

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
Химический факультет
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ СВЕРХТВЕРДЫХ И НОВЫХ
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Отделение углеродных наноструктур

На правах рукописи



Асалиева Екатерина Юрьевна

**Кобальт-алюминий-цеолитные композиции и их
каталитические свойства в реакции Фишера–Тропша**

1.4.12. Нефтехимия

1.4.1. Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук

Мордкович Владимир Зальманович

доктор химических наук, профессор

Булычев Борис Михайлович

Москва — 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1 Синтез Фишера–Тропша	9
1.1.1 Общие сведения и особенности синтеза.....	9
1.1.2 Продукты синтеза и их молекулярно-массовое распределение.....	13
1.1.3 Перспективы использования полученных углеводородов в качестве топлив.....	16
1.2 Носители активного металла	18
1.2.1 Традиционные носители.....	20
1.2.2 Цеолиты.....	24
1.2.3 Теплопроводящие носители.....	27
1.2.4 Композитные носители.....	30
1.3 Кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша	30
1.3.1 Традиционные кобальтовые катализаторы СФТ.....	31
1.3.2 Катализаторы, содержащие скелетный кобальт.....	32
1.3.3 Кобальт-цеолитные катализаторы СФТ.....	33
1.4 Возможные механизмы реакций превращения углеводородов	37
1.4.1 Превращения, протекающие на кобальтсодержащих активных центрах.....	37
1.4.2 Превращения, протекающие на кислотных активных центрах.....	41
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	44
2.1 Реактивы и материалы	44
2.2 Характеризация используемых порошков	44
2.3 Методика приготовления композитных катализаторов	48
2.3.1 Приготовление катализаторов серии FT-12.....	50
2.3.2 Приготовление катализаторов серии FT-14.....	51
2.3.3 Приготовление катализаторов серии FT-17.....	53
2.3.4 Определение содержания кобальта в полученных катализаторах.....	55
2.4 Методика проведения каталитических испытаний	56
2.4.1 Технологическая схема лабораторной установки СФТ.....	56
2.4.2 Восстановление катализатора.....	57
2.4.3 Разработка катализатора.....	58
2.4.4 Оптимизация условий синтеза.....	58
2.4.5 Хроматографический анализ газов и газообразных продуктов синтеза.....	58
2.4.6 Хроматографический анализ жидких продуктов синтеза.....	58
2.4.7 Расчет основных показателей СФТ.....	59

2.5	Методы исследования полученных композитов	60
2.5.1	Изучение поверхности методами микроскопии.....	60
2.5.2	Изучение параметров пористой системы адсорбционными методами и пикнометрией	60
2.5.3	Определение прочности композитов	61
2.5.4	Исследование температурно-программируемыми методами	61
2.5.5	Исследование рентгеновскими методами.....	62
2.5.6	Измерение теплопроводности композитов.....	62
3.	РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	64
3.1	Приготовление композитных катализаторов	64
3.2	Физико-химические исследования композитов.....	68
3.2.1	Определение прочности композитов	68
3.2.2	Исследование пористой системы композитов.....	69
3.3	Особенности, выявленные при исследовании композитов, содержащих цеолит Beta	72
3.3.1	Растровая электронная микроскопия	73
3.3.2	Рентгеновская томография	75
3.3.3	Просвечивающая электронная микроскопия.....	76
3.3.4	Рентгенофазовый анализ	77
3.3.5	Термический анализ.....	79
3.3.6	Термопрограммируемое восстановление	81
3.3.7	Исследования методом спектроскопии поглощения.....	83
3.3.8	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	86
3.4	Каталитические свойства композитов и состав образующихся углеводородов C₅+	89
3.4.1	Композиты серии FT-12.....	90
3.4.2	Композиты серии FT-14.....	99
3.4.3	Композиты серии FT-17.....	104
3.4.4	Сравнение композитов, содержащих цеолит Beta и отличающихся способом введения кобальтсодержащего компонента	109
4.	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
5.	ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	114
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	115
	ПРИЛОЖЕНИЕ. ПРОТОКОЛЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ.....	136

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Ограниченность природных запасов нефти, а также рост потребления моторных топлив, основным источником производства которых она является, наравне с постоянно ужесточающимися требованиями к чистоте и качеству таких топлив, повышают интерес к технологиям, связанным с получением углеводородов топливного ряда из альтернативных источников углеродсодержащего сырья. В литературе комплекс технологий переработки нефтяных источников сырья в синтетические жидкие углеводороды называют x-to-liquid, XTL, он объединяет технологии gas-to-liquid, GTL, coal-to-liquid, CTL и biomass-to-liquid, BTL, отличающиеся видом исходного сырья (газ, уголь или биомасса, соответственно). Классическая технологическая схема включает в себя 3 основных стадии: переработка углеродсодержащего сырья в смесь CO и H₂, которую принято называть синтез-газом, который далее каталитически конвертируется в смесь углеводородов (преимущественно, восков), которая затем подвергается облагораживанию и доработке до товарной продукции. Один из способов технологического решения второй стадии — синтез Фишера–Тропша (СФТ).

Состав смеси углеводородов, образующихся в СФТ, зависит как от состава и свойств катализатора, так и от условий синтеза. Наиболее активными и селективными считаются катализаторы на основе кобальта. Такие катализаторы эксплуатируются в достаточно узком диапазоне температур и давлений, следовательно, большое значение в проведении процесса играет точный контроль температуры синтеза: неравномерное распределение температуры в каталитическом слое и локальные перегревы приводят к смещению реакции в сторону образования метана, снижая селективность образования целевого продукта и увеличивая скорость деактивации катализатора. С другой стороны, высокая активность кобальтовых катализаторов приводит к существенному тепловыделению и контроль температуры синтеза становится возможным только при эффективном отводе образующегося тепла реакции. Именно поэтому в современных работах все больше внимания уделяется вопросам повышения теплопроводности носителя. Однако, стоит отметить, что отвод выделяющегося тепла осуществляется не только по теплопроводящему скелету носителя, но также за счет уноса продуктами реакции при формировании благоприятных условий для массопереноса, важную роль в котором играет пористая система.

Сочетание в катализаторе кобальтсодержащих центров, активных в синтезе углеводородов, и кислотных центров цеолита, активных во вторичных превращениях образовавшихся углеводородов, обеспечивает снижение среднего молекулярного веса продуктов синтеза, интенсифицируя массоперенос в каталитическом слое. Получаемая

синтетическая нефть (смесь углеводородов, характеризующихся температурой кипения не выше 450°C) не требует облагораживания, в отличие от восков, что приводит к сокращению технологической цепочки, упрощению технологии и, как следствие, экономическим преимуществам. Таким образом, совершенствование процесса переработки синтез-газа не представляется возможным без создания новых каталитических систем, объединяющих в себе и достаточную теплопроводность и присутствие кислотных активных центров, обеспечивающих условия для массопереноса, что, в свою очередь, требует глубокого изучения и установления процессов, протекающих на их поверхности.

Целью работы является создание новых эффективных каталитических систем кобальт-алюминий-цеолит, а также выявление связей между каталитической активностью и селективностью катализатора с одной стороны и физико-химическими свойствами активных центров с другой.

В рамках работы были поставлены **следующие задачи:**

- синтезировать гранулированные композитные катализаторы системы кобальт-алюминий-цеолит, отличающиеся типом используемого цеолита и способом введения активного кобальтсодержащего компонента
- изучить структуру и физико-химические свойства таких композитов
- провести каталитические испытания приготовленных катализаторов в синтезе углеводородов C₅₊ из CO и H₂
- провести анализ углеводородов C₅₊, полученных в присутствии кобальт-алюминий-цеолитных композитов
- обосновать роль цеолита и металлического алюминия (теплопроводящей добавки) и их необходимость в составе таких катализаторов
- установить взаимосвязи между структурными особенностями, физико-химическими свойствами и каталитическими характеристиками полученных композитов
- выбрать и обосновать композиты, наиболее перспективные для промышленного применения

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются гранулированные композитные кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша, неотъемлемыми компонентами которых являются металлический алюминий и цеолит. Было приготовлено 3 серии гранулированных композитных кобальтовых катализаторов, которые отличались способом введения активного компонента, содержащего кобальт, на стадии приготовления композита. В рамках одной серии катализаторы отличались типом использованного цеолита (Beta, Mor, Y или ZSM-5).

Предмет исследования — определение закономерностей протекания каталитических процессов в зависимости от составов и физико-химических свойств композитов.

Методология и методы исследования

Методики приготовления композитов были разработаны на основе технологических приемов, описанных в патентах, но с учетом и в зависимости от способа введения кобальтсодержащего компонента для каждой серии катализаторов. Каталитические испытания полученных композитов проводили в стационарных реакторах лабораторной установки СФТ. Анализ исходных газов и состава газообразных и жидких продуктов реакции проводили методами газо-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии. Некоторые исходные компоненты, а также носители и катализаторы, полученные на их основе, охарактеризованы физико-химическими методами оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбцией азота, гелиевой пикнометрией, влагоемкостью, определением прочности на раздавливание, термопрограммируемым восстановлением, термопрограммируемой десорбцией аммиака, термическим анализом, квадрупольной масс-спектрометрией, рентгенофазовым анализом, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, рентгеновской спектроскопией поглощения, рентгеновской томографией, измерением теплопроводности.

Научная новизна:

Разработаны новые методики приготовления композитов кобальт-алюминий-цеолит, отличающихся типом используемого цеолита и/или способом введения активного компонента. Впервые проведено сравнительное исследование систем кобальт-алюминий-цеолит, активных в синтезе Фишера–Тропша, и содержащих металлический алюминий, цеолиты различных типов (Beta, Y, Mor, ZSM-5) и отличающихся способом введения кобальтсодержащего компонента. Впервые комплексно изучены фазовый состав, структура, физико-химические и каталитические свойства таких композитов. Показана их эффективность в синтезе углеводородов C_{5+} из CO и H_2 . Установлены взаимосвязи между структурой и каталитическими свойствами кобальт-алюминий-цеолитных систем.

Теоретическая и практическая значимость

Впервые установлен диапазон термической устойчивости композитных кобальт-алюминий-цеолитных систем в условиях активации катализатора и последующего синтеза Фишера–Тропша. Показано и обосновано формирование в катализаторах сквозных транспортных пор, обеспечивающих эффективный массообмен и высокую производительность композита.

Полученные в настоящей работе результаты получили применение на практике и были использованы при разработке в лаборатории, а также постановке фабричного производства промышленных катализаторов синтеза Фишера–Тропша (собственность ООО ИНФРА).

Положения, выносимые на защиту:

- Каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных композитов определяются формированием кластеров кобальтсодержащей фазы оптимального размера;
- Цеолит в составе полученных катализаторов является их неотъемлемой частью и оказывает влияние на состав образующихся углеводородов C₅₊;
- Сквозные транспортные поры, формирующиеся при приготовлении композитов, обеспечивают транспорт жидкостей, образующихся в процессе СФТ;
- Катализаторы, содержащие, цеолит Beta, по совокупности физико-химических характеристик и данных, полученных во время каталитических испытаний, наиболее перспективны для промышленной реализации

Личный вклад автора. Автором самостоятельно выполнены подбор и систематический анализ литературных данных по теме синтеза Фишера–Тропша. Автор лично выполнял приготовление носителей и катализаторов на их основе, отличающихся типом цеолита и/или способом введения активного компонента. Также было самостоятельно проведено большинство исследований приготовленных каталитических систем различными физико-химическими методами, проведен синтез Фишера–Тропша в лабораторном реакторе, газообразные и жидкие продукты синтеза были анализированы хроматографически, а также проведены обработка, анализ и интерпретация полученных данных. Научные руководители помогали в формулировании темы, постановке исследовательских задач, анализе полученных результатов и их обобщении, а также формулировании выводов. Автор готовил материалы к публикации в научных журналах и представлении результатов на различных конференциях, в том числе с международным участием. В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит Асалиевой Е.Ю.

Публикации. По основным полученным результатам диссертационной работы опубликовано 10 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.12. Нефтехимия и 1.4.1. Неорганическая химия, 2 патента РФ на изобретение и тезисы 10 докладов, представленных на международных и российских конференциях.

Апробация работы. Наиболее значимые результаты работы были представлены на Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011); IV Всероссийской

конференции по химической технологии с международным участием «ХТ'12» (Москва, 2012); The 10th Natural Gas Conversion Symposium (Doha, Qatar, 2013); The 17th International Zeolite Conference (Moscow, 2013); II Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014); 7-ой Всероссийской цеолитной конференции с международным участием «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Звенигород, 2015); 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII (Казань, 2015); III Российском конгрессе по катализу (Нижний Новгород, 2017); 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level” (Москва, 2018); International Conference «Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials» (Новосибирск, 2022).

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 151 странице машинописного текста, содержит 46 таблиц и 32 рисунка. Приложение содержит 16 таблиц. Библиографический список содержит 251 наименование.

1. Обзор литературы¹

1.1 Синтез Фишера–Тропша

1.1.1 Общие сведения и особенности синтеза

В настоящее время основным источником углеводородов топливного назначения по-прежнему является нефть. Однако в связи с истощением ее запасов, увеличением стоимости добычи, а также с ужесточающимися требованиями к переработке и качеству получаемого топлива проблема разработки альтернативных методов получения углеводородов из ненефтяного сырья в наши дни становится все более актуальной [1–4]. К одному из таких методов можно отнести семейство технологий, получившее в англоязычной литературе обобщенное название *x-to-liquid*, XTL, которое предполагает получение жидкой смеси синтетических углеводородов высокого качества, не содержащих серо-, азот- и кислородсодержащих соединений. Семейство технологий XTL подразделяют на частные технологии в зависимости от источника исходного углеродсодержащего сырья [5–9]. Так, для технологии GTL, *gas-to-liquid*, исходным сырьем является газ, например, попутный газ нефтедобычи, сланцевый, природный. Для технологии BTL, *biomass-to-liquid*, источник — биомасса различного происхождения, в частности биоотходы, древесина, энергетические растения. В случае технологии CTL, *coal-to-liquid*, используют уголь и прочие твердые

¹ При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

- 1) Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Роль цеолита в синтезе Фишера–Тропша на кобальт-цеолитных катализаторах // *Успехи химии*. – 2015. – Т. 84. – № 11. – С. 1176-1189.
- 2) Asaliev E., Gryaznov K., Kulchakovskaya E., Ermolaev I., Sineva L., Mordkovich V. Fischer–Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts with different thermally conductive additives // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 505. – P. 260–266.
- 3) Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Синева Л.В., Мордкович В.З. Влияние способа введения кобальта в композитный цеолитсодержащий катализатор на состав продуктов синтеза Фишера–Тропша // *Нефтехимия*. – 2015. – Т. 55. – № 1. – С. 48–53
- 4) Mordkovich V., Gryaznov K., Sineva L., Asaliev E., Gorshkov A., Mitberg E. Influence of pre-carburization on performance of industrial cobalt-based pelletized Fischer–Tropsch catalyst // *Catalysts*. – 2023. – V. 13. – № 8. – P. 1188.
- 5) Asaliev 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 // *Applied Catalysis A: General*. – 2020. – V. 601. – P. 117639
- 6) Грязнов К.О., Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Комплексное сравнение высокопроизводительных кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша, содержащих теплопроводящие скелеты разных типов // *Катализ в промышленности*. – 2022. – Т. 22. – № 4. – С. 6–21
- 7) Горшков А.С., Синева Л.В., Грязнов К.О., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Особенности дезактивации и регенерации цеолитсодержащего кобальтового катализатора в реакторе синтеза Фишера–Тропша // *Катализ в промышленности*. – 2022. – Т. 22. – № 6. – С. 16–29
- 8) Асалиева Е.Ю., Кульчаковская Е.В., Синева Л.В., Мордкович В.З. Влияние цеолита на синтез Фишера–Тропша в присутствии катализатора на основе скелетного кобальта // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60. – № 1. – С. 76–82
- 9) **Асалиева Е.Ю.**, Синева Л.В., Мордкович В.З. Кобальт-цеолитные катализаторы синтеза Фишера–Тропша, содержащие металлический алюминий различных типов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2023. – Т. 66. – № 10. – С. 44–51.

горючие ископаемые. Авторы [10] рассчитали углеродную эффективность технологий, которая составляет 52% для технологии GTL, 43% для BTL и 28–34% в случае CTL. В последние годы все больше сторонников приобретает технология PTL, *power-to-liquid*, идеей которой является использование таких альтернативных источников энергии, как солнце, ветер и морские волны [11, 12], однако ее экономическая эффективность вызывает большие сомнения.

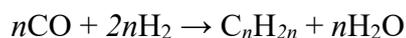
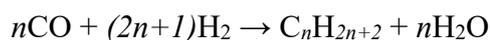
Реализованные в промышленности традиционные технологии XTL включают в себя 3 ступени: 1) конверсия исходного углеродсодержащего сырья в смесь монооксида углерода и водорода (синтез-газ); 2) получение широкой фракции углеводородов из синтез-газа (синтез Фишера–Тропша, СФТ) и 3) переработка (гидрокрекинг и/или гидроизомеризация) продуктов, полученных на стадии синтеза Фишера–Тропша.

На первой ступени исходное углеродсодержащее сырье преобразуют в синтез-газ методом парового риформинга, частичного окисления или же комбинацией этих способов. Технологическое решение первой ступени определяется, в первую очередь, составом исходного сырья, а также необходимым для проведения СФТ соотношением H_2/CO [4]. На долю этой ступени приходится 50–60% капитальных и эксплуатационных затрат. Современные разработки нацелены на снижение капитальных вложений за счет увеличения производительности риформера. Это может быть достигнуто при создании более компактных конструкций или принципиально новых реакторов на основе мембран [13]. На второй ступени происходит получение смеси углеводородов синтезом Фишера–Тропша, в промышленности в настоящее время реализованы технологии, позволяющие получать тяжелый продукт — воски. Отсюда возникает необходимость в третьей ступени, которая предполагает доработку восков до товарного продукта — углеводородов топливных фракций и основы для получения масел.

Технологические решения первой и третьей стадии уже несколько десятилетий как достигли уровня промышленной реализации и в технологии XTL используются в качестве правильно подобранного стандартного компонента. Таким образом, эффективность технологии XTL в целом определяет стадия синтеза углеводородов из CO и H_2 — синтез Фишера–Тропша, совершенствование которой невозможно без разработки новых каталитических систем, производительных и селективных в получении синтетической нефти.

Синтез Фишера–Тропша — многоступенчатый гетерогенный каталитический процесс гидрополимеризации CO в смесь углеводородов различного состава и строения, сопровождающийся несколькими побочными реакциями и состоящий из большого количества последовательных и параллельных превращений. Основными реакциями

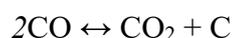
процесса являются образование из CO и H₂ насыщенных и ненасыщенных углеводородов нормального и разветвленного строения:



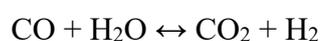
Полное превращение синтез-газа с H₂:CO=2 (мольн.) в линейные алканы, минуя побочные реакции, приводит к образованию углеводородов с выходом 208,5 г/м³ (при нормальных условиях) [14].

Образованию углеводородов сопутствует ряд побочных реакций, преобладающими из которых являются:

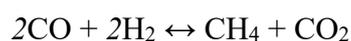
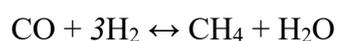
Диспропорционирование CO (реакция Белла–Будуара)



Реакция взаимодействия CO с парами воды



Прямое гидрирование CO в метан



Помимо перечисленных выше реакций также возможно образование кислородсодержащих соединений, например, спиртов, кетонов, карбоновых кислот или эфиров. Во всем интервале температур, применяемых для проведения СФТ, возможно протекание вторичных процессов, например, образование низших алкенов и алканолов, гидрирование алкенов, дегидратирование алканолов, частичный гидрокрекинг образующихся алканов, перераспределение водорода [15].

Распределение образующихся углеводородов определяется составом и структурой применяемых в синтезе Фишера–Тропша катализаторов, в качестве активного компонента которых используют переходные металлы 8–10 групп (Ni, Ru, Fe, Co), обладающие незаполненными или наполовину заполненными *d*-орбиталями, способными образовывать связи с промежуточными продуктами реакции и σ -связи с реагентами (M–H, M–CO) [16].

Источник сырья (который определяет соотношение H₂/CO получаемого синтез-газа), стоимость активного металла и, в первую очередь, желаемый состав образующихся углеводородов определяют выбор активного металла в катализаторах СФТ.

Никелевые катализаторы активны преимущественно в реакции гидрирования и образования метана. Это значительно снижает селективность образования целевого продукта. Кроме того, никель образует большое количество летучих карбониллов, что приводит к быстрому удалению активного компонента из катализатора [17]. Такие катализаторы не получили широкого распространения в промышленном применении.

Рутениевые катализаторы характеризуются высокой гидрополимеризующей активностью уже при 100–180°C [18]. Сообщалось [16], что в их присутствии в условиях высокого давления (10–20 МПа) возможно получение высокомолекулярных парафинов (полиметиленов) с молекулярной массой, достигающей 1000000. При низких давлениях доминирует образование метана. Другим исследователям воспроизвести полученные данные не удалось, однако в более поздних работах [19, 20] было установлено, что при 200–250°C и 0,1–0,2 МПа возможно образование типичных продуктов синтеза Фишера–Тропша. Однако из-за высокой стоимости этого металла разработки промышленных прототипов катализаторов на основе рутения отсутствуют.

Наиболее привлекательными для применения в промышленных масштабах являются катализаторы, содержащие кобальт или железо. Катализаторы, содержащие железо, наиболее активны при 200–300°C и 2–3 МПа. Они, как правило, позволяют синтезировать смеси углеводородов, обогащённые олефинами, изопарафинами и содержащие значительное количество оксигенатов (кислородсодержащих органических соединений) [3]. Катализаторы, содержащие кобальт, проявляют более высокую селективность в образовании углеводородов топливного назначения, которые в своем составе содержат незначительные количества оксигенатов и ароматических соединений [21, 22]. В присутствии кобальтовых катализаторов образуется большее количество разветвленных углеводородов, поскольку образующиеся олефины могут принимать участие во вторичных реакциях роста углеводородной цепи [23–25]. Кроме того, катализаторы, содержащие кобальт, характеризуются большим сроком службы, более мягкими условиями проведения синтеза и проявляют более высокую активность по сравнению с катализаторами, содержащими железо [26].

Для синтеза углеводородов из смеси монооксида углерода и водорода характерно выделение существенного количества тепла — 140–180 кДж на 1 моль превращающегося СО [3, 15, 27]. Отвод образующегося тепла, составляющего до 35% от теплоты сгорания синтез-газа, является важным фактором и основной проблемой при технической реализации процесса, поскольку распределение образующейся смеси углеводородов зависит от температуры синтеза. Эффективный теплоотвод является критически важным параметром, поскольку неравномерное распределение температуры в слое катализатора и образование горячих пятен приводит к снижению селективности образования целевого продукта, быстрой деактивации и термической нестабильности (неконтролируемым перегревам) катализатора [28–30]. Разработка активных и термически стабильных катализаторов, позволяющих предотвратить локальные перегревы и избежать деактивации вследствие сажеобразования и спекания, является актуальной задачей. [31–33].

В синтезе Фишера–Тропша активной в катализе является частично восстановленная составляющая, содержащая металлическую и оксидную фазы кобальта. Полное восстановление активного компонента до металлической фазы (степень восстановления 100%) приводит к интенсификации метанообразования. Следовательно, важно подобрать оптимальные условия восстановления (активации) катализатора в токе водорода: объемную скорость подачи газа, температуру и время выдержки при этих условиях. Степень восстановления 50–80% принято считать оптимальной для кобальтовых катализаторов СФТ [16, 27]. Авторы [34] предполагают, что гидрополимеризация СО происходит на активных центрах, располагающихся на границе раздела фаз металл–оксид и, соответственно, содержащих восстановленный кобальт и оксидный компонент. Перераспределение электронной плотности между кобальтом и носителем приводит к образованию частично заряженного центра $\text{Co}^{\delta+}$, активного в образовании углеводородов [27].

Кроме восстановления в токе H_2 катализаторы СФТ требуют постепенной разработки в токе синтез-газа в начале синтеза [27, 35]. В процессе синтеза углеводородов из СО и H_2 катализатор существенно изменяет свои свойства при воздействии реакционной среды. Любой восстановленный катализатор в начальный момент процесса практически неактивен. Его активность постепенно возрастает при взаимодействии с синтез-газом и со временем стабилизируется, достигая определенной величины, характерной именно для этого катализатора [36]. Данный процесс формирования поверхности катализатора называют его разработкой, при этом происходит плавное повышение температуры со 150–170°C до 210–250°C вплоть до установления оптимальной температуры при постоянной объемной скорости синтез-газа. Во время разработки катализатора происходит не только увеличение его активности, а также меняется его селективность [14]. В это время формируется каталитическая поверхность и устанавливается равновесие между различными фазами, формирующими катализатор.

1.1.2 Продукты синтеза и их молекулярно-массовое распределение

Термодинамическую вероятность образования продуктов в системе многих параллельных и последовательных реакций следует оценивать в приближении их общего одновременного равновесия [16, 37]. Поскольку для синтеза Фишера–Тропша это практически невозможно, расчет термодинамики процесса производят, принимая отдельные реакции независимыми друг от друга.

Термодинамические расчёты показывают, что образование углеводородов в синтезе Фишера–Тропша протекает с проявлением следующих закономерностей [37]:

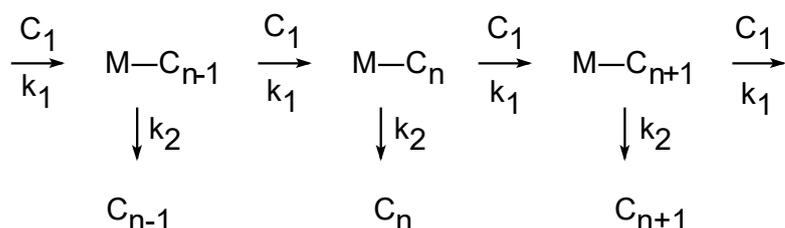
- Допускается образование любых углеводородов, за исключением ацетилена;
- Наиболее вероятно образование метана, затем других алканов, алкенов и, в последнюю очередь, кислородсодержащих соединений;
- Чем длиннее углеводородная цепь, тем выше вероятность образования n-алкенов (и, соответственно, ниже — образования n-алканов);
- Повышение давления синтеза способствует образованию продуктов с более длинной углеродной цепью;
- Увеличения соотношения H_2/CO в исходном синтез-газе способствует образованию алканов.

Установлено [38, 39], что в условиях СФТ при низких температурах, доля углеводородов разветвленного строения практически не зависит от углеродного числа n (при $n \leq 14$) и их содержание одинаково для насыщенных и ненасыщенных углеводородов.

Состав образующихся углеводородов существенно зависит от состава исходного синтез-газа [16, 37]. Так, в случае исходной смеси, обогащенной водородом, будут предпочтительно образовываться парафины, а применение исходной смеси, обогащенной CO , ведет к преимущественному образованию олефинов и альдегидов. Следовательно, состав образующейся смеси углеводородов определяется кинетикой гидрирования CO и свойствами каталитической и реакционной системы, а термодинамические факторы в области температур $180\text{--}260^\circ C$ не имеют существенного значения.

Единое макрокинетическое уравнение для СФТ не может быть выведено. Большое количество протекающих реакций, которые зависят от условий синтеза и состава катализатора, затрудняют составление общей кинетической модели, однако, существуют частные уравнения, применимые для катализатора известного состава в известных условиях [37, 40].

Состав образующихся углеводородных смесей ограничивается молекулярно-массовым распределением (ММР), которое в стационарных условиях принято описывать кинетикой полимеризации, определяющейся конкуренцией между процессами роста и обрыва углеводородной цепи:



Для описания молекулярно-массового распределения углеводородов, образующихся в синтезе Фишера–Тропша возможно применение различных полимеризационных уравнений [41–43]. Например, уравнение Шульца $W_n = n \cdot \alpha^n \cdot (\ln \alpha)^2$ (W_n — массовая доля углеводорода с n атомами углерода, α — вероятность роста углеводородной цепи), выведенное для продуктов радикальной полимеризации, хорошо описывает ММР n -алканов, n -алкиламинов и алканолов, полученных СФТ [42]. А также уравнение Флори $W_n = n \cdot \alpha^{n-1} (1-\alpha)^2$, которое является модификацией уравнения Шульца для поликонденсации бифункциональных молекул и описывает ММР n -алканов и n -алкенов. Драй обобщил уравнения в логарифмическом виде [37]: $\lg(W_n/n) = \alpha n + const$.

В настоящее время широко известна и используется обобщенная модель Шульца–Флори–Андерсона [41], которая была выведена Андерсоном, Сторчем и Фриделем в 1951 году и основана на допущениях о том, что 1) включение молекулы мономера C_1 приводит к росту цепи на одно звено или ее обрыву и 2) константы скорости роста k_1 и обрыва цепи k_2 не зависят от длины цепи. Таким образом, ММР образующейся смеси углеводородов однозначно определяется соотношением констант роста и обрыва цепи [16]:

$$\alpha = \frac{k_1}{(k_1 + k_2)}$$

Практически величину α рассчитывают из угла наклона прямой, построенной в координатах $\lg(W_n/n) - n$. Также Андерсоном и др. была доказана возможность применения обоих уравнений (Шульца и Флори) для описания ММР углеводородов-продуктов синтеза Фишера–Тропша. Теоретический фракционный состав образующихся углеводородов может быть рассчитан путем подставления значений α и n в любое из уравнений (рис. 1.1).

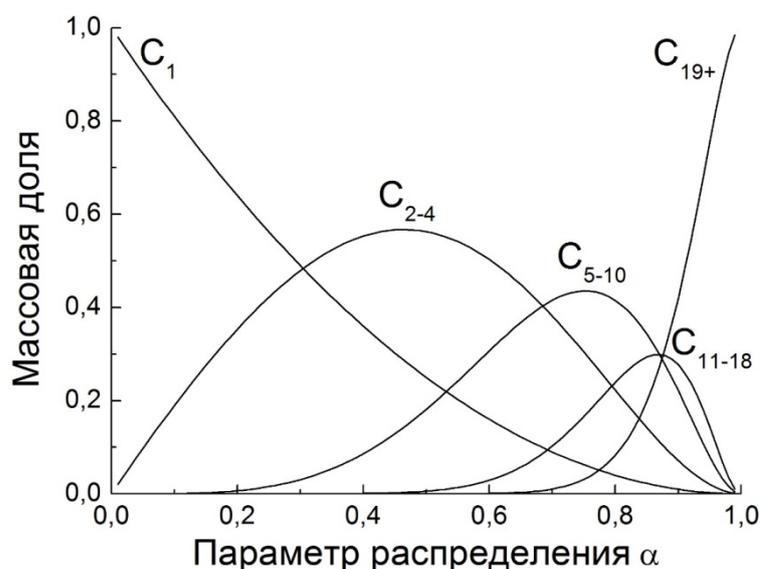


Рисунок 1.1. Теоретический состав образующихся углеводородов

Из всех образующихся углеводородов только метан может быть получен с селективностью образования равной 100%. Максимально возможное содержание газообразных углеводородов C_2 – C_4 составляет до 10% от общего количества образующихся продуктов синтеза, углеводородов бензиновой фракции (C_5 – C_{10}) — до 48%, содержание дизельной фракции (C_{11} – C_{18}) — до 30% [14, 38]. Содержание восков (C_{19+}) монотонно возрастает с повышением α и стремится к 100%.

В присутствии классических катализаторов синтеза Фишера–Тропша ММР углеводородов C_{5+} подчиняется распределению Шульца–Флори–Андерсона для $n \geq 5$ и графическое изображение $\lg(W_n/n) - n$ является прямой наклонной линией. Для $n \leq 4$, что соответствует газообразным продуктам синтеза, как правило заметны отклонения. За счет протекания побочной реакции гидрирования СО в метан, его количество превышает расчетную величину, а содержание углеводородов C_2 , C_3 и C_4 бывает занижено, поскольку эти продукты расходуются во вторичных превращениях (например, рост углеводородной цепи) [44].

Очевидно, что продукты синтеза Фишера–Тропша — смесь разнообразных углеводородов, отличающихся строением и молекулярным весом, которые при нормальных условиях являются смесью газообразных, жидких и твердых (воски) веществ. Непредельные углеводороды представлены в основном α -олефинами, содержание ароматических углеводородов минимально. В отличие от природной нефти, продукты не содержат серы. Также, обязательным побочным продуктом синтеза является вода, образующаяся в количествах, близких к количеству углеводородов C_{5+} .

1.1.3 Перспективы использования полученных углеводородов в качестве топлив

Из полученной в СФТ смеси углеводородов выделяют отдельные фракции, к числу которых можно отнести газообразные углеводороды, нефть (содержащую бензиновую фракцию), средние дистилляты (содержащие керосин и дизельную фракцию), а также смазочные масла и воски. Газообразные углеводороды C_2 – C_4 могут быть переработаны в ароматические методом каталитической ароматизации (например, процесс Cyclar). Кроме того, пропилен может быть направлен на олигомеризацию (получение компонентов моторных топлив) и полимеризацию (получение полипропилена) [45]. Нефтя представляет собой смесь линейных углеводородов C_5 – C_{10} , однако в отличие от нефтяного аналога она не может быть напрямую использована в качестве бензина или его основных компонентов в силу высокого содержания неразветвленных алканов, которые не могут обеспечить достаточно высокое октановое число [46]. Характеристики синтетической нефти могут

быть улучшены при увеличении содержания разветвленных алканов, что может быть реализовано при проведении СФТ в присутствии цеолитсодержащих катализаторов [47].

Если не выделять нефть из смеси образующихся жидких углеводородов, то получаемый суммарный продукт называют синтетической нефтью, которая представляет собой прозрачную слабовязкую жидкость и содержит в общем случае смесь алканов, изоалканов и алкенов с длиной цепи C_5-C_{19} . Такой продукт может быть использован самостоятельно, а также в последующей переработке в моторные топлива или в качестве сырья для химической и нефтехимической промышленности. Особым достоинством синтетической нефти перед минеральной является практически полное отсутствие в составе серосодержащих соединений, что обеспечивает повышение экологичности сгорания такого топлива в двигателях (табл. 1.1). Незначительное содержание ароматических углеводородов также является положительным преимуществом, особенно в случае дальнейшего выделения дизельной фракции.

Таблица 1.1. Сравнение характеристик легкой минеральной и синтетической нефтей [48]

Характеристика	Синтетическая нефть	Легкие минеральные нефти (арабская легкая, брент)
Содержание азота, ppm	<10	1100–1300
Содержание серы, ppm	<10	4000–19000
Плотность при 15°C, кг/м ³	710–790	830–865

Синтетический керосин (углеводороды $C_{10}-C_{14}$) обычно используется в качестве основной составляющей для получения ракетных топлив, а также может служить сырьем для получения ценных поверхностно-активных соединений [37]. Чтобы получить керосин топливного назначения обычно требуется повысить содержание изопарафинов $C_{10}-C_{14}$, что может быть обеспечено как проведением СФТ в присутствии цеолитсодержащих катализаторов, так и смешением с разветвленными углеводородами, полученными при гидрокрекинге и/или гидроизомеризации образовавшихся восков.

Дизельная фракция (углеводороды $C_{11}-C_{18}$), как правило, является основным товарным продуктом СФТ, который требует минимальной доработки и обладает высокими эксплуатационными характеристиками, в частности, низкой температурой воспламенения [49]. Дизельная фракция отличается превосходными экологическими характеристиками вследствие ничтожно малого содержания ароматических, азот- и серосодержащих соединений. Однако такой экологичный состав приводит к снижению смазывающих свойств и повышению температуры застывания, что становится проблемой при использовании такого топлива в регионах с холодным климатом [17, 50, 51]. Впрочем, введение присадок решает проблему недостаточной смазывающей способности, а повышение содержания изоалканов $C_{11}-C_{18}$ понижает температуру застывания до

необходимого уровня. Состав продуктов неполного сгорания дизельной фракции, полученной СФТ, выгодно отличается от полученного при сгорании нефтяного дизельного топлива: отмечается снижение содержания таких вредных компонентов, как СО, NO_x, бензол, нафталин и формальдегид [52].

Воски (углеводороды C₁₉₊), полученные СФТ, характеризуются большей чистотой и температурой плавления, а также меньшей аллергенностью, по сравнению с минеральными, что определяет их ценность в пищевой и парфюмерной промышленности [53]. Для восков СФТ характерны более низкие значения розлива и летучести. Такой продукт может быть переработан в синтетические масла, обладающие высокой вязкостью.

Таким образом, среди различных фракций углеводородов, получаемых СФТ, наиболее перспективными и экономически привлекательными для дальнейшей переработки в настоящий момент считаются дизельные и керосиновые фракции [50, 52]. Высокое содержание нормальных алканов повышает цетановое число, а присутствие изопарафинов благоприятно для улучшения низкотемпературных свойств получаемых топлив. Содержание алкенов при этом строго не регламентируется, однако оно косвенно влияет на термическую стабильность топлива.

Производимые топлива должны соответствовать по качеству следующим основным требованиям [49]:

1) При сгорании топливо должно обеспечивать максимально возможное количество тепла, а образующиеся продукты сгорания должны характеризоваться малой молекулярной массой и невысокими теплоемкостью, теплопроводностью и токсичностью;

2) Топлива должны обладать определенной вязкостью, которая позволит прокачивать их по системе труб к насосам и прочим узлам в любых условиях окружающей среды;

3) Испаряемость товарного продукта должна быть достаточно низкой для безопасной транспортировки и хранения, но в то же время обеспечивать стабильное воспламенение и устойчивое горение в двигателях;

4) Топлива в условиях хранения и применения должны быть стабильными, их физико-химические и эксплуатационные свойства должны быть неизменными. При этом они должны обладать минимально возможной коррозионной активностью и токсичностью.

1.2 Носители активного металла

Роль носителя в многокомпонентной гетерогенно-каталитической системе неоднозначна. Главной функцией носителя рассматриваемых каталитических систем является увеличение поверхности, на которой формируются каталитически активные металлсодержащие центры. При этом сам носитель практически не может являться

инертным компонентом катализаторов синтеза Фишера–Тропша. Природа носителя определяет его степень взаимодействия с металлсодержащим компонентом катализатора и оказывает колоссальное влияние на распределение и дисперсность металлсодержащих активных центров, а также определяет их активность и селективность в образовании углеводородов C_{5+} [3, 54–57]. Можно выделить следующие основные свойства, которыми должен обладать традиционный носитель, чтобы эффективно работать в синтезе Фишера–Тропша:

- Химическая инертность по отношению к реагентам и продуктам в гидротермальных условиях синтеза;
- Прочность для обеспечения механических характеристик катализатора
- Стабильность в диапазоне температур синтеза;
- Обеспечение оптимальной пористости;
- Развитая (несколько сотен m^2/g) удельная поверхность;
- Возможность электронного взаимодействия с металлом для образования активных центров.

Среди характеристик носителей одной из важнейших является наличие развитой пористой структуры, обладающей определенным распределением пор по размерам, что в целом определяет массоперенос образующихся продуктов реакции [37, 58]. Массоперенос очень важен для синтеза Фишера–Тропша [59–63]: протекание реакции существенно осложняет тот факт, что реагенты и часть образующихся продуктов находятся в газовой фазе, а поры катализатора заполнены углеводородами и водой, что непременно приводит к возникновению диффузионных ограничений. Носители, обладающие только микропористостью, нежелательны для применения в СФТ, поскольку находящиеся в них кобальтсодержащие центры блокируются образующимися углеводородами и исключаются из процесса катализа [58]. Кроме того, размер частиц нанесенной металлсодержащей активной фазы зависит от удельной поверхности и среднего размера пор носителя и, в свою очередь, определяет как каталитическую активность, так и селективность катализатора.

Как известно, носитель может вступать во взаимодействие с активным металлом. Существенное значение имеет образование твёрдых растворов или шпинельных структур в процессе приготовления и активации кобальтового катализатора [64–66]. В общем виде активность и селективность кобальтовых катализаторов определяются содержанием кобальта и условиями формирования кобальтсодержащих активных центров в процессе восстановления катализатора [67]. Известно, что активность и селективность катализатора зависит от размера кристаллитов металлсодержащей фазы на его поверхности. Тип

носителя и способ приготовления катализатора также оказывают существенное влияние на его активность и селективность [68, 69].

На размер кобальтсодержащих частиц оказывает влияние как пористая структура носителя, так и количество, и сила кислотно-основных центров на поверхности носителя, а также особенности дефектной поверхности носителя. Использование носителя того или иного типа приводит к существенным изменениям в морфологии катализатора, степени восстановления активного металла за счет изменения формы и распределения кобальтсодержащих частиц по размерам, а также определяет активность и селективность системы в целом и адсорбцию реагентов [57]. Условия приготовления катализатора, совместно с распределением пор по размерам носителя определяют дисперсность активной кобальтсодержащей фазы [70, 71].

1.2.1 Традиционные носители

Традиционно в СФТ в качестве носителей используют SiO_2 , TiO_2 , и Al_2O_3 [37, 55, 72–76]. Носители, на поверхности которых происходит лишь зарождение и последующий рост кристаллитов металлсодержащей фазы и которые не обнаруживают ни заметного электронного взаимодействия с металлом, ни самостоятельного участия в каталитическом процессе, можно назвать инертными (хотя этот термин все же весьма условный). SiO_2 является типичным представителем подобного рода, слабо взаимодействует с наносимым металлом и обладает достаточно высокой удельной поверхностью (150–200 м²/г и более). Использование такого носителя обеспечивает достаточную дисперсность наносимого металла, не затрудняя при этом его восстановление [75], однако при этом часто наблюдается агломерация частиц активного металла в условиях активации и синтеза.

Некоторые носители сильно взаимодействуют с кристаллитами наносимого металла, что приводит к изменению электронной плотности на *d*-орбиталях и каталитических свойств формирующегося катализатора [52, 77]. Классическим примером сильного взаимодействия являются катализаторы на основе TiO_2 . Использование такого носителя приводит к высокой дисперсности нанесенных кобальтсодержащих частиц, но при этом их способность к восстановлению снижается.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающий структурой дефектной шпинели с дефицитом катионов, занимает среднее положение между SiO_2 и TiO_2 по степени взаимодействия наносимого активного металла с носителем. Поэтому его применение в качестве носителя получило широкое распространение, обеспечивая формирование активных центров оптимального качества и количества [54]. При взаимодействии происходит диффузия кобальта в решетку Al_2O_3 на несколько атомных слоев [78], а глубина протекания определяется условиями

приготовления и содержанием кобальта [79]. Рассмотрим перечисленные традиционные носители более подробно, поскольку они сыграли значимую роль в разработке и изучении кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша.

Co/SiO₂

Авторы [80] исследовали особенности формирования поверхности пропиточного катализатора 20%Co/SiO₂ в процессе синтеза Фишера–Тропша (230°C, 2МПа, 1800 ч⁻¹, H₂/CO = 2). Показано, что катализатор до проведения каталитических испытаний представляет собой кристаллиты оксида кобальта (предположительно Co₃O₄) размером от 50 до 100 нм, распределенные на поверхности носителя. Известно, что для большинства нанесенных катализаторов существует некий индукционный период, во время которого достигается перераспределение и стабилизация кобальтсодержащих активных центров на поверхности катализатора [2, 81, 82]. Авторы этой работы [80] показали, что формирование и стабилизация центров длится не менее 26 часов, что согласуется с полученными ранее данными [2, 82]. Полученный катализатор был активен в синтезе Фишера–Тропша: конверсия СО составила не менее 70%, селективность образования углеводородов C₅₊ приближалась к 80%, селективность образования побочных продуктов — метана и СО₂ составляла 17 и 8% соответственно.

Авторы [83, 84] изучали различия в профилях температурно-программируемого восстановления (ТПВ) наиболее типичных кобальтовых катализаторов до металлического кобальта в сравнении с профилем ТПВ Co₃O₄ (рис. 1.2, массовые доли указаны в пересчете на активный металл). Восстановление последнего до Co⁰ характеризуется двумя пиками, что предполагает протекание реакции через образование интермедиата CoO.

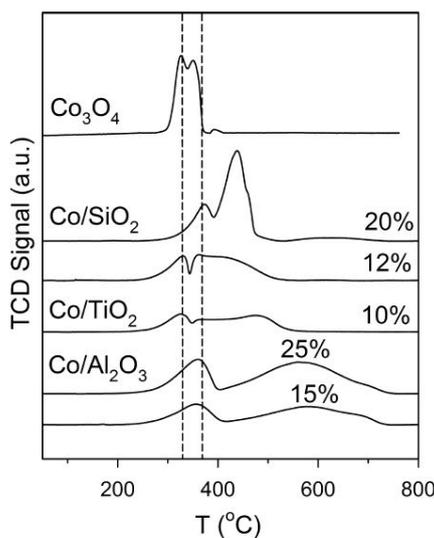


Рисунок 1.2. ТПВ профили типичных кобальтовых катализаторов и Co₃O₄ как образца сравнения [83, 84]

Авторы делают вывод, что носитель SiO_2 слабо взаимодействует с нанесенной кобальтсодержащей фазой, что выражается в небольшом уширении пиков (рис. 1.2) и более явном проявлении восстановления оксида кобальта Co_3O_4 до металлической фазы в два этапа через образование интермедиата CoO . Ходаков и др. [85] показали, что скорость протекания превращения CoO в Co^0 зависит от размеров исходных кристаллитов: маленькие (а значит, более сильно взаимодействующие с носителем) кристаллиты намного сложнее восстановить, чем более крупные частицы.

Авторы [86] изучали процесс деактивации кобальтового катализатора состава CoPt/SiO_2 (20% мас. Co и 0,1% мас. Pt) в синтезе Фишера–Тропша (250°C , $\text{H}_2/\text{CO} = 2$). Для этого часть катализатора выгружали из реактора через 1, 22 и 150 часов проведения каталитических испытаний. ПЭМ-микрофотографии изменений морфологии катализатора приведены на рисунке 1.3. В случае образца, который подвергся каталитическим испытаниям в течение 1 часа кобальтсодержащая фаза представляет собой в основном наночастицы диаметром около 20 нм (рис. 1.3а). Этот результат согласуется с данными, полученными из результатов рентгенофазового исследования прокаленного катализатора до проведения каталитических испытаний [87].

