

РОЛЬ ЦЕОЛИТОВ В ТЕПЛО- И МАССООБМЕНЕ В ГРАНУЛИРОВАННЫХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

© 2022 г. Л. В. Синева^{а, *}, Е. О. Наливайко^а, К. О. Грязнов^а, В. З. Мордкович^а

^аГНЦ ФГБНУ Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ),
ул. Центральная, 7а, Москва, Троицк, 108840 Россия

*e-mail: sinevalv@tisnum.ru

Поступила в редакцию 24.11.2021 г.

После доработки 20.12.2021 г.

Принята к публикации 20.01.2022 г.

Изучена роль цеолита в Н-форме в тепло- и массообмене в гранулах композитного Со-катализатора синтеза Фишера–Тропша (СФТ). Показано, что введение в состав катализатора теплопроводящей добавки – металлического алюминия – повышает термическую стабильность гранул, однако не обеспечивает высокую производительность. Добавление в катализатор цеолита способствует интенсификации массообмена за счет снижения плотности и средней температуры кипения образующихся жидких углеводородов. При этом дополнительно улучшается теплообмен благодаря уносу тепла за счет теплоемкости отводящихся продуктов. На основании исследований по превращению жидких углеводородов в условиях СФТ предложен механизм их совместного протекания на Со-цеолитном катализаторе.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, кобальтовые катализаторы, цеолиты, теплопроводящая добавка, превращения углеводородов

DOI: 10.31857/S0453881122030121

ВВЕДЕНИЕ

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) – основная стадия технологий получения из углеродсодержащего сырья жидких углеводородов, которые служат альтернативным источником компонентов высококачественных моторных топлив, что определяет актуальность работ по созданию новых высокопроизводительных катализаторов [1–4]. Кроме того, эта стадия определяет аппаратное оформление всей технологической цепочки: от соотношения $H_2 : CO$ в исходном синтез-газе до количества итераций для достижения желаемого состава продуктов.

СФТ – сильно экзотермический процесс, в котором контроль температуры является критически важной задачей: энтальпия основной реакции составляет –165 кДж/моль_{CO}, а молекулярно-массовое распределение (ММР) продуктов синтеза чувствительно к температуре катализатора. Местные перегревы на поверхности гранул приводят к смещению распределения в сторону более легких углеводородов, в первую очередь – мета-

на, что крайне нежелательно. Все это повышает требования к управлению процессом и контролю за температурой, а, следовательно, и к организации тепломассообмена в каталитическом слое, в частности, в гранулах катализатора [5, 6].

В реализованных в промышленности технологиях, направленных на получение высокомолекулярных углеводородов, СФТ проводят при низких нагрузках на катализатор и малых конверсиях синтез-газа, чтобы избежать перегревов [2, 7]. Это приводит к ограничениям по производительности – не более $100 \text{ г}_{C_5+} \text{ л}_{\text{кт}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ или $75\text{--}85 \text{ г}_{C_5+} \text{ кг}_{\text{кт}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ [8, 9]. Отвод тепла от активных центров, на которых протекает взаимодействие CO и H_2 , крайне незначителен в традиционных катализаторах на основе оксидов из-за низкой теплопроводности материала гранул, причем неэкзотермический режим эксплуатации гранул приводит к быстрой дезактивации катализатора [5, 10]. Следовательно, теплопроводность является одним из ключевых моментов в создании высокоэффективных гранулированных катализаторов СФТ.

Повышение термической устойчивости катализаторов СФТ может позволить интенсифицировать теплообмен в реакторе с неподвижным

Сокращения и обозначения: СФТ – синтез Фишера–Тропша; ММР – молекулярно-массовое распределение; СЖУ – смесь жидких углеводородов.

слоем. В литературе в качестве теплопроводящих компонентов предлагается использовать подложки из структурированных материалов [1, 11], углеродные материалы [12–14] или металлы [15, 16]. Таким образом, проблема теплоотвода может быть решена, но вопросы, связанные с массопереносом, останутся: высокомолекулярные продукты СФТ будут заполнять транспортные поры катализатора, снижая активность катализаторного слоя. В промышленности эта проблема решается путем периодической обработки катализатора в токе водорода при температуре, превышающей оптимальную для его эксплуатации.

Необходимость крекировать высокомолекулярные продукты СФТ – одно из препятствий на пути к совершенствованию промышленных технологий на его основе. Использование цеолитов в качестве компонентов кобальтовых катализаторов для получения из СО и Н₂ компонентов моторных топлив уже на выходе из реактора СФТ является альтернативным направлением развития этого процесса [17–23]. Интенсификация массообмена *in situ* – в гранулах и в слое кобальтового катализатора – технологичное решение, позволяющее кроме массообмена интенсифицировать теплоперенос за счет снижения среднего молекулярного веса и плотности образующихся углеводородов C₅₊.

Цеолиты широко применяются в катализаторах нефтепереработки и нефтехимии, в том числе благодаря своей активности в крекинге и изомеризации углеводородов. При использовании этих свойств в качестве инструмента для интенсификации массообмена на поверхности гетерогенных катализаторов важно так сформировать каталитическую систему, чтобы крекинг не был чересчур глубоким и позволял получать жидкие, а не газообразные углеводороды [22, 23]. При разработке бифункциональных катализаторов СФТ чаще всего применяют HZSM-5, реже – HY и HBeta.

