

На правах рукописи



КАРИМОВА АЛЬБИНА РИМОВНА

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ СИНТЕЗОМ
ФИШЕРА - ТРОПША НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПИЛЛАР-ГЛИНАХ**

Специальность 05.17.07 – «Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа 2018

Работа выполнена на кафедре «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель: кандидат технических наук
Давлетшин Артур Раисович

Официальные
оппоненты: **Талипов Рифкат Фаатович**
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО Башкирский государственный
университет / кафедра «Органическая и
биоорганическая химия», заведующий кафедрой

Никульшин Павел Анатольевич
доктор химических наук
АО «Всероссийский научно-исследовательский
институт по переработке нефти» / заместитель
директора по науке

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет», кафедра «Химическая технология
переработки нефти и газа» (г. Казань)

Защита диссертации состоится «18» апреля 2018 года в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 201__ года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Абдульминев Ким Гимадиевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время остро стоит вопрос получения моторных топлив с улучшенными экологическими свойствами и ограниченным содержанием ароматических углеводородов. При этом вовлечение в переработку природного и нефтезаводских газов приобретает все большую актуальность.

Для получения высокооктанового компонента автобензинов наиболее часто используется процесс алкилирования изобутана олефинами $C_3 - C_4$. Но ввиду ограниченности запасов изобутана вновь возрастает интерес к альтернативным процессам, в том числе и к синтезу Фишера – Тропша, как к «поставщику» изо-алканов, используемых в качестве компонентов моторных топлив, отвечающих эксплуатационным и экологическим стандартам для современных двигателей внутреннего сгорания.

В основе синтеза Фишера – Тропша лежит взаимодействие CO и H_2 . В промышленности этим методом получают тяжелые линейные алканы, которые далее подвергают реакциям гидрокрекинга и гидроизомеризации.

Получение изопарафиновых углеводородов заданного состава из синтез-газа возможно при совмещении стадии синтеза Фишера – Тропша с последующими стадиями гидрокрекинга – гидроизомеризации продуктов в едином процессе, либо прямым синтезом с использованием высокоселективных бифункциональных катализаторов. В этой связи синтез новых катализаторов и исследование закономерностей синтеза Фишера – Тропша на модифицированных пиллар-глинах с получением углеводородов заданного состава является актуальной и практически важной задачей.

Степень разработанности проблемы

К моменту начала работы над диссертацией в российских и зарубежных периодических изданиях и монографиях отсутствовали сведения об использовании последовательно всех стадий модифицирования монтмориллонита в химическом дизайне катализатора синтеза Фишера – Тропша, а также технологиях получения углеводородов изо-строения заданного состава на его основе. Тема исследования не разработана.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле заявленной специальности 05.17.07: катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья (п. 4).

Цель работы

Получение компонентов моторных топлив синтезом Фишера – Тропша на модифицированных пиллар-глинах.

Из цели работы вытекают основные **задачи** исследования.

1 Сопоставительная оценка эффективности промышленных процессов синтеза Фишера – Тропша.

2 Синтез ряда бифункциональных катализаторов Фишера – Тропша на основе монтмориллонита и исследование их каталитической активности.

3 Исследование закономерностей синтеза Фишера – Тропша на разработанных катализаторах в процессе получения углеводородов изо-строения.

4 Разработка принципиальной технологической схемы синтеза бифункционального катализатора процесса GTL (Gas-To-Liquids).

5 Разработка принципиальной технологической схемы процесса получения топливных углеводородов $C_5 - C_8$ на основе синтеза Фишера – Тропша в одну стадию.

Научная новизна работы

1 Впервые предложен метод последовательного применения кислотной обработки монтмориллонита, интеркалирование поливалентными катионами циркония $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]_8$, с последующим нанесением кобальта методом пропитки и промотирование рутением и цирконием прививкой их через органометаллсилоксаны с целью получения высокоэффективных катализаторов процесса GTL.

2 Доказано решающее влияние модифицирования монтмориллонита органометаллсилоксаном на основе рутения и циркония на каталитическую активность в синтезе Фишера – Тропша с селективным образованием углеводородов изостроения.

3 Установлено, что промотирование рутенийцирконофенилсилоксаном катализатора, содержащего 19,1 % масс. поливалентного катиона циркония, 5,6 % масс. нитрата кобальта, в количестве 0,6 % масс. приводит к увеличению выхода изо-парафинов $C_5 - C_8$ до 58,4 % масс. по сравнению с непромотированным катализатором.

4 Выявлено, что максимальный выход по изопарафинам $C_5 - C_8$ и продолжительность ведения процесса вплоть до 600 часов (25 дней) достигаются при температуре 210 °С и давлении 2,0 МПа.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость заключается в научном обосновании возможности применения бифункционального катализатора одностадийной конверсии синтез-газа в изопарафины $C_5 - C_8$, основанного на кислотной обработке монтмориллонита, интеркалировании его поливалентным катионом циркония, пропитке нитратом кобальта и промотировании рутенийцирконофенилсилоксаном.

Практическая значимость работы заключается в следующем.

1 Экспериментальные результаты исследований модифицирования монтмориллонита используются в ГУП ИНХП РБ в качестве основы для промышленного дизайна катализаторов процесса, так и синтеза Фишера – Тропша с максимальным выходом углеводородов изостроения топливного назначения.

2 Разработанная методика синтеза бифункционального катализатора и процесс синтеза Фишера – Тропша используются в ФГБОУ ВО «УГНТУ» при проведении практических занятий и лабораторных работ в цикле подготовки магистров по направлению подготовки 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии» при изучении дисциплин «Химическая

технология органических веществ на основе газового сырья» и «Катализ в газохимии».

Методология и методы исследования

Методология исследования заключалась в системном изучении свойств синтезированного бифункционального катализатора. При этом применяли следующие методы: разработанные при участии автора методы модифицирования монтмориллонита, стандартные методы анализа физико-химических и физико-механических свойств модифицированных катализаторов.

Положения, выносимые на защиту

1 Научное обоснование возможности и перспективности применения бифункционального катализатора на основе модифицированного монтмориллонита в синтезе Фишера – Тропша.

2 Комплекс модификаций монтмориллонита, включающий обработку серной кислотой, интеркалирование поливалентным катионом циркония, пропитку нитратом кобальта, модифицирование рутенийцирконо-фенилсилоксаном позволяет получать углеводороды изо-строения в синтезе Фишера – Тропша.

3 Перспективность технологии получения компонентов высокооктановых автобензинов, отвечающих современным экологическим требованиям в синтезе Фишера – Тропша.

Степень достоверности и апробация результатов

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на научных конференциях: Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2014» (г. Уфа, 2014 г.), Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2015» (г. Уфа, 2015 г.), Экологические проблемы нефтедобычи. Материалы V международной конференции с элементами научной школы для молодежи (г. Уфа, 2015 г.), Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2017» (г. Уфа, 2017 г.), III Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (г. Нижний Новгород, 2017 г.).

Достижения и награды: диплом о выделении гранта РБ по итогам конкурса научных работ молодых ученых и молодежных научных коллективов, г. Уфа, 2017 г.

Работа проведена в рамках выполнения проектной части государственного задания № 10.1448.2017/ПЧ.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 16 работ: 7 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, из них 4 рекомендованных по группе специальностей 05.17.00 – Химическая технология и 9 работ в материалах российских и международных конференций.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работасостоит из введения, четырех глав, общих выводов, библиографического списка из 139 наименований. Работа изложена на 118 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц и 58 рисунков.

Автор также выражает свою признательность Шириязданову Ришату Рифкатовичу за содействие в проведении исследований и Теляшеву Эльшаду Гумеровичу за помощь в обсуждении результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы, сформулированы цель и задачи.

В первой главе приведен анализ отечественных и иностранных литературных источников по теме диссертации. Рассмотрены виды синтетических топлив, приведены общие сведения о синтезе Фишера – Тропша, описаны химизм, механизм процесса, способы получения синтез-газа и катализаторы синтеза Фишера – Тропша. Рассмотрены промышленные установки синтеза Фишера – Тропша и тенденции развития процесса с учетом современных реалий.

