

УДК 662.75

## ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩЕГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА КОМПОЗИТНОМ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2017 г. А. П. Савостьянов<sup>1</sup>, Г. Б. Нарочный<sup>1</sup>, Р. Е. Яковенко<sup>1, \*</sup>, А. Н. Салиев<sup>1</sup>, С. И. Сулима<sup>1</sup>, И. Н. Зубков<sup>1</sup>, С. В. Некроенко<sup>1</sup>, С. А. Митченко<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск Ростовской обл., Россия

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, Украина

\*E-mail: jakovenko@lenta.ru

Поступила в редакцию 29.10.2017 г.

Изучен процесс получения синтетического дизельного топлива (ДТ) по методу Фишера–Тропша (ФТ) на композитном катализаторе состава, мас. %: 35 Co/SiO<sub>2</sub>, 30 HZSM-5, 30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного механическим смешением ингредиентов. Катализатор охарактеризован методами ТПВ H<sub>2</sub>, ТПД H<sub>2</sub>, ТПД NH<sub>3</sub>, РФА, СЭМ, ПЭМ. Каталитические свойства изучены в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при 2 МПа, ОСГ 1000 ч<sup>-1</sup>, в диапазоне температур 230–250°C. Наибольшие значения производительности и селективности по углеводородам C<sub>5+</sub> достигнуты при 250°C и, равны 130 кг/(м<sup>3</sup> ч) и 72.5% соответственно. Низкотемпературные свойства синтетического ДТ соответствуют требованиям, предъявляемым к зимнему дизельному топливу.

**Ключевые слова:** синтез Фишера–Тропша, композитный катализатор, зимнее дизельное топливо, цеолит HZSM-5.

**DOI:** 10.7868/S0028242117060326

Интенсивное освоение арктического региона остро ставит вопросы обеспечения потребителей высококачественным низкозастывающим ДТ [1]. Потребность в этом виде моторного топлива в России постоянно растет, в тоже время объемы производства реализованы менее чем наполовину. Его выпуск должен составлять не менее 30% от общего объема производства ДТ в РФ, однако фактически он не превышает 17% [2].

В настоящее время производство низкозастывающего ДТ осуществляется из нефтяного сырья несколькими способами: понижением температуры конца кипения углеводородных фракций, каталитической депарафинизацией, добавлением депрессорных присадок [3, 4]. Недостатки данных методов – сокращение глубины переработки нефти, отсутствие отечественных недорогих катализаторов депарафинизации и высокая стоимость депрессорных присадок. Основные производства этого вида топлива удалены от мест их потребления, что значительно удорожает его стоимость в условиях новых геополитических, ресурсно-сырьевых и транспортно-логистических задач по освоению территорий Крайнего Севера.

Одним из решений этой проблемы может быть получение данного вида топлива непосредственно на удаленных месторождениях из природного или попутного нефтяного газа по технологии

GTL (Gas-to-Liquid) [5]. Стратегия в создании конкурентоспособной технологии GTL заключается в оптимизации технологических стадий процесса, их сокращении и упрощении технологической схемы. Важным этапом является разработка бифункционального катализатора прямого синтеза ДТ и определение оптимальных условий процесса.

Ранее нами был синтезирован бифункциональный композитный катализатор прямого получения углеводородов (УВ) топливных фракций на основе кобальта [6]. Он представляет собой каталитическую композицию из кобальталоумосиликагелевого катализатора синтеза ФТ, кислотной составляющей (цеолит HZSM-5) и связующего – оксида алюминия. Следующим этапом работы стало испытание этого катализатора и исследование его физико-химических характеристик в различных технологических режимах с целью получения низкозастывающих дизельных фракций УВ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление катализатора.** Бифункциональный катализатор готовили смешением порошков (фракция <0.1 мм) кобальталоумосиликагелевого катализатора синтеза ФТ, цеолита HZSM-5 и связующего – гидроксида алюминия. Использовали

**Таблица 1.** Физико-химические свойства композитного катализатора по данным РФА, ТПД H<sub>2</sub> и ПЭМ

Размеры частиц, нм				$D_{об}$ , %***	$R(Co)$ , %**	$n(Co^0)$ , мкмоль/г***	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
$d(Co_3O_4)^*$	$d(Co^0)^*$	$d(Co^0)^{**}$	$d(Co^0)^{***}$				
10.7	8.0	5.1	8.2	11.7	51.0	145	246

\* По результатам РФА; \*\* по результатам ТПД H<sub>2</sub>; \*\*\* по результатам ПЭМ.

