

УДК 541.128 : 13 : 542.91 :  
: 547.211.547.214

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛНОСТЬЮ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2010 г. **Л.В. Синева**<sup>1,2</sup>,  
**Е.А. Козюков**<sup>1</sup>, **В.С. Ермолаев**<sup>2</sup>,  
**И.Г. Соломоник**<sup>2</sup>, **А.Ю. Крылова**<sup>1,3</sup>,  
**В.З. Мордкович**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО НПО «Синтез», Москва

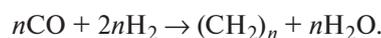
<sup>2</sup> Технологический институт сверхтвердых  
и новых углеродных материалов, Троицк

<sup>3</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

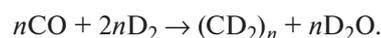
### Введение

Синтетические жидкие углеводороды — компоненты моторных топлив и химическое сырье, полученные синтезом Фишера—Тропша, в настоящее время очень популярная тема научных и околонаучных публикаций, что связано, прежде всего, с получением альтернативного топлива, в основном дизельного и авиационного, из природного и попутного газа, запасы которого (зачастую просто сжигаемого на факелах) намного превосходят нефтяные. Кроме углеводородсодержащих газов источником смеси CO и H<sub>2</sub> (синтез-газа) может служить любое углеродсодержащее сырье (например, какое-либо твердое горючее ископаемое или биомасса) для процесса ХТЛ (в частности, GTL, CTL, VTL).

Уравнение, описывающее образование углеводородов в синтезе Фишера—Тропша:



Соответственно, если водород в синтез-газе полностью заместить дейтерием, то уравнение будет выглядеть так:



Синтез Фишера—Тропша из (CO + 2D<sub>2</sub>) может служить простым и технологичным способом получения полностью дейтерированных углеводородов. Несмотря на кажущуюся очевидность этого применения синтеза Фишера—Тропша, получение полностью дейтерированных восков не было глубоко исследовано и не нашло применения в промышленной практике. Однако они расширяют перечень материалов, представляющих интерес для производителей и потребителей дейтерированных растворителей, используемых в ЯМР, радиоактивных меток, мишеней для инициирования термоядерной реакции. Кроме того, полностью дейтерированные воски могут замедлять нейтронные потоки, что определяет их применение в аппаратуре радиационного контроля, в контейнерах для перевозки и маскировки радиоактивных материалов, а также в ядерных реакторах. Известно, что замедление тем эффективнее, чем легче ядра замедлителя [1, 2]. Кроме того, от хорошего замедлителя требуется, чтобы он слабо поглощал нейтроны, т.е. имел малое сечение поглощения. Такими малыми величинами характеризуются сечения поглощения нейтронов на дейтерии и кислороде. Прекрасным замедлителем является тяжелая вода D<sub>2</sub>O. Приемлемый, но несколько худший замедлитель — обычная вода, так как водород поглощает нейтроны заметно интенсивнее, чем дейтерий. Неплохие замедлители — углерод,

**Синева Л.В.** — канд. хим. наук, вед. науч. сотр. Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов (142190, Московская обл., г. Троицк, ул. Центральная, 7а) Тел.: (495) 330-99-25. Факс: (495) 330-99-60. E-mail: sinevalv@ntcstm.troitsk.ru.

**Козюков Е.А.** — пред. совета директоров ООО НПО «Синтез» (123485, Москва, Проезд 607, 30, «Зенит-Плаза»). Тел.: (495) 229-22-00. Факс: (495) 229-22-30. E-mail: kozukov@gmail.com.

**Ермолаев В.С.** — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов. Тел.: (495) 330-99-25. Факс: (495) 330-99-60. E-mail: ermolaevvs@ntcstm.troitsk.ru.

**Соломоник И.Г.** — канд. хим. наук, вед. науч. сотр. Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов. Тел.: (495) 330-99-25. Факс: (495) 330-99-60. E-mail: solomonik@ntcstm.troitsk.ru.

**Крылова А.Ю.** — докт. хим. наук, зам. директора по науке ООО НПО «Синтез». Тел.: (495) 229-22-00. Факс: (495) 229-22-30. E-mail: krylova@synthesgtl.com.

**Мордкович В.З.** — докт. хим. наук, зав. отделом. Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов. Тел.: (495) 330-99-25. Факс: (495) 330-99-60. E-mail: mordkovich@ntcstm.troitsk.ru.

бериллий, диоксид бериллия. Полученные синтезом Фишера—Тропша полностью дейтерированные углеводороды состоят только из дейтерия и углерода, отличающихся малым сечением поглощения, в связи с чем открываются широкие перспективы для их использования именно в качестве замедлителей. Укажем еще одно преимущество получения дейтерированных углеводородов именно синтезом Фишера—Тропша: таким способом можно производить и жидкие, и твердые углеводороды с высокой молекулярной массой. Средняя молекулярная масса продуктов определяется, в первую очередь, составом катализатора, во вторую — условиями синтеза. Высокомолекулярные парафины по своим свойствам хорошо подходят для изготовления мишеней и оболочек любых форм и размеров. Кроме того, в процессе синтеза также образуется тяжелая вода, которая может быть использована на месте для получения дейтерия.

Дейтерированные углеводороды, используемые в качестве мишени или замедлителя нейтронов, по свойствам не уступают существующим, при этом основную часть себестоимости такого материала составляет стоимость тяжелой воды, используемой как источник дейтерия. Применение таких материалов будет способствовать существенному повышению уровня безопасности в ядерной сфере, а также позволит создать новое поколение регистрирующих приборов, в частности, для научных исследований.

