

УДК 547-30 + 662.7 + 661.71

СИНТЕЗ ФИШЕРА-ТРОПША ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ БЕНЗИНОВОГО РЯДА

А.А. Степачёва¹, И.И. Мутовкина^{1,2}, А.В. Гавриленко²,
М.Г. Сульман², Ю.В. Луговой¹

Тверской государственной технической университет

¹кафедра биотехнологии и химии

²кафедра стандартизации, сертификации и управления качеством

Исследованы существующие катализаторы, используемые в синтезе Фишера–Тропша. Дан обзор процессов получения углеводородов бензинового ряда с высокой теплостойкостью. Изучено влияние катализаторов и условий проведения процесса на молекулярно-массовое распределение продуктов реакции. Это позволяет разработать новые эффективные методики переработки синтез-газа в жидкие топлива.

Ключевые слова: синтез-газ, реакция Фишера–Тропша, молекулярно-массовое распределение.

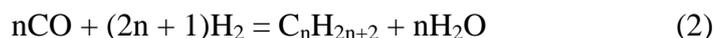
Среди множества путей переработки биомассы особое внимание уделяется процессам газификации растительного сырья и промышленных отходов. Получаемые в результате данного процесса газообразные продукты помимо легких углеводородов содержат большое количество водорода и оксида углерода (II), т. е. так называемый синтез-газ [1–3].

Выделенный из продуктов газификации синтез-газ главным образом используется в синтезе Фишера–Тропша, который можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию оксида углерода [4]:



Конечными продуктами в общем случае являются алканы, алкены и кислородсодержащие соединения.

Наиболее часто данная реакция используется для получения линейных алканов:



Побочными реакциями синтеза углеводородов из CO и H₂ являются:

а) гидрирование оксида углерода до метана:



б) диспропорционирование CO (реакция Белла–Будуара)



в) равновесие водяного газа



Во всем интервале температур, применяемых для синтеза парафинов из CO+H₂, возможно протекание вторичных процессов: образование низших алкенов и спиртов, гидрирование алкенов, дегидрирование спиртов, частичный гидрокрекинг первичных алканов, перераспределение водорода и др. [4; 6].

Из CO и H₂ термодинамически возможно образование углеводородов любой молекулярной массы, типа и строения, кроме ацетилен [4]. В области температур 50–350 °С наиболее вероятно образование метана. Вероятность образования нормальных алканов уменьшается, а нормальных алкенов возрастает с увеличением длины цепи. Повышение общего давления в системе способствует образованию более тяжелых продуктов, а увеличение парциального давления водорода в синтез-газе благоприятствует образованию алканов. Равновесное соотношение n-алканы/изоалканы возрастает с увеличением длины цепи образующихся продуктов от 1.1 (для бутанов) до 19.2 (для нонанов) [5].

Современные исследования посвящены осуществлению селективного синтеза Фишера–Тропша, в частности, синтезу линейных алканов C₁₁–C₁₈, изоалканов C₅–C₁₀, твердых линейных парафинов. В связи с этим одной из основных задач развития синтеза Фишера–Тропша является разработка катализаторов, обладающих не только высокой активностью и стабильностью, но и высокой селективностью в отношении образования углеводородных продуктов бензинового ряда [4–6].

Синтез углеводородов из CO и H₂ протекает с участием катализаторов, содержащих переходные металлы VIII группы. В синтезе Фишера–Тропша наибольшей эффективностью обладают гетерогенные катализаторы, состав которых оказывает наиболее сильное влияние на молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза [5]. Добавление соединений щелочных металлов в виде карбонатов или оксидов к уже готовым катализаторам или в процессе их приготовления часто приводит к увеличению средней молекулярной массы продукта.

В промышленности для синтеза углеводородов широко используются железные и кобальтовые катализаторы, позволяющие получать парафины среднего ряда при относительно низких температурах, тогда как высокие температуры наиболее благоприятны для синтеза олефинов и разветвленных углеводородов [7–9].

К. Cheng с соавторами [10] использовали в качестве катализатора карбид железа, нанесенный на окись кремния. Катализатор предварительно активировали в токе монооксида углерода при 350 °С. Максимальный выход углеводородов с числом атомов С от 5 до 8 (47%) был получен при температуре 300 °С, давлении 20 атм. и соотношении H_2/CO , равным 2. Конверсия синтез-газа при этих условиях достигала 76%.

Ж.А. Delgado и др. [11] проводили жидкофазный процесс Фишера–Тропша в присутствии коллоидных частиц кобальта в водной среде. Максимальный выход углеводородов C_5-C_{12} (45%) был достигнут в течение 12 часов при общем давлении 30 атм. и температуре 150 °С. Концентрация наночастиц кобальта в реакционной смеси составляла 0.9 ммоль/л. Процесс проводился в присутствии аргона при объемном соотношении газов $H_2:CO:Ar_2 = 2:1:0.15$.

Т.О. Eschemann и др. [12] при проведении процесса Фишера–Тропша использовали кобальтовый катализатор, нанесенный на оксид титана, с содержанием кобальта 8% (масс.). 90% выход углеводородов C_5 был получен при конверсии оксида углерода (II), равной 36% при температуре 220 °С, давлении 20 атм. и объемном соотношении H_2/CO , равном 2. Однако данный катализатор показал невысокую стабильность, и при повторном использовании его активность снижалась на 20%.

