

УДК 544.47

ВЛИЯНИЕ ЦИРКУЛЯЦИИ ХВОСТОВЫХ ГАЗОВ НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ Co/SiO₂-КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2022 г. В. Н. Соромотин^а, Р. Е. Яковенко^а, Т. В. Краснякова^{а, б},
Р. Д. Светогоров^с, С. А. Митченко^{а, б, *}

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

^бИнститут физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 283114 ДНР

^сФГБУ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Акад. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: samit_rpt@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принята к публикации 21.07.2022 г.

Изучено влияние режима циркуляции газа на селективность и скорость дезактивации катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂ синтеза Фишера–Тропша при высоком давлении (6 МПа). Применение циркуляции с кратностью до 2.2 способствует образованию углеводородов C₁₉₊ за счет реадсорбции газообразных олефинов и вовлечения их в процесс роста цепи. Повышенная селективность по углеводородным воскам C₁₉₊ обуславливает ускоренную дезактивацию катализатора. Увеличение кратности циркуляции до 8 приводит к росту селективности по олефинам C₅₊ за счет эвакуации их паров из реакционной зоны и снижению выхода парафинов C₁₉₊. Последнее связано с уменьшением вклада реадсорбции высших олефинов C₅₊ в удлинение углеродной цепи. При высокой кратности циркуляции зафиксировано восстановление CoO до металла, что частично компенсирует дезактивацию катализатора в результате блокирования восками C₁₉₊ активных центров роста цепи.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, кобальтовый катализатор, дезактивация, селективность, олефины

DOI: 10.31857/S0453881122060144

ВВЕДЕНИЕ

Технология синтеза Фишера–Тропша (СФТ) позволяет производить широкий спектр ценных органических веществ (парафины, олефины, в небольших количествах оксигенаты [1]) из синтез-газа (смеси CO и H₂). В силу разных причин СФТ в промышленных условиях удобно осуществлять в трубчатых реакторах с неподвижным слоем катализатора [2]. Во избежание ускоренной дезактивации катализатора из-за высокого парциального давления паров воды приходится ограничивать конверсию CO [3], что снижает произ-

водительность процесса. Для повышения общей степени превращения синтез-газа в промышленном СФТ используют циркуляцию, при которой хвостовые газы повторно возвращают на вход реактора [4]. Такой режим способствует снижению парциального давления паров воды за счет меньшей конверсии синтез-газа за один проход и последующей конденсации водяного пара в охлаждаемой ловушке. Важным параметром режима циркуляции газа является ее кратность $K_{ц}$ — отношение суммы объемов свежего и рециркулируемого хвостового газов к объему подаваемого в единицу времени свежего синтез-газа. Однако в литературе имеется очень мало сведений о влиянии кратности циркуляции на активность катализатора и селективность процесса. Выяснение влияния циркуляции на активность и селективность катализатора СФТ Co-Al₂O₃/SiO₂ в изотермических (210°C) условиях при повышенном давлении (6.0 МПа) явилось целью настоящего исследования.

Сокращения и обозначения: СФТ — синтез Фишера–Тропша; $K_{ц}$ — кратность циркуляции; ОСГ — объемная скорость газа; РФА — рентгенофазовый анализ; ТПО — термопрограммированное окисление; О/П — отношение олефинов к парафинам; *изо/н* — отношение изомерных к нормальным углеводородам; ОКР — область когерентного рассеяния; ФТО — Fischer–Tropsch to olefins; ГЦК — гранецентрированная кубическая (решетка); ГПУ — гексагональная плотноупакованная (решетка).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали приготовленный по методике [5, 6] кобальт-силикагельный катализатор $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (содержание кобальта – 20 мас. %), промотированный оксидом алюминия (1 мас. %), который охарактеризован в ряде работ [7–9]. Каталитические испытания синтеза углеводородов осуществляли проточно-циркуляционным методом в трубчатом реакторе (внутренний диаметр – 16 мм) с неподвижным слоем катализатора (объем загрузки – 10 см^3 , фракция 1–2 мм с разбавлением кварцем 30 см^3) при температуре 210°C , давлении 6.0 МПа, объемной скорости газа $\text{ОСГ} = 1000 \text{ ч}^{-1}$, мольном соотношении компонентов подаваемого свежего синтез-газа $\text{H}_2/\text{CO} = 1.85$ при варьировании кратности циркуляции. Для каждого испытания при разных кратностях циркуляции загружали свежую порцию катализатора. Перед проведением экспериментов катализаторы восстанавливали в течение 1 ч в токе H_2 при атмосферном давлении, температуре 400°C и $\text{ОСГ} = 1000 \text{ ч}^{-1}$. Мониторинг основных показателей процесса СФТ осуществляли спустя 50 ч после достижения температуры синтеза в течение 100 ч в непрерывном режиме. Скорость дезактивации катализатора R_{cd} (%/ч) при разных кратностях циркуляции рассчитывали из наклона нормализованной активности (конверсия CO в текущий момент времени, приведенная к начальной) от времени в потоке [10–12].

