

УДК 66.095.92

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША В ТРЕХФАЗНЫХ СЛАРРИ-РЕАКТОРАХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

© 2024 г. А. Е. Кузьмин, О. С. Дементьева, М. В. Куликова, Я. В. Морозова*, С. А. Свидерский, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991Россия

** E-mail: MorozovaYV@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 11.01.2024

После доработки 07.04.2024

Принята к публикации 24.04.2024

В работе проведено сравнительное исследование каталитической активности наноразмерной железосодержащей дисперсии в синтезе Фишера–Тропша (ФТ) в сларри-реакторах разных типов: емкостного типа с мешалкой (CSTR) и барботажном колонном реакторе (SBCR). Установлено, что значения конверсии СО в колонном реакторе при использовании диспергатора с четырьмя равноудаленными друг от друга отверстиями диаметром 1 мм при одних и тех же температурах процесса были ниже, чем для реактора с мешалкой, что не согласуется с литературными данными. Замена в барботажном колонном реакторе диспергирующего устройства с четырьмя отверстиями на пластину с одиночным отверстием по центру диаметром 2 мм приводило к росту конверсии СО до значений, близких к полученным в реакторе с мешалкой. Проведены расчеты констант скоростей реакции в реакторах различных типов.

Ключевые слова: железосодержащие дисперсии; синтез Фишера–Тропша; сларри-реактор

DOI: 10.56304/S2414215824010027; EDN: WTZECN

ВВЕДЕНИЕ

В промышленности синтез Фишера–Тропша (ФТ) реализован в реакторах с неподвижным слоем, с кипящим слоем и трехфазном реакторе с суспендированным слоем (сларри-реакторе) [1–4]. Последний тип реакторов является наиболее перспективным, поскольку обеспечивает достижение наиболее эффективного протекания процессов массо- и теплообмена [5–9]. Конструктивно сларри-реакторы подразделяют на барботажные суспензионные колонны (slurry bubble column reactor, SBCR) и реакторы с механическим перемешиванием (CSTR).

Недостатки реакторов с механическим перемешиванием суспензии (CSTR) — высокая мощность, необходимая для перемешивания, наличие значительного обратного перемешивания жидкости и сложность выделения катализатора из жидкой среды при непрерывной работе.

В сларри-реакторах колонного типа (SBCR), в отличие от реакторов с механическим перемешиванием, как правило, перемешивание достигается без применения мешалки, за счет барботажа пузырьков.

В связи с этим, эффективность перемешивания в таком аппарате зависит от размера пузырьков газовой фазы и скорости их движения в суспендированном слое [10].

Реакторы обоих типов позволяют применять наноразмерные катализаторы с частицами 1–100 нм, формируемые *in situ* непосредственно в жидкой среде и образующие коллоидные наносуспензии [11–13]. В настоящее время весьма перспективны технологии осуществления синтеза ФТ в сларри-реакторах с применением наноразмерных оксидов железа и кобальта (прекурсоры катализатора, нуждающиеся в активации) либо наночастиц самих этих металлов [14].

В работах [15, 16] показано, что наноразмерные каталитические дисперсии проявляют высокую активность при проведении синтеза Фишера–Тропша в жидкой фазе в реакторах с принудительным перемешиванием. Конверсия СО на таких катализаторах превышала 80%, что при прочих равных условиях существенно выше, чем конверсия СО на катализаторах, которые эксплуатируются в современных сларри-реакторах (не более 40%).

В настоящее время в литературе мало данных по закономерностям работы сларри-реакторов разного типа, где в качестве катализаторов используют наноразмерные дисперсии. В связи с этим значительный интерес представляет исследования поведения наноразмерных дисперсий при проведении СФТ в сларри-реакторах разных типов.

Цель работы — исследование особенностей поведения наноразмерных дисперсий при осуществлении синтеза Фишера–Тропша в сларри-реакторах разных типов равного объема: емкостного типа с мешалкой и барботажном колонном реакторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Наноразмерные Fe-содержащие дисперсии для синтеза Фишера–Тропша готовили термическим разложением раствора исходных соединений активного компонента (железа) и промотора (калия). Термолиз проводили путем введения расчетного количества нитрата железа и нитрата калия из 40%-го водного раствора в расплавленную дисперсионную среду (парафин марки П-2 — смесь твердых парафинов фракции C₁₉–C₃₂; производство ПАО «Славнефть-ЯНОС», Россия) при 280°C при перемешивании в токе инертного газа. Образцы сформированных дисперсий объемом 100 мл содержали в своем составе 1 мас. % Fe в расчете на металл и 0.02 мас. % K.

