

УДК 547-30 + 662.7 + 661.71  
AGRIS P05

## РАСТВОРИМОСТЬ СИНТЕЗ-ГАЗА В ДОДЕКАНЕ. ПРИМЕНЕНИЕ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША

©*Маркова М. Е.*, SPIN-код: 8928-9774, Тверской государственный университет,  
г. Тверь, Россия, mashulikmarkova@gmail.com

©*Гавриленко А. В.*, SPIN-код: 8279-7834, канд. хим. наук, Тверской государственный  
технический университет, г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru

©*Петухова И. Д.*, Тверской государственный технический университет,  
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru

*Игнатенко А. О.*, Тверской государственный технический университет,  
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru

©*Степачева А. А.*, SPIN-код: 6628-9111, ORCID: 0000-0001-9366-5201, канд. хим. наук,  
Тверской государственный технический университет,  
г. Тверь, Россия, a.a.stepacheva@mail.ru

## SYNTHESIS GAS SOLUBILITY IN DODECANE. APPLICATION IN FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

©*Markova M.*, SPIN-code: 8928-9774, Tver State University,  
Tver, Russia, mashulikmarkova@gmail.com

©*Gavrilenko A.*, SPIN-code: 8279-7834, Ph.D., Tver State Technical University,  
Tver, Russia, science@science.tver.ru

©*Petukhova I.*, Tver State Technical University, Tver, Russia, science@science.tver.ru

©*Ignatenko A.*, Tver State Technical University, Tver, Russia, science@science.tver.ru

©*Stepacheva A.*, SPIN-code: 6628-9111, ORCID: 0000-0001-9366-5201, Ph.D.,  
Tver State Technical University, Tver, Russia, a.a.stepacheva@mail.ru

*Аннотация.* В работе проводилось измерение растворимости синтез-газа в диапазоне температур 100–300°C и диапазоне давлений 1,0–5,0 МПа. В качестве растворителя использовался н-додекан, как один из наиболее часто применяющихся растворителей в жидкофазном синтезе Фишера–Тропша. На основе результатов, полученных в работе, были рассчитаны термодинамические параметры абсорбции, такие как константа Генри, энтальпия абсорбции и кажущаяся энергия активации абсорбции. Фазовое равновесие было рассчитано с использованием кубического уравнения состояния Соаве–Редлиха–Квонга. Было показано, что кубическое уравнение состояния СРК может быть использовано для прогнозирования оптимальных условий процесса для жидкофазного процесса Фишера–Тропша. Применимость полученных данных была подтверждена экспериментами по варьированию температуры и давления при синтезе углеводородов из синтез-газа на кобальтовом катализаторе, нанесенном на оксид кремния.

*Abstract.* In the work, the measurement of the solubility of synthesis gas was carried out in the temperature range of 100–300°C and pressure range of 1.0–5.0 MPa. n-dodecane was used as a solvent, as it is one of the most frequently used solvents in the liquid-phase Fischer–Tropsch synthesis. Based on the results obtained in the work, thermodynamic parameters of absorption were calculated, such as the Henry constant, absorption enthalpy and apparent activation energy of absorption. The phase equilibrium was calculated using the Soave–Redlich–Kwong cubic equation

of state. It was shown that the SRK cubic equation of state can be used to predict the optimal process conditions for the liquid–phase Fischer–Tropsch process. The applicability of the data was confirmed by experiments on the variation of temperature and pressure in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas on a cobalt catalyst supported on silica.

*Ключевые слова:* синтез Фишера-Тропша, растворимость, синтез-газ, уравнение состояния.

*Keywords:* Fischer-Tropsch synthesis, solubility, synthesis gas, equation of state.

### *Введение*

Химия монооксида углерода является одним из основных направлений, направленных на производство жидких транспортных топлив и ценных химических веществ. Синтез газ, участвующий в реакциях C<sub>1</sub>-химии, играет роль реагента, а также может быть частью активного комплекса катализатора [1, 2]. Большинство промышленных процессов, в которых используется синтез-газ, являются многофазными процессами, и, следовательно, массообмен газ — жидкость сильно влияет на их производительность.