Состав синтез-газа и газообразных продуктов синтеза анализировали методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия) с детектором по теплопроводности [13]. Продукты синтеза фракционировали, выделяя три фракции в зависимости от температуры кипения: до 180°C – бензиновая фракция ($\text{C}_5\text{–C}_{10}$); $180\text{–}330^\circ\text{C}$ – дизельная фракция ($\text{C}_{11}\text{–C}_{18}$); кубовый остаток – парафиновые воски C_{19+} . Состав фракции конденсированных углеводородов $\text{C}_5\text{–C}_{18}$ определяли методом капиллярной газо-жидкостной хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе GC 7890A (“Agilent”, США) с масс-детектором MSD 5975C и капиллярной колонкой HP-5MS. Количественный хроматографический анализ выполняли с применением программного обеспечения GC-forFT [14] методом внутренней нормализации с использованием калибровочных коэффициентов для углеводородов.

Парциальное давление водяных паров в реакторе рассчитывали с помощью программного обеспечения “Nusys” с применением термодинамического пакета Пенг-Робинсон. Состав подаваемой в реактор газовой смеси определяли исходя из имеющихся экспериментальных данных о составе хвостовых газов для каждой кратности циркуляции.

Часть приготовленного катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в оксидной форме использовали для получения зауглероженного по реакции диспропорционирования оксида углерода образца сравнения. Окисленную форму катализатора восстанавливали *in situ* в трубчатом реакторе с неподвижным слоем как описано выше. После удаления током аргона ($\text{ОСГ} = 1000 \text{ ч}^{-1}$) в течение 1 ч остатков водорода поток газа переключали на окись углерода ($\text{ОСГ} = 500 \text{ ч}^{-1}$), повышали давление до 2.0 МПа, постепенно поднимали температуру ($5^\circ\text{C}/\text{мин}$) до 220°C и выдерживали в течение 16 ч. Как показано в [15, 16], при этих условиях формируется карбид кобальта.

С поверхности отработавших в СФТ катализаторов предварительно экстрагировали в аппарате Сокслета оставшиеся углеводороды. Экстракцию осуществляли гептаном в атмосфере аргона в течение 6 ч, после чего отмытые образцы сушили еще 6 ч в токе аргона при температуре 130°C .

Рентгенофазовый анализ (РФА) катализаторов проводили на оборудовании станции “РСА” синхротрона “КИСИ-Курчатов” [17]; измерения выполняли при комнатной температуре с использованием монохроматического излучения с длинами волн 0.074 или 0.079 нм. Фазовый состав определяли с помощью базы данных PDF-2 [18] в программном комплексе Crystallographica.

Размер d кристаллитов металлического кобальта оценивали из данных рентгенофазового анализа (РФА) по уравнению Шеррера $d = K\lambda/\beta\cos\theta$, где $K = 0.89$, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на высоте, θ – положение рентгеновского рефлекса.

Исследования методом термопрограммированного окисления (ТПО) осуществляли с применением комплекса STA 449F5 Jupiter (“NETZSCH”, Германия), совмещенного с масс-спектрометром QMS 403 Aeolos. Условия эксперимента: реакционный газ – 20 об. % $\text{O}_2\text{–He}$, скорость подачи – $50 \text{ см}^3/\text{мин}$; защитный газ – He , скорость подачи – $20 \text{ см}^3/\text{мин}$; навеска образца – 50 мг; скорость нагрева – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном интервале $50\text{–}130^\circ\text{C}$, термостатирование при 130°C в течение 30 мин, дальнейший нагрев со скоростью 10°C в минуту в температурном интервале $130\text{–}800^\circ\text{C}$.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Каталитические испытания

Усредненные по времени в потоке показатели процесса при использовании режима циркуляции газа и варьировании ее кратности приведены в табл. 1.

Применение режима циркуляции газа приводит к возрастанию селективности образования метана за счет небольшого снижения выхода конденсированных продуктов C_{5+} . При увеличении

Таблица 1. Усредненные по времени в потоке показатели процесса в зависимости от кратности циркуляции*

$K_{ц}$	Соотношение H_2/CO		P_{H_2O} на выходе из реактора, МПа	Конверсия CO , %	Селективность, %			
	свежий газ	на входе			CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO_2
1 (проточный режим)	1.85	1.85	1.74	56.5	11.8	21.1	66.8	0.3
1.5	1.85	1.75	1.51	51.6	18.1	21.6	59.9	0.3
2.2	1.85	1.75	0.43	53.1	12.2	16.6	70.8	0.4
8	1.85	1.60	0.11	53.1	19.2	16.3	64.0	0.5

* Условия процесса: $T = 210^\circ C$, $P = 6.0$ МПа; ОСГ = 1000 ч^{-1} ; $H_2/CO = 1.85$.