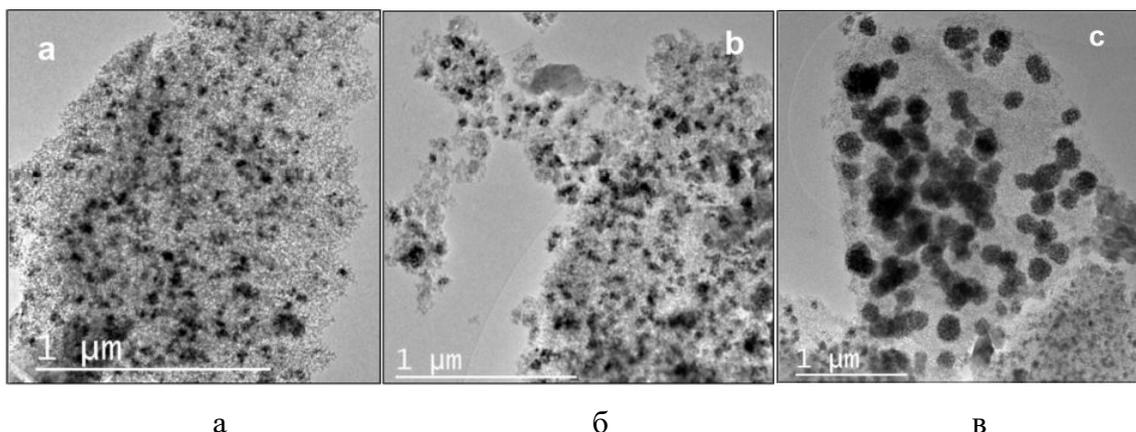


Рисунок 1.3. ПЭМ-микрофотографии катализатора CoPt/SiO_2 после каталитических испытаний в течение 1 (а), 22 (б) и 150 (в) часов [86]

Увеличение времени синтеза до 22 часов (рис. 1.3б) приводит только к незначительному укрупнению частиц кобальтсодержащей фазы. В более ранних исследованиях [88–90] было выдвинуто предположение, что спекание кобальтсодержащих частиц в пропиточных катализаторах происходит в начальный момент реакции, что не находит подтверждения в данной работе. Однако, проведение каталитических испытаний в течение 150 часов действительно приводит к формированию очень крупных агломератов кобальтсодержащей фазы (размером до 130 нм, рис. 1.3в), которые вероятно состоят из нескольких индивидуальных наночастиц.

Co/TiO₂

Авторы [91] изучали поведение катализатора Co/TiO₂ в СФТ (Т = 250–300°C, P = 0,1 МПа, CO/H₂ = 1/2) и сделали вывод о том, что именно применение TiO₂ в качестве носителя явилось определяющим фактором повышения селективности катализатора в образовании углеводородов C₁–C₄ до необычных значений 60–75%, а также образования значительного количества спиртов C₁–C₅ — до 22%.

В работе [92] авторы исследовали отдельные частицы катализатора Co/TiO₂ (10 и 15 мас. % Co) методом просвечивающей рентгеновской микроскопии с разрешением 30 нм. Методом рентгеновской дифракции было установлено, что в приготовленном катализаторе кобальт присутствует в виде частиц Co₃O₄ со средним размером 18 нм. Томографическое элементное картирование показало, что кобальт сосредоточен в центре каталитических частиц и полностью окружен оболочкой из TiO₂.

Авторы [93] изучали влияние условий восстановления на поведение катализатора 10 мас. % Co/TiO₂ в синтезе Фишера–Тропша. Температуру активации варьировали от 250 до 400°C, в качестве восстанавливающего газа использовали водород и синтез-газ с соотношением H₂/CO = 2. Авторы отмечают, что катализатор, восстановленный в токе синтез-газа проявляет более высокую активность в синтезе Фишера–Тропша, более низкую селективность образования главного побочного продукта реакции — метана, а также более высокую селективность образования углеводородов C₅₊ по сравнению с катализатором, восстановленным в атмосфере водорода. Они объясняют это более высокой степенью восстановления катализатора и лучшей дисперсностью активных центров, реализуемых при восстановлении в токе синтез-газа.

Co/Al₂O₃

В работе [94] авторы показали, что размер кристаллитов Co₃O₄, полученных при приготовления пропиточного катализатора 20%Co/Al₂O₃, преимущественно определяется размером пор носителя Al₂O₃. При этом крупные частицы кристаллитов, расположенные в широких порах носителя, достаточно легко восстанавливаются до металлической фазы, в то время как мелкие и расположенные в узких порах, делают это заметно хуже. Также, была найдена корреляция между размером пор носителя, размером образующихся кристаллитов и селективностью образования углеводородов C₅₊: увеличение размера пор носителя приводило к заметному увеличению селективности образования целевого продукта.

Авторы [79] изучали влияние содержания кобальта в катализаторе на основе Al₂O₃, а также условий термообработки на степень взаимодействия активного металла с носителем. Показано, что при содержании кобальта ≤5 мас.% он полностью диффундирует

в решетку оксида алюминия по данным РФЭС. При этом на поверхности катализатора были обнаружены фазы Co_3O_4 и шпинели CoAl_2O_4 .

Авторы [95] исследовали в синтезе Фишера–Тропша каталитические свойства системы $\text{Co}/\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. Согласно данным, полученным методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, CoAl_2O_4 на поверхности Al_2O_3 эффективно ослабляет взаимодействие нанесенного кобальта с Al_2O_3 , что выражается в увеличении степени восстановления кобальтовой фазы (по данным ТПВ) и активности катализатора. При этом селективность образования метана уменьшалась, а селективность образования углеводородов C_{5+} и стабильность катализатора — увеличивалась.

Авторы [96] исследовали влияние способа приготовления катализатора $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на особенности микроструктуры кобальтсодержащей фазы. Показано, что при прокаливании катализатора на воздухе образуются заметно более крупные кристаллиты оксидов кобальта, чем при прокаливании катализатора в токе водорода. При этом первый катализатор оказался существенно менее активным в синтезе Фишера–Тропша поскольку, с одной стороны, кобальтсодержащая фаза имела более крупные размеры, а с другой, проявляла заметное взаимодействие с носителем, что подтверждено данными ТПВ

В работе [97] показано, что существует связь между размером частиц кобальтсодержащей фазы и селективностью образования углеводородов C_{5+} при использовании различных оксидов алюминия в качестве носителя. Размер частиц кобальтсодержащей фазы составлял от 2 до 14 нм. Селективность образования целевого продукта была наибольшей в присутствии кристаллитов оксидов кобальта размером 8–9 нм при минимальной селективности образования метана. Таким образом, данный размер частиц, по мнению авторов, является оптимальным для проведения синтеза Фишера–Тропша для катализаторов, носителем активной фазы которых является оксид алюминия.

1.2.2 Цеолиты

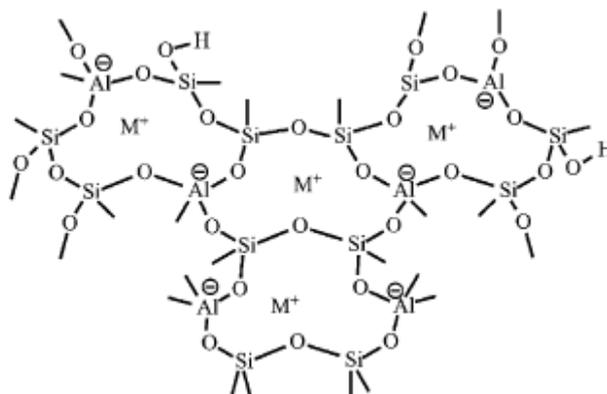
Помимо традиционных оксидных носителей в СФТ могут быть использованы цеолиты, которые позволяют влиять на классическое молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза за счет протекающих на брэнстедовских кислотных центрах превращений образовавшихся в СФТ углеводородов [98–105]. Известно, что получаемые в синтезе Фишера–Тропша углеводороды или их интермедиаты могут подвергаться вторичным превращениям в присутствии твердых кислот, к которым относятся смешанные оксиды и цеолиты [106–108]. В частности, нанесение на цеолит активного металла приводит к формированию активных центров двух типов — металлсодержащих и кислотных, которые способны проявлять собственную активность в условиях СФТ.

Использование цеолитов в качестве носителя открывает широкие возможности для создания эффективных каталитических систем, позволяющих получить синтетическую нефть напрямую, минуя дополнительную стадию гидропереработки, поэтому остановимся на рассмотрении их свойств подробнее.

Цеолиты — микропористые молекулярные сита, для которых характерна упорядоченная и регулярная пористая структура, состоящая из полостей и каналов строго определенных форм и размеров. Это водные алюмосиликаты (природные, а также синтетические минералы), подвергшиеся удалению воды с обязательным сохранением кремнеалюмоокислородного каркаса [109].

Общий химический состав цеолитов записывается как $M_{x/n}(AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y \cdot zH_2O$, где M – катионы с валентностью n , z – число молекул воды, а отношение y/x для различных видов цеолитов может изменяться в пределах 1–5. Катионы K, Na, Mg, Ba, Ca, которые могут располагаться в полостях цеолитов и таким образом компенсировать отрицательные заряды алюмоокислородных тетраэдров, называют обменными [110].

Структура цеолита состоит из системы соединенных вершинами тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$, связанных друг с другом атомами кислорода [111]:



Основой всех минералов группы цеолитов является трехмерный алюмокремнеокислородный каркас, который образует упорядоченную систему каналов и полостей. Молекулы воды, а также щелочные/щелочноземельные катионы, располагающиеся в полостях цеолита, могут быть удалены или замещены дегидратацией/ионным обменом [112]. Лишенный воды цеолит сохраняет исходный каркас и представляет собой микропористую кристаллическую «губку», объем пор которой составляет до 50% объема каркаса цеолита, которая является высокоактивным адсорбентом [113]. Входные отверстия характеризуются диаметром 3–10 Å и обеспечивают молекулярно-ситовый отбор сорбированных молекул [114].

Размер пор играет определяющую роль в формировании свойств цеолита. Различают цеолиты, характеризующиеся микропорами малых (3–5 Å), средних (5–7 Å), больших (7–9

Å) и ультрабольших (9–13 Å) размеров [115]. Размеры пор цеолита зависят от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и типа катионов, входящих в его состав и поэтому могут варьироваться в пределах структурного типа [109]. Активность и стабильность цеолитсодержащих катализаторов определяется главным образом модулем (мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в кристаллическом каркасе) цеолита, размерами и строением полостей и каналов цеолита и матрицы, а также наличием в цеолите катионов, отличных от щелочных и щелочноземельных металлов, или отсутствием катионов (например, декатионированная H-форма цеолита).

Цеолиты обладают активными центрами 4 основных типов: кислоты Льюиса, кислоты Бренстеда, основные центры, окислительно-восстановительные центры. Сила различных центров определяется их строением, локализацией в структуре цеолита и ближайшим окружением. Кислотные центры Бренстеда возникают при замещении атомов кремния Si^{4+} в кремниво-кислородной решетке на атомы алюминия Al^{3+} или другие трехвалентные элементы. Считается, что в СФТ активность во вторичных превращениях углеводородов обеспечивают центры именно этого типа [105]. Кислотные центры Льюиса образуются при введении координационно-ненасыщенных атомов (Al, Zn, Sn) как в структуру каркаса, так и при образовании соединений включения. Основные центры характерны для щелочных/щелочноземельных цеолитов — они обеспечиваются основными атомами кислорода решетки или находящимися во внерешеточном пространстве частицами основных оксидов/гидроксидов щелочных/щелочноземельных металлов. Окислительно-восстановительные центры возникают на атомах переходных металлов, входящих в каркас цеолита, а также при образовании различных соединений включения (частицы металлов, оксидов, металлокомплексы и т.д.).

Кислотность цеолитов обеспечивает их высокую активность в реакциях изомеризации и крекинга [116–118] в избытке водорода при умеренно высоких давлениях, что объясняет их широкое применение в различных гетерогенно-каталитических процессах. Так, цеолит Beta применяют в реакции алкилирования бензола пропиленом с образованием кумола [119]. Цеолиты типа ZSM-5 используют для селективного крекинга линейных парафинов [120, 121]. В работе [122] предлагается введение цеолита ZSM-5 в состав катализатора СФТ для гидрокрекинга образующихся тяжелых углеводородов. Цеолит Mordenite используется в качестве компонента коммерческого катализатора скелетной изомеризации парафинов $\text{C}_4\text{--C}_6$ [123, 124]. Цеолиты типа Y традиционно используют для гидрокрекинга, направленного на селективное образование компонентов бензиновой фракции. Введение цеолита в состав катализатора СФТ обеспечивает

увеличение срока его службы, а также снижение температуры синтеза и гидропереработку образующихся традиционно высокомолекулярных углеводородов.

Особенности структуры и свойств цеолитов определяют их использование в качестве компонента катализаторов синтеза Фишера–Тропша, предназначенных для одностадийного получения синтетической нефти, не содержащей тяжелых углеводородов (восков) [125]. Введение цеолитов в каталитические системы синтеза Фишера–Тропша приводит к существенному и неоднозначному изменению селективности процесса по узким группам углеводородов и связанным с ним отклонениям распределения продуктов от классического распределения Шульца–Флори–Андерсона [126]. Структура цеолитов позволяет ограничивать длину образующейся углеводородной цепи за счет упорядоченных полостей и каналов, размер которых соизмерим с размером молекул углеводородов. Кроме того, обладая кислотными свойствами, цеолиты интенсифицируют протекание вторичных реакций крекинга и изомеризации углеводородов. Таким образом, цеолиты получили оправданный интерес для использования в качестве компонента катализатора синтеза Фишера–Тропша для прямого получения синтетической нефти.

Цеолиты как носители каталитических систем обладают существенным недостатком, а именно наличием лишь микропористости, что накладывает существенные ограничения на массообмен внутри слоя катализатора. Поэтому современным направлением является модифицирование цеолитов с целью создания мезопористости, которая позволила бы улучшить массообмен, следовательно, и активность катализатора. Авторы [101] отмечают, что кислотно-основная обработка цеолита типа ZSM-5 приводит к появлению мезопор, что благоприятно влияет на каталитические характеристики нанесенного катализатора: увеличивается селективность образования бензиновой фракции (C_5 – C_{11}), однако это сопровождается увеличением интенсивности метанообразования. В работе [127] был синтезирован мезопористый цеолит типа ZSM-5, обладающий бимодальной структурой. Кобальтовый катализатор на его основе характеризовался преимущественным образованием углеводородов фракции C_5 – C_{18} и достаточно низкой селективностью образования метана. Кроме того, такой катализатор показал самую низкую скорость деактивации, что авторы объясняют стабилизацией частиц кобальтсодержащей фазы в присутствии пор двух размеров.

1.2.3 Теплопроводящие носители

В последнее время исследователи все больше внимания уделяют теплопроводности носителя для обеспечения эффективного отвода выделяющегося в ходе реакции тепла [28, 29, 59, 128–132]. Эффективный теплоотвод является критически важным параметром,

поскольку неравномерное распределение температуры в слое катализатора и образование горячих пятен приводит к снижению селективности образования целевого продукта, быстрой деактивации и термической нестабильности (неконтролируемым перегревам) катализатора [28–33, 61]. Способность носителя отводить образующееся тепло обеспечивается не только его теплопроводностью, а также наличием мезо- и макропор [130, 133], которые обеспечивают тепло- и массоперенос и снижают диффузионные ограничения. Одним из способов улучшения теплопроводности катализаторного слоя является использование в качестве носителя структурированных блоков или пенометаллов или других высокотеплопроводящих веществ, например, карбида кремния или углеродных нанотрубок (carbon nanotubes, CNT) [59, 60, 128–132]. Основными недостатками являются их низкая удельная активность и сложность нанесения активного компонента. Классическими представителями носителей с повышенной теплопроводностью являются карбид кремния и углеродные нанотрубки, поэтому остановимся более подробно на рассмотрении их особенностей.

Сформированный пористый карбид кремния обладает высокой химической стойкостью, теплопроводностью и прочностью, что является благоприятным для формирования катализатора на его основе, а также его поверхность является гидрофобной [134]. Авторы сообщают о достижении теплопроводности пористых носителей SiC 1–2 Вт/(м·К) [135] и 3–5 Вт/(м·К) [136] в зависимости от пористости образца. Для сравнения, теплопроводность таких традиционных носителей, как SiO₂ и TiO₂ составляет всего 0,014 и 0,05 Вт/(м·К) соответственно [137]. Авторы [28] сообщают о том, что теплопроводность носителя играет критическую роль в условиях низких скоростей подаваемого в реактор синтез-газа (порядка 10⁻⁴–10⁻³ м/с), что осуществляется в большинстве лабораторных установок, в то время как при достижении потока газа порядка 0,5 м/с природа носителя становится менее значимой. Однако, при увеличении диаметра реактора, вклад теплопроводности носителя вновь становится значимым.

В работе [130] авторы сравнивали поведение катализатора Co/SiC с традиционным катализатором Co/Al₂O₃ (содержание кобальта составляло 30 мас.% для обоих образцов) в синтезе Фишера–Тропша. Согласно представленным данным, конверсия CO в присутствии катализатора Co/SiC была несколько ниже зафиксированной в присутствии катализатора Co/Al₂O₃ (71 и 77% соответственно), однако при этом колоссально отличалась селективность образования углеводородов C₅₊ — 85% в присутствии катализатора Co/SiC против 54% в присутствии традиционного катализатора. Авторы связывают это с более высокой теплопроводностью SiC по сравнению с Al₂O₃, что позволяет предотвратить

образование горячего пятна в слое катализатора, улучшая теплоотвод от активных центров катализаторного слоя [137].

В работе [72] исследовали активность в синтезе Фишера–Тропша кобальта, нанесенного на различные носители в условиях реакции выше 235°C. Было установлено, что активность катализаторов возрастает в ряду $\text{Co/TiO}_2 < \text{Co/Al}_2\text{O}_3 < \text{Co/SiC}$. Помимо увеличения конверсии CO, катализатор Co/SiC характеризовался образованием более тяжелых углеводородов по сравнению с традиционным катализатором Co/Al₂O₃. Такие же результаты были получены авторами [130].

В работе [60] приведены примеры применения в СФТ различных структурированных катализаторов, в частности содержащих углеродные нанотрубки. Катализаторы характеризовались высокой (80%) селективностью образования углеводородов C₅₊, конверсия CO при этом была не ниже 42%. Авторы делают вывод о том, что комбинация низких диффузионных ограничений с высокой теплопроводностью обеспечивают перспективу применения таких катализаторов в СФТ, организованном в реакторе со стационарным слоем.

Авторы работы [138] исследовали поведение катализаторов Co/CNT и Co/Al₂O₃ в синтезе Фишера–Тропша (1 атм, 220°C, H₂/CO = 2). Показано, что при использовании Al₂O₃ в качестве носителя, проявляется более сильное взаимодействие между наносимым кобальтсодержащим компонентом и оксидом, чем в случае использования углеродных нанотрубок. Кроме того, использование углеродных нанотрубок приводило к увеличению степени восстановления кобальта, его дисперсности и площади поверхности активного компонента, при этом размер кристаллитов кобальтсодержащей фазы уменьшался. Вышеперечисленное приводило к значительному увеличению конверсии CO и селективности образования углеводородов C₅₊ в присутствии катализатора Co/CNT.

В работе [139] сравнивали активность катализаторов 20 мас.% Co/CNT и Co/Al₂O₃ в синтезе Фишера–Тропша (220°C, 2МПа, 720 ч). Установлено, что основная причина потери активности через 720 часов синтеза — образование смешанных оксидов $x\text{CoO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ в случае катализатора Co/Al₂O₃ и — спекание частиц, приводящее к их укрупнению в случае катализатора Co/CNT, что является менее благоприятным.

Авторы [140] предлагают использовать порошок металлического алюминия как носитель кобальтового катализатора СФТ. Кобальт наносили на мелкодисперсный порошок металла методом пропитки. Полученный порошковый катализатор разбавляли кварцем в соотношении 1:3 и исследовали в синтезе Фишера–Тропша (160–210°C, 1 атм). Полученный катализатор обладает высокой селективностью образования целевого продукта и характеризуется стабильной работой, что обеспечивается его высокой теплопроводностью.

1.2.4 Композитные носители

Помимо традиционных однокомпонентных носителей, перспективным направлением развития технологии является использование композитных носителей, каждый компонент которых выполняет собственную функцию [105]. Различные компоненты при этом формируют на стадии приготовления катализатора единую систему, которая удовлетворяет заданным требованиям и совмещает в себе несколько ключевых функций носителя.

Авторы [141, 142] предлагают использовать композитный носитель $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Al}$ типа ядро-оболочка в синтезе Фишера–Тропша. Носитель $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Al}$ готовили методом коррозии — травлением порошка металлического алюминия NaOH , в результате образовывалась упорядоченная макро-мезопористая структура, состоящая из внутреннего слоя металлического алюминия и внешнего — Al_2O_3 . Кобальт наносили на полученный композит пропиткой. Коэффициент теплопроводности композита $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Al}$, измеренный методом лазерной вспышки, практически в 30 раз выше, чем у традиционного $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В каталитических испытаниях СФТ авторы наблюдали увеличение конверсии CO и селективности образования целевого продукта, а также снижение метанообразования в присутствии композитного катализатора. При этом термическая устойчивость слоя катализатора повышалась.

В работе [143] изучали мезопористые композиты H-ZSM-5 –углерод в качестве носителей для кобальтового катализатора СФТ. Полученный катализатор характеризовался более высокой активностью, селективностью образования углеводородов бензиновой фракции (C_5 – C_9) и более низким образованием метана, чем катализатор сравнения $\text{Co}/\text{H-ZSM-5}$. Авторы объясняют это более слабым взаимодействием металл-носитель в присутствии углерода, что подтверждается данными XPS. В то же время, углерод влияет на силу и активность кислотных центров цеолита.

1.3 Кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша

Кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша справедливо зарекомендовали себя как наиболее селективные в образовании углеводородов топливного назначения, поскольку в их присутствии практически не образуются кислородсодержащие и ароматические соединения. Кроме того, они являются первыми, нашедшими применение в промышленности [15, 37]. Применяемые в промышленности катализаторы содержат 15–30 мас. % кобальта, часто промотированного небольшим количеством благородного металла [3, 21, 22, 144], и нанесенного пропиткой на носитель, обладающий достаточной удельной поверхностью, гидротермальной и механической стойкостью. Традиционные катализаторы

СФТ, в которых активный металл нанесен на оксиды алюминия, кремния или титана, к настоящему времени уже тщательно изучены по своей морфологии, размеру частиц металла и его степени восстановления.

Созданием новых кобальтовых катализаторов СФТ занимаются специализированные компании по разработке носителей и катализаторов, а также многие нефте- и газоперерабатывающие компании [62], среди которых BASF [145], Shell [56, 146], Johnson Matthey, Sasol [147], Chevron [100], Haldor Topsoe, BP [148] и многие другие [4]. Основная цель, как правило, это увеличение активности катализатора [149, 150], которое обеспечивают различными способами, например, оптимизацией условий активации и синтеза, модифицированием носителя или введением промотирующих добавок [72, 149, 151, 152]. Важной задачей также является увеличение стабильности, селективности и длины углеводородной цепи [98, 100, 149, 150], поскольку реализованные в промышленности технологии ХТЛ направлены на получение восков. Так, группа ученых из Южно-Российского государственного политехнического университета имени М.И. Платова активно занимается разработкой современных катализаторов СФТ для селективного производства церезинов (углеводородов C_{35+}) и поиском новых технологических решений для увеличения производительности процесса [153, 154].

1.3.1 Традиционные кобальтовые катализаторы СФТ

Традиционные кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша представляют собой системы, в которых активный компонент распределяют на гранулированном носителе, чаще всего методом пропитки солью кобальта [105]. Носитель катализатора представляет собой пористый инертный (или малоактивный) материал, служащий для стабилизации на его поверхности частиц металлосодержащей фазы.

На свойства катализатора СФТ оказывает влияние способ введения активного металла в состав катализатора [155]. Классическим и самым распространенным методом введения активного металла в состав катализатора является пропитка носителя растворами соединений кобальта, сушка и прокаливание для разложения соединений кобальта в смесь оксидов. Одним из основных вопросов приготовления катализатора является выбор источника активного металла, среди которых наиболее часто используют нитраты, ацетаты, цитраты аммония или карбонилы кобальта, и растворителя, в качестве которого могут быть использованы вода, спирты, кетоны или их смеси. Выбор источника кобальта и растворителя влияет на средний размер частиц оксидов кобальта, образующихся после разложения. Традиционно, предпочтительной является пропитка носителя водными

растворами нитрата кобальта. При проведении пропитки следует учитывать наличие кристаллизационной воды, которая высвобождается из ряда соединения кобальта.

Процесс приготовления катализатора подразумевает различные превращения кобальтсодержащего компонента, изучение этих процессов может позволить связать каталитическую активность и селективность активных центров с их физико-химическими свойствами. При изучении процесса разложения шестиводного нитрата кобальта в атмосфере аргона методом дериватографии авторы [156] показали, что в диапазоне температур 50–150°C происходит серия последовательных отрывов молекул воды, приводящих к образованию безводного нитрата кобальта. При дальнейшем повышении температуры до 180°C происходит его разложение до оксида Co_2O_3 . При достижении 265°C оксид Co_2O_3 превращается в Co_3O_4 . Дальнейшее разложение Co_3O_4 до CoO происходит при температурах вплоть до 900–970°C. Наиболее стабильным оксидом, образующимся при разложении $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на воздухе, является Co_3O_4 [156], обладающий структурой нормальной шпинели различной степени упорядоченности (Co^{2+} занимают тетраэдрические, а Co^{3+} — октаэдрические позиции).

Металлический кобальт может существовать в 2 различных аллотропных модификациях: гранцентрированной кубической (fcc) и гексагональной плотноупакованной (hcp) [157]. В нескольких работах [89, 158, 159] изучалось влияние кристаллографической структуры металлического кобальта на каталитические свойства катализатора. Было показано, что hcp Co^0 более активен, но менее селективен в образовании длинноцепочечных алканов по сравнению с fcc Co^0 , однако, реальная структура всегда является смесью обеих фаз с дефектами упаковки [158, 160]. Температура восстановления катализатора влияет на образование того или иного аллотропа: hcp Co^0 термодинамически более устойчив при температурах до 422°C, а fcc Co^0 образуется свыше этой температуры [159], хотя температуры этих переходов также зависят от размера частиц.

1.3.2 Катализаторы, содержащие скелетный кобальт

Помимо нанесенных катализаторов в синтезе Фишера–Тропша активны катализаторы, содержащие так называемый скелетный кобальт или кобальт Ренея, свойства которых отличаются от свойств катализаторов, полученных методом пропитки [161]. Скелетный кобальт получают удалением алюминия или кремния из их стехиометрических сплавов с кобальтом [162]. В результате образуется высокоактивный, но пирофорный металл, состоящий из микронного размера частиц и обладающий развитой пористой структурой и высокой (до 100 м²/г) удельной поверхностью [163], который требует специальных условий пассивации. Развитая удельная поверхность в сочетании с дефектами

структуры кристаллитов скелетных металлов приводят к повышению их активности в химических реакциях [163], что выражается, например, в снижении температуры реакции жидкофазного процесса на 20–40°C по сравнению с нанесенными катализаторами [164].

Катализаторы на основе скелетного кобальта были исследованы в синтезе углеводородов из CO и H₂ практически сразу после их открытия на начальном этапе развития синтеза Фишера–Тропша в 1934 году. Они обладали недостаточной активностью, по сравнению с применяемыми в то время промышленными катализаторами, а также характеризовались рядом недостатков: высоким содержанием активного компонента, низкой удельной активностью (рассчитанной на единицу веса металла), высоким удельным весом, низкой производительностью и пирофорностью, затрудняющей производство и хранение катализатора [161]. Поскольку во время первых испытаний не было найдено преимуществ данных систем перед более удобными и легко получаемыми, например, методом пропитки, они в течение длительного времени были забыты. В 60-х годах была сделана попытка вернуться к изучению скелетных катализаторов, однако в результате исследований был сделан вывод о том, что традиционный пропиточный катализатор все же является более предпочтительным [165]. Следующая попытка использовать системы на основе скелетного кобальта была сделана в 90-х годах при совершенствовании и разработке новых методов приготовления исходных сплавов металла, а также оптимизации процессов выщелачивания и пассивации [166].

Преимущество скелетного кобальта — его высокая собственная теплопроводность, обусловленная особой структурой металлической фазы. Попытки увеличить теплопроводность катализаторов синтеза Фишера–Тропша с целью создания высокопроизводительного катализатора в настоящее время привели к разработке и созданию новых систем, содержащих скелетный металл [167–170].

1.3.3 Кобальт-цеолитные катализаторы СФТ

Совмещение катализатора синтеза Фишера–Тропша и цеолита в единой системе привело к созданию так называемых бифункциональных катализаторов [98–100, 117, 163–173], позволяющих в одну стадию селективно получать синтетическую нефть, что избавляет технологию ХТЛ от необходимости применения 3 стадии гидропереработки углеводородов и делает ее более перспективной по сравнению с ранними вариантами [105]. Длинноцепочечные углеводороды, образовавшиеся СФТ на кобальтсодержащих активных центрах, могут крекироваться на кислотных центрах Бренстеда цеолита, образуя жидкие углеводороды топливного ряда [47, 106–108, 174, 175] или изомеризоваться/алкилироваться,

увеличивая октановое число смеси продуктов за счет образования разветвленных алканов [106, 108, 175, 176].

Наиболее часто обсуждаемые вторичные реакции на цеолитсодержащих катализаторах синтеза Фишера–Тропша [105] — гидрокрекинг и гидроизомеризация [107, 108, 174], реже — алкилирование [176] и олигомеризация [106], а также крекинг и изомеризация [104, 175, 177–179]. В процессах нефтепереработки гидрокрекинг углеводородов с высокой молекулярной массой протекает при высоких температурах (400–550°C) и избыточном количестве водорода [47, 180], в то время как крекинг и изомеризация протекает при более мягких условиях (200–250°C), близких к условиям СФТ [181]. Для понимания процессов, протекающих на поверхности бифункциональных катализаторов, необходимо изучить механизмы превращений, протекающих на металлсодержащих центрах, активных в СФТ и кислотных центрах цеолитов (см. главу 1.4).

Классические цеолитсодержащие катализаторы синтеза Фишера–Тропша можно разбить на три группы в зависимости от метода приготовления [105]: 1) физические смеси (смесь порошков (или гранул) катализатора СФТ и цеолита, как правило разбавленных инертном) [178, 179, 182, 183]; 2) капсулированные катализаторы (цеолит — внешняя оболочка катализатора СФТ) [171, 172, 177, 184–186] и 3) пропиточные катализаторы (цеолит выполняет функцию носителя для кобальтсодержащего компонента) [98–100, 102, 103, 164–167, 176, 180, 181, 184, 185, 187].

Существующие направления разработок бифункциональных катализаторов (физические смеси, капсулированные и пропиточные катализаторы) представляют практический и теоретический интерес и занимают определенную нишу в данной области [105]. Каждая из групп обладает как определенными преимуществами, так и определенными недостатками. Изучение в СФТ физических смесей катализатора и цеолита играет огромную роль для получения новых знаний о механизме превращений углеводородов. Кроме того, послойная загрузка гранул катализатора СФТ и цеолита может быть успешно реализована в промышленном масштабе [105]. Капсулированные катализаторы позволяют контролировать интенсивность и соотношение между реакциями роста углеводородной цепи и ее участия во вторичных превращениях, что позволяет управлять составом образующейся смеси продуктов синтеза. Однако такие катализаторы сложны в приготовлении, что затрудняет их промышленное применение. В свою очередь, пропиточные гранулированные катализаторы СФТ на основе цеолитов легки в приготовлении и относительно дешевы, что открывает перспективы для применения в промышленности.

Авторы [100] сообщают о создании пропиточного гранулированного катализатора (размер гранул 0,8–1,6 мм) для промышленной реализации технологии Chevron Gas Conversion Catalysis, позволяющей получать синтетическую нефть, не требующую гидрооблагораживания. Предложен пропиточный кобальт-рутениевый катализатор, носителем которого является гранулированный цеолит (ZSM-5, ZSM-12). Катализатор содержит 7,5 мас. % кобальта и 0,19 мас. % рутения. В присутствии цеолита ZSM-12 (205–235 °С, 0,5–3,0 Мпа, $H_2/CO = 1-2$) образуется наибольшее количество целевой дизельной фракции C_9-C_{19} , в то время как катализатор на основе цеолита ZSM-5 производит больше легких газообразных углеводородов, и средняя молекулярная масса продуктов снижается [100]. Интересно отметить, что авторы делают предположение о том, что образование спиртов, часто наблюдаемое в присутствии традиционных катализаторов СФТ, подавляется в присутствии бифункционального катализатора за счет дегидратации на кислотных центрах цеолита.

В отдельную группу следует выделить цеолитсодержащие композитные гранулированные катализаторы, которые объединяют в своем составе несколько функций, характерных для носителей, например, увеличенную теплопроводность, наличие кислотных центров и развитую пористую систему [61–63, 100, 105, 125, 133, 188, 189], тем самым обеспечивая потенциал для разработки новых высокопроизводительных систем. Кроме того, такие системы позволяют увеличить вероятность контакта образующихся углеводородов с кислотными центрами цеолита (сравнивая с физическими смесями) без снижения интенсивности массообмена (сравнивая с капсулированными системами).

В работе [61] предложено использовать порошки алюминия, меди или цинка в качестве теплопроводящей добавки кобальтсодержащего композитного катализатора СФТ. Авторами показано, что только порошок алюминия обеспечивает формирование теплопроводящего скелета, что позволяет повысить активность катализатора. Введение порошков меди и цинка в состав катализатора не обеспечивает формирования теплопроводящего каркаса, кроме того, эти металлы обладают собственной каталитической активностью в условиях СФТ, негативно влияя на состав образующихся углеводородов.

В работе [188] предложен способ отвода тепла, выделяющегося в СФТ, основанный на применении композитного носителя, содержащего терморасширенный графит в качестве теплопроводящей добавки. Полученный катализатор был успешно испытан в однотрубном реакторе промышленного размера (внутренний диаметр 12 мм, длина 6000 мм) и продемонстрировал устойчивую работу при высоких объемных скоростях синтез-газа, характеризуясь высокой конверсией CO , а также производительностью и селективностью образования жидких углеводородов.

Авторы [189] использовали пудры металлического алюминия разных видов и размеров в качестве теплопроводящей добавки гранулированного Со-цеолитного катализатора СФТ. Установлено, что размер частиц исходного порошка теплопроводящей добавки определяет теплопроводящие свойства синтезированного композита: чем больше размер частиц исходного порошка металлического алюминия, тем выше коэффициент теплопроводности сформованного носителя. Пористая система при этом зависела в первую очередь от формы частиц (сфера или чешуйка) и производителя порошка алюминия. По результатам исследования наиболее перспективным для применения является порошок металлического алюминия в виде чешуек марки ПАП-2 производства компании РУСАЛ.

Важной проблемой промышленной реализации СФТ является потеря активности катализатора с течением времени, то есть деактивация [33]. Деактивация катализаторов СФТ хорошо изучена и объясняется различными причинами, а в некоторых случаях — комбинацией нескольких причин [31–33, 86, 153, 190–202]. Например, авторы [190] объясняют деактивацию кобальтового катализатора СФТ как следствие снижения количества доступных поверхностных металлических активных центров из-за блокирования образующимися восками. Однако, авторы отмечают, что введение кислотных центров в состав катализатора увеличивает срок его службы, поскольку образующиеся воски крекируются и освобождают поверхность. Деактивация катализаторов может происходить вследствие отравления каталитическими ядами, окисления активной кобальтсодержащей фазы водой, образующейся в СФТ [191–193], формирования карбидов кобальта [194–196]. Также известен механизм деактивации катализаторов из-за агломерации кластеров кобальтсодержащей фазы [86, 193, 197], что может быть связано с ее взаимодействием с носителем [193, 198, 199]. В условиях СФТ также возможно блокирование кобальтсодержащих кластеров углеродными отложениями [33, 193, 200, 201] или тяжелыми углеводородами [153, 190, 193, 202].

В работе [32] предложен композитный кобальтовый катализатор, обеспечивающий низкую скорость снижения активности при длительных ресурсных испытаниях. Катализатор содержит теплопроводящую добавку — терморасширенный графит — для обеспечения эффективного отвода тепла реакции и цеолит H-Beta — чтобы избежать накопления восков на активной поверхности. Катализатор был испытан в течение 2200 ч непрерывного синтеза в промышленном реакторе, снижение активности при этом составило 13%, однако было обнаружено укрупнение кластеров кобальта в 3–5 раз, что, вероятно, является причиной деактивации. Показано, что воски не блокируют пористую структуру катализатора.

Авторы [33] изучали влияние углеродных отложений на поверхности катализатора СФТ на его каталитические и физико-химические свойства. Для этого был приготовлен модельный катализатор, имитирующий блокирование поверхности углеродными соединениями, и испытан в синтезе при промышленных условиях. Сопоставительное сравнение исходного и модельного катализатора показало, что отложение углерода оказывает влияние на пористую систему, существенно снижая объем пор и вызывая возникновение диффузионных ограничений при транспорте реагентов и продуктов синтеза. При этом блокирование кобальтсодержащих центров происходит на «физическом» уровне, не затрагивая химические свойства кластеров, что позволяет использовать окислительно-восстановительную регенерацию для восстановления активности катализатора [31].

1.4 Возможные механизмы реакций превращения углеводородов

Очевидно, что цеолитсодержащие катализаторы синтеза Фишера–Тропша являются бифункциональными: кобальтсодержащие активные центры катализируют синтез углеводородов из СО и Н₂, которые затем претерпевают вторичные превращения на кислотных центрах цеолитов. Состав образующейся смеси углеводородов определяется относительными скоростями реакций на кислотных и металлсодержащих центрах [126]. Для понимания механизмов образования углеводородов стоит рассмотреть превращения, протекающие на металлсодержащих и кислотных центрах, по отдельности.

1.4.1 Превращения, протекающие на кобальтсодержащих активных центрах

Механизм синтеза углеводородов из СО и Н₂ до сих пор не изучен полностью, поскольку состоит множества последовательных и параллельных превращений, которые сопровождаются образованием разнообразных промежуточных продуктов и их комплексов. Также не существует сложившегося единого мнения о структуре образующихся интермедиатов и о том, в каком состоянии находится металл в каталитически активном центре.

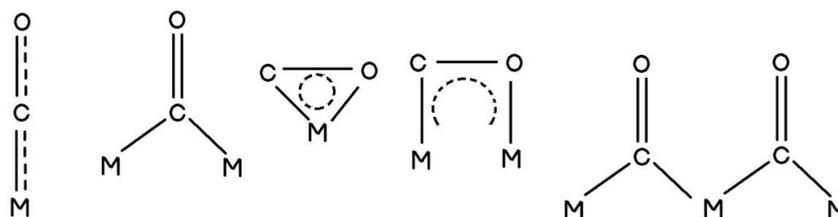
По современным представлениям механизм синтеза включает каталитические, олигомеризационные и полимеризационные стадии, основными из которых являются [14]:

1. Адсорбция реагентов на поверхности катализатора;
2. Образование активных частиц;
3. Рост углеводородной цепи;
4. Обрыв цепи;
5. Десорбция продуктов с поверхности катализатора;
6. Вторичная адсорбция образовавшихся углеводородов на поверхности катализатора;
7. Протекание вторичных или побочных реакций.

Остановимся на некоторых перечисленных выше стадиях подробнее.

Адсорбция реагентов. Катализаторы синтеза Фишера–Тропша представляют собой многокомпонентные системы, в которых активный металл может находиться в различных состояниях, таких как металлическая форма, оксиды металла, карбиды, шпинели и пр. Принято считать, что зарождение углеродной цепи начинается с одновременной хемосорбции CO и H₂ на поверхности катализатора. Считается [64, 203], что именно адсорбция CO, величина энергии которой на порядок превышает энергию адсорбции водорода, определяет каталитические свойства. Однако, водород может как напрямую реагировать из газовой фазы, так и реагировать в адсорбированной форме на поверхности катализатора в зависимости от состава катализатора и условий синтеза Фишера–Тропша [27].

Молекула CO может адсорбироваться как на металлическом, так и на оксидном компоненте катализатора по ассоциативному механизму на начальном этапе [14]. В зависимости от природы катализатора и условий проведения синтеза будут формироваться ассоциаты CO в линейной или мостиковой формах. Каждая форма при этом десорбируется в определенном температурном диапазоне — линейная форма до 250°C, а мостиковая форма свыше 250°C [35]. Молекула CO в мостиковой форме может координироваться одним или несколькими металлическими центрами:

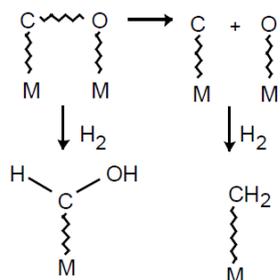


Количество и соотношение форм адсорбированных молекул CO определяется степенью заполненности *4d*-орбитали металла, а также дисперсностью частиц металла, которая в свою очередь зависит от природы носителя, способом приготовления катализатора и условиями его активации. Прочность связи адсорбированных молекул CO зависит от степени заполненности *4d*-орбитали металла: чем сильнее она заполнена, тем выше доля прочно связанной формы.

Взаимодействие CO с поверхностью металла может также сопровождаться диссоциацией адсорбированных молекул CO на энергетически богатых участках поверхности, после заполнения которых наблюдается молекулярная адсорбция CO [204–206].

Образование активных частиц. В условиях синтеза Фишера–Тропша вследствие неоднородности активных центров на каталитической поверхности может содержаться целый ряд активных частиц — C, O, CO, CO₂, H, H₂, H₂O [14]. Эти частицы могут

существовать одновременно, взаимодействуя между собой и с радикалами, образовавшимися из CO и H₂ [15, 47, 207]. При описании механизма зарождения углеводородной цепи фрагменты C₁, не содержащие и содержащие кислород принято обозначать как CH_x или CH_xO, соответственно, поскольку сложно установить стехиометрию поверхностных частиц, участвующих в полимеризации [35]:



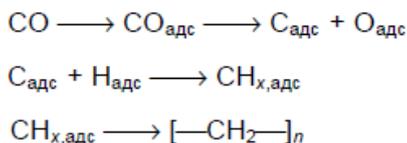
Рост углеводородной цепи можно упрощенно представить как



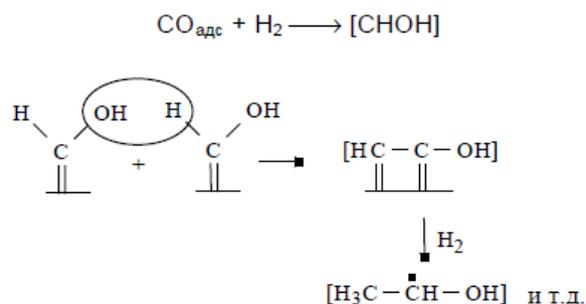
где C_{n, адс.} и C_{n+1, адс.} — адсорбированные на поверхности катализатора углеводороды или их фрагменты с числом атомов углерода *n* и (*n*+1); C_{1, адс.} — структурный поверхностный фрагмент, обуславливающий увеличение длины углеводородной цепи на один атом.

В зависимости от состава комплекса C_{1, адс.} выделяют 3 группы механизмов роста цепи [208, 209]:

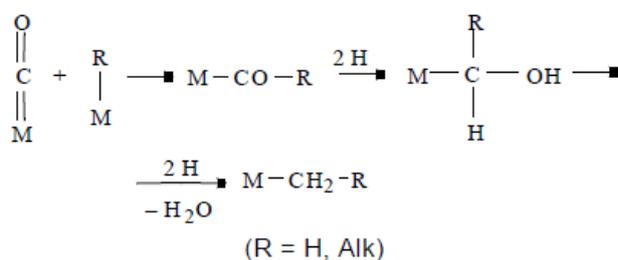
1. Диссоциативный, C_{1, адс.} не содержит кислород. Реакция начинается с диссоциативной адсорбции CO на поверхности катализатора, которая приводит к разрыву связи C–O и образованию поверхностного атома углерода, который далее подвергается частичному гидрированию с образованием реакционноспособных в полимеризации карбеновых частиц CH_x, *x* = 1–3:



2. Полимеризационно-конденсационный или гидроксиметиленовый, C_{1, адс.} содержит кислород. Гидрирование адсорбированного на каталитической поверхности CO протекает с образованием поверхностных интермедиатов CH_xO, поликонденсация которых приводит к росту углеводородной цепи за счет образования связей C–C:



3. Механизм роста цепи путем включения $C_{1, \text{ адс}} = \text{CO}$. Данный механизм рассматривается в рамках металлокомплексного катализа через карбонилирование. Адсорбированная молекула CO внедряется по связи М–С между поверхностным атомом металла и первым углеродным атомом адсорбированной им углеводородной цепи [209]:



Согласно рассмотренным механизмам, единственными продуктами синтеза Фишера–Тропша являются нормальные алканы, молекулярно-массовое распределение которых определяется закономерностями полимеризации (модель Шульца–Флори–Андерсона). Однако реальный продукт синтеза Фишера–Тропша представляет собой смесь углеводородов, содержащую алканы, изоалканы и олефины. Поэтому были сделаны попытки разработки более сложных механизмов путем комбинации основных моделей [15, 208]. Тем не менее ни один из существующих механизмов не способен описать полное распределение продуктов реакции. Многообразие реакционноспособных частиц, существующих в условиях реакции, не позволяет установить взаимосвязи между их природой и каталитическим механизмом [203, 210, 211].

Обрыв цепи может происходить при взаимодействии активных частиц, находящихся на поверхности катализатора, с растущей углеводородной цепью. Например, растущая цепь, не содержащая кислорода, может разорваться в результате β -элиминирования водорода с образованием α -олефина или в результате гидрирования молекулярным водородом с образованием линейного алкана или взаимодействием с CO_2 [212]. Кислородсодержащая цепь может оборваться при взаимодействии с H_2 или H_2O , образуя кислородсодержащие продукты.

Протекание вторичных или побочных реакций. Принято считать, что линейные алканы не способны принимать участие во вторичных превращениях в условиях СФТ на

металлических центрах [213]. Но α -алкены могут или повторно включаться в рост цепи после реадсорбции, или частично гидрироваться [214]. Повторная адсорбция алкенов приводит к увеличению вероятности роста цепи и соотношения парафины/олефины за счет снижения вероятности обрыва цепи при гидрировании [213, 215]. Вероятность протекания вторичных превращений α -олефина пропорциональна времени контакта с реагентами [213] и существенно увеличивается при увеличении числа атомов углерода в молекуле [216].

1.4.2 Превращения, протекающие на кислотных активных центрах

В реакциях вторичных превращений углеводородов, протекающих на цеолитах, важную роль играют карбкатионы, которые также иногда называют как карбениевые и карбониевые ионы [47, 174, 217]. Карбкатион может участвовать в различных реакциях, протекающих на кислотных центрах цеолитов, например, миграции двойной связи, скелетной изомеризации, алкилирования олефинов или олигомеризации олефинов с внутренней двойной связью [47, 217–219]. Кроме того, цеолиты в H-форме могут проявлять активность в реакциях перераспределения водорода, которые могут приводить к стабилизации или усилению кислотных центров [220, 221]. В результате этих реакций в составе образующейся смеси углеводородов увеличивается содержание алкенов, изоалкенов и изоалканов, а ее молекулярный вес снижается. Сила кислотных центров цеолита и структура пор определяют скорость протекания вторичных превращений углеводородов [222–224].

