

УДК 541.128:13:542.91:547.211.547.214

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-27-36>

EDN LXJSOV



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Исследование возможности оптимизации температурного режима восстановления катализаторов синтеза Фишера–Тропша

И.Г. Соломоник^{1,2,✉}, В.З. Мордкович^{1,2}, А.С. Горшков²

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСУМ, г. Троицк, Москва, 108840 Россия

² ООО ИНФРА, Москва, 125009 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: solomonik@tisnum.ru

Аннотация

Цели. Изучить возможность получения высокоэффективного кобальтового катализатора для синтеза Фишера–Тропша при низкотемпературной активации восстановлением в водороде непосредственно в реакторе синтеза с целью повышения общей экономической привлекательности процесса.

Методы. Восстановление цеолитсодержащего катализатора с теплопроводящей системой на базе терморасширенного графита в составе носителя с алюмооксидным связующим изучено для диапазона температур 300–400°C. Методом термопрограммированного восстановления, проводимого после восстановления при изучаемой температуре, определялась степень восстановления порошкообразного (для снятия диффузионных ограничений) катализатора. В работе использованы приборы Autosorb-1C и STA 449 F1 (Netzsch, Германия). Найденный режим активации испытан на опытной установке синтеза Фишера–Тропша в ООО «ИНФРА» (Москва, Россия).

Результаты. Представлены определенные из хроматографического анализа продуктов значения активности и селективности в синтезе Фишера–Тропша восстановленного при 325°C катализатора. Показано, что низкотемпературное (325°C) восстановление обеспечивает лучшие каталитические параметры за счет реализации большего количества закрепленных на гидратированной поверхности носителя высокодисперсных кобальт-оксидных структур, обуславливающих возникновение центров $\text{Co}^{\delta+}$ с повышенной активностью и селективностью образования углеводородов C_{5+} .

Выводы. Для исследованной каталитической системы показана возможность и желательность восстановительной активации в водороде при 325°C вместо стандартных 400°C. Это существенно повышает экономическую привлекательность процесса в целом, особенно для малотоннажных установок и в связи со снижением требований к термоустойчивости материала стального реактора.

Ключевые слова

синтез Фишера–Тропша, кобальтовый катализатор, низкотемпературное восстановление, терморасширенный графит

Поступила: 24.09.2024

Доработана: 15.10.2024

Принята в печать: 23.12.2024

Для цитирования

Соломоник И.Г., Мордкович В.З., Горшков А.С. Исследование возможности оптимизации температурного режима восстановления катализаторов синтеза Фишера–Тропша. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(1):27–36. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-27-36>

RESEARCH ARTICLE

Study into optimizing the temperature regime for the reduction of Fischer–Tropsch synthesis catalysts

Igor G. Solomonik^{1,2}✉, Vladimir Z. Mordkovich^{1,2}, Andrei S. Gorshkov²

¹ NRC “Kurchatov Institute” – TISNCM, Troitsk, Moscow, 108840 Russia

² INFRA, Moscow, 125009 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: solomonik@tisnum.ru

Abstract

Objectives. The work set out to investigate the potential for developing an efficient cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis through low-temperature activation by reduction in hydrogen directly in the synthesis reactor. Such an approach could be used to enhance the overall economic viability of the process.

Methods. The reduction of a zeolite-containing catalyst with a heat-conducting system based on thermally expanded graphite in an aluminum oxide binder carrier was investigated within the temperature range of 300–400°C. The degree of reduction of the powdered catalyst (to remove diffusion restrictions) was determined by conducting temperature-programmed reduction subsequent to the reduction at the studied temperature. Autosorb-1C and STA 449 F1 (Netzsch, Germany) devices were used in this work. The identified activation mode was evaluated at a Fischer–Tropsch synthesis pilot plant at INFRA (Moscow, Russia).

Results. Activity and selectivity values of the catalyst reduced at 325°C are determined from chromatographic analysis of the products. Low-temperature (325°C) reduction is shown to provide better catalytic parameters due to the implementation of a larger number of highly dispersed cobalt-oxide structures fixed on the hydrated surface of the support, resulting in the appearance of Co^{δ+} centers with increased activity and selectivity for the formation of C₅₊ hydrocarbons.

Conclusions. The described catalytic system demonstrates the potential advantages in carrying out reductive activation in hydrogen at 325°C as opposed to the conventional 400°C. This approach markedly enhances the economic viability of the entire process, particularly for small-scale installations, due to the reduced thermal stability of the steel material reactor.

Keywords

Fischer–Tropsch synthesis, cobalt catalyst, low-temperature reduction, thermally expanded graphite

Submitted: 24.09.2024

Revised: 15.10.2024

Accepted: 23.12.2024

For citation

Solomonik I.G., Mordkovich V.Z., Gorshkov A.S. Study into optimizing the temperature regime for the reduction of Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(1):27–36. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-27-36>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время за десятилетия исследований и промышленной эксплуатации катализаторов для синтеза Фишера–Тропша (СФТ) надежно установлено, что их потребительские свойства зависят от множества факторов, включающих химический и фазовый состав систем (в том числе и реализующуюся пористую структуру) и условия формирования, активации и эксплуатации в процессе.

Критически важной для эффективного и экономически привлекательного получения углеводородов различного назначения является процедура восстановления, исторически проводившаяся либо на отдельной аппаратуре с последующей загрузкой рабочей системы в реактор синтеза, либо непосредственно в реакторе СФТ с индивидуальным подбором условий.

