — прямое гидрирование CO :



Согласно литературным данным, из термодинамических расчетов следует следующее:

1) возможно образование углеводородов любой молекулярной массы, вида и строения, кроме ацетилена;

2) вероятность образования углеводородов из CO и водорода уменьшается в ряду: метан > другие алканы >> алкены. Вероятность образования нормальных алканов уменьшается, а нормальных алкенов повышается с увеличением длины цепи;

3) повышение общего давления в системе способствует образованию более тяжелых продуктов, а увеличение парциального давления водорода в синтез-газе благоприятствует образованию алканов.

Однако следует отметить, что реальный состав продуктов, получаемых по методу Фишера — Тропша, отличается от термодинамически равновесного, так как синтез углеводородов из CO и H₂ является кинетически контролируемым процессом. На состав продуктов оказывает влияние как природа используемого катализатора, так и условия синтеза.

Выбор активного металла для синтеза Фишера — Тропша зависит от ряда параметров, например от источника сырья, цены активного металла и набора желательных продуктов.

Никелевые катализаторы активны преимущественно в реакции метанообразования и образуют большое количество летучих карбониллов (соединений с моно- оксидом углерода).

Рутениевые катализаторы характеризуются высокой способностью к полимеризации и активностью при низких (до 100°C) температурах. Сообщалось также, что высокомолекулярные парафины (полиметилены) могут быть получены в их присутствии, но требуемое для этого рабочее давление составляет 10-20 МПа. При низких давлениях основным продуктом синтеза

является метан. Позднее было обнаружено, что типичное распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша может быть получено в присутствии рутениевого катализатора (как примененного, так и не нанесенного) в более мягких условиях (0,1— 0,2 МПа, $t = 200\div 250$ °С).

Катализаторы железа проявляют высокую активность в диапазоне температур 200-350 ° С при давлении 2-3 МПа. Как правило, железные катализаторы позволяют синтезировать смеси с большим содержанием олефинов, разветвленных парафинов и кислородсодержащих соединений. Таким образом, гидрирующая функция кобальтовых катализаторов выше, чем у железа, в их глазах образуются главным образом парафины линейной структуры. В таблице 2 приведены некоторые характеристики активных металлов, которые могут быть использованы в качестве катализатора синтеза Фишера-Тропша.

Приведены данные о составах катализаторов гидроочистки. Современные промышленные катализаторы Фишера – Тропша – это катализаторы, содержащих металлы VIII группы (Fe, Co, Ni или Ru)

Сочетание всех компонентов, позволяет сделать катализатор наиболее эффективным в процессе Фишера – Тропша.

Описаны основные способы нанесения активных компонентов на носитель при приготовлении катализаторов Фишера – Тропша.

Приведены данные об образовании углеводородов на промышленных катализаторах

Рассмотрены основные параметры процесса. Показаны зависимости степени конверсии метана от различных параметров процесса: температура, давление, объемная скорость подачи сырья.

Кроме того, температура синтеза в присутствии железных катализаторов обычно выше (240-350 ° C), чем в присутствии кобальта (200-260 ° C). При температурах выше 250 ° C активно протекают реакции водяного газа и диспропорционирования CO. В результате реакции водяного газа образуется дополнительное количество водорода, поэтому при синтезе в присутствии катализаторов на основе железа отношение H_2 : CO в среднем несколько ниже (не более 1,8), чем в присутствии кобальта (1,8-2). То есть железные катализаторы предпочтительнее использовать в процессах, где синтез-газ получается из угля, а кобальт - где из природного и попутного газа, большая часть легких углеводородов и тому подобное.

Синтез Фишера — Тропша — сильно экзотермическая реакция. Отвод выделяющейся теплоты, составляющей до 35 % от теплоты сгорания синтез-газа, является главной проблемой при технической реализации процесса. Важно и то, что необходимо очень точное соблюдение температуры синтеза, особенно для кобальтовых катализаторов.

Во второй главе бакалаврской работы был разобран расчёт хроматограмм и рассмотрена работа хроматографа «Кристалл-2000», приведены данные по приготовлению четырех катализаторов синтеза Фишера - Тропша. Были приготовлены три однокомпонентных катализатора 3% CuO/Al₂O₃; 3% Fe₂O₃/Al₂O₃; 3% NiO/Al₂O₃ и один двухкомпонентный катализатора 3% CuO, 3% Fe₂O₃/Al₂O₃.

Состав газового продукта и водно-спиртовой фракции анализировали на хроматографе "Кристалл-2000", предназначенном для анализа газовых и жидких многокомпонентных смесей органического и неорганического происхождения с температурой кипения компонентов до 350°C. Действие хроматографа основано на использовании методов газо-

адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии в изотермическом и программированном режимах разогрева разделительных колонок с последующим детектированием и регистрацией анализа на ленте самопишущего потенциометра. Хроматограф оснащен детектором по теплопроводности, в качестве газа-носителя использовался гелий, насадка – PorapakQ, температура анализа – 175°C.

