

УДК 665.652.72, 544.478.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОМОТИРУЮЩИХ ДОБАВОК СО-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША НА ВЫХОД ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

© 2025 г. О. Л. Елисеев^{1,2}, Е. М. Смирнова², К. М. Мазурова², Р. В. Казанцев², И. Н. Зубков³,
Р. Е. Яковенко³, Н. Р. Демихова², А. П. Глотов², А. В. Ставицкая^{2,*}

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991, Россия

² Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, 119991, Россия

³ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,

Новочеркасск, 346428, Россия

* E-mail: stavitsko@mail.ru

Поступила в редакцию 16.12.2024

После доработки 06.03.2025

Принята к публикации 17.03.2025

В работе проведен анализ воздействия промотирования нанесенного катализатора 15%Co/Al₂O₃ лантаном и марганцем (3 мас.%) на его физико-химические и каталитические свойства в синтезе углеводородов из CO и H₂. Катализаторы готовили пропиткой носителя растворами соответствующих нитратов металлов с последующей сушкой, прокаливанием и активацией водородом. Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммированного восстановления (ТПВ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Каталитические показатели определяли в проточных реакторах с фиксированным слоем при $T = 240^\circ\text{C}$, $P = 2$ МПа, CO : H₂ = 1 : 2 при различных нагрузках по сырью. Показано, что при степенях превращения CO ~50% селективность по C₅₊ на промотированных катализаторах растет, а по метану падает в ряду Co < Co–La < Co–Mn. Промотирование Mn увеличивает показатель роста углеводородной цепи до 0.89, что ведет к росту содержания наиболее ценных фракций — дизельной и твердых углеводородов. В присутствии катализатора 15Co 3.15Mn/Al₂O₃ достигается селективность по C₅₊ 45.3% при конверсии CO 86%. В условиях высокой конверсии CO (80–86%) селективность по высшим углеводородам существенно снижается, по-видимому, из-за интенсификации реакции водяного газа. Однако и в этих условиях Co–Mn-катализатор обеспечивает наиболее высокую долю дизельной фракции в продуктах. Селективность по углеводородам ряда C₁₁–C₁₈ для 15Co 3.15Mn/Al₂O₃ составила 56.7% при степени превращения CO 51.4%, и 41.2% — при степени превращения CO 86%, что на 10–20% выше по сравнению 15Co/Al₂O₃, для которого данные величины составляют 51.8 и 35.0% соответственно.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша; кобальтовые катализаторы; парафины; промотирующие добавки; лантан; марганец

DOI: 10.56304/S2414215825010046; EDN: LZRGOJ

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) — перспективный процесс получения синтетических топливных фракций и полупродуктов нефтехимии из альтернативного ненефтяного сырья — природного и попутного газа, угля, сланцев, биомассы различного происхождения.

Первичные продукты СФТ, получаемые на кобальтовых катализаторах, представляют собой преимущественно линейные парафины широкого фракционного состава с небольшой долей изопарафинов, олефинов и высших спиртов. После гидрооблагора-

живания и/или мягкого гидрокрекинга из них могут быть получены синтетические топливные фракции [1, 2]. Одно из наиболее важных направлений современного СФТ — производство высококачественного экологически чистого дизельного топлива, которое по своим экологическим характеристикам полностью соответствует требованиям Евро-5, а по цетановому числу (75–80) превосходит их. Существующие ограничения на содержание серы и ароматических углеводородов делают дизельную фракцию, получаемую по СФТ, востребованной на

рынке добавкой, повышающей цетановое число и улучшающей экологические показатели дизтоплива нефтяного происхождения.

Для синтеза углеводородов дизельной фракции используют традиционные кобальтовые катализаторы, получаемые путем нанесения активного металла на оксидные подложки (носители): Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 . Улучшить каталитические характеристики кобальтовых катализаторов возможно путем введения в их состав дополнительных оксидных промотирующих добавок (ZrO_2 , La_2O_3 , MnO и CeO_2), которые позволяют повысить механическую прочность, стойкость к истиранию катализатора и увеличивать Co [1]. Промотирующие добавки образуют промежуточную фазу между оксидным носителем и частицами Co , что приводит к повышению устойчивости частиц кобальта к спеканию в процессе восстановления или окислительной регенерации.

Исследования, направленные на увеличение выхода средних дистиллятов, показали, что использование MnO в качестве промотора Co -катализаторов СФТ приводит к увеличению стабильности катализаторов, улучшению восстанавливаемости кобальта, а также повышению селективности по дизельной фракции [3–6]. Катализаторы $\text{CoMn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ продемонстрировали повышенную активность и селективность по высшим углеводородам и олефинам по сравнению с не промотированным катализатором. Показано, что этот эффект не зависит от метода приготовления катализатора, а определяется только присутствием Mn . Установлено, что Mn встраивается в кристаллиты Co_3O_4 , влияя на восстанавливаемость кобальта в ходе активации [7]. Осажденные Co – Mn -катализаторы также демонстрируют повышенную селективность по олефинам и сниженное образование метана [8, 9].