В настоящее время основным способом получения дейтерированных органических соединений является дейтерообмен. Однако реакции дейтерообмена обратимы, что ограничивает возможность получения полностью дейтерированных молекул. Дейтерированные углеводороды можно синтезировать, используя реактивы Гриньяра [3]. При взаимодействии реактива Гриньяра с тяжелой водой образуется дейтерированный углеводород, причем дейтерий присоединяется к тому атому углерода, который был связан с галогеном. Это позволяет ввести дейтерий в определенное место молекулы, но исключает получение полностью дейтерированных углеводородов.

Целью настоящей работы явилось экспериментальное подтверждение возможности получения синтезом Фишера—Тропша нового материала — полностью дейтерированных восков, а также получение основных результатов для формирования научно-практической базы, необходимой для создания полупромышленной установки.

## Экспериментальная часть

В качестве катализатора процесса получения полностью дейтерированных восков может быть использован любой существующий кобальтовый катализатор синтеза Фишера—Тропша для получения высокомолекулярных углеводородов. Кобальт в данном случае предпочтительнее железа, поскольку в его присутствии образуются в основном неразветвленные насыщенные парафины. Поэтому в данной работе использовали катализатор, описанный в патенте РФ № 2279912 (2006) [4].

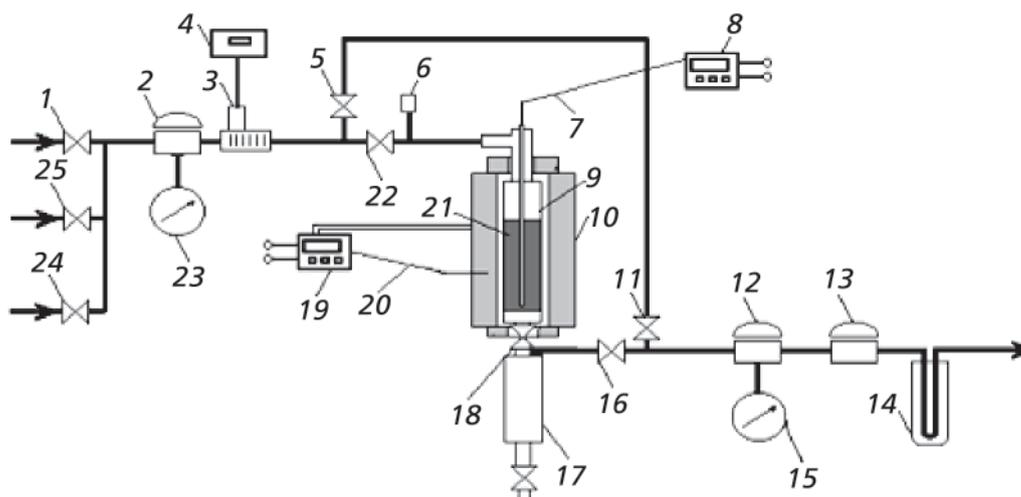
Перед синтезом катализатор активировали в токе водорода (дейтерия), подаваемого 1 ч с объемной скоростью  $3000 \text{ ч}^{-1}$  при  $450^\circ\text{C}$  и  $0,1 \text{ МПа}$ .

Синтез проводили в проточной каталитической установке при давлении  $2 \text{ МПа}$  (рис. 1). В трубчатый реактор 9 из коррозионностойкой стали с внутренним диаметром  $22 \text{ мм}$  и длиной  $550 \text{ мм}$ , снабженный карманом для термопары, загружали  $5 \text{ см}^3$  порошкового катализатора ( $7,4 \text{ г}$ ), разбавленного кварцем в соотношении  $1:10$ . Для нагрева использовали электрическую печь 10 с терморегулятором 19. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой 7 и регистрировали измерителем 8.

Водород (дейтерий) и синтез-газ (мольное соотношение  $\text{H}_2 : \text{CO} = 2$  или  $\text{D}_2 : \text{CO} = 2$ , в состав смеси вводили  $5 \text{ мол.}\% \text{ N}_2$  в качестве внутреннего стандарта) подавали в реактор из баллона. Синтез-газ подавали с объемной скоростью  $1000$  или  $2000 \text{ ч}^{-1}$ , скорость задавали регулятором массового расхода 3, давление газа поддерживали с помощью клапанов 2, 12. Отходящие газы, не сконденсировавшиеся в приемнике и ловушке 14, отправляли на сброс. Объем их рассчитывали по внутреннему стандарту ( $\text{N}_2$ ).

Образовавшиеся продукты проходили последовательно приемник 17 при комнатной температуре и ловушку 14 при  $-198^\circ\text{C}$ . В приемнике конденсировались вода и жидкие углеводороды, в ловушке — более легкие углеводороды. По окончании ежедневного 6-ч синтеза ловушку размораживали при комнатной температуре, количество жидких продуктов измерялось, а затем жидкие продукты сливали вместе с продуктами из приемника, количество которых также измерялось. Пробы образовавшегося газа для анализа отбирали после приемника 17 и регулятора давления в реакторе 12 до ловушки 14 через кран 13.

После восстановления катализатор разрабатывали в токе синтез-газа при объемной скорости  $1000 \text{ ч}^{-1}$ , поднимая температуру со  $170$  до  $200^\circ\text{C}$



**Рис. 1.** Схема установки: 1, 5, 11, 16, 18, 22, 24, 25 – вентили запорные; блок управления расходом газа; 6 – предохранительный клапан; 15, 23 – манометры; 20 – задающая термopара печи реактора; 21 – катализатор (остальные обозначения в тексте)

(в смеси  $\text{CO} + \text{D}_2 + \text{N}_2$ ) или до  $210^\circ\text{C}$  (в смеси  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$ ) на  $10^\circ\text{C}$  в день (при 6-ч синтезе), а с  $200$  и  $210^\circ\text{C}$  до  $230$  и  $235^\circ\text{C}$  соответственно для смесей  $\text{CO} + \text{D}_2 + \text{N}_2$  и  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$  — на  $5^\circ\text{C}$  в день (6 ч). Уменьшение шага подъема температуры связано с повышением активности катализатора с ростом температуры и необходимо для снижения вероятности неконтролируемого саморазогрева катализатора. Начиная с  $215^\circ\text{C}$ , синтез при одной температуре вели не менее двух дней (по 6 ч в день) до достижения постоянных показателей. Разработку в токе синтез-газа проводили до достижения оптимальной температуры синтеза, при которой производительность по углеводородам  $\text{C}_{5+}$  была наибольшей.

