

плуатационные показатели недостижимы даже при использовании в качестве конвертора метана различных установок на основе модифицированных двигателей (дизельных и др.). Кроме того, на всех использованных в работе сетчатых и ячеистых катализаторах наблюдается пониженное образование углеродных отложений (выход углерода на пропущенный метан не превышает 0,1 %).

Работа выполнена в рамках работ по госконтрактам Министерства науки и образования № 16.513.11.3024 и 14.740.11.0043.

Литература

1. *Zaman Z.* Oxidative processes in natural gas conversion, *Fuel Processing Technology*. 1999. Vol. 58. P. 61—81.
2. Пат. США № 4,088,435. Method for combustion of carbonaceous fuel utilizing high temperature stable catalysts / Hindin, at. al.
3. *Hickman D.A., Schmidt L.D.* Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths // *J. Catalysis*. 1992. Vol. 138. P. 267—282.
4. Пат. США № 5,654,491. Process for partial oxidation of alkanes / Goetsch, at. al.
5. Пат. США № 5,648,582. Stable, ultra-low residence time partial oxidation / Schmidt, at. al.
6. U.S. Patent Application Publication No. 2006/0029539 A1, published Feb. 9, 2006. Synthesis Gas Processing Comprising Partial Oxidation Using Controlled and Optimized Temperature Profile / Dutta S., Wright H.A.
7. An LIF Study of Methane Oxidation over Noble Metal Gause Catalysts. Abstract of 1999 Meeting in Dallas of Texas Assoc. Indust. Chem. Eng. P. 289b.
8. *Yong Lu, Yu Liu, Shikong Shen.* Design of stable Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas // *J. Catalysis*. 1998. Vol. 177. P. 386—388.
9. Пат. РФ № 2153631. Способ неполного сгорания топлива (варианты) и каталитическая система, содержащая палладиевые катализаторы неполного сгорания (варианты) / Цуруми К. и др.

УДК 541.128 : 13 : 542.91 :
547.211; 547.214

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОГО ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2012 г. **Л.В. Синева**^{1,2},
В.З. Мордкович^{1,2},
В.С. Ермолаев^{1,2},
И.С. Ермолаев¹,
Э.Б. Митберг^{1,2},
И.Г. Соломоник^{1,2}

¹ Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов, г. Троицк

² ООО «ИНФРА Технологии», г. Москва

Введение

Получение синтетической нефти и топлив из газа (процесс GTL или *gas to liquid*) привлекает все большее внимание как альтернатива использованию истощающихся запасов нефти. Кроме того, использование GTL прекрасно сочетается с усилением экологических требований как к качеству моторных топлив, так и к культуре добычи сырья для их производства [1].

Однако современная промышленная технология получения синтетических топлив из альтерна-

тивного сырья находится на грани экономической целесообразности. Значительные капитальные вложения и эксплуатационные расходы заставляют ведущих лицензиаров обременять поставку заводов GTL «под ключ» дополнительными условиями по долгосрочной продаже лицензируемого катализатора, долевого участию в товарной продукции и т.д. Экономическая эффективность современной промышленной технологии в виде, доступном у международных лицензиаров, серьезно ограничена, в

частности, дороговизной собственно катализатора стадии синтеза синтетических углеводородов из CO и H₂ (синтеза Фишера—Тропша), недостаточно большой отдачей единицы объема реактора этой стадии и, наконец, необходимостью применения гидрокрекинга тяжелых продуктов синтеза Фишера—Тропша.

Компании, владеющие различными вариантами промышленного метода Фишера—Тропша, испытывают некоторые трудности с внедрением его в широкую практику из-за больших удельных капиталовложений, вызванных, в том числе, размерами реакторов. Хотя основные капиталовложения при строительстве предприятий синтетических углеводородов приходятся на производство синтез-газа (до 60 %), на стадию синтеза Фишера—Тропша приходится тоже немалая доля расходов — 25 %. Поэтому сокращение капиталовложений на этой стадии существенно для экономики процесса в целом. Многочисленные попытки создать надежную тиражируемую технологию (например, заводы «Огух» и «Pargl» в Катаре) не привели к решению проблемы. Производительность по синтетическим углеводородам на существующих заводах GTL не превышает 100 кг с кубического метра реакторного пространства в час (для стационарного слоя катализатора это составляет ≈ 125 г/(кг·ч)) [2, 3].

Перспектива более широкого внедрения GTL связана с совершенствованием всех технологических стадий процесса, в частности, с прямым получением синтетической нефти в синтезе Фишера—Тропша, минуя стадию гидрокрекинга, и с увеличением производительности этого процесса [2]. Синтетическая нефть (смесь синтетических углеводородов, выкипающих до 400—450 °С, не содержащая серы и ароматических углеводородов) лучше подходит для рентабельной транспортировки от отда-

ленных месторождений, чем газ. Следует заметить, что на существующих промышленных катализаторах Фишера—Тропша получают не синтетическую нефть, а в основном тяжелые (твердые) углеводороды, гидрокрекингом которых производят средние дистилляты.

Производительность процесса Фишера—Тропша [3] является одним из ключевых параметров, определяющих экономическую целесообразность всей цепочки получения синтетического топлива. Высокопроизводительный и селективный катализатор синтеза Фишера—Тропша способен существенно улучшить экономические показатели технологии GTL в целом и существенно уменьшить габариты реактора, достигающие в современных установках высоты 30 м и диаметра 8 м [2].

