

Химическая технология

Оригинальная статья/Original article

УДК 66.097.3

DOI: <http://doi.org/10.20914/2310-1202-2018-4-304-311>

Совмещенный синтез и гидрооблагораживание углеводородов на кобальтовом цеолитсодержащем катализаторе

Роман Е. Яковенко	¹	jakovenko39@gmail.com
Иван Н. Зубков	¹	71650021.qwe@mail.ru
Светлана В. Некроенко	¹	svetlananekroenko@yandex.ru
Ольга П. Папета	¹	papeta.olga@bk.ru

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, г. Новочеркасск, 346428, Россия

Аннотация. Разработан композитный Co-Al₂O₃/SiO₂/HZSM-5 катализатор для одностадийного синтеза углеводородов топливного ряда из СО и Н₂. Катализатор получен смешением и формованием порошков Co-Al₂O₃/SiO₂ катализатора, цеолита HZSM-5 и бемита Al(O)OH·H₂O. Физико-химическими методами РФА, ПЭМ, БЭТ установлен фазовый состав катализатора, размер частиц кобальта (8,2±1 нм), площадь его удельной поверхности (286 м²/г). Проведены испытания в синтезе углеводородов из СО и Н₂ в непрерывном режиме в течение 60 ч при температуре 240 °С, давлении 2,0 МПа, объемной скорости газа 1000 ч⁻¹. Показано, что на синтез-газе, разбавленном на 40% азотом, возможно получать жидкие углеводороды C₅₊ с селективностью 69% и производительностью 81 кг/(м³·ч). Выход углеводородов C₅₊ составил 70 г/м³ пропущенного синтез-газа и 135 г/м³ превращенного синтез-газа. Синтетическая нефть имеет молекулярно-массовое распределение близкое к мономодальному (вероятность роста цепи составляет 0,81), на 88% состоит из бензиновой и дизельной фракций и на 12% из длинноцепочечных углеводородов C₁₉₊. Отношение количества углеводородов изомерного строения к углеводородам нормального строения (изо/н) составляет 1,26, а отношение углеводородов олефинового ряда к углеводородам парафинового ряда – 0,97. В бензиновой фракции углеводородов (C₅-C₁₀) отмечено высокое содержание алкенов нормального и разветвленного строения (76,3 %), доля изо-алканов и n-алканов составляет 10,8 и 12,9% соответственно. Катализатор показал стабильную работу, скорость его дезактивации сопоставима со скоростью дезактивации коммерческого бифункционального катализатора.

Ключевые слова: композитный катализатор, синтез Фишера-Тропша, цеолит, гидрокрекинг, синтетические углеводороды

Combined synthesis and hydroprocessing on a cobalt catalyst on a cobalt-containing zeolite catalyst

Roman E. Yakovenko	¹	jakovenko39@gmail.com
Ivan N. Zubkov	¹	71650021.qwe@mail.ru
Svetlana V. Nekroenko	¹	svetlananekroenko@yandex.ru
Olga P. Papeta	¹	papeta.olga@bk.ru

¹ Platov South-Russian State Polytechnic University(NPI), Prosveshcheniya Str., 132 Novocherkassk, 346424, Russia

Abstract. A composite Co-Al₂O₃/SiO₂/HZSM-5 catalyst has been developed for one-step synthesis of fuel series hydrocarbons from CO and H₂. The catalyst was obtained by mixing and forming powders with a Co-Al₂O₃/SiO₂ catalyst, zeolite HZSM-5, and boehmite Al(O)OH·H₂O. The physicochemical methods XRD, PEM, BET established the phase composition of the catalyst, the particle size of cobalt (8.2 ± 1 nm), its specific surface area (286 m²/g). Tests were carried out in the synthesis of hydrocarbons from CO and H₂ for 60 hours at a temperature of 240 °C, a pressure of 2.0 MPa, and a gas flow rate of 1000 h⁻¹. It is shown that synthesis gas diluted by 40% with nitrogen can produce liquid C₅₊ hydrocarbons with a selectivity of 69% and a productivity of 81 kg/(m³·h). The yield of C₅₊ hydrocarbons was 70 g/m³ of the leaked synthesis gas and 135 g/m³ of the converted synthesis gas. Synthetic oil has a molecular mass distribution close to monomodal (the probability of chain growth is 0.81), 88% consists of gasoline and diesel fractions and 12% of long-chain C₁₉₊ hydrocarbons. The ratio of isomeric hydrocarbons to normal hydrocarbons (iso/n) is 1.26, and the ratio of olefinic hydrocarbons to paraffinic hydrocarbons is 0.97. In the gasoline fraction of hydrocarbons (C₅-C₁₀), a high content of alkenes of normal and branched structure (76,3%) is noted, the proportion of iso-alkanes and n-alkanes is 10,8 and 12,9%, respectively. The catalyst showed stable operation, the rate of its deactivation is comparable to the rate of deactivation of a commercial bifunctional catalyst.

Keywords: composite catalyst, Fischer-Tropsch synthesis, zeolite, hydrocracking, synthetic hydrocarbons

Введение

В настоящее время во всем мире большое количество исследований и разработок направлено на получение моторных топлив и сырья для нефтехимических производств из не нефтяного сырья (природный и попутный нефтяной газ,

уголь, торф, биомасса и др.). Актуальность этого направления обусловлена большими запасами природного газа и угля, а также наличием возобновляемых источников углерода (биомасса пищевого и непищевого происхождения).

