На правах рукописи

Крючков Максим Викторович

ПОЛУЧЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ РАЗБАВЛЕННОГО АЗОТОМ СИНТЕЗ-ГАЗА

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

5 АПР 2012

МОСКВА 2012

005020569

Работа выполнена на кафедре Газохимии ФГБОУ ВПО «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина».

Научный руководитель: чл.-корр. РАН, доктор химических наук, профессор **Лапидус Альберт Львович**

Официальные оппоненты: **Гюльмалиев Агаджан Мирзоевич** доктор химических наук, профессор, Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева, гл. н. с.

Локтев Алексей Сергеевич доктор химических наук, доцент, РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, профессор

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО **«Московский государственный университет тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова»**

Защита состоится 24 апреля 2012 года в 10 часов в ауд. 202 на заседании диссертационного совета Д 212.200.12 при Российском государственном университете нефти и газа имени И. М. Губкина по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 65.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина

Автореферат разослан 23.03. 2012 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент Л. В. Иванова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Получение углеводородов из CO и H_2 (синтез Фишера-Тропша) является актуальным направлением развития нефтехимии, интерес к которому существенно возрос в последнее десятилетие. Это связано с возможностью получения синтез-газа (смеси CO и H_2) из разнообразных сырьевых источников: природного и попутного газа, в том числе с удаленных и малых месторождений, тяжелых нефтяных остатков, угля, торфа, биомассы и др. Перспективность синтеза Фишера-Тропша (СФТ) связывают и с возможностью получения синтез-газа из возобновляемых и бросовых ресурсов, таких как отходы сельского и лесного хозяйства, бытовой мусор и т.п.

Стадия получения синтез-газа из углеродсодержащего сырья является наиболее затратной в технологиях «газ в жидкость» и «уголь в жидкость», на ее долю приходится до 60% капитальных затрат при строительстве предприятия. При получении синтез-газа парциальным окислением сырья затратность данной стадии обусловлена дороговизной получения чистого кислорода. Повысить рентабельность процесса можно за счет использования воздуха вместо кислорода. При проведении СФТ из разбавленного азотом синтез-газа удельная производительность реактора должна снижаться, но одновременно ожидается уменьшение удельной тепловой нагрузки и предотвращение локальных перегревов, повышение конверсии за проход, снижение селективности по метану и прочим газам. Однако эти предположения нуждаются в экспериментальной проверке, поскольку в настоящее время известно ограниченное число работ, посвященных синтезу Фишера-Тропша с использованием разбавленного азотом синтез-газа. Поэтому систематическое исследование процесса СФТ с использованием разбавленного азотом синтез-газа является актуальной задачей.

Цель работы. Исследование синтеза Фишера-Тропша с использованием разбавленного азотом синтез-газа на Co-катализаторах, определение влияния

разбавления синтез-газа азотом на активность и селективность катализатора, производительность и выход продуктов.

Научная новизна и практическая ценность работы. Впервые изучены закономерности процесса синтеза углеводородов в присутствии Co–ZrO_2/Al_2O_3 и Co–ZrO_2–CeO_2/Al_2O_3 катализаторов с использованием в качестве сырья синтез-газа, забалластированного на 60 % N_2 или N_2+CO_2. Показано, что разбавление синтез-газа азотом увеличивает конверсию CO и селективность по целевым продуктам – углеводородам C_{5+}.

Установлено, что промотирование Co-катализатора оксидами церия и циркония ведет к значительному повышению его активности и выходу углеводородов C_{5+} при проведении процесса СФТ с использованием разбавленного азотом синтез-газа в качестве сырья.

Полученные результаты могут быть использованы для создания промышленных процессов СФТ, базирующихся на использовании более дешевого синтез- газа, забалластированного азотом, в том числе полученного по технологии подземной газификации угля.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на IX Международной школе-конференции молодых ученых по нефтехимии (г. Звенигород, октябрь 2008), Международной конференции «Новые технологии газовой промышленности-2009» (ОАО «Газпром», г. Москва, октябрь 2009), 64-й Международной научной конференции «Нефть и газ-2010» (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, г. Москва, апрель 2010), Международной конференции «Возобновляемые лесные и растительные ресурсы: химия, технология, фармакология, медицина» (СПбГЛТУ, г. Санкт-Петербург, июнь 2011), X Международной школе-конференции молодых ученых по нефтехимии (г. Звенигород, сентябрь 2011), Международной конференции «Новые технологии газовой промышленности-2011» (ОАО «Газпром», г. Москва, октябрь 2011), Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, октябрь 2011).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в трёх статьях в рецензируемых журналах и в материалах семи конференций.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 123 стр. машинописного текста, содержит 11 табл. и 37 рис. Работа состоит из введения; трех глав, выводов и списка использованной литературы (138 наименований).

В **главе 1** (литературном обзоре) рассмотрены сведения об основных закономерностях синтеза углеводородов из CO и H_2, его механизме, кинетике и составе получаемых продуктов. Особое внимание уделено влиянию на характеристики синтеза разбавления синтез-газа азотом.

В **главе 2** изложены методики приготовления катализаторов, проведения каталитического синтеза из CO и H_2 и физико-химических исследований катализаторов, анализа исходных веществ и продуктов синтеза.

Глава 3 посвящена обсуждению экспериментальных данных по синтезу углеводородов из смеси CO и H_2, разбавленной N_2, а также смесью N_2 и CO_2 в присутствии кобальтовых катализаторов. Сопоставляются физико-химические и каталитические свойства изученных контактов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Приготовление катализаторов и их физико-химические свойства

Для приготовления катализаторов в качестве носителя использовали γ-Al_2O_3 (А-64, размер пор ~ 200 Å). Катализаторы состава 20%Co/Al_2O_3 готовили методом пропитки Al_2O_3 водным раствором $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Катализаторы состава 20%Co-3%ZrO_2/Al_2O_3 готовили методом пропитки Al_2O_3 водным раствором $ZrO(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. После пропитки носитель выдерживали 15 мин., затем сушили на водяной бане (60-65 °C) до воздушно-сухого состояния и вели прокалку в токе воздуха при температуре 400 °C в течение одного часа.