Современные тенденции интенсификации процесса требуют разработки новых методов, направленных на снижение температуры, повышение эффективности процесса и уменьшение тепломассопереноса. В настоящее время большое внимание уделяется жидкофазным процессам, используемым для получения углеводородов из синтез-газа [3-6]. Несмотря на то, что жидкофазный процесс имеет более низкую скорость реакции и степень конверсии CO по сравнению с обычно используемым газофазным синтезом, он характеризуется более низкой кажущейся энергией активации и, следовательно, более низкой температурой [5–6]. Кроме того, жидкофазный синтез обеспечивает эффективный перенос тепла и простой дизайн реактора. Однако, поскольку жидкофазный процесс является развивающейся технологией, требуется поиск эффективных растворителей.

Растворимость газов в жидких средах является одним из основных параметров, необходимых для интерпретации данных о скорости в реакциях газ – жидкость, газ – жидкость – жидкость и газ – жидкость – твердое вещество. Кроме того, данные о растворимости и равновесии для H<sub>2</sub> и CO в жидкой среде необходимы для понимания механизмов реакции [7]. Растворимость синтез-газа сильно зависит от используемого растворителя и условий процесса, т.е. температуры и давления. В литературе имеются данные о растворимости CO и H<sub>2</sub> [8-13]. Имеющиеся данные об абсорбции синтез-газа в разных растворителях практически не дают информации о растворимости газа в области высоких температур и давления, характерных для реальных процессов. Таким образом, измерение растворимости CO и H<sub>2</sub> в условиях жидкофазного синтеза Фишера-Тропша представляет особый интерес.

### *Материалы и методы*

В работе использовались монооксид углерода (99,99%), водород (99,99%), н-додекан (х.ч.). Синтез-газ был получен путем смешивания CO и H<sub>2</sub> с объемным соотношением 1:6. Абсорбция газов изучалась в диапазоне температур 100–300 °C и давлений 1,0–5,0 МПа с использованием реактора высокого давления Parr-4307 (Parr Instrument). После установления равновесия при заданных условиях образцы жидкой фазы отбирались в бюретку. Объем десорбированного газа измерялся с помощью эвдиометра. После десорбции газа измерялась масса жидкости. Значение растворимости рассчитывали согласно уравнению 1.

$$S = \frac{m(\text{десорбированного газа})}{m(\text{жидкой фазы})} \quad (1)$$

При изучении растворимости газовой смеси образцы газа отбирались из эвдиометра и анализировались с помощью газового хроматографа Kristallux 4000 (Meta-Chrom) для установления соотношения растворенных газов.

Фазовое равновесие было рассчитано с использованием кубического уравнения состояния Соаве-Редлиха-Квонга (СРК). Были рассчитаны коэффициенты сжимаемости как для газовой, так и для жидкой фазы. На основе коэффициентов сжимаемости и параметров уравнения СРК вычислялась летучесть. Константа фазового равновесия была рассчитана как доля летучести газа для жидкой и газовой фазы. Кроме константы фазового равновесия, были рассчитаны термодинамические параметры поглощения, такие как константа Генри, энтальпия абсорбции и кажущаяся энергия активации абсорбции.

Эксперименты по подбору оптимальных условий жидкофазного синтеза Фишера-Тропша проводились с использованием установки, описанной в [14]. Кобальт, нанесенный на оксид кремния гидротермальным методом [15], использовался в качестве катализатора. Процесс проводился в диапазоне температур 150–225 °С и давлений 1,0–3,0 МПа.

#### Результаты и обсуждение

Анализ влияния температуры на растворимость индивидуальных СО и водорода (Рисунок 1) показал, что в обоих случаях увеличение температуры приводило к уменьшению растворимости газов. Было отмечено, что растворимость обоих газов во всем температурном диапазоне была приблизительно одинакова, что указывает на параллельный механизм абсорбции газов в неполярном растворителе додекане. Влияние давления на процесс абсорбции индивидуальных газов показало, что повышение давления ведет к закономерному росту растворимости газов при постоянной температуре (Рисунок 2). Также были отмечены близкие значения растворимости для обоих газов.

