

УДК 661.715 : 54-44

## СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н<sub>2</sub> НА КОБАЛЬТОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2014 г. **А.П. Савостьянов,**  
**Г.Б. Нарочный, Р.Е. Яковенко,**  
**В.Г. Бакун, Н.Д. Земляков**

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)  
им. М.И. Платова, г. Новочеркасск

*Материал II Российско-Азербайджанского симпозиума «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (сентябрь 2013 г., Санкт-Петербург)*

### Введение

Прогнозы сокращения природных запасов углеводородного сырья стимулируют поиск технологий, позволяющих получать аналоги нефти и продуктов на ее основе. В этом отношении перспективным, в силу универсальности, остается синтез Фишера — Тропша (ФТ), который из СО и Н<sub>2</sub> (синтез-газ) позволяет получать углеводороды различного состава в зависимости от вида применяемого катализатора и условий синтеза [1]. Актуальность создания технологии синтетических углеводородов обусловлена востребованностью этих продуктов, в том числе высокомолекулярных, в разных областях промышленности и отсутствием такого производства в Российской Федерации.

Эффективность процесса во многом определяется такими показателями, как производительность и селективность. Существуют два подхода в повышении производительности и селективности процесса Фишера — Тропша. Первый — каталитический, заключающийся в разработке новых высокопроизводительных катализаторов, которые позволяют смещать

максимум в распределении образующихся углеводородов в сторону желаемой фракции, чему способствуют оптимизация пористой структуры, применение промоторов, активирующих добавок, увеличение теплопроводности контакта и т.п. Второй — технологический, суть которого состоит в выборе технологического оформления (тип реактора, способ организации технологических потоков) и режима процесса (температура синтеза, давление в реакторе, объемная скорость, состав исходного газа и т.п.), которые обеспечивают увеличение производительности и выхода желаемой фракции углеводородов.

Очевидно, что это двуединая задача и решаться она должна в комплексе проблем «катализатор — технологический режим». Однако анализ научно-технической информации показывает, что работ такого плана немного. Исследования чаще ограничиваются либо синтезом новых каталитических систем, либо выбором реакторов с различной организацией каталитического слоя и технологических режимов ведения процесса [2, 3]. Такой подход не достаточен для создания промышленной технологии производства продукции.

В процессе синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша образуется широкая фракция углеводородов, от метана до высокомолекулярных парафинов, в небольших количествах — кетоны, карбоновые кислоты и эфиры. Активными компонентами катализаторов процесса ФТ служат металлы VIII группы (Fe, Co, Ni, Ru) на различных пористых носителях. В промышленности, как правило, используются железные и кобальтовые контактные массы [5].

**Савостьянов А.П.** – д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой «Химическая технология высокомолекулярных соединений, органической, физической и коллоидной химии». E-mail: savost@hotmail.ru

**Нарочный Г.Б.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Химическая технология неорганических и органических веществ». E-mail: narochgb@bk.ru

**Яковенко Р.Е.** – ведущий инженер кафедры «Химическая технология высокомолекулярных соединений, органической, физической и коллоидной химии». E-mail: jakovenko@lenta.ru

**Бакун В.Г.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник кафедры «Химическая технология неорганических и органических веществ». E-mail: parochgb@bk.ru

**Земляков Н.Д.** – канд. техн. наук, доцент той же кафедры

Таблица 1

**Влияние природы носителя на состав углеводородов для катализаторов Co/носитель**

Катализатор	Олефины, %	Парафины/парафины нормального строения, %				
		C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>19+</sub>
Co-MgO-ZrO <sub>2</sub> , осажденный на диатомит	9	3/2	18/10	34/17	26/16	10/9
Co/КСКГ	8	2/1,6	17/10	34/16	26/16	13/10
Co/алюмосиликат (АС-37)	7	1/1	27/23	40/35	22/20	3/2,7
Co/θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	2/1,5	19/11	37/22	30/17	7/6
Co/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	3/2,5	21/13	30/19	29/19	11/10

В большинстве случаев распределение продуктов синтеза по молекулярной массе описывается формулой Андерсона — Шульца — Флори (ASF distribution) [4]:

$$p_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1},$$

где  $p_n$  — массовая доля углеводорода с углеродным номером  $n$ ,  $\alpha = k_1/(k_1 + k_2)$  — параметр распределения,  $k_1, k_2$  — константы роста и обрыва цепи.

