

ВЛИЯНИЕ ТИПА ЦЕОЛИТА КАК КОМПОНЕНТА КОМПОЗИТНОГО КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

^{*}Е.В. Кривенцева, аспирант, ^{*,**}К.О. Грязнов, аспирант,
^{**}Е.Ю. Хатькова, аспирант, ^{**,***}Л.В. Синева, ведущий научный сотрудник,
^{**,***}В.З. Мордкович, заведующий отделом

^{*}кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого
топлива им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

^{**}Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
г. Троицк, 142190 Россия

^{***}ООО «ИНФРА Технологии», Москва, 125009 Россия
e-mail: kriventceva@tisnum.ru

В статье исследована зависимость состава продуктов синтеза Фишера–Тропша от типа цеолита в составе композитного катализатора. При анализе результатов учтены структурные особенности, наличие катиона щелочного металла, общая кислотность. В качестве активного металла использовали мелкодисперсный скелетный кобальт. Установлено, что в присутствии цеолита в Н-форме образуется большее количество ненасыщенных и разветвленных углеводородов. Кобальтовый композитный катализатор на основе цеолита HBeta активнее и производительнее в синтезе углеводородов C₅₊ из СО и Н₂, чем катализатор на основе цеолита КА. Сделаны предположения о роли кислотных центров цеолита во вторичных превращениях углеводородов, образовавшихся из СО и Н₂ на скелетном кобальте.

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

Синтез Фишера–Тропша является ключевой стадией технологии получения синтетической нефти и топлив высокого качества из углеродсодержащего сырья, в частности, природного и попутного газа, сланцевого газа, угля, биомассы. Технология привлекает все большее внимание в последние годы как альтернатива использованию истощающихся запасов нефти. Актуальности добавляет решение экологических проблем, связанных как с утилизацией попутного и сланцевого газа и переработкой биомассы, так и с высоким качеством получаемых компонентов моторных топлив [1, 2].

Продукт синтеза Фишера–Тропша, полученный в присутствии традиционных кобальтовых катализаторов, представляет собой широкую фракцию углеводородов преимущественно линейного строения [2, 3]. Непредельные углеводороды представлены главным образом α-олефинами, а содержание ароматических и кислородсодержащих соединений минимально. Получаемые синтетические углеводороды не содержат серы, могут быть использованы как прекурсоры различных видов топлив и химических веществ. Природа катализатора и условия проведения синтеза определяют как групповой, так и фракционный состав получаемых углеводородов.

В настоящее время и в промышленности, и в лабораторной практике преимущественно используют нанесенные кобальтовые системы [2, 4]. Однако для синтеза Фишера–Тропша можно использовать и «скелетные» кобальтовые ката-

лизаторы (кобальт Ренея) [5], свойства которых отличаются от свойств нанесенных систем. Скелетный кобальт получают удалением алюминия или кремния из их стехиометрических сплавов с кобальтом. В результате образуется высокоактивный, но пирофорный металл, который требует специальных условий хранения. Преимущество кобальта Ренея — это высокая теплопроводность за счет структуры металлической фазы, что особенно важно для синтеза Фишера–Тропша, который отличается сильной экзотермичностью и необходимостью эффективного отвода тепла из зоны реакции [2, 3, 6]. Перегревы в слое и отдельных гранулах традиционных катализаторов приводят к укрупнению кристаллитов кобальта и снижению активности и селективности системы.

Известно, что получаемые углеводороды могут подвергаться различным превращениям в присутствии твердых кислот, к которым относятся смешанные оксиды и цеолиты [7]. Нанесение на твердую кислоту (например, на цеолит) солей металлов приводит к формированию катализаторов, в которых совмещены особенности металлических и кислотных контактов. Такие катализаторы предлагается использовать для получения смеси синтетических углеводородов, обогащенных изопродуктами [8–10]. В ряде работ [2, 10] обсуждается механизм, согласно которому олефины, образовавшиеся из СО и Н₂ на металлосодержащих центрах, или их интермедиаты могут подвергаться вторичным

превращениям, в частности, изомеризации и/или гидроизомеризации, а алканы могут подвергаться гидрокрекингу с образованием более коротких углеводородных цепочек. Вероятно, что состав продукта синтеза будет определяться относительными скоростями реакций на кислотных и металлических центрах.

Цель данной работы – изучить и сравнить влияние разных по типу и природе цеолитов – HBeta и KA, соответственно в H- и K-форме – на поведение композитного катализатора на основе скелетного кобальта в синтезе Фишера–Тропша, и в особенности на состав образующихся продуктов.

