

УДК 542.97;544.478.4;544.476

## СИНТЕЗ ФИШЕРА–ТРОПША ПРИ ПОСЛОЙНОЙ ЗАГРУЗКЕ КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА И ЦЕОЛИТА

© 2016 г. Е. Ю. Асалиева<sup>1,2</sup>, Е. В. Кульчаковская<sup>1</sup>, Л. В. Синева<sup>1,3</sup>,  
В. З. Мордкович<sup>1,3</sup>, Б. М. Бульчев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Троицк

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

<sup>3</sup>ООО “ИНФРА Технологии”

E-mail: e.asalieva@tisnum.ru

Поступила в редакцию 15.10.2015 г.

Определена роль цеолита в превращениях углеводородов, образовавшихся из СО и Н<sub>2</sub> на кобальтовом катализаторе синтеза Фишера–Тропша, в условиях послойной загрузки кобальтового катализатора и цеолита. Превращения углеводородов на цеолите Hβ протекать по бимолекулярному механизму, о чем свидетельствует низкий выход метана и высокий выход ненасыщенных газообразных и жидких углеводородов. На цеолите СаА превращения протекают по мономолекулярному механизму, что подтверждает повышенное образование метана и насыщенных газообразных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>.

**Ключевые слова:** синтез Фишера–Тропша, кобальтовый катализатор, цеолит, скелетный кобальт.

**DOI:** 10.7868/S0028242116030023

Синтетические цеолиты используют в качестве катализаторов во многих процессах химии и нефтехимии благодаря своим уникальным свойствам, таким как кислотность, строение и форма полостей и каналов. Не стал исключением и синтез Фишера–Тропша (СФТ), являющийся ключевой стадией технологии получения синтетической нефти высокого качества из синтез-газа (смесь СО и Н<sub>2</sub>), который получают из не нефтяного углеродсодержащего сырья [1–3]. Разработка альтернативных методов производства углеводородов топливного ряда является важной задачей в связи с ограниченностью запасов нефти [4, 5].

Традиционно в качестве активного металла в СФТ используют кобальт или железо. Более селективными считают кобальтовые катализаторы, позволяющие получать продукт, практически не содержащий ароматические и кислородсодержащие углеводороды [6]. В основном используют нанесенные кобальтовые катализаторы, получаемые пропиткой носителя солью кобальта. Перспективной альтернативой является использование скелетного кобальта, который обеспечивает дополнительный отвод выделяющегося в ходе реакции тепла за счет собственной теплопроводности [7].

В последние 10 лет получение синтетической нефти из СО и Н<sub>2</sub> в одну стадию привлекает внимание многих ученых во всем мире [8–11]. Как известно, образующиеся в СФТ углеводороды могут

претерпевать превращения в присутствии цеолитов или других твердых кислот. Введение цеолита в состав катализатора позволяет добиться существенных отклонений от классического распределения Шульца–Флори–Андерсона и получать синтетическую нефть с температурой кипения ниже 400°С [12–14].

Изучение механизмов превращения углеводородов, образовавшихся в СФТ, на кислотных центрах цеолита является актуальной задачей, поскольку создание и оптимизация таких систем требует понимания процессов, протекающих на их поверхности. Понимание механизмов позволит создать более совершенные системы, позволяющие селективно получать синтетическую нефть желаемого группового и фракционного состава. Влияние H-формы цеолитов на состав образующихся углеводородов подробно исследовано во многих работах [8, 10–11, 13–14]. В работе [15] предлагается использовать цеолиты в катионированной форме для получения кластеров кобальта определенного размера, однако связь между применением цеолита в этой форме и составом продуктов синтеза не исследована.

Исследование дискретных слоев кобальтового катализатора и цеолита может помочь пониманию механизма превращений углеводородов и их вклада в состав продуктов синтеза и внести вклад в будущее развитие цеолитсодержащих катализаторов СФТ. Цель работы – установить характер

Суммарный состав послойной загрузки

Образец	Содержание, мас. %			
	кобальтовый катализатор			цеолит
	Co	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HBeta/CaA
Co	22	55	23	—/—
Co—HBeta	20	50	20	10/—
Co—CaA	20	50	20	—/10

влияния типа цеолита в составе послойной загрузки, содержащей скелетный кобальт, на состав продуктов синтеза.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные в работе образцы представляли собой послойную загрузку дискретных слоев кобальтового катализатора и цеолита. Исследованные кобальтовые катализаторы были получены физическим смешением высокодисперсного порошка алюминия для организации отвода тепла; высокодисперсного скелетного кобальта, активного в превращении синтез-газа и предварительно прокаленного бемита (т.е. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Отдельным слоем, расположенным ниже кобальтового катализатора, и отделенным 5 мм кварца, в реактор помещали цеолит HBeta или CaA. Один из образцов (образец сравнения) содержал только кобальтовый катализатор и не содержал дополнительного слоя цеолита. Все порошки были разбавлены кварцем в весовом соотношении 1 : 4. Состав послойных загрузок и расположение их слоев приведены в таблице и на рис. 1 соответственно.