Наработку углеводородов из смеси  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$  проводили в режиме пуск-остановка при объемной скорости синтез-газа  $1000\text{ ч}^{-1}$ , давлении 2 МПа и температуре  $230^\circ\text{C}$  в течение 18 ч. Углеводороды из смеси  $\text{CO} + \text{D}_2 + \text{N}_2$  нарабатывали в режиме пуск-остановка при объемной скорости синтез-газа  $2000\text{ ч}^{-1}$  (за исключением первых 18 ч, когда объемная скорость синтез-газа была  $1000\text{ ч}^{-1}$ ), давлении 2 МПа, температуре  $225^\circ\text{C}$  в течение 126 ч и при  $230^\circ\text{C}$  в течение 120 ч (суммарно 246 ч без учета времени обработки для удаления восков). Воски удаляли из реактора в токе водорода (дейтерия) при  $500\text{ ч}^{-1}$ , 0,1 МПа и  $270^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. При синтезе из смеси  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$  — 1 раз по окончании 18 ч наработки, из смеси  $\text{CO} + \text{D}_2 + \text{N}_2$  — 5 раз: через 18, 105, 150, 219 и 276 ч. Для сбора восков приемник и ловушку заменяли стеклянным приемником с коническим дном.

Образовавшийся газ анализировали не меньше двух раз в день (6 ч). Жидкие углеводороды  $\text{C}_{5+}$  анализировали после удаления восков в токе водорода (дейтерия) при  $500\text{ ч}^{-1}$  и  $270^\circ\text{C}$  в течение 3 ч, отбирая только жидкую при комнатной температуре часть образовавшихся углеводородов  $\text{C}_{5+}$ . Остальные углеводороды  $\text{C}_{5+}$  — воски анализировали отдельно.

Состав исходной смеси, газообразных и жидких продуктов синтеза определяли хроматографически в предположении отсутствия изотопного сдвига по времени удерживания и с учетом базы данных по недеийтерированным углеводородам. Анализ исходной смеси —  $\text{CO} + \text{H}_2(\text{D}_2) + \text{N}_2$  и газообразных продуктов —  $\text{CH}_4(\text{CD}_4)$ ,  $\text{CO}_2$ , углеводородов  $\text{C}_2\text{—C}_4$  проводили методом газо-адсорбционной хроматографии. Детектор — катарометр. Газ-носитель — гелий, расход газа 20 мл/мин. Для разделения  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4(\text{CD}_4)$  использовали колонку  $3\text{ м} \times 3\text{ мм}$  с молекулярными ситами СаА, режим — изотермический ( $80^\circ\text{C}$ ); для разделения  $\text{CO}_2$  и углеводородов  $\text{C}_2\text{—C}_4$  — колонку с  $\text{HayeSep}$  ( $3\text{ м} \times 3\text{ мм}$ ), режим температурно-программированный ( $80\text{—}200^\circ\text{C}$ , скорость нагрева —  $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ ).

Состав жидких и растворенных в них твердых углеводородов  $\text{C}_5\text{—C}_{30}$  определяли газожидкостной хроматографией. Детектор — ПИД, газ-носитель — гелий (расход газа 30 мл/мин), колонка капиллярная длиной 50 м, неподвижная фаза —  $\text{DB-Petro}$ , режим температурно-программированный ( $50\text{—}250^\circ\text{C}$ , скорость нагрева  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ ).

Состав восков определяли также методом газожидкостной хроматографии. Детектор — ПИД, газ-носитель — гелий (расход газа 18 мл/мин), колонка капиллярная длиной 5 м, неподвижная фаза — ДВ-НТ, режим температурно-программируемый (–30–430 °С, скорость нагрева 10 °С/мин).

Для оценки эффективности синтеза Фишера–Тропша использовали параметры:

— **конверсия СО** —  $K_{CO} = 100 (m_{CO_{вх}} - m_{CO_{вых}}) / m_{CO_{вх}}$  — доля прореагировавшего СО от пропущенного, %, где  $m_{CO_{вх}}$  и  $m_{CO_{вых}}$  — мольная доля пропущенного и непрореагировавшего СО соответственно;

— **производительность катализатора (П)** — количество, г, жидких углеводородов, образовавшихся с 1 л катализатора за единицу времени, г/(л/ч);

— **выход жидких углеводородов ( $V_{C_{5+}}$ )** — количество, г, углеводородов  $C_{5+}$ , образовавшихся из 1 м<sup>3</sup> пропущенного синтез-газа, приведенного к нормальным условиям (пересчитанное на 273К и 760 мм рт. ст.), г/м<sup>3</sup>;

— **выход метана ( $V_{CH_4(CD_4)}$ )** — количество, г, метана, образовавшегося из 1 м<sup>3</sup> пропущенного газа, приведенного к нормальным условиям, г/м<sup>3</sup>;

— **выход углеводородов  $C_2-C_4$  ( $V_{C_2-C_4}$ )** — количество, г, углеводородов  $C_2-C_4$ , образовавшихся из 1 м<sup>3</sup> пропущенного газа, приведенного к нормальным условиям, г/м<sup>3</sup>;