Экспериментальная часть

Катализаторы, исследованные в данной работе, были приготовлены экструзией по методикам, подробно описанным в патентах ООО «ИНФРА технологии» [11–13]. Отметим только, что паста содержала смесь высокодисперсных порошков алюминия (сферический и чешуйчатый, производства компании РУСАЛ) для обеспечения теплоотвода от активных центров сильно экзотермического синтеза Фишера–Тропша – 50 мас.% и высокодисперсный скелетный кобальт, полученный из сплава CoAl производства компании Alfa Aesar по методике, описанной в [5], – 20 мас.%. В пасту также вводили связующее, состоящее из бемита производства компании SASOL – 20 мас.%, и 10 мас.% цеолита HBeta (катализатор Co-HBeta) производства компании Zeolyst для катализатора в H-форме или цеолита KA производства компании SASOL (катализатор Co-KA), и жидкую фазу, содержащую пептизатор и пластификатор.

Пасту выдавливали поршневым экструдером через фильеру диаметром 2.5 мм. Экструдат выдерживали на воздухе, сушили и прокаливали. После измельчения получали гранулы наноструктурированного композитного материала длиной ~2.5 мм.

Перед синтезом катализаторы активировали в токе водорода, подаваемого с объемной скоростью (объем газа, проходящий через единичный объем катализатора в час) 3000 ч^{-1} при 400°C и 0.1 МПа в течение 1 ч.

После активации катализатор разрабатывали в токе синтез-газа под давлением 2 МПа, поднимая температуру от 170 до $231\text{--}235^\circ\text{C}$ на $3\text{--}10^\circ\text{C}$ каждые 6 ч. Синтез-газ (мольное соот-

ношение $\text{H}_2:\text{CO} = 2$, в состав смеси вводили 5 мол.% N_2 в качестве внутреннего стандарта) подавали с объемной скоростью 1000 ч^{-1} (в режиме оптимизации температуры), затем повышали до 4000 ч^{-1} с шагом 1000 ч^{-1} каждые 6–12 ч (одновременно температуру синтеза повышали на $3\text{--}6^\circ\text{C}$). Оптимальную температуру синтеза принимали соответствующей наибольшей производительности по углеводородам C_{5+} .

Состав продуктов синтеза определяли хроматографически. Анализ исходной смеси и газообразных продуктов (CH_4 , CO_2 , углеводороды $\text{C}_2\text{--C}_4$) проводили газо-адсорбционной хроматографией. Детектор – катарометр. Газ-носитель – гелий, расход газа – 20 мл/мин. Для разделения CO и CH_4 использовали колонку $3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ с молекулярными ситами CaA. Для разделения CO_2 и углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ – колонку с HayeSep ($3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$). Режим – температурно-программированный ($60\text{--}200^\circ\text{C}$, скорость нагрева – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Состав жидких углеводородов C_{5+} 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-программированный ($50\text{--}270^\circ\text{C}$, скорость нагрева – $4^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Каталитические характеристики образцов сравнивали по конверсии CO (количество CO от пропущенного, превратившееся во все продукты синтеза, %), активности (количество молей CO, прореагировавшее в секунду на 1 грамм Co), производительности (количество граммов углеводородов C_{5+} , полученное на 1 килограмм катализатора в час), селективности образования углеводородов C_{5+} и метана (количество молей CO, пошедшее на образование соответствующего продукта, от прореагировавшего, %) и выходам каждого из продуктов синтеза, образовавшихся из 1 м^3 исходного синтез-газа, приведенного к нормальным условиям.

Результаты и их обсуждение

Катализаторы, использованные в синтезе углеводородов из синтез-газа (CO и H_2) по методу Фишера–Тропша, отличались только типом цеолита, входящего в их состав. Одной из важных характеристик цеолита является структура пор и каналов (рис. 1) [14].

