

УДК 662.75

## НАНЕСЕННЫЙ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КОБАЛЬТОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ ФРАКЦИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н<sub>2</sub>

© 2018 г. А. П. Савостьянов<sup>1</sup>, Р. Е. Яковенко<sup>1,\*</sup>, А. Н. Салиев<sup>1</sup>, Г. Б. Нарочный<sup>1</sup>,  
С. А. Митченко<sup>1,2</sup>, И. Н. Зубков<sup>1</sup>, В. Н. Соромотин<sup>1</sup>, В. А. Кирсанов<sup>1</sup>

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

\*E-mail: jakovenko@lenta.ru

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

Поступила в редакцию 25.08.2017 г.

Представлены результаты исследования нанесенных бифункциональных кобальтовых катализаторов прямого получения из синтез-газа жидких углеводородов (УВ) топливных фракций. Изучено влияние цеолита ZSM-5 в структуре носителя, предварительно сформированного на основе связующего бемита, на каталитические и физико-химические свойства катализатора. Полученные катализаторы обладают высокими значениями механической прочности, что дает возможность использования их в трубчатых реакторах синтеза Фишера–Тропша (ФТ). Эффективность нанесенных бифункциональных катализаторов Co/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZSM-5) определяется количеством активных металлических центров кобальта, дисперсностью кристаллитов кобальта и общей кислотностью поверхности. С ростом кислотности катализатора увеличивается селективность образования топливных фракций за счет длинноцепочечных углеводородов. В то же время активность катализаторов падает, что приводит к снижению их производительности. Предполагается, что это связано с диффузионными ограничениями между центрами синтеза и гидрооблагораживания углеводородов.

**Ключевые слова:** синтез Фишера–Тропша, кобальтовые бифункциональные катализаторы, цеолит, крекинг, изомеризация, синтетические углеводороды, моторные топлива.

DOI: 10.7868/S0028242118030115

Повышенный спрос на жидкое моторное топливо обусловлен глобальным ростом его потребления и истощением запасов нефти – основного вида сырья для его производства [1]. В этой связи, все больший интерес исследователей вызывают альтернативные углеродсодержащие источники для получения качественных моторных топлив, такие как биомасса, шахтный метан, природный, попутный нефтяной и сланцевый газы, уголь [2–5]. Привлекательными особенностями указанных видов углеродсодержащего сырья являются их значительные запасы, относительная дешевизна, а в случае биомассы – возобновляемость. В обозримом будущем технологии моторных топлив из этих ресурсов могут стать конкурентоспособными производству их из природной нефти.

Известная [6] технология получения синтетических УВ по методу ФТ является наиболее привлекательной для получения моторных топлив из перечисленных выше сырьевых источников. Она включает в себя несколько стадий: получение синтез-газа, синтез УВ по методу ФТ,

гидрооблагораживание продуктов синтеза (крекинг высокомолекулярных УВ, изомеризация) [7]. В целом ее эффективность определяется интенсивностью процессов протекающих на каждой из стадий, их технологическим и аппаратным оформлением.

Одной из главных задач в разработке технологии получения синтетических топлив является управление селективностью по производимым продуктам на стадии синтеза УВ. На “классических” промышленных катализаторах ФТ на основе кобальта и железа молекулярно-массовое распределение синтезируемых продуктов обычно описывается уравнением Андерсона–Шульца–Флори (АШФ) [8], согласно которому селективность по бензиновой (C<sub>5</sub>–C<sub>11</sub>) и дизельной (C<sub>10</sub>–C<sub>18</sub>) фракциям ограничены значениями 45 и 30% соответственно. Для повышения эффективности стадии получения конденсированных УВ стремятся проводить синтез в условиях, обеспечивающих высокие значения вероятности роста углеводородной цепи  $\alpha > 0.9$ , характеризующей распределение УВ

в уравнении АШФ. В этом случае получается значительное количество высокомолекулярных парафинов ( $C_{18+}$ ) и требуется дополнительная стадия по гидропереработке УВ с целью увеличения выхода жидких УВ.

Стратегия в создании менее энергоемкой и более эффективной технологии заключается в настройке селективности процесса под требуемые продукты путем подбора каталитических систем и условий, позволяющих получать топливные фракции в одну стадию. В случае прямого синтеза топливных фракций из синтез-газа на бифункциональных катализаторах необходимость в отдельной стадии гидропереработки отпадает, так как они совмещают в себе функции синтеза и гидрооблагораживания УВ [9–12]. Использование дешевого сырья в сочетании с сокращением технологических стадий позволяет ожидать конкурентных преимуществ от технологий ХТЛ (переработка любого углеродсодержащего сырья в жидкие УВ) при получении жидких УВ из альтернативного нефти сырья.

В направлении создания и оптимизация катализаторов двойного назначения проводятся обширные исследования [13–16], опубликовано ряд обзоров [17, 18]. Ключевым параметром, определяющим эффективность таких каталитических систем, является степень контакта центров синтеза УВ (ФТ-составляющая) с центрами изомеризации и крекинга (кислотная составляющая). Авторы [19] считают, что максимальная интенсивность процесса на бифункциональных катализаторах достигается, когда скорость химических превращений не лимитируется скоростью переноса продуктов между указанными активными центрами. Количественное соотношение центров и их активность можно регулировать за счет введения в состав катализатора компонентов с ярко выраженными кислотными свойствами, например, цеолитов HZSM-5, HY, H $\beta$ , которые используются в промышленных процессах изомеризации и крекинга УВ [20].

