

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ СВЕРХТВЁРДЫХ И
НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

На правах рукописи



Синева Лилия Вадимовна

**КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША,
СОДЕРЖАЩИЕ КОБАЛЬТ, ЦЕОЛИТ И
ТЕПЛОПРОВОДЯЩУЮ ДОБАВКУ**

02.00.13 — Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва — 2021

Работа выполнена в отделе новых химических технологий и наноматериалов федерального государственного бюджетного научного учреждения Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов.

Научные консультанты: **Лепидус Альберт Львович**
чл.-корр. РАН, заведующий лабораторией каталитических реакций оксидов углерода ИОХ РАН
Мордкович Владимир Зальманович
д.х.н., заведующий отделом новых химических технологий и наноматериалов Технологического института сверхтвёрдых и новых углеродных материалов

Официальные оппоненты: **Локтев Алексей Сергеевич**
д.х.н., проф., главный научный сотрудник Лаборатории №2 химии нефти и нефтехимического синтеза Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук: специальность 02.00.13 – нефтехимия

Пешнев Борис Владимирович
д.т.н., доцент, заведующий Кафедрой технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова Российского технического университета (РТУ МИРЭА), Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова: специальность 02.00.13 – нефтехимия

Бухаркина Татьяна Владимировна
д.х.н., проф., заведующая кафедрой химической технологии углеродных материалов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева: специальность 02.00.15 – кинетика и катализ

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Защита состоится «__» _____ 2021 года в ____ на заседании совета диссертационного совета Д 002.222.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на официальном сайте ИОХ РАН по адресу <http://zioc.ru>. Автореферат размещен на официальном сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу <https://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Автореферат разослан

«__» _____ 202__ г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.222.02

Доктор химических наук

Елисеев О.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Необходимость экономии сырой нефти, проблемы энергетической безопасности и факторы, влияющие на окружающую среду, способствуют повышению внимания к альтернативным видам топлива. Углеводороды, полученные из смеси CO и H₂ (синтезом Фишера–Тропша), остаются одним из основных альтернативных источников сырья для производства высококачественных моторных топлив, экологические требования к которым непрерывно повышаются. Состав углеводородных смесей, образующихся в синтезе Фишера–Тропша (СФТ), зависит от свойств катализатора и условий синтеза. Реализованные в промышленности технологии на основе низкотемпературного СФТ, основанные на использовании кобальтовых катализаторов, направлены на получение высокомолекулярных углеводородов для их последующего гидрокрекинга. При этом СФТ проводят при низких нагрузках на катализатор и низких конверсиях, чтобы избежать перегревов, поскольку реакция (CO + H₂) является сильно экзотермической. Проблема теплоотвода может быть решена введением в катализатор теплопроводящей добавки, однако останется проблема массопереноса: высокомолекулярные продукты СФТ заполняют поверхность катализатора, что приводит к снижению его активности. В промышленных технологиях эту проблему решают периодической обработкой в токе водорода. Однако другое решение — интенсификация массообмена *in situ* благодаря крекирующей способности цеолитов — представляется более технологичным.

Синтез Фишера–Тропша в присутствии кобальтовых катализаторов является примером сложной системы, которая очень чувствительна к температуре реакции, поэтому может работать только в узком технологическом режиме, при этом состав продуктов синтеза определяется многочисленными параметрами. Таким образом, одним из наиболее востребованных направлений в области низкотемпературного СФТ стало создание многофункциональных катализаторов, позволяющих интенсифицировать одновременно тепло- и массоперенос в гранулах катализатора. При этом необходимо исследовать и использовать взаимосвязи структура-производительность в каталитических материалах, что является самостоятельной важной задачей катализа как науки.

Надо отметить, что сама возможность снижения среднего молекулярного веса образующихся в условиях низкотемпературного СФТ продуктов является актуальной задачей, решение которой позволит сократить технологическую цепочку получения компонентов моторных топлив из CO и H₂ (синтез-газа) исключив энергозатратную стадию гидрокрекинга. Сочетание в катализаторе свойств металла, активного в гидрополимеризации монооксида углерода, и кислотных центров цеолита, активных в крекинге и

изомеризации, позволит получить необходимый состав продуктов уже на выходе из реактора СФТ.

При разработке таких катализаторов необходимо учитывать основные проблемы СФТ — высокую экзотермичность и низкую производительность, что требует создания новых многофункциональных каталитических систем, способных обеспечить интенсивный тепло- и массообмен как в гранулах катализатора, так и в каталитическом слое в целом.

Цель работы

Целью настоящей работы является создание гранулированных многофункциональных кобальтовых катализаторов для получения смеси жидких углеводородов низкотемпературным синтезом Фишера–Тропша, пригодных для масштабирования в промышленность и обладающих улучшенными свойствами для интенсификации тепло- и массообмена, использование которых позволит повысить производительность реактора со стационарным слоем.

Научная новизна

Проведенное в данной работе исследование посвящено разработке новых гранулированных многофункциональных кобальтовых катализаторов для получения смеси жидких углеводородов низкотемпературным синтезом Фишера–Тропша, который остается одним из основных альтернативных источников сырья для производства высококачественных моторных топлив. Такие многофункциональные катализаторы должны содержать компоненты, позволяющие интенсифицировать одновременно тепло- и массоперенос в гранулах. Подход основан на введении отдельных компонентов катализатора или носителя в виде мелкодисперсных порошков в пасту для экструзии на этапе замешивания.

Установлено, что для создания катализатора, обладающего высокой производительностью в получении жидких углеводородов из CO и H₂ в одну стадию, необходимо обеспечить отвод тепла реакции от активных центров синтеза Фишера–Тропша за счет увеличения теплопроводности гранул на порядок выше по сравнению с катализаторами на основе классических оксидных носителей.

Впервые для отвода тепла интенсифицированного синтеза Фишера–Тропша в качестве теплопроводящих добавок в гранулы катализатора, полученные экструзией, предложено использовать металлический алюминий или терморасширенный графит — новый тип наноструктурированного углеродного материала.

Впервые обосновано, что теплопроводность гранул не является единственным параметром, определяющим способность катализатора быть высокопроизводительным в получении жидких углеводородов — необходимо также обеспечить интенсивный

массообмен за счет как достаточно большого объема пористой системы, обеспечивающего передачу тепла по грануле с жидкими углеводородами, так и снижения среднего молекулярного веса и вязкости образующихся жидких углеводородов, которое обеспечивается присутствием в составе катализатора цеолита в H-форме.

Интенсификация массообмена *in situ* благодаря крекирующей способности цеолитов является технологичным приемом, поскольку позволяет снизить средний молекулярный вес образующихся углеводородов и их вязкость, и получать уже на выходе из реактора синтеза Фишера–Тропша смесь жидких углеводородов, не требующих больших количеств водорода, жестких условий и благородных металлов для облагораживания.

Впервые предложено в качестве количественной оценки совместного вклада тепло- и массопереноса в грануле использовать коэффициент связности, расчет которого основан на температуропроводности гранулы и объеме ее транспортных пор.

Впервые показано, что механизм превращений жидких углеводородов на Со-цеолитных катализаторах в условиях низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша зависит от диапазона температур — ниже 220°C основной вклад в состав продуктов принадлежит Со-содержащим центрам, а выше — кислотным центрам цеолита.

Впервые проведено систематическое сравнительное исследование катализаторов синтеза Фишера–Тропша с двумя видами активного кобальта: скелетного и нанесенного пропиткой.

Практическая значимость работы

В диссертационной работе изложены научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие экономики страны.

Разработаны и масштабированы в условия катализаторной фабрики ООО ИНФРА способы получения многофункциональных катализаторов с двумя типами активных центров — кобальт- и цеолит-содержащих — и содержащих теплопроводящую добавку, эти способы защищены 4 патентами РФ, с использованием этих способов произведено 6 тонн катализаторов ИНФРА S1 и ИНФРА S2.

Показано, что катализаторы ИНФРА S1 и ИНФРА S2 являются высокопроизводительными и стабильно производят жидкие углеводороды в количестве 320–500 г с 1 кг катализатора и 240–320 г с 1 л катализатора в реакторной трубе промышленного масштаба в условиях высоких нагрузок по синтез-газу.

Важным вкладом в развитие катализа как науки является разработка нового подхода к созданию многофункциональных катализаторов, включающего как технологию их производства, так и глубокое понимание взаимосвязи структуры катализатора и его свойств.

Практическую ценность имеет и возможность реализации на базе разработанных катализаторов новой российской технологии, позволяющей получать смесь жидких углеводородов, характеризующуюся температурой конца кипения 360°C, уже на выходе из реактора СФТ.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на 24 всероссийских и международных конференциях, список докладов приведен в конце автореферата.

Публикации

Результаты, полученные в работе, изложены в 60 публикациях, в том числе в 5 обзорах, 20 статьях в рецензируемых изданиях, 11 патентах и 24 тезисах в сборниках докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Личный вклад автора

Все выводы работы основаны на результатах, полученных автором лично или при его непосредственном участии совместно с соавторами опубликованных научных работ по теме диссертации. Постановка и обоснование задач, разработка методик исследований и анализ и обобщение полученных результатов проведены лично автором.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка цитированной литературы и двух приложений. Работа изложена на 366 страницах. Библиография насчитывает 401 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

2. Литературный обзор

В главе приводится обзор публикаций, посвященных таким проблемам СФТ, как экзотермичность и чувствительность к условиям синтеза, на решение которых направлена работа, альтернативным предложениям по их решению, свойствам цеолитов, актуальных для катализа в условиях СФТ, основным направлениям в развитии бифункционального катализа для СФТ и применению цеолитов в переработке углеводородного сырья.

3. Экспериментальная часть

Посвящена методикам получения катализаторов и проведения СФТ в реакторах различного масштаба и исследования превращений углеводородов. Описаны методы и

приборы, примененные для активации катализаторов, исследования свойств катализаторов и их компонентов, для обработки каталитических результатов.

4. Результаты и обсуждение

Катализаторы смешения

В этой главе представлены катализаторы, полученные влажным смешением порошкообразного скелетного кобальта со связующим с последующей экструзией пасты, выдерживанием на воздухе и прокаливанием. При необходимости в состав катализатора вводили цеолиты в Н-форме и/или теплопроводящую добавку, в качестве которой использовали порошок металлического алюминия с частицами в виде чешуек или сфер или их смесь (табл. 1).

Таблица 1. Состав катализаторов смешения

Название	Компоненты (мас. %)				
	Скелетный Со	Бемит	Цеолит НBeta	Алюминий в виде	
				Чешуек	Сфер
12R	20	80	0	0	0
12RNB	20	70	10	0	0
12Bсф	20	30	0	0	50
12Bч	20	30	0	50	0
12Eч	20	20	10	50	0
12Eч-сф	20	20	10	37,5	12,5

Введение в состав катализатора алюминиевого порошка с частицами в виде чешуек привело к увеличению объема макропор в 1,6–1,8 раз, порошка в виде сфер — снижению в 1,5 раза, а замена всего 25% чешуйчатого порошка на сферический — снижению в 1,2 раза. Объем мезопор снижался при уменьшении доли бемита в катализаторе и возрастал при введении в состав катализатора цеолита.

Влияние цеолита и объема макропор катализатора на каталитические показатели и состав продуктов

Все катализаторы были активированы в токе водорода при 400 °С в течение 1 ч и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 170°С до оптимальной с шагом 5–10°С в день в токе синтез-газа, подаваемого со скоростью 1000 ч⁻¹. Далее повышали скорость синтез-газа с шагом 1000 ч⁻¹ в день.

Из данных, приведенных на рис. 1а, видно, что конверсия СО снижается при повышении скорости синтез-газа, причем введение теплопроводящей добавки не только приводит к ее увеличению, но и позволяет повысить нагрузку по синтез-газу в 6 раз, причем конверсия СО снижается непропорционально, а на 30–35% отн. Интересно отметить, что при 1000–3000 ч⁻¹ зависимость конверсии СО от объема макропор имеет восходящий характер, при 4000–5000 ч⁻¹ — восходящий для макропор объемом менее 0,4 см³/г и нисходящий в диапазоне 0,5–0,6 см³/г, а при 6000 1/ч — нисходящий во всем диапазоне (рис. 1б). Сделанное наблюдение позволяет предположить, что в диапазоне 1000–3000 ч⁻¹

реакция протекает во внутридиффузионной области, тогда как повышение нагрузки по синтез-газу смещает ее во внешедиффузионную область, поскольку исходные компоненты уже не успевают диффундировать в поры и реакция протекает только на внешней поверхности гранул.

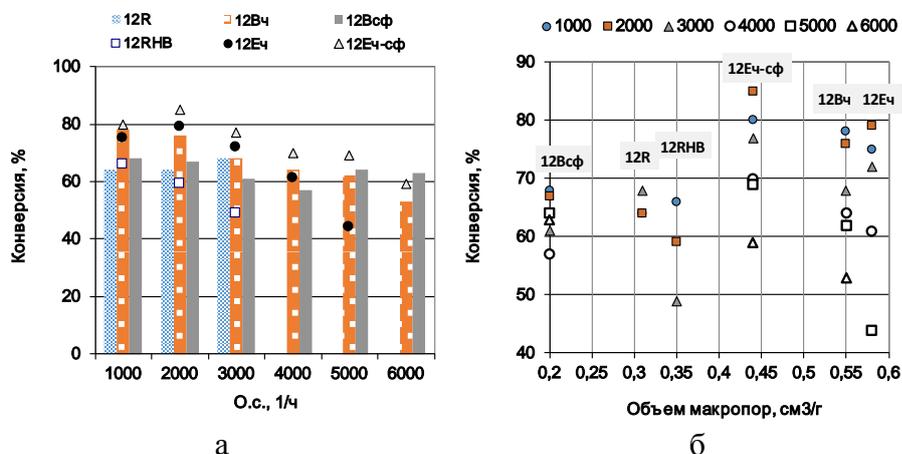


Рис. 1. Зависимость конверсии СО от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)

Производительность катализатора увеличивалась при повышении скорости синтез-газа только при введении в его состав теплопроводящей добавки особенно в области объема макропор выше 0,4 см³/г (рис. 2). Введение в состав катализатора цеолита НВета приводит к росту производительности только в присутствии теплопроводящей добавки.

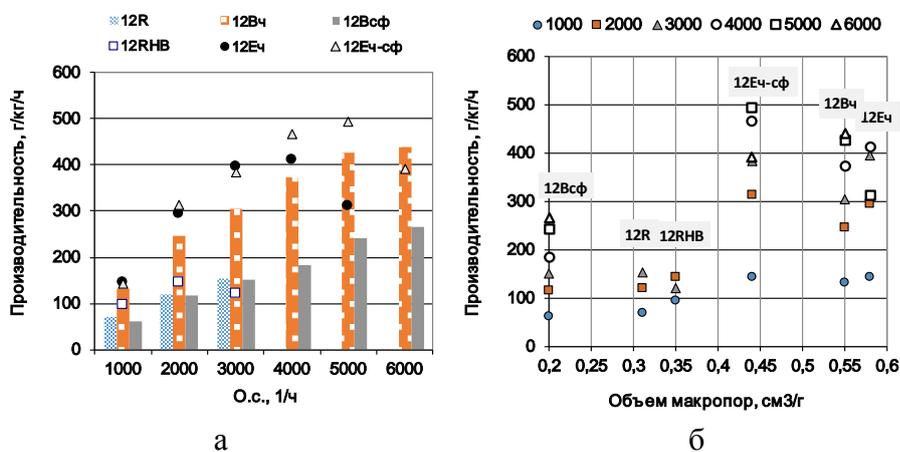


Рис. 2. Зависимость производительности по углеводородам C₅₊ от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)

Селективность образования углеводородов C₅₊ снижалась с повышением скорости синтез-газа и увеличивалась при введении цеолита и теплопроводящей добавки в состав катализатора (рис. 3а). При этом она в меньшей степени, чем производительность, зависела от объема макропор, хотя небольшой максимум в области 0,44 см³/г все-таки присутствует, наиболее заметный при 4000–5000 ч⁻¹ (рис. 3б).

Селективность образования метана наиболее заметно увеличивалась при повышении скорости синтез-газа в присутствии катализаторов, не содержащих

теплопроводящей добавки — до 28–33% уже при 3000 ч⁻¹. В присутствии катализаторов, содержащих такую добавку и не содержащих цеолит, степень увеличения этого показателя была ниже — он достигал 30–35% только при 5000–6000 ч⁻¹. Введение цеолита в состав катализатора приводило к резкому снижению селективности образования СН₄ с 25–28 до 16–18% в синтезе при 1000 ч⁻¹, причем в присутствии теплопроводящей добавки метанообразование оставалось ниже 20% вплоть до 5000 ч⁻¹. Из данных, приведенных на рис. 4б, видно, что объем макропор не оказывал решающего влияния на селективность образования метана.

