

УДК 665.6/.7

ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ Re И Al_2O_3 НА СТАБИЛЬНОСТЬ РАБОТЫ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2020 г. Р. Е. Яковенко^а, *, И. Н. Зубков^а, Г. Б. Нарочный^а,
О. П. Папета^а, О. Д. Денисов^а, А. П. Савостьянов^а

^аФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346128 Россия

*e-mail: jakovenko@lenta.ru

Поступила в редакцию 09.07.2019 г.

После доработки 18.10.2019 г.

Принята к публикации 25.10.2019 г.

Представлены результаты исследований стабильности работы кобальтовых катализаторов на основе SiO_2 и Al_2O_3 , промотированных Re и Al_2O_3 , в синтезе углеводородов из CO и H_2 в непрерывных испытаниях в течение 200–300 ч. Полученные катализаторы охарактеризованы методами просвечивающей электронной спектроскопии, термопрограммированного восстановления водородом, термопрограммированной десорбции CO, рентгенофлуоресцентного анализа и испытаны при температуре 200°C, давлении 0.1 МПа и ОСГ 100 ч^{–1}. Определено, что наибольшей активностью обладает кобальтсиликагелевый катализатор, промотированный Al_2O_3 . Установлено, что введение Al_2O_3 в кобальтсиликагелевый катализатор повышает степень превращения CO и селективность по углеводородам C_{5+} , а также ингибирует агрегацию частиц Co в условиях синтеза Фишера–Тропша под действием реакционной среды. Показано, при что введении 0.1 мас. % рения в катализатор Co/ γ - Al_2O_3 начальная степень превращения CO возрастает в 2 раза, однако при этом скорость его дезактивации повышается, что обусловлено практически двукратным увеличением размеров частиц кобальта в процессе синтеза за 300 ч работы.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, кобальтовый катализатор, стабильность работы, углеводороды C_{5+}

DOI: 10.31857/S0453881120020148

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность развития технологий получения синтетических углеводородов на основе синтеза Фишера–Тропша (ФТ) обусловлена, прежде всего, необходимостью переработки нетрадиционных углеродсодержащих ресурсов (попутный нефтяной газ, уголь, биомасса и др.) и ужесточением требований к получаемой продукции [1–3]. Синтез ФТ – это гетерогенный каталитический процесс, который в зависимости от применяемого катализатора и условий синтеза позволяет получать широкий спектр углеводородных продуктов из CO и H_2 [4, 5]. В промышленности наибольшее распространение получили нанесенные кобальтовые катализаторы на основе Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 [6–8]. При использовании носителей на основе Al_2O_3 и TiO_2 часть кобальта образует трудноостанавлива-

емые соединения с подложкой, которые не активны в синтезе ФТ [9, 10]. Снизить степень взаимодействия металл–носитель и повысить селективность в образовании целевого продукта возможно за счет ввода промоторов – благородных металлов Pt, Re, Ru [16–18].

Для применения катализаторов в промышленности с целью получения углеводородов C_{5+} важна их стабильная работа в длительном непрерывном режиме. Недавно была разработана технология и изготовлена на ЗАО “Самарский завод катализаторов” опытно-промышленная партия кобальтсиликагелевого катализатора, промотированного оксидом алюминия [19]. Представляет интерес определение стабильности работы этого катализатора и сравнение ее с известными образцами.

Поэтому целью настоящей работы было изучение стабильности работы кобальтовых катализаторов на различных носителях в синтезе углеводородов из CO и H_2 в длительных непрерывных испытаниях.

Сокращения: ФТ – синтез Фишера–Тропша; ПЭМ – просвечивающая электронная спектроскопия, ТПВ- H_2 – термопрограммированное восстановление водородом, ТПД CO – термопрограммированная десорбция CO, РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ; ОСГ – объемная скорость газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Приготовление катализаторов
синтеза углеводов*

Было приготовлено четыре катализатора синтеза ФТ: Co/SiO₂, Co–Al₂O₃/SiO₂, Co/γ-Al₂O₃, Co–Re/γ-Al₂O₃.

Катализаторы получали методом пропитки пористых носителей. В качестве носителей использовали силикагель марки КСКГ производства ООО “Салаватский катализаторный завод” (ГОСТ 3956-76) и γ-Al₂O₃ марки АН (ТУ 2163-142-60201897-2010) ООО “Новомичуринский катализаторный завод”.

Для приготовления катализаторов применяли пропиточный раствор нитрата кобальта (Co(NO₃)₂) концентрацией 55%. Гранулы носителя погружали в пропиточный раствор нитрата кобальта и выдерживали в течение 0.5 ч при температуре 70–80°C. Введение рения в катализаторы осуществляли совместной пропиткой нитрата кобальта и перрената аммония (NH₄ReO₄). Концентрацию перрената аммония в пропиточном растворе поддерживали таким образом, что в готовом катализаторе содержания Re составляло 0.1 мас. %. Методика приготовления катализатора Co–Al₂O₃/SiO₂ включала в себя совместную пропитку носителя нитратами кобальта и алюминия [19].

После пропитки избыток пропиточного раствора сливали, гранулы влажного катализатора подвергали термообработке в термопрограммированном режиме: 80°C – 4 ч; 100°C – 1 ч, 120°C – 1 ч, 140°C – 1 ч, 400°C – 4 ч, скорость нагрева 10°C/мин.

Методики исследований катализатора

Содержание кобальта в образцах катализаторов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре ARLQUANT'X (“Thermo Scientific”, Швейцария) при следующих условиях: среда – воздух, тефлоновая подложка, эффективная площадь облучения 48.9 мм².

