Соромотин Виталий Николаевич. «Дезактивация Co-Al2O3/SiO2 катализаторов синтеза Фишера-Тропша: причины и следствия»;[Место защиты: ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук], 2023

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего

образования «Южно-российский государственный политехнический университет

(НПИ) имени М.И. Платова»

на правах рукописи

Соромотин Виталий Николаевич

Дезактивация Co-AhO3/SiO2 катализаторов синтеза Фишера-Тропша:

причины и следствия

1. 4.14 - Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: д.х.н. Митченко С. А.

Москва - 2023 г.

Содержание

Благодарности 4

Введение 5

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША 10

1.1 Синтез Фишера-Т ропша 10

1.2 Влияние технологических параметров на синтез Фишера-Тропша 13

1.3 Катализаторы синтеза Фишера-Тропша 14

1.4 Носители для катализаторов синтеза Фишера-Тропша 16

1.5 Причины дезактивации катализаторов синтеза Фишера-Тропша 21

1.5.1 Спекание частиц кобальта 22

1.5.2 Окисление катализатора 24

1.5.3 Зауглероживание 26

1.5.4 Отравление катализатора 27

1.6 Гибридные каталитические системы для селективного получения

углеводородов топливного ряда 28

1.6.1 Типы гибридных каталитических систем на основе кобальта и

цеолитов 28

1.6.2 Дезактивация гибридных катализаторов на основе цеолита ZSM-5 .... 30

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ 31

2.1 Реагенты и исходные вещества 31

2.2 Катализатор 32

2.3 Катализаторы сравнения и процедура подготовки катализаторов к физико-химическим исследованиям 33

2.4 Установка для проведения каталитических экспериментов 33

2.5 Проведение каталитических испытаний 35

2.6 Хроматографический анализ продуктов синтеза 37

2.7 Рентгенофазовый анализ 37

2.8 Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия 38

2.9 Термогравиметрические исследования совмещенные с масс -

спектрометрией 39

ГЛАВА 3 ДЕЗАКТИВАЦИЯ Co-AhO3/SiO2 КАТАЛИЗАТОРА 40

3.1 Неожиданный эффект роста селективности по углеводородам С 5+ с повышением температуры при давлении 6,0 МПа в режиме циркуляции газа... 40

3.2 Причины быстрой дезактивации Co-Al2O3/SiO2 катализатора при давлении

6.0 МПа. Влияние температуры процесса СФТ на скорость дезактивации 51

3.3 Влияние кратности циркуляции на активность и селективность

Co-AbO3/SiO2 катализатора СФТ при давлении 6,0 МПа 61

3.4 Дезактивация катализатора в продолжительном непрерывном синтезе,

приближенном к промышленным условиям 79

ГЛАВА 4 ДЕЗАКТИВАЦИЯ ГИБРИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ Co-AliOs/SiOi И ЦЕОЛИТА ZSM-5 87

4.1 Причины применения Со-А12О3^Ю2 катализатора как основы для

создания гибридного катализатора селективного синтеза углеводородов топливных фракций 87

4.2 Характеристика катализаторов физико-химическими методами 88

4.3 Результаты каталитических испытаний 93

4.4 Продолжительные испытания гибридного катализатора Z 101

4.5 Обсуждение результатов работы катализатора Z 103

Основные результаты и выводы 113

Список литературы 115

Основные результаты и выводы

1. Обнаружен ряд необычных эффектов в СФТ при давлении 6,0 МПа на катализаторе Co-AbO3/SiO2. В отличие от СФТ при среднем давлении (2,0 МПа), селективность по целевым продуктам C5+ растет с температурой за счет снижения селективности по метану. При этом скорость дезактивации катализатора понижается с увеличением температуры.
2. Установлено, что высокая селективность синтеза по тяжелым воскам С19+ является причиной необычного отклика катализатора Co-Al2O3/SiO2 на повышение температуры СФТ при давлении 6 МПа. Так, при 210 °С и ОСГ 1000 ч-1 селективность по С19+ достигает 40%, при этом выход церезинов С35+ на порядок превышает полученный при среднем давлении 2 МПа. Обнаружена корреляция скорости дезактивации катализатора с содержанием в синтезированных продуктах восков С19+, которые блокируют активную поверхность катализатора. Увеличение температуры смещает селективность СФТ в сторону углеводородов с меньшей длиной цепи. Последние растворяют накопившиеся на поверхности активного металла тяжелые воски, тем самым освобождая центры роста цепи, что увеличивает селективность по С5+ вместе с конверсией СО.
3. Варьирование кратности циркуляции в режиме рециркуляции хвостовых газов позволяет регулировать селективность СФТ. Повышение кратности циркуляции до Кц = 3 увеличивает селективность по воскам С19+ за счет реадсорбции олефинов С2-С4 из хвостовых газов и их повторного вовлечения в процесс роста цепи. Дальнейшее увеличении кратности циркуляция приводит к удалению паров С5+ олефинов из зоны реакции, что уменьшает время их контакта (соответственно, вклад во вторичные реакции). Это проявляется в росте общей селективности процесса по конденсированным олефинам и снижении селективности по воскам.
4. Показано, что применению катализатора Co-Al2O3/SiO2 в промышленном СФТ, где падение активности компенсируется повышением температуры процесса, благоприятствуют особенности работы при давлении 6 МПа. В длительных испытаниях продемонстрированы постоянные конверсия СО и селективность по целевым продуктам С5+ за счёт такого технологического приема. В результате, по крайней мере, в течение 500 ч в потоке производительность катализатора по целевым продуктам С5+ практически не меняется.
5. Доказано, что введение Co-Al2O3/SiO2 в состав гибридного катализатора Co-Al2O3/SiO2/ZSM-5/Al2O3 (Z) однореакторного синтеза УВ моторных фракций обеспечивает получение катализатора, существенно превосходящего известный аналог фирмы Chevron как части технологии Gas Conversion Catalysis (GCC™). При более высокой конверсии СО (80% на катализаторе Z против 50% на катализаторе GCC™) катализатор Z стабильнее: за 1000 ч в потоке он теряет всего 20% своей первоначальной активности по сравнению с 45% катализатора GCC™, что делает перспективным его применение в промышленности. Дезактивация компонента СФТ в гибридном катализаторе Z происходит в результате блокирования активных центров роста цепи восками С19+, спекания наночастиц кобальта, а также зауглероживания поверхности аморфным углеродом.
6. На содержащем цеолит ZSM-5 гибридных катализаторах Z и Pd/Z наблюдается необычный эффект роста селективности по С 5+ с температурой при среднем давлении (2 МПа). Причиной проявления этого эффекта является близкое расположение друг к другу внутри экструдата гибридных катализаторов компонента Co-Al2O3/SiO2 и цеолита. Тесное расположение этих компонентов увеличивает градиент концентраций углеводородов между ними, что приводит к росту диффузионного потока от компонента СФТ к цеолиту. Повышение температуры ускоряет гидропреобразование углеводородов на кислотном катализаторе и смещает селективность СФТ в сторону продуктов более короткой цепью, что способствует освобождению центров роста цепи от тяжелых восков.