Вклад кислотно-катализируемых реакций в состав продуктов синтеза Фишера–Тропша достаточно велик [126], и, чтобы правильно его оценить, необходимо обратиться к литературе, посвященной механизмам превращения углеводородов на твердых кислотах. Основными механизмами вторичных превращений углеводородов, образовавшихся на металлических активных центрах, на кислотных центрах цеолита принято считать бимолекулярный, который протекает с образованием карбкатионов, и мономолекулярный (протолитический) [225–232]. Для превращений по бимолекулярному механизму характерно наличие индукционного периода, в то время как мономолекулярный механизм характеризуется его отсутствием [181]. Основные продукты мономолекулярного крекинга — парафины, в том числе метан и этан, бимолекулярного — низкомолекулярные углеводороды с преобладанием олефинов (метан, этан и этилен не образуются).

Авторы [233] исследуют возможность протекания крекинга н-гексана по бимолекулярному и олигомеризационному механизмам. В случае олигомеризационного механизма происходит алкилирование олефинов друг другом, что приводит к увеличению молекулярного веса образующегося продукта и может способствовать деактивации

катализатора. В работах [234, 235] наблюдали димеризацию и олигомеризацию олефинов, протекающие с образованием промежуточных карбениевых или алкил-карбениевых ионов.

Авторы [236] полагают, что превращения углеводородов на кислотных центрах цеолита начинаются с участием льюисовских центров, а продолжаются — на бренстедовских, что определяет бифункциональную природу катализа на цеолитах. Однако стоит помнить, что льюисовские центры не могут существовать в гидротермальных условиях СФТ. В работе [237] авторы утверждают, что мономолекулярный механизм, как и бимолекулярный, слишком упрощены и нельзя пренебрегать промежуточным комплексом карбкатионов с поверхностью цеолита.

Наиболее признанный механизм крекинга углеводородов в присутствии цеолитов в условиях синтеза Фишера–Тропша протекает через образование на кислотных центрах Бренстеда активного промежуточного продукта — карбониевого иона. Олефин, наличие которого необходимо для инициации превращений по бимолекулярному механизму, может образовываться на кобальтовом центре и далее, присоединяя протон на сильном кислотном центре Бренстеда цеолита, может образовать ион карбения, активный в реакциях скелетной изомеризации, миграции двойной связи, перераспределения водорода, алкилирования олефинов или других карбкатионов, олигомеризации [105]. В результате таких превращений увеличивается содержание непредельных и разветвленных углеводородов в составе продуктов синтеза и средний молекулярный вес продуктов снижается, позволяя получать синтетическую нефть.

Из представленного материала очевидно, что цеолиты являются неотъемлемой частью бифункциональных катализаторов синтеза Фишера–Тропша. Основная роль цеолита заключается в снижении среднего молекулярного веса углеводородов, образующихся из СО и Н₂, на кислотных центрах. Суммарный состав продуктов синтеза зависит от типа цеолита (т.е. системы и размера каналов и полостей) и его кислотности, причем доступность кислотных центров важнее их силы. Изменяя тип цеолита в составе катализатора, можно управлять составом образующейся смеси углеводородов.

Исследование взаимного влияния компонентов композитных катализаторов, также как оптимизация расположения металлических и кислотных центров, позволят создавать каталитические системы, направленные на получение углеводородов с более узким распределением по молекулярным массам. При этом состав продуктов можно контролировать, в частности, изменяя количество кислотных центров и/или их силу, которые зависят от типа цеолита и отношения Si/Al.

В настоящей работе предлагается способ приготовления нового класса бифункциональных катализаторов — композитных катализаторов синтеза Фишера–

Тропша. Кроме активных в превращении синтез-газа и углеводородов компонентов композиты содержат порошок металлического алюминия для увеличения теплопроводности и оксид алюминия как связующее. Такие гранулированные системы представляют особый интерес для промышленной реализации технологии, поскольку обладают хорошей теплопроводностью, прочностью, достаточной для использования в многотрубных реакторах, и позволяют избежать большого перепада давления в катализаторном слое. Этот прием позволяет увеличить вероятность (по сравнению с физическими смесями) контакта углеводородов, образовавшихся на металлических центрах, с кислотными центрами цеолита. Кроме того, удастся избежать снижения интенсивности массообмена, что происходит в случае капсулированных катализаторов. Такие системы не могут быть отнесены к пропиточным, поскольку источником кобальта может являться скелетный металл. Композитные системы позволяют интенсифицировать тепло- и массообмен в грануле, способствуя повышению производительности катализаторного слоя. Введение в состав композита цеолитов разного типа позволяет изменять групповой и фракционный состав образующейся смеси углеводородов. Целью настоящей диссертационной работы является создание новых эффективных каталитических систем кобальт-алюминий-цеолит, а также выявление связей между каталитической активностью и селективностью катализатора с одной стороны и физико-химическими свойствами активных центров с другой.

2. Экспериментальная часть²

2.1 Реактивы и материалы

Использованные в работе реактивы приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Используемые реактивы

Название	Производитель	Марка
Цеолит Beta	Zeolyst	CP814C
Цеолит Mordenite		CBV 21A
Цеолит Y		CBV 760
Цеолит ZSM-5	ACS Material	ZSM-5 (P-38)
Бемит	Sasol	Disperal P2
Скелетный кобальт	Приготовлен в лаборатории по оригинальной методике Грязновым К.О. выщелачиванием из сплава Co_2Al_9 (Johnson Matthey Company)	
Нитрат кобальта (II) шестиводный без никеля	Реахим	ГОСТ 4528–78
Металлический алюминий	РУСАЛ	ПАП-2, ГОСТ 5494–95
Азотная кислота (64 %)	Иреа2000	х.ч., ГОСТ 4461–77
Триэтиленгликоль		ГОСТ 601–5–88
Этанол (92%)		ГОСТ Р 52473–2005
Дистиллированная вода	Получена в лаборатории однократной перегонкой на аквадистилляторе	

2.2 Характеризация используемых порошков

В данном разделе в табл. 2.2 представлены указанные производителем характеристики использованных в работе цеолитов, а также данные об их структуре пор и кислотности, полученные из литературы. Структурный тип цеолита, его модуль (молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3) и кислотность характеризуют кислотные свойства цеолита и играют важную роль в катализе, определяя активность во вторичных превращениях и, следовательно, влияя на каталитическую активность композита. Удельная поверхность цеолита (суммарная внутренняя и внешняя поверхность, отнесенная к единице массы)

² При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

- 1) Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Синева Л.В., Мордкович В.З. Влияние способа введения кобальта в композитный цеолитсодержащий катализатор на состав продуктов синтеза Фишера–Тропша // *Нефтехимия*. – 2015. – Т. 55. – № 1. – С. 48–53;
- 2) Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Жукова Е.А., Мордкович В.З., Булычев Б.М. Фазовый состав, физико-химические и каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных систем // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2015. – Т. 10. – С. 2371–2376;
- 3) Asalieva E., Sineva L., Sinichkina S., Solomonik I., Gryaznov K., Pushina E., Kulchakovskaya E., Kulnitskiy B., Ovsyannikov D., Mordkovich V. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2020. – V. 601. – P. 117639;
- 4) Грязнов К.О., Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Комплексное сравнение высокопроизводительных кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша, содержащих теплопроводящие скелеты разных типов // *Катализ в промышленности*. – 2022. – Т. 22. – № 4. – С. 6–21

также является важной характеристикой, внося существенный вклад в удельную поверхность сформованного композита и активность всей системы. Цеолиты типа Mordenite (Mor) и ZSM-5 характеризуются существенно меньшей удельной поверхностью, чем цеолиты типа Beta и Y.

Все использованные в работе цеолиты, кроме Mor, обладают развитой трехмерной системой сообщающихся пор. Цеолиты типа Mor и ZSM-5 характеризуются наличием в структуре пор двух типов, тогда как цеолиты типа Beta и Y имеют в своей структуре только один тип крупных пор.

Таблица 2.2. Некоторые характеристики использованных цеолитов (согласно литературным и данным производителя)

Цеолит	Структурный тип	Модуль (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Удельная поверхность, м ² /г	Тип пор	Размер пор, Å	Сообщающиеся поры	Кислотность, ммоль/г
Beta	BEA	38	710	Крупные	6,5×5,6; 7,5×5,7	Да	0,93 [238]
Mor	MOR	20	500	Крупные и малые	6,5×7,0; 2,6×5,7	Нет	1,30 [239]
Y	FAU	60	720	Крупные	7	Да	0,46 [240]
ZSM-5	MFI	38	380	Средние и малые	5,4; 5,7×5,2	Да	1,42 [241]

Удельная поверхность остальных использованных в работе порошковых материалов составляла 260 м²/г для бемита, 2–4 м²/г для металлического алюминия и 16–20 м²/г для синтезированного в лаборатории скелетного кобальта.

Исследования методом оптической микроскопии позволили определить характерный размер и морфологию частиц цеолита (табл. 2.3). Измерения проводили в двух средах — нейтральной (H₂O) и подкисленной (0,5% раствор HNO₃). Водная среда характеризует исходные размеры частиц цеолита и их степень агрегации, а подкисленная среда — морфологию и размер частиц в условиях, имитирующих приготовление пасты для экструзии композита. Оценка области когерентного рассеяния (ОКР) на рентгенограммах исходных порошков цеолитов позволяет оценить характерный размер для частиц порошка.

Таблица 2.3. Морфология и размер частиц цеолитов

Цеолит	Характерный размер частиц, мкм		Морфология частиц		ОКР, нм
	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃	
Beta	1–2	1–2	Очень мелкие частицы полигональной формы, агломераты отсутствуют.	Частицы рыхлые, контуры размыты. Образование системы агломератов сложной формы.	12±0,5
Mor	2–4	2–6	Отдельные частицы неправильной формы, агломераты отсутствуют.	Отдельные частицы полигональной формы. Образование системы агломератов.	122±6
Y	4–6	2–3	Отдельные частицы неправильной формы, агломераты отсутствуют.	Более мелкие частицы полигональной формы. Заметно слипание частиц, агломераты выделить трудно.	94±4
ZSM-5	6–7	3–4	Отдельные частицы неправильной формы. Образование агломератов. Мелкие частицы 2,5 мкм.	Более мелкие частицы неправильной формы. Образование системы агломератов разных размеров.	41±2

Изменение среды с нейтральной на слабокислую при исследовании цеолита Beta не привело к видимому изменению характерных размеров частиц, однако морфология частиц изменилась — наблюдалось появление агломератов. При исследовании цеолита Mor изменение среды привело к увеличению характерного размера частиц за счет образования более крупных агломератов. Напротив, подкисление среды в присутствии цеолитов Y и ZSM-5 привело к существенному уменьшению характерных размеров частиц. При этом для всех образцов изменение среды с нейтральной на слабокислую приводило к образованию системы агломератов более сложной формы, иногда происходило размытие контуров частиц или их слипание. В целом, в подкисленной среде взаимодействие частиц цеолита друг с другом проявлялось сильнее.

Далее мы будем сравнивать характеристики исследуемых цеолитов, полученные только в слабокислой среде, поскольку они более точно характеризуют систему в условиях приготовления пасты для экструзии композитов. Цеолит типа Beta характеризовался наименьшим размером частиц (1–2 мкм). Цеолиты Y и ZSM-5 характеризовались средними значениями этого показателя (2–4 мкм), в то время как наибольший характерный размер частиц (2–6 мкм) был зафиксирован при исследовании цеолита типа Mor. Данные хорошо согласуются с характерным размером частиц исходного порошка, оцененного по ОКР: цеолит Beta также характеризовался наименьшим размером частиц (12 нм), цеолит ZSM-5 — средним размером частиц (41 нм), а цеолиты Y и Mor — наибольшим характерным размером (94–122 нм).

В табл. 2.4 представлены данные об удельной поверхности цеолитов, объеме пор и их среднем диаметре, и кислотности Бренстеда, полученные в нашей лаборатории. Порошки перед проведением исследований были предварительно прокалены при 450°C для

воспроизведения процессов, происходящим во время приготовления катализаторов на их основе (подробные методики описаны в гл. 2.3 Экспериментальной части). Кислотность цеолитов оценивали по количеству аммиака, выделившегося в диапазоне температур 300–550°C, что принято относить к сильным кислотным центрам Бренстеда. Такой метод интерпретации данных о кислотности цеолитов является более корректным, нежели использование общей кислотности, поскольку в гидротермальных условиях проведения СФТ присутствующие в цеолитах центры Льюиса либо переходят в центры Бренстеда, либо полностью теряют активность и исключаются из реакции.

Таблица 2.4. Характеристики пористой системы и кислотности Бренстеда цеолитов

Цеолит	Структурный тип	Модуль (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, Å	Кислотность Бренстеда, ммоль/г
Beta	BEA	38	568	0,35	25	0,39
Mor	MOR	20	376	0,22	24	0,16
Y	FAU	60	787	0,57	29	0,09
ZSM-5	MFI	38	332	0,28	34	0,56

Как следует из данных табл. 2.4, сила кислотных центров Бренстеда для исследованных цеолитов уменьшалась в ряду ZSM-5<Beta<Mor<Y. Измеренные экспериментально значения удельной поверхности цеолитов существенно отличались от заявленных производителем, что может быть связано с проведенной предварительной термообработкой исходных порошков цеолитов при 450°C.

На рис. 2.1 приведены микрофотографии исходных порошков цеолитов, характеризующихся, согласно данным по оптической электронной микроскопии и ОКР соответствующих рентгенограмм, наименьшим (Beta, рис. 2.1а) и наибольшим (Mor, рис. 2.1б) размером частиц. Данные растровой электронной микроскопии не позволяют наблюдать значительной визуальной разницы в видимых размерах частиц.

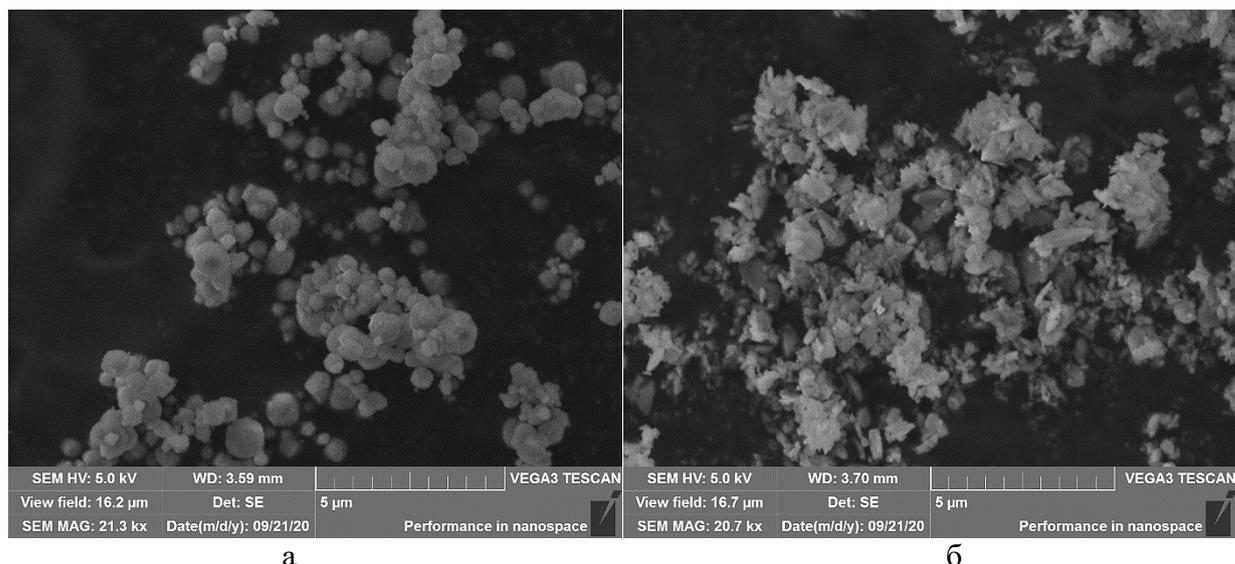


Рис. 2.1. Электронные микрофотографии порошков цеолитов Beta (а) и Mor (б)

На рис. 2.2 приведена микрофотография порошка металлического алюминия, который был использован в качестве теплопроводящего компонента. Частицы алюминия представляют собой плоские чешуйки, средним размером $20 \times 30 \times 1$ мкм.

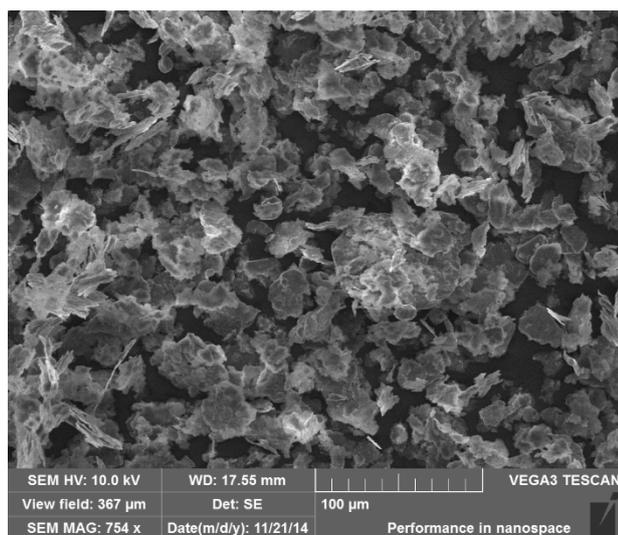


Рис. 2.2. Электронная микрофотография порошка металлического Al

2.3 Методика приготовления композитных катализаторов

В рамках данной работы было приготовлено 3 серии катализаторов (FT-12, FT-14, FT-17), которые отличались способом введения активного компонента, содержащего кобальт, на стадии приготовления композита. В рамках одной серии катализаторы отличались типом использованного цеолита (Beta, Mor, Y или ZSM-5). Также для каждой серии были приготовлены катализаторы сравнения, не содержащие цеолит, но содержащие теплопроводящую добавку. Для серии FT-12 был приготовлен катализатор сравнения, не содержащий ни цеолит, ни теплопроводящую добавку и катализатор сравнения, не содержащий теплопроводящую добавку, но содержащий цеолит. Методики приготовления

композитов были разработаны на основе технологических приемов, описанных в патентах [167, 242–244], однако были адаптированы и оптимизированы для каждой серии катализаторов в зависимости от способа введения кобальтсодержащего компонента. Состав катализаторов по приготовлению приведен в таблице 2.5.

Таблица 2.5. Состав приготовленных композитов

	Название	Тип цеолита	Способ введения Со	Состав катализатора, мас. %				
				Кобальт	Цеолит	Al метал.	Связующее	
1	FT-12-0	—	Смешение	20	0	50	30	
2	FT-12-X	—			0	0	80	
3	FT-12-XB	Beta			10	0	70	
4	FT-12-B	Beta				50	20	
5	FT-12-M	Mor						
6	FT-12-Y	Y						
7	FT-12-Z	ZSM-5						
8	FT-14-17-0	—	Пропитка композита	20	0	40	40	
9	FT-14-B	Beta			24		16	
10	FT-14-M	Mor				40		16
11	FT-14-Y	Y						
12	FT-14-Z	ZSM-5						
13	FT-17-B	Beta	Пропитка цеолита	16	25	42	17	
14	FT-17-M	Mor						
15	FT-17-Y	Y						
16	FT-17-Z	ZSM-5						

Для всех приготовленных образцов катализаторы представляют собой гранулированный пористый композит, содержащий 0–50 мас.% мелкодисперсного порошка металлического алюминия, 16–80 мас.% связующего (бемит), 0–20 мас.% мелкодисперсного порошка скелетного кобальта и 0–25 мас.% порошка цеолита (Beta, Mor, Y или ZSM-5). Композиты готовили смешением порошков в среде жидкой фазы, представляющей собой смесь дистиллированной воды, азотной кислоты, этанола и триэтиленгликоля (ТЭГ). Содержание компонентов, составляющих жидкую фазу оптимизировали для композитов различного состава. В частности, в зависимости от содержания связующего подбирали необходимое количество азотной кислоты, требуемой для его пептизации. Полученную пасту формовали методом экструзии через фильеру диаметром 2,5 мм. Скорость экструзии составляла 1,6 мм/с, давление — 0,7 МПа. После экструзии композит высушивали и прокаливали на воздухе в интервале температур 20–450°C и затем измельчали для получения гранул размера 2–3x2,5 мм.

2.3.1 Приготовление катализаторов серии FT-12

Катализаторы серии FT-12 готовили методом влажного смешения и последующего экструдирования. В таблице 2.6 приведено содержание компонентов, используемых для приготовления композитов серии FT-12, рассчитанное на 10 г сухих веществ.

Таблица 2.6. Содержание компонентов для приготовления композитов серии FT-12

Композит	Содержание компонента, г							
	Бемит	Цеолит (тип)	Металлич. алюминий	Скелетный кобальт	HNO ₃	ТЭГ	Этанол	H ₂ O
FT-12-0	3	—	5	2	0,8	1,5	2,4	7
FT-12-X	8	—	—	2	2,5	1,5	—	6
FT-12-XB	7	1 (Beta)	—	2	2,2	1,5	—	6
FT-12-B	2	1 (Beta)	5	2	0,6	1,2	2,4	7
FT-12-M	2	1 (Mor)	5	2	0,6	1,2	2,4	7
FT-12-Y	2	1 (Y)	5	2	0,6	1,2	2,4	7
FT-12-Z	2	1 (ZSM-5)	5	2	0,6	1,2	2,4	7

Методика приготовления катализаторов серии FT-12 содержит следующие стадии.

1 стадия — пептизация связующего. Навески порошков бемита и цеолита смешивали в фарфоровой чашке и тщательно перемешивали, разбивая агломераты частиц, до образования однородного порошка. При приготовлении образцов сравнения FT-12-0 и FT-12-X, не содержащих цеолит, в фарфоровой чашке взвешивали только навеску бемита. В стеклянном стакане готовили жидкую фазу для пептизации связующего, состоящую из концентрированной азотной кислоты и дистиллированной воды. Количество жидкой фазы зависело от навески бемита. Полученный смешением бемита и цеолита однородный порошок пептизировали жидкой фазой при тщательном перемешивании до образования однородного геля.

2 стадия — введение активного компонента. В фарфоровую чашку с полученным на 1 стадии гелем добавляли навеску мелкодисперсного порошка скелетного кобальта и тщательным перемешиванием обеспечивали образование гомогенной массы.

3 стадия — подготовка теплопроводящего компонента. В отдельной фарфоровой чашке взвешивали необходимое количество мелкодисперсного порошка металлического алюминия, ТЭГ и этанола и аккуратно перемешивали до образования равномерно смоченной массы. При приготовлении образцов сравнения FT-12-X и FT-12-XB, не содержащих теплопроводящую добавку, необходимое количество пластификатора (ТЭГ) добавляли в жидкую фазу для пептизации на первой стадии, а этанол не использовали.

4 стадия — приготовление пасты для экструзии. Массы, полученные на 2 и 3 стадиях, тщательно перемешивали друг с другом до образования однородной пасты консистенции мягкого и пластичного теста, пригодной для экструзии.

5 стадия — формование композита. Полученную пасту загружали в экструдер и выдавливали сквозь 2,5 мм фильеру, принимая экструдаты на специальные подносы. Экструдаты во время выдавливания размещали на подносах так, чтобы части не соприкасались друг с другом для обеспечения беспрепятственного доступа воздуха. Затем дожидались их затвердевания, что занимало примерно 8–10 часов.

6 стадия — прокаливание. Затвердевшие экструдаты загружали в муфельную печь и прокаливали в атмосфере воздуха в интервале температур 20–450°C в течение 24 часов при постепенном нагревании и выдерживании изотермы в течение 60–240 минут при 60, 80, 110, 220, 300 и 450°C. Далее дожидались остывания до комнатной температуры и измельчали экструдаты, формируя гранулы 2–3x2,5 мм.

2.3.2 Приготовление катализаторов серии FT-14

Катализаторы серии FT-14 готовили методом пропитки сформованных композитов раствором нитрата кобальта. В таблице 2.7 приведено содержание компонентов, используемых для приготовления композитов серии FT-14, рассчитанное на 10 г сухих веществ.

Таблица 2.7. Содержание компонентов для приготовления композитов серии FT-14

Композит	Содержание компонента, г							
	Бемит	Цеолит (тип)	Металлич. алюминий	HNO ₃	ТЭГ	Этанол	H ₂ O	Нитрат кобальта
FT-14-17-0	5	—	5	1,4	1,5	2,4	7	12,3
FT-14-B	2	3 (Beta)	5	0,6	1,2	2,4	7	12,3
FT-14-M	2	3 (Mor)	5	0,6	1,2	2,4	7	12,3
FT-14-Y	2	3 (Y)	5	0,6	1,2	2,4	7	12,3
FT-14-Z	2	3 (ZSM-5)	5	0,6	1,2	2,4	7	12,3

Методика приготовления катализаторов серии FT-14 содержит следующие стадии.

1 стадия — пептизация связующего. Навески порошков бемита и цеолита смешивали в фарфоровой чашке и тщательно перемешивали, разбивая агломераты частиц, до образования однородного порошка. При приготовлении образца сравнения FT-14-17-0, не содержащего цеолит, в фарфоровой чашке взвешивали только навеску бемита. В стеклянном стакане готовили жидкую фазу для пептизации связующего, состоящую из концентрированной азотной кислоты и дистиллированной воды. Полученный смешением бемита и цеолита однородный порошок пептизировали жидкой фазой при тщательном перемешивании до образования однородного геля.

2 стадия — подготовка теплопроводящего компонента. В отдельной фарфоровой чашке взвешивали необходимое количество мелкодисперсного порошка металлического

алюминия, ТЭГ и этанола и аккуратно перемешивали до образования равномерно смоченной массы.

3 стадия — приготовление пасты для экструзии. К гелю, полученному на 1 стадии, добавляли массу, полученную на 2 стадии приготовления катализаторов и тщательно перемешивали их друг с другом до образования однородной пасты консистенции мягкого и пластичного теста, пригодной для экструзии.

4 стадия — формование композита. Полученную пасту загружали в экструдер и выдавливали сквозь 2,5 мм фильеру, принимая экструдаты на специальные подносы. Экструдаты во время выдавливания размещали на подносах так, чтобы части не соприкасались друг с другом для обеспечения беспрепятственного доступа воздуха. Затем дожидались их затвердевания, что занимало примерно 8–10 часов.

5 стадия — прокаливание. Затвердевшие экструдаты загружали в муфельную печь и прокаливали в атмосфере воздуха в интервале температур 20–450°C в течение 24 часов при постепенном нагревании и выдерживании изотермы в течение 60–240 минут при 60, 80, 110, 220, 300 и 450°C. Далее дожидались остывания до комнатной температуры и измельчали экструдаты, формируя гранулы 2–3x2,5 мм.

6 стадия — введение активного компонента. Полученный на 4 стадии композит использовали в качестве основы (многокомпонентного носителя) для приготовления катализатора методом пропитки. Количество нитрата кобальта, необходимое для того, чтобы получить катализатор, содержащий 20 мас.% кобальта, рассчитывали следующим образом:

1. Рассчитывали необходимое количество кобальта x (г) из расчета 10 г полученного на стадиях 1–5 композита:

10 г композита составляют 80% массы

x г Co составляют 20% массы,

$$x = 10 \times 20 / 80 = 2,5 \text{ г}$$

2. Рассчитывали количество нитрата кобальта y (г), которое содержит в себе рассчитанное на предыдущем шаге количество кобальта x (г):

291 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит 59 г Co

y г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит 2,5 г Co

$$y = 291 \times 2,5 / 59 = 12,3 \text{ г}$$

3. Активный компонент вводили в катализатор в 2 пропитки, поэтому для каждой из пропиток использовали половину рассчитанной массы нитрата кобальта, $12,3/2 = 6,15$ г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Объем раствора нитрата кобальта, необходимый для одной пропитки, рассчитывали исходя из сорбционной емкости композита, которая составляет 6,5 мл

жидкости на 10 г сформованного материала. Таким образом, для 10 г композита навеску 6,15 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде и доводили до объема 6,5 мл.

Первая пропитка. Половину рассчитанной массы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (табл. 2.6) засыпали в термостойкий стеклянный стакан и приливали дистиллированную воду при нагревании на водяной бане до 40–50°C и тщательном перемешивании в таком объеме, чтобы получить 6,5 мл готового раствора. В фарфоровой чашке взвешивали 10 г измельченных гранул сформованного на 1–5 стадии композита и приливали полученный раствор соли нитрата кобальта. Пропитанные раствором гранулы композита выдерживали при периодическом перемешивании в течение 20 минут и высушивали от излишков влаги на водяной бане при 60–80°C при постоянном перемешивании в течение 15–30 минут.

Промежуточное прокаливание. Полученный полупродукт помещали в проточный кварцевый реактор и проводили промежуточное прокаливание для разложения нитрата кобальта до смеси оксидов кобальта в атмосфере воздуха при 250°C в течение часа. Нагрев осуществляли со скоростью 4°C/мин. Непрерывную подачу воздуха обеспечивали при помощи водоструйного насоса, скорость подачи воздуха составляла ~100 мл/мин. Затем отключали нагрев и дожидались остывания полупродукта до комнатной температуры.

Вторую пропитку и заключительное прокаливание проводили по аналогичной методике с образованием готового катализатора.

2.3.3 Приготовление катализаторов серии FT-17

Катализаторы серии FT-17 готовили методом предварительной пропитки порошка цеолита раствором нитрата кобальта и последующим влажным смешением компонентов, и формованием композитов. В таблице 2.8 приведено содержание компонентов, используемых для приготовления композитов серии FT-17, рассчитанное на 10 г сухих веществ. В качестве катализатора сравнения, не содержащего цеолит, был использован композит FT-14-17-0.

Таблица 2.8. Содержание компонентов для приготовления композитов серии FT-17

Композит	Содержание компонента, г							
	Бемит	Цеолит (тип)	Металлич. алюминий	HNO_3	ТЭГ	Этанол	H_2O	Нитрат кобальта
FT-17-B	2	3 (53%Co/Beta)	5	0,6	1,2	2,4	7	16,8
FT-17-M	2	3 (53%Co/Mor)	5	0,6	1,2	2,4	7	16,8
FT-17-Y	2	3 (53%Co/Y)	5	0,6	1,2	2,4	7	16,8
FT-17-Z	2	3 (53%Co/ZSM-5)	5	0,6	1,2	2,4	7	16,8

Методика приготовления катализаторов серии FT-17 содержит следующие стадии.

1 стадия — приготовление активного компонента. При приготовления катализаторов серии FT-17 в качестве носителя для кобальтсодержащего компонента выступал цеолит.

Количество нитрата кобальта рассчитывали таким образом, чтобы получить порошковый катализатор, содержащий 53 мас.% кобальта на цеолите. Тогда содержание кобальта в готовом катализаторе составит $53 (\text{мас. доля Co}) \cdot 3 (\text{мас. доля цеолита в композите}) = 15,9 \text{ мас. \%}$.

1. Рассчитывали необходимое количество кобальта x (г) из расчета 3 г цеолита:

3 г цеолита составляют 47% массы

x г Co составляют 53% массы,

$$x = 3 \times 53 / 47 = 3,4 \text{ г}$$

2. Рассчитывали количество нитрата кобальта y (г), которое содержит в себе рассчитанное на предыдущем шаге количество кобальта x (г):

291 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит 59 г Co

y г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит 3,4 г Co

$$y = 291 \times 3,4 / 59 = 16,8 \text{ г}$$

3. Активный компонент вводили в катализатор в 4 пропитки, поэтому для каждой из пропиток использовали четверть рассчитанной массы нитрата кобальта, $16,8 / 4 = 4,2$ г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для каждой из 4 пропиток навеску 4,2 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде и доводили до объема 3 мл.

Первая пропитка. 1/4 рассчитанной массы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (табл. 2.7) засыпали в термостойкий стеклянный стакан и приливали дистиллированную воду при нагревании на водяной бане до 40–50°C и тщательном перемешивании в таком объеме, чтобы получить 3 мл готового раствора. В фарфоровой чашке взвешивали 3 г порошка цеолита и приливали полученный раствор соли нитрата кобальта. Пропитанный раствором порошок цеолита выдерживали при периодическом перемешивании в течение 20 минут и высушивали от излишков влаги на водяной бане при 60–80°C при постоянном перемешивании в течение 30–45 минут.

Промежуточное прокаливание. Полученный полупродукт помещали в проточный кварцевый реактор и проводили промежуточное прокаливание для разложения нитрата кобальта до смеси оксидов кобальта в атмосфере воздуха при 250°C в течение часа. Нагрев осуществляли со скоростью 4°C/мин. Непрерывную подачу воздуха обеспечивали при помощи водоструйного насоса, скорость подачи воздуха составляла ~100 мл/мин. Затем отключали нагрев и дожидались остывания полупродукта до комнатной температуры.

Вторую пропитку, промежуточное прокаливание, третью пропитку, промежуточное прокаливание, четвертую пропитку и заключительное прокаливание проводили по аналогичной методике с образованием готового порошкового катализатора 53%Co/цеолит.

2 стадия — пептизация связующего. Навеску порошка бемита взвешивали в фарфоровой чашке и тщательно перемешивали, разбивая агломераты частиц, до образования однородного порошка. В стеклянном стакане готовили жидкую фазу для пептизации связующего, состоящую из концентрированной азотной кислоты и дистиллированной воды. К порошку бемита приливали жидкую фазу при тщательном перемешивании до образования однородного геля.

3 стадия — введение активного компонента. В фарфоровой чашке взвешивали 3г порошкового катализатора 53%Со/цеолит, полученного на 1 стадии и присыпали к пептизированному гелю бемита, полученного на 2 стадии и тщательным перемешиванием обеспечивали образование гомогенной массы.

4 стадия — подготовка теплопроводящего компонента. В отдельной фарфоровой чашке взвешивали необходимое количество мелкодисперсного порошка металлического алюминия, ТЭГ и этанола и аккуратно перемешивали до образования равномерно смоченной массы.

5 стадия — приготовление пасты для экструзии. К массе, полученной на 3 стадии, добавляли массу, полученную на 4 стадии приготовления катализаторов и тщательно перемешивали их друг с другом до образования однородной пасты консистенции мягкого и пластичного теста, пригодной для экструзии.

6 стадия — формование композита. Полученную пасту загружали в экструдер и выдавливали сквозь 2,5 мм фильеру, принимая экструдаты на специальные подносы. Экструдаты во время выдавливания размещали на подносах так, чтобы части не соприкасались друг с другом для обеспечения беспрепятственного доступа воздуха. Затем дожидались их затвердевания, что занимало примерно 8–10 часов.

7 стадия — прокаливание. Затвердевшие экструдаты загружали в муфельную печь и прокаливали в атмосфере воздуха в интервале температур 20–450°C в течение 24 часов при постепенном нагревании и выдерживании изотермы в течение 60–240 минут при 60, 80, 110, 220, 300 и 450°C. Далее дожидались остывания до комнатной температуры и измельчали экструдаты, формируя гранулы 2–3x2,5 мм.

2.3.4 Определение содержания кобальта в полученных катализаторах

Содержание кобальта в приготовленных катализаторах определяли комплексометрическим титрованием согласно методике, приведенной в ГОСТ 12560.1-78. Для этого навеску готового катализатора измельчали в порошок, растворяли кобальт при нагревании в азотной кислоте, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1:1 и кипятили до удаления окислов азота. Остывший раствор декантировали

от нерастворимого остатка и разбавляли дистиллированной водой. К полученному раствору кобальта приливали аммонийно-ацетатный буферный раствор, раствор мурексида и титровали 0,05н раствором ЭДТА до перехода оранжевого цвета раствора в малиновый.

2.4 Методика проведения каталитических испытаний

2.4.1 Технологическая схема лабораторной установки СФТ

Лабораторная установка для испытания катализаторов синтеза Фишера–Тропша позволяет проводить исследования каталитической активности в диапазоне температур 20–500°C и давлений 0,1–4 МПа. В рубашке реактора происходит постоянная принудительная циркуляция предварительно подогретой воды под давлением, соответствующим условиям синтеза, что обеспечивает поддержание температуры реакции вплоть до 250°C. При таком инженерном оформлении обеспечивается как штатный отвод тепла, выделяющегося в процессе синтеза за счет теплоемкости подаваемой воды, так и интенсивный теплоотвод, происходящий при фазовом переходе (вскипании) циркулирующей воды в зоне перегрева катализаторного слоя. Этот прием обеспечивает снижение избыточной температуры в зоне горячего пятна и прекращении кипения пароводяной смеси, что позволяет вернуться к поддержанию заданного температурного режима. На рис. 2.3 приведена технологическая схема лабораторной установки.

В трубчатый реактор синтеза углеводородов (PCY) длиной 200 мм, с внутренним диаметром 11 мм, снабженный карманами для термопар, загружали 2,5 см³ образца исследуемого катализатора. Водород или синтез-газ (H₂:CO = 2) подавали из баллона через шаровые краны КШ2 (КШ3) и регулятор давления (КР2) в реактор (PCY). Скорость газа регулировали при помощи регулятора массового расхода (ИРР), давление газа контролировали по показаниям манометра М1 и датчиков-измерителей ИД1 и ИД2 и поддерживали при помощи клапана КР4. Температуру регулировали и контролировали при помощи измерителя-регулятора ИРТ. Жидкие продукты синтеза поступали в холодильник-сепаратор (ХС1), охлаждаемый проточной водопроводной водой до 20°C. Сконденсировавшиеся в холодильнике жидкие продукты синтеза раз в день сливали через игольчатый кран КИ. Непрореагировавшие газы и легкие углеводороды (C₁–C₄), не сконденсировавшиеся в холодильнике-сепараторе (ХС1), отправляли на сброс в вытяжную вентиляцию. Скорость газа дополнительно контролировали пенным расходомером. В ходе синтеза регулярно отбирали газовые пробы для хроматографического анализа.

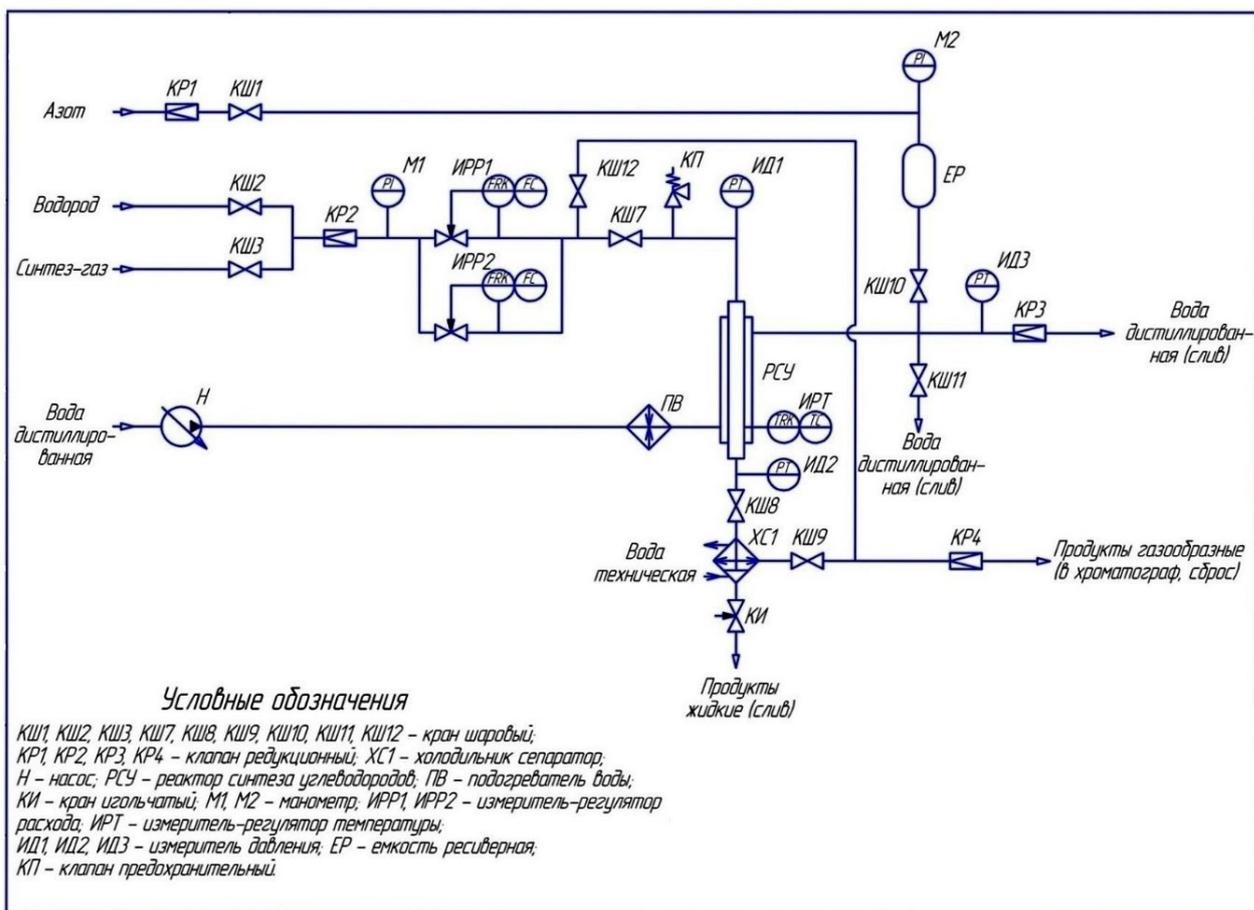


Рис. 2.3. Принципиальная технологическая схема лабораторной установки для испытания катализаторов синтеза Фишера–Тропша

В рубашку реактора РСУ насосом (Н) нагнетали дистиллированную воду из емкости. Между насосом (Н) и реактором (РСУ) установлен подогреватель воды (ПВ). Давление воды создается насосом и поддерживается с помощью клапана КР3 азота, находящегося в газовой подушке реверсной емкости (ЕР). Азот подавался из баллона через шаровой кран (КШ1) и клапан КР1. Давление азота контролировали по показаниям манометра М2, а воды — датчика-измерителя ИД3. После создания требуемого давления, линия подачи азота перекрывалась краном КШ1, что позволяло поддерживать заданную температуру.

Установка оборудована компьютером с сенсорным монитором и периферийными контроллерами для управления температурой в реакторе и подогревателе воды, а также для контроля температуры и давления в реакторе.

2.4.2 Восстановление катализатора

Перед проведением каталитических испытаний исследуемые катализаторы восстанавливали (активировали) в токе водорода непосредственно в реакторе. Водород подавали с объемной скоростью 3000 ч^{-1} при 0,1 МПа и комнатной температуре для продувки объема реактора. Затем температуру в течение 1 часа постепенно повышали до

400°C и по достижении заданной температуры выдерживали 1 час. Затем отключали нагрев реактора и дожидались остывания до комнатной температуры, не перекрывая подачу водорода.

2.4.3 Разработка катализатора

После активации катализатор разрабатывали в токе синтез-газа (мольное отношение $\text{H}_2:\text{CO} = 2$, объемная скорость 1000 ч^{-1} , давление 2 МПа), содержащего 5 мол.% N_2 в качестве внутреннего стандарта. Температуру ступенчато повышали от 170 до 220°C с шагом 10°C каждые 6 ч, затем повышали до 228—235°C с шагом 3—5°C каждые 6 ч, достигая максимально возможной производительности при заданных параметрах. За производительность принимали количество жидких углеводородов в килограммах, образовавшихся из пропущенного синтез-газа в расчете на 1 м^3 катализатора за 1 ч.

2.4.4 Оптимизация условий синтеза

На разработанном катализаторе проводили оптимизацию условий синтеза по температуре, повышая ее на 3—5°C, и объемной скорости потока газа, увеличивая ее до 3000 ч^{-1} с шагом 1000 ч^{-1} каждые 6 или 12 ч, добываясь максимально возможной производительности для каждой объемной скорости подачи синтез-газа.

2.4.5 Хроматографический анализ газов и газообразных продуктов синтеза

Анализ исходной смеси (CO , H_2 , N_2) и газообразных продуктов синтеза Фишера–Тропша (CO_2 , CH_4 и углеводороды $\text{C}_2\text{--C}_4$) проводили методом газо-адсорбционной хроматографии на приборе «Кристалл-Люкс 4000М».

Для разделения CO , CH_4 и N_2 использовали хроматографическую колонку с набивкой молекулярными ситами СаА (3м × 3мм). Для разделения CO_2 и углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ применяли колонку с набивкой HayeSep (3м × 3мм). Использовали температурно-программированный режим анализа (60–200°C, скорость нагрева — 10°C/мин). Газ-носитель — гелий (поток — 20 мл/мин). Детектор — катарометр.

2.4.6 Хроматографический анализ жидких продуктов синтеза

Состав жидких углеводородов $\text{C}_5\text{--C}_{29}$ определяли газожидкостным методом на хроматографе «Кристалл-Люкс 4000М». Детектор — ПИД, газ-носитель — гелий (скорость подачи газа 40 мл/мин). Для разделения углеводородов C_{5+} применяли хроматографическую капиллярную колонку длиной 50 м, неподвижная фаза — DB-Petro. Режим анализа — температурно-программированный (50–270°C, скорость нагрева — 4°C/мин).

На основании результатов анализа определяли групповой и фракционный состав жидких углеводородов, их молекулярно-массовое распределение, а также вероятность роста углеводородной цепи α .

2.4.7 Расчет основных показателей СФТ

Эффективность катализатора в синтезе Фишера–Тропша оценивали по следующим параметрам:

Конверсия СО (K_{CO}), % — доля прореагировавшего СО от пропущенного: $K_{CO} = (M_{CO_{ВХ}} - M_{CO_{ВЫХ}}) \cdot 100\% / M_{CO_{ВХ}}$, [%], где $M_{CO_{ВХ}}$ и $M_{CO_{ВЫХ}}$ — количество СО в г, поданное в реактор и количество СО, содержащееся в отходящем газе, соответственно.

Производительность катализатора ($P_{C_{5+}}$), кг/(м³·ч) — количество (кг) жидких углеводородов, образовавшихся из пропущенного газа в единицу времени (ч) на единице объема катализатора (м³) ($kg_{C_{5+}}/m^3_{кат} \cdot ч$): $P_{C_{5+}} = M_{C_{5+}} / (V_{кат} \cdot ч)$.

Селективность образования углеводородов C₅₊ ($S_{C_{5+}}$), % — количество атомов углерода в прореагировавшем СО ($C_{CO_{ВХ}} - C_{CO_{ВЫХ}}$), пошедшее на образование углеводородов C₅₊: $S_{C_{5+}} = C_{C_{5+}} \cdot 100\% / (C_{CO_{ВХ}} - C_{CO_{ВЫХ}})$.

Селективность образования метана (S_{CH_4}), % — количество атомов углерода в прореагировавшем СО ($M_{CO_{ВХ}} - M_{CO_{ВЫХ}}$), пошедшее на образование метана: $S_{CH_4} = M_{CH_4} \cdot 100\% / (M_{CO_{ВХ}} - M_{CO_{ВЫХ}})$.