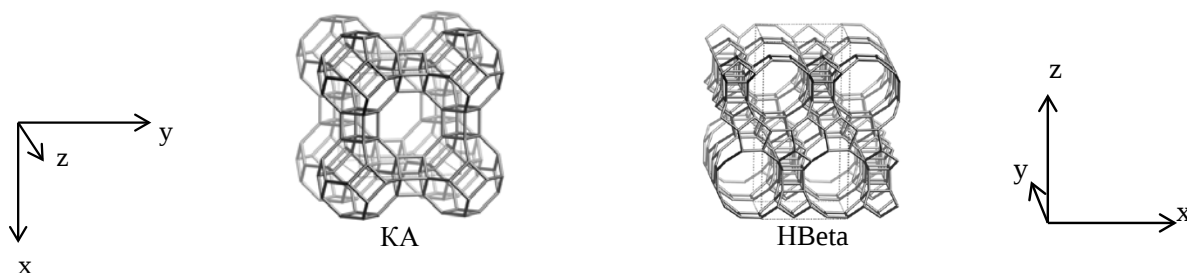
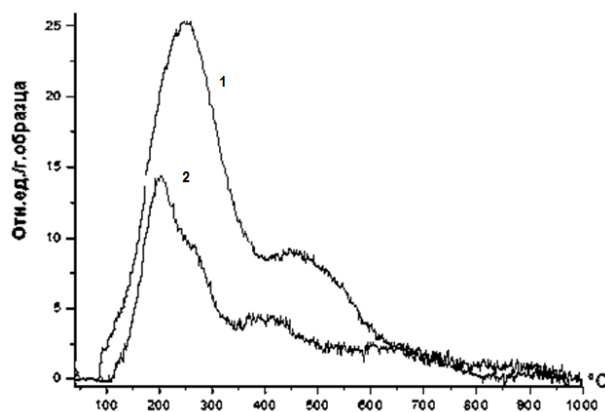


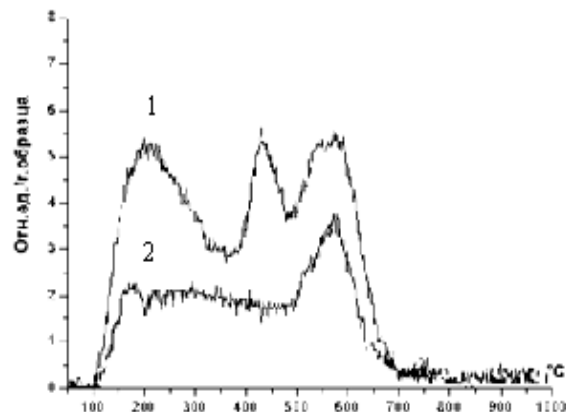
Рис. 1. Структура пор и каналов цеолитов [14].

Так, диаметр входных окон у цеолита Beta больше (5 и 6 Å), чем у цеолита A (4 Å), а размер полостей – меньше (6.7 и 11.0 Å соответственно). Цеолит KA, несмотря на больший размер полости, может пропускать в эти полости и выпускать из них молекулы меньших размеров, чем цеолит HBeta, в полости которого могут проникать молекулы больших размеров.

Определение структурных параметров гранул катализатора и общей кислотности цеолитов и катализаторов проводили методом термопрограммированной десорбции (ТПД) на приборе Autosorb-1C (Quantachrome Instruments).



а



б

Рис. 2. Кривые ТПД аммиака (а) цеолитов: 1 – HBeta, 2 – KA; (б) катализаторов: 1 – Co-HBeta, 2 – Co-KA.

Как видно из рис. 2а, в спектре ТПД цеолита HBeta (кривая 1) наблюдается максимум около 157°C в виде плеча (так называемая I-полоса [15]), отвечающий очень слабым бренстедовским центрам. Плечи 179, 215 и 300°C, дающие суммарный максимум 249°C, в соответствии со спектральными данными [16, 17] можно отнести к водородно-связанным и терминальным OH-группам. Высокотемпературные эффекты на кривой ТПД в области 400°C и выше 550°C относятся, по-видимому, к сильным бренстедовским и льюисовским центрам реальной поверхности цеолита HBeta.

Из спектра ТПД калийсодержащего цеолита видно (рис. 2а, кривая 2), что содержание и слабых, и сильных кислотных центров существенно ниже: можно видеть пики при 263°C (плечо), около 400°C (максимум) и 424°C (плечо), плохо разрешенный максимум 524°C и очень слабое плечо 740°C, которые дают суммарный максимум 203°C.

Полученные данные по кислотности цеолитов хорошо согласуются с литературными [18, 19].

На рис. 2б приведены кривые ТПД аммиака для катализаторов, содержащих цеолиты HBeta и KA. Общая кислотность катализатора на базе данного цеолита отличается от кислотности индивидуального цеолита, вводимого в его состав. В случае катализатора на основе цеолита HBeta

Перед сорбцией катализатор активировали непосредственно в ячейке прибора в условиях, соответствующих каталитическому эксперименту. Так как положение десорбционного максимума зависит от размера частиц образца, то для адекватности сопоставления спектров термодесорбции аммиака цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов, последние измельчались в агатовой ступке до такого же состояния.

