УДК 665.6/.7

# ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ И ОЛЕФИНОВ ИЗ СО И H<sub>2</sub> НА КОБАЛЬТОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ЦИРКУЛЯЦИИ ГАЗА

© 2022 г. И. Н. Зубков<sup>*a*</sup>, В. Н. Соромотин<sup>*a*</sup>, А. П. Савостьянов<sup>*a*</sup>, С. А. Митченко<sup>*a*</sup>, Р. Е. Яковенко<sup>*a*</sup>, \*

<sup>а</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346128 Россия

\*e-mail: jakovenko39@gmail.com Поступила в редакцию 25.06.2021 г. После доработки 23.08.2021 г. Принята к публикации 11.09.2021 г.

Представлены результаты исследования синтеза продуктов из СО и  $H_2$  в условиях среднего и высокого давления в режиме циркуляции газа на нанесенном промышленном катализаторе Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. Обнаружено, что повышение давления с 2.0 до 8.0 МПа приводит к увеличению количества образующихся спиртов и олефинов синтеза в 10.5 и 2.0 раза соответственно. Определено, что получаемые в синтезе спирты не являются продуктами гидратации олефинов. Подтвержден нетипичный для синтеза Фишера–Тропша эффект возрастания селективности по продуктам C<sub>5+</sub> с повышением температуры при высоком давлении в режиме рециркуляции газа.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, кобальтовый катализатор, высшие спирты, оксигенаты, олефины

DOI: 10.31857/S0453881122020162

# введение

Синтез Фишера-Тропша (ФТ) - каталитический процесс получения из СО и Н2 широкого набора продуктов: от метана до длинноцепочечных углеводородов (церезинов) и олефинов, а также кислородсодержащих соединений [1, 2]. В настоящее время церезины применяются как компоненты пластичных смазок, изоляционных материалов, в качестве флегматизатора, в косметической продукции, как сырье при изготовлении изопарафиновых масел и др. [3]. Олефины – важнейшие компоненты, используемые в процессах получения поверхностно-активных веществ, поли-α-олефиновых масел, полимерной, косметической и медицинской продукции [4]. Высшие спирты, содержащие от 6 до 22 атомов углерода в цепи, широко используют в промышленности для производства пластификаторов, растворителей и присадок к топливам.

Промышленный синтез указанных продуктов осуществляют из СО и  $H_2$  на кобальтовых и железных катализаторах при среднем давлении [5].

Кобальтовые катализаторы характеризуются большей селективностью в отношении углеводородов линейного строения, меньшей активностью в реакциях водяного газа и Белла—Будуара [6], в то время как железные более селективны в реакциях образования олефинов [7, 8]. В настоящее время для получения высших спиртов из смесей СО и  $H_2$  предлагаются катализаторы на основе Rh [9] и Mo [10], модифицированные катализаторы синтеза метанола [11], а также Со- [12] и Fекатализаторы [13] процесса ФТ.

Ранее [14, 15] мы обнаружили, что в реакциях образования углеводородов из СО и  $H_2$  на промышленном катализаторе Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> при повышенном давлении (6.0 МПа) и циркуляции газа увеличивается доля олефинов в составе продуктов с одновременным ростом селективности по углеводородам C<sub>5+</sub> и C<sub>35+</sub>. Дальнейшее повышение давления может привести к изменению распределения состава в сторону требуемых продуктов. Целью настоящей работы является исследование закономерностей синтеза продуктов в условиях высокого давления (8.0 МПа) в режиме рециркуляции газа на катализаторе Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Сокращения и обозначения: ФТ – синтез Фишера–Тропша; ОСГ – объемная скорость газа; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования процесса ФТ выполнены с использованием катализатора Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, разработанного для селективного синтеза восков [16], технология приготовления которого отработана в промышленных условиях [17]. Катализатор получали методом пропитки пористого носителя – силикагеля марки КСКГ производства ООО "Салаватский катализаторный завол" водным раствором нитрата кобальта (концентрация 55 мас. %) и промотора (нитрата алюминия) в течение 0.5 ч при температуре 80°С. Гранулы сушили по 4 ч при температурах 80 и 100-140°C, затем прокаливали 4 ч при 400°С. Катализатор содержит 20 мас. % Со и 1 мас. % промотирующей добавки оксила алюминия. характеризуется незначительным взаимодействием активного металла с носителем и имеет средний размер частиц кобальта 8-9 нм [18], который принято считать оптимальным для обеспечения высокой производительности в синтезе углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> [19].