Во второй главе приведены цели и задачи исследования. Описаны характеристики сырья, приведены методики проведения экспериментов и анализа продуктов, а также методы определения физико-химических свойств синтезированных катализаторов. Описан выбор каталитической системы.

Исходный монтмориллонит представляет собой слоистый минерал с расширяющейся структурой следующей упрощенной формулы $Al_4[Si_8O_{20}](OH)_4 \cdot nH_2O$. Формула выражает химический состав слоя, приходящийся на элементарную ячейку, т.е. состав долевой структуры, которую занимает площадь элементарной ячейки в плоскости «ab» и толщину одного пакета. Монтмориллонит возможно химически модифицировать, а его свойства широко регулировать.

Пилларированный монтмориллонит относится к столбчатым глинам, преимуществом которых является не только сохранение большого числа доступных центров, но и появление новых пор. Возникает молекулярно-ситовая двумерная структура с прямоугольными порами размерами до 2 нм, то есть размеры пор больше, чем у цеолитов, и приближаются к размерам мезопор. Столбчатые глины содержат кислотные центры и Бренстеда (БКЦ), и Льюиса (ЛКЦ). На Zr-пилларированных монтмориллонитах превалируют БКЦ, а реакции гидроизомеризации парафинов протекают именно с участием БКЦ.

Схема, по которой модифицировали монтмориллонит, приведена на рисунке 1. В таблице 1 приведен химический состав катализаторов.

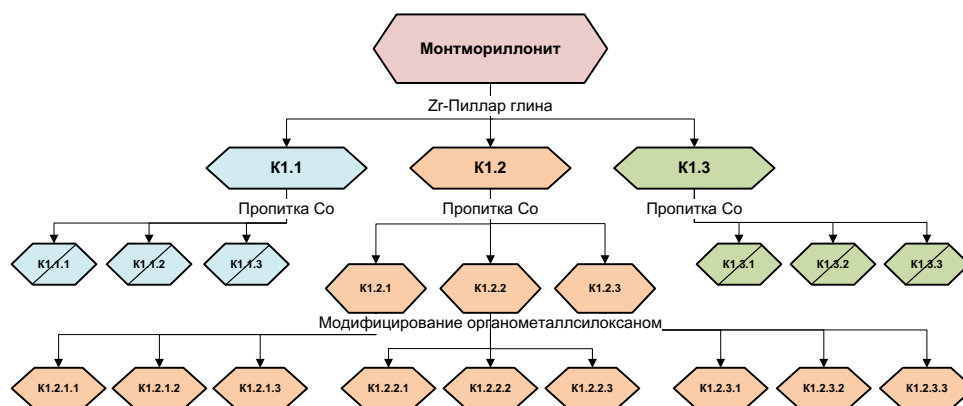


Рисунок 1 – Схема синтеза катализатора

На первом этапе исследований синтез катализаторов осуществлялся путем обработки исходного монтмориллонита серной кислотой разных концентраций (для отмывки исходного монтмориллонита от щелочных металлов, увеличения

кислотности и удельной поверхности катализатора) и интеркалированием поливалентным катионом $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ (содержание циркония – 0,058 % масс.) для интенсификации реакций крекинга и гидроизомеризации на катализаторе (катализаторы К1.1– К1.3).

На втором этапе исследований катализаторы получены пропиткой катализаторов первой серии раствором нитрата кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (содержание кобальта – 0,293 % масс.) в различных концентрациях. Нитрат кобальта был добавлен в состав катализатора с целью увеличения молекулярной массы продуктов за счет реакций полимеризации и поликонденсации (катализаторы К1.1.1 – К1.3.3).

Таблица 1 – Химический состав катализаторов

Шифр катализатора	Состав катализатора, % масс.					
	2	3	4	5		
1	ZrO ₂	SO ₄	CoO	ZrRu-R		
Серия 1						
К1.1	15,8	8,8	-	-		
К1.2	19,1	15,3				
К1.3	25,4	12,1				
Серия 2						
К1.1.1	15,8	8,8	1,2	-		
К1.1.2			5,6			
К1.1.3			9,4			
К1.2.1	19,1	15,3	1,2			
К1.2.2			5,6			
К1.2.3			9,4			
К1.3.1	25,4	12,1	1,2			
К1.3.2			5,6			
К1.3.3			9,4			
Серия 3						
К1.2.1.1	19,1	15,3	1,2	0,25		
К1.2.1.2				0,6		
К1.2.1.3				1		
К1.2.2.1			5,6	15,3	5,6	0,25
К1.2.2.2						0,6
К1.2.2.3						1
К1.2.3.1			9,4	15,3	9,4	0,25
К1.2.3.2						0,6
К1.2.3.3						1

Катализаторы третьей серии были получены промотированием катализаторов второй серии органометаллсилоксаном – рутенийцирконофенилсилоксаном (содержание рутения – 0,079 % масс.,

содержание циркония – 0,071 % масс.) в различных концентрациях. Рутенийцирконофенилсилоксан играет роль как катализатора синтеза Фишера – Тропша за счет рутения, так и катализатора изомеризации за счет циркония (катализаторы К1.2.1.1 – К1.2.3.3).

В третьей главе приведены результаты исследований полученных катализаторов в синтезе углеводородов из СО и Н₂.

В таблицах 2-4 приведены значения выхода (% масс.) продуктов реакций на катализаторах первой серии в зависимости от температуры.

Таблица 2 - Синтез углеводородов из СО и Н₂ на катализаторе К1.1 в диапазоне температур от 150 до 300 °С

Выход, % масс.	Температура, °С					
	150	180	210	240	270	300
К1.1						
С ₁	0,5	1,0	1,7	2,9	4,4	5,7
С ₂ – С ₄	0,1	0,2	0,7	1,3	1,9	2,6
С ₅ – С ₇	1,6	3,2	4,4	13,1	18,6	25,1
С ₈	4,4	7,0	10,5	6,3	5,9	5,1
С ₉ – С ₁₂	3,2	6,3	7,8	5,8	5,6	4,8
С ₁₂ – С ₁₆	48,3	45,1	40,6	37,1	33,0	28,9
С ₁₆₊	41,9	37,2	34,3	33,5	30,6	27,8

Таблица 3 - Синтез углеводородов из СО и Н₂ на катализаторе К1.2 в диапазоне температур от 150 до 300 °С

Выход, % масс.	Температура, °С					
	150	180	210	240	270	300
К1.2						
С ₁	1,2	1,8	2,7	4,8	8,2	11,2
С ₂ – С ₄	0,8	1,0	1,5	2,3	4,5	7,7
С ₅ – С ₇	2,3	4,5	9,2	19,2	32,3	39,2
С ₈	9,1	17,2	22,1	16,1	14,2	10,2
С ₉ – С ₁₂	6,4	16,2	18,3	15,4	12,3	9,7
С ₁₂ – С ₁₆	69,4	49,7	36,9	33,3	19,8	13,4
С ₁₆₊	10,8	9,6	9,3	8,9	8,7	8,6

Таблица 4 - Синтез углеводородов из СО и Н₂ на катализаторе К1.3 в диапазоне температур от 150 до 300 °С

Выход, % масс.	Температура, °С					
	150	180	210	240	270	300
К1.3						
С ₁	3,5	7,2	10,1	15,2	17,8	22,1
С ₂ – С ₄	1,5	2,9	4,5	6,3	8,8	11,1
С ₅ – С ₇	3,2	6,3	12,9	24,4	38,0	44,2
С ₈	7,5	13,6	15,4	12,8	10,2	8,1
С ₉ – С ₁₂	4,0	10,2	12,2	8,9	7,8	6,5
С ₁₂ – С ₁₆	70,8	50,8	36,8	25,2	11,5	5,7
С ₁₆₊	9,5	9,0	8,1	7,2	5,9	2,3

Все протестированные катализаторы проявили максимальную активность при 210 °С. Испытания на катализаторе К1.1, содержащем 15,8 % масс. катиона циркония, показали относительно невысокий выход углеводородов $C_5 - C_{12}$ (максимум выхода C_8 составляет 10,5 % масс. при 210 °С) и высокие выходы $C_{12} - C_{16+}$: максимумы выхода $C_{12} - C_{16}$ и C_{16+} при 210 °С составляют 40,6 и 23,3 % масс. соответственно. На катализаторе К1.2, содержащем 19,1 % масс. катиона циркония, выход фракции $C_5 - C_{12}$ выше (максимум выхода C_8 составляет 22,1 % масс. при 210 °С), выход $C_{12} - C_{16+}$ сравнительно ниже: максимумы выхода $C_{12} - C_{16}$ и C_{16+} при 210 °С составляют 36,9 и 9,3 % масс. соответственно. При добавлении большего количества катиона циркония (25,4 % масс.) на катализаторе К1.3 наблюдается увеличение выхода легких фракций. При температуре 210 °С выход C_1 составляет 10,1 % масс., $C_2 - C_4 - 4,5$ % масс. Выход C_8 снижается до 15,4 % масс. Выход $C_{12} - C_{16+}$ остается практически неизменным.

