

УДК 547.313:665.652.72

СЕЛЕКТИВНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ПУТЕМ КОМБИНИРОВАНИЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ C₅–C₁₀

© 2025 г. Я. В. Катария¹, А. А. Чемес¹, Д. В. Серебренников², В. П. Кашпарова¹,
В. А. Клушин¹, Д. А. Пономарёв¹, И. Н. Зубков¹, Р. Е. Яковенко¹

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

² Институт нефтехимии и катализа — обособленное структурное подразделение
Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Башкортостан, г. Уфа, 450075 Россия
E-mail: jakovenko39@gmail.com

Поступила в редакцию 06.06.2025

После доработки 28.08.2025

Принята к публикации 17.09.2025

В работе предложен способ селективного получения дизельной фракции углеводородов путем сочетания синтеза Фишера–Тропша на цеолитсодержащем катализаторе и олигомеризации алкенов фракции углеводородов C₅–C₁₀ на цеолите H-Beta. Синтез Фишера–Тропша осуществляют в проточно-циркуляционном режиме при отношении H₂/CO = 1.85 в исходном газе при среднем давлении (2.0 МПа). Определено, что увеличение кратности циркуляции до 16 в сравнении с проточным режимом работы реактора способствует росту содержания дизельной фракции с 38.7 до 54.6 мас.%. Показано, что применение циркуляции газа на цеолитсодержащем катализаторе и олигомеризация полученной синтетической бензиновой фракции, обогащенной алкенами, в присутствии цеолита H-Beta-18, позволяют увеличить содержание дизельной фракции углеводородов до 69%.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, алкены, дизельное топливо, олигомеризация, димеризация, цеолиты, алюмосиликаты

DOI: 10.56304/S2414215825020030; EDN: KYWKYP

Имея крупнейшие в мире запасы природного газа и значительные объемы попутного нефтяного газа, Россия должна развивать технологии их глубокой переработки для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Одним из перспективных направлений в этой области является применение технологии GTL (Gas-to-Liquids) — переработки природного газа в жидкие углеводороды. Ключевой стадией технологии GTL, определяющей состав и свойства получаемых продуктов, является синтез Фишера–Тропша (СФТ). На действующих промышленных производствах синтетических углеводородов, использующих СФТ, основными продуктами являются бензиновое и дизельное топливо, керосин, воски и базовые масла [1–3]. Распределение продуктов СФТ, определяемое параметром α (вероятность роста цепи) в уравнении Андерсона–Шульца–Флори (АШФ) накладывает ограничение на селективность

процесса в отношении индивидуальных углеводородов и их узких фракций. Так, содержание бензиновой фракции не может превысить 48%, дизельной — 30% [4, 5].

Как правило, дизельная фракция углеводородов (углеводороды C₁₁–C₁₈), получаемая в присутствии «традиционных» катализаторов СФТ (Co/Al₂O₃, Co/SiO₂, Co/TiO₂), характеризуется высоким цетановым числом, низкой температурой воспламенения и высокой температурой помутнения вследствие значительных количеств в ее составе *n*-алканов [6]. Улучшить эксплуатационные характеристики моторных топлив, в частности низкотемпературные свойства дизельной фракции, представляется возможным благодаря процессам гидроизомеризации *n*-алканов, протекающим, как правило, с использованием каталитических систем на основе цеолитов ZSM-5, ZSM-23, ZSM-48, SAPO-11 и др. [7–10].

Многостадийность процесса приводит к большому энергетическим, капитальным и экономическим затратам. Сократить количество стадий в технологии GTL для получения жидких топлив стало возможным за счет использования бифункциональных катализаторов, содержащих в своем составе цеолиты [1, 11, 12]. В этом случае происходит объединение в одном катализаторе функций синтеза углеводородов из CO и H₂ на металлических активных центрах и вторичных превращений углеводородов на кислотных центрах цеолита (гидрокрекинг, гидроизомеризация и др.). Это позволяет проводить синтез топливных фракций углеводородов однореакторным способом и создает предпосылки для разработки конкурентоспособной технологии переработки природных и попутных нефтяных газов.

При использовании бифункциональных катализаторов в продуктах синтеза значительно возрастает доля *изо*-алканов, которые существенно улучшают антидетонационные свойства бензиновой и низкотемпературные свойства дизельной фракций. В работе [13] продемонстрировано, что применение цеолитсодержащих катализаторов дает возможность получать дизельное топливо, соответствующее зимнему классу. При этом доля такой фракции обычно не превышает ~40 мас.% от общего объема жидких углеводородов. Существенно увеличить выход дизельного топлива зимнего класса на цеолитсодержащих катализаторах СФТ практически невозможно за счет интенсивного протекания реакций гидрокрекинга. С другой стороны, получаемая бензиновая фракция углеводородов содержит значительное количество непредельных углеводородов (более 40 мас.%), наличие которых требует дополнительных стадий ее переработки для получения товарного топлива. В данной работе предлагается использовать бензиновую фракцию углеводородов, обогащенную алкенами, в качестве сырья для процесса олигомеризации. В результате олигомеризации алкенов будет образовываться дизельная фракция углеводородов. Это позволит повысить общий выход дизельного топлива, синтезированного из CO и H₂, а также снизить содержание алкенов в бензиновой фракции.

