

СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ОЛЕФИНОВ НА КАТАЛИЗАТОРЕ $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ МЕТОДОМ ФИШЕРА–ТРОПША

© И. Н. Зубков, А. П. Савостьянов, В. Н. Соромотин, О. Д. Денисов,
С. С. Демченко, Р. Е. Яковенко*

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова,
346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, д. 132

* E-mail: jakovenko39@gmail.com

Поступила в Редакцию 17 октября 2022 г.

После доработки 25 декабря 2022 г.

Принята к публикации 25 декабря 2022 г.

Изучен процесс получения углеводородов C_{5+} , в том числе ненасыщенных, на катализаторе $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в проточном и проточно-циркуляционном режимах работы при давлении 2.0 МПа, объемной скорости газа 1000 ч^{-1} , соотношениях H_2/CO в исходном газе 2.0, 1.85 и 1.70, кратности циркуляции 4–16. Определено, что максимальные показатели процесса синтеза углеводородов C_{5+} из CO и H_2 на этом катализаторе — степень превращения CO , селективность и производительность по продуктам C_{5+} — зафиксированы при кратности циркуляции 8 для всего диапазона исследованных соотношений H_2/CO в исходном синтез-газе. Установлено, что при использовании кратности циркуляции, равной 8–16, содержание олефинов в продуктах синтеза увеличивается до ~30 мас%. Обнаружено, что при реализации процесса получения углеводородов методом Фишера–Тропша в проточно-циркуляционном режиме работы скорость дезактивации катализатора снижается, что может являться следствием уменьшения парциального давления воды в реакционной зоне.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша; олефины; циркуляция газа; скорость дезактивации; состав синтез-газа; кобальтовый катализатор

DOI: 10.31857/S0044461822110068; EDN: GQUJLQ

Линейные α -олефины — востребованные прекурсоры в промышленности для производства полиэтилена высокой и низкой плотности, линейных первичных спиртов, детергентов бытового и промышленного назначения, синтетических масел и др. [1]. Большинство потребляемых в мире α -олефинов производится путем олигомеризации этилена. Синтез Фишера–Тропша, представляющий собой реакции гидрополимеризации CO , может рассматриваться как альтернативный способ получения α -олефинов [2, 3]. Практический интерес к синтезу Фишера–Тропша для производства α -олефинов обусловлен возможностью их синтеза с нечетным числом атомов углерода, которые сложно получить традиционными методами.

Недавно нами было обнаружено, что на катализаторе $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в трубчатом реакторе при повышенном давлении (6.0 МПа) использование циркуляции газа способствует росту селективности

по олефинам [4]. Варьирование технологических параметров процесса (давление, состав исходного газа, кратность циркуляции) может привести к изменению распределения состава в сторону требуемых продуктов.

Цель работы — исследование влияния циркуляции газа и соотношения H_2/CO на синтез олефинов в условиях среднего давления (2.0 МПа) на катализаторе $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора. Катализатор $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ готовили методом пропитки пористого носителя — силикагеля (силикагель технический, марка КСКГ, ГОСТ 3956–76, ООО «Салаватский катализаторный завод») водными растворами $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (ГОСТ 4528–78, НПФ ООО «Балтийская мануфакту-

ра») и промотора — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (ГОСТ 3757–75, НПФ ООО «Балтийская мануфактура») в течение 0.5 ч при температуре 80°C. Гранулы катализатора сушили по 4 ч при температурах 80 и 100–140°C, затем прокаливали 4 ч при 400°C. Количество солей в пропиточном растворе рассчитывали таким образом, чтобы содержание в готовом катализаторе кобальта составляло 20 мас%, а оксида алюминия — 1 мас%.

Методики каталитических и физико-химических исследований. Для анализа распределения частиц активного металла (кобальта) в катализаторе использовали метод просвечивающей электронной микроскопии. Исследование катализатора осуществляли на микроскопе Tescan G2 Spirit BioTWIN (FEI) с ускоряющим напряжением 120 кВ. Образец исходного катализатора предварительно восстанавливали азото-водородной смесью: 10% H_2 (водород газообразный, марка А, ГОСТ 3022–80, АО «Московский газоперерабатывающий завод») + 90% N_2 (азот нулевой, газообразный, марка Б, ТУ 6-21-39–96, АО «Московский газоперерабатывающий завод») при линейном нагреве от комнатной температуры до 500°C в течение 1 ч. Образец катализатора измельчали в токе CO_2 (диоксид углерода жидкий, ГОСТ 8050–85, АО «Московский газоперерабатывающий завод»), а затем в виде суспензии изопропиловый спирт–катализатор (изопропиловый спирт, х.ч., АО «ЭКОС-1») наносили на медные сетки.

Определение фазового состава восстановленного катализатора осуществляли методом прецизионной рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения на станции рентгеноструктурного анализа Курчатовского научно-исследовательского центра. Дифрактограмма снята при длине волны излучения 0.0793508 нм с использованием геометрии «на пропускание» и регистрацией рассеянного излучения двухкоординатным детектором Rayonix SX165, стандарт LaB_6 (NIST SRM 660a). Размер пучка на образце составлял 400 мкм. Образец катализатора помещали в криостат размером 300 мкм и вращали вокруг горизонтальной оси во время измерения, что позволяло усреднять дифракционные диаграммы в соответствии с ориентациями образца. Определение качественного фазового состава осуществляли с помощью PDF-2 в программном комплексе Crystallographica.

Каталитические испытания по синтезу углеводородов проводили проточным и проточно-циркуляционным методами в изотермическом реакторе со стационарным слоем катализатора; внутренний диаметр реактора 16 мм, температура 225°C, давление 2.0 МПа, объемная скорость газа (ОСГ) 1000 ч⁻¹,

соотношение H_2/CO на входе в реактор (далее по тексту «исходный») — 1.70, 1.85 и 2, кратность циркуляции ($K_{\text{ц}}$) — 4, 8 и 16. Объем катализатора составлял 10 см³, размер гранул — 1–2 мм. Предварительное восстановление катализаторов проводили в течение 1 ч в токе H_2 при температуре 400°C, ОСГ 1000 ч⁻¹.

Изучение изменения показателей процесса синтеза и функционирования катализатора осуществляли в непрерывном режиме в течение 20–80 ч. Основные показатели процесса получения синтетических углеводородов методом Фишера–Тропша — степень превращения CO , селективность и производительность по различным продуктам реакций синтеза.

Степень превращения CO (X_{CO}) — доля прореагировавшего CO по отношению к его исходному количеству. Степень превращения CO рассчитывали по формуле

$$X_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}^{\text{вх}} - n_{\text{CO}}^{\text{вых}}}{n_{\text{CO}}^{\text{вх}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $n_{\text{CO}}^{\text{вх}}$ и $n_{\text{CO}}^{\text{вых}}$ — количества моль CO на входе и выходе.

Селективность (S_{C_m}) — отношение количества CO , расходуемого на целевую реакцию, к общему количеству CO , пошедшего на все реакции. Селективность по углеводородам C_1 – C_4 рассчитывали по формуле

$$S_{C_m} = \frac{n_{C_m}^{\text{вых}}}{n_{\text{CO}}^{\text{вх}} - n_{\text{CO}}^{\text{вых}} - n_{\text{CO}_2}^{\text{вых}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $n_{C_m}^{\text{вых}}$ — количество моль углеводородов с длиной цепи m -углеродных атомов на выходе, $n_{\text{CO}}^{\text{вх}}$ и $n_{\text{CO}}^{\text{вых}}$ — количества моль CO на входе и выходе, $n_{\text{CO}_2}^{\text{вых}}$ — количество моль CO_2 на выходе.

