

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

М.Е. Маркова, С.Д. Емельянова, М.Г. Сульман

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»,
г. Тверь*

Разработка технологии синтеза Фишера-Тропша для промышленного применения требует изучения большого количества параметров. В последнее время все больший интерес стало вызывать проведение синтеза Фишера-Тропша в реакторах с барботажной колонной, сларри-реакторах [1-3], либо в жидком слое углеводородного растворителя [4]. Такие процессы в отличие от газофазного синтеза позволяют минимизировать эффект экзотермичности за счет эффективного отвода тепла, а также снизить выход восков за счет поверхностного взаимодействия с катализатором. Однако применение подобных подходов ограничено их малой изученностью. Поэтому в данной работе проведено исследование влияния температуры на жидкофазный процесс синтеза Фишера-Тропша в среде н-додекана в присутствии катализатора, содержащего железо и рутений.

Ключевые слова: *синтез Фишера-Тропша, синтез-газ, влияние температуры, конверсия CO*

Увеличение потребления моторного топлива способствует поиску альтернативных источников углеводородов. Одним из способов получения углеводородов из синтез-газа является синтез Фишера-Тропша. Он позволяет получить широкий спектр продуктов, который зависит от катализатора и условия проведения реакции.

Наиболее часто процессы синтеза Фишера-Тропша проводят в двух различных условиях: в газовой фазе в реакторах с неподвижным или псевдооживленным слоем, а также в жидкой фазе в реакторе с барботажной колонной. Реактора с неподвижным слоем используются для производства дизельного топлива. Применение реакторов с псевдооживленным слоем позволяет получать бензиновую фракцию, но с высоким выходом метана. Жидкая фаза в реакторах с барботажной колонной приводит к образованию углеводородов C₅-C₁₁, а также способствует уменьшению образования метана и дезактивации катализатора [5]. Так как синтез Фишера-Тропша является экзотермическим процессом, использование высококипящего слоя растворителя приводит к устранению локальных зон перегрева, что способствует увеличению срока службы катализатора. Однако, низкие

концентрации реагентов и диффузионные торможения способствуют значительному снижению скорости реакции по сравнению с газофазными процессами [6].

Ранее нами был разработан железо-рутениевый катализатор на основе сверхсшитого полистирола [7]. При тестировании синтезированной каталитической системы основными продуктами процесса являлись гексан и октан с селективностями 18,95 и 71,16 мольн. % соответственно. В данной статье исследуется влияние температуры проведения процесса на степени конверсии СО и скорости получения целевых продуктов.

Для оценки влияния температуры на жидкофазный синтеза Фишера-Тропша при использовании катализатора 2%Fe-1%Ru-NPS были проварьированы температуры проведения процесса от 150 до 250 °С. Остальные параметры синтеза были постоянными: давление синтез-газа – 2,0 МПа, растворитель – н-додекан, масса катализатора – 0,1 г, состав синтез-газа – СО:Н₂ = 1:4 (об.), скорость перемешивания - 700 об/мин, размер гранул катализатора – 75 мкм. Процесс проводили в периодическом режиме в реакторе высокого давления Рагг 4307.

Полученные кинетические кривые влияния температуры на конверсию СО и образование СН₄ представлены на рис. 1. Увеличение температуры процесса закономерно приводит к увеличению скорости расходования СО. При этом максимальная конверсия увеличивается с 27,6 до 39,1 % при 200 и 250 °С соответственно. Однако рост температуры приводит к резкому возрастанию селективности по метану и легким углеводородам. Такой эффект может быть связан с облегчением диффузии реагентов и продуктов, а также с увеличением десорбции продуктов реакции, что снижает скорости роста цепи в синтезе Фишера-Тропша (Таблица 1).