#### Методики исследований

Исследования основных показателей процесса проводили в трубчатом реакторе ( $d_{\rm BH} = 16$  мм) со стационарным слоем катализатора (15 см<sup>3</sup>) в проточно-циркуляционном режиме при объемной скорости газа (ОСГ) 1000 ч<sup>-1</sup>, соотношении H<sub>2</sub>/CO = 1.85, давлении 2.0 и 8.0 МПа, в интервале температур 205-225°С. Предварительно катализатор восстанавливали в токе  $H_2$  при ОСГ =  $= 1000 \text{ ч}^{-1}$  и температуре 400°С [20, 21] в течение 1 ч. Продолжительность непрерывных испытаний для значений каждого технологического параметра составляла 30-60 ч. Активность катализатора синтеза углеводородов оценивали по следующим показателям: конверсия СО, селективность и производительность. Селективность по продуктам рассчитывали, как количество СО, израсходованного на данный продукт, к его общему израсходованному количеству [22].

Анализ синтез-газа и газообразных продуктов синтеза осуществляли методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе марки Кристалл 5000 ("Хроматэк", Россия) по методике [20]. Жидкофазные продукты синтеза подвергали фракционированию в зависимости от температуры кипения и определяли групповой состав методом капиллярной газожидкостной хромато-массспектрометрии на газовом хроматографе Agilent GC 7890 ("Agilent", США) с масс-селективным детектором MSD 5975С ("Agilent", США) и капиллярной колонкой HP-5MS. Анализ бензиновой фракции (T<sub>н.к.</sub> = 180°С) проводили путем ввода 1 мкл пробы с разбавлением газом-носителем в соотношении 1 : 500; 2 мкл дизельной фракции (180-330°С) предварительно растворяли в 1 мл

дихлорметана и вводили 1 мкл, без разбавления газом-носителем. Для количественного расчета использовали внешний стандарт. Качественное определение компонентов масс-спектрометрическим методом согласуется с результатами работ [23, 24].

ЯМР-анализ водного слоя осуществляли на приборе Avance Neo с магнитом Ascend 300 MHz ("Bruker", Германия) без ввода дейтерорастворителей. В пробу воды добавляли трет-бутиловый спирт в качестве внутреннего стандарта для количественного расчета.

Углеводороды с поверхности катализатора после синтеза удаляли путем их последовательной экстракции в аппарате Сокслета в течение 1 ч 1,2диметилбензолом (*о*-ксилолом) и затем в течение 1 ч *н*-гептаном.

Морфологию поверхности катализатора изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 200 ("FEI Company", США) с ускоряющим напряжением 30 кВ, оснащенном системой энергодисперсионного анализа для определения элементного состава поверхности образцов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) катализаторов проводили с использованием специализированного источника синхротронного излучения "КИСИ-Курчатов" (Россия) с длиной волны 0.793508 Å, стандарт LaB6. Качественный фазовый состав определяли с помощью PDF-2 [25] в программном комплексе Crystallographica.

Размер наночастиц металлического кобальта для характеристической линии со значением 20 равным 43.6° рассчитывали по уравнению Шеррера [26]:

$$d(\mathrm{Co}^0) = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta},$$

где  $d(\text{Co}^0)$  — средний размер частиц, нм; K — безразмерный коэффициент формы частицы (K = = 0.89);  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\theta$  — брэгговский угол, рад;  $\beta$  — ширина рефлекса на полувысоте, рад.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Характеристика катализатора

Исходный восстановленный и отработавший при давлении 8.0 МПа катализаторы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА).

На СЭМ-изображениях (рис. 1) поверхности катализаторов видны четкие межфазные границы агломератов кобальта шарообразной формы размером 2–3 мкм. Ранее было показано [21], что введение оксида алюминия воздействует на степень гетерогенности, форму и ориентацию зерен



**Рис. 1.** Элементное картографирование поверхности катализаторов: а – исходный восстановленный; б – отработавший при 8.0 МПа.