Синтез углеводородов проводили в проточном стальном реакторе с внутренним диаметром 10 мм. Перед началом испытаний катализатор синтеза Фишера—Тропша в составе послойной загрузки активировали в токе водорода, подаваемого с объемной скоростью 3000 ч<sup>-1</sup> при 400°C и 0.1 МПа в течение 1 ч.

После активации катализатор СФТ в составе послойной загрузки разрабатывали в токе синтез-газа (мольное соотношение H<sub>2</sub> : CO = 2, объемная

скорость 1000 ч<sup>-1</sup>, давление 2 МПа), содержащего 5 мол. % N<sub>2</sub> в качестве внутреннего стандарта, при ступенчатом подъеме температуры от 170 до 225°C (на 3–10°C каждые 6 часов), достигая максимально возможной производительности при заданных параметрах. Производительность рассчитывали как количество жидких углеводородов в граммах, образовавшихся из пропущенного синтез-газа на 1 кг катализатора за 1 ч. Затем оптимизировали условия синтеза по температуре, поднимая ее на 3–5°C, и объемной скорости потока газа, поднимая ее до 6000 ч<sup>-1</sup> с шагом 1000 ч<sup>-1</sup> (каждые 6–12 часов), также достигая максимально возможной производительности при каждой скорости синтез-газа.

Анализ исходной смеси синтез-газа и газообразных продуктов синтеза проводили с помощью газо-адсорбционной хроматографии. Детектор — катарометр, газ-носитель — гелий, температурно-программируемый режим (60–200°C). Для разделения CO и CH<sub>4</sub> использовали колонку с молекулярными ситами CaA, для разделения CO<sub>2</sub> и углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> — колонку HaysSep. Содержание водорода — оставшееся до 100 мас. %.

Состав жидких углеводородов C<sub>5+</sub> определяли методом газожидкостной хроматографии. Детектор — ПИД. Газ-носитель — гелий (расход газа — 30 мл/мин). Колонка — капиллярная, длиной 50 м, неподвижная фаза — DB-Petro. Режим — температурно-программируемый (50–270°C, скорость нагрева — 4°C/мин).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследованные образцы были активны в СФТ и характеризовались конверсией CO 40–60% (сравнение проводили при объемной скорости синтез-газа 6000 ч<sup>-1</sup> и температуре, оптимальной для каждого образца: Co — 269°C, Co—HBeta — 274°C, Co—CaA — 241°C). Образец сравнения Co характеризовался селективностью образования углеводородов C<sub>5+</sub> 39%, образец Co—HBeta — 37%, а введение цеолита CaA отдельным слоем (образец Co—CaA) привело к снижению показателя до 31%. Селективность образования главного побочного продукта — метана — составила 32% в



Рис. 1. Схема послойной загрузки образцов Co (а), Co—HBeta (б) и Co—CaA (в)