Для цитирования

Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Некроенко С.В., Папета О.П. Совмещенный синтез и гидрооблагораживание углеводородов на кобальтовом цеолитсодержащем катализаторе // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 4. С. 304–311. doi:10.20914/2310-1202-2018-4-304-311

For citation

Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Nekroenko S.V., Papeta O.P. Combined synthesis and hydroprocessing on a cobalt catalyst on a cobalt-containing zeolite catalyst. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 4. pp. 304–311. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-4-304-311

Переработка любого углеродсодержащего сырья в углеводороды топливного и нефтехимического назначения получила название XTL технология или «нечто в жидкость». XTL включает технологии переработки газа (Gas-to-Liquids), угля (Coal-to-liquids) и биомассы (Biomass-to-Liquids) [1–3]. Технология XTL состоит из трёх стадий: 1 – превращение углеродсодержащего сырья в синтез-газ (смесь водорода и монооксида углерода); 2 – получение углеводородов по методу Фишера-Тропша (ФТ); 3 – облагораживание (гидрокрекинг и/или гидроизомеризация) продуктов синтеза второй стадии процесса. Третья стадия необходима для увеличения выхода моторных фракций углеводородов и доведения их свойств до требований стандартов. В настоящее время активно ведутся исследования, направленные на объединение второй и третьей стадий процесса и получение высококачественных топлив из синтез-газа в одну стадию. Осуществить это возможно за счет применения катализаторов, включающих в себя функции синтеза ФТ и гидрооблагораживания [4–7]. В качестве катализаторов синтеза ФТ используют кобальтовые катализаторы на носителях SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , основной компонент катализаторов гидрооблагораживания – цеолиты ZSM-5, HY, MOR, β и др. [8–13].

В ЮРГПУ(НПИ) разработан кобальтселикагелевый катализатор синтеза ФТ для селективного получения длинноцепочечных углеводородов из CO и H_2 [14]. В работе представлены результаты создания на его основе композитного цеолитсодержащего катализатора для одностадийного синтеза углеводородов топливного ряда из CO и H_2 .

Материалы и методы

Методика приготовления катализатора

Композитный катализатор готовили смешением порошков (фракция < 0,1 мм) $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ катализатора синтеза ФТ, цеолита HZSM-5 и связующего – бемита. Катализатор ФТ, содержащий 20% масс. Co и 1% масс. Al_2O_3 , был приготовлен в промышленных условиях на АО «Самарский завод катализаторов» по методике, описанной в работах [14, 15]. Использовали цеолит HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) в H-форме производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» [16]; бемит $\text{AlOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ТН 80) производства компании Sasol. Для пластификации в смесь порошков прибавляли водно-спиртовой раствор триэтиленгликоля с азотной кислотой и перемешивали до пастообразного состояния.

Цилиндрические гранулы композитного катализатора диаметром 2 мм и длиной 3 мм формовали методом экструзии, сушили 24 ч на воздухе при температуре 20–25 °С и подвергали термообработке по режиму: 80 °С – 4 ч; 100, 120, 140 °С – 1 ч и 400 °С – 4 ч. Полученный композитный катализатор имеет состав (в % масс.): 35 – $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, 30 – HZSM-5 и 35 – Al_2O_3 .

Методики исследований физико-химических и каталитических свойств катализатора

Содержание кобальта в катализаторе определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре ARLQUANT X (Thermo Scientific, Швейцария) при следующих условиях: среда – воздух, тефлоновая подложка, эффективная площадь облучения 48,99 мм².

Рентгенофазовый анализ (РФА) катализаторов производили на дифрактометре Thermo Scientific ARLX'TRA Powder Diffractometer с монохроматизированным $\text{Cu K}\alpha$ -излучением методом сканирования по точкам (шаг 0,01°, время накопления в точке 2 с) в интервале 2 θ от 5 до 90°. Определение качественного фазового состава было выполнено с помощью PDF-2 в программном комплексе Crystallographica [17].

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) катализатора осуществляли на микроскопе Tecnai G² SpiritBioTWIN (FEI, США) с ускоряющим напряжением 120 кВ. Образцы предварительно восстанавливали азото-водородной смесью (H_2 10% по объему) при линейном нагреве от комнатной температуры до 500 °С в течение 1 ч.

Удельную поверхность катализатора по методу БЭТ определяли на приборе ChemiSorb 2750 (Micromeritics, США). Предварительно образцы дегазировали в токе гелия при 200 °С для удаления влаги и других адсорбированных газов в течение 1 ч.

Синтез углеводородов осуществляли на лабораторной установке (рисунок 1) в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора (10 см³), разбавленного кварцевой крошкой (30 см³). Катализатор предварительно восстанавливали в токе водорода в течение 1 ч при температуре 400 °С и объемной скорости газа (ОСГ) 3000 ч⁻¹. Затем температуру снижали до 180 °С, устанавливали требуемые технологические параметры ($P = 2,0$ МПа, ОСГ 1000 ч⁻¹, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$) и ступенчато (2,5 °С · ч⁻¹) поднимали температуру до 240 °С.

Газообразные продукты синтеза анализировали на хроматографе «Кристалл 5000» (Хроматэк, Россия) с детектором по теплопроводности и двумя колонками Haysep R и NaX.

