Лядов, Антон Сергеевич. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе в присутствии наноразмерных железосодержащих катализаторов : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13 / Лядов Антон Сергеевич; [Место защиты: Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева РАН].- Москва, 2012.- 127 с.: ил. РГБ ОД, 61 12-2/515

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)**

**Лядов Антон Сергеевич**

**СИНТЕЗ ФИШЕРА-ТРОНША В ТРЕХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

02.00.13 - Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

**Научные руководители:**

академик РАН, доктор химических наук, профессор Хаджиев СИ., кандидат химических наук Куликова М.В.

Москва-2012

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ 4

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 7

1.1. Краткая история 7

1.2. Научные основы синтеза углеводородов из СО и Нг 12

1.2.1. Стехиометрия 12

1.2.2. Термодинамика 14

1.2.3. Молекулярно-массовое распределение продуктов 15

1.2.4. Механизм синтеза углеводородов из СО и Нг 18

1.3. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша 22

1.3.1. Металлы-катализаторы 22

1.3.2. Железосодержаш,ие катализаторы для синтеза Фишера-Тропша 24

1.3.3. Синтез Фишера-Тропша в присутствии ультрадисперсных катализаторов 30

1.4. Методы получения наночастиц металлов и их оксидов 38

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 43

2.1. Приготовление наноразмерных железосодержащих катализаторов 43

2.2. Характеристика использованных реагентов для синтеза наноразмерных железосодержащих катализаторов 43

2.3. Исходные реагенты для синтеза Фишера-Тропша 44

2.4. Описание установки и методики проведения каталитического эксперимента 45

2.5. Анализ газообразных продуктов синтеза Фишера-Тропша 47

2.6. Анализ жидких продуктов синтеза Фишера-Тропша 48

2.7. Анализ воды образующейся в ходе синтеза Фишера-Тропша 50

2.8. Анализ размера частиц 51

2.9. Определение реологических характеристик 53

2.10. In situ магнитные измерения 53

2.11. ИК-Фурье-спектроскопия 55

2.12. Термический анализ 55

2.13. Условные обозначения 55

Глава 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 57

3.1. Особенности формирования высокодисперсной суспензии оксида

железа и ее свойства 57

3.1.1. Приготовление высоко дисперсной суспензии оксида железа 57

3.1.2. Влияние температуры разложения на размер образующихся

2

частиц 58

3.1.3. Влияние растворителя при приготовлении прекурсора на размер образующихся частиц 59

3.1.4. Влияние концентрации железа в дисперсионной среде на размер образующихся частиц 60

3.1.5. Влияние природы прекурсора и дисперсионной среды 62

3.2. Основные закономерности протекания синтеза Фишера-Тропша в трехфазной системе в присутствии наноразмерного железосодержащего катализатора 65

3.2.1. Влияние размера частиц 65

3.2.2. Влияние содержания железа в дисперсионной среде 66

3.2.3. Влияние количества жидкой фазы 68

3.2.4. Влияние условий восстановления 71

3.2.5. Влияние промоторов 74

3.2.6. Влияние условий синтеза 82

3.2.6.1. Температура 82

3.2.6.2. Влияние состава синтез-газа 84

3.2.6.3. Влияние давления и нагрузки по синтез-газу 85

3.2.6.4. Влияние нагрузки 88

3.3. Физико-химические исследования каталитических композиций высокодисперсный оксид железа - парафин П-2 91

3.3.1. ИК-спектроскопическое изучение железосодержащего ультрадисперсного катализатора 91

3.3.2. Определение реологических характеристик композиции парафин П-2 - высокодисперсный оксид железа 92

3.3.3. Изучение особенностей превращения железосодержащего наноразмерного катализатора на стадии формирования, активации и синтеза Фишера-Тропша 95

3.3.4. Изучение особенностей восстановления системы Fe-Al-K.... 99

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 108

ВЫВОДЫ 116

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 117

3

**ВВЕДЕНИЕ**

Наша жизнь на планете зависит от нефти. Из нефти производится большое количество нефтехимических продз^тов и продуктов их переработки, таких как пластмассы, моющие средства, синтетические волокна, которые настолько глубоко проникли в наш быт, что мы зачастую даже не задумываемся об их происхождении.