Катализатор состава 20%Co-3%ZrO_2-3%CeO_2/Al_2O_3 готовили методом двухстадийной пропитки носителя водными растворами солей $ZrO(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Сначала носитель пропитывали раствором солей $ZrO(NO_3)_2$ и $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, выдерживали 20 мин., затем сушили на водяной бане (60-65 °С) до воздушносухого состояния, далее прокаливали в токе воздуха при температуре 400 °С в течение одного часа. После нанесения оксидов Zr и Ce, таким же методом наносили Co.

Содержание кобальта и оксида циркония в приготовленных образцах Co/Al_2O_3 и Co–ZrO_2/Al_2O_3 было подтверждено рентгеноспектральным анализом, который показал содержание кобальта в Co/Al_2O_3 18,7 масс. %, в Co–ZrO_2/Al_2O_3 – 22,8 масс. %, содержание оксида циркония – 2,7 масс. %.

Степень восстановления нанесенного кобальта, величину активной поверхности и средний размер его кристаллитов определяли с помощью метода кислородного титрования.

Введение в состав Co/Al_2O_3 оксида циркония привело к увеличению восстанавливаемости кобальта — степень восстановления выросла с 36 до 47%. Введение второго промотора CeO_2 привело к еще большей степени восстановления — 66%. При этом активная поверхность также возрастала с 1,7 $м^2/г$ для Co/Al_2O_3 до 2,9 и 5,0 $м^2/г$ для Co–ZrO_2/Al_2O_3 и Co–ZrO_2–CeO_2/Al_2O_3 образцов соответственно (табл. 1).

Дисперсность металлического кобальта (доля атомов Co^0 на поверхности восстановленного образца от общего количества металлического Co) выросла при введении промоторов ZrO_2 и CeO_2 с 3,7% до 4,9 и 6,0% соответственно. Средний размер кристаллитов Co^0 в расчете на сферические частицы снизился от 27 нм до 17–20 нм (табл. 1).

Таким образом, введение оксидных промоторов ZrO_2 и CeO_2 способствует более полному восстановлению кобальта, росту активной поверхности и образованию кристаллитов Co^0 меньшего размера на поверхности катализатора.

Таблица 1. Характеристики поверхности катализаторов.

Образец	Удельная площадь активной поверхности, $м^2/г$	Степень восстановления Co, %	Дисперсность, %	Средний диаметр кристаллитов Co^0, нм
Co/Al_2O_3	1,7	36,2	3,7	27,2
$Co–ZrO_2/Al_2O_3$	2,9	47,3	4,9	20,4
$Co–ZrO_2–CeO_2/Al_2O_3$	5,0	66,3	6,0	16,8

С целью сопоставить поверхностные свойства образцов и их каталитические характеристики нами были записаны спектры термопрограммированной десорбции CO (ТПД CO).

Величина адсорбции CO характеризует концентрацию атомов углерода на поверхности катализатора. Концентрация атомов углерода, в свою очередь, напрямую влияет на скорость их диффузии по поверхности. Чем выше концентрация, тем выше скорость диффузии и, следовательно, больше эффективность работы отдельной каталитической частицы.

Обнаружено, что все каталитические системы хорошо адсорбировали CO. Величина общей адсорбции CO для Co/Al_2O_3 составила 34 мкмоль CO/г кат. Промотированные образцы $Co–ZrO_2/Al_2O_3$ и $Co–ZrO_2–CeO_2/Al_2O_3$ адсорбировали несколько больше CO– около 36 мкмоль CO/г кат. В спектрах ТПД CO наблюдали 4 пика, соответствующие 4-м температурам десорбции CO. Показано, что промотирование Co-системы ведет к смещению температурных максимумов этих пиков в сторону низких температур, более близких к температурам синтеза Фишера-Тропша (СФТ) практически во всех случаях. Таким образом, промотирование ZrO_2 и CeO_2 должно приводить к увеличению активности данных образцов в процессе синтеза углеводородов из CO и H_2.

Для исследования фазового состава в испытанных образцах использовался анализ дифракционной картины, полученной на приборе ДРОН-3. На рис. 1 показаны рентгенограммы с интервалом углов 2θ от 20 до

40°. Выбор интервала 2θ обусловлен тем, что γ-Al_2O_3 является стандартной и хорошо изучена, а для идентификации оксидов кобальта, циркония и церия этого диапазона вполне достаточно.

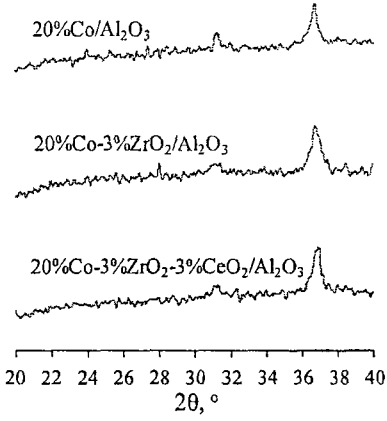

Рис. 1 Рентгенограммы катализаторов. Сверху вниз, соответственно: Co/Al_2O_3, $Co\text{-}ZrO_2/Al_2O_3$, $Co\text{-}ZrO_2\text{-}CeO_2/Al_2O_3$.

На рентгеновских спектрах всех образцов (рис. 1) видны пики, соответствующие Co_3O_4, в областях 2θ = 36,9°и 2θ = 31,35°. Пики, соответствующие CeO_2 (2θ= 28,65 и 33,1°) сложно идентифицировать. Величина их, если они присутствуют, сопоставима с фоном. Слабая интенсивность пиков дифракции типична для всех мелкокристаллических фаз. На рентгенограмме катализатора $Co\text{-}ZrO_2/Al_2O_3$ просматриваются два характерных пика для моноклинной фазы ZrO_2 (2θ~28 и 31,5 °). В случае образца с оксидом церия пик при 2θ~28° отчетливо уже не виден. Из этого можно сделать вывод, что оксид циркония образовал твердый раствор с оксидом церия с получением высокотемпературной фазы – кубической или тетрагональной. Концентрации ZrO_2 в данных образцах очень низкие для того, чтобы определить более точно тип высокотемпературной фазы.

