**Андриянова Ольга Александровна. Получение парафиновых углеводородов из CO и H2 в жидкой фазе в присутствии тонкодисперсного сферического катализатора : диссертация ... кандидата химических наук : 05.17.07.- Москва, 2003.- 152 с.: ил. РГБ ОД, 61 03-2/469-6**

На правах рукописи

**Андриянова Ольга Александровна**

**Получение парафиновых углеводородов из**

**СО и Н2 в жидкой фазе в присутствии**

**тонкодисперсного сферического**

**катализатора.**

05.17.07 - Химия и технология топлив и специальных продуктов.

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

научный руководитель кандидат химических наук,

доцент Королёва Н.В.

**Москва - 2003**

*2*

**ОГЛАВЛЕНИЕ стр.**

ВВЕДЕНИЕ 5

**1** КАТАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

ГИДРР1Р0ВАНИЯ 9

1.1 Общие сведения о катализаторах 9

1.2 Особенности катализаторов на основе железа 10

1.3 Особенности катализаторов на основе кобальта 11

1.4 Роль носителей и промоторов в структуре катализаторов 13

1.4.1 Носители катализаторов 13

1.4.2 Промоторы катализаторов 13

1.5 Дезактивация и регенерация катализаторов 15

1.6 Способы получения катализаторов для жидкофазных

процессов 17

1.6.1 Методы синтеза катализаторов 17

1.7 Кинетика процесса 20

1.7.1 Кинетические уравнения реакций 22

1.7.2 Управление ФТ-сингезом за счёт воздействия на его кинетику 24

1.8 Технологическое оформление процесса 25

1.8.1 Основные сведения о процессе (типы промьшшенных реакторов) 25

1.8.2 Реактор со стационарным слоем катализатора 26

1.8.3 Реактор с суспендированным слоем катализатора 28

1.8.4 Реактор с псевдоожиженным(флюидизированньм) слоем катализатора.... 29

1.8.5 Суспензионный жидкофазный реактор 31

1.9 Сравнительный анализ синтеза Фишера-Тропша в трёхфазном

суспендированном слое и в других реакционных системах 35

1.10 Совокупные модели процесса Фишера-Тропша в реакторе с

суспендированным слоем катализатора 38

1.11 Выводы по литературному обзору 40

**2** ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ РЕАКТИВОВ. МЕТОДЫ

ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗ А 43

3

2.1 Характеристики используемых реактивов 43

2.2 Методика приготовления катализаторов 43

2.3 ИК-спектроскопический анализ 44

2.4 Электронная сканирующая микроскопия 47

2.5 Мессбауэровская спектроскопия 47

2.6 Методика атомно-абсорбционного анализа 48

2.7 Термогравиметрический анализ 50

2.8 Методика исследования катализаторов ртутной порометрией 50

2.9 Исследование катализаторов методом орто-пара конверсией водорода 51

2.10 Описание установки проведения ФТ-синтеза 55

2.11 Методика хроматографического анализа газов и жидкостей 57

2.12 Хромато-масс-спектрометрический метод анализа 58

2.13 Алгоритм кинетических исследований катализатора в процессе ФТ-

синтеза 61

2.14 Методика расчёта трёхфазного реактора ФТ-синтеза 62

**3** РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО,

СФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ЖИДКОФАЗНОГО

СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША 66

3.1 Выбор солей и определение условий соосаждения 66

3.2 Выбор концентрации основной соли металла и осадителя 67

3.3 Синтез катализаторов в вязкой фазе 69

3.4 Анализ катализаторов 73

3.5 Выводы 80

**4** СРАВНЕНИЕ АКТИВНОСТИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ КАТАЛИЗА-

ТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ СО... 81

4.1 Активность синтезированных катализаторов экспресс-методом орто-

пара конверсии водорода 81

4.2 Испытания катализаторов в реакции ФТ-синтеза в жидкой фазе 83

4.2.1 Активация катализаторов и определение кинетииеской области

процесса 83

4

4.2.2 Исследование активности катализатора №1 в реакции ФТ-синтеза 87

4.2.3 Исследование активности катализатора №3 в реакции ФТ-синтеза 96

4.3 Выводы 108

**5** ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА И ЕГО

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ 110

5.1 Технологическое проведение процесса Фишера-Тропша ПО

5.1.1 Описание технологической схемы ПО

5.2 Стехиометрия процесса и материальный баланс реактора ФТ-синтеза

в жидкой фазе 111

5.2.1 Стехиометрия процесса 111

5.2.2 Материальный баланс реактора 116

5.3 Выбор расчёта трёхфазного реакторам по полученным экспериментальным

