

УДК 544.478-03

## **ПРОМОТИРОВАНИЕ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ЖЕЛЕЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША**

Литвинова А.Е., магистрант гр. 2ДМ63, I курс  
Научный руководитель: Попок Е.В., к.т.н., доцент  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
г. Томск

В настоящее время синтез Фишера-Тропша является одним из возможных путей получения высококачественных, не содержащих серу моторных топлив из природного газа, а также как к одному из методов утилизации попутного нефтяного газа месторождений, удаленных от газотранспортных сетей и газоперерабатывающих заводов [1]. Данный процесс также можно рассматривать как один из возможных путей переработки угля и биомассы. При использовании в двигателях внутреннего сгорания топлива, полученные в результате проведения процесса Фишера-Тропша, демонстрируют более низкие уровни выбросов по сравнению с бензином и дизельным топливом, полученными при переработке традиционной нефти.

Целью данной исследовательской работы является изучение влияния промотора оксида алюминия на активность ультрадисперсного железного катализатора, выход побочных продуктов, групповой состав.

Объектом данного исследования является ультрадисперсный порошок железа, промотированный оксидом алюминия. Тестирование катализатора проводилось на лабораторной каталитической установке при следующих условиях синтеза: температура – 250 °С, давление – 1 МПа, соотношение реагентов CO:H<sub>2</sub> – 1:2. Эксперименты проводились в пределах 6 часов, после чего отбирался жидкий продукт синтеза, который затем анализировали на газовом капиллярном хроматографе. Также во время проведения эксперимента проводился хроматографический анализ газовой части [2].

Результаты хроматографического анализа жидких продуктов синтеза приведены в таблице 1.

В таблице 1 приведено групповое содержание компонентов в жидком продукте синтеза, полученном на промотированном оксидом алюминия ультрадисперсном железном катализаторе. Значения в таблице приведены в массовых процентах.

Таблица 1

Углеводородный состав жидких продуктов синтеза

| Группа       | Парафины      | Изопарафины   | Ароматика     | Нафтены       | Олефины       | Итого      |
|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------|
| 3            | 0,043         | 0,000         | 0,000         | 0,000         | 0,000         | 3,043      |
| 4            | 1,641         | 0,108         | 0,000         | 0,000         | 9,809         | 15,558     |
| 5            | 1,297         | 7,513         | 0,000         | 0,670         | 0,251         | 14,731     |
| 6            | 2,341         | 3,553         | 3,509         | 3,930         | 0,000         | 19,333     |
| 7            | 3,820         | 5,641         | 7,471         | 6,782         | 0,000         | 30,714     |
| 8            | 3,067         | 6,140         | 14,239        | 5,070         | 0,646         | 37,162     |
| 9            | 2,233         | 2,670         | 0,000         | 1,969         | 0,125         | 15,997     |
| 10           | 2,946         | 0,109         | 1,079         | 0,000         | 0,000         | 14,134     |
| 11           | 0,000         | 0,000         | 0,668         | 0,000         | 0,000         | 11,668     |
| 12           | 0,000         | 0,000         | 0,256         | 0,000         | 0,000         | 12,256     |
| 15           | 0,307         | 0,000         | 0,000         | 0,000         | 0,000         | 15,307     |
| <b>Итого</b> | <b>17,695</b> | <b>25,734</b> | <b>27,223</b> | <b>18,421</b> | <b>10,832</b> | <b>100</b> |

Из полученных результатов видно, что в жидком продукте синтеза содержится значительное количество изопарафинов 25,7 % масс. и ароматических углеводородов 27,2 % масс. Парафиновые углеводороды изостроения могут образоваться в продуктах синтеза на стадии роста углеводородной цепи в результате взаимодействия растущей цепи с другими углеводородными радикалами, находящимися на активной поверхности катализатора. Также образование изопарафинов связано с возможностью вторичной адсорбции олефинов, образующихся непосредственно в ходе синтеза из CO и H<sub>2</sub>. Повторно адсорбирующиеся на поверхности катализатора непредельные углеводороды изомеризуются на его кислотных центрах с образованием разветвленных алканов. Высокое содержание ароматических углеводородов обусловлено протеканием реакций дегидрирования нафтенов, а также циклизацией непредельных соединений.