Исследования свежеприготовленных катализаторов методом температурно-программированного восстановления H₂ (ТПВ-H₂) проводили с использованием анализатора ChemiSorb 2750 (“Micromeritics”, США) с детектором по теплопроводности (TCD). Образец массой 0.1–0.15 г помещали в кварцевый реактор, находящийся в термопрограммируемой печи. Перед началом ТПВ-H₂ образец катализатора выдерживали в токе He (20 мл/мин) в течение 2 ч при температуре 200°C для удаления влаги и других адсорбированных газов. Затем образец охлаждали до комнатной температуры и переключали поток на смесь 10% H₂ и 90% N₂ (20 мл/мин). Исследование процесса вос-

становления осуществляли в интервале температур 20–800°C со скоростью нагрева 5°C/мин.

Изучение катализаторов методом температурно-программированной десорбции СО (ТПД СО) проводили с использованием анализатора ChemiSorb 2750 (“Micromeritics”, США) с детектором по теплопроводности (TCD). Образец массой около 0.1 г помещали в U-образный кварцевый реактор и выдерживали в токе гелия (20 мл/мин) в течение 2 ч при температуре 200°C для удаления влаги и других адсорбированных газов. Восстановление вели водородно-азотной смесью (10% H₂ и 90% N₂) в течение 1 ч при температуре 400°C. Импульсную адсорбцию СО до насыщения поверхности образца осуществляли при 20°C в токе гелия (20 мл/мин). После насыщения образец продували гелием (20 мл/мин) в течение 1 ч при температуре 100°C для удаления физически адсорбированного газа. Десорбцию СО проводили, повышая температуру от 100 до 800°C со скоростью 20°C/мин.

Исследование катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) осуществляли на микроскопе Tescan G² Spirit BioTWIN (“FEI”, Нидерланды) с ускоряющим напряжением 120 кВ. Образец исходного катализатора предварительно восстанавливали азотоводородной смесью (10% H₂ + 90% N₂) при линейном нагреве от комнатной температуры до 500°C в течение 1 ч. Образцы измельчали в токе СО₂ и в виде суспензий (изопропиловый спирт-катализатор) наносили на медные сетки.

Для предварительно восстановленных катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии было определено распределение кристаллитов кобальта по размерам. Средний размер кристаллитов вычисляли по формуле (1) [20]:

$$d_{\text{cp}}(\text{Co}^0) = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}, \quad (1)$$

где n_i – число частиц с диаметром d_i .

По этим данным была рассчитана дисперсность кобальта (D , %) [21]:

$$D = \frac{96}{d_{\text{cp}}(\text{Co}^0)}, \quad (2)$$

где $d_{\text{cp}}(\text{Co}^0)$ – средний размер кристаллитов металлического кобальта, нм.

Стандартное отклонение определяли по формуле (3) [30]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum n_i (d_i - d(\text{Co}^0))^2}{\sum n_i}}. \quad (3)$$

Удаление углеводов из пор катализаторов после синтеза (“отмывку”) осуществляли в экстракторе Сокслета. Для этого в резервуар, находя-

щийся в центре экстрактора, помещали фильтр Шотта с навеской образца катализатора. В качестве растворителей использовали 1,2-диметилбензол (*о*-ксилол) и *n*-гептан. Методика “отмывки” катализаторов включала в себя экстракцию углеводородов *о*-ксилолом (2 ч при температуре 144°C) и затем экстракцию *n*-гептаном в течение 1 ч при температуре 98°C.

Синтез углеводородов по методу Фишера–Тропша проводили в стальном проточном реакторе ($d_{\text{вн}} = 16$ мм) со стационарным слоем катализатора (10 см³) при атмосферном давлении (0.1 МПа), объемной скорости газа (ОСГ) 100 ч^{−1}, постоянной температуре (T) 200°C. Предварительно образцы катализатора восстанавливали в токе H₂ при ОСГ = 3000 ч^{−1}, $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Активацию катализаторов осуществляли синтез-газом путем ступенчатого подъема температуры (2.5°C/ч) от 150 до 200°C. После активации катализатора синтез вели в непрерывном режиме в течение 300 ч.

О скорости дезактивации катализаторов судили по параметру $R_{\text{дк}}$ (%/ч), показывающему уменьшение степени конверсии СО за 1 ч работы катализатора. $R_{\text{дк}}$ определяли по формуле (4):

$$R_{\text{дк}} = \frac{X_{\text{СО}}^{\text{н}} - X_{\text{СО}}^{\text{к}}}{\tau}, \quad (4)$$

где $X_{\text{СО}}^{\text{н}}$ — начальная степень конверсии СО, %; $X_{\text{СО}}^{\text{к}}$ — конечная степень конверсии СО, %; τ — время, ч.

Анализ состава синтез-газа и газообразных продуктов синтеза осуществляли методом газ-адсорбционной хроматографии на хроматографе марки Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия) с детектором по теплопроводности, колонки Hayesep R (“Хроматэк”, Россия), и молекулярные сита NaX. Первую колонку использовали для анализа углеводородов C₁–C₅ и СО₂ (газ-носитель — гелий, расход — 15 мл/мин), вторую — для анализа СО, Н₂, N₂ (газ-носитель — аргон, расход — 15 мл/мин); температурно-программированный режим, 80–240°C, скорость нагрева 8°C/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики приготовленных и отработанных катализаторов приведены в табл. 1. Как видно из этих данных, содержание кобальта в исследуемых катализаторах варьируется в пределах 19.7–22.8%.