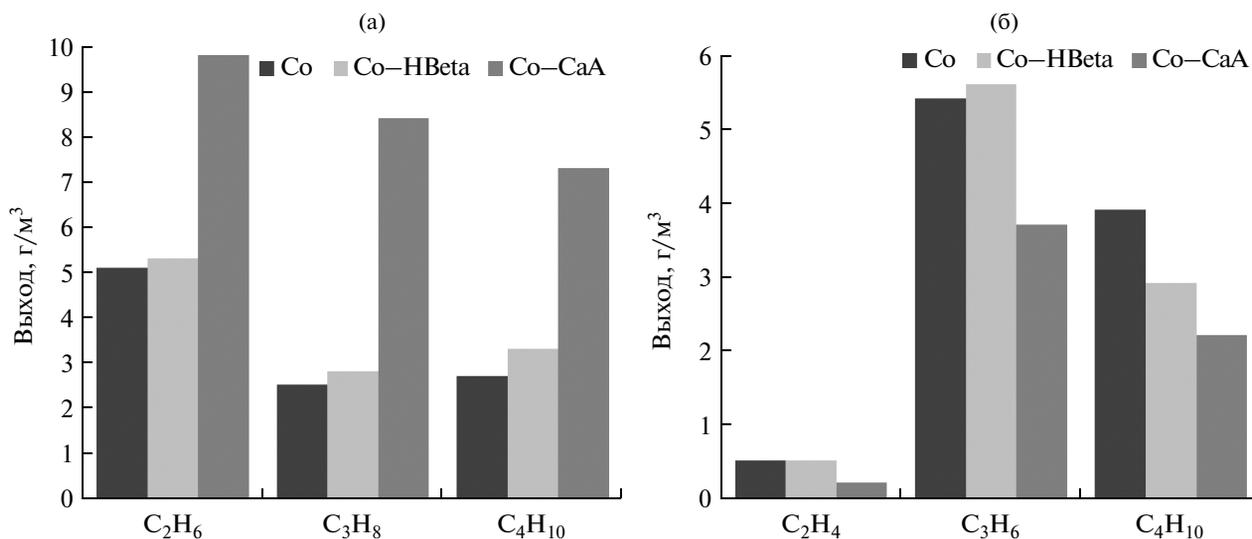


Рис. 2. Состав насыщенных (а) и ненасыщенных (б) газообразных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>.

присутствии образца Co, 31% в присутствии образца Co–NBeta, и значительно увеличилась до 40% в присутствии образца Co–СаА. Значительные отличия между цеолитсодержащими образцами Co–NBeta и Co–СаА позволяют сделать предположения о различных механизмах превращений углеводородов, образовавшихся из синтез–газа на активных центрах кобальтового катализатора, протекающих на кислотных центрах цеолитов. Так, очевидно, что в присутствии цеолита СаА образуется дополнительное количество метана.

Наиболее часто предлагаемые механизмы превращений углеводородов на кислотных центрах цеолита – бимолекулярный (карбокатионный) [16, 17] и мономолекулярный (протолитический) [18, 19]. Оба механизма являются цепными и состоят из трех стадий: инициирование, рост и обрыв цепи. Основные продукты, образующиеся по бимолекулярному механизму, – низкомолекулярные углеводороды с преобладанием ненасыщенных, при этом образование метана, этана и этилена термодинамически невыгодно; основные продукты, образующиеся по мономолекулярному механизму, – насыщенные углеводороды, в том числе метан и этан [20].

На рис. 2 приведены выходы насыщенных и ненасыщенных газообразных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, образующихся в присутствии исследованных дискретных слоев. Образец Co характеризовался наименьшим содержанием этана (5.1 г/м<sup>3</sup>), пропана (2.5 г/м<sup>3</sup>) и бутана (2.7 г/м<sup>3</sup>) (рис. 2а). Введение слоя цеолита NBeta привело к незначительному увеличению выхода насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> – до 5.3 г/м<sup>3</sup> этана, 2.8 г/м<sup>3</sup> пропана и 3.3 г/м<sup>3</sup> бутана. Введение слоя цеолита СаА вызва-

ло заметное увеличение выхода насыщенных углеводородов: выход этана составил 9.8 г/м<sup>3</sup>, а выход пропана и бутана вырос практически вдвое и составил 8.4 и 7.3 г/м<sup>3</sup> соответственно.

В присутствии образца Co образовывалось 0.5 г/м<sup>3</sup> этилена, 5.4 г/м<sup>3</sup> пропилена и 3.9 г/м<sup>3</sup> бутилена (рис. 2б). Введение цеолита NBeta отдельным слоем не оказало значительного влияния на образование ненасыщенных газообразных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>: выход этилена составил 0.5 г/м<sup>3</sup>, выход пропилена составил 5.6 г/м<sup>3</sup>, выход бутилена снизился до 2.9 г/м<sup>3</sup>. В присутствии дискретного слоя Co–СаА образовывалось значительно меньшее количество ненасыщенных углеводородов: выход этилена составил 0.2 г/м<sup>3</sup>, пропилена – 3.7 г/м<sup>3</sup>, бутилена – 2.2 г/м<sup>3</sup>.

Полученные данные хорошо согласуются с предположением о различных механизмах превращений, протекающих на цеолитах NBeta и СаА. Низкий выход метана и высокий выход ненасыщенных газообразных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> в присутствии цеолита NBeta позволяет предположить, что превращения углеводородов протекают по бимолекулярному механизму. Повышенное образование метана и насыщенных газообразных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> в присутствии цеолита СаА позволяет предположить, что превращения углеводородов протекают по мономолекулярному механизму.

