

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Митченко С. А.

Москва – 2023 г.

Содержание

Благодарности	4
Введение.....	5
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША	10
1.1 Синтез Фишера-Тропша	10
1.2 Влияние технологических параметров на синтез Фишера-Тропша.....	13
1.3 Катализаторы синтеза Фишера-Тропша	14
1.4 Носители для катализаторов синтеза Фишера-Тропша	16
1.5 Причины дезактивации катализаторов синтеза Фишера-Тропша.....	21
1.5.1 Спекание частиц кобальта.....	22
1.5.2 Окисление катализатора	24
1.5.3 Зауглероживание.....	26
1.5.4 Отравление катализатора	27
1.6 Гибридные каталитические системы для селективного получения углеводородов топливного ряда.....	28
1.6.1 Типы гибридных каталитических систем на основе кобальта и цеолитов	28
1.6.2 Дезактивация гибридных катализаторов на основе цеолита ZSM-5	30
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	31
2.1 Реагенты и исходные вещества	31
2.2 Катализатор	32
2.3 Катализаторы сравнения и процедура подготовки катализаторов к физико- химическим исследованиям	33
2.4 Установка для проведения каталитических экспериментов	33
2.5 Проведение каталитических испытаний.....	35
2.6 Хроматографический анализ продуктов синтеза	37
2.7 Рентгенофазовый анализ	37
2.8 Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия.....	38
2.9 Термогравиметрические исследования совмещенные с масс- спектрометрией	39
ГЛАВА 3 ДЕЗАКТИВАЦИЯ $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ КАТАЛИЗАТОРА.....	40
3.1 Неожиданный эффект роста селективности по углеводородам C_{5+} с повышением температуры при давлении 6,0 МПа в режиме циркуляции газа...	40

3.2	Причины быстрой дезактивации Co-Al ₂ O ₃ /SiO ₂ катализатора при давлении 6,0 МПа. Влияние температуры процесса СФТ на скорость дезактивации	51
3.3	Влияние кратности циркуляции на активность и селективность Co-Al ₂ O ₃ /SiO ₂ катализатора СФТ при давлении 6,0 МПа	61
3.4	Дезактивация катализатора в продолжительном непрерывном синтезе, приближенном к промышленным условиям	79
ГЛАВА 4 ДЕЗАКТИВАЦИЯ ГИБРИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ Co-Al₂O₃/SiO₂ И ЦЕОЛИТА ZSM-5		87
4.1	Причины применения Co-Al ₂ O ₃ /SiO ₂ катализатора как основы для создания гибридного катализатора селективного синтеза углеводородов топливных фракций	87
4.2	Характеристика катализаторов физико-химическими методами	88
4.3	Результаты каталитических испытаний.....	93
4.4	Продолжительные испытания гибридного катализатора Z.....	101
4.5	Обсуждение результатов работы катализатора Z	103
Основные результаты и выводы		113
Список литературы		115

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.

Введение

Актуальность работы

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) – метод получения жидких углеводородов из синтез-газа (CO и H_2), производимого из различного углеродного сырья (природный газ, уголь и биомасса) является экологичным способом производства топлива и ценных химических веществ. Процессы, способные превращать такое сырье в углеводородные продукты называются преобразованием «чего-либо» в жидкость (XTL), так, например газ в жидкость (GTL), из угля в жидкость (CTL) или биомассу в жидкость (BTL). СФТ является ключевым этапом в процессах XTL в разработку которых, в настоящее время, многие компании инвестировали значительные средства, к ним относятся: BP, Shell, Statoil, ExxonMobil, Syntroleum и ConocoPhillips [1]. Производимые по этой технологии синтетические парафины (C_{19-34}) и церезины (C_{35+}) обладают существенными преимуществами над нефтяными аналогами. Длинноцепочечные углеводороды СФТ не нуждаются в очистке, состоят преимущественно из алканов линейного строения. 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 [2], что повышение общего давления (до 2.0 МПа) благоприятно повлияло на селективность по этим продуктам ($\approx 35\%$). Последующее увеличение давления (до 6.0 МПа) с использованием циркуляции газа привело к еще большему росту селективности по парафинам C_{19+} ($\approx 42\%$) при высоком уровне конверсии CO (83%), что является серьезным основанием для применения настоящего катализатора в промышленности [3]. Однако, для успешного внедрения, сначала необходимо изучить стабильность работы катализатора и причины его

деактивации. Именно срок службы катализатора является решающим параметром, влияющим на рентабельность и осуществимость процесса.

Изучению дезактивации кобальтовых катализаторах на различных носителях посвящено немало работ [4-9], однако преимущественно процесс потери активности изучается при среднем (до 4 МПа) давлении в проточном режиме, а объем загрузки катализатора в таких работах обычно не превышает 1 г. При высоком (до 6 МПа) давлении работ по исследованию дезактивации кобальтовых катализаторов СФТ с использованием режима циркуляции газа не найдено. Таким образом, изучение причин, приводящих к потере активности катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в условиях соответствующих максимальной 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 одnoreакторного синтеза углеводородов топливных фракций при среднем давлении.

Задачи исследования

- 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) одnoreакторного синтеза углеводородов топливных фракций. Изучены особенности работы и пути дезактивации гибридного катализатора за 1000 ч 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 CO и H₂, 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 CO и H₂ 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.

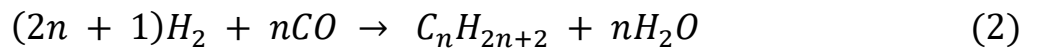
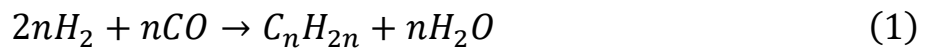
Структура и объем работы

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.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

1.1 Синтез Фишера-Тропша

СФТ представляет собой сильно экзотермический процесс каталитического сжижения синтез-газа, который превращается в жидкое топливо посредством каталитической полимеризации и в результате чего образуется широкий спектр продуктов, таких как парафины, олефины, спирты и альдегиды. Основными продуктами СФТ являются линейные олефины с концевыми двойными связями и линейные парафины (ур. (1) и (2)).



Синтез Фишера-Тропша, как реакция поверхностной полимеризации, включает следующие этапы: 1) инициирование реакции, 2) рост цепи, 3) обрыв цепи. Для стадий реакции ФТ предложены три механизма основанные на двух различных гипотезах: разрыв связей С – О, за которым следует образования частиц CH_x , или внедрение СО в основную цепь с образованием RCH_xOH [10, 11].

Для механизма роста цепи через внедрение СО (рис. 1) молекула СО сначала адсорбируется на поверхности катализатора, а рост цепи иницируется начальной диссоциацией молекулы СО, после чего следует гидрирование диссоциированной молекулы СО до разных типов CH_x . После разрыва связи С-О во внедренной молекуле СО формируется исходный фрагмент C_2H_u и стадия роста цепи идет последовательно. Обрыв цепи может происходить в любой момент на стадии роста цепи с образованием α -олефина или n -парафина после десорбции продукта.

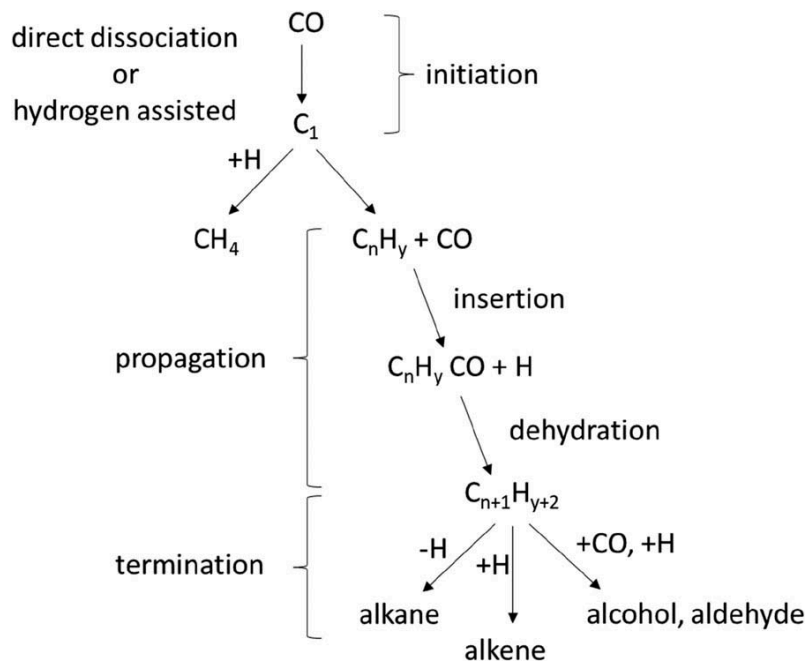


Рисунок 1 – Схема реакции Фишера-Тропша по механизму роста цепи внедрением CO [12]

Хорошо изучена связь между активностью Фишера-Тропша и активными металлами, которые способны диссоциировать CO. Однако энергия активации диссоциации CO, адсорбируемого на частицах кобальта, уменьшается при добавлении водорода, а на менее реакционноспособных поверхностях диссоциация H-активируемой связи CO идет по пути формирования формил интермедиата, имеющая меньший энергетический барьер чем прямой разрыв CO связи [10]. Для карбидного механизма (рис. 2) метиленовые интермедиаты (-CH₂-) являются иницирующими мономерами. Предполагается, что H₂ и CO адсорбируются, диссоциируют и участвуют в процессе роста цепи. Таким образом, возможно образование нескольких видов CH_x, таких как -CH₂- и -CH₃. Рост цепи происходит за счет внедрения мономера в растущую алкильную частицу, а -CH₂- мономеры могут быть полимеризованы до длинноцепочечных углеводородов. Обрыв цепи происходит путем добавления частиц -CH₃ или водорода с образованием парафина или потерей водорода и образованием олефина [12].

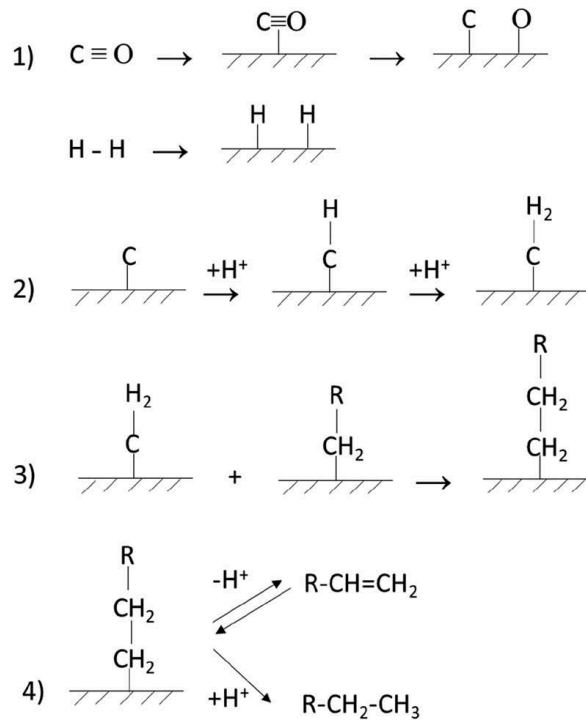


Рисунок 2 – Схема реакции Фишера-Тропша по карбидному механизму [12]

Третий механизм – енольный, представляет собой недиссоциативную адсорбцию CO, с последующим образованием енольного соединения (HCOH) гидрированием монооксида углерода. Соединения енола растут за счет использования соседних групп, образовавшихся в реакции конденсации. Из-за присутствия поверхностных CHRON соединений могут синтезироваться разветвленные углеводороды. С помощью меченных изотопом ^{14}C спиртов и алкенов, введенных непосредственно в поток реакционного синтез-газа и последующим анализом продуктов синтеза, было обнаружено, что эти соединения могут инициировать рост цепи [11]. Схема енольного механизма представлена на рисунке 3.

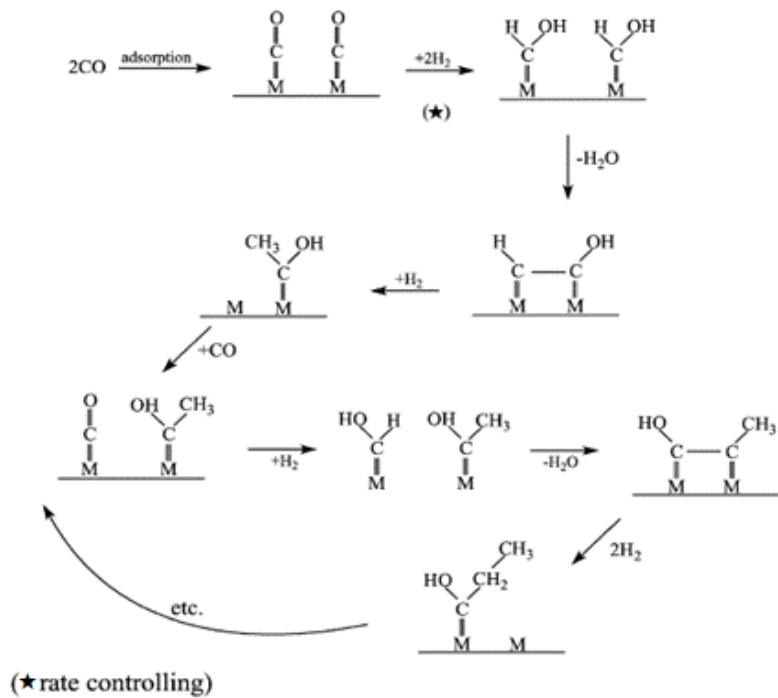


Рисунок 3 – Схема реакции Фишера-Тропша по енольному механизму [11]

1.2 Влияние технологических параметров на синтез Фишера-Тропша

Не зависимо от типа катализатора изменение технологических параметров оказывает сильное влияние на процесс ФТ. Повышение температуры синтеза вместе с увеличением степени превращения CO увеличивает селективность по газообразным продуктам и уменьшает по конденсированным (C_{5+}) [13]. Вероятно, это связано с внутренней кинетической природой роста цепи, где скорости роста и обрыва цепей определяются константами скоростей, являющимися экспоненциальной функцией от температуры (Аррениусовская зависимость). Таким образом, причина вариации селективности по углеводородам находится в различиях между изменениями скорости роста и обрыва цепи при изменении температуры. При повышении температуры скорость обрыва цепи увеличивается быстрее, чем скорость её роста. Это может быть вызвано несколько более высокой энергией активации обрыва цепи, чем при её росте [13]. Еще одним нежелательным кинетическим эффектом при повышении температуры является увеличение скорости реакции водяного газа, о чем, обычно, свидетельствует увеличение селективности по CO_2 .

Влияние общего давления оказывает положительный эффект на скорость реакции ФТ, а также на селективность образования его продуктов, уменьшая содержание метана и увеличивая C_{5+} для кобальтовых катализаторов [14, 15]. В работе [16] также показано увеличение скорости реакции ФТ и уменьшение селективности по метану за счет увеличения давления синтез-газа. Однако, по мнению авторов, более низкая селективность по метану при более высоких давлениях в реакторе не может быть вызвана исключительно увеличением давления синтез-газа, поскольку более высокие парциальные давления воды также подавляют образование метана.

Еще одним важным параметром процесса является объемная скорость газа. Ранее было установлено, что при малых объемных скоростях снижается селективность по газообразным углеводородам и олефинам [11], при этом увеличивалась средняя длина углеводородной цепи [17]. Чтобы избежать неконтролируемый разогрев при высоких значениях степени конверсии (реакция СФТ экзотермическая), увеличение объемной скорости газа уменьшает общую конверсию СО, а избыток синтез-газа используется в качестве внутреннего хладогента.

1.3 Катализаторы синтеза Фишера-Тропша

Характеристики катализаторов СФТ напрямую зависят от их химического состава. Физические свойства, такие как большая удельная поверхность и пористость играют важную роль для достижения высокой активности. Катализатор должен обладать способностью адсорбировать и диссоциировать СО одновременно хорошо адсорбировать H_2 . Не менее важный параметр катализатора – легкость восстановления, влияющий на хемосорбцию СО и H_2 , а также на количество активных центров [18]. Переходные металлы VIII-X групп обладают достаточной способностью адсорбировать и диссоциировать H_2 и СО, поэтому они используются в СФТ [19]. Однако, только кобальт и железо нашли коммерческое применение.

Катализаторы на основе железа дешевы и легкодоступны, также хорошо работают при низком соотношении H_2/CO , однако более склонны к реакции водяного газа (WGS, $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$). Кобальтовые катализаторы относительно дорогостоящи, однако селективнее в синтезе дизельной и парафиновой фракций, и проявляют низкую активность в реакции водяного газа [20]. Никелевые катализаторы селективны для производства метана. Рутениевые катализаторы, обычно используются как промоторы гидрирования для катализаторов СФТ, несмотря на свою высокую активность, самостоятельно не применяются для ФТ из-за их высокой стоимости [19].

Для получения эффективного катализатора, кобальт должен быть хорошо диспергирован и распределен по носителю. Увеличение дисперсности приводит к увеличению селективности по жидким углеводородам, однако слишком высокое содержание кобальта в катализаторе может снизить селективность по жидким продуктам [21]. В работах [22, 23] сообщалось о значительном снижении скорости реакции за счет уменьшения размера кристаллитов кобальтовых катализаторов ($d < 10$ нм), также была обнаружена линейная корреляция между дисперсией частиц металла и скоростью реакции СФТ. Установлено, что увеличение размера частиц кобальта приводит к увеличению частоты преобразования (ТОФ) для конверсии CO, что может быть связано с увеличением покрытия активных центров CO. Влияние размера частиц кобальта на катализаторы ФТ было тщательно изучено в работах [24-28]. Каталитическая активность увеличивалась за счет увеличения размера частиц, в то время как морфологические характеристики оставались постоянными. При малом размере частиц селективность по углеводородам C_{5+} снижалась, а по CO_2 и CH_4 увеличивалась. Для небольших размеров частиц (< 6 нм) наблюдалось высокое покрытие связанного CO, которое может блокировать поверхность и снижать активность катализатора. С другой стороны, для таких частиц было обнаружено увеличение покрытия водородом, что приводит к более высокому метанообразованию. Частицы с большим размером в меньшей степени взаимодействуют с носителем и дают большую вероятность роста цепи, что приводит к улучшенной восстанавливаемости. На размер частиц кобальта также

влияет природа прекурсора (например хлорид, нитрат, ацетат, цитрат, карбонил и т.д.), что может быть связано с изменениями дисперсии CoO и взаимодействием металл-носитель.

1.4 Носители для катализаторов синтеза Фишера-Тропша

Носитель катализатора может способствовать кристаллизации и стабилизации активных металлов на своей поверхности. Физико-химические и структурные свойства носителя влияют на взаимодействие металл-носитель, размер кристаллитов, дисперсность металла, массоперенос реагентов и продуктов, механическую прочность и термическую стабильность катализатора. Следовательно, методика приготовления катализатора с определенными параметрами является ключевой точкой в создании эффективного катализатора [29]. Характеристики катализаторов на основе кобальта для СФТ во многом зависят от свойств носителя [30]. Взаимодействие металл-носитель влияет на структуру и электронную плотность металлических частиц, и из-за этого взаимодействия могут образовываться смешанные соединения кобальта и носителя. Дисперсность и восстанавливаемость металла и, следовательно, каталитическая активность и селективность существенно зависят от поверхностных свойств носителя, таких как площадь поверхности, размер пор и объем пор. Носитель также может улучшить рассеивание тепла и уменьшить градиент температуры в реакторе с неподвижным слоем [31].

Во время СФТ жидкие продукты, более тяжелые углеводороды и церезины заполняют поры и приводят к ограничению диффузии реагентов и продуктов, и влияют на скорость реакции [32]. Реагенты (H_2 , CO) могут растворяться в парафинах, на поверхности катализатора и затем диффундировать внутрь пор. Сообщалось, что диффузия значительно снижается в катализаторах с крупными гранулами, что более очевидно для CO, чем для H_2 , из-за их различных коэффициентов диффузии [33]. H_2 диффундирует намного быстрее, чем CO; поэтому растворение и диффузия реагентов в поре приводят к более высокой концентрации водорода внутри пористого катализатора и увеличению отношения

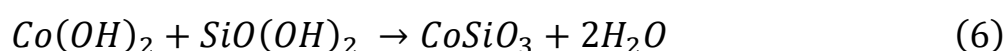
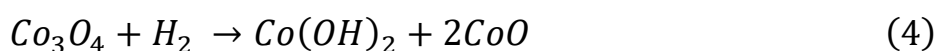
H_2/CO , что облегчает стадию обрыва цепи и влияет на селективность продукта и часто приводит к высокой селективности по C_H_4 [34]. Кроме того, носитель может изменять размер и заряд металлических частиц, кристаллографическую структуру и формирование активных центров [35]. Чтобы сохранить желаемое падение давления и теплопередачу во многих реакторах с неподвижным слоем для реакции ФТ, обычно используются Co-катализаторы с большим размером гранул (от 1 до 3 мм), что приводит к серьезным диффузионным ограничениям [36].

В работе [37] сообщалось, что диффузия уменьшается при увеличении размера частиц, а для катализатора Co – Re/AC70 наблюдалось увеличение селективности по C_H_4 и снижение селективности по C_{5+} . Кроме того, было обнаружено, что влияние диффузионных ограничений реагентов и продуктов в порах катализатора меньше для катализаторов с высокой мезопористостью (20 – 50 нм). Влияние диффузионных ограничений было еще меньше для катализаторов с более макропористой структурой (100–1000 нм) из-за улучшенной транспортировки реагентов и продуктов между активными центрами и газовой фазой [37, 38]. Несколько типов материалов, таких как цеолит, оксид алюминия, диоксид титана, оксид кремния и углеродистые материалы, широко использовались в качестве носителя для кобальтового катализатора в синтезе ФТ [37, 39-42].

Оксид алюминия является одним из наиболее коммерчески используемых носителей для катализаторов ФТ на основе кобальта. Улучшение структурных свойств (удельная поверхность, размер пор, объем пор) обычного оксида алюминия увеличивает загрузку активных металлов и увеличивает доступность активных центров. Оксид алюминия широко используется в качестве носителя для кобальтовых катализаторов, поскольку имеет превосходные механические свойства, высокую стойкость к истиранию, регулируемую структуру пор и относительно среднее взаимодействие металл-носитель [43]. Из-за его влияния на каталитическую активность, селективность и стабильность нанесенных катализаторов в синтезе ФТ, важно оптимизировать диффузионный перенос пор [44]. Мезопористые материалы с размером пор 10-15 нм могут обеспечить

надлежащую структуру для образования кристаллитов кобальта [45, 46]. Большой размер пор носителя приводит к образованию более крупных кристаллитов кобальта, что приводит к ускоренной агломерации наночастиц кобальта. Для сравнения, меньший размер пор приводит к образованию более мелких частиц, что приводит к сильному взаимодействию металла с оксидом алюминия и как следствие низкой восстанавливаемости первого. Было проведено несколько исследований для разработки новых носителей из оксида алюминия и других оксидов металлов с улучшенными свойствами для достижения высокой активности, селективности и стабильности для катализаторов ФТ на основе кобальта [25, 43, 47].

Диоксид кремния – еще один широко используемый носитель для катализаторов СФТ [48, 49]. Мезопористый SiO_2 имеет большую площадь поверхности, узкое распределение пор по размерам, упорядоченную структуру пор, улучшающую дисперсность металла, восстанавливаемость, каталитическую активность и термическую стабильность катализатора. На поверхности диоксида кремния, как правило, находится гидроксил кремния, который влияет на свойства нанесенных на SiO_2 кобальтовых катализаторов. Кроме того, в сравнении с оксидом алюминия, SiO_2 имеет меньшее взаимодействие металл-носитель, увеличивает дисперсность кобальта и количество активных центров. Небольшие невосстановленные частицы оксида кобальта могут взаимодействовать с SiO_2 с образованием ортоксидоката кобальта с большой площадью поверхности (ур. 3), который трудно восстановить до активного металлического центра при температуре реакции ФТ. Гидроксид кобальта также можно получить путем гидрирования Co_3O_4 (ур. 4) или в результате реакции CoO с водой (ур. 5), а затем гидроксид кобальта реагирует с мигрирующей кремниевой кислотой с образованием силиката кобальта (ур. 6).



На активность и селективность кобальтового катализатора может влиять и его прекурсор. Этапы приготовления катализатора, включая пропитку, сушку и прокаливание влияют на свойства и рабочие характеристики катализатора. На дисперсность кобальта ключевое влияние оказывают разложение и прокаливание прекурсора кобальта [50]. В работе [51] были использованы смеси солей ацетата кобальта (А) и нитрата кобальта (N) для пропитывания SiO_2 , что привело к получению высокоактивного катализатора ФТ. Из-за сильного взаимодействия металл-носитель в катализаторе, полученном из прекурсора А, кобальт трудно восстанавливать. Для прекурсоров N и А наблюдалась степень восстановления 79% и 15% соответственно. Размер кристаллитов кобальта в катализаторах с содержанием 10 мас. % Co/SiO_2 изменялся следующим образом: $10\text{N} > 5\text{N}/5\text{A} > 5\text{A}/5\text{N} > 5\text{A} + 5\text{N} \gg 10\text{A}$, степень восстановления следовала по такой же зависимости. Кристаллит меньшего размера может обеспечить сильное взаимодействие металл-носитель, что подавляет восстановление кластеров CoO_x .

Для ослабления взаимодействия металл-носитель и улучшения свойств восстановления катализатора могут использоваться различные способы. Например, небольшая добавка благородных металлов с высокой способностью к диссоциативной активации водорода, таких как Pt, Re и Ru может улучшить восстановление и дисперсию кобальта [52].

Углеродные материалы с неактивной поверхностью, такие как графит, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна и активированный уголь, демонстрируют слабое взаимодействие металл-носитель, и они также широко использовались в качестве носителя для катализаторов ФТ. Однако необходимо учитывать, что восстановление оксидов кобальта на углеродной основе высоко, но из-за слабого взаимодействия металл-носитель частицы активного металла могут агрегировать, что приведет к уменьшению дисперсности металла [53].

Еще одним широко используемым носителем для кобальтовых катализаторов является цеолит, применяемый, обычно, в кислой форме. Цеолиты фожазит и ZSM-5 являются самостоятельными катализаторами изомеризации и других важных промышленных реакций [12]. Кобальтовые катализаторы, нанесенные на

цеолиты, применяются в процессе ФТ для производства бензина и/или его компонентов, повышающих октановое число, или получения зимнего дизельного топлива [54-56]. Активный компонент катализатора ФТ отвечает за рост первичной углеводородной цепи, а кислотные центры цеолита за крекинг и изомеризацию углеводородов, что ограничивает среднюю длину цепи и приводит к реструктуризации продуктов. Цеолиты также демонстрируют превосходную стойкость к закоксуыванию и высокую стабильность в условиях реакции ФТ.

Кобальтовые катализаторы, нанесенные на различные типы цеолитов с высокой кислотностью, но с различной структурой пор, были исследованы на предмет их эффективности в реакции ФТ [12]. Кислотность цеолита усиливает реакции олигомеризации, крекинга и изомеризации. Установлено, что кислотность катализаторов (как общее число кислотных центров, так и сила наиболее сильных кислотных центров) уменьшается в ряду: ZSM-34>ZSM-5>ZSM-11>ZSM-12. В работе [57] обнаружено, что селективность по углеводородам C₅-C₁₂ связана с количеством сильных кислотных центров Бренстеда, существующих в структуре цеолита. Процесс изомеризации, в основном, происходит на кислотных центрах цеолита средней силы, более сильные кислотные центры будут приводить к крекингу продуктов [56].

Была отмечена роль пористой структуры цеолита [57, 58], увеличение среднего размера пор может привести к образованию длинноцепочечных изоалканов. С другой стороны, уменьшая размер пор можно ограничить рост цепи, что приведёт к образованию легких углеводородов в синтезе ФТ. Оценка влияния мезоструктуры на свойства катализатора изучалась на бета-цеолите, показано, что увеличение мезоструктуры, как и увеличение загрузки металла приводит к уменьшению удельной поверхности. Мезоструктурирование бета-цеолита незначительно повысило конверсию СО и селективность по конденсированным УВ (C₆₊), соответственно снизилась селективность по метану. Микропористая структура катализаторов приводит к более высокой селективности по легким продуктам (C₂-C₅).

Добавление Al_2O_3 в Co/SiO_2 катализатор позволило улучшить производительность. Добавка в 1 масс. % привело к уменьшению распределения наночастиц Co^0 по размерам за счет предотвращения агрегации частиц и увеличения дисперсности кобальта [2]. Примечательно, что помимо структурных свойств, электронные свойства также оказывают влияние на характеристики катализатора. Присутствие Al_2O_3 может облегчить адсорбцию CO на поверхности катализатора из-за электронодонорного характера Al_2O_3 и π -акцепторного характера CO . Следовательно, Al_2O_3 можно рассматривать как структурный и электронный промотор, благоприятный для адсорбции CO . В работе [59] отмечалось, что оксид алюминия может ингибировать адсорбцию H_2 и уменьшать соотношение H_2/CO на поверхности катализатора. Высокая концентрация CO на поверхности может увеличить вероятность роста углеродной цепи и образования длинноцепочечных продуктов. Следовательно, более высокая хемосорбция оксида углерода и более низкое соотношение H_2/CO приводит к увеличению селективности по углеводородам C_{5+} на катализаторе Co/SiO_2 , промотированном Al_2O_3 .

1.5 Причины дезактивации катализаторов синтеза Фишера-Тропша

После 80 лет исследований синтеза Фишера-Тропша, основы процесса, включая пути дезактивации, остаются предметом дискуссий. Понимание путей дезактивации катализатора важно для улучшения стабильности катализатора и эффективных процедур регенерации. Например, типичный профиль дезактивации катализатора ФТ в промышленных условиях показан на рисунке 4 [4]. Потеря активности состоит из двух этапов; первый начальный режим дезактивации может длиться от нескольких дней до недель, а второй этап – это режим долгосрочной дезактивации.

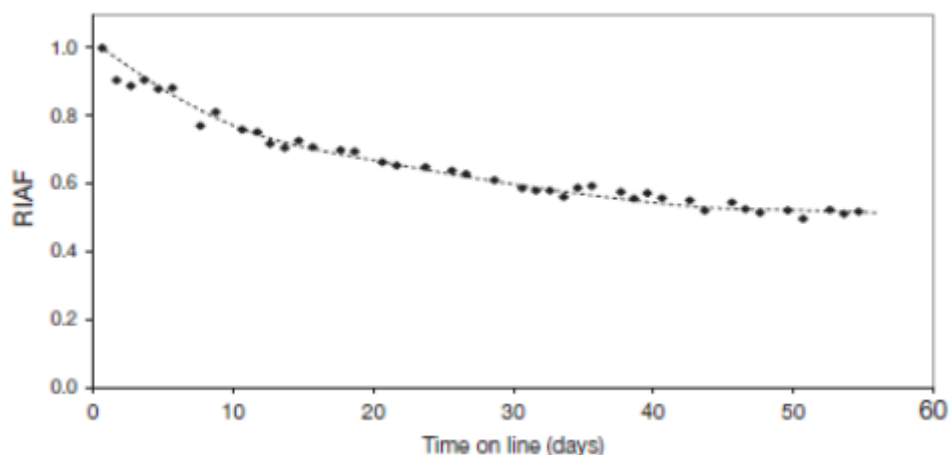


Рисунок 4 – Нормализованная активность от времени для CoPt/Al₂O₃ катализатора (230 °С, 20 бар, H₂/CO=2) [4]

Наклон нормализованной активности изменяется со временем, что свидетельствует о множествах механизмах дезактивации. Предлагаемые механизмы дезактивации катализатора ФТ включают спекание, окисление, образование соединений металл-носитель, зауглероживание, образование объемного карбида кобальта, отравление. Эти пути дезактивации будут рассмотрены далее.

1.5.1 Спекание частиц кобальта

Обычно, под спеканием подразумевается термическая агломерация наночастиц активного металла, однако на сегодняшний день установлены и химические механизмы агломерации наночастиц. Термическое спекание наночастиц металлов на носителе обычно происходит со значительной скоростью при температурах выше 400 °С [9] и определяется, как рост кристаллитов или нанокристаллов внутри и/или снаружи пор катализатора из-за термически индуцированной миграции атомов металла, металлических кластеров и/или металлических кристаллитов. Скорость спекания, в основном зависит от температуры, типа металла и носителя, и реакционной среды, а также известно, что вода может вызывать/ускорять процесс спекания [60, 61]. Температуры Таммана и Хюттига, которые связаны с температурой плавления материала могут указывать на ожидаемую температуру спекания ($T_{\text{Huttig}} = 0,3T_{\text{melting}}$, $T_{\text{Tamman}} = 0,5T_{\text{melting}}$). При достижении температуры Хюттига атомы на дефектах становятся подвижнее, а при

температуре Таммана атомы из объема будут проявлять подвижность. Для кобальта эти температуры равны 253 и 604 °С соответственно. Следовательно, для типичного СФТ на кобальтовых катализаторах в диапазоне температур 200-230 °С термическое спекание, вероятно можно исключить.

Однако, вместо этого может наблюдаться химический механизм спекания, включающий взаимодействие СО с поверхностными атомами активного металла [9]. Первый, Оствальдовская переконденсация (Ostwald Ripening) включает перемещение отдельных атомов металла по трехступенчатому механизму, состоящему: 1) образования и испускания адатомов металлов или комплексов металл-лиганд из кристаллитов, 2) диффузии этих атомных или молекулярных частиц в газовой фазе или через поверхность носителя, 3) захвата атомов или комплексов металл-лиганд за счет роста нанокристаллов [9]. Второй, миграция и коалесценция кристаллитов (Crystallite Migration and Coalescence) включает диффузию, столкновение, коалесценцию и образование мостиков металлических наночастиц. Схематично эти механизмы представлены на рисунке 5.

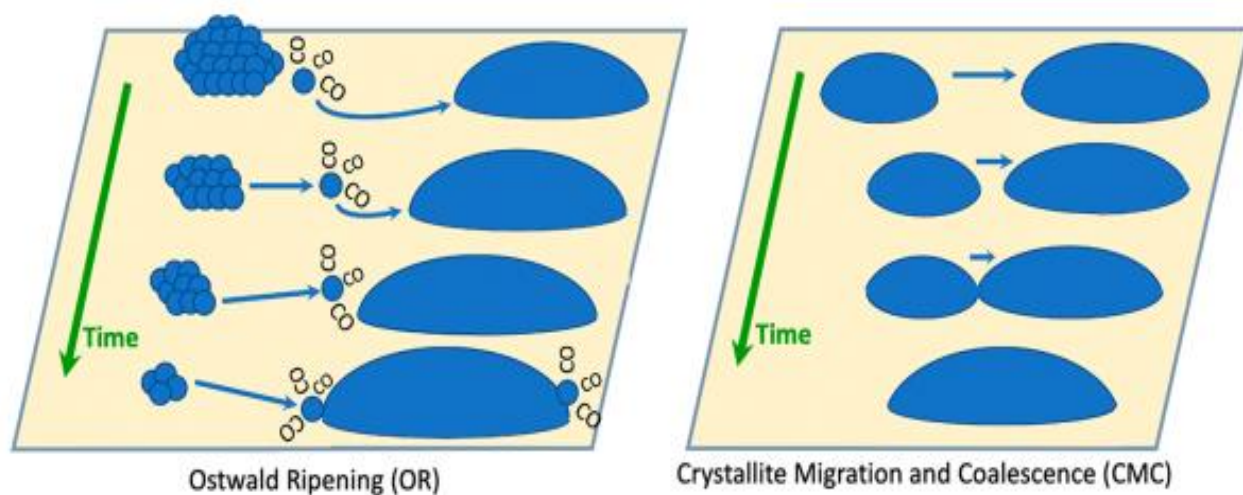


Рисунок 5 – Переконденсация Оствальда слева, миграция и коалесценция кристаллитов справа [9]

Следует отметить, что более мелкие частицы обладают более высоким химическим потенциалом из-за вклада поверхностной энергии, обеспечивающего большую движущую силу для диффузии. Поэтому, можно ожидать спекания даже при низкотемпературной реакции ФТ. Взаимодействие металл-носитель может противодействовать этим эффектам и обеспечивать некоторую устойчивость

против спекания. Следовательно, например, носитель из оксида алюминия обеспечивает большую стабильность и меньшую скорость спекания, чем диоксид кремния для кобальтовых катализаторов СФТ, за счет большей энергии сцепления $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на 21%, чем у Co/SiO_2 [9, 47].

