**Кобраков Иван Константинович. Синтез углеводородов из СО и Н2 на промотированных кобальтсодержащих катализаторах : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13.- Москва, 2007.- 126 с.: ил. РГБ ОД, 61 07-2/560**

**РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕСИТЕТ**

**НЕФТИ И ГАЗА имени И.М.ГУБКИНА**

*На правах рукописи*

*КОБРАКОВ ИВАН КОНСТАНТИНОВИЧ,*

**СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Нг НА НРОМОТИРОВАННЫХ**

**КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.13 - Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Член-корреспондент РАН Лапидус А.Л.

Москва 2007

**Содержание**

стр.

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 8

1.1. Синтез Фишера-Тропша - история и современное состояние 8

1.2. Общие сведения о синтезе Фишера-Тропша 14

1.3. Термодинамика процесса 15

1.4. Молекулярно-массовое распределение продуктов 16

1.5. Металлы катализаторы 18

1.6. Носители 22

1.7. Способы приготовления катализаторов синтеза углеводородов

изСОиНз 24

1.8. Нредварительная термообработка и активация

катализаторов 28

1.9. Механизм синтеза углеводородов из СО и Нг 32

1.10. Нромотирование кобальтовых катализаторов синтеза

углеводородов из СО и Н2 39

ГЛАВА 2. ЭКСНЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 44

2.1. Характеристика исходных веществ 44

2.2. Приготовление катализаторов 44

2.3. Установка синтеза углеводородов

при атмосферном давлении 44

2.4. Установка синтеза углеводородов

при повышенном давлении 47

2.5. Газохроматографический анализ 48

2.6. Определение содержания олефинов в катализате 52

2.7. Расчет количественных показателей синтеза 53

2.8. Физико-химические исследования катализаторов 54

2.9. Принятые обозначения 64

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ и ОБСУЖДЕНИЕ 65

3.1. Исследование влияния природы промотора катализатора Со-

AI2O3 на показатели синтеза углеводородов из СО и Н2 65

3.2. Влияние природы носителя на свойства Со-систем в синтезе

углеводородов изСОиНг 84

3.3. Влияние способа приготовления катализатора Со-гЮгШгОз на

его свойства в синтезе углеводородов из СО и Нг 86

3.4. Влияние количества *ZЮ2* в Со- катализаторе на синтез

углеводородов изСОиНг 94

3.5. Влияние общего давления на синтез углеводородов изСОиНг 99

3.6. Влияние парциальных давлений Со и Нг на показатели синтеза

углеводородов изСОиНг 102

3.7. Проверка кинетического уравнения 1-го порядка 107

ВЫВОДЫ 115

ЛИТЕРАТУРА 117

**Введение**

**В** настоящее время синтез углеводородов из СО и Нг переживает

≪второе рождение≫. Открытая в 1920-е годы Ф. Фишером и Г. Тропшем

каталитическая реакция гидрополимеризации СО довольно быстро обрела

промыпшенное воплощение. За 13 лет был пройден путь от первых

лабораторных испытаний до заводов, производивших синтетическое

моторное топливо, масла и химические полупродукты. В 40-е годы мировой

объем производства по этой технологии составлял около 1 млн. т./год, в том

числе в Германии 600 тыс. т. Такой интерес Германии к синтезу Фищера-

Тропща (ФТ) объяснялся отсутствием собственных нефтяных

месторождений. Напротив, значительные запасы угля являлись прекрасной

сырьевой базой для получения синтетического жидкого топлива по схеме

уголь -> синтез-газ -> углеводороды. Сравнительно высокая цена

производимой таким образом ≪жидкой нефти≫ не являлась сдерживающим

фактором в условиях военного времени.

После Второй Мировой войны, с освоением огромных нефтяных

месторождений Ближнего Востока, интерес к синтезу ФТ в мире надолго

упал. Единственная страна, имевшая крупное производство синтетических

углеводородов, ЮАР, компенсировала таким образом у себя дефицит

моторных топлив, возникший из-за торгового эмбарго. Как и в Германии,

сырьем являлись собственные запасы дешевого угля, добываемые открытым

способом.

Наблюдаемый в настоящее время неуклонный рост числа научно-

исследовательских и прикладных работ в области GTL и CTL (аббревиатуры,

означающие ≪газ в жидкость≫ и ≪уголь в жидкость≫ — общее наименование

процессов получения синтетических углеводородов в англоязычной научной

литературе) связан не с сиюминутной конъюнктурой на нефтяных рынках, а

обусловлен глубокими стратегическими переменами во всем топливно-

энергетическом комплексе. Основные проблемы, встающие перед отраслью

на ближайшие десятилетия, таковы:

1. Истощение разведанных нефтяных месторождений, сопровождаемое

ростом цен на нефть. По оценкам специалистов, достоверные мировые

запасы нефти — 136 млрд.т, а это означает, что при существующих объемах

добычи они будут исчерпаны за 40 лет [1]. Поэтому все более очевидным

становится необходимость диверсификации сырьевой базы, освоения других

видов углеводородного сырья: природного газа, угля, торфа, сланцев,

биомассы. Перспективным сырьем для развития технологий синтетических

углеводородов, особенно у нас в стране, является природный газ. Его

доказанные мировые ресурсы на 2004 г. составляли 155 трлн.м', чего при

современных объемах добычи хватит на 60 лет [2] , и постоянно

пересматриваются в сторону увеличения. Важно отметить, что ежегодный

прирост мировых запасов газа пока еще опережает темпы роста его добьии.