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения и диаграммы распределения по размерам кристаллитов кобальта для восстановленных катализаторов.

Таблица 1. Физико-химические свойства исходных и отработанных катализаторов

Образец	C(Co), %	Исходные		Отработанные	
		$*d_{\text{ср}}$, нм	$*D$, %	$*d_{\text{ср}}$, нм	$*D$, %
Co/SiO ₂	21.9	14.8 ± 2.8	6.5	—	—
Co–Al ₂ O ₃ /SiO ₂	22.8	8.8 ± 1.6	10.9	7.1 ± 2.0	13.5
Co/γ-Al ₂ O ₃	19.9	21.8 ± 5.9	4.4	—	—
Co–Re/γ-Al ₂ O ₃	19.7	13.9 ± 3.6	6.9	27.6 ± 5.2	3.5

* По данным ПЭМ. Примечание. C(Co), % — концентрация кобальта в катализаторе; $d_{\text{ср}}$, нм — размер кристаллитов Co; D , % — дисперсность кобальта. Прочерки означают, что соответствующие показатели не определяли.

На поверхности Co/SiO₂ катализатора (рис. 1а) имеются частицы кобальта размером 5–20 нм, средний размер частиц составляет 14.8 нм (табл. 1).

Добавка Al₂O₃ в силикагелевый катализатор (рис. 1б) существенно меняет дисперсность активного компонента — ее значение увеличивается с 6.5 до 10.9%. Введение оксида алюминия способствует уменьшению размеров частиц кобальта и сужению распределения частиц по размерам. Вероятно, добавка Al₂O₃ количестве 1.0 мас. % ингибирует агрегацию наночастиц металлического кобальта, что проявляется в наблюдаемом снижении среднего размера частиц. Распределение становится практически мономодальным, средний размер частиц кобальта составляет 8.8 нм, что считается оптимальным для катализаторов синтеза ФТ [22].

Частицы кобальта в катализаторе Co/γ-Al₂O₃ (рис. 1в) имеют средний размер 21.8 нм (табл. 1). Введение рения в состав Co/γ-Al₂O₃ (рис. 1г) приводит к значительному уменьшению средних размеров наночастиц кобальта с 21.8 до 13.9 нм (табл. 1) и, как следствие, увеличению дисперсности с 4.4 до 6.9%. Полученные данные о влиянии добавки рения в катализатор на основе γ-Al₂O₃ согласуются с результатами работ [23–27].

На рис. 2 и в табл. 2 представлены кривые ТПВ–Н₂ образцов катализаторов и их характеристика.

На кривых ТПВ–Н₂ всех образцов присутствуют два интенсивных пика восстановления (рис. 2), относящиеся к переходам Co³⁺ → Co²⁺ в области 262–324°C и Co²⁺ → Co⁰ в области 337–583°C. Наблюдается некоторое смещение пиков 1 и 2 для катализатора Co–Al₂O₃/SiO₂ в диапазон более высоких температур. Это может быть следствием взаимодействия между нанесенными частицами оксида кобальта и Al₂O₃ [28].