Перспективным промотором для увеличения селективности по дизельной фракции является La [2]. Добавление La к оксидному носителю снижает образование соединений между кристаллитом кобальта и носителем, а также позволяет избежать формирования алюмината кобальта, который может образоваться в результате твердотельной диффузии, что ведет к резкому уменьшению поверхности катализатора [10]. В работе [11] было показано, что промотирование лантаном Co -катализатора увеличивает селективность по высшим углеводородам. В исследовании [12] найдено, что введение лантанидов (La и Ce) снижает восстанавливаемость кобальта, повышая, при этом, селективность по топливным фракциям углеводородов (C_5 – C_{18}). Эффект воздействия различного количества вводимого La на структурные характеристики $10\%\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов изучался в [13]. Обнаружено сильное влияние соот-

ношения La/Co на структуру и восстанавливаемость Co -содержащих фаз на поверхности. Катализатор с $10\%\text{La}$ содержал минимальное количество плохо восстанавливаемых алюминатов кобальта и характеризовался максимальной дисперсностью металла. В результате повысилась селективность по тяжелым углеводородам и снизилось образование метана, при близкой величине конверсии CO с не промотированным $10\%\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Несмотря на ряд исследований, выполненных в данном направлении, сравнительный анализ воздействия La и Mn на селективность кобальтовых катализаторов на Al_2O_3 по дизельным фракциям, а также исследование влияния различных условий процесса на показатели селективности в литературе не приведены. Целью данной работы является сравнительный анализ влияния промоторов La и Mn на каталитические свойства $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в СФТ, а также установление влияния условий проведения процесса на выход дизельной фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Синтез катализаторов $15\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $15\text{Co } 3.15\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $15\text{Co } 3.15\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ осуществляли методом пропитки по влажности с использованием водных растворов прекурсоров металлов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В качестве носителя использовали формованный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный при прокаливании бёмита при температуре 550°C в течение 4 ч. При приготовлении носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ смешивали с пептизирующим раствором до образования однородной пластичной массы. Полученную массу экструдировали через фильеру диаметром 2 мм. Экструдаты сушили при комнатной температуре в течение 24 ч, затем разрезали на черенки длиной 3 мм и ступенчато сушили при 80, 90, 110 и 140°C по 2 ч. Полученный носитель прокаливали в токе воздуха при 550°C (скорость нагрева $2^\circ\text{C}/\text{мин}$, выдержка — 6 ч).

При приготовлении пропиточных растворов учитывали необходимое содержание кобальта (15 мас.%) и промоторов лантана и марганца (3.15 мас.%) в катализаторах в массовых процентах, указанное в обозначении катализатора. Экструдаты пропитывали раствором солей металлов под вакуумом при интенсивном перемешивании (100 об/мин) на роторном испарителе при температуре 65°C в течение 1 ч. Полученные гранулы катализатора сушили 24 ч при комнатной температуре, 4 ч при температуре 80°C , по 1 ч при температуре 100, 120 и 140°C , а затем 4 ч прокаливали в муфельной печи при температуре 450°C (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Физико-химические методы исследования материалов. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе Rigaku SmartLab (Япония) в диапазоне углов $1.5\text{--}50^\circ 2\theta$ с шагом $0.05^\circ 2\theta$ и временем накопления сигнала не менее 0.3 с на точку. Величины межплоскостных расстояний находили по уравнению Вульфа–Брэгга.

Текстурные характеристики исследуемых образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Micromeritics Gemini VII 2390t (США) при температуре -196°C . Измерения проводили после предварительной дегазации образцов при 300°C в течение 4 ч. Удельную площадь поверхности образцов определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) (в диапазоне относительных давлений $P/P_0 = 0.04\text{--}0.25$), объем мезопор — по методу Баррета–Джойнера–Халенды из данных десорбционной ветви изотермы.

Распределение металлов на поверхности носителей было исследовано с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL, Япония) с разрешением изображения 0.19 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ- H_2) катализаторов проводили на приборе Micromeritics AutoChem 2950 HP (США). Предварительно образец выдерживали в токе смеси 7 об.% водорода в аргоне, с расходом 30 мл/мин до стабилизации базовой линии, затем температуру повышали со скоростью 10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 700°C с регистрацией сигнала детектором по теплопроводности.

Фактическое содержание активного металла определяли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе Thermo Fisher Scientific — ARL Quant’X (США) в вакууме. Обработку результатов производили с помощью метода UniQuant без использования стандарта.

Каталитические испытания и анализ состава продуктов. Каталитические испытания проводили в установке проточного типа с интегральным реактором из нержавеющей стали (внутренний диаметр 14 мм) со стационарным слоем катализатора (400 мг катализатора, смешанного с 5 см^3 кварцевого песка). Перед испытаниями образцы активировали в токе водорода в течение 4 ч при 400°C . Синтез углеводородов проводили при температуре 240°C , мольном отношении $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$, давлении = 2 МПа и объемной скорости газа 5000 ч^{-1} . В синтез-газ был добавлен аргон в количестве 5 об.% в качестве внутреннего стандарта для хроматографического анализа. Эффективность катализаторов (активность и селективность) оценивали через 32 ч работы в псевдостационарных условиях.

Состав отходящего газа (CO , CO_2 , Ar , CH_4 , $\text{C}_2\text{--C}_4$) анализировали на хроматографе Кристал-

люкс-4000М (Россия) с детектором по теплопроводности и двумя набивными колонками 1.5×2.1 мм с молекулярными ситами NaX и фазой NayeSep. Жидкие углеводороды собирали в ловушку и анализировали, используя капиллярную колонку ZB-DNA-PONA 100 $\text{м} \times 0.25$ мм и пламенно-ионизационный детектор. Газ-носитель гелий.

Также для проведения каталитических испытаний использовали лабораторную установку проточного типа с неподвижным слоем катализатора с трубчатым реактором внутреннего диаметра 16 мм. Загрузка составляла 10 см^3 катализатора, испытания проводили при объемной скорости синтез-газа 1000 ч^{-1} . Условия активации были аналогичны описанным выше. Синтез углеводородов осуществляли при температуре 240°C , мольном отношении $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$, давлении 2 МПа и объемной скорости газа 1000 ч^{-1} .

