

Регенерация *in-situ* Co-Al₂O₃/SiO₂ катализатора высокопроизводительного синтеза углеводородов C₁₉₊ по методу Фишера-Тропша

*В.Н. Соромотин, Р.Е. Яковенко, С.А. Лавренов, Д.В. Телегин,
С.А. Митченко*

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени
М.И. Платова, Новочеркасск*

Аннотация: В работе исследованы методы регенерации *in situ* для Co-Al₂O₃/SiO₂ катализатора. Показаны активность и селективность катализатора в синтезе Фишера-Тропша, а также составы продуктов в разные периоды его работы. Исследованы показатели процесса после режимов регенерации и до стабилизации активности катализатора. Проанализированы составы продуктов синтеза Фишера-Тропша после реновации катализатора и сопоставлены с исходными.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, гетерогенный катализ, регенерация катализатора, синтетические углеводороды.

Введение

Современные производства синтетических углеводородов по технологии GTL (Gas-to-liquid) отдают предпочтение кобальтовым катализаторам, а не более дешевым железным аналогам. Кобальтовый катализатор активнее и селективнее в получении длинноцепочечных углеводородов, практически не катализирует побочную реакцию водяного газа и имеет более простой набор продуктов, состоящий в основном из парафинов и некоторого количества α -олефинов. Однако сам по себе металлический кобальт и промоторы в виде благородных металлов весьма дорогостоящи. Учитывая, что катализаторы на основе кобальта обычно теряют половину своей активности в течение нескольких месяцев, такая быстрая дезактивация катализатора может ухудшать экономику процесса. Поэтому понимание основных механизмов дезактивации катализатора жизненно важно для улучшения стабильности его работы. В литературе [1, 2] изучаются механизмы дезактивации преимущественно в изотермическом режиме, тогда как в промышленности потерю активности катализатора в

результате дезактивации компенсируют повышением рабочей температуры. Так процесс ведут до замены или регенерации катализатора, что сопровождается остановкой производства и извлечением катализатора, а это экономически затратно. Изучению потери активности катализатора в промышленных условиях посвящено очень мало работ. В некоторых исследованиях [3, 4] показано, что долгосрочная дезактивация катализатора спустя 100 дней связана с блокированием поверхности углеродными и углеводородными отложениями. Такая дезактивация является обратимой и следовательно активность катализатора можно восстановить, удаляя эти отложения с поверхности катализатора.

Целью настоящей работы является исследование возможности применения регенерации $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ катализатора *in-situ*.

Экспериментальная часть

В работе использовался $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ катализатор, разработанный для селективного получения тяжелых восков (парафинов с длиной цепи C_{19+}), приготовленный по известной методике [5-7]. Продолжительные каталитические испытания проводили на проточно-циркуляционной установке в трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора (внутренний диаметр – 16 мм, объем загрузки – 10 см^3 , размер гранул – 1–2 мм, разбавленный кварцевой крошкой 30 см^3) при температуре 210°C , давлении 6,0 МПа, ОСГ = 1000 ч^{-1} , мольном соотношении компонентов синтез-газа $\text{H}_2/\text{CO} = 1,85$, при постоянной кратности циркуляции ($K_{\text{ц}}$) 2,2. Перед испытаниями катализатор восстанавливали *in-situ* в течении 1 ч в токе чистого водорода при атмосферном давлении, температуре 400°C и ОСГ = 1000 ч^{-1} . Показатели процесса СФТ фиксировали спустя 50 ч после выхода на режим на протяжении 220 ч.

Очистку поверхности катализатора от накопившихся на ней углеводородов методом гидрогенолиза проводили на отработавшем в СФТ 270 ч катализаторе. Останавливали подачу окиси углерода в реактор, сбрасывали давление до атмосферного, продували реактор чистым водородом 1 ч ($OSГ = 1000 \text{ ч}^{-1}$) и повышали давление до 1,5 МПа, а температуру до 250 °С (скорость 50 °С/ч). Гидрогенолиз проводили до полного исчезновения метана в хвостовом газе.

