

УДК 662.7

ГИБРИДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР СЕЛЕКТИВНОГО СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ТОПЛИВНОГО РЯДА МЕТОДОМ ФИШЕРА–ТРОПША

© 2021 г. Р. Е. Яковенко^{а, *}, И. Н. Зубков^а, А. П. Савостьянов^а,

В. Н. Соромотин^а, Т. В. Краснякова^б, О. П. Папета^а, С. А. Митченко^{а, б}

^аФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346428 Россия

^бГУ Институт физико-органической химии и углехимии, ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 283114, Украина

*e-mail: jakovenko39@gmail.com

Поступила в редакцию 04.06.2020 г.

После доработки 03.08.2020 г.

Принята к публикации 16.08.2020 г.

Представлены результаты исследований по разработке гибридного катализатора для однокаталитического синтеза жидких углеводородов по методу Фишера–Тропша. Катализатор получен смешением и формованием порошков катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, цеолита HZSM-5 и бемита. Промотирование цеолита палладием осуществляли ионным обменом (1.0 мас. %). Катализаторы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, БЭТ, сканирующей и просвечивающей электронной спектроскопии, термопрограммированной десорбции аммиака и водорода, испытаны при температуре 240°C, давлении 2.0 МПа, ОСГ 1000 ч⁻¹. Предлагаемый метод приготовления позволяет получать гибридный катализатор со стабильной структурой и средним размером частиц кобальта 8 нм, обладающий высокой производительностью и селективностью образования жидких углеводородов из СО и Н₂.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, гибридный катализатор, цеолит, синтетические углеводороды, моторные топлива, производительность катализаторов

DOI: 10.31857/S0453881121010159

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время актуальным направлением развития топливно-энергетического комплекса является получение высококачественных моторных топлив без использования нефтяного сырья. Альтернативным сырьевым источником может служить попутный нефтяной газ (ПНГ), который в России преимущественно сжигается: в 2017 г. таким образом утилизировано около 2.5 млрд м³, тогда как в США, Канаде, Норвегии он почти полностью перерабатывается. Преобразование ПНГ в моторные топлива и масла, парафины и др. может осуществляться при каталитических превраще-

ниях полученного из него синтез-газа (смеси СО и Н₂) – синтезе Фишера–Тропша (СФТ) [1–3]. В промышленном масштабе технология производства жидких синтетических углеводородов реализована на заводах компаний Shell и Sasol [4] по трехстадийной схеме: получение синтез-газа – СФТ – гидрооблагораживание (ГО) продуктов.

Для снижения капитальных и эксплуатационных затрат целесообразно объединение двух последних стадий посредством применения гибридных катализаторов, позволяющих получать в одном реакторе углеводороды с заданным фракционным и групповым составом [5–7]. Гибридные бифункциональные катализаторы имеют два типа активных центров: на одних синтезируются углеводороды (преимущественно неразветвленные парафины и α -олефины), на других осуществляются их гидрокрекинг и изомеризация. В качестве компонента катализатора ГО продуктов СФТ используют цеолиты разных типов [8–18]. Основным фактором, определяющим эффективность процесса и селективность образования целевых продуктов на гибридном катализаторе, является ми-

Сокращения и обозначения: РФА – рентгенофазовый анализ; БЭТ – метод, СЭМ – сканирующая электронная спектроскопия; ПЭМ – просвечивающая электронная спектроскопия, ТПД – термопрограммированная десорбция аммиака и водорода; ПНГ – попутный нефтяной газ; СФТ – синтез Фишера–Тропша; ГО гидрооблагораживание; GCSTM – технологии Chevron Gas Conversion Catalysts; ОСГ – объемная скорость газа; $R(\text{Co})$ – степень восстановления кобальта; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность; $d(\text{Co}^0)$ – размер частиц кобальта Co^0 ; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; TOF – число оборотов реакции.

грация первичных продуктов СФТ к кислотным центрам цеолита, на которых происходит их последующее ГО. Для этого необходимо обеспечить тесный контакт между каталитическими центрами синтеза углеводородов и их гидрооблагораживания, что реализуется путем применения мелкодисперсных порошков компонентов гибридного катализатора. Однако в промышленных целях использование физической смеси мелкодисперсных порошков невозможно, поскольку они создают существенное гидродинамическое сопротивление. Во избежание большого перепада давления вдоль слоя катализатора СФТ в трубчатом реакторе с неподвижным слоем оптимальными являются частицы катализатора размером 1–3 мм [19].

Среди большого количества разнообразных гибридных катализаторов единственная коммерчески жизнеспособная каталитическая система, которая обеспечивает производство жидких углеводородов в одном реакторе, содержащая одновременно катализатор СФТ и цеолитный компонент, была предложена как часть технологии Chevron Gas Conversion Catalysis (GCCTM) [15]. Эта технология включает изготовление экструдатов необходимого размера из связанного оксидом алюминия цеолита с последующей их пропиткой раствором кобальта. При таком способе приготовления кобальт селективно наносится на связующее (оксид алюминия) с образованием гибридного катализатора, в котором в пределах одного экструдата компонент СФТ (т.е. $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) отделен от частиц цеолита, но находится в наноразмерной близости к нему. Эта гибридная каталитическая система обеспечивает высокую селективность по углеводородам C_{5+} и исключает появление твердых восков при умеренных условиях 1–3 МПа, 210–225°C, $\text{H}_2/\text{CO} = 1.5\text{--}2.0$, однако процесс протекает при относительно низкой конверсии синтез-газа (около 40%) для защиты гибридного катализатора от высокого давления водяного пара [15].