Хроматографический анализ жидких углеводородных продуктов проводили на аналитическом стационарном лабораторном хроматографе «Кристалл 5000», предназначенном для анализа органических соединений с температурой кипения до 250°C методом газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии. Хроматограф оснащен колонкой DB-1 длиной 100 метров, диаметром 0,25 мм, неподвижной жидкой фазой является полиметилсилоксан. Газ-носитель – гелий.

Для приготовления катализаторов использовался метод пропитки. Высокопористый катализатор Al_2O_3 прокаливали в муфельной печи при температуре 600°C в течение 2 часов. Остудив до комнатной температуры, пропитали раствором соли $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (предварительно рассчитав содержание металла в соли).

Рассчитанное количество соли растворили в 10 мл дистиллированной воды, а затем залили этим раствором Al_2O_3 и пропитывали в течение 24 часов.

После этого просушивали его в сушильном шкафу при температуре 150°C в течение 2 часов до сыпучего состояния. Затем прокаливаем в муфельной печи 2 час при 600°C, охлаждаем до комнатной температуры. Приготовленный катализатор прессуем при 10 атмосферах, после чего режем на мелкие гранулы.

Рассчитанное количество соли растворили в 10 мл дистиллированной воды, а затем залили этим раствором Al_2O_3 и пропитывали в течение 24 часов.

Для приготовления однокомпонентных катализаторов использовались те же соли, что и для двухкомпонентного катализаторов. В качестве носителя использовался также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Минус метода многократной пропитки заключается в том, что при нанесении каждый последующий компонент может не адсорбироваться в достаточном количестве на поверхность носителя, так как его поверхность занята предыдущим слоем.

На оксид алюминия наносилось по одному компоненту, после чего полученные однокомпонентные катализаторы смешивались в один так, что конечный катализатор – это смесь из двух равных частей однокомпонентных катализаторов.

Для исследования органического синтеза Фишера – Тропша с целью получения жидкого топлива был проведён ряд опытов на катализаторах $(3\%)\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $(3\%)\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и смешанном биметаллическом катализаторе $(3\%)\text{CuO}(3\%)\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в температурном диапазоне от 250 до 500 °С.

Произведён расчёт степени конверсии по монооксиду углерода органического синтеза на катализаторах $(3\%)\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $(3\%)\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(3\%)\text{CuO}(3\%)\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Степень конверсии монооксида углерода на $3\%\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ имеет максимальное значение при 250-300 °С и постепенно падает при повышении температуры. В то время как на биметаллическом $3\%\text{CuO}, 3\%\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ степень конверсии СО возрастает при повышении температуры до 400°С. Дальнейший нагрев понижает степень конверсии.

В ходе экспериментов было установлено, что на катализаторе $3\%\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ степень конверсии растёт до температуры с отметкой 350°С, но при дальнейшем повышении температуры наблюдаем понижение конверсии монооксида углерода. Также было отмечено, что на биметаллическом

катализаторе $3\% \text{CuO}, 3\% \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ степень конверсии преобладает в сравнении с монометаллическими катализаторами $3\% \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ и $3\% \text{CuO} / \text{Al}_2\text{O}_3$

Результаты опытов на $3\% \text{CuO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ при температурах от 250 до 500°C. Эффективной температурой проведения процесса является 350°C. Наибольший выход углеводородов приходится на гексан нормального и изомерного строения, который составляет 30,4%. Конверсия монооксида углерода до 350°C возрастает, но при дальнейшем нагреве начинает падать. Выход оксида углерода (II) с повышением температуры возрастает с 5% до 10% при 250°C.

Выход парафинов и изопарафинов на $3\% \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе с ростом температуры снижается. Выход оксида углерода (II) также уменьшается с 10,94% при 250°C до 5,88% при 500 °C. С увеличением температуры также понижается выход жидких продуктов. Температурой наиболее эффективного проведения процесса Фишера – Тропша на $3\% \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе с максимальным выходом углеводородов является 300°C. Выход метанола снизился с 10% до 2%. Выход пентановой фракции уменьшился с 3% до 1%.

На биметаллическом катализаторе выход жидкой фракции оказался больше, чем на монометаллических катализаторах. С повышением температуры выход оксида углерода(II) возрастает и достигает максимального значения при 400°C, равное 16,84%. Выход метанола также возрастает и достигает 17,64% при 400°C. Максимальный выход пентановой фракции достигается при температурах 400°C и 450°C и составляет 6%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

- Изучено превращение синтез-газа на 3%CuO/Al₂O₃; 3%Fe₂O₃/Al₂O₃ и 3%CuO,3%Fe₂O₃/Al₂O₃ катализаторах в интервале температур 250-500°C при давлении 1 атм. Показано, что степень конверсии сырья достигает 35% при температуре 400°C на 3%CuO,3%Fe₂O₃/Al₂O₃ катализаторе.
- Использование 3%Fe₂O₃/Al₂O₃ катализатора по сравнению с 3%CuO/Al₂O₃ позволило увеличить содержание углеводородов с 66,7% до 75,8 при температуре процесса 350°C.
- Доказано, что в результате конверсии СО на 3%CuO,3%Fe₂O₃/Al₂O₃ катализаторе образуется преимущественно CH₃OH. Селективность по CH₃OH составила 35% при 400°C.