Предположительно, экстремальная зависимость выхода углеводородов от содержания катиона циркония объясняется тем, что содержания катиона циркония в катализаторе в количестве 15,8 % масс. недостаточно, и в продуктах, в основном, содержатся тяжелые фракции. При содержании 19,1 % масс. катиона циркония наблюдается максимальное содержание фракций $C_5 - C_{12}$, т.к. усиливаются реакции расщепления и крекинга, а при увеличении содержания до 25,4 % масс. на катализаторе в большей мере идут реакции расщепления, и растет выход легких углеводородов.

Далее изучалось влияние температуры на выход углеводородов изо-строения $C_5 - C_8$ на катализаторах первой серии.

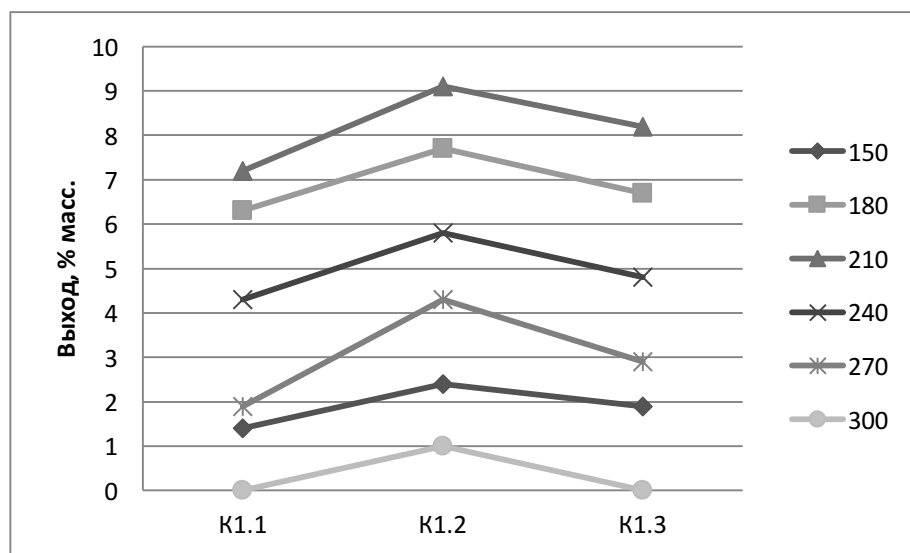


Рисунок 2 – Зависимость выхода углеводородов изо-строения $C_5 - C_8$

Наибольший выход углеводородов изо-строения $C_5 - C_8$ при температуре 150 °С наблюдался на катализаторе К1.2 и составил 2,4 % масс. При увеличении содержания поливалентного катиона циркония до 25,4 % масс. наблюдалось снижение выхода изопарафинов, предположительно, по причине увеличения вклада реакций гидрокрекинга. Увеличение температуры процесса до 180 °С привело к увеличению выхода углеводородов изо-строения: на катализаторе К1.2

выход составил 7,7 % масс. При дальнейшем увеличении температуры процесса до 210 °С также наблюдалось увеличение выхода углеводородов изостроения. Максимальный выход на катализаторе К1.2 составил 9,1 % масс. Предположительно, это связано с интенсификацией реакции гидроизомеризации при повышении температуры. Дальнейшее увеличение температуры до 240 °С привело к уменьшению выхода углеводородов изостроения. Так, на катализаторе К1.2 было получено 5,8 % масс. изо-С₅ – С₈. Предположительно, снижение выхода углеводородов изостроения при повышении температуры процесса до 210 °С связано с интенсификацией реакции гидрокрекинга. При температуре процесса 270 °С выход углеводородов изостроения снизился. Так, на катализаторе К1.2 было получено 4,3 % масс. При температуре 300 °С выход углеводородов изостроения также уменьшился. На катализаторах К1.1 и К1.3 углеводороды изостроения не образовывались, на катализаторе К1.2 выход составил 1,0 % масс.

Таким образом, оптимальной температурой для образования углеводородов изостроения являлась 210 °С. Наиболее активным катализатором в образовании углеводородов изостроения оказался катализатор К1.2, содержащий 19,1 % масс. поливалентного катиона циркония.

В дальнейшем с целью увеличения молекулярной массы продуктов за счет реакций полимеризации и поликонденсации катализаторы серии 1 были пропитаны нитратом кобальта (катализаторы серии К1.1, К1.2, К1.3).

Таблица 5 – Сводная таблица испытаний катализатора К1.1.1 в синтезе углеводородов из СО и Н₂

Выход, % масс.	Температура, °С					
	150	180	210	240	270	300
К1.1.1						
С ₁	0,42	0,83	1,42	2,42	3,67	4,75
С ₂ – С ₄	0,08	0,17	0,58	1,08	1,58	2,17
С ₅ – С ₇	1,33	2,67	3,67	10,92	15,50	20,92
С ₈	3,67	5,83	8,75	5,25	4,92	4,25
С ₉ – С ₁₂	2,67	5,25	6,50	4,83	4,67	4,00
С ₁₂ – С ₁₆	41,55	40,61	37,92	35,30	32,95	30,56
С ₁₆₊	50,28	44,64	41,16	40,20	36,72	33,36

Таблица 6 - Сводная таблица испытаний катализатора К1.1.2 в синтезе углеводородов из СО и Н₂

Выход, % масс.	Температура, °С					
	150	180	210	240	270	300
К1.1.2						
С ₁	0,36	0,71	1,21	2,07	3,14	4,07
С ₂ – С ₄	0,07	0,14	0,50	0,93	1,36	1,86
С ₅ – С ₇	1,14	2,29	3,14	9,36	13,29	17,93
С ₈	3,14	5,00	7,50	4,50	4,21	3,64
С ₉ – С ₁₂	2,29	4,50	5,57	4,14	4,00	3,43
С ₁₂ – С ₁₆	34,50	32,21	29,00	26,50	23,57	20,64
С ₁₆₊	58,50	55,14	53,07	52,50	50,43	48,43

Таблица 7 - Сводная таблица испытаний катализатора К1.1.3 в синтезе углеводородов из СО и Н₂

Выход, % масс.	Температура, °С					
	150	180	210	240	270	300
К1.1.3						
C ₁	0,31	0,63	1,06	1,81	2,75	3,56
C ₂ – C ₄	0,06	0,13	0,44	0,81	1,19	1,63
C ₅ – C ₇	1,00	2,00	2,75	8,19	11,63	15,69
C ₈	2,75	4,38	6,56	3,94	3,69	3,19
C ₉ – C ₁₂	2,00	3,94	4,88	3,63	3,50	3,00
C ₁₂ – C ₁₆	30,19	28,19	25,38	23,19	20,63	18,06
C ₁₆₊	63,70	60,78	58,90	58,40	56,60	54,90

Таблица 8 - Сводная таблица испытаний катализатора К1.2.1 в синтезе углеводородов из СО и Н₂

Выход, % масс.	Температура, °С					
	150	180	210	240	270	300
К1.2.1						
C ₁	1,44	2,16	3,24	5,76	9,84	13,44
C ₂ – C ₄	0,96	1,20	1,80	2,76	5,40	9,24
C ₅ – C ₇	6,71	7,14	7,98	18,51	29,21	35,11
C ₈	16,38	20,64	26,52	19,32	17,04	12,24
C ₉ – C ₁₂	7,04	17,82	20,13	16,94	13,53	10,67
C ₁₂ – C ₁₆	58,47	43,04	32,58	29,29	17,73	12,13
C ₁₆₊	9,00	8,00	7,75	7,42	7,25	7,17