Режим ROR (восстановление-окисление-восстановление) в настоящей работе несколько отличается от известных [8]. Первую процедуру восстановления (гидрогенолиза) проводили по методике, описанной выше. Окисление кислородом воздуха проводили сразу после гидрогенолиза, охлаждали реактор до 100 °С, сбрасывали давление до атмосферного и переключали поток газа на сухой воздух (10 л/ч), продували систему 1 ч затем поднимали температуру до 250 °С (скорость 50 °С/ч), процесс вели 6 часов. Финальная процедура аналогична активации окисленной формы свежего катализатора (атмосферное давление, чистый H_2 $OSГ = 1000 \text{ ч}^{-1}$, температура 400 °С, время восстановления 1 ч).

После каждого метода регенерации катализатор испытывали в условиях аналогичным начальным.

Анализ состава свежего и отработавшего газов осуществляли методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе Кристалл 5000 с детектором по теплопроводности в режиме реального времени. Замеры проводились 1 раз в час. Конденсированные продукты синтеза фракционировали на три фракции в зависимости от температуры кипения: бензиновая фракция – начало кипения до 180°С; дизельная фракция – от 180 до 330°С; кубовый остаток – тяжелые воски C_{19+} . Состав углеводородов C_5-C_{18} определяли методом капиллярной газожидкостной хромато-масс-

спектрометрии на газовом хроматографе Agilent GC 7890A с масс-детектором MSD 5975C и капиллярной колонкой HP-5MS.

Результаты

На рисунке 1 приведено типичное изменение конверсии CO от времени работы катализатора. Как видно из рисунка, в дезактивации катализатора можно выделить два периода – быстрый (0-75 ч), в течение которого катализатор теряет $\approx 15\%$ своей первоначальной активности, после чего устанавливается стационарный режим (151-220 ч), в котором за то же время работы катализатора конверсия CO уменьшается всего на $\approx 2\%$. Такой характер изменения активности за время работы типичен для кобальтовых катализаторов СФТ [9, 10].

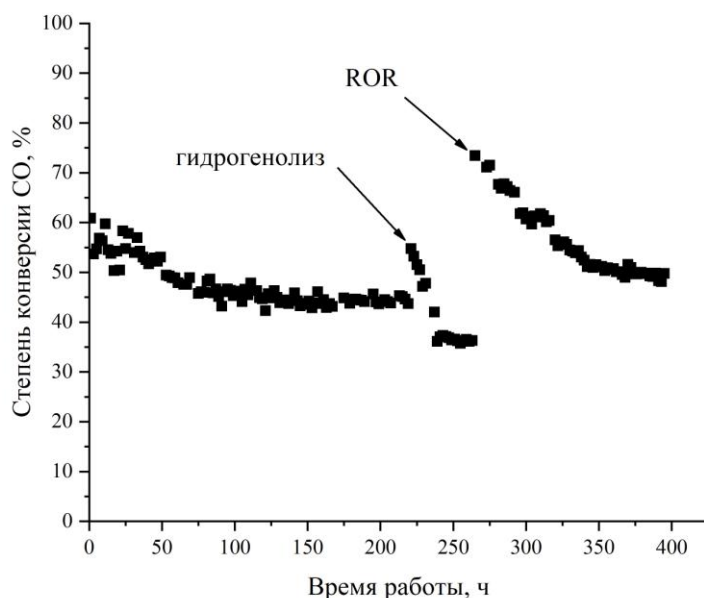


Рис. 1. – Профиль изменения степени конверсии CO от времени работы катализатора

По прошествии 220 ч работы катализатора была проведена его *in situ* реактивация путем гидрогенолиза накопившихся на поверхности углеводородов, после чего был снова запущен СФТ при тех же

технологических параметрах. Видно, что степень конверсии CO восстановилась до первоначального значения, однако скорость её падения значительно выше. На стационарном участке (после гидрогенолиза) уровень конверсии CO ниже, чем до регенерации (151-220 ч). Далее провели *in situ* регенерацию ROR и запустили СФТ при тех же технологических параметрах. Степень конверсия CO (после ROR) существенно больше первоначальной (75 % против 61 % соответственно), однако отмечается увеличение скорости дезактивации. На стационарном участке (после ROR) степень конверсии CO выше, чем до регенерации (151-220 ч).