Физико-химические исследования катализаторов. Размер частиц наноразмерных дисперсий определяли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS (Великобритания). Пробоподготовку осуществляли растворением 0.01 г образца суспензии в 10 мл *n*-гексана с добавлением 5 мас. % ПАВ (натрия диоктилсульфосукцината).

Фазовый состав предварительно сконцентрированных наноразмерных дисперсий исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Rotaflex D/Max-RC (Великобритания) с вращающимся медным анодом и вторичным графитовым монохроматором (длина волны CuK_α-излучения 0.1542 нм) в геометрии Брэгга–Брентано в режиме непрерывного θ° – $2\theta^\circ$ сканирования в угловом диапазоне $2\theta = 10^\circ$ – 90° , скорость сканирования 2°/мин, шаг сканирования — 0.04°. Обработку экспериментальных дифрактограмм вели в программе MDI Jade 6.5, фазовый состав был идентифицирован с использованием базы дифракционных данных ICDD PDF-2.

Каталитические испытания. Для оценки каталитической активности наноразмерных дисперсий

проводили их испытания в двух трехфазных реакторах: емкостного типа с мешалкой и барботажном колонном реакторе.

Реактор с мешалкой имел общий объем 500 мл, диаметр 62 мм, ввод газа осуществляли из концевой отверстия трубки внутренним диаметром 3 мм на высоте 15 мм над дном аппарата. Обогрев стенок и дна реактора осуществляли съемной печью, температуру контролировали термопарой, расположенной внутри реактора в центре слоя суспензии. Реактор был оборудован четырехлопастной турбинной мешалкой диаметром 45 мм, высотой 5 мм с частотой вращения 450 об./мин.

Барботажный колонный реактор имел высоту внутреннего пространства 300 мм, диаметр 30 мм. Реактор равномерно обогревали по высоте электропечью, в него были введены две термопары: задающая размещалась на фиксированном расстоянии от дна колонны, контролирующая — могла перемещаться по высоте кармана. Газовый диспергатор представлял собой пластину с четырьмя равноудаленными друг от друга отверстиями диаметром 1 мм или пластину с одиночным отверстием по центру диаметром 2 мм.

Предварительно дисперсии активировали под давлением монооксида углерода (2.0 МПа) в течение 12 ч при температуре 360°C.

Синтез углеводородов осуществляли в токе синтез-газа с объемной скоростью подачи 100 ч⁻¹ с мольным отношением CO:H₂ = 1:1 под давлением 2.0 МПа в интервале температур 260–320°C. Подъем температуры осуществляли каждые 12 ч на 20°C. Отбор проб газа на анализ проводили для каждого температурного режима через 8–12 ч после подъема температуры.

Анализ реагентов и продуктов реакции. Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе «Кристаллюкс-4000» (Россия). Детектор — катарометр, газ-носитель — гелий. Использовали две хроматографические колонки: для разделения CO и N₂ применяли колонку, заполненную молекулярными ситами СаА (3 м × 3 мм), в изотермическом режиме 80°C; для разделения CO₂ и углеводородов C₁–C₄ использовали колонку, заполненную Haye Sep R (3 м × 3 мм); температурный режим — программируемый, 80–200°C, 8°C/мин.

Обработка результатов. Оценку активности наноразмерной дисперсии проводили по следующим показателям:

— конверсия CO, X_{CO} (%) — процентное отношение массы прореагировавшего CO к массе CO, входящего в реакционную зону;

$$X_{\text{CO}} = \frac{m(\text{CO})_{\text{вх}} - m(\text{CO})_{\text{вых}}}{m(\text{CO})_{\text{вх}}} \times 100\%, \quad (1)$$

селективности по продуктам, $S_{\text{пр } i}$ (%) — процентное отношение углерода, пошедшего на образование продукта, к общему количеству прореагировавшего углерода:

$$S_{\text{пр } i} = \frac{m(\text{C})_{\text{пр } i}}{m(\text{C в CO})_{\text{вх}} - m(\text{C в CO})_{\text{вых}}} \times 100\%. \quad (2)$$

Кислородсодержащие соединения образовывались в следовых количествах, поэтому не учитывались в расчетах.

Расчеты коэффициентов скорости реакции 1-го порядка и массопереноса газ–жидкость осуществляли с применением электронных таблиц Excel 2013 по соответствующим формулам для реакторов идеального вытеснения и полного перемешивания (см. далее) и методики [17]. Расчеты свойств газобразных (синтез-газ) и жидких смесей (парафин П-2) проведены с помощью ASPEN HYSYS V10, за исключением коэффициента диффузии водорода в жидкой среде (метод Гайдука–Минхаса) [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наноразмерные катализаторы представляют собой дисперсию, в которой наноразмерные железосодержащие активные частицы взвешены в дисперсионной углеводородной среде сларри-реактора. Каталитические дисперсии были проанализированы методом динамического светорассеяния непосредственно после формирования методом капельного термоллиза. Было показано, что размер частиц дисперсной фазы составлял 0.7–1.5 нм с максимумом распределения 1.1 нм: 30.8% от количества всех частиц (рис. 1).