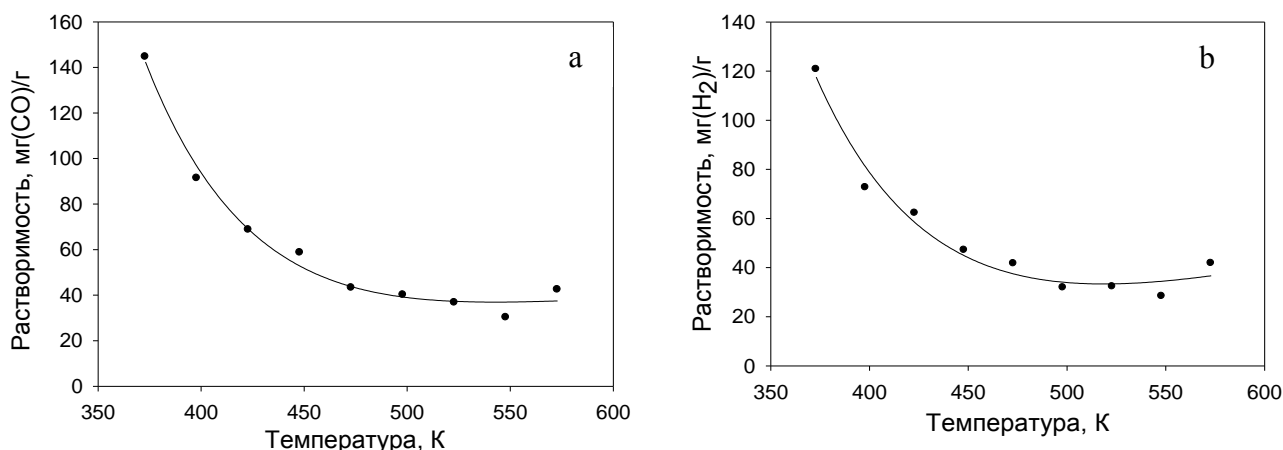


Рисунок 1. Зависимость растворимости СО (а) и Н<sub>2</sub> (б) от температуры

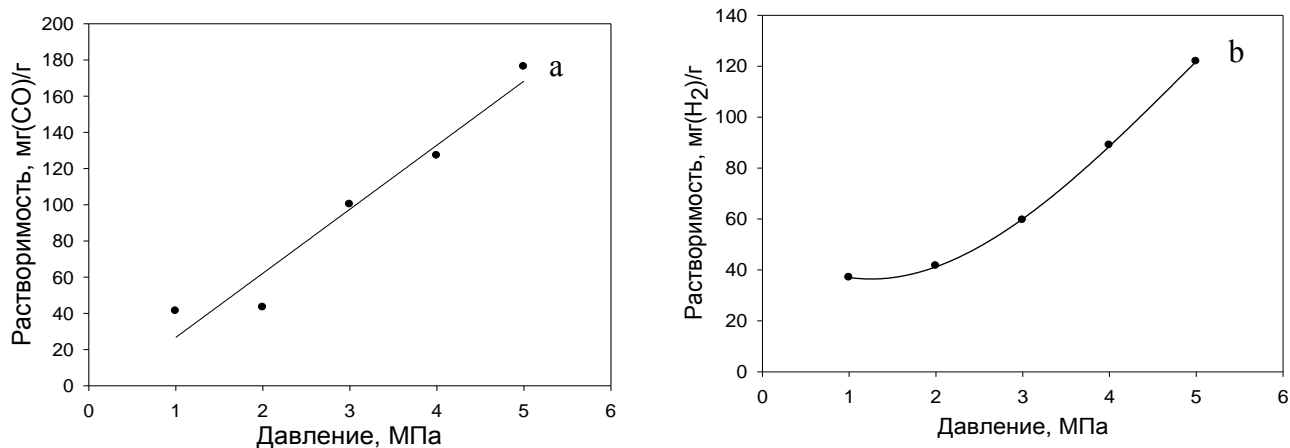


Рисунок 2. Зависимость растворимости CO (a) и H<sub>2</sub> (b) от давления

Для подтверждения гипотезы о механизме параллельной абсорбции газов были проведены эксперименты по изучению влияния давления и температуры на растворимость смеси газов CO и H<sub>2</sub> (1:6 об.), эквивалентной синтез-газу (Рисунок 3).

