

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

2 (416)

**НАУРЫЗ – СӘУІР 2016 ж.
МАРТ – АПРЕЛЬ 2016 г.
MARCH – APRIL 2016**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Мангашян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Башов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 36 – 41

PRODUCTION OF LIQUID SYNTHETIC HYDROCARBONS FROM SYNGAS OVER THE Co-CONTAINING POLYMETALLIC CATALYST

Y. Y. Nurmakhanov, G. Z. Yeligbayeva, S. S. Itkulova

D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mails: yerzhan.nurmakhanov@gmail.com, sholpan.itkulova@gmail.com

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, Co-containing catalyst, syngas, liquid synthetic hydrocarbons.

Abstract. The performance of the 5%Co-M₁(9:1)-0.5%M₅/Al₂O₃ catalyst promoted with a metal – M₁ (VIII Group of Periodic Table) and rare earth element – M₅ was tested in a Fischer-Tropsch synthesis. The effect of temperature, pressure and gas hourly space velocity on the process using syngas with a ratio H₂/CO=2 were studied also the long-term experiment (duration > 50 hours) was carried out over the catalyst to determine its stability. The catalyst has shown significant activity and selectivity as well as stability in producing liquid synthetic hydrocarbons from syngas. The selectivity on C₅₊ fraction formation reaches 79.7% at degree of carbon oxide conversion is 92.5 under 230°C, P=1.0 MPa, GHSV=1500 h⁻¹.

УДК 542.941.7; 662; 546.73

ПРОИЗВОДСТВО ЖИДКИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА НА Co-СОДЕРЖАЩЕМ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Е. Е. Нурмаханов, Г. Ж. Елигбаева, Ш. С. Иткулова

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, катализатор, синтез-газ, синтетические жидкие углеводороды.

Аннотация. В настоящей работе был изучен 5%Co-M₁(9:1)-0,5%M₅/Al₂O₃ катализатор, промотированный металлом VIII группы M₁ и редкоземельным элементом – M₅, в синтезе Фишера-Тропша (СФТ). Было изучено влияние температуры, давления и объемной скорости на процесс конверсии синтез-газа с отношением H₂/CO=2. Также было проведено длительное испытание катализатора (продолжительность > 50 часов) с целью определения стабильности его работы. Данный катализатор показал существенную активность и селективность, а также стабильность в производстве синтетических жидких углеводородов (СЖУ) из синтез-газа. Селективность образования C₅₊ фракции достигает 79,7% при степени конверсии оксида углерода 92,5% при следующих условиях проведения процесса: t=230°C, P=1,0 МПа, V₀=1500 ч⁻¹.

Введение. Синтез Фишера-Тропша рассматривается в настоящее время как один из главных альтернативных способов производства ультрачистых моторных топлив, оксигенатов и синтетических жидких углеводородов на базе не нефтяного сырья – синтез-газа, смеси СО и Н₂, получаемого конверсией природного газа, угля или биомассы/биогаза, получивших название GTL (gas-to-liquid), CTL (coal-to-liquid) и BTL (biomass-to-liquid) технологии соответственно [1-3]. Перспективность процесса определяется обширными запасами сырья для производства синтез-газа. Так,

запасы природного газа и угля на порядки выше запасов нефти, а биогаз относится к возобновляемым источникам сырья [4].

Синтез Фишера-Тропша можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию монооксида углерода, состоящую из стадий адсорбции CO, роста и обрыва цепи углеводородов [5, 6]:



Состав продуктов процесса зависит от природы катализатора и условий проведения синтеза, подразделяющегося по температуре проведения на высокотемпературный (300-350°C) и низкотемпературный (200-240°C) процессы [7-10]. Традиционно процесс осуществляется на гетерогенных Co-, Rh-, Ru-, Ni- или Fe-нанесенных катализаторах [11]. Ru является одним из самых активных металлов: катализатор на его основе не нуждается во введении промотора и позволяет проводить процесс при низкой температуре. Однако дороговизна металла и ограниченные запасы делают его неперспективным для применения в промышленном масштабе [12-14]. Никель, другой предлагаемый для СФТ металл, обладает высокой гидрирующей активностью и вследствие этого высокой селективностью к метанированию [15]. Экономически выгодными среди вышеназванных катализаторов для осуществления процесса является использование Co и Fe [16]. На железных катализаторах основными продуктами являются низкокипящие углеводороды (олефины) и спирты, но данные катализаторы благоприятствуют реакции водяного сдвига, следовательно желательное использование синтез-газа с низким отношением H₂/CO, также недостатком данных катализаторов является быстрая дезактивация по сравнению с кобальтовыми катализаторами. Co-содержащие катализаторы селективны по углеводородам нормального строения и не благоприятствуют реакции водяного сдвига, сырьем может служить синтез-газ с более высоким отношением H₂/CO [5, 17,18]. В качестве носителей широкое применение нашли Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ и ZrO₂ благодаря высокой удельной поверхности и механической прочности [17], промоторами могут служить металлы Pt, Pd, K, Na, Mn, улучшающие активность и селективность [19].

В настоящее время наметилась тенденция по осуществлению селективного синтеза Фишера-Тропша для производства линейных алканов C₁₁-C₁₈, изоалканов C₅-C₁₀, твердых парафинов [20], что ставит задачу разработки катализаторов, обладающих не только высокой активностью и стабильностью, но и селективностью по определенным продуктам.

Целями данного исследования являлись синтез и изучение активности и селективности нового полиметаллического Co-содержащего катализатора 5%Co-M₁(9:1)-0,5%M₅/Al₂O₃, промотированного добавками переходного и редкоземельного металлов – M₁ и M₅ соответственно в синтезе Фишера-Тропша и определение оптимальных условий проведения процесса.

Экспериментальная часть

В синтезе Фишера-Тропша был испытан 5%(Co-M₁)-0,5%M₅/Al₂O₃ катализатор, промотированный добавкой РЗЭ – M₅ (0,5 мас.%). Для проведения процесса была приготовлена и использована модельная смесь газов с соотношением H₂/CO=2. Процесс проводили в проточной установке под повышенным давлением, которое варьировалось в пределах 0,5-1,0 МПа, в температурном интервале 190-235°C и изменении объемной скорости (V_o) от 1500 до 3000 ч⁻¹ на катализаторе с размером зерен 3-5 мм, насыпной объем которого составил 6 мл. Продолжительность опыта составляла 3-12 часов. Продолжительность непрерывного тестирования катализатора составила 51 час.

Анализ исходных и конечных газообразных продуктов реакции проводился с помощью газовой хроматографии (хроматографы “Chrom-5”, ЛХМ-80, Газохром-Хроматэк-2000 с детекторами – ДИП и ДТП) в режиме “on-line”. Жидкие продукты реакции собирались в охлаждаемой ловушке-сепараторе. После эксперимента производилось разделение водного и органического слоев. После чего определялся выход углеводородной фракции, плотность и пр. Состав углеводородной фракции и водного слоя определялся с помощью газовой хроматографии (детектор – ДИП).

Конверсию оксида углерода (X_{CO}) рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{CO}} = \left(1 - \frac{[\text{CO}]_{\text{к}}}{[\text{CO}]_{\text{н}}}\right) \cdot g \cdot 100\% , \quad (2)$$

где $[CO]_H$ и $[CO]_K$ – концентрация оксида углерода в исходных и конечных продуктах реакции соответственно; g – коэффициент, учитывающий изменение объема в ходе реакции, определяемый по формуле:

$$g = \frac{[Ar]_H}{[Ar]_K}, \quad (3)$$

где $[Ar]_H$ и $[Ar]_K$ – концентрация аргона в исходных и конечных продуктах реакции соответственно.