Распределение ASF накладывает ограничения на максимальную селективность по любому углеводороду или узкой фракции продуктов. Для получения высокомолекулярных углеводородов необходимо стремиться к параметру распределения  $\alpha > 0,95$ . Величина  $\alpha$  растет при понижении температуры и повышении давления.

Кобальтовые катализаторы представляют собой систему «металл — оксид — носитель». Существенное влияние на физико-химические и каталитические свойства активного компонента оказывают природа носителя, условия получения оксидной формы катализатора и ее перевода в металлическое состояние. Авторами были проведены исследования кобальтовых катализаторов [5, 6], в результате которых установлены закономерности формирования активного компонента и влияние типа прекурсора на физико-химические свойства оксидной формы кобальта. Показано, что, используя различные исходные вещества, можно получать оксиды с определенной валентностью, кристаллическостью и дисперсностью металла.

В качестве носителей катализаторов были исследованы силикагель, синтетический алюмосиликат и оксиды алюминия различных марок и модификаций. Активность и селективность контактных масс определяли в проточном реакторе в условиях атмо-

ферного давления, сравнительно низких температур (160–230 °С) и малых объемных скоростей газа (100 ч<sup>-1</sup>), то есть так, как это принято в традиционном ФТ синтезе при получении углеводородов C<sub>5+</sub>, в том числе высокомолекулярных [7]. Использовали промышленный газ состава, %: CO — 26–31, H<sub>2</sub> — 58–61, N<sub>2</sub> — 2–3, CO<sub>2</sub> — 6–13, CH<sub>4</sub> — 1–3.

В табл. 1 приведены результаты испытания катализаторов, приготовленных методом пропитки [5]. Было установлено, что наряду с традиционными катализаторами осажденного типа на основе кобальта (содержащих до 30 % кобальта), катализаторы на носителях (силикагель КСКГ и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) позволяют получать углеводороды C<sub>19+</sub>, которые включают олефины и парафины нормального и изостроения. Такие каталитические системы перспективны для разработки на их основе технологии получения синтетических высокомолекулярных углеводородов.

Целью данной работы было изучение процесса и отработка технологических режимов получения синтетических углеводородов C<sub>35+</sub> (церезин<sup>1</sup>) из CO и H<sub>2</sub> по методу Фишера — Тропша на кобальтовом катализаторе.

## Экспериментальная часть

Для исследований использовали кобальтовый катализатор на силикагелевом носителе марки

<sup>1</sup> Церезин находит применение в машиностроении, радиоэлектронике, в косметической и пищевой промышленности, в производстве специальных материалов (флегматизатор). Область применения определяется его свойствами, а они зависят от способа получения. Важнейшая характеристика церезина — температура каплепадения. Синтетический церезин с температурой каплепадения 100 °С — дефицитный продукт в Российской Федерации.

КСКГ. Состав и параметры пористой структуры носителя соответствовали ГОСТ 3956—76. В качестве прекурсора оксидной формы кобальта использовали нитратную форму соли металла, нанесенную на частицы силикагеля размером 3—6 мм. После термообработки и восстановления получали каталитическую систему с содержанием кобальта 15—20 % и удельной площадью поверхности 200 м<sup>2</sup>/г. Катализатор эффективен для получения углеводородов C<sub>5+</sub> и характеризуется значительной селективностью по высокомолекулярным углеводородам (табл. 2).