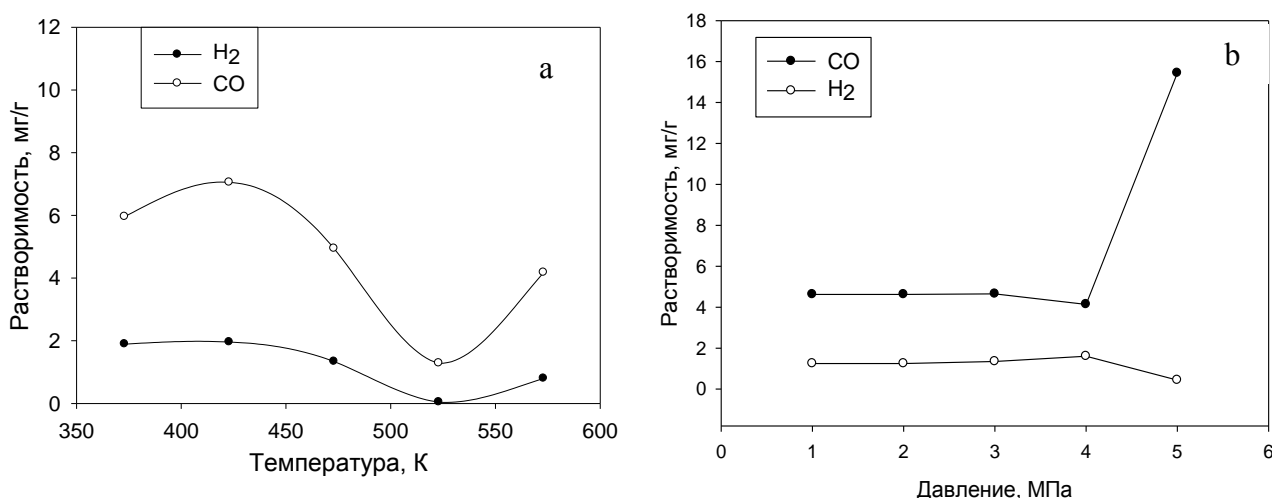


Рисунок 3. Зависимость растворимости CO и H<sub>2</sub> от температуры (a) и давления (b) для смеси газов

Полученные зависимости имеют одинаковый вид для обоих газов, однако, при использовании газовой смеси растворимость водорода резко снижается по сравнению с растворимостью индивидуального газа при одинаковых условиях. Подобный результат можно объяснить большим сродством CO к растворителю по сравнению с H<sub>2</sub>. Интересно отметить, что при температуре 200°C и давлении 2,0 МПа отношение количеств растворенных газов CO:H<sub>2</sub> равно стехиометрическому соотношению 1:2. Расчет термодинамических параметров растворения газов в додекане на основе полученных данных (Таблица) подтвердил гипотезу о механизме параллельной абсорбции газов.

Таблица.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АБСОРБЦИИ ГАЗОВ В ДОДЕКАНЕ

Параметр		Индивидуальный компонент		Газовая смесь	
		CO	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
Энергия активации	активации	13.8±0.2	54.6±0.	3.8±0.2	8.1±0.
абсорбции, кДж/моль			6		2
Энтальпия абсорбции, кДж/моль	абсорбции,	+13.6±0.4	-4.4±0.3	-2.9±0.3	-
Константа Генри, МПа		0.9±0.2	0.9±0.2	5.1±0.2	7.2±0.2
					5.2±0.2
					2

Расчет констант фазового равновесия с использованием кубического уравнения состояния СРК позволил визуализировать влияние условий процесса на газожидкостное равновесие. Полученные зависимости показаны на Рисунке 4. Области пересечения полученных плоскостей показывают оптимальные для выбранного растворителя условия процесса. В этих условиях может быть достигнуто стехиометрическое соотношение растворенных газов. Таким образом, кубическое уравнение состояния СРК может быть использовано для прогнозирования оптимальных условий процесса для жидкофазных реакций Фишера-Тропша.