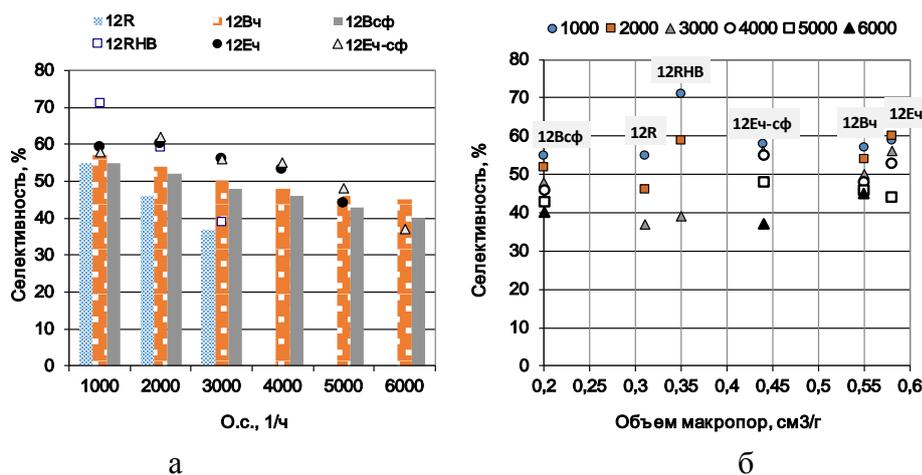


Рис. 3. Зависимость селективности образования углеводородов С₅₊ от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)

Таким образом, введение в состав катализатора смешения на основе скелетного Со порошка алюминия с частицами в виде чешуек в качестве теплопроводящей добавки приводит к увеличению объема макропор, а в виде сфер — к его снижению. При этом для достижения наибольшей конверсии СО и производительности необходим объем макропор 0,4–0,45 см³/г и присутствие цеолита в Н-форме в составе катализатора, чтобы обеспечить интенсивный массообмен на поверхности гранул катализатора, а для достижения наибольшей селективности образования углеводородов С₅₊ первостепенную роль играет присутствие цеолита. Кроме того, интенсификация теплообмена с помощью теплопроводящей добавки и массообмена с помощью цеолита позволяет увеличить нагрузку по синтез-газу, снижая вероятность местных саморазогревов, что способствует повышению производительности и снижению селективности образования метана.

Состав углеводородов С₅₊ также зависел от свойств катализатора и скорости синтез-газа, однако вклад каждого из этих параметров был различен.

Влияние коэффициента теплопроводности гранул на каталитические показатели и состав продуктов

Коэффициент теплопроводности гранул катализаторов увеличивался в ряду (Вт/(м·К): 12RHB (0,71) > 12R (0,89) > 12Bсф (1,61) > 12Eч-сф (2,0) > 12Eч (3,75) > 12Bч

(4,99). Очевидно, что наиболее хорошо проводят тепло гранулы катализаторов на основе алюминия в виде чешуек, а замена 25 мас.% чешуек на сферы приводит к снижению коэффициента теплопроводности в 1,9 раза. Интересно отметить, что введение цеолита в состав катализаторов смешения приводит к снижению этого показателя примерно в 1,3 раза во всех случаях.

Из данных, приведенных на рис. 4а, видно, что конверсия СО снижается при повышении скорости синтез-газа, причем повышение коэффициента теплопроводности до 2 Вт/(м·К) и выше приводит к ее увеличению. Очевидна и роль объема макропор: его увеличение способствует отведению тепла от активных центров с продуктами реакции.

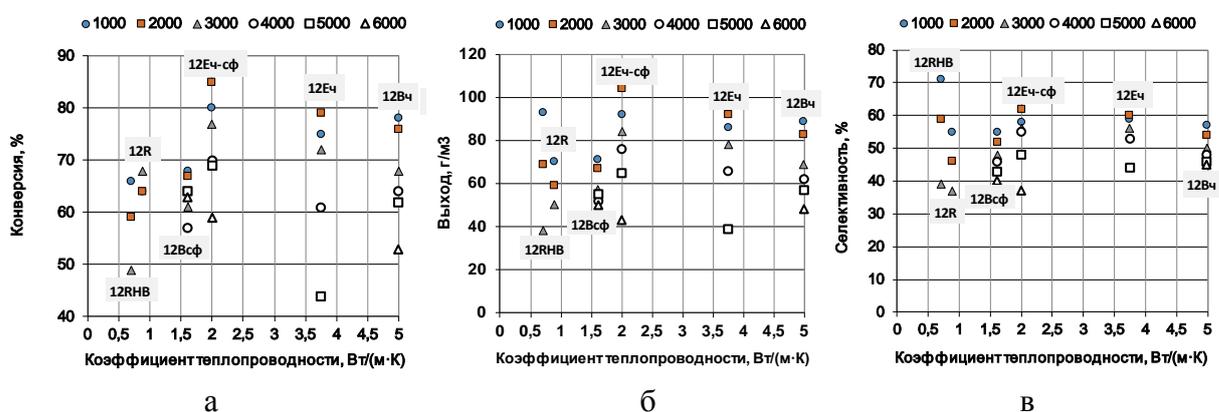


Рис. 4. Зависимость конверсии СО (а), производительности (б) и селективности образования жидких углеводородов (в) от коэффициента теплопроводности гранул и скорости синтез-газа

Производительность катализатора заметно увеличивалась с повышением скорости синтез-газа только при введении в его состав теплопроводящей добавки, особенно при достижении коэффициента теплопроводности 2 Вт/(м·К) (рис. 4б). Полученная закономерность совпадает и с влиянием объема макропор, что позволяет предположить связь тепло- и массообмена в грануле: введение в состав катализатора цеолита HBeta приводит к росту производительности только в присутствии теплопроводящей добавки, вероятно, благодаря синергетическому влиянию коэффициента теплопроводности и объема макропор, которое способствует росту производительности не только за счет повышения температуры синтеза и скорости синтез-газа, но и за счет увеличения числа доступных кислотных центров цеолита. Селективность образования углеводородов C₅₊ в меньшей степени зависела от коэффициента теплопроводности гранул (рис. 4в), однако его повышение приводило к снижению зависимости этого показателя от скорости синтез-газа.

Таким образом, введение порошка алюминия в состав катализатора смешения на основе скелетного Со приводит к увеличению коэффициента теплопроводности гранул катализаторов, причем наибольший показатель получен при использовании частиц чешуйчатого алюминия. Однако для достижения наибольшей активности и

производительности необходимы объем макропор $0,4-0,45 \text{ см}^3/\text{г}$ и цеолит в Н-форме для достижения наибольшей селективности образования углеводородов C_{5+} .

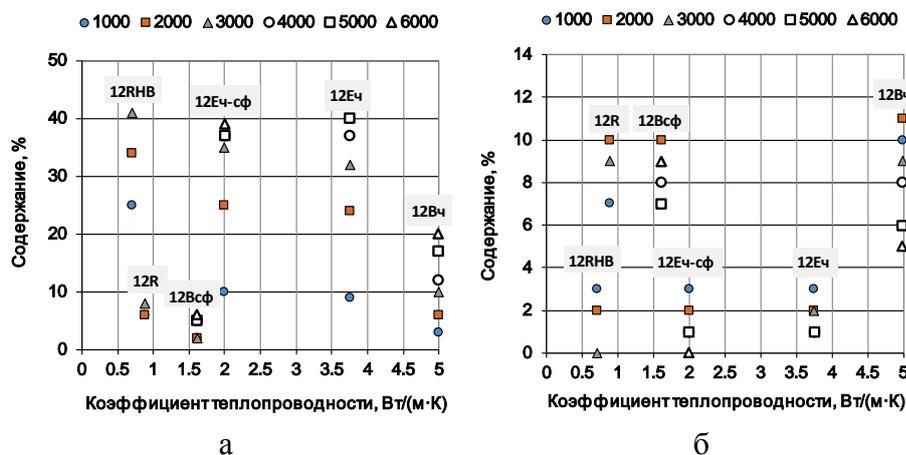


Рис. 5. Зависимость содержания олефинов (а) и C_{19+} (б) в углеводородах C_{5+} от коэффициента теплопроводности

Интересно, что коэффициент теплопроводности оказывает заметное влияние на групповой состав углеводородов C_{5+} , полученных в присутствии всех катализаторов. Однако это влияние зависит от состава катализатора и различно для двух групп: цеолит-содержащей и бесцеолитной. В присутствии первой доля олефинов C_{5+} снижается при введении теплопроводящей добавки (рис. 5а), а в присутствии второй — наоборот, при повышении скорости газа эффект от введения теплопроводящей добавки возрастает, приводя к увеличению доли олефинов в более чем 6 раз.

Фракционный состав углеводородов C_{5+} также зависел в основном от наличия цеолита в Н-форме в составе катализатора и мало — от теплопроводности гранул в каждой из двух групп катализаторов, что хорошо видно на примере углеводородов C_{19+} (рис. 5б).

Влияние цеолита в составе катализатора на деградацию металлического алюминия в условиях синтеза

В табл. 2 приведены данные об изменении содержания алюминия (теплопроводящей добавки) в катализаторах смешения в результате 100–120 ч синтеза. В присутствии бесцеолитных катализаторов в гидротермальных условиях синтеза окислилось не менее 39 % металлического алюминия. Причем сферический алюминий был более устойчивым, вероятно, благодаря прочной оксидной пленке на поверхности. Еще одним объяснением может служить низкая удельная поверхность сферического алюминия ($\sim 5 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с чешуйчатым ($\sim 20 \text{ м}^2/\text{г}$). В катализаторах на основе цеолита НBeta потери металлического алюминия за время синтеза были значительно ниже — 2–5 %.

Таким образом, цеолит в Н-форме препятствует окислению теплопроводящей добавки, что может быть связано с конкурентной адсорбцией углеводородов и воды. Поскольку высокомолекулярные цеолиты в Н-форме, как правило, относят к гидрофобным, а,

следовательно, олеофильным, так как они предпочтительно адсорбируют углеводороды из их смесей с водой, то можно предположить, что в присутствии олеофильного HBeta пленка образовавшихся углеводородов закрывает поверхность катализатора от проникновения паров воды и препятствует окислению металлического алюминия.

Таблица 2. Сравнительные данные о содержания алюминия в катализаторах до и после синтеза

Катализатор	Содержание алюминия, мас. %		Потери, отн. %
	До синтеза	После синтеза	
12Всф	46	28	39
12Вч	38	14	63
12Еч	37	35	5
12Еч-сф	41	40	2

Влияние кислотности цеолита в составе катализатора смешения на показатели синтеза и состав продуктов

Для исследования были выбраны типы цеолитов, которые наиболее часто применяются для переработки углеводородного сырья: HY, HZSM-5, HMor и HBeta производства компании “Zeolyst”.

Кислотность цеолитов, на основе которых были приготовлены Со катализаторы смешения, была оценена по количеству аммиака, десорбированного в интервале температур 300–550°C, который относят к сильным центрам Бренстеда, и увеличивалась в ряду (мкмоль/г): HY (89) > HMor (160) > HBeta (394) > HZSM-5 (561).

Пористая система катализаторов на основе этих цеолитов была охарактеризована по сорбции азота и влагоемкости. Анализ полученных данных показал, что суммарный объем пор и удельная поверхность катализаторов зависят от свойств порошкообразного цеолита. В частности, объем макропор, оцененный по влагоемкости, снижался в ряду (см³/г): 12Еч-сфHMor (0,543) > 12Еч-сфHY (0,518) > 12Еч-сф (0,436) > 12Еч-сфHZSM5 (0,383), совпадающем с рядом снижения размера частиц исходного порошка цеолита.

Из данных, приведенных на рис. 6а, видно, что в целом конверсия СО мало зависит от кислотности цеолита в составе катализатора смешения и снижается при повышении скорости синтез-газа. Производительность катализаторов увеличивается с повышением кислотности цеолита и скорости синтез-газа, однако выше 4000 ч⁻¹ влияние бренстедовской кислотности не так очевидно, хотя явно видны две группы: более производительная, в которую входят отличающиеся высокой кислотностью HZSM-5 и HBeta, и менее — на основе цеолитов HY и HMor с низкой кислотностью Бренстеда (рис. 6б). Таким образом, при снижении времени контакта увеличивается роль доступности кислотных центров для обеспечения высокой производительности: из двух цеолитов в составе первой группы HBeta отличается большим диаметром входных окон, а из второй — HY.

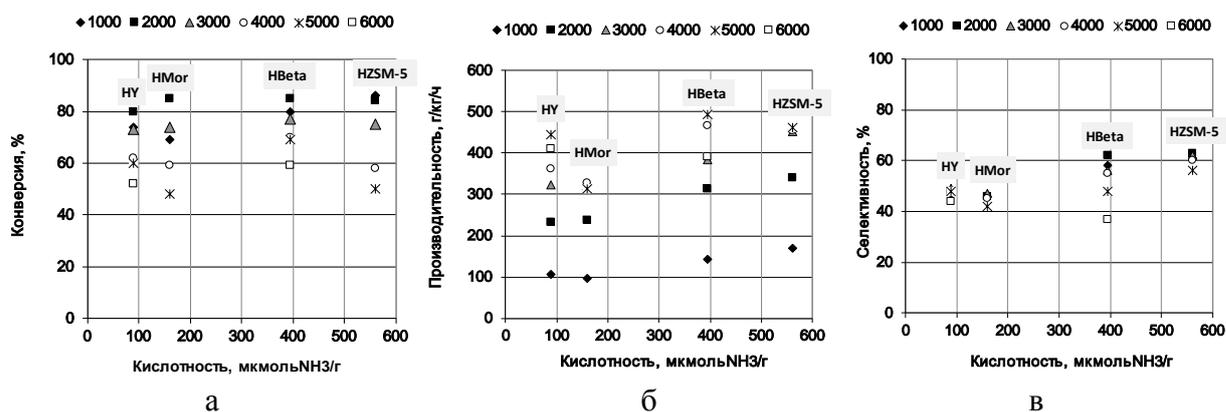


Рис. 6. Зависимость конверсии СО (а), производительности катализатора (б) и селективности образования жидких углеводородов (в) от кислотности цеолита и скорости синтез-газа

Селективность образования углеводородов C_{5+} увеличивалась с ростом бренstedовской кислотности и в целом мало зависела от скорости синтез-газа (кроме HBeta) (рис. 6в). При этом селективность образования метана снижалась при повышении кислотности и также мало зависела от скорости газа.

Из данных, приведенных на рис. 7, очевидно, что бренstedовская кислотность цеолитов, на основе которых были получены катализаторы, оказывает решающее влияние на групповой состав углеводородов C_{5+} , полученных в их присутствии.

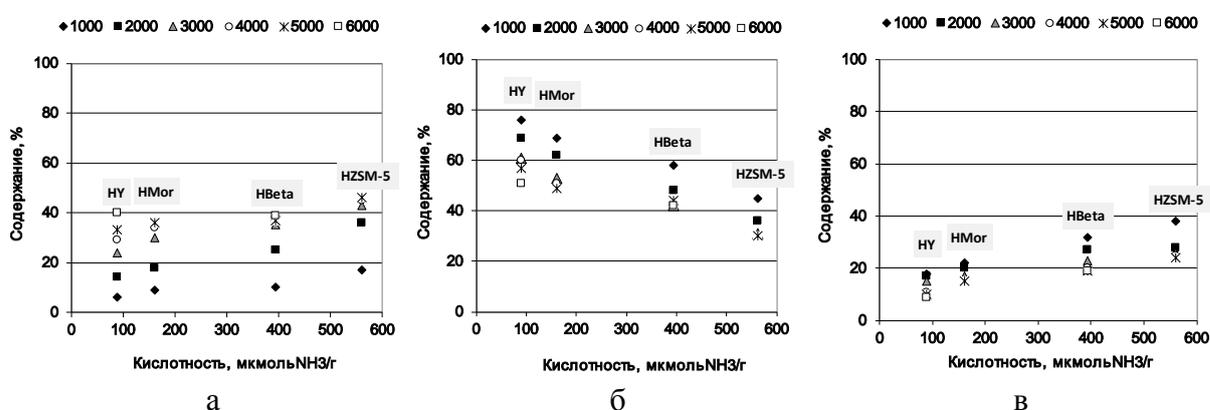


Рис. 7. Зависимость содержания олефинов (а), n-парафинов (б) и изопарафинов (и) в углеводородах C_{5+} от бренstedовской кислотности цеолита

Таким образом, увеличение количества кислотных центров Бренстеда на поверхности цеолитов и их доступности для реадсорбции углеводородов СФТ способствует повышению производительности и селективности катализаторов на их основе. При этом в углеводородах C_{5+} увеличивается содержание продуктов крекинга и изомеризации — олефинов и изопарафинов. Повышение скорости синтез-газа способствует росту доли олефинов и углеводородов C_5-C_{10} и снижению — изомеров и углеводородов C_{19+} .

Следовательно, основная функция цеолита в Н-форме в составе Co катализатора смешения — интенсификация массообмена благодаря снижению среднего молекулярного веса образующихся жидких углеводородов в результате крекинга высокомолекулярных

продуктов и снижению вязкости за счет увеличения доли изомеров C₅₊. При этом наиболее перспективным цеолитом для разработки промышленной формулы катализатора является HBeta: в присутствии катализатора на его основе достигнута удельная активность выше 100 мкмоль_{CO}/г_{Co} и производительность около 500 г/(кг·ч) при селективности образования жидких углеводородов, содержащих менее 0,5 мас. % углеводородов C₁₉₊, не менее 60 %. Преимущества этого цеолита определяются брэнстедовской кислотностью, оцененной по количеству аммиака, десорбировавшегося в интервале температур 300–550°C, не менее 390 мкмоль_{NH3}/г. Кроме того, диаметр окон решетки цеолита должен быть не менее 6,5 Å, размер кристаллитов — не более 25 нм, а поликристаллических частиц — 0,1–1 мкм.