По способу контактирования активных центров можно выделить несколько типов катализаторов: смешанные, типа “ядро-оболочка” и пропиточные [18]. Наиболее тесный контакт между активными центрами обеспечивают пропиточные катализаторы за счет прямого диспергирования активного компонента на цеолит. Пропиточным кобальтовым катализаторам двойного назначения, где активный компонент наносится непосредственно на кислотный носитель, посвящено множество работ (см. [21–27]). Однако следует отметить, что в большинстве работ цеолит используют в виде порошка без связующих веществ, что делает такие каталитические системы малоприспособленными для практического применения ввиду их низких механических свойств (прочность, истирание и т.д.).

Цель данной работы – изучение влияния цеолита ZSM-5 в структуре носителя, предварительно сформированного на основе связующего бемита, на каталитические и физико-химические свойства пропиточного бифункционального кобальтового катализатора, предназначенного для одностадийного синтеза моторных топливных фракций углеводородов по методу ФТа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление катализаторов.** Образцы катализаторов готовили на предварительно сформированных носителях. Носитель получали путем смешения порошков цеолита ZSM-5 в протонной форме (ООО “Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов”,  $SiO_2/Al_2O_3 = 40$ ) и бемита  $Al(OH)O$  (Sasol, ТН 80). Для пластификации в полученную смесь прибавляли водно-спиртовой раствор триэтиленгликоля с азотной кислотой (0.1 моль/моль  $Al_2O_3$ ) и перемешивали до пастообразного состояния. Цилиндрические гранулы носителя диаметром 2 мм и длиной 3 мм формовали методом экструзии, сушили 24 ч на воздухе при температуре 25 °С и подвергали термообработке по режиму: 80 °С – 4 ч; 100, 120, 140 °С – 1 ч; прокаливали при 500 °С в течение 4 ч в атмосфере воздуха до перехода бемита в  $Al_2O_3$ .

Пропитку носителей проводили водным раствором нитрата кобальта концентрацией 55% при температуре 70 °С в течение 0.5 ч. Катализаторы сушили 4 ч при 80 °С и по 1 ч при 100, 120 и 140 °С, затем прокаливали при 400 °С в течение 4 ч.

**Методики исследований катализатора.** Синтез УВ проводили в проточном изотермическом реакторе со стационарным слоем катализатора (10 см<sup>3</sup>), разбавленном 30 см<sup>3</sup> кварцевой крошки при давлении 2.0 МПа. Перед началом каталитических испытаний исследуемые образцы восстанавливали в токе водорода в течение 1 ч при температуре 400 °С и объемной скорости газа (ОСГ) 3000 ч<sup>-1</sup>. Затем проводили активацию катализаторов синтез-газом с соотношением  $H_2/CO = 2$  под давлением 2.0 МПа и ОСГ 1000 ч<sup>-1</sup> путем ступенчатого подъема температуры (2.5 °С · ч<sup>-1</sup>) от 180 °С до температуры 240 °С. После активации катализатора из сборников сливали продукты синтеза и проводили сравнительные балансовые опыты при постоянной температуре (240 °С), ОСГ 1000 ч<sup>-1</sup>,  $P = 2.0$  МПа в течение 100 ч непрерывной работы.

Анализ состава газообразных продуктов синтеза осуществляли методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе марки “Кристалл 5000” (Хроматэк, Россия), оснащенного детектором по теплопроводности и двумя колонками: первую – Haysep R, использовали

для анализа УВ  $C_1-C_5$  и  $CO_2$  (газ-носитель – гелий, расход –  $15 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ ); вторую – молекулярные сита NaX, предназначали для анализа CO,  $H_2$  и  $N_2$  (газ-носитель – аргон, расход –  $15 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ ). Режим температурно-программируемый со скоростью нагрева  $8^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Конденсированные продукты синтеза перегоняли при атмосферном давлении, выделяя три фракции: н.к. –  $180^\circ\text{C}$ ,  $180-330^\circ\text{C}$  и кубовый остаток ( $> 330^\circ\text{C}$ ). Состав полученных фракций УВ  $C_{5+}$  определяли методом капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent GC 7890 (Agilent, США), снабженном масс-селективным детектором MSD 5975C и капиллярной колонкой HP-5MS.

Содержание кобальта в образцах катализатора определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре ARLQUANT'X (Thermo Scientific, Швейцария) при следующих условиях: среда – воздух, тефлоновая подложка, эффективная площадь облучения  $48.9 \text{ мм}^2$ .

Фазовый состав образцов катализаторов устанавливали методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Thermo Scientific ARL X'TRA Powder Diffractometer с монохроматизированным  $CuK\alpha$ -излучением в интервале  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $80^\circ$  с использованием PDF-2 [28] в программном комплексе Crystallographica.

Исследование морфологии и микроэлементного состава поверхности катализаторов производили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе Quanta 200 (FEI, США), оснащенной системой энергодисперсионного анализа EDAX Genesis, с ускоряющим напряжением  $30 \text{ кВ}$ .

Исследование катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) осуществлялось на микроскопе Tecnai G<sup>2</sup> Spirit BioTWIN (FEI, США) с ускоряющим напряжением  $120 \text{ кВ}$ . Образцы предварительно восстанавливали азото-водородной смесью ( $H_2$  5% по объему) при линейном нагреве от комнатной температуры до  $500^\circ\text{C}$  в течение часа. Степень восстановления катализаторов определяли путем окисления в импульсном режиме восстановленных катализаторов газовой смесью 30%  $O_2$  и 70% He.

Определение текстурных характеристик поверхности катализаторов проводили на приборе ChemiSorb 2750 (Micromeritics, США). Предварительно образец дегазировали в токе гелия при  $200^\circ\text{C}$  для удаления влаги и других адсорбированных газов в течение 1 ч. Определение удельной поверхности производили по методу БЭТ с использованием в качестве адсорбата аргона (при температуре  $-196^\circ\text{C}$ ).