Анализировали состав синтез-газа и газообразные продукты синтеза методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе марки Кристалл 5000 (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с детектором по теплопроводности и двумя набивными колонками 3.0×2.1 мм с молекулярными ситами NaX и фазой NayeSep. Состав углеводородов C_{5+} определяли методом капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent GC 7890A (США) с масс-детектором MSD 5975C («Agilent Technologies») и колонкой HP-5MS («Agilent Technologies»).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

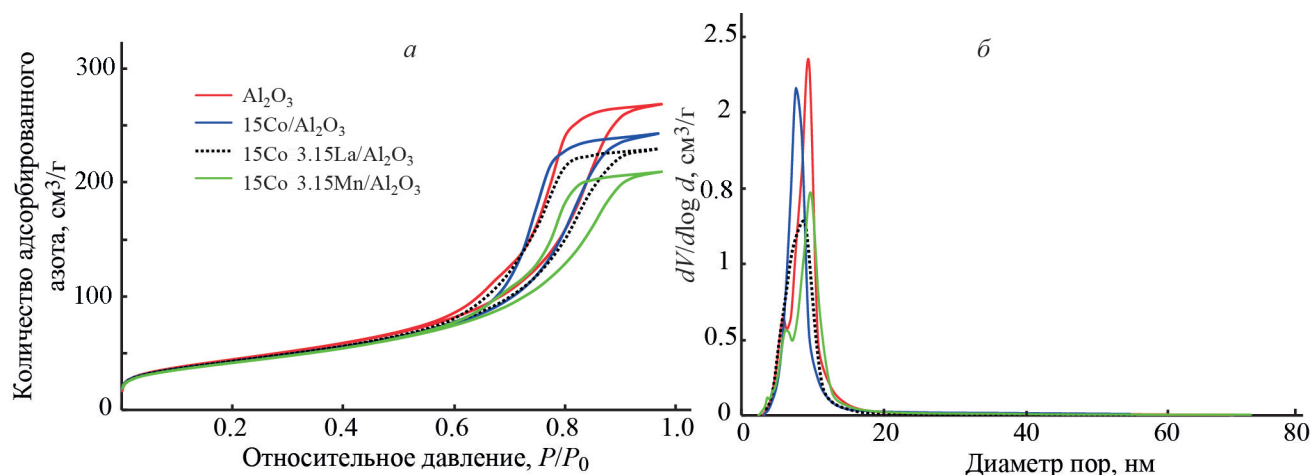
Текстурные характеристики носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и приготовленных кобальтовых катализаторов приведены в табл. 1. После нанесения металлов у катализаторов наблюдается уменьшение объема пор и удельной площади поверхности по сравнению с носителем, что объясняется присутствием металлической фазы и частичной закупоркой пор.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции–десорбции азота для носителя и приготовленных катализаторов. Вид получаемой экспериментальной изотермы адсорбции относится к IV типу изотерм по классификации IUPAC. Характерная петля гистерезиса на изотермах отражает протекание процесса капиллярной конденсации в мезопорах. Сходство изотерм носителя — Al_2O_3 и приготовленных катализаторов свидетельствует о сохранении пористой структуры носителя после нанесения металлов.

На рентгенограммах присутствуют дифракционные пики, характерные для фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 44.8° и 66.7° и пики, принадлежащие кристаллиту кобальта Co_3O_4 при 31.3° , 36.9° , 59.5° и 65.3° [14, 15]

Таблица 1. Текстульные характеристики носителя и катализаторов на его основе

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
γ -Al ₂ O ₃	177	0.40	9.4
15Co/Al ₂ O ₃	152	0.38	8.8
15Co 3.15La /Al ₂ O ₃	155	0.36	8.6
15Co 3.15Mn/Al ₂ O ₃	150	0.32	8.5

**Рис. 1.** Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для исходного носителя и катализаторов на его основе.

(рис. 2). Также не зафиксировано дифракционных пиков, которые характерны для фазы La₂O₃. Это можно объяснить тем, что кристаллы La₂O₃ достаточно тонко диспергированы на поверхности оксида алюминия и их размеры ниже типичного предела обнаружения методом порошковой рентгеновской дифракции [16]. Наиболее интенсивные сигналы на рентгенограммах катализаторов 15Co3.15Mn/Al₂O₃ наблюдаются при 31.3°, 36.9°, 44.8°, 59.5°, 65.3° и относятся к Co₃O₄, а сигналы при 44.8° и 66.7° являются характеристическими для фазы γ -Al₂O₃ [14, 15]. Для алюмината кобальта характерен интенсивный сигнал при 49°, который не был обнаружен в составе кристаллических решеток образцов, что позволяет говорить об отсутствии данной шпинели в составе катализаторов в значимом количестве [17]. Рефлексы при 18.9°, 46.2° и 54.7° свидетельствуют о присутствии оксида марганца Mn₃O₄ в составе катализатора [4].

Размеры частиц Co₃O₄ были рассчитаны по уравнению Шеррера, используя наиболее интенсивный пик при 36.9°. Размеры кристаллитов металлического кобальта в активированном катализаторе были рассчитаны с учетом мольных объемов фаз Co₃O₄ и Co по формуле $d_{Co} = 0.75d_{Co_3O_4}$ [18]. Дисперсность

кобальта высчитывали в предположении сферичности частиц и поверхностной плотности атомов Co в металле 14.6 ат/нм², что дает формулу $D(\%) = 96/d_{Co}(\text{нм})$ [19]. Эти величины вместе с размерами кристаллитов по данным электронной микроскопии приведены в табл. 2. Более высокая дисперсность катализаторов с добавлением лантана по сравнению с марганцем может быть связана со способностью лантана улучшать распределение активных центров и взаимодействие с носителем, что повышает эффективность катализатора в процессе Фишера–Тропша. Следует отметить, что размер кристаллитов Co в катализаторах близок к оптимальному с точки зрения удельной активности в синтезе углеводородов на 1 г металла [20–21]. Полученные результаты элементного анализа свидетельствуют о том, что степень нанесения металла близка к расчетной.