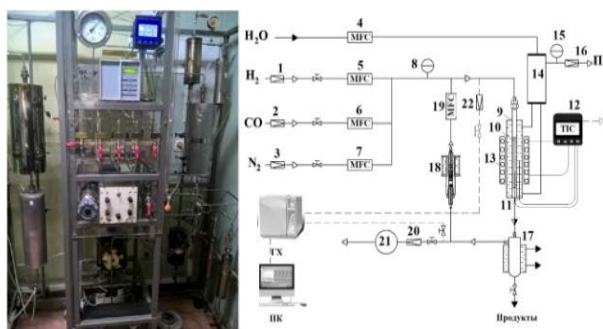


Рисунок 1. Фото и технологическая схема установки синтеза углеводородов: 1, 2, 3, 20 – регуляторы давления; 4, 5, 6, 7, 16, 19 – регуляторы расхода газа; 8,15 – манометры; 9 – реактор; 10 – термопарный чехол; 11 – термопары; 12 – регулятор температуры; 13 – печь; 14 – паросборник; 17 – сборник-сепаратор; 18 – циркуляционный насос; 21 – газовый счётчик

Figure 1. Photo and flow diagram of the installation of hydrocarbon synthesis: 1, 2, 3, 20 – pressure regulators; 4, 5, 6, 7, 16, 19 – gas flow regulators; 8,15 – manometers; 9 – reactor; 10 – thermocouple housing; 11 – thermocouples; 12 – temperature regulator; 13 – reactor electrical furnace; 14 – steam chest; 17 – liquid products separator; 18 – recirculating pump; 21 – gasometer

Полученные жидкие углеводороды C_{5+} подвергали фракционированию, выделяя фракции углеводородов в зависимости от температуры кипения (н.к. – 180 °С, 180–330 °С, > 330 °С). Индивидуальный и групповой состав фракций устанавливали методом капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent GC 7890 с масс-селективным детектором MSD 5975С и капиллярной колонкой HP-5MS.

Результаты и обсуждение

Рентгенограммы исходного $Co-Al_2O_3/SiO_2$ катализатора, цеолита HZSM-5 и полученного на их основе композитного катализатора представлены на рисунке 2.

Для цеолита наблюдаются рефлексии в области углов $2\theta \approx 7-30^\circ$. Интенсивные максимумы на рентгенограмме, характерные для структурного типа цеолита ZSM-5 [18], зафиксированы при углах: 7,92; 7,94; 13,95; 14,77; 23,08; 23,25; 23,40; 29,83; 45,20°. Исследуемый образец цеолита обладает высокой фазовой чистотой и степенью окристаллизованности. В образцах $Co-Al_2O_3/SiO_2$ катализатора и композитного катализатора на его основе присутствует фаза оксида кобальта Co_3O_4 в диапазоне углов $2\theta \approx 18-65^\circ$. В композитном катализаторе зафиксирована фаза цеолита ZSM-5 и нестехиометрического оксида алюминия формулой $Al_{2.666}O_{3.999}$, имеющих кубическую структуру шпинели дефектного типа [19].

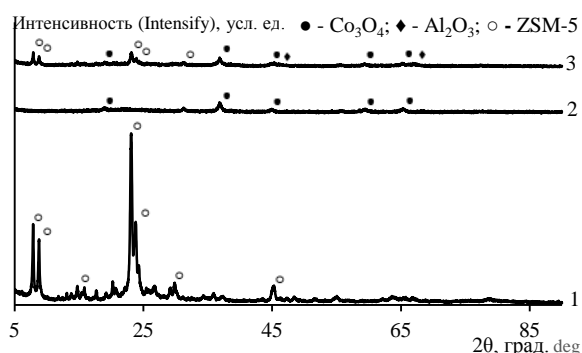


Рисунок 2. Рентгенограммы цеолита ZSM-5 (1), $Co-Al_2O_3/SiO_2$ (2) и $Co-Al_2O_3/SiO_2/ZSM-5/Al_2O_3$ катализаторов (3)

Figure 2. X-ray diffraction pattern of the ZSM-5 (1), $Co-Al_2O_3/SiO_2$ (2) and $Co-Al_2O_3/SiO_2/ZSM-5/Al_2O_3$ catalysts (3)

Средний размер кристаллитов Co_3O_4 (таблица 1) в исходном и композитном катализаторах был рассчитан по уравнению Шеррера [20] для наиболее интенсивной характеристической линии со значением $2\theta = 36,8^\circ$.

Таблица 1.

Физико-химические свойства катализаторов

Table 1.

Physico-chemical properties of catalysts

Катализатор Catalyst	c(Co), %	$S_{уд}$, m^2/g	Размер частиц, нм Particle size, nm		
			$d(Co_3O_4)^*$	$d(Co^0)^*$	$d(Co^0)^{**}$
$Co-Al_2O_3/SiO_2$	22,8	239	20,0	15,0	$8,0 \pm 1$
35% $Co-Al_2O_3/SiO_2$ + 30% ZSM-5 + 35% Al_2O_3	7,4	286	14,5	11,0	$8,2 \pm 1$

* По результатам РФА, ** по результатам ПЭМ c(Co), % – концентрация кобальта в катализаторе; D – дисперсность металлического кобальта (Co^0); $S_{уд}$, m^2/g – площадь удельной поверхности.

* Based on the results of the RFA, ** Based on the results of FEM c(Co), % – Cobalt concentration in the catalyst; D – Dispersion of metallic cobalt (Co^0); S_{ud} , m^2/g – Area of specific surface.

