

ФИО соискателя Соромотин Виталий Николаевич

Название диссертации *«Дезактивация Co-Al₂O₃/SiO₂ катализаторов синтеза Фишера-Тропша: причины и следствия»*

Шифр специальности –1.4.14. – кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института

<http://zioc.ru/>

27 марта 2023 года

Дата приема к защите

04 апреля 2023 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

05 апреля 2023 года

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

на правах рукописи



Соромотин Виталий Николаевич

**ДЕЗАКТИВАЦИЯ $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА
ФИШЕРА-ТРОПША: ПРИЧИНЫ И СЛЕДСТВИЯ**

1.4.14 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2023

Работа выполнена на кафедре «Химические технологии» и в НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

НАУЧНЫЙ
РУКОВОДИТЕЛЬ:

Митченко Сергей Анатольевич
доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова

ОФИЦИАЛЬНЫЕ
ОППОНЕНТЫ:

Синева Лилия Вадимовна
доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории новых химических технологий, ФГБНУ ТИСНУМ

Локтева Екатерина Сергеевна
доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической химии, ФГБОУ ВО МГУ имени М.В. Ломоносова

ВЕДУЩАЯ
ОРГАНИЗАЦИЯ:

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»

Защита состоится _____ 2023 года в _____ часов на заседании диссертационного совета 24.1.092.02 в ИОХ РАН по адресу: 119991, г. Москва, проспект Ленинский, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <https://zioc.ru/>.

Автореферат разослан _____ 2023 года.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.1.092.02 ИОХ РАН



к.х.н. Редина Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Синтез Фишера-Тропша (СФТ) – метод получения жидких и твердых углеводородов из синтез-газа (CO и H_2), генерируемого из различного углеродного сырья (природный газ, уголь, биомасса и др.) является экологичным способом производства топлива и ценных химических веществ. СФТ является ключевым этапом в процессах ХТЛ (нечто в жидкость) в разработку которых в настоящее время промышленные гиганты (BP, Shell, Statoil, ExxonMobil, Syntroleum и ConocoPhillips) инвестировали значительные средства. Производимые по этой технологии синтетические парафины (C_{19-34}) и церезины (C_{35+}) обладают существенными преимуществами по сравнению с нефтяными аналогами. Спектр их применения весьма обширный: медицина, косметология, радиотехника, бумажная, оборонная и химическая промышленность, в частности они служат сырьем для производства синтетических моторных масел. В России в настоящее время синтетические углеводороды по методу СФТ не производятся.

Разработанный в НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» катализатор в виде наночастиц кобальта, нанесенных на SiO_2 и промотированный 1 % Al_2O_3 ($\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) продемонстрировал высокую производительность по парафинам C_{19+} . Было установлено, что повышение общего давления (до 2 МПа) благоприятно повлияло на селективность по этим продуктам (рост до 35 %). Исследования при повышенном давлении (до 6 МПа) с использованием циркуляции газа показали еще больший рост селективности по парафинам C_{19+} (42 %) при высоком уровне конверсии CO (83 %), что является серьезным основанием для применения настоящего катализатора в промышленности. Однако, для успешного внедрения, необходимо изучить стабильность работы катализатора и причины его дезактивации. Именно срок службы катализатора является решающим параметром, влияющим на рентабельность и даже осуществимость процесса.

Таким образом, изучение причин потери активности катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в условиях высокой производительности по углеводородам C_{19+} является актуальной задачей, решение которой позволит предложить способы реактивации катализатора, что важно для его промышленного применения.

Цель диссертационной работы: определить особенности дезактивации и изменения селективности катализатора СФТ $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ при высоком давлении, а также в составе гибридного катализатора одноконтурного синтеза углеводородов топливных фракций при среднем давлении.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- Определить скорость потери активности катализатора в зависимости от технологических параметров при давлении 6 МПа.
- Исследовать влияние режима рециркуляции хвостовых газов на активность, селективность и скорость дезактивации катализатора при давлении 6 МПа.

- Определить возможные изменения состава отработавших в условиях СФТ катализаторов рядом физико-химических методов.
- Исследовать активность, селективность и скорость дезактивации гибридного катализатора на основе $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и цеолита ZSM-5 в продолжительных испытаниях при давлении 1-2 МПа.

Научная новизна

Впервые получены данные о скорости и причинах дезактивации катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в ходе синтеза углеводородов C_{19+} при давлении 6 МПа с использованием режима рециркуляции хвостовых газов.

Обнаружены новые эффекты в СФТ при высоком давлении: уменьшение метанообразования (соответственно, рост селективности по C_{5+}) и скорости дезактивации катализатора с повышением температуры синтеза и установлены их причины.

Впервые систематически изучено влияние кратности циркуляции ($K_{\text{ц}}$) на активность и селективность катализатора СФТ при давлении 6 МПа. Установлено, что рециркуляция хвостовых газов при небольших значениях $K_{\text{ц}}$ (до 3) способствует увеличению селективности по тяжелым воскам C_{19+} , что ускоряет дезактивацию катализатора за счет блокирования центров роста цепи продуктами реакции. При высоких значениях $K_{\text{ц}}$ (8 и более) заметно увеличивается селективность по олефинам C_{5+} за счет снижения селективности по тяжелым воскам. Установлено, что рециркуляция хвостовых газов способствует восстановлению синтез-газом остаточного оксида кобальта в катализаторе.

Впервые испытана стабильность работы гибридной каталитической системы $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{ZSM-5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (далее Z) однореакторного синтеза углеводородов топливных фракций. Изучены особенности работы и пути дезактивации гибридного катализатора за 1000 часов работы.

Практическая значимость

Данные о причинах дезактивации катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ при давлении 6 МПа в режиме рециркуляции хвостовых газов могут быть использованы для разработки способов *in situ* реактивации катализатора и увеличения срока его службы.

Варьирование кратности циркуляции позволяет управлять селективностью низкотемпературного СФТ с получением продуктов с добавленной стоимостью – тяжелых восков или олефинов, на традиционном кобальт-силикагелевом катализаторе.

Для гибридного катализатора Z доказаны его эффективность и стабильность работы в синтезе углеводородов топливной фракции, что делает его весьма перспективным для промышленного применения.

Предложен метод определения соотношения предельных и непредельных углеводородов из данных хроматомасс-спектрометрии при неполном разделении компонентов исследуемой смеси. Разработано специализированное ПО, ускоряющее обработку экспериментальных данных.

Степень достоверности

Достоверность результатов обеспечивается большим объемом экспериментального материала, полученного с использованием современных методов исследования физико-химических свойств катализаторов и процесса синтеза углеводородов из СО и Н₂, а также использованием стандартной поверенной аппаратуры, в том числе оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова, Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета и НИЦ «Курчатовский институт». Полученные результаты согласуются с фундаментальными представлениями в области синтеза углеводородов из СО и Н₂ по методу Фишера-Тропша.

Апробация результатов

Результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: III Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону, 2018 г.), V Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону, 2020 г.), IV Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (г. Красноярск, 2020 г.), VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону, 2021), V Всероссийская научная конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», (г. Иваново, 2021 г.), IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (г. Казань, 2021 г.).

Публикации

По результатам работы опубликовано 7 статей в рецензируемых научных изданиях, 6 тезисов докладов, которые представлены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях.