Таким образом, исследуемый наноразмерный катализатор характеризуется мономодальным распределением с максимумом в области 1 нм, что может свидетельствовать о его высокой активности в катализе согласно ранее полученным результатам [15, 19].

Образцы исследуемых наноразмерных дисперсий были изучены методом рентгенофазового анализа (РФА). Предварительно каталитические дисперсии были активированы в токе монооксида углерода и исследованы в синтезе углеводородов по методу Фишера–Тропша в интервале температур 260–320°C. На дифрактограмме наноразмерного катализатора обнаружены пики, характерные для фаз парафина (номер карточки 40-1995 в базе данных PDF-2, угловое положение наиболее интенсивных характерных пиков 21.5 и 23.9 градусов по шкале 2θ), который

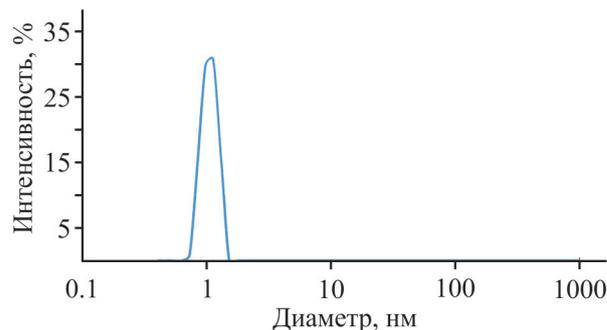


Рис. 1. Распределение частиц дисперсной фазы по размерам.

является дисперсионной средой наноразмерных дисперсий.

Показано, что исследуемая дисперсия характеризуется рефлексами магнетита Fe_3O_4 (карточка 88-0866, пики 18.4, 29.8, 35.7, 57.2 и 62.7 градусов), карбидов Fe_5C_2 (карточка 89-6158, пики 40.9, 43.5, 44.2, 47.5, 58.6, 67.9, 75.7 и 89.8 градусов) и Fe_7C_3 (карточка 17-0333, пики 39.9, 42.6, 45.2, 45.9, 50.7, 53.0, 66.0, 69.9, 79.4, 82.1, 84.2, 86.1 и 87.5). Положения перечисленных пиков схематично отображены на рис. 2 для каждой из обнаруженных фаз.

Каталитические свойства наноразмерных дисперсий были исследованы в синтезе ФТ в сларри-реакторах разного типа: барботажном колонном реакторе и реакторе с мешалкой.

Проведенное нами ранее моделирование работы барботажной колонны с применением модельных газа и жидкости [9] позволило определить предварительные параметры распределительного устройства для лабораторного реактора синтеза Фишера–Тропша типа SBCR. Согласно данным [20], для реакторов малого диаметра влияние торможения потока газа при прохождении через суспензию про-

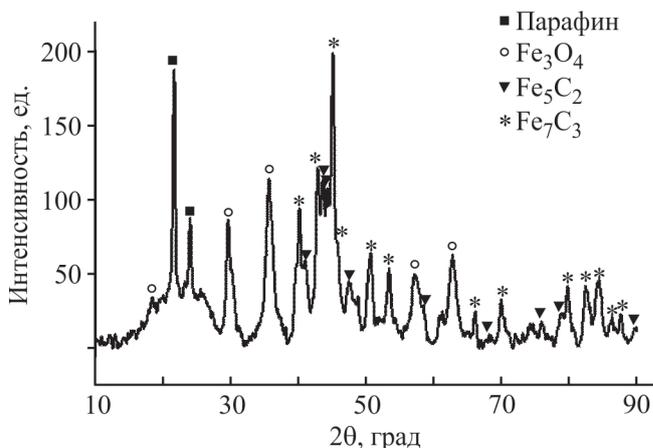


Рис. 2. Дифрактограмма наноразмерной каталитической дисперсии.

является в наибольшей степени. В связи с этим, для колонного реактора внутренним диаметром 30 мм следует ожидать значительного торможения потока газа при прохождении через суспензию и влияния работы распределительного устройства на достигаемый режим течения газа и работы реактора. Было использовано два типа распределительного устройства: с четырьмя отверстиями диаметром 1 мм для преобладающего формирования мелких пузырьков газа и с одним отверстием диаметром 2 мм для создания условий, благоприятствующих укрупнению пузырьков.

На первом этапе исследования в качестве распределительного устройства для барботажной колонны использовали пластину с четырьмя равноудаленными друг от друга отверстиями диаметром 1 мм.