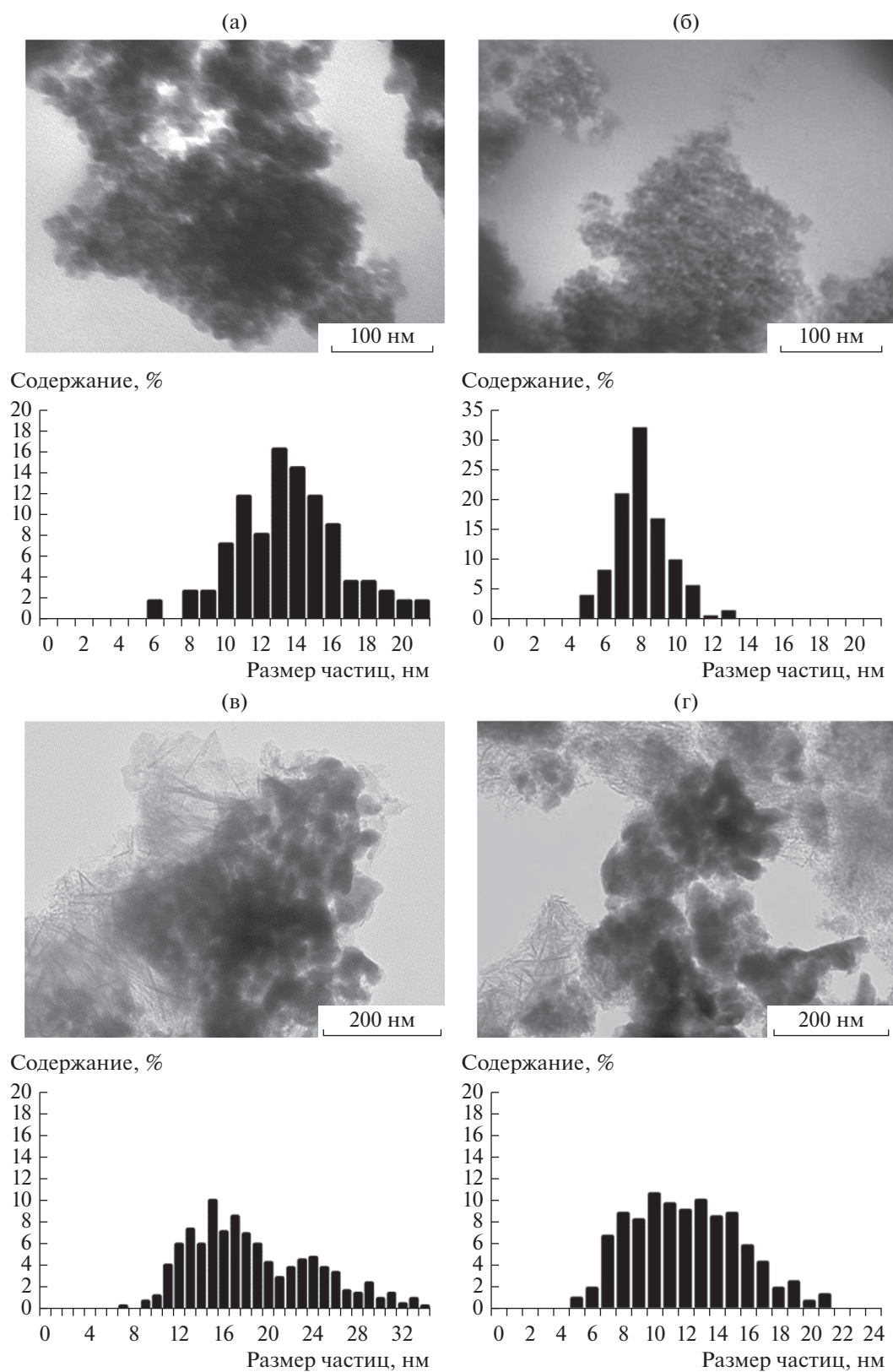


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии восстановленных катализаторов и гистограммы распределения частиц кобальта по размеру: а – Co/SiO_2 , б – $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, в – $\text{Co}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$, г – $\text{Co}-\text{Re}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$.

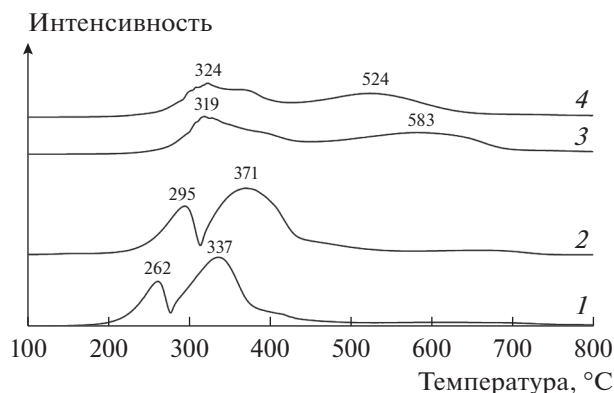


Рис. 2. Кривые ТПВ- H_2 катализаторов: 1 – Co/SiO_2 , 2 – $Co-Al_2O_3/SiO_2$, 3 – $Co/\gamma-Al_2O_3$, 4 – $Co-Re/\gamma-Al_2O_3$.

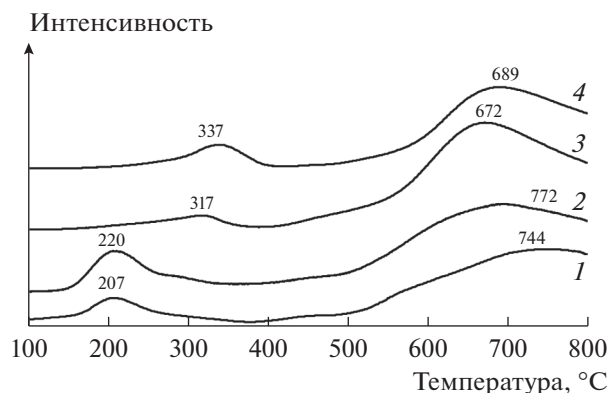


Рис. 3. Профили ТПД CO катализаторов: 1 – Co/SiO_2 , 2 – $Co-Al_2O_3/SiO_2$, 3 – $Co/\gamma-Al_2O_3$, 4 – $Co-Re/\gamma-Al_2O_3$.

Отношение площадей S_2/S_1 двух основных пиков (табл. 2) катализаторов на основе SiO_2 , показывающее количество водорода, пошедшего на переход $Co^{3+} \rightarrow Co^0$, равно 3, что соответствует теоретически ожидаемому значению, исходя из стехиометрии реакций ступенчатого восстановления оксида кобальта Co_3O_4 до Co^0 [29].

Добавка рения в катализатор $Co/\gamma-Al_2O_3$ приводит к смещению температурного максимума пика 2 в сторону более низкой температуры, не оказывая в тоже время существенного влияния на температуру восстановления оксида кобальта Co_3O_4 до CoO (пик 1). Полученные данные о влиянии промотирования рением катализаторов на основе $\gamma-Al_2O_3$ на процесс восстановления CoO до Co^0 согласуются с выводами авторов [23] о роли рения как промотора восстановления. Меньшие значения отношения площадей S_2/S_1 для этих катализаторов, по-видимому, указывают на то, что часть кобальта находится в трудно восстанавливаемой форме.

Адсорбция CO на восстановленных катализаторах была исследована с использованием метода ТПД CO . Кривые ТПД CO для восстановленных образцов приведены на рис. 3.