Полимеризационный механизм СФТ оправдывает большой интерес к использованию кислотных свойств цеолитов в катализаторах СФТ для одностадийного (не подразумевающего стадию гидрокрекинга) получения компонентов моторных топлив [1, 18, 24–29]. Вторичные реакции, зависящие от длины цепи углеводородов, приводят к отклонениям от ММР, характерного для такого механизма, и могут быть применены для повышения селективности образования желаемых продуктов. Введение цеолитов в катализатор – способ вовлечь углеводороды, образовавшиеся из СО и Н₂, во вторичные превращения, такие как крекинг и изомеризация.

Для совместного размещения в одной каталитической системе активных центров СФТ и превращений углеводородов используют различные

способы, такие как физическое смешивание катализатора СФТ и цеолита, нанесение активного в СФТ металла на цеолит, его капсулирование в цеолит, компактирование в гранулы смеси активного металла и цеолита. Для промышленной реализации капсулированные катализаторы наименее перспективны, поскольку лимитирующей стадией процесса является транспорт исходных компонентов и продуктов синтеза. С нашей точки зрения наиболее перспективны пропиточные и компактированные (композитные) катализаторы [17, 30].

Цель настоящей работы – изучение взаимосвязи влияния теплопроводящей добавки и цеолита на показатели СФТ и состав продуктов синтеза при интенсификации тепло- и массообмена в гранулах многофункциональных кобальтовых катализаторов. Катализаторы смешения на основе скелетного кобальта были выбраны для выявления возможного синергетического действия добавок теплопроводящего компонента и цеолита, поскольку в этом случае активный металл не располагается на поверхности компонентов катализатора, как при нанесении из раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы, содержащие 20 мас. % скелетного Со, 10 мас. % цеолита (Beta, Y, морденит или ZSM-5) в Н-форме, 50 мас. % порошка металлического алюминия (с частицами в виде чешуек (ч) или сфер (сф)) и 20 мас. % бемита были приготовлены смешением компонентов катализатора с последующей экструзией и термообработкой. Для этого цеолит и бемит тщательно перемешивали и пептизировали азотной кислотой для получения связующего. В полученный гель вносили порошок металлического алюминия, увлажненный спиртом в весовом соотношении 3 : 1, а затем – порошок скелетного Со. Порошок скелетного Со получали из стехиометрического сплава Со₂Al₉ размером 100 меш. производства компании “Johnson Matthey” выщелачиванием раствором 10 М КОН при 60°C с последующим отмыванием сначала раствором щелочи, а затем 0.5 М HNO₃. Готовый порошок соответствовал составу СоO_{0.75}, содержал менее 0.3 мас. % Al и характеризовался размером частиц 1–15 мкм. Полученную пасту экструдировали через фильеру диаметром 2.5 мм. Экструдат сушили на воздухе в течение 10 ч, подвергали термической обработке, повышая температуру со скоростью 0.5°C/мин до 400°C, и выдерживали в изотермическом режиме 3 ч. Прокаленный экструдат измельчали до размера 2.5 × 2.5 мм. Обозначения и составы сравниваемых катализаторов приведены в табл. 1.

На поверхности гранулы полученного таким образом катализатора хорошо видна крупная по-

Таблица 1. Исследуемые катализаторы, их состав, характеристики пористой системы и теплопроводящие свойства

Катализатор	Состав*, мас. %			Объем макропор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Коэффициент теплопроводности, Вт м ⁻¹ К ⁻¹
	цеолит HBeta	тип Al**	Al ₂ O ₃				
R	—	—	80	0.314	0.365	241	0.89
RHB	10	—	70	0.347	0.332	270	0.71
Всф	—	50сф	20	0.204	0.137	82	1.61
Вч	—	50ч	20	0.552	0.184	91	4.99
Еч	10	50ч	20	0.583	0.178	102	3.75
Еч-сф	10	38ч + 12сф	20	0.436	0.153	114	2.00

* Все катализаторы содержали 20 мас. % активного металла – скелетного Со.

** Тип частиц металлического алюминия: сф – сферические, ч – чешуйчатые.

ристая система, доля макропор в которой составляет не менее 67%, и теплопроводящий каркас, образованный чешуйками алюминия (рис. 1а). На рис. 1б показан край крупной частицы кобальта скелетной поликристаллической структуры, обладающей развитой внутренней поверхностью. Кроме того, на микрофотографии отчетливо видно, что в краевой области этой частицы отдельные кристаллиты оксидов кобальта размером <20 нм выходят на поверхность.

В качестве образца сравнения по такой же методике был приготовлен катализатор, который вместо цеолита содержал дополнительное количество связующего. Катализатор загружали в стальной проточный реактор с внутренним диаметром 10 мм. Температуру в реакторе поддерживали подаваемой в рубашку реактора пароводяной смесью под давлением на границе насыщения.

Для характеристики катализаторов были использованы методы низкотемпературной сорбции азота, определения влагоемкости, измерения

теплопроводности, РФА, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Объем мезопор и удельную площадь поверхности катализаторов находили по низкотемпературной сорбции азота на приборе NOVWin (“Quantachrome Instruments”, США) с использованием фирменных программных продуктов.