Концентрация кобальта в композитном катализаторе составляет 7,4%, площадь удельной поверхности – 286 м²/г. Размер частиц кобальта, оцененный по уравнению Шеррера для исходного и композитного катализатора, составляет соответственно 15 и 11 нм. Анализ диаграммы распределения кристаллитов кобальта по размерам для композитного катализатора, полученной с помощью ПЭМ (рисунок 3), дает средневзвешенный размер частиц кобальта в композитном катализаторе около 8,2 нм, что практически совпадает с полученным ранее значением 8 нм [14] для катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂. Таким образом, присутствие цеолита и бемита в составе композитного катализатора не оказывает влияния на размер кристаллитов кобальта.

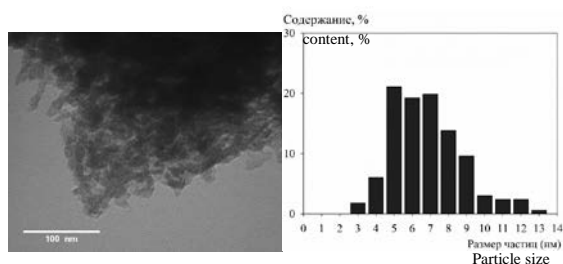


Рисунок 3. ПЭМ микрофотографии восстановленного композитного катализатора и гистограммы распределения размера частиц кобальта

Figure 3. TEM micrographs of reduced composite catalyst and histograms of cobalt particle size distribution

Активность катализатора определяли на синтез-газе (% об.: CO – 20; H₂ – 40; N₂ – 40), моделирующем состав газа, получаемый при использовании на первой стадии технологии XTL в качестве окислителя воздуха вместо

кислорода [21, 22]. Использование дешевого и доступного окислителя позволит сократить капитальные и эксплуатационные затраты при создании производства XTL, а присутствие в синтез-газе азота уменьшить вероятность перегрева катализатора ФТ.

Результаты каталитических испытаний представлены на рисунках 4, 5 и в таблице 2.

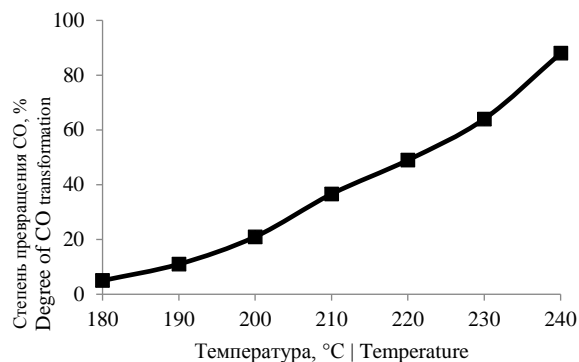


Рисунок 4. Зависимость степени превращения CO от температуры синтеза

Figure 4. Dependence of CO conversion on synthesis temperature

Испытанный образец композитного катализатора активен во всем исследованном диапазоне температуры. С ростом температуры от 180 до 240 °С наблюдается увеличение конверсии CO с 5 до 87%. В среднем увеличение температуры синтеза на 10 °С приводит к росту конверсии CO на 15%. При температуре синтеза 240 °С осуществляли синтез в течение 60 ч, усредненные каталитические характеристики за этот промежуток времени представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Каталитические свойства композитного катализатора (P = 2,0 МПа, ОСГ 1000 ч⁻¹, T = 240 °С)

Table 2.

Catalytic properties of the composite catalyst (P = 2,0 МПа, GHSV 1000 ч⁻¹, T = 240 °С)

Конверсия (Conversion), %		Селективность (Selectivity), %				Производительность (productivity) по C ₅₊ , кг/(м ³ ·ч)
CO	H ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	
84,0	91,1	17,3	9,4	69,1	4,1	81,0

В исследованных условиях синтеза на композитном катализаторе достигается достаточно глубокая конверсия сырья: степень превращения CO и H₂ составляет 84,0 и 91,1% соответственно. Большая на 7% степень превращения H₂ является следствием протекания реакции метанирования, на которую расходуется водорода больше, чем на образование углеводородов C₅₊ (соотношение H₂/CO на реакцию метанирования – 3, на образование углеводородов C₅₊ – 2). Селективность по метану составляет 17,3%, по углеводородам C₂–C₄ – 9,3%. Отношение

селективности по метану к селективности по углеводородам C₂–C₄ (S_{CH₄}/S_{C₂-C₄}) на исходном Co-Al₂O₃/SiO₂ катализаторе в близких условиях синтеза [14] составляло 1,27. На композитном катализаторе этот показатель увеличился до 1,87 за счет роста селективности по метану. Это может указывать на то, что метан образуется не только в результате первичного синтеза углеводородов из CO и H₂, а также в результате вторичных превращений углеводородов C₅₊. Действительно, введение в состав катализатора цеолита ZSM-5 и Al₂O₃ в качестве связующего

может способствовать протеканию реакций крекинга углеводородов C₅₊ с образованием метана [23]. Селективность по углеводородам C₅₊ составляет 69,1%, по CO₂ – 4,1%. Образование CO₂ в условиях синтеза ФТ происходит по реакции водяного газа [24], скорость которой возрастает с увеличением температуры и парциального давления водяного пара. Достигнута производительность катализатора по углеводородам C₅₊ 81 кг/(м³·ч), выход этих продуктов составил 70 г/м³ пропущенного синтез-газа и 135 г/м³ превращённого синтез-газа.