В зависимости от природы и концентрации активного металла и вида носителя варьируются температура (250–500°C) и время восстановления, объемная и линейная скорость газа и его состав (от чистого водорода до его смесей с инертным газом, CO₂, а также активация непосредственно в синтез-газе) [1–11]. Очевидно, что активация в синтез-газе может потенциально снизить (в случае достаточно высокой каталитической активности) затраты на процесс СФТ. Как отмечается в работе [12], восстановление синтез-газом способствует образованию карбидов кобальта (Co_xC, $x = 2, 3$), которые улучшают активность, превращаясь при нормальных условиях эксплуатации из карбидов в металлический кобальт с гексагональной плотноупакованной фазой кристалла (англ. — hexagonal close-packed (hcp) crystal phase) или, в иных случаях, неактивный Co_xC

блокирует активные центры металла, приводя к деактивации катализатора. Наблюдавшееся улучшение активности в значительной мере связано с увеличением количества работающих центров кобальта вследствие высокой дисперсности металла, но конверсия СО и селективность по образованию C_{5+} остаются существенно ниже, чем в присутствии катализатора, восстановленного в чистом водороде. Как найдено для модельного катализатора Co/SiO_2 с относительно слабым взаимодействием металла и носителя [13], структурные параметры ранее восстановленного в водороде кобальта практически не меняются за счет агрегирования вплоть до 500°C. При этом присутствие СО в восстанавливающем газе приводит к образованию на поверхности металла (при 300–500°C) углеродсодержащих продуктов уплотнения, уменьшающих доступность реагентов для катализа.

Высокопроизводительные катализаторы для СФТ с теплопроводящими добавками в виде чешуйчатого алюминия [14], углеродного волокна или терморасширенного графита [15–17] могут существенно отличаться друг от друга по условиям активации, которые следует разрабатывать для конкретных систем.

Сильное взаимодействие каталитически активного металла и его прекурсоров с носителями различной природы обладает рядом эффектов, в частности, обусловленных наличием необходимого для формирования гранул оксидно-алюминиевого связующего (бемита и псевдобемита) с отличающимися в силу химической структуры и из-за реализации веществ различными производителями свойствами. Как показано на примере восстановления катализаторов с теплопроводящей сетью из металлического алюминия [18], одновременно происходит восстановление водородом оксидов кобальта с возникновением металлического кобальта и неупорядоченных дефектных нестехиометрических оксидов кобальта; удаление из пористой системы реакционной воды; окисление водой разного генезиса уже восстановленного кобальта и образование бемита из алюминия, а также зависящие от температур и условий его последующие трансформации с получением в различных соотношениях протошпинельных и шпинельных кобальтсодержащих структур.

Следует отметить, что в зависимости от температуры восстановления и термообработок реализуются не только различная дисперсность избыточных относительно взаимодействия кристаллитов кобальта на соответствующем носителе, но и разные кристаллографические модификации собственно металлического кобальта. В массивных кристаллитах кобальта при низких температурах (до 25°C) превалирует

hcp фаза. До 500°C она сосуществует с кубической гранцентрированной (англ. — face centered cubic, fcc) фазой, которая стабилизируется при средних температурах порядка 200°C. Выше 500°C hcp фаза опять становится доминирующей [19]. Однако для реализующихся наночастиц кобальта в катализаторах на структуру и кристаллографическое строение промежуточных оксидов CoO влияют также и деформационные напряжения в кристаллитах, зависящие от расположения частиц на разных носителях и условий получения, т.е. от их дисперсности и химии поверхности [20, 21].

Восстановление катализаторов в водороде на ряде носителей (на оксидах кремния, алюминия и титана при 250, 300 и 350°C) [22] показало значимое отличие реализующихся состояний кобальта для разных носителей. Например, на силикагеле фаза CoO наблюдается при температурах выше 190°C. При этом, вплоть до 380°C 29% CoO остается в оксидной форме, смешанная фаза $Co^0(fcc/hcp)$ возникает после 310°C; размер кристаллитов $Co^0(hcp)$ составляет около 5 нм и их примерно 15%, а содержание фазы $Co^0(fcc)$ вдвое больше, и она доминирующая. Вплоть до восстановления при 430°C размеры кристаллитов не меняются, и отсутствует их спекание. Отмечается, что активированная при 250°C данная система обладает необходимыми каталитическими свойствами, и это позволяет существенно снизить как капитальные, так и эксплуатационные затраты, что особенно важно для небольших установок.

Очевидно, что с технологической точки зрения для процесса восстановления желательна минимально необходимая температура нагрева реактора, обуславливающая также требования к материалу его изготовления. В целом, восстановление каталитической системы является критичной для всего СФТ процедурой, требующей понимания фундаментальных проблем и необходимых для нормальной эксплуатации условий. Таким образом, и с прикладной, и с теоретической точки зрения интересно исследовать эту проблему для современного промышленного катализатора СФТ, например, пропиточного катализатора INFRA S2 на гранулированном носителе с высокой теплопроводностью, содержащем терморасширенный графит (ТРГ) или, синоним, пенографит [23].

Целью данного исследования являлось определение в лабораторных условиях зависимости от температуры степени восстановления катализатора СФТ с высокоэффективной вследствие эффекта перколяции теплопроводящей сетью и испытание каталитической системы с низкой температурой восстановления на опытной установке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы носитель и 20%-ный кобальтовый катализатор (одной партии выпуска) S2 на его основе, приготовленные в ООО «ИНФРА» (Россия). Исходными материалами для экструзии и при получении катализатора являлись бемит DISPERAL P2 (производства SaSol, Германия); цеолит H β Zeolyst™ CP 814C (Zeolyst, США); графит терморасширенный марки ТРГ-50/4 (НПО «УНИХИМТЕК», Россия); Co(NO $_3$) $_2$ ·6H $_2$ O (ГОСТ 4228-78¹, марки ос.ч. или ч.д.а. «без никеля», НПФ «Балтийская мануфактура», Россия). Растворы получены на основе дистиллированной воды.