Таблица 9 - Сводная таблица испытаний катализатора К1.2.2 в синтезе углеводородов из СО и Н₂

Выход, % масс.	Температура, °С					
	150	180	210	240	270	300
К1.2.2						
C ₁	1,50	2,25	3,24	6,00	10,25	14,00
C ₂ – C ₄	1,04	1,30	1,95	2,99	5,85	10,01
C ₅ – C ₇	12,74	13,87	14,51	19,82	27,67	33,49
C ₈	19,11	24,08	28,17	23,54	19,88	14,28
C ₉ – C ₁₂	7,36	18,63	18,93	17,71	14,15	11,16
C ₁₂ – C ₁₆	50,54	33,01	26,56	23,58	15,99	10,92
C ₁₆₊	7,71	6,86	6,64	6,36	6,21	6,14

Таблица 10 - Сводная таблица испытаний катализатора К1.2.3 в синтезе углеводородов из СО и Н₂

Выход, % масс.	Температура, °С					
	150	180	210	240	270	300
К1.2.3						
C ₁	1,32	1,98	2,97	5,28	9,02	12,32
C ₂ – C ₄	0,88	1,10	1,65	2,53	4,95	8,47
C ₅ – C ₇	2,53	4,95	10,12	17,20	30,58	35,2
C ₈	10,01	18,92	23,21	17,71	15,62	11,22
C ₉ – C ₁₂	7,04	17,82	20,13	16,94	13,53	11,52
C ₁₂ – C ₁₆	63,09	45,18	33,55	32,27	18,40	13,5
C ₁₆₊	15,10	10,00	8,40	8,09	7,91	7,82

Таблица 11 - Сводная таблица испытаний катализатора К1.3.1 в синтезе углеводородов из СО и Н₂

Выход, % масс.	Температура, °С					
	150	180	210	240	270	300
К1.3.1						
С ₁	5,25	10,8	15,15	22,8	26,7	31,25
С ₂ – С ₄	2,25	4,35	6,75	9,45	13,2	15,65
С ₅ – С ₇	4,16	8,19	16,77	25,8	31,89	37,28
С ₈	5,00	9,07	10,27	8,53	6,80	5,40
С ₉ – С ₁₂	3,08	7,85	9,38	6,85	6,00	5,00
С ₁₂ – С ₁₆	72,96	52,82	35,45	21,03	10,87	3,65
С ₁₆₊	7,31	6,92	6,23	5,54	4,54	1,77

Таблица 12 - Сводная таблица испытаний катализатора К1.3.2 в синтезе углеводородов из СО и Н₂

Выход, % масс.	Температура, °С					
	150	180	210	240	270	300
К1.3.2						
С ₁	5,95	12,24	17,17	25,84	30,26	37,57
С ₂ – С ₄	2,70	5,22	8,1	11,34	15,84	19,98
С ₅ – С ₇	3,84	7,56	13,49	21,52	27,8	32,58
С ₈	1,88	3,40	3,85	3,20	2,55	2,03
С ₉ – С ₁₂	1,33	3,40	4,07	2,97	2,60	2,17
С ₁₂ – С ₁₆	77,52	61,75	47,54	29,99	16,74	4,04
С ₁₆₊	6,79	6,43	5,79	5,14	4,21	1,64

Таблица 13 - Сводная таблица испытаний катализатора К1.3.3 в синтезе углеводородов из СО и Н₂

Выход, % масс.	Температура, °С					
	150	180	210	240	270	300
К1.3.3						
С ₁	8,75	18,00	30,30	45,60	56,96	61,25
С ₂ – С ₄	3,15	6,09	9,23	12,92	18,92	23,87
С ₅ – С ₇	1,60	3,15	4,30	8,13	9,50	11,05
С ₈	0,94	1,70	1,93	1,60	1,28	1,01
С ₉ – С ₁₂	0,44	1,13	1,36	0,99	0,87	0,72
С ₁₂ – С ₁₆	80,37	65,43	48,84	27,16	9,53	0,95
С ₁₆₊	4,75	4,50	4,05	3,60	2,95	1,15

Среди исследованных катализаторов наибольший выход углеводородов С₅ – С₁₂ составил 61,61 % масс. (катализатор К1.2.2), при этом выход углеводородов изостроения С₅ – С₈ составил 38,3 % масс., а селективность в отношении их образования превысила 60 % масс. Максимальный выход углеводородов С₅ – С₁₂ достигается при 210 °С.

Зависимость выхода углеводородов от содержания кобальта носит экстремальный характер: максимум выхода углеводородов С₅ – С₁₂ достигается при содержании кобальта – 5,6 % масс. (61,61 % масс). На наш взгляд, это связано с тем, что при увеличении концентрации кобальта свыше определенных значений,

на катализаторе в большей мере проходят реакции полимеризации и увеличивается выход углеводородов C_{16+} .

Выход углеводородов $i-C_5 - C_8$, предположительно, определяется наличием Бренstedовских кислотных центров, образованных на Zr-пилларированных монтмориллонитах, на которых протекают реакции гидроизомеризации. Зависимость выхода углеводородов $i-C_5 - C_8$ от содержания поливалентного катиона циркония носит экстремальный характер: при степени интеркалирования от 15,8 % масс. до 25,4 % масс. максимум достигается при 19,1 % масс. – 38,3 % масс., далее происходит снижение выхода. Увеличение концентрации поливалентного катиона циркония негативно сказывается на выходе углеводородов $i-C_5 - C_8$, предположительно, по причине интенсификации процесса спилловера водорода при повышении концентрации циркония на катализаторе, приводящей к усилению реакций крекинга – диспропорционированию продуктов уплотнения.

Далее было изучено влияние температуры на выход углеводородов изо-строения $C_5 - C_8$.

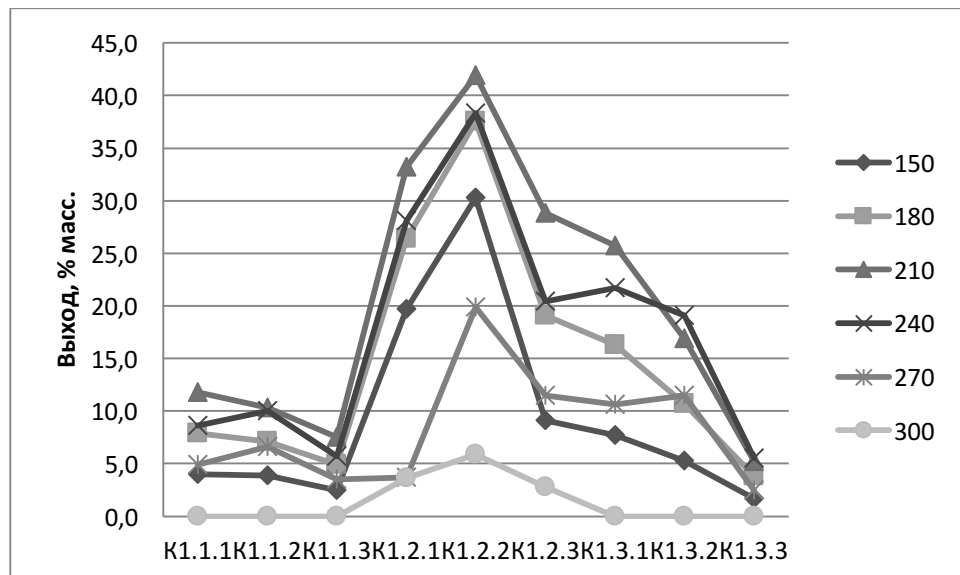


Рисунок 3 – Зависимость выхода углеводородов изо-строения $C_5 - C_8$

Выход углеводородов изо-строения (рисунок 3) на катализаторах второй серии, полученных пропиткой нитратом кобальта катализаторов первой серии, увеличился. При повышении температуры до 210 °C на всех катализаторах увеличивается выход изоалканов. Так, при температуре 210 °C на катализаторе K1.2.1, пропитанном 1,2 % масс. нитрата кобальта, выход изоалканов составил 33,2 % масс., на катализаторе K1.2.2 (пропитанном 5,6 % масс. нитрата кобальта) – 41,9 % масс., на катализаторе K1.2.3 (пропитанном 9,4 % масс. нитрата кобальта) – 28,8 % масс. На непромотированном кобальтом катализаторе K1.2 выход углеводородов изо-строения составил 9,1 % масс. При дальнейшем повышении температуры наблюдается снижение выхода изоалканов на всех сериях катализаторов. Увеличение концентрации поливалентного катиона циркония негативно сказывается на выходе углеводородов $i-C_5 - C_8$,

предположительно, по причине интенсификации процесса спилловера водорода при повышении концентрации циркония на катализаторе, приводящей к усилению реакций крекинга – диспропорционированию продуктов уплотнения.

