

Получение синтетических парафинов с улучшенными экологическими характеристиками

С.И. Сулима, Е.В. Сулима

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова,
Новочеркасск*

Аннотация: В статье представлены технологические аспекты получения твердых синтетических углеводородов (восков), применяемых для производства и усовершенствования строительных материалов. Показано, что перспективной альтернативой нефтяным воскам являются синтетические углеводороды, произведенные из ненефтяного, в том числе возобновляемого углеродсодержащего сырья. Рассмотрены основные реакционные условия и технологические параметры, влияющие на скорость и селективность процесса: температура, давление, объемная скорость газа, состав синтез-газа, кратность циркуляции, катализаторы синтеза, промоторы, способствующие максимальному выходу твердого продукта. Освещены перспективы использования биомассы, углеродсодержащих отходов, диоксида углерода в технологии получения синтетических углеводородов в контексте снижения негативного воздействия на окружающую среду.

Ключевые слова: синтетические углеводороды, катализаторы, промоторы, строительные материалы, модификаторы.

Одной из динамично развивающихся отраслей в настоящее время является промышленное и гражданское строительство [1], а также производство строительных материалов (Стратегия развития строительной отрасли и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации на период до 2030 года с прогнозом до 2035 года). В последние годы широкое применение в качестве компонентов водоотталкивающей композиции для производства древесностружечных плит, водостойких гипсовых композиций, водостойких бетонов находят парафиновые эмульсии, в состав которых входят парафины, получаемые в результате переработки нефти [2]. Однако, в составе природной нефти содержится ряд токсичных примесей: соединения серы (до 6%), ванадия и других металлов (до 500 мг/кг), ПАУ – полициклические ароматические углеводороды (до 4 %) [3, 4] и др.

В то же время синтетическая нефть, производимая из ненефтяного углеродсодержащего сырья (природный газ, биомасса, уголь) путем

каталитического синтеза Фишера-Тропша (СФТ), не содержит подобных примесей. Это обусловлено технологией получения синтез-газа ($\text{CO}+\text{H}_2$) и последующего синтеза углеводородов, каталитическими процессами на гетерогенных никелевых и кобальтовых катализаторах, для которых сернистые соединения являются каталитическими ядами [5] и практически полностью удаляются на стадии сероочистки. В зависимости от условий СФТ, возможно проведение процесса с высоким выходом фракции C_{19+} , т.е. твердых парафинов [6].

Таким образом, применение синтетических твердых парафинов позволяет получить безопасные материалы для отделки жилых помещений [7]. Кроме этого, синтетические твердые углеводороды применяют в качестве добавки для улучшения реологических характеристик битума [8], улучшая его эксплуатационные характеристики при рабочих температурах.

Воск Фишера-Тропша – это инертный органический материал с низкой вязкостью, высокой температурой размягчения, высокой температурой плавления и хорошими смазывающими свойствами, который широко используется в промышленном производстве. Воски состоят, в основном, из углеводородных цепочек и имеют линейную структуру, что способствует снижению вязкости. Кроме того, они обладают повышенной твердостью и термостойкостью по сравнению с другими восками. Синтетические воски применяют при экструзии, грануляции материалов, а также в изготовлении литьевых форм, их применение способствует диспергированию наполнителей и облегчению скольжения в процессе смешивания.

Синтез Фишера-Тропша – процесс, в рамках которого протекает одновременно множество химических реакций, в результате которых образуется около 100 веществ. В основном, это углеводороды, большая часть из которых является предельными алканами линейного строения. Процесс является перспективным методом получения жидких и твердых

углеводородов и других ценных химических веществ путем гидрирования СО. На активность катализатора и селективность продукта могут сильно влиять различные факторы, такие как носитель и промоторы. Физико-химические и текстурные свойства носителя влияют на взаимодействие «металл–носитель», размер кристаллитов, дисперсность металла, массоперенос реагентов и продуктов, механическую прочность и термическую устойчивость катализатора. Для улучшения каталитических характеристик в качестве структурных, текстурных, электронных модификаторов, стабилизаторов могут использоваться также промотирующие добавки [9-11].

Каталитическую активность в реакции СФТ проявляют многие металлы, в основном, элементы VIII группы Периодической системы Д.И. Менделеева [12,13]. В промышленном производстве используются кобальтовые и железные катализаторы. Для получения твердых парафинов более пригодны каталитические системы на основе кобальта, они более активны при низких температурах и обладают большей гидрирующей способностью. Селективность процесса в отношении образования тех или иных фракций или отдельных продуктов соответствует распределению Андерсона-Шульца-Флори, одним из показателей которого является отношение скоростей роста и обрыва углеводородной цепи α [12,14]. Значение показателя α , который отражает вероятность роста цепи, находится в интервале от 0 до 1, чем выше α , тем выше средняя молекулярная масса образующихся углеводородов. Содержание тяжелых парафинов в продуктах синтеза увеличивается при $\alpha > 0,9$ [15, 16].