Объем макропор катализатора определяли по влагоемкости гранул (ГОСТ 24160-2014). Для этого навеску массой не менее 2 г сушили при 110°C в течение 4 ч, после чего помещали в эксикатор с хлористым кальцием и охлаждали до комнатной температуры. Затем навеску взвешивали и заливали дистиллированной водой комнатной температуры объемом не менее 3 объемов навески. Если через 10 мин выдерживания с периодическим перемешиванием наблюдались выходящие из пор пузырьки газа, то навеску выдерживали под слоем жидкости еще 10 мин, и так до прекращения появления пузырьков. Затем жидкость сливали, стряхивая остатки жидкости на фильтровальную бумагу, бюкс с влажной навеской взвешивали.

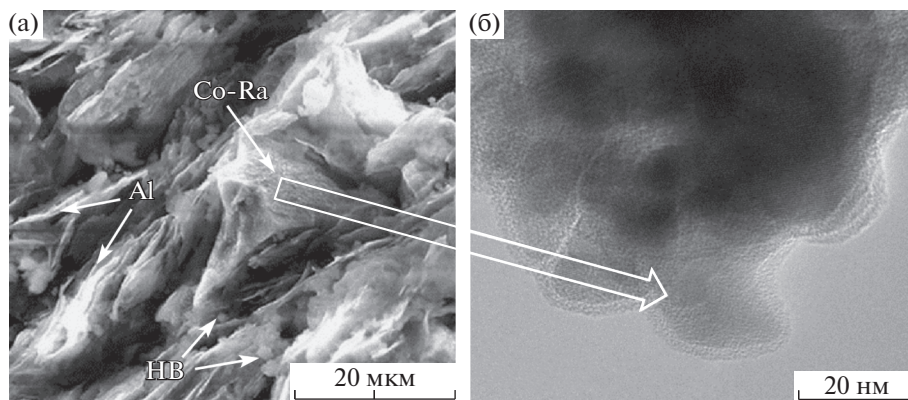


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности катализатора (а) и ПЭМ-изображение частицы скелетного Со (Co-Ra) на поверхности этого катализатора (б).

Количество поглощенной воды рассчитывали по формуле:

$$\frac{m_2 - m_1}{m_1},$$

где m_1 — масса сухой навески, г; m_2 — масса влажной навески, г; $m_2 - m_1$ — количество поглощенной жидкости, г. Влагоемкость ($\text{см}^3/\text{г}$) рассчитывали, принимая плотность воды равной $0.9971 \text{ г}/\text{см}^3$.

Коэффициент теплопроводности катализаторов вычисляли на основании данных по теплоемкости, полученных на приборе DSC8000 (“Perkin-Elmer”, США), и температуропроводности, полученных на приборе LFA 457/2/G MicroFlash analyzer (“NETZSCH”, Германия), по формуле:

$$\lambda = \alpha C_p \rho,$$

где ρ — кажущаяся плотность, рассчитанная из геометрических параметров гранул катализатора, $\text{кг}/\text{м}^3$, α — температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}$; C_p — теплоемкость, $\text{Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Метод лазерной вспышки относится к динамическим методам измерения коэффициента теплопроводности разнообразных материалов (пластмасс, пористых композитов, керамик и др.). Сущность метода состоит в определении скорости прохождения фронта изменения температуры в образце, сформированном в плоскопараллельную таблетку с известными геометрическими характеристиками. Короткий импульс лучистой энергии поглощается в тонком слое фронтальной поверхности плоского образца. Вызванное этим возмущение температуры регистрируется на тыльной поверхности образца [31].

Дифракционный анализ проводили при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Stoe Stadi P (“STOE Cie GmbH”, Германия). Были использованы CuK_α -излучение, монокроматор на вторичном пучке, точечный сцинтилляционный детектор.

Микрофотографии поверхности кобальт-алюминий-цеолитных систем и кристаллитов кобальта получены методом растровой и просвечивающей электронной микроскопии с помощью электронных микроскопов TESCAN VEGA 3 SEM (“TESCAN”, Чехия) и JEM-2010 (“JEOL”, Япония) соответственно.

Характеристики пористой системы и теплопроводящих свойств катализаторов, использованных для выявления отдельных вкладов цеолита на примере HBeta и теплопроводящей добавки в виде порошка металлического алюминия и совместного взаимного влияния этих компонентов катализатора, представлены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что введение в состав катализатора металлического алюминия приводит к увеличению коэффициента теплопроводности в 1.8–

5.6 раз, причем в большей степени при использовании порошка алюминия в виде чешуек — с 0.89 до $4.99 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$. При добавлении или замене чешуйчатого алюминия на сферический объем макропор катализатора снижается в 1.5 раза, а при добавлении цеолита — возрастает в 1.1 раза. Удельная поверхность катализаторов при введении в их состав цеолита также растет. Высокие значения величин поверхности и объема мезопор катализаторов без теплопроводящей добавки связаны, вероятно, с большим содержанием связующего.

Перед синтезом катализаторы активировали в токе водорода, подаваемого со скоростью 3000 ч^{-1} при давлении 0.1 МПа и температуре 400°C в течение 1 ч.