кристаллитов: при концентрации 0.4—1 мас. % в ходе термообработки образуется большое число однотипных по форме частиц оксидной фазы кобальта, а после их восстановления — частиц металлического кобальта со средним размером 8 нм. На поверхности катализатора после синтеза углеводородов при давлении 8.0 МПа обнаружен углерод, расположение которого совпадает с локализацией агломератов кобальта (рис. 16). Углерод на поверхности отработавшего катализатора может входить в состав синтезированных углеводородов и/или поверхностной фазы карбида кобальта, а также представлять собой углеродные отложения, образующиеся по реакции диспропорционирования СО.

На дифрактограмме восстановленного катализатора (рис. 2, кривая *I*) наблюдается присутствие хорошо окристаллизованных фаз металлического кобальта Co<sup>0</sup> и оксида CoO с характерными максимумами дифракции в области углов  $2\theta = 18^{\circ}-55^{\circ}$ . В структуре образца, отработавшего при высоком давлении (рис. 2, кривая *3*), идентифицирована кристаллическая фаза карбида кобальта Co<sub>2</sub>C, что отличает его от катализаторов, отработавших при давлениях 2.0 МПа (рис. 2, кривая 2) и 6.0 МПа [27]. На дифрактограммах как исходного восстановленного, так и отработавших при давлениях 2.0 и 8.0 МПа образцов оксид кремния дает широкое диффузное гало в области малых углов вследствие его рентгеноаморфности. Для этих образцов размеры наночастиц Со<sup>0</sup>, определенные по уравнению Шеррера, составляют ~10 нм.

#### Каталитические испытания

Давление 2.0 МПа. Показатели процесса получения углеводородов в зависимости от температуры синтеза в проточно-циркуляционном режиме работы при давлении 2.0 МПа представлены в табл. 1.

Установлено, что повышение температуры в диапазоне  $205-225^{\circ}$ С способствует росту конверсии СО и производительности по углеводородам С<sub>5+</sub>. Подъем температуры сопровождается незначительным уменьшением селективности образования углеводородов С<sub>5+</sub> и увеличением доли газообразных продуктов (углеводородов С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>). Наблюдаемые тенденции изменения селек-





Рис. 2. Дифрактограммы катализатора Со– Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>: *1* – исходный восстановленный; *2* – отработавший при 2.0 МПа; *3* – отработавший при 8.0 МПа.

тивности при повышении температуры синтеза характерны для процесса получения синтетических углеводородов [28—30] и объясняются различием энергий активации элементарных стадий роста и обрыва углеводородной цепи.

Основными продуктами синтеза (табл. 2) являются насыщенные углеводороды линейного строения, также обнаружено относительно небольшое количество изопарафинов, олефинов и оксигенатов. Подъем температуры способствует изменению фракционного состава продуктов  $C_{5+}$ в сторону углеводородов с более короткой цепью, доля изопарафинов и олефинов немного увеличивается за счет уменьшения селективности по *н*-парафинам. Содержание обнаруженных оксигенатов, в основном первичных спиртов, составляет 0.3 мас. % и существенно не изменяется с ростом температуры.

Давление 8.0 МПа. Повышение давления процесса синтеза углеводородов с 2.0 до 8.0 МПа оказывает положительное влияние на скорость реакции Фишера—Тропша, селективность и производительность образования углеводородов  $C_{5+}$  (ср. табл. 1 и 3): конверсия СО увеличивается до 77.9%, а производительность по углеводородам  $C_{5+}$  – до 133.0 кг  $M_{\text{кат}}^{-3}$  ч<sup>-1</sup>.

В отличие от результатов исследований при 2.0 МПа, рост температуры при давлении 8.0 МПа сопровождается возрастанием селективности образования углеводородов  $C_{5+}$  и, соответственно, уменьшением доли газообразных продуктов. Подобный "неожиданный отклик" катализатора на повышение температуры наблюдался нами ранее при давлении 6.0 МПа в проточноциркуляционном режиме [14, 15].