кратности циркуляции соотношение H_2/CO на входе в реактор уменьшается вследствие разбавления свежего синтез-газа хвостовыми газами. Парциальное давление паров воды на выходе из реактора также снижается (табл. 1) из-за отделения образующейся воды в охлаждаемом пробосборнике и циркуляции хвостовых газов.

Скорость дезактивации катализатора, полученная из зависимости его нормализованной активности от времени в потоке (рис. 1), при разных кратностях циркуляции приведена в табл. 3. Включение режима циркуляции ($K_{ц} = 1.5$) и незначительное повышение ее кратности ($K_{ц} = 2.2$) приводит к ускорению дезактивации по сравнению с проточным режимом ($K_{ц} = 1$), однако дальнейшее увеличение $K_{ц}$ до 8 существенно замедляет скорость дезактивации.

Групповой и фракционный составы конденсированных продуктов СФТ в зависимости от кратности циркуляции показаны в табл. 2. Применение режима циркуляции сдвигает селективность в сторону образования парафинов с большей длиной цепи: повышение $K_{ц}$ сопровождается

ростом выхода углеводородов дизельной фракции ($C_{11}-C_{18}$) и восков C_{19+} за счет бензиновой фракции (C_5-C_{10}), что согласуется с результатами нашей предыдущей работы [7]. Селективность образования восков вначале растет, достигая максимума при $K_{ц} = 2.2$, но дальнейшее увеличение кратности циркуляции до $K_{ц} = 8$ снижает выход парафиновых восков.

С повышением кратности циркуляции заметно возрастает селективность образования олефинов, что проявляется в росте соотношения олефинов к парафинам О/П в составе конденсированных продуктов, а также увеличивается средняя длина синтезированных олефинов (табл. 2).

Распределение продуктов синтеза по длине углеродной цепи приведено на рис. 2. В отсутствие циркуляции ($K_{ц} = 1$, проточный режим) имеет место унимодальное распределение парафинов C_n с максимумом при $n = 10$ (рис. 2а). При включении режима циркуляции ($K_{ц} = 1.5$) распределение насыщенных углеводородов C_n становится бимодальным с максимумами при $n = 10$ и 14 (рис. 2б). Увеличение кратности циркуляции до $K_{ц} = 2.2$

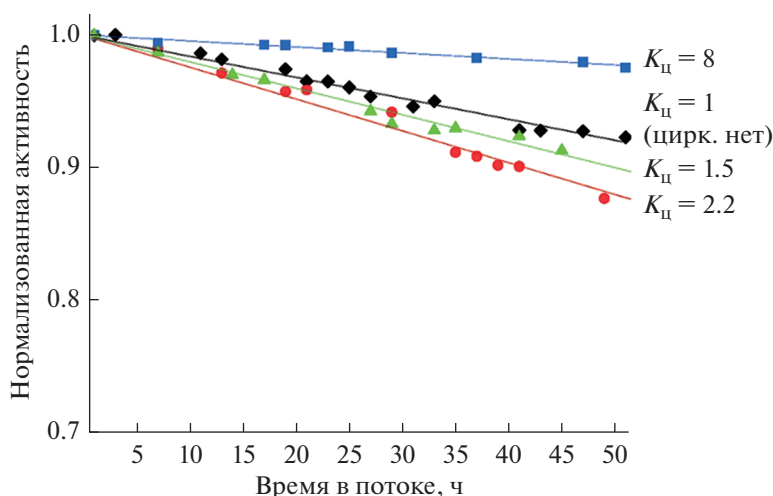
**Рис. 1.** Зависимость нормализованной активности от времени в потоке при разных кратностях циркуляции.

Таблица 2. Состав конденсированных продуктов в зависимости от кратности циркуляции $K_{ц}$ *

$K_{ц}$	Продукты	Состав продуктов, мас. %			изо/н	О/П
		C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19+}		
1	<i>n</i> -Парафины	20.5	24.2	34.4	0.01	0.18
	<i>изо</i> -Парафины	0.4	0.6	0.1		
	Олефины	9.0	5.0	0.5		
	Оксигенаты	3.0	2.2	0.1		
	Сумма	32.9	32.0	35.1		
1.5	<i>n</i> -Парафины	16.2	30.4	37.4	0.01	0.15
	<i>изо</i> -Парафины	0.2	0.5	—		
	Олефины	6.6	6.1	0.3		
	Оксигенаты	2.0	0.4	—		
	Сумма	25.0	37.3	37.7		
2.2	<i>n</i> -Парафины	13.0	24.2	43.5	0.01	0.18
	<i>изо</i> -Парафины	0.2	0.6	0.5		
	Олефины	6.4	7.7	1.0		
	Оксигенаты	1.9	1.0	—		
	Сумма	21.5	33.5	45.0		
8	<i>n</i> -Парафины	13.5	28.4	33.3	0.01	0.26
	<i>изо</i> -Парафины	0.4	0.6	—		
	Олефины	7.7	11.7	0.5		
	Оксигенаты	2.2	1.7	—		
	Сумма	23.8	42.4	33.8		

* Условия процесса: $T = 210^\circ\text{C}$; $P = 6.0$ МПа; $\text{ОСГ} = 1000 \text{ ч}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{CO} = 1.85$.