Каталитические свойства образцов исследовали в синтезе Фишера–Тропша и в превращении смеси жидких углеводородов (СЖУ). Для СФТ применяли смесь H_2 и CO с мольным соотношением 2 : 1, которую подавали с объемной скоростью $1000\text{--}6000 \text{ ч}^{-1}$, синтез проводили при давлении 2 МПа, варьируя температуру в диапазоне $170\text{--}260^\circ\text{C}$. Длительность эксперимента при постоянных условиях составляла 6 ч, постоянство каталитических показателей достигалось через 3 ч. Каталитические показатели сравнивали при оптимальной температуре, которой соответствовала наибольшая производительность по целевому продукту — смеси жидких углеводородов. Из двух близких значений этого показателя выбирали то, при котором селективность образования углеводородов C_{5+} была выше. Превращения СЖУ исследовали в том же диапазоне температур $170\text{--}260^\circ\text{C}$ при давлении 0.1 МПа, СЖУ подавали шприцевым насосом в поток водорода со скоростью 1.2 мл/ч. В качестве сырья использовали углеводороды следующего состава (мас. %): олефины C_{5+} — 6.3, парафины C_{5+} линейные — 82.3 и разветвленные — 11.4; фракции $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ — 50.3, $\text{C}_{11}\text{--C}_{18}$ — 38.3 и C_{19+} — 11.4. Анализ газа и жидких углеводородов проводили через 1 ч выдерживания при постоянных условиях.

Состав исходного синтез-газа и газообразных продуктов синтеза определяли газо-адсорбционной хроматографией на приборе Кристаллюкс-4000м (НПФ “Мета-хром”). Колонку с молекулярными ситами 5А ($3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$) использовали для разделения CO и CH_4 , а с NayeSep ($3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$) — CO_2 и углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$. Детектор — катарометр, газ-носитель — гелий (20 мл/мин). Режим — температурно-программированный ($60\text{--}200^\circ\text{C}$, скорость нагрева — $10^\circ\text{C}/\text{мин}$). Состав СЖУ анализировали методом газожидкостной хроматографии на приборе Кристаллюкс-4000м (НПФ “Мета-хром”). Колонка — капиллярная 50 м, неподвижная фаза — DB-Petro. Детектор — ПИД, газ-носитель — гелий (30 мл/мин). Режим — температурно-

Таблица 2. Показатели СФТ и состав образующихся углеводородов C_{5+} в зависимости от скорости подачи синтез-газа (3000/5000 $ч^{-1}$)

Катализатор	$T, ^\circ C$	Конверсия $CO,$ %	Производительность, $г\ кг^{-1}\ ч^{-1}$	Селективность, мол. %	
				C_{5+}	CH_4
R	231/–	68/–	154/–	37/–	33/–
RNB	242/–	49/–	120/–	39/–	28/–
Всф	225/233	61/64	151/242	48/43	30/33
Вч	249/255	68/62	304/426	50/46	29/31
Еч	237/246	72/44	396/312	56/44	17/19
Еч-сф	234/240	77/69	384/493	56/48	17/23

Прочерки означают, что при скорости подачи синтез-газа 5000 $ч^{-1}$ эксперименты не проводили.

программированный (50–270 $^\circ C$, скорость нагрева – 4 $^\circ C/мин$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены результаты СФТ, полученные при скорости синтез-газа 3000 и 5000 $ч^{-1}$. Можно видеть, что введение теплопроводящей добавки в состав катализатора расширяет диапазон условий его эксплуатации, причем повышение скорости газа в большинстве случаев приводит к росту производительности. Совместное введение теплопроводящей добавки и цеолита способствует дальнейшему увеличению производительности, а селективность образования метана снижается. Наблюдаемый синергетический эффект от сочетания цеолита и металлического алюминия объясняется интенсификацией одновременно тепло- и массообмена на поверхности гранул катализатора. Интересно отметить, что оптимальная температура синтеза при этом снижается.

Введение в состав катализатора цеолита ведет к изменению состава углеводородов C_{5+} (табл. 3): доля *n*-парафинов снижается в результате протекания реакций изомеризации, а высокомолекулярных соединений – благодаря крекингу, при этом содержание фракции C_5 – C_{10} повышается. Рост доли олефинов свидетельствует о бимолекулярном механизме этих превращений [32, 33]. Увеличение коэффициента теплопроводности способствует повышению расчетной плотности СЖУ, образовавшихся при 3000 $ч^{-1}$, с 0.707 до 0.712–0.713 $г/см^3$ и средней температуры их кипения со 149 до 159–162 $^\circ C$, что может объясняться уменьшением вероятности местных перегревов, а следовательно, снижением температуры внутри гранул. Одновременное введение теплопроводящей добавки и цеолита, как и одного только цеолита, приводит к уменьшению этих показателей до 0.692–0.695 $г/см^3$ и 124–129 $^\circ C$ соответственно. В результате удаление продуктов C_{5+} с

поверхности катализатора облегчается, способствуя как массообмену, так и отводу тепла. Таким образом, добавление в состав Co -катализатора цеолита в *H*-форме интенсифицирует массообмен в гранулах катализатора за счет снижения плотности и температуры кипения образующихся жидких углеводородов.