Для изучения технологических аспектов процесса синтеза высокомолекулярных углеводородов использовали интегральный непрерывный проточный метод. Методика исследования процесса предусматривала непрерывную работу в течение 1800—2000 ч с постановкой балансовых опытов продолжительностью 90—120 ч. В ходе опыта анализировали состав газа на входе и выходе из установки, фиксировали количество полученных углеводородов и реакционной воды, определяли состав углеводородов и рассчитывали основные показатели процесса: контракцию (K — степень уменьшения реакционного объема), селективность и производительность по фракциям углеводородов. Погрешность расчетов не превышала 2,5 %.

Исследования проводили в интервале давлений 0,1—2,0 МПа, температур 160—220 °С, объемных скоростей газа 60—300 ч<sup>-1</sup>. Для испытаний использовали разбавленный азотом и концентрированный синтез-газ: состав 1 — 20 % CO, 40 % H<sub>2</sub>, 40 % N<sub>2</sub>; состав 2 — 33 % CO, 67 % H<sub>2</sub>. Катализатор объемом 70 см<sup>3</sup> загружали в трубчатый реактор диаметром 27 мм, помещали в изотермическую печь и восстанавливали водородом при 400 °С и ОСГ 1000 ч<sup>-1</sup> в течение 1 ч. Степень восстановления кобальта определяли волюметрически и поддерживали на уровне 50—55 %. Затем при давлении 0,1 МПа и ОСГ 100 ч<sup>-1</sup>

катализатор активировали синтез-газом, поднимая температуру от 150 °С со скоростью 2,5 °С/ч до достижения контракции (степени переработки) синтез-газа 45—50 %. Далее температуру снижали до 150 °С, устанавливали заданные параметры давления, расхода синтез-газа и вновь поднимали температуру до значений контракции 45—50 %. Продолжительность достижения стационарного состояния системы «катализатор — реакционная среда» составляла не менее 90 ч.

Контракцию для синтез-газа, разбавленного азотом, %, рассчитывали по формуле

$$K = \frac{V_{\text{вх}}(C_{\text{CO+H}_2} + C_{\text{N}_2}) - V_{\text{вых}}}{V_{\text{вх}}C_{\text{CO+H}_2}} \cdot 100,$$

где  $V_{\text{вх}}$ ,  $V_{\text{вых}}$  — расход газа на входе в реактор и на выходе из реактора, м<sup>3</sup>/ч;  $C_{\text{CO+H}_2}$ ,  $C_{\text{N}_2}$  — концентрация синтез-газа и азота в исходном газе, доли ед.

Анализ состава синтез-газа и газообразных продуктов осуществляли методами газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии на хроматографе марки «Кристалл 5000» с детектором по теплопроводности и колонками, заполненными фазами Haysep R и NaX. Состав углеводородов определяли: C<sub>5+</sub> — методом капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent GC 7890 с масс-селективным детектором MSD 5975C и капиллярной колонкой HP-5MS; высокомолекулярных — методом фракционирования, выделяя фракции углеводородов в зависимости от температуры кипения, в том числе с температурой кипения выше 450 °С (церезин).

## Результаты экспериментов

Известно, что в системах с неподвижным слоем катализатора повышение температуры синтеза сдвигает селективность процесса в сторону образования

Таблица 2

### Влияние температуры на селективность и производительность процесса по углеводородам при давлении 1,5 МПа

t, °С	ОСГ, ч <sup>-1</sup>	K, %	Селективность, %			Производительность, кг/(м <sup>3</sup> <sub>кат</sub> ·ч)		
			CH <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	C <sub>35+</sub> (церезин)	CO	C <sub>5+</sub>	C <sub>35+</sub> (церезин)
166	60	59,2	2,1	94,0	14,3	15,5	7,3	1,1
183	60	71,8	4,1	88,5	10,9	18,4	8,5	0,9
170	100	45,0	4,7	89,0	14,9	19,3	8,9	1,3
187	100	73,8	6,1	82,9	4,6	28,4	12,1	0,6

продуктов с меньшей молекулярной массой. Увеличению выхода высокомолекулярных углеводородов способствуют низкие объемные скорости газа и повышение давления [8].