Однако, несмотря на то, что катализаторы смешения на основе скелетного кобальта обладают рядом преимуществ, обусловленных устойчивостью массивного кобальта к гидротермальным условиям синтеза, с точки зрения использования в промышленном масштабе они имеют недостатки, связанные со стоимостью скелетного кобальта и его пирофорностью.

Сравнение катализатора смешения и пропиточного катализатора

В этой главе проведено сравнение катализаторов смешения с катализаторами, полученными пропиткой композитного носителя водным раствором нитрата кобальта. Первый и носитель для пропиточного катализатора были получены экструзией пасты, в состав которой входили одинаковые компоненты, кроме скелетного кобальта, который вводили только в первом случае, с последующими стадиями выдерживания, высушивания и прокаливания. Для получения пропиточного катализатора кобальт наносили на носитель в две стадии. При приготовлении пропиточного катализатора было сохранено соотношение цеолит:чешуйчатый алюминий, поскольку в предыдущей главе было показано, что именно эти компоненты определяют поведение катализатора в СФТ. Состав катализаторов по приготовлению приведен в табл. 3.

Таблица 3. Состав катализаторов

Название	Компоненты (мас. %)				
	Кобальт		Бемит	Цеолит HBeta	Алюминий в виде чешуек
	Скелетный	Из соли			
12Еч	20	0	20	10	50
11Ач-10	0	20	32	8	40

Пористая система катализаторов была охарактеризована по сорбции азота и влагоемкости. Катализатор смешения имеет большие удельную поверхность, объем макро и мезопор — 102 м²/г, 0,178 и 0,583 см³/г, чем пропиточный — 79 м²/г, 0,074 и 0,281 см³/г, соответственно. При этом удельная поверхность катализатора смешения была выше всего в 1,3 раза, чем у катализатора, полученного пропиткой. При этом теплопроводность готовых гранул катализатора, полученного пропиткой, была в 2,7 раз выше, чем

полученного смешением — 10,1 против 3,8 Вт/(м·К), несмотря на меньшее содержание теплопроводящей добавки. Наиболее вероятным объяснением этого эффекта является образование более тесных контактов между отдельными частицами алюминия за счет снижения макропористости при удалении относительно крупных (10–15 мкм) и твердых частиц скелетного кобальта из материала для экструзии. Действительно, при сравнении микрофотографий торцевой поверхности гранул катализаторов, полученных смешением (рис. 8а) и пропиткой (рис. 8б), хорошо видно, что в последнем случае мы получаем более упорядоченную и плотную структуру композита, а, следовательно, и теплопроводящую сеть с большим количеством контактов.

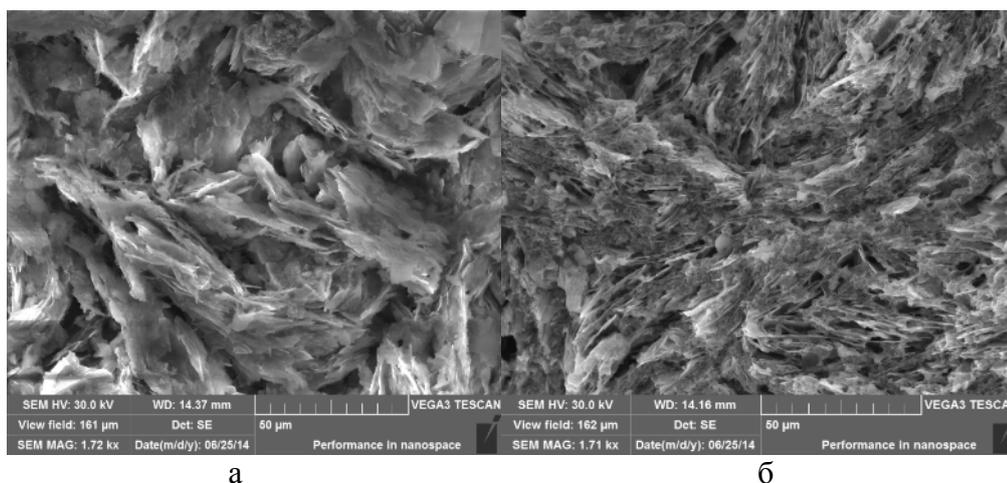


Рис. 8. Электронные микрофотографии поверхности катализаторов 12Еч (а) и 11а10 (б)

Из данных, приведенных на рис. 9а, видно, что конверсия СО в присутствии пропиточного катализатора была выше. Производительность обоих катализаторов росла с повышением скорости синтез-газа, однако ниже 4000 ч⁻¹ катализатор смешения был более производительным, а повышение скорости до 5000 ч⁻¹ привело к снижению этого показателя с 412 до 312 г/(кг_{кт}·ч) в его присутствии и к повышению с 397 до 447 г/(кг_{кт}·ч) — в присутствии пропиточного катализатора (рис. 9б).

Селективность катализатора, полученного пропиткой, в образовании углеводородов С₅₊ была выше, особенно в области высоких скоростей синтез-газа, и в целом мало зависела от скорости синтез-газа, составляя 56–62 % (рис. 9в). Тогда как селективность катализатора смешения изменялась в более широком диапазоне, причем наибольшее значение было получено при 2000 ч⁻¹. При этом селективность образования метана в его присутствии также была ниже.

Способ введения Со в состав катализатора оказывает значительное влияние и на групповой состав углеводородов С₅₊. Так, доля олефинов в углеводородах С₅₊, полученных в присутствии пропиточного катализатора, была выше, чем в полученных в присутствии катализатора смешения: 5–31 и 9–40 мас. % соответственно. Увеличение скорости синтез-

газа независимо от способа нанесения Со приводило к росту доли олефинов и снижению — н-парафинов.

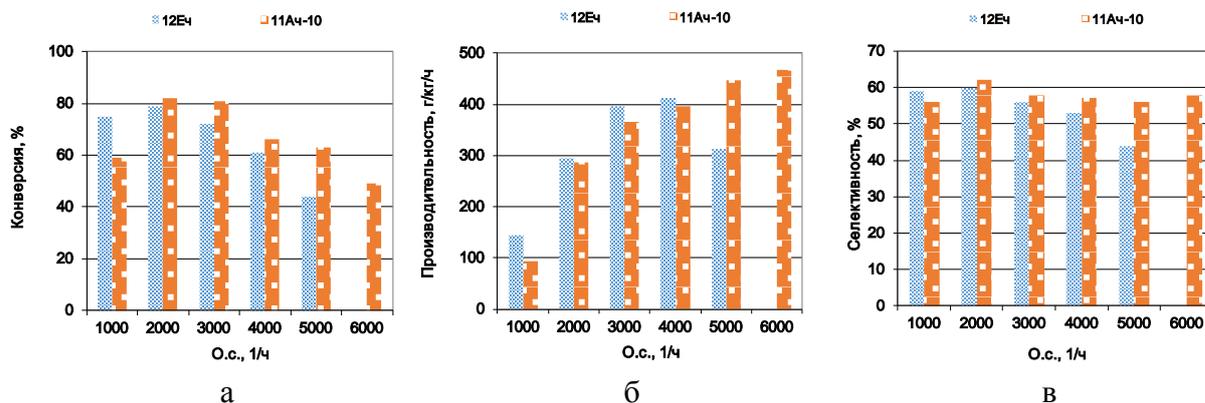


Рис. 9. Зависимость конверсии СО (а), производительности катализатора (б) и селективности образования углеводородов C_{5+} (в) от способа введения Со и скорости синтез-газа

Фракционный состав углеводородов C_{5+} в меньшей степени зависел от способа нанесения Со, однако количество образующейся в присутствии пропиточного катализатора фракции C_5-C_{10} было все-таки немного ниже: 56–77 против 61–79 мас. %. Содержание фракции $C_{11}-C_{18}$ в углеводородах C_{5+} , полученных в присутствии пропиточного катализатора, было заметно выше только в диапазоне 5000–6000 $ч^{-1}$. Можно предположить, что эти изменения связаны с объемом макропор, который у катализатора смешения выше в 2 раза, а, следовательно, кислотные центры цеолита более доступны для вторичных превращений углеводородов СФТ даже в условиях повышенной нагрузки по синтез-газу.

Таким образом, нанесение кобальта пропиткой привело к получению катализатора, отличающегося высокой теплопроводностью и более плотной структурой, способствующей образованию большего количества контактов между частицами теплопроводящей добавки и активными центрами и активных центров разной природы между собой, что позволило снизить оптимальную температуру синтеза на 10–15 °С и повысить активность, производительность и селективность Со-цеолитного катализатора в СФТ за счет повышения устойчивости к высоким нагрузкам по синтез-газу.

На основании анализа полученных результатов можно предположить, что коэффициент теплопроводности гранул не является единственным параметром для получения высокоэффективного катализатора синтеза Фишера–Тропша: немаловажное значение имеет объем транспортных пор и расстояние между Со и цеолитными центрами, необходимые для обеспечения эффективного теплоотвода с жидкими продуктами синтеза, особенно в условиях малых времен контакта. Для достижения этого нанесение Со пропиткой является предпочтительным. Это позволяет в условиях повышенной нагрузки по синтез-газу практически при такой же производительности (470 г/(кг·ч)) повысить

селективность образования жидких углеводородов с 48 до 58 %, что делает пропиточный катализатор перспективным прототипом для создания промышленной формулы.

Для комплексной характеристики теплопроводящей сети и системы массообмена катализатора нами предложено использовать показатель, рассчитанный по формуле:

$$S_{\text{тп}} = \tau \cdot C \cdot (1 - \rho / \rho_{\text{ист}}),$$

где $S_{\text{тп}}$ — **коэффициент связности**, который обратно пропорционален термическому сопротивлению единицы поверхности гранулы, $\text{Вт} \cdot \text{мм}^2 / (\text{К} \cdot \text{г})$; τ — температуропроводность гранулы, $\text{мм}^2 / \text{с}$; C — теплоемкость гранулы, $\text{Вт} \cdot \text{с} / \text{К}$; ρ — плотность гранулы, $\text{г} / \text{см}^3$; $\rho_{\text{ист}}$ — истинная плотность гранулы, $\text{г} / \text{см}^3$.

Вывод о комплексном влиянии теплопроводности и объема пор подтвердили исследования катализаторов, полученных при различных скоростях экструзии. По сумме показателей оптимальной оказалась скорость экструзии 1,64 мм/с, которая позволяет получить производительный и селективный катализатор. При этом коэффициент теплопроводности этого катализатора был одним из наиболее низких в этой серии экспериментов — 4,4 $\text{Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$, зато объем пор 0,58 $\text{см}^3 / \text{г}$ — одним из наибольших.

На рис. 10 приведены зависимости показателей синтеза, полученных при 5000 и 6000 ч^{-1} , от коэффициента связности, из которых видно, что его увеличение приводит к

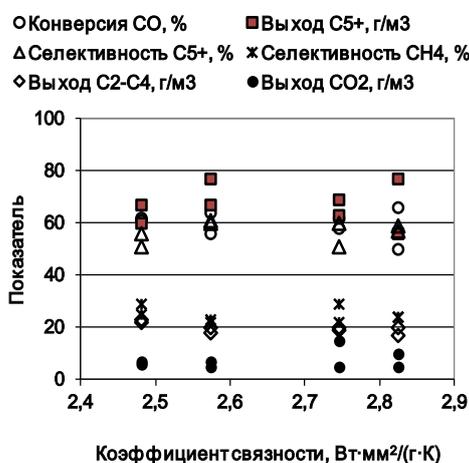


Рис. 10. Зависимость показателей СФТ при 5000 и 6000 ч^{-1} от коэффициента связности

снижению конверсии CO , селективности метанообразования и выхода углеводородов $\text{C}_2\text{-C}_4$. При этом повышается селективность образования целевого продукта и выхода CO_2 , а выход углеводородов C_5+ в целом мало зависит от коэффициента связности в диапазоне 2,4–2,9 $\text{Вт} \cdot \text{мм}^2 / (\text{К} \cdot \text{г})$. Таким образом, варьированием скорости экструзии при формовании носителя для катализатора можно регулировать соотношение коэффициента теплопроводности и объема пор для создания оптимальной теплопроводящей сети, характеристикой которой может служить коэффициент связности, являющийся величиной обратно пропорциональной термическому сопротивлению единицы поверхности гранулы.

Исследование влияния **содержания цеолита HBeta** в кобальтовом катализаторе, полученном пропиткой, на физико-химические характеристики катализатора, показатели СФТ и состав продуктов синтеза показало, что его увеличение с 8 до 24 мас. % объем макропор и удельная поверхность катализаторов увеличивались при повышении доли

цеолита, а объем мезопор и коэффициент теплопроводности — снижались. При этом увеличились выход углеводородов C_{5+} с 61–101 до 70–112 г/м³ и селективность их образования с 56–62 до 61–68 %, за счет снижения селективности образования метана с 23–25 до 17–22 % и выхода углеводородов C_2 – C_4 с наибольших 25 до 18 г/м³. Повышение доли цеолита в катализаторе приводило к росту доли олефинов, изопарафинов и фракции C_5 – C_{10} в жидких углеводородах, что логично при увеличении концентрации брэнстедовских центров. Таким образом, количество цеолита H β в составе Co катализатора СФТ определяет средний молекулярный вес образующихся жидких углеводородов. Причем увеличение количества доступных кислотных центров может способствовать протеканию реакций не только крекинга и изомеризации, но и алкилирования и олигомеризации.

Влияние размера частиц порошка металлического алюминия изучали, используя для приготовления носителей чешуйки, D_{50} которых варьировался в диапазоне 20–34 мкм. Увеличение размера частиц алюминия приводило к снижению объема макропор гранул катализатора и увеличению — мезопор, причем минимальный объем макропор был получен при использовании чешуек 28 мкм, а мезопор — 20 мкм. Интересно отметить, что увеличение размера частиц теплопроводящей добавки в 1,7 раз способствовало повышению коэффициента теплопроводности гранул в 1,5 раза (с 6,6 до 10 Вт/(м·К)). При этом конверсия CO и выход углеводородов C_{5+} снизились, производительность — увеличилась, а селективность практически не зависела от размера частиц теплопроводящей добавки. Групповой состав углеводородов C_{5+} зависел в первую очередь от химического состава алюминий-содержащих чешуек, а фракционный — от размера частиц теплопроводящей добавки, определяющего теплопроводность и объем пор гранул катализатора.

Также было показано, что замена небольшого количества порошка алюминия с частицами в виде чешуек на сферический порошок алюминия (до 10 мас.%) оказывает незначительное влияние на коэффициент теплопроводности гранул катализатора и показатели процесса, однако приводит к улучшению смешиваемости компонентов пасты для экструзии и облегчает процесс формования. При этом себестоимость катализатора снижается за счет цены на сферический алюминий, что особенно актуально при многотоннажном производстве.

Анализ зависимостей характеристик катализатора от коэффициента связности, полученных для 13 носителей с разным гранулометрическим составом показал, что коэффициент теплопроводности гранул носителей возрастает с 2,4 до 4,4 Вт/(м·К) при повышении коэффициента связности с 1,5 до 2,5 Вт·мм²/(г·К), а дальнейшее его увеличение до 3,6 Вт·мм²/(г·К) приводит не к такому значительному эффекту — коэффициент теплопроводности повышается всего до ~5 Вт/(м·К). Объем пор носителя, определенный

гелиевой пикнометрией, при повышении коэффициента связности незначительно увеличивается. Показано, что при увеличении коэффициента связности наблюдается снижение удельной активности и выходов и селективностей образования побочных продуктов, что свидетельствует о снижении количества и/или интенсивности местных перегревов в гранулах катализатора. Следовательно, коэффициент связности может быть использован в качестве характеристики тепломассопереноса в гранулах катализатора, причем у селективного, производительного и стабильного катализатора этот коэффициент, рассчитанный для носителя, не должен быть ниже $2,50 \text{ Вт} \cdot \text{мм}^2 / (\text{г} \cdot \text{К})$.

Подготовка к масштабированию методики приготовления пропиточного катализатора на основе металлического алюминия

Воспроизводимость лабораторной методики получения пропиточного катализатора

Разработанные составы катализаторов 11Ач-30 и 11Ач-30-10 представляют собой сложные системы, содержащие помимо активных компонентов — кобальта и цеолита — теплопроводящую добавку — порошок металлического алюминия — и связующее — оксид алюминия, образующийся при прокаливании бемита. Кроме того, важную роль при формировании пористой системы и активной поверхности катализатора играет состав жидкой фазы, используемой при приготовлении пасты для формования носителя. Подбор катализаторов даже для хорошо изученных процессов является эмпирическим, однако требует избегать влияния случайных факторов. Поэтому для переноса методики приготовления катализатора из лаборатории в промышленные условия (на катализаторную фабрику ООО ИНФРА) необходима твердая уверенность в ее воспроизводимости в лабораторном масштабе. Воспроизводимость описываемой методики оценивалась по объему макро- и мезопор, удельной поверхности и коэффициенту теплопроводности образцов катализаторов. В таблице 4 приведены характеристики, полученные для каждого из 3 образцов катализатора 11Ач-30 и катализатора 11Ач-30-10.