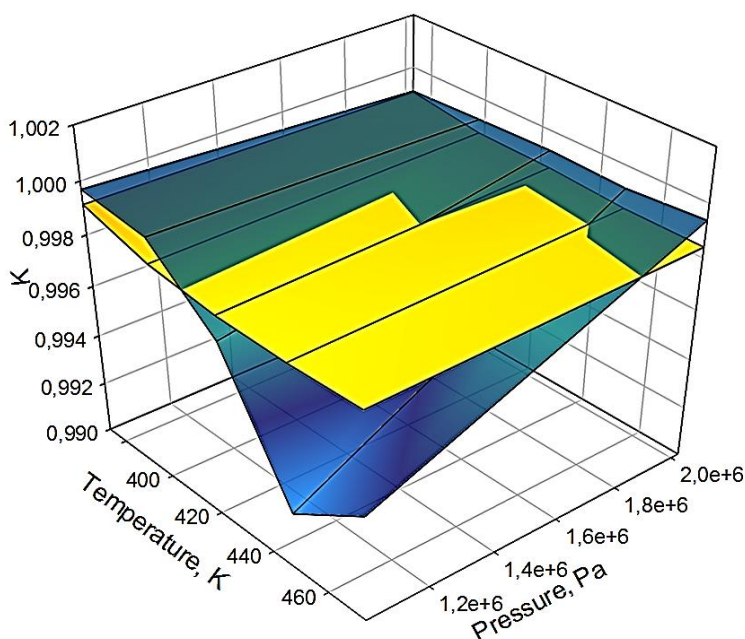


Рисунок 4. Зависимость константы фазового равновесия от давления и температуры

При изучении влияния температуры и давления на скорость превращения CO в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша (Рисунок 5) выявлено, что наибольшая скорость конверсии монооксида углерода наблюдалась при температуре 200 °С и давлении 2,0 МПа. Необходимо отметить, что при данных условиях также наблюдалась максимальное образование насыщенных C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> углеводородов.

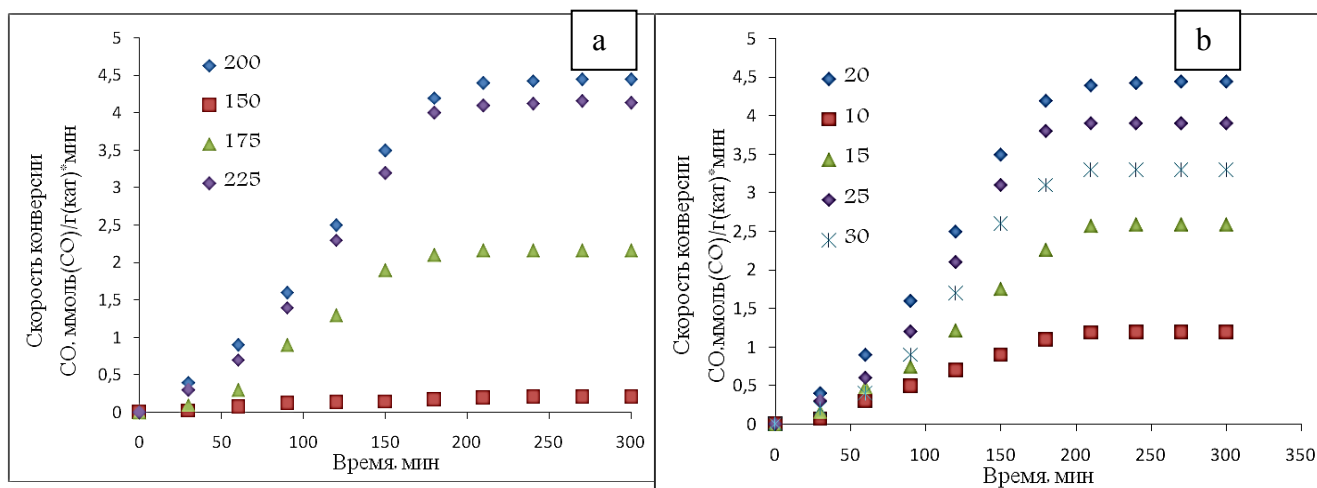


Рисунок 5. Зависимость скорости превращения СО от температуры (а) и давления (б)

