

УДК 542.941.7; 662

Ш.С. ИТКУЛОВА

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА НА КАТАЛИЗАТОРЕ АСК-2

В настоящей работе был синтезирован и испытан в синтезе Фишера-Тропша новый биметаллический нанесенный на оксид алюминия катализатор – АСК-2. Показано, что основным продуктом гидрирования CO на катализаторе является бензин-керосиновая фракция углеводородов, выход которой составляет 86.0% при конверсии оксида углерода 77.2%. В газообразной C_3 - C_4 фракции преобладает содержание олефинов (пропилен-бутапен) – 65-70.4%.

Синтез-газ, который в настоящее время в промышленном масштабе производят путем паровой конверсии природного газа или угля, и, который в ближайшей перспективе при наличии стабильных и коксо-устойчивых катализаторов можно получать углекислотной/паро-углекислотной конверсией природного или попутных газов, является альтернативным нефти сырьем для получения по методу Фишера-Тропша высокоценных углеводородов и кислородсодержащих продуктов. Путем подбора катализаторов и условий процесса можно селективно получить заданные продукты высокой чистоты. Несмотря на многочисленные исследования в данной области, проведенные после открытия синтеза Фишером-Тропшем в 30-е годы прошлого столетия, в мире продолжают развиваться работы в этом направлении, о чем свидетельствует возрастающее количество патентов, которые занимают 11% от общего числа патентов. Основные усилия направлены на улучшение свойств катализаторов, создание новых реакторов и аппаратурного оформления процесса. Основными промышленными катализаторами синтеза Фишера-Тропша являются катализаторы на основе кобальта и железа. Повышения активности и селективности катализаторов можно добиться путем их модификации.

В настоящей работе в синтезе Фишера-Тропша были изучены новые 5% биметаллические нанесенные на оксид алюминия Co-содержащие катализаторы с добавкой металла подгруппы IV.

Экспериментальная часть

Co-M/ Al_2O_3 промотированный металлом 1-ой группы из серии АСК – АСК-2 был синтезирован методом пропитки носителя растворами соответствующих солей металлов. Сумма ме-

таллов (Co+M) в активной фазе составляет 5 мас.%, отношение Co:M=8/2. Переработка синтез-газа осуществлялась в лабораторной пилотной установке при соотношении $H_2/CO = 2/1$, давлении 10 атм, и варьировании температуры от 170 до 250°C и объемной скорости в пределах 2000-4000 ч^{-1} .

Результаты и обсуждение

При температурах ниже 210°C процесс гидрирования CO на катализаторе АСК-2 идет с небольшой активностью, конверсия оксида углерода не выше 10%. При температуре 210°C конверсия CO составляет 15.3%, а селективность по C_1 составляет – 24.0%, также наблюдается образование следовых количеств C_2 - C_4 углеводородов (Табл. 1).

С дальнейшим повышением температуры от 220° до 240°C происходит повышение конверсии CO от 32.6 до 77.2% (табл. 1). При этом заметен спад селективности по углеводородам C_1 и C_2 - C_4 от 20.1 до 4.8% и от 14.9 до 4.7% соответственно. В этих условиях обнаружено образование C_{5+} фракции, селективность по которой с повышением температуры от 220 до 240°C растет от 63.5 до 86.3%. Также происходит рост выхода CO_2 от 1.5 до 4.0%. Выход C_{5+} растет от 26.5 до 138.1 $\text{г}/\text{м}^3$ (табл. 1).

Было исследовано влияние объемной скорости на процесс гидрирования CO на катализаторе 5%Co-M(8:2)/ Al_2O_3 . При температуре 240°C и объемной скорости 2000 ч^{-1} степень конверсии CO равна 77.2%, селективность по C_1 =5.3%, $^{\circ}C_{2-4}$ =4.7%, $^{\circ}C_{5+}$ =86.0% и CO_2 =4.0% (табл. 2). Производительность катализатора по образованию C_{5+} фракции составляет 276.2 $\text{г}/\text{лКт}\cdot\text{ч}$.