Селективность по углеводородам C_{5+} ($S_{\text{C}_{5+}}$) рассчитывали по формуле

$$(S_{\text{C}_{5+}}) = 100 - \sum_{m=1}^4 S_{C_m} - S_{\text{CO}_2}. \quad (3)$$

Селективность по CO_2 (S_{CO_2}) рассчитывали по формуле

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{вых}}}{n_{\text{CO}}^{\text{вх}} - n_{\text{CO}}^{\text{вых}}} \cdot 100\%. \quad (4)$$

Для расчета производительности (G) (количество продукта, полученного с единицы объема катализатора) по различным продуктам реакции пользовались формулой

$$G = \frac{m}{V_{\text{кат}} \tau}, \quad (5)$$

где m — масса продукта (кг), $V_{\text{кат}}$ — объем катализатора (м³), τ — время (ч).

О стабильности работы катализатора судили по скорости его дезактивации ($R_{ДК}$), которую рассчитывали как изменение степени превращения СО с течением времени:

$$R_{ДК} = \frac{X_{CO}^H - X_{CO}^K}{\tau}, \quad (6)$$

где X_{CO}^H — начальная степень превращения СО (после 10–15 ч синтеза) (%), X_{CO}^K — конечная степень превращения СО (%), τ — время (ч).

Изменение парциального давления воды (P_{H_2O}) в зависимости от технологического режима определяли с использованием программы для моделирования химико-технологических процессов Aspen Hysys V11 и термодинамического пакета Пенга–Робинсона.

Для проведения физико-химических исследований катализаторов после синтеза осуществляли удаление углеводородов с поверхности катализаторов методом экстракции в аппарате Сокслета. В резервуар, находящийся в центре экстрактора, помещали фильтр Шотта с навеской образца катализатора. Методика предусматривала экстракцию углеводородов в течение 2 ч 1,2-диметилбензолом (ч.д.а., ТУ 2631-088-44493179-03 (изм. 1, 2, ООО НПП «Акватест») и 1 ч *n*-гептаном [эталонный (*n*-Heptane ASTM), Haltermann Carless].

Для понимания вклада зауглероживания поверхности в процесс дезактивации катализаторов, а также изменения состояния активного компонента катализаторов при выбранных технологических параметрах были проведены исследования отработавших катализаторов методом термопрограммированного окисления. Для этого были использованы образцы «сравнения», которые получали обработкой монооксидом углерода (оксид углерода, газообразный, ТУ 6-02-7-101-86, АО «Московский газоперерабатывающий завод») в течение 16 ч при давлении 2.0 МПа, ОСГ 500 ч⁻¹ и температурах 350 (образец 1) и 250°C (образец 2) предварительно восстановленного катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂ (1 ч в токе H₂ при температуре 400°C, ОСГ 1000 ч⁻¹ и давлении 0.1 МПа). Согласно литературным данным [5, 6], в этих условиях формируются фазы аморфного углерода и карбида кобальта соответственно.

Для определения типа углеродных отложений на поверхности и в порах катализаторов проводили термогравиметрические исследования катализаторов после синтеза, используя прибор синхронного термического анализа STA 449 F5 (Netzsch). Условия исследования: масса навески 15–20 мг, корундовый тигель, интервал температур 50–800°C, скорость нагрева 20 град·мин⁻¹; среда окислительная — 21 об%

кислорода (ос.ч., ТУ 2114-001-05798345-2007, АО «Московский газоперерабатывающий завод»), остальное — гелий (газообразный, марка А, ТУ 0271-135-31323949-2005, АО «Московский газоперерабатывающий завод»). Анализ отходящих газов в режиме онлайн проводили на масс-спектрометре QMS 403 Aeolos Quadro (Netzsch).

Продукты синтеза (углеводороды C₅₊) разделяли методом фракционирования, выделяя фракции в зависимости от температуры кипения: до 330°C — углеводороды C₅–C₁₈, выше 330°C — углеводороды C₁₉₊.

Анализ состава синтез-газа и газообразных продуктов синтеза осуществляли методом газоадсорбционной хроматографии на хроматографе марки Кристалл 5000 (ЗАО СКБ «Хроматэк») с детектором по теплопроводности. Колонки насадочные: первая — Hausep R (длина 3.0 м, внутренний диаметр 2.1 мм, адсорбент/фракция = 80/100, ЗАО СКБ «Хроматэк»); вторая — молекулярные сита NaX (длина 3.0 м, внутренний диаметр 2.1 мм, адсорбент/фракция = 80/100, ЗАО СКБ «Хроматэк»). Первую колонку использовали для анализа углеводородов C₁–C₅ и CO₂ (газ-носитель — гелий, расход — 15 мл·мин⁻¹), вторую — для анализа СО, Н₂, N₂ [газ-носитель — аргон (газообразный, высший сорт, ГОСТ 10157-2016, АО «Московский газоперерабатывающий завод»), расход — 15 мл·мин⁻¹]. Режим — температурно-программированный, 80–240°C, скорость нагрева 8 град·мин⁻¹.

Состав углеводородов C₅₊ определяли методом капиллярной газожидкостной хроматомасс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent GC 7890A с масс-детектором MSD 5975C (Agilent Technologies) и колонкой HP-5MS (Agilent Technologies).

Обсуждение результатов

На дифрактограмме исходного восстановленного катализатора (рис. 1, *a*) присутствуют характерные максимумы в области углов $2\theta=18^\circ-55^\circ$, относящиеся к кристаллическим фазам металлического кобальта Co⁰ и оксида CoO; на поверхности катализатора (рис. 1, *b*) присутствуют частицы кобальта размером 3–13 нм, средний размер которых составляет 8 нм.

Состав синтез-газа — один из технологических параметров, оказывающий влияние на основные показатели (степень превращения исходного сырья, селективность образования продуктов, стабильность работы катализатора и др.) процесса получения синтетических углеводородов методом Фишера–Тропша [7]. Как правило, максимальная активность и селективность процесса по углеводородам C₅₊ в проточном режиме работы достигается при соотношении

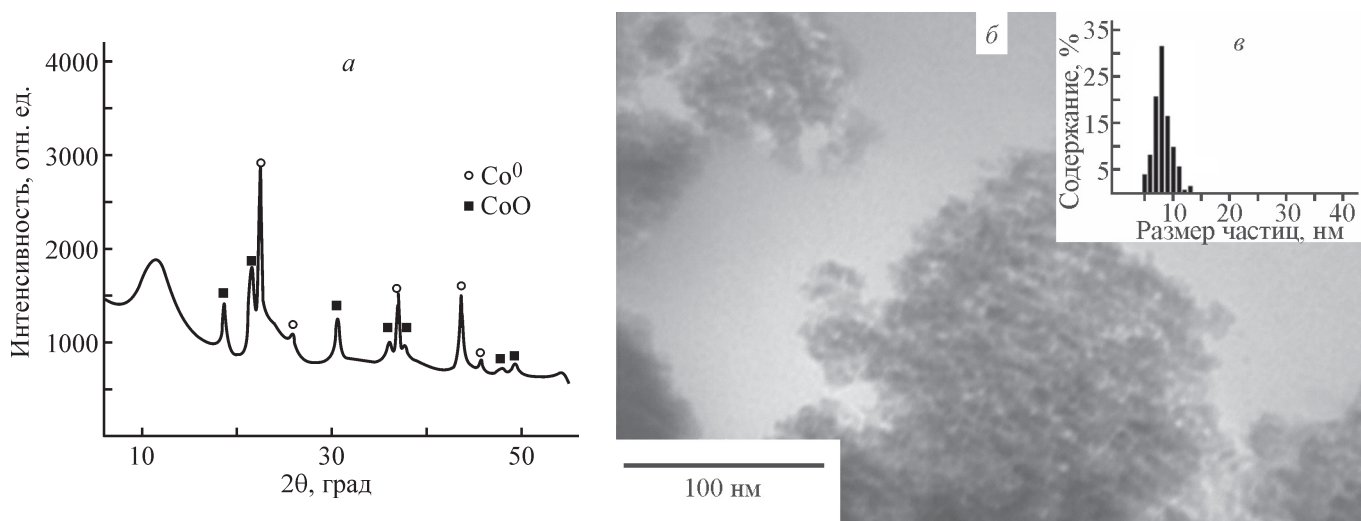


Рис. 1. Фазовый состав и размер частиц катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

a — дифрактограмма исходного восстановленного катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; *б* — его снимок, сделанный с помощью просвечивающей электронной микроскопии; *в* — гистограмма распределения частиц Co , содержащихся в катализаторе, по размерам.