В обзорной статье по спеканию [9] были обобщены данные о противодействии агломерации наночастиц активного металла на катализаторах СФТ и сформулированы основные рекомендации:

а) носители с площадью поверхности 100-150 м²/г и размером пор от 12 до 20 нм позволяют формировать наночастицы кобальта размером 10-12 нм, что является оптимальным для селективности по углеводородам C_{5+} и препятствовать спеканию;

б) необходимо умеренно-сильное взаимодействие металл-носитель для препятствия спеканию, что характерно для носителя Al_2O_3 , имеющего большее взаимодействие с кобальтом чем SiO_2 , однако это способствует образованию алюминатов кобальта;

в) добавление 1-10 % стабилизатора (Al, Ba, Ce, La, Mn, Si, Ti, Zr) к носителям Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 способствует повышению стойкости к образованию соединений кобальт-носитель

г) промотирование благородными металлами (0,1-0,3 %, масс.) способствуют улучшенной восстанавливаемости CoO до Co^0 .

Оптимальный промышленный катализатор должен содержать 20-30 % кобальта со средним размером частиц 10-12 нм, что обеспечит высокую селективность производительность и устойчивость к спеканию.

1.5.2 Окисление катализатора

Деактивация кобальтовых катализаторов СФТ по пути окисления может протекать по двум механизмам: 1) индуцированное окисление водой активного металла (кобальта) до CoO ; 2) образование соединений кобальта с носителем [8, 62].

Окисление Co до CoO термодинамически возможно при очень высоких значениях парциального давления воды ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = 128$). Однако коммерческие

уровни конверсии CO ограничены и обычно составляют 60-80%, чтобы не превышать это пороговое значение, соответствующее $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0,75 - 2$. Следует отметить, что наночастицы кобальта стремятся к минимизации их поверхностной энергии за счет окисления до CoO, который имеет более низкую поверхностную энергию, чем Co [8].

В обзоре по влиянию воды на процесс ФТ для кобальтовых катализаторов [62] показано, что при добавлении небольшого количества воды увеличивалась скорость реакции ФТ и конверсия CO, однако катализатор постепенно дезактивировался. Увеличение подаваемой воды привело к еще большей дезактивации, а после прекращения подачи активность частично восстановилась, однако была ниже, чем до введения воды.

В этой же работе изучалось влияние водяного пара на скорость дезактивации Co/SiO₂ катализатора (11 %, масс. Co), при степени конверсии CO 53,2% потеря активности составила 82 % за 70 ч (потеря 80 % от своей площади по BET), а при 13,8 % катализатор оставался стабильным за аналогичное время. Повторное восстановление водородом не вернуло исходную активность катализатора, следовательно его дезактивация не была вызвана окислением кобальта, спеканием наночастиц активного металла или зауглероживанием поверхности катализатора. Причиной потери активности являлось поверхностная реакция между водой и носителем, и инкапсуляция активного металла.

Еще одним путем дезактивации с участием воды для кобальтовых катализаторов СФТ – это образование соединений металл-носитель, таких как алюминаты, титанаты или силикаты кобальта в твердофазной реакции с носителями Al₂O₃, TiO₂ и SiO₂. Высокие концентрации воды и/или высокие температуры могут стать причиной образования соединений металл-носитель (СМН). Для приведенных носителей при 220 °С, типичная температура СФТ для кобальтовых катализаторов, ожидается образование алюминатов кобальта при соотношениях (P_{H_2O}/P_{H_2}) ниже 0,1, а для силикатов потребуется соотношение выше 10, что превышает промышленные уровни конверсии. Были проведены расчеты свободной энергии Гиббса для твердотельных реакций металлической фазы Co,

воды и конкретного носителя, описывающих условия конверсии CO 66,67%, что соответствует отношению $P_{H_2O}/P_{H_2} = 1$. Отрицательная свободная энергия Гиббса для взаимодействия с оксидом алюминия убедительно свидетельствует об образовании алюминатов кобальта. Схожее наблюдается и для образования $CoTiO_3$ из анатаза или рутила, однако для последнего менее вероятно. Высокие значения свободной энергии Гиббса для окисления Co водой с образованием CoO и Co_2SiO_4 указывают на низкую возможность их образования. В итоге, отмечено, что Co/SiO_2 является самой стабильной системой, тем не менее, обнаружена миграция частиц SiO_2 , которая может привести к перекрытию металлических частиц кобальта [8].

1.5.3 Зауглероживание

Процесс осаждения углерода на поверхность активного компонента катализатора СФТ или зауглероживание является непрерывным механизмом потери активности, накапливающим стабильные олигомеры и/или полимерные углеродные атомы [6]. В большинстве случаев причиной дезактивации зауглероживанием становятся два типа углеродных отложений: аморфный и графитизированный (полимерный) углерод [63]. Такой углерод может: 1) необратимо связываться с поверхностью катализатора и блокировать доступные активные центры для реакции; 2) физически закупоривать поры и тем самым уменьшать доступность реагентов и ограничивать выход продуктов; 3) взаимодействовать с Co^0 с образованием карбида кобальта, вызывающего потерю активности; 4) реконструировать поверхность вызывая увеличение или уменьшение активности [64-66].

Образование аморфного и графитизированного углерода подробно изучалось в работах [6, 63, 65]. Авторами показано, что принципиальным путем долгосрочной (за 800 ч) дезактивации является накопление углеродных отложений на поверхности катализатора. Отмечено, что на отработавших несколько месяцев катализаторах не наблюдалось формирования фазы карбида кобальта, о чем свидетельствовали данные XRD. При этом дезактивация вызвана накоплением, как аморфного и/или полимерного углерода, так и конденсированными

высокомолекулярными восками в зависимости от парциальных давлений CO и H₂, а также их соотношения. Авторами статьи [6], также была обнаружена специфичная корреляция увеличения селективности по метану с дезактивацией катализатора при соотношении H₂/CO = 1,3.

Считается [6], что отложение и накопление углерода может быть одной из основных причин дезактивации катализатора в течение всего срока его службы. В то время как углерод явно участвует в реконструкции и дезактивации поверхности за счет отравления и закупоривания пор, тяжелые углеводороды (твердые воски, то есть C₅₀₊) также были предложены для закупоривания пор катализатора авторами [67], которые наблюдали дезактивацию на Co/SiO₂ катализаторе.

Образование карбидов кобальта также относят к механизму дезактивации кобальтовых катализаторов. Карбиды кобальта во время СФТ принято считать метастабильными, что подтверждалось при наблюдении методом XANES на катализаторе покрытым восками [6]. Ранее, нестабильность Co₂C в СФТ была подтверждена при получении карбида кобальта путем науглероживания Co₃O₄. Со временем селективность по продуктам изменилась с CH₄ и CO₂ на углеводороды C₂₊, EXAFS/XANES анализ использованных образцов показал увеличение металлической фазы кобальта [6]. В более современных работах [68-70] авторы, напротив, показали стабильность карбида кобальта на промотированном Na кобальтовом катализаторе в СФТ и его влияние на селективность процесса.

Авторами работы [68] показано, что в зависимости от структуры карбида кобальта меняется селективность по продуктам СФТ. Так для сферического Co₂C, находящегося в непосредственной близости к Co⁰ характерно образование спиртов и увеличенного метанирования. Призматический карбид кобальта селективен в отношении олефинов и практически не образует метана (до 5%).

1.5.4 Отравление катализатора

Отравление катализатора каталитическими ядами в виде соединений серы, азота и мышьяка приводят к полной потере его активности [71]. Помимо общепринятых каталитических ядов, авторами [72] изучалось влияние других

веществ на активность кобальтовых и железных катализаторов СФТ. Хотя воздействие ядов существенно, использование специализированных адсорберов и поглотителей полностью защищает катализатор от дезактивации.

1.6 Гибридные каталитические системы для селективного получения углеводородов топливного ряда

С точки зрения техники катализа проведение нескольких реакций путем сочетания двух или более функциональных групп в одной частице катализатора является хорошо известным и привлекательным подходом. Введение в катализатор СФТ других активных центров для придания кислотной функциональности объединило процесс получения углеводородов с гидропреобразованием (изомеризацией и крекингом синтезируемых продуктов). Различные комбинации центров СФТ и кислотных групп на уровне реактора, частиц катализатора или активной фазы влияют на общую активность и селективность катализатора [56]. Такой подход позволяет получать гибридный катализатор для селективного синтеза углеводородов топливных фракций в одном реакторе.

1.6.1 Типы гибридных каталитических систем на основе кобальта и цеолитов

Из литературы, можно выделить две конфигурации гибридных катализаторов: смесь цеолита и катализатора СФТ в одном и двух слоях [56]. Системы с одним слоем селективнее в отношении углеводородов бензиновой фракции, при это сами углеводороды имеют более разветвленную цепь чем в системах в двумя слоями. С другой стороны, селективность по метану для однослойной системы значительно выше, чем для двуслойной, что может объясняться большим выделением тепла. Вторичные реакции, катализируемые цеолитом (гидрокрекинг, гидрогенолиз), являются экзотермическими и могут увеличивать выделяемое тепло. Действительно, при добавлении инертного твердого вещества к физической смеси ZSM-5 и Co/SiO₂ селективность по метану снижалась вдвое. Эти исследования показывают важность и проблему тепловых эффектов для гибридных катализаторов с одним слоем [56].

В пункте 1.4 описаны гибридные катализаторы, где носителями для кобальта являются различные цеолиты. Такой подход обеспечивает высокую дисперсность кобальта, более сильное взаимодействие металл – носитель (положительно сказывается на стабильности размеров наночастиц кобальта), а также селективность по форме по сравнению с традиционными носителями для кобальтовых катализаторов СФТ [73]. Однако, из-за сильного взаимодействия кобальт-цеолит, первый плохо восстанавливается до активного в СФТ Co^0 , а сильно диспергированный по поверхности цеолита кобальт может приводить к ухудшению гидропреобразующих свойств цеолита, что негативно скажется на селективности по топливным фракциям. Для нанесенных на цеолит гранулированных кобальтовых катализаторов еще более остро стоит вопрос теплопереноса чем для физической смеси цеолита и катализатора СФТ в одном слое. Перспективным решением этой проблемы является введение теплопроводящей добавки в катализатор на уровне гранулы. Такой подход обеспечивает хорошую активность и селективность даже при высокой нагрузке по синтез-газу (до 6000 ч^{-1}) [74, 75].

Инкапсуляция кластеров кобальта внутри каналов и оболочек цеолитов является еще одним способом разработки бифункциональных катализаторов на основе кобальта, которые состоят из кислого цеолита в качестве покрытия или капсулы/оболочки с обычным катализатором СФТ на основе кобальта в качестве ядра. Этот тип бифункционального катализатора «ядро-оболочка» может полностью подавить образование тяжелых и длинноцепочечных углеводородов (н-парафинов и α -олефинов) с образованием углеводородов среднего диапазона, включая углеводороды бензиновой фракции. Активный металл СФТ (то есть кобальтовый катализатор – ядро) превращает синтез-газ в нормальные алифатические углеводороды, которые затем мигрируют на кислые участки оболочки цеолита для дальнейших реакций [73]. Такие катализаторы имеют высокую селективность по углеводородам топливной фракции, не имеют недостатков нанесенных катализаторов (взаимодействие металл-носитель, перекрытие кислотных центров активным металлом). Однако, существенным

недостатком таких катализаторов является сложность их приготовления и, соответственно высокая стоимость. В работе [73] показано, что цеолитная часть катализатора «ядро – оболочка» может дезактивироваться продуктовой водой, синтезированной в процессе СФТ.

1.6.2 Дезактивация гибридных катализаторов на основе цеолита ZSM-5

Цеолит ZSM-5 проявляет высокую стабильность к осаждению углерода на поверхность в виде сажи или нафтеновых углеводородов, однако он также подвержен дезактивации по этому пути (за 15 часов работы накапливает до 2% углеродных отложений) [56, 73, 76, 77]. Следует отметить, что углерод, обнаруженный в крупнопористых цеолитах, имеет в основном ароматическую природу (в основном алкилнафталины и алкилфенантрены), вероятно, образованный из легких олефинов ФТ путем последовательной олигомеризации, циклизации и стадии дегидрирования на кислотных центрах цеолита. Однако, большая часть углерода, обнаруженного в ZSM-5, состоит из длинноцепочечных n-парафинов, которые из-за их низкой летучести в условиях ФТ удерживаются в основном на внешней поверхности цеолита [76].

В работе [78] продемонстрирована стабильность кобальтового катализатора, нанесенного на носитель из цеолита ZSM-5, бемита и теплопроводящей добавки. За 2200 часов при объемной скорости синтез-газа 3000 ч^{-1} такой катализатор потерял 13% от своей первоначальной активности, а основными причинами его дезактивации являлись агломерация наночастиц кобальта и зауглероживание активной поверхности.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Реагенты и исходные вещества

Для каталитических экспериментов и обеспечения работы некоторых аналитических приборов применяли индивидуальные газы высокой чистоты (He, Ar, H₂, O₂, CO) и газовые смеси из баллонов под давлением 130-150 атм (табл. 1).

Таблица 1 – Характеристики используемых газов

Газ	Состав, % об. / Марка
Гелий	99,995 марка «А» 99,9999 марка «6,0»
Аргон	99,993 высший сорт 99,9999 марка «6,0»
Моноксид углерода	99,7
Водород	99,99 марка «А»
Кислород	99,9999 марка «6,0»
Азот	99,99 повышенной чистоты I сорт
Стандартизированные газовые смеси для Газового хроматографа (внешний стандарт)	H ₂ – 59,01 N ₂ – 5,75 CO – 31,03 CH ₄ – 2,94 CO ₂ – 0,0534 C ₂ H ₆ – 0,501 C ₃ H ₈ – 0,405 <i>i</i> -C ₄ H ₁₀ – 0,0495 <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ – 0,1019 <i>i</i> -C ₅ H ₁₂ – 0,0500 <i>n</i> -C ₅ H ₁₂ – 0,1004

2.2 Катализатор

В настоящей работе использовался кобальтовый катализатор, нанесенный на силикагель и промотированный оксидом алюминия, ранее разработанный в НИИ «Нанотехнологии и новые материалы». Результаты испытаний этого катализатора опубликованы в работах [2, 3, 79, 80]. Катализатор был приготовлен на основе силикагеля (Салаватский катализаторный завод) с размером гранулы 1-2 мм, средним размером пор 12 нм, площадью по ВЕТ равной 365 м²/г. Носитель был предварительно осушен при 100 °С на протяжении 12 часов, затем при 75 °С совместно пропитывался водными растворами нитратов кобальта (для достижения 20% металлического кобальта) и алюминия (1% оксида алюминия). Затем образцы сушили при 100-120 °С на протяжении 4 часов и прокаливали при 300 °С еще 4 часа. Готовый катализатор обозначен далее, как Co-Al₂O₃/SiO₂.

Гибридный катализатор готовили путем механического смешения порошков (фракция <100 мкм) катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂ с кислотной формой цеолита ZSM-5 и бемита. В качестве пластификатора используется водный раствор триэтиленгликоля и азотной кислоты из расчета 0,02 моль каждого на 1 моль бемита. Катализатор формовали в виде цилиндрических гранул длиной 2-3 мм и диаметром 2 мм и сушили в течении 24 часов при комнатной температуре. Далее катализатор сушили при нагревании в режиме: 4 часа при 80°С, затем при 100, 120 и 140 °С по 1 часу и наконец прокаливали при 400 °С на протяжении 4 часов. Полученный в итоге гибридный катализатор Co-Al₂O₃/SiO₂ (35 %, масс.), ZSM-5 (30 %, масс.) и Al₂O₃ (35 %, масс.) обозначили далее, как Z.

Катализаторы Co-Al₂O₃/SiO₂ (35 %, масс.), Me/ZSM-5 (30 %, масс.) и Al₂O₃ (35 %, масс.), содержащие цеолит ZSM-5 промотированный 1 % Me (Pd, Pt, Ru) готовился аналогичным образом. Металлсодержащий цеолит получали пропиткой водных растворов соответствующего металла, пропитанный образец высушивали и затем прокаливали на воздухе при 500 °С в течении 4 ч, после из этого цеолита получали гибридный катализатор, обозначенный далее Me/Z (Pd, Pt и Ru) с содержанием металла 0,3 % масс.

2.3 Катализаторы сравнения и процедура подготовки катализаторов к физико-химическим исследованиям

Зауглероженные катализаторы $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ для сравнения с отработавшими образцами в синтезе Фишера-Тропша готовили аналогично методике описанной в 2.2. Катализаторы, затем помещали в реактор и восстанавливали в токе чистого водорода (объемная скорость 1000 ч^{-1}) при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении 1 часа, еще 1 час продували аргоном для удаления остатков водорода, и обрабатывали чистым CO на протяжении 16 часов при разной температуре: обр. 1 – $220 \text{ }^\circ\text{C}$; обр. 2 – $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для сравнения каталитических характеристик гибридного катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{ZSM-5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ был приготовлен катализатор, содержащий инертный в СФТ кварц вместо цеолита ZSM-5. Катализатор готовили по аналогичной методике (смотри раздел 2.2), готовый $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (35 %, масс.), кварц (30 %, масс.), Al_2O_3 (35 %, масс.) катализатор получил название Q.

Отработавшие в синтезе ФТ катализаторы предварительно проходили процедуру отмывки в реакторе Сокслета для удаления оставшихся углеводородов на катализаторе. Образцы катализаторов помещались на фильтр Шота, который погружали в реактор Сокслета, в качестве растворителя использовали н-гептан, длительность отмывки составляла 6 часов. После, отмытые образцы сушились от растворителя в токе инерта (N_2) при температуре $130 \text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении 6 часов.

2.4 Установка для проведения каталитических экспериментов

Испытания проводили на лабораторной каталитической проточно-циркуляционной установке (ПЦУ-2), созданной в НИИ «Нанотехнологии и новые материалы». Установка ПЦУ-2 оснащена модулями управления, нагревателями, насосом, расходомерами (рис. 6).



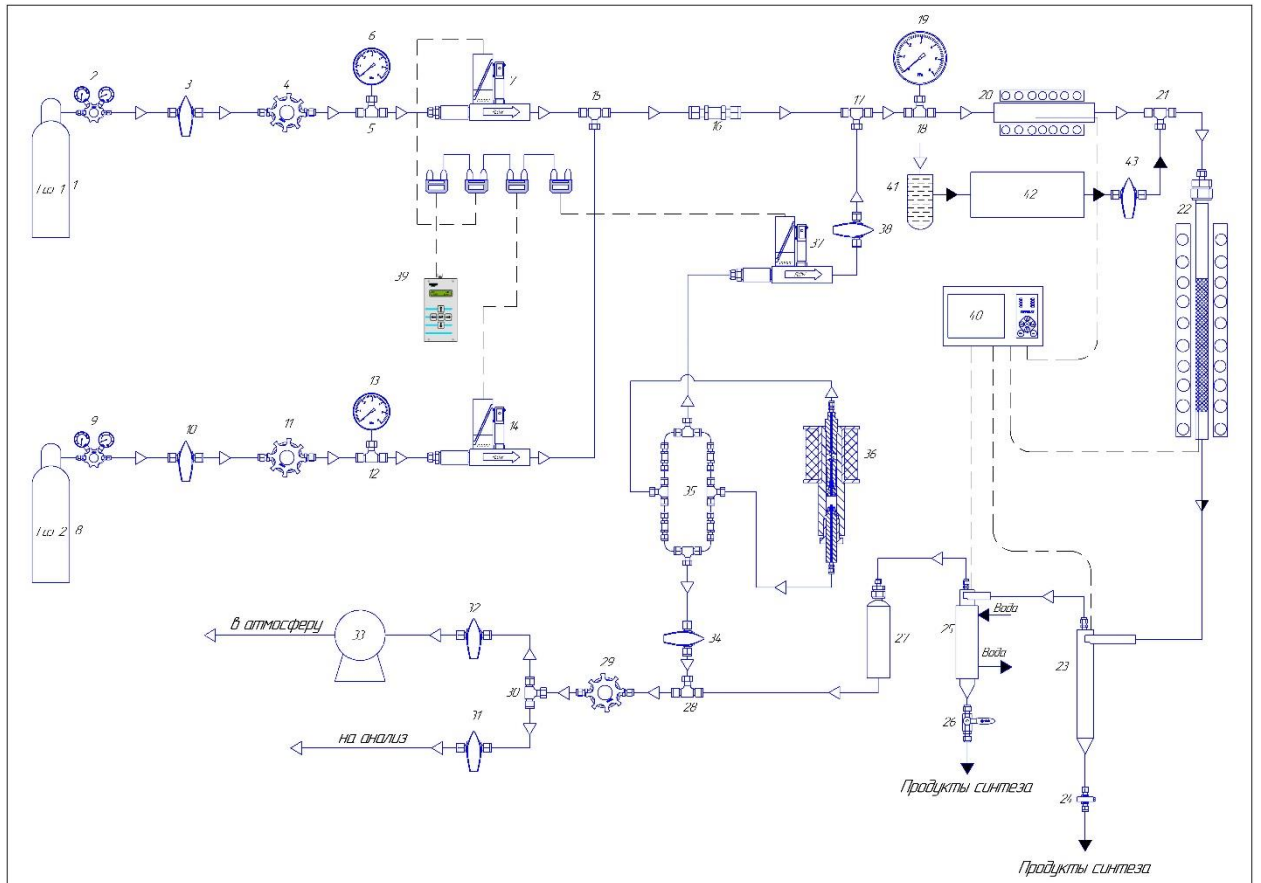
Рисунок 6. – Каталитическая проточно-циркуляционная установки синтеза Фишера-Тропша.

Технические характеристики установки ПЦУ-2 представлены на в таблице 2.

Таблица 2 – Технические характеристики установки ПЦУ-2

Характеристики	Значения
Вес установки, не более кг	80
Габаритные размеры установки, не более мм	1000×600×1060
Установленная мощность электропитания, кВт	4,0
Объем трубчатого реактора со стационарным слоем катализатора, см ³	100
Максимальное рабочее давление, МПа	10,0
Максимальная рабочая температура, °С	500
Объем загружаемого катализатора, см ³	5-50
Кратность циркуляции, диапазон	1-100
Расход жидкости, мл/мин	0,005-4,995
Максимальное давление, при котором подается жидкость в установку, МПа	10,0
Связь с компьютером по интерфейсам Ethernet,	USB, RS232

Технологическая схема установки ПЦУ-2 представлена на рисунке 7.



1,8 – газовый баллон; 2,9 – газовый редуктор; 3,10,24,26,31,32,34,38,43 – запорный кран; 4,11,29 – регулятор давления; 5,12,15,17,18,21,28,30 – проходной тройник; 6,13,19 – манометр; 7,14,37 – регулятор расхода компонента; 16 – обратный клапан; 20 – испаритель; 22 – реактор синтеза; 23,25 – сепаратор; 27 – адсорбер; 33 – газовый счетчик; 35 – клапанная коробка; 36 – циркуляционный насос; 39 – блок управления регуляторами расхода компонента; 40 – регулятор температуры «Термодат»; 41 – сырьевая емкость; 42 – насос подачи жидких реагентов

Рисунок 7 – Технологическая схема каталитической установки ПЦУ-2

2.5 Проведение каталитических испытаний

В трубчатый реактор с неподвижным слоем (внутренний диаметр 17 мм.) загружали от 10 до 15 см³ катализатора, разбавленного кварцевой крошкой (размер гранул 1-2 мм, 30 см³) для уменьшения градиента температуры по высоте слоя. Перед проведением испытаний катализатор восстанавливали *in situ* в токе водорода (объемная скорость 1000 ч⁻¹) при атмосферном давлении, температуре 400 °С на протяжении 1 часа для достижения степени восстановления кобальта 50-55% [2]. После восстановления, температуру в реакторе снижали до 150 °С и продували реактор синтез-газом с желаемым соотношением (H₂/CO = 1,85-2,0). Затем, поднимали давление до 6 МПа, устанавливали расход по синтез-газу на уровне

1000 ч⁻¹ и поднимали температуру на 2,5 °С/час до заданного значения. По достижению желаемых условий процесса, каждый час измерялась активность катализатора, выраженная в степени превращения СО, а также селективности по газообразным углеводородам (С₁-С₄) и СО₂. Расчет параметров конверсии, селективностей и производительности проводили по формулам 7 – 10 с погрешностью до 2,5%.

Конверсия СО:

$$X_{CO} = \frac{V_{вх} \cdot c(CO)_{вх} - V_{вых} \cdot c(CO)_{вых}}{V_{вх} \cdot c(CO)_{вх}} \cdot 100\% \quad (7)$$

где $V_{вх}$, $V_{вых}$ – расход газа на входе в реактор и на выходе из реактора, дм³/ч;
 $c(CO)_{вх}$, $c(CO)_{вых}$ – концентрация СО на входе и выходе из реактора, доли ед.
 Селективность по СН₄:

$$S_{CH_4} = \frac{V(CO)_{CH_4}}{V(CO)_{np}} \cdot 100\% \quad (8)$$

где $V(CO)_{CH_4}$ – объем СО пошедшего на образование метана, дм³;
 $V(CO)_{np}$ – объем превращенного СО, дм³.

Селективность по углеводородам С₅₊:

$$S_{C_{5+}} = \frac{V(CO)_{C_{5+}}}{V(CO)_{np}} \cdot 100\% \quad (9)$$

где $V(CO)_{C_{5+}}$ – объем СО, пошедший на образование углеводородов С₅₊, дм³.

Производительность по углеводородам С₅₊:

$$G_{C_{5+}} = \frac{m_{C_{5+}}}{V_{кат} \cdot \tau} \quad (10)$$

где $m_{C_{5+}}$ – масса углеводородов С₅₊, кг;

$V_{кат}$ – масса катализатора, м³;

τ – время, ч.

Синтез Фишера-Тропша проводили в интервале условий: температура 200-250 °С; давление 2,0 – 6,0 МПа; кратность циркуляции от 1,5 до 16. Конденсированные углеводороды в сборниках анализировали хромато-масс спектрометрическим методом для установления их состава. Газообразные углеводороды, вместе с СО₂ и отработавшим синтез-газом анализировали на газовом хроматографе.

2.6 Хроматографический анализ продуктов синтеза

Состав выходных газов из установок анализировали на газовом хроматографе Кристалл – 5000, оснащенного детекторами по теплопроводности и двумя хроматографическими колонками: 1) Hayesep R для определения углеводородов C_1 - C_4 и CO_2 ; 2) NaX для определения CO , H_2 и N_2 . Гелий использовался как газ-носитель для колонки Hayesep R, а аргон для NaX (по 15,0 мл/мин). В качестве внешнего стандарта для количественного анализа применялись стандартизированные газовые смеси.

Конденсированные продукты взвешивали и фракционировали, выделяя три фракции в зависимости от температуры кипения: до 180 °C - бензиновая фракция (C_5 - C_{10}); 180-330 °C - дизельная фракция (C_{11} - C_{18}); кубовый остаток – парафины C_{19+} . Состав бензиновой и дизельной фракций определяли методом газовой хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе GC 7890A с масс-детектором MSD 5975C и капиллярной колонкой HP-5MS (“Agilent”, США).

Для качественного определения компонентов фракций использовалась база NIST [81], для количественного анализа использовали внешний стандарт в виде смесей эталонных линейных алканов, алкенов и спиртов с разной длиной цепи от C_6 до C_{13} .

Для анализа смешанных пиков компонентов бензиновой и дизельной фракций, полученных на бифункциональном кобальтовом катализаторе, было разработано специализированное программное обеспечение для ЭВМ, подробное описание и принцип действия которого изложены в работе [82].

2.7 Рентгенофазовый анализ

Данные рентгенофазового анализа были получены с использованием специализированного источника синхротронного излучения (СИ) «КИСИ-Курчатов» (Россия) с длинами волн 0,0793508 и 0,073722 нм. Образец помещался в криопетлю размером 300 мкм и вращался вокруг горизонтальной оси во время измерения, что позволяло усреднить дифрактограммы по ориентации образца. Дифрактограммы снимались с помощью детектора 2D Rayonix SX165, который

располагался под углом $2\theta = 28,5^\circ$ к лучу СИ на расстоянии 150 мм. Использовалась геометрия Дебая-Шеррера (пропускание) с размером пучка 400 мкм. Время воздействия составляло 3-5 минут. Для калибровки расстояния до образца-детектора нам понадобился поликристаллический стандарт с известным положением дифракционных пиков. В качестве такого стандарта использовался порошок LaB6 (NIST SRM 660a). Качественный фазовый состав определяли с помощью PDF-2 [83] в программном комплексе Crystallographica. Размер наночастиц металлического кобальта рассчитывали по уравнению Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (11)$$

2.8 Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия

Исследования катализаторов методом ПЭМ выполняли, в одном случае, на электронном микроскопе HT7700 (“Hitachi”, Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ, в другом Tecnai G Spirit BioTWIN (FEI, США) при ускоряющем напряжении 120 кВ, а в третьем FEI Osiris при ускоряющем напряжении 200 кВ. Гистограммы размера металлических наночастиц были созданы при измерении 150-200 частиц в нескольких положениях на сетке ПЭМ. Усредненный по поверхности размер наночастиц, а также погрешность измерения рассчитывали по формулам 12 и 13:

$$d(Co^0) = \frac{\sum_i n_i \times (d_i)^3}{\sum_i n_i \times (d_i)^2} \quad (12)$$

и стандартным отклонением:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i n_i \times (d_i - d(Co^0))^2}{\sum n_i}} \quad (13)$$

где n_i частота появления каждого размера d_i .

Свежеприготовленные образцы катализаторов Co-Al₂O₃/SiO₂ и Co-Al₂O₃/SiO₂/ZSM-5/Al₂O₃ перед анализом на ПЭМ восстанавливали при 400 °С в токе H₂ на протяжении 1 часа и затем образцы пассивировались в O₂.

Микроструктуру поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на автоэмиссионном микроскопе Hitachi SU8000. Захват изображения проводился в режиме визуализации вторичных электронов при ускоряющем напряжении до 15 кВ.

2.9 Термогравиметрические исследования совмещенные с масс-спектрометрией

Термогравиметрические исследования проводились с использованием комплекса NETSCH STA 449F5, совмещенного с масс-спектрометром QMS 403 Aeolos (ФРГ). Подготовленные по методике, описанной ранее (см. пункт 2.3) образцы катализаторов, исследовались в восстановительной и окислительной среде. Условия эксперимента в восстановительной среде: реакционный газ – H_2 (5% об.)-He, скорость подачи $50 \text{ см}^3/\text{мин}$; защитный газ – He, скорость подачи $20 \text{ см}^3/\text{мин}$; навеска образца 50 мг; скорость нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном интервале 50-150 $^\circ\text{C}$, термостатирование при 150 $^\circ\text{C}$ в течение 1 часа; дальнейший нагрев со скоростью $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном интервале 150-800 $^\circ\text{C}$. Условия эксперимента в окислительной среде: реакционный газ – O_2 (20% об.)-He, скорость подачи $50 \text{ см}^3/\text{мин}$; защитный газ – He, скорость подачи $20 \text{ см}^3/\text{мин}$; навеска образца 50 мг; скорость нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном интервале 50-130 $^\circ\text{C}$, термостатирование при 130 $^\circ\text{C}$ в течении 20 минут; дальнейший нагрев со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном интервале 130-210 $^\circ\text{C}$; увеличение скорости нагрева до $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ с 210 до 800 $^\circ\text{C}$.

ГЛАВА 3 ДЕЗАКТИВАЦИЯ Co-Al₂O₃/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРА

3.1 Неожиданный эффект роста селективности по углеводородам C₅₊ с повышением температуры при давлении 6,0 МПа в режиме циркуляции газа

Первичные испытания активности, селективности и скорости дезактивации катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂ при давлении 6,0 МПа проводили в различных технологических режимах, а для уменьшения аксиального градиента температур использовали режим циркуляции газа. Для сравнения основных показателей процесса СФТ, приведены результаты работы настоящего катализатора в сопоставимых условиях при давлении 2,0 МПа. Известно, что повышение температуры процесса ФТ приводит к нежелательному метанообразованию и снижению селективности по углеводородам C₅₊, что наглядно продемонстрировано в табл. 3.

Таблица 3 – Испытания Co-Al₂O₃/SiO₂ катализатора при давлении 2,0 МПа в проточном режиме ОСГ – 1000 ч⁻¹

Т, °С	Соотн. H ₂ /CO	X _{CO} , %	Селективность, %				G _{C₅₊} , кг/м ³ _{кат} ·ч
			CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	
214	1	16	6,1	5,8	87,3	0,8	42
214	2	54	10,7	8,4	80,1	0,7	102
185	2	8	4,4	5,5	90,1	-	14
190	2	12	6,4	8,9	85,0	0,1	21
205	2	38	8,7	6,9	84,1	0,4	68
210	2	48	9,1	8,4	82,0	0,5	82
225	2	76	16,1	10,4	72,1	1,4	115

G_{C₅₊} - производительность катализатора по углеводородам C₅₊

Как и следовало ожидать, увеличение общего давления положительно сказалось на скорости реакции ФТ и на селективности по C₅₊ (табл. 4). Низкое соотношение исходного синтез-газа (H₂/CO < 2) способствует повышению селективности по целевым продуктам C₅₊. Однако, обычно это приводит к уменьшению конверсии СО и производительности катализатора, что хорошо видно

в экспериментах при среднем давлении (табл. 3). Применение режима циркуляции синтез-газа предотвращает такой эффект [84].

Таблица 4 – Испытания $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ катализатора в режиме циркуляции синтез-газа при давлении 6,0 МПа, ОСГ – 1000 ч^{-1}

Т, °С	Соотн. H_2/CO		Кратность циркуляции $K_{\text{ц}}$	XCO, %	Селективность, %				$G_{\text{C}_{5+}}$, $\text{кг}/\text{М}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$
	Свеж.	Вход			CH_4	$\text{C}_2\text{-C}_4$	C_{5+}	CO_2	
195	1,85	1,83	2,2	15	18,6	26,3	54,5	0,6	32
200	1,85	1,81	2,2	32	13,3	15,8	70,5	0,4	49
205	1,85	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	1,85	1,2	2,2	83	9,7	5,6	83,1	1,5	152
225	1,85	0,9	4	84	9,5	5,1	83,5	1,9	159
225	1,85	0,84	6	84	9,1	5,2	83,7	2,0	159

Таким образом, циркуляционный режим в условиях высокого давления в сочетании с низким соотношением H_2/CO , равным 1,85, в исходном синтез-газе приводит к повышению производительности катализатора по желаемым продуктам. Примечательно, что смешение непрореагировавшего со свежим синтез-газом в циркуляционном режиме дополнительно обедняет смесь по водороду на входе в реактор (табл. 5). Кроме того, разбавление легкими фракциями УВ из отработавшего газа должно улучшить селективность по углеводородам C_{5+} . Действительно, в работе [85] было показано, что подача инертного газа в реактор СФТ оказывает положительное влияние на селективность продуктов.