Промотирование железного катализатора гамма оксидом алюминия повлияло на выход побочных продуктов и кислородсодержащих соединений.

Побочными продуктами синтеза Фишера-Тропша являются диоксид углерода и метан. Диоксид углерода в дальнейшем нигде не используется, поэтому этот газ является побочным продуктом. К тому же возникает необходимость в затрате дополнительной энергии на отделение продуктовой смеси от CO<sub>2</sub>. Образовавшийся в ходе синтеза метан необходимо также отделять от продуктовой смеси и возвращать на стадию конвертации в синтез-газ. В таблице 2 приведено содержание в продуктах синтеза оксигенатов и нежелательных соединений.

При добавлении оксида алюминия концентрация  $\text{CH}_4$  в газовой фазе снизилась с 7,5 до 4,9 %, а концентрация  $\text{CO}_2$  с 1,2 до 0,9 %. Общая степень конверсии за один проход при данных технологических условиях осталась неизменной. Снижение концентрации  $\text{CO}_2$ , вероятно, связано с изменениями в пористой структуре промотированного катализатора, обеспечивающими улучшенный отвод воды из пор катализатора, являющейся основным фактором, влияющим на выход  $\text{CO}_2$ .

Таблица 2

Концентрация кислородсодержащих соединений и побочных продуктов

|  | <b>катализатор<br/>без промотора</b> | <b>промотированный<br/>катализатор</b> |
|--|--------------------------------------|--|
| Концентрация $\text{CH}_4$ в газовом продукте      | 7,5 % масс.                          | 4,9 % масс.                            |
| Концентрация $\text{CO}_2$ в газовом продукте      | 1,2 % масс.                          | 0,9 % масс.                            |
| Концентрация кислородсодержащих соединений         | 12,9 % об.                           | 19,5 % об.                             |
| Общая степень конверсии $\text{CO}$ за один проход | 10 %                                 | 10 %                                   |

На промотированном катализаторе содержание кислородсодержащих соединений оказалось выше почти на 7 %, чем на чистом железном катализаторе. Уменьшение метанообразования и увеличение выхода кислородсодержащих соединений может происходить из-за улучшенной теплоотводящей способности промотированного катализатора, что способствует более быстрому рассеиванию избыточного тепла, образующегося в ходе протекания экзотермических реакций, не допуская тем самым значительного градиента температуры по слою катализатора.

На основании проведенного исследования были сформулированы следующие выводы:

1. Ультрадисперсный порошок железа, промотированный оксидом алюминия, обладает каталитической активностью в синтезе углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , о чем свидетельствует степень конверсии  $\text{CO}$ ;

2. В жидком продукте синтеза, полученном на промотированном катализаторе в основном преобладают изопарафины и ароматические углеводороды, что свидетельствует о наличии кислотных центров на поверхности катализатора;
3. Промотирование катализатора оксидом алюминия не способствует увеличению степени конверсии СО при данных условиях проведения процесса;
4. Промотор  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  уменьшает выход побочных продуктов синтеза, таких как метан и диоксид углерода;
5. Промотор  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  увеличивает выход кислородсодержащих соединений.

#### Список литературы:

1. Popok E. V. et al. Ultradispersed Hydrocarbon Synthesis Catalyst from CO and H<sub>2</sub> Based on Electroexplosion of Iron Powder //Procedia Chemistry. – 2014. – Т. 10. – С. 20-24;
2. Литвинова А. Е., Попок Е. В. Каталитическая активность ультрадисперсных порошков железа в процессе Фишера-Тропша // Научные химические технологии: тезисы докладов VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции, Москва, 11-12 Ноября 2015. - Москва: МИТХТ, 2015 - С. 17.