$\text{H}_2/\text{CO} = 2$ [8]. Применение величин H_2/CO , отличных от 2, приводит к снижению производительности процесса получения углеводородов C_{5+} . Повышение $\text{H}_2/\text{CO} > 2$ влечет за собой рост степени превращения CO и уменьшение селективности по углеводородам C_{5+} . Использование синтез-газа с соотношением $\text{H}_2/\text{CO} < 2$ приводит к росту селективности образования углеводородов C_{5+} и снижению доли образующихся газообразных продуктов. Одновременно уменьшение соотношения H_2/CO сопровождается снижением степени превращения CO , вследствие чего осуществить процесс с высокой производительностью становится невозможно.

Использование проточно-циркуляционного режима работы позволяет компенсировать падение степени превращения CO за счет возврата отработанного газа в реактор. К тому же применение циркуляции газа позволяет регулировать состав продуктов синтеза. Возврат с циркулирующим газом углеводородов C_{2+} может способствовать увеличению вероятности роста цепи образующихся углеводородов [9, 10]. При этом смешение исходного и циркулирующего газов обеспечит уменьшение соотношения H_2/CO на входе в реактор, что будет стимулировать образование олефинов. Вследствие того что циркулирующий газ помимо CO и H_2 содержит газообразные углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_4$ и CO_2 , которые могут оказывать различное влияние на основные показатели процесса, важным критерием при таком режиме работы является кратность циркуляции — отношение объемного расхода газа на входе в реактор (сумма циркулирующего и исходного) к расходу исходного синтез-газа.

Действительно, после смешения свежего и циркулирующего газов по мере увеличения кратности циркуляции в интервале 4–16 наблюдается снижение величины H_2/CO (табл. 1) на входе в реактор (рис. 2, точка 2) во всем интервале соотношений H_2/CO в исходном синтез-газе (рис. 2, точка 1).

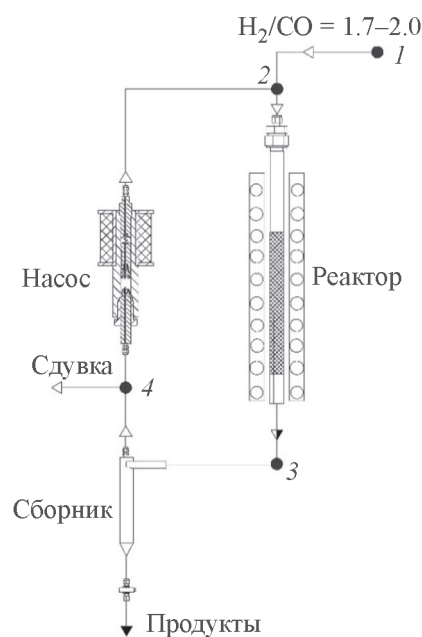


Рис. 2. Блок-схема циркуляционного контура.

1 — исходный синтез-газ; 2 — газ на входе в реактор, после смешения свежего и циркулирующего газов; 3 — газ на выходе из реактора; 4 — сдувочный газ.

Таблица 1

Состав газа на входе в реактор после смешения исходного и циркулирующего газов при температуре 225°C, давлении 2.0 МПа, ОСГ 1000 ч⁻¹ (рис. 2, точка 2)

H ₂ /CO		Кратность циркуляции	Состав сухого газа, об%								P _{H₂}	P _{CO}	P _{H₂} + P _{CO}		
исходный газ	циркулирующий газ		CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅₊	CO ₂					
													МПа		
2.0	—	0	32.94	66.99	—	—	—	—	—	0.07	1.340	0.659	1.999		
	1.59	4	30.68	48.68	16.13	1.47	1.43	0.50	0.14	0.97	0.974	0.614	1.587		
	1.45	8	29.88	43.38	20.93	1.79	1.83	0.57	0.17	1.45	0.868	0.598	1.465		
	1.36	16	30.47	41.53	22.02	1.82	1.75	0.44	0.12	1.85	0.831	0.609	1.440		
1.85	—	0	34.62	65.37	—	—	—	—	—	0.01	1.307	0.692	2.000		
	1.35	4	36.57	49.24	10.59	0.96	1.11	0.58	0.28	0.67	0.985	0.731	1.716		
	1.20	8	37.69	45.34	12.94	1.02	1.21	0.67	0.31	0.82	0.907	0.754	1.661		
	1.16	16	37.07	42.86	15.35	1.17	1.37	0.70	0.31	1.17	0.857	0.741	1.599		
1.70	—	0	36.89	63.06	—	—	—	—	—	0.05	1.261	0.738	1.999		
	1.16	4	41.84	48.60	6.89	0.60	0.71	0.40	0.21	0.75	0.972	0.837	1.809		
	0.98	8	44.17	43.37	9.21	0.81	0.86	0.35	0.20	1.03	0.867	0.883	1.751		
	1.01	16	42.89	43.49	9.90	0.88	0.96	0.49	0.24	1.15	0.870	0.858	1.728		

При переходе от проточного к проточно-циркуляционному режиму ($K_{ц} = 4$) при $H_2/CO = 2.0, 1.85$ и 1.70 в исходном синтез-газе значение H_2/CO на входе в реакторе уменьшается в 1.26, 1.37 и 1.47 раза соответственно. Увеличение кратности циркуляции в диапазоне 4–16 при значении $H_2/CO = 2.0$ в исходном синтез-газе вызывает снижение величины H_2/CO от 1.59 до 1.36 на входе в реактор, в то время как для $H_2/CO = 1.85$ и 1.70 в исходном синтез-газе — от 1.35 до 1.16 и от 1.16 до 1.01 соответственно.

Состав циркулирующего газа представлен в основном метаном, в меньшей степени в нем содержатся углеводороды C_2-C_4 и продукты C_{5+} , а также CO_2 . С повышением кратности циркуляции для всего диапазона величин H_2/CO в исходном синтез-газе содержание всех перечисленных выше компонентов увеличивается. В свою очередь это ведет к уменьшению парциального давления H_2 и CO . Максимальное содержание газообразных продуктов (углеводородов C_1-C_4 и CO_2) в реакционном объеме и, как следствие, минимальное парциальное давление H_2 и CO наблюдаются при работе в проточно-циркуляционном режиме при использовании исходного синтез-газа с соотношением $H_2/CO = 2.0$. Снижение значения H_2/CO до 1.85 и 1.70 в исходном газе характеризуется ростом парциального давления H_2 и CO в реакционной зоне вследствие уменьшения газообразных продуктов (углеводородов C_1-C_4 и CO_2) в сравне-

нии с аналогичными кратностями циркуляции для $H_2/CO = 2.0$.

Для гетерогенных катализаторов, в том числе и катализаторов синтеза Фишера–Тропша, характерно снижение основных показателей процесса с течением времени [11], выражающееся в падении степени превращения CO и снижении доли образующихся целевых продуктов (рис. 3).

Уменьшение соотношения H_2/CO от 2.0 до 1.70 в исходном синтез-газе в проточном режиме работы ведет к снижению степени превращения CO с 76.4 до 65.3% (табл. 2). При этом наблюдаемый эффект изменения селективности образования продуктов C_{5+} и побочных продуктов (углеводородов C_1-C_4) по мере понижения соотношения H_2/CO в исходном синтез-газе выражен в меньшей степени. Активность катализаторов в реакции водяного газа немного выше при низких соотношениях H_2/CO в свежем газе.