Селективность по индивидуальным углеводородам рассчитывали по формуле:

$$S_{C_n} = \frac{n \cdot \nu(C_n)}{\nu(CO)} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где n – количество атомов углерода в углеводородах; $\nu(C_n)$ – количество углеводорода с n -атомами углерода, моль; $\nu(CO)$ – количество оксида углерода, ушедшее на реакцию, моль.

Селективность по CO_2 (S_{CO_2}) рассчитывали по формуле:

$$S_{CO_2} = \frac{\nu(CO_2)}{\nu(CO)} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где $\nu(CO_2)$ – количество диоксида углерода, моль.

Результаты и обсуждение

Было изучено влияние температуры на процесс гидрирования оксида углерода на $5\%(Co-M_1)-0,5\%M_5/Al_2O_3$ катализаторе при следующих условиях: $H_2/CO=2$, $P=1,0$ МПа и $V_o=1500$ ч⁻¹. Процесс был изучен в интервале температур 190-235°C, являющегося оптимальным для кобальтовых катализаторов. С увеличением температуры от 190 до 235°C конверсия CO непрерывно растет от 12,3 до 93,6% (таблица 1). Продуктами реакции являются газообразные C_1-C_4 -углеводороды, фракция жидких углеводородов C_{5+} , а также диоксид углерода, выход которых изменяется в зависимости от температуры.

Стоит отметить, что на данном катализаторе селективности по метану и диоксиду углерода достаточно низкие – 1,8-4,5 и 0,5-6,1% соответственно в области температур 190-230°C.

Таблица 1 – Влияние температуры на процесс гидрирования CO на $Co-M_1-0,5\%M_5/Al_2O_3$ катализаторе при $H_2/CO=2$, $P=1,0$ МПа и $V_o=1500$ ч⁻¹

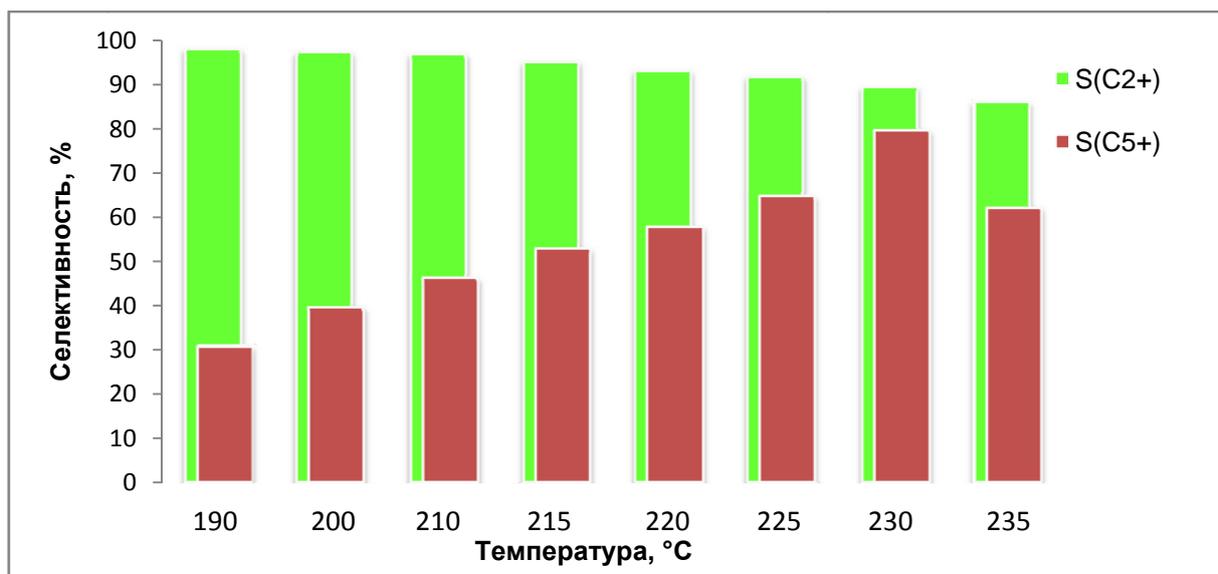
t, °C	X _{CO} , %	Селективность по продуктам, S, %			
		CH ₄	CO ₂	∑C ₂ -C ₄	C ₅₊
190	12,3	1,8	0,5	67,0	30,7
200	30,4	2,0	0,7	57,7	39,6
210	57,6	2,2	1,0	50,7	46,1
215	62,8	2,7	2,2	42,3	52,8
220	68,4	3,7	3,2	35,4	57,7
225	72,0	4,0	4,4	27,0	64,6
230	92,5	4,5	6,1	9,7	79,7
235	93,6	7,4	6,6	23,9	62,1