Доказанные запасы нефти оцениваются в 950-1100 млрд. баррелей [Г. Если разделить эту цифру на 27-30 млрд. баррелей, т.е. на объем ежегодной добычи, то получим период времени от 40 до 50 лет. Следует так же заметить, что общее потребление топлива увеличивается, поскольку растет численность населения и увеличивается потребление на душу населения. Темпы открытия новых месторождений нефти и газа приближаются к моменту, когда объем потребления превысит объем прироста сырьевых ресурсов и достигнет «пика Хабберта» [2]. Это означает, что, если не принимать в расчет уголь, прирост запасов уже не покрывает потребление ископаемого топлива. Нетрадиционные источники нефти и природного газа, такие как нефтеносные пески и тяжелая нефть Канады и Венесуэлы или будущие разработки газогидратных месторождений, будут играть все более важную роль в расширении энергетических ресурсов.

Помимо расширения сырьевой базы за счет нетрадиционных источников энергии, необходимо разрабатывать и совершенствовать уже имеющиеся процессы получения компонентов моторных топлив и основных нефтехимических продуктов и ползшродуктов.

Наиболее значимым и перспективным вариантом получения этих продуктов является синтез Фишера-Тропша. Несмотря на то, что с момента открытия, сделанного Францем Фишером и Гансом Тропшем, прошло более девяноста лет, данный метод производства синтетических углеводородов привлекает внимание исследователей, технологов и политиков в связи с возможностью получения экологически ультрачистых моторных топлив и

**4**

ценных нефтехимических продуктов (тяжелые воски, смазочные масла, олефины, кислородсодержащие соединения различных групп и т.д.).

Франц Фишер хорошо осознавал важность сделанного открытия, открывающего путь развития промышленного основного органического синтеза на основе простых неорганических молекул. По-мнению Тропша, в будущем данная технология будет играть главную роль на сцене топливно-энергетического сектора, в условиях иссякающих запасов мировой нефти и твердых видов топлива (уголь, торф, битуминозные пески и т.д.) [3].

Несмотря на то, что данный процесс изучается в течение многих десятилетий, и он внедрен в промышленном масштабе, есть ряд проблем, которые необходимо решить для создания более совершенной технологии конверсии синтез газа в синтетические углеводороды.

Наиболее перспективной технологией синтеза Фишера-Тропша в настоящее время считается трехфазная система газ-жидкость-твердое тело в присутствии катализатора, суспендированного в высококипящей углеводородной жидкости («сларри-система») [4]. Сларри-реакторы обладают целым рядом достоинств [5]. Они позволяют эффективно отводить тепло реакции, минимизировать поперечный градиент температуры, предотвращать местные перегревы. Твердый катализатор может быть удален из реактора или введен в него без остановки на перегрузку. Аппараты этого типа позволяют использовать синтез-газ, обогащенный оксидом углерода, полученный при газификации угля. Кроме того, стоимость сларри-реактора на 20-40% ниже стоимости аппарата с фиксированным слоем катализатора той же мощности.

Использование наноразмерных катализаторов для проведения синтеза Фишера-Тропша в сларри-реакторе позволяет создавать реакционную систему не склонную к расслоению, что существенно облегчает гидродинамику процесса [6]. Однако катализаторы этого типа остаются до настоящего времени малоизученными, так как синтез наноразмерных частиц и их послед)тощее применение в реакторном узле представляет весьма

**5**

сложную задачу. Решением этой проблемы может быть синтез наноразмерных частиц катализатора непосредственно в реакторе в углеводородной среде, моделирующей реакционную смесь, и осуществление реакции в системе, близкой по аппаратурному оформлению к "сларри-системе", но не имеющей гидродинамических ограничений.

Таким образом, изучение закономерностей синтеза Фишера-Тропша в трехфазной системе в присутствии наноразмерного железосодержащего катализатора, полученного in situ в углеводородной среде, актуально и имеет как практическую, так и теоретическую значимость.