Основная сложность использования фракции C₅–C₁₀, полученной на цеолитсодержащих катализаторах СФТ в процессах олигомеризации, заключается в значительном количестве алкенов с различным положением двойной связи и изомеризацией углеродного скелета. В литературе имеются ограниченные сведения, в которых смеси углеводородов, образующиеся в СФТ, использовались для процессов их олигомеризации. Нами исследован процесс окислительной и радикальной олигомеризации продуктов СФТ — бензиновой (C₅–C₁₀) и дизельной (C₁₁–C₁₈)

фракций углеводородов с разным содержанием алкенов для получения основ базовых масел [14, 15].

Цель настоящей работы — исследование процесса олигомеризации олефинов бензиновой фракции углеводородов СФТ на микро- и мезопористом алюмосиликате ASM-20 и цеолите H-Beta.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение синтетических фракций углеводородов C₅₊ осуществляли в проточном и проточно-циркуляционном режиме работы в трубчатом реакторе при давлении синтез-газа 2.0 МПа, температуре 250°C, соотношении H₂/CO на входе в реактор 1.85, объемной скорости газа (ОСГ) 1000 ч⁻¹, кратности циркуляции (Кц) 0, 4, 8 и 16. Для исследований использовали предварительно восстановленный цеолитсодержащий катализатор Co-Al₂O₃/SiO₂/ZSM-5/Al₂O₃ (объем — 10 см³, размер гранул 1–2 мм).

Цеолитсодержащий катализатор Co-Al₂O₃/SiO₂/ZSM-5/Al₂O₃, сочетающий в себе функции синтеза углеводородов и их гидрооблагораживания, готовили поэтапным смешением порошков кобальтсодержащего компонента (катализатор Co-Al₂O₃/SiO₂), цеолита ZSM-5 в H-форме (мольное соотношение SiO₂/Al₂O₃ = 40.5, ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов») и связующего — бёмита Al(OH)O («Sasol», Pural TH 80). Соотношение компонентов цеолитсодержащего катализатора: кобальтсодержащий компонент — 35 мас.%; цеолит — 35 мас.%, бёмит — 35 мас.%. При приготовлении цеолитсодержащего катализатора использовали предварительно измельченный до фракции <0.1 мм катализатор Co-Al₂O₃/SiO₂, цеолит ZSM-5 и бёмит Al(OH)O без предварительной подготовки. Для пластификации связующего вещества использовали водно-спиртовой раствор азотной кислоты и триэтиленгликоля (объемное соотношение азотная кислота : триэтиленгликоль = 1 : 3). Гранулы катализатора диаметром 2 мм и длиной 3 мм формовали методом экструзии, сушили в течение 24 ч при комнатной температуре, 4 ч при температуре 80°C, по 1 ч при 100, 120, 140°C и 4 ч при 400°C. Перед проведением каталитических испытаний цилиндрические гранулы катализатора диаметром 2 мм и длиной 3 мм измельчали до гранул размером 1–2 мм.

Выделение бензиновой (C₅–C₁₀) и дизельной фракций (C₁₁–C₁₈) углеводородов из смеси продуктов синтеза (водного и углеводородного слоев) осуществляли отстаиванием с последующей дистилляцией углеводородов C₅₊ по температурам кипения углеводородов C₅–C₁₀ (н.к.–180°C) и C₁₁–C₁₈ (180–

330°C). Методика определения состава синтез-газа, газообразных продуктов синтеза (углеводороды C₁–C₄, CO₂) и углеводородов C₅₊, а также продукта олигомеризации, полученного в оптимальных условиях, подробно описана в работах [14, 15].

Олигомеризацию углеводородов C₅–C₁₀ осуществляли в обогреваемых непрерывно вращающихся автоклавах в интервале температур 200–240°C; времени реакции 5 ч. Массовое содержание катализатора в расчете на алкены составляло 10–30 мас.%. Реакционную массу (олигомеризат) анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой (50 м, 0.2 мм, 0.5 мкм, фаза диметилполисилоксан) с использованием калибровки. Для этого предварительно строили калибровочные графики, устанавливающие зависимость между площадью пика и концентрацией целевых компонентов в стандартных растворах. Перед каталитическими испытаниями образцы катализаторов подвергали термообработке 4 ч на воздухе при 540°C.