В настоящей работе применяется подобная GCCTM методика получения гибридного катализатора, но с использованием уже сформированного предварительно катализатора СФТ с нанесенным на силикагель кобальтом. Ранее нами был разработан кобальтсиликагелевый катализатор СФТ [20], содержащий 1 мас. % промотирующей добавки оксида алюминия, распределение частиц кобальта по размерам в котором было оптимальным для обеспечения высокой активности и селективности образования конденсированных углеводородов C_{5+} [21]. Помимо значительной производительности полученный катализатор продемонстрировал стабильную работу в реальных условиях СФТ при глубокой конверсии синтез-газа и, соответственно, высоком парциальном давлении воды [22]. Можно было полагать, что его использование в

качестве компонента СФТ в гибридном бифункциональном катализаторе окажется плодотворным для применения в одnoreакторном синтезе жидких углеводородов топливного ряда. Цель представленной работы заключалась в проверке этой гипотезы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления катализаторов

Образцы гибридных катализаторов получали формованием смеси порошков (менее 0.1 мм) катализатора СФТ и цеолита со связующим веществом. В качестве катализатора СФТ использовали предварительно приготовленный кобальтовый катализатор, промотированный Al_2O_3 (1 мас. %), на силикагелевом носителе (1 мас. %) – $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [20]. Для формирования кислотных центров в структуре гибридного катализатора был выбран цеолит марки ZSM-5 (H-форма, $\text{Si}/\text{Al} = 40$) производства ООО “Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов”. H-форму цеолита ZSM-5 получали термическим разложением аммонийной формы при температуре 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха. В качестве связующего вещества применяли бемит (“Sasol”, ТН 80). Для пластификации в полученную смесь порошков прибавляли водно-спиртовой раствор триэтиленгликоля (0.03 моль на 1 моль бемита) и азотную кислоту (0.02 моль на 1 моль бемита). Формование гранул катализаторов осуществляли методом экструзии, затем сушили 24 ч при комнатной температуре и подвергали термообработке в режиме: 4 ч при 80°C, затем последовательно по 1 ч при 100, 120, 140°C и, наконец, 4 ч при 400°C.

Цеолит промотировали палладием методом ионного обмена из раствора PdCl_2 при температуре 70°C в течение 3 ч и постоянном перемешивании. Концентрация PdCl_2 в растворе составляла 6.5 мас. %. После ионного обмена раствор отфильтровывали, а цеолит промывали дистиллированной водой, нагретой до 60°C. Далее цеолит сушили при комнатной температуре в течение 12 ч, при температуре 110°C – 15 ч и прокаливали при температуре 550°C в течение 4 ч. Количество введенного в цеолит ZSM-5 палладия составило 1.0 мас. %.

С целью изучения влияния кислотной составляющей гибридного катализатора на состав образующихся углеводородов C_{5+} был приготовлен образец, в котором цеолит был заменен на инертный компонент (кварцевая крошка < 0.1 мм) с сохранением массовых отношений к другим компонентам в готовом катализаторе. Состав и обозначения образцов катализаторов приведены в табл. 1.

Методики исследования свойств катализаторов

Исследования каталитической активности осуществляли в проточном режиме в трубчатом реакторе (внутренний диаметр 16 мм) со стационарным слоем катализатора (10 см³, фракция 1–2 мм), разбавленного 30 см³ кварца (фракция 1–2 мм), с использованием синтез-газа с соотношением H₂/CO = 2 при давлении P = 2.0 МПа, объемной скорости газа ОСГ = 1000 ч⁻¹, температуре T = 240°C. Предварительно катализаторы восстанавливали при T = 400°C, ОСГ = 3000 ч⁻¹ в токе H₂ в течение 1 ч. Катализаторы активировали синтез-газом с соотношением H₂/CO = 2 под давлением 2.0 МПа и ОСГ = 1000 ч⁻¹ путем ступенчатого подъема температуры со скоростью 2.5°C/ч от 180 до 240°C. Балансовые опыты проводили в течение 100 ч, анализируя состав и количество газа на выходе из установки каждые 2 ч. Продолжительные исследования для определения стабильности работы катализатора были выполнены в течение 1000 ч. По окончании опыта продукты синтеза разделяли и фракционировали.

Состав газообразных и жидкофазных продуктов синтеза анализировали хроматографическим и хромато-масс-спектрометрическими методами [22].

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли с использованием оборудования Европейского центра синхротронного излучения (“ESRF”, Гренобль) в интервале углов 2θ от 5° до 55° с длиной волны излучения λ = 0.7121 Å. Определение качественного фазового состава было выполнено с помощью PDF-2 [23] в программном комплексе Crystallographica.

Морфологию поверхности катализатора изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LV (“JEOL”, Япония, ускоряющее напряжение 30 кВ), который был оснащен энергодисперсионным детектором INCA Penta FET 3 (“Oxford Instruments”, Великобритания).

Исследование катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на микроскопе Tescan G2 Spirit BioTWIN (“FEI”, США) с ускоряющим напряжением 120 кВ. Образец исходного катализатора предварительно восстанавливали азото-водородной смесью (5% H₂ + 95% N₂) при линейном нагреве от комнатной температуры до 500°C в течение 1 ч.

Для восстановленных катализаторов методом ПЭМ было рассчитано распределение кристаллитов кобальта по размерам. Средневзвешенный размер кристаллитов и стандартное отклонение вычисляли с использованием формул [24].

Термопрограммированную десорбцию аммиака (ТПД NH₃) и водорода (ТПД H₂), а также определение степени восстановления кобальта (R(Co)) импульсным окислением восстановленного об-

Таблица 1. Состав и обозначение образцов исследованных катализаторов

Образец	Тип компонентов и их содержание, мас. %		
	катализатор ФТ	катализатор гидрооблагораживания	*связующее
	35.0	30.0	35.0
1	Co–Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Кварцевая крошка	Al ₂ O ₃
2		H-ZSM-5	
3		Pd-ZSM-5	

* Фаза Al₂O₃ образуется при разложении бемита на стадии термообработки катализаторов.

разца кислородом и удельной поверхности по методу БЭТ (S_{уд}) проводили с использованием катализатора ChemiSorb 2750 (“Micromeritics”, США), оснащенного детектором по теплопроводности. Предварительно образцы выдерживали в токе гелия (20 мл/мин) в течение 1 ч при температуре 200°C для удаления влаги и других адсорбированных газов.

Значение S_{уд} находили с использованием аргоно-гелиевой смеси (10 об. %). ТПД H₂ осуществляли в интервале температур 25–500°C в токе гелия (20 мл/мин) после насыщения предварительно восстановленного водородом образца катализатора и удаления физически адсорбированного газа. Кислотность определяли после импульсного насыщения образца аммиаком при температуре 100°C, удаления физически адсорбированного аммиака в течение 1 ч при температуре 100°C в токе гелия (20 мл/мин). Десорбцию аммиака регистрировали в интервале температур 100–700°C при линейном нагреве со скоростью 20°C/мин.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Характеристика катализатора

Типичные СЭМ-изображения поверхности гибридного катализатора 2 в окисленной форме (рис. 1) показывают, что распределение кобальта по поверхности образца носит фрагментарный характер, тогда как кремний, алюминий и кислород распределены на ней более равномерно. По данным рентгеновского энергодисперсионного микроспектрального анализа содержание кобальта составляет 7.5 мас. %, что соответствует количеству компонента Co–Al₂O₃, введенного в состав гибридного катализатора Co–Al₂O₃/SiO₂.