На защиту выносятся:

1. Необычные эффекты в СФТ при давлении 6 МПа на катализаторе Со-Al₂O₃/SiO₂ – рост селективности по целевым продуктам C₅₊ и снижение скорости дезактивации с увеличением температуры синтеза – и объяснение вызывающих их причин.
2. Применение необычного отклика катализатора Со-Al₂O₃/SiO₂ в промышленном СФТ при давлении 6 МПа в режиме рециркуляции хвостовых газов.
3. Метод управления селективностью СФТ путем варьирования кратности циркуляции при давлении 6 МПа.
4. Доказательства жизнеспособности гибридного катализатора Z для его промышленного применения в синтезе углеводородов топливных фракций.
5. Объяснение причин роста селективности по продуктам C₅₊ с температурой в СФТ на гибридных катализаторах при давлении 2 МПа.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении большей части каталитических экспериментов, фракционирования и хромато-масс-спектрометрического анализа продуктов СФТ, интерпретации данных рентгенофазового и термогравиметрического масс-спектрального анализов катализаторов, а также подготовке материалов к публикации. Совместно с научным руководителем д.х.н., проф. С.А. Митченко осуществлена постановка цели и задач исследования, планирование экспериментов, обсуждение и интерпретация их результатов. Соавторы публикаций по теме диссертации: к.т.н. Р.Е. Яковенко – разработка технологии $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и гибридного катализаторов, планирование экспериментов и обсуждение их результатов; И.Н. Зубков – синтез катализаторов, запуск каталитических установок; к.ф.-м.н. Р.Д. Светогоров – РФА исследования с использованием синхротронного излучения; д.т.н., проф. А.П. Савостьянов, к.т.н., доц. Г.Б. Нарочный и к.х.н., доц. Т.В. Краснякова – обсуждение результатов.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 125 библиографических ссылок. Общий объем диссертации составляет 128 страниц и содержит 38 рисунков и 19 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении обоснованы цель и задачи работы, актуальность исследования, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена общим сведениям о процессе синтеза Фишера-Тропша. Показано, что для низкотемпературного синтеза длинноцепочечных углеводородов применяются преимущественно кобальтовые катализаторы, промотированные различными добавками и металлами, а в качестве носителей чаще всего используют Al_2O_3 и SiO_2 . Рассмотрено влияние технологических параметров на селективность и активность процесса СФТ. Особое внимание уделено рассмотрению причин дезактивации кобальтовых катализаторов и факторов, приводящих к ним. Отмечено, что в большинстве исследований основными причинами дезактивации являются агломерация наночастиц кобальта и/или блокирование активных центров углеродными отложениями. Ограничена информация о работе катализаторов при повышенном (6 МПа и более) давлении. Отсутствуют данные о дезактивации кобальтовых катализаторов при высоком давлении в циркуляционном режиме.

Рассмотрены перспективные гибридные бифункциональные каталитические системы, сочетающие в себе, как активные центры СФТ, так и центры гидропреобразования углеводородов. Исследованы основные причины дезактивации гибридных катализаторов.

Во второй главе описаны объекты исследования, методики приготовления катализаторов, исследования физико-химических свойств катализаторов, определение состава конденсированных продуктов синтеза, а также методики проведения каталитических экспериментов.

Третья глава посвящена обсуждению результатов исследований синтеза Фишера-Тропша при повышенном давлении в режиме циркуляции газа. Отражены взаимосвязь активности и селективности со скоростью дезактивации катализатора в СФТ. Определены причины дезактивации катализатора в условиях, максимально приближенных к промышленным.

В четвертой главе продемонстрирована эффективность гибридного катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{ZSM-5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в синтезе углеводородов топливных фракций за 1000 часов работы. Изучены особенности его работы и причины дезактивации, а также показано влияние промоторов (Pd, Pt и Ru) на активность, селективность и стабильность работы гибридного катализатора.

1. Неожиданный Эффект роста селективности по углеводородам C_{5+} с повышением температуры при давлении 6,0 МПа в режиме циркуляции газа

В большинстве работ, посвященных традиционным катализаторам синтеза Фишера-Тропша, используется среднее (≈ 2 МПа) давление, где повышение температуры процесса приводит к нежелательному метанообразованию и снижению селективности по углеводородам C_{5+} (табл. 1). Понижение содержания водорода в исходном синтез-газе ($\text{H}_2/\text{CO} < 2$), обычно способствует повышению селективности по целевым продуктам C_{5+} , но существенно снижает конверсию СО и производительность процесса.

Таблица 1 – Активность катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ при давлении 2,0 МПа в проточном режиме, ОСГ – 1000 ч^{-1}

Т, °С	Соотношение H_2/CO	X_{CO}^* , %	Селективность, %				$G_{\text{C}_{5+}}^{**}$, $\text{кг}/\text{М}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$
			CH_4	$\text{C}_2\text{-C}_4$	C_{5+}	CO_2	
214	1	16	6,1	5,8	87,3	0,8	42
214		54	10,7	8,4	80,1	0,7	102
185		8	4,4	5,5	90,1	-	14
190	2	12	6,4	8,9	85,0	0,1	21
205		38	8,7	6,9	84,1	0,4	68
210		48	9,1	8,4	82,0	0,5	82
225		76	16,1	10,4	72,1	1,4	115

X_{CO} – степень превращения СО;

$G_{\text{C}_{5+}}$ – производительность катализатора по углеводородам C_{5+}

Как и следовало ожидать, увеличение общего давления положительно сказалось на степени превращения СО и на селективности по C_{5+} . Однако, при давлении 6 МПа обнаружена противоположная типичной для СФТ тенденция увеличения селективности по углеводородам C_{5+} с повышением температуры (табл. 2).

Таблица 2 – Активность катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ при давлении 6,0 МПа в режиме циркуляции синтез-газа, ОСГ – 1000 ч⁻¹

Т, °С	Соотн. H_2/CO		$K_{\text{ц}}^*$	X_{CO} , %	Селективность, %				$G_{\text{C}_{5+}}$, кг/М ³ _{кат} ·ч
	Свеж. ¹	Вход ²			CH_4	$\text{C}_2\text{-C}_4$	C_{5+}	CO_2	
195		1,83	2,2	15	18,6	26,3	54,5	0,6	32
200		1,81	2,2	32	13,3	15,8	70,5	0,4	49
205		1,78	2,2	47	9,8	10,4	79,6	0,2	78
210	1,85	1,74	2,2	58	10,3	6,7	82,8	0,2	110
225		1,2	2,2	83	9,7	5,6	83,1	1,5	152
225		0,9	4	84	9,5	5,1	83,5	1,9	159
225		0,84	6	84	9,1	5,2	83,7	2,0	159

$K_{\text{ц}}$ – кратность циркуляции – отношение суммы объемов свежего и циркулируемого газа к объему свежего газа;

1 – свежий синтез-газ;

2 – состав синтез-газа на входе в реактор (циркулируемый и свежий)

Повышение давления до 6 МПа привело к увеличению выхода церезинов C_{35+} в конденсированных продуктах на порядок по сравнению с СФТ при 2 МПа (табл. 3). С ростом температуры выход церезинов C_{35+} уменьшается, но растет селективность по олефинам, что проявляется в четырехкратном увеличении параметра о/п (олефин/парафин).

Таблица 3 – Распределение продуктов C_{5+} , ОСГ – 1000 ч⁻¹, $K_{\text{ц}} = 2,2$ (только для давления 6,0 МПа)

Т, °С	Давление, МПа	Продукты	Групповой состав, % масс.				О/П
			$\text{C}_5\text{-C}_{10}$	$\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$	C_{19-34}	C_{35+}	
205	6,0	<i>n</i> -парафины	7,9	17,9	22,0	47,1	0,03
		<i>изо</i> -парафины	2,4	-			
		олефины	2,5	0,2			
		Сумма	12,8	18,1	22,0	47,1	
225	6,0	<i>n</i> -парафины	7,4	30,6	23,3	27,6	0,12
		<i>изо</i> -парафины	0,5	-			
		олефины	3,4	6,9	0,3		
		Сумма	11,3	37,5	23,6	27,6	
214	2,0	<i>n</i> -парафины	12,5	42,3	42,1	2,3	0,01
		<i>изо</i> -парафины	0,1	-	-	-	
		олефины	0,7	-	-	-	
		Сумма	13,3	42,3	42,1	2,3	

При 6 МПа и прочих равных условиях катализатор дезактивируется быстрее, чем при 2 МПа, а повышение температуры СФТ при давлении 6 МПа способствует уменьшению скорости дезактивации.

Последовательное увеличение кратности циркуляции ($K_{\text{ц}}$) на разработанном $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ катализаторе показало, что повышение $K_{\text{ц}}$ от 2,2 до 6 приводит к незначительному повышению конверсии СО и селективности по углеводородам C_{5+} (табл. 2). Более существенные изменения с ростом $K_{\text{ц}}$ обнаружены в распределении продуктов C_{5+} (табл. 4). Наблюдаемое уменьшение

соотношения H_2/CO на входе в реактор вызвано разбавлением свежего синтез-газа циркулируемым, в последнем содержание водорода снижено за счет большего его расхода на СФТ.

