

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

**Получение углеводородов из синтез-газа на никель-
и медьсодержащих катализаторах**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Потаповой Елены Владимировны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

О.В. Бурухина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2017

Введение

В настоящее время объём потребления нефти в мире значительно превышает объём её добычи, что приводит к истощению природных запасов, а, значит, и к поиску альтернативного сырья. Переработка природного газа в синтез-газ и получение из него углеводородов на сегодняшний день является одним из **актуальных** отраслей промышленности.

В литературе имеются противоречивые сведения о продуктах, получаемых на никелевых и медных катализаторах при атмосферном давлении, поэтому **целью работы** являлось исследование процесса превращения синтез-газа на катализаторах $3\%NiO/Al_2O_3$, $3\%CuO/Al_2O_3$, $3\%NiO,3\%CuO/Al_2O_3$.

Для этого был проведен поиск литературы, анализ и систематизация литературных данных, включающих статьи в периодических изданиях, как отечественных, так и зарубежных, учебников, а также выполнен патентный поиск.

Выпускная квалификационная работа состоит из 2 глав: описания процесса Фишера-Тропша (литературного обзора) и экспериментальной части.

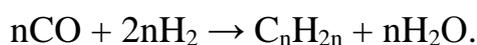
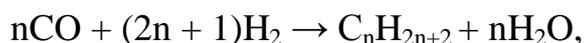
В **главе 1** рассмотрены основы процесса Фишера-Тропша его применение в промышленных масштабах, типы эффективных реакторов, используемых для существующих процессов, химические основы синтеза, протекающего на катализаторах, характеристику основных катализаторов и новейшие разработки в этой области.

В **главе 2** приведена методика проведения научных экспериментов по синтезу Фишера-Тропша, описание лабораторной установки, методика изготовления катализаторов способом пропитки и результаты исследований для катализаторов составов $3\%NiO/Al_2O_3$, $3\%CuO/Al_2O_3$, $3\%NiO,3\%CuO/Al_2O_3$

Основное содержание работы

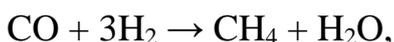
Синтез углеводородов из CO и H₂ (синтез Фишера-Тропша) – сложный каталитический процесс, протекающий на гетерогенных катализаторах, содержащих металлы VIII группы (железо, кобальт, никель или рутений), и включающий сложную совокупность последовательных и параллельных превращений.

Основными являются реакции гидрополимеризации CO с образованием парафинов и олефинов



Побочные реакции:

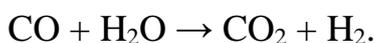
- прямое гидрирование CO в метан (реакция метанирования)



- диспропорционирование CO (реакция Белла-Будуара)



- реакция водяного газа



Процесс Фишера-Тропша успешно применяется в промышленности крупнейшими компаниями – Sasol (South African Coal, Oil and Gas Corporation, Южноафриканский уголь, Нефтегазовая корпорация), поставляющими на рынок как моторные топлива, так и сырье для нефтехимии (олефины, спирты, альдегиды, кетоны и кислоты, а также фенол, крезолы, аммиак и серу), и Shell MDS (Middle Distillate Synthesis, синтез средних дистиллятов), производство которых направлено на получение высококачественных синтетических топлив – дизельного, керосина, а также парафинов.

GTL-процесс, Escravos, осуществляемый в Нигерии, в качестве сырья использует природный газ. Отличительной чертой процесса является

использование фирменного процесса Chevron – изокрекинга, благодаря которому синтетические парафины облагораживаются и крекируются до лёгких и средних дистиллятов. Товарной продукцией являются моторные топлива – в первую очередь, дизельное топливо, нефтя, а также кислородсодержащие продукты – метанол и диметилвый эфир.

В таблицу 1 сведена общая информация об описанных выше производствах синтетических углеводородов.

Таблица 1 – Современные мощности GTL в мире

Компания	Разработчик технологии	Место расположения	Мощность, баррелей / сутки
Sasol 1	Sasol	Сасолбург, ЮАР	5600
Sasol 2, 3	Sasol	Секунда, ЮАР	124000
Petro SA (бывший Mossgas)	Sasol	Моссел Бей, ЮАР	22500
SMDS	Shell	Бинтулу, Малайзия	14000
Продолжение таблицы 1.1			
Escravos	Sasol, Chevron	Эскравос, Нигерия	34000
Oryx	Sasol, Chevron	Рас Лаффан, Катар	33700
Pearl	Shell	Рас Лаффан, Катар	70000

Синтез Фишера-Тропша – чрезвычайно экзотермичный процесс с изменением энтальпии CO, равным -146 МДж/кмоль, протекающий в сравнительно узком интервале температур. Ключевыми факторами для

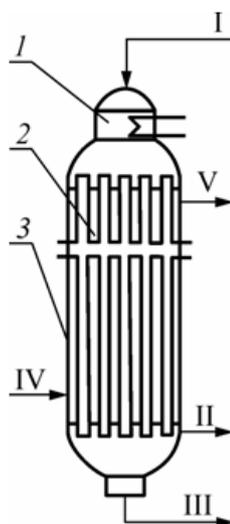
конструкции реактора синтеза являются отвод тепла, температурная стабильность и контроль температуры.