Селективность образования углеводородов C₂–C₄ ($S_{C_2-C_4}$), % — количество атомов углерода в прореагировавшем СО ($N_{CO_{ВХ}} - N_{CO_{ВЫХ}}$), пошедшее на образование углеводородов C₂–C₄: $S_{C_2-C_4} = N_{C_2-C_4} \cdot 100\% / (N_{CO_{ВХ}} - N_{CO_{ВЫХ}})$.

Селективность образования диоксида углерода (S_{CO_2}), % — количество атомов углерода в прореагировавшем СО ($P_{CO_{ВХ}} - P_{CO_{ВЫХ}}$), пошедшее на образование диоксида углерода: $S_{CO_2} = P_{CH_4} \cdot 100\% / (P_{CO_{ВХ}} - P_{CO_{ВЫХ}})$.

Вероятность роста углеводородной цепи (α) — рассчитана по уравнению Флори: $W_n = n\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2$, где W_n — массовая доля n-парафина с числом углеродных атомов n, полученная из хроматограммы.

Активность (А), $\cdot 10^{-6}$ моль СО/(гСО·с) — количество (моль) прореагировавшего СО на 1г Со в секунду.

2.5 Методы исследования полученных композитов

2.5.1 Изучение поверхности методами микроскопии

Оптическая микроскопия:

Микрофотографии морфологии и текстуры поверхности образцов были получены на приборе Olympus BX-51M. Исследование проводилось в светлом и в темном полях в режиме проходящего света при увеличении 500–2000 раз. Для фиксации исследуемого порошка на предметное стекло наносили несколько капель среды (дистиллированной воды, 0,5% раствора HNO_3 или смеси спирта и глицерина). Небольшое количество образца вносили в среду и накрывали покровным стеклом, добиваясь визуально однородного распределения. Для оценки характерного размера частиц было использовано представительное (не менее 10) количество снимков.

Растровая электронная микроскопия:

Электронные микрофотографии морфологии и текстуры поверхности композитов и их компонентов были получены на растровом электронном микроскопе (JEOL JSM-7600F или TESCAN VEGA 3). Для съемки на предметном столике при помощи графитового скотча фиксировали гранулы торцевым сколом вверх или порошки, насыпанные тонким слоем без излишков. Химический состав некоторых областей композитов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Для оценки характерного размера частиц было использовано представительное (не менее 10) количество снимков.

Просвечивающая электронная микроскопия:

Электронные микрофотографии образцов были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010, они позволили оценить размеры кристаллитов кобальтсодержащей фазы. Химический состав некоторых областей композитов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), а также были построены карты распределения элементов некоторых областей методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS). Для оценки характерного размера частиц было использовано представительное (не менее 10) количество снимков.

2.5.2 Изучение параметров пористой системы адсорбционными методами и пикнометрией

Структурные характеристики пористой системы композитов определяли по данным низкотемпературной адсорбции азота и гелиевой пикнометрии на установках Autosorb 1C и NOVWin (Quantachrome Instruments). Пробоподготовка образцов заключалась в предварительной очистке вакуумированием (10^{-4} мм рт. ст., комнатная температура, 1 час).

Объем макропор катализатора определяли по влагоемкости гранул. Навеску композита (не менее 2 г) предварительно сушили на воздухе при 110°C, 4 часа. Затем пробу для остывания помещали в эксикатор с хлористым кальцием. По достижении комнатной температуры пробу вместе с бюксом взвешивали, затем приливали в избытке дистиллированную воду той же температуры. Пробу выдерживали при периодическом помешивании до полного прекращения выделения пузырьков газа из пор. Потом излишки воды сливали, собирая остатки жидкости фильтровальной бумагой, а бюкс с влажной пробой взвешивали повторно. Количество сорбированной воды рассчитывали по формуле $(m_2 - m_1) / m_1$, где m_1 — масса сухой пробы; m_2 — масса влажной пробы, г. Влагоемкость рассчитывали в см³/г, считая плотность воды 0,9971 г/см³.

2.5.3 Определение прочности композитов

Прочность композитов измеряли на приборе Vollstadt Diamant Diatest-S при радиальном раздавливании, определяя приложенное усилие (Ньютон на гранулу катализатора). Результаты усредняли для измерения 6 гранул. Полученное значение (Н/гранулу, поскольку мы не проводили измерений площади образцов, считая ее приблизительно равной для всех гранул) переводили в кгс/гранулу.

2.5.4 Исследование температурно-программируемыми методами

Термопрограммируемое восстановление:

Спектры термопрограммированного восстановления (ТПВ) композитов регистрировали на приборе Autosorb-1C (Quantachrome Instruments). Пробоподготовка заключалась в предварительном измельчении образца до 0,2–0,4 мм и вакуумировании в условиях 300°C, 10⁻³ мм рт. ст., 10 часов. Далее образце нагревали в токе 6%Н₂+Ar (расход 40 мл/мин) до 1000°C со скоростью 10°C/мин.

Термопрограммируемая десорбция аммиака:

Термодесорбционные кривые аммиака получены на приборе Autosorb-1. Образцы композитов были предварительно активированы в условиях, идентичных каталитическому эксперименту.

Термический анализ и квадрупольная масс-спектрометрия:

Данные термического анализа композитов до и после каталитических испытаний получали на приборе Netzsch sta 449 F1, оснащенном квадрупольно-массовым анализатором выделившихся газов. Измерения проводили в атмосфере воздуха, нагрев до 1200 К со скоростью 10 К в минуту. Предварительно в тех же условиях снимали базовую линию.

2.5.5 Исследование рентгеновскими методами

Рентгенофазовый анализ и оценка ОКР:

Дифракционные данные регистрировали при $\sim 20^\circ\text{C}$ на порошковом дифрактометре Stoe Stadi P (излучение Cu-K α , монохроматор на вторичном пучке, точечный сцинтилляционный детектор). При необходимости (в случае композитов) образцы предварительно измельчали до порошкообразного состояния. Для того, чтобы оценить размер кристаллитов дифракционные данные регистрировали при 25°C на порошковом дифрактометре Empyrean Panalytical (излучение Cu-K α , Bragg-Brentano HD модуль в качестве монохроматора, твердотельный полупроводниковый детектор). Размер частиц оценивали по размеру области когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанной по формуле Шеррера $d = K\lambda/\beta\cos\theta$, где d — средний размер кристаллитов, K — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), λ — длина волны рентгеновского излучения, β — ширина рефлекса на полувысоте, θ — угол дифракции.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS):

Исследования образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA (Physical Electronics Industries, Perkin Elmer). Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое Al K α излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 200 Вт. Давление остаточных газов в камере анализа не превышало 8×10^{-8} Па.

Рентгеновская спектроскопия поглощения:

XANES и EXAFS исследования катализаторов были проведены с использованием синхротронного излучения на станции «Структурное материаловедение», находящейся на канале 1.36 накопительного кольца «Сибирь-2» Курчатовского источника синхротронного излучения. Источник синхротронного излучения — поворотный магнит с полем 1,7 Тл. Энергия электронов в накопителе 2,5 ГэВ, средний ток ≈ 70 мА.

Рентгеновская томография:

Трехмерные изображения пористой системы катализаторов были получены методом рентгеновской микротомографии (Балтийский федеральный университет им. И. Канта). Сканирование проводили при 80 кV, 100 μm , кратность увеличения — 26 раз.

2.5.6 Измерение теплопроводности композитов

Коэффициент теплоемкости измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 8000 (Perkin Elmer). Коэффициент температуропроводности измеряли на анализаторе LFA 457/2/G MicroFlash (NETZSCH) методом лазерной вспышки. Кажущуюся

плотность образца определяли из его геометрических параметров и массы. Коэффициент теплопроводности (λ) рассчитывали по формуле $\lambda = \kappa \cdot C_p \cdot \rho$, где ρ — кажущаяся плотность образца, кг/м^3 ; κ — коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; C_p — коэффициент теплоемкости, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$.

3. Результаты и обсуждение³

3.1 Приготовление композитных катализаторов

Для исследования свойств кобальт-алюминий-цеолитных композитов было приготовлено 3 серии катализаторов (FT-12, FT-14, FT-17), которые отличались способом введения кобальтсодержащего компонента. Образцы каждой из серий отличались типом использованного цеолита (Beta, Mordenite, Y или ZSM-5), также для каждой серии были приготовлены катализаторы сравнения, не содержащие цеолит (но содержащие металлический алюминий). Для серии FT-12 было приготовлено 2 дополнительных катализатора сравнения — FT-12-X, который не содержал ни цеолит, ни теплопроводящую добавку (металлический алюминий), и FT-12-XB, который содержал цеолит Beta, но не содержал теплопроводящую добавку.

Все катализаторы представляют собой гранулированный пористый композит, полученный экструзией пасты, подробные методики приготовления приведены в п. 2.3.1–2.3.3 Экспериментальной части. После экструзии материал высушивали и прокаливали на воздухе в интервале температур 20–450°C и затем измельчали до гранул размера 2–3x2,5 мм.

При приготовлении серии катализаторов FT-12 на стадии приготовления композита в пасту методом влажного смешения вводили высокодисперсный скелетный кобальт в качестве компонента, активного в синтезе Фишера–Тропша. Далее паста подвергалась экструзии, сушке и прокаливанию. Для того, чтобы ввести в пасту 20 мас.% мелкодисперсного порошка скелетного кобальта, пришлось снизить содержание цеолита с 30 мас.% (для серий FT-14 и FT-17) до 10 мас.%. Содержание теплопроводящей добавки

³ При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

- 1) Asalieva E., Gryaznov K., Kulchakovskaya E., Ermolaev I., Sineva L., Mordkovich V. Fischer–Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts with different thermally conductive additives // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 505. – P. 260–266;
- 2) Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Синева Л.В., Мордкович В.З. Влияние способа введения кобальта в композитный цеолитсодержащий катализатор на состав продуктов синтеза Фишера–Тропша // *Нефтехимия*. – 2015. – Т. 55. – № 1. – С. 48–53;
- 3) Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Жукова Е.А., Мордкович В.З., Булычев Б.М. Фазовый состав, физико-химические и каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных систем // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2015. – Т. 10. – С. 2371–2376;
- 4) Asalieva E., Sineva L., Sinichkina S., Solomonik I., Gryaznov K., Pushina E., Kulchakovskaya E., Kulnitskiy B., Ovsyannikov D., Mordkovich V. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2020. – V. 601. – P. 117639;
- 5) Асалиева Е.Ю., Кульчаковская Е.В., Синева Л.В., Мордкович В.З. Влияние цеолита на синтез Фишера–Тропша в присутствии катализатора на основе скелетного кобальта // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60. – № 1. – С. 76–82;
- 6) Горшков А.С., Синева Л.В., Грязнов К.О., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Особенности дезактивации и регенерации цеолитсодержащего кобальтового катализатора в реакторе синтеза Фишера–Тропша // *Катализ в промышленности*. – 2022. – Т. 22. – № 6. – С. 16–29
- 7) Грязнов К.О., Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Комплексное сравнение высокопроизводительных кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша, содержащих теплопроводящие скелеты разных типов // *Катализ в промышленности*. – 2022. – Т. 22. – № 4. – С. 6–21

(мелкодисперсного порошка алюминия) и связующего (бемита) оставили без изменений, чтобы не нарушить методику приготовления катализаторов.

При приготовлении серии катализаторов FT-14 активный компонент вводили методом двукратной пропитки гранулированного композита водным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После каждой пропитки полупродукт нагревали в токе воздуха до $250\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 1 ч до разложения нитрата кобальта до смеси оксидов.

При приготовлении серии катализаторов FT-17 порошковый катализатор состава 53%Co/цеолит, полученный четырехкратной пропиткой порошка цеолита (Beta, Mordenite, Y или ZSM-5) водным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, вводили на стадии приготовления композита в пасту, которую затем подвергали грануляции, сушке и прокаливанию. После каждой пропитки цеолит нагревали в токе воздуха до $250\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 1 ч до разложения нитрата кобальта до смеси оксидов. Поскольку методика приготовления катализаторов этой серии предполагает нанесение кобальтсодержащего компонента непосредственно на порошок цеолита (что является невыполнимым для катализатора, не содержащего цеолит), катализатор сравнения (FT-14-17-0) был использован тот же, что и для катализаторов серии FT-14.

Состав пасты для формования композитов, а также состав полученных композитных катализаторов приведены в Табл. 3.1.

Таблица 3.1. Состав пасты для экструзии и соответствующий состав полученных композитных катализаторов

Образец	Тип цеолита	Источник кобальта	Способ введения кобальта	Состав порошков для приготовления пасты, мас. %					Состав катализатора, мас. %			
				Скелетный Co	Al метал.	Связующее	Цеолит	53%Co/цеолит	Кобальт	Al метал.	Цеолит	Связующее
FT-12-0	—	Скелетный Co	Введение в состав пасты для получения композита на стадии смешения порошков	20	50	30	0	0	21	52	0	27
FT-12-X	—				0	80	0		23	0	0	77
FT-12-XB	Beta				0	70	10		22	0	11	67
FT-12-B	Beta				21	51	10		18			
FT-12-M	Mor											
FT-12-Y	Y											
FT-12-Z	ZSM-5											
FT-14-17-0	—	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Пропитка гранул готового композита	0	50	50	0	30	21	43	0	36
FT-14-B	Beta				20	41	25		14			
FT-14-M	Mor											
FT-14-Y	Y											
FT-14-Z	ZSM-5		Предварительная пропитка порошка цеолита		50	20	0		17	51	14	18
FT-17-B	Beta											
FT-17-M	Mor											
FT-17-Y	Y											
FT-17-Z	ZSM-5											

Содержание кобальта в приготовленных катализаторах определяли аналитически комплексонометрическим титрованием согласно методике, приведенной в ГОСТ 12560.1-78 (подробная методика приведена в п. 2.3.4 Экспериментальной части). Полученные значения содержания кобальта приведены в табл. 3.2. Среднее содержание кобальта в катализаторах серии FT-12 составляло 19,7 мас.%. Потери кобальтсодержащего компонента во время приготовления композитов были минимальными, поскольку активный компонент представлял собой мелкодисперсный порошок кобальта. Среднее содержание кобальта в катализаторах серии FT-14 составляло 19,5%, что объясняется введением кобальтсодержащего компонента методом пропитки, что приводило к неизбежному увеличению потерь активного компонента по сравнению с образцами серии FT-12.

Таблица 3.2. Содержание кобальта в катализаторах

Образец	Содержание кобальта, мас.%	
	Расчетное по приготовлению	Определенное титрованием
FT-12-0	20	19,6
FT-12-X		19,7
FT-12-XB		19,8
FT-12-B		19,7
FT-12-M		19,9
FT-12-Y		19,8
FT-12-Z		19,6
FT-14-17-0	20	19,7
FT-14-B		19,4
FT-14-M		19,7
FT-14-Y		19,5
FT-14-Z		19,4
FT-17-B	16	15,5
FT-17-M		15,4
FT-17-Y		15,4
FT-17-Z		15,5

Среднее содержание кобальта в катализаторах серии FT-17 составляло 15,4 мас.%. Такое значительное отличие от запланированных 20 мас.% объясняется в первую очередь тем, что по методике приготовления данной серии катализаторов не удалось нанести на порошок цеолита более 53 мас.% кобальта, даже при использовании 4 этапов пропитки. Содержание пропитанного активным компонентом порошка цеолита не увеличивали во избежание нарушения методики приготовления и снижения содержания других сухих компонентов. Во-вторых, потери при пропитке порошка цеолита раствором нитрата кобальта были наибольшими, поскольку проводили 4 этапа пропитки.

3.2 Физико-химические исследования композитов

3.2.1 Определение прочности композитов

Прочность гранул является важной характеристикой композитного катализатора, поскольку она должна обеспечивать его эксплуатацию в реакторе в течение необходимого времени. В неподвижном слое катализатор теряет прочность вследствие давления слоя вышележащих гранул, изменения температуры, а также эрозии газовым потоком реагентов и продуктами синтеза. Катализатор должен быть достаточно прочным, способным проработать длительное время без заметного пыления и разрушения, чтобы предотвратить рост сопротивления потоку газа в трубках.

Были проведены испытания по определению прочности катализаторов на раздавливание. Для измерения прочности отбирали по 10 гранул исследуемого материала одинакового размера, полученные усредненные данные представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Прочность композитов

Образец	Прочность катализатора, кг/гранула
FT-12-0	4,4
FT-12-X	4,0
FT-12-XB	5,4
FT-12-B	4,0
FT-12-M	2,1
FT-12-Y	2,1
FT-12-Z	1,5
FT-14-17-0	4,2
FT-14-B	10,3
FT-14-M	8,1
FT-14-Y	4,6
FT-14-Z	5,6
FT-14-17-0	4,2
FT-17-B	2,9
FT-17-M	3,8
FT-17-Y	2,3
FT-17-Z	4,3

Среди катализаторов серии FT-12, полученных методом влажного смешения (см. п. 2.3.1 Экспериментальной части), наиболее прочным (5,4 кг/гранула) оказался композит сравнения FT-12-XB, который содержал 70% связующего и 10% цеолита Beta и не содержал теплопроводящей добавки. Композит сравнения FT-12-0, не содержащий цеолит, характеризовался прочностью 4,4 кг/гранула. Интересно отметить, что композит FT-12-X, содержащий только связующее и скелетный кобальт, характеризовался средней прочностью, которая составила 4,0 кг/гранула. При введении в состав катализатора цеолита типа Beta потеря прочности была минимальной и показатель составил 4,0 кг/гранула в

присутствии образца FT-12-B. Композиты FT-12-M и FT-12-Y, содержащие цеолиты типа Mordenite и Y соответственно, характеризовались одинаковой прочностью, которая была значительно меньше и составляла 2,1 кг/гранула. Худший результат был зафиксирован в присутствии композита FT-12-Z, содержащего цеолит типа ZSM-5 и составлял 1,5 кг/гранула.

Прочность бесцеолитного катализатора FT-14-17-0, полученного методом пропитки сформованного композита (см. п. 2.3.2 Экспериментальной части), составила 4,2 кг/гранула. Введение цеолита в состав композита приводило к увеличению прочности катализатора: так, наиболее прочным оказался образец FT-14-B, содержащий цеолит типа Beta (10,3 кг/гранула). Образец FT-14-M, содержащий цеолит типа Mordenite, характеризовался прочностью 8,1 кг/гранула, близкой к максимальной. Композиты FT-14-Y и FT-14-Z, приготовленные с использованием цеолитов типа Y и ZSM-5, показали наименьшую прочность среди катализаторов серии FT-14, которая составила 4,6 и 5,6 кг/гранула соответственно.

Среди катализаторов серии FT-17, приготовленных по методике, включающей предварительную пропитку порошка цеолита активным компонентом, наиболее прочным оказался образец FT-17-Z, содержащий цеолит типа ZSM-5 (4,3 кг/гранула). Образцы FT-17-M и FT-17-B, содержащие цеолиты типа Mordenite и Beta, характеризовались средними значениями прочности, которые составляли 3,8 и 2,9 кг/гранула соответственно. Наименее прочным (2,3 кг/гранула) был образец FT-17-Y, содержащий цеолит типа Y. Образец сравнения для данной серии был аналогичен образцу сравнения для серии FT-14 (композит FT-14-17-0). Его прочность составила 4,2 кг/гранула.

Можно сделать вывод, что тип цеолита оказывает меньшее влияние на прочность катализатора, чем способ введения активного компонента. Наименее прочными были катализаторы серии FT-12, при приготовлении которых активный компонент вводился в виде мелкодисперсного порошка скелетного кобальта методом влажного смешения во время приготовления пасты для экструзии. Предварительная пропитка порошка цеолита раствором кобальтсодержащего компонента (серия FT-17) перед замешиванием компонентов в пасту для экструзии позволила немного увеличить прочность композитов. Значительно увеличить прочность позволил метод пропитки готового экструдата раствором кобальтсодержащего компонента (серия FT-14).

3.2.2 Исследование пористой системы композитов

Пористая система оказывает непосредственное влияние на массоперенос реагирующих веществ и продуктов реакции и может определять каталитическую

активность системы, а также селективность протекания реакции. Размер пор и удельная поверхность композита определяют формирование частиц нанесенного металла определенного размера. Для протекания синтеза Фишера–Тропша благоприятно наличие в пористой системе композита мезо- и макропор, которые обеспечивают оптимальные условия для транспорта и массообмена внутри гранулы. Наличие микропор нейтрально влияет на каталитические свойства катализатора, а в некоторых случаях может быть неблагоприятно, поскольку микропоры могут содержать активный металл, который может блокироваться тяжелыми углеводородами, образующимися во время синтеза. Таким образом, часть металла исключается из синтеза, что негативно сказывается на активности композита.

Пористая система является важной характеристикой композита: наличие развитой сообщающейся системы пор облегчает массоперенос и уменьшает влияние диффузионных ограничений. В табл. 3.4 приведены данные, характеризующие пористую систему композитов. Для серии 14 и бесцеолитного катализатора FT-14-17-0 были исследованы экструдированные и прокаленные композиты, не пропитанные кобальтсодержащим компонентом. Влияние нанесения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методом пропитки гранул готового композита для серии FT-14 на удельную поверхность и объем пор было исследовано для одного катализатора, а именно — содержащего цеолит типа Beta. В таблице композит после пропитки обозначен как FT-14-Vcat.

Удельная поверхность композита обеспечивается каждым из его компонентов, который вносит свой вклад в зависимости от содержания и собственной удельной поверхности. Собственные удельные поверхности исходных порошков цеолитов представлены в табл. 2.4 Экспериментальной части, удельная поверхность связующего (бемита) составляла $260 \text{ м}^2/\text{г}$, металлического алюминия — $2\text{--}4 \text{ м}^2/\text{г}$, скелетного кобальта — $16\text{--}20 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание металлического алюминия составляло 50 мас.% для всех приготовленных композитов, кроме образцов сравнения FT-12-X и FT-12-XB, которые не содержали теплопроводящий компонент. Содержание бемита составляло 20 мас.% для цеолитсодержащих композитов, 30 мас.% в случае катализатора сравнения FT-12-0, 50 мас.% в случае катализатора сравнения серий FT-14 и FT-17 (образец FT-14-17-0), 70 мас.% для композита FT-12-XB и 80 мас.% — FT-12-X. Катализаторы сравнения не содержали цеолит, катализаторы серии FT-12 содержали 10 мас.% цеолита, катализаторы серий FT-14 и FT-17 — 30 мас.% цеолита. Катализаторы серии FT-12 содержали 20 мас.% скелетного кобальта, остальные катализаторы не содержали данного компонента. Подробные данные о содержании компонентов приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.4. Характеристики пористой системы композитов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Общий объем пор*, см ³ /г	Доля макропор, %
FT-12-0	65	0,76	72
FT-12-X	241	0,54	57
FT-12-XB	270	0,53	66
FT-12-B	111	0,73	73
FT-12-M	91	0,66	74
FT-12-Y	135	0,72	72
FT-12-Z	104	0,59	65
FT-14-17-0	159	0,49	47
FT-14-B	230	0,70	67
FT-14-Bcat	155	0,48	89
FT-14-M	169	0,68	68
FT-14-Y	298	0,89	60
FT-14-Z	158	0,72	68
FT-17-B	115	0,56	67
FT-17-M	102	0,57	67
FT-17-Y	141	0,73	73
FT-17-Z	100	0,45	61

*в публикации **Асалиева Е.Ю.**, Синева Л.В., Жукова Е.А., Мордкович В.З., Булычев Б.М. Фазовый состав, физико-химические и каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных систем // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2015. – № 10. – С. 2371-2376 показатель был назван «объем макропор»

Введение цеолита в состав катализаторов серии FT-12 приводило к увеличению удельной поверхности с 65 м²/г (бесцеолитный катализатор FT-12-0) до 90–135 м²/г в зависимости от типа цеолита. При этом дополнительный катализатор сравнения, не содержащий ни цеолита, ни теплопроводящей добавки (FT-12-X) характеризовался высокой удельной поверхностью 241 м²/г, что объясняется наибольшим содержанием связующего в составе композита (80 мас.%). При этом введение цеолита Beta в состав такого катализатора (образец FT-12-XB) также приводило к увеличению показателя до 270 м²/г. Введение цеолита в состав композитов серии FT-14 приводило к увеличению удельной поверхности с 159 м²/г (образец сравнения FT-14-17-0) до 298 м²/г в зависимости от типа цеолита. При этом пропитка композита для нанесения кобальтсодержащего компонента и формирования катализатора на примере образца, содержащего цеолит Beta, приводила к ожидаемому снижению удельной поверхности с 230 до 155 м²/г за счет распределения наносимого компонента на внешней поверхности композита. Введение цеолита в состав катализаторов серии FT-17 не приводило к увеличению удельной поверхности композитов. Это объясняется тем, что образец сравнения FT-14-17-0 не содержал активного металла, а цеолитсодержащие композиты данной серии по методике приготовления содержат кобальтсодержащий компонент, нанесенный на порошок цеолита методом пропитки. Как известно, введение активного компонента методом пропитки снижает удельную поверхность материала, что хорошо согласуется с полученными данными. Удельная

поверхность кобальтсодержащих композитов серии FT-17 составила 100–160 м²/г в зависимости от типа цеолита.

Композиты, содержащие цеолит типа Y, не зависимо от способа приготовления характеризовались наибольшими значениями удельной поверхности в каждой серии. Это наблюдение хорошо согласуется с данными табл. 2.4, где приведены удельные поверхности цеолитов и цеолит Y характеризуется максимальным значением показателя. Способ приготовления катализатора также оказывает влияние на формирование поверхности катализатора, так, катализаторы серии 14 характеризовались наибольшими значениями удельной поверхности (на примере катализатора, содержащего цеолит Beta), серии 17 — средними значениями, а серии 12 — наименьшими значениями удельной поверхности.

Общий доступный объем пор зависел как от типа использованного цеолита, так и от способа приготовления композита. Образцы серии 12 характеризовались объемом пор 0,5–0,8 см³/г, серии 14 — 0,5–0,9 см³/г, а серии 17 — 0,4–0,7 см³/г. Интересно отметить, что не зависимо от способа приготовления композита, для всех серий максимальный объем пор был зафиксирован в присутствии образца, содержащего цеолит типа Y.

Объем макропор является важной характеристикой композита, поскольку влияет на тепло- и массоперенос внутри гранулы катализатора. Исследованные цеолитсодержащие катализаторы характеризовались долей макропор не ниже 60% от общего доступного объема пор. При этом интересно отметить, что введение кобальтсодержащего компонента методом пропитки оказывало слабое влияние на доступный объем макропор (0,46 см³/г для композита FT-14-B и 0,43 см³/г для катализатора, полученного на его основе методом пропитки).

Введение металлического алюминия в состав носителя приводило к существенному увеличению его теплопроводности: так, теплопроводность носителя, не содержащего теплопроводящую добавку, составляла всего 0.25 Вт/(м·К), в то время как введение металлического алюминия приводило к увеличению теплопроводности до 4.6 Вт/(м·К).

3.3 Особенности, выявленные при исследовании композитов, содержащих цеолит Beta

В этом разделе приведены данные по исследованию катализаторов FT-12-B, FT-14-B и FT-17-B, содержащих цеолит Beta. Как будет показано далее в разделе 3.4, посвященному каталитическим испытаниям, эти композиты характеризовались наиболее интересными и перспективными каталитическими данными. Необходимо выяснить, какими именно структурными особенностями катализатора объясняются наблюдаемые отличия в каталитическом поведении этих систем, отличающихся способом введения активного металла. Кроме того, использованные в этом разделе методы исследования намного более

чувствительны к способу введения кобальтсодержащего компонента, чем к типу цеолита. Следовательно, приведенные данные можно считать типичными для каждой серии композитов FT-12, FT-14 и FT-17, отличающихся типом используемого цеолита.

3.3.1 Растровая электронная микроскопия

Микрофотография скола торца гранулы композита FT-14-B до нанесения кобальтсодержащего компонента методом пропитки, которую можно принять как типичную для композитов, содержащих цеолит Beta (рис. 3.1), демонстрирует хорошо развитую пористую систему гранулы, а также наличие развитой поверхности. Металлический алюминий в составе композита определяет специфическую текстуру поверхности, а также формирует непрерывный теплопроводящий каркас. Также на микрофотографии отчетливо различимы мезопоры и крупные транспортные макропоры, распределенные по объему гранулы.

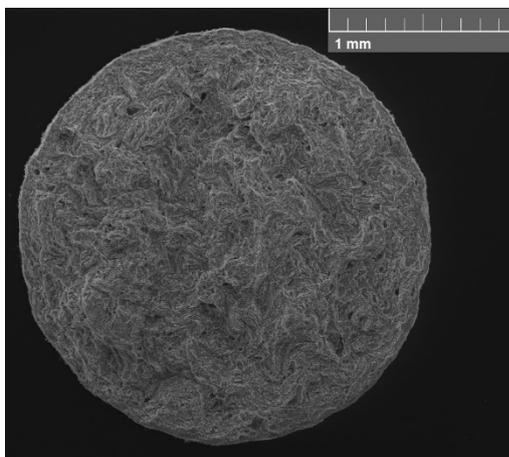


Рис. 3.1. Электронная микрофотография скола торца гранулы композита FT-14-B

Приведенные на рис. 3.2 микрофотографии катализаторов указывают на то, что исследованные композиты обладают развитой пористостью, что хорошо согласуется с данными табл. 3.5. На микрофотографиях хорошо различимы мезопоры, а также непрерывная теплопроводящая сеть микроскопического масштаба, образованная чешуйками металлического алюминия. На поверхности образца FT-12-B (рис. 3.2а) между чешуйками металлического алюминия (обозначен как Al) заметна крупная частица скелетного кобальта (обозначен как Co-Ra), а также более мелкие частицы цеолита (обозначен как HB). Поверхность образца FT-14-B (рис. 3.2б) состоит из параллельных чешуек металлического алюминия, между и вокруг которых расположены частицы цеолита. При этом вся поверхность гранул, полученных пропиткой, покрыта частицами оксида кобальта (обозначен как Co/(HB+Al)), придающими фотографии матовый оттенок. На микрофотографии образца FT-17-B (рис. 3.2в) чешуйки металлического алюминия более

блестящие, хорошо видны частицы порошкового катализатора 53%Co/HB, расположенные между слоями алюминия.

Следует также отметить, что мы наблюдаем различную локализацию частиц кобальтсодержащей фазы в зависимости от способа его введения в состав катализатора.

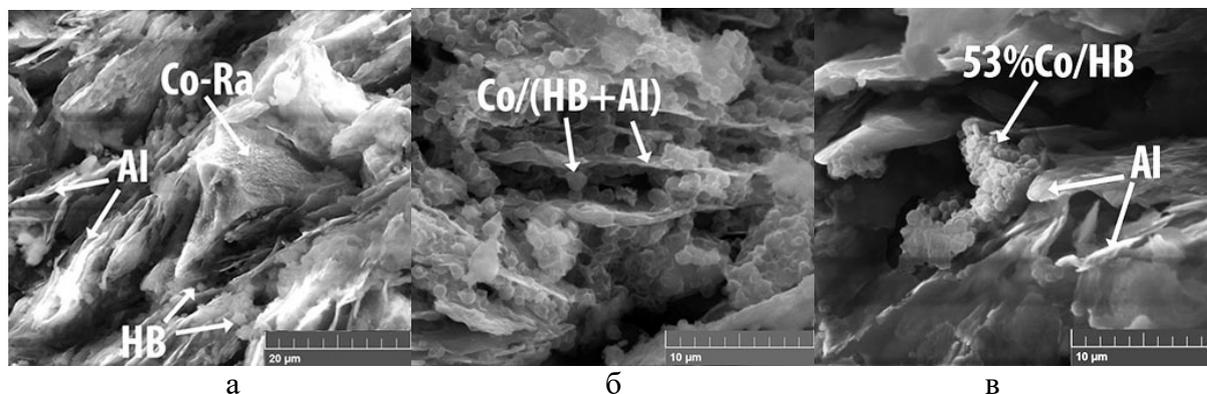


Рис. 3.2. Электронные микрофотографии поверхности композитов FT-12-B (а), FT-14-B (б) и FT-17-B (в)

Микрофотография поверхности композита FT-14-B после проведения каталитических испытаний, которая типична для всех исследованных образцов (рис. 3.3), демонстрирует, что теплопроводящая сеть, состоящая из чешуек металлического алюминия, не разрушается.

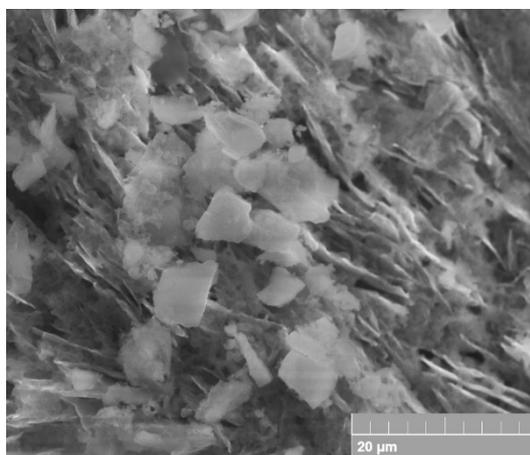


Рис. 3.3. Электронная микрофотография поверхности композита FT-14-B после проведения каталитических испытаний

На поверхности катализатора видны небольшие количества светлых угловатых частиц тяжелых углеводородов (восков), которые при длительном пребывании под электронным лучом постепенно испаряются. Незначительное количество восков на поверхности изучаемых систем практически не влияет на работу катализатора.

На рис. 3.4 приведена микрофотография участка поверхности катализатора FT-14-B и результаты его картирования по основным элементам при помощи элементного анализа, выполненного при помощи приставки EDS. Композит FT-14-B представляет наибольший

интерес для исследования данным методом, поскольку нанесенный методом пропитки кобальтсодержащий компонент распределяется наиболее равномерно по поверхности сформованного композита. Полученные данные свидетельствуют о том, что крупная частица в центре изображения — это чешуйка металлического алюминия. Также атомы алюминия входят в состав бемита и цеолита, что объясняет распределение компонента в низких концентрациях практически по всему полю поверхности. Карта распределения кремния (содержится только в цеолите) демонстрирует, что частицы цеолита располагаются вокруг частицы алюминий. Однако можно заметить небольшое количество частиц цеолита, локализованный на поверхности чешуйки алюминий. Карта распределения атомов кислорода не является информативной, поскольку он входит в состав практически всех компонентов композита. На рис. 3.4 заметно, что кобальт, который отражает распределение каталитически активной фазы, однородно локализован на поверхности композита. Тем не менее, можно заметить небольшой минимум плотности распределения (не столь значительный, как в случае с атомами кремния).

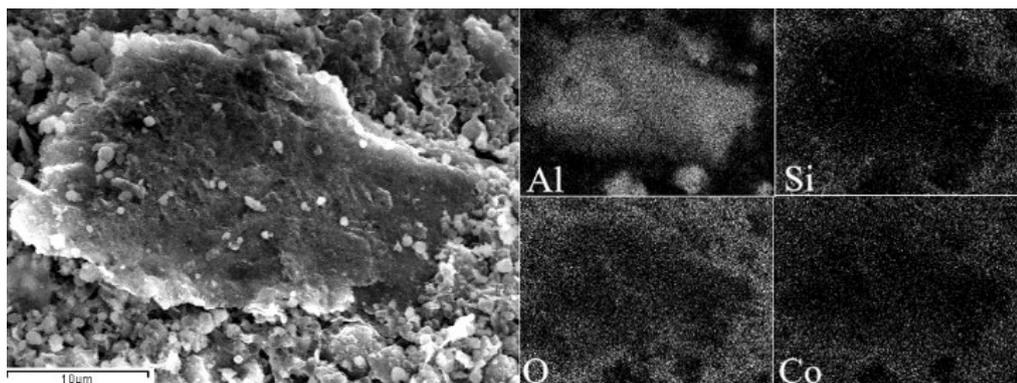


Рис. 3.4. Электронная микрофотография поверхности композита FT-14-B и ее картирование по основным элементам

3.3.2 Рентгеновская томография

Срезы гранулы композита FT-14-B, полученные методом рентгеновской томографии (рис. 3.5), подтверждают высказанное ранее предположение о том, что катализатор обладает развитой сквозной по всем направлениям пористостью. Наличие крупных макропор и каналов, как вдоль, так и поперек гранулы, обеспечивает эффективные транспортные свойства в условиях проведения СФТ.

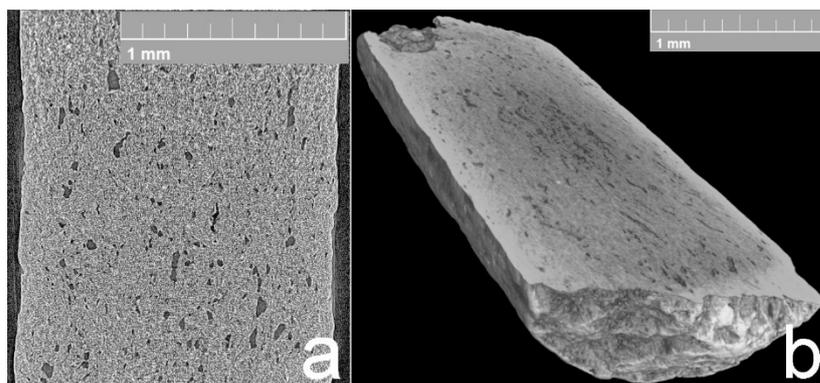


Рисунок 3.5. Томографические изображения внутренней поверхности композита FT-14-B

3.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия

На рис. 3.6а мы наблюдаем край крупной частицы кобальта скелетной поликристаллической структуры (композит FT-12-B), обладающей развитой внутренней поверхностью. На микрофотографии отчетливо видно, что в краевой области этой частицы отдельные кристаллиты оксидов кобальта размером не более 12 нм выходят на ее поверхность. Композит FT-14-B (рис. 3.6б), полученный классическим методом пропитки, характеризуется средним размером кристаллитов оксидов кобальта (8–11 нм). Композит FT-17-B (рис. 3.6в) имеет наименьший размер кристаллитов оксидов кобальта (6–9 нм).

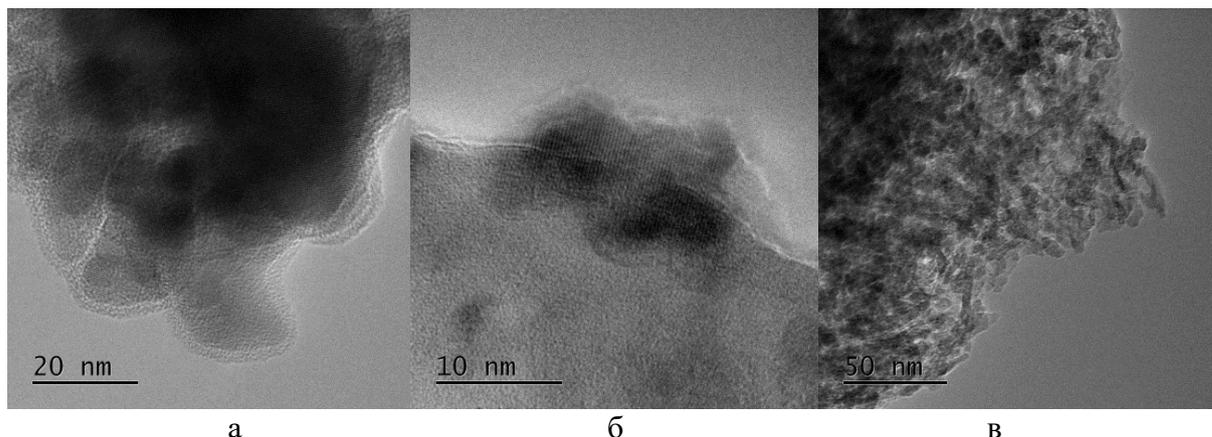


Рисунок 3.6. Электронные микрофотографии кристаллитов оксидов кобальта в композитах FT-12-B (а), FT-14-B (б) и FT-17-B (в)

Кобальтсодержащие фазы изученных катализаторов различимы в виде кристаллитов, что соответствует литературным данным [151]. Отчетливо видны различия в их размере, который зависит от способа введения кобальтсодержащего компонента, однако, для всех композитов происходит формирование кристаллитов оксидов кобальта оптимального размера (6–12 нм) для проведения синтеза Фишера–Тропша, что согласуется с литературными данными [97].

На примере композита FT-14-B рассмотрено влияние проведения каталитического испытания на размер кристаллитов оксидов кобальта. Показано, что после каталитического испытания в течение 50 часов наблюдается укрупнение кристаллитов оксидов кобальта до

20 нм (рис. 3.7а), что согласуется с литературными данными [86, 193, 245]. Этот факт можно объяснить формированием стабильной поверхности катализатора во время его активации и разработки, поскольку более длительный каталитический синтез в течение 2000 ч не приводит к дальнейшему изменению размера кристаллитов (рис. 3.7б).

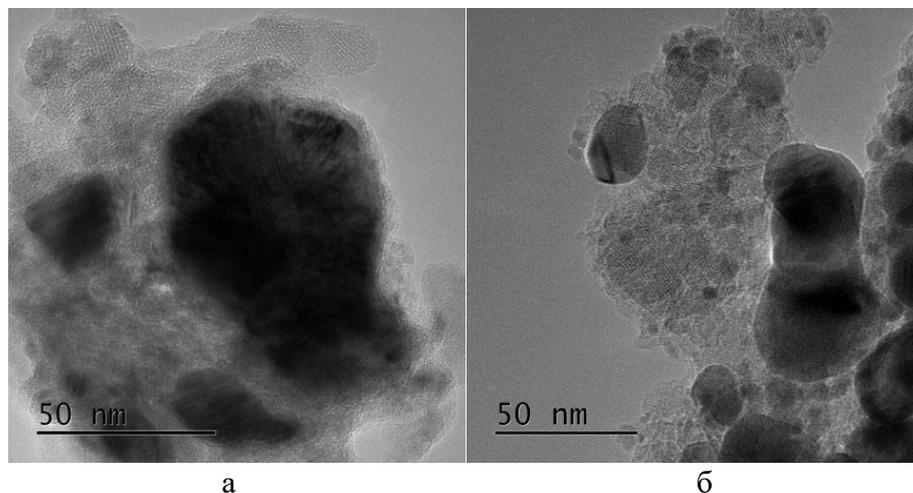
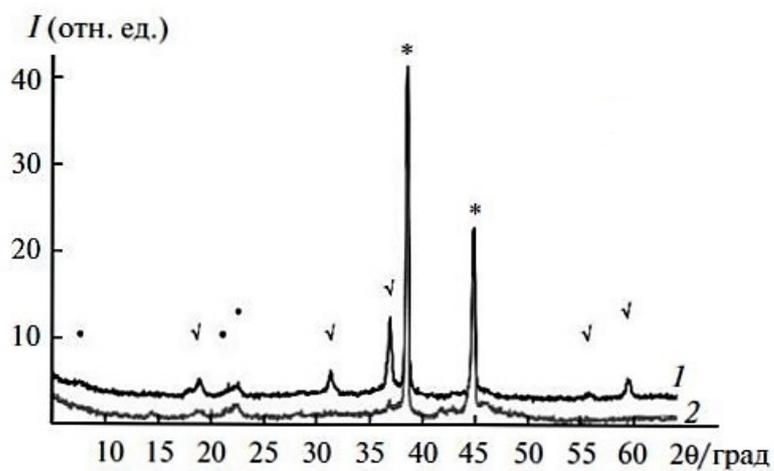


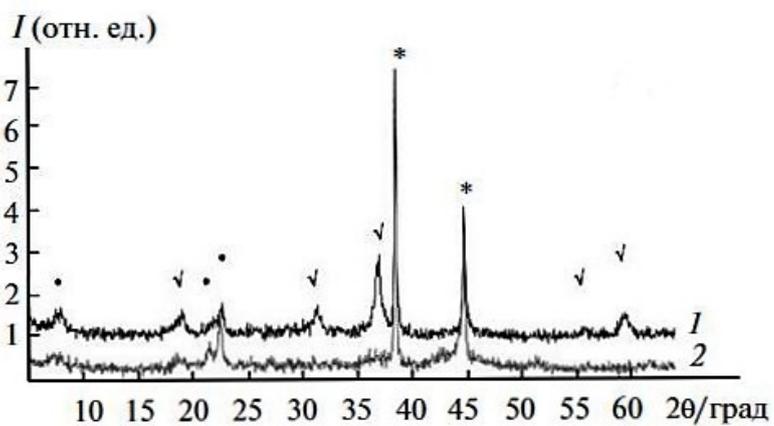
Рисунок 3.7. Электронные микрофотографии кристаллитов оксидов кобальта композита FT-14-B после проведения каталитических испытаний в течение 50 (а) и 2000 (б) ч

3.3.4 Рентгенофазовый анализ

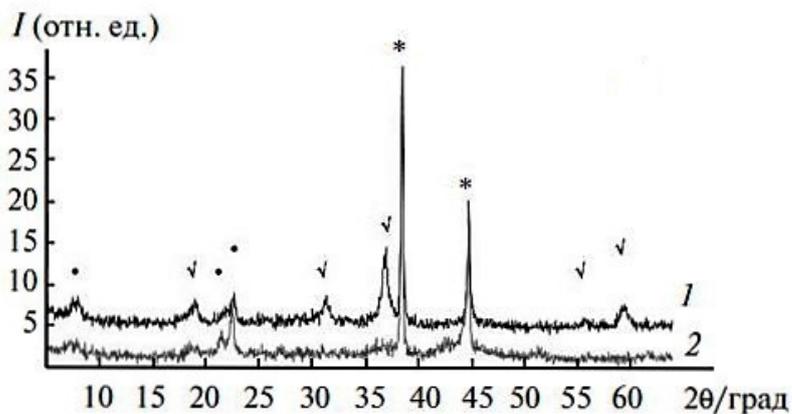
Из данных рентгенофазового анализа исходных образцов катализаторов следует, что алюминий присутствует в них в виде металла (рис. 3.8), кобальт — в виде кристаллической шпинелеподобной структуры Co_3O_4 (или смеси оксидов). Рефлексы соответствуют Al (*), Co_3O_4 , CoAl_2O_4 или Co_2AlO_4 (\surd) и цеолиту Beta (\bullet). Отсутствие на рентгенограммах отражений металлической фазы кобальта может быть объяснено экранированием поверхности металла достаточно толстой пленкой оксида кобальта, что особенно характерно для образца FT-12-B, полученного с применением скелетного кобальта. Как известно из литературы [246], и следует из наших данных по электронной микроскопии (рис. 3.2а, 3.6а), частица скелетного кобальта состоит из кристаллитов размером не более 20 нм, а ее высокая пористость обеспечивает доступ субстратов, в том числе и кислорода, к глубинным слоям. Вследствие этого значительная или большая часть металлического кобальта переходит в оксиды еще на стадии приготовления катализатора, включающей в себя операцию прокаливания на воздухе.



