

**СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2 – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ.**

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША

В.А. Пивовар, Е.В. Попок

Научный руководитель – к.х.н., С.П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Технология синтеза Фишера-Тропша довольно актуальна в нынешнее время ввиду таких факторов, как необходимость утилизации углеродсодержащих продуктов, ужесточением требований к характеристикам и свойствам моторных топлив, или монетизацией попутного нефтяного газа, который так тщетно сжигается на факельных установках российской нефтедобывающей промышленности. На современном производстве в оформлении процесса одну из передовых ролей играет катализатор. Выбор того или иного катализатора зависит от качества и свойств используемого сырья, условий протекания технологического процесса и потребностей рынка в конечных продуктах. В связи с вышесказанным основным направлением развития синтеза Фишера-Тропша является разработка и исследование катализаторов нового поколения, объединяющие в себе такие характеристики как высокая селективность, продуктивность, а главное стабильность отклика при введении технологического процесса.

В мировой промышленности известно достаточно много способов получения различных порошков. Одним из перспективных способов является метод электрического взрыва проводника. Для экспериментов использовали скрутку из 4-х проводников: 3 стальные проволоки марки СВ08, диаметром 0,4 мм. (содержание Fe не менее 98,5 масс.%) и одну кобальтовую проволоку марки К1 диаметром 0,3 мм. (содержание Co не менее 99 масс.%). Опыты проводили с использованием конденсаторной батареи суммарной емкостью 2,7 мкФ, которую заряжали до начального уровня напряжения 30 кВ. Длина взрываемого проводника составляла 70 мм, все эксперименты осуществлялись в среде аргона при давлении 2 атм. [1].

После гомогенизации порошок анализировался в процессе синтеза жидких углеводородов в качестве катализатора по методу Фишера-Тропша.

Исследования были проведены на лабораторной установке, разработанной и изготовленной ЗАО «Катакон», г. Новосибирск, работающей при повышенном давлении, схема которой представлена на рисунке 1 [2]. После загрузки в реактор, катализатор просушивался при температуре 120 °С в среде азота для удаления химически несвязанной воды с поверхности активных центров катализатора. Все образцы порошка подвергались предварительному восстановлению в токе водорода в течение 3 часов при температуре 300 °С. Восстановление образцов катализатора позволяет удалять с их поверхности связанную воду и другие газы, адсорбированные из окружающей среды.

Опыты проводились при следующих условиях: объем загружаемого катализатора составлял 8 см³, что идентично 26,14 г. Суммарный расход реагентов – 120 мл/мин. Опыты проводились под давлением 10 атм. Для проведения исследования использовалось соотношение реагентов H₂:CO = 2:1. При постепенном увеличении температуры, с шагом 10-20 °С в 30 минут проводился анализ содержания углеводородных газов в продуктах синтеза, результаты которого показаны в таблице 1. Газообразные продукты синтеза анализировались непосредственно во время проведения опытов на хроматографическом комплексе «Кристалл 5000». В состав получаемых газов входят углеводороды нормального и изо-строения с количеством атомов углерода от 1 до 6.

Таблица 1

Зависимость концентрации компонентов в отходящем газе от температуры процесса

Компоненты	Температура технологического процесса внутри реактора, °С														
	137	156	182	200	220	241	261	270	281	293	324	339	353	367	382
C2H6	0,152	0,149	0,138	0,138	0,15	0,158	0,156	0,132	0,157	0,164	0,225	3,82	3,394	9,457	0,2
Этилен	0	0	0	0,001	0,001	0,003	0,006	0,008	0,009	0,011	0,018	0,018	0,02	0,021	0,018
ацетилен	0	0	0	0,001	0,003	0,007	0,016	0,026	0,029	0,034	0,052	0,054	0,056	0,037	0,017
C3H8	0,004	0,002	0,001	0,002	0,004	0,007	0,019	0,047	0,07	0,12	0,342	0,481	0,648	0,428	0,163
Циклопропан	0	0,001	0,003	0,01	0,022	0,046	0,124	0,258	0,332	0,466	0	0	0	0	0,382
Пропилен	0	0	0	0	0	0,001	0,003	0,009	0,015	0,025	0,064	0,079	0,088	0,055	0,023
C4H10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Бутен	0	0	0	0	0,001	0,002	0,004	0,01	0,014	0,022	0,051	0,064	0,075	0,05	0,02
i-C5H12	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0,002	0,006	0,014	0,019	0,027	0,056	0,069	0,079	0,044	0,016
neo-C5H12	0	0	0	0	0	0,001	0,003	0,008	0	0	0	0	0,001	0	0,014
C6H14	0,001	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,001	0,002	0,002	0,004	0,004
C5H12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
i-C4H10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

С учетом полученных данных можно сделать вывод, что максимальный выход анализируемых веществ при 353 °С, но параллельно преобладают побочные реакции, такие как образование метана и углекислого газа. Дальнейший рост температуры приводит к деградации выхода исследуемых компонентов. Оптимальным температурным интервалом является 281-324 °С.