Групповой состав конденсированных неполярных продуктов, полученных при 8.0 МПа, приведен в табл. 4. Как и при давлении 2.0 МПа в продуктах синтеза преобладают углеводороды линейного строения и в незначительных количествах присутствуют изопарафины. При этом выход олефинов  $C_5-C_{25}$  увеличивается в 2 раза, а выход первичных спиртов с количеством атомов углерода в цепи от 5 до 16 — на порядок. В водной фазе также обнаружены спирты  $C_1-C_4$ , содержание которых составляет 0.77, 1.1 и 1.83 мас. % при 205, 215 и 225°С соответственно.

С повышением температуры от 205 до 225°С доля углеводородов С19+ снижается, селективность по жидким углеводородам С5-С18 увеличивается. Количество спиртов в продуктах синтеза изменяется незначительно (от 3.7 до 4.2 мас. %), а содержание олефинов растет от 15.6 до 21.0 мас. %. Однако с подъемом температуры от 215 до 225°С доля углеводородов C<sub>19+</sub> возрастает, а доля углеводородов С5-С18 снижается. Вероятно, зафиксированный результат в режиме работы циркуляции газа вызван обеднением синтез-газа водородом на входе в реактор (табл. 3) при повышении температуры, что оказывает положительное влияние на селективность образования углеводородов C<sub>5+</sub>. К тому же циркулирующий газ содержит в своем составе, помимо CO и H<sub>2</sub>, углеводороды

				Селекти	вность, %	Good	G.	G	
Темпера- тура, °С	H <sub>2</sub> /CO в рецикле	Конверсия СО, %	CH	C-C	Cal	CO	003+	Олефины	оксигенаты
			0114	$0_{2}$ $0_{4}$	05+	202	$\mathrm{K}\Gamma\ \mathrm{M}_{\mathrm{K}\mathrm{a}\mathrm{T}}^{-3}\ \mathrm{H}^{-1}$		
205	1.72	26.0	17.8	10.9	69.7	1.6	43.2	2.7	0.1
215	1.63	37.6	20.2	9.4	68.8	1.6	62.1	4.8	0.1
225	1.55	49.3	20.1	11.2	67.6	1.1	80.0	8.3	0.3

Таблица 1. Показатели процесса в зависимости от температуры синтеза\*

\* Условия процесса: P = 2.0 МПа; ОСГ = 1000 ч<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>/CO = 1.85;  $K_{\rm II} = 2.3$ .  $K_{\rm II}$  – коэффициент циркуляции: отношение объемного расхода возвратного газа к объемному расходу свежего синтез-газа.

Примечание: G<sub>C5+</sub>, G<sub>олефины</sub> и G<sub>оксигенаты</sub> – производительность по углеводородам, олефинам и оксигенатам соответственно.

#### ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ И ОЛЕФИНОВ

Too of the second secon	<b>F</b>	Соде	ержание, ма	ıc. %	Сумма		0/П**
Температура, "С	I pyillia	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>19+</sub>			
205	н-Парафины	13.7	47.4	31.6	92.7	02.4	
	Изопарафины	0.2	0.3	0.2	0.7	93.4	
	Олефины	3.5	1.4	1,4	6.3		0.07
	Оксигенаты	0.3	0.0	0.0	0.3		
	Сумма	17.7	49.1	33.2	100.0		
215	н-Парафины	16.4	38.2	35.5	90.1	01.9	
	Изопарафины	0.5	0.6	0.6	1.7	91.0	
	Олефины	5.9	1.7	0.2	7.8		0.08
	Оксигенаты	0.2	0.0	0.0	0.2		
	Сумма	23.0	40.5	36.3	100.0		
225	<i>н</i> -Парафины	16.7	47.9	21.3	85.9	80.2	
	Изопарафины	0.7	1.8	0.8	3.3	09.2	
	Олефины	6.9	3.4	0.1	10.4		0.12
	Оксигенаты	0.3	0.1	0.0	0.4		
	Сумма	24.6	53.2	22.2	100.0		Ţ

Таблица 2. Состав продуктов, полученных при разной температуре синтеза\*

\* Условия процесса:  $P = 2.0 \text{ M}\Pi a$ ; OCГ = 1000 ч<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>/CO = 1.85;  $K_{\text{II}} = 2.3$ .  $K_{\text{II}} -$ коэффициент циркуляции: отношение объемного расхода возвратного газа к объемному расходу свежего синтез-газа; \*\* о/п – отношение массовой доли олефинов к массовой доли парафинов в продуктах синтеза.