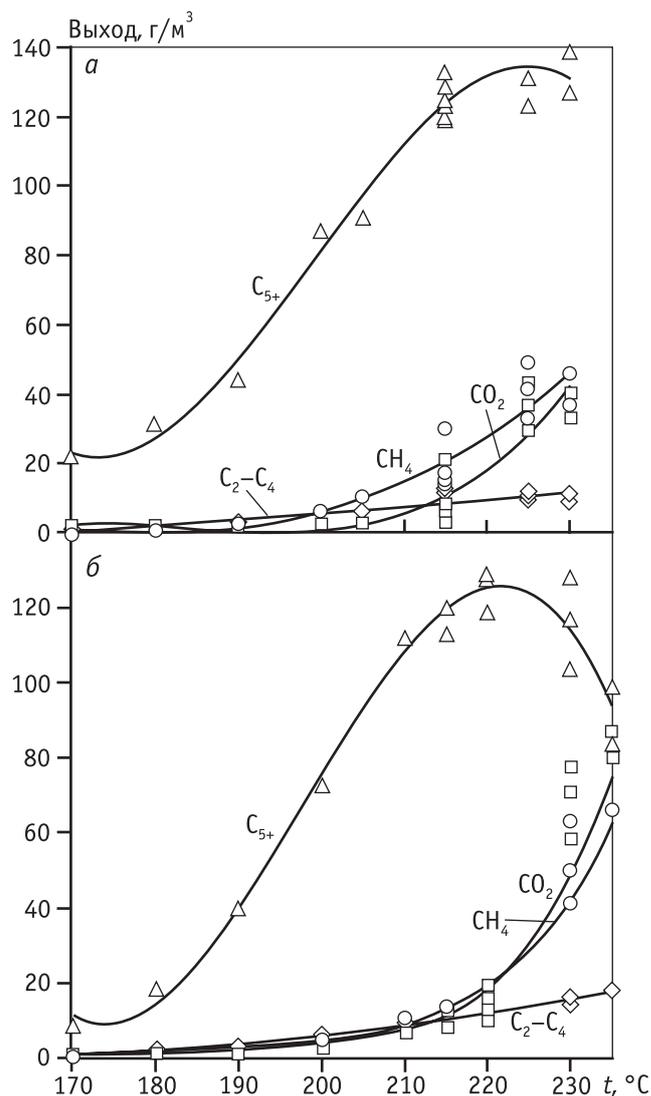
— **выход  $CO_2$  ( $V_{CO_2}$ )** — количество, г,  $CO_2$ , образовавшегося из 1 м<sup>3</sup> пропущенного газа, приведенного к нормальным условиям, г/м<sup>3</sup>;

— **селективность образования жидких углеводородов ( $S_{C_{5+}}$ )** — отношение количества молей монооксида углерода, израсходованного на образование жидких углеводородов, к общему количеству молей прореагировавшего СО, %;

— **селективность образования метана ( $S_{CH_4(CD_4)}$ )** — отношение количества молей СО, израсходованного на образование метана, к общему количеству молей прореагировавшего СО, %.

## Результаты

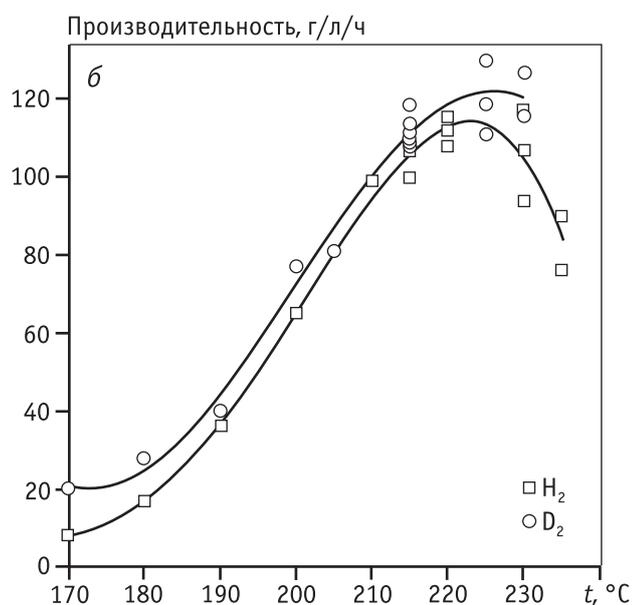
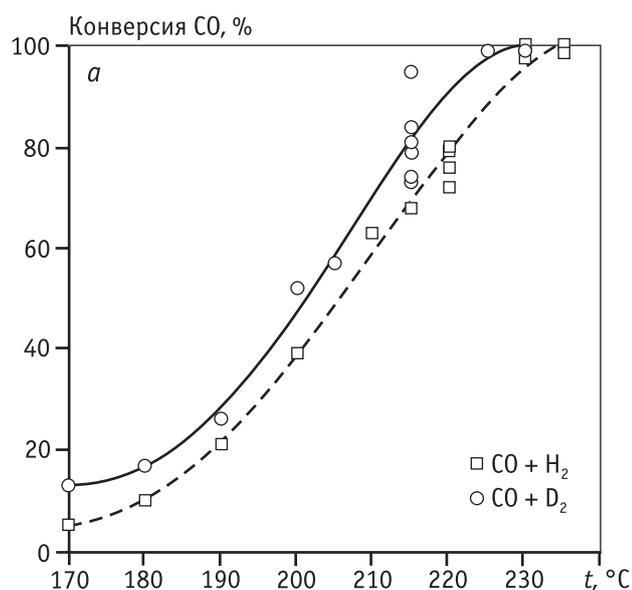
На рис. 2 представлена зависимость выходов углеводородсодержащих продуктов реакции от температуры синтеза во время разработки в токе синтез-газа после активации водородом для исходной смеси с водородом (рис. 2, а) и дейтерием (рис. 2, б) при объемной скорости синтез-газа 1000 ч<sup>-1</sup>. Для обоих составов исходной смеси выходы всех продуктов возрастали



**Рис. 2.** Зависимость выхода углеводородсодержащих продуктов синтеза от температуры синтеза для синтез-газа, содержащего дейтерий (а) и водород (б)

с повышением температуры синтеза, причем при  $t > 210$  °С выходы  $CH_4$  и  $CO_2$  увеличивались в большей степени, чем углеводородов  $C_{2+}$ . Выход углеводородов  $C_{5+}$  достигал максимума (130–140 г/м<sup>3</sup>) при температуре синтеза 220–230 °С, селективности образования углеводородов  $C_{5+}$  около 70 % при 225 °С и около 60 % при 230 °С, а селективность метанообразования — около 20 и 25 % соответственно.