С ростом температуры выходы метана и диоксида углерода растут (таблица 1). При температуре 190°C селективность по метану составляет 1,8%, а при температуре 235°C $S_{CH_4}=7,4\%$. Селективность по диоксиду углерода растет от 0,5 до 6,6% в интервале температур 190-235 °C.

Основным продуктом гидрирования оксида углерода на катализаторе $5\%(Co-M_1)-0,5\%M_5/Al_2O_3$ является узкая фракция C_{5+} углеводородов, выход которой составляет 30,7-79,7% в зависимости от температуры ($H_2/CO=2$, $P=1,0$ МПа и $V_o=1500$ ч⁻¹). Максимальный выход фракции C_{5+} наблюдается при 230°C: $S_{C_{5+}}=79,7\%$. С дальнейшим подъемом температуры селективность по C_{5+} падает до 62,1%, при этом растут выходы метана, диоксида углерода (таблица 1).

Выход газообразных C_2 - C_4 углеводородов с увеличением температуры от 190 до 230°C уменьшается от 67,0 до 9,7%. Дальнейший рост температуры приводит к увеличению образования C_2 - C_4 углеводородов, так при 235°C селективность их образования равна 23,9%.

На рисунке сопоставлены данные по селективности образования C_{2+} , включающей в себя и фракцию жидких углеводородов, и селективность по C_{5+} в отдельности, полученные при различных температурах (190-235°C). Так, при 190°C общий выход углеводородов C_{2+} составляет 97,7%, в том числе 30,7% приходится на C_{5+} углеводороды. С ростом температуры от 200 до 230°C наблюдается увеличение содержания фракции C_2 - C_4 углеводородов, в то время как общий выход фракции C_{2+} падает от 97,3 до 89,4% за счет роста образования метана и диоксида углерода.



Влияние температуры на селективность образования C_{2+} и C_{5+} фракций в процессе гидрирования оксида углерода на 5%(Co-M₁)-0,5%M₅/Al₂O₃ катализаторе при H₂/CO=2, P=1,0 МПа и V₀=1500 ч⁻¹

На 5%(Co-M₁)-0,5%M₅/Al₂O₃ катализаторе было изучено влияние *объемной скорости* на процесс образования СЖУ при использовании синтез-газа с отношением H₂/CO=2, P=1,0 МПа и t=225°C. Было выявлено, что повышение объемной скорости ведет к уменьшению степени конверсии монооксида углерода (таблица 2). При V₀=1500 ч⁻¹ конверсия СО равна 72,0%, а при 2000 ч⁻¹ она несколько снижается до 69,2%, что связано с уменьшением времени контакта реагентов с поверхностью катализатора.

Таблица 2 – Влияние объемной скорости на процесс гидрирования СО на 5%(Co-M₁)-0,5%M₅/Al₂O₃ катализаторе при H₂/CO=2, P=1,0 МПа и t=225°C

V ₀ , ч ⁻¹	t, °C	X _{CO} , %	Селективность образования продуктов, %			
			S _{CH₄}	S _{CO₂}	S _{C₂₊}	S _{C₅₊}
1500	225	72,0	4,0	4,4	91,6	64,6
2000	225	69,2	3,6	3,7	92,7	62,7
3000	250	69,4	6,9	8,1	85,0	58,4

Селективность по образованию CH₄ и CO₂ незначительно снижается с увеличением объемной скорости от 1500 до 2000 ч⁻¹ (таблица 2). Так, при объемной скорости равной 1500 ч⁻¹ селективности по метану и диоксиду углерода равны 4,0 и 4,4%. При росте объемной скорости селективность по CH₄ равна 3,6, а по CO₂ – 3,7%. Селективности по C_{2+} и C_{5+} фракциям с увеличением объемной скорости изменяются различным образом. Так, селективность по образованию в целом C_{2+} фракции, включающей и фракцию C_{5+} , растет от 91,6 до 92,7%, а по C_{5+} снижается от 64,6 до 62,7% (таблица 2).