Таким образом, наиболее активными катализаторами в образовании углеводородов из CO и H₂ и селективными в образовании углеводородов i-C₅ – C₈ являются катализаторы K1.2.1, K1.2.2, K1.2.3, далее данные образцы были промотированы 0,25, 0,6 и 1 % масс. раствором рутенийцирконофенилсилоксана.

Исследования показали, что на всех катализаторах третьей серии с повышением температуры растет выход легких углеводородов C₁, C₂ – C₄, C₅ – C₇. Выход углеводородов C₈, C₉ – C₁₂ проходит через максимум при температуре 210 °С, суммарный выход изо-парафинов, суммы изо- + н-парафинов также проходят через максимум при температуре 210 °С. Выход углеводородов C₁₂ – C₁₆, C₁₆₊ падает с увеличением температуры.

На рисунках 4 – 7 приведены зависимости выхода углеводородов от температуры на примере катализатора K1.2.2.2, промотированного органометаллсилоксаном в количестве 0,6 % масс.

По сравнению с катализатором второй серии K1.2.2, не содержащим органометаллсилоксан, выход фракций C₁ – C₁₂ увеличился, а выход углеводородов C₁₂ – C₁₆, C₁₆₊, наоборот, уменьшился. Уменьшение выхода углеводородов C₁₂ – C₁₆, C₁₆₊ связано, на наш взгляд, с усилением проходящих на катализаторе реакций гидрокрекинга. Так, выход C₁ вырос на 0,97 % масс., C₂ – C₄ – на 0,59 % масс., C₅ – C₇ – на 5,8 % масс., C₈ – на 11,27 % масс., C₉ – C₁₂ – на 0,95 % масс., выход C₁₂ – C₁₆ снизился на 17,36 % масс., C₁₆₊ – на 2,22 % масс. соответственно.

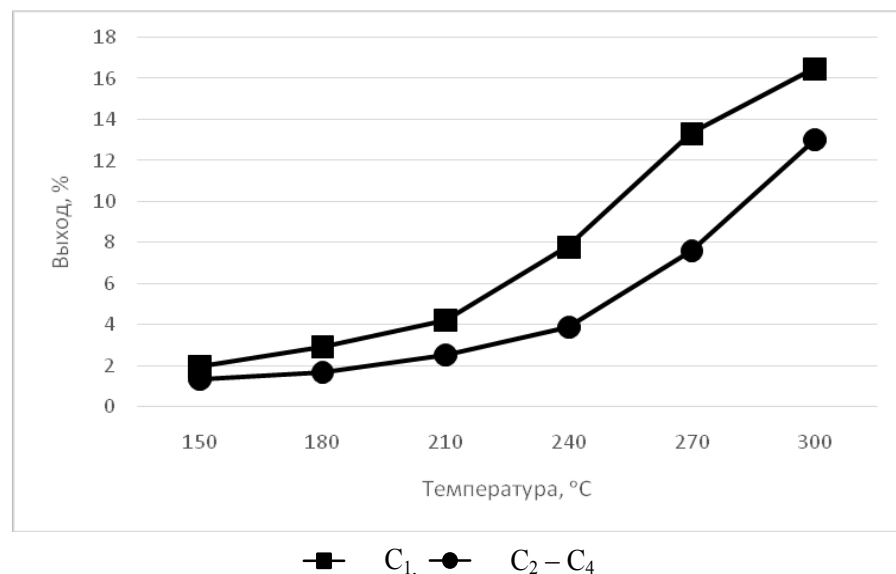
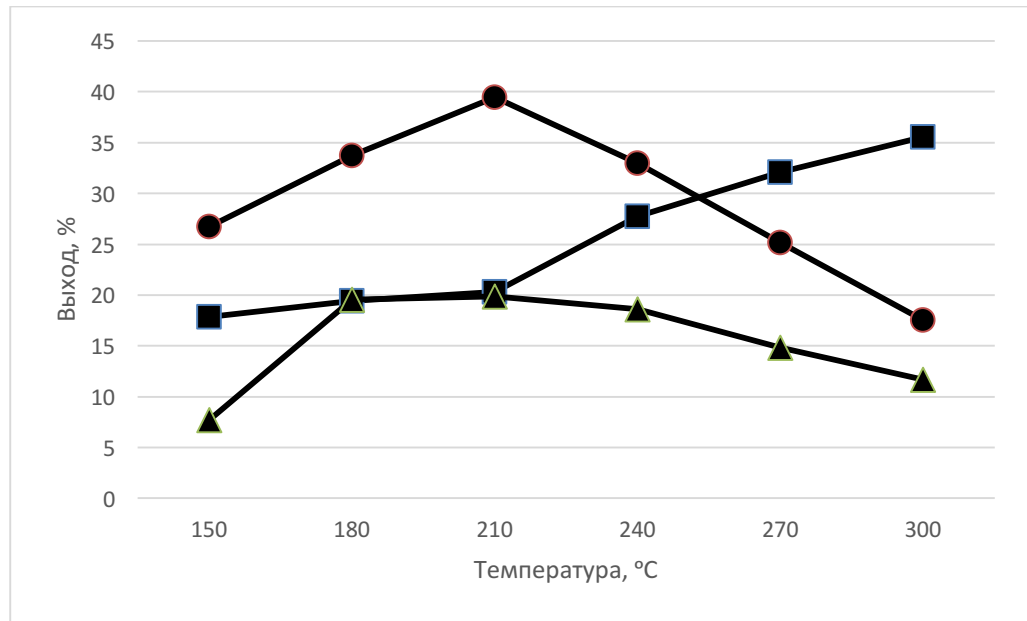
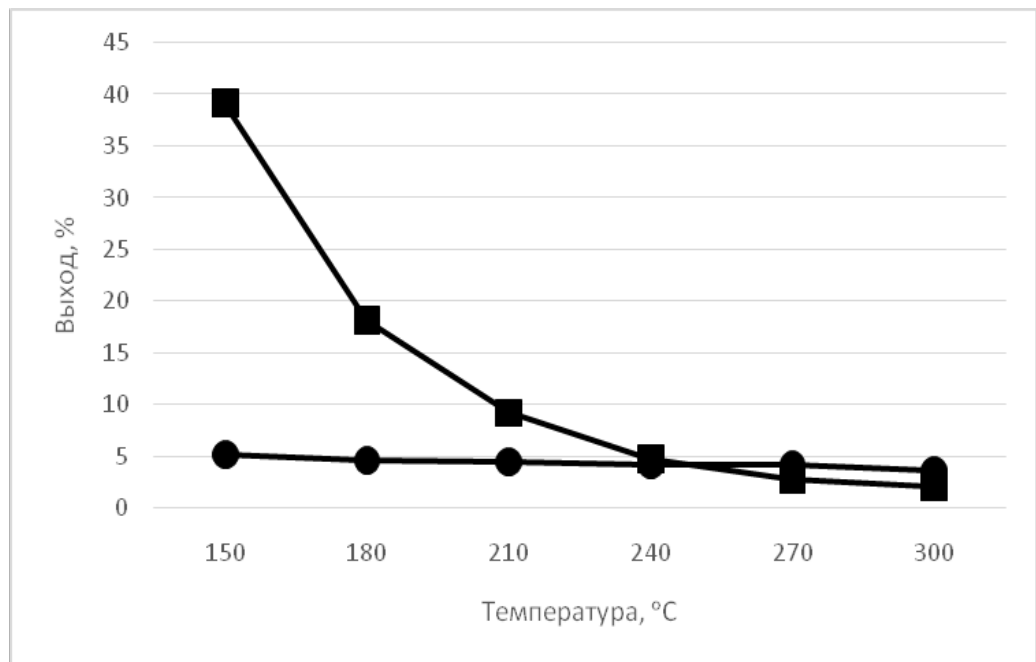