Данные на рис. 3, а, описывают влияние температуры синтеза на конверсию СО во время разработки в токе синтез-газа после активации водородом в присутствии  $H_2$ ,  $D_2$ . Видно, что катализатор, активированный дейтерием и работающий в смеси СО и  $D_2$ , был несколько активнее: конверсия СО выше



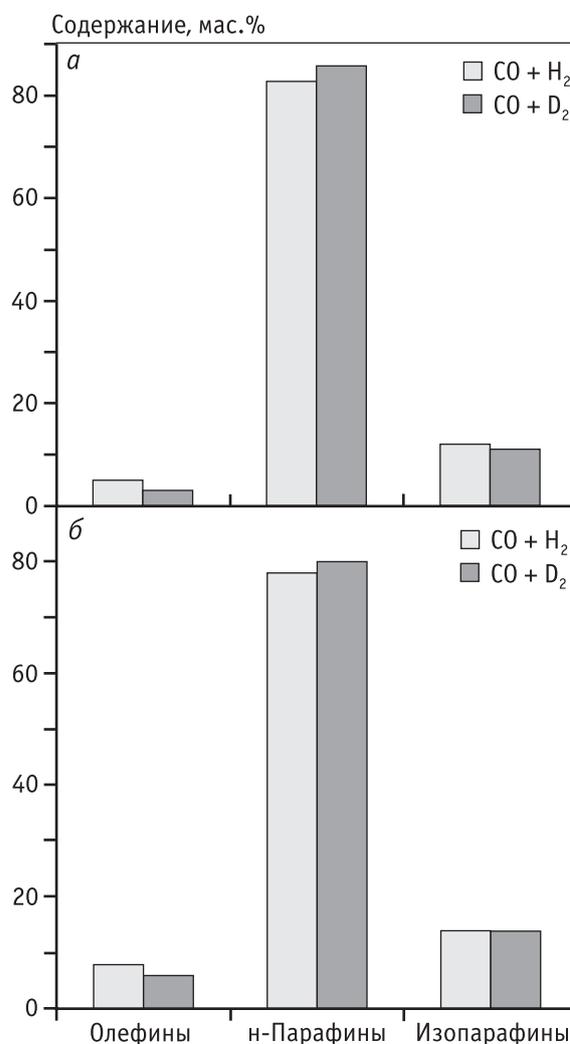
**Рис. 3.** Конверсия CO (а) и производительность по углеводородам C<sub>5+</sub> (б) в зависимости от температуры синтеза и состава исходного синтез-газа

90 % в первом случае достигалась при 215 °C, а во втором — при 230 °C. То же можно сказать и о производительности катализатора по углеводородам C<sub>5+</sub> (рис. 3, б): из смеси с дейтерием максимальная производительность составляла 130 г/л/ч и достигалась при 225 °C, а из смеси с водородом — около 120 г/л/ч при 230 °C.

Анализ жидких углеводородов, полученных при максимальной производительности, 225 °C — для смеси с D<sub>2</sub> и 230 °C — с H<sub>2</sub>, показал, что состав этих продуктов, полученных из смеси с водородом и дей-

терием, отличался незначительно (рис. 4, а), хотя можно отметить небольшое увеличение содержания неразветвленных парафинов при замене водорода на дейтерий (с 83 до 86 %). При сравнении хроматограмм было установлено, что время удерживания дейтерированных углеводородов на 0,1–0,2 с больше, чем для соответствующих недеитерированных соединений. В остальном характер хроматограмм полностью совпадал.

Перед тем, как перейти к режиму наработки при объемной скорости синтез-газа 2000 ч<sup>-1</sup> (через 18 ч работы при 1000 ч<sup>-1</sup> и 225 °C для смеси с D<sub>2</sub> и 230 °C — с H<sub>2</sub>), катализатор был подвергнут 3-ч обработке в токе D<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) при 270 °C. При этом с поверхности катализатора, работавшего в токе водородсодержащего газа, было собрано восков 24,65 г, а работавшего



**Рис. 4.** Состав жидких углеводородов (а) и восков (б), образующихся из водород- и дейтерийсодержащего синтез-газа

в токе дейтерийсодержащего газа — 27,4 г. Анализ этих продуктов показал, что их состав также практически одинаков (рис. 4, б), при этом максимальное число углеродных атомов в углеводородной цепочке составляло 52 и 53 для восков, полученных из смесей с  $H_2$  и  $D_2$  соответственно.

Из уравнения реакции (2) видно, что еще одним продуктом синтеза с участием дейтерия является тяжелая вода. Создание рецикла по электролитическому получению дейтерия из образующейся тяжелой воды может существенно улучшить экономику процесса получения полностью дейтерированных углеводородов.

В режиме наработки исследовался только один образец — в токе дейтерийсодержащего газа с объемной скоростью  $2000 \text{ ч}^{-1}$  (рис. 5). После удаления тяжелых продуктов в токе дейтерия при  $270^\circ\text{C}$  активные центры на поверхности катализатора стали

более доступны для исходных компонентов, поэтому в первый после обработки день для снижения вероятности местных перегревов в слое катализатора 6-ч синтез вели при  $220^\circ\text{C}$ , а затем — при  $225^\circ\text{C}$ .