Рентгенофазовый анализ гибридного катализатора 2 в окисленной форме показал (рис. 2), что кобальт входит в состав оксида Co₃O₄, представленного на дифрактограмме рефлексами в интер-

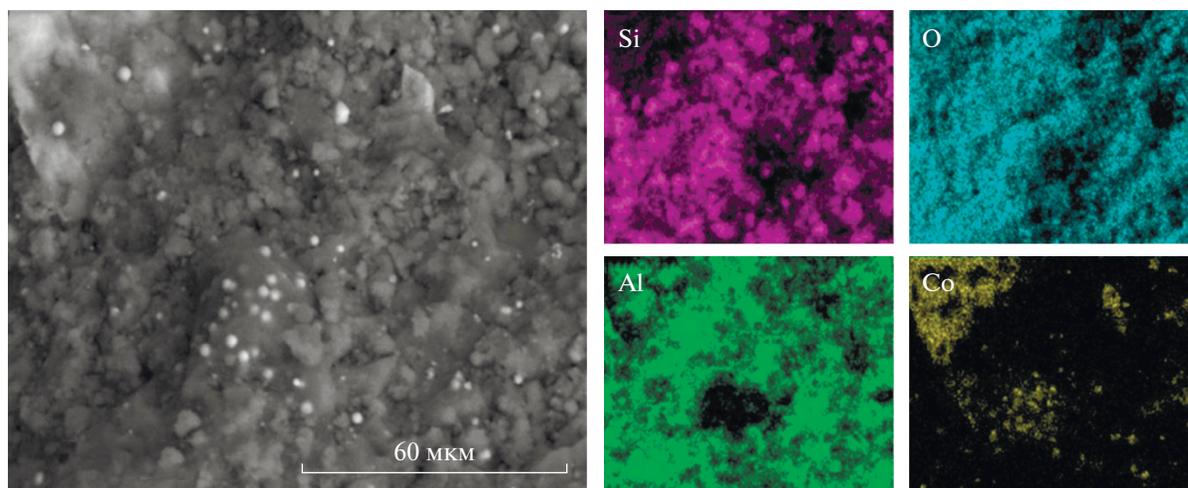


Рис. 1. СЭМ -изображения гибридного катализатора (образец 2).

вале $2\theta \approx 10^\circ - 55^\circ$. Дифракционные максимумы в области малых углов ($2^\circ - 12^\circ$) соответствуют цеолиту ZSM-5. Три рефлекса при $2\theta \approx 20.3^\circ$, 29.5° и 52.0° относятся к фазе Al_2O_3 , образующейся при термическом разложении бемита. Оценка на основании уравнения Шеррера [25] среднего размера кристаллитов Co_3O_4 , осуществленная по уширению наиболее интенсивного дифракционного максимума $2\theta = 16.8^\circ$, дает значение 10.7 нм, что согласуется с ожидаемым размером кристаллитов Co^0 в восстановленной форме катализатора 8 нм (табл. 2).

По данным ПЭМ (рис. 3) размер наночастиц кобальта в полученном гибридном катализаторе лежит в диапазоне 3–13 нм со средним значением около 8 нм (табл. 2), что совпадает с данными, приведенными в [26] для исходного катализатора $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Таким образом, в процессе синтеза гибридного катализатора размеры нанесен-

ных на силикагель частиц кобальта не претерпевают существенных изменений, по-прежнему оставаясь оптимальными для обеспечения высокой производительности СФТ по конденсированным углеводородам.

Для всех катализаторов степень восстановления кобальта $R(\text{Co})$ примерно одинакова (табл. 2). Образец 1 имеет достаточно высокую кислотность, обусловленную, вероятно, присутствием в составе гибридного катализатора оксида алюминия как связующего. Замена инертного компонента (кварцевой крошки) цеолитом ZSM-5 (образец 2) способствует значительному увеличению кислотности. Меньшее значение этого показателя для допированного палладием катализатора 3 может быть обусловлено введением палладия ионным обменом, в ходе которого протоны замещаются на катионы $\text{Pd}(\text{II})$.

Каталитические испытания

В табл. 3 приведены значения конверсии CO и селективности реакции СФТ на трех приготовленных нами образцах. Замена инертной кварцевой крошки цеолитом в составе гибридного катализатора приводит к небольшому снижению конверсии CO , которое сильнее заметно при протекании реакции в присутствии катализатора 3, содержащего цеолит с нанесенным на него палладием. При этом селективности образования газобразных и конденсированных углеводородов C_{5+} остаются практически неизменными в реакциях на обоих гибридных катализаторах 2 и 3. Благодаря большей конверсии CO производительность по углеводородам C_{5+} на катализаторе 1 была несколько выше, чем на гибридных катализаторах 2 и 3. Таким образом, добавление цеолита или $\text{Pd}/\text{ZSM-5}$ в состав гибридного катализатора

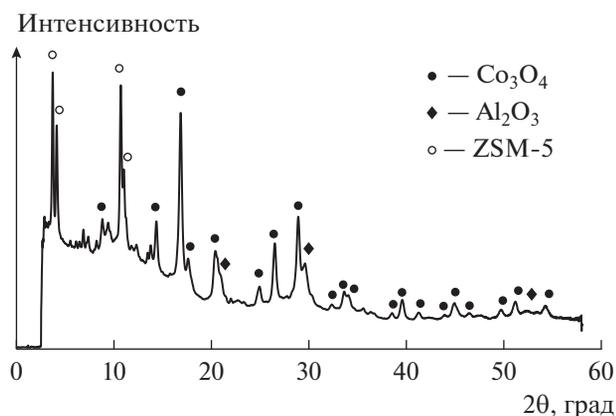


Рис. 2. Дифрактограмма гибридного катализатора (образец 2).