Опыты по превращению модельных смесей CO, H_2, Ar, N_2 и CO_2 в высшие углеводороды проводили на лабораторной установке высокого давления проточного типа с интегральным трубчатым реактором из нержавеющей стали диаметром 20 мм с фиксированным слоем катализатора. Катализатор разбавляли кварцем. На 5 $см^3$ катализатора приходилось 20 $см^3$ кварца. Непосредственно перед испытаниями катализатор активировали в токе водорода с объемной скоростью 3000 $ч^{-1}$ при 400°C в течение 1 ч.

Испытания проводили под давлениями в 0,5, 1 и 2 МПа, пропуская сырье с объемной скоростью 1000 $ч^{-1}$.

Анализ газообразных продуктов синтеза выполняли методом газоадсорбционной хроматографии. При расчете хроматограмм применяли метод внутреннего стандарта, используя содержащийся в газовой смеси азот, либо аргон, как внутренний стандарт. Степень превращения CO определяли по разнице количеств входящего и выходящего из реактора CO. Селективность по газообразным продуктам реакции рассчитывали как отношение количества CO, пошедшего на образование данного продукта, к общему количеству прореагировавшего CO. Выход продуктов относили к 1 $м^3$ пропущенного через реактор газа и к 1 $м^3$ синтез-газа (только CO и H_2), приведенные к нормальным условиям. Удельную производительность по углеводородам C_{5+} рассчитывали как количество углеводородов в кг, получаемое с 1 $м^3$ катализатора за 1 ч с погрешностью около 3%.

Исследование свойств кобальтовых катализаторов

Каталитические испытания

Состав сырья

Для определения каталитических характеристик в синтезе Фишера-Тропша нами были приготовлены модельные смеси четырех различных составов (табл. 2).

Таблица 2. Состав газов, использованных в качестве сырья, об.%

Сырье / Состав	Газ 1	Газ 2	Газ 3	Газ 4
CO	31	13	12	19
H_2	64	27	24	36
N_2	–	56	57	20
CO_2	–	–	7	25
Ar*	5	4	–	–
H_2/CO об.	2,06	2,0	2,0	1,9

* Ar добавлен в качестве внутреннего стандарта

Газ 1– неразбавленный синтез-газ, имеющий соотношение H_2/CO 2,06 (об.). В синтез-газе присутствует 5% аргона, который необходим для расчета хроматограмм по методу внутреннего стандарта.

Газ 2– синтез-газ, разбавленный на 60% азотом при сохранении соотношения H_2/CO. Газ 2 является упрощенной моделью по сравнению с газом 3, в котором присутствует 7% углекислого газа.

Газ 3 моделирует реальный газ подземной газификации угля с использованием воздуха в качестве окислителя.

Газ 4 имеет соотношение H_2/CO 1,9. Он моделирует газ подземной газификации угля с использованием в качестве окислителя воздуха, обогащенного на 65% кислородом. Данные по составам газов подземной газификации угля были предоставлены ОАО «Газпром промгаз».

Влияние разбавления синтез-газа азотом на основные показатели синтеза углеводородов

Каталитические испытания Co-катализаторов проводили под давлением 0,5 МПа, поднимая температуру в реакторе от 180 до 240°С с шагом 10° каждые 5 ч работы. Температурные зависимости основных показателей синтеза углеводородов на CO для неразбавленного (газ 1) и разбавленного азотом (газ 2) синтез-газа приведены на рис. 2–6.

Наибольшую активность проявил катализатор $Co–ZrO_2–CeO_2/Al_2O_3$. Конверсия CO на нем была максимальна для обоих сырьевых смесей почти во всем исследованном интервале температур. Образцы Co/Al_2O_3 и $Co–ZrO_2/Al_2O_3$ были менее активны. При работе на газе 1 конверсия была выше для последнего образца, а при использовании в качестве сырья разбавленного азотом синтез-газа (газа 2) оба образца показали близкую активность (рис. 2).

При работе на неразбавленном синтез-газе температурный рост конверсии CO был довольно слабым в интервале 180–210°С (180–190° для $Co–ZrO_2–CeO_2/Al_2O_3$). Дальнейший подъем температуры приводил к резкому росту конверсии, вплоть до полного срабатывания CO при 220–230°С. Для

наименее активного образца Co/Al_2O_3 этот рост был выражен слабее, конверсия достигла 53% при 230°С (рис. 2).

Иной вид имели температурные зависимости конверсии при работе на синтез-газе, разбавленном азотом (газ 2). На этом сырье наблюдался близкий к линейному рост конверсии CO, начиная уже с низких температур. В результате она оказывалась выше, чем в случае неразбавленного сырья. Исключением является образец $Co–ZrO_2/Al_2O_3$, для которого и здесь сохранялась «экспоненциальная» температурная зависимость (рис. 2).

Таким образом, разбавление синтез-газа азотом приводит к более равномерному росту конверсии CO с ростом температуры.

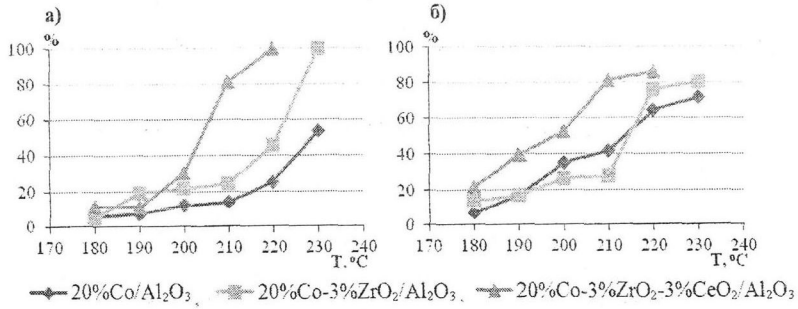

Рис. 2 Конверсия CO: а) на неразбавленном синтез-газе, б) на синтез-газе, разбавленном азотом.

Селективность по углеводородам C_{5+} (S_{C5+}) является важнейшим показателем низкотемпературного варианта синтеза углеводородов, поскольку он определяет производительность Co-катализаторов по целевым продуктам в этом варианте ведения процесса — высшим углеводородам.