Таблица 4 – Влияние кратности циркуляции на распределение продуктов СФТ при $P = 6,0$ МПа, $T = 225$ °С на разработанном $Co-Al_2O_3/SiO_2$ катализаторе

$K_{ц}$	Соотношение H_2/CO на входе в реактор	Продукты	Групповой состав, % масс.				О/П
			C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19-34}	C_{35+}	
2,2	1,2	<i>n</i> -парафины	7,4	30,6	23,3	27,6	0,12
		<i>изо</i> -парафины	0,5	-			
		олефины	3,4	6,9	0,3		
		Сумма	11,3	37,5	23,6	27,6	
4	0,9	<i>n</i> -парафины	5,8	28,9	18,7	28,8	0,20
		<i>изо</i> -парафины	0,6	0,4-			
		олефины	5,7	10,7	0,4		
		Сумма	12,1	40,0	19,1	28,8	
6	0,84	<i>n</i> -парафины	5,2	27,3	17,9	29,1	0,24
		<i>изо</i> -парафины	0,5	0,5	-	-	
		олефины	6,9	12,4	0,2	-	
		Сумма	12,6	40,2	18,1	29,1	

Одной из причин увеличения выхода по олефинам с повышением $K_{ц}$ является уменьшение соотношения H_2/CO на входе в реактор, вызванного разбавлением свежего синтез-газа хвостовыми газами в режиме циркуляции газа.

2. Причины быстрой дезактивации катализатора при давлении 6,0 МПа.

Влияние температуры процесса СФТ на скорость потери активности

Влияние температуры на основные показатели СФТ изучали при 6,0 МПа и рециркуляции хвостовых газов, используя в каждом эксперименте свежие порции катализатора. Можно выделить 2 периода дезактивации (рис. 1 и табл. 5): быстрая дезактивация происходит в первые 50-70 ч (период I), затем конверсия CO стабилизируется (период II).

Таблица 5 – Усредненные по времени в потоке показатели процесса в зависимости от продолжительности синтеза $T = 210$ °С, $P = 6,0$ МПа, $OSG = 1000$ ч⁻¹, $H_2/CO = 1,85$, $K_{ц} = 2,2$

Период работы	Время в потоке, ч	Конверсия CO , %	Селективность, %				$G_{C_{5+}}$, кг $M_{кат}^{-3} \cdot ч^{-1}$
			CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO_2	
I	1-75	53,8	12,3	13,8	73,7	0,2	86,0
II	76-219	45,2	14,3	15,8	69,5	0,4	70,2

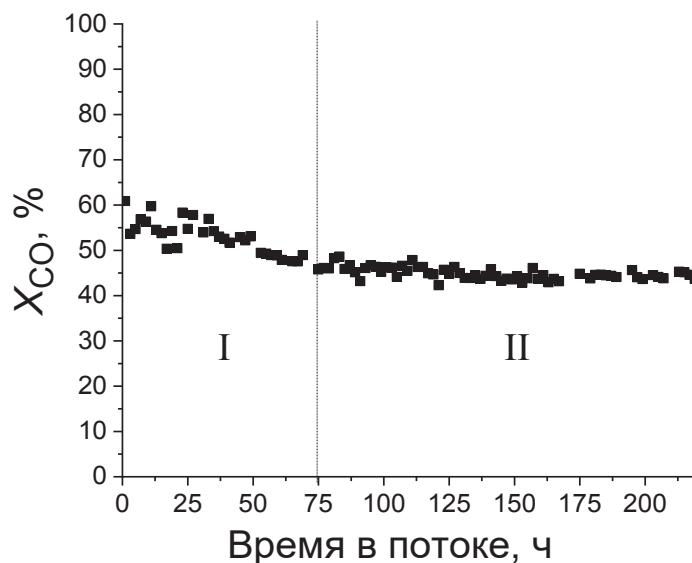


Рис. 1 – Конверсия CO (X_{CO} , %) от времени в потоке на $Co-Al_2O_3/SiO_2$ катализаторе при $T = 210^\circ C$, $P = 6,0$ МПа, $ОСГ = 1000$ ч⁻¹, $K_{ц} = 2,2$

Конверсия CO в течение I периода падала примерно на 20 % (табл. 5), однако составы продуктов C_{5+} , накопленных в каждом из периодов, практически не отличались. Повышение температуры снижает селективность по углеводородам C_{19+} , и увеличивает выход дизельной фракции $C_{11}-C_{18}$; отношение олефин/парафин (О/П) при этом тоже немного возрастает (табл. 6).

Таблица 6 – Влияние температуры СФТ на состав продуктов при $P = 6,0$ МПа, $ОСГ = 1000$ ч⁻¹, $H_2/CO = 1,85$, $K_{ц} = 2,2$

Т, °С	Продукты	Состав продуктов, мас. %			О/П
		C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19+}	
205	<i>n</i> -парафины	7,9	17,9		0,05
	<i>изо</i> -парафины	0,2	0,5	69,2	
	олефины	2,5	1,8		
	Сумма	10,6	20,2		
210	<i>n</i> -парафины	10,5	25,9		0,10
	<i>изо</i> -парафины	0,2	0,8	53,8	
	олефины	4,2	4,7		
	Сумма	14,8	31,4		
215	<i>n</i> -парафины	7,0	30,7		0,07
	<i>изо</i> -парафины	0,2	0,9	55,2	
	олефины	1,9	3,1		
	Сумма	9,4	35,4		
225	<i>n</i> -парафины	7,2	30,0		0,11
	<i>изо</i> -парафины	0,5	0,8	51,2	
	олефины	3,4	6,9		
	Сумма	11,1	37,7		

Отработавший 100 часов при температуре 225 °С катализатор сравнивали с исходным восстановленным рядом физико-химических методов. Микрофотографии ПЭМ для образцов катализаторов приведены на рис. 2. Усредненный размер наночастиц кобальта для исходного восстановленного катализатора равен 8 ± 2 нм. На отработавшем 100 ч катализаторе средний размер частиц (11 ± 3 нм) практически не изменился в пределах экспериментальной погрешности. Эти данные, полученные методом ПЭМ, хорошо согласуются с результатами рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения: для образцов исходного восстановленного и отработавшего 100 ч катализаторов оцененные по уравнению Шеррера размеры кристаллитов Co^0 составляют 11 и 12 нм соответственно.

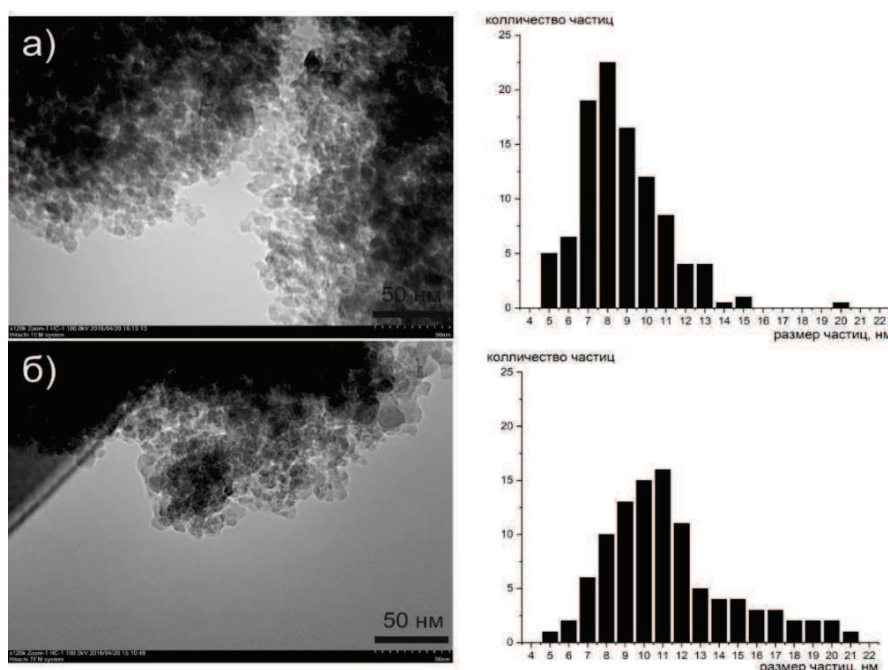


Рис. 2 – Изображения ПЭМ и распределение наночастиц Co^0 по размеру для исходного восстановленного (а) и отработавшего 100 ч при температуре 225 °С (б) катализаторов

Изменение нормализованной активности катализатора от времени в потоке при разных температурах приведено на рисунке 3. С увеличением температуры синтеза скорость дезактивации уменьшается.