Х.-Н. Guo и др. [13] проводили синтез углеводородов в присутствии рутениевого катализатора на графите. Следующие условия: температура 120 °С, давление водорода 20 атм., $CO - 10$ атм. – позволили получить C_{5+} углеводороды с селективностью 90%, причем соотношение алканы/алкены было 2:1.

Г. Iglesias с соавторами [14] использовали железный катализатор, модифицированный калием. Данный катализатор позволял получить высокие выходы газообразных углеводородов, а содержание углеводородов бензинового ряда составляло порядка 10%.

Т. Li с соавторами [15] для получения углеводородов C_{5+} использовали биметаллический железо-никелевый катализатор, нанесенный на оксид железа, при температуре 250 °С, давлении 15 атм. и соотношении $H_2/CO = 2$. Выход углеводородов достигал 32% при соотношении $Fe:Ni = 80:20$.

Выход углеводородов бензинового ряда достигал 67% при использовании металлического кобальт содержащего катализатора на

оксиде алюминия при 220 °С и 20 атм. Конверсия синтез-газа при указанных условиях составляла 45% в расчете на СО [16].

Ch. Xing [17] для получения изоалканов и олефинов бензинового ряда использовал цеолитный катализатор HZM-5, модифицированный кобальтом. Максимальный выход углеводородов C₅-C₁₁ (74%) был получен при 70% конверсии СО при следующих условиях: температура 210 °С, давление 10 атм., соотношение H₂/СО = 2.

R. Wijayapalaа и др. [18] использовали Mo/Co, Mo/Ni катализаторы промотированные калием, для получения ароматических углеводородов в процессе синтеза Фишера–Тропша. Выход жидких углеводородов при 90% конверсии СО, температуре 280 °С, давлении 50 атм. и соотношении H₂/СО = 50:50 достигал 60%.

Основываясь на проведенном обзоре, можно сделать следующие выводы:

- процесс Фишера–Тропша – эффективный процесс получения жидких углеводородов бензинового ряда;
- наиболее эффективными катализаторами в синтезе Фишера–Тропша являются кобальтсодержащие катализаторы;
- процесс проводится в диапазоне температур 100 – 300 °С, при общем давлении в системе 10–30 атм.;
- наиболее оптимальное соотношение H₂/СО для получения жидких углеводородов составляет 2:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-08-01752).

Список литературы

1. Чалов К.В. // Научно-технический вестник Поволжья. 2013. № 3. С. 293–296.
2. Алферов В.В. // Труды института торфа. 2013. № 8 (61). С. 18–22.
3. Систер В.Г. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2011. № 9. С. 26.
4. Сторч Г. Синтез углеводородов из оксида углерода и водорода. М.: Издательство, 1954. 516 с.
5. Глебов Л.С. // Успехи химии. 1994. № 63. Вып. 2. С. 192–202.
6. Малолетнев А.С. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52. № 6. С. 44–52.
7. Botes F.G. // Catalysis Today. 2013. V. 215. P. 112–120.
8. Schulz H. // Applied Catalysis A. 1999. V. 186. P. 3–12.
9. Zhang Q. // ChemCatChem. 2010. V. 2. P. 1030–1058.
10. Cheng K. // Journal of Catalysis 2015. V. 328. P. 139–150.
11. Delgado J.A. // ACS Catalysis. 2015. V. 5. P. 4568–4578.
12. Eschemann T.O. // ACS Catalysis. 2015. V. 5. P. 3181–3188.
13. Guo X.-N. // ACS Catalysis. 2015. V. 5. P. 3836–3840.

14. Iglesias G. // Catalysis Today. 2015. V. 242. P. 184–192.
15. Li T. // Fuel Processing Technology. 2014. V. 118. P. 117–124.
16. Park J.C. // Fuel Processing Technology. 2014. V. 119. P. 60–66.
17. Xing Ch. // Catalysis Today. 2015. V. 251. P. 41–46.
18. Wijayapalaa R. // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 480. P. 93–99.

FISHER–TROPSCHE SYNTHESIS FOR LIQUID HYDROCARBONS PRODUCTION

A.A. Stepacheva, I.I. Mutovkina, A.V. Gavrilenko, M.G. Sulman, Yu.V. Lugovoy

Tver State Technical University

This work is devoted to the study of catalysts used in Fisher–Tropsch synthesis. In current paper a review of the processes of liquid hydrocarbons production was done. The influence of catalysts and reaction conditions on molecular-weight distribution of reaction products was studied. The study allows developing the new effective methods for syn-gas processing to liquid fuels.

Key words: *syn-gas, Fisher-Tropsch synthesis, molecular-weight distribution синтез-газ.*

Об авторах:

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

МУТОВКИНА Ирина Игоревна – студентка 5 курса группы ФПХ, химико-технологический факультет, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail: science@science.tver.ru

ГАВРИЛЕНКО Александра Васильевна – кандидат химических наук, доцент кафедры стандартизации, сертификации и управления качеством, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail: schurikal@yandex.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой стандартизации, сертификации и управления качеством, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail: sulman@online.tver.ru

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail: pn-just@yandex.ru