Исследование катализаторов методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) осуществляли на приборе ChemiSorb 2750 (Micromeritics, США). Образцы катализаторов дегазировали в атмосфере гелия при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Восстановление вели в потоке ( $20 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) газовой смеси состава 5%  $H_2$  и 95%  $N_2$  при линейном нагреве от комнатной температуры до  $800^\circ\text{C}$  со скоростью  $20^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Адсорбцию аммиака проводили при комнатной температуре в токе аммиачно-гелевой смеси (20%  $NH_3$  по объему) в течение 1 ч при комнатной температуре. Перед адсорбцией образцы катализаторов дегазировали в токе гелия при  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Удаление физически адсорбированного аммиака выполняли при  $100^\circ\text{C}$  в токе гелия в течение 0.5 ч. Десорбцию аммиака производили в интервале температур  $100-700^\circ\text{C}$  при линейном нагреве со скоростью  $20^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ , газ-носитель – гелий.

Механическую прочность на раздавливание определяли с помощью экстензометра ИПГ-1. Среднюю прочность гранул рассчитывали в МПа для двадцати отдельных результатов измерений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований были приготовлены образцы нанесенного катализатора с содержанием цеолита ZSM-5 в носителе 0, 10, 30 и 60 мас.%. Характеристики образцов бифункциональных катализаторов приведены в табл. 1.

Содержание кобальта в образцах катализатора находится в пределах 17.3–18.9 мас.%. Текстуальные характеристики образцов при увеличении доли цеолита в носителе изменяются: наблюдается увеличение удельной поверхности от 128.2 до  $245.5 \text{ м}^2/\text{г}$  и небольшой рост механической прочности, по отношению к образцу, не содержащему цеолит.

Каталитические свойства нанесенных катализаторов (табл. 2) изучены в непрерывном режиме работы не менее 100 ч.

Наибольшую активность в синтезе показал образец катализатора  $Co/Al_2O_3$ , не содержащий цеолита. Степень превращения CO для данного образца составила 57.2%, а селективность и производительность по УВ  $C_{5+}$  равны 73.1% и  $79.4 \text{ кг}/(\text{м}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$  соответственно. Введение цеолита в состав катализатора  $Co/Al_2O_3$  уменьшает его активность: конверсия CO снижается до 34.2% и увеличивается селективность по газообразным продуктам  $C_1-C_4$  за счет вклада вторичных реакций, в частности, (гидро)крекинга углеводородов, что в конечном итоге приводит к снижению производительности по углеводородам  $C_{5+}$  до  $49.1 \text{ кг}/(\text{м}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ .

**Таблица 1.** Состав и физико-химические характеристики катализаторов

№ п/п	Образец	Состав катализаторов, мас.%			$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Прочность на раздавливание, МПа	
		Co*	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> **	ZSM-5**		по торцу	по образующей
1	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.5	76.2	0	128.2	4.2	2.2
2	Co/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –10ZSM-5)	17.9	68.0	7.6	130.3	6.2	–
3	Co/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –30ZSM-5)	17.3	53.5	22,9	182.0	8.1	4.3
4	Co/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –60ZSM-5)	18.9	29.7	44.6	245.5	7.4	5.0

\* – по данным РФЛА

\*\* – расчетные данные

**Таблица 2.** Каталитические свойства образцов катализаторов в зависимости от содержания цеолита ZSM-5 в носителе при ОСГ = 1000 ч<sup>-1</sup>, T = 240 °С и P = 2.0 МПа

№ п/п	Образцы	Конверсия CO, %	Селективность, %				Производительность по C <sub>5+</sub> , кг/(м <sup>3</sup> <sub>кат.</sub> · ч)
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>5+</sub>	
1	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57.2	16.2	9.6	1.1	73.1	79.4
2	Co/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –10ZSM-5)	46.5	23.4	10.5	2.2	63.9	64.7
3	Co/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –30ZSM-5)	36.8	23.5	15.0	1.8	56.7	50.5
4	Co/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –60ZSM-5)	34.2	22.8	13.1	1.6	62.5	49.1

В табл. 3 приведены данные по фракционному составу C<sub>5+</sub> УВ.

В продуктах синтеза на катализаторе Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обнаружены высокомолекулярные УВ с температурой кипения более 330 °С в количестве 22.7% и УВ бензиновой и дизельной фракций в количествах 25.6% и 51.7% соответственно. При введении цеолита в состав катализатора Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> расчет содержание бензиновой фракции (до 47.8%) за счет крекинга высокомолекулярных и, частично, УВ дизельной фракции. Крекирующая способность катализаторов повышается с добавлением цеолита – содержание УВ с температурой кипения >330 °С монотонно снижается до величины в 3 раза меньшей, чем на катализаторе без цеолита. Молекулярно-массовое распределение УВ для исследованных образцов показано на рис. 1.

Жидкие УВ для катализатора Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены в основном алканами нормального строения (93.7%). Наличие небольшой доли изоалканов и алкенов в продуктах синтеза, очевидно, объясняется собственной кислотностью оксида алюминия (рис. 1а, табл. 4). Введение цеолита в состав катализатора Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует протеканию реакций изомеризации. Как видно

из рис. 1б–1г и табл. 4 жидкие УВ, полученные на цеолитсодержащих катализаторах, включают значительное количество изомеров, о чем свидетельствует параметр *изо/н*. Рост содержания олефинов в продуктах является следствием протекающих реакций крекинга. Максимальное отношение олефинов к парафинам (о/п) для образца Co/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–60ZSM-5) достигает 0,446, т.е. возрастает на порядок по сравнению с катализатором без цеолита.

Уменьшение *изо*-алканов в составе продуктов синтеза для образца катализатора Co/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–60ZSM-5), содержащего наибольшее количество цеолита, может быть связано с меньшей скоростью гидрирования *изо*-олефинов, образующихся при крекинге первичных продуктов синтеза ФТ.