Усредненные по разным периодам работы катализатора показатели процесса приведены в таблице 1.

Таблица № 1

Усредненные показатели процесса за разные периоды работы*

Период работы, ч.	Степень конверсии CO, %	Селективность, %				Производительность по углеводородам C ₅₊ , кг/(м ³ _{кат.} ·ч)
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	
1-75	53,8	12,3	13,8	73,7	0,2	86
76-150	45,8	13,7	15,4	70,5	0,4	73
151-219	44,5	14,9	16,1	68,5	0,5	67,4
220-263 ¹	42,1	16,6	17,2	66	0,2	63,1
264-334 ²	63	12,1	11,3	76,4	0,2	106,3
335-395 ²	50,3	14,9	14,1	70,9	0,1	79,8

* – T = 210 °C, P = 6.0 МПа, ОСГ = 1000 ч⁻¹, H₂/CO = 1,85 и K_ц = 2,2

1 – испытания после проведения гидрогенолиза

2 – испытания после ROR

Селективность по целевым углеводородам C₅₊ уменьшаются с временем работы катализатора, что выражается в несколько большем газообразовании (C₂-C₄), аналогичное наблюдалось в работе [9]. После гидрогенолиза (220-263 ч) селективность по углеводородам C₅₊ продолжила

снижаться. Регенерация ROR (264-334 ч) существенного влияния на селективность процесса не оказала (в сравнении с первоначальной), однако привела к повышению степени конверсии CO. По достижению стационарного режима (335-395 ч) степень конверсии CO уменьшилась, но осталась выше, чем в периоде до регенерации (151-219 ч).

Составы продуктов C₅₊ за периоды работы представлены в таблице 2.

Таблица № 2

Состав продуктов синтеза, полученные в разные периоды работы*

Период работы, ч	Продукты	Групповой состав углеводородов, % масс.			изо/н ¹	О/П ²
		C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊		
1-75	<i>n</i> -алканы	11,9	24,7	46,1	0,01	0,16
	<i>изо</i> -алканы	0,2	0,6	-		
	алкены	6,3	7,5	-		
	<i>оксигенаты</i>	1,6	1,1	-		
	Сумма	20,0	33,9	46,1		
76-219	<i>n</i> -алканы	13,0	24,2	43,5	0,01	0,18
	<i>изо</i> -алканы	0,2	0,6	0,5		
	алкены	6,4	7,7	1,0		
	<i>оксигенаты</i>	1,9	1,0	-		
	Сумма	21,5	33,5	45,0		
220-263 ³	<i>n</i> -алканы	16,9	26,6	35,4	0,02	0,20
	<i>изо</i> -алканы	0,3	1,2	-		
	алкены	9,2	7,2	-		
	<i>оксигенаты</i>	2,4	0,8	-		
	Сумма	28,8	35,8	35,4		
264-334 ⁴	<i>n</i> -алканы	12,8	26,5	46,0	0,01	0,12
	<i>изо</i> -алканы	0,2	0,7	-		
	алкены	5,4	5,2	-		
	<i>оксигенаты</i>	1,7	1,5	-		
	Сумма	20,1	33,9	46,0		
335-395 ⁴	<i>n</i> -алканы	11,8	25,7	46,0	0,01	0,15
	<i>изо</i> -алканы	0,2	0,9	0,5		
	алкены	6,5	5,9	-		
	<i>оксигенаты</i>	1,4	1,1	-		
	Сумма	19,9	33,6	46,5		

* – T = 210 °C, P = 6.0 МПа, ОСГ = 1000 ч⁻¹, H₂/CO = 1,85 и K_ц = 2,2;

1 – отношение всех разветвлённых к углеводородам линейного строения;

2 – отношение олефинов к парафинам (линейным и разветвленным);

3 – испытания после проведения гидрогенолиза;

4 – испытания после ROR.