данным и различным моделям 118

5.3.1 Определение геометрических размеров реактора по модели, не

учитывающей обратного перемешивания во всех фазах 123

5.3.2 Определение геометрических размеров реактора по модели,

учитывающей обратное перемешивание в газовой фазе 128

5.3.3 Тепловой баланс реактора ФТ-синтеза в жидкой фазе 132

5.3.4 Расчёт поверхности теплопередачи в реакторе и расход хладагента 136

5.4 Экономическая оценка процесса 140

5.4.1 Исследование и анализ рынка 141

5.4.2 Анализ выпускаемой продукции, себестоимость и срок окупаемости... 142

5.5 Выводы 145

ОСНОВНЫЕ в ы в о д а . 147

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 148

**ВВЕДЕНИЕ.**

*Природный газ все шире применяется в энергетике и*

*промышленности. В мировом энергобалансе его доля практически*

*сравнялась с долей нефти. Мировые разведанные запасы газа составляют 60*

*трлн. Mi, из них 40% приходится на долю России и стран СНГ. Со второй*

*половины XX в. начали интенсивно развиваться процессы газохимии,*

*позволяющие использовать природный и попутный нефтяные газы для*

*получения химических соединений имеющих важное практическое значение*

*[1].*

*В связи с истощением мировых запасов нефти в течение последних 20-*

*лет, интерес к процессу синтеза жидких моторных топлив из СО и Нг*

*постоянно растет. Одним из перспективных методов химического*

*использования углей является газификация и получение на основе СО и Нг*

*индивидуальных химических соединений и их смесей. К таким процессам, в*

*частности, относится синтез углеводородов из СО и Нг, открытый Фишером*

*и Тропшем (ФТ-синтез).*

*Первое сообщение о гетерогенном гидрировании СО на никелевых*

*катализаторах с получением метана было сделано в 1902 г. Сабатье и*

*Сендеренсом, при нормальном давлении и 200-300 °С. В 1908 г. Е.И. Орлов*

*установил, что из СО и Н2 в присутствии катализаторов синтезируется также*

*и этилен. Возможность синтеза жидких углеводородов была впервые*

*опубликована в патентах фирмы BASF в 1913г. Среди получаемых продуктов*

*были алканы, алкены, и кислородсодержащие вещества. Применяли*

*активированные щелочью кобальтосмиевые катализаторы при 10 МПа и*

*температурах выше 300 \*^С. Продолжение этих исследований привело к*

*синтезу метанола. В 1923г. Ф.Фишер и Г.Тропш установили, что реакцию*

*катализируют также стальные стружки, пропитанные щелочью. Введение*

*железоцинковых катализаторов привело в 1925г. к синтезу жидких и твердых*

*углеводородов при низком давлении (синтез Фишера-Тропша). Однако*

*выяснилось, что эти катализаторы быстро теряют активность, и поэтому*

*б*

*дальнейшие исследования были сконцентрированы на никелевом и*

*кобальтовых катализаторах. С этого периода пошло развитие процесса ФТ-*

*синтеза [2].*

*Процесс при атмосферном давлении в реакторе со стационарным слоем*

*катализатора начала разрабатывать фирма Ruhrchemie (1934г.). На*

*полупромышленных установках фирмы BASF в 1935г. была апробирована*

*методика Дуфтшмида, при которой жидкая фаза и синтез-газ проходили*

*через стационарный слой катализатора. В 1939г. был разработан синтез при*

*среднем давлении на кобальтовых катализаторах с рециркуляцией синтез-*

*газа. ФТ-синтез в реакторе с суспендированным катализатором (сларри-*

*процесс) разработан ещё Кельбелем и Аккерманом в 1938-53 гг. Следует*

*отметить процесс ARGE при среднем давлении на стационарном железном*

*катализаторе, разработанный совместно фирмами Ruhrchemie и Lurgi, а*

*также ФТ-синтез в жидкой фазе, для которого осуществлялись попытки*

*усовершенствовать технологию Дуфшмида. В результате был предложен*

*процесс с «качающимся» слоем катализатора, являющийся чем-то*

*промежуточным между типичным сларри-процессом и процессом с*

*орошением неподвижного слоя [3-9]. С 1943г. в США велась работа над*

*осуществлением ФТ-синтеза в псевдоожиженном слое катализатора. Процесс*

*в потоке взвешенного порошкообразного катализатора, разработанный*

*фирмой Kellogg, осуществлен в промышленности с 1955г. По существу,*

*единственно применяемым оставался процесс, получивший название Sasol.*

*Комплекс Sasol-1, введенный в эксплуатацию в 1956г. - это синтез в*

*реакторах со стационарным или псевдоожиженном слоем катализатора. В*