Рисунок 4 – Зависимость выхода фракций C₁, C₂ – C₄ от температуры на катализаторе K1.2.2.2



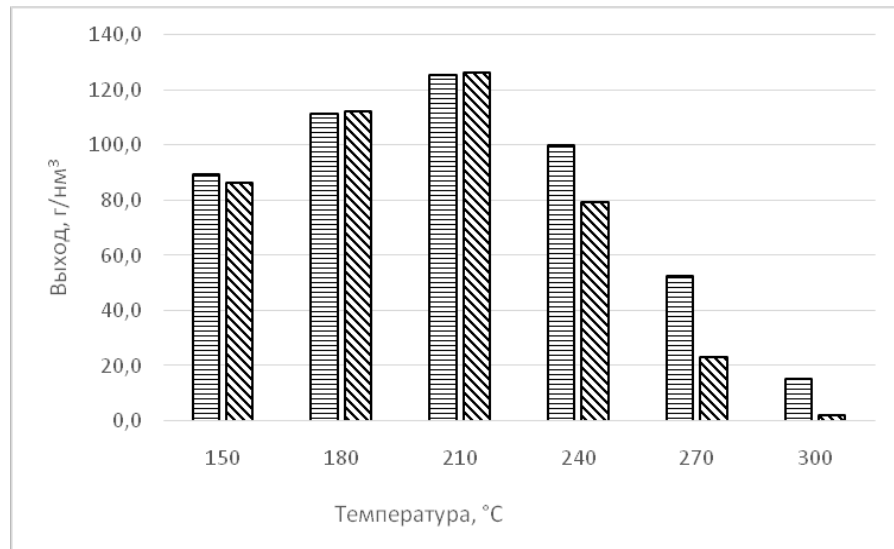
■ $C_5 - C_7$, ● C_8 , ▲ $C_9 - C_{12}$

Рисунок 5 – Зависимость выхода фракций $C_5 - C_7$, C_8 , $C_9 - C_{12}$ от температуры на катализаторе K1.2.2.2



■ $C_{12} - C_{16}$, ● C_{16+}

Рисунок 6 – Зависимость выхода фракций $C_{12} - C_{16}$, C_{16+} от температуры на катализаторе K1.2.2.2



▨ Изо + н-парафины, ▩ Изо-парафины

Рисунок 7 – Зависимость выхода изо + н-парафинов и изо-парафинов на катализаторе K1.2.2.2 от температуры

На рисунке 8 показана зависимость влияния содержания промотирующего агента – рутенийцирконофенилсилоксана для катализатора K1.2.2.2 на выход фракций $C_1 - C_{16+}$.

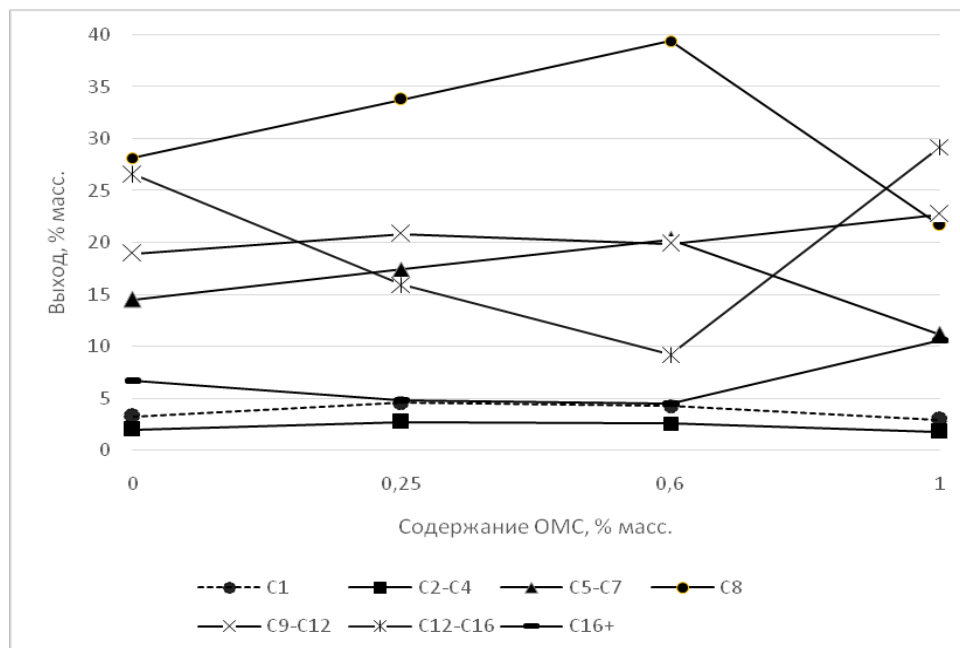


Рисунок 8 – Зависимость выхода фракций $C_1 - C_{16+}$ от содержания промотирующего агента

При содержании органометаллсилоксана в количестве 0,6 % масс. (рисунок 8), наблюдается максимальный выход фракций $C_5 - C_7$ и C_8 . Выход легких углеводородов C_1 , $C_2 - C_4$ остается низким во всем интервале концентраций органометаллсилоксана. Выход $C_{12} - C_{16}$ и C_{16+} проходит через минимум при содержании органометаллсилоксана 0,6 % масс., затем возрастает. Предположительно, это связано с тем, что добавление органометаллсилоксана в

количестве 1,0 % масс. приводит к переходу наноразмерных частиц в кластерные образования. Такой катализатор работает как классический катализатор синтеза Фишера – Тропша, на котором получают длинноцепные углеводороды нормального строения.

Таким образом, самым эффективным катализатором для синтеза изоалканов из CO и H₂ является катализатор K1.2.2.2, содержащий 19,1 % масс. поливалентного катиона циркония, пропитанный 5,6 % масс. нитрата кобальта и содержащий 0,6 % масс. рутенийцирконофенилсилоксана.

Катализаторы K1.2.1.2, K1.2.2.2, K1.2.3.1, проявившие наибольшую активность в рамках своей серии, были непрерывно испытаны в течение 600 часов в процессе Фишера – Тропша при соотношении CO:H₂, равном 2:1, температуре 210 °С и давлении 2,0 МПа. Длительное испытание катализаторов в течение 600 часов подтвердило, что наилучшим катализатором из синтезированных для процесса Фишера – Тропша является катализатор третьей серии K1.2.2.2, содержащий 19,1 % масс. поливалентного катиона циркония, пропитанный 5,6 % масс. нитрата кобальта и содержащий 0,6 % масс. рутенийцирконофенилсилоксана. Он показывает наилучшую активность и стабильность.

В четвертой главе приведены рекомендации по промышленному получению катализатора синтеза Фишера – Тропша на основе модифицированных пиллар-глин и использованию их в процессе Фишера – Тропша.

Общая схема производства катализатора включала следующие стадии: дробление исходного монтмориллонита, просеивание монтмориллонита через сито (0,063 мм), обработка серной кислотой при 20 – 40 °С в течение четырех часов, интеркалирование поливалентным катионом $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, отмывка от остаточных средств раствора, формование, сушка при 110 °С, пропитка раствором нитрата кобальта (Co(NO₃)₂·2H₂O), фильтрование, сушка и прокаливание при 500 °С, промотирование рутенийцирконофенилсилоксаном при температуре 60-70 °С, прокаливание при температуре 450 °С.

На рисунке 9 приведена принципиальная технологическая схема синтеза катализатора.

На рисунке 10 приведена принципиальная технологическая схема синтеза Фишера – Тропша. Схема состоит из трех блоков: получение синтез-газа из природного газа, синтез Фишера – Тропша и фракционирование.