При рассмотрении результатов каталитических испытаний, полученных в проточно-циркуляционном режиме работы во всем интервале исследуемых величин H_2/CO в исходном синтез-газе, установлено, что по мере увеличения $K_{ц}$ от 4 до 16 селективность образования углеводородов C_{5+} проходит через максимум, а по газообразным продуктам C_1-C_4 — через минимум. Однако при соотношении $H_2/CO = 1.85$ и $K_{ц} = 4.0$ обнаружено снижение степени превращения CO , доли образующихся конденсированных продук-

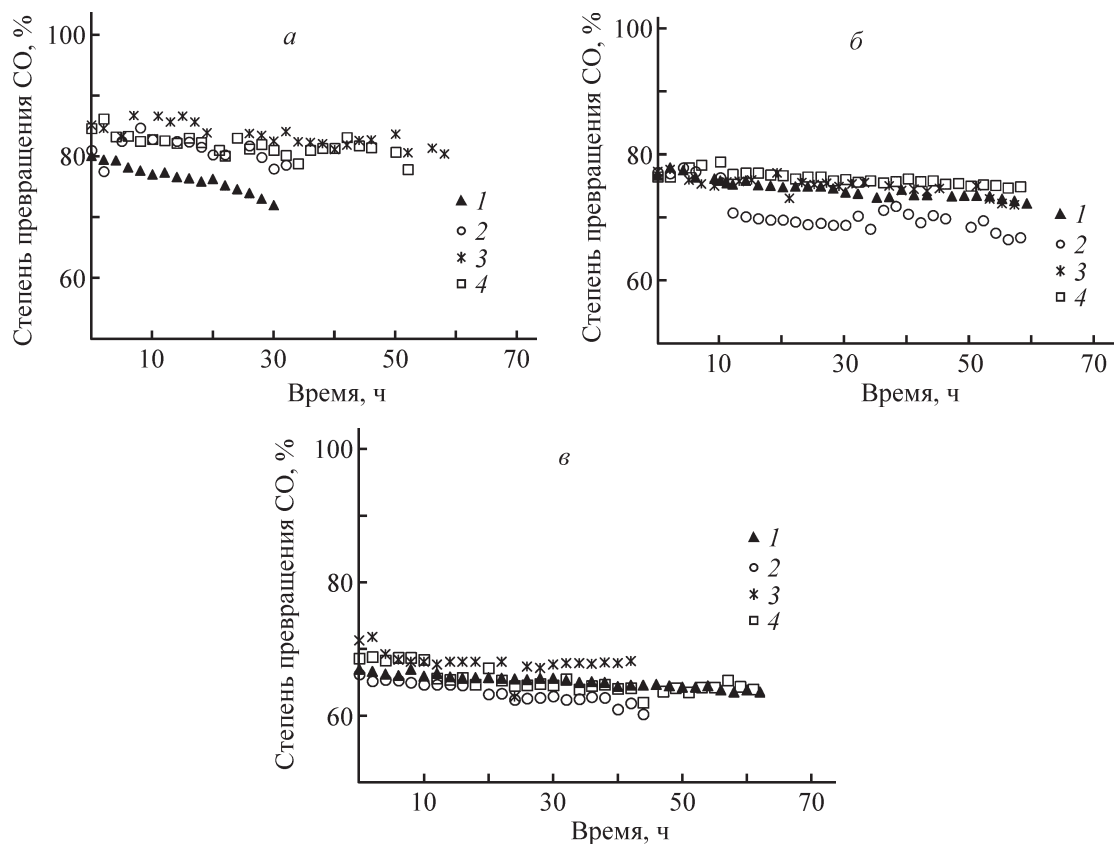


Рис. 3. Зависимость степени превращения CO от продолжительности синтеза углеводородов C_{5+} методом Фишера–Тропша и режима работы (225°C , 2.0 МПа, ОСГ 1000 ч^{-1}) при различной кратности циркуляции (1 — 0, 2 — 4, 3 — 8, 4 — 16) и разных соотношениях H_2/CO в исходном синтез-газе (а — 2.0, б — 1.85, в — 1.70).

Таблица 2

Зависимость селективности и производительности катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в процессе синтеза углеводородов C_{5+} методом Фишера–Тропша от продолжительности испытаний, соотношения H_2/CO в исходном синтез-газе и кратности циркуляции (225°C , 2.0 МПа, ОСГ 1000 ч^{-1})

Кратность циркуляции	Продолжительность, ч	H_2/CO в исходном газе	Степень превращения CO, %	Селективность, %				Производительность по продуктам C_{5+} , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}^{-3}$
				CH_4	$\text{C}_2\text{-C}_4$	C_{5+}	CO_2	
0	32	2.0	76.4	19.6	9.9	68.8	1.8	113.6
4	25		81.1	16.8	9.4	73.0	0.8	126.5
8	56		84.0	15.5	8.3	75.2	1.0	131.9
16	53		80.6	18.8	9.0	70.9	1.3	121.6
0	59	1.85	74.6	17.2	8.4	72.4	2.0	124.0
4	57		69.8	16.4	11.8	70.8	1.0	109.0
8	53		75.1	12.9	8.3	78.0	0.8	135.2
16	58		76.1	13.8	8.3	77.0	0.9	127.4
0	63	1.70	65.3	16.7	8.9	72.3	2.1	115.9
4	44		63.0	12.5	8.9	77.7	0.9	120.7
8	42		68.2	10.9	6.6	81.5	0.9	134.7
16	62		65.3	12.9	8.7	77.1	1.3	121.3

Примечание. Приведены усредненные значения соответствующих параметров каталитической активности катализатора.

тов и увеличение газообразования. Определено, что максимальные селективность и производительность процесса по углеводородам C_{5+} для всего интервала соотношений H_2/CO в исходном синтез-газе достигаются при $K_{ц} = 8$.

Конденсированные продукты синтеза представлены в основном парафинами нормального строения; присутствуют также *изо*-парафины, олефины и оксигенаты (табл. 3). Уменьшение величины H_2/CO от 2.0 до 1.70 в исходном синтез-газе в проточном режиме ведет к изменению соотношения между синтезируемыми группами: росту содержания олефинов в 4.1 раза, а *изо*-парафинов — в 3.0 раза и, как следствие, закономерному уменьшению количества *n*-парафинов; оксигенаты в составе продуктов синтеза обнаружены в следовых количествах. Наблюдаемые тенденции, вероятно, обусловлены снижением скорости гидрирования и увеличением реадсорбции α -олефинов при более высоких парциальных давлениях CO .

Изменение кратности циркуляции при соотношении $H_2/CO = 2.0$ в исходном синтез-газе способствует перераспределению состава образующихся продуктов. Минимальное содержание олефинов обнаружено в продуктах синтеза, полученных при $K_{ц} = 4$. Увеличение кратности циркуляции от 4 до 16 ведет к росту количества образующихся олефинов в 1.7 раза вследствие уменьшения селективности по *n*-парафинам. При этом содержание *изо*-парафинов почти удваивается, а количество оксигенатов остается без изменения. Как и при соотношении $H_2/CO = 2.0$ в исходном синтез-газе, в продуктах синтеза, полученных при значении $H_2/CO = 1.85$, преобладают углеводороды линейного строения, *изо*-парафины присутствуют в незначительных количествах. При дальнейшем обеднении исходного синтез-газа водородом ($H_2/CO = 1.70$) повышение кратности циркуляции сопровождается аналогичными изменениями состава конденсированных продуктов синтеза: рост количества оксигенатов и олефинов при симбатном

Таблица 3

Состав продуктов синтеза углеводородов C_{5+} методом Фишера–Тропша, полученных при температуре 225°C, давлении 2.0 МПа, ОСГ 1000 ч⁻¹ и различных соотношениях H_2/CO в исходном синтез-газе