Агломерация частиц кобальта не вносит существенного вклада в дезактивацию катализатора, о чем свидетельствует два факта. Во-первых, учитывая, что процесс спекания ускоряется с повышением температуры СФТ, следовало ожидать наибольший его вклад в дезактивацию катализатора при максимальной в настоящем исследовании температуре 225 °С, что противоречит эксперименту (рис. 3). Во-вторых, на микрофотографиях ПЭМ (рис. 2) не наблюдается существенного укрупнения наночастиц Co^0 : как в исходном, так и в отработавшем 100 ч в СФТ образцах катализатора, средние размеры наночастиц кобальта равны 8 ± 2 и 11 ± 3 нм соответственно. Окисление металлического кобальта до оксида в настоящих условиях маловероятно, из-за низкого парциального давления воды вследствие применения циркуляционного режима.

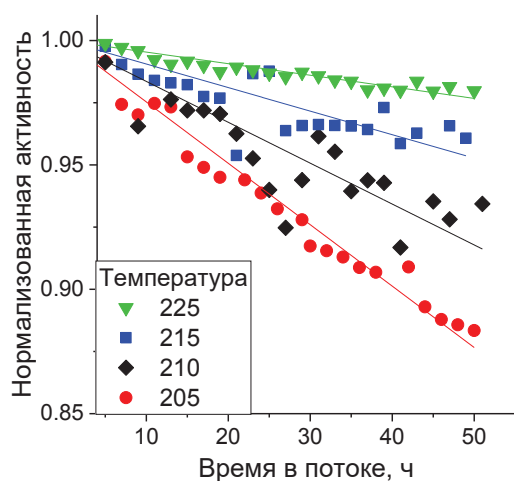


Рис. 3 – Зависимость нормализованной активности от времени в потоке

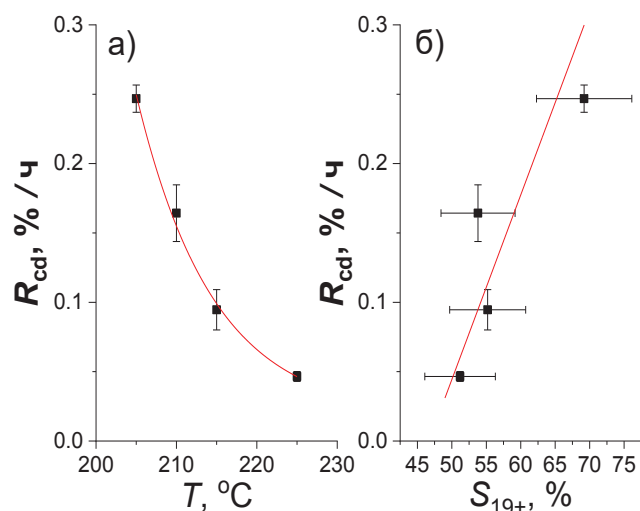


Рис. 4 – Зависимость скорости дезактивации катализатора R_{cd} от температуры процесса (а) и селективности по углеводородам C_{19+} , $S(C_{19+})$ (б)

Очевидно, быстрая дезактивация (за 100 ч) катализатора в наших условиях связана с блокированием его поверхности синтезированными тяжелыми углеводородами C_{19+} . Повышение температуры синтеза приводит к снижению селективности по углеводородам C_{19+} (табл. 6) и, соответственно, уменьшению скорости дезактивации (рис. 4).

Действительно, обнаружена корреляция скорости дезактивации с селективностью образования углеводородов C_{19+} . Этот результат позволяет заключить, что в рассмотренных условиях СФТ высокая селективность и производительность по тяжелым воскам приводят к блокированию активных центров роста цепи синтезированными продуктами, что препятствует диффузии к ним реагентов и снижает конверсию СО.

3. Влияние кратности циркуляции на активность, селективность и скорость дезактивации $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ катализатора СФТ при давлении 6,0 МПа

Влияние циркуляционного режима на показатели процесса СФТ изучали с использованием свежих порций катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в одинаковых условиях ($\text{H}_2/\text{CO} = 1,85$, $T = 210 ^\circ\text{C}$, $P = 6,0 \text{ МПа}$ и $\text{ОСГ} = 1000 \text{ ч}^{-1}$) при варьировании кратности циркуляции от 1 (без циркуляции) до 16. Показатели процесса в зависимости от кратности циркуляции приведены в таблице 7, а состав конденсированных продуктов – в таблице 8. Парциальное давление воды на выходе из реактора было рассчитано с использованием программного пакета Aspen Hysys на основании экспериментальных данных.

Таблица 7 – Показатели процесса при изменении кратности циркуляции от 1 до 16 при $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{ОСГ} = 1000\text{ ч}^{-1}$ и давлении 6,0 МПа

$K_{\text{ц}}$	Соотношение H_2/CO		$P_{\text{H}_2\text{O}}^*$, МПа	Конверсия CO , %	Селективность, %			
	Свеж.	Вход.			CH_4	$\text{C}_2\text{-C}_4$	C_{5+}	CO_2
1/нет**		1,85	1,74	56,5	11,8	21,1	66,8	0,3
1,5		1,75	1,51	49,1	13,0	15,3	71,4	0,2
2,2	1,85	1,75	0,43	53,1	12,2	16,6	70,8	0,4
8		1,60	0,11	53,1	19,2	16,3	64,0	0,5
16		1,70	0,05	34,4	24,1	20,2	54,2	1,5

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальное давление воды на выходе из реактора

1/нет – проточный режим

Таблица 8 – Зависимость состава продуктов СФТ от кратности циркуляции при $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{ОСГ} = 1000\text{ ч}^{-1}$ и $P = 6,0\text{ МПа}$

$K_{\text{ц}}$	Продукты	Групповой состав, % масс.			Окс/П*	О/П
		$\text{C}_5\text{-C}_{10}$	$\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$	C_{19+}		
Проточный режим	<i>n</i> -парафины	20,5	24,2	34,4	0,06	0,18
	<i>изо</i> -парафины	0,4	0,6	0,1		
	олефины	9,0	5,0	0,5		
	оксигенаты	3,0	2,2	0,1		
	Сумма	32,9	32,0	35,1		
1,5	<i>n</i> -парафины	16,2	30,4	37,4	0,02	0,15
	<i>изо</i> -парафины	0,2	0,5	-		
	олефины	6,6	6,1	0,3		
	оксигенаты	2,0	0,4	-		
	Сумма	25,0	37,3	37,7		
2,2	<i>n</i> -парафины	13,0	24,2	43,5	0,03	0,18
	<i>изо</i> -парафины	0,2	0,6	0,5		
	олефины	6,4	7,7	1,0		
	оксигенаты	1,9	1,0	-		
	Сумма	21,5	33,5	45,0		
8	<i>n</i> -парафины	13,5	28,4	33,3	0,04	0,26
	<i>изо</i> -парафины	0,4	0,6	-		
	олефины	7,7	11,7	0,5		
	оксигенаты	2,2	1,7	-		
	Сумма	23,8	42,4	33,8		
16	<i>n</i> -парафины	20,6	20,9	23,8	0,03	0,47
	<i>изо</i> -парафины	0,6	0,0	-		
	олефины	13,7	16,5	1,0		
	оксигенаты	2,2	0,7	-		
	Сумма	37,1	38,1	24,8		

Окс/П – отношение оксигенатов к парафинам

Применение режима циркуляции газа вызывает резкое изменение как активности, так и селективности катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂ СФТ в зависимости от кратности циркуляции газа:

– включение режима рециркуляции газа и незначительное увеличение его кратности до $K_{ц} \sim 2,2$ способствует заметному увеличению селективности по воскам C₁₉₊, что сопровождается ускорением дезактивации катализатора по сравнению с проточным режимом, $K_{ц} = 1$;

– дальнейшее увеличение кратности циркуляции газов в диапазоне $8 \leq K_{ц} \leq 16$ приводит к значительному увеличению селективности по олефинам и метанообразованию за счет снижения выхода тяжелых восков. Указанное изменение селективности сочетается с резким падением скорости дезактивации катализатора при $K_{ц} = 8$ и даже с увеличением его активности при $K_{ц} = 16$.

Совокупностью методов, включающих магнитные измерения, синхротронный РФА и ТПО в сочетании с масс-спектрометрией, исследованы образцы катализаторов, отработавшие в течение 100 ч в условиях СФТ при различной кратности циркуляции газа, в сравнении со свежевосстановленными и предварительно зауглероженными катализаторами (табл. 9).