Синтетические твердые парафины (воски) получают в низкотемпературном процессе (200-250 °С) на кобальтовых катализаторах. В промышленности воски Фишера-Тропша также подвергаются гидрокрекингу

на оксидных и металлических катализаторах на установках преобразования газа в жидкость (GTL) [17].

Результаты исследований кобальтовых катализаторов, приведенные в статье [18], показывают техническую возможность получения тяжелых углеводородов на катализаторах, синтезированных с использованием углеродных нанотрубок. Полученные катализаторы модифицированы добавками молибдена, лантана и рутения, что позволило достичь производительности 316 г/(кг·ч) катализатора.

Катализатор $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, содержащий 20 % кобальта и 1 % алюминия, испытанный в условиях: $P = 2,0$ МПа, $t = 215$ °С, объемная скорость газа (ОСГ) = 1000 ч⁻¹, показал высокую производительность по твердым углеводородам C_{19+} 41,3 кг/(м³·ч), при этом доля церезина C_{35+} составила 4,8 % масс. [19,20]. Повышения производительности можно достигнуть, применяя высокое давление и циркуляцию реакционной газовой смеси. В работе [21] показано, что катализатор $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, работающий в неподвижном слое при давлении 6 МПа, температуре 225 °С и кратности циркуляции ($K_{\text{ц}}$) 2,2 показал производительность по углеводородам церезиновой фракции (C_{35+}) 42,0 кг/(м³·ч), а при увеличении $K_{\text{ц}}$ до 6,0 производительность выросла до 46,4 кг/(м³·ч).

Высокое содержание длинноцепочечных углеводородов было получено на кобальтовом катализаторе, промотированном щелочными металлами [22]. В продуктах, полученных в присутствии образца с содержанием калия, как промотирующей добавки, обнаружено 92 % углеводородов C_{5+} при значении вероятности роста цепи 0,91.

Значительное внимание в настоящее время уделяется исследованиям и разработкам по получению углеводородов из возобновляемых источников углеродсодержащего сырья: биомассы, отходов коммунального хозяйства, газообразным выбросам CO_2 . Предложена технология получения восков [23]

в процессе синтеза Фишера-Тропша с использованием в качестве сырья CO_2 , источником которого являются производство цемента, переработка биогаза, ТЭЦ на твердой биомассе (древесной щепе). В работе [24] представлены результаты исследований по получению синтетических парафинов из биогаза. Разработана подробная технологическая схема производства парафинов из биогаза с использованием парового риформинга. Авторами публикации [25] рассматривается получение продуктов синтеза Фишера-Тропша, содержащих легкие ($\text{C}_{20}\text{-C}_{35}$) и тяжелые (C_{35+}) воски. Проект содержит технические решения по извлечению CO_2 из производственных выбросов и его переработку в смесь углеводородов вплоть до C_{80} .

Селективность по углеводородам C_{19+} повышается с использованием CO_2 в газовой смеси, причем выход восков увеличивается с ростом концентрации диоксида углерода [26]. Указанный эффект достигнут при проведении процесса синтеза Фишера-Тропша на катализаторах с содержанием кобальта 14-15 %, промотированных лантаном и/или церием, при этом общая концентрация промотора составляла 3,2-3,3 % масс.

Таким образом, воски Фишера-Тропша являются не только перспективным продуктом для использования в нефтехимии, но и сырьем для производства современных экологичных отделочных материалов и модификации дорожных покрытий. Технология синтеза углеводородов из углеродсодержащего ненефтяного сырья может послужить средством переработки отходов биомассы и утилизации CO_2 с получением ценных химических продуктов и компонентов строительных материалов.

Литература

1. Эсхаджиева Х.Х., Дубаев И.М., Ахмедов А.Б. Проблемы и перспективы развития строительной отрасли в Российской Федерации // Прикладные экономические исследования. 2023. № 1. С. 174-179.

2. Горбачевский О.С., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Получение парафиновых эмульсий, стабилизированных наночастицами диоксида кремния // Успехи в химии и химической технологии. Успехи в химии и химической технологии. 2015. Том XXIX. № 6. С 118-119.