Рентгенограммы исследуемых образцов катализатора записывали на дифрактометре D8 Advance «Bruker» (США) в монохроматизированном CuK_α-излучении в области углов от 5° до 50° по 2θ с шагом 0.5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 с. Фазовый состав анализировали в программе Eva с использованием базы данных PDF2. Относительную степень кристалличности рассчитывали по отношению суммарной интегральной интенсивности от кристаллической фазы к суммарной интегральной интенсивности от кристаллической и аморфной фаз. Характеристики пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (–196°C) на сорбтометре NOVA 1200e «Quantachrome» (США). Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ. Кислотные свойства образцов цеолитных катализаторов

исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стадия синтеза углеводородов. Для увеличения содержания алкенов в синтетической бензиновой фракции в работе осуществляли СФТ с циркулирующей синтез-газа при отношении H₂/CO = 1.85 в исходном газе и различной кратностью циркуляции. Результаты исследований представлены в табл. 1. Определено, что увеличение кратности циркуляции газа приводит к росту селективности по углеводородам C₅₊. Наибольшая селективность по C₅₊ была достигнута при K_ц = 8 (табл. 1). Степень превращения СО в проточном и проточно-циркуляционном режиме при K_ц = 4 и 8 существенно не изменяется. Однако, увеличение K_ц до 16 ведет к снижению степени превращения СО с ~76.0 до 65.9%, что, вероятно, обусловлено уменьшением парциального давления H₂ и СО в результате увеличения содержания газообразных компонентов (углеводородов C₁–C₄, CO₂ и продуктов C₅₊) в реакционной зоне.

При K_ц = 8 зафиксированы максимальные значения степени превращения СО, селективности и производительности по углеводородам C₅₊. Аналогичные изменения показателей синтеза при работе в проточно-циркуляционном режиме зафиксированы нами ранее при использовании синтез-газа с соотношением H₂/CO на входе в реактор 1.70 на цеолитсодержащем катализаторе [18]. Полученные зависимости также обусловлены уменьшением соотношения H₂/CO на входе в реактор после смешения исходного и циркулирующего газов (табл. 1) и вовлечением газообразных ненасыщенных углеводородов C₂–C₄, поступающих с циркулирующим газом в реактор, в реакции роста углеводородной цепи (рис. 1).

Во всем интервале исследованных значений K_ц состав углеводородов C₅₊ представлен *n*- и *изо*-ал-

Таблица 1. Влияние кратности циркуляции на показатели синтеза углеводородов при температуре 250°C, давлении 2.0 МПа, ОСГ 1000 ч⁻¹ и соотношении H₂/CO = 1.85 в исходном газе

K _ц	τ, ч	X _{СО} , %	Селективность, %				G _{C₅₊} , кг/(м ³ _{кат} ·ч)	P _{H₂} + P _{СО} , ат.	*H ₂ /CO
			CH ₄	C ₂ –C ₄	C ₅₊	CO ₂			
0	60	76.0	17.6	8.6	71.5	2.3	123.1	19.99	-
4	36	74.5	16.5	6.9	75.0	1.6	127.4	16.65	1.29
8	40	76.5	15.6	5.7	77.4	1.3	134.3	15.94	1.17
16	48	65.9	18.4	7.2	73.0	1.4	106.8	17.05	1.38

Условные обозначения: K_ц — кратность циркуляции; τ — время работы, ч; X_{СО} — степень превращения СО, %; G_{C₅₊} — производительность по C₅₊, кг/(м³_{кат}·ч); P_{H₂} + P_{СО} — парциальное давление H₂ и СО, ат.; *H₂/CO — соотношение H₂/CO на входе в реактор после смешения исходного и циркулирующего газов.

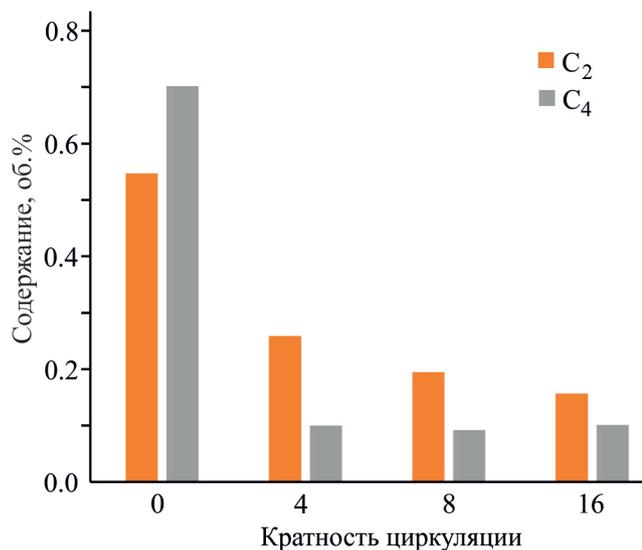


Рис. 1. Содержание алкенов C₂–C₄ в газообразных продуктах реакции при разной кратности циркуляции.