В промышленности применяются три типа реакторов:

- Реактор псевдооживленного слоя для газовой и твердой фаз;
- Суспензионный реактор;
- Реактор неподвижного слоя.

Наиболее эффективна технология многотрубных реакторов со стационарным слоем катализатора, имеющая ряд значительных преимуществ (рисунок 1):

- Расчет промышленного трубчатого реактора несложен. Его производительность кратна производительности отдельной реакторной трубы, которую можно точно оценить на опытной установке;
- Неподвижный слой катализатора обеспечивает естественное и полное разделение продуктов безо всякого их загрязнения катализатором;
- Неотъемлемым свойством конструкции трубчатого реактора является однородность осевого распределения катализатора независимо от рабочих условий;
- Регенерация катализатора, осуществляемая на месте один раз в год, удобна и эффективна. Условия регенерации не зависят от рабочих условий и полностью контролируются;
- Трубчатый реактор доставляется на строительную площадку в виде полностью собранной единицы, готовой для монтажа и обвязки, что является преимуществом для удаленных регионов. Вспомогательное оборудование включает в себя термосифонную систему охлаждения и общий газовый контур для регенерации катализатора.



1 – паровой подогреватель; 2 – трубчатый пучок с катализатором; 3 – корпус реактора; I – синтез-газ; II – продукты синтеза на охлаждение и конденсацию; III – твердый парафин; IV – пар; V – отработанный пар

Рисунок 1 – Реактор с неподвижным слоем катализатора

Химические превращения смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ на катализаторе, приводящие к образованию широкого круга соединений из различных гомологических рядов, должны осуществляться по механизму, сочетающему каталитические и полимеризационные стадии, основными из которых являются:

- адсорбция реагентов на поверхности катализатора;
- образование активных частиц;
- рост углеводородной цепи;
- обрыв цепи;
- десорбция продуктов с поверхности катализатора;
- вторичная адсорбция продуктов на поверхности катализатора;
- вторичные, побочные реакции.

При изучении механизма синтеза Фишера-Тропша, являющегося полимеризационным процессом, стадия роста углеводородной цепи привлекает наибольшее внимание. В общем виде стадия роста может быть записана следующим образом:



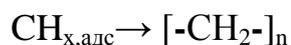
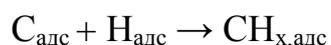
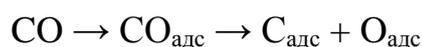
где $C_{n,адс}$ и $C_{n+1,адс}$ – адсорбированные на поверхности катализатора углеводороды или их фрагменты с числом углеродных атомов n и $n+1$ соответственно;

$C_{1,адс}$ – структурный поверхностный фрагмент, обуславливающий рост углеродной цепи на один углеродный атом.

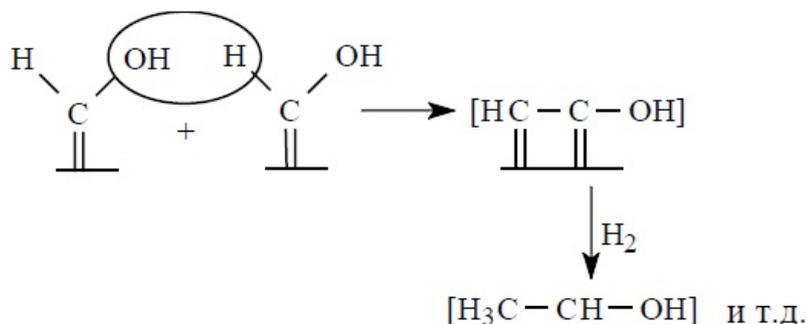
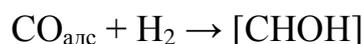
В зависимости от состава комплекса C_1 могут быть выделены три основные группы механизмов роста цепи в процессе Фишера-Тропша:

1. Диссоциативный механизм ($C_{1,адс}$ не содержит кислорода).

Согласно этому механизму, стадией, определяющей скорость реакции, является диссоциативная адсорбция CO. Образующийся при этом углерод подвергается частичному гидрированию с генерацией реакционноспособных карбеновых частиц, которые далее быстро полимеризуются. Схематически процесс можно представить так