Кривые ТПД аммиака для цеолитов и катализаторов, содержащих соответствующие цеолиты, представлены на рис. 2.

(кривая 1) вместо плеча около 215°C появляется интенсивный максимум 207°C, а также плечи 262 и 300°C. В области температур выше 400°C разрешаются, в отличие от цеолита, пики 433°C и сдвоенный максимум 542–584°C. Следовательно, в катализаторе, содержащем цеолит HBeta, имеется большее по сравнению с исходным цеолитом количество кислотных центров, которые незначительно отличаются от полученных для исходного цеолита. На кривых ТПД, полученных для катализатора, содержащего цеолит KA, также можно наблюдать отличия в количестве и высоте наблюдаемых пиков, особенно в высокотемпературной области (рис. 2б, кривая 2). На основании этих данных можно заключить, что кислотность цеолита влияет на кислотность катализатора, в состав которого он входит. Пики, соответствующие сильной кислотности (температура десорбции выше 500°C), присутствуют в обоих катализаторах при одинаковых температурах и связаны, вероятно, с наличием в прокаленных катализаторах переходных форм оксидов алюминия, образующихся из бемита и металлического алюминия в процессе приготовления композита.

Суммарные объемы доступных пор гранулированных катализаторов, определенные с помощью гелиевой пикнометрии, мало отличались друг от друга: 0.603 и 0.662 см³/г для Co-HBeta и Co-

КА соответственно. Объем пор катализатора, рассчитанный по методу БЭТ, составил для катализатора на основе цеолита HBeta $0.167 \text{ см}^3/\text{г}$, а для катализатора Co/KA – $0.132 \text{ см}^3/\text{г}$. Удельная поверхность образца Co-HBeta почти в два раза

больше, чем у Co-KA и составляет соответственно 114 и $65 \text{ м}^2/\text{г}$.

Некоторые характеристики синтеза Фишера–Тропша, полученные в присутствии цеолит-содержащих катализаторов, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики синтеза Фишера–Тропша в присутствии цеолит-содержащих катализаторов (объемная скорость синтез-газа 4000 ч^{-1})

Катализатор	T, °C	Конверсия CO, %	Селективность C_{5+} , %	Селективность CH_4 , %	Активность, мкмоль CO/(г Co·с)	Производительность, г $\text{C}_{5+}/(\text{кг} \cdot \text{ч})$
Co-HBeta	237	70	55	18	84	466
Co-KA	247	56	54	24	73	395

Из приведенных данных видно, что катализатор на основе цеолита в H-форме характеризуется более низкой температурой синтеза. Несмотря на это, именно этот катализатор отличается более высокими конверсией CO, активностью и производительностью и, возможно, благодаря этому – более низкой селективностью образования основного побочного продукта реакции – метана. Селективность образования углеводородов C_{5+} сравниваемых катализаторов практически одинакова. Это согласуется с данными работы [20], авторы которой исследовали промотирование калием кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов из CO и H_2 (0.1 МПа, 220°C , $\text{H}_2/\text{CO} = 2$).

Выходы продуктов синтеза также зависят от типа цеолита в составе катализатора (табл. 2). Так, выход метана практически одинаков в присутствии обоих катализаторов, а выход CO_2 – в 3 раза выше в присутствии K-содержащего катализатора. Выход углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ в присутствии катализатора на основе цеолита в H-форме выше почти в 2 раза, чем в присутствии образца Co-KA. Автор работы [21] получили похожие результаты: добавление калия в качестве промотора в катализаторы синтеза Фишера–Тропша Co/ Al_2O_3 и Co/ SiO_2 приводило к уменьшению выхода продуктов $\text{C}_2\text{--C}_4$ и небольшому увеличению выхода CO_2 . Можно предположить, что промотирование калием кобальтовых катализаторов и использование калиевой формы цеолита оказывают схожее влияние на состав продуктов синтеза.

Интересно отметить, что, несмотря на то, что выход олефинов $\text{C}_2\text{--C}_4$ отличается практически в два раза – 11 и $5 \text{ г}/\text{м}^3$ соответственно для Co/HBeta и Co/KA, соотношение парафин/олефин в этих продуктах примерно одинаково для обоих образцов: 2.3–2.8 (табл. 2). Кроме того, образование изопродуктов C_4 (особенно изобутилена) наблюдается только в присутствии образца, содержащего цеолит в H-форме.