канами, а также *n*- и разветвленными алкенами (*разв.*-алкены) (табл. 2). Обнаружено, что в выбранном диапазоне технологических параметров (состав газа, K_ц) в составе углеводородов C₅₊ при увеличении K_ц содержание алкенов практически не изменяется, а *разв.*-алкенов возрастает в почти в 2.0 раза за счет уменьшения содержания *n*-алканов в 1.3–1.5 раза и *изо*-алканов ~14.2 раза.

Так, максимальное количество углеводородов бензиновой фракции (C₅–C₁₀) и минимальное дизельной фракции (C₁₁–C₁₈) зафиксировано в составе углеводородов C₅₊, наработанных в проточном режиме. При K_ц = 4 соотношение фракций углеводородов практически не изменяется. При этом содержание углеводородов бензиновой фракции при увеличении K_ц до 8–16 в 1.5 раза уменьшается — с 53.1 до 36.4 мас.%, а дизельной возрастает в 1.4 раза — от 38.7 до 54.6 мас.%. В свою очередь, минимальное содержание алкенов зафиксировано в углеводородах C₅₊, полученных в проточном ре-

Таблица 2. Состав углеводородов C₅₊, полученных при разной кратности циркуляции

Кратность циркуляции	Группа	Содержание, мас.%			Сумма	
		C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊		
0	<i>n</i> -Алканы	18.9	17.1	5.7	41.7	60.1
	<i>изо</i> -Алканы	6.9	9.5	2.0	18.4	
	<i>n</i> -Алкены	8.6	3.7	0.0	12.3	
	<i>разв.</i> -Алкены	18.7	8.4	0.5	27.6	
	Сумма	53.1	38.7	8.2	100.0	
4	<i>n</i> -Алканы	13.4	13.8	5.2	32.4	47.6
	<i>изо</i> -Алканы	5.3	8.0	1.9	15.2	
	<i>n</i> -Алкены	8.8	3.5	0.0	12.3	
	<i>разв.</i> -Алкены	25.4	14.5	0.3	40.2	
	Сумма	52.9	39.8	7.4	100.0	
8	<i>n</i> -Алканы	10.7	13.2	4.6	28.5	30.8
	<i>изо</i> -Алканы	2.3	0.0	0.0	2.3	
	<i>n</i> -Алкены	8.1	3.1	0.0	11.2	
	<i>разв.</i> -Алкены	28.4	28.0	1.7	58.1	
	Сумма	49.5	44.3	6.3	100.0	
16	<i>n</i> -Алканы	8.0	18.4	7.0	33.4	34.3
	<i>изо</i> -Алканы	1.3	0.0	0.0	1.3	
	<i>n</i> -Алкены	5.5	3.4	0.0	8.9	
	<i>разв.</i> -Алкены	21.6	32.8	2.0	56.4	
	Сумма	36.4	54.6	9.0	100.0	

Примечание: алкены — линейные ненасыщенные углеводороды, включающие изменение положения двойной связи в структуре углеводородной цепи; *разв.*-алкены — алкены с углеводородной изомеризацией цепи (по аналогии с изомерами *n*-парафинов — *изо*-алканами).

жиме (39.9 мас.%). При переходе на проточно-циркуляционный режим работы ($K_{ц} = 4$) общее содержание алкенов C_5-C_{18} в составе углеводородов C_{5+} возрастает до 52.5 мас.%, а увеличение $K_{ц}$ до 8–16 способствует их росту до 65.3–69.3 мас.%.

В составе углеводородов C_5-C_{10} , полученных в проточном режиме работы, обнаружено наименьшее содержание ненасыщенных углеводородов — 51.4 мас.% (рис. 2). При реализации процесса в проточно-циркуляционном режиме ($K_{ц} = 4$) суммарное содержание алкенов возрастает в ~1.3 раза и составляет 64.7 мас.%. При последующем увеличении $K_{ц}$ от 4 до 16 в составе углеводородов C_5-C_{10} наблюдается рост их содержания до 73.7–74.5 мас.%.

Таким образом, для проведения исследований процесса олигомеризации решено использовать фракцию углеводородов C_5-C_{10} , полученную при $K_{ц} = 16$, поскольку в данном случае образуется наибольшее количество ненасыщенных углеводородов в ее составе, а также при данном значении $K_{ц}$ в составе углеводородов C_{5+} преобладают углеводороды дизельной фракции.