Таблица 2. Физико-химические характеристики катализаторов

Образец	Размер частиц, нм				$R(\text{Co})$, %	Кислотность, мкмоль/г	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
	$d(\text{Co}_3\text{O}_4)^*$	$d(\text{Co}^0)^*$	$d(\text{Co}^0)^{**}$	$d(\text{Co}^0)^{***}$			
1	—	—	5.2	8 ± 2	49	260	—
2	10.7	8.0	5.1	8 ± 2	51	480	246
3	—	—	5.0	—	52	440	—

* По результатам РФА;
 ** по результатам ТПД H₂;
 *** по результатам ПЭМ. Примечание. $R(\text{Co})$ – степень восстановления; $S_{\text{уд}}$ – площадь удельной поверхности; $d(\text{Co}^0)^*$ – размер частиц кобальта Co⁰. Прочерки означают, что соответствующие показатели не определяли.

Таблица 3. Показатели каталитической активности образцов*

Образец	Конверсия CO, %	TOF × 10 ² , с ⁻¹	Селективность, %				Производительность по углеводородам C ₅₊ , кг м _{кат} ⁻³ ч ⁻¹
			CH ₄	C ₂ –C ₄	C ₅₊	CO ₂	
1	79	8.0	19.6	9.0	68.1	3.2	117
2	77	7.8	18.5	11.8	67.3	2.4	108
3	71	7.2	18.0	12.5	67.3	2.2	106

Примечание. TOF – число оборотов реакции. * Продолжительность испытаний – 100 ч.

оказывает незначительное влияние на кинетику СФТ и селективность процесса в отношении как газообразных, так и C₅₊-углеводородов.

Фракционный и групповой составы конденсированных углеводородов, полученных на катализаторах 1–3, существенно различаются (табл. 4, рис. 4). В продуктах, синтезированных на образце 1, преобладают углеводороды линейного строения (табл. 4), в незначительных количествах присутствуют изопарафины и олефины, около трети последних составляют α-олефины. Анализ группово-

го состава продуктов синтеза на образце 2 показал, что вклад протекающих на кислотных центрах цеолита реакций ГО углеводородов довольно высок: наблюдается значительное по сравнению с образцом 1 увеличение содержания изопарафинов и олефинов (преимущественно разветвленных, α-олефины детектируются лишь в следовых количествах), а селективность по углеводородам C₁₉₊ снижается втрое. В продуктах синтеза на образце 3 зафиксировано почти трехкратное возрастание содержания изопарафинов и пятикратное умень-

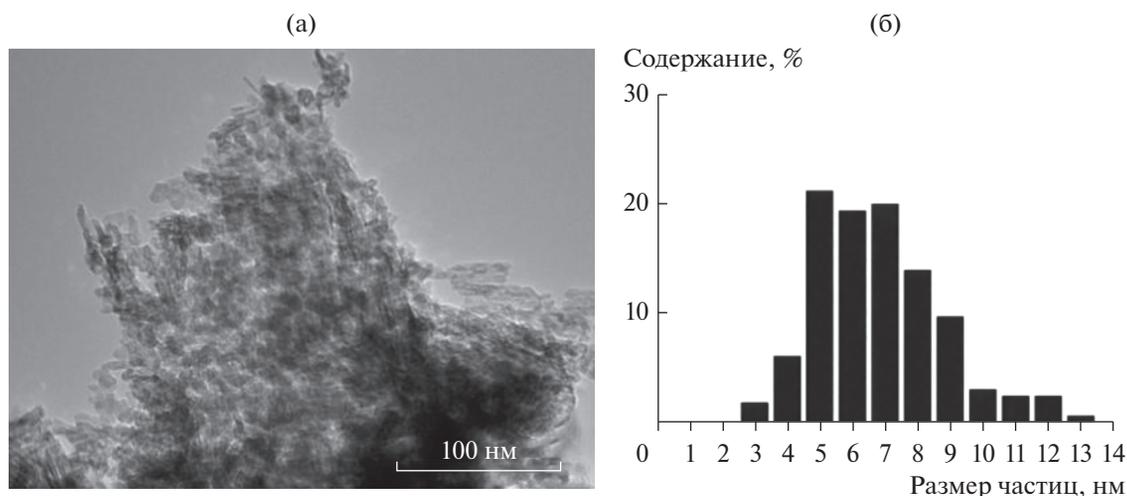


Рис. 3. ПЭМ-изображение восстановленного гибридного катализатора 2 (а) и гистограмма распределения в нем частиц кобальта по размеру (б).

Таблица 4. Групповой и фракционный состав углеводородов, полученных на катализаторах

Образец	Группа углеводородов	Фракционный состав, мас. %			Сумма		изо/н	о/п
		C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊				
1	<i>n</i> -Парафины	31.8	28.1	18.1	78.0	88.4	0.13	0.13
	Изопарафины	3.5	4.7	2.2	10.4			
	Олефины	7.9	2.8	0.1	10.8	11.6		
	Разв. Олефины	0.8	–	–	0.8			
	Сумма	44.0	35.6	20.4	100			
2	<i>n</i> -Парафины	12.5	18.4	5.2	36.1	58.1	0.76	0.72
	Изопарафины	9.5	10.8	1.7	22.0			
	Олефины	18.3	2.3	–	20.6	41.9		
	Разв. олефины	14.0	7.3	–	21.3			
	Сумма	54.3	38.8	6.9	100			
3	<i>n</i> -Парафины	20.7	15.5	7.1	43.3	91.9	1.09	0.09
	Изопарафины	28.8	16.0	3.8	48.6			
	Олефины	3.8	0.8	–	4.6	8.1		
	Разв. олефины	2.9	0.6	–	3.5			
	Сумма	56.2	32.9	10.9	100			