**Цель работы** заключалась в выявлении закономерностей формирования наноразмерных железосодержащих частиц в жидкой углеводородной среде, изучении особенностей синтеза Фишера-Тропша в жидкой фазе в присутствии наноразмерных железосодержащих катализаторов, а также исследовании физико-химических свойств синтезированных каталитических систем.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Синтез Фишер-Тропша (синтез углеводородов из оксида углерода и водорода или иначе «синтез-газа») - вторая стадия большинства процессов переработки альтернативного сырья (угля, природного или попутного газа, торфа и т.д.) в синтетическую нефть и моторные топлива. Он является важнейшей стадией этих перерабатывающих комплексов, поскольку определяет выход и состав образующихся углеводородов, а также необходимость и способ их облагораживания.

Наиболее перспективной технологией синтеза Фишера-Тропша в настоящее время считается трехфазная система газ - жидкость - твердое тело в присутствии катализатора, суспендированного в высококипящей углеводородной жидкости («сларри-система»). Для осзш^ествления синтеза в сларри-реакторах применяют мелкозернистые катализаторы размером 25-100 мкм, приготовленные измельчением или распылительной сушкой. Это позволяет не только облегчить отвод тепла, но также снизить влияние внутренней диффузии на активность и селективность каталитической системы.

Поддержание стабильности сларри-системы представляет определенные технические трудности, учитывая сложную гидродинамику процесса и склонность суспензии к расслоению. Вместе с тем хорошо известно, что устойчивость суспензии во многом определяется размером твердых частиц, входящих в ее состав: сильное уменьшение их размера заметно снижает расслоение. Использование порошкообразных катализаторов с размером частиц менее 0,1 мкм («субмикронная область размеров» или область «наночастиц») позволяет существенно стабилизировать систему и существенно снижает внутридиффузионное торможение реакции.

Синтез наноразмерных частиц всегда связан с необходимостью стабилизации полученных частиц. Для стабилизации очень часто применяют поверхностно-активные вещества. Однако использование поверхностно-

**108**

активных веществ приводит к потере каталитической активности наноразмерных частиц. Важной задачей проводимого исследования явилось разработка метода синтеза наноразмерных железосодержащих частиц катализатора непосредственно в дисперсионной углеводородной среде.

Разработан оригинальный метод синтеза высокодисперсных суспензий оксидов железа термолизом солей прекурсора в парафине П-2. Установлено, что повышение температуры разложения со 150 до 250°С приводит к уменьшению размера частиц оксида железа практически вдвое. Использование метанольного или водного раствора нитрата железа практически не повлияло на характер температурной зависимости и размер образующихся частиц. Концентрация железа в расплавленном парафине П-2 оказывает влияние на размер частиц, полученных разложением водного раствора нитрата железа при 250°С. Так, увеличение содержания железа с 4 до 15% мае. в ПП-2 приводит к уменьшению размера частиц втрое (с 1095 до 345 нм).

Для изучения взаимодействия наноразмерных частиц железосодержащего катализатора с дисперсионной средой был проведен комплекс физико-химических исследований.

Реологическое изучение системы наноразмерный катализатор -парафин П-2 при 80°С позволило установить, что вязкость системы возрастает с увеличением количества железа в парафине. Эта система характеризуется наличием предела текучести, величина которого возрастает в интервале 0,0105-0,0233Па с содержанием железа.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что высоко дисперсная суспензия оксида железа, в парафине представляет собой вязкопластичный материал с невысоким значением предела текучести, который отражает образование слабой структурной сетки наполнителя.

Взаимодействия ультрадисперсного катализатора с парафином подтверждено также методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре исходного парафины наблюдается дублет пп 720 и 730 см"', относящийся к

**109**

деформационным колебаниям СНг-группы. В спектре высокодисперной суспензии оксид железа - парафин относительная интенсивность пп 730 см"' уменьшена по сравнению с интенсивностью полосы 720 см"', что свидетельствует об уменьшении длины линейных участков парафиновых цепей. Причиной этого, вероятно, является изменение конформационного состояния длинноцепочечных парафинов. По-видимому, при формировании высокодисперсной суспензии оксидов железа в парафине П-2 происходит скручивание парафинов вокруг наночастиц, за счет этого происходит стабилизация наноразмерных частиц.