В табл. 2 также приведен групповой и фракционный состав углеводородов C_{5+} . Очевидно, что в присутствии композита на основе цеолита в K-форме образуются преимущественно парафины нормального строения, содержащие

39% дизельной фракции и характеризующиеся вероятностью роста цепи 0.82. Замена цеолита KA на HBeta привело к получению углеводородов C_{5+} , обогащенных олефинами и изопарафинами, с меньшей молекулярной массой (вероятность роста цепи 0.73) и на 80% состоящей из бензиновой фракции.

Таблица 2. Выход и состав продуктов синтеза Фишера–Тропша в присутствии цеолитсодержащих катализаторов

Катализатор	Co-HBeta	Co-KA
Выход, $\text{г}/\text{м}^3$		
CH_4	29	30
C_2H_4	следы	следы
C_2H_6	6	5
C_3H_6	6	3
C_3H_8	9	5
i- C_4H_8	3	0
C_4H_8	2	2
C_4H_{10}	9	4
i- C_4H_{10}	1	0
C_{5+}	76	59
CO_2	7	22
Состав C_{5+} , мас. %		
Олефины	37	10
Изопарафины	43	81
Парафины	20	9
$\text{C}_5\text{--C}_{10}$	80	51
$\text{C}_{11}\text{--C}_{18}$	19	39
C_{19+}	1	10
Вероятность роста цепи*	0.73	0.82

* Рассчитана по уравнению Флори: $W_n = (1 - \alpha)^2 \cdot n \alpha^{n-1}$, где W_n – массовая доля n-парафина с числом углеродных атомов n, полученная из хроматограммы.

Если увеличение вероятности роста цепи при введении калия в состав катализаторов синтеза Фишера–Тропша уже наблюдали, например, в [21], то такое кардинальное изменение группового состава продуктов синтеза сложно объяснить промотирующим влиянием щелочного металла. Напротив, известно [3, 20], что щелочные металлы способствуют увеличению выхода олефинов в синтезе из CO и H_2 на кобальтовых и железных катализаторах. В нашем же случае введение калия приводит к снижению выхода олефинов почти в 4 раза в углеводородах C_{5+} и в 2 раза – в газообразных углеводородах.

Известно [10, 23–25], что пропиточные Со-цеолитные катализаторы являются бифункциональными: Со-содержащие центры катализируют синтез углеводородов из СО и H_2 , которые затем претерпевают превращения на кислотных центрах цеолитов. В присутствии композитных катализаторов, в которых кобальт не наносится пропиткой на цеолит, а формируется с ним при экструзии, – то есть центры синтеза Фишера–Тропша и вторичных превращений располагаются иначе относительно друг друга, чем в пропиточных катализаторах, – следует ожидать другой механизм их взаимного влияния и суммарного вклада в образование продуктов синтеза. Очевидно, что нам следует познакомиться поближе с реакциями превращения углеводородов на твердых кислотах – цеолитах. Наиболее часто предлагаемые вторичные реакции на цеолитсодержащих катализаторах синтеза Фишера–Тропша – гидрокрекинг и гидроизомеризация – кажутся нам не очень вероятными, поскольку все эти реакции протекают как минимум с пятикратным избытком водорода по отношению к сырью. В синтезе же Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах соотношение исходных компонентов – H_2 и СО – не превышает 2.2. К тому же большая часть водорода расходуется на образование углеводородов. Более вероятным представляется протекание крекинга углеводородов, образовавшихся из СО и H_2 на скелетном кобальте, на бренстедовских центрах цеолита. Например, в работе [26] показано, что уже при 250°C цеолит NH_4Y крекирует *n*-гексан. В работе [27] наглядно показана способность олефинов даже в следовых количествах инициировать реакции крекинга на Н-мордените уже при 230°C. Кроме того, в ряде работ [23–25] обсуждается возможность протекания в условиях синтеза Фишера–Тропша именно крекинга.

Наиболее признанным механизмом крекинга в присутствии цеолитов в Н-форме считается механизм, в котором промежуточным, очень активным продуктом является карбониевый ион, формирующийся на бренстедовских центрах цеолита. Активность бренстедовских центров объясняют их способностью протонировать такие субстраты, как олефины, с образованием иона карбония [28, 29]. В нашем случае олефин может получаться в результате крекинга длинноцепочечного углеводорода, образовавшегося из СО и H_2 на скелетном кобальте. Присоединив протон на сильном бренстедовском центре цеолита НВета олефин может образовать ион карбония (рис. 3).