Таблица 3. Показатели процесса в зависимости от температуры синтеза\*

	H <sub>2</sub> /CO в рецикле	Конверсия СО, %		Селектин	вность, %	Gost	G .	G	
Температура, °С			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	CO <sub>2</sub>	005+	олефины	оксигенаты
							$ m Kf \ M_{Kat}^{-3} \ y^{-1}$		
205	1.70	54.9	13.7	8.0	78.1	0.2	89.8	14.0	3.3
215	1.59	66.6	12.5	8.6	78.7	0.2	109.8	21.2	4.0
225	1.41	77.9	11.4	6.8	81.5	0.3	133.0	27.9	5.6

\* Условия процесса:  $P = 8.0 \text{ M}\Pi a$ ; ОСГ = 1000 ч<sup>-1</sup>;  $H_2/CO = 1.85$ ;  $K_{II} = 2.3$ .  $K_{II} - коэффициент циркуляции: отношение объемного расхода возвратного газа к объемному расходу свежего синтез-газа.$ 

Примечание: G<sub>C5+</sub>, G<sub>олефины</sub> и G<sub>оксигенаты</sub> – производительность по углеводородам, олефинам и оксигенатам соответственно.

C<sub>2+</sub>, которые могут способствовать увеличению вероятности роста цепи углеводородов.

Таким образом, повышение давления значительно влияет на селективность образования как высших спиртов, так и олефинов, а повышение температуры — в большей степени на селективность образования олефинов (рис. 3).

На рис. 4 показано, как меняется селективность образования спиртов и олефинов в зависимости от температуры процесса при давлении 8.0 МПа. Отметим, что длина углеродной цепи синтезированных спиртов при всех рассматрива-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 2 2022

емых температурах не превышает шестнадцати Сатомов, в то время как длина цепи олефинов двадцати пяти. Распределение спиртов бимодальное с максимумами  $C_5$  и  $C_{10}$ , причем бимодальность проявляется более четко с ростом температуры. Распределение олефинов, в отличие от спиртов, унимодальное с максимумом, приходящимся на  $C_7$ — $C_8$ . Селективность образования спиртов и олефинов увеличивается с повышением температуры синтеза.

Различный характер распределения этих продуктов — унимодальность в случае олефинов и би-

Температура,	Группа	Co	держание, ма	c. %	C.	Curace	
°C	i pyinia	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>19+</sub>	Сумма		0/11
205	<i>н</i> -Парафины	12.6	25.4	41.7	79.7	80.7	
	Изопарафины	0.5	0.5	0.0	1.0	80.7	
	Олефины	7.4	7.3	0.9	15.6		0.19
	Оксигенаты	2.5	1.2	0.0	3.7		
	Сумма	23.0	34.4	42.6	100.0		
215	н-Парафины	20.5	24.1	31.0	75.6	77 1	
	Изопарафины	0.5	0.7	0.3	1.5	//.1	
	Олефины	11.3	7.1	0.9	19.3		0.25
	Оксигенаты	2.7	0.9	0.0	3.6		
	Сумма	35.0	32.8	32.2	100.0		
225	<i>н</i> -Парафины	17.4	22.5	33.8	73.7	74 9	
	Изопарафины	0.5	0.6	0.0	1.1	/4.0	
	Олефины	10.7	9.5	0.8	21.0		0.28
	Оксигенаты	3.0	1.2	0.0	4.2		
	Сумма	31.6	33.8	34.6	100.0		7

Таблица 4. Состав продуктов, полученных при разной температуре синтеза\*

\* Условия процесса: P = 8.0 МПа; ОСГ = 1000 ч<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>/CO = 1.85;  $K_{\mu} = 2.3$ .  $K_{\mu}$  – коэффициент циркуляции: отношение объемного расхода возвратного газа к объемному расходу свежего синтез-газа; \*\* о/п – отношение массовой доли олефинов к массовой доли парафинов в продуктах синтеза.

модальность для спиртов, а также ограничение длины их цепей 25 и 16 атомами углерода соответственно свидетельствуют о том, что образующиеся в реакции спирты не являются продуктами гидратации олефинов.