Таблица 1
Суммарные селективности по продуктам синтеза Фишера-Тропша при различной температуре процесса

Температура, °С	Селективность, мольн. %				
	СН ₄	С ₂ - С ₄	С ₅ -С ₁₁	Оксигенаты С ₁ -С ₅	Циклические и ароматические
150	0,32	0,96	96,09	2,61	0,02
175	0,49	1,85	96,01	1,58	0,07
200	0,73	3,29	95,82	0,06	0,1
225	8,80	9,24	81,14	0,02	0,8
250	11,12	9,87	77,67	0,02	1,32

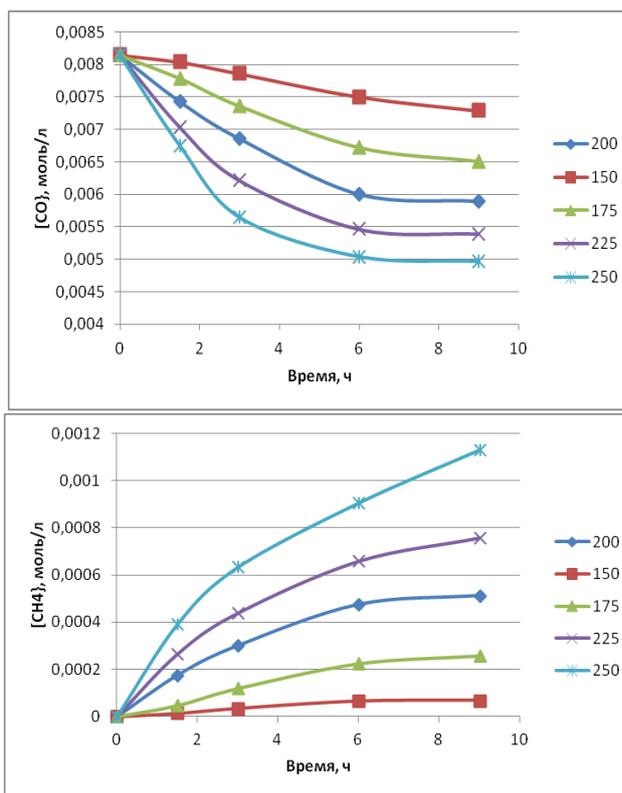


Рис. 1. Кинетические кривые расходования СО (а) и образования метана (б) при различной температуре

Для полученных зависимостей было проведено преобразование кинетических кривых расходования СО и накопления метана (Рисунок 2) и рассчитан коэффициент трансформации. Изменение селективности по основным продуктам синтеза Фишера-Тропша показывает, что при увеличении температуры меняется соотношение скоростей отдельных стадий, следовательно, значения коэффициентов трансформации для субстрата и продуктов будет различным. Учитывая принцип независимости, по полученным коэффициентам можно рассчитать кажущиеся энергии активации процессов конверсии СО и образования продуктов синтеза.