С повышением объемной скорости до 3000 ч^{-1} при этой же температуре конверсия по CO со-

Таблица 1. Влияние температуры на активность и селективность 5%Co-M(8:2)/Al₂O₃ в гидрировании CO (H₂/CO=2/1, P= 10 атм, V_{об}= 2000 ч⁻¹)

T, °C	X _{CO} , %	Селективность, %				Выход C ₅₊ ⁺ , г/м ³
		C ₁	ΣC ₂₋₄	ΣC ₅₊	CO ₂	
210	15.3	24.0	сл.	сл.	сл.	-
220	32.6	20.1	14.9	63.5	1.5	26.5
230	54.0	7.3	7.7	82.0	3.0	92.1
235	67.2	4.8	5.2	86.3	3.7	120.6
240	77.2	5.3	4.7	86.0	4.0	138.1

Таблица 2. Влияние объемной скорости на активность и селективность катализатора 5%Co-M(8:2)/Al₂O₃ H₂/CO=2/1, P= 10 атм)

T, °C	V, ч ⁻¹	X _{CO} , %	Селективность, %				Производительность по C ₅₊ , г/лКт·ч
			C ₁	ΣC ₂₋₄	ΣC ₅₊	CO ₂	
240	2000	77.2	5.3	4.7	86.0	4.0	276.2
240	3000	69.4	4.6	5.4	86.2	3.8	373.3
250	4000	63.0	8.2	3.5	84.1	4.2	440.8

Таблица 3. Соотношение олефин/парафин в C₂-C₄ фракции при гидрировании CO на катализаторе АСК-2 (H₂/CO=2/1, P= 10 атм)

T, °C	V, ч ⁻¹	X _{CO} , %	Соотношение олефин/парафин		
			=C ₂ /C ₂	=C ₃ /C ₃	=C ₄ /C ₄
220	2000	32.6	0.4	0.6	0.4
230	2000	54.0	0.2	3.6	2.5
235	2000	67.2	0.2	3.8	3.5
240	2000	77.2	0.2	4.8	4.1
240	3000	69.4	0.4	5.3	4.3
250	4000	63.0	0.6	6.5	4.0

ставляет 69.4%, а селективность по C₁=4.6%, ΣC₂₋₄= 5.4%, C₅₊=86.2% и CO₂=3.8%. Производительность катализатора по выходу C₅₊ равна 373.3 г/лКт·ч.

С дальнейшим повышением объемной скорости до 4000 ч⁻¹ (T=250°C) конверсия CO понижается до 63.0%, что связано с уменьшением времени контакта реагентов с поверхностью катализатора. При этом селективность по C₁ незначительно увеличивается до 8.2%, а по фракции ΣC₂₋₄ и C₅₊ слегка снижается и составляет 3.5% и 84.1% соответственно. Выход CO₂ изменяется несущественно – 4.2%. Производительность по C₅₊ составляет 440.8 г/лКт·ч.

Нужно отметить, что при незначительном снижении конверсии CO и селективности образования C₅₊ фракции, производительность единицы объема катализатора с ростом объемной скорости от 2000 до 4000 ч⁻¹ растет от 276.2 до 440.8 г/лКт·ч. Это дает возможность увеличения производства

продукции в единицу времени с единицы объема катализатора. Фактически при увеличении объемной скорости в 2 раза (от 2000 до 4000 ч⁻¹) выход целевого продукта – бензин-керосиновой фракции возрастает в 1,6 раза. Это позволяет переработать и получить продукции в ~ 1,6 раза больше за один проход.

Надо отметить, что на катализаторе АСК-2 происходит существенное образование олефинов. Было изучено влияние температуры и объемной скорости на выход олефинов. В газовой фазе наблюдается преобладание C₃-C₄ олефинов (Табл.3).