Все образцы катализаторов имеют ярко выраженные профили температурно-программированной десорбции CO . Наблюдаются два основных

пики десорбции. Первый – низкотемпературный с максимумом 207–220°C для катализаторов на основе SiO_2 и 317–337°C для образцов на основе $\gamma-Al_2O_3$ – можно отнести к десорбции хемосорбированного CO . Второй – высокотемпературный с максимумом 672–772°C – по-видимому, появляется вследствие десорбции CO_2 , образовавшегося из хемосорбированного CO по реакции Будуара [30]. Введение промоторов Al_2O_3 и Re в катализаторы приводит к существенному увеличению количества десорбированного CO в области температур появления первого пика. Лапидусом А.Л. и соавт. [31] было показано, что первый пик в профиле ТПД CO соответствует слабосвязанной адсорбции CO в молекулярной форме на оксидной поверхности катализатора. Он характеризует бифункциональные активные центры поверхности, участвующие в полимеризационном процессе.

В табл. 3 приведены усредненные значения основных параметров каталитической активности образцов в синтезе углеводородов за 300 ч работы в непрерывном режиме.

Все исследованные катализаторы активны в синтезе углеводородов из CO и H_2 . В условиях экспериментов наиболее активен $Co-Al_2O_3/SiO_2$: конверсия CO составляет 78.6%, селективность и производительность по углеводородам C_{5+} – 64.2% и 11.3 кг м⁻³ ч⁻¹ соответственно. Промотирование

Таблица 2. Характеристика профилей ТПВ- H_2 катализаторов

Катализатор	Пик 1		Пик 2		S_2/S_1
	$T, ^\circ C$	площадь $S_1, \%$	$T, ^\circ C$	площадь $S_2, \%$	
Co/SiO_2	262	25.0	337	75.0	3.00
$Co-Al_2O_3/SiO_2$	295	25.0	371	75.0	3.00
$Co/\gamma-Al_2O_3$	319	51.1	583	48.9	0.96
$Co-Re/\gamma-Al_2O_3$	324	50.4	524	49.6	0.98

Таблица 3. Активность катализаторов в синтезе Фишера–Тропша*

Образец	Конверсия CO, %	Селективность, %				Производительность по C ₅₊ , кг м ⁻³ ч ⁻¹	R _{ДК} , %/ч
		CH ₄	C ₂ –C ₄	C ₅₊	CO ₂		
Co/SiO ₂	75.3	18.0	15.4	62.8	3.8	10.2	0.052
Co–Al ₂ O ₃ /SiO ₂	78.6	16.5	15.4	64.2	3.9	11.3	0.047
Co/γ-Al ₂ O ₃ **	41.9	14.4	12.1	71.1	2.4	6.4	0.035
Co–Re/γ-Al ₂ O ₃	68.5	17.9	10.7	65.4	6.0	9.5	0.102

* Условия: 0.1 МПа, 100 ч⁻¹, 200°C.

** Катализатор испытан в непрерывном режиме в течение 200 ч.

оксидом алюминия за счет повышения конверсии CO и селективности по C₅₊ приводит к увеличению на 10.8% производительности катализатора. Кроме того, при введении оксида алюминия наблюдается снижение скорости дезактивации катализатора на 9.6%.

Введение рения в состав катализатора Co/γ-Al₂O₃ способствует увеличению степени конверсии с 41.9 до 68.5%. При этом селективность по углеводородам C₅₊ падает с 71.1 до 65.4% из-за более интенсивного образования газообразных продуктов реакции C₁–C₄ и CO₂. Значительное повышение селективности по CO₂ (в 2.5 раза) для промотированного образца вероятно связано с возрастанием скорости реакции водяного газа за счет облегчения диссоциативной адсорбции CO [32].

Промотирование рением Co/γ-Al₂O₃ катализатора приводит к увеличению скорости его дезактивации в 2.9 раза. Авторы [33, 34] также отмечали, что введение благородных металлов в состав кобальтовых катализаторов способствует их ускоренной дезактивации.

Зависимость конверсии CO и селективности по CH₄ от продолжительности синтеза показаны на рис. 4. В целом все исследуемые катализаторы демонстрируют закономерное снижение конверсии CO во времени [35]. Падение активности сопровождается уменьшением селективности по углеводородам C₅₊ за счет усиления образования метана и CO₂.

Рост селективности по метану во времени может быть следствием накопления в порах катализатора жидких углеводородов C₅₊, что, вероятно, приводит к сокращению количества доступных активных центров роста цепи [32]. С другой стороны, накопление продуктов синтеза в порах катализатора, как отмечают авторы [36], способствует увеличению мольного отношения H₂/CO внутри гранулы катализатора из-за разной скорости диффузии реагентов. Действительно, в [37] было показано, что коэффициенты диффузии водорода и CO через пленку *n*-тетрадекана при 200°C составляют 1.6×10^{-4} и 2.2×10^{-4} м²/с соответ-

ственно. Это приводит к увеличению отношения H₂/CO на поверхности катализатора и росту селективности образования метана [38].

Первые 50 ч синтеза для всех образцов характеризуются наибольшей скоростью падения активности. Возможно, в этот период продолжается стабилизация активного компонента катализатора под действием реакционной среды.