Цилиндрические гранулы носителя исходного массового состава (50% DisperalP2 + 30% цеолит H β с модулем 38 + 20% ТРГ) и размером 1.5 × (2–4) мм получены экструзией, а затем пропитаны раствором нитрата кобальта и прокалены в соответствии с существующим регламентом на каталитической фабрике ООО «ИНФРА». Для нахождения корректных данных при определении степени восстановления (без осложняющего влияния диффузионных факторов) гранулы подвергались механическому размолу в агатовой ступке; при исследовании использована фракция порошка 0.2–0.4 мм. Единая проба порошка, далее используемая во всех последующих экспериментах, была термовакуумирована (350°C, 3 ч, 10 $^{-3}$ мм. рт. ст.) в кювете на приборе Autosorb-1C (Quantachrome Instruments, США). Исходный порошкообразный катализатор S2 при этом потерял 9.67% своей массы, что соответствует содержанию ~17 мас. % кобальта в изучаемом образце и сходится с величиной найденного спектрофотометрически 18 мас. % кобальта при расчетной концентрации синтезированного на свежeproкаленном носителе 20%-ного кобальтового катализатора. Эти цифры объясняются следующим образом: 100 г расчетного катализатора, содержащего 20% кобальта (по приготовлению) включает 80 г сухого носителя и 20 г Со металлического. После разложения нитрата до Со $_3$ O $_4$ эти сухие расчетные 100 г должны весить реально 107.24 г (с учетом веса оксида кобальта 27.24 г вместо 20 г Со 0). Реальный влажный катализатор потерял 9.67% своей массы, т.е. каждые 100 г изучаемого образца содержат 90.33 г идеализированного сухого катализатора с кобальтом в оксидной форме Со $_3$ O $_4$. В этих 90.33 г содержится

16.85 г Со металлического (исходя из пропорции 20 г Со на 107.24 г сухого катализатора по приготовлению). Вместе с тем, вес образца с 16.85 г кобальта изначально составлял 100 г, следовательно, концентрация металлического кобальта в исследуемом исходном катализаторе 16.85%. Таким образом, реальная концентрация кобальта в загружаемых в реактор гранулах составляет 17–18 мас. %.

Порошок катализатора активировался непосредственно в U-образной проточной ячейке прибора в условиях каталитического эксперимента (т.е. при температуре 300–400°C и соответствующем времени). Восстановление проводили водородом марки Б 6.0 (ос.ч., ТУ 2118-06-18136415-06, Московский газоперерабатывающий завод, Россия) с последующей частичной отдувкой в гелии марки «А» (ТУ 0271-135-31323949-2005, Московский газоперерабатывающий завод, Россия) от сорбированной реакционной воды и остаточного водорода. После первичного восстановления образец в кювете при вакуумировании охлаждался до 40°C. В этой же ячейке, без контакта с воздухом, проводили восстановление катализатора при объемном расходе сухого водорода (30–60) · 10 3 ч $^{-1}$ до температуры 980°C на Autosorb-1C с фиксацией кривых термопрограммированного восстановления после предварительного восстановления (ТПВ-ПВ) при заданной температуре активации.

Отметим, что для порошкообразного катализатора (в отличие от гранулированного в реакторе) обеспечивается максимально возможный уровень восстановления при данных условиях, не осложненных диффузией.

С целью фиксации именно потребления водорода, регистрация сигнала катарометра осуществлялась для осушенного газового потока, прошедшего после реакции через низкотемпературную (от –95 до –80°C) регенерируемую цеолитную ловушку. Вес образцов фиксировался до и после эксперимента. Экспериментальные данные ТПВ-ПВ обработаны в программе Origin Pro8² с вычитанием базовой линии. Количественно степень восстановления определялась из соотношения площадей суммарных эффектов в диапазоне 50–980°C катализатора S2 (полное восстановление) и после его предварительного восстановления в заданных режимах.

Для исследования систем также использован прибор комплексного термического анализа STA 449 F1 (Netzsch, Германия).

¹ ГОСТ 4228-78. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов; 1978. [GOST 4228-78. Interstate Standard. Reagents. Sodium hydroxide. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1978 (in Russ.).]

² <https://www.originlab.com/>. Дата обращения 23.12.2024. / Accessed December 23, 2024.

Катализатор, активированный при температуре 325°C в течение 6 ч с объемным расходом 3000 ч⁻¹ водорода в реакторе 0.5 дюйма (12 см³ гранулированного катализатора S2, насыпная плотность 0.658 г/см³), был испытан в экспериментальной установке по описанной ранее методике [24]. Полученные при тестировании данные сопоставлены с результатами при стандартном режиме активации (400°C, 3000 ч⁻¹ H₂, 1 ч). Состав синтез-газа и газообразных, а также жидких продуктов анализировали на хроматографе Кристалл-Люкс 4000М (*Мета-хром*, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена сводка данных по степеням восстановления катализаторов при различающихся температурах и времени предобработки.

Контроль воспроизводимости результатов для ряда экспериментальных точек с разными навесками образца (исходного образца катализатора S2 с нулевой степенью восстановления и восстановленных по 1 ч при 350 и 400°C), а также при обработке кривых ТПВ-ПВ с изменением параметров нулевой линии показал, что расхождение от среднего составляло не более 5%.

Потенциально возможная для данного метода незначительная неопределенность измеренных величин степени восстановления (в связи с потреблением водорода при взаимодействии со свободной поверхностью терморасширенного графита в составе катализаторов) не является критичной, т.к. сопоставляются одинаковые образцы после идентичной обработки. Диффузия металла по поверхности при отличающихся обработках хотя и может несколько менять абсолютные цифры, но не влияет на зависящую от условий эксперимента динамику степени восстановления. Следует также иметь в виду, что прямое сопоставление измеряемых степеней восстановления для гранул экструдатов и порошка некорректно вследствие необходимости учета диффузионных факторов и соответствующего пересчета. Вместе с тем, интенсивность сигнала ТПВ исходного носителя S2 после 10 ч термовакуумной обработки при 300°C значительно меньше, чем после 3 ч. Это указывает на большое первичное количество восстанавливаемых поверхностных центров и необходимость сопоставления строго идентичных образцов для нивелирования влияния свободной поверхности катализаторов.