а



б



в

Рис. 3.8. Дифрактограммы композитов FT-12-B (а), FT-14-B (б) и FT-17-B (в) до (1) и после (2) проведения каталитических испытаний

Какие-либо новые фазы в процессе приготовления катализаторов не образуются. В то же время после каталитических испытаний, проведенных в условиях синтеза Фишера–Тропша, катализаторы уже не содержат кристаллической шпинелеподобной структуры Co_3O_4 (рис. 3.8), которая, вероятно, переходит в плохо окристаллизованную смесь оксидов.

3.3.5 Термический анализ

На рис. 3.9 представлен результат термического анализа образца FT-14-B, который типичен для всех остальных композитов. На кривой ТГ композита FT-14-B до проведения каталитических испытаний (рис. 3.9а), наблюдаются эффекты, связанные с уменьшением и увеличением массы образца. Первый из них обусловлен потерей воды, что подтверждается данными, полученными в ходе анализа выделившихся газов, второй — окислением металлического алюминия. На кривой ДСК узкий эндотермический пик при 620–660°C относится к плавлению металлического алюминия, экзотермические пики при 500–620 и 800–1000°C соответствуют окислению алюминия. Легко доступные плохо защищенные частицы алюминия начинают окисляться до плавления основной массы. Затем происходит их плавление, которое сопровождается изменением формы металла в шарообразную, резким уменьшением площади поверхности и, как следствие, снижением скорости окисления алюминия. Но при повышении температуры окисление продолжается, заканчиваясь образованием оксида алюминия.

Доказательство того, что процесс окисления алюминия начинается уже при достижении температуры 500°C, которая существенно ниже температуры его плавления (660°C), имеет важное практическое значение и позволяет определить диапазон термической устойчивости композитов в условиях синтеза Фишера–Тропша, поскольку окисление металлического алюминия приводит к полному разрушению катализатора. Установлено, что процесс плавления начинается уже при 620°C. Таким образом, верхний предел термической устойчивости катализаторов, содержащих металлический алюминий в качестве теплопроводящей добавки, составляет 500°C. При превышении этой температуры начинается постепенное окисление теплопроводящей добавки, что приводит к ее необратимому плавлению при достижении 620°C.

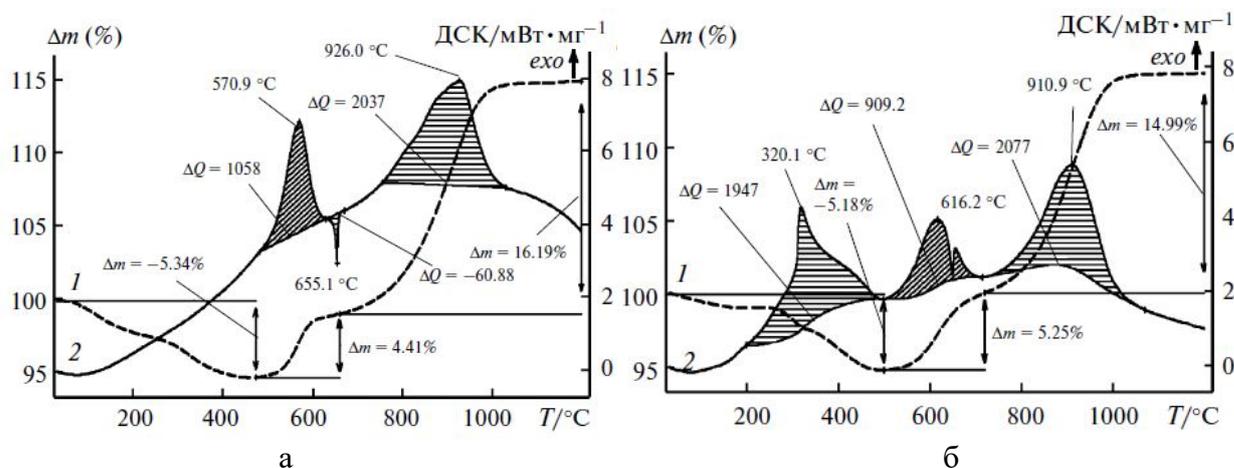


Рис. 3.9. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) для образца FT-14-B, зарегистрированные до (а) и после (б) каталитических экспериментов; величины ΔQ указаны в Дж/г

На рис. 3.9б представлены кривая изменения массы и кривая изменения теплового потока для композита FT-14-B после проведения каталитических испытаний. Появление дополнительного широкого экзотермического пика на кривой ДСК в интервале температур 200–500°C вероятнее всего объясняется окислением углеродсодержащих соединений, образующихся на поверхности катализатора в процессе проведения СФТ.

Сопоставление данных анализа выделившихся газов с данными по термогравиметрии позволяет количественно оценить долю воды и органических соединений в изучаемых катализаторах. Образец до испытаний не содержит органических соединений, но содержит 5,3% воды, в то время как образец после проведения каталитических испытаний содержит 4,9% органических соединений и 0,3% воды. Содержание тяжелых органических веществ в катализаторе после проведения каталитических испытаний минимально, коксообразование не наблюдается.

На рис. 3.10а приведен трехмерный график, отображающий эволюцию интенсивности сигнала в диапазоне температур до 1200°C для различных масс m/z катализатора FT-14-B до проведения каталитических испытаний. На графике заметны два основных эффекта: при температурах до 200°C наблюдаемый эффект соответствует разложению пластификатора (ТЭГ) с выделением CO и воды, что соответствует m/z равным 14 и 18. В более высокотемпературной области наблюдается массивное выделение воды, соответствующее процессам разложения гидроксидов. На рис. 3.10б представлена зависимость интенсивности сигнала от температуры для молекулярного пика с массовым числом $m/z=18$, который соответствует положительно заряженному иону воды. Очевидно, что образец катализатора FT-14-B до проведения синтеза Фишера–Тропша теряет воду во всем диапазоне температур.

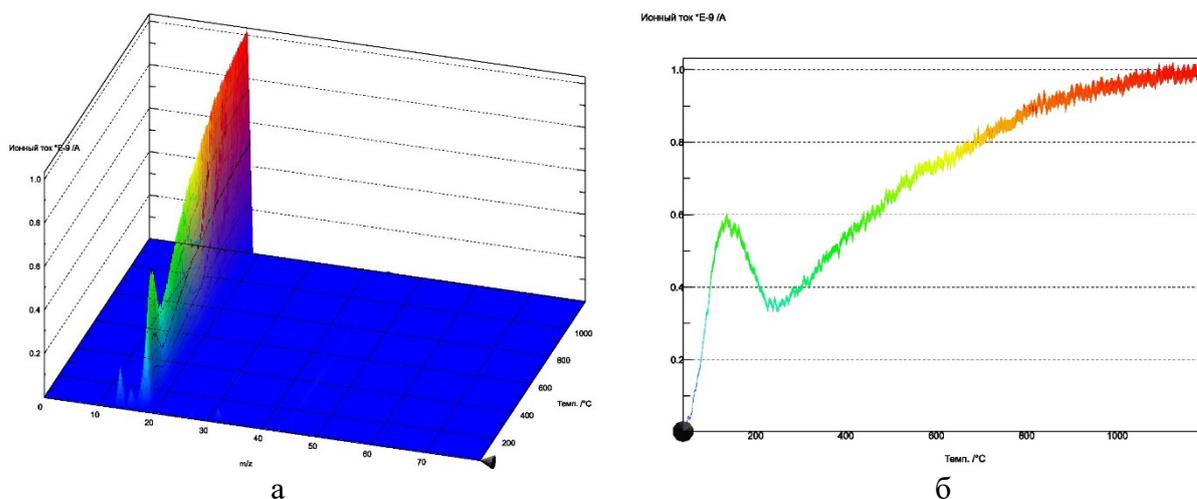


Рис. 3.10. Трехмерный масс-спектр (а) и его двумерный срез для массового числа 18 (б) катализатора FT-14-B до проведения каталитических испытаний

На рис. 3.11а приведен трехмерный график, отображающий эволюцию интенсивности сигнала в диапазоне температур до 1200°C для различных масс m/z катализатора FT-14-B после проведения каталитических испытаний. На рис. 3.11б представлена зависимость интенсивности сигнала от температуры для молекулярного пика с массовым числом $m/z=44$, который соответствует выделению CO_2 . Диоксид углерода выделяется узким индивидуальным пиком в интервале температур 270–320°C, что объясняется окислением углеродсодержащих соединений, образующихся на поверхности катализатора в процессе проведения синтеза Фишера–Тропша. Полученные данные согласуются с экзотермическим пиком на кривой ДСК (рис. 3.9б).

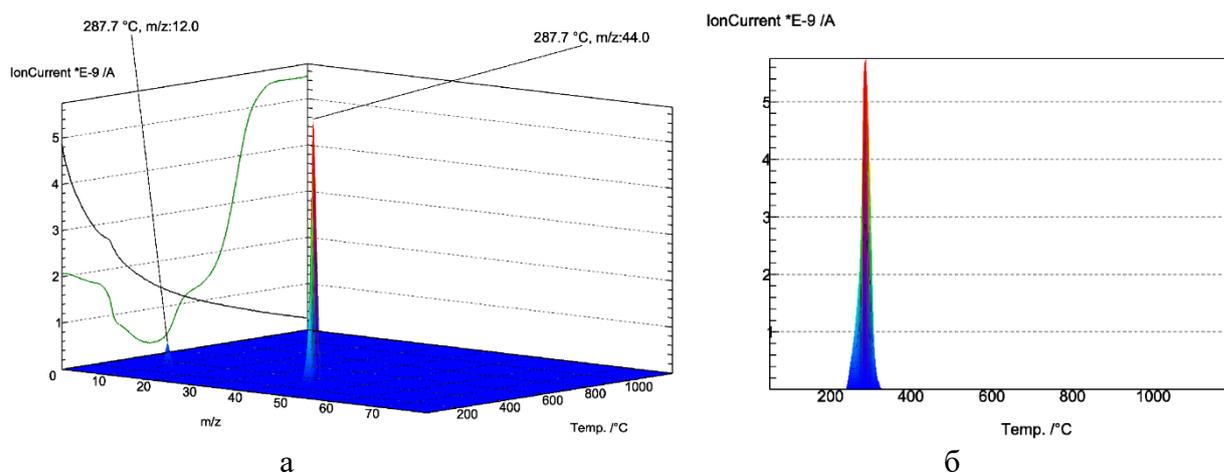


Рис. 3.11. Трехмерный масс-спектр (а) и его двумерный срез для массового числа 44 (б) катализатора FT-14-B после проведения каталитических испытаний

3.3.6 Термопрограммируемое восстановление

На рис. 3.12 представлены кривые термопрограммированного восстановления композитов, содержащих цеолит Beta. Их вид и форма зависят от способа введения кобальтсодержащего компонента в состав катализатора. Спектры отражают наличие различных видов поверхностных фаз и структур кобальтсодержащего компонента, образующихся при его взаимодействии с поверхностью композита. Кривые ТПВ отражают протекание реакций восстановления/разложения при потреблении водорода и постепенном повышении температуры.

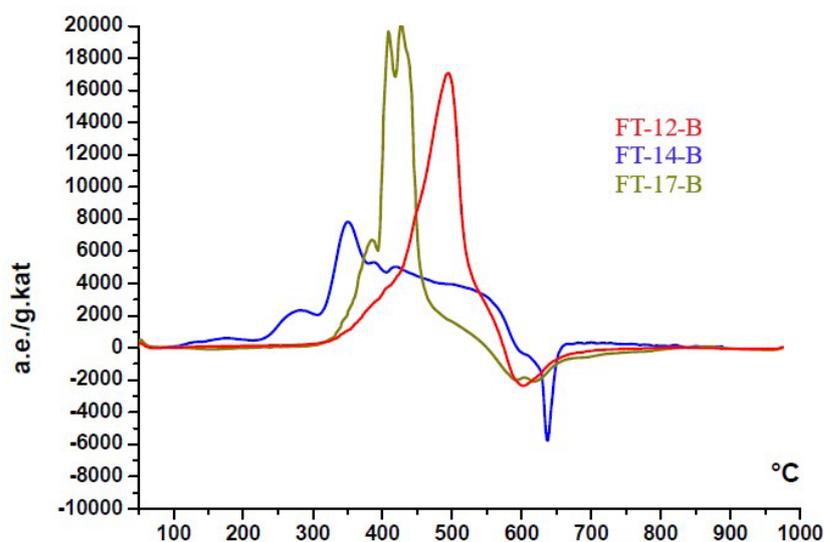


Рис. 3.12. Спектры ТПВ композитов FT-12-B, FT-14-B и FT-17-B

Как известно (см. гл. 1.3.1 Литературного обзора), исходный шестиводный нитрат кобальта в области температур 50–150°C претерпевает серию превращений, связанных с последовательным отрывом молекул воды и образованию безводного нитрата $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, который при 180°C начинает разлагаться до оксида Co_2O_3 , который, в свою очередь, при достижении 265°C постепенно превращается в Co_3O_4 и при дальнейшем повышении температуры — в CoO . В присутствии катализаторов помимо эффектов, связанных с превращениями индивидуальных веществ, происходят различного рода взаимодействия вводимого кобальтсодержащего компонента с поверхностью композита. Это обуславливает температурные сдвиги максимумов соответствующих пиков в более высокотемпературную область.

В присутствии композита FT-12-B, содержащего скелетный кобальт, наблюдается полное отсутствие низкотемпературных эффектов (до 300–350°C) на кривой ТПВ, которые ассоциируется с разложением кристаллогидрата, что абсолютно закономерно. В области свыше 400°C наблюдается пик восстановления, характеризующийся максимумом при температуре 500°C, который соответствует восстановлению поверхностных кобальт-оксидных структур.

Для композита FT-14-B, полученного традиционным методом пропитки композита нитратом кобальта, наблюдается сдвиг максимума низкотемпературного пика поглощения водорода, соответствующему восстановительному разложению $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, с характерной температуры 180°C до ~280°C, что свидетельствует об образовании стейнеритной фазы при взаимодействии разлагающегося нитрата с поверхностными гидроксидными группами, которая представляет собой гидратированный Co_2O_3 нестехиометрического состава [247]. Поглощение водорода в диапазоне температур 330–400°C с максимумом 350°C означает

восстановление агломератов массивной фазы Co_3O_4 разного размера, которые представляют собой твердый раствор CoO в Co_3O_4 [248]. Появление широкого плеча 400–600°C со слабо выраженным максимумом в области 420°C объясняется восстановлением шпинельных структур, образовавшихся в процессе термообработки композита после пропитки нитратом кобальта [249]. Выраженный обратный пик в области 610–670°C соответствует выделению водорода, который возникает в результате разложения остатков пластификатора (ТЭГ).

В присутствии композита FT-17-B, в котором кобальт был предварительно нанесен пропиткой на порошок цеолита, также наблюдается отсутствие низкотемпературных эффектов, а максимум восстановления Co_3O_4 смещается в сторону более высоких температур (к 440°C), что свидетельствует об образовании более однородных по размеру частиц. Двойной максимум говорит о присутствии фаз двух характерных размеров.

Данные ТПВ свидетельствуют о различном взаимодействии активного металла, введенного в состав композита различными методами. Это должно приводить к образованию кристаллитов оксидов кобальта разного размера, а также фазового и структурного состава. Данные о размерах кристаллитов кобальтсодержащей фазы, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (см. гл. 3.3.3 Результаты и обсуждения), подтверждают образование кристаллитов разного размера: так, наименьший размер зарегистрирован в присутствии композита FT-17-B (6–9 нм), композит FT-14-B характеризуется средним размером кристаллитов (8–11 нм), а в присутствии композита FT-12-B наблюдается формирование кристаллитов размером до 12 нм. Тем не менее, во всех случаях размер кристаллитов кобальтсодержащей фазы является оптимальным для проведения СФТ.

3.3.7 Исследования методом спектроскопии поглощения

Для исследованных образцов композитов FT-12-B, FT-14-B и FT-17-B до и после проведения каталитических испытаний были измерены рентгеновские спектры поглощения в области дальней тонкой структуры (EXAFS) и околопороговой области (XANES). Для сравнения и в качестве реперных точек были приведены спектры поглощения металлического кобальта в виде фольги, а также порошков оксидов кобальта CoO и Co_3O_4 .

На рис. 3.13 приведены Фурье-трансформанты EXAFS-спектров композитов до и после каталитических испытаний. Визуальное сравнение полученных кривых может дать некоторую информацию о схожести и отличиях между композитами, отличающимися способом введения кобальтсодержащего компонента. Так, для композитов до проведения синтеза (рис. 3.13а) можно сделать вывод, что кобальтсодержащий компонент в них

находится преимущественно в виде смеси оксидных фаз, или смешанных оксидов, с преобладанием фазы Co_3O_4 . В случае композитов, исследованных после проведения каталитических испытаний (рис. 3.13б), становится заметным преобладание металлической фазы кобальта.

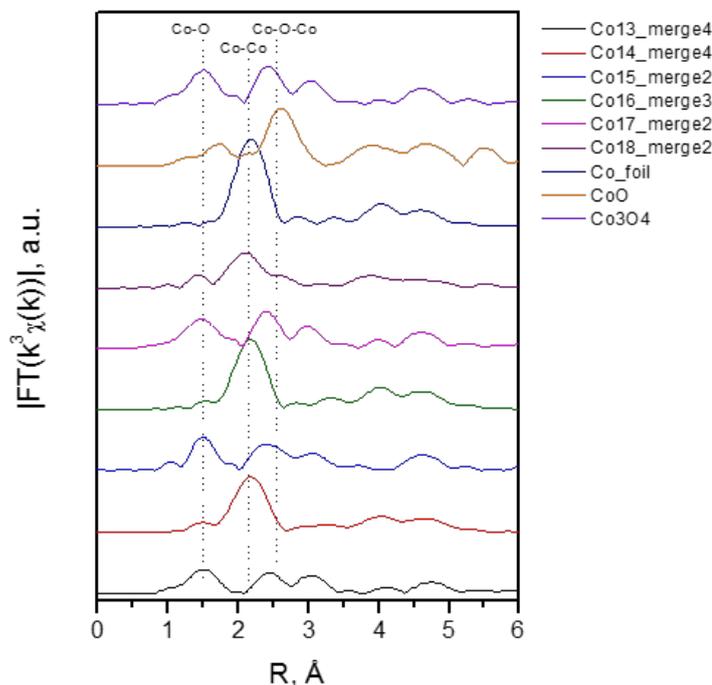


Рис. 3.13. Фурье-трансформанта EXAFS-спектров исследованных композитов и основных форм кобальта

На рис. 3.14 приведены производные по энергии XANES-спектров композитов до и после каталитических испытаний. При разложении таких экспериментальных спектров в линейную комбинацию реперных спектров металлического кобальта и оксидов кобальта CoO и Co_3O_4 и дальнейшем расчете программными методами результатом являются примерные составы кобальтсодержащей фазы композитов до и после проведения СФТ, приведенные в табл. 3.5.

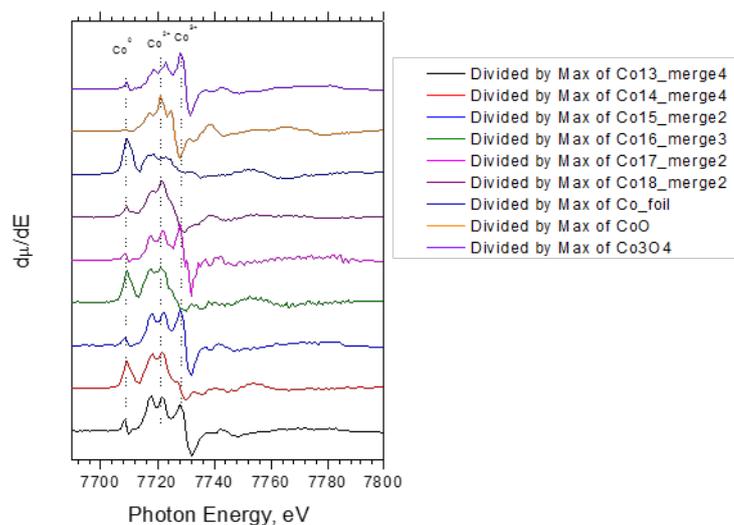


Рис. 3.14. Производная по энергии XANES-спектров исследованных композитов и основных форм кобальта

Таблица 3.5. Результат разложения XANES-спектров композитов в линейную комбинацию реперных спектров

Композит	Состав кобальтсодержащих фаз до проведения каталитических испытаний, %			Состав кобальтсодержащих фаз после проведения каталитических испытаний, %		
	Co ⁰	CoO	Co ₃ O ₄	Co ⁰	CoO	Co ₃ O ₄
FT-12-B	15	24	61	68	26	6
FT-14-B	0	17	83	34	51	15
FT-17-B	10	14	76	77	23	0

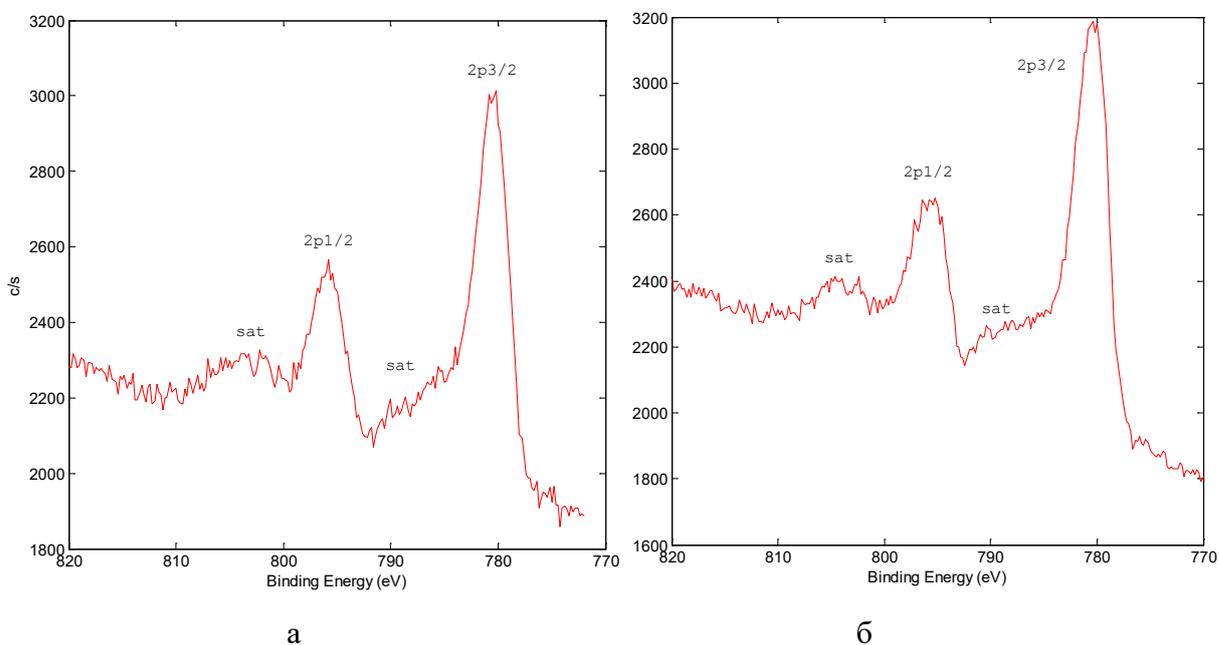
Как видно из данных, приведенных в табл. 3.5, способ введения кобальтсодержащего компонента на различных этапах приготовления композита оказывает существенное влияние на формирование кластеров кобальтсодержащей фазы и их состав. Так, для катализатора FT-12-B характерно наличие металлической фазы Co⁰ в невосстановленном катализаторе до проведения каталитических испытаний, что объясняется применением скелетного кобальта при его приготовлении, частицы которого снаружи покрыты тонкой оксидной пленкой, препятствующей окислению металла. При этом содержание оксидной фазы CoO наибольшее среди исследованных композитов, а Co₃O₄ — наименьшее. В присутствии катализатора FT-14-B, полученного пропиткой сформованного композита водным раствором нитрата кобальта, металлическая фаза Co⁰ отсутствует, что абсолютно закономерно, а содержание оксидных фаз наибольшее. Для катализатора FT-17-B, в котором кобальтсодержащий компонент предварительно нанесен методом пропитки на порошок цеолита, зафиксировано содержание металлического кобальта, что можно попытаться объяснить внедрением кобальта в решетку цеолита, что вероятно, приводит к его исключению из СФТ, поскольку внутренние микропоры цеолита малы для протекания

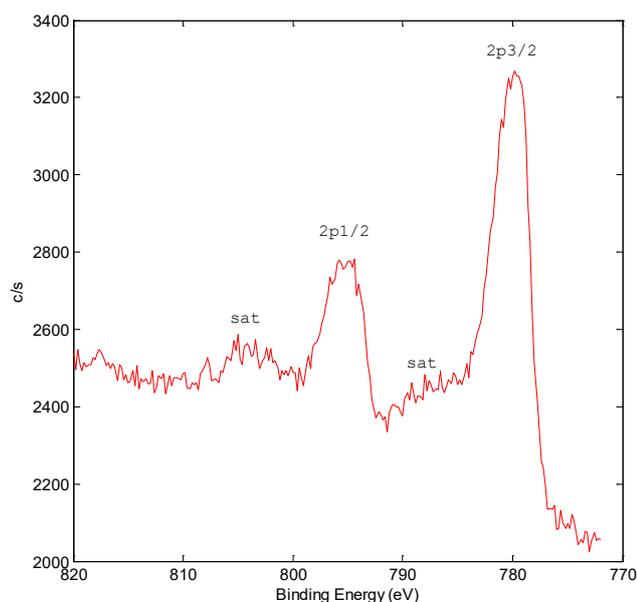
реакций образования углеводородов. Композит при этом характеризовался средним содержанием оксидных фаз кобальта. Полученные данные хорошо согласуются с полученными методом ТПВ.

3.3.8 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Спектры Co_{2p} , зарегистрированные в присутствии композитов FT-12-B, FT-14-B и FT-17-B, приведены на рис. 3.15. Как видно из спектров, использование простой методики определения степени окисления кобальта по химическому сдвигу невозможно, т.к. спектры Co_{2p} $Co(II)$ и $Co(III)$ состоят из широких пиков сложной формы, максимумы которых для $Co(II)$ и $Co(III)$ расположены на шкале энергий связи одинаково [250]. $Co(II)$ и $Co(III)$ содержат неспаренные $3d$ электроны, поэтому спектры Co_{2p} имеют сложную форму из-за сильной связи между $2p$ дыркой и неспаренными $3d$ электронами и аппроксимируются мультиплетной структурой Gupta и Sen – GS мультиплетом [251].

Спектр Co_{2p} представляет собой дублет пиков $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$, обусловленных спин-орбитальным расщеплением уровня $2p$, с отношением интенсивностей 2:1 и разностью энергий в 15 эВ (рис. 3.15). Слева от пиков $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ располагаются сателлиты плазменных потерь. Для выявления тонкой структуры спектра Co_{2p} был выбран более интенсивный спектр $2p_{3/2}$ и его сателлит.





В

Рис. 3.15. Спектры Co2p на поверхности композитов FT-12-B (а), FT-14-B (б) и FT-17-B (в)

Концентрации элементов в пределах одного образца заметно отличались, область анализа составляла 100 мкм. В таблице 3.6 представлены молярные доли (атомные концентрации) элементов на поверхностях композитов (без учета адсорбированного углерода и азота).

Таблица 3.6. Концентрации элементов на поверхностях композитов

Образец	Область анализа	O	Al	Co	Si	Co/Al
FT-12B	1	66,0	28,0	4,0	2,0	0,14
	2	66,3	29,3	3,3	1,1	0,11
FT-14B	1	68,5	26,0	4,1	1,4	0,16
	2	67,3	25,1	5,3	2,3	0,21
FT-17B	1	65,6	32,7	1,5	0,3	0,05
	2	66,0	30,0	3,5	0,5	0,12

Аппроксимация экспериментальных спектров, выполненная связкой пиков (отношение интенсивностей и расстояние между пиками в одной связке фиксировано) позволяет определить долю различных состояний кобальта (рис. 3.16–3.18). Аппроксимация спектров Co2p3 была выполнена с помощью двух комбинаций: Co₃O₄ + CoO и Co₃O₄ + Co(OH)₂. Вторая комбинация лучше описывает спектры исследованных композитов. Пики, помеченные буквой а, — мультиплет Co₃O₄, пики, помеченные буквой б, — мультиплет CoO, пики, помеченные буквой с, — мультиплет Co(OH)₂. При аппроксимации композита FT-17B пришлось добавить справа пик 1 (без буквы), который с трудом можно отнести к металлу. Возможно, это может быть объяснено малым соотношением сигнал/шум.

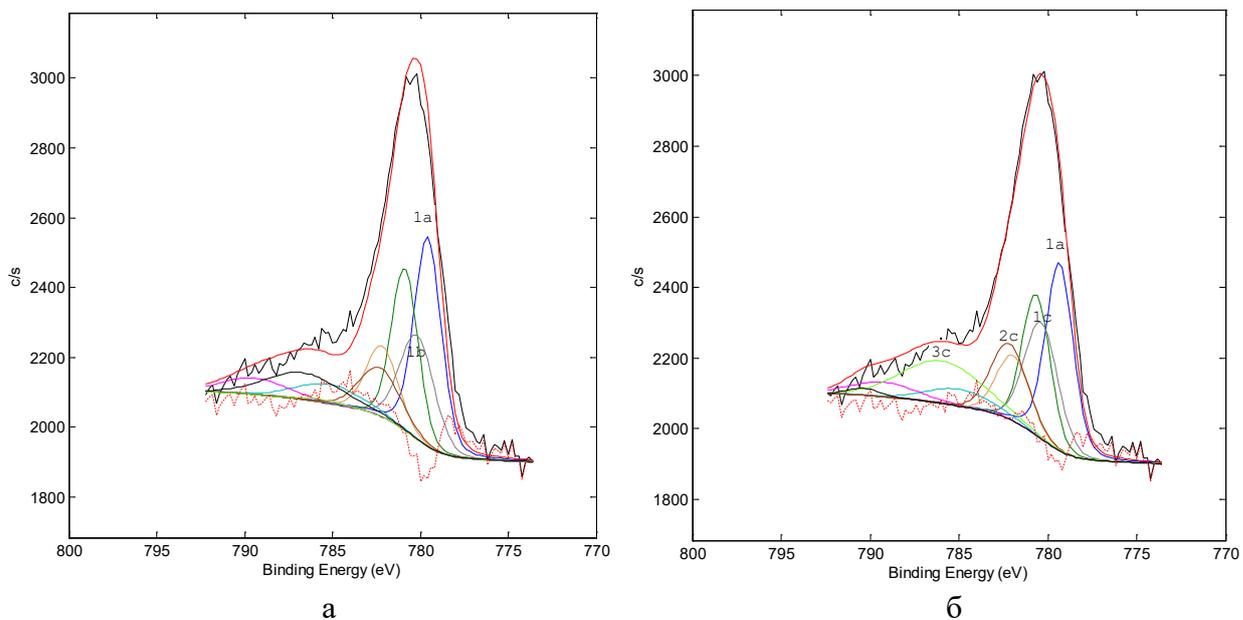


Рис. 3.16. Аппроксимация спектра $\text{Co}2p_3$ на поверхности композита FT-12В двумя комбинациями: $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$ (а) и $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}(\text{OH})_2$ (б)

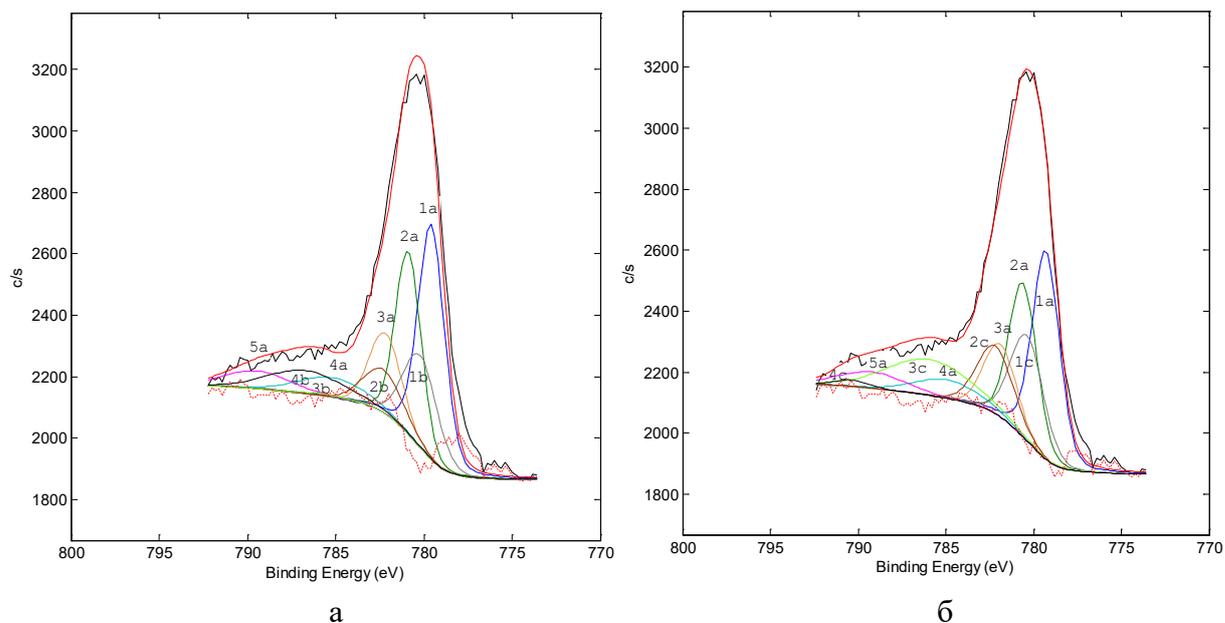


Рис. 3.17. Аппроксимация спектра $\text{Co}2p_3$ на поверхности композита FT-14В двумя комбинациями: $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$ (а) и $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}(\text{OH})_2$ (б)

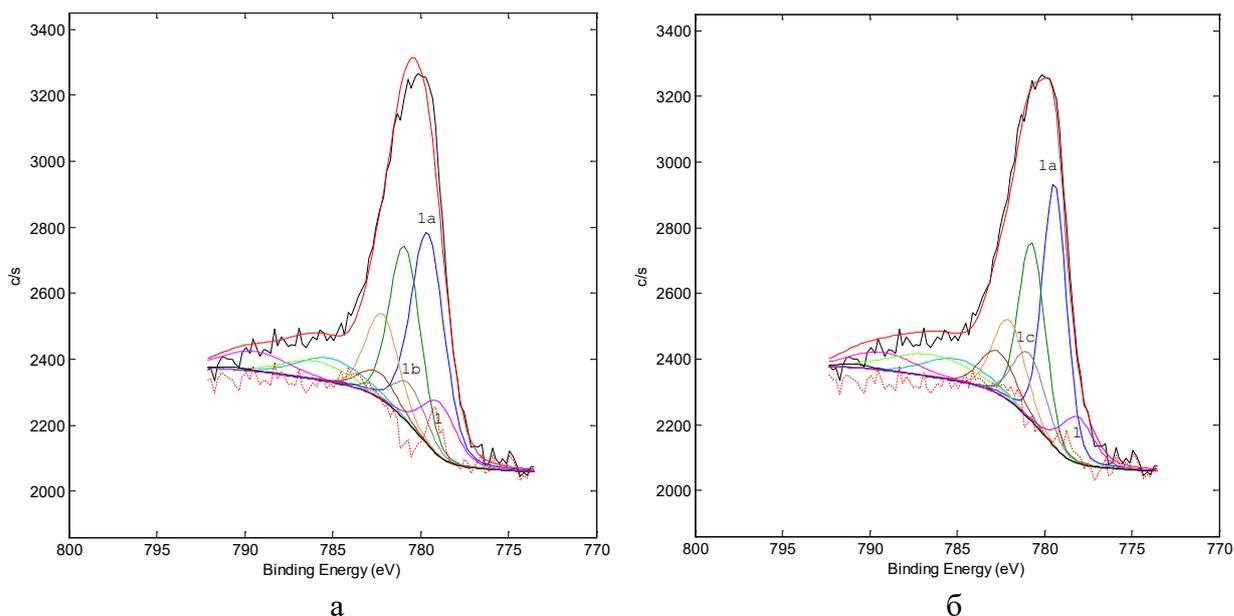


Рис. 3.18. Аппроксимация спектра Co2p3 на поверхности композита FT-17B двумя комбинациями: Co₃O₄ + CoO (а) и Co₃O₄ + Co(OH)₂ (б)

По результатам аппроксимации определили вклад от каждого мультиплета, полученные данные приведены в табл. 3.7. Основное состояние на поверхности композитов — это Co₃O₄, содержание второй фазы колеблется от минимального значения 12–24 % (композит FT-17B), до 30–43 % (композиты FT-12B и FT-14B). Надо отметить, что ошибка такой аппроксимации составляет не менее 10%.

Таблица 3.7. Относительная интенсивность мультиплетов в сигнале Co2p3 на поверхности композитов при двух вариантах аппроксимации

Образец	Относительная интенсивность мультиплета, %			
	Первая комбинация		Вторая комбинация	
	Co ₃ O ₄	CoO	Co ₃ O ₄	Co(OH) ₂
FT-12B	65	35	57	43
FT-14B	70	30	60	40
FT-17B	77	12	69	24

3.4 Каталитические свойства композитов и состав образующихся углеводородов C₅₊

В этом разделе представлены данные, позволяющие охарактеризовать каталитические свойства и выбрать наилучших представителей катализаторов, представляющих каждое из трех приготовленных семейств. Для удобства представления большого массива данных, сначала сравнение будем проводить среди катализаторов одной серии для выбора оптимального состава (цеолита). Затем будет проведено сравнение катализаторов, содержащих один и тот же цеолит, но отличающихся способом введения активного компонента. Подробные протоколы каталитических испытаний для каждого катализатора приведены в табл. П1–П16 Приложения.

3.4.1 Композиты серии FT-12

Разработка катализаторов

Разработка катализатора при фиксированной низкой объемной скорости подачи синтез-газа (1000 ч^{-1}) и постепенном повышении температуры синтеза является необходимой и обязательной процедурой при ведении синтеза Фишера–Тропша. В это время на поверхности катализатора формируются и стабилизируются активные кобальтсодержащие центры. Каждый катализатор при фиксированной объемной скорости синтез-газа (1000 ч^{-1}) характеризуется некой максимально возможной производительностью по жидким углеводородам (целевому продукту) при достижении некоторой температуры, называемой оптимальной температурой синтеза. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению производительности в связи с более интенсивным протеканием побочных реакций.

Разработку катализаторов, содержащих скелетный кобальт, проводили при скорости подачи синтез-газа 1000 ч^{-1} и постепенном повышении температуры от 170 до $220\text{--}238^\circ\text{C}$. Оптимальную температуру синтеза при 1000 ч^{-1} определяли по максимальной производительности композитов по углеводородам C_{5+} , которая определяется совокупностью нескольких показателей процесса, таких как конверсия CO, селективность образования углеводородов C_{5+} , а также селективность образования метана и других побочных продуктов синтеза.

В табл. 3.8 приведены основные каталитические характеристики композитов, полученные при оптимальных температурах, которые позволяют сравнить катализаторы серии между собой. Подробные протоколы каталитических испытаний для композитов серии FT-12 приведены в табл. П1–П7 Приложения. Стоит отметить, что именно в этой серии было приготовлено 2 дополнительных катализатора сравнения — FT-12-X, не содержащий ни теплопроводящей добавки, ни цеолита, и FT-12-XB, не содержащий в составе металлический алюминий, но содержащий стандартное количество цеолита Beta. Это позволяет оценить функции каждого из компонентов в композитных системах кобальт-алюминий-цеолит.

В качестве исходной точки будем рассматривать композит FT-12-X (состоящий из 20 мас.% кобальта и 80 мас.% связующего), который характеризовался конверсией CO 64%, селективностью образования углеводородов C_{5+} 55% и производительностью $61 \text{ кг/м}^3/\text{ч}$ (табл. 3.8). Селективности образования побочных продуктов составляли 27% для метана, 13% для углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ и 5% для CO_2 . Введение цеолита Beta в состав катализатора привело к незначительному повышению конверсии CO (до 66%), а также — к значительному повышению селективности образования целевого продукта (до 71%) и

производительности (до 81 кг/м³/ч) в присутствии композита FT-12-XB, а введение теплопроводящей добавки — к значительному повышению конверсии CO (до 78%) и производительности (до 79 кг/м³/ч), при этом селективность образования углеводородов C₅₊ незначительно повышалась до 57% в присутствии композита FT-12-0. При этом композиты в целом характеризовались более низкими селективностями образования побочных продуктов (табл. 3.8). Введение цеолитов типа Beta (FT-12-B) и ZSM-5 (FT-12-Z) в состав композитов позволило повысить производительность, конверсию CO и селективность образования целевого продукта по сравнению с катализатором сравнения FT-12-0, не содержащим цеолит. При этом существенно снизилась селективность образования главного побочного продукта — метана, с 25 до 18–19%.

Таблица 3.8. Основные каталитические характеристики композитов серии FT-12 в синтезе при 1000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	П, кг/м ³ /ч	K _{CO} , %	S _{C₅₊} , %	S _{CH₄} , %	S _{C₂-C₄} , %	S _{CO₂} , %
FT-12-0	238	79	78	57	25	11	7
FT-12-X	225	61	64	55	27	13	5
FT-12-XB	220	81	66	71	16	10	3
FT-12-B	228	84	80	58	18	17	7
FT-12-M	235	65	83	44	28	16	12
FT-12-Y	237	61	74	47	29	16	8
FT-12-Z	225	91	86	61	19	12	8

Введение цеолитов типа Mordenite (FT-12-M) и Y (FT-12-Y) в состав композитов серии FT-12 не привело к улучшению основных каталитических характеристик в условиях оптимальной температуры и скорости подачи синтез-газа 1000 ч⁻¹: производительность композитов снизилась до 61–65 кг/м³/ч за счет значительного снижения селективности образования углеводородов C₅₊ вследствие повышения селективностей образования побочных продуктов синтеза (метан, углеводороды C₂–C₄ и CO₂).

Из данных, представленных в таблице 3.8, можно сделать вывод, что наиболее перспективными по результатам разработки и оптимизации температуры в синтезе при 1000 ч⁻¹ являются композиты, содержащие цеолиты типа Beta и ZSM-5.

Важной характеристикой катализатора является групповой и фракционный состав образующихся жидких углеводородов C₅₊, а также вероятность роста цепи α. В табл. 3.9 приведены составы продуктов, образовавшихся в присутствии композитов серии FT-12 в условиях синтеза при 1000 ч⁻¹ и оптимальной температуре. Композит FT-12-X, не содержащий ни металлического алюминия, ни цеолита, характеризовался наибольшим содержанием линейных углеводородов (89%), и наименьшим — разветвленных (5%) и непредельных (6%). Фракционный состав продукта состоял из 46% фракции углеводородов C₅–C₁₀, 47% фракции углеводородов C₁₁–C₁₈ и 7% фракции тяжелых углеводородов C₁₉₊.

Вероятность роста цепи α была наибольшей среди композитов серии FT-12 и составляла 0,85. Введение теплопроводящей добавки в состав катализатора (FT-12-0) практически не влияло на групповой и фракционный состав образующейся смеси углеводородов, что свидетельствует о том, что металлический алюминий не проявляет собственной активности в условиях СФТ. Введение цеолита Beta в формуле композита FT-12-ХВ привело к существенному изменению группового и фракционного состава образующихся углеводородов C_{5+} — так, содержание алканов снижалось примерно в 2 раза, составляя всего 42%, а содержание изоалканов и олефинов — увеличивалось до 33 и 25%, соответственно. Фракционный состав при этом характеризовался увеличением доли углеводородов фракции C_5-C_{10} (до 66%), снижением фракции $C_{11}-C_{18}$ (до 31%) и снижением доли тяжелых углеводородов (до 3%). Вероятность роста цепи при этом снижалась до 0,79. Такое изменение состава свидетельствует о том, что цеолит проявляет активность во вторичных превращениях углеводородов в условиях СФТ, в частности в реакциях крекинга (увеличение доли легких фракций углеводородов и снижение вероятности роста цепи, а также увеличение доли непредельных углеводородов) и изомеризации (увеличение доли разветвленных углеводородов).

Введение цеолитов разного структурного типа в состав катализаторов серии FT-12 оказывало существенное влияние на групповой и фракционный состав образующихся углеводородов. Так, содержание n-парафинов снижалось с 88% в присутствии бесцеолитного композита FT-12-0 до 45–76% в зависимости от типа цеолита, содержание изопарафинов увеличивалось с 9 до 18–38%, а содержание олефинов — с 3 до 6–17%. Групповой состав образующихся углеводородов зависел от типа цеолита: композит FT-12-Y характеризовался максимальным содержанием n-парафинов среди цеолитсодержащих образцов (76%) и минимальным содержанием олефинов и изопарафинов (6 и 18%, соответственно). Образцы FT-12-B и FT-12-M характеризовались средним содержанием углеводородных групп, а в присутствии образца FT-12-Z образовывались углеводороды, содержащие минимальное количество n-парафинов (45%) и максимальное — олефинов (17%) и изопарафинов (38%).

Таблица 3.9. Состав образующихся углеводородов C₅₊ в синтезе при 1000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%			α
		Н-парафины	Изопарафины	Олефины	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	
FT-12-0	238	88	9	3	48	42	10	0,83
FT-12-X	225	89	5	6	46	47	7	0,85
FT-12-XB	220	42	33	25	66	31	3	0,79
FT-12-B	228	58	32	10	62	35	3	0,75
FT-12-M	235	69	22	9	66	29	5	0,75
FT-12-Y	237	76	18	6	62	33	5	0,77
FT-12-Z	225	45	38	17	67	30	3	0,78

При введении цеолита в состав композитов серии FT-12 содержание фракции углеводородов C₅–C₁₀ увеличивалось с 48 мас.% в присутствии катализатора сравнения FT-12-0 до 62–67 мас.% в зависимости от типа цеолита, а содержание фракций углеводородов C₁₁–C₁₈ и C₁₉₊ снижалось с 42 до 29–35 мас.% и с 10 до 3–5 мас.%, соответственно. Фракционный состав образующихся углеводородов в меньшей степени зависел от типа цеолита в составе катализатора, чем групповой состав.

Наибольшая вероятность роста цепи характеризовала продукт, образовавшийся в присутствии бесцеолитного катализатора FT-12-0 (0,83). Введение цеолита в состав композита не зависимо от его типа позволило снизить этот показатель до 0,75–0,78.