Зависимость степени превращения CO от времени синтеза представлена на рис. 5. О скорости дезактивации катализаторов судили по параметру R (%·ч⁻¹), показывающему на сколько процентов уменьшается конверсия CO за 1 час работы катализатора. R определяли по формуле:

$$R = \frac{X_{CO}^n - X_{CO}^k}{\tau},$$

где X_{CO}ⁿ – начальная степень конверсии CO, %;
X_{CO}^k – конечная степень конверсии CO, %;
τ – промежуток времени от X_{CO}ⁿ до X_{CO}^k, ч.

В целом катализатор показал закономерное снижение конверсии CO во времени [25]. Скорость дезактивации оценивали на трёх участках работа катализатора (каждые 20 ч синтеза). В первые 20 ч синтеза наблюдается наибольшая скорость дезактивации, равная 0,18%·ч⁻¹, на втором участке скорость дезактивации несколько снижается и составляет

0,15%·ч⁻¹. На третьем участке катализатор показал самую стабильную работу R = 0,03%·ч⁻¹.

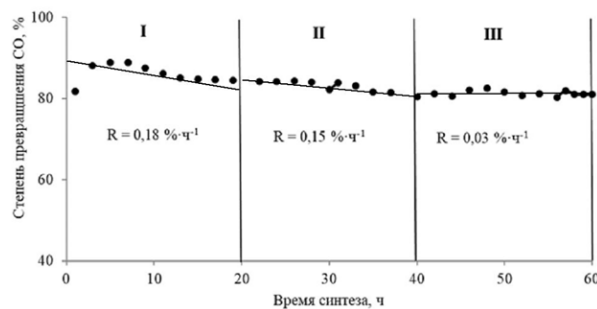


Рисунок 5. Зависимость изменения степени превращения CO от времени синтеза

Figure 5. Effect of time on stream on CO conversion

Активацию катализатора реакционной средой осуществляли в течение 24 ч путем поднятия температуры со скоростью 2,5 °C/ч от 180 до 240 °C. По-видимому, на первых двух участках продолжает происходить стабилизация катализатора под действием реакционной среды, что может приводить к изменению степени восстановления кобальта и его размеров. Скорость дезактивации композитного катализатора на третьем участке сопоставима со скоростью дезактивации коммерческого (7,5 Co – 0,19% Ru/75% ZSM-5/17%/Al₂O₃) катализатора компании «Chevron» (R = 0,05%·ч⁻¹) [26].

Состав полученных углеводородов C₅₊ представлен в таблице 3.

Таблица 3.

Фракционный и групповой состав продуктов синтеза

Table 3.

Fractional and group composition of synthesis products

Группа углеводородов Hydrocarbon Group	Фракционный состав углеводородов, % масс. Fractional composition of hydrocarbons			Σ		изо/н*	о/п**
	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉ +				
н-алканы n-alkanes	7,2	14,7	11,0	32,9	50,7	1,26	0,97
изо-алканы iso-alkane	6,0	10,5	1,3	17,8			
н-алкены n-alkenes	10,1	1,3	–	11,4			
разв.-алкены r.-alkenes	32,5	5,3	0,1	37,9			
Итого Total	55,8	31,8	12,4	100			

* Изо/н – отношение углеводородов изостроения к углеводородам нормального строения; о/п – отношение олефиновых углеводородов к парафиновым.

* Iso/n – The ratio of isobuilding hydrocarbons to normal building hydrocarbons; o/p – The ratio of oleic hydrocarbons to paraffin.

Полученные углеводороды C₅₊ состоят преимущественно из бензиновой и дизельной фракций, содержание которых составляет 55,8 и 31,8% соответственно. Содержание длинноцепочечных углеводородов C₁₉₊ составляет 12,4%. В продуктах синтеза присутствует значительное количество разветвленных и ненасыщенных углеводородов. Отношение количества углеводородов изомерного строения к углеводородам нормального строения (изо/н) составляет 1,26, а отношение углеводородов олефинового ряда

к углеводородам парафинового ряда составляет 0,97. В бензиновой фракции углеводородов (C₅-C₁₀) отмечено высокое содержание алкенов нормального и разветвленного строения (76,3%), доля изо-алканов и н-алканов составляет 10,8 и 12,9% соответственно. По групповому составу бензиновая фракция сопоставима с бензином каталитического крекинга [27]. Можно сделать предположение, что этот бензин будет обладать высокой антидетонационной способностью, но низкой химической стабильностью вследствие

большого содержания ненасыщенных углеводородов. Его возможно использовать в качестве добавки к прямогонному бензину или бензину каталитического риформинга. Дизельная фракция на 46,0% состоит из n-парафинов и на 49,7% – из углеводородов изостроения. Такое сочетание углеводородов будет способствовать высокому цетановому числу и хорошим низкотемпературным свойствам (температура помутнения, предельная температура фильтруемости). Углеводороды C₁₉₊ состоят преимущественно из n-алканов, доля которых составляет 88,7%, алкены присутствуют в следовых количествах (0,8%).