В свою очередь, карбониевый ион может участвовать в реакциях скелетной изомеризации, миграции двойной связи, алкилировании олефинов или других карбониевых ионов (рис.

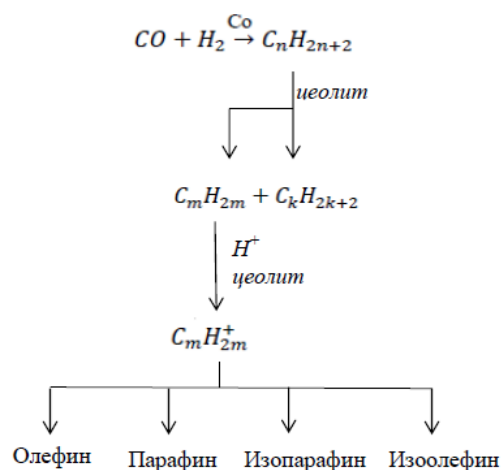


Рис. 3. Механизм образования продуктов на кислотном центре цеолита.

3) [28, 29]. Кроме того, цеолиты в Н-форме активны в реакциях перераспределения водорода [28, 30, 31]. В результате этих реакций в составе продуктов реакции увеличивается доля олефинов, изоолефинов, изопарафинов, а молекулярный вес продуктов снижается. Именно это можно видеть, сравнивая продукты синтеза, полученные в присутствии цеолитов в Н- и К-форме (табл. 2). Немаловажным является и широкий спектр углеводородов, обычно образующихся в результате крекинга индивидуальных парафинов [28, 32], которые могут не привести к отклонениям от молекулярно-массового распределения Шульца–Флори–Андерсона, типичного для продуктов синтеза Фишера–Тропша. Для цеолитов, содержащих катион щелочного металла, авторы [28, 31, 32] предлагают свободно-радикальный механизм крекинга. Такое предположение основывается на подробном анализе и сравнении продуктов термического и каталитического крекинга в присутствии катиона щелочного металла в цеолите. Следовательно, можно предположить, что различие в механизме вторичных превращений на цеолитах в Н- и К-форме может служить объяснением столь непохожим составам образующихся углеводородов. Кроме того, нет достаточных оснований отказываться от предположения, что поскольку цеолит А не активен во вторичных превращениях продуктов синтеза Фишера–Тропша, то олефины и изопродукты, полученные в его присутствии, образовались без участия цеолита, поскольку их количество типично для модельных кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша.

Косвенным подтверждением возможности протекания крекинга как процесса вторичных превращений продуктов синтеза Фишера–Тропша может служить отсутствие в продуктах синтеза этилена, к чему может приводить неста-

бильность метил- и этил-катионов [32]. Следствием этой нестабильности может быть и отсутствие роста выхода метана в присутствии Со-НВета по сравнению с полученным в присутствии Со-КА, не активного в крекинге по карбониевому механизму.

Кроме того, следует отметить, что активность катализатора на основе КА снижалась уже через 90 ч работы, а композит на основе НВета не снижал свою активность и через 120 ч работы. Это может быть связано с отличиями в структурах исследованных цеолитов: размеры каналов и полостей цеолита Beta отличаются незначительно, поэтому образующиеся в полостях продукты крекинга могут покинуть эту полость, тогда как размер полостей цеолита А в 2 раза больше размера подводных к ним каналов, что может приводить к образованию в полостях углеродистых отложений, затрудняющих массообмен и вызывающих деградацию катализатора.

Заключение

На основании вышеизложенного можно заключить, что бифункциональность Со-цеолитных катализаторов синтеза Фишера–Тропша очевидна и связана с наличием бренstedовской кислотности у цеолита в Н-форме. Это подтверждается данными по термопрограммируемой десорбции аммиака, из которых видно, что кислотность цеолитсодержащего катализатора определяется кислотностью входящего в него цеолита (хотя вклад других составляющих композитного катализатора также очевиден, но это, наиболее вероятно, льюисовская кислотность, роль которой в крекинге на цеолитах пока не определена [32]).