Исследованные образцы катализаторов были охарактеризованы методами РФА, СЭМ, ПЭМ, ТПВ и ТПД NH<sub>3</sub>. На рис. 2 приведены рентнограммы невосстановленных катализаторов. Все они обладают ярко выраженными рефлексами дифракции на Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в области углов 2θ ≈ 18°–58°. Образцы с добавкой цеолита имеют также рефлексы в диапазоне углов 2θ ≈ 7°–23°, относящиеся к цеолиту ZSM-5. Фаза Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлена двумя рефлексами при 2θ ≈ 55°–65°. Расчет среднего

**Таблица 3.** Фракционный состав продуктов синтеза на нанесенных катализаторах с различным содержанием цеолита

№ п/п	Образцы	Фракционный состав углеводородов C <sub>5+</sub> , мас. %		
		н.к. –180 °С	180–330 °С	>330 °С
1	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.6	51.7	22.7
2	Co/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –10ZSM-5)	34.7	43.7	21.6
3	Co/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –30ZSM-5)	41.8	46.2	12.0
4	Co/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –60ZSM-5)	47.8	44.6	7.6

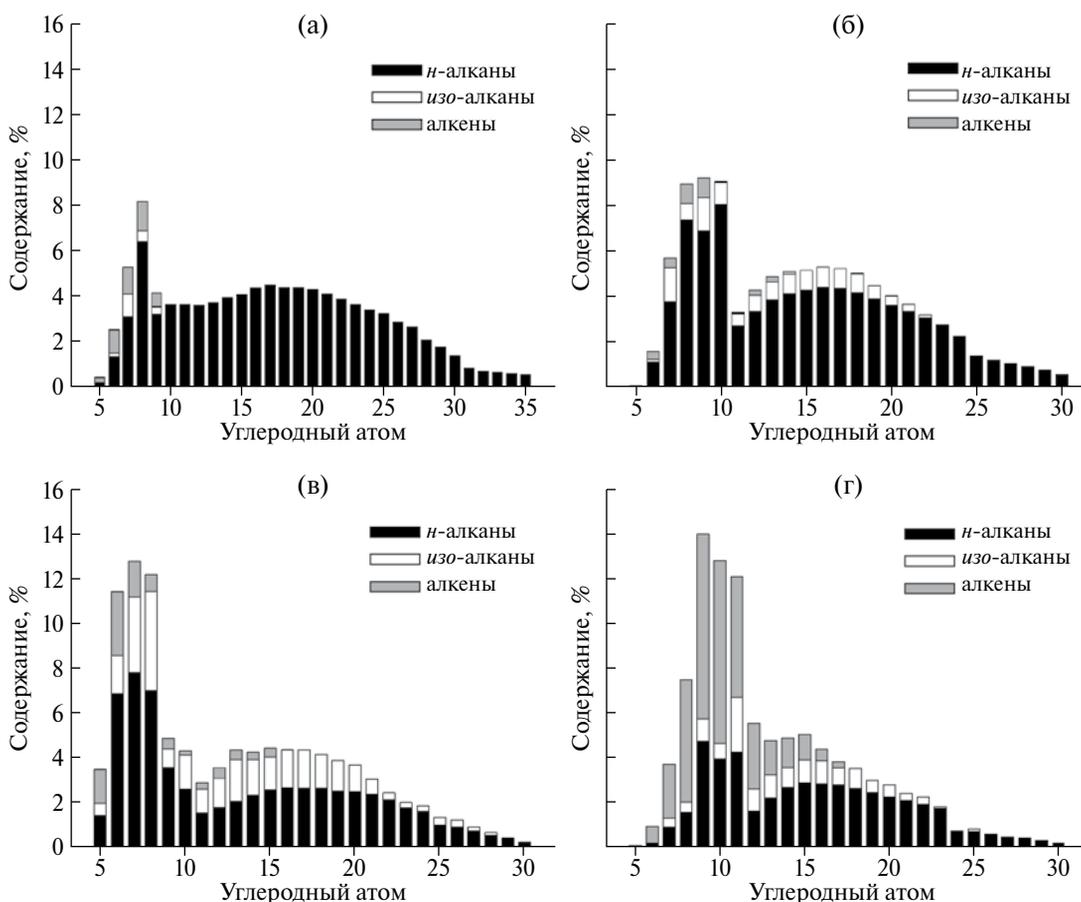
размера кристаллитов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> проводили для характеристической линии со значением 2θ равным 36.9° по уравнению Шеррера [29].

Размеры кристаллитов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> находятся в пределах 16–19 нм.

Микрофотографии поверхности катализаторов в оксидной форме (рис. 3), полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, показали существенное различие поверхности

образцов. Для катализатора Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерна более однородная поверхность, добавка цеолита в его состав приводит к сильному изменению ее морфологии. Наиболее четко выраженное влияние цеолита на морфологию прослеживается для образца с наибольшим содержанием цеолита Co/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–60ZSM-5) (рис. 3г).

За счет добавки цеолита в состав катализатора происходит заметное изменение содержания



**Рис. 1.** Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза для образцов катализатора: (а) – Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (б) – Co/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–10ZSM-5); (в) – Co/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–30ZSM-5); (г) – Co/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–60ZSM-5).

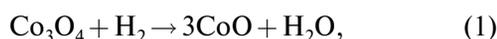
**Таблица 4.** Групповой состав продуктов синтеза

№ п/п	Образцы	Содержание, %			изо/н	о/п
		н-алканы	изо-алканы	олефины		
1	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93.7	1.9	4.4	0.02	0.046
2	Co/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –10ZSM-5)	84.1	12.6	3.3	0.15	0.034
3	Co/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –30ZSM-5)	62.8	28.0	9.2	0.45	0.101
4	Co/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –60ZSM-5)	55.3	13.8	30.8	0.25	0.446

кремния и алюминия: доля кремния повышается до 22.9%, соответственно содержание алюминия падает с 33.6% до 15.4% (табл. 5).