Как следует из термогравиметрических данных, у катализаторов в токе гелия для диапазона 700–900°C наблюдаются резкие потери массы, не характерные для компонентов носителя (в том числе ТРГ). В случае гранул катализатора диаметром

1.5 мм в диапазоне температур 723–862°C эти потери составляют порядка 9.2 мас. %, а для гранул диаметром 2.5 мм в диапазоне температур 800–885°C — около 8.1 мас. %. Если принять, что все они обусловлены образованием в ходе термоллиза СО или СО₂ за счет автотермического восстановления оксидов кобальта углеродом [25], то в расчете на превращения Со₃О₄ (также и для Со₂О₃) это дает при возникновении СО₂ полную конверсию оксидов металла в Со⁰. Таким образом, практически весь нанесенный окисленный кобальт восстанавливается углеродом в этом диапазоне температур. Это значит, что в исходном катализаторе окисленный металл (в том числе в виде структур внедрения и протошпинельных образований) находится на поверхности ТРГ в виде полислоев, закрепленных на данном компоненте носителя или в достаточной близости от него, что допускает возможность высокотемпературного диффузионно-термического взаимодействия с углеродом и обуславливает эффективность теплоотвода в СФТ. Соответственно, при низких температурах вследствие сильного взаимодействия с носителем их восстановление затруднено, хотя количественная потеря степени восстановления может частично компенсироваться для катализатора в СФТ повышенной активностью высокодисперсного кобальта, расположенного на окисленном металле. Согласно данным работ [17, 25] для кристаллитов оксида кобальта на углеродной поверхности (ТРГ, нанотрубки) характерен близкий к оптимальному в СФТ по селективности C₅₊ размер частиц менее 20 нм. При этом, зафиксированное методом картирования энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и сканирующим электронным микроскопом в работе [17] количество кобальта, непосредственно контактирующего с углеродом невелико, и он (как найдено для модельного катализатора только на ТРГ), в основном, располагается на торцах углеродных пластин.

Степень восстановления слабо меняется после 1 ч обработки в диапазоне 300–350°C и возрастает лишь при 380–400°C (рис. 1 и 2). При этом количество восстанавливаемых в диапазоне температур 500–800°C закрепленных на поверхности неупорядоченных шпинельных и протошпинельных кобальтсодержащих фаз [18] меняется незначительно. При восстановлении при температуре до 350°C низкотемпературные пики от поверхностных гидратированных структур практически постоянны, а при восстановлении при 380°C, вследствие лучшего дегидратирования поверхности образуется твердый раствор СоО в Со₃О₄, который фиксируется по характерному для крупных частиц оксидов кобальта максимуму ТПВ-ПВ около 400°C.

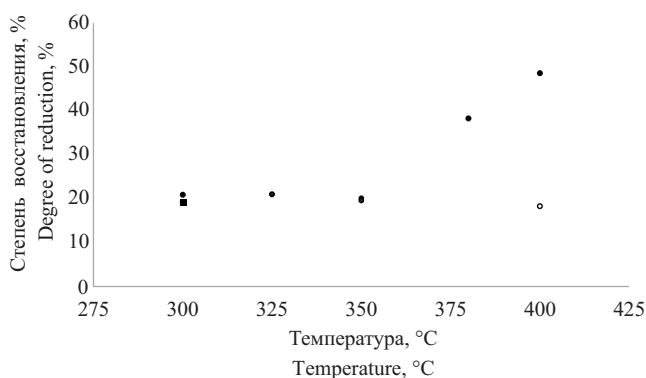


Рис. 1. Степень восстановления катализатора S2 с фракцией 0.2–0.4 мм при разных температурах и времени. Образцы предварительно термовакуумированы при 350°C, 1 ч, а затем восстановлены 1 ч (черные и белый кружки) или 4 ч (квадрат). Образец, обозначенный белым кружком, дополнительно термообработан 400°C в токе гелия 5 ч

Fig. 1. Degree of reduction of S2 catalyst (fraction of 0.2–0.4 mm) at different temperatures and reduction times. The samples were pre-annealed in vacuum at 350°C for 1 h, then reduced during 1 h (black and white circles) or 4 h (square). A white-circle sample was additionally pre-heated at 400°C in He flow for 5 h

Как следует из анализа рис. 1 и 3, увеличение времени восстановления при низкой температуре (300°C) не влияет на реализуемую степень восстановления (черные кружки и квадрат, рис. 1), а предобработка в течение 5 ч в токе инертного газа при 400°C более чем в два раза снижает (белый кружок, рис. 1) степень восстановления. Последнее обусловлено углублением взаимодействия с носителем

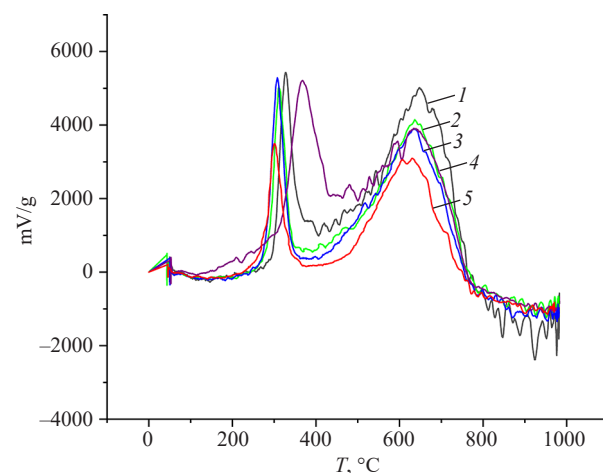


Рис. 2. Кривые ТПВ после восстановления катализатора S2 в течение 1 ч при разных температурах, °C: 1 — 300; 2 — 325; 3 — 350; 4 — 380; 5 — 400

Fig. 2. Curves of thermoprogrammed reduction (TPR) after reduction of S2 catalyst for 1 h at different temperatures, °C: 1 — 300; 2 — 325; 3 — 350; 4 — 380; 5 — 400

и возникновением невосстанавливаемых в этих условиях кобальтсодержащих структур шпинельного типа (рис. 3 и 4).