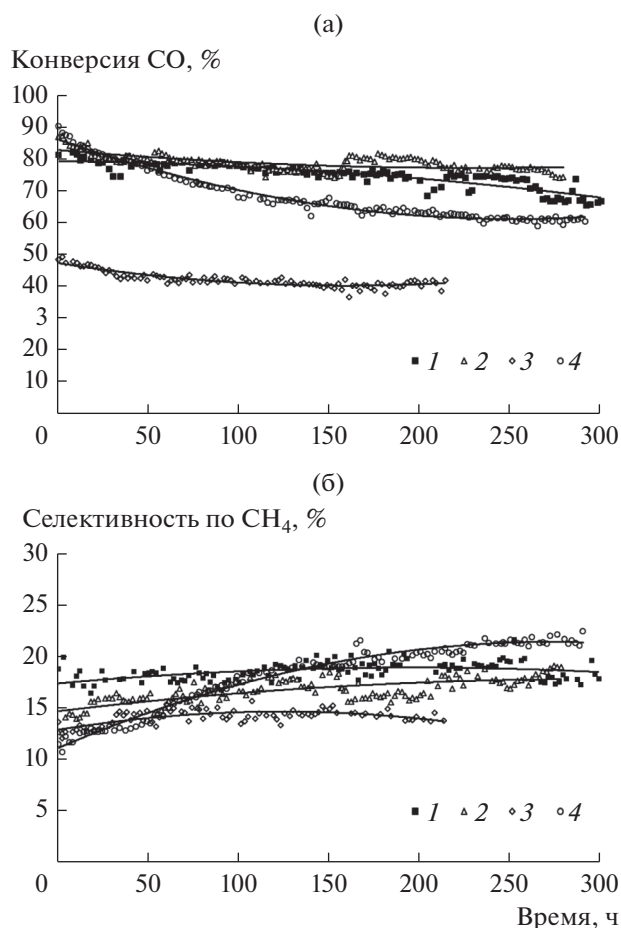


Рис. 4. Зависимости конверсии CO (а) и селективности по CH₄ (б) от продолжительности синтеза: 1 – Co/SiO₂, 2 – Co–Al₂O₃/SiO₂, 3 – Co/γ-Al₂O₃, 4 – Co–Re/γ-Al₂O₃.

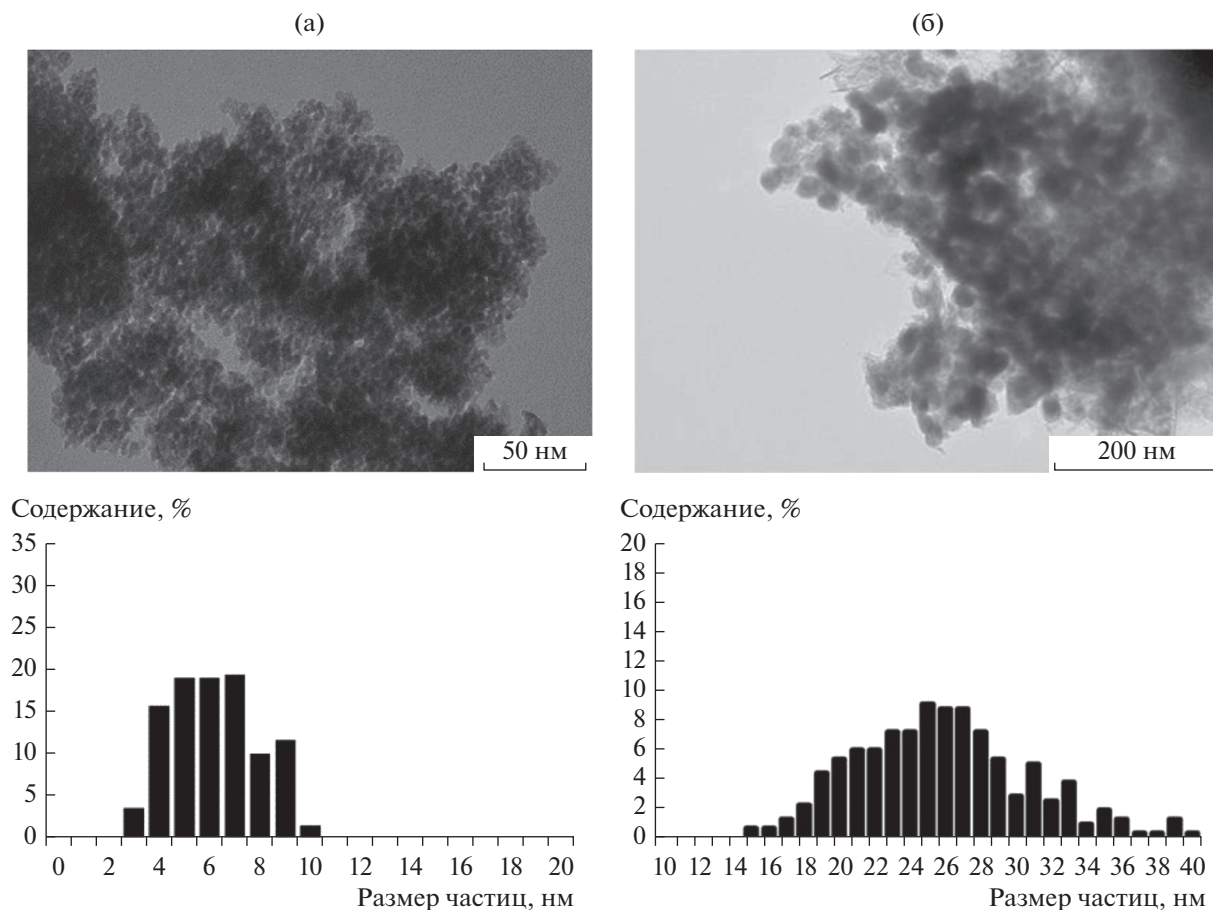


Рис. 5. ПЭМ-микрофотографии катализаторов после синтеза и гистограммы распределения частиц кобальта по размеру: а – Co–Al₂O₃/SiO₂, б – Co–Re/γ-Al₂O₃.