Оптимизация условий синтеза

Промышленную значимость имеет синтез при более высоких скоростях подачи синтез-газа и оптимальной температуре. Для сопоставительного сравнения выбрали объемную скорость синтез-газа 3000 ч⁻¹, поскольку катализаторы сравнения FT-12-X и FT-12-XB, не содержавшие теплопроводящей добавки, не выдерживали более высоких нагрузок по синтез-газу. Для остальных катализаторов объемную скорость повышали до 5000 ч⁻¹. В присутствии исследованных композитов объемную скорость синтез-газа увеличивали ступенчато с 1000 ч⁻¹ до 3000–5000 ч⁻¹ с шагом в 1000 ч⁻¹ каждые 6–12 ч. Увеличение скорости подачи синтез-газа на 1000 ч⁻¹, как правило, сопровождалось одновременным подъемом температуры синтеза на 3–6°C. Такое повышение температуры является стандартным приемом, позволяющим избежать резкого снижения конверсии CO при переходе на более высокую объемную скорость синтез-газа.

Влияние объемной скорости синтез-газа на основные показатели процесса получения синтетической нефти из CO и H₂ в присутствии катализаторов, содержащих скелетный кобальт, показано на рис. 3.19–3.20. Подробные протоколы каталитических испытаний для композитов серии FT-12 приведены в табл. П1–П7 Приложения.

Композит FT-12-X, не содержащий ни цеолита, ни теплопроводящей добавки, демонстрирует конверсию CO, которая в диапазоне 1000–3000 ч⁻¹ (при более высоких

нагрузках по синтез-газу каталитические испытания не проводились) мало зависит от объемной скорости подачи синтез-газа и составляет 64–68% (рис. 3.19а). Введение 10% цеолита Beta в состав композита привело к изменению характера зависимости в присутствии образца FT-12-X: так, мы можем наблюдать резкое снижение конверсии CO при повышении скорости подачи синтез-газа, при этом композит характеризуется минимальными значениями показателя среди исследованных катализаторов. Введение теплопроводящей добавки без цеолита (композит FT-12-0) позволяет добиться повышения конверсии CO: показатель снижается с 78% при 1000 ч⁻¹ до 62% при 5000 ч⁻¹. Композит FT-12-B демонстрирует максимальную конверсию CO в диапазоне 2000–5000 ч⁻¹. Характер зависимости конверсии CO от объемной скорости, наблюдаемый в присутствии композита FT-12B совпадает с наблюдаемым в присутствии композита FT-12Y: заметен излом при переходе от 1000 к 2000 ч⁻¹, а также плато на 4000–5000 ч⁻¹. Образцы FT-12M и FT-12Z характеризовались снижением конверсии CO во всем диапазоне объемных скоростей и более низкими значениями конверсии CO в области 4000–5000 ч⁻¹.

Производительность катализаторов в образовании целевого продукта в целом увеличивалась при повышении объемной скорости синтез-газа (рис. 3.19б). Композиты сравнения FT-12-X и FT-12-XB характеризовались наименьшими значениями производительности в исследованном диапазоне объемных скоростей. Композит FT-12-0 характеризовался средними значениями показателя: так, производительность постепенно повышалась до 256 кг/м³/ч при 5000 ч⁻¹. При повышении объемной скорости до 4000–5000 ч⁻¹ образцы FT-12M и FT-12Z характеризовались выходом производительности на постоянный уровень, в то время как в присутствии композитов FT-12B и FT-12Y показатель продолжал расти. Такое отличие может быть объяснено различным тепло- и массопереносом, а также диффузионными ограничениями, вызываемыми высокой скоростью подачи синтез-газа. В целом, композит FT-12-B, содержащий цеолит типа Beta, характеризуется максимальной производительностью во всем диапазоне объемных скоростей.

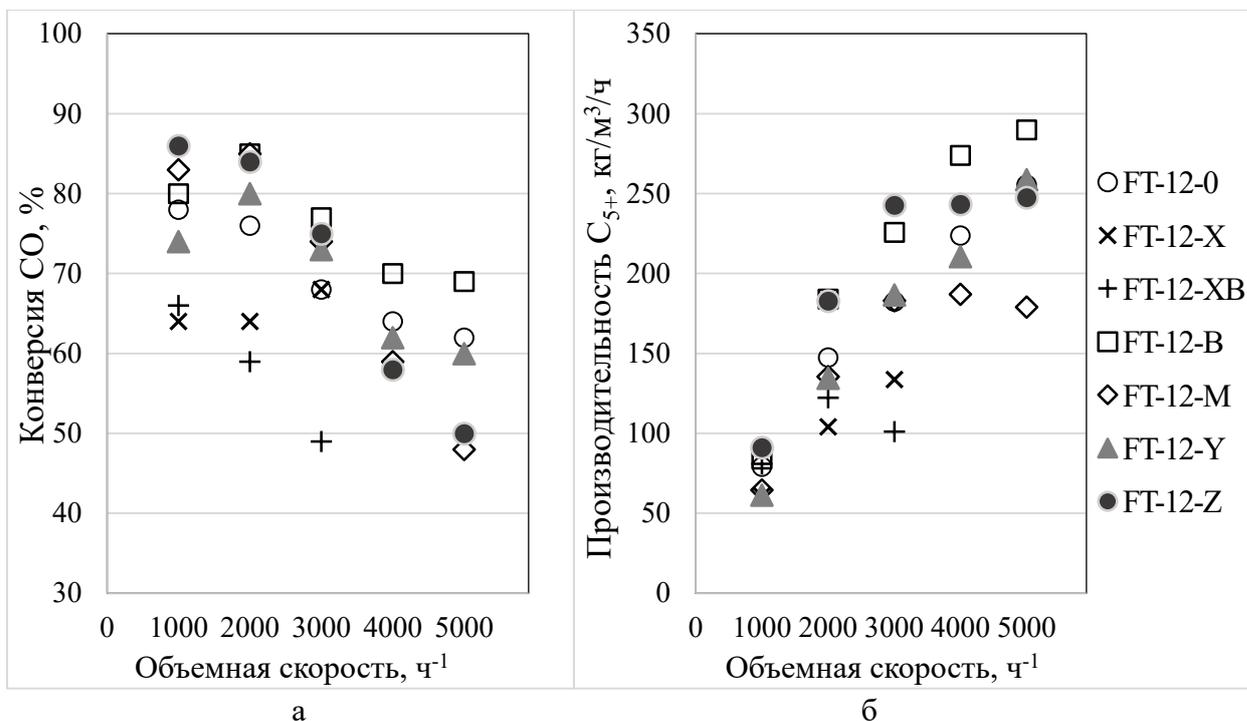


Рис. 3.19. Зависимость конверсии CO (а) и производительности по углеводородам C₅₊ (б) от объемной скорости

Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ от объемной скорости синтез-газа демонстрирует разный характер в зависимости от состава катализатора (рис. 3.20а). Так, композит сравнения FT-12-X характеризуется минимальными значениями показателя во всем диапазоне скорости подачи газа, который снижается с 58% до 37% при повышении нагрузки по синтез-газу с 1000 до 3000 ч⁻¹. Такие низкие значения селективности являются неприемлемыми, поэтому было принято решение остановить проведение каталитических испытаний и не исследовать данный композит при скорости подачи газа выше 3000 ч⁻¹. В присутствии композита FT-12-XB селективность образования целевого продукта была выше при 1000–2000 ч⁻¹, однако резко снижалась до 39% при 3000 ч⁻¹, что характеризовало композит как неперспективный для дальнейшего каталитического испытания. Введение теплопроводящей добавки (образец сравнения FT-12-0) позволило значительно повысить селективность образования углеводородов C₅₊: так, показатель более плавно снижался с 56% при 1000 ч⁻¹ до 46% при 5000 ч⁻¹. Введение цеолитов разного типа в состав композита в целом оказывало положительный эффект на селективность по целевому продукту. Так, в присутствии композита FT-12Z селективность образования углеводородов C₅₊ была максимальной во всем диапазоне объемных скоростей. Образец FT-12B характеризовался высокой селективностью C₅₊ при 1000–4000 ч⁻¹, которая существенно снижалась при переходе на 5000 ч⁻¹. Образцы FT-12Y и FT-12M характеризовались низкой селективностью образования целевого продукта во всем диапазоне объемных скоростей.



Рис. 3.20. Зависимость селективности образования углеводородов С₅₊ (а) и метана (б) от объемной скорости

Селективность образования метана в меньшей степени зависела от объемной скорости подачи синтез-газа, немного увеличиваясь к 5000 ч⁻¹ (рис. 3.20б). Показатель достигал максимальных значений в присутствии образца сравнения FT-12-X, введение цеолита Beta без введения теплопроводящей добавки (композит FT-12-XB) позволило снизить селективность образования главного побочного продукта при 1000–2000 ч⁻¹, однако при переходе к 3000 ч⁻¹ наблюдается резкий рост показателя. Композит FT-12-0 характеризовался высокими значениями показателя во всем диапазоне объемных скоростей, который достигал максимальных значений при 4000–5000 ч⁻¹, но при этом селективность образования метана была ниже, чем в присутствии композита сравнения FT-12-X, не содержащим теплопроводящей добавки. Композиты FT-12-M и FT-12-Y характеризовались максимальной селективностью образования метана во всем диапазоне объемных скоростей среди цеолитсодержащих катализаторов. Композиты FT-12-B и FT-12-Z характеризовались минимальными значениями этого показателя.

В табл. 3.10 приведены основные каталитические характеристики композитов, полученные при оптимальных температурах в условиях синтеза при 3000 и 5000 ч⁻¹, которые позволяют сравнить катализаторы серии между собой.

Таблица 3.10. Основные каталитические характеристики композитов серии FT-12 в синтезе при 3000/5000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	П, кг/м ³ /ч	K _{CO} , %	S _{C₅₊} , %	S _{CH₄} , %	S _{C₂-C₄} , %	S _{CO₂} , %
FT-12-0	249/255	182/256	68/62	50/46	29/31	15/18	6/5
FT-12-X	231/-	134/-	68/-	37/-	33/-	20/-	9/-
FT-12-XB	242/-	101/-	49/-	39/-	28/-	25/-	9/-
FT-12-B	234/240	226/290	77/69	56/48	17/23	25/29	2/2
FT-12-M	238/244	183/179	74/48	47/42	28/30	20/25	5/3
FT-12-Y	243/249	187/259	73/60	49/48	27/27	20/21	5/3
FT-12-Z	231/237	243/248	75/50	62/56	20/22	15/20	3/2

Из приведенных выше данных можно сделать следующие выводы. Тип цеолита в составе композита влияет на основные каталитические характеристики катализатора. Наиболее перспективным является композит FT-12-B, содержащий цеолит типа Beta. Высокие показатели конверсии во всем диапазоне объемных скоростей вместе с достаточно высокой селективностью образования целевого продукта обеспечивают высокие показатели производительности. При этом катализатор характеризуется наименьшей селективностью образования главного побочного продукта — метана и низкой активностью в реакции образования CO₂, что компенсирует достаточно интенсивное образование газообразных углеводородов C₂–C₄.

В табл. 3.11 приведены составы продуктов, образовавшихся в присутствии композитов, содержащих скелетный кобальт, при 3000 и 5000 ч⁻¹. Данные для 1000 ч⁻¹ приведены в разделе, посвященном разработке композитов и здесь не дублируются.

Композит FT-12-X в синтезе при 3000 ч⁻¹ (каталитические испытания при более высоких нагрузках по синтез-газу не проводились ввиду их нецелесообразности) характеризовался максимальным содержанием линейных и минимальным — разветвленных и непредельных парафинов, в совокупности с минимальным содержанием фракции C₅–C₁₀ и максимальным — фракций C₁₁–C₁₈ и C₁₉₊, что согласуется с наибольшей вероятностью роста цепи. Введение цеолита без добавления металлического алюминия (композит FT-12-XB) приводило к резкому изменению группового и фракционного состава образующихся углеводородов: так, содержание n-парафинов становилось наименьшим, а изопарафинов и олефинов — наибольшим, а содержание легкой фракции C₅–C₁₀ увеличивалось до максимальных значений, содержание фракции C₁₁–C₁₈ снижалось, а тяжелые углеводороды C₁₉₊ вообще не образовывались. Вероятность роста цепи достигала минимальных значений — 0,69. Данные однозначно свидетельствуют об активности кислотных центров цеолита в реакциях вторичных превращений образовавшихся в СФТ углеводородов. Композит, содержащий металлический алюминий, но не содержащий цеолит (образец FT-12-0), в синтезе при 3000 ч⁻¹ характеризовался групповым и

фракционным составом образующегося продукта, который практически не отличался от полученного в присутствии композита FT-12-X, что подтверждает сделанное ранее предположение о том, что металлический алюминий выполняет функцию исключительно теплопроводящей добавки, не принимая собственного участия в процессах образования и превращения углеводородов C₅₊.

Таблица 3.11. Состав образующихся углеводородов C₅₊ в синтезе при 3000/5000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%			α
		Н-парафины	Изопарафины	Олефины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
FT-12-0	249/255	80/73	10/10	10/17	55/60	36/34	9/6	0,80/0,78
FT-12-X	231/-	78/-	14/-	8/-	59/-	32/-	9/-	0,81/-
FT-12-XB	242/-	27/-	32/-	41/-	81/-	19/-	0/-	0,69/-
FT-12-B	234/240	42/44	23/19	35/37	76/80	23/19	1/1	0,73/0,72
FT-12-M	238/244	53/49	17/15	30/36	81/80	17/18	2/2	0,72/0,72
FT-12-Y	243/249	61/57	15/10	24/33	71/74	26/23	3/3	0,76/0,75
FT-12-Z	231/237	31/30	26/24	43/46	85/85	13/14	2/1	0,76/0,76

Введение цеолитов разных типов оказывало влияние на состав образующихся углеводородов в большей или меньшей степени, при этом состав продукта в меньшей степени зависел от объемной скорости подачи синтез-газа. Образец FT-12-Y характеризовался максимальным содержанием н-парафинов и минимальным — изопарафинов и олефинов, а FT-12-Z, наоборот, — минимальным содержанием н-парафинов и максимальным — изопарафинов и олефинов среди цеолитсодержащих катализаторов. Катализаторы FT-12-B и FT-12-M при этом содержали среднее количество углеводородов различных групп.

Образец FT-12-Z характеризовался максимальным содержанием фракции C₅-C₁₀ и минимальным — более тяжелых фракций. Вероятность роста цепи при этом была средней. В присутствии композита FT-12-Y доля углеводородов C₅-C₁₀ была минимальной, а углеводородов C₁₁-C₁₈ и C₁₉₊ — максимальной. Вероятность роста цепи, также, как и в присутствии композита FT-12-Z, характеризовалась средними значениями. Композиты FT-12-B и FT-12-M по-прежнему характеризовались средним содержанием фракций C₅-C₁₀ и C₁₁-C₁₈ и — минимальной вероятностью роста цепи, которая обеспечивалась низким содержанием восков C₁₉₊.

Таким образом, можно сделать вывод, что групповой и фракционный состав образующихся углеводородов C₅₊ зависят от типа цеолита в составе катализатора, а значит, применяя различные цеолиты, можно добиться образования смеси углеводородов необходимого состава.

3.4.2 Композиты серии FT-14

Разработка катализаторов

Разработку катализаторов, приготовленных классическим методом пропитки, проводили при постепенном повышении температуры от 170 до 231–238°C и объемной скорости синтез-газа 1000 ч⁻¹. В табл. 3.12 приведены основные каталитические характеристики композитов, полученные при оптимальных температурах, которые позволяют сравнить катализаторы серии между собой. Подробные протоколы каталитических испытаний для композитов серии FT-14 приведены в табл. П8–П12 Приложения. Введение цеолита в состав катализаторов серии FT-14 не привело к повышению производительности по сравнению с бесцеолитным катализатором сравнения FT-14-17-0. Однако, в случае введения цеолита типа Beta существенно повышалась селективность образования целевого продукта, до 63%, что совместно с достаточно высокой конверсией позволило достичь повышения производительности, что делает композит FT-14-B наиболее перспективным среди исследуемой серии катализаторов.

Таблица 3.12. Основные каталитические характеристики композитов серии FT-14 в синтезе при 1000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	П, кг/м ³ /ч	K _{CO} , %	S _{C₅₊} , %	S _{CH₄} , %	S _{C₂-C₄} , %	S _{CO₂} , %
FT-14-17-0	238	76	78	55	25	12	8
FT-14-B	228	87	80	63	18	11	8
FT-14-M	233	74	78	56	25	11	8
FT-14-Y	238	75	86	48	24	18	10
FT-14-Z	231	74	73	59	25	11	5

В табл. 3.13 приведены составы продуктов, образовавшихся в присутствии композитов серии FT-14 в условиях синтеза при 1000 ч⁻¹ и оптимальной температуре. Групповой состав образующихся углеводородов C₅₊ зависел от типа цеолита в составе катализатора. Так, введение цеолитов типа Mordenite и ZSM-5 не приводило к существенному изменению группового состава: содержание н-парафинов незначительно снижалось с 90 до 85–87% по сравнению с бесцеолитным катализатором, а содержание изопарафинов и олефинов незначительно увеличивалось с 8 до 11% и с 2 до 4% соответственно. В присутствии цеолита типа Y содержание н-парафинов снижалось до 70%, а содержание изопарафинов и олефинов увеличивалось до 22 и 8% соответственно. Введение цеолита типа Beta приводила к наиболее существенным отличиям в групповом составе образующихся углеводородов C₅₊: доля н-парафинов снижалась в 1,5 раза и составляла 60%, доля изопарафинов увеличивалась в 3,5 раза и составляла 28%, а олефинов — в 6 раз и достигала 12%.

Таблица 3.13. Состав образующихся углеводородов C₅₊ в синтезе при 1000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%			α
		Н-парафины	Изопарафины	Олефины	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	
FT-14-17-0	238	90	8	2	46	42	12	0,83
FT-14-B	228	60	28	12	68	30	2	0,75
FT-14-M	233	85	11	4	48	44	8	0,80
FT-14-Y	238	70	22	8	63	33	4	0,75
FT-14-Z	231	87	11	2	50	41	9	0,82

Фракционный состав целевого продукта также зависел от типа цеолита в составе катализатора. Введение цеолитов типа Mordenite и ZSM-5 не приводило к существенному изменению фракционного состава (табл. 3.13). В то время как введение в состав композита цеолитов типа Beta и Y приводило к увеличению доли углеводородов фракции C₅–C₁₀ с 46% в присутствии композита FT-14-17-0 до 63–68%, уменьшению доли углеводородов фракции C₁₁–C₁₈ с 42 до 30–33% и доли углеводородов C₁₉₊ с 12 до 2–4%.

Вероятность роста цепи составляла 0,83 в присутствии бесцеолитного катализатора, 0,80–0,82 в присутствии композитов FT-14-M и FT-14-Z и существенно снижалась до 0,75 в присутствии композитов, содержащих цеолиты типа Beta и Y.

Оптимизация условий синтеза

Для сопоставительного сравнения выбрали объемную скорость синтез-газа 3000 ч⁻¹, поскольку бесцеолитный катализатор сравнения FT-14-17-0 не выдерживал более высоких нагрузок по синтез-газу. Для остальных катализаторов объемную скорость повышали до 5000 ч⁻¹. Влияние объемной скорости синтез-газа на основные показатели процесса получения синтетической нефти из CO и H₂ в присутствии катализаторов, полученных традиционным методом пропитки, показано на рис. 3.21–3.22. Подробные протоколы каталитических испытаний для композитов серии FT-14 приведены в табл. П8–П12 Приложения.

В присутствии композита сравнения FT-14-17-0 наблюдается резкое падение конверсии CO с 78 до 52% при повышении объемной скорости подачи синтез-газа с 1000 до 3000 ч⁻¹ (рис. 3.21а). Характер зависимости конверсии CO от объемной скорости меняется при введении цеолита в состав композита, но в целом совпадает для образцов FT-14-B, FT-14-M и FT-14-Z. Зависимость, наблюдаемая в присутствии образца FT-14-Y, характеризуется резким падением конверсии CO при переходе на 2000 ч⁻¹, которая затем возрастает при переходе на 3000 ч⁻¹. Это может быть вызвано неверно выбранной (а именно, заниженной) температурой синтеза при 2000 ч⁻¹. Несмотря на это, композит FT-14-Y характеризуется высокой конверсией CO в диапазоне объемных скоростей 3000–5000 ч⁻¹.

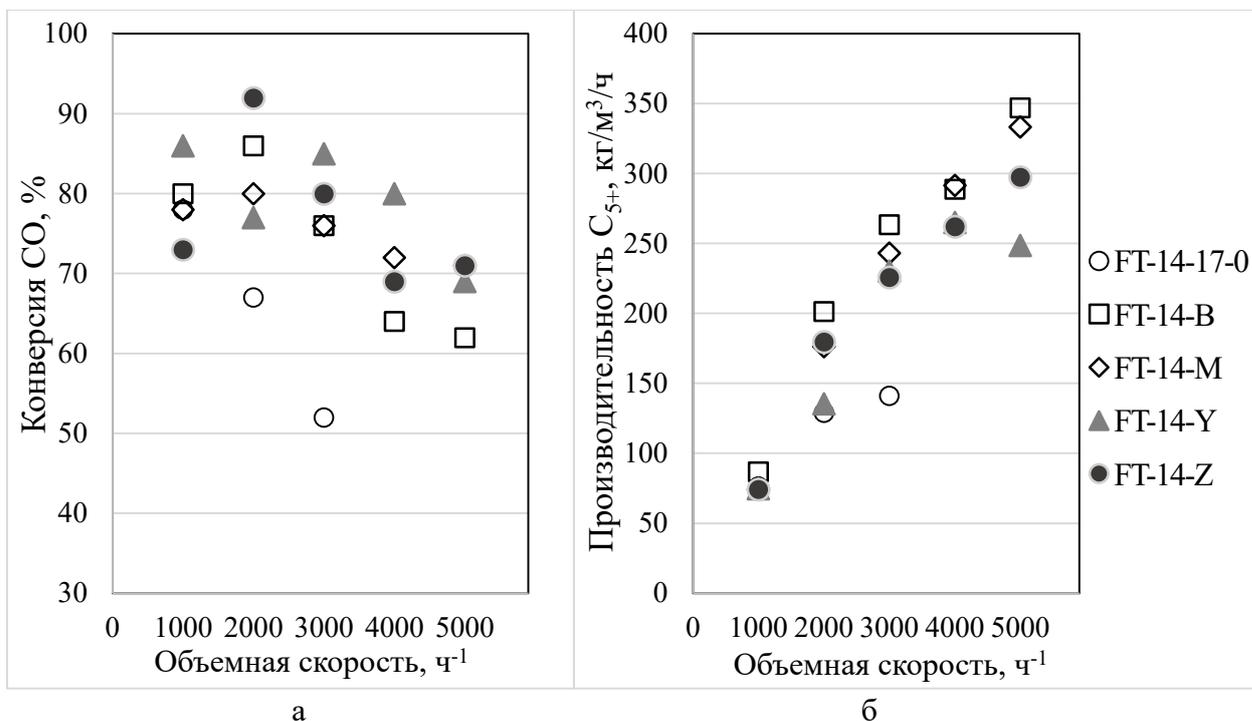


Рис. 3.21. Зависимость конверсии СО (а) и производительности по углеводородам C₅₊ (б) от объемной скорости

Производительность по углеводородам C₅₊ увеличивалась при повышении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех композитов (рис. 3.21б), однако в присутствии образца сравнения, не содержащего цеолит, показатель выходил на плато уже при 2000–3000 ч⁻¹, что делало проведение дальнейших каталитических испытаний нецелесообразным. Введение цеолитов разных типов благоприятно влияло на производительность по целевому продукту во всем диапазоне объемных скоростей: так, показатель плавно увеличивался вплоть до достижения 5000 ч⁻¹. Только в присутствии композита FT-14-Y производительность снижалась при повышении объемной скорости с 4000 до 5000 ч⁻¹, что может быть связано с особенностями массопереноса и реализующимися диффузионными ограничениями. Высказанное предположение подтверждается данными пористой системы композитов (см. табл. 3.4) — образец FT-14-Y характеризуется большим общим объемом пор, однако доля макропор составляет всего 60%, в отличие от других цеолитсодержащих образцов, в присутствии которых доля макропор составляет 66–68%.

Селективность образования целевого продукта в присутствии композита сравнения FT-14-17-0 равномерно снижалась при повышении нагрузки по синтез-газу (рис. 3.22а). Введение цеолита всех типов, кроме Y, в состав катализатора оказало положительное влияние на селективность по углеводородам C₅₊, при этом характер зависимости от скорости подачи синтез-газа совпадает для исследованных цеолитсодержащих катализаторов. Наиболее селективным в образовании целевого продукта во всем диапазоне

объемных скоростей подачи синтез-газа является композит, содержащий цеолит типа Beta. А введение цеолита типа Y привело к снижению показателя при 1000–5000 ч⁻¹.

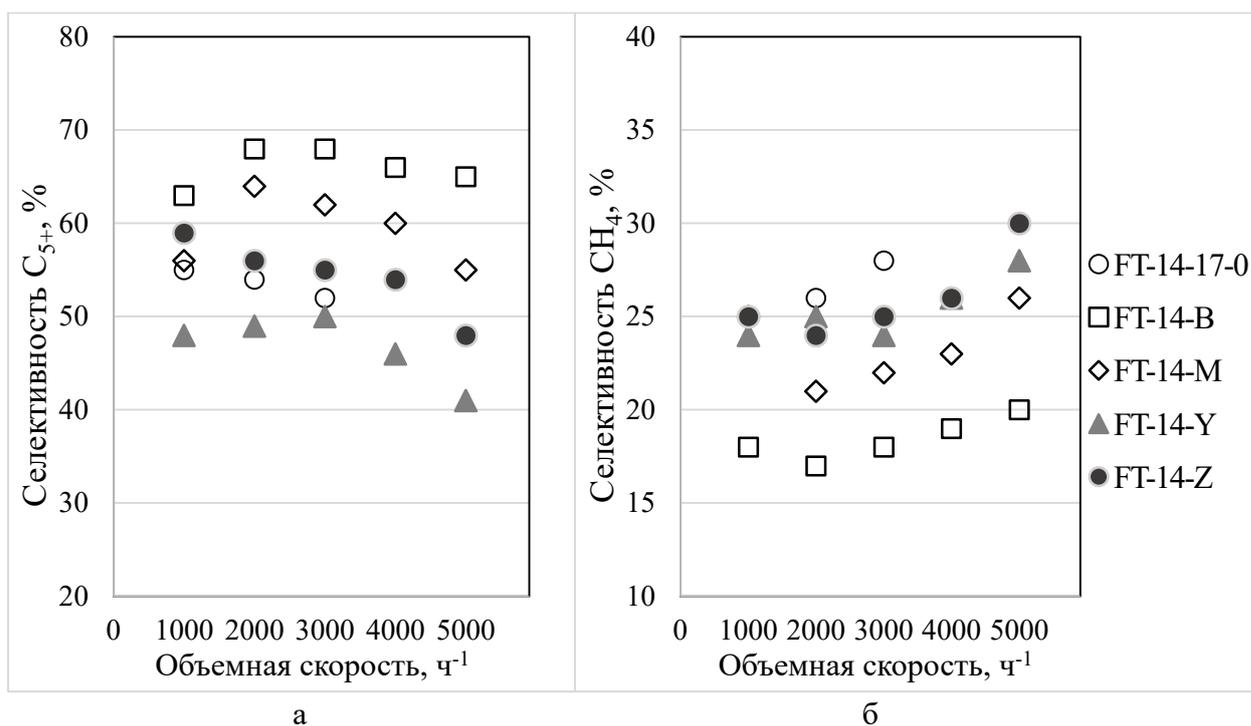


Рис. 3.22. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ (а) и метана (б) от объемной скорости

Селективность образования метана в меньшей степени зависела от объемной скорости синтез-газа, демонстрируя некоторый рост при достижении 3000–5000 ч⁻¹ (рис. 3.22б). Композит сравнения, не содержащий цеолит, характеризовался максимальными значениями показателя во всем диапазоне исследованных объемных скоростей, а композит FT-14-B, содержащий цеолит типа Beta, характеризовался минимальной селективностью образования главного побочного продукта.

В табл. 3.14 приведены основные каталитические характеристики композитов, полученные при оптимальных температурах в условиях синтеза при 3000 и 5000 ч⁻¹, которые позволяют сравнить катализаторы серии между собой.

Таблица 3.14. Основные каталитические характеристики композитов серии FT-14 в синтезе при 3000/5000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	П, кг/м ³ /ч	K _{CO} , %	S _{C₅₊} , %	S _{CH₄} , %	S _{C₂-C₄} , %	S _{CO₂} , %
FT-14-17-0	244/–	141/–	52/–	52/–	28/–	17/–	3/
FT-14-B	234/240	263/347	76/62	68/65	18/20	12/14	2/1
FT-14-M	239/245	243/333	76/71	62/55	22/26	14/16	3/3
FT-14-Y	244/244	230/249	85/69	50/41	24/28	21/27	5/4
FT-14-Z	231/240	226/298	80/71	55/48	25/30	15/18	5/5

Из приведенных выше данных можно сделать следующие выводы. Композит FT-14-B характеризовался максимальной селективностью образования углеводородов C₅₊, что в

паре с достаточно высокой конверсией CO обеспечило наибольшие значения производительности. Преимуществом данного катализатора также является минимальная селективность образования метана, CO₂ и газообразных углеводородов C₂–C₄. Остальные образцы также показали достаточно высокую производительность в синтезе Фишера–Тропша.

В табл. 3.15 приведены составы продуктов, образовавшихся в присутствии композитов серии FT-14 при 3000 и 5000 ч⁻¹. Данные для 1000 ч⁻¹ приведены в разделе, посвященном разработке композитов и здесь не дублируются.

Композит сравнения FT-14-17-0 характеризовался максимальным содержанием линейных и минимальным — разветвленных и непредельных парафинов, в совокупности с минимальным содержанием фракции C₅–C₁₀ и максимальным — фракций C₁₁–C₁₈ и C₁₉₊, что согласуется с наибольшей вероятностью роста цепи. Введение цеолитов разных типов оказывало влияние на состав образующихся углеводородов в различной степени, как и повышение скорости подачи синтез-газа. Доля n-парафинов была максимальной в присутствии композита FT-14-М во всем диапазоне объемных скоростей, а образец FT-14-В характеризовался значительно меньшим содержанием n-парафинов по сравнению с остальными катализаторами. При этом образец FT-14-В характеризовался максимальным содержанием олефинов, а FT-14-М — минимальным.

Композит FT-14-В характеризовался максимальным содержанием фракций углеводородов C₅–C₁₀, а в присутствии композита FT-14-М образовывалось минимальное количество углеводородов C₅–C₁₀. При этом в присутствии композита FT-14-М образовывалось наибольшее количество углеводородов фракции C₁₁–C₁₈, а в присутствии композита FT-14-В — наименьшее. Образцы FT-14-М и FT-14-Z характеризовались максимальным содержанием восков, которые не образовывались в присутствии композита, содержащего цеолит типа Beta.

Композиты FT-14-Z, FT-14-М и FT-14-У характеризовались высокими значениями вероятности роста цепи, лишь немного уступающими бесцеолитному катализатору сравнения. Образец FT-14-В существенно отличался от остальных композитов, характеризуясь минимальной вероятностью роста цепи во всем диапазоне объемных скоростей. Стоит отметить, что вероятность роста цепи связана с содержанием фракции тяжелых углеводородов C₁₉₊: чем выше доля фракции C₁₉₊, тем больше вероятность роста цепи.

Таблица 3.15. Состав образующихся углеводов C_{5+} в синтезе при 3000/5000 $ч^{-1}$

Образец	$T_{опт}, ^\circ C$	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%			α
		Н-парафины	Изопарафины	Олефины	C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19+}	
FT-14-17-0	244/–	85/–	11/–	4/–	51/–	38/–	11/–	0,82/–
FT-14-B	234/240	38/36	30/28	32/36	79/78	21/22	0/0	0,69/0,67
FT-14-M	239/245	71/65	16/13	13/22	62/71	32/26	6/3	0,79/0,75
FT-14-Y	244/244	71/55	12/15	17/30	67/74	29/24	4/2	0,77/0,75
FT-14-Z	231/240	61/49	22/21	17/30	66/72	27/24	7/4	0,79/0,78

Таким образом, можно сделать вывод, что групповой и фракционный состав углеводов, образующихся в синтезе Фишера–Тропша зависит от типа цеолита. Стоит отметить, что закономерности, полученные в присутствии образцов 12 серии не наблюдались в присутствии образцов 14 серии. Таким образом, можно сделать вывод о том, что способ введения активного металла также оказывает конкурирующее влияние на состав образующихся углеводов.

3.4.3 Композиты серии FT-17

Разработка катализаторов

Разработку катализаторов, приготовленных с использованием заранее приготовленного порошка 53%Co/цеолит, проводили при постепенном повышении температуры от 170 до 235–240 $^\circ C$ и объемной скорости синтез-газа 1000 $ч^{-1}$.

В табл. 3.16 приведены основные каталитические характеристики композитов, полученные при оптимальных температурах, которые позволяют сравнить катализаторы серии между собой. Подробные протоколы каталитических испытаний для композитов серии FT-17 приведены в табл. П8 и табл. П13–П16 Приложения. Стоит отметить, что бесцеолитный катализатор FT-14-17-0 содержал 19,8 мас.% кобальта, что определялось методикой приготовления (см. п. 2.3 Экспериментальной части), а цеолитсодержащие образцы содержали 15,5–15,8 мас.% активного компонента. Содержание кобальта влияет на активность катализатора, в особенности на производительность по жидким углеводородам C_{5+} и конверсию CO. Тем не менее, введение цеолита типа Beta в состав катализатора благоприятно сказалось на его каталитических характеристиках несмотря на сниженное содержание активного компонента по сравнению с бесцеолитным катализатором: производительность не уменьшилась, селективность образования целевого продукта увеличилась, а селективность образования главного побочного продукта (метана) снизилась.

Таблица 3.16. Основные каталитические характеристики композитов серии FT-17 в синтезе при 1000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	П, кг/м ³ /ч	K _{CO} , %	S _{C₅₊} , %	S _{CH₄} , %	S _{C₂-C₄} , %	S _{CO₂} , %
FT-14-17-0	238	76	78	55	25	12	8
FT-17-B	235	77	72	61	21	12	6
FT-17-M	240	49	64	43	33	18	6
FT-17-Y	240	62	73	49	28	18	5
FT-17-Z	238	56	69	46	30	18	6

Введение цеолитов типа Mordenite, Y и ZSM-5 приводило к значительному снижению селективности образования углеводородов C₅₊ с 55% в присутствии композита FT-14-17-0 до 43–49%. При этом селективность образования метана увеличивалась с 25 до 28–33%. Таким образом, перспективным является композит FT-17-B, содержащий цеолит типа Beta.

В табл. 3.17 приведены составы продуктов, образовавшихся в присутствии композитов серии FT-17 в условиях синтеза при 1000 ч⁻¹ и оптимальной температуре.

Групповой состав образующихся углеводородов C₅₊ зависел от типа цеолита в составе катализатора. Введение цеолита типа Mordenite в состав катализатора серии FT-17 приводило к наименее существенным изменениям группового состава образующихся жидких углеводородов. Влияние введения цеолитов типа Y и ZSM-5 проявлялось более заметно (табл. 3.17). Введение цеолита типа Beta приводила к наиболее существенным изменениям: так, содержание n-парафинов снижалось с 90 до 54% (по сравнению с бесцеолитным образцом), а содержание изопарафинов и олефинов увеличивалось с 8 до 31% и с 2 до 15%, соответственно.

Таблица 3.17. Состав образующихся углеводородов C₅₊

Образец	T _{опт} , °C	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%			α
		Н-парафины	Изопарафины	Олефины	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	
FT-14-17-0	238	90	8	2	46	42	12	0,83
FT-17-B	235	54	31	15	67	30	3	0,74
FT-17-M	240	83	13	4	54	39	7	0,78
FT-17-Y	240	74	18	8	56	37	7	0,79
FT-17-Z	238	69	25	6	58	35	7	0,79

Фракционный состав образующихся жидких углеводородов в меньшей степени зависел от типа цеолита. Введение цеолитов типа Mordenite, Y и ZSM-5 приводило к увеличению доли углеводородов C₅–C₁₀ с 46 до 54–58%, снижению доли углеводородов C₁₁–C₁₈ с 42 до 35–39% и снижению доли углеводородов C₁₉₊ с 12 до 7%. Введение цеолита типа Beta приводила к наиболее существенному изменению фракционного состава: содержание углеводородов фракции C₅–C₁₀ составило 46%, фракции C₁₁–C₁₈ — 30% и фракции C₁₉₊ — 3%.

Образовавшиеся углеводороды C_{5+} характеризовались вероятностью роста цепи 0,83 в присутствии композита FT-14-17-0, 0,78–0,79 в присутствии композитов FT-17-М, FT-17-У и FT-17-З и 0,74 в присутствии композита, содержащего цеолит типа Beta.

Оптимизация условий синтеза

Для сопоставительного сравнения выбрали объемную скорость синтез-газа 3000 ч^{-1} , поскольку бесцеолитный катализатор сравнения FT-14-17-0 не выдерживал более высоких нагрузок по синтез-газу. Для остальных катализаторов объемную скорость повышали до 5000 ч^{-1} . Влияние объемной скорости синтез-газа на основные показатели процесса получения синтетической нефти из CO и H_2 в присутствии катализаторов, полученных пропиткой цеолита солью кобальта с последующим формованием композита, показано на рис. 3.23–3.24.

В присутствии композита сравнения FT-14-17-0 наблюдается резкое падение конверсии CO с 78 до 52% при повышении объемной скорости подачи синтез-газа с 1000 до 3000 ч^{-1} (рис. 3.23а). Только введение цеолита типа Beta положительно сказывалось на конверсии CO: катализатор FT-17-В характеризовался максимальными значениями показателя при 2000 – 5000 ч^{-1} . Образец FT-17М характеризовался минимальной конверсией CO во всем диапазоне объемных скоростей.

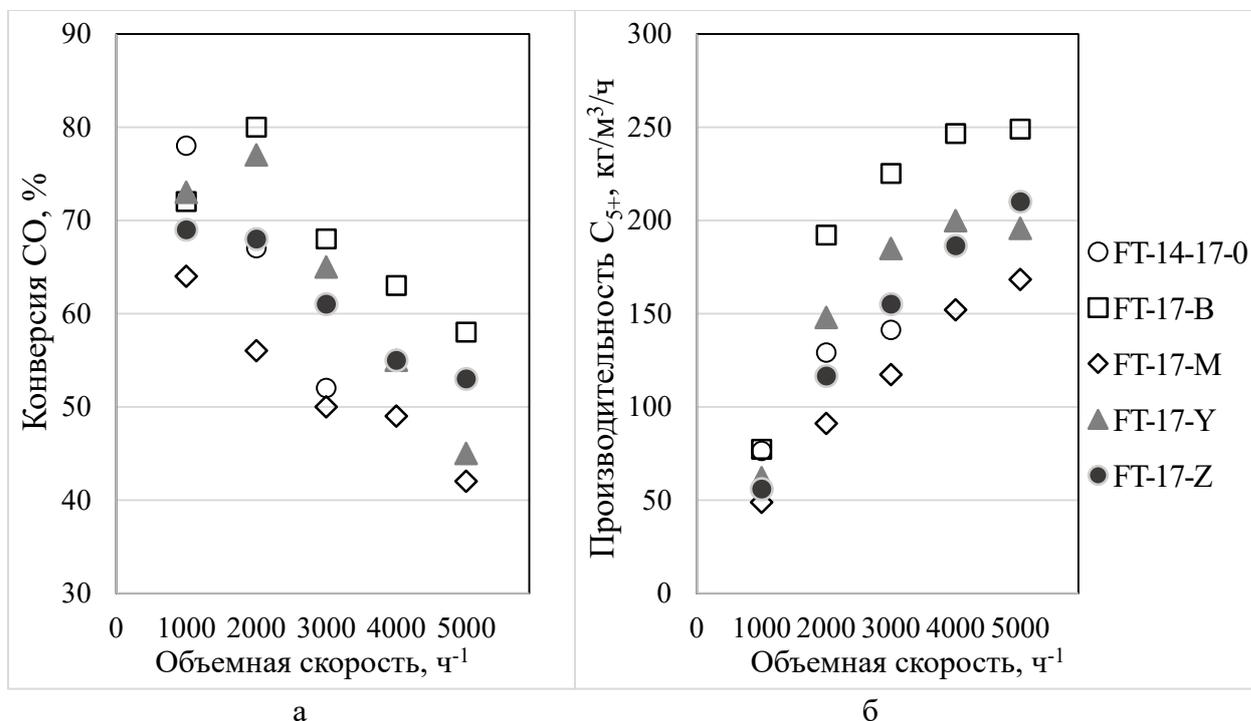


Рис. 3.23. Зависимость конверсии CO (а) и производительности по углеводородам C_{5+} (б) от объемной скорости

Производительность по углеводородам C_{5+} увеличивалась при повышении объемной скорости синтез-газа в присутствии исследованных образцов (рис. 3.23б), однако в присутствии образца сравнения, не содержащего цеолит, показатель выходил на плато уже

при 2000–3000 ч⁻¹, что делало проведение дальнейших каталитических испытаний нецелесообразным. Образец FT-17-B характеризовался максимальной производительностью во всем диапазоне объемных скоростей, при этом достигая некоторого постоянного значения при 4000–5000 ч⁻¹. Образец FT-17-Y также характеризовался высокой производительностью, однако этот показатель снижался при переходе от 4000 к 5000 ч⁻¹. Композиты FT-17-Z и FT-17-M характеризовались практически линейной зависимостью производительности по углеводородам C₅₊ от скорости подачи синтез-газа, однако при этом не достигая высоких показателей.

Селективность образования целевого продукта в присутствии композита сравнения FT-14-17-0 равномерно снижалась при повышении нагрузки по синтез-газу (рис. 3.24а). Только введение цеолита типа Beta оказало явный положительный эффект на селективность по углеводородам C₅₊: показатель был максимальным во всем диапазоне объемных скоростей в присутствии композита FT-17-B. Образец FT-17-Y характеризовался средними значениями селективности по углеводородам C₅₊, примерно совпадающими с полученными в присутствии бесцеолитного композита. В присутствии образцов FT-17-M и FT-17-Z селективность образования целевого продукта была минимальной, и при этом практически не зависела от объемной скорости синтез-газа, составляя 40–50%.

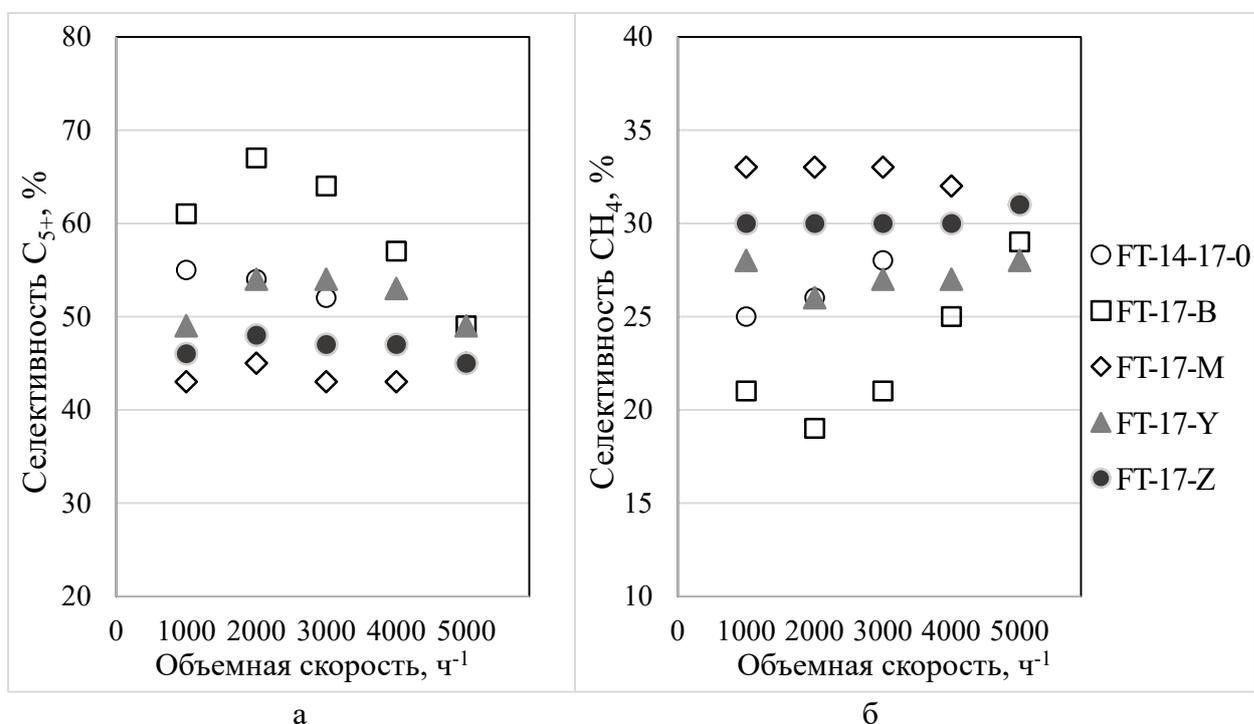


Рис. 3.24. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ (а) и метана (б) от объемной скорости

Селективность образования метана в меньшей степени зависела от объемной скорости синтез-газа, демонстрируя некоторый рост при достижении 3000–5000 ч⁻¹ (рис.

3.246). Композит сравнения, не содержащий цеолит, характеризовался средними значениями показателя во всем диапазоне исследованных объемных скоростей. Образцы FT-17-M и FT-17-Z характеризовались практически линейной зависимостью селективности по метану от объемной скорости, однако значения этого показателя были самыми высокими. Катализатор FT-17-B характеризовался минимальной селективностью образования метана при 1000–3000 ч⁻¹, которая существенно возрастала при 4000–5000 ч⁻¹.

В табл. 3.18 приведены основные каталитические характеристики композитов, полученные при оптимальных температурах в условиях синтеза при 3000 и 5000 ч⁻¹, которые позволяют сравнить катализаторы серии между собой.

Таблица 3.18. Основные каталитические характеристики композитов серии FT-17 в синтезе при 3000/5000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	П, кг/м ³ /ч	K _{CO} , %	S _{C₅₊} , %	S _{CH₄} , %	S _{C₂-C₄} , %	S _{CO₂} , %
FT-14-17-0	244/–	141/–	52/–	52/–	28/–	17/–	3/–
FT-17-B	241/253	225/249	68/58	64/49	21/29	14/19	1/3
FT-17-M	246/252	117/168	50/42	43/45	33/31	22/22	2/2
FT-17-Y	246/252	184/196	65/45	54/49	27/29	16/20	3/2
FT-17-Z	244/250	155/210	61/53	47/45	30/31	21/22	2/2

Наиболее перспективным является катализатор FT-17B: высокие значения конверсии во всем диапазоне объемных скоростей в совокупности с максимальной селективностью образования углеводородов C₅₊ обеспечивают наивысшие показатели производительности по целевому продукту. При этом катализатор проявляет низкую активность в побочных реакциях — образовании метана, углеводородов C₂–C₄ и CO₂.

