

УДК 544.478.32 + 544.478.02

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА  
ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ БЕНЗИНОВОГО РЯДА НА ОСНОВЕ  
ПРОЦЕССА ФИШЕРА-ТРОПША**

<sup>1</sup> М.Е. Маркова, аспирант 3-го года обучения, 04.06.01 Химические науки, 02.00.01 Физическая химия; <sup>2</sup> А.В. Гавриленко, к.х.н., доцент;

<sup>2</sup> А.А. Степачёва, к.х.н., доцент

<sup>1</sup> Тверской государственный университет

<sup>2</sup> Тверской государственный технический университет

г. Тверь

Нефтегазовая промышленность является одной из самых крупных отраслей экономики Российской Федерации. По оценкам экспертов вклад данной отрасли в формирование Федерального бюджета составляет около 50%, но по прогнозам Счетной палаты РФ, эта цифра будет уменьшаться [1-4]. На сегодняшний день нефтяной комплекс насчитывает более 290 организаций нефтедобычи и нефтепереработки [2]. Запасы разведанных нефтяных и нефтегазовых месторождений на данный момент составляют более 30 миллиардов тонн (12% от мировых запасов нефти). Основываясь на темпах нефтедобычи и нефтепереработки, различные эксперты оценивают обеспеченность нефтяными запасами в 30-50 лет [2-7]. Однако, большинство нефтяных месторождений находится в труднодоступных, отдаленных районах, что сказывается на себестоимости нефтедобычи, а, следовательно, на ее рентабельности. Также необходимо отметить сравнительно низкое качество добываемой нефти, которое отражается на ее рыночной цене [2].

В связи с этим в последние десятилетия внимание ученых направлено на развитие технологий получения альтернативных источников энергии. Так, например, интерес исследователей вызывает ряд процессов под общим названием синтез Фишера-Тропша (СФТ), который заключается в получении углеводородов из синтез-газа (смеси CO и H<sub>2</sub>), полученных из каменного угля (CTL – Coal-to-liquid), природного и сопутствующих газов (GTL – Gas-to-liquid) и биомассы (BTL – Biomass-to-liquid) [8-13].

Известно, что синтез Фишера-Тропша является кинетически контролируемым процессом, и на распределение продуктов оказывают влияние природа катализатора и условия синтеза [14]. Эффективность действия катализатора в синтезе Фишера-Тропша в большей степени зависит от характера адсорбции монооксида углерода, величина которой больше адсорбции водорода. При этом CO одинаково сорбируется как на восстановленной, так и на окисленной форме металла-катализатора [15].

Катализаторами процесса Фишера-Тропша являются металлы VIII группы, наиболее активные: Ru, Co, Fe, Ni. Для увеличения поверхности их часто наносят на пористые носители, такие как силикагель и глинозём. В промышленности широко применяются только Fe и Co [16].

В данной работе использовались кобальтсодержащие катализаторы на основе оксида кремния синтезированные с использованием субкритической воды ( $H_2O$ ) и субкритического изопропанола (ИПС). Для сравнения был также синтезирован кобальтсодержащий катализатор методом пропитки [17] в этиленгликоле (ЭГ).

В последние годы большое внимание привлекает синтез нанесенных катализаторов с использованием суб- и сверхкритических жидкостей. Благодаря уникальным свойствам, сверхкритические жидкости позволяют контролировать размер получаемых наночастиц, их дисперсность, структуру и морфологию. Низкое поверхностное натяжение сверхкритических жидкостей предотвращает закупорку пор носителя во время синтеза, а низкая вязкость ускоряет диффузию раствора. Кроме того в сверхкритических условиях повышается растворимость многих соединений, что позволяет расширить спектр используемых прекурсоров металла. Сверхкритическое нанесение металлов включает несколько этапов: (1) растворение прекурсора в сверхкритической жидкости; (2) внесение пористого носителя в полученный раствор; (3) адсорбция раствора в порах и на поверхности носителя; (4) химическое или термическое восстановление прекурсора с образованием частиц активной фазы. В качестве растворителей в сверхкритическом синтезе катализаторов наиболее часто используют диоксид углерода и воду.

Для синтеза катализаторов использовались следующие материалы: хлорид кобальта шестиводный (х.ч.), гидрокарбонат натрия (х.ч.), оксид кремния безводный (х.ч.), пропанол-2 (х.ч.), этиленгликоль (х.ч.), вода дистиллированная.