При этом величина максимума восстановления остаточных фаз Co_3O_4 до CoO также снижается (первый максимум) с ростом температуры (рис. 2). Однако, как видно из рис. 3 и 4, в случае длительного восстановления или термолиза его относительная интенсивность возрастает. Это указывает на их активное образование вследствие поверхностной диффузии как при термолизе, так и при восстановлении,

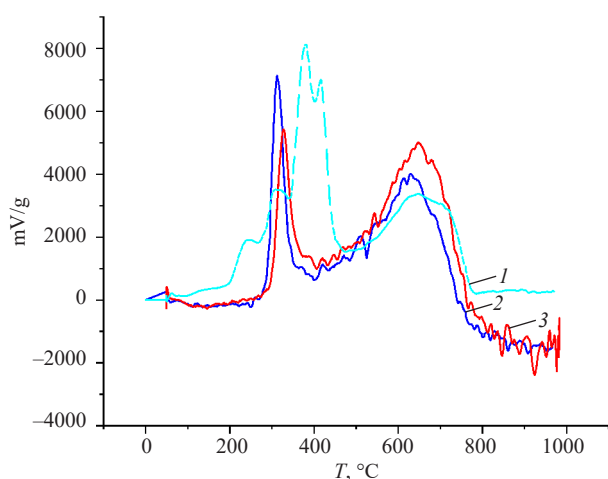


Рис. 3. Кривые ТПВ исходного катализатора S2 (1) и после предварительного восстановления катализатора при 300°C 4 ч (2) и 300°C 1 ч (3)

Fig. 3. TPR curves of the initial S2 catalyst (1) and after preliminary reduction of the catalyst at 300°C for 4 h (2) and 300°C for 1 h (3)

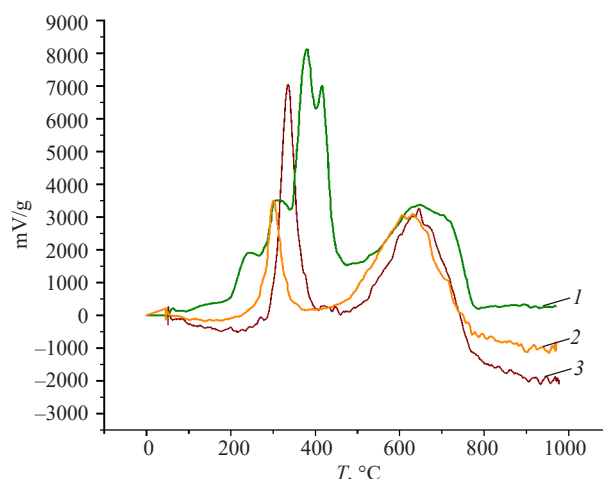


Рис. 4. Кривые ТПВ исходного катализатора S2 (1) и после предварительного термолиза катализатора при 400°C 5 ч с восстановлением при 400°C 1 ч (2) или без термолиза (3).

Fig. 4. TPR curves of the initial S2 catalyst (1) and after preliminary thermolysis of the catalyst at 400°C for 5 h with reduction at 400°C for 1 h (2) or without thermolysis (3)

Таблица. Сравнение каталитических показателей катализаторов, восстановленных при разных температурах

Table. Comparison of catalytic performance of catalysts reduced at different temperatures

Условия активации Activation Conditions	$T, ^\circ\text{C}$	Объемная скорость подачи газа, ч^{-1} Gas hourly space velocity, h^{-1}	Конверсия CO, % CO conversion, %	Селективность образования C_{5+} , % Selectivity of C_{5+} formation, %	Производительность по C_{5+} , $\text{г}/(\text{л}\cdot\text{ч})$ Productivity, C_{5+} , $\text{g}/(\text{L}\cdot\text{h})$
325°C , $3000 \text{ h}^{-1} \text{H}_2$, 6 h	242	3000	56.4	63.7	207.4
400°C , $3000 \text{ h}^{-1} \text{H}_2$, 2 h	243		53.9	54.9	173.3

а затем окислении, за счет функциональных поверхностных групп кобальтсодержащих структур. Очевидно, что восстановление неосушенным водородом с высокой влажностью будет вести к относительному уменьшению наблюдаемой степени восстановления.

Каталитическое тестирование катализатора S2 (синтез-газ $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$), восстановленного при выбранных условиях активации (325°C , $3000 \text{ ч}^{-1} \text{H}_2$, 6 ч) в односекционном трубчатом реакторе ООО «ИНФРА» типа «труба в трубе», сопоставлено с результатами для стандартных условий (400°C , $3000 \text{ ч}^{-1} \text{H}_2$, 1 ч) при равной насыпной плотности катализатора ($0.66 \text{ г}/\text{см}^3$) (табл. 1).

Данные получены в стационарных условиях после постепенного увеличения температуры и расходов синтез-газа. Это обусловлено необходимостью разработки катализатора с предотвращением перегревов, вызывающих дезактивацию как за счет агломерирования частиц кобальта, так и усиления взаимодействия с носителем.

Как видно из таблицы, самые существенные отличия наблюдаются в селективности образования углеводородов C_{5+} , которая максимальна при низкотемпературном восстановлении абсолютно идентичных исходных катализаторов при одинаковой газовой гидродинамике в реакторе.

Это хорошо согласуется с обнаруженным для катализатора S2 увеличением при низкой температуре восстановления или при длительном термоллизе содержания окисленных состояний кобальта (стейнеритные фазы) за счет взаимодействия с поверхностными гидроксидными группами. Аналогичные процессы наблюдаются и для систем с теплопроводящей сетью из металлического алюминия, а также для катализаторов без теплопроводящего компонента на носителях различной природы. Очевидно, что при первичном низкотемпературном восстановлении реализуется большое количество структур $\text{Co}^{\delta+}$, на которых селективно образуются углеводороды C_{5+} [26].

При рассмотрении динамики влияния температуры и величины первоначальной степени

восстановления на каталитические параметры следует иметь в виду, что получаемые релевантные цифры определены для данных систем после 6–7 суток разработки катализатора. Это может сопровождаться как дополнительной активацией систем (при восстановлении в синтез-газе приемлемая конверсия достигается через неделю разработки [8]), так и их дезактивацией.

Таким образом, катализатор с большей первоначальной степенью восстановления и достаточно крупными агломератами кобальта частично дезактивируется в течение СФТ за счет отложения синтезируемых высокомолекулярных углеводородов и коалесценции металла с образованием еще больших агрегатов, обладающих меньшей активностью. Для малых кристаллитов, образующихся в катализаторе S2 при низкой температуре восстановления, присуща меньшая подвижность из-за связи с поверхностью и лучшая активность как за счет реализующейся структуры, так и благодаря их большому количеству (рис. 3 и 4). Вместе с тем, для однозначности выводов необходимо определение реальных степеней восстановления систем после длительной эксплуатации и извлечения катализаторов из реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цеолитсодержащие кобальтовые катализаторы для СФТ с высокоэффективной теплопроводящей сетью на базе графита марки ТРГ исследованы методом ТПВ после предварительного восстановления водородом при $300\text{--}400^\circ\text{C}$. Показано, что восстановленные при низких температурах (325°C) катализаторы, несмотря на малую степень восстановления, обладают лучшими каталитическими параметрами. Это продемонстрировано в процессе эксплуатации опытной установки СФТ ООО «ИНФРА».