В литературе предлагается улучшать производительность катализаторов Фишера—Тропша путем повышения теплопроводности каталитических гранул и монолитов [2, 4]. Например, для приготовления носителей можно использовать теплопроводящие материалы: карбиды [5], углерод [6—9], металлы [10—14] и т.д. Улучшенный теплоотвод из зоны реакции способен существенно снизить ограничения, связанные с высокой экзотермичностью синтеза Фишера—Тропша.

Кроме того, на производительность процесса Фишера—Тропша сильно влияет интенсивность массообмена, пленка жидкости, образующаяся на поверхности катализатора, может служить причиной значительных транспортных затруднений. Еще более важной лимитирующей стадией массообмена является транспорт исходных компонентов и продуктов реакции внутри пористой системы катализатора. По мнению авторов [2, 3], для организации интенсивного массообмена необходимо, чтобы эффективная диффузионная длина была в диапазоне 20—40 мкм.

В литературе предлагаются различные способы интенсификации массообмена, в том числе применение принудительного транспорта через монолитные катализаторы и активные мембраны [3].

В настоящей работе представлены результаты исследования, посвященного разработке катализатора Фишера—Тропша, обеспечивающего получение синтетической нефти с производительностью, втрое превышающей достигнутую в промышленных условиях в неподвижном слое гранулированного катализатора. Разработка основана на результатах математического моделирования химической

Синева Л.В. – канд. хим наук, вед. науч. сотрудник Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов (142190, Моск. обл., г. Троицк, ул. Центральная, 7а). Тел.: (499) 272-23-14 (доб. 372). Факс: (499) 400-62-60. E-mail: sinevalv@tisnum.ru

Мордкович В.З. – д-р хим. наук, зав. отделом того же института. Тел. тот же. E-mail: mordkovich@tisnum.ru

Ермолаев В.С. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: ermolaevs@tisnum.ru

Ермолаев И.С. – науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: ermolaevs@tisnum.ru

Митберг Э.Б. – канд. хим наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: solomonik@tisnum.ru

Соломоник И.Г. – канд. хим наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: solomonik@tisnum.ru

реакции, процессов тепло- и массопереноса в слое катализатора.

Эксперименты по приготовлению и исследованию катализаторов проводили на основе рекомендаций математической модели, составные части которой подробно рассматривались в работах [15–24]. Разработанная модель включает в себя:

1. Химическую кинетику процесса Фишера—Тропша на кобальтовом катализаторе, разработанную на основе существующих механизмов протекания реакции с учетом собственных экспериментальных кинетических данных для модельного катализатора 20 % Со/цеолит [24].

2. Диффузионную модель тепло- и массопереноса внутри пористой гранулы катализатора, разработанную в приближении сферической частицы с учетом фактора формы реальной гранулы. Модель также включает в себя механизм капиллярной конденсации продуктов синтеза и их влияние на транспорт тепла и массы [15].

3. Модель тепло- и массообмена в пространстве между гранулами, основанную на квазигомогенном приближении при описании зернистого слоя [16]. Для описания толщины пленки жидкой фазы, а также интенсивности тепло- и массообмена с поверхностью зерна катализатора используется шелевая модель двухфазного течения в зернистом слое.

4. Модель перепада давления при течении газожидкостной среды. Авторами разработана оригинальная модель перепада давления, основанная на шелевой модели течения [17].

5. Модель массопереноса через жидкую пленку на поверхности гранулы [18, 19].

6. Современное уравнение состояния (PC-SAFT) для расчета термодинамических свойств в трехфазной системе [20–23]. Переносные свойства веществ, необходимые для оценки диффузионного переноса, рассчитывались по известным полуэмпирическим зависимостям.

На основе результатов математического моделирования установлено, что для кратного повышения производительности размер гранул катализатора не должен превышать 3 мм. Определены пределы стабильной эксплуатации гранул диаметром 2,5 мм в лабораторном реакторе и подтверждены условия получения высокой производительности: повышение теплопроводности гранул (не менее 0,8 Вт/(м·К)) и развитая система транспортных пор (диаметр — не менее 20 нм, объем — 0,3–1 см³/г).

Сформулирован принцип построения структу-

ры композитных катализаторов, в состав носителя которых входят наноструктурированные материалы: теплопроводящие компоненты — например, металлический алюминий и/или высокодисперсный кобальт (Со) — и оксидсодержащий наполнитель — например, оксид кремния и/или цеолиты, — образующие связанную сеть. Приготовлена и охарактеризована серия катализаторов с такой структурой.

На основе результатов математического моделирования были выбраны оптимальные размеры лабораторного и опытных реакторов. В частности, поскольку диаметр единичной трубки может быть от 0 до 50 мм в зависимости от высоты реактора, диаметр лабораторного реактора составляет 11 мм для обеспечения необходимых линейных и объемных скоростей исходного синтез-газа.

Целью настоящей работы является проведение на основе результатов математического моделирования разработки и испытания в лабораторной и демонстрационной установках высокопроизводительного кобальтового катализатора синтеза Фишера—Тропша для получения синтетической нефти.

Экспериментальная часть

Приготовление носителей и катализаторов

Носители и катализаторы, представленные в настоящей работе, защищены патентами [25–29].

В качестве активного компонента для катализаторов синтеза Фишера—Тропша использовали кобальт, так как именно кобальт может обеспечить получение синтетических углеводородов с минимальными количествами кислородсодержащих веществ [2, 30].