Хотя оба катализатора были активны в образовании углеводородов из СО и Н₂, активность и производительность Со-НВета была в 1.2 раза выше, чем Со-КА. Но основные отличия были получены в составе образующихся углеводородов: наличие сильных бренstedовских центров цеолита НВета, которых не было обнаружено на поверхности катализатора Со-КА, способствовало получению углеводородов С₅₊, обогащенных олефинами (в том числе изоолефинами) и изопарафинами фракции С₅–С₁₀, причем вероятность роста *n*-парафинов в этом случае была ниже. Сравнительный анализ продуктов синтеза и литературные данные позволили предположить, что роль цеолита в Н-форме связана с формированием карбониевого иона в результате крекинга углеводородов С₅₊, образовавшихся из СО и Н₂ на активной поверхности скелетного кобальта. Из литературы известно, что скелетный кобальт в синтезе из СО и Н₂ катализирует образование длинноцепочечных углеводородов с вероятностью роста цепи выше 0.9 и на 90% состоящих из линейных парафинов [5].

Быстрая потеря активности катализатора на основе цеолита в калиевой форме может быть также связана со структурными особенностями цеолита А и с другим механизмом вторичных превращений углеводородов.

Благодарность

Коллектив авторов благодарит к.х.н. Соломоника И.Г. (ФГБНУ ТИСНУМ) за проведение экспериментов по термопрограммированной десорбции и помощь в интерпретации спектров ТПД.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Арутюнов В.С. К итогам 7-ого международного симпозиума по конверсии природного газа (NGCS7) // Катализ в промышленности. 2004. № 5. С. 54–59.
2. Greener Fischer–Tropsch Processes / P.M. Maitlis, A. de Klerk (Eds.). – Germany, Weinheim Wiley–VCH, 2013. 372 p.
3. Steynberg A.P., Dry M.E. Fischer–Tropsch Technology. – Elsevier, 2004. V. 64. 722 p.
4. Хасин А.А. Обзор известных технологий получения синтетических углеводородов по методу Фишера–Тропша // Газохимия. 2008. № 2. С. 28–36.
5. Хухрик А.В. Синтез углеводородов из СО и Н₂ на скелетных кобальтовых катализаторах: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2001. 129 с.
6. Sineva L.V., Mordkovich V.Z., Khatkova E.Yu. Fischer–Tropsch synthesis in the presence of composite catalysts with different types of active cobalt // Mendeleev Commun. 2012. V. 23. P. 44–45.
7. Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and Catalysis. – Weinheim: WILEY–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 881 p.
8. Li X., He J., Meng M., Yoneyama Y., Tsubaki N. One-step synthesis of H-b zeolite-enwrapped Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalyst with high spatial selectivity // J. Catalysis. 2009. V. 265. P. 26–34.
9. Belloum M., Travers Ch., Bournonville J.P. Isomérisation des paraffines de C₄ à C₇ sur catalyseurs zéolithiques // Revue de L'Institut Français du Pétrole. 1991. V. 46. № 1. P. 89–107.
10. Липидус А.Л., Крылова А.Ю. Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводородов из СО и Н₂ // Успехи химии. 1998. № 67. С. 1032–1043.
11. Мордкович В.З., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С., Митберг Э.Б. Катализатор для синтеза углеводородов из СО и Н₂ и способ его получения: пат. 2405625 Рос. Федерация. № 2009122688/04 заявл. 16.06.2009; опубл. 10.01.2011 Бюл. 34-2010.