### Заключение

Исследована растворимость отдельных компонентов и газовой смеси, состоящей из монооксида углерода и водорода в неполярном растворителе (н-додекане). На основании полученных результатов были рассчитаны термодинамические параметры, такие как константа Генри, энтальпия поглощения и энергия активации поглощения. Предложен параллельный механизм поглощения синтез-газа в н-додекане. Расчет константы фазового равновесия проводился с использованием кубического уравнения состояния СРК. Анализ результатов показал, что уравнение СРК может быть использовано для прогнозирования оптимальных условий процесса для жидкофазных реакций Фишера-Тропша.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-08-00609).*

### Список литературы:

1. Cao D.-B., Li Y.-W., Wang J., Jiao H. Chain growth mechanism of Fischer–Tropsch synthesis on  $\text{Fe}_5\text{C}_2(001)$  // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2011. Vol. 346. No 1–2. P. 55–69.
2. Moazami N., Wyszynski M. L., Rahbar K., Athanasios T., Mahmoudi H. A comprehensive study of kinetics mechanism of Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-based catalyst // Chemical Engineering Science. 2017. Vol. 171. P. 32–60.
3. Lee S., Sardesai A. Liquid phase methanol and dimethyl ether synthesis from syngas // Topics in Catalysis. 2005. Vol. 32. No 3–4. P. 197–207.
4. Li B., Jens K.-J. Low-Temperature and Low-Pressure Methanol Synthesis in the Liquid Phase Catalyzed by Copper Alkoxide Systems // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 53. No 5. 1735–1740.
5. Davis B. H. Overview of reactors for liquid phase Fischer-Tropsch synthesis // Catalysis Today. 2002. Vol. 71. No 3–4. P. 249–300.
6. Fan L., Han Y.-Z., Yokota K., Fujimoto K. Fischer-Tropsch synthesis reaction in gas phase, liquid phase and supercritical phase // Journal of The Japan Petroleum Institute. 1996. Vol. 39. No 2. P. 111–119.
7. Satterfield C. N., Stenger Jr. H. G. Effect of liquid composition on the slurry Fischer-Tropsch synthesis. 1. Rate of reaction // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985. Vol. 24. No 2. P. 407–411.

8. Jáuregui-Haza U. J., Pardillo-Fontdevila E. J., Wilhelm A. M., Delmas H. Solubility of hydrogen and carbon monoxide in water and some organic solvents // *Latin American Applied Research*. 2004. Vol. 34. No 2. P. 71-74.
9. Vogelpohl C., Brandenbusch C., Sadowski G. High-pressure gas solubility in multicomponent solvent systems for hydroformylation. Part I: Carbon monoxide solubility // *J. of Supercritical Fluids*. 2013. Vol. 81. 23–32.
10. Shaharun M. S., Mukhtar H., Dutta B. K. Solubility of carbon monoxide and hydrogen in propylene carbonate and thermomorphic multicomponent hydroformylation solvent // *Chemical Engineering Science*. 2008. Vol. 63. No 11. P. 3024–3035.
11. Karandikar B. M., Morsi B. I., Shah Y. T., Carr N. L. Effect of water on the solubilities and mass transfer coefficients of gases in a heavy fraction of fischer-tropsch products // *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*. 1987. Vol. 65. No 6. P. 973-981.
12. Srinivas S., Field R. P., Watanasiri S., Herzog H. J. Correlation to predict solubility of hydrogen and carbon monoxide in heavy paraffins // *Fluid Phase Equilibria*. 2012. Vol. 320. P. 11–25.
13. Jeong A. Y., Cho H.-K., Lim J.S. Solubility measurement and correlation of carbon monoxide (CO) in butyraldehydes: *n*-butyraldehyde and iso-butyraldehyde // *J. Chem. Eng. Data*. 2017. Vol. 62. No 2. P. 704-711.
14. Быков А. В., Рубин М. А., Сульман М. Г., Сульман Э. М. Жидкофазный синтез метанола с использованием промышленного медно-цинкового катализатора // *Катализ в промышленности*. 2014. №1. С. 60-67.
15. Маркова М. Е., Степачева А. А., Гавриленко А. В., Сульман М. Г., Сульман Э. М. Синтез Фишера-Тропша в присутствии катализаторов, синтезированных в субкритических условиях // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2017. № 4. С. 26-28.