следующие ингредиенты: а) катализатор ФТ для селективного синтеза длинноцепочечных углеводородов Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, содержащий (в мас. %) 20 Co и 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Методика его получения и технология отработаны в промышленных условиях [7, 8]; б) цеолит HZSM-5 (Si/Al = 40) в H-форме производства ООО “Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов”; с) бемит AlOОН · H<sub>2</sub>O (ТН 80), производства компании Sasol. Для пластификации в смесь порошков прибавляли водно-спиртовой раствор триэтиленгликоля с азотной кислотой (0.1 моль/моль Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Цилиндрические гранулы композитного катализатора (2 × 3 мм) формовали методом экструзии, сушили 24 ч при температурах 20–25°C и подвергали термообработке: 80°C – 4 ч; 100, 120, 140°C – 1 ч и 400°C – 4 ч. Полученный композитный катализатор, содержит в мас. %: 35-Co/SiO<sub>2</sub>, 30-HZSM-5 и 35-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Методики каталитических и физико-химических исследований свойств образцов катализатора.** Методики определения содержания кобальта, фазового состава и размера кристаллитов кобальта в катализаторе описаны в работах [7, 8]. Удельную поверхность катализатора, температурно-программированное восстановление (ТПВ), температурно-программированную десорбцию аммиака (ТПД NH<sub>3</sub>) и водорода (ТПД H<sub>2</sub>) определяли на приборе ChemiSorb 2750 (Micromeritics, США) по методикам, описанным в работах [7, 9]. Синтез ФТ осуществляли в трубчатом реакторе в интервале температур 230–250°C, давлении 2.0 МПа, ОСГ = = 1000 ч<sup>-1</sup> на предварительно восстановленном и активированном катализаторе в изотермических условиях в течение 100 часов.

Индивидуальный и групповой состав продуктов синтеза определяли методом газовой хроматографии и капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии на газовых хроматографах Кристалл 5000 и Agilent GC 7890. Низкотемпературные свойства ДТ исследовали на автоматическом аппарате определения температуры помутнения и застывания нефтепродуктов ТПЗ-ЛАБ-12 в соответствии со стандартами ASTM D6749-02, ASTM D7683-11. Цетановое число синтетического ДТ определяли с помощью анализатора качества нефтепродуктов SHATOX SX-300.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Размер кристаллитов кобальта Co<sup>0</sup> (табл. 1), рассчитанный по результатам РФА (уравнение Шеррера [10, 11]), ТПД H<sub>2</sub> и ПЭМ составляет 6–8 нм, что соответствует размерам частиц наиболее активных кобальтовых катализаторов [12, 13].

По данным ПЭМ общая дисперсность ( $D_{об}$ ) активного компонента композитного катализатора составила 11.7%, количество активных центров металла ( $n(Co^0)$ ) – 145 мкмоль/г, средневзвешенный размер частиц кобальта – 8.2 нм. Присутствие цеолита и бемита в составе композитного катализатора не оказывает влияния на размер кристаллитов кобальта [14]. По результатам СЭМ распределение кобальта по поверхности носит фрагментарный характер. Его содержание в композитном катализаторе примерно отвечает количеству катализатора синтеза ФТ, загруженного в состав композитного катализатора.

При исследовании ТПВ катализатора зафиксировано два пика при температурах 321 и 393°C с разными количествами поглощенного водорода – 231.5 и 766.9 мкмоль (H<sub>2</sub>)/г соответственно. Отношение объемов водорода близко к значению, равному 3 – величине, теоретически ожидаемой из стехиометрии восстановления оксидов кобальта Co<sup>+3</sup> → Co<sup>+2</sup> → Co<sup>0</sup> [7].