Результаты исследований методом ТПВ приведены на рис. 4. Во всех спектрах присутствуют два интенсивных пика восстановления с максимумами в области температур 374–384 °С и 622–662 °С, которые далее обозначаются как пик 1 и пик 2 (табл. 6).

Пики восстановления 1 и 2 для всех катализаторов относятся к стадийному восстановлению оксида кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до металлического кобальта Co<sup>0</sup> [30, 31] по уравнениям:



Спектры ТПВ для образцов с цеолитом отличаются от катализатора Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Происходит смещение температурного максимума для реакции (1) (пик 1) примерно на десять градусов в сторону более высокой температуры. Температурный максимум восстановления для реакции (2) (пик 2)

находится в интервале температур 622–662 °С. Введение цеолита смещает положение пика 2 в сторону низких температур, что обусловлено уменьшением доли оксида алюминия в образцах: взаимодействие оксида кобальта с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к образованию трудно восстанавливаемых алюминатов кобальта [32, 33]. Добавка цеолита в катализатор Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивает поглощение водорода (табл. 6), т.е. способствует повышению восстанавливаемости катализаторов за счет ослабления взаимодействия поверхностных частиц кобальта с носителем и уменьшения содержания алюмината кобальта. Рост отношения площадей (S<sub>2</sub>/S<sub>1</sub>) двух основных пиков с 2.05 (образец 1) до 2.54 (образец 4) свидетельствует о том, что количество водорода, пошедшего на реакции 1 и 2, стремится к теоретически ожидаемому значению равному 3, исходя из стехиометрии реакций (1) – (2).

Для предварительно восстановленных катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5) было определено распределение кристаллитов кобальта по размерам. Средний размер кристаллитов вычисляли по формуле, нм [34]:

$$d_{cp}(\text{Co}^0) = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2}, \quad (4)$$

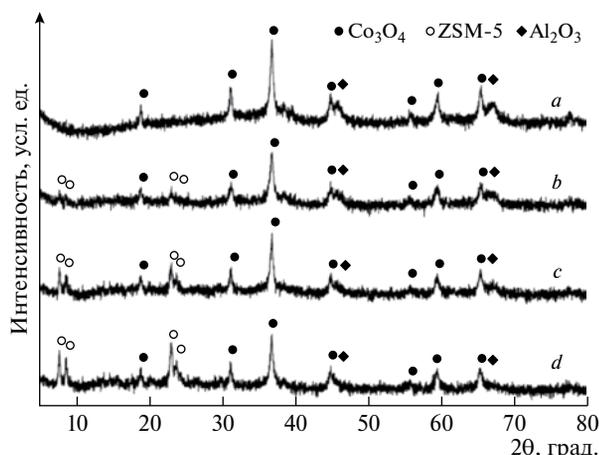
где n<sub>i</sub> – число частиц с диаметром d<sub>i</sub>.

По этим данным были рассчитаны дисперсность кобальта (D, %) , степень восстановления катализатора (R, %) и количество активных металлических центров (n(Co<sup>0</sup>)) (табл. 9) [35, 36]:

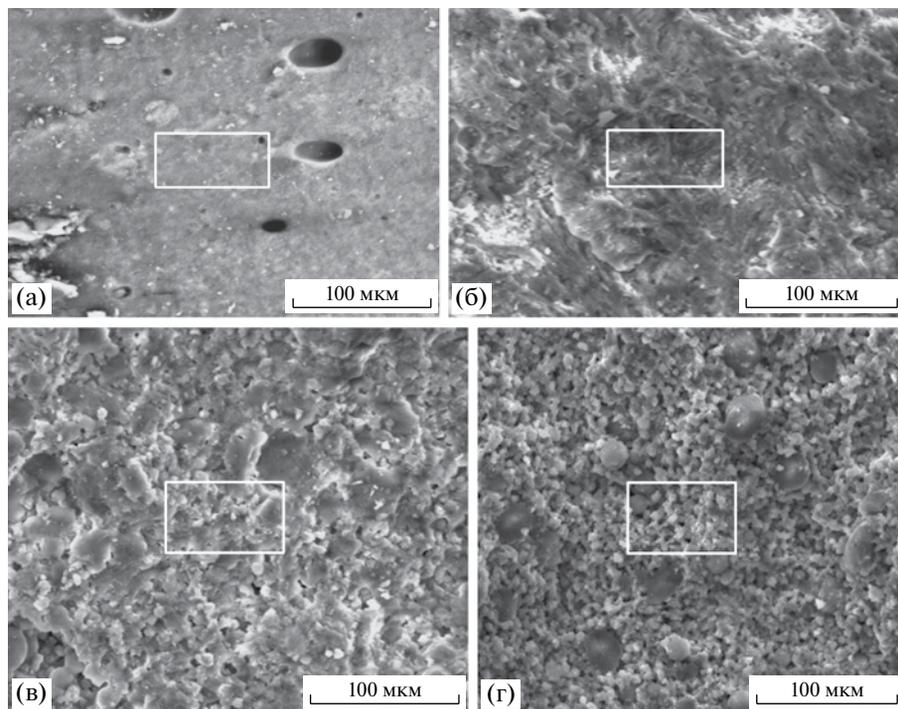
$$D = \frac{96}{d_{cp}(\text{Co}^0)} \%, \quad (5)$$

где d<sub>cp</sub>(Co<sup>0</sup>) – средний размер кристаллитов металлического кобальта, нм.

$$R = \frac{v(\text{O}_2) \cdot \left(\frac{3}{2}\right) \cdot \text{Ar}(\text{Co})}{m(\text{Co})} \times 100\%, \quad (6)$$



**Рис. 2.** Рентгенограммы катализаторов: a – Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b – Co/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–10ZSM-5); c – Co/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–30ZSM-5); d – Co/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–60ZSM-5).