Составы синтезированных в периоды 76-150 и 151-219 ч углеводородов были объединены, так как были практически идентичными. Применение гидрогенолиза заметно ухудшило селективность по целевым продуктам C₁₉₊. Состав продуктов, полученный после ROR, полностью соответствует изначальному.

Обсуждение результатов

Ранее было установлено [6], что за 250 ч работы Co-Al₂O₃-SiO₂ катализатор не подвержен дезактивации по пути спекания (термическая агломерация наночастиц активного металла) или окисления, основной причиной потери активности является блокирование поверхности катализатора синтезированными углеводородами C₁₉₊. Можно было ожидать, что применение процедуры гидрогенолиза освободит поверхность катализатора от углеводородов и вернет конверсию CO к первоначальному уровню. Действительно, после запуска СФТ степень конверсии CO практически вернулась к начальному уровню, однако скорость дезактивации катализатора стала существенно выше. По всей видимости, процесс гидрогенолиза позволил удалить углеводороды, находящиеся в непосредственной близости к активным центрам роста цепи, однако не очистил поверхность вне контакта углеводородов и Co⁰, что привело к быстрому заполнению поверхности синтезируемыми углеводородами. Схожее наблюдали в работе [11] при проведении периодического гидрогенолиза. Из работы [2] также следует учитывать, что температура гидрогенолиза (250 °С) близка к температуре Хюттига для кобальта (253 °С), при которой атомы Co⁰ на поверхности могут начать проявлять подвижность и, следовательно, могут быть подвержены спеканию. Этим может объясняться меньшая степень конверсии CO в стационарном режиме, установившемся после процедуры гидрогенолиза по сравнению с предыдущим стационарным периодом 76-150 ч.

Большая первоначальная степень конверсии CO на Co-Al₂O₃/SiO₂ катализатора после регенерации ROR может быть результатом увеличенной степени восстановленности кобальта и редиспергирования его наночастиц. Действительно, в работе [12], с использованием предварительной обработки ROR (перед синтезом) степень восстановленности кобальта выше, чем после обычной процедуры восстановления, а степень конверсии CO увеличивалась примерно на 20%. Также показано уменьшение наночастиц кобальта после процедуры ROR за счет редиспергирования [13].

Выводы

Гидрогенолиз углеводородов восстанавливает активность катализатора на непродолжительное время, а температура такой обработки может способствовать нежелательному спеканию активных в СФТ наночастиц кобальта. Применение ROR полностью восстанавливает активность и селективность отработавшего в СФТ катализатора. Рекомендуется использовать данный режим для *in situ* регенерации Co-Al₂O₃/SiO₂ 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) имени М.И. Платова.