Улучшение каталитических параметров систем вызвано более эффективной реализацией закрепленных на гидратированной поверхности высокодисперсных кобальт-оксидных структур,

обуславливающих возникновение в ходе реакции центров $\text{Co}^{\delta+}$ с повышенной активностью и селективностью образования углеводородов C_{5+} .

Полученные данные открывают возможность для разработки оптимизированной технологии восстановления катализаторов СФТ с применением более низких температур и с пониженными требованиями к термической стойкости применяемых материалов.

Благодарности

Авторы благодарят Центр коллективного пользования «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвёрдых материалов» НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ за предоставленную возможность использования оборудования.

Acknowledgments

The work was performed using the Shared Research Facilities “Research of Nanostructured, Carbon and Superhard Materials” at the NRC “Kurchatov Institute” – TISNCM.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare no conflict of interest warranting disclosure in this article.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ngamcharussrivichai C., Liu X., Li X., Vitidsant T., Fujimoto K. An active and selective production of gasoline-range hydrocarbons over bifunctional Co-based catalysts. *Fuel*. 2007;86(1–2):50–59. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2006.06.021>
2. Bechara R., Balloy D., Vanhove D. Catalytic properties of Co/ Al_2O_3 system for hydrocarbon synthesis. *Appl. Cat. A: Gen.* 2001;207(1–2):343–353. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00672-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00672-4)
3. Xiong H., Zhang Y., Liew K., Li J. Catalytic performance of zirconium-modified Co/ Al_2O_3 for Fischer–Tropsch synthesis. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2005;231(1–2):145–151. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2004.12.033>
4. Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лермонтов А.С., Лунин В.В. Прогнозирование активности и селективности Co-нанесенных катализаторов синтеза Фишера–Тропша, *Нефтехимия*. 2001;41(5):348–353.
5. Das T.K., Jacobs G., Patterson P.M., Conner W.A., Li J., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: characterization and catalytic properties of rhenium promoted cobalt alumina catalysts. *Fuel*. 2003;82(7):805–815. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00361-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00361-7)
6. Clarkson J.S., Colley S.W. *Cobalt catalyst activation process*: Pat. WO2002083717. Publ. 24.10.2002.
7. Moen A., Nicholson D.G., Rønning M., Emerich H. *In situ* X-ray absorption spectroscopic studies at the cobalt K-edge on an Al_2O_3 -supported rhenium-promoted cobalt Fischer–Tropsch catalyst. Comparing reductions in high and low concentration hydrogen. *J. Mater. Chem.* 1998;8(11):2533–2539. <https://doi.org/10.1039/A804261F>
8. Логинова А.Н., Михайлов М.Н., Григорьев Д.А., Сви́дерский С.А. *Способ активации кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша*: пат. RU 2445161 C1. Заявка № 2010134601/04; заявл. 19.08.2010; опубл. 20.03.2012.
9. Lok K.M., West J. *High cobalt content, high cobalt surface area catalysts, preparation and use thereof*: Pat. WO-A-2006/021754. Publ. 02.03.2006.

REFERENCES

1. Ngamcharussrivichai C., Liu X., Li X., Vitidsant T., Fujimoto K. An active and selective production of gasoline-range hydrocarbons over bifunctional Co-based catalysts. *Fuel*. 2007;86(1–2):50–59. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2006.06.021>
2. Bechara R., Balloy D., Vanhove D. Catalytic properties of Co/ Al_2O_3 system for hydrocarbon synthesis. *Appl. Cat. A: Gen.* 2001;207(1–2):343–353. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00672-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00672-4)
3. Xiong H., Zhang Y., Liew K., Li J. Catalytic performance of zirconium-modified Co/ Al_2O_3 for Fischer–Tropsch synthesis. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2005;231(1–2):145–151. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2004.12.033>
4. Pankina G.V., Chernavskii P.A., Lermontov A.S., *et al.* Prediction of the activity and selectivity of supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *Petroleum Chemistry*. 2001;41(5):319–323. [Original Russian Text: Pankina G.V., Chernavskii P.A., Lermontov A.S., Lunin V.V. Prediction of the activity and selectivity of supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *Nefteximiya*. 2001;41(5):348–353 (in Russ.).]
5. Das T.K., Jacobs G., Patterson P.M., Conner W.A., Li J., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: characterization and catalytic properties of rhenium promoted cobalt alumina catalysts. *Fuel*. 2003;82(7):805–815. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00361-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00361-7)
6. Clarkson J.S., Colley S.W. *Cobalt Catalyst Activation Process*: Pat. WO2002083717. Publ. 24.10.2002
7. Moen A., Nicholson D.G., Rønning M., Emerich H. *In situ* X-ray absorption spectroscopic studies at the cobalt K-edge on an Al_2O_3 -supported rhenium-promoted cobalt Fischer–Tropsch catalyst. Comparing reductions in high and low concentration hydrogen. *J. Mater. Chem.* 1998;8(11):2533–2539. <https://doi.org/10.1039/A804261F>
8. Loginova A.N., Mikhailov M.N., Grigor'ev D.A., Sviderskii S.A. *Method of Activation of Cobalt Catalyst of Fischer–Tropsch Synthesis*: RF Pat. RU 2445161 C1. Publ. 20.03.2012 (in Russ.).