**Рис. 3.** Электронные фотографии поверхности образцов катализаторов в оксидной форме: (а) –  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (б) –  $\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{ZSM-5})$ ; (в) –  $\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{ZSM-5})$ ; (г) –  $\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{ZSM-5})$ .

где  $\nu(\text{O}_2)$  – количество поглощенного кислорода, моль/ $\Gamma_{\text{кат.}}$ ;  $A_r(\text{Co})$  – атомная масса кобальта, г/моль;  $m(\text{Co})$  – масса кобальта в катализаторе, г.

$$n(\text{Co}^0) = \frac{m(\text{Co}) \cdot D}{A_r(\text{Co}) \cdot 100} \quad (7)$$

Для всех образцов размер кристаллитов кобальта находится в интервале 3–10 нм. За счет добавки цеолита в состав катализатора  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит незначительное укрупнение средних размеров кристаллитов от 6 до 7 нм (табл. 7).

Степень восстановления катализатора  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  является наименьшей из всех образцов – 24.5% (см. табл. 7). На цеолитсодержащих катализаторах за счет снижения количества алюмината кобальта

и ослабления взаимодействия поверхностных частиц кобальта с носителем растет степень восстановления ( $R$ ) от 28.8 до 38.9%. Добавление цеолита в состав катализатора  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  сказывается на дисперсности активного компонента – происходит ее уменьшение. Для катализатора  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  значение дисперсности  $D$  максимально и равно 16.0%.

Таким образом, повышение содержания цеолита в составе катализатора  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к уменьшению дисперсности активного компонента, в результате чего количество активных металлических центров  $n(\text{Co}^0)$ , участвующих в реакциях синтеза, снижается с 475 до 425–433 мкмоль/ $\Gamma_{\text{кат.}}$ .

**Таблица 5.** Элементный состав выбранного участка поверхности образцов катализаторов

№ п/п	Образцы	Содержание, мас.%			
		Co	Al	O	Si
1	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	9.4	33.6	57.0	–
2	$\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{ZSM-5})$	19.7	30.4	43.7	6.2
3	$\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{ZSM-5})$	14.9	20.2	45.0	19.9
4	$\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{ZSM-5})$	17.7	15.4	43.9	22.9

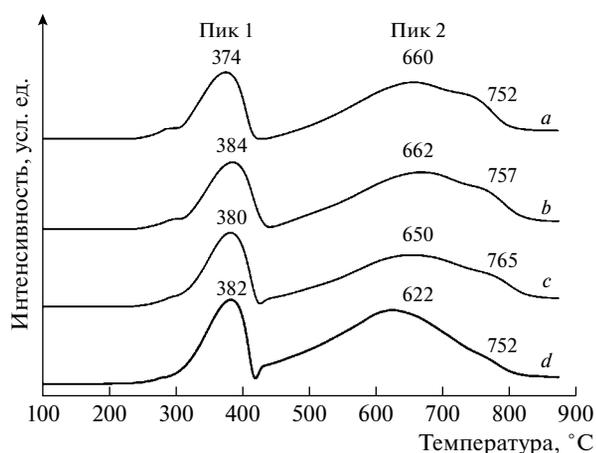


Рис. 4. Спектры ТПВ образцов катализаторов: *a* –  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; *b* –  $\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{ZSM-5})$ ; *c* –  $\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{ZSM-5})$ ; *d* –  $\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{ZSM-5})$ .

Методом ТПД  $\text{NH}_3$  была измерена кислотность цеолита ZSM-5 и образцов катализаторов (табл. 8). Максимальная кислотность наблюдалась для цеолита ZSM-5 и составила 685 мкмоль  $\text{NH}_3/\text{г}_{\text{кат}}$ ; минимальная – для образца катализатора, не содержащего цеолит (207 мкмоль  $\text{NH}_3/\text{г}_{\text{кат}}$ ). Добавка цеолита в катализатор  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличивает его кислотные свойства.

Повышение кислотности катализатора отражается на селективности процесса, проявляющейся в росте выхода олефинов за счет парафинов  $\text{C}_{5+}$  нормального строения (рис. 6). В наибольшей степени – почти в 3 раза – падает содержание длинноцепочечных углеводородов  $\text{C}_{19+}$  в продуктах синтеза на катализаторе с максимальной кислотностью поверхности.

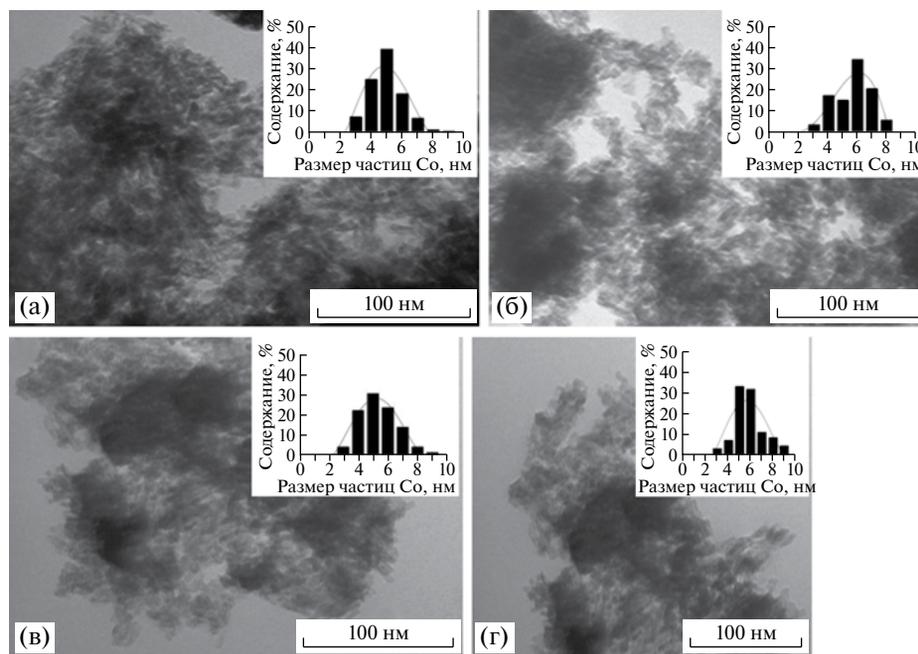
Таким образом, введение цеолита ZSM-5 в состав носителя катализатора синтеза углеводородов  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет изменять селективность процесса по углеводородам топливных фракций в сторону увеличения их выхода. Однако производительность таких бифункциональных катализаторов ниже (см. табл. 2), чем катализатора синтеза ФТ  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Падение производительности исследованных образцов по углеводородам  $\text{C}_{5+}$  симбатно повышению концентрации цеолита в катализаторе. Это может быть вызвано как уменьшением количества активных металлических центров  $\text{Co}^0$  (табл. 7), так и нарастающими диффузионными ограничениями вследствие введения в состав катализатора мелкопористого цеолита ZSM-5 [38]. Как известно [39], эффективность бифункциональных кобальтцеолитных каталитических систем в синтезе ФТ сильно зависит от кислотности, пористой структуры цеолита и распределения кобальта