*References:*

1. Cao, D. B., Li, Y. W., Wang, J., & Jiao, H. (2011). Chain growth mechanism of Fischer-Tropsch synthesis on Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>(0 0 1). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 346(1-2), 55-69.
2. Moazami, N., Wyszynski, M. L., Rahbar, K., Tsolakis, A., & Mahmoudi, H. (2017). A comprehensive study of kinetics mechanism of Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-based catalyst. *Chemical Engineering Science*, 171, 32-60.
3. Lee, S., & Sardesai, A. (2005). Liquid phase methanol and dimethyl ether synthesis from syngas. *Topics in Catalysis*, 32(3-4), 197-207.
4. Li, B., & Jens, K. J. (2013). Low-temperature and low-pressure methanol synthesis in the liquid phase catalyzed by copper alkoxide systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(5), 1735-1740.
5. Davis, B. H. (2002). Overview of reactors for liquid phase Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today*, 71(3-4), 249-300.
6. Fan, L., Han, Y. Z., Yokota, K., & Fujimoto, K. (1996). Fischer-Tropsch Synthesis Reaction in Gas Phase, Liquid Phase and Supercritical Phase. *Journal of The Japan Petroleum Institute*, 39(2), 111-119.
7. Satterfield, C. N., & Stenger Jr, H. G. (1985). Effect of liquid composition on the slurry Fischer-Tropsch synthesis. 1. Rate of reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 24(2), 407-411.
8. Jáuregui-Haza, U. J., Pardillo-Fontdevila, E. J., Wilhelm, A. M., & Delmas, H. (2004). Solubility of hydrogen and carbon monoxide in water and some organic solvents. *Latin American applied research*, 34(2), 71-74.

9. Vogelpohl, C., Brandenbusch, C., & Sadowski, G. (2013). High-pressure gas solubility in multicomponent solvent systems for hydroformylation. Part I: Carbon monoxide solubility. *The Journal of Supercritical Fluids*, 81, 23-32.

10. Shaharun, M. S., Mukhtar, H., & Dutta, B. K. (2008). Solubility of carbon monoxide and hydrogen in propylene carbonate and thermomorphic multicomponent hydroformylation solvent. *Chemical Engineering Science*, 63(11), 3024-3035.

11. Karandikar, B. M., Morsi, B. I., Shah, Y. T., & Carr, N. L. (1987). Effect of water on the solubilities and mass transfer coefficients of gases in a heavy fraction of fischer-tropsch products. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 65(6), 973-981.

12. Srinivas, S., Field, R. P., Watanasiri, S., & Herzog, H. J. (2012). Correlation to predict solubility of hydrogen and carbon monoxide in heavy paraffins. *Fluid Phase Equilibria*, 320, 11-25.

13. Jeong, A. Y., Cho, H. K., & Lim, J. S. (2017). Solubility measurement and correlation of carbon monoxide (CO) in butyraldehydes: n-butyraldehyde and iso-butyraldehyde. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(2), 704-711.

14. Bykov, A. V., Rubin, M. A., Sul'man, M. G., & Sul'man, E. M. (2014). Zhidkofaznyi sintez metanola s ispol'zovaniem promyshlennogo medno-tsinkovogo katalizatora. *Catalysis in Industry*, (1). 60-67.

15. Markova, M. E., Stepacheva, A. A., Gavrilenko, A. V., Sulman, M. G., & Sulman, E. M. (2017). Fischer-Tropsch synthesis in the presence of the catalysts synthesized in subcritical conditions. *Scientific and Technical Volga region Bulletin*, (4). 26-28.

Работа поступила  
в редакцию 25.11.2018 г.

Принята к публикации  
28.11.2018 г.

Ссылка для цитирования:

Маркова М. Е., Гавриленко А. В., Петухова И. Д., Игнатенко А. О., Степачева А. А. Растворимость синтез-газа в додекане. Применение в синтезе Фишера-Тропша // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. №12. С. 69-76. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/12-41> (дата обращения 15.12.2018).

Cite as (APA):

Markova, M., Gavrilenko, A., Petukhova, I., Ignatenko, A., & Stepacheva, A. (2018). Synthesis gas solubility in dodecane. Application in Fischer-Tropsch synthesis. *Bulletin of Science and Practice*, 4(12), 69-76. (in Russian).