Профили ТПВ прокаленных катализаторов представлены на рис. 3. Профиль поглощения водорода монометаллического катализатора 15Co/Al₂O₃ включает два широких пика при 375 и 661°C, что соответствует пику восстановления оксидов Co до металла. Катализатор 15Co 3.15La/Al₂O₃ характеризуется следующими основными пиками восстановления: 361, 572 и 664°C. Два последних пика

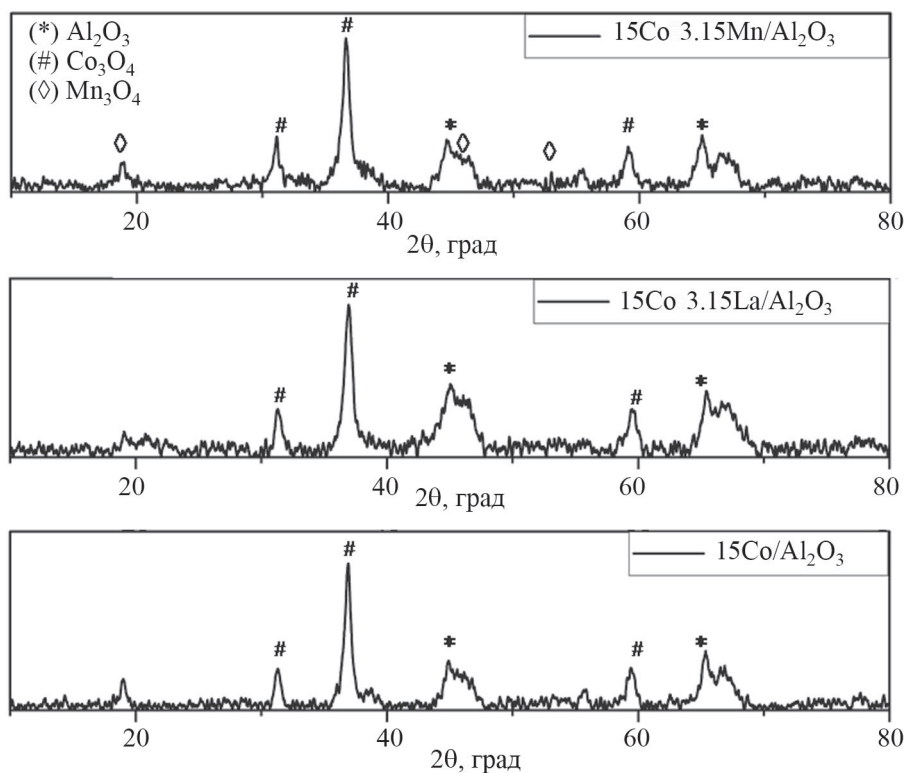


Рис. 2. Рентгенограммы катализаторов 15Co/Al₂O₃, 15Co 3.15Mn/Al₂O₃ и 15Co 3.15La/Al₂O₃.

Таблица 2. Размеры частиц кобальта в катализаторах по данным РФА и ПЭМ, элементный анализ

Образец	Размеры частиц, нм (РФА)		Размеры частиц, нм (ПЭМ)	Дисперсность Co, %	Элементный анализ, мас. %		
	Co ₃ O ₄	Co			Co	La	Mn
15Co/Al ₂ O ₃	11.7	8.8	9.8	10.9	14.8	—	—
15Co 3.15La/Al ₂ O ₃	11.1	8.3	10.6	11.6	14.9	3.05	—
15Co 3.15Mn/Al ₂ O ₃	12.7	9.5	9.7	10.1	14.5	—	3.11

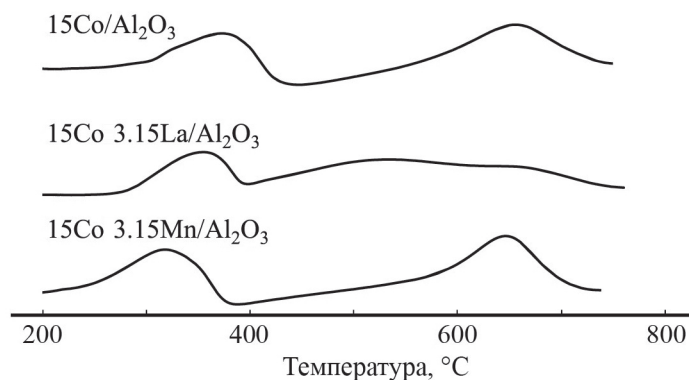


Рис. 3. Профили ТПВ-H₂ катализаторов 15Co/Al₂O₃, 15Co 3.15Mn/Al₂O₃ и 15Co 3.15La/Al₂O₃.

очень широкие и слабо разрешены друг от друга. По-видимому, это объясняется более сложным по сравнению с непромотированным образцом составом поверхностных фаз и, как следствие, различной восстанавливаемостью кристаллитов CoO в зависимости от их размера и состава подлежащей поверхности. На кривой ТПВ- H_2 образца, промотированного марганцем $15\text{Co } 3.15\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ максимумы пиков, относящихся к восстановлению Co_3O_4 до CoO и CoO до Co , смещены в сторону более низких температур.

Для синтезированных катализаторов были получены изображения ПЭМ. Установлено, что частицы металлов равномерно распределены по поверхности носителя во всех приготовленных образцах (рис. 4).