Таблица 6. Спектры ТПВ образцов катализаторов в зависимости от содержания цеолита

№ п/п	Катализатор	Пик 1		Пик 2		$S_2/S_1$
		$T, ^\circ\text{C}$	мкмоль $\text{H}_2/\text{г}_{\text{кат}}$	$T, ^\circ\text{C}$	мкмоль $\text{H}_2/\text{г}_{\text{кат}}$	
1	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	374	803	660	1651	2.05
2	$\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{ZSM-5})$	384	799	662	1799	2.25
3	$\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{ZSM-5})$	380	843	650	1993	2.36
4	$\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{ZSM-5})$	382	928	622	2361	2.54

Таблица 7. Физико-химические свойства катализаторов

Образцы	$d_{\text{cp}}(\text{Co}), \text{нм}$	$D, \%$	$R, \%$	$n(\text{Co})^0, \text{мкмоль}/\text{г}_{\text{кат}}$
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$6.0 \pm 1.1$	16.0	24.5	475
$\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{ZSM-5})$	$6.5 \pm 1.1$	14.7	28.8	446
$\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{ZSM-5})$	$6.6 \pm 1.4$	14.5	32.8	425
$\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{ZSM-5})$	$7.1 \pm 1.4$	13.5	38.9	433

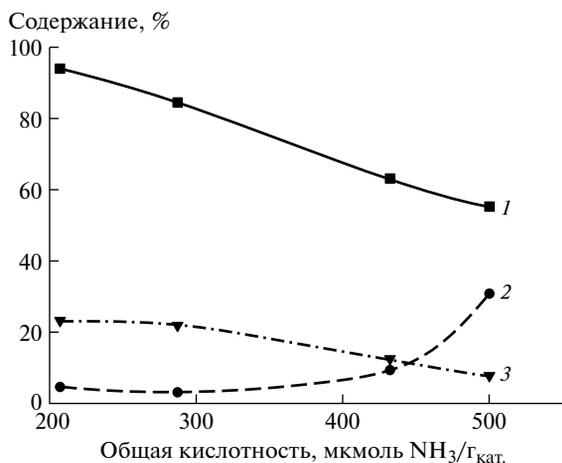


**Рис. 5.** ПЭМ микрофотографии восстановленных катализаторов и гистограммы распределения размера частиц кобальта: (а) –  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (б) –  $\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{ZSM-5})$ ; (в) –  $\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{ZSM-5})$ ; (г) –  $\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{ZSM-5})$ .

в различных степенях окисления между порами и внешней поверхностью гранул. Не менее важна и дисперсность кристаллитов кобальта: более высокая дисперсия кобальта возможна на образцах с меньшей кислотностью и широкими каналами пор [38].

При разработке прочного и высокопроизводительного нанесенного бифункционального катализатора на основе цеолита и связующего бемита наряду с механической прочностью важно обеспечить не

только оптимальное соотношение центров синтеза и гидрооблагораживания углеводородов, но и их доступность. Можно полагать, что катализатор должен обладать развитой системой крупных транспортных пор, облегчающих массоперенос продуктов синтеза ФТ и крекинга. Поиск путей получения таких бифункциональных каталитических систем путем варьирования состава и способов приготовления катализатора представляет научный и практический интерес.



**Рис. 6.** Зависимость состава продуктов от общей кислотности катализаторов: 1 – *n*-парафины  $\text{C}_{5+}$ , 2 – олефины, 3 – углеводороды  $\text{C}_{19+}$ .

**Таблица 8.** Общая кислотность цеолита и образцов бифункционального нанесенного катализатора

Образец	Общая кислотность, $\mu\text{моль NH}_3/\gamma_{\text{кат}}$ .
ZSM-5	685
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	207
$\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{ZSM-5})$	287
$\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{ZSM-5})$	432
$\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{ZSM-5})$	504

## ВЫВОДЫ

1. Получены механически прочные нанесенные бифункциональные кобальтовые катализаторы получения топливных фракций углеводородов на основе цеолита ZSM-5 и связующего бемита.

2. Установлено, что эффективность нанесенных бифункциональных катализаторов  $\text{Co}/(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZSM-5})$  определяется количеством активных металлических центров кобальта, дисперсностью кристаллитов кобальта и общей кислотностью поверхности. С ростом кислотности катализатора увеличивается селективность образования топливных фракций за счет длинноцепочечных углеводородов. В то же время активность катализаторов падает, что приводит к снижению их производительности.