В качестве носителей использовали наноструктурированные композитные материалы, в состав которых на стадии подготовки пасты для экструзии вводили теплопроводящие компоненты — алюминий в виде чешуек (ПАП-2) и/или сфер (АСД-1 или АСД-6М) и/или высокодисперсный кобальт (Со). Пасту выдавливали поршневым экструдером через фильеру диаметром 2,5 мм. Суммарное количество теплопроводящих добавок в составе носителя составляло 50 и 60 мас.%. Характеристика теплопроводящих добавок приведена в табл. 1. Остальное: связующее — бемит (20 мас.%) и Н-форма цеолита Бета. Экструдат выдерживали на воздухе, сушили и прокаливали, затем измельчали, чтобы длина гранул была приблизительно 3 мм.

Таблица 1

Состав теплопроводящих добавок

Добавка	Вид	Средние размеры частиц, мкм	Удельная поверхность, м ² /г
Al-ПАП-2	Чешуйки	0,25×10×10– 0,50×20×40	5,4
Al-АСД-1	Сферы	10–30	0,15
Al-АСД-6М	Сферы	0–10	0,63
Со	Неоднородный	0,9×2,8–7×12	≈ 20

Для получения катализатора на приготовленные гранулы наносили кобальт из водного раствора нитрата в количестве 10 и 20 мас.%, соответственно в 1 или 2 стадии, так, чтобы суммарное количество кобальта не превышало 20 мас.%. После каждой пропитки прекурсора прокаливали.

Определение теплоемкости, прочности и пористости носителей

Теплоемкость носителей C измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 8000 (Perkin Elmer); температуропроводность κ — на анализаторе LFA 457/2/G MicroFlash (NETZSCH). Толщина образца выбиралась исходя из пробных тестов модельных образцов катализатора и не превышала 3 мм. Теплопроводность рассчитывали по формуле $\lambda = \rho C \kappa$, где ρ — плотность образца, полученная путем гелиевой пикнометрии.

Прочность гранул носителя на раздавливание (Н/гранула) измеряли на приборе Vollstadt Diamant Diatest-S.

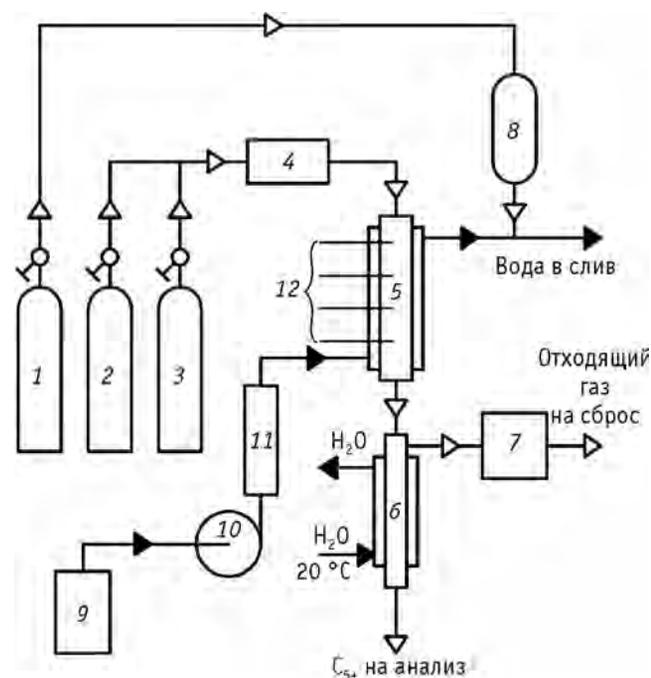
Структурные параметры пористой системы носителей определяли по физической сорбции азота на установке Autosorb-1C («Quantachrome Instruments») с учетом данных гелиевой пикнометрии.

Лабораторная установка синтеза Фишера—Тропша

Активацию и синтез проводили в лабораторной установке для испытания высокопроизводительных катализаторов синтеза Фишера—Тропша, в которой температура процесса поддерживается за счет принудительной циркуляции воды под давлением в рубашке реактора. Перед поступлением в рубашку реактора вода подогревается в водоподогревателе. Такое решение обеспечивает эффективный отвод тепла спокойно протекающей реакции

за счет теплоемкости циркулирующей воды. При превышении заданной температуры жидкая фаза вскипает, и поглощенное тепло отводится потоком теплоносителя — паро-жидкостной смесью, что обеспечивает самоподдержание заданного режима при условии постоянного давления в пароводяном контуре.

На рис. 1 приведена схема лабораторной установки. Все реакторы, аппараты, трубопроводы и запорная арматура выполнены из нержавеющей стали. В трубчатый реактор синтеза углеводородов 5 с внутренним диаметром 11 мм и длиной 200 мм, снабженный карманами для термпар 12 и заполненный катализатором (2,5 см³), подают газ из баллона 3 (2 — во время восстановления). Скорость газа регулируют с помощью регулятора массового расхода 4. Продукты синтеза и непрореагировавшие газы поступают в холодильник-сепаратор 6, охлаждаемый водопроводной водой приблизительно до 20 °С, затем отходящий газ поступает на хроматограф, после чего сбрасывается в вытяжную вентиляцию. Сконденсировавшиеся в холодильнике жидкие продукты синтеза отбирают для анализа через игольчатый кран в нижней части холодильника-сепаратора 6.

**Рис. 1.** Схема лабораторной установки

1 — баллон с азотом; 2 — баллон с водородом; 3 — баллон с синтез-газом; 4 — регулятор массового расхода; 5 — реактор; 6 — холодильник-сепаратор; 7 — хроматограф; 8 — ресивер; 9 — емкость с водой; 10 — насос; 11 — водоподогреватель; 12 — термпары

В рубашку реактора 5 насосом 10 нагнетается дистиллированная вода из емкости 9. Между насосом 10 и реактором 5 установлен подогреватель воды 11. Давление воды создается насосом и поддерживается с помощью азота, находящегося в газовой подушке ресивера 8. Азот подается из баллона 1.