Стадия олигомеризации углеводородов C_5-C_{10} . Распределение углеводородов в исходной фракции наглядно демонстрирует преобладающее количество ее составе *разв.-алкенов*, содержание которых составляет 53.9 мас.% (рис. 3). Содержание алкенов не превышает 20.6 мас.%, в незначительно меньших количествах обнаружены *n-алканы* (15.4 мас.%), а содержание *изо-алканов* минимально. Суммарное содержание алкенов составляет 74.5 мас.%.

Содержание фракции: C_5-C_{10} составляет ~89.0 мас.%, остальное — углеводороды $C_{11}-C_{14}$. Это обусловлено использованием простой перегонки при атмосферном давлении, а не ректификационной колонны для разделения смеси углеводородов C_{5+} .

Процесс олигомеризации фракции углеводородов C_5-C_{10} , обогащенной алкенами, исследовали на катализаторах ASM-20, H-Beta-40 и H-Beta-18 (табл. 4).

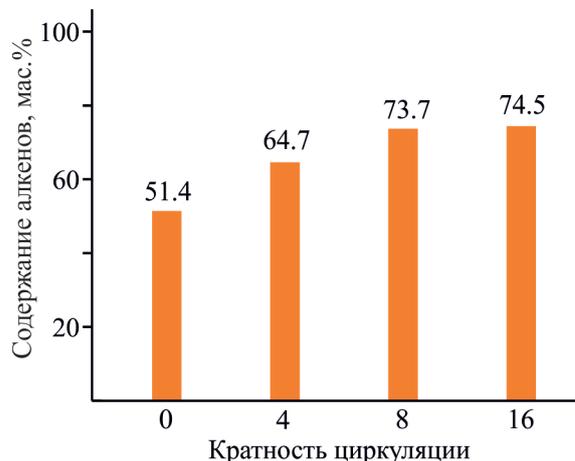


Рис. 2. Суммарное содержание алкенов во фракции C_5-C_{10} в зависимости от кратности циркуляции (в пересчете на 100%).

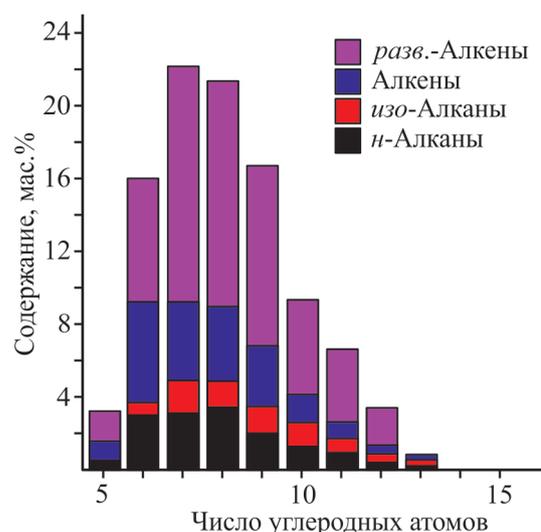


Рис. 3. Распределение углеводородов в исходной фракции, обогащенной алкенами (в пересчете на 100%).

Катализатор ASM-20 представляет собой аморфный алюмосиликат (степень кристалличности 0%) с удельной поверхностью 632 м²/г. Степень кристалличности катализаторов H-Beta-40 и H-Beta-18 со-

Таблица 3. Состав исходной фракции C_5-C_{10}

Группа	Содержание, мас.%			Сумма	
	C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19+}		
<i>n</i> -Алканы	13.5	1.9	0	15.4	25.5
<i>изо</i> -Алканы	7.6	2.5	0	10.1	
Алкены	19.7	0.9	0	20.6	74.5
<i>разв.</i> -Алкены	47.8	6.1	0	53.9	
Сумма	88.9	11.1	0		100.0

Таблица 4. Физико-химические характеристики катализаторов

Образец	Степень кристалличности, %	Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Концентрация кислотных центров, мкмоль, $\text{NH}_3/\text{г}$		
				C_I	C_{II}	$C_{\text{общ}}$
ASM-20	0	20	632	280	135	415
H-Beta-40	98	40	726	448	307	755
H-Beta-18	97	18	470	530	340	870

Условные обозначения: $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность по БЭТ, м²/г; C_I , C_{II} , $C_{\text{общ}}$ — концентрация «слабых», «сильных» и суммарная концентрация кислотных центров соответственно.

ставляет 97–98%, удельная поверхность — 726 м²/г и 470 м²/г соответственно. По данным ТПД аммиака наименьшая суммарная концентрация кислотных центров у катализатора ASM-20, наибольшая — H-Beta-18. Аналогичные тенденции зафиксированы в изменении концентрации «слабых» и «сильных» кислотных центров. При этом концентрации «слабых», «сильных» и суммарная концентрация кислотных центров катализаторов H-Beta-40 и H-Beta-18 имеют близкие значения.