Увеличение объемной скорости вызывает падение степени конверсии монооксида углерода, незначительному снижению выхода метана и диоксида углерода, образование углеводородов C_{2+} практически не меняется. При объемной скорости 3000 ч^{-1} для достижения того же значения степени конверсии CO, что и при $V_0=2000 \text{ ч}^{-1}$ необходимо увеличение температуры процесса до 250°C (таблица 2). Подъем температуры приводит к усилению метанизации и росту выхода диоксида углерода.

Также на синтезированном катализаторе было изучено влияние давления на процесс Фишера-Тропша. Известно, что давление оказывает положительный эффект на протекание СФТ, поскольку реакция идет с уменьшением объема. Снижение давления от 1,0 до 0,5 МПа при $t=250^\circ\text{C}$ и объемной скорости 3000 ч^{-1} ведет к снижению конверсии CO от 69,4 до 56,8%, выхода СЖУ от 58,4 до 38,9% и соответственно росту образования метана, диоксида углерода и газообразных углеводородов (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние давления на процесс гидрирования оксида углерода на $5\%(\text{Co-M}_1)\text{-}0,5\%\text{M}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе при $\text{H}_2/\text{CO}=2$, $V_0=3000 \text{ ч}^{-1}$, $t=250^\circ\text{C}$

P, МПа	X _{CO} , %	Селективность образования продуктов, %			
		S _{CH₄}	S _{CO₂}	S _{C₂₊}	S _{C₅₊}
0,5	56,8	5,2	5,9	88,9	38,9
1,0	69,4	6,9	8,1	85,0	58,4

Данный катализатор был непрерывно длительно испытан в течение 51 часов и не показал снижения активности и селективности в процессе производства СЖУ из синтез-газа состава $\text{H}_2/\text{CO}=2$ при $t=230^\circ\text{C}$, $P=1,0$ МПа и объемной скорости – 1500 ч^{-1} . В этих условиях конверсия оксида углерода составила в среднем 92,5%, а селективность по СЖУ – 79,7%.

Выводы. Разработанный многокомпонентный Со-содержащий катализатор, промотированный добавкой РЗЭ, является высокоэффективным в процессе производства жидких синтетических углеводородов из синтез-газа. Катализатор не потерял свою активность при непрерывном испытании в течение 51 часа. Выход и состав продуктов сильно зависит от параметров процесса. Оптимальными условиями получения СЖУ по методу Фишера-Тропша на данном катализаторе являются: $\text{H}_2/\text{CO}=2$, $t=230^\circ\text{C}$, $P=1,0$ МПа и объемная скорость – 1500 ч^{-1} , при которых достигаются конверсия оксида углерода $X_{\text{CO}}=92,5\%$, а выход СЖУ составляет $153,3 \text{ г с } 1 \text{ м}^3$ синтез-газа при н.у. ($153,3 \text{ г/нм}^3$).