Из данных, приведенных в табл. 4, очевидно, что наилучшая воспроизводимость указанных физико-химических параметров обеспечивается при использовании в качестве теплопроводящей добавки смеси порошков алюминия с частицами в виде чешуек и сфер в массовом соотношении 9:1. Вероятно, присутствие в пасте для формования сферических частиц алюминия способствует оптимальному расположению частиц теплопроводящей добавки во время экструзии, образуя стабильный каркас, не позволяющий чешуйкам слипаться и снижающий влияние случайных факторов, например, времени перемешивания. Таким образом, для масштабирования методики получения кобальтового катализатора на основе цеолита HBeta и теплопроводящей добавки — порошка металлического алюминия — был выбран катализатор 11Ач-30-10.

Таблица 4. Характеристики образцов пропиточных катализаторов

Название	Образец	Объем макропор по влагоемкости, см ³ /г	Удельная площадь (БЭТ), м ² /г	Объем пор по ВЖН*, см ³ /г	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
11Ач-30	1	0,43	155	0,083	6,6
	2	0,40	149	0,084	6,9
	3	0,45	157	0,081	6,4
11Ач-30-10	1	0,32	148	0,044	7,0
	2	0,34	150	0,046	7,0
	3	0,31	147	0,043	7,1

Выбор пептизатора, безопасного для масштабирования производства Со катализатора на основе цеолита и металлического алюминия

Для получения носителя на основе теплопроводящей добавки металлического алюминия и цеолита HBeta по лабораторной методике в качестве пептизатора использовали азотную кислоту. Однако при увеличении количества получаемого носителя с 10 г сухих исходных компонентов до 200 г был выявлен существенный недостаток, а именно: возрастание массы для замеса привело к увеличению как длительности перемешивания для достижения однородности пасты, так и времени экструзии, результатом чего стало окисление теплопроводящей добавки, сопровождающееся саморазогревом пасты с выделением диоксида азота. Очевидно, что при масштабировании производства последствия таких саморазогревов могут быть непоправимыми. В качестве альтернативы могут применяться органические кислоты — они более экологичны, так как при термической обработке разлагаются с образованием CO₂ и H₂O. Была проведена серия экспериментов для замены азотной кислоты. В качестве претендентов были выбраны уксусная, лимонная и щавелевая кислоты. При использовании в качестве пептизатора всех этих кислот саморазогревы во время замешивания пасты, экструзии, выдерживания на воздухе и термической обработки не наблюдались. В табл. 5 приведены некоторые физико-химические характеристики катализаторов в зависимости от кислоты, использованной для пептизации при приготовлении носителей.

Таблица 5. Характеристики катализаторов в зависимости от свойств пептизаторов

Название катализатора	Пептизатор	Объем макропор, см ³ /г	Удельная площадь, м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г	Прочность, кг/гранула	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
11Ач-30-10	HNO ₃	0,32	148	0,044	14,7	7,0
11Ач-30-10у	C ₂ H ₄ O ₂	0,33	142	0,045	8,8	6,5
11Ач-30-10щ	C ₂ H ₂ O ₄	0,47	143	0,061	2,2	2,41
11Ач-30-10л	C ₆ H ₈ O ₇	0,41	128	0,060	4,9	3,45

* Для определения объема мезопор использовали метод Barrett-Joyner-Halenda (ВЖН). В основу модели положено допущение о цилиндрической форме пор и то, что радиус поры равен сумме радиуса Кельвина и толщины адсорбированной на стенке поры пленки. В качестве исходных данных для расчётов использовали десорбционную ветвь изотермы в интервале p/p_0 0,4–0,967, причем поры с диаметром более 60 нм не учитываются.

Наиболее близким по характеристикам пористой системы и коэффициенту теплопроводности к катализатору, полученному с использованием азотной кислоты, был композит, при приготовлении которого использовали уксусную кислоту. Однако по каталитическим свойствам этот катализатор был значительно хуже катализаторов, приготовленных с использованием азотной и лимонной кислот.

Сравнение показателей СФТ, полученных в присутствии этих катализаторов, позволило предположить, что основное влияние пептизатор оказывает на свойства оксида алюминия, образующегося при прокаливании сформованных гранул носителя из пептизированного бемита. Сделанное предположение косвенно подтверждается составом углеводородов C_{5+} , полученных в присутствии этих катализаторов, который, вероятно, определялся свойствами активной поверхности Co , размером его частиц и их распределением на поверхности носителя.

Таким образом, для производства разработанной методики получения катализатора на основе цеолита HBeta и металлического алюминия в промышленном масштабе в качестве пептизатора была использована лимонная кислота.

Сравнение каталитических свойств лабораторного и промышленного образцов катализатора Infra S1 на лабораторном стенде

Производство катализатора было налажено на катализаторной фабрике, принадлежащей ООО «ИНФРА», а катализатор получил название ИНФРА S1. Промышленный катализатор приготовлен экструзией пасты носителя (пептизатор лимонная кислота, скорость экструзии 1,64 мм/с), на который после выдерживания на воздухе, сушки и прокаливания наносили кобальт пропиткой водным раствором его нитрата, а количество раствора рассчитывали по влагоемкости. По приготовлению полученные катализаторы содержат 20 мас.% Co , 24 мас.% цеолита HBeta, 40 мас.% металлического алюминия (36 мас.% с частицами в виде чешуек и 4 мас.% — в виде сфер) и 16 мас.% оксида алюминия. Опытная партия составляла 100 кг, всего было приготовлено 15 партий, для тестирования в СФТ были отобраны две выборочные порции S1No1 и S1No2.

Интересно отметить, что образцы, полученные на катализаторной фабрике, отличались несколько большими удельной поверхностью и коэффициентом теплопроводности: $\sim 150 \text{ м}^2/\text{г}$ и $\sim 3,9 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ вместо соответственно 128 и 3,45. Это можно объяснить увеличением длительности каждой стадии приготовления, а также изменением типа экструдера с поршневого на шнековый. Кроме того, пропитку проводили в пропитывателе с водяной рубашкой, которая методологически существенно отличается от пропитки в фарфоровой чаше с высушиванием на водяной бане.

Сравнительное тестирование в СФТ показало, что способ получения катализатора 11Ач-30-10л успешно освоен на катализаторной фабрике, при этом увеличение

коэффициента теплопроводности гранул катализатора привело к повышению выхода жидких углеводородов и селективности их образования в условиях низких времен контакта. Однако в присутствии лабораторного образца катализатора 11Ач-30-10л образовывались более легкие углеводороды C_{5+} , характеризующиеся меньшим содержанием компонентов C_{19+} (0 вместо 1–2 мас.%).

Влияние материала теплопроводящей добавки: терморасширенный графит как альтернатива алюминию

Из литературы очевидно, что одним из основных претендентов на роль теплопроводящей добавки в катализаторы для экзотермических процессов, в том числе, синтеза Фишера–Тропша, являются углеродные материалы. К основным преимуществам использования углеродсодержащих материалов в составе катализаторов СФТ относится и слабое взаимодействие металл-углерод, которое может облегчать восстановление Co , способствуя повышению его активности. Однако углеродсодержащие Co катализаторы как правило менее селективны в образовании углеводородов C_{5+} , в том числе, и из-за участия углеродного материала в реакциях газификации, что приводит к более высокому выходу нежелательных CH_4 и CO_2 . Таким образом, основной проблемой использования углеродных материалов в качестве компонентов Co катализаторов СФТ является противоречие между высокой теплопроводностью, которая обеспечивается только хорошо окристаллизованным графитом, и высокой пористостью, которой обладают плохо окристаллизованные и аморфные углеродные материалы. Следует отметить, что устойчивость к газификации обычно сопровождается высокой теплопроводностью.

В качестве перспективной теплопроводящей добавки может быть использован новый тип наноструктурированного углеродного материала — терморасширенный графит (ТРГ), представляющий собой вспененные графитовые чешуйки (пигменты), микрофотографии которых приведены на рис. 11. Частицы ТРГ имеют размеры $150 \times 300 \times 160$ мкм, которые значительно превышают размеры алюминиевых чешуек — $20 \times 30 \times 1$ мкм. Этот материал сочетает в себе высокую пористость с очень высокой кристаллическостью, унаследованной от исходного графита.

На рис. 12 показаны электронные микрофотографии поперечного среза гранул носителей, полученных на основе чешуйчатого алюминия и терморасширенного графита. Оба носителя имеют развитую поверхность, на которой хорошо видны мезопоры и теплопроводящий каркас в случае алюминий-содержащего композита и система транспортных пор — графит-содержащего. Следует учитывать, что состав носителей несколько отличается: алюминий-содержащий содержит 50 мас.% металлического алюминия и 30 мас.% цеолита HBeta (остальное — связующее (оксид алюминия)), а графит-содержащий — 20 мас.% ТРГ и 30 мас.% HBeta (остальное — связующее).

Несмотря на то, что носитель (а, следовательно, и катализатор) на основе ТРГ содержит по массе в 2,5 раза меньше теплопроводящей добавки, коэффициент теплопроводности его гранул в 2,6 раза выше — 9 Вт/(м·К) вместо 3,45. Кроме того, катализатор на основе пенографита обладает большими объемом транспортных пор и удельной поверхностью, соответственно 0,53 см³/г и 228 м²/г вместо 0,41 и 128.

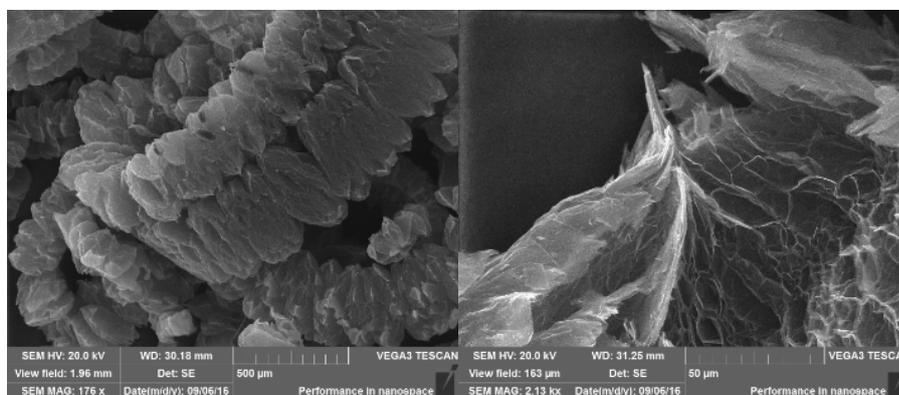


Рис. 11. Микрофотографии исходного порошка терморасширенного графита

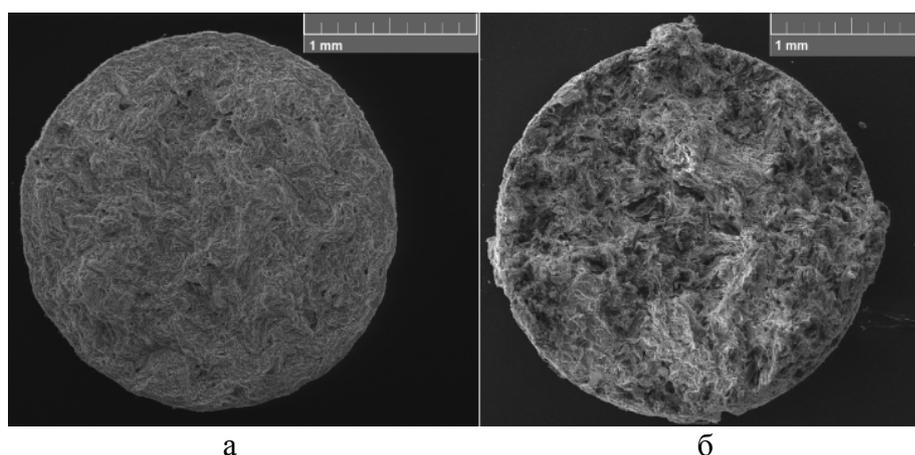


Рис. 12. Гранулы носителя на основе чешуйчатого алюминия (а) и ТРГ (б)

По данным просвечивающей электронной микроскопии кристаллиты оксида кобальта, образующиеся на поверхности катализаторов 11Ач-30-10 и 15G, характеризуются средним размером частиц 10–15 нм. Интересно отметить, что тестирование катализаторов в условиях синтеза Фишера–Тропша в течение 50 ч приводит к увеличению кристаллитов оксида кобальта в среднем до 20–60 нм. Этот факт можно объяснить формированием устойчивой поверхности катализатора при его активации в токе водорода и разработки в токе синтез-газа при постепенном повышении температуры. При этом размер кристаллитов Со на поверхности графитсодержащего катализатора увеличивается за время активации и синтеза в большей степени.

Кроме того, катализаторы были исследованы методами рентгеновской томографии, сканирующей электронной микроскопии, термического анализа, масс-спектрологии и

температурно-программированного восстановления. Сравнение результатов этих исследований позволило сделать вывод, что использование терморасширенного графита в качестве теплопроводящей добавки в составе гранулированного Co катализатора СФТ положительно влияет физико-химические свойства катализатора. Носитель, содержащий такой графит, характеризуется высокой поверхностью, которая позволяет нанести значительные количества активного металла обычной весовой пропиткой. В отличие от других углеродных материалов, ТРГ сочетает высокую поверхность с высокой теплопроводностью и устойчивость к газификации. При этом слоистый характер ТРГ приводит к образованию системы открытых транспортных, преимущественно щелевых, пор, что благоприятно для транспортировки жидких продуктов СФТ. Данные электронной микроскопии подтверждают формирование теплопроводящей сети, причем коэффициент теплопроводности гранул катализатора на основе ТРГ в 2,5 раза выше, чем у катализатора на основе металлического алюминия.

Пропитка водным нитратом кобальта приводит к осаждению его кластеров на поверхностях оксидов, в то время как концентрация кобальта на поверхности графита очень низкая. Размер кластеров кобальта был определен методом просвечивающей электронной микроскопии, что позволило установить, что он составляет 10–15 нм и не зависит от теплопроводящей добавки. Однако агломерация кластеров кобальта во время синтеза Фишера–Тропша сильнее в случае катализатора с ТРГ. Кроме того, спектры ТПВ катализаторов на основе ТРГ и металлического алюминия также заметно отличаются, свидетельствуя о различной природе взаимодействия металл–носитель.

Сравнение данных термического анализа катализаторов на основе металлического алюминия и ТРГ позволило установить, что последний выдерживает перегревы до 600°C , в то время как аналог на основе металлического алюминия — только до 450°C .

Из данных, приведенных на рис. 13а, видно, что в присутствии катализатора на основе металлического алюминия конверсия CO снижается с 82–87 до 62–63% при увеличении скорости синтез-газа, тогда как на основе графита — увеличивается с 67% при 1000 ч^{-1} до 86% при 2000 ч^{-1} и практически не изменяется при дальнейшем повышении скорости газа. Производительность обоих катализаторов в синтезе при 1000 ч^{-1} также была близка и составляла 98–119 г/(г_{кат}·ч) (рис. 13б).

Селективность образования углеводородов C_{5+} при $1000\text{--}3000 \text{ ч}^{-1}$ была наибольшей в присутствии катализатора на основе алюминия (62–65%), однако при $4000\text{--}6000 \text{ ч}^{-1}$ селективность обоих катализаторов была близка и снижалась с повышением скорости синтез-газа, составляя 54–62% (рис. 13в).

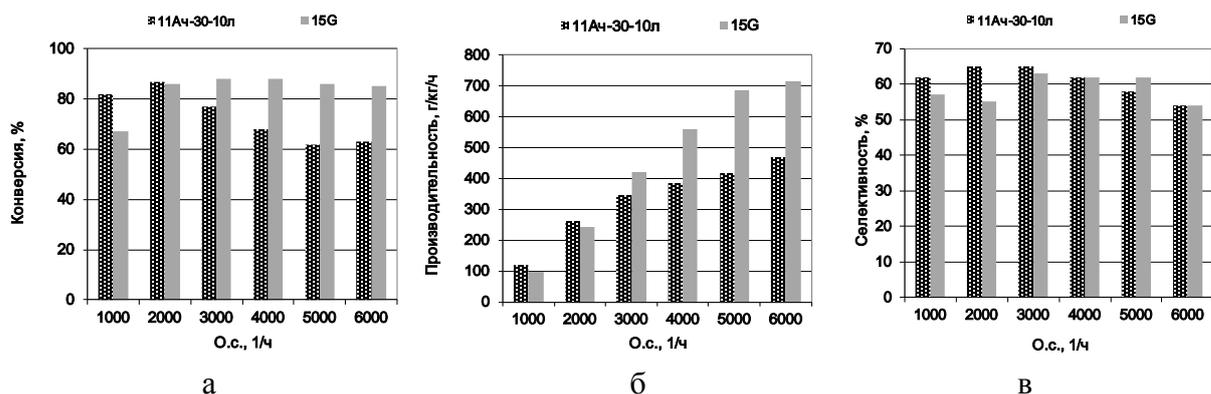


Рис. 13. Зависимость конверсии CO (а), производительности (б) и селективности образования углеводородов C_{5+} (в) от типа теплопроводящей добавки и скорости синтез-газа

Выход углеводородов C_2-C_4 несколько повышался при увеличении скорости подачи синтез-газа, однако в присутствии катализатора на основе графита он был выше практически во всем диапазоне скоростей, составляя $18-24 \text{ г/м}^3$ в случае 15G и $19-22 \text{ г/м}^3$ — 11Aч-30-10.