В табл. 1 приведены данные о выходах углеродсодержащих продуктов реакции, полученные при температуре синтеза  $225^\circ\text{C}$  и объемной скорости синтеза-газа  $1000$  и  $2000 \text{ ч}^{-1}$ . Из приведенных результатов видно, что с увеличением объемной скорости выходы  $CH_4$  и  $CO_2$  снизились незначительно, выход углеводородов  $C_{2+}$  практически не изменился. Соответственно, селективность образования метана немного снизилась (до 13 %), а углеводородов  $C_{5+}$  увеличилась (до 77 %). Через 78 ч в режиме наработки восков при этих условиях (что соответствует 105 ч на рис. 5) выход метана снизился до  $17 \text{ г/м}^3$ , углеводородов  $C_2-C_4$  — до 9, а углеводородов  $C_{5+}$  — до  $117 \text{ г/м}^3$ . Наиболее снизился выход  $CO_2$  — в 5, 4 раза.

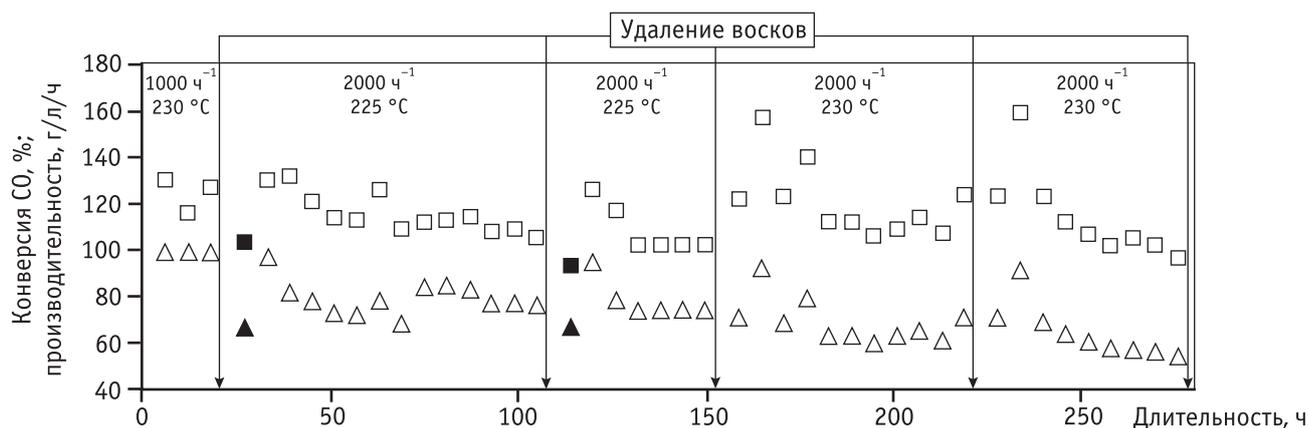


Рис. 5. Влияние длительности проведения синтеза с участием дейтерия на конверсию (1)  $CO$  и производительность (2); черные точки при объемной скорости  $2000 \text{ ч}^{-1}$  соответствуют  $220^\circ\text{C}$ ;  $\triangle$  —  $K_{CO}$ ,  $\square$  — П

Таблица 1

Зависимости выхода углеродсодержащих продуктов синтеза от объемной скорости дейтерийсодержащего синтез-газа и длительности наработки при  $225^\circ\text{C}$

Объемная скорость, $\text{ч}^{-1}$	Выход, $\text{г/м}^3$				Селективность, %	
	$CH_4$	$C_2-C_4$	$C_{5+}$	$CO_2$	$CH_4$	$C_{5+}$
1000	33	10	142	30	15	75
2000	28	10	143	27	13	77
2000 <sup>*1</sup>	17	9	117	5	10	83
2000 <sup>*2</sup>	32	10	137	10	16	77
2000 <sup>*3</sup>	16	12	111	5	10	80

<sup>\*1</sup> Через 78 ч (105 ч по рис. 5) работы при  $225^\circ\text{C}$ .  
<sup>\*2</sup> После удаления восков и 6 ч работы при  $220^\circ\text{C}$  (120 ч по рис. 5).  
<sup>\*3</sup> Через 36 ч (150 ч по рис. 5) работы при  $225^\circ\text{C}$ .

Селективности образования  $\text{CH}_4$  и углеводородов  $\text{C}_{5+}$  составили 10 и 83 % соответственно. Поскольку при этом заметно снизились и общая активность катализатора (что отразилось в падении конверсии  $\text{CO}$  с 97 до 76 %) и производительность по углеводородам  $\text{C}_{5+}$  — со 130 до 105 г/(л/ч) (см. рис. 5), логично предположить, что изменение состава продуктов связано с уменьшением числа активных каталитических центров из-за их блокирования высокомолекулярными продуктами синтеза — восками, практически того же состава, мас.%, что и полученный при  $1000 \text{ ч}^{-1}$ : 6 олефины, 80 н-парафины и 14 изопарафины, а максимальное число углеродных атомов в углеводородной цепочке составило 54. Изменение селективности катализатора в сторону увеличения доли углеводородов  $\text{C}_{5+}$  связано, вероятно, с реадсорбцией высокомолекулярных продуктов синтеза на центрах образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ .

Удаление с поверхности восков привело к восстановлению активности катализатора и выходов продуктов синтеза (см. рис. 5, табл. 1). Однако выход  $\text{CO}_2$  после удаления восков увеличился только до  $10 \text{ г/м}^3$  и не достиг первоначального значения ( $27\text{--}30 \text{ г/м}^3$ ). Было отмечено снижение активности катализатора  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  в реакциях образования  $\text{CO}_2$  [5] в результате частичного окисления реакционной водой металлического кобальта [6, 7]. По-видимому, в нашем случае также часть активных в образовании  $\text{CO}_2$  металлических центров окислилась, что привело к снижению выхода диоксида углерода в три раза.