Возрастание селективности по олефинам и спиртам, очевидно, является следствием комбинации двух факторов – увеличения давления и применения режима рециркуляции. Действительно, повышение давления с 2.0 до 8.0 МПа приводит к росту скорости реакции синтеза Фишера-Тропша и, соответственно, к большей конверсии синтез-газа за один проход. Разбавление свежего синтез-газа хвостовыми газами в рецикле заметно уменьшает соотношение  $H_{2}/CO$  на входе в реактор. Пониженное парциальное давление водорода способствует увеличению вклада в обрыв цепи реакции β-гидридного элиминирования с образованием олефинов. С другой стороны, рост конверсии СО ведет к повышению парциального давления воды в реакционной зоне, что также увеличивает селективность образования олефинов за счет ингибирования гидрирования последних [31]. Указанные эффекты более ярко проявляются с подъемом температуры (табл. 2 и 4).

Считается [32, 33], что образование спиртов в условиях реакции синтеза ФТ на кобальтовых катализаторах происходит на границе раздела фаз

кобальта металлического И его карбида, Со<sup>0</sup>/Со<sub>2</sub>С. Инициирование и рост цепи протекают на наночастицах Co<sup>0</sup> с образованием поверхностных частиц Со-С, Н,, и именно реакция обрыва цепи определяет состав образующихся продуктов [33, 34]. В случае обрыва цепи путем β-гидридного элиминирования или гидрогенолиза соединений Со-С<sub>х</sub>H<sub>v</sub> продуктами являются олефины или парафины соответственно. Карбил кобальта способен ассоциативно адсорбировать СО с последующим его внедрением в растущую на соседней фазе Co<sup>0</sup> углеводородную цепь Co-C<sub>x</sub>H<sub>v</sub> по связи кобальт-углерод [33, 35]. Это приводит к появлению ацильных частиц Со-(СО)-С, Н,, дальнейшее восстановление которых водородом до Со–СН(ОН) –  $C_x H_v$  и последующим гидрогенолизом дает первичные спирты. Таким образом, процессы образования спиртов конкурируют с реакциями получения углеводородов, и для этого необходима фаза Со<sub>2</sub>С, находящаяся в непосредственной близости к металлическому Co<sup>0</sup>. Например, в работе [36] было показано, что промотирование кобальта оксидом лантана способствует формированию фазы Со2С, а увеличение соотношения Со<sub>2</sub>С/Со повышает селективность по спиртам. Схожий эффект был обнаружен при использовании в качестве промотора марганца



**Рис. 3.** Содержание спиртов (а) и олефинов (б) в продуктах С<sub>5+</sub> синтеза, полученных при разных температурах и давлениях.

[37], который облегчает диссоциацию и диспропорционирование СО на поверхности катализатора и усложняет адсорбцию Н<sub>2</sub>, создавая на поверхности среду, обогащенную углеродом и обедненную водородом. В свою очередь, это приводит к превращению металлической фазы  $Co^0$  в  $Co_2C$ , а в условиях реакции – к образованию наночастиц Со-Со<sub>2</sub>С. В нашем случае такой же эффект может достигаться сочетанием высокого общего давления и рециркуляции газа: оба фактора ведут к заметному обеднению синтез-газа водородом. Повышенная концентрация СО на поверхности катализатора облегчает протекание реакции диспропорционирования и формирование фазы карбида кобальта, что согласуется с данными рентгенофазового анализа (рис. 2). С другой стороны, высокое парциальное давление СО благоприят-



Число углеродных атомов

Рис. 4. Селективность образования спиртов и олефинов и логарифмическая зависимость массовой доли оксигенатов и олефинов, отнесенной к числу атомов углерода Wn/n (на вставках), от числа углеродных атомов при температурах 205 (а), 215 (б) и 225°C (в).