Показано, что наноразмерные дисперсии проявили высокую активность в СФТ в сларри-реакторах как барботажного, так и емкостного типа: конверсия СО достигала 73–80% (табл. 1).

Установлено, что условия тепло- и массообмена, которые формируются внутри сларри-реактора в результате перемешивания с помощью механической мешалки или при барботаже влияют на основные показатели синтеза ФТ в присутствии наноразмерного катализатора (табл. 1). Во всем исследуемом температурном диапазоне конверсия СО была ниже в колонном реакторе по сравнению с реактором с мешалкой. Наиболее наглядно это наблюдалось в низкотемпературной области, при более высоких температурах синтеза разница в конверсиях СО сокращалась. При этом для колонного реактора наблю-

далась несколько меньшая селективность по C_{5+} и более высокая селективность по CO_2 .

В литературных источниках, посвященных прямому экспериментальному сопоставлению поведения каталитических суспензий синтеза ФТ в колонных реакторах и реакторах с мешалками, описываются обратные закономерности [21, 22]. Так, в [21] рассматривали реактор с мешалкой и барботажную колонну с дополнительной околдонной мешалкой.

При аналогичных условиях проведения процесса конверсия СО в колонном реакторе была существенно выше вне зависимости от скорости вращения мешалки (рис. 3). Авторы объясняли эту тенденцию большим реальным (в противовес «номинальному») временем контакта газа с катализатором в сравнительно высоком и узком колонном реакторе. Несколько меньшее, но, тем не менее, достаточно значительное (~20%) превышение конверсии СО в барботажной колонне отмечали также авторы [22], сопоставляя продолжительные опыты в реакторе с мешалкой и барботажной колонне. Поскольку колонный реактор был оснащен трубкой для внутренней рециркуляции суспензии, это, по заключениям авторов [22], позволяло снизить радиальные неоднородности потоков в узкой колонне, а также уменьшить степень продольного перемешивания, приводящего к снижению конверсии при прочих равных условиях.

Важно отметить, что для изотермических реакторов при равных условиях реактор с полным перемешиванием почти всегда (за исключением реакции

Таблица 1. Зависимость показателей работы наноразмерной каталитической дисперсии в колонном реакторе и реакторе с мешалкой от температуры

Тип реактора	T, °C	X _{CO} , %	Селективность, %			
			C ₁	C _{2–C₄}	C ₅₊	CO ₂
Барботажный колонный*	260	47	3	8	47	42
	280	68	4	12	38	46
	300	75	4	11	44	41
	320	78	4	13	39	44
Барботажный колонный**	260	25	4	8	51	36
	280	55	4	10	39	47
	300	70	4	12	37	47
	320	73	4	12	39	44
Реактор с мешалкой	260	51	4	9	46	41
	280	73	4	9	46	42
	300	75	3	10	47	40
	320	80	3	9	48	40

* Диспергатор — пластина с одним отверстием диаметром 2 мм.

** Диспергатор — пластина с 4 отверстиями диаметром 1 мм.

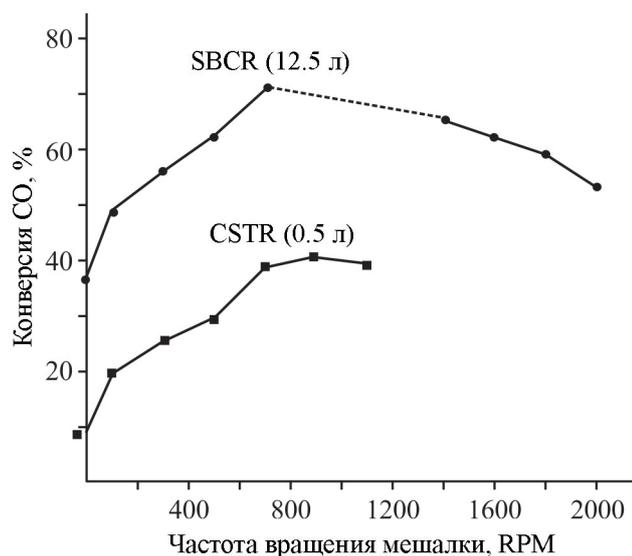


Рис. 3. Зависимость общей конверсии CO в реакторе с мешалкой (0.5 л) и колонном реакторе с мешалкой (12.5 л) от частоты вращения мешалки [21].

нулевого порядка) будет обеспечивать меньшую удельную производительность при одинаковой конверсии [23], чем любые реактора с неполным перемешиванием (наибольшая разница наблюдается с реактором идеального вытеснения, к режиму которого стараются подвести газовый поток барботажного колонного реактора синтеза ФТ).