Молекулярно-массовое распределение насыщенных линейных углеводородов C<sub>5+</sub> характеризует фракционный состав образующихся углеводородов (рис. 3а). Образец Co характеризовался максимумом распределения алканов, соответствующим углеродному числу 8. Содержа-

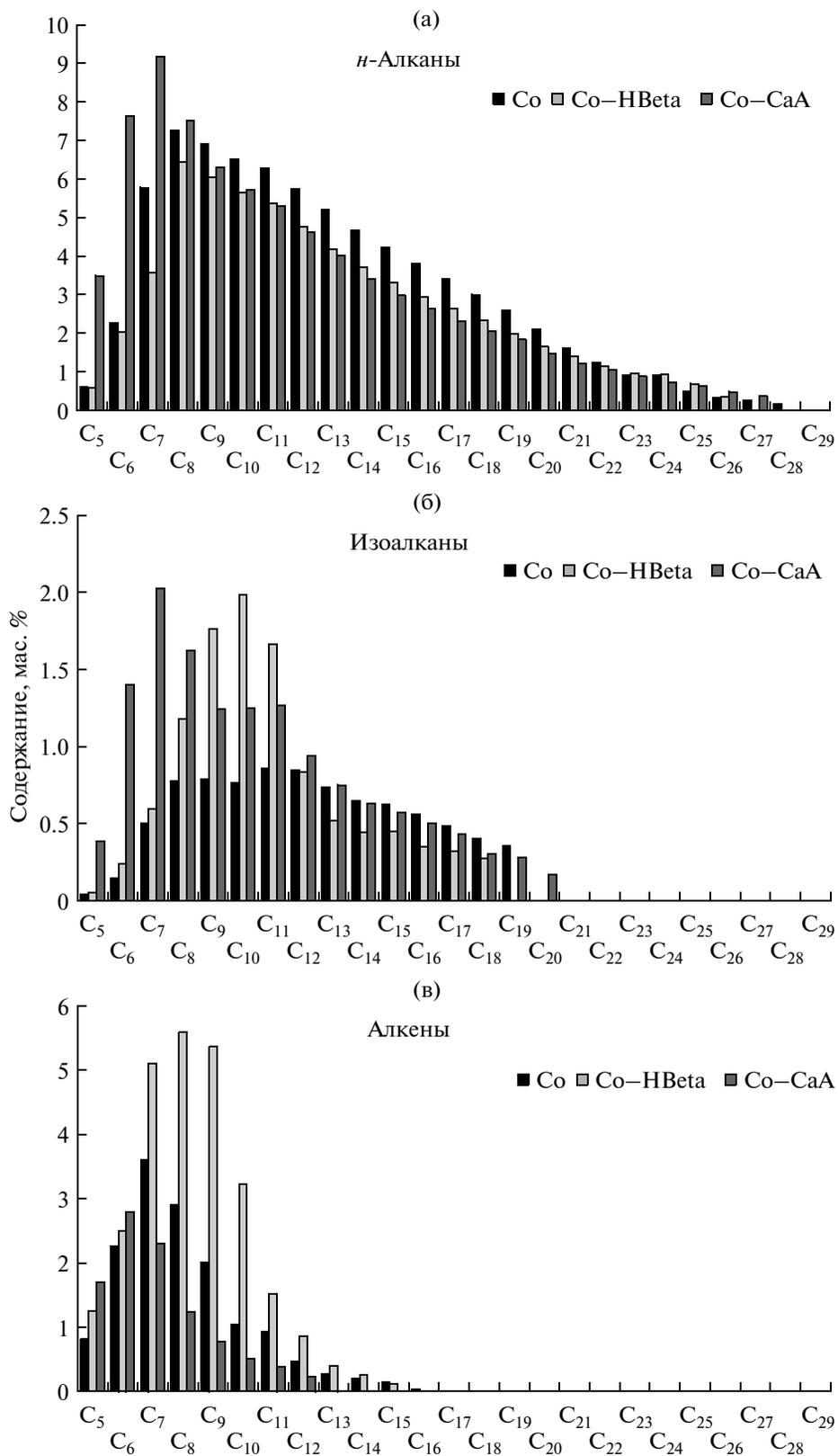


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов (а), изоалканов (б) и алкенов (в).