Селективность изученных катализаторов была максимальна в области 180–190°С и плавно снижалась с дальнейшим повышением температуры. Такая зависимость типична для Co-катализаторов синтеза Фишера-Тропша. Образец $Co–ZrO_2–CeO_2/Al_2O_3$, проявивший наивысшую активность, оказался наименее селективным при работе на неразбавленном синтез-газе — его селективность по C_{5+} не превышала 80% (при 190°С), тогда как два других образца имели селективность 90–95% при этой температуре. С ростом

температуры селективность $Co–ZrO_2–CeO_2/Al_2O_3$ упала до 40% при 220°С, а на двух других образцах она составляла 70 и 78% при этой температуре (рис. 3).

При работе на разбавленном газе 2 ситуация поменялась. В этом случае самый активный образец $Co–ZrO_2–CeO_2/Al_2O_3$ обладал такой же высокой селективностью — 90–95%, как и образцы Co/Al_2O_3 и $Co–ZrO_2/Al_2O_3$, вплоть до температуры синтеза 200°С. Дальнейший рост температуры привел к значительному, до 50–60%, падению селективности по C_{5+}. Исключением явился непромотированный катализатор Co/Al_2O_3, для которого падение селективности началось только с температуры 220°С (рис. 3).

Селективность по метану (S_{CH4}) отражает наиболее важный побочный процесс, протекающий на Co-катализаторах в синтезе Фишера-Тропша:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

Снижение селективности по метану является важнейшей проблемой в процессе СФТ.

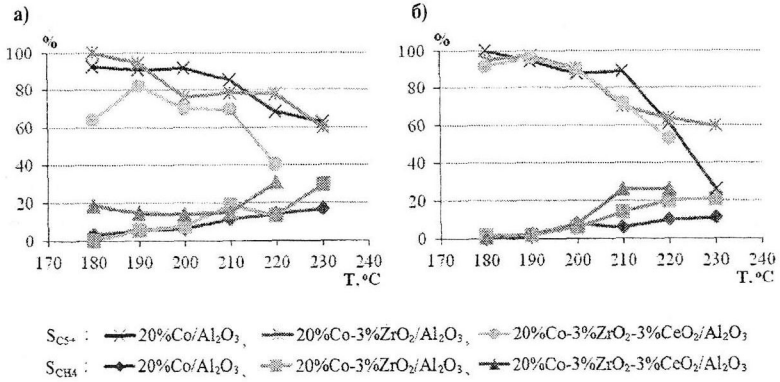

Рис. 3 Зависимость селективности по C_{5+} и CH_4 от температуры при 0,5 МПа:
а) на неразбавленном синтез-газе, б) на синтез-газе, разбавленном азотом.

Образец $Co–ZrO_2–CeO_2/Al_2O_3$, проявивший наибольшую активность, показал и наивысшую селективность по метану при работе на неразбавленном синтез-газе — 15–20% при температуре 180–200°С, тогда

как два других образца имели селективность 5–8% в этом температурном диапазоне. Повышение температуры привело к закономерному росту селективности метанообразования (рис. 3).

При работе на разбавленном газе 2 на всех трех катализаторах наблюдался одинаковый ход температурных кривых селективности по метану с практически совпадающими значениями до 200°С. Дальнейший рост температуры привел к «расхождению» кривых: наименее селективен по метану был непромотированный катализатор, селективность $Co–ZrO_2/Al_2O_3$ была выше, а $Co–ZrO_2–CeO_2/Al_2O_3$ еще выше (рис. 3).

Таким образом, разбавление синтез-газа азотом приводит к «выравниванию» величин селективности по высшим углеводородам в низкотемпературной области для катализаторов с различным составом. То же самое справедливо для селективности по метану. Как показано в литературном обзоре, разбавление азотом снижает нагрузку на катализатор и уменьшает удельное тепловыделение с его поверхности. Это способствует снижению вероятности локальных перегревов и, как следствие, повышению селективности.

Наши результаты позволяют предположить, что фактор разбавления является определяющим по влиянию на селективность, по крайней мере, при низких температурах синтеза (180–200°С), в то время как влияние состава промоторов играет меньшую роль.

На рис. 4 показаны зависимости селективности катализаторов по CO_2 от температуры для разного состава сырья. Селективность менялась практически незаметно (в пределах 0–5%) и слабо зависела от температуры в изученном диапазоне 180–230°С. Исключение составил образец $Co-ZrO_2-CeO_2/Al_2O_3$. Для него наблюдался плавный рост селективности по CO_2 при температуре выше 200°С до 15% для неразбавленного синтез-газа и 12% — для разбавленного.

Объяснить влияние CeO_2 в составе катализатора на повышенную селективность по CO_2 можно с привлечением модели диссоциации CO на

поверхностных центрах катализатора. Каталитическую активность диоксида церия связывают с ее высокой емкостью по кислороду, обусловленную обратимой реакцией:

$$CeO_2 \leftrightarrow CeO_{2-x} + (x/2)O_2, \; x \leq 0,5$$

Промотирование катализатора CeO_x ускоряет окислительные процессы. Модифицирование оксида церия оксидами циркония дополнительно приводит к увеличению подвижности решеточного кислорода. В катализаторах такого типа значительна по величине диссоциация CO на активных кислородных поверхностных центрах оксида церия, которая происходит параллельно с непосредственной прямой диссоциацией, т.е. реакцией диспропорционирования. Образующийся на активном центре углерод гидрируется в основном до метана. Такой характер диссоциации увеличивает выходы CO_2 и CH_4, что и наблюдалось для катализатора Co–ZrO_2–CeO_2/Al_2O_3. В наших экспериментах увеличение выходов этих газов было небольшим (порядка 2%, при 200 °C и 0,5 МПа) по сравнению с другими научными работами, посвященными изучению этого механизма диссоциации CO.

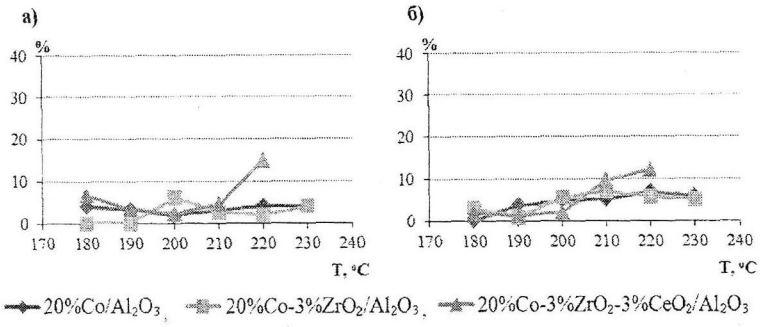

Рис. 4. Зависимость селективности по CO_2 от температуры при 0,5 МПа:
а) на неразбавленном синтез-газе, б) на синтез-газе, разбавленном азотом.