Перед синтезом углеводородов катализатор активировали в токе водорода, подаваемого с объемной скоростью 3000 ч^{-1} при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ и $0,1 \text{ МПа}$ в течение 1 ч.

После активации катализатор разрабатывали в токе синтез-газа, поднимая температуру от 170 до $228\text{--}238 \text{ }^\circ\text{C}$ на $3\text{--}10 \text{ }^\circ\text{C}$ каждые 6 ч. Давление синтез-газа в установке составляло 2 МПа . Синтез-газ (мольное соотношение $\text{H}_2 : \text{CO} = 2$, в состав смеси вводили $5 \text{ мол.}\% \text{ N}_2$ в качестве внутреннего стандарта) подавали с объемной скоростью 1000 ч^{-1} (в режиме разработки — подъема и оптимизации температуры) и увеличивали до 6000 ч^{-1} (в режиме оптимизации производительности). При оптимизации производительности повышали и температуру синтеза в среднем на $3\text{--}6 \text{ }^\circ\text{C}$ при каждом подъеме нагрузки по синтез-газу на 1000 ч^{-1} .

Состав газообразных и жидких продуктов определяли хроматографически. Анализ исходной смеси и газообразных продуктов (CH_4 , CO_2 , углеводороды $\text{C}_2\text{--C}_4$) проводили методом газо-адсорбционной хроматографии. Детектор — катарометр. Газ-носитель — гелий, расход газа — 20 мл/мин . Для разделения CO и CH_4 использовали колонку $3 \times 3 \text{ мм}$ с молекулярными ситами СаА; для разделения CO_2 и углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ — колонку с *HayeSep* ($3 \times 3 \text{ мм}$). Режим — температурно-программированный ($60\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость нагрева — $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$).

Состав жидких углеводородов C_{5+} определяли методом газожидкостной хроматографии. Детектор — ПИД. Газ-носитель — гелий (расход газа — 30 мл/мин). Колонка — капиллярная, длиной 50 м , неподвижная фаза — *DB-Petro*. Режим — температурно-программированный ($50\text{--}270 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость нагрева — $4 \text{ }^\circ\text{C/мин}$).

Опытная установка синтеза Фишера—Тропша

В опытной установке, в отличие от лабораторной, реализован полный цикл процесса GTL, состоящий из следующих основных блоков: пароуглекислотная конверсия природного газа, компримирование синтез-газа, синтез Фишера—Тропша. Для испытания использовали вертикальный кожухотрубный ре-

актор высотой 2 м с реакционными трубами диаметром 11 мм , в который загружали катализаторы в количестве, примерно в 800 раз большем, чем при лабораторном тестировании.

Условия восстановления, разработки и повышения скорости исходного синтез-газа были в основном такими же, как при испытаниях в лабораторной установке. Отличие состояло в шаге подъема температуры и объемной скорости подачи исходного газа: в этом случае они составили $3\text{--}5 \text{ }^\circ\text{C}$ в сутки и 200 ч^{-1} в сутки соответственно.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования носителей

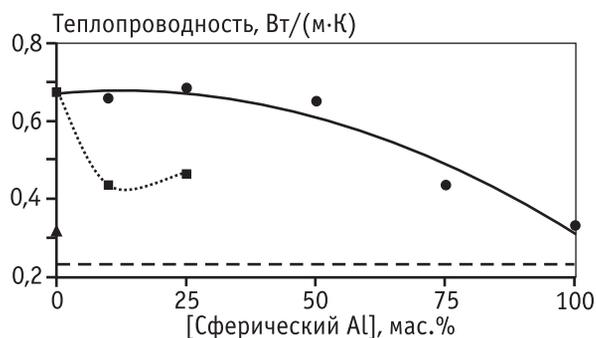
В табл. 2 приведены основные характеристики исследованных носителей: компонентный состав добавок, плотность, прочность и объем макропор. Из них следует, что при введении чешуйчатого алюминия марки ПАП-2 плотность и прочность носителя несколько снижаются. Добавление сферического алюминия приводит к увеличению плотности и прочности носителя независимо от размера сфер. Однако если при добавлении более крупных сферических частиц металлического алюминия марки АСД-1 это увеличение наблюдается уже при $10 \text{ мас.}\%$, то в случае мелких частиц марки АСД-6М — при $25 \text{ мас.}\%$. Увеличение количества сферической добавки металлического алюминия во всех случаях приводит к росту плотности и прочности гранул носителя и снижению объема макропор. При этом очевидна связь плотности и прочности гранул и объема макропор: чем больше плотность, тем выше прочность на раздавливание и меньше объем макропор. Исключение составляет носитель с высокодисперсным кобальтом: при добавлении 10% этого компонента в образец «0» плотность гранул возросла в $1,2$ раза, а прочность снизилась в $2,8$ раза. При этом на 15% увеличился объем макропор. Вероятно, это связано с меньшей прочностью контактов частиц кобальта Реня со связующим по сравнению с частицами алюминия, поверхность которых покрыта гамма-оксидом алюминия, образующимся при прокатке связующего.