Следовательно, для достижения одинаковой конверсии CO реактор полного перемешивания должен быть больше по объему (формальному времени контакта), чем реактор с неполным перемешиванием, т. е. при равных объемах (временах контакта) конверсия CO в реакторе с мешалкой будет ниже, чем для реакторов идеального вытеснения (или приближающихся к ним). Это вполне согласуется с наблюдениями авторов [21, 22].

Таким образом, зависимости конверсии CO от температуры, полученные в присутствии наноразмерных дисперсий для сларри-реакторов синтеза ФТ разных типов, противоречат общепринятым теоретическим представлениям.

Одной из возможных причин недостаточной активности колонного реактора может являться неоптимальный режим его работы. Известно [24], что, в зависимости от распределения пузырьков газовой фазы по размерам, возможно два типа работы барботажного колонного реактора — гомогенный и гетерогенный. Первый реализуется, когда большая часть газовой фазы представлена мелкими пузырьками размером 1–10 мм, второй — при наличии достаточной доли крупных пузырьков, 20–70 мм. Согласно [20], режим гетерогенного потока является

наиболее благоприятным по сравнению с режимом гомогенного потока. В связи с этим в конструкцию реактора было внесено изменение и в качестве диспергатора испытана пластина с одним отверстием диаметром 2 мм.

В ходе проведенных исследований было показано, что применение пластины с одним отверстием приводило к росту конверсии CO, значения которой приближались к полученным в реакторе с мешалкой, хотя и не превышали их (табл. 1).

Таким образом, использование пластины с одним отверстием позволило улучшить показатели работы барботажного реактора с наноразмерными дисперсиями, но сохранялось наблюдавшееся противоречие с литературными данными [21, 22].

Вышеописанные различия значений конверсии CO для разных типов реакторов можно объяснить, исходя из распространенных представлений для «канонического» суспензионного синтеза ФТ. Для сопоставления колонного реактора с разными диспергаторами и реактора с мешалкой таким объяснением является лимитирующее общую скорость торможение массопереносом на границе раздела фаз жидкость/газ со стороны жидкости [25–28], в свободном барботаже проявившееся больше, чем при механическом перемешивании. Для сопоставления колонных реакторов с разными параметрами диспергаторов ключевой является взаимосвязь между размерами отверстий диспергатора и пузырьковым режимом [20, 24]: в случае меньших отверстий формируются более мелкие гомогенизированные пузырьки, вовлекающиеся в перемешивание жидкой фазы и менее благоприятные для общей эффективности реактора. В случае диспергатора с отверстием большего диаметра создаются более благоприятные условия для формирования крупных (относительно применяемого диаметра реактора) пузырьков, и колонна переходит в режим гетерогенного потока, более благоприятный для эксплуатации реактора.

Для оценки справедливости данных предположений целесообразно использовать простейшее кинетическое уравнение реакции Фишера–Тропша 1-го порядка по водороду [29, 30]: $r_{\text{CO-FT}} = k_{\text{tot}}C_{\text{H}_2}$ константа (коэффициент) скорости которого определяется при полном перемешивании (приближение характера потока газа для реактора с мешалкой и, в меньшей степени — гомогенно-пузырькового режима колонного реактора) по уравнению:

$$k_{\text{tot}} = \frac{1}{2t} \frac{1}{1/[X_{\text{CO}}(2 - 3S_{\text{CO}_2})/N] - 1}$$

при идеальном вытеснении (к которому ближе гетерогенно-пузырьковый режим) — по уравнению:

$$k_{\text{tot}} = \frac{\ln\left(\frac{C_{\text{OH}_2}}{C_{\text{H}_2}}\right)}{2t} = \frac{\ln\left(\frac{1}{\frac{X_{\text{CO}}(2-3S_{\text{CO}_2})}{N}}\right)}{2t},$$

где: N — отношение водорода к СО в исходном газе, X_{CO} — общая конверсия СО, S_{CO_2} — селективность по СО₂, t — время контакта, отнесенное к полному объему реактора.

В свою очередь, для кинетического уравнения 1-го порядка возможно представление наблюдаемой k_{int} как

$$\frac{1}{k_{\text{tot}}} = \frac{1}{k_{\text{int}}} + \frac{1}{k_{\text{mas}}},$$

где k_{int} представляет «истинную» константу/коэффициент, определяемую собственно свойствами катализатора, а определяющий вклад в константу/коэффициент массопереноса k_{mas} вносит стадия массообмена газ-жидкость, отнесенная, как и кинетические параметры, к единице объема, а не удельной поверхности a : $k_{\text{mas}} \approx k_{\text{ia}}$, и которую целесообразно рассчитывать по одной из эмпирических/полуэмпирических корреляционных зависимостей [28] (ни одна из которых не апробировалась конкретно для барботируемой суспензии с наночастицами). Была выбрана модель [17], которая не только поддержи-

вает в явном виде зависимость от размера частиц и позволяет, помимо k_{ia} , оценить также газосодержание, размеры пузырьков по Co_2 и то, является ли система гомогенно- или гетерогенно-пузырьковой — но и полагается применимой как «каноническим» суспензиям каталитических частиц 50 мкм и более, так и к чисто гомогенному барботажу. Соответственно, можно предположить, что и закономерности для «промежуточных» по размеру частиц суспензий наноразмерных катализаторов приблизительно согласуются с данной корреляцией.