Из данных на рис. 5 видно, что после второй об-

работки для удаления восков катализатор быстрее достиг стационарного режима при конверсии 74 %, а выходы продуктов реакции были такими же, как и через 78 ч после первой обработки (см. табл. 1). Это свидетельствует об окончании формирования активной каталитической поверхности [8, 9], на которую обработка дейтерием в мягких условиях не оказывает иного влияния, кроме очистки поверхности от высокомолекулярных продуктов синтеза. Однако производительность по углеводородам при этом составляла всего  $100 \text{ г/(л/ч)}$ . Для изучения возможности повышения производительности катализатора по целевому продукту после очередного удаления восков температура синтеза была увеличена до  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  без постепенного подъема.

Из сравнения результатов синтеза при  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  во время разработки при  $1000 \text{ ч}^{-1}$  и в первые 6 ч после удаления восков при  $2000 \text{ ч}^{-1}$  видно, что во втором случае конверсия  $\text{CO}$  составляет всего 71 % по сравнению с 99 % для режима разработки (см. рис. 2а, 3а, 5; табл. 2). Кроме того, выходы газообразных продуктов синтеза в этом случае также заметно ниже вследствие необходимости в некотором времени для формирования промежуточных комплексов на поверхности катализатора синтеза Фишера—Тропша для полноценного хода основной реакции [8, 9, 10]. Действительно, следующие 6 ч синтеза характеризовались 92 %-ной конверсией  $\text{CO}$  (рис. 5) и более высокими выходами газообразных продуктов синтеза (см. табл. 2). Но они не достигли величин, полученных при  $225 \text{ }^\circ\text{C}$  в ре-

Таблица 2

**Зависимости выхода углеродсодержащих продуктов синтеза от объемной скорости дейтерийсодержащего синтез-газа и длительности наработки при  $230 \text{ }^\circ\text{C}$**

Объемная скорость, $\text{ч}^{-1}$	Выход, $\text{г/м}^3$				Селективность, %	
	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{--C}_4$	$\text{C}_{5+}$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_{5+}$
1000	37	10	139	40	21	70
2000 (6 ч)	16	9	140	10	7	82
2000 (12 ч)	27	5	179	27	10	81
2000 <sup>*1</sup>	15	8	120	7	8	83
2000 (6 ч) <sup>*2</sup>	15	9	139	11	7	82
2000 (12 ч) <sup>*2</sup>	26	5	179	26	10	80
2000 <sup>*3</sup>	15	9	105	6	9	81

<sup>\*1</sup> Через 60 ч (213 ч по рис. 5).  
<sup>\*2</sup> После удаления восков (228 и 234 ч по рис. 5).  
<sup>\*3</sup> Через 54 ч (276 ч по рис. 5).

жимах разработки и наработки катализатора, что также объясняется уже сформировавшейся за 150 ч работы каталитической поверхностью. При этом был получен высокий выход углеводородов  $C_{5+}$  и производительность по ним: 179 г/м<sup>3</sup> и 157 г/(л/ч) соответственно (см. табл. 2, рис. 5), снизившиеся до 120 г/м<sup>3</sup> и 107 г/(л/ч) через 60 ч работы при 230 °С и 2000 ч<sup>-1</sup>: несмотря на то, что повышение температуры синтеза до 230 °С первоначально и способствовало увеличению производительности по целевым продуктам, оно было кратковременным, причем производительность снизилась до тех же 100 г/(л/ч) за меньшее время. Это — другая сторона повышения производительности по воскам: поверхность катализатора быстрее покрывается тяжелыми продуктами синтеза, что требует более частых обработок для их удаления.

Селективности образования метана (~10 %) и углеводородов  $C_{5+}$  (~82 %) в этом режиме наработки были практически теми же, как и при 225 °С, и так же не зависели от длительности наработки (см. табл. 1 и 2).

Анализ удаленных восков показал, что их состав, мас.%, не изменился при увеличении температуры синтеза на 5 °С: 5 олефины, 81 н-парафины и 14 изопарафины, а максимальное число углеродных атомов в углеводородной цепочке составило 55. Некоторое увеличение максимального числа атомов углерода в цепи (с 53 до 55) связано, вероятно, с тем, что чем больше молекулярная масса углеводорода, тем трудней его удалить с поверхности катализатора при 270 °С. Поэтому чем длительнее испытание, тем больше высокомолекулярных углеводородов скапливается на поверхности катализатора и, соответственно, удаляется при обработке в токе дейтерия.

После удаления восков наработка при 230 °С и 2000 ч<sup>-1</sup> была повторена. Из результатов на рис. 5 и в табл. 2 видно, что все основные показатели синтеза для первых после удаления восков 6 и 12 ч синтеза те же, как и в предыдущем эксперименте при этих условиях. Через 60 и 54 ч выходы газообразных продуктов синтеза были практически одинаковыми, однако конверсия СО, выход углеводородов  $C_{5+}$  и производительность во втором цикле опытов в этих условиях несколько снизились: до 54 %, 105 г/м<sup>3</sup> и 97 г/(л/ч) соответственно. Это объясняется уже отмеченными трудностями удаления наиболее тяжелых углеводородов с поверхности катализатора во время обработки дейтерием при 270 °С, что приводит

к их накоплению на каталитической поверхности в количестве, возрастающем с длительностью наработки. Такому накоплению способствует и режим «пуск-остановка», в котором велись эксперименты, поскольку хорошо известно, что чем ниже температура синтеза, тем выше вероятность роста углеводородной цепи [11].