Влияние давления на основные показатели процесса синтеза углеводородов из разбавленного азотом синтез-газа

Было изучено влияние давления на показатели процесса синтеза углеводородов в присутствии промотированных катализаторов Co-ZrO_2/Al_2O_3 и Co-ZrO_2-CeO_2/Al_2O_3. В качестве сырья использовали неразбавленный синтез-газ и синтез-газ, разбавленный азотом (Газ 1 и Газ 2 в табл.1).

При работе на газе 2 (разбавленный азотом синтез-газ) для катализатора Co-ZrO_2/Al_2O_3 наблюдался значительный рост конверсии CO (X_{CO}) от 27% при 0,5 МПа до 53% при 1 МПа. Дальнейший рост давления привел лишь к незначительному увеличению, до 58% при 2 МПа. Активность Co-ZrO_2-CeO_2/Al_2O_3 очень слабо росла с ростом давления, конверсия CO на этом образце составляла 53% при 0,5 МПа и 58% при 2 МПа (рис. 5).

Селективность по углеводородам C_{5+} при использовании образца Co-ZrO_2-CeO_2/Al_2O_3 практически не зависела от давления, составляя ~90% во всем исследованном диапазоне давлений 0,5–2 МПа (рис. 6).

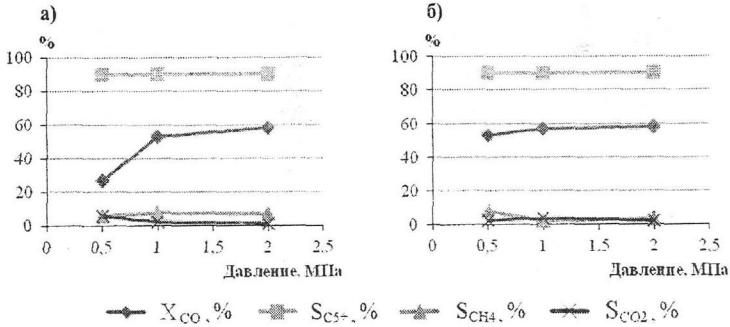

Рис. 5. Влияние давления на основные параметры синтеза углеводородов из разбавленной азотом смеси CO и H_2 (газ 2, табл. 1) на промотированных кобальтовых катализаторах. а) Co-ZrO_2/Al_2O_3, б) Co-ZrO_2-CeO_2/Al_2O_3

Селективность по углеводородам C_{5+} при работе образца Co-ZrO_2-CeO_2/Al_2O_3 на неразбавленном синтез-газе проходила через максимум при 1

МПа, составляя при этом 94%; селективность образца Co-ZrO_2-CeO_2/Al_2O_3 монотонно росла с 70% при 0.5 МПа до 87% при 2 МПа.

Сравнение показателей синтеза углеводородов на сырье различного состава

На рис. 6 приведены конверсия CO, селективность по высшим углеводородам и селективность по метану для различных составов сырья (табл. 1). Газы 3 и 4, более близко моделирующие газ ПГУ, имеют в своем составе 7 и 25% CO_2 соответственно. Поскольку этот компонент способен адсорбироваться на каталитических центрах и вступать в превращения в условиях синтеза Фишера-Тропша, его присутствие в сырье может оказывать влияние на показатели синтеза углеводородов.

Сопоставляя эти показатели для газа 2 (который содержал 60 % N_2, 13,5 % CO и 27% H_2) и 3 (состав: 7 % CO_2, 57 % N_2, 12 % CO и 24% H_2), можно заметить, что в присутствии CO_2 конверсия CO осталась на уровне 53%, селективность по высшим углеводородам несколько возросла (с 90 до 96%), селективность по метану — снизилась (с 8 до 3 %).

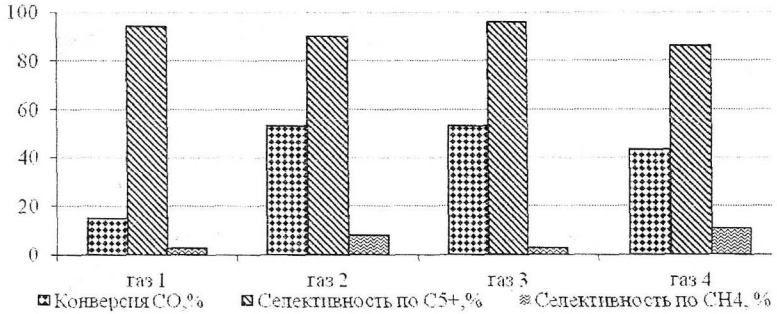

Рис. 6. Испытания Co-Zr/Al_2O_3 с применением газов различного состава. 200°C, 1 МПа, о.с. 1000 $ч^{-1}$. Газ1: CO:H_2 = 1:2, газ 2: CO:H_2 = 1:2,1+ 56% N_2, газ 3: CO:H_2 = = 1:2 + 57% N_2 + 7% CO_2, газ 4: CO:H_2 = 1:1,9 + 20% N_2 + 25% CO_2.

Конверсия CO и селективность по высшим углеводородам (C_{5+}), полученная с использованием газа 4 в качестве сырья были значительно ниже, чем с использованием газов 2 и 3 (43 % и 53 %, соответственно).

Селективность по метану выше (11 %). Селективность по C_{5+} была ниже и составила 86 %, для газов 2 и 3 – 90 и 96 %, соответственно.

Возможно снижение конверсии и селективности по углеводородам C_{5+} и увеличение селективности по метану объясняется тем, что присутствующий в газе 4 в большом количестве CO_2 адсорбируется на активных центрах катализатора и, таким образом, затрудняет стадии роста углеводородных цепей.