*1981 г. осуществлен пуск модернизированного производства Sasol-2, а в*

*конце 1984г. пущена установка Sasol-3. Фирма Sasol начиная с 80-х годов до*

*настоящего времени ведет серьезную разработку жидкофазного процесса*

*(Shell) [1].*

*Синтезы на основе оксидов углерода и водорода позволяют получать*

*широкую гамму продуктов: углеводороды, спирты, карбоновые кислоты,*

*7*

*эфиры, кетоны и другие органические соединения. ФТ-дизельные и*

*реактивные топлива имеют уникальные свойства - они не содержат серы,*

*азота и ароматических соединений.*

*В настоящее время химия и технология процессов на основе оксидов*

*углерода и водорода развивается по двум основным направлениям:*

*• создание новых, высокоселективных и активных катализаторов для*

*синтеза индивидуальных химических соединений и высококачественных*

*моторных топлив;*

*• совершенствование технологии превращения оксидов углерода и*

*водорода на уже созданных катализаторах.*

*Помимо проблем создания катализаторов ФТ-синтеза, обладающих*

*высокой активностью и селективностью по выбранной группе продуктов,*

*важной задачей в конструировании реакторов для данного процесса является*

*эффективный отвод выделяющегося в результате реакции тепла, так как ФТ-*

*синтез - сильно экзотермическая реакция. Распределение продуктов синтеза*

*сильно зависит от температуры. В ходе промышленной эксплуатации*

*установок ФТ-синтеза со стационарным слоем катализатора выявился ряд*

*недостатков. Часть из которых, можно устранить, если проводить синтез в*

*жидкой фазе, в слое суспендированного в жидкости катализатора («сларри-*

*процесс»), т.е. осуществлять контроль и регулирование температуры*

*возможно без затруднений, если проводить синтез в трехфазных реакторах, в*

*которых превращение газа протекает на катализаторе суспендированном в*

*жидкости.*

*Однако при осуществлении процесса в трехфазных реакторах форма и*

*дисперсность катализатора влияют на его активность и производительность*

*реактора. Сферическая форма катализатора позволяет исключить отложения*

*углерода на нем, что благоприятно сказывается на его активности.*

*Катализатор должен быть тонкодисперсным, т.е. иметь большую удельную*

*поверхность. Вследствие этого увеличивается поверхность контакта фаз, в*

*результате повышается производительность реактора [2,3].*

*Как можно заметить, каталитическое гидрирование СО, является*

*важной самостоятельной областью современной науки, и охватывает*

*большое количество различных направлений, а так же решает ряд*

*экологических и экономических проблем. В ближайшие годы по видимому,*

*будет выбрано наиболее рациональное технологическое и аппаратурное*

*решение проблем, изучены теоретические основы, созданы*

*высокоэффективные и высокоселективные катализаторы.*

*Таким образом, целью работы явилась разработка синтеза сферичного,*

*тонкодисперсного катализатора с целью получения длинноцепочечных*

*парафинов. Исследование катализаторов в процессе жидкофазного*

*гидрирования СО ( выбор и расчет модели трехфазного реактора).\_\_*

**ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.**

1. Разработан способ синтеза Ре и Со-содержащих катализаторов.

Впервые предложено введение вязкой жидкости (парафина) в водный

раствор солей на стадии осаждения компонентов для получения

тонкодисперсного сферичного катализатора.

2. Установлено влияние параметров синтеза катализаторов (типов

солей и осадителей, температуры, скорости перемешивания, времени

осаждения, рН среды) на формирование заданных характеристик

катализатора (дисперсность и форму частиц).

3. Определён ряд активности и селективности полученных

катализаторов в процессе синтеза длинноцепочных парафинов.

4. Показано, что добавки молибдена и циркония в определенном

соотношении способствуют увеличению активности Со, Ре-содержащих

катализаторов и удлинению цепи образующихся парафинов.

5. Получены кинетические параметры ФТ-синтеза для Со, Мо, *Ъх* и Со,

*Ъх* катализаторов.

6. Предложен базовый вариант технологического оформления

предлагаемого процесса. Для расчета реактора выбраны двухфазные модели

(по газу и жидкости) с учётом и без обратного перемешивания по газу.

Проведен технико-экономический анализ блока синтеза углеводородов с

синтезированными катализаторами.