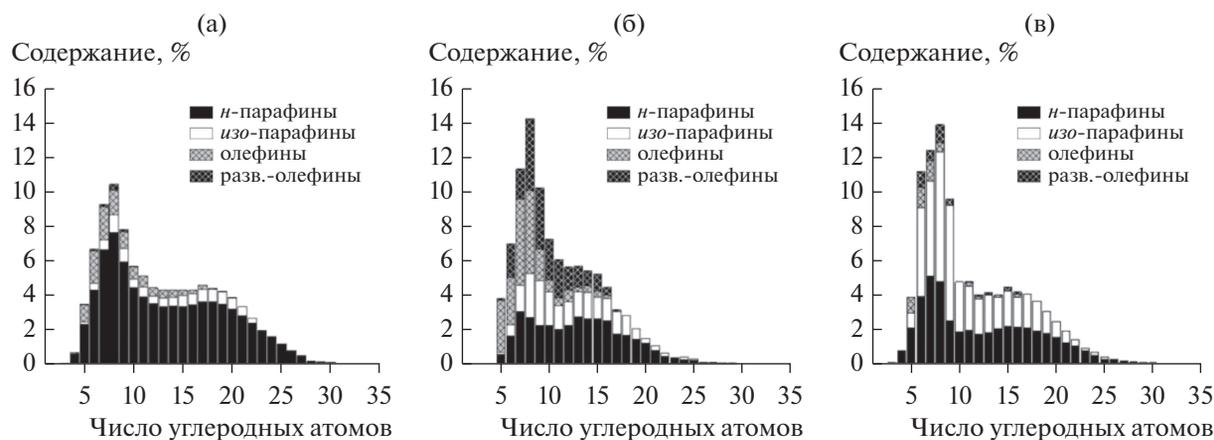
Примечание. *изо/н* – отношение содержания углеводородов изостроения к содержанию углеводородов нормального строения; *о/п* – отношение содержания олефинов к содержанию парафинов. Прочерки означают отсутствие соответствующих углеводородов в продуктах.

шение содержания олефинов по сравнению с углеводородами, полученными на катализаторе 2. Однако выход восков C₁₉₊ тоже заметно вырастает.

Заметим, что при одинаковых условиях проведения процесса достигаются близкие значения конверсии CO на катализаторе Co(15 мас. %)/ZSM-5 [27] и на гибридном катализаторе 2. Тот факт, что катализатор 2 содержит вдвое меньше кобальта, свидетельствует о его более высокой активности в СФТ. Примечательно, что он оказался также более активным по сравнению с катализатором Co/ZSM-5 [27] и в ГО углеводородов. Дей-

ствительно, селективность по отношению к C₁₉₊ в реакции на катализаторе 2 (6.9%) почти в два раза ниже таковой для C₂₃₊ (11.6%) в работе [27], тогда как селективность образования углеводородов бензинового ряда C₅–C₁₀ на образце 2 (54.3%) была в 2.3 раза выше значения, достигнутого в [27] для углеводородов C₅–C₁₁ (23.9%).

Отметим, что длина углеродной цепи синтезированных углеводородов на трех изученных катализаторах не превышает тридцати С-атомов. Распределение *n*-парафинов C₅₊ для всех образцов является бимодальным с максимумами в области

**Рис. 4.** Распределение углеводородов C₅₊, полученных на катализаторах 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

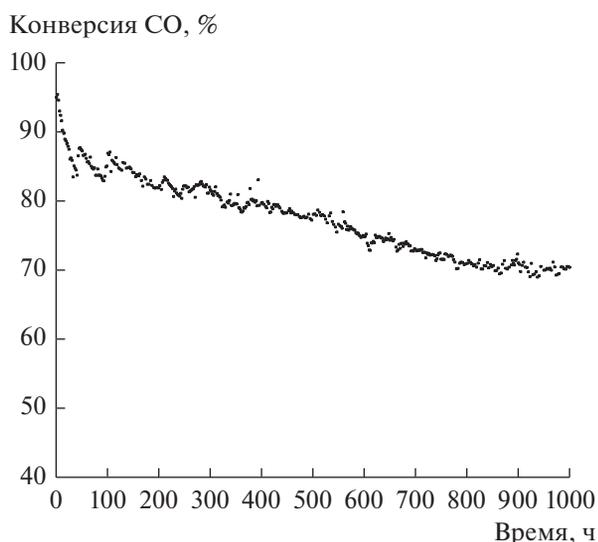


Рис. 5. Изменение конверсии CO во времени в продолжительном испытании катализатора 2. Условия реакции: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 1.0$ МПа, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{ОСГ} = 1000 \text{ ч}^{-1}$.

бензиновой и дизельной фракций. В случае катализатора 1 максимумы приходятся на $\text{C}_7\text{--C}_9$ и $\text{C}_{15}\text{--C}_{17}$, а для образцов 2 и 3 они немного смещены в сторону более коротких цепей — C_7 и $\text{C}_{13}\text{--C}_{16}$ соответственно (рис. 4а). Для цеолитсодержащих каталитических систем 2 и 3 бимодальность распределения углеводородов C_{5+} имеет более сглаженный характер, чем для катализатора 1.

Важной характеристикой потенциального промышленного катализатора является стабильность его работы. Мы испытали активность гибридного катализатора 2 в течение 1000 ч в потоке (рис. 5); условия процесса приведены в подписи к рисунку. Конверсия CO постепенно снижается во времени, приближаясь к асимптоте при $X_{\text{CO}} \approx 51\%$. Эти результаты качественно согласуются с данными о скорости дезактивации компонента Фишера–Тропша гибридной каталитической системы Chevron [15]. Однако, несмотря на более жесткие условия процесса по сравнению с теми, что использовали в работе [15], в нашем случае общее падение конверсии CO оказалось намного меньше. Действительно, после 1000 ч в потоке потеря активности катализатора 2 составила всего 17–20%, тогда как в [15] снижение этого показателя за то же время реакции было почти втрое больше. Таким образом, составляющая СФТ в гибридном катализаторе 2 работает достаточно стабильно при высокой конверсии CO и, соответственно, при высоком парциальном давлении водяного пара: скорость его дезактивации заметно ниже, чем у гибридной каталитической системы Chevron.