Первоначальную оценку каталитической эффективности приготовленной системы проводили на

лабораторной установке СФТ с неподвижным слоем катализатора при давлении 2.0 МПа, температуре 240°C и объемной скорости 5000 ч^{-1} . Активность и селективность катализаторов оценивали через 32 ч работы после достижения псевдостационарных условий. Результаты каталитических испытаний сведены в табл. 3. Промотирование лантаном привело к некоторому снижению активности, что видно по меньшей величине конверсии CO . Оба промотора, La и Mn , повышают селективность по углеводородам C_{5+} и снижают образование побочного продукта метана. Надо отметить, что влияние марганца на селективность более выражено, возможно, вследствие вдвое большего его мольного содержания в катализаторе. На катализаторе $15\text{Co } 3.15\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ достигнуто максимальное содержание дизельной фракции ($\text{C}_{11}\text{--C}_{18}$) и твердых углеводородов (C_{19+}). Эти продукты являются наиболее ценными в низко-

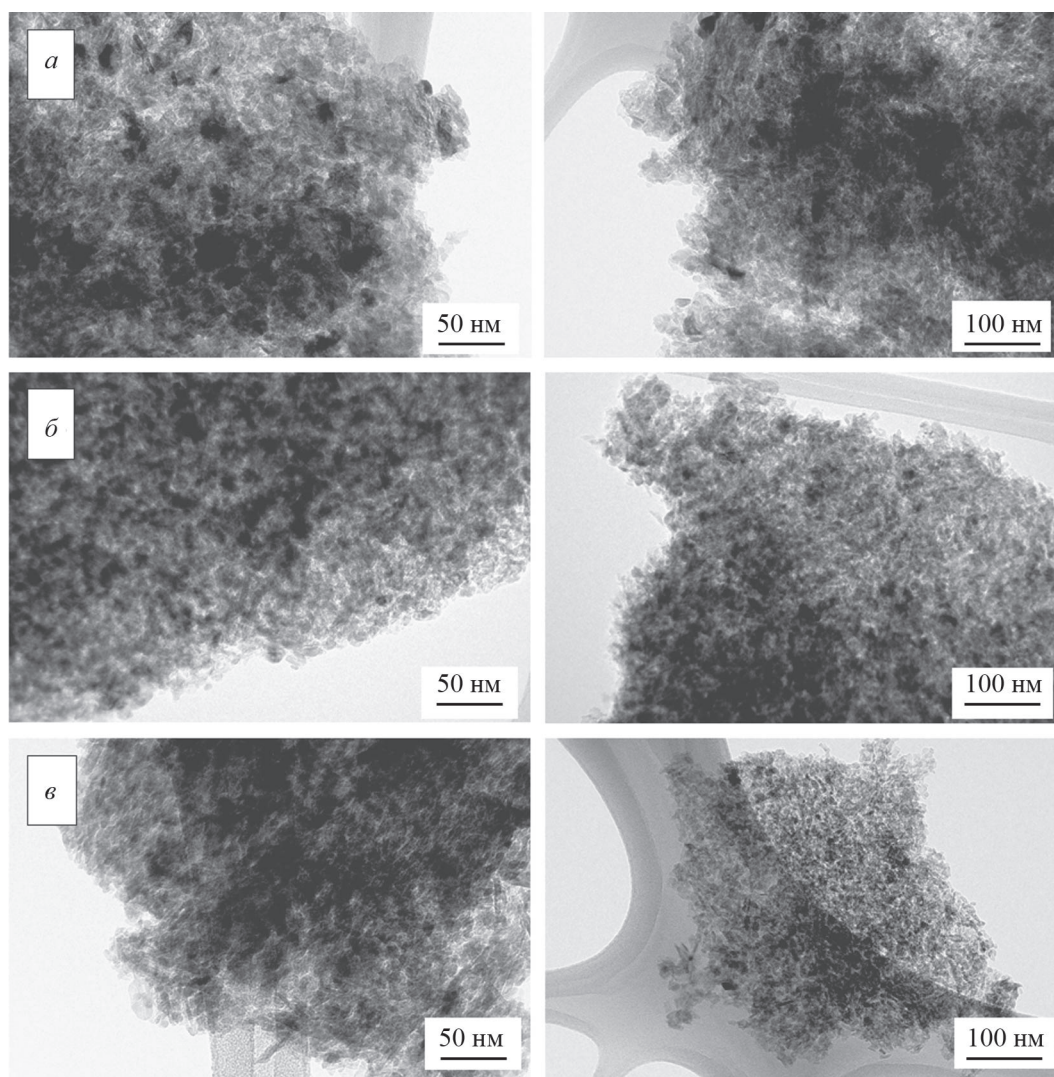


Рис. 4. Снимки ПЭМ катализаторов $15\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $15\text{Co } 3.15\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) и $15\text{Co } 3.15\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в) при расширении 50–100 нм.

Таблица 3. Каталитические характеристики кобальтовых катализаторов процесса Фишера–Тропша*

Катализатор	Конверсия CO, %	Селективность, %			Состав C ₅₊ , мас.%			Олефины в C ₂ –C ₄ , %	АШФ α^{**}
		CH ₄	C ₅₊	CO ₂	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊		
15Co/Al ₂ O ₃	52.9	17.3	69.3	4.1	29.5	51.8	18.7	34.4	0.86
15Co 3.15La/Al ₂ O ₃	41.9	15.6	71.5	3.0	26.1	54.0	19.9	44.4	0.86
15Co 3.15Mn/Al ₂ O ₃	51.4	11.9	79.7	2.0	21.8	56.7	21.5	39.1	0.89

* Условия реакции: мольное соотношение CO/H₂ = 1/2; T = 240°C, P = 2.0 МПа; объемная скорость 5000 ч⁻¹, время реакции 32 ч.