Используя значения $\rho_{\text{G}}(\text{CO}:\text{H}_2) = 6\text{--}6.7 \text{ кг/м}^3$; $\rho_{\text{L}} = 590\text{--}640 \text{ кг/м}^3$; $\mu_{\text{L}} \times 10^4 = 2.0\text{--}3.2 \text{ Па}\cdot\text{с}$; $\sigma = 0.01\text{--}0.013 \text{ Н/м}$; $D_{\text{H}_2\text{-Alc}} \times 10^8 = 2.6\text{--}4.6 \text{ м}^2/\text{с}$, можно рассчитать необходимые величины (табл. 2), где r_{G} — плотность газа, r_{L} — плотность жидкости, s — поверхностное натяжение, m_{L} — динамическая вязкость жидкости, ϵ — газосодержание в суспензии.

На основании вышеприведенных результатов можно сделать следующие предположения:

а) лимитирование массопереноса на границе газ-жидкость является дискуссионным — значения k_{ia} составляют $2\text{--}4 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, что приблизительно на 1–2 порядка выше значений общей константы скорости k_{tot} , для обоих типов реактора. Требуется наличие какой-либо существенной и неучтенной в формулировках [17] синергии уменьшения размера частиц и k_{ia} в наноразмерной области, чтобы лимитирование скорости реакции массопереносом стало актуальным;

Таблица 2. Оценочные значения кинетических параметров для реакторов разных типов

Тип реактора	$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{tot}}, \text{с}^{-1} \times 10^4$		$\epsilon_{\text{G}}, \%$	$d_{\text{S}}, \text{см}$	$k_{\text{ia}}, \text{с}^{-1} \times 10^4$
		идеальное вытеснение	полное смешение			
Барботажный колонный*	260	5.8	7.2	2.3	0.27	220
	280	7.7	10	2.5	0.27	250
	300	13	20	2.6	0.26	280
	320	11	17	2.7	0.25	340
Барботажный колонный**	260	3.5	4.1	2.5	0.26	280
	280	5.5	6.8	2.6	0.26	320
	300	7.8	10	2.8	0.25	380
	320	10	15	2.9	0.25	440
Реактор с мешалкой	260	—	8.8	—	—	—
	280	—	16	—	—	—
	300	—	22	—	—	—
	320	—	27	—	—	—

* Диспергатор — пластина с одним отверстием диаметром 2 мм.

** Диспергатор — пластина с четырьмя отверстиями диаметром 1 мм.

б) средний расчетный размер пузырьков по $Co_{г}$ почти не меняется в зависимости от типа диспергатора колонного реактора ($k_{га}$ оказывается выражено выше для варианта с меньшим размером отверстий). Кроме того, модель [17] указывает (расчет формального газосодержания крупных пузырьков постоянно приводил к значениям, большим общего газосодержания) на гомогенно-пузырьковый характер газового потока в обоих вариантах. Это указывает на проблематичность объяснения расхождений в значениях общей конверсии CO разными барботажными режимами. При этом, однако, немаловажно отметить, что значения k_{tot} для реактора с диспергатором 1×2 мм, рассчитанные в приближении идеального вытеснения, и для реактора с диспергатором 4×1 мм, рассчитанные в приближении полного смешения, близки друг к другу. Нельзя исключать, что расчетные подходы [17] не дают правильного представления границ между гомогенно- и гетерогенно-пузырьковым режимами в случае барботажа в наносuspensions.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что значения конверсии CO в колонном реакторе при использовании диспергатора с четырьмя равноудаленными друг от друга отверстиями диаметром 1 мм при одних и тех же температурах процесса были ниже, чем для реактора с мешалкой. Данное явление не согласуется с литературными данными [21, 22].

Замена применявшегося диспергирующего устройства на пластину с одиночным отверстием по центру диаметром 2 мм в колонном реакторе приводило к росту конверсии CO, значения которой приближались к полученным в реакторе с мешалкой при одних и тех же температурах процесса.