Влияние типа цеолита на свойства катализатора было изучено на примере наиболее распространенных в нефтехимии фожазита, морденита и пентасила и несколько менее популярного цеолита бета (табл. 4). Использованные цеолиты отличались кислотностью, определенной методом ТПД аммиака, десорбировавшегося в диапазоне 300–500 $^\circ C$, а катализаторы на их основе – объемом транспортных пор, зависящим от размеров кристаллитов и их конгломератов, характерных для исходных порошков цеолитов (табл. 5). При сравнении показателей СФТ, полученных при 3000 и 5000 $ч^{-1}$, видно, что большого объема макропор недостаточно для интенсивного массообмена: наибольший объем макропор характеризует катализатор на основе цеолита $HMoγ$ – 0.54 $см^3/г$, однако в его присутствии увеличение скорости синтез-газа не приводит к повышению производительности, которая составляет 320 $г\ кг^{-1}\ ч^{-1}$ при 3000 $ч^{-1}$ и 313 $г\ кг^{-1}\ ч^{-1}$ при 5000 $ч^{-1}$. Кроме того, катализаторы на основе цеолитов с низкой кислотностью отличаются невысокой селективностью уже в синтезе при 3000 $ч^{-1}$. Тогда как наибольшая кислотность 561 $мкмоль_{NH_3}/г$, характерная для цеолита $HZSM-5$, способствует повышению производительности катализатора на его основе, которая достигает 453 $г\ кг^{-1}\ ч^{-1}$ при 3000 $ч^{-1}$. Однако увеличение скорости синтез-газа до 5000 $ч^{-1}$ оказывает незначительное влияние на этот показатель, вероятно, из-за малого объема макропор, не обеспечивающего доступность этих кислотных центров. Наибольшая производительность в синтезе при 5000 $ч^{-1}$ – 493 $г\ кг^{-1}\ ч^{-1}$ – зафиксирована при использовании катализатора на основе цеолита

Таблица 3. Влияние типа цеолита в составе катализатора на состав образующихся углеводородов C_{5+} в зависимости от скорости подачи синтез-газа (3000/5000 $ч^{-1}$)

Катализатор	C_nH_{2n}	$n-C_nH_{2n+2}$	<i>изо-</i> C_nH_{2n+2}	C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19+}	Расчетная плотность, $г/см^3$	Средняя температура кипения, $°C$
R	8/–	78/–	14/–	59/–	32/–	9/–	0.707/–	149/–
RNB	41/–	27/–	32/–	81/–	19/–	0/–	0.696/–	131/–
Всф	2/5	86/82	12/13	52/58	39/35	9/7	0.713/0.708	162/151
Вч	10/17	80/73	10/10	55/60	36/34	9/6	0.712/0.710	159/155
Еч	32/40	46/43	22/17	75/79	23/20	2/1	0.695/0.697	129/133
Еч-сф	35/37	42/44	23/19	76/80	23/19	1/1	0.692/0.690	124/121

Прочерки означают, что при скорости подачи синтез-газа 5000 $ч^{-1}$ эксперименты не проводили.

Таблица 4. Влияние типа цеолита в составе катализатора на показатели СФТ в зависимости от скорости подачи синтез-газа (3000/5000 $ч^{-1}$)

Катализатор	Цеолит	$T_{опт}$, $°C$	Конверсия CO , %	Производительность, $г кг^{-1} ч^{-1}$	Селективность, мол. %	$[i\text{-}C_nH_{2n+2}]$, мас. %	$[C_{19+}]$, мас. %
Еч-сфHZSM5	HZSM-5	231/237	75/50	453/462	62/56	26/24	2/1
Еч-сфNBeta	NBeta	234/240	77/65	384/493	56/48	23/19	1/1
Еч-сфНМог	НМог	238/244	74/48	320/313	47/42	17/15	2/2
Еч-сфНУ	НУ	243/249	73/60	453/462	62/56	15/10	3/3

NBeta. Данный цеолит характеризуется довольно высокой кислотностью (394 $мкмоль_{NH_3}/г$), а содержащий его катализатор – средним объемом макропор (0.44 $см^3/г$). Также в присутствии этого катализатора наблюдались меньшие потери в конверсии CO при увеличении скорости подачи синтез-газа. Кроме того, увеличение силы кислотных центров приводит к сокращению доли высокомолекулярных продуктов и возрастанию содержания изомеров (табл. 5). Таким образом, для превращений углеводородов доступность кислотных центров цеолитов важнее их силы. Стоит отметить, что повышение кислотности входящего в состав катализатора цеолита способствует снижению оптимальной температуры синтеза, вероятно, за счет уменьшения среднего моле-

кулярного веса углеводородов C_{5+} , что облегчает удаление продуктов с поверхности катализатора, интенсифицируя массообмен. Так, при 3000 $ч^{-1}$ оптимальная температура синтеза составляла 231, 234, 238 и 243 $°C$ в присутствии цеолитов HZSM-5, NBeta, НМог и НУ, а при 5000 $ч^{-1}$ – 237, 240, 244 и 249 $°C$ соответственно (табл. 3).