Определено, что по мере увеличения температуры в диапазоне 200–240°C (шаг 20°C), содержания катализатора ASM-20, равном 10 мас.%, селективность по C_{11} – C_{18} уменьшается с 81.9 до 66.7% (табл. 5). При этом выход фракции C_{11} – C_{18} и C_{19+} возрастает с 16.1 до 22.0% и с 3.5 до 11.0% соответственно.

При изучении влияния содержания катализатора ASM-20 от 10 до 30 мас.% при температуре 200°C селективность по C_{11} – C_{18} также снижается, а выход увеличивается. При этом селективность уменьшилась в 1.6 раза, а выход возрастает в 2.0 раза. Стоит отметить, что выход C_{19+} при содержании катализатора достигает 32.9%. Вероятно, это обусловлено увеличением площади поверхности катализатора, что в свою очередь приводит к возрастанию количества вещества, реагирующего в единицу времени.

Так, применение на стадии олигомеризации катализаторов H-Beta-40 и H-Beta-18 селективность в первом случае возрастает, а во втором — практически не изменяется. В значениях выходов по C_{11} – C_{18} наблюдается обратная тенденция. Важно отметить, что выход C_{19+} практически не изменяется при использовании катализатора H-Beta-40 и несколько возрастает в случае H-Beta-18. Таким образом, установлено, что наибольшие показатели процесса олигомеризации фракции C_5 – C_{10} , обогащенной алкенами, зафиксированы при использовании в качестве катализатора H-Beta-18 и его содержании 20 мас.%, температуре 200°C.

Состав олигомеризата, полученного в оптимальных условиях при использовании в качестве катализатора H-Beta-18 и его содержании 20 мас.%, температуре 200°C представлен в табл. 6 и на рис. 4.

В реакционной массе, полученной при олигомеризации фракции углеводородов C_5 – C_{10} , присутствуют сами углеводороды C_5 – C_{10} , их олигомеры (димеры, тримеры) — при этом длина углеводородной цепи не превышает 30-ти атомов углерода. Отметим, что содержание углеводородов C_5 – C_{10} уменьшается ~ в 1.9 раза, а C_{11} – C_{18} увеличивается в ~3.5 раза; в составе олигомеризата идентифицированы также углеводороды C_{19+} , которых не было в исходном сырье.

Таблица 5. Показатели процесса олигомеризации фракции C_5 – C_{10} , обогащенной алкенами

№	Катализатор	Содержание, мас.%	Температура, °C	Селективность C_{11} – C_{18} , %	Выход, %	
					C_{11} – C_{18}	C_{19+}
1	ASM-20	10	200	81.9	16.1	3.5
2	ASM-20	10	220	73.1	19.3	7.1
3	ASM-20	10	240	66.7	22.0	11.0
4	ASM-20	20	200	72.2	23.6	9.1
5	ASM-20	30	200	50.0	32.9	32.9
6	H-Beta-40	20	200	80.8	33.7	10.2
7	H-Beta-18	20	200	74.1	39.4	13.8

Таблица 6. Состав олигомеризата, полученного в оптимальных условиях (20 мас.% катализатора H-Beta-18, температура 200°C)

Группа	Содержание, мас.%			Сумма	
	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊		
<i>n</i> -Алканы	15.9	14.6	6.2	36.7	84.5
<i>изо</i> -Алканы	20.9	19.6	7.3	47.8	
Алкены	2.2	1.2	0	3.4	15.5
<i>разв.</i> -Алкены	8.2	3.9	0	12.1	
Сумма	47.2	39.3	13.5		100.0

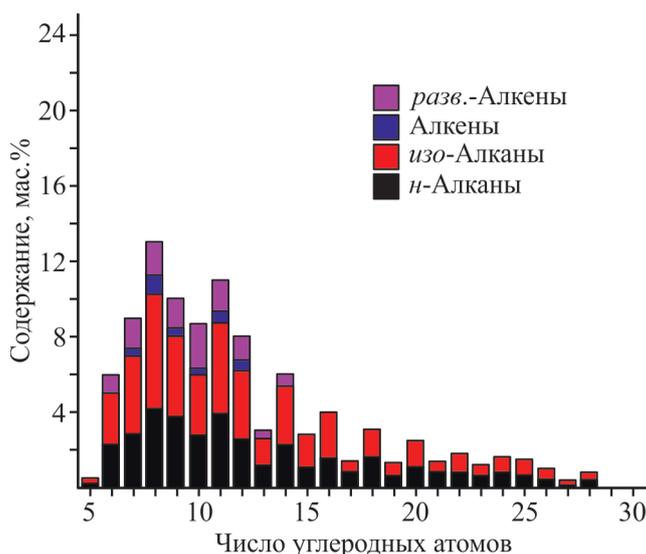


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение олигомеризата, полученного в оптимальных условиях (20 мас.% катализатора H-Beta-18, температура 200°C).