Взаимосвязь этих явлений в первом случае — с наличием торможения общей скорости реакции межфазным массопереносом на границе газ/жидкость, во втором — с различными режимами пузырькового потока — является дискуссионной. Фундаментальные причины, объясняющие обнаруженные особенности поведения исследуемых наноразмерных дисперсий, требуют дальнейших исследований и не исключено, что данная причина окажется общей для обеих наблюдавшихся тенденций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр

проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А. Л. Максимов — главный редактор журнала «Нефтехимия», М. В. Куликова — ответственный секретарь журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Морозова Янина Владиславовна, с.н.с., к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-0816-9910>
Свидерский Сергей Александрович, с.н.с., к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1905-1946>
Дементьева Оксана Сергеевна, с.н.с., к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6801-0158>
Кузьмин Алексей Евгеньевич, с.н.с., к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2379-1442>
Куликова Майя Валерьевна, в.н.с., д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>
Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gholami Z., Tišler Z., Rubáš V. Recent advances in Fischer–Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors // *Catalysis Reviews*. 2020. P. 1–84.
<https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1762367>
2. Martinelli M., Kumaran Gnanamani M., LeViness S., Jacobs G., Shafer W. D. An overview of Fischer–Tropsch synthesis: XTL processes, catalysts and reactors // *Applied Catalysis A: General*. 2020. V. 608. Article 117740.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117740>
3. van Steen E., Claeys M. Fischer–Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid (BTL)-process // *Chem. Eng. Technol.* 2008. V. 31. N 5. P. 655–666.
<https://doi.org/10.1002/ceat.200800067>
4. Jacobs G., Davis B. H. Reactor approaches for Fischer–Tropsch synthesis. In *Multiphase Catalytic Reactors: Theory, Design, Manufacturing, and Applications*. Önsan Z. I., Avci A. K., Eds. John Wiley & Sons, Inc., United States. 2016. P. 269–294.
<https://doi.org/10.1002/9781119248491.ch12>
5. Guettel R., Kunz U., Turek T. Reactors for Fischer–Tropsch synthesis // *Chemical Engineering and Technology*. 2008. V. 31. N 5. P. 746–754.
<https://doi.org/10.1002/ceat.200800023>
6. Davis B. H. Overview of reactors for liquid phase Fischer–Tropsch synthesis // *Catalysis Today*. 2002. V. 71. P. 249–300.
<https://doi.org/10.1007/S11244-005-2886-5>