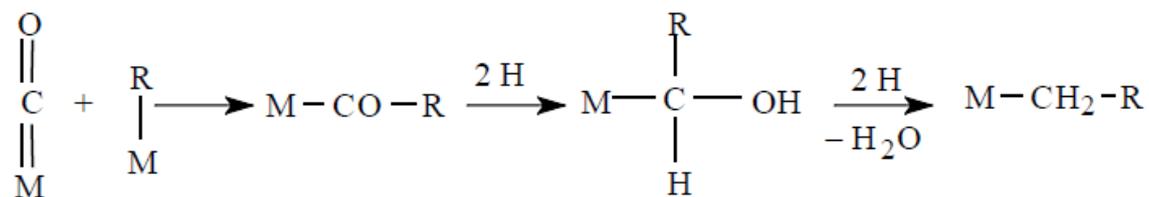


2. Полимеризационно-конденсационный механизм ($C_{1,адс}$ – кислородсодержащие фрагменты, включающие также водород). В этом случае рост углеводородной цепи осуществляется путем поликонденсации интермедиатов



3. Механизм роста цепи путем включения CO ($C_{1,адс} = CO$). По этому механизму адсорбированная молекула CO внедряется по связи M-C между

поверхностным атомом металла и первым углеродным атомом адсорбированной им углеводородной цепи (R = H, Alk)



Основными характеристиками катализатора синтеза Фишера-Тропша являются активность, селективность и стабильность. Кроме того, необходимо учитывать стоимость катализатора как с учетом производственных затрат, так и затрат на исходные материалы. Желаемая селективность зависит от того, какие продукты представляют интерес, однако селективность по продукту C₅₊ часто используется в качестве показателя образования парафина и, следовательно, потенциала для максимального производства дизельного топлива с помощью гидроизомеризации/крекинга парафина.

Эти характеристики в некоторой степени взаимосвязаны, например, высокая активность может дать возможность снизить температуру процесса и тем самым повысить селективность по продукту C₅₊. Высокая стабильность во времени эксплуатации означает, что начальная активность может быть ослаблена, например, за счет уменьшения содержания или диспергирования нанесённого компонента.

Управление селективностью возможно путем подбора катализатора и варьирования параметров процесса.

В настоящее время широко применяются катализаторы на основе кобальта и других металлов, а также металлических смесей двух или нескольких компонентов. Биметаллические Co-катализаторы имеют преимущество по сравнению с однокомпонентными системами. В таких катализаторах можно в широких пределах изменять активность и селективность.

Применение биметаллических катализаторов открывает широкие возможности для оптимизации технологических параметров и технико-экономических показателей производства углеводородов путем синтеза Фишера-Тропша.

Для исследования процесса Фишера-Тропша при атмосферном давлении проводились опыты на катализаторах – 3%NiO/Al₂O₃, 3%CuO/Al₂O₃, 3%NiO,3%CuO/Al₂O₃ в интервале температур 200 до 600°C. Расходы монооксида углерода и водорода, как и соотношение их в газосмесителе, одинаковы для всех экспериментов (1:3). Одинаковые условия проведения процесса необходимы для сравнения результатов, так как синтез Фишера-Тропша приводит к образованию углеводородов широкого фракционного состава, который, в первую очередь, зависит от условий и параметров процесса.

Для каждого процесса рассчитывались основные параметры процесса – степень превращения монооксида углерода и селективности по углеводородам C₂₊, а также селективности по побочным продуктам – диоксиду углерода и метану. Реакции метанирования наиболее свойственны никельсодержащим катализаторам, а реакции Белла-Будуара и водяного газа – медьсодержащим.

С повышением температуры содержание в смеси углеводородов C₅₊, как нормального, так и изостроения, возрастает. Образование олефинов связано с активным протеканием реакций обрыва цепи. Изопарафины появляются в продуктах синтеза на стадии роста углеводородной цепи как результат взаимодействия растущей цепи с некоторыми поверхностными фрагментами с образованием метил-замещённых алканов и в результате вторичных превращений олефинов.

Максимальное содержание C₅₊ углеводородов так же достигается при 600°C на медьсодержащем катализаторе и составляет 25,61%.

Реакции водяного газа и Белла-Будуара интенсивно протекают при температурах 200–400°C, затем интенсивность эффективно снижается.

Кислородсодержащий продукт, в данном случае метиловый спирт, образуется при температурах, не превышающих 400°C. С повышением температуры увеличивается содержание в продуктовой смеси нормальных парафинов, что обусловлено более активным протеканием реакции роста цепи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведённых исследований можно сделать следующие выводы:

1 При превращении синтез-газа на катализаторах 3%NiO/Al₂O₃, 3%CuO/Al₂O₃, 3%NiO,3%CuO/Al₂O₃ при атмосферном давлении максимальная селективность по углеводородам и максимальная степень превращения монооксида углерода достигаются при температуре 600°C ;

2 Доказано, что при температуре 600°C медный катализатор состава 3%CuO/Al₂O₃ наиболее эффективен для процесса Фишера-Тропша. Селективность по углеводородам составила 45%, а степень превращения монооксида углерода составила 83%;

3 По результатам исследований написаны и направлены в печать две статьи: «Превращение синтез-газа на никельсодержащих катализаторах при атмосферном давлении» (журнал «Вестник научных конференций»); «Реакции синтез-газа при атмосферном давлении на медьсодержащем катализаторе» (журнал «Научный альманах»).