Итак, для термической устойчивости гранул в условиях повышенной нагрузки по сырью, необходимой для достижения высокой производительности, требуется одновременная интенсификация тепло- и массообмена как в катализаторном слое, так и в отдельных гранулах катализатора: повышенная теплопроводность гранул способствует их устойчивости к местным перегревам, а достаточный объем макропор и на-

Таблица 5. Влияние размера частиц исходного порошка цеолита на кислотность и объем макропор катализатора

Катализатор	Цеолит	Кислотность (300–550 $°C$), $мкмоль_{NH_3}/г$	Объем макропор, $см^3/г$	Размер частиц порошка цеолитов	
				кристаллиты, нм (СЭМ)	поликристаллы, мкм (РФА)
Еч-сфHZSM5	HZSM-5	561	0.38	41 ± 2	0.1–0.3
Еч-сфNBeta	NBeta	394	0.44	12 ± 0.5	0.1–1
Еч-сфНМог	НМог	160	0.54	122 ± 6	0.1–1.5
Еч-сфНУ	НУ	89	0.52	94 ± 4	0.5–1

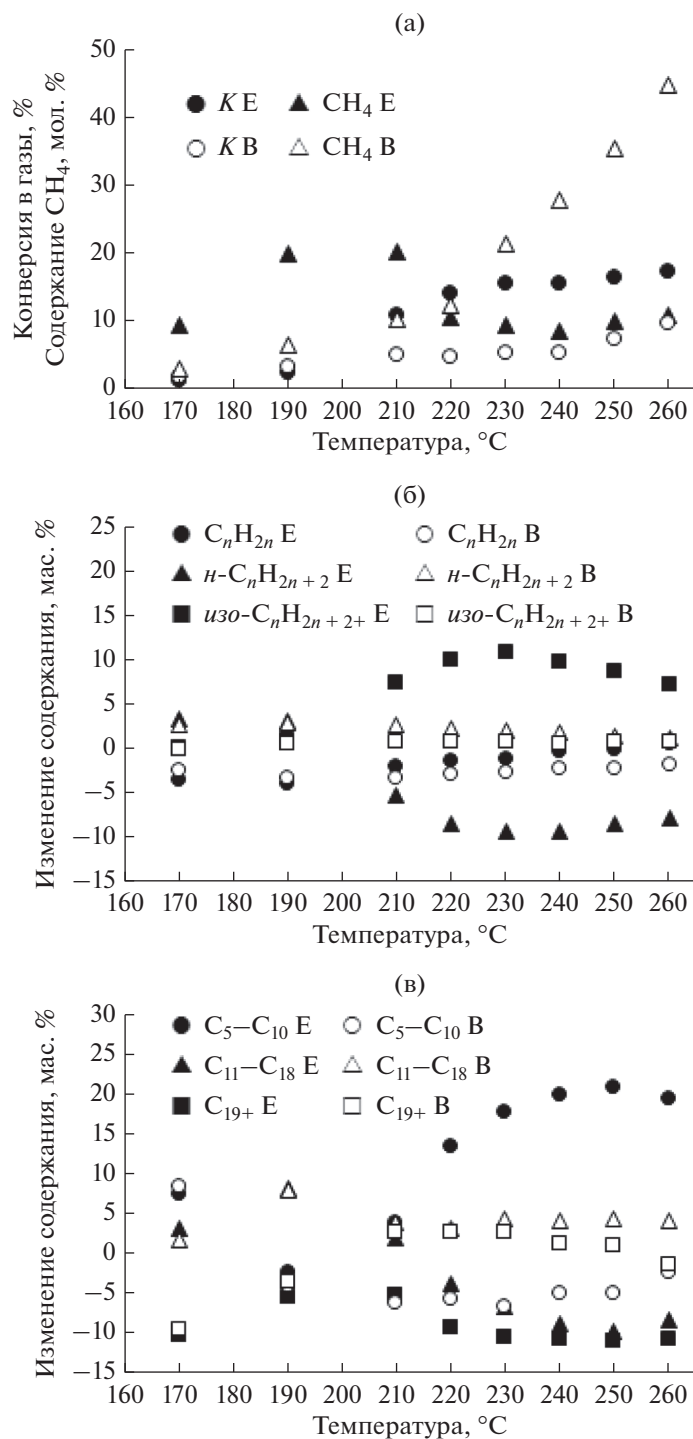


Рис. 2. Влияние цеолита в составе катализатора на превращения жидких углеводородов: конверсия в газообразные углеводороды (*K*) и доля метана в образовавшемся газе (CH_4) (а); изменения в групповом (б) и фракционном (в) составе жидких углеводородов. Метка *B* указывает на бесцеолитный катализатор, *E* – на цеолитсодержащий.

личие цеолита в *H*-форме обеспечивают интенсивный массообмен на их поверхности.

Ранее нами было проведено сравнительное исследование влияния реакционной среды на превращение СЖУ в присутствии цеолитсодержа-

щих *Co*-катализаторов в диапазоне температур 170–260°C [34], которое показало, что в восстановительной среде вклад продуктов изомеризации был наибольшим, как и доля метана в газообразных продуктах. Кроме того, было сделано наблю-

дение, что зависимость состава продуктов от температуры имеет различный характер в диапазонах 170–210 и 220–260°C. Этот эффект в дальнейшем был объяснен с помощью термогравиметрического исследования, которое продемонстрировало, что состав поверхностных соединений, образовавшихся при проведении синтеза в диапазоне 170–260 и 170–210°C в присутствии цеолитсодержащего и бесцеолитного катализаторов заметно отличается [35].