Прочерки означают, что соответствующие соединения в составе продуктов не обнаружены.

смещает первый максимум в область более коротких цепей — $n = 9$ (рис. 2в), а при дальнейшем повышении до $K_{ц} = 8$ наблюдается существенный сдвиг обоих максимумов до $n = 7$ и 13 (рис. 2г). Распределение конденсированных олефинов с ростом кратности циркуляции остается унимодальным, но максимум смещается в сторону более длинных цепей, $n = 9, 10$ и 11 при $K_{ц} = 1, 2.2$ и 8 соответственно.

Характеристика катализаторов

Исходный восстановленный, специально зауглероженный и отработавшие по 100 ч при разной кратности циркуляции ($K_{ц} = 2.2$ и 8) катализаторы были исследованы методами РФА и ТПО с масс-спектральным анализом двуокиси углерода — продукта окисления карбида кобальта, а также остаточных продуктов СФТ и углеродных отложений в виде сажи и графита.

Дифрактограммы указанных образцов приведены на рис. 3. В составе зауглероженного катализатора (кривая 4) кобальт находится только в

виде карбида Co_2C и оксида CoO , отвечающих металлическому кобальту рефлексов не наблюдается. Дифрактограммы восстановленного образца (кривая 1) и отработавших по 100 ч при $K_{ц}$ равной 2.2 (кривая 2) и 8 (кривая 3) катализаторов содержат дифракционные пики металлического кобальта ГЦК-модификации и фазы CoO ; рефлексов карбида кобальта в отработавших катализаторах не зафиксировано.

С увеличением кратности циркуляции от 2.2 до 8 (кривые 2 и 3 соответственно) наблюдается уширение и снижение интенсивности рефлексов фазы CoO , а линии, отвечающие Co^0 , заметно сужаются при росте их интенсивности. Оцененные по уравнению Шеррера размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) металлического кобальта для исходного восстановленного и отработавших катализаторов приведены в табл. 3. ОКР Co^0 для исходного восстановленного и отработавшего при $K_{ц} = 2.2$ катализаторов одинаковы, тогда как в испытанном при $K_{ц} = 8$ образце кристаллиты металлического кобальта несколько укрупняются.

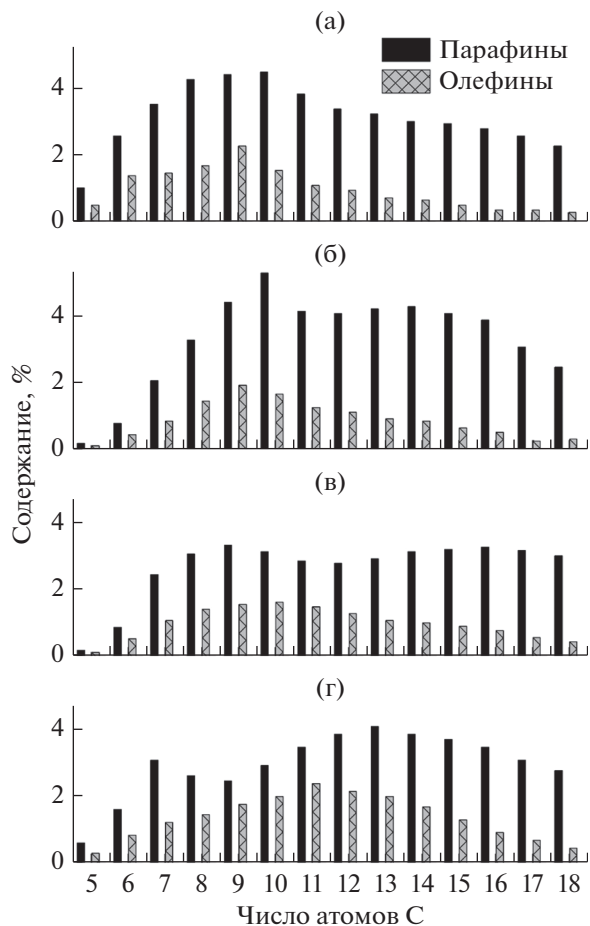


Рис. 2. Распределение продуктов C_5 – C_{18} , полученных при разных кратностях циркуляции $K_{ц}$: а – 1 (ширк. нет); б – 1.5; в – 2.2; г – 8.