3. Технология переработки нефти. Часть 1, Первичная переработка нефти /под ред. Глаголевой О.Ф., Капустина В.М. - М.: Химия. 2006. 400 с.

4. Хаустов А.П., Редина М.М. Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды // Геохимия. 2014. №1. С. 92-96.

5. Vogel A.P., van Dyk B., Saib A.M. GTL using efficient cobalt Fischer-Tropsch catalysts // Catalysis Today. 2016. V. 259. pp. 323-330.

6. Arjomand A., Panahi M., Rafiee A. Fischer-Tropsch synthesis in a bottom split reactive dividing wall column // Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. 2020. V. 148. 107798.

7. Ma W., Kang J., Jacobs G., Hopps, S.D., Davis B.H. Hydrocracking of Octacosane and Cobalt Fischer-Tropsch Wax over Nonsulfided NiMo and Pt-Based Catalysts // Reactions 2021. V. 2. pp. 374-390.

8. Iwański M., Chomicz-Kowalska A., Maciejewski K. Application of synthetic wax for improvement of foamed bitumen parameters // Construction and Building Materials. V. 83. 2015, pp. 62-69.

9. Gholami Z., Tišler Z., Rubáš V. Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors // Catalysis Reviews. 2021. V. 63. pp. 512-59.

10. Кутовой А.А., Шмановская А.Л., Сулима С.И., Бакун В.Г. Исследование физико-химических свойств промотированных катализаторов на основе Co-Al₂O₃/SiO₂. // Инженерный вестник Дона. 2018. №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4652.

11. Ларина М.В., Чистякова Н.С., Титоренко Д.В., Полякова М.С., Стовба А.И., Ткаленко А.Н. Морфология нанесённых кобальтовых катализаторов, промотированных оксидными добавками // Инженерный вестник Дона. 2020. № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2020/6269.

12. 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 // Chem Rev. 2007. V. 107. pp. 1692-1744.

13. Синева Л. В., Мордкович В. З. Перспективные тенденции в катализе газохимических процессов: кобальтовые катализаторы синтеза Фишера-Тропша. Часть 1 // Научный журнал Российского газового общества. – 2019. – №. 1. – С. 42-57.

14. Лapidус А. Л., Крылова А. Ю. О механизме образования жидких углеводородов из CO и H₂ на кобальтовых катализаторах. Российский химический журнал. 2000. т. 44. С. 43-56.

15. Eliseev O.L., Savost'yanov A.P., Sulima S. I., Lapidus A.L. Recent development in heavy paraffin synthesis from CO and H₂ // Mendeleev Commun. 2018. 28. 345–351.

16. Krylova A.Y. Products of the Fischer–Tropsch synthesis (a review). // Solid Fuel Chem. 2014. V. 48. pp. 22–35.

17. de Klerk A. Can Fischer-Tropsch syncrude be refined to on-specification diesel fuel? // Energy Fuels 2009. V. 23. pp. 4593-4604.

18. Hemmati M. R., Kazemini M., Khorasheh F., Zarkesh J., Rashidi A.. Cobalt supported on CNTs-covered γ - and nano-structured alumina catalysts utilized for wax selective Fischer-Tropsch synthesis // Journal of Natural Gas Chemistry. V. 21. I. 6. 2012. pp. 713-721.

19. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko, S.A. The impact of Al₂O₃

promoter on an efficiency of C₅₊ hydrocarbons formation over Co/SiO₂ catalysts via Fischer-Tropsch synthesis // *Catalysis Today*. 2017. V. 279. pp. 107-114.

20. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Bakun V.G., Sulima S.I., Yakuba E.S., Mitchenko S.A. Industrial catalyst for the selective Fischer-Tropsch synthesis of long-chain hydrocarbons // *Kinet. Catal.* 2017. V. 58. pp. 81-91.

21. Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П. Влияние циркуляции газа на синтез длинноцепочечных углеводородов C₃₅₊ из СО и H₂ при высоком давлении // *Катализ в промышленности*. 2019. Т. 19. № 6. С. 430-435.

22. Eliseev O.L., Tsapkina M.V., Dement'eva O.S., Davydov P.E., Kazakov A.V. Lapidus A.L. // *Kinet. Catal.* 2013. V.54. P. 207.

23. Pratschner S., Hammerschmid M., Müller S., Winter F. Evaluation of CO₂ sources for Power-to-Liquid plants producing Fischer-Tropsch products // *Journal of CO₂ Utilization*, V. 72. 2023. 102508.

24. Herz G., Reichelt E., Jahn M. Design and evaluation of a Fischer-Tropsch process for the production of waxes from biogas. // *Energy*. V. 132. 2017. pp. 370-381.