На рис. 2 представлена зависимость теплопроводности носителя от состава теплопроводящей добавки. Из приведенных данных видно, что введение в состав носителя $50 \text{ мас.}\%$ чешуйчатого алюминия увеличивает теплопроводность носителя почти в три раза. Замена чешуек сферами АСД-6М в количест-

Таблица 2

Основные характеристики носителей

Наименование образца носителя	Массовая доля теплопроводящих добавок в составе носителя, %	Плотность, г/см ³	Прочность на раздавливание, Н/гранула	Объем макропор, см ³ /г
БТ	0	1,140	44	–
0	50 % ПАП-2	0,994	42	0,464
10	45 % ПАП-2 + 5 % АСД-6М	0,981	44	–
25	37,5 % ПАП-2 + 12,5 % АСД-6М	1,077	54	0,365
50	25 % ПАП-2 + 25 % АСД-6М	1,184	57	0,306
75	12,5 % ПАП-2 + 37,5 % АСД-6М	1,141	71	0,196
1	50 % АСД-6М	1,213	90	0,159
101	45 % ПАП-2 + 5 % АСД-1	1,124	49	–
251	37,5 % ПАП-2 + 12,5 % АСД-1	1,173	59	–
1010	50 % ПАП-2 + 10 % Со	1,165	15	0,532

**Рис. 2.** Зависимость теплопроводности от теплопроводящей добавки

● — чешуйчатый алюминий марки ПАП-2 + сферический алюминий марки АСД-6М; ■ — чешуйчатый алюминий марки ПАП-2 + сферический алюминий марки АСД-1; ▲ — чешуйчатый алюминий марки ПАП-2 и высокодисперсный кобальт Со; — — — — без теплопроводящей добавки (БТ)

ве примерно до 40 мас.% практически не влияет на теплопроводность полученного носителя, но дальнейшее увеличение доли АСД-6М приводит к снижению этого показателя, причем при полной замене чешуек теплопроводность снижается в два раза. Замена чешуек крупными сферами АСД-1 в количестве 10 мас.% приводит к значительному снижению теплопроводности. Дополнительное введение в состав носителя (помимо 50 мас.% чешуйчатого алюминия) высокодисперсного кобальта в количестве 10 мас.% привело к снижению теплопроводности носителя практически в два раза. Вероятно, это связано с плохим контактом чересчур неоднородных частиц высокодисперсного кобальта между собой и с чешуйками.

Для катализаторов синтеза Фишера—Тропша были отобраны образцы «0», «10», «25», «101», «251» и «1010». Образцы «0», «10», «25» характеризуются наибольшей теплопроводностью, образец «1010» — наличием высокодисперсного кобальта, обладающего собственной активностью в синтезе углеводородов из СО и Н₂ [31, 32]. Выбор образцов «101», «251» обусловлен тем, что они содержат такие же количества сферического алюминия, как и образцы «10» и «25», но при этом обладают более низкой теплопроводностью.

На выбранные образцы было нанесено методом пропитки по 20 мас.% Со. Исключение составил образец «1010», на который было нанесено только 10 мас.% Со, поскольку носитель уже содержал 10 мас.% Со в виде высокодисперсного порошка. Таким образом, все испытанные катализаторы содержали 20 мас.% активного металла.

Результаты тестирования катализаторов в лабораторной установке

После активации в токе водорода образцы разрабатывали в токе синтез-газа при объемной скорости 1000 ч⁻¹ до оптимальной температуры, при которой производительность по углеводородам С₅₊ была наибольшей. Для выбранной серии образцов оптимальная температура составила 225—228 °С.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные, полученные в этих условиях. Видно, что конверсия СО при оптимальной температуре достигает 80—85 % для образцов с различной теплопроводностью. Выход одного из побочных продуктов синте-

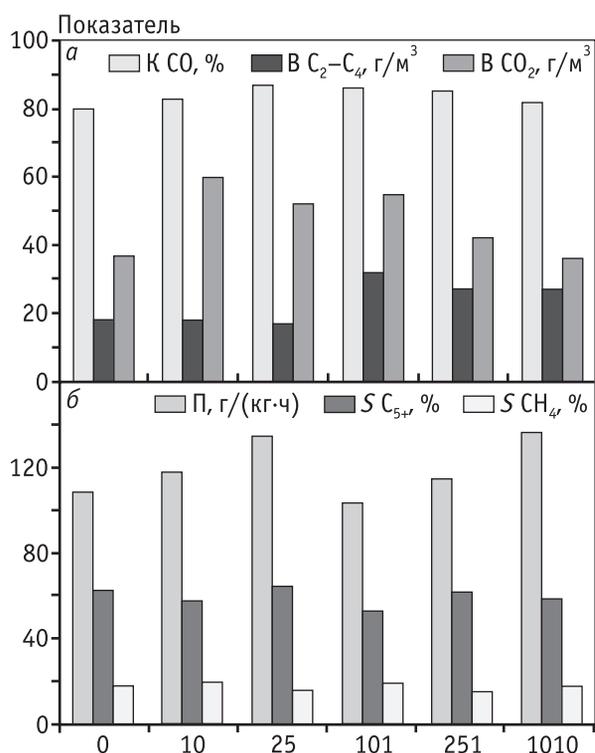


Рис. 3. Влияние состава носителя на показатели синтеза Фишера–Тропша при объемной скорости синтез-газа 1000 ч⁻¹: а – на конверсию (К) СО и выход (В) углеводородов С₂–С₄ и СО₂; б – на производительность (П) по углеводородам С₅₊ и селективность (S) образования углеводородов С₅₊ и СН₄

за — СО₂ с увеличением доли сферического алюминия снижается. Вероятно, это связано с изменениями в пористой системе, обеспечивающими улучшенный отвод воды, являющейся основным фактором, влияющим на выход СО₂.

Прослеживается связь между выходом углеводородов С₂–С₄ и теплопроводностью носителя: выход С₂–С₄ заметно больше в присутствии образцов на основе носителей с более низкой теплопроводностью (см. рис. 3, б).