В табл. 3.19 приведены составы продуктов, образовавшихся в присутствии композитов серии FT-17 при 3000 и 5000 ч⁻¹. Данные для 1000 ч⁻¹ приведены в разделе, посвященном разработке композитов и здесь не дублируются.

Композит сравнения FT-14-17-0 характеризовался максимальным содержанием линейных и минимальным — разветвленных и непредельных парафинов, в совокупности с минимальным содержанием фракции C₅–C₁₀ и максимальным — фракций C₁₁–C₁₈ и C₁₉₊, что согласуется с наибольшей вероятностью роста цепи. Введение цеолитов разных типов оказывало влияние на состав образующихся углеводородов в различной степени, как и повышение скорости подачи синтез-газа. Катализатор FT-17-M характеризовался максимальным содержанием насыщенных углеводородов линейного строения, а в присутствии композита FT-17-Z образовывалось наименьшее количество n-парафинов. Образец FT-17-B характеризовался максимальным содержанием ненасыщенных углеводородов, в то время как в присутствии композита FT-17-M образовывалось

наименьшее количество олефинов. Содержание изопарафинов было максимальным в присутствии композита FT-17-Z и минимальным — в присутствии образца FT-17-Y.

Композит FT-17-B характеризовался фракционным составом образующихся углеводородов C₅₊, который наиболее сильно отличался от состава, полученного в присутствии бесцеолитного катализатора: так, доля легкой фракции C₅–C₁₀ была максимальной, а более тяжелых фракций — минимальной, что соответствовала наименьшей вероятности роста цепи.

Таблица 3.19. Состав образующихся углеводородов C₅₊ в синтезе при 3000/5000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%			α
		Н-парафины	Изопарафины	Олефины	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	
FT-14-17-0	244/–	85/–	11/–	4/–	51/–	38/–	11/–	0,82/–
FT-17-B	241/253	46/48	21/19	33/33	80/80	20/20	0/0	0,72/0,68
FT-17-M	246/252	70/56	18/20	12/24	62/75	32/22	6/3	0,75/0,71
FT-17-Y	246/252	60/50	15/11	25/39	72/71	25/26	3/3	0,75/0,76
FT-17-Z	244/250	42/34	32/26	26/40	74/86	22/12	4/2	0,75/0,70

Групповой и фракционный состав углеводородов, образующихся в синтезе Фишера–Тропша зависит от типа цеолита. Как уже упоминалось выше, способ введения активного металла также оказывает влияние на состав образующихся углеводородов.

3.4.4 Сравнение композитов, содержащих цеолит Beta и отличающихся способом введения кобальтсодержащего компонента

Поскольку цель работы состоит в изучении влияния типа цеолита и способа введения кобальта на поведение катализатора в синтезе Фишера–Тропша и состав образующихся продуктов, на основании полученных каталитических данных были выбраны композиты, содержащие цеолит типа Beta (FT-12-B, FT-14-B и FT-17-B), как наиболее перспективные. В данном разделе представлены сравнительные данные по этим трем катализаторам, которые включают в себя синтез при оптимальных условиях (разработка катализаторов при 1000 ч⁻¹ повторно не рассматривалась) и состав образующихся жидких углеводородов.

Характер зависимости конверсии CO от объемной скорости синтез-газа совпадал для всех композитов, содержащих цеолит Beta (рис. 3.25а). В области 1000–3000 ч⁻¹ образцы FT-12-B и FT-14-B демонстрировали максимальные значения конверсии CO, которые при этом были очень близки. В области 4000–5000 ч⁻¹ образец FT-12-B характеризовался максимальной конверсией CO, в то время как композит FT-14-B демонстрировал более низкие значения этого показателя. В присутствии образца FT-17B конверсия CO была минимальной во всем диапазоне объемных скоростей.

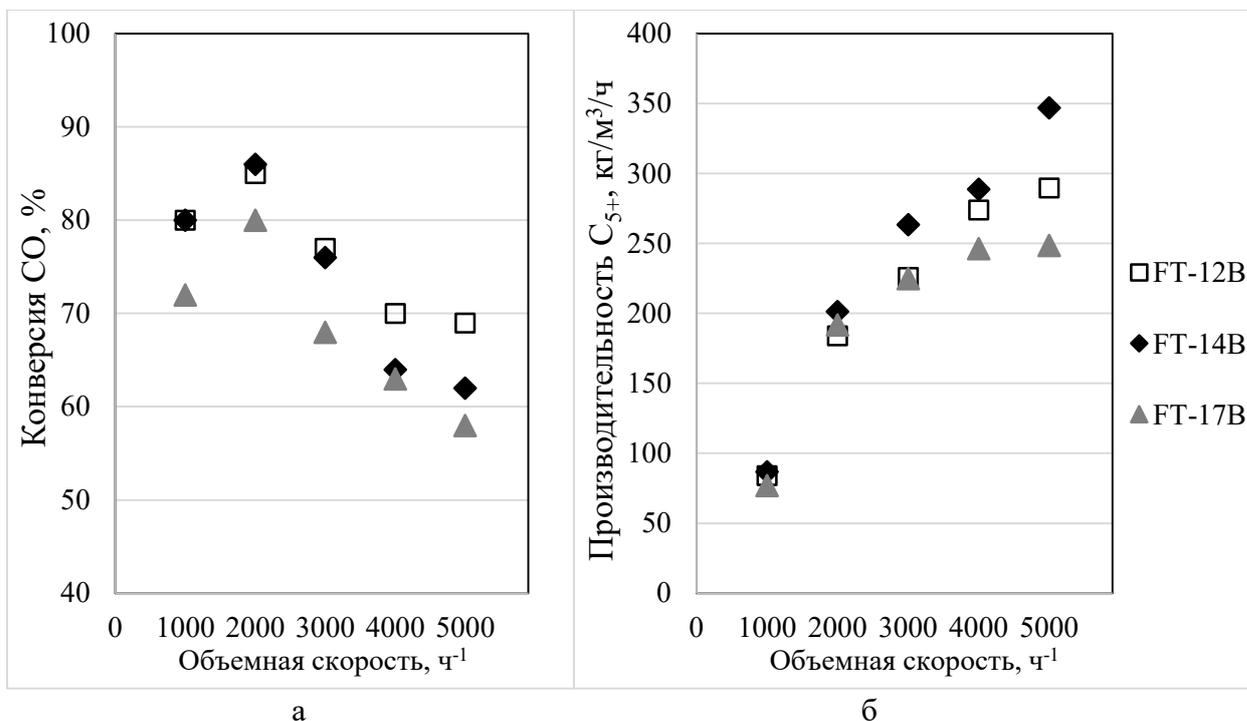


Рис. 3.25. Зависимость конверсии CO (а) и производительности по углеводородам C_{5+} (б) от объемной скорости

Все образцы характеризовались высокой производительностью 250–350 $\text{кг}/\text{м}^3/\text{ч}$ при 5000 ч^{-1} (рис. 3.25б). Наиболее производительным во всем диапазоне объемных скоростей был образец FT-14В, полученный традиционным методом пропитки композита. Композит FT-17-В демонстрировал производительность, близкую к максимальной, в диапазоне 1000–3000 ч^{-1} , однако достигая постоянного значения при 4000–5000 ч^{-1} , которое было минимальным среди исследованных катализаторов. Образец FT-12-В характеризовался средними значениями производительности по целевому продукту.

Согласно данным, приведенным на рис. 3.26а, композит FT-14-В характеризовался максимальной селективностью образования углеводородов C_{5+} во всем диапазоне объемных скоростей, при этом значения этого показателя мало зависели от нагрузки по синтез-газу и составляли 63–68%. Характер зависимости образования углеводородов C_{5+} , наблюдаемый в присутствии образцов FT-17-В и FT-12-В существенно отличался от наблюдаемого в присутствии композита FT-14В: увеличение селективности при 2000 ч^{-1} сменялось значительным уменьшением показателя при 3000–5000 ч^{-1} . Катализатор FT-12-В при этом характеризовался минимальной селективностью образования целевого продукта.

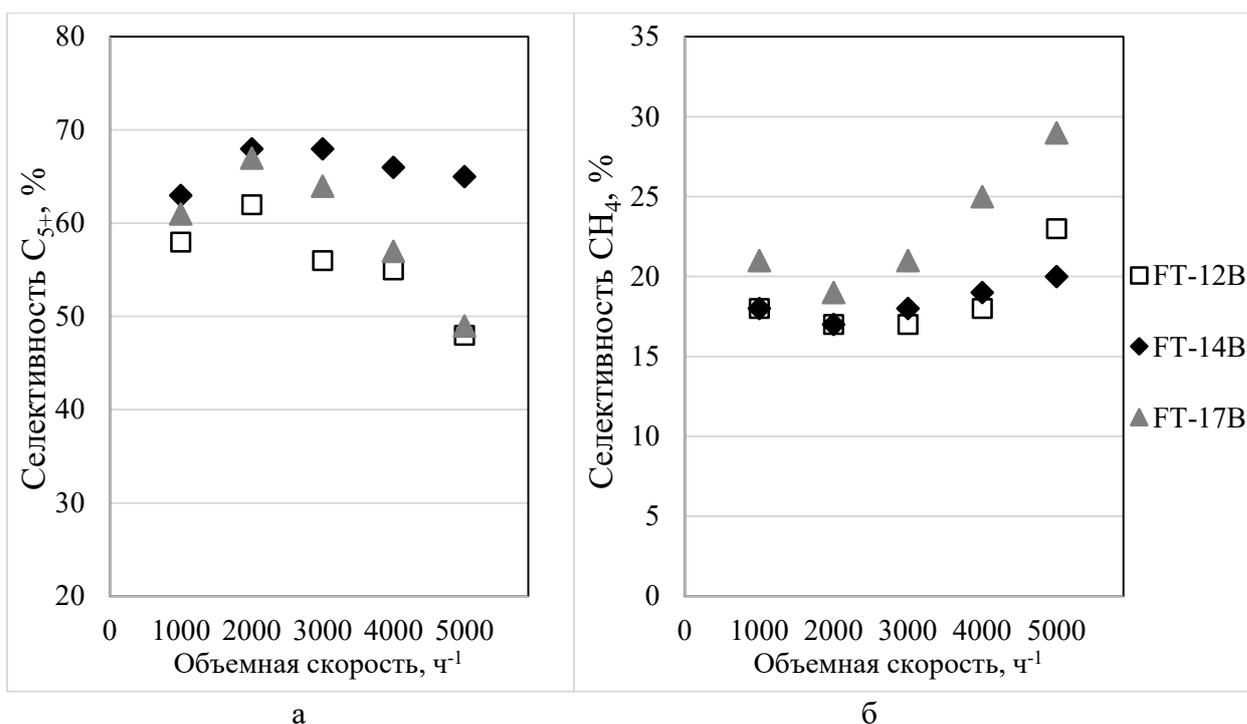


Рис. 3.26. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ (а) и метана (б) от объемной скорости

Селективность образования главного побочного продукта синтеза — метана — увеличивалась с повышением скорости подачи синтез-газа (рис. 3.26б). Образец FT-17-B характеризовался максимальной селективностью образования метана во всем диапазоне температур, которая резко возрастала при 4000–5000 ч⁻¹. Композиты FT-12B и FT-14B демонстрировали очень близкие значения селективности CH₄ при 1000–4000 ч⁻¹, однако в присутствии образца FT-12-B этот показатель существенно возрастал при достижении 5000 ч⁻¹.

В табл. 3.20 приведены основные каталитические характеристики композитов, содержащих цеолит Beta, полученные при оптимальных температурах в условиях синтеза при 3000 и 5000 ч⁻¹.

Таблица 3.20. Основные каталитические характеристики композитов, содержащих цеолит Beta при 3000/5000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	П, кг/м ³ /ч	K _{CO} , %	S _{C₅₊} , %	S _{CH₄} , %	S _{C₂-C₄} , %	S _{CO₂} , %
FT-12-B	234/240	226/290	77/69	56/48	17/23	25/29	2/2
FT-14-B	234/240	263/347	76/62	68/65	18/20	12/14	2/1
FT-17-B	241/253	225/249	68/58	64/49	21/29	14/19	1/3

Очевидно, что катализатор FT-14-B, полученный традиционным методом пропитки композита кобальтсодержащим компонентом, является наиболее селективным и производительным в образовании целевого продукта. Подтверждается предположение о том, что не только тип цеолита, но и способ его введения в состав катализатора влияет на его основные каталитические характеристики.

В табл. 3.21 приведены составы продуктов, образовавшихся в присутствии композитов, содержащих цеолит Beta, при 3000 и 5000 ч⁻¹. Рассмотрим влияние способа введения активного металла на состав образующихся углеводородов C₅₊. Так, доля n-парафинов была максимальной в присутствии композита FT-17-B и минимальной в присутствии композита FT-14-B. В присутствии композитов FT-12-B и FT-14-B образовывалось максимальное количество олефинов, а в присутствии композита FT-17-B — минимальное. При этом композит FT-14-B характеризовался максимальным содержанием разветвленных углеводородов, а катализаторы FT-12-B и FT-17-B характеризовались минимальным содержанием изопарафинов.

Фракционный состав образующихся углеводородов мало зависел от способа введения активного компонента в состав катализатора. Однако при этом вероятность роста цепи зависела от способа приготовления катализатора: так, композит FT-12-B характеризовался максимальным значением этого показателя, а образец FT-14-B характеризовался минимальной вероятностью роста цепи.

Таблица 3.21. Состав образующихся углеводородов C₅₊ при 3000/5000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%			α
		Н-парафины	Изопарафины	Олефины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
FT-12-B	234/240	42/44	23/19	35/37	76/80	23/19	1/1	0,73/0,72
FT-14-B	234/240	38/36	30/28	32/36	79/78	21/22	0/0	0,69/0,67
FT-17-B	241/253	46/48	21/19	33/33	80/80	20/20	0/0	0,72/0,68

Таким образом, можно сделать вывод о том, что способ введения кобальта в состав катализатора оказывает преимущественное влияние на групповой состав образующихся углеводородов C₅₊, в то время как фракционный состав практически не меняется.

4. Заключение

По результатам настоящей работы показано, что композитные катализаторы, содержащие в составе цеолит HBeta, характеризовались наиболее интересными и перспективными для промышленной реализации каталитическими данными. Высокие показатели активности в синтезе жидких углеводородов C₅₊ достигаются благодаря формированию в композите оптимальных условий для тепло- и массопереноса, что обеспечивается сочетанием наличия сквозных транспортных пор и теплопроводящего каркаса, образованного частицами металлического алюминия, и кластеров кобальтсодержащей фазы оптимального размера. Доказано, что металлический алюминий и цеолит являются неотъемлемыми компонентами высокопроизводительного кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша для получения синтетической нефти в одну стадию.

В дальнейшем катализатор FT-14-B был использован в качестве прототипа при масштабировании производства и постановке приготовления на катализаторной фабрике промышленного катализатора с контролем обеспечения основных физико-химических и структурных свойств. Катализатор получил название S1 и прошел опытно-промышленные каталитические испытания и подтвердил свою высокую эффективность в синтезе жидких углеводородов в одну стадию из CO и H₂. Полученный продукт был проанализирован независимыми лабораториями.

5. Основные результаты и выводы

1. Впервые проведено комплексное исследование фазового состава, структуры, физико-химических и каталитических свойств кобальт-алюминий-цеолитных композитов и показана их каталитическая эффективность в синтезе Фишера–Тропша.
2. Разработаны методики получения таких композитов, различающихся типом цеолита и способом введения в носитель активного компонента, содержащего кобальт.
3. Установлена взаимосвязь между структурой и каталитическими свойствами кобальт-алюминий-цеолитных композитов. При этом показано, что свойства таких систем определяются высокой кислотностью носителя, содержащего цеолитный и алюмооксидный компоненты, а также оптимальным размером кластеров кобальтсодержащей фазы, который составляет 6–12 нм.
4. Показано, что большое значение для обеспечения практически важных каталитических свойств композитов имеет формирование в объеме катализатора эффективной протяженной теплопроводящей сети, образованной частицами металлического алюминия.
5. Установлен верхний предел термической устойчивости композитов в условиях синтеза, который составляет 500°C, и изучено влияние свойств исходных компонентов на процессы плавления и окисления кобальт-алюминий-цеолитных систем.
6. Впервые прямым наблюдением обнаружено формирование в системах сквозных транспортных пор и показана их определяющая роль в транспорте жидкостей, образующихся в процессе протекающих реакций.
7. Установлено, что катализаторы, содержащие цеолит Beta, по совокупности физико-химических и каталитических свойств наиболее перспективны в составе кобальт-алюминий-цеолитных композитов для промышленной реализации (при промышленно значимых условиях 3000 ч⁻¹ конверсия CO составляет 68–78%, селективность образования углеводородов C₅₊ составляет 56–68%).

Список литературы

1. Farrell A.E., Plevin R.J., Turner B.T., Jones A.D., O'Hare M., Kammen D.M. Ethanol can contribute to energy and environmental goals // *Science*. – 2006. – Vol. 311, № 5760. – P. 506–508.
2. Song D., Li J. Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – Vol. 247, № 1–2. – P. 206–212.
3. Maitlis P.M. Greener Fischer–Tropsch processes for fuels and feedstocks. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013. – 372 p.
4. Асалиева Е. Ю., Синева Л. В., Мордкович В. З. Современное состояние технологии XTL на основе синтеза Фишера–Тропша: основные направления развития // *Научный журнал Российского газового общества*. – 2023. – № 3(39). – С. 64–71.
5. Chum H.L., Overend R.P. Biomass and renewable fuels // *Fuel Processing Technology*. – 2001. – Vol. 71, № 1–3. – P. 187–195.
6. Metzger M.J., Glasser B.J., Patel B., Fox J., Sempuga B.C., Hildebrandt D., Glasser D. Liquid fuels from alternative carbon sources minimizing carbon dioxide emissions // *AIChE Journal*. – 2013. – Vol. 59, № 6. – P. 2062–2078.
7. Baliban R.C., Elia J.A., Floudas C.A. Novel natural gas to liquids processes: process synthesis and global optimization strategies // *AIChE Journal*. – 2013. – Vol. 59, № 2. – P. 505–531.
8. Bartis J.T., Camm F., Ortiz D.S. Producing liquid fuels from coal: prospects and policy issues – RAND Corporation, 2008. – 198 p.
9. Deshmukh S.R., Tonkovich A.L.Y., McDaniel J.S., Schrader L.D., Burton C.D., Jarosch^oK.T., Simpson A.M., Kilanowski D.R., LeViness S. Enabling cellulosic diesel with microchannel technology // *Biofuels*. – 2011. – Vol. 2, № 3. – P. 315–324.
10. Alsudani F.T., Saeed A.N., Ali N.S., Majdi H.S., Salih H.G., Albayati T.M., Saady N.M.C., Shakor Z.M. Fisher–Tropsch synthesis for conversion of methane into liquid hydrocarbons through gas-to-liquids (GTL) process: a review // *Methane*. – 2023. – Vol. 2. – P. 24–43.
11. Herz G., Gallwitz M., Näke R., Megel S., Jahn M., Reichelt E. Lab-scale demonstration of by-product utilization in an integrated power-to-liquid process applying co-electrolysis // *Energy Technology*. – 2023. – Vol. 11, № 4. – P. 2201057.
12. Kuznetsov G., Antonov D., Piskunov M., Yanovskyi L., Vysokomornaya O. Alternative liquid fuels for power plants and engines for aviation, marine, and land applications // *Energies*. – 2022. – Vol. 15, № 24. – P. 9565.

13. Cao C., Zhang N., Dang D., Cheng Y. Numerical evaluation of a microchannel methane reformer used for miniaturized GTL: Operating characteristics and greenhouse gases emission // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 167. – P. 78–91.
14. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах // *Российский химический журнал*. – 2000. – Т. 44, № 1. – С. 43–56.
15. Фальбе Ю. Химические вещества из угля. – Москва: Химия, 1980. – 614 с.
16. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО. – Москва: Мир, 1987. – 248 с.
17. Каган Д.Н., Шпильрайн Э.Э., Лapidус А.Л. Разработка малостадийной технологии производства СЖТ на установках низкого давления // *Газохимия*. – 2008. – № 2. – С. 50–58.
18. Vannice M.A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals: I. The specific activities and product distributions of supported metals // *Journal of Catalysis*. – 1975. – Vol. 37, № 3. – P. 449–461.
19. Iglesia E., Reyes S.C., Madon R.J., Soled S.L. Selectivity control and catalyst design in the Fischer–Tropsch synthesis: sites, pellets, and reactors // *Advances in Catalysis*. – 1993. – Vol. 39. – P. 221–302.
20. Takahara I., Murata K., Sato K., Miura Y., Inaba M., Liu Y. Activity and deactivation nature of Ru/MnCO₃ catalysts for Fischer–Tropsch reaction // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Vol. 450. – P. 80–87.
21. de Klerk A., Furimsky E. Catalysis in the refining of Fischer–Tropsch syncrude. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. – 294 p.
22. van Steen E., Claeys M. Fischer–Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid process // *Chemical Engineering Technology*. – 2008. – Vol. 31, № 5. – P. 655–666.
23. Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Mikhailova Ya.V., Sineva L.V., Erofeev A.B. Effect of the nature of the support of a cobalt catalyst on the synthesis of hydrocarbons from CO, H₂, and C₂H₄ // *Solid Fuel Chemistry*. – 2011. – Vol. 45, № 2. – P. 71–80.
24. Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Sineva L.V., Durandina Y.V. Synthesis of hydrocarbons based on ethylene-containing gases // *Solid Fuel Chemistry*. – 1998. – Vol. 32, № 3. – P. 39–55.
25. Lapidus A.L., Krylova A.Y., Sineva L.V., Durandina Y.V. Influence of additions of ethylene to synthesis gas on the production of hydrocarbons in the presence of cobalt catalysts // *Solid Fuel Chemistry*. – 1996. – Vol. 30, № 1. – P. 60–65.
26. Li S., Krishnamoorthy S., Li A., Meitzner G.D., Iglesia E. Promoted iron-based catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis: design, synthesis, site densities, and catalytic properties // *Journal of Catalysis*. – 2002. – Vol. 206, № 2. – P. 202–217.

27. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1954. – 516 с.
28. Philippe R., Lacroix M., Dreibine L., Pham-Huu C., Edouard D., Savin S., Luck F., Schweich D. Effect of structure and thermal properties of a Fischer–Tropsch catalyst in a fixed bed // *Catalysis Today*. – Vol. 147, Supplement. – P. S305-S312.
29. Sheng M., Yang H., Cahela D.R., Yantz W.R., Gonzalez C.F., Tatarchuk B.J. High conductivity catalyst structures for applications in exothermic reactions // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol. 445–446. – P. 143–152.
30. Хасин А.А. Обзор технологий получения СЖТ, разработанных компаниями Shell и Sasol // *Газохимия*. – 2008. – № 4. – С. 38–48.
31. Горшков А.С., Синева Л.В., Грязнов К.О., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Особенности дезактивации и регенерации цеолитсодержащего кобальтового катализатора в реакторе синтеза Фишера–Тропша // *Катализ в промышленности*. – 2022. – Т. 22, № 6. – С. 16–29.
32. Горшков А.С., Синева Л.В., Грязнов К.О., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. Особенности дезактивации бифункционального кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша при длительных ресурсных испытаниях // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2022. – Т. 65, № 11. – С. 65–70.
33. Mordkovich V., Gryaznov K., Sineva L., Asaliev E., Gorshkov A., Mitberg E. Influence of pre-carburization on performance of industrial cobalt-based pelletized Fischer–Tropsch catalyst // *Catalysts*. – 2023. – V. 13, № 8. – P. 1188.
34. Lee W.H., Bartholomew C.H. Multiple reaction states in CO hydrogenation on alumina-supported cobalt catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1989. – Vol. 120, № 1. – P. 256–271.
35. Dry M.E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer–Tropsch process // *Applied Catalysis A: General*. – 1996. – Vol. 138, № 2. – P. 319–344.
36. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Хухрик А.В. Изменение свойств Со-катализаторов в начальный период синтеза Фишера–Тропша // *Химия твердого топлива*. – 1999. – Т. 4. – С. 58–63.
37. Dry M.E., Steynberg A. Fischer–Tropsch Technology. – Amsterdam: Elsevier, 2004. – 722 p.
38. Лapidус А.Л., Елисеев О.Л. Синтез углеводородов из СО и Н₂ // *Газохимия*. – 2008. – Т. 2. – С. 26–30.
39. Shi B., Keogh R.A., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: The formation of branched hydrocarbons in the Fe and Co catalyzed reaction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – Vol. 234, № 1–2. – P. 85–97.

40. Печуро Н.С., Капкин В.Д., Песин О.Ю. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. – Москва: Химия, 1986. – 352 с.
41. Allenger V.M., McLean D.D., Ternan M. Simultaneous polymerization and oligomerization of acetylene on alumina and fluoridated alumina catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1991. – Vol. 131, № 2. – P. 305–318.
42. Schulz G.V. The molecular weight distribution of oligomers // *Polymer*. – 1982. – Vol. 23, № 4. – P. 497–498.
43. Flory P.J. Molecular size distribution in linear condensation polymers // *Journal of the American Chemical Society*. – 1936. – Vol. 58, № 10. – P. 1877–1885.
44. Jacobs P.A., Van Wouwe D. Selective synthesis of hydrocarbons via heterogeneous Fischer–Tropsch chemistry // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1982. – Vol. 17, № 2–3. – P. 145–160.
45. Davis B.H. Overview of reactors for liquid phase Fischer–Tropsch synthesis // *Catalysis Today*. – 2002. – Vol. 71, № 3–4. – P. 249–300.
46. Крылова А.Ю. Продукты синтеза Фишера–Тропша (Обзор) // *Химия Твердого Топлива*. – 2014. – № 1. – С. 23–36.
47. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводородов из СО и Н₂ // *Успехи химии*. – 1998. – Т. 67, № 11. – С. 1032–1043.
48. Мещерин И.В., Жагфаров Ф.Г., Лapidус А.Л., Карпов А.Б., Василенко В.Ю. Нефтегазохимия – ключ к освоению Арктики // *Нефтегазохимия*. – 2015. – № 2. – С. 16–20.
49. Капустин В.М. Технология переработки нефти. Часть первая. – Москва: Колос С, 2012. – 456 с.
50. de Klerk A. Fischer–Tropsch refining: technology selection to match molecules // *Green Chemistry*. – 2008. – Vol. 10, № 12. – P. 1249–1279.
51. Брагинский О.Б. Нефтегазовый комплекс мира. – Москва: Нефть и газ, 2006. – 590 с.
52. Елисеев О.Л. Технологии «газ в жидкость» // *Российский Химический Журнал*. – 2008. – Т. 52, № 6. – С. 53–62.
53. Rahmin I.I. General interest: stranded gas, diesel needs push GTL work // *Oil & Gas Journal*. – 2005. – Vol. 103, № 10. – P. 2–8.
54. Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 161, № 1–2. – P. 59–78.
55. Ma W., Jacobs G., Sparks D.E., Gnanamani M.K., Pendyala V.R.R., Yen C.H., Klettlinger J.L.S., Tomsik T.M., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: support and cobalt cluster size effects on kinetics over Co/Al₂O₃ and Co/SiO₂ catalysts // *Fuel*. – 2011. – Vol. 90, № 2. – P. 756–765.

56. Jacobs G., Das T.K., Zhang Y., Li J., Racoillet G., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Vol. 233, № 1–2. – P. 263–281.
57. Reuel R.C., Bartholomew C.H. Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt // *Journal of Catalysis*. – 1984. – Vol. 85, № 1. – P. 78–88.
58. Панкина Г.В., Чернавский П.А., Муравьева Г.П., Лунин В.В. Исследование катализатора Co/SiO₂ с бимодальным распределением пор магнитными методами // *Вестник московского университета. Серия 2. Химия*. – 2003. – Т. 44, № 6. – С. 372–375.
59. Hilmen A.M., Bergene E., Lindvåg O.A., Schanke D., Eri S., Holmen A. Fischer–Tropsch synthesis on monolithic catalysts of different materials // *Catalysis Today*. – 2001. – Vol. 69, № 1–4. – P. 227–232.
60. Holmen A., Venvik H.J., Myrstad R., Zhu J., Chen D. Monolithic, microchannel and carbon nanofibers/carbon felt reactors for syngas conversion by Fischer–Tropsch synthesis // *Catalysis Today*. – 2013. – Vol. 216. – P. 150–157.
61. Asalieva E., Gryaznov K., Kulchakovskaya E., Ermolaev I., Sineva L., Mordkovich V. Fischer–Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts with different thermally conductive additives // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 505. – P. 260–266.
62. Синева Л.В., Мордкович В.З. Перспективные тенденции в катализе газохимических процессов: кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша. Часть 1 // *Научный журнал Российского газового общества*. – 2019. – Т. 20, № 1. – С. 42–57.
63. Синева Л.В., Наливайко Е.О., Грязнов К.О., Мордкович В.З. Роль цеолитов в тепло- и массообмене в гранулированных многофункциональных катализаторах синтеза Фишера–Тропша на основе кобальта // *Кинетика и катализ*. – 2022. – Т. 63, № 3. – С. 384–393.
64. Lapidus A., Krylova A., Rathouský J., Zupal A., Jančálková M. Hydrocarbon synthesis from carbon monoxide and hydrogen on impregnated cobalt catalysts II. Activity of 10%Co/Al₂O₃ and 10%Co/SiO₂ catalysts in Fischer–Tropsch synthesis // *Applied Catalysis A: General*. – 1992. – Vol. 80, № 1. – P. 1–11.
65. Крылова А.Ю., Лapidус А.Л., Капур М.П., Вершинин В.И. Металлосиликаты как носители кобальтовых катализаторов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 1993. – Т. 3. – С. 480–482.
66. Rathouský J., Zupal A., Lapidus A., Krylova A. Hydrocarbon synthesis from carbon monoxide + hydrogen on impregnated cobalt catalysts Part III. Cobalt (10%)/silica-alumina catalysts // *Applied Catalysis A: General* – 1991. – Vol. 79, № 2. – P. 167–180.

67. Fu L., Bartholomew C.H. Structure sensitivity and its effects on product distribution in CO hydrogenation on cobalt/alumina // *Journal of Catalysis*. – 1985. – Vol. 92, № 2. – P. 376–387.
68. Крылова А.Ю., Салехуддин С.М., Газарян А.Г., Чонг И.Х. Активность промотированных Со-катализаторов в синтезе углеводородов из СО и Н₂ // *Нефтехимия*. – 1985. – Vol. 25, № 4. – P. 498–502.
69. Чонг И.Х., Хлебникова Т.В., Лапидус А.Л. Свойства Со-катализаторов, нанесенных на кобальт-алюминиевую шпинель, в синтезе углеводородов // *Нефтехимия*. – 1984. – Vol. 24, № 3. – P. 382–388.
70. Nitta Y., Ueno K., Imanaka T. Selective hydrogenation of $\alpha\beta$ -unsaturated aldehydes on cobalt-silica catalysts obtained from cobalt chrysotile // *Applied Catalysis*. – 1989. – Vol. 56, № 1. – P. 9–22.
71. Feller A., Claeys M., van Steen E. Cobalt cluster effects in zirconium promoted Co/SiO₂ Fischer–Tropsch catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1999. – Vol. 185, № 1. – P. 120–130.
72. de la Osa A.R., de Lucas A., Romero A., Valverde J.L., Sánchez P. Influence of the catalytic support on the industrial Fischer–Tropsch synthetic diesel production // *Catalysis Today*. – 2011. – Vol. 176, № 1. – P. 298–302.
73. Bechara R., Balloy D., Vanhove D. Catalytic properties of Co/Al₂O₃ system for hydrocarbon synthesis // *Applied Catalysis A: General* – 2001. – Vol. 207, № 1–2. – P. 343–353.
74. Koizumi N., Suzuki S., Niiyama S., Ibi Y., Shindo T., Yamada M. Effects of glycols on Fischer–Tropsch synthesis activity and coordination structure of Co species in Co/SiO₂: mechanism for enhanced dispersion of Co⁰ nanoparticles // *Applied Catalysis A: General* – 2011. – Vol. 395, № 1–2. – P. 138–145.
75. Zhou X., Chen Q., Tao Y., Weng H. Effect of vacuum impregnation on the performance of Co/SiO₂ Fischer–Tropsch catalyst // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2011. – Vol. 20, № 4 – P. 350–355.
76. Jalama K., Coville N.J., Hildebrandt D., Glasser D., Jewell L.L. Fischer–Tröpsch synthesis over Co/TiO₂: effect of ethanol addition // *Fuel*. – 2007. – Vol. 86, № 1–2. – P. 73–80.
77. Burch R., Flambard A.R. Strong metal-support interactions in nickel/titania catalysts: the importance of interfacial phenomena // *Journal of Catalysis*. – 1982. – Vol. 78, № 2. – P. 389–405.
78. Lojaco M., Verbeek J.L., Schuit G.C.A. Magnetic and spectroscopic investigations on cobalt-alumina and cobalt-molybdenum-alumina. Electron spin resonance of the oxidized, sulfided, and reduced catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1973. – Vol. 29, № 3. – P. 463–474.

79. Chin R.L., Hercules D.M. Surface spectroscopic characterization of cobalt-alumina catalysts // *Journal of Physical Chemistry*. – 1982. – Vol. 86, № 3. – P. 360–367.
80. Bai S., Huang C., Lv J., Li Z. Comparison of induction behavior of Co/CNT and Co/SiO₂ catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis // *Catalysis Communications*. – 2012. – Vol. 22. – P. 24–27.
81. Luo M., O’Brien R.J., Bao S., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: induction and steady-state activity of high-alpha potassium promoted iron catalysts // *Applied Catalysis A: General* – 2003. – Vol. 239, № 1–2. – P. 111–120.
82. Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A. Fischer–Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity // *Journal of Catalysis*. – 1992. – Vol. 137, № 1. – P. 212–224.
83. Jacobs G., Ma W., Gao P., Todic B. The application of synchrotron methods in characterizing iron and cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts // *Catalysis Today*. – 2013. – Vol. 214. – P. 100–139.
84. Jacobs G., Ji Y., Davis B.H., Cronauer D. Fischer–Tropsch synthesis: temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal promoter addition to the reduction behavior of cobalt oxide particles // *Applied Catalysis A: General* – 2007. – Vol. 333, № 2. – P. 177–191.
85. Khodakov A.Y., Lynch J., Bazin D., Rebours B. Reducibility of cobalt species in silica-supported Fischer–Tropsch catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 168, № 1. – P. 16–25.
86. Carvalho A., Ordonsky V.V., Luo Y., Marinova M. Elucidation of deactivation phenomena in cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis using SSITKA // *Journal of Catalysis*. – 2016. – Vol. 344. – P. 669–679.
87. Schanke D., Vada S., Blekkan E.A., Hilmen A.M. Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 156, № 1. – P. 85–95.
88. van de Loosdrecht J., Balzhinimaev B., Dalmon J.A., Niemantsverdriet J.W. Cobalt Fischer–Tropsch synthesis: deactivation by oxidation? // *Catalysis Today*. – 2007. – Vol. 123, № 1–4. – P. 293–302.
89. Karaca H., Safonova O.V., Chambrey S., Fongarland P. Structure and catalytic performance of Pt-promoted alumina-supported cobalt catalysts under realistic conditions of Fischer–Tropsch synthesis // *Journal of Catalysis*. – 2011. – Vol. 277, № 1. – P. 14–26.
90. Karaca H., Hong J., Fongarland P., Roussel P. In situ XRD investigation of the evolution of alumina-supported cobalt catalysts under realistic conditions of Fischer–Tropsch synthesis // *Chemical Communications*. – 2010. – Vol. 46, № 5. – P. 788–790.

91. Лapidус А.Л., Новак З.А., Савельев М.М., Люкке Б., Циммерман Т., Пирожков С.Д., Манек Х.Э., Соминский С.Д., Гар Л.Ф. Синтез компонентов моторных топлив из CO и H₂ на полифункциональных каталитических системах // *Известия Академии наук СССР. Серия химическая*. – 1990. – С. 1707–1719.
92. Cats K.H., Gonzalez-Jimenez I.D., Liu Y., Nelson J., van Campen D., Meirer F., van der Eerden A.M.J., de Groot F.M.F., Andrews J., Weckhuysen B.M. X-ray nanoscopy of cobalt Fischer–Tropsch catalysts at work // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol. 49, № 41. – P. 4622–4624.
93. Jalama K., Kabuba J., Xiong H., Jewell L.L. Co/TiO₂ Fischer–Tropsch catalyst activation by synthesis gas // *Catalysis Communications*. – 2012. – Vol. 17. – P. 154–159.
94. Borg Ø., Hammer N., Eri S., Lindvåg O.A., Myrstad R., Blekkan E.A., Rønning M., Rytter E., Holmen A. Fischer–Tropsch synthesis over un-promoted and Re-promoted γ -Al₂O₃ supported cobalt catalysts with different pore sizes // *Catalysis Today*. – 2009. – Vol. 142, № 1–2. –P. 70–77.
95. Han J.K., Jia L.T., Hou B., Li D.B., Liu Y.C. Catalytic properties of CoAl₂O₄/Al₂O₃ supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2015. – Vol. 43, № 7. – P. 846–851.
96. Jung J.S., Choi G., Lee J.S., Ramesh S., Moon D.J. Microstructure of FTS studies over spherical Co/ γ -Al₂O₃ // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 250. – P. 102–114.
97. Rane S., Borg O., Rytter E., Holmen A. Relation between hydrocarbon selectivity and cobalt particle size for alumina supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts // *Applied Catalysis A: General* – 2012. – Vol. 437–438. – P. 10–17.
98. Sartipi S., Alberts M., Meijerink M.J., Keller T.C., Pérez-Ramírez J., Gascon J., Kapteijn F. Towards liquid fuels from biosyngas: effect of zeolite structure in hierarchical-zeolite-supported cobalt catalysts // *ChemSusChem*. – 2013. – Vol. 6, № 9. – P. 1646–1650.
99. Sartipi S., Parashar K., Makkee M., Gascon J., Kapteijn F. Breaking the Fischer–Tropsch synthesis selectivity: direct conversion of syngas to gasoline over hierarchical Co/H-ZSM-5 catalysts // *Catalysis Science & Technology*. – 2013. – Vol. 3, № 3. – P. 572–575.
100. Kibby C., Jothimurugesan K., Das T., Lacheen H.S., Rea T., Saxton R.J. Chevron’s gas conversion catalysis-hybrid catalysts for wax-free Fischer–Tropsch synthesis // *Catalysis Today*. – 2013. – Vol. 215. – P. 131–141.
101. Sartipi S., Parashar K., Valero-Romero M.J., Santos V.P., van der Linden B., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. Hierarchical H-ZSM-5-supported cobalt for the direct synthesis of gasoline-range hydrocarbons from syngas: advantages, limitations, and mechanistic insight // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 305. – P. 179–190.

102. 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. – Vol. 86, № 1–2. – P. 50–59.
103. Lee D.K., Kim D.S., Kim T.H., Lee Y.K., Jeong S.E., Le N.T., Cho M.J., Henam S.D. Distribution of carbon deposits on reduced Co/Y-zeolite catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 154, № 3–4. – P. 237–243.
104. Tang Q., Wang Y., Zhang Q., Wan H. Preparation of metallic cobalt inside NaY zeolite with high catalytic activity in Fischer–Tropsch synthesis // *Catalysis Communications*. – 2003. – Vol. 4, № 5. – P. 253–258.
105. Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Роль цеолита в синтезе Фишера–Тропша на кобальт-цеолитных катализаторах // *Успехи химии*. – 2015. – Т. 84, № 11. – С.1176-1189.
106. Martínez A., Prieto G. The application of zeolites and periodic mesoporous silicas in the catalytic conversion of synthesis gas // *Topics in Catalysis*. – 2009. – Vol. 52, № 1–2. – P. 75–90.
107. Li Y., Wang T., Wu C., Li H., Qin X.X., Tsubaki N. Gasoline-range hydrocarbon synthesis over Co/SiO₂/HZSM-5 catalyst with CO₂-containing syngas // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – Vol. 91, № 4. – P. 388–393.
108. Čejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2010. – 387 p.
109. Weitkamp J. New directions in zeolite catalysis // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1991. – Vol. 65. – P. 21–46.
110. Кубасов А.А. Цеолиты – кипящие камни // *Соросовский образовательный журнал*. – 1998 – № 7. – С. 70–76.
111. Hashimoto S. Zeolite photochemistry: impact of zeolites on photochemistry and feedback from photochemistry to zeolite science // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2003. – Vol. 4, № 1. – P. 19–49.
112. Valdés M.G., Pérez-Cordoves A.I., Díaz-García M.E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry // *TrAC, Trends in Analytical Chemistry*. – 2006. – Vol. 25, № 1. – P. 24–30.
113. Земсков В.И., Харченко Г.М. Свойства фильтрующих перегородок из природного цеолита // *Вестник Алтайского государственного университета*. – 2014. – Т. 114, № 4. – С. 148–152.
114. Strzemiescka B., Voelkel A., Kasperkowiak M. Characterization of zeolites as potential new generation fillers in abrasive articles. Physicochemical properties of zeolites and their interactions with resins // *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2010. – Vol. 372, № 1–3. – P. 80–85.

115. Thomas J.K. Physical aspects of photochemistry and radiation chemistry of molecules adsorbed on SiO₂, γ -Al₂O₃, zeolites, and clays // *Chemical Reviews*. – 1993. – Vol. 93, № 1. – P. 301–320.
116. Panpranot J., Goodwin J.G., Sayari A. Synthesis and characteristics of MCM-41 supported CoRu catalysts // *Catalysis Today*. – 2002. – Vol. 77, № 3. – P. 269–284.
117. Martínez A., Valencia S., Murciano R., Cerqueira H.S., Costa A.F., S.-Aguiar E.F. Catalytic behavior of hybrid Co/SiO₂-(medium-pore) zeolite catalysts during the one-stage conversion of syngas to gasoline // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 346, № 1–2. – P. 117–125.
118. Liu Z.W., Li X., Asami K., Fujimoto K. High performance Pd/beta catalyst for the production of gasoline-range iso-paraffins via a modified Fischer–Tropsch reaction // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 300, № 2. – P. 162–169.
119. Schmidt R.J. Industrial catalytic processes — phenol production // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 280, № 1. – P. 89–103.
120. Wallenstein D., Harding R. The dependence of ZSM-5 additive performance on the hydrogen-transfer activity of the REUSY base catalyst in fluid catalytic cracking // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Vol. 214, № 1. – P. 11–29.
121. Daage M. Base oil production and processing. Zeolites for cleaner technologies // *Catalytic Science Series*. – 2002 – Vol. 3. – P. 167–187.
122. Böhringer W., Kotsiopoulos A., de Boer M., Knottenbelt C., Fletcher J.C.Q. Selective Fischer–Tropsch wax hydrocracking – opportunity for improvement of overall gas-to-liquids processing // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2007. – Vol. 163. – P. 345–365.
123. Weyda H., Köhler E. Modern refining concepts — an update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 81, № 1. – P. 51–55.
124. van Bokhoven J., Tromp M., Koningsberger D., Miller J., Pieterse J.A.Z., Lercher J.A., Williams B.A., Kung H.H. An explanation for the enhanced activity for light alkane conversion in mildly steam dealuminated Mordenite: the dominant role of adsorption // *Journal of Catalysis*. – 2001. – Vol. 202, № 1. – P. 129–140.
125. Синева Л.В., Мордкович В.З. Перспективные тенденции в катализе газохимических процессов: кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша. Часть 2 // *Научный журнал Российского газового общества*. – 2019. – Т. 21, № 2. – С. 56–86.
126. Sineva L., Mordkovich V., Asalieva E., Smirnova V. Zeolite-containing Co catalysts for Fischer–Tropsch synthesis with tailor-made molecular-weight distribution of hydrocarbons // *Reactions*. – 2023. – Vol. 4, № 3. – P. 359–380.

127. Wang Y., Jiang Y., Huang J., Liang J., Wang H., Li Z., Wu J., Li M., Zhao Y., Niu J. Effect of hierarchical crystal structures on the properties of cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Fuel*. – 2016. – Vol. 174. – P. 17–24.
128. Almeida L.C., González O., Sanz O., Paul A., Centeno M.A., Odriozola J.A., Montes M.. Fischer–Tropsch catalyst deposition on metallic structured supports // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2007. – Vol. 167. – P. 79–84.
129. Visconti C.G., Tronconi E., Lietti L., Groppi G., Forzatti P., Cristiani C., Zennaro R., Rossini S. An experimental investigation of Fischer–Tropsch synthesis over washcoated metallic structured supports // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 370, № 1–2. – P. 93–101.
130. Lacroix M., Dreibine L., De Tymowski B., Vigneron F., Edouard D., Bégin D., Nguyen P., Pham C., Savin-Poncet S., Luck F., Ledoux M.J., Pham-Huu C. Silicon carbide foam composite containing cobalt as a highly selective and re-usable Fischer-Tropsch synthesis catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Vol. 397, № 1–2. – P. 62–72.
131. Visconti C.G., Tronconi E., Groppi G., Lietti L., Iovane M., Rossini S., Zennaro R. Monolithic catalysts with high thermal conductivity for the Fischer–Tropsch synthesis in tubular reactors // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – Vol. 171, № 3. – P. 1294–1307.
132. Sheng M., Yang H., Cahela D.R., Tatarchuk B.J. Novel catalyst structures with enhanced heat transfer characteristics // *Journal of Catalysis*. – 2011. – Vol. 281, № 2. – P. 254–262.
133. 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 // *Applied Catalysis A: General*. – 2020. – V. 601. – P. 117639.
134. Duong-Viet C., Ba H., El-Berrichi Z., Nhut J.M., Ledoux M.J., Liu Y., Pham-Huu C. Silicon carbide foam as a porous support platform for catalytic applications // *New Journal of Chemistry*. – 2016. – Vol. 40, № 5. – P. 4285–4299.
135. Ledoux M.J., Pham-Huu C. Silicon Carbide: A Novel Catalyst Support for Heterogeneous Catalysis // *CATTECH*. – 2001. – Vol. 5. – P. 226–246.
136. Casady J.B., Johnson R.W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review // *Solid-State Electronics*. – 1996. – Vol. 39, № 10. – P. 1409–1422.
137. Zhu X., Lu X., Liu X., Hildebrandt D., Glasser D. Heat transfer study with and without Fischer–Tropsch reaction in a fixed bed reactor with TiO₂, SiO₂, and SiC supported cobalt catalysts // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – Vol. 247. – P. 75–84.