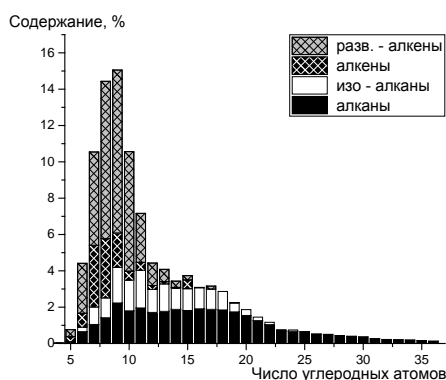


Рисунок 6. Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза на композитном катализаторе

Figure 6. Molecular weight distribution of synthesis products on a composite catalyst

ЛИТЕРАТУРА

- King D.L., Klerk A. Overview of Feed-to-Liquid (XTL) Conversion // ACS Symposium Series. 2011. V. 1084. P. 1–24. doi: 10.1021/bk-2011-1084.ch001
- Крылова А.Ю., Куликова М.В., Лapidус А.Л. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша для процессов получения жидких топлив из различного сырья // Химия твердого топлива. 2014. № 4. С. 18–21. doi: 10.7868/S0023117714040070
- Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю. Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера-Тропша // Катализ в промышленности. 2015. № 5. С. 23–45. doi: 10.18412/1816-0387-2015-5-23-45
- Carvalho A., Marinova M., Batalha N., Marcilio N.R. et al. Design of nanocomposites with cobalt encapsulated in the zeolite micropores for selective synthesis of isoparaffins in Fischer-Tropsch reaction // Catalysis Science & Technology. 2017. V. 7. № 21. P. 5019–5027. doi: 10.1039/C7CY01945A
- Kim J., Lee S., Cho K., Na K. et al. Mesoporous MFI Zeolite Nanosponge Supporting Cobalt Nanoparticles as a Fischer-Tropsch Catalyst with High Yield of Branched Hydrocarbons in the Gasoline Range // ACS Catalysis. 2014. V. 4. P. 3919–3927. doi: 10.1021/cs500784v
- Sartipi S., Dijk J.E., Gascon J., Kapteijn F. Toward bifunctional catalysts for the direct conversion of syngas to gasoline range hydrocarbons: H-ZSM-5 coated Co versus H-ZSM-5 supported Co // Applied Catalysis A: General. 2013. V. 456. P. 11–22. doi: 10.1016/j.apcata.2013.02.012

Полученная синтетическая нефть имеет молекулярно-массовое распределение, близкое к мономодальному (рисунок 6). При этом максимум кривой распределения приходится на углеводороды C₇–C₁₀. В продуктах синтеза присутствуют углеводороды до C₃₅. Вероятность роста цепи (α) составляет 0,81.

Заключение

Использование Co-Al₂O₃/SiO₂ катализатора в сочетании с цеолитом ZSM-5 позволило получить композитный катализатор, который позволяет из синтез-газа, разбавленного азотом, получать жидкие углеводороды C₅₊ с селективностью 69,0% и производительностью 81,0 кг/(м³·ч). Полученная синтетическая нефть практически на 90% состоит из бензиновой и дизельной фракций, в которых в значительном количестве (55%) присутствуют углеводороды изомерных структур. Катализатор показал стабильную работу, скорость его дезактивации сопоставима со скоростью дезактивации коммерческого бифункционального катализатора.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00946\18 с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ).

- Adeleke A.A., Liu X., Lu X., Hildebrandt M.D. Cobalt hybrid catalysts in Fischer-Tropsch synthesis // Reviews in Chemical Engineering. 2018. doi: 10.1515/revce-2018-0012
- Valero-Romero M.J., Sartipi S., Sun X., Rodriguez-Mirasol J. et al. Carbon/H-ZSM-5 composites as supports for bifunctional Fischer-Tropsch synthesis catalysts // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 2633–2646. doi: 10.1039/C5CY01942G
- Yao M., Yao N., Liu B., Li S. et al. Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio on the activities of CoRu/ZSM-5 Fischer-Tropsch synthesis catalysts // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 2821–2828. doi: 10.1039/C5CY00017C
- Nakanishia M., Uddina A., Katoa Y., Nishina Y. et al. Effects of preparation method on the properties of cobalt supported-zeolite catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 1847–1853. doi: 10.1016/j.cattod.2017.01.017
- Kang J., Wang X., Peng X., Yang Y. et al. Mesoporous Zeolite Y-Supported Co Nanoparticles as Efficient Fischer-Tropsch Catalysts for Selective Synthesis of Diesel Fuel // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. № 51. P. 13008–13019. doi: 10.1021/acs.iecr.6b03810
- Nakanishi M., Uddina M.D., Kato Y., Nishina Y. et al. Effects of preparation method on the properties of cobalt supported β -zeolite catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // Catalysis Today. 2017. V. 291. P. 124–132. doi: 10.1016/j.cattod.2017.01.017
- Kruse N., Machoke A.G., Schwioger W., Götzel R. Nanostructured Encapsulated Catalysts for Combination of Fischer-Tropsch Synthesis and Hydroprocessing // ChemCatChem. 2015. V. 7. P. 1018–1022. doi: 10.1002/cctc.201403004

14 Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G. et al. 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. P. 107–114. doi: 10.1016/j.cattod.2016.02.037

15 Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Бакун В.Г. Опыт реализации технологии кобальтового катализатора синтеза углеводородов из СО и H₂ // Катализ в промышленности. 2016. № 1. С. 37–42. doi: 10.18412/1816-0387-2016-1-37-42

16 Шавалеев Д.А., Травкина О.С., Алехина И.Е., Эрштейн А.С. и др. Синтез и исследование физико-химических свойств каталитической системы на основе цеолита ZSM-5 // Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20. № 1. С. 58–65.

17 PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD), PDF-2 Release 2012. URL: www.icdd.com.

18 Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites; Ed. Treacy M.M.J., Higgins J.B. Elsevier, 2001. 586 p.