Таким образом, из данных порошковой рентгеновской дифракции следует:

- 1) в отработавших 100 ч в потоке катализаторах образования фазы карбида кобальта не наблюдается;
- 2) за 100 ч работы при небольшой кратности циркуляции (2.2) фазовый состав катализатора не меняется, размеры ОКР Co^0 также остаются неиз-

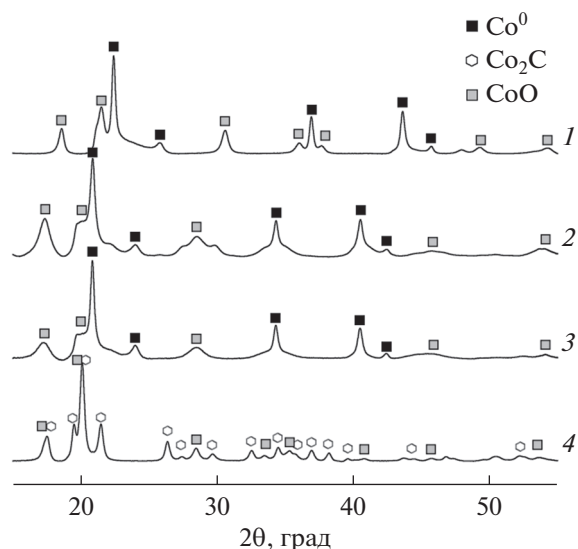


Рис. 3. Дифрактограммы катализаторов: исходного восстановленного (1), $\lambda = 0.079$ нм; отработавших по 100 ч при кратностях циркуляции 2.2 (2) и 8 (3), $\lambda = 0.074$ нм; зауглероженного (4), $\lambda = 0.074$ нм.

менными; с увеличением кратности циркуляции до 8 вклад фазы металлического кобальта и размеры кристаллитов Co^0 возрастают за счет восстановления оксида кобальта(II).

Отсутствие карбида кобальта после 100 ч работы независимо подтверждается сравнением профилей ТПО (рис. 4) катализаторов, отработавших при разных кратностях циркуляции, и предварительно зауглероженного образца.

Для зауглероженного образца зафиксированы два связанных с окислением карбида кобальта пика выделения CO_2 (молекулярный ион, $m/z = 44$) при 200 и 290°C, а также сигнал в области температур 300–500°C, который обычно относят к окислению аморфного и графитизированного углерода [11, 19]. На кривых ТПО всех отработавших катализаторов отсутствуют характерные для окисления Co_2C пики выделения CO_2 . Наблюда-

Таблица 3. Скорость дезактивации катализатора R_{cd} , содержание восков C_{19+} в конденсированных продуктах и средний размер кристаллитов Co^0 катализаторов в зависимости от кратности циркуляции $K_{ц}^*$

Катализатор	Средний размер** кристаллитов Co^0 , нм	Содержание C_{19+} , %	R_{cd} , %/ч	
Исходный восстановленный	8 ± 2	–	–	
Отработавший	$K_{ц} = 1$	35.1	0.16 ± 0.01	
	$K_{ц} = 1.5$	37.7	0.19 ± 0.01	
	$K_{ц} = 2.2$	8 ± 2	45.0	0.23 ± 0.03
	$K_{ц} = 8$	11 ± 3	33.8	0.044 ± 0.003

* Условия процесса: $T = 210^\circ C$; $P = 6.0$ МПа; ОСГ = 1000 ч^{-1} ; $H_2/CO = 1.85$.

** Рассчитано по уравнению Шеррера.

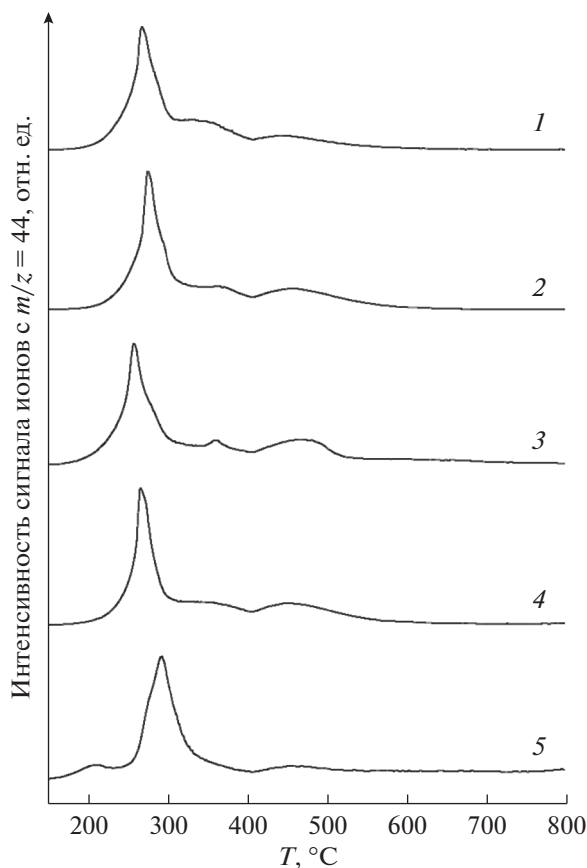


Рис. 4. Профили ТПО катализаторов, отработавших в проточном режиме без циркуляции (1) и при $K_{\text{ц}} 1.5$ (2), 2.2 (3) и 8 (4), а также предварительно зауглероженного образца (5).