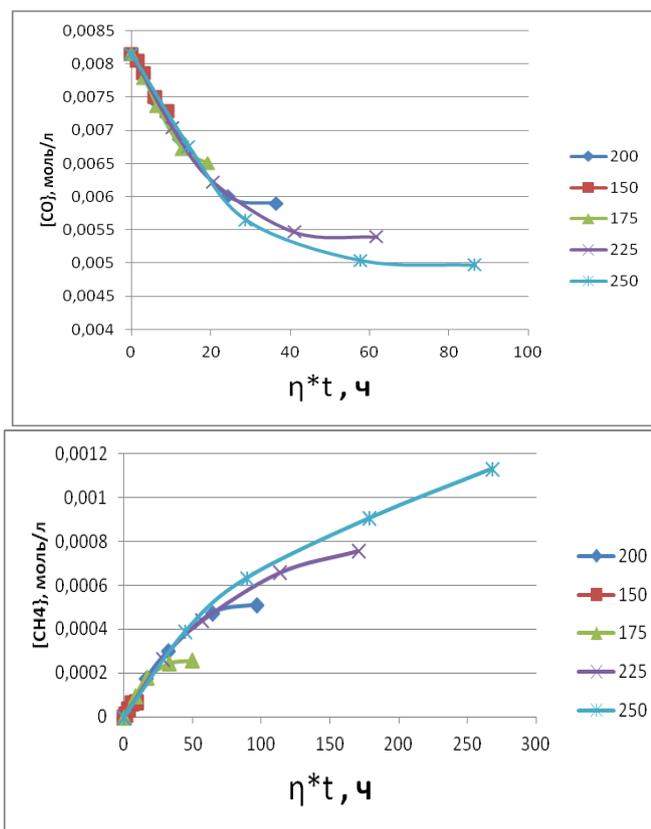


Рис. 2. Линейное преобразование кинетических кривых конверсии СО (а) и образования метана (б) при различных температурах

По данным влияния температуры на процесс синтеза Фишера-Тропша были построены зависимости Аррениуса в координатах $\ln(\eta) \sim 1/T$ (Рис. 3).

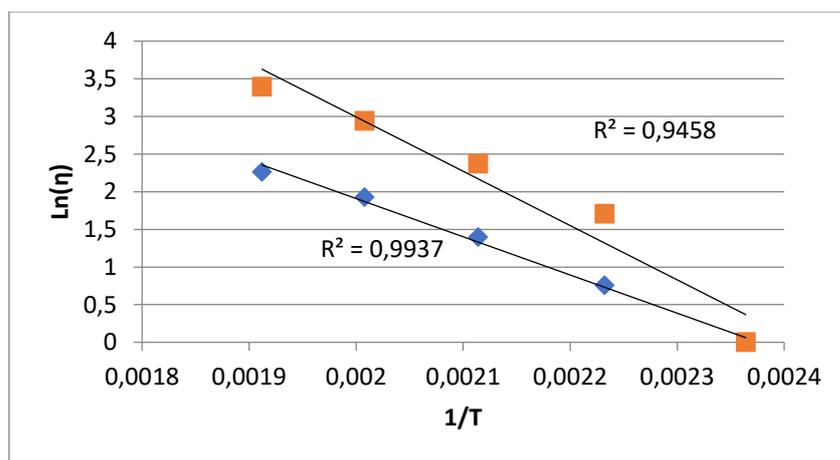


Рис. 3. Зависимость $\ln(\eta) \sim 1/T$ для расходования СО (синие точки) и образования метана (красные точки)

В исследуемом интервале температур 150-250 °С наблюдается линейная зависимость логарифма коэффициента трансформации от обратной температуры. Кажущиеся энергии активации конверсии монооксида углерода и образования метана вычислялись по тангенсу угла наклона полученных зависимостей (Таблица 2). Подобные зависимости были построены для этана, пропана и гексана (Рис. 4).

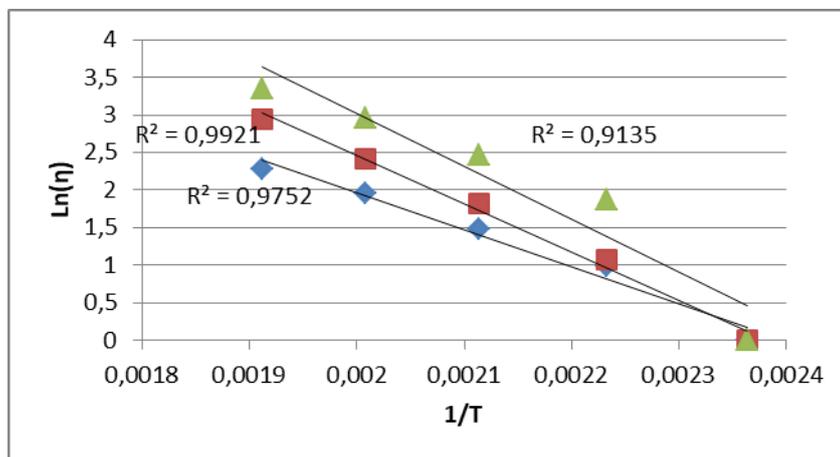


Рис. 4. Зависимость $\ln(\eta) \sim 1/T$ для образования этана (зеленые точки), пропана (синие точки) и гексана (красные точки)

Таблица 2.