Катализаторы Co/SiO₂ и Co–Al₂O₃/SiO₂ демонстрируют близкую начальную конверсию СО и селективность образования углеводородов C₅₊ и CH₄. Однако после ~250 ч синтеза на образце Co/SiO₂ наблюдается резкое падение активности, которое сопровождается увеличением доли образующегося метана и уменьшением производительности по углеводородам C₅₊.

Для катализаторов на основе γ-Al₂O₃ в начальный период отмечается резкое повышение степени конверсии СО с 48 до 90% при введении добавки рения (рис. 4а). Подобный эффект был обнаружен в работе [39], в которой также фиксировалось и быстрое падение активности катализатора Co–Re/γ-Al₂O₃ в сравнении с образцом без рения.

Процесс потери активности катализатора обычно вызван совокупностью факторов, которые оказывают различное влияние на поведение каталитической системы в процессе синтеза. Образование большого количества воды при высокой степени превращения СО принято считать одной из основных причин дезактивации кобальтовых

катализаторов на основе оксидных носителей. Эффект окисления активного металла под воздействием H₂O приводит к снижению металлической поверхности кобальтового катализатора [11]. При этом скорость окисления активной фазы прямо пропорциональна парциальному давлению воды [40].

Для исследований катализаторов после синтеза методом ПЭМ их выгружали в токе азота и в целях удаления углеводородов из пор подвергали двухступенчатой отмывке *о*-ксилолом и *н*-гептаном. Как показали данные ПЭМ (рис. 5а, табл. 1), дисперсность и распределение частиц Со по размерам в проработавшем ~300 ч образце Co–Al₂O₃/SiO₂ сопоставимы с показателями исходного восстановленного катализатора (рис. 1б). Вероятно, введение Al₂O₃ в кобальтсиликагелевый катализатор помимо повышения конверсии СО и селективности процесса по углеводородам C₅₊ ингибирует агрегацию наночастиц Со в условиях синтеза ФТ под действием реакционной среды, что способствует его стабильной работе.

Для катализатора Co—Re/γ-Al₂O₃ после 300 ч работы наблюдается значительное увеличение среднего размера частиц Co (с 13.9 до 27.6 нм), которое является следствием агломерации частиц кобальта под влиянием реакционной среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена стабильность работы нанесенных кобальтовых катализаторов в синтезе углеводородов из CO и H₂ в непрерывных испытаниях. Определено, что наибольшей активностью обладает кобальтсиликагелевый катализатор, промотированный Al₂O₃. Введение Al₂O₃ в Co/γ-Al₂O₃ повышает степень превращения CO и селективность по углеводородам C₅₊, а также ингибирует агрегацию частиц Co в условиях синтеза ФТ под действием реакционной среды.

Добавление рения в катализатор Co/γ-Al₂O₃ приводит к значительному (в ~2 раза) росту конверсии CO в начальный период его работы (первые 50 ч). Однако скорость дезактивации на промотированном образце выше практически в три раза, что, вероятно, обусловлено двукратным увеличением размеров частиц кобальта под действием реакционной среды. Тем не менее даже после 200 ч синтеза в присутствии Co—Re/γ-Al₂O₃ конверсия CO была больше в 1.5 раза.

Для всех катализаторов в процессе синтеза наблюдается повышение селективности образования метана, что может быть следствием накопления в порах катализатора жидких углеводородов C₅₊, приводящего к возрастанию мольного отношения H₂/CO внутри гранулы катализатора из-за разной скорости диффузии реагентов.