Из данных, приведенных на рис. 14а, видно, что доля олефинов в углеводородах C_{5+} снижалась при замене алюминия на ТРГ, увеличиваясь с 15 до 42 мас.% при повышении скорости газа с 1000 до 6000 ч^{-1} в присутствии первого, и соответственно с 10 до 28 мас.% — второго. Возможно, это объясняется снижением вероятности местных перегревов, а в результате и температуры в гранулах графит-содержащего катализатора. Доля н-парафинов, наоборот, увеличивалась при такой замене и снижалась с 61 и 76 до 40 и 50 мас.% при уменьшении времени контакта в присутствии 11Aч-30-10 и 15G соответственно (рис. 14б). Доля изопарафинов в меньшей степени зависела от типа теплопроводящей добавки.

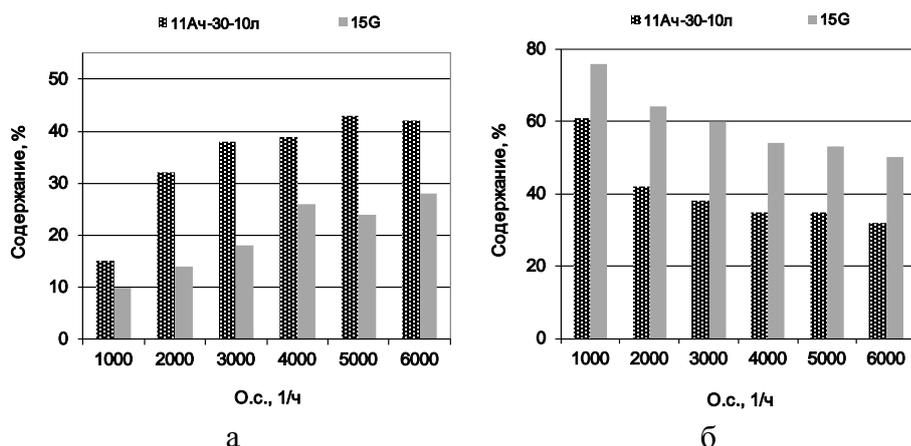


Рис. 14. Зависимость содержания олефинов (а) и н-парафинов (б) в углеводородах C_{5+} от типа теплопроводящей добавки и скорости синтез-газа

Фракционный состав углеводородов C_{5+} в меньшей степени зависел от типа теплопроводящей добавки, особенно при низких временах контакта. Так, при повышении скорости синтез-газа доля углеводородов $C_{11}-C_{18}$ снижалась с 30–39 до 17–19 мас.%.

Исключение составили высокомолекулярные компоненты C_{19+} , содержание которых все-таки зависело от типа теплопроводящей добавки, снижаясь с 3 до 0 мас.% в присутствии 11Ач-30-10 и с 4 до 1 мас.% — 15G, что также объясняется снижением количества местных перегревов благодаря улучшенному теплоотводу по гранулам.

Таким образом, терморасширенный графит является конкурентоспособной альтернативой металлическому алюминию в качестве теплопроводящей добавки к кобальтовому цеолит-содержащему катализатору СФТ. Во-первых, носитель, содержащий ТРГ, характеризуется высокой теплопроводностью и системой открытых транспортных, преимущественно щелевых, пор, что благоприятно для формирования теплопроводящей сети и интенсивного массо- и теплообмена в гранулах. Кроме того, катализатор на основе ТРГ выдерживает перегревы до 600°C , а аналог на основе металлического алюминия — только до 450°C . При этом катализатор на основе ТРГ не уступает своему алюминий-содержащему прототипу по основным показателям СФТ, а состав углеводородов C_{5+} отличается повышенным содержанием n-парафинов и большей вероятностью роста цепи.

Однако для повышения конкурентоспособности катализатора на основе ТРГ необходимо увеличить плотность слоя катализатора, поскольку при свободной засыпке в реакторной трубе с внутренним диаметром 10 мм он составляет менее $0,5 \text{ г/см}^3$, что не позволит достигнуть высокой производительности реакторного пространства. Одним из наиболее простых способов для этого является уменьшение **диаметра экструдатов**.

Уменьшение диаметра гранулы привело к снижению объема транспортных пор с $0,53$ до $0,33 \text{ см}^3/\text{г}$ и удельной поверхности с 228 до $154 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако при этом на 30 % увеличился коэффициент теплопроводности — с 9 до $12,1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. При этом повысилась селективность образования углеводородов C_{5+} , что объясняется увеличением коэффициента теплопроводности, способствующего снижению вероятности местных перегревов в гранулах, а следовательно, и снижению вероятности образования метана, углеводородов C_2 – C_4 и CO_2 . Состав углеводородов C_{5+} , полученных в присутствии катализатора с диаметром гранул 1,5 мм, отличается от полученного в присутствии гранул диаметром 2,5 мм повышенным содержанием олефинов и большей вероятностью роста цепи при высоких скоростях синтез-газа.

Другими способами для увеличения плотности слоя катализатора являются: а) уменьшение доли ТРГ; б) увеличение насыпной плотности ТРГ ультразвуковой обработкой; в) замена экструзии на таблетирование для формования гранул. Кроме того, увеличить производительность единицы объема реактора можно повышая в катализаторе содержание активного металла — Со.

Соответственно, были приготовлены 3 катализатора:

1) Катализатор 15G10-1,5 содержал в 2 раза меньше теплопроводящей добавки — терморасширенного графита. Это было достигнуто увеличением доли связующего. Носитель катализатора был получен экструзией через фильеру с диаметром отверстия 1,5 мм. Кобальт вводили стандартно в две пропитки.

2) Катализатор 15G-УЗ по составу и способу приготовления полностью соответствовал 15G-1,5, однако ТРГ был предварительно подвергнут ультразвуковой обработке. Приведенные на рис. 15 электронные микрофотографии порошка ТРГ до и после ультразвуковой обработки показывают, что средний размер частиц ТРГ уменьшился не менее, чем в 4 раза. Сухой порошок использовали для приготовления носителя по стандартной процедуре. Кобальт наносили стандартно.

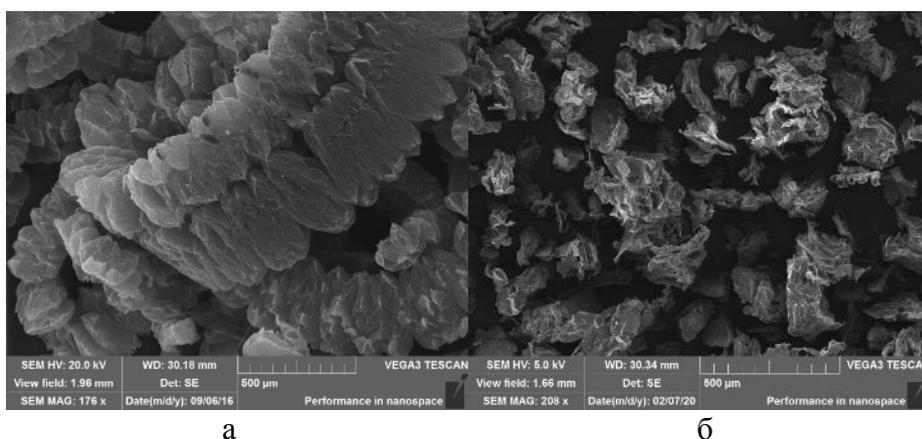


Рис. 15. Порошок терморасширенного графита до (а) и после (б) ультразвуковой обработки

3) Носитель для катализатора 15G-Р был приготовлен таблетированием на ручном прессе в пресс-форме с 14 пуансонами диаметром 3 мм под давлением 21 бар. Состав массы для таблетирования по сухим порошкам ТРГ, цеолита НВ и бемита был такой же, как для экструзии, а состав жидкой фазы был изменен — на 10 г сухих порошков было взято в 2 раза меньше воды и в 2 раза больше триэтиленгликоля.

Плотность слоя катализаторов показана в табл. 6. Видно, что все приемы позволили ее повысить при загрузке в реактор с внутренним диаметром 10 мм. При этом объем транспортных пор катализаторов при снижении в нем доли ТРГ практически не изменился, составляя $0,31 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность катализатора увеличилась со 154 до $263 \text{ м}^2/\text{г}$, а коэффициент теплопроводности — снизился почти в 2 раза: с 12,1 до $6,6 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Это привело к двукратному снижению коэффициента связности. Обработка ультразвуком также привела к увеличению удельной поверхности катализатора до $237 \text{ м}^2/\text{г}$, однако при этом увеличился и объем макропор (до $0,39 \text{ см}^3/\text{г}$) и коэффициент теплопроводности (до $18,2 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$), а, следовательно, и коэффициент связности.

Использование таблетирования вместо экструзии привело к снижению объема транспортных пор (табл. 6). Стоит отметить, что таблетирование привело к изменению

ориентации чешуек графита и направления наибольшей передачи тепла с вдоль оси гранулы на перпендикулярное ей.

Таблица 6. Структурные характеристики катализаторов и плотность слоя

Название катализатора	Влагоемкость, см ³ /г	Удельная площадь (БЭТ), м ² /г	Коэффициент теплопроводности вдоль/перпендикулярно оси, Вт/(м·К)	Коэффициент связности, Вт·мм ² /(г·К)	Плотность слоя, г/см ³
15G-1,5	0,33	154	12,1/5,1	3,99	0,66
15G10-1,5	0,31	263	6,6/3,9	2,05	0,80
15G-УЗ	0,39	237	18,2/5,8	7,10	0,85
15G-P	0,28	210	3,25/8,18	2,29	0,85

На графиках, описывающих показатели СФТ, катализаторы расположены в порядке увеличения плотности слоя, причем катализатор на основе носителя, полученного таблетированием, расположен последним.

Из данных, приведенных на рис. 16а, видно, что снижение доли ТРГ в катализаторе привело к тому, что конверсия СО в его присутствии была наименьшей практически во всем диапазоне скорости газа. В остальных случаях увеличение плотности слоя катализатора приводило к повышению этого показателя, особенно при коротких временах контакта, причем при 2000–3000 ч⁻¹ он был наибольшим в присутствии 15G-УЗ, а при 4000–6000 ч⁻¹ — 15G-P. Производительность единицы массы катализатора снижалась при увеличении плотности его слоя, причем мало зависела от способа его повышения. Во всех случаях она увеличивалась с ростом скорости синтез-газа, а снижение содержания теплопроводящей добавки приводило к ее снижению со 113–659 до 97–527 г/(кг_{КТ}·ч) (рис. 16б).

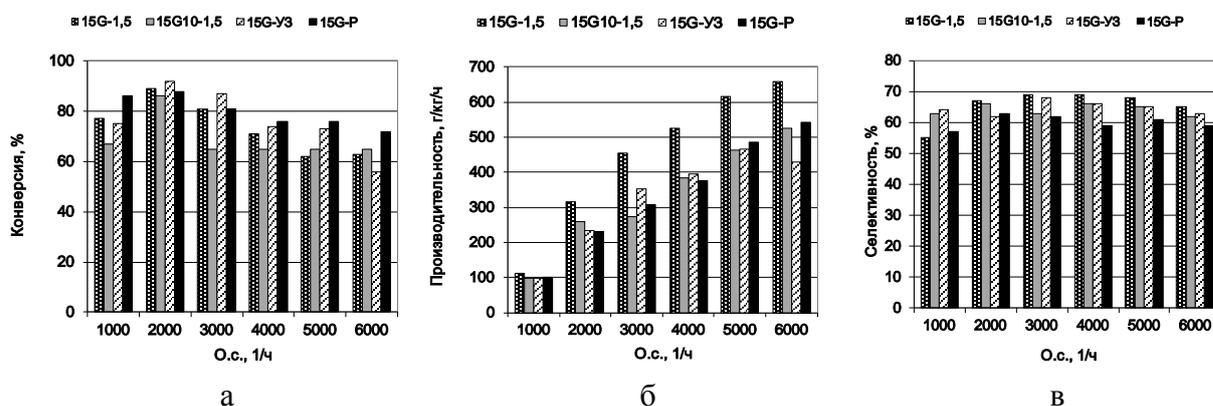


Рис. 16. Зависимость конверсии СО (а), производительности катализатора (б) и селективности образования углеводородов С₅₊ (в) от плотности слоя катализатора и скорости синтез-газа

Селективность образования углеводородов С₅₊ снижалась при увеличении плотности слоя катализатора, что наиболее очевидно при скорости подачи синтез-газа выше 1000 ч⁻¹, причем наибольшая селективность (67–69% в случае 15G-1,5, 64–66% — 15G10-1,5, 62–68% — 15G-УЗ и 59–63% — 15G-P) была получена при 2000–5000 ч⁻¹ (рис. 16в). Таким образом, катализатор, носитель которого был приготовлен таблетированием, был наименее селективным из этого ряда катализаторов. При этом селективность образования

метана не зависела от плотности слоя катализатора и была наибольшей (19–23%) в присутствии катализатора 15G-P во всем диапазоне скорости газа, кроме 1000 ч⁻¹. Несколько ниже этот показатель был в присутствии катализатора, содержащего пониженное количество ТРГ, а наименьшим (16–19%) — 15G-УЗ. Таким образом, селективность катализатора в образовании жидких углеводородов зависит от плотности слоя, а метана — от коэффициента связности, описывающего соотношение тепло- и массопереноса в грануле, который был выше у катализаторов 15G-1,5 и 15G-УЗ (табл. 6).

При 2000–3000 ч⁻¹ выход углеводородов C₂–C₄ также был несколько выше в присутствии катализаторов с более низким коэффициентом связности, однако при 4000–6000 ч⁻¹ он увеличивался при повышении плотности слоя катализатора, составляя 16–18 г/м³ в присутствии катализаторов 15G-1,5 и 15G10-1,5 и 19–21 г/м³ — в присутствии 15G-УЗ и 15G-P. Выход диоксида углерода в синтезе при 1000–3000 ч⁻¹ был выше в присутствии катализаторов, содержащих 16 мас.% ТРГ, однако при 4000–6000 ч⁻¹ он увеличивался с повышением плотности слоя катализатора, достигая наибольших 17–20 г/м³ в присутствии катализатора на основе таблетированного носителя.

Групповой состав углеводородов C₅₊ незначительно зависел от доли ТРГ в катализаторе, снижение которой приводило к некоторому увеличению доли олефинов. В остальных случаях она снижалась при увеличении плотности слоя катализатора и смене способа формования носителя на таблетирование, что наиболее заметно при 4000–6000 ч⁻¹. Доля изопарафинов в углеводородах C₅₊ в целом увеличивалась при повышении плотности слоя катализатора при скорости газа выше 3000 ч⁻¹. Доля н-парафинов C₅₊ снижалась с повышением скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов и была наибольшей (до 65 мас.%) в присутствии катализатора, полученного таблетированием.

Фракционный состав углеводородов C₅₊ в синтезе при 1000 ч⁻¹ зависел от доли ТРГ в катализаторе и плотности слоя, однако при повышении скорости синтез-газа эта зависимость практически исчезала. Так, количество фракции C₅–C₁₀, полученное при 1000 ч⁻¹, было наименьшим (53 мас.%) в присутствии 15G10-1,5, а наибольшим (63–64 мас.%) — 15G-1,5 и 15G-P, а в синтезе при 6000 ч⁻¹ содержание этой фракции составляло 74–77 мас.% практически независимо от состава и приготовления. Содержание фракции C₁₁–C₁₈ было наибольшим (40 мас.%) в углеводородах C₅₊, полученных при 1000 ч⁻¹ в присутствии 15G10-1,5, а наименьшим (29 мас.%) — 15G-1,5. При снижении времени контакта выход этих углеводородов уменьшался до 22–25 мас.% при 6000 ч⁻¹ в присутствии всех катализаторов. Доля высокомолекулярных углеводородов в жидких продуктах синтеза, полученных при 6000 ч⁻¹, составляла 1 мас.% также независимо от плотности слоя.

Таким образом, увеличение плотности слоя катализатора позволило немного (на 10 % относительных) повысить конверсию СО и производительность единицы объема реактора, однако при этом снизилась селективность образования углеводородов C_{5+} в основном за счет увеличения выходов побочных продуктов — углеводородов C_2-C_4 и CO_2 . Селективность образования метана зависела от коэффициента связности, кроме того, можно предположить, что поскольку количество ТРГ было снижено за счет увеличения доли связующего и привело к увеличению доли Со на оксиде алюминия, то это также могло быть причиной увеличения метанообразования.

Повышение производительности единицы объема реактора за счет **увеличения содержания активного металла** исследовали в присутствии катализаторов, содержащих 30 мас.% Со, нанесенных в 2 или 3 пропитки. Из приведенных в табл. 7 данных видно, что объем макропор и удельная поверхность катализаторов увеличивались при повышении содержания Со, причем при его нанесении в 2 стадии — в большей степени. Вероятно, это объясняется укрупнением кристаллитов оксидов Со, имеющих собственную поверхность.

Таблица 7. Структурные характеристики катализаторов

Название	Влагоем- кость, см ³ /г	Удельная площадь, м ² /г	Коэффициент теплопровод- ности, Вт/(м·К)	Коэффициент связности, Вт·мм ² /(г·К)	Размер кристаллитов СоО _x , мкм
15G-1,5	0,33	154	12,1	3,99	10–15
15G-1,5-30Со/2	0,52	182	8,73	4,54	10–25
15G-1,5-30Со/3	0,40	162	8,73	3,49	10–15

Размер кристаллитов Со определяли с помощью ПЭМ. Увеличение количества Со без увеличения его доли, вносимой в одну пропитку, не оказывает значительного влияния на размер кристаллитов, а увеличение его количества, наносимого в одну пропитку, приводит к их укрупнению. Коэффициент теплопроводности при увеличении количества Со в катализаторе снизился в независимой от количества стадий его нанесения степени.