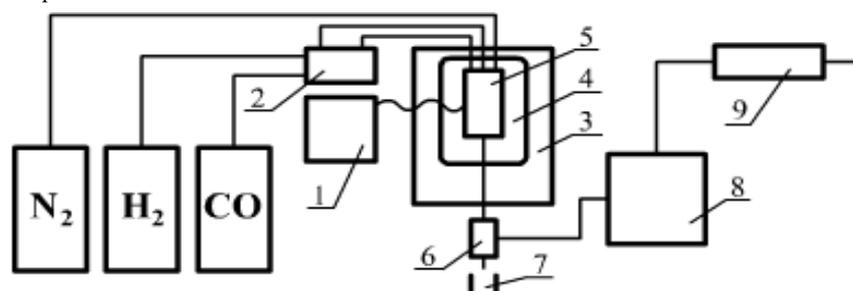


Рис 1. Схема каталитической установки: 1 – регулятор температуры, 2 – блок дозирования газов, 3 – термошкаф, 4 – рубашка реактора, 5 – реактор, 6 – сепаратор, 7 – приёмник, 8 – хроматографический комплекс, 9 – вытяжка

На втором этапе эксперимента проводилось исследование влияния давления на процесс синтеза углеводородов. Для увеличения выхода жидких продуктов давление в реакторе плавно снижали с 14,5 до 3,5 атм., для проведения данного эксперимента была выбрана температура 353 °С, как наиболее выгодная с точки зрения максимального образования углеводородов в газовом продукте синтеза. Результаты эксперимента представлены на рисунке 2.

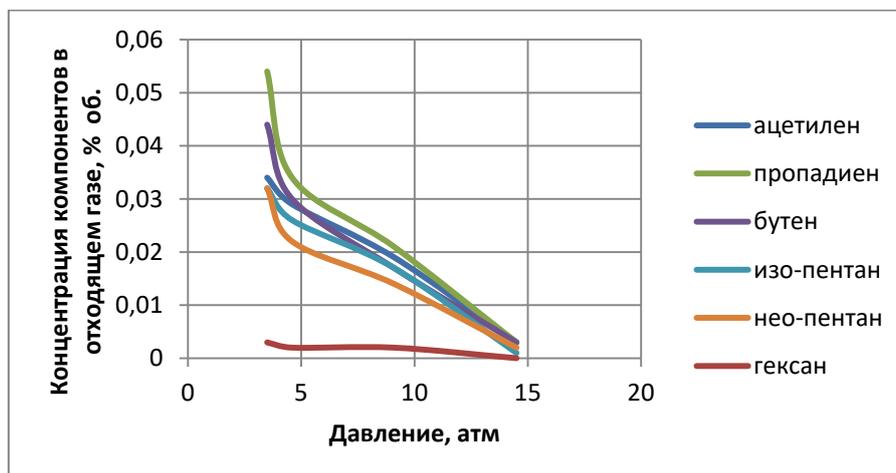


Рис 2. Зависимость выхода основных компонентов в отходящем газе от давления реакции

Как видно из графика, с повышением давления на данном катализаторе концентрация углеводородов в отходящем газе закономерно снижается, что согласуется с теоретическими представлениями о механизме процесса. Выход побочного продукта – CH_4 , наоборот, увеличивается с 6,33 до 14,22. Что касается второго побочного продукта – CO_2 , то его отклик на изменение давления незначителен, и в интервале всего эксперимента, оставался почти без изменений.

Выводы

1 Катализатор на основе порошка состава: Fe-80%, Co-20% показывает определенную активность в синтезе углеводородов из CO и H_2 , общая степень конверсии монооксида углерода в рабочем интервале температур составляет 25 – 45 %, в ходе синтеза образуются газообразные и жидкие углеводороды различного строения.

2. Уменьшение давления процесса приводит к увеличению выхода углеводородов в потоке газа и снижению побочных продуктов, что говорит о необходимости проведения процесса при пониженном давлении, близкого к атмосферному.

3. Катализатор на основе порошка состава: Fe-80%, Co-20% является перспективным образцом, однако для увеличения его активности необходимо установить и получить оптимальные значения удельной поверхности и оптимальную пористую структуру.

Литература

1. Барашников АА., Титов М.Н. Получение сплава Fe-Co методом электрического взрыва проводника// Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых ученых, 20–23 мая 2019 г., г. Томск. — Томск: Изд-во ТПУ, 2019. — [С. 35-36].
2. Sun, J., Zheng, S., Zhang, K., Song, D. The crystal plane effect of CoFe nanocrystals on Fischer-Tropsch synthesis // Journal of Materials Chemistry A. 2014. V.2. I.2. P. 13116-13122.