В нашем случае катализатор работает при более низких температурах во время нагрева до температуры синтеза и охлаждения после его окончания. До начала оформления исходных данных на проектирование полупромышленной установки необходимо определить, будет ли поверхность катализатора покрываться высокомолекулярными продуктами синтеза с той же скоростью при синтезе в непрерывном режиме.

Возможно, на основании полученных данных для более полного удаления восков потребуются корректирование температуры и длительности обработки катализатора в токе дейтерия.

Суммарно катализатор эксплуатировался 276 ч, не считая 78 ч на процесс разработки. За это время было проведено пять 3-ч обработок в токе дейтерия при 270 °С, что не повлияло негативно на характеристики процесса и состав продуктов. Следовательно, можно предположить, что выбранный нами катализатор обладает высокой стабильностью и подходит для использования в полупромышленной установке для получения полностью дейтерированных восков. Кроме того, выбранный режим для удаления восков с поверхности катализатора также не влияет отрицательно на процесс, и может быть откорректирован в соответствии со средней молекулярной массой восков и режимом эксплуатации катализатора.

За время разработки и двух режимов наработки было собрано ~200 г полностью дейтерированных углеводородов  $C_{5+}$ , которые были переданы для исследования свойств этого нового материала и определения области его возможного применения.

Некоторые теплофизические свойства жидкой и паровой фаз недейтерированных (числитель) и дейтерированных (знаменатель) углеводородов при нормальных условиях, синтезированных по методу Фишера—Тропша в присутствии Со-катализатора:

$P_{\text{нас.пар}}$ , МПа .....	6,61·10 <sup>-3</sup> /7,11·10 <sup>-3</sup>
$\epsilon_{\text{пар}}^*$ .....	0,95/0,92
$\rho_{\text{пар}}$ , г/дм <sup>3</sup> .....	3,42/3,96

$\Delta H$ , кДж/моль:	
пара .....	–157/–168
жидкости .....	–320/–380
$\Delta S$ , Дж/(моль·К):	
пара .....	191/182
жидкости .....	202/204
$C_p$ , Дж/(моль·К):	
пара .....	121/121
жидкости .....	324/384
$C_p$ , Дж/(моль·К):	
пара .....	131/131
жидкости .....	351/411
$\nu$ , Па·с:	
пара .....	$6,7 \cdot 10^{-6} / 6,2 \cdot 10^{-6}$
жидкости .....	0,001/0,002
$\lambda$ , Вт/(м·К):	
пара .....	0,012/0,010
жидкости .....	0,12/0,12

\* Сжимаемость пара.

Приведенные величины получены расчетом на основании результатов хроматографического анализа и использования программного комплекса SUPERTRAPP (NIST Thermophysical Properties of Hydrocarbon Mixtures Database). Из представленных данных видно, что дейтерий, применяемый вместо водорода в исходной смеси, не влияет заметно на указанные выше свойства углеводородов, образующихся в синтезе Фишера—Тропша.

## Заключение

Экспериментально подтверждена возможность получения при помощи синтеза Фишера—Тропша нового материала — полностью дейтерированных восков, сделан первый шаг для формирования научно-практической базы, необходимой для создания полупромышленной установки. Показано, что изотопный эффект отсутствует, т.е. основные характеристики синтеза и получаемых продуктов определяются свойствами катализатора и условиями процесса независимо от того, что используют в исходной смеси — водород или дейтерий.

Установлено, что удаление восков с поверхности катализатора происходит в мягких условиях и не требует дополнительного оборудования или перенесения катализатора в другой реактор. Такая

«очистка» поверхности катализатора не влияет ни на состав продуктов синтеза, ни на его активность и производительность в синтезе дейтерированных восков при 225 °С. Повышение температуры наработки сокращает время между «очистками» в основном за счет увеличения активности катализатора в синтезе восков.

Показано, что выбранный катализатор состава, мас.%, 30 Co—0,5 Re/CoAlO<sub>x</sub> высокостабилен и подходит для использования в полупромышленной установке получения полностью дейтерированных восков.

Первая оценка свойств новых материалов показала перспективность их применения в качестве растворителей для ЯМР, радиоактивных меток, мишеней, замедлителей нейтронных потоков и др. В зависимости от областей применения возможна оптимизация состава и средней молекулярной массы получаемого продукта.

Авторы выражают благодарность С.А. Свидерскому за помощь в подготовке экспериментальных установок.

## Литература

1. Левин В.Е. Ядерная физика и ядерные реакторы. М.: Атомиздат, 1979.
2. Robertson B.C. Modern Physics for Applied Science. New York: J. Wiley, 1983.
3. Elliger C.A. // Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals. 1983. Vol. 20, Issue 1. P. 135—141.
4. Пат. 2279912 (РФ). Кобальтовые катализаторы на основе смешанных оксидов кобальта и алюминия для синтеза Фишера—Тропша / А.Ю. Крылова, Я.В. Михайлова, С.А. Свидерский. 2006.
5. Крылова А.Ю., Синева Л.В., Тараканов Д.А. // Катализ в промышленности. 2006. № 3. С. 18—25.
6. Jongsomjit B., Panpranot J., Goodwin J.G. // J. Catal. 2001. Vol. 204. P. 98.
7. Berge P.J. van, Loosdrecht J. van der, Barradas S., Kraan A.M. van der // Catal. Today. Vol. 58. P. 321.
8. Chemierohstoffe aus Kohle / Herausgegeben von Ju. Falbe. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1977.
9. Липидус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Хухрик А.В. // Химия твердого топлива. 1999. № 4. С. 58—63.
10. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. // Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. М.: ИЛ, 1954. С. 129.
11. Fischer—Tropsch Technology. Studies in Surface Science and Catalysis. Ed. By Dry M., Steynberg A. Amsterdam: Elsevier, 2004.