Проведенное в настоящей работе сравнение закономерностей, выявленных при изучении превращений жидких углеводородов, позволило установить, что конверсия жидких углеводородов в газообразные продукты при 170–200°C на кобальтовом и кобальт-цеолитном катализаторах имеет близкие значения (рис. 2а), а при 210–260°C этот показатель выше в присутствии цеолитного примерно в 2 раза. Интересно отметить, что в более низком интервале температур доля метана в газе, образовавшемся на цеолитном катализаторе, больше, чем на бесцеолитном, а при повышении температуры реакции в случае цеолитного катализатора этот показатель снижается в 2 раза, составляя 10% независимо от температуры, а в случае бесцеолитного – линейно возрастает, достигая 45% при 260°C.

Изменения в групповом составе жидких углеводородов ниже 210°C мало зависят от состава катализатора и вызваны в основном гидрированием олефинов (рис. 2б), тогда как выше 210°C на цеолитном катализаторе активно протекает изомеризация *n*-парафинов, причем при $T < 240^\circ\text{C}$ олефины являются реагентами, а при $T > 240^\circ\text{C}$ – продуктами реакций. На поверхности бесцеолитного катализатора при повышении температуры продолжает протекать гидрирование олефинов, хотя можно отметить и небольшой вклад продуктов изомеризации.

Изменения во фракционном составе, наблюдаемые выше 210°C, также зависят от наличия цеолита в катализаторе: в его присутствии углеводороды C_{11} и выше превращаются в C_5 – C_{10} , а в его отсутствие, наоборот, доля более тяжелых компонентов несколько увеличивается за счет снижения доли легких компонентов (рис. 2в). Полученные данные позволяют предположить, что ниже 210°C превращения жидких углеводородов протекают в основном на активных центрах, содержащих Со, а выше 210°C – цеолит. При этом механизмы реакций и состав промежуточных поверхностных соединений могут отличаться, как было предположено в [35].

Как отмечено выше, повышение содержания изомеров при превращении СЖУ наблюдали и в присутствии бесцеолитного катализатора, что хо-

рошо объясняется механизмом, предложенным А.Л. Лапидусом в работе [36]. Было показано, что процесс изомеризации может протекать и на тех же кобальтовых центрах, на которых протекает синтез углеводородов из СО и H_2 , причем атомы водорода имеют одинаковую возможность отрываться с образованием *цис*–*транс*-изомеров в соотношении близком к единице. Механизм А.Л. Лапидуса, в свою очередь, выдвинут на основании механизма превращения α -олефинов во “внутренние” олефины [37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, определены условия СФТ, при которых кобальт-цеолитные катализаторы проявляют бифункциональные свойства. Наиболее вероятен следующий механизм образования углеводородов: активные кобальтсодержащие центры катализируют синтез углеводородов из СО и H_2 , которые участвуют в кислотно-катализируемых реакциях на цеолитных центрах в основном по карбкатионному механизму, поскольку превращение смеси углеводородов в присутствии цеолитсодержащего катализатора сопровождается увеличением доли олефинов C_5 – C_{10} [35, 36]. Предположительно, на поверхности кобальт-цеолитного катализатора одновременно протекает ряд последовательных и параллельных реакций, причем образовавшиеся углеводороды могут десорбироваться как продукты или реадсорбироваться на кобальтовом или брэнстедовском кислотном центре. Количество актов реадсорбции зависит от свойств катализатора и условий синтеза и определяет конечный состав продуктов.

Введение в состав Со-катализатора теплопроводящей добавки приводит к интенсификации теплообмена на его поверхности, что способствует увеличению производительности и селективности в образовании жидких углеводородов, особенно в условиях повышенной нагрузки по синтез-газу, а роль цеолита заключается в создании дополнительных возможностей для интенсификации тепло- и массообмена на поверхности катализатора за счет снижения среднего молекулярного веса образующихся жидких углеводородов, что дополнительно повышает производительность и селективность по жидким углеводородам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы благодарны Министерству науки и высшего образования РФ за поддержку в рамках Государственного задания ГНЦ ФГБНУ ТИСНУМ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБНУ ТИСНУМ “Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов” и при поддержке ООО “ИНФРА”.