Таким образом, синтез углеводородов на цеолит-содержащем катализаторе Co-Al₂O₃/SiO₂/ZSM-5/Al₂O₃ в проточно-циркуляционном режиме (крат-

ность циркуляции 16) из синтез-газа с соотношением H₂/CO на входе в реактор 1.85, ОСГ 1000 ч⁻¹, при температуре 250°C в сочетании с процессом олиго-

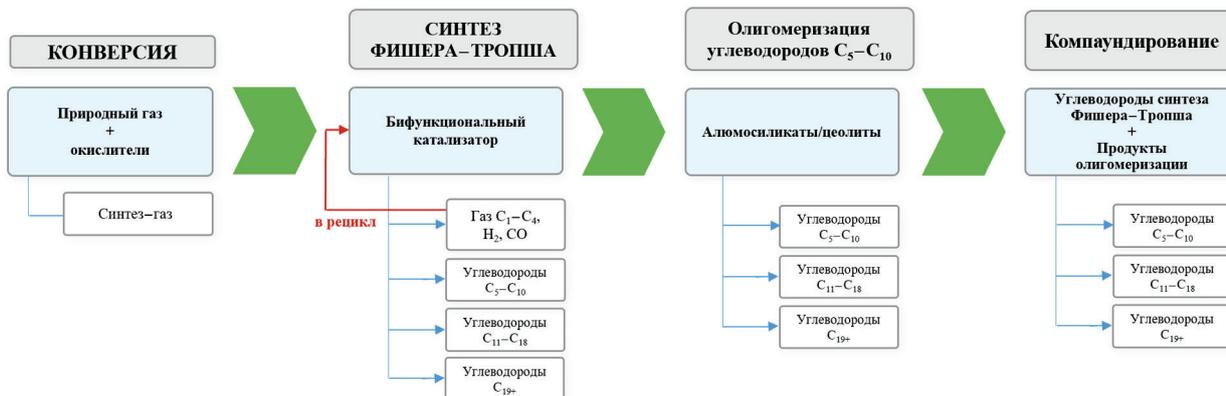


Рис. 5. Блок-схема технологии селективного получения дизельной фракций углеводородов путем комбинирования синтеза Фишера-Тропша и олигомеризации олефинов C₅-C₁₀.

меризации фракции C_5 – C_{10} в присутствии цеолита H-Beta-18 (рис. 5) позволяет увеличить содержание дизельной фракции до ~69%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены исследования кратности циркуляции на получение углеводородов C_{5+} на цеолитсодержащем катализаторе $Co-Al_2O_3/SiO_2/ZSM-5/Al_2O_3$ при соотношении $H_2/CO = 1.85$ в исходном газе. Установлено, что максимальные показатели синтеза (степень превращения CO , селективность и производительность по C_{5+}) зафиксированы при кратности циркуляции 8. При этом обнаружено, что увеличение кратности циркуляции 16 в сравнении с проточным режимом работы реактора при прочих равных условиях ведет к увеличению содержания углеводородов дизельной фракции (C_{11} – C_{18}) с 38.7 мас.% до 54.6 мас.%. Так, использование кратности циркуляции позволяет получить бензиновую фракцию углеводородов (C_5 – C_{10}), обогащенную ненасыщенными углеводородами, содержание которых достигает 74.5%.

Изучен процесс олигомеризации фракции углеводородов C_5 – C_{10} , обогащенной алкенами в присутствии аморфного мезопористого алюмосиликата ASM-20 и микропористых кристаллических алюмосиликатов — цеолита H-Beta с мольным соотношением $SiO_2/Al_2O_3 = 18$ и 40. Показано, что при температуре 200°C, содержании катализатора 20 мас.% (в пересчете на алкены), продолжительности реакции 5 ч выход процесса олигомеризации уменьшается в ряду: H-Beta-18 > H-Beta-40 > ASM-20.