** Показатель роста цепи распределения Андерсона–Шульца–Флори.

температурном СФТ [1, 2]. Наши результаты согласуются с данными других исследований по влиянию La и Mn промоторов на селективность Co-катализаторов синтеза углеводородов [11–13, 24–26].

Как видно из табл. 3, оба промотора повышают содержание олефинов в продуктах реакции. Это согласуется с повышением селективности по высшим углеводородам и говорит о росте полимеризующей функции катализатора и подавлении гидрирующей активности при введении промоторов. На рис. 5 представлено молекулярно-массовое распределение (ММР) синтезированных высших углеводородов в координатах N–lg(W_n/N). Для катализаторов 15Co/Al₂O₃ и 15Co 3.15La/Al₂O₃ оно хорошо (R₂ = 0.956–0.966) ложится на прямую в широком диапазоне углеродных чисел, что позволило вычислить показатель роста цепи распределения Андерсона–Шульца–Флори (АШФ). Некоторое отклонение от прямой

в области малых N связано, по-видимому, с включением легких олефинов в растущую цепь. Для ММР углеводородов, полученных на 15Co3.15Mn/Al₂O₃, линейный участок более короткий, наблюдаются значительные отклонения как в области малых, так и больших значений углеродного числа. Вычисленное значение показателя роста цепи α 0.89 существенно выше, чем для двух других катализаторов (табл. 3). Таким образом, промотирование марганцем способствует росту углеводородной цепи, в том числе путем реадсорбции олефинов на поверхность катализатора. Значимые отклонения от распределения АШФ в области N > 20 говорят, по-видимому, о меньшей скорости образования тяжелых углеводородов вследствие диффузионных ограничений. Действительно, катализатор 15Co3.15Mn/Al₂O₃, характеризуется наименьшим объемом и средним размером пор (табл. 1).

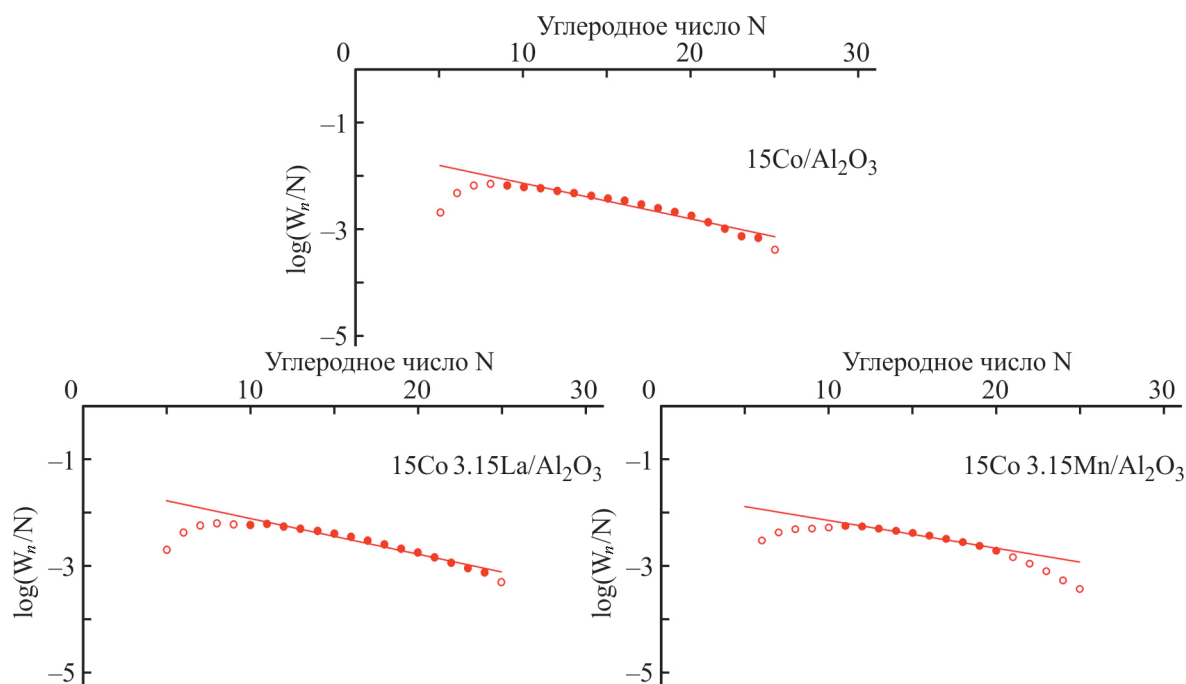


Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение углеводородов в координатах Андерсона–Шульца–Флори для катализаторов 15Co/Al₂O₃, 15Co 3.15La/Al₂O₃ и 15Co 3.15Mn/Al₂O₃.

Таблица 4. Каталитические характеристики промотированных кобальтовых катализаторов и состав синтетической нефти, полученной в результате процесса Фишера–Тропша*

Катализатор	Конверсия CO, %	Селективность, %			Содержание C ₅₊ , %		
		CH ₄	C ₅₊	CO ₂	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊
15Co/Al ₂ O ₃	79.4	19.4	63.3	4.8	40.2	35.0	24.8
15Co 3.15La/Al ₂ O ₃	80.3	19.1	66.7	4.5	40.4	35.5	24.1
15Co 3.15Mn/Al ₂ O ₃	86.0	20.1	64.9	6.8	45.3	41.2	13.5

* Условия реакции: мольное соотношение CO/H₂ = 1/2; T = 240°C, P = 2.0 МПа; объемная скорость 1000 ч⁻¹, время реакции 53 ч.