Материальный баланс установки получения синтез-газа производительностью 10 млн м³ приведен в таблице 14. Материальный баланс синтеза Фишера – Тропша на разработанном катализаторе (образец K1.2.2.2) представлен в таблице 15.

Таблица 14 – Материальный баланс установки получения синтез-газа

Приход			Расход		
	т/г	% масс.		т/г	% масс.
CH ₄	2597,40	38,36	CO ₂	1799,42	26,58
H ₂ O	519,48	7,67	CO	4189,11	61,87
O ₂	2857,14	42,20	H ₂	593,64	8,77
N ₂	109,13	1,62	CH ₄	79,37	1,17
CO ₂	687,50	10,15	N ₂	109,13	1,61
ВСЕГО	6770,65	100	ВСЕГО	6770,65	100

Анализ качества бензиновой фракции НК-180 °С продукта процесса как компонента товарного автобензина на соответствие ГОСТ 32513-2013 показал, что фракция НК-180 °С процесса Фишера – Тропша практически по всем параметрам (кроме показателя плотности) соответствует экологическому классу К5 действующего ГОСТ на автомобильные бензин и может быть использована в качестве компонента приготовления товарного топлива.

Таблица 15 – Материальный баланс синтеза Фишера – Тропша по органическим продуктам

Приход			Расход		
	т/г	% масс.		т/г	% масс.
CO	4189,11	87,59	C ₁	197,05	4,12
H ₂	593,64	14,41	C ₂ – C ₄	118,61	2,48
			C ₅ – C ₇	947,94	19,82
			C ₈	1840,88	38,49
			C ₉ – C ₁₂	927,85	19,40
			C ₁₂ – C ₁₆	429,49	8,98
			C ₁₆₊	206,14	4,31
			Синтез-газ	114,79	2,40
ВСЕГО	4782,75	100	ВСЕГО	4782,75	100

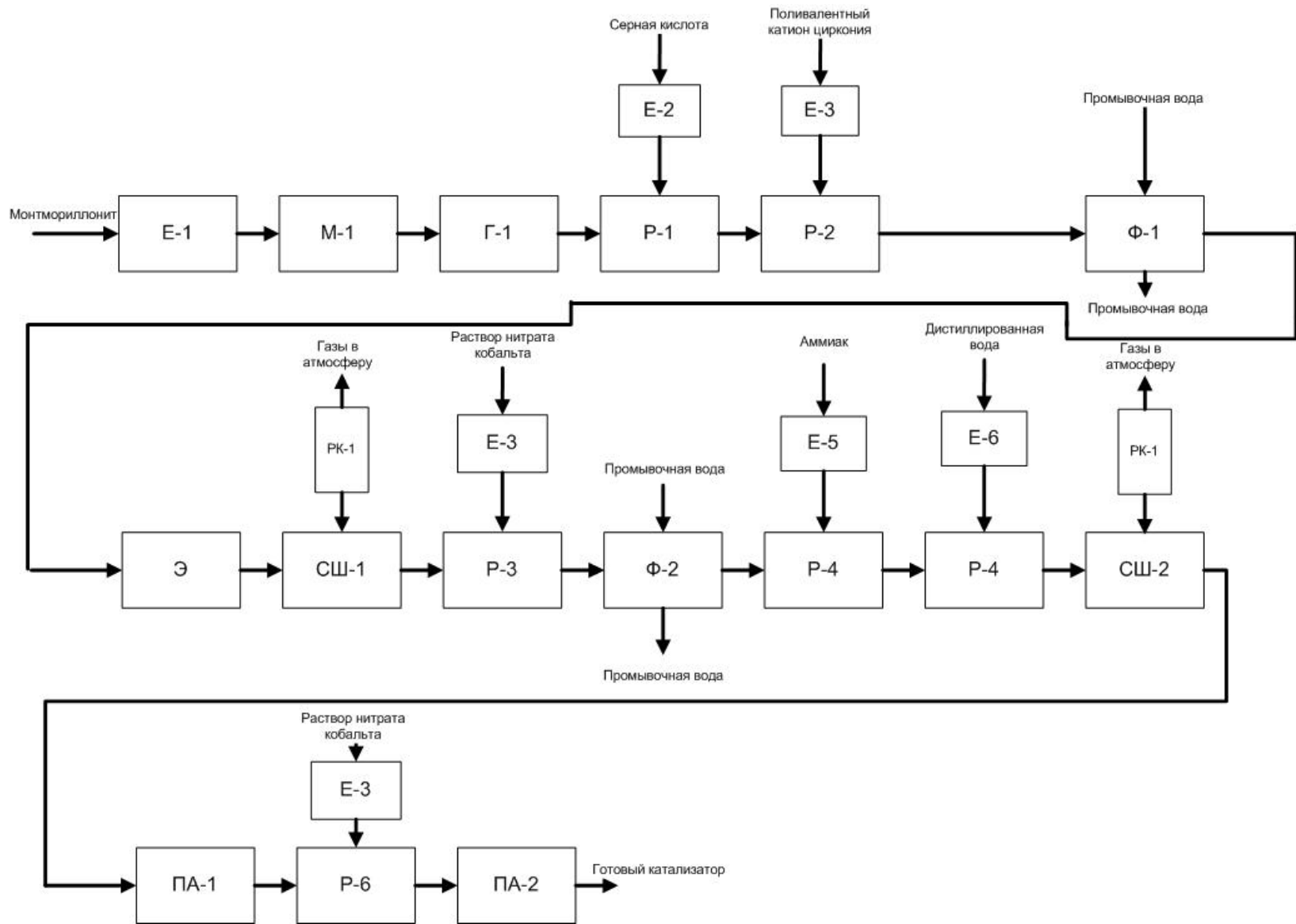
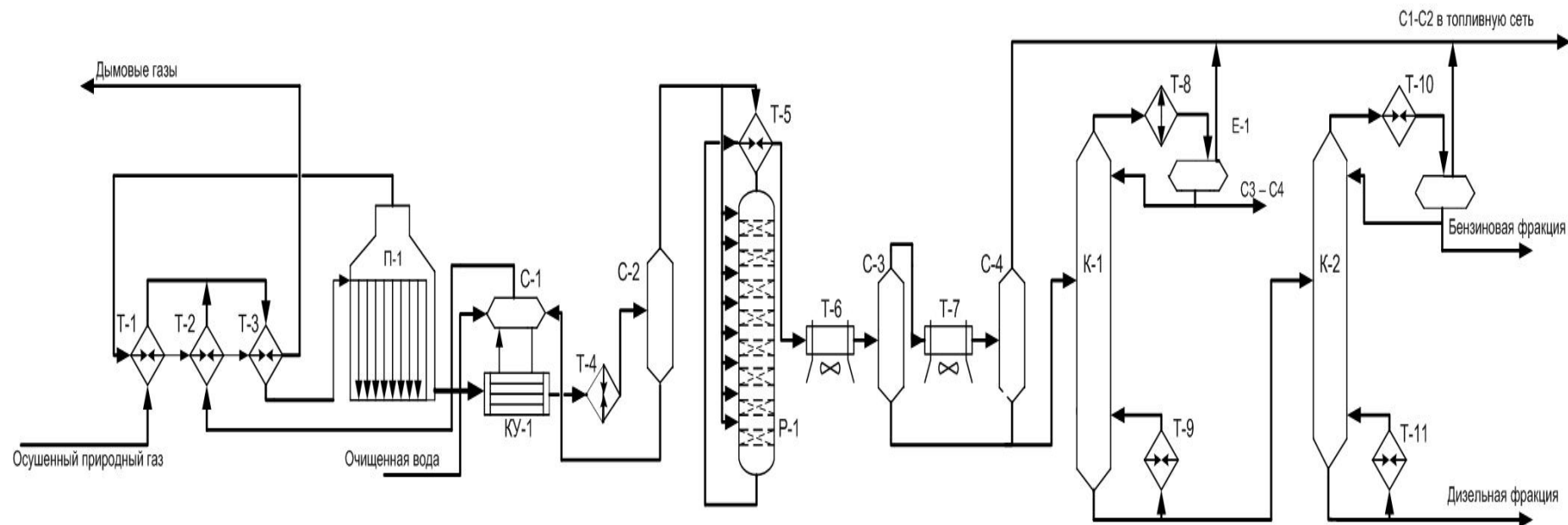


Рисунок 9 – Принципиальная технологическая схема синтеза катализатора



К-1, К-2 – ректификационные колонны, П-1 – печь риформинга, Р-1 – реактор, Т-1 – Т-11 – теплообменники, Е-1, Е-2 - рефлюксные емкости, С-1 – С-4 – сепараторы, КУ-1 – котел-утилизатор

Рисунок 10 – Принципиальная технологическая схема синтеза Фишера – Тропша

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1 Впервые предложено последовательное применение кислотной обработки монтмориллонита, интеркалирование поливалентными катионами циркония, с последующим нанесением кобальта методом пропитки и промотирования рутением и цирконием прививкой их через органометаллсилоксаны для проведения синтеза Фишера – Тропша в один проход с получением углеводородов $C_5 - C_{12}$ заданного строения.