Увеличение доли Со в катализаторе приводило к увеличению конверсии СО. Этот показатель был наибольшим (89–97 %) в синтезе при 2000 ч⁻¹, снижаясь до 56–72 % при уменьшении времени контакта в 3 раза (рис. 17а). Производительность всех катализаторов увеличивалась с повышением скорости синтез-газа, а при увеличении содержания Со заметно снижалась только в присутствии катализатора, на который 30% Со были нанесены в 3 этапа — с 315–659 до 274–635 г/(кг_{кт}·ч) в диапазоне 2000–6000 ч⁻¹ (рис. 17б).

При этом 30%-ные катализаторы, были менее селективными в образовании жидких углеводородов (менее 63%) и более — в образовании метана (более 21%). Таким образом, селективность катализатора в образовании жидких углеводородов снижается при увеличении содержания Со, причем в большей степени — при увеличении числа пропиток.

В синтезе при скорости газа выше 1000 ч^{-1} выход углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ и CO_2 также был выше в присутствии катализаторов с большим содержанием Co , причем дополнительному повышению способствовало увеличение числа пропиток.

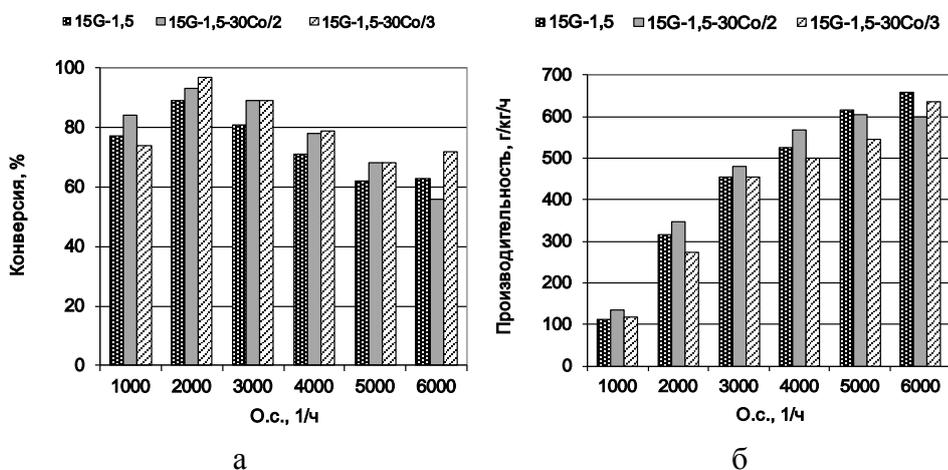


Рис. 17. Зависимость конверсии CO (а) и производительности катализатора (б) от содержания Co и

Таким образом, увеличение доли активного металла в катализаторе привело к увеличению конверсии CO и не оказало заметного влияния на выход жидких углеводородов, кроме того, при этом снизилась селективность образования углеводородов C_{5+} за счет увеличения выходов побочных продуктов. Стоит отметить, что увеличение числа пропиток для нанесения 30 мас.% Co (и связанное с этим снижение коэффициента связности) оказало дополнительное негативное влияние. Вероятно, это связано с размерами кристаллитов оксидов Co и равномерности их расположения на поверхности носителя: более мелкие кластеры на поверхности 15G-1,5-30Co/3 располагаются на поверхности носителя более плотно по сравнению с крупными кластерами Co на поверхности 15G-1,5-30Co/2, в том числе заполняя часть транспортных пор, что приводит к снижению интенсивности массопереноса.

Состав углеводородов C_{5+} также зависел от доли Co в катализаторе и количества пропиток, использованных для его нанесения. Увеличение содержания активного компонента приводило к снижению доли олефинов и увеличению — n -парафинов, что свидетельствует о блокировке части цеолитных активных центров, причем в большей степени — более мелкими кристаллитами оксидов Co . Подтверждением этой точки зрения (а не вклада гидрирования) может служить увеличение доли углеводородов C_{11+} , а особенно — C_{19+} , которое увеличилось в 2–3 раза при скорости синтез-газа выше 1000 ч^{-1} . Интересно отметить, что вероятность роста цепи с образованием углеводородов $\text{C}_8\text{--C}_{16}$ при этом увеличилась не столь значительно, особенно при коротких временах контакта.

Таким образом, по сумме показателей наиболее перспективным для промышленного применения является катализатор 15G-1,5, содержащий 20 мас.% Co . Его производство

было налажено на катализаторной фабрике, принадлежащей ООО ИНФРА, а катализатор получил название ИНФРА S2. Опытная партия составляла 100 кг, всего было приготовлено 30 партий, для тестирования в СФТ на лабораторном стенде был отобран образец S2No1.

Пористая система катализаторов была охарактеризована по сорбции азота и влагоемкости (табл. 8). Катализатор, приготовленный на катализаторной фабрике, отличался большей удельной поверхностью (в 1,6 раз), что может быть связано с изменением условий пептизации бемита, в первую очередь, временем созревания геля, поскольку длительность перемешивания пасты в фабричной месильной машине была в 5–6 раз больше, чем ручное смешивание в лаборатории, что могло привести к образованию после прокаливания экструдатов оксида алюминия, характеризующегося большим объемом микро- и мезопор.

Таблица 8. Характеристики пористой системы катализаторов

Название катализатора	Влагоемкость, см ³ /г	Удельная площадь (БЭТ), м ² /г	Объем пор по ВЖН, см ³ /г	Средний диаметр пор, Å	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Плотность слоя, г/см ³
15G-1,5	0,33	154	0,079	34	12,1	0,66
S2No1	0,35	252	0,171	48	8,99	0,69

Действительно, фабричный образец характеризуется объемом мезопор, рассчитанным методом ВЖН, 0,171 см³/г, что в 2 раза выше, чем у лабораторного (табл. 8). При этом увеличился и средний диаметр пор, рассчитанный по сорбции азота, с 34 до 48 Å. Коэффициент теплопроводности гранул катализатора, полученного на катализаторной фабрике, был ниже (8,99 Вт/(м·К)), чем полученного в лаборатории (12,1 Вт/(м·К)), как и коэффициент связности (3,15 и 3,99 Вт·мм²/(г·К) соответственно). Однако плотность слоя катализатора фабричного приготовления была выше, чем лабораторного.

Сравнительное тестирование катализаторов в СФТ на лабораторном стенде показало, что способ получения катализатора 15G-1,5 на основе цеолита HBeta и терморасширенного графита, был успешно освоен на катализаторной фабрике.

Сравнение каталитических свойств промышленных катализаторов ИНФРА S1 и ИНФРА S2 в реакторной трубе промышленного размера

Выборочные партии промышленных катализаторов ИНФРА S1 и ИНФРА S2 прошли сравнительное тестирование в реакторной трубе с внутренним диаметром 12 мм и длиной 6 м на демонстрационном стенде непрерывного действия. Катализатор на основе ТРГ отличался значительно большими удельной поверхностью — 252 м²/г, превышающей в 1,7 раз полученную для ИНФРА S1 и объемом мезопор — 0,171 см³/г (в 2,8 раз). При этом объем макропор был выше у катализатора на основе металлического алюминия, хотя и незначительно — 0,39 вместо 0,35 см³/г. Средний диаметр пор, рассчитанный по сорбции азота, у катализатора на основе алюминия был ниже, чем на основе ТРГ, составляя 37 и 48 Å соответственно. Отличия в характеристиках пористой системы связаны со значительными отличиями в текстурных свойствах и количествах исходных порошков

теплопроводящих добавок. Кроме того, катализаторы содержат различное количество связующего — 16 и 40 мас.% (по приготовлению) соответственно для S1 и S2. Возможно, именно дополнительное количество оксида алюминия является источником дополнительного количества мезопор и удельной поверхности. Коэффициент теплопроводности гранул катализатора на основе ТРГ был выше (8,99 Вт/(м·К)), чем на основе металлического алюминия (4,02 Вт/м·К), как и коэффициент связности (3,15 и 1,57 Вт·мм²/(г·К) соответственно). Однако плотность слоя катализатора S1 на основе металлического алюминия была выше в 1,2 раза — 0,74 г/см³, чем S2 — 0,63 г/см³, не смотря на различие в размере гранул, которые составляли 2,5×2,5 и 1,5×1,5–2 мм.

Оба катализатора были активированы в токе водорода при 380 °С в течение 2 часов при скорости подачи водорода 1 м/с и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 160 до 223°С в токе синтез-газа с мольным соотношением H₂:CO = 2,1, подаваемого со скоростью 300 ч⁻¹. Далее повышали скорость газа с 300 до 4000 ч⁻¹ с шагом, составляющим 15% от текущей скорости. При снижении конверсии СО до 50–58% прибавляли 2–3°С. Каждый шаг в изменении условий синтеза проводили с интервалом 24 ч. Газообразные продукты синтеза анализировали каждые 6 ч, жидкие продукты отбирали 1 раз в сутки. Тестирование проводили в течение 800 ч.

Сравнение результатов тестирования показало, что диапазон температур, необходимый для обеспечения конверсии СО не ниже 60%, не зависел от состава катализатора. В целом оптимальная температура синтеза увеличивалась при повышении скорости газа, достигая 261–263°С при 4000 ч⁻¹. Конверсия СО в присутствии катализатора на основе ТРГ была несколько выше почти во всем диапазоне скоростей газа.

Производительность обоих катализаторов увеличивалась при повышении скорости синтез-газа (рис. 18). Наибольшей во всем диапазоне скоростей была производительность катализатора S2, которая достигала 500 г/(кг·ч) при 4000 ч⁻¹. Производительность S1 при этом не превышала 350 г/(кг·ч). Несмотря на меньшую плотность слоя катализатора S2, производительность единицы его объема также была выше и достигала 320 г/(л·ч) при 4000 ч⁻¹, тогда как производительность 1 л S1 не превышала 240 г/(л·ч).

Селективность S1 в образовании жидких углеводородов снижалась до ~54% при повышении скорости синтез-газа до 480 ч⁻¹ и увеличивалась до 62–64% при 1000–3000 ч⁻¹, составляя ~54% при наибольшей скорости и производительности (рис. 19). Селективность S2 в образовании жидких углеводородов в меньшей степени зависела от скорости синтез-газа, составляя минимальные 63–64% при 600–770 ч⁻¹ и увеличивалась до 67–69% при 1250–3000 ч⁻¹, составляя ~64% при наибольшей скорости и производительности. Наблюдаемый разброс этого показателя в диапазоне 38–72% при 1000 ч⁻¹ связан с интенсификацией

местных перегревов при повышении скорости синтез-газа с 770 до 1000 ч⁻¹, которые снизились в течение суток и не повторялись при дальнейшем повышении скорости газа.

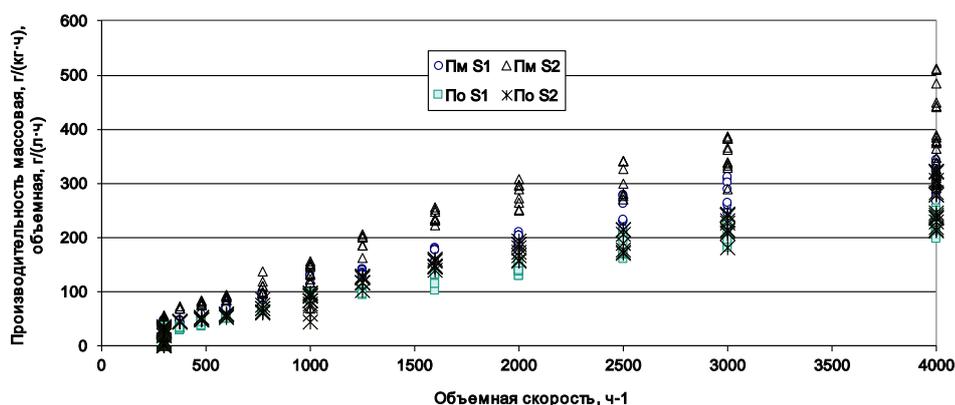


Рис. 18. Зависимость производительности единицы массы катализатора (Пм) и единицы объема катализатора (По) от скорости синтез-газа

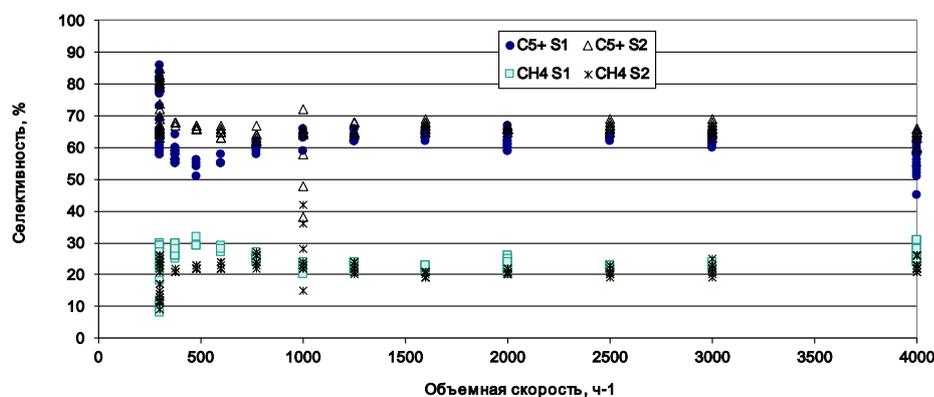


Рис. 19. Зависимость селективности образования жидких углеводородов (C5+) и метана (CH4) от скорости синтез-газа

Селективность S1 в образовании метана увеличивалась до ~31% при повышении скорости синтез-газа до 480 ч⁻¹ и снижалась до ~23% при 1000–3000 ч⁻¹, составляя ~29% при наибольшей скорости и производительности (рис. 19). Селективность S2 в образовании метана в меньшей степени зависела от скорости синтез-газа, составляя минимальные 19–21% при 1600–3000 ч⁻¹ и увеличивалась до 22–25% при 4000 ч⁻¹. Наблюдаемый разброс этого показателя в диапазоне 15–42% при 1000 ч⁻¹ связан с интенсификацией местных перегревов при повышении скорости синтез-газа с 770 до 1000 ч⁻¹, которые снизились в течение суток и не повторялись при дальнейшем повышении скорости газа. Интервал разброса начал увеличиваться при 600 ч⁻¹, составляя 22–24% в этом случае и 22–27% — при 770 ч⁻¹, а при 1250 ч⁻¹ он уменьшился до 20–24%.

Выход углеводородов C₂–C₄ в присутствии катализатора S1 был выше, составляя 13–24 г/м³, тогда как в присутствии S2 он составлял 12–18%, в меньшей степени завися от скорости синтез-газа. Выход CO₂ в присутствии обоих катализаторов был наибольшим при 300 ч⁻¹, достигая 24–27 г/м³, и снижаясь при 4000 ч⁻¹ до 2–4 г/м³ в случае S1 и 7 г/м³ — S2.

Таким образом, катализатор на основе ТРГ ИНФРА S2, изготовленный на фабрике, при тестировании в реакторной трубе длиной 6 м был более производительным и селективным в образовании жидких углеводородов C₅₊, чем ИНФРА S1 на основе металлического алюминия фабричного изготовления.

Групповой состав углеводородов C₅₊ в большей степени зависел от скорости синтез-газа, чем от состава катализатора. Так, в присутствии обоих катализаторов доля олефинов C₅₊ увеличивалась с 4 до 29–32 мас.% при повышении скорости синтез-газа с 300 до 4000 ч⁻¹. Доля н-парафинов C₅₊ при этом снижалась с 82–85 до 58–59 мас.%, причем была выше в присутствии катализатора на основе ТРГ. Доля изопарафинов в углеводородах C₅₊ составляла 10–17 мас.%, снижаясь при увеличении скорости газа в присутствии S1 и проходила через максимум при 1000–1250 ч⁻¹ в присутствии S2.

Фракционный состав углеводородов C₅₊ также зависел от состава катализатора и скорости синтез-газа. Так, при повышении скорости газа доля углеводородов C₅–C₁₀ в жидких продуктах увеличивалась с 57–61 мас.% при 300 ч⁻¹ до 71–74 мас.% при 4000 ч⁻¹, причем в присутствии катализатора на основе металлического алюминия была выше во всем диапазоне скоростей. Вероятно, это также объясняется большей вероятностью местных перегревов в гранулах катализатора S1, характеризующихся меньшим коэффициентом теплопроводности, поскольку вероятность протекания крекинга на кислотных центрах цеолита увеличивается при повышении температуры в зоне реакции. Содержание углеводородов C₁₉₊ при повышении скорости синтез-газа снижалось с 7–8 до 1 мас.% и мало зависело от типа теплопроводящей добавки.