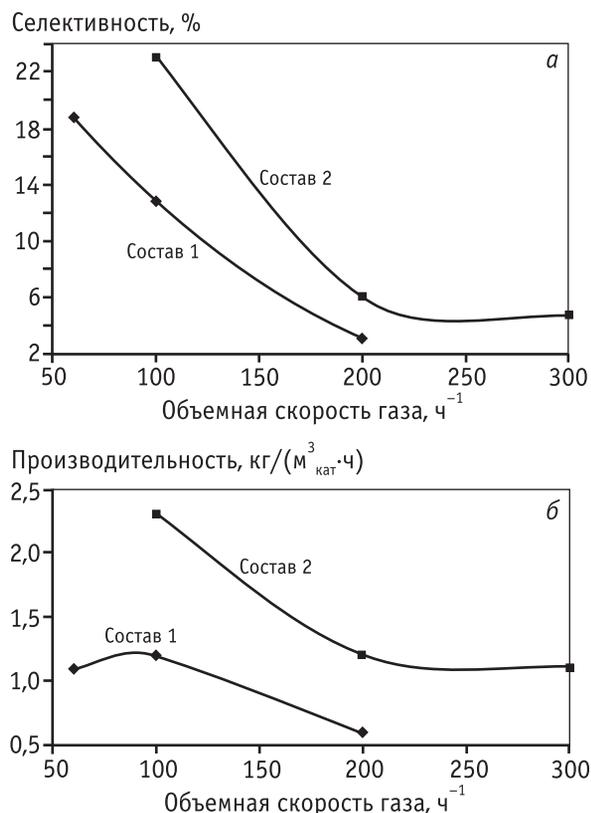
Программа экспериментальных исследований включала несколько этапов. На первом этапе при заданном давлении и объемной скорости газа оценивали влияние температуры, определяли степень переработки синтез-газа (состав 1), оптимальную для получения высокомолекулярных продуктов. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Процесс синтеза при ОСГ  $60 \text{ ч}^{-1}$ , давлении  $1,5 \text{ МПа}$  и температуре  $166 \text{ }^\circ\text{C}$  характеризуется высокой селективностью по углеводородам  $\text{C}_{5+}$ , в том числе по  $\text{C}_{35+}$  (церезин). Селективностью по метану не превышает  $2,1 \%$ , производительность катализатора по церезину составляет  $1,1 \text{ кг}/(\text{м}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ . Увеличение температуры процесса до  $183 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к росту контракции, и за счет большего объема переработанного синтез-газа производительность по углеводородам  $\text{C}_{5+}$  несколько возрастает, а селективность снижается, в том числе на  $24 \%$  по высокомолекулярным —  $\text{C}_{35+}$  (церезин).

При увеличении объемной скорости газа до  $100 \text{ ч}^{-1}$  влияние температуры на селективность и производительность процесса по высокомолекулярным продуктам  $\text{C}_{35+}$  (церезин) становится более существенной: повышение температуры снижает эти показатели в три и два раза соответственно и сопровождается повышением производительности по СО и углеводородам  $\text{C}_{5+}$ .

При изучении влияния состава синтез-газа и объемной скорости на процесс получения углеводородов  $\text{C}_{35+}$  (церезин) контракцию газа поддерживали постоянной на уровне  $50 \%$ . Результаты исследований, проведенных при давлении  $1,5 \text{ МПа}$  в интервале ОСГ  $60\text{—}300 \text{ ч}^{-1}$ , для газа составов 1 и 2 в обобщенном виде приведены на рис. 1.