2 Доказано решающее влияние модифицирования монтмориллонита органометаллсилоксаном на основе рутения и циркония на каталитическую активность в синтезе Фишера – Тропша с селективным образованием углеводородов изо-строения.

3 Выявлено, что пропитка катализатора, содержащего 19,1 % масс. поливалентного катиона циркония, нитратом кобальта в количестве 15,3 % масс. приводит к увеличению выхода фракции $C_5 - C_8$ на 12,1 % масс. по сравнению с тем же катализатором, не содержащим кобальт.

4 Установлено, что катализатор промотированный рутенийцирконофенилсилоксаном в количестве 0,6 % масс., содержащий 19,1 % масс. поливалентного катиона циркония и пропитанный 5,6 % масс. нитратом кобальта, приводит к увеличению выхода изо-парафинов на 16,5 % масс. по сравнению с исходным катализатором, не содержащим рутенийцирконофенилсилоксан.

5 Исследованиями закономерностей синтеза Фишера – Тропша на синтезированном катализаторе установлено, что максимальный выход по изо-парафинам и продолжительность ведения процесса достигаются при температуре 210 °С, соотношении $CO:H_2$, равном 1:2, давлении 2,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹.

6 Исследованием качества бензиновой фракции НК-180 °С синтеза Фишера – Тропша показано, что продукт практически по всем параметрам (кроме показателя плотности) соответствует экологическому классу К5 действующего ГОСТ 32513-2013 на автомобильные бензины и может быть использован как компонент при приготовлении товарного топлива.

7 Разработаны принципиальная технологическая схема производства катализатора и принципиальная технологическая схема процесса со стадией получения синтез-газа из природного газа и синтезом Фишера – Тропша в один проход с получением углеводородов изо-строения.

Основные работы, опубликованные по материалам диссертации:

1 Каримова, А.Р. Анализ способов переработки попутного нефтяного газа / Р.Ф. Ахметов, Г.М. Сидоров, М.Н. Рахимов, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Э.Г. Теляшев, А.Р. Каримова // Наука и техника в газовой промышленности, 2015, № 1 (61), С. 38-44.

2 Каримова, А.Р. Проблемы и перспективы переработки попутных нефтяных газов / Каримова А.Р., Хамзин Ю.А., Ипатова Е.А., Абдюшев Р.Р., Давлетшин А.Р., Шириязданов Р.Р. // Нефтегазохимия, 2015, № 1, С. 17-20.

3 Каримова, А.Р. Процессы ХТЛ. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья на основе процесса Фишера-Тропша. Сообщение 1. Сырьевая база и каталитические основы процесса Фишера-Тропша / Каримова А.Р., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Махмутова О.Н., Теляшев Э.Г., Рахимов М.Н. // Башкирский химический журнал, 2016, № 2, Т. 23, С. 71-81.

4 Каримова, А.Р. Суперкислотные катализаторы на основе кислотно активированного монтмориллонита в синтезе Фишера – Тропша / Каримова А.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н., Мурзабекова А.Б. // Нефтегазохимия, 2017, № 3, С. 52-55.

5 Каримова, А.Р. Процессы ХТЛ. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья на основе процесса Фишера - Тропша. Сообщение 2. Развитие промышленных технологий получения синтетических жидких топлив с применением синтеза Фишера - Тропша / Каримова А.Р., Рахимов М.Н., Давлетшин А.Р., Теляшев Э.Г. // Башкирский химический журнал, 2017, № 2, Т. 23, С. 71-81.

6 Каримова, А.Р. Процессы ХТЛ. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья на основе процесса Фишера – Тропша. Сообщение 3. Применение катализаторов на основе кислотно активированного монтмориллонита в синтезе Фишера – Тропша / А.Р. Каримова, А.Р. Давлетшин, А. Мурзабекова, Г.К. Гаекулова, А.А. Уразаев // Башкирский химический журнал, 2018, № 1, Т. 25, С. 20-26.

7 Каримова, А.Р. Промышленный вариант реализации технологии получения синтетических топлив в процессе Фишера – Тропша на модифицированных пиллар-глинах / А.Р. Каримова, А.Р. Давлетшин, А. Мурзабекова, Г.К. Гаекулова, А.М. Хабибуллин, Р.С. Фарухшин // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн., 2018, № 1, С. 21-34. URL: http://ogbus.ru/issues/1_2018/ogbus_1_2018_p21-34_KarimovaAR_ru.pdf.

8 Каримова, А.Р. Влияние сверхкритических условий на выход углеводородов изостроения в синтезе Фишера-Тропша / Каримова А.Р., Шириязданов Р.Р., Батыркаева А.М., Давлетшин А.Р., Ипатова Е.А., Гильмутдинов А.Т., Абдюшев Р.Р., Теляшева А.Э. // Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2014». - г. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2014., С. 51-52.

9 Каримова, А.Р. Нецеолитные катализаторы синтеза Фишера-Тропша, модифицированные органометаллсилоксаном / Каримова А.Р., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Хамзин Ю.А., Абдюшев Р.Р., Дойницына Л.С. // Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2015». - г. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2015, С. 223-224.

10 Каримова, А.Р. Преимущества процесса Фишера – Тропша с точки зрения экологичности / Каримова А.Р. // Экологические проблемы нефтедобычи.

Материалы V международной конференции с элементами научной школы для молодежи. – г. Уфа, 2015, С. 105.

11 Каримова, А.Р. Влияние состава катализатора на выход углеводородов в синтезе Фишера-Тропша / Каримова А.Р., Хабибуллин А.М., Фарухшин Р.С., Хамзин Ю.А. // Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2017». - г. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 23 мая, 2017, С. 64 – 65.

12 Каримова, А.Р. Основные особенности и перспективы развития технологий синтеза Фишера – Тропша / Каримова А.Р. // Вестник молодого ученого УГНТУ, 2015, № 3, С. 15-21.

13 Каримова, А.Р. Носители для каталитических систем на основе монтмориллонита / Каримова А.Р., Абдюшев Р.Р., Теляшев Э.Г., Хамзин Ю.А., Давлетшин А.Р., Хакимов В.Н., Дойницына Л.С., Ипатова Е.А., Рахимов М.Н. // V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям». Республика Алтай 2015, С.179 – 180.

14 Каримова, А.Р. Бифункциональные цеолитные катализаторы синтеза Фишера-Тропша / Каримова А.Р. // V Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком сигма»: исследования, инновации, технологии, С. 367.

15 Каримова, А.Р. Получение синтетической нефти из природного газа / Каримова А.Р., Хабибуллин А.М. // Булатовские чтения. Сборник статей материалов I Международной научно-практической конференции: в 5 т. Под общей редакцией О.В. Савенок, 2017, С. 238-240.

16 Каримова, А.Р. Влияние сверхкритических условий на выход углеводородов изостроения в синтезе Фишера – Тропша / Каримова А.Р., Мурзабекова А.Б., Махмутова О.Н., Якупов Н.В., Хамзин Ю.А., Теляшев Э.Г. // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»: тезисы докладов конгресса, 22 - 26 мая 2017 г., Нижний Новгород, С. 683.