В результате работы определено, что скорость дезактивации катализаторов увеличивается в ряду: Co/γ-Al₂O₃ < Co—Al₂O₃/SiO₂ < Co/SiO₂ < Co—Re/γ-Al₂O₃.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки №10.2980.2017/4.6, и гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-364.2019.3 с использованием оборудования ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prieto G., De Mello M.I.S., Concepcion P., Murciano R., Pergher S.B.C., Martinez A. // ACS Catalysis. 2015. V. 5. P. 3323.
2. Ellepola J., Thijssen N., Grievink J., Baak G., Avhale A., Schijndel J. // Comput. Chem. Eng. 2012. V. 42. P. 2.
3. Крылова А.Ю., Куликова М.В., Ланидус А.Л. // Химия твердого топлива. 2014. № 4. С. 18.
4. Крылова А.Ю. // Химия твердого топлива. 2014. № 1. С. 23.
5. Dry M.E. // Catal. Today. 2002. V. 71. P. 227.
6. Калечиц И.В. Химические вещества из угля. Москва: Химия, 1980. 616 с.
7. Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Mikhailova Ya.V., Sineva L.V., Erofeev A.B. // Solid Fuel Chem. 2011. V. 45. P. 71.
8. Крылова А.Ю. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 6. С. 790.
9. Bessell S. // Appl. Catal. A: Gen. 1993. V. 96. P. 253.
10. Jung J.S., Lee J.S., Choi G., Ramesh S., Moon D.J. // Fuel. 2015. V. 149. P. 118.
11. Ma W., Jacobs G., Keogh R.A., Bukur D.B., Davis B.H. // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 437–438. P. 1.
12. Jacobs G., Ma W., Gao P., Todic B., Bhatelia T., Bukur D.B., Khalid S., Davis B.H. // Top. Catal. 2012. V. 55. P. 811.
13. Ghasvareh P., Smith K.J. // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 9721.
14. Merino D., Perez-Miqueo I., Sanz O., Montes M. // Top. Catal. 2015. V. 59. P. 207.
15. Bor Ø., Eri S., Blekkan E.A., Storsæter S., Wigum H., Rytter E., Holmen A. // J. Catal. 2007. V. 248. P. 89.
16. Xiong J., Borg O., Blekkan E.A., Holmen A. // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 2327.
17. Ланидус А.Л., Павлова В.А., Чинь Н.К., Елисеев О.Л., Гуцин В.В., Давыдов П.Е. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 4. С. 319.
18. Михайлова Я.В., Сви́дерский С.А., Крылова А.Ю., Ланидус А.Л. // Химия твердого топлива. 2010. № 5. С. 60.
19. Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Бакун В.Г. // Катализ в промышленности. 2016. № 1. С. 37.
20. Prieto G., Martínez A., Concepción P., Moreno-Tost R. // J. Catal. 2009. V. 266. P. 129.
21. Wang S., Yin Q., Guo J., Ru B., Zhu L. // Fuel. 2013. V. 108. P. 597.
22. Borg Ø., Dietzel P.D.C., Spjelkavik A.I., Tveten E.Z., Walmsley J.C., Diplas S., Eri S., Holmen A., Rytter E. // J. Catal. 2008. V. 259. P. 161.
23. Tavasoli A., Mortazavi Y., Khodadadi A.A., Mousavi-an M.A. // Catal. Iran. J. Chem. Chem. Eng. 2005. V. 24. P. 9.
24. Das T.K., Jacobs G., Patterson P.M., Conner W.A., Li J., Davis B.H. // Fuel. 2003. V. 82. P. 805.
25. Borg Ø., Hammer N., Eri S., Lindvag O.A., Myrstad R., Blekkan E.A., Rønning M., Rytter E., Holmen A. // Catal. Today. 2009. V. 142. P. 70.
26. Borg Ø., Eri S., Blekkan E.A., Storsæter S., Wigum H., Rytter E., Holmen A. // J. Catal. 2007. V. 248. P. 89.
27. Tavasoli A., Mortazavi Y., Ali K., Ali A.A., Ali M., Ali M. // Catalysts Iran. J. Chem. Chem. Eng. 2005. V. 24. P. 9.
28. Zhang Y., Nagamori S., Hinchiranan S., Vitidsant T., Tsubaki N. // Energy Fuels. 2006. V. 20. P. 417.

29. Pardo-Tarifa F., Cabrera S., Sanchez-Dominguez M., Boutonnet M. // *Int. J. Hydrogen energy*. 2017. V. 42. P. 9754.
30. Fischer N., Steen E., Claeys M. // *J. Catal.* 2013. V. 299. P. 67.
31. Ланидус А.Л., Крылова А.Ю., Михайлова Я.В., Синева Л.В., Ерофеев А.Б. // *Химия твердого топлива*. 2011. № 2. С. 3.
32. Borg Ø., Yu Z., Chen D., Blekkan E.A., Rytter E., Holmen A. // *Top. Catal.* 2014. V. 57. P. 491.
33. Jacobs G., Patterson P.M., Zhang Y., Das T., Li J., Davis B.H. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. V. 233. P. 215.
34. Dalai A.K., Davis B.H. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2008. V. 348. P. 1.
35. Zhou W., Chen J., Fang K., Sun Y.H. // *Fuel Process. Technol.* 2006. V. 87. P. 609.
36. Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A., Via G.H. // *J. Catal.* 1993. V. 143. P. 345.
37. Хасин А.А. // *Газохимия*. 2008. № 2. С. 28.
38. Botes F.G., Niemantsverdriet J.W., Loosdrecht J.A. // *Catal. Today*. 2013. V. 215. P. 112.
39. Vada S., Hoff A., Adnanes E., Schanke D., Holmen A. // *Top. Catal.* 1995. V. 2. P. 155.
40. Jacobs G., Das T.K., Patterson P.M., Li J., Sanchez L., Davis B.H. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 247. P. 335.

Influence of Re and Al₂O₃ on Working Stability of Cobalt Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis

R. E. Yakovenko^{1,*}, I. N. Zubkov¹, G. B. Narochniy¹,
O. P. Papeta¹, O. D. Denisov¹, and A. P. Savost'yanov¹

¹Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 132 Prosveshcheniya Str., Novocherkassk, 346428 Russia

*e-mail: jakovenko@lenta.ru

Received July 9, 2019; revised October 18, 2019; accepted October 25, 2019

The research results of working stability of cobalt catalyst on SiO₂ and Al₂O₃ base with Re and Al₂O₃ promoters in hydrocarbons synthesis from H₂ and CO in continuous trials for 200–300 hours was revealed. The prepared catalysts were characterized by temperature – programmed desorption of hydrogen, transmission electron spectroscopy, temperature – programmed desorption of CO and X-Ray fluorescence spectroscopy and was tested at temperature 200°C, pressure 0.1 MPa and GHSV 100 h⁻¹. It was determined that cobalt silica catalyst promoted with Al₂O₃ has higher activity. It was established that addition of Al₂O₃ into cobalt silica catalyst increase the conversion of CO and selectivity for C₅₊ hydrocarbons and also slow the agglomeration of Co particles in the Fischer–Tropsch synthesis under the reaction conditions. It is shown that with the introduction of 0.1 wt. % of rhenium into Co/γ-Al₂O₃ catalyst, the initial CO conversion increases by 2 times, however, the rate of its deactivation increases, which is caused by almost a twofold increase in the size of cobalt particles during synthesis during 300 hours.

Keywords: Fischer–Tropsch synthesis, cobalt catalyst, C₅₊ hydrocarbons, work stability