Сравнение результатов показывает, что независимо от состава газа с увеличением объемной скорости селективность и производительность по высокомолекулярным углеводородам  $\text{C}_{35+}$  снижаются. Заметное изменение этих показателей наблюдается в интервале ОСГ  $60\text{—}200 \text{ ч}^{-1}$ , менее существенное — в интервале  $200\text{—}300 \text{ ч}^{-1}$ . Разбавление синтез-газа азотом во всем исследованном диапазоне ОСГ привело к уменьшению селективности и производительности по высокомолекулярным углеводородам  $\text{C}_{35+}$ . Следовательно, при разработке технологии высокомолекулярных углеводородов в качестве сырья це-

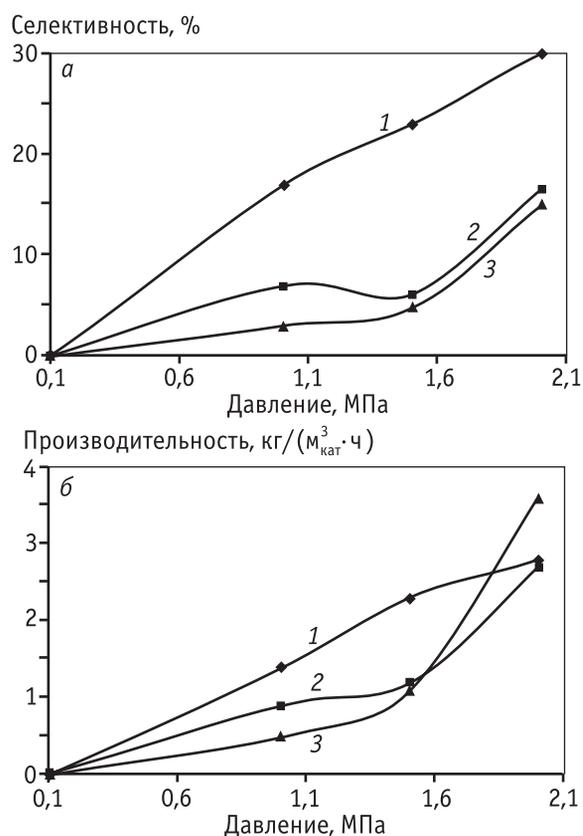


**Рис. 1.** Зависимость селективности (а), и производительности (б) по углеводородам  $\text{C}_{35+}$  (церезин) от объемной скорости газа для составов 1 и 2 синтез-газа при  $1,5 \text{ МПа}$

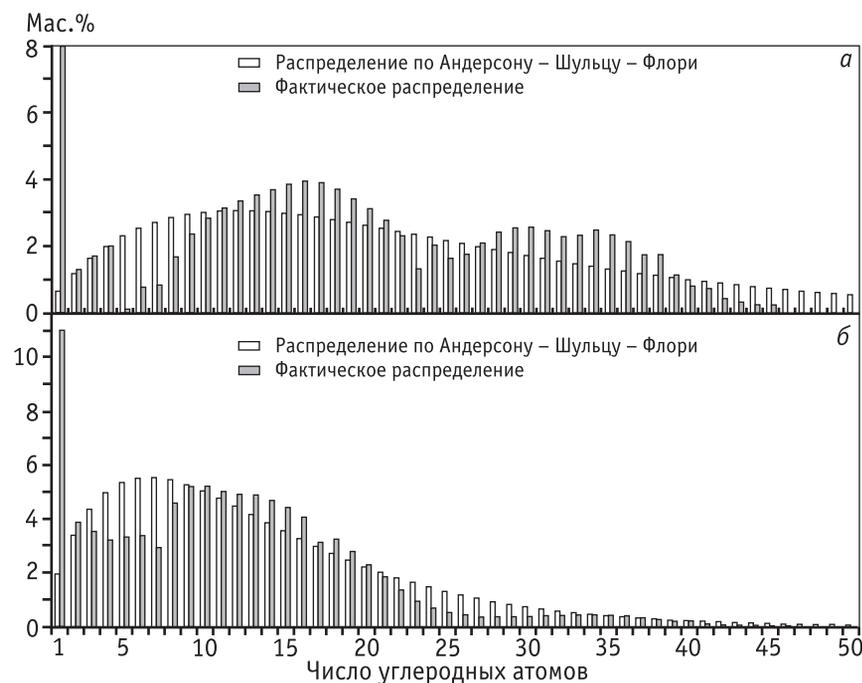
лесообразно использовать синтез-газ с высоким содержанием СО и  $\text{H}_2$  и с минимальным количеством инертных примесей.