Таблица 5 – Состав синтез-газа (% моль) на входе в реактор при давлении 6,0 МПа, $\text{H}_2/\text{CO}=1,85$, $K_{\text{ц}} = 2,2$ при разных температурах

Т, °С	CO ,	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	CO_2
195	34,80	63,69	0,83	0,08	0,32	0,15	0,09	0,05
200	34,91	63,29	1,20	0,10	0,25	0,11	0,09	0,04
205	35,19	62,61	1,52	0,13	0,31	0,14	0,07	0,04
225	38,86	46,53	10,67	0,84	0,87	0,41	0,22	1,61

Еще одним преимуществом режима рециркуляции газа является увеличение линейной скорости газа при сохранении неизменной объемной скорости свежего синтез-газа. Высокая линейная скорость газа предотвращает возможное появление горячих точек в слое катализатора и позволяет поддерживать термическую стабильность в реакторе [84]. Действительно, осевой градиент температуры в слое катализатора не превышал 3 °С даже при давлении 6,0 МПа, температуре 225 °С и $K_{ц} = 2,2$. С другой стороны, выключение режима рециркуляции газа в этих условиях приводило к скачку температуры и потери контроля над процессом.

Обнаружено, что увеличение общего давления оказывает положительное влияние на скорость реакции ФТ, а также на селективность по C_{5+} , тем самым обеспечивая существенное увеличение общей эффективности катализатора для получения углеводородов C_{5+} (табл. 4), что соответствует литературным данным [14, 20, 85-88]. Отмечается существенный рост селективности по целевым продуктам (церезинам) при более высоком давлении. Так при 6 МПа селективность по C_{35+} выше на порядок, чем при 2,0 МПа (табл. 6).

Таблица 6 – Распределение продуктов C_{5+} при 6,0 МПа, ОСГ – 1000 ч⁻¹, $K_{ц}=2,2$

Т, °С	Р, МПа.	Продукты	Групповой состав, % масс.				α^*	О/П**
			C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19-34}	C_{35+}		
205	6,0	парафины	7,9	17,9	22,0	47,1	0,96	
		<i>изо</i> -парафины	2,4	-				
		олефины	2,5	0,2				0,028
		Сумма	12,8	18,1	22,0	47,1		
225	6,0	парафины	7,4	30,6	23,3	27,6	0,93	
		<i>изо</i> -парафины	0,5	-				
		олефины	3,4	6,9	0,3			0,119
		Сумма	11,3	37,5	23,6	27,6		
214	2,0	парафины	12,5	42,3	42,1	2,3	0,81	
		<i>изо</i> -парафины	0,07	-	-	-		
		олефины	0,73	-	-	-		0,005
		Сумма	13,3	42,3	42,1	2,3		

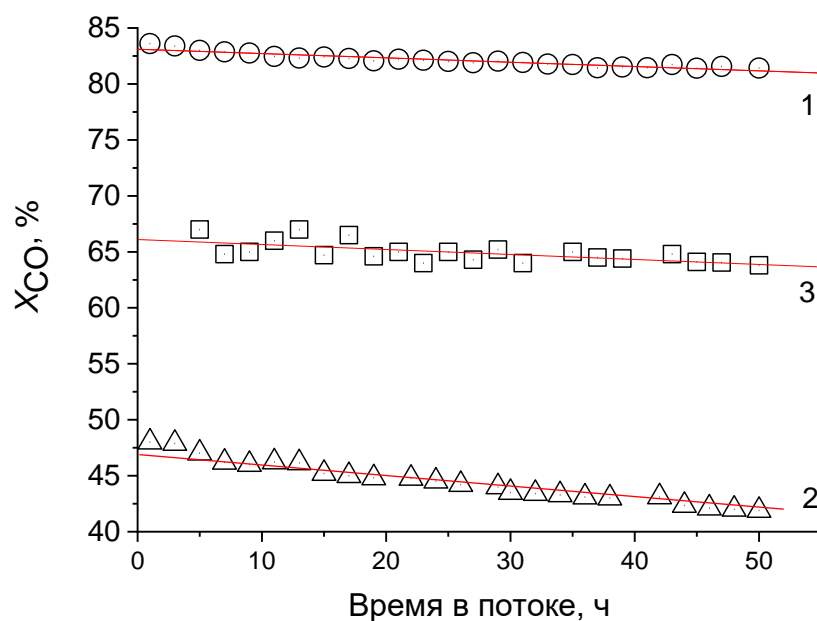
* α – вероятность роста цепи
**О/П – отношение содержания олефинов к парафинам.

При давлении 6,0 МПа конверсия СО в зависимости от времени в потоке линейно уменьшается, согласно уравнению 14:

$$X_{CO} = (X_{CO})_0 - R_{cd} \times TOS \quad (14)$$

где $(X_{CO})_0$ начальное значение X_{CO} , а R_{cd} скорость дезактивации катализатора.

Катализатор дезактивируется быстрее при 6,0 МПа (рис. 8), чем при 2,0 МПа, что согласуется с данными [6, 89], наглядно демонстрирующими увеличение скорости дезактивации кобальтовых катализаторов СФТ при большем общем давлении синтез-газа. Однако, скорость дезактивации при давлении 6,0 МПа снижается с увеличением температуры СФТ, что наглядно показано на рисунке 9. Приведенная дезактивация катализатора влечет за собой увеличение селективности по газообразным УВ (C_1-C_4) за счет снижения селективности по желаемым продуктам C_{5+} (рис. 10).



1 и **2** – $T = 225$ и 205°C соответственно при 6,0 МПа и $K_{ц} = 2,2$;

3 – $T = 214^\circ\text{C}$ при 2,0 МПа

Рисунок 8 – Конверсия СО в зависимости от времени в потоке

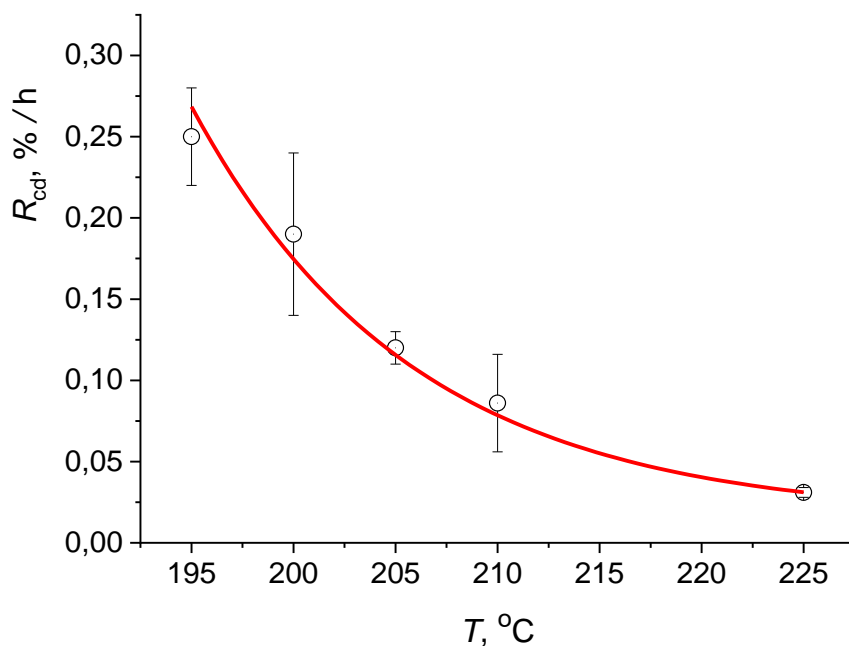


Рисунок 9 – Скорость дезактивации катализатора в зависимости от температуры реакции ФТ при давлении 6,0 МПа и $K_{ц} = 2,2$

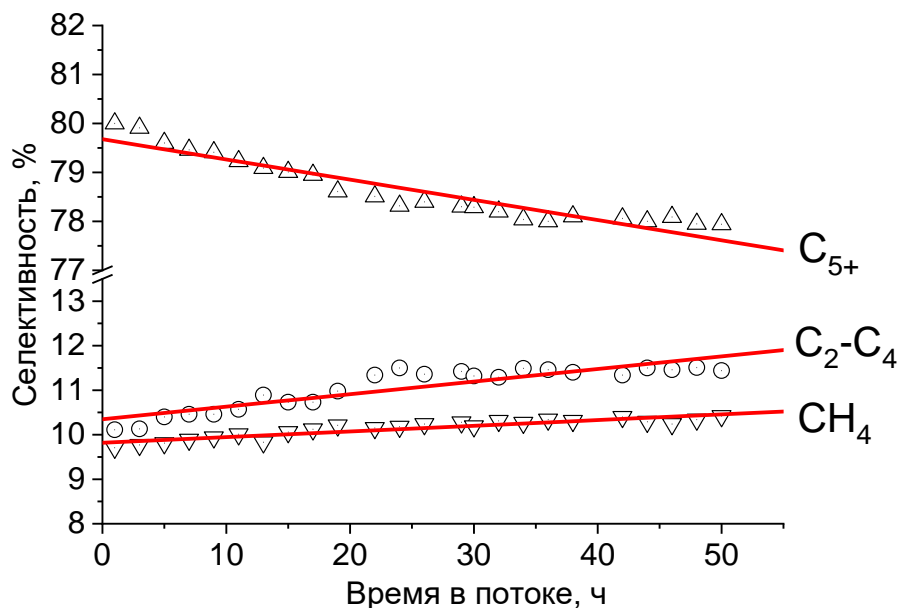


Рисунок 10 – Селективность реакции ФТ в зависимости от времени в потоке при $T = 205^{\circ}C$, $P = 6,0$ МПа и $K_{ц} = 2,2$

Влияние температуры на процесс ФТ на различных катализаторах при относительно низких давлениях (<6,0 МПа) сообщалось много раз. Известно, что вне зависимости от состава катализатора, повышение температуры процесса приводит к увеличению скорости реакции ФТ и селективности по газообразным

углеводородам C_1 - C_4 , тогда как селективность по конденсированным продуктам (C_{5+}) снижается [14, 20, 88, 90]. Эти изменения селективности СФТ обычно связывают со снижением вероятности роста цепи [14, 88, 90]. Действительно, подобное наблюдается при давлении 2,0 МПа (табл. 3).

Данные при 6,0 МПа, неожиданно, показали противоположную тенденцию в селективности с изменением температуры СФТ. Селективность по углеводородам C_{5+} увеличивалась, в то время как, по метану снижалась с увеличением температуры процесса (рис. 11). С другой стороны, распределение продуктов C_{5+} (табл. 6, 6,0 МПа) в зависимости от температуры процесса ближе к обычному. Повышение температуры обычно смещает селективность в сторону углеводородов с меньшей длиной цепи [14, 20, 90], это согласуется с нашими результатами. Церезины (C_{35+}) были основными продуктами, образовавшимися при температуре 205 °С, тогда как при повышении температуры до 225 °С выход этих углеводородов снижался почти в 2 раза, а основными продуктами становились парафины C_{11} - C_{18} (табл. 6). Такое перераспределение образующихся углеводородов выражено в уменьшении вероятности роста цепи α в зависимости от температуры синтеза (табл. 6).

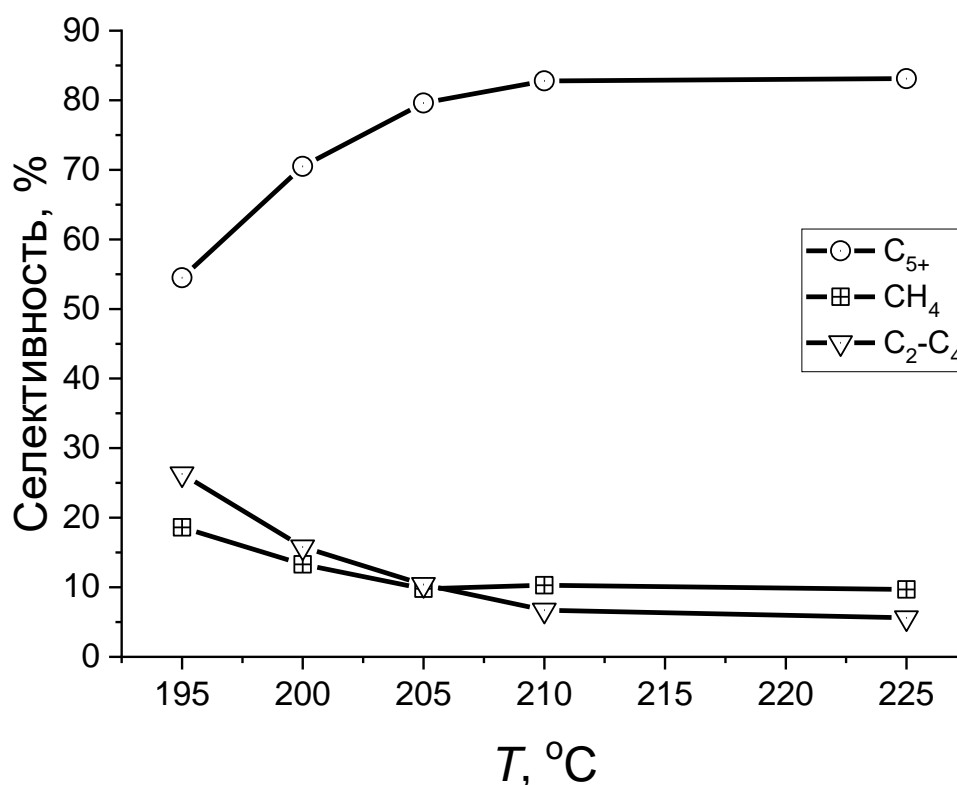


Рисунок 11 – Влияние температуры на селективность СФТ ($P = 6,0$ МПа, $H_2/CO = 1,85$, $ОСГ = 1000$ ч⁻¹, $K_{ц} = 2,2$)

Влияние температуры на селективность СФТ по олефинам на сегодняшний день является неоднозначным. Иногда сообщается, что увеличение температуры приводит к снижению выхода олефинов [14, 20], однако наблюдалась и обратная тенденция [14, 62]. В настоящем исследовании отмечено увеличение селективности по олефинам с ростом температуры, что проявляется в четырехкратном увеличении показателя О/П (табл. 6) при переходе от 205 до 225 °C. Точно проанализировать влияние температуры на отношение олефинов к парафинам сложно из-за ряда процессов. В рассматриваемом случае можно предположить несколько возможных причин зависимости селективности по олефинам от температуры процесса СФТ:

- увеличение скорости реакции ФТ с ростом температуры приводит к увеличению парциального давления продуктовой воды. Вода, как известно, ингибирует вторичные реакции гидрирования олефинов, что приводит к увеличению О/П [62];

- наблюдаемый эффект может быть связан с особенностью работы реактора в режиме рециркуляции газа. Повышение температуры увеличивает конверсию синтез-газа. Смешивание большого количества отработанного в СФТ синтез-газа со свежим в режиме рециркуляции снижает соотношение H_2/CO на входе в реактор (табл. 3), что способствует образованию олефинов.

Увеличение кратности циркуляции газа с 2,2 до 6 несколько увеличило конверсию CO и селективность по углеводородам C_{5+} (табл. 4), однако эти изменения были относительно небольшими. В то же время изменение кратности рециркуляции газа оказывало более выраженное влияние на распределение конденсированных продуктов C_{5+} (табл. 7).

Таблица 7 – Влияние кратности циркуляции на распределение продуктов СФТ при $P = 6,0$ МПа, $T = 225$ °С

$K_{ц}$	Соотн. H_2/CO в рецикле	Продукты	Групповой состав, % масс.				α	О/П	
			C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19-34}	C_{35+}			
2,2	1,2	парафины	7,4	30,6	23,3	27,6	0,929		
		<i>изо</i> -парафины	0,5	-					
		олефины	3,4	6,9	0,3				0,119
		Сумма	11,3	37,5	23,6	27,6			
4	0,9	парафины	5,8	28,9	18,7	28,8	0,931		
		<i>изо</i> -парафины	0,6	0,4-					
		олефины	5,7	10,7	0,4				0,202
		Сумма	12,1	40,0	19,1	28,8			
6	0,84	парафины	5,2	27,3	17,9	29,1	0,932		
		<i>изо</i> -парафины	0,5	0,5	-	-			
		олефины	6,9	12,4	0,2	-			0,242
		Сумма	12,6	40,2	18,1	29,1			

При изменении кратности циркуляции с 2,2 до 6 незначительно увеличилась селективность по C_{35+} , но при этом выход олефинов и *изо*-парафинов увеличился вдвое. Очевидной причиной этого является изменение состава синтез-газа на входе в реактор из-за работы в режиме рециркуляции. Смешение отработавшего в СФТ

газа со свежим сильно обедняет входящий в реактор газ по водороду, что в свою очередь приводит к увеличению доли олефинов (табл. 7).

Наблюдаемый необычный отклик катализатора на повышение температуры процесса ФТ может быть связан с отмеченной выше особенностью работы в режиме рециркуляции газа. Это приводит к уменьшению отношения H_2/CO на входе реактор СФТ (табл. 4, температуры 195-225 °С), что способствует повышению селективности по C_{5+} . Однако, столь незначительное снижение отношения H_2/CO не могло объяснить наблюдаемое увеличение селективности по углеводородам C_{5+} . При этом, в эксперименте с повышением кратности циркуляции с 2,2 до 6 отношение H_2/CO снизилось значительно (табл. 4), но селективность по C_{5+} практически не изменилась.

С другой стороны вода, синтезируемая в СФТ, не совсем инертна для процесса, она положительно влияет на селективность по C_{5+} , что отмечено в ряде работ [20, 91-94]. Поэтому можно предположить, что, поскольку конверсия CO увеличивается с температурой, парциальное давление водяного пара, образующегося в СФТ, также будет расти, тем самым увеличивая селективность по углеводородам C_{5+} . Действительно, аналогично недавно опубликованным статьям [20, 91-93] симбатная зависимость селективности C_{5+} от парциального давления пара также наблюдалась при высоком общем давлении (рис. 12).

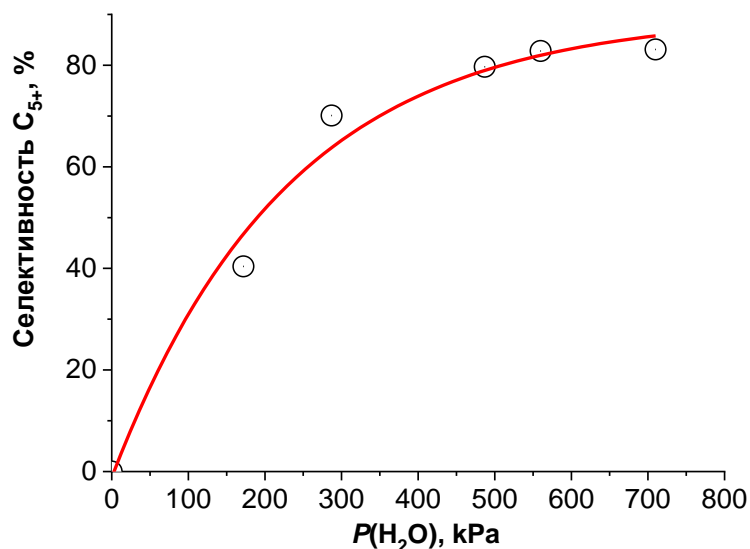


Рисунок 12 – Селективность C_{5+} в зависимости от парциального давления воды при давлении 6,0 МПа и интервале температур от 195 до 225 °С

Однако обе эти гипотезы (изменение состава синтез-газа и влияние парциального давления воды) не объясняют, почему при более низком давлении не наблюдается эффект одновременного увеличения скорости СФТ и селективности по C_{5+} с ростом температуры. По всей видимости, существуют и другие причины столь необычного отклика катализатора на повышение температуры и, возможно, специфическая дезактивация катализатора при высоком давлении – одна из них. Действительно, при давлении 6,0 МПа наблюдается резкое увеличение выхода тяжелых углеводородов при значительном ускорении дезактивации катализатора по сравнению с давлением 2,0 МПа. Считается, что твердые парафины, образующиеся в СФТ [6, 67, 89], являются одной из причин дезактивации кобальтовых катализаторов за счёт блокирования активной поверхности кобальта и закупоривания пор. Таким образом, накопление твердых парафинов может быть причиной эффектов, наблюдаемых при давлении 6,0 МПа: повышение температуры способствует удалению парафинов и освобождению активной поверхности.

Спекание нанесенных наночастиц кобальта (НЧ) является одним из основных путей дезактивации в СФТ [5]. Недавно было показано [61], что спекание катализатора Co/Al_2O_3 для СФТ происходило в очень короткие сроки (от

нескольких часов до ~100 ч) в условиях сочетания высоких парциальных давлений СО и Н₂О. Однако представляется, что в нашем случае этот путь дезактивации катализатора не дает существенного вклада. Действительно, скорость спекания НЧ кобальта должна возрастать с температурой из-за увеличения конверсии СО и, следовательно, парциального давления воды. Следовательно, можно было бы ожидать увеличения скорости дезактивации катализатора с ростом температуры, что противоречит нашим наблюдениям.

Влияние условий процесса на активность, селективность по продуктам СФТ и дезактивацию катализатора Со-Al₂O₃/SiO₂ при давлении 6,0 МПа исследовали в трубчатом реакторе с неподвижным слоем, работающем в режиме рециркуляции газа. Из этого исследования можно сделать следующие тенденции и выводы:

- Обнаружен нетипичный для СФТ эффект повышения селективности по углеводородам С₅₊ с повышением температуры процесса при давлении 6,0 МПа. По всей видимости, объясняется рядом факторов: изменение состава синтез-газа и парциального давления воды, и специфической дезактивацией катализатора. При этом, повышение температуры уменьшает среднюю длину цепи углеводородов С₅₊.

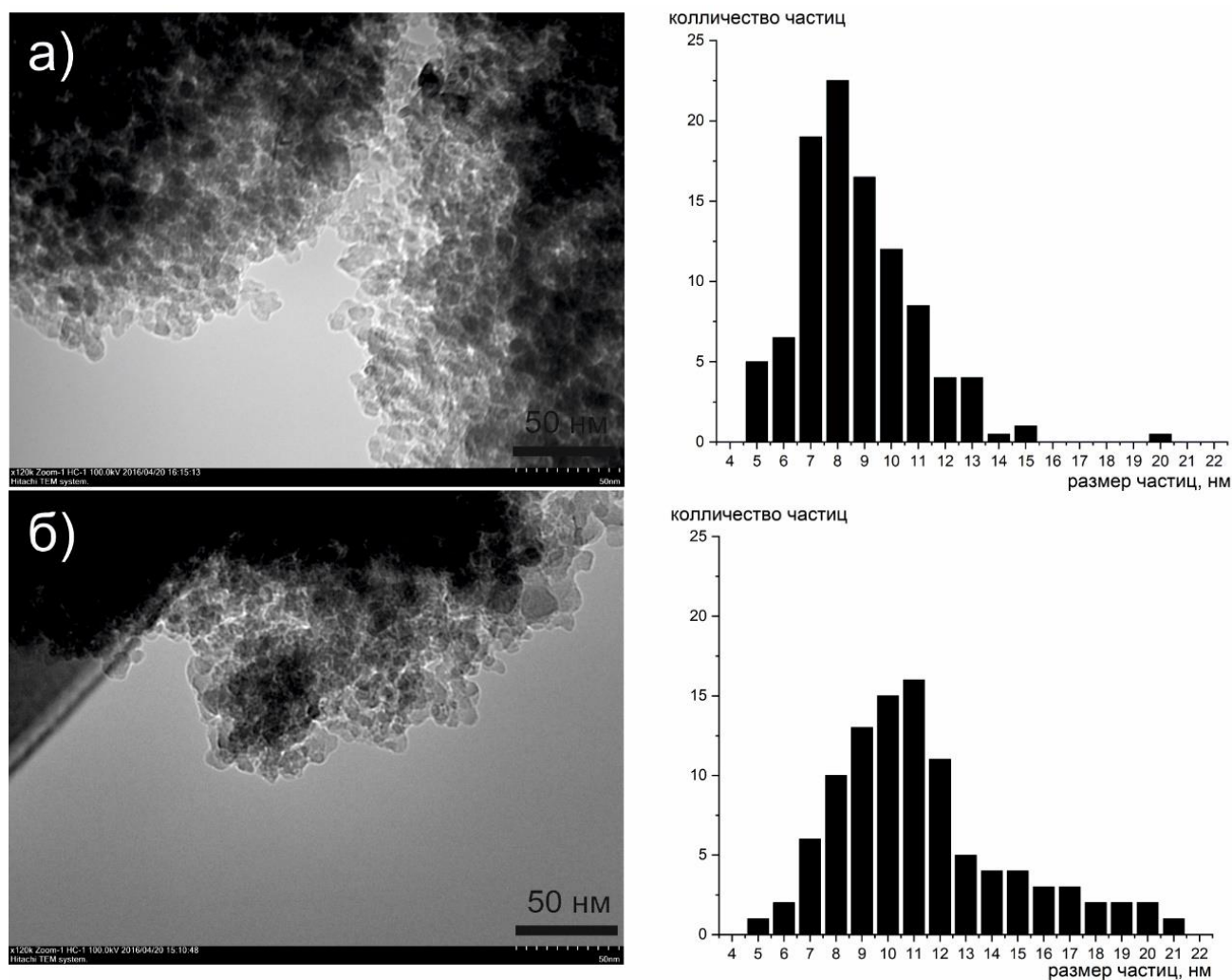
- Увеличение селективности по олефинам с повышением температуры при давлении 6,0 МПа связано, в большей степени, с обеднением синтез-газа на входе в реактор по водороду, а в меньшей степени от парциального давления воды.

- Катализатор сильнее подвержен дезактивации при давлении 6,0 МПа по сравнению с давлением 2,0 МПа. Однако скорость дезактивации катализатора при высоком давлении быстро снижается с повышением температуры.

3.2 Причины быстрой дезактивации Co-Al₂O₃/SiO₂ катализатора при давлении 6,0 МПа. Влияние температуры процесса СФТ на скорость дезактивации

В разделе 3.1 было обнаружено, что катализатор Co-Al₂O₃/SiO₂ при давлении 6,0 МПа быстро дезактивируется, при этом скорость потери активности снижается с повышением температуры. Предполагается, что в этих условиях принципиальной причиной дезактивации является высокая селективность по тяжелым воскам (см. раздел 3.1). Для подтверждения гипотезы проведены испытания длительностью не менее 200 часов при четырех температурах (205, 210, 215 и 225 °С) каждый раз используя свежую порцию катализатора. Чтобы исключить другие наиболее частые причины (см. раздел 1.5) дезактивации, вклад которых должен быть значительнее при большей температуре СФТ, исходный восстановленный и отработавший 100 ч при температуре 225 °С катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов.

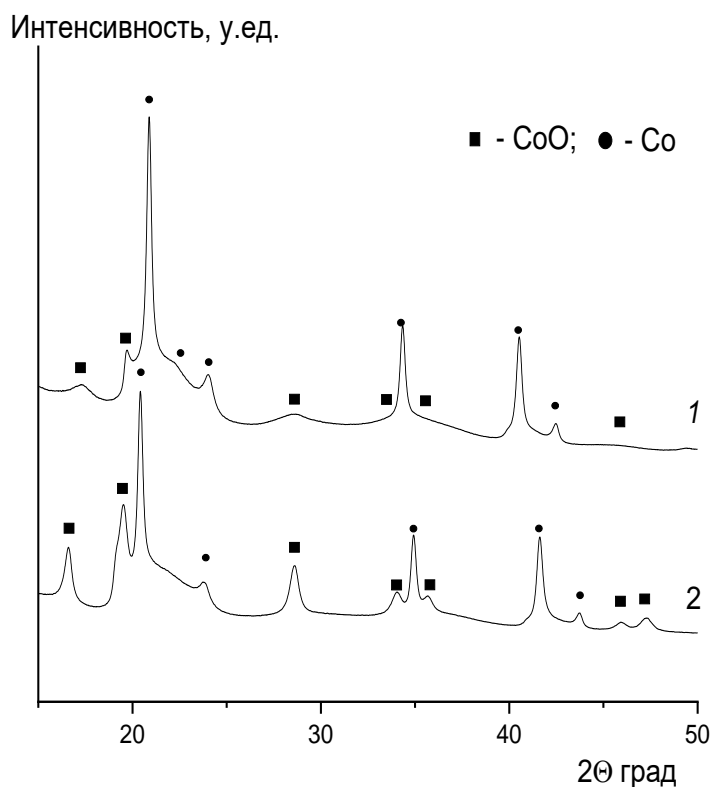
Микрофотографии ПЭМ для исходного восстановленного и отработавшего 100 ч при температуре 225 °С представлены на рисунке 13. Наночастицы металлического кобальта равномерно распределены на поверхности, а их размер варьируется в диапазоне от 5 до 15 нм с усредненным значением 8 ± 2 нм. Для отработавшего 100 ч катализатора средний размер наночастиц равен 11 ± 3 нм, что близко к исходному. Данные ПЭМ хорошо согласуются с результатами рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения.



исходный восстановленный (а) и отработавший 100 ч при температуре 225 °С (б) катализаторы

Рисунок 13 – Изображения ПЭМ и распределение наночастиц Co^0 по размеру

На дифрактограмме восстановленного катализатора (рис. 14, кривая 1) видны фазы металлического кобальта Co^0 и оксида кобальта с характерными максимумами дифракции в области углов $2\theta = 18^\circ \div 55^\circ$. Фаза кристаллического углерода, свидетельствующая о процессе зауглероживания, не обнаружена в образцах исходного восстановленного и отработавшего 100 ч при температуре 225 °С (рис. 14, кривые 1 и 2). Для образцов исходного восстановленного и отработавшего 100 ч катализаторов рассчитаны размеры наночастиц Co^0 по уравнению Шеррера, составляющие 11 и 12 нм соответственно.

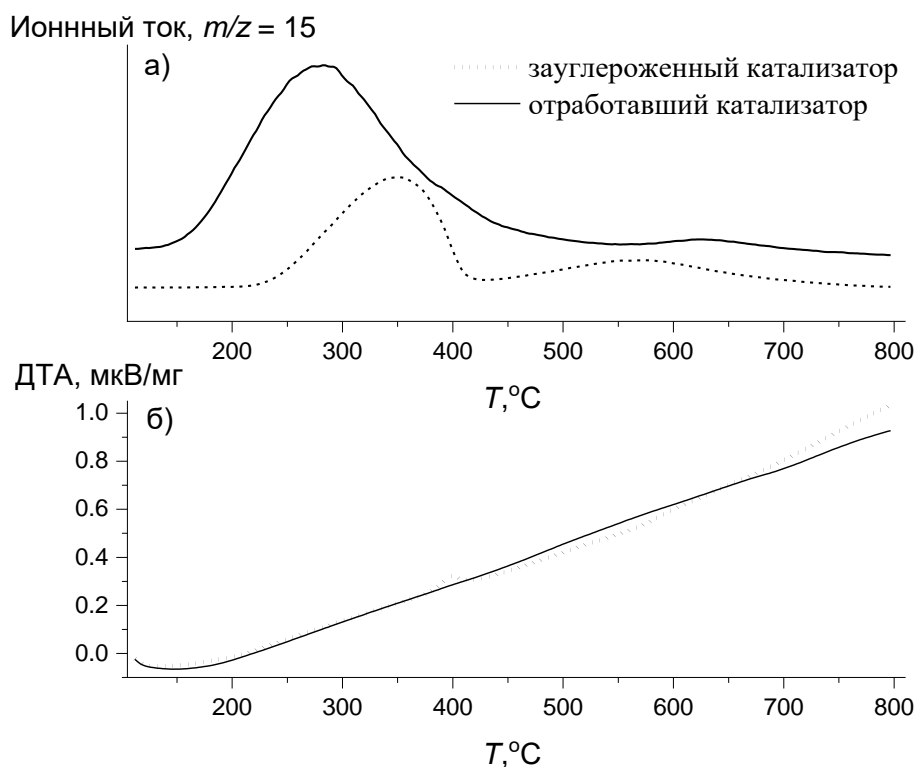


1 – исходный восстановленный ($\lambda = 0.073722$ нм); 2 – отработавший 100 ч при 225°C ($\lambda = 0.0793508$ нм)

Рисунок 14 – Дифрактограммы катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Из рисунка 14 видно, что существенного окисления металлического кобальта за 100 ч работы не происходит. Это согласуется с литературными сведениями [8]: для прямого окисления Co^0 до CoO необходимы высокие парциальные давления воды ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = 128$), достижимые при значениях конверсии CO свыше 90%. Именно по этой причине в промышленном синтезе углеводородов конверсию ограничивают на уровне 80% [8]. Кроме того, на дифрактограмме отработавшего катализатора не выявлено накопления фазы шпинели силиката кобальта, что также согласуется с литературными данными: для образования соединений кобальта с оксидом кремния требуется парциальное давление воды, на порядок превышающее давление водорода [8], что достижимо при больших конверсиях CO . Как было показано в работе [53], положительные значения свободной энергии Гиббса реакции металлического кобальта с водой и оксидом кремния при уровне конверсии CO $X_{\text{CO}} = 66.67\%$ (отвечает отношению парциальных давлений воды и водорода $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = 1$) делают термодинамически невыгодным окисление Co^0 до CoO и Co_2SiO_4 .

Гидрирование углерода на предварительно зауглероженном катализаторе наблюдали на комплексе ДСК путем регистрации масс-спектрального сигнала $m/z = 15$, отвечающего метану (рис. 15 а). Выделение метана в этом случае начинается при 250°C с максимумом при 350°C и сопровождается экзотермическим эффектом, зарегистрированным при температуре около 400°C (рис. 15 б).



а – Ионный ток сигнала метана; б – кривые дифференциально-термического анализа

Рисунок 15 – Профили ДСК с масс-спектральным анализом

Для отработавшего в СФТ при 225°C в течении 100 ч катализатора выделение метана начинается при существенно более низкой температуре (180°C с максимумом при 280°C) и происходит в результате гидрогенолиза накопившихся в ходе СФТ на поверхности катализатора углеводородов. Величина экзотермического эффекта реакции гидрогенолиза существенно меньше, чем таковая для реакции гидрирования углерода. Поэтому на кривой дифференциального термического анализа (ДТА) этого образца указанный эффект не зафиксирован.

Таким образом, в изученных условиях СФТ за первые 100 ч работы катализатора не наблюдается ни существенной агломерации кобальта (данные РФА и ПЭМ), ни его окисления (данные РФА). Также можно исключить заметное зауглероживание поверхности катализатора за 100 ч работы аморфным (данные ДСК) или кристаллическим углеродом (данные РФА). Следовательно причины быстрой дезактивации необходимо искать в особенностях работы катализатора в СФТ при давлении 6,0 МПа и режиме циркуляции хвостовых газов.

В качестве примера на рисунке 16 приведено изменение конверсии СО (X_{CO} , %) от времени в потоке при 210 °С. Можно выделить два периода изменения активности катализатора: быстрое падение конверсии СО в течение первых 50 ч работы (период I), после чего конверсия СО стабилизируется (период II), что характерно для кобальтовых катализаторов СФТ [4].

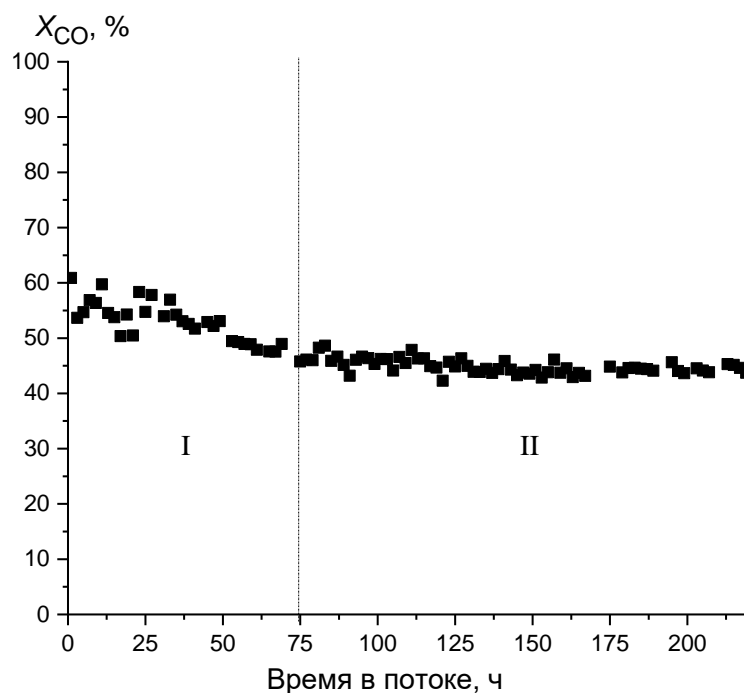


Рисунок 16 – Степень превращения (X_{CO} , %) от времени в потоке для $Co-Al_2O_3/SiO_2$ катализатора при $T = 210^\circ C$, $P = 6,0$ МПа, $OSГ = 1000$ ч⁻¹, $K_{II} = 2,2$

Каталитическая активность процесса в указанные периоды работы катализатора приведена в таблице 8. Для периода I зафиксированы наибольшие показатели селективности и производительности по конденсированным углеводородам. В периоде II производительность по углеводородам C_{5+}

уменьшилась на 16% за счет снижения в течение периода I конверсии CO и селективности по углеводородам C₅₊.

Таблица 8 – Усредненные по времени в потоке показатели процесса в зависимости от продолжительности синтеза (T = 210°C, P = 6,0 МПа, ОСГ = 1000 ч⁻¹, H₂/CO = 1,85, K_ц = 2,2)

Период работы	Время в потоке, ч	Конверсия CO, %	Селективность, %				G _{C5+} , кг M _{кат} ⁻³ ·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

Групповой и фракционный составы продуктов C₅₊, полученных в периоды работы I и II, представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Состав продуктов, полученных в периоды работы I и II (P = 6,0 МПа, ОСГ = 1000 ч⁻¹, H₂/CO = 1,85, K_ц = 2,2)

Период работы, ч	Продукты	Состав продуктов, мас. %			О/П
		C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	
I	парафины	10,8	26,7	49,1	0,10
	<i>изо</i> -парафины	0,2	0,8		
	олефины	4,3	4,9		
	оксигенаты	1,6	1,6		
	Сумма	16,9	34,0	49,1	
II	парафины	12,4	23,3	47,7	0,15
	<i>изо</i> -парафины	0,2	0,6		
	олефины	6,1	7,0		
	оксигенаты	1,8	0,9		
	Сумма	20,5	31,8	47,7	

Фракционный и групповой составы продуктов, полученных в периодах I и II, близки между собой: в периоде II немного увеличилась селективность по бензиновой фракции за счет дизельной фракции и восков. Содержание олефинов в продуктах синтеза тоже несколько возросло (О/П вырос с 0,10 до 0,15), а

содержание *изо*-алканов и оксигенатов существенным образом не изменилось. Оксигенаты представлены преимущественно первичными спиртами с длиной цепи от 4 до 16 атомов углерода.

Данные об изменении состава углеводородов в зависимости от температуры проведения процесса СФТ, приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Состав продуктов, полученных при разной температуре СФТ ($P = 6,0$ 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	н-парафины	7,9	17,9	69,2	0,05
	<i>изо</i> -парафины	0,2	0,5		
	олефины	2,5	1,8		
	Сумма	10,6	20,2	69,2	
210	парафины	10,5	25,9	53,8	0,10
	<i>изо</i> -парафины	0,2	0,8		
	олефины	4,2	4,7		
	Сумма	14,8	31,4	53,8	
215	парафины	7,0	30,7	55,2	0,07
	<i>изо</i> -парафины	0,2	0,9		
	олефины	1,9	3,1		
	Сумма	9,4	35,4	55,2	
225	парафины	7,2	30,0	51,2	0,11
	<i>изо</i> -парафины	0,5	0,8		
	олефины	3,4	6,9		
	Сумма	11,1	37,7	51,2	

Видно, что подъем температуры приводит к уменьшению селективности по углеводородам C₁₉₊, и увеличению выхода фракции C₁₁–C₁₈; соотношение олефин/парафин (О/П) при этом тоже незначительно возрастает. Такой отклик

каталитической системы на повышение температуры проведения процесса является типичным для СФТ [3, 13, 20, 79].

Сравнение скорости дезактивации катализатора при разных температурах, выраженное в виде нормализованной активности (изменение конверсии СО приведенная к начальной) от времени в потоке приведено на рисунке 17. Хорошо видно, что с ростом температуры синтеза скорость дезактивации уменьшается.

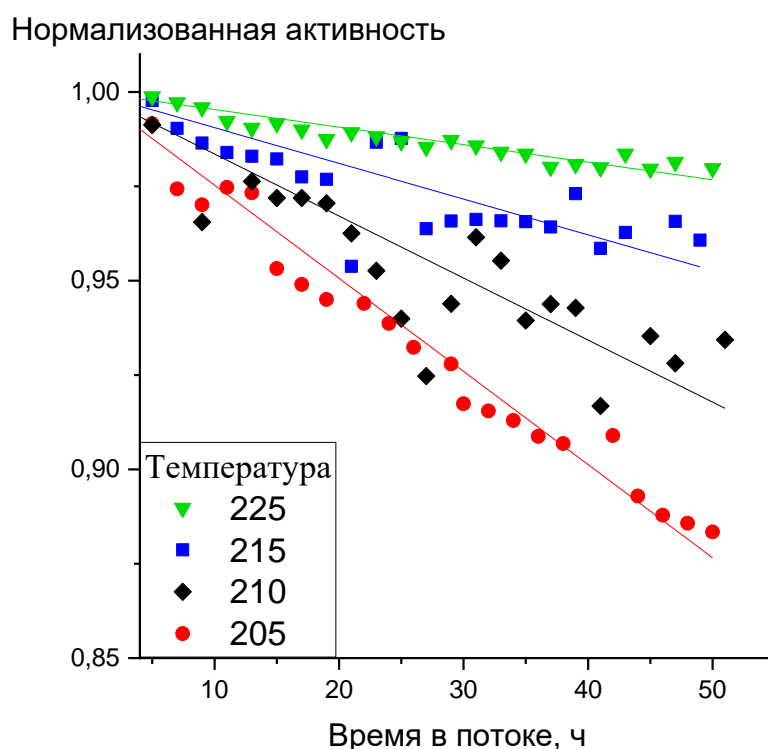


Рисунок 17 – Зависимость нормализованной активности от продолжительности синтеза при разных температурах

В ряде работ [6, 9, 60, 61, 64] считается, что спекание наночастиц активного металла и зауглероживание поверхности катализатора – наиболее существенные причины, приводящие к дезактивации катализатора в СФТ. Учитывая, что процесс спекания ускоряется с повышением температуры СФТ [9, 60], следовало ожидать наибольший его вклад в дезактивацию катализатора при максимальной в настоящем исследовании температуре 225 °С, что противоречит результатам приведенным на рисунке 17. На микрофотографиях ПЭМ не наблюдается существенного увеличения наночастиц кобальта, средний размер 8 ± 2 против 11 ± 3 нм для, соответственно, исходного восстановленного катализатора и

отработавшего 100 ч при 225 °С. Такое незначительное укрупнение наночастиц кобальта не оказывает существенного влияния на активность катализатора (например, [9, 95]). Указанные факты свидетельствуют о незначительном вкладе спекания наночастиц металла в потерю активности на протяжении периода I (рис. 16). Данные, полученные методами ДТА (рис. 15), показывают отсутствие углерода на поверхности катализатора за первые 100 ч работы, следовательно зауглероживание не является причиной быстрой дезактивации катализатора.

В работах [3, 96, 97] было предположено, что при относительно низких температурах соответственно высокой вероятности роста цепи, дезактивация может протекать путем блокирования активной поверхности катализатора синтезированными тяжелыми углеводородами (восками). Повышение температуры процесса ФТ должно уменьшить вероятность роста цепи и сместить селективность в сторону образования углеводородов с более короткой цепью и, как следствие, понизить скорость дезактивации [3]. Для проверки настоящей гипотезы были определены зависимости скорости дезактивации катализатора от температуры процесса (рис. 18 а) и селективности образования углеводородов C_{19+} , $S(C_{19+})$ (рис. 18 б).

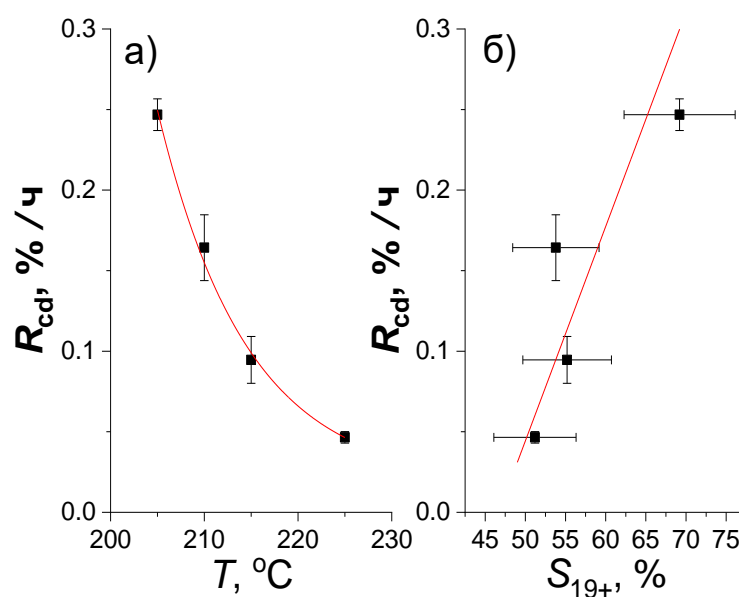


Рисунок 18 – Зависимость скорости дезактивации катализатора R_{cd} от температуры процесса (а) и селективности по углеводородам C_{19+} , $S(C_{19+})$ (б)

Действительно, повышение температуры синтеза приводит к снижению скорости дезактивации катализатора. При этом имеет место линейная корреляция скорости дезактивации с селективностью образования углеводородов C_{19+} . Это подтверждает гипотезу о блокировании активных центров роста цепи синтезированными тяжелыми восками как основной причины быстрой потери активности кобальтового катализатора в условиях высокопроизводительного синтеза длинноцепочечных углеводородов.

Обнаружена корреляция скорости дезактивации с селективностью образования углеводородов C_{19+} . Этот факт позволяет заключить, что в рассмотренных условиях процесса ФТ высокая селективность и производительность по тяжелым воскам приводят к блокировке активных центров роста цепи катализатора синтезированными продуктами, что препятствует диффузии к ним реагентов и снижает конверсию СО.

По всей видимости, это является объяснением для зафиксированного ранее эффекта уменьшения скорости дезактивации (часть 3.1) при давлении 2,0 МПа или при увеличении температуры при давлении 6,0 МПа. В обоих случаях уменьшение скорости дезактивации (рис. 8) коррелировало с уменьшением селективности по C_{19+} (табл. 6) в процессе ФТ.

3.3 Влияние кратности циркуляции на активность и селективность Co-Al₂O₃/SiO₂ катализатора СФТ при давлении 6,0 МПа

Увеличение кратности циркуляции при давлении 6,0 МПа на катализаторе Co-Al₂O₃/SiO₂, как показано в разделе 3.1, повышает селективность по углеводородам C₅₊ и C₃₅₊, и олефинам (смотри табл. 3 и 7). Однако, эти данные были получены в узком диапазоне K_ц и на разработанном в условиях СФТ катализаторе. Поэтому, чтобы определить влияние кратности циркуляции на активность, селективность и скорость дезактивации при повышенном давлении проведены дополнительные исследования с использованием свежих порций Co-Al₂O₃/SiO₂ катализатора в одинаковых условиях (H₂/CO = 1,85, T = 210 °C, P = 6,0 МПа и ОСГ = 1000 ч⁻¹) с варьированием кратности циркуляции от 1 (проточный режим) до 16.

Основные показатели процесса ФТ с изменением кратности циркуляции представлены в таблице 11. Каталитическая активность измерялась спустя 50 часов после выхода установки на режим, а длительность каждого испытания составляла не менее 150 ч. Применение режима циркуляции газа приводит к увеличению селективности по метану за счет небольшого снижения выхода конденсированных продуктов C₅₊. По мере увеличения кратности циркуляции газа соотношение H₂/CO на входе в реактор снижается из-за разбавления свежего синтез-газа обедненными водородом остаточными газами. Парциальное давление паров воды на выходе из реактора также снижается (табл. 11) из-за меньшей конверсии СО за проход и отсечения продуктовой воды в охлаждаемой ловушке. Селективность по СО₂ увеличивается с увеличением кратности циркуляции газа, достигая 1,5% при K_ц = 16. Запуск циркуляционного режима (K_ц ≥ 1,5) способствует смещению селективности процесса СФТ в сторону газообразных продуктов.

Таблица 11 – Показатели процесса при изменении кратности циркуляции от 1 (проточный режим) до 16 при температуре 210 °С, ОСГ 1000 ч⁻¹ и давлении 6,0 МПа

$K_{ц}$	Соотношение H_2/CO		P_{H_2O} на выходе из реактора, МПа	Конверсия CO , %	Селективность, %			
	Свежий газ	На входе			CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO_2
1/нет	1,85	1,85	1,74	56,5	11,8	21,1	66,8	0,3
1,5	1,85	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	1,85	1,60	0,11	53,1	19,2	16,3	64,0	0,5
16	1,85	1,70	0,05	34,4	24,1	20,2	54,2	1,5

Значения скорости дезактивации катализатора R_{cd} определяли как наклон зависимости нормированной активности катализатора от времени наработки (рис. 19).

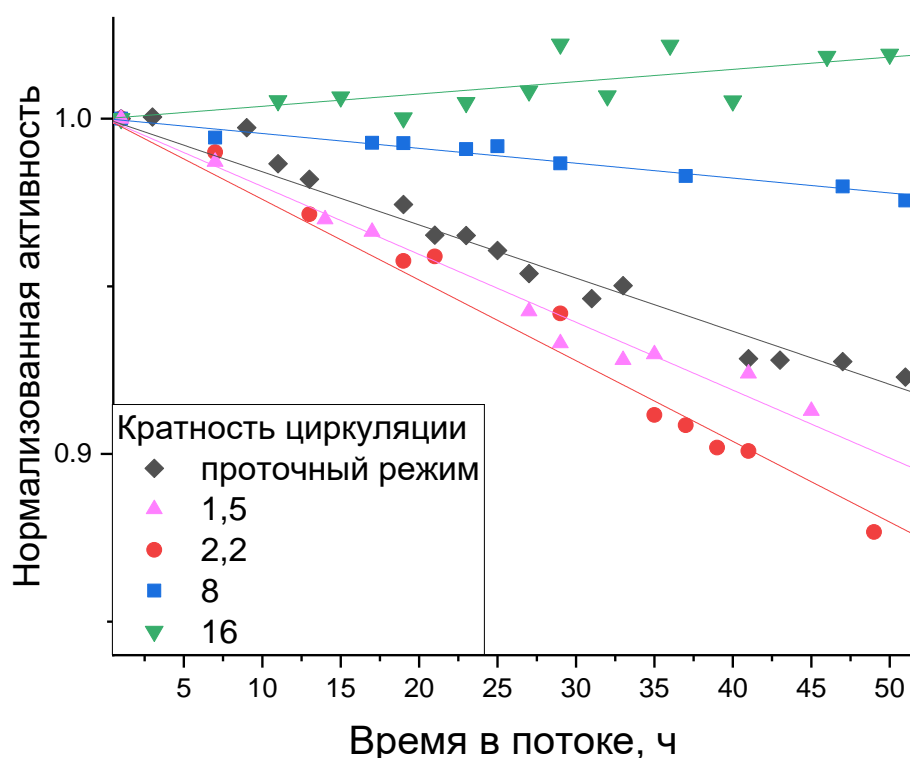


Рисунок 19 – Изменение нормированной активности во времени при разных кратностях циркуляции $K_{ц}$

Зависимость скорости дезактивации катализатора R_{cd} от коэффициента рециркуляции газа $K_{ц}$ представлена на рисунке 20. Включение рецикла газа

($K_{ц} = 1,5$) и незначительное увеличение его коэффициента ($K_{ц} = 2,2$) вызывает ускорение дезактивации по сравнению с проточный режим ($K_{ц} = 1$), однако дальнейшее увеличение $K_{ц}$ до 8 значительно замедляет скорость дезактивации. Более того, последующее увеличение коэффициента рециркуляции газа до 16 приводит к увеличению активности катализатора, а не к его дезактивации: конверсия CO постепенно возрастает с течением времени (рис. 20).

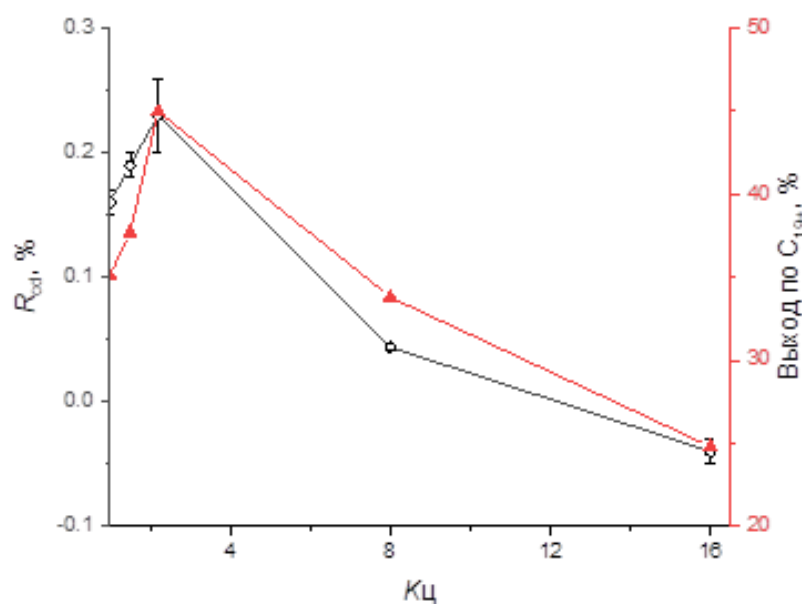


Рисунок 20 – Скорость дезактивации катализатора R_{cd} и выход углеводородов C_{19+} в зависимости от коэффициента рециркуляции газа $K_{ц}$

Групповой и фракционный составы конденсированных продуктов СФТ в зависимости от кратности циркуляции приведены в табл. 12. Применение режима циркуляции сдвигает селективность в сторону парафинов с большей длиной цепи: увеличение $K_{ц}$ сопровождается ростом выхода углеводородов дизельной фракции ($C_{11}-C_{18}$) и восков C_{19+} за счет бензиновой фракции (C_5-C_{10}), что согласуется с результатами нашей предыдущей работы [3]. При этом селективность по воскам вначале растет, достигая максимума при $K_{ц} = 2,2$, но дальнейшее повышение кратности циркуляции приводит к снижению выхода продуктов C_{19+} (рис. 20).

С увеличением кратности циркуляции заметно возрастает селективность по олефинам, что проявляется в росте соотношения олефинов к парафинам О/П в составе C_{5+} продуктов и увеличении средней длины синтезированных олефинов

(табл. 12). Оксигенаты (в основном α -спирты) с длиной цепи C_5 - C_{16} также образуются в небольших количествах ($\approx 5\%$) при синтезе Фишера-Тропша в проточном режиме ($K_{ц} = 1$). Однако селективность по оксигенатам снижается примерно в два раза после включения режима циркуляции газа ($K_{ц} = 1,5$) и, в отличие от селективности по олефинам, почти не меняется при дальнейшем увеличении $K_{ц}$, о чем свидетельствует отношение оксигенатов к парафинам, (Окс/П) в составе конденсированных продуктов (табл. 12).

Таблица 12 – Состав конденсированных продуктов в зависимости от кратности циркуляции $K_{ц}$ ($T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 6,0\text{ МПа}$, $\text{ОСГ} = 1000\text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 1,85$)

$K_{ц}$	Продукты	Групповой состав углеводородов, % масс,			Окс/П*	О/П
		C_5 - C_{10}	C_{11} - 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

Распределение углеводородов C_5 - C_{18} , образующихся в процессе СФТ, в зависимости от кратности рециркуляции газа показано на рисунке 21.

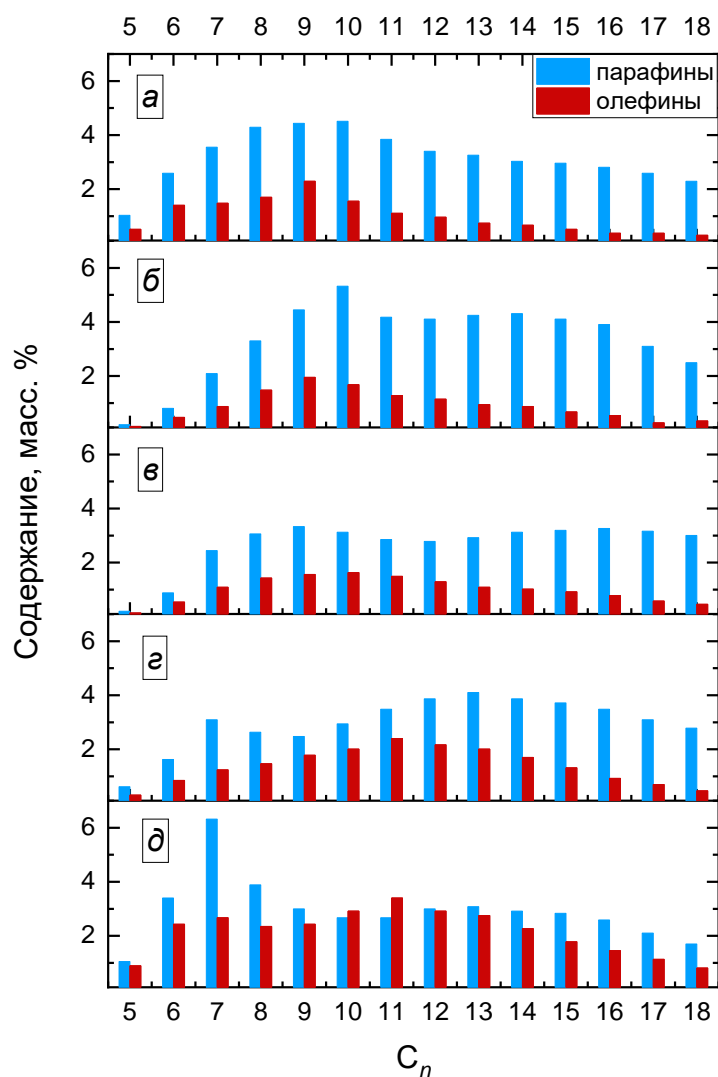


Рисунок 21 – Распределение углеводородов C_5 - C_{18} , полученных в процессе СФТ при $K_{ц} = 1$ (а) (проточный режим), $K_{ц} = 1,5$ (б), $K_{ц} = 2,2$ (в), $K_{ц} = 8$ (г), $K_{ц} = 16$ (д)

В отсутствие циркуляции газа ($K_{ц} = 1$, проточный режим) наблюдается унимодальное распределение парафинов C_n с максимумом при $n = 10$ (рис. 21 а). После включения режима рециркуляции газа ($K_{ц} = 1,5$) распределение предельных углеводородов C_n становится бимодальным с двумя максимумами при $n = 10$ и 14 (рис. 21 б). Увеличение коэффициента рециркуляции газа до $K_{ц} = 2,2$ раздвигает максимумы, сдвигая первый в сторону более коротких цепочек, $n = 9$, а второй — в сторону более длинных, $n = 16$ (рис. 21 в). При дальнейшем увеличении степени

рециркуляции газа до $K_{ц} = 8$ оба максимума смещаются в сторону более коротких цепей, $n = 7$ и 13 (рис. 21 г). Наконец, последующий рост значения $K_{ц}$ до 16 уже не меняет положения максимумов в распределении парафинов, а перераспределяет интенсивность этих максимумов: тот, что находится при $n = 7$, становится заметно интенсивнее, чем тот, который расположен при $n = 13$ (рис. 21 д).

Распределение конденсированных олефинов остается унимодальным при увеличении значения $K_{ц}$ до 8 , при этом максимум постепенно смещается в сторону более длинных цепей, $n = 9, 10$ и 11 при $K_{ц} = 1, 2,2$ и 8 соответственно. Однако при повышении коэффициента рециркуляции газа до 16 распределение олефинов также становится бимодальным с максимумами при $n = 7$ и 11 (рис. 21 д).

Таким образом, каталитические испытания показали, что применение режима рециркуляции газа в СФТ вызывает как резкое изменение активности, так и сильную деселективацию (изменение селективности в сторону образования нежелательных продуктов) катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в зависимости от кратности циркуляции газа $K_{ц}$:

- включение режима рециркуляции газа и незначительное увеличение его кратности до $K_{ц} \sim 2,2$ способствует заметному увеличению селективности по тяжелым парафинам, 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 парафинов. Эта деселективизация 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 различных коэффициентах рециркуляции газов, в сравнении со свежевостановленным и предварительно зауглероженным при 220 °С катализаторами.

Для изучения фазовых превращений, происходящих при воздействии среды СФТ, рентгенофазовый анализ проводили на отработавших катализаторах, а также на свежевосстановленном и предварительно зауглероженном катализаторах в качестве эталонов; их рентгенограммы показаны на рисунке 22.

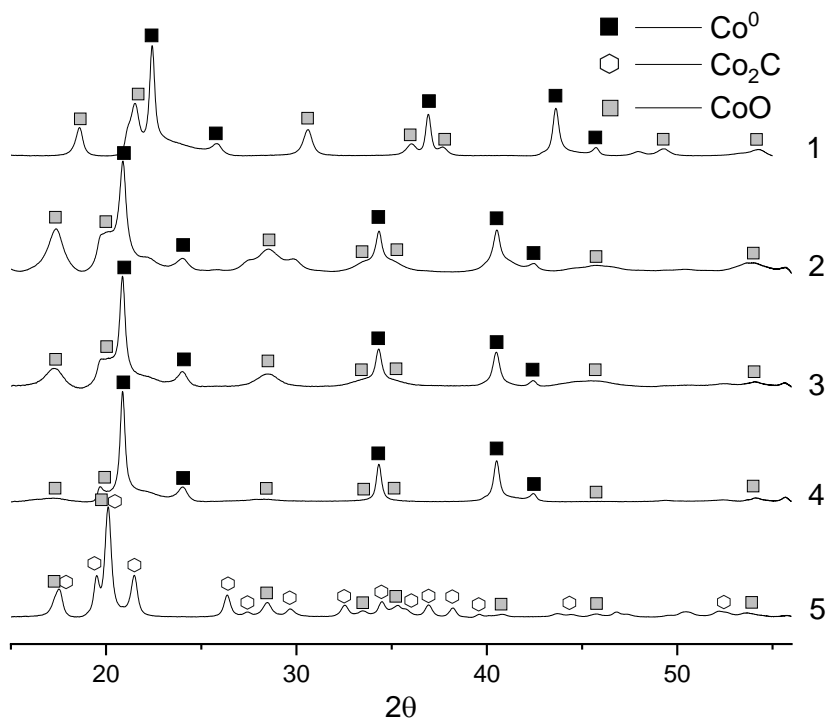


Рисунок 22 – Профили РФА свежевосстановленного катализатора (кривая 1, $\lambda = 0,79351 \text{ \AA}$) и отработавшего в течении 100 ч в условиях СФТ при $K_{ц} = 2,2$ (кривая 2), 8 (кривая 3), 16 (кривая 4); и для предварительно зауглероженного (кривая 5); $\lambda = 0,73722 \text{ \AA}$

В свежевосстановленном катализаторе (кривая 1) обнаружены фазы ГЦК-Со и СоО, что свидетельствует о частичном восстановлении катализатора. В предварительно науглероженном катализаторе (кривая 5) кобальт присутствует только в виде карбида (Co_2C) и оксида (CoO); дифракционных линий, соответствующих металлическому кобальту, не наблюдается, что свидетельствует о полном превращении CoO в Co_2C при зауглероживании.

На рентгенограммах катализаторов отработавших 100 ч в режиме СФТ при $K_{ц} = 2,2$ (кривая 4), 8 (кривая 5) и 16 (кривая 6), присутствуют дифракционные пики фаз ГЦК-Со⁰ и СоО; никаких пиков карбида кобальта или ГПУ-Со⁰ не обнаружено. С увеличением степени рециркуляции газа наблюдается уширение и уменьшение

интенсивности дифракционных линий фазы CoO , а линии, соответствующие металлическому кобальту, становятся более узкими и интенсивными. Размер кристаллитов кобальта в свежевостановленных и состаренных катализаторах, рассчитанный с использованием уравнения Шеррера, показан в таблице 13.

Таблица 13 – Размеры кристаллитов^а (d) кобальта и его соединений, а также степень восстановления (СВ) кобальта в катализаторах отработавших 100 ч в СФТ в зависимости от кратности циркуляции $K_{\text{ц}}$

Катализатор		$d(\text{Co}^0)$, нм	$d(\text{CoO})$, нм	$d(\text{Co}_2\text{C})$, нм	Co (СВ)
Свежевостановленный		9	8	н,о, ^б	58
Отработавший:	$K_{\text{ц}} = 1$	н,а, ^в	н,а,	н,а,	69
	$K_{\text{ц}} = 2,2$	8	5	н,о,	71
	$K_{\text{ц}} = 8$	11	3,5	н,о,	84
	$K_{\text{ц}} = 16$	13	2,5	н,о,	95
Предварительно зауглероженный		н,о,	8	10	0
^а получено из данных XRD; ^б фаза не обнаружена; ^в образец не анализировался.					

Размеры кристаллитов Co^0 примерно одинаковы для свежевостановленного и отработавшего в условиях СФТ при $K_{\text{ц}} = 2,2$ катализатора, тогда как кристаллиты Co^0 несколько крупнее в катализаторе, отработавшем в СФТ при $K_{\text{ц}} = 8$. Увеличение размера кристаллитов Co^0 и связанное с ним уменьшение размера кристаллитов CoO становятся более очевидными для катализатора, отработавшего при $K_{\text{ц}} = 16$ (табл. 13). Указанные изменения фазового состава кобальтового катализатора, очевидно, являются результатом его дальнейшего восстановления синтез-газом в процессе СФТ, что согласуется с результатами ряда исследований [4, 9, 98, 99].

Из данных РФА катализаторов, отработавших 100 ч непрерывной работы в СФТ, следует:

- образования фазы карбида кобальта не наблюдается;
- видимых изменений кристаллофазового состава катализатора не выявлено, размер кристаллитов Co^0 также остается неизменным для экспериментов при $K_{\text{ц}} = 2,2$;

– однако, доля фазы металлического кобальта и размер кристаллитов ГЦК- Co^0 увеличиваются из-за уменьшения содержания CoO в катализаторах для экспериментов при $K_{\text{ц}} = 8$ и 16.

Поскольку соотношение кристаллических фаз трудно определить количественно с помощью XRD без внутреннего стандарта, измерения намагниченности *ex situ* были выполнены на образцах, отработавших в течение 100 часов в условиях СФТ при различных кратностях циркуляции. Оценивалась степень восстановления кобальта в катализаторах. Предполагается, что значение СВ (степени восстановления) равно доле металлического кобальта в общем количестве загружаемого кобальта. В соответствии с показанным ранее [9], намагниченность насыщения образцов катализатора, подвергнутых воздействию условий СФТ в проточном режиме, увеличивается по сравнению со свежевосстановленным катализатором (таблица 13), что подразумевает увеличение СВ кобальта во время СФТ.

Значения СВ, определенные по данным из намагниченности насыщения для катализаторов, отработавших в течение 100 ч в условиях СФТ в циркуляционном режиме, постепенно увеличиваются с увеличением кратности циркуляции $K_{\text{ц}}$, достигая 95 % при $K_{\text{ц}} = 16$ (табл. 13). На рисунке 23 показано ускорение восстановления кобальта синтез-газом в процессе СФТ по мере увеличения кратности циркуляции.

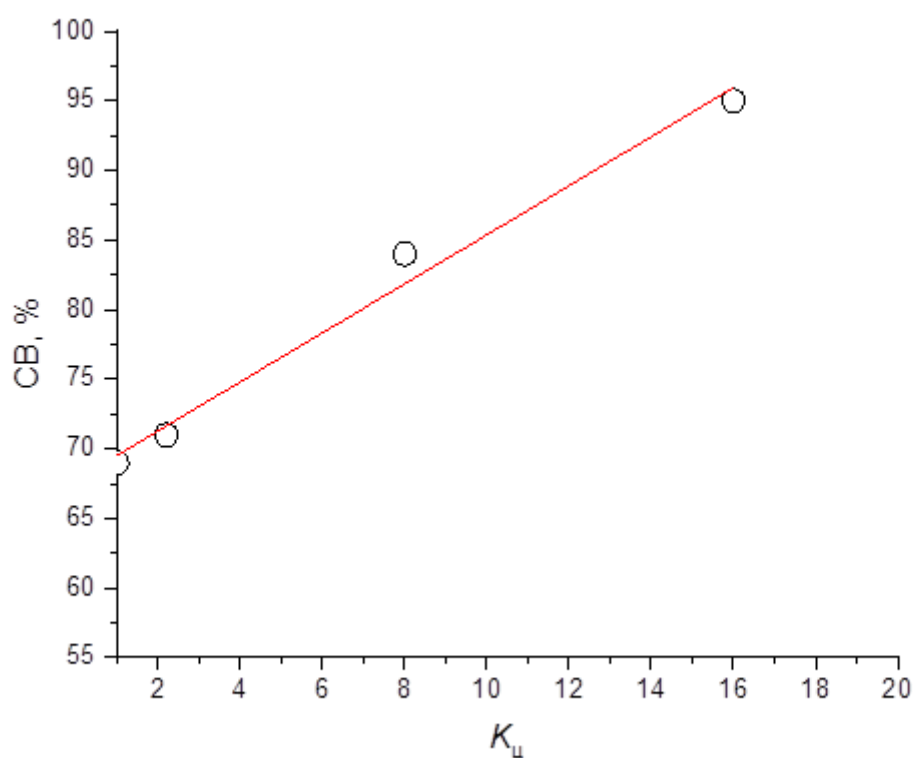


Рисунок 23 – СВ кобальта в образцах катализатора отработавших 100 ч в условиях СФТ в циркуляционном режиме в зависимости от кратности циркуляции $K_{ц}$

Примечательно, что значение СВ, определенное на воздухе методом *ex situ* для образца катализатора, отработавшего в процессе СФТ при $K_{ц} = 16$, близко к 100 %. Это может указывать на то, что остаточные тяжелые парафины, образующиеся в процессе СФТ, предотвращают окисление катализатора воздухом, что согласуется с данными, полученными в работе [69].

Эксперименты по температурно-программированному гидрированию (ТПГ) были проведены на образце предварительно зауглероженного катализатора для определения видов углерода, образующихся во время процедуры обработки СО. Полученный профиль выделения метана представлен на рисунке 24. Большинство обнаруженных видов углерода гидрируются в диапазоне температур 250-400°С с максимумом около 300°С, что соответствует температуре гидрирования объемного карбида кобальта, идентифицированного методом РФА (рис. 22). Небольшой пик с максимумом при 210°С можно отнести к гидрированию поверхностного карбида, которое, как известно [69], протекает легче по сравнению с объемным карбидом

кобальта. Соединения углерода в незначительном количестве обнаружены также в интервале температур от 400°C до 600°C, что соответствует гидрированию полимерных и аморфных углеродистых отложений. Таким образом, во время процедуры предварительного зауглероживания было образовано незначительное количество полимерного углерода, что согласуется с данными, опубликованными ранее [69, 100].

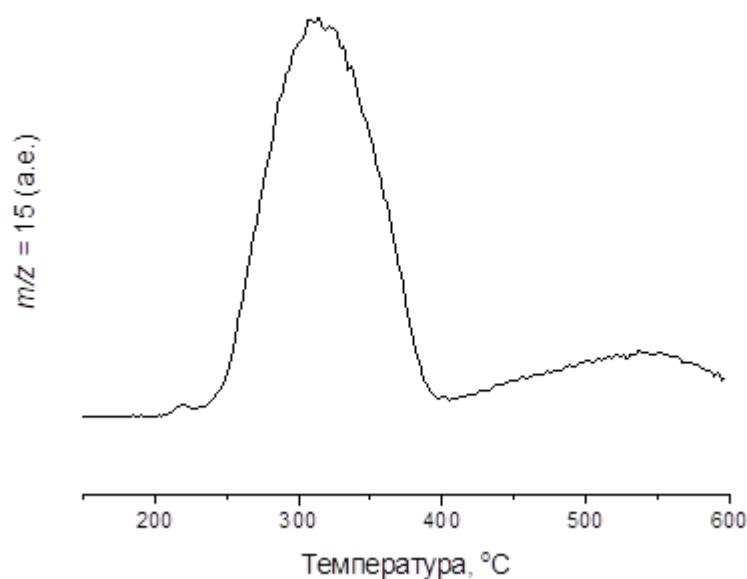


Рисунок 24 – Выделение метана во время ТПГ предварительно зауглероженного образца катализатора

Следует отметить, что пики выделения метана, наблюдаемые в нашей работе, смещены в сторону более высоких температур по сравнению с теми, о которых сообщалось в работах [63, 100]. Это может быть вызвано двумя причинами. Во-первых, мы использовали (из технических соображений) газовую смесь с низким содержанием водорода (5%), в отличие от цитированных выше работ, в которых гидрирование проводилось чистым водородом. Во-вторых, в цитируемых работах использовался кобальтовый катализатор, промотированный платиной. Оба эти фактора способствуют активации водорода за счет диссоциативной адсорбции последнего, что ускоряет процесс гидрирования.

Экспериментальные данные по температурно-программированному окислению (ТПО) образца предварительно зауглероженного катализатора

дополняют результаты исследования ТПГ. Аналогично ТПГ в экспериментах с ТПО зарегистрировано три пика выделения газа, однако вместо CH_4 в этом случае выделяется CO_2 (рис. 25, кривая 6). Небольшой пик при 200°C и большой пик с максимумом при 290°C можно отнести к окислению поверхностного и объемного карбида кобальта соответственно, тогда как слабый пик в интервале температур $400\text{-}500^\circ\text{C}$ обычно связывают с горением полимерного и аморфного углерода [6, 65].

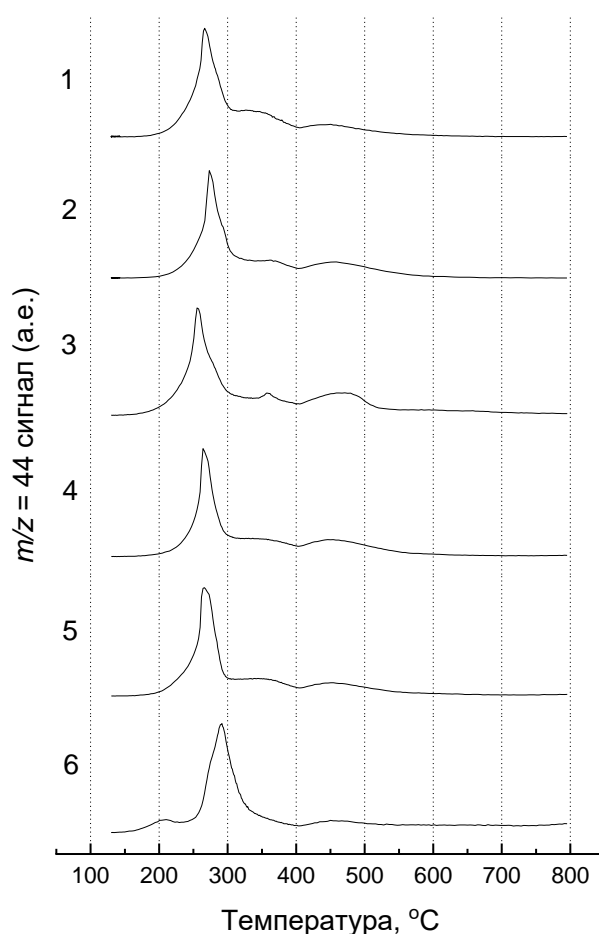


Рисунок 25 – Профили ТПО отработавших в СФТ катализаторов при $K_{ц} = 1$ (проточный режим, кривая 1); $K_{ц} = 1,5$ (кривая 2); $K_{ц} = 2,2$ (кривая 3); $K_{ц} = 8$ (кривая 4); $K_{ц} = 16$ (кривая 5); предварительно зауглероженный катализатор (кривая 6)

Отсутствие образования карбида кобальта в определяемых количествах в катализаторах, отработавших 100 ч непрерывной работы в СФТ, было

подтверждено сравнением характеристик ТПО состаренных катализаторов и предварительно науглероженного образца (рис. 25).

На профилях ТПО для всех отработавших в СФТ катализаторов не обнаружено пиков выделения CO_2 , характерных для окисления C_{20}C , с максимумами при 210 и 290 °С. Пики, наблюдаемые в интервалах температур 265–275 °С и 300–400 °С, соответствуют окислению остаточных тяжелых парафинов, оставшихся в порах катализатора после процедуры экстракции в реакторе Сокслета, а широкий сигнал в интервале температур 400–500 °С за счет сжигания углеродистых отложений (полимерного и аморфного углерода), накопленных во время СФТ [6, 65].

В разделе 3.2 показано, что дезактивация катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ при $P = 6,0$ МПа и $K_{\text{ц}} = 2,2$ обусловлена в основном блокированием активных центров роста цепи катализатора образующимися тяжелыми парафинами: корреляция скорости дезактивации катализатора с селективностью по C_{19+} . В настоящей работе эта тенденция сохраняется для экспериментов как в проточном режиме ($K_{\text{ц}} = 1$), так и в режиме рециркуляции газа при низких значениях $K_{\text{ц}}$ (1,5 и 2,2): в указанных условиях увеличение $K_{\text{ц}}$ приводит к увеличению выхода тяжелых парафинов и, как следствие, ускорению дезактивации катализатора (рис. 20). Однако последующее увеличение кратности циркуляции до 8 снизило селективность по C_{19+} до значения, близкого к полученному в проточном режиме ($K_{\text{ц}} = 1$), но скорость дезактивации катализатора оказалась в 4 раза ниже чем R_{cd} значение при $K_{\text{ц}} = 1$. Более того, в каталитических испытаниях при еще большей кратности циркуляции $K_{\text{ц}} = 16$, дезактивация катализатора вообще не наблюдалась; вместо этого активность катализатора постепенно увеличивалась с течением времени (рис. 19). Это торможение дезактивации, которое затем сменяется повышением активности катализатора при высоких значениях кратности циркуляции, может быть вызвано ростом активной поверхности металла за счет восстановления оксида кобальта синтез-газом в процессе СФТ. Возможность восстановления оксида кобальта синтез-газом в типичных условиях СФТ показана в обзорной работе [9].

Бартоломью и др. [9] предложили ступенчатый механизм восстановления CoO через промежуточный продукт Co_2C монооксидом углерода с помощью водорода, который объясняет наблюдаемое увеличение СВ кобальта и спекание во время СФТ. Сначала наночастицы CoO восстанавливаются CO с образованием CO_2 и промежуточного продукта Co_2C , последний затем восстанавливается водородом с образованием CoO и метана. Образовавшиеся атомы Co^0 , будучи термодинамически нестабильными, быстро сливаются с образованием более крупных частиц Co^0 , субнаноразмерных кластеров и небольших (1-3 нм) наночастиц Co^0 , которые также склонны либо к окислению образующейся водой обратно в оксид кобальта, либо к дальнейшему спеканию, путем созревания по Оствальду (переконденсация) за счет поверхностной диффузии карбониллов кобальта в крупные наночастицы CoO , тем самым увеличивая их окончательный размер. Однако сообщалось [100], что при восстановлении Co_2C в среде H_2 превращается в фазу ГПУ- Co^0 , в то время как наше исследование образцов катализатора, состаренных в условиях СФТ, выявило ГЦК- Co^0 как единую фазу металлического кобальта без примеси ГПУ- Co^0 . Очевидной причиной такого несоответствия может быть тот факт, что в приведенных работах, восстанавливаемые образцы не содержали металлический кобальт. В нашем случае восстановление остаточного CoO в катализаторе происходит в присутствии Co^0 в ГЦК-модификации и сопровождается спеканием Co через созревание по Оствальду, которое как раз и создает существующую ГЦК- Co^0 решетку.

Наблюдаемое ускорение восстановления оксида кобальта во время СФТ с увеличением кратности циркуляции $K_{\text{ц}}$ (табл. 13) могло быть вызвано значительным снижением парциального давления паров продуктовой воды (табл. 11). Действительно, по мере снижения давления водяного пара большая часть нано- и субнаноразмерных частиц Co^0 , образующихся путем восстановления CoO во время СФТ, будет избегать повторного окисления водой и вместо этого участвовать в процессе созревания по Оствальду.

Повышение селективности по метану, наблюдаемое при высоких кратностях циркуляции, также может быть результатом снижения парциального давления

паров воды при больших значениях $K_{\text{ц}}$ (табл. 11). Известно, [62, 94] что образование метана в процессе СФТ на кобальтовых катализаторах, нанесенных на SiO_2 , заметно подавляется, когда отношение парциальных давлений паров воды и водорода $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ превышает 0,4. В настоящей работе это условие выполняется только для проточного режима ($K_{\text{ц}} = 1$). Источником дополнительного метанирования в этом случае могут быть промежуточные соединения кобальта, образующиеся во время СФТ: карбид кобальта, выделяющий метан при стехиометрическом гидрировании, СФТ катализируемый наночастицами Co^0 , образовавшимися в ходе вышеуказанного восстановления, до их постепенного исчезновения вследствие агломерации путем созревания по Оствальду. Следует отметить, что присутствие наночастиц Co^0 малого размера (< 8 нм) в кобальтовых катализаторах СФТ часто связывают с высокой селективностью по метану [26].

Катализаторы, содержащие карбид кобальта часто ассоциируются с высокой селективностью как по олефинам [101], так и по оксигенатам [68, 102]. Более того, в последнем случае считается, что оксигенаты образуются на границе раздела $\text{Co}_2\text{C}-\text{Co}^0$, что способствует ассоциативной адсорбции молекулярного CO на позициях Co_2C и последующему внедрению его в углеводородные цепи, растущие на позициях Co^0 , что приводит к более высокой селективности в отношении оксигенатов [103]. Однако исследования отработавших в СФТ катализаторов достаточно чувствительными методами синхротронной рентгеновской дифракции и ТПО-МС не выявили в них детектируемых количеств объемного карбида кобальта. Это согласуется с результатами большого количества работ [100, 104-106]. Действительно, зауглероживание в синтез-газе при обычном для промышленного СФТ соотношения $\text{H}_2/\text{CO} > 1$ является очень медленным процессом, и количество карбида кобальта, образующегося в ходе кратковременных СФТ-испытаний, обычно невелико: например, в работе [104] после 6 месяцев СФТ доля Co_2C составила всего 6%. Для ускорения образования фазы карбида кобальта во время СФТ обычно используют обедненный водородом синтез-газ с соотношением H_2/CO менее 1 [104, 105, 107]. Однако даже в этом случае прямой корреляции между образованием небольшого количества карбида

кобальта на поверхности наночастиц металлического кобальта и увеличением селективности образования олефинов не обнаружено [105]. Более того, недавно сообщалось [69], что образование карбида кобальта во время СФТ вызывает небольшое снижение селективности по отношению к олефинам.

Причины наблюдаемого в настоящей работе сдвига селективности СФТ в сторону олефинов следует искать в особенностях работы в циркуляционном режиме. Хвостовые газы, содержащие, помимо непрореагировавшего синтез-газа, летучие продукты СФТ, в том числе газообразные олефины, возвращаются на вход в реактор. Последние могут повторно включаться в процесс роста цепи [108].

Действительно, нами установлено, что объемное содержание олефинов C_2-C_4 в хвостовых газах монотонно снижается с ростом скорости рециркуляции газа, достигая предельных значений при $K_{ц} \geq 3$ (рис. 26). Появление указанных асимптов, очевидно, является результатом выхода газообразных олефинов на стационарное состояние: скорости их образования и реадсорбции становятся равными.

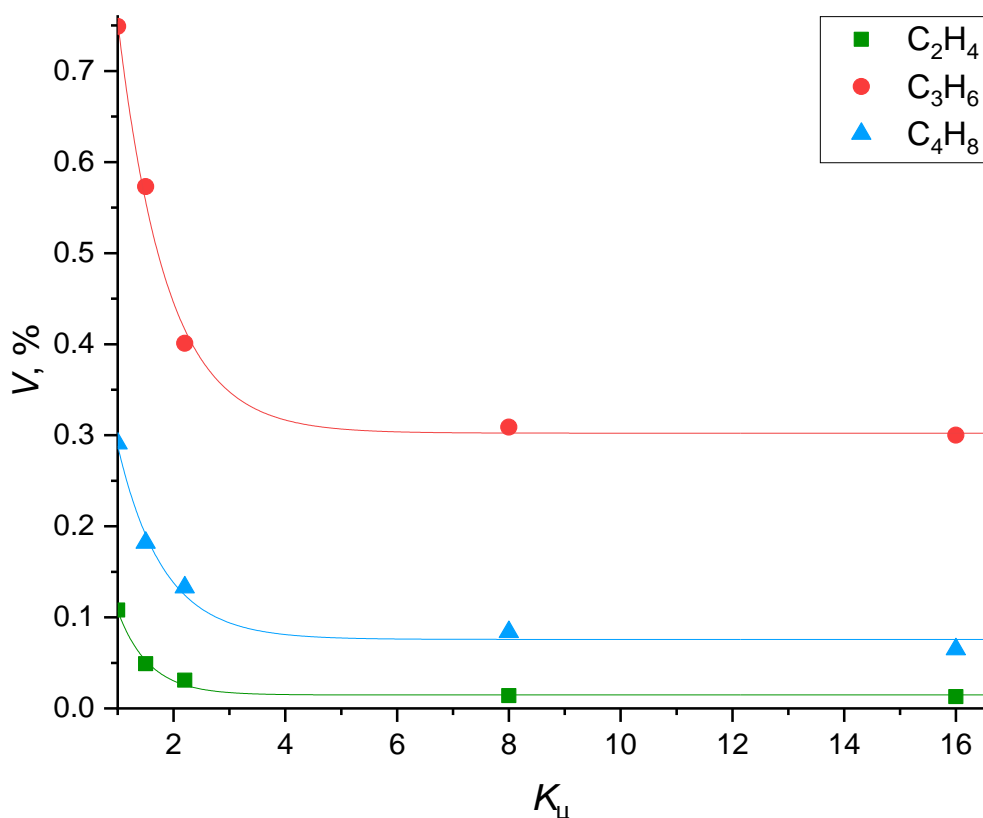


Рисунок 26 – Объемное содержание газообразных олефинов в хвостовых газах в зависимости от кратности циркуляции

Повторное включение газообразных олефинов в растущую цепь объясняет бимодальное распределение образующихся парафинов в условиях рециркуляции хвостовых газов и повышение селективности по парафинам C_{19+} при низких коэффициентах рециркуляции ($K_{ц} = 1,5$ и $2,2$, табл. 12). Однако дальнейшее увеличение скорости рециркуляции газа приводит к существенной потере селективности по тяжелым парафинам. Следует отметить, что, начиная с $K_{ц} \approx 3$, по мере увеличения коэффициента рециркуляции газа $K_{ц}$ на вход в реактор подаются неизменные количества газообразных олефинов (рис. 26). Вместо этого, по мере увеличения кратности циркуляции, большая часть образующихся паров олефинов C_{5+} выносятся из реакционной зоны и отсекается в охлаждаемой ловушке. Это сокращает время контакта образующихся олефинов C_{5+} и тем самым снижает вероятность вторичных реакций СФТ [109]: повторное включение в растущую цепь, гидрирование с образованием парафинов и т. д. Вышеуказанные эффекты

могут объяснить наблюдаемую деселективацию СФТ в режиме рециркуляции газа при изменении кратности циркуляции. Этим же объясняется снижение активности катализатора, наблюдаемое при высоких значениях кратности циркуляции (табл. 11). Собственно, уменьшение вклада повторного включения олефинов C_{5+} в рост цепи за счет их удаления из зоны реакции также снижает количество активных центров роста цепи и, следовательно, скорость СФТ, проявляющуюся в резком падении степени конверсии СО при $K_{ц} = 16$ (табл. 11).

Это исследование показывает возможность контроля селективности от тяжелых парафинов до олефинов C_{5+} на обычном кобальтовом катализаторе, путем использования режима рециркуляции хвостовых газов в работе трубчатого реактора с неподвижным слоем. Вышеупомянутая деселективация процесса СФТ связана с изменением активности катализатора.

Применение рецикла хвостовых газов при низких значениях кратности циркуляции ($K_{ц} < 3$) повышает селективность по тяжелым парафинам C_{19+} за счет реадсорбции газообразных олефинов из хвостовых газов и их повторного включения в растущую цепь. В свою очередь, повышение селективности по тяжелым парафинам вызывает более быструю дезактивацию катализатора за счет блокирования образующимися тяжелыми парафинами активных центров роста цепи.

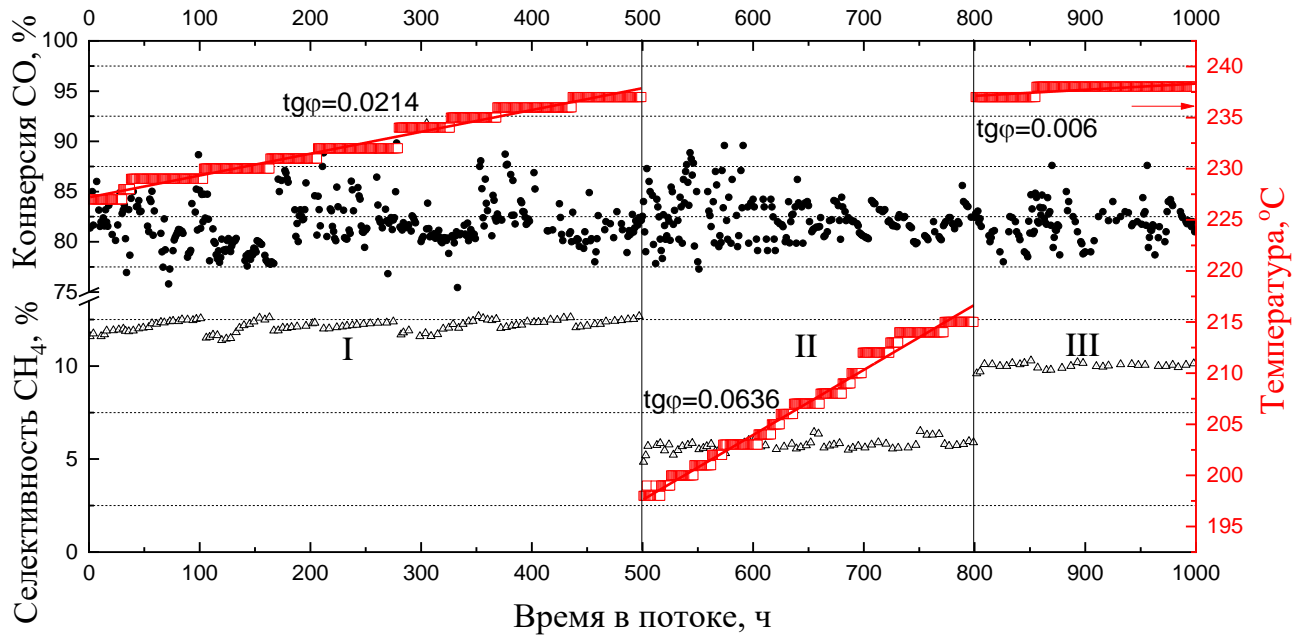
Дальнейшее увеличение кратности циркуляции ($K_{ц} \geq 8$) способствует эвакуации паров олефинов C_{5+} из зоны реакции за счет увеличения расхода газа и их последующей конденсации в сборниках. Это может проявляться в наблюдаемом повышении селективности по олефинам и снижении выхода тяжелых парафинов за счет уменьшения вклада вторичных реакций олефинов C_{5+} в процесс роста цепи.

Работа в циркуляционном режиме ускоряет восстановление оксида кобальта в катализаторе синтез-газом, который при достаточно высоких значениях кратностей циркуляции ($K_{ц} \geq 8$) замедляет наблюдаемую скорость дезактивации катализатора.

3.4 Дезактивация катализатора в продолжительном непрерывном синтезе, приближенном к промышленным условиям

Промышленные процессы, обычно, проводят с повышением температуры компенсируя этим потерю активности катализатора в результате дезактивации. Такой приём позволяет вести синтез при необходимой степени превращения, однако обычно это приводит к снижению селективности процесса. Принимая во внимание, что для катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ при давлении 6,0 МПа в режиме циркуляции газа повышение температуры сопровождается увеличением селективности по целевым продуктам C_{5+} (см. разделы 3.1 и 3.2) можно ожидать постоянной активности и селективности в условиях промышленного СФТ.

В этом разделе изучали дезактивацию катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в синтезе углеводородов C_{19+} за 1000 ч с повышением температуры для поддержания степени превращения на одном уровне («изоконверсионный» режим). В таких условиях скорость повышения температуры, необходимой для поддержания постоянной конверсии СО (на уровне 80%), может служить количественной мерой для оценки скорости дезактивации катализатора. Испытания проводили при давлении 6,0 МПа в рециркуляционном режиме с соотношением синтез-газа $\text{H}_2/\text{CO} = 1,85$, объемную скорость газа и кратность циркуляции варьировали в зависимости от режима (рис. 27 I-III). Фактическое значение конверсии СО на каждом этапе составляло 82%. Повышение температуры аппроксимировалось линейной функцией, наклон которой ($\text{tg}\varphi$) представляет собой меру скорости дезактивации катализатора.



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

Рисунок 27 – Конверсия СО и температура СФТ в зависимости от времени в потоке

Во время режима I наблюдалось умеренная скорость дезактивации катализатора, при этом, для поддержания конверсии (80 %) было необходимо повышать температуру на $2 \text{ }^\circ\text{C}$ за каждые 100 ч работы. В условиях режима II значение ОСГ было уменьшено до 600 ч^{-1} , а температура до $198 \text{ }^\circ\text{C}$ для поддержания конверсии на том же уровне. Отмечено, что скорость дезактивации увеличилась в 3 раза в сравнении с режимом I, о чем свидетельствует наклон линии регрессии. Далее, значение ОСГ вернули на исходное (1000 ч^{-1}) и увеличили кратность циркуляции до 6,0, температура процесса соответствующая конверсии $\text{CO} \approx 80\%$ составила $237 \text{ }^\circ\text{C}$.

Влияние ОСГ и кратности циркуляции на селективность процесса и скорость дезактивации приведены в таблице 14. Для режима II характерны высокая селективность по углеводородам C_{5+} и, соответственно, низкая по ($\text{C}_1\text{-C}_4$). Как известно, понижение температуры СФТ приводит к уменьшению селективности по метану [20], что наблюдается при температуре $198 \text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 14). В режиме III температуру повысили до $237 \text{ }^\circ\text{C}$ для обеспечения целевой конверсии на уровне

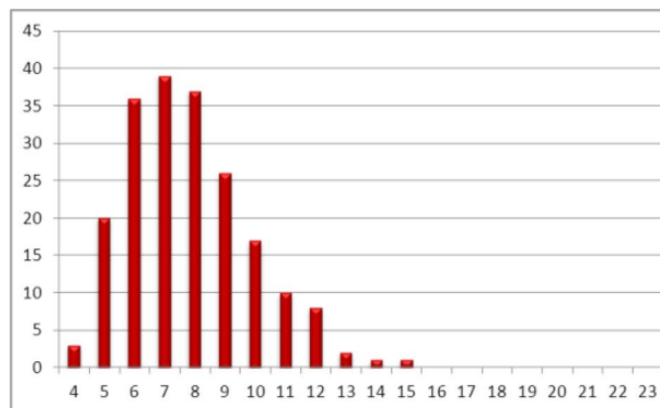
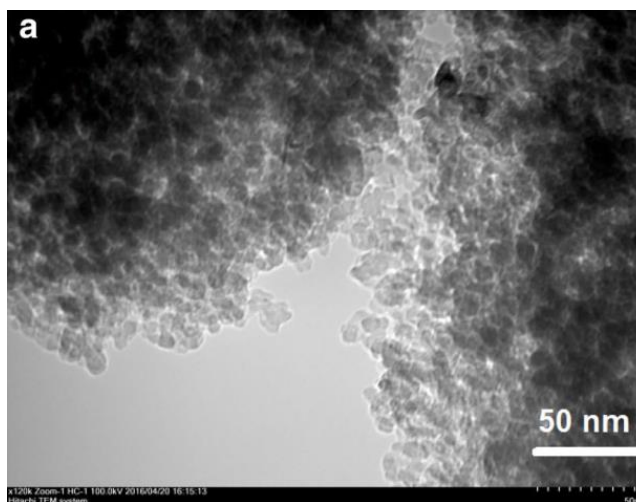
80%, при этом селективности процесса вернулись к близким значениям режима I, но селективность по метану несколько ниже, а по C_{5+} выше, что связано с увеличением кратности циркуляции ($K_{ц}$) которая обеднила синтез-газ по водороду на входе в реактор ($H_2/CO = 0,84$). Это согласуется с ранее полученными данными (смотри раздел 3.1 табл. 3).

Таблица 14 – Каталитические характеристики в режимах I-III при конверсии 80% и давлении 6,0 МПа

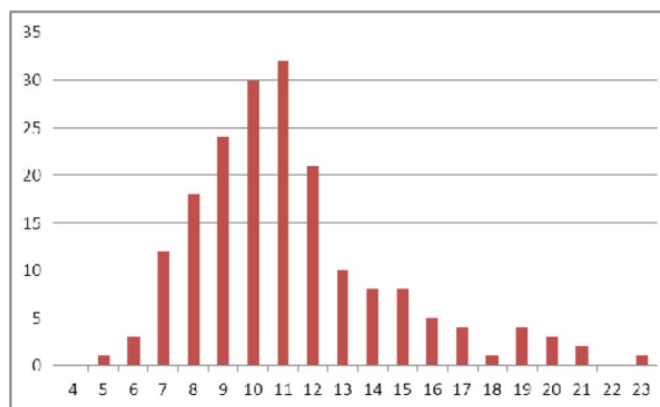
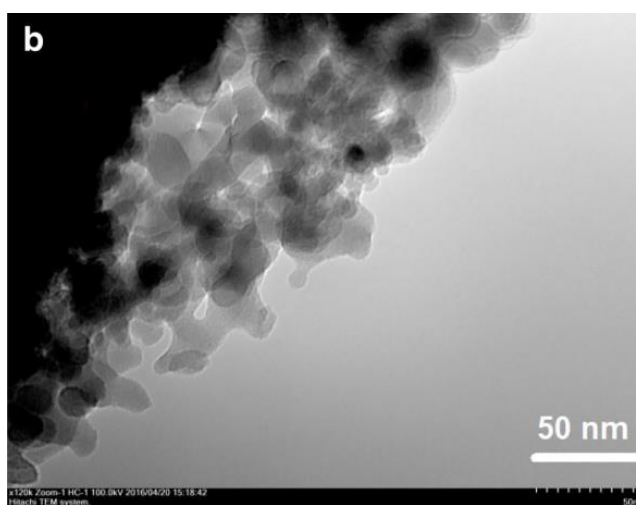
Режим	tgφ	ОСГ, ч ⁻¹	$K_{ц}$	Селективность, %						О/П
				CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	C ₁₉₋₃₄	C ₃₅₊	
I	0,021	1000	2,2	12,1	7,0	79,7	1,2	18,8	22,0	0,12
II	0,064	600	2,2	5,6	4,0	90,2	0,1	2,5	35,9	0,12
III	0,006	1000	6,0	10,0	5,7	81,7	2,6	14,8	23,8	0,24

Как показано в разделе 3.3, увеличение $K_{ц}$ 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. 14).

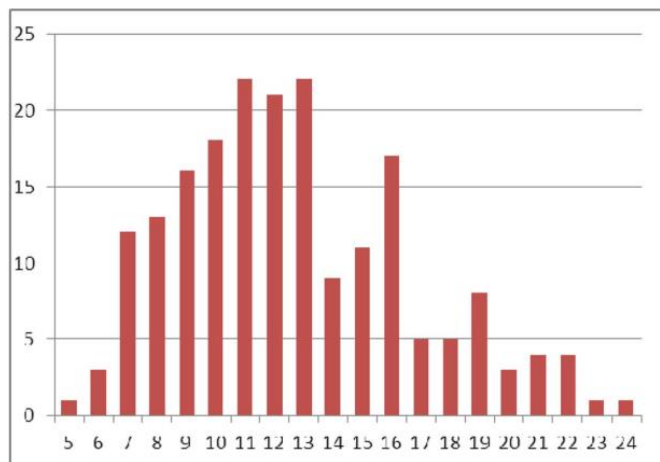
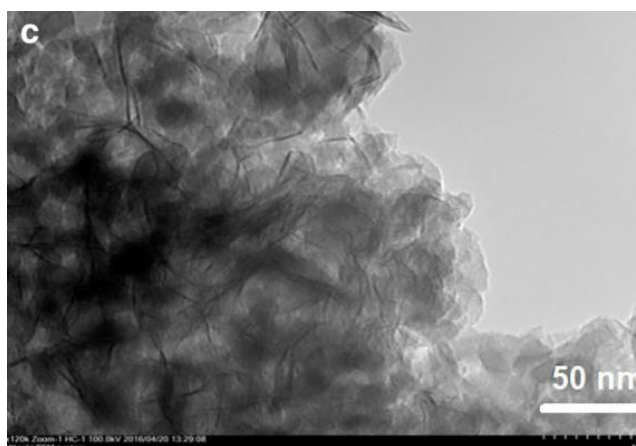
Репрезентативные микрофотографии ПЭМ образцов исходного восстановленного, отработавших 100 ч и 1000 ч катализаторов представлены на рисунке 28. Для исходного восстановленного образца размеры наночастиц кобальта находятся в диапазоне от 5 до 12 нм со средним значением 9 нм. Размеры наночастиц Co^0 образца, отработавшего 100 ч в условиях СФТ, увеличились до 20 нм, а среднее значение составило 12 нм. После 1000 ч работы средний размер наночастиц составил 16 нм. Хорошо видна тенденция уширения распределения наночастиц от исходного до отработавшего 1000 ч образцов катализаторов. Укрупнение наночастиц кобальта за первые 100 ч на $\approx 25\%$ и далее за 900 ч на $\approx 25\%$ хорошо согласуется с исследованиями в работах [9, 60].



a



б



в

Рисунок 28 – Микрофотографии ПЭМ и распределение наночастиц кобальта по размеру для: а – исходный восстановленный; б – отработавший 100 ч; в – отработавший 1000 ч

На микрофотографиях СЭМ видны крупные (2-3 мкм) сферические агломераты на поверхности катализатора. Для исходного восстановленного и отработавшего 100 ч образцов они выглядят одинаково, однако для отработавшего 1000 ч агломераты, по-видимому, покрыты воскообразными продуктами реакции (рис. 29).

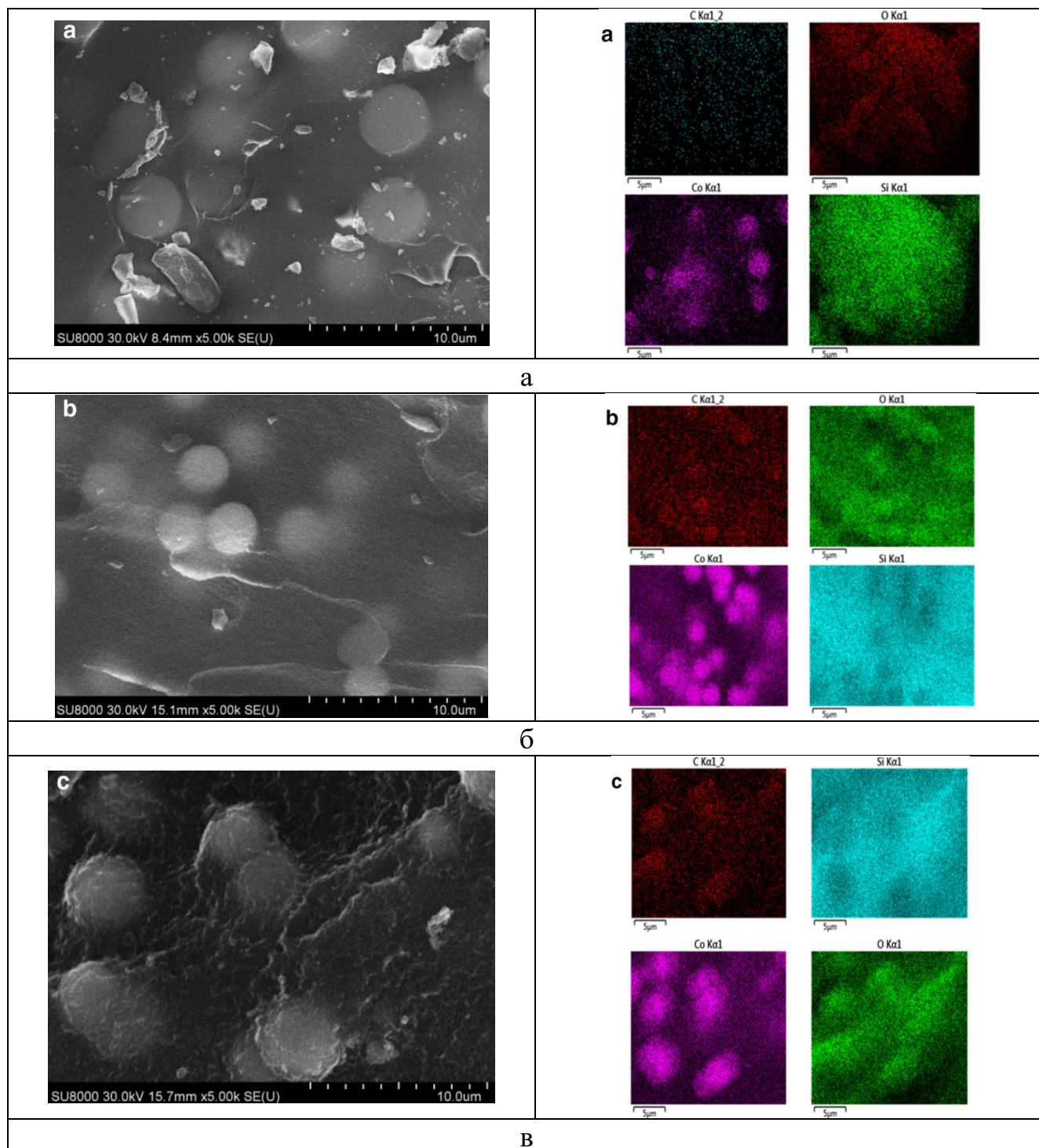


Рисунок 29 – Микрофотографии СЭМ и элементного картирования для образцов: а – исходный восстановленный; б – отработавший 100 ч; в – отработавший 1000 ч

Элементный анализ показал, что агломераты представляют собой скопление частиц кобальта. Для исходного восстановленного образца наличие углерода объясняется пробоподготовкой. В отработавшем 100 ч в реакции СФТ катализаторе углерод, в основном, локализован на агломератах кобальта, для отработавшего 1000 ч в «изоконверсионных» условиях СФТ эта локализация углерода более выражена (рис. 29). Очевидно, этот углерод представляет собой продукты СФТ, образующиеся на активных центрах.

Наблюдаемая дезактивация, выраженная в виде наклона линии регрессии температуры, по-видимому, зависит от расхода газа и кратности циркуляции. Температура значительно варьировалась во время испытаний для обеспечения необходимого уровня конверсии СО. Однако её влияние на дезактивацию катализатора носит противоречивый характер. С одной стороны, спекание наночастиц кобальта вносит вклад в наблюдаемую нами дезактивацию во время режима I, что подтверждается данными ПЭМ (рис. 28), однако последующее влияние незначительно, на это указывает одинаковая температура (237-238 °С) в конце режима I и начале режима III. Следовательно, за время работы режима II, несмотря на существенную дезактивацию (рис. 27 и табл. 14) спекания не происходило.

В рециркуляционном режиме конверсия СО за 1 проход всегда ниже общей конверсии и обратно пропорциональна коэффициенту циркуляции. Расчетное значение конверсии СО для режимов I и II составило 21-22%, для режима III всего 11% из-за более высокой кратности циркуляции. Снижение конверсии за 1 проход приводит к уменьшению концентрации продуктовой воды в СФТ. Действительно, расчетное парциальное значение воды для режима III было в два раза ниже, чем в предыдущих. Известно [8, 62], что вода может вызывать потерю активности за счет прямого окисления металлического кобальта или способствовать образованию соединений металл-носитель.

Настоящий катализатор обеспечивает высокую вероятность роста цепи (табл. 6 и 7) и поэтому подходит для производства восков C_{19+} . Согласно распределению АШФ (значение $\alpha = 0,93$) соответствует доли УВ C_{19+} до 63 %. Хотя

реальная селективность ниже из-за отклонения реального распределения от расчетного, выход по воскам был весьма значителен для всех режимов. Накопление вязких углеводородов внутри зерен катализатора препятствует диффузии реагентов к активным центрам, что снижает его активность. Видимо это мы наблюдали во время режима II (при ОСГ 600 ч^{-1}) для которого характерна наивысшая скорость дезактивации ($\text{tg}\varphi = 0,0636$). Увеличенный расход, как известно [110], уменьшает время контакта и приводит к снижению средней длины углеводородной цепи, короткоцепочечные продукты растворяют церезины что способствует их удалению с активной поверхности катализатора. Такой эффект наблюдается после перехода на режим III.

Отметим, что режим II обеспечил высокую селективность по церезинам (C_{35+}) (табл. 14), но катализатор при этом быстро дезактивировался: за 300 ч работы для компенсации падения конверсии СО температуру пришлось повысить на 20°C . Данные, представленные на рис. 27, а также приведенные в разделах 3.2 и 3.3, 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 3.3). 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.

В результате испытания катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в «изоконверсионных» условиях при давлении 6,0 МПа в режиме циркуляции газа можно сделать следующие выводы:

- в указанных условиях отклик катализатора на повышение температуры обеспечивает постоянную селективность (по крайней мере за 500 ч) и, следовательно производительность по целевым продуктам C_{5+} ;

- предложен метод *in situ* регенерации катализатора дезактивированного в режиме синтеза церезинов (C_{35+});

- показано, что спекание наночастиц кобальта происходит в первые 100 ч работы катализатора, однако этот процесс не вносит существенного вклада в общую дезактивацию катализатора;

- подтверждена гипотеза, что наибольший вклад в дезактивацию $Co-Al_2O_3/SiO_2$ катализатора при повышенном давлении вносит блокирование поверхности катализатора синтезированными тяжелыми восками.

ГЛАВА 4 ДЕЗАКТИВАЦИЯ ГИБРИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ И ЦЕОЛИТА ZSM-5

4.1 Причины применения $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ катализатора как основы для создания гибридного катализатора селективного синтеза углеводородов топливных фракций

В литературе, среди множества разнообразных гибридных каталитических систем [111, 112], можно выделить перспективный катализатор компании Chevron [55], содержащий, как компонент СФТ, так и компонент гидрооблагораживания синтезируемых углеводородов для однореакторного производства углеводородов топливных фракций. Катализатор готовился путем пропитки экструдатов цеолита ZSM-5, связанного оксидом алюминия, раствором кобальта. Этот метод позволяет селективно диспергировать кобальт на матрице из оксида алюминия ($\text{Co/Al}_2\text{O}_3$), при этом он находится в наномасштабной близости к цеолиту ZSM-5 [55].

Взаимодействие металл-носитель в разработанном нами катализаторе $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ слабее чем в $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, однако достаточное, чтобы препятствовать агрегации наночастиц кобальта [9, 60, 112]. Прямое окисления металлического кобальта, как и формирование соединений металл-носитель для этого катализатора маловероятны [8], следовательно, процесс СФТ можно вести при степени превращения CO на уровне 80%. Катализатор $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ даёт узкое распределение наночастиц кобальта со средним размером кристаллитов Co ~8 нм, обеспечивающим высокую активность и селективность по конденсированным углеводородам [2]. Успешность методики приготовления катализатора Chevron, а также преимущества катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ послужили основой для создания гибридного катализатора¹ Z. Методика его приготовления, а также промотированных Pd, Pt и Ru катализаторов и катализатора сравнения Q (цеолит ZSM-5 заменен на кварц) изложены в разделе 2.2. Для обеспечения тесного контакта между цеолитом ZSM-5 и активным компонентом СФТ использовались

¹ Технология гибридного катализатора представлена в диссертации Салиева А.Н.

мелкодисперсные порошки (< 100 мкм), а в работе [55] порошки с размером частиц $150 - 225$ мкм.

4.2 Характеристика катализаторов физико-химическими методами

На профилях XRD (рис. 30), показано, что кобальт выражен серией рефлексов в диапазоне углов (2θ) $22-23^\circ$, 25° , $37-46^\circ$ и 18° , 31° , 36° для Co^0 и CoO соответственно. Силикагель рентгеноаморфен, а рефлексы ZSM-5 выявлены в диапазоне углов (2θ) $4-15^\circ$, Al_2O_3 представлен тремя рефлексами: $19,4^\circ$, $23,6^\circ$ и $33,5^\circ$. Средний размер кристаллитов CoO в катализаторе рассчитан по уравнению Шеррера, результаты представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Свойства гибридных катализаторов

Катализатор	Размер частиц, нм			Степень восст, ^b R(Co), %	Кислотность ^d , μмоль/г	S _{sp} ^e , м ² /г
	d(Co) ^a	d(Co) ^b	d(Co) ^c			
Q	-	5,2	(8 ± 2) ^f	49 ^f	260 ^f	-
Z	(12 ± 3) ^f	5,1	(8 ± 2) ^f	51 ^f	480 ^f	246 ^f
	(12 ± 2) ^g		(11 ± 3) ^g			
	(15 ± 2) ^h		(15 ± 3) ^h			
Pd/Z	-	5,0 ^f	-	52 ^f	440 ^f	-

a – рассчитано из данных XRD
 b – размер частиц и степень восстановления Co рассчитанное по ТПД-Н₂ и титрованием O₂
 c – рассчитано по результатам ПЭМ
 d – кислотность, рассчитанная из ТПД-NH₃
 e – площадь поверхности по ВЕТ
 f – свежевосстановленный катализатор
 g – отработавший 100 ч в СФТ (T = 240 °C, P = 2,0 МПа, H₂/CO = 2, ОСГ = 1000 ч⁻¹)
 h – отработавший 1000 ч в СФТ (T = 250 °C, P = 1,0 МПа, H₂/CO = 2, ОСГ = 1000 ч⁻¹)

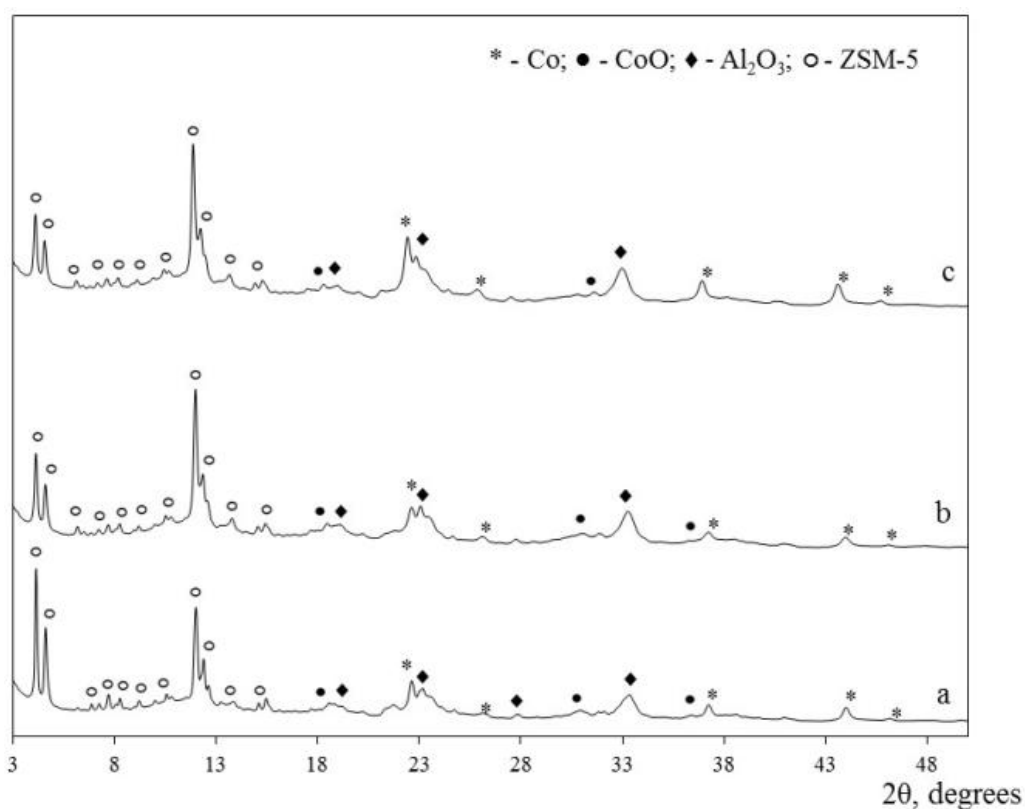
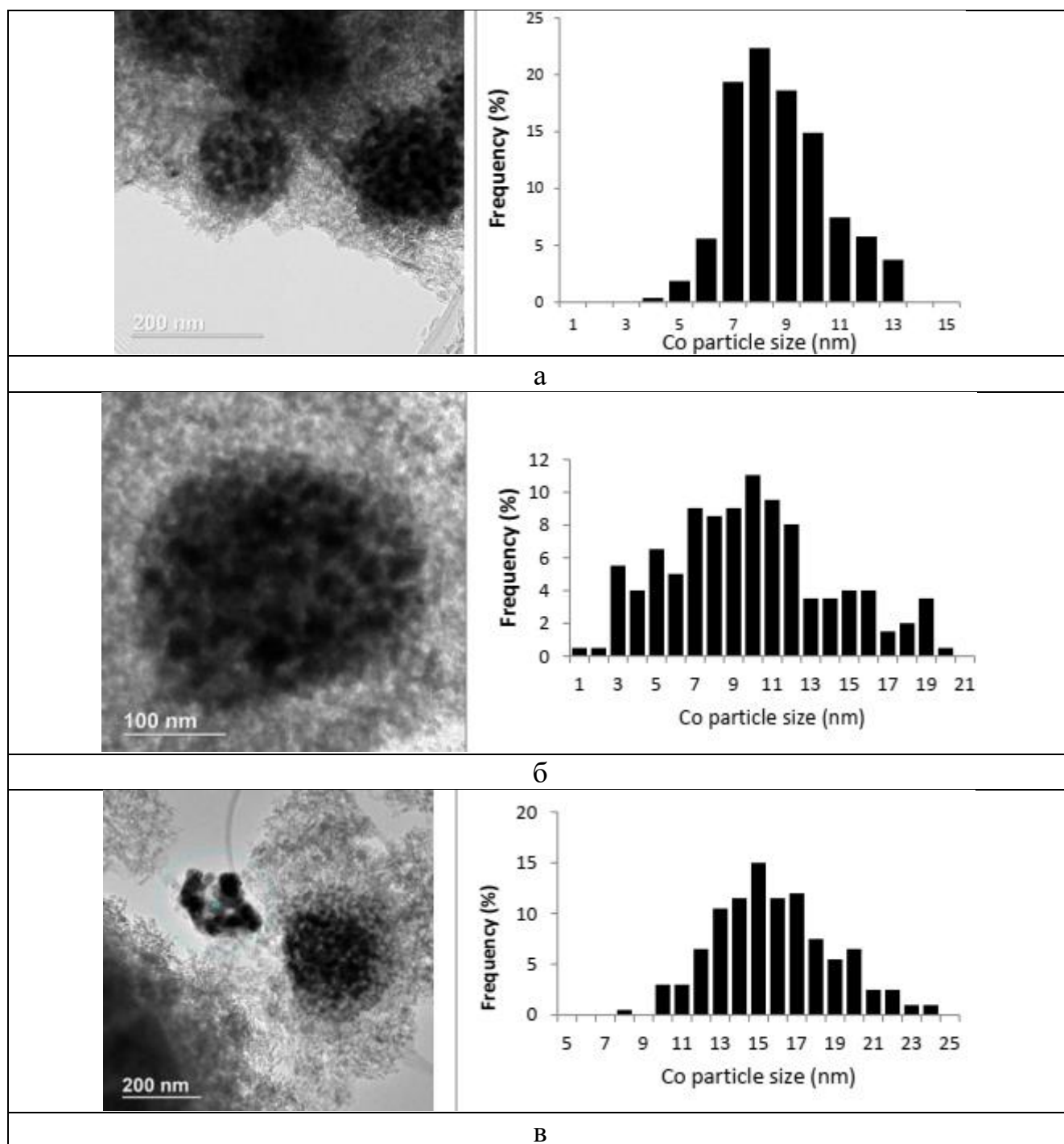


Рисунок 30 – Профили XRD гибридного катализатора Z: (а) исходный восстановленный; (б) отработавший 100 ч ($T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 2,0\text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{ОСГ} = 1000\text{ ч}^{-1}$); (с) отработавший 1000 ч ($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1,0\text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{ОСГ} = 1000\text{ ч}^{-1}$)

Гистограммы распределения наночастиц кобальта по размерам представлены на рисунке 31, для свежевосстановленного гибридного катализатора средний размер составляет $8 \pm 2\text{ нм}$, что совпадает с исходным катализатором $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (20% Co). Следовательно, процедура приготовления гибридного катализатора не изменяет распределения наночастиц кобальта по размерам [2]. По данным среднего размера наночастиц кобальта $d(\text{Co}^0)$ общая дисперсность составила 11,7 %. Как видно из рисунка 30 размер кристаллитов Co^0 увеличивается со временем работы СФТ за счет процесса спекания, это подтверждается методом XRD. Основной вклад спекания в дезактивацию гибридного катализатора Z происходит в первые 100 ч работы (табл. 15), что согласуется с литературными данными [9, 60].



а – исходный восстановленный; б – отработавший 100 ч ($T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 2,0\text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{ОСГ} = 1000\text{ ч}^{-1}$); в – отработавший 1000 ч ($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1,0\text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{ОСГ} = 1000\text{ ч}^{-1}$)

Рисунок 31 – Репрезентативные микрофотографии ПЭМ катализатора Z и гистограммы распределения наночастиц кобальта

Репрезентативные микрофотографии СЭМ гибридного катализатора, отражающие распределение элементов по поверхности представлены на рисунке 32 а. Кобальт распределен по поверхности фрагментарно, а по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии его содержание примерно

равно 7,5 %. Кремний, алюминий и кислород равномерно распределены по поверхности. Микрофотографии СЭМ с элементным картированием гибридного катализатора, промотированного палладием представлены на рисунке 32 б. Видно, что Co и Pd распределены по поверхности в разных местах, однако очень близко друг к другу, что ожидаемо учитывая методику приготовления гибридного катализатора.

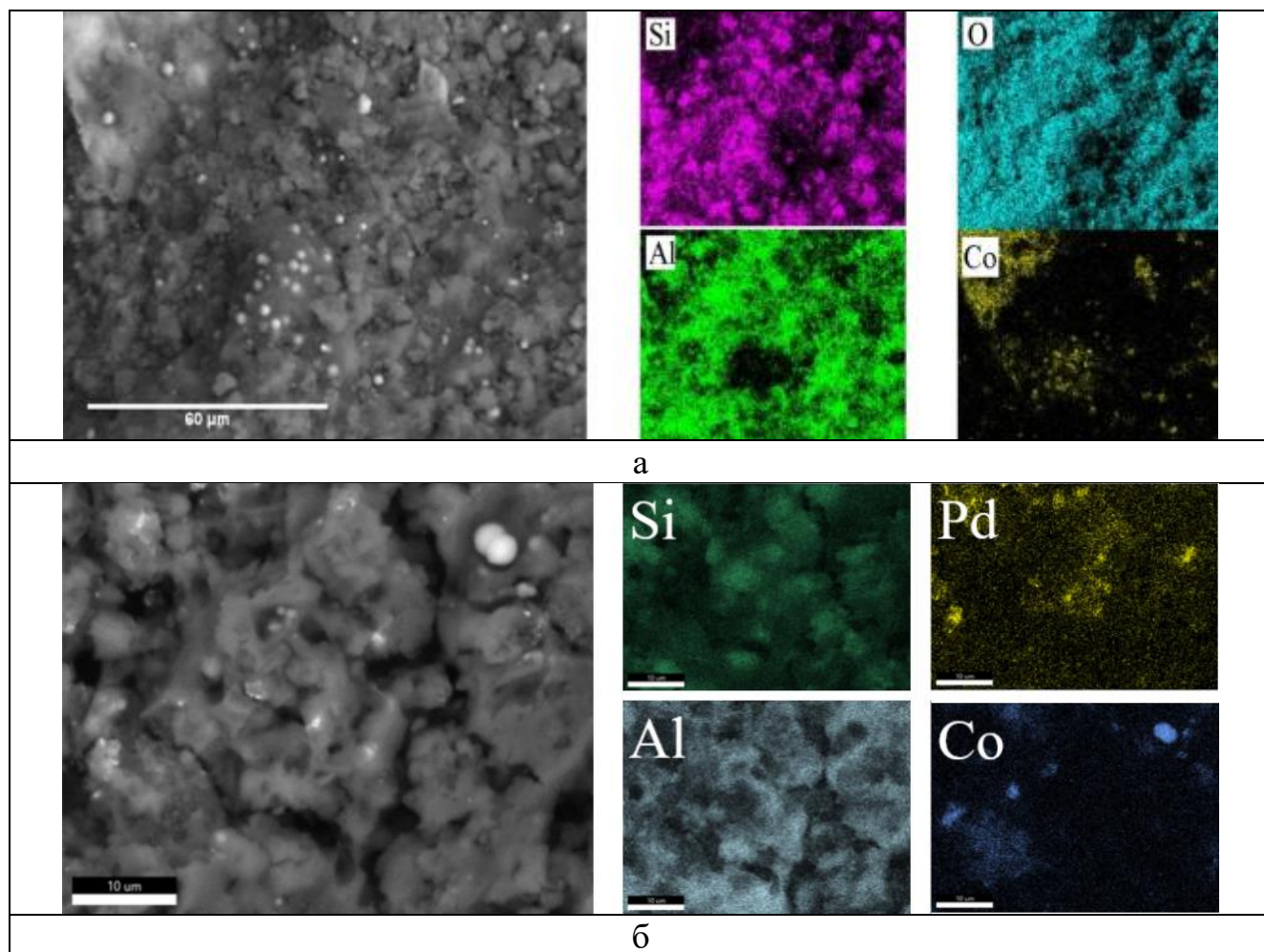


Рисунок 32 – Репрезентативная микрофотография СЭМ и элементное картирование: а – катализатор Z; б – катализатор Pd/Z

Как видно из таблицы 15 степени восстановления кобальта для всех катализаторов примерно равны. Образец сравнения Q, несмотря на отсутствие цеолита ZSM-5, имеет кислотность, вероятно из-за использования Al_2O_3 как связующее. Замена инертного в СФТ кварца на цеолит ZSM-5 в катализаторе Z приводит к существенному увеличению кислотности. Кислотность катализатора Pd/Z несколько ниже, чем Z (табл. 15), что, очевидно, связано с известным

эффектом снижения кислотности цеолита [55] из-за процедуры пропитки цеолита раствором металла.

Экспериментальные данные по температурно-программированному окислению (ТПО) образцов предварительно зауглероженного катализатора при температуре 350 °С, а также отработавших в СФТ при 250 °С катализаторов Z и Me/Z показали эволюцию CO₂ в зависимости от типа углеродсодержащего отложения (рис. 33). Так, пики, наблюдаемые в интервалах температур 200–300 °С, соответствуют окислению остаточных углеводородов, оставшихся в порах катализатора после процедуры экстракции в реакторе Сокслета, сигналы в интервале температур 300–400 °С и 400–500 °С за счет сжигания углеродистых отложений, накопленных во время СФТ [6, 65].

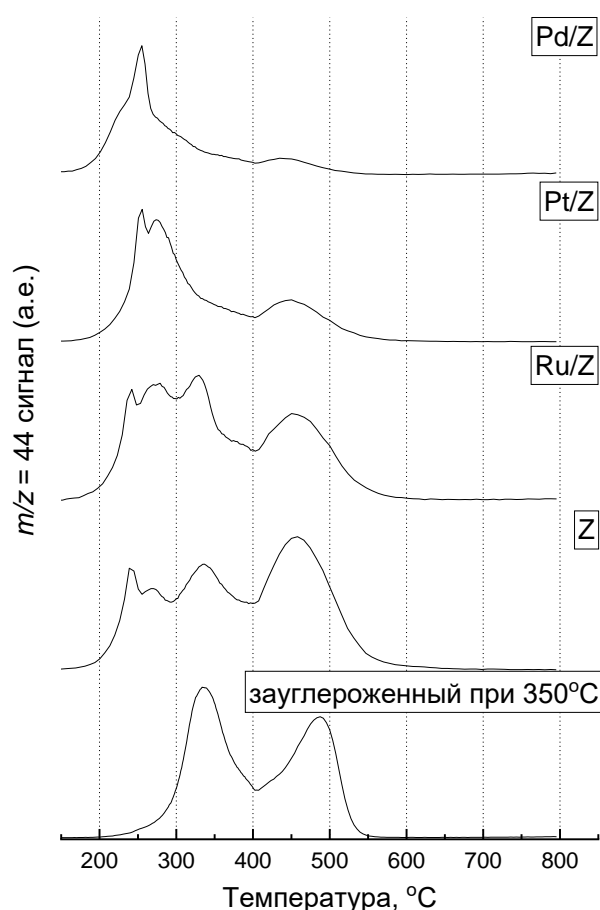


Рисунок 33 – Профили ТПО отработавших в СФТ гибридных катализаторов при $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 2,0 \text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{ОСГ} = 1000 \text{ ч}^{-1}$ и предварительно зауглероженного катализатора при 350°C

4.3 Результаты каталитических испытаний

Активность и селективность в СФТ гибридных катализаторов, а также катализатора, исследованного в работе [113] при температуре 240 °С представлены в таблице 16. Замена инертного кварца на цеолит ZSM-5 в составе эталонного катализатора Q незначительно снижает конверсию CO. Следует отметить, что конверсия CO и селективность по газообразным (CH₄, C₂-C₄) и конденсированным (C₅₊) углеводородам на катализаторе Z соответствует приведенному из литературы катализатору. Однако, учитывая, что загрузка кобальта в работе [113] была в два раза больше, чем в настоящей работе (15% против 7,4 масс. %), близкие значения степени конверсии CO, свидетельствуют о том, что активность катализатора Z в процессе СФТ выше.

Таблица 16 – Показатели процесса совмещенного синтеза ФТ и гидрооблагораживания продуктов (P = 2,0 МПа, H₂/CO = 2, ОСГ = 1000 ч⁻¹)

Катализатор / температура, °С	R _{дез} , %/ч ^а	X _{CO} ^б , %	Селективность, %				G _{C5+} , кг/(M ³ _{кат} ·ч)
			CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	
Q/240 ²	н/д ^в	81	19,6	9,0	68,1	3,2	117
Y/240 ^[114]	н/д ^в	73	24,5	7,0	65,5	3,0	99
Z/240	н/д ^в	77	18,5	11,8	67,3	2,4	108
Pd/Z/240	н/д ^в	71	18,0	12,5	67,3	2,2	106
Co(15 %)/ZSM-5 ^[113] /240	н/д ^в	70,5	18,5	12,0	69,6	н/д ^в	н/д ^в
Q/250	н/д ^а	91	20,1	10,0	63,6	6,3	121
Y/250 ^[114]	н/д ^а	81	23,4	14,0	57,7	5,0	101
Z/250	0,10±0,02	86	14,0	8,4	74,2	3,4	130
Pd/Z/250	0,07±0,01	86	14,2	10,1	73,2	2,5	126
Pt/Z/250	0,15±0,03	85	17,0	11,7	68,2	3,1	115
Ru/Z/250	0,11±0,01	84	22,3	10,8	63,9	3,0	107
а – усредненная скорость дезактивации в час, измеренная за 100 ч б – усредненное значение конверсии CO за 100 ч работы в – данные отсутствуют							

В процессе СФТ на катализаторе Q повышение температуры приводит к закономерному росту селективности по газообразным продуктам за счет снижения селективности по целевым углеводородам C₅₊. Однако на катализаторах Z и Pd/Z

² Данные для катализаторов Q и Z получены совместно с Салиевым А.Н., ЮРГПУ (НПИ) им. Платова.

наблюдается обратная зависимость: селективность по продуктам C_{5+} растет с повышением температуры процесса. На традиционном катализаторе СФТ $Co-Al_2O_3/SiO_2$ аналогичный эффект наблюдается при давлении 6 МПа (разделы 3.1 и 3.4), но отсутствует при давлении 2 МПа. Следует отметить, что при замене цеолита ZSM-5 на Y [114] наблюдается типичная для СФТ зависимость снижения селективности по C_{5+} с ростом температуры.

Для Me/Z катализаторов при 250 °С конверсия СО практически одинакова, при этом селективность по C_{5+} слегка ниже на Pd/Z и снижается в ряду Pt/Z и Ru/Z по сравнению с исходным Z катализатором (табл. 16).

Промотирование цеолита Pt и Ru привело к увеличению скорости дезактивации катализатора (показатель R_{dez} табл. 16), в то время как введение Pd наоборот привело к её снижению.

Профиль конверсии СО в зависимости от времени в потоке для катализаторов Q, Z и Pd/Z при температуре 240 °С представлен на рисунке 34. Наблюдается типичная дезактивация в условиях СФТ.

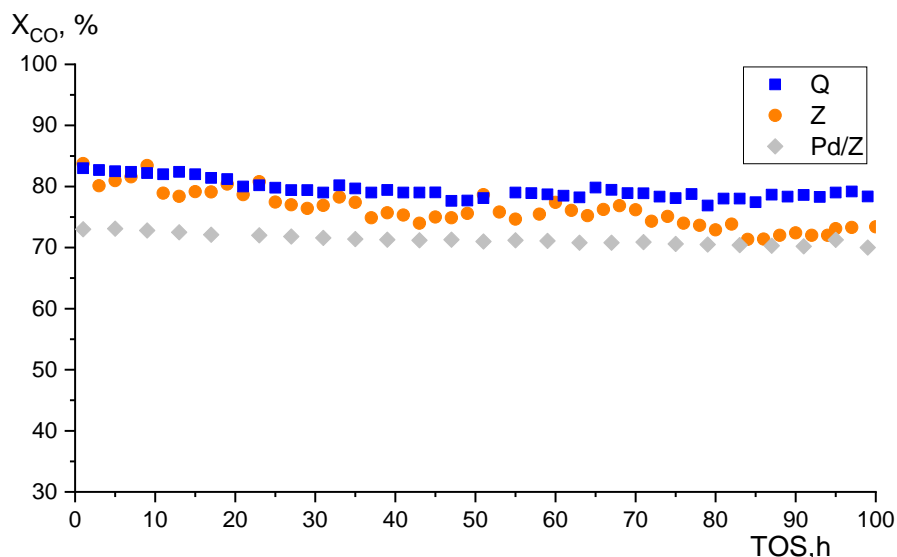


Рисунок 34 – Эффект времени работы на степень конверсии СО для катализаторов Q, Z и Pd/Z ($T = 240$ °С, $P = 2,0$ МПа, $H_2/CO = 2$, $OSG = 1000$ ч⁻¹)

Состав конденсированных продуктов C_{5+} для катализаторов Q, Z и Me/Z представлен в таблице 17, а распределение селективности по этим углеводородам при 240 °С показаны на рисунке 35.

Таблица 17 – Состав продуктов C₅₊ полученный в процессе СФТ на разных гибридных катализаторах

Катализатор	Углеводороды	Фракционный состав, % масс,			изо/н	О/П
		C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊		
Q 240 °С	<i>н</i> -парафины	31,8	28,1	18,1	0,1	0,1
	<i>изо</i> -парафины	3,5	4,7	2,2		
	<i>лин.</i> -олефины	7,9	2,8	0,1		
	<i>разв.</i> олефины	0,8	-	-		
	Всего	44,0	35,6	20,4		
Z 240 °С	<i>н</i> -парафины	12,5	18,4	5,2	0,8	0,7
	<i>изо</i> -парафины	9,5	10,8	1,7		
	<i>лин.</i> -олефины	18,3	2,3	-		
	<i>разв.</i> олефины	14,0	7,3	-		
	Всего	54,3	38,8	6,9		
Pd/Z 240 °С	<i>н</i> -парафины	20,7	15,5	7,1	1,1	0,1
	<i>изо</i> -парафины	28,8	16,0	3,8		
	<i>лин.</i> -олефины	3,8	0,8			
	<i>разв.</i> олефины	2,9	0,6			
	Всего	56,2	32,9	10,9		
Z 250 °С	<i>н</i> -парафины	9,0	13,2	3,6	1,1	1
	<i>изо</i> -парафины	11,6	10,6	2,1		
	<i>лин.</i> -олефины	20,4	2,1	-		
	<i>разв.</i> олефины	21,0	6,4	-		
	Всего	62,0	32,3	5,7		
Pd/Z 250 °С	<i>н</i> -парафины	21,5	12,8	3,6	1,2	0,2
	<i>изо</i> -парафины	28,1	15,5	2,0		
	<i>лин.</i> -олефины	6,9	0,3			
	<i>разв.</i> олефины	7,3	2,0			
	Всего	63,8	30,6	5,6		
Pt/Z 250 °С	<i>н</i> -парафины	12,0	10,1	4,3	1,4	0,6
	<i>изо</i> -парафины	11,0	19,7	5,9		
	<i>лин.</i> -олефины	15,2	-	-		
	<i>разв.</i> олефины	21,5	0,4	-		
	Всего	59,6	30,2	10,2		
Ru/Z 250 °С	<i>н</i> -парафины	20,7	11,8	3,8	1,2	0,6
	<i>изо</i> -парафины	9,0	14,9	2,2		
	<i>лин.</i> -олефины	8,8	0,9	0,0		
	<i>разв.</i> олефины	21,1	6,8	0,0		
	Всего	59,6	34,4	6,0		

Условия синтеза: P = 2,0 МПа, H₂/CO = 2, ОСГ = 1000 h⁻¹

Среди продуктов C_{5+} , полученных на катализаторе Q наблюдались преимущественно парафины линейного строения, небольшое количество изо-парафинов и линейных олефинов, а также следы разветвленных олефинов. На катализаторе Z резко возрастает выход олефинов, а также изо-парафинов (4, 5 и 2 раза соответственно), селективность по C_{19+} падает в 3 раза, α -олефины при этом обнаружены в следовом количестве. Резкое увеличение выхода по олефинам и разветвленным углеводородам хорошо прослеживается показателями о/п (отношение олефинов к парафинам) и изо/н (отношение разветвленных углеводородов к линейным).

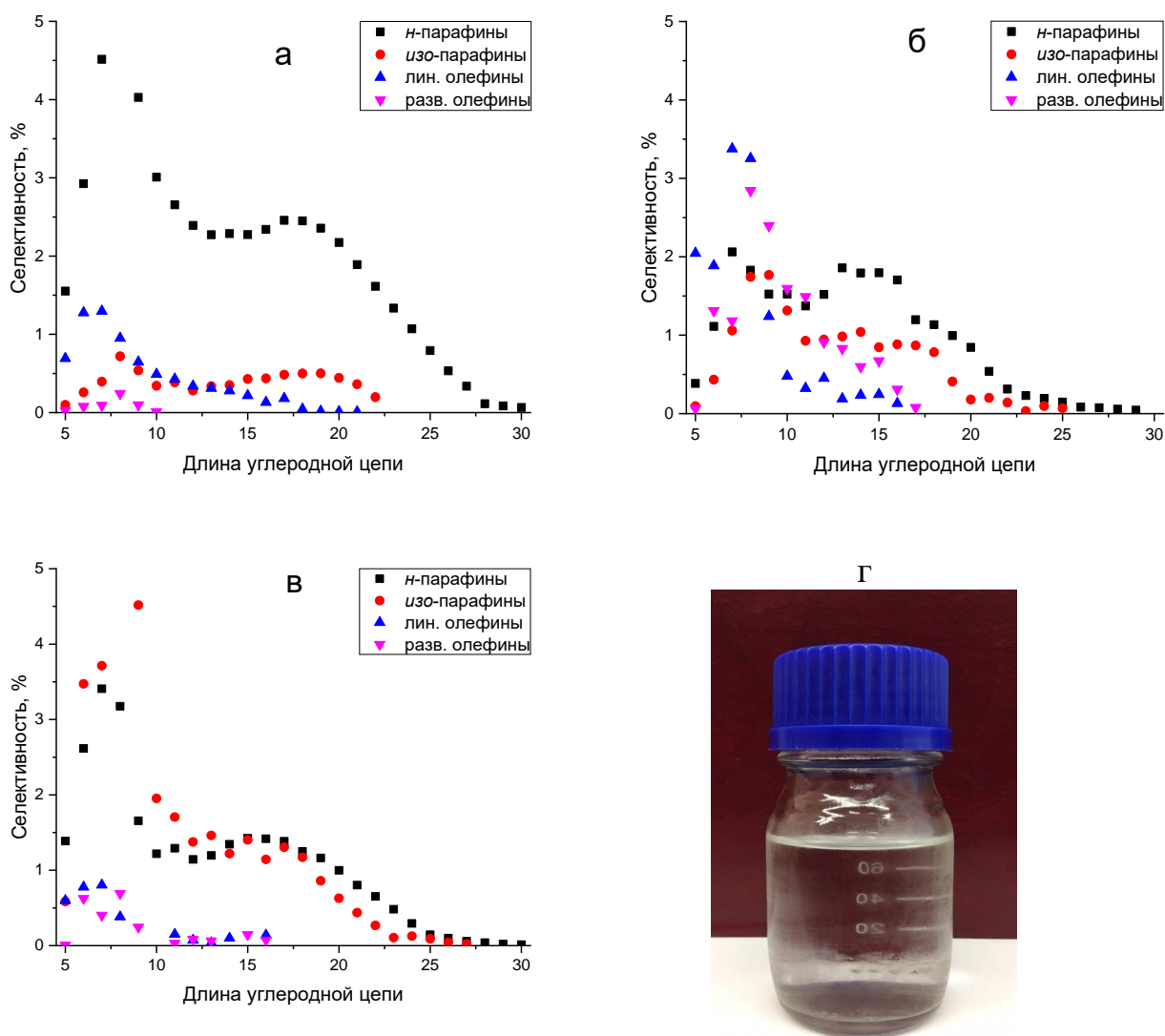


Рисунок 35 – Распределение продуктов СФТ и внешний вид синтетической нефти полученных на разных катализаторах: а) Q; б) Z; в) Pd/Z; г) синтетическая нефть, полученная на катализаторе Z

Следует отметить, что катализатор Z оказался более активным, одновременно по активности в СФТ, так и в гидропреобразовании углеводородов, чем катализатор Co/цеолит, полученный в работе [113]. Действительно, селективность по УВ C_{19+} для катализатора Z (6,9 %) в два раза ниже, показателя селективности по УВ C_{23+} (11,6 %), тогда как селективность по бензиновой фракции (C_5-C_{10}) для Z (54,3 %) в 2,3 раза выше значения достигнутого в работе [113].

В составе углеводородов C_{5+} для Pd/Z при 240 °C наблюдается уменьшение выхода по олефинам (в 5 раз) за счет каталитического гидрирования на центрах Pd, что хорошо видно по отношению о/п (смотри таблицу 17). При этом выход изопарафинов удвоился, а отношение изо/н выросло почти в 1,5 раза. Однако, примерно в 1,5 раза увеличился и выход по углеводородам C_{19+} .

Повышение температуры до 250 °C привело к незначительному снижению селективности по углеводородам C_{19+} для Z и в 2 раза для Pd/Z. Промотирование благородными металлами увеличивает содержание разветвленных углеводородов в конденсированных продуктах (табл. 17 $T = 250$ °C) наблюдается увеличение соотношения изо/н: с 1,1 для Z до 1,2 для Pd/Z и Ru/Z, и до 1,4 для Pt/Z. Более существенный вклад промоторы оказывают на содержание ненасыщенных углеводородов в продуктах реакции, для Pd/Z соотношение О/П снижается в 5 раз по сравнению с исходным Z катализатором и в 2 раза для Pt/Z и Ru/Z.

Следует отметить, что распределение длин цепей n-парафинов, полученных на катализаторе Q, оказалась бимодальным с максимумами при C_7-C_9 и $C_{15}-C_{17}$ (рис. 35 а), хотя в работе [57] на катализаторе Co/SiO₂ в близких условиях процесса СФТ распределение продуктов носит унимодальный характер. Кроме того в настоящем исследовании распределение длины цепи для линейных алканов более узкое (до C_{30}) в отличие (до C_{50}) от эксперимента в работе [57]. Схожие бимодальные распределения были получены на катализаторах Pd/Z и Z с максимумами в диапазонах бензиновой и дизельной фракций. Однако в этих случаях бимодальность носила более сглаженный характер, а максимумы сдвигались в сторону меньшей углеводородной цепи (C_7 и $C_{13}-C_{16}$ соответственно)

(рис. 35 б и в). Хорошо видно перераспределения продуктов в сторону коротких цепей на рисунке 5г, где продукты полностью жидкие без помутнений или твердого парафина.

Влияние состава синтез-газа на скорость и селективность синтеза углеводородов представлено в таблице 18. Конверсия CO увеличивается с 28 до 87 % при увеличении соотношения H_2/CO с 1 до 3 соответственно, при этом селективность по C_{5+} снизилась с 74 до 48 %. Селективность по метану увеличилась в 2,6 раза, а по газообразным гомологам (C_2-C_4) в 1,7 раза. Наибольшая производительность катализатора Z составила $108 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{ч}$ и зафиксирована при соотношении $H_2/CO = 2$. Изменение соотношения H_2/CO до 1 или 3 приводило к уменьшению производительности до $67-68 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{ч}$. Разбавление синтез-газа азотом привело к небольшому увеличению селективности по УВ C_{5+} .

Таблица 18 – Влияние состава синтез-газа на активность гибридного катализатора Z ($T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2,0 \text{ МПа}$, $ОСГ = 1000 \text{ ч}^{-1}$)

Соотношение H_2/CO	X_{CO}^a , %	$X_{H_2}^a$, %	Селективность, %				Производительность C_{5+} , $\text{кг}/(\text{м}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$
			CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO_2	
1	28,4	57,3	12,4	12,0	74,2	1,4	68
2	77	81,9	18,5	11,8	67,3	2,4	108
2 ^б	84,0	91,2	17,3	9,4	69,1	4,1	81
3	87,0	68,9	31,7	20,1	47,7	0,5	67

^а примерное значение за 100 ч работы;
^б разбавленный азотом синтез-газ

Состав синтез-газа существенно повлиял на образующиеся продукты (табл. 19 и рис. 36). При увеличении соотношения H_2/CO от 1 до 3 селективность по бензиновой фракции (C_5-C_{10}) увеличивалась с 49,7 до 59%. Для $H_2/CO = 2$ зафиксирована наивысшая селективность по дизельной фракции (38,8 %), при повышении соотношения H_2/CO до 3 селективность снижалась до 32,9 %. Максимальный выход по УВ C_{19+} (6,9 %) зафиксирован на соотношении $H_2/CO = 2$, при понижении до 1 это значение удвоилось, а при повышении до 3 увеличилось в 1,2 раза. Разбавление синтез-газа азотом при постоянном соотношении $H_2/CO = 2$ привело к незначительному снижению (в 1,2 раза) селективности по дизельной

фракции, при этом селективность по углеводородам C_{19+} увеличилось почти вдвое (сравнение с чистым $H_2/CO = 2$). Такая закономерность характерна для монофункционального катализатора Co/SiO_2 для которого также наблюдалось увеличение селективности по углеводородам C_{19+} при использовании азота в синтез-газе [115].

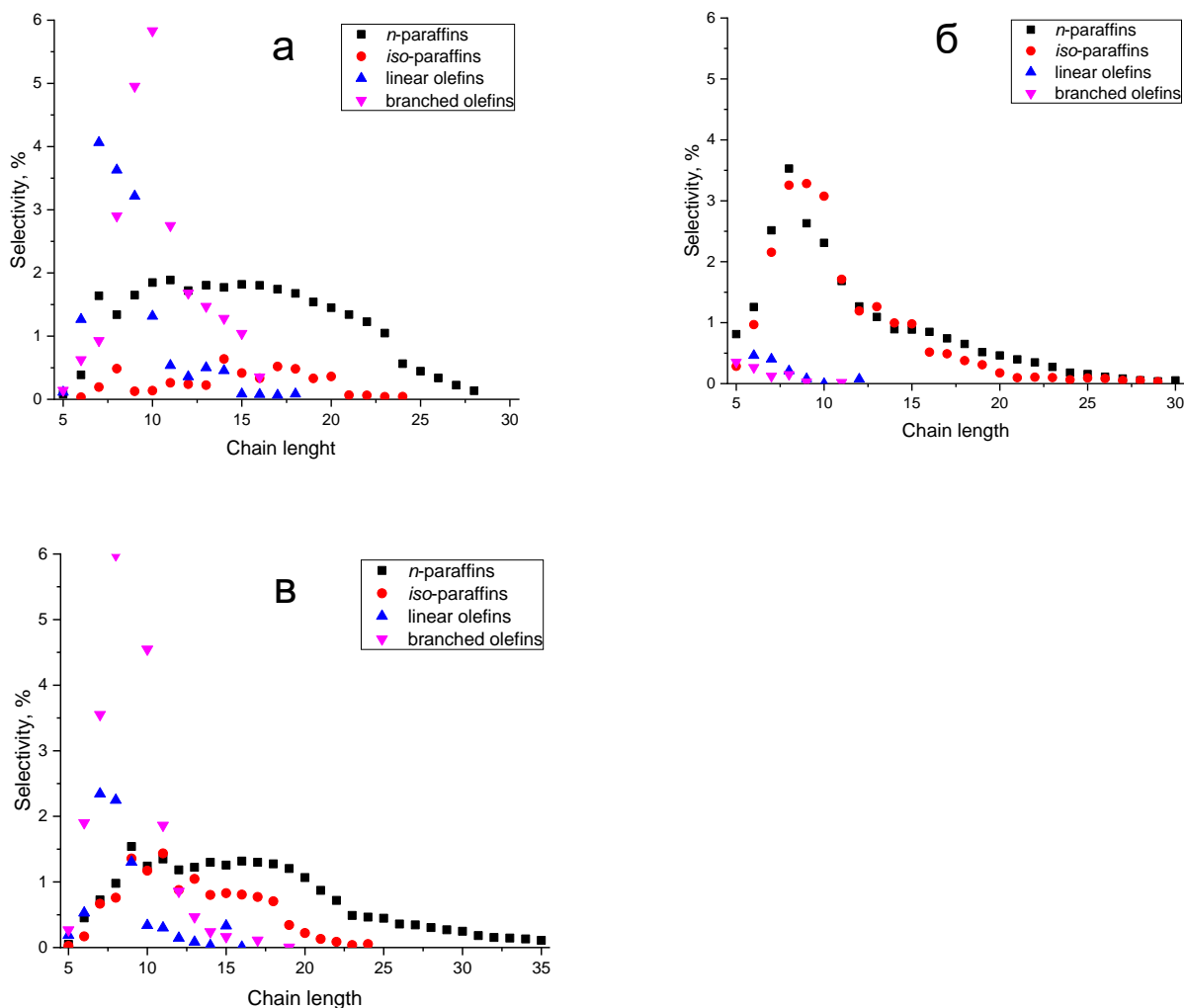
Таблица 19 – Влияние состава синтез-газа на фракционный состав продуктов C_{5+} для гибридного катализатора Z ($T = 240$ °С, $P = 2,0$ МПа, $OCГ = 1000$ ч⁻¹)

Соотношение H_2/CO	Продукты	Фракционный состав, % масс,			изо/н	О/П
		C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19+}		
1	<i>н</i> -парафины	9,4	19,2	11,2	0,6	1,2
	<i>изо</i> -парафины	1,3	4,2	1,2		
	<i>лин.</i> -олефины	18,3	2,9	-		
	разв. олефины	20,7	11,6	-		
	Всего	49,7	37,9	12,4		
2	<i>н</i> -парафины	12,5	18,4	5,2	0,8	0,7
	<i>изо</i> -парафины	9,5	10,8	1,7		
	<i>лин.</i> -олефины	18,3	2,3	-		
	разв. олефины	14,0	7,3	-		
	Всего	54,3	38,8	6,9		
2 ^а	<i>н</i> -парафины	7,2	14,7	11,0	1,3	1,0
	<i>изо</i> -парафины	6,0	10,5	1,3		
	<i>лин.</i> -олефины	10,1	1,3	-		
	разв. олефины	32,5	5,3	0,1		
	Всего	55,8	31,8	12,4		
3	<i>н</i> -парафины	27,4	16,9	5,7	0,9	0,1
	<i>изо</i> -парафины	27,3	15,8	2,4		
	<i>лин.</i> -олефины	1,9	0,1	-		
	разв. олефины	2,4	0,1	-		
	Всего	59,0	32,9	8,1		

а – содержащий 40 % азота

Изменения состава синтез-газа более существенно повлияло на групповой состав углеводородов. При увеличении соотношения H_2/CO от 1 до 3 доля образующихся олефинов уменьшилась в 12 раз, а доля парафинов удвоилась, что хорошо видно в снижении отношения олефинов к парафинам (табл. 19). То есть ненасыщенные углеводороды, образующиеся как в СФТ, так и при вторичных превращениях углеводородов СФТ на кислотных центрах цеолита полностью

гидрируются из-за избыточного содержания водорода в реакционном газе. С увеличением содержания водорода выросла доля разветвленных углеводородов, что проявляется в отношении *изо/н*.



а) $H_2/CO = 1$; б) $H_2/CO = 3$; в) $H_2/CO = 2$ (разбавлен азотом)

Рисунок 36 – Распределение продуктов C_{5+} полученных на катализаторе Z с изменением соотношения H_2/CO

Разбавление синтез-газа азотом почти вдвое увеличило содержание разветвленных алкенов в бензиновой фракции, в то время как их содержание в дизельной фракции практически не изменилось (табл. 19). В результате отношение *изо/н* и *о/п* увеличилось в 1,7 и 1,4 раза соответственно в сравнении с процессом без балластного азота. Любое отклонение соотношения H_2/CO от 2, а также разбавление азотом приводило к изменению бимодального распределения в унимодальное с максимумами при C_{10} - C_{16} ($H_2/CO = 2$), C_8 - C_9 ($H_2/CO = 3$) и C_{11} - C_{17} (с азотом) (рис. 36). Среди продуктов СФТ, полученных на чистом синтез-газе

зафиксирована максимальная длина углеводородной цепи до C_{28} - C_{30} и до C_{35} для забалластированного азотом синтез-газа.

4.4 Продолжительные испытания гибридного катализатора Z

Важнейшей характеристикой для потенциального промышленного применения катализатора является его стабильность работы в процессе эксплуатации. Исследована активность катализатора Z в продолжительном (1000 ч) непрерывном каталитическом испытании (рис. 37). Расчётное время дезактивации катализатора до уровня $X_{CO} \approx 50\%$, полученное аппроксимацией степени превращения CO за последние 200 ч работы составляет 6500 ч. Эти результаты согласуются с данными дезактивации катализатора из работы [55]. Однако, условия процесса в настоящей работе более жесткие, чем представленные в [55], при этом падение конверсии CO для катализатора Z меньше. Действительно, за 1000 часов работы снижение активности катализатора Z составило всего 17-20%, а для катализатора из работы [55], за такое же время, в 3 раза больше. Таким образом, катализатор Z стабильно работает при высоких значениях степени превращения CO (и, соответственно, высоком парциальном давлении воды), а его скорость дезактивации заметно ниже, чем у гибридной каталитической системы Chevron.

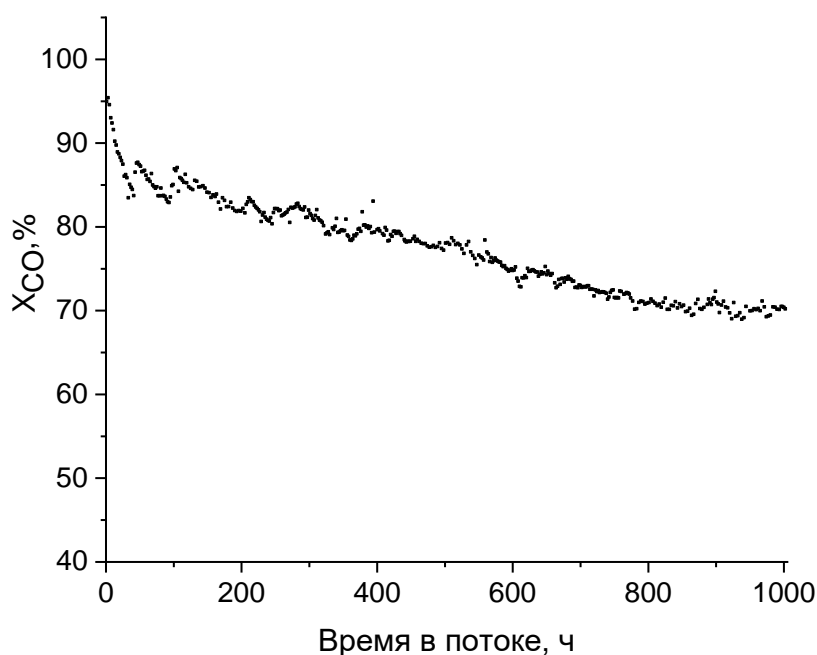


Рисунок 37 – Конверсия CO в зависимости от времени в потоке для гибридного катализатора Z ($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1,0\text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{ОСГ} = 1000\text{ ч}^{-1}$)

Одной из основных проблем, связанных с промышленным применением цеолитсодержащих гибридных катализаторов, является стабильность и срок службы кислотного компонента [56]. Основными путями дезактивации для цеолитной составляющей является закупоривание пор восками, полициклическими ароматическими углеводородами или/и блокирование кислотных центров углеродными отложениями [55, 56]. Разветвление цепи первичных углеводородов, преимущественно, происходит на кислотных центрах, что делает показатель изо/н отличным индикатором для оценки активности цеолита [55]. Отмечено, что степень разветвленности, как и выход по углеводородам C_{19+} остаётся почти неизменным за все 1000 часов работы. На рис. 38 представлено соотношение изо/н для углеводородов C_4 , C_{12} и C_{16} в зависимости от времени работы, за 1000 ч эти значения практически не изменяются.

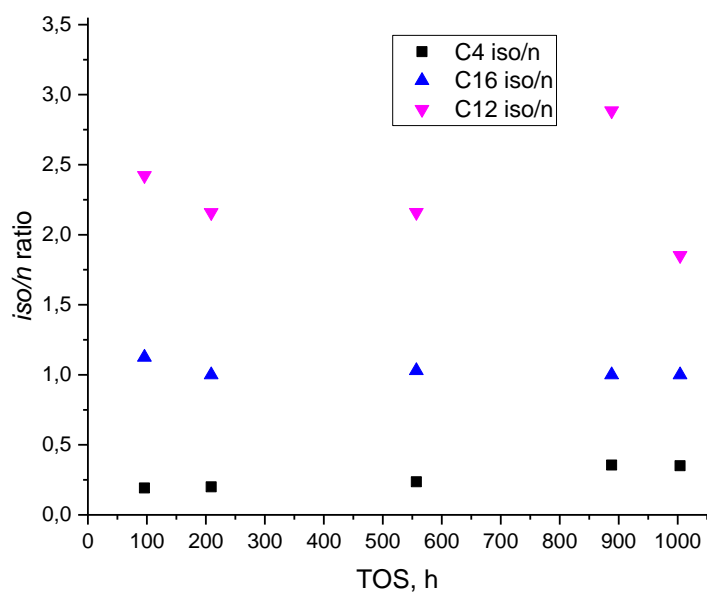


Рисунок 38 – Соотношение изо/н для углеводородов C_4 (проанализирован с помощью газовой хроматографии в режиме реального времени), C_{12} и C_{16} (оба проанализированы в автономном режиме после того, как они были предварительно собраны в течение примерно 100 часов непрерывной работы), полученных на гибридном катализаторе Z как функция от времени в потоке ($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1,0\text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{ОСГ} = 1000\text{ ч}^{-1}$)

Следовательно, можно сделать вывод, что цеолитный компонент катализатора Z не вносит значительного вклада в общую дезактивацию катализатора, несмотря на значительно большую конверсию CO за один проход, чем в работе [55]. Более того, промотирование цеолита Pd дополнительно уменьшит осаждения углеродных отложений на поверхность цеолита, об этом свидетельствуют данные ТПО (рис. 33). Таким образом, при соотношении $H_2/CO = 2$ производительности гибридного катализатора Z и катализатора Chevron близки (соответственно 180 и ~200 [55] г/кг_{кат}·ч), хотя катализатор Z продемонстрировал очевидные преимущества: 1) стабильнее работает при более высокой степени превращения за один проход, что важно для применения катализатора в установках модульного исполнения; 2) скорость дезактивации значительно меньше чем у катализатора Chevron, несмотря на работу при высоком парциальном давлении воды.

4.5 Обсуждение результатов работы катализатора Z

Очевидной причиной проявления необычного эффекта роста селективности по целевым продуктам C_{5+} с повышением температуры СФТ (табл. 16) на гибридном катализаторе при среднем давлении 2,0 МПа является расположение в наноразмерной близости друг к другу внутри его зерна (экструдата) компонента катализатора СФТ (источника УВ) и цеолита (стока первичных УВ) (раздел 2.2). 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 C_{19+} на кислотном катализаторе и смещает селективность СФТ в сторону углеводородов более короткой цепью, что способствует освобождению центров роста цепи от тяжелых восков. Для гибридного катализатора, содержащего цеолит Y такой эффект не наблюдается из-за недостаточной активности последнего в реакциях гидропреобразования при температуре 240-250 °С.

Обычно, СФТ на катализаторах Co/SiO_2 и $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ и т.д. следует полимеризационному механизму, а селективность процесса обычно описывается моделью Андерсона-Шульца-Флори (ASF) [116], где молекулярно-массовое распределение образующихся углеводородов является унимодальным. В работе [57] с таким распределением продуктов на Co/SiO_2 катализаторе наблюдались преимущественно линейные парафины и небольшое количество изопарафинов, как продуктов вторичных реакций изомеризации. Такая селективность реакции на Co/SiO_2 объяснялась отсутствием сильных кислотных центров в SiO_2 носителе, инициирующих образования ионов карбения с последующей изомеризацией скелета, возможным β -элиминированием и образованием короткоцепочечных изомеров и линейных углеводородов [117, 118].

Нами установлено, что в близких условиях процесса СФТ, на катализаторе сравнения Q образуются углеводороды с бимодальным распределением (смотри рис. 35 а), причем это распределение значительно уже по сравнению с данными приведенными в работе [57] (максимальная длина для Q ~ C_{30} , ~ C_{50} в [57]). Кроме того, доля изопарафинов, образующихся на катализаторе Q, значительно выше, а отношение изо/н вдвое больше, чем сообщалось в работе [57] (0,13 против 0,07). Эти наблюдения ясно указывают на вклад вторичной реакции гидроконверсии первичных продуктов СФТ на катализаторе Q, что можно объяснить наличием кислотных центров (смотри табл. 17) из-за присутствия оксида алюминия в составе катализатора Q. Действительно, в работе [119] на поверхности оксида алюминия, полученного аналогичным способом использованному в настоящей работе, были обнаружены кислотные центры Льюиса. Такие кислотные центры способны инициировать процессы гидрокрекинга/изомеризации первичных продуктов СФТ [118].

Бимодальное распределение (смотри рис. 35 а) линейных парафинов, образующихся на катализаторе сравнения Q, по-видимому, можно объяснить вторичной реакцией гидрокрекинга первичных углеводородов СФТ. Фактически второй максимум в области C_{15} - C_{17} (смотри рис. 35 а) совпадает с максимумом парафинов, полученных на катализаторе Co/SiO_2 [57] при близких условиях

процесса СФТ. Поскольку катализатор из работы [57] не содержит сильных кислотных центров, ответственных за реакции гидрокрекинга/изомеризации, этот максимум можно считать присущим распределению углеводородов, полученных в СФТ. Таким образом, первый максимум для катализатора Q при C_8 (смотри рис. 35 а), связан с вторичными реакциями гидрокрекинга длинноцепочечных углеводородов СФТ на кислотных центрах оксида алюминия. Можно сделать вывод, что оксид алюминия в готовом катализаторе служит не только связующим, но и катализатором гидропреобразования (ГП) первичных углеводородов СФТ.

Замена в катализаторе инертного кварца на цеолит ZSM-5 резко меняет состав продуктов реакции за счет увеличения выхода олефинов и разветвленных углеводородов (как олефинов, так и парафинов) и подавляет образование α -олефинов и парафинов СФТ (смотри табл. 17 и рис. 35 б). На гибридном катализаторе Z, в отличие от катализатора Q, затрудняется образование углеводородов с длиной цепи более C_{16} , что приводит к более узкому распределению углеводородов. По-видимому, вторичные реакции гидропреобразования продуктов СФТ протекают лучше на катализаторе Z, чем на катализаторе Q, о чем свидетельствует такое резкое изменение состава продуктов. Очевидно, это связано с увеличением кислотных центров при добавлении цеолита в катализатор (смотри табл. 15).

Катализаторы на основе кобальта, нанесенные на цеолит, обычно демонстрируют более низкую активность СФТ (т.е. более низкую степень превращения СО) из-за сильного взаимодействия между катионами кобальта и отрицательными зарядами в каркасе цеолита, что приводит к снижению восстановительной способности кобальта по сравнению с обычным SiO_2 в качестве носителя [112]. По-видимому, это объясняет более высокую активность гибридного катализатора Z по сравнению с катализатором Co (15 масс. %)/ZSM-5, о котором сообщалось в работе [113]. С другой стороны, пропитка цеолита раствором кобальта, как и в случае [113], также может снижать активность катализатора в гидропреобразовании углеводородов за счет блокирования металлом кислотных центров цеолита (например, за счет ионного обмена катионов

кобальта с протонами кислотных центров Бренстеда цеолита), тем самым снижая общую кислотность исходного цеолита [55]. Этим, вероятно, объясняется наблюдаемая более высокая активность в гидропреобразовании углеводородов на гибридном катализаторе Z по сравнению с катализатором Co (15 масс. %)/ZSM-5, изученным в работе [113].

Механизм изомеризации углеводородов обсуждается уже много лет, и в настоящее время основные закономерности можно считать установленными [118]. Считается, что ионы карбения ответственны за превращения парафинов (изомеризация, крекинг, олигомеризация и др.) на кислых катализаторах, тогда как образование R^+ из чистых алканов RH индуцируется взаимодействием RH с кислотными центрами цеолита. Образование ионов карбения происходит значительно легче, если сырье содержит в качестве примеси олефины, за счет обратимого протонирования последних на кислотных центрах Бренстеда цеолита. По этой причине добавление небольшого количества олефинов к реагирующим парафинам обычно ускоряет изомеризацию парафинов. Образовавшиеся ионы карбения претерпевают скелетные перестройки; последующая реакция перегруппированного R^+ с H_2 дает изомеризованные парафины и регенерирует кислотный центр цеолита. Ионы карбения с числом атомов углерода ≥ 7 подвергаются β -элиминированию с образованием алкенов и новых ионов карбения с меньшим количеством атомов углерода (реакция крекинга). С другой стороны, олефины легко реагируют с R^+ с образованием более тяжелых ионов карбения с более длинными углеродными цепями (реакция олигомеризации) [118].

Поскольку среди продуктов, образующихся на катализаторе Q, присутствуют олефины, в том числе α -олефины (смотри рис. 35 а), можно предположить, что в реакции на гибридном катализаторе Z промежуточные ионы карбения будут образовываться именно за счет протонирования этих олефинов, адсорбированных на кислотных центрах (Бренстеда) цеолита. Это предположение подтверждается почти полным отсутствием первичных α -олефинов из продуктов реакции, образующихся на гибридном катализаторе Z. Спилловер водорода в гибридных катализаторах, вероятно, может способствовать гидропреобразованию

углеводородов, образованных в СФТ [76, 120, 121]. Действительно, спилловер водорода происходит даже в случае механической смеси катализатора СФТ и цеолита (как в случае гибридного катализатора Z) в атмосфере водорода. В рассматриваемом случае молекулы H_2 , диссоциативно адсорбированные на активных центрах Co^0 , в основном расходуются в процессе СФТ, но часть атомов водорода с поверхности металла может перетекать на носитель, а затем на соседние частицы цеолита. Перетекающий водород может быть двух типов: гидридоподобный водород H_{so}^- и протоноподобный водород H_{so}^+ [122]. Первый быстро гидрирует промежуточный ион карбения в парафин, а второй регенерирует Бренстедовский кислотный центр [118].

Однако, диссоциативно адсорбированный водород на компоненте $Co-Al_2O_3/SiO_2$ гибридного катализатора Z, в основном расходует на процесс СФТ, а спилловер на цеолит недостаточно эффективен из-за большого расстояния (в нанометровом масштабе) между компонентами СФТ ($Co-Al_2O_3/SiO_2$) и гидропреобразования (ZSM-5). Это является причиной увеличения олефинов на катализаторе Z (в сравнении с Q), что свидетельствует о большом вкладе реакций крекинга на цеолите. При недостатке водорода (перетекающего) адсорбированные на поверхности цеолита ионы карбения, со временем подвергаются β -элиминированию с образованием олефинов [118].

Металлический палладий обладает лучшей способностью к диссоциативной адсорбции водорода чем Co^0 . Кроме того, Pd, нанесенный непосредственно на цеолит, как компонент гибридного катализатора Pd/Z должен предоставлять больше возможностей для спилловера водорода на поверхность носителя, так как в этом случае металл имеет гораздо более тесный контакт (в нанометровом масштабе) с поверхностью цеолита чем в катализаторе Z. По этим причинам компонент Pd/ZSM-5 создает более высокую концентрацию перетекающего водорода на поверхности цеолита. Это улучшает кислотные центры Бренстеда и, следовательно увеличивает концентрацию ионов карбения на поверхности, которые являются ключевыми для процесса гидропреобразования углеводородов. Таким образом, несмотря на более низкую кислотность (смотри табл. 15)

катализатор Pd/Z должен быть более эффективным в гидропреобразовании первичных углеводородов СФТ, чем катализатор Z.

Действительно, эти соображения подтверждаются сравнением продуктов, полученных на катализаторах Pd/Z и Z (смотри табл. 17 и рис. 35). Гибридный катализатор Pd/Z проявляет более высокую активность в гидроизомеризации углеводородов (изо/н в 1,5 раза выше, чем на Z катализаторе при 240 °С). Для Pd/Z также характерно более узкое распределение продуктов (смотри рис. 35 в), смещенное в сторону более легких углеводородов, что свидетельствует о более высокой активности Pd/Z в процессе гидрокрекинга. Кроме того, селективность по олефинам намного меньше на катализаторе с палладием, что свидетельствует о более высокой активности в процессе гидрирования олефинов.

Тем не менее селективность по углеводородам C₁₉₊ на Pd/Z оказалась в 1,5 раза выше, чем на Z (смотри табл. 17), а степень конверсия СО была несколько ниже (табл. 16). Для объяснения этих наблюдений нужно учитывать, что в этих каталитических испытаниях состав, подаваемого синтеза-газа соответствует стехиометрическому (относительно СФТ), то есть H₂/СО = 2. Водород расходуется как для СФТ, так и для гидропреобразования первичных углеводородов, что приводит к обеднению синтез-газа по водороду. Известно, что снижение парциального давления водорода снижает скорость гидрирования СО, но увеличивает вероятность роста цепи в СФТ и, следовательно, селективность процесса СФТ по длинноцепочечным углеводородам. Это объясняет более низкую степень конверсии СО и более высокую селективность СФТ по углеводородам C₁₉₊ на катализаторе Pd/Z.

Однако следует отметить, что гидропреобразование углеводородов может привести к увеличению селективности по углеводородам C₁₉₊. Известно [118], что олефины могут реагировать с ионами карбения, превращая их в R⁺ с более длинной цепью, что в итоге приводит к реакции олигомеризации. Скорость этой реакции, очевидно, возрастает с увеличением поверхностной концентрации ионов карбения. Поскольку при реакции на катализаторе Pd/Z ожидается более высокая

поверхностная концентрация R^+ , вклад олигомеризации в этом случае может быть больше.

При температуре 250 °С (смотри табл. 16) для Pd/Z наблюдается незначительное увеличение селективности по газообразным продуктам по сравнению с исходным Z катализатором, сильнее этот эффект наблюдается для Pt/Z и Ru/Z. По всей видимости, это связано с реакцией гидрогенолиза углеводородов, происходящей на Pd, Pt и Ru. В работе [77] показано, что активность металлов в реакции гидрогенолиза углеводородов уменьшается в ряду $Ru > Pt > Pd$, что хорошо согласуется с данными селективности по продуктам C_1-C_4 из табл. 16. Распределение на фракции (смотри табл. 17) при температуре 250 °С для катализаторов Z и Me/Z практически одинаковое, существенные изменения наблюдаются в групповом составе продуктов. Изомеризация углеводородов идет лучше на Pt [123], чем на Pd и Ru, действительно это соответствует нашим результатам (смотри табл. 17 параметр *изо/н*, 1,4 и 1,2 соответственно).

Влияние состава синтез газа на скорость и селективность по УВ C_{5+} для совмещенного процесса СФТ и гидропреобразования на гибридном катализаторе Z аналогичное катализатором СФТ (Co/Al_2O_3 или Co/SiO_2) [124, 125]. Для обоих процессов (СФТ и ГП) наибольшая селективность по УВ C_{5+} достигается при соотношении $H_2/CO = 2$. Любое отклонение от этого значения приводит к снижению каталитической эффективности по получению углеводородов C_{5+} . Увеличение концентрации водорода в исходном синтез-газе увеличит степень конверсии CO, но значительно снизит селективность по C_{5+} . Соответственно, понижение концентрации водорода в синтез-газе приведет к повышению селективности по C_{5+} , но подавлению конверсии CO. Такая реакция гибридного катализатора Z на изменения парциального давления водорода, очевидно, исходит от компонента СФТ. Действительно, уменьшение парциального давления водорода снижает скорость гидрирования CO. С другой стороны, снижение парциального давления водорода также уменьшает скорость обрыва цепи гидрогенолизом промежуточного соединения СФТ $Co-CH_x$. Это увеличивает вероятность роста цепи и повысит селективность в отношении УВ C_{5+} .

Влияние состава синтез-газа на фракционный и групповой составы продуктов и распределение длины углеводородной цепи, полученных на катализаторе Z значительно отличается от наблюдений для обычных кобальтовых катализаторов СФТ. В частности, при уменьшении соотношения H_2/CO до 1, увеличивается доля разветвленных олефинов (образованных на кислотных центрах цеолита в результате реакций вторичных превращений). Двухкратное увеличение выхода УВ C_{19+} при $H_2/CO = 1$ по сравнению с $H_2/CO = 2$ связано с увеличением вероятности роста цепи и сопутствующим снижением скорости гидрокрекинга на цеолите при низком парциальном давлении водорода. Вероятно, более существенный вклад в образование разветвленных олефинов при $H_2/CO = 1$ вносят изомеризация и крекинг первичных продуктов СФТ.

С увеличением парциального давления водорода в синтез-газе ($H_2/CO = 3$) скорость гидрирования непредельных углеводородов, как линейных, так и разветвленных, также увеличивается. В дизельной фракции ненасыщенные углеводороды встречаются в следовых количествах, а в бензиновой фракции они не превышают 5%. Всего при увеличении соотношения H_2/CO исходного синтез-газа с 2 до 3 содержание разветвленных парафинов в бензиновой фракции возрастает в 3 раза; в дизельной фракции она также увеличивается в 1,5 раза за счет гидрирования разветвленных олефинов. Такой сдвиг в составе как бензиновой, так и дизельной фракций благоприятно влияет на эксплуатационные свойства, так как повышает октановое число бензина и снижает температуру помутнения дизельного топлива. Примечательно, что олефины, особенно разветвленные, в рассматриваемой каталитической системе в основном образуются на кислотных центрах цеолитного компонента гибридного катализатора, а их гидрирование в отсутствие спилловера водорода может осуществляться на активных центрах кобальта. Следовательно, массоперенос между цеолитом и компонентом СФТ внутри одной экструдированной частицы гибридного катализатора Z происходит достаточно эффективно. Этому переносу может способствовать перетекание водорода из компонента Co/SiO_2 гибридного катализатора в кислотные центры цеолита. В любом случае наблюдаемый эффективный массоперенос,

происходящий либо за счет миграции вторичных олефинов, либо за счет спилловера водорода, позволяет предположить, что оба компонента гибридного катализатора Z, катализатор СФТ и цеолит, находятся в наномасштабной близости друг от друга, в пределах одной экструдированной частицы гибридного катализатора. Это согласуется с результатами исследования [55], которое показывает непосредственно с помощью ПЭМ, что катализатор СФТ и цеолит в гибридной каталитической системе, приготовленной аналогичным образом, находятся в непосредственной наномасштабной близости.

Учитывая незначительный выход α -олефинов, образующихся на катализаторе Z, следует исключить их повторное включение в процесс роста цепи СФТ. Следовательно, наблюдаемое незначительное увеличение доли углеводородов C_{19+} , в эксперименте ($H_2/CO = 3$), скорее связано с реакциями вторичного гидропреобразования углеводородов СФТ. Это можно объяснить усиливающимся спилловером водорода по мере увеличения его парциального давления. Такой спилловер водорода, в свою очередь, увеличивает концентрацию Бренстедовских кислотных центров на поверхности цеолита и, таким образом, поверхностную концентрацию ионов карбения, образующихся при протонировании олефинов. Увеличение поверхностной концентрации ионов карбения ускоряет их реакцию с олефинами, что в конечном итоге приводит к олигомеризации углеводородов [118].

Разбавление синтез-газа азотом снижает активность процесса СФТ и ГП на 25% (производительность по C_{5+}) по сравнению с реакцией с чистым синтез-газом при том же соотношении H_2/CO (смотри табл. 18), из-за снижения парциальных давлений реагентов (CO и H_2). Селективность по углеводородам C_{5+} (в табл. 18), а также парафинам (C_{19+} , в табл. 19) при разбавлении незначительно возрастает. Эти изменения определяются в первую очередь составляющей процесса СФТ: снижение парциального давления H_2 увеличивает вероятность роста цепи и, соответственно, селективность по длинноцепочечным углеводородам. Кроме того, снижение парциального давления водорода снижает вклад гидрокрекинга и гидроизомеризации, что проявляется в уширении распределения образующихся

парафинов, а также в смещении его максимума в сторону более тяжелых продуктов (смотри рис. 35 б и 36 в). Резкий рост выхода разветвленных олефинов, преимущественно бензинового ряда, наблюдаемый в реакции на разбавленном азотом синтез-газе, свидетельствует о том, что в условиях дефицита водорода кислый компонент катализатора преимущественно способствует крекингу первичных углеводородов СФТ. Таким образом, для повышения селективности процесса получения транспортных топлив из разбавленного синтез-газа целесообразно увеличить соотношение H_2/CO в сырьевом синтез-газе до значения чуть выше 2 и/или использовать катализатор Pd/Z. Действительно, увеличение парциального давления водорода увеличивает его спилловер. Основная роль палладия в этой каталитической системе заключается во внедрении спилловерного водорода на поверхность цеолита, тем самым повышая скорость гидроизомеризации и гидрокрекинга парафинов, а также гидрирования олефинов.

Основные результаты и выводы

1. Обнаружен ряд необычных эффектов в СФТ при давлении 6,0 МПа на катализаторе $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. В отличие от СФТ при среднем давлении (2,0 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 $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 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 СО.

3. Варьирование кратности циркуляции в режиме рециркуляции хвостовых газов позволяет регулировать селективность СФТ. Повышение кратности циркуляции до $K_{\text{ц}} = 3$ увеличивает селективность по воскам C_{19+} за счет реадсорбции олефинов $\text{C}_2\text{-C}_4$ 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 $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в промышленном СФТ, где падение активности компенсируется повышением температуры процесса, благоприятствуют особенности работы при давлении 6 МПа. В длительных испытаниях продемонстрированы постоянные конверсия СО 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 $Co-Al_2O_3/SiO_2$ в состав гибридного катализатора $Co-Al_2O_3/SiO_2/ZSM-5/Al_2O_3$ (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™) катализатор Z 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. Дезактивация 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 $Co-Al_2O_3/SiO_2$ 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 цепью, что способствует освобождению центров роста цепи от тяжелых восков.

Список литературы

1. Wood D. A.; Nwaoha C.; Towler B. F. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2012**, 9, p. 196.
2. Savost'yanov A. P.; Yakovenko R. E.; Sulima S. I.; Bakun V. G.; Narochnyi G. B.; Chernyshev V. M.; Mitchenko S. A. The impact of Al₂O₃ promoter on an efficiency of C₅₊ hydrocarbons formation over Co/SiO₂ catalysts via Fischer-Tropsch synthesis *Catalysis Today* **2017**, 279, p. 107.
3. Savost'yanov A. P.; Yakovenko R. E. N., Grigoriy B.; Sulima S. I.; Bakun V. G.; Soromotin V. N.; Mitchenko S. A. Unexpected increase in C₅₊ selectivity at temperature rise in high pressure Fischer-Tropsch synthesis over Co-Al₂O₃/SiO₂ catalyst *Catalysis Communications* **2017**, 99, p. 25.
4. Loosdrecht J.; Balzhinimaev B.; Dalmon J.; Niemantsverdriet J.; Tsybulya S.; Saib A.; Berge P.; Visagie J. Cobalt Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation by oxidation? *Catalysis Today* **2007**, 123, p. 293.
5. Saib A.; Moodley D.; Ciobica I.; Hauman M.; Sigwebela B.; Weststrate C. J.; Niemantsverdriet J.; van de Loosdrecht J. Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts *Catalysis Today* **2010**, 154, p. 271.
6. Keyvanloo K.; Fisher M. J.; Hecker W. C.; Lancee R. J.; Jacobs G.; Bartholomew C. H. Kinetics of deactivation by carbon of a cobalt Fischer-Tropsch catalyst: Effects of CO and H₂ partial pressures *Journal of Catalysis* **2015**, 327, p. 33.
7. Rytter E.; Holmen A. Deactivation and Regeneration of Commercial Type Fischer-Tropsch Co-Catalysts—A Mini-Review *Catalysts* **2015**, 5, p. 478.
8. Wolf M.; Gibson E. K.; Olivier E. J.; Neethling J. H.; Catlow C. A.; Fischer N.; Claeys M. Water-Induced Formation of Cobalt-Support Compounds under Simulated High Conversion Fischer-Tropsch Environment *American Chemical Society Catalysis* **2019**, 9, p. 4902.

9. Rahmati M.; Safdari M.; Fletcher T.; Argyle M.; Bartholomew C. H. Chemical and Thermal Sintering of Supported Metals with Emphasis on Cobalt Catalysts During Fischer–Tropsch Synthesis *Chemical Reviews* **2020**, *120*, p. 4455.
10. van Santen R. A.; Markvoort A. J.; Filot I. A. W.; Ghouri M. M.; Hensen E. J. M. Mechanism and microkinetics of the Fischer–Tropsch reaction *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, p. 17038.
11. Teimouri Z.; Abatzoglou N.; Dalai A. K. Kinetics and Selectivity Study of Fischer–Tropsch Synthesis to C₅₊ Hydrocarbons: A Review *Catalysts* **2021**, *11*, p. 330.
12. Gholami Z.; Tisler Z.; Rubas V. Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors *Catalysis Reviews* **2020**, *41*, p. 255.
13. Todic B.; Ma W.; Jacobs G.; Davis B. H.; Bukur D. B. Effect of process conditions on the product distribution of Fischer–Tropsch synthesis over a Re-promoted cobalt-alumina catalyst using a stirred tank slurry reactor *Journal of Catalysis* **2014**, *311*, p. 325.
14. Todic B.; Nowcki L.; Nikacevic N.; Bukur D. B. Fischer–Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions *Catalysis Today* **2016**, *261*, p. 28.
15. Niu C.; Xia M.; Chen C.; Ma Z.; Jia L.; Hou B.; Li D. Effect of process conditions on the product distribution of Fischer-Tropsch synthesis over an industrial cobalt-based catalyst using a fixed-bed reactor *Applied Catalysis A General* **2020**, *601*.
16. Botes F. Influences of Water and Syngas Partial Pressure on the Kinetics of a Commercial Alumina-Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalyst *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, p. 1859.
17. Van der Laan G. P.; Beenackers A. A. C. M. Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review *Catalysis Reviews* **1999**, *41*, p. 255.
18. Gholami Z.; Zabidi N. A. M.; Gholami F.; Ayodele O. B.; Vakiti M. The influence of catalyst factors for sustainable production of hydrocarbons via Fischer-Tropsch synthesis *Reviews in Chemical Engineering* **2016**, *33*, p. 1.
19. Patent 20040048937 *Fischer-Tropsch catalysts using multiple precursors* Espinoza R. L.; Coy K.; Jothimurugesan K.; Srinivasan N. **2004**

20. Rytter E.; Tsakoumis N. E.; Holmen A. On the selectivity to higher hydrocarbons in Co-based Fischer–Tropsch synthesis *Catalysis Today* **2016**, *261*, p. 3.
21. Dasgupta D.; Wiltowski T. Enhancing gas phase Fischer–Tropsch synthesis catalyst design *Fuel* **2011**, *90*, p. 174.
22. Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts *Applied Catalysis A: General* **1997**, *161*, p. 59.
23. Iglesia E.; Soled S. L.; Fiato R. A. Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt and Ruthenium. Metal Dispersion and Support Effects on Reaction Rate and Selectivity *Journal of Catalysis* **1992**, *137*, p. 212.
24. Gavrilovic L.; Save J.; Blekkan E. A. The Effect of Potassium on Cobalt-Based Fischer–Tropsch Catalysts with Different Cobalt Particle Sizes *Catalysts* **2019**, *9*, p. 8.
25. Pendyala V. R. R.; Jacobs G.; Ma W.; Klettlinger J. L. S.; Yen C. H.; Davis B. H. Fischer-Tropsch synthesis: effect of catalyst particle (sieve) size range on activity, selectivity, and aging of a Pt promoted Co/Al₂O₃ catalyst *Chemical Engineering Journal* **2014**, *249*, p. 279.
26. den Breejen J. P.; Radstake P. B.; Bezemer G. L.; Bitter J. H.; Frøseth V.; Holmen A.; de Jong K. P. On the Origin of the Cobalt Particle Size Effects in Fischer-Tropsch Catalysis *Journal of American Chemical Society* **2009**, *131*, p. 7197.
27. Borg Ø.; Dietzel P. D. C.; Spjelkavik A. J.; Tveten E. Z.; Walmsley J. C.; Diplas S.; Erj S.; Holmen A.; Rytter E. Fischer–Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution *Journal of Catalysis* **2008**, *259*, p. 161.
28. Bezemer G. L.; Bitter J. H.; Kuipers H. P. C. E.; Oosterbeek H.; Holewijn J. E.; Xu X.; Kapteijn F.; van Dillen A. J.; de Jong K. P. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts *Journal of American Chemical Society* **2006**, *128*, p. 3956.
29. Bukur D. B.; Lang X.; Mukesh D.; Zimmerman W. H.; Rosynek M. P.; Li C. Binder/Support Effects on the Activity and Selectivity of Iron Catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1990**, *29*, p. 1588.

30. Borg Ø.; Eri S.; Blekkan E. A.; Storsaeter S.; Wigum H.; Rytter E.; Holmen A. Fischer–Tropsch Synthesis over γ -Alumina-Supported Cobalt Catalysts: Effect of Support Variables *Journal of Catalysis* **2007**, *248*, p. 89.
31. Fu T.; Li Z. Review of Recent Development in Co-Based Catalysts Supported on Carbon Materials for Fischer–Tropsch Synthesis *Chemical Engineering Science* **2015**, *135*, p. 3.
32. Khodakov A. Y.; Griboval-Constant A.; Bechare R.; Zholobenko V. L. Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas *Journal of Catalysis* **2002**, *206*, p. 230.
33. Wang D.; Chen C.; Wang J.; Jia L.; Hou B.; Li D. Silicon carbide supported cobalt for Fischer-Tropsch synthesis: Probing into the cause of the intrinsic excellent catalytic performance *RSC Advances* **2015**, *5*, p. 98900.
34. Wang Y. N.; Xu Y. Y.; Xiang H. W.; Li Y. W.; Zhang B. J. Modeling of Catalyst Pellets for Fischer-Tropsch Synthesis *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, *40*, p. 4324.
35. Qu Z.; Huang W.; Zhou S.; Zheng H.; Liu X.; Cheng M.; Bao X. Enhancement of the catalytic performance of supported-metal catalysts by pretreatment of the support *Journal of Catalysis* **2005**, *234*, p. 33.
36. Zamaniyan A.; Mortazavi Y.; Khodadadi A. A.; Pour A. N. Effect of mass transfer limitations on catalyst performance during reduction and carburization of iron based Fischer-Tropsch synthesis catalysts *Journal of Energy Chemistry* **2013**, *22*, p. 795.
37. Merino D.; Pe´rez-Miqueo I.; Sanz O.; Montes M. On the Way to a More Open Porous Network of a Co–Re/Al₂O₃ Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis: Pore Size and Particle Size Effects on Its Performance *Topics in Catalysis* **2015**, *59*, p. 207.
38. Li H.; Wang J.; Chen C.; Jia L.; Hou B.; Li D. Effects of macropores on reducing internal diffusion limitations in Fischer–Tropsch synthesis using a hierarchical cobalt catalyst *RSC Advances* **2017**, *7*, p. 9436.
39. Yao M.; Yao N.; Liu B.; Li S.; Xu L.; Li X. Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio on the activities of CoRu/ZSM-5 Fischer–Tropsch synthesis catalysts *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5*, p. 2821.

40. Flores C.; Batalha N.; Ordonsky V. V.; Zholobenko V. L.; Baaziz W.; Marcilio N. R.; Khodakov A. Y. Direct Production of Iso-Paraffins from Syngas over Hierarchical Cobalt-ZSM-5 Nanocomposites Synthesized by using Carbon Nanotubes as Sacrificial Templates *ChemCatChem* **2018**, *10*, p. 2291.
41. Fratalocchi L.; Visconti C. G.; Lietti L.; Fischer N.; Claeys M. A promising preparation method for highly active cobalt based Fischer-Tropsch catalysts supported on stabilized Al₂O₃ *Applied Catalysis A: General* **2018**, *556*, p. 92.
42. 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.; Nicolskii A. V.; Mitchenko S. A. Deactivation of Co-Al₂O₃/SiO₂ Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst in Industrially Relevant Conditions *Catalysis Letters* **2020**, *150*, p. 1932.
43. Liu C.; Hong J.; Zhang Y.; Zhao Y.; Wang L.; Wei L.; Chen S.; Wang G.; Li J. Synthesis of c-Al₂O₃ nanofibers stabilized Co₃O₄ nanoparticles as highly active and stable Fischer-Tropsch synthesis catalysts *Fuel* **2016**, *180*, p. 777.
44. Rytter E.; Salman A. R.; Tsakoumis N. E.; Myrstad R.; Yang J.; Lögberg S.; Holmen A.; Rønning M. Hydrophobic catalyst support surfaces by silylation of γ -alumina for Co/Re Fischer-Tropsch synthesis *Catalysis Today* **2018**, *299*, p. 20.
45. Van de Loosdrecht J.; Botes F.; Ciobica I.; Ferreira A.; Gibson P.; Moodley D.; Saib A.; Visagie J.; Weststrate C. J.; Niemantsverdriet J. Fischer-Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II: from elements to applications* Elsevier, Amsterdam, 2013. p. 525.
46. Van Steen E.; Claeys M. Fischer-Tropsch Catalysts for the Biomass-toLiquid Process *Chemical Engineering & Technology* **2008**, *31*, p. 655.
47. Khodakov A. Y.; Chu W.; Fongarland P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels *Chemical Reviews* **2007**, *107*, p. 1692.
48. Yan Z.; Wang Z.; Bukur D. B.; Goodman W. Fischer-Tropsch synthesis on a model Co/SiO₂ catalyst *Journal of Catalysis* **2009**, *268*, p. 196.

49. Zhang Y.; Liu Y.; Yang G.; Sun S.; Tsubaki N. Effects of impregnation solvent on Co/SiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: A highly active and stable catalyst with bimodal sized cobalt particles *Applied Catalysis A General* **2007**, 321, p. 79.
50. Girardon J. S.; Quinet E.; Griboval-Constant A.; Chernavskii P. A.; Gengembre L.; Khodakov A. Y. Cobalt dispersion, reducibility, and surface sites in promoted silica-supported Fischer–Tropsch catalysts *Journal of Catalysis* **2007**, 248, p. 143.
51. Sun S.; Tsubaki N.; Fujimoto K. The reaction performances and characterization of Fischer–Tropsch synthesis Co/SiO₂ catalysts prepared from mixed cobalt salts *Applied Catalysis A General* **2000**, 202, p. 121.
52. Ma W.; Jacobs G.; Keogh R. A.; Bukur D. B.; Davis B. H. Fischer–Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25%Co/Al₂O₃ catalyst *Applied Catalysis A General* **2012**, 437-438, p. 1.
53. Jiang Z.; Zhao Y.; Huang C.; Song Y.; Li D.; Liu Z.; Liu Z. Metal-support interactions regulated via carbon coating – A case study of Co/SiO₂ for Fischer-Tropsch synthesis *Fuel* **2018**, 226, p. 213.
54. Tsubaki N.; Yoneyama Y.; Michiki K.; Fujimoto K. Three-component hybrid catalyst for direct synthesis of isoparaffin via modified Fischer–Tropsch synthesis *Catalysis Communications* **2003**, 4, p. 108.
55. Kibby C.; Jothimurugesan K.; Das T.; Lacheen H. S.; Rea T.; Saxton R. J. Chevron’s gas conversion catalysis-hybrid catalysts for wax-free Fischer–Tropsch synthesis *Catalysis Today* **2013**, 215, p. 131.
56. Sartipi S.; Makkee M.; Kapteijn F.; Gascon J. Catalysis engineering of bifunctional solids for the one-step synthesis of liquid fuels from syngas: a review *Catalysis Science & Technology* **2014**, 4, p. 893.
57. Subramanian V.; Zholobenko V. L.; Cheng K.; Lancelot C.; Heyte S.; Thuriot J.; Paul S.; Ordonsky V. V.; Khodakov A. Y. The Role of Steric Effects and Acidity in the Direct Synthesis of iso-Paraffins from Syngas on Cobalt Zeolite Catalysts *ChemCatChem* **2016**, 8, p. 380.
58. Sartipi S.; Parashar K.; Valero-Romero M.; Santos V.; van der Linden B.; Makkee M.; Kapteijn F.; Gascon J. Hierarchical H-ZSM-5-supported cobalt for the direct

synthesis of gasoline-range hydrocarbons from syngas: Advantages, limitations, and mechanistic insight *Journal of Catalysis* **2013**, *305*, p. 179.

59. Fischer N.; Van Steen E.; Claeys M. Structure sensitivity of the Fischer–Tropsch activity and selectivity on alumina supported cobalt catalysts *Journal of Catalysis* **2013**, *299*.

60. Moodley D.; Claeys M.; van Steen E.; van Helden P.; Kistamurthy D.; Weststrate K.-J.; Niemantsverdriet H.; Saib A.; Erasmus W.; van de Loosdrecht J. Sintering of cobalt during FTS: Insights from industrial and model systems *Catalysis Today* **2020**, *342*, p. 59.

61. Claeys M.; Dry M. E.; Steen E. V.; Berge P.; Booyens S.; Crous R.; Helden P.; Labuschagne J.; Moodley D.; Saib A. Impact of process conditions on the sintering behavior of an alumina supported cobalt FischerTropsch catalyst studied with an in-situ magnetometer *American Chemical Society Catalysis* **2015**, *5*, p. 841.

62. Dalai A. K.; Davis B. H. Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts *Applied Catalysis A General* **2008**, *348*, p. 1.

63. Hazemann P.; Decottignies D.; Maury S.; Humbert S.; Meunier F. C.; Schuurman Y. Selectivity loss in Fischer-Tropsch synthesis: The effect of carbon deposition *Journal of Catalysis* **2021**, *401*, p. 7.

64. Weststrate C. J.; Ciobica I. M.; Saib A. M.; Moodley D.; Niemantsverdriet J. Fundamental issues on practical Fischer–Tropsch catalysts: How surface science can help *Catalysis Today* **2014**, *228*, p. 106.

65. Moodley D.; loosdrecht J.; Saib A.; Overett M.; Datye A.; Niemantsverdriet J. Carbon deposition as a deactivation mechanism of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts under realistic conditions *Applied Catalysis A: General* **2009**, *354*, p. 102.

66. Peña D.; Griboval-Constant A.; Lecocq V.; Diehl F.; Khodakov A. Y. Influence of operating conditions in a continuously stirred tank reactor on the formation of carbon species on alumina supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts *Catalysis Today* **2013**, *215*, p. 43.

67. Niemela M. K.; Krause A. O. I. The long-term performance of Co / SiO₂ catalysts in CO hydrogenation *Catalysis Letters* **1996**, *42*, p. 161.
68. Lin T.; Yu F.; An Y.; Qin T.; Li L.; Gong K.; Zhong L.; Sun Y. Cobalt Carbide Nanocatalysts for Efficient Syngas Conversion to Value-Added Chemicals with High Selectivity *Accounts of Chemical Research* **2021**, *54*, p. 1961.
69. Hazemann P.; Decottignies D.; Maury S.; Humbert S.; Meunier F. C.; Schuurman Y. Selectivity loss in Fischer-Tropsch synthesis: The effect of cobalt carbide formation *Journal of Catalysis* **2021**, *397*, p. 1.
70. Zhong L.; Yu F.; An Y.; Zhao Y.; Sun Y.; Li Z.; Lin T.; Lin Y.; Qi X.; Dai Y.; Gu L.; Hu J.; Jin S. Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas *Nature* **2016**, *538*, p. 84.
71. Bartholomew C. H.; Bowman R. M. Sulfur poisoning of cobalt and iron fischer-tropsch catalysts *Applied Catalysis* **1985**, *15*, p. 59.
72. Ma W.; Jacobs G.; Sparks D. E.; Todic B.; Bukur D. B.; Davis B. H. Quantitative comparison of iron and cobalt based catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis under clean and poisoning conditions *Catalysis Today* **2020**, *343*, p. 125.
73. Adeleke A. A.; Liu X.; Lu X.; Moyo M.; Hildebrandt D. Cobalt hybrid catalysts in Fischer-Tropsch synthesis *Reviews in Chemical Engineering* **2018**, *36*.
74. Asaliev E.; Gryaznov K.; E. K.; Ermolaev I.; Sineva L.; Mordkovich V. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts with different thermally conductive additives *Applied Catalysis A General* **2015**, *505*, p. 260.
75. Asaliev E.; Sineva L.; Sinichkina S.; Solomonik I.; Gryaznov K.; E. P.; Mordkovich V. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer-Tropsch synthesis catalyst *Applied Catalysis A General* **2020**, *601*, p. 117639.
76. Martinez A.; Rollan J.; Arribas M. A.; Cerqueira H. S.; Costa A. F.; Aguiar E. F. S. A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO₂-zeolite Fischer-Tropsch catalysts *Journal of Catalysis* **2007**, *249*, p. 162.
77. Sartipi S.; van Dijk J. E.; Gascon J.; Kapteijn F. Toward bifunctional catalysts for the direct conversion of syngas to gasoline range hydrocarbons: H-ZSM-5 coated Co versus H-ZSM-5 supported Co *Applied Catalysis A General* **2013**, *456*, p. 11.

78. Горшков А. С.; Синева Л. В. Г., К.О.; Митберг Э. Б.; Мордкович В. З. Особенности дезактивации бифункционального кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша при длительных ресурсных испытаниях *Изв. вузов. Химия и хим. технология* **2022**, 65, p. 65.
79. Savost'yanov A. P.; Yakovenko R. E.; Narochniy G. B.; Sulima S. I.; Yakuba E. S.; Mitchenko S. A. Industrial Catalyst for the Selective Fischer–Tropsch Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons *Kinetics and Catalysis* **2017**, 58, p. 81.
80. 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**, 10, p. 7613.
81. In *Mass spectral library*; National Institute of Standards and Technology, 2022.
82. Soromotin V. N.; Sokolov A., N.; Yakovenko R. E.; Savost'yanov A. P. GCMS-based methodology for determining the composition of liquid fischer-tropsch synthesis products *Izvestiya vuzov. Severo-kavkazskiy region. Technical science* **2019**, 3, p. 38.
83. In *PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD)*, 2012.
84. Wang Y. N.; Xu Y. Y.; Li Y. W.; Zhao Y.; Zhang B. J. Heterogeneous modeling for fixed-bed Fischer–Tropsch synthesis: Reactor model and its applications *Chemical Engineering Science* **2003**, 58, p. 867.
85. Mulega A. A.; Yao Y.; Glasser D.; Hildebrandt D. Effect of feeding nitrogen to a fixed bed Fischer-Tropsch reactor while keeping the partial pressures of reactants the same *Chemical Engineering Journal* **2016**, 293, p. 151.
86. Freitas A. C. D.; Guirardello R. Thermodynamic Characterization of Hydrocarbon Synthesis from Syngas using Fischer-Tropsch Type Reaction *Chemical Engineering Transactions* **2015**, 43, p. 1831.
87. Dinse A.; Aigner M.; Ulrich M.; Johnson G. R.; Bell A. T. Effects of Mn promotion on the activity and selectivity of Co/SiO₂ for Fischer–Tropsch Synthesis **2012**, 288, p. 104.

88. Botes F. G.; Niemantsverdriet J. W.; van de Loosdrecht J. A comparison of cobalt and iron based slurry phase Fischer–Tropsch synthesis *Catalysis Today* **2013**, *215*, p. 112.
89. Sadeqzadeh M.; Chambrey S.; Piche S.; Fongarland P.; Luck F.; Curulla-Ferre D.; Schweich D.; Bousquet J.; Khodakov A. Y. Deactivation of a Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalyst by water-induced sintering in slurry reactor: Modeling and experimental investigations *Catalysis Today* **2013**, *215*, p. 52.
90. Jia Y.; Ma W.; Chen D.; Holmen A.; Davis B. H. Fischer–Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity *Applied Catalysis A General* **2014**, *470*, p. 250.
91. Froseth V.; Storsaeter S.; Borg Ø.; Blekkan E. A.; Ronning M.; Holmen A. Steady state isotopic transient kinetic analysis (SSITKA) of CO hydrogenation on different Co catalysts *Applied Catalysis A: General* **2005**, *289*, p. 10.
92. Storsaeter S.; Borg Ø.; Blekkan E. A.; Holmen A. Study of the effect of water on Fischer–Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts *Journal of Catalysis* **2005**, *231*, p. 405.
93. Storsaeter S.; Borg Ø.; Blekkan E. A.; Totdal B.; Holmen A. Fischer–Tropsch synthesis over Re-promoted Co supported on Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂: effect of water *Catalysis Today* **2005**, *100*, p. 343.
94. Okoye-Chine C. G.; Moyo M.; Liu X.; Hildebrandt D. A critical review of the impact of water on cobalt-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis *Fuel Processing Technology* **2019**, *192*, p. 105.
95. Bian G.-Z.; Fujishita N.; Mochizuki T.; Ning W.-S.; Yamada M. Investigations on the structural changes of two Co/SiO₂ catalysts by performing Fischer-Tropsch synthesis *Applied Catalysis A: General* **2003**, *252*, p. 251.
96. Pölmann F.; Kern C.; Röbler S.; Jess A. Accumulation of liquid hydrocarbons in catalyst pores during cobalt-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6*, p. 6593.
97. Jinglin Y.; Xuejin F.; Yuebing X.; Xiaohao L. Investigation of the deactivation behavior of Co catalysts in Fischer-Tropsch synthesis by using encapsulated Co

nanoparticles with controlled SiO₂ shell layer thickness *Catalysis Science & Technology* **2020**, *10*, p. 1182.

98. Shiba N. C.; Liu X.; Mao H.; Qian X.; Hildebrandt D.; Yao Y. Effect of Ru-promotion on the catalytic performance of a cobalt-based Fischer-Tropsch catalyst activated in syngas or H₂ *Fuel* **2022**, *320*.

99. Overett M. J.; Breedts B.; Du Plessis E.; Erasmus W.; van De Loosdrecht J. Sintering as a deactivation mechanism for an alumina supported cobalt Fischer Tropsch synthesis catalyst *Preprints of Papers- American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* **2008**, *53*, p. 126.

100. Kwak G.; Woo M. H.; Kang S. C.; Park H.-G.; Lee Y.-J.; Jun K.-W.; Ha K.-S. In situ monitoring during the transition of cobalt carbide to metal state and its application as Fischer-Tropsch catalyst in slurry phase *Journal of catalysis* **2013**, *307*, p. 27.

101. Yu F.; Lin T.; Wang X.; Li S.; Lu Y.; Wang H.; Zhong L.; Sun Y. Highly selective production of olefins from syngas with modified ASF distribution model *Applied Catalysis A: General* **2018**, *563*, p. 146.

102. Qin T.; Lin T.; Qi X.; Wang C.; Li L.; Tang Z.; Zhong L. S., Y. Tuning chemical environment and synergistic relay reaction to promote higher alcohols synthesis via syngas conversion *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, *285*.

103. Zhang M.; Yu H.; Yu Y.; Wang L. Key roles of formyl insertion mechanism and C-O scission of oxygenates on cobalt carbide in syngas Conversion: A detailed reaction network analysis *Journal of Catalysis* **2022**, *413*, p. 455.

104. Claeys M.; Dry M. E.; van Steen E.; du Plessis E.; van Berge P.; Saib A.; Moodley D. In situ magnetometer study on the formation and stability of cobalt carbide in Fischer-Tropsch synthesis *Journal of Catalysis* **2014**, *318*, p. 193.

105. Moya-Cancino J. G.; Honkanen A.-P.; Van Der Eerden A. M. J.; Oord R.; Monai M.; Ten Have I.; Sahle C. J.; Meirer F.; Weckhuysen B. M.; De Groot F. M. F. In situ X-ray Raman scattering spectroscopy of the formation of cobalt carbides in a Co/TiO₂ Fischer-Tropsch synthesis catalyst *ACS Catalysis* **2021**, *11*, p. 809.

106. Paterson J.; Peacock M.; Ferguson E.; Purves R.; Ojeda M. In Situ Diffraction of Fischer-Tropsch Catalysts – Cobalt Reduction and Carbide Formation *ChemCatChem* **2017**, *9*, p. 3463.
107. Ravenhorst I. K.; Hoffman A. S.; Vogt C.; Boubnov A.; Patra N.; Oord R.; Akatay C.; Meirer F.; Bare S. R.; Weckhuysen B. On the Cobalt Carbide Formation in a Co/TiO₂ Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst as Studied by High-Pressure, Long-Term Operando X-ray Absorption and Diffraction *ACS Catalysis* **2021**, *11*, p. 2956.
108. Petersen A. P.; Claeys M.; Kooyman P. J.; Van Steen E. Cobalt-Based Fischer–Tropsch Synthesis: A Kinetic Evaluation of Metal–Support Interactions Using an Inverse Model System *Catalysts* **2019**, *9*.
109. Yang J.; Rodriguez C. L.; Qi Y.; Ma H.; Holmen A.; Chen D. The effect of co-feeding ethene on Fischer-Tropsch synthesis to olefins over Co-based catalysts *Applied Catalysis A General* **2020**, 598.
110. Niu C.; Xia M.; Chen C.; Ma Z.; Jia L.; Hou B.; Li D. Effect of process conditions on the product distribution of Fischer-Tropsch synthesis over an industrial cobalt-based catalyst using a fixed-bed reactor *Applied Catalysis A: General* **2020**, 601.
111. Sineva L. V.; Asalieva E. Y.; Mordkovich V. Z. The role of zeolite in the Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-zeolite catalysts *Russian Chemical Reviews* **2015**, *84*, p. 1176.
112. Adeleke A. A.; Liu X.; Lu X.; Mahluli M.; Hildebrandt D. Cobalt hybrid catalysts in Fischer-Tropsch synthesis *Reviews in Chemical Engineering* **2020**, *36*, p. 437.
113. Wu L.; Li Z.; Han D.; Wu J.; Zhang D. A preliminary evaluation of ZSM-5/SBA-15 composite supported Co catalysts for Fischer–Tropsch synthesis *Fuel Processing Technology* **2015**, *134*, p. 449.
114. Yakovenko R. E.; Bakun V. G.; Agliullin M. R.; Sulima S. I.; Zubkov I. N.; Pyatikonova V. V.; Bozhenko E. A.; Savost’yanov A. P. Effects of Zeolite Type on Integrated Fischer–Tropsch Synthesis and Hydroprocessing *Petroleum Chemistry* **2022**, *62*, p. 950.

115. Martinez A.; Valencia S.; Murciano R.; Cerqueira H. S.; Costa A. F.; Aguiar E. F. S. Catalytic behavior of hybrid Co/SiO₂-(medium-pore) zeolite catalysts during the one-stage conversion of syngas to gasoline *Applied Catalysis A General* **2008**, *346*, p. 117.
116. Shafer W. D.; Gnanamani M. K.; Graham U. M.; Yang J.; Masuku C. M.; Jacobs G.; Davis B. H. Fischer-tropsch: Product selectivity-the fingerprint of synthetic fuels *Catalysts* **2019**, *9*.
117. Komvokis V. G.; Karakoulia S.; Iliopoulou E. F.; Papapetrou M. C.; Vasalos I. A.; Lappas A. A.; Triantafyllidis K. S. Upgrading of Fischer–Tropsch synthesis bio-waxes via catalytic cracking: Effect of acidity, porosity and metal modification of zeolitic and mesoporous aluminosilicate catalysts *Catalysis Today* **2012**, *196*, p. 42.
118. Ono Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes *Catalysis Today* **2003**, *81*, p. 3.
119. Gafurov M. R.; Mukhambetov I. N.; Yavkin B. V.; Mamin G. V.; Lamberov A. A.; Orlinkii S. B. Quantitative Analysis of Lewis Acid Centers of γ -Alumina by Using EPR of the Adsorbed Anthraquinone as a Probe Molecule: Comparison with the Pyridine, Carbon Monoxide IR, and TPD of Ammonia *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, p. 27410.
120. Liu Z.; Li X.; Asami K.; Fujimoto K. Selective production of iso-paraffins from syngas over Co/SiO₂ and Pd/beta hybrid catalysts *Catalysis Communications* **2005**, *6*, p. 503.
121. Liu Z.; Li X.; Asami K.; Fujimoto K. Insights into a Multifunctional Hybrid Catalyst Composed of Co/SiO₂ and Pd/Beta for Isoparaffin Production from Syngas *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, p. 7329.
122. Kusakari T.; Tomishige K.; Fujimoto K. Hydrogen spillover effect on cumene cracking and n-pentane hydroisomerization over Pt/SiO₂ + H-Beta *Applied Catalysis A: General* **2002**, *224*, p. 219.
123. Link F.; Ahad N.; de Klerk A. Low-Pressure Hydrocracking of Wax over Pt/SiO₂–Al₂O₃ to Produce Kerosene for Synthetic Jet Fuel. In *Catalytic and Noncatalytic Upgrading of Oils*; ACS Publications, 2021. p. 311.

124. Tristantini D.; Logdberg S.; Gevert B.; Borg Ø.; Holmen A. The effect of synthesis gas composition on the Fischer–Tropsch synthesis over Co/ γ -Al₂O₃ and Co–Re/ γ -Al₂O₃ catalysts *Fuel Processing Technology* **2007**, 88, p. 643.
125. Lin Q.; Liu B.; Jiang F.; Fang X.; Xu Y.; Liu X. Assessing the formation of cobalt carbide and its catalytic performance under realistic reaction conditions and tuning product selectivity in a cobalt-based FTS reaction *Catalysis Science & Technology* **2019**, 9, p. 3238.