ющийся в интервале температур 265–275°C пик отвечает окислению углеводородов, оставшихся в порах катализатора после процедуры экстракции в аппарате Сокслета [19], а широкий сигнал в интервале 350–450°C обусловлен сгоранием углеродных отложений (сажа, графит), накопленных за время СФТ [11, 19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Линейные олефины, содержащие четыре или более атомов углерода, являются ценными строительными блоками в нефтехимическом синтезе [20, 21]. Это обстоятельство мотивирует поиск способов прямого производства олефинов из синтез-газа посредством СФТ путем так называемого процесса ФТО (Fischer–Tropsch to olefins) [22, 23]. Увеличение селективности образования олефинов обычно достигается двумя методами – подбором подходящих катализаторов (промоутеров) [24, 25] и/или технологических условий [22, 26]. Находкой в настоящей работе является обнаружение неожиданного эффекта заметного возрастания селективности по олефинам при

применении в СФТ на недорогом кобальт-силикагелевом катализаторе известного технологического приема – циркуляции хвостовых газов.

Высокую селективность образования олефинов в СФТ на кобальтовых катализаторах обычно связывают с формированием на поверхности катализатора карбида кобальта [24, 25, 27]. Однако исследования отработавших катализаторов высокочувствительными методами порошковой рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения и ТПО с масс-спектральным анализом выделяющегося углекислого газа позволяют исключить эту возможность. Причины изменения селективности процесса в нашем случае, очевидно, следует искать в особенностях применения циркуляции хвостовых газов. Циркуляционный режим возвращает на вход реактора хвостовой газ, содержащий, в том числе, газообразные олефины, которые могут [28] реадсорбироваться на катализаторе и повторно включаться в процесс роста цепи. Действительно, мы нашли, что объемное содержание олефинов C_2 – C_4 в хвостовых газах монотонно убывает с увеличением кратности циркуляции и достигает предельных значений, начиная с $K_{\text{ц}} \approx 3$ (рис. 5). Факт наличия таких предельных значений, очевидно, является следствием установления стационарного состояния по газообразным олефинам: скорость их образования становится равной скорости реадсорбции.

Включение газообразных олефинов в процесс роста цепи в результате их повторной адсорбции объясняет появление бимодальности в распределении парафинов по длине цепи и повышение селективности по воскам C_{19+} при небольших значениях кратности циркуляции (табл. 2). Вместе с тем дальнейшее увеличение $K_{\text{ц}}$ до 8 приводит к снижению селективности образования восков. Возможная причина этого состоит в том, что начиная с $K_{\text{ц}} \approx 3$ на вход реактора подается неизменное количество газообразных олефинов, отвечающее стационарному состоянию (рис. 5), поэтому они не вносят дополнительного вклада в процесс роста цепи. Однако возросший газовый поток уносит из реакционной зоны пары конденсированных олефинов C_{5+} , что уменьшает время контакта последних и, соответственно, вероятность их реадсорбции с удлинением углеродной цепи или гидрированием.

Ранее было показано [8], что быстрая (за первые 100–150 ч в потоке) дезактивация катализатора СФТ $Co-Al_2O_3/SiO_2$ при давлении 6.0 МПа и $K_{\text{ц}} = 2.2$ обусловлена блокированием центров роста цепи синтезированными углеводородными восками: обнаружена корреляция скорости дезактивации катализатора с содержанием C_{19+} в составе конденсированных продуктов. В настоящей работе такая тенденция сохраняется для экспериментов в проточном режиме ($K_{\text{ц}} = 1$) и при небольших значениях $K_{\text{ц}}$ (1.5 и 2.2): в указанных условиях увеличение $K_{\text{ц}}$ приводит к симбатному

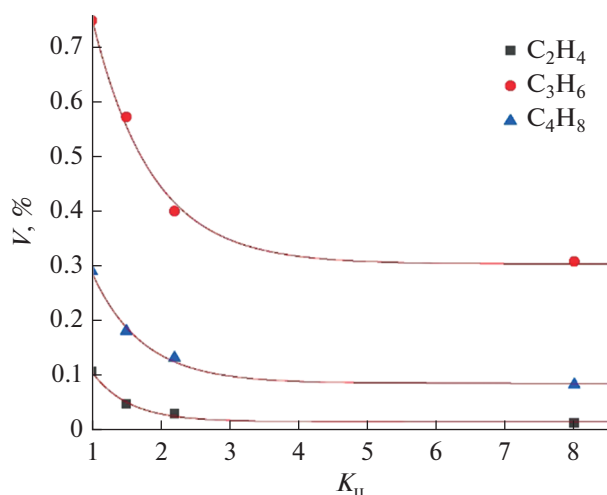


Рис. 5. Объемное содержание олефинов в хвостовых газах в зависимости от кратности циркуляции.