Таблица 9 – Размеры кристаллитов^a (d) кобальта и его соединений, а также степень восстановления (СВ) кобальта в свежевосстановленных и отработавших 100 ч катализаторах в зависимости от кратности циркуляции $K_{ц}$, $T = 210$ °С, ОСГ = 1000 ч⁻¹ и $P = 6,0$ МПа

Катализатор	$d(\text{Co}^0)$, нм	$d(\text{CoO})$, нм	$d(\text{Co}_2\text{C})$, нм	Co (СВ)
Свежевосстановленный	9	8	н.о. ^б	58
$K_{ц} = 1$	н.а. ^с	н.а.	н.а.	69
Отработавший:	$K_{ц} = 2,2$	8	5	71
	$K_{ц} = 8$	11	3,5	84
	$K_{ц} = 16$	13	2,5	95
Предварительно зауглероженный	н.о.	8	10	0

^a получено из данных XRD;

^б фаза не обнаружена;

^с образец не анализировался.

В разделе 2 показано, что дезактивация катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂ при давлении 6 МПа и $K_{ц} = 2,2$ в основном обусловлена блокированием активных центров роста цепи катализатора образующимися тяжелыми парафинами. Эта тенденция сохраняется для экспериментов как в проточном режиме ($K_{ц} = 1$), так и в режиме рециркуляции газа при низких значениях $K_{ц}$ (1,5 и 2,2): в указанных условиях увеличение $K_{ц}$ приводит к увеличению выхода тяжелых восков и, как следствие, ускорению дезактивации катализатора. Однако последующее увеличение кратности циркуляции до 8 снизило селективность по C₁₉₊ до значения, близкого к полученному в проточном режиме ($K_{ц} = 1$), но скорость дезактивации катализатора оказалась в 4 раза ниже, чем при $K_{ц} = 1$.

Более того, в каталитических испытаниях при еще большей кратности циркуляции $K_{ц} = 16$, дезактивация катализатора вообще не наблюдалась; вместо этого его активность постепенно увеличивалась со временем в потоке (рис. 5). Отмеченное торможение дезактивации, которое затем сменяется повышением активности катализатора при высоких значениях кратности циркуляции, может быть вызвано ростом активной поверхности металла за счет восстановления остаточного оксида кобальта синтез-газом в ходе СФТ. Действительно, циркуляционный режим ускоряет восстановление остаточного оксида кобальта в катализаторе: с ростом кратности циркуляции наблюдается увеличение СВ кобальта в отработавших по 100 ч в потоке катализаторах (рис. 6).

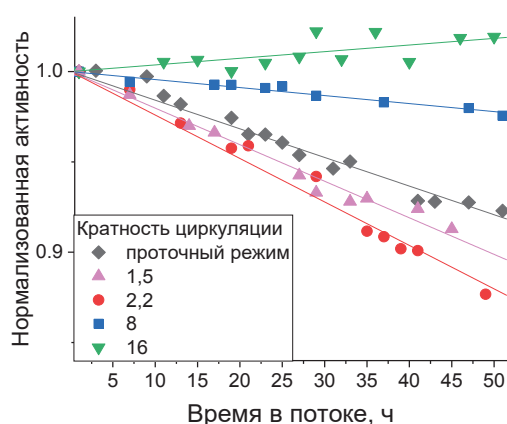


Рис. 5 – Изменение нормализованной активности во времени в потоке при разных кратностях циркуляции $K_{ц}$

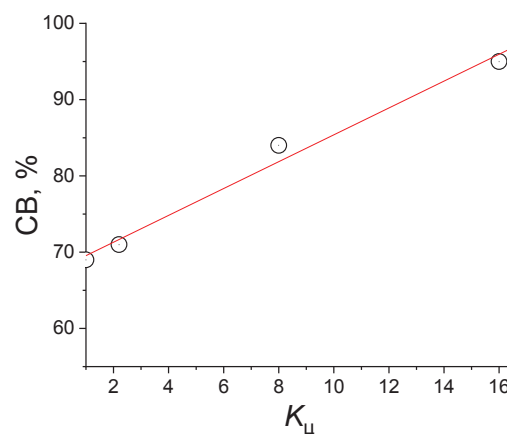


Рис. 6 – Степень восстановления (СВ) в зависимости от кратности циркуляции $K_{ц}$

Применение режима циркуляции газов при низких значениях кратности ($K_{ц} < 3$) повышает селективность по тяжелым воскам C_{19+} , что, в свою очередь, ускоряет дезактивацию катализатора за счет блокирования активных центров роста цепи продуктами синтеза. Указанный сдвиг селективности является, очевидно, результатом работы циркуляционного режима: газообразные олефины, содержащиеся в хвостовых газах, возвращаются в реактор и могут повторно включаться в процесс роста цепи. Действительно, объемное содержание олефинов C_{2-4} в хвостовых газах монотонно снижается с ростом $K_{ц}$, достигая предельных значений (рис. 7). Появление указанных асимптот, очевидно является результатом достижения стационарного состояния, при котором скорости образования и реадсорбции олефинов становятся равными.

Дальнейшее увеличение кратности циркуляции ($K_{ц} \geq 8$) способствует эвакуации паров олефинов C_{5+} из зоны реакции возросшим потоком газа и их последующей конденсации в сборниках. Это приводит к наблюдаемому повышению селективности по олефинам и снижению выхода тяжелых парафинов за счет уменьшения вклада вторичных реакций олефинов C_{5+} в процесс роста цепи.

Таким образом, варьируя кратности циркуляции дает возможность регулирования селективности от тяжелых восков до олефинов

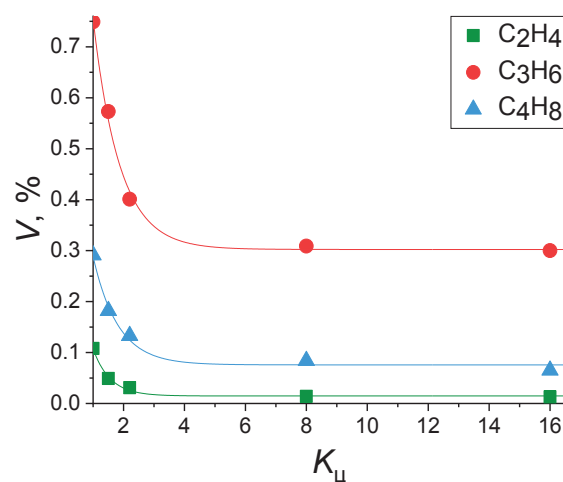


Рис. 7 – Объемное содержание газообразных олефинов в хвостовых газах в зависимости от кратности циркуляции

4. Дезактивация катализатора в реальных условиях промышленного СФТ

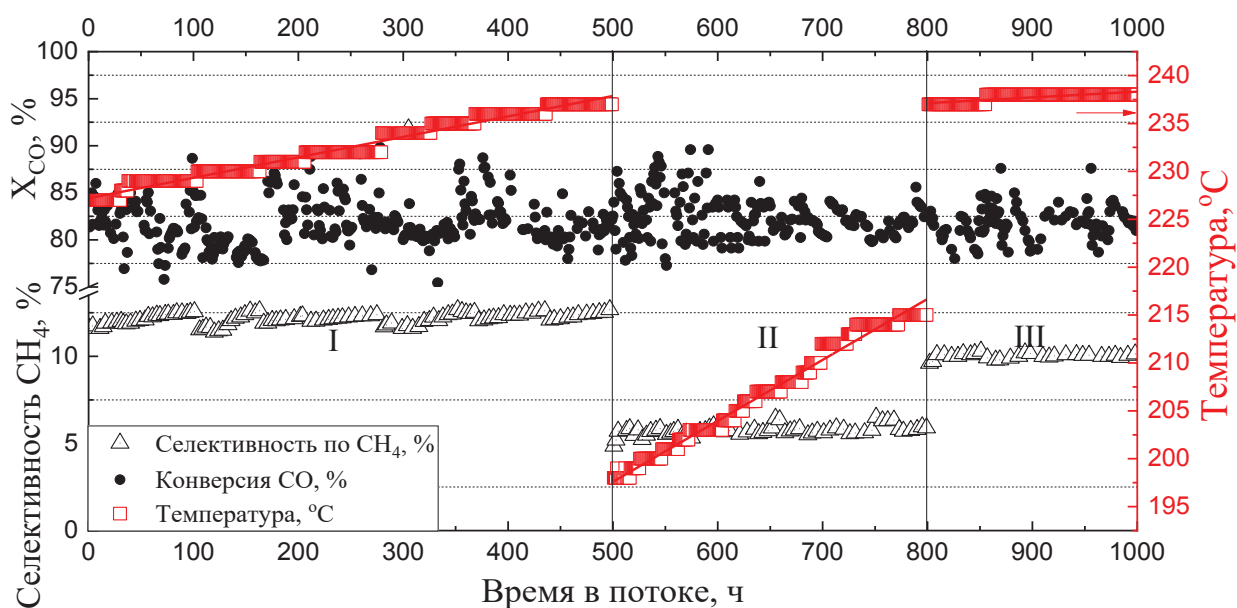
В разделах 1 и 2 показано, что при давлении 6 МПа повышение температуры сопровождается увеличением селективности по целевым продуктам C_{5+} . Это является существенным преимуществом для промышленного СФТ, где потерю активности катализатора со временем обычно компенсируют увеличением температуры процесса. Можно было ожидать, что в нашем случае подъем температуры не будет сопровождаться обычным для СФТ снижением селективности по C_{5+} и ростом газообразования.