138. Ali S., Zabidi N.A.M., Al-Marri M.J., Khader M.M. Effect of the support on physicochemical properties and catalytic performance of cobalt based nano-catalysts in Fischer–Tropsch reaction // *Materials Today Communications*. – 2017. – Vol. – 10. – P. 67–71.
139. Tavasoli A., Karimi S., Taghavi S., Zolfaghari Z., Amirfirouzkouhi H. Comparing the deactivation behaviour of Co/CNT and Co/ γ -Al₂O₃ nano catalysts in Fischer–Tropsch synthesis // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2012. – Vol. 21, № 5. – P. 605–613.
140. Катализатор для синтеза углеводородов из СО и Н₂ / Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В. // Патент РФ №2256501С1. – Номер заявки 2004106071/04А. – Дата регистрации 01.03.2004. – Дата публикации 20.07.2005.
141. Wang D., Chen C., Wang J., Jia L., Hou B., Li D. High thermal conductive core-shell structured Al₂O₃@Al composite supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – Vol. 527. – P. 60–71.
142. Wang D., Wang Z., Li G., Li X., Hou B. SiO₂-modified Al₂O₃@Al-supported cobalt for Fischer–Tropsch synthesis: improved catalytic performance and intensified heat transfer // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – Vol. 57, № 38. – P. 12756–12765.
143. Valero-Romero M.J., Sartipi S., Sun X., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., Kapteijn F., Gascon J. Carbon/H-ZSM-5 composites as supports for bi-functional Fischer–Tropsch synthesis catalysts // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – Vol. 6, № 8. – P. 2633–2646.
144. Diehl F., Khodakov A.Y. Promotion of cobalt Fischer–Tropsch catalysts with noble metals: a review // *Oil & Gas Science and Technology*. – 2009. – Vol. 64, № 1. – P. 11–24.
145. Barbier A., Tuel A., Arcon I., Kodre A., Martin G.A. Characterization and catalytic behavior of Co/SiO₂ catalysts: influence of dispersion in the Fischer–Tropsch reaction // *Journal of Catalysis*. – 2001. – Vol. 200, № 1. – P. 106–116.
146. Lok C.M. Novel highly dispersed cobalt catalysts for improved Fischer–Tropsch productivity // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2004. – Vol. 147. – P. 283–288.
147. Khodakov A.Y., Griboval-Constant A., Bechara R., Zholobenko V.L. Pore size effects in Fischer–Tropsch synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas // *Journal of Catalysis*. – 2002. – Vol. 206, № 2. – P. 230–241.
148. Li J., Jacobs G., Das T., Zhang Y., Davis B. Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a Co/SiO₂ catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Vol. 236, № 1–2. – P. 67–76.

149. Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E., Oosterbeek H., Holeyijn J.E., Xu X., Kapteijn F., van Dillen A.J., de Jong K.P. Cobalt particle size effects in the Fischer–Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts // *Journal of the American Chemical Society* – 2006. – Vol. 128, № 12. – P. 3956–3964.
150. Serp P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 253, № 2. – P. 337–358.
151. Espinosa G., Domínguez J.M., Morales-Pacheco P., Tobon A., Aguilar M., Benítez J. Catalytic behavior of Co/(Nano β -Zeolite) bifunctional catalysts for Fischer–Tropsch reactions // *Catalysis Today*. – 2011. – Vol. 166, № 1. – P. 47–52.
152. Pan Z., Bukur D.B. Fischer–Tropsch synthesis on Co/ZnO catalyst – effect of pretreatment procedure // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Vol. 404, № 1–2. – P. 74–80.
153. Savost'yanov A. P., Eliseev O. L., Yakovenko R. E., Narochniy G. B., Maslakov K. I., Zubkov I., Soromotin V. N., Kozakov A. T., Nicolskii A. V., Mitchenko S. A. Deactivation of Co-Al₂O₃/SiO₂ Fischer–Tropsch synthesis catalyst in industrially relevant conditions // *Catalysis Letters*. – 2020. – Vol. 150, № 7. – P. 1932–1941.
154. Савостьянов А. П., Яковенко Р. Е. Опыт создания и эксплуатации технологии GTL в России // *Каталлиз в промышленности*. – 2023. – Т. 23, № 1. – С. 57–66.
155. Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Синева Л.В., Мордкович В.З. Влияние способа введения кобальта в композитный цеолитсодержащий катализатор на состав продуктов синтеза Фишера–Тропша // *Нефтехимия*. – 2015. – Т. 55, № 1. – С. 48–53.
156. Małecka B., Łącz A., Drożdż E., Małeckí A. Thermal decomposition of d-metal nitrates supported on alumina // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015. – Vol. 119, № 2. – P. 1053–1061.
157. Dinega D.P., Bawendi M.G. A solution-phase chemical approach to a new crystal structure of cobalt // *Angewandte Chemie*. – 1999. – Vol. 38, № 12. – P. 1788–1791.
158. Ducreux O., Rebours B., Lynch J., Roy-Auberger M., Bazin D. Microstructure of supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts // *Oil & Gas Science and Technology*. – 2009. – Vol. 64, № 1. – P. 49–62.
159. Sort J., Nogués J., Suriñach S., Muñoz J.S., Baró M.D. Correlation between stacking fault formation, allotropic phase transformations and magnetic properties of ball-milled cobalt // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 375–377. – P. 869–873.
160. Fellah F., Dirras G., Gubicza J., Schoenstein F., Jouini N., Cherif S.M., Gatel C., Douin J. Microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained fcc/hcp cobalt processed by a bottom-up approach // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 489, № 2. – P. 424–428.

161. Асалиева Е.Ю., Кульчаковская Е.В., Синева Л.В., Мордкович В.З. Влияние цеолита на синтез Фишера–Тропша в присутствии катализатора на основе скелетного кобальта // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60, № 1. – С. 76–82.
162. Abacıoğlu K., Salt Y. Leaching process in the preparation of Raney cobalt catalyst // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2010. – Vol. 101, № 1. – P. 163–172.
163. Garciano L.O., Tran N.H., Kannangara G.S.K., Milev A.S., Wilson M.A., Volk H. Development of Raney cobalt catalysts for the hydrogenation of squalene type compounds // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2013. – Vol. 108, № 1. – P. 127–138.
164. Fischer F., Meyer K. Suitability of alloy skeletons as catalysts for benzine synthesis // *Brennstoff-Chemie*. – 1934. – Vol. 15. – P. 84–93.
165. Буланова Т.Ф., Эйдус Я.Т., Сергеева Н.С. Направленный каталитический синтез твердого парафина из окиси углерода и водорода // *Доклады Академии Наук СССР*. – 1963. – Т. 153, № 1. – С. 101–103.
166. Михайленко С.Д., Леонгардт Е.В., Фасман А.В., Крылова А.Ю. Скелетные катализаторы синтеза из СО и Н₂ // *Кинетика и Катализ*. – 1993. – Т. 34, № 1. – С. 104–107.
167. Катализатор для синтеза углеводородов из СО и Н₂ и способ его получения / Мордкович В.З., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С., Митберг Э.Б. // Патент РФ №2405625С1. – Номер заявки 2009122688/04А. – Дата регистрации 16.06.2009. – Дата публикации 10.12.2010.
168. Fischer–Tropsch process / Long D.C., Daage M.A., Koveal P.J. // US patent №6706661, 2004.
169. Fischer–Tropsch catalyst enhancement / Krylova A.Y., Lapidus A.L., Sineva L.V., Daage M.A. // US patent №6706661, 2004.
170. Fischer–Tropsch catalyst enhancement Lapidus A.L., Krylova A.Y., Sineva L.V., Koveal P.J. // US patent №6531518, 2003.
171. Yang G., Xing C., Hirohama W., Jin Y., Zeng C., Suehiro Y., Wang T., Yoneyama Y., Tsubaki N. Tandem catalytic synthesis of light isoparaffin from syngas via Fischer–Tropsch synthesis by newly developed core–shell-like zeolite capsule catalysts // *Catalysis Today*. – 2013. – Vol. 215. – P. 29–35.
172. Jin Y., Yang R., Mori Y., Sun J. Taguchi A., Yoneyama Y., Abe T., Tsubaki N. Preparation and performance of Co based capsule catalyst with the zeolite shell sputtered by Pd for direct isoparaffin synthesis from syngas // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Vol. 456. – P. 75–81.

173. Pereira A.L.C., González-Carballo J.M., Pérez-Alonso F.J., Rojas S., Fierro J.L.G., do Carmo Rangel M. Effect of the mesostructuration of the Beta zeolite support on the properties of cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Topics in Catalysis*. – 2011. – Vol. 54, № 1–4. – P. 179–189.
174. Bouchy C., Hastoy G., Guillon E., Martens J.A. Fischer-Tropsch waxes upgrading via hydrocracking and selective hydroisomerization // *Oil & Gas Science and Technology*. – 2009. – Vol. 64, № 1. – P. 91–112.
175. Botes F., Böhringer W. The addition of HZSM-5 to the Fischer–Tropsch process for improved gasoline production // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 267, № 1–2. – P. 217–225.
176. Feller A., Guzman A., Zuazo I., Lercher J.A. On the mechanism of catalyzed isobutane/butene alkylation by zeolites // *Journal of Catalysis*. – 2004. – Vol. 224, № 1. – P. 80–93.
177. Sartipi S., van Dijk J.E., Gascon J., Kapteijn F. Toward bifunctional catalysts for the direct conversion of syngas to gasoline range hydrocarbons: H-ZSM-5 coated Co versus H-ZSM-5 supported Co // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Vol. 456. – P. 11–22.
178. Martínez A., Rollán J., Arribas M.A., Cerqueira H.S., Costa A.F., S.-Aguiar E.F. A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO₂-zeolite Fischer-Tropsch catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2007. – Vol. 249, № 2. – P. 162–173.
179. Freitez A., Pabst K., Kraushaar-Czarnetzki B., Schaub G. Single-stage Fischer–Tropsch synthesis and hydroprocessing: the hydroprocessing performance of Ni/ZSM-5/ γ -Al₂O₃ under Fischer–Tropsch conditions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – Vol. 50, № 24. – P. 13732–13741.
180. Jacobs P.A., Martens J.A. Chapter 12 Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1991. Vol. 58. – P. 445–496.
181. Wakayama T., Matsushashi H. Reaction of linear, branched, and cyclic alkanes catalyzed by Brønsted and Lewis acids on H-Mordenite, H-Beta, and sulfated zirconia // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – Vol. 239, № 1–2. – P. 32–40.
182. Li X., Asami K., Luo M., Michiki K., Tsubaki N., Fujimoto K. Direct synthesis of middle iso-paraffins from synthesis gas // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 84, № 1–2. – P. 59–65.
183. Li X., Luo M., Asami K. Direct synthesis of middle iso-paraffins from synthesis gas on hybrid catalysts // *Catalysis Today*. – 2004. – Vol. 89, № 4. – P. 439–446.
184. He J., Yoneyama Y., Xu B., Nishiyama N., Tsubaki N. Designing a capsule catalyst and its application for direct synthesis of middle isoparaffins // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21, № 5. – P. 1699–1702.

185. He J., Liu Z., Yoneyama Y., Nishiyama N., Tsubaki N. Multiple-functional capsule catalysts: a tailor-made confined reaction environment for the direct synthesis of middle isoparaffins from syngas // *Chemistry - A European Journal*. – 2006. – Vol. 12, № 32. – P. 8296–8304.
186. Yang G., He J., Yoneyama Y., Tan Y., Han Y., Tsubaki N. Preparation, characterization and reaction performance of H-ZSM-5/cobalt/silica capsule catalysts with different sizes for direct synthesis of isoparaffins // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Vol. 329. – P. 99–105.
187. Tsubaki N., Yoneyama Y., Michiki K., Fujimoto K. Three-component hybrid catalyst for direct synthesis of isoparaffin via modified Fischer–Tropsch synthesis // *Catalysis Communications*. – 2003. – Vol. 4, № 3. – P. 108–111.
188. Грязнов К.О., Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Комплексное сравнение высокопроизводительных кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша, содержащих теплопроводящие скелеты разных типов // *Катализ в промышленности*. – 2022. – Т. 22, № 4. – С. 6–21.
189. Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Мордкович В.З. Кобальт-цеолитные катализаторы синтеза Фишера–Тропша, содержащие металлический алюминий различных типов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2023. – Т. 66, № 10. – С. 44–51.
190. Egiebor N.O., Cooper W.C., Wojciechowski B.W. Synthesis of motor fuels from HY-zeolite supported Fischer–Tropsch iron catalysts // *Applied Catalysis*. – 1989. – Vol. 55, № 1 – P. 47–64.
191. Lancelot C., Ordonsky V.V., Stéphan O., Sadeqzadeh M., Karaca H., Lacroix M., Curulla-Ferré D., Luck F., Fongarland P., Griboval-Constant A., Khodakov A.Y. Direct evidence of surface oxidation of cobalt nanoparticles in alumina-supported catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. // *ACS Catalysis*. – 2014. – Vol. 4, № 12. – P. 4510–4515.
192. Okoye-Chine C.G., Moyo M., Liu X., Hildebrandt D. A critical review of the impact of water on cobalt-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis // *Fuel Processing Technology*. – 2019. – Vol. 192. – P. 105–129.
193. Saib A.M., Moodley D.J., Ciobîc I.M., Hauman M.M., Sigwebel B.H., Weststrate C.J., Niemantsverdriet J.W., van de Loosdrecht J. Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts // *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 154, № 3–4. – P. 271–282.
194. Lin Q., Liu B., Jiang F., Fang X., Xu Y., Liu X. Assessing the formation of cobalt carbide and its catalytic performance under realistic reaction conditions and tuning product selectivity in a cobalt-based FTS reaction // *Catalysis Science & Technology*. – 2019. – Vol. 9. – P. 3238–3258.

195. Hazemann P., Decottignies D., Maury S., Humbert S., Meunier F.C., Schuurman Y. Selectivity loss in Fischer–Tropsch synthesis: the effect of cobalt carbide formation // *Journal of Catalysis*. – 2021. – Vol. 397. – P. 1–12.
196. van Ravenhorst I.K., Hoffman A.S., Vogt C., Boubnov A., Patra N., Oord R., Akatay C., Meirer F., Bare S.R., Weckhuysen B.M. On the cobalt carbide formation in a Co/TiO₂ Fischer–Tropsch synthesis catalyst as studied by high-pressure, long-term operando X-ray absorption and diffraction // *ACS Catalysis*. – 2021. – Vol. 11. – P. 2956–2967.
197. Moodley D., Claeys M., van Steen E., van Helden P., Kistamurthy D., Weststrate K.-J., Niemantsverdriet H., Saib A., Erasmus W., van de Loosdrecht J. Sintering of cobalt during FTS: insights from industrial and model system // *Catalysis Today*. – 2020. – Vol. 342. – P. 59–70.
198. Tucker C.L., Claeys M., van Steen E. Decoupling the deactivation mechanisms of a cobalt Fischer–Tropsch catalyst operated at high conversion and ‘simulated’ high conversion // *Catalysis Science & Technology*. – 2020. – Vol. 10. – P. 7056–7066.
199. Wolf M., Gibson E.K., Olivier E.J., Neethling J.H., Catlow C.R.A., Fischer N., Claeys M. In-depth characterisation of metal-support compounds in spent Co/SiO₂ Fischer–Tropsch model catalysts // *Catalysis Today*. – 2020. – Vol. 342. – P. 71–78.
200. Moodley D.J., van de Loosdrecht J., Saib A.M., Overett M.J., Datye A.K., Niemantsverdriet J.W. Carbon deposition as a deactivation mechanism of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts under realistic conditions // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 354. – P. 102–110.
201. Pour A.N., Taheri S.A., Anahid S., Hatami B., Tavasoli A. Deactivation studies of Co/CNTs catalyst in Fischer–Tropsch synthesis // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2014. – Vol. 18. – P. 104–111.
202. Rößler S., Kern C., Jess A. Accumulation of liquid hydrocarbons during cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis – influence of activity and chain growth probability // *Catalysis Science & Technology*. – 2019. – Vol. 9. – P. 4047–4054.
203. Крылов О.В., Матышак В.А. Промежуточные соединения и механизмы гетерогенных каталитических реакций. Реакции с участием водорода и монооксидов углерода и азота. // *Успехи химии*. – 1995. – Т. 64, № 1. – С. 66–92.
204. Černý S., Ponec V. Determination of heat of adsorption on clean solid surfaces // *Catalysis Reviews*. – 1969. – Vol. 2, № 1. – P. 249–322.
205. Blyholder G. CNDO model of carbon monoxide chemisorbed on nickel // *Journal of Physical Chemistry*. – 1975. – Vol. 79, № 7. – P. 756–761.
206. Iwasawa Y., Mason R., Textor M., Somorjai G.A. The reactions of carbon monoxide at coordinatively unsaturated sites on a platinum surface // *Chemical Physics Letters*. – 1976. – Vol. 44, № 3. – P. 468–470.

207. Lin T.A., Schwartz L.H., Butt J.B. Iron alloy Fischer–Tropsch catalysts. V. FeCo on Y zeolite // *Journal of Catalysis*. – 1986. – Vol. 97, № 1. – P. 177–187.
208. Кайм В. Катализ в C₁-химии. – Ленинград: Химия, 1987. – 296 с.
209. Ojeda M., Nabar R., Nilekar A.U., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E. CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis // *Journal of Catalysis*. – 2010. – Vol. 272, № 2. – P. 287–297.
210. Lahtinen J., Anraku T., Somorjai G.A. Carbon monoxide hydrogenation on cobalt foil and on thin cobalt film model catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1993. – Vol. 142, № 1. – P. 206–225.
211. Fredriksen G.R., Blekkan E.A., Schanke D., Holmen A. CO hydrogenation on supported cobalt catalysts studied by in situ FTIR-spectroscopy // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1993. – Vol. 97, № 3. – P. 308–312.
212. Fontenelle A.B., Fernandes F.A.N. Comprehensive polymerization model for Fischer–Tropsch synthesis // *Chemical Engineering & Technology*. – 2011. – Vol. 34, № 6. – P. 963–971.
213. Kuipers E.W., Vinkenburg I.H., Oosterbeek H. Chain length dependence of α -olefin readsorption in Fischer–Tropsch synthesis // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 152, № 1. – P. 137–146.
214. Hall W.K., Kokes R.J., Emmett P.H. Mechanism studies of the Fischer–Tropsch synthesis: the incorporation of radioactive ethylene, propionaldehyde and propanol // *Journal of the American Chemical Society*. – 1960. – Vol. 82, № 5. – P. 1027–1037.
215. Madon R.J., Iglesia E. The importance of olefin readsorption and H₂/CO reactant ratio for hydrocarbon chain growth on ruthenium catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1993. – Vol. 139, № 2. – P. 576–590.
216. Tau L., Dabbagh H.A., Chawla B., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis with an iron catalyst: incorporation of ethene into higher carbon number alkanes // *Catalysis Letters*. – 1990. – Vol. 7. – P. 141–149.
217. Martens J.A., Jacobs P.A. Chapter 14 Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2001. – Vol. 137. – P. 633–671.
218. Martens J.A., Jacobs P.A., Weitkamp J. Attempts to rationalize the distribution of hydrocracked products. II. Relative rates of primary hydrocracking modes of long chain paraffins in open zeolites // *Applied Catalysis*. – 1986. – Vol. 20, № 1–2. – P. 283–303.
219. Engelen C.W.R., Wolthuisen J.P., van Hooff J.H.C. Reactions of propane over a bifunctional Pt/H-ZSM-5 catalyst // *Applied Catalysis*. – 1985. – Vol. 19, № 1. – P. 153–163.
220. Derouane E.G. Catalysts for Fine Chemical Synthesis. – Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2006. – 243 p.

221. Mullen G.M., Janik M.J. Density functional theory study of alkane-alkoxide hydride transfer in zeolites // *ACS Catalysis*. – 2011. – Vol. 1, № 2. – P. 105–115.
222. Kang J., Cheng K., Zhang L., Zhang Q., Ding J., Hua W., Lou Y., Zhai Q., Wang Y. Mesoporous zeolite-supported ruthenium nanoparticles as highly selective Fischer–Tropsch catalysts for the production of C₅–C₁₁ isoparaffins // *Angewandte Chemie*. – 2011. – Vol. 123, № 22. – P. 5306–5309.
223. Cheng K., Kang J., Huang S., You Z., Zhang Q., Ding J., Hua W., Lou Y., Deng W., Wang Y. Mesoporous beta zeolite-supported ruthenium nanoparticles for selective conversion of synthesis gas to C₅–C₁₁ isoparaffins // *ACS Catalysis*. – 2012. – Vol. 2, № 3. – P. 441–449.
224. Bessell S. Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 1995. – Vol. 126, № 2. – P. 235–244.
225. Jentoft F.C., Gates B.C. Solid-acid-catalyzed alkane cracking mechanisms: Evidence from reactions of small probe molecules // *Topics in Catalysis*. – 1997. – Vol. 4, № 1–2. – P. 1–13.
226. Corma A., Orchillés A.V. Current views on the mechanism of catalytic cracking // *Microporous Mesoporous Materials*. – 2000. – Vol. 35–36. – P. 21–30.
227. Rahimi N., Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Vol. 398, № 1–2. – P. 1–17.
228. Anderson B.G., Schumacher R.R., Van Duren R., Singh A.P., van Santen R.A. An attempt to predict the optimum zeolite-based catalyst for selective cracking of naphtha-range hydrocarbons to light olefins // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2002. – Vol. 181, № 1–2. – P. 291–301.
229. Caeiro G., Carvalho R.H., Wang X., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Guisnet M., Ribeiro F.R. Activation of C₂–C₄ alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – Vol. 255, № 1–2. – P. 131–158.
230. Stepanov A.G., Luzgin M. V., Romannikov V.N., Zamaraev K.I. Carbenium ion properties of octene-1 adsorbed on zeolite H-ZSM-5 // *Catalysis Letters*. – 1994. – Vol. 24, № 3–4. – P. 271–284.
231. Whitmore F.C. Mechanism of the polymerization of olefins by acid catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1934. – Vol. 26, № 1. – P. 94–95.
232. Haag W.O., Dessau R.M., Lago R.M. Kinetics and mechanism of paraffin cracking with zeolite catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1991. – Vol. 60. – P. 255–265.

233. Williams B.A., Ji W., Miller J.T., Snurr R.Q., Kung H.H. Evidence of different reaction mechanisms during the cracking of n-hexane on H-USY zeolite // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – Vol. 203, № 2. – P. 179–190.
234. Craciun I., Reyniers M.F., Marin G.B. Effects of acid properties of Y zeolites on the liquid-phase alkylation of benzene with 1-octene: a reaction path analysis // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 277, № 1–2. – P. 1–14.
235. Dupuy B., Laforge S., Bachmann C., Magnoux P., Richard F. Desulfurization of model FCC feedstocks by alkylation: transformation of thiophenic compounds in presence of 2-methyl-1-pentene over acidic zeolites // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2012. – Vol. 363–364. – P. 273–282.
236. Schuette W.L., Schweizer A.E. Bifunctionality in catalytic cracking catalysis // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2001. – Vol. 134. – P. 263–278.
237. Kazansky V.B. Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformations of hydrocarbons // *Catalysis Today*. – 1999. – Vol. 51, № 3–4. – P. 419–434.
238. Guo Y.-H., Pu M., Wu J.-Y., Zhang J.-Y., Chen B.H. Theoretical study of the cracking mechanisms of linear α -olefins catalyzed by zeolites // *Applied Surface Science*. – 2007. – Vol. 254, № 2. – P. 604–609.
239. Srivastava R., Iwasa N., Fujita S., Arai M. Dealumination of zeolite Beta catalyst under controlled conditions for enhancing its activity in acylation and esterification // *Catalysis Letters*. – 2009. – Vol. 130, № 3–4. – P. 655–663.
240. Lee Y.J., Kim E.S., Kim J.R., Kim J.W., Chae H.J., Kim C.U., Lee C.H., Jeong S.Y. The effect of K and acidity of NiW-loaded HY zeolite catalyst for selective ring opening of 1-methylnaphthalene // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 16, № 5. – P. 4335–4341.
241. Zhang H.-B., Zhang K., Yuan Z.-Y., Zhao W., Li H.. Surface acidity of zeolite ZSM-5 and its catalytic properties in esterification of acetic acid with alcohols // *Journal of Energy Chemistry*. – 1997. – Vol. 6, № 3. – P. 228–236.
242. Катализатор для прямого получения синтетической нефти, обогащенной изопарафинами, и способ его получения / Синева Л.В., Мордкович В.З., Хатькова Е.Ю., Ермолаев И.С. // Патент РФ №2524217. – Номер заявки 2012133739/04. – Дата регистрации 07.08.2012. – Дата публикации 27.07.2014

243. Носитель для катализатора экзотермических процессов и катализатор на его основе / Мордкович В.З., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С., Митберг Э.Б. // Патент РФ №2414300. – Номер заявки 2009129645/04. – Дата регистрации 04.08.2009. – Дата публикации 20.03.2011
244. Катализатор для синтеза Фишера–Тропша и способ получения этого катализатора / Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Синичкина С.Г. // Патент РФ №2685437. – Номер заявки 2017118372. – Дата регистрации 26.05.2017. – Дата публикации 18.04.2019
245. Tsakoumis N.E., Rønning M., Borg Ø., Rytter E., Holmen A. Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: a review // *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 154, № 3–4. – P. 162–182.
246. Хухрик А.В. Синтез углеводородов из СО и Н₂ на скелетных кобальтовых катализаторах. – Диссертация канд. хим. наук, Институт орг. химии им. Н. Д. Зелинского, Москва. – 2001. – 129 с.
247. Rabu P., Angelov S., Legoll P., Belaiche M., Drillon M. Ferromagnetism in triangular cobalt(II) layers: comparison of cobalt dihydroxide and cobalt nitrate hydroxide (Co₂(NO₃)(OH)₃) // *Inorganic Chemistry*. – 1993. – Vol. 32, № 11. – P. 2463–2468.
248. Okamoto Y., Adachi T., Nagata K., Odawara M., Imanaka T. Effects of starting cobalt salt upon the cobalt-alumina interactions and hydrodesulfurization activity of CoO/Al₂O₃ // *Applied Catalysis*. – 1991. – Vol. 73, № 2. – P. 249–265.
249. Arnoldy P., Moulijn J.A. Temperature-programmed reduction of CoO/Al₂O₃ catalysts // *Journal of Catalysis*. – Vol. 93, № 1. – P. 38–54.
250. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.St. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257, № 7. – P. 2717–2730.
251. Gupta R.P., Sen S.K. Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels // *Physical Review B*. – 1975. Vol. 12, № 1. P. 15–19.

Приложение. Протоколы каталитических испытаний

Таблица П1. Протокол каталитических испытаний FT-12-0

Т, °С	О.с., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , <u>мольСО</u> гСо·с	П, <u>кг С5+</u> м ³ ·ч	Состав С ₅₊ , % мас.			Состав С ₅₊ , % мас.			α
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	С ₅ -С ₁₀	С ₁₁ -С ₁₈	С ₁₉₊	
150	1000	2	87	9	12	7	0.71	4							
160	1000	2	85	11	6	0.3	0.59	3							
180	1000	14	87	7	7	0.2	4.26	22							
190	1000	25	88	6	6	0.3	7.32	39							
200	1000	20	69	22	8	0.4	5.72	24							
210	1000	20	63	27	9	0.6	5.91	23							
220	1000	33	58	29	11	1	9.62	34							
230	1000	51	56	30	12	2	14.94	51							
235	1000	69	58	27	12	4	20.12	70							
238	1000	78	57	25	11	7	22.92	79	3	88	9	48	42	10	0.83
240	1000	79	55	26	12	7	23.41	77							
243	2000	68	54	27	14	4	39.82	131							
246	2000	76	54	27	13	6	45.01	148	6	84	10	51	38	11	0.82
249	3000	68	50	29	15	6	59.79	182	10	80	10	55	36	9	0.80
252	4000	64	48	30	16	6	76.25	224	12	78	10	58	34	8	0.80
255	5000	58	47	30	18	5	91.55	247	17	73	10	60	34	6	0.78
258	6000	53	45	30	19	5	96.76	264	20	70	10	62	33	5	0.77

Насыпная плотность катализатора 0,60 г/см³.

Таблица П2. Протокол каталитических испытаний FT-12-X

T, °C	O.c., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , мольCO гCO·с	П, кг C ₅₊ м ³ ·ч	Состав C ₅₊ , % мас.			Состав C ₅₊ , % мас.			α	
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊		
170	1000	19	86	5	7	0.7	3.89	30								
180	1000	20	72	20	8	0.5	4.13	26								
190	1000	20	64	25	11	0.6	4.10	23								
200	1000	26	60	27	12	1	5.33	28								
210	1000	35	55	30	13	2	7.15	35								
220	1000	52	53	30	14	3	10.37	48								
225	1000	64	55	27	13	5	12.63	61	6	89	5	46	47	7	0.85	
228	1000	68	53	28	13	7	13.74	64								
231	2000	86	42	30	16	12	34.45	127								
228	2000	64	46	29	20	5	25.75	104	6	81	13	58	32	10	0.81	
231	3000	68	37	33	20	9	41.18	134	8	78	14	59	32	9	0.81	

Насыпная плотность катализатора 0,87 г/см³.

Таблица ПЗ. Протокол каталитических испытаний FT-12-ХВ

Т, °С	О.с., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , мольСО гСО·с	П, кг C ₅₊ м ³ ·ч	Состав C ₅₊ , % мас.			Состав C ₅₊ , % мас.			α
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
170	1000	11	84	7	9	0.5	2.40	17							
180	1000	20	76	15	8	0.4	4.26	28							
190	1000	25	73	17	9	0.4	5.23	33							
200	1000	44	75	14	10	0.7	9.16	58							
210	1000	63	74	15	10	2	13.09	82							
215	1000	64	72	15	10	3	13.15	81							
220	1000	66	71	16	10	3	13.47	81	25	42	33	66	31	3	0.79
225	1000	70	68	17	11	4	14.38	82	29	36	35	66	31	3	0.78
233	2000	59	59	21	17	4	24.45	122	34	32	34	70	28	2	0.77
239	3000	34	46	26	24	4	20.94	81							
242	3000	49	39	28	25	9	30.59	101	41	27	32	81	19	0	0.69

Насыпная плотность катализатора 0,84 г/см³.

Таблица П4. Протокол каталитических испытаний FT-12-B

Т, °С	О.с., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , мольСО гСО·с	П, кг C ₅₊ м ³ ·ч	Состав C ₅₊ , % мас.			Состав C ₅₊ , % мас.			α
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
170	1000	6	70	8	21	1	1.87	8							
180	1000	11	71	9	19	1	3.39	14							
190	1000	21	74	9	17	0.6	6.16	27							
200	1000	36	64	19	16	0.8	10.34	40							
210	1000	46	51	28	19	2	13.56	41							
220	1000	60	52	25	20	3	18.01	56							
225	1000	77	57	20	17	6	22.78	78							
228	1000	80	58	18	17	7	24.25	84	10	58	32	62	35	3	0.75
231	1000	86	54	20	17	9	25.76	83							
231	2000	85	62	17	17	4	50.14	185	25	48	27	66	32	2	0.76
234	3000	77	56	17	25	2	68.96	227	35	42	23	76	23	1	0.73
237	4000	70	55	18	25	2	83.81	275	37	43	20	80	19	1	0.73
240	4000	74	53	20	24	2	88.82	281							
240	5000	69	48	23	27	2	101.63	291	37	44	19	80	19	1	0.72
243	6000	59	37	27	34	3	104.88	230	39	42	19	86	14	0	0.68

Насыпная плотность катализатора 0,59 г/см³

Таблица П5. Протокол каталитических испытаний FT-12-M

Т, °С	О.с., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , мольСО гСО·с	П, кг C ₅₊ м ³ ·ч	Состав C ₅₊ , % мас.			Состав C ₅₊ , % мас.			α
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
170	1000	5	77	9	12	2	1.55	7							
180	1000	11	79	9	10	1	3.24	15							
190	1000	27	82	8	10	0.6	7.96	38							
200	1000	29	63	25	11	0.9	8.88	32							
210	1000	34	51	34	13	1	10.44	31							
220	1000	44	48	36	15	2	13.34	36							
230	1000	69	46	31	18	6	20.99	55							
235	1000	80	45	29	15	11	24.00	62							
235	1000	83	44	28	16	12	24.97	65	9	69	22	66	29	5	0.75
238	2000	85	46	28	18	9	51.16	135	18	62	20	75	21	4	0.72
238	3000	74	47	28	20	5	66.93	182	30	53	17	81	17	2	0.72
241	4000	59	45	28	24	3	72.22	186	34	51	15	81	17	2	0.72
244	5000	48	42	30	25	3	73.04	178	36	49	15	80	18	2	0.72

Насыпная плотность катализатора 0,57 г/см³

Таблица Пб. Протокол каталитических испытаний FT-12-Y

T, °C	O.c., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , мольCO гCo·с	П, кг C ₅₊ м ³ ·ч	Состав C ₅₊ , % мас.			Состав C ₅₊ , % мас.			α
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
170	1000	14	77	9	13	0.6	4.13	19							
180	1000	27	80	9	11	0.4	8.34	39							
190	1000	27	72	17	11	0.5	8.07	34							
200	1000	29	59	28	12	0.7	8.60	30							
210	1000	36	51	33	14	1	10.91	33							
220	1000	43	47	33	18	2	12.87	35							
230	1000	56	47	33	16	4	17.09	48							
235	1000	67	46	32	16	6	20.14	54							
237	1000	74	47	29	16	8	22.56	61	6	76	18	62	33	5	0.77
240	2000	80	48	27	18	7	48.23	135	14	69	17	69	26	5	0.76
243	3000	73	49	27	20	5	65.55	187	24	61	15	71	26	3	0.76
246	4000	62	48	27	21	4	75.10	211	29	60	11	74	23	3	0.74
249	5000	60	48	27	22	3	91.23	259	33	57	10	74	23	3	0.75
252	6000	52	44	30	24	3	93.68	239	40	51	9	77	21	2	0.73

Насыпная плотность катализатора 0,58 г/см³

Таблица П7. Протокол каталитических испытаний FT-12-Z

Т, °С	О.с., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , мольСО гСО·с	П, кг C ₅₊ м ³ ·ч	Состав C ₅₊ , % мас.			Состав C ₅₊ , % мас.			α
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
170	1000	5	79	8	11	3	1.49	6							
180	1000	10	77	10	12	2	3.03	12							
190	1000	22	79	9	11	1	6.96	30							
200	1000	34	72	16	11	1	10.95	43							
210	1000	42	56	28	14	2	13.70	42							
220	1000	59	53	28	15	3	19.13	56							
225	1000	87	55	22	13	10	28.12	84							
225	1000	86	61	19	12	9	27.59	91	17	45	38	67	30	3	0.78
225	2000	69	67	17	14	2	44.76	163							
228	2000	84	63	20	13	5	54.02	184	36	36	28	82	16	2	0.76
231	3000	75	62	20	15	3	72.82	245	43	31	26	85	13	2	0.76
234	4000	58	60	20	18	1	75.03	245	45	30	25	81	17	2	0.76
237	5000	50	56	22	20	2	81.39	249	46	30	24	85	14	1	0.76
241	5000	50	53	24	21	2	77.60	224							

Насыпная плотность катализатора 0,54 г/см³

Таблица П8. Протокол каталитических испытаний FT-14-17-0

T, °C	O.c., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , мольCO гCo·с	П, кг C ₅₊ м ³ ·ч	Состав C ₅₊ , % мас.			Состав C ₅₊ , % мас.			α
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
170	1000	8	77	10	11	1	1.73	11							
180	1000	15	78	10	10	1	3.30	21							
190	1000	21	72	16	11	1	4.53	27							
200	1000	21	61	28	11	1	4.55	23							
210	1000	32	58	30	11	1	6.93	33							
220	1000	45	58	29	12	1	9.93	47							
230	1000	62	58	27	12	3	13.52	64							
235	1000	68	58	25	12	5	14.83	70							
238	1000	78	55	25	12	8	16.95	76	2	90	8	46	42	12	0.83
241	2000	67	54	26	15	5	28.99	129	3	87	10	50	40	10	0.82
244	3000	52	52	28	17	3	33.44	141	4	85	11	51	38	11	0.82
244	3000	45	50	29	18	3	28.54	117							

Насыпная плотность катализатора 0,81 г/см³

Таблица П9. Протокол каталитических испытаний FT-14-B

T, °C	O.c., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , мольСО гСО·с	П, кг C ₅₊ м ³ ·ч	Состав C ₅₊ , % мас.			Состав C ₅₊ , % мас.			α
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
170	1000	11	84	6	7	0.6	2.45	17							
180	1000	19	85	7	8	0.6	4.20	29							
190	1000	28	73	18	7	0.8	6.15	36							
200	1000	28	66	24	8	1	6.11	32							
210	1000	38	62	25	9	3	7.94	40							
220	1000	56	62	24	9	6	11.54	58							
225	1000	70	64	21	10	8	14.78	76							
228	1000	80	63	18	11	8	17.20	87	12	60	28	68	30	2	0.75
230	1000	86	62	18	10	9	18.39	91							
231	2000	86	68	17	11	5	36.78	202	24	45	31	76	23	1	0.70
234	3000	76	68	18	12	2	48.25	265	32	38	30	79	21	0	0.69
237	4000	64	66	19	13	2	54.61	290	36	33	31	84	16	0	0.65
240	5000	62	65	20	14	1	66.76	349	36	36	28	78	22	0	0.67
243	6000	57	61	22	14	1	75.82	375	40	36	24	77	22	1	0.70

Насыпная плотность катализатора 0,80 г/см³

Таблица П10. Протокол каталитических испытаний FT-14-M

Т, °С	О.с., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , мольСО гСО·с	П, кг C ₅₊ м ³ ·ч	Состав C ₅₊ , % мас.			Состав C ₅₊ , % мас.			α
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
170	1000	20	83	7	10	0.4	4.51	28							
180	1000	34	77	13	9	0.5	7.81	45							
190	1000	34	70	21	8	0.5	7.72	40							
200	1000	45	66	23	10	0.9	10.20	50							
210	1000	57	63	25	10	2	12.80	61							
220	1000	67	60	25	11	3	15.21	68							
225	1000	68	58	26	26	12	15.58	67							
230	1000	74	56	26	12	6	16.76	70							
233	1000	78	56	25	11	8	17.60	74	4	85	11	48	44	8	0.80
236	2000	80	64	21	12	5	36.90	175	27	62	11	73	24	2	0.73
239	3000	77	60	23	14	3	52.46	242	28	61	11	75	23	2	0.73
242	4000	72	60	23	15	3	65.34	290	28	60	12	75	23	2	0.73
245	5000	71	55	26	16	3	80.33	332	27	60	13	75	23	2	0.73
247	6000	66	51	28	17	3	88.12	338	25	62	13	73	24	3	0.75

Насыпная плотность катализатора 0,74 г/см³

Таблица П11. Протокол каталитических испытаний FT-14-Y

T, °C	O.c., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , мольCO гCo·с	П, кг C ₅₊ м ³ ·ч	Состав C ₅₊ , % мас.			Состав C ₅₊ , % мас.			α
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
170	1000	8	72	9	18	1	2,32	10							
180	1000	20	79	8	12	0.6	5,87	29							
190	1000	28	69	18	13	0.6	8,37	36							
200	1000	30	59	25	15	0.8	8,81	32							
210	1000	39	55	27	17	1	11,65	40							
220	1000	51	51	28	18	2	14,87	47							
230	1000	66	48	28	19	4	19,17	57							
235	1000	75	49	26	18	7	21,88	66							
238	1000	89	41	27	19	13	26,14	66							
238	1000	90	45	25	18	13	26,68	73							
238	1000	86	48	24	18	10	25,27	75	8	70	22	63	33	4	0.75
238	2000	77	49	25	21	5	45,19	136	10	73	17	62	34	4	0.77
244	3000	85	50	24	21	5	74,45	231	17	71	12	67	29	4	0.77
244	4000	80	46	26	25	5	93,44	266	23	66	11	72	25	3	0.76
244	5000	69	41	28	27	4	98,69	249	30	55	15	74	24	2	0.75

Насыпная плотность катализатора 0,61 г/см³

Таблица П12. Протокол каталитических испытаний FT-14-Z

Т, °С	О.с., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , мольСО гСО·с	П, кг C ₅₊ м ³ ·ч	Состав C ₅₊ , % мас.			Состав C ₅₊ , % мас.			α
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
170	1000	8	78	14	8	0.4	2.27	11							
180	1000	29	82	10	9	0.2	8.00	41							
190	1000	27	67	24	9	0.4	7.47	31							
200	1000	35	61	28	10	0.6	9.88	38							
210	1000	48	56	31	12	1	13.56	48							
220	1000	63	55	30	12	3	17.49	60							
225	1000	72	57	27	12	4	19.52	69							
228	1000	70	58	26	12	5	18.69	67							
231	1000	73	59	25	11	6	20.19	74	2	87	11	50	41	9	0.82
234	2000	97	42	31	14	14	54.46	141	4	80	16	58	33	9	0.80
231	2000	92	56	24	12	9	51.37	179	10	70	19	63	29	8	0.80
231	3000	80	55	25	15	5	65.04	224	17	61	22	66	27	7	0.79
234	4000	54	56	24	19	2	59.62	207							
237	4000	69	54	26	16	4	76.99	260	27	53	20	72	24	4	0.77
240	5000	71	48	30	17	4	99.34	296	30	49	21	72	24	4	0.78
243	6000	77	47	29	18	5	127.37	374	35	41	24	80	18	2	0.74

Насыпная плотность катализатора 0,62 г/см³

Таблица П13. Протокол каталитических испытаний FT-17-B

Т, °С	О.с., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , мольСО гСО·с	П, кг C ₅₊ м ³ ·ч	Состав C ₅₊ , % мас.			Состав C ₅₊ , % мас.			α
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
170	1000	6	62	20	9	0.5	2.21	8							
180	1000	10	78	10	12	0.3	3.82	14							
190	1000	24	74	15	10	0.3	8.80	30							
200	1000	26	62	27	11	0.5	9.57	28							
210	1000	30	50	36	14	0.8	11.19	26							
220	1000	43	50	34	15	2	16.28	38							
230	1000	53	50	31	15	5	19.69	45							
235	1000	72	61	21	12	6	27.17	77	15	54	31	67	30	3	0.74
238	2000	80	67	19	11	3	61.52	192	29	43	28	74	25	1	0.71
241	3000	68	64	21	14	1	75.30	225	33	46	21	80	20	0	0.72
244	3000	71	62	22	14	2	79.06	229							
247	4000	63	57	25	17	2	93.33	247	32	50	18	80	20	0	0.69
250	5000	48	52	26	20	2	90.34	219	33	48	19	80	20	0	0.68
253	5000	58	49	29	20	3	109.67	249	24*	60	16	77	22	1	0.70

Насыпная плотность катализатора 0,58 г/см³

Таблица П14. Протокол каталитических испытаний FT-17-M

Т, °С	О.с., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , мольСО гСО·с	П, кг C ₅₊ м ³ ·ч	Состав C ₅₊ , % мас.			Состав C ₅₊ , % мас.			α
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ - C ₁₈	C ₁₉₊	
170	1000	7	82	8	9	0.4	2.48	9							
180	1000	13	81	9	9	9	4.83	19							
190	1000	22	73	19	19	8	8.16	28							
200	1000	18	64	25	11	0.6	6.99	21							
210	1000	29	54	32	13	0.7	11.18	28							
220	1000	39	50	33	15	1	14.90	35							
230	1000	51	47	34	16	3	19.48	42							
235	1000	58	45	33	17	4	21.79	46							
240	1000	64	43	33	18	6	24.36	49	4	83	13	54	39	7	0.78
243	2000	56	45	33	19	3	43.15	91	7	76	17	60	34	6	0.76
246	3000	50	43	33	22	2	58.73	117	12	70	18	62	32	6	0.75
249	4000	49	43	32	23	2	76.01	152	18	63	19	68	28	4	0.74
252	5000	42	45	31	22	2	80.38	168	24	56	20	75	22	3	0.71
255	6000	45	39	35	25	2	102.23	183	30	50	20	80	18	2	0.70

Насыпная плотность катализатора 0,58 г/см³

Таблица П15. Протокол каталитических испытаний FT-17-Y

Т, °С	О.с., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , мольСО гСО·с	П, кг C ₅₊ м ³ ·ч	Состав C ₅₊ , % мас.			Состав C ₅₊ , % мас.			α
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ - C ₁₈	C ₁₉₊	
170	1000	4	80	11	9	0.8	1.72	6							
180	1000	6	75	12	13	0.4	2.84	9							
190	1000	17	80	10	10	0.3	7.28	23							
200	1000	27	68	23	9	0.4	11.67	32							
210	1000	28	60	29	11	0.4	12.35	30							
220	1000	37	57	29	13	0.7	15.73	36							
230	1000	50	55	28	15	2	20.80	47							
235	1000	57	55	29	15	2	23.33	52							
240	1000	73	49	28	18	5	30.67	62	8	74	18	56	37	7	0.79
243	2000	77	54	26	15	5	66.38	147	14	65	21	68	28	4	0.76
246	3000	65	54	27	16	3	83.92	184	25	60	15	72	25	3	0.75
249	4000	55	53	27	18	3	92.23	199	30	54	16	67	30	3	0.76
252	5000	45	49	28	20	2	96.54	195	39	50	11	71	26	3	0.76
255	6000	42	48	28	21	2	108.05	213	48	42	10	73	25	2	0.74

Насыпная плотность катализатора 0,51 г/см³

Таблица П16. Протокол каталитических испытаний FT-17-Z

Т, °С	О.с., ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	S _{C2-C4} , %	S _{CO2} , %	A·10 ⁶ , мольСО гСО·с	П, кг C ₅₊ м ³ ·ч	Состав C ₅₊ , % мас.			Состав C ₅₊ , % мас.			α
									Олефины	Н-пара- фины	Изопа- рафины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
170	1000	5	81	10	8	0.6	2.07	7							
180	1000	10	80	11	9	0.3	4.04	15							
190	1000	21	74	18	8	0.2	8.16	27							
200	1000	20	63	27	10	0.4	8.01	22							
210	1000	26	51	35	14	0.5	10.37	24							
220	1000	36	48	36	16	1	14.38	31							
230	1000	53	46	35	17	2	20.76	43							
235	1000	65	45	33	18	5	25.22	50							
238	1000	69	46	30	18	6	27.26	56	6	69	25	58	35	7	0.79
241	2000	68	48	30	23	3	54.09	116	17	55	28	72	24	4	0.76
244	3000	61	47	30	21	2	74.49	155	26	42	32	74	22	4	0.75
247	4000	55	47	30	22	2	88.22	186	36	37	27	86	13	1	0.71
250	5000	53	45	31	22	2	103.23	210	40	34	26	86	12	2	0.70
253	6000	49	43	32	23	1	114.82	222	43	27	30	87	12	1	0.68

Насыпная плотность катализатора 0,56 г/см³