3. Состав и способ приготовления бифункционального катализатора должен обеспечивать оптимальную пористую структуру, снижающую диффузионные ограничения между центрами синтеза и гидрооблагораживания углеводородов.

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).

Выражаем благодарность ООО “Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов” за предоставленные образцы цеолита HZSM-5 и компании Sasol Germany GmbH в лице Александра Малышева за образцы бемита.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- World Energy Outlook 2011 // Special Report, IEA.
- Kibby C., Jothimurugesan K., Das T., Lacheen H.S., Rea T., Saxton R.J. // *Catalysis Today*. 2013. V. 215. P. 131.
- Ail S.S., Dasappa S. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. V. 58. P. 267.
- Wang Y., Zhao W., Li Z., Wang H., Wu J., Li M., Hu Z., Wang Y., Huang J., Zhao Y. // *J. of Porous*. 2015. V. 22. P. 339.
- Bartis J.T., Camm F., Ortiz D.S. *Producing Liquid Fuels from Coal: Prospects and Policy Issues*. RAND Corporation. Santa Monica. CA. 2008. P. 167.
- Ланидус А.Л., Крылова А.Ю. // *Успехи химии*. Т. 67. 1998. С. 1032.
- Sartipi S., Dijk J.E., Gascon J., Kapteijn F. // *Applied Catalysis A: General*. 2013. V. 456. P. 11.
- Freitez A., Pabst K., Kraushaar-Czarnetzki B., Schaub G. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011. V. 50. P. 13732.
- Yang G., Xing C., Hirohama W., Jin Y., Zeng C., Suehiro Y., Wang T., Yoneyama Y., Tsubaki N. // *Catalysis Today*. 2013. V. 215. P. 29.
- Jin Y., Yang R., Mori Y., Sun J., Taguchi A., Yoneyama Y., Abe T., Tsubaki N. // *Applied Catalysis A: General*. 2013. V. 456. P. 75.
- Kang S.-H., Ryu J.-H., Kim J.-H., Prasad P.S.S., Bae J.W., Cheon J.-Y., Jun K.-W. // *Catalysis Letters*. 2011. V. 141. P. 1464.
- Савостьянов А.П., Яковенко П.Е., Нарочный Г.Б., Салиев А.Н., Зубков И.Н., Митченко С.А. // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: технические науки*. 2016. № 3. С. 92.
- Zhang Q., Cheng K., Kang J., Deng W., Wang Y. // *ChemSusChem* 2014. V. 7. P. 1251.
- Espinosa G., Domingueza J.M., Morales-Pachecob P., Tobona A., Aguilera M., Benitez J. // *Catalysis Today*. 2011. V. 166. P. 47.
- Majewska J., Michalkiewicz B. // *International J. of Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 8668.
- Lee D.-K., Kim D.-S., Kim T.-H., Lee Y.-K., Jeong S.-E., Le N.T., Cho M.-J., Henam S.D. // *Catalysis Today*. 2010. V. 154. P. 237.
- Sartipi S., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. // *Catalysis Science and Technology*. 2014. V. 4. P. 893.
- Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // *Усп. химии*. 2015. Т. 84. № 11. С. 1176.
- Feller A., Guzman A., Zuazo I., Lercher J.A. // *Journal of Catalysis*. 2004. V. 224. P. 80.
- Лупин П.В., Доронин В.П., Гуляева Т.И. // *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 5. С. 372.
- Величкина Л.М., Восмеригова Л.Н., Коробицына Л.Л., Канашевич Д.А., Восмеригов А.В., Абдюсупов Г.Г. // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2016. № 1. С. 13.
- Sartipi S., Parashar K., Makkee M., Gascon J., Kapteijn F. // *Catalysis Science and Technology*. 2013. V. 3. P. 572.
- Sartipi S., Alberts M., Meijerink M.J., Keller T.C., Perez-Ramirez J., Gascon J., Kapteijn F. // *ChemSusChem*. 2013. V. 6. P. 1646.
- 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.
- Calleja G., Lucas A., Grieken R. // *Fuel*. 1995. V. 74. P. 445.
- Cheng K., Zhang L., Kang J., Peng X., Zhang Q., Wang Y. // *Chemistry a European J*. 2014. V. 20. P. 1.

27. *Dalil M., Sohrabi M., Royae S.J.* // *J. of Industrial and Engineering Chemistry*. 2012. V. 18. P. 690.
28. PDF-2. The powder diffraction file™. International Center for Diffraction Data (ICDD), PDF-2 Release. 2012. web site: [www.icdd.com](http://www.icdd.com) (2014).
29. *Young R.A.* The Rietveld Method. Oxford University Press, 1995. P. 298.
30. *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. 1.
31. *Pardo-Tarifa F., Cabrera S., Sanchez-Dominguez M., Boutonnet M.* // *International journal of hydrogen energy*. 2017. P. 1–12.
32. *Jacobs G., Das T.K., Zhang Y., Li J., Racollet G., Davis B.H.* // *Applied Catalysis A: General*. 2002. V. 233. —. 263.
33. *Parnian M.J., Najafabadi A.T., Mortazavi Y., Khodadadi A.A., Nazzari I.* // *Applied Surface Science*. 2014. V. 313. P. 183.
34. *Hou Z., Gao J., Guo J., Liang D., Lou H., Zheng X.* // *Journal of Catalysis*. 2007. V. 250. P. 331.
35. *Wang S., Yin Q., Guo J., Ru B., Zhu L.* // *Fuel*. 2013. V. 108. P. 597.
36. *Tavasoli A., Abbasloua R.M., Trepanier M., Dalai A.K.* // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 345. P. 134.
37. *Lonyi F., Valyon J.* // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2001. V. 47. P. 293.
38. *Bessell S.* // *Applied Catalysis A: General*. 1995. V. 126. P. 235.
39. *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.