росту содержания восков в конденсированных продуктах СФТ и, как следствие, к ускорению дезактивации катализатора (табл. 3).

Дальнейшее повышение кратности циркуляции до 8 снижает селективность образования C_{19+} до значения, близкого к полученному в проточном режиме ($K_{ц} = 1$), но при этом скорость дезактивации оказывается в 4 раза меньше величины R_{cd} для проточного режима. Такое замедление дезактивации при $K_{ц} = 8$ (рис. 3) может быть обусловлено ростом поверхности активного металла за счет восстановления CoO реакционной смесью в ходе СФТ. Возможность восстановления оксида кобальта синтез-газом была продемонстрирована в работах [29, 30]. Восстановителями в системе могут служить CO и H_2 , причем под действием монооксида углерода образуется Co^0 в ГПУ-модификации, а под действием водорода – в ГЦК [29, 30]. Поскольку в нашем случае наблюдается исключительно ГЦК Co^0 , восстановителем в системе является водород. Причиной наблюдаемого при $K_{ц} = 8$ восстановления оксида кобальта может быть существенное падение с ростом кратности циркуляции парциального давления паров воды (табл. 1), способной окислять металлический кобальт до его оксида [3].

Наблюдаемое с увеличением $K_{ц}$ возрастание селективности по метану также может быть следствием снижения парциального давления паров воды (табл. 1). Известно [31, 32], что метанообразование в СФТ на кобальт-силикагелевых катализаторах заметно подавляется при соотношении парциальных давлений паров воды и водорода $P_{H_2O}/P_{H_2} > 0.4$. В нашем случае указанное условие выполняется только для проточного режима, $K_{ц} = 1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование режима циркуляции хвостовых газов при небольших значениях кратности ($K_{ц} < 3$) способствует увеличению содержания восков C_{19+} в конденсированных продуктах синтеза за счет реадсорбции газообразных олефинов и включения их в процесс роста цепи. В свою очередь рост селективности по воскам приводит к ускорению дезактивации катализатора.

Повышение кратности циркуляции до 8 способствует эвакуации паров высших олефинов из реакционной зоны. Это проявляется в наблюдаемом возрастании селективности образования олефинов и в снижении выхода восков C_{19+} за счет уменьшения вероятности вторичных превращений олефинов C_{5+} . В ходе СФТ при этих условиях отмечается восстановление CoO до активного в реакции металлического кобальта, что обуславливает замедление дезактивации катализатора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90155 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

- Martinelli M., Gnanamani M.K., LeViness S., Jacobs G., Shafer W.D. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 608. № 117740. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117740>
- Teimouri Z., Abatzoglou N., Dalai A.K. // Catalysts. 2021. V. 11. № 3. P. 330.
- Wolf M., Gibson E.K., Olivier E.J., Neethling J.H., Catlow C.A., Fischer N., Claeys M. // Am. Chem. Soc. Catal. 2019. V. 9. № 6. P. 4902.
- Wang Y.N., Xu Y.Y., Li Y.W., Zhao Y., Zhang B.J. // Chem. Eng. Sci. 2003. V. 58. P. 867.
- Savost'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.
- Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Панета О.П., Денисов О.Д., Савостьянов А.П. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 278. (Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Narochnyi G.B., Papeta O.P., Denisov O.D., Savost'yanov A.P. // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 2. P. 310.)
- Savost'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.