Это предположение было проверено в длительном непрерывном испытании в течение 1000 ч при трех технологических режимах (табл. 10), в которых конверсия СО поддерживалась на уровне 80% за счет увеличения температуры СФТ. В таком «изоконверсионном» режиме в качестве меры скорости дезактивации катализатора удобно было использовать скорость повышения температуры: рост температуры аппроксимировали линейной функцией, наклон которой (slope) отражает скорость дезактивации катализатора.

Таблица 10 – Каталитические характеристики в режимах I-III при конверсии 80% и давлении 6,0 МПа

Режим	ОСГ, ч ⁻¹	$K_{ц}$	slope	Селективность, %						
				CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO_2	C_{19-34}	C_{35+}	
I	1000	2,2	0,021	12,1	7,0	79,7	1,2	18,8	22,0	0,12
II	600	2,2	0,064	5,6	4,0	90,2	0,1	2,5	35,9	0,12
III	1000	6,0	0,006	10,0	5,7	81,7	2,6	14,8	23,8	0,24

В режиме I (рис. 8) скорость дезактивации катализатора была умеренной: для поддержания конверсии на уровне 80 % требовалось повышать температуру на 2 °С за каждые 100 ч работы. В условиях режима II скорость дезактивации увеличилась в 3 раза по сравнению с режимом I. Примечательно, что для обеспечения конверсии CO на уровне 80% температуру при переходе к режиму III пришлось увеличить до того же значения, при котором был завершен режим I, т.е. заметной необратимой дезактивации катализатора за 300 ч работы в режиме II не произошло.



ОСГ / кратность циркуляции: I – $1000 \text{ ч}^{-1} / 2,2$; II – $600 \text{ ч}^{-1} / 2,2$;
III – $1000 \text{ ч}^{-1} / 6,0$

Рис. 8 – Степень превращения CO и температура СФТ в зависимости от времени в потоке

Обратим внимание на еще одно наблюдение. Из рис. 8 видно, что, в соответствии с ожидаемым, каждое повышение температуры, осуществляемое для поддержания постоянной конверсии, приводит к резкому снижению метанообразования (соответственно, росту селективности по C_{5+}), которое затем постепенно возрастает до прежнего значения по мере дезактивации катализатора. Это обеспечило практически неизменную производительность катализатора по целевым продуктам C_{5+} на протяжении 500 ч режима I.

Увеличение кратности циркуляции в режиме III обеднило синтез-газ по водороду на входе в реактор ($H_2/CO = 0,84$), что привело к уменьшению селективности процесса по метану и скорости дезактивации и увеличению селективности по конденсированным продуктам C_{5+} , в том числе C_{5+} олефинам (табл. 10). Как показано в разделе 3, увеличение K_c приводит к эвакуации олефинов C_{5+} в виде паров из реакционной зоны, что увеличивает их выход за счет снижения выхода восков C_{19+} . Действительно, в режиме III селективность по углеводородам C_{19+} уменьшилась, а соотношение олефин/парафин (О/П) возросло по сравнению с режимом I (табл. 10).

Получены данные о размерах наночастиц кобальта для исходного восстановленного, отработавшего 100 ч и 1000 ч в СФТ катализаторов. Для исходного восстановленного образца средний размер наночастиц кобальта равен 9 нм, а для отработавших 100 ч и 1000 ч в СФТ составил 12 и 16 нм соответственно.

Отметим, что режим II обеспечил высокую селективность по церезинам (C₃₅₊) (табл. 10), но катализатор при этом быстро дезактивировался: за 300 ч работы для компенсации падения конверсии СО температуру пришлось повысить на 20°C. Данные, приведенные на рис. 8, а также представленные в разделах 2 и 3, позволяют предложить следующий способ реактивации катализатора *in situ*. Следует перейти в режим с повышенной нагрузкой по газу (напр., ОСГ 1000 ч⁻¹) и увеличить кратность циркуляции. Увеличение ОСГ повлечет за собой необходимость подъема температуры (для сохранения высокой конверсии СО), что сместит селективность СФТ в сторону УВ с более короткими цепями. В режиме III кратность циркуляции была увеличена до 6, но можно поднять ее и выше – это дополнительно сдвинет селективность к более коротким цепям (раздел 3). Дать реактору поработать в таком режиме до стабилизации конверсии СО – за это время синтезированные короткоцепочечные продукты смоют накопившиеся в порах катализатора церезины, после чего снова вернуться к прежним параметрам процесса, обеспечивающим высокую селективность по церезинам.

5. Дезактивация гибридного катализатора Z на основе Co-Al₂O₃/SiO₂ и цеолита ZSM-5

Для селективного получения углеводородов топливного ряда по синтезу Фишера-Тропша в одном реакторе целесообразно применять комбинацию катализаторов СФТ и гидропреобразования (ГП) синтезированных УВ. Среди множества конфигураций гибридных катализаторов на основе кобальта наиболее перспективной считаются каталитические системы, в которых катализаторы СФТ и гидропреобразования углеводородов интегрированы на уровне каталитического зерна, где компоненты СФТ и ГП (цеолит) пространственно разделены, но находятся в наномасштабной близости друг к другу. Компанией Chevron предложена такая коммерчески жизнеспособная гибридная каталитическая система синтеза углеводородов топливных фракций, в которой катализатор приготовлен путем селективного нанесения кобальта методом пропитки на матрицу из оксида алюминия (Co/Al₂O₃, катализатор СФТ), связывающего порошок цеолита ZSM-5 (катализатор ГП УВ) в экструдате.

Разработанный в НИИ «НТНМ» катализатор Co-Al₂O₃/SiO₂ имеет узкое распределение наночастиц Co⁰ со средним размером ~ 8 нм, оптимальным для обеспечения высокой активности и селективности по конденсированным УВ. Использование силикагеля в качестве носителя, для которого взаимодействие металл-носитель (ВМН) значительно слабее по сравнению с Co/Al₂O₃, что позволяет вести синтез при высокой конверсии синтез-газа без образования трудновосстанавливаемых соединений (силикатов) в отличие от Co/Al₂O₃. Но ВМН в кобальт-силикагелевых катализаторах все же достаточно сильное, чтобы

затруднять агломерацию наночастиц кобальта. Принимая во внимание эти преимущества, а также успешность методики приготовления катализатора Chevron, в нашей лаборатории аналогичным способом – путем механического смешения мелкодисперсных порошков (< 100 мкм) предварительно сформированного Co-Al₂O₃/SiO₂ катализатора СФТ, цеолита ZSM-5 и бемита (связующего) – был синтезирован гибридный катализатор Z, содержащий (Co-Al₂O₃/SiO₂, 35 %, масс.), ZSM-5 (30 %, масс.) и Al₂O₃ (35 %, масс.). В качестве катализатора сравнения таким же образом был приготовлен катализатор Q, в котором вместо цеолита ZSM-5 был введен инертный кварц, а также катализатор Pd/Z – где на цеолит ZSM-5 было нанесено 1% масс. палладия. Как и ожидалось замена инертного кварца на цеолит ZSM-5 привело к резкому изменению селективности: в конденсированных продуктах содержание топливной фракции углеводородов возросло с 70% до 94% масс. для катализаторов Q и Z соответственно.

Влияние температуры на активность и селективность гибридных катализаторов приведено в таблице 11.