Методом ТПД NH<sub>3</sub> идентифицированы “средние” и “сильные” кислотные центры [15] для цеолита HZSM-5 и композитного катализатора (табл. 2). Общая кислотность HZSM-5 составила 681 мкмоль NH<sub>3</sub>/г, а катализатора – 538 мкмоль NH<sub>3</sub>/г. Максимумы десорбции для цеолита соответствуют температурам 243 и 477°C; максимумы десорбции для катализатора – 238 и 429°C. Соотношение количества десорбированного аммиака с центров разной силы для цеолита и катализатора близко к 1.

Результаты испытаний активности и селективности катализатора представлены в табл. 3. С повышением температуры от 230 до 250°C степень конверсии CO увеличилась вдвое (от 42.3 до 85.9%); селективность по УВ C<sub>5+</sub> неожиданно возросла, что в совокупности привело к увеличению производительности катализатора в 2.6 раза. Закономерно с ростом температуры повысилась почти в 2 раза селективность по CO<sub>2</sub> [16].

**Таблица 2.** Кислотность композитного катализатора и цеолита

Образец	Средние кислотные центры		Сильные кислотные центры		Общая кислотность, мкмоль NH <sub>3</sub> /г
	$T_{\max}$ , °C	кислотность мкмоль NH <sub>3</sub> /г	$T_{\max}$ , °C	кислотность мкмоль NH <sub>3</sub> /г	
Композитный катализатор HZSM-5	238	271	429	267	538
	243	340	477	342	681

**Таблица 3.** Активность и селективность катализатора ( $P = 2.0$  МПа, ОСГ = 1000 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO = 2)

$T$ , °C	$X_{CO}$ , %	Селективность, %				Производительность, кг/(м <sup>3</sup> ч)
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	CO <sub>2</sub>	
230	42.3	26.5	19.3	52.5	1.8	50.3
240	75.6	18.7	11.9	67.1	2.3	106.0
250	85.9	13.8	8.2	72.8	3.3	130.3

Наблюдаемые эффекты вызваны, по-видимому, с одной стороны диффузионными ограничениями, с другой – позитивным влиянием на селективность по УВ C<sub>5+</sub> реакционной воды [17, 18]. Вода, испытывая диффузионные затруднения с удалением из глубины гранулы, может сдвигать равновесие реакции водяного газа (WGS) в сторону образования CO<sub>2</sub>, а также способствовать увеличению селективности по жидким УВ C<sub>5+</sub> [17, 18]. С ростом конверсии СО парциальное давление паров воды в реакционной смеси повышается и это увеличивает селективность по указанным углеводородам.

Анализ фракционного и группового составов УВ C<sub>5+</sub> (табл. 4) показывает, что с ростом температуры доля вторичных реакций, протекающих на кислотных центрах катализатора, увеличивается. Количество разветвленных парафинов, растет, о чем свидетельствует повышение в 1.6 раза соотношения *изо/н*. Также увеличивается доля олефинов, преимущественно разветвленных, на что указывает параметр *о/н*, который вырос почти в 1.8 раза. Повышение температуры синтеза приводит к значительному уменьшению доли *н*-парафинов во всех фракциях углеводородов. Очевидно, это связано с ростом скорости вторичных гидро-

**Таблица 4.** Состав продуктов синтеза углеводородов в зависимости от температуры синтеза

Температура синтеза, °C	Углеводороды	Содержание, мас. %			<i>изо/н</i>	<i>о/н</i>
		C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> -C <sub>19</sub>	C <sub>19+</sub>		
230	<i>н</i> -Парафины	17.0	21.0	6.5	0.67	0.56
	<i>изо</i> -Парафины	9.6	8.1	1.7		
	<i>н</i> -Олефины	13.3	2.0	0.0		
	<i>изо</i> -Олефины	13.1	7.7	0.0		
	<b>Σ</b>	<b>53.0</b>	<b>38.8</b>	<b>8.2</b>		
240	<i>н</i> -Парафины	12.6	18.4	5.2	0.76	0.71
	<i>изо</i> -Парафины	9.7	10.8	1.7		
	<i>н</i> -Олефины	18.2	2.3	0.0		
	<i>изо</i> -Олефины	13.8	7.3	0.0		
	<b>Σ</b>	<b>54.3</b>	<b>38.8</b>	<b>6.9</b>		
250	<i>н</i> -Парафины	9.0	13.2	3.6	1.07	0.99
	<i>изо</i> -Парафины	11.6	10.6	2.1		
	<i>н</i> -Олефины	20.4	2.1	0.0		
	<i>изо</i> -Олефины	21.0	6.4	0.0		
	<b>Σ</b>	<b>62.0</b>	<b>32.3</b>	<b>5.7</b>		