Авторы благодарят к. х. н. И.Г. Соломоника (ГНЦ ФГБНУ ТИСНУМ) за проведение исследований методом ТПД NH₃.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синева Л.В., Мордкович В.З. // Научный журнал Российского газового общества. 2019. Т. 20. № 1. С. 42.
2. Greener Fischer–Tropsch Processes. Eds. Maitlis P.M., Klerk A. Weinheim: Wiley-VCH. 2013. 372 p.
3. Sousa-Aguiar E.F., Noronha F.B., Faro A., Jr. // Catal. Sci. Technol. 2011. V. 1. P. 698.
4. Brosius R., Kooyman P.J., Fletcher J.C.Q. / Nanotechnology in Catalysis. Eds. Sels B., Van de Voorde M. Wiley-VCH, 2017. P. 449.
5. Fratalocchi L., Visconti C.G., Groppi G., Lietti L., Tronconi E. // Chem. Eng. J. 2018. V. 349. P. 829.
6. Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П., Кирсанов В.А. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2015. № 3. С. 11.
7. Соромотин В.Н., Яковенко Р.Е., Медведев А.В., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 811.
8. Хасин А.А. // Газохимия. 2008. № 2. С. 28.
9. Punt A. / Proceedings of the 10th Natural Gas Conversion Symposium (NGCS 10). March 2–7, 2013. Doha, Qatar. KN5.2.
10. Merino D., Sanz O., Montes M. // Chem. Eng. J. 2017. V. 327. P. 1033.
11. Merino D., Sanz O., Montes M. // Fuel. 2017. V. 210. P. 49.
12. Kim J., Nese V., Joos J., Jeske K., Duyckaerts N., Pfänder N., Prieto G. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 44. P. 21978.
13. Asalievа E., Sineva L., Sinichkina S., Solomonik I., Gryaznov K., Pushina E., Kulchakovskaya E., Kulnitskiy B., Ovsyannikov D., Mordkovich V. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 601. P. 117639.
14. Kim J., Nese V., Joos J., Jeske K., Duyckaerts N., Pfänder N., Prieto G. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 44. P. 21978.
15. Wang D., Wang Z., Li G., Li X., Hou B. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 38. P. 12756.
16. Asalievа E., Gryaznov K., Kulchakovskaya E., Ermolaev I., Sineva L., Mordkovich V. // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 505. P. 260.
17. Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // Успехи химии. 2015. Т. 84. С. 1176.
18. Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Савостьянов А.П., Соромотин В.Н., Краснякова Т.В., Панета О.П., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 109.
19. Kibby C., Jothimurugesan K., Das T., Lacheen H. S., Rea T., Saxton R. J. // Catal. Today. 2013. V. 215. P. 131.
20. Wang H., Pei Y., Qiao M., Zong B. Design of Bifunctional Solid Catalysts for Conversion of Biomass-Derived Syngas into Biofuels / Production of Biofuels and Chemicals with Bifunctional Catalysts. Eds. Fang Z., Smith Jr. R., Li H. Springer: Singapore, 2017. V. 8. P. 137.
21. Sartipi S., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. № 4. P. 893.
22. Мурзин Д.Ю. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 1. С. 85.
23. Zhu C., Bollas G.M. // Appl. Catal. B: Env. 2018. V. 235. P. 92.
24. Sun B., Qiao M., Fan K., Ulrich J., Tao F. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 542.
25. Brosius R., Fletcher J.C.Q. // J. Catal. 2014. V. 317. P. 318.
26. Li W., He Y., Li H., Shen D., Xing C., Yang R. // Catal. Comm. 2017. V. 98. P. 98.
27. Kang S., Ryu J., Kim J., Kim H., Lee C., Lee Y., Jun K. // Modern Res. Catal. 2014. V. 3. P. 99.
28. Subramanian V., Zholobenko V.L., Cheng K., Lancelot C., Heyte S., Thuriot J., Paul S., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y. // ChemCatChem. 2015. V. 8. № 2. P. 380.
29. Xing C., Yang G., Yang M.W.R., Yang R., Tan L., Zhu P., Wei Q., Li J., Mao J., Yoneyama Y., Tsubaki N. // Fuel. 2015. V. 148. P. 48.
30. Яковенко Р.Е., Бакун В.Г., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Панета О.П., Савостьянов А.П. // Катализ в промышленности. 2020. Т. 20. № 4. С. 275.
31. ГОСТ Р 57943-2017 (ИСО 22007-4:2008).
32. Jentoft F.C., Gates B.C. // Top. Catal. 1997. V. 4. P. 1.
33. Anderson B.G., Schumacher R.R., van Duren R., Singh A.P., van Santen R.A. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 181. P. 291.
34. Sineva L.V., Gorokhova E.O., Pushina E.A., Kulchakovskaya E.V., Mordkovich V.Z. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 362.
35. Sineva L.V., Gorokhova E.O., Gryaznov K.O., Ermolaev I.S., Mordkovich V.Z. // Catal. Today. 2021. V. 378. P. 140.
36. Ланидус А.Л. // Химия твердого топлива. 2013. № 6. С. 5.
37. Egiebor N.O., Cooper W.C. // Appl. Catal. 1985. V. 17. P. 47.

The Role of Zeolites in Heat and Mass Transfer in Granular Multifunctional Co-Based Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts

L. V. Sineva^{1, *}, E. O. Nalivaiko¹, K. O. Gryaznov¹, and V. Z. Mordkovich¹

¹*Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, 7a Tsentralnaya st., Troitsk, Moscow, 108840 Russia*

**e-mail: sinevalv@tisnum.ru*

The role of zeolite in the H-form in heat and mass transfer in granules of composite Co catalyst for the Fischer–Tropsch synthesis (FTS) has been studied. This work shows that the introduction of a heat-conducting component (metallic aluminum) into the catalyst composition increases thermal stability of the granules not improving the productivity of the catalyst bed. The introduction of some zeolites into the catalyst leads to intensification of a mass transfer due to decrease in the viscosity of liquid hydrocarbon products, as well as a heat transfer due to the heat removal during their desorption from the catalyst surface. Experimental investigation of the liquid hydrocarbons transformations under FTS conditions allowed to propose a mechanism for the simultaneous occurrence of these two processes in the presence of a Co-zeolite catalyst.

Keywords: Fischer–Tropsch synthesis, cobalt catalysts, zeolite, heat-conducting agent, hydrocarbon transformations