ствует внедрению СО в адсорбированные частицы  $CH_x$  [38, 39], что приводит к увеличению селективности по высшим спиртам.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На высокопроизводительном катализаторе Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> исследованы закономерности синтеза оксигенатов и олефинов в условиях высокого давления (8.0 МПа) в режиме рециркуляции газа. Установлено, что:

 высокое давление и рециркуляция газа способствуют формированию фазы карбида кобальта, что приводит к интенсификации образования высших первичных спиртов;

 повышение давления в условиях рециркуляция газа одновременно благоприятно сказывается на селективности образования в отношении олефинов;

— подтвержден ранее обнаруженный при осуществлении процесса ФТ при повышенном давлении синтез-газа необычный эффект снижения селективности образования по газообразным углеводородам  $C_1-C_4$  с подъемом температуры синтеза.

Результаты проведенного исследования дают основание полагать, что дальнейшая модификация катализатора и условий процесса (изменение кратности циркуляции газа, давления и др.) позволит получать высшие спирты и олефины с еще большей селективностью.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90149 и Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 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.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Dry M.E. // Catal. Today. 2002. V. 71. P. 227.
- Storch H., Golumbic N., Anderson R. THE FISCHER-TROPSCH AND RELATED SYNTHESES. Including a Summary of Theoretical and Applied Contact Catalysis. N.Y.–London, 1951. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. М.: Издательство иностранной литературы, 1954. 516 с.
- 3. Кунгурова О.А., Штерцер Н.В., Чермашенцева Г.К., Сименцова И.И., Хасин А.А. // Катализ в промышленности. Т. 16. № 4. С. 57. (Kungurova O.A., Shterts-

er N.V., Chermashentseva G.K., Simentsova I.I., Khassin A.A. // Catal. Indust. 2017. V. 9. № 1. P. 23.)

- 4. Голубь Ф.С., Болотов В.А., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2020. Т. 20. №. 6. С. 433.
- Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692.
- Davis B.H // Indust. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 8938.
- 7. Gao X., Zhang J., Chen N., Ma Q., Fan S., Zhao T., Tsubaki N. // Chin. J. Catal. 2016. V. 37. P. 510.
- Guo X., Guo L., Cui Y., Vitidsant T., Reubroycharoen P., Liu G., Wu J., Yoneyama Y., Yang G., Tsubaki N. // Catal. Today. 2021. V. 375. P. 290.
- Abdelsayed V., Shekhawat D., Poston J.A., Spivey J.J. // Catal. Today. 2013. V. 207. P. 65.
- Zaman S.F., Pasupulety N., Al-Zahrani A.A., Daous M.A., Al-Shahrani S.S., Driss H., Petrov L.A., Smith K.J. // Appl. Catal. A: General. 2017. V. 532. P. 133.
- Heracleous E., Liakakou E.T., Lappas A.A., Lemonidou A.A. // Appl. Catal. A: General. 2013. V. 455. P. 145.
- Pei Y., Liu J., Zhao Y., Ding Y., Liu T., Dong W., Zhu H., Su H., Yan L., Li J., Li W.X. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 3620.
- Zhang X., Li Z., Guo Q., Zheng H., Xie K. // Fuel Proces. Technol. 2010. V. 91. P. 379.
- 14. Savosť yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochnyi G.B., Sulima S.I., Bakun V.G., Soromotin V.N., Mitchenko S.A. // Catal. Commun. 2017. V. 99. P. 25.
- Savosť yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Mitchenko S.A., Zubkov I.N. // Petrol. Chem. 2018. V. 58. P. 76.
- Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Бакун В.Г., Сулима С.И., Якуба Э.С., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 1. С. 86. (Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochnyi G.B., Bakun V.G., Sulima S.I., Yakuba E.S., Mitchenko S.A. // Kinet. Catal. 2017. V. 58. Р. 81.)
- Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Бакун В.Г. // Катализ в промышленности. 2016.
   № 1. С. 37. (Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Savosť yanov A.P., Bakun V.G. // Catal. Indust. 2016. V. 8. Р. 139.)
- Savosť yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A. // Catal. Today. 2017. V. 279. P. 107.
- 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.
- Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Папета О.П., Денисов О.Д., Савостьянов А.П. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 278. (Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Narochniy G.B., Papeta O.P., Denisov O.D., Savost'yanov A.P. // Kinet. Catal. 2020. V. 61. P. 310.)
- Сулима С.И., Бакун В.Г., Яковенко Р.Е., Шабельская Н.П., Салиев А.Н., Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 240. (Sulima S.I., Bakun V.G., Yakovenko R.E., Shabel'skaya N.P., Saliev A.N., Narochnyi G.B., Savost'yanov A.P. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. Р. 218.)