Из данных, представленных на рис. 3, б, можно видеть, что производительность образцов на основе носителей с большей теплопроводностью заметно больше, хотя очевидно и влияние количества добавленного сферического алюминия. Эти корреляции не распространяются на катализатор с высокодисперсным кобальтом: несмотря на самую низкую теплопроводность, его производительность наибольшая в этой серии катализаторов.

Селективность образования углеводородов С₅₊ также снижается при уменьшении теплопровод-

ности носителя (см. рис. 3, б), однако количественной корреляции не наблюдается. Из приведенных данных видно, что селективность метанообразования не зависит от теплопроводности носителя, по крайней мере, при нагрузке по синтез-газу, равной 1000 ч⁻¹.

В табл. 3 приведен состав углеводородов С₅₊, образовавшихся в присутствии тестируемых катализаторов при 1000 ч⁻¹ и оптимальной температуре (225–228 °С). Очевидно, что ни групповой состав этих продуктов, ни вероятность роста цепи не зависят от теплопроводности носителя. Однако можно отметить, что наличие сферического алюминия способствует синтезу более легких продуктов с меньшим содержанием линейных алканов и большим — алкенов. Помимо алкенов и линейных алканов в присутствии всех исследованных образцов образовывались изоалканы в количестве 27–29 %.

Далее синтез проводили, повышая объемную скорость синтез-газа до 6000 ч⁻¹ с шагом 1000 ч⁻¹. При каждой скорости оптимизировали температуру синтеза, достигая максимально возможной в этих условиях производительности. При этом в присутствии всех протестированных образцов наблюдали

Таблица 3
Состав углеводородов С₅₊, полученных при 1000 и 5000 ч⁻¹

Параметр	Образец					
	0	10	25	101	251	1010
1000 ч ⁻¹						
Алкены, мас. %	12	10	19	14	16	12
Алканы, мас. %	60	62	54	57	55	61
Изоалканы, мас. %	28	28	27	29	29	27
Вероятность роста цепи *	0,75	0,78	0,71	0,70	0,74	0,76
5000 ч ⁻¹						
Алкены, мас. %	36	40	42	39	39	36
Алканы, мас. %	36	37	34	38	38	40
Изоалканы, мас. %	28	24	24	23	23	24
Вероятность роста цепи *	0,67	0,67	0,67	0,70	0,70	0,73

* Вероятность роста цепи – отношение константы скорости роста цепи к сумме констант скоростей роста и обрыва цепи. Мы определяли вероятность роста цепи α по уравнению Флори: $W_n = (1 - \alpha)^2 n \alpha^{n-1}$, где W_n – массовая доля n -парафина с числом углеродных атомов n , полученная из хроматограммы.

некоторое снижение конверсии СО и селективности образования углеводородов C_{5+} и одновременно увеличение метанообразования. Выход углеводородов C_2-C_4 был минимальным при 2000–3000 $ч^{-1}$ и несколько увеличивался при дальнейшем повышении нагрузки на катализатор по синтез-газу, а выход CO_2 снижался с ростом объемной скорости исходного газа.

Наибольший интерес вызывают результаты, полученные при 5000 $ч^{-1}$, так как именно при этой нагрузке на катализатор была получена наибольшая производительность для всех протестированных катализаторов.

Повышение объемной скорости синтез-газа до 5000 $ч^{-1}$ привело к заметному снижению конверсии СО (до 62–75 %) независимо от теплопроводности носителя (рис. 4, а). При этом выход углеводородов C_2-C_4 так же, как и при более низких скоростях синтез-газа, больше в присутствии катализаторов на основе носителей с более низкой теплопроводностью. Выход CO_2 не зависит от этой характеристики носителя: наибольший выход этого побочного

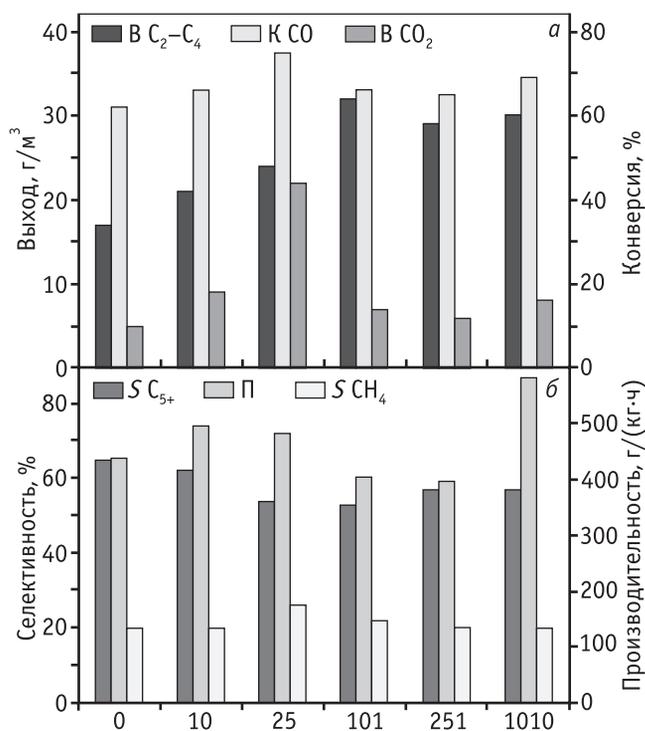


Рис. 4. Влияние состава носителя на показатели синтеза Фишера–Тропша при объемной скорости синтез-газа 5000 $ч^{-1}$: а – на конверсию (К) СО и выход (В) углеводородов C_2-C_4 и CO_2 ; б – на производительность (П) по углеводородам C_{5+} и селективность (S) образования углеводородов C_{5+} и CH_4

продукта наблюдается в присутствии образцов, содержащих алюминий АСД-6М.