25. Marchese M., Giglio E., Santarelli M., Lanzini A. Energy performance of Power-to-Liquid applications integrating biogas upgrading, reverse water gas shift, solid oxide electrolysis and Fischer-Tropsch technologies// *Energy Conversion and Management: X. Volume 6*. 2020. 100041.

26. Guilera J., Díaz-López J. A., Berenguer A., Biset-Peiró M., T. Andreu. Fischer-Tropsch synthesis: Towards a highly-selective catalyst by lanthanide promotion under relevant CO₂ syngas mixtures. // *Applied Catalysis A: General*, V. 629. 2022. 118423.

References

1. Eskhadzhiyeva Kh. Kh., Dubayev I. M., Akhmedov A. B. Prikladnyye ekonomicheskkiye issledovaniya. 2023. № 1. pp. 174-179.
2. Gorbachevskiy O.S., Koroleva M.YU., Yurtov Ye.V. Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. Tom XXIX. 2015. № 6. pp. 118-119.
3. Tekhnologiya pererabotki nefi. Chast' 1, Pervichnaya pererabotka nefi [Oil refining technology. Part 1, Primary oil refining]. Pod red. Glagolevoy O.F., Kapustina V.M. M.: Khimiya, 2006. 400 p.
4. Khaustov A.P., Redina M.M. Geokhimiya. 2014. №1. pp. 92-96.
5. Vogel A.P., van Dyk B., Saib A.M. Catalysis Today. V. 259. 2016. pp. 323-330.
6. Arjomand A., Panahi M., Rafiee A. Chemical Engineering and Processing. V. 148. 2020. 107798.
7. Ma W., Kang J., Jacobs G., Hopps, S.D. Davis B.H. Reactions. 2021. V. 2. pp. 374-390.
8. Iwański M., Chomicz-Kowalska A., Maciejewski K. Construction and Building Materials. V. 83. 2015. pp. 62-69.
9. Gholami Z. Tišler Z. Rubáš V. Catalysis Reviews. 2021. V.63. pp. 512-59.
10. Kutovoy A.A., Shmanovskaya A.L., Sulima S.I., Bakun V.G. Inzhenernyy vestnik Dona. 2018. №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4652.
11. Larina M.V., Chistyakova N.S., Titorenko D.V., Polyakova M.S., Stovba A.I., Tkalenko A.N. Inzhenernyj vestnik Dona. 2020. № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2020/6269.
12. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Chem Rev. 2007. V.107, pp. 1692-1744.

13. Sineva L.V., Mordkovich V.Z. Nauchnyy zhurnal Rossiyskogo gazovogo obshchestva. 2019. №. 1. pp. 42-57.
14. Lapidus A. L., Krylova A. Y. Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. 2000. V. 44. pp. 43-56.
15. Eliseev O.L., Savost'yanov A.P., Sulima S. I., Lapidus A.L. Mendeleev Commun. 2018. V. 28. pp. 345-351.
16. Krylova A.Y. Solid Fuel Chem. 2014. V. 48. pp. 22-35.
17. de Klerk A. Energy Fuels. 2009. V. 23. pp. 4593-4604.
18. Hemmati M. R., Kazemeini M., Khorasheh F., Zarkesh J., Rashidi A. Journal of Natural Gas Chemistry. V. 21. Is. 6. 2012. pp. 713-721.
19. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A. Catalysis Today. 2017. V. 279. pp. 107-114.
20. Savost'yanov, A. P., Yakovenko, R. E., Bakun, V. G., Sulima, S. I., Yakuba, E. S., Mitchenko, S. A Kinet. Catal. 2017. V.58. pp. 81-91.
21. Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Narochnyy G.B., Savost'yanov A.P. Kataliz v promyshlennosti. 2019. V. 19. № 6. pp. 430-435.
22. Eliseev O.L., Tsapkina M.V., Dement'eva O.S., Davydov P. E., Kazakov A.V., Lapidus A.L. Kinet. Catal. 2013. V. 54, pp. 207.
23. Pratschner S., Hammerschmid M., Müller S., Winter F. Journal of CO₂ Utilization. V. 72. 2023. 102508.
24. Herz G., Reichelt E., Jahn M. Energy. V. 132. 2017. pp. 370-381.
25. Marchese M., Giglio E., Santarelli M., Lanzini A. Energy Conversion and Management: X. Volume 6. 2020, 100041.
26. Guilera J., Díaz-López J. A., Berenguer A., Biset-Peiró M., Andreu T. Applied Catalysis A: General. V. 629, 2022, 118423.