Общий вид температурных зависимостей конверсии CO и селективностей по C_{5+} и CH_4 при использовании образца Co-Zr/Al_2O_3 на CO_2-содержащем сырье – газах 3 и 4, аналогичен общему виду температурных зависимостей этих параметров для газа 2, изображенных на рис. 2,3 (б). С ростом конверсии убывала селективность и таким образом, оптимальная температура составила 200°С. При этой температуре конверсия CO для газа 3 составила 53%, для газа 4 – 43%. Селективность по C_{5+} для газа 3 достигала 96%, для газа 4 – 86%, селективность по метану 3 и 11 % соответственно для газа 3 и газа 4. Дальнейшее увеличение температуры привело к росту конверсии до 96% для газа 3 и 83% для газа 4, селективность по метану при этой температуре составила 16 и 24%, соответственно для газа 3 и газа 4. Селективность по C_{5+} упала до значений 54 % для газа 3 и 58 % для газа 4.

Выход углеводородов при использовании газов, моделирующих газы ПГУ, представлен в табл. 3. Выход углеводородов C_{5+} с кубометра пропущенного сырья составил 44 и 66 граммов для газа 3 и газа 4 соответственно. Данный показатель для этих газов оказался даже выше, чем для упрощенной их модели – газа 2 (36 г/нм^3). Выход в пересчете на сырье, не содержащее азот и CO_2 , для тех же газов 3 и 4 составил около 120 г на кубометр синтез-газа. Более показательным является выход углеводородов в пересчете на перешедший в продукты углерод CO. Для газа 3 это 58,2%, для газа 4 – 23,8%. Производительность с 1 м^3 катализатора составила для газа 3 – 44,1 кг C_{5+}, для газа 4 – 66,4 кг C_{5+}.

Таблица 3. Выходы жидких углеводородов и производительность катализатора $Co\text{-}ZrO_2/Al_2O_3$. 200 °С, 1 МПа, о.с. 1000 $ч^{-1}$.

Показатель	Газ 1	Газ 2	Газ 3	Газ 4
Выход, г/$нм^3$ пропущенного газа	64	36	44	66
Выход, г/$нм^3$ ($CO + H_2$)	64	90	122	120
Выход по углероду, мол.%	33,1	42,8	58,2	23,8
Производительность, кг C_{5+}/($м^3$ кат×ч)	64	36	44	66

Анализ состава получаемых углеводородов

В работе было проведено сопоставление результатов хроматографического анализа жидких продуктов синтеза для случаев применения в качестве сырья неразбавленного синтез-газа и газа, разбавленного азотом. Составы жидких продуктов аналогичны. В обоих рассматриваемых случаях преобладали алканы нормального строения (87%), фракционный состав также был идентичен. Высокое значение α (0,88) свидетельствует о большой доле высших углеводородов в продуктах синтеза.

При сопоставлении результатов испытания Co-Zr-катализатора при 1МПа с использованием в качестве сырья газов 1 и 2 с результатами испытаний для газов, содержащих CO_2, можно отметить сходство группового состава (82% - н-алканы, 12% изо-алканы для газа 2 и, соответственно, 86 % и 14 % для газа 3).

Анализ данных по распределению жидких углеводородов, содержанию изопарафинов и вероятности роста цепи α показывает заметное отличие свойств катализаторов в случаях применения разбавленных и неразбавленного газов. Более высокие содержания изомеров были получены на непромотированном катализаторе с разбавлением синтез-газа азотом. Распределение же углеводородов по фракциям оказалось более чувствительно к давлению в случае неразбавленного газа. Сказывается фактор парциального давления CO. В случае $Co\text{-}Zr/Al_2O_3$ распределение

углеводородов и вероятность роста цепи α существенно зависели от разбавления. С разбавлением увеличивается содержание более тяжелых фракций. Повышалось и количество изомеров и, в первую очередь, в области низких давлений. Такой же характер поведения наблюдался и для катализатора Co-Zr-Ce/Al_2O_3. Вероятность роста цепи α в этом случае росла даже более заметно, чем для Co-Zr-катализатора. Оптимальное давление синтеза для Co-Zr-Ce-катализатора – 1 МПа.

Влияние природы промоторов на молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза можно объяснить с помощью анализа кривых ТПД CO на соответствующих образцах. Для неразбавленного газа (газ 1, табл. 1), при 0,5 МПа и 200 °С селективность по метану для Co/Al_2O_3 составила 6%, для Co–ZrO_2/Al_2O_3 – 0 %, для Co–ZrO_2–CeO_2/Al_2O_3 – 11 %. Если сравнить эти результаты со значениями температурных максимумов на спектрах ТПД CO, соответствующих центрам метанирования (низкотемпературные пики), а также их относительные площади, то можно отметить корреляцию между ними. Снижение температурных максимумов всех пиков адсорбции CO вследствие промотирования свидетельствует о повышении активности катализатора. Особенно хорошо это видно для Co, промотированного оксидами Zr и Ce. У данного образца значительно выросла активность. Выход углеводородов C_{5+} вырос с 20 г/м^3, для Co и Co, промотированного ZrO_2, до 41 г/м^3 для Co, промотированного совместно ZrO_2 и CeO_2. Однако интенсивность реакции метанирования выросла больше других реакций, в результате которых образуются углеводороды с длинными цепями. Это объясняет повышенную селективность по метану у последнего образца. Следует отметить, что в результате промотирования значительно изменялись только пики, характеризующие активные каталитические центры с низкой энергией взаимодействия с CO. Эти пики находятся в низкотемпературных областях спектров десорбции. На каталитических центрах подобного рода образуются в основном легкие углеводороды и CO_2. Молекулярно-массовое

распределение полученных на данных образцах углеводородов также характеризуется общим смещением в сторону образования легких продуктов.