ние *n*-алканов фракции  $C_5$ – $C_{10}$  составило 29.4 мас. %, фракции  $C_{11}$ – $C_{18}$  – 36.5 мас. %, тяжелых *n*-алканов  $C_{19+}$  – 10.9 мас. %, общее содержание *n*-алканов составило 76.8 мас. %. Введение цеолита HBeta не привело к смещению максимума распределения насыщенных линейных углеводородов. При этом содержание *n*-алканов фракции  $C_5$ – $C_{10}$  снизилось до 24.4 мас. %, фракции  $C_{11}$ – $C_{18}$  – до 29.4 мас. %, а тяжелых *n*-алканов  $C_{19+}$  незначительно снизилось до 9.3 мас. %, общее содержание *n*-алканов было наименьшим и составило 63.1 мас. %. Таким образом, введение слоя цеолита HBeta приводит к снижению доли *n*-алканов. Введение цеолита CaA привело к смещению максимума распределения в сторону более легких углеводородов, что соответствовало углеродному числу 7. Содержание *n*-алканов фракции  $C_5$ – $C_{10}$  увеличилось до 39.9 мас. %, фракции  $C_{11}$ – $C_{18}$  снизилось до 27.4 мас. %, а тяжелых *n*-алканов  $C_{19+}$  – до 8.8 мас. %, общее содержание *n*-алканов составило 76.1 мас. %. Введение слоя цеолита не зависимо от его типа приводит к уменьшению доли *n*-алканов фракции  $C_{11}$ – $C_{18}$ , в то время как введение цеолита CaA приводит еще и к значительному увеличению доли нормальных насыщенных углеводородов фракции  $C_5$ – $C_{10}$ .

Молекулярно-массовое распределение и фракционный состав образующихся насыщенных разветвленных углеводородов значительно отличались в присутствии исследованных образцов (рис. 3б). Образец Со характеризовался размытым максимумом распределения, соответствующим углеродным числам 8–12. Содержание изоалканов фракции  $C_5$ – $C_{10}$  составило 3 мас. %, фракции  $C_{11}$ – $C_{18}$  – 5.2 мас. %, тяжелых изоалканов  $C_{19+}$  – 0.4 мас. %, общее содержание изоалканов составило 8.6 мас. %. Образец Со–HBeta характеризовался ярко выраженным максимумом распределения, соответствующим углеродному числу 10. Содержание изоалканов фракции  $C_5$ – $C_{10}$  возросло до 5.8 мас. %, фракции  $C_{11}$ – $C_{18}$  практически не изменилось и составило 4.9 мас. %, тяжелые изоалканы  $C_{19+}$  анализом зафиксированы не были, общее содержание изоалканов увеличилось до 10.7. Молекулярно-массовое распределение изоалканов, полученное в присутствии образца Со–CaA, характеризовалось наименьшим углеродным числом, равным 7. Содержание изоалканов фракции  $C_5$ – $C_{10}$  увеличилось до 7.9 мас. %, фракции  $C_{11}$ – $C_{18}$  составило 5.4 мас. %, тяжелых изоалканов  $C_{19+}$  – 0.5 мас. %, общее содержание изоалканов увеличилось до 13.8 мас. %. Таким образом, доля изоалканов увеличилась при добавлении слоя цеолита не зависимо от его типа, при этом в присутствии CaA образовывались более легкие изоалканы.

На рис. 3в приведены молекулярно-массовые распределения ненасыщенных углеводородов.

Образец Со характеризовался максимумом распределения, соответствующим углеродному числу 7. Содержание алкенов фракции  $C_5$ – $C_{10}$  составило 12.7 мас. %, а фракции  $C_{11}$ – $C_{18}$  – 2.1 мас. %, общее содержание ненасыщенных углеводородов составило 14.8 мас. %. Введение цеолита HBeta привело к смещению максимума распределения ненасыщенных углеводородов к углеродному числу 8. Содержание алкенов фракции  $C_5$ – $C_{10}$  увеличилось до 23.1 мас. %, а фракции  $C_{11}$ – $C_{18}$  составило 3.2 мас. %, общее содержание алкенов было наибольшим среди исследуемых образцов и составило 26.3 мас. %. Введение цеолита CaA привело к смещению максимума распределения в сторону более легких углеводородов, что соответствовало углеродному числу 6. Содержание алкенов фракции  $C_5$ – $C_{10}$  снизилось до 9.4 мас. %, а фракции  $C_{11}$ – $C_{18}$  – до 0.6 мас. %, общее содержание алкенов было наименьшим и составило 10 мас. %. Таким образом, введение цеолита HBeta привело к увеличению доли алкенов в 1.5 раза, а CaA – к ее снижению примерно в 1.5 раза. Интересно отметить, что в присутствии цеолита HBeta образовывались более высокомолекулярные алкены, чем в присутствии цеолита CaA.