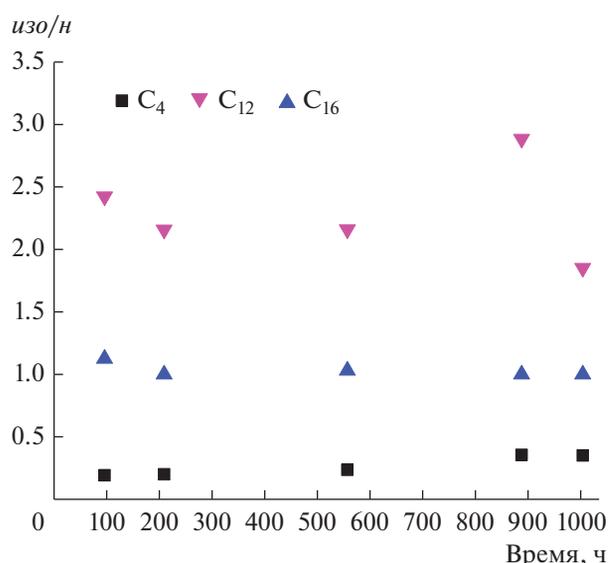


Рис. 6. Изменение во времени соотношения *изо/н* для углеводородов C_4 (проанализировано с помощью газовой хроматографии в режиме онлайн), C_{12} и C_{16} (анализ продуктов, накопленных в течение 100 ч работы в потоке), полученных на гибридном катализаторе 2. Условия процесса: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 1.0$ МПа, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{ОСГ} = 1000 \text{ ч}^{-1}$.

Одной из главных проблем, связанных с промышленным применением цеолитсодержащих бифункциональных катализаторов, является стабильность и срок службы кислотного компонента по сравнению с компонентом СФТ [28]. Основные пути дезактивации цеолитной части гибридных катализаторов — закупоривание пор цеолита восковыми или углеродными отложениями и блокирование кислотных центров коксом [15, 28]. Разветвление первичных углеводородов СФТ может происходить только в результате реакции, катализируемой кислотной составляющей гибридного катализатора, что делает отношение *изо/н* удобным показателем эффективности цеолита [15]. Мы наблюдали, что степень разветвления, а также выход углеводородов C_{19+} остаются почти неизменными в течение 1000 ч работы катализатора 2 в потоке. Из рис. 6 видно, что отношения *изо/н* для углеводородов C_4 , C_{12} и C_{16} , полученных на гибридном катализаторе 2, практически постоянны в течение 1000-часового эксперимента. На основании полученных результатов можно заключить, что цеолитный компонент не вносит заметного вклада в общую дезактивацию гибридного катализатора 2.

Таким образом, гибридный катализатор 2 демонстрирует очевидные преимущества по сравнению с катализатором Шевроном. Во-первых, он стабильно работает при больших значениях конверсии CO, что особенно важно для примене-

ния в мобильных модульных установках переработки попутного нефтяного газа на удаленных нефтяных месторождениях. Во-вторых, несмотря на работу при высоких конверсиях СО и, соответственно, высоком парциальном давлении паров воды, компонент СФТ гибридного катализатора 2 дезактивируется намного медленнее, чем в гибридной каталитической системе Шеврона [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что синтез углеводородов по методу Фишера–Тропша на монофункциональных катализаторах (к примеру, Co/SiO_2 , $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ и др.) протекает по полимеризационно-конденсационному механизму, селективность образования продуктов подчиняется распределению Андерсона–Шульца–Флори [29] с унимодальным молекулярно-массовым распределением. Такое унимодальное распределение синтезированных углеводородов с максимумом при C_{16} – C_{18} было получено в [14] на катализаторе Co/SiO_2 в условиях процесса, близких к нашим. Продукты были представлены углеводородами до C_{50} включительно преимущественно линейного строения с незначительным количеством изопарафинов – продуктов вторичной изомеризации. Селективность процесса авторы объясняли отсутствием сильных кислотных центров на силикагелевом носителе, которые могли бы инициировать образование карбениевых ионов с последующей изомеризацией, β -элиминированием и образованием укороченных изомеров и линейных углеводородов [30, 31].

В наших экспериментах на катализаторе 1 образуются углеводороды с бимодальным распределением (рис. 4а) и существенно меньшей длиной цепи, до 30 С-атомов. Доля изопарафинов при этом вдвое выше ($\text{изо}/n = 0.13$), чем в системе, исследованной в [14] ($\text{изо}/n = 0.06$). Эти факты свидетельствуют о заметном вкладе вторичных реакций гидрокрекинга углеводородов на кислотных центрах оксида алюминия, входящего в состав катализатора 1 [32]. Максимум на графике распределения углеводородов в области C_{15} – C_{17} на рис. 4а практически совпадает с тем, что наблюдался для Co/SiO_2 при C_{16} – C_{18} в работе [14]. Поскольку у катализатора Co/SiO_2 отсутствуют сильные кислотные центры, ответственные за реакции гидрокрекинга и изомеризации углеводородов, этот максимум можно считать присущим распределению углеводородов, образующихся в СФТ в указанных условиях проведения процесса.

Замена инертного кварца на цеолит H-ZSM-5 приводит к значительному увеличению выхода разветвленных парафинов и олефинов (при этом

α -олефины обнаруживаются лишь в следовых количествах) и существенному снижению выхода углеводородов C_{19+} (табл. 3, рис. 4б). Продукты характеризуются более узким распределением вследствие подавления реакций образования углеводородов с длиной цепи более C_{16} . Такая ситуация обусловлена ростом количества кислотных центров при введении цеолита в состав катализатора (табл. 2).

Нанесенные гибридные катализаторы, как правило, проявляют более низкую активность в реакциях синтеза углеводородов. Так, причиной меньшей активности в СФТ на Co/ZSM-5 [27] по сравнению с катализатором 2 может быть сильное взаимодействие между активным металлом и цеолитом, приводящее к ухудшению восстанавливаемости кобальта [7]. С другой стороны, пропитка цеолита раствором кобальта способствует снижению активности также и компоненты ГО углеводородов за счет блокирования кислотных центров цеолита наносимым металлом, что уменьшает общую кислотность катализатора. Очевидно, эти факторы и обуславливают более высокую производительность катализатора 2 по сравнению с описанным в [27] катализатором Co/ZSM-5 как в СФТ, так и в ГО образующихся углеводородов.

В настоящее время установлены основные закономерности превращения углеводородов на кислотных центрах цеолита [31, 33]. Ключевыми интермедиатами превращений парафинов (изомеризация, крекинг, олигомеризация и др.) на кислотных катализаторах являются ионы карбения. Они легко образуются в присутствии следовых количеств олефинов за счет обратимого протонирования последних на бренстедовских кислотных центрах цеолита. Карбениевые ионы претерпевают скелетную перестройку, а последующее взаимодействие перегруппированных ионов со спилловыми формами водорода приводит к появлению изопарафинов и регенерации кислотного центра цеолита. Ионы карбения с числом атомов углерода 7 и более подвергаются β -расщеплению с получением алкенов и новых R^+ с меньшим числом атомов углерода (реакция крекинга), а алкены легко реагируют с R^+ , давая ионы с более длинными углеродными цепями (реакция олигомеризации) [31].