#### Синтез катализаторов в субкритических условиях

Синтез кобальтсодержащих катализаторов в субкритических условиях проводили в реакторе высокого давления PARR-4307 (ParrInstrument, США). В реактор вносили 1 г оксида кремния, хлорид кобальта в расчете 10% (масс.) кобальта и 0.1 г гидрокарбоната натрия в качестве восстанавливающего агента в 30 см<sup>3</sup> растворителя (дистиллированной воды или пропанола-2). Реактор герметизировали и трижды продували азотом для удаления кислорода воздуха. Затем устанавливали необходимое рабочее давление азота (6.0 МПа), контролируемое по манометру, и температуру ( $T = 473$  К). Процесс проводили при непрерывном перемешивании со скоростью 750 об/мин. Время проведения синтеза составляло 15 мин. После окончания синтеза реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали, промывали 15-20 см<sup>3</sup> используемого растворителя до отсутствия реакции на хлорид-ионы и сушили на воздухе. Полученные образцы обозначали как Co/SiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) и Co/SiO<sub>2</sub>(ИПС).

#### Синтез катализаторов методом пропитки

Синтез кобальтсодержащего катализатора методом пропитки проводился следующим образом: 1 г оксида кремния (SiO<sub>2</sub>), высушенного до постоянной массы, пропитывали смесью, состоящей из хлорида кобальта в расчете 10% (масс.) кобальта, 8 см<sup>3</sup> этиленгликоля и 2 см<sup>3</sup> дистиллированной

воды в течение 15 мин. Затем полученный образец отфильтровывали и обрабатывали водным раствором гидрокарбоната натрия с концентрацией 2.76 г/л в течение 15 мин, промывали дистиллированной водой до отсутствия реакции на хлорид- и карбонат- ионы и вновь сушили на воздухе до полного высыхания. Полученный образец обозначался как Co/SiO<sub>2</sub>(ЭГ).

Синтезированные катализаторы характеризовали с помощью методов низкотемпературной адсорбции азота и рентенофотоэлектронной спектроскопии. Характеристики синтезированных катализаторов представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химическое исследование кобальтсодержащих катализаторов

Катализатор	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , мл/г	d <sub>пор</sub> , нм	Содержание Co, (ат.) %	Соединение Co
SiO <sub>2</sub>	389	0.26	<6	-	-
Co/SiO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	131	0.22	<6, 6-10, 12-16	11.79	[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Co/SiO <sub>2</sub> (ИПС)	327	0.21	<6, 6-8	1.26	Co(OH) <sub>2</sub>
Co/SiO <sub>2</sub> (ЭГ)	207	0.23	<6, 6-10	0.45	Co(OH) <sub>2</sub>

Как видно из Таблицы 1, площадь поверхности катализаторов уменьшается с ростом полярности используемого растворителя, причем активная фаза катализатора формируется, главным образом, в порах с размером менее 6 нм. Относительно низкая площадь поверхности для катализатора, синтезированного методом пропитки, может объясняться формированием частиц соединений кобальта в микро- и мезопорах носителя. С уменьшением полярности используемого растворителя уменьшается и содержание нанесённого на поверхность образца кобальта (Таблица 1). Во всех образцах кобальт представлен в окисленной форме, при этом, в неводных растворителях основным соединением является гидроксид кобальта, в то время как в среде субкритической воды кобальт представлен аквакатионом

Тестирование катализаторов в процессе жидкофазного синтеза Фишера-Тропша проводилось в стальном реакторе PARR-4307 (Parr Instrument, USA) в присутствии додекана в качестве растворителя. В качестве синтез-газа использовалась смесь CO и H<sub>2</sub> в объемном соотношении 1:6. Температура проведения процесса составляла 200 °С, общее давление в реакторе – 2 МПа. Жидкая фаза анализировалась методом газовой хроматографии масс-спектрометрии с помощью газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Состав жидкой фазы представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав жидкой фазы синтеза Фишера-Тропша

Катализатор	Содержание, %				
	Пентан	Гексан	Гептан	Бензол	Циклогексан
Co/SiO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	0.4	54.6	39.2	4.1	1.7
Co/SiO <sub>2</sub> (ИПС)	3.0	75.4	15.9	-	5.7
Co/SiO <sub>2</sub> (ЭГ)	0.7	49.4	15.3	12.8	21.8

Как видно из Таблицы 1, синтезированные катализаторы обладают высокой эффективностью в процессе получения жидких углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, причем в случае катализатора Co/SiO<sub>2</sub> (ИПС) селективность сдвигается в сторону C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> углеводородов, тогда как катализатор Co/SiO<sub>2</sub> (ЭГ) проявил достаточно высокую селективность к ароматическим и циклическим углеводородам.