Описанные выше физические методы характеристики катализаторов не выявили существенных отличий в размере частиц Co, являющегося, как известно, активной фазой в катализаторах СФТ. Промотирование La и Mn оказало воздействие на профили восстанавливаемости образцов и, в некоторой степени, на текстурные свойства (объем и средний размер пор). Поэтому мы объясняем влияние промоторов на селективность в СФТ электронными эффектами. По-видимому, оксиды La и Mn, являясь кислотами Льюиса, оттягивают электроны плотность от находящихся в контакте с ними кристаллитов Co, уменьшая электронную плотность и оказывая, тем самым, влияние на сорбцию CO и H₂. Участие оксида MnO в механизме роста цепи на Co-катализаторе показано в работе [27].

При изменении условий реакции в сторону увеличения объема реактора, загрузки катализатора, снижения объемной скорости подачи сырья зафиксированы изменения в показателях каталитической активности образцов (табл. 4). В условиях меньшей нагрузки по сырью ожидаемо возросла конверсия CO; при этом селективность по углеводородам C₅₊ несколько снизилась. Выросли также селективности по метану и углекислому газу. Изменения в составе продуктов синтеза объясняются, по-видимому, существенным изменением состава газа в каталитическом слое в условиях высокой конверсии CO. Возросшее содержание H₂O приводит к интенсификации реакции водяного газа: CO + H₂O → CO₂ + H₂. В результате газ в порах катализатора обогащается водородом, что приводит к интенсификации процессов гидрирования с ростом образования метана и падением селективности по высшим углеводородам. Косвенным подтверждением этому является значительное повышение содержания CO₂ в продуктах реакции. Отметим, что в условиях высокой степени превращения CO катализатор, промотированный марганцем, обеспечивает максимальное содержание дизельной фракции (C₁₁–C₁₈) в синтезированных углеводородах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, введение в состав Co/Al₂O₃-катализатора La и Mn приводит к повышению селективности по целевым жидким углеводородам и снижению метанообразования в условиях высокой нагрузки по синтез-газу, причем при равных массовых содержаниях обоих элементов Mn в этом отношении оказывает больший эффект, чем La. Промотирование марганцем также повышает величину вероятности роста цепи с 0.86 до 0.89, что ведет к росту содержания в синтезированных углеводородах дизельной фракции (C₁₁–C₁₈) и твердых углеводородов (C₁₉₊) — наиболее ценных продуктов низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша. В присутствии катализатора 15Co 3.15Mn/Al₂O₃ достигается селективность по C₅₊ 45.3% при конверсии CO 86%. В условиях, более приближенных к промышленным, то есть при степени превращения CO 80–86%, все катализаторы демонстрируют снижение селективности по высшим углеводородам и рост — по метану и CO₂. Это объясняется, по-видимому, интенсификацией реакции водяного газа из-за значительного парциального давления паров продуктовой воды в каталитическом слое.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 24-73-10225.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Яковенко Роман Евгеньевич, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9137-7265>

Зубков Иван Николаевич, к.т.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0828-3159>
 Демихова Наталия Руслановна, к.х.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0492-4094>
 Смирнова Екатерина Максимовна, к.х.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5638-9105>
 Готов Александр Павлович, к.х.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>
 Ставицкая Анна Вячеславовна, к.т.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6094-7405>
 Мазурова Кристина Михайловна
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4534-8583>
 Елисеев Олег Леонидович, д.х.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1052-9237>
 Казанцев Руслан Владимирович, к.х.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4654-5957>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels // Chemical reviews. ACS Publications. 2007. V. 107. N 5. P. 1692–1744.
<https://doi.org/10.1021/cr050972v>
2. Guilera J., Díaz-López J.A., Berenguer A., Biset-Peiró M., Andreu T. Fischer–Tropsch synthesis: Towards a highly-selective catalyst by lanthanide promotion under relevant CO₂ syngas mixtures // Applied Catalysis A: General. 2022. V. 629. P. 118423.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118423>
3. Morales F., de Groot F.M.F., Glatzel P., Kleimenov E., Bluhm H., Haevecker M., Knop-Gericke A., Weckhuysen B.M. In situ X-ray absorption of Co/Mn/TiO₂ catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // J. of Physical Chemistry B. ACS Publications. 2004. Vol. 108. N 41. P. 16201–16207.
<https://doi.org/10.1021/jp0403846>
4. Atashi H., Siami F., Mirzaei A.A., Sarkari M. Kinetic study of Fischer–Tropsch process on titania-supported cobalt–manganese catalyst // J. of Industrial and Engineering Chemistry. Elsevier. 2010. V. 16. N 6. P. 952–961.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.04.005>
5. Morales F., de Groot F.M., Glatzel P., Kleimenov E., Bluhm H., Haevecker M., Weckhuysen B.M. In situ X-ray absorption of Co/Mn/TiO₂ catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // J. of Physical Chemistry B. 2004. V. 108. N 41. P. 16201–16207.
<https://doi.org/10.1021/jp0403846>
6. Bezemer G.L., Radstake P.B., Falke U., Oosterbeek H.P.C.E., Kuipers H.P.C.E., Van Dillen A.J., De Jong K.P. Investigation of promoter effects of manganese oxide on carbon nanofiber-supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // J. of Catalysis. 2006. V. 237. N 1. P. 152–161.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.10.031>
7. Pedersen E.Ø., Svenum I.H., Blekkan E.A. Mn promoted Co catalysts for Fischer–Tropsch production of light olefins. An experimental and theoretical study // J. Catalysis. 2018. V. 361. P. 23–32.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.02.011>
8. Keyser M.J., Everson R.C., Espinoza R.L. Fischer–Tropsch studies with cobalt–manganese oxide catalysts: synthesis performance in a fixed bed reactor // Applied Catalysis A: General. 1998. V. 171. N 1. P. 99–107.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00083-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00083-0)
9. Colley S.E., Copperthwaite R.G., Hutchings G.J., Foulds G.A., Coville N.J. Cobalt/manganese oxide catalysts: Use of chromium promoters for long chain hydrocarbon production // Applied Catalysis A: General. 1992. V. 84. N 1. P. 1–15.
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80335-A](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80335-A)
10. Morales F., Weckhuysen B.M. Promotion effects in Co-based Fischer–Tropsch catalysis // Catalysis. 2006. V. 19. P. 1–40.
11. Ledford J.S., Houalla M., Proctor A., Hercules D.M., Petrakis L. Influence of lanthanum on the surface structure and carbon monoxide hydrogenation activity of supported cobalt catalysts // J. of Physical Chemistry. 1989. V. 93. N 18. P. 6770–6777.
<https://doi.org/10.1021/j100355a039>
12. Guilera J., Díaz-López J.A., Berenguer A., Biset-Peiró M., Andreu T. Fischer–Tropsch synthesis: Towards a highly-selective catalyst by lanthanide promotion under relevant CO₂ syngas mixtures // Applied Catalysis A: General. 2022. V. 629. P. 118423.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118423>
13. Brabant C., Khodakov A., Griboval-Constant A. Promotion of lanthanum-supported cobalt-based catalysts for the Fischer–Tropsch reaction // Comptes Rendus Chimie. 2017. V. 20. N 1. P. 40–46.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.02.006>
14. Zhang L., Chu H., Qu H., Zhang Q., Xu H., Cao J., Tang Z., Xuan J. An investigation of efficient microstructured reactor with monolith Co/anodic γ-Al₂O₃/Al catalyst in Fischer–Tropsch synthesis // Int. J. of Hydrogen Energy. Elsevier. 2018. V. 43. N 6. P. 3077–3086.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.152>
15. Mosayebi A., Mehrpouya M.A., Abedini R. The development of new comprehensive kinetic modeling for Fischer–Tropsch synthesis process over Co–Ru/γ-Al₂O₃ nano-catalyst in a fixed-bed reactor // Chem. Engineering J. Elsevier. 2016. V. 286. P. 416–426.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.087>
16. Zhang Y., Liew K., Li J., Zhan X. Fischer–Tropsch synthesis on lanthanum promoted Co/TiO₂ Catalysts // Catalysis letters. 2010. V. 139. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1007/s10562-010-0407-z>
17. Jongsomjit B., Panpranot J., Goodwin Jr J.G. Co-support compound formation in alumina-supported cobalt catalysts // J. of Catalysis. Elsevier. 2001. V. 204. N 1. P. 98–109.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3387>