Реакции водяного газа и Белла-Будуара в условиях синтеза углеводородов из CO и H_2

В процессе Фишера-Тропша среди побочных продуктов образуется CO_2. Этот продукт может образовываться двумя путями, в результате реакции водяного газа и диспропорционирования CO (Белла-Будуара):

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \qquad (1)$$

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \qquad (2)$$

Вода, необходимая для реакции водяного газа (1), — это один из продуктов синтеза Фишера—Тропша, а также метанирования. Степень протекания побочных реакций (1, 2) существенно зависит от природы катализатора и температуры процесса. Кобальтовые катализаторы обладают большей гидрирующей активностью по сравнению с железными, поэтому прямое гидрирование в метан, особенно при повышенных температурах, для них более значимо. Реакцию водяного газа они, напротив, катализируют сравнительно слабо. Тем не менее в условиях близких, к условиям работы промышленных реакторов, при высоких степенях превращения CO, парциальное давление образующихся в синтезе водяных паров может быть значительным, что приводит к интенсификации реакции (1) и тем самым повышает непроизводительное расходование оксида углерода. Выделяющийся водород локально увеличивает соотношение H_2:CO на поверхности катализатора, что, по мнению некоторых исследователей, усиливает нежелательное метанообразование. Кроме того, отложение углерода на поверхности катализатора по реакции Белла-Будуара приводит к блокированию активных центров и, как следствие, к снижению каталитической активности.

Мы поставили задачу количественно оценить процессы, связанные с превращением CO в CO_2 по реакциям (1, 2) при температурных параметрах соответствующих СФТ.

Испытания катализаторов проводили в проточной установке с интегральным трубчатым кварцевым реактором с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Образцы катализаторов непосредственно перед проведением опытов активировали в токе водорода при температуре 400°C и объемной скорости 3000 $ч^{-1}$. Для изучения реакции Белла—Будуара была приготовлена смесь оксида углерода и аргона в объемном соотношении 1:2. Её подавали в реактор с объемной скоростью 100 $ч^{-1}$. При исследовании реакции водяного газа в верхнюю часть реактора прецезионным плунжерным насосом также подавали воду в эквимолярном количестве к оксиду углерода. Эксперименты проводили в температурном интервале 160–240°C. Анализ газообразных продуктов синтеза выполняли хроматографически.

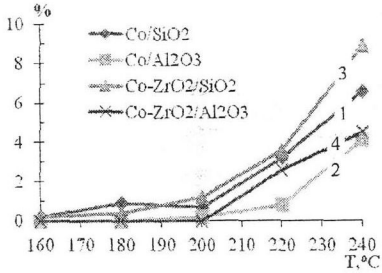

Рис. 7 Зависимость выхода CO_2 от температуры при использовании в качестве сырья смеси CO:Ar = 1:2 (мольн.): **1** – Co/SiO_2; **2** – Co/Al_2O_3; **3** – $Co\text{-}ZrO_2/SiO_2$; **4** – $Co\text{-}ZrO_2/Al_2O_3$.

При пропускании смеси CO:Ar = 1:2 (мольн.) через предварительно активированные в водороде кобальтовые катализаторы выход CO_2 не превышал 1% в температурном интервале 160–200°C. Дальнейший рост температуры приводил к довольно быстрому росту конверсии CO и соответственно выхода CO_2 — до 4–9% при температуре 240°C. При этом минимальные выходы наблюдались на катализаторах на основе $\gamma\text{-}Al_2O_3$, а на контактах на основе силикагеля выход CO_2 оказался в 1,5–2 раза выше (рис. 7).

При добавлении в сырье воды при соотношении $CO:H_2O:Ar$ = 1:1:2 (мольн.) степень превращения CO и выход CO_2 значительно выросли. Уже при начальной температуре 160°C выход углекислого газа составлял 2–6%. Повышение температуры привело к быстрому, но неравномерному росту выхода CO_2 на различных катализаторах. Наибольший выход наблюдали на Co/SiO_2, на котором уже при 220°C было достигнуто полное срабатывание CO. На катализаторах с носителем γ-Al_2O_3 полное превращение CO было достигнуто при 240°C. Наименее активным оказался образец Co-ZrO_2/Al_2O_3 — выход CO_2 в данном случае составил 42% при 240°C (рис. 8).

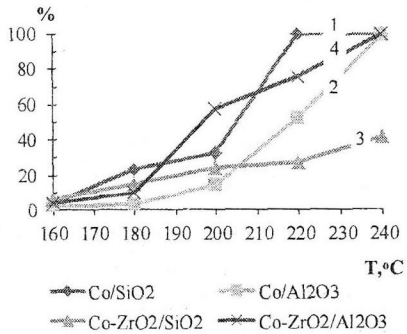

Рис. 8 Зависимость выхода CO_2 от температуры при использовании в качестве сырья смеси $CO:H_2O:Ar$ = 1:1:2 (мольн.): **1** – Co/SiO_2; **2** – Co/Al_2O_3; **3** – Co-ZrO_2/SiO_2; **4** – Co-ZrO_2/Al_2O_3.

Для вычисления количества CO, вступающего в реакцию водяного газа, мы вычли из выхода CO_2, получающегося при обработке результатов данного эксперимента, удвоенное значение (в соответствии со стехиометрией реакции Белла—Будуара) выхода CO_2, достигнутое в опытах по превращению CO в отсутствие воды в сырье. Результаты представлены на рис. 9, откуда видно, что введение ZrO_2 в состав катализатора Co/SiO_2 резко снижает его активность в реакции водяного газа, в то же время для катализатора на основе γ-Al_2O_3 это приводит к обратному эффекту.

Ранее сообщалось, что локальное повышение парциального давления паров воды вследствие интенсивного её получения в продуктах синтеза углеводородов приводит к ускорению гидрирования CO и повышению выхода метана. Однако в наших экспериментах были обнаружены лишь

незначительные количества метана в отходящем газе. Максимальный выход метана составил 4,4 % при 200°С на образце Co-ZrO_2/Al_2O_3.

В заключение отметим, что в условиях синтеза Фишера—Тропша на кобальтовых катализаторах основное количество CO_2 образуется по реакции водяного газа, в то время как реакция диспропорционирования CO (приводящая к отложению кокса на поверхности) не играет большой роли. Общая степень превращения CO в CO_2 зависит от природы носителя и наличия промотора, она минимальна для катализатора Co-ZrO_2/SiO_2. Для катализаторов, приготовленных на основе Al_2O_3, введение оксида циркония приводит к интенсификации реакций водного газа. Реакция Белла-Будуара протекает в таком случае также интенсивнее, однако это становится заметным лишь при температурах выше 220°С. Для катализатора, приготовленного на основе SiO_2, введение оксида циркония, наоборот, замедляет реакцию водяного газа. На протекание реакции Белла-Будуара в рассматриваемых условиях промотирование практически не влияет. Возможной причиной отличия свойств катализаторов может быть различие в силе взаимодействия нанесенного Co с SiO_2 и Al_2O_3. Известно, что в процессе термической обработки кобальт образует алюминаты кобальта.