Авторы выражают благодарность МОН РК за финансовую поддержку работы, выполненной по проекту 0075ПЦФ-15.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nurunnabi M., Turn S.Q. Characterization of Ru/Q10 catalysts containing Zr or Mn and their activity for Fischer-Tropsch synthesis // Fuel Processing Technology. – 2015. – Vol. 138. – P. 490-499.
- [2] Ojeda M., Nabar R., Nilekar A.U., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E. CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis // Journal of Catalysis. – 2010. – Vol. 272. – P. 287-297.
- [3] Arzamendi G., Dieguez P.M., Montes M., Odriozola J.A., Falabella Sousa-Aguiar E., Gandia L.M. Computational fluid dynamics study of heat transfer in a microchannel reactor for low temperature Fisher-Tropsch synthesis // Chemical Engineering Journal. – 2010. – Vol. 160. – P. 915-922.
- [4] Hinchiranan S., Zhang Y., Nagamori S., Vitasant T., Tsubaki N. TiO₂ promoted Co/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // Fuel Processing Technology. – 2008. – Vol. 89. – P. 455-459.
- [5] Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // Applied Catalysis A: General. – 1997. – Vol. 161. – P. 59-78.
- [6] Huang X., Roberts C.B. Selective Fischer-Tropsch synthesis over an Al₂O₃ supported cobalt catalyst in supercritical hexane // Fuel Processing Technology. – 2003. – Vol. 83. – P. 81-99.
- [7] Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels // Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 107. – P. 1692-1744.
- [8] Steynberg A.P., Dry M.E., Davis B.H., Breman B.B. Fischer-Tropsch reactors // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2004. – Vol. 152. – P. 64-195.
- [9] Schulz H. Major and minor reactions in Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts // Topics in Catalysis. – 2003. – Vol. 26. – P. 73-85.

- [10] R.M. de Deugd, Kapteijn F., Moulijn J.A. Trends in Fischer-Tropsch reactor technology – opportunities for structured reactors // Topics in Catalysis. – 2003. – Vol. 26. – P. 29-39.
- [11] Dry M.E. FT catalysts // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2004. – Vol. 152. – P. 533-600.
- [12] Carballo J.M.G., Yang J., Holmen A., Garcia-Rodriguez S., Rojas S., Ojeda M., Fierro J.L.G. Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer-Tropsch synthesis // Journal of Catalysis. – 2011. – Vol. 284. – P. 102-108.
- [13] Li Y.P., Wang T.J., Wu C.Z., Qin X.X., Tsubaki N. Effect of ruthenium addition to Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts on Fischer-Tropsch synthesis of gasoline-range hydrocarbons // Catalysis Communications. – 2009. – Vol. 10. – P. 1868-1874.
- [14] Nurunnabi M., Hanaoka T., Miyazawa T., Hirata S., Sakanishi K. Fisher-Tropsch synthesis on Ru/Mn/Al₂O₃ catalyst in a BTL plant operation using woody biomass // Journal of Japan Institute of Energy. – 2011. – Vol. 90. – P. 972-976.
- [15] Schulz H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis // Applied Catalysis A: General. – 1999. – Vol. 186. – P. 3-12.
- [16] Davis B.H. Fischer-Tropsch synthesis: Overview of reactor development and future potentialities // Topics in Catalysis. – 2005. – Vol. 32. – P. 143-168.
- [17] Jahangiri H., Bennet J., Mahjoubi P., Wilson K., Gu S. A review of advanced catalyst development for Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syngas // Catalysis, Science and Technology. – 2014. – Vol. 4. – P. 2210-2229.
- [18] Myrstad R., Eri S., Pfeifer P., Rytter E., Holmen A. Fischer-Tropsch synthesis in a microstructured reactor // Catalysis Today. – 2009. – Vol. S147. – P. 301-304.
- [19] Feyzi M., Irandoust M., Mirzaei A.A. Effects of promoters and calcination conditions on the catalytic performance of iron-manganese catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // Fuel Processing Technology. – 2011. – Vol. 92. – P. 1136-1143.
- [20] Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах // Российский химический журнал. – 2000. – Т. 44. – С. 43-56.