19 Wilson S.J. The Dehydration of Boehmite γ -AlOOH, γ -Al₂O₃ // *Journal of Solid State Chemistry*. 1979. V. 30. P. 241–255. doi: 10.1016/0022-4596(79)90106-3

20 Young R.A. The Rietveld Method. Oxford University Press, 1995. 308 p.

21 Zhu T., Flytzani-Stephanopoulos M. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO₂ // *Applied Catalysis A: General*. 2001. V. 208. P. 403–417. doi: 10.1016/S0926-860X(00)00728-6

22 Al-Sayari S.A. Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas // *The Open Catalysis Journal*. 2013. V. 6. P. 17–28. doi: 10.2174/1876214X20130729001

23 Zhu C., Bollas G.M. Gasoline Selective Fischer-Tropsch Synthesis in Structured Bifunctional Catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 235. P. 92–102. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.04.063

24 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. P. 1692–1744. doi: 10.1021/cr050972v

25 Zhou W., Chen J., Fang K., Sun Y.H. The deactivation of Co/SiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis at different ratios of H₂ to CO // *Fuel Processing Technology*. 2006. V. 87. P. 609–616. doi: 10.1016/j.fuproc.2006.01.008

26 Kibby C., Jothimurugesan K., Das T., Lacheen H.S. et al. Chevron's gas conversion catalysis-hybrid catalysts for wax-free Fischer-Tropsch synthesis // *Catalysis Today*. 2013. V. 215. P. 131–141. doi: 10.1016/j.cattod.2013.03.009

27 Нурмухаметова Э.Р., Ахметов А.Ф., Рахматуллин А.Р. Исследование бензина каталитического крекинга // Нефтегазовое дело: электронный научный журнал. 2014. № 2. С. 181–193.

REFERENCES

1 King D.L., Klerk A. Overview of Feed-to-Liquid (XTL) Conversion. ACS Symposium Series. 2011. Vol. 1084. Pp. 1–24. doi: 10.1021/bk-2011-1084.ch001

2 Krylova A.Yu., Kulikova M.V., Lapidus A.L. Fischer-Tropsch synthesis catalysts for the processes of obtaining liquid fuels from various raw materials. *Himiya tverdogo topliva* [Solid fuel chemistry]. 2014. no 4. pp. 18–21. doi: 10.7868/S0023117714040070 (in Russian).

3 Mordkovich V., Sineva L., Kulchakovskaya E., Asalieva E. Four Generations of Technology for Production of Synthetic Liquid Fuel Based on Fischer-Tropsch Synthesis. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry]. 2015. no 15(5). pp. 23–45. doi: 10.18412/1816-0387-2015-5-23-45 (in Russian).

4 Carvalho A., Marinova M., Batalha N., Marcilio N.R. et al. Design of nanocomposites with cobalt encapsulated in the zeolite micropores for selective synthesis of isoparaffins in Fischer-Tropsch reaction. *Catalysis Science & Technology*. vol. 7. pp. 5019–5027. doi: 10.1039/c7CY01945A

5 Kim J., Lee S., Cho K., Na K. et al. Mesoporous MFI Zeolite Nanosponge Supporting Cobalt Nanoparticles as a Fischer-Tropsch Catalyst with High Yield of Branched Hydrocarbons in the Gasoline Range. *ACS Catalysis*. 2014. vol. 4. pp. 3919–3927. doi: 10.1021/cs500784v

6 Sartipi S., Dijk J.E., Gascon J., Kapteijn F. Toward bifunctional catalysts for the direct conversion of syngas to gasoline range hydrocarbons: H-ZSM-5 coated Co versus H-ZSM-5 supported Co. *Applied Catalysis A: General*. 2013. vol. 456. pp. 11–22. doi: 10.1016/j.apcata.2013.02.012

7 Adeleke A.A., Liu X., Lu X., Hildebrandt M.D. Cobalt hybrid catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. *Reviews in Chemical Engineering*. 2018. doi: 10.1515/revce-2018-0012

8 Valero-Romero M.J., Sartipi S., Sun X., Rodriguez-Mirasol J. et al. Carbon/H-ZSM-5 composites as supports for bifunctional Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catal. Sci. Technol.* 2016. vol. 6. pp. 2633–2646. doi: 10.1039/C5CY01942G

9 Yao M., Yao N., Liu B., Li S. et al. Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio on the activities of CoRu/ZSM-5 Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catal. Sci. Technol.* 2015. vol. 5. pp. 2821–2828. doi: 10.1039/C5CY00017C

10 Nakanishia M., Uddina A., Katoa Y., Nishina Y. et al. Effects of preparation method on the properties of cobalt supported-zeolite catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catal. Sci. Technol.* 2015. vol. 5. pp. 1847–1853. doi: 10.1016/j.cattod.2017.01.017

11 Kang J., Wang X., Peng X., Yang Y. et al. Mesoporous Zeolite Y-Supported Co Nanoparticles as Efficient Fischer-Tropsch Catalysts for Selective Synthesis of Diesel Fuel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. vol. 1084. pp. 1–24. doi: 10.1021/acs.iecr.6b03810

12 Nakanishi M., Uddina Md. A., Kato Y., Nishina Y. et al. Effect of preparation methods on hierarchical zeolites for cobalt based Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today*. 2017. doi: 10.1016/j.cattod.2017.01.017.