Таблица 11 – Показатели процесса совмещенного синтеза ФТ и гидрооблагораживания продуктов ($T = 240$ и 250°C , $P = 2,0$ МПа, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{ОСГ} = 1000 \text{ ч}^{-1}$)

Катализатор	$T_{\text{синтеза}}$, °C	X_{CO} , %	Селективность, %				Продукты C ₅₊	
			CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	изо/н	О/П
Q	240	81	19,6	9,1	68,1	3,2	0,1	0,1
Q	250	91	20,1	10,0	63,6	6,3	0,2	0,2
Z	240	77	18,5	11,8	67,3	2,4	0,8	0,7
Z	250	86	14,0	8,4	74,2	3,4	1,1	1,0
Pd/Z	240	71	18,0	12,5	67,3	2,2	1,1	0,1
Pd/Z	250	86	14,2	10,1	73,2	2,5	1,2	0,2

В СФТ на катализаторе Q (не содержащем компонента ГП УВ) повышение температуры приводит к обычному в СФТ при среднем давлении росту селективности по газообразным продуктам за счет снижения селективности по целевым углеводородам C₅₊. Однако отклик катализаторов Z и Pd/Z на рост температуры СФТ при среднем давлении оказался таким же, как катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂ при давлении 6 МПа (разделы 1 и 4): селективность по конденсированным продуктам C₅₊ росла с повышением температуры процесса. На традиционном катализаторе СФТ Co-Al₂O₃/SiO₂ указанный эффект наблюдается при давлении 6 МПа, но отсутствует при давлении 2 МПа. Очевидной причиной проявления необычного эффекта роста селективности по целевым продуктам C₅₊ на гибридном катализаторе (при 2 МПа) является близкое расположение друг к другу внутри его зерна (экструдата) компонента катализатора СФТ (источника УВ) и цеолита (стока первичных УВ). Тесное расположение компонентов гибридного катализатора увеличивает градиент концентраций углеводородов между ними, что приводит к росту диффузионного потока от компонента СФТ к цеолиту. Повышение температуры ускоряет гидропреобразование восков C₁₉₊ на кислотном катализаторе и смещает

селективность СФТ в сторону углеводородов более короткой цепью, что способствует освобождению центров роста цепи от тяжелых восков. Промотирование цеолита палладием незначительно влияет на активность гибридного катализатора Pd/Z, но существенно изменяет состав продуктов: возрастает содержание разветвленных и насыщенных углеводородов (показатели *изо/н* и О/П соответственно, табл. 11).

За 1000 ч работы в синтезе углеводородов гибридный катализатор Z потерял всего 20 % от первоначальной активности (рис. 9). Спустя 800 ч в потоке наблюдается стабилизация конверсии CO, рассчитанное время работы катализатора при снижении конверсии CO до уровня 50% составляет 6500 ч.

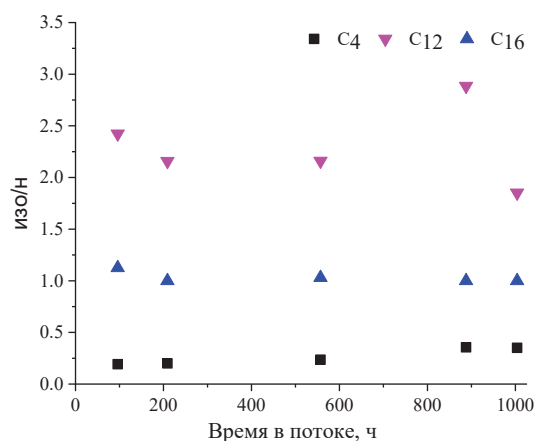
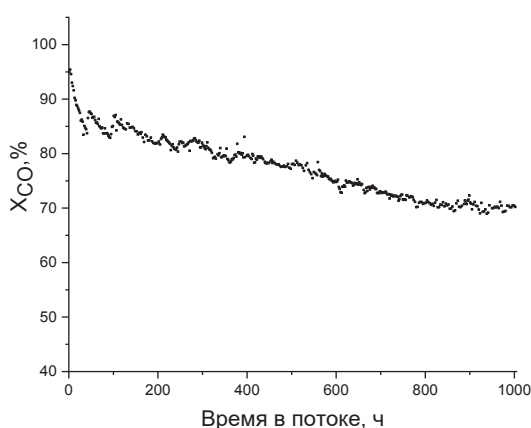


Рис. 9 – Конверсия CO от времени в потоке ($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1,0\text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{ОСГ} = 1000\text{ ч}^{-1}$) **Рис. 10** – Соотношение *изо/н* в зависимости от времени работы

По данным ПЭМ зафиксировано увеличение размеров наночастиц кобальта со временем в потоке: в исходном восстановленном – $8 \pm 2\text{ нм}$; в отработавших 100 ч и 1000 ч – 11 ± 3 и $15 \pm 3\text{ нм}$, соответственно. Это согласуется с оценкой размеров кристаллитов кобальта по уравнению Шеррера из данных РФА.

Для исходного катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ при 6 МПа заметной дезактивации по причине зауглероживания обнаружено не было (раздел 3). Сопоставление профилей термопрограммированного окисления, отработавшего в СФТ 1000 ч катализатора Z и специально зауглероженного катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ показали наличие углеродных отложений. Вероятно, это связано с температурой синтеза ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$), которая способствует образованию углеродных отложений в результате диспропорционирования CO.

Основной причиной дезактивации для цеолитной составляющей гибридного катализатора является блокирование кислотных центров углеродными отложениями. Разветвление цепи первичных углеводородов, происходит на кислотных центрах цеолита, что делает показатель *изо/н* отличным индикатором для оценки активности цеолита. Степень разветвленности остаётся почти неизменной за все 1000 часов работы: соотношение *изо/н* для углеводородов C₄, C₁₂ и C₁₆ практически не меняется во

времени в потоке (рис. 10), что свидетельствует о незначительной дезактивации цеолитной составляющей гибридного катализатора.

Ближайший аналог, разработанный компанией Chevron, уступает гибриднему катализатору Z по целому ряду параметров. Во-первых, катализатор значительно меньше подвержен образованию трудновосстанавливаемых соединений кобальта при высоких парциальных давлениях воды. Во-вторых, при большей конверсии CO он обеспечивает высокую селективность по целевым продуктам C_{5+} ($\approx 60\%$). В-третьих, за 1000 ч работы катализатор Z потерял всего 20 % первоначальной активности против 45% катализатора Chevron.

Основные выводы и результаты

1. Обнаружен ряд необычных эффектов в СФТ при давлении 6 МПа на катализаторе $Co-Al_2O_3/SiO_2$. В отличие от СФТ при среднем давлении (2 МПа), селективность по целевым продуктам C_{5+} растет с температурой за счет снижения селективности по метану. При этом скорость дезактивации катализатора понижается с увеличением температуры.

2. Установлено, что высокая селективность синтеза по тяжелым воскам C_{19+} является причиной необычного отклика катализатора $Co-Al_2O_3/SiO_2$ на повышение температуры СФТ при давлении 6 МПа. Так, при 210 °С и ОСГ 1000 ч⁻¹ селективность по C_{19+} достигает 40%, при этом выход церезинов C_{35+} на порядок превышает полученный при среднем давлении 2 МПа. Обнаружена корреляция скорости дезактивации катализатора с содержанием в синтезированных продуктах восков C_{19+} , которые блокируют активную поверхность катализатора. Увеличение температуры смещает селективность СФТ в сторону углеводородов с меньшей длиной цепи. Последние растворяют накопившиеся на поверхности активного металла тяжелые воски, тем самым освобождая центры роста цепи, что увеличивает селективность по C_{5+} вместе с конверсией CO.

3. Варьирование кратности циркуляции в режиме рециркуляции хвостовых газов позволяет регулировать селективность СФТ. Повышение кратности циркуляции до $K_{ц} = 3$ увеличивает селективность по воскам C_{19+} за счет реадсорбции олефинов C_2-C_4 из хвостовых газов и их повторного вовлечения в процесс роста цепи. Дальнейшее увеличение кратности циркуляции приводит к удалению паров C_{5+} олефинов из зоны реакции, что уменьшает время их контакта (соответственно, вклад во вторичные реакции). Это проявляется в росте общей селективности процесса по конденсированным олефинам и снижении селективности по воскам.