2. Значительные месторождения природного газа в отдаленных

труднодоступных районах с суровым климатом и неразвитой

инфраструктурой, таких как Аляска, Сибирь, Африка. Традиционные

способы транспортировки в районы потребления — газопроводы и суда,

перевозящие сжиженный газ — оказываются слишком дорогостоящими.

3. Та же проблема возникает с освоением большого числа малых и средних

месторождений природного и попутного газа, зачастую с низким давлением.

Подключение таких полей к магистральным газопроводам экономически

нецелесообразно. В связи с этим в России на факелах ежегодно бесполезно

сжигается до 40% от общего извлекаемого количества попутного газа.

4. Ужесточение норм по выбросам в атмосферу газов сопутствующих

парниковому эффекту (Киотский протокол 1997 г), в том числе оксидов

азота, метана, углекислого газа. Отсюда необходимость со1фащать факельное

сжигания природного, попутного и других углеводородных газов на

нефтегазовых промыслах, НПЗ, ГПЗ, нефтехимических комбинатах.

5. Резкое ужесточение экологических требований к моторным топливам по

содержанию серы, ароматических углеводородов и олефинов.

Перечисленные тенденции ставят проблему развития такого

направления, которое бы обеспечило производство высококачественных

моторных топлив из ненефтяного сырья и одновременно решило бы

проблему рентабельной транспортировки энергоносителей к местам их

потребления, способствовало бы сокращению выбросов в атмосферу

парниковых газов. Этим требованиям в значительной мере удовлетворяет

синтез ФТ. Отсюда понятен интерес, проявляемый к развитию этой

технологии крупнейшими нефтедобывающими и нефтеперерабатывающими

компаниями: ExxonMobil, Shell, ConocoPhillips, SasolChevron, Texaco. В

настоящее время все они имеют собственные проекты в области GTL на

разных стадиях развития — от пилотных установок до действуюыщх и

строящихся заводов.

В России сосредоточено около 30% разведанных запасов природного

газа. При этом большинство месторождений расположено в

труднодоступных районах, многие относятся к разряду средних и малых.

Синтез ФТ предоставляет хорошую перспективу их эффективного освоения.

Поэтому очевидно, что развитие технологий GTL необходимо для

устойчивого развития топливно-энергетического комплекса нашей страны.

Научные основы синтеза зтлеводородов из СО и Нг в значительной

мере уже созданы, в том числе и благодаря работам школы А.Л. Лапидуса.

ИЬвестен химизм процесса, термодинамические и кинетические

соотношения, предложены механизмы реакции роста углеводородной цепи,

выявлены закономерности влияния носителей и промоторов на свойства

катализаторов. Некоторые фундаментальные вопросы, такие как детали

механизма и природа каталитических центров, все еще остаются неясными.

Однако их решение необязательно приведет к коренному пересмотру

сегодняшних представлений о процессе или к созданию принципиально

новых каталитических систем.

Вместе с тем, сегодня на повестке дня стоит другая совокупность

проблем, больше связанная с нуждами производства. Это разработка

технологии приготовления активного, селективного и при этом достаточно

дешевого катализатора, изучение его работы в широком диапазоне

температур, давлений и состава синтез-газа. Настоящая диссертация

посвящена решению этих задач.\_\_

**Выводы**

1, Изучен процесс синтеза углеводородов из СО и Нг на

кобальтсодержащих катализаторах, промотированных оксидами Mg, Zr и

Hf и приготовленных пропиткой у-АЬОз растворами соответствующих

солей.

2. Систематически изучено влияние природы промотирующей добавки

на удельную поверхность носителя, способность оксидной формы Со к

восстановлению, кислотность катализатора и показано, что наибольшая

конверсия СО и выход жидких углеводородов наблюдаются на

3. Установлено, что кобальтсодержащие катализаторы полученные на

носителе (у-А^Оз), приготовленном по технологии нитратного

осаждения, имеют значительно более высокую активность в процессе

синтеза углеводородов из СО и Нг, чем катализаторы на носителе,

приготовленном методом сульфатного осаждения, т.к. последние

содержат остаточную серу.

4. Получены и исследованы образцы Со-катализаторов, содержащих

различные количества *ZЮ2* (от 1 до 5%) и установлено, что при

содержание в контакте 3% гЮг выход жидких углеводородов

максимален. Увеличение количества промотора повышает

изомеризующую способность катализатора.

5. Обнаружено, что уменьшение числа пропиток с 3 до 1 при

приготовлении катализатора Со-2Ю2/А12Оз приводит к незначительному

снижению его активности и производительности в синтезе Фищера-

Тропша, но оказывает влияние на состав полученых продуктов. При

сокращении числа пропиток содержание изопарафинов увеличивается с

17 до 33%.

6. Показано, что давление синтеза при неизменном составе синтез-газа

оказывает значительное влияние на процесс, при повышении давления в

116

интервале 0,5- 2 МПа линейно возрастает конверсия СО и

производительность по жидким углеводородам. В то же время

повышение давления практически не сказывается на селективности

процесса.

7. Показано, что на образование жидких углеводородов и их

фракционный состав значительное влияние оказывают парциальные

давления компонентов синтез-газа. Селективность по углеводородам С5+

значительно возрастает с ростом давления СО, достигая в изученных

условиях 99%, в то же время селективность по метану имеет обратную

зависимость.

8. Предложены подходы к изучению кинетических закономерностей

синтеза углеводородов из СО и Нг на катализаторах Со-2Ю2/А12Оз.\_\_