Литература

1. Saib A., Moodley D., Ciobica I., Hauman M., Sigwebela B., Weststrate C. J., Niemantsverdriet J., van de Loosdrecht J. *Catalysis Today*. 2010. V. 154. P. 271-282.
 2. Rahmati M., Safdari M., Fletcher T., Argyle M., Bartholomew C.H. *Chemical Reviews*. 2020. V. 120, № 10. P. 4455-4533.
 3. Moodley D., loosdrecht J., Saib A., Overett M., Datye A., Niemantsverdriet J. *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 354, № 1-2. P. 102-110.
 4. Savost'yanov A.P., Eliseev O.L., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Maslakov K.I., Zubkov I.N., Soromotin V.N., Kozakov A.T., Nicolskii A.V., Mitchenko S.A. *Catalysis Letters*. 2020. V. 150, № 7. P. 1932-1941.
 5. Зубков И.Н., Салиев А.Н., Соромотин В.Н., Якуба Э.С., Яковенко Р.Е. *Инженерный вестник Дона*, 2016, № 4. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4y2016/3944.
 6. Soromotin V.N., Yakovenko R.E., Medvedev A.V., Mitchenko S.A. *Kinetics and Catalysis*. 2021. V. 62, № 6. P. 845-852.
 7. Кутовой, А.А., Шмановская, А.Л., Сулима, С.И., Бакун, В.Г. *Инженерный вестник Дона*. 2018. № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4652
 8. Rytter E., Holmen A. *Catalysts*. 2015. V. 5, № 2. P. 478-499.
 9. Keyvanloo K., Fisher M.J., Hecker W.C., Lancee R.J., Jacobs G., Bartholomew C.H. *Journal of Catalysis*. 2015. V. 327. P. 33-47.
 10. Pölmann F., Kern C., Röbler S., Jess A. *Catalysis Science & Technology*. 2016. V. 6. P. 6593-6604.
 11. Duerksen A., Thiessen J., Kern C., Jess A. *Sustainable Energy and Fuels*. - 2020. V. 4, № 4. P. 2055-2064.
-

12. Cai J., Jiang F., Liu X. Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 210. P. 1-13.

13. Van Santen R.A., Markvoort A.J., Filot I.A.W., Ghouri M.M., Hensen E.J.M. Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. V. 15, № 40. P. 17038.

References

1. Saib A., Moodley D., Ciobica I., Hauman M., Sigwebela B., Weststrate C. J., Niemantsverdriet J., van de Loosdrecht J. Catalysis Today. 2010. V. 154. pp. 271-282.

2. Rahmati M., Safdari M., Fletcher T., Argyle M., Bartholomew C.H. Chemical Reviews. 2020. V. 120, № 10. pp. 4455-4533.

3. Moodley D., loosdrecht J., Saib A., Overett M., Datye A., Niemantsverdriet J. Applied Catalysis A: General. 2009. V. 354, № 1-2. pp. 102-110.

4. Savost'yanov A.P., Eliseev O.L., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Maslakov K.I., Zubkov I.N., Soromotin V.N., Kozakov A.T., Nicolskii A.V., Mitchenko S.A. Catalysis Letters. 2020. V. 150, № 7. pp. 1932-1941.

5. Zubkov I.N., Saliyev A.N., Soromotin V.N., Yakuba E.S., Yakovenko R.E. Inzhenernyj vestnik Dona, 2016, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3944.

6. Soromotin V.N., Yakovenko R.E., Medvedev A.V., Mitchenko S.A. Kinetics and Catalysis. 2021. V. 62, № 6. P. 845-852.

7. Kutovoy A.A., Shmanovskaya A.L., Sulima S.I., Bakun V.G. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018, № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4652

8. Rytter E., Holmen A. Catalysts. 2015. V. 5, № 2. pp. 478-499.

9. Keyvanloo K., Fisher M.J., Hecker W. C., Lancee R. J., Jacobs G., Bartholomew C. H. Journal of Catalysis. 2015. V. 327. pp. 33-47.



10. Pölmann F., Kern C., Rößler S., Jess A. *Catalysis Science & Technology*. 2016. V. 6. pp. 6593-6604.
11. Duerksen A., Thiessen J., Kern C., Jess A. *Sustainable Energy and Fuels*. 2020. V. 4, № 4. pp. 2055-2064.
12. Cai J., Jiang F., Liu X. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 210. pp. 1-13.
13. Van Santen R. A., Markvoort A. J., Filot I. A. W., Ghouri M. M., Hensen E. J. M. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. V. 15, № 40. P. 17038.