Изучение намагниченности и коэрцитивной силы высокодисперсной суспензии оксид железа - парафин позволило установить, что при термолизе раствора прекурсора происходит формирование смеси гематита (а-РсгОз) и маггемита (у-РсгОз).

Разработан оригинальный метод получения углеводородов из оксида углерода и водорода в условиях трехфазного синтеза, отличительной особенностью которого является то, что формирование и активация наноразмерного железосодержащего катализатора осуществляется in situ в углеводородной среде в каталитическом реакторе.

Изучены особенности синтеза Фишера-Тропша в жидкой фазе в присзп:ствии наноразмерных железосодержащих катализаторов

Установлено, что уменьшение размера частиц приводит к формированию более активного катализатора, что выражается в достижение более высоких показателей конверсии при более низкой температуре. При снижение размера частиц в 2 раза конверсия СО з^еличивается практически в 2 раза при температуре 300°С, но селективность в отношении жидких продуктов практически не изменяется.

Показано влияние ультрадисперсного железного катализатора на протекание синтеза Фишера-Тропша.

Активацию наноразмерного катализатора проводили непосредственно в сларри-реакторе при температуре 300°С водородом или оксидом углерода.

**110**

При активации катализатора оксидом углерода наблюдали заметное увеличение его активности. Конверсия СО, выход жидких углеводородов и производительность катализатора возросли почти вдвое. Следует отметить, что давление оксида углерода на стадии активации катализатора практически не оказывало влияние на основные показатели синтеза Фишера-Тропша и состав углеводородных продуктов.

Изучение намагниченности и коэрцитивной силы суспендированного катализатора указывает на то, что, вероятнее всего, оксид железа (III) при обработке оксидом углерода переходит в магнетит (Рез04), который затем образует карбиды железа - активные катализаторы синтеза Фишера-Тропша.

Также на модельных смесях Fe-Al-K Методом температурно-программированного восстановления, совмеш;енного с измерением намагниченности, установлено, что восстановление водородом протекает с образованием металлического железа через стадию образования магнетита (Рез04). Эффективные энергии активаций при этом составляют 63 и 39 кДж/моль для I и II стадий, соответственно. Замена водорода на оксид углерода приводит к тому, что восстановление железа протекает только до стадии образования магнетита (Ерезо4 = 94 кДж/моль), который взаимодействует с СО с образованием карбида (предположительно карбида Хегга РсгС). Таким образом, активацию ультрадисперсных железных катализаторов предпочтительно проводить монооксидом углерода.

Промотирование железного наноразмерного катализатора приводит не только к изменению основных показателей синтеза, но и позволяет существенно менять состав жидких продуктов синтеза.

Проведено изучение температуры, давления, состава синтез-газа, нагрузки на основные показатели синтеза Фишера-Тропша на наноразмерных железосодержащих катализаторах.

Хорошо известно, что свежевосстановленные катализаторы синтеза

Фишера-Тропша вначале проявляют довольно низкую активность, которая

возрастает под воздействием синтез-газа («кондиционирование

**111**

катализатора»). Процесс кондиционирования обычно проводят, постепенно повышая температуру синтеза. Как и следовало ожидать, повышение температуры приводило к увеличению общей активности катализатора, которая выражалась в существенном увеличении конверсии СО. Изученный катализатор обладал низким метанообразованием. Селективность в отношении образования этого продукта не превышала 5% во всем изученном интервале температур.

Выход целевых продуктов (жидких углеводородов) возрастал с повышением температуры синтеза и достигал 117 г/м^ при 315°С. Производительность катализатора также возрастала с температурой. Максимальное значение этого показателя составляло 438 г/м^

Жидкие углеродсодержащие продукты синтеза Фишера-Тропша, полученные на наноразмерном катализаторе 100Ре:8А12Оз:ЗК2О, были представлены углеводородами и кислородсодержащими соединениями (спиртами Ci-Cg). Доля последних в воде составляла 14 мас.%. Углеводородные продукты на 76 мас.% состояли из бензиновой фракции (ШФ-альфа 0,63). В них присутствовало 9 мас.% углеводородов **С19+,** что заметно выше доли этой фракции, рассчитанной по уравнению Шульца-Флори (при указанном значении ШФ-альфа, содержание фракции С**19+** в жидких продуктах не должно превышать 1 мас.%). Полученный эффект может быть объяснен частичным jnocoM дисперсионной среды в процессе синтеза, что косвенно доказано сравнением состава парафина марки П-2 и состава фракции **С19+.**