Рассчитанные значения кажущейся энергии активации и предэкспоненциальных множителей уравнения Аррениуса

Значения	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₆ H ₁₄
Кажущаяся энергия активации, E _a , кДж/моль	42,2	66,3	41,1	53,4	58,3
Предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, W(0)	1,60·10 ⁵	8,07·10 ⁶	1,30·10 ⁵	4,05·10 ⁶	2,24·10 ⁷

Как видно из данных таблицы 2 энергия активации образования этана имеют наименьшее значение, что хорошо коррелирует с увеличением селективности по этану при повышении температуры (от 2,3 до 7,5 мольн. %). Для метана, наоборот, наблюдается высокое значение энергии активации. При этом его селективность также резко увеличивается с ростом температуры процесса (см. Таблицу 1). Подобная зависимость наблюдается и для гексана, селективность к которому

повысилась с 16,2 до 33,8 мольн. %. Такой феномен может быть связан с высоким значением предэкспоненциального множителя для реакций образования метана и гексана, который характеризует в данном случае число эффективных ориентаций активных алкилов (CH_3 и C_6H_{13}) на активных центрах катализатора, а также вероятность роста цепи с определенным значением числа атомов углерода [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23-23-00653).

Список литературы

1. Basha O. M., Sehabiague L., Abdel-Wahab A., Morsi B.I.// International Journal of Chemical Reactor Engineering. 2015. Vol. 13. Is. 3. P. 1-88.
2. Schweitzer J.M., Viguie J.C. //Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, 2009. Vol. 64. Is. 1. P. 63-77
3. Rados N., Al-Dahhan M. H., Dudukovic M.P. // Catalysis Today. 2003. Vol. 79–80. P. 211–218.
4. Asiaee A., Benjamin K.M. // Molecular Catalysis. 2017. Vol. 436. P. 210–217.
5. Abatzoglou N., Legras B. /IJEPR. 2015. Vol. 3. P. 9-15
6. Reactor T., Abatzoglou N., Legras B. // International Journal of Environmental Pollution and Remediation. 2015. Vol. 3. P. 9-15.
7. Патент на изобретение RU 2745214 C1, 22.03.2021. Заявка № 2020127002 от 11.08.2020
8. Mirzaei A.A., Samaneh V., Mostafa F.// Advances in Physical Chemistry, 2009. Article ID 151489. P. 1-12

Об авторах:

МАРКОВА Мария Евгеньевна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: mashulikmarkova@gmail.com

ЕМЕЛЬЯНОВА София Денисовна – магистрант 2 курса ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: emelyanovasofiya@rambler.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: sulman@online.tver.ru

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE FISCHER-TROPSCH LIQUID-PHASE SYNTHESIS PROCESS

M.E. Markova, S.D. Emelyanova, M.G. Sulman

Tver State Technical University, Tver

The development of Fischer-Tropsch synthesis technology for industrial applications requires the study of a large number of parameters. Recently, the Fischer-Tropsch synthesis in a bubbling column reactor, slurry reactors, or in a liquid layer of a hydrocarbon solvent has become increasingly interesting. Such processes, unlike gas-phase synthesis, make it possible to minimize the effect of exothermicity due to effective heat removal, as well as to reduce the yield of waxes due to surface interaction with the catalyst. However, the use of such approaches is limited by its pure development. Therefore, in this paper, the influence of temperature on the liquid-phase Fischer-Tropsch synthesis process in the medium of n-dodecane in the presence of a catalyst containing iron and ruthenium is investigated.

Keywords: *Fischer-Tropsch synthesis, synthesis gas, temperature effect, CO conversion*

Дата поступления в редакцию: 25.10.2023.

Дата принятия в печать: 13.11.2023.