7. Хаджиев С. Н., Крылова А. Ю. Синтез Фишера–Тропша в трехфазной системе в присутствии наноразмерных катализаторов (обзор) // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 2. С. 84–96 [Khadzhiev S. N., Krylova A. Y. Fischer–Tropsch synthesis in a three-phase system over nanocatalysts (review) // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. N 2. P. 84–96. <https://doi.org/10.1134/S096554411102006X>].
8. Savchenko V. I., Dorokhov V. G., Makaryan I. A., Sedov I. V., Arutyunov V. S. Slurry reactor system with inertial separation for Fischer–Tropsch synthesis and other three-phase hydrogenation processes // Can. J. Chem. Eng. 2016. V. 94. N 3. P. 518–523. <https://doi.org/10.1002/cjce.22413>
9. Куликова М. В., Кузьмин А. Е., Чуничев О. Б. Натурное моделирование барботажа в сларри-реакторе синтеза Фишера–Тропша с наноразмерным катализатором // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 4. С. 528–532.
10. Sauerhöfer-Rodrigo F., Díaz Is., Rodríguez M., Pérez P. Modelling of fixed bed and slurry bubble column reactors for Fischer–Tropsch synthesis // Rev. Chem. Eng. 2023. P. 1–42. <https://doi.org/10.1515/revce-2022-0041>
11. Хаджиев С. Н., Лядов А. С., Крылова М. В., Крылова А. Ю. Синтез Фишера–Тропша в трехфазной системе с наноразмерными частицами железного катализатора // Нефтехимия. 2011. Т. 51. С. 25–32 [Khadzhiev S. N., Lyadov A. S., Krylova M. V., Krylova A. Yu. Fischer–Tropsch synthesis in a three-phase system with iron catalyst nanoparticle // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. P. 24–31. <https://doi.org/10.1134/S0965544111010075>].
12. Куликова М. В., Дементьева О. С., Кузьмин А. Е., Чудакова М. В. Особенности синтеза Фишера–Тропша и гидрогенолиза длинноцепочечных алканов на кобальтсодержащих наноразмерных катализаторах в сларри-реакторе // НГК. 2016. Т. 1. С. 136–150 [Kulikova M. V., Dement'eva O. S., Kuz'min A. E., Chudakova M. V. Fischer–Tropsch synthesis and hydrogenolysis of long-chain alkanes over cobalt-containing nanosized catalysts in a slurry reactor // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. P. 1140–1153. <https://doi.org/10.1134/S0965544116120082>].
13. Kuz'min A. E., Pichugina D. A., Kulikova M. V., Dement'eva O. S., Nikitina N. A., Maksimov A. L. A possible role of paramagnetic states of iron carbides in the Fischer–Tropsch synthesis selectivity of nanosized slurry catalysts // J. Catal. 2019. V. 380. P. 485–497. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.033>
14. Kulikova M. V. The new Fischer–Tropsch process over ultrafine catalysts // Catalysis Today. 2020. V. 348. P. 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.036>
15. Куликова М. В., Хаджиев С. Н. Наноразмерные металлодержащие дисперсии как катализаторы синтеза Фишера–Тропша в трехфазных сларри-реакторах // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 796–799. <https://doi.org/10.7868/S0028242117060272> [Kulikova M. V., Khadzhiev S. N. Nanoscale metal-containing dispersions as catalysts for Fischer–Tropsch synthesis in three-phase slurry reactors // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. N 12. P. 1173–1176. <https://doi.org/10.1134/S0965544117060202>].
16. Куликова М. В., Дементьева О. С., Чудакова М. В., Иванцов М. И., Окнина Н. В. Синтез Фишера–Тропша в присутствии ультрадисперсных железосодержащих катализаторов, полученных из обратных микроэмульсий // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. С. 76–81. <https://doi.org/10.1134/S2414215816010068>
17. Lemoine R., Behkish A., Sehabiague L., Yannick J., Heintz Y. J., Oukaci R., Morsi B. I. An algorithm for predicting the hydrodynamic and mass transfer parameters in bubble column and slurry bubble column reactors // Fuel Process. Technol. 2008. V. 89. P. 322–343. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.11.016>
18. Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P. The properties of gases and liquids. 5th ed. // NY: McGraw-Hill. 2001. P. 1125–1126. ISBN 0-07-011682-2.
19. Куликова М. В., Дементьева О. С., Ильин С. О., Хаджиев С. Н. Закономерности формирования и каталитические свойства высокодисперсных железосодержащих композитных катализаторов синтеза Фишера–Тропша в сларри-реакторе // НГК. 2017. Т. 2. С. 150–157. <https://doi.org/10.1134/S2414215817020058>
20. Marettto C., Krishna R. Modelling of a bubble column slurry reactor for Fischer–Tropsch synthesis // Catal. Today. 1999. V. 52. P. 279–289. [http://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00082-6](http://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00082-6)
21. Liu Y., Hanaoka T., Miyazawa T., Murata K., Okabe K., Sakanishi K. Fischer–Tropsch synthesis in slurry-phase reactors over Mn- and Zr-modified Co/SiO₂ catalysts // Fuel Proc. Technol. 2009. V. 90. P. 901–908. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.004>
22. Neathery J. K., Davis B. H. FT catalyst performance: comparison between pilot-scale SBCR and CSTR systems // Catal. Today. 2003. V. 84. P. 3–8. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00294-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00294-3)
23. Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швец В. Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1984. 376 с.
24. de Swart J. W. A., Krishna R., Sie S. T. Selection, design and scale up of the Fischer–Tropsch reactor // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. V. 107. P. 213–218. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80337-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80337-0)
25. Hooshyar N., Vervloet D., Kapteijn F., Hamersma P. J., Mudde R. F., van Ommen J. R. Intensifying the Fischer–Tropsch synthesis by reactor structuring — a model study // Chem. Eng. J. 2012. V. 207–208. P. 865–870. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.105>

26. *Sehabiague L., Morsi B. I.* Modeling and simulation of a Fischer–Tropsch slurry bubble column reactor using different kinetic rate expressions for iron and cobalt catalysts // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2013. V. 11. P. 309–330. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2012-0017>
27. *Saxena S. C., Rozen M., Smith D. N., Ruether J. A.* Mathematical modeling of Fischer–Tropsch slurry bubble column reactors // *Chem. Eng. Commun.* 1986. V. 40. P. 97–151. <https://doi.org/10.1080/00986448608911693>
28. *Basha O. M., Sehabiague L., Abdel-Wahab A., Morsi B. I.* Fischer–Tropsch synthesis in slurry bubble column reactors: experimental Investigations and Modeling — A Review // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2015. V. 13. P. 201–288. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2014-0146>
29. *Dry M. E.* Advances in Fischer–Tropsch chemistry // *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1976. V. 15. P. 282–286. <https://doi.org/10.1021/i360060a012>
30. *Jess A., Popp R., Hedden K.* Fischer–Tropsch-synthesis with nitrogen-rich syngas: fundamentals and reactor design aspects // *Appl. Catal. A.* 1999. V. 186. P. 321–342. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00152-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00152-0)
-