Таким образом, промышленные катализаторы ИНФРА S1 и ИНФРА S2 позволяют получать жидкие углеводороды с высокой производительностью в условиях высоких нагрузок по синтез-газу: 320–500 г с 1 кг катализатора или 240–320 г с 1 л катализатора. При этом катализатор S2 на основе терморасширенного графита является более производительным и селективным в образовании углеводородов C₅₊, чем катализатор S1 на основе металлического алюминия, что объясняется более высокими коэффициентами теплопроводности и связности. Благодаря этому для обеспечения показателей, лучших, чем в присутствии S1, требуется меньшая плотность гранул, а, следовательно, и меньшее на единицу реакторного пространства количество Co, вклад которого в себестоимость катализатора значителен (биржевая стоимость — 30000 \$/тонна). Жидкие углеводороды, образующиеся в присутствии катализатора S2, содержат меньше олефинов и фракции C₅–C₁₀ и характеризуются большей вероятностью роста цепи с образованием углеводородов C₈–C₁₆, что также объясняется более высокими коэффициентами теплопроводности и связности, обеспечивающими тепломассообмен, снижающий глубину крекинга без

увеличения доли высокомолекулярных компонентов. Кроме того, катализатор S2 безопасней в изготовлении и эксплуатации, чем S1, содержащий металлический алюминий, который чувствителен к окислительной среде, особенно при повышенных температурах.

Сравнительное исследование вторичных превращений жидких углеводородов в присутствии Co и Co-цеолитного катализаторов

Благодаря популярности цеолитов в качестве катализаторов промышленных процессов переработки углеводородов их каталитическая активность при температурах, значительно превышающих характерные для СФТ в присутствии Co катализаторов, хорошо изучена, тогда как данные об активности в диапазоне температур 170–260°C, немногочисленны и разрознены. Тем не менее не вызывает сомнения, что состав жидких углеводородов, полученных в присутствии Co цеолит-содержащих катализаторов, во многом зависит от свойств цеолита. Понимание роли цеолита в формировании состава жидких продуктов синтеза, образующихся из CO и H₂ в присутствии Co катализаторов, невозможно без исследования превращений жидких углеводородов на поверхности Co-цеолитных катализаторов в условиях низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша, а именно при 170–260°C и в присутствии воды — одного из основных побочных продуктов синтеза. Кроме того, одной из часто обсуждаемых проблем, которые могут возникнуть при проведении СФТ в присутствии Co-цеолитных катализаторов, может стать образование дополнительных количеств метана как продукта гидрокрекинга, однако влияние цеолита на количество метана как продукта вторичных превращений углеводородов в условиях СФТ ранее не исследовалось.

Таким образом, глава посвящена сравнительному анализу продуктов превращения смеси синтетических жидких углеводородов, полученных из CO и H₂ в присутствии Co катализатора, не содержащего цеолитов, при ее контакте с промышленными катализаторами ИНФРА S2 и ИНФРА D1, соответственно содержащим и не содержащим цеолит NBeta, в токе водорода и присутствии воды в интервале температур 170–260°C.

Оба катализатора были активированы в токе водорода при 400 °C в течение 1 часа при скорости подачи водорода 3000 ч⁻¹. Синтез проводили, повышая температуру со 170 до 260°C с шагом 10–20°C, выдерживая при каждой температуре 1 ч. Синтетические жидкие углеводороды (СЖУ) и воду подавали одновременно со скоростью 1 мл/ч каждого.

Из данных, представленных на рис. 20а, видно, что конверсия СЖУ в газообразные продукты в присутствии бесцеолитного катализатора увеличивалась с 1,7 до 9,5% при повышении температуры со 170 до 260°C, а цеолит-содержащего — с 1% при 170°C до 11% при 210°C, причем дальнейшее повышение температуры оказало не такое значительное влияние на газообразование, которое увеличилось с 14% при 220°C до 17,3% при 260°C. Интересно отметить, что доля метана в отходящем газе в присутствии D1 возрастала при

повышении температуры довольно равномерно, а в присутствии S2 — росла с 9,4 мол.% до ~20 мол.% ниже 210°C и снижалась при 220–260°C. Таким образом, можно предположить, что Co, содержащийся на цеолите, более активен в образовании метана, чем Co на Al₂O₃, при температурах 170–210°C. Однако выше 210°C увеличивается активность кислотных центров цеолита, катализируя образование более тяжелых газообразных углеводородов, способствуя снижению концентрации метана. В отсутствие цеолита в составе катализатора содержание CH₄ в образовавшемся газе продолжает возрастать.

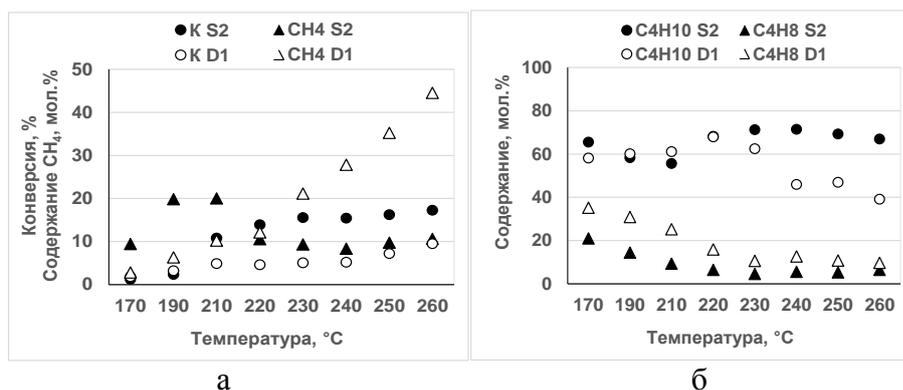


Рис. 20. Зависимость конверсии СЖУ в газообразные продукты и доли метана (а) и доли бутанов и бутиленов (б) в образовавшемся газе от температуры реакции

Другим преобладающим газообразным продуктом независимо от состава катализатора были бутаны (рис. 20б). Доля бутанов, образовавшихся при 170–220°C, была близка в присутствии обоих катализаторов и составляла 56–68 мол.%, а при повышении температуры в присутствии S2 изменялась мало, а D1 — снижалась до 39 мол.% при 260°C.

В образовавшемся в присутствии обоих катализаторов газе содержалось небольшое количество оксидов углерода (до 0,6 мол.%), которые могут быть продуктами как паровой конверсии углеводородов, так и восстановления оксидов Co присутствующим водородом.

Групповой состав исходной смеси при контакте с бесцеолитным катализатором изменялся в небольшой степени (рис. 21а), при этом расходовались в каких-либо реакциях только олефины, концентрация которых снижалась на 2–3,5 мас.% во всем интервале температур, причем максимум соответствовал 190–210°C, а минимум — 260°C. В результате в жидких углеводородах увеличивалась доля n-парафинов на 1–2,8 мас.%, причем наибольший прирост наблюдался при 170°C благодаря, вероятно, гидрированию олефинов на Co центрах.

В присутствии цеолит-содержащего катализатора изменения в групповом составе СЖУ были более значительными и в большей степени зависели от температуры реакции (рис. 21а), причем в реакциях участвовали не только олефины, но и парафины. Выше 210°C расход олефинов снижался, а основными участниками превращений становились именно

н-парафины. Из олефинов и н-парафинов C_{5+} образовывались изопарафины, наибольший прирост которых был получен при $230^{\circ}C$ и превышал 10 мас. %.

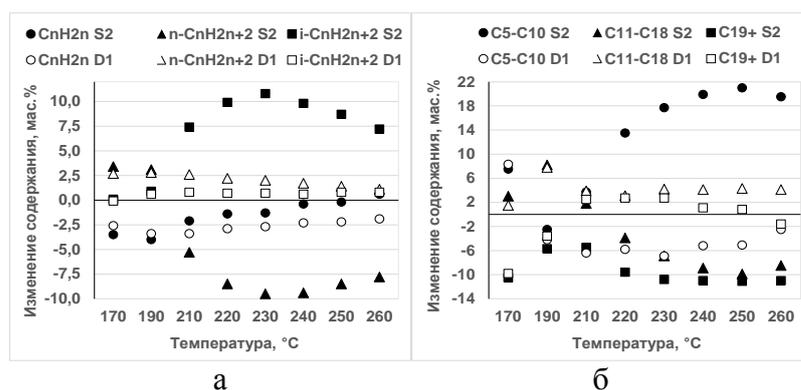


Рис. 21. Зависимость изменений в групповом(а) и фракционном (б) составе СЖУ от температуры реакции

Фракционный состав исходной смеси при контакте с бесцеолитным катализатором также зависел от температуры реакции (рис. 21б). Увеличение температуры контакта приводило к снижению расхода высокомолекулярных компонентов СЖУ (рис. 21б). Наибольший прирост доли углеводородов $C_{11}-C_{18}$ — 7,8 мас. % — был получен при $190^{\circ}C$. Интересно, что основными участниками превращений выше $170^{\circ}C$ были углеводороды C_5-C_{10} , наибольший расход (6–7 мас. %) которых наблюдался при $210-230^{\circ}C$ и совпадал с наибольшим приростом компонентов C_{19+} .

В присутствии S1 изменения во фракционном составе СЖУ выше $170^{\circ}C$ были более значительными, чем в присутствии D1, и сильнее зависели от температуры (рис. 21б). Так, углеводороды C_{19+} оставались участниками превращений во всем диапазоне температур, причем их расход был минимальным (~5,5 мас. %) при $190-210^{\circ}C$, а максимальным (~11 мас. %) — при $230-260^{\circ}C$. Углеводороды $C_{11}-C_{18}$ также были участниками превращений начиная с $220^{\circ}C$, причем наибольший расход (~9 мас. %) был получен при $240-260^{\circ}C$. Единственными продуктами превращений выше $210^{\circ}C$ были углеводороды C_5-C_{10} , наибольший прирост доли которых (20–21 мас. %) наблюдался при $240-260^{\circ}C$.

Таким образом, введение цеолита в состав катализатора оказало значительное влияние на состав как газообразных, так и жидких углеводородов. При этом в случае цеолит-содержащего катализатора явно различаются два диапазона температур: $170-210$ и $220-260^{\circ}C$, отличающиеся продуктами реакций, причем результаты, полученные в первом диапазоне, в меньшей степени зависят от состава катализатора, чем во втором. Это позволяет предположить, что при $170-210^{\circ}C$ основные превращения СЖУ протекают на Co центрах, а во втором интервале — на кислотных центрах. При этом могут отличаться механизмы реакций, а, следовательно, и промежуточные поверхностные соединения.

Для подтверждения сделанного предположения были проведены эксперименты, в которых были получены катализаторы S2 и D1 после контакта со смесью СЖУ и воды в двух интервалах: 170–260°C и 170–210°C для исследования методами ТГ и ИК спектроскопии.

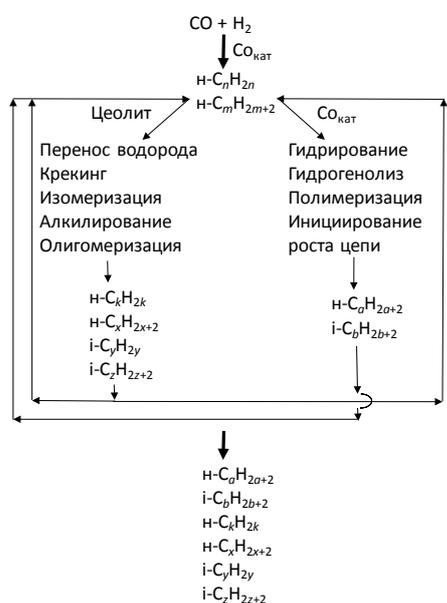


Рис. 22. Схема механизма образования углеводородов в присутствии Co-цеолитного катализатора

Эти исследования показали, что состав активного углеродсодержащего слоя на поверхности катализаторов S2 и D1 отличается, причем в разных температурных интервалах образуются разные поверхностные соединения. Это может быть причиной как изменения характера температурной зависимости каталитических показателей при переходе через 210–220°C, так и отличий в составе продуктов, полученных в присутствии цеолит-содержащего и бесцеолитного катализаторов. На основании сравнительного анализа результатов экспериментов по превращению смеси жидких углеводородов в присутствии катализаторов, в составе одного из которых присутствует цеолит HBeta, были сделаны предполо-

жения о механизме синтеза Фишера–Тропша, совмещенного с превращениями его продуктов на активных центрах цеолита. В соответствии с этим механизмом активные центры кобальта катализируют синтез углеводородов из CO и H₂, которые затем претерпевают превращения на кислотных центрах цеолитов. Увеличение доли олефинов в жидких продуктах синтеза предполагает протекание превращений углеводородов по бимолекулярному механизму, протекающему с образованием карбениевых и карбониевых ионов в соответствии со схемой, представленной на рис. 22. В синтезе Фишера–Тропша олефин, способный инициировать бимолекулярные превращения на кислотном центре цеолита, может образоваться из CO и H₂ на Co-содержащем центре. Присоединив протон на сильном брэнстедовском центре цеолита, олефин может образовать ион карбения, активный в реакциях скелетной изомеризации, миграции двойной связи, перераспределения водорода, алкилирования олефинов или других карбкатионов, олигомеризации. В результате этих реакций в составе продуктов синтеза увеличивается доля олефинов, изоолефинов, изопарафинов, а молекулярный вес продуктов снижается. При этом цепь последовательных превращений на Co и цеолитных центрах может включать реакции, приводящие как снижению числа атомов углерода в молекулах углеводородов, так и к их увеличению. В результате образуется смесь непредельных, насыщенных и разветвленных

углеводородов, практически не содержащая высокомолекулярных продуктов, и часто называемая синтетической нефтью.

Таким образом, основная роль цеолита в синтезе Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах заключается в снижении среднего молекулярного веса углеводородов, образующихся из СО и Н₂, на кислотных центрах. При этом на цеолитах в Н-форме в составе продуктов реакции увеличивается доля изопарафинов, изоолефинов и н-олефинов. Суммарный состав продуктов зависит от условий синтеза и свойств цеолита, в частности, от его кислотности, причем доступность кислотных центров для углеводородов-продуктов синтеза Фишера–Тропша важнее их силы.

Выводы

1. Установлено, что для создания катализатора, обладающего высокой производительностью в получении жидких углеводородов из СО и Н₂ в одну стадию, необходимо обеспечить отвод тепла реакции от активных центров синтеза Фишера–Тропша за счет увеличения теплопроводности гранул на порядок выше по сравнению с катализаторами на основе классических оксидных носителей.

2. Показано, что теплопроводность гранул не является единственным параметром, определяющим способность катализатора быть высокопроизводительным в получении жидких углеводородов — необходимо также обеспечить интенсивный массообмен за счет как достаточно большого объема пористой системы, обеспечивающего передачу тепла по грануле с жидкими углеводородами, так и снижения среднего молекулярного веса и вязкости образующихся жидких углеводородов, которое обеспечивается присутствием в составе катализатора цеолита в Н-форме.

3. Впервые предложено в качестве количественной оценки совместного вклада тепло- и массопереноса в грануле использовать коэффициент связности, расчет которого основан на температуропроводности гранулы и объеме ее транспортных пор.

4. Показано, что введение в кобальтовый катализатор цеолита в Н-форме приводит к изменениям в составе углеводородов С₅₊, что обусловлено наличием брэнстедовских центров и их доступностью, обеспечиваемой как диаметром входных окон цеолита, так и объемом макропор катализатора.

5. Впервые установлено, что механизм превращений жидких углеводородов на Со-цеолитных катализаторах в условиях синтеза Фишера–Тропша зависит от диапазона температур — ниже 220°С основной вклад в состав продуктов реакции принадлежит Со-содержащим центрам, а выше — кислотным центрам цеолита.

6. Предложен механизм синтеза Фишера–Тропша, совмещенного с превращениями его продуктов на активных центрах цеолита, и подтверждена основная роль цеолита,

которая заключается в снижении среднего молекулярного веса углеводородов, образующихся из СО и Н₂, на кислотных центрах.

7. Показано, что увеличение теплопроводности гранул катализатора более, чем на порядок возможно обеспечить путем введения в состав теплопроводящего компонента, способного создать пространственный скелет внутри гранулы. В качестве эффективных теплопроводящих компонентов предложены порошок металлического алюминия и термо-расширенный графит. В первом случае олеофильный цеолит в Н-форме выполняет дополнительную функцию — предотвращает окисление металлического алюминия за счет образования на поверхности гранул сплошной пленки углеводородов, ограничивающей доступ воды к его поверхности.

8. Впервые проведено систематическое сравнительное исследование катализаторов синтеза Фишера–Тропша с двумя видами активного кобальта: скелетного и нанесенного пропиткой.

9. Проведены систематические исследования, позволившие оптимизировать способ приготовления катализатора и его состав, установить влияние свойств отдельных компонентов: кобальта, цеолита и теплопроводящей добавки — на поведение гранулированного катализатора в синтезе Фишера–Тропша, его устойчивость к высоким нагрузкам по сырью и на состав продуктов синтеза.

10. Разработаны и масштабированы в условия катализаторной фабрики способы получения многофункциональных катализаторов с двумя типами активных центров — кобальтовых и цеолитных — и содержащих теплопроводящую добавку, эти способы защищены 4 патентами РФ, с использованием этих способов произведено в общей сложности 6 тонн катализаторов.

11. Разработанные составы катализаторов обеспечивают получение смесей жидких углеводородов, характеризуемых температурой конца кипения не выше 360°C.