Таким образом, применение циркуляции газа на цеолитсодержащем катализаторе и олигомеризация полученной синтетической бензиновой фракции в присутствии цеолита H-Beta-18 позволяют увеличить содержание дизельной фракции углеводородов до 69%.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках реализации национального проекта «Наука и университеты» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2024-152/1 в лаборатории «Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами» с использованием

оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова и Регионального Центра коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

- Катария Яш Виджай*, аспирант
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1913-7547>
Чемес Анастасия Александровна, м.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-6671-976X>
Серебрянников Дмитрий Вениаминович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6601-390X>
Кашпарова Вера Павловна, д.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1089-3119>
Клушин Виктор Александрович, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8549-4238>
Пономарев Данила Алексеевич, лаборант
ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-8760-7202>
Зубков Иван Николаевич, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0828-3159>
Яковенко Роман Евгеньевич, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9137-7265>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Martinell M., Gnanaman M.K., LeViness S., Jacobs G., Shafer W.D.* / An overview of Fischer–Tropsch synthesis: XTL processes, catalysts and reactors // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 608. ID 117740.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117740>
- Gholami Z., Tišler Z., Rubá V.* Recent advances in Fischer–Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors // *Catal. Rev.* 2021. V. 63. N 3. P. 512–595.
<https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1762367>
- Власов А.И.* Синтез жидких углеводородов: история, обзор развития, ограничения применения и актуальные вызовы // *ПРОНЕФТЬ. Профессионально о нефти.* 2022. Т. 7. № 3. С. 148–159.
<https://doi.org/10.51890/2587-7399-2022-7-3-148-159>
- Zhou W., Cheng K., Kang J., Zhou C., Subramanian V., Zhang Q., Wang Y.* New horizon in C1 chemistry: breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO_2 into hydrocarbon chemicals and fuels // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. N 12. P. 3193–3228.
<https://doi.org/10.1039/C8CS00502H>
- Латудус А.Л., Елисеев О.Л.* Синтез углеводородов из CO и H_2 // *Газохимия.* 2008. № 1. С. 26–30.
- Leckel D.* Diesel production from Fischer–Tropsch: The past, the present, and new concepts // *Energy Fuels.* 2009. V. 23. N 5. P. 2342–2358.
<https://doi.org/10.1021/ef900064c>
- Yadav R., Sakthivel A.* Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of

- alkanes and alkenes // *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. V. 481. P. 143–160.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.010>
8. *Deldari H.* Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. V. 293. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.008>
9. *Травкина О.С., Яковенко Р.Е., Серебренников Д.В., Ишкильдина А.Х., Зубков И.Н., Кутепов Б.И., Азлуллин М.Р.* Гидрокрекинг *n*-гексадекана и дизельной фракции на бифункциональном катализаторе на основе гранулированного цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой // *Современные молекулярные сита.* 2024. Т. 6. № 2. С. 53–61.
https://doi.org/10.53392/27130304_2024_6_2_53
10. *Khalaf Y.H., Sherhan B.Y., Shakor Z.M., Al-Sheikh F.* Bimetallic catalysts for isomerization of alkanes (a review) // *Petrol. Chemistry.* 2023. V. 63. N 7. P. 829–843.
<https://doi.org/10.1134/S0965544123050079>
11. *Mazurova K., Miyassarova A., Eliseev O., Stytsenko V., Gloto, A., Stavitskaya A.* Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts for Selective Production of Diesel Fraction // *Catalysts.* 2023. V. 13. N 8. ID 1215.
<https://doi.org/10.3390/catal13081215>
12. *Adeleke A.A., Liu X., Lu X., Moyo M., Hildebrandt D.* Cobalt hybrid catalysts in Fischer–Tropsch synthesis // *Reviews in Chem. Engineering.* 2020. V. 36. N 4. P. 437–457.
<https://doi.org/10.1515/revce-2018-0012>
13. *Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Салиев А.Н., Сулима С.И., Зубков И.Н., Некроенко С.В., Митченко С.А.* Получение низкозастывающего дизельного топлива на композитном кобальтсодержащем катализаторе // *Нефтехимия.* 2017. Т. 57. № 6. С. 809–812.
<https://doi.org/10.7868/S0028242117060326>
[*Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Saliev A.N., Sulima S.I., Zubkov I.N., Nekroenko S.V., Mitchenko S.A.* Synthesis of low-pour-point diesel fuel in the presence of a composite cobalt-containing catalyst // *Petrol. Chemistry.* 2017. V. 57. P. 1186–1189.
<https://doi.org/10.1134/S0965544117060251>].
14. *Катария Я.В., Клушин В.А., Кашпарова В.П., Сотников А.В., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Зубков И.Н.* Окислительная олигомеризация синтетической фракции углеводородов синтеза Фишера–Тропша // *Катализ в промышленности.* 2025. Т. 25. № 1. С. 66–73.
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2025-1-66-73>
15. *Kataria Y.V., Kashparova V.P., Klushin V.A., Papeta O.P., Yakovenko R.E., Zubkov I.N.* Oligomerization of Fischer–Tropsch olefins by radical initiation method for synthesizing poly olefin base oils // *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 2024. V. 19. N 3. P. 539–547.
<https://doi.org/10.9767/bcrec.20205>