Следовательно, введение цеолита независимо от его типа приводит к увеличению выхода углеводородов  $C_5$ – $C_{10}$  и изоалканов, причем только в присутствии цеолита HBeta увеличивалось образование алкенов. Это также подтверждает предположение о различных механизмах превращений углеводородов на кислотных центрах цеолита в зависимости от его типа: бимолекулярного на цеолите HBeta и мономолекулярного на цеолите CaA.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать вывод о роли цеолита в превращениях углеводородов, образовавшихся на кобальтовом катализаторе синтеза Фишера–Тропша, в условиях послойной загрузки кобальтового катализатора и цеолита.

Углеводороды, образующиеся на кобальте из СО и  $H_2$ , подвергаются превращениям на кислотных центрах цеолита. Причем, в присутствии цеолита HBeta протекают крекинг и изомеризация по бимолекулярному механизму, приводящему к увеличению выхода углеводородов  $C_5$ – $C_{10}$ , газообразных и жидких алкенов и изоалкенов, а в присутствии цеолита CaA – по мономолекулярному, протекающему с увеличением выхода углеводородов  $C_5$ – $C_{10}$  и алканов, включая метан и изоалканы  $C_{5+}$ .

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа была выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки Российской Феде-

рации, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57714X0118 (Соглашение № 14.577.21.0118).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maitlis P.M., de Klerk A.* (eds.), Greener Fischer–Tropsch Processes. Germany: Weinheim Wiley–VCH. 2013. P. 372.
2. *Baliban R.C., Elia J.A., Floudas Ch.A.* // *AIChe J.* 2013. 59. 505.
3. *Deshmukh S.R., Tonkovich A.L.Y., McDaniel J.S., Schrader L.D., Burton C.D., Jarosch K.T., Simpson A.M., Kilanowski D.R., LeViness S.* // *Biofuels.* 2011. 2. 315.
4. *Farrell A.E., Plevin R.J., Turner B.T., Jones A.D., O’Hare M., Kammen D.M.* // *Science.* 2006. 311. 506.
5. *Song D., Li J.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. 247. 206.
6. *Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P.* // *Chem. Rev.* 2007. 107. 1692.
7. *Sineva L.V., Mordkovich V.Z., Khatkova E.Yu.* // *Mendeleev Commun.* 2013. 23. 44.
8. *Sartipi S., Alberts M., Meijerink M.J., Keller T.C., Perez-Ramirez J., Gascon J., Kapteijn F.* // *Chem. Sus. Chem.* 2013. 6. 1646.
9. *Kibby C., Jothimurugesan K., Das T., Lacheen H.S., Rea T., Saxton R.J.* // *Catal. Today.* 2013. 215. 131.
10. *Liu Z.-W., Li X., Asami K., Fujimoto K.* // *Fuel Process. Technol.* 2007. 88. 165.
11. *Sineva L.V., Asalieva E.Yu., Mordkovich V.Z.* // *Russ. Chem. Rev.* 2015. 84. №11. 1176.
12. *Cejka J., Corma A., Zones S., Zeolites and Catalysis.* Germany: Weinheim Wiley–VCH. 2010. P. 881.
13. *Martinez A., Prieto G.* // *Top. Catal.* 2009. 52. 75.
14. *Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З.* // *Катализ в промышленности.* 2015. 15. № 4. 6.
15. *Lee D.-K., Kim D.-S., Kim T.-H., Lee Y.-K., Jeong S.-E., Le N.Th., Cho M.-J., Henam S.D.* // *Catal. Today.* 2010. 154. 237.
16. *Wakayama T., Matsushashi H.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. 239. 32.
17. *Corma A., Orchilles A.V.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2000. 35–36. 21.
18. *Rahimi N., Karimzadeh R.* // *Appl.Catal. A: Gen.* 2011. 398. 1.
19. *Caeiro G., Carvalho R.H., Wang X., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Guisnet M., Ribeiro F.R.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. 255. 131.
20. *Anderson B.G., Schumacher R.R., van Duren R., Singh A.P., van Santen R.A.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. 181. 291.