4. Показано, что применению катализатора $Co-Al_2O_3/SiO_2$ в промышленном СФТ, где падение активности компенсируется повышением температуры процесса, благоприятствуют особенности работы при давлении 6 МПа. В длительных испытаниях продемонстрированы постоянные конверсия CO и селективность по целевым продуктам C_{5+} за счёт такого технологического приема. В результате, по крайней мере, в течение 500 ч в потоке производительность катализатора по целевым продуктам C_{5+} практически не меняется.

5. Доказано, что введение $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в состав гибридного катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{ZSM-5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Z) однореакторного синтеза УВ моторных фракций обеспечивает получение катализатора, существенно превосходящего известный аналог фирмы Chevron как части технологии Gas Conversion Catalysis (GCC™). При более высокой конверсии CO (80% на катализаторе Z против 50% на катализаторе GCC™) наш катализатор стабильнее: за 1000 ч в потоке он теряет всего 20% своей первоначальной активности по сравнению с 45% катализатора GCC™, что делает перспективным его применение в промышленности. Деактивация компонента СФТ в гибридном катализаторе Z происходит в результате блокирования активных центров роста цепи восками C_{19+} , спекания наночастиц кобальта, а также зауглероживания поверхности аморфным углеродом.

6. На содержащем цеолит ZSM-5 гибридных катализаторах Z и Pd/Z наблюдается необычный эффект роста селективности по C_{5+} с температурой при среднем давлении (2 МПа). Причиной проявления этого эффекта является близкое расположение друг к другу внутри экструдата гибридных катализаторов компонента $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и цеолита. Тесное расположение этих компонентов увеличивает градиент концентраций углеводородов между ними, что приводит к росту диффузионного потока от компонента СФТ к цеолиту. Повышение температуры ускоряет гидропреобразование углеводородов на кислотном катализаторе и смещает селективность СФТ в сторону продуктов более короткой цепи, что способствует освобождению центров роста цепи от тяжелых восков.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Sulima S.I., Bakun V.G., **Soromotin V.N.**, Mitchenko S.A. Unexpected increase in C_{5+} selectivity at temperature rise in high pressure Fischer-Tropsch synthesis over $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ catalyst //Catalysis Communications. 2017. V. 99. P. 25-29. (0,58 п.л./0,29 п.л.).

2. Savost'yanov A.P., Eliseev O.L., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Maslakov K.I., Zubkov I.N., **Soromotin V.N.**, Kozakov A.T., Nicol'skii A.V., Mitchenko S.A. Deactivation of $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst in Industrially Relevant Conditions // Catalysis Letters. 2020. V. 150. №. 7. P. 1932-1941. (1,17 п.л./0,59 п.л.).

3. Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Narochniy G.B., **Soromotin V.N.**, Zubkov I.N., Papeta O.P., Svetogorov R.D., Mitchenko S.A. Preliminary evaluation of a commercially viable Co-based hybrid catalyst system in Fischer-Tropsch synthesis combined with hydroprocessing //Catalysis Science & Technology. 2020. V. 10. №. 22. P. 7613-7629. (1,99 п.л./1,01 п.л.).

4. Яковенко, Р.Е., Савостьянов, А.П., **Соромотин, В.Н.**, Зубков, И.В., Папета, О.П., Краснякова, Т.В., Митченко, С.А. «Гибридный катализатор селективного синтеза углеводородов топливного ряда методом Фишера-Тропша» // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 109-119. [Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., **Soromotin V.N.**, Zubkov I.N., Papeta O.P., Krasnyakova T.V., Mitchenko S.A. Hybrid Catalyst for the Selective Synthesis of Fuel

Range Hydrocarbons by the Fischer–Tropsch Method // Kinetics and Catalysis. 2021. V. 62. №. 1. С. 172-180.] (1,05 п.л./0,53 п.л.).

5. **Соромотин, В.Н.**, Яковенко, Р.Е., Медведев, А.В., Митченко, С.А. «Причины быстрой дезактивации кобальтового катализатора в условиях высокопроизводительного синтеза углеводородов C₁₉₊ по Фишеру–Тропшу» // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 811-820. [Soromotin V.N., Yakovenko R.E., Medvedev A.V., Mitchenko S.A. Reasons for the rapid deactivation of a cobalt catalyst in the high-efficiency Fischer–Tropsch synthesis of C₁₉₊ hydrocarbons // Kinetics and Catalysis. 2021. Т. 62. №. 6. С. 845-852.] (1,17 п.л./0,59 п.л.).

6. **Соромотин В.Н.**, Яковенко Р.Е., Краснякова Т.В., Светогоров Р.Д., Митченко С.А. Влияние циркуляции хвостовых газов на активность и селективность Co-SiO₂-катализатора синтеза Фишера-Тропша // Кинетика и катализ. – 2022. – Т. 63. – № 6. – С. 808-815. (0,93 п.л./0,47 п.л.).

7. **Соромотин В.Н.**, Соколов А.Н., Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е. Методология определения состава жидких продуктов синтеза Фишера-Тропша на основе данных газовой хроматографии / масс-спектрометрии // Известия высших учебных заведений. Северо-кавказский регион. Технические науки. – 2019. – №. 3 – С. 38-42. (0,58 п.л./0,29 п.л.).

Опубликованные материалы конференций:

1. **Соромотин В.Н.**, Савостьянов А.А., Непомнящих Е.В., Яковенко Р.Е., Некроенко С.В. Влияние цеолита HZSM-5 на состав синтетических углеводородов, полученных методом Фишера-Тропша // III научно-практическая конференция «Химия: достижения и перспективы», г. Ростов-на-Дону, 13-14 апреля 2018 г. С. 310-312 (0,18 п.л./0,09 п.л.).

2. **Соромотин В.Н.**, Яковенко Р.Е., Зубков И.Н. Дезактивация кобальтового катализатора синтеза длинноцепочечных углеводородов из СО и Н₂ при повышенном давлении // V научно-практическая конференция «Химия: достижения и перспективы», г. Ростов-на-Дону, 22-23 мая 2020 г. С. 409-412. (0,24 п.л./0,12 п.л.).

3. **Соромотин В.Н.**, Зубков И.Н., Хлиян Г.Т., Шилов М.А., Денисов О.Д., Яковенко Р.Е. Дезактивация кобальтового катализатора синтеза углеводородов из СО и Н₂ при высоком давлении // IV школа молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», г. Красноярск, 9-12 ноября 2020 г. С. 38 (0,068 Мб/0,034 Мб).

4. **Соромотин В.Н.**, Демченко С.С., Лавренов С.А., Митченко С.А. Влияние температуры на скорость дезактивации кобальтового катализатора синтеза Фишера-Тропша в условиях высокого давления // VI научно-практическая конференция «Химия: достижения и перспективы», г. Ростов-на-Дону, 21-22 мая 2021 г. С. 665-666. (0,12 п.л./0,06 п.л.).

5. **Соромотин В.Н.**, Яковенко Р.Е., Драченко А.С., Митченко С.А. Причины дезактивации кобальтового катализатора синтеза Фишера-Тропша при высоком давлении // V Всероссийская научная конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных

катализаторов и адсорбентов», г. Иваново, 30 июня-2 июля 2021 г. С. 417-418. (0,15 п.л./0,08 п.л)

6. **Соромотин В.Н.**, Демченко С.С., Хлиян Г.Т., Лавренов С.А., Яковенко Р.Е., Митченко С.А. Регенерация in-situ кобальтового катализатора селективного синтеза длинноцепочечных парафинов из СО и Н₂ // IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ», г. Казань, 20-25 сентября 2021 г. С. 145-146 (0,113 Мб/0,057 Мб).

Благодарности

Автор выражает сердечную благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Митченко С.А. за руководство и помощь в работе над диссертацией. Также автор выражает признательность директору НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» к.т.н. Яковенко Р.Е. за помощь в получении научных и практических результатов. Автор благодарит коллектив НИИ «НТНМ», Салиева А.Н., Землякова Н.Д., Папету О.П., Савостьянова А.П. и Зубкова И.Н. за сотрудничество и помощь в организации и проведении экспериментальных исследований, а также всех остальных коллег, причастных к этой работе.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 2019-0990 «Каталитическая переработка углеродсодержащих материалов в синтетические моторные топлива, изопарафиновые и поли-альфа-олефиновые масла» и проекта РФФИ № 20-33-90155 «Дезактивация кобальтового катализатора в условиях высокопроизводительного синтеза длинноцепочечных углеводородов из СО и Н₂».