REFERENCES

- [1] Nurunnabi M., Turn S.Q. Fuel Processing Technology 138 (2015) 490-499.
- [2] Ojeda M., Nabar R., Nilekar A.U., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E. Journal of Catalysis 272 (2010) 287-297.
- [3] Arzamendi G., Dieguez P.M., Montes M., Odriozola J.A., Falabella Sousa-Aguiar E., Gandia L.M. Chemical Engineering Journal 160 (2010) 915-922.
- [4] Hinchiranan S., Zhang Y., Nagamori S., Vitidsant T., Tsubaki N. Fuel Processing Technology 89 (2008) 455-459.
- [5] Iglesia E. Applied Catalysis A: General 161 (1997) 59-78.
- [6] Huang X., Roberts C.B. Fuel Processing Technology 83 (2003) 81-99.
- [7] Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Chemical Reviews 107 (2007) 1692-1744.
- [8] Steynberg A.P., Dry M.E., Davis B.H., Breman B.B. Studies in Surface Science and Catalysis 152 (2004) 64-195.
- [9] Schulz H. Topics in Catalysis 26 (2003) 73-85.
- [10] R.M. de Deugd, Kapteijn F., Moulijn J.A. Topics in Catalysis 26 (2003) 29-39.
- [11] Dry M.E. Studies in Surface Science and Catalysis 152 (2004) 533-600.
- [12] Carballo J.M.G., Yang J., Holmen A., Garcia-Rodriguez S., Rojas S., Ojeda M., Fierro J.L.G. Journal of Catalysis 284 (2011) 102-108.
- [13] Li Y.P., Wang T.J., Wu C.Z., Qin X.X., Tsubaki N. Catalysis Communications 10 (2009) 1868-1874.
- [14] Nurunnabi M., Hanaoka T., Miyazawa T., Hirata S., Sakanishi K. Journal of Japan Institute of Energy 90 (2011) 972-976.
- [15] Schulz H. Applied Catalysis A: General 186 (1999) 3-12.
- [16] Davis B.H. Topics in Catalysis 32 (2005) 143-168
- [17] Jahangiri H., Bennet J., Mahjoubi P., Wilson K., Gu S. Catalysis, Science and Technology 4 (2014) 2210-2229.
- [18] Myrstad R., Eri S., Pfeifer P., Rytter E., Holmen A. Catalysis Today S147 (2009) 301-304.
- [19] Feyzi M., Irandoust M., Mirzaei A.A. Fuel Processing Technology 92 (2011) 1136-1143.
- [20] Lapidus A.L., Krylova A.Yu. Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal 44 (2000) 43-56 (in Russ.).

Со-ҚҰРАЙТЫН ПОЛИМЕТАЛДЫ КАТАЛИЗАТОРДА СИНТЕЗ-ГАЗДАН СИНТЕТИКАЛЫҚ СҰЙЫҚ КӨМІРСУТЕКТЕРДІ ӨНДІРУ

Е. Е. Нұрмақанов, Г. Ж. Елигбаева, Ш. С. Итқұлова

«Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: Фишер-Тропш синтезі, катализатор, синтез-газ, синтетикалық сұйық көмірсутектерді.

Аннотация. Жұмыста М₁ VIII топ металымен және М₂ сирек жер элементімен промоторленген 5%Со-М₁(9:1)-0,5%М₆/Al₂O₃ катализаторы Фишер-Тропш синтезінде зерттелген болатын. Н₂/СО=2 қатынастағы синтез-газ конверсиясының процесіне температураның, қысымның және көлемдік жылдамдықтың әсері зерттелген болатын. Сондай-ақ катализатордың тұрақтылығын анықтау мақсатында оның ұзақ уақыт тексерілуі (ұзақтылығы > 50 сағат) жүргізілген болатын. Берілген катализатор елеулі белсенділікті және талғамдылықты, сонымен қатар синтез-газдан синтетикалық сұйық көмірсутектерді (ССК) алу өндірісінде тұрақтылықты көрсетті. t=230°C, P=1,0 МПа, V₀=1500 ч⁻¹ процесі өткізу жағдайында көміртек оксидінің 92,5% конверсия дәрежесі кезінде С₅₊ фракциясының түзілу талғамдылығы 79,7% -ға жетеді.

Поступила 14.03.2016г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 08.04.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
9,7 п.л. Тираж 300. Заказ 2.