Для определения влияния давления на технологические показатели по углеводородам  $\text{C}_{35+}$  (церезин) были проведены исследования в интервале давлений  $0,1\text{—}2,0 \text{ МПа}$  и ОСГ  $100\text{—}300 \text{ ч}^{-1}$  на газе состава 2. Полученные результаты представлены на рис. 2.

При увеличении давления от  $0,1$  до  $2,0 \text{ МПа}$  независимо от величины ОСГ селективность и производительность по церезину возрастают при всех исследованных давлениях, однако динамика роста этих показателей различна. При ОСГ  $100 \text{ ч}^{-1}$  отмечается практически линейная зависимость селективности и производительности процесса по углеводородам  $\text{C}_{35+}$  от давления. В то же время изменения этих показателей при ОСГ  $200$  и  $300 \text{ ч}^{-1}$  имеет иной характер: наблюдается уменьшение селективности в  $2\text{—}3$  раза при ОСГ  $200 \text{ ч}^{-1}$ , при увеличении ОСГ до  $300 \text{ ч}^{-1}$  это уменьшение замедляется. При  $2,0 \text{ МПа}$  и  $300 \text{ ч}^{-1}$  производительность начинает превышать



**Рис. 2.** Зависимость селективности (а) и производительности (б) по углеводородам  $C_{35+}$  (церезин) от давления при разных ОСГ: 1 – 100 ч<sup>-1</sup>; 2 – 200 ч<sup>-1</sup>; 3 – 300 ч<sup>-1</sup>



**Рис. 3.** Молекулярно-массовое распределение углеводородов при давлении 1,5 МПа, ОСГ – 100 ч<sup>-1</sup> (а) и ОСГ – 300 ч<sup>-1</sup> (б). Состав газа, %:  $CO - 33; H_2 - 67$

аналогичные показатели, полученные для 100 и 200 ч<sup>-1</sup>. По-видимому, это обусловлено диффузионными ограничениями, связанными с переходом протекания процесса от внешнедиффузионной к внутридиффузионной области.

Конкретные значения технологических параметров получения фракции углеводородов в конечном счете будут определяться экономическими факторами. Например, максимальное рабочее давление должно находиться с учетом соотношения между ростом производительности процесса и расходом энергии на сжатие газовой смеси, а также увеличением затрат на изготовление оборудования.

### Обсуждение результатов

Разработка технологии процесса неразрывно связана с изучением закономерностей образования продуктов синтеза. Их понимание дает возможность целенаправленно оптимизировать технологические параметры процесса и минимизировать затраты на производство. Проведенные исследования показали, что молекулярно-массовое распределение (ММР) углеводородов, образующихся на кобальтовом катализаторе, близко к рассчитанному по формуле Андерсона — Шульца — Флори (ASF). Однако

на кривой фактического распределения углеводородов явно просматриваются три максимума, указывающие на то, что в реальных условиях синтеза распределение описывается более сложными зависимостями.

Изменение параметров проведения синтеза, например ОСГ (рис. 3), позволяет управлять составом образующихся углеводородов. Полученные данные по ММР хорошо согласуются с результатами, приведенными в [9].