Поскольку олефины, включая α -олефины, являются одними из продуктов синтеза на катализаторе 1 (рис. 4а), можно полагать, что промежуточные ионы карбения при использовании катализатора 2 образуются преимущественно путем протонирования олефинов, адсорбированных на бренстедовских кислотных центрах цеолита. Данное предположение подтверждается тем, что α -олефины в продуктах синтеза на образце 2

обнаружены только в следовых количествах. Спилловер водорода в гибридном катализаторе, вероятно, может способствовать ГО первичных углеводородов, генерируемых в СФТ [27]. Молекулы H_2 , диссоциативно адсорбированные на активных центрах Co^0 , в основном расходуются на синтез углеводородов, но некоторая их часть может перетекать с поверхности металла на носитель, а затем на ближайшие частицы цеолита. Различают две формы спилловерного водорода – гидридоподобный H_{so}^- и протоноподобный H_{so}^+ [33, 34]. Первый быстро гидрирует промежуточный ион карбения в парафин, а второй регенерирует брэнстедовский кислотный центр [31, 33].

Однако водород, будучи диссоциативно адсорбированным на компоненте СФТ гибридного катализатора, преимущественно идет на синтез углеводородов, и его перетекание на цеолит недостаточно эффективно из-за пространственного разделения компонент СФТ ($Co-Al_2O_3/SiO_2$) и ГО углеводородов (H-ZSM-5). Адсорбированные на поверхности цеолита промежуточные ионы карбения при дефиците спилловерного водорода подвергаются β -расщеплению с образованием олефинов [31]. По-видимому, именно последними реакциями объясняется существенное увеличение доли олефинов на гибридном катализаторе 2.

Повышенная способность металлического палладия к диссоциативной сорбции водорода по сравнению с Co^0 в сочетании с более тесным контактом Pd и цеолита благоприятствует возрастанию концентрации спилловерного водорода на поверхности ZSM-5. Это приводит к увеличению количества брэнстедовских кислотных центров, и, как следствие, к росту поверхностной концентрации ионов карбения, являющихся ключевыми интермедиатами в процессе ГО углеводородов. В итоге гибридный катализатор 3, содержащий в своем составе Pd-ZSM-5, должен проявлять большую активность в реакциях ГО углеводородов по сравнению с катализатором 2. Действительно, сравнение продуктов синтеза, полученных на образцах 2 и 3 (табл. 3, рис. 4), подтверждает такое предположение. Продукты, синтезированные в присутствии катализатора 3, имеют более короткие цепи, до C_{26} (рис. 4в), повышенное содержание изопарафинов (отношение *изо/н* увеличивается в полтора раза) и включают существенно меньшее количество непредельных углеводородов (отношение олефины/парафины (*о/п*) уменьшается в 8 раз). Наблюдаемые изменения в составе продуктов свидетельствуют о большей активности катализатора 3 в реакциях гидрокрекинга, гидроизомеризации и гидрирования первичных углеводородов по сравнению с образцом 2.