18. Schanke D., Vada S., Blekkan E.A., Hilmen A.M., Hoff A., Holmen A. Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts // *J. of Catalysis*. 1995. V. 156. N 1. P. 85–95.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1234>
19. Jones R.D., Bartholomew C.H. Improved flow technique for measurement of hydrogen chemisorption on metal catalysts // *Applied Catalysis*. 1998. V. 39. P. 77–88.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80940-9](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80940-9)
20. Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P., Oosterbeek H., Holweijn J.E., Xu X., de Jong K.P. Cobalt particle size effects in the Fischer–Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts // *J. of Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 28. N 12. P. 3956–3964.
<https://doi.org/10.1021/ja058282w>
21. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels // *Chemical reviews*. 2007. V. 107. N 5. P. 1692–1744.
<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr050972v>
22. Warayanon W., Tungkamani S., Sukkathanyawat H., Phongaksorn M., Ratana T., Sornchamni T. Effect of manganese promoter on cobalt supported magnesia catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // *Energy Procedia*. 2015. Vol. 79. P. 163–168.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.456>
23. Lapidus A., Krylova A., Kazanskii V., Borovkov V., Zaitsev A., Rathousky J., Jancalkova M. Hydrocarbon synthesis from carbon monoxide and hydrogen on impregnated cobalt catalysts Part I. Physico-chemical properties of 10% cobalt/alumina and 10% cobalt/silica // *Applied catalysis*. 1991. V. 73. N 1. P. 65–81.
[https://doi.org/10.1016/0166-9834\(91\)85113-A](https://doi.org/10.1016/0166-9834(91)85113-A)
24. Wang X., Zhou X., Shen H., Chen W., An Y., Dai Y., Lin T. Effects of Mn promotion on the structure and catalytic performance of Co₂C-based catalysts for the Fischer–Tropsch to olefin reaction // *Reaction Chemistry and Engineering*. 2025. Vol. 10. P. 550–560.
<https://doi.org/10.1039/D4RE00515E>
25. Farooq D., Potter M.E., Stockenhuber S., Pritchard J., Vamvakeros A., Price S.W., Beale A.M. Chemical imaging of carbide formation and its effect on alcohol selectivity in Fischer–Tropsch synthesis on Mn-doped Co/TiO₂ pellets // *ACS catalysis*. 2024. V. 14. N 16. P. 12269–12281.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.4c03195>
26. Yang X., Wang Y., Ben H., Yang J., Jiang W., Holmen A., Chen D. Dynamics of Co/Co₂C redox cycle and their catalytic consequences in Fischer–Tropsch synthesis on cobalt–manganese catalysts // *Chem. Engineering J.* 2023. V. 455. P. 140577.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140577>
27. Morales F., Grandjean D., De Groot F.M.F., Stephan O., Weckhuysen B.M. Combined EXAFS and STEM-EELS study of the electronic state and location of Mn as promoter in Co-based Fischer–Tropsch catalysts // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 568–572.
<https://doi.org/10.1039/B418286C>