8. Соромотин В.Н., Яковенко Р.Е., Медведев А.В., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 881. (Soromotin V.N., Yakovenko R.E., Medvedev A.V., Mitchenko S.A. // Kinet. Catal. 2021. V. 62. № 6. P. 845.)
9. Savost'yanov A.P., Eliseev O.L., Yakovenko R.E., Narochnyi G.B., Maslakov K.I., Zubkov I.N., Soromotin V.N., Kozakov A.T., Nicolskii A.V., Mitchenko S.A. // Catal. Lett. 2020. V. 150. № 7. P. 1932.
10. Rahmati M., Safdari M., Fletcher T., Argyle M., Bartholomew C.H. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 10. P. 4455.
11. Moodley D., loodrecht J., Saib A., Overett M., Datye A., Niemantsverdriet J. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 354. № 1–2. С. 102.
12. Choudhury H., Cheng X., Afzal S., Prakash A.V., Tatarchuk B.J., Elbashir N.O. // Catal. Today. 2020. V. 343. P. 112.
13. Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Soromotin V.N., Zubkov I.N., Papeta O.P., Svetogorov R.D., Mitchenko S.A. // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. № 22. P. 7613.
14. Соромотин В.Н., Соколов А.Н., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П. // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2019. Т. 3. С. 38.
15. Ravenhorst I.K., Hoffman A.S., Vogt C., Boubnov A., Patra N., Oord R., Akatay C., Meirer F., Bare S.R., Weckhuysen B. // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 2956.
16. Claeys M., Dry M.E., van Steen E., du Plessis E., van Berge P., Saib A., Moodley D. // J. Catal. 2014. V. 318. P. 193.
17. Svetogorov R.D., Dorovatovskii V.A., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. № 5. № 1900184. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
18. PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD). 2012. URL: www.icdd.com
19. Keyvanloo K., Fisher M.J., Hecker W.C., Lancee R.J., Jacobs G., Bartholomew C.H. // J. Catal. 2015. V. 327. P. 33.
20. Голубь Ф.С., Болотов В.А., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2020. Т. 20. № 6. С. 433. (Golub F.S., Blolotov V.A., Parmon V.N. // Catal. Indust. 2021. V. 13. № 3. P. 203.)
21. Prasanseang W., Choojun K., Poo-arporn Y., Huang A., Lin Y., Sooknoi T. // Appl. Catal. A: Gen. 2022. V. 635. № 118555.
22. Yang J., Rodriguez C.L., Qi Y., Ma H., Holmen A., Chen D. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 598. № 117564.
23. Jeske K., Kizilkaya C., Lopez-Luque I., Pfander N., Bartsch M., Concepcion P., Prieto G. // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 4784.
24. Li Z., Yu D., Yang L. C., J., Xiao K., Yao N., Li X. // Am. Chem. Soc. Catal. 2021. V. 11. P. 2746.
25. Wang X., Lin T., Li J., Yu F., Lv D., Qi X., Wang H., Zhong L., Sun Y. // RCS Adv. 2019. V. 9. P. 4131.
26. Zhang Y., Yao Y., Shen J., Chang J., Gorimbo J., Liu X., Hildebrandt D. // Fuel. 2021. V. 302. № 121146.
27. Liu Y., He S., Yang R., Sun F., Yang Y., Mei B., Kang J., Wu D., Jiang Z. // Energy Mater. 2020. V. 55. № 21. P. 9037.
28. Petersen A.P., Claeys M., Kooyman P.J., van Steen E. // Catalysts. 2019. V. 9. № 10. 794. <https://doi.org/10.3390/catal9100794>
29. Pan Z., Parvari M., Bukur D.B. // Top. Catal. 2014. V. 57. № 6–9. P. 470.
30. Paterson J., Peacock M., Ferguson E., Purves R., Ojeda M. // ChemCatChem. 2017. V. 9. № 18. P. 3463.
31. Okoye-Chine C.G., Moyo M., Liu X., Hildebrandt D. // Fuel Process. Technol. 2019. V. 192. P. 105.
32. Dalai A.K., Davis B.H. // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 348. № 1. P. 1.

Effect of Tail Gas Recirculation Mode on the Activity and Selectivity of Co/SiO₂ Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis

V. N. Soromotin¹, R. E. Yakovenko¹, T. V. Krasnyakova^{1,2}, R. D. Svetogorov³, and S. A. Mitchenko^{1,2,*}

¹Platov South Russian State Polytechnic University (NPI), 132 Prosveshcheniya str. Novocherkassk, 346128 Russia

²Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry & Coal Chemistry, 70 R. Luxemburg str., Donetsk, 283114 DPR

³National Research Center “Kurchatov Institute”, 1 Acad. Kurchatov sq., Moscow, 123182 Russia

*e-mail: samit_rpt@mail.ru

The effect of the gas recirculation mode on the selectivity and deactivation rate of the Co–Al₂O₃/SiO₂ catalyst for the Fischer–Tropsch synthesis at high pressure (6 MPa) has been studied. The use of a recirculation mode with a gas recycle ratio up to 2.2 promotes the formation of C₁₉₊ hydrocarbons due to the re-adsorption of gaseous olefins and their involvement in the chain growth process. Increased selectivity for C₁₉₊ paraffins leads to accelerated deactivation of the catalyst. An increase in a gas recycle ratio to 8 leads to an increase in the selectivity for C₅₊ olefins and a decrease in the yield for C₁₉₊ waxes due to the removal of C₅₊ olefin vapors from the reaction zone. The latter is associated with a decrease in the contribution of re-adsorption of higher C₅₊ olefins to the elongation of the carbon chain. At a high gas recycle ratio, the reduction of CoO to the metal was recorded, which partially compensates for the deactivation of the catalyst as a result of the blocking of chain growth active centers by C₁₉₊ waxes.

Keywords: Fischer–Tropsch synthesis, cobalt-based catalyst, deactivation, selectivity, olefins