Производительность тестируемых катализаторов по углеводородам C_{5+} продолжает расти с увеличением объемной скорости синтез-газа, причем благоприятное влияние повышенной теплопроводности хорошо заметно на образцах со смесью чешуйчатого и сферического алюминия (см. рис. 4, б). Тем не менее наибольшая производительность — 579 г/(кг·ч) — получена на образце с более низкой теплопроводностью — с высокодисперсным кобальтом. Следует отметить, что селективность образования углеводородов C_{5+} при высокой объемной скорости уже не зависит от теплопроводности носителя. То же самое можно сказать и о селективности метанообразования.

Последнее указывает на то, что повышение теплопроводности является лишь одним из факторов, определяющих параметры гранулированного катализатора (см. табл. 2). Из данных, приведенных на рис. 3 и 4, следует, что образцы «10» и «1010» являются наиболее высокопроизводительными катализаторами, пригодными для промышленного использования.

В табл. 3 приведен состав углеводородов C_{5+} , образовавшихся в присутствии тестируемых катализаторов в синтезе при 5000 $ч^{-1}$ и оптимальной температуре (240–243 °С). Очевидно, что групповой состав этих продуктов не зависит от теплопроводности носителя. Однако вероятность роста цепи увеличивается при снижении теплопроводности, причем наблюдается хорошая корреляция этих характеристик: в присутствии носителей «0», «10» и «25» с теплопроводностью 0,66–0,67 Вт/(м·К) вероятность составляет 0,67, носителей «101» и «251» с теплопроводностью 0,43–0,46 Вт/(м·К) — 0,70, а «1010» с теплопроводностью 0,32 Вт/(м·К) — 0,73.

Дальнейшее повышение скорости синтез-газа до 6000 $ч^{-1}$ привело к значительному снижению конверсии (примерно до 50 %), производительности (до 300–400 г/кг·ч) и селективности образования целевого продукта (до 45–48 %).

Результаты тестирования катализатора в опытной установке

Полученные результаты позволили применить разработанный катализатор (на основе лабораторных результатов был выбран состав, показавший наибольшую производительность, и приготовлен катализатор в количествах, достаточных для опыт-

ной установки) с повышенной теплопроводностью и развитой системой пор в полупромышленных условиях — в опытной установке синтеза жидких углеводородов из природного газа мощностью до 20 л синтетической нефти в сутки. Проведено три пробега с использованием различных вариантов как реактора, так и катализатора синтеза Фишера—Тропша. Подтверждена возможность эксплуатации разработанного катализатора в полупромышленных условиях — температура в слое катализатора хорошо регулируется. Достигнуты те же производительность (около 600 г/кг·ч) и селективность по целевому продукту (около 55 %), что и при лабораторном тестировании. Продолжительность отдельного пробега достигала 1300 ч. Лучший из испытанных катализаторов характеризовался снижением активности не более 2 % в месяц.

Заключение

На основе комплексной математической модели процесса Фишера—Тропша разработан и испытан высокопроизводительный кобальтовый катализатор синтеза Фишера—Тропша для получения синтетической нефти. Катализатор представляет собой композитный материал, в котором для обеспечения эффективного массо- и теплопереноса в каталитических гранулах создана связанная сеть из частиц теплопроводящих материалов, вокруг которой образуется хорошо развитая система транспортных пор.

Впервые показано влияние природы теплопроводящей алюминийсодержащей добавки на физические свойства носителя и характеристики катализатора синтеза Фишера—Тропша на его основе. Так, добавки мелкосферического алюминия не влияют на теплопроводность носителя, а крупносферического алюминия снижают ее в два раза. Добавление сферического алюминия способствует увеличению прочности гранул носителя на раздавливание, что связано со снижением объема макропор. Снижение объема макропор приводит также к увеличению конверсии CO и — в значительно меньшей степени — производительности. При этом селективность образования целевого продукта уменьшается, а выход метана и CO₂ увеличивается. Состав углеводородов C₅₊ от этих параметров практически не зависит.

Установлено, что при уменьшении теплопроводности носителя катализатора селективность образования углеводородов C₅₊ уменьшается в основном за

счет увеличения выхода углеводородов C₂—C₄. Таким образом, повышение теплопроводности гранул может способствовать повышению производительности катализатора.

Испытание катализатора, лучшего по производительности, в полупромышленных условиях подтвердило полученную в лабораторных условиях производительность гранулированного слоя — около 600 г/кг·ч, что при плотности загрузки 0,8 г/см³ составляет 480 кг/м³·ч.

Авторы благодарят компанию «Sasol Germany GmbH» и лично доктора А. Малышева за образцы бемита, любезно предоставленные для исследований.