13 Kruse N., Machoke A.G., Schwiager W., Gittel R. Nanostructured Encapsulated Catalysts for Combination of Fischer-Tropsch Synthesis and Hydroprocessing. *ChemCatChem*. 2015. vol. 7. pp. 1018–1022. doi: 10.1002/cctc.201403004

14 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. vol. 279. pp. 107–114. doi: 10.1016/j.cattod.2016.02.037

15 Narochny G.B., Yakovenko R.E., Savostianov A.P., Bakun V.G. Practice of Preparation of a Cobalt Catalyst for Hydrocarbon Synthesis from CO and H₂. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry]. 2016. no. 16 (1). pp. 37–42. doi: 10.18412/1816-0387-2016-1-37-42 (in Russian).

16 Shavaleev D.A., Travkina O.S., Alekhina I.E., Eershtein A.S., Basimova A., Pavlov M.L. Synthesis and study of the physicochemical properties of the catalytic system based on zeolite ZSM-5. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University]. 2015. vol. 20. no. 1. pp. 58–65. (in Russian)

17 PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD), PDF-2 Release 2012. Available at: www.icdd.com.

18 Treacy M.M.J., Higgins J.B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites; Elsevier, 2001. 586 p.

19 Wilson S.J. The Dehydration of Boehmite γ -AlOOH, γ -Al₂O₃ // *Journal of Solid State Chemistry*. 1979. V. 30. P. 241–255. DOI: 10.1016/0022-4596(79)90106-3

20 Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites; Ed. Treacy M.M.J., Higgins J.B. Elsevier, 2001. 586 p.

21 Zhu T., Flytzani-Stephanopoulos M. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO₂. *Applied Catalysis A: General*. 2001. vol. 208. pp. 403–417. doi: 10.1016/S0926-860X(00)00728-6

22 Al-Sayari S.A. Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas. *The Open Catalysis Journal*. 2013. vol. 6. pp. 17–28. doi: 10.2174/1876214X20130729001

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Роман Е. Яковенко к.т.н., доцент, кафедра химических технологий, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, г Новочеркасск, 346428, Россия, jakovenko39@gmail.com

Иван Н. Зубков аспирант, кафедра химических технологий, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, г Новочеркасск, 346428, Россия, 71650021.qwe@mail.ru

Светлана В. Некроенко лаборант-исследователь, НИИ «Нанотехнологии и новые материалы», Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, г Новочеркасск, 346428, Россия, svetlananekroenko@yandex.ru

Ольга П. Папета студент, кафедра химических технологий, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, г Новочеркасск, 346428, Россия, papeta.olga@bk.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Роман Е. Яковенко Общее руководство работами, анализ литературных данных о применении полифункциональных каталитических систем для управляемого синтеза жидких углеводородов из синтез-газа, обоснование и выбор направлений методов исследования, обобщение и подготовка к публикации результатов

Иван Н. Зубков Синтез и исследование физико-химических и каталитических свойств полифункциональных катализаторов.

Светлана В. Некроенко Определение состава полученных продуктов методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Расчет молекулярно-массового распределения продуктов синтеза

Ольга П. Папета Проведение экспериментальных исследований по определению активности и стабильности работы катализаторов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 09.10.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 16.11.2018

23 Zhu C., Bollas G.M. Gasoline Selective Fischer-Tropsch Synthesis in Structured Bifunctional Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. vol. 235. pp. 92–102. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.04.063

24 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. vol. 107. pp. 1692–1744. doi: 10.1021/cr050972v

25 Zhou W., Chen J., Fang K., Sun Y.H. The deactivation of Co/SiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis at different ratios of H₂ to CO. *Fuel Processing Technology*. 2006. vol. 87. pp. 609–616. doi: 10.1016/j.fuproc.2006.01.008

26 Kibby C., Jothimurugesan K., Das T., Lacheen H.S. et al. Chevron's gas conversion catalysis-hybrid catalysts for wax-free Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today*. 2013. vol. 215. pp. 131–141. doi: 10.1016/j.cattod.2013.03.009

27 Nurmukhametova E.R., Akhmetov A.F., Rakhmatullin A.R. Catalytic cracking gasoline research. *Neftegazovoe delo: ehlektronnyj nauchnyj zhurnal* [Oil and gas business: electronic scientific journal]. 2014. no. 2. pp. 181–193. (in Russian).

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Roman E. Yakovenko Cand. Sci. (Engin.), associate professor, department of chemical technology, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Prosvesheniya St. 132, Rostov region, Novocheerkassk, 346428 Russia, jakovenko39@gmail.com

Ivan N. Zubkov graduate student, department of chemical technology, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Prosvesheniya St. 132, Rostov region, Novocheerkassk, 346428 Russia, 71650021.qwe@mail.ru

Svetlana V. Nekroenko research assistant, Research Institute "Nanotechnology and new materials", Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Prosvesheniya St. 132, Rostov region, Novocheerkassk, 346428 Russia, svetlananekroenko@yandex.ru

Olga P. Papeta student, department of chemical technology, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Prosvesheniya St. 132, Rostov region, Novocheerkassk, 346428 Russia, papeta.olga@bk.ru

CONTRIBUTION

Roman E. Yakovenko General management of the work, analysis of literature data on the use of multifunctional catalytic systems for the controlled synthesis of liquid hydrocarbons from synthesis gas, the rationale and choice of areas of research methods, synthesis and preparation for publication of the results.

Ivan N. Zubkov Synthesis and research of physicochemical and catalytic properties of polyfunctional catalysts.

Svetlana V. Nekroenko Determination of the composition of the products obtained by gas chromatography-mass spectrometry. The calculation of the molecular mass distribution of synthesis products.

Olga P. Papeta Conducting experimental research to determine the activity and stability of the catalysts.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 10.9.2018

ACCEPTED 11.16.2018