12. Мордкович В.З., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С., Митберг Э.Б. Носитель для катализатора экзотермических процессов и катализатор на его основе : пат. 2414300 Рос. Федерация. № 2009129645/04 заявл. 04.08.2009; опубл. 2011.
13. Соломоник И.Г., Мордкович В.З., Ермолаев В.С., Синева Л.В., Митберг Э.Б. Катализатор синтеза Фишера–Тропша и способ получения углеводородов на этом катализаторе : пат. 2422202 Рос. Федерация №. 2009129646/04 заявл. 04.08.2009; опубл. 10.02.2011.
14. <http://www.iza-structure.org/databases/>
15. Damjanovic L., Auroux A. Zeolite Characterization and Catalysis / (A.W. Chester I, E.G. Derouane (Eds.). – Springer Science+Business Media B.V., 2009. 107 p.
16. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе – Новосибирск: Наука, 1992. 253 с.
17. Токтарев А.В., Малышева Л.В., Паукштис Е.А. Влияние условий термообработки на кислотные свойства цеолита Beta // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 2. С. 336–343.
18. Gopal D.V., Subrahmanyam M. Selective synthesis of 5-methyl-2-phenylpyridine from carbonyl compounds and ammonia over zeolite catalysts // Green Chemistry. 2001. V. 3. P. 181–185.
19. Arifuzzaman Khan G.M., Arafat S.M.Y., Reza M.N., Abdul Razzaque S.M., Shamsul Alam Md. Linde type – a zeolite synthesis and effect of crystallization on its surface acidity// Ind. J. Chem. Technol. 2010. V. 17 P. 303–308.
20. Елисеев О.Л., Цапкина М.В., Дементьева О.С., Давыдов П.Е., Казаков А.В., Липидус А.Л. Промотирование Со-катализаторов синтеза Фишера–Тропша щелочными металлами // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 2. С. 216–221.
21. Дементьева О.С. Синтез Алифатических углеводородов из СО и Н₂ в присутствии Со-катализаторов, промотированных щелочными металлами : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2013. 121с.
22. Sun B., Qiao M., Fan K., Ulrich J., Tao F. Fischer–Tropsch synthesis over molecular sieve supported catalysts // Chem. Cat. Chem. 2011. V. 3. P. 542–550.
23. Sertipi S., van 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-XSM-5 supported Co // Appl. Catal. A: General. 2013. V. 456. P. 11–22.
24. Martínez A., Rollán J., Arribas M.A., Cerqueira H.S., Costa A.F., Aguiar E.F.S. A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO₂-zeolite Fischer–Tropsch catalysts // J. Catal. 2007. V. 249. № 2. P. 162–173.
25. Freitez A., Pabst K., Kraushaar-Czarnetzki B., Schaub G. Single-Stage Fischer–Tropsch synthesis and hydroprocessing: The hydroprocessing performance of Ni/ZSM-5/ γ -Al₂O₃ under Fischer–Tropsch conditions // Ind. Eng. Chem. Rev. 2011 V. 50. P. 13732–13741.
26. Tung S.E., McNinch E. Zeolitic aluminosilicate: II. Surface oxide diffusion, dynamic (time variant) Lewis acids and catalytic activity with hexane on decationized Y // J. Catal. 1968. № 10. P. 175–179.
27. Weisz P.B. Molecular shape selective catalysis // Studies Surf. Sci. Catal. 1981. V. 7. Part A. P. 3–20.
28. Poutsma M.L. In: Zeolite Chemistry and Catalysis / Ed. A. Rabo. – Washington: Am. Chem. Soc. Monography, 1976. V. 171. 437 p. (пер. на русский язык М.: Мир, 1980).
29. Суербаяев Х., Жубанов К.А., Шалмагамбетов К.М. Каталитические процессы нефтеперерабатывающей промышленности : учебн. пособие. – Алматы: Казак Университеті, 2002. 129 с.
30. Bolton A.P., Bujalski R.L. The role of the proton in the catalytic cracking of hexane using a zeolite catalyst // J. Catal. 1971. V. 23. P. 331–338.
31. Catalysts for Fine Chemical Synthesis. Microporous and Mesoporous Solid Catalysts / Ed. by E.G. Derouane. – England, John Wiley & Sons Ltd, 2006. 243 p.
32. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007. 334 с.

THE INFLUENCE OF ZEOLITE TYPE IN COMPOSITE COBALT CATALYST ON THE FISCHER–TROPSCH PRODUCT COMPOSITION

E.V. Kriventceva*, K.O. Gryaznov*, E.Yu. Khat'kova**,
L.V. Sineva*****, V.Z. Mordkovich*******

**M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

***Technological Institute of Superhard and Novel Carbon Materials, Troitsk, 142190 Russia*

****«INFRA Technology» LLC, Moscow, 125009 Russia*

@ Corresponding author e-mail: kriventceva@tisnum.ru

The dependence of zeolite type in a composite catalyst, namely structural features, presence of alkali metal cation and total acidity, on the composition of Fischer-Tropsch product has been shown in the article. Highly dispersed skeleton cobalt (Raney cobalt) was used as active metal. It was found that the presence of zeolite in H-form in the composition of the catalyst results in the formation of a larger number of unsaturated and branched hydrocarbons. The cobalt composite catalyst based on HBeta zeolite is more active and more productive in the synthesis of C₅₊ hydrocarbons from CO and H₂ than the catalyst based on KA zeolite. Assumptions of the role of zeolite acid sites in secondary transformations of hydrocarbons produced from CO and H₂ on skeleton cobalt were done.

Key words: Fischer–Tropsch synthesis, Raney cobalt, zeolite, composite catalyst.