Сравнение кобальтсодержащих катализаторов, синтезированных в субкритических условиях и методом пропитки, показало, что субкритический синтез является перспективной альтернативой традиционным методам, позволяющей получать образцы с развитой внутренней поверхностью, равномерным распределением, меньшим размером и большей доступностью частиц активной фазы для реагентов. Наиболее оптимальной средой для синтеза катализаторов является субкритическая вода. Тестирование катализаторов в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша показало, что наиболее эффективным является катализатор, синтезированный в условиях субкритической воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 17-08-00609).

### Список литературы

1. Экономика России, цифры и факты. Часть 6 Нефтегазовая промышленность / UTMagazine: электрон. журн. 2015. Режим доступа к журн. URL: <http://www.UTMagazine.ru>. (дата обращения: 10.02.2017)
2. Фрай М.Е. Оценка современного состояния нефтяной промышленности России // Вестник Удмуртского Университета Экономика и Право. 2015. Т. 25, вып. 2. С. 75-85.
3. Россия обеспечена разведанными запасами нефти разрабатываемых месторождений без учета ТРИЗ не более чем на 20 лет // Электрон. дан. Режим доступа URL: <http://www.Neftegaz.ru>. (дата обращения 12.09.2016).
4. Открытия года: новые месторождения в России и мире / Бурение и нефть: электрон. журн. 2016. Режим доступа к журн. URL: <http://burneft.ru/main/news/15958>. (дата обращения: 10.02.2017).
5. Сняк Ю.В. Экономическая оценка потенциала мировых запасов

нефти и газа // Проблемы прогнозирования. 2015. №6. С. 86-107.

6. Муслимов Р.Х. Новая классификация запасов и ресурсов нефти и горючих газов – движение вперед или вспять? // Георесурсы. 2016. Т. 18. №2. С. 80-87.

7. Березина Е. Есть ли жизнь без нефти? // Российская газета - Федеральный выпуск. 2016. Т. 55. №6923. С. 5.

8. Хасин А. А. Обзор известных технологий получения синтетических жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша // Газохимия. 2008. Т. 1. №2. С. 28-36.

9. Крылова А. Ю., Козюков Е. А. Получение жидких углеводородов из природного газа // Газохимия. 2008. Т. 0. №1. С. 66-70.

10. Effect of Calcium Promoters on Nanostructured Iron Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis / Y. Zamani, A. Zamaniyan, F. Bahadoran, M. Shojaei // Journal of Petroleum Science and Technology. 2015. V. 5. Is. 1. P. 21-27

11. Елисеев О. Л. Технологии «газ в жидкость» // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 6. С. 53-62.

12. Reactor T., Abatzoglou N., Legras B. Nano-Iron Carbide-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis of Green Fuel: Surface Reaction Kinetics controlled Regimes in a 3-φ Slurry-Continuous Stirred / International Journal of Environmental Pollution and Remediation. 2015. V. 3. P. 9-15.

13. Catalytic investigation for Fischer–Tropsch synthesis from bio-mass derived syngas / K.-W. Jun1, H.-S. Roh, K.-S. Kim, J.-S. Ryu, K.-W. Lee // Applied Catalysis A: General. 2004. V. 259 P. 221–226.

14. Van Steen E., Claeys M. Fischer-Tropsch Catalysts for the Biomass-to-Liquid Process // Chem. Eng. Technol. 2008.V. 31. № 5. P. 655–666.

15. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. О механизме образования жидких углеводородов из CO и H<sub>2</sub> на кобальтовых катализаторах / Российский Химический Журнал. 2000. Т. XLIV. С. 43.

16. Anderson R.B., Friedel R.A., Storch H.H. Fischer-Tropsch Reaction Mechanism Involving Stepwise Growth of Carbon Chain // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 313.

17. Co-supported hexagonal mesoporous silicas for catalytic oxidation of 4-*t*-butyltoluene / W. Yu, C. Zhou, Y. Fan, C. Lou, D. Tong, M. Fang // Indian J. of Chemistry. 2009. Vol. 48A. P. 946.