В литературе обсуждается ряд причин, приводящих к отклонениям от распределения ASF. Предложены различные механизмы процесса, объясняющие подобные отклонения [9]. Например, заниженное или завышенное содержание метана в продуктах связывают с протеканием реакции

прямого гидрирования СО либо с тем, что метан и углеводороды  $C_{2+}$  образуются на различных активных центрах поверхности катализатора, инициирующих реакции и приводящих к росту или обрыву углеводородной цепи. Наличие нескольких максимумов на кривой ММР свидетельствует о росте цепи по нескольким типам интермедиатов, на образование которых оказывают влияние природа и размер кристаллитов активного компонента катализатора, его пористая структура, параметры синтеза (температура, давление, линейная скорость газа в реакторе и т.п.). Изменение физико-химических свойств катализатора или условий проведения процесса может вызывать изменение механизма образования углеводородов (рассмотрение этого вопроса выходит за рамки данной статьи).

Синтез углеводородов с большой молекулярной массой наиболее эффективно протекает в глубокой диффузионной области. С повышением объемной скорости газа растет масштаб турбулентности в каталитическом слое, ослабевают диффузионные ограничения и как следствие показатели процесса по церезину уменьшаются. Для увеличения производительности процесса по высокомолекулярным углеводородам следует повышать давление с целью смещения протекания процесса во внутридиффузионную область. Это также способствует возрастанию степени покрытия поверхности катализатора реагентами, интермедиатами и продуктами. Повышение давления подавляет побочные реакции олефинов и влияет на включение последних в рост цепи углеводородных связей [10].

## Заключение

В результате проведенных исследований установлены показатели процесса получения синтетических углеводородов  $C_{35+}$  из СО и  $H_2$  на кобальтовом катализаторе, что позволяет приступить к разработке и проектированию опытно-промышленной установки. Определена область технологических параметров, при которых достигаются максимальные показа-

тели процесса: селективность и производительность по высокомолекулярным углеводородам  $C_{35+}$  (церезин). Установлено, что повышение давления от 0,1 до 2,0 МПа способствует их росту, увеличение объемной скорости газа в интервале от 60 до 300  $ч^{-1}$  и температур от 160 до 190  $^{\circ}C$  приводит к уменьшению этих показателей. Состав образующихся углеводородов в целом соответствует молекулярно-массовому распределению ASF. В разрабатываемой технологии получения высокомолекулярных углеводородов  $C_{35+}$  (церезин) следует использовать концентрированные смеси синтез-газа.

*Статья подготовлена по результатам, полученным в ходе выполнения проекта № 2945 государственного задания № 2014/143 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки.*

## Литература

1. Григорьев Д.А., Полетаева О.Ю., Мовсум-Заде Э.М., Лapidус А.Л. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 10. С. 26—35.
2. Крылова А.Ю., Козюков Е.А. // Химия твердого топлива. 2007. № 6. С. 16—25.
3. Хасин А.А. // Газохимия. 2008. № 2. С. 28—36.
4. Катализ в  $C_1$ -химии. / Под. ред. В. Кайма. Л.: Химия, 1987. 296 с.
5. Савостьянов А.П., Бакун В.Г., Яковенко Р.Е. // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2013. № 3. С. 55—61.
6. Савостьянов А.П., Стрижакова Ю.А., Лapidус А.Л., Бакун В.Г., Будцов В.С., Ильин В.Б., Нарочный Г.Б., Земляков Н.Д., Яковенко Р.Е., Пономарёв В.В. // Химия твердого топлива. 2011. № 2. С. 31—34.
7. Schulz H. // Appl. Catal. A. 1999. 186. P. 3.
8. Ян Ю.Б., Нефедов Б.К. Синтез на основе оксидов углерода. М.: Химия, 1987. 264 с.
9. Якубович М.Н., Стрижак П.Е. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2007. Т. 43. № 6. С. 333—347.
10. Якубович М.Н., Стрижак П.Е. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2008. Т. 44. № 3. С. 175—179.