10. Khangale P.R., Meijboom R., Jalama K. Reduction Behaviour for Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch Catalyst in Presence of H₂ or CO. In: *Proceedings of the World Congress on Engineering 2014*. 2014. V. II. URL: http://www.iaeng.org/publication/WCE2014/WCE2014_pp1048-1051.pdf
11. Khangale P.R., Meijboom R., Jalama K. Fischer–Tropsch synthesis over unpromoted Co/γ-Al₂O₃ catalyst: Effect of activation with CO compared to H₂ on catalyst performance. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 2019;14(1):35–41. <https://doi.org/10.9767/bcrec.14.1.2519.35-41>
12. Shiba N.C., Liu X., Hildebrandt D., Yao Y. Effect of pre-treatment conditions on the activity and selectivity of cobalt-based catalysts for CO hydrogenation. *Reactions*. 2021;2(3):258–274. <https://doi.org/10.3390/reactions2030016>
13. Соломоник И.Г., Гоголь О.В. Влияние газовой среды и температуры на структурные характеристики и возможность агломерации кобальта в катализаторах Фишера–Тропша. *Тезисы докладов: VI Российская конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» и III Российская конференция «Проблемы дезактивации катализаторов» (с участием стран СНГ)*. 2008. Т. 2. С. 210–211.
14. Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S., Mitberg E.B., Sineva L.V., Solomonik I.G., Ermolaev I.S., Asalieva E.Yu. Composite pelletized catalyst for higher one-pass conversion and productivity in Fischer–Tropsch process. *Res. Chem. Intermed.* 2015;41(12):9539–9550. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-1978-5>
15. Ghogia A.C., Nzihou A., Serp P., Soullantica K., Pham Minh D. Cobalt catalysts on carbon-based materials for Fischer–Tropsch synthesis: a review. *Appl. Cat. A: Gen.* 2021;609:117906. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117906>
16. Михайлова Я.В., Синева Л.В., Мордкович В.З., Свидерский С.А., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С. Катализатор для синтеза Фишера–Тропша и способ его получения: пат. RU 2325226 С1. Заявка № 2006146573/04; заявл. 27.12.2006; опубл. 20.06.2008.
17. Asalieva E., Sineva L., Sinichkina S., Solomonik I., Gryaznov K., Pushina E., Kulchakovskaya E., Gorshkov A., Kulnitskiy B., Ovsyannikov D., Zholudev S., Mordkovich V. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst. *Appl. Cat. A: Gen.* 2020;601:117639. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117639>
18. Соломоник И.Г., Мордкович В.З. Определение условий технологически оптимизированного восстановления высокопроизводительных катализаторов синтеза Фишера–Тропша. *Катализ в промышленности*. 2024;24(3):60–70. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2024-3-60-70>
19. Sewak R., Dey C.C., Toprek D. Temperature induced phase transformation in Co. *Sci. Rep.* 2022;12(1):10054. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14302-x>
20. Santos R.V., Cabrera-Pasca G.A., Costa C.S., Bosch-Santos B., Otubo L., Pereira L.F.D., Correa B.S., Effenberger F.B., Burimova A., Freitas R.S., Carbonari A.W. Crystalline and magnetic properties of CoO nanoparticles locally investigated by using radioactive indium tracer. *Sci. Rep.* 2021;11(1):21028. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-99810-y>
21. Dubos P.A., Fajoui J., Iskounen N., et al. Temperature effect on strain-induced phase transformation of cobalt. *Mat. Lett.* 2020;281:128821. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128821>
22. Shiba N.C., Yao Y., Forbes R.P., Okoye-Chine C.G., Liu X., Hildebrandt D. Role of CoO–Co nanoparticles supported on SiO₂ in Fischer–Tropsch synthesis: Evidence for enhanced CO dissociation and olefin hydrogenation. *Fuel Process. Technol.* 2021;216:106781. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106781>
9. Lok K.M., West J. *High Cobalt Content, High Cobalt Surface Area Catalysts, Preparation and Use Thereof*: Pat. WO-A-2006/021754. Publ. 02.03.2006.
10. Khangale P.R., Meijboom R., Jalama K. Reduction Behaviour for Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch Catalyst in Presence of H₂ or CO. In: *Proceedings of the World Congress on Engineering 2014*. 2014. V. II. URL: http://www.iaeng.org/publication/WCE2014/WCE2014_pp1048-1051.pdf
11. Khangale P.R., Meijboom R., Jalama K. Fischer–Tropsch synthesis over unpromoted Co/γ-Al₂O₃ catalyst: Effect of activation with CO compared to H₂ on catalyst performance. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 2019;14(1):35–41. <https://doi.org/10.9767/bcrec.14.1.2519.35-41>
12. Shiba N.C., Liu X., Hildebrandt D., Yao Y. Effect of pre-treatment conditions on the activity and selectivity of cobalt-based catalysts for CO hydrogenation. *Reactions*. 2021;2(3):258–274. <https://doi.org/10.3390/reactions2030016>
13. Solomonik I.G., Gogol' O.V. The influence of the gas environment and temperature on the structural characteristics and the possibility of cobalt agglomeration in Fischer–Tropsch catalysts. In: *Proceedings of the 6th Russian Conference with the participation of CIS countries “Scientific Foundations of the Preparation and Technology of Catalysts” and 3rd Russian Conference “Problems of Deactivation of Catalysts.”* 2008. V. 2. P. 210–211 (in Russ.).
14. Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S., Mitberg E.B., Sineva L.V., Solomonik I.G., Ermolaev I.S., Asalieva E.Yu. Composite pelletized catalyst for higher one-pass conversion and productivity in Fischer–Tropsch process. *Res. Chem. Intermed.* 2015;41(12):9539–9550. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-1978-5>
15. Ghogia A.C., Nzihou A., Serp P., Soullantica K., Pham Minh D. Cobalt catalysts on carbon-based materials for Fischer–Tropsch synthesis: a review. *Appl. Cat. A: Gen.* 2021;609:117906. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117906>
16. Mikhailova Ya.V., Sineva L.V., Mordkovich V.Z., Sviderskii S.A., Solomonik I.G., Ermolaev V.C. *Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis and the Method of its Preparation*: RF Pat. RU 2325226 C1. Publ. 20.06.2008 (in Russ.).
17. Asalieva E., Sineva L., Sinichkina S., Solomonik I., Gryaznov K., Pushina E., Kulchakovskaya E., Gorshkov A., Kulnitskiy B., Ovsyannikov D., Zholudev S., Mordkovich V. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst. *Appl. Cat. A: Gen.* 2020;601:117639. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117639>
18. Solomonik I.G., Mordkovich V.Z. Determination of the conditions of technologically optimized reduction of high-performance Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Kataliz v promyshlennosti*. 2024;24(3):60–70 (in Russ.). <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2024-3-60-70>
19. Sewak R., Dey C.C., Toprek D. Temperature induced phase transformation in Co. *Sci. Rep.* 2022;12(1):10054. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14302-x>
20. Santos R.V., Cabrera-Pasca G.A., Costa C.S., Bosch-Santos B., Otubo L., Pereira L.F.D., Correa B.S., Effenberger F.B., Burimova A., Freitas R.S., Carbonari A.W. Crystalline and magnetic properties of CoO nanoparticles locally investigated by using radioactive indium tracer. *Sci. Rep.* 2021;11(1):21028. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-99810-y>
21. Dubos P.A., Fajoui J., Iskounen N., et al. Temperature effect on strain-induced phase transformation of cobalt. *Mat. Lett.* 2020;281:128821. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128821>

23. Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Синичкина С.Г. Катализатор для синтеза Фишера–Тропша и способ получения этого катализатора: пат. RU 2685437 С2. Заявка № 2017118372; заявл. 26.05.2017; опубл. 18.04.2019.
24. Ermolaev V.S., Gryaznov K.O., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z., Tretyakov V.F. Laboratory and pilot plant fixed-bed reactors for Fischer–Tropsch synthesis: Mathematical modeling and experimental investigation. *Chem. Eng. Sci.* 2015;138:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.07.036>
25. LÜ J., Huang C., Bai S., Jiang Y., Li Z. Thermal decomposition and cobalt species transformation of carbon nanotubes supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis. *J. Nat. Gas Chem.* 2012;21(1):37–42. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60330-7](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60330-7)
26. Solomonik I.G., Gryaznov K.O., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Preparation of Raney Cobalt and Identification of Surface Structures Responsible for Catalytic Activity in Fischer–Tropsch Process. *Appl. Res.* 2023;2:e202200029. <https://doi.org/10.1002/appl.202200029>
22. Shiba N.C., Yao Y., Forbes R.P., Okoye-Chine C.G., Liu X., Hildebrandt D. Role of CoO–Co nanoparticles supported on SiO₂ in Fischer–Tropsch synthesis: Evidence for enhanced CO dissociation and olefin hydrogenation. *Fuel Process. Technol.* 2021;216:106781. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106781>
23. Mordkovich V.Z., Sineva L.V., Kulchakovskaya E.V., Asalieva E.Y., Gryaznov K.O., Sinichkina S.G. *Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis and Method of its Preparation*: RF Pat. RU 2685437 C2. Publ. 18.04.2019 (in Russ.).
24. Ermolaev V.S., Gryaznov K.O., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z., Tretyakov V.F. Laboratory and pilot plant fixed-bed reactors for Fischer–Tropsch synthesis: Mathematical modeling and experimental investigation. *Chem. Eng. Sci.* 2015;138:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.07.036>
25. LÜ J., Huang C., Bai S., Jiang Y., Li Z. Thermal decomposition and cobalt species transformation of carbon nanotubes supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis. *J. Nat. Gas Chem.* 2012;21(1):37–42. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60330-7](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60330-7)
26. Solomonik I.G., Gryaznov K.O., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Preparation of Raney Cobalt and Identification of Surface Structures Responsible for Catalytic Activity in Fischer–Tropsch Process. *Appl. Res.* 2023;2:e202200029. <https://doi.org/10.1002/appl.202200029>

Об авторах

Соломоник Игорь Григорьевич, к.х.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория новых химических технологий, отделение углеродных наноструктур, ФГБУН «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», НИЦ «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСЧУМ) (108840, Россия, Москва, г. Троицк, ул. Центральная, д. 7а). E-mail: solomonik@tisnum.ru. Scopus Author ID 57191762433, SPIN-код РИНЦ 1370-1485, <https://orcid.org/0000-0003-0628-6073>

Мордкович Владимир Зальманович, д.х.н., заместитель директора по научной работе, ФГБУН «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», НИЦ «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСЧУМ) (108840, Россия, Москва, г. Троицк, ул. Центральная, д. 7а). E-mail: mordkovich@tisnum.ru. Scopus Author ID 7005798833, ResearcherID L-2077-2013, ResearcherID J-7201-2015, SPIN-код РИНЦ 1626-7370, <https://orcid.org/0000-0002-9553-7657>

Горшков Андрей Сергеевич, ведущий инженер, ООО «ИНФРА», (108841, Россия, Москва, г. Троицк, ул. Промышленная, д. 2Б, стр. 1, к. 3). E-mail: gorshkov@infratechnology.com. Scopus Author ID 57216969878, <https://orcid.org/0000-0001-6521-8682>

About the authors

Igor G. Solomonik, Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Laboratory of New Chemical Technologies, Department of Carbon Nanostructures, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials of National Research Center “Kurchatov Institute” (7a, Tsentralnaya ul., Troitsk, Moscow, 108840, Russia). E-mail: solomonik@tisnum.ru. Scopus Author ID 57191762433, RSCI SPIN-code 1370-1485, <https://orcid.org/0000-0003-0628-6073>

Vladimir Z. Mordkovich, Dr. Sci. (Chem.), Research Deputy Director, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials of National Research Center “Kurchatov Institute” (7a, Tsentralnaya ul., Troitsk, Moscow, 108840, Russia). E-mail: mordkovich@tisnum.ru. Scopus Author ID 7005798833, ResearcherID L-2077-2013, ResearcherID J-7201-2015, RSCI SPIN-code 1626-7370, <https://orcid.org/0000-0002-9553-7657>

Andrey S. Gorshkov, Leading Engineer, INFRA, (2 B-1/3, Promyshlennaya ul., Troitsk, Moscow, 108841, Russia). E-mail: gorshkov@infratechnology.com. Scopus Author ID 57216969878, <https://orcid.org/0000-0001-6521-8682>