**Таблица 5.** Свойства синтетической дизельной фракции (180–330°C)

Показатель	Температура синтеза, °С		
	230	240	250
Выход, %	38.0	35.0	31.0
Цетановое число	–	51.0	–
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	–	771.4	759.5
Вязкость, мм <sup>2</sup> /с	–	2.6	–
Температура помутнения, °С	–9.2	–12.8	–20.8
Температура застывания °С	–16.0	–21.0	–32.0
Температура вспышки, °С	–	57.0	–

процессов на кислотной составляющей композитного катализатора – цеолите HZSM-5 [19].

Температуры помутнения и застывания дизельной фракции (табл. 5) с ростом температуры синтеза снижаются, что связано с увеличением доли изомерных структур и уменьшением доли *n*-парафинов. Самые низкие значения температур помутнения и застывания составляют –20.8 и –32.0°C и отвечают требованиям, предъявляемым к зимнему дизельному топливу.

Вязкость, цетановое число и температура вспышки соответствуют ГОСТ Р55475-2013 “Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное”. Низкотемпературные свойства топлива, предназначенного для арктического региона, можно улучшить путем снижения температуры конца кипения дизельной фракции, например до 280°C.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установленные закономерности между температурой синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>, групповым и фракционным составами продуктов на композитном кобальтсодержащем катализаторе позволят определить технологические параметры для получения топлива с требуемыми характеристиками для арктического региона. Разработанный катализатор является перспективным для получения высококачественного низкозастывающего дизельного топлива.

Результаты работы получены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки № 10.2980.2017/4.6, с использованием оборудования ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энергетическая стратегия России на период до 2035 года (основные положения).

2. Камешков А.В., Гайле А.А. // Известия СПбГТИ (ТУ). 2015. № 29. С. 49.
3. Kemalov A.F., Kemalov R.A., Valiev D.Z., Abdrafikova I.M. // Life Science J. 2014. V. 11 (12s). P. 461.
4. Киселева Т.П., Алиев Р.Р., Целютина М.И. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2016. № 2. С. 3.
5. Ellepola J., Thijssen N., Grievink J., Baak G., Avhale A., Schijndel J. // Computers and Chemical Eng. 2012. V. 42. P. 2.
6. Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Салиев А.Н., Бакун В.Г., Сулима С.И. // Решение о выдаче патента РФ на изобретение по заявке № 20161503741/04(080819) от 12.09.2017.
7. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I. et al. // Catal. Today. 2017. V. 279. P. 107.
8. Narochnyi G.B., Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Bakun V.G. // Catalysis in Industry. 2016. V. 8. № 2. P. 139.
9. Sartipi S., Dijk J.E., Gascon J., Kapteijn F. // Applied Catalysis A: General. 2013. V. 456. P. 11–22.
10. Young R.A. Oxford University Press. 1995. P. 298.
11. Xu D., Li W., Duan H., Ge Q., Xu H. // Catalysis Letters. 2005. V. 102. P. 229.
12. Breejen J.P., Radstake P.B., Bezemer G.L., Bitter J.H., Frueth V., Holmen A., Jong K.P. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 7197.
13. Diehl F., Khodakov A.Y. // Oil & Gas Science and Technology – Rev. 2009. V. 64. № 1. P. 11.
14. Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Бакун В.Г., Сулима С.И., Якуба Э.С., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 1. С. 86.
15. Lonyi F., Valyon J. // Microporous and Mesoporous Materials. 2001. V. 47. P. 293.
16. Тараканов Д.А., Синева Л.В., Крылова А.Ю. // Катализ в промышленности. 2006. № 3. С. 18.
17. Rytter E., Holmen A. // ACS Catalysis. 2017. V. 7. P. 5321.
18. Iglesia E. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. V. 107. P. 53.
19. Ечевский Г.В., Токтарев А.В., Аксенов Д.Г., Кодепов Е.Г. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 3. С. 236.