Так, при T=240°C и объемной скорости 2000 ч⁻¹ соотношение =C₂/C₂, =C₃/C₃, =C₄/C₄, составляет 0.2, 4.8 и 4.1, соответственно. При объемной скорости 3000 ч⁻¹ их соотношения возрастают до 0.4, 5.3 и 4.3 соответственно. А при T=250°C и V=4000 ч⁻¹ отношения олефин/парафин равны 0.6, 6.5 и 4.0 соответственно (Табл. 3). Это в зависи-

Таблица 4. Влияние объемной скорости на состав жидких углеводородов, образующихся при гидрировании СО на катализаторе 5%СоМ(8:2)/Al₂O₃ (Р = 10 атм, Т = 240°)

Углеводороды, вес. %	Объемная скорость, ч ⁻¹		
	2000	3000	4000
ΣC ₅ -C ₁₀	39.2	36.5	33.8
ΣC ₁₁ -C ₁₈	54.3	52.5	51.9
ΣC ₁₉ -C ₂₃	6.5	11	14.3

ности от объемной скорости соответствует содержанию пропилен-бутилена во фракции C₁-C₄ – 23-38%, а во фракции C₃-C₄ – 65-70.4%. В жидкой фракции также сохраняется высокое содержание олефинов. Надо отметить, что пропилен-бутиленовая фракция является ценнейшим сырьем для нефтехимического производства многих органических веществ, в том числе полипропилена и полибутилена.

В таблице 4 приведен состав C₅₊ углеводородов, образующихся при гидрировании СО на АСК-2, при изменении объемной скорости от 2000 до 4000 ч⁻¹. Из таблицы видно, что выход бензиновой фракции (C₅-C₁₀) колеблется в пределах 33,8-39,2. При объемной скорости 2000 ч⁻¹ выход бензиновой фракции C₅-C₁₀ составляет 39,2, а керосиновой фракции C₁₀-C₁₈ – 54,3 об.%. С увеличением объемной скорости от 3000 до 4000 ч⁻¹ выход C₅-C₁₂ углеводородов равен 33,8-36,5%, а выход C₁₀-C₁₈ углеводородов составляет 51,9-52,5%. В целом, выход бензин-керосиновой фракции изменяется незначительно от 93,5 до 85,7 при увеличении объемной скорости от 2000 до 4000 ч⁻¹.

Таким образом, полученные результаты показывают высокие активность и селективность катализатора АСК-2 в процессе Фишера-Тропша. При скоростях 3000-4000 ч⁻¹ производительность 1 литра катализатора составляет 373.3 и 440.8 г/лКат·час, соответственно.

Выводы

Было установлено, что катализатор 5%СоМ(8:2)/Al₂O₃ является высокоэффективным в процессе получения бензин-керосиновой фракции из синтез-газа. При Т=240°C и объемной скорости 2000 ч⁻¹ выход C₅₊ фракции составляет 138,1 г/м³, конверсия СО составляет – 77.2%.

Было показано, что катализатор 5%СоМ(8:2)/Al₂O₃ работает с высокой производительностью при высоких объемных скоростях 3000-4000 ч⁻¹. Производительность 1 литра катализатора составляет 373.3 -440.8 г/лКат·час.

Было обнаружено, что газовые продукты реакции гидрирования СО на катализаторе 5%СоМ(8:2)/Al₂O₃ обогащены пропилен-бутиленовой фракцией. Содержание пропилен-бутилена в зависимости от объемной скорости составляет во фракции C₁-C₄ – 23-38%, а во фракции C₃-C₄ – 65-70.4%.

Полученные данные позволяют рекомендовать данный катализатор для промышленного производства бензин-керосиновой фракции из синтез-газа.

Резюме

Фишер-Тропши синтезінде жана алуминий тотығына отырығызылған жана биметалды АСК-2 катализаторы дайындалып синтезделді. СО-ны гидрлеу кезінде негізгі өнім-бензин-керосинді фракция болыш табылады, оның шығымы көміртегі тотығының конверсиясы 77,2% болғанда 86,0% құрайды. Газ тәрізді C₃-C₄ фракциялары құрамында олефиндер (пропилен-бутилен) басым – 65-70,4%.

Summary

The new bimetallic supported on alumina catalyst – ACK-2 has been synthesized and tested in CO hydrogenation. It has been shown that gasoline-kerosene fraction, which yield is 86.0% at CO conversion degree is 77.2%, is the main reaction product. In gaseous C₃-C₄ hydrocarbon fraction, propylene and butylene (65-70.4%) is prevailed.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
г.Алматы

Поступила 20.07.2010 г.