12. Установлено, что катализаторы ИНФРА S1 и ИНФРА S2 в реакторной трубе промышленного масштаба производят жидкие углеводороды с высокой производительностью в условиях высоких нагрузок по синтез-газу: 320–500 г с 1 кг катализатора или 240–320 г с 1 л катализатора.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Обзоры

1. Получение синтетической нефти и топлив методом NiT GTL — прорыв в технологии утилизации попутного газа / Мордкович В.З., Ермолаев В.С., **Синева Л.В.**, Соломоник И.Г., Михайлов М.Н., Михайлова Я.В., Свидерский С.А., Потапова С.Н., Харитонов Д.Н., Митберг Э.Б. // Наука и техника в газовой промышленности. 2008. №1 (33). С. 37–51.
2. Роль цеолита в синтезе Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах / **Синева Л.В.**, Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // Успехи химии. 2015. Т. 84, № 11. С. 1176–1189.
3. Четыре поколения технологии синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера–Тропша. Исторический обзор / Мордкович В.З., **Синева Л.В.**, Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 5. С. 23–45.
4. Участие воды во вторичных превращениях углеводородов на кобальт-цеолитных катализаторах синтеза Фишера–Тропша / **Синева Л.В.**, Кульчаковская Е.В., Мордкович В.З. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 6. С. 760–772.
5. Water-Zeolite Interfaces for Controlling Reaction Routes in Fischer–Tropsch Catalytic Synthesis of Alternative Fuels / **Sineva L.V.**, Mordkovich V.Z. // Current Catalysis. 2020. V. 9. No 1. P. 3–22.

Статьи в рецензируемых изданиях

1. Разработка высокопроизводительного промышленного катализатора синтеза Фишера–Тропша / **Синева Л.В.**, Мордкович В.З., Ермолаев В.С., Ермолаев И.С., Митберг Э.Б., Соломоник И.Г. // Катализ в промышленности. 2012. № 6. С. 13–22.
2. Fischer–Tropsch synthesis in the presence of composite catalysts with different types of active cobalt / **Sineva L.V.**, Mordkovich V.Z., Khatkova E.Yu. // Mendeleev Communications. 2013. V. 23. P. 44–45.
3. Влияние типа цеолита как компонента композитного кобальтового катализатора на состав продуктов синтеза Фишера–Тропша / Кривенцева Е.В., Грязнов К.О., Хатькова Е.Ю., **Синева Л.В.**, В.З. Мордкович // Вестник МИТХТ, 2013, т.8, № 6 с.9–16.
4. The effect of zeolite introduction on Fischer–Tropsch synthesis over cobalt catalyst / **Sineva L.V.**, Khatkova E.Yu., Kriventseva E.V., Mordkovich V.Z. // Mend. Communs. 2014. V. 24. P. 316–318.
5. Влияние способа введения кобальта в композитный цеолитсодержащий катализатор на состав продуктов синтеза Фишера–Тропша / Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., **Синева Л.В.**, Мордкович В.З. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 48–53.

6. Composite Pelletized Catalyst for Higher One-Pass Conversion and Productivity in Fischer–Tropsch Process / Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S., Mitberg E.B., **Sineva L.V.**, Solomonik I.G., Ermolaev I.S., Asalieva E.Yu. // Res. Chem. Intermed. 2015. V. 41. No 12. P. 9539–9550.
7. Синтез Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах с различными теплопроводящими добавками / Грязнов К.О., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., **Синева Л.В.**, Мордкович В.З., Третьяков В.Ф. // Автозаправочный комплекс + альтернативное топливо. 2015. № 1(94). С. 3–11.
8. Роль цеолита в получении жидких углеводородов из СО и Н₂ на композитном Со-катализаторе / **Синева Л.В.**, Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 4. С. 6–13.
9. Фазовый состав, физико-химические и каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных систем / Асалиева Е.Ю., **Синева Л.В.**, Жукова Е.А., Мордкович В. З., Булычев Б.М. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 10. С. 2371–2376.
10. Fischer–Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts with different thermally conductive additives / Asalieva E., Gryaznov K., Kulchakovskaya E., Ermolaev I., **Sineva L.**, Mordkovich V. // Appl. Cat. A. 2015. V. 505. P. 260–266.
11. Синтез Фишера–Тропша при послойной загрузке кобальтового катализатора и цеолита / Асалиева Е. Ю., Кульчаковская Е.В., **Синева Л.В.**, Мордкович В.З., Булычев Б.М. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 3. С. 295–300.
12. Effect of water on secondary transformations of hydrocarbons in Fischer–Tropsch synthesis over Co-zeolite catalysts / Kulchakovskaya E.V., Asalieva E.Yu., **Sineva L.V.**, Mordkovich V.Z. // Mend. Commun. 2017. V. 27. No 1. P. 75–77.
13. Влияние рения на синтез Фишера–Тропша в присутствии кобальт-цеолитных катализаторов / Асалиева Е.Ю., Кульчаковская Е.В., **Синева Л.В.**, Мордкович В.З. // Нефтехимия, 2017, том 57, № 2 с. 193–198.
14. Контроль негативного влияния воды на активность и стабильность пропиточного Со катализатора синтеза Фишера–Тропша / **Синева Л.В.**, Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // Нефтегазохимия. 2017. № 3. С. 56–60.
15. Применение катализатора, содержащего скелетный кобальт, в синтезе Фишера–Тропша / Грязнов К.О., Асалиева Е.Ю., **Синева Л.В.**, Малолетнев А.С. // Автозаправочный комплекс + альтернативное топливо. 2019. Т. 18. С. 87–93.
16. Влияние цеолита на синтез Фишера–Тропша в присутствии катализатора на основе скелетного кобальта / Асалиева Е. Ю., Кульчаковская Е. В., **Синева Л.В.**, Мордкович В. З. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 1. С. 76–82.

17. Cooperative Effect of Cobalt and Zeolite in Controlling Activity and Stability of a Catalytic Fischer–Tropsch Process / **Sineva L.V.**, Asalieva E.Yu., Kulchakovskaya E.V., Gryaznov K.O., Mordkovich V.Z. // Applied Petrochemical Research. 2020. V. 10. P. 13–20.
18. Synergistic effect in hydrocarbon transformations catalyzed by Co-zeolites catalysts under Fischer–Tropsch synthesis conditions // **Sineva L.V.**, Gorokhova E.O., Kulchakovskaya E.V., Asalieva E.Yu., Pushina E.A., Kirichenko A.N., Mordkovich V.Z. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30 (2). P. 198–201.
19. Hydrocarbon transformations on Co-zeolite in catalytic environment of different redox properties at 170–260 °C / **Sineva L.V.**, Gorokhova E.O., Kulchakovskaya E.V., Pushina E.A., Mordkovich V.Z. // Mend. Communs. 2020. V. 30 (3). P. 362–365.
20. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst / Asalieva E., **Sineva L.**, Sinichkina S., Solomonik I., Gryaznov K., Pushina E., Kulchakovskaya E., Kulnitskiy B., Ovsyannikov D., Mordkovich V. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. Available online 17 May 2020, 117639.

Патенты

1. Lapidus A.L., Krylova A.Yu., **Sineva L.V.**, Koveal R.J., Daage M.A. Fischer–Tropsch Catalyst Enhancement. U.S. Patent 6531518B1, 2003.
2. Krylova A.Yu., Lapidus A.L., **Sineva L.V.**, Daage M.A., Koveal R.J. Fischer–Tropsch Catalyst Enhancement. U.S. Patent 6706661B1, 2004.
3. **Синева Л.В.**, Михайлова Я.В., Свицерский С.А., Соломоник И.Г., Мордкович В.З. Катализатор для синтеза Фишера–Тропша и способ его получения. Патент РФ № 2326732С1, 2008.
4. **Синева Л.В.**, Михайлова Я.В., Свицерский С.А., Соломоник И.Г., Мордкович В.З., Ермолаев В.С. Катализатор для синтеза Фишера–Тропша и способ его получения. Патент РФ № 2325226С1, 2008.
5. **Синева Л.В.**, Михайлова Я.В., Мордкович В.З., Михайлов М.Н. Синтетическая нефть, способ ее получения из синтез-газа и катализатор для этого способа. Патент РФ № 2326101С1, 2008.
6. **Синева Л.В.**, Мордкович В.З., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С., Митберг Э.Б. Катализатор для синтеза углеводородов из СО и Н₂ и способ его получения. Пат. РФ № 2405625С1, 2010.
7. 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. РФ № 2414300С1, 2011.
8. Мордкович В.З., Караева А.Р., **Синева Л.В.**, Митберг Э.Б., Соломоник И.Г., Ермолаев

- В.С. Катализатор для синтеза углеводородов из CO и H₂ и способ его получения. Пат. РФ № 2414296C1, 2011.
9. **Синева Л.В.**, Мордкович В.З., Хатькова Е.Ю., Ермолаев И.С. Катализатор для прямого получения синтетической нефти, обогащенной изопарафинами, и способ его получения. Пат. РФ № 2524217C2, 2014.
 10. **Sineva L.V.**, Mordkovich V.Z. Method for preparing synthetic liquid hydrocarbons from CO and H₂. US patent 9290700B2, 2016.
 11. Мордкович В.З., **Синева Л.В.**, Асалиева Е.Ю., Кульчаковская Е.В., Грязнов К.О., Синичкина С.Г. Катализатор для синтеза Фишера–Тропша и способ получения. Пат. РФ № 2685437C2, 2019.

Тезисы докладов на конференциях

1. Синтез углеводородов из CO и H₂ как способ утилизации природного и попутного газов / **Синева Л.В.**, Соломоник И.Г., Михайлова Я.В., Свидерский С.А., Крылова А.Ю., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. // Всероссийская научная конференция Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (левинтеровские чтения). Самара, 2006. Тезисы докладов, с. 73–74.
2. Influence of zeolites structure on Co/zeolite catalysts performance in Fischer–Tropsch synthesis / **Sineva L.V.**, Mikhailova Y.V., Svidersky S.A., Mikhailov M.N., Krylova A.Y., Mordkovich V.Z. // III International Conference «Catalysis: fundamental and application». Новосибирск, 3–8 июля, 2007. Тезисы докладов, с. 390.
3. NiT GTL — метод получения синтетической нефти / Мордкович В.З., **Синева Л.В.**, Соломоник И.Г., Ермолаев В.С., Деревич И.В., Михайлов М.Н., Михайлова Я.В., Свидерский С.А., Митберг Э.Б. // Международная научно-техническая конференция Газохимия-2007. Развилка Московской обл., 7–8 ноября 2007. Тезисы докладов, с. 38–39.
4. Limits of thermal stability and process intensification in Fischer–Tropsch reactors with fixed pelletized catalytic bed / Ermolaev V.S., Derevich I.V., **Sineva L.V.**, Mikhailova Y.V., Solomonik I.G., Svidersky S.A., Mordkovich V.Z. // The 14th International Congress on Catalysis. Seoul, Korea, July 13–18, 2008. Book of Abstracts, p. 258.
5. Влияние условий регенерации высокопроизводительного катализатора NiTGTL-1 на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H₂ / Потапова С.Н., **Синева Л.В.**, Михайлова Я.В., Свидерский С.А., Мордкович В.З. // VI Российская конференция с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» и V Российская конференция с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов». Новосибирск, 4–9 сентября, 2008. Тезисы докладов, т. 2, с. 197–198.

6. Разработка высокопроизводительного промышленного катализатора Фишера–Тропша / Мордкович В.З., Ермолаев В.С., Ермолаев И.С., Митберг Э.Б., **Синева Л.В.**, Соломоник И.Г. // I Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Москва, 3–7 октября 2011. Тезисы докладов, т. 1, с. 138.
7. Роль цеолита в получении жидких углеводородов из CO и H₂ на композитном Со-катализаторе / **Синева Л.В.**, Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Самара, 2–5 октября 2014. Тезисы докладов, т. 1, с. 156.
8. Вклад воды во вторичные превращения углеводородов в синтезе Фишера–Тропша / **Синева Л.В.**, Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Нижний Новгород, 22–26 мая 2017. Тезисы докладов, с. 59–60.
9. Влияние природы цеолита в композитном кобальтовом катализаторе синтеза Фишера–Тропша на состав синтетической нефти / Хатькова Е.Ю., **Синева Л.В.**, Мордкович В.З. // IV Всероссийская конференция по химической технологии. Москва, 18–23 марта 2012. Тезисы докладов, т. 3, с. 406–409.
10. Fischer–Tropsch synthesis with CO₂ over cobalt based high productivity composite catalyst / Mordkovich V., **Sineva L.**, Ermolaev V., Mitberg E., Solomonik I. // SynFuel 2012: International Symposium on Alternative Clean Synthetic Fuels. Munich, June 29–30, 2012. Proceedings, p. 116–117.
11. Identification of Surface Structures Responsible for Activity and Selectivity of Cobalt-Based Catalyst in Fischer–Tropsch Synthesis / Solomonik I.G., **Sineva L.V.**, Mordkovich V.Z. // IX International Conference Mechanisms of catalytic reactions. St Peterburg, October 22–25, 2012. Book of Abstracts, p. 267.
12. Effect of water on hydrocarbons formation from CO and H₂ over Co/H-zeolite catalysts / Kulchakovskaya E.V., **Sineva L.V.**, Mordkovich V.Z. // X International Conference Mechanisms of catalytic reactions. Svetlogorsk, Russia, October 2-6, 2016, Book of Abstracts, p. 189.
13. Catalytic Transformations of 1-Heptene and n-Heptane over Selected Zeolites at 170–260 °C / Gorokhova E.O., Kulchakovskaya E.V., Asalievа E.Yu., **Sineva L.V.**, Mordkovich V.Z. // XI International Conference Mechanisms of catalytic reactions. Sochi, Krasnodar region, Russia, October 7–11, 2019. Book of Abstracts, p. 224–225.
14. Different Types of Active Cobalt in Pelletized Composite Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis / **Sineva L.V.**, Mordkovich V.Z., Ermolaev I.S., Khatkova E.Yu. // The 10th Natural Gas Conversion Symposium. Doha, Qatar, March 2–7, 2013. Book of Abstracts, p. 689.
15. Effect of water in secondary reactions of the Fischer–Tropsch process / Mordkovich V.Z.,

- Sineva L.V.** // The 11th Natural Gas Conversion Symposium. Tromsø, Norway, June 5–9 2016, Book of Abstracts, p. 991.
16. The combined influence of Raney cobalt and zeolite on the composition of the products of Fischer–Tropsch synthesis / Khatkova E.Yu., **Sineva L.V.**, Mordkovich V.Z. // The 17th International Zeolite Conference. Moscow, Russia, July 7–12, 2013. Proceedings, p. 165–166.
 17. Higher Productivity in a Scaled-up Pilot GTL Unit with Zeolite-Containing Fischer-Tropsch Catalyst / Mordkovich V.Z., Mitberg E.B., Ermolaev V.S., **Sineva L.V.**, Solomonik I.G., Asalieva E.Yu., Ermolaev I.S. // The 7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT). Kyoto, Japan, 1–6 June 2014. Book of abstracts, p. 40, IO-B05.
 18. Percolation in thermally conductive catalysts as a key factor for performance in Fischer-Tropsch synthesis / Mordkovich V.Z., **Sineva L.V.**, Kulchakovskaya E.V., Ermolaev I.S., Solomonik I.G., Gryaznov K.O. // The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT). Yokohama, Japan, August 5–10, 2018. Book of Abstracts, P2005 1–P2005 2.
 19. Влияние типа цеолита на поведение кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша / Асалиева Е.Ю., **Синева Л.В.**, Кульчаковская Е.В., Мордкович В.З. // 7-ая Всероссийская цеолитная конференция с международным участием «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». Звенигород, 16–18 июня 2015. Тезисы докладов, р. 61–62.
 20. The interconnectivity of heat conductive component as the feature of Fisher–Tropsch composite catalyst / Kulchakovskaya E.V., Ermolaev I.S., Solomonik I.G., Gryaznov K.O., Mordkovich V.Z., **Sineva L.V.** // 12th European Congress on Catalysis (EuropaCat). Florence, Italy, 27–31 August 2017. Book of Abstracts, P1.26.
 21. Synergy of heat-conductive and acidic additives for intensification of Fischer–Tropsch catalysis over skeletal cobalt / **Sineva L.V.**, Kulchakovskaya E.V., Asalieva E.Yu., Mordkovich V.Z. // 13th European Congress on Catalysis (EuropaCat). Florence, Italy, 27–31 August 2017. Book of Abstracts, P1.27.
 22. Катализируемые цеолитами превращения модельных углеводов в условиях низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша / **Синева Л.В.**, Кульчаковская Е.В., Горохова Е.О., Мордкович В.З. // III Всероссийская научная конференция с международным участием «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». Иваново, 26–30 июня 2018. Тезисы докладов, с. 254–256.
 23. Цеолиты как инструмент для интенсификации массообмена на поверхности кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша / **Синева Л.В.**, Горохова Е.О., Грязнов К.О., Мордкович В.З. // IV Всероссийская научная конференция с

международным участием «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». Иваново–Суздаль, 1–3 июля 2019. Тезисы докладов, с. 385–387.

24. Percolation and Additional Active Centers as Key Factors for Performance of Highly Productive Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts / Mordkovich V.Z., **Sineva L.V.**, Kulchakovskaya E.V., Ermolaev I.S., Solomonik I.G., Gryaznov K.O. // 4th Edition of International Conference «Catalysis and Green Chemistry». Tokyo, Japan, May 13–14, 2019. Book of Abstracts, p. 72.