Вместе с тем, в продуктах синтеза на катализаторе 3 возрастает содержание углеводородов C_{19+} при несколько меньшей конверсии CO. Это объясняется тем, что водород в синтез-газе расходуются не только на получение углеводородов в СФТ, но и на их гидрокрекинг, что приводит к обеднению синтез-газа водородом. Известно [35], что снижение парциального давления водорода уменьшает скорость гидрирования CO, но увеличивает вероятность роста цепи, повышая в результате селективность образования длинноцепочечных углеводородов (табл. 4, рис. 4в). К такому же эффекту могут приводить и процессы ГО углеводородов, что связано с протеканием реакций их олигомеризации вследствие взаимодействия олефинов и ионов карбения [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый гибридный бифункциональный кобальтсодержащий катализатор синтеза Фишера–Тропша и гидрооблагораживания первичных продуктов с получением углеводородов топливной фракции, демонстрирующий большую каталитическую активность и стабильность работы по сравнению с литературными данными. Методика его приготовления предполагает использование готового катализатора $Co-Al_2O_3/SiO_2$, что устраняет потерю активного металла в виде трудновосстанавливаемых соединений Co и сохраняет оптимальные для высокой производительности в отношении конденсированных углеводородов размеры наночастиц кобальта 8 нм. С другой стороны, отсутствие стадии пропитки гибридного катализатора раствором кобальта предотвращает блокирование кислотных центров цеолита, сохраняя тем самым его активность в гидрооблагораживании первичных углеводородов. Размещение в наноразмерной близости кобальтового компонента СФТ и цеолитной составляющей обеспечивает повышенную активность гибридного катализатора как в СФТ, так и в гидрооблагораживании (гидрокрекинге/гидроизомеризации) углеводородов. Оксид алюминия в разработанной гибридной каталитической системе служит не только связующим веществом, но и катализатором гидрокрекинга/гидроизомеризации первичных углеводородов. Гибридный катализатор, содержащий нанесенный на цеолит палладий, проявляет или большую? активность в реакциях гидрооблагораживания углеводородов, следствием чего является более компактное распределение углеводородов, резкое уменьшение содержания олефинов и увеличение выхода изомерных соединений в продуктах синтеза, что улучшает эксплуатационные характеристики топлива.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания, шифр заявки 2019-0990, а также гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-364.2019.3 с использованием оборудования ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tso W.W., Niziolek A.M., Onel O., Demirhan C.D., Floudas C.A., Pistikopoulos E.N. // *Comput. Chem. Eng.* 2018. V. 113. P. 222.
2. Fu T., Chang J., Shao J., Li Z. // *J. Energy Chem.* 2017. V. 26. P. 139.
3. Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Астахов А.В., Земляков Н.Д., Меркин А.А., Комаров А.А. // *Катализ в промышленности*. 2014. № 3. С. 43. (Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Astakhov A.V., Zemlyakov N.D., Merkin A.A., Komarov A.A. // *Catalysis in Industry*. 2014. V. 6. № 3. P. 212.)
4. Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Зубков И.Н., Непомнящих Е.В., Савостьянов А.П. // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 2. С. 235. (Yakovenko R.E., Narochnyi G.B., Zubkov I.N., Nepomnyashchikh E.V., Savost'yanov A.P. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 2. P. 212.)
5. Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 11. С. 1176. (Sineva L.V., Asaliev A.E., Mordkovich V.Z. // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. № 11. P. 1176.)
6. Flores C., Batalha N., Ordonsky V.V., Zholobenko V.L., Baaziz W., Marcilio N.R., Khodakov A.Y. // *ChemCatChem*. 2018. V. 10. P. 2291.
7. Adeleke A.A., Liu X., Lu X., Moyo M., Hildebrandt D. // *Rev. Chem. Eng.* 2020. V. 36. I. 4. P. 437.
8. Yao M., Yao N., Liu B., Li S., Xu L., Li X. // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 2821.
9. Valero-Romero M.J., Sartipi S., Sun X., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., Kapteijn F., Gascon J. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 2633.
10. Kang J., Wang X., Peng X., Yang Y., Cheng K., Zhang Q., Wang Y. // *Indus. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. P. 13008.
11. Nakanishi M., Uddin M.A., Kato Y., Nishina Y., Hapi-pi A.M. // *Catal. Today*. 2017. V. 291. P. 124.
12. Wang Y., Jiang Y., Huang J., Wang H., Li Z., Wu J. // *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 107498.
13. Kruse N., Machoke A.G., Schwioger W., Güttel R. // *ChemCatChem*. 2015. V. 7. P. 1018.
14. Subramanian V., Zholobenko V.L., Cheng K., Lancelot C., Heyte S., Thuriot J., Paul S., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y. // *ChemCatChem*. 2016. V. 8. P. 380.
15. Kibby C., Jothimurugesan K., Das T., Lacheen H.S., Rea T., Saxton R.J. // *Catal. Today*. 2013. V. 215. P. 131.
16. Martínez A., Valencia S., Murciano R., Cerqueira H.S., Costa A.F., S.-Aguiar E.F. // *Appl. Catal. A: General*. 2008. V. 346. P. 117.
17. Martinez A., Rollan J., Arribas M., Cerqueira H., Costa A., Saguiar E. // *J. Catal.* 2007. V. 249. P. 162.
18. Tsubaki N., Yoneyama Y., Michiki K., Fujimoto K. // *Catal. Commun.* 2003. V. 4. P. 108.
19. Rytter E., Tsakoumis N.E., Holmen A. // *Catal. Today*. 2016. V. 261. P. 3.
20. Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Бакун В.Г. // *Катализ в промышленности*. 2016. № 1. С. 37. (Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Bakun V.G. // *Catalysis in Industry*. 2014. V. 6. № 2. P. 139.)
21. Diehl F., Khodakov A.Y. // *Oil & Gas Science and Technology – Revue de l'IFP*. 2008. V. 64. P. 11.
22. Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Митченко С.А., Зубков И.Н. // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 1. С. 80. (Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Mitchenko S.A., Zubkov I.N. // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. № 1. P. 76.)
23. PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD). PDF-2 Release 2012. web site: www.icdd.com (2014).
24. Prieto G., Martínez A., Concepción P., Moreno-Tost R. // *J. Catal.* 2009. V. 266. P. 129.
25. Young R.A. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1995. P. 298.
26. Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Панета О.П., Денисов О.Д., Савостьянов А.П. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 2. С. 278. (Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Narochnyi G.B., Papeta O.P., Denisov O.D., Savost'yanov A.P. // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. № 2. P. 310.)
27. Wu L., Li Z., Han D., Wu J., Zhang D. // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 134. P. 449.
28. Sartipi S., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 893.
29. Anderson R.B., Friedel R.A., Storch H.H. // *J. Chem. Phys.* 1951. V. 19. P. 313.
30. Komvokis V.G., Karakoulia S., Iliopoulou E.F., Papapetrou M.C., Vasalos I.A., Lappas A.A., Triantafyllidis K.S. // *Catal. Today*. 2012. V. 196. P. 42.
31. Ono Y. // *Catal. Today*. 2003. V. 81. P. 3.
32. Gafurov M.R., Mukhambetov I.N., Yavkin B.V., Mamin G.V., Lamberov A.A., Orlinskii S.B. // *J. Phys. Chem C*. 2015. V. 119. P. 27410.
33. Fujimoto K. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999. V. 127. P. 37.
34. Ueda R., Kusakari T., Tomishige K., Fujimoto K. // *J. Catal.* 2000. V. 194. P. 14.
35. Tristantini D., Lögdberg S., Gevert B., Borg Ø., Holmen A. // *Fuel Process. Technol.* 2007. V. 88. P. 643.

The Hybrid Catalyst of the Selective Synthesis of Fuel Range Hydrocarbons by the Fischer–Tropsch Method

R. E. Yakovenko^{1,*}, I. N. Zubkov¹, A. P. Savost'yanov¹,
V. N. Soromotin¹, T. V. Krasnyakova², O. P. Papeta¹, and S. A. Mitchenko^{1,2}

¹Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Prosveshcheniya Str., 132, Novocherkassk, 346428 Russia

²Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, Donetsk, 83114 Ukraine

*e-mail: jakovenko39@gmail.com

The results of development of hybrid catalyst for one-pot synthesis of liquid hydrocarbons by Fischer–Tropsch method are performed. The catalyst was synthesized by mechanical mixing and molding powders of Co–Al₂O₃/SiO₂, zeolite HZSM-5 and boemite. The zeolite was promoted with palladium by ion exchange (1.0 wt %). The catalysts were characterized by the X-ray phase analysis, BET, scanning and transmission electron spectroscopy, thermoprogrammed desorption of ammonia and hydrogen, catalytic tests was at a temperature of 240°C, a pressure of 2.0 MPa, an GHSV of 1000 h⁻¹. Proposed preparation method allows to obtain a hybrid catalyst with a stable structure, with average cobalt particle size of 8 nm, which has high performance and selectivity for the formation of liquid hydrocarbons from CO and H₂.

Keywords: Fischer–Tropsch synthesis, hybrid catalyst, HZSM-5 zeolite, hydrocarbons, motor fuels, catalysts performance