Литература

1. Арутюнов В.С. // Катализ в промышленности. 2004. № 5. С. 54—59.
2. Хасин А.А. // Газохимия. 2008. № 2. С. 28—36.
3. Fischer—Tropsch Technology. Studies in Surface Science and Catalysis / Ed. By Dry M., Steynberg A. Amsterdam: Elsevier, 2004. 700 p.
4. Iglesia E. // Applied Catalysis A: General. 1997. Vol. 161. P. 59—78.
5. Pat. 2864532 (FR). Fischer—Tropsch hydrocarbon synthesis comprises using a catalyst comprising a metal and a beta silicon carbide support / Huu Cuong Pham, Marc Jacques Ledoux, Poncet Sabine Savin. 2005.
6. Пат. 2325226 (РФ). Катализатор для синтеза Фишера—Тропша и способ его получения / Синева Л.В., Михайлова Я.В., Свидерский С.А., Соломоник И.Г., Мордкович В.З., Ермолаев В.С. 2006.
7. Pat. 7008969 (US). Carbon nanotube-containing catalysts, methods of making, and reactions catalyzed over nanotube catalysts / Yong Wang, Ya-Huei Chin, Yufei Gao. 2006.
8. Pat. Appl. 20030121826 (US). Activated carbon supported cobalt based catalyst for direct conversion of synthesis gas to diesel fuels / Yunjie Ding, Wenping Ma, Liwu Lin. 2003.
9. Ya-huei Chin, Jianli Hu, Chunshe Cao, Yufei Gao, Yong Wang // Catalysis Today. 2005. Vol. 110. P. 47—52.
10. Pat. Appl. 20030181327 (US). Microencapsulated magnetite support for cobalt fischer-tropsch catalyst / Joe D. Allison, Yaming Jin, Thomas D. Baugh. 2003.
11. Pat. Appl. 20060073967 (US). Catalyst structure and method of Fischer—Tropsch synthesis / Yong Wang, David P. Van-derwiel, Anna Lee Y. Tonkovich, Yufei Gao, Eddie G. Baker. 2006.
12. Pat. Appl. 20090023582 (US). Catalyst and process for its manufacture / Bruce Macdonald Lacey, Steven Lynn McMahon, Ding Jun Wang. 2009.

13. Пат. 2256501 (РФ). Катализатор для синтеза углеводородов из СО и Н₂ / Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В. 2005.
14. Пат. 2326732 (РФ). Катализатор для синтеза Фишера—Тропша и способ его получения / Синева Л.В., Михайлова Я.В., Сви́дерский С.А., Соломоник И.Г., Мордкович В.З. 2006.
15. Ермолаев В.С., Мордкович В.З., Соломоник И.Г. // Теоретические основы химической технологии. 2010. Т. 44. № 5. С. 516—520.
16. Деревич И.В., Ермолаев В.С., Зольникова Н.В., Мордкович В.З. // Труды пятой рос. нац. конф. по теплообмену. М.: Издательский дом МЭИБ, 2010. Т. 3. С. 187—190.
17. Деревич И.В., Ермолаев В.С., Зольникова Н.В., Мордкович В.З. // Теоретические основы химической технологии. 2012. Т. 46. № 1. С. 1—14.
18. Деревич И.В., Ермолаев В.С., Зольникова Н.В., Мордкович В.З. // Теоретические основы химической технологии. 2010. Т. 44. № 4. С. 448—453.
19. Ермолаев В.С., Мордкович В.З. // Проблемы газодинамики и теплообмена в новых энергетических технологиях: Тез. докл. XVIII Школы-семинара молодых ученых и специалистов под рук. акад. РАН А.И. Леонтьева (23—27 мая 2011 г., Звенигород). М.: Издательский дом МЭИ. 2011. С. 267—268.
20. Деревич И.В., Ермолаев В.С., Мордкович В.З. // Теоретические основы химической технологии. 2008. Т. 42. № 2. С. 227—230.
21. Деревич И.В., Ермолаев В.С., Зольникова Н.В., Мордкович В.З. // Теоретические основы химической технологии. 2011. Т. 45. № 2. С. 236—241.
22. Деревич И.В., Ермолаев В.С., Зольникова Н.В., Мордкович В.З. // Проблемы газодинамики и теплообмена в новых энергетических технологиях: Тез. докл. XVIII Школы-семинара молодых ученых и специалистов под рук. акад. РАН А.И. Леонтьева (23—27 мая 2011 г., Звенигород). — М.: Издательский дом МЭИ. 2011. С. 259—260.
23. Ермолаев В.С. // Труды пятой рос. нац. конф. по теплообмену. М.: Издательский дом МЭИБ. 2010. Т. 5. С. 49—51.
24. Derevich I.V., Ermolaev V.S., Mordkovich V.Z. // Proceedings of the 14th International Heat Transfer Conference IHTC14. August 8—13, 2010. Washington, DC, USA. P. 1—10.
25. Пат. 2405625 (РФ). Катализатор для синтеза углеводородов из СО и Н₂ и способ его получения / Мордкович В.З., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С., Митберг Э.Б. 2010.
26. Пат. 2414300 (РФ). Носитель для катализатора экзотермических процессов и катализатор на его основе / Мордкович В.З., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С., Митберг Э.Б. 2011.
27. Пат. 2414296 (РФ). Катализатор для синтеза углеводородов из СО и Н₂ и способ его получения / Мордкович В.З., Караева А.Р., Синева Л.В., Митберг Э.Б., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С. 2011.
28. Заявка 2009129646 (РФ). Катализатор синтеза Фишера—Тропша и способ получения углеводородов на этом катализаторе / Соломоник И.Г., Мордкович В.З., Ермолаев В.С., Синева Л.В., Митберг Э.Б. 2009.
29. Заявка 2010103081 (РФ). Способ получения синтетических жидких углеводородов и реактор для проведения синтеза Фишера—Тропша / Мордкович В.З., Ермолаев В.С., Соломоник И.Г., Деревич И.В., Синева Л.В., Митберг Э.Б. 2010.
30. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 1692—1744.
31. Pat. 6531518 (US). Fischer—Tropsch Catalyst Enhancement / Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Sineva L.V., Koveal R.J., Daage M.A. 2003.
32. Pat. 6706661 (US). Fischer—Tropsch Catalyst Enhancement / Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Sineva L.V., Koveal R.J., Daage M.A. 2004.