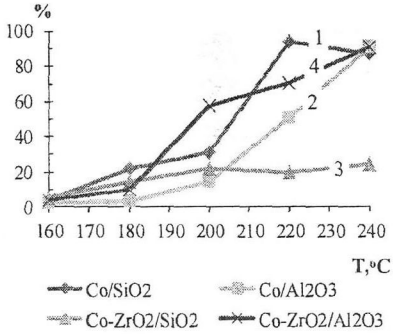

Рис. 9 Превращение CO в CO_2 по реакции водяного газа: **1** – Co/SiO_2; **2** – Co/Al_2O_3; **3** – Co-ZrO_2/SiO_2; **4** – Co-ZrO_2/Al_2O_3.

Выводы

1. Исследовано влияние разбавления синтез-газа азотом на процесс синтеза углеводородов из CO и H_2 в присутствии Co-Al_2O_3-катализаторов, в том числе промотированных ZrO_2 и CeO_2. Показано, что в результате

разбавления сырья возрастает конверсия CO. Влияние разбавления на температурные зависимости селективности процесса по выходам углеводородов C_{5+} и по метану позволяет предположить, что разбавление сырья инертным газом является определяющим. Влияние состава катализатора на процесс играет меньшую роль.

2. Показано, что введение в катализатор промоторов ZrO_2 и CeO_2, при синтезе углеводородов из синтез-газа, разбавленного N_2, приводит к увеличению конверсии CO с 27 % до 53 %, для образца, содержащего добавки ZrO_2 и CeO_2, при 200 °C и 0,5 МПа. При этом селективность по углеводородам C_{5+} практически не изменяется.

3. Установлено, что присутствие CO_2 в смесях синтез-газа, разбавленных азотом, при синтезе углеводородов из CO и H_2 на катализаторе Co-ZrO_2/Al_2O_3 приводит к снижению конверсии CO с 53 до 43 %, селективности по углеводородам C_{5+} с 90 до 86 % и повышению селективности по метану с 8 до 11 % при 200 °C и 1 МПа.

4. Катализатор, содержащий CeO_2, характеризуется повышенной селективностью по CO_2 в области температур выше 200 °C — до 15 % для неразбавленного синтез-газа и 12 % для разбавленного. По-видимому, рост селективности по CO_2 обусловлен вкладом реакции Белла-Будуара вследствие диссоциации CO на активных кислородных поверхностных центрах CeO_2.

5. Изучены сопутствующие процессу Фишера-Тропша реакции водяного газа и Белла-Будуара в условиях синтеза на Co-катализаторах. Показано, что главным путем образования CO_2 является реакция водяного газа — 76 %, а диспропорционирование CO вносит меньший вклад. Введение в состав катализаторов, содержащих Al_2O_3, ZrO_2 увеличивает интенсивность реакций водяного газа и Белла-Будуара. Для Co-катализаторов, нанесенных на силикагель, введение в состав ZrO_2 приводит к обратному эффекту для реакции водяного газа и практически не влияет на реакцию Белла-Будуара.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Лапидус А. Л., Каторгин Б. И., Елисеев О. Л., Крючков М. В., Крейнин Е. В., Волков А.С. Синтез углеводородов из модельного газа подземной газификации углей // Химия твердого топлива. № 3, 2011. – с. 26-29

2. Лапидус А. Л., Елисеев О. Л., Крючков М. В. Получение углеводородов из синтез-газа, забалластированного азотом // Технологии нефти и газа. № 5, 2011. – с. 9-12

3. А. Л. Лапидус , О. Л. Елисеев , М. В. Крючков. Реакции Белла-Будуара и водяного газа в условиях синтеза Фишера-Тропша // Химия твердого топлива. № 5, 2011. – с. 26-28

4. Елисеев О. Л., Крючков М. В. Переработка газов подземной газификации угля в жидкие углеводороды // Тезисы докладов Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Секция 3, «Перспективные каталитические процессы СД-III-1 , СД-III-139», Москва, октябрь, с. 224

5. Крючков М.В., Елисеев О.Л. Получение высших углеводородов из синтез-газа, разбавленного азотом // Тезисы докладов Международной конференции «Новые технологии газовой промышленности-2011», секция «Современные проблемы переработки газа и газоконденсата», г. Москва, октябрь 2011, с. 16

6. Kruchkov M. V., Eliseev O. L., Lapidus A. L. Hydrocarbons synthesis from biomass-derived syntesis gas over cobalt catalysts // Международная конференция «Возобновляемые лесные и растительные ресурсы: химия, технология, фармакология, медицина» 21 – 24 июня 2011 г. Санкт-Петербург, с. 108

7. Елисеев О.Л., Крючков М.В. Получение высших углеводородов из синтез-газа, разбавленного азотом // Тезисы докладов X Международная школа-конференция молодых ученых по нефтехимии, г. Звенигород, сентябрь 2011, с. 173

8. Атанова Е. В., Крючков М. В. Исследование методов активации катализаторов синтеза углеводородов из CO и H_2 // Тезисы докладов 64-й Международной научной конференции «Нефть и газ-2010» ,РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, г. Москва, апрель 2010, с. 6

9. Елисеев О. Л., Крючков М. В. Исследование влияния способов активации катализатора на его характеристики в процессе синтеза моторных топлив из синтез-газа // Тезисы докладов Международной конференции «Новые технологии газовой промышленности-2009», ОАО «Газпром», г. Москва, октябрь 2009, с. 191

10. Крючков М. В. Синтез углеводородов из модельного синтез-газа в присутствии Co-содержащих катализаторов // Тезисы докладов IX-й Международной школа-конференция молодых ученых по нефтехимии, г. Звенигород, октябрь 2008, с. 24

Подписано в печать: 13.03.2012

Заказ № 6811 Тираж - 100 экз.
Печать трафаретная.
Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(499) 788-78-56
www.autoreferat.ru