Углеводороды, образующиеся при синтезе Фишера-Тропша на наноразмерном катализаторе 100Ре:8А12Оз:ЗК2О в условиях трехфазной системы, содержали 45 мас.% олефинов, что, как было отмечено выше, характерно для синтеза на железных катализаторах в сларри-реакторе.

Давление оказывает с)тцественное влияние на протекание синтеза Фишера-Тропша вообще и в присутствии наноразмерных катализаторов, в частности. При проведении опытов по изучению влияния давления линейную

**112**

скорость синтез-газа **V** поддерживали постоянной, равной 0,003 см/с. Таким образом, повышение давления сопровождалось увеличением нагрузки на катализатор. Анализ пол)^енных данных показывает, что характер температурных зависимостей, полученных при кондиционировании катализатора, практически не менялся с изменением давления. Однако величина давления синтез-газа влияла на оптимальную температуру синтеза: при 25 атм катализатор начинал работать при более низкой температуре. Селективность катализатора в отношении образования целевых продуктов синтеза - жидких углеводородов - заметно возрастала при повышении давления синтез-газа.

Следует отметить, что выход жидких углеводородов на наноразмерном катализаторе 100Те:8А12Оз:ЗК2О при одинаковой конверсии СО (65%) практически не менялся при повышении давления. В то же время производительность катализатора заметно возрастала вследствие большего объема синтез-газа, проходящего через катализатор при большем давлении, и достигала почти 700 г/кгРе>а при 40 атм.

Давление синтез-газа также оказывало влияние на состав жидких продуктов синтеза Фишера-Тропша наноразмерном катализаторе 100Те:8А12Оз:ЗК2О. С повышением давления с 15 до 40 атм наблюдали увеличение доли бензиновой фракции в жидких продуктах синтеза с 71 до 85%, что, по-видимому, связано с увеличением в -2,5 раза (с 19 до 50 нл/ч) линейной скорости подачи синтез-газа. При этом доля дизельной фракции уменьшалась практически вдвое, а доля восков (твердых углеводородов) - в 1,5 раза.

Установлено, что рост мольного отношения П2/СО с 0,6 до 2,4 в температурном интервале 220-300°С привел к росту выхода жидких продуктов и производительность по ним. При отношении П2/СО = 0,6 удельная производительность превышала 700 г/ кгРе-ч.

Рост нагрузки по синтез-газу на наноразмерный Ре катализатор с 2,8 до 50 нл/гРе-ч проявляется и в снижении его активности, что выражается в

**113**

уменьшении конверсии СО в 2 раза при 300°С. Однако селективность по жидким продуктам при этом увеличивается с 35 до 64%. Причиной этого возможно является менее интенсивное протекание реакции водяного газа.

Следует отметить, что увеличение нагрузки по синтез - газу с 2,8 до 50 нл/гРе-ч приводит к росту более чем на порядок производительности катализатора, которая может достигать 3 кг/кгРе-ч, что может иметь важное практическое значение.

В табл. 17 приведены основные показатели синтеза Фишера-Тропша наиболее активных катализаторов, приведенные в литерат)фных данных. Для сравнения приведен наиболее изученный нами наноразмерный катализатор 100Ре:8А12Оз:4К2О при условиях испытаний, близких к описанным в литературе и применяемым при промышленной реализации сларри-процесса и в лабораторной практике. Хотя условия испытаний не являются оптимальными для наноразмерного катализатора (нагрузка по синтез - газу 4,3 нл/гРе/ч против оптимального 50-60 нл/гРе/ч) разработанный в данном исследовании наноразмерный железосодержащий катализатор 100Ре:8А12Оз:4К2О не уступает по активности катализаторам зарубежных исследователей и ведущих нефтяных компаний, а по производительности заметно превосходит их.