- 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. // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. P. 7613.
- Shafer W.D., Gnanamani M.K., Graham U.M., Yang J., Masuku C.M., Jacobs G., Davis B.H. // Catalysts. 2019. V. 9. P. 259.
- Kasht A., Hussain R., Ghouri M., Blank J., Elbashir N.O. // Amer. J. Anal. Chem. 2015. V. 6. P. 659.
- 25. PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD). PDF-2 Release 2012. web site: www.icdd.com (2014).
- 26. *Young R.A.* The Rietveld Method. Oxford University Press, 1995. 298 p.
- 27. Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Зубков И.Н., Сулима С.И., Соромотин В.Н., Митченко С.А. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 1. С. 80. (Savosťyanov А.Р., Yakovenko R.E., Narochnyi G.B., Zubkov I.N., Sulima S.I., Soromotin V.N., Mitchenko S.A. // Petrol. Chem. 2018. V. 60. P. 81.)
- Todic B., Ma W., Jacobs G., Davis B.H., Bukur D.B. // J. Catal. 2014. V. 311. P. 325.
- 29. *Niu C. Xia M., Chen C., Ma Z., Jia L., Hou B., Li D. //* Appl. Catal. A: General. 2020. V. 601. P. 117630.

- Rytter E., Tsakoumis N.E., Holmen A. // Catal. Today. 2016. V. 261. P. 3.
- 31. Okoye-Chine C.G., Moyo M., Liu X., Hildebrandt D. // Fuel Proces. Technol. 2019. V. 192. P. 105.
- 32. Ao M., Pham G.H., Sunarso J., Tade M.O., Liu S. // ACS Catalysis. 2018. V. 8. P. 7025.
- Luk H.T., Mondelli C., Ferré D.C., Stewart J.A., Pérez-Ramírez J. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 1358.
- 34. Bhatelia T., Li C., Sun Y., Hazewinkel P., Burke N., Sage V. // Fuel Proces. Technol. 2017. V. 125. P. 277.
- 35. *Wang B., Liang D., Guan Z., Li D., Zhang R.* // J. Phys. Chem. 2020. V. 124. P. 5749.
- Lebarbier V.M., Mei D., Kim D.H., Andersen A., Male J.L., Holladay J.E., Rousseau R., Wang Y. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 17440.
- Zhao Z., Lu W., Yang R., Zhu H., Dong W., Sun F., Jiang Z., Lyu Y., Liu T., Du H., Ding Y. // ACS Catalysis. 2018. V. 8. P. 228.
- Mahdavi V., Peyrovi M.H., Islami M., Mehr J.Y. // Appl. Catal. A: General. 2005. V. 281. P. 259.
- 39. Han S.J., Park G., Lee Y.-J., Jun K.-W., Kim S.K., Kim Y.T., Kwa G. // Mol. Catal. 2019. V. 475. P. 110481.

# Alcohols and Olefins Production from CO and H<sub>2</sub> via Cobalt Catalyst at High Pressures and Gas Circulation Mode

I. N. Zubkov<sup>1</sup>, V. N. Soromotin<sup>1</sup>, A. P. Savost'yanov<sup>1</sup>, S. A. Mitchenko<sup>1</sup>, and R. E. Yakovenko<sup>1</sup>, \* <sup>1</sup>Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 132 Prosveshcheniya Str., Novocherkassk, 346428 Russia \*e-mail: jakovenko39@gmail.com

Studies into the synthesis of products from CO and H<sub>2</sub> under medium and high pressures in the gas circulation mode on a supported industrial Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst are presented. It was found that an increase in pressure from 2.0 to 8.0 MPa leads to an increase in the number of formed alcohols and olefins synthesis by 10.5 and 2.0 times, respectively. It was determined that alcohols obtained in the synthesis are not products of olefin hydratation. The atypical effect of an increase in selectivity for C<sub>5+</sub> products, in the Fischer–Tropsch synthesis, with an increase in temperature at high pressure in the gas circulation mode was confirmed.

Keywords: Fische-Tropsch synthesis, cobalt catalyst, higher alcohols, oxygenates, olefins