H_2/CO в исходном синтез-газе	Кратность циркуляции	Группа	Содержание, мас%			Сумма		о/п
			C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19+}			
2.0	0	<i>n</i> -Парафины	28.8	37.5	29.8	96.1	97.9	0.02
		<i>изо</i> -Парафины	0.7	1.1	0.1	1.8		
		Олефины	1.5	0.4	0.0	1.9		
		разв.-Алкены	0.2	0.0	0.0	0.2		
		Сумма	31.2	39.0	29.9	100.0		
	4	<i>n</i> -Парафины	24.4	33.1	32.2	89.7	92.6	0.07
		<i>изо</i> -Парафины	0.9	1.9	0.1	2.9		
		Олефины	4.1	2.4	0.0	6.5		
		Оксигенаты	0.6	0.4	0.0	1.0		
		Сумма	30.0	37.8	32.3	100.0		
	8	<i>n</i> -Парафины	19.0	40.6	27.3	86.9	91.2	0.09
		<i>изо</i> -Парафины	1.0	2.9	0.4	4.3		
Олефины		4.5	3.6	0.0	8.1			
Оксигенаты		0.6	0.2	0.0	0.8			
	Сумма	25.1	47.3	27.7	100.1			
16	<i>n</i> -Парафины	20.1	36.5	25.6	82.2	87.3	0.13	
	<i>изо</i> -Парафины	1.1	3.3	0.7	5.1			
	Олефины	5.3	6.0	0.0	11.3			
	Оксигенаты	0.7	0.7	0.0	1.4			
	Сумма	27.2	46.5	26.3	100.0			

Таблица 3 (продолжение)

Н ₂ /СО в исходном синтез-газе	Кратность циркуляции	Группа	Содержание, мас%			Сумма		о/п
			С ₅ –С ₁₀	С ₁₁ –С ₁₈	С ₁₉₊			
1.85	0	н-Парафины	22.7	26.0	39.2	87.9	93.4	0.06
		изо-Парафины	1.5	2.5	1.5	5.5		
		Олефины	3.5	1.7	0.2	5.4		
		Оксигенаты	0.7	0.5	0.0	1.2		
			Сумма	28.4	30.7	40.9	100.0	
	4	н-Парафины	15.7	24.2	35.2	75.1	82.1	0.19
		изо-Парафины	0.8	3.4	2.8	7.0		
		Олефины	6.0	9.1	0.6	15.7		
		Оксигенаты	1.1	1.1	0.0	2.2		
			Сумма	23.6	37.8	38.6	100.0	
	8	н-Парафины	12.2	21.7	40.8	74.7	79.8	0.21
		изо-Парафины	1.1	2.9	1.1	5.1		
Олефины		5.4	11.2	0.5	17.1			
Оксигенаты		1.1	2.0	0.0	3.1			
		Сумма	19.8	37.8	42.4	100.0		
16	н-Парафины	11.2	21.3	33.7	66.2	70.8	0.38	
	изо-Парафины	0.5	2.7	1.4	4.6			
	Олефины	6.6	18.8	1.6	27.0			
	Оксигенаты	0.9	1.2	0.1	2.2			
		Сумма	19.2	44.0	36.8	100.0		
1.70	0	н-Парафины	14.2	27.0	43.9	85.1	90.5	0.10
		изо-Парафины	1.3	3.3	0.8	5.4		
		Олефины	3.1	5.2	0.3	8.6		
		Оксигенаты	0.3	0.6	0.0	0.9		
			Сумма	18.9	36.1	45.0	100.0	
	4	н-Парафины	12.0	22.7	40.0	74.7	80.1	0.23
		изо-Парафины	0.7	3.0	1.7	5.4		
		Олефины	6.2	11.0	0.9	18.1		
		Оксигенаты	0.6	1.2	0.0	1.8		
			Сумма	19.5	37.9	42.6	100.0	
	8	н-Парафины	11.2	21.2	35.0	67.4	72.2	0.36
		изо-Парафины	0.5	2.7	1.6	4.8		
Олефины		7.1	17.6	1.6	26.3			
Оксигенаты		0.5	1.0	0.0	1.5			
		Сумма	19.3	42.5	38.2	100.0		
16	н-Парафины	7.4	17.5	37.9	62.8	68.0	0.43	
	изо-Парафины	0.4	2.9	1.9	5.2			
	Олефины	5.3	21.9	2.1	29.3			
	Оксигенаты	0.6	1.9	0.2	2.7			
		Сумма	13.7	44.2	42.1	100.0		

Примечание. о/п — отношение массовой доли олефинов к массовой доле парафинов в продуктах синтеза.

снижении *n*-парафинов при неизменной концентрации *изо*-парафинов.

При оценке результатов исследований и эффективности процесса получения олефинов, в том числе α -олефинов, важным критерием являлось их содержание в продуктах и производительность катализатора по этим продуктам (табл. 4). При соотношении $H_2/CO = 2.0$ в исходном синтез-газе в проточном режиме работы в продуктах синтеза обнаружено минимальное содержание олефинов. Максимальная селективность по олефинам достигнута при $H_2/CO = 1.85$ и $K_{ц} = 16$ (27.0 мас%) и $H_2/CO = 1.70$ и $K_{ц} = 8$ и 16 (26.3 и 29.3 мас% соответственно). При этих же значениях технологических параметров зафиксирована максимальная производительность по данным продуктам.

Аналогичные тенденции наблюдаются для содержания α -олефинов — рост доли и производительности процесса по мере уменьшения величины H_2/CO в исходном синтез-газе и увеличения кратности циркуляции. При этом количество α -олефинов в составе получаемых олефинов (отношение α -олефины/олефины) снижается. Вероятно, наблюдаемый эффект является следствием интенсификации протекания вторичных превращений образующихся α -олефинов.

В продуктах синтеза, полученных для всех значений H_2/CO в исходном синтез-газе и кратности циркуляции, присутствуют олефины с числом атомов

в молекуле до C_{18} (рис. 4). Распределение олефинов, синтезированных в проточном режиме работы при соотношении $H_2/CO = 2.0$ и 1.85 в исходном синтез-газе, является мономодальным с максимумом олефинов, приходящимся на C_9 – C_{11} . При снижении H_2/CO до 1.70 в исходном синтез-газе распределение приобретает бимодальный характер с максимумами в области C_7 и C_{13} . Отметим, что при изменении $K_{ц}$ от 4 до 16 при использовании исходного синтез-газа с величиной $H_2/CO = 2.0$ распределение олефинов имеет также мономодальный характер в отличие от распределения при $H_2/CO = 1.85$ и 1.70. В первом случае максимум распределения олефинов приходится на область C_{10} , а во втором и третьем — C_7 и C_{13} . Отметим, что в этих случаях бимодальность проявляется с ростом кратности циркуляции.

Наблюдаемые изменения основных показателей процесса получения продуктов C_{5+} могут быть вызваны уменьшением соотношения H_2/CO на входе в реактор после смешения исходного и циркулирующего газов, а также подачей с циркулирующим газом непредельных углеводородов C_{2+} , которые могут способствовать увеличению вероятности роста цепи α . По мнению авторов [12], этилен может реагировать с адсорбированным CO по механизму внедрения CO с образованием углеводородов с большей длиной цепи. Так, при работе в проточном режиме при соотношении $H_2/CO = 2.0$ в исходном газе (табл. 5) обнаружено минимальное количество ненасыщенных углеводоро-

Таблица 4

Показатели процесса синтеза олефинов методом Фишера–Тропша при температуре 225°C, давлении 2.0 МПа, ОСГ 1000 ч⁻¹

H_2/CO в исходном синтез-газе	Кратность циркуляции	Содержание, мас%		Производительность, кг·м ⁻³ _{кат} ·ч ⁻¹		Отношение α -олефины/олефины
		олефины	α -олефины	олефины	α -олефины	
2.0	0	2.1	0.6	2.4	0.7	0.29
	4	6.5	1.7	8.2	2.2	0.26
	8	8.1	1.7	10.7	2.2	0.21
	16	11.3	2.2	13.7	2.7	0.19
1.85	0	5.4	2.8	6.7	3.5	0.52
	4	15.7	4.1	17.1	4.5	0.26
	8	17.1	3.3	23.1	4.5	0.19
	16	27.0	4.8	34.4	6.1	0.18
1.70	0	8.6	2.9	10.0	3.4	0.34
	4	18.1	3.8	21.8	4.6	0.21
	8	26.3	4.9	35.4	6.6	0.19
	16	29.3	5.0	35.5	6.1	0.17

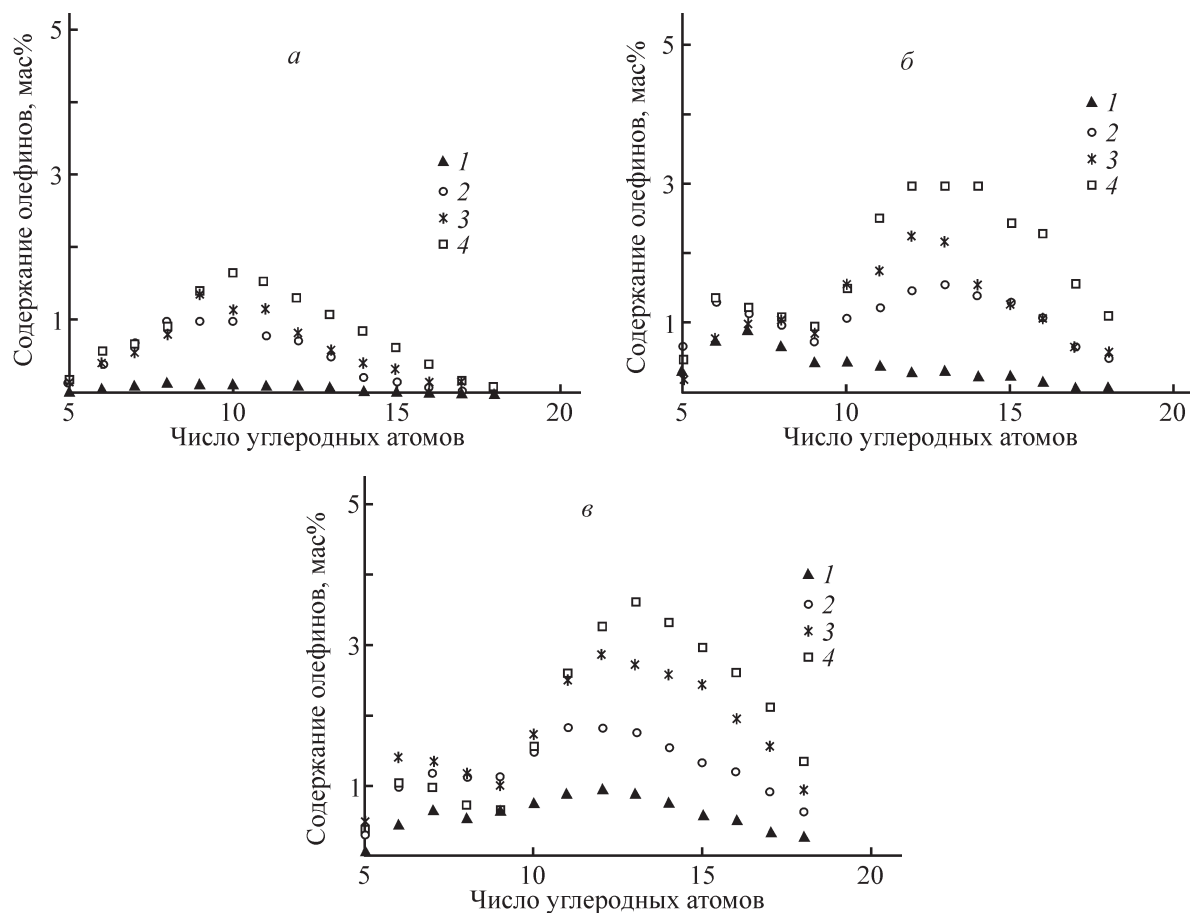


Рис. 4. Зависимость содержания олефинов от числа атомов углерода в углеводородной цепи, полученных в процессе синтеза олефинов методом Фишера–Тропша при температуре 225°C, давлении 2.0 МПа, ОСГ 1000 ч⁻¹ при различной кратности циркуляции (1 — 0, 2 — 4, 3 — 8, 4 — 16) и разных соотношениях H_2/CO в исходном синтез-газе (а — 2.0, б — 1.85, в — 1.70).

Таблица 5

Содержание олефинов C_2 , C_3 и C_4 в продуктах реакции при разной кратности циркуляции в зависимости от соотношения H_2/CO в исходном синтез-газе

H_2/CO в исходном синтез-газе	Олефины	Содержание олефинов при кратности циркуляции, об%			
		0	4	8	16
2.0	C_2	0.022	0.013	0.006	0.005
	C_3	0.278	0.211	0.079	0.093
	C_4	0.125	0.121	0.035	0.054
1.85	C_2	0.034	0.010	0.006	0.005
	C_3	0.427	0.210	0.159	0.154
	C_4	0.158	0.150	0.129	0.136
1.70	C_2	0.038	0.009	0.008	0.008
	C_3	0.436	0.226	0.271	0.235
	C_4	0.184	0.161	0.156	0.158

Примечание. Ошибка измерения составляет 10 отн%, если определяемое значение меньше 0.1; для значений больше 0.1 ошибка составляет 2.5 отн%.

дов C_2-C_4 на входе в реактор (0.425 об%). Понижение H_2/CO до 1.85 и 1.70 в исходном синтез-газе ведет к росту ненасыщенных углеводородов C_2-C_4 в 1.46 и 1.55 раза соответственно (табл. 5). Можно отметить, что переход на проточно-циркуляционный режим работы ($K_{ц} = 4$) во всем интервале соотношений $H_2/CO = 2.0, 1.85$ и 1.70 сопровождается уменьшением ненасыщенных углеводородов C_2-C_4 до 0.35, 0.37 и 0.40 об%. По мере увеличения $K_{ц}$ от 4 до 16 для всего диапазона H_2/CO наблюдается последующее снижение доли олефинов C_2-C_4 ; максимальное количество последних зафиксировано для $H_2/CO = 1.70$ в исходном синтез-газе и уменьшается по мере роста до $H_2/CO = 2.0$.

Важным критерием, определяющим эффективность работы катализаторов в процессе получения углеводородов, является стабильность сохранения основных показателей во времени. В свою очередь понимание причин их изменения необходимо для корректировки условий в случае промышленной реализации процесса получения олефинов из CO и H_2 . Снижение основных показателей процесса с увеличением продолжительности синтеза является следствием дезактивации катализатора [11]. Так, при уменьшении величины H_2/CO в исходном синтез-газе от 2.0 до 1.70 в проточном режиме работы скорость дезактивации катализатора ($R_{дк}$) изменяется в пределах от 0.25 до $0.05\% \cdot ч^{-1}$ (табл. 6). При этом переход на проточно-циркуляционный режим работы ($K_{ц} = 4$) при $H_2/CO = 2.0$ в исходном газе ведет к снижению $R_{дк}$ примерно в 3.6 раза, при этом последующее увеличение $K_{ц}$ от 4 до 16 не оказывает существенного влияния на

скорость дезактивации катализатора — наблюдаемая величина $R_{дк} = 0.07-0.08\% \cdot ч^{-1}$. Можно отметить, что переход на проточно-циркуляционный режим работы ($K_{ц} = 4$) при $H_2/CO = 1.85$ и 1.70 способствует росту $R_{дк}$ более чем в 2 раза. При последующем повышении $K_{ц}$ до 8 наблюдается резкое уменьшение $R_{дк}$ до $0.09-0.07\% \cdot ч^{-1}$. Отметим, что увеличение $K_{ц}$ до 16 при $H_2/CO = 1.85$ ведет к снижению $R_{дк}$ в 3 раза, а при $H_2/CO = 1.70$ скорость дезактивации остается практически неизменной.

Формула определения скорости дезактивации катализатора представлена в разделе при описании методик проведения исследований; причины наблюдаемых эффектов изменения скорости дезактивации катализатора в зависимости от технологического режима обсуждаются ниже.

Ранее нами было предположено [13], что при высокой вероятности роста цепи образующихся продуктов дезактивация катализатора может осуществляться путем блокирования активной поверхности катализатора синтезированными высокомолекулярными продуктами. Вследствие того что содержание продуктов C_{19+} по мере увеличения H_2/CO в свежем синтез-газе от 1.70 до 2.0 уменьшается (табл. 6), вероятно, различия скоростей дезактивации вызваны и другими причинами.

Известно [14, 15], что работа при более высокой степени превращения CO приводит к окислению наночастиц кобальта образующейся реакционной водой, а также к образованию трудновосстанавливаемых соединений кобальта с носителем. При переходе от проточного к проточно-циркуляционному режиму, а так-

Таблица 6

Скорость дезактивации катализатора и парциальное давление воды в зависимости от технологического режима

H_2/CO в исходном синтез-газе	Кратность циркуляции	Скорость дезактивации катализатора, $\% \cdot ч^{-1}$	Парциальное давление воды, МПа	Содержание продуктов C_{19+} , мас%
2.0	0	0.25	0.25	29.9
	4	0.07	0.07	32.3
	8	0.08	0.08	27.7
	16	0.08	0.08	26.3
1.85	0	0.07	0.404	40.9
	4	0.18	0.113	38.6
	8	0.09	0.063	42.4
	16	0.03	0.032	36.8
1.70	0	0.05	0.383	45.0
	4	0.13	0.110	42.6
	8	0.07	0.061	38.2
	16	0.08	0.030	42.1

же при повышении кратности циркуляции от 4 до 16 парциальное давление воды для каждого технологического режима уменьшается (табл. 6). По-видимому, это приводит к сохранению или увеличению степени восстановления катализатора, что является одной из причин снижения скорости дезактивации катализатора. Аналогичные выводы были получены нами [16] при работе ректора в проточно-циркуляционном режиме при давлении 6.0 МПа, ОСГ 1000 ч^{-1} , соотношении $\text{H}_2/\text{CO} = 1.85$ на катализаторе $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

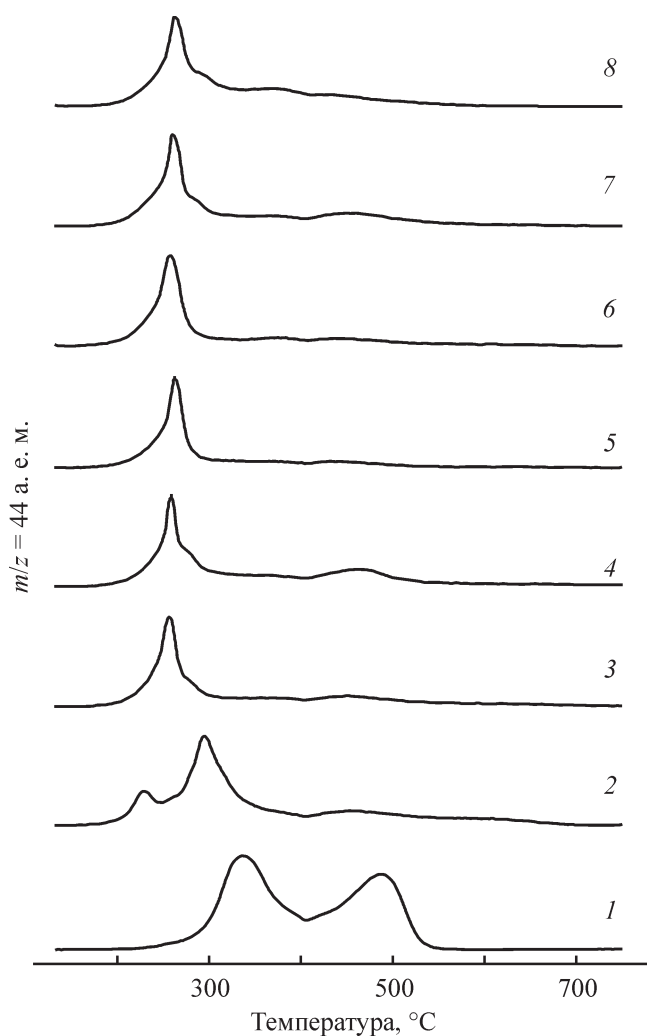


Рис. 5. Кривые термопрограммированного окисления катализаторов.

Катализатор: 1 — подвергнут обработке CO при температуре 350°C , 2 — подвергнут обработке CO при температуре 250°C , 3 — отработавший при $\text{H}_2/\text{CO} = 2.0$ в проточном режиме, 4 — отработавший при $\text{H}_2/\text{CO} = 1.85$ в проточном режиме, 5 — отработавший при $\text{H}_2/\text{CO} = 1.70$ в проточном режиме, 6 — отработавший при $\text{H}_2/\text{CO} = 2.0$ и кратности циркуляции 16, 7 — отработавший при $\text{H}_2/\text{CO} = 1.85$ и кратности циркуляции 16, 8 — отработавший при $\text{H}_2/\text{CO} = 1.70$ и кратности циркуляции 16.

на основании данных рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения (в процессе синтеза не происходило существенного окисления Co^0). Также в структуре отработавших катализаторов не было идентифицировано образования трудновосстанавливаемых соединений металл–носитель.

В свою очередь углерод, образующийся в процессе синтеза вследствие протекания побочных реакций, может необратимо связываться и блокировать поры, а также доступные для реакции активные центры на поверхности катализатора, способствуя нарастанию диффузионных ограничений, вступать во взаимодействие с носителем, а со временем образовывать другие виды частиц, например карбид кобальта, аморфный углерод и графитоподобные поверхностные частицы. На кривой термопрограммированного окисления образца «сравнения» (рис. 5, кривая 2), подвергнутого обработке CO при температуре 250°C (образец 2), два пика выделения CO_2 при температурах 200 и 290°C относятся к окислению карбида кобальта [17], в то время как сигнал в области 300 – 500°C обычно связывают с окислением аморфного углерода или сажи [5, 18]. На кривых термопрограммированного окисления катализаторов, отработавших при различных условиях (рис. 5, кривые 3–8), отсутствуют характерные пики выделения CO_2 , относящиеся к окислению карбида кобальта. В то же время наблюдающийся в интервале температур 265 – 275°C пик отвечает окислению углеводородов, оставшихся в порах катализатора после процедуры экстракции в аппарате Сокслета [6], а широкий сигнал в интервале температур 350 – 450°C обусловлен сгоранием углеродных отложений (сажи), накопленных за время синтеза Фишера–Тропша.

Проведенные исследования отработавших катализаторов методом термопрограммированного окисления позволяют заключить, что зауглероживание их поверхности в выбранных условиях не является основной причиной дезактивации.

Выводы

Результаты исследования показали целесообразность применения проточно-циркуляционного режима для синтеза углеводородов C_{5+} , в том числе ненасыщенных, снижения выхода газообразных продуктов, повышения селективности и производительности по целевым продуктам. Установлена возможность регулирования фракционного и группового состава продуктов синтеза за счет изменения организации потоков в реакторе (проточный и циркуляционный), состава исходного синтез-газа.

Определены значения технологических параметров синтеза углеводородов методом Фишера–Тропша, способствующих интенсификации процесса образования олефинов при давлении 2.0 МПа и объемной скорости газа 1000 ч⁻¹: соотношение H₂/CO в исходном газе 1.70, кратность циркуляции 8–16. При данных значениях технологических параметров содержание и производительность по олефинам в сравнении с проточным режимом работы при давлении 2.0 МПа, объемной скорости 1000 ч⁻¹ и соотношении H₂/CO = 2.0 возрастает от 2.1 до ~29.3 мас% и от 2.4 до 35.5 кг·м⁻³_{кат}·ч⁻¹ соответственно.

Обнаружено, что применение циркуляции газа во всем диапазоне выбранных соотношений H₂/CO в исходном газе и значений кратности циркуляции способствует снижению скорости дезактивации катализатора, вероятно, в результате уменьшения парциального давления воды в реакционной зоне.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90149 и Минобрнауки РФ в рамках государственного задания FENN-2020-0021 (№ заявки 2019-0990) с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) им. М. И. Платова.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

И. Н. Зубков — синтез катализатора, организация сменной работы для проведения экспериментальных исследований, участие в обобщении результатов экспериментальных исследований, подготовка текста статьи; А. П. Савостьянов — определение цели исследования и постановка задач, установление зависимостей между набором технологических параметров и активностью катализатора; Р. Е. Яковенко — разработка методики проведения исследования каталитической активности, проведение расчетов для определения парциального давления воды в зависимости от технологического режима; В. Н. Соромотин — разработка метода анализа состава конденсированных продуктов синтеза, интерпретация результатов работы; О. Д. Денисов — проведение исследований методом термопрограммированного окисления, установление

причин изменений скорости дезактивации катализатора и состояния активного компонента катализатора при выбранных технологических параметрах; С. С. Демченко — фракционирование и определение состава конденсированных продуктов синтеза методом капиллярной газожидкостной хроматомасс-спектрометрии, анализ причин изменения группового состава продуктов в зависимости от состава синтез-газа и режима работы реактора.

Информация об авторах

Зубков Иван Николаевич, м.н.с. лаб. «Катализаторы и технологии переработки углеродсодержащих материалов»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0828-3159>

Савостьянов Александр Петрович, д.т.н., проф., профессор кафедры «Химические технологии»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5319-2443>

Соромотин Виталий Николаевич, м.н.с. лаб. «Катализаторы и технологии переработки углеродсодержащих материалов»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6236-1966>

Денисов Олег Дмитриевич, техник лаб. «Катализаторы и технологии переработки углеродсодержащих материалов»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5366-2812>

Демченко Светлана Сергеевна, техник лаб. «Катализаторы и технологии переработки углеродсодержащих материалов»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8517-8187>

Яковенко Роман Евгеньевич, к.т.н., с.н.с. лаб. «Катализаторы и технологии переработки углеродсодержащих материалов»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9137-7265>

Список литературы

- [1] *Голубь Ф. С., Болотов В. А., Пармон В. Н.* Современные тенденции в области процессов переработки линейных альфа-олефинов в технологически значимые продукты. Часть I // Катализ в пром-сти. 2020. Т. 20. № 6. С. 433–455. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-6-433-455> [*Golub F. S., Bolotov V. A., Parmon V. N.* Modern trends in the processing of linear alpha olefins into technologically important products: Part I // Catal. Ind. 2021. V. 13. N 2. P. 168–186. <https://doi.org/10.1134/S2070050421020069>].
- [2] *Zhai P., Li Y., Wang M., Liu J., Cao Z., Zhang J., Xu Y., Liu X., Li Y.-W., Zhu Q., Xiao D., Wen X.-D., Ma D.* Development of direct conversion of syngas to unsaturated hydrocarbons based on Fischer–Tropsch

- route // Chemistry. 2021. V. 7. N 11. P. 3027–3051. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.08.019>
- [3] *Yahyazadeh A., Dalai A. K., Ma W., Zhang L.* Fischer–Tropsch synthesis for light olefins from syngas: A Review of catalyst development // *Reactions*. 2021. V. 2. N 3. P. 227–257. <https://doi.org/10.3390/reactions2030015>
- [4] *Savost'yanov A. P., Yakovenko R. E., Narochniy G. B., Sulima S. I., Bakun V. G., Soromotin V. N., Mitchenko S. A.* Unexpected increase in C₅₊ selectivity at temperature rise in high pressure Fischer–Tropsch synthesis over Co-Al₂O₃/SiO₂ catalyst // *Catal. Commun.* 2017. V. 99. P. 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.05.021>
- [5] *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 // *J. Catal.* 2015. V. 327. P. 33–47. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.01.022>
- [6] *Moodley D. J., J. Van de Loosdrecht, Saib A. M., Overett M. J., Datye A. K., Niemantsverdriet J. W.* Carbon deposition as a deactivation mechanism of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts under realistic conditions // *Appl. Catal. A: General*. 2009. V. 354. N 1–2. P. 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.11.015>
- [7] *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 // *Appl. Catal. A: General*. 2020. V. 601. P. 117630. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117630>
- [8] *Rytter E., Tsakoumis N. E., Holmen A.* On the selectivity to higher hydrocarbons in Co-based Fischer–Tropsch synthesis // *Catal. Today*. 2016. V. 261. P. 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.020>
- [9] *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 // *Appl. Catal. A: General*. 2020. V. 598. P. 117564. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117564>
- [10] *Muleja A. A., Gorimbo J., Masuku C. M.* Effect of co-feeding inorganic and organic molecules in the Fe and Co catalyzed Fischer–Tropsch synthesis: A Review // *Catalysts*. 2019. V. 9. N 9. P. 746–760. <https://doi.org/10.3390/catal9090746>
- [11] *Argyle M. D., Bartholomew C. H.* Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A Review // *Catalysts*. 2015. V. 5. N 1. P. 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
- [12] *Zhang Y., Yao Y., Chang J., Lu X., Liu X., Hildebrandt D.* Fischer–Tropsch synthesis with ethene co-feeding: Experimental evidence of the CO-insertion mechanism at low temperature // *AIChE J.* 2020. V. 66. N 11. P. e17029. <https://doi.org/10.1002/aic.17029>
- [13] *Соромотин В. Н., Яковенко Р. Е., Медведев А. В., Митченко С. А.* Причины быстрой дезактивации кобальтового катализатора в условиях высокопроизводительного синтеза углеводородов C₁₉₊ по Фишеру–Тропшу // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 6. С. 811–820. <https://doi.org/10.31857/S0453881121060174> [*Soromotin V. N., Yakovenko R. E., Medvedev A. V., Mitchenko S. A.* Reasons for the rapid deactivation of a cobalt catalyst in the high-efficiency Fischer–Tropsch synthesis of C₁₉₊ hydrocarbons // *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. N 6. P. 845–852. <https://doi.org/10.1134/S002315842106015X>].
- [14] *Wolf M., Gibson E. K., Olivier E. J., Neethling J. H., Catlow C. R. A., Fischer N., Claeys M.* Water-induced formation of cobalt-support compounds under simulated high conversion Fischer–Tropsch environment // *ACS Catal.* 2019. V. 9. N 6. P. 4902–4918. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00160>
- [15] *Tucker C. L., Claeys M., Van Steen E.* Decoupling the deactivation mechanisms of a cobalt Fischer–Tropsch catalyst operated at high conversion and «simulated» high conversion // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. N 20. P. 7056–7066. <https://doi.org/10.1039/D0CY00929F>
- [16] *Соромотин В. Н., Яковенко Р. Е., Краснякова Т. В., Светогоров Р. Д., Митченко С. А.* Влияние циркуляции хвостовых газов на активность и селективность Co-SiO₂-катализатора синтеза Фишера–Тропша // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 6. С. 808–815. <https://doi.org/10.31857/S0453881122060144> [*Soromotin V. N., Yakovenko R. E., Krasnyakova T. V., Svetogorov R. D., Mitchenko S. A.* Effect of tail gas recirculation mode on the activity and selectivity of the Co/SiO₂ catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. N 6. P. 765–772. <https://doi.org/10.1134/S0023158422060131>].
- [17] *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 // *J. Catal.* 2013. V. 307. P